

Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part 2 (日本語版)

δ_{Net} parameter which hid for 50 years

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

Abstract :

Dr. Hansen が、蒸発のエネルギーを分散項(δ_D)、分極項(δ_P)そして水素結合項(δ_H)の3つに分割したのは1967年のことである。これらのパラメータはハンセンの溶解度パラメータ(HSP)と呼ばれている。我々は、このHSPを3次元ベクトルとして扱い、似たベクトルの溶媒は似たベクトルの溶質を溶かし易いという経験式を発展させてきた。Part-1ではこの分散項(δ_D)を弱いファンデルワールス相互作用に基づく δ_{Dvdw} と官能基の分極率に基づく δ_{Dfg} に分割し、4次元の溶解度パラメータ(4D-HSP)とした。本報告では、溶媒の会合状態を示す新たなパラメータ δ_{Net} を定義し、溶媒の持つ様々な熱力学的物性値に及ぼす影響を検討した。

Key Words: Hansen Solubility Parameter, Network Structure

1. 緒言

溶液中では様々な力が分子の間で働く。これらの分子間力を用いると、高分子-溶媒、薬物-吸収、無機物-分散などのような、多くの溶解現象を説明することができる。HildebrandとScott^[1]によって古典的溶解度理論が開発され、分子Aの溶解度パラメータ(δ_A)は、その蒸発のエネルギー(ΔE_A)と次の関連があると定義された。

$$\delta_A = (\Delta E_A / V_A)^{0.5} \quad (1)$$

この V_A は分子Aの分子体積で、 $\Delta E_A / V_A$ は凝集エネルギー密度(CED)として知られている。

$$\Delta E_A = \Delta H_A - RT \quad (2)$$

蒸発のエネルギーは式(2)で表せるので、式(1)は次のように書き換えられる。

$$\delta = ((\Delta H_A - RT) / V_A)^{0.5} \quad (3)$$

ここで、 δ , ΔH_A , R , T はそれぞれ、溶解度パラメータ、蒸発潜熱、気体定数と絶対温度である。分子に平均的に作用する分子間力の記述子として、この溶解度パラメータ δ は重要な溶解指数の1つである。

ハンセンは1967年に蒸発潜熱を3つのエネルギーに分割した^[2]。分割されたエネルギーは、溶解現象を支配する3つの分子間力を表している。つまり、分散力(D)、極性力(P)、および水素結合(H)の3つの分子間力である。これらの成分からなる総エネルギーは、以下のように書くことができる。

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (4)$$

(4)式を分子体積(V)で割ると(5)式が得られる。

$$E/V = E_D/V + E_P/V + E_H/V \quad (5)$$

(1)式と(5)式から(6)式が得られる。

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (6)$$

これらの δ_D , δ_P と δ_H は、ハンセン溶解度パラメータ(HSP)の3つの成分、すなわち、分散項、極性項および水素結合項を表す。この δ_D をさらに分割し4D-HSPが開発された(Part1で詳細を報告)。 δ_T は溶解度パラメータの合計を表し、この値はHildebrandの溶解度パラメータと一致する。そこでHansenの溶解度パラメータはHildebrandの溶解度パラメータを完全に抱合し、かつ、ベクトルの向きまで含めた情報を持つため、溶解性の予測に関しては非常に高い精度を持つ。 δ_H 項を取り入れることによって、アルコールなどの水素結合性の溶媒に対する理解は深まった。しかし、ドナー/アクセプター相互作用に基づく配位結合ネットワークに関しては、その取り扱いが確定していない。

2. 結果と考察

2.1. 蒸発潜熱からの検討

一般に、化合物の沸点と、沸点における蒸発潜熱に関しては相関関係があることが知られている(Trouton rule)。それを25°Cにおける蒸発潜熱に拡張しても、Fig.1に示すように良好な相関関係が得られる。分子が大きくなり蒸発潜熱が大きくなっても、それにつれ沸点も上昇するので、 $Hv@25/BP$ の値はほぼ一定で、85になる。エステル類、ニトリル類、ケトン類と官能基が入っても、沸点が上がった分、蒸発潜熱も高くなるのでその関係は同じである。 $Hv@25/BP \approx 85$ となる化合物を正則溶液と称す。

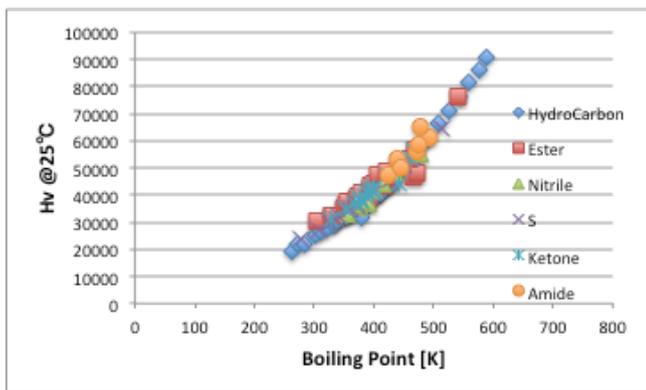


Fig. 1 沸点と蒸発潜熱の関係（正則溶液）

それに対して、水素結合性のアルコール類、カルボン酸類をプロットすると Fig. 2 のようになる。正則溶液と同じ沸点であってもより多くの蒸発潜熱を必要とする。カルボキシル化合物は非常に特異的な挙動を示す。これは低分子のカルボキシル化合物はダイマーとして蒸発するため、蒸発のエネルギーが特異的に低くなる事に由来する。アミン化合物は炭化水素系化合物の曲線に近く、より正則溶液に近い。水素結合のネットワーク構造がアルコールやカルボン酸とは異なっていることを示唆する。

