

ホウ酸・硫酸触媒によるフェノールのエステル化反応に関する理論的研究
(山口大院理工) 示野 真規, 隅本 倫徳, 堀 憲次

1. 緒言

メタクリル酸エステル類は、耐光性が大きく、透明性が良いため、塗料、ディスプレイ類、レンズ類、印刷インク、導光版など幅広い用途に使われている。一般にフェノール類のエステル化反応は他のアルコールのエステル化反応に比べると起こりにくい。そのためフェノール類のエステル化反応には、カルボン酸の代わりに酸無水物が用いられる。

触媒にホウ酸と硫酸を用いたフェノールのエステル化反応は、ホウ酸/硫酸触媒のどちらか1つだけでは反応しないことが実験的に明らかになっているが、詳細な反応メカニズムは不明である[1]。本研究では密度汎関数理論(DFT)計算を用い、ホウ酸/硫酸触媒によるフェノールとメタクリル酸メチル(MMA)のエステル化反応機構について検討を行った。

2. 計算方法

全ての分子構造最適化及び遷移状態(TS)構造の探索には、Gaussian03を用いてB3LYP/6-31G(d)レベルで計算を行った。

3. 結果と考察

本研究で検討したホウ酸/硫酸触媒によるフェノールとMMAのエステル化反応機構をFig. 1に示した。この機構ではまず、ホウ酸とMMAが反応してメタクリル酸ホウ酸無水物(2)となり(1→2)、次に2とフェノール(PhOH)がエステル化し、フェニルメタクリレート(3)が生成する(2→3)。2及び3生成反応は、それぞれ3段階で進行することが明らかになっている。以下それらの段階をstep1、step2、step3と示す(例：水が関与した1段階目の機構 H₂O-step1)。

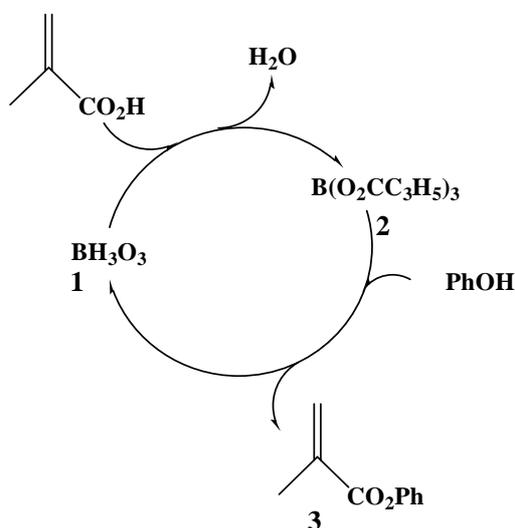
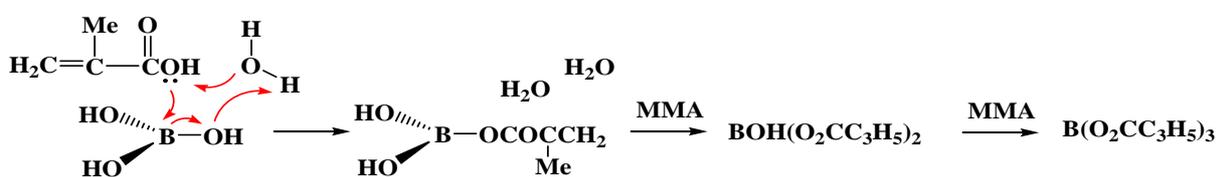
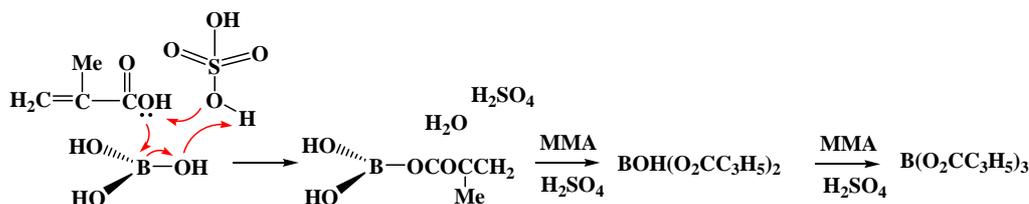


