

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 119179

(P2003 - 119179A)

(43)公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 7 D213/30		C 0 7 D213/30	3 K 0 0 7
C 0 8 F 20/34		C 0 8 F 20/34	4 C 0 5 5
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 H 0 5 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 J 1 0 0
// C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	E
審査請求 未請求 請求項の数 60 O L (全 30数)			

(21)出願番号 特願2001 - 263525(P2001 - 263525)

(22)出願日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(31)優先権主張番号 特願2001 - 241647(P2001 - 241647)

(32)優先日 平成13年8月9日(2001.8.9)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭

和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 白根 浩朗

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭

和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

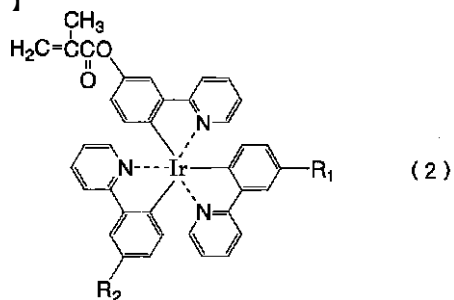
(54)【発明の名称】 重合性イリジウム錯体、その重合体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産が容易な高分子系発光材料を提供すること。

【解決手段】イリジウム錯体部分とアクリレート基などの重合性官能基を有する重合性化合物およびその重合体。

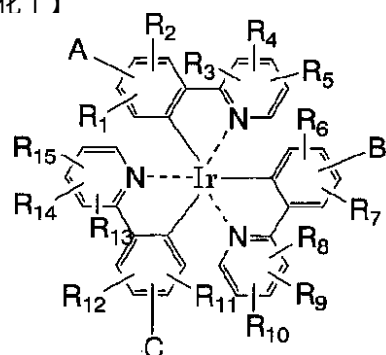
【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】式 (1) で示される重合性化合物。

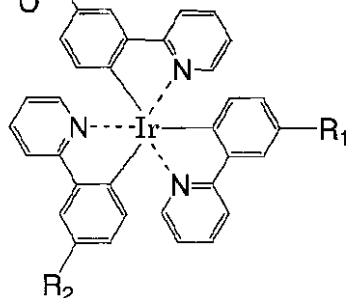
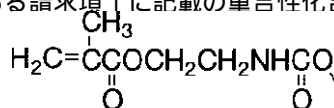
【化 1】



(1)

〔式中、A、B、Cのうち少なくとも1つは重合性官能基を有する置換基を表し、A、B、Cのうちの残りはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。R₁～R₁₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項 2】前記式 (1) における A、B、C のうちの少なくとも1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項 1 に記載の重合性化合物 *



(3)

〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

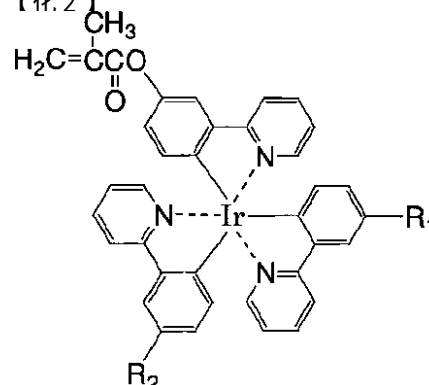
【請求項 7】式 (3) の R₁、R₂ が水素原子である請求項 6 に記載の重合性化合物。

*物。

【請求項 3】前記式 (1) における A、B、C のうちの1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項 2 に記載の重合性化合物。

【請求項 4】式 (2) で示される重合性化合物。

【化 2】



(2)

〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項 5】式 (2) の R₁、R₂ が水素原子である請求項 4 に記載の重合性化合物。

【請求項 6】式 (3) で示される重合性化合物。

【化 3】

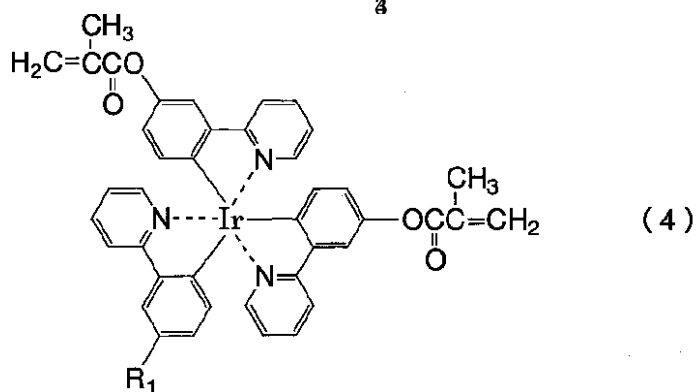
【請求項 8】前記式 (1) における A、B、C のうちの2つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項 2 に記載の重合性化合物。

【請求項 9】式 (4) で示される重合性化合物。

【化 4】

(3)

a

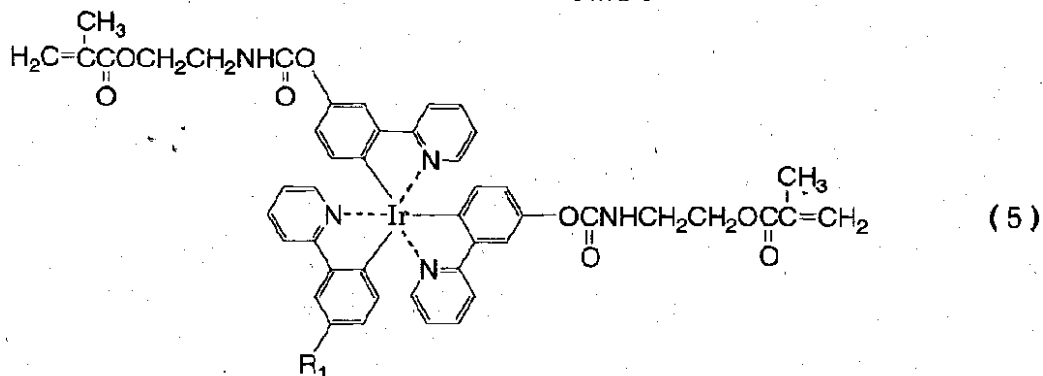


〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

*【請求項10】式(4)の R_1 が水素原子である請求項9に記載の重合性化合物。

【請求項11】式(5)で示される重合性化合物。

【化5】



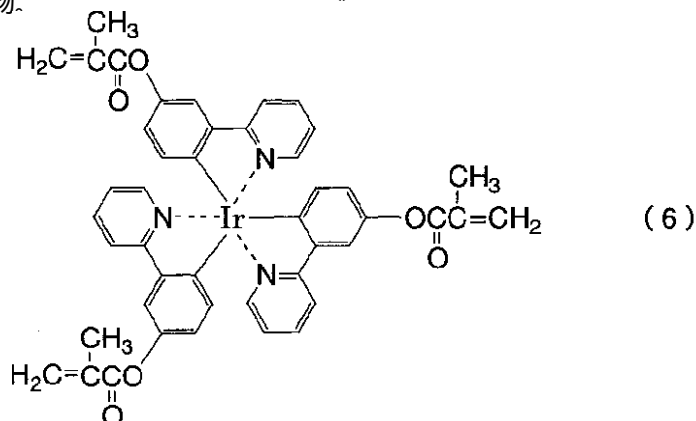
〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

*【請求項13】前記式(1)におけるA、B、Cのすべてがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項2に記載の重合性化合物。

【請求項14】式(6)で示される重合性化合物。

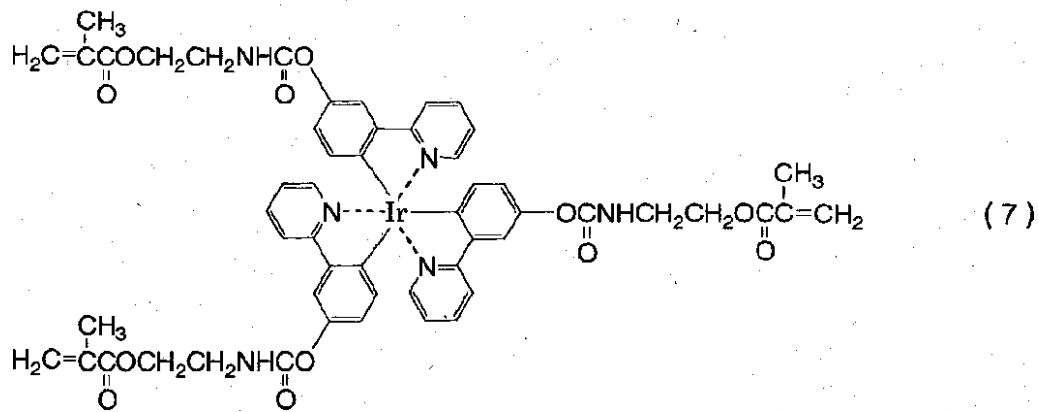
【化6】

【請求項12】式(5)の R_1 が水素原子である請求項11に記載の重合性化合物。



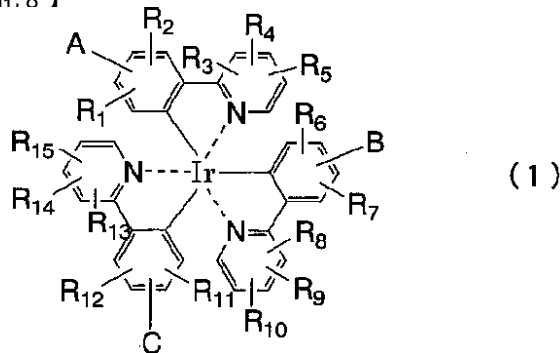
【請求項15】式(7)で示される重合性化合物。

【化7】



【請求項16】式(1)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化8】



〔式中、A、B、Cのうち少なくとも1つは重合性官能基を有する置換基を表し、A、B、Cのうちの残りはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。R₁～R₁₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エス

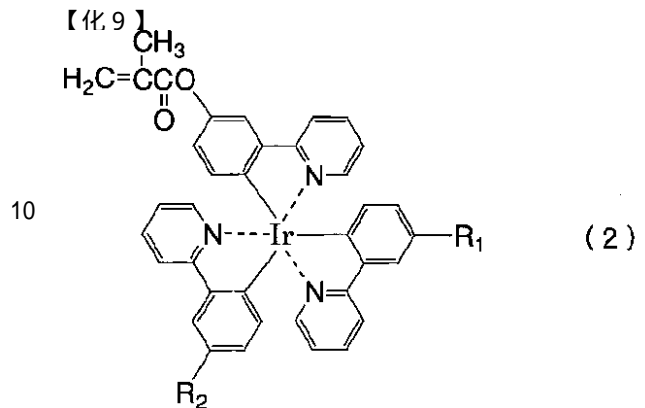
【請求項17】前記式(1)におけるA、B、Cのうちの少なくとも1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項16に記載の重合体。

【請求項18】前記式(1)におけるA、B、Cのうちの

の1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項17に記載の重合体。

【請求項19】式(2)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化9】

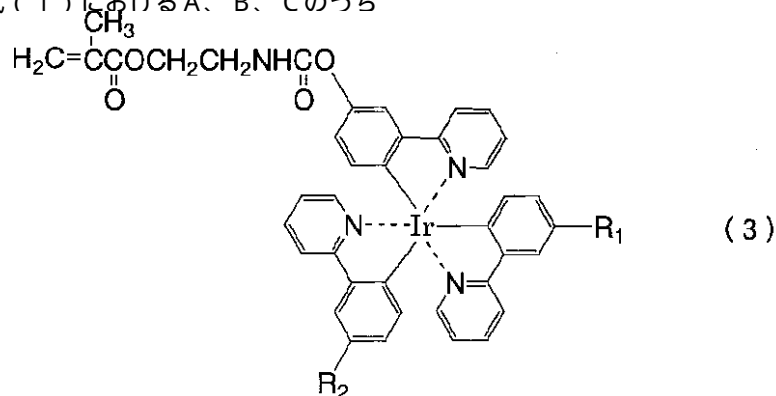


〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項20】式(2)のR₁、R₂が水素原子である請求項19に記載の重合体。

【請求項21】式(3)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化10】



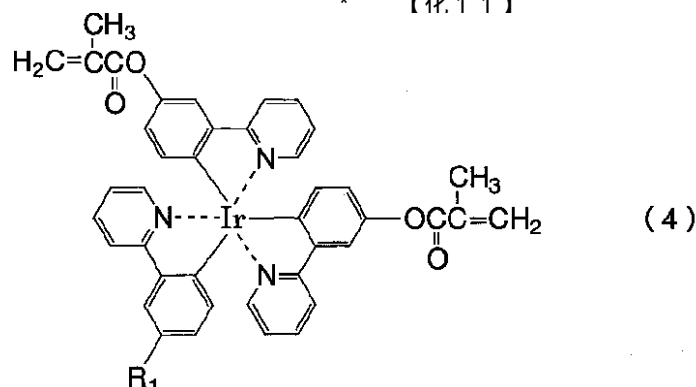
〔式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕

【請求項 22】式(3)の R_1 、 R_2 が水素原子である請求項 21 に記載の重合体。 *

*【請求項 23】前記式(1)における A、B、C のうちの 2 つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 24】式(4)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化 1 1】



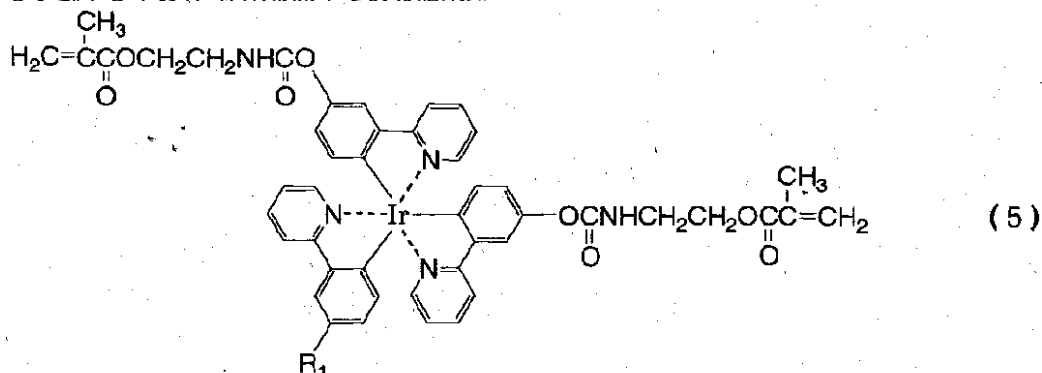
〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕

* 24 に記載の重合体。

【請求項 26】式(5)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化 1 2】

【請求項 25】式(3)の R_1 が水素原子である請求項 *



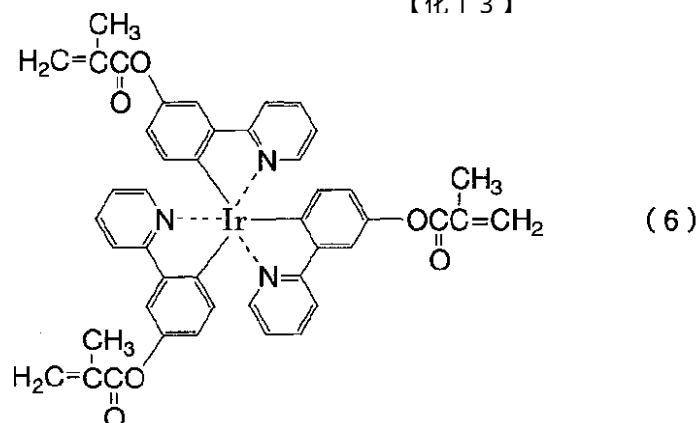
〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕

