固相反応における尿素付加物生成 (第 2 報)

脂肪酸鎖長に基づく生成の反応速度

田 中 偉 介

群馬大学工業短期大学部 (桐生市天神町 1 丁目)

Urea Adduct Formation in a Solid Phase Reaction. II.

Reactive Rate of Urea Adduct Formation with Reference to
the Length of Fatty Acid Chain

Hidesuke TANAKA

College of Technology, Gunma University (1-chōme, Tenjin-chō, Kirū-shi)

The reactive rate of adduct formation in solid phase reaction has been examined with reference to its length of fatty acid chain. Quantitative analysis of the amount of urea adduct is made by using X-ray, in which two reflection i.e. (100) reflection ($7.14 \text{ \AA}$) of adduct and (003) reflection ($9.1 \sim 13.3 \text{ \AA}$) of fatty acid are used for its calibration curve. As a result, it has been disclosed that the shorter the length of the fatty acid chain is, the greater the reactive rate of adduct formation becomes.

Followed this the reactive rate of urea adduct formation has been investigated under various conditions and it has been recognized all the reaction are explained well by Jander's rate equation. The apparent activation energy obtained by Arrhenius's equation are as follows; C-12: 31.1, C-14: 26.1, C-16: 22.0, C-18: 22.9, C-20: 19.2, C-22: 15.6 kcal/mol, which shows that the activation energy is decreased with the increase of the carbon number of the guest molecule fatty acid and there exists zigzag relation between even and odd membered fatty acids.

1 緒 言

前報¹⁾において固相反応における尿素付加物生成の過程を検討したが、定量的な考察を行なうためにはまず尿素付加物生成の分析法を確立しなければならない。簡便な方法としては固相反応の解析には必ず用いられるX線回折分析が有力な手段であることは論をまたない。K. W. Herrmann²⁾はその定量を内部標準法によったとしているが詳細は述べていない。本研究ではまずX線回折法による定量分析としてふつう使われる混合標準試料法によって、再結晶混合物中に生成した尿素付加物の定量法を検討した。ついでそのX線回折分析法によって固相反応における経時変化による尿素付加物生成量および機械グラインダーの摩擦による尿素付加物生成量を定量して脂肪酸の炭素数と尿素付加物生成量との関係について考察した。さらに温度変化による尿素付加物生成について検討し、適用した反応速度式より反応速度定数および見かけの活性化エネルギーを計算し、見かけの活性化エネルギーと試料脂肪酸の鎖長との間に関連性のあること

を見いだしたのでここに報告する。

2 実験および結果

2.1 試料および実験方法

試料の尿素、炭素数偶数個の飽和脂肪酸およびその尿素付加物は前報のものをを用い、奇数飽和脂肪酸のトリデカン酸、ペンタデカン酸およびヘプタデカン酸はそれぞれ炭素数の1個少ない飽和アルコールより一般法に従って合成し、エチルアルコールで再結晶を繰り返したものでその融点はそれぞれ $41.0 \sim 41.5^\circ\text{C}$ (41.5°C), $52.2 \sim 53.0^\circ\text{C}$ (52.3°C), $60.8 \sim 61.0^\circ\text{C}$ (61.3°C) であった。X線回折分析の結果によれば化学的には単一の脂肪酸であるが、結晶学的に単一の型を得ることは困難であった。すなわちペンタデカン酸、ヘプタデカン酸はそれぞれ B' 型であったが少量の A' 型を含み、トリデカン酸はむしろ過半の A' 型と B' 型が混在していた。トリデカン酸を溶融冷却して結晶化した結果 A' 型は B' 型へ転移したが、なお少量の A' 型を残していた。これらの奇数脂肪酸はその融点近くの実験温度まで上昇させても

消失しなかった。この奇数脂肪酸の尿素付加物も前報に従って作ったもので、尿素、脂肪酸の存在を示すX線回折ピークもなく純粋と認められた。

各試料はガラス乳体で軽く手動によって粉末にしてふり分け、実験では脂肪酸の粒度分布の多い 100 mesh の粒度で行ない、尿素、脂肪酸の混合比は 3:1 の重量比とした。

実験方法および定量に使用したX線回折装置や測定条件も前報と同様で、摩砕による尿素付加物生成に使用した機械グラインダーは石川式の分析用メノウ乳鉢機であった。

2.2 尿素付加物の X 線回折分析

X線回折による尿素付加物の定量法としては、正方晶系である尿素が脂肪酸の存在で何%六方晶系の尿素付加物に転移したかを回折ピークで比較する方法と、脂肪酸と尿素付加物のピークを比較して、脂肪酸の何%が尿素付加物を生成したかを測定する二つの方法が考えられる。X線定量法ではふつう面の反射強度の最強ピークで比較するが、尿素と尿素付加物の最強ピークが現われる回折角 20~30°の間では、脂肪酸の短面間隔のピークが介在して比較しにくいので、本実験では後者の定量法によった。

