

## 2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類のウレタン化 反応における反応性

阿部さつき・難波桂芳\*

2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類とメチレンジフェニルジイソシアナートとのウレタン生成反応を行い、その反応速度を Stagg 法で測定した。水酸基に隣接するニトロ基は反応速度を抑制した。ニトロ基の水酸基に対するこの遅速効果をニトロ基の誘起効果および 2-ニトロプロパン-1,3-ジオールの分子間と分子内水素結合の二点から検討した。

### 1. 緒言

ニトロポリアルキレンオキサイドグリコールとジイソシアナートとのウレタン化反応において、前者の反応性を予測する目的でモデル反応について検討した。モデル反応としては 2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類とメチレンジフェニルジイソシアナートとの反応を選び、その反応の速度を測定して水酸基の反応性におよぼすニトロ基の効果について検討した。

これら二官能化合物間のウレタン化反応における動力学は一官能化合物に比較して複雑であり、厳密な速度式で表わそうとすることは厄介である。本研究では速度を比較する便宜上、反応速度はすべて二次速度定数を採用した。

### 2. 実験

#### 2-1 原料

2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオールは文献<sup>1)</sup>に従って合成した。2-ニトロ、2-メチルプロパン-1,3-ジオール<sup>2)</sup> および 2-ニトロプロパン-1,3-ジオール<sup>3)</sup> はニトロエタンとホルムアルデヒドおよびニトロメタンとホルムアルデヒドとの Henry 反応によって合成した。プロパン-1,3-ジオールは市販のものを蒸留し、メチレンジフェニルジイソシアナートは市販のものを再結晶して使用した。溶媒のジオキサンは CaH<sub>2</sub> で十分乾燥したのち、蒸留して 100.5~101°C の留分を使った。

#### 2-2 反応速度の測定

反応の追跡は改良 Stagg 法<sup>4)</sup> により残存イソシアナート基を測定することによって行われた。反応物の

溶液はそれぞれあらかじめ反応温度まで加温し、温度が一定となったところで反応フラスコへ混入した。その時点を反応開始点とした。反応温度は ±0.1°C 以下に制御した。

### 3. 結果および考察

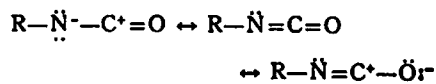
メチレンジフェニルジイソシアナートと 2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類との反応をジオキサン溶媒中で行なったときの速度を表 1 に示す。2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類の 2-位がニトロ基で置換されるにつれて水酸基の反応速度は減少する。この結果は Fischer<sup>4)</sup> らがニトロアルキレンジオール類について観測した結果と一致する。

Table 1 Rates of reactions of 2-nitropropane-1,3-diols with methylene diphenyl diisocyanate

2-Nitropropane-1,3-diols	Rate constant (l., equiv. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )	Relative rates
Propane-1,3-diol	1.6	1
2-Nitro, 2-methyl propane-1,3-diol	0.1	0.62
2,2-Dinitro propane-1,3-diol	0.05	0.31

(diol)<sub>0</sub>=(diisocyanate)<sub>0</sub>=0.5 mole/l; at 50°C; in dioxane

このニトロ基の水酸基に対する遅速効果であるが、その反応性を支配する因子として第 1 にニトロ基の誘起効果が考えられる。イソシアナートはつぎに示す共鳴構造<sup>5,6)</sup>をとっているとされている。

