

## 量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発

### — 脱プロトン化反応における酸解離定数の推定 —

(福島大・理工) ○高瀬 つぎ子 田村 千尋 大山大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulations: An estimate of acid dissociation constants in deprotonation reactions (*Fukushima University*) ○Tsugiko Takase, Chihiro Tamura, Dai Oyama

When we estimate acid dissociation constants ( $pK_a$ ) of organic compounds, it is difficult to utilize the proton free energy ( $G(H^+)$ ) after dissociation using general quantum chemical calculations. In recent years, some attempts to estimate  $G(H^+)$  for simple molecules by comparing the calculated free energy difference ( $\Delta G$ ) with  $pK_a$  have been carried out. In this work, we developed a new teaching material for student experiments for estimate of  $pK_a$  using quantum chemical calculations. Additionally, we examined its validity as the teaching material for student experiments.

**Keywords :** *Quantum chemical simulations; Acid dissociation constants; Solvation free energy*

これまで、学部初年級の化学実験において、『分光学的手法を用いた有機化合物の酸解離定数 ( $pK_a$ ) の推定』というテーマは幅広く行われてきた。しかし、有機化合物の  $pK_a$  を量子化学シミュレーションを用いて推定する場合、『解離後のプロトンの自由エネルギー ( $G(H^+)$ ) を汎用の量子化学計算を用いて、精度よく推定できない』という問題が生じていた。近年、カルボキシル基を有する低分子化合物に対して、計算で得られた自由エネルギーの差 ( $\Delta G = [G(R-COO^-) - G(R-COOH)]$ ) と実測で得られた  $pK_a$  との比較から  $G(H^+)$  を推定する試みが行われている<sup>1)</sup>。今回、この手法を利用して、各種の有機化合物 (R-COOH, Ar-COOH, R-OH, Ar-OH (R:脂肪族, Ar:芳香族)) の実測の  $pK_a$  と DFT 計算を用いて推定した  $\Delta G$  との相関を解析したところ、両者の間に比例関係が成立することが明らかになった (Fig. 1:  $R^2 = 0.96$ )。また、 $\Delta G$  と  $pK_a$  の関係式<sup>1)</sup> を用いて  $G(H^+)$  の値を推定したところ 262 kcal/mol となり、プロトンの溶媒和エネルギー ( $G(H^+_{sol}) = 266 \text{ kcal/mol}$ ) と良い一致を示した。したがって、量子化学計算を用いた  $pK_a$  の推定を行うための学生実験用教材に、推定した  $G(H^+)$  を用いることで、未知化合物の  $pK_a$  の推定精度の向上が可能になり、酸解離定数の熱力学的原理を理解するための有用な教材になると考えられる。

1) T. Matsui, A. Kiyari, *J. Comput. Jpn.* **2016**, 55, 184.

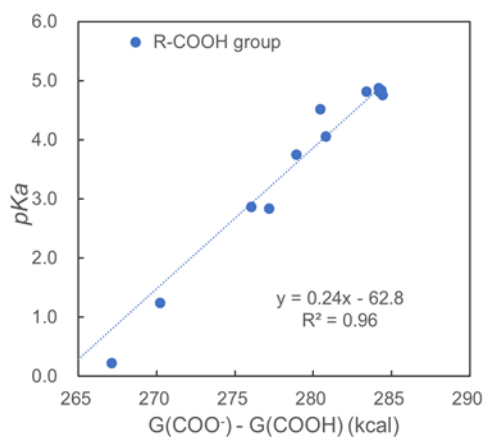


Fig. 1 Correlation between experimental  $pK_a$  and calculated  $\Delta G$