

# Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part 3 (日本語版)

## Donor/Acceptor interaction

HSPiP Team: Hiroshi Yamamoto, Steven Abbott, Charles M. Hansen

### Abstract :

ハンセンの溶解度パラメータ(HSP)は、蒸発のエネルギーを分散項( $\delta_D$ )、分極項( $\delta_P$ )そして水素結合項( $\delta_H$ )に分割し、その組み合わせを3次元のベクトルと見なす。そして似たベクトルの物質同士は互いに溶解しやすい“like dissolves like”という溶解性の理論である。このHSPを、例えば、塗料用の顔料分散に適用する場合、塩基性顔料と酸性顔料の分散性の違いが評価できないなどの問題点が指摘されてきた。これまでも、この水素結合項をドナー( $\delta_{Hacid}$ )、アクセプター( $\delta_{Hbase}$ )に分割する試みがなされてきたが、溶解性の指標であるHSP距離の式に落とし込む際に矛盾をきたしてしまい、必ずしもうまくいっているとは言えない状況であった。

本論文では、溶媒のドナー/アクセプター性を、溶媒を他の溶媒と混合する際の溶媒和エネルギーから算出するGutmannのDN, ANを利用する事とし、新たなHSP距離を表す式を開発した。また、ここで得られた分子全体としてのドナー/アクセプター性を、分子を構成する原子団に割り振り、簡便に分子のドナー、アクセプターを計算できる式を開発した。このドナー/アクセプターを導入する事により、水への溶解度、液液抽出、顔料の分散性、気液平衡に関してより深い解析が行えるようになった。

Key Words: Hansen Solubility Parameter, Donor, Acceptor

## 1. 緒言

### 1.1. 溶解度パラメータと酸/塩基

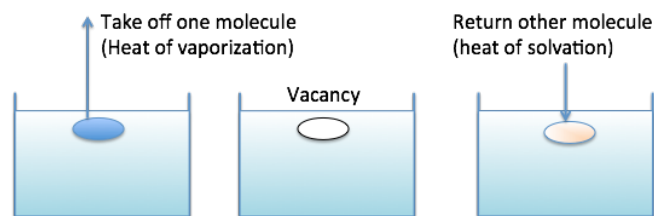


Fig.1 Solubility concept

溶液から分子を一つ取り出して、そこへ他の分子を戻す事を考えた時に、混合の自由エネルギーは式(1)で表す事ができる。

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS \quad \text{式 (1)}$$

この  $\Delta G$  がゼロかマイナスの時に混合がおこる。その時の  $\Delta H$  を式(2)とする。

$$\Delta H = \phi_1 \phi_2 V (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{式 (2)}$$

$\phi$  : volume ratio,  $\delta$  : SP value

2つの分子のSP値に近いもの同士は  $\Delta H$  が小さく、 $\Delta G$  がゼロかマイナスになりやすい。

この取り扱いで問題になるのは、Heat of Solvationのエネルギーは大きく無いとして無視されている事である。しかし、Acid/Baseの混合のように、大きな中和熱

を持つような系では溶解熱を無視する事はできない。Acid/Baseには大きく分けて2つのタイプがある。

Brønsted-Lowry Acid/Base : ブレンステッドとローリーは酸を「H+を出すもの」、塩基を「H+を受け取るもの」と定義した。ブレンステッド酸とはプロトン供与体、ブレンステッド塩基とはプロトン受容体である。活性水素を持つあらゆる物質に適用可能な定義である。活性水素を持たない化合物はブレンステッド酸にはなり得ない。

Lewis Acid/Base : 1923年にルイスが提出した定義では、酸は電子対を受け取るあらゆる物質であり、塩基は電子対を供与するあらゆる物質である。この定義にあてはまる酸をルイス酸、塩基をルイス塩基と呼ぶ。すなわち、ルイス酸とは電子対受容体、ルイス塩基とは電子対供与体である。最も一般的であり、活性水素を持たない物質についても適用可能な定義である。活性水素を持たなくても定義される値なので、ここではAcid/Baseではなく、(Electron Pair) Donor/Acceptorと表記するのが一般的である。 $\delta_H$ 項の分割は、このLewisのDonor/Acceptorで行わなければならない。

溶解度パラメータに酸/塩基性を導入する試みは古くからなされてきた。

## 1.2. Beerbower の先駆的な研究

Beerbower、Martin、Wu<sup>[1],[2]</sup>は、極性及び非極性溶媒系における固体の溶解度に対する4成分溶解度パラメータを開発した。

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_O^2 + 2*\delta_a*\delta_b \quad (3)$$

D:Dispersion, O:Orientation, a:Acid, b:Base

ここで、 $\delta_O$ を $\delta_p$ そして $\delta_H$ を式(4)とすれば3成分の Hansen 溶解度パラメータに戻る。

$$\delta_H^2 = 2*\delta_a*\delta_b \quad (4)$$

2成分混合溶媒系 i,j では、自由エネルギーは(5)式で表すことができる。

$${}^iA = ({}^i\delta_D - {}^j\delta_D)^2 + ({}^i\delta_p - {}^j\delta_p)^2 + 2({}^i\delta_a - {}^j\delta_a)({}^i\delta_b - {}^j\delta_b) \quad (5)$$

$\delta_p$ および $\delta_D$ は、Hansen と Beerbower の値を使う。 $\delta_b$ の値は、分光学的にプロトン受容パラメータ $\beta$ から決定することができる<sup>[3]</sup>。 $\delta_a$ は、 $(\delta_T^2 - \delta_D^2 - \delta_p^2 / 2*\delta_b)$ から計算することができる。

## 1.3. HSPiP に搭載の方法

我々は、これまでに Abraham の Acid/Base の値を用いて、 $\delta_H$ 項を分割してきた<sup>[4]</sup>。Abraham の 915 化合物中、536 化合物の Acid 値は 0 である。Acid として有意な値を持つ化合物は、カルボン酸、アルコール、アミン化合物であり、ハロゲン含有化合物がわずかながら Acid の値を持っている。従って、Abraham の Acid/Base は Brønsted-Lowry の言う意味での酸塩基である。ここでは混乱を避けるために  $\delta_{HAcid}/\delta_{HBase}$  と表記する。分割のルールは次の 3 つを使った。

Rule 1:  $\delta_H^2 = \delta_{Hacid}^2 + \delta_{Hbase}^2$

Rule 2:  $\delta_{Hacid}:\delta_{Hbase} = \text{Abraham Acid:Base}$

Rule 3: Abraham Acid が 0 の場合  $\delta_{Hacid}=0$ ,  $\delta_{Hbase}=\delta_H$

例えばアセトンの場合、蒸発潜熱の値から  $\delta_D$ 項、 $\delta_p$ 項を差し引くと  $\delta_H$ 項を持つ事になる。しかし、活性水素を持たないので  $\delta_{Hacid}$ 項は持たず、 $\delta_{Hbase}$ 項のみを持つと言う表現になる。

## 1.4. Gutmann の DN, AN

Gutmann のドナー数 (DN) は、ルイス塩基と基準となるルイス酸  $SbCl_5$  との間の反応熱  $-\Delta H$  (kcal/mol) として定義される。そして、この値は 1,2-ジクロロエタン<sup>[5]</sup>溶液中、非常に希釈された反応物で評価される。ドナー数は、ベンゼンで 0.1 からトリエチルアミンで

61.0 と広い範囲で決定されている。そして、DN 値とドナー性溶媒のレドックスおよびリガンド置換反応に対する効果との間の広範な相関関係が Gutmann によって実験的に検討されている。

Gutmann のアクセプター数 (AN) 値は、単一溶媒または混合溶媒に溶解された基準となるルイス塩基(トリエチルホスフィンオキシド)の  $^{31}P$  NMR ケミカルシフトから得られるパラメータである<sup>[5]</sup>。実際には、アクセプター数の値は、1,2-ジクロロエタン中での  $SbCl_5:Et_3P=O$  1:1 付加物を 100、参照溶媒 n-ヘキサン中では 0 として規格化された値である。

Gutmann の DN, AN は定義上 Lewis の Acid/Base であるので、真の意味での Donor/Acceptor である。DN, AN を結合する関数が開発されている<sup>[6]</sup>。

## 1.5. 各種 Acid/Base の値比較

様々な溶媒に対して、Gutmann の DN, AN を収集し、Abraham, Taft, Beerbower のパラメータと比較した。

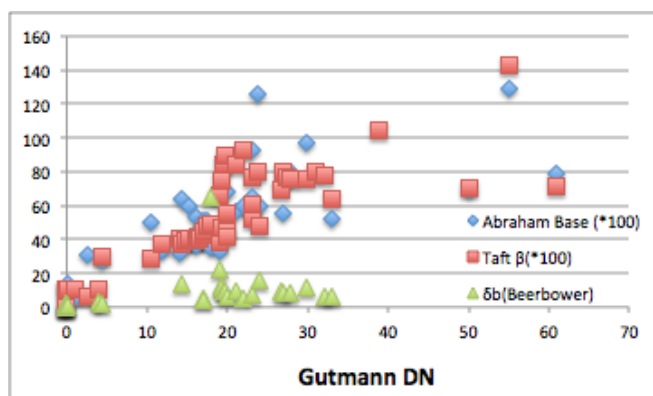


Fig. 2 Gutmann DN vs other base.

