

身のまわりのものから取り出せる結晶性物質に関する教材開発（1）

－尿素をテーマとして－

* 笠 井 香代子 • ** 佐々木 駿

Development of Teaching Material of Crystal Substances Extracted from
Commodities (I) -Focusing on Urea -

KASAI Kayoko and SASAKI Shun

要 旨

身のまわりのものから取り出せる結晶性物質である尿素の教材化を行った。市販の携帯用瞬間冷却パックの固体から純粋な尿素を結晶化して取り出したり、結晶化の際に長鎖カルボン酸であるデカン酸を加えて尿素の包接化合物の結晶として取り出したりすることに成功した。2種類の結晶の観察や燃焼実験などを通して、結晶の構造や性質を理解できる教材を開発し、大学生を対象として実践授業を行った。

Key words：結晶 (Crystal)

教材 (Teaching Material)

尿素 (Urea)

包接化合物 (Clathrate Compound, Inclusion Compound)

X線結晶構造解析 (X-ray Crystallography)

1. はじめに

美しい結晶は児童生徒の興味関心を引きつける魅力的な教材の1つである。教科書には食塩やミョウバンなどの結晶作成が小学校5年生の発展内容として掲載されており、ここで「結晶」が食塩やミョウバンなどの規則正しい形をした粒である、と定義されている¹⁾。中学校や高等学校では、溶液などの混合物から純物質を分離する方法として、再結晶や昇華を取り扱う際に、硝酸カリウムやヨウ素の結晶が掲載されている。さらに、高等学校では固体の結晶格子の概念と結晶の構造について理解することをねらいとして、イオン結晶・分子結晶・共有結合の結晶・金属結晶といった様々な結晶が取り上げられ、体心立方格子・面心立方

格子・六方最密構造の構造や特徴が扱われている^{2), 3)}。このように、目に見えない「粒子」を扱う化学分野では、結晶の理解は欠かせないものである。

教科書以外の教材で扱われている結晶として、尿素は様々な場面で活用されている代表的ものの1つである。例えば、プラスチックのカップに尿素や尿素肥料と水を入れて溶かし、さらに合成洗濯のり (PVA) や液体洗剤を加えて風通しの良いところに放置すると、3日ほどで花のような結晶をつくることができる。あらかじめ水に色を付けてカラフルな結晶をつくったり、モールなどに霧吹きで混合液を振りかけて結晶をつくるといった工夫もなされている^{4), 5)}。こうして結晶を実際に作成したり、結晶が生成し、成長していく過程を映像に記録したりすることで、授業での実験や課

* 宮城教育大学理科教育講座

** 宮城教育大学教育学部中等教育教員養成課程理科教育専攻 (現 千葉県立浦安南高等学校)

外での自由研究などで活用可能である。しかし、これらの教材では結晶の生成を観察することができても、結晶構造や性質の違いを理解させることは難しい。さらに、結晶がはっきりと観察できるまでに成長するには、一般的に時間がかかり、数日から1週間ほどかかることが多い。したがって、短時間で結晶が生成し、実験操作の中で視覚的に構造や性質の違いまで学習できる教材の作成が必要であると考え、身近な結晶性物質である尿素に注目した。

2. 尿素について

尿素 (NH_2)₂C=O は無色の結晶であり、哺乳類などの尿中に含まれる窒素化合物で、体内でタンパク質が分解して生成される。工業的にはアンモニアと二酸化炭素から合成され、肥料や冷却剤、化粧水などに含まれている。また、尿素とホルムアルデヒドの付加縮合で得られる尿素樹脂（ユリア樹脂）は、電気器具や日用雑貨などに用いられている^{7, 8)}。高等学校の教科書では、尿素は生命の力を使わずに無機化合物から人工的に合成された初めての有機化合物として紹介され、水との吸熱反応を利用した冷却剤や、尿素樹脂などの実用的な観点からも記載されている³⁾。

