

- ✓ *1° and 2°-Alcohols, diol, triol, tetraol*
- ✓ *High chemoselectivity*
- ✓ *High yield*
- ✓ *Room temperature operation*
- ✓ *No toxic metal or ligand*

触媒的エステル交換法を用いる  
 (メタ) アクリル酸エステルの効率合成  
 ～ 低環境負荷製造技術を推進 ～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の石原 一彰 教授、神戸薬科大学の波多野 学 教授、北海道大学触媒科学研究所の長谷川 淳也 教授らの共同研究グループは、入手容易な嵩高いフェノールのマグネシウムまたはナトリウム塩触媒を用い、室温・無溶媒条件下、(メタ)アクリル酸メチルとアルコールから多種多様な(メタ)アクリル酸エステルを高収率・高選択的に合成することに成功しました。なお、ここではアクリル酸とメタクリル酸を総称してメタ(アクリル)酸と呼ぶことにします。

(メタ)アクリル酸エステルは(メタ)アクリル酸とアルコールから生成するエステルであり、(メタ)アクリル樹脂のモノマーとして、塗料、接着剤、建材、電子材料、光学材料などに広く用いられています。特に近年、電子材料分野への用途が増えており、(メタ)アクリル酸エステルの高純度化の要求が高まっています。材料の特性はモノマーの分子構造によって大きく左右されるため、高機能(メタ)アクリル樹脂の開発には多種多様なアルコールから(メタ)アクリル酸エステル類を合成する技術が欠かせません。

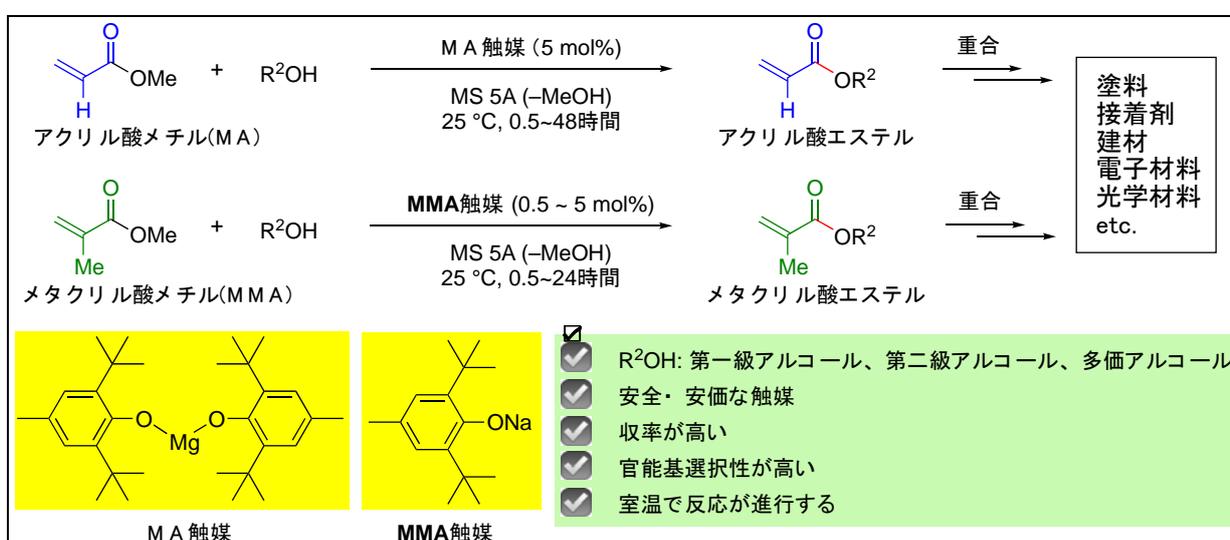
(メタ)アクリル酸エステルの工業的製造法には、主に脱水縮合法とエステル交換法の2種類があります。多くの企業は脱水縮合法を採用していますが、この方法では原料に過剰の(メタ)アクリル酸を、触媒に硫酸などの強酸を必要とします。そのため、生成エステルに硫黄分が残存したり、(メタ)アクリル酸由来の酸性物質が副生し、高純度化の妨げとなっています。一方、エステル交換法では強酸を必要としないものの、アルコールの1,4-付加反応が競合するため、選択的反応の開発が求められています。