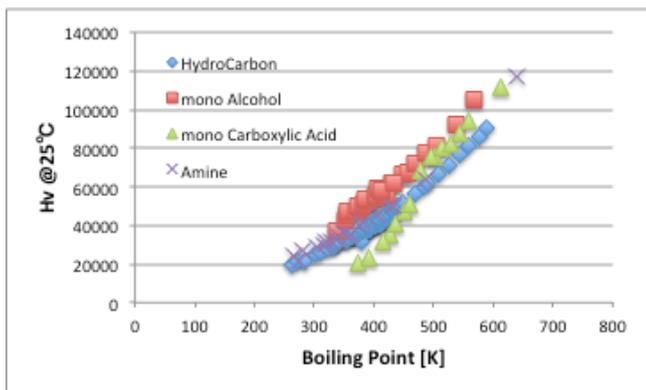


Fig. 2 沸点と蒸発潜熱の関係（水素結合性化合物）

本来、アルコールは水素結合をするので沸点が高くなるのは良いとして、何故、その沸点に見合った蒸発潜熱以上のエネルギーを必要とするのであろうか？それを、ネットワークを破壊するのに必要なエネルギー (E_{Net}) と定義する。

$$E_{Net} = H_{v298} - 85 * \text{Boiling point} \quad (7)$$

$\delta_T = ((H_{v298} - RT) / MVol)^{0.5}$ であるので、(8) が成立する。

$$E_{Net} = \delta_T^2 * MVol + 8.31 * 298.15 - 85 * \text{Boiling point} \quad (8)$$

$$\delta_{Net} = (E_{Net} / MVol)^{0.5} \quad (9)$$

式(9)によって δ_{Net} が得られる。

新しい定義として式(10)が成り立つ。

$$\delta_T^2 = \delta_{reg}^2 + \delta_{Net}^2 \quad (10)$$

δ_{reg} を正則溶液分の溶解度パラメータ、 δ_{Net} をネットワークの溶解度パラメータとする。

$\delta_T, MVol$, そして沸点は、HSP が初めて姿を現した 1967 年には利用可能であったので、この $\delta_{reg}, \delta_{Net}$ は 50 年間隠れていただけで、最初から存在していたパラメータである。

このように書くと正則溶液では δ_{Net} は存在しないと間違った理解をするので補足しておく。溶解度パラメータは式(3)に示すように蒸発のエネルギーを分子体積で割った値のルートをとった値である。Fig. 3 に示すように横軸を分子体積に変えた場合でも、水素結合性の化合物は炭化水素系の化合物よりも体積あたりの蒸発潜熱は高くなる。

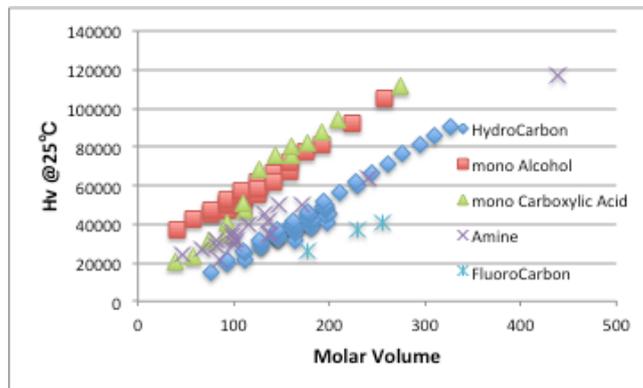


Fig. 3 分子体積と蒸発潜熱の関係

Fig. 4 に示すように、オレフィン化合物、エーテル化合物は、ほぼ炭化水素系の化合物と同等の蒸発潜熱をもち、 δ_{Net} をほとんど持たない。しかし芳香属系の化合物はより大きな蒸発潜熱を持つ。HSP の取り扱い上は、この過剰分の蒸発潜熱を、芳香環の π - π スタッキングの力として大きな δ_D と、芳香環と芳香環の水素との、弱い π -Hydrogen Bonding の力 δ_H に割り振っている。

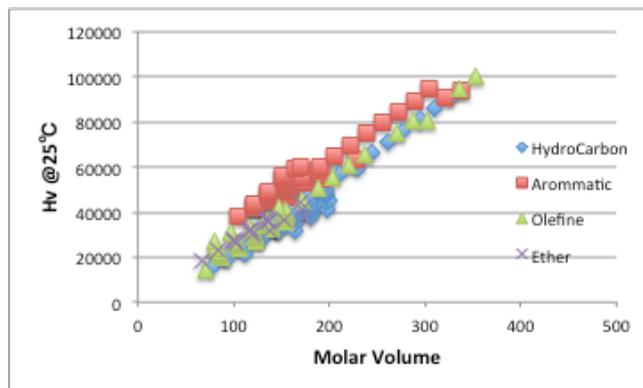


Fig. 4 分子体積と蒸発潜熱の関係

他の所謂正則溶液も、分子体積あたりで見ると炭化水素化合物と比較し大きな蒸発潜熱を持つ事が Fig. 5 か

ら明らかであろう。特にアミド化合物は沸点あたりの蒸発潜熱で考えると正則溶液であるが、分子体積あたりでは非常に高い蒸発潜熱を持つ。従って非常に大きな δ_{Net} の値を持つ。

