rylketone を得た. 尚 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine を脱メチルして 2-(3-methyl-4-hydroxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine を得た.

終りに臨み試料を頂いた名古屋大学農学部田村悌一教授, 同久山真平氏, 元素分析の労を煩わした東北大学理学部化学科微量分析室の方々, 並びに赤外線吸収スペクトルをお願いした東北大学非水溶液化学研究所赤外分光分析室の方々に深謝する.

(本報は昭和34年4月, 日本農芸化学会大会にて発表した.)

(1) 杉沢 博, 麻生 清 : 本誌, 33, 259, 351, 353 (1959).	(5) 麻生 清 : 理研彙報, 18, 171 (1937).
(2) A. P. Dunlop, S. Swadesh : U. S. Pat., 2, 636, 882 (1953).	(6) H. D. Hartough : U. S. Pat., 2, 515, 123 (1950).
(3) W. Gruber : Can. J. Chem., 31, 564 (1953).	(7) W. Borsche, H. Leditischke : Ann., 529, 108 (1937).
(4) H. Leditischke : Ber., 85, 202 (1952).	(8) 田村悌一, 久山真平 : 未発表.
	(9) B. Oddo : Ber., 43, 1012 (1910).

高級脂肪酸のナトリウム塩と水の系における核磁気共鳴吸収*

野 口 駿 (ミツワ化学研究所)

昭和34年12月23日受理

脂肪酸のナトリウム塩が調製方法によって種々の異なる性質を示すことは古くから知られた所で, Thiessen の X線回折法による二つの異なる結晶型 α および β の発見⁽¹⁾以来多くの研究者⁽²⁻⁴⁾によってその結晶構造に関する研究が行われ, その結果現在それぞれ性状を異にし X線回折によって明瞭に弁別しうる4つの結晶型が見出されており, ナトリウムセッケンの性質を論ずる際の基礎とされている. しかしセッケンと水の系が示す複雑な挙動は結晶型の相異のみで説明することは難しく, 結晶化度, 微結晶の大きさ, 配向性, 非結晶部の構造あるいは結合水の有無についても考慮する必要がある. 近年高分子物質の物性研究に核磁気共鳴吸収が応用され結晶化度測定法が報告されている⁽⁵⁾. この方法は実験法が比較的簡単であるばかりでなく, プロトンを観測の対象とするために X線回折など他の方法では採りえない情報を得ることができるので, 筆者はこれを高級脂肪酸のナトリウム塩と水の系の研究に応用することを試み, 脂肪酸の飽和・不飽和, 炭素数の影響, 水の役割などについて検討した.

実 験 方 法

試料 : 各種の単一脂肪酸を約 20% 水酸化ナトリウム水溶液でこん跡の微アルカリ性となるまで中和し, 水を加えて約 60~70% 含水量としたものを冷却固化し薄片として適宜風乾し, 含水量 0~30% のものを調製, その 0.3~0.4 g を直径 5 mm のガラス管内に詰めて測定に供した. また混合試料として X線的に異なる結晶型をもつ市販の粹練セッケン (ω 型) と, 機械練セッケン (β 型) とを用いた. これらの脂肪酸の主な性状を第1表に示す.

装置および測定 : 装置は広幅スペクトル用 NMR 測定装置を用い, 常温で 4,000 gauss, 17 MC 付近で測定を行った. 測定結果は吸収スペクトルの微分曲線として記録される.

構成脂肪酸		第1表 構成脂肪酸の性状					測定を行った. 測定結果は吸収スペクトル	
		炭素数	二重結合数	m. p.	n. v.	i. v.	備 考	
飽 和	ステアリン酸	18	0	69.2	195.5	0	Merck 製	の微分曲線として記録される.
	パルミチン酸	16	0	62.0	218.6	0.6	木ロウより分離	
	ミリスチン酸	14	0	54.0	240.9	0	Eastman 製	
	ラウリン酸	12	0	45.1	276.0	0	Eastman 製	
	カブリン酸	10	0	30.2	321.3	0.6	国産市販品	
不飽和	オレイン酸	18	1	8.0	199.1	90.5	Merck 製	スペクトルの形 : 試料中に分子が規則的に配列して比較的
	リノール酸	18	2	—	199.8	158.0	国産市販品	
混合系	粹練セッケン	av. 16.6		38.0	212.3	44.0	ミツワ製品	
	機械練セッケン	av. 16.9		39.2	208.8	41.6	ミツワ製品	

* On Proton Resonance of Sodium-Higher-Acylcarboxylates-Water System.

By Syun NOGUCHI (Mitsuwa Chemical Laboratory, Marumiya Co. Ltd., Sumida-ku, Tokyo, Japan).