本研究成果は、2020年12月16日付アメリカ化学会誌 *ACS キャタリシス (ACS Catalysis)* オンライン版に掲載されました。なお、本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業や企業の支援のもと行われました。

## 【ポイント】

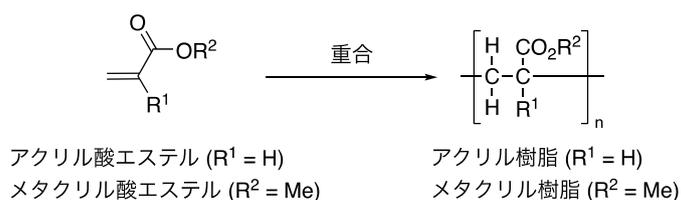
- 市販の嵩高いクレゾール(BHT)のマグネシウム塩触媒(MA触媒)を用いてアクリル酸メチル(MA)とアルコールからアクリル酸エステルを合成した。
- BHTのナトリウム塩触媒(MMA触媒)を用いてメタクリル酸メチル(MMA)とアルコールからメタクリル酸エステルを合成した。
- 原料となるアルコールの適用範囲が広い。
- マグネシウムやナトリウム由来の安全安価な金属塩を触媒に用いることができた。
- 反応機構を量子化学計算によって解析し、触媒作用を解明した。
- 本合成法はスケールアップが可能であり、脱水縮合法に替わるクリーン製造法として実用化が期待される。

## 【要約図】



## 【研究の背景】

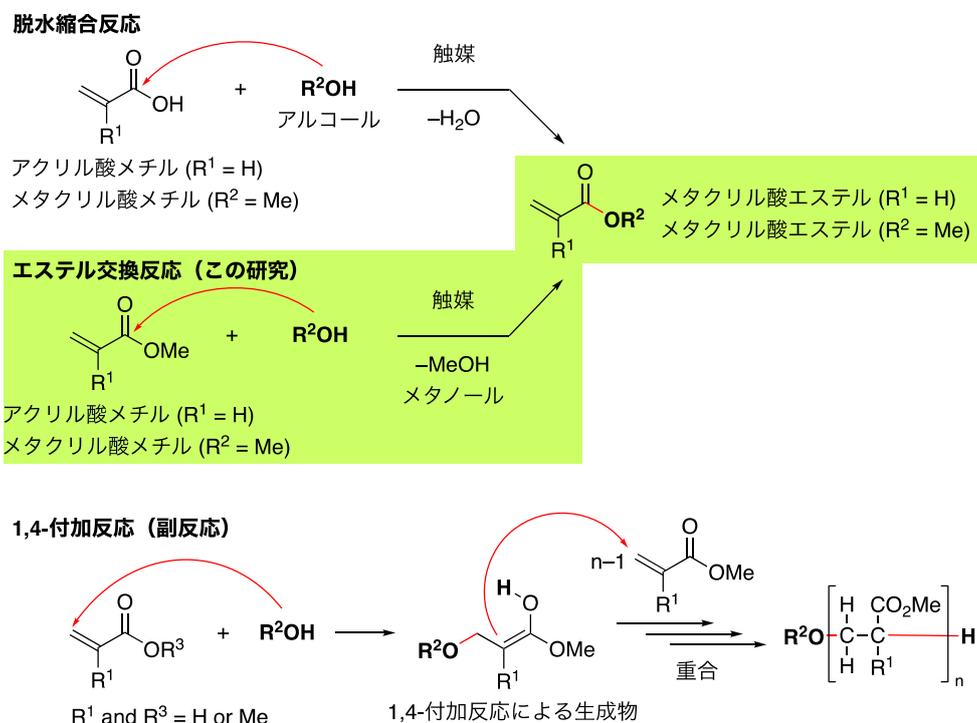
ここでは、アクリル酸とメタクリル酸を総称して(メタ)アクリル酸と呼ぶことにする。(メタ)アクリル酸エステルは(メタ)アクリル酸とアルコールから生成するエステルであり、(メタ)アクリル樹脂のモノマーとして、塗料、接着剤、建材、電子材料、光学材料などに広く用いられている。特に近年、電子材料分野への用途が増えており、(メタ)アクリル酸エステルの高純度化の要求が高まっている。材料の特性はモノマーの分子構造によって大きく左右されるため、高機能(メタ)アクリル樹脂の開発には多種多様なアルコールから(メタ)アクリル酸エステル類を合成する技術が欠かせない。



