(昭和 55 年 9 月 22 日受理)

芳香族炭化水素の水溶解性に及ぼす 有機スルホン酸類の作用

大阪市立工業研究所 上田 充 夫・浦畑 俊 博
京都女子大学家政学部 片 山 明
大阪府立大学工学部 黒 木 宣 彦

EFFECT OF ORGANIC SULFONIC ACIDS ON THE AQUEOUS SOLUBILITY OF AROMATIC HYDROCARBONS

By Mitsuo Ueda^{*1}, Toshihiro Urahata^{*1},
Akira Katayama^{*2} and Nobuhiko Kuroki^{*3}

^{*1} (Osaka Municipal Technical Research Institute,
Kita-ku, Osaka, Japan)

^{*2} (College of Living Science, Kyoto Women's University,
Kyoto, Japan)

^{*3} (Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka, Japan)

In order to study the hydrotropic action of organic sulfonic acids, solubilities were examined for benzene, toluene, naphthalene and biphenyl in water and in aqueous solutions of methane-, *p*-toluene and β -naphthalenesulfonic acid. Both *p*-toluenesulfonic acid and β -naphthalenesulfonic acid showed marked hydrotropic actions, but methanesulfonic acid did not show any appraisable action. From the solubility data the thermodynamic parameters for the transfer of one mole of the solute from water to the sulfonic acid solutions were calculated. It was found that the transfer process of every solute from water to the *p*-toluenesulfonic acid solution is endothermic and accompanies a large positive entropy change. On the contrary, the process of naphthalene and biphenyl from water to the β -naphthalenesulfonic acid solution is exothermic and accompanies little entropy change. From these results it is concluded that the action of organic sulfonic acids on the solubilities of aromatic hydrocarbons changes with the sizes of the solute and of the hydrophobic groups in the sulfonic acids.

(Received September 22, 1980)

1. 緒 言

難水溶性の物質が、ある種の親水性有機化合物の添加によって、その水に対する溶解度を増加する現象は、ヒドロトロピーとして知られている。有機スルホン酸類は、古くから代表的なヒドロトロープ剤として知られ、その効果の検討^{1,2)}や工業的利用の試み³⁾が報告されてきた。

しかしながら、スルホン酸類がどのような機構でヒドロトロープ作用を示すかについては、研究例がきわめて少なく、不明確な点が多い。

そこで、本報では、難水溶性物質として芳香族炭化水素を用い、その水溶解性におよぼす3種類のスルホン酸の作用を熱力学的に検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

溶質にはベンゼン、トルエン、ナフタレン、およびビフェニルを用いた。ベンゼンおよびトルエンは市販品を濃硫酸で数回処理し、中和、水洗、脱水のち精留して用いた。ナフタレンおよびビフェニルは、市販品を水-メタノール混合溶媒より再結晶をくり返すことにより精製し、薄層クロマトグラフィーにより単一スポットとなることを確認して使用した。

スルホン酸類としては、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、および β -ナフタレンスルホン酸をえらんだ。メタンスルホン酸は市販品を減圧蒸留(bp130°C/2mmHg)したものを用いた。*p*-トルエンスルホン酸は市販品を水-メタノール混合溶媒から再結晶をくりかえして精製した。 β -ナフタレンスルホン酸は合成したものをベンゼン抽出および水からの塩酸による酸析をくり返すことにより精製し、液体クロマトグラフィーにより、単一ピークとなることを確認したものを使用した。

水はすべて数回蒸留したものを使用した。

2.2 溶解度の測定

水および各スルホン酸水溶液に対するそれぞれの芳香族炭化水素の溶解度を5°Cから65°Cまで10°C間隔で測定した。溶解度の測定は、やや過剰の溶質を試験管中(ベンゼン、トルエンの場合)、またはL字管中(ナフタレン、ビフェニルの場合)の水および各スルホン酸水溶液に添加し、恒温槽中で飽和になるまで振とうを続けた。溶解しないで分散している過剰の溶質を分離させるために、約1日静置したのち、飽和溶液層を注射器(ベンゼン、トルエンの場合)、またはグラスフィルター付ピペット(ナフタレン、ビフェニルの場合)を用いて一定量採取し、あらかじめ発煙硫酸処理によって精製した*n*-ヘキサンを用いて溶質を抽出して、紫外分光光度計によって定量した。