脂肪酸と尿素付加物の回折ピークの比較において、脂肪酸の (001) 面の反射は回折角が低すぎることで、尿素付加物の (110), (200), (201) の各面の反射は脂肪酸の短面間隔の反射と重なるため、 2θ で $12^\circ 4'$ 付近に現われる尿素付加物の (100) 面反射 (7.14 Å) と脂肪酸の (003) 面反射 (9.1~13.3 Å) を選んだ。しかし尿素付加物の (100) 面反射はペンタデカン酸の (005) 面反射およびトリデカン酸に少量存在する A' 型の (005) 面反射と重なるため、尿素付加物の $27^\circ 1'$ 付近に現われる (103) 面反射 (3.29 Å) と比較した。

実験の結果単一に取得されたステアリン酸、パルミチン酸の B 型も C 型と同じく固相反応により尿素付加物を作ることがわかった。試料の奇数脂肪酸における B' 型に少量混在する A' 型は尿素付加物生成の進行に伴う尿素付加物の回折ピークの増大に従って、脂肪酸の B' 型、A' 型のピークが同時に減少していくのを見ると A' 型も尿素付加物を作り、多形による尿素付加物生成の差異はほとんど認められなかった。

まず検量線の作成のため、それぞれ 100 mesh の尿素付加物と各脂肪酸を既知の割合で混合して標準試料とし、それをX線回折して尿素付加物の (100) 面反射と脂肪酸の (003) 面反射の強度を高さではかり、それらをそれぞれ A, B とし、 $A/(A+B)$ を標準試料の組成に対してプロットすると Fig.-1 のような検量線が得られる。これはパルミチン酸の尿素付加物-パルミチン酸の場合の検量線であるが、ほかの脂肪酸の尿素付加物-脂肪酸

Fig.-1 An example of calibration curve.

の検量線の場合もほぼ同様なものが得られた。

なお試料混合物はさらに軽く摩砕して細かくし、浅いくぼみのあるガラス板の試料ホルダーを使い、尿素付加物の生成および脂肪酸の配向をできるだけ避けるため、圧して保持する際は留意して行なった。

2.3 尿素付加物生成の反応速度

2.3.1 尿素付加物生成に及ぼす試料粒度の影響

固相反応による尿素付加物生成に及ぼす試料粒度の影響を検討した。尿素の粒度は脂肪酸のそれと同じく、その測定した結果を Table-1 に示す。尿素付加物生成量は試料の粒度により大きな影響を受けることを示している。

Table-1 The increasing rate of adduct formation with decreasing particle size (%).

Acid	Particle size (mesh)		
	50	100	150
Palmitic	19	60	84
Stearic	4	47	67

50°C 19 hr standing

2.3.2 尿素付加物生成の経時変化

尿素-脂肪酸の粉末混合物を各脂肪酸の融点以下の 30°C において自然放置し、時間経過に対する尿素付加物生成量を検討した。その結果を Fig.-2 に示すが、炭素数の少ない脂肪酸ほど尿素付加物を生成しやすいこと、

Fig.-2 Adduct formation by reaction time.

また反応の初期においては割合早く進行するが、反応の完結にはかなり長時間を要することがわかった。

2.3.3 機械グラインダーの摩砕による尿素付加物生成

尿素-脂肪酸の粉末混合物を機械グラインダーで摩砕すればきわめて容易に尿素付加物を生成する。定量には上述のX線定量法における検量線を使用した。摩砕によれば Herrmann が指摘したように溶媒法に劣らず好収量で尿素付加物を得ることができる。しかし Table-2 に示すように粉末混合物を放置した場合と同様に炭素数の少ない脂肪酸ほど尿素付加物を生成しやすいことがわかった。また粉末状の脂肪酸メチルエステル、高級アルコール、パラフィンも摩砕によって容易に尿素付加物を作ることがX線回折分析によって確認された。

Table-2 X-ray diffraction analysis of adducts formed by grinding (%).
(Fatty acid 5 g and urea 15 g)

Acid	10 min	20 min	30 min
Lauric	83	95	97
Stearic	31	65	86

2.3.4 尿素付加物生成の温度変化

各脂肪酸の融点以下 30~50°C の範囲における温度変化による尿素付加物生成量を測定した。Fig.-3 に示されるように温度の上昇に伴い、固相反応は活発となり尿素付加物生成量は急速に増加した。

