

第80回応用化学科セミナー

平成16年11月1日

ホスファゼン化合物の合成と機能展開

愛媛大学工学部
応用化学科
井上 賢三

ホスファゼン化合物の特徴

$$\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$$

本質的性質: 難燃性
低発煙性

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ -P=N- \\ | \\ R \end{array}$$

導入R-基の
性質・機能

性能

ゴム弾性, 耐熱性, 耐寒性, 耐水性, 耐酸化分解性, 耐薬品性, 耐油性, 電気絶縁性

機能

電導性材料 (174)
 生分解性材料 (137)
 膜材料 (205)
 難燃材料 (25)
 合成 (283)
 その他 (液晶, 光学材料, 潤滑剤, 作動油等 (496))

TABLE CHANGES IN PROPERTIES THAT ACCOMPANY SIDE-GROUP VARIATIONS IN POLYPHOSPHAZENES

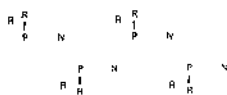
OR, H,	Fluoride
OCH ₃ , CF ₃ ,	Hydrophobic, amorphous/low permeability
OC ₂ H ₅ , Ph, -C(CH ₃) ₂ CF ₃ , -Cl, -H	Fluoride-like, <i>z</i> , <i>z</i>
OC ₂ H ₅ ,	Hydrophobic, amorphous/low permeability
OC ₂ H ₅ , plus OC ₂ H ₅ , H	Fluoride
SRH ₂ ,	Water-soluble
OC ₂ H ₄ , OC ₂ H ₄ , CH ₂ (C ₆ H ₄),	Water-soluble
OC ₂ H ₄ (OH)K, H, OH	Water-soluble, Protonable
Unsubstit	Water-soluble
SRH ₂ , C(CH ₃) ₂ , H,	Biocresolable
OC ₂ H ₄ , C(CH ₃) ₂ ,	Conversion liquid for transition metal
Ferrocene group	Fluoride-like, not polymer

構造的特徴

ポリホスファゼン

- no conjugation exists for alternating -P=N- bonds
- practically no energetic barrier to the rotation of substituents

Linear polyphosphazene
extremely flexible backbone

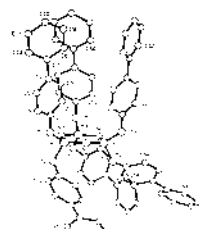


N-P-N 角: 119°

P-N-P 角: 127°

distorted cis-trans planar chain

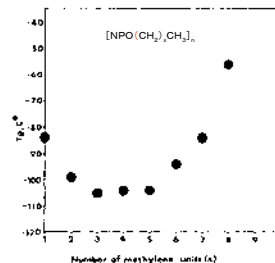
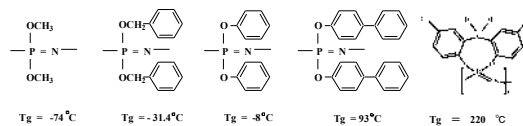
環状ホスファゼン



$N_3P_3(O_2C_6H_4-C_6H_4)_3$ 構造
有機基はほぼ平面構造をとる環の上下に存在する。

以下表等に示される ref. 1は M. Gleria, R. De Jaeger "Phosphazenes A World Insight", Nova Science, New York, 2004" から引用。

