

ウレタン化の反応機構に関する計算化学的および 反応速度論的研究

村 山 智*¹
柳 原 友*¹

An Investigation of Reaction Mechanisms of Urethane Formation Reaction by Computational Chemistry and Kinetic Experiment

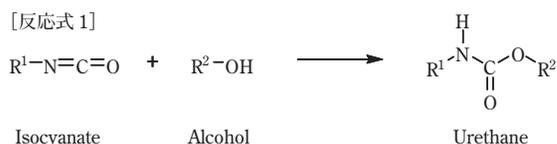
Satoshi MURAYAMA
Yu YANAGIHARA

Reaction mechanisms of urethane formation reaction from isocyanate group and hydroxy group have been analyzed in detail by means of computational chemistry and kinetic experiment using ¹H-NMR. A six-membered pseudo-ring transition state (TS) structure constructed from 1 mol of isocyanate and 2 mol of hydroxy group was found to be the most rational, because the activation Gibbs energy via the TS agrees with that obtained through the kinetic experiment. The computational method shows that urethane group has the ability, like hydroxy group, to make the six-membered pseudo-ring TS and that the reaction rate should be accelerated by constructing the TS structure. However the acceleration ability of urethane group was found to be inferior to that of hydroxyl group. The results of the kinetic experiment showed that no acceleration of reaction by the generated urethane group was observed. This result supports that obtained via computational chemistry. In addition, it was found by the kinetic experiment that DMSO accelerates the reaction but that acetone has the opposite effect.

1. 緒 言

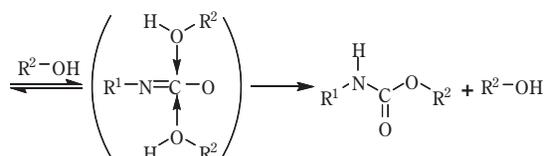
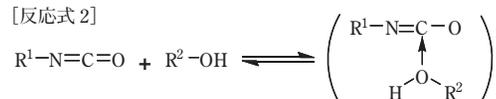
イソシアネート基と水酸基は、1 モルずつが反応して1 モルのウレタン結合を形成し（反応式 1）、多官能イソシアネート化合物と多官能アルコールが反応すれば、高分子量化してポリウレタンとなる。それぞれが2官能であれば、原則として直鎖状ポリウレタンが形成される。一方、その反応機構が実際にはどのようなになっているかという検討、すなわち全体の反応を素反応に分解した上で、それぞれの素反応についての構造やエネルギーの変化に関する検討は、これまで十分になされているとは言えない。

[反応式 1]



過去には様々な方法でウレタン化反応の解析がなされ、反応機構が提案されている。Baker らは、イソシアネート基とアルコールがコンプレックスを形成し、さらにアルコールがアタックする機構を提唱した¹⁾（反応式 2）。

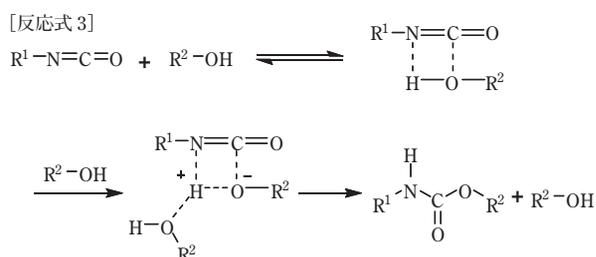
[反応式 2]



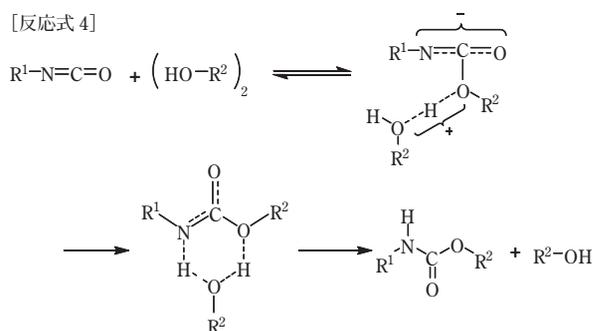
また、Chang らは Baker の説を拡張し、イソシア

* 1 ウレタン研究所/企画開発グループ

ネート基とアルコールのコンプレックスに、第2のアルコールの電子対がアタックして、イオンペアを作るという機構を提唱した²⁾。ここで第2のアルコールは、非プロトン性溶媒や3級アミン触媒に置き換えることができる(反応式3)。



さらに Thiele らは、アルコールがあらかじめダイマーを形成し、これがイソシアネートにアタックして、6員環中間体を経てウレタンに至る機構を提唱した³⁾(反応式4)。



ここで紹介した3つの反応機構には、アルコールが2分子関与していること、またイソシアネート基のC原子とアルコールのO原子の結合が反応の開始段階であるという共通点がある。Thiele らの説では、6員環の生成物は中間体と述べられており、すなわち不安定ながらも中間段階で存在しえる物質として扱われている。

このように、過去には様々な反応機構が提唱されてきたが、それらは横山らの著書⁴⁾や Caraculacu らの総説⁵⁾に良くまとめられている。

一方、ウレタン化の反応速度が反応の後期において加速し、その理由としてウレタン基自身の触媒効果説が古くから提案されている。最近では、Han らがイソホロンジイソシアネート (IPDI) 系のウレタン化、ウレア化の反応で、初期には2次反応速度、後期には3次反応速度に従うと述べている⁶⁾。一方、Sultan らのDSCを用いた反応速度の検討では、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 系において反応は終始2次反応速度式に従っている⁷⁾。以上のようにウレタン化反応の機構や反応速度論的解析は複雑なため、結論付けられていないのが現実である。

このような背景から、本研究では詳細な計算化学的手法を用いてウレタン化反応の実際の反応機構を検証した。近年のコンピュータ環境は、ハードウェア、ソフトウェア共に著しく進歩しており、現在はパーソナルコンピュータのレベルでも、非経験的分子軌道計算や密度半関数計算が多用されるようになってきた。また、Gaussian や GAMESS といったソフトウェアパッケージの進歩により、より詳細で正確性の高い結果を得ることができるようになってきた。計算により化学反応をシミュレーションすることは、実際に実験をする研究と比較して、反応全体を眺めるのではなく、個々の素反応に分解して調べることができるという大きな利点を持つ。その反面、分解した素反応を全て評価しなくては、全体の反応との整合性が取れないという欠点もある。計算化学的なアプローチをウレタン化の反応に応用することは、これまで解決し切れなかった反応機構の詳細を調べるために、現在考えられる最も有効な方法のひとつであると考えられる。