**アクリル樹脂** ( $-\text{[CH}_2\text{CHCO}_2\text{R}^2\text{]}_n-$ ) : アクリル酸エステル単独の重合体、またはメタクリル酸エステルやスチレンなどとの共重合体で、比較的軟らかい樹脂であり、塗料、接着剤、粘着剤に使われる。R<sup>2</sup>基は炭化水素基、炭素数が大きいほど軟らかくなる。R<sup>2</sup>基の種類によって熱可塑性から熱硬化性に、油性から水性に変えることができる。例えば、熱硬化性ポリアクリル樹脂は繊維強化プラスチックとして浴槽、化粧台などに使われている。さらには高分子薬剤にも使われている。

**メタクリル樹脂** ( $-\text{[CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{R}^2\text{]}_n-$ ) : メタクリル酸エステルの重合体で、硬くかつ耐候性が優れ、特に透明性は通常知られている樹脂の中で最も高い。無機ガラスに比べて強靱で、加工しやすく、着色もしやすいことから、自動車など車輛用途から光学材料、雑貨まで広く使用されている。アクリル樹脂同様、R<sup>2</sup>基の種類によって物性を変えることができる。

(メタ)アクリル酸エステルの工業的製造法には、主に**脱水縮合法**と**エステル交換法**の2種類がある。多くの企業は脱水縮合法を採用しているが、この方法では原料に過剰の(メタ)アクリル酸を、触媒に硫酸などの強酸を必要とする。そのため、生成エステルに硫黄分が残存したり、(メタ)アクリル酸由来の酸性物質が副生し、高純度化の妨げとなっている。一方、エステル交換法では強酸を必要としないものの、アルコールの1,4-付加反応が競合するため、選択的反応の開発が求められる。



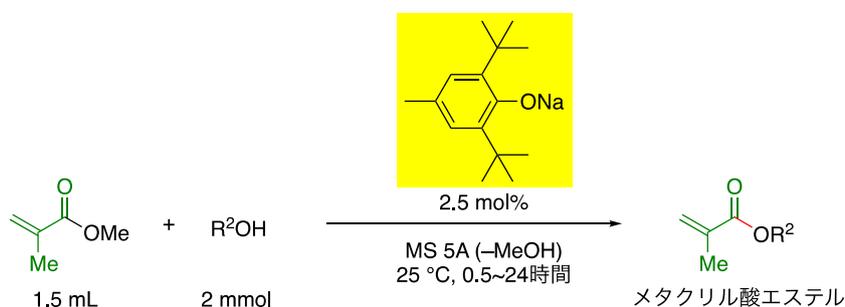
名古屋大学大学院工学研究科の石原一彰教授、神戸薬科大学の波多野学教授、北海道大学触媒科学研究所の長谷川淳也教授らの共同研究グループは、市販の2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール(略称 **BHT**)のマグネシウムまたはナトリウム塩触媒を用い、室温・