Fig. 1 ホウ酸/硫酸触媒によるフェニルメタクリレート(PHMA)生成反応機



Scheme 1 水がプロトン移動に関与する無水物生成反応機構



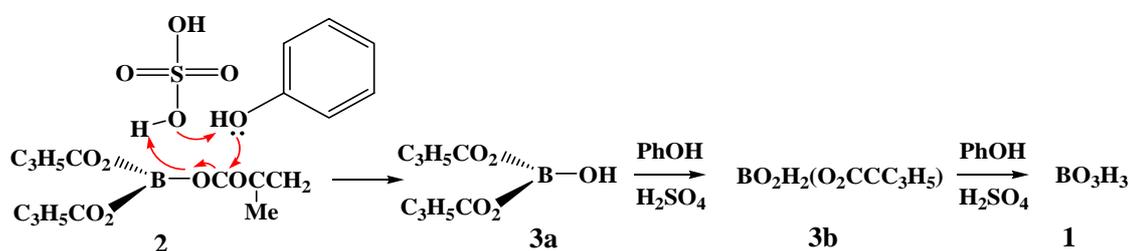
Scheme 2 硫酸がプロトン移動に関与する無水物生成反応機構

水と硫酸(Scheme1 及び 2)の機構に対して計算された活性化エネルギー(Ea)と反応熱(ΔE)の結果を Table 1 にまとめた。H₂O-step1、H₂SO₄-step1 のEaはそれぞれ 37.1、29.8 kcal mol⁻¹と計算された。H₂O-step2 及び 3 では、水が関与する反応の方がEaが低いと計算された。しかしながら、実験条件では、ほとんどの水が除去されることから、反応は硫酸が関与して進行すると考えられる。

2 3 でも同様に、硫酸がフェノールのプロトン移動に関与すると考えられる。その機構を Scheme 3 に示した。

Table 1 無水ホウ酸無水物に関わる水及び硫酸が関与する機構に対して計算されたEaと ΔE の計算結果 [kcal mol⁻¹]

| | Ea | ΔE |
|--|------|------------|
| H ₂ O - step1 | 37.1 | 19.0 |
| H ₂ SO ₄ - step1 | 29.8 | 6.4 |
| H ₂ O - step2 | 15.1 | 0.8 |
| H ₂ SO ₄ - step2 | 18.1 | 8.5 |
| H ₂ O - step3 | 11.8 | -4.1 |
| H ₂ SO ₄ - step3 | 25.5 | 0.4 |



Scheme 3 無水物(2)から PHMA を生成する反応機構

PHMA生成に、硫酸がプロトン移動に関与するエネルギー相関をFig. 2 に示した。step1 でEaは 28.0 kcal mol⁻¹、step2 では 27.7 kcal mol⁻¹、step3 で 25.4 kcal mol⁻¹とホウ酸無水物にMMA部分の数が少なくなるごとにEaも小さくなる傾向が得られた。また、反応熱(ΔE)がほとんど 0 kcal mol⁻¹に近いことから、この反応は平衡状態に近いと考えられる。

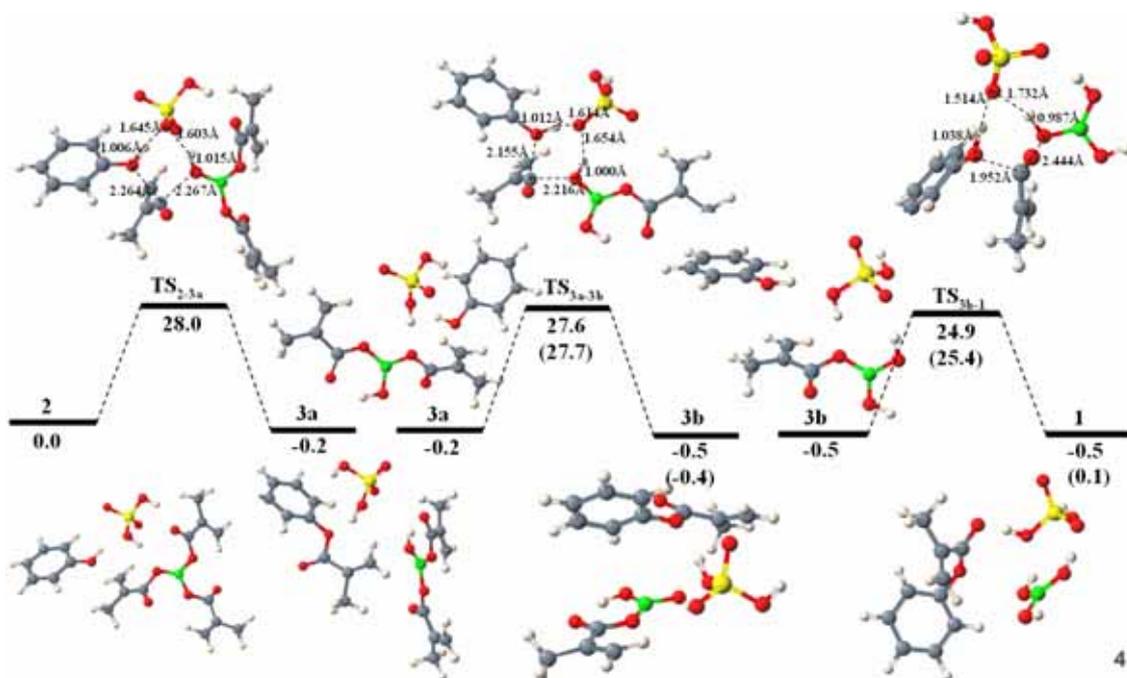


Fig. 2 PHMA 生成のダイアグラム

4. 参考文献

1. William, W., *Tetrahedron Letters*, **1971**, 37, 3453.