また、現実の反応をリアルタイムで正確に追跡するため、¹H-NMRを用いた反応速度論的研究を行った。

2. 実験

[1] 試料

フェニルイソシアネート (PI) とエタノール (EtOH) は、関東化学製特級試薬を使用した。重クロロホルム (CDCl₃) は ISOTEC 社製の NMR 用を使用した。無水硫酸ナトリウムは、キシダ化学製1級試薬を用いた。EtOH と CDCl₃ は、あらかじめ無水硫酸ナトリウムを用いて脱水して使用した。

[2] ¹H-NMR による反応速度の追跡

¹H-NMR 測定は、重溶媒として CDCl₃ を用い、試料濃度は 45vol% とした。NMR チューブ (φ = 5mm, 長さ 177.8mm) に、あらかじめ CDCl₃, PI, EtOH を所定のモル比で添加し、すぐに NMR プローブ中に挿入して測定を開始した。NMR 装置は、JNM-ECX400 (日本電子製) を用いた。プローブ内の温度は、活性化エネルギーなどを算出する場合は 30℃, 35℃, 40℃ とし、それ以外の測定では 40℃ に固定した。プローブ内の温度モニターは、実験中は常に設定温度を保っていたが、試料管内の実際の温度は測定できない。このため、プローブ内温度と試料管内温度の一致の目安として、プローブと同じ温度に保ったオープン内で、同様に CDCl₃, PI, EtOH を入れた試料管に熱電対を挿入し、静置して反応させた。その結果、全て

の実験温度でオープン温度と試料管内温度は一致していた。このことから、NMRプローブ中の試料は、反応中は終始プローブ中の設定温度を保っていると考えられる。

PIとEtOHが混合された直後を開始点とし、一定時間(5-10分)毎に¹H-NMRを測定した。積算回数は、8回とした。得られたNMRチャートから、EtOHのCH₃プロトン(1.2 ppm付近)と、OH隣接CH₂プロトン(3.6 ppm付近)の積分比を算出した。反応に関与しないCH₃プロトンの積分比を基準として、OH隣接CH₂プロトンの積分比からEtOHの反応率を算出し、このデータを元に反応全体の進行度を算出した。得られたデータを2次反応速度式を適用し、反応速度定数を算出した。温度を変化させて測定した反応速度定数から、Arrheniusプロットを適用して活性化エネルギー(*E_a*)を算出した。また、Eyringプロットを用いて活性化エンタルピー(ΔH^\ddagger)、活性化自由エネルギー(ΔG^\ddagger)を算出した。

Arrheniusの式は、以下に示すとおりである。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

ここで、*k*は2次反応速度定数(L mol⁻¹ s⁻¹)、*A*は頻度因子、*E_a*は活性化エネルギー(J mol⁻¹)、*R*は気体定数(8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹)、*T*は絶対温度(K)である。Arrheniusの式の自然対数の形に変形すると、(2)式となる。

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

これより、実験で求めた2次反応速度定数の自然対数を*T*の逆数(1/*T*)に対してプロットすれば、直線の傾きから*E_a*、切片から*A*を求めることができる。

一方、Eyringの式は、以下に示すとおりである。Arrheniusの式が経験則から導かれたものであるのに対し、Eyringの式は遷移状態仮説を元にした理論式である。

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3)$$

ここで、*k_B*はボルツマン定数(1.3807 × 10⁻²³ J K⁻¹)、*h*はプランク定数(6.626 × 10⁻³⁴ J s)、 ΔG^\ddagger は活性化自由エネルギー(J mol⁻¹)、 ΔH^\ddagger は活性化エンタルピー(J mol⁻¹)、 ΔS^\ddagger は活性化エントロピー(J mol⁻¹ K⁻¹)である。全体を*T*で除算してから、Arrheniusの式と同様に自然対数の形にすると、(4)式となる。

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4)$$

これより、*T*の逆数に対してln(*k*/*T*)をプロットすれば、傾きから ΔH^\ddagger 、切片から ΔS^\ddagger を求めることができる。各温度における ΔG^\ddagger は、熱力学の基本式(5)より求められる。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

[3] 計算化学実験

全ての計算は、Gaussian03 Revision D.02 (Gaussian Inc.)を用いて行った⁸⁾。ハードウェアは、3ノード構成のTiger-2システム(HPCシステムズ製)を用いた。OSはRed Hat Linuxである。GUIとしてはGaussView4.1 for Windowsを用いた。

計算手法としては、密度汎関数(DFT)法のひとつであるB3LYPを用いた。これは、最も広く利用されている手法である。また基底関数は分極関数と拡散関数を含めた6-31+G(d,p)とした。ただし、計算の過程で比較的粗い方法を用いて構造最適化を行う場合があり、このような時は、状況に応じて半経験的分子軌道法のAM1を利用するか、基底関数を6-31G程度に小さく(分極関数のdやp、拡散関数の+を除く)して利用した。最終的には必ずB3LYP/6-31+G(d,p)レベルで構造最適化を行い、全てのエネルギーの計算にはこのレベルの値を利用した。また、熱力学的補正値を算出するため、最適化された構造に対して同レベルで基準振動計算(Freq)を行った。遷移状態(TS)構造の探索には、多くの場合QST計算(QST2もしくはQST3)を採用した。QST2法は、TSよりも反応始原系に近い構造と生成系に近い構造の二つを初期構造として、間にあるべきTS構造を探索する方法である。QST3はQST2に加えて、TSに非常に近いと思われる構造を初期構造に加えて計算を行う。

計算手順は、下記の通りである。

(1) コンプレックスの構造最適化計算

PIとEtOHが、どのような構造で安定なコンプレックスを生成するか、GaussianのScan機能を利用して計算した。イソシアネート基のC原子と、水酸基のH原子の距離を1.6 Åに固定し、この距離を0.2 Åずつ長くしながら、随時構造最適化を行った。この走査は、Scan機能により自動的に行われる。Scan計算については詳細なエネルギーの値は重要ではないので、計算レベルはやや低いB3LYP/6-31Gとした。計算結果の中で最も低いエネルギーであった構造を初期構造として、B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで詳細な構造最適化と振動数計算を行った。

(2) 各分子の安定構造および TS の探索

反応に関与する各分子 (PI, EtOH, ウレタン) は、それぞれ構造最適化を行い、エネルギーと振動数の計算を行った。

TS の探索は、一般に構造最適化の中でも困難が伴うため、TS 探索はある程度のトライアル・アンド・エラーが必要であった。TS 構造が求められた後、その構造を元に固有反応座標 (IRC) 計算を行った。これは、TS における唯一の虚数振動を元に、始原系と生成系の両方に向かって構造を緩和させてゆく計算である。IRC 計算により、求めた TS が真に探求していた始原系と生成系を結んでいるかを確認した。次に、IRC 計算の結果として得られた両構造を元に構造最適化を行い、始原系と生成系のエネルギーを決定した。始原系、TS、生成系の全ての最安定化構造において、振動数計算を行った。これは、構造最適化後に行うこともできるし、構造最適化と同時に計算させることもできる。

