

半経験的分子軌道法によるエステル交換反応の解析

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke / 近藤, 淳史 / KONDO, Atsushi

(出版者 / Publisher)

法政大学計算科学研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of Computational Science Research Center, Hosei University / 法政大学計算科学研究センター研究報告

(巻 / Volume)

14

(開始ページ / Start Page)

11

(終了ページ / End Page)

14

(発行年 / Year)

2001-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00024908>

半経験的分子軌道法によるエステル交換反応の解析

近藤 淳史

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

エステル交換反応(アルコールシス反応)は、酸触媒、アルコキシド触媒のどちらを用いても行うことができる。しかしこれらの詳しい反応経路については、知られていない。そこで本研究では酢酸エチルとメタノールのエステル交換反応について、反応経路およびそれに伴うエネルギー変化をMOPAC(半経験的分子軌道計算プログラムパッケージ)を用いて解析した。その結果アルコキシド触媒を用いた反応のほうが、エネルギー的に有利であることが確認できた。また酸触媒を用いた場合、エステルとアルコールが1:2で反応するであろうことも確認できた。

1. 緒言

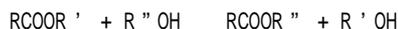
有機酸または無機酸とアルコールとから水を失って生ずるような構造をもつ化合物を一般にエステルという。普通、単にエステルといえばカルボン酸エステルをさすことが多い。

エステルは酸とアルコールとを直接反応させることにより得られる。この場合、触媒として無機酸が用いられ、普通3%程度の塩化水素を含ませたアルコールをカルボン酸とともに加熱する。塩化水素の代わりに濃硫酸、フッ化ホウ素などもエステル化の触媒になる。



エステル交換反応は反応させる試薬により(1)アルコールシス反応、(2)アシドリシス反応、(3)エステル相互交換の3種類に分けられるが、本研究ではエステルとアルコールからなるエステル交換反応(アルコールシス反応)を扱う。

エステル交換反応は一般に可逆反応で一定の平衡点に達するものであり、反応を完結するにはなんらかの手段を必要とする。古くから油脂を中心に研究が行われ、工業的にもその反応が利用されてきたが、現在では油脂だけではなくポリエステル系の合成繊維の製造などにも利用され、エステル交換反応の利用価値は有機合成化学の面で拡大されている。



有効にアルコールシスを行うには、反応物であるアルコールの量を増すが、反応生成物の一つを反応系から系外に除くか、触媒を用いる。触媒としてはエステル化の触媒はもちろん有効であるが、アルコールシスにはナトリウムアルコキシドが最もよく用いられ、等量の塩酸の約1000倍の働きをもつ。

また、エステルは水と加熱すると酸とアルコールに分解される。そのため、エステル交換反応は無水条件下で行われる。

2. 反応過程

酸性条件下でのエステル交換反応、およびアルコキシドを触媒として用いたときの、酢酸エチルとメタノールの

エステル交換反応の反応機構を示す。中間体があるものについてはその構造を示すが、遷移状態の構造は省略する。

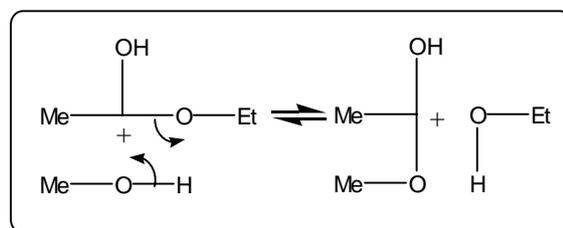


Fig.1 酸触媒を用いたエステル交換反応

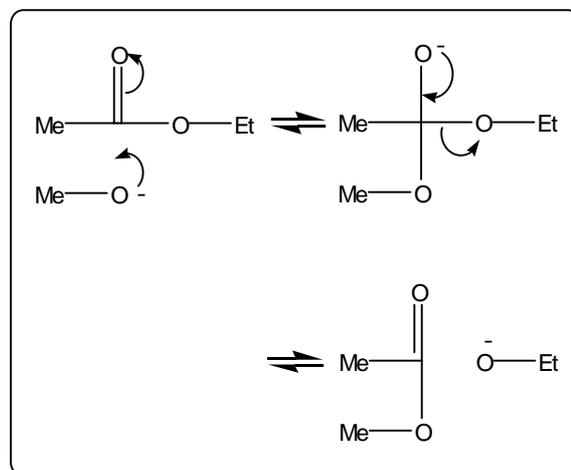


Fig.2 アルコキシド触媒を用いたエステル交換反応

酸性条件下で実験を行うと、エステルのカルボニル基の酸素に求電子的にプロトンが付加すると考えられる。しかし、酸が大量に存在する系ではメタノールの酸素にもプロトンが付加し、その結果大部分のメタノールがメチルオキシニウムイオン(CH₃OH₂⁺)の状態が存在することになる。この状態では反応が遅くなることは明らかである。そのため、エステルのカルボニル基の酸素にのみ

