

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05665

研究課題名(和文)シクロトリホスファゼンを核とする無機・有機ハイブリッド多機能化合物の選択的な合成

研究課題名(英文)synthesis of org-inorg hybrid materials containing cyclotriphosphazene core

研究代表者

黒星 学 (KUROBOSHI, Manabu)

岡山大学・自然科学学域・准教授

研究者番号：30242316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(HCCP)の6つの等価なP-Cl結合の一つだけフェノールやアニリンを導入したモノ置換体の選択的な合成方法を確立した。HCCPから得られる2,2-ジアミノ-4,4,6,6-テトラクロロシクロトリホスファゼンに過剰量(6当量)のフェノールと水素化ナトリウムを作用させると、残った4つのP-ClがすべてP-OArに置換した。HCCPから得られる2,2-アリールチオ-4,4,6,6-テトラクロロシクロトリホスファゼンにアンモニアやフェノキッドを作用させることにより、Clを二つ(gem位)ないし4つ置換することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一つの分子にA, B, Cなど複数種類の機能性置換基を導入してそれらを総合的に機能させることは、今後のものづくりの上で基盤技術となる。本研究ではシクロトリホスファゼンに6つの異なる置換基を導入する技術を開拓しようとするものである。ヘキサ核シクロトリホスファゼン(HCCP)は6つのP-Cl結合を有するがそれらは等価なため置換基の導入数や位置を制御することは困難であった。HCCPに一つだけにフェノールやアニリンを導入することができ、それを発展させていくと、6種類の異なる置換基を有するシクロトリホスファゼンが構築できるようになる。

研究成果の概要(英文)：(1) We established a selective method for synthesizing mono-phenoxy and -anilino-substituted hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) by substitution of one P-Cl bond within six equivalent P-Cl bonds with only one phenol or aniline. (2) When 2,2-diamino-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene, obtained from HCCP and ammonia, was allowed to react with an excess amount (6 equivalents) of phenol and sodium hydride, all the remaining four P-Cl replaced with P-OAr.

(3) 2,2-Arylthio-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene, obtained from HCCP and lithium thiophenoxide, was treated with ammonia or phenoxide to give 2,2-Arylthio-4,4-diamino (or diaryloxy) -6,6-dichlorocyclotriphosphazene and/or 2,2-Arylthio-4,4,6,6-tetraamino (or tetraaryloxy) cyclotriphosphazene derivatives.

研究分野：有機合成化学

キーワード：シクロトリホスファゼン 置換反応 導入する置換基の数の制御 フェノール アニリン アンモニア チオフェノール

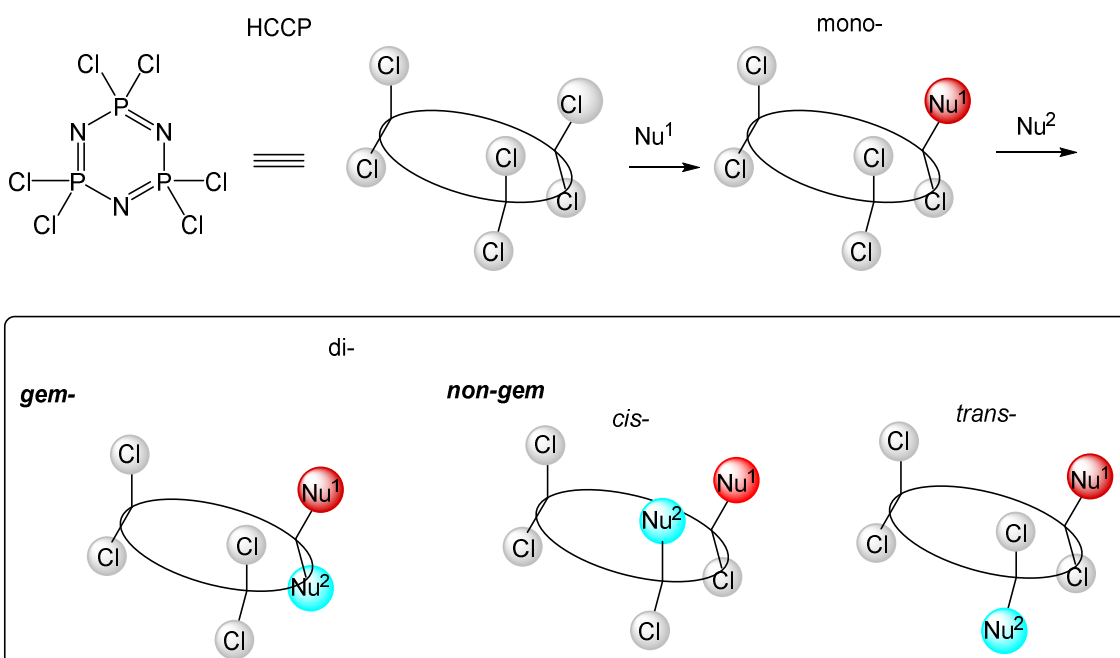
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一つの分子に A, B, C など複数種類の機能性置換基を導入してそれらを総合的に機能させることは、今後のものづくりの上で基盤技術となる。ヘキサクロロシクロトリホスファゼン (HCCP) は 1834 年に初めて報告されたかなり古い化合物で、N と P とが 3 つずつ結合して 6 員環を形成した小さな分子であり、その P 原子上に反応活性な P-Cl 結合をもち、種々の求核剤と容易に反応する。構造の単純さから多くの誘導体が合成され、わが国でも大過剰量の求核剤を加えて一種類の求核剤が導入された 6 置換体が作られ、古くから難燃剤やハードコート剤として用いられてきた。また開環重合することによって炭素を含まないポリマー骨格を形成することができ、今日では脱炭素難燃性ポリマー材料としても注目され始めている。また 2000 年から二種類の異なる機能を有する化合物が海外ではいくつか報告されてきたが、まだその報告例は少ない。また国内でそのような検討例はない。

