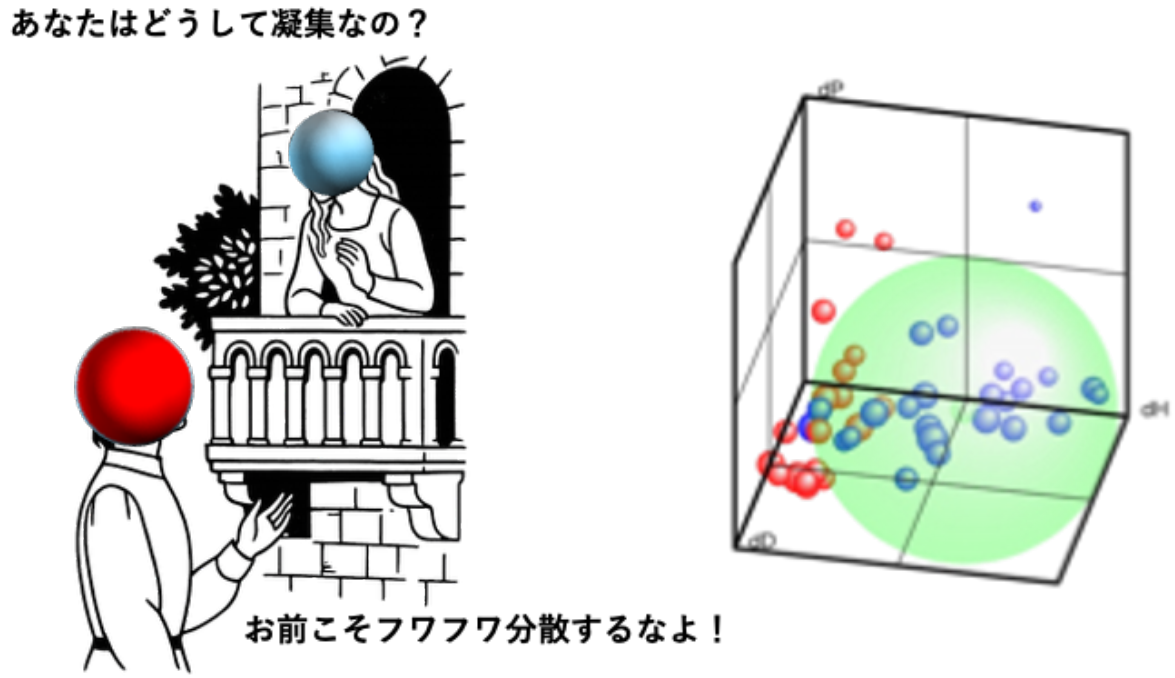
2026年10月21日 水曜日

Pirika HDP

1. 概要

Lumisizer, TD-NMR, 自然沈降法による分散の解析にはハンセンの溶解度パラメータ(HSP)が使われる。しかし、HSPの理論で用いる水素結合項の分割はプロトン供与、授与のブレンステッドの酸塩基である。無機物の解析にはルイスの酸塩基の利用が不可欠である。また、分散解析に用いる溶媒は非常に限られる。そこで新たに分散のみを取り扱うPirika HDPソフトを開発した。



２. 動作環境

Pirika HDPソフトはApple Silicone搭載のMacかWindows11搭載のPCで動作する。
Macの場合にはdmg, Windowsの場合にはmsiのインストーラで提供される。
最初に立ち上げるとライセンス認証が立ち上がる。



ライセンス・キーは2種類ある。個人で使うバージョンは使うマシンのMachine IDを添えて購入依頼を行う。Machine IDを外に出すことが許可されていない場合には購入できないので注意していただきたい（システム管理者によく確認の事）。組織で購入した場合には組織内の誰でも使えるライセンスが発行される。入手の後"License.keyを登録"ボタンを押す。

windowsの場合：AppData/Roaming/PirikaFamily/PirikaPro/
Macの場合：Application Support/PirikaFamily/PirikaPro/

所定の位置にconfig.datを作成する。このconfig.datは勝手に改変したりするとソフトは動かなくなる。マシンの日付改変にも対応している。この領域への書き込みが許可されていない場合には管理者権限が必要になる。

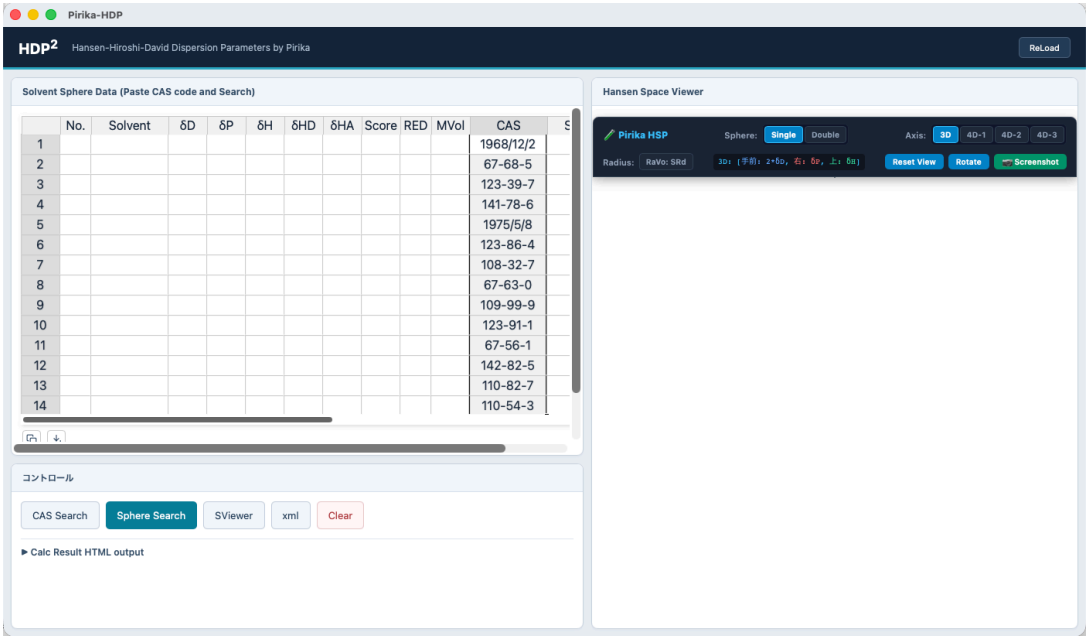
Pirika HDPソフトはネット接続の機能を持たない。（後に説明するSphereViewer.htmlを単独で走らせる場合にはThree.jsを外部から呼び出してしまう。回避方法は後述）
そこで新しいバージョンがリリースされたかはユーザーが自分で確認しなくてはならない。
ライセンスが有効な間は何度でもバージョンアップできる。
利用者の変更等は受け付けない。それはソフトを消去したという確認が取れないためだ。

3. 機能

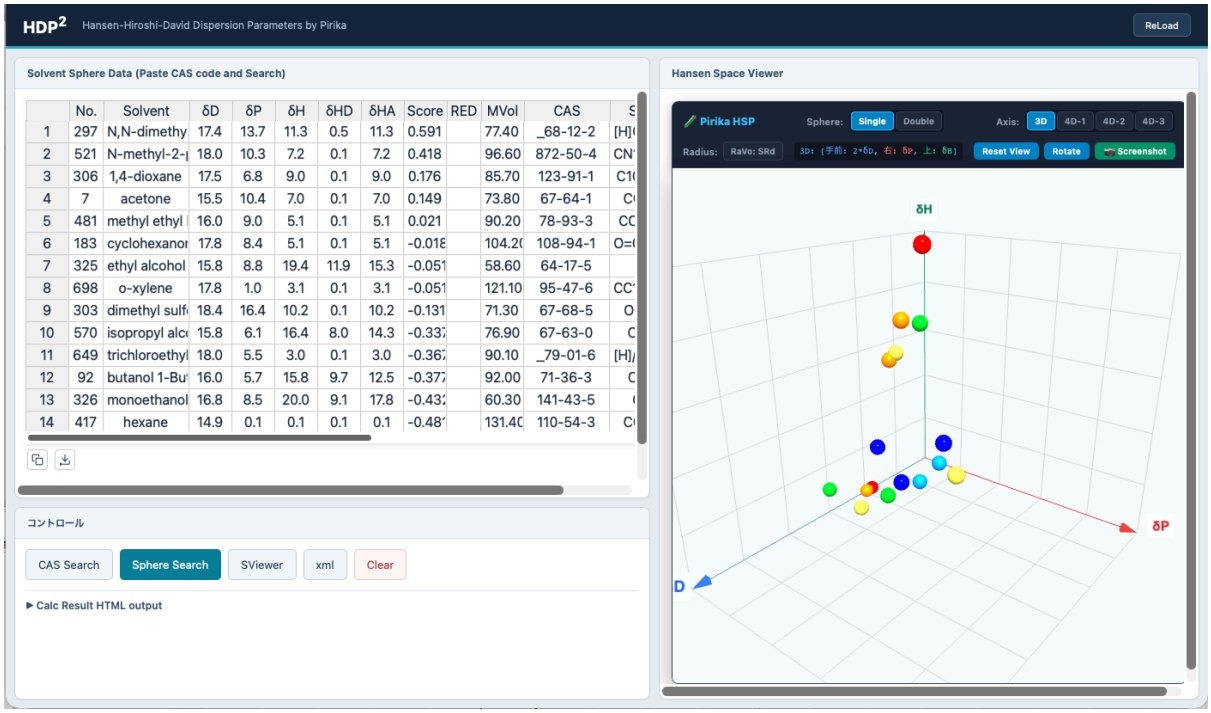
分散の実験結果からハンセンの溶解球を決定するだけのシンプルなソフトである。Excel等の表計算ソフトとの連携で用いる。溶媒のCAS番号と沈降時間, 緩和時間、沈降高さなどの実測データをまとめておく。**YMBを使った物性推算機能は持っていない。**

3.1. 溶媒データ・セット作成機能

CAS番号をスプレッドシートの所定の位置にペーストする。CASが日付けになっていても気にする必要はない。（CASキラー返しが搭載されている。）



そして　CAS Searchボタンを押す。DBから溶媒を探索しテーブルを埋める（4. データベース参照）。
次に定量的に解析する場合には、Scoreに緩和数(Rn)やlog(RST)を入れる。
ここで大事なのは**Scoreの値が大きい方が良分散**となるようにScoreを決めることだ。
値を逆転させる方法は研究者それぞれだ。"100-Score"や"1/Score"など試してみると良い。Scoreの値の最小と最大が100倍も変わる時にはlogを取ったほうが良い。
定性的に解析したいのであれば良分散のものを1, 貧分散のものに０を入れる。
ここまでできたら、SViewer(溶解球ビュアー）ボタンを押してみよう。



Scoreに実数を入れた場合には良分散(Scoreが大きい）ものが青、貧分散(Scoreが小さい）ものが赤で表示される。間のものは寒色から暖色に変化する。SphereViewerの使い方については後述する。

左のメイン・テーブルの下にあるコピーボタン(⿻)をクリックするとテーブルの中身とタイトルがクリップボードにコピーされる。これを表計算ソフトにペーストしておく。
テーブルのRemarksまではHSPiPのフォーマットに準じている。（HSPiPではδHDとδHAは"/"で連結されている。これは表計算する上で非常に使いにくいので展開してある。）

No.	Solvent	δD	δP	δH	δHD	δHA	Score	RED	MVol	CAS	SMILES	Remarks
297	N,N-dimethylfo	17.4	13.7	11.3	0.5	11.3	0.591		77.4	_68-12-2	[H]C(N(C)C)=O	
521	N-methy	18	10.3	7.2	0.1	7.2	0.418		96.6	872-50-4	CN1C(CCC1)=O	
306	1,4-dioxa	17.5	6.8	9	0.1	9	0.176		85.7	123-91-1	C1COCCO1	
7	acetone	15.5	10.4	7	0.1	7	0.149		73.8	67-64-1	CC(C)=O	
481	methyl ethyl	16	9	5.1	0.1	5.1	0.021		90.2	78-93-3	CC(CC)=O	
183	cyclohexan	17.8	8.4	5.1	0.1	5.1	-0.01		104.2	108-94-1	O=C1CCCCC1	
325	ethyl alcoh	15.8	8.8	19.4	11.9	15.3	-0.05		58.6	64-17-5	CCO	

698	o-xylen	17.8	1	3.1	0.1	3.1	-0.05		121.1	95-47-6	CC1=C(C)C=CC=C1
303	dimethyl	18.4	16.4	10.2	0.1	10.2	-0.13		71.3	67-68-5	O=S(C)C
570	isopropyl alcoh	15.8	6.1	16.4	8	14.3	-0.33		76.9	67-63-0	OC(C)C
649	trichloroe	18	5.5	3	0.1	3	-0.36		90.1	_79-01-6	[H]/C(Cl)=C(Cl
92	butanol 1-Butan	16	5.7	15.8	9.7	12.5	-0.37		92	71-36-3	CCCCO
326	monoethano	16.8	8.5	20	9.1	17.8	-0.43		60.3	141-43-5	OCCN
417	hexane	14.9	0.1	0.1	0.1	0.1	-0.48		131.4	110-54-3	CCCCCC
316	dodecane	16.0	0.1	0.1	0.1	0.1	-0.69		228.6	112-40-3	CCCCCCCCCCCC
368	ethylene	17	11	26	17.5	26.7	-0.72		55.9	107-21-1	OCCO
550	pentane	14.5	0.1	0.1	0.1	0.1	-1.39		116	109-66-0	CCCCC

Remarks以降は水素結合項分割の拡張テーブルになる。

yHAcid	yHBase	yHAcidL	yHBaseL	dHDold	dHAold	dHDoldL	dHBoldL	yEA	yED	yEAL	yEDL
7.12	9.6	6.88	11.73	0.5	11.3	3.7	13.5	8.85	11.92	9.09	15.49
2.46	6.61	4.77	11.56	0.1	7.2	0.4	12.8	6.75	18.18	7.49	18.17
3.82	7.48	7.19	10.1	0.1	9	2.9	12.3	6.41	12.55	6.69	9.39
3.85	4.18	5.2	8.07	0.1	7	0.3	9.5	6.67	7.24	6.4	9.92
3.06	3.91	5.21	8.07	0.1	5.1	0.3	9.5	6.18	7.89	6.43	9.96
2.44	3.58	4.68	7.57	0.1	5.1	2.2	8.3	6.1	8.94	6.66	10.79
14.93	9.21	29.36	21.86	11.9	15.3	19.3	29.2	13.12	8.09	13.75	10.24
1.78	2.26	0.05	0.08	0.1	3.1	0.1	2.1	3.66	4.65	2.77	4.37
4.23	6.52	4.43	8.29	0.1	10.2	2.8	9.2	8.38	12.91	9.16	17.13
10.94	7.6	24.69	20.67	8	14.3	14.5	28.5	12.02	8.35	12.85	10.76
2.11	0.48	2.87	0.88	0.1	3	2.4	3	5.16	1.17	4.08	1.26
12.48	13.44	29.37	21.84	9.7	12.5	19.3	29.2	13.11	14.12	13.74	10.21
14.5	15.76	23.73	27.86	9.1	17.8	19.3	29.2	13.2	14.35	13.92	16.35
0.07	0.07	0.07	0.07	0.1	0.1	0.1	0.1	0.64	0.64	0.9	0.9
0.07	0.07	0.07	0.07	0.1	0.1	0.1	0.1	0.64	0.64	0.9	0.9

21.04	13.94	29.39	21.82	17.5	26.7	19.3	29.2	16.61	11.01	14.4	10.69
0.07	0.07	0.07	0.07	0.1	0.1	0.1	0.1	0.64	0.64	0.9	0.9

yHAcid, yHBase: 山本の開発したAcid Baseでブレンステッドの欠点を解消
yHAcidL, yHBaseL: 一番大きい官能基のみをみる。
δHDold, δHAold: HSPiPに搭載されているブレンステッドタイプのAcid Base
δHDoldL, δHAoldL: HSPiPのAcid Baseで一番大きい官能基のみをみる。
yEA, yED: 山本がHSP理論に合うように調整した Electron Acceptor/Donor
yEAL, yEDL: 一番大きい官能基のみをみる。

さらにRST（相対沈降時間）を計算したいユーザーのため密度と粘度が出力される。

Density	Viscosity (CP)
0.944	0.798
1.025	1.666
1.029	1.194
0.791	0.304
0.805	0.3738
0.947	2.116
0.789	1.0826
0.88	0.7577
1.101	1.991
0.785	2.0436
1.458	0.55
0.81	2.571
1.014	18.95
0.659	0.2944
0.7490	1.36
1.113	17.4
0.621	0.224

3.2. ハンセンの溶解球探索-定量的な解析

Scoreまで入ったテーブルができたら、Sphere Search(溶解球探索）ボタンを押す。しばらくするとビープ音がなり計算結果がビュアーに表示される。
定量的な解析の場合、SphereはSingleしか計算されない。
3次元-HSP（δD,δP,δH)と4次元-HSP(δD,δP,δHD,δHA)をボタンによって切り替えて表示することができる。

メインテーブルの下にSphere Sheetが隠されている。▶をクリックするとシートが開く。
シートの下にあるコピーボタン(⧉)をクリックし、内容を表計算ソフトにペーストする。