Abraham の Acid/Base は Brønsted-Lowry の言う意味での酸/塩基であるに於いては、値の大きな所では Gutmann の DN と相関が高い。Beerbower の  $\delta_b$  は Taft の  $\beta$  から算出したとあるが、 $\beta$  が大きくなっても  $\delta_b$  の値がほぼ一定になる。つまり、 $\delta_b$  は塩基性や Acceptor 性を示す指標にはなっていない。

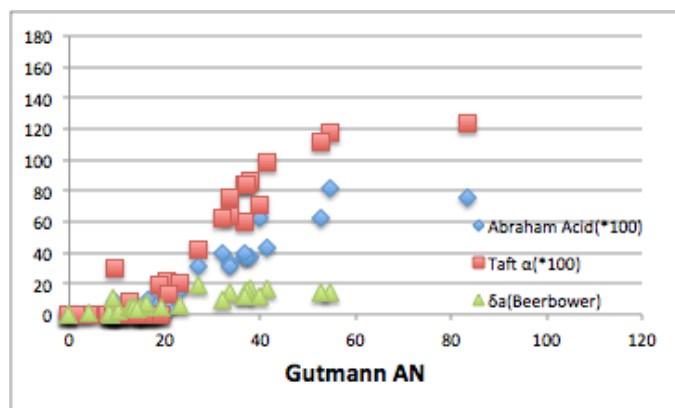


Fig. 3 Gutmann AN vs other acid

Gutmann の AN は  $^{31}\text{P}$  NMR のケミカルシフトから算出されるので、Abraham の Acid と非常に高い相関がある。この場合も、Beerbower の  $\delta_a$  は他のパラメータと比べ値がほぼ一定になり、 $\delta_a$  は酸性や Donor 性を示していない。これは、式(4)の制限から来るものであると考えられる。

$$\delta_H^2 = 2 * \delta_a * \delta_b \quad (4)$$

つまり、カルボン酸のような酸性部分を持っていても、分子が大きくなると分子全体の水素結合寄与部分が薄まるので  $\delta_H$  項は小さくなる。しかし、酸性部分を持つと、Abraham の Acid や Taft の  $\alpha$  は分子のサイズに寄らずほぼ同じ値をもつ。そこで式(4)は成立しない。

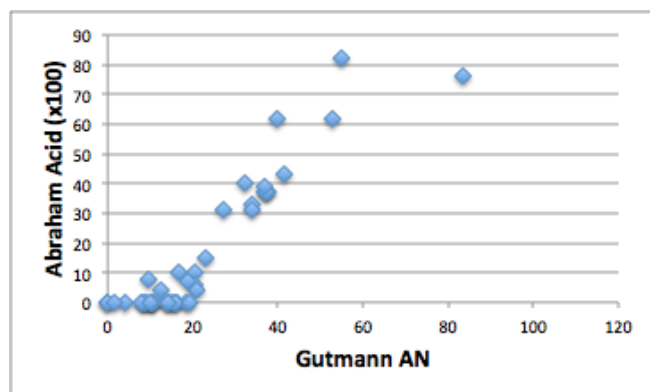


Fig. 4 Gutmann AN vs Abraham Acid

Fig.4 で Gutmann の AN < 20 の領域を見ると Abraham の Acid は Brønsted Acid なので活性水素を持たない化合物は値が 0 になるが、Lewis の酸である Gutmann の AN は 0 でない値を持つ。

ルイス酸-ルイス塩基相互作用はドナー，アクセプターが異なる役割をなす「非対称」相互作用である。それに対して分散相互作用の場合は 2 分子の分散項が同等な「対称」相互作用である。したがって、ドナー，ア

クセプターの相互作用を特徴付けるためには、2 つの別個の凝集パラメータを使用することが必要である。ルイス酸溶解度パラメータ ( $\delta_a$ ) およびルイス塩基溶解度パラメータ ( $\delta_b$ ) としたときに、式(6)で定義される。

$${}^{ij}A_{ab} = 2({}^i\delta_a - {}^j\delta_a)({}^i\delta_b - {}^j\delta_b) \quad (6)$$

## 2. 結果と考察

### 2.1. オレイン酸の溶解度

まず、酸/塩基の効果を調べるため、オレイン酸の溶解度の検討を行った。各種溶媒への溶解度と HSP, Beerbower の  $\delta_a$ ,  $\delta_b$ , Gutmann の DN, AN 値を表 1 に示す。

オレイン酸の溶解度を評価するために、Part 1 で説明した新しい HSP 距離式 (8) を式(7)の代わりに用いた。

$$\text{Distance}_{1967} = \{4.0 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2\}^{0.5} \quad (7)$$

$$\text{Distance}_{2017} = \{(\delta_{Dvdw1} - \delta_{Dvdw2})^2 + (\delta_{Dfg1} - \delta_{Dfg2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2\}^{0.5} \quad (8)$$

### 2.2. Beerbower 法の評価

Beerbower の  $\delta_b$ ,  $\delta_a$  は Donor/Acceptor であるので、HSP 距離の式(8)に式(6)を導入する。

$$\text{Distance Beerbower} = \{(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + 2(\delta_{a1} - \delta_{a2})(\delta_{b1} - \delta_{b2})\}^{0.5} \quad (9)$$

(9)式が成立するとして、オレイン酸の溶解度を評価すると Fig.5 のようになる。diethyl ether の場合、式が負になりルートがとれず値が得られない。この結果は、 $\delta_H$  を分割しない  $\text{Distance}_{2017}$  と変わらないという結果になった。

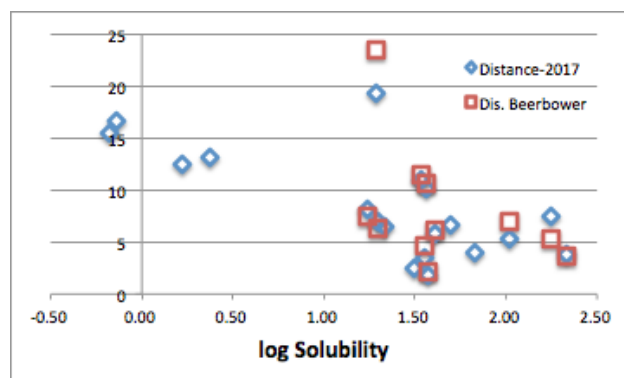


Fig. 5 Beerbower 法の評価

これは、先に指摘したように式(4)の取り扱いが間違っていた事を示唆する。

Table 1 The solubility of Oleic acid and HSP with Acid/Base parameters.

Hcode	name	log(g/100cc)	dD	dDvdw	dDfgc	dP	dH	dHacid	dHbase	Mvol	$\delta_a$	$\delta_b$	DN	AN
122	carbon tetrachloride	2.25	17.8	12.8	12.4	0	0.6	0.6	0	80.5	0.1	1.8	1.3	9.6
156	chloroform	2.34	17.8	12.6	12.6	3.1	5.7	5.7	0	97.1	6.1	2.7	3.5	19.4
534	nitromethane	-0.13	15.8	11.9	10.4	18.8	5.1	0.4	5.1	102.1			6.2	20.5
456	methyl alcohol	1.29	14.7	11.6	9.0	12.3	22.3	14	17.4	121.1	17.2	22.3	19	41.3
10	Acetonitrile	-0.18	15.3	10.9	10.7	18	6.1	0.8	6.1	108.9			14.1	18.9
367	1,2-dichloroethane	1.61	18	11.7	13.7	7.4	4.1	2.6	3.2	92	4.1	2	3.2	16.7
7	Acetone	1.24	15.5	10.7	11.2	10.4	7	0.1	7	76.9	4.9	4.9	17	12.5
570	isopropyl alcohol	1.53	15.8	10.4	11.9	6.1	16.4	8.1	14.3	104.7	14.5	9.2	21.1	33.8
481	methyl ethyl ketone	1.34	16	10.3	12.2	9	5.1	0.1	5.1	132.6			16.3	12.8
328	ethyl acetate	1.55	15.8	10.5	11.8	5.3	7.2	0	7.2	98.6	10.8	3.9	14.8	9.3
92	butanol	1.56	16	10.0	12.5	5.7	15.8	9.5	12.6	79.4	13.1	9.4	28.8	36.8
255	diethyl ether	1.50	15.49	10.0	11.8	2.9	4.6	0	4.6	131.4	1	12.9	18.5	3.9
148	chlorobenzene	2.02	19	10.9	15.5	4.3	2	0	2	90.2	2	1	2.2	7.9
181	cyclohexane	1.70	16.8	9.9	13.6	0	0.2	0	0.2	40.6			3.2	0
102	butyl acetate	1.57	15.8	10.0	12.3	3.7	6.3	0	6.3	73.8	6.3	5.7	15	11.74
417	hexane	1.30	14.9	9.4	11.6	0	0	0	0	72	0	0	3.2	0
698	o-xylene	1.83	17.8	10.0	14.8	1	3.1	0	3.1	83.2			3.8	3.7
532	nitroethane	0.37	16	11.2	11.4	15.5	4.5	0.3	4.5	52.9			4.8	15.7
404	furfural	0.23	18.6	11.1	15.0	14.9	7	0	7	54.1			7.47	18.96
545	oleic acid		16	8.8	13.3	2.8	6.2	5.13	3.47	319.7	5.7	2.4	47.8	17.22