ガラス転移温度に及ぼす側鎖の影響

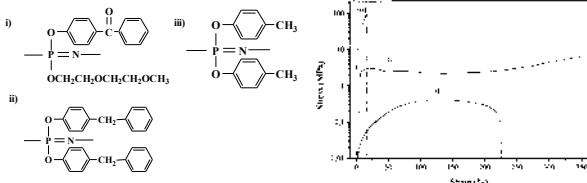


x=3~5であるポリホスファゼンは高分子の中で最も低いT_gを有する。

-O- の存在: 鎖の flexibility を維持

H. R. Allcock, *Macromolecules*, 1988, 21, 323.

構造と力学的性質

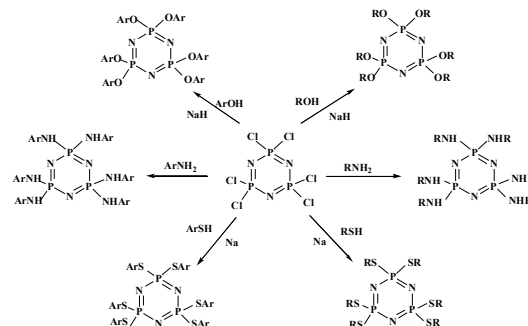


Mechanical Properties of Various Polyphosphazene Materials

Polymer	Type	Process	Size	Stress at Break (MPa)	Strain at Break (%)	Stress at Break Rate	Strain at Break Rate
OC ₂ H ₅	Film	Anionic casting	300-600 μm	216 130 110	9.0 10.3 10.3	320 320 300	0.7 mm ⁻¹ 0.7 mm ⁻¹ 0.7 mm ⁻¹
OC ₂ H ₄ -4-Cl	Film	UV casting	8-10 μm	470	21	100	20 mm ⁻¹ min
OC ₂ H ₄ -4-CH ₃	Film?	Compression molding	—	—	—	<4	—
OC ₂ H ₄ -4-CH ₂	Film	UV casting	—	—	17	>280	—
OC ₂ H ₄ -4-CH ₂ (C ₆ H ₄)	Film	UV casting	10-100 μm	1.2	6.6	475	1 mm ⁻¹ 10 min

Ref.1.

2. 環状ホスファゼンの合成



部分置換反応

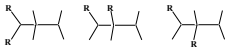
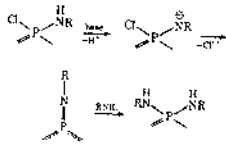


Table Selected aminolysis reactions of cyclotriphosphazene

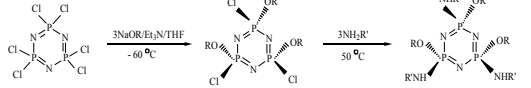
amine	n = 2	N ₃ P ₃ Cl ₃ (NRR') ₃ n = 3	n = 4
NH ₃	g		
NH ₂ C ₂ H ₅	t > c		
NH ₂ C ₃ H ₇	t > c		g
NH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅	g > ng		g
NH ₂ C ₂ H ₄ X	ng	g, ng	g
NH(CH ₂) ₂ C ₂ H ₅	t, c	c, g	
NH(CH ₂) ₂ C ₃ H ₇	ng		

g - geminal, ng - nongeminal, c - cis, t - trans
NH₂C₂H₄X, X = H, CH₃, OCH₃

geminal 化合物生成機構



C.W.Allen, Chem. Rev. 1991, 91, 119.



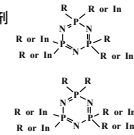
NaOR = sodium salt of poly(ethylene glycol)

S.B.Lee, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8315.