動き難いと考えられる部分と、より規則性の小さい比較的動き易いと考えられる部分とが存在すれば、プロトンの吸収スペクトルは幅の広い部分と狭い部分とに分けられ、前者は構造中の rigid な部分、後者はより motional な部分に対応することが知られている⁽⁶⁾。セッケン-水の系においては一般にミセル構造をとるとされているから一応ミセルの部分は rigid、ミセル間の無定形部分や自由水は motional な部分に対応するものと考えられるが、その区別に関してはなお検討を要する。

スペクトルの幅と二次能率： スペクトルは局所場のためにある幅をもち、その場合最近接原子核の寄与が最大であるからスペクトルから得られる成分の幅や二次能率は分子内および分子間の状態を知る有力な手掛りとなる。

広幅スペクトル部分の面積比： プロトン共鳴の強度は共鳴にあずかる核の数そのものに比例するから、スペクトラムの各成分の占める面積は該当するプロトンの数に比例し、したがって逆に面積の比率から rigid な部分の割合を算出しうることになる。

含水量と面積比： 本測定ではプロトンの共鳴吸収を観測するのであるから、試料中に含まれる水の影響を考慮せねばならない。

$$\text{この系の構成を} \begin{cases} \text{脂肪酸塩の rigid 部分} \cdots \cdots \cdots c\% \\ \text{" motional 部分} \cdots \cdots \cdots a\% \\ \text{水 (motional)} \cdots \cdots \cdots w\% \end{cases} \quad (c+a+w=100)$$

とし、水はすべて motional、水と脂肪酸塩との間に相互作用がないとすると、この系の示す吸収スペクトルの面積比は (1) 式であらわせる。

第 1 図 ステアリン酸ナトリウムの吸収スペクトル(微分型)

- (1) $\text{H}_2\text{O}: 0\%$ (2) $\text{H}_2\text{O}: 3.9\%$ (3) $\text{H}_2\text{O}: 15.2\%$
(4) $\text{H}_2\text{O}: 30.2\%$

$$[W] = \frac{S_{II}}{S_{\text{Total}}} = \frac{cf_s}{(c+a)f_s + wf_w} \quad (1)$$

ここで S_{II} および S_{Total} はそれぞれ広幅スペクトルおよび全スペクトルの面積を、 f_s および f_w はそれぞれ脂肪酸塩分子および水分子中でのプロトンの重量比である。水がない場合の脂肪酸塩中の rigid な部分の割合を S_0 とすると

$$S_0 = \frac{c}{c+a} = \frac{c}{100-w} \quad (2)$$

で、これを (1) 式に代入すると

$$[W] = S_0 \frac{(100-w)f_s}{(100-w)f_s + wf_w} \quad (3)$$

ここで本実験に用いた試料においては第 2 表に示すように $f_s \approx f_w$ と考えられるから

$$[W] = S_0 \frac{100-w}{100} \quad (4)$$

となり $[W]$ が含水量と直線関係をもつことになる。

以上は水が構造に寄与しない場合についての考察であるが、水が脂肪酸塩と結合して一定の hydration を生ずる場合には自由水の存在する領域において自由水含量に対して (4) 式と同様の関係が成立し、それ以下の領域では逆に全含水量の減少に伴って $[W]$ も減少する。

また存在する水の量に応じて構造が変化するような場合には (4) 式は次のようにな

第2図 オレイン酸ナトリウムの吸収スペクトル (微分型)

(1) H₂O: 0% (2) H₂O: 4.0% (3) H₂O: 16.0%
(4) H₂O: 30.7%

第2表 各種脂肪酸ナトリウムの実験結果

構成脂肪酸	スペクトルの幅 ΔH gauss				二次能率 (ΔH^2) (II)	実験式の係数	
	f_s^*	(III)	(I)	(II)		S_0	α
ステアリン酸	0.113	3~4	2	11~13.5	19.5±0.5	0.948	0.274
パルミチン酸	0.111	3~4	1.5~2	11~14	19.5±1	0.953	0.296
ミリスチン酸	0.106	3	1.5~2	11~14	20±1	0.988	0.405
ラウリン酸	0.102	3~3.5	1.5~2	11~13.5	20±1	0.961	0.378
カブリン酸	0.097	3	1.5~2	9~12.0	19.5±1	0.978	0.912
オレイン酸	0.109	1.7~2.0		10~13.5	19.5±1	0.612	1.270
リノール酸	0.103	2.0~2.5		12~13.5	20±1	0.511	1.197
梓練セッケン	0.109	1.5~2.0		9~10.5	17.5±1	0.804	0.672
機械練セッケン	0.110	1.5~2.0		8.5~10.5	16.5±1	0.839	0.675

