

イソシアネート基と水の反応機構および水発泡用 3 級アミン触媒による 触媒反応機構に関する量子化学的研究

日本ポリウレタン工業株式会社¹, 東ソー株式会社²

○村山 智¹, 柳原 友¹, 鈴木 孝生², 木曾 浩之²

Tel: 045-812-1673, Fax: 045-812-1519, Email: mryms@npu.co.jp

緒言

イソシアネート基は、ウレタン結合を作るだけでなく、自身を含めて様々な官能基と反応する活性の高い官能基である。とりわけ水との反応は、二酸化炭素ガスの発生を伴うことから、ポリウレタンフォームの製造に利用されている。近年、この水発泡技術の進歩は、フロン類の使用量削減に貢献している。水発泡技術には様々な要素が含まれるが、中でも触媒はフォームの物性に大きな影響を及ぼしている。

一方、イソシアネートの反応機構については、種々の提案がなされているものの未だ明確でない部分が多く、特に触媒反応機構については不明な点が非常に多い^{1, 2)}。本研究では、最近急速に発展してきたコンピュータによる量子化学計算を用いて、イソシアネートと水の無触媒および触媒反応機構を解明した。

計算

量子化学計算のソフトウェアには、Gaussian03 (Revision D.02)³⁾を用いた。全ての計算は、密度汎関数理論(DFT)に基づくB3LYP/6-31+G(d,p)レベルで行った。反応機構を求めるため、まず反応物系と生成物系を結ぶ遷移状態(TS)構造を求めた。得られたTS構造は、振動数計算および固有反応座標計算を用いて、求めている反応物系と生成物系を結ぶものであることを確認した。次いで、反応物系と生成物系それぞれの構造最適化を行った。反応物系とTSのエネルギー差から、活性化エネルギー(E_a)を算出し、反応の合理性の目安とした。

計算のためのモデル分子には、水およびフェニルイソシアネート(PI)を用いた。水発泡用3級アミン触媒としては、ビス(2-ジメチルアミノエチルエーテル)(TOYOCAT-ETS®)を、分子構造を省略せずにモデル分子とした(Figure 1)。このETS触媒は、イソシアネートと水の反応を特に促進するタイプの触媒である。

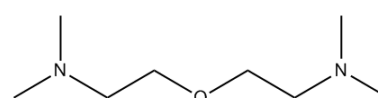


Figure 1 TOYOCAT-ETS®

結果と考察

(1) イソシアネートと水の無触媒反応

各 1mol の PI と水が反応する場合、 E_a は $36.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ と比較的高い値であった(式 1)。一方、Figure 2 に示す 2mol の水が関与する擬 6 員環 TS を経てプロトン交換を行う機構では、 $18.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ で、現実との一致の良い値になった(式 2)。水発泡フォーム製造の

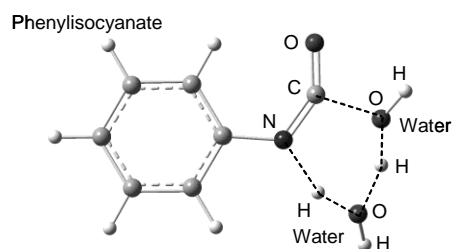


Figure 2 The optimized 6-membered pseudo-ring TS structure composed of phenylisocyanate and two molecules of water.

ように、水が十分に存在する条件下では、擬 6 員環 TS を経る機構が合理的であると考えられる。いずれ