

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410198

研究課題名(和文)環境調和型有機リン系難燃剤の設計と開発

研究課題名(英文)The development of environmentally benign organophosphorus flame retardant

研究代表者

伊藤 貴敏 (Ito, Takatoshi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究室長

研究者番号：60416295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機リン系難燃剤は、環境調和型難燃剤として注目されている。2-フェニルフェノール骨格と三塩化リンによるFriedel-Crafts型反応において超強酸(特にトリフルオロメタンスルホン酸)を作用させ、9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide類縁体が合成できた。本骨格に対して二塩基酸クロリド(塩化セバコイルおよび塩化グルタルル)を用いた連結反応により、新規二官能性有機リン化合物へ誘導できた。樹脂用難燃剤は熱安定性が指標の一つであり、熱分析の結果から従来と比較して耐熱性の向上が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Organophosphorus compounds based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide derivatives have attracted much attention as environmental benign flame retardants. Various 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide derivatives were efficiently synthesized by Friedel-Crafts reaction of 2-hydroxybiphenyls with phosphorus trichloride in the presence of super acids, especially TfOH as a catalyst. The novel organophosphorus compounds consist of an ether bridge connecting with glutaryl dichloride and sebacoyl chlorides were synthesized. These compounds were determined and characterized by ^1H -, ^{13}C - ^{31}P -NMR and TG-DTA data. It was found that the bridged organophosphorus compounds exhibited good thermal stability compared to the 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide. This observation is important for high temperature polymer application requiring for the melt processing conditions.

研究分野：化学

キーワード：有機リン化合物 添加剤 クロスカップリング 難燃剤

1. 研究開始当初の背景

RoHS 指令などの環境対応規制の強化や地球温暖化などの環境問題への対応のため、材料に対する要求は年々厳しくなっている。「樹脂用難燃剤」と「繊維用難燃剤」として従来広く利用されていたヘキサブプロシクロドデカン (HBCD) が平成 16 年に第一種監視化学物質に指定された。リスク評価からも、環境への影響が懸念される物質であり、HBCD に替わる難燃剤が求められている。

一方、樹脂用途として利用するためには、高温における耐久性が必要であるが、その多くの添加剤が P-O 結合のみを有する低分子系有機リン酸エステルである。このため、加水分解・揮発性・しみ(ブリード)などの問題が生じている。ハロゲン系難燃剤からの脱却に向けて、優れた難燃性ととも、環境放出を起こさない高い安定性が期待できる有機リン系難燃剤の開発が急務となっている。リン原子の配位子となる有機構造の多様性にもかかわらず、市販原料としての入手性には制約があり、構造と性能の関係を評価した系統的な検討が行われていないのが現状である。

2. 研究の目的

有機リン系難燃剤は、燃焼時に臭素化ダイオキシン類の生成が懸念されるハロゲン系難燃剤に替わる難燃剤として注目されている。樹脂用途においても、従来低分子系の添加剤が一般に利用されてきたが、耐加水分解性の低さや揮発性が高いという問題がある。また、しみ(ブリード)による環境への放出が懸念されており、有機リン酸エステル系において改良がすすめられてきたが限界があるとみられている。

本研究では、高い化学的安定性を期待して、分子内に P-C 結合を有する有機ホスフィン酸エステルに着目し、これを単位構造とした化学的安定性と環境汚染の抑制が期待できる連結分子を設計し、環境調和型の有機リン酸系難燃剤を合成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、安定な P-C 結合を有し、高い耐加水分解性・低揮発性・高い相溶性等の機能を有する高性能な連結系有機リン系難燃剤を合成することを目指しており、すでに難燃剤中間体としても使用実績のある 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) を基本骨格として選択した(図 1)。2-ヒドロキシビフェニルから誘導可能である本骨格を有する連結系有機ホス