(3) エネルギーと補正值の計算

振動数計算を行った結果のチェックポイントファイル (拡張子 chk) から、Gaussian03 に付属するユーティリティ (freqchk) を用いて、任意の温度、圧力における熱力学的補正值を算出した。補正值としては、ゼロ点振動エネルギー (ZPE)、熱エネルギー、熱エンタルピー、ギブスの自由エネルギーを求めることができる。本検討では、Arrhenius プロットとの対応および反応熱を計算するために ZPE 補正值を用い、Eyring プロットとの対応を検討するためにギブスの自由エネルギー補正值を採用した。また、スケーリングファクターとしては 0.9804 を用いた⁹⁾。スケーリングファクターは、実測値とのずれを修正するためのファクターで、計算レベルごとに算出されている。

始原系と TS のエネルギー差 ($E_{TS} - E_{reactant}$) を、活性化エネルギー ($E_{a,calc}$) とした。また、始原系と生成系のエネルギー差 ($E_{product} - E_{reactant}$) を、反応生成

熱 ($\Delta E_{,calc}$) とした。始原系と TS のエンタルピー差および始原系と生成系のエンタルピー差を、それぞれ活性化エンタルピー ($\Delta H^{\ddagger}_{,calc}$)、生成エンタルピー ($\Delta H^{\circ}_{,calc}$) とした。同様に、始原系と TS の自由エネルギー差および始原系と生成系の自由エネルギー差を、それぞれ活性化自由エネルギー ($\Delta G^{\ddagger}_{,calc}$)、生成自由エネルギー ($\Delta G^{\circ}_{,calc}$) とした。

3. 結果と考察

[1] 計算化学シミュレーション

(1) PI と EtOH のコンプレックス

PI と EtOH の初期配置として、Figure 1, 2, 3 のように 3 種類を設定した。以降全ての構造図で、原子間距離の単位は Å である

これらの初期構造を元に、構造 1 および 2 については、イソシアネート基の C 原子と水酸基の O 原子の距離を 1.6 Å から 3.6 Å まで変化させながら構造最適化を行った。また、構造 3 については、イソシアネート基の O 原子と OH の H 原子の距離を 1.6 Å から 3.6 Å まで変化させながら構造最適化を行った。その結果、全ての初期構造を用いた場合で、最終的には Figure 4 に示す構造が最も安定であった。Scan 計算は B3LYP/6-31G レベルなので、Figure 4 は Scan 計算で最も安定な構造を初期構造として、B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで構造最適化を行ったものである。この構造におけるエネルギーは -554.82020129 a.u. であった。PI と EtOH を単独で構造最適化した場合は、それぞれ -399.75612878 a.u. および -155.05786163 a.u. であり、その合計は -554.81399041 a.u. である。したがって、コンプレックスを形成した場合、エネルギーは単独分子の合計に比べて 0.00621088 a.u. = 3.8974 kcal mol⁻¹ 低下する。これらのことから、イソシアネートとアルコールは、Figure 4 のような形でコンプレックスを作る事が十分に考えられるが、NCO

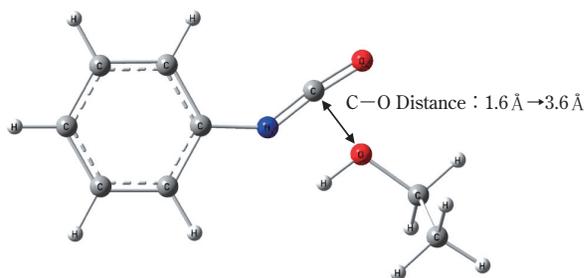


Fig. 1 Initial Structure-1 for Optimization of PI-EtOH Complex

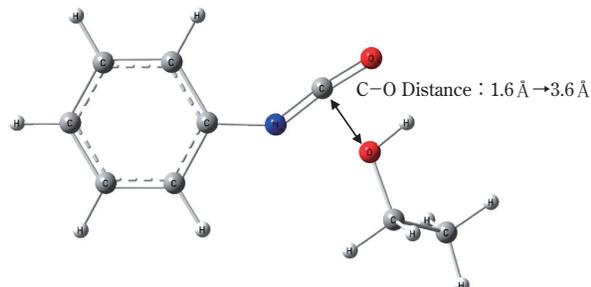


Fig. 2 Initial Structure-2 for Optimization of PI-EtOH Complex

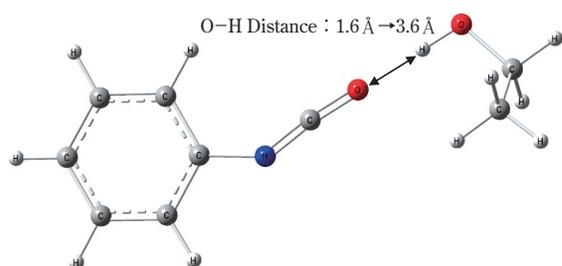


Fig. 3 Initial Structure-3 for Optimization of PI-EtOH Complex

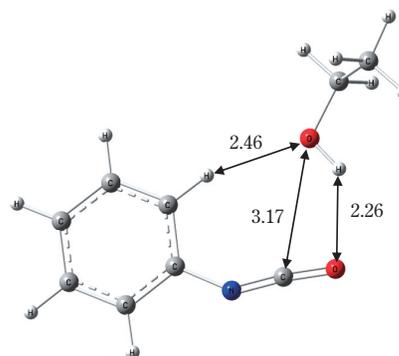


Fig. 4 Optimized Structure of PI-EtOH Complex

基の C 原子と OH 基の O 原子が配位する形でのコンプレックス形成は考えにくい。

イソシアネート化合物がアルコールと反応する前に、いったんコンプレックスを形成するという考え方は、以前から提唱されている。例えば、Baker らは NCO の C 原子と OH の O 原子が配位する Figure 1, 2 のような形態のコンプレックスを提唱している¹⁾。しかし、この形を初期構造とした構造最適化によって得られる構造は、Figure 4 のように異なる構造であった。この構造では、C-O 距離が 3.17Å まで大きくなり、むしろ NCO の O 原子と OH の H 原子が水素結合した形である。また、ベンゼン環の 2 位のプロトンと OH の O 原子の距離が、2.46Å と比較的近く、ここにも相互作用があると考えられる。横山らは著書の中で、Baker らの示したコンプレックスの構造に疑問を呈し、むしろ Figure 5 のような O 原子と H 原子の水素結合コンプレックスが自然であると主張している⁴⁾。

