

イソシアナートのウレタン化反応過程におけるエネルギー、立体変化および置換基効果の PM6 法シミュレーション

○染川賢一*、満塩勝、上田岳彦(鹿児島大学大学院理工学研究科、*名誉教授)

(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40)

【概要】

ウレタン樹脂の製造と物性に関する情報である、置換フェニルイソシアナートのアルコールとのウレタン化反応(式(1)で $X = -C_6H_4-Z$)の性質と触媒作用、生成するカルバミン酸とそのエステルへの脱炭酸と安定性の基本的な実験結果を、計算精度の改善された MOPAC-PM6 法を用いて遷移状態(TS)等をシミュレーション解析し、検証した。



まずイソシアナートの求電子付加反応性は、その M0 で得られる $(IP + EA) / 2$ 値(Mulliken の電気陰性度)と高い相関係数で整理出来た。ウレタン化反応機構は実験値で検証し、1:2 モル比錯体の 6 員環遷移状態を経ており、活性化エネルギー(E_a) 4~13 kcal mol⁻¹ と推定された。メチルアミン等とのウレア化の高い反応性、3 分子系の立体的関係も説明される。

第 3 級アミンの触媒作用は、上記 1:2 錯体中のアルコール活性水素を始めに捕捉し、RO 基の $N=C=O$ への求核付加を促進して E_a を小さくし、活性水素を NCO に運ぶ役目と推定された。

【序と計算実験】

活性なジイソシアナートを用いるウレタン工業は各種部品、接着デバイス等多方面に展開されている[1]。そのウレタン化反応等は試薬、溶媒、また水分等で大きく変化し、また脱炭酸・発泡によるクッション機能制御もなされる。Fisch 等によるそのバイブル的著書にデータはあるが[2]、M0 法等での理解に定説はない状況と思われる。即ち 1:2 モル比の 6 員環構造[3]よりも 1:1 モル比の 4 員環遷移状態説の M0 論文[4]等が最近出て、混乱している。そこでここでは前報同様 PM6 法で[5]、水素結合、分子間作用、TS 等を、生成熱(HOF)曲線から求め、また反応進行観察から触媒作用も理解する。

【結果】

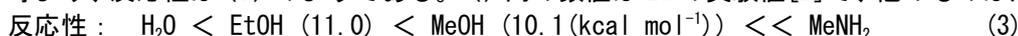
1. フェニルイソシアナートとアルコールとのウレタン化反応へのフェニル置換基効果の M0 表現

先述の Fisch らの[2]の Table VII と Fig. 2 に、表題の反応への Hammett のフェニル置換基数 σ と反応速度定数 k (25°C) の対数值、 $\log k$ との間に相関係数 $R = 0.97$ 、のきれいな求電子反応例がある。ここでは先ずその $\log k$ 値が、各置換フェニルイソシアナートの式(2)の M0 フロンティア軌道情報値、Mulliken の電気陰性度と、相関係数 $R = 0.97$ を持ち、反応評価できることを示す。

$$(IP + EA) / 2 = |(E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2 \quad (2)$$

2. フェニルイソシアナート(PhN=C=O)と水、アルコール類、アミンなどの活性水素を持つ分子(R-Y-H)との付加反応性の解析

文献 1, 2 等より、反応性は(3)のようである。()内の数値は E_a の実験値[2]で、他のものは無い。



この(3)の反応性差と実験値の整合計算は図 1 の計算手順で行い、1:2 錯体で RYH の水素結合エネルギー(Hb)、PhNCO との安定化エネルギー(Ia)、最安定配座(B)そして良好な TS の(4)を得た。

1:1 錯体経路は E_a が 25 kcal mol⁻¹ 以上であり、否定された。

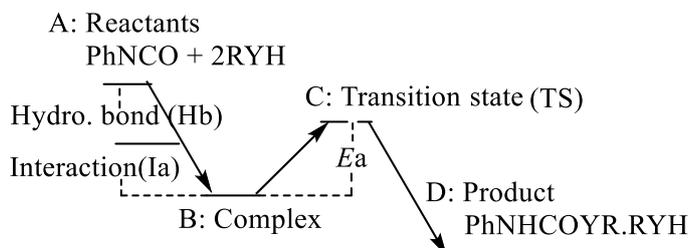


Fig. 1 Reaction process of PhNCO with RYH(ROH, RNH₂) dimers.

以下 2.1 と 2.2 で示すが、TS の E_a 値の結果は(4)の通りである。



2.1 PhNCO とメタノールとの反応のシミュレーション

メタノール二量体 ($H_b = 4.76 \text{ kcal mol}^{-1}$) と $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ の接近を、まず NCO と MeOH で、次いで NCO と他の MeOH で行い、1 : 2 錯体最安定配座の B ($\text{HOF} = -101.08 \text{ kcal mol}^{-1}$; $H_b = 4.90 \text{ kcal mol}^{-1}$) を得、図 2 の左端に示した。次にその $R_{\text{MeO-NCO}} = 2.56$ 、次いで $R_{\text{MeOH-NCO}} = 2.62 (\text{\AA})$ の接近で遷移状態 TS 探索を行い、TS 点 C ($\text{HOF} = -93.85 \text{ kcal mol}^{-1}$;) および生成系のフェニルカルバミン酸メチル錯体 D ($\text{HOF} = -119.72 \text{ kcal mol}^{-1}$) を得た。図 2 に TS 点の振動解析 ($108i \text{ cm}^{-1}$; 虚数振動) と IRC 解析、そして活性化エネルギー ($E_a = 7.23 \text{ kcal mol}^{-1}$) を示す。実験値より小さいことの原因も述べる。