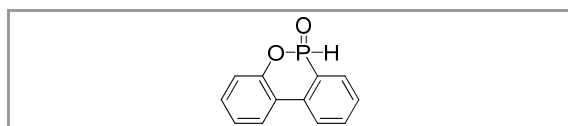


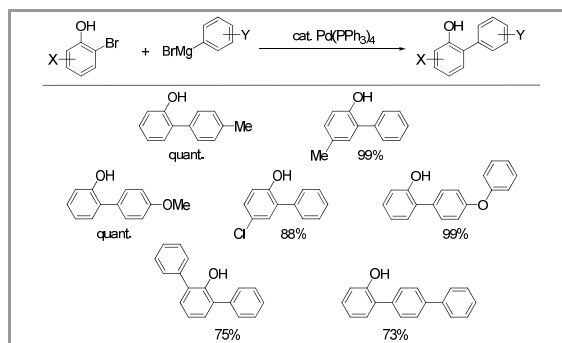
図 1 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO)

フィン酸エステルは、連結部の構造選択により、難燃性だけでなく、樹脂との相溶性などの性質を調節することが可能であり、高性能かつ環境調和型の樹脂用添加剤が開発できると期待できる。

本研究では、目的とする連結系有機リン系難燃剤へのリン原子導入反応は、我々の開発した超強酸を用いる Friedel-Crafts リン化反応により得ることから、その前駆体となる連結系フェノール化合物の設計・合成について検討を行うこととした。連結基の導入には、有機金属試薬(金属: Mg, Li, Zn, B)を用いたクロスカップリング反応や、Friedel-Crafts アシル化/アルキル化反応などを用いることとし、連結二量体から検討を行い、連結多量体への合成へと発展させる。また、超強酸を用いる Friedel-Crafts リン化反応の官能基許容性を確認するために、単量体の 2-ヒドロキシビフェニル誘導体についても同様の検討を行うこととする。

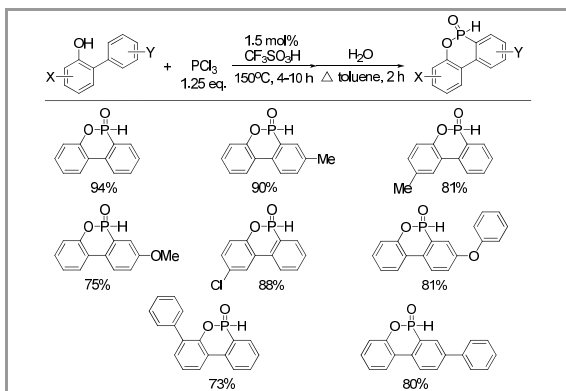
4. 研究成果

はじめに、連結系基質への展開するための予備検討として、官能基化 2-ヒドロキシビフェニル誘導体のリン化反応を試みることとした。2-ヒドロキシビフェニルは安価に入手可能ではあるが、官能基化 2-ヒドロキシビフェニル誘導体に関しては安価な原料が入手可能なものばかりではない。難燃剤の構造と性能の関係を評価する系統的な検討を行うためにも、様々な 2-ヒドロキシビフェニル誘導体を保有することは重要であると考え、対応する 2-プロモフェノール誘導体と Grignard 試薬の熊田カップリング反応により合成を行った。合成した官能基化 2-ヒドロキシビフェニル誘導体の一例をスキーム 1 に示す。



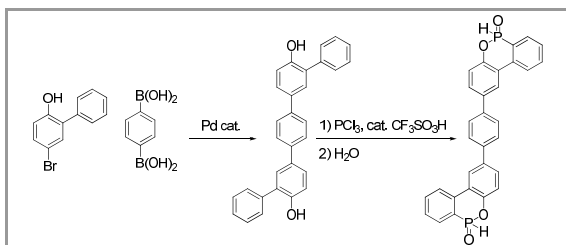
スキーム 1 Grignard 試薬を用いた 2-ヒドロキシビフェニル類の合成

これらの官能基化 2-ヒドロキシビフェニル誘導体に対して、超強酸を用いる Friedel-Crafts リン化反応を試みたところ、反応は良好に進行することを確認した(スキーム 2)。また、その際にベンジル位や芳香環の塩素化が起こらないことも確認できた。



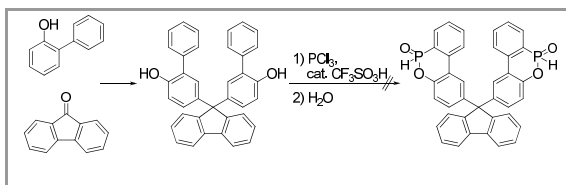
スキーム2 2-ヒドロキシビフェニル類のリン化反応

次に連結二量体の合成へと展開を行った。まず、耐熱性、難燃性が期待できる骨格として、芳香環を連結基とした連結二量体の合成を試みることにした。2-フェニル-4-ブロモフェノールとフェニルジボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応を用いて、ベンゼン環連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルを合成した(スキーム3)。このフェノール誘導体に対して三塩化リンを用いたリン化反応を試みたところ、反応は進行したものの、反応生成物の溶剤への溶解性が低く、³¹P-NMR スペクトルからは複数の成分が確認された。