今回の結果は、NCO-HO が直線状に配置されるものではないが、むしろ横山らの主張に近いと考えられる。ただし、今回モデルとして用いた分子はベンゼン環を持つ PI であり、結果としてはベンゼン環が水素結合に参加している。ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI) のような芳香族イソシアネートであれば、同様なコンプレックスを形成すると考えられるが、HDI などの脂肪族イソシアネートでも同様のコンプレックスが安定とは限らない。

さらに横山らは、Baker らの示した構造は、4 点中心反応に直接入りやすいが、O-H 水素結合による

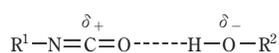


Fig. 5 Hydrogen-bonded Complex of Isocyanate and Alcohol (YOKOYAMA et al⁴⁾)

コンプレックスは、第 3 成分の助けを必要とするだろうと予想している。実際にイソシアネート基と水酸基がどのように反応するかについては、次節で述べる。

(2) 反応シミュレーション

シミュレーションを行った反応は、イソシアネート基の N 原子、C 原子、水酸基の O 原子、H 原子が擬 4 員環を作る 4 点中心 TS を経る反応 (NCO-OH-4 と略す)、イソシアネート基 1 分子に対し水酸基 2 分子が関与し、擬 6 員環を作る 6 点中心 TS を経る反応 (NCO-2OH-6 と略す)、イソシアネート基、水酸基、ウレタン基が 1 分子ずつ関与し擬 6 員環を作る 6 点中心 TS を経る反応 (NCO-OH-NH-6 と略す) の 3 種類である。それぞれの計算で求めた活性化パラメーター ($E_{a,\text{calc}}$, $\Delta H^\ddagger_{,\text{calc}}$, $\Delta G^\ddagger_{,\text{calc}}$) の各値を Table 1 に、生成パラメーター ($\Delta E_{,\text{calc}}$, $\Delta H^\circ_{,\text{calc}}$, $\Delta G^\circ_{,\text{calc}}$) を Table 2 にまとめて示す。 $\Delta H^\ddagger_{,\text{calc}}$, $\Delta H^\circ_{,\text{calc}}$, $\Delta G^\ddagger_{,\text{calc}}$, $\Delta G^\circ_{,\text{calc}}$ については、温度の設定を 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15K とした。また、始原系および生成系のエネルギーとして、各分子を単独で最適化したものの合計を用いる場合と、IRC 計算の結果を初期構造として最適化したものを用いる場合の両方を表示した。以下、シミュレーションを行った各反応のエネルギーについて、Table 1, 2 を参照しつつ議論する。

まず、最も単純な反応様式として、PI と EtOH がそれぞれ 1 分子ずつ反応する状況をシミュレーションした (NCO-OH-4)。結果として得られた TS 構造を、Figure 6 に示す。この図からもわかるように、NCO 基の N, C 原子と EtOH の O, H 原子はほぼひとつの平面内に配置され、4 点中心の TS 構造を形成する。この TS 構造を元に IRC 計算を行い、それぞれの終端の構造を初期構造として、さらに構造最適化を行った結果が、Figure 7, 8 である。生成系の構造としてウ

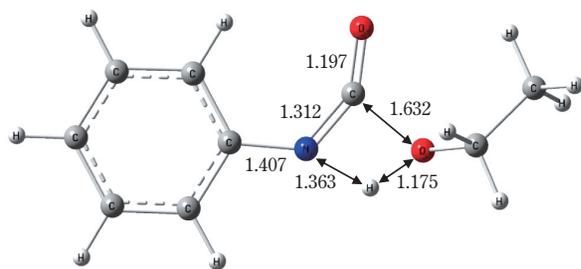
Table 1 Calculated Activation Parameters (B3LYP/6-31+G(d,p))

Reaction Mechanism	State of Reactant or Product	$E_{a,calc}$	$\Delta H^{\ddagger}_{,calc}$					$\Delta G^{\ddagger}_{,calc}$				
			298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K	298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K
NCO-OH-4	Sum of Each Molecules	29.13	28.54	28.54	28.54	28.54	28.54	41.03	41.24	41.45	41.66	41.87
	Optimized after IRC (Complex)	31.06	29.81	29.80	29.78	29.76	29.74	34.80	34.88	34.97	35.05	35.13
NCO-2OH-6	Sum of Each Molecules	6.08	5.12	5.12	5.13	5.13	5.13	29.30	29.70	30.11	30.51	30.92
	Optimized after IRC (Complex)	13.66	11.81	11.78	11.76	11.73	11.71	18.58	18.70	18.81	18.92	19.04
NCO-OH-U-6	Sum of Each Molecules	19.24	18.83	18.84	18.85	18.86	18.87	43.09	43.49	43.90	44.31	44.71
	Optimized after IRC (Complex)	25.32	23.24	23.21	23.18	23.15	23.13	32.52	32.67	32.83	32.99	33.14

Table 2 Calculated Formation Parameters (B3LYP/6-31+G(d,p))

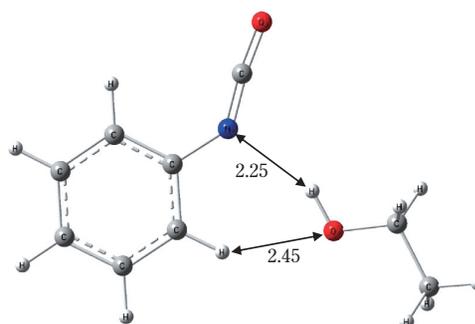
Reaction Mechanism	State of Reactant or Product	$\Delta E_{a,calc}$	$\Delta H^{\circ}_{,calc}$					$\Delta G^{\circ}_{,calc}$				
			298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K	298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K
NCO-OH-4	Sum of Each Molecules	-19.09	-19.76	-19.76	-19.77	-19.77	-19.77	-6.99	-6.78	-6.56	-6.35	-6.13
	Optimized after IRC (Complex)	-17.16	-18.49	-18.51	-18.53	-18.55	-18.56	-13.22	-13.13	-13.04	-12.96	-12.87
NCO-2OH-6	Sum of Each Molecules	-19.09	-19.76	-19.76	-19.77	-19.77	-19.77	-6.99	-6.78	-6.56	-6.35	-6.13
	Optimized after IRC (Complex)	-16.75	-17.90	-17.91	-17.93	-17.94	-17.96	-13.58	-13.51	-13.44	-13.36	-13.29
NCO-OH-U-6	Sum of Each Molecules	-19.09	-19.76	-19.76	-19.77	-19.77	-19.77	-6.99	-6.78	-6.56	-6.35	-6.13
	Optimized after IRC (Complex)	-15.59	-17.03	-17.05	-17.07	-17.09	-17.11	-10.98	-10.88	-10.78	-10.68	-10.57