分子体積を小球半径へ	1	
Score01	0	
δHD	δHA	
0	SphereName1	SN2

~~"分子体積を小球半径へ"が1の時にはSphere Viewerで溶媒を表す球のサイズを分子体積に比例させる。~~ "分子体積を小球半径へ"はSphere ViewerのRaVoボタンでコントロールするのでシートの値は使わない。

"Score01"が０なので定量的解析を行った事を表している。（Scoreが0,1の時にはここが１になる）
"δHD, δHA"はHSPの水素結合項の分割に、どのタイプの分割を使ったかを示している。"yHAcid, yHBase"に変えるとSphere Viewerの軸の名称が変更される。

"δHD"の下が０になっている。（これは将来Sphereの数を入れるように拡張するための値）そしてその隣のSphereName1には"Silica Cotd ZnO"と入れるとSphere ViewerでSphereの中心にマウスを合わせると表示される溶質名になる。

変更した後SViewerボタンを押すとビュアーに適用される。

ハンセンの溶解球探索結果

Euclid							
3D-Single	100*R^2	δD	δP	δH			Radius
	82.546788	17.5	11	9.6			5
4D-Single		δD	δP		δHD	δHA	Radius
	70.075353	17.8	11.1		0.3	10.6	5
Beerbower							
4D-Single	60.103455	17.6	11.6		0.4	8.9	5

隙間を削って表示してある。
溶解球の半径(Radius)は便宜上5.0が入っている。Scoreが0,1の時には境界があるので半径が求まるが定量的な解析では境界は求まらない。
定量的解析結果の溶解球の中心はテーブルに示すように決定される。
溶質（分散体：D）溶解球の中心と溶媒(S)の間の距離は次式で計算される。

3D-ユークリッド距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+(\delta H_D-\delta H_S)^2)}$
4D-ユークリッド距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+(\delta HD_D-\delta HD_S)^2+(\delta HA_D-\delta HA_S)^2)}$
4D-Beerbower距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+\mathbf{2}*(\delta HD_D-\delta HD_S)*(\delta HA_D-\delta HA_S))}$

この距離が短いほどScoreが大きくなるように分散体の中心を求める。
簡単に言えば相関係数の2乗が一番大きくなるように中心を求める。
この結果では、δD_DとδP_Dの値は大きく変わらない。δD項の差分の前に4.0が付くことに注意が必要である。
4D-Beerbower距離の場合には$(\delta HD_D-\delta HD_S)*(\delta HA_D-\delta HA_S)$が大きなマイナスになりルートの中がマイナスになる場合がある。これは酸塩基の反応に相当する。
HSPiPは4D-Beerbower距離を採用しているが結果の3D表示はδHに戻して表示しているので意味がない。
Pirika HDPでは3式とも評価するが、SphereViewerで表現する溶解球は4D-ユークリッド距離のものである。

距離の計算式は出力に含まれる。

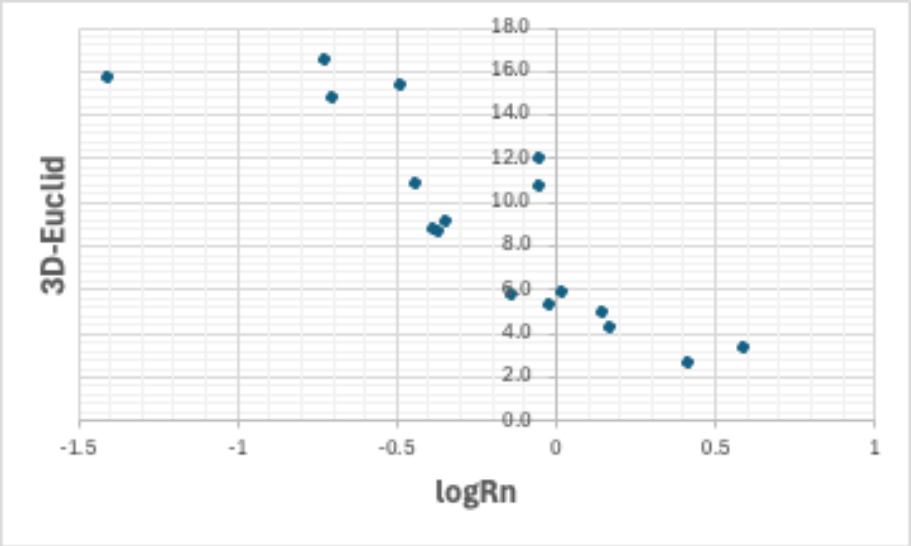
3D-Euclid	sqrt(4*(C2-17.53)^2+(D2-10.97)^2+(E2-9.56)^2)
4D-Euclid	sqrt(4*(C2-17.8)^2+(D2-11.1)^2 +(F2-0.33)^2 +(G2-10.56)^2)
4D-Beerbower	4*(C2-17.57)^2+(D2-11.63)^2+2.0*(F2-0.43)*(G2-8.87)

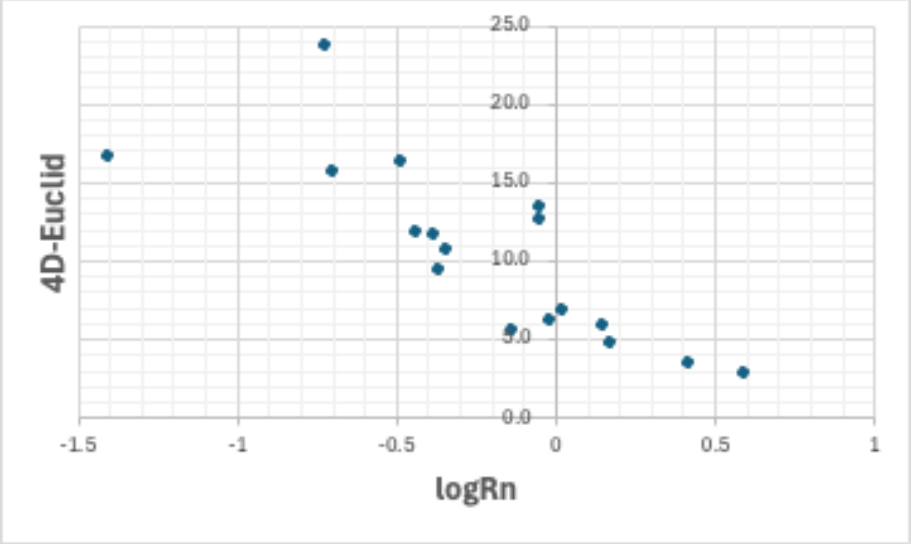
表計算の2行目に"＝"をつけて貼り付けると計算できる。

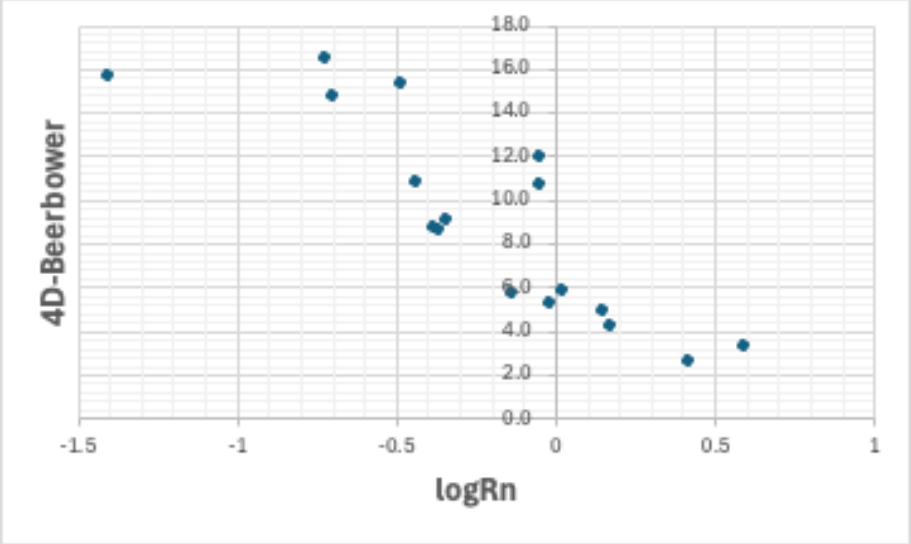
Solvent	LogRn	3D-Euclid	4D-Euclid	4D-Beerbower
N,N-dimethylformamide DMF	0.591	3.2	2.8	4.7
N-methyl-2-pyrrolidone	0.418	2.6	3.5	3.6
1,4-dioxane	0.176	4.2	4.6	23.3
acetone	0.149	4.8	5.8	19.9
methyl ethyl ketone (MEK) 2-butanone	0.021	5.8	6.8	19.3
cyclohexanone	-0.018	5.2	6.1	13.1
ethyl alcohol Ethanol	-0.051	10.7	13.3	168.0
o-xylene	-0.051	11.9	12.6	117.0
dimethyl sulfoxide DMSO	-0.131	5.7	5.4	24.6
isopropyl alcohol IPA 2-propanol	-0.337	9.1	10.7	125.3
trichloroethylene	-0.367	8.6	9.4	42.2
butanol 1-Butanol, Butyl Alcohol	-0.377	8.7	11.6	112.3
monoethanolamine	-0.432	10.8	11.8	167.0
hexane	-0.481	15.3	16.2	167.2
dodecane	-0.699	14.7	15.6	148.6
ethylene glycol	-0.721	16.5	23.6	610.4
pentane	-1.398	15.6	16.5	176.4

4D-Beerbowerは負になるものが無ければルートをとる。

直ぐにグラフの作成ができる。



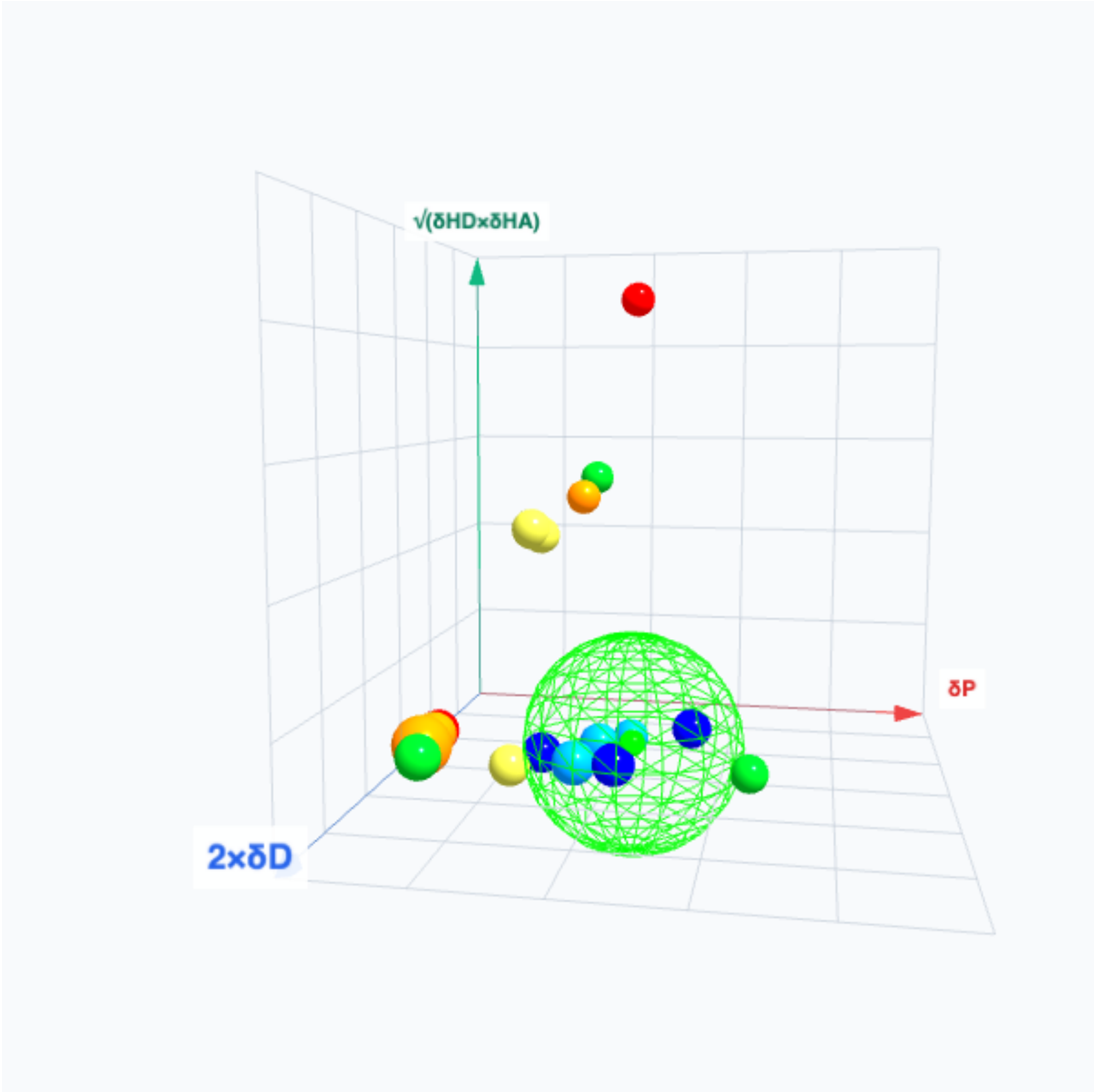




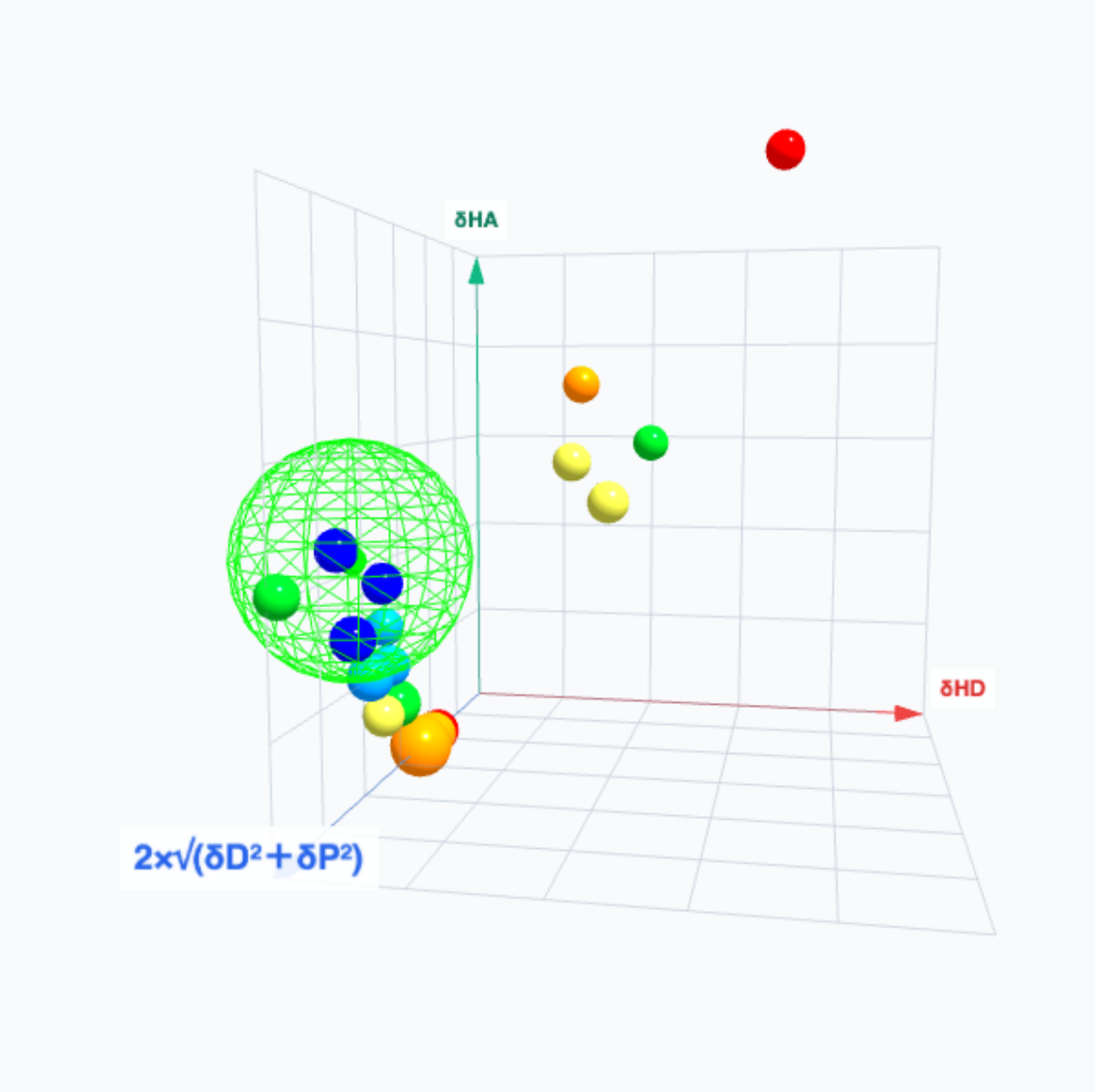
単なる相関係数的には3D-Euclidが一番高い。グラフで見る限りどれも、PentaneとEthanol, o-Xyleneが外れる。4D-Euclidは使う意味は殆どない。

