

(19)  
(12)

(KR)  
(A)

(51) 。 Int. Cl.7  
C09K 11/06

(11)  
(43)

2003-0091992  
2003 12 03

---

(21)	10-2003-7010892		
(22)	2003 08 19		
	2003 08 19		
(86)	PCT/GB2002/00750	(87)	WO 2002/66552
(86)	2002 02 20	(87)	2002 08 29

---

(30)	0104175.5	2001 02 20	(GB)
	0106307.2	2001 03 14	(GB)

(71)

2 7

(72)

1 3

5 1  
8

-  
1 3

5 1

8

55128      10

16 9

(74)

:

---

(54) -

---

(dendrimer)

(LED) (EL) (exciton) 25%

00% 25% LED , 1

가 가

가 가

(dendron)(dendrite) (LED)

가 가

; (iii) : (i) ; (ii)

[ *Chem. Comm.* , 1701, 2000; and *Adv. Mater.* , **10(4)** , 295, 1998] 가 (

가 가

가

Ln Ln (Frec 가

het)- PL , EL

[Kawa, M.; Frechet, J.M.J., *Thin Soild Films* , **331** , 259, 1998].

가 / 가 ( ( ) )

· , (fac)- (2- ) III / ,  
 I :

- [ I ] n

· ; n 1 ;  
 sp<sup>2</sup> sp / N ( ) , ( ) ;  
 ( ) sp<sup>2</sup> 가 ( ) ;

· ( ) , ' , ' , ' , ' , ' ,  
 가 , - ,  
 , 2가, 3가 가 2가 , 2가 3가 .

- N- , -N , - , - , - , - ' - ( N , ' - ) , N-  
 ,  
 가 , 3 가 , , 가

· II , III :

- [ II ] n [ 2 ] m

[ , ; n m , 2 , m 1  
 1 / ; 1 n 1 , ( ) , sp<sup>2</sup> sp ,  
 ; 1 N ( ) / 2 ;  
 ( 가 ) sp<sup>2</sup> ( ) ;  
 1 2 ; 1 1 2 2  
 ]; , 1 2

III  
- [ ]<sub>n</sub>

[ , ; n 1 ;  
 sp<sup>2</sup> sp / N ( ) , ;  
 / , N ( ) , ;  
 sp<sup>2</sup> ( ) N 가 N / ( )  
 ;  
 ] . ;  
 , , 1 / 2 N  
 .  
 I, II III , .  
 , ( ) , , 가 3  
 .  
 가 . , 2  
 , 가 ,  
 . 가 (HOMO-LU  
 MO) . - , 2 ,  
 - UV-가  
 , ( ) ,  
 . 가 , 가  
 , t- , , 2-  
 , ( ) , - , - ; ; C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> ( , R  
 t- ) ; - , - -C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> ; -COOR ( , R  
 C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> ); -OR ( , R , C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub>  
 ); -O<sub>2</sub>SR ( , R C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> ); -SR ( , R C<sub>1</sub>-  
 -C<sub>15</sub> ), -SR' (R' C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> ) , C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub>  
 , t- , 가 , 가  
 .  
 가 가 , 가  
 가 , 가 가 , 가  
 .  
 ) , , ( , , ,  
 , , C<sub>1</sub>- -C<sub>15</sub> , 가  
 , 1, 3 5 , 가





가  
 LED 가 가  
 가  
 , PET  
 (ITO) / (PANI,  
 ) / (PEDOT)  
 LiF 가 , Al, Ca, Mg, Li MgAl  
 가  
 가  
 가  
 00 nm, 200 nm , 30 120 nm . 10 10

- 1 2가 3가
- 2 1
- 3 1 1-
- 4 [2-(Ar) ] (III)
- 5 [2-(4'-G1- ) ] (III)
- 6 [2-(3'-G1- ) ] (III)
- 7 PtG1-
- 8 PtG2-
- 9 A B
- 10 (A, B 12)
- 11 EL PL (12)  
 A:12; 320 nm PL(....), 420 nm PL( °) EL(—).  
 PL(....), 420 nm PL( °) EL(—).  
 A B  
 EL(—), (b) B:12; 320 nm . (a)
- 12 (a), (b), (B), (10) EL  
 50 nm (e). (b), 200 nm (c), 200 nm (d), 1

- 13 (10) (11) EL .
- 14 (12) PL (13) EL .
- 15 (G1ppy)<sub>2</sub> btplIr(III) .
- 16 - (3,5-[4'-(2'- ) ] ) .
- 17 2 2- .
- 18 (4-(3',6'- [4''-(2''- ) ] ) ) .

\_\_\_\_\_ 1

G0-Br (R1)

4-(2'- \_\_\_\_\_)

( 60% , 17.4 g, 435 ) DMF(780 cm<sup>3</sup>) 4- (49.0  
 g, 283 ) 가 ( - ) 가 .  
 150 cm<sup>3</sup> DMF 2- (54.4 cm<sup>3</sup>, 306 ) 가  
 가 , (21 ) (400 cm<sup>3</sup>)  
 (500 cm<sup>3</sup>) (3 x 300 cm<sup>3</sup>) ,  
 MgSO<sub>4</sub> , ( ) R1(54.1 g, 67%)  
 ;

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  284 ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  1251), 및 291sh(1001);  $\delta_{\text{H}}$ (400  
 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.83-0.97 (6 H, m, Me), 1.30-1.57 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.79 (1 H, m, CH),  
 3.78-3.84 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.74-6.80 (2 H, m, ArH), 및 7.33-7.40 (2 H, m, ArH);  
 $\delta_{\text{C}}$ (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.4, 39.3, 70.7, 112.4, 116.3, 132.1,  
 및 158.5.

\_\_\_\_\_ 2

G0-SnBu<sub>3</sub> (R2)

1-(2'- \_\_\_\_\_)-4-( \_\_\_\_\_ -n- \_\_\_\_\_)

3 - (1.7M, 21.7 cm<sup>3</sup>, 36.8 ) 54 cm<sup>3</sup> G0-Br(R1)(7.00 g,  
 24.5 ) 가 ( / ) 10 가 -78 2  
 -n- (10 cm<sup>3</sup>, 36.8 ) 5 가 , /  
 -78 1 3 10%  
 NH<sub>4</sub>Cl (aq) (20 cm<sup>3</sup>) DCM(2 x 10 cm<sup>3</sup>)  
 (DCM) (MgSO<sub>4</sub>) ,  
 ) -n- 12.0 g(99%) R2 (Kugolrohr )  
 ;

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  277 ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  826), 및 284sh(660);  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>)  
 0.81-1.09 (15 H, m, Me), 1.21-1.81 (27 H, m, CH<sub>2</sub> & CH), 3.84 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.91  
 (2 H, m, ArH), 및 7.36 (2 H, m, ArH).

\_\_\_\_\_ 3

G1-CHO (R3)

3,5- [4'-(2'- ) ]

1:

R2(8.50 g, 17.2 ), 3,5- (1.18 g, 4.47 ), CuI(790 mg, 4.15 ),  
 ( ) (0)(790 mg, 0.684 ) 20 cm<sup>3</sup>  
 14 가 DCM

- (0:1 1:10) R3 (1.9  
 1 g, 83%) :  $\nu_{max}/cm^{-1}$  ( ) 1700(C=O);

$\nu_{max}/cm^{-1}$  (순수) 1700 (C=O);  $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)/nm$  247

( $\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$  22406), 274 (27554), 및 339sh (1817);  $\delta_H$ (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.88-1.01  
 (12 H, m, Me), 1.30-1.61 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.84 (2 H, m, CH), 3.94 (4 H, m,  
 ArOCH<sub>2</sub>), 7.04 (4 H, m, ArH), 7.62 (4 H, m, ArH), 7.99 (3 H, s, ArH), 및 10.13 (1 H, s,  
 CHO);  $\delta_C$ (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 115.0, 126.0,  
 128.2, 130.8, 131.9, 137.4, 142.3, 159.6, 및 192.5;  $m/z$  [Cl(NH<sub>3</sub>)] 533 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 및  
 515 (M<sup>+</sup>).

2:

4B(213 mg, 0.851 ), 3,5- (98 mg, 0.370 ), ( )  
 (0)(30 mg, 0.026 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) (0.5 cm<sup>3</sup> ), EtOH(0.5 cm<sup>3</sup> ) (1.1 cm<sup>3</sup> )  
 18 가 (96 ). (4 cm<sup>3</sup> )  
 (5 cm<sup>3</sup> ) 가 (3 x 5 cm<sup>3</sup> )  
 (60 80 ) 172 mg(90%) R3

4

G0-B(X) 2

4-(2'- )

3 - (1.7M, 66.0 cm<sup>3</sup> , 112 ) 300 cm<sup>3</sup> THF G0-Br(R1)(20.0  
 g, 70.1 ) 가 ( / ) 가 가 -78 1  
 (57.2 cm<sup>3</sup> , 421 ) 가 가 /  
 -78 2 , 2.5  
 3M HCl (aq) (30 cm<sup>3</sup> ) DCM(3 x 30 cm<sup>3</sup> )  
 DCM

- (1:10) -DCM(0:1 1:3)  
 2 ; (4A) 6.44 g : H  
 (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.81-1.05(6 H, m, Me), 1.22-1.62(8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.88(1 H, m, CH), 3.91(2 H, m,  
 ArOCH<sub>2</sub>), 6.98(2 H, m, ArH) 7.77(2 H, m, ArH); (1) (4B) 8.40 g  
 : H (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.85-1.07(6 H, m, Me), 1.30-1.64(8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.90(1 H, m, CH), 3.9  
 5(2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.03(2 H, m, ArH) 8.18(2 H, m, ArH).

( : (4A) (4B) (4A) (4B)가  
 , <sup>1</sup>H NMR ).

5

G1-Br (R5)

3.5- [4'-(2'- ) ]

(4B)(7.90 g, 31.6 ), 1,3,5- (4.53 g, 14.4 ), ( ) (0)  
 (1.16 g, 1.00 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) (15 cm<sup>3</sup>), EtOH(15 cm<sup>3</sup>) (43 cm<sup>3</sup>)  
 22 가 (101 ). (20 cm<sup>3</sup>)  
 (30 cm<sup>3</sup>) 가 . (3 x 20 cm<sup>3</sup>)  
 (60 80 ) 6.04 g(74%) R5

δ<sub>H</sub>(200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.82-1.02 (12 H, m, Me), 1.26-1.60 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.83 (2 H, m, 2 x CH), 3.90 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.99 (4 H, m, ArH), 7.54 (4 H, m, ArH), 및 7.62 (3 H, s, ArH); m/z [MALDI] 566 (M<sup>+</sup>). , 910 mg(9%) -

δ<sub>H</sub>(200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.82-1.02 (18 H, m, Me), 1.25-1.63 (24 H, m, CH<sub>2</sub>); 1.70-1.83 (3 H, m, CH), 3.90 (6 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.01 (6 H, m, ArH), 7.62 (6 H, m, ArH), 및 7.65 (3 H, s, ArH); m/z [APCI<sup>+</sup>] 692 (MH<sup>+</sup>).

