

チオホスフィノ基を有するポリマーの合成と応用

(愛媛大院理工) ○岡崎 映美・太田 英俊・林 実

Synthesis and Application of Polymer with Thiophosphino Groups (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Emi Okazaki, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

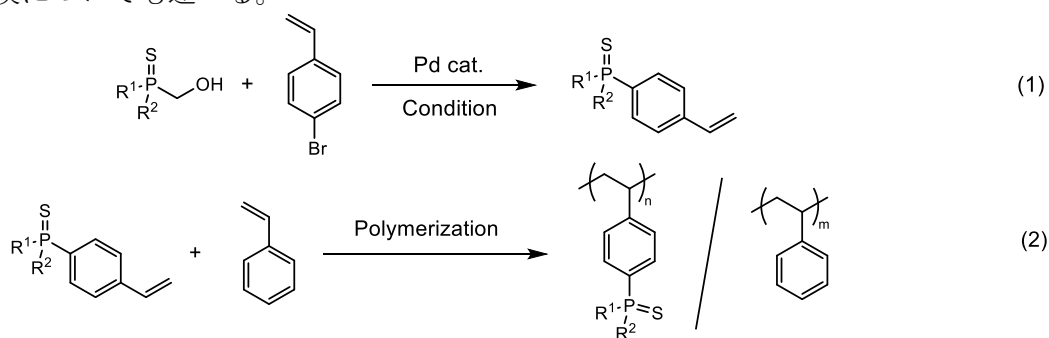
Macromolecules, including organophosphorus moieties, have superior heat-resisting, fire-resisting and adhesive properties. Most of those phosphorus-containing polymers have their phosphorus functional groups on the side chains, and they were synthesized by polymerization of the corresponding phosphorus-containing monomers. Therefore, their structures were quite limited. We have already reported a Pd-catalyzed P-C cross coupling reaction of phosphine sulfides with α -oxymethyl group and aromatic halides^{1,2}. In this study, we have explored the synthesis of various phosphine sulfides with a styryl groups via our cross-coupling reaction and their polymerization. Radical polymerization of the styryl phosphine sulfides solely or co-polymerization with styrene gave the corresponding polymers with thiophosphino groups on the side chain. Details of the synthesis and polymerization will be presented.

Keywords: *polymer; polystyrene; thiophosphino groups; radical polymerization*

有機リン官能基を含む高分子化合物は耐熱性、難燃性、接着性に優れていることが知られている。一般的に側鎖にリン官能基を有するものが多く、それらはリン官能基を含むモノマーの重合によって合成されるため構造の制約が多い。一方、演者らは α -オキシメチル基を有するホスフィンスルフィドと芳香族ハロゲン化物との Pd 触媒による P-C クロスカップリング反応を既に報告している。今回、この反応を用いてスチリル基を有する様々なホスフィンスルフィド化合物の合成を検討した。また、このスチリル基含有ホスフィンスルフィドモノマーの重合についても検討したので報告する。

各種ホスフィンカップリング前駆体と *p*-ブロモスチレンの P-C クロスカップリング反応は円滑に進行し、対応するスチリルホスフィンスルフィドを高収率で与えた(式1)。得られたスチリルホスフィンスルフィドは、通常のラジカル重合条件で、単独重合、あるいはスチレンとの共重合が円滑に進行し、側鎖にチオホスフィノ基を有するポリスチレンを得ることができた(式2)。

発表ではモノマー合成反応の詳細に加え、得られたポリマーのチオホスフィノ基の変換についても述べる。



1) M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 628.

2) H. Ohta, Q. Xue, M. Hayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 6, 735.