

1. 緒言

人間の経済活動によって自然界には様々な有害物質が放出されており、近年、自然界に放出された有害物質の自然分解性を調べる必要性が論じられている。しかしながら、全ての有害物質の自然分解性を実験的に確かめることは困難であるため、実験を伴わない有害物質の自然分解性評価システムの開発が必要とされている。

Collette ら[1]や Chaudry ら[2]は、エステル化合物の塩基性条件下における加水分解反応の反応速度定数の予測を試みた。その結果、41種類のエステル化合物の計算化学的に得られる構造的パラメーターから予測される反応速度の予測値とIRスペクトルから得られた反応速度の実験値との間に良い相関を得たことを報告している。しかしながら、酸性条件下におけるエステル化合物の加水分解反応の反応速度の予測に関する理論的研究は、あまり行われていない。

有機化学の教科書に記述されているエステルの酸加水分解における反応機構に現れる中間体は、後に述べるように量子化学計算により最適構造が得られない。そのため、この条件下での加水分解の機構について再検討が必要と思われる。そこで本研究では、密度汎関数(DFT)計算を用いて、酸性条件下での加水分解反応によるエステル加水分解反応の機構の検討を行い、それを用いた分解性評価システムの構築を試みたので報告する。

2. 計算方法

酸加水分解の機構の検討を行うために、Methyl methacrylate をモデル化合物として用いた。全ての分子構造最適化およびTS構造の探索には、Gaussian98 を用いて B3LYP/6-31G*レベルで計算を行った。

3. 結果と考察

3.1 従来から提案されている反応経路の検証

エステル化合物の酸性条件下での加水分解は、一般的には Fig.1 に示した反応経路で進行すると言われている[3]。

最初に、オキソニウムイオンから1のカルボニル炭素へのプロトン付加により2を生成する反応についての検討を行った。1の構造最適化を行っ

たところ、2の構造が得られた。この結果は、酸性条件下では1から2への構造変化が自然に起こることを示している。

次に、2から3を生成する反応についての検討を行ったが、3の最適構造は得られなかった。また、4の四面体中間体についても最適構造が得られなかった。これらの結果は、エステルの加水分解反応が従来から提案されている反応経路では進行しないことを示唆している。そのため、酸性条件下の加水分解反応に対して、新たな反応経路を検討する必要がある。

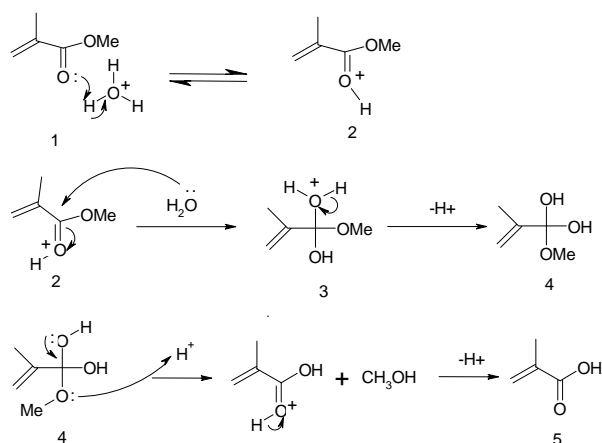


Fig.1 エステルの加水分解の反応機構(酸性条件下)

3.2 エステル加水分解反応の別経路の検討

新たに Fig.2 に示した反応経路を考え、この反応経路の妥当性についての検討を行った。この経路では6とH₃O⁺が反応し、エーテル酸素にプロト

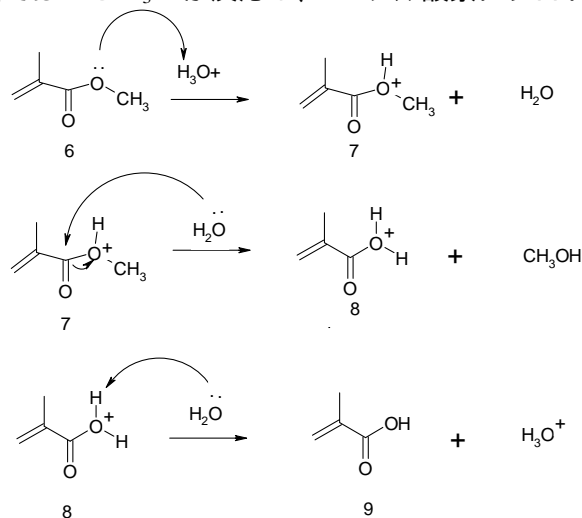


Fig.2 我々が検討したエステルの加水分解の反応機構(酸性条件下)

ンが付加した 7 を生成する。次に、7 への H₂O の攻撃により CH₃OH が脱離し、OH₂ と置き換わった 8 を生成する。最後に脱プロトン化し、メタクリル酸 9 を生成する