### 2.3. HSPiP 法の評価

Rule 1-3 に従って  $\delta_{Hacid}$ ,  $\delta_{Hbase}$  を決めた値を元の Abraham の Acid/Base とプロットすると Fig6, 7 のようになる。 $\delta_{Hacid}$ /Abraham Acid については相関がある程度存在する。しかし塩基性に関しては、 $\delta_{Hbase}$  の値から塩基性を読み取ることは困難である。

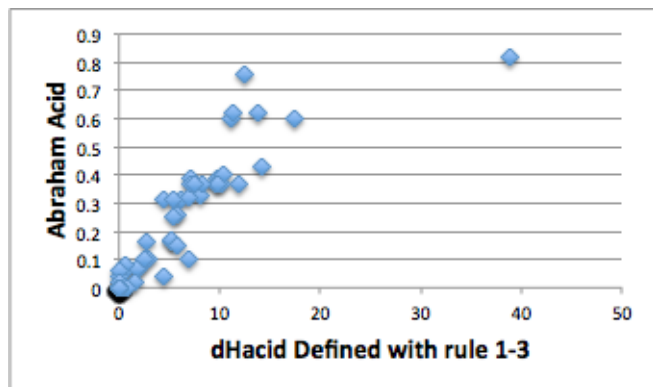


Fig. 6  $\delta_{Hacid}$  と Abraham Acid の比較

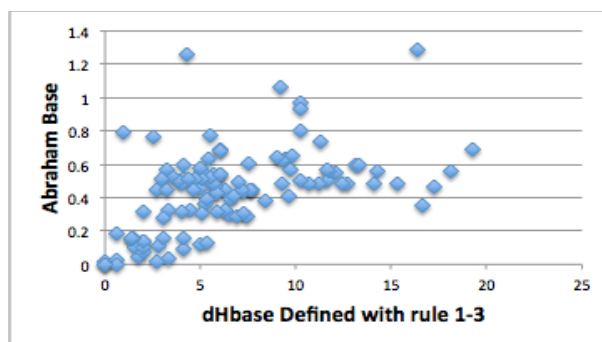


Fig. 7  $\delta_{Hbase}$  と Abraham Base の比較

この取り扱いの問題点は、Rule 2 にある。

$$\text{Rule 2: } \delta_{Hacid}:\delta_{Hbase} = \text{Abraham Acid:Base}$$

Abraham の Acid の値を持つ化合物は、0-0.9 の間に分布する。しかし、Base の値を持つ化合物は、0-1.4 の間に分布する。Acid, Base を表す単位もなく、相互に比べられない Abraham Acid:Base の比率には意味がない。

また、官能基の種類が決まれば一定の値になる Abraham Acid, Base と官能基密度に従い、分子が大き

くなると値が小さくなる  $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  では相互に比べられない。

各種の鎖状カルボン酸を Abraham の Acidity, Basicity, さらに  $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  を分子体積に対してプロットすると Fig.8 のようになる。

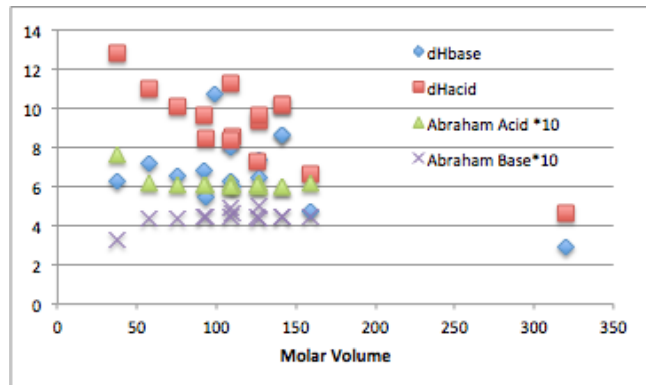


Fig. 8 カルボン酸類の比較

Abraham の Acidity は分子体積には依存せず、0.6 でほぼ一定になる。つまり、分子中のどこかにカルボキシル基が1つつけば、分子の大きさによらず酸性度は決まる。また、カルボン酸類の Abraham の Basicity も同様に分子の大きさとは無関係にほぼ同一の値をとる。それに対して、 $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  は分子が大きくなるにつれ、値は小さくなる。これは、溶解度パラメータは分子の蒸発潜熱と分子体積を元としているので、蒸発潜熱を上昇させる官能基の体積比率が下がれば、当然溶解度パラメータの値も小さくなるからである。

$\delta_{\text{H}}$  項の分割が、Lewis の Donor/Acceptor で行われていれば、式(3)が成立するはずである。

$$\delta_{\text{T}}^2 = \delta_{\text{D}}^2 + \delta_{\text{p}}^2 + 2 * \delta_{\text{a}} * \delta_{\text{b}} \quad (3)$$

ところが、Brønsted の Acid/Base を用いると、例えばケトン化合物では、 $\delta_{\text{Hacid}}$  は0となり、式(3)が成立しない。そこで、ここでは、単純なユークリッド距離、式(10)を用いて評価を行った。

$$\text{Distance}_{2017 \text{ wA/B}} = \{(\delta_{\text{Dvdw1}} - \delta_{\text{Dvdw2}})^2 + (\delta_{\text{Dfg1}} - \delta_{\text{Dfg2}})^2 + (\delta_{\text{p1}} - \delta_{\text{p2}})^2 + (\delta_{\text{Hacid1}} - \delta_{\text{Hacid2}})^2 + (\delta_{\text{Hbase1}} - \delta_{\text{Hbase2}})^2\}^{0.5} \quad (10)$$

$\text{Distance}_{2017}$  でオレイン酸の溶解性を検討した場合は、Fig. 9 に示すように、エステル系溶媒、アルコール系溶媒で大きくずれてしまう事が示された。これは、エステル系の溶媒の  $\delta_{\text{H}}$  (6.3-7.2) がオレイン酸の  $\delta_{\text{H}}$  (6.2) とほぼ同じなので  $\text{Distance}_{2017}$  では  $\delta_{\text{H}}$  項の差がほとんど無くなる事に起因する。

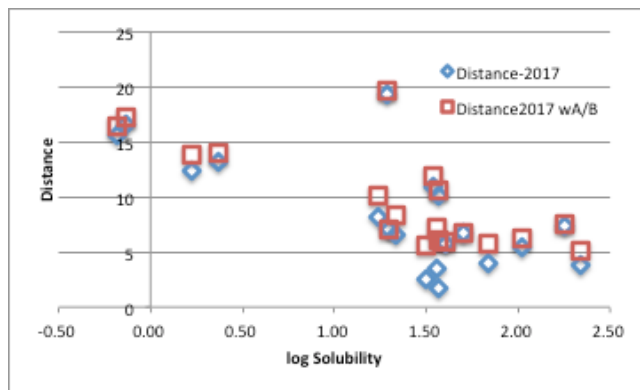


Fig. 9  $\text{Distance}_{2017 \text{ wA/B}}$  の評価

Acid/Base を導入すると、オレイン酸の  $\delta_{\text{H}}$  項は  $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  (5.13, 3.47) に分割され、エステル系の溶媒の  $\delta_{\text{H}}$  項は、 $\delta_{\text{Hacid}}$  が0であるので全て  $\delta_{\text{Hbase}}$  に割り振られる。そこで、 $\text{Distance}_{2017 \text{ wA/B}}$  で見た時には、 $(\delta_{\text{Hacid1}} - \delta_{\text{Hacid2}})^2 + (\delta_{\text{Hbase1}} - \delta_{\text{Hbase2}})^2$  の値が大きくなり、溶解度に見合った距離となる。しかし、 $\text{Distance}_{2017 \text{ wA/B}}$  を使った場合でも、アルコール系の溶媒に関しては改善されない。これは、水素結合の組み替えによる安定化効果が導入されていない為である。

$\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  の値は意味合いが異なるので、絶対値については意味が無いが、オレイン酸とメタノールで水素結合の組み替え効果を確認する。