尿素の結晶で特筆すべき性質は、長鎖の有機化合物、例えばアルカン、アルコール、ハロアルカン、カルボン酸などを加えて結晶化させると、その有機化合物を取り囲むように尿素が配列し、尿素と取り囲まれた有機化合物との複合体である包接化合物として結晶化されることである。尿素のみの結晶と包接化合物の結晶の構造は X 線結晶構造解析により明らかとなっており、2 種類の結晶では、尿素の配列様式が全く異なっている^{9, 10)}。包接化合物中の尿素分子は、互いに水素結合によって結ばれており、結晶全体を貫通するトンネル状の空孔に有機化合物が包接される。包接化合物となるには、尿素がつくる空孔の形や大きさに合う有機化合物でないとならない。尿素がつくるトンネル状の空孔の内径は約 5 Å で、直鎖の有機化合物を包接するのに適した形と大きさである。

このように、ある物質がつくるミクロな空間の中に、その空間に適した形と大きさの別の物質が取り囲まれることによって生じる化合物を、包接化合物 (clathrate compound あるいは inclusion compound)

という。ヨウ素—デンプン反応において、デンプンのらせん構造の中にヨウ素分子 I₂ や三ヨウ化物イオン I₃⁻ が入り込んで生じる青色のデンプン—ヨウ素複合体や、水分子がつくるかご状の空孔の中にメタン分子が取り込まれているメタンハイドレートも、包接化合物の例である³⁾。

包接化合物の性質を利用した機能性の代表例は、混合物の分離である。例えば、石油の分離精製において、不要な直鎖アルカンが尿素に取り込ませて取り除き、良質なガソリンを得ることができる^{9, 11)}。同様の包接化合物の結晶は、尿素の酸素を硫黄に置き換えたチオ尿素 (NH_2)₂C=S でも生成する¹²⁾。大学生を対象とした実験の教科書には、チオ尿素の包接化合物による芳香族炭化水素の分離精製が記載されている¹³⁾。チオ尿素がつくるトンネル状の空孔の内径は約 6 Å で、直鎖アルカンには大きすぎて包接せず、枝分かれや環状のアルカンを包接することができる¹¹⁾。

このように、尿素は身近な物質で入手しやすく、結晶として興味深い性質があり、さらに、教科書にも掲載されている包接化合物を通じて、児童生徒にも理解しやすい教材になると期待できる。そこで、身のまわりの日用品などに含まれる尿素を結晶として取り出し、純粋な尿素と包接化合物の 2 種類の結晶を短時間で作成できる教材の開発を試みた。

3. 尿素とその包接化合物の結晶構造

3-1 尿素の結晶構造

再結晶で精製された高純度の尿素は、薬局などで容易に入手できる。大洋薬品株式会社製の尿素（純度 99.0% 以上）の結晶をそのまま用いて、X 線結晶構造解析を行った。Bruker AXS 社製の SMART APEX II で、Mo Kα (λ=0.71073 Å) を X 線源として単結晶を -143 °C で測定した。構造解析の結果を、CrystalMaker Software 社製の CrystalMaker[®] 9.2 により結晶構造および分子構造を可視化した。図 1 に示すように、尿素分子の上下に直線状に並んだ配列が分子面を直交して配列された構造であった¹⁴⁾。図 1 (a) に示すとおり、尿素分子が一次元状に同じ向きに配列し、アミノ基の 2 つの水素原子が、同時に隣の尿素分子の酸素に水素結合している。この一次元の鎖の形成に関与していないアミノ基の水素原子が、隣接した一次元

の鎖の酸素原子と水素結合している。これらの直交した面内での尿素分子は、互いに反対向きに配列している(図1(b))。さらに、これらの直線状の一次元の鎖の配列を見ると、図1(c)のように互いにT字形に組み合わされ、縦列に配列されたヘリングボーン構造をしていることがわかる。

3-2 尿素の包接化合物の結晶作成と結晶構造

100 mLの三角フラスコの中に3.9 gの市販の尿素とオクタン2.6 mL、あるいはデカン3.2 mLをそれぞれ加え、45～50℃程度の温メタノールに溶かし、その後静置すると、どちらも柱状の1 cm程度の大きな柱状結晶が生成した。この結晶はX線結晶構造解析には大きすぎるため、形の良い結晶を0.5 mm程度に砕いて測定した。測定装置及び条件などは3-1と同様である。図2に、尿素—オクタン包接化合物の結晶構造を示す。尿素分子の配列による六角柱がハチの巣状に並んでいる。この六角柱のチューブ状の空孔の中に、直鎖アルカンのオクタンが包接されている(図2(a))。図2(b)には、この1つの六角柱を横から見た様子をステレオ図として示す。尿素分子の水素結合により、テープのような幅広い鎖がらせん状に巻いているのがわかる。図2(b)の○で囲んだ部分を拡大し、4つの尿素分子が水素結合でつながっている様子を図2(c)に示す。図1の尿素のみの結晶とは異なり、1つのアミノ基の水素は、それぞれ異なる尿素分子の酸素原子と水素結合をしているのがわかる。このように、尿素のみの結晶と、包接化合物の結晶では、構造が異なることが確認できた¹⁵⁾。