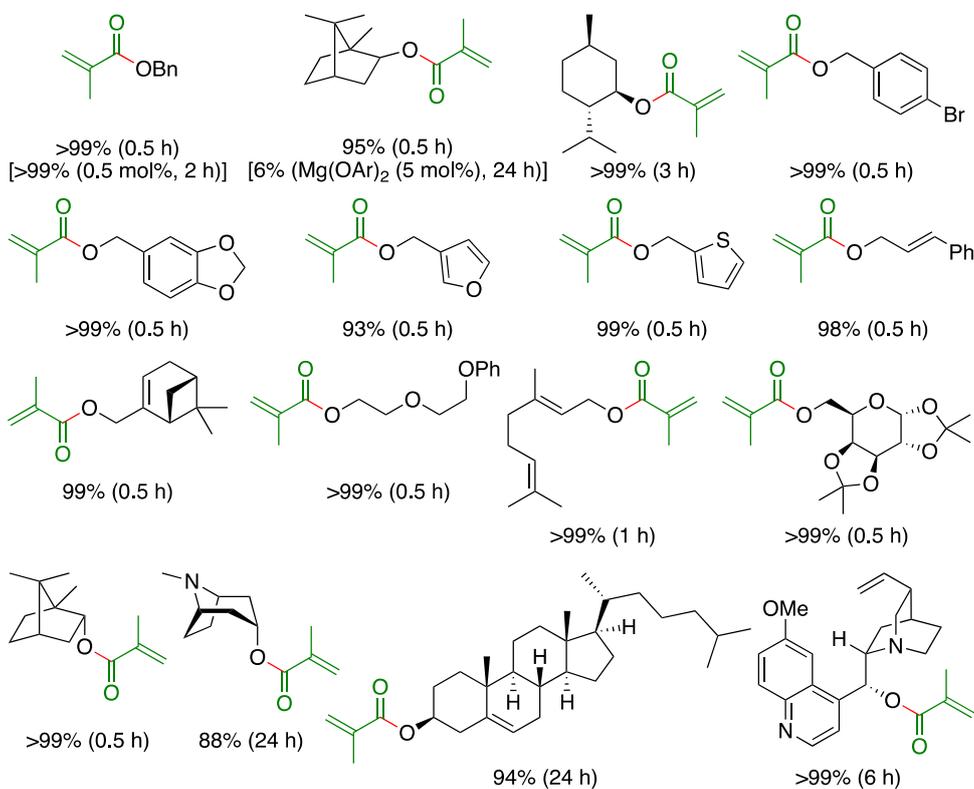
## 【研究成果 2：メタクリル酸メチル(MMA)とアルコールの触媒的エステル交換反応を開発】

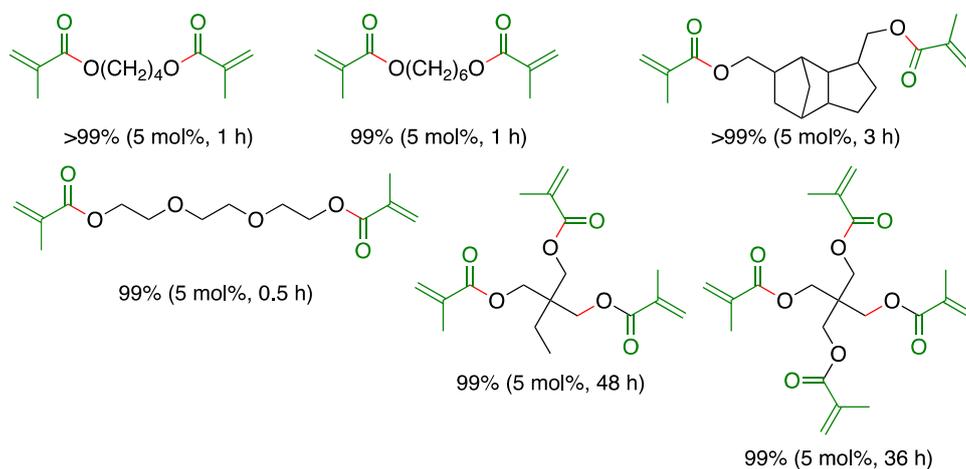
メタクリル酸メチル(MMA)とアルコールの触媒的エステル交換反応の触媒にはBHTのナトリウム塩が有効であり、目的とするメタクリル酸エステルを高収率で合成した。アルコールに対し0.5~5 mol%のナトリウム塩触媒の存在下、溶媒の代わりに過剰量のメタクリル酸メチルを用いると室温で反応が進行した。反応後は、減圧蒸留により未反応のメタクリル酸メチルを回収し、生成するメタクリル酸エステルと分離した。第一級アルコール、第二級アルコール、多価アルコール由来のメタクリル酸エステルを高収率・高選択的に合成した。

なお、マグネシウム塩触媒よりもナトリウム塩触媒の方が高活性であり、反応性の低いメタクリル酸メチルのエステル交換反応には高活性なナトリウム塩触媒が、反応性が高く副反応が起こりやすいアクリル酸メチルのエステル交換反応にはマグネシウム塩触媒が適していた。



