報 文

示差熱分析法による脂肪酸-、脂肪酸メチル-尿素
付加物の解離温度

米 勢 千 鶴 男・丸 山 一 茂

大阪工業大学工学部応用化学科（大阪市旭区大宮 5-16-1）

Dissociation Temperatures of Fatty Acid and Methyl Ester
Urea Adducts by Differential Thermal Analysis

Chizuo YONESE and Kazushige MARUYAMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka
Institute of Technology (5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka)

Urea adducts prepared from pure fatty acids, their methyl esters and urea dissolved in methanol were used as samples for dissociation temperatures. Dissociation temperatures of the urea adducts were determined by the differential thermal analysis and micro melting point method. The results of the temperatures obtained by two methods were in good agreement.

1 緒 言

著者らは、前報において¹⁾尿素付加物法によるモノ、ジ-、及びトリグリセリドなどの分別上、基礎的諸条件と尿素付加物生成の傾向について検討し、さらに1-及び2-モノグリセリド、1,2-及び1,3-ジグリセリド等の構造上の差異と尿素付加物生成の難易について考察を加えて報告した。その際、各種グリセリド尿素付加物の生成ならびに解離の過程について検討する上に、解離温度の数値を必要とすることを認めた。

脂質類の尿素付加物の解離温度については、わずかにKnightら²⁾の報告をみるにすぎない。しかし、同氏らの方法によると、各種モノ及びジグリセリド尿素付加物の結晶が不透明のため、解離温度の判定が困難であり、著者らは、示差熱分析法により測定することに着眼した。

本報においては、上記各種モノ及びジグリセリド尿素付加物の解離温度測定の前に、各種脂肪酸ならびに同脂肪酸メチルの尿素付加物について、それらの解離温度を示差熱分析法によって測定した結果について報告する。なお、微量融点測定法により、上記尿素付加物の解離温度を確認した。

2 実 験

2.1 供試料

2.1.1 脂肪酸及び同メチルエステル

本研究には、Table-1 に示す性状の脂肪酸ならびに

同脂肪酸メチルを用いた。脂肪酸のエステル化は、常法にしたがって合成し、GLC による純度は、いずれも 99 %以上であった。

Table-1 Properties of fatty acids.

Fatty acid	NV	IV	mp (°C)	bp (°C/mmHg)
Octanoic (Caprylic)	388.4 (389.1)	—	—	—
Decanoic (Capric)	328.5 (325.7)	—	31.0~31.5	134~139/ 4.5~6
Lauric	281.5 (280.1)	—	44.0~44.5	—
Myristic	242.7 (245.7)	—	54.0~55.5	—
Palmitic	219.1 (218.5)	—	62.5~63.5	194~198/ 4~6
Stearic	199.9 (197.2)	—	68.5~69.5	209~211/ 5~6
Oleic	197.6 (198.6)	92.0 (89.9)	—	—

() ; Calculated.

2.1.2 尿素付加物

上記性状の脂肪酸または脂肪酸メチルの 0.5~1.0 g を内容 100 ml のエルレンマイヤーフラスコにとり、10 ~20 g の尿素飽和メタノール溶液を加えて、30~60°C に加温溶解し、尿素付加物の結晶が得られるまで静置した。

2.2 解離温度の測定

尿素付加物の解離温度は、示差熱分析法と微量融点測定法で測定した。

2・2・1 示差熱分析装置及び操作条件

示差熱分析装置：理学電機工業（株）標準型，昇温速度；1.25, 5, 10°C/min, DTA range; $\pm 250 \mu\text{V}$, Temp. range; 30 mV, 試料充てん法；サンドイッチ法，試料採取量；5~15 mg。

2・2・2 示差熱分析法

各種脂肪酸及び同メチルエステル尿素付加物の結晶 5~15 mg を α -アルミナでサンドイッチ法によりアルミ容器に充てんし，上記の条件下で示差熱分析を行い，**Fig.-1** に示す熱てんびん-示差熱曲線が得られた。同図中，加熱温度 140°C までに吸熱ピーク（A）及び（B）が示されており，低温側のピーク（A）を尿素付加物の解離温度，高温側のピーク（B）を解離した尿素の融点と定め，各試料についてピーク（A）及び（B）の温度を測定した。なおピーク（A）の温度が解離温度を示していることは，微量融点測定法の場合の解離温度を示す **Fig.-2** (f)~(g) より確認した。

2・2・3 微量融点測定装置及び操作条件

微量融点測定装置：（株）柳本製作所 MPS-2 型，ミクロスコブ付き。倍率；60 倍（肉眼），昇温速度；1°C/min, 写真撮影；開放，シャッタースピード 1/30 s, 倍率 30 倍。