NH₂R' = amino acid ester

3. 環状ホスファゼンの用途展開

3.1 架橋剤と硬化剤



Cross-linked polymer
Cyclomatrix polymer

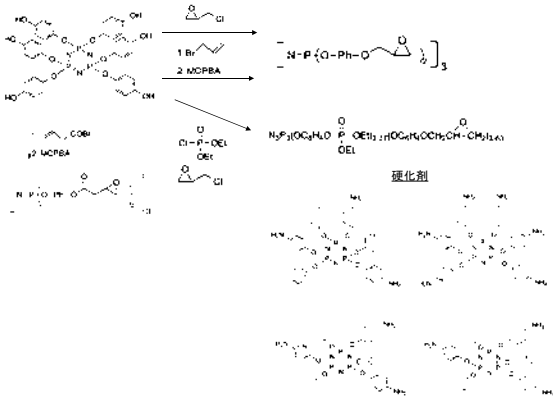
In: inert 有機基

Cyclomatrix polymer は2段階合成で行われる。

1. 可溶性になるようモル比を調整
2. 昇温、架橋を促進

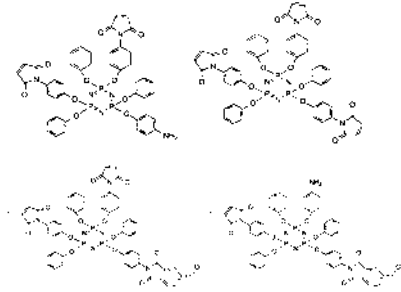
R	R'	結合形式		
		P O N		
-NH ₂	HO-Alkyl	-NH-Si(Ph) ₂ -O	Cl	HO-Aryl- -O-Aryl-
-NH ₂	Cl-Si(Ph) ₂ -O	-NH-Si(Ph) ₂ -O	Cl	HO-P -O-P-
-NH ₂	OCN-Aryl-	-NH-CO-NH-Aryl-	Cl	HO-P -O-P-
NH ₂	-SH ₂	NH-	-Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -
NH ₂	Cl-CO-Alkyl-	NH CO Alkyl-	OH	Cl-Si(Ph) ₂ - -O-Si(Ph) ₂ -
-NH ₂	Cl-P-	-NH-P-	-OH	OCN-Aryl- -O-CO-NH-Aryl-
NH ₂	CO ₂ -R	-CO ₂ -R	O-Alkyl	HO-Alkyl ₂ - -O-Alkyl- m O-Phenyl
-NO ₂	Na ⁺ O ⁻ -Ar-	-O-Ar-	O-Alkyl	Cl-Si(Ph) ₂ - -O-Si(Ph) ₂ -
	OCN-	-O-CO-	N	Ph ₂ P(CN) ₂ - -N-Ph ₂ P(CN) ₂ -
	OCN-	-O-CO-	NC'S	HO-Alkyl- -NH-C'S-Aryl-

エポキシ基を有するホスファゼン



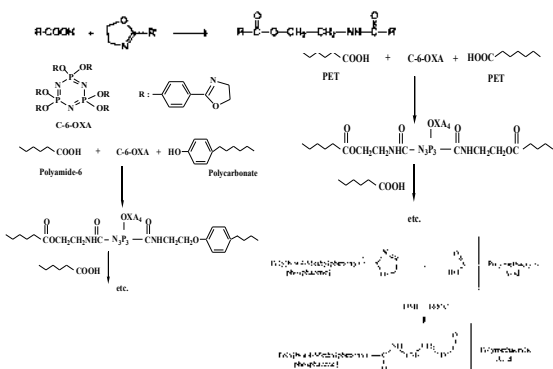
硬化剤

マレimid系ホスファゼン硬化剤



D. Kumar, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1984, 22, 1141.
Macromolecules, 1995, 28, 6323.

ポリマー鎖長の伸長と架橋



M.Gleria, J. Inorg. Organometal. Polym. 2001, 11, 1.