レタンが得られていることから、この TS (NCO-OH-4) を経る反応の結果、ウレタンが形成されることが確認できる。それぞれの構造において得られたエネルギーの ZPE 補正值から、 $E_{a,calc}$ および $\Delta E_{,calc}$ を算出した結果は、**Table 1, 2** に示すように、 $31.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $-17.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。この値は、始原系および生成系に、**Figure 7, 8** の構造を用いたものである。

**Fig. 6** Optimized Structure of 4-membered Pseudo-Ring Transition State of PI-EtOH Reaction

$E_{a,calc}$ の値は、比較的大きな値であり、室温ではすぐに反応が進むとは考えにくい。25°C (298.15 K) における $\Delta G^{\ddagger}_{,calc}$ は、 $34.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。この値も、かなり大きいものであり、自然に進む反応とは考えにくい。

Table 1 において、各原子を単独で最適化計算したときのエネルギーを合計して始原系合のエネルギー

**Fig. 7** Optimized Structure of Reactant of PI-EtOH Reaction

とした場合の活性化エネルギー $E_{a,calc}$ は、 $29.13 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。IRC 計算から求めた複合体を始原系とした場合の $31.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ という $E_{a,calc}$ との差 ($1.93 \text{ kcal mol}^{-1}$) は、そのまま複合体形成による安定化エネルギーである。

Figure 7 に示す始原系の構造は、Figure 4 で示した複体の構造とは異なる。Figure 7 の複体では、Figure 4 の複体と比較すると、さらに $1.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけエネルギーが低くなっている。すなわち、4点中心反応の始原系は Figure 7 であり、これが最も安定な複体であると考えられる。Figure 7 の構造は、IRC 計算の結果から得られたものであること、また、イソシアネート基の N 原子とアルコールのプロトンが水素結合していることから、Figure 4 の構造と比較してウレタン化反応へ入りやすいことは明らかである。ただし、この形の複体は、ベンゼン環の 2 位のプロトンとアルコールの O 原子間の水素結合であり、脂肪族イソシアネートの場合にも同様の構造ができるかは疑問が残る。

次に、1 分子の PI に対して、2 分子の EtOH が関与

する、6点中心遷移状態 (NCO-2OH-6) を経る反応をシミュレーションした。この TS では、イソシアネート基の N 原子と C 原子、2つの水酸基の O 原子と H 原子が擬 6 員環を形成する。N 原子にプロトンを供与する EtOH は、もうひとつの EtOH からプロトンを授与されることになり、EtOH 間でプロトン移動が行われる。得られた TS の構造を Figure 9、始原系を Figure 10、生成系を Figure 11 にそれぞれ示す。

この TS (NCO-2OH-6) を経る場合、 $E_{a,calc}$ および ΔE_{calc} は、Table 1, 2 に示すように、IRC 計算の結果から得た構造を始原系とした場合、それぞれ $13.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $-16.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。 $E_{a,calc}$ の値は、4点中心 TS (NCO-OH-4) を経る場合の $31.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ と比較して非常に低い値になっている。これは、事実上室温ではほとんど進行しない反応と、室温でも定量的に進行する反応の差である。一般論として、芳香族イソシアネートとアルコールの反応は、室温において定量的に進行するので、TS (NCO-OH-4) と比較して、TS (NCO-2OH-6) が現実を反映した値であるといえる。

25°C (298.15 K) における ΔG^\ddagger_{calc} は、 $18.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、TS (NCO-OH-4) の場合の 34.80 kcal

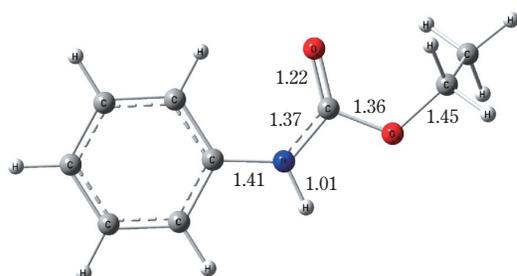


Fig. 8 Optimized Structure of Product (Urethane) of PI-EtOH Reaction

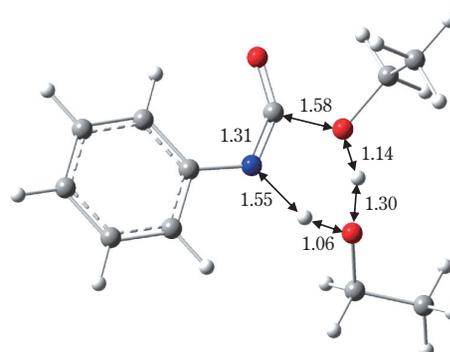


Fig. 9 Optimized Structure of 6-membered Pseudo-Ring Transition State of PI-EtOH (2 mole) Reaction

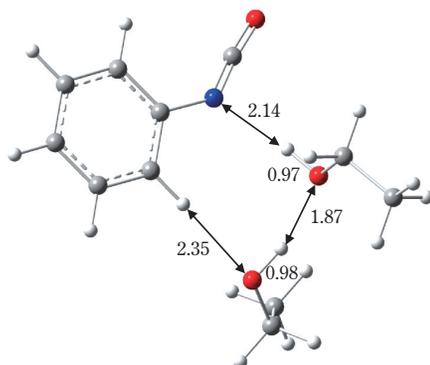


Fig. 10 Optimized Structure of Reactant of PI-EtOH (2 mole) Reaction

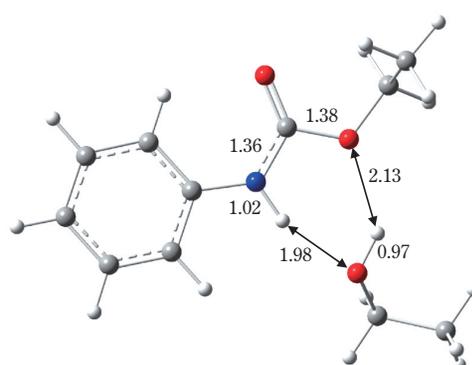


Fig. 11 Optimized Structure of Product (Urethane and EtOH Complex) of PI-EtOH (2 mole) Reaction

mol⁻¹と比較して、かなり低い値となった。このことから、少なくとも水酸基が存在する状況であれば、ウレタン化反応はTS (NCO-2OH-6) を経て進行するのが合理的であると結論付けることができる。