【請求項 27】式(3)の R_1 が水素原子である請求項 26 に記載の重合体。

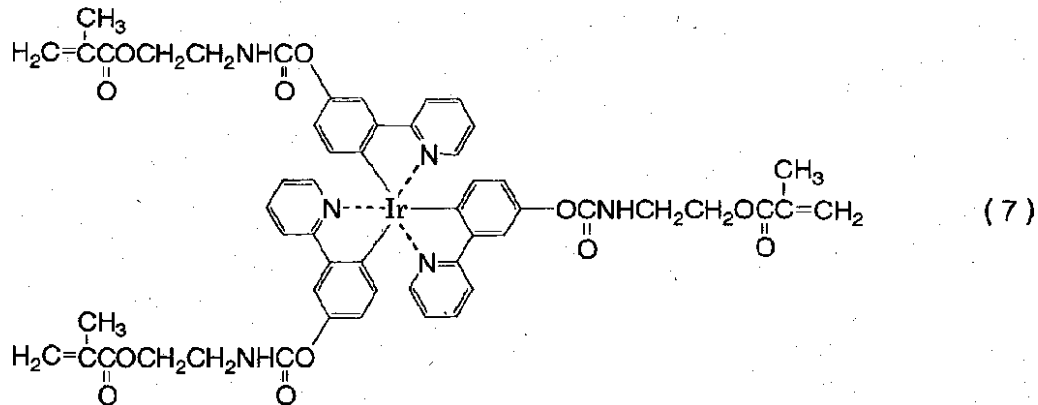
【請求項 28】前記式(1)における A、B、C のすべてがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 29】式(6)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化 1 3】



【請求項 30】式(7)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。 *【化 14】

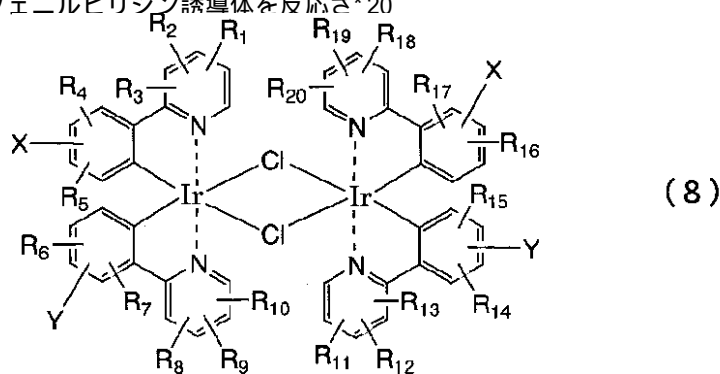


【請求項 31】式(1)～式(7)のいずれかで示される重合性化合物に由来するモノマー単位を少なくとも1種含むことを特徴とする共重合体。

【請求項 32】式(8)で示されるイリジウム二核錯体と式(9)で示されるフェニルピリジン誘導体を反応さ

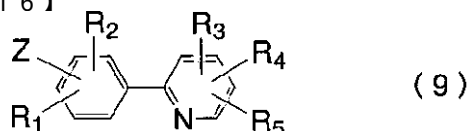
*せた後、その反応生成物中の反応性置換基と、重合性官能基を有する化合物とを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化 15】



〔式中、XおよびYは反応性置換基、あるいは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表し、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【化 16】



〔式中、Zは反応性置換基、あるいは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表し、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。但し、式(8)に

おけるX、Yおよび式(9)におけるZのうち少なくとも1つは反応性置換基である。〕

【請求項 33】式(8)におけるX、Yがそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基のいずれかであり、式(9)におけるZが反応性置換基である請求項32に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項 34】式(9)におけるZが水酸基である請求項33に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項 35】重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である請求項34に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項 36】重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である請求項34に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項 37】式(8)におけるX、Yが反応性置換基

であり、式(9)におけるZが水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基のいずれかである請求項31に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

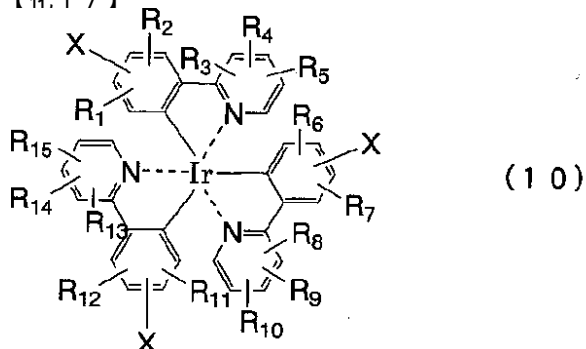
【請求項38】式(9)におけるZが水酸基である請求項37に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項39】重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である請求項38に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項40】重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である請求項37に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項41】式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物を一定のモル比で反応させ、未反応の反応性置換基が残存している場合には更に得られた生成物中の反応性置換基と、非重合性化合物とを反応させることを特徴とするイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化17】



〔式中、Xは反応性置換基、 $R_1 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕

【請求項42】式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:(0.5~1.5)である請求項41に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項43】式(10)における反応性置換基が水酸基である請求項41または42に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項44】重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である請求項43に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項45】重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である請求項43に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項46】式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:(1.5~50

2.5)である請求項41に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項47】式(10)における反応性基が水酸基である請求項45または46に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項48】重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である請求項47に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項49】重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である請求項47に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項50】式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:(2.5以上)である請求項41に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

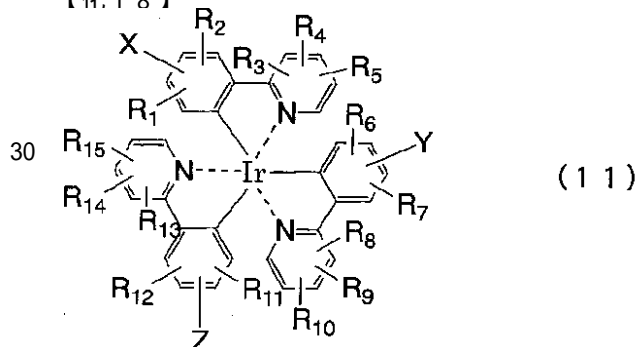
【請求項51】式(10)における反応性基が水酸基である請求項49または50に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項52】重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である請求項51に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項53】重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である請求項51に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項54】式(11)で示される化合物。

【化18】

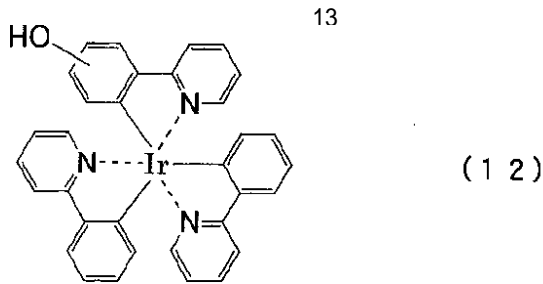


〔式中、X、Y、Zの少なくとも1つは水酸基を表し、のこりはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕

【請求項55】式(11)におけるX、Y、Zのうち1つが水酸基である請求項54に記載の化合物。

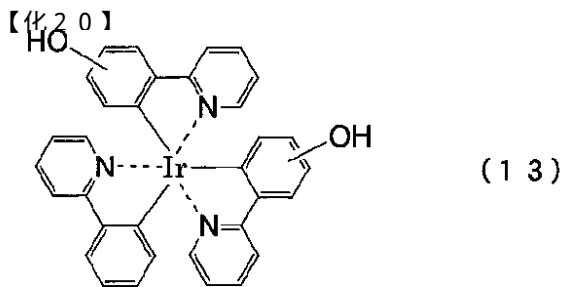
【請求項56】式(12)で示される化合物。

【化19】



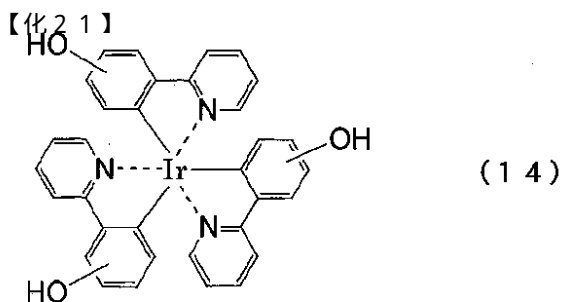
【請求項 57】式(11)における X、Y、Z のうち 2 つが水酸基である請求項 53 に記載の化合物。

【請求項 58】式(13)で示される化合物。



【請求項 59】式(11)における X、Y、Z のすべてが水酸基である請求項 54 に記載の化合物。

【請求項 60】式(14)で示される化合物。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面表示パネルやこれに用いられるバックライト用の有機発光素子(OLEED)に用いられる高分子系発光材料およびその前駆体である重合性化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、1987年にコダック社の C. W. Tang らにより高輝度の発光が示されて(Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年)以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機 EL の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化と、大面積化に適した量産方法の確立が必要である。

【0003】まず、発光効率に関しては、現在の発光材

料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、月刊ディスプレイ, 1998 年 10 月号別冊「有機 EL ディスプレイ」, 58 頁によれば、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が 1:3 であることから、有機 EL における発光の内部量子効率 は 25% が上限である。

【0004】これに対し、M. A. Baldo らは励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体を用いることにより外部量子効率 7.5% (外部取り出し効率を 20% と仮定すると内部量子効率は 37.5%) を得、蛍光色素を利用した場合の上限値である 25% という値を上回ることが可能なことを示した(Appl. Phys. Lett., 75 巻, 4 頁, 1999 年, WO00/70655)。

【0005】次に、パネルの量産方法に関しては、従来から真空蒸着法が用いられてきたが、この方法は真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが困難になる点などの問題点を有しており、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。

【0006】これに対し、大面積化が容易な方法として高分子系発光材料を用いた製造方法、すなわちインクジェット法や印刷法が開発されている。特に、印刷法は連続して長尺の成膜が行え、大面積化と量産性に優れている。

【0007】上記のように、発光効率が高くかつ大面積の有機発光素子を得るためには、燐光発光性の高分子材料が必要となる。このような燐光発光性の高分子材料としては、ルテニウム錯体を高分子の主鎖または側鎖に組み込んだものがある(Ng, P.K. et al., Polymer Preprints, 40(2), 1212 (1999))。しかし、これらはイオン性化合物であるため、電圧を印加した場合に電極での酸化還元反応による電気化学発光が起こる。これは応答速度が分オーダーと極めて遅く、通常のディスプレイパネルとしては使用できない。

【0008】また、厳密な意味では高分子材料とは言えないが、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に燐光発光性の低分子化合物であるイリジウム錯体を混合したものがある(P. J. Djurovich et al., Polymer Preprints, 41(1), 770 (2000))。しかし、これは均質な高分子材料に較べて熱安定性が劣り、相分離や偏析を起こす可能性がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、発光効率が高くかつ大面積の有機発光素子を量産するために必要とされる実用的な高分子系の燐光発光性材料は未だ存在しない。そこで、本発明は上記のような従来技術の問題点を解決し、高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な有機発光素子を得るための高分子系発光材料を提供することを課題とする。

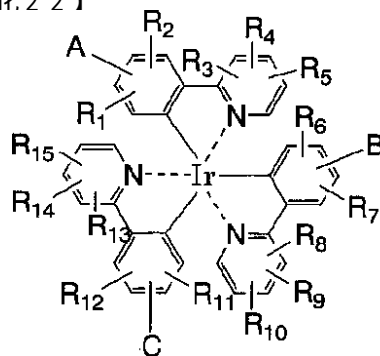
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々検討した結果、イリジウム錯体部分を有する重合性化合物を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は以下の新規化合物である重合性化合物とこれらを重合して得られる重合体、これら重合性化合物の合成に必要な新規化合物である中間体、及びこれら重合性化合物の製造方法を提供する。

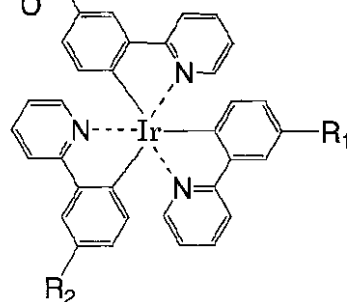
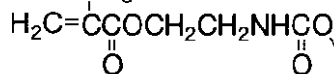
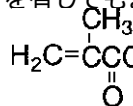
【0012】[1]式(1)で示される重合性化合物。 10

【化22】



(1)

〔式中、A、B、Cのうち少なくとも1つは重合性官能基を有する置換基を表し、A、B、Cのうちの残りはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。R₁～R₁₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の*



(3)

〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

[7]式(3)のR₁、R₂が水素原子である[6]に記載の重合性化合物。

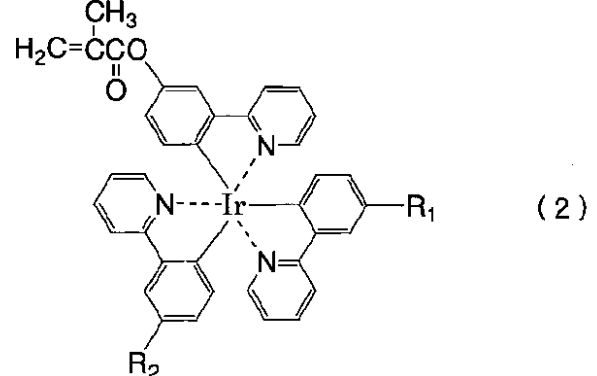
*有機基を表す。〕

[2]式(1)におけるA、B、Cのうちの少なくとも1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である[1]に記載の重合性化合物。

【0013】[3]前記式(1)におけるA、B、Cのうちの1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である[2]に記載の重合性化合物。

[4]式(2)で示される重合性化合物。

【化23】



(2)

20

〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

[5]式(2)のR₁、R₂が水素原子である[4]に記載の重合性化合物。

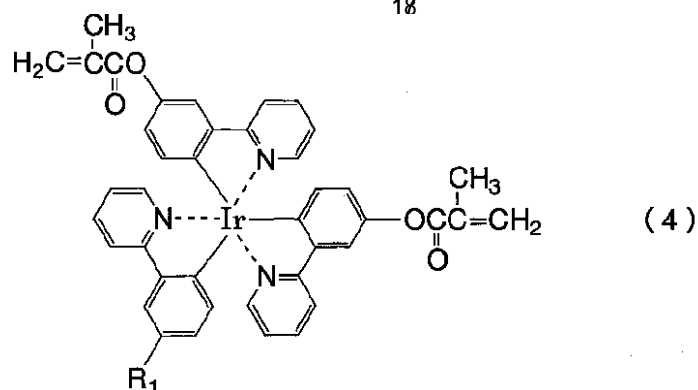
[6]式(3)で示される重合性化合物。

【化24】

[8]前記式(1)におけるA、B、Cのうちの2つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である[2]に記載の重合性化合物。