スキーム3 ベンゼン環連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルとその反応

また、フルオレノンと2-ヒドロキシビフェニルから誘導されるフルオレン連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルとその反応についても同様にリン化反応を試みた。しかしながらフルオレン連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルが反応条件である強酸性条件下で分解したために目的物の生成を確認できなかった(スキーム4)。

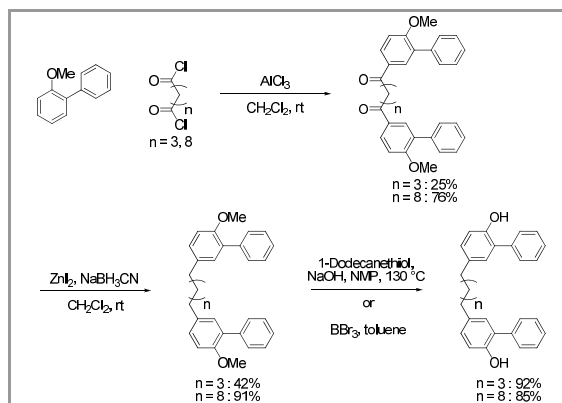


スキーム4 フルオレン連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルとその反応

これらの結果から、芳香環連結型の骨格ではその溶解性による取扱い性や反応条件下における安定性に問題が生じるため、2-ヒドロキシビフェニル骨格の連結基としては脂肪族炭化水素鎖を用いて、基質展開を試みる

こととした。

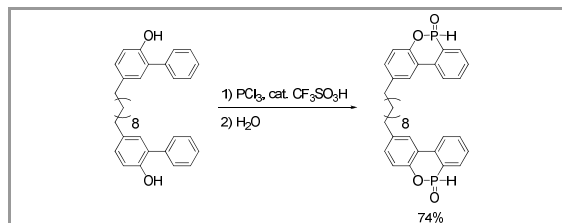
脂肪族炭化水素鎖を連結基とする場合その導入法としては、芳香環を連結基とした際に用いたクロスカップリング反応だけでなく、Friedel-Crafts アシル化/アルキル化反応も利用が可能である。そこで、二塩基酸クロリドを用いた Friedel-Crafts アシル化反応により、二つの2-ヒドロキシビフェニル基を有するジケトン体を合成し、次いでカルボニル基を還元によりメチレンへと変換することでアルキル化体を得る合成ルートを描画した(スキーム5)。



スキーム5 アルキル基連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルの合成

2-ヒドロキシビフェニルのフェノール性水酸基をメチル基で保護した2-メトキシビフェニルを原料とし、塩化セバコイル及び塩化グルタリルを作用させることによりジケトン体を得た。このジケトン体はヨウ化亜鉛存在下、シアノホウ素化ナトリウムを用いた還元反応によりアルキル化体へと変換した。最後に、塩基性条件下ドデカンチオールを用いた脱保護により、連結基の長さの異なる二種類のアルキル基連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルを得ることができた。

これらのアルキル基連結型ビス-2-ヒドロキシビフェニルに対して超強酸を用いる Friedel-Crafts リン化反応を試み、二官能性の環状有機リン化合物を得ることに成功した(スキーム6)。新規の二官能性の環状有機リン化合物の構造については、¹H-NMR、¹³C-NMR、³¹P-NMR、質量分析、IR を用いて確認を行った(図2)。