Table 1 に示すように、始原系のエネルギーとして各分子の値の和をとった場合と、IRC 計算の結果から最適化した構造をとった場合では、 $E_{a,calc}$ はそれぞれ 6.08 kcal mol⁻¹、13.66 kcal mol⁻¹ であった。これまでに示した結果からも、実際の始原系は IRC から計算した結果にあるようなコンプレックスである。つまり、これらのエネルギーの差 (13.66 - 6.08 = 7.58 kcal mol⁻¹) は、個々に分離した分子がコンプレックスを形成するときの安定化エネルギーに相当する。

ウレタン化反応は、反応の後期に加速現象が観察され、その理由はウレタン基自身が触媒効果を持つためと説明されている。これまでの検討で、4点中心遷移状態よりも6点中心遷移状態が極めて合理的な過程であることが示されていることから、ウレタン基のNHがプロトン移動に関与することで活性化エネルギーを低下させる効果があると推察することもできる。このことから、イソシアネート基のN=C、アルコールのO-H、ウレタン基のN-Hが擬6員環を形成する6点中心遷移状態TS (NCO-OH-NH-6) を検討した。

Figure 12 に示すように、ウレタン基のNHがプロトン移動に関与するTS (NCO-OH-NH-6) が得られた。この6点中心TSを経る反応では、 $E_{a,calc}$ および ΔE_{calc} は、Table 1, 2 に示すように、IRC 計算の結果から得た構造を始原系とした場合、それぞれ 25.32 kcal mol⁻¹、-15.59 kcal mol⁻¹ であった。この $E_{a,calc}$ の値は、TS (NCO-OH-4) を経る場合の 31.06 kcal mol⁻¹ と比較して低い値ではあるが、TS (NCO-2OH-6) を

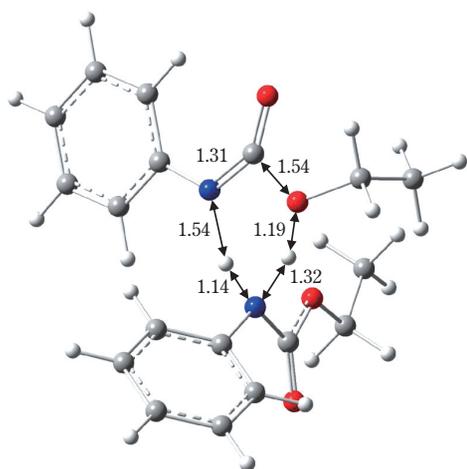


Fig.12 Optimized Structure of 6-membered Pseudo-Ring Transition State of PI-EtOH-Urethane Reaction

経る場合の 13.66 kcal mol⁻¹ と比較すると、かなり大きな値である。このことから、ウレタン基が反応に関与して6点中心遷移状態を形成する機構は、4点中心遷移状態よりも有利であるものの、反応を加速することには関与していないと考えられる。実際の反応ではTS (NCO-2OH-6) を経ているのが合理的であり、このTSはOHがごく微量でも存在すればよいと考えられる。なぜなら、化学量論的には、反応によって1分子のEtOHはウレタン化に参加するが、もう1分子は触媒的に関与しているだけであり、変化がない。したがって、OH基の過剰量はごくわずかで十分であり、イソシアネート基と水酸基が等モルで混合されていると仮定すれば、反応の最終段階近くまで触媒量の水酸基は十分に残存していると考えられる。

[2] NMR 反応実験

計算によって反応のシミュレーションを行ったモデル分子を実際に使用し、¹H-NMRを利用して反応速度を実測する実験を行った。反応温度を40°Cに固定し、イソシアネート基と水酸基のモル比を、NCO/OH = 0.930 (OH過剰)、NCO/OH = 1.026 (ややNCO過剰)、NCO/OH = 1.087 (NCO過剰)の3水準で実験した。結果をFigure 15, 16, 17に示す。

二次反応速度は以下の式で表される。ここで c は添え字で示した各分子の濃度である。 c_U は、時間 t における生成したウレタンの濃度を示す。右縦軸は、EtOH および PI の反応率である。

$$\frac{1}{C_{EtOH,t=0} - C_{PI,t=0}} \ln \frac{(C_{EtOH,t=0} - C_U) \times C_{PI,t=0}}{(C_{PI,t=0} - C_U) \times C_{EtOH,t=0}} = kt \quad (6)$$

Figure 15-19 までの図中の左縦軸は、2次反応速度式の左辺を表しており、反応時間 t とのプロットの傾きから、反応速度定数 k が得られる。 k の値は図中に示した。

いずれも r^2 値が極めて1に近く、高い直線性を持

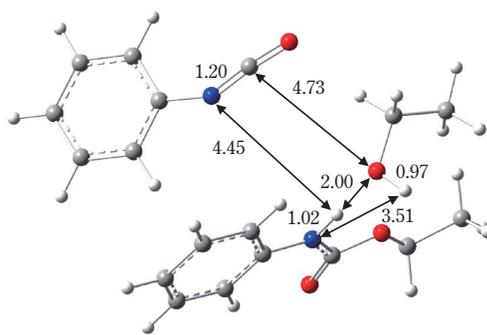


Fig.13 Optimized Structure of Reactant of PI-EtOH-Urethane Reaction

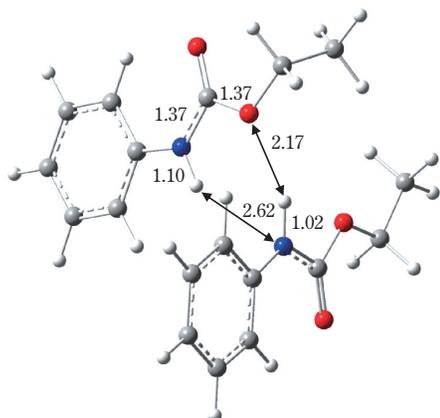


Fig.14 Optimized Structure of Product (Urethane-Urethane Complex) of PI-EtOH-Urethane Reaction

つことが分かる。すなわち、これらの反応は、いずれの官能基が過剰であっても、反応開始から反応率が

90%を超えるまで、同じ2次反応速度式に近似できる。反応の初期と後期で反応速度に変化が見られないということは、この間に反応機構の変化はないと考えられる。

前述のように、過去にはウレタン化反応は、ウレタン結合自身の触媒作用のため、反応後期には加速が観察されるということが定説であった。しかし、少なくとも今回の実験の範囲内では、反応の加速は観察されなかった。また、計算化学的にも、ウレタン結合の触媒作用は水酸基よりも低く、極めて限定的であることが示されている。これらのことから、実際にウレタン化反応において加速が観測されるとすれば、それはウレタン結合による触媒作用とは別の要因によるのではないかと考えられる。例えば、通常のポリウレタン化反応は、2官能性のイソシアネートとアルコールを反応させる縮合重合で得られる。この系では、反応の初