2. 研究の目的

本研究ではシクロトリホスファゼンに 6 つの異なる置換基を導入する技術を開拓しようとするものである。前述したが HCCP は 6 つの P-Cl 結合を有するが、これらが等価なため置換基の導入数や位置を制御することは困難であった。本研究により HCCP に一つだけにフェノールやアニリンを導入することができた。実際にこのプロジェクトを行ってみてわかることであるが、全く未置換の HCCP や二つ以上の置換基が導入された誘導体を一切作らないようにしながら、ただ一つだけ置換基の導入された誘導体を合成するのは極めて困難であり、その条件を見つけるのを他の研究者らは行わなかったものと考えられる。ただ 6 つの異なる置換基を導入するためには、本一つだけ置換基を導入する それまでに入っていた置換基の場所に応じて二番目以降の置換基を位置選択的に導入するための手法の開発が必須である。



本研究を進展させていくと、6種類の異なる置換基を有するシクロトリホスファゼンが構築できるようになる。その際には導入された置換基上の機能性部位が互いに協同して働くように設計する必要がある。本研究はそのような「分子工場」を作成するための第一歩であり、「多機能性材料」という分野の構築としての第一歩を築くものである。

3. 研究の方法

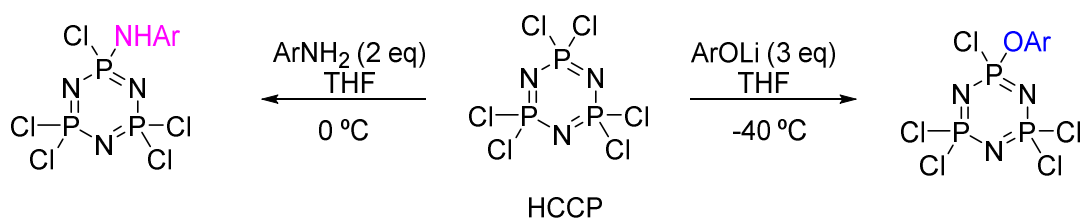
HCCP にフェノールやアニリンを反応させると、通常はモノ、ジ、トリ-置換体などの混合物が得られ、置換基の導入数を制御することはむづかしい。また、二つ以上の置換基が導入される場合も、一番目の置換基に対してどの位置に導入されるのかという位置・立体制御も行われていない。それは HCCP の6つの P-Cl 結合が等価であり、モノ置換体ができるときも、その gem-位や non-gem-cis-, non-gem-trans-位の反応性にそれほど大きな差がないことに起因する。ただこれまでの経験則で 二番目の置換基は原則として一番目の置換基が結合した P に導入される (gem-置換) C ただし大きな置換基は一番目の置換基とは立体障害を避けるためにその P ではない P 上に導入される (non-gem)。ただし、第一の置換基と同じ側 (cis-) か反対側 (trans-) の制御はできないとされていた。

われわれは HCCP にフェノール、アニリン、アンモニア、チオフェノールなどの各種求核剤を塩基とともに作用させた。その時、求核剤の当量数、反応溶媒、反応温度、反応時間などの種々のパラメタについて精査した。生成物の分布は反応溶液の ^{31}P NMR を測定することにより決定し、生成物の構造は精製後 ^1H , ^{31}P NMR や質量分析を用いて解析・決定した。