ロトンが付加した系を出発物質とした。(Fig.1)
 また、アルコキシドはアルコールと平衡が成立するので
 メトキシドでもエトキシドでも反応は進行する。



酸触媒でのエステル交換反応は Fig.1 に示した反応機構が考えられているが、遷移状態付近で 4 員環のような構造を形成するため構造上ひずみが生じる。そのため遷移状態が不安定化し、活性化エネルギーが高くなることが予想される。4 員環を作らない形として、エステル 1 分子に対し溶媒分子であるアルコールを 2 分子反応させる反応機構が考えられる。この反応では反応過程で中間体を生成する。

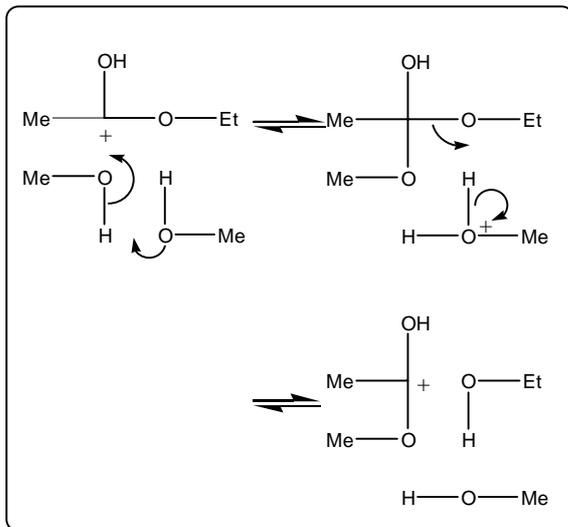


Fig.3 酸触媒を用いたエステル交換反応(1:2)

3. 計算

酸触媒によるエステル交換反応(1:1)では反応物と生成物を構造最適化し、それらの途中に存在する遷移状態を求めた。1:2の反応では中間体が生成するため、反応物、生成物とともに構造最適化し、その後反応物から中間体、中間体から生成物へのそれぞれの遷移状態を求めた。アルコキシド触媒を用いたエステル交換反応も同様に求めた。エタノールとメトキシドイオンの反応についても遷移状態を求めた。

計算には MOPAC に含まれるハミルトニアンのうち PM3 法を用いた。

4. 結果、解析

1:1 の反応における遷移状態の構造は予想通り不安定で、活性化エネルギーも 48.80kcal/mol と異常に高くなっている。これは構造上ひずみが生じているためこのような結果になったことがわかる。

1:2 の反応を見てみると、それぞれの遷移状態では 4 員環ではなく 6 員環を形成するため構造上のひずみが生じず、その結果活性化エネルギーが低くなったと考えられる。

この 2 つの結果から、酸触媒を用いたエステル交換反応ではエステル 1 分子に対しアルコール 2 分子が反応する反応過程(1:2の反応)が正しいのではないかと考えられる。

またアルコキシド触媒(メトキシドイオン)を用いた反応では、酸触媒を用いた場合よりも活性化エネルギーが低くなっており、触媒として有効であることが確認できる。

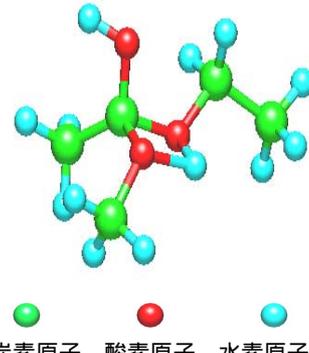


Fig.4 1:1の反応時の遷移状態

Table.1

酸触媒による反応(1:1)でのエネルギー[kcal/mol]

反応系	TS	生成系
0.0	48.80	-1.038

Table.2

酸触媒による反応(1:2)でのエネルギー[kcal/mol]

反応系	TS1	中間体	TS2	生成系
0.0	31.19	14.70	30.84	0.04

Table.3

アルコキシド触媒による反応でのエネルギー[kcal/mol]

反応系	TS1	中間体	TS2	生成系
0.0	20.21	5.70	19.21	-0.09

本研究では反応系の生成熱を 0kcal/mol とし、反応系の生成熱との差 E をエネルギーとしてあらわすことにする。なお、ここでいう TS とは遷移状態(Transition - State)のことである。