難燃剤

材料: 機能・性能を発揮されるために存在

難燃剤: 機能を発揮しないことがベスト

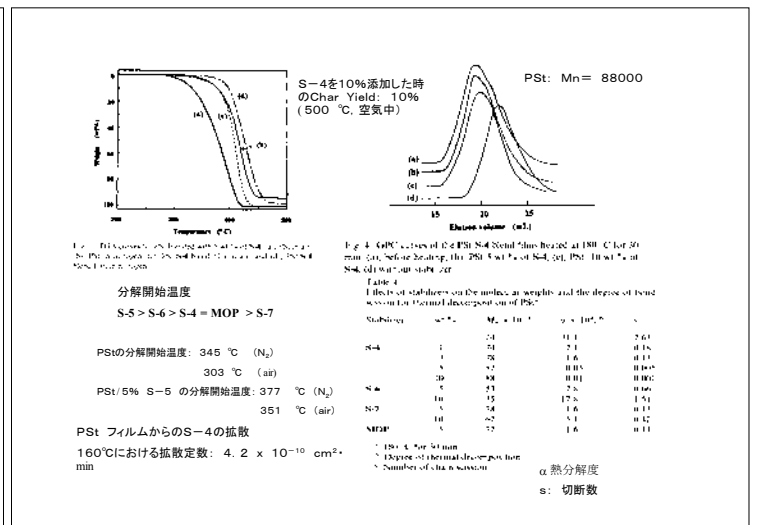
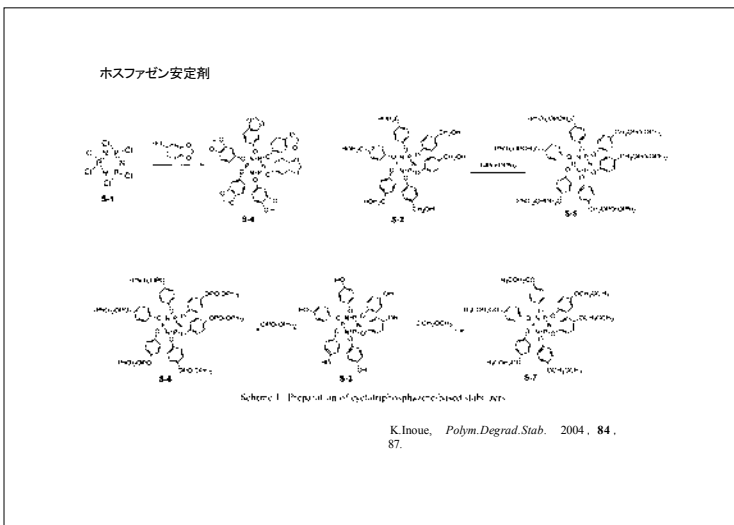
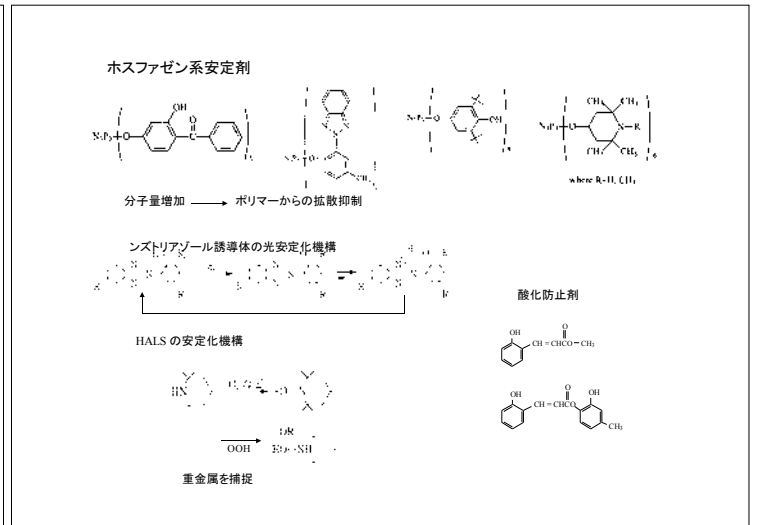
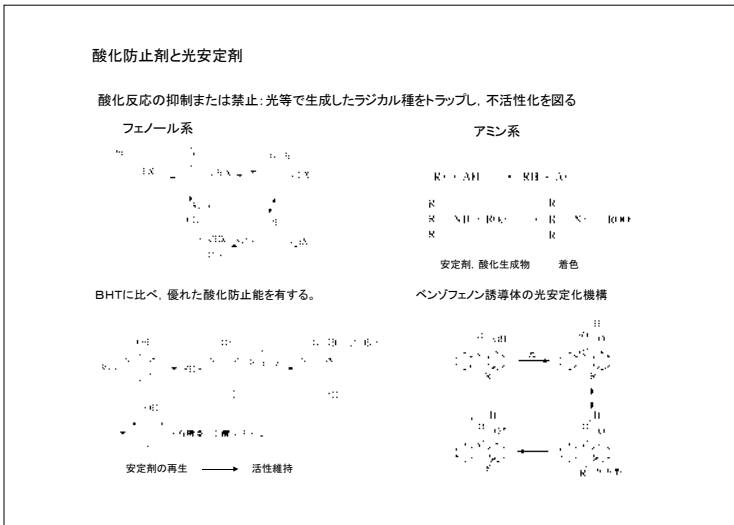
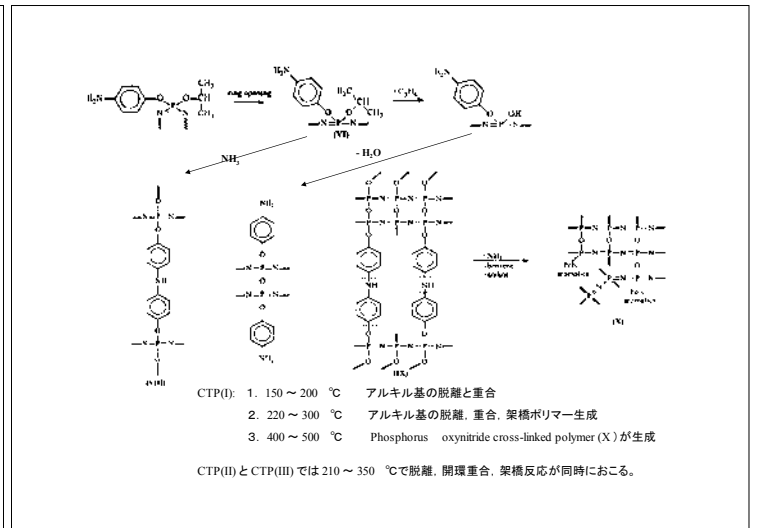
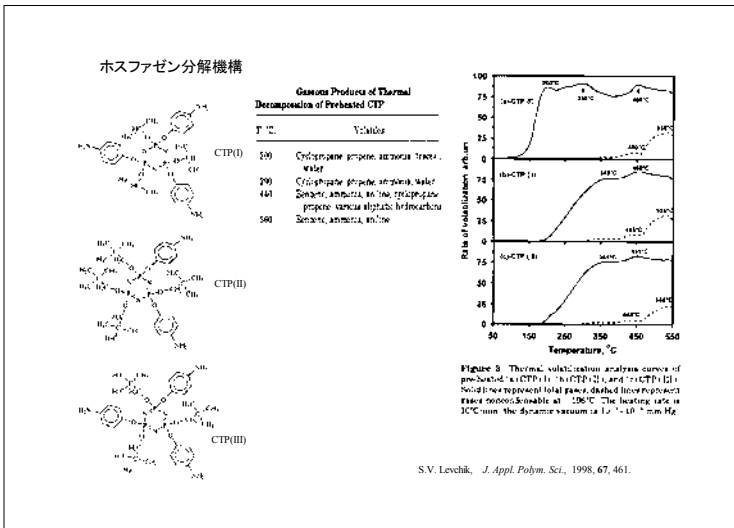


