

# イソシアネートフェニルとアルコールの反応機構解析

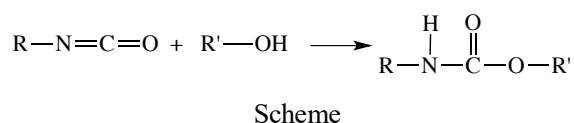
日大生産工 ○吉野 悟

## 1. はじめに

イソシアネート化合物は分子内に $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ を有する化合物であり、年間約50万トン生産されるポリウレタンの原料として工業的に有用性の高い物質である。ポリウレタンは原料にヒドロキシ基を有するポリオールとイソシアネート基を複数有するポリイソシアネートを用いて重付加することで得られる。ポリオールおよびポリイソシアネートを選択することによりフォームおよび塗料やエラストマーなどの非フォームなど様々な用途に適した物性を有するポリウレタンを製造することが可能であり、その中でも塗料および断熱材、自動車用シートへの利用が多い。

イソシアネート化合物はアミンやアルコールなどの活性水素化合物と容易に反応(Scheme)し、一般に毒性および反応性が高い。1984年のボパール化学工場の事故はイソシアネート酸メチルと水の反応により発熱および二酸化炭素の発生によって急激に温度と圧力が上昇し、毒性が高いイソシアネート酸メチルを大量漏洩したことで歴史的な災害となった。また、高分子の製造工程ではモノマーの暴走反応による事故が起こっており、イソシアネート化合物に由来する事故およびポリウレタンの製造および断熱材としての吹き付け作業中の火災事故も見受けられる。モノマーなどの高い反応性を有する物質の管理のためには、目的とする反応だけでなく予期しない物質との反応も考慮する必要がある。

イソシアネート化合物の反応について、反応時の危険性および反応特性に関する報告は限られており、イソシアネートとヒドロキシ基の反応時の熱的挙動と反応機構に関する知見を得ることが、より適切な取り扱い手法の提案につながる。特に反応挙動は多くのパラメータに影響されるため、化学的および物理的パラメータを導入して検討することが求められる。そこで比較的取り扱いの容易なイソシアネートフェニル(Ph-NCO)をモデル物質として系統的な知



見を得るために数種の炭素数の異なる第一級アルコールを対象とした。

本研究では、イソシアネートとヒドロキシ基の反応の熱的特性と反応機構の知見を得ることを目的とし、Ph-NCOおよび炭素数の異なるアルコールの熱測定および生成物の同定を行い、熱挙動と反応機構の検討を行った。

## 2. 実験

Ph-NCOは東京化成工業社製(純度98%)および各種アルコールは関東化学社製(純度98%)をそのまま用いた。

生成物の確認は、小スケールデュワー瓶を用いて混合試験を行い、試験後の生成物をろ過し、固体成分を赤外分光分析(IR)のATR法および溶媒に重水素ジメチルスルオキシド(DMSO- $d_6$ )を用いて核磁気共鳴法( $^1\text{H-NMR}$ )により行った。反応中の構造変化の把握のため、*in-situ* ラマン分光分析を行った。KAISER OPTICAL SYSTEM社製のRAMAN RXNIを用い、レーザーの波数は765 nm、強度は400 mWで測定した。

熱測定は小型反応熱量計を用いて設定温度は30°C、基準物質は水として、アルコール(7.8 mL)にPh-NCO(0.2 mL; 1.7 mmol)をシリンジで注入し、熱挙動を観察した。得られた結果は、24点で移動平均化および時定数240 sで時定数補正を行った。速度論解析は設定温度を変えて(35, 40, 45, 50°C)測定を行い、得られた結果からFriedman法により見かけの活性化エネルギー( $E_a$ )および頻度因子( $A$ )の算出を行った。

## 3. 結果および考察

混合反応後の固体生成物のIRおよび $^1\text{H-NMR}$ の結果をTable 1に示した。IRの結果から、1700  $\text{cm}^{-1}$ 付近にC=O伸縮振動、1540  $\text{cm}^{-1}$ 付近にN-H変格振動が確認され、 $^1\text{H-NMR}$ の結果からアミド基由来のプロトンが確認されたことから、Ph-NCO/アルコールで生成された固体生成物はウレタン結合を有するカルバミン酸化合物であることが確認された。

Ph-NCO/MeOHのデュワー瓶試験における温度時間曲線およびラマンスペクトル変化をFig. 1に示した。ここで(a)はPh-NCO/MeOHの温度時間曲線であり、(b)および(c)はラマン

スペクトル変化である。混合開始から確認される急激な温度上昇に伴い、イソシアネート由来のシグナル((c)1450 cm<sup>-1</sup>)が減少し、ウレタン結合由来のシグナル((b)850 cm<sup>-1</sup>)が増加することが確認された。イソシアネート由来のシグナルの減少およびウレタンの生成は、測定開始温度から最大温度の差( $\Delta T_{max}$ )に到達するまでの0-140 sの時間範囲で顕著であった。イソシアネート由来のシグナル(1450 cm<sup>-1</sup>)における強度変化は、60-75 sの範囲で著しく確認された。

