

## 学位論文題名

## Synthesis of Star Polymer Ru(II) Complexes by Click-to-Chelate Approach

(クリック-キレートアプローチによる星型高分子Ru(II)錯体の合成)

## 学位論文内容の要旨

Polymer Ru(II) complexes, which are formed through a non-covalent chelating interaction between Ru(II) and polymer ligands, have properties of both Ru(II) and polymer, thus affording significant applications in the fields, such as supported catalysts, solar cells, sensors, luminescent films, and organic light-emitting diodes. In addition, the facile and convenient chelating interaction affords possibilities for designing well-controlled macromolecular architectures such as miktoarm star polymer which are difficultly prepared by living/controlled polymerizations. For the synthesis of polymer Ru(II) complex, two main methods are utilized. One is the divergent approach, and the other is the convergent approach. Generally, the divergent approach depends on the compatibility between metal complex and reaction environment, i.e., the presence of the metal complex in the reaction mixture sometimes adversely affects the polymerization reaction. On the contrary, the convergent approach is of great superiority because the chelating reaction is the final step for the formation of polymer Ru(II) complexes, leading to the superiority that the different polymer ligands can be separately prepared. In order to explore the scope of synthetic approaches of polymer Ru(II) complexes, the author focuses on the convergent click-to-chelate approach which involves click reaction and chelating processes toward the synthesis of homo multi-arm and miktoarm star polymer Ru(II) complexes in this thesis. Specifically, the azido-functionalized polymers are first synthesized by controlled/living polymerization methods, such as atom transfer radical polymerization (ATRP) and ring-opening polymerization (ROP). Then, these azido-functionalized polymers are reacted with ethynylpyridines, such as 2-ethynylpyridine or 2,6-diethynylpyridine, to prepare 2-(1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (tapy)- and 2,6-bis(1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (bitapy)- functionalized polymer ligands, respectively. At last, the obtained tapy- and bitapy-functionalized polymer ligands are chelated with Ru(II) to produce the desired star polymer Ru(II) complexes.

This thesis takes an insight into the synthesis of star polymer Ru(II) complexes by click-to-chelate approach and is consisted of five chapters.

Chapter 1 describes the general introduction of this study.

Chapter 2 describes click-to-chelate approach to install a tapy or a bitapy end group to polystyrene (PS) and to complex tapy- and bitapy-functionalized PSs with Ru(II) to form 3- and 4-arm star PS Ru(II) complexes,  $[\text{Ru}(\text{PS-tapy})_3](\text{PF}_6)_2$  and  $[\text{Ru}(\text{PS-bitapy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Azido-functionalized polystyrene (PS- $\text{N}_3$ ) was first prepared by ATRP of styrene using 1-bromoethylbenzene as an initiator followed by substitution of the end bromine by an azido group. The Cu(I)-catalyzed azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC) of PS- $\text{N}_3$  with 2-ethynylpyridine or 2,6-diethynylpyridine was afforded a 2-(1-polystyrene-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (PS-tapy) or a 2,6-bis(1-polystyrene-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (PS<sub>2</sub>-bitapy) ligand, respectively. The complexes between Ru(II) and PS-tapy/PS<sub>2</sub>-bitapy were obtained in an one-pot method: complexation of PS-tapy or PS<sub>2</sub>-bitapy with  $\text{RuCl}_3$  in DMF. After the resultant crude star PS Ru(II) complexes were purified by preparative size exclusion chromatography (SEC), they were characterized by SEC and UV-vis spectroscopy. The shift of the SEC traces to higher molecular-weight region indicated the successful formation of 3- and 4-arm star PS Ru(II) complexes. The core structures of these complexes were confirmed by

UV-vis spectroscopy and X-ray crystallography of the model Ru(II) complexes [Ru(benzyl-tapy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and [Ru(benzyl-bitapy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, which bear a benzyl group instead of a PS chain. As the result, the novel synthetic method of star polymer Ru(II) complexes established using click-to-chelate approach.