6

G1-BX<sub>2</sub> (R6)

3 - (1.7M, 3.0 cm<sup>3</sup>, 5.15 ) 18 cm<sup>3</sup> THF (R)  
 5)(1.82 g, 3.22 ) 가 ( ) 가  
 -78 1 -n- (5.2 cm<sup>3</sup>, 19.3 ) 가 ,  
 / -78 1 ,  
 3.5 3M HCl (aq) (7 cm<sup>3</sup>) DCM(3 x 5 cm<sup>3</sup>)  
 DCM (1:10) -DCM(1:4)  
 1.63 g(96%) R6 . R6

7

[G-3] N( 9 A)

3 - (122 mg, 1.09 ) (15 mL) [G-3]-  
 7A(551 mg, 0.218 ) 8(34.6 mg, 0.054 ) 가 , 21.5  
 가 (50 mL) 가 (50 mL) (50 mL)  
 ) 가 / (1.5:3.5 2:3)  
 ( 90 mg). ( 260 mg) (17 mg, 0.  
 07 ) (6 mL) 5.2 가 , /  
 (1.5:3.5 2:3)  
 266 267 . C<sub>594</sub> H<sub>687</sub> N : C 91.0; H 8.8; N 0.2. : C 90.6; H 9.3; N 0. ma  
 x (KBr )/cm<sup>-1</sup> : 958(C=C-H ).

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ : 239 ( $\log \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

5.52), 323 (6.08), 334sh (6.04) 및 424 (5.16).  $\delta_{\text{H}}(400 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ : 1.40 (432 H, s, *t*-Bu), 7.03-7.37 (96 H, cv H, G-1 비닐 H, G-2 비닐 H 및 G-3 비닐 H), 7.17 및 7.50 (12 H, AA'BB', cp H), 7.39 (24 H, dd,  $J=1.5$ , sp H), 7.45 (48 H, d,  $J=1.5$ , sp H), 7.59 및 7.63 (12 H, AA'BB', cp H), 7.65-7.77 (63 H, bp H).  $m/z$  (MALDI): 7839.4 ( $\text{M}^+$ , 100%). GPC:  $M_w = 1.0 \times 10^4$  및  $M_n = 8.8 \times 10^3$ .

1

G1-COOH(1)

3,5- [4'-(2'- ) ]

(DCM)(0.8 cm<sup>3</sup>), 5 cm<sup>3</sup> DCM 3 (3,5- [4'-(2'- ) ] )  
 ] (515 mg, 1.00 ) , -n- (64 mg, 0.200 )  
 KMnO<sub>4</sub> (474 mg, 3.00 ) , NaOH(20 mg, 0.500 ) 0.8 cm<sup>3</sup> 가 ( )  
 가 , 0 2 30 16  
 (31 ) DCM  
 0:1:0 1:4:0.01) ; 105 ; ( : C, 79.2; H, 8.7. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> 458 mg(86%) (1) )  
 ; C, 79.2; H, 8.7% ) ;

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  231 ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  27864), 271

(42017), 및 327 (3096);  $\delta_{\text{H}}(400 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$  0.90-1.03 (12 H, m, Me), 1.35-1.63 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.86 (2 H, m, CH), 3.93 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.04 (4 H, m, ArH), 7.63 (4 H, m, ArH), 7.98 (1 H, s, ArH), 및 8.27 (2 H, br s, ArH), (COOH 관찰되지 않음);  $\delta_{\text{C}}(100 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$  11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 93.2, 114.9, 126.6, 128.2, 130.3, 132.2, 141.8, 159.4, 및 185.6;  $m/z$  [Cl(NH<sub>3</sub>)] 549 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 및 531 ( $\text{M}^+$ ).

2

G1-COO-Eu(2)

3,5- [4'-(2'- ) ]

G1-COOH(1)(500 mg, 0.942 ) , Eu(OAc)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O(70 , 0.5 , ) (103 mg, 0.314 ) 28 cm<sup>3</sup> ( ) 가 ( 70 75 ).  
 1.5 , MeOH  
 (0.5 , ) 552 mg(100%)  
 (2) ; ( : C, 71.7; H, 7.9. C<sub>105</sub>H<sub>135</sub>EuO<sub>12</sub> C, 72.4; H, 7.8% )  
 ; C<sub>105</sub>H<sub>137</sub>EuO<sub>13</sub> C, 71.7; H, 7.9% ) ;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( ) 268 328.

3

G1-COO-Tb(3)

3,5- [4'-(2'- ) ]

G1-COOH(1)(500 mg, 0.942 ) , Tb(OAc)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O(70 , 0.5 , ) (105 mg, 0.314 ) 28 cm<sup>3</sup> ( ) 가 ( 70 75 ).  
 1.5 , MeOH  
 (0.5 , ) 548 m  
 g(100%) (3) ; ( : C, 71.9; H, 7.6. C<sub>105</sub>H<sub>135</sub>TbO<sub>12</sub>

C, 72.1; H, 7.8% ; C<sub>105</sub> H<sub>137</sub> TbO<sub>13</sub> C, 71.4; H, 7.8% );  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 270  
330.

- G1-COO-Ln (Eu Tb ):  
0 (2)(6.0 mg, 0.003 ), 2,2'- (0.5 mg, 0.003 ) 0.2 cm<sup>3</sup> 1  
60 / 1500 rpm

G1-COO-Eu · 2,2'- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 268 329;

G1-COO-Eu · 4,4'- -3 - -2,2'- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 268 327;

G1-COO-Eu · 4,4'- -3 - -2,2'- -N- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 267 323;

G1-COO-Eu · 1,10- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 268 329;

G1-COO-Eu · 1,10- N- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 268 329;

G1-COO-Eu · ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 271 329;

G1-COO-Tb · 4,4'- -3 - -2,2'- -N- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 267 326;

G1-COO-Tb · 1,10- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 270 326;

G1-COO-Tb · 1,10- N- ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 270 326;

G1-COO-Tb · ;  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( ) 270 329.

\_\_\_\_\_ 4

#### 2-(4'-BrPh)Py

2-(4'-\_\_\_\_\_)

2- (1.22 g, 7.69 ), 4- (2.00 g, 10.0 ), ( )  
(0)(622 mg, 0.538 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (8 cm<sup>3</sup>), EtOH(8 cm<sup>3</sup>) (22 cm<sup>3</sup>)  
(10 cm<sup>3</sup>) 17 가 (105 ). (10 cm<sup>3</sup>)  
(1 x 30 cm<sup>3</sup>) (3 x 10 cm<sup>3</sup>)  
(60 80 )

1.52 g(84%) (4) ; 62 ; ( [E.C. Butterworth, I.M. Heibron and D.  
H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 355, 1940] );  $\lambda_{\text{H}}$  (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 7.23-7.35(1 H, m, PyH), 7.58- 7.67(2 H,  
m, ArH), 7.68-7.81(2 H, m, PyH), 7.83-7.93(2 H, m, ArH) 8.69(1 H, m, PyH). <sup>1</sup>H NMR [M.A. Gutie  
rrez, G.R. Newkome, J. Selbin, *J. Organomet. Chem.*, **202**, 341-350, 1980]

\_\_\_\_\_ 5

#### 2-(4'-G1-Ph)Py

2-(4'-(3',5'- [4''-(2''-\_\_\_\_\_)] ) ) )

6 : (G1-BX<sub>2</sub>)(1.18 g, 2.22 ), 2-(4'- ) (400 mg, 1.71 ),  
( ) (0)(138 mg, 0.120 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (1.8 cm<sup>3</sup>), EtOH(1.8 cm<sup>3</sup>)  
(5.0 cm<sup>3</sup>) 16 가 (103 ).  
(4 cm<sup>3</sup>) (5 cm<sup>3</sup>) (3 x 1  
0 cm<sup>3</sup>)  
1.5 g (0:1 1:10)

1.04 g(95%) (5); ( : C, 84.5; H, 8.4; N, 2.2% );

$\lambda_{max}/nm$  (박막) 286;  $\delta_H(400\text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$  0.89-1.03 (12 H, m, Me), 1.32-1.67 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.88 (2 H, m, CH), 3.93 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.05 (4 H, m, ArH), 7.25-7.28 (1 H, m, PyH), 7.66 (4 H, m, ArH), 7.75-7.85 (7 H, m, ArH & PyH), 8.15 (2 H, m, ArH), 및 8.76 (1 H, m, PyH);  $\delta_C(101\text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$  11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.8, 120.5, 122.2, 124.3, 127.3, 127.7, 128.3, 133.4, 136.8, 138.4, 141.6, 141.8, 142.1, 149.7, 157.0, 159.2,  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 640 (M<sup>+</sup>).

6

2-(3'-BrPh)Py

2-(3'- )

2- (2.40 g, 15.3 ), 3- (4.00 g, 19.9 ), ( ) (0)(1.24 g, 1.07 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (16 cm<sup>3</sup>), EtOH(16 cm<sup>3</sup>) (44 cm<sup>3</sup>), 17 가 (106 ). (10 cm<sup>3</sup>) (20 cm<sup>3</sup>) (3 x 15 cm<sup>3</sup>) (0:1 1:10)

2.86 g(80%) (6);  $\delta_H$  (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 7.18-7.40(2 H, m, PyH amp; ArH), 7.66-7.85(2 H, m, PyH), 7.92(1 H, m, ArH), 8.17-8.19(1 H, m, ArH) 8.71(1 H, m, PyH). <sup>1</sup>H NMR [M. van der Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A.L. Spek, *Organometallics*, **18**, 1402-1407, 1999]

7

2-(3'-G1-Ph)Py

2-(3'-(3',5'- [4''-(2''- ) ] ) )

6 : (G1-BX<sub>2</sub>)(455 mg, 0.858 ), 2-(3'- ) (154 mg, 0.659 ) (2.0 cm<sup>3</sup>) (0)(54 mg, 0.046 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (0.7 cm<sup>3</sup>), EtOH(0.7 cm<sup>3</sup>) 17 가 (103 ). (0:1 1:10)

362 mg(86%) (7); ( : C, 84.5; H, 8.4; N, 2.2% );

$\lambda_{max}/nm$  (박막) 270;  $\delta_H(400\text{ MHz}; CDCl_3)$  0.90-

1.03 (12 H, m, Me), 1.32-1.67 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.86 (2 H, m, CH), 3.95 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.06 (4 H, m, ArH), 7.23-7.31 (1 H, m, PyH), 7.62 (1 H, m, ArH), 7.68 (4 H, m, ArH), 7.75-7.88 (6 H, m, PyH & ArH), 8.05 (1 H, m, ArH), 8.37 (1 H, m, ArH), 및 8.77 (1 H, m, PyH);  $\delta_C(101\text{ MHz}; CDCl_3)$  11.5, 14.1, 23.1, 23.8, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.8, 120.8, 122.3, 124.3, 124.5, 126.0, 128.0, 128.3, 129.2, 133.4, 136.8, 140.0, 141.94, 141.97, 142.1, 149.7, 157.4, 159.2, 및 164.3;  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 640 (M<sup>+</sup>).