2・2・4 微量融点測定法

示差熱分析法の場合と同一の試料を，厚さ 0.14 mm のカバーガラス（10×10 mm）二枚にはさんだ状態で，簡易顕微鏡付き微量融点測定装置の加熱板上に置き，融点測定の場合と同様に，加熱融解して，結晶状態の変化を観察し，撮影を行った。

その一部（ミリスチン酸メチル尿素付加物）を **Fig.-2** (a~h) に示す。

Fig.-2(a) の尿素付加物の結

- (a); At 30 °C, undissociated urea adduct (transmitting light)
 (b); At 30 °C, (reflected light)
 (c); At 90 °C, } undissociated urea adduct.
 (d); At 96 °C, }
 (e); At 109 °C,
 (f); At 117.5 °C, partially dissociated urea adduct.
 (g); At 120 °C, almost completely dissociated urea adduct.
 (h); At 132 °C,

Fig.-2 Crystals of methyl myristate urea adduct at various temperatures.

TG-DTA conditions: DTA range; $\pm 250 \mu\text{V}$, Heating rate; 10°C/min, Temperature range; 30 mV, TG range; 10 mg, Chart speed; 5 mm/min, Sample weight; 8.6 mg

Fig.-1 TG-DTA thermogram of capric acid urea adduct.

Table-2 Influence of programmed rate on dissociation temperatures of fatty acid urea adducts by differential thermal analysis*.

Fatty acid	Programmed rate		
	1.25°C/min	5°C/min	10°C/min
Octanoic (Caprylic)	98~100 (132.5)	97~102 (134)	96~104 (134)
Decanoic (Capric)	104~109 (134)	104~108 (132)	105~113 (134)
Lauric	110~116 (132.5)	109~115 (133)	110~118 (134)
Myristic	118~121 (133)	119~121 (132)	118~123 (135)
Palmitic	123~126 (131)	122~126 (132)	123~131 (135)
Stearic	125~129 (132)	125~137**(137)	127~135**(135)
Oleic	—	101~107 (135)	101~110 (135)

* DTA conditions: DTA range, ± 250 V; Temp. range, 30 mV; Sample taken, 5~10 mg.

() : Correspond to melting point of urea.

** : Two thermographic peaks (dissociation temp. and melting point of urea) were overlapped each other.

晶（六方晶系）が（c）から（e）の状態を経て、透明に見える六方晶系が逐次崩壊し、不透明な結晶状態（f）に変化する。さらに加熱すると尿素の針状結晶が析出し、包接されていた脂肪酸あるいは同メチルエステルの液滴が生じてくる。これらの状態を観察しながら、尿素付加物の結晶が透明から不透明な状態に変化する温度を解離温度と定め、同温度を測定した。

3 結果と考察

3.1 示差熱分析法

3.1.1 昇温速度の影響

各種脂肪酸及び同メチルエステル尿素付加物の熱天てんびん-示差熱分析を行うと **Fig.-1** に示されるような熱てんびん-示差熱曲線が得られる。ピーク（A）及び（B）の温度は、当然昇温速度の影響を受けるものと考え、昇温速度 1.25, 5 及び 10°C/min について検討を行った。得られた結果を **Table-2** に示す。

昇温速度 1.25°C/min では、測定に時間を要し、得られたピークは、やや幅広く現れる傾向があるが、いずれの試料においても、解離温度と、尿素付加物が解離して生じた尿素の融点を示す二つのピークが分離して現れ、解離温度の解読に十分な分離度を示した。

昇温速度 5°C/min では、ステアリン酸尿素付加物の場合のみ、解離温度を示すピーク（A）が尿素の融解ピーク（B）と重なって現れるほかは、上記条件（1.25°C/min）とほぼ等しい解離温度を示した。

昇温速度 10°C/min の場合は、分析時間が短く、ピーク（A）及び（B）は **Fig.-1** のように鋭敏に現れるが、解離温度を示すピーク（A）の温度が、上記昇温速度 1.25 及び 5°C/min における測定値より、やや高い数値を示し、ミリスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸尿素付加物の場合は、両ピーク（A）及び（B）が一部または大部分重なって現れ、解離温度の判読が困難になる傾向を示した。したがって、昇温速度は 1.25~5°C/min が適当であることを認めた。

Table-3 Dissociation temperatures of fatty acid and their methyl ester urea adducts by differential thermal analysis*.