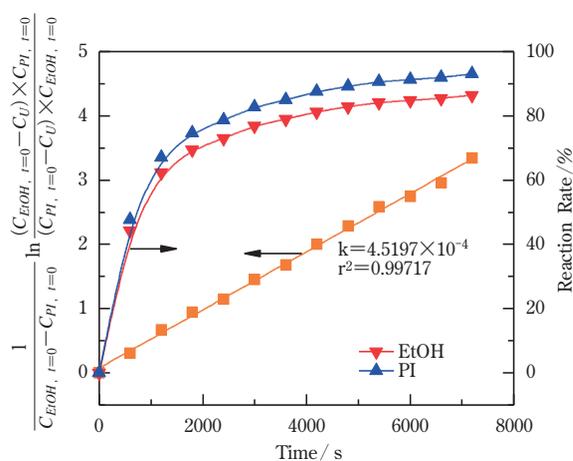


Fig.15 Reaction Rate of PI and EtOH Reaction at 40°C (NCO / OH=0.930)

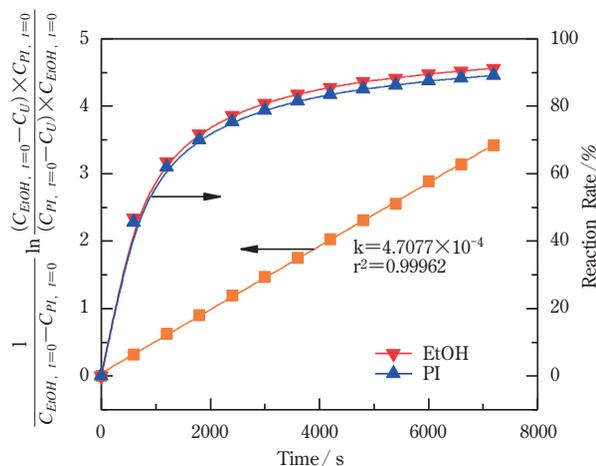


Fig.16 Reaction Rate of PI and EtOH Reaction at 40°C (NCO / OH=1.026)

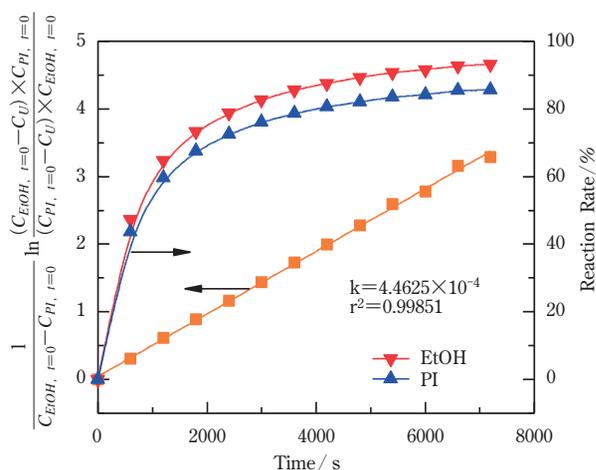


Fig.17 Reaction Rate of PI and EtOH Reaction at 40°C (NCO / OH=1.087)

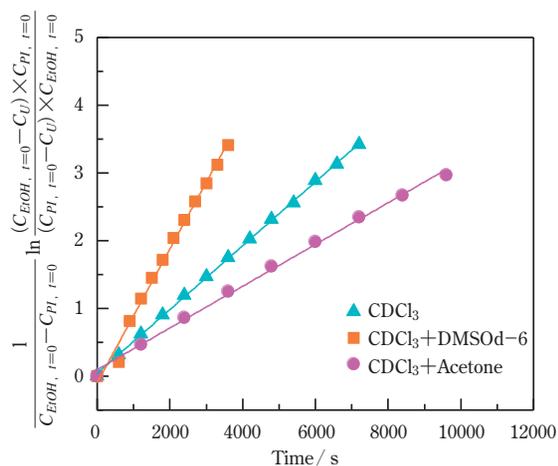


Fig.18 Changes in Reaction Rate of PI and EtOH Reaction by Solvent at 40°C

期と後期で粘度の変化が大きいことが予想され、これによる拡散の変化が見掛けの反応速度に影響している可能性を考慮する必要があるかもしれない。しかし、拡散の影響であれば、反応速度はむしろ後期に遅くなることの方が自然であると考えられる。一方、ウレタン化が進むにつれてウレタン結合同士の水素結合性が増大し、分子鎖が凝集することで末端に残された官能基が反応しやすくなる効果があると考えられる。

また、反応が進行すれば系の極性などの物性が変化し、系内の反応速度が変化することも考えられる。そこで、系の極性変化による反応速度への影響を評価するため、NMR測定用の重溶媒 (CDCl_3) に10%の極性溶媒 (DMSO d-6 もしくはアセトン) を加え、同様の反応速度測定を行った。結果を **Figure 18** に示す。

CDCl_3 に対し DMSO d-6 を添加した場合、反応は非常に速くなった。一方、アセトンでは逆に遅くなった。一般にポリウレタン合成の反応では、クロロホルムや四塩化炭素は反応に影響せず、エーテルやエステルは反応を阻害し、DMSO やアミド類は反応を促進するといわれており、今回の結果はその傾向を再現している。共に極性の高い溶媒である DMSO とアセトンが反応速度に対し反対の作用を及ぼすという事実は、反応の促進や阻害が、溶媒の極性に影響されているのではないということを示している。この傾向は、今回研究の対象とした1官能のイソシアネートとアルコールの反応においてもまったく同様であった。

横山らは、カルボニル化合物は OH 基と水素結合を形成するため、反応の前段階であるイソシアネートとアルコールの水素結合性コンプレックス形成を阻害し、ウレタン化反応の遅延につながると説明している。本研究におけるシミュレーションで得られた結果では、TS(NCO-2OH-6) を経る反応が支配的に進行していると見られ、その反応始原系は、水素結合性のコンプレックスであるという結果が得られた。ただし、単独の分子からコンプレックスを形成するには、いったんエネルギーが低下するため、 E_a はむしろ大きくなる。コンプレックス形成がウレタン化反応を有利に進行させるというよりは、始原系としては一度コンプレックスを形成せざるを得ないという説明の方がより正しいのかもしれない。

また、DMSO などの溶媒が触媒的に作用する機構についても横山らは説明しているが、あくまで4点中心遷移状態 TS (NCO-OH-4) に対する作用として考慮しており、TS (NCO-2OH-6) を経る反応よりもさらに速くなるということの説明はなされていない。これらの溶媒が、反応に対してどのように作用しているかを