3. 結果および考察

25°Cにおけるそれぞれの芳香族炭化水素の水に対する溶解度 N_0 (モル分率)と各スルホン酸水溶液に対する溶解度 N (モル分率)との比の対数を、各スルホン酸の濃度に対してプロットしたのが図1~3である。

図1から明らかなように、メタンスルホン酸は顕著なヒドロトロブ作用を示していない。一方、図2、図3から明らかなように、*p*-トルエンスルホン酸および β -ナフタレンスルホン酸は明らかにヒドロトロブ作用を示しており、また作用の程度は β -ナフタレンスルホン酸の方が著しい。このことは、疎水基のサイズの大きな

Fig. 1. Effect of methanesulfonic acid on the solubilities of aromatic hydrocarbons in water at 25°C.

○: Benzene, ●: Biphenyl

Fig. 2. Effect of *p*-toluenesulfonic acid on the solubilities of aromatic hydrocarbons in water at 25°C.

○: Benzene, ⊙: Toluene, ●: Naphthalene, ●: Biphenyl

Fig. 3. Effect of β -naphthalenesulfonic acid on the solubilities of aromatic hydrocarbons in water at 25°C.

○: Benzene, ⊙: Toluene, ●: Naphthalene, ●: Biphenyl

スルホン酸ほどそのヒドロトロープ能が強いことを示唆している。

また、図2および図3からわかるように、*p*-トルエンスルホン酸およびβ-ナフタレンスルホン酸の作用は、分子サイズの大きな溶質の場合ほど強くあらわれている。このことは、作用がスルホン酸の種類のみならず溶質のサイズにも依存することを示している。

ここでスルホン酸類の作用を定量的に検討するために、芳香族炭化水素類が水から1 mol/lの各スルホン酸水溶液中へ移行する過程の熱力学パラメータの値を(1)~(3)式より算出した。25℃における値を表1に示した。メタンスルホン酸についてのデータは、作用がきわめて微弱であったので省略した。

$$\Delta F^0 = -RT \ln (N/N_0) \quad (1)$$

$$\Delta H^0 = -R \{ d \ln (N/N_0) / d (1/T) \} \quad (2)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta F^0) / T \quad (3)$$

ここで、*N*は1 mol/lのスルホン酸水溶液に対する芳香族炭化水素類の溶解度(モル分率)、*N*₀は水に対する溶解度(モル分率)、*R*は気体定数、および*T*は絶対温度である。

表1より明らかなように、芳香族炭化水素類が水から*p*-トルエンスルホン酸あるいはβ-ナフタレンスルホン酸水溶液中へ移行する過程の標準自由エネルギー変化は、いずれも負の値を示している。その絶対値は、分子サイズの大きい溶質ほど大きく、またより大きな疎水基をもつスルホン酸の水溶液へ移行する場合ほど大きくあらわれている。このことは、溶質、およびスルホン酸の疎水基のサイズが大きなものほど両者間の相互作用が強いことを示唆している。

つぎに、移行過程のエントロピーおよびエントロピー変化について検討する。表1から明らかなように、各溶質の*p*-トルエンスルホン酸水溶液中への移行過程は吸熱的で、正のエントロピー変化をとまなっている。これは、各溶質と*p*-トルエンスルホン酸との相互作用が主としてエントロピーの増大をとまなう効果にもとづくことを示唆している。一方、各溶質のβ-ナフタレンスル