Table 3
Elemental analysis of PMMA-Methyl methacrylate copolymer
Substituents: CH_3 , COOCH_3 , C_6H_5 , C_6H_4

	N	S	Cl	Br	Ca
S-1	5.21	2.74	2.68	2.41	1.00
S-2	4.77	2.70	2.64	2.36	1.00
S-3	4.33	2.66	2.60	2.32	1.00
S-4	3.89	2.62	2.56	2.28	1.00
S-5	3.45	2.58	2.52	2.24	1.00
S-6	3.01	2.54	2.48	2.20	1.00
S-7	2.57	2.50	2.44	2.16	1.00
S-8	2.13	2.46	2.40	2.12	1.00
S-9	1.69	2.42	2.36	2.08	1.00
S-10	1.25	2.38	2.32	2.04	1.00
S-11	0.81	2.34	2.28	2.00	1.00
S-12	0.37	2.30	2.24	1.96	1.00
S-13	0.00	2.26	2.20	1.92	1.00
S-14	0.00	2.22	2.16	1.88	1.00
S-15	0.00	2.18	2.12	1.84	1.00
S-16	0.00	2.14	2.08	1.80	1.00
S-17	0.00	2.10	2.04	1.76	1.00
S-18	0.00	2.06	2.00	1.72	1.00
S-19	0.00	2.02	1.96	1.68	1.00
S-20	0.00	1.98	1.92	1.64	1.00
S-21	0.00	1.94	1.88	1.60	1.00
S-22	0.00	1.90	1.84	1.56	1.00
S-23	0.00	1.86	1.80	1.52	1.00
S-24	0.00	1.82	1.76	1.48	1.00
S-25	0.00	1.78	1.72	1.44	1.00
S-26	0.00	1.74	1.68	1.40	1.00
S-27	0.00	1.70	1.64	1.36	1.00
S-28	0.00	1.66	1.60	1.32	1.00
S-29	0.00	1.62	1.56	1.28	1.00
S-30	0.00	1.58	1.52	1.24	1.00
S-31	0.00	1.54	1.48	1.20	1.00
S-32	0.00	1.50	1.44	1.16	1.00
S-33	0.00	1.46	1.40	1.12	1.00
S-34	0.00	1.42	1.36	1.08	1.00
S-35	0.00	1.38	1.32	1.04	1.00
S-36	0.00	1.34	1.28	1.00	1.00
S-37	0.00	1.30	1.24	0.96	1.00
S-38	0.00	1.26	1.20	0.92	1.00
S-39	0.00	1.22	1.16	0.88	1.00
S-40	0.00	1.18	1.12	0.84	1.00
S-41	0.00	1.14	1.08	0.80	1.00
S-42	0.00	1.10	1.04	0.76	1.00
S-43	0.00	1.06	1.00	0.72	1.00
S-44	0.00	1.02	0.96	0.68	1.00
S-45	0.00	0.98	0.92	0.64	1.00
S-46	0.00	0.94	0.88	0.60	1.00
S-47	0.00	0.90	0.84	0.56	1.00
S-48	0.00	0.86	0.80	0.52	1.00
S-49	0.00	0.82	0.76	0.48	1.00
S-50	0.00	0.78	0.72	0.44	1.00
S-51	0.00	0.74	0.68	0.40	1.00
S-52	0.00	0.70	0.64	0.36	1.00
S-53	0.00	0.66	0.60	0.32	1.00
S-54	0.00	0.62	0.56	0.28	1.00
S-55	0.00	0.58	0.52	0.24	1.00
S-56	0.00	0.54	0.48	0.20	1.00
S-57	0.00	0.50	0.44	0.16	1.00
S-58	0.00	0.46	0.40	0.12	1.00
S-59	0.00	0.42	0.36	0.08	1.00
S-60	0.00	0.38	0.32	0.04	1.00

