

半経験的分子軌道法によるエステルの反応解析

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

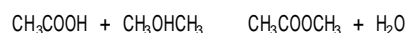
片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

酸触媒を用いたエステル交換反応(アルコールシス反応)や、エステルの加水分解反応、エステル化反応は一般的にエステル(あるいはカルボン酸)分子と溶媒分子(アルコールや水)との比が、1対1の反応であると考えられている。本研究ではこれらの反応について、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1対1で反応させたより1対2で反応させた方が、エネルギー的に有利であることが確認できた。

1. 緒言

エステルは、有機酸の1個(または複数個)のカルボキシル基-COOHと、モノ(またはポリ)アルコールあるいはフェノールの水酸基-OHが結合して生じる有機化合物で、水H-OHが副生成物として生じる。たとえば、酢酸 CH_3COOH とメタノール CH_3OH との反応(エステル化反応)では、以下のように酢酸メチル $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ が生じる。



上式において、右向き反応はエステル化反応であり、逆向きの反応は加水分解反応である。

エステルは酸とアルコール、酸金属塩とハロゲン化アルキル、酸ハロゲン化物とアルコール、あるいはエステル間の遊離基交換による酸無水物とアルコールとの反応により合成される。モノカルボン酸エステルは揮発性・芳香性を有し、天然では果物の香りと味のもととなっている。ジ-およびポリカルボン酸エステルは不揮発性・無臭である。エステルが原料の酸・アルコールと異なる性質をもつことから、エステル化反応は酸とアルコールの分離、特定のカルボキシル基・水酸基の化学的保護に利用できる。

エステルは工業や商業の分野で広く利用されている。主な応用例をTable.1に示す。

Table.1 エステルの工業および商業分野での用途

用途分野	エステルの種類
自動車・航空機産業における添加剤	ニン酸エステル、メチルアクリル酸フェノキシド、リン酸エステル、コハク酸エステル、
食品・化粧品における香味剤・芳香剤	サリチル酸メチルおよびアミル、アントラニル酸メチル、酢酸ベンジルおよび酢酸テルピニル、酪酸エチル
ラッカーおよび一般的な溶剤	主として酢酸エチルおよびブチル
医薬品	p-アミノ安息香酸エステル、アスピリン、p-ヒドロキシ安息香酸メチルおよびプロピル、マロン酸ジエチル
プラスチックおよび樹脂	酢酸セルロースおよび酢酸ビニル、フタル酸とそのポリエステル
柔軟剤	脂肪族カルボン酸エステル、フタル酸エステル、リン酸エステル

2. MOPAC

MOPACは主として有機化合物の電子状態、最適化構造、生成熱、反応過程、振動解析、熱化学的諸量(エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、分配関数)、超分極率などを「化学的精度」を目指して半経験的分子軌道法で計算するためのプログラムパッケージである。

MOPACでは、分子の作成はWork Space上で画面をクリックすることで視覚的に行うことができる。また、実際の計算も簡単なキーワードを指定するだけで行うことができる。キーワードは全部で150以上あるが、ここでは代表的なキーワードのみをTable.2に示す。

Table.2 MOPACの代表的なキーワード

キーワード	計算の内容	キーワードの説明
PM3	計算方法	計算にPM3法を用いる
EF	構造最適化	EF法を用いて構造を最適化する
TS	遷移状態の最適化	EF法を用いて遷移状態の構造最適化を行う
SADDLE	遷移状態の探索	反応物と生成物から遷移状態の構造を探索する
FORCE	分子振動の計算	分子振動の計算を行う
IRC	IRC計算	固有反応座標計算を行う
CHARGE=n	計算条件	系全体の電荷をnとして計算を行う
PRECISE	計算精度	収束条件を100倍厳しくする

Table.3 各種化合物のPM3法での生成熱(kcal/mol)の平均誤差

化合物の型	化合物	誤差の絶対値平均	誤差の自乗平均
含水素	456	6.2	8.3
含炭素	459	6.2	8.7
含窒素	117	6.5	8.3
含酸素	234	9.0	12.9
C,H,N,Oよりなる化合物	276	5.5	7.9
通常化合物	607	7.3	11.2