Chapter 3 describes the click-to-chelate approach to synthesize tapy- or bitapy-functionalized linear and star poly(styrene oxide)s (PSO-tapy, PSO<sub>2</sub>-tapy, PSO<sub>3</sub>-tapy, PSO<sub>2</sub>-bitapy, (PSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-bitapy, PSO<sub>2</sub>-bitapy-PSO<sub>3</sub>, and (PSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bitapy) and to complex them with Ru(II)(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> to form multi-arm star PSO Ru(II) complexes with 3- to 12-arm numbers. In order to synthesize these multi-arm star PSO Ru(II) complexes, the azido-functionalized 2- and 3-arm PSO (PSO<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> and PSO<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>) were first prepared by ring-opening polymerizations of styrene oxide using mono- and polyhydroxyl-containing initiators. Then, tapy- or bitapy-functionalized PSOs (PSO-N<sub>3</sub>, PSO<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>, and PSO<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>). At last, the 3- to 12-arm star PSO Ru(II) complexes were obtained by complexation of the polymer ligands with a Ru(II)(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> precursor through a stepwise chelating approach under relatively mild conditions, i.e., Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> was first complex with a functionalized polymer ligand to produce a Ru(II) *mono*-complex, and then the obtained Ru(II) *mono*-complex was isolated and further chelated with another functionalized polymer ligand to form multi-arm star PSO Ru(II) complexes with 3- to 12-arm numbers. Hence, the click-to-chelate approach including stepwise chelating reactions was proven to be a powerful method for the synthesis of multi-arm star polymer Ru(II) complexes.

Chapter 4 describes the synthesis of ABC-, (AB)<sub>2</sub>-, and ABCD-type miktoarm star copolymer Ru(II) complexes by the stepwise chelating procedures mentioned in Chapter 3, which involved the first-step chelating reaction of a Ru(II)(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> with a tapy- or bitapy-functionalized ligand to produce an isolable polymer Ru(II) *mono*-complex, and the second-step chelating reaction of the polymer Ru(II) *mono*-complex with another tapy- or bitapy-functionalized polymer ligand to afford the miktoarm copolymer Ru(II) complexes. The tapy- or bitapy-functionalized polymer ligands are conveniently prepared by the click reaction of ethynylpyridines with well-defined azido-terminated polymers, azido-functionalized poly(*n*-butyl acrylate) (PBA-N<sub>3</sub>), PSO (PSO-N<sub>3</sub>), PS (PS-N<sub>3</sub>) and poly(caprolactone) (PCL-N<sub>3</sub>), which were prepared by a combination of living/controlled polymerization procedures and end-substitution reactions. In conclusion, the click-to-chelate approach for the synthesis of miktoarm star polymer Ru(II) complexes was also established.

Chapter 5 describes the conclusion of this study. The synthesis of star polymer Ru(II) complexes were achieved through a convenient click-to-chelate method. This thesis afford major achievements in: 1) the versatility in the preparation of tapy- and bitapy-functionalized polymer ligands by the combination of living/controlled polymerizations and click chemistry and 2) the simple non-covalent construction of star macromolecular architectures including multi-arm and miktoarm shapes whose arm number or composition was changeable by altering the used ligands. The click-to-chelate approach is expected to refresh the concept in synthetic procedures for star polymers.

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	覚知豊次
副査	教授	田口精一
副査	教授	渡慶次 学
副査	准教授	佐藤敏文
副査	教授	平尾 明(東京工業大学 大学院理工学研究科)

## 学位論文題名

### Synthesis of Star Polymer Ru(II) Complexes by Click-to-Chelate Approach

(クリック-キレートアプローチによる星型高分子Ru(II)錯体の合成)