オレイン酸の  $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  (5.13, 3.47) と、メタノールの  $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  (14, 17.4) から計算する。

$$(\delta_{\text{Hacid1}} - \delta_{\text{Hacid2}})^2 + (\delta_{\text{Hbase1}} - \delta_{\text{Hbase2}})^2 = 272.72$$

$$2(\delta_{\text{a}} - \delta_{\text{a}})(\delta_{\text{b}} - \delta_{\text{b}}) = 247.12$$

つまり、水素結合の組み替えが起こる事によって、ユークリッド距離よりも短くなる事がわかる。

溶質が酸/塩基を示す官能基を明らかに持つ場合は、 $\delta_{\text{Hacid}}, \delta_{\text{Hbase}}$  への分割は旧来の HSP よりは優れている。その効果をポリマーの溶解性試験で確認した。

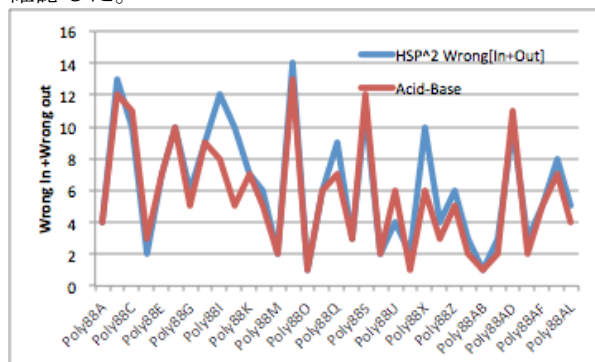


Fig.10 誤認識数

Polymer88-I Plastopal H-urea formaldehyde resin,  
Badische Anilin- und Soda Fabrik.

Polymer88-J H Sec. Nitrocellulose-H 23, A.  
Hagedorn and Co.

Polymer88-X Lutanol IC/I23-poly (isobutylene),  
Badische Anilin- und Soda Fabrik.

の3系では、Wrong In +Wrong Out の誤認識を大きく減らした。水素結合性の官能基を持ったポリマーでは  $\delta_{Hacid}$ ,  $\delta_{Hbase}$  を導入する効果は大きいと言える。

その他の系でも、 $\delta_{Hacid}$ ,  $\delta_{Hbase}$  を導入する事によって、誤認識数は多くの場合少し減った。

この方法のメリットは、水素結合の再配置による安定化効果は考慮されないが、溶質がどんな極性を持つかが判らなくてもハンセンの溶解球を探索できる点である。

#### 2.4. Gutmann DN, AN 法の評価

Gutmann の DN は  $SbCl_5$  と錯体を作る際の発熱量、 $-\Delta H$  (in kcal/mol) で定義されるため、溶解度パラメータとの相性は良い。一般の錯体形成の場合には、 $\Delta H = DN * AN / 100$  であるとされている<sup>[7]</sup>。

この 100 は、おおよその分子体積を示していると考えられる。溶媒の分子体積が大きくなると反応するドナー点、アクセプター点も減るので発熱量も減ると考えられるのでここでは 100 の代わりに分子体積を用いる。

この DN, AN は定義からして、ルイスの Donor, Acceptor であり、kcal/mol の単位を持っているので比較が容易であり、かつ、Beerbower の提案した式(3), (5)を使う事ができる。

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + 2 * \delta_a * \delta_b \quad (3)$$

$${}^i A = ({}^i \delta_d - {}^j \delta_d)^2 + ({}^i \delta_p - {}^j \delta_p)^2 + 2({}^i \delta_a - {}^j \delta_a)({}^i \delta_b - {}^j \delta_b) \quad (5)$$

そこで、Gutmann の DN, AN を使い、オレイン酸の溶解度を評価した。オレイン酸の DN, AN は暫定値として、(17.22, 47.8)を用いた。

$$Distance_{2017} wD/A = \{(\delta_{Dvdw1} - \delta_{Dvdw2})^2 + (\delta_{Dfg1} - \delta_{Dfg2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + 4.18 * (DN1 - DN2)(AN1 - AN2) / MVol\}^{0.5} \quad (11)$$

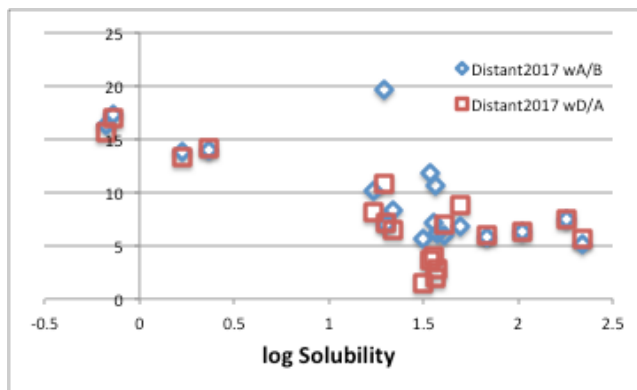


Fig. 11 Distance<sub>2017</sub> wD/A の評価

$\delta_{Hacid}$ - $\delta_{Hbase}$  を導入した際と比較し、アルコール類の大きな乖離は無くなった。これは水素結合の再配列が正しく評価された為と考えられる。

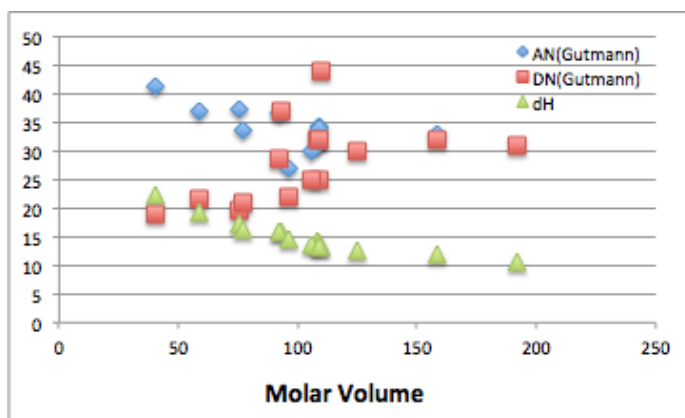


Fig.12 アルコール類の比較

例えば、アルコール化合物の分子体積に対する Gutmann の DN, AN、ハンセンの  $\delta_H$  をプロットすると Fig.12 のようになる。Gutmann の DN, AN はモルあたりの配位熱を示すので分子の大きさにはあまり依存しない。しかし、ハンセンの  $\delta_H$  は分子体積の増加によって減少する。

そこで、Gutmann の DN, AN 値をそのまま  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  に代入すると Beerbower の仮定した式(4)は Fig.13 に示すように満足しない。

$$\delta_h^2 = 2 * \delta_a * \delta_b \quad (4)$$

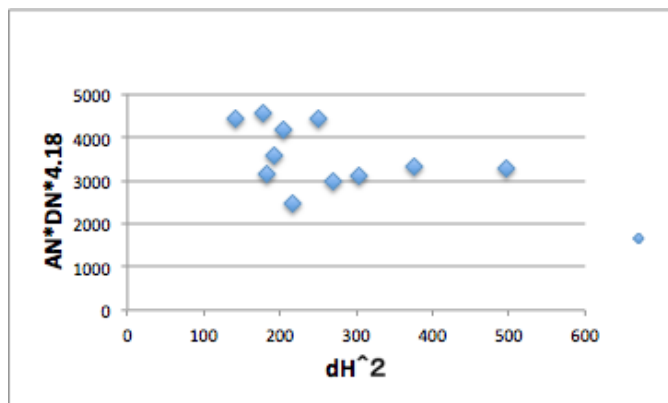


Fig.13 式(4)の評価

## 2.5. 蒸発潜熱からの検討

Part2 で詳細を報告したように、3次元のネットワークを破壊するのに必要なエネルギー ( $E_{Net}$ ) を定義した。

$$E_{Net} = \delta_T^2 \cdot MVol + 8.31 \cdot 298.15 - 85 \cdot \text{Boiling point} \quad (12)$$

$$\delta_{Net} = (E_{Net} / MVol)^{0.5} \quad (13)$$

式(13)によって  $\delta_{Net}$  が得られる。

Gutmann の定義した DN, AN によるドナー、アクセプター相互作用による配位熱は  $DN \cdot AN / 100$  Kcal/mol であるとされている。そこで  $E_{Net}$  と  $(DN \cdot AN / 100) \cdot 4.18 \cdot 1000$  J/mol を比較した。

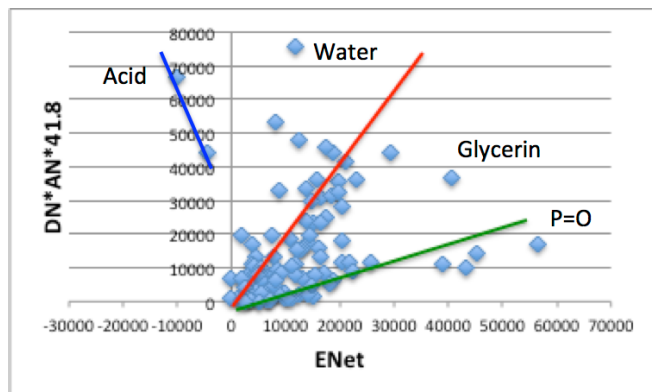


Fig.14  $E_{net}$  と配位熱の比較

例外も多いが、赤線が示すように、ドナー、アクセプター相互作用の約半量がネットワークの構成に使われている。残りの半量は沸点自体を押し上げるのに使われていると考えられる。