4. 身のまわりのものから取り出せる尿素結晶の教材化の検討

4-1 尿素を含む身のまわりの日用品の検討

化粧品と携帯用瞬間冷却パックは、尿素を含む代表的な身のまわりの日用品である。化粧品の大部分は水を多く含む状態で市販されており、尿素をメタノールから結晶化するという今回の目的には適さないと判断した。冷却パックは結晶が水に溶解する際の溶解熱が吸熱であり、その値が大きいことを利用している。冷却パックの袋は通常二重になっており、外袋にはこれらの結晶の固体が溶質として入っている。中袋には溶

媒の水が入っており、外袋を叩くと中袋が破れて溶質が水に溶け、周囲の熱を奪うために冷却される。尿素は冷却パックで溶質として用いられる代表的な結晶の1つであり、このほかに硝酸アンモニウムや、尿素と硝酸アンモニウムの混合物などが用いられている。これらの市販の冷却パックの中で、溶質が尿素と硝酸アンモニウムの混合物のものと、尿素のみのものの2種類を使用し、尿素の結晶化を試みた。

冷却パックの中の固体を取り出し、乳鉢で粉碎した。この固体には吸湿性があり、一度開封すると水分を取り込むことで1～2 cm程度の塊になることがあり、短時間で溶媒に溶解させるために乳鉢で粉碎した。この粉碎した固体にメタノールを加えて温めて溶かし、放冷した。尿素と硝酸アンモニウムの混合物では何も析出しなかったが、尿素以外の結晶を含まない方では、粉碎した固体1 gを温メタノール3 mLに溶かして放冷すると、約30分で柱状の結晶が生成した(図3)。

【注意！】市販の冷却パックには、袋を切ったり破いたりして中身を取り出してはいけない旨の注意書きがある。本研究において、冷却パックを用いる実験では、化学実験で薬品を扱う際と同様に、基本的に白衣、手袋、保護メガネを着用して行った。

X線結晶構造解析を行ったところ、純粋な尿素と同様に、尿素分子の上下に直線状に並んだ配列が分子面を直交して配列された構造(図1)であった。この結果より、尿素の結晶化には、尿素以外の溶質を含まない冷却パックが適切であることが明らかとなったため、こちらを使用することにした。

4-2 尿素の包接化合物の結晶生成

純粋な尿素と同様に、長鎖の有機化合物を含む尿素の包接化合物の結晶化を試みた。4-1と同様の方法で、メタノール溶液にオクタンを加えて放冷した。冷却パックの固体、メタノール、オクタンの量を変えて約30個の試料を作成したが、ほとんど結晶が析出なかった。そこで、アルカン以外の長鎖の有機化合物を用いることにした。