SphereViewerで見てみよう。
4次元を3次元で表すために表示する軸を選ぶ。

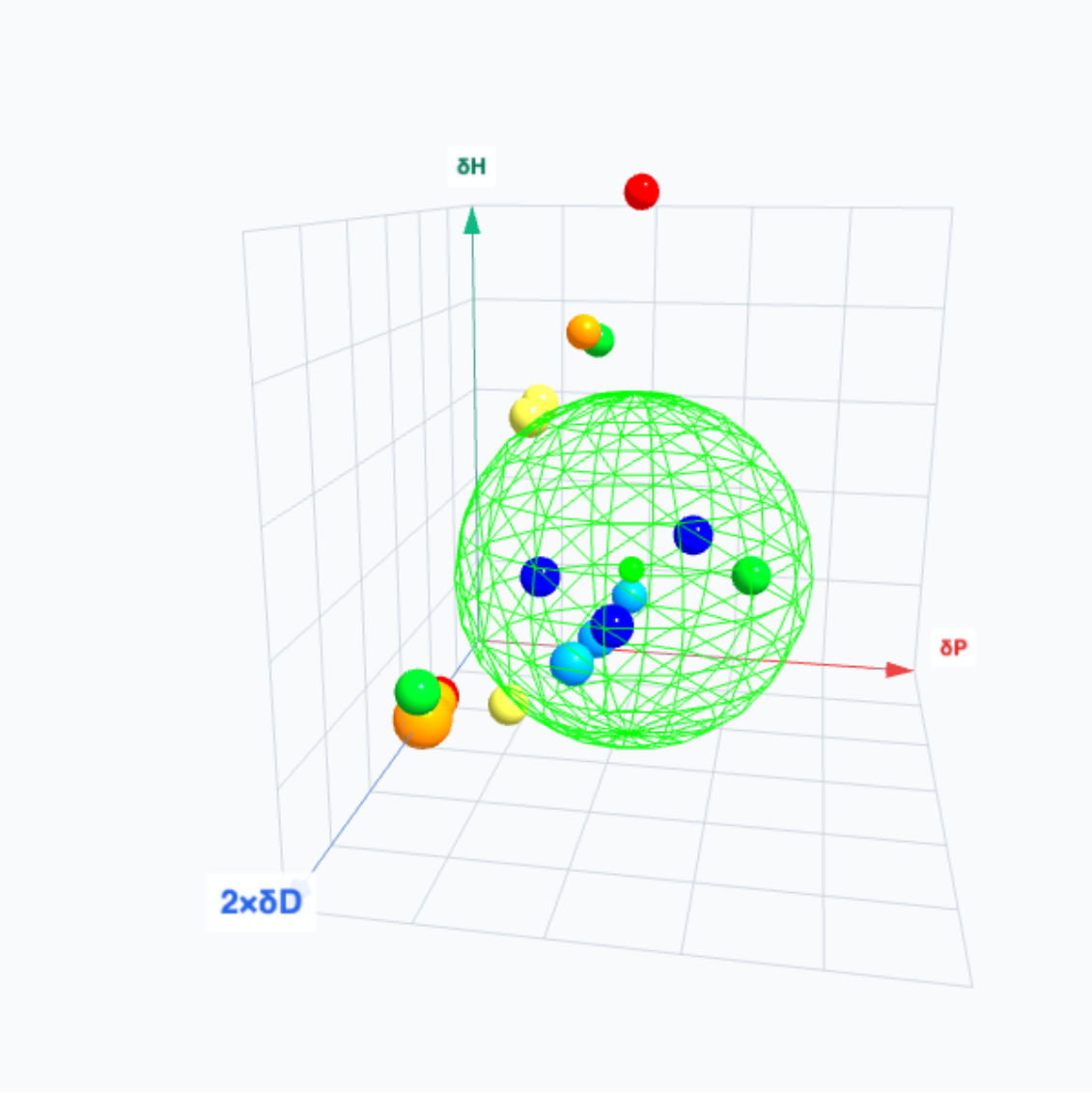
4D-2: δD, δP, √(δHD*δHA)
アルコール、カルボン酸、アミンは両性溶媒でδHDを持つ。他の溶媒は塩基性溶媒でδHD（ブレンステッドの酸）はゼロになる。そこで良溶媒の√(δHD*δHA)はゼロになる。



４D-3 : √(δD2+ δP2) , δHD, δHA
良溶媒はδHD方向へ広がりを持たない。そこで溶解球探索を行うとδHD=0.3と小さな値になる。



3D-HSP（δD,δP,δH)
クラッシクの３D-HSPは水素結合の分割を入れなくても非常に性能が良い。
これはクラッシク-HSPのδHに誤解があるからだ。δHを水素結合項というが、それは間違いである。HSPのトータル分(totHSP)は蒸発潜熱から求めることができる。（これはHildebrandのSP値と同じである）このtotHSPには分子間力を断ち切る全てのエネルギーが含まれる。分散のエネルギーは屈折率から求める。分極のエネルギーは誘電率やダイポールモーメントから求める。
$\delta H^2 = totHSP^2 - \delta D^2 - \delta P^2$
すなわち、δHには水素結合以外にも配位エネルギー、π/πスタッキング、電荷移動相互作用などが全て押し込まれている。そこで溶媒は3方向へ広がりを持つ。



これがHSPiPでδHD/A分割を指定しても３Dよりもかえって結果が悪くなる原因である。

3.3. ハンセンの溶解球探索-定性的な解析

分散関係の指標は実数で得られることが多い。それをあえて良溶媒(1),貧溶媒(0)として定性的解析を行ってみる。

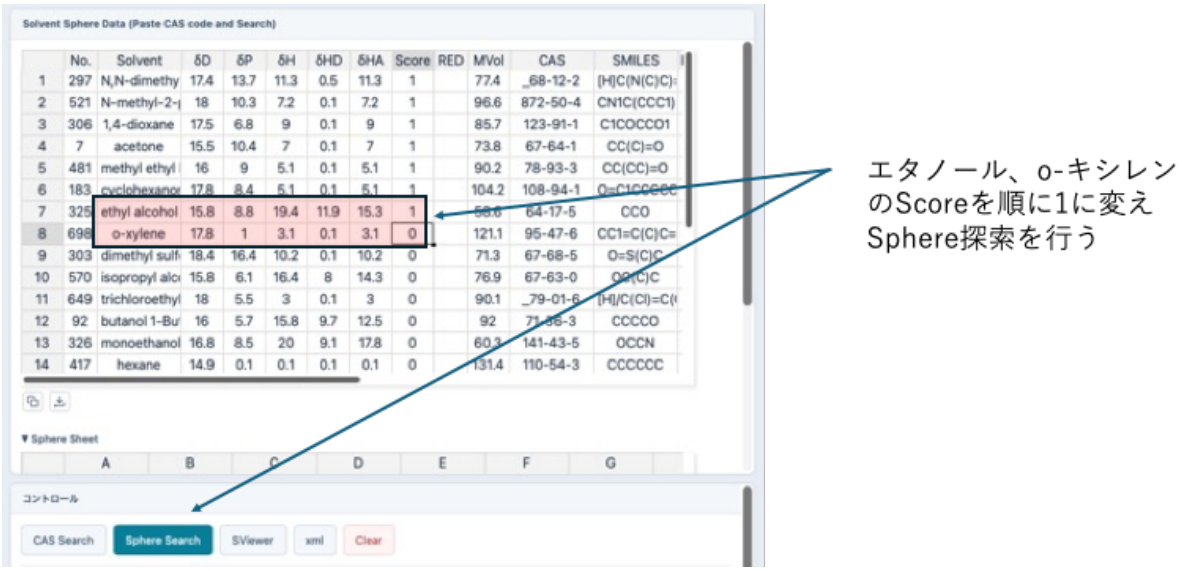
HCode	Solvent	LogRn	Score
297	DMF	0.591	1
521	NMP	0.418	1
306	1,4 Dioxane	0.176	1
7	Acetone	0.149	1
481	MEK	0.021	1
183	Cyclohexanone	-0.018	1
325	Ethanol	-0.051	0
698	o-Xylene	-0.051	0
303	DMSO	-0.131	0
570	IPA	-0.337	0
649	Trichloroethylene	-0.367	0
92	Butanol	-0.377	0
326	Monoethanolamine	-0.432	0
417	Hexane	-0.481	0
316	Dodecane	-0.699	0
368	Ethylene Glycol	-0.721	0
550	n-Pentane	-1.398	0

通常ユーザーはどのScoreまでを良溶媒(1)とした時に"溶解球探索がうまく行くか"はあまり意識していない。
HSPiPのマニュアルでは「研究者が"良い"と思うものに"1"を設定し溶解球を探索する。未知の溶媒のHSPベクトルが求まった溶解球の内部に入るとする。未知の溶媒は研究者が”良い”と思う程度に溶解(分散)する」と説明される。
しかし、それほど簡単な話では無いことを示そう。

CyclohexanoneまでをScore=1として解析をしてみる。

3D-Euclid	Score01	WrongIn/Out	δD	δP	δH		
		0	17	10.4	8.6		
	Qscore	100*R^2	δD	δP	δH		
		82.546788	17.5	11	9.6		
4D-Euclid	Score01	WrongIn/Out	δD	δP		δHD	δHA
		0	17.1	10.7		0.1	8.4
	Qscore	100*R^2	δD	δP		δHD	δHA
		70.075353	17.8	11.1		0.3	10.6

求まった溶解球の中心は定量的解析と大きくは変わらない。
そこで、これまではScoreを実数で取る意味がない、４D-HSPに拡張する意味がないと考えられてきた。
良溶媒をさらにエタノールまで、さらにo-キシレンまで含め溶解球探索を行う。

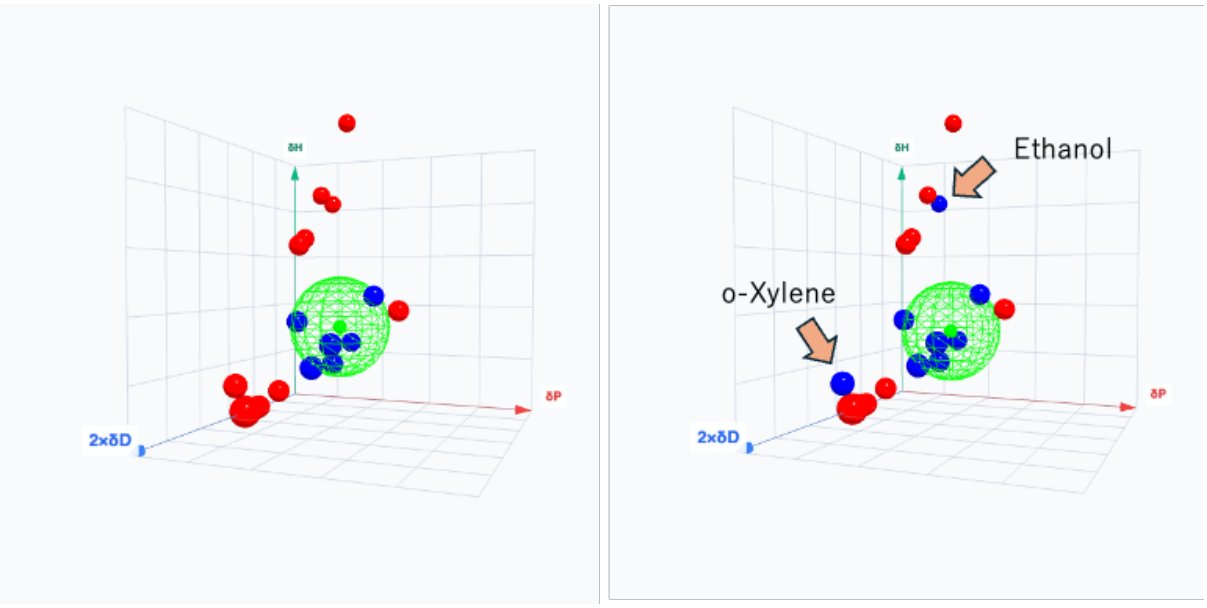


Pirika-HDPでEthanolのScoreを０から１に変える。（半角で入力するように注意）
そしてSphere Searchボタンを押す。結果のSphere Sheetをコピーし表計算に戻しておく。必要であれば、Sphere ViewerのSingle 3Dの画面をスクリーン・ショットしておく。
次にo-xyleneのScoreを０から１に変え同じ事を繰り返す。

Score=1の範囲を広げた場合の溶解球の中心まとめ。

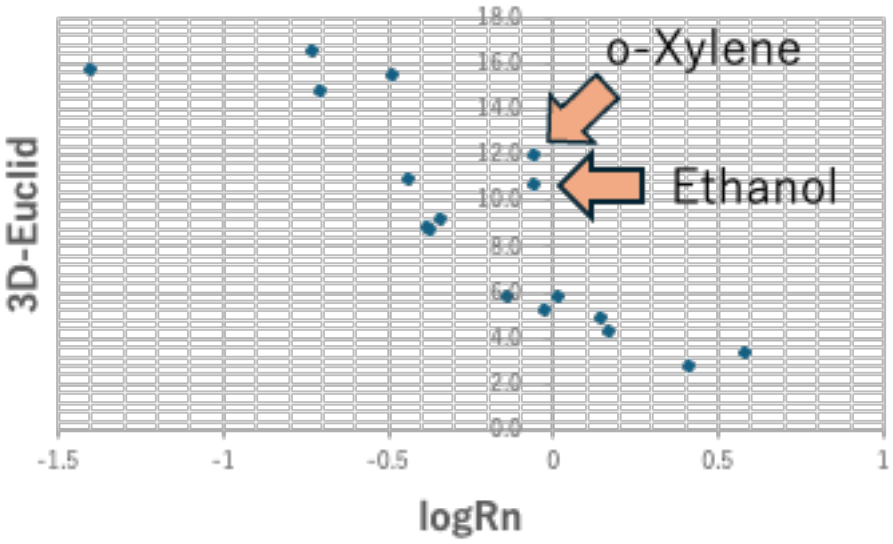
3D-Euclid	WrongIn/Out	δD	δP	δH		
cyclohexanoneまで	0	17	10.4	8.6		
Ethanolまで	1	17.1	10.9	8.2		
o-xyleneまで	2	17.1	10.9	8.1		
4D-Euclid	WrongIn/Out	δD	δP		δHD	δHA
cyclohexanoneまで	0	17.1	10.7		0.1	8.4
Ethanolまで	1	17	10.7		1	8.4
o-xyleneまで	2	17.1	10.8		1.1	8.2

するとSingleの溶解球のHSPは3Dでも、4Dでもほぼ同じになる。そしてWrong In/Outが0,1,2と増えていく。



SphereViewerで見れば原因は明らかであろう。cyclohexanoneまでをScore=1とした左図は良溶媒が集まって溶解球を構成しているという”ハンセン先生の理論”が成立している。
新たな溶媒のベクトルが緑のメッシュ球の内側に配置されるのであれば良と言える程度（log Rnが-0.018以上)溶解、分散するといえる。
Ethanolは右図の溶解球の上の方に配置される。Ethanolを溶解球の内側にいれようとすると周辺の赤い貧溶媒（例えばブタノールやイソプロパノール）が溶解球の内側に入ってしまうWrong In/Outを増やしてしまう。さらにo-xyleneδDが大きい方向に大きく外れる。

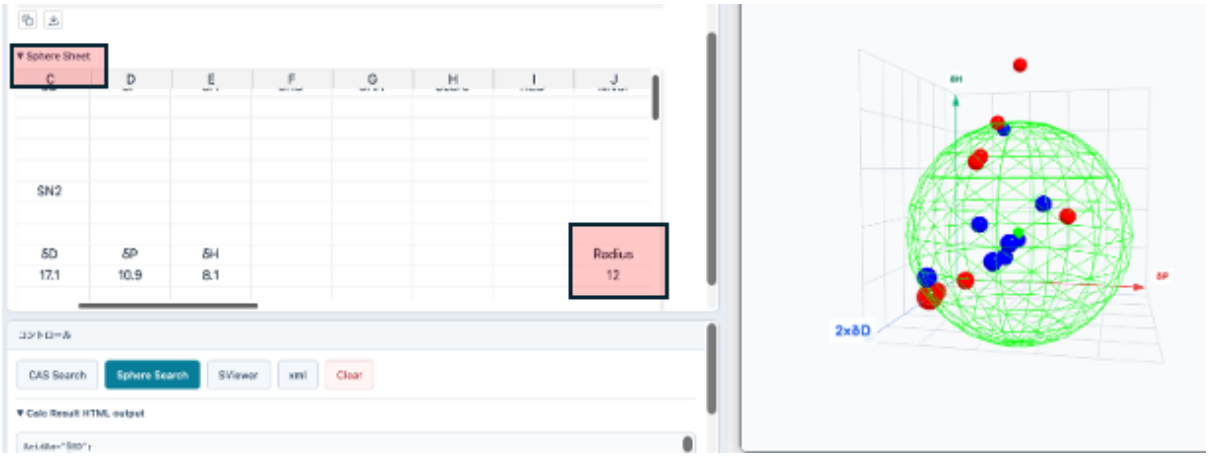
定量的解析を行った図を再掲しよう。



EthanolやO-Xyleneは単純なHSP以外の力がlog Rnを大きくしている事が示唆される。o-Xyleneの場合は芳香族のπ-πスタッキングを疑う。メタノールに関しては水素結合によってクラスターを作りδHが小さく評価されることがある。エタノールに関してもクラスターを疑うのかもしれない。