8

(2-PhPy)[2-(3'-BrPh)Py] <sub>2</sub> Ir

(2- )- [2-(3'- ) ] (III)

2-(3'- ) (367 mg, 1.57 ), (124 mg, 0.352 ), H  
<sub>2</sub>O(3.0 cm<sup>3</sup>) 2- (10 cm<sup>3</sup>) 23 가 ( : 130 )  
 197 mg 가 95% EtOH(20 cm<sup>3</sup>)  
 (0:1 1:10), DCM MeOH  
 ( 600 cm<sup>3</sup>) 50 cm<sup>3</sup>  
 MeOH( 10 cm<sup>3</sup>)  
 177 mg ;

$\delta_H(200\text{ MHz}; CDCl_3)$  5.74

(2 H, d, *J* 8.4 Hz, ArH), 6.70 (2 H, m, ArH), 6.78-6.79 (2 H, m, PyH), 7.62 (2 H, d, *J* 2.0 Hz, ArH), 7.74-7.93 (4 H, m, PyH), 및 9.19 (2 H, d, *J* 5.8 Hz, PyH);  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 659

(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>IrN<sub>2</sub><sup>+</sup>).

2- (738 mg, 4.756 ) (82 mg, 0.317 )  
 4.0 가 ( : 130 140 ).  
 (10 cm<sup>3</sup>) DCM  
 100 mg(78%) (8)

$\lambda_{max}$ (박막)

nm 248, 297, 및 389;  $\delta_H(200\text{ MHz}; CDCl_3)$  6.65-.98 (11 H, m, ArH 및/또는 PyH),

및 7.45-7.93 (11 H, m, ArH 및/또는 PyH);  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 814 (MH<sup>+</sup>).

9

(2-PhPy)[2-(3'-G1-Ph)Py] <sub>2</sub> Ir

(2- )- [2-(3'-(3',5'- [4''-(2''- ) ] ) ) ] (III)

6 : (G1-BX<sub>2</sub>)(196 mg, 0.369 ), (8)(100 mg, 0.123 ), ( )  
 (0)(10 mg, 0.009 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (0.3 cm<sup>3</sup>), EtOH(0.3 cm<sup>3</sup>) (1.0  
 cm<sup>3</sup>) 44 가 (103 ).  
 (1:10) DCM- (1:4)  
 18 mg( 9%) (9) ;

$\lambda_{max}/nm$  (박막) 279 390;  $\delta_H(200$

MHz;  $CDCl_3$ ) 0.83-1.02 (24 H, m, Me), 1.23-1.64 (32 H, m,  $CH_2$ ), 1.68-1.88 (4 H, m, CH), 3.90 (8 H, m,  $ArOCH_2$ ), 6.88-7.09 (17 H, m, ArH 및/또는 PyH), 7.24-7.27 (1 H, m, ArH 및/또는 PyH), 7.57-7.75 (21 H, ArH 및/또는 PyH), 및 7.89-8.03 (5 H, m, ArH 및/또는 PyH).

10

[2-(4'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub>Ir

[2-(4'-(3',5'-[4''-(2''- ) ] ) ) ] (III)

2-(4'-G1-Ph)Py(5)(490 mg, 0.766 ), (68 mg, 0.191 ),  $H_2O$ (  
1.6 cm<sup>3</sup>) 2- (4.9 cm<sup>3</sup>) 28 가 ( : 130 )  
(0:1 1:10) DCM  
2 cm<sup>3</sup> DCM 2 cm<sup>3</sup> MeOH  
가 ( 238 mg)  
(5)( 244 mg)

(5)( 244 mg), 2-(4'-G1-Ph)Py(5)(200 mg, 0.313 )  
(70 mg, 0.272 ) 88 가 ( : 130 140 ).  
DCM- (0:1:10 1:1:10) 5 cm<sup>3</sup> DCM 가  
200 mg(IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 49%) (10)  
; TGA (5%) 410 ; ( : C, 76.8; H, 7.5; N, 2.0. C<sub>135</sub>H<sub>156</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> C, 76.9; H, 7.5; N,  
2.0% );

$\lambda_{max}/nm$  (박막) 277, 및 397;  $\delta_H(200$  MHz;  $CDCl_3$ ) 0.78-1.03 (36 H, m, Me), 1.15-1.50 (48 H, m,  $CH_2$ ), 1.52-1.72 (6 H, m, CH), 3.65 (12 H, m,  $ArOCH_2$ ), 6.58 (12 H, m, ArH), 6.92 (3 H, t, J 6.4 Hz, PyH), 및 7.32-7.92 (39 H, m, ArH & PyH); *m/z* [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 (M<sup>+</sup>).

11

[2-(3'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub>Ir

[2-(3'-(3',5'-[4''-(2''- ) ] ) ) ] (III)

2-(3'-G1-Ph)Py(7)(294 mg, 0.459 ), (41 mg, 0.115 ),  $H_2O$ (  
1.0 cm<sup>3</sup>) 2- (3.0 cm<sup>3</sup>) 39 가 ( : 125 135 )  
(0:1 1:10), DCM MeOH  
( 600 cm<sup>3</sup>) 50 cm<sup>3</sup>  
가 MeOH( 10 cm<sup>3</sup>)  
(177 mg). DCM MeOH(3 cm<sup>3</sup>)  
(125 mg) 2-(3'-G1-Ph)Py(7)

(34 mg, 0.133 ) 3.5 가 ( : 130 ).  
DCM- (0:1:  
10 1:1:10) 95 mg(IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 39%)  
(11) ; TGA (5%) 400 ; ( : C, 76.7; H, 7.2; N, 2.1. C<sub>135</sub>  
H<sub>156</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> C, 76.9; H, 7.5; N, 2.0% );

$\lambda_{max}/nm$  (박막) 279 및 390;  $\delta_H(400\text{ MHz}; CD_2Cl_2)$  0.92-1.07 (36 H, m, Me), 1.31-1.66 (48 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.86 (6 H, m, CH), 3.95 (12 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.00-7.13 (18 H, m, ArH & PyH), 7.30 (3 H, m, ArH) 7.62-7.83 (27 H, m, ArH & PyH), 8.10 (3 H, m, ArH), 및 8.15 (3 H, m, PyH);  $\delta_C(101\text{ MHz}; CDCl_3)$  10.8, 14.7, 23.9, 24.6, 29.9, 31.3, 40.2, 71.35, 115.5, 120.0, 123.4, 123.6, 123.8, 124.2, 129.0, 129.7, 134.0, 134.3, 137.4, 138.1, 142.5, 144.1, 145.4, 148.2, 160.0, 및 167.0;  $m/z$  [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 (M<sup>+</sup>).

12

G1-Pt-

5,10,15,20- [3',5'- (3',5'- -3 - ) ] (II)(12)

5,10,15,20- [3',5'- (3',5'- -3 - ) ] (WO 99/21935: 1- : 1/ 2 ) (50.0 mg, 21.5 ) (1 cm<sup>3</sup>) (II) (11.4 mg, 42.9 )  
 가 . DCM- (1:3) . DCM- (1:4) . DCM- MeOH  
 42.0 mg(77%) (12) ; >295 ( ). ( : C,  
 81.6; H, 7.9; N, 2.1. C<sub>172</sub> H<sub>204</sub> N<sub>4</sub> Pt C, 81.9; H, 8.2; N, 2.2% );

$\nu_{max}(KBr)/cm^{-1}$  1594

(C=C), 및 959 (C=C-H 트랜스);  $\lambda_{max}(CHCl_3)/nm$  (log<sub>e</sub>/dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) 309 (5.43), 328sh (5.30), 413 (5.64), 514 (4.60), 및 544 (4.21);  $\delta_H(400\text{ MHz}, CDCl_3)$  1.35 (144 H, s, *t*-Bu), 7.36-7.43 (40 H, m, ArH & vinyl H), 8.11 (4 H, br s, ArH), 8.29 (8 H, d, *J* 1.0 Hz, ArH), 및 8.97 (8 H, s, b-pyrrolic H);  $m/z$  [MALDI] 2523 (MH<sup>+</sup>).

13

G2-Pt-

5,10,15,20- [3',5'- (3',5'- (3'',5''- -3 - ) ) ] (II)(13)

5,10,15,20- [3',5'- (3',5'- (3'',5''- -3 - ) ) ] (WO 99/21935: 2- : 1/ 2 ) (50.0 mg, 10.3 ) (1.0 cm<sup>3</sup>) (II) (21.3 mg, 80.1 )  
 가 , 가 (1.0 cm<sup>3</sup>) . DCM- (1:4)  
 2.5 36.8 mg(71%) (13) ; H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 1.31(288 H, s, *t*-Bu), 7.18-7.65(120 H, m, H amp; ArH), 8.23(4 H, s, ArH), 8.34(8 H, s, ArH) 9.05(8 H, s, b-H).

LED (ITO) 2- 1000 rpm  
 (PEDOT, (Bayer) ) ITO 800 rpm  
 80 5 2 mm<sup>2</sup>  
 100 nm ,  
 dc (Keithley)  
 (Hewlett Packard) (<10 ns) . LED  
 RC 100 ns 가 . PL PL (PLE) ISA  
 ISA CCD . PL PL (PLE) ISA  
 (Fluoromax) CCD .  
 PL CCD

14. G1-Pt- (12)

A B (12) LED ( 9). 3:1 (12)  
 10:1 (w/w) THF (10 mg/mL) -

A 7A 7C 8 7  
 B :

1,3,5- [(4'- ) ]

4- (1.95 g, 14.7 ), N,N- (40 mL), 1,3,5- (4'- ) ( 2.00 g, 3.68 ), - (μ - )- [o-( -o- ) ] (II)(10 mg, 11 ), 2,6- -3 - -p- (646 mg, 29.3 ) (1.56 g, 14.7 ) 35 130 50.5 (100 mL) (100 mL) 가 (3 x 500 mL) (250 mL) (3 x 100 mL, 2 x 50 mL, 2 x 100 mL)

1,3,5- [(4'- ) ] (1.24 g, 48%)  
 163 . C<sub>51</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> : : C, 87.9; H, 5.2. : C, 87.4; H, 5.4. max (KBr)/  
 cm<sup>-1</sup> 1690(C=O) 962(C=C-H ) .

λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/nm: 358 (log ε/dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 5.10).

δ<sub>H</sub>(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.24 및 7.35 (6 H, d, J= 16.5 Hz, 비닐성 H), 7.69 (6 H, 1/2AA'BB', cp H), 7.77 (6 H, 1/2AA'BB', cp H), 7.71 (6 H, 1/2AA'BB', cp H), 7.86 (3 H, s, cep H), 7.91 (6 H, 1/2AA'BB', cp H) 및 10.0 (3 H, s, CHO); m/z (CI) 697.0 (MH<sup>+</sup>, 100%).

가 (20 mL) 1,3,5- [(4'- ) ] (51.5 mg, 0.07 ), 7A(759 mg, 0.30 ) -3 - (171 mg, 1.52 ) 가 . 18 가 (50 mL) (50 mL) 가 (50 mL) (50 mL)

/ (2:3) , B(349 mg, 60%)  
 / (3:7 2:3)

281 ( ). C<sub>60</sub>H<sub>69</sub>O : : C, 91.2; H, 8.8. : C, 91.7; H, 9.1.  
 max (KBr)/cm<sup>-1</sup> 958(C=C-H ) .

λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/nm: 323 (log ε/dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 6.06), 377sh(5.46) 및 400sh

(5.22). δ<sub>H</sub>(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1.40 (432 H, s, *t*-butyl H), 7.18-7.45 (96 H, cv H, G-1 비닐 H, G-2 비닐 H 및 G-3 비닐 H), 7.40 (24 H, dd, J= 1.5, sp H), 7.46 (48 H, d, J= 1.5, sp H), 7.62-7.82 (87 H, cp H, G-1 bp H, G-2 bp H 및 G-3 bp H) 및 7.90 (3 H, s, cep H); m/z (MALDI) 7905.2 (MH<sup>+</sup>, 100%); 계산치 MH<sup>+</sup> 7903.1.

A, B (12) 10 . A, B (12) , 가 320 n m . A 가 420 nm 가 , B 가 370 nm (12) G1-Pt- (12) (Soret) Q- 가 420 nm, 514 nm 544 nm 가 .

11 PL EL , A  
 495 nm , B 470 nm ,

(12) 662 nm 737 nm (12)  
 A B , PL PL  
 A:12 B:12 , PL PL  
 11 가 PL B:12 EL PL  
 , EL B:12 A:12  
 PL EL 가 가 B:12  
 EL PL EL  
 PL EL

15. Ir [2-(4'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub> Ir(10)

Ir (10) Ir  
 B PBD(2-(4- )-5-(4-3 - )-1,3,4- )) Ir  
 ITO/PEDOT/ 10(140 nm)/Al  
 ITO/PEDOT/ B:10:PBD/Al  
 B:10:PBD 1:0.1:0.4 , 150 nm  
 200 nm  
 (577 nm 623 nm ) 12 (10) EL  
 535 nm ) (B) (460 nm)  
 EL EL  
 가 , 가 660 nm  
 (10)  
 EL (exciplex) PL 660 nm EL

16. [2-(3'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub> Ir(11)

(11) (10) EL 13 (11)  
 569 nm 518 nm (10) 532 nm  
 (11) 가 (10)

17. G2-Pt- (13)

G2-Pt- (13) (PEDOT/13/Al). 14 (13) EL  
 G1-Pt- (12) PL  
 , EL 가

18

Ir 15  
 (G1ppy)<sub>2</sub> btplIr(III) (111)  
 G1ppy Ir (9)(411 mg, 0.317 ) , 2- [b] -2- (10)(1.44 g, 6.83 )  
 (81 mg, 0.31 ) (5 mL) 가 , 5  
 16 , 150 67.5 가

(1:2 2:3)  
(G1ppy)<sub>2</sub> btplIr(III) (111)(130.4 mg, 28%)

$\delta_{\text{H}}$ (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.98 (24 H, m, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.60 (32 H, m, alkyl H), 1.79 (4 H, m, OCH<sub>2</sub>CH), 3.94 (8 H, d, *J* 5.5, OCH<sub>2</sub>) 및 6.81-8.05 (41 H, m, 방향족 H). *m/z* (MALDI) 1681.4 (M<sup>+</sup>, 100%).

(5) ( 244 mg), 2-(4'-G1-Ph)Py(5)(200 mg, 0.313 )  
(70 mg, 0.272 ) 88 가 ( )  
: 130 140 ). 5 cm<sup>3</sup> DCM 가 .  
DCM- (0:1:10 1:1:10)  
200 mg(IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 49%) (10)  
; TGA (5%) 410 ; ( : C, 76.8; H, 7.5; N, 2.0. C<sub>135</sub> H<sub>156</sub> IrN<sub>3</sub> O<sub>6</sub> C, 76.9; H, 7.5; N,  
2.0% );

$\lambda_{\text{max}}$ /nm (박막) 277,

및 397;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.78-1.03 (36 H, m, Me), 1.15-1.50 (48 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.72 (6 H, m, CH), 3.65 (12 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.58 (12 H, m, ArH), 6.92 (3 H, t, *J* 6.4 Hz, PyH), 및 7.32-7.92 (39 H, m, ArH & PyH); *m/z* [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 (M<sup>+</sup>).

19

Re 19 20 16

### G1-Phen(31)

(3,5-[4'-(2'- ) ] )

1:

6 G1-BX<sub>2</sub> (496 mg, 0.944 ), (221 mg, 0.858 ), 2M Na<sub>2</sub>C  
O<sub>3</sub>(aq) (0.5 cm<sup>3</sup>), EtOH(0.5 cm<sup>3</sup>) (1.5 cm<sup>3</sup>)  
( ) (0)(32 mg, 0.028 ) 가 10 22 가  
(3 x 20 cm<sup>3</sup>) (20 cm<sup>3</sup>) (20 cm<sup>3</sup>)  
(1 x 40 cm<sup>3</sup>)  
251 mg(40%) MeOH- (1:0 1:10)  
(31) ;

$\nu_{\text{max}}$ /cm<sup>-1</sup> (KBr) 1607, 1590, 및 1512;  $\lambda_{\text{max}}$ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/nm 269 ( $\epsilon$ /dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 75850);  $\delta_{\text{H}}$  (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.89-0.99 (12 H, m, Me), 1.26-1.59 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.71-1.80 (2 H, m, CH), 3.90 (4H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.02 (4 H, m, ArH), 7.57-7.70 (8 H, m, ArH & PhenH), 7.85 (1 H, s, PhenH), 7.87 (1 H, t, *J* 1.6 Hz, ArH), 8.27 (1 H, dd, *J* 8.1 & 1.7 Hz, PhenH), 8.43 (1 H, dd, *J* 8.4 & 1.6 Hz, PhenH), 9.22 (1 H, d, *J* 1.6 Hz, PhenH), 9.24 (1 H, d, *J* 1.6 Hz, PhenH);  $\delta_{\text{C}}$  (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 114.9, 122.9, 123.4, 123.7, 124.8, 126.5, 128.2, 129.7, 132.8, 134.7, 136.0, 139.0, 139.7, 141.8, 146.4, 146.8, 150.1, 150.3, 150.7, 159.3; *m/z* [MALDI] 1393 (2M+Cu<sup>+</sup>).

2:

1 (349 mg, 0.57 ), (221 mg, 0.855 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) (4 cm<sup>3</sup>), Et  
OH(4 cm<sup>3</sup>) (16 cm<sup>3</sup>)  
( ) (0)(21 mg, 0.018 ) 가 15 22 가 ( )

9) (20 cm<sup>3</sup>) (20 cm<sup>3</sup>) 333 mg(88%) (31) MeOH- (40 cm<sup>3</sup>) (0:1 1:

20

G1-PhenRe(32)



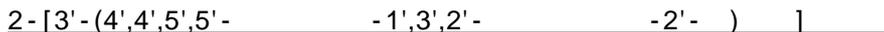
10 cm<sup>3</sup> (31)(126 mg, 0.190 ) (681 mg, 0.190 )  
 1.5 가 DM- 76 mg(  
 41%) (32) ; max / cm<sup>-1</sup> (KBr) 2021, 1916, 1893; ( : C, 60.5; H,  
 5.5; N, 2.8; C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Re C, 60.6; H, 5.4; N, 2.9% ); max /nm( ) 276; m/z [M  
 ALDI] 935(M- Cl).

21 24

17

21

PPh-BOR<sub>2</sub>



3 (1.7M, 36.6 cm<sup>3</sup>, 62.1 ) 130 cm<sup>3</sup> THF (6)(8.10  
 g, 34.6 ) 가 ( / ) 가 -78 2 가 .  
 , 2- -4,4,5,5- -1,3,2- (9 cm<sup>3</sup>) 가 20  
 -78 2 / (3 x 40 cm<sup>3</sup>)  
 \* H<sub>2</sub>O(30 cm<sup>3</sup>)

\* NaHCO<sub>3</sub>(sat) (1 x 40 cm<sup>3</sup>) (2 x 40 cm<sup>3</sup>)  
 4.0 g DCM- (0:1 1:30)  
 4.92 g(50%) (23) ; ( : C, 72.6; H  
 , 7.2; N, 5.0. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub> C, 72.6; H, 7.2; N, 5.0% );

δ<sub>H</sub>(400 MHz; CDCl<sub>3</sub>)

1.37 (12 H, s, Me), 7.23 (1 H, m, PyH), 7.51 (1 H, m, ArH), 7.76 (1 H, m, PyH), 7.80 (1 H,  
 m, ArH), 7.87 (1 H, m, PyH), 8.14 (1 H, m, ArH), 8.40 (1 H, m, ArH), 및 8.71 (1 H, m,  
 PyH); δ<sub>C</sub>(101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 24.9, 83.9, 120.7, 122.0, 128.2, 129.9, 133.2, 135.3, 136.6,  
 138.7, 149.6, 154.6, 및 157.5; m/z [APCI<sup>+</sup>] 283 (MH<sup>+</sup>).

22

DBPPh-Py(24)



(23)(5.15 g, 281 ), 1,3,5- (6.92 g, 315 ), ( ) (0  
 )(846 mg, 0.732 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) (12 cm<sup>3</sup>), EtOH(12 cm<sup>3</sup>) (48 cm<sup>3</sup>)  
 19.5 가 (105 110 ). (10  
 cm<sup>3</sup>) (20 cm<sup>3</sup>) 가 (3 x 20 cm<sup>3</sup>)

66%) (24) (0:1 1:20) ; ( : C, 52.6; H, 2.5; N, 3.6. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N C, 52.5; H, 2.9; N, 3.6% );

$\delta_{\text{H}}$ (400

MHz; CDCl<sub>3</sub>) 7.29 (1 H, m, PyH), 7.57 (2 H, m, ArH), 7.67 (1 H, m, ArH), 7.75 (2 H, m, ArH), 7.79 (2 H, m, PyH), 7.99 (1 H, m, ArH), 8.19 (1 H, m, ArH), and 8.74 (1 H, m, PyH);  $\delta_{\text{C}}$ (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 120.7, 122.5, 123.2, 125.7, 126.9, 127.6, 129.1, 129.4, 132.7, 136.9, 138.9, 140.2, 144.6, 149.8, and 156.8;  $m/z$  [EI] 386, 388, 390 (MH<sup>+</sup>).

23

### 2-(3'-G2-Ph)Py(25)

2-[3'-(3'-(3'',5''-[4''-(2'''-

6 : (G1-BX<sub>2</sub>)(4.50 g, 8.48 ), 2-[3'-(3',5'- - ) ] (1.32 g, 3.39 ), ( ) (0)(274 mg, 0.237 ), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) (3.7 cm<sup>3</sup>), EtOH (3.7 cm<sup>3</sup>) (10 cm<sup>3</sup>) 69 가 (110 ) (4 cm<sup>3</sup>) (10 cm<sup>3</sup>) (3 x 10 cm<sup>3</sup>) (1 x 30 cm<sup>3</sup>) (NaSO<sub>4</sub>) (0:1 1:30) DCM- (1:20 1:10) 2.97 g(73%) (25) ; ( : C, 84.8; H, 8.7; N, 1.1. C<sub>85</sub>H<sub>101</sub>NO<sub>4</sub> C, 85.0; H, 8.5; N, 1.2% );

$\lambda_{\text{max}}$ /nm (박막) 271;  $\delta_{\text{H}}$ (400 MHz;

CDCl<sub>3</sub>) 0.90-1.02 (24 H, m, Me), 1.33-1.60 (32 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.88 (4 H, m, CH), 3.94 (8 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 8.05 (8 H, m, ArH), 7.23-7.32 (1 H, m, PyH), 7.62-7.73 (9 H, m, ArH), 7.77-7.90 (9 H, m, PyH & ArH), 8.02 (3 H, m, ArH), 8.07 (1 H, m, ArH), 8.38 (1 H, m, ArH), 및 8.76 (1 H, m, PyH);  $\delta_{\text{C}}$ (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.9, 120.8, 122.3, 124.4, 124.7, 125.7, 126.1, 126.2, 128.0, 128.4, 129.4, 133.2, 136.8, 140.1, 141.6, 142.1, 142.2, 142.4, 142.7, 150.0, 157.3, 및 159.2;  $m/z$  [MALDI] 1201, 1202, 1203, 1204, 1205 (MH<sup>+</sup>).