* $f_w = 0.111$

ち、前者は脂肪酸塩自体の motional な部分にもとづき、(I)は介在する motional な水によるものと考えられる。オレイン酸およびリノール酸の塩では(III)の幅が飽和脂肪酸塩のそれより狭くより motional であることを示している。混合系においてはセッケンの種類に関係なくいずれの場合も 1.5~2.0 で(III)の部分が主としてオレイン酸あるいはリノール酸の塩にもとづくものであることがわかる。また(II)の幅は脂肪酸の種類や含水量にあまり関係なく約 10~14 gauss、混合系では梓練セッケン 9.5±0.5、機械練セッケン 9±1 とやや低い値をもつ。二次能率は単一脂肪酸塩では低含水量領域で若干変動を示すが、他ではほとんど一定 (19~20 gauss²)

る。

$$[W] = S_0 \frac{100 - \alpha w}{100} \quad (5)$$

ここで α は水と脂肪酸塩とが相互作用を示さない場合は1、水が構造中に固定されたり motional な分子が再配列して rigid になったりして、見掛け上水が加わることによってその水の一部が rigid となるような場合にはその程度に応じて1より小さい値となる。一方水によって構造中に rigid → motional の変化を生ずれば1より大きくなる。すなわち α は水の構造に対する寄与の程度を示す係数と考えられる。

実験結果と考察

得られた吸収スペクトル (微分曲線) は飽和脂肪酸ナトリウムでは炭素数にほぼ無関係に類似した形を示し、含水量が0に近い場合には主として広幅部 (II) のみで僅かに狭い幅の部分 (III) が認められ、含水量の増加に伴ってより狭い部分 (I) があらわれ (III) は含水量約3%以上では(I)によっておおわれる (II) の減少と共に (I)が増加する。不飽和のオレイン酸およびリノール酸のナトリウム塩には含水量0においてもかなり大きな (III) に相当する部分が認められるが、その幅は飽和酸塩より狭くむしろ (I) の幅とほとんど同じで含水量の増加に伴ってこの部分が増し (II)

が減ずる。また混合系である2種の化粧セッケンは共に両者の中間的な形をもつ。それらの一部を第1図および第2図に示す。

各スペクトル部分の幅および (II) の二次能率は第2表に示す通りで、飽和脂肪酸塩では(III)が (I)よりも大きな幅をも

第3図 各種脂肪酸ナトリウムの $[W]: w$

- C-18: ステアリン酸ナトリウム   △---△ milled: 機械練セッケン
 ▲---▲ C-18F: オレイン酸ナトリウム   ●—● unmilled: 粹練セッケン
 ○—○ C-18F₂: リノール酸ナトリウム

互に規則的配列をとり易く、シス型の不飽和酸塩はそれが困難であるということに対応するものとして解釈される。またX線回折像は主としてこの rigid な部分の寄与によると考えられるから、飽和高级脂肪酸塩は主として β 型、飽和低級および不飽和酸塩は ω 型といわれている⁽⁴⁾。結晶構造上の相異のほか、これらの系においては motional な部分の大きさにかなりの相異のあることがわかる。そしてこの結果は混合系において motional な部分を形成するのに不飽和酸塩の寄与が極めて大きいことを示唆するものであるが、実際に2種の化粧セッケンではその沃素価から推定されるオレイン酸の量から算出される S_0 が実測値とほぼ一致している。ただし機械練と粹練のセッケンの S_0 の差は沃素価の差から期待されるよりも稍大きく、二次能率の差やX線回折像の相異などと考えあわせ、機械的処理による構造の転移や配向性の増加などによる効果も多少影響しているのかもしれない。また α は飽和酸塩において炭素数 18~12 でほぼ 0.3~0.4 となり rigid な構造中への水の寄与はかなり大きい、炭素数が 10 となると 0.9 となりその寄与はごく僅かなものとなる。一方オレイン酸ナトリウムやリノール酸ナトリウムでは 1 より大きくなり、水が加わることによって rigid な構造の一部が motional になり、飽和酸塩の場合とは逆の寄与をしていることがわかる。さらに2種の化粧セッケン系において両者の α の値は飽和・不飽和の混合比から推定される値とほぼ一致し、しかも相等しいということは2つの異なる結晶構造中での水の寄与がほぼ同等であることを示している。

Hydration の影響についてはすでに予測したが、本実験の結果では $[W]$ が低含水量領域 (3~4% 以下) でやや傾斜に変化を示すのが認められる程度で、その存否について明確な結論を得ることはできなかった。しかし

で、粹練セッケン、機械練セッケンと少しずつ低くなり、単一成分系と混合系とでは rigid な部分に若干の相異のあることが考えられ、混合系においても製造方法によって内部構造に変化の生ずる可能性が推察される。