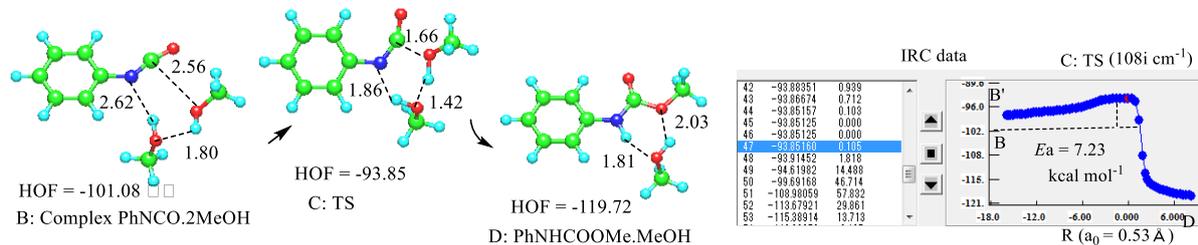


Fig. 2 Reaction of PhNCO with 2MeOH . The 1:2 complex, TS and IRC.

2.2 PhNCO と R-Y-H との付加反応性のシミュレーション

式 (4) に記した H_2O 、 MeOH 、 MeNH_2 の反応のシミュレーション結果を表 1 に纏める。

Table 1 Simulation results of addition reactions of PhNCO with H_2O , MeOH and MeNH_2 .

Entry No	Reaction Reagents	Hy. bond (kcal mol^{-1})	Int. enrgy (kcal mol^{-1})	Transition state		Exp. data E_a (kcal mol^{-1})
				E_a (kcal mol^{-1})	Imagin. Vibrn. (cm^{-1})	
1	$\text{PhNCO}+2\text{H}_2\text{O}$	4.91	5.35	9.12	414i	
2	$\text{PhNCO}+2\text{MeOH}$	4.76	4.9	7.23	108i	10.1
3	$\text{PhNCO}+2\text{MeNH}_2$	2.84	9.28	4.12	216i	

反応性には水素結合よりも錯体生成能と E_a の寄与がより大きく寄与し、アミンではより発熱し易い。

3 ウレタン化反応への第 3 級アミンの触媒作用の解析

基礎として、2.1 の反応への Et_3N の触媒作用、(5) の反応のシミュレーション結果を図 3 に示す。



先ず Et_3N は PhNCO と錯形成 (安定化 $8.66 \text{ kcal mol}^{-1}$) の性質を持ち、また 2.1 の錯体 B ($\text{PhNCO} \cdot 2\text{MeOH}$) との接近では、錯体 (図 3 中の B_{com} : $\text{PhNCO} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{MeO} \cdot \text{H-NEt}_3$; $\text{HOF} = 130.65 \text{ kcal mol}^{-1}$) に最安定化する。即ち Et_3N は 1 個の MeOH から H^+ (26H) を捕捉し、それによる MeO^- (100) は PhNCO に求核付加し易くなる。そこで $100-8\text{C}$ の接近で生成系への遷移状態 TS 探索を行い、図 3 の TS 点 ($-126.73 \text{ kcal mol}^{-1}$) そして虚数振動 ($268i \text{ cm}^{-1}$: $8\text{C}-100$ 振動) IRC 図を得た。 $E_a = 3.92 \text{ kcal mol}^{-1}$ と算出される。

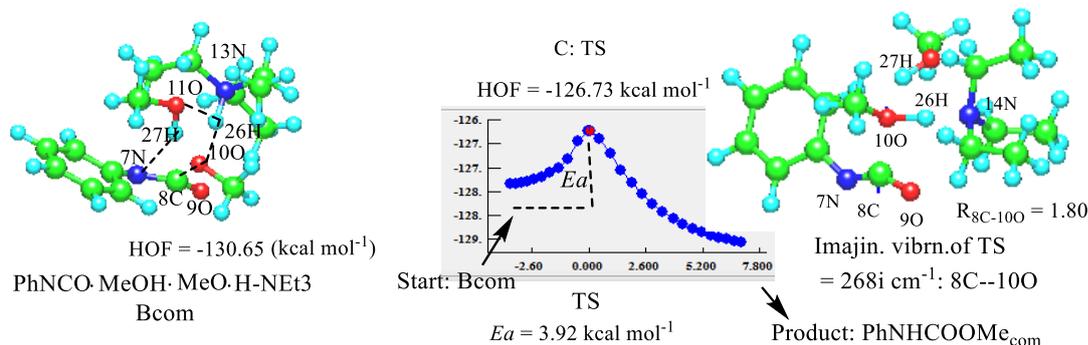


Fig. 3 Complex, TS and IRC for catalytic urethane formation of PhNCO and 2MeOH by Et_3N .

生成系の 7N には 26H が結合している。 E_a は 2.1 項より減少し、 Et_3N の触媒効果が検証された。

カルバミン酸の分解シミュレーション等も示す。

[参考文献]

1 古川睦久ら, 著書 (CMC, 2014). 2 Fischら, 著書 (Interscience, 1962). 3 Neuyenら, *JOC*, **1998**, 6868. 4 Nagyら, *Eur. Chem. Bull.* **2013**, 985. 5 染川賢一, *JCCU*, **2014**, 233; 著書 (九大出版会, 2013).