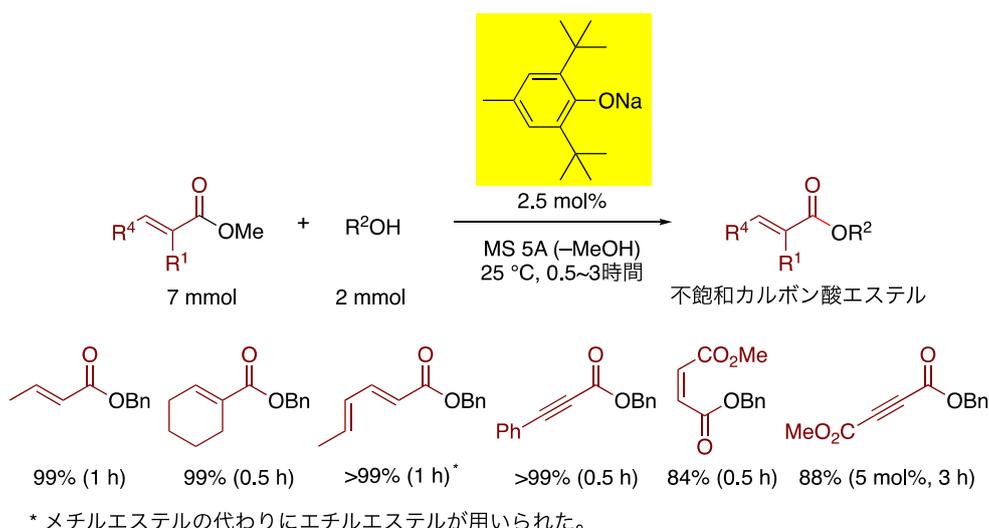
実施例：メタクリル酸エステルの収率%（反応時間h）





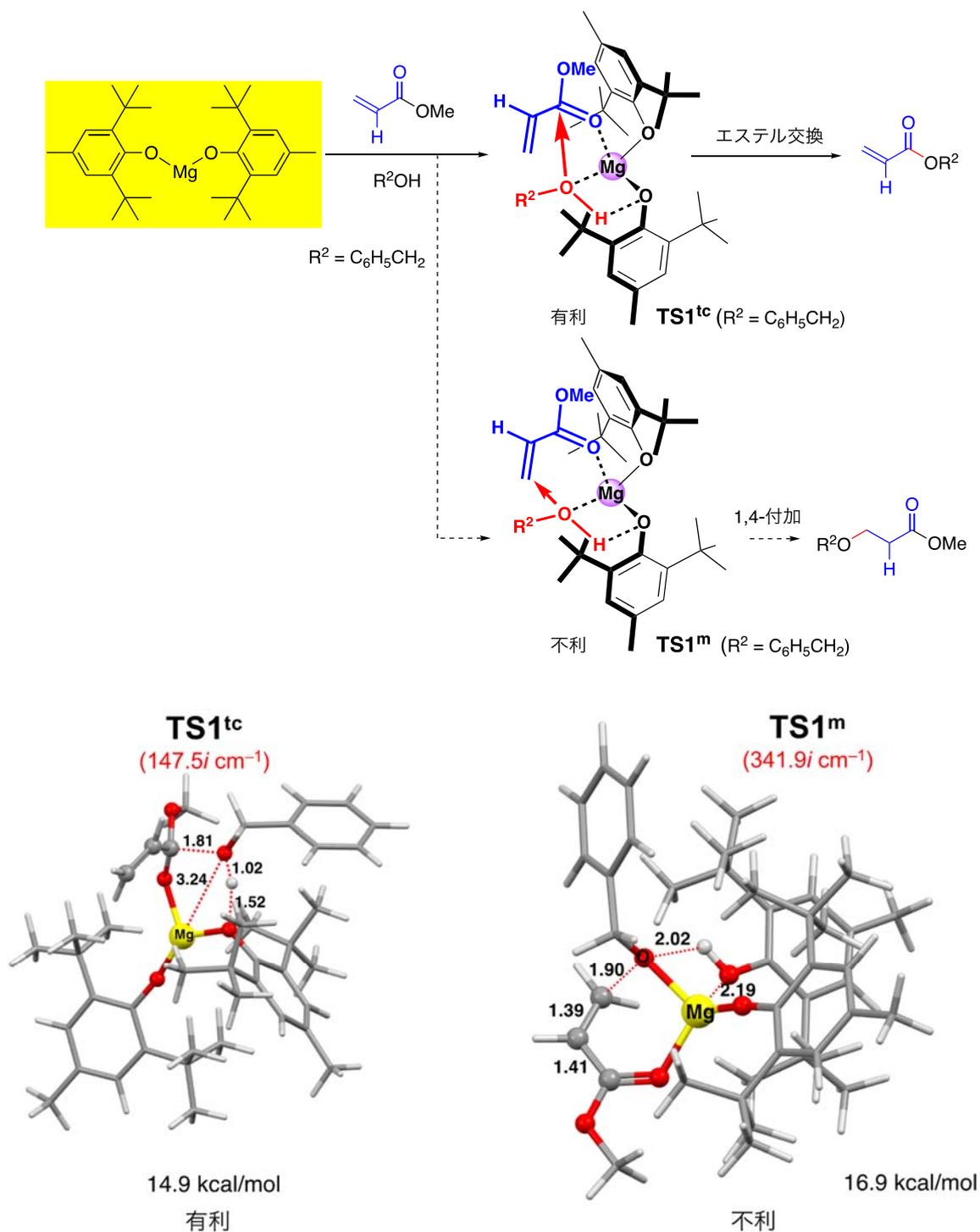
特筆すべきは、糖アルコールや多価アルコールは一般的に金属触媒がアルコールに強く配位するため、エステルを高収率よく合成できないことがしばしばあるものの、本触媒はこれらのエステルを高収率・高選択的に与えたことである。多価アルコールのエステル化によって生成する多官能性モノマーは架橋剤などの用途として特に重要である。