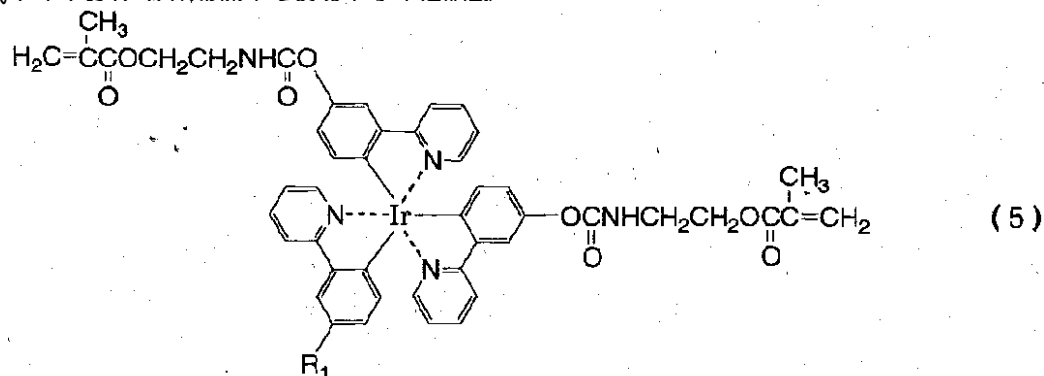
【0014】[9]式(4)で示される重合性化合物。

【化25】



〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔10〕式(4)の R_1 が水素原子である〔9〕に記載*



〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔12〕式(5)の R_1 が水素原子である〔11〕に記載の重合性化合物。

*の重合性化合物。

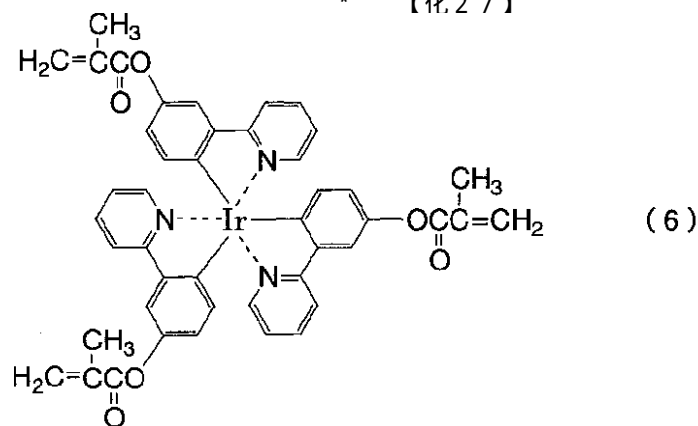
【0015】〔11〕式(5)で示される重合性化合物。

【化26】

*〔13〕前記式(1)におけるA、B、Cのすべてがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である〔2〕に記載の重合性化合物。

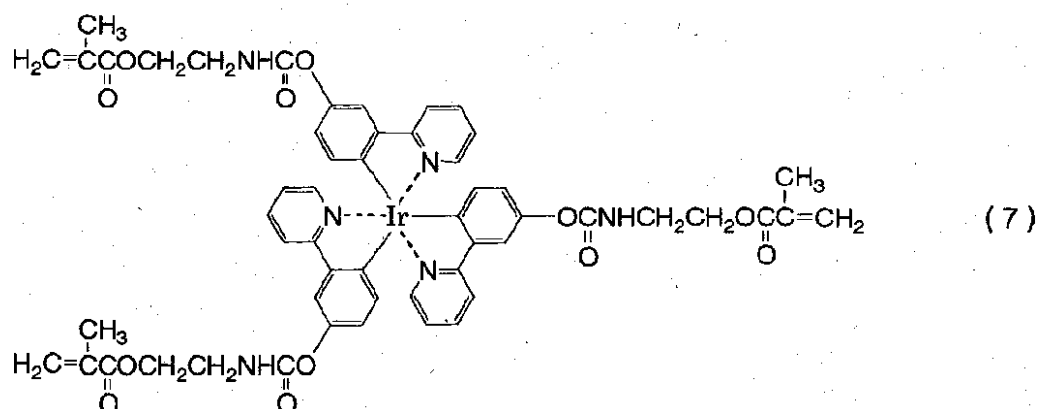
20 【0016】〔14〕式(6)で示される重合性化合物。

* 【化27】



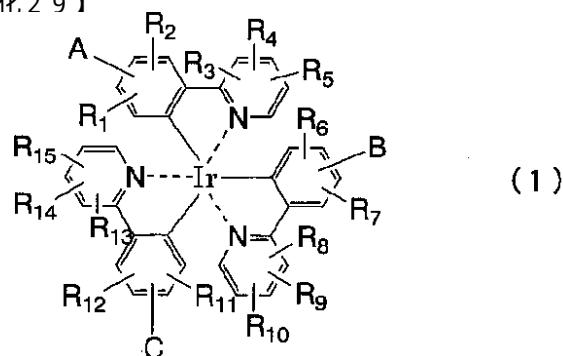
【0017】〔15〕式(7)で示される重合性化合物。

【0018】
【化28】



【0019】[16]式(1)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化29】



〔式中、A、B、Cのうち少なくとも1つは重合性官能基を有する置換基を表し、A、B、Cのうちの残りはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。R₁～R₁₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エス

テル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

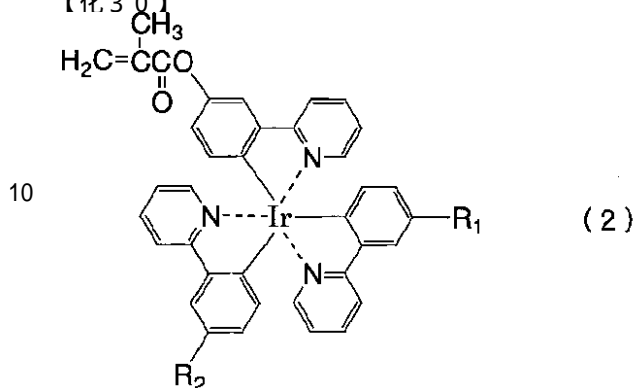
〔17〕前記式(1)におけるA、B、Cのうちの少なくとも1つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である〔16〕に記載の重合体。

〔18〕前記式(1)におけるA、B、Cのうちの1つ

がアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である〔17〕に記載の重合体。

【0020】[19]式(2)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化30】

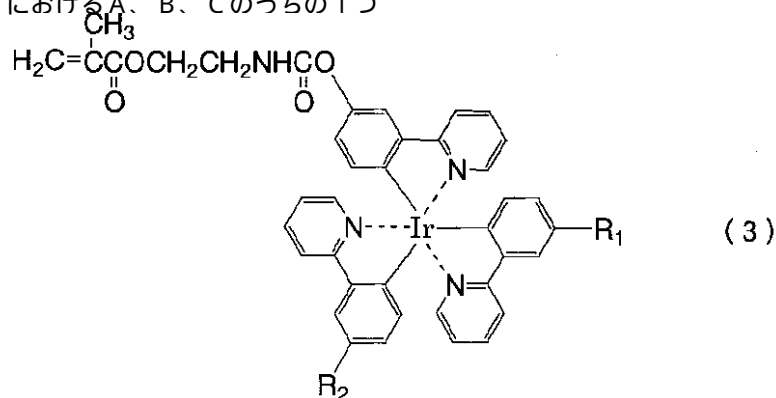


〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔20〕式(2)のR₁、R₂が水素原子である〔19〕に記載の重合体。

【0021】[21]式(3)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化31】



21

22

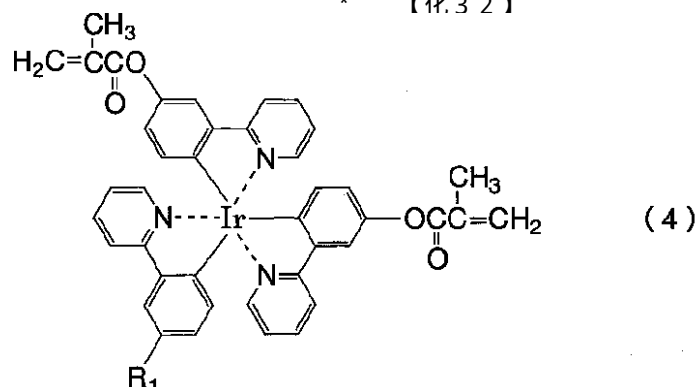
〔式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔22〕式(3)の R_1 、 R_2 が水素原子である〔21〕に記載の重合体。

*〔23〕前記式(1)におけるA、B、Cのうちの2つがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である〔17〕に記載の重合体。

【0022】〔24〕式(4)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化32】



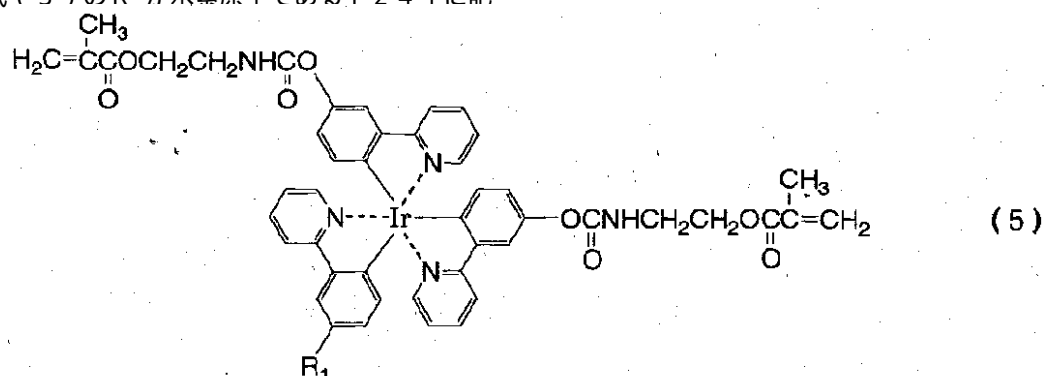
〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔25〕式(3)の R_1 が水素原子である〔24〕に記載の重合体。

*載の重合体。

【0023】〔26〕式(5)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化33】



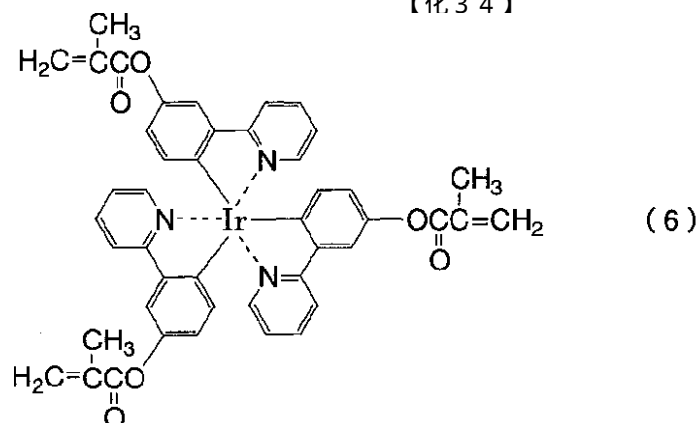
〔式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔27〕式(3)の R_1 が水素原子である〔26〕に記載の重合体。

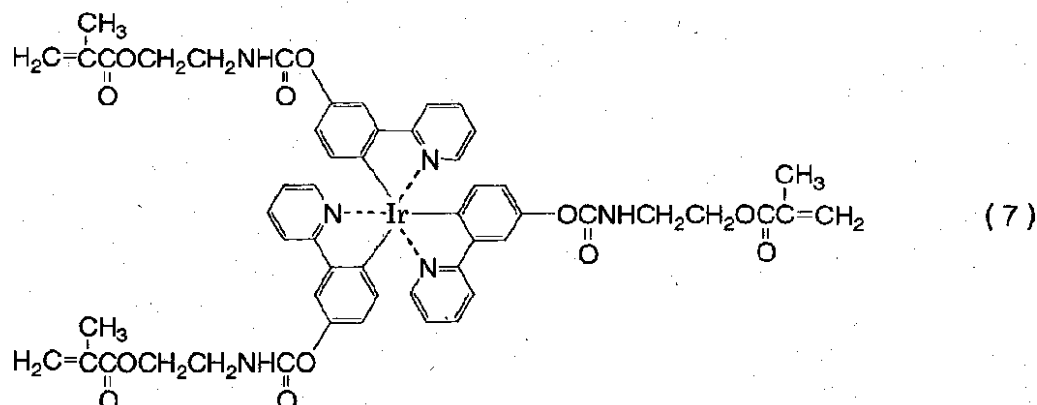
【0024】〔28〕前記式(1)におけるA、B、Cのすべてがアクリレート基またはメタクリレート基を有する置換基である〔17〕に記載の重合体。

【0025】〔29〕式(6)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。

【化34】



【0026】[30]式(7)で示される重合性化合物を重合して得られる重合体。*【化35】

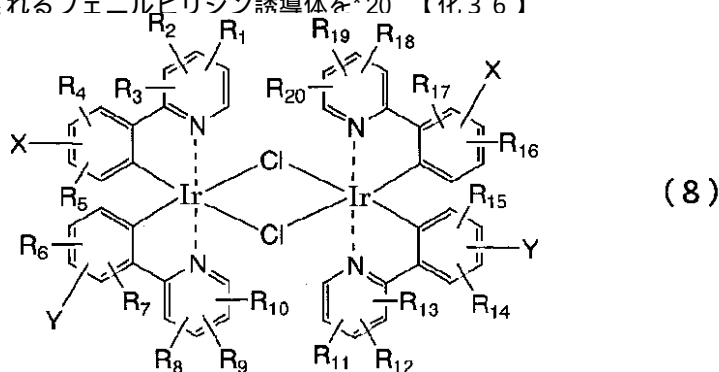


[31]式(1)~式(7)のいずれかで示される重合性化合物に由来するモノマー単位を少なくとも1種含むことを特徴とする共重合体。

【0027】[32]式(8)で示されるイリジウム二核錯体と式(9)で示されるフェニルトリジン誘導体を*

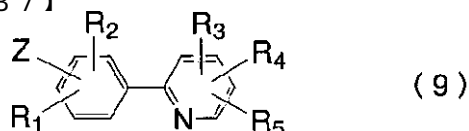
*反応させた後、その反応生成物中の反応性置換基と、重合性官能基を有する化合物とを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化36】



[式中、XおよびYは反応性置換基、あるいは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表し、R₁~R₂₀はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。]

【化37】



[式中、Zは反応性置換基、あるいは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表し、R₁~R₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。但し、式(8)に

おけるX、Yおよび式(9)におけるZのうち少なくとも1つは反応性置換基である。]

【0028】[33]式(8)におけるX、Yがそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基のいずれかであり、式(9)におけるZが反応性置換基である[32]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[34]式(9)におけるZが水酸基である[33]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[35]重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である[34]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0029】[36]重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である[34]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[37]式(8)におけるX、Yが反応性置換基であ

り、式(9)におけるZが水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基のいずれかである[31]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

