

## 化合物の特徴とその応用

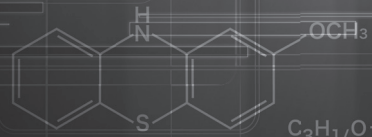
## 第5回 エステル化、エステル交換反応における触媒作用 ～環境を考えた選択-2～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



## はじめに

エステル化反応やエステル交換反応において、*p*-トルエンスルホン酸などの酸触媒が使用されているが、酸触媒を使用する場合には反応後に中和操作が必要となる。一方、有機スズ化合物も触媒として使用されるが、前稿(第4回)で述べたように環境への負荷が懸念され、国内外でその使用について規制が高まっている。また、有機スズ化合物の場合、触媒活性が失活しないため時間の経過とともにエステルの加水分解触媒として作用してしまうことも知られている。本稿ではこれらの触媒の代替となりうる有機チタン、有機ジルコニウム化合物の触媒作用について述べる。

## 触媒としての作用機構

エステル化反応とは  $R-OH + HOOC-R' \rightarrow R-OOC-R' + H_2O$  で示される反応であり、このエ

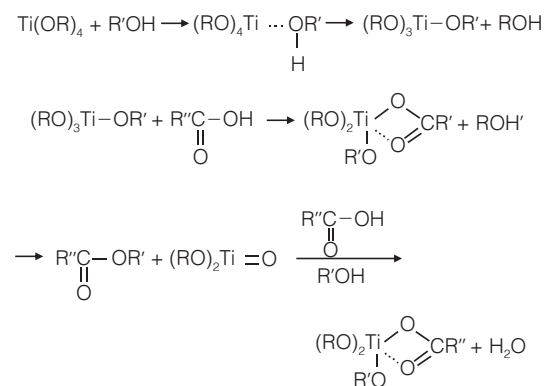


図1 エステル化反応における触媒作用機構

ステル化反応について、チタンアルコキシドを例とした触媒の作用機構を図1に示す。

図1に示すように、チタンアルコキシドにOH基が配位した後、COOH基が配位することで活性な状態を形成し、エステル化反応が進行すると考えられている<sup>1)</sup>。

一方、チタンアルコキシドを例としたエステル交換反応における触媒作用機構についても、エステル化反応と同様に進行すると考えられている(図2)<sup>2)</sup>。

## エステル化反応触媒としての実験例

では、実際に有機チタン化合物の触媒活性について、反応率を指標とした実験例を紹介する。反応率は、エステル化により生成する水を反応系外に排出し、その排出された水量より反応率を算出した。

本実験では、アルコールに2-エチルヘキサノールを、カルボン酸にイソフタル酸を用い、OH基

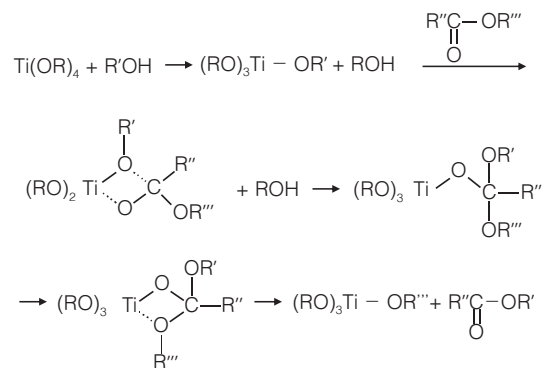


図2 エステル交換反応における触媒作用機構

表 1 実験に使用した触媒

製品名	化学名
オルガチックスTA-21 (Tiアルコキシド)	チタン <i>n</i> -プトキシド
オルガチックスTC-400 (水溶性Tiキレート)	チタントリエタノール アミネート

比較対象：DBTO(ジブチルスズオキシド)

/COOH基=1.3モル比にて反応を行った。触媒は表 1 に示す化合物をそれぞれ0.1wt%添加した。比較として、エステル化触媒として一般的に使用されているスズ化合物であるDBTO(ジブチルスズオキシド)を用いた。

図 3 にこれらの実験結果を示す。

DBTO(ジブチルスズオキシド)に比べると、TA-21(チタン*n*-プトキシド)とTC-400(チタントリエタノールアミネート)は初期の触媒活性が高いことがわかる。しかし、反応時間8時間以降では反応率の上昇は見られず、約12時間以降ではDBTOの反応率の方が高くなった。これは、エステル化によって生じる水により徐々に有機チタン化合物が加水分解され、触媒活性を失ったことによるものと推測される。実際の工業的利用においてもこの現象は確認されており、触媒の2段階添加により反応を完結させることが一般的に行われている。

一方、TA-21とTC-400を比較すると、TA-21の方がより初期の触媒活性が高いことがわかる。図 1 で示したようにエステル化反応は有機チタン化合物にOH基、COOH基が配位して進行するため、配位座が埋まっているTC-400よりも配位座の空いているTA-21の方がOH基やCOOH基が配位しやすく、初期活性が高まったと考えられる。

~~~~~  
エステル交換反応触媒としての事例  
~~~~~

エステル交換反応における有機チタン、有機ジルコニウム化合物の工業的な利用としては、(メタ)アクリル酸エステルの合成があげられる。たとえば、特開昭49-135916ではメタクリル酸メチルとラウリルアルコールによるメタクリル酸ラウリルの合成において、触媒としてチタン*n*-プトキシドを利用した例が記載されている。また、特開2000-16966ではメタクリル酸メチルと*n*-ブタノールによるメタクリル酸*n*-ブチルの合成において、触媒としてチタン*n*-プトキシドを利用した例が記

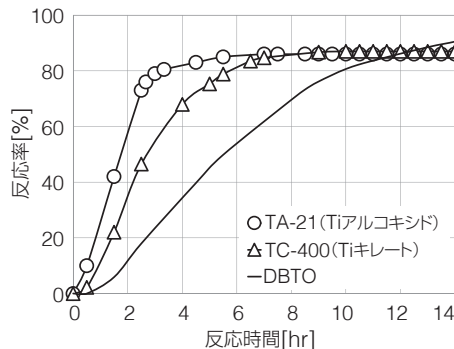


図 3 触媒によるエステル反応率の比較

載されている。

触媒としてチタンアルコキシドを使用する場合、原料であるエステルと同じアルコキシル基を持つ化合物が好ましい。エステルと異なるアルコキシル基を持つチタンアルコキシドを用いた場合、エステル交換反応時に目的とは異なるエステルが副生成物として生成されるため、蒸留などの精製工程が必要となる可能性がある。

特許や文献においてエステル化、エステル交換反応触媒として利用されている有機チタン化合物には、キレートよりもアルコキシドが多く散見される。第3回でも述べたが、金属キレート化合物は中心金属に配位子が配位するため、金属アルコキシドに比べて加水分解などの反応性は安定である。その安定性ゆえに、エステル交換反応においてはOH基やCOOH基の配位を阻害し、触媒活性を低下させていると考えられるが、加水分解性と触媒活性のバランスを考慮して、金属キレート化合物を使用することも選択の一つと考える。

~~~~~  
今後の展開  
~~~~~

次回はシリコーン硬化反応における有機チタン、有機ジルコニウム化合物の触媒作用について実験例を交えて紹介する。

参考文献

- 1) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 25, 5th Edition, 122-123.
- 2) 茂本勇：(2014), ポリエステル重合触媒の理論的研究 アンサンブル, 16 巻, 127-130.