3 考 察

3.1 放置と摩砕による尿素付加物生成

メチルアルコールなど溶媒中より尿素付加物が生成する際はよく知られているように、炭素数の多くなるに

従って尿素付加物生成量は増加するが、これは溶媒中においては尿素、脂肪酸と尿素付加物との間に平衡関係が成立して尿素付加物生成の難易は平衡定数によって規制される結果である。固相反応における尿素付加物生成においては炭素数の少ない脂肪酸ほど尿素付加物が生成されやすく、溶媒中の尿素付加物生成とまったく逆な現象を示している。固相反応においては脂肪酸分子は炭素数の短い脂肪酸ほど運動の自由度が大きく、尿素分子と接触する機会が多いためと考えられる。

単一な固体粉末あるいは混合物を機械グラインダーで摩砕すると、粉末の本来有している物理的および化学的な性質に変化を与えること、たとえば溶解度を変化させたり、反応を促進させたりすることが知られている。結晶の転移も摩砕で行なうことができるが、脂肪酸においても安定型のC型より不安定型のA型を得た報告³⁾もある。最近はいわゆるメカノケミストリーとしてその性質の変化を粒子の摩砕による構造不整の発生、表面エネルギーの増大、新鮮断面の高い反応性などで説明されている⁴⁾。

尿素-脂肪酸の粉末混合物を摩砕すれば容易に尿素付加物を生じるのは、メカノケミカルな要因で活性化が起こりやすい状態にあるからと思われる。またメノウ乳鉢の摩砕接点に発生する局部的高温高圧による脂肪酸の溶融状態により尿素付加物生成が行なわれるとも考えられる。したがって低融点のラウリン酸が高融点のステアリン酸より尿素付加物を生成しやすいと考えることができる。

3.2 固相反応における尿素付加物生成

種々な要素を伴う固体反応の現象を統一的に解析することは困難とされているが、W. Jander⁵⁾ が反応物質の粒子を混在させる場合を粒子の理想的な形について解析

Fig.-3 Effect of temperature in adduct formation.

Fig.-4

Rate constants obtained from Jander's equation.

したその速度式が一般に使用されている。この式の適用にはつぎのような仮定，すなわち拡散成分粒子Aを過剰にとればAは融体のように被拡散成分粒子Bの周囲を取り囲み，A，Bの接触は完全で反応は表面より球殻状に進行する。また拡散層の断面積は反応の過程を通じて一定であるなどの条件のもとに $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = Kt$ (α : 反応率， t : 時間， K : 反応速度定数) を導いている⁵⁾。この式によれば反応率が時間の関数として得られ，この結果を解析して速度定数や活性化エネルギーを求めることができる。

実験の結果とこの Jander の速度式を検討してみると，炭素数の少ない脂肪酸ほど反応のかなりの進行期間にわたって適用されることがわかった。実験ではヘプタデカン酸の適用範囲 (10 hr) に区切って検討し，それぞれについて Jander 式より反応速度定数を計算した。Fig.-3 中の反応曲線の速度定数 K の値を Fig.-4 に示す。この反応速度定数 K は反応時間や反応率が異なっても一定である。

Fig.-5 Relation between rate constant and temperature of reaction.

Table-3 Apparent activation energy.

Even-acid	Calcd. (kcal/mol)	Odd-acid	Calcd. (kcal/mol)
Lauric	31.1	Tridecanoic	22.9
Myristic	26.1	Pentadecanoic	19.2
Palmitic	22.0	Heptadecanoic	15.6

Fig.-6 Relation between activation energy and carbon number.

を Table-3 に示す。そうしてその値と脂肪酸の炭素数とを比較検討すると Fig.-6 に示すように，炭素数偶数脂肪酸と奇数脂肪酸においてそれぞれ別個の直線関係が存在し，またその間にジグザグ関係もあることがわかった。

いま尿素と脂肪酸との混合系を考え，両者が反応して尿素付加物ができたとすると，この系における反応の起点を考えるにまず反応の始まるところは尿素，脂肪酸の接触部であろう。この接触部においては尿素結晶は脂肪酸分子の共存により安定性を失い，単位コウシに尿素2分子を有する正方晶系の尿素結晶よりラセン状に6分子の尿素を含む六方晶系の尿素付加物に転移する。その際尿素分子は脂肪酸分子を包接するのではなかろうか。初期には尿素六方晶系の包接コウシがまず形成され，つづいて直鎖分子がその中へはいっていくという考え方が一般的であったが，最近は尿素分子が直鎖分子のまわりにラセン状に“成長”してゆくという考え方が有力である⁶⁾。固相反応における Jander 式に従って尿素付加物生成が行なわれていくというこの実験結果は式の仮定より尿素を拡散分子とみなすことができ，尿素付加物の生成機構に関する後者の説を支持するものである。