ホン酸水溶液中への移行過程では、ベンゼンおよびトルエンではわずかな吸熱過程であるが、ナフタレンおよびビフェニルのように溶質のサイズが大きくなると顕著な発熱過程にかわり、溶質とスルホン酸との間の相互作用が、主としてエントロピーの減少をとまなう効果にもとづくようになることを示している。

近年、Katayama¹⁾はアゾベンゼンおよびその誘導体を溶質に用い、それらの水溶解性におよぼす*p*-トルエンスルホン酸の作用を熱力学的に検討している。その結果、作用は無熱あるいは吸熱的で、大きな正のエントロピー変化をとまなうことから、溶質とスルホン酸の疎水基との間に疎水結合がはたらいっているものと推定している。本報の結果においても、*p*-トルエンスルホン酸の場合は熱力学的に同様の傾向を示している。これは彼らの考え方を支持するものである。

一方、β-ナフタレンスルホン酸の場合にみられるエネルギー的な効果は、疎水結合の考え方のみからでは説明できない。

溶質のサイズおよびスルホン酸の疎水基のサイズが大きい場合、なぜ作用がエネルギー的な効果にもとづくようになるかについては、本研究の結果のみから推測することは困難である。今後詳細に検討しなければならないが、溶質のサイズおよびスルホン酸の疎水基のサイズの増大にとまなう両者間の無極性Van der Waals力の増加、あるいは、サイズの大きな疎水基をもつスルホン酸の存在によって、溶質を水溶液中へ収容するのに必要なcavityの形成が容易になることなどの寄与にもとづくものと考えられる。

付記：本研究は繊維学会、日本化学会共催第22回染色化学討論会(昭和55年6月19日、東京)で発表した。

本研究にあたり、溶解度の測定などに御助力をいただいた赤谷昌彦氏に謝意を表します。

文 献

- 1) W. Licht, Jr. and L. D. Wiener, *Ind. Eng.*

Table 1. Thermodynamic parameters for the transfer of one mole of solute from water to 1 mol/l aqueous sulfonic acid solutions at 25°C.

Solute	<i>p</i> -Toluenesulfonic acid			β-Naphthalenesulfonic acid		
	Δ <i>F</i> ⁰ (cal/mol)	Δ <i>H</i> ⁰ (cal/mol)	Δ <i>S</i> ⁰ (e. u.)	Δ <i>F</i> ⁰ (cal/mol)	Δ <i>H</i> ⁰ (cal/mol)	Δ <i>S</i> ⁰ (e. u.)
Benzene	-320	800	3.8	-760	150	3.1
Toluene	-500	1150	5.5	-1070	200	4.3
Naphthalene	-890	600	5.0	-1800	-1400	1.3
Biphenyl	-1100	400	5.0	-2350	-2300	0.2

- Chem.*, **42**, 1538 (1950)
- 2) H. Rath, J. Rau and D. Wagner, *Melliand Textilber.*, **43**, 718 (1962)
- 3) R. H. McKee, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 382 (1946)
- 4) A. Katayama, T. Takagishi, K. Konishi and N. Kuroki, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **206**, 162 (1965)
-

正会員費・学生会員費納入について 学会から領収証発行の省略化お願い

正会員・学生会員の皆様に対しましては、会費切れの期限前に会費の内容の明細を付して郵便振替用紙と共に請求しておりました。

学会は郵便局から払込通知票を受領後、各人宛領収証を送付しておりましたが、昨今の郵便料金的大幅値上げにつき、経費節減ならびに事務の合理化を図るべく、当学会財務委員会で検討の結果、昭和56年4月以降より領収証の発行を省略することに致しました。

従いまして、会費払込みの際、郵便局で発行される払込票を各自で保管下さいますよう、お願い申し上げます。なお、当学会発行の領収証が是非ご必要の方に対しましては、その旨ご連絡いただければ、従来通り発行致します。上記の通り会費払込領収証の発行の省略化について、正会員・学生会員各位のご協力をお願い申し上げます。