本触媒はその他の不飽和カルボン酸メチルのエステル交換反応にも適用可能であり、目的とする不飽和エステルを高収率に与えた。

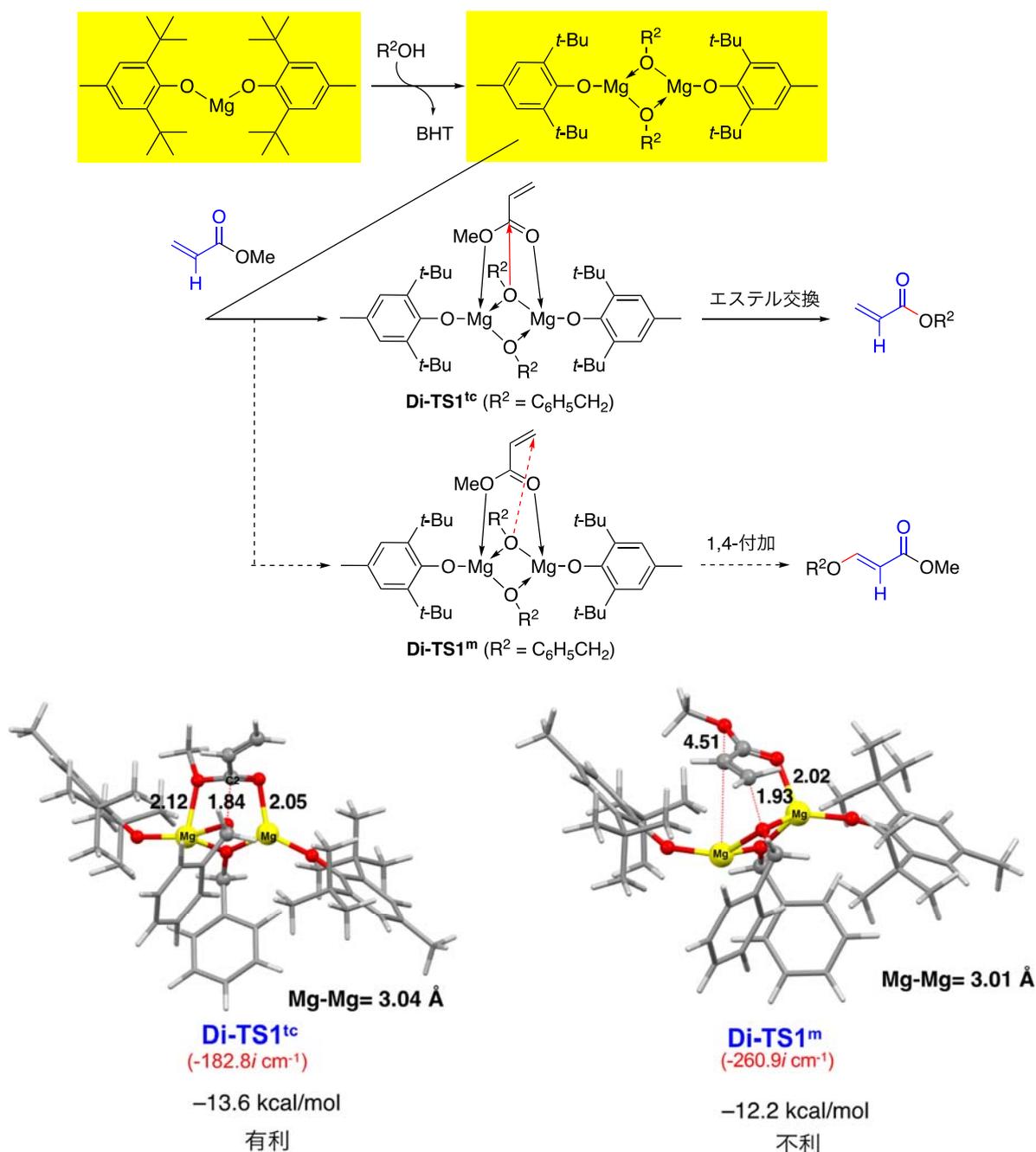


### 【研究成果 3 : エステル交換反応が 1,4-付加反応よりも有利な理由を説明】

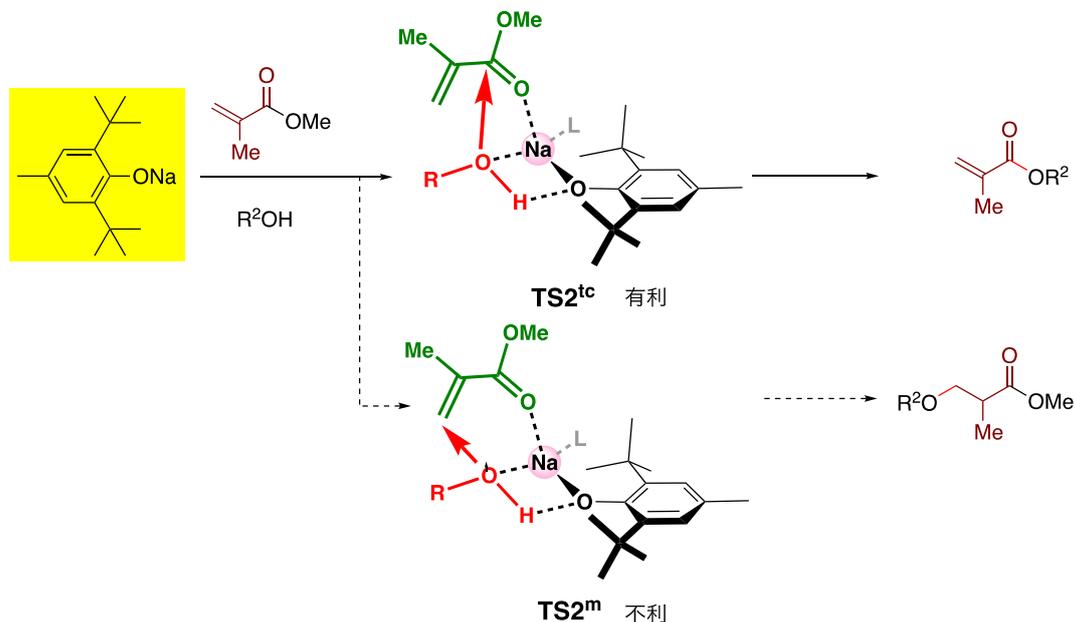
マグネシウム塩触媒を用いるアクリル酸メチル (MA) とベンジルアルコールのエステル交換反応と 1,4-付加反応について、それぞれ DFT 計算 (密度汎関数法) を行なったところ、どちらの反応も MA へのベンジルアルコールの付加が律速段階であり、その遷移状態の安定性の比較からエステル交換反応の遷移状態  $TS1^{tc}$  が 1,4-付加反応の遷移状態  $TS1^m$  よりも 2 kcal/mol 有利であることがわかった。この結果は実験結果と一致する。