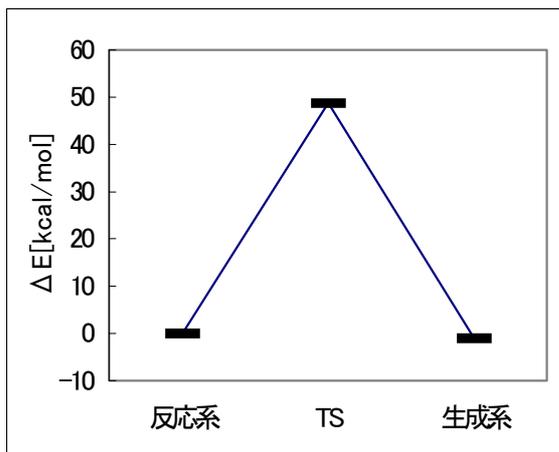


Fig.5

酸触媒によるエステル交換反応(1:1)のエネルギー変化

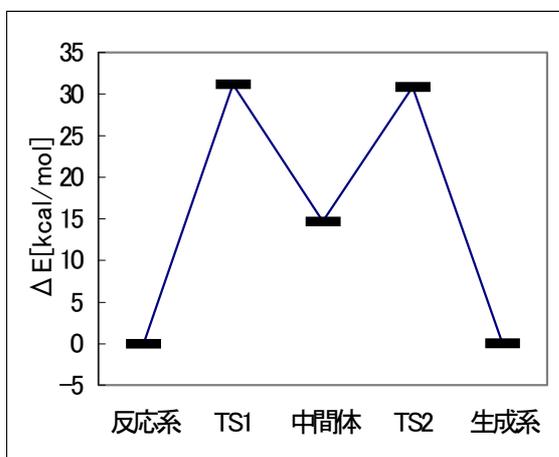


Fig.6

酸触媒によるエステル交換反応(1:2)のエネルギー変化

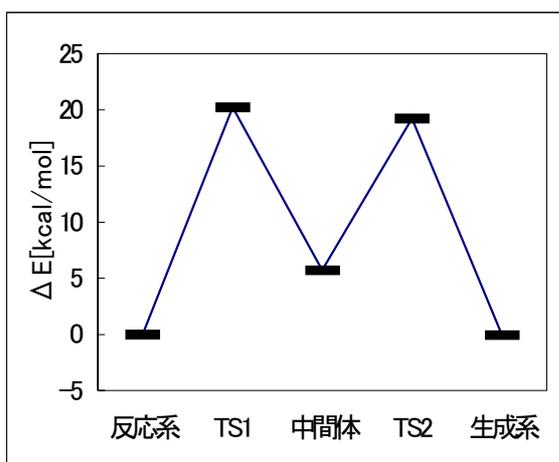


Fig.7

アルコキシド触媒によるエステル交換反応

エタノールとメトキシドイオンの反応についてもエネ

ルギー変化を調べてみたが、活性化エネルギーはどの反応よりも低く(双方向とも 10kcal/mol 程度)、反応が速やかに進行することが確認できた。

また、今回の4つの反応すべてが平衡反応であると考えることができ、一般的に知られている実験結果と一致した。

5. 結言

以上の結果を踏まえると、エステル交換反応を行うには、アルコキシド触媒をそれと同等のアルコールを溶媒として用いるとよいということがわかる。したがって酢酸エチルから酢酸メチルを生成させるには、メタノールを溶媒としてメトキシドイオンを含む物質(ナトリウムメトキシドやアルミニウムメトキシドなど)を触媒として用いると、反応が容易に進行し良い収率が得られると期待できる。

しかし、今回の計算ではアルコキシド触媒を用いたときに比較的安定な中間体が生成してしまうため、反応が最後まで進行しないということも考えられる。アルコキシド触媒を用いた場合においても、1:2の反応や溶媒分子がなんらかの形で反応に関与する可能性があるため、それらの反応経路を今後も探索する必要がある。

また、酸触媒でのエステル交換反応については、1:1の反応と考えたときには遷移状態のエネルギーが異常に高く、反応過程でこのような構造をとるとは考えにくい。しかし、1:2の反応と考えたときにはこのような異常性はなく、反応が比較的スムーズに進行すると考えられる。その結果、酸触媒でのエステル交換反応は、エステル1分子に対してアルコール2分子が反応する1:2で起こっていると結論づけることができる。

参考文献

- [1] John D.Roberts, Marhorie C.Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A.Benjamin, Tokyo Kagaku Dojin, 1981
- [2] John McMurry, "Fundamentals of ORGANIC CHEMISTRY", Brooks/Cole, Tokyo Kagaku Dojin, 1996
- [3] 田辺和俊、堀憲次 "分子軌道法でみる有機反応" 丸善 1997
- [4] 平野恒夫、田辺和俊 "分子軌道法 MOPAC ガイドブック" 海文堂 1996
- [5] 木原寛、内田希、生田茂 "計算化学シリーズ 分子軌道法" 講談社 1994

キーワード.

分子軌道法、MOPAC、シミュレーション、エステル交換

Summary.

Analysis of Ester Interchange by Semi-empirical Molecular Orbital Method

Atsushi Kondo
Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka
Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We simulated the reaction of ethyl acetate with methanol and searched for a process by program package of semi-empirical molecular orbital calculation, MOPAC.

As a result, we confirmed that ethyl acetate reacts with methanol, and then they form methyl acetate and ethanol. And we found the ratio of ester to alcohol is 1 to 2 in the case of using acid catalyst.

Keywords.

molecular orbital, MOPAC, simulation, ester interchange