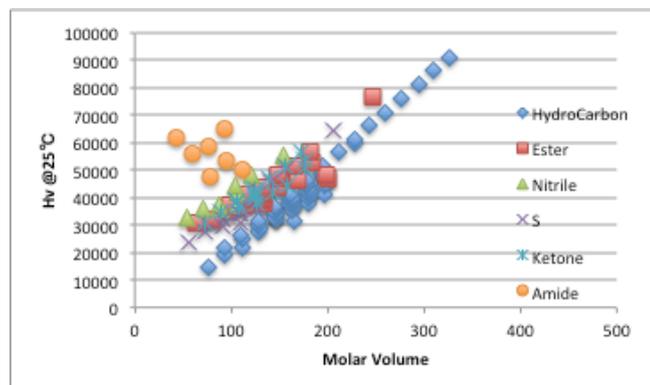


Fig. 5 分子体積と蒸発潜熱の関係

また、環状の炭化水素は鎖状の炭化水素よりも大きな蒸発潜熱を持つ。炭化水素系の化合物に限らずに環状化合物は高い蒸発潜熱 δ_{Net} をもつ。この性質が例えば液晶の分子配向力となっていると考えられる。また、ステロイドなどの薬物の特異的な溶解性、吸収性に関しても重要な役割を果たす。

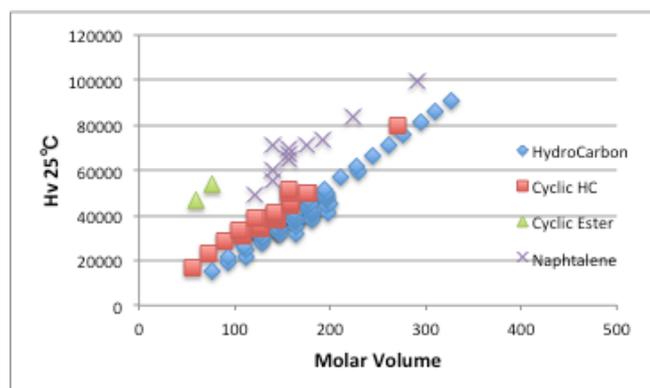


Fig. 6 分子体積と蒸発潜熱の関係

さらに多官能のアルコールで沸点と蒸発潜熱の相関を検討すると Fig. 7 のようになる。アルコール基を2つ持つジオール類はモノアルコール類より低い蒸発潜熱を持つ。これは実感とはあわない。

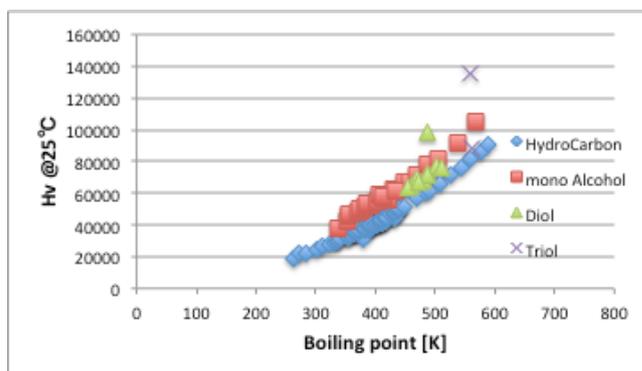


Fig. 7 沸点と蒸発潜熱の関係

しかし、分子体積あたりで見ると、Fig. 8 に示すようにジオール、トリオールになるに連れ大きな蒸発潜熱を持ち、従って大きな δ_{Net} を持つと理解される。

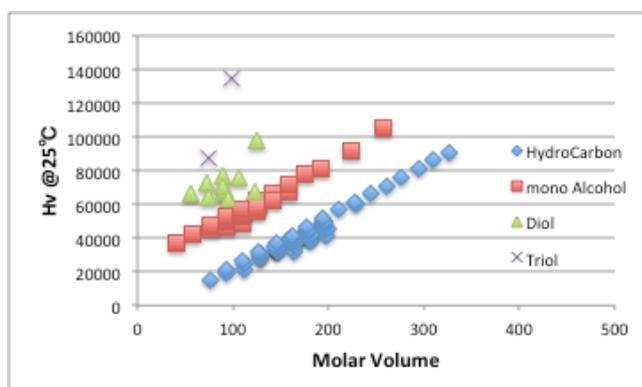


Fig. 8 分子体積と蒸発潜熱の関係

このように簡便に求まる δ_{reg} , δ_{Net} の溶解に関する挙動を考察する事は非常に重要であると思われる。この δ_{Net} は、主には水素結合のネットワークに起因する。水素結合は本来、酸素や窒素などの電気陰性度の高い原子に結合した水素が作るネットワークで、Brønsted-Lowry の酸/塩基に対応する。しかし δ_{Net} では活性水を持たない、例えば環状のエステル類でも非常に大きな値を持つ。そこで、 δ_{Net} は Lewis Acid/Base を基にした、電子対受容体、(EA), 電子対供与体(ED) のつくる配位結合ネットワークがその本質であると考えられる。