Table 4
Effect of substituents on the molecular weights and the degree of bond scission for linear and cross-linked PMMA*

Substituents	wt%	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n^0	\bar{M}_w / \bar{M}_n^0
S-1	5	14	2.4	1.1	1.1
S-2	10	14	2.4	1.1	1.1
S-3	15	14	2.4	1.1	1.1
S-4	20	14	2.4	1.1	1.1
S-5	25	14	2.4	1.1	1.1
S-6	30	14	2.4	1.1	1.1
S-7	35	14	2.4	1.1	1.1
S-8	40	14	2.4	1.1	1.1
S-9	45	14	2.4	1.1	1.1
S-10	50	14	2.4	1.1	1.1
S-11	55	14	2.4	1.1	1.1
S-12	60	14	2.4	1.1	1.1
S-13	65	14	2.4	1.1	1.1
S-14	70	14	2.4	1.1	1.1
S-15	75	14	2.4	1.1	1.1
S-16	80	14	2.4	1.1	1.1
S-17	85	14	2.4	1.1	1.1
S-18	90	14	2.4	1.1	1.1
S-19	95	14	2.4	1.1	1.1
S-20	100	14	2.4	1.1	1.1

* At 190°C
MMA: $M_n = 105000$

Scheme 2 Reaction of HPO with S-8

S-8を回収
S-8はオキシラジカルに有効に作用

4. ポリホスファゼンの合成

- 4.1 $-(P=N)_n-$ を主鎖とするポリマーの合成
- 4.2 ホスファゼン環を有するポリマーの合成

3PNの開環重合

連鎖移動反応

架橋度、分枝の程度が条件により変化

Diglyme: THF

Diglyme: 中 $-(P(CH_3)_2)_n-$ は長期間に渡って安定に存在する

Diglyme が水分子をトラップ

重合をチタニウム容器中で行う

左図に示すように分子量と分子サイズの関係プロットすると直線性に欠けることから重合初期から分枝ポリマーが生成

ホスファゼンビニルモノマー

ラジカル重合、ラジカル共重合し、側鎖にホスファゼン環を有するポリマーを与える。

K. Inoue, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2001, 74, 1381.

5. ホスファゼンポリマーの機能・性能

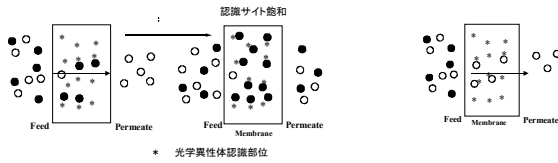
- 5.1 分離膜
- 5.2 イオン伝導性材料
- 5.3 生分解性材料
- 5.4 難燃性ポリマー
- 5.5 触媒, その他