設定温度30°CにおけるPh-NCOと炭素数1から7のアルコールの反応による熱挙動をFig. 2に示した。MeOHの最大熱流束は約1229 mWで今回用いたアルコールの中で最大となり、炭素数2以降は炭素数の増加に伴い317~623 mWの範囲で減少する傾向が確認された。さらに、MeOHの最大熱流束到達時間が57 sとなり、炭素数2以降のアルコールの最大熱流束到達時間80~120 sより小さくなった。用いたアルコールは炭素数増加に伴い、熱容量および粘度が増加する。炭素数増加に伴う最大熱流束到達時間の減少はこれらの物理的要因に由来したことが考えられる。一方で、炭素数増加に伴って最大熱流束が低下したため、炭素数増加に伴い高くなる求核性は最大熱流束に及ぼす影響が小さいことがわかった。

設定温度を変えた熱流束曲線から得られた $E_a$ およびAとアルコールの炭素数の関係をFig. 3に示した。炭素数増加に伴い $E_a$ は炭素数4までは増加を示し、その後ほぼ一定となった。Aは炭素数増加に伴い炭素数6まで増加傾向を示した。特にAの炭素数1から2への増加が顕著であることが確認された。

本研究においてPh-NCOとアルコールの反応はいずれ系も混合直後からウレタン反応が進行していることが確認され、MeOHの速度因子が他のアルコールより顕著に小さいことが明らかとなった。速度因子が炭素数の増加に伴い増加したことは、イソシアネートとヒドロキシ基の化学的な影響より、構造に由来する物理的な因子が反応速度に影響していることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 労働安全衛生総合研究所爆発火災データベース,  
[https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku\\_2020\\_05.html](https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2020_05.html)  
(2023, 09)

Table 1 Results of IR and <sup>1</sup>H-NMR for products.

product of	IR	<sup>1</sup> H-NMR
	vmax ATR/cm <sup>-1</sup>	δ/ppm DMSO-d <sub>6</sub>
Ph-NCO/MeOH	3360 vN-H, 1705 vC=O,	9.62(s, 1H), 7.45(d, 2H), 7.27(t, 2H),
	1598 vC=C	6.97(t, 1H), 3.66(s, 3H)
Ph-NCO/EtOH	3316 vN-H, 1701 vC=O,	9.55(s, 1H), 7.45(d, 2H), 7.26(t, 2H),
	1598 vC=C	6.97(t, 1H), 4.12(s, 2H), 1.24(t, 3H)
Ph-NCO/PrOH	3326 vN-H, 1701 vC=O,	9.58(s, 1H), 7.45(d, 2H), 7.26(t, 2H),
	1603 vC=C	6.97(t, 1H), 4.02(t, 2H), 1.63 (q, 2H), 0.93(t, 3H)

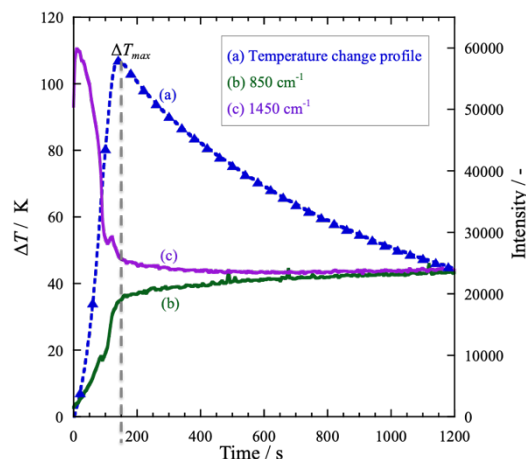


Fig. 1 Temperature change profile and Raman shift of Ph-NCO/MeOH.

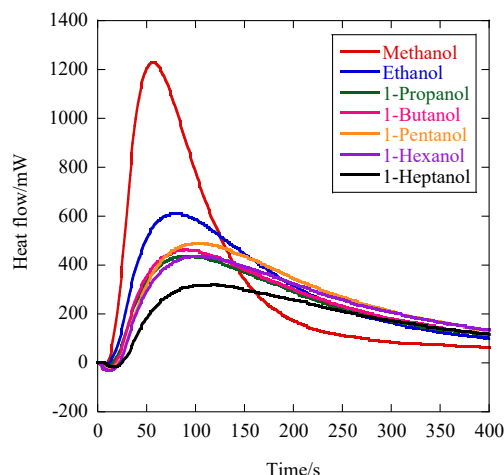


Fig. 2 Temperature change profile of Ph-NCO/alcohols.

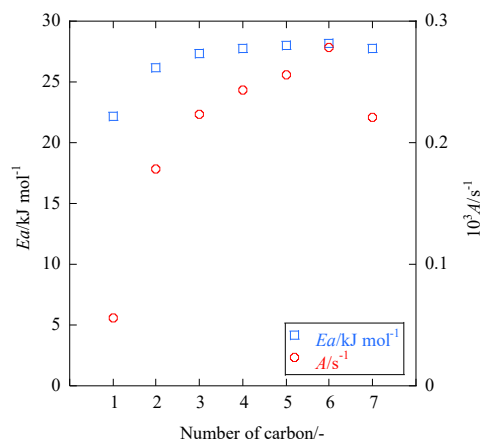


Fig. 3 Relationship between kinetic parameters and carbon number of alcohols.