「HSP理論を使ったら合った、合わなかった」で終わらせるべきではない。
何故合わないかについて洞察が得られるかが大事だ。

Sphere SheetのEuclid 3D-Singleの中心はそのままに、溶解球半径(Radius)を12にしてみよう。設定後SVierierボランを押す。



どんな溶媒がWrong Inしてくるか確認することができる。

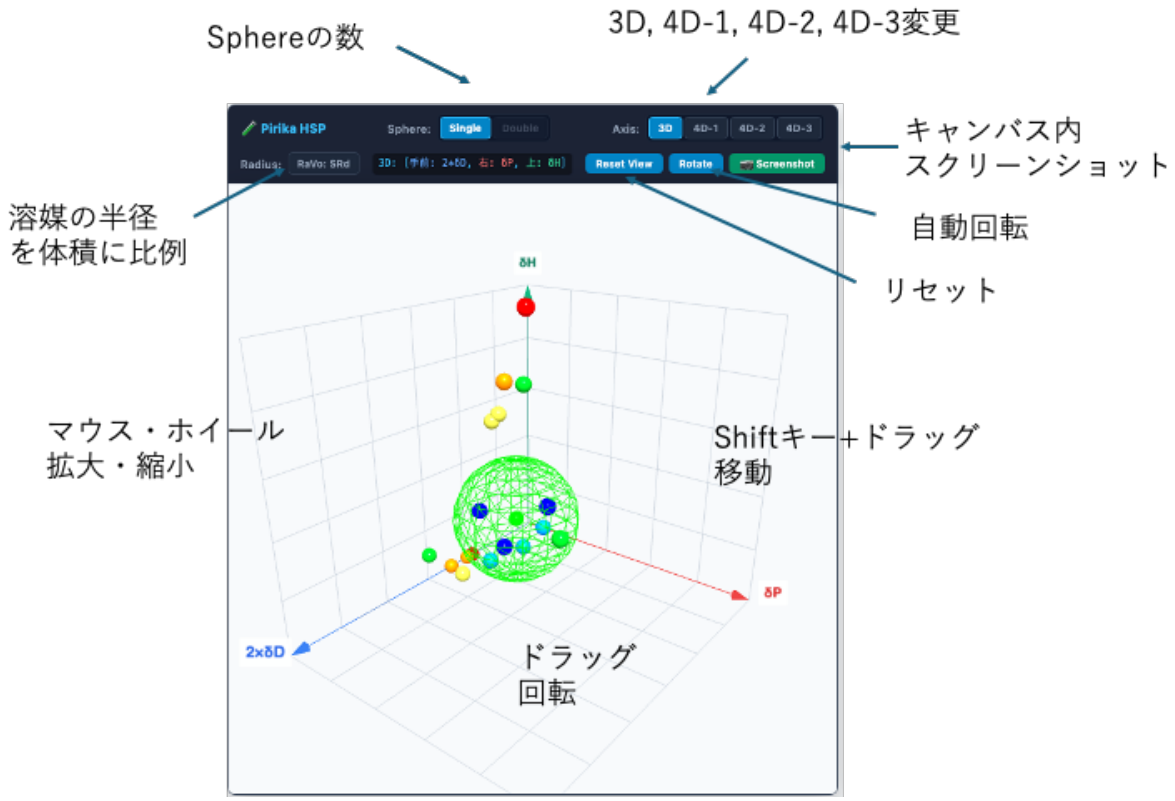
3.4. 溶解球ビュアーの出力

Pirika HDPで用いているSphere Viewerと同じhtmlを出力する機能が搭載されている。
ソースコードが公開なので、自分で様々に改変できる。





左下のコントロール・パネルにCalc Result HTML outputがあるので▶を開く。
テキストエリアが3つ並ぶ。
中身を細かく使う時に利用する情報が出力されるが、開発者向けなので一般には使わない。
SViewerで溶解球を見た時には、この3つ目のTextAreaにhtmlファイルが作成される。
コピーボタン(⿻)をクリックしテキストエディターにペーストして拡張子htmlでセーブするか、ダウンロードボタンを押してhtmlファイルを作る。
MacやPCでダブルクリックするとSphere Viewerが立ち上がる。



htmlファイルを開いて様々な設定を変えることができる。
<textarea id="textareaSV_svtkirt5tl" style="display:none">
溶媒データ

<textarea id="textareaSP_svtkirt5tl" style="display:none">
溶解球データ
特に分散体の溶解球データだけでなく、ポリマーの溶解球、安定剤の溶解球などを表示したい場合にはマニュアルで継ぎ足す。

Canvas Size Fix (CSF) Flag
キャンバスをウインドウサイズに合わせるか固定か

溶媒や溶質の色設定

端的に言ってしまえば、表示を思うように変えたいのであれば、コードを全てAIに丸投げして、ここをこう変えてくれって言えばやってくれるだろう。

ただし、このhtmlプログラムは、3次元表示とマウスの動作にThree.jsというコードを使っている。これをネットから取ってくる仕様になっている。
HPに載せるのが前提だ。
　　var threeUrl = 'https://cdnjs.cloudflare.com/ajax/libs/three.js/r128/three.min.js';
　　var controlsUrl = 'https://cdn.jsdelivr.net/npm/three@0.128.0/examples/js/controls/OrbitControls.js';
Pirika-HDP自体はプログラムにthree.min.jsとOrbitControls.jsを組み込んでしまっているのでネット接続は必要ない。
htmlプログラムがネット接続すると困る場合には、three.min.jsとOrbitControls.jsをダウンロードしたものをhtmlに組み込む必要がある。

具体的には
Sphere.html
と同じ位置にthree.min.jsとOrbitControls.jsを配置し,htmlの相当する箇所を次のように書き換える。
　　var threeUrl = './three.min.js';
　　var controlsUrl = './OrbitControls.js';
わからなければ、これもAIに聞けば直ぐ教えてくれる。

3.5. HSPiP用のデータ作成

ニーズは多くないだろうが、xmlボタンを押すとHSPiP用のテキストファイルを3番目のテキストエリアに吐き出す。
テキストエディター経由か、ダウンロードする。拡張子はhsdxにする。

そのファイルはHSPiPで読み込める。
注意点としては、δHDとδHAの列に何を入れていたとしてもHSPiPではブレンステッドの酸塩基の値として処理され、距離の式はBeerbowerのものになる点だ。
またHSPiPではScoreが実数だった場合、”Donor/Acceptorを使う”を指定しても無視される。またScore 0,1で扱うにしても、HSPiPはBeerbowerの式しか扱えないのでわざわざHSPiPフォーマットで検討を行う必要はすくない。

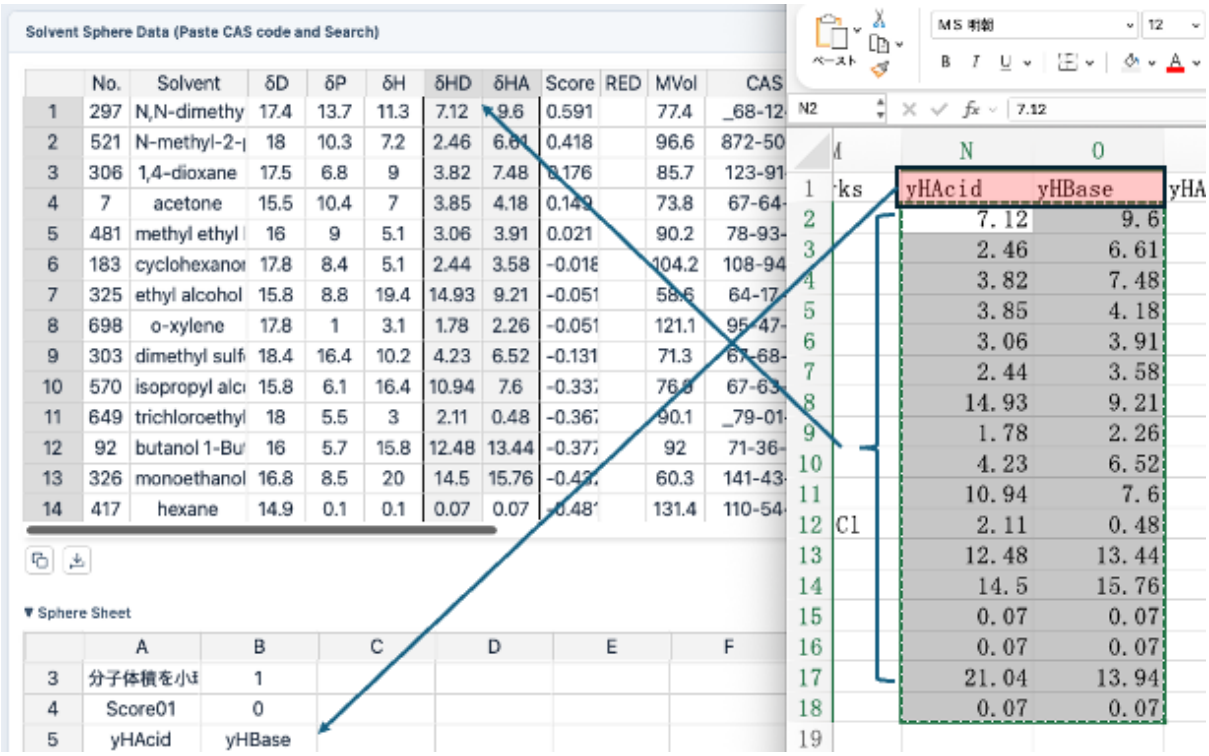
もともとは、HSPiPプラスやPirikaProでHSPiP用のデータを簡便に作成する為の機能で、HDPには必要ないかもしれないが消去しなかったものだ。

3.6. データ消去

Clearボタンをクリックした場合にはデータが消去される。

3.7. 分割された水素結合項の利用方法

Pirika-HDPを用いてCAS番号からテーブルを埋める。その結果を表計算ソフトにペーストしておくしておく。Remarks以降の列に[yHAcid, yHBase]　　[yHAcidL, yHBaseL] [dHDold, dHAold]　[dHDoldL, dHBoldL][yEA, yED]　[yEAL, yEDL]がある。



その列を表計算ソフトから（タイトルは除いて）コピーし、メインテーブルのδHDの1の所にペーストする。そして列の名称はサブ・テーブルのA5にペーストしておく。これがSphere Viewerの軸の名称に使われる。

後は通常の手順通りにSphere Searchを行い、サブ・テーブルの計算結果をエクセルに戻す。拡張酸塩基パラメータの説明に関しては5章以降を参照して欲しい。

3.8. RST（Relative Sedimentation Time) 相対沈降時間

RSTの取り扱いに関してはHSPiPのe-Bookに書いてある。

RST=ts(ρ_p - ρ_s)/η
ts: 実際の沈降時間
ρ_p, ρ_s：粒子(p)と溶媒(s)の密度
η: 粘度

沈降時間をRSTに変更するため、テーブル作成の際に溶媒の密度と粘度を出力に含めてある。

ただし、取り扱いには注意して欲しい。粘度の高い溶媒中では沈降速度が長くなる。それは確かであろう。しかし粘度の高い溶媒はElectron Acceptor性、Electron Donor性も高い。こうしたEA, EDが表面を安定化して沈殿しにくくなっているのだとしたら、粘度で割るということは沈降しにくさを過小評価することになる。
例題の中で、一番沈降時間が長いのはPropylene Carbonateである。これは一番粘度が高いためでRSTにすると、6番目になってしまう。
プロピレンカーボネートの強い極性が、金属ナノ粒子や金属クラスターを安定化させる溶媒として機能する事を考えるとRSTでは過小評価しすぎに思える。

4. データベース

Pirika HDPにはSMILESの構造式から物性を推算する機能は搭載されていない。使える溶媒はデータベースに登録されている溶媒だけになる。論文、特許から分散試験で利用される溶媒を収集した。自分が使いたい溶媒がDBに登録されているか確認する必要がある。要望の多い溶媒は表形式で提供しマニュアルでSpreadSheetに貼り付けていただく。ある程度溜まったら適宜付け加えバージョンアップする。CAS番号を日付に変えるCASキラーが搭載されているソフトがある。Pirika HDPには日付のCASを元に戻す機能もついている。そのようなCAS番号は前頭に"_"がつけてある。ネット等で検索する場合には外して欲しい。

CAS	Solvent
50-00-0	formaldehyde
109-66-0	pentane
60-29-7	diethyl ether
75-56-9	1,2-propylene oxide
110-54-3	hexane
67-64-1	acetone
_107-05-1	3-chloro-1-propene
109-87-5	methylal
121-44-8	triethylamine
107-13-1	acrylonitrile
_75-05-8	acetonitrile
110-00-9	furan
79-20-9	methyl acetate
78-93-3	methyl ethyl ketone (MEK) 2-butanone
108-20-3	diisopropyl ether
142-82-5	heptane
_108-05-4	vinyl acetate
563-80-4	methyl isopropyl ketone
_75-09-2	dichloromethane methylene chloride

141-78-6	ethyl acetate
110-71-4	1,2-dimethoxyethane
107-87-9	methyl propyl ketone
109-99-9	tetrahydrofuran THF
108-21-4	isopropyl acetate
80-62-6	methyl methacrylate
111-65-9	octane
109-74-0	butyronitrile
67-66-3	chloroform
_108-10-1	4-methyl-2-pentanone MIBK
67-56-1	methyl alcohol Methanol
_98-08-8	benzotrifluoride
_79-01-6	trichloroethylene
109-60-4	propyl acetate
108-88-3	toluene
540-88-5	tert-butyl acetate
109-73-9	butylamine
591-78-6	2-hexanone
141-79-7	4-Methyl-3-penten-2-one
616-38-6	Dimethyl Carbonate
108-38-3	m-xylene
105-46-4	sec-butyl acetate
71-43-2	benzene
75-52-5	nitromethane
106-42-3	p-xylene
_110-02-1	thiophene
100-41-4	ethylbenzene
76-13-1	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane CFC-113
110-19-0	isobutyl acetate

554-14-3	2-methylthiophene
123-86-4	butyl acetate
629-14-1	Ethylene Glycol Diethyl Ether
108-87-2	methylcyclohexane
100-42-5	styrene
79-46-9	2-nitropropane
98-82-8	cumene
123-54-6	acetylacetone
108-67-8	mesitylene
108-90-7	chlorobenzene
95-47-6	o-xylene
142-68-7	Tetrahydropyran
_107-06-2	1,2-dichloroethane
_108-03-2	1-nitropropane
71-55-6	1,1,1-trichloroethane
_68-12-2	N,N-dimethylformamide DMF
123-92-2	isopentyl acetate
106-43-4	p-chlorotoluene
108-83-8	diisobutyl ketone
127-18-4	tetrachloroethylene
124-18-5	decane
108-24-7	acetic anhydride
628-63-7	pentyl acetate
110-86-1	pyridine
7732-18-5	Water
56-23-5	carbon tetrachloride
110-82-7	cyclohexane
127-19-5	N,N'-dimethylacetamide DMAc
100-66-3	anisole

106-68-3	Ethyl Amyl Ketone
98-56-6	p-chlorobenzotrifluoride
106-89-8	alpha-epichlorohydrin
64-19-7	acetic acid
108-65-6	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate
120-92-3	cyclopentanone
108-86-1	bromobenzene
64-17-5	ethyl alcohol Ethanol
79-00-5	1,1,2-trichloroethane
108-98-5	phenyl mercaptan
_79-10-7	acrylic acid
111-15-9	2-ethoxyethyl acetate
123-91-1	1,4-dioxane
_2870-04-4	2-Ethyl-m-Xylene
100-47-0	benzonitrile
95-50-1	o-dichlorobenzene
100-52-7	benzaldehyde
_103-09-3	2-ethylhexyl acetate
141-97-9	ethylacetoacetate
107-92-6	butyric acid
108-91-8	cyclohexylamine
64-18-6	formic acid
98-86-2	acetophenone
79-34-5	1,1,2,2-tetrachloroethane
123-39-7	N-methylformamide
872-50-4	N-methyl-2-pyrrolidone NMP
96-48-0	gamma-butyrolactone
107-98-2	Propylene Glycol Monomethyl Ether
109-86-4	2-methoxyethanol methyl cellosolve

107-15-3	ethylenediamine
110-80-5	2-ethoxyethanol cellosolve
98-95-3	nitrobenzene
120-82-1	1,2,4-trichlorobenzene
_493-02-7	trans-decahydronaphthalene
140-29-4	Phenyl Acetonitrile
93-89-0	ethyl benzoate
67-68-5	dimethyl sulfoxide DMSO
71-23-8	propyl alcohol 1-Propanol
119-64-2	1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
110-91-8	morpholine
67-63-0	isopropyl alcohol IPA 2-propanol
108-94-1	cyclohexanone
78-59-1	isophorone
91-17-8	Decalin
97-64-3	ethyl lactate
_90-02-8	salicylaldehyde
108-32-7	Propylene Carbonate
71-36-3	butanol 1-Butanol, Butyl Alcohol
111-76-2	2-butoxyethanol butyl cellosolve
90-12-0	1-methylnaphthalene
111-55-7	ethylene glycol diacetate
112-15-2	diethylene glycol ethyl ether acetate
_493-01-6	cis-decahydronaphthalene
123-42-2	diacetone alcohol
90-13-1	1-chloronaphthalene
78-92-2	sec-butanol 2-butanol
91-22-5	quinoline
78-83-1	isobutanol 2-Methyl-1-propanol