24

### [2-(3'-G2-Ph)Py]<sub>3</sub>Ir(27)

(2-[3'-(3',5'- (3'',5''-[4''-(2'amp:quot;'-

(25)(2.97 g, 2.47 ), (174 mg, 0.50 ), H<sub>2</sub>O(4 cm<sup>3</sup>) 2- (13 cm<sup>3</sup>) 60 가 ( : 107 ) -가 ( \* , DCM- (1:30 1:10) (900 mg) ;

$\delta_{\text{H}}$ (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.82-1.08 (96 H, m, Me), 1.32-1.63 (128 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.74-1.88 (16 H, m, CH), 3.93 (32 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.26 (4 H, m, ArH), 6.98 (4 H, m, PyH), 7.06 (32 H, m, ArH), 7.16 (4 H, ArH), 7.71 (32 H, m, ArH), 7.80-8.03 (44 H, m, ArH & PyH), 8.18 (4 H, m, PyH), 및 9.51 (4 H, m, PyH);  $\delta_{\text{C}}$ (126 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.6, 14.6, 23.5, 24.3, 29.5, 31.0, 39.8, 71.0, 115.3, 119.4, 123.1, 124.7, 124.9, 125.5, 128.8, 131.6, 133.8, 134.9, 137.0, 142.5, 142.8, 143.0, 143.5, 145.0, 145.8, 152.2, 159.6, 및 168.8;  $m/z$  [MALDI] 2591, 2592, 2593 ( $\text{C}_{170}\text{H}_{200}\text{IrN}_2\text{O}_8\text{-Cl}^+$ ), 2626 ( $\text{C}_{170}\text{H}_{200}\text{IrN}_2\text{O}_8$ ).

\*, (25) (1.96 g) (1:30 1:10)  
 (900 mg), (25)(1.96 g) (300 mg)  
 ) 1 가 ( : 145 ).  
 50 cm<sup>3</sup> DCM 10 cm<sup>3</sup>, DCM- (1:20)  
 (27) ; TGA (5%) 400 ; ( : C, 80.7; H, 8.0; N, 1.1. C<sub>255</sub>H<sub>300</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> C,  
 80.8; H, 8.0; N, 1.1% ); >750 mg( $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  >40%)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (박막) 271, 340 (sh), 및 390;  $\delta_{\text{H}}$ (400 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 0.82-1.02 (72 H, m, Me), 1.28-1.61 (96 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.84 (12 H, m, CH), 3.91 (24 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.97-7.12 (30 H, ArH & PyH), 7.22 (3 H, m, ArH), 7.43 (3 H, m, PyH), 7.72 (24 H, m, ArH), 7.78 (3 H, m, PyH), 7.82 (6 H, m, ArH), 7.93 (12 H, m, ArH), 8.02 (3 H, m, ArH), 8.09 (6 H, m, ArH), 및 8.14-8.24 (6 H, m, PyH & ArH);  $m/z$  [MALDI] 3791(폭넓음) ( $\text{M}^+$ ).

회합물	장치 구조	평균 효율 (PE) (cd/A)	PE에서의 전압	PE에서의 휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	최대 휘도 및 전압 (V에서의 cd/m <sup>2</sup> )	필요 전압 (V)
G1-bhblmpv2(도 15)	ITO/111(50nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	0.15	13	850	13에서 938	4.0
G1-bhblmpv2(도 15)	ITO/111:CBP(20:80wt%(110nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	3.0	14	1260	18에서 3836	6.0
G1-bhblmpv2(도 15)	ITO/PEDOT(45nm)/111:CBP(20:80wt%(110nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	3.7	14	390	20에서 2388	6.0
G1-bhblmpv2(도 15)	ITO/111:TCCTA(13:87wt%(45nm)/TPBI(45nm)/LjF(0.6nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	3.2	6.8	60	15에서 3713	4.0
G2-Impv3(도 17)	ITO/27(120nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	7.0	12	1250	17에서 >6000	4.2
G2-Impv3(도 17)	ITO/27(40nm)/BCP(60nm)/LjF(1.2nm)/Al(100nm)	18	6.0	40	7.0에서 >100	4.0
G2-Impv3(도 17)	ITO/27:TCCTA(30:70wt%(60nm)/LjF(1.2nm)/Al(100nm)	35-40	3.8	50-150	6.0에서 5066	>3.0
G2-Impv3(도 17)	ITO/27:CBP(46:54wt%(60nm)/LjF(1.2nm)/Al(100nm)	23	6.0	30	10에서 1000	4.4
G2-Impv3(도 17)	ITO/11:TCCTA(13:87wt%(60nm)/LjF(1.2nm)/Al(100nm)	30	5.0-6.0	100-250	8.0에서 3900	3.3
G1-Impv3(도 6)	ITO/11:TCCTA(13:87wt%(60nm)/LjF(1.2nm)/Al(100nm)	45-50	4.0	114	6.0에서 3005	>3.0
G1-Impv3(도 6)	ITO/32:EBP-TCCTA(23:75wt%(100nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)	0.12	8.4	21	15에서 250	3.8
G1-Impv3	ITO/11:CBP(20:80wt%(100nm)/Al(100nm)	28	13.4	3450		
G1-Impv3	ITO/11:CBP(20:80wt%(120nm)/LjF/Ca(20nm)/Al(100nm)	37.5	12.2	2250	9970	3.6
G1-Impv3	ITO/11:CBP-TPBI(21:51:28wt%(120nm)/LjF/Ca(20nm)/Al(100nm)	46	8.6	1000	9980	2.7

(PEDOT )

1. 12x12 mm ITO 4x12 mm ITO
2. 10
3. 10 -2-
- 4.
5. 100 W 5
- 6.
- 7.
8. 1x10<sup>-6</sup> 0.1 nm/s 20 nm
9. 1x10<sup>-6</sup> 0.1 nm/s 100 nm

6 , 20 mg/mL 100 120 nm , 5 mg/mL  
 45 50 nm . ChCl<sub>3</sub> 2000 rpm  
 60 .

PEDOT 5 6 :

A. PEDOT 2500 rpm 1 .

B. PEDOT 85 5 .

TCTA ( ) .

EHP-TCTA Z .

CBP 4,4'-N,N'- .

BCP 2,9- -4,7- -1,10- .

TPBI 2,2',2'-(1,3,5- ( [1- -1H- ] ) .

11+ 27+ . ITO , 1' x 1'  
 , NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1) 1  
 N<sub>2</sub> - , 60 W 4 O<sub>2</sub>  
 ( (Emitech) K1050X ) . CBP TCTA  
 - 2000 rpm 5 mg/ml  
 CHCl<sub>3</sub> (CBP TCTA) (TCTA) 1  
 / (<10<sup>-6</sup> ) .  
 0.1 0.5 nm/s .  
 (11) (27) (0.31, 0.63) C.I.E.  
 (111) (0.64, 0.35) C.I.E.  
 , Ir , (TCTA CBP)  
 ) TCTA 가 5 11 % (TPBI) 가 (11  
 , (TPBI) (CBP) 가 .

Z

18 .

EHP-TCTA

(4-(3',6'- [4''-(2''- ) ] ) ) )  
 (3,6- [4'-(2'- ) ] ; DEHP-Car)(860 mg, 1.49 ) , (4-  
 ) (200 mg, 0.415 ) , 3 - (240 mg, 2.49 ) (1.0 cm<sup>3</sup>)  
 (1.0 cm<sup>3</sup>) ( (Schlenk) , ) ( )  
 ) - (0)[Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>](14 mg, 0.015 ) -3 - ( 10%, 0.01 cm<sup>3</sup>) 가  
 . 4 가 (130 ) .  
 H<sub>2</sub>O(0.5 cm<sup>3</sup>) , DCM- (0:1 1:10)  
 468 mg(57%) Z ;

TGA<sub>(5%)</sub>

375°C;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (박막) 266, 및 304;  $\delta_{\text{H}}$ (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.93-1.09 (36 H, m, Me), 1.33-1.674 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.89 (6 H, m, CH), 3.95 (12 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.07 (12 H, m, ArH), 7.54-7.77 (36 H, m, ArH & CarH), 및 8.40 (6 H, m, CarH);  $\delta_{\text{C}}$ (126 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.6, 14.6, 23.6, 24.4, 29.6, 31.1, 39.9, 71.1, 110.6, 115.4, 118.9, 124.5, 125.8, 125.9, 128.5, 128.7, 133.4, 133.9, 134.7, 140.9, 146.8, 및 159.1;  $m/z$  [MALDI] 1967, 1968, 1769, 1970, 1971 ( $\text{MH}^+$ ).

DEHP-Car

3,6- (12.0 g, 37.1 ), GO-BX<sub>2</sub> (4)(24.1 g, 96.4 ),  
 ( ) (0)(800 mg, 0.692 ), 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (aq) (40  $\text{cm}^3$ ), EtOH(40  $\text{cm}^3$ ) (1  
 00  $\text{cm}^3$ ) , H<sub>2</sub>O(30  $\text{cm}^3$ ) (40  $\text{cm}^3$ ) (100 ). (3 x 40  $\text{cm}^3$ )  
 3) , (1 x 50  $\text{cm}^3$ ) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
 ) , (0:1 1:10) DCM- (4:1:20  
 ) 14.7 g(69%) DEHP-Car  
 ;  $m/z$  [APCI + ] 576( $\text{M}^+$ ).