解明するのは、今後の課題である。いずれにしても、極性が反応の促進、もしくは遅延に一義的に作用しているのではないことは、シミュレーションと NMR 実験の結果から明らかである。これらのことから、2官能イソシアネートとアルコールのポリウレタン化反応において、反応後期に加速が観察されたとしても、それが極性の影響である可能性は非常に低いと考えられる。これは改めての検討課題としたい。

次に、反応温度 T を 30, 35, 40°C と変化させたときの反応速度定数 k を上記と同様の方法で測定し、Arrhenius プロットおよび Eyring プロット (式(2)及び(4)を参照) を行い、 E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger を見積もった。**Figure 19** に反応速度の測定結果を、**Figure 20, 21** にそれらの Arrhenius プロット, Eyring プロットを示す。

Arrhenius プロットの結果得られた E_a は、13.01 kcal mol⁻¹ であった。この値は、**Table 1** に示した $E_{a,\text{calc}}$ と比較すると、6点中心の TS (NCO-2OH-6) を経る反応 ($E_{a,\text{calc}} = 13.66$ kcal mol⁻¹) に最も近く、その他の TS を経る反応とは数値的にかけ離れている。また、Eyring プロットから得た $\Delta H^\ddagger_{,\text{calc}}$ は、12.40 kcal mol⁻¹ であった。この値も、シミュレーションの結果として得られた ΔH^\ddagger (11.78 – 11.73 kcal mol⁻¹, 30 – 40°C) とよく一致している。これらの結果から、PI と EtOH の実際の反応機構は、シミュレーションによって得られたとおり、水酸基2モルが関与しプロトンの移動を伴い6点中心遷移状態 (NCO-2OH-6) を経る反応が、反応初期から後期まで支配的であることを示している。

さらに、Eyring プロットによって得られた ΔG^\ddagger は、22.76 – 23.10 kcal mol⁻¹ (30 – 40°C)、シミュレーションによって得た $\Delta G^\ddagger_{,\text{calc}}$ の値は、TS (NCO-2OH-6) の場合で 18.70 – 18.92 kcal mol⁻¹ (30 – 40°C) であった。他の TS を設定した場合と比較して、TS (NCO-2OH-6) が最も Eyring プロットによる値と近かったが、その一致は必ずしも高くはない。Gaussian によるギブスの自由エネルギー補正は、必ずしも全ての場合の数を評価しているわけではなく、また計算は真空中の1分子によるものである。このため、一般に自由エネルギー補正值は必ずしも現実に近い値を出すとは限らない。このことを勘案すれば、むしろ悪い一致ではないと考えられる。

これらのエネルギー値の比較から、PI と EtOH のウレタン化反応においては、**Figure 9** に示した TS (NCO-2OH-6) を経る反応が最も合理的と考えるべきである。

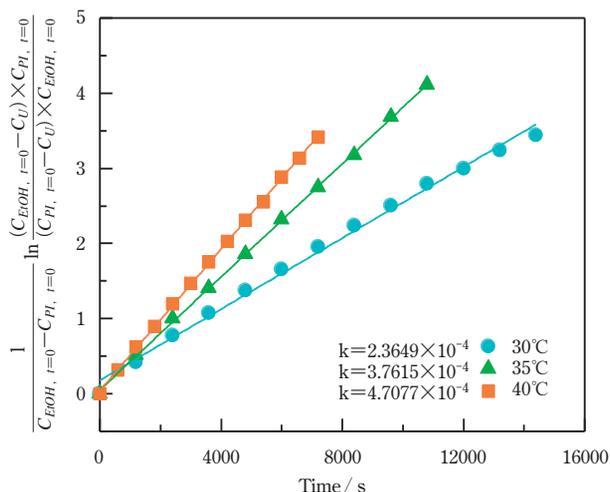


Fig.19 Changes in Reaction Rate of PI and EtOH Reaction at 30, 35, 40°C

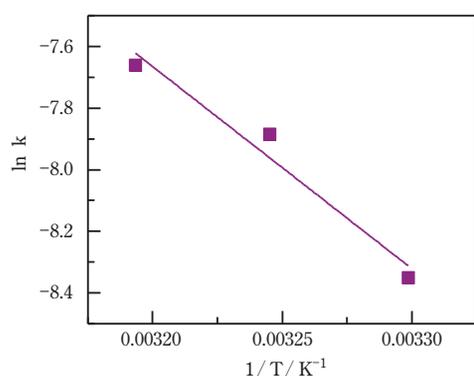


Fig.20 Arrhenius Plot of PI and EtOH Reaction at 30, 35, 40°C

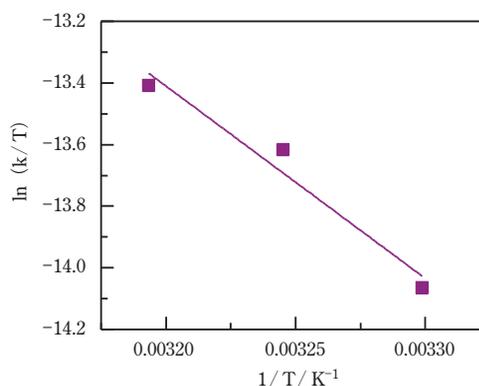


Fig.21 Eyring Plot of PI and EtOH Reaction at 30, 35, 40°C

4. 結 論

計算化学シミュレーションおよび¹H-NMRを用いた反応速度論的研究から、ウレタン化反応はイソシアネート基1モルと水酸基2モルが6点中心遷移状態を形成する反応機構で生成するのが、最も合理的である。一方、ウレタン化反応が反応の後期に加速するという証拠は、¹H-NMRからもシミュレーションからも得られなかった。

5. 参考文献

- 1) J. W. Baker and J. B. Holdworth, *J. Chem. Soc.*, 1947, 713
- 2) M. -C. Chang and S. -A. Chen, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 25, 2543 (1987)
- 3) L. Thiele and R. Becker, *Advances in Urethane Science and Technology*, 12, 59 (1993)
- 4) 横山哲夫, 平岡教子, 「ポリウレタン化学の基礎」,

昭和堂 (2007)

- 5) A. A. Caraculacu and S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 799 (2001)
- 6) J. L. Han, C. H. Yu, Y. H. Lin and K. H. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 3891 (2008)
- 7) W. Sultan and J. -P. Busnel, *J. Therm. Anal. Cal.*, 83, 355 (2006)
- 8) Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J.

Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004)

- 9) C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2nd Edition, WILEY (2004)