2. 2. 表面張力からの検討

Beerbower は Hansen の溶解度パラメータの各成分の持つ凝集エネルギー密度(CED)から表面張力の検討を行った^[3]。アルコール化合物については次式で表面張力が計算できるとした。

$$\delta_d^2 + \delta_p^2 + 0.06 \delta_h^2 = 13.9 * (1/MVol)^{1/3} \gamma \quad (11)$$

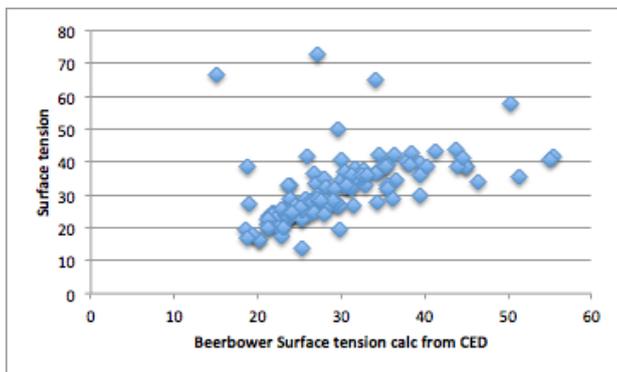


Fig. 9 Beerbower 法 表面張力の推算精度

式(11)の 0.06 という係数が示すように水素結合項はほとんど表面張力に寄与しないと結論づけている。

水素結合項におけるエネルギーはどこへ行ってしまったのであろうか？ δ_T の持つエネルギーのうち、配位結合のネットワーク δ_{Net} 分は主に水素結合が寄与している。

そこで、(12)式を仮定し、(13)式を実験値の表面張力と比較を行った結果を Fig. 10 に示す。

$$\delta_d^2 + \delta_p^2 + 0.06 \delta_h^2 = \delta_T^2 - \delta_{Net}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 - \delta_{Net}^2 = \delta_{reg}^2 \quad (12)$$

$$\gamma = \delta_{reg}^2 * MVol^{1/3} / 13.9 \quad (13)$$

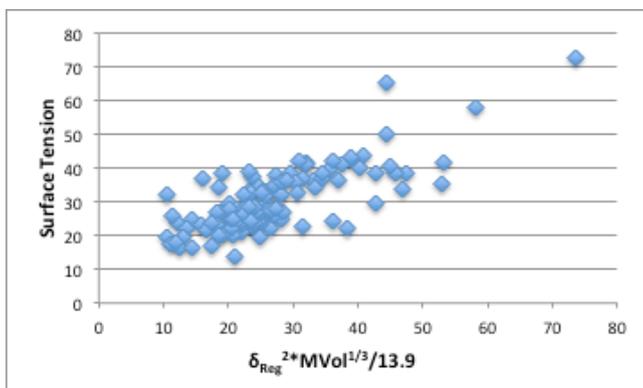


Fig. 10 Scheme(13) 表面張力の推算精度

水も含めて、かなり再現性よく表面張力を推算できる事がわかる。こうした表面張力の測定は多くの場合、液体は非常に疎水的な空気に接触した状態で測定される。そして、その液体表面ではネットワークが切れた状態になり、液体の内部にあるネットワーク構造が液体の収縮する力となり、その釣り合いが表面張力として観測される。

この事は、固体の溶解（または分散）などの界面が存在する場合に重要な意味を持つ。液体の表面では、配位結合のネットワークは切断されてしまっている。そこで疎水性の固体表面では $\delta_T^2 - \delta_{Net}^2$ 分だけのエネルギーしか溶解性に関与できない。しかし、表面がある程度の大きさのドナー性/アクセプター性を持つ場

合には、配位結合のネットワークの再配置によって予想以上の溶解性を示す可能性がある。ポリマーの接着を考えた場合、ポリマーの表面を紙ヤスリなどで荒らす事は表面積を大きくするので有効である。しかし、おそらくそれだけではない。ポリマー自体がある程度の大きさのドナー性、アクセプター性を持っていたとしても、ポリマーを成形する時に表面は疎水的な空気に接しているの配位結合のネットワークはポリマーの内部へ向かう。表面を荒らす事によって、内部の配位結合のネットワークと接触できれば接着力は表面を荒らす以上に高くなる。事実、PTFE は表面を荒らした所で接着力は高くない。

表面張力の推算に関しては、Macleod-Sugden 法が著名である。

$$\gamma^{1/4} = P (\text{Liquid Density} - \text{Gas Density}) / \text{Molecular Weight} \quad (14)$$

多くの場合 Gas Density は大きく無いとして無視される。

この比例定数 P は Parachor と呼ばれ、様々な化合物に対して求まっている。式(13)で求めた表面張力から Parachor を求める式(15)を評価した。