別の可能性として、マグネシウム塩触媒とベンジルアルコールとの配位子交換反応により二核のマグネシウム塩が生成し、これが実際の触媒として働くケースが考えられる。この経路についても DFT 計算を用いて検討したところ、エステル交換反応も 1, 4-付加反応もアクリル酸メチル (MA) へのベンジルアルコールの付加が律速段階であり、その遷移状態の安定性の比較からエステル交換反応の遷移状態 **Di-TS1<sup>tc</sup>** が 1, 4-付加反応の遷移状態 **Di-TS1<sup>m</sup>** よりも 1.4 kcal/mol 有利であることがわかった。この結果も実験結果と一致することから、現段階でこの経路を否定することはできない。



ナトリウム塩触媒を用いるメタクリル酸メチル(MA)とベンジルアルコールのエステル交換反応と1,4-付加反応についてはDFT計算を実施していないが、同様な考察が成り立つ。



### 【成果の意義】

今回、(メタ)アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応の触媒として、BHTのマグネシウムまたはナトリウム塩が有効であることを見出し、室温・無溶媒条件下、高収率で(メタ)アクリル酸エステルを合成することに成功した。生成する(メタ)アクリル酸エステルは(メタ)アクリル樹脂のモノマー原料として幅広い用途があり、その機能性はアルコールの種類によって左右される。新たに開発した触媒的エステル交換法を用いれば、様々なアルコールから(メタ)アクリル酸エステルを純度よく合成できるため、(メタ)アクリル酸エステルの新たな工業的製造法としてのみならず、新規な機能性(メタ)アクリル酸エステルの創出に繋がるものとして期待される。

### 【用語説明】

**BHT**： 2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールの略称。別名ブチル化ヒドロキシトルエン (butylated hydroxytoluene)

**脱水縮合法**： 酸触媒存在下、カルボン酸とアルコールからエステルを合成する方法。水が副生する。

**エステル交換法**： 塩基触媒存在下、エステルとアルコールから、アルコール由来のエステルを合成する方法。原料のエステル由来のアルコールが副生する。

**DFT計算(密度汎関数法)**： 密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)に基づく量子化学計算。

**律速段階:** 化学反応がいくつかの素反応の逐次反応であるとき、この化学反応は最も反応速度が遅い素反応に支配される。この反応段階を律速段階という。

**遷移状態:** 化学反応の過程で原系から生成系に変換するときに通る最もエネルギーの高い状態。

### 【論文情報】

学術誌名: アメリカ化学会誌 *ACS キャタリシス (ACS Catalysis)*

論文タイトル: Chemoselective Transesterification of Methyl (Meth)acrylates Catalyzed by Sodium(I) or Magnesium(II) Aryloxides

著者: Jie Qi Ng (当時、名大院生), 有馬弘 (当時、名大学部生), 望月拓哉 (当時、名大院生), 藤浩平 (当時、名大院生), 松井開 (名大院生), Manussada Ratanasak (北大博士研究員), 長谷川淳也 (北大教授), 波多野学 (神戸薬大教授), 石原一彰 (名大教授)

DOI: 10.1021/acscatal.0c04217

### 【関連特許出願】

(1) “カルボン酸エステル合成用触媒、およびカルボン酸エステルの製造方法”

発明者: 石原一彰, 波多野学; 権利者: 名大

特願 2020-037262, 出願日: 令和 2 年 3 月 4 日

(2) “カルボン酸エステル合成用触媒、およびカルボン酸エステルの製造方法”

発明者: 石原一彰, 波多野学; 権利者: 名大

特願 2020-036987, 出願日: 令和 2 年 3 月 4 日