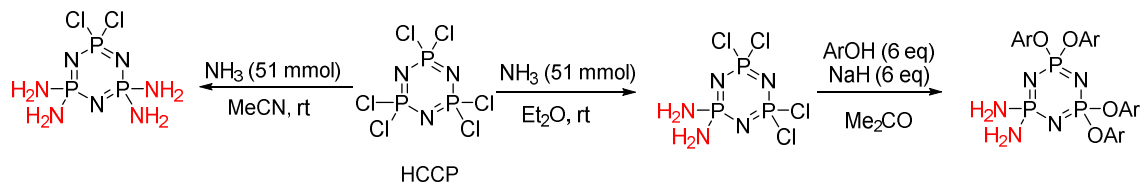
その結果、

フェノールはその Li 塩 (3 当量) を THF 中で -40°C で作用させることによって、二置換体や他の他置換体を生成することなくモノ置換体だけを高収率で得た。ただし塩基 (対カチオン) を変える/温度を上げる/溶媒をより高極性のものに変えるなど、反応条件を少しでも変えてしまうと、二置換体や他の他置換体が 相当量得られてしまう結果となった。

アニリンについては 2 当量のアニリンを THF 中で 0°C で HCCP に作用することにより、二置換体や他の他置換体を生成することなくモノ置換体だけを高収率で得た。反応条件を少しでも変えると副生成物が生じるのはフェノールの場合と同様である。



HCCP にアンモニアガスを作用させると、用いる溶媒によって 2,2-ジアミノ-4,4,6,6-テトラクロロシクロトリホスファゼン (gem-2 置換体) や 2,2,4,4-ジテトラアミノ-6,6-ジクロロシクロトリホスファゼン (gem/gem-4 置換体) が得られた。この際に non-gem-体は全く得られなかった。



この gem-2 置換体に過剰量 (6 当量) のフェノールと水素化ナトリウムをアセトン中 50 で作用させると、残った4つの P-Cl がすべて P-OAr に置換した。また反応条件を精査することにより、フェノキシドを3つ、ないしは2つ (gem-位) に導入した化合物が中程度の選択性で合成できた。

HCCP をチオールで処理すると、2,2-ジアリールチオ-4,4,6,6-テトラクロロシクロトリホスファゼン (gem-2 置換体) や 2,2,4,4-テトラアリールチオ-6,6-ジクロロシクロトリホスファゼン (gem/gem-4 置換体) が得られた。この際も non-gem-体は全く得られなかった。またモノ置換体も得ることができなかった。

この gem-2 置換体にアンモニアやフェノキシドを作用させることにより、反応条件に応じて Cl を二つ (gem-位 (4,4-位)) ないし4つ置換 (gem/gem-位, 4,4,6,6-位) することができた。

、 は二種類の置換基を HCCP に導入することができたことになる。

4. 研究成果

これらの成果は別リストに示す学会での口頭発表や学術雑誌への投稿の形で公にした。特許は申請していない。

現在は特にフェノールやアニリンを一つ導入した化合物 (, の生成物) に第2番目の置換基を選択的に導入するための検討を続けている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Manabu Kuroboshi,* Ayako Ueno, Ayane Kawano, and Hideo Tanaka	4. 巻 104
2. 論文標題 Nucleophilic Substitution of 2,2-Bis(arylthio)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriposphazene with Ammonia, Phenoxide, and Thiophenoxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 heterocycles	6. 最初と最後の頁 69-84
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3987/COM-21-14510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuroboshi Manabu, Takahashi Ryota, Tanaka Hideo	4. 巻 106
2. 論文標題 Synthesis of 2-Anilino-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriposphazenes (N3P3Cl5(NAr(R)))	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3987/COM-23-14849	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuroboshi Manabu, Takahashi Ryota, Tanaka Hideo	4. 巻 106
2. 論文標題 Synthesis of 2-Aryloxy-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriposphazenes (N3P3Cl5(OAr)): Monoaryloxylation of Hexachlorocyclotriposphazene (N3P3Cl6) and Mass Spectra of Chlorocyclotriposphazene Derivatives. Difference between EI vs. ESI Methods	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 695 ~ 695
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3987/COM-23-14810	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuroboshi Manabu, Nakamura Fumiya, Tanaka Hideo	4. 巻 106
2. 論文標題 Selective Synthesis of 2,2-Diamino-4,4,6,6-tetrakis(aryloxy)cyclotriposphazenes N3P3-2,2-(NH2)2-4,4,6,6-(ArO)4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 479 ~ 479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3987/COM-22-14794	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒星 学1、田中 秀雄1、上野 綾子1、河野 文音1
2. 発表標題 複数種類の置換基を有するシクロトリホスファゼンの選択的な合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 諒多1、黒星 学1、田中 秀雄1
2. 発表標題 ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(HCCP)のフェノキンドによる選択的置換反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒星 学・高橋 諒多、田中 秀雄
2. 発表標題 モノアリアルオキシペンタクロロシクロトリホスファゼンの選択的合成
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------