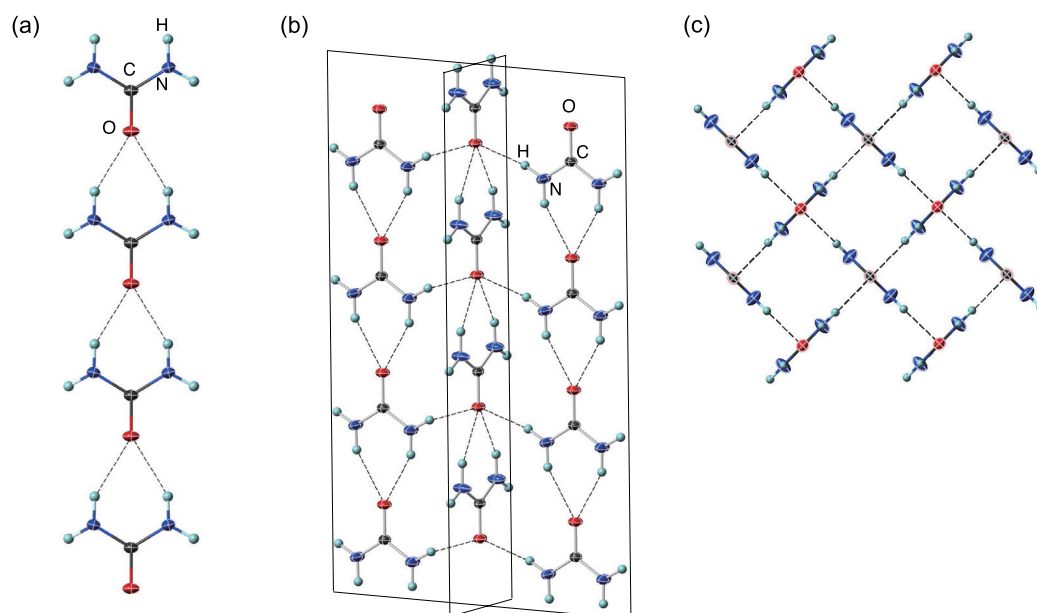


図1 尿素の結晶構造。水素以外の原子は確率50%の熱振動楕円体で示し、破線は水素結合を表す。(a) 水素結合による尿素分子の一次元配列 (b) 尿素分子の一次元鎖の直交した配列 (c) 尿素分子の一次元鎖によるヘリングボーン構造

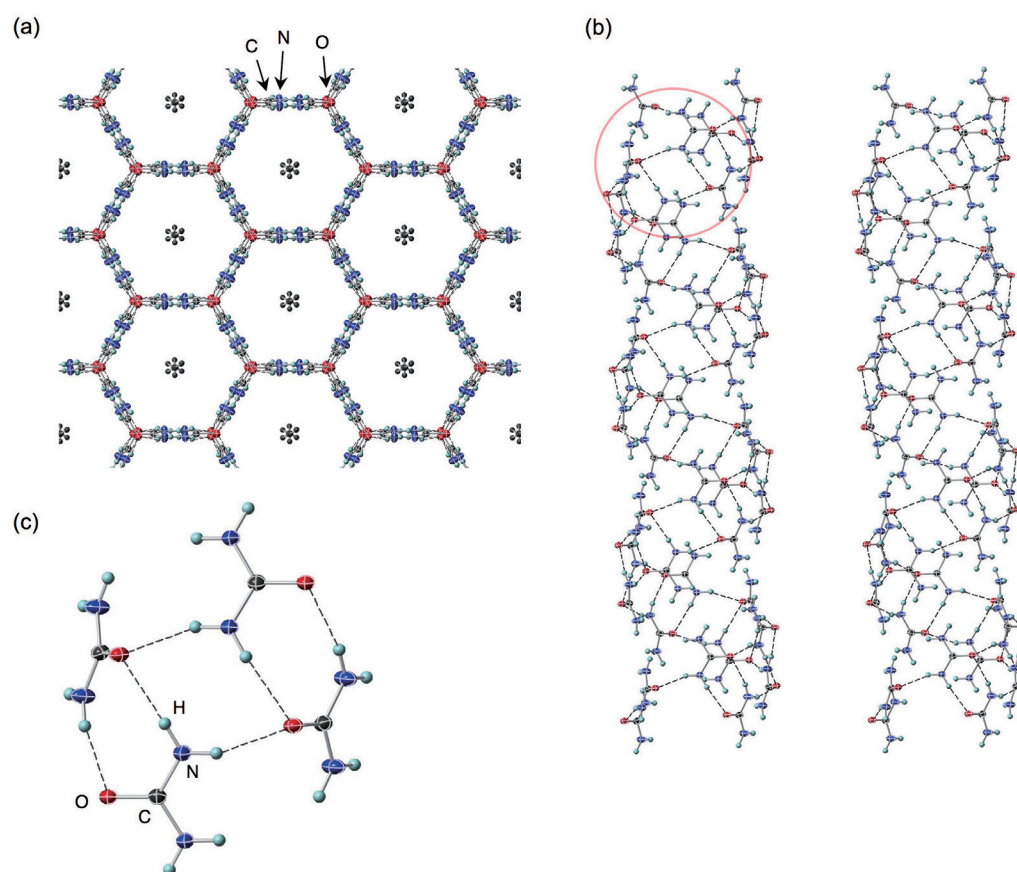


図2 尿素－オクタン包接化合物の結晶構造。水素以外の原子は確率50%の熱振動楕円体で示し、破線は水素結合を表す。包接されたオクタンは等方的に解析した。(a) 尿素がつくる六角柱の空孔と包接されたオクタン分子 (b) 1つの六角柱の空孔のらせん構造のステレオ図(オクタン分子は省略) (c) 4つの尿素分子の水素結合による配列((b)の○で囲んだ部分)