_75-12-7	formamide
71-41-0	1-pentanol
111-77-3	2-(2-methoxyethoxy)ethanol
62-53-3	aniline
111-90-0	2-(2-ethoxyethoxy)ethanol
_108-11-2	4-methyl-2-pentanol
95-57-8	o-chlorophenol
75-65-0	tert-butanol 2-Methyl-2-propanol
124-17-4	Diethylene Glycol Butyl Ether Acetate
_90-11-9	1-bromonaphthalene
103-50-4	dibenzyl ether
100-51-6	benzyl alcohol
112-34-5	diethylene glycol monobutyl ether
502-44-3	epsilon-caprolactone
97-99-4	tetrahydrofurfuryl alcohol
112-35-6	Triethylene Glycol Monomethyl Ether
123-96-6	2-octanol
_116-09-6	Acetol
111-87-5	1-octanol
95-48-7	o-cresol
120-51-4	benzyl benzoate
104-76-7	2-ethyl-1-hexanol
108-39-4	m-cresol
100-63-0	phenylhydrazine
107-21-1	ethylene glycol
141-43-5	monoethanolamine
112-80-1	oleic acid
107-41-5	hexylene glycol
111-46-6	diethylene glycol

57-55-6	1,2-propanediol (propylene glycol)
108-93-0	cyclohexanol
107-88-0	1,3-butanediol
98-00-0	furfuryl alcohol
56-81-5	glycerol
626-38-0	1-methylbutyl acetate
111-62-6	Ethyl Oleate
60-34-4	Methyl Hydrazine
4439-24-1	Ethylene Glycol Monoisobutyl Ether
1559-35-9	Ethylene Glycol Mono 2-Ethyl Hexyl Ether
58985-18-5	dihydroterpinyl acetate
627-45-2	N-Ethyl Formamide
3470-98-2	N-n-Butyl Pyrrolidone
4457-71-0	3-methyl-1,5-pentanediol
2687-91-4	N-Ethyl-2-Pyrrolidone
6837-24-7	N-Cyclohexyl-2-Pyrrolidone
110-49-6	Ethylene Glycol Monomethyl Ether Acetate
2591-86-8	N-Formyl Piperidine
25265-71-8	dipropylene glycol
88-12-0	Vinyl Pyrrolidone
80-73-9	1,3-Dimethylimidazolidin-2-one
646-06-0	1,3-Dioxolane
_605-02-7	1-phenylnaphthalene
5291-77-0	N-Benzyl Pyrrolidone
64-67-5	diethyl sulfate
288-47-1	Thiazole
3741-38-6	Ethylene Glycol Sulfite
79-43-6	dichloroacetic acid
94-96-2	2-Ethyl-1,3-hexanediol

1162-65-8	aflatoxin B_1
112-40-3	dodecane

水のオフィシャルのHSPは3種類ある。
分散用にはHCode 527のHSPを採用している。

Hcode	Tyoe	δD	δP	δH
696	Water	15.5	16.0	42.3
527	Water Complete Misc. (R=13.0)	18.1	17.1	16.9
859	Water 1% Soluble In - Ro=18.1	15.1	20.4	16.5

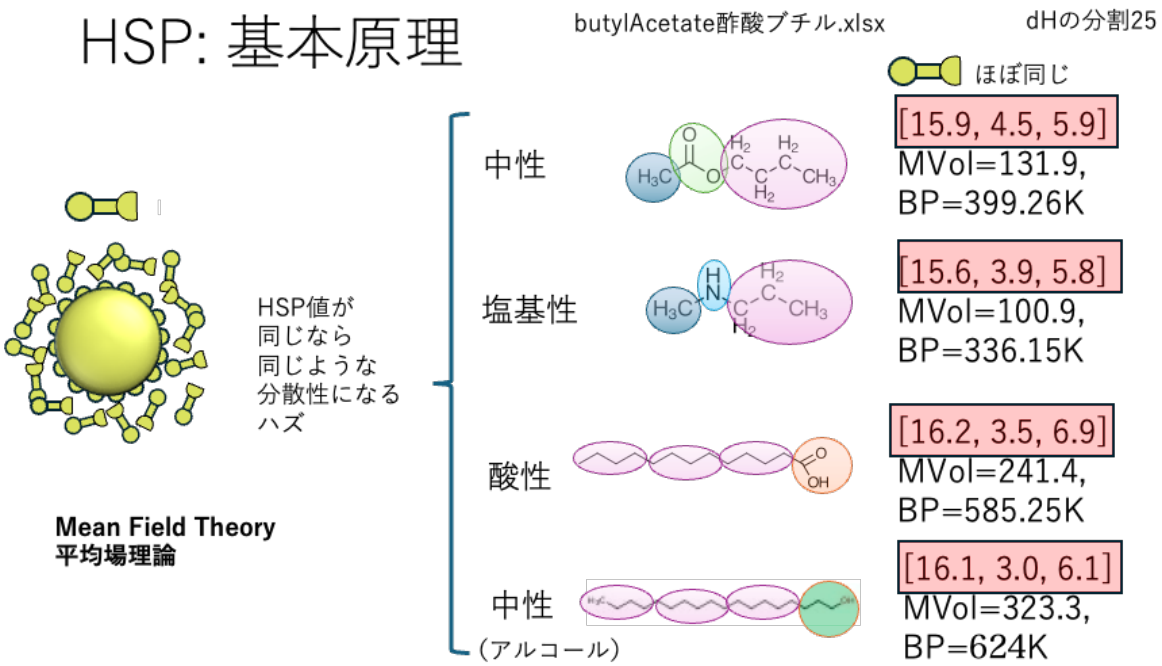
Pirika-HDPにはYMB(SMILESからの物性推算機能)が搭載されていない。
DBに無い化合物は計算できない。
ユーザーからの要請が多いものについては徐々に付け加えバージョンアップを図っていく。

HSPiPプラスのYMBはyHAcid/yHBaseまで
PirikaProのYMBはさらにyEA/yEDまでサポートしている。

5. HSPの水素結合項分割

5.1. HSPの基本原理 Mean Field Theory

HSPの基本原理は、「HSP値が同じなら同じような溶解性・分散性になるはずである」という平均場理論(Mean Field Theory)である。中性の溶質（普通のポリマー）を扱う分にはMFTで上手く行っていた。



分子中の官能基の効果が分子のサイズによって平均化されると分子が酸性であっても塩基性であってもHSPがほぼ同じになってしまう問題点がある。
中性である酢酸ブチル[15.9, 4.5, 5.9]、
塩基性であるメチルプロピルアミン[15.6, 3.9, 5.8]、
酸性であるtridecanoic acid[16.2, 3.5, 6.9]、
中性である1-オクタデカノール[16.1, 3.0, 6.1]

「同じHSPなら同じ溶解（分散）性を示す」は周期律表で水素、炭素、窒素、酸素、フッ素だけを持つ中性分子の溶解性にだけ適用できると言い換える事ができる。

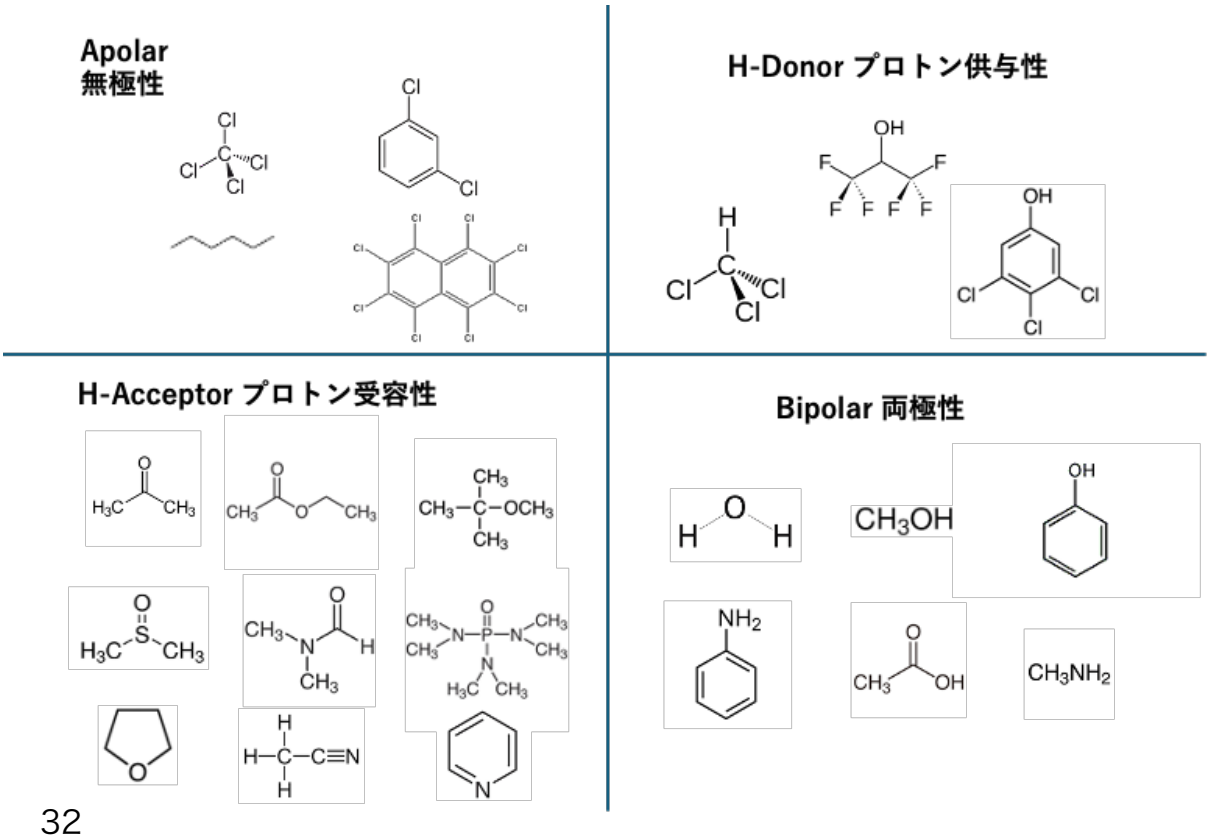
δHの酸、塩基性分割に関しては、HSPiP ver. 3.1から搭載（2010年)されている。

5.2. プロトン供与性、プロトン受容性

5.2.1.ブレンステッドの酸塩基

プロトンを供与する性質を持つ化合物をブレンステッドの酸と呼ぶ。いわゆる活性水素(電気陰性度の大きい酸素や窒素につく水素）を持つ化合物でカルボン酸、アルコール、アミンが該当する。このような酸素や窒素はローンペアを持ちプロトンの受容体にもなりうるので両極性の溶媒に分類される。純粋なプロトン供与性の化合物としてはクロロホルム, ヘキサフルオロイソプロパノール、トリクロロフェノールなどがあるが種類は少ない。
プロトン受容性の溶媒をブレンステッドの塩基と呼ぶ。ヘテロ原子(N, O, P, S)を持ち活性水素を持たないものは皆ブレンステッドの塩基になる。炭化水素や炭化水素の塩素体は無極性の溶媒に分類される。

•Apolar　無極性
四塩化炭素、m-ジクロロベンゼン、ヘキサン、パークロロナフタレン
•H-Donor　プロトン供与性
クロロホルム, ヘキサフルオロイソプロパノール、トリクロロフェノール
•H-Acceptor　プロトン受容性
アセトン、酢酸エチル、t-ブチルメチルエーテル、DMSO,DMF,ヘキサメチルリン酸トリアミド, テトラヒドロフラン,アセトニトリル, ピリジン
•Bipolar　両極性
水、メタノール、フェノール、アニリン、酢酸、メチルアミン



ブレンステッドの酸塩基の強度を定量化するためロンドン大学のAbraham教授を訪ね化合物のAcid, Baseの値を頂いた（2010年）。そのAbraham-AcidとAbraham-baseをSMILESの構造式から推算するQSPR式を構築しYMBに搭載した。
YMBを使うと、δD, δP、δH、Abraham-Acid、Abraham-baseを推算する事ができるようになった。
しかし、Abraham-Acid、Abraham-baseをHSP理論にそのまま持ち込むことはできない。
HSPの熱力学的健全性の為には次式を満足する必要がある。

$$tot\ HSP^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2 = (heat\ of\ vaporization/Mol\ Volume)$$

トータルの蒸発潜熱と矛盾しない為にδHacid、δHbaseには次の制限が必要になる。

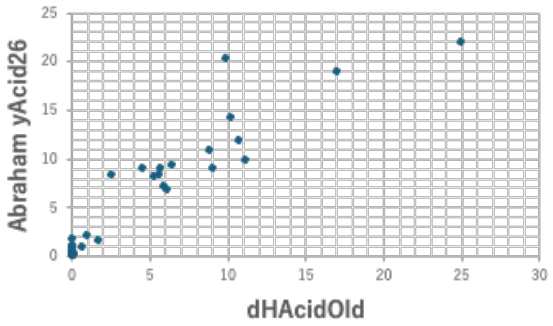
$$\delta H^2 = \delta Hacid^2 + \delta Hbase^2$$

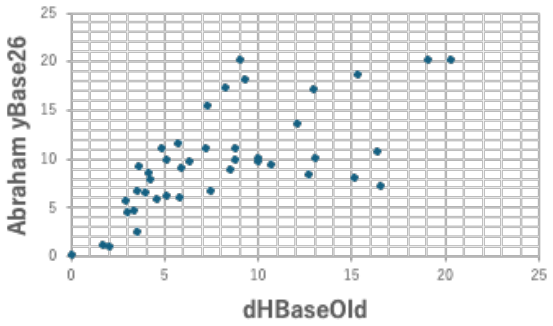
そしてδHacid、δHbaseの比率は次式を満足するように決定される。

δHAcid : δHBase=Abraham-acid : Abraham-base

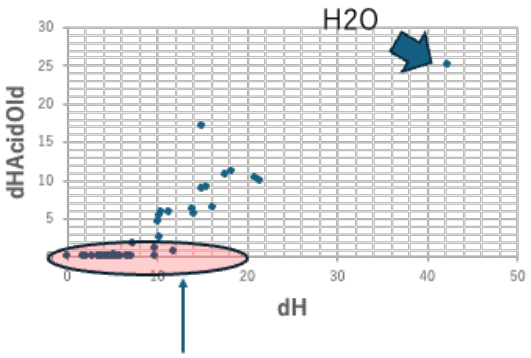
YMBで δH、Abraham-Acid、Abraham-baseが推算できるので、δHacid、δHbaseが推算できる。HSPiP ver. 3.1から搭載（2010年)されている。

HSPiP ver. 5以降はδHAcid、δHBaseは直接YMBを用いて推算している。それは推算(δH)の推算(Abraham-Acid、Abraham-base)になるので精度が低下するためである。
HSPiPではδHAcidをδHD、δHBaseをδHAと表記している。これはルイスのドナー、アクセプターと混乱するので良くない命名だ。HSPiPではHDはプロトン・ドナー、HAはプロトン・アクセプターである。
最終的に用いているδHAcid , δHBaseとAbraham-acid、Abraham-baseの関係は次のようになる。Abrahamのパラメータはスケールも含め山本が調整を行っている。



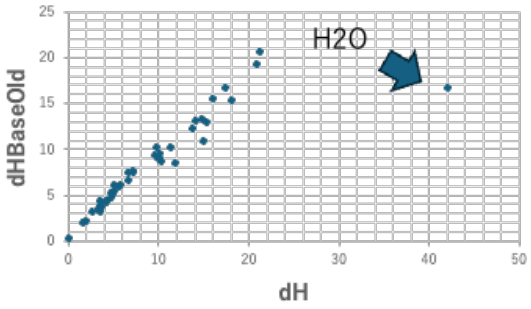


δHDはアルコール、アミン、カルボン酸、クロロホルム以外はゼロになる。
値を持つものはおおよそdHacidOld=(1/2)*dHとなる。
δHAはおよそdHbaseOld=dHとなる。