スキーム6 二官能性環状有機リン化合物の合成

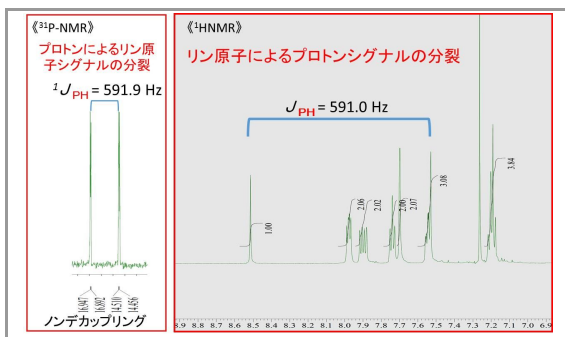


図2 二官能性環状有機リン化合物の¹H-NMR、³¹P-NMR

このようにして合成することのできた新規二官能性環状有機リン化合物の難燃剤としての性能を評価する指標の一つとして、TG/DTAの測定を行った(図3)。

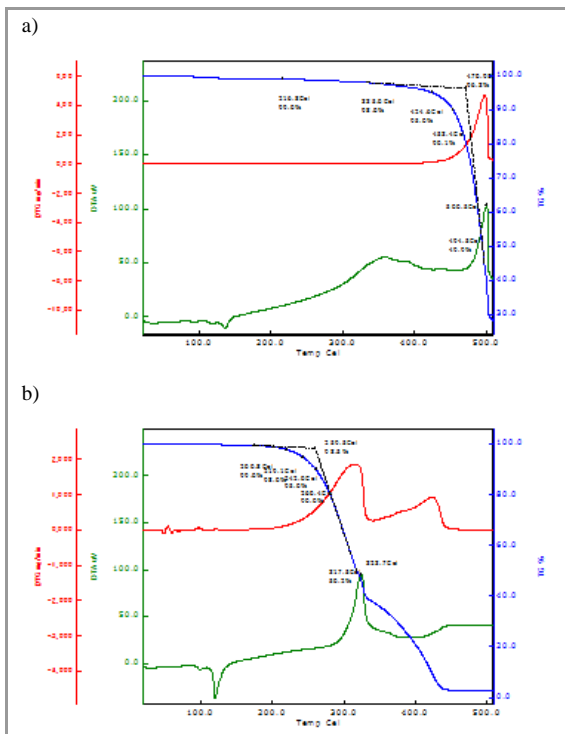


図3 環状有機リン化合物のTG/DTA、a) 新規二官能性環状有機リン化合物、b) DOPO

TG/DTAの測定結果から、基本骨格としたDOPOと比較して、分解温度が約200°C向上していることが明らかとなった。この結果がそのまま難燃剤としての性能に直結するものではないが、二官能性化合物としたことによる揮発性の低下や脂肪族炭化水素鎖を連結基としたことによる樹脂との相溶性の向上とあわせ、より高性能な難燃剤への展開が期待できる新規環状有機リン化合物を合成できたものと考えている。今後はこれらの化合物の大量合成法の確立と、樹脂への添加による難燃性の評価へとつなげてゆきたい。加えて、DOPOに含まれる9-オキサ-10-ホスファフェナントレン骨格は難燃剤以外にも、液晶、難燃剤、樹脂添加剤に含まれる骨格であり、本研究の成果が他分野にも展開できることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

岩井利之、松元 深、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野 敏 信、 Facile Synthesis of Methanofullerenes in an Aqueous Two-Phase System under Photoirradiation Conditions、Synlett、査読あり、26 巻、2015、960-964、DOI: 10.1055/s-0034-1380127

西原匡彦、芦田一仁、里見亨史、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、伊藤貴敏、水野卓巳、Redox-Neutral Iron-Sulfur Promoted Transformation of 2-Nitrophenols and 2,6-Disubstituted p-Cresols into 2-Arylbenzoxazoles、Synlett、査読あり、25 巻、2014、1565-1570、DOI: 10.1055/s-0033-1338995

〔学会発表〕(計12件)

伊藤貴敏、有機リン系難燃剤の合成と機能、技術情報セミナー「高付加価値プラスチック製品創製のための新技術開発」、2015年09月14日、大阪産業創造館(大阪市)

伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、Synthesis of Cyclic Organophosphorus Compounds, 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin Derivatives, and Its Applications、2015 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2015)、2015年12月16日、ホノルル ハワイ(米国)

伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、Friedel-Crafts型リン原子導入反応による二官能性リン化合物の合成、第95回日本化学会春季年会、2015年3月28日、日本大学(千葉県船橋市)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 貴敏 (ITO Takatoshi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究室長

研究者番号：60416295

(2)研究分担者

岩井 利之 (IWAI Toshiyuki)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究主任

研究者番号：20416291