

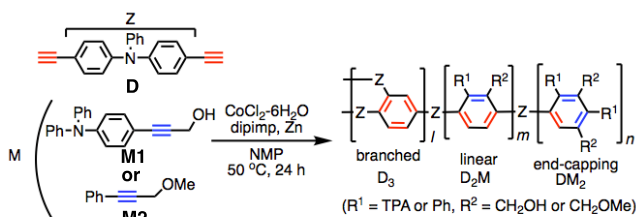
アルキン [2+2+2] 環化付加重合による高分岐型含 TPA ポリマーの合成と導電性

(神奈川大院工¹) ○角田悠河¹・植木裕介¹・菊田奈菜¹・山田健¹・岡本専太郎¹
Synthesis of Hyper-branched TPA-Containing Polymers by Catalytic Alkyne [2+2+2] Cycloaddition Polymerization (¹Graduate School of Engineering, Kanagawa University)
 ○Yuga Tsunoda,¹ Yusuke Ueki,¹ Nana Kikuta,¹ Takeshi Yamada,¹ and Sentaro Okamoto¹

The $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /dipimp/Zn-catalyzed alkyne [2 + 2 + 2] cyclization addition polymerization method developed in our laboratory promotes facile, reproducible polymerization of terminal dialkyne and internal monoalkyne monomers to afford hyper-branched polymers, which proceeds without gelation owing to effective capping of the remaining alkyne termini. To develop polymer materials having a hole-transporting ability, we synthesized the hyper-branched polymers using a diyne monomer containing triphenylamine (TPA) structure. The polymerization reactions of the diyne and internal alkyne monomers proceeded smoothly without gelation to provide the corresponding branched polymers in good yields. The method could be applied the co-polymerization with an internal alkyne monomer having curable styrene functional groups. A hole-only electronic device of the produced TPA-based branched polymer was prepared and its *I-V* characteristic was measured.

Keywords : Hyper-branched Polymer; [2+2+2] Cycloaddition Polymerization; Triphenylamine; conductivity

当研究室で開発した $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /dipimp/Zn 触媒によるアルキン [2+2+2] 環化付加重合法¹は、末端ジアルキンと内部モノアルキンをモノマーとして重合することで、内部アルキンがアルキン末端を効率良くキャッピングし高分子間の cross-linking を防ぐため、ゲル化を伴わず再現性よく高分岐型のポリマーが得られる。本研究では、ホール移動能を有する高分子材料の開発を目的として、triphenylamine (TPA) を骨格に含むジインモノマー **D** を用いた高分岐型ポリマーの合成を行った。内部アルキンモノマーとして TPA 構造を持つプロパルギルアルコール **M1** あるいはプロパルギルエーテル **M2** を用いた。何れの場合も 1 当量を用いればゲル化すること無く円滑に反応は進行し、対応する高分子を与えた。**M** の仕込み量を多くすると効率的なキャッピングが進行して、分子量分散が狭くなった。硬化・架橋用官能基としてスチレン部を含んだ内部アルキンを用いた重合結果や得られた高分子を用いたホールオンリーデバイスの *I-V* 特性測定の結果についても報告する。



Entry	D : M1 : M2	M_n^a	M_w^a	PDI ^a	Yield ^b	
1	1:1:0	2.9×10^3	2.4×10^4	8.4	208%	P1-1
2	1:4:0	5.0×10^3	2.6×10^4	5.1	295%	P1-2
3	1:0:1	3.7×10^3	2.1×10^5	56.7	81%	P2-1
4	1:0:4	7.1×10^3	1.3×10^3	1.9	166%	P2-2

^aDetermined by GPC analysis (pSt standard). ^bBased on weight of **D** employed.

Reference: (1) N. Kikuta,

T. Shindo, Y. Sugiyama, T. Yamada, S. Okamoto, *Polymer*, **2021**, 212, 123133.