$$P = (\delta_{reg}^2 * MVol^{4/3} * (MVol)^{1/3} / 13.9)^{1/4} \quad (15)$$

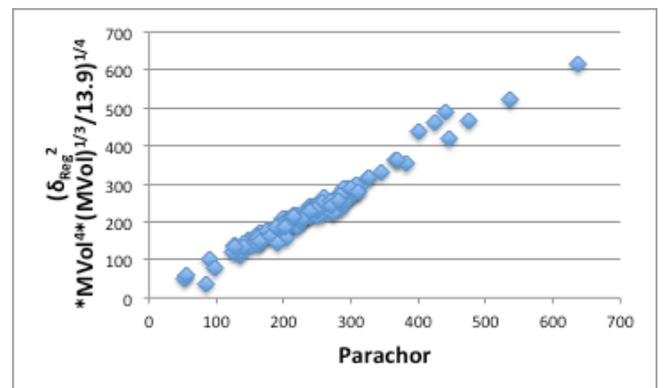


Fig. 11 Scheme (15) Parachor の推算精度

Fig. 11 に示すように、式(15)から求めた Parachor の値は実験値の Parachor の値にほぼ完全に一致する。

2. 3. 蒸気圧からの検討

蒸気圧をフィティングする最も簡便な式は 3 定数の Antoine 式であろう。これは化合物特有の 3 定数を用いて蒸気圧を計算する。

$$\log P = A - B / (T^{\circ}C + C) \quad (16)$$

Antoine の C の意味合いは、例えば C が小さいと $B / (T^{\circ}C + C)$ が大きくなり、蒸気圧が小さくなる事を意味している。つまり温度がどのくらい有効に蒸気圧に

反映されるのかを示す指標である。そこで Fig. 12 に示すように、 δ_{Net} が大きくなるにつれ、ネットワークが強くなり温度は有効に蒸気圧に変換されない、すなわち Antoine C が小さくなるという結果になる。

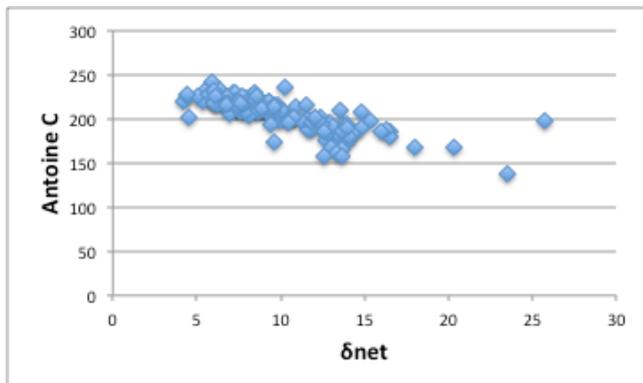


Fig. 12 δ_{Net} と Antoine C の関係

Antoine の B は蒸発潜熱と相関があることが知られている。これは Fig. 13 に示すように δ_{reg} 分の凝集エネルギーと一致する。

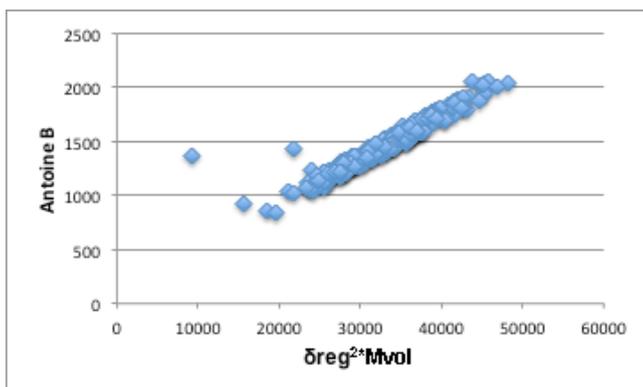


Fig. 13 δ_{reg} と Antoine B の関係

蒸気圧が 1mmHg となる温度 T_{1mmHg} を式(16)に代入すると、式(17)となる。

$$\log(1)=0=A-B/(T_{1mmHg}-273.15+C) \quad (17)$$

T_{1mmHg} は式(18)で計算することができる。

$$T_{1mmHg}=B/A+273.15-C \quad (18)$$

本来は融点(T_m)で扱うべきであるが、融点は分子のパッキングのしやすさなどの対称性などの影響を受け易く、物性推算の精度も低い。Antoine 定数だけから簡便に計算できる T_{1mmHg} は重要な温度指標である。

$$\theta_b=(298.15-T_{1mmHg})/(T_b-T_{1mmHg}) \quad (19)$$

(T_b-T_{1mmHg}) は液体である温度範囲を意味する。従って、 θ_b は室温 (25°C) が液相領域のどこに位置するのかを示す指標となる。

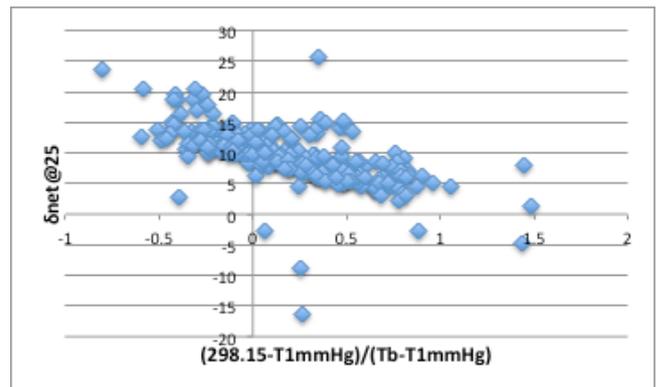


Fig. 14 θ_b と δ_{Net} の関係

この θ_b は Fig. 14 に示すように δ_{Net} と相関がある。これは対応状態原理の別の解釈の方法である。つまり、臨界点では分子間力が消え去っており、その臨界点からどれだけ離れているかで様々な物性値を推算するのが対応状態原理の物性推算法である。その際には、臨界点(T_c, P_c, V_c)と沸点(BP, 760mmHg, V_b)を基準点に取ることが多い。しかし、BP- T_c の間はガス状態である。 T_{1mmHg} -BPまでの液相を基準に取った方が、液体の物性を予測するには都合が良いことも多い。