星型高分子は一つの分岐点から高分子鎖が分岐した構造を有しており、直鎖状高分子と比較してガラス転移温度が低く材料加工の点で有利である。また、高分子鎖の数や種類を調整することで様々な物性を制御できるため、簡便な合成方法の確立が強く望まれている。近年、リビングラジカル重合やリビングイオン重合を用いた精密重合系の発達により、分子鎖の揃った星型高分子の精密合成が報告されているが、これらの方法は連鎖移動反応などの副反応の抑制や極低温などの過酷な反応条件を必要とすることから汎用性に乏しい。一方、中心に金属を配した高分子金属錯体は、精密合成された高分子と金属との錯体形成によって得られるため、星型高分子の汎用な合成法として注目されている。しかし、導入できる高分子鎖の数は金属との配位数に依存し、複数の異なる高分子鎖の導入も困難であるため、配位子の設計を行うことでより複数かつ多彩な高分子鎖を導入する簡便な方法の確立が望まれる。そこで、著者はクリック反応によって複数の高分子鎖を導入した高分子配位子の合成と、中心金属に **Ru(II)** を用いたキレート化という二段階の「クリック-キレートアプローチ」に着目し、この方法を用いた同一の高分子鎖を複数有するマルチアーム星型高分子および異なる高分子鎖を複数有するミクトアーム星型高分子の合成法の確立を本論文の目的とした。

本論文の概要および成果について、以下に要約される。

著者はクリック-キレートアプローチにより、**Ru(II)** を中心金属に用いた星型高分子錯体の精密合成法を開発した。原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて精密に合成されたアジド化ポリスチレン (**PS-N<sub>3</sub>**) と、アセチレン基を一つもしくは二つ有するピリジンとのクリック反応を行った。得られた化合物はトリアゾール環とピリジンユニットからなる配位子 (**tapy**, **bitapy**) を有するポリスチレン (**PS-tapy**, **PS<sub>2</sub>-bitapy**) であり、**Ru(II)** とのキレート反応によって 3 本鎖および 4 本鎖星型ポリスチレンの合成を達成した。本研究の重要な成果は、**tapy** および **bitapy** の **Ru(II)** への配位能力を利用することにより、星型高分子錯体の新規合成法を確立したことである。

続いて、著者は複数の高分子鎖を有する配位子を用いて錯体形成を行うことにより、マルチアーム星型高分子の新規合成法を開発した。開始点を一つもしくは複数有する開始剤を用いたスチレンオキシドの開環重合によって、アジド基を有する 1 ～ 3 本鎖ポ

リスチレンオキシド (PSO-N<sub>3</sub>, PSO<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>, PSO<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>) が合成可能であることを明らかにした。その後、前項と同様にクリック反応を行い、直鎖もしくは分岐ポリスチレンオキシド配位子 (PSO-tapy, PSO<sub>2</sub>-tapy, PSO<sub>3</sub>-tapy, PSO<sub>2</sub>-bitapy, (PSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-bitapy, PSO<sub>2</sub>-bitapy-PSO<sub>3</sub>, (PSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bitapy) を合成した。その後 Ru(II) とキレート化することにより、3 本鎖から 12 本鎖までのマルチアーム星型 PSO Ru(II) 錯体を得ることに成功した。本研究の重要な成果は、汎用性のある方法によって本数が正確なマルチアーム星型高分子の有用な合成法を見出した点である。

また、著者は異種の高分子鎖を導入した高分子配位子を用いて、ABC-, (AB)<sub>2</sub>-, および ABCD-型ミクトアーム星型 Ru(II) 錯体の合成法を新規に開発した。リビング重合と末端基変換反応によって合成された末端アジド化ポリ (*n*-ブチルアクリレート) (PBA-N<sub>3</sub>)、ポリ (カプロラクトン) (PCL-N<sub>3</sub>)、PSO-N<sub>3</sub>、および PS-N<sub>3</sub> を用い、前項と同様の段階的なキレート化によって複数の高分子鎖を導入した。異なる高分子鎖を有する配位子の簡便な合成法を見出し、Ru(II) へ配位させることによりミクトアーム星型高分子 Ru(II) 錯体の合成を可能にした点が本研究の重要な成果である。

これを要するに、著者はクリック-キレートアプローチにより星型高分子 Ru(II) 錯体の簡便な合成法を確立した。クリック反応を用いることにより tapy および bitapy を有する様々な高分子配位子を合成し、Ru(II) とのキレート化によって星型高分子構造を簡便に得られることを見出した。得られた構造はマルチアームおよびミクトアーム型であり、アームの本数や種類も自在に調整可能であった。この成果は星型高分子の合成の新たな方法論であり、特殊構造高分子の次世代型合成法の開発に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。