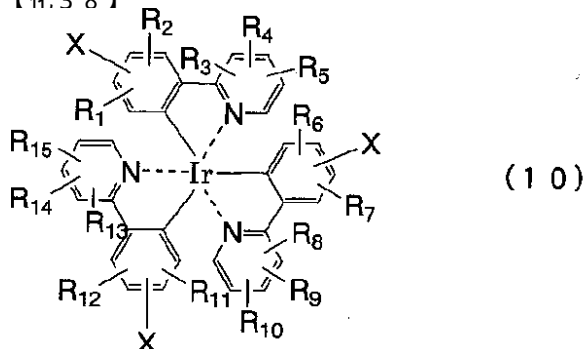
[38]式(9)におけるZが水酸基である[37]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0030】[39]重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である[38]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[40]重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である[37]に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0031】[41]式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物を一定のモル比で反応させ、未反応の反応性置換基が残存している場合には更に得られた生成物中の反応性置換基と、非重合性化合物とを反応させることを特徴とするイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化38】



〔式中、Xは反応性置換基、 $R_1 \sim R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕

[42]式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:(0.5~1.5)である[41]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0032】[43]式(10)における反応性置換基が水酸基である[41]または[42]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[44]重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である[43]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[45]重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である[43]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0033】[46]式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:

(1.5~2.5)である[41]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[47]式(10)における反応性基が水酸基である[45]または[46]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[48]重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である[47]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[49]重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である[47]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0034】[50]式(10)で示されるイリジウム錯体と重合性官能基を有する化合物のモル比が1:

(2.5以上)である[41]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

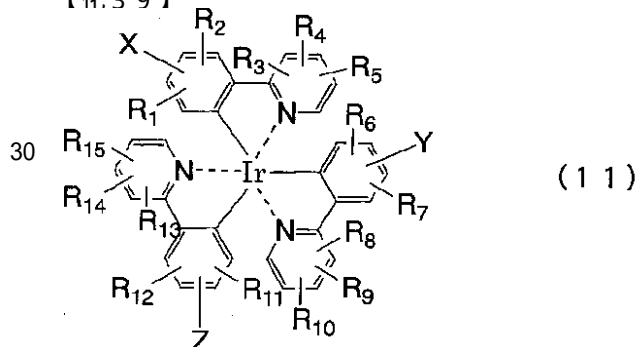
[51]式(10)における反応性基が水酸基である[49]または[50]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[52]重合性官能基を有する化合物が酸ハロゲン化物である[51]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

[53]重合性官能基を有する化合物がイソシアネート化合物である[51]に記載のイリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0035】[54]式(11)で示される化合物。

【化39】

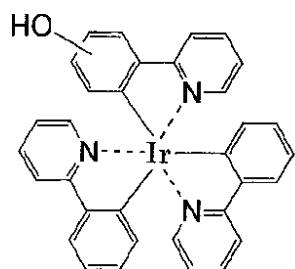


〔式中、X、Y、Zの少なくとも1つは水酸基を表し、のこりはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕

[55]式(11)におけるX、Y、Zのうち1つが水酸基である[54]に記載の化合物。

【0036】[56]式(12)で示される化合物。

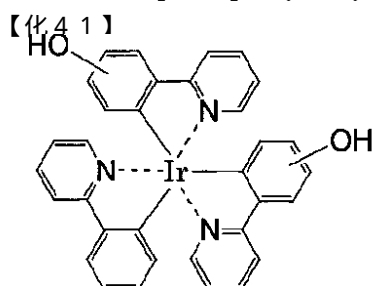
【化40】



(12)

〔57〕式(11)におけるX、Y、Zのうち2つが水酸基である〔53〕に記載の化合物。

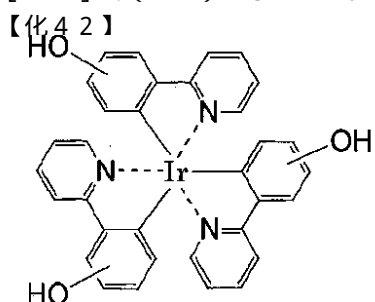
【0037】〔58〕式(13)で示される化合物。



(13)

【0038】〔59〕式(11)におけるX、Y、Zのすべてが水酸基である〔54〕に記載の化合物。

〔60〕式(14)で示される化合物。

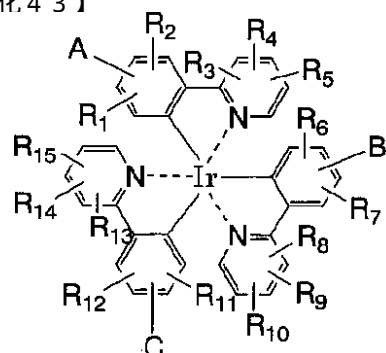


(14)

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明により式(1)

【化43】



(1)

〔式中、A、B、Cのうち少なくとも1つは重合性官能

基を有する置換基を表し、A、B、Cのうちの残りはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。
R₁~R₁₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕で表される重合性化合物が提供される。

【0040】式(1)におけるA、B、Cのうちの重合性官能基を有する置換基としては、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリレート基、スチリル基及びその誘導体、ビニルアシド基及びその誘導体などを有する置換基を挙げることができる。これらの重合性官能基の中で、その重合性という観点から、アクリレート基、メタアクリレート基、ウレタン(メタ)アクリレート基が好ましい。また、これらの置換基が結合する位置は、フェニルピリジン配位子のフェニル基の2位、3位、4位、5位のいずれでもよい。

【0041】式(1)におけるA、B、Cのうちの重合性官能基を有しない置換基、及びR₁~R₁₅としては水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸メチル等のスルホン酸エステル基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、またメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ターシャリーブトキシ等のアルコキシ基、更にはアセトキシ基、プロポキシカルボニル基などのエステル基等の有機基を挙げることができる。また、これらの有機基は、更にハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

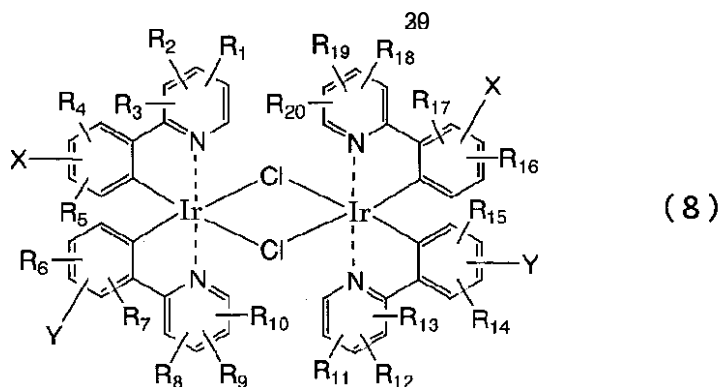
【0042】次に、本発明による重合性化合物の合成方法の例を以下に挙げるが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0043】その第1の合成方法は、式(8)で示されるイリジウムの二核錯体と式(9)で示されるフェニルピリジン誘導体を反応させることにより反応性置換基を有する単核のイリジウム錯体を中間体として得、この中間体の反応性置換基と重合性置換基を有する化合物を反応させることにより単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る方法である。

【0044】

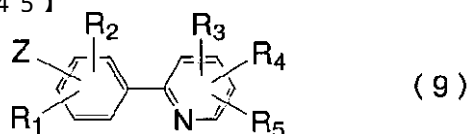
【化44】

(16)



〔式中、XおよびYは反応性置換基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表し、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【化45】



〔式中、Zは反応性置換基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表し、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。但し、式(8)におけるX、Yおよび式(9)におけるZのうち少なくとも1つは反応性置換基である。〕

【0045】式(8)のイリジウムの二核錯体は公知の方法(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))により合成することができる。式(8)の $R_1 \sim R_{20}$ としては水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸メチル等のスルホン酸エステル基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、またメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ターシャリーブトキシ等のアルコキシ基、更にはアセトキシ基、プロポキシカルボニル基などのエステル基等の有機基を挙げることができる。また、これらの有機基は、更にハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

【0046】式(8)のX、Yおよび式(9)のZのうち少なくとも1つは反応性置換基であり、水酸基などを例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。また、この反応性置換基は保護基で保護されて

いてもよい。この場合は保護基により保護されたままで反応を行って単核イリジウム錯体を得た後、脱保護により反応性置換基を有する単核イリジウム錯体を中間体として得る。その後、この中間体の反応性置換基と重合性官能基を有する化合物と反応させることにより、単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る。

【0047】式(9)の化合物における $R_1 \sim R_5$ としては水素原子、ハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、またメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ターシャリーブトキシ等のアルコキシ基、更にはアセトキシ基、プロポキシカルボニル基などのエステル基等の有機基を挙げることができる。また、これらの置換基は、更にハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

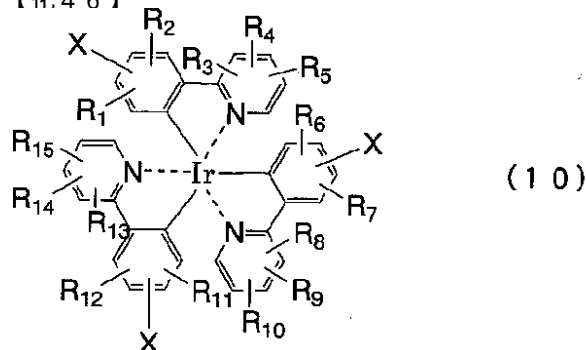
【0048】上記中間体と反応させる重合性官能基を有する化合物における重合性官能基としては、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリレート基、スチリル基及びその誘導体、ビニルアシド基及びその誘導体などエチレン性二重結合を有する基を挙げることができる。これらの重合性官能基の中で、その重合性という観点から、アクリレート基、メタアクリレート基、ウレタン(メタ)アクリレート基が好ましい。

【0049】上記第1の合成方法において、式(8)で示されるイリジウム二核錯体におけるX、Yが非反応性置換基であり、式(9)で示されるフェニルピリジン誘導体におけるZが反応性置換基である場合には、これらの反応により1つの反応性置換基を有する単核イリジウム錯体が中間体として得られ、この中間体と重合性官能基を有する化合物を反応させることにより単核イリジウム錯体部分を含む単官能の重合性化合物が得られる。また、式(8)で示されるイリジウム二核錯体におけるX、Yが反応性置換基であり、式(9)で示されるフェニルピリジン誘導体におけるZが非反応性置換基である場合には、これらの反応により2つの反応性置換基を有する単核イリジウム錯体が中間体として得られ、この中

間体と重合性官能基を有する化合物を反応させることにより単核イリジウム錯体部分を含む2官能の重合性化合物が得られる。

【0050】本発明による重合性化合物の第2の合成方法は、式(10)で示されるイリジウム錯体を中間体とし、この中間体と重合性官能基を有する化合物を一定のモル比で反応させることにより、重合性官能基を所定の数だけ有するイリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る方法である。

【化46】



〔式中、Xは反応性置換基、 $R_1 \sim R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~20の有機基を表す。〕

【0051】上記の式(10)で表されるイリジウム錯体における反応性置換基Xとしては水酸基、アミノ基などを例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。また、式(10)のイリジウム錯体と反応を行う重合性官能基を有する化合物としては、重合性酸ハロゲン化物や重合性イソシアネートを例示することが

【0052】次に、この第2の合成方法を重合性酸ハロゲン化物及び/又は重合性イソシアネートを使用する場合について詳述する。

【0053】すなわち、式(10)のイリジウム錯体と重合性酸ハロゲン化物及び/又は重合性イソシアネートのモル比が1:1に近い場合、例えば1:(0.5~1.5)の場合には主として単官能の重合性化合物が得られ、生成物を精製して単官能の重合性化合物を得る。またこのモル比が1:2に近い場合、例えば1:(1.5~2.5)の場合には主として二官能の重合性化合物が得られ、生成物を精製して二官能の重合性化合物を得る。更にこのモル比が1:3に近い場合、例えば1:(2.5以上)の場合には主として三官能の重合性化合物が得られ、生成物を精製して三官能の重合性化合物を得る。但し、上記モル比が1:(3以上)の場合には、単官能または二官能のものを除くための精製は必ずしも要らない。尚、単官能と二官能の重合性化合物を合成する場合には、重合性酸ハロゲン化物を所定のモル比で反応させた後、生成物に残留する反応性置換基を非反応性

にするための反応を行う。反応性置換基が水酸基の場合について、この目的で使用される非重合性化合物としては、アルキルハライド、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、スルホン酸ハロゲン化物、クロロホルメート、イソシアネート等を例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0054】この第2の合成方法に用いられる重合性酸ハロゲン化物としてはアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられ、また非重合性酸ハロゲン化物としてはプロピオン酸クロライド、酢酸クロライド等が挙げられる。重合性イソシアネートとしてはメタクリロイルイソシアネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられ、また非重合性イソシアネートとしてはヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等が挙げられる。

【0055】本発明による重合性化合物は2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド等の熱重合開始剤やベンゾフェノン等の紫外線重合開始剤を用いることにより容易に重合を行うことができ、イリジウム錯体部分を含む重合体を提供することができる。重合体は、本発明による重合性化合物のうちの1種類によるホモ重合体、また本発明の重合性化合物のうちの2種類以上による共重合体、更には本発明の重合性化合物のうちの1種類以上と他の重合性化合物(特に限定はされないが、例示をすればメタクリレート等)の1種類以上との共重合体のいずれであってもよい。

【0056】また、本発明による重合性化合物の更に別の合成方法としては、イリジウム(III)ビス(2-フェニルピリジナート)アセチルアセトナート錯体と前記(9)式で示される反応性置換基を有するフェニルピリジン誘導体を反応させた後、これに重合性置換基を導入することによりイリジウム錯体部分を含む単官能の重合性化合物を得る方法等が挙げられる。

【0057】本発明による重合体及び共重合体の重合度としては3~5000が好ましい。

【0058】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0059】<測定装置等>

1) ^1H -NMR

日本電子(JEOL)製 JNM EX270
270MHz 溶媒: 重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシド

2) GPC測定(分子量測定)

カラム: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

溶離液: テトラヒドロフラン(THF)

温度 : 40

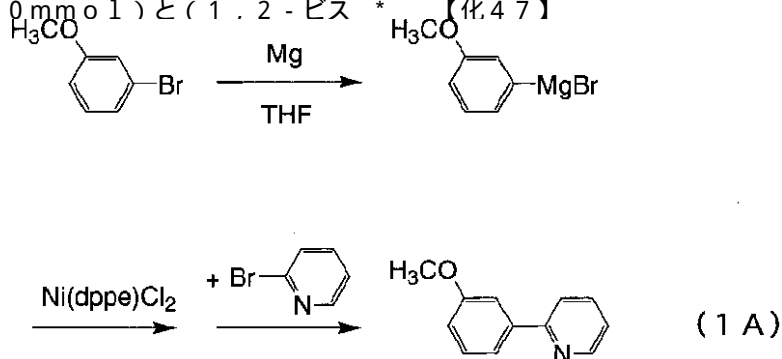
検出器 : RI (Shodex RI-71)

3) 元素分析装置

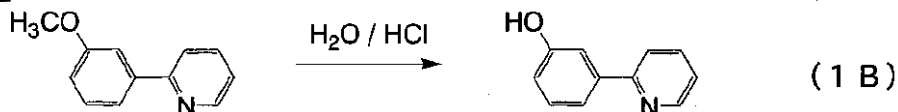
REC0社製 CHNS-932型

【0060】(実施例1) 重合性化合物: Ir(MA-PPy)(PPy)₂の合成

常法に従い2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3-MeO-PPy)を合成した。即ち、スキーム(1A)に示すように、常法によりアルゴン気流下において3-ブロモアニソール22.4g(120mmol)から脱水テトラヒドロフラン(THF)中でマグネシウム(Mg)3.4gを用いて(3-メトキシフェニル)マグネシウムブロマイドを合成し、これを2-ブロモピリジン15.8g(100mmol)と(1,2-ビス



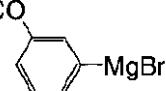
【0061】次いでこの3-MeO-PPyのメトキシ基を常法に従い加水分解した。即ち、スキーム(1B)に示すように、3-MeO-PPy 16.0g(86.4mmol)を濃塩酸中に溶解させ密閉容器中130℃で4時間攪拌した。反応後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、目的物をクロロホルムで抽出し、抽出物をクロロホルム/ヘキサン溶液より結晶化させ、無色の結晶として2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン(3-HO-PPy)10.4g(60.7mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.66(d, 1H), 7.76(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.56(s, 1H), 7.40(d, 1H), 7.30(t, 1H), 7.26(t, 1H), 6.88(d, 1H), 2.08(br, 1H). Anal. Found: C 76.81, H 5.37, N 8.11. Calcd: C 77.17, H 5.30, N 8.18.