3. 反応過程

酸性条件下でのエステル交換反応、およびエステルの加水分解反応(エステル化反応)の反応機構を Fig.1 に示す。図中の R'' を H に置き換えればエステルの加水分解反応(エステル化反応)になる。

Fig.1 に示した反応機構では、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が生成する。(Fig.2)

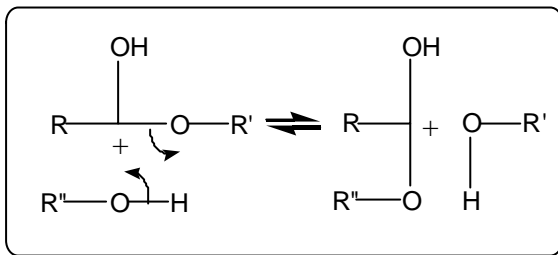


Fig.1 酸触媒を用いたエステルの反応

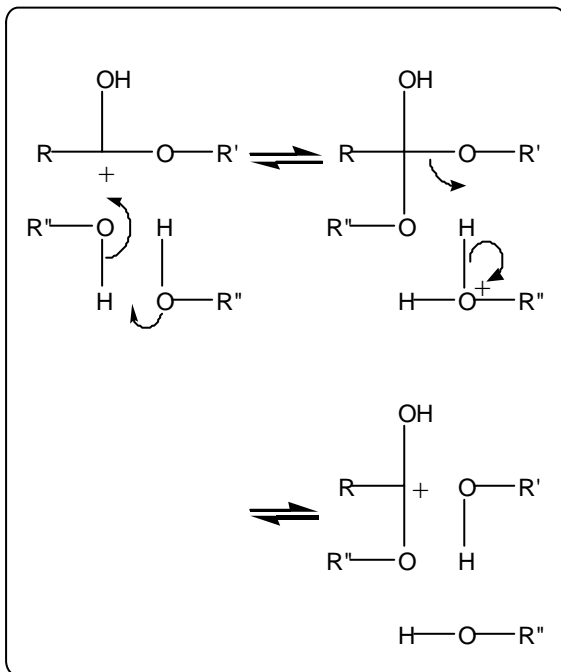


Fig.2 酸触媒を用いたエステルの反応(1:2)

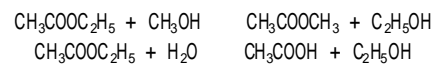
酸性条件下で実験を行うと、エステルのカルボニル基の酸素に求電子的にプロトンが付加すると考えられる。しかし、酸が大量に存在する系ではアルコールの酸素にもプロトンが付加し、その結果大部分のアルコールがアルキルオキソニウムイオン(ROH₂⁺)の状態が存在することになる。この状態では反応が遅くなることは明らかである。そのため、エステルのカルボニル基の酸素にのみプロトンが付加した系を出発物質とした。(Fig.1,2)

4. 計算

1:1 の反応では反応物と生成物を構造最適化(キーワード:EF)し、それらの途中に存在する遷移状態を求めた(キーワード:SADDLE,TS,FORCE)。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。その後それぞれについて IRC 計算(Intrinsic Reaction Coordinate; 固有反応座標計算)を行い遷移状態が反応物と生成物を結ぶ構造であることを確認した。

本研究では反応物として酢酸エチル(CH₃COOC₂H₅)、それとエステル交換反応においてはメタノール(CH₃OH)、加水分解反応においては水を用いた。

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。



5. 結果、解析

1:1 のエステル交換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。この遷移状態の構造を Fig.3 に示す。

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。

次に加水分解反応では、やはりこちらも 1:1 の反応より 1:2 の反応のほうが、活性化エネルギーが低くなるという結果が得られたが、エステル交換反応ほど顕著な違いは見られなかった。しかし、逆反応(エステル化反応)を見てみると明らかに 1:2 の反応のほうが有利であることがわかる。加水分解反応の反応物が局所的な安定構造になっており、このような結果になったのではないかと考えられる。

以上の結果から、酸触媒を用いたエステルの反応ではエステル 1 分子に対しアルコール、もしくは水 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。