カルボン酸類は  $E_{Net}$  の値がマイナスになる。これは低分子のカルボン酸はダイマーの形で蒸発し、その蒸発潜熱が非常に小さい事に起因している。非常に強い水

素結合を行うが、2分子で止まってしまうため、クローズドなネットワークであると言える。それに対して水やアルコールは多分子が関与する、オープンなネットワークであると言える。

燐化合物が特異的な挙動を示すのは、P に結合する酸素や窒素を持つため、多官能化の効果が混じっているのではないかと考えられる。

Glycerin (19, 48), Ethylene Glycol (19.2, 44.9), Ethanol (21.5, 37.1) で  $(DN, AN)$  はほとんど変わらないので  $DN \cdot AN$  はほぼ同じ値になる。これは Gutmann の  $DN, AN$  は 1:1 錯体を作る時の熱量であり、官能基を多数持つ場合でも、その一番大きな  $DN, AN$  の値になる為である。しかし、水酸基の数が変わるので  $E_{Net}$  は大きく変わる。単官能の Ethanol は赤い線の上に乗る。これもネットワークがクローズドであるかオープンであるかの差と言える。また、官能基の周りの環境、例えば、アルコールが 1 級であるか 3 級であるかによって  $DN \cdot AN$  は 1059.84 (n-ブタノール) から 593.49 (t-ブタノール) へと大きく変化する。

単官能化合物ではおおよそ次式が成立する。

$$\delta_T^2 \cdot MVol + 8.31 \cdot 298.15 - 85 \cdot \text{Boiling point} = E_{Net} = 0.5 \cdot (41.8 \cdot DN \cdot AN) \quad (14)$$

$$\delta_{Net} = (0.5 \cdot (41.8 \cdot DN \cdot AN) / MVol)^{0.5} \quad (15)$$

そこで、 $Hv @ 25 / BP = 85$  (沸点に見合った蒸発潜熱) 以上の蒸発潜熱を必要とするのはドナー/アクセプターの配位結合ネットワークを切るのに必要なエネルギーと理解する事ができる。それではこの  $\delta_{Net}$  を  $\delta_H$  から引いていいのかというと、残念ながらそれはできない。Ethylene Carbonate は  $[\delta_D, \delta_P, \delta_H] = [18, 21.7, 5.1]$  と非常に大きい  $\delta_P$  を持つが、 $\delta_H$  は 5.1 しか無い。式(13)で計算された  $\delta_{Net}$  は 13.6 となり  $\delta_H$  より大きい。式(15)としても  $\delta_{Net} = (0.5 \cdot (41.8 \cdot 16.4 \cdot 22.2) / 66)^{0.5} = 10.7$  であるので  $\delta_H$  より大きい。明らかに  $\delta_{Net}$  は配位結合ネットワークであり、水素結合だけのネットワークではないので  $\delta_H$  だけから差し引く事はできない。

従って現在のところ合理的に  $\delta_{Net}$  を  $\delta_H$  と  $\delta_P$  に割り振る方法は無い。

また、この配位結合ネットワークは、溶質の持つ DN, AN が確定されてから初めて意味を持つ。構造未知のポリマーの溶解性試験をした場合に、Distance<sub>2017</sub> wA/B を用い、 $\delta_{Hacid} / \delta_{Hbase}$  が大きいものについては、DN, AN の相互作用による効果を後付けで考慮するしかない。医薬品などのように構造が明確な場合には、利用価値が高いと思われる。

## 2.6. 水への溶解性

これまで、HSPは化合物の水への溶解性については水の構造の複雑すぎ適用できないとされてきた。

Ethylene Carbonate $[\delta_D, \delta_P, \delta_H]=[18, 21.7, 5.1]$ は100%水溶性化合物である。ところが、水の $[\delta_D, \delta_P, \delta_H]=[15.5, 16, 42.3]$ から考えると、Distance<sub>1967</sub>は37.96となり、相互溶解するとは考えにくい。

Gutmannの[DN, AN]は、Ethylene Carbonateで[16.4, 22.2]、水で[33, 54.8]となる。不完全ではあるにしても、Distance<sub>2017</sub> wD/AではHSP距離は8.9となり、配位結合の再配置によって溶解性があるだろうと予測できる。

N,N-dimethylacetamideの[DN, AN]は、[27.8, 13.6]である。この化合物も100%水溶性化合物である。(DN1-DN2)(AN1-AN2)をwater, Ethylene Carbonate, N,N-dimethylacetamideの組み合わせで計算すると、以下のようになる。

water/Ethylene Carbonate 541.16

water/N,N-dimethylacetamide 214.24

Ethylene Carbonate/N,N-dimethylacetamide -98.04

従って水に溶けたエチレンカーボネートにポリアミド樹脂（もしくはDNAのような生体高分子）を入れた場合には、カーボネートはアミド部位と配位結合ネットワークを作りさらに安定化することが示唆される。

以上のように、ドナー/アクセプターを考慮することで、水への溶解性に関し、より深く考察することが可能になった。

## 2.7. ドナー/アクセプターの推算

ドナー性と言った時に、プロトン・ドナーとエレクトロン・ドナーで意味が逆転する。Brønsted-Lowryの酸はプロトン・ドナーであり、GutmannのDNはエレクトロン・ドナーで塩基性を表す。また、本来はGutmannのDNはSbCl<sub>5</sub>との1:1錯体を作る時の配位熱であるので、多価アルコールの作るネットワーク構造を予測する場合には、官能基数を掛けたもの、異種の官能基を持つものはその積算が必要になる。そこで、GutmannのDN、ANと明確に区別する為、推算値に関してはyED, yEAと表記することにする。

現在のところ、GutmannのDNが既知の化合物は147化合物、ANが既知の化合物は119化合物ある。既知の化合物が余りに少ないため、全ての官能基のパラメ

ータを決定する事はできない。そこで、必要な官能基を全て含むデータセットに対して、GutmannのDNとANをかり決めた。

その際には、GutmannのDNとANはAbrahamのBase/Acidとおおよその相関があること(Fig. 2, 3)を利用した。また、Fig. 15に示すようにGutmannのDNは半経験的分子軌道法の計算結果のうち、LUMOと高い相関がある事が知られている。

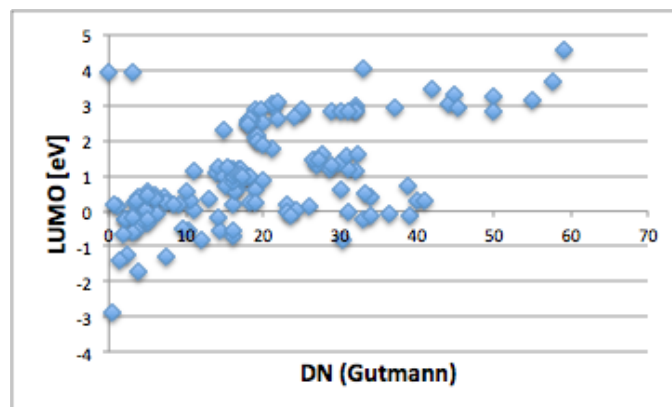


Fig.15 GutmannのDNとLUMOの比較

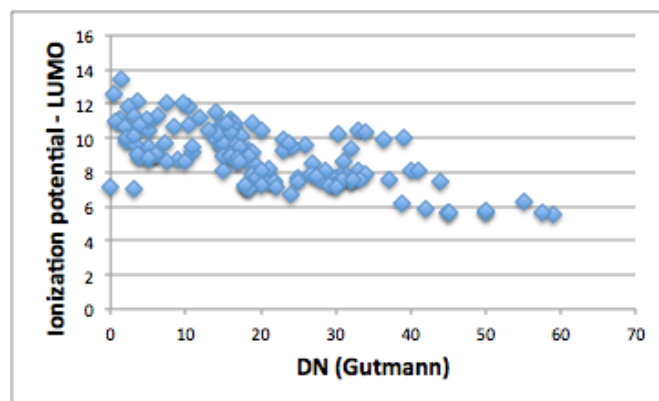


Fig. 16 GutmannのDNとIP-LUMOの比較

Ionization PotentialからLUMOの値を引いたものはFig. 16に示すように更に高い相関がある。

これら、官能基に依存しないパラメータを用い、約3800化合物についてGutmannのDN, ANを仮決定して、それを各原子団に割り振った値をテーブル2に示す。yEA, yEDは非常に頻繁に改定されている値であり暫定値である。分子中に含まれる原子団の数と係数を掛け合わせた総和が分子のyEA, yEDとなる。

