

チオホスフィノ基を有するアルケンの合成と重合挙動

(愛媛大院理工) ○中本 みのり・岡崎 映美・後藤 千怜・太田 英俊・林 実

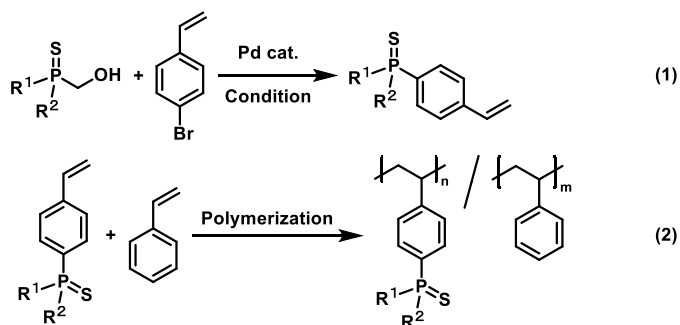
Synthesis containing and polymerization of thiophosphinoalkenes (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Minori Nakamoto, Emi Okazaki, Chisato Goto, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

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} This coupling enables to construct various phosphine groups. Herein, we wish to report the synthesis of alkenes having a thiophosphino group, and the investigation of various polymerization methods of those thiophosphino-functionalized alkenes as monomers. Radical polymerization of styryl phosphine sulfides, either alone or copolymerized with styrene, gave the corresponding polymers bearing thiophosphino side chains. The effects of substituents on polymerization behavior and the structure of the resulting polymers will be presented.

Keywords : Polymer; Phosphine sulfide; Polyolefin; Radical polymerization; Anionic 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、リン官能基部分の構造、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おり、比較的高い自由度でリン原子周りの構造を構築できる。今回、この反応を用いてチオホスフィノ基を有する各種アルケン化合物の合成を検討した。また得られた化合物をモノマーとする各種重合反応について検討を行ったので報告する。

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)。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、置換基の違いによる重合挙動への影響と、得られるポリマーの構造に関する考察を含めて述べる。



- 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.