教科書に掲載されている長鎖の有機化合物の中で、身のまわりのものから取り出せる可能性があるものとして、カルボン酸に注目した。長鎖のカルボン酸は高級脂肪酸ともいい、1,2,3-プロパントリオール(グリセリン) $C_3H_5(OH)_3$ とのエステルである油脂として、動物の体内や植物の種子などに広く存在している。炭素数が10前後のカルボン酸の中で、デカン酸 $CH_3(CH_2)_8COOH$ やラウリン酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ はココナッツなどの油脂に多く含まれているため¹⁶⁾、これらを用いて尿素の包接化合物の結晶化を試みたところ、どちらも結晶が生成した。また、教材化のためには、できるだけ短時間で結晶化できる条件が望ましいため、冷却法も検討したところ、冷蔵庫よりも氷冷の方が短時間で結晶が得られた。そのほかの実験条件も精査し、カルボン酸を含まない場合と含む場合の両方で、高い再現性で良好な結晶が、冷却時間約10分で得られた。尿素のみの結晶の場合は、乳鉢で砕いた冷却パックの固体1.0 gを4.0 mLの温メタノールに溶かして氷冷した。尿素の包接化合物の結晶の場合は、乳鉢で砕いた冷却パックの固体1.4 gとデカン酸1.0 gを10.0 mLの温メタノールに溶かして氷冷した。これらの結晶のX線結晶構造解析を行い、結晶構造のデータを比較したところ、それぞれ図1と図2で示した構造と一致することがわかった。

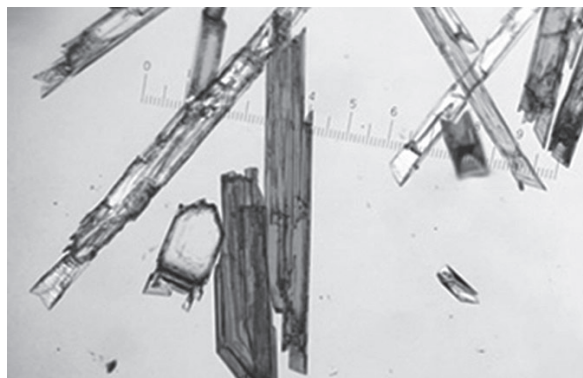


図3 冷却パックから結晶化させた尿素(実体顕微鏡、35倍)

4-3 視覚的に理解しやすい結晶の性質の比較実験の検討

尿素のみから生成した結晶と包接化合物は、X線結晶構造解析により図1と図2のように異なる構造であ

ることが明らかとなった。しかし、教育現場で教材として用いる際には、X線結晶構造解析装置を手軽に使用できる環境ではないため、容易な実験でこれらの結晶の違いが確認できることが、生徒に実感をもって理解させるためには重要である。そこで、これらの結晶をガスバーナー中で燃焼させた際の違いを比較した。

生成した2種類の結晶を濾別し、約0.1 gの結晶をそれぞれガスバーナーで加熱した。比較のため、冷却パックの固体もそのまま加熱した。尿素のみの結晶と冷却パックの固体は、どちらも30秒ほどで完全に燃焼し、薬さじには何も残らなかった。また加熱中にガスバーナーの炎から遠ざけると、すぐに炎は消えた。

一方で、デカン酸が包接している結晶は、燃焼が他の2つより激しく起こり、炎から遠ざけても5秒ほど燃え続けていた。また、燃焼後に薬さじには茶色の物質がわずかに付着していた(図4)。

これらの結果を踏まえると、包接化合物は尿素に比べて炭素を多く含むデカン酸が包接されているため、より燃焼しやすく、燃え方に違いを生む原因となっていることが推測できる。