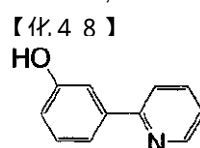
【0062】次いでこの3-HO-PPyの水酸基に常法に従いtert-ブチルジメチルクロロシラン(TBDMS-Cl)を作用させ、水酸基をtert-ブチルジメチルシリル基で保護した。即ち、スキーム(1C)に示すように、3-HO-PPy 8.6g(50.2mmol)とイミダゾール10.2gとtert-ブチルジメチルクロロシラン11.3g(75.0mmol)を200mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、室温で4時間反応させた。反応液をシリカゲルカラムにて精製し、無色透明の液体として2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル)ピリジン(3-SiO-PPy)13.0g(45.5mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.68(d, 1H), 7.74(t, 1H), 7.68(d, 1H), 7.58(d, 1H), 7.48(s, 1H), 7.32(t, 1H), 7.22(t, 1H), 6.89(d, 1H), 1.01(s, 9H), 0.24(s, 6H). Anal. Found: C 71.08, H 8.14, N 4.88. Calcd: C 71.53, H 8.12, N 4.91.

* (ジフェニルホスフィノ)エタン)ジクロロニッケル(II)(Ni(dppe)Cl₂) 1.8gの脱水THF溶液に徐々に添加し50℃で1時間攪拌した。反応液に5%塩酸水溶液250mlを加えた後、クロロホルムで目的物を抽出し、有機層を減圧下に蒸留した。無色透明の液体として2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3-MeO-PPy)を17.4g(93.9mmol)得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.68(d, 1H), 7.72(m, 2H), 7.59(s, 1H), 7.54(d, 1H), 7.37(t, 1H), 7.22(d, 1H), 6.97(d, 1H), 3.89(s, 3H). Anal. Found: C 77.44, H 6.01, N 7.53. Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56.

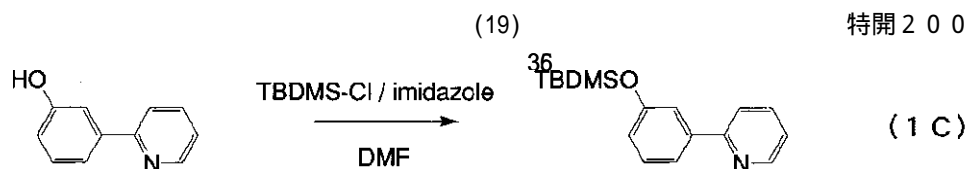
【化47】



【化48】



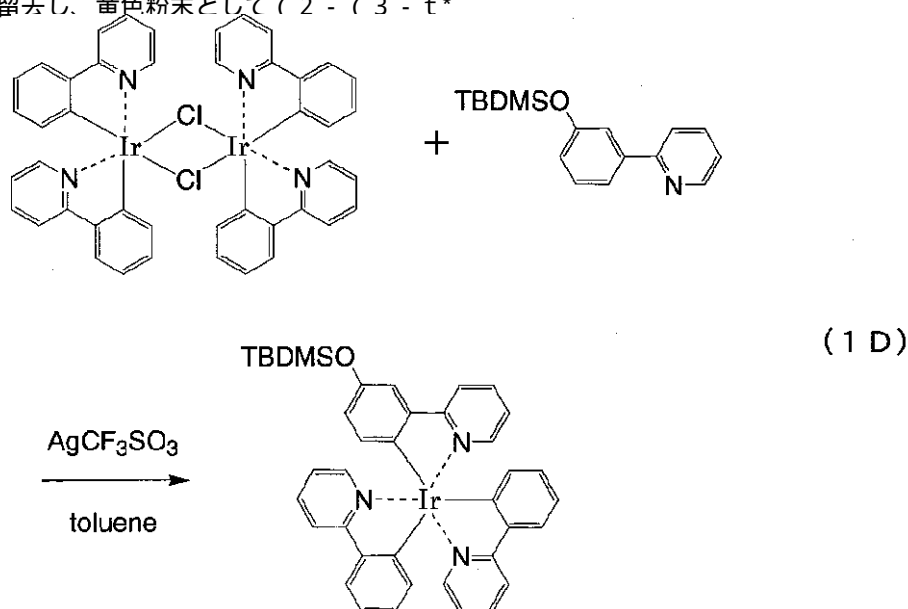
【化49】



【0063】次いでこの3-SiO-PPyを、常法に従い合成したビス(μ-クロロ)テトラキス(2-フェニルピリジン)ジイリジウム(III) ([Ir(ppy)₂Cl]₂)とトリフルオロメチルスルホン酸銀(I) (AgCF₃SO₃)の存在下に反応させた。即ち、スキーム(1D)に示すように、アルゴン気流下SiO-PPy 5.71g (20.0mmol)と[Ir(ppy)₂Cl]₂ 5.37g (5.0mmol)の脱水トルエン懸濁液にAgCF₃SO₃を2.70g加え、6時間還流した。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、黄色粉末として(2-(3-t*

*ert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (Ir(PPy)₂(3-SiO-PPy)) 2.53g (3.2mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 7.86(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.64(d, 2H), 7.55(m, 6H), 7.16(s, 1H), 6.85(m, 9H), 6.60(d, 1H), 6.45(d, 1H). Anal. Found: C 59.53, H 4.89, N 5.34. Calcd: C 59.67, H 4.88, N 5.35.

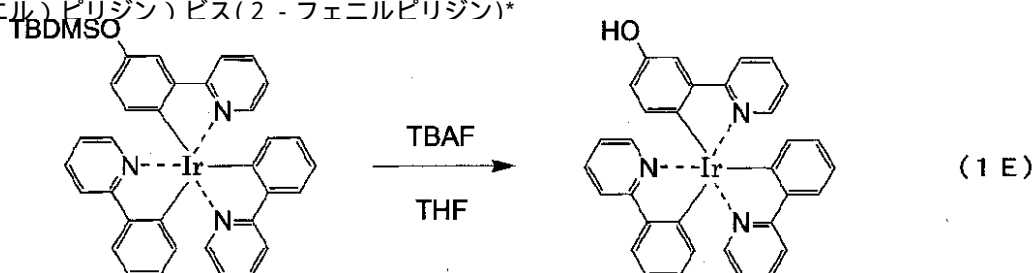
【化50】



【0064】次いでこのIr(PPy)₂(3-SiO-PPy)のシリル基を常法に従い加水分解した。即ち、スキーム(1E)に示すように、Ir(PPy)₂(3-SiO-PPy) 2.00g (2.55mmol)のTHF溶液にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)の1M THF溶液5.1mlを加え、室温で30分間反応させた。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し(2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)*

30 イリジウム(III) (Ir(PPy)₂(3-HO-PPy)) 1.69g (2.52mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 10H), 6.63(d, 1H), 4.23(s, 1H). Anal. Found: C 58.64, H 3.74, N 6.17. Calcd: C 59.09, H 3.61, N 6.26.

【化51】



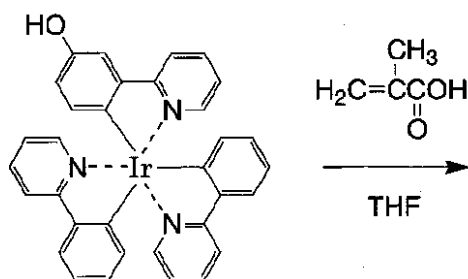
【0065】次いで、スキーム(1F)に示すように、

アルゴン気流下にて、Ir(PPy)₂(3-HO-P

37

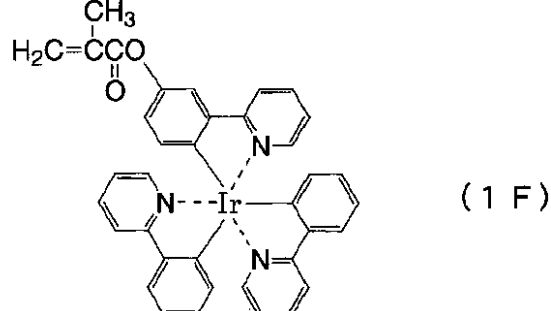
38

Py) 1.34 g (2.0 mmol)、脱酸剤としてのトリエチルアミン0.81 g (8.0 mmol)の脱水THF溶液にメタクリル酸クロライド0.25 g (2.4 mmol)を加えて20℃で5時間反応させた。反応液からトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、濾液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し((2-(3-(2-メタクリロイルオキシ)フェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム*



*Ir(III)(Ir(3-MA-PPy)(PPy)₂) 1.28 g (1.73 mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270 MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 8H), 7.40(s, 1H), 6.8(m, 10H), 6.59(d, 1H), 6.35(s, 1H), 5.74(s, 1H), 2.08(s, 3H). Anal. Found: C 59.85, H 3.86, N 5.66. Calcd: C 60.15, H 3.82, N 5.69.

【化52】

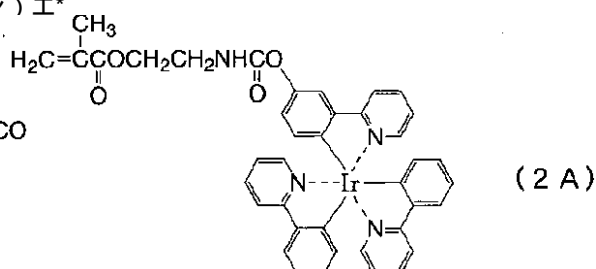
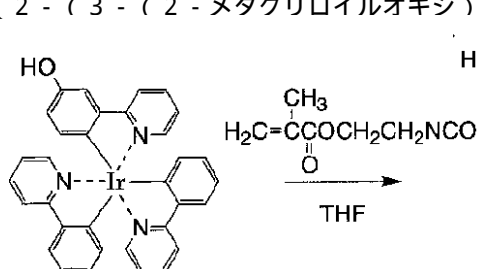


【0066】(実施例2) 重合性化合物: Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂の合成

スキーム(2A)に示すように、アルゴン気流下にて、実施例1と同様に合成したIr(PPy)₂(3-HOI-PPy) 1.34 g (2.0 mmol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT) 9 mg、ジブチル錫(IV)ジラウレート(DBTL) 13 mgの脱水THF溶液にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI、昭和電工製) 0.37 g (2.38 mmol)を加えて50℃で1時間反応させた。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し((2-(3-(2-メタクリロイルオキシ)エ*

*チルカルバモイルオキシ)フェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(PPy)₂(3-MOI-PPy)) 1.48 g (1.79 mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270 MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.80(d, 1H), 7.6(m, 8H), 7.42(s, 1H), 6.8(m, 10H), 6.59(d, 1H), 6.14(s, 1H), 5.60(s, 1H), 5.21(br, 1H), 4.28(t, 2H), 3.57(m, 2H), 1.96(s, 3H). Anal. Found: C 57.78, H 4.02, N 6.72. Calcd: C 58.17, H 4.03, N 6.78

【化53】

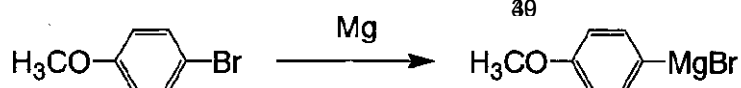


【0067】(実施例3) 重合性化合物: Ir(4-MOI-PPy)(PPy)₂の合成

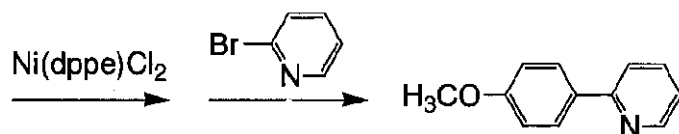
常法に従い4-メトキシフェニルピリジン(4-MeO-PPy)を合成した。即ち、スキーム(3A)に示すように、常法によりアルゴン気流下において4-プロモアニソール2.4 g (12.0 mmol)から脱水テトラヒドロフラン(THF)中でマグネシウム(Mg) 3.4 gを用いて(4-メトキシフェニル)マグネシウムブロマイドを合成し、これを2-プロモピリジン15.8 g (100 mmol)と(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)ジクロロニックル(II)(Ni(dppe)Cl₂) 1.8 gの脱水THF溶液に徐々に添加し、1時間還流した。反応液に5%塩酸

水溶液250 mlを加えた後、クロロホルムで洗浄した。水層を炭酸水素ナトリウムで中和した後、クロロホルムで目的物を抽出し、有機層を減圧下に蒸留した。蒸留物は室温で直ちに固化し、白色固体として2-(4-メトキシフェニル)ピリジン(4-MeO-PPy)を15.1 g (81.5 mmol)得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR(270 MHz, CDCl₃), ppm: 8.65(d, 1H), 7.95(d, 2H), 7.71(t, 1H), 7.66(d, 1H), 7.16(t, 1H), 7.00(d, 2H), 3.86(s, 3H). Anal. Found: C 77.52, H 6.10, N 7.40. Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56.

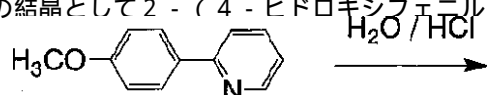
【化54】



(3A)

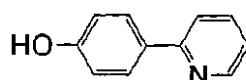


【0068】次いでこの4-MeO-PPyのメトキシ基を常法に従い加水分解した。即ち、スキーム(3B)に示すように、4-MeO-PPy 15.0g (80.1mmol)を濃塩酸中に溶解させ密閉容器中130℃で4時間撹拌した。反応後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、目的物をクロロホルムで抽出し、抽出物をクロロホルム/ヘキサン溶液より結晶化させ、無色の結晶として2-(4-ヒドロキシフェニル)*



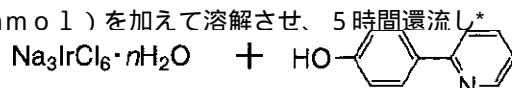
*ピリジン(4-HO-PPy) 10.0g (58.5mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H-NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.63(d, 1H), 7.82(d, 2H), 7.74(t, 1H), 7.65(d, 1H), 7.20(t, 1H), 6.85(d, 2H). Anal. Found: C 76.91, H 5.39, N 8.02. Calcd: C 77.17, H 5.30, N 8.18.