両性のアルコール、アミン、カルボン酸以外はゼロ

$dH_{acid}Old=(1/2)*dH$

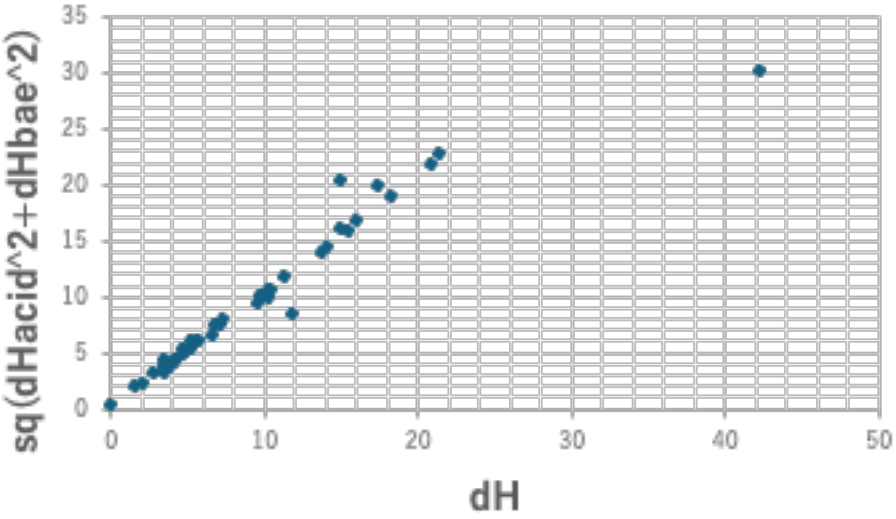


ほとんどの化合物では

$dH_{base}Old=dH$

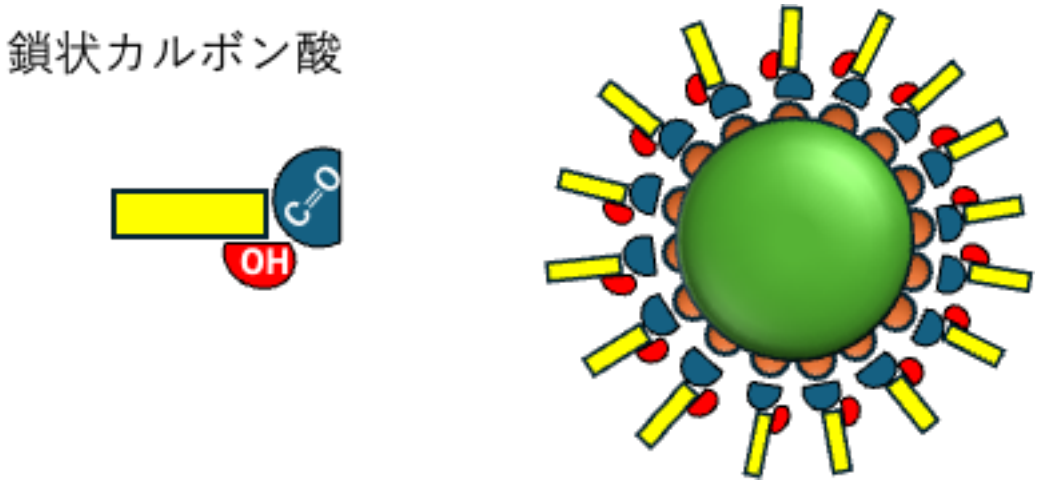
定義式からは次式が成立するはずである。
$dH^2 = dHacidOld^2 + dHbaseOld^2$

最新版ではdHAcidOld、dHBaseOldを直接YMBを用いて推算するので少し値はブレる。



5.2.2. pirikaの酸塩基分割法

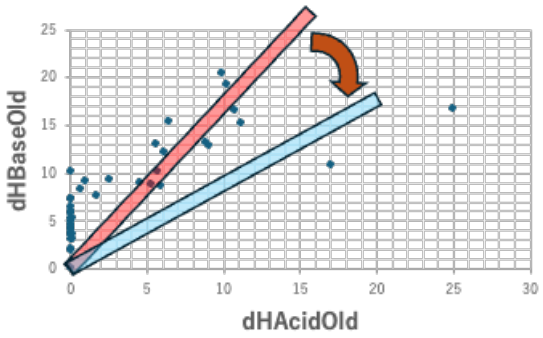
酸塩基の定義にはAbraham以外にも多くのものが存在する。
Kamlet-Taft, Gutmann, Fawcett, Catalan, Swain, MOSCEDなどである。
ルイスの酸塩基は後述する。ここではブレンステッド・タイプの酸塩基分割法の改良法を説明する。
「3.2. ハンセンの溶解球探索-定量的な解析」で説明したようにδHをδHD、δHAに分割して4D-HSPとして解析しても良いことは無かった。それはカルボン酸、アルコール、アミン、クロロホルム以外の溶媒はδHAcidがゼロになる。
$\delta H^2 = \delta Hacid^2 + \delta Hbase^2 = (0)^2 + \delta Hbase^2$
$\delta H^2 = \delta Hbase^2$
つまりほとんどの溶媒で分割の効果は無いことになる。
ポリマーの溶媒としてアルコールはほとんどの場合に貧溶媒である。4D-HSPにした所でポリマーを溶かす溶媒は3D-HSPそのものになる。視認性が悪くなるだけで精度が高くなることは無い。
カルボン酸やアルコールが分散（溶解）の主役になり得ることもある。
カルボン酸含有のポリマー、表面が酸性、塩基性の顔料の分散の場合である。

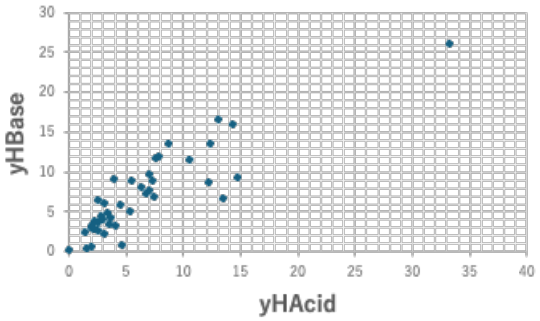


無機物の表面を長鎖のカルボン酸、アミンで修飾し安定性を高めることはよく行われている。本来、このような場合にはルイスの酸塩基を用いるべきである。しかし、ルイスの酸塩基をHSP理論に安全に取り込むには、もう少し時間がかかる。
2010年から搭載される酸塩基分割**δHDをδHAcidOld, δHAをδHBaseOld**と表示する。Pirika.comの山本が開発した分割は**yHAcid, yHBase**と表記する。

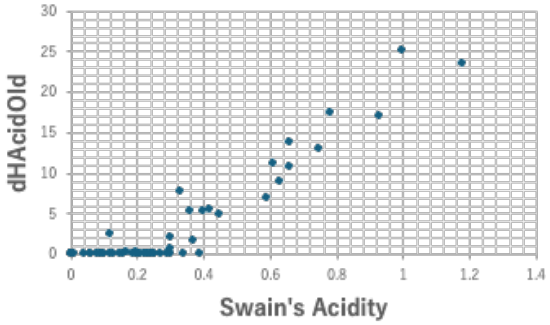
yHAcid, yHBase分割のコンセプト

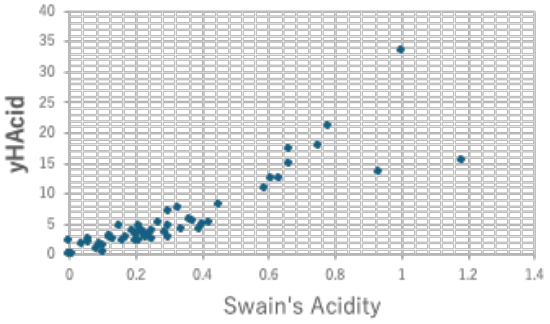
dHAcidOldの問題点は多くの溶媒で値がゼロとなることだ。
特に問題となるのは、Beerbowerの距離の式だ。
4D-Beerbower距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+\mathbf{2}*(\delta HD_D-\delta HD_S)*(\delta HA_D-\delta HA_S))}$
δHD_DとδHD_SがゼロであればδHA_DやδHA_Sがどのような値であっても水素結合項がゼロになる。2次元のHSPで評価するようなもので精度の向上は無い。
ちなみにHSPiPに搭載されている距離の式はBeerbower距離である。
それに対して、yHAcid, yHBaseはdHAcidOld, dHBaseOldを無極性溶媒以外をバランスをとって回転させたものになる。





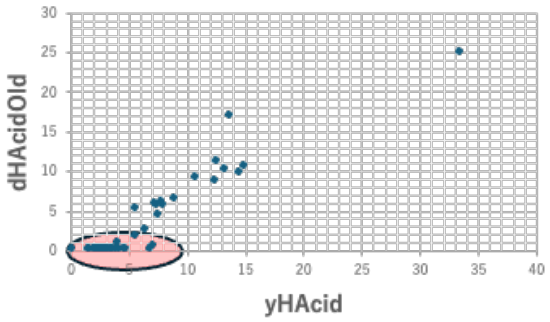
一般的なブロンステッドやルイスの酸塩基が「単独の性質」に注目するのに対し、Swainの酸塩基(巻末を参照）は反応機構における両座性（協奏機能）に焦点を当てる。塩基が電子を押し込み（プッシュ）、同時に酸が電子を引き抜く（プル）協奏的（プッシュ・プル）の考え方はBeerbowerタイプの距離の式には都合の良い考え方である。

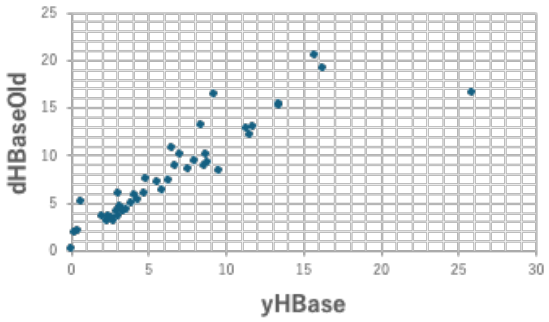




Swainの酸性度は、活性水素を持つ化合物以外(dHAcidOld=0）にも値が割り振られている。山本のyHAcidはSwainのものに近い。

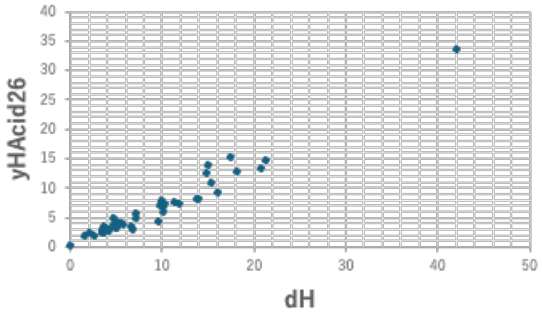
yHAcidとdHAcidOld、 yHBaseとdHBaseOldの関係をグラフに示す。

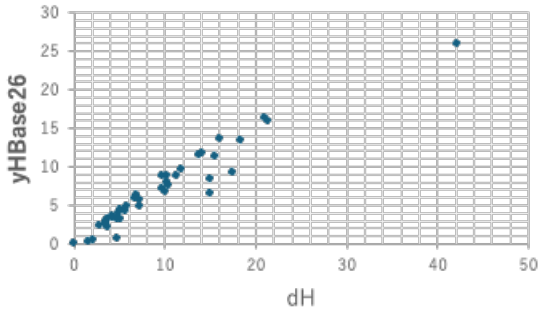




グラフから次の関係がわかる。
yHacid=(3/2)*dHacidOld　（dHacidOldがゼロになる領域には補正が入る）
yHbase=(3/4)*dHBaseOld

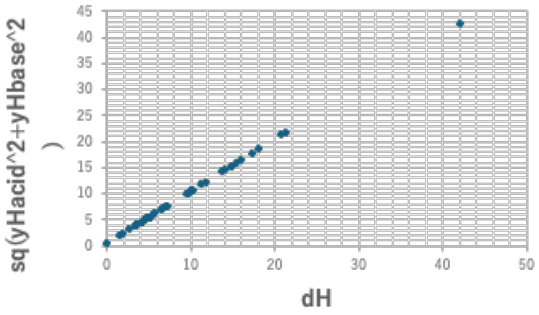
また、δHに対する関係をグラフに示す。

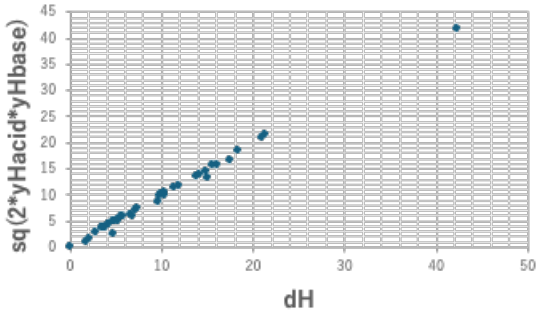




おおよそ次式が成立する。
yHacid=(3/4)*dH
yHbase=(3/4)dH
ここで、δ**Hとの関係では”dHacidOldがゼロになる領域には補正”が入らないことに注意が必要だ**。
δHは先に説明したように、単なる水素結合項ではなく、配位エネルギー、π/πスタッキング、電荷移動相互作用などが全て押し込まれている。dHacidOldでは水素結合項だけを持ってきたので誤った解釈になった。

熱力学的健全性の確保のためには次式が成立している必要がある。
tot $HSP^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2$ = (heat of vaporization/Mol Volume)

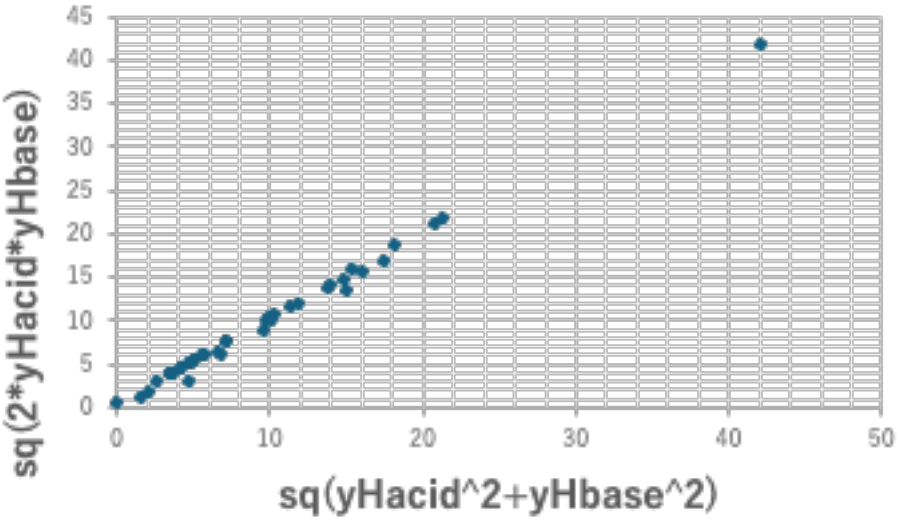




グラフから次式が成立していることが分かる。
dH =sqrt($yHacid^2$ +$yHbase^2$)
dH =sqrt(2*yHacid *yHbase)

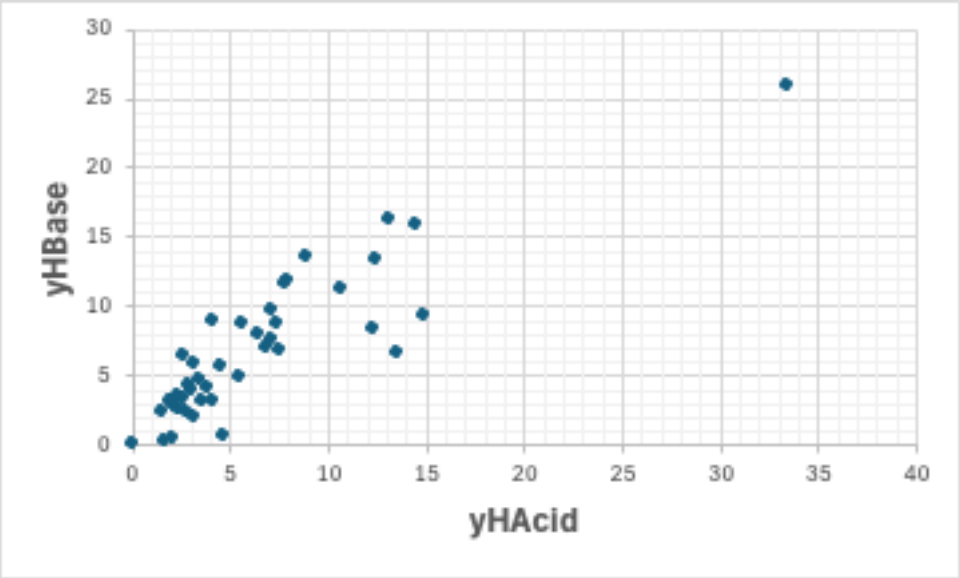
そこでyHAcid, yHBaseはいわゆるHSP距離（4というファクターが入るがユークリッド距離）にも4D-Beerbower距離にも使え、熱力学的健全性も確保できることがわかる。

4D-ユークリッド距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+\mathbf{(\delta HD_D-\delta HD_S)^2+(\delta HA_D-\delta HA_S)^2})}$
4D-Beerbower距離
$\sqrt{(\ \mathbf{4}*(\delta D_D-\delta D_S)^2+(\delta P_D-\delta P_S)^2+\mathbf{2*(\delta HD_D-\delta HD_S)*(\delta HA_D-\delta HA_S)})}$



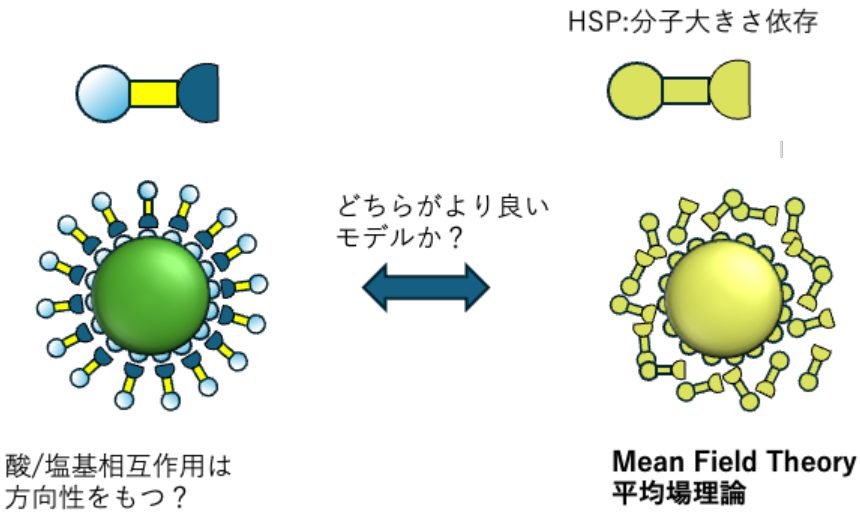
sqrt($yHacid^2$ +$yHbase^2$) = sqrt(2*yHacid *yHbase)がほぼ成立する。

