

尿素-油脂包接体に関する最適調製条件の検討

日大生産工(院) ○林 祐弥 日大生産工 古川 茂樹

1. 緒言

尿素は、直鎖状の有機化合物と結晶性の包接体を形成することが知られている。尿素は直鎖の脂肪酸や直鎖炭化水素を包接することから、天然油脂中の脂肪酸の分離¹⁾や石油留分中の炭化水素の分離²⁾などに用いられていた。尿素的包接体形成プロセスは、炭素数6以上の直鎖化合物に対して包接体を形成し、尿素分子間が水素結合をして炭化水素分子の周囲に螺旋状をなし六角柱を形成しゲスト分子を包接すると報告されている³⁾。また、丸山らはメタノール溶媒を用いて尿素によるトリラウリンの包接を試みたが形成する直径(約5.2Å)の大きさから立体障害により、枝分かれ構造を持つ物質を包接できないと推測し⁴⁾、尿素は直鎖状の物質のみを包接するとされていた。しかしながら、当研究室では調製時の溶媒を選択することにより、尿素と枝分かれ構造を持つ物質との包接体形成の可能性を見出した。

本研究では、廃食用油中のトリグリセリドの分離を目的とし、トリオレインをトリグリセリドのモデル化合物としてトリグリセリド-尿素包接体(以下TG-UC)の形成条件とともに最適調製条件について検討した。

2. 実験操作

2.1 TG-UCの合成

アイボトルに尿素, トリオレイン(モル比10~40:1), 10種の溶媒150ml(尿素[g]/溶媒[ml]=2.71~10.85g/150ml [1.21~8.29g%])を加え, 70~90°Cのウォーターバスで1時間かくはん溶解した。その後, 氷水中に2時間静置し, ろ過した。得られた結晶は, 十分に乾燥させ, 分析を行った。ろ液はエバポレーターで溶媒除去後, 包接しなかったトリオレイン量を求め, 仕込み量から差し引くことによって包接量を算出した。

2.2 分析

得られた試料の熱分析は, Perkin Elmer社製示差走査熱量測定装置 Peak Elmer DSC4000(以下DSC)を使用した。昇温速度10 K/minで673Kまで昇温させた。また, 粉末X線回折は Rigaku社製, MiniFlex II DESKTOP X-ray DIFFRACTOMETER(以下XRD)でスキャンスピード8°/min サンプリング幅0.100 走査軸2θ/θ 走査範囲5~60°で結晶構造の解析を行った。

3. 結果および検討

尿素とトリオレインのモル比と, 溶媒の変更による尿素的包接能への影響を検討した。調製した試料は, オレイン酸-尿素包接化合物(以下OA-UC)の熱分析, XRD測定結果と比較することでTG-UCの形成を確認した。

3.1 熱分析結果

Fig.1に尿素単体と2-ブタノールを用いて, 尿素とトリオレインのモル比を30:1として調製したTG-UCと, オレイン酸と尿素から調製したOA-UC, 尿素単体のDSC測定結果を示す。TG-UCのDSC曲線では375K(Peak[C])と410K(Peak[A])に吸熱ピークが観測された。Peak[A]は尿素単体の結晶の融解による吸熱ピーク, Peak[C]はOA-UCのPeak[B]より, 包接体の解離による吸熱ピーク⁵⁾と推察されるが, 融解温度はPeak[B]よりも15K以上低いことから, 比較的不安定な結晶状態にあると考えられる。

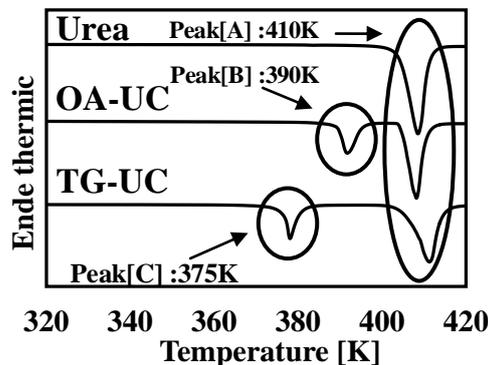


Fig.1 DSC curve of TG-UC, OA-UC and Urea

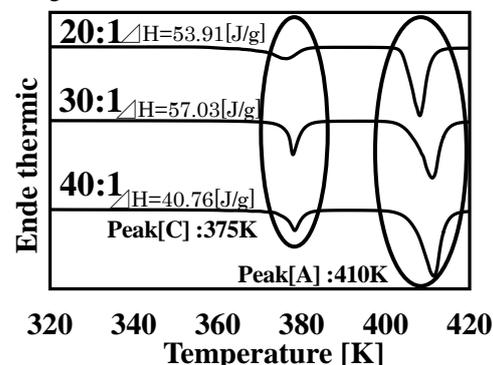


Fig.2 DSC curves of TG-UC(Solvent:2-butanol)

Study on Optimal Preparation Conditions for formation of Urea-Oil Clathrates

Yuya HAYASHI, Shigeki FURUKAWA

Fig.2に2-ブタノールを用いて、尿素：トリオレインのモル比を20~40:1で調製したTG-UCのDSC測定結果を示す。いずれのDSC測定結果も、OA-UCと同様に低温域で包接体の解離による吸熱ピークを確認できたことから、尿素の添加量を変化させたとしてもTG-UCは形成されていると推察される。しかし、尿素の添加量によりPeak(C)の熱量が異なり、尿素：トリオレインの添加量が30:1の時57.03[J/g]で最も高く、40:1の時40:76[J/g]と最も低かった。