【化55】



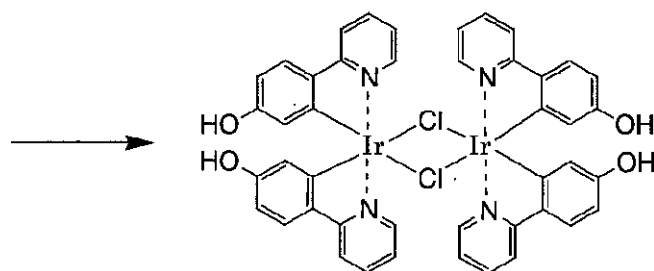
(3B)

【0069】次いでこの4-HO-PPyを常法に従いヘキサクロイリジウム酸ナトリウムn水和物(Na₃IrCl₆·nH₂O)と反応させてビス(μ-クロロ)テトラキス(2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン)ジイリジウム(III)([Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂)を合成した。即ち、スキーム(3C)に示すように、Na₃IrCl₆·nH₂O 10.0gを2-エトキシエタノールと水の3:1の混合溶媒400ml中に溶解させ、アルゴンガスを30分間吹き込んだ20℃後に、アルゴン気流下で4-HO-PPy 8.6g (50.2mmol)を加えて溶解させ、5時間還流し*



た。反応後、溶媒を留去し、エタノールより再結晶させ、赤橙色の結晶として[Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂ 5.88g (5.18mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H-NMR(270MHz, DMSO-d₆), ppm: 9.66(d, 2H), 9.38(d, 2H), 7.95(m, 8H), 7.61(d, 2H), 7.54(d, 2H), 7.38(t, 2H), 7.26(t, 2H), 6.33(d, 2H), 6.28(d, 2H), 5.67(s, 2H), 5.12(s, 2H). Anal. Found: C 46.33, H 2.51, N 4.76. Calcd: C 46.52, H 2.84, N 4.93.

【化56】

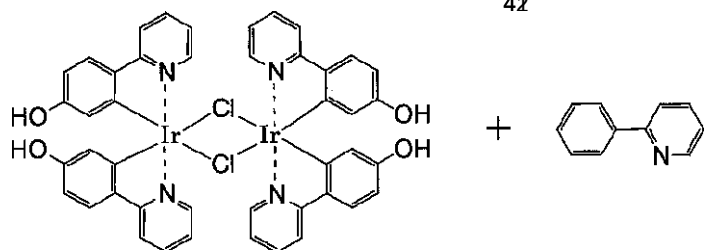


(3C)

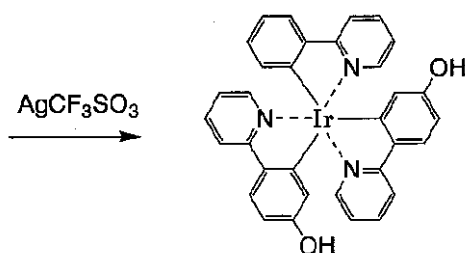
【0070】次いでこの[Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂を、常法に従いトリフルオロメチルスルホン酸銀(I)(AgCF₃SO₃)の存在下に2-フェニルピリジン(PPy)と反応させた。即ち、スキーム(3D)に示すように、アルゴン気流下にて[Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂ 3.98g (3.5mmol)とPPy 15.5g (10.0mmol)の脱水トルエン懸濁液にAgCF₃SO₃を1.98g加え、6時間還流した。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶

媒を留去し、黄色粉末としてビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン)(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(4-HO-PPy)₂(PPy)) 2.20g (3.2mmol)を得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H-NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 7.88(d, 1H), 7.78(d, 2H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 8H), 6.64(d, 2H). Anal. Found: C 57.46, H 3.49, N 5.99. Calcd: C 57.71, H 3.52, N 6.12.

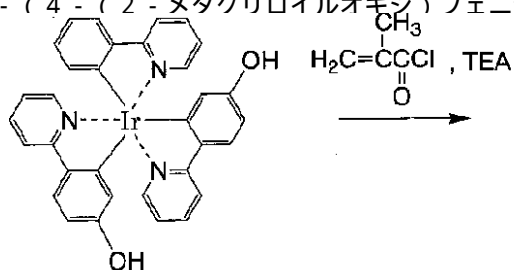
【化57】



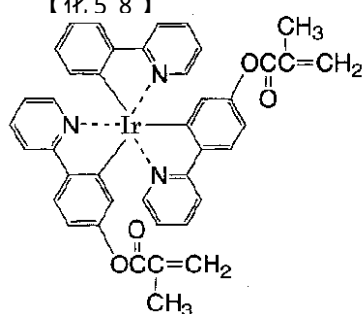
(3D)



【0071】次いで、スキーム(3E)に示すように、アルゴン気流下にて、 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 1.37g (2.0mmol)、脱酸剤としてのトリエチルアミン0.81g (8.0mmol)の脱水THF溶液にメタクリロイルクロライド0.50g (4.8mmol)を加えて20℃で5時間反応させた。反応液からトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、濾液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、ビス((2-(4-(2-メタクリロイルオキシ)フェニル)ピリジン))イリジウム(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ($\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{PPy})$) 1.55g (1.88mmol)を得た。同定はCHN元素分析、 ^1H -NMRで行った。 ^1H NMR(270MHz, CDCl_3), ppm: 7.87(d, 1H), 7.78(d, 2H), 7.6(m, 9H), 6.8(m, 8H), 6.59(s, 2H), 6.35(s, 2H), 5.74(s, 2H), 2.08(s, 6H). Anal. Found: C 59.95, H 3.82, N 5.04. Calcd: C 59.84, H 3.92, N 5.11.



【化58】



(3E)

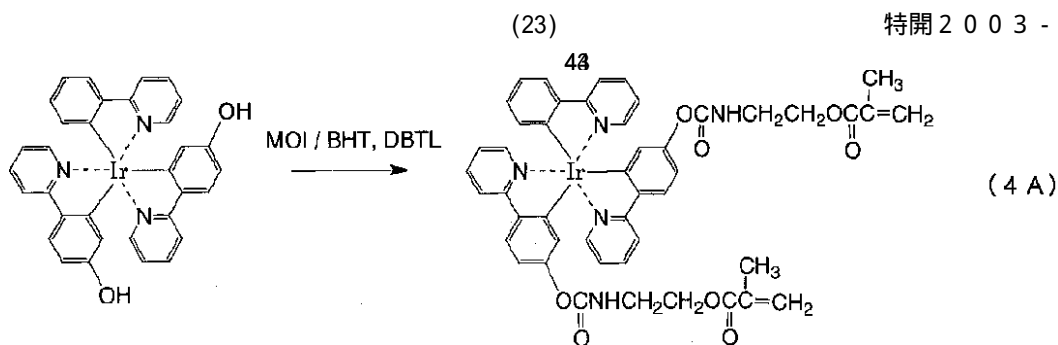
【0072】(実施例4)重合性化合物: $\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{PPy})$ の合成

スキーム(4A)に示すように、アルゴン気流下にて、実施例3と同様に合成した $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 1.37g (2.0mmol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT) 18mg、ジブチル錫(IV)ジラウレート(DBTL) 26mgの脱水THF溶液にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI、昭和電工製) 0.75g (4.83mmol)を加えて50℃で1時間反応させた。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、ビス((2-(4-(2-メタクリロイルオキシ

シ)エチルカルバモイルオキシ)フェニル)ピリジン))イリジウム(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ($\text{Ir}(\text{MOI-PPy})_2(\text{PPy})$) 1.68g (1.68mmol)を得た。同定はCHN元素分析、 ^1H -NMRで行った。 ^1H NMR(270MHz, CDCl_3), ppm: 7.85(d, 1H), 7.81(d, 2H), 7.6(m, 9H), 6.8(m, 8H), 6.58(d, 2H), 6.12(s, 2H), 5.60(s, 2H), 5.21(br, 2H), 4.28(t, 4H), 3.58(m, 4H), 1.96(s, 6H). Anal. Found: C 56.38, H 4.02, N 6.72. Calcd: C 56.62, H 4.25, N 7.02.

【化59】

30



【0073】(実施例5) 重合性化合物: $\text{Ir}(3\text{-MeO-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ の合成

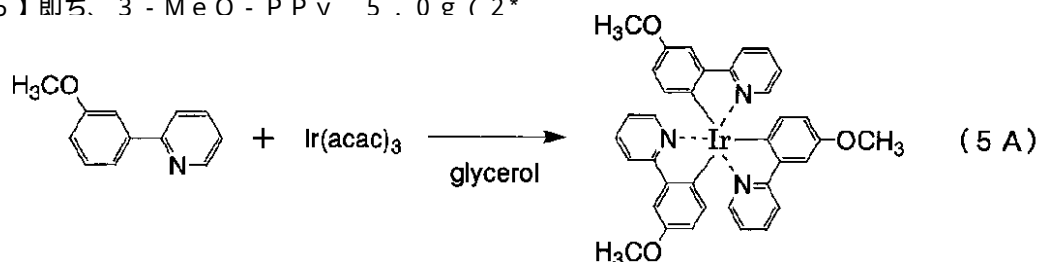
実施例1のスキーム(1A)と同様にして2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3-MeO-PPy)を合成した。

【0074】次いでこの3-MeO-PPyとトリス(アセチルアセトナート)イリジウム(III)($\text{Ir}(\text{acac})_3$)を下記スキーム(5A)で示す如く、高温で反応させ、トリス(3-メトキシフェニルピリジン)イリジウム(III)($\text{Ir}(3\text{-MeO-PPy})_3$)を合成した。

【0075】即ち、3-MeO-PPy 5.0g(2*

*7.0mmol)と $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 2.0g(4.1mmol)をグリセロール200ml中、250で9時間反応させ、カラムで精製することにより、蛍光性黄色粉末として $\text{Ir}(3\text{-MeO-PPy})_3$ を0.40g(0.54mmol)得た。同定はCHN元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3), ppm: 7.82(d, 3H), 7.56(t, 3H), 7.53(s, 3H), 7.25(d, 3H), 6.84(t, 3H), 6.67(d, 3H), 6.60(d, 3H), 3.80(s, 9H). Anal. Found: C 57.60, H 4.17, N 5.57. Calcd: C 58.05, H 4.06, N 5.64

【化60】

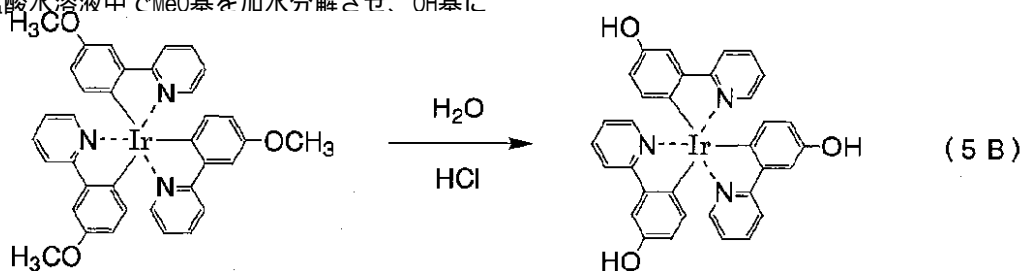


【0076】これらの操作を8回繰り返すことにより、20 3.20g(4.3mmol)の $\text{Ir}(3\text{-MeO-PPy})_3$ を得た。

【0077】この $\text{Ir}(3\text{-MeO-PPy})_3$ を常法に従い、塩酸水溶液中でMeO基を加水分解させ、OH基に

し、粉末としてトリス(3-ヒドロキシフェニルピリジン)イリジウム(III)($\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$)を得た(スキーム(5B))。

【化61】



【0078】次いで $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ を下記スキーム(5C)に従い、メタクリル酸クロライドとモル比1:1で反応させることにより、OH基の一部をメタクリル化させ $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-HO-PPy})_2$ が主成分となる錯体を合成した。次いで残りのOH基をプロピオン酸クロライド(PrCOCl)と反応させ、 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ が主成分となる錯体を得た。

【0079】即ち、反応容器に脱水THF 32ml、 $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ 2.81g(4.0mmol

1)、脱酸剤としてトリエチルアミン2.40g(23.7mmol)を仕込んだ後、メタクリル酸クロライド0.42g(4.0mmol)を脱水THF 16mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20で5時間反応させた。この反応溶液に更にプロピオン酸クロライド1.48g(16.0mmol)を脱水THF 16mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合

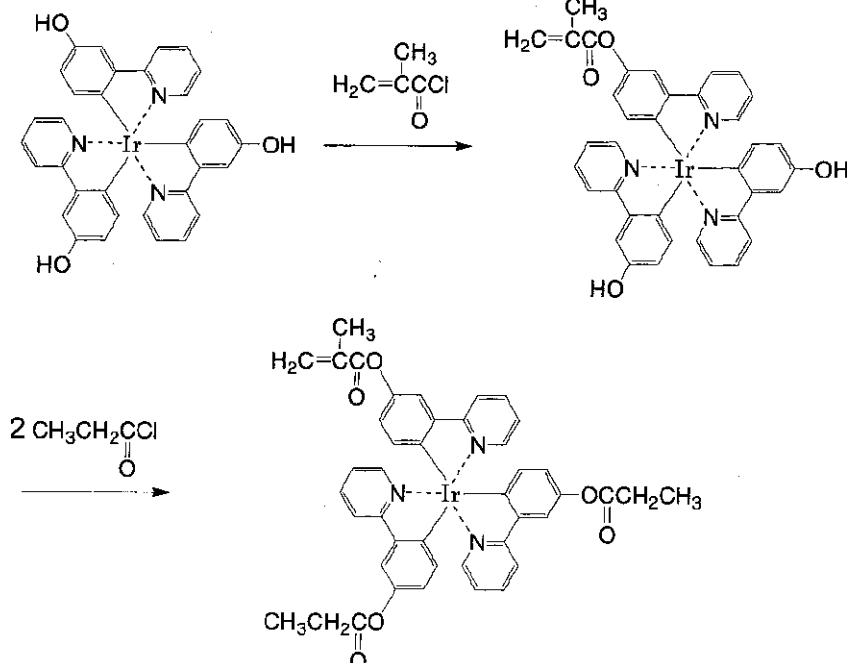
45

46

溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とする $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 2.305 g (2.61 mmol) を粉末として得た。この同定は CHN の元素分析及び ^1H -NMR で行った。 ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3), ppm: 7.82(m, 3H), 7.5*

*6(m, 6H), 7.26(m, 3H), 6.84(m, 3H), 6.67(m, 3H), 6.61(m, 3H), 6.35(s, 1H), 5.74(s, 1H), 2.67(q, 4H), 2.08(s, 3H), 1.42(t, 6H). Anal. Found: C 58.13, H 4.10, N 4.72. Calcd: C 58.49, H 4.11, N 4.76.