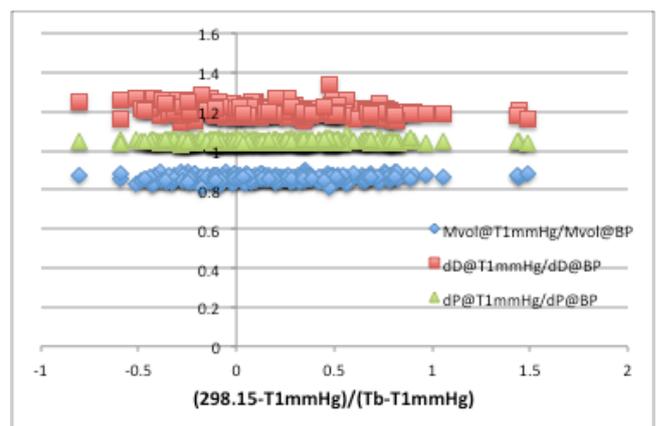


Fig. 15 θ_b と還元体積, 還元 δ_D , 還元 δ_P の関係

θ_b に対する分子体積の違いを、沸点における分子体積の比でプロットすると、 T_{1mmHg} の分子体積の沸点における体積の比は、ほぼ θ_b に依存しない一定値となる。また、還元 δ_D , 還元 δ_P もほぼ θ_b に依存しない一定値となる。

対応状態原理では臨界点以外では3重点を使う事が多い。しかし、3重点を実験的に求めるのは困難である。 $[T, P, V]$ を蒸気圧が 1mmHg となる点としても還元値物性は一定になるのは非常に興味深い。

2.4. 臨界点からの検討

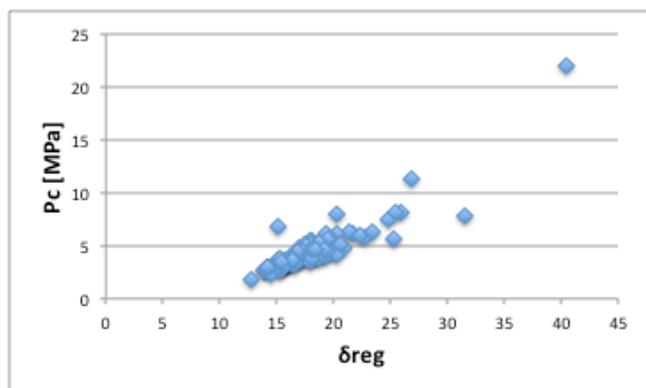


Fig. 16 δ_{reg} と臨界圧力の関係

Fig. 16 に示すように、臨界圧力は δ_{reg} と高い相関がある。臨界点ではネットワークを形成する分子間力は消滅している。逆に言えば、ネットワークを消滅させるのに必要な運動エネルギーが T_c という臨界温度で与えられているといえる。

また、臨界体積は Fig. 17 に示すように、表面張力の項で説明した Parachor の値と非常に高い相関がある。Parachor 自体は式 (15) に示すように δ_{reg} と分子体積に依存しているので、臨界温度 T_c における臨界体積は δ_{reg} に相当する分、膨張することになる。

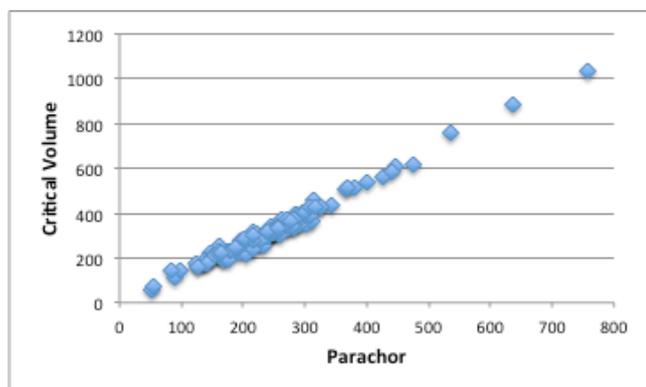


Fig. 17 Parachor と臨界体積の関係

2.5. 粘度からの検討

これは説明はいらないだろうが、配位結合のネットワークが強くなれば粘度が高くなる。無機物の分散などでは、沈降速度を分散安定性にとることがあるが、粘度はこの沈降速度に大きな影響を与えるので注意が必要である。