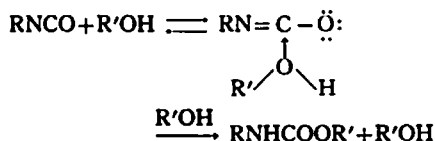


昭和48年9月10日受理

\* 東京大学工学部反応化学科 113 文京区本郷 7-3-1

窒素あるいは酸素上を反応物が攻撃した場合は親電子イオンの反応が進み、C=O の炭素上を攻撃した場合は求核イオンの反応が進み、二つの相反する反応が生起する。

アルコールあるいはジオールがイソシアナートを攻撃する場合は次式に示すとおり C=O の炭素を求核的攻撃すると考えられている。



したがってアルコール側としては酸素上の電子密度が高くて Lewis 塩基的性質をもっている方が反応の促進の上で望ましいことである。しかしながら、ニトロ基は電子吸引基であり、水酸基中の酸素上の電子密度を低くする。その結果、ニトロ基の置換基数が増加するにつれ速度の減少をもたらしたものと考える。

このように分子内部の因子の外に、その反応をとりまく外的条件、特に分子内にニトロ基と水酸基をもつ 2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類の水素結合状態を赤外吸収スペクトルにより調べ、これと遅延現象との関係を検討した。

2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類とニトロプロピルアルコール類とは赤外吸収スペクトルの挙動がほとんど同じであるので以下 2-ニトロプロピルアルコール類について述べる。

分子内および分子間の水素結合によって変化するのである。ニトロ基の伸縮振動帯  $1,300 \sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$  と水酸基の  $3,400 \sim 3,800 \text{ cm}^{-1}$  範囲の伸縮振動帯の両者を調べると前者では  $1,500 \text{ cm}^{-1}$  位の対称伸縮振動がニトロ基数の増加とともに高波数側へシフトし、 $1,300 \text{ cm}^{-1}$  位の非対称伸縮振動はニトロ基数の増加につれ低波数側へシフトする外は詳しい変化は認められない。それに対し水酸基の水素結合状態はかなり複雑な挙動が見られる(図1)。図1において、2-ニトロプロピルアルコール類の  $3,500 \text{ cm}^{-1}$  前後に表われるブロードな吸収スペクトル(A)および  $3,600 \sim 3,640$

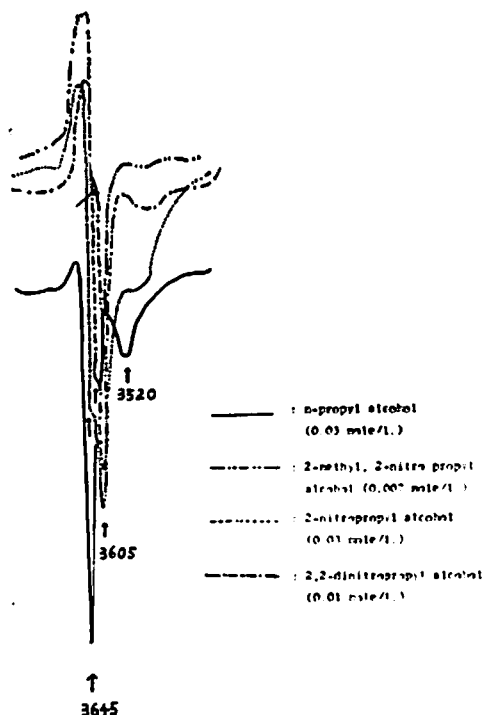


Fig. 1 The IR absorption spectra of nitropropyl alcohols in the  $3 \mu$  region (solvent;  $\text{CCl}_4$ , cell; 1 cm quartz cell in the UV spectrometer)

$\text{cm}^{-1}$  に見られる鋭い吸収スペクトル(B)は非常に濃度依存性が大きい。つまり 2-ニトロプロピルアルコールの濃度が高いときはAのみかけの吸収強度は大きくなり、Bの吸収強度は逆に小さくなる。また濃度が小さいときは逆の現象が認められる。このようなことからAの吸収は分子間水素結合をした水酸基の伸縮振動に帰属され、Bの吸収は自由な水酸基の伸縮振動に帰属される。2-ニトロプロピルアルコール類のAおよびBの伸縮振動の吸収極大の位置を表2に示す。