【化62】



(5C)

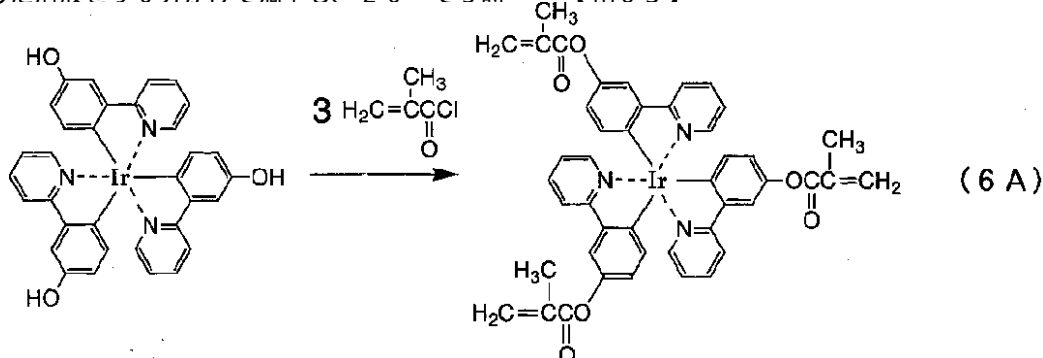
【0080】(実施例6) 重合性化合物: $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ の合成

実施例5と同様にして合成したモノマー中間体 $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ を下記スキーム(6A)で示す如く、メタクリル酸クロライドとモル比1:3で反応させることにより、すべてのOH基をメタクリル化させ $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ 錯体を合成した。

【0081】即ち、反応容器に脱水THF 32 ml、 $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ 2.81 g (4 mmol)、脱酸剤としてトリエチルアミン 2.40 g (23.7 mmol) を仕込んだ後、メタクリル酸クロライド 1.29 g (12.3 mmol) を脱水THF 32 ml に溶解した溶液を90分かけて滴下し、20℃で5時*

*間反応させた。沈殿してきたトリエチルアミンの塩酸塩を濾別後、濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分をヘキサフルオロイソプロパノール/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とする三官能性 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ 2.805 g (3.09 mmol) を粉末として得た。この同定は CHN 元素分析及び ^1H -NMR で行った。 ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3), ppm: 7.82(d, 3H), 7.58(t, 3H), 7.55(s, 3H), 7.26(d, 3H), 6.86(t, 3H), 6.67(d, 3H), 6.63(d, 3H), 6.36(s, 3H), 5.74(s, 3H), 2.09(s, 9H). Anal. Found: C 59.21, H 3.98, N 4.58. Calcd: C 59.59, H 4.00, N 4.63.

【化63】



(6A)

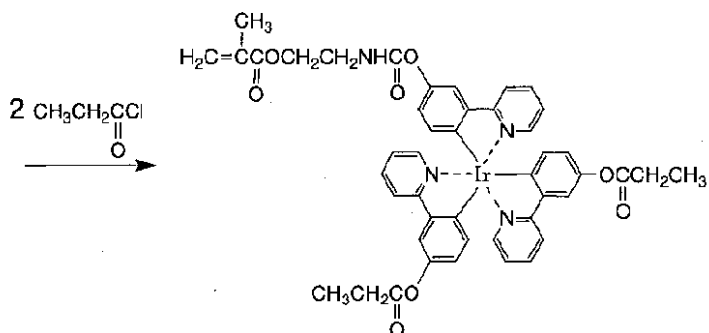
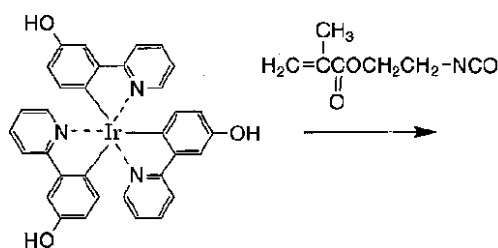
【0082】(実施例7) 重合性化合物: $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ の合成

実施例5と同様にして合成したモノマー中間体 $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ を下記スキーム(7A)で示す如く、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI

-HO-PPy)₃ を下記スキーム(7A)で示す如く、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI I、昭和電工製)とモル比1:1で反応させ、次いで残

りのOH基をPrCOClと反応させ、Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy)₂が主成分となる錯体を得た。

【0083】即ち、反応容器に脱水THF32ml、Ir(3-HO-PPy)₃ 2.81g(4.0mmol)、MOI 0.62g(4.0mmol)を仕込み、ジブチルチンジラウレートに触媒量添加し、20で5時間反応させた。この反応溶液に脱酸剤としてトリエチルアミン2.40g(23.7mmol)を加えた後、プロピオン酸クロライド1.48g(16.0mmol)を脱水THF16mlに溶解させた溶液を30分かけて滴下し、更に20で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩*



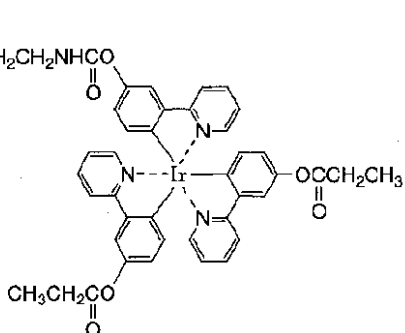
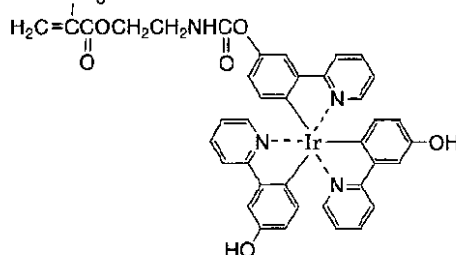
(7A)

【0084】(実施例8) 重合性化合物：Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy)の合成
実施例5と同様にして合成したモノマー中間体Ir(3-HO-PPy)₃を下記スキーム(8A)で示す如く、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI、昭和電工製)とモル比1:2で反応させ、次いで残りのOH基をPrCOClと反応させ、Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy)錯体を得た。

【0085】即ち、反応容器に脱水THF48ml、Ir(3-HO-PPy)₃ 2.81g(4.0mmol)、MOI 1.24g(8.0mmol)を仕込み、ジブチルチンジラウレートに触媒量添加し、20で5時間反応させた。この反応溶液に脱酸剤としてトリエチルアミン2.400g(24.5mmol)を加えた後、プロピオン酸クロライド0.74g(8.0mmol)を脱水THF8mlに溶解させた溶液を30分

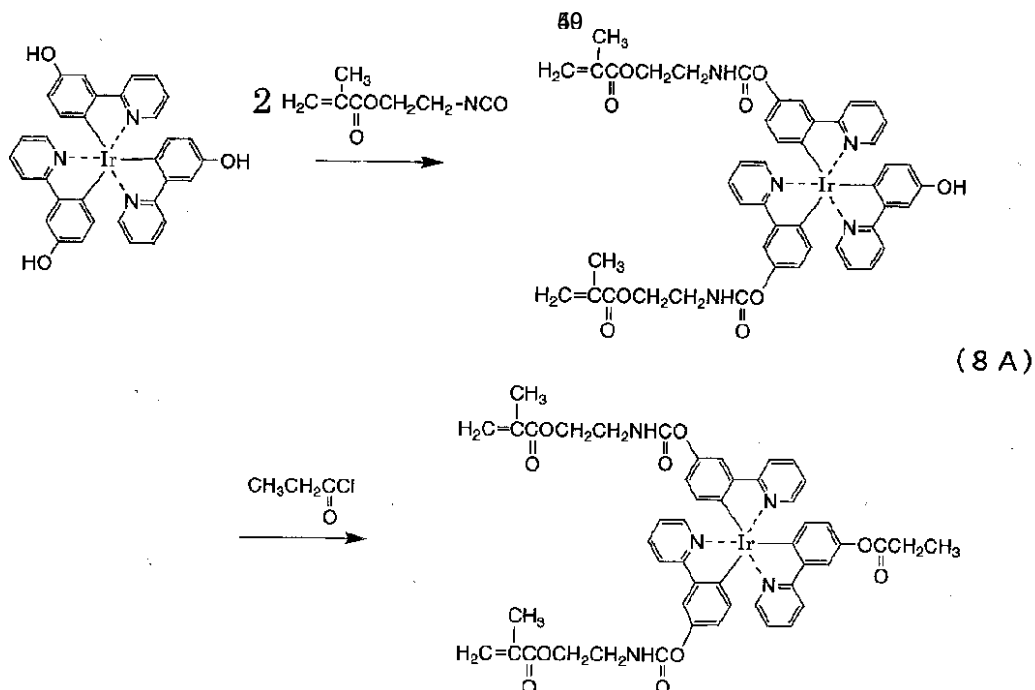
*を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とするIr(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy)₂ 2.620g(2.70mmol)を粉末として得た。同定はCHN元素分析及び¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 7.82(m, 3H), 7.56(m, 6H), 7.26(m, 3H), 6.84(m, 3H), 6.67(m, 3H), 6.61(m, 3H), 6.14(s, 1H), 5.61(s, 1H), 5.23(br, 1H), 4.29(t, 2H), 3.58(m, 2H), 2.66(q, 4H), 1.95(s, 3H), 1.41(t, 6H). Anal. Found: C 56.58, H 4.25, N 5.72. Calcd: C 56.95, H 4.26, N 5.78.

【化64】



けて滴下し、更に20で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とするIr(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy) 2.75g(2.57mmol)を粉末として得た。この同定はCHN元素分析及び¹H-NMRで行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 7.81(m, 3H), 7.54(m, 6H), 7.26(m, 3H), 6.86(m, 3H), 6.68(m, 3H), 6.59(m, 3H), 6.13(s, 2H), 5.60(s, 2H), 5.22(br, 2H), 4.27(t, 4H), 3.57(m, 4H), 2.67(q, 2H), 1.95(s, 6H), 1.41(t, 3H). Anal. Found: C 55.86, H 4.37, N 6.51. Calcd: C 56.17, H 4.34, N 6.55.

【化65】

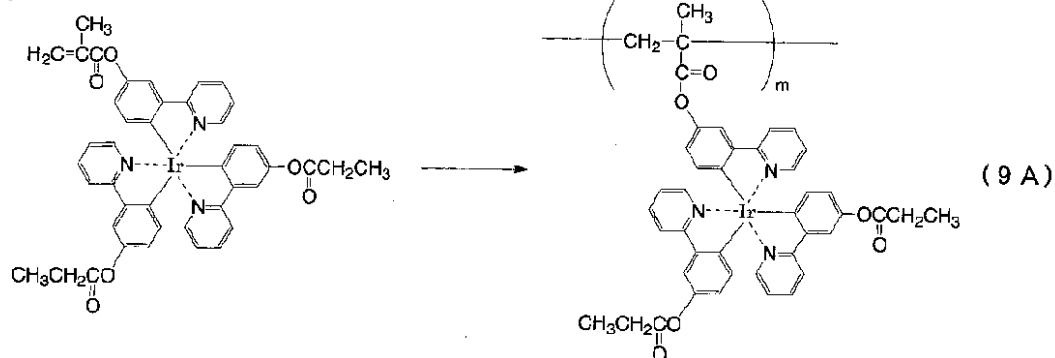


【0086】(実施例9) Ir(3-MA-PPy)₂の重合体の合成

反応容器に実施例1で合成したIr(3-MA-PPy)₂(PPy)₂錯体1.11g(1.5mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)0.010g(0.061mmol)、酢酸ブチル10mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(9A))。反応後、反応液をアセトンに滴下して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのクロロホルム溶液をメ*10

*タノール中に滴下して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とするIr(3-MA-PPy)(PPy)₂重合体0.92gを粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析はIr(3-MA-PPy)(PPy)₂と同じ組成であることを支持していた。また、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で12000(GPC測定、溶離液:THF)であった。

【化66】

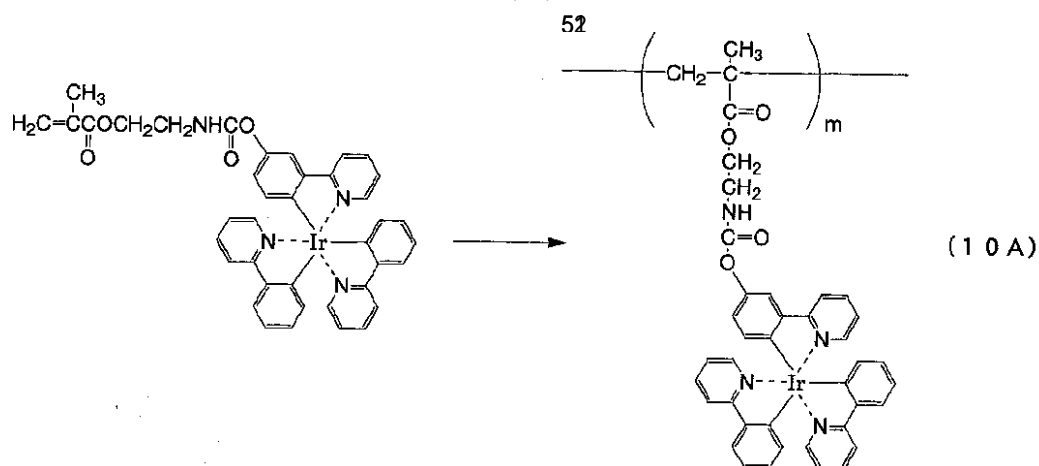


【0087】(実施例10) Ir(3-MOI-PPy)₂の重合体の合成

反応容器に実施例2で合成したIr(3-MOI-PPy)₂(PPy)₂錯体1.11g(1.5mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)0.010g(0.061mmol)、酢酸ブチル10mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(10A))。反応後、反応液をアセトンに滴下して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのクロロホルム溶液を

メタノール中に滴下して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とするIr(3-MOI-PPy)(PPy)₂重合体1.02gを粉末として得た。また、得られた共重合体のCHN元素分析はIr(3-MOI-PPy)(PPy)₂とほぼ同様の組成であることを支持していた。また、共重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で20000(GPC測定、溶離液:THF)であった。

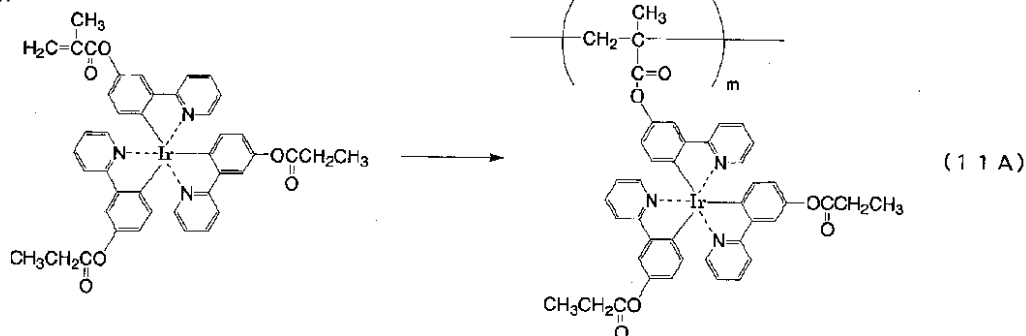
【化67】



【0088】(実施例11) Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂の重合体の合成

反応容器に実施例5で合成したIr(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂錯体2.22g(2.5mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)0.010g(0.061mmol)、酢酸ブチル30mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(11A))。反応後、反応液をアセトンに滴下して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマ*10

*-のクロロホルム溶液をメタノール中に滴下して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とするIr(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂重合体1.85gを粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析はIr(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂と同じ組成であることを支持していた。また、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で8000(GPC測定、溶離液:THF)であった。