26

Ir

19

G1- (4)

THF(30  $\text{cm}^3$ ) (1)[ R3](3.00 g,  $5.84 \times 10^{-3}$  ) (2.  
 83 g,  $7.01 \times 10^{-3}$  ) 3 - (0.98 g,  $8.76 \times 10^{-3}$  ) 가 .  
 1.5 , (60 80 )(75  $\text{cm}^3$ ) 가 ,  
 10 (60 80 )-DCM(4:1)

2.0 g(67%);

$\delta_{\text{H}}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.60 (m, 6 H), 7.35 (s, 1 H) 7.02 (d, 4 H), 6.85  
 (dd, 10 H), 5.88 (d, 1 H), 5.35 (d, 1 H), 3.92 (d, 4 H), 1.78 (hept, 2 H), 1.70-1.25 (m, 16  
 H), 0.96 (m, 12 H)

2-(2,4- )-5- (5)

2,4- (2)(0.37 g,  $2.32 \times 10^{-3}$  ), 2,5- (3)(0.5 g,  $2.11 \times 10^{-3}$  ),  
 ( ) (0)(80 mg,  $6.96 \times 10^{-5}$  ), (2M, 0.2  $\text{cm}^3$ ), (0.1  $\text{cm}^3$ )  
 (1.5  $\text{cm}^3$ ) 18 가 . (10  $\text{cm}^3$ ) DCM(15  $\text{cm}^3$ ) 가 ,

2

240 mg(42%);

$\delta_{\text{H}}$ (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.81 (d, 1 H), 8.06 (m, 1 H), 7.93 (m, 1 H),  
 7.72 (m, 1 H), 7.07 (m, 1H), 6.98 (m, 1 H)

(6)

(5)(306 mg,  $1.13 \times 10^{-3}$  ), (4)(696 mg,  $1.36 \times 10^{-3}$  ), (Herrmann) (12 mg,  $1.28$   
 $\times 10^{-5}$  ), N,N- (6  $\text{cm}^3$ ), (0.13 g) 2,6- -3 - -p- (0.14 g, 2.86

$\times 10^{-4}$  ) 140 2 가 . DCM( $10\text{ cm}^3$ ) ( $10\text{ cm}^3$ ) 가 ,  
 ( $10\text{ cm}^3$ ) [ , DCM ; - , DCM]

316 mg(40%);

$\delta_H$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.91 (d, 1 H), 8.10 (m, 2 H), 7.86-6.95 (m, 16 H), 3.92 (d, 4 H), 1.78 (hept, 2 H), 1.70-1.25 (m, 16 H), 0.96 (m, 12 H)

\_\_\_\_(7)

THF( $7\text{ cm}^3$ ) (6)(450 mg,  $6.41 \times 10^{-4}$  ) (5%(w/w), 34 mg)  
 18 DCM( $75\text{ cm}^3$ )  
 [ , DCM]

357 mg(79%);

$\delta_H$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.56 (d, 1 H), 8.00 (m, 1H), 7.75-6.85 (m, 15 H), 3.91 (d, 4 H), 3.08 (s, 4 H), 1.78 (hept, 2 H), 1.70-1.25 (m, 16 H), 0.96 (m, 12 H)

\_\_\_\_(8)

(7)(175 mg,  $2.49 \times 10^{-4}$  ), (III) (40 mg,  $1.13 \times 10^{-4}$  ), 2-  
 ( $2.2\text{ cm}^3$ ) ( $0.35\text{ cm}^3$ ) 140 20 가 . DCM( $10\text{ cm}^3$ ) ( $10\text{ c}$   
 $\text{m}^3$ ) 가 [ , DCM-  
 (60 80 )(1:1)] (7)(65 mg,  $9.29 \times 10^{-5}$  )  
 (25 mg,  $9.88 \times 10^{-5}$  ) 가 140 24 가  
 [ , DCM- (60 80 )(1:1), 3 ]

11 mg(5%);

$\delta_H$ (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.16 (d, 3 H), 7.62-6.82 (m, 42 H), 6.30 (m, 6 H), 3.86 (m, 12 H), 2.70 (m, 12 H), 1.73 (hept, 6 H), 1.70-1.25 (m, 48 H), 0.96 (m, 36 H)

PL : DCM 1 mg/mL /CBP 2000 r  
 pm 1 (8) CBP( (8) 20 %) . PL (3  
 33 nm ) CIE x=0.144, y=0.326  
 , Ir , Ir Ir-C Ir-N  
 가 3 가

(57)

1.

가

2.

1

가

**3.**

1 2 ,

가

**4.**

1 3 ,

가

**5.**

1 4 ,

가

**6.**

1 4 ,

가

**7.**

1 6 ,

가

(dendron)

**8.**

7 ,

가 2

**9.**

8 ,

가

**10.**

1 9 ,

가

/ /

**11.**

10 ,

가

**12.**

10 11 ,

가 1:1 1:100

**13.**

2 12 ,

/

14.

1 13 ,  
 가 I :  
 I  
 - [ ]<sub>n</sub>  
 , ; n 1 ;  
 sp<sup>2</sup> sp , / N ( ) , ( ) ;  
 가 ( ) sp<sup>2</sup> , ( ) ; N  
 .

15.

1 13 ,  
 가 II :  
 II  
 - [ ]<sub>n</sub> [ ]<sub>m</sub><sup>2</sup>  
 , ; n m , m<sup>1</sup>  
 ; 1 n 1 , 2 m  
 1 / / , ( ) , sp<sup>2</sup> sp  
 N ( ) / ;  
 ( ) sp<sup>2</sup> / ( ) , 2 가 1 ;  
 2 ; ; 1 1 N<sub>2</sub>  
 ; , 1 2 .

16.

1 13 ,  
 가 III :  
 III  
 - [ ]<sub>n</sub>  
 , ; n 1 ;  
 sp<sup>2</sup> sp , / N N, ( ) , ;  
 / N ( ) , ( ) ;  
 sp<sup>2</sup> ( ) N , 가 N ( ) ;  
 ; ; N /  
 .

17.

14 16 ,



27 28. ,

가

27 29. ,

가 가

27 30. ,

가

1 31. 30 ,

1 32. 31 ,

(LED)

1 33. ,

34. , 2 ,

가

가

34 35. ,

가

2

2

36. :

-[ ] n

n

14 ( I)

16 ( III)

37. II :

II

-[ <sup>1</sup> ] n [ <sup>2</sup> ] m

1, 2, n m 15 .

**38.**

36 37 ,

가 IV :

IV

$M[X-]_q Y_r$

Y , M ; [X-] , 가 X ;  
 가 , a ; q ; r 0 b Y ; (a.q) + (b.r) M .

**39.**

34 35 ,

**40.**

34 ,  
 5 9 14 28 .

**41.**

34 35 ,  
 7 9 14 28 .

**42.**

34 41 ,

**43.**

34 43 ,

**44.**

34 43 -

**45.**

44 ,  
 - 가 1:1 1:100 .

**46.**

(a) 2 ; ( 2 )

(b) ( , ) , 34 43 2

46 47.

(b)

46 48.

가, 14 16 / 15  
1 2

46 49.

(a) 가 37 , [X-]가 IV

(a) 50.

2 ;

(b) , 34 43

(a) 51.

2 ;

(b) ;

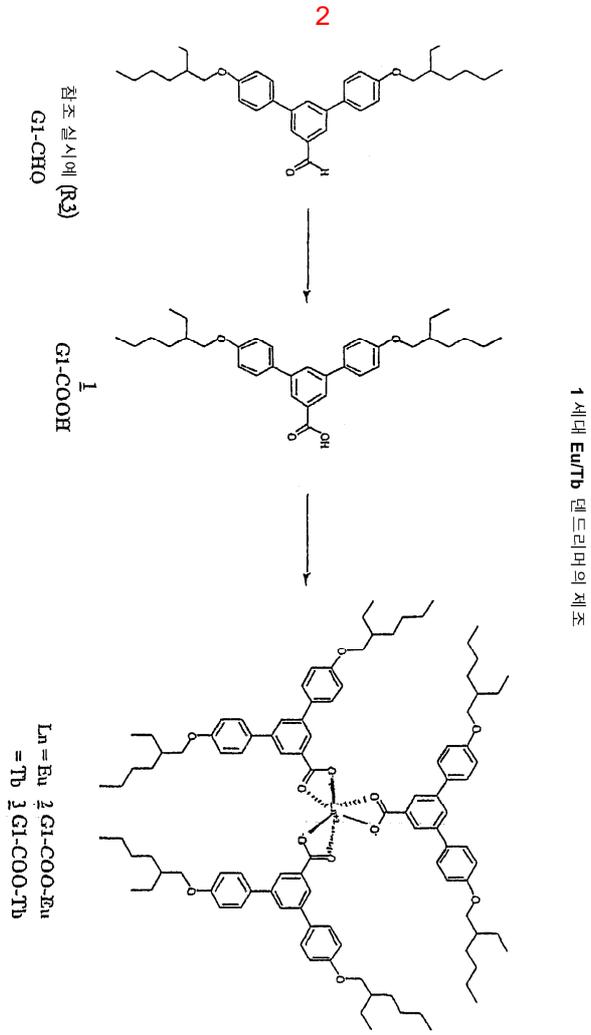
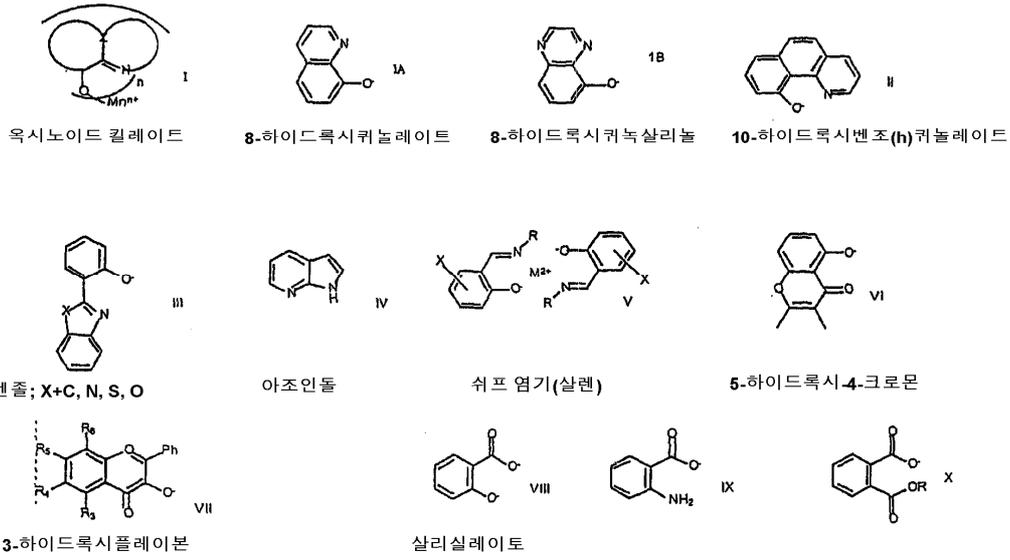
(c) , 가 가 , 34 43

50 52.

가, 14 16 / 15  
1 2

50 53.