以上の結果を教材研究の実験の一つとして応用していくことで生徒たちが実際に結晶を燃焼させ、目に見える形で性質の違いを感じることができるようになることが期待される。

5 授業実践

5-1 授業実践の内容

本学中等教育教員養成課程理科教育専攻1年生を対象に実践授業を行った。

実施日：平成29年1月5日(木) 13:00～14:30

実施場所：宮城教育大学理科学学生実験棟理系第二実験室

参加者：大学1年生 19名

性別：男性13名、女性6名

授業の展開は以下の通りである。

1. 「尿素」という物質について、構造式や身のまわりの用途などの概要を説明する。
2. 実践授業を行う。
3. 尿素の結晶と包接化合物の結晶の解説を行う。

4. 燃焼する包接化合物の例として、メタンハイドレートについて紹介する。
5. アンケートの記入を行う。

5-2 実験の内容

《実験器具・試薬》

携帯用瞬間冷却パック（溶質として尿素のみを含むもの）、メタノール、デカン酸、30 mL 三角フラスコ、湯浴、1 mL 駒込ピペット×2、30 mL サンプルびん、薬包紙×2、スライドガラス×2、薬さじ×2、アルミホイル、発泡スチロール（冷却用）、氷、コンパクト顕微鏡（60～100倍）、シャーレ×2、ろ紙、マッチ、ステンレス皿、電子天秤（0.01 g）

《実験手順》

- ①サンプルびんに尿素1.0 g とメタノール4.0 mL を、三角フラスコに尿素1.4 g、デカン酸1.0 g、メタノール10 mL を加え、どちらも湯浴（50～60℃）の中で、溶けきるまで容器を手で持って振る。尿素とデカン酸は薬さじ、メタノールは5 mL のピペットを用いる。



図4 包接化合物の燃焼の様子



図5 実験手順①の様子

- ②発泡スチロール容器に氷と水を入れ、そこに①の2つの容器を入れて10分程度静置しておく。
- ③結晶が生成したら、1 mL 駒込ピペットで1, 2滴スライドガラスに滴下し、結晶の様子を顕微鏡で観察し、スケッチする。
- ④シャーレにろ紙を3枚敷き、その上に静かに結晶と溶液を加え、ろ過を行う。結晶が多くできた場合には、すべての結晶をろ過する必要はない。
- ⑤ろ紙に付着した結晶を、アルミホイルを巻いた薬さじに0.1 gのせ、ガスバーナーで加熱し、2種類の結晶の燃え方を観察する。燃やす際には一気にすべて燃焼するのではなく、時々薬さじをガスバーナーの炎から遠ざける。加熱後の薬さじなどはステンレス皿の上に置く。

19名の受講生を9班に分け、それぞれ2種類の結晶の作成実験を行ったところ、8班で結晶作成に成功し、結晶の形を顕微鏡で観察することができた。これらの結晶を描いた受講生のスケッチを図6に示す。多くの

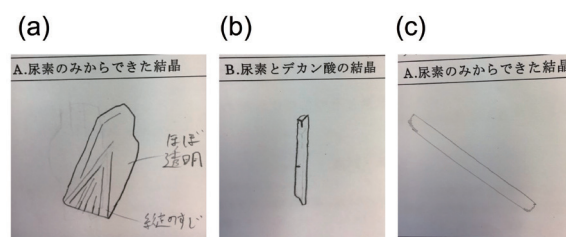


図6 実験手順③の結晶のスケッチ



図7 実験手順⑤の様子

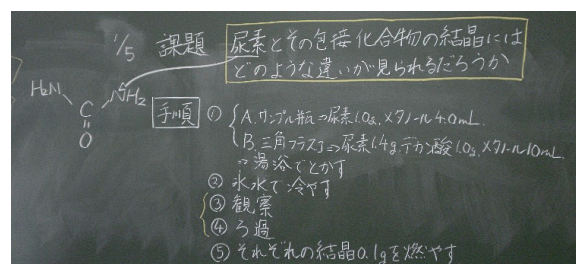


図8 板書

班では、図6(a)や図6(b)のように、尿素のみからできた結晶の場合には塊状の結晶が、尿素とデカン酸の結晶の場合には柱状の結晶が描けていた。しかし、尿素のみからできた結晶では、図6(c)のように柱状に近い形で観察されることもあった。今後は、2種類の結晶の形が区別できる結晶化の条件を検討する必要性があらう。