化合物がどちらかというと酸性、どちらか言うと塩基性は次のグラフの対角線で評価される。

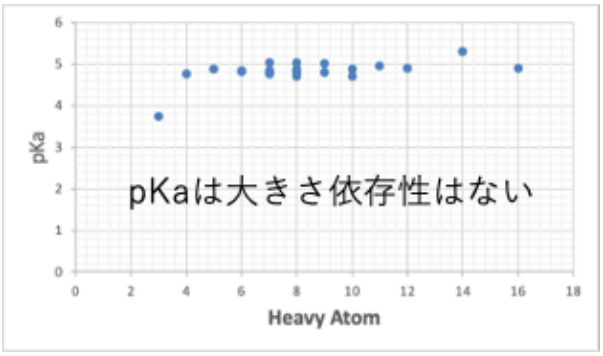


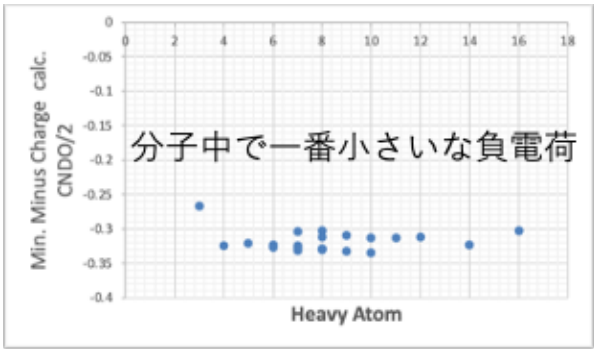
ほとんどのものがどちらかというと塩基性に分類（対角項よりも上）されるのは、ブレンステッドの定義とも一致する。どちらかというと酸性に分類される化合物は対角項よりも下に配置される。

5.2.3. 分子中で一番大きく影響する官能基だけが働く

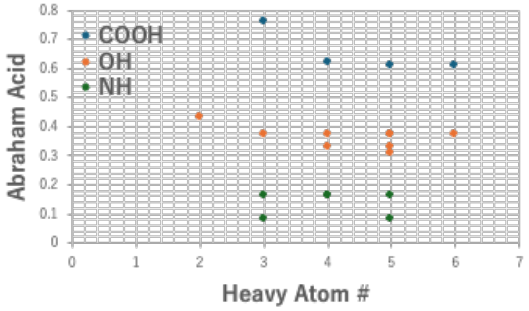


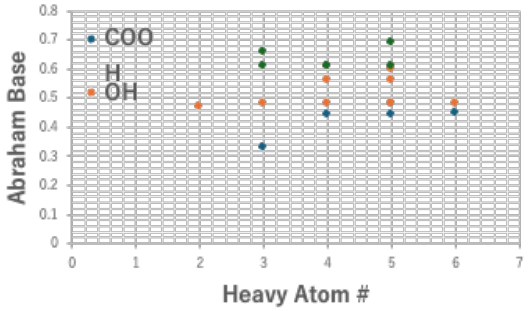
この場合カルボン酸のどんな物性が分散に影響を与えているのだろうか？
カルボン酸の鎖長に依存しない（ギ酸と酢酸を除く）と仮定するとpKaや分子中の一番小さな負電荷が効いている可能性がある。





Abrahamの酸塩基で説明できるなら鎖長には依存しない。

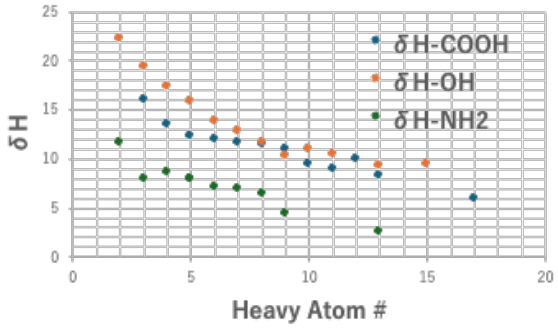


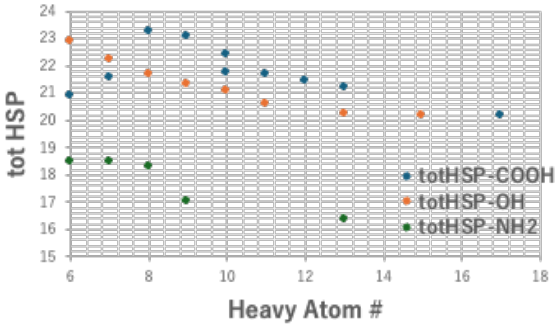


直鎖か側鎖ありかで少し変わることがあるが、pKa, 負電荷, Abrahamの酸塩基は鎖長には依存しない。

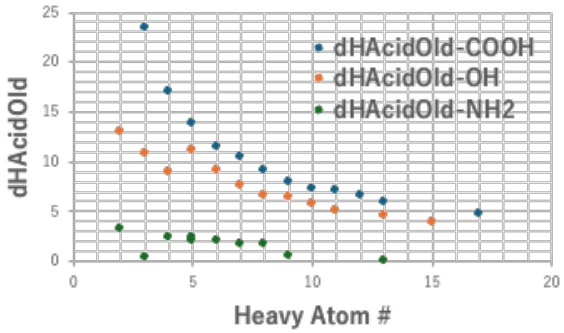
HSPは分子中のδHは分子が大きくなるに連れ小さくなる。
水素結合性の官能基が分子中に存在すると水素結合してをして蒸発しにくい。
分子が大きくなると蒸発しにくい。
分子が大きくなるに連れ分子体積あたりの水素結合性基の影響は小さくなる。

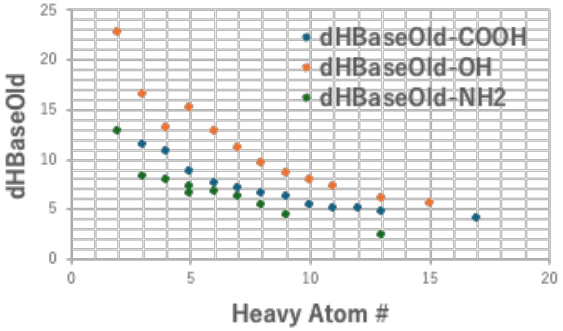
tot HSP^2 = δD^2 + δP^2 + δH^2 = (heat of vaporization/Mol Volume)



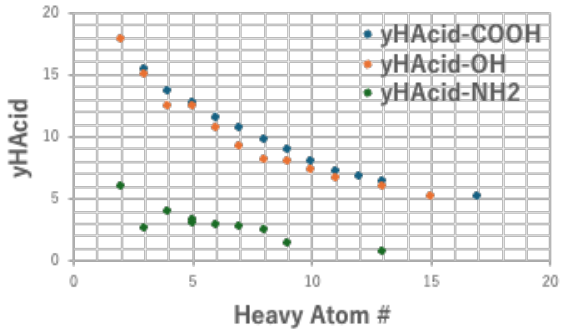


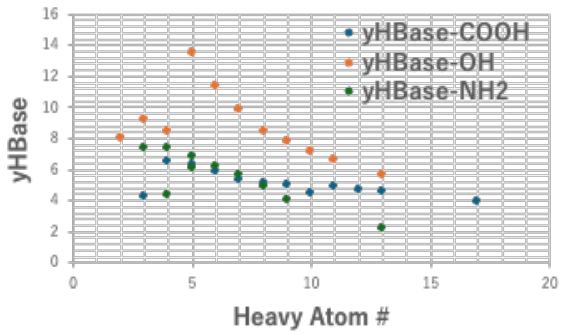
同様にδHを分割したδHAcidOld, δHBaseOldの値も分子が大きくなるにつれ小さくなる。





yHAcid, yHBaseもδHをベースに計算するので同じ傾向がある。

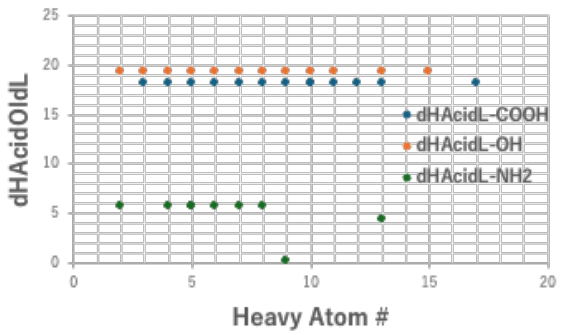


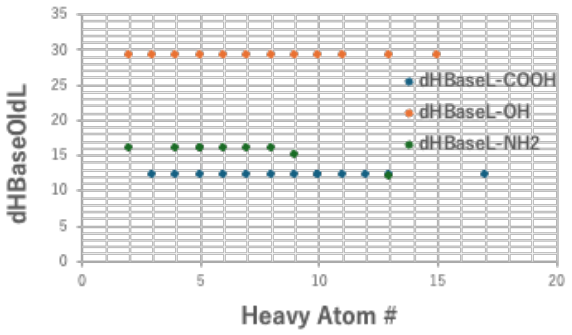


L付きAcid, Baseパラメータ

　pKa, 負電荷, Abrahamの酸塩基のように鎖長に依存しない[δHAcidOldL, δHBaseOldL]、[yHAcidL, yHBaseL]を"L"（最大値のみ）付きで提供する。HSPiPには ver. 6.2から[δHAcidOldL, δHBaseOldL]を提供している。
まず、YMBの扱う原子団にδHAcidOld, δHBaseOld、yHAcid, yHBaseを割り振る。その際には非線形性を入れない。
そして、L付きの物性値を計算する時には、分子が持つ原子団のうち最大の値を返す。
そこでの問題は複数の原子団を持つ場合である。エタノールとエチレングリコールで最大の原子団は1級水酸基であるので同じになってしまう。そこで複数の官能基がある場合には混合則を使っている。

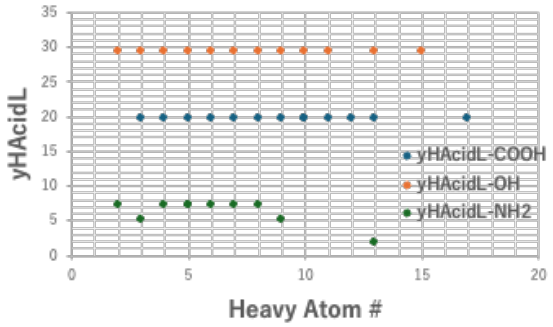
[δHAcidOldL, δHBaseOldL] アミンで同一にならないのは、N、NH,　NH2が混在するためである。（アルコールは1級水酸基を持つものだけを表示している）

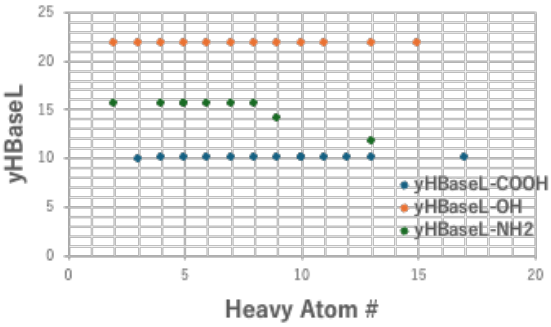




大事な点は、[δHAcidOldL, δHBaseOldL]はカルボン酸、アルコール、アミン、クロロホルム以外の通常溶媒ではδHAcidOldLがゼロになる点である。δHAcidOldがゼロなので当然である。

[yHAcidL, yHBaseL]



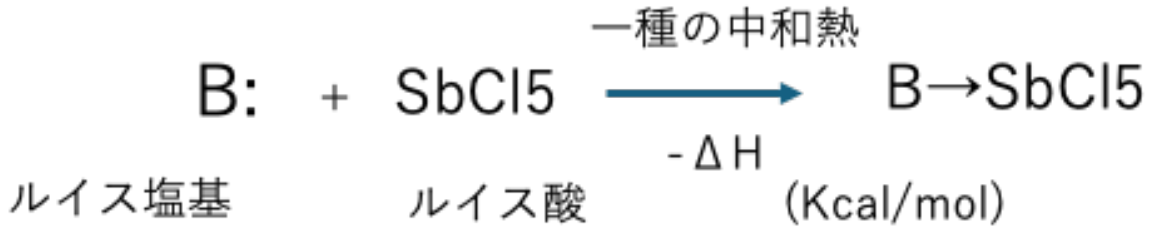


yHAcidLは通常の溶媒にも割り振られる。

5.3. ルイスの酸塩基：

Gutmann, ルイスの塩基(DN)：電子対の供与(Electrol Donor)

ほとんど配位能力を持たない1,2ジクロロエタン溶媒中での標準的な強いルイス酸、５塩化アンチモン(SbCl5)との中和熱(ΔH)をDN(Donor Number)と定義する。



ローンペアを持っている化合物はルイス塩基の性質を持つ。電子対ドナー (ED)

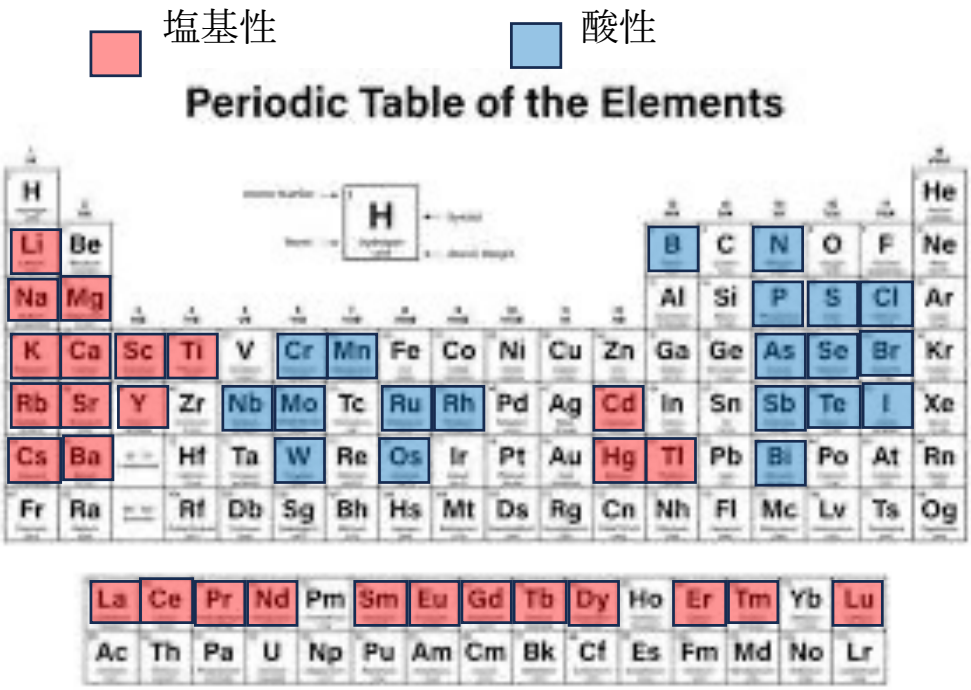
Gutmann, ルイスの酸(AN)：電子対の受容(Electron Acceptor)

アクセプター能力を持つ溶媒中でトリエチルホスフィンオキシド(C2H5)3P=Oの^{31}P-NMRのケミカルシフトをAN(Acceptor Number)と定義する。

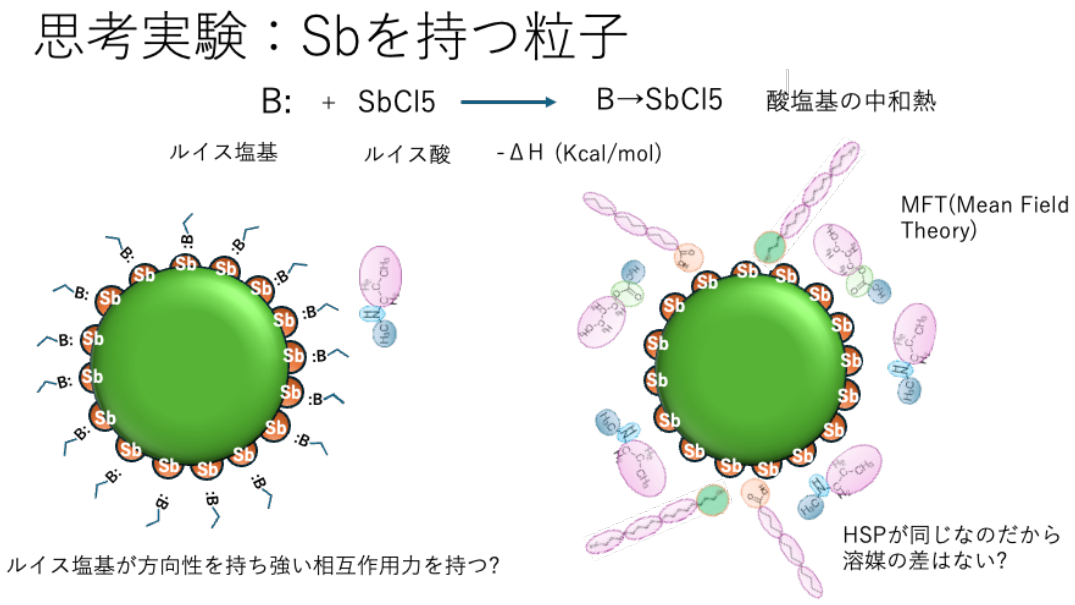


DN(中和熱)とAN(ケミカルシフト)で単位が異なる。大きさの大小によって酸と塩基が決まるわけではない。

無機物の分散を取り扱う場合には、プロトンの受授で考えるブレンステッドの酸塩基では不十分な場合が多い。



多くの金属陽イオンはルイス酸に属する。
これらは例外なく低エネルギーの空軌道を持っており、電子対を受け入れやすい。
ただし、yHAcid/yHBaseと同じくルイスの酸と塩基の性質を両方持ち、どちらかというと片方が強いという表現になる。