Fatty acid	Dissociation temp. (°C)	Methyl ester	Dissociation temp. (°C)
Octanoic (Caprylic)	97~102	Octanoate (Caprylate)	93~99
Decanoic (Capric)	104~108	Decanoate (Caprate)	103~108
Lauric	109~115	Laurate	111~115
Myristic	119~121	Myristate	118~122
Palmitic	122~126	Palmitate	122~126
Stearic	125~137	Stearate	125~137
Oleic	101~107	Oleate	99~105

* Programmed at 5°C/min; other conditions: same as listed in **Table-2**

3.1.2 解離温度

昇温速度を 5°C/min とし、各種脂肪酸メチル尿素付加物の解離温度を測定した。得られた結果を **Table-3** に示す。

各種脂肪酸及び対応する同メチルエステル尿素付加物の解離温度は、**Table-2** 及び **3** より、ほぼ等しい値を示した。また飽和脂肪酸ならびに同メチルエステル尿素

Table-4 Dissociation temperatures of fatty acid and their methyl ester urea adducts by micro melting point method*.

Fatty acid	Dissociation temp. (°C)	Methyl ester	Dissociation temp. (°C)
Octanoic (Caprylic)	94~96 (73)**	Octanoate (Caprylate)	81~83 (55)**
Decanoic (Capric)	104~106(85)	Decanoate (Caprate)	99~100(67)
Lauric	114~115(92.5)	Laurate	107~109(77.5)
Myristic	121~122(103)	Myristate	111~114(96)
Palmitic	— (114)	Palmitate	124~125(118)
Stearic	128~130(126)	Stearate	128~130(132)
Oleic	108~110(110)	Oleate	100~102 (110)

* Programmed at 1°C/min.

** () : Cited from reference 2).

付加物の解離温度については、炭素数の増加に伴って、オクタン酸からステアリン酸に至るまで、直線的に上昇することを認めた。

尿素付加物の熱てんびん-示差熱分析を行うと、Fig.-1 に示されるように、熱てんびん曲線は、尿素付加物が解離し、続いて尿素が融解するまでは重量減を示さず、尿素的融点 (133°C) 付近より著しい減量が認められ、尿素的の気化及び分解が起こっているものと考察される。

3.2 微量融点測定法

微量融点測定法による各種脂肪酸及び同メチルエステル尿素付加物の解離温度を測定して得られた結果を Table-4 に示す。

各尿素付加物について Knight らの測定値と比較すると、Table-4 に示されるように、飽和酸及び同メチルエステル尿素付加物の解離温度は、同氏らの測定値との間に差のあることが認められたが、炭素数の増加に伴って接近する傾向を示し、不飽和酸 (オレイン酸) 及び同メチルエステルでは、ほぼ一致した値が得られた。

3.3 示差熱分析法と微量融点測定法の比較

示差熱分析法と写真撮影を併用した微量融点測定法による解離温度の測定結果は、Table-2, Table-3 及び Table-4 に示されたように、脂肪酸と対応する同メチルエステルの間で、ほぼ一致した値を示した。また示差熱分析法で得られたピーク (A) が付加物の解離温度を示していることは、下記の例から明らかである。すなわち、ミリスチン酸メチル尿素付加物の場合、示差熱分析では、低温側の吸熱ピーク (A) の温度が 118~122°C を示しており、微量融点測定法による写真、Fig.-2, (a)

~(h) では、118°C 付近 [Fig.-2, (f)] で結晶の一部が不透明となり、同温度まで認められなかった尿素的の針状結晶が生成している。さらに 120°C [Fig.-2, (g)] では、結晶の多くが不透明となり、同時に尿素的の針状結晶、ミリスチン酸メチルの油滴の生成が観察され、尿素付加物の解離状態が顕著に認められた。

以上の結果より、示差熱分析法は、尿素付加物の解離温度を測定する上に、有効な方法であることを認めた。

4 ま と め

本報においては、各種脂肪酸ならびに同メチルエステル尿素付加物について、示差熱分析法による解離温度の測定結果と写真撮影を併用した微量融点測定法との比較結果について報告した。

示差熱分析法による飽和酸、不飽和酸及び対応するメチルエステル尿素付加物の解離温度は、上記微量融点測定法による結果とほぼ一致した値を示した。従って示差熱分析法は、尿素付加物の解離温度を測定する上に有効な方法であることを認めた。

終わりに、本研究を行うにあたり、実験に協力された船野誠君に深謝します。

昭和 51 年 8 月、日本化学会第 35 秋季年会、化学関係学協会、合同大会において発表。

(昭和 55 年 12 月 4 日受理)

文 献

- 1) 丸山一茂, 米勢千鶴男, 油化学, **19**, 481 (1970)
- 2) H.B. Knight, L.P. Witnauer, J.E. Coleman, W.R. Noble, Jr., D. Swern, *Anal. Chem.*, **24**, 1331 (1952)