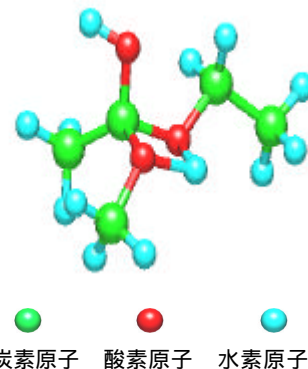


Fig.3 1:1 のエステル交換反応の遷移状態

Table.4
各反応におけるエネルギー変化(kcal/mol)

		原系	TS1	中間体	TS2	生成系
エステル交換	1:1	0	48.80	/	/	-1.04
	1:2	0	31.19	14.70	30.84	0.04
加水分解	1:1	0	24.97	/	/	-21.6
	1:2	0	23.05	9.006	23.29	-0.65

本研究では反応系の生成熱を0kcal/molとして、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。

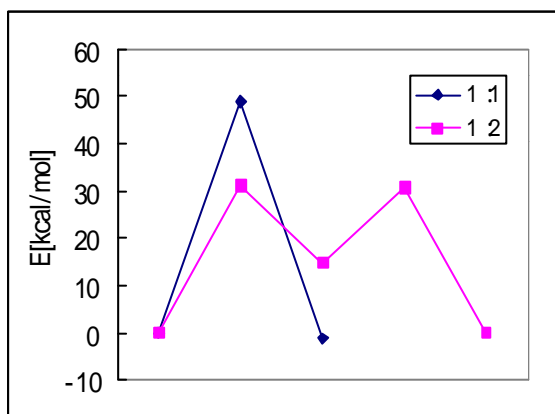


Fig.5
エステル交換反応のエネルギー変化

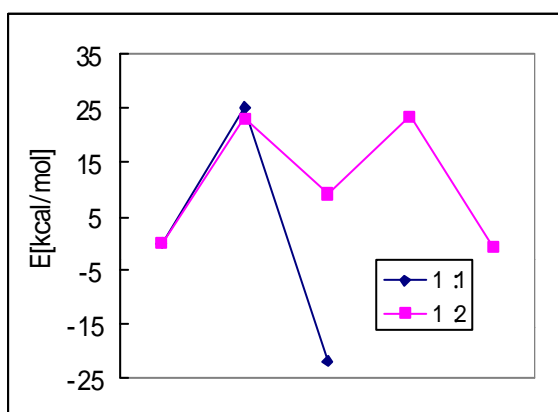


Fig.6
エステルの加水分解反応のエネルギー変化

6. 結言

エステル交換反応、エステル化反応および加水分解反応のいずれについても、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。

以上の結果を踏まえると、酸触媒を用いたエステルの反応では、エステルもしくはカルボン酸1分子に対し溶媒となる分子が2分子反応に関与していると考えられることができる。酢酸エチルから酢酸メチルを生成させる場合には、酢酸エチル1分子に対しメタノールが2分子反応していると期待できる。



上の反応は反応熱が0.04kcal/mol程度と非常に小さく、平衡が成立する。右方向の反応を考えた場合、反応が進むにつれ反応に関与するメタノールが減少しエタノールが生成する。そのため実際に反応をする際、有利に反応を進めるためには、生成したエタノールを物理的もしくは化学的に系から取り除くか、メタノールを系に加えるといった操作が必要となる。

参考文献

- [1] J.J.P.Stewart, "MOPAC 93" Fujitsu Limited, 1993
- [2] John D.Roberts, Marhorie C.Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A.Benjamin, Tokyo Kagaku Dojin, 1981
- [3] John McMurry, "Fundamentals of ORGANIC CHEMISTRY", Brooks/Cole, Tokyo Kagaku Dojin, 1996
- [4] 田辺和俊、堀憲次 "分子軌道法でみる有機反応" 丸善 1997
- [5] 平野恒夫、田辺和俊 "分子軌道法 MOPAC ガイドブック" 海文堂 1996
- [6] 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.

Reaction Analysis of Ester 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 ester and searched for its process by program package of semi-empirical molecular orbital calculation, MOPAC.

As a result, we confirmed that ester reacts with solvent, and then they form objective products; ester, carboxylic acid and others.

And we found the ratio of ester to solvent is 1 to 2 in the case of using acid catalyst.

Keywords.

molecular orbital, MOPAC, simulation, ester reaction