5-3 授業実践の結果と考察

授業実践後に受講生を対象にしたアンケートを行い、授業実践の効果について調査した。理解度、難易度、興味関心についての5段階評価の結果を表1に示す。

また、自由記述の項目を以下に示す(抜粋)。

⑤この実験で分かったことや感想を書いてください。

- ・尿素というよくわからないものについて、少しでも知ることができた。
- ・包接化合物も聞いたことがなかったものの、メタンハイドレートは知っていたので、意外と身近にあるものなのだなと驚いた。
- ・尿素が普段の生活の中でも使われていると分かって、身の回りで多くのことが応用されているんだと感じた。科学的な興味を持てた。

⑥改善点や良かった点があれば自由に記述してください。

- ・二つの結晶の形の違いが結局よくわかりませんでした。ゆっくり結晶化させるとどうなるか、という図や写真がほしかったです。
- ・ろ紙の枚数を増やしても良いと思いました。
- ・ワークシートや参考資料、説明、板書がわかりやすかったです。
- ・もう少し時間がほしかったです。90分の中では、包接化合物などに対する基礎知識の確認が少し足りないように思いました。

図9のグラフは、表1のアンケート結果をまとめたものである。以下に各項目ごとに考察し、授業実践の評価を行った。

項目①より、多くの生徒がこの実験により、「尿素」という物質について理解を深めることができたことが分かった。しかし、実験の初めに尿素の構造式や用途について質問した際には、ほとんどの学生が発言でき

表1 実践授業のアンケート結果(受講者7名、単位:名)

①今回の活動に参加して、尿素という物質についての理解が深まりましたか。	
とてもよくわかった	2
わかった	13
ふつう	2
あまりわからなかった	0
まったくわからなかった	0
②今回の活動を通して、結晶や包接化合物について理解することができましたか。	
とてもよくわかった	2
わかった	9
ふつう	5
あまりわからなかった	1
まったくわからなかった	0
③今回の活動内容の難易度はどのように感じましたか。	
とても難しい	0
難しい	2
ふつう	11
易しい	4
とても易しい	0
④科学的な興味・関心を持って活動に取り組むことができましたか。	
かなりできた	4
できた	11
ふつう	2
あまりできなかった	0
全くできなかった	0

ず、これまでの学習の中での尿素に関する基礎知識が予想以上に低い印象を受けた。したがって、導入段階で尿素に関する化学式や身のまわりでの用途などの基本的な知識について、実物をいくつか提示しながらより簡潔に伝えておく必要がある。

項目②では、項目①の尿素への理解よりも低いという結果になった。今回は、理科や化学の知識や興味関心が比較的高い理科教育専攻の学生を対象として行ったため、通常この実験を行った場合には、回答が「ふつう」や「分からなかった」という否定的な方に偏ると思われる。したがって、生徒の実態に応じて、目標として理解させる内容の程度を変えていくことが重要である。

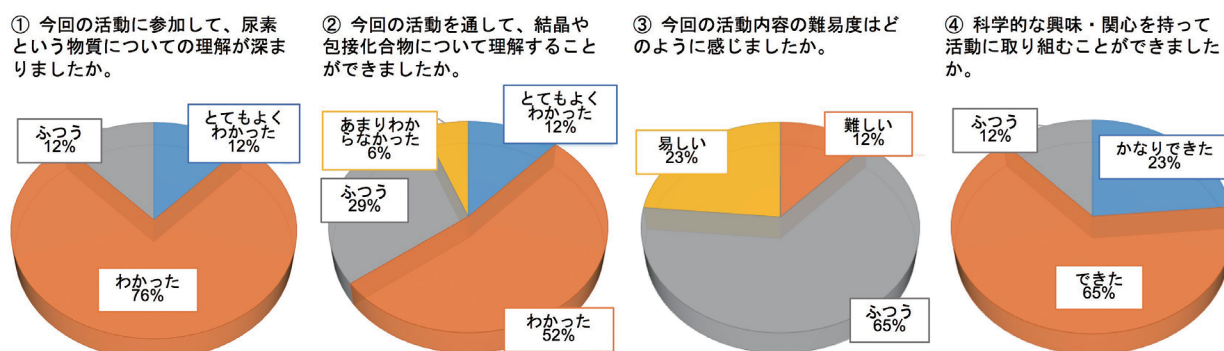


図9 実践授業のアンケート結果(受講者17名)