このyEA, yEDの取り方に関しては、まだ確定ではない。GutmannのDN, ANを利用したい場合には、テーブル中の一番大きなyED, yEAを持つ原子団を一つだけ選ぶ事になる。複数の大きなyED, yEAから構成される分子を計算する際は注意が必要である。例えば1級水酸



基を2個持つエチレングリコールの場合、  
 $y_{ED}=14.5*2$ 、 $y_{EA}=30.9*2$ 、として計算してしまうと、結果が大きく乖離してしまう事がある。例えばカルボン酸とアルコールとの相互作用を(DN1-DN2) (AN1-AN2)で評価する。酢酸/エタノールでは、 $(10.6-14.5)*(43.5-$

$30.9)=-49.14$ となるが、酢酸/エチレングリコールでは $(10.6-14.5*2)*(43.5-30.9*2)=336.72$ となる。相互作用は原子団ごとに積算しなくてはならないと考えられる。

Table 2 各原子団の寄与係数

label	dD	dDvdw	dDfg	dP	dH	dHacid	dHbase	CosVol	MW	yEA16	yED16
CH3	12.9	11.8	7.5	0.7	0.1	0.0	2.1	28.85	15.034	1.1	3.2
CH2	16.4	13.3	14.3	1.5	0.9	0.0	2.0	22.052	14.026	0.0	0.9
CH2_R	17.0	13.4	13.7	1.7	1.9	0.5	2.0	21.651	14.026	0.2	2.5
CH2:	11.0	12.1	0.0	3.2	4.2	0.0	4.4	26.504	14.026	1.7	1.6
CH	21.2	16.0	21.6	0.1	0.0	1.7	0.0	14.674	13.018	0.0	0.0
CH_R	19.1	16.0	18.0	0.0	0.0	1.5	0.0	14.568	13.018	0.0	0.0
CH:	19.0	14.3	16.8	0.1	0.1	0.0	0.1	18.265	13.018	1.1	0.0
CH:_R	17.3	14.4	14.0	2.3	5.3	0.0	5.5	17.952	13.018	1.0	0.2
CH:_reso	18.3	14.5	14.9	0.1	4.8	0.1	4.6	17.835	13.018	0.7	0.9
#CH	14.2	12.4	9.2	3.6	4.1	0.0	3.9	24.497	13.018	9.1	1.7
C	33.3	25.6	37.2	0.1	5.3	8.3	0.1	5.479	12.01	0.0	0.0
C_R	31.7	23.3	32.5	0.1	0.0	0.1	0.0	6.5752	12.01	0.0	0.0
C:	26.0	18.5	26.6	0.0	0.0	2.4	0.0	10.422	12.01	0.0	0.0
C:_R	25.4	18.4	25.3	0.1	4.7	2.1	4.7	10.642	12.01	0.0	0.0
C:_reso	24.5	18.8	24.0	1.0	0.1	2.5	0.1	10.117	12.01	0.0	0.0
C:_rrr	25.3	18.1	24.1	0.1	1.1	0.0	7.1	10.916	12.01	0.0	0.0
#C	19.6	15.5	16.7	7.7	6.6	3.2	6.3	14.871	12.01	2.9	2.8
OH	18.4	15.5	11.3	16.6	36.6	19.3	29.2	18.05	17.008	30.9	14.5
2_OH	18.6	15.4	12.6	15.0	32.2	14.5	28.5	18.294	17.008	28.9	12.0
3_OH	19.8	15.3	15.7	12.4	25.3	9.0	23.3	18.584	17.008	27.0	11.7
OH@Ph	17.3	15.2	10.7	13.5	28.8	23.1	17.4	18.84	17.008	24.1	11.0
O	17.8	18.7	12.1	12.2	10.9	1.8	10.3	11.972	16	2.0	2.9
O_R	18.0	18.6	11.7	13.1	12.4	2.9	12.3	12.063	16	2.8	3.8
O@AR	22.0	19.2	18.0	16.1	16.7	0.0	17.7	11.299	16	0.0	3.7
C:O	20.8	15.1	17.4	14.0	9.6	0.3	9.5	25.689	28.01	5.7	3.4
C:O_R	22.4	14.9	18.9	15.1	8.9	2.2	8.3	26.164	28.01	5.5	1.9
C:O@AR	23.3	15.1	19.9	16.8	7.7	0.1	8.5	25.539	28.01	5.6	0.0
HCO	17.1	13.1	12.4	14.5	10.4	1.5	10.3	34.571	29.018	7.2	4.4
CHO@Ar	18.2	13.3	14.0	18.4	12.4	0.0	12.5	33.715	29.018	8.0	1.4
COOH	17.9	13.4	13.2	11.8	22.1	18.1	12.3	44.366	45.018	43.5	10.6
COOH@AR	19.4	13.4	15.1	11.4	19.4	16.5	10.5	43.992	45.018	32.5	7.0
COO	19.0	14.5	15.2	8.1	10.8	1.1	10.7	37.019	44.01	5.0	2.9
COO_R	19.3	14.3	14.2	25.9	11.6	5.5	11.5	38.467	44.01	10.0	5.3
COO@AR	17.6	14.4	14.3	13.6	6.3	0.0	6.3	37.688	44.01	1.8	0.0
NH2	17.7	13.5	12.1	10.2	17.1	5.7	15.9	22.947	16.026	12.4	26.2
NH2@Ar	20.6	13.7	16.2	13.7	24.2	13.4	20.2	22.298	16.026	15.7	23.7

Table 2 各原子団の寄与係数 continued.

label	dD	dDvdw	dDfg	dP	dH	dHacid	dHbase	CosVol	MW	yEA16	yED16
NH	20.7	15.6	17.8	9.7	14.9	0.0	14.9	16.526	15.018	3.8	27.9
NH_R	19.0	15.7	15.5	14.1	18.3	5.2	17.6	16.412	15.018	7.0	23.3
NH@AR	30.7	16.4	28.7	16.6	23.6	9.1	21.0	15.081	15.018	17.9	18.8
N	25.2	19.5	24.7	9.3	11.9	4.4	11.9	10.27	14.01	0.0	19.6
N_R	25.0	20.5	22.2	7.6	19.5	0.0	20.3	9.258	14.01	0.0	10.0
N@AR	30.3	18.0	31.3	0.0	16.4	7.5	14.5	12.071	14.01	0.0	15.6
C#N	17.0	12.8	12.5	21.8	9.6	2.5	9.3	34.123	26.02	12.8	8.8
C#N@AR	18.9	12.8	14.8	20.8	4.4	0.0	4.8	33.996	26.02	5.6	6.7
NO2	17.9	14.2	12.4	20.6	6.9	0.0	7.3	40.261	46.01	11.4	8.3
NO2@AR	19.3	14.4	14.0	15.7	7.6	2.1	7.1	38.781	46.01	6.1	6.2
SH	19.1	13.3	15.0	9.0	9.7	1.7	9.7	36.401	33.078	2.8	8.9
SH@AR	22.6	13.2	19.0	3.1	9.1	7.4	4.9	37.174	33.078	9.5	12.5
S	23.4	15.0	20.6	7.0	6.9	2.8	6.8	28.329	32.07	0.0	12.0
S_R	23.1	15.0	19.2	11.4	11.6	0.7	12.0	28.146	32.07	2.9	12.4
S@AR	27.2	15.0	24.9	9.7	0.0	0.0	0.0	28.204	32.07	0.0	13.1
S:O	23.8	14.6	20.5	21.0	9.4	2.8	9.2	38.825	48.07	1.3	23.2
NHCO	21.3	13.5	17.2	23.1	17.5	10.4	13.8	42.127	43.028	29.4	22.0
NHCO_R	23.7	13.4	20.6	24.0	13.1	2.0	13.1	42.673	43.028	23.0	14.1
NCO	24.4	14.8	21.8	22.3	13.6	3.7	13.5	34.892	42.02	1.0	15.4
NCO_R	22.6	14.5	19.7	19.2	12.5	0.4	12.8	36.302	42.02	10.3	13.3
OCOO	17.6	14.3	13.5	10.9	9.6	3.4	9.1	47.854	60.01	7.4	0.2
OCOO_R	19.5	13.9	14.5	29.0	10.3	0.0	10.3	50.201	60.01	13.3	5.5
CF3	10.7	14.3	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	52.733	69.01	4.5	0.0
CCl3	17.9	13.1	13.2	0.0	0.0	0.3	0.0	94.365	118.36	6.5	0.0
CF2	13.4	15.4	3.5	0.0	1.1	1.5	0.0	36.238	50.01	0.1	0.2
CCl2	18.8	14.0	13.6	6.6	4.3	2.5	3.2	62.755	82.91	3.6	0.0
CF	15.9	17.1	7.8	0.0	0.0	2.1	0.1	21.274	31.01	0.0	0.0
CCl	20.6	14.9	18.2	6.7	3.9	4.9	0.0	36.981	47.46	0.0	0.0
F	0.1	17.6	0.1	0.0	4.6	0.1	0.1	14.84	19	2.7	0.3
Cl	16.4	15.7	8.7	0.0	0.0	0.0	2.4	27.463	35.45	3.4	0.1
Br	19.8	18.1	10.2	7.1	6.3	1.5	6.2	36.43	79.9	5.6	0.1
I	21.0	19.0	11.4	5.6	5.2	2.0	5.0	47.221	126.9	3.3	1.7
Si	10.7	14.0	11.3	0.0	0.0	1.7	0.0	29.985	28.09	0.0	0.0
P	17.7	14.3	13.7	6.5	0.0	4.5	0.0	30.305	30.97	11.5	10.2
B	20.5	15.9	18.8	0.1	0.0	5.3	0.0	13.342	10.81	0.0	37.0

## 2.8. ヘキサン/水分配比率

Table 3 Hexane/Water log Partition coefficients.