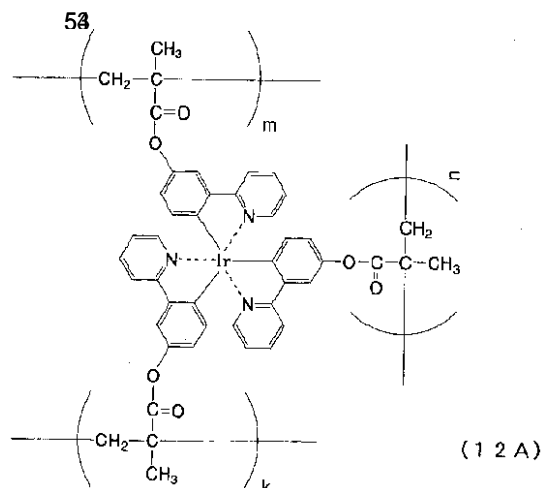
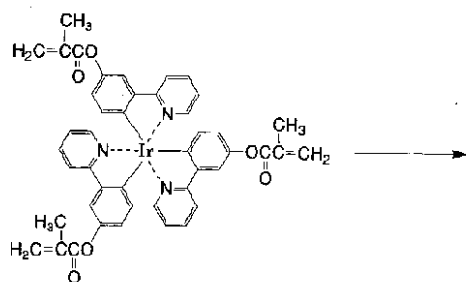


【0089】(実施例12) Ir(3-MA-PPy)₃の重合体の合成

反応容器に実施例6で合成したIr(3-MA-PPy)₃錯体2.28g(2.5mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)0.010g(0.061mmol)、酢酸ブチル30mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(12A))ところ、不溶性のポリマーが沈殿した。このポリマーを濾過により回収し、100ml

のクロロホルム及び100mlのメタノールで洗浄後、真空乾燥して、目的とするIr(3-MA-PPy)₃重合体2.10gを粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析はIr(3-MA-PPy)₃とほぼ同様の組成であることを支持していた。この重合体は架橋構造をしているものと考えられ、各種溶媒に不溶であり、GPCによる分子量測定はできなかった。

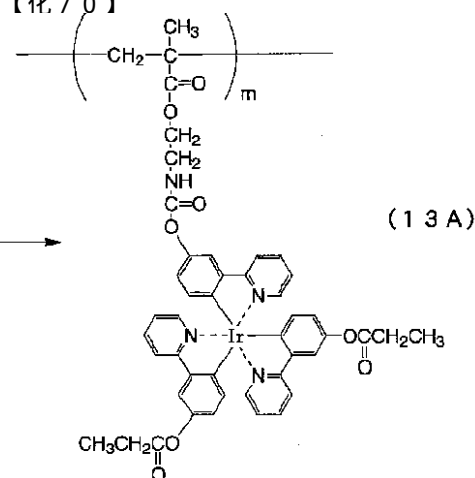
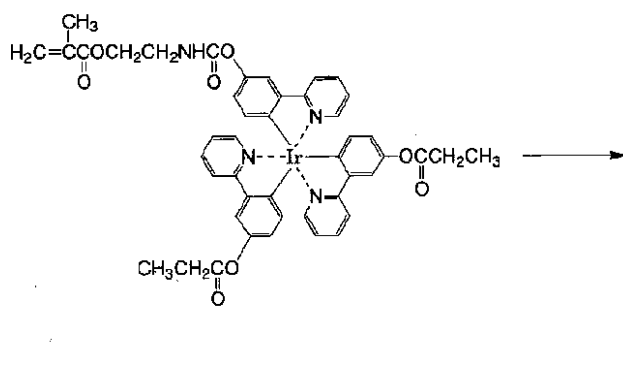
【化69】



【0090】(実施例13) $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ の重合体の合成
 反応容器に実施例7で合成した $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 錯体 2.43 g (2.5 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.010 g (0.061 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(13A))。反応後、アセトンに滴下して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのクロマトグラフィー

*ロホルム溶液をメタノール中に滴下して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とする $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 重合体 2.05 g を粉末として得た。また、得られた共重合体のCHN元素分析は $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ とほぼ同様の組成であることを支持していた。また、共重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で18000(GPC測定、溶離液:THF)であった。

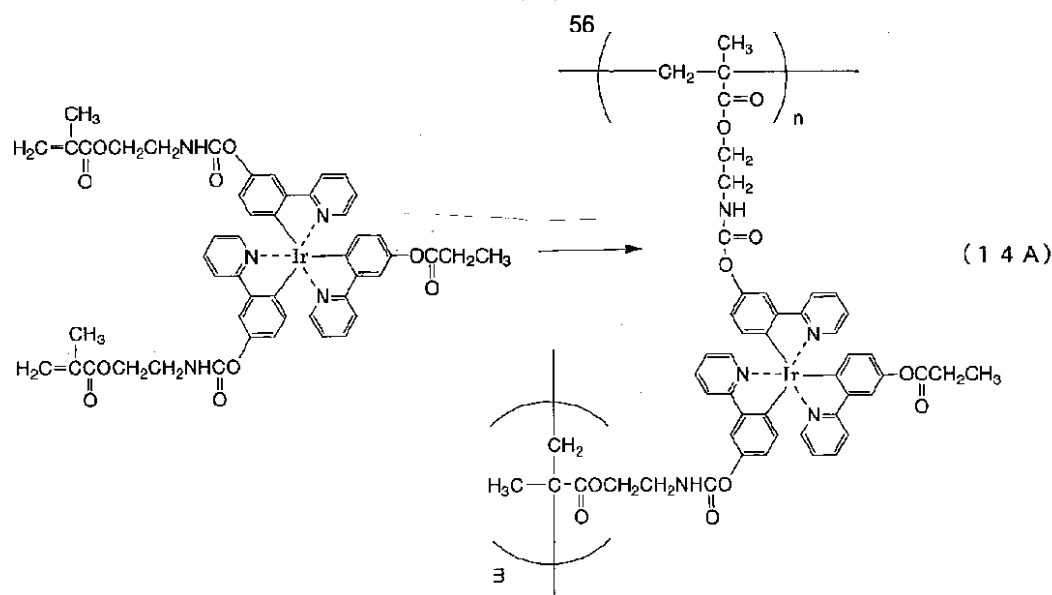
【化70】



【0091】(実施例14) $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ の重合体の合成
 反応容器に実施例8で合成した $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 錯体 2.46 g (2.5 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.010 g (0.061 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(14A))ところ、不溶性のポリマーが沈殿した。このポリマーを濾過により回収し、100 ml のクロロホルム及

び100 ml のメタノールで洗浄後、真空乾燥して、目的とする $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 重合体 2.21 g を粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析は $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})_2$ とほぼ同様の組成であることを支持していた。この重合体は架橋構造をしているものと考えられ、各種溶媒に不溶であり、GPCによる分子量測定はできなかった。

【化71】

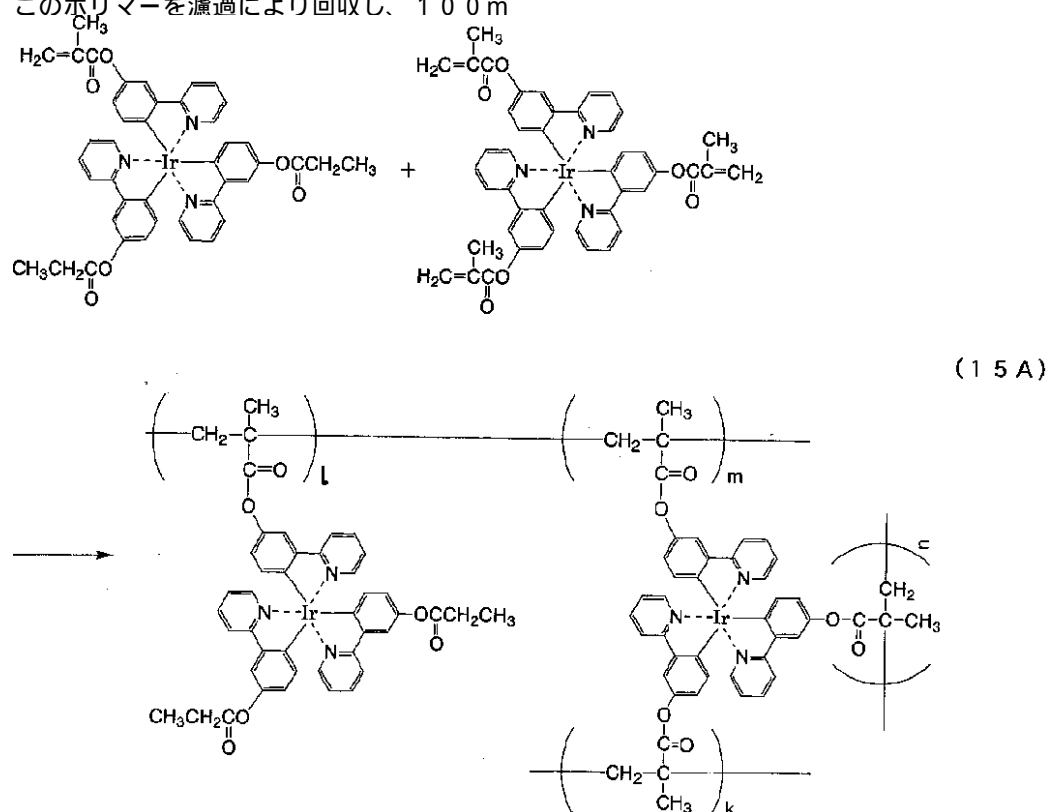


【0092】(実施例15) $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2 / \text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ 共重合体の合成

反応容器に実施例5で合成した $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 錯体 1.11 g (1.25 mmol)、実施例6で合成した $\text{Ir}(\text{MA-PPy})_3$ 錯体 1.14 g (1.25 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.10 g (0.61 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(15 A))ところ、不溶性のポリマーが沈殿した。このポリマーを濾過により回収し、100 ml

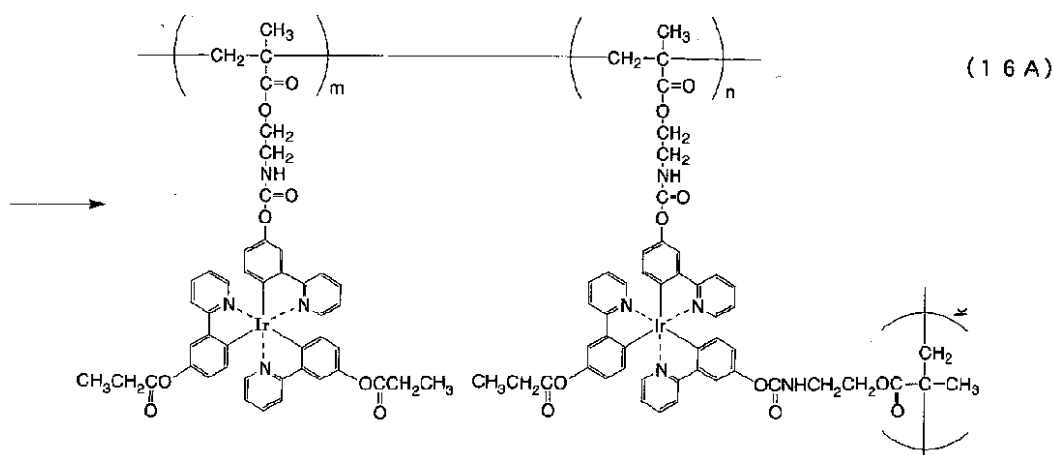
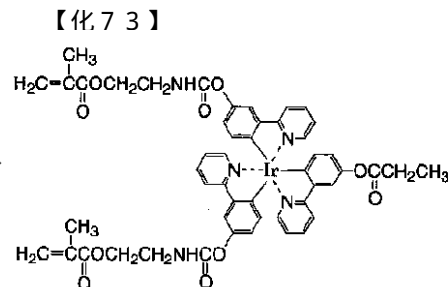
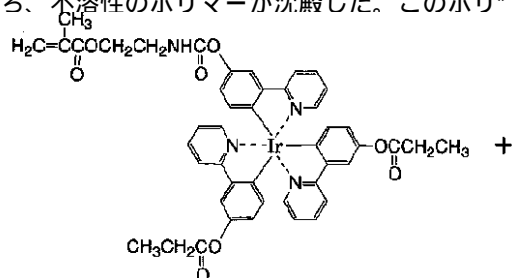
1のクロロホルム及び100 mlのメタノールで洗浄後、真空乾燥して、目的とする $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2 / \text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ 共重合体 2.05 g を粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析は $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ と $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})_3$ がモル比1:1で共重合していることを支持していた。この共重合体は架橋構造をしているものと考えられ、各種溶媒に不溶であり、GPCによる分子量測定はできなかった。

【化72】



57

【0093】(実施例16) $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2 / \text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})$ 共重合体の合成
 反応容器に実施例7で合成した $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 錯体 1.21 g (1.25 mmol)、実施例8で合成した $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})$ 1.23 g (1.25 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.010 g (0.061 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた(スキーム(16A))ところ、不溶性のポリマーが沈殿した。このポリ*



【0094】

【発明の効果】本発明の新規な重合性化合物はイリジウム錯体部分を含む新規な重合体を与え、これを有機発光

*マーを濾過により回収し、100 ml のクロロホルム及び100 ml のメタノールで洗浄後、真空乾燥して、目的とする $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2 / \text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})$ 共重合体 2.18 g を粉末として得た。また、得られた重合体のCHN元素分析は $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2$ と $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})_2(\text{3-PrCO-PPy})$ がモル比 1:1 で共重合していることを支持していた。この共重合体は架橋構造をしているものと考えられ、各種溶媒に不溶であり、GPCによる分子量測定はできなかった。

【化73】

素子の発光材料として使用することにより励起三重項状態から高効率で発光し、かつ大面積化が可能で量産に適した有機発光素子を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 威史
 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
 昭和電工株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DA00 DB03 EB00
 FA01
 4C055 AA01 BA02 BA08 BB08 CA01
 DA01 EA02 FA03 GA02
 4H050 AA01 AB92 WB11 WB14 WB21
 4J100 AL08P AL66P AL67P BA38P
 BC64P BC65P BD04P BD15P
 CA01 DA36 DA61

专利名称(译)	可聚合的铱络合物，其聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	JP2003119179A	公开(公告)日	2003-04-23
申请号	JP2001263525	申请日	2001-08-31
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	武内正隆 白根浩朗 五十嵐威史		
发明人	武内 正隆 白根 浩朗 五十嵐 威史		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/30 C07F15/00 C08F20/34 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07D213/30 C08F20/34 C09K11/06.680 H05B33/14.B C07F15/00.E		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB18 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BB08 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/EA02 4C055/FA03 4C055/GA02 4H050/AA01 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21 4J100/AL08P 4J100/AL66P 4J100/AL67P 4J100/BA38P 4J100/BC64P 4J100/BC65P 4J100/BD04P 4J100/BD15P 4J100/CA01 4J100/DA36 4J100/DA61 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67		
代理人(译)	真嗣柿沼		
优先权	2001241647 2001-08-09 JP		
其他公开文献	JP4986004B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种聚合物发光材料，其可用于具有大发光效率的有机电致发光器件，并且可以增加面积并且易于大规模生产。具有可聚合官能团的可聚合化合物，例如铱络合物部分和丙烯酸酯基团及其聚合物。 嵌入图片