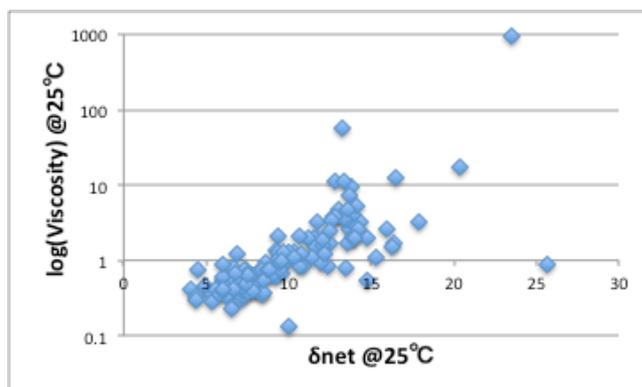


Fig. 18 δ_{Net} と粘度の関係

2.6. 誘電率からの検討

有機溶媒の誘電率は HSP のうち δ_p 項を算出するのに必要なパラメータで非常に重要な物性値である。

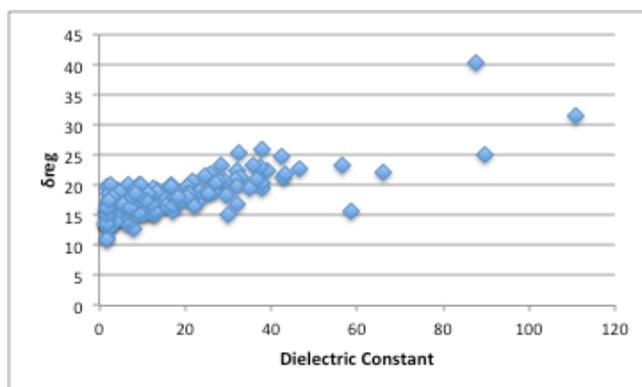


Fig. 19 誘電率と δ_{reg} の関係

一般的には、極性の高い溶媒ほど誘電率は高くなるが、分子構造から誘電率を予測する方法はほとんどない。ところが、誘電率の値を δ_{reg} とプロットすると Fig.19 に示すように大まかな相関があることが判る。

これまで、HSP を決定するには、蒸発潜熱、屈折率、ダイポールモーメント、誘電率が必要であった。これからは蒸気圧、表面張力、パラコール、Antoine 定数、臨界定数などからもデータの検証が可能である事を示している。こうした、様々な熱物性値と相関を取ることによって、 d_{Net} と d_T の精度は高くなっていくと思われる。

3. Further insight

このような溶媒の持つネットワーク構造が溶解性にどのような影響を与えるかを、溶媒同士の相互溶解性のデータから解析した^[4]。

参考文献から、アルコール類に対する、様々な溶媒の相互溶解性を取り出し、Part 1 で示した HSP 距離の計算式 (19) を用いて計算した HSP 距離を Table 1 に示し

た。上の3群は酸、アルコールそしてアミン類で水素結合性化合物である。それ以下は水素結合以外の配位結合ネットワークを作る化合物である。

$$\text{Distance}_{2017} = \{(\delta_{Dvdw1} - \delta_{Dvdw2})^2 + (\delta_{Dfg1} - \delta_{Dfg2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2\}^{0.5} \quad (19)$$

エチルアルコールは溶解性試験が未実施のものがあるが、他の溶媒全てと混合した。しかしHSPの距離で見ると8.6-19.2と非常に広い範囲となる。1,3-Propandiaol, Ethylene glycol, Glycerolと水酸基の数が増えるに従って混合しない溶媒が増えてくる。1,2-Propandiaol, 1,3-Propandiaolは水酸基の数は等しいが、1,3-Propandiaolの方が混合しない溶媒が増える。この

傾向はアルコール類の δ_{Net} の傾向と一致している。一般則として δ_{Net} が大きいものに溶けこむ場合には、ネットワークを破壊しなければならないため、混和性が低くなると言える。テーブルの横で見ると1つの例外(Di-n-amylamine/Ethylene glycol)を除き右に行くに連れHSP距離が長くなる。しかし、テーブルを縦に見ると、例えば、Glycerolの場合のように、HSP距離が15.3(Salicylaldehyde)では混合しないのに、25.8(Diisopropylamine)では溶解するという矛盾が多数現れる。従ってHSP距離では同族でない溶媒の混和性を予測する事はできない。我々はこれまでに対象が何であれ、HSP距離で溶解性を議論してきた。その際には同族体の溶媒を避け、なるべく広い溶媒で評価することを推奨してきた。それとこの結果は矛盾してしまう。

Table 1 アルコール系溶媒の混和性

Solvents	Ethyl alcohol	1,2-propanediol	1,3-propanediol	Ethylene glycol	Glycerol	HML	LIL	δ_{net}
4-Methyl-n-valeric acid	9.0	11.2	14.4	15.9	17.1	15.9	17.1	10.6
Diethylacetic acid	7.4	9.6	12.8	14.3	15.5	14.3	15.5	13.0
o-Cresol	8.6	10.2	13.4	14.7	15.9	15.9		13.4
3-Heptanol	8.6	10.9	14.1	15.5	16.7	15.5	16.7	13.3
Tetradecanol	11.9	14.1	17.4	18.6	19.8	14.1	17.4	13.6
Pyridine	14.2	15.7	18.1	20.3	21.5	21.5		21.8
Di-n-amylamine	16.0	18.3	21.4	20.7	24.1	21.4	20.7	16.9
Diisopropylamine	17.5	19.9	23.1	24.5	25.8	25.8		15.3
Salicylaldehyde	8.7	9.6	11.9	14.1	15.3	9.6	11.9	16.2
Diethyl formamide	10.7	12.2	14.2	16.9	18.1	18.1		12.9
Methyl isopropyl ketone	15.1	17.3	19.9	22.1	23.3	19.9	22.1	6.7
Acetone	12.5	14.4	16.6	19.2	20.4	19.2	20.4	7.2
Diisobutyl ketone	16.3	18.5	21.5	23.2	24.4	16.3	18.5	9.4
Isoamyl acetate	13.7	16.1	19.3	20.7	22.0	16.1	19.3	8.6
n-Heptyl acetate	15.2	17.5	20.7	22.1	23.4	15.2	17.5	9.2
Ethyl chloroacetate	12.3	14.2	16.6	18.9	20.2	14.2	16.6	10.2
Ethyl phenylacetate	14.6	16.6	19.4	21.2	22.4	14.6	16.6	11.2
Ethyl ether	16.0	18.4	21.5	23.0	24.2	16.0	18.4	6.6
Benzyl ether	16.2	18.0	21.0	22.4	23.6	16.2	18.0	13.6
Chloroform	15.0	17.3	20.5	21.9	23.1	20.5	21.9	6.1
n-Amyl cyanide	15.1	16.8	19.1	21.6	22.8	16.8	19.1	9.4
Tri-n-butyl phosphate	15.5	17.5	20.3	22.3	23.5	20.3	22.3	12.6
Benzene	19.2	21.3	24.4	25.9	27.1	19.2	21.3	6.1
δ_{net}	15.4	21.6	23.2	23.4	24.9	HML: Highest Miscible Limit LIL: Lowest Immiscible Limit		
	Miscible	Immiscible	Slightly missible					