Hcode	Name	Hexane/water
5	acetic acid	-3.06
7	acetone	-0.91
92	butanol	-0.70
105	butylamine	-0.62
114	butyric acid	-1.76
129	chloroacetic acid	-3.14
252	diethylamine	-0.48
325	ethyl alcohol	-2.10
328	ethyl acetate	0.29
331	ethylamine	-1.77
431	isobutanol	-0.60
930	1-hexanol	0.46
456	methyl alcohol	-2.80
464	methyl acetate	-0.26
552	1-pentanol	-0.40
569	propyl alcohol	-1.52
576	propanoic acid	-2.14
580	propylamine	-1.00
665	trimethylamine	-0.48
861	Trichloroacetic Acid	-2.63
931	1-heptanol	1.01
945	dichloroacetic acid	-2.72
1022	hexanoic acid	-0.46
1023	pentanoic acid	-1.00

ヘキサン/水に対する分配係数に対する HSP 距離をプロットした。HSP 距離として Distance<sub>2017</sub> wA/B を水、ヘキサンに対してプロットすると Fig. 17 のようになる。溶質は酸、アミン、アルコールが主であるが、HSP 距離は溶質によって大きく異なっており、比較が困難である。

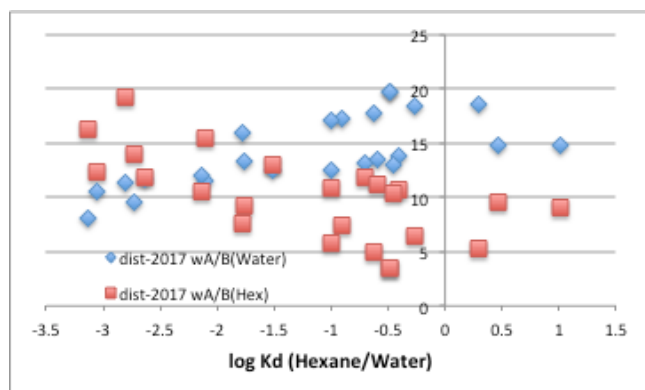


Fig. 17 ヘキサン/水分配係数と HSP 距離(Acid/Base)

それに対して、Distance<sub>2017</sub> wD/A をプロットしたものは Fig.18 に示すように HSP 距離がヘキサンと水ではっきりと分離する事が明らかとなった。

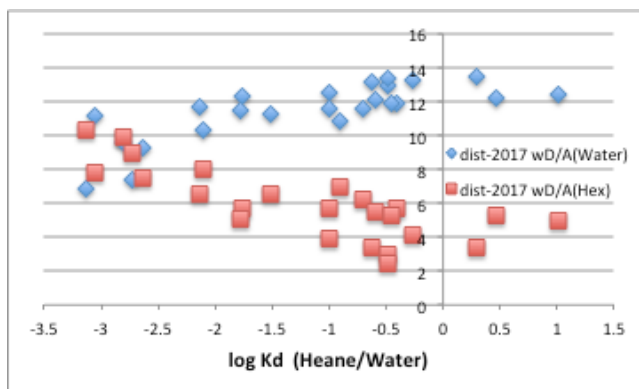


Fig. 18 ヘキサン/水分配係数と HSP 距離 (Donor/Acceptor)

この結果からも、水や水素結合性の化合物を HSP で解析するには yED, yEA を考慮に入れなくてはならない事が示された。

## 2.9. オレイン酸の溶解性

新たに開発した yED/yEA の推算値を用いてオレイン酸の溶解度を検討した。

$$\text{Distance}_{2017} \text{ wD/A} = \{(\delta_{Dvdw1} - \delta_{Dvdw2})^2 + (\delta_{Dfg1} - \delta_{Dfg2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + 4.18 * (yED1 - yED2)(yEA1 - yEA2) / MVol\}^{0.5} \quad (11)$$

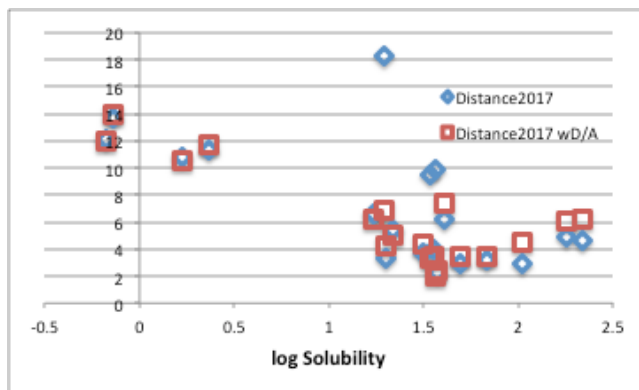


Fig. 19 オレイン酸の溶解度と HSP 距離

HSP の値も含め、全てのパラメータを分子構造だけから推算した値を用いても Fig. 19 に示すようにオレイン酸の溶解度と Distance<sub>2017</sub> wD/A とは良好な相関が得られた。log(solubility)が2を超える化合物は、溶解度が100g/100mlを超える化合物で、どちらが溶媒でどちらが溶質か判然としない。実用的には式(11)は十分な精度を持つと言える。

## 2.10. 顔料の分散性

顔料と溶剤間の相互作用の知るため、溶剤が顔料に湿潤する時の発熱量や吸着熱が測定されている<sup>[10]</sup>。この熱量は $\delta_H$ と関連があることが知られている。顔料が酸化チタンの場合には、酸化チタンは塩基性顔料であるので、 $\delta_H$ のうちLewisの酸成分が発熱に関わっていると考えられる。 $y_{ED}$ ,  $y_{EA}$ が分子構造から推算可能になると、 $\delta_H$ をドナー/アクセプターに分割することができる。分割には、HSPiPで用いたRule 1-3を使った。 $\delta_H$ のうち電子対供与性を $\delta_{Hedo}$ , 電子対授与性を $\delta_{Heac}$ とする。各種溶媒の $\delta_{Heac}$ に対して酸化チタンの熱測定結果をプロットするとFig.20のようになる。

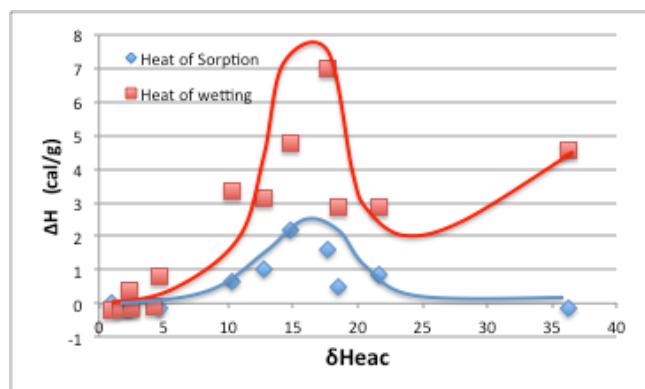


Fig. 20 酸化チタンに対する湿潤熱, 吸着熱

ここで重要なのは、湿潤熱, 吸着熱共に最大になる $\delta_{Heac}$ が存在する事で、 $\delta_{Heac}$ が大きければ熱量が多いと言うわけではない。