表2において、2-ニトロプロピルアルコール類の分子間水素結合をした水酸基および自由形の水酸基の吸収位置はn-プロピルアルコールのそれと比較して低波数側へシフトしている。さらにニトロ基の数の増加

Table 2 O-H Stretching band of nitropropyl alcohols

Nitropropyl alcohols	Hydrogen band (intermolecular) $\text{cm}^{-1}$	Free hydroxyl group $\text{cm}^{-1}$	Hydrogen band (intermolecular) $\text{cm}^{-1}$
n-Propyl alcohol	3520	3640	—
2-Nitro, 2-methylpropyl alcohol	3480	3610	3640
2-Nitropropyl alcohol	3480	3610	3640
2,2-Dinitropropyl alcohol	3450	3605	3630

とともにシフト量が大きくなっている。これはニトロ基の勝起効果によって水酸基の酸素上の電子密度が減少したためではないかと考える。

つぎに、図1において  $\alpha$ -プロピルアルコールには認められないが 2-ニトロプロピルアルコール類では  $3,640\text{ cm}^{-1}$  付近に新しい吸収スペクトルが肩となって現われる。この吸収の位置を表2に示した。

この吸収スペクトルはニトロ基と水酸基とにより分子内水素結合をした水酸基の吸収スペクトルに帰属されよう。

以上のことから水酸基同志の分子間水素結合およびニトロプロピルアルコールの水酸基とニトロ基との分子内水素結合は溶液中で存在することが判った。これらの水素結合とニトロ基数との量的関係は明確でないが、これらの水素結合はウレタン化反応の遅延効果に多少なりとも関与しているものと思われる。

最後に遅延効果に対する触媒作用の検討を行なった。触媒としては Fischer らによって試みられた有機金属のうち最も強力な触媒作用をもった鉄アセチルアセトナートを使用した。2-ニトロプロパン-1,3-ジオール類のポリウレタン化反応においても非常に効果をもっていることが表3からわかる。

Table 3 Rate of ferric acetylacetonate catalyzed reactions of 2-nitropropane-1, 3-diols with methylene diisocyanate

Nitropropane-1, 3-diols	Concent. of catalyst (mol/l) $\times 10^{-4}$	Rate constant (l. equiv. $^{-1}$ min $^{-1}$ )
2-Nitro, 2-methyl propane-1, 3-diol	2.5	6.2
	5.6	13.4
2, 2-Dinitro propane-1, 3-diol	2.0	4.0
	5.6	11.0

(diol) $_0$ =(diisocyanate) $_0$ =0.5 mol/l. ; at 30°C ; in dioxane

#### 文 献

- 1) 難波, 飯塚, 米野, 工化誌, 66, 1446 (1963)
- 2) B. M. Vanderbilt, R. B. Hase, Ind Eng. Chem., 32, 34 (1940)
- 3) H. E. Stagg, Analyst, 71, 557 (1946); W. Siefken, Liebigs, Ann., 562, 75 (1949)
- 4) J. R. Fischer, Tetrahedron, 19, (1), 97 (1963)
- 5) J. H. Saunders, K. G. Frisch, High Polymers 16 "Polyurethanes Chemistry and Technology" Part I ; Chemistry, Part II ; Technology Interscience New York, 1962
- 6) R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Revs., 57, 47 (1957)

### The Reactivity of Nitrodiols on Urethane Formation of 2-Nitropropane-1, 3-diols with Methylene diphenyl diisocyanate

by S. Abe and K. Namba

The urethane forming reaction of nitrodiols with methylene diphenyl diisocyanate was carried out in dioxane and the rate of these reactions was measured by Stagg method. It was observed that nitro groups adjacent to hydroxyl groups have a retarding effect upon the rate of reaction.

The retarding action of nitro group upon reactivity of hydroxyl group of nitrodiols was discussed in terms of Inductive effect of nitro group to hydroxyl group and in terms of intermolecular and intramolecular hydrogen bond of nitrodiols.

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, Japan)