さて両者の接触部において新しい結晶である尿素付加物を生じるのであるから大きな活性化エネルギーが必要である。反応が始まり尿素付加物ができると尿素が脂肪酸のまわりにラセン状に“成長”拡散していった反応することが必要になって，反応速度は拡散速度に支配され，活性化エネルギーは拡散のためのものとなる。そしてこの反応速度は拡散のための大きな活性化エネルギー

をまかなわなければならない。

固相反応のような不均一反応においては見かけの活性化エネルギーの中にはふつう真の反応の活性化エネルギーだけでなく、反応物および生成物の吸着熱も含まれている。しかして粉体の特性の一つとして表面が広がり、表面エネルギーが著しく増大する結果、粒子が混合するときには粒子間の相互に吸着などの物理的あるいは化学的力が働いている⁷⁾。実験より求められた見かけの活性化エネルギーの中には尿素や脂肪酸の粒子間に働く吸着熱が含まれ、これが反応に関与して上記の活性化エネルギーの値を示したものと考えられる。

見かけの活性化エネルギーと偶数、奇数脂肪酸の炭素数との間のジグザグ関係はその融点、融解熱と炭素数との関係に類似している。これは後者の場合と同じく脂肪酸二量体におけるカルボキシル基の水素結合の様式を異にする偶、奇数脂肪酸の尿素付加物結合に差異のあることを示すものであろう。この現象に関連するが偶、奇数

脂肪酸の尿素付加物の生成熱を差動熱量計によって測定した結果、包蔵分子である脂肪酸の炭素数との間に同様なジグザグ関係のあることがわかった⁸⁾。

終わりにこの実験において奇数脂肪酸を合成してくれました飯島幸子さんに感謝いたします。

この論文の要旨は昭和 43 年 10 月油化学研究発表会（東京）で講演した。

（昭和 44 年 11 月 19 日受理）

文 献

- 1) 田中, 油化学, **19**, 145 (1970)
- 2) K.W. Herrmann (Procter & Gamble Co.), *US*, 2,985,641 (1961)
- 3) T.R. Lomer, *Nature*, **176**, 653 (1955)
- 4) 久保, 宮崎, 工化, **71**, 1301 (1968)
- 5) 久保, 水渡, 中川, 早川編“粉体” p. 363 (1962) 丸善, 東京
- 6) B.T. Brooks *et al.*, 斯波外訳“石油炭化水素化学” Vol. 1, p. 277 (1956) 共立, 東京
- 7) 久保, 水渡, 中川, 早川編“粉体” p. 31, 73
- 8) 田中, 飯島, 熱測定討論会講演要旨集, p. 86 (1969) 大阪

塩化チオニル触媒による油脂の異性化反応

椎 名 久 子・橋 本 哲 太 郎

工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1 丁目）

Isomerization of Fatty Oils with Thionyl Chloride Catalyst

Hisako SHIINA and Tetsutarō HASHIMOTO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-chome, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

Isomerization of soybean oil, methyl oleate, and methyl linoleate with thionyl chloride was investigated under various conditions. The amounts of conjugated dienes formed are relatively small, and infrared spectroscopic study shows that conjugated dienes are mainly of the trans-trans form. In the isomerization of methyl oleate with 1% thionyl chloride at 180°-250°C, the double bond migrates from 6 to 12 position.

The thermal decomposition of thionyl chloride was examined by the IR spectral analysis and organoleptic test. Moreover, the effects of the possible thermal decomposition products of thionyl chloride, Cl_2 , SO_2 , and S_2Cl_2 , upon the isomerization of soybean oil were studied. From the results, it can be inferred that, in the isomerization of soybean oil with thionyl chloride a greater fraction of the thionyl chloride will remain unchanged below 220°C. Moreover, it is considered that some of the decomposition products of thionyl chloride, if formed in small quantities, may play a role of catalyst.

1 緒 言

さきに著者らは、塩化チオニルをリノール酸あるいはリノール酸メチルに添加して窒素存在下に 250°C 以上の温度に加熱すると、重合反応が起き多量の重合体が生

成する事実を報告した¹⁾。この際生成されるダイマーの主成分は六員環構造化合物である事実また未重合物中に共役ジエンが含まれることから、重合の主反応は Diels Alder 型反応であろうと推定した。上記実験から塩化チオニルが不飽和結合の異性化触媒作用を有することは明