## 3. さらなる洞察

2種類の液体の混合比率を変化させ、沸点における液相/蒸気相の比率, 沸騰温度の気液平衡が様々な系で測定されている。2種類の液体が、ベンゼン/トルエンのように似通った液体の場合、理想溶液として振舞う。理想溶液の場合、液相組成と気相組成は一致し、沸点は各々の液体の沸点の組成比で決まる。実在の混合液体の沸点は系によって大きく変化する。組成重量比が50:50の時の実験値の沸点( $T_{Exp50}$ )は多くの場合、各々の液体の沸点の平均値( $T_{av50}$ )よりも低くなる。ここで質量重量比50:50の点を取ったのは、溶媒の組み合わせ順序が逆転しても $yT_{ij50}$ の値が変わらない為である。

$$yT_{ij50} = 1 - (T_{av50} - T_{Exp50}) / 100 \quad (16)$$

多くの系では、Fig. 21に示すエタノール/ヘプタン系のように $yT_{ij50}$ は1以下となる。

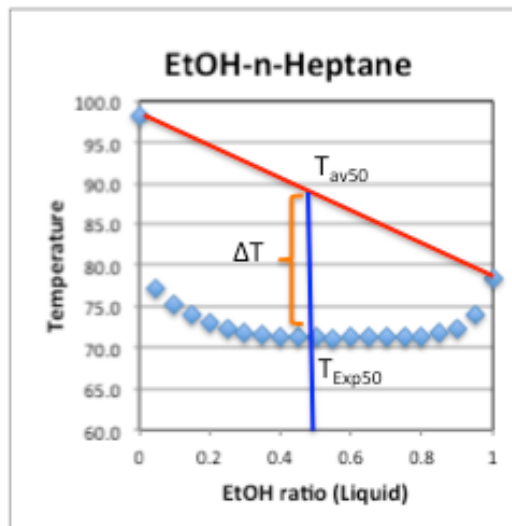


Fig. 21 エタノール/ヘプタン X-T 線図

しかし、Fig. 22に示すアセトン/クロロホルムの系など、 $yT_{ij50}$ が1以上になる系も存在する。このような系は、2種類の液体が強く相互作用するため、沸騰するためにより高い温度を必要とする。このような系が共沸現象を起こす場合には最高共沸となる。

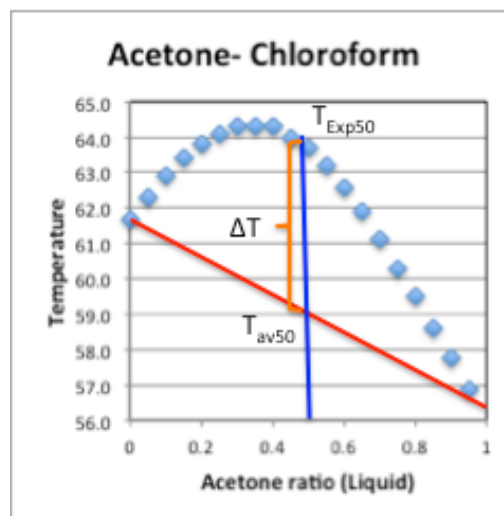


Fig. 22 アセトン/クロロホルム X-T 線図

従って式(16)で定義される $yT_{ij50}$ は気液平衡における2分子間相互作用パラメータを意味する。

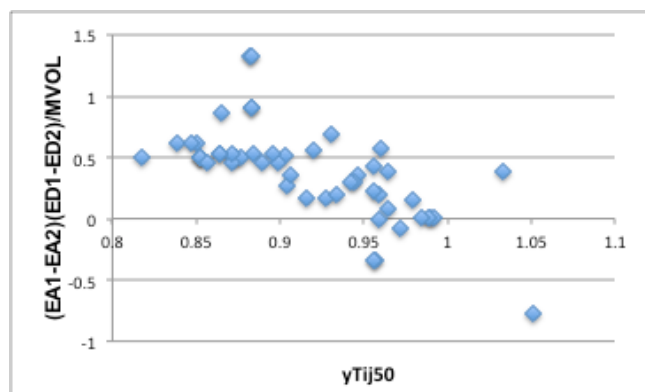


Fig. 23  $yT_{ij50}$  と式 (17) の関係

第 1 成分がアセトンの場合の  $yT_{ij50}$  は, Fig. 23 に示すように配位結合の組み替えのエネルギー式 (17) と高い相関がある。

$$(yED1-yED2)(yEA1-yEA2)/MVol \quad (17)$$

約 5000 化合物ペアについて  $yT_{ij50}$  を定めた。この  $yT_{ij50}$  が大きい化合物ペアは Table 4 に示すように、ほとんどが酸/塩基のペアであった。

Table 4  $yT_{ij50}$  が大きい化合物ペア

Compound-A	Compound-B	$yT_{ij50}$
2-Methylpyridine	Formic acid	1.40
Acetic Acid	Pyridine	1.22
Acetic Acid	2-Methylpyridine	1.21
Acetic acid	4-Methylpyridine	1.21
Acetic Acid	N,N'-dimethylacetamide	1.21
Acetic acid	3-Methylpyridine	1.20
acetonitrile	3-methylbutyl butanoate	1.24
acetonitrile	phenetole	1.21
acetonitrile	isobutyl isopentanoate	1.21
Phenol	2,4-Dimethylpyridine	1.21
Phenol	4-Methylpyridine	1.21
Triethyl amine	Acetic acid	1.42
trimethylamine	Formic acid	1.25

おおよそ、10%の化合物ペアで  $yT_{ij50}$  が 1 以上となった。このような系では酸/塩基の中和熱が発生し、これまでの HSP を用いた溶解性現象の解析は不適切であることが多かった。

逆に、 $yT_{ij50}$  が小さくなるのは Table 5 に示すように極性化合物と非極性化合物の組み合わせで、相互溶解性がほとんどないと考えられる組み合わせであった。

Table 5  $yT_{ij50}$  が小さい化合物ペア

Compound-A	Compound-B	$yT_{ij50}$
Acetamide	octane	0.53
Acetamide	1-Iodo-2-	0.50
Acetamide	Methylpropane	0.49
Acetamide	tetrachloroethylene	0.49
alpha-pinene	Methanol	0.56
Ethylene glycol	Toluene	0.56
Ethylene Glycol	Dibenzyl Ether	0.56
Ethylene Glycol	1-Bromonaphthalene	0.55
Ethylene Glycol	1,2-Diphenylethane	0.55
Ethylene Glycol	Benzyl Phenyl Ether	0.54
Ethylene Glycol	Fluorene	0.49
Ethylene Glycol	Stilbene	0.45
Glycerol	Toluene	0.56
Glycerol	gamma-terpinene	0.47
Glycerol	Indene	0.46
Methanol	2-Pinene (dl)	0.55
Methanol	Camphene	0.54

これらの極性化合物は非常に大きな水素結合（配位結合）のネットワークを作る溶媒で、相互溶解する為にはこのネットワークを破壊しなくてはならない。もし、混合できたとしても、混合溶媒の HSP 値は従来の体積分率からの計算法は使う事ができないと考えられる。

任意の溶媒のペアで  $yT_{ij50}$  が推算できるようになると気液平衡、溶媒の相互溶解度、混合溶媒の混合 HSP 値の計算などで非常に有用な指標になると考えられる。

#### 4. 結論

Heat of Solvation を溶解性指標に取り入れるには、Gutmann の DN, AN をベースにするのが合理的であると確認された。しかし、Gutmann の DN, AN は分子中の官能基のうち一番大きな値の官能基について定められる値であり、官能基を複数持つ化合物の場合には、取り扱いが非常に複雑になる。その配位結合のネットワークの大きさ自体は、HSP と沸点、分子体積から計算される  $\delta_{Net}$  であることが示された。この  $\delta_{Net}$  は水素結合のネットワークが主ではあるが、 $\delta_p$  が大きな化合物でも配位結合ネットワークとして存在している。化

化合物のドナー数、アクセプター数が推算可能になった事により極性-極性化合物の溶解性に関して新たな解析が可能になった。顔料の分散性に関して顔料の酸/塩基性と溶媒の酸/塩基性の適合性に最適値があることが示された。2分子間の相互作用パラメータ、 $\gamma T_{ij50}$ は混合物の物性を推算する上で非常に有用なパラメータである事が示された。新たなパラメータの精度やHSP距離の式は、純物質の熱力学的物性値、気液平衡などの混合物物性値などから矛盾の無いように徐々に明らかにされていくと思われる。

#### 文献

- [1] Beerbower, A., Wu, P. L., and Martin, A., Expanded solubility parameter approach. I. Naphthalene and benzoic acid in individual solvents, *J. Pharm. Sci.*, 73, 179, 1984.
- [2] Martin, A., Wu, P. L., and Beerbower, A., Expanded solubility parameter approach. II. p-Hydroxy-benzoic acid and p-hydroxybenzoate in individual solvents, *J. Pharm. Sci.*, 73, 188, 1984.
- [3] Kamlet, M. J., Abboud, J. L. M., and Taft, R. W., An examination of linear solvation energy relationships, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 13, Taft, R. W., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, 485.
- [4] HSPiP e-Book ver. 4.0
- [5] V. Gutmann, *Chem. Tech.*, 7, 255 (1977).
- [6] U.Mayer,V.Gutmann,and W.Gerger,*Monatsh. Chem.*,106,1275(1975).
- [7] Gutmann, V, *Electrochem. Acta* 21, 661 (1976)
- [8] A.Beerbower, *J.colloid Interface Sci.* , 35, 126 (1971).
- [9] Koenhen, D.N. and Smolders, C.A., The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlation with other physical quantities, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1163-1179, 1975.
- [10] Atsunao Hiwara and Toshihide Fujitani, *塗料の研究* No.132 Apr. 1999