光学異性体分離膜

光学異性体分離: 優先晶出法, HPLCによる分離, 酵素法, 膜分離
 膜分離: 連続, 操作性, 工業的, 省エネルギー

膜内のキラル部位 ← 認識 → 光学異性体

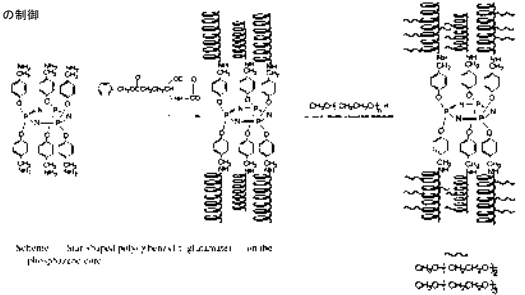
水素結合 双極子-双極子相互作用
 イオン結合 疎水性相互作用
 配位結合



* 光学異性体認識部位

1. キラル部位の固定化
2. キラル部位の集合化
3. 透過サイトと認識サイト間距離

の制御



Scheme 1. Helical poly(phosphazene)s on the phosphazene core

1. ヘリックス構造
2. ホッフアゼンを核
3. 側鎖として短鎖親水性基導入

星形ポリグルタマート膜による, D, L-アミノ酸の分離

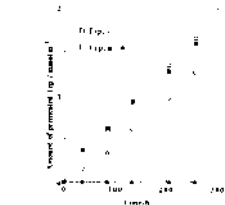
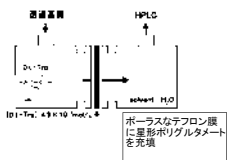


Fig. 5. Separation of D and L amino acids by the star-shaped polyglutamate membrane. (●) D and (■) L amino acids.

Table Enantioselective permeation of amino acids

membrane	helix content (%)	% ee		
		EG (%)	Trp	Phe
S-PBLG-TTG	83	78	100	55
	89	52	100	35
S-PBLG-DEG	82	68	100	49
S-PBLG-MEG	72	60	-	20

44: S-PBLG-TEG

ベンジルアミンを重合開始剤として合成した側鎖にTEG鎖も持つポリマーではD, L-トリプトファンを分離することはできない。

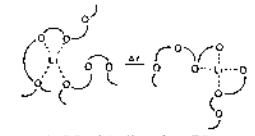
K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6191.

5.2 イオン伝導材料

イオン伝導度 (σ)

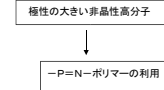
$$\sigma = n e \mu$$

n: キャリアー数, e: 電荷, μ : イオン移動度



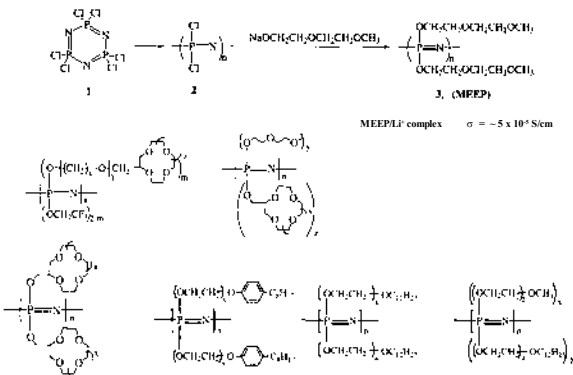
イオン伝導性高分子に要求される事項

1. イオンに配位するセグメントは極性基を含むこと。配位極性基が偏局的にイオンに配位できる構造が必要
2. イオンに配位するセグメントは柔軟性に富み容易にイオンに配位するコンフォメーションをとれること
3. 高分子鎖の柔軟性が高く低いガラス転移温度をもつこと



実用的には室温で $\sim 10^{-3}$ S/cm が要求される。

代表的なイオン伝導性ホスファゼンポリマー (主鎖型)



Li⁺ホスファゼンポリマーのイオン伝導度

ポリマー	T _g (°C)	T _{1/2} (°C)	Conductivity (10 ⁻³ S/cm at 25 °C)
-P(Ph) ₂ -N-	-	62	2.6
-O(CH ₂) ₂ CH ₂ O-	-81	20.0	2.7
-O(CH ₂) ₃ CH ₂ O-	-84	20.0	2.7
-O(CH ₂) ₄ CH ₂ O-	-80	17.1	3.2
-O(CH ₂) ₅ CH ₂ O-	-80	24.6	3.7
-O(CH ₂) ₆ CH ₂ O-	-76	37.5	4.3
-O(CH ₂) ₇ CH ₂ O-	-75	40.8	4.8
-O(CH ₂) ₈ CH ₂ O-	-75	40.8	4.8
-O(CH ₂) ₉ CH ₂ O-	-79	16.5	0.16
-O(CH ₂) ₁₀ CH ₂ O-	-81	14.5	1.2
-O(CH ₂) ₁₁ CH ₂ O-	-81	19.0	2.7
-O(CH ₂) ₁₂ CH ₂ O-	-82	21.5	3.9
-O(CH ₂) ₁₃ CH ₂ O-	-86	20.6	0.12
-O(CH ₂) ₁₄ CH ₂ O-	-77	8.1	0.064

Ref.1.