つぎに面積比 $[W]$ と含水量 w の関係をみると第3図に示すようになりよい直線性が認められ、これらについて最小二乗法を用いて (5) 式の S_0 と α を求めた結果を第2表に示す。これから明らかにように飽和脂肪酸塩での S_0 は 0.95~0.99 と極めて高く炭素数による差はあまり認められないが、不飽和のオレイン酸ナトリウムで 0.61、リノール酸ナトリウムで 0.51 と著しく低い値をもつ。この結果は分子の構造からも推察されるように飽和酸塩は直線状のジグザグ分子で相

筆者の行った誘電率測定の結果から炭素数 18~8 の飽和脂肪酸ナトリウムにおいては明瞭に結合水が存在していることを認めた⁽⁶⁾。これはおよそ 3~4% の含水量に相当するもので、この程度の値では hydration の影響は実験誤差と区別しえないものと思われる。

以上のように飽和脂肪酸ナトリウムは不飽和結合をもつオレイン酸あるいはリノール酸のナトリウム塩と NM R 的に著しい差異が認められ、それらの混合系においては rigid な部分の割合や水の寄与は結晶型とはあまり関係なく、構成脂肪酸の種類、含有量に支配されることが明らかとなった。そして rigid な部分には飽和酸の寄与が大きい、motional な部分には不飽和酸の影響が大きく、しかもその割合は一般の化粧セッケン中の 20% 程度を占めるからこの部分の全体に対する効果も無視しえないこと、さらに介在する水の寄与の仕方などセッケンの性質を論ずる上に極めて重要な結果が得られた。

終りに終始御指導を賜った電気通信大学藤原鎮男教授ならびに研究の発表の許可を賜ったミツワ化学研究所長江崎平八氏に深く感謝致します。

(1) P. A. Thiessen, J. Stauff : <i>Z. Physik. Chem.</i> , A 176, 396 (1936).	(4) R. H. Ferguson, F. B. Rosevear, R. C. Stillman : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 35, 1005 (1943).
(2) V. Mills : U. S. P. 2, 295, 594 (1942).	(5) C. W. Wilson, G. E. Pake : <i>J. Polymer. Sci.</i> , 10, 503 (1953).
(3) A. De Bretteville, Jr., J. W. McBain : <i>Science</i> , 96, 470 (1942).	(6) 野口 駿 : 本誌, 34, 420 (1960).

誘電率測定による高級脂肪酸ナトリウムの結合水の決定*

野 口 駿 (ミツワ化学研究所)

昭和 35 年 1 月 12 日 受理

脂肪酸ナトリウム (セッケン) はその構成脂肪酸の種類や調製法によって種々の構造をとりうるということが知られている^(1~3)。この場合系内に水が存在するとその結合状態、分布状態などにも変化の生ずる可能性が考えられ、多くの研究者によって modification と hydration との関係が論ぜられて種々の hydrates が報告されている^(4~6)が、他方明確な hydrate は存在せず一種の固溶体であるとするもの^(7,8)もあり、hemihydrate であることが確認された α 型以外の諸型についてはまだ定説がない。筆者は実用上の性質を論ずる必要から β 型あるいは ω 型と考えられる試料について平衡含水量⁽⁹⁾、電気伝導度⁽¹⁰⁾、核磁気共鳴吸収⁽¹¹⁾ などの実験を行ったが、その結合水に関する明確な結果は得られなかった。そこで結合水の誘電率は自由水のそれに較べて著しく小さいことを利用して、セッケン中の結合水を誘電率の立場から解明しようとした。

実 験 の 部

実験の原理 物質中に存在する水を大別して結晶組織内に固定されて比較的動き難いと考えられる結合水と組織中で自由に動きうるいわゆる自由水とに分けて考えることができる。しかもラジオ周波数領域ではこの自由水は約 80 という誘電率をもつが、分極を起し難いと考えられる水ではその値は 4 以下と著しく低い値をとる⁽¹²⁾。さらに有機化合物の固体での透電率も概して 4 以下の低い値のものが多く、したがって誘電率の立場から結合水と自由水とを区別することは比較的容易であると推定され、実際に無機および有機の諸物質においてこれらが結晶水をもつ場合の誘電率は著しく小さい値をとり、無水物よりむしろ小さいかあるいはこれとほとんど等しく、これに自由水が付着すると急激に誘電率の増大することが確かめられている^(13,14)。

測定方法および装置 ある物質をコンデンサーの間に満したときの容量 C と真空時の容量 C_0 との比 ϵ_x を誘電率と称する。すなわち

$$\epsilon_x = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

しかし実際には絶定測定はおこなわず、誘電率既知の物質との比較測定を行う。すなわち空気、標準物質およ

* Determination of Hydrated Water in Sodium-Higher-Acylcarboxylate-Water Systems by Measurement of Dielectric Constant.

By Syun NOGUCHI (Mitsuwa Chemical Laboratory, Marumiya Co. Ltd., Sumida-ku, Tokyo, Japan)