3.2 XRD測定結果

Fig.3に尿素単体と溶媒として2-ブタノールを用い、尿素単体とトリオレインのモル比を30:1として調製したTG-UCと尿素単体およびOA-UCのXRD測定結果を示す。調製したTG-UCのXRDパターンは尿素単体のXRDパターンとは明らかに異なり、OA-UCと類似している。このことから、TG-UCはOA-UCと同様に六方晶系で、尿素分子は水素結合でラセン状に連なり、*c*軸に平行な六角の柱を作り⁹⁾、柱の中空にトリオレインの鎖状部分が入り込んでいると推察される。また、OA-UC中の尿素/オレイン酸のモル比は13.4であり⁹⁾、TG-UC中の尿素/トリオレインのモル比は40.2であると推察される。この結果は、オレイン酸のおよそ三倍となっていることから、炭素数18の炭素鎖に対して約13分子の尿素が包接していると考えられる。

Fig.4に、溶媒として2-ブタノールを用いて、尿素：トリオレインのモル比を20~40:1で調製したTG-UCのXRDパターンを示す。20:1で調製したTG-UCのXRDパターンは、尿素単体の回折ピークが最大であった。一方、30:1,40:1で調製したTG-UCのXRDパターンはOA-UCと一致しており、析出させた結晶中には尿素単体が微量にしか存在しないと推測できる。

3.2 光学顕微鏡による結晶観察

Fig.5に溶媒として2-ブタノールを用い、尿素：トリオレインのモル比を20~40:1で調製して得られたTG-UC結晶の光学顕微鏡画像を示す。Fig.5 [A-1][A-2]は20:1で調製した生成物であり、針状結晶が多く、六角形を呈している結晶は微量にしか観測されなかった。また、Fig.5 [B],[C]と比べ明らかに大きな結晶が析出していることがわかる。Fig.5 [B],[C]の30:1,40:1で調製した生成物は針状結晶の他に、図で示したような六角形を呈する結晶が多く観測された。

光学顕微鏡での観察結果と熱分析結果から、六角形の結晶が多数確認された尿素/トリオレイン=30,40で調整した生成物は、Fig.2中のPeak[C]の熱量が高かった。また、光学顕微鏡での観察結果とXRD測定結果から、尿素/トリオレイン=30,40で調整した生成物のXRDパターンでは尿素の回折ピークが確認されなかった。このことから、六角の結晶はTG-UCであり、Fig.5 [A]で確認した大きな針状結晶は再結晶した尿素単体であると推測した。

4. まとめ

以上の結果から、溶媒として2-ブタノールを用いることにより尿素によるトリオレインの包接の可能性が示唆された。これと同様の操作を行うことにより尿素が廃食用油中のトリグリセリドの抽出の可能性を示すものである。

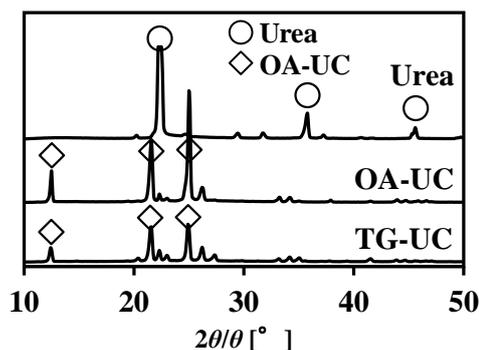


Fig.3 XRD patterns of TG-UC,OA-UC and Urea

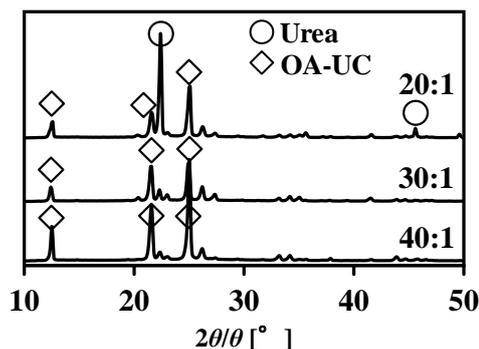


Fig.4 XRD patterns of TG-UC(Solvent:2-butanol)

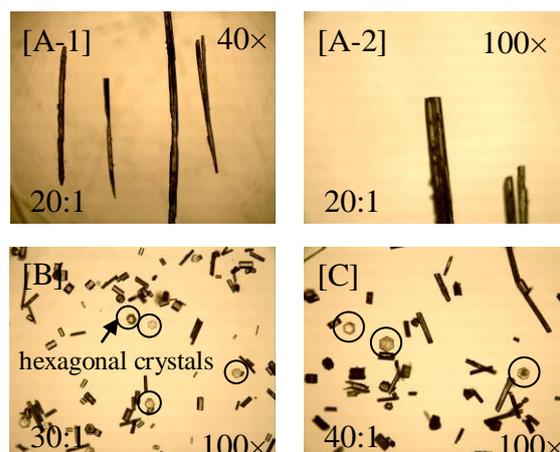


Fig.5 Crystals of TG-UC at a microscope(100×)

「参考文献」

- 1) 浅原昭三, *生産研究*, 第5巻, 第5号, (1953), 101-104
- 2) 大塚博, *Bulletin of the Faculty of Engineering*, 40, (1966), 125-137
- 3) A.E. Smith, *J. Chem. Phys.*, 18, (1950), 150
- 4) 丸山一茂, *油化学*, 第19巻, 第7号, (1970), 481-486
- 5) 米勢千鶴男, *油化学*, 第30巻, 第7号, (1981), 481-486
- 6) 大塚博, *Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University*, 40, (1966) 125-137