最適化された 7 の構造では、C-OCH₃ 結合の距離は 1.545 と計算された。この値はプロトン付加が、この結合を大きく弱めることを示している(メタクリル酸メチルの値は 1.339)。また、6 に対して PM3 法で最適化された初期構造を用いて構造最適化を行ったところ、2 が得られた。

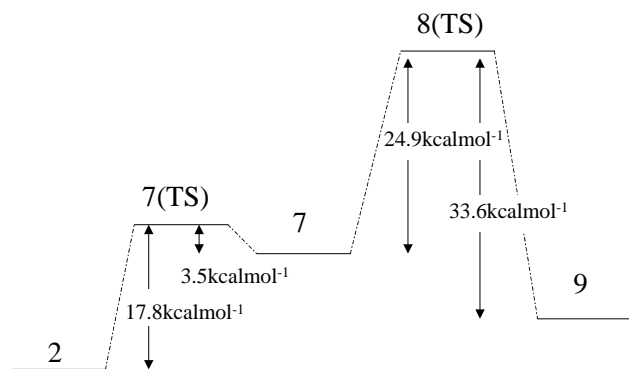


Fig.3 提案した反応経路のエネルギーダイアグラム(相対エネルギー)

2 と 7 間のエネルギー差は 14.3 kcal mol⁻¹ と計算された(Fig.3)。これまで言われてきたように、カルボニル酸素にプロトンが付加した 2 はエーテル酸素にプロトン付加した 7 に比べて大きく安定と計算された。次に、2 と 7 をつなぐ遷移状態の探索を行い、得られた TS の構造を Fig.4 に示した。

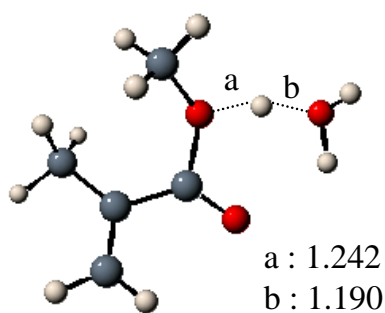


Fig.4 7(TS)の構造

この機構の活性化エネルギー(Ea)は、17.8 kcal mol⁻¹ と計算された。これらの値は、溶液中で 2 と 7 の間で平衡が成立しているものの、ほとんどが 2 の状態で存在していることを示している。次に、7 からアルコールが脱離し、その位置を水が占める 8 を生成する反応について検討を行った。TS 探索より得られた 8(TS)の構造を Fig.5 に示す。C-O(アルコール)及び C-O(水)の距離は 2.041 及び 1.974 と計算された。この TS は、中間体からアルコールが脱離し、それに入れ替わるように水

が入る機構の TS の構造的特徴を良く示している。

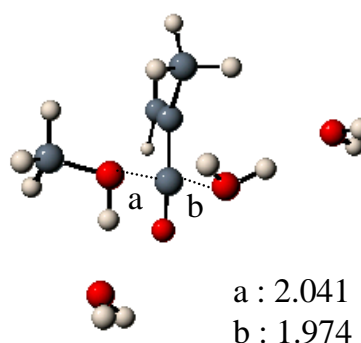


Fig.5 8(TS)の構造

Fig.5 に示すようにこのモデルでは、DFT 計算に反応に直接関与する 3 分子の水を考慮している。活性化エネルギーは、最安定中間体である 2 を基準として 39.2 kcal mol⁻¹ と計算された(Fig.5)。この値は、Methyl methacrylate が酸性条件下、25 ではほとんど加水分解されないという実験事実と対応している[4]。また、8(TS)を経た後に、8 は生成されず、メタクリル酸 9 が生成されるという計算結果が得られた。

4. 結言

本研究では、酸性条件下でのエステル加水分解反応の反応機構についての検討を行った。従来から提案されている反応経路において、四面体中間体 3、4 は不安定であるため、この経路では反応が進行しない。そのため新たな反応経路を提案し、この反応経路についての検討を行った。計算された結果から、提案した反応経路が存在することがわかった。この反応経路における 2 → 9 の変化には Ea=39.2 kcal mol⁻¹ の反応障壁であることを考えると、酸加水分解は容易には進行しないと考えられる。これは実験事実と一致した結果であった。

今後は、様々なエステル化合物において、本研究で提案した反応経路の Ea を求め、実験結果から求めた Ea との相関関係について検討を行う予定である。それをもとに、製品評価技術基盤機構(NITE)と共同してエステル加水分解の評価システム構築を行うことを検討している。

参考文献

- [1] Collette, *Environ. Sct. Technol.*, 24, 1671 (1990).
- [2] U.A. Chaudry, P.L.A. Popellier, *J. Phy. Chem. A*, 107, 4578-4582 (2003).
- [3] K.P.C. Vollhardt: 現代有機化学, 808 (1998).
- [4] 国立医薬品食品衛生研究所, 国際簡潔評価文書, 4, 8 (1998).