こうした金属は3次元のHSPで表現できるか思考実験を行ってみよう。HSPはMFT(Mean Field Theory)で同じHSPであれば同じような溶解性（分散性）を示すはずである。カルボン酸のような酸とアミンの塩基でも3-HSPがほぼ同じなら同じような結果になるはずであ

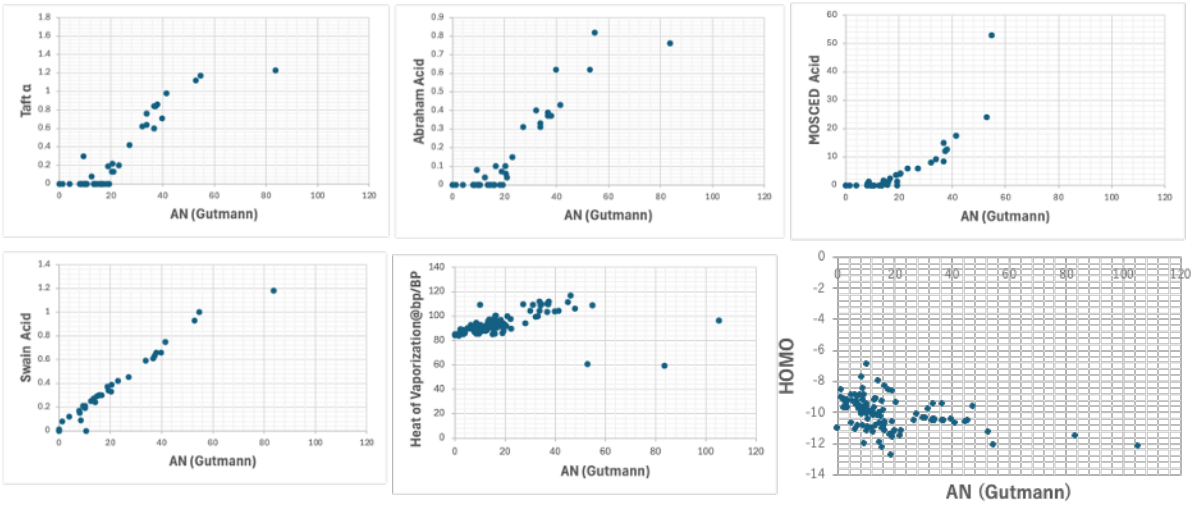
る。しかし、ルイス酸であるSbを持つ微粒子があった場合には、アミンと中和熱を出すはずである。

非常に期待度が高いが、AN, DNの実測値は高々150化合物しか知られていない。

GutmannのAN, DN値の補完

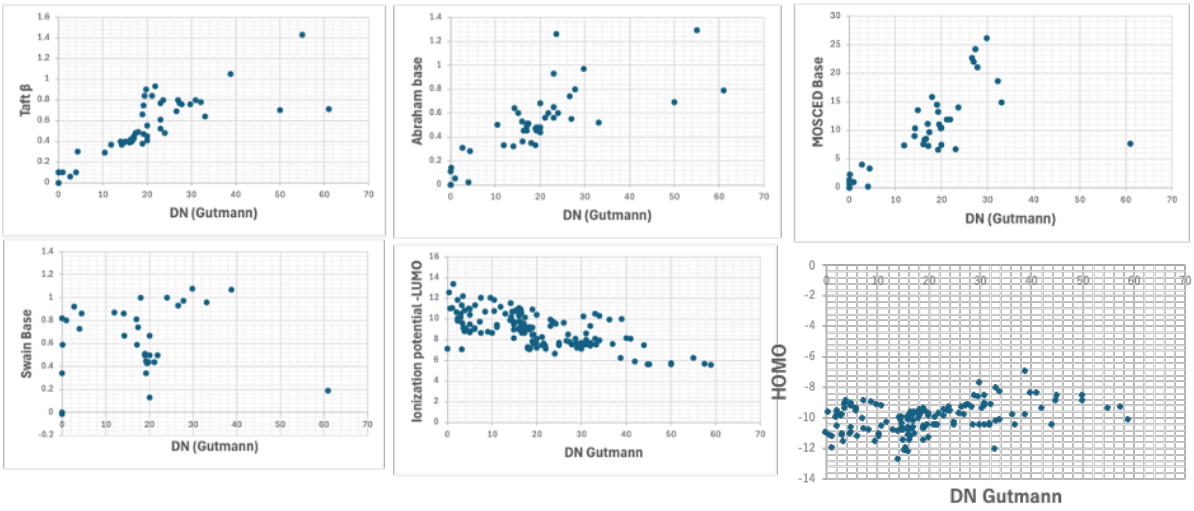
溶媒分子の分子構造からAN, DNを推算するためにはAN, DN値の補完を行い、広い官能基のパラメータを決定する必要がある。そこで他の酸塩基定義式の値と比較検討を行った。

GutmannのANと他の指標



Taft α、Abraham Acid, MOSCED Acid, とは、ANが20以下では相関が低い。これは活性水素を持たない場合にAcidがゼロになるのに対し、ANは値を持つ事に由来する。
Swain AcidがANと非常に高い相関を持つが、Swain Acidの値が決定されている化合物はGutmannと比べてもさらに少ない。興味深いのが、沸点における蒸発潜熱を沸点で割った値(Troutone数）と高い相関を持つことだ。水素結合性を持たない溶媒は正則溶媒と呼ばれ、Hv/BPは一定値(82J/K)を示すというTroutoneの通則がある。それ以上の蒸発潜熱が必要になるのは水素結合のネットワークを壊すのにさらに大きなエネルギーが必要になるためである。横軸は本来はAN*DNであるべきである。分子軌道法の計算結果のうちHOMOは相関がありそうであるが、分子の種類を3タイプに分ける必要があるかもしれない。
ANが20以上になるものについては他の式からの補完で埋めることが可能である。問題はANが20以下のものである。Troutone数や分子軌道計算の結果から値を仮に決め、他の物性値との関係から修正を起こっていく。例えば溶媒の粘度は分子の体積で補正をかければ、AN, DNが大きい溶媒ほど粘度が高くなる。その関係が仮決めした値と大きく異なる場合には修正していく。

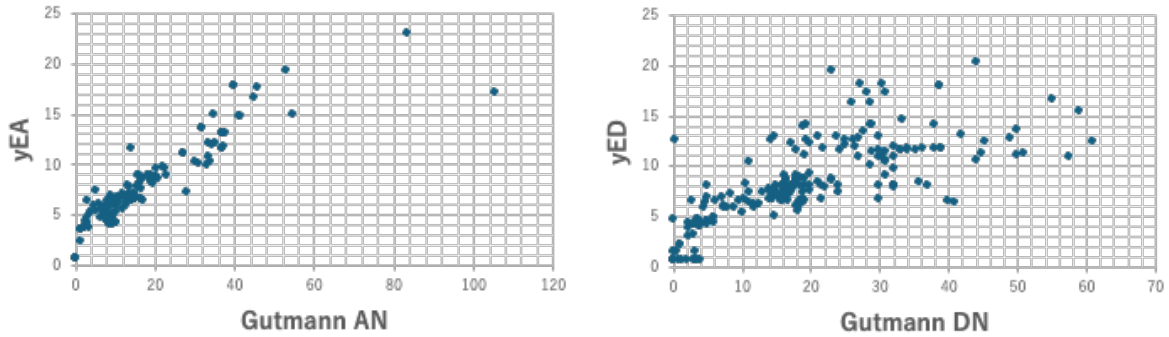
GutmannのDNと他の指標



Taft β、Abraham Base, MOSCED Baseとおおよその相関があるので、おおよその値を仮決めするのは容易である。Troutone数や粘度から修正していく場合には、DNの値は正しいとしてANの方を動かすことが多い。

AN, DN数のスケーリング

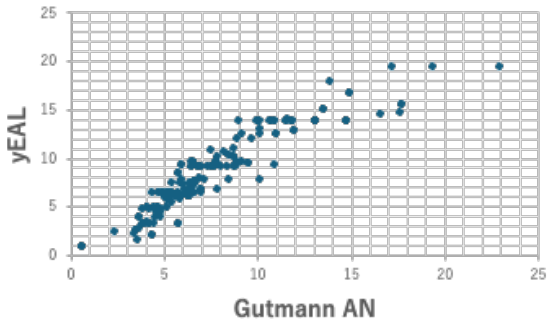
DN(中和熱)とAN(ケミカルシフト)であるので値をそのままHSP理論の中に入れることはできない。

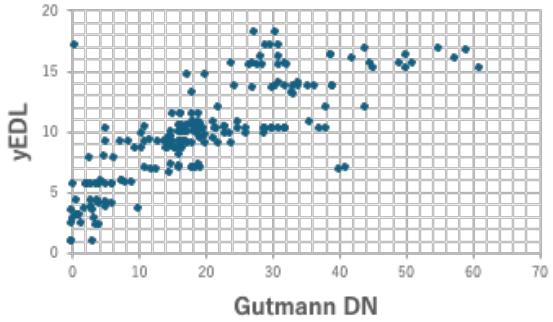


HSP理論で用いるANをpirika.comの山本が決めた値としてyEA(yamamoto Electron Acceptor)と呼ぶ。同様にDNをyED(yamamoto Electron Donor)と呼ぶ。
おおよそ次のような値になっている。
yEA=(15/40)*Gutmann AN
yED=(10/30)*Gutmann DN
特にyEDでは大きく乖離している溶媒がある。これは複数の官能基を持つ場合の混合則が無いことに由来している。エチレングリコールのように水酸基を2つ持つものが上にずれる。

分子中で一番大きい値を持つ官能基だけを考える

yHAcid/yHBaseと同じようにyEA/yEDのパラメータを官能基に割り振り、分子中で一番大きい値を持つ官能基だけを見るyEDL/yEALを設計した。





おおよそ次のような値になっている。
yEAL=Gutmann AN
yED=(1/2)*Gutmann DN

おおまかにはyEDよりyEDLの方が良くなっているが、一番大きな官能基を見るという方法では不十分であることが分かる。ED性を持つ官能基がどのような官能基と結合しているかでED性が変わることに起因している。結合情報を加味して係数を定めるpirika-DGC(Dynamic Group Contibution)の結果が出つつある。2027年には全面的に改定する予定だ。

熱力学的健全性

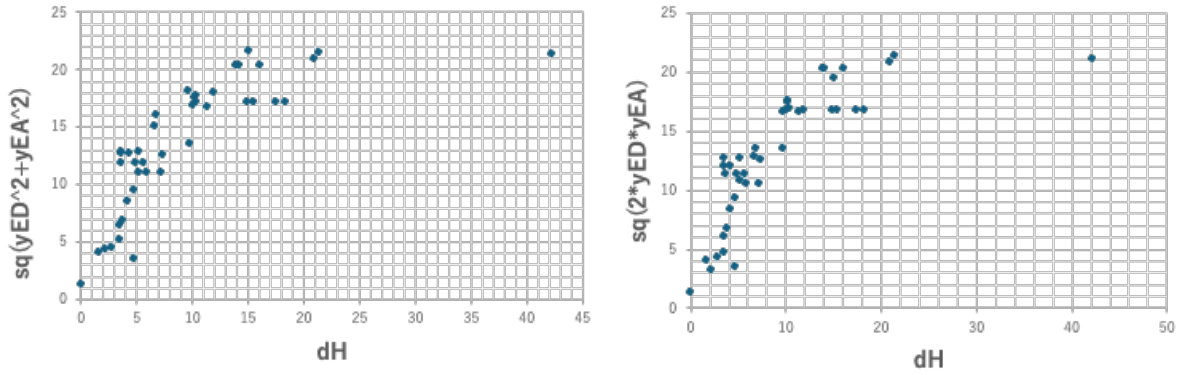
基本的に、ルイスの酸塩基を用いる場合には熱力学的健全性は保証されない。

tot HSP^2 = δD^2 + δP^2 + δH^2 = (heat of vaporization/Mol Volume)

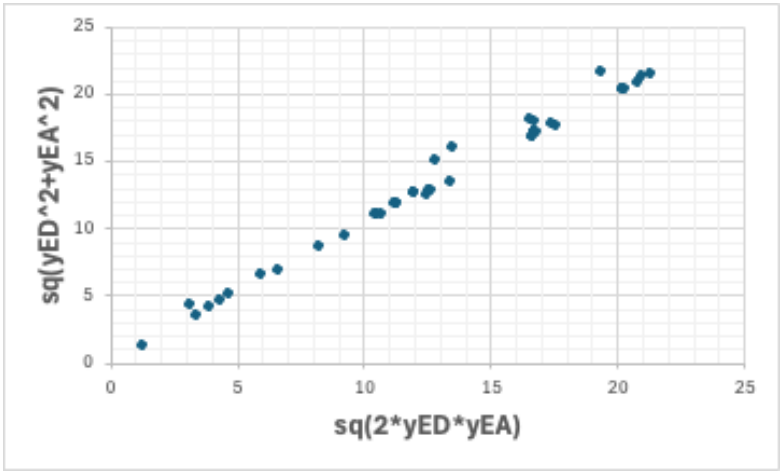
4D-ユークリッド距離
√(4*(δDD-δDS)2+(δPD-δPS)2+(δHDD-δHDS)2+(δHAD-δHAS)2)
4D-Beerbower距離
√(4*(δDD-δDS)2+(δPD-δPS)2+2*(δHDD-δHDS)*(δHAD-δHAS))

特にBeerbower距離の場合、次の場合に(δHDD-δHDS)*(δHAD-δHAS)が負になる。
(δHDD＞δHDS)　(δHAD＜δHAS)
(δHD_D＜δHD_S)　(δHA_D＞δHA_S)
酸塩基の交換反応で発熱する分距離の式の中がマイナスになりうる。

熱力学的に健全であればδHの蒸発潜熱分がyED, yEAに割り振られるはずであるが下図に示すように、少し非線形にずれている。



ただし、sq(yED^2+yEA^2)とsq(2*yED*yEA)の間には次図の関係が成立しているので、4D-ユークリッド距離と4D-Beerbower距離のどちらにも適用できる



Swainの酸塩基

Swainの酸塩基（親電子性・親核性触媒作用）は、有機化学者ガードナー・スウェイン（C. Gardner Swain）によって提唱された概念で、酸（親電子剤）と塩基（親核剤）が「協奏的（同時）」に働くことで反応が劇的に加速するという特徴を持っています。
一般的なブロンステッドやルイスの酸塩基が「単独の性質」に注目するのに対し、Swainの概念は反応機構における両座性（協奏機能）に焦点を当てています。

💡 Swainの酸塩基の主な特徴

1. 協奏的（プッシュ・プル）触媒作用
反応物に対して、塩基が電子を押し込み（プッシュ）、同時に酸が電子を引き抜く（プル）ことで、反応の活性化エネルギーを著しく低下させます。

- 単独では遅い反応が、酸と塩基が同時に作用することで爆発的に速くなります。
-

2. 有名な具体例：ムタロターゼモデル（2-ピリドンの例）
Swainの概念を説明する最も有名な例が、2-ピリドン（2-Pyridone）によるグルコースのムタロターゼ（変旋光）触媒反応です。

- 2-ピリドンは分子内に「酸性部位（-NH）」と「塩基性部位（-C=O）」を理想的な配置で併せ持っています。
-
- これにより、グルコースの開環反応において、一方がプロトンを奪うと同時に、もう一方がプロトンを与えるという「1分子で同時に行う酸塩基触媒」として機能します。
-
- この協奏効果は、フェノール（酸）とピリジン（塩基）を単に混ぜただけの触媒よりも、数千倍以上も高い触媒活性を示します。
-

3. 生体内の酵素反応の基盤
この「酸と塩基が最適な位置で同時に働く」という特徴は、生体内の酵素（エンザイム）の反応機構そのものです。酵素の活性中心では、複数のアミノ酸残基がSwainの酸塩基のように協奏的に働くことで、常温・常圧下での高速な化学反応を実現しています。

📊 他の酸塩基概念との比較

概念	定義の基礎	特徴・主眼
Arrhenius	水溶液中の \(H^+ /	水の中だけの限定的な定義
Brønsted-Lowry	プロトン（\(H^{+}\)）の授受	最も一般的に使われるプロトン移動
Lewis	電子対の授受	錯体形成や有機反応全般をカバー
Swain	**親電子・親核の同時作用**	**反応を加速させる「協奏的触媒作用」に特化**

Swainの酸塩基触媒について、さらに具体的な反応機構（矢印の動き）やハメット則（Swain-Lupton式）といった定量的な側面など、どの部分を深く知りたいですか？