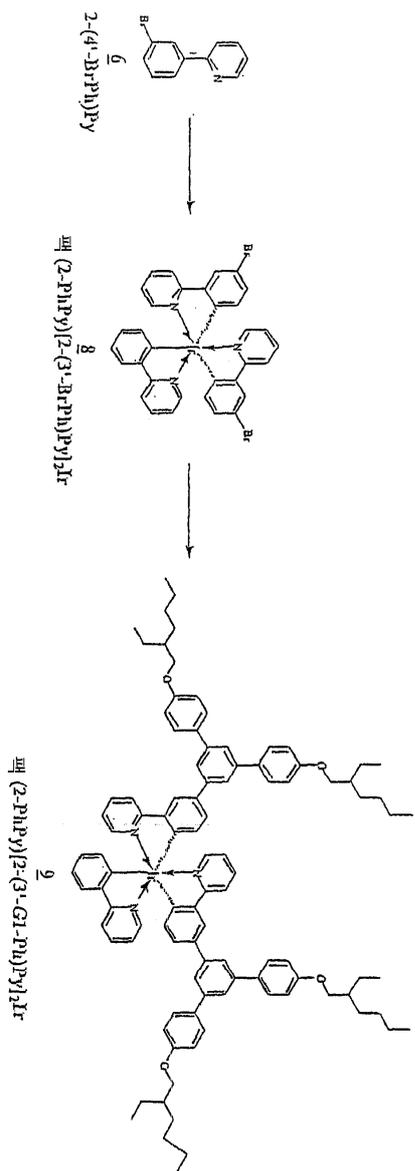
(b) 가 38 IV



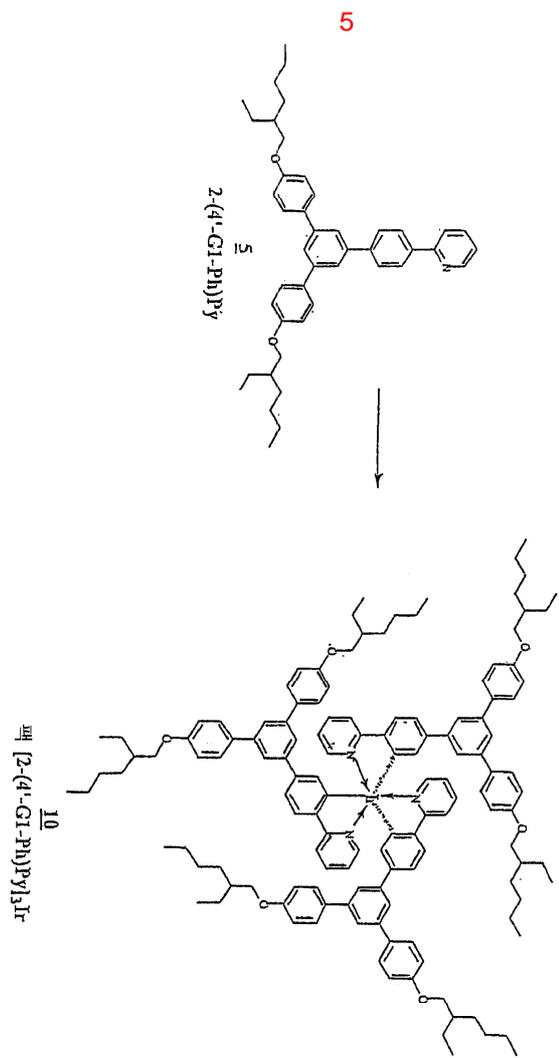


4

팩 트리스[2-(Ar)피리딘] 이리듐 (III) 착체



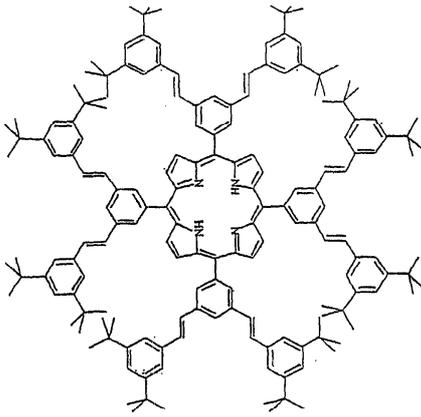
팩트리스[2-(4'-G1-페닐)피리딘]이리듐(III) 착체



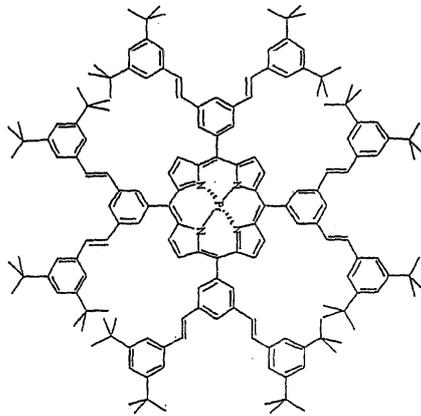


7

WO 99/21935  
1-포르피린  
계 1/계 2 실시예

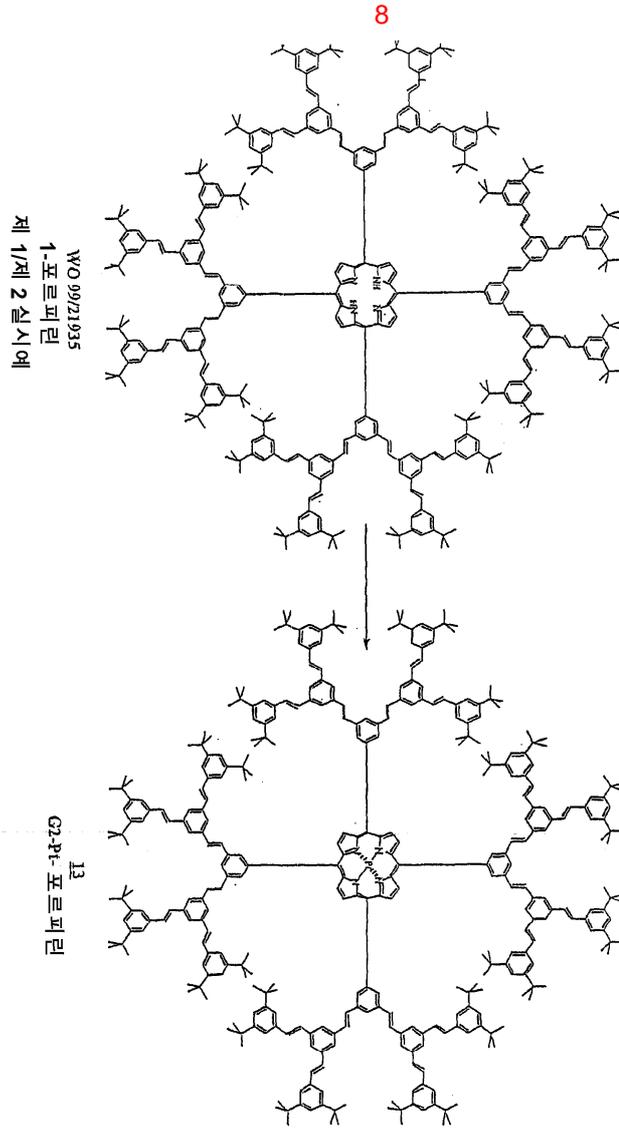


12  
G1-Pt-포르피린

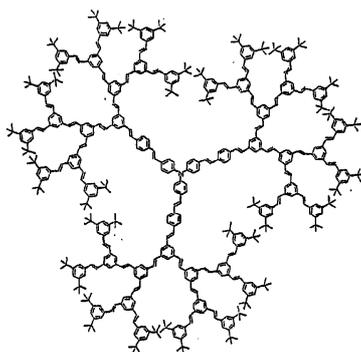


G1 포르피린 덴드리머

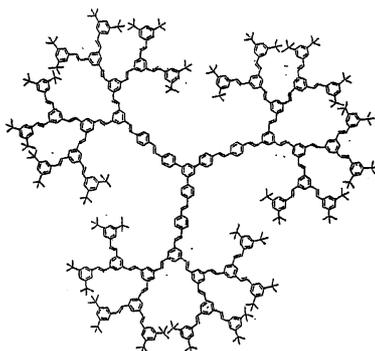
G2 포르피린 덴드리머



9

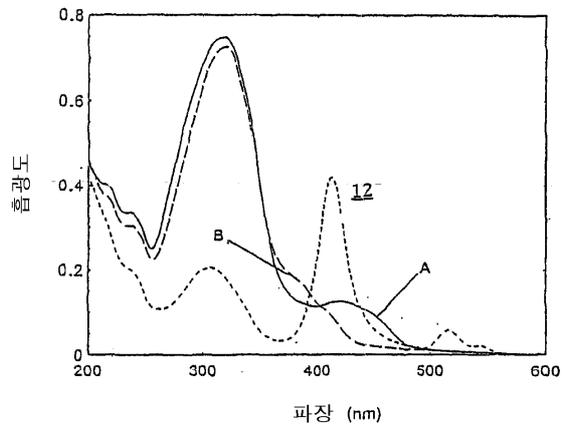


A

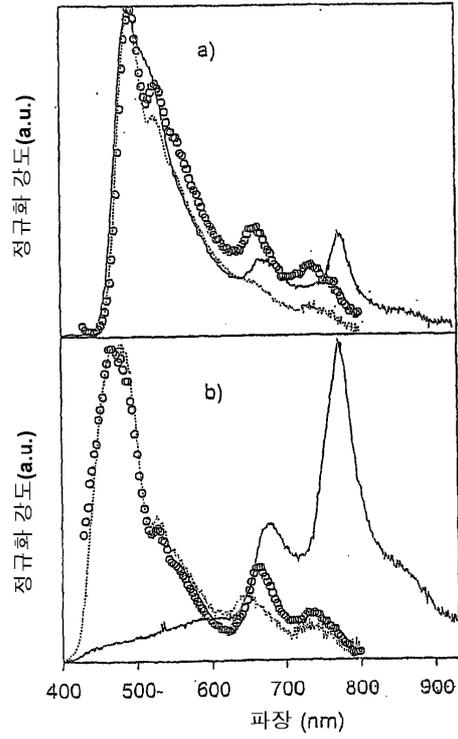


B

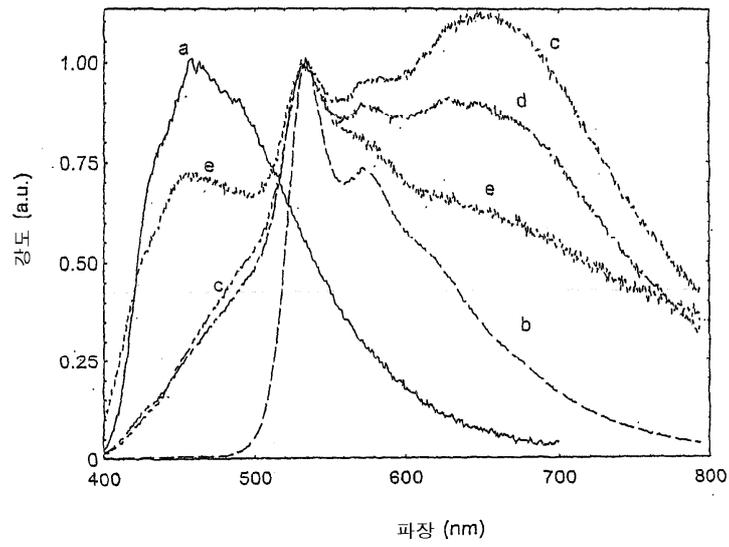
10



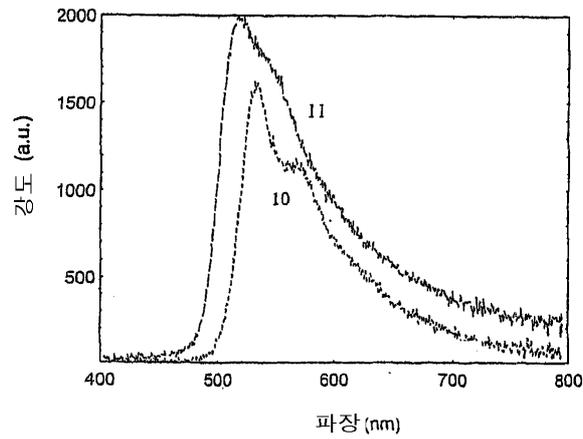
11



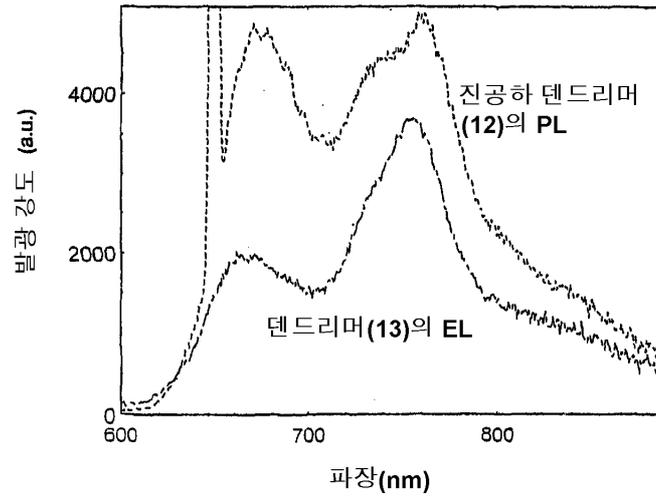
12



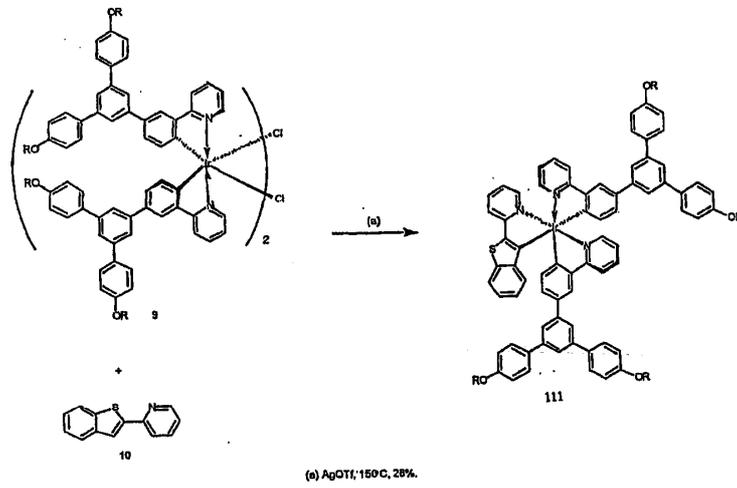
13



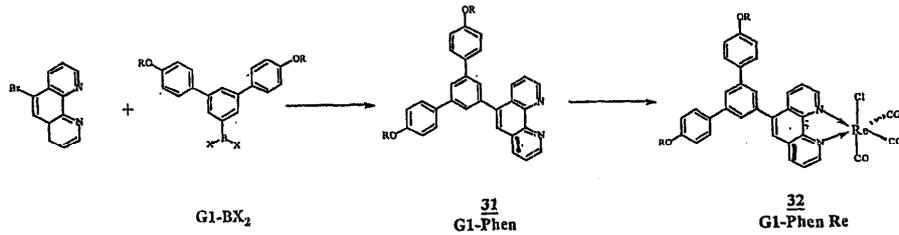
14



15

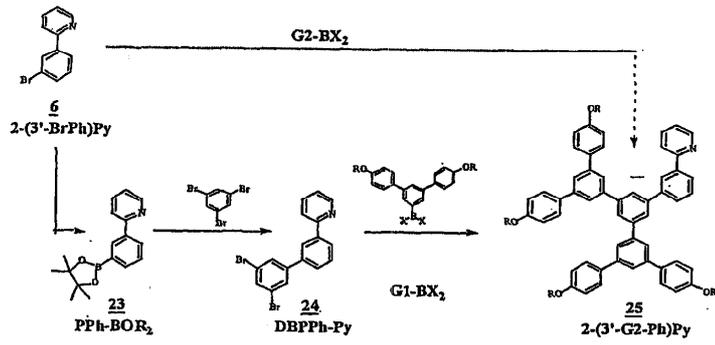


16

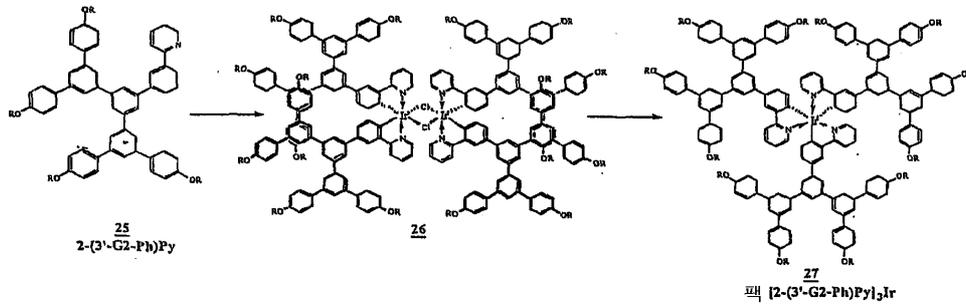


17

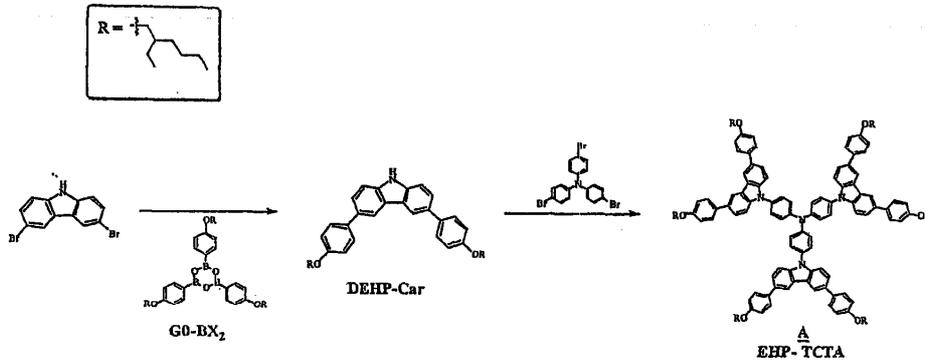
제 2 세대 2-아릴피리딘 리간드



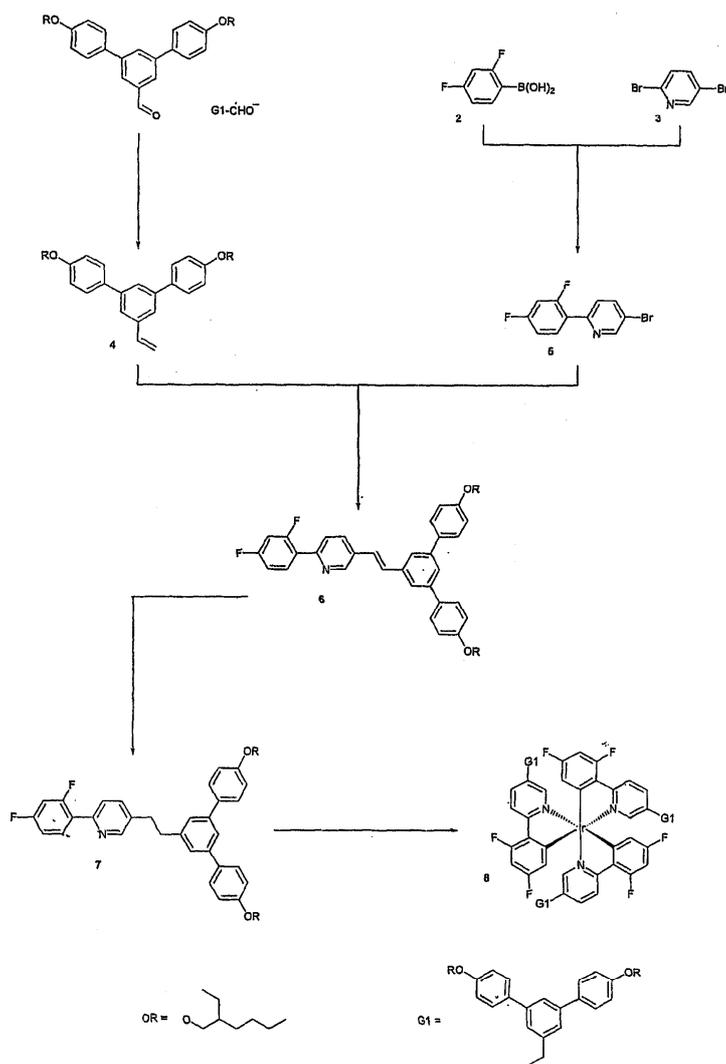
팩 트리스[2-(3'-G2-페닐)피리딜] 이리듐 덴드리머



18



19



专利名称(译)	含金属的树枝状聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020030091992A</a>	公开(公告)日	2003-12-03
申请号	KR1020037010892	申请日	2002-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	圣安德鲁斯大学		