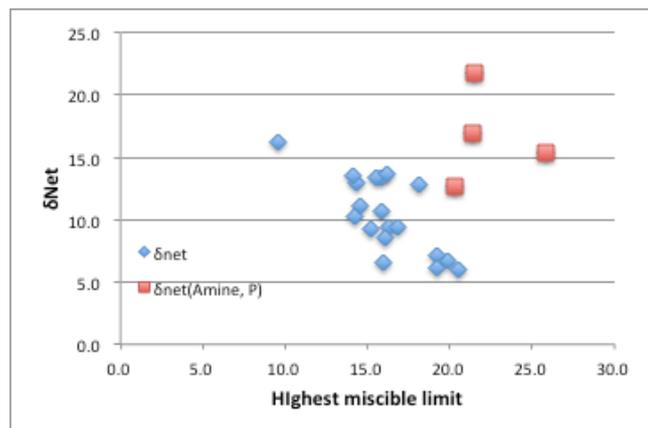


Fig. 20 HML と溶媒の δ_{Net} の関係

各種溶媒の混合する HSP 距離の上限値 (HML) と各種溶媒の δ_{Net} をプロットしたものを Fig. 20 に示す。混合しない HSP 距離の下限値 (LIL) と各種溶媒の δ_{Net} をプロットしたものを Fig. 21 に示す。

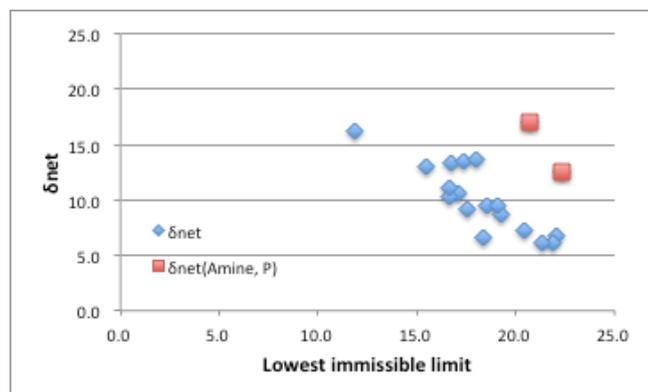


Fig. 21 LIL と溶媒の δ_{Net} の関係

Amine 類と Phosphate は例外になるが、後はおおよそ各種溶媒の δ_{Net} と相関している事が明らかとなった。Fig. 21 の意味する事は、HSP 距離が短いのに混合しない溶媒があり、それらは δ_{Net} が大きいという傾向があるということだ。溶媒の作る配位結合のネットワークとアルコール類の水素結合のネットワークが相容れない時にその様な事が起こると考えられる。逆に Fig. 20 は、アミンのように HSP 距離が長いのに混合するものがあることを示している。これはアルコールの水素結合とアミンの水素結合が組変わる事によって安定化し、長い HSP 距離にも関わらず混合するのでは無いかと考えられる。こうした水素結合や配位結合のネットワークの切断は低分子同士の溶媒の混合で顕著になるので、これまでのポリマーなどの溶解には余影響を与

えなかったと考えられる。しかし、混合溶媒の設計などでは非常に重要なことになると思われる。また、セルロースのようなポリヒドロキシ・ポリマーは Glycerol 以上に非常に高い δ_{Net} を持っていると考えられ、それを打ち切るためには、ネットワークの再配置が有効に働く溶媒を選択するか、アルカリ処理することによって水酸基をマイナスイオンに変え反発させることが有効であることがわかる。

4. 結論

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 δ_{Net} であることが示され、これは他の様々な熱力学的物性値と密接に関係する事が明らかとされた。この δ_{Net} は水素結合のネットワークが主ではあるが、 δ_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ことを示した。Brønsted-Lowry の酸/塩基の作る水素結合ネットワークと正則溶液の Lewis Acid/Base を基にした、電子対受容体、(EA)、電子対供与体 (ED) のつくる配位結合ネットワークは、HSAB 理論 (Hard Soft Acid Base Theory) のように組み替え安定化が低い事が示唆された。ほとんど全ての系で例外になるのは低分子の炭酸である。ネットワークが 2 分子のペアで終わってしまうクローズドなネットワークなのか、3 次元に広がるオープンなネットワークなのかを取り入れる必要がある。

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] Marti_n, 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] A.Beerbower, J.colloid Interface Sci. , 35, 126 (1971).
- [4] W. M. Jackson and J.S. Drury, Miscibility of Organic Solvent Pairs, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Vol. 51, No. 12, 1491-1493 (1959)