項目③では、「易しい」または「ふつう」と答える割合が88%と高く、「とても易しい」あるいは「とても難しい」という回答はなかった。したがって、実験の難易度としては適切であったと思われる。

項目④では、科学的興味を持つ学生が約9割を占めていたが、1割が「ふつう」と回答していた。結晶の生成や、その結晶を燃焼させるといった、視覚的に印象的な実験や観察が取り入れられたことが、肯定的な回答が多い要因であると評価できる。項目①でも述べたように、授業の導入段階で、尿素と深いかかわりのある物などを提示することで、生徒の興味・関心をつかむことができ、より効果的であると期待できる。

6. 結論

本研究により、身のまわりのものから取り出せる結晶性物質である尿素の教材化を行った。市販の高純度の尿素と長鎖アルカンであるオクタンから、尿素—オクタン包接化合物の結晶をつくることに成功した。さらに、市販の携帯用瞬間冷却パックの固体から純粋な尿素を結晶化して取り出したり、結晶化の際に長鎖カルボン酸であるデカン酸を加えて尿素の包接化合物の結晶として取り出したりすることができ、2種類の結晶を短時間で確実に得られる実験方法を確立した。これらの結晶の顕微鏡観察や、燃焼実験などを通じて、結晶構造や性質を理解しやすい教材を開発することができた。

尿素は肥料や冷却剤、尿素樹脂として身近に存在しているが、大学生を対象とした授業実践を行ったところ、その存在や役割を意識することは少ないようであった。本教材により、尿素や包接化合物などへの関心を高められればと思う。また、中学生を対象とする

場合であれば、結晶の形の規則性を見出させることにも活用でき、高校生を対象とする場合にも、結晶の構造に加えて、尿素に関してより深く学ぶための教材として活用できると考えている。今後は中高生を対象とした授業実践を行い、それぞれの校種に応じた教材に発展させることが課題である。

参考文献

- 1) 毛利衛・黒田玲子 他(2015). 小学校理科用 文部科学省検定済教科書 新編 新しい理科5年. 東京書籍.
- 2) 岡村定矩・藤嶋昭 他(2015). 中学校理科用 文部科学省検定済教科書 新編 新しい科学1. 東京書籍.
- 3) 竹内敬人 他(2012). 高等学校理科用 文部科学省検定済教科書 化学. 東京書籍.
- 4) 少年写真新聞社 編(2004). 理科実験大百科 第4集. 少年写真新聞社.
- 5) 篠原功治(2009). 学校では教えてくれないオモシロ科学実験. PHP 研究所.
- 6) 山田暢司(2017). 高校教師が教える化学実験室[三訂版]. 工学社.
- 7) 茅野充男 他(1993). 植物栄養・肥科学. 朝倉書店.
- 8) 鶴田四郎(1990). 熱硬化性樹脂化学史: フェノールや尿素はホルムアルデヒドといかにして橋かけ高分子をつくるか. 日立化成工業.
- 9) 菅原正・木村榮一 共編(2013). 超分子の化学. 裳華房.
- 10) K. D. M. Harris (2004). Urea Inclusion Compounds, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Ed. by J. L. Atwood & J. W. Steed, 1538-1549.
- 11) 相良紘(2008). 分離技術. 日刊工業新聞社.
- 12) K. D. M. Harris (2004). Thiourea Inclusion Compounds, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Ed. by J. L. Atwood & J. W. Steed, 1501-1507.
- 13) L. F. Fieser & K. L. Williamson 著 磯部稔 他 訳(2000). フィーザー/ウィリアムソン 有機化学実験 原書8版. 丸善.
- 14) P. Vaughan & J. Donohue(1952). The Structure of Urea. Interatomic Distances and Resonance in Urea and Related

Compounds, Acta Crystallographica, 5, 530-535.

- 15) A. E. Smith (1952). The Crystal Structure of the Urea-Hydrocarbon Complexes, Acta Crystallographica, 5, 224-235.
- 16) 香川芳子 監修 (2015). 食品成分表2015 資料編. 女子栄養大学出版部.

(平成29年 9 月29日受理)