申请(专利权)人(译)	牛津大学创新有限公司的大学		
当前申请(专利权)人(译)	Isis科技创新有限公司 法院大学圣安德鲁斯大学		
[标]发明人	BURN PAUL LESLIE 번폴레슬리 CHRISTOU VICTOR 크리스토우빅터 LO SHIH CHUN 로쉬이천 PILLOW JONATHAN NIGEL GERARD 필로우조나탄니겔제라드 LUPTON JOHN MARK 럽톤존마크 SAMUEL IFOR DAVID WILLIAM 사무엘이포데이비드윌리엄		
发明人	번폴레슬리 크리스토우빅터 로쉬이천 필로우조나탄니겔제라드 럽톤존마크 사무엘이포데이비드윌리엄		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00 C08G83/00 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1029 C08G83/003 C09K2211/1003 Y10S428/917 C09K2211/185 C07F15/0033 H01L51/0085 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0084 C09K2211/188 H01L51/0089 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0095		
代理人(译)	Gimchangse 長城.		
优先权	2001004175 2001-02-20 GB 2001006307 2001-03-14 GB		
其他公开文献	KR100582797B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

一种发光器件，包括至少一层，所述至少一层包含在芯中具有金属阳离子的有机金属树状聚合物。技术领域 含金属的树枝状大分子和包含该树枝状大分子的发光器件技术领域本发明涉及一种含金属的树枝状大分子和包含该树枝状大分子的发光器件。背景知识 已知多种发光的低分子量金属络合物，并且已被证明作为发光二极管 (LED) 中的发光材料和电荷传输材料，也被称为有机发光器件，尤其是电致发光 (EL) 器件。与注入成对形成激子的带有相反电荷的载流子相关的自旋统计分析表明，LED中形成的激子中只有25%是单重态。已经提出，在某些情况下可能会超过25%的单重态激子屏障，但众所周知永远不会达到100%。对于大多数有机材料，只有单重态可以熄灭由发光产生的光，而三重态可以熄灭非发光产生的光。最近已经证明，在主体基质中掺入磷光客



中的发光部分或残基。有在另一方面，均相光能间隔基本相同，但是表面基团可以改变在树枝状晶体表面上的生色团的均相光能间隔。有时，例如，在第二代树状聚合物中，表面基团在树状晶体的末端形成发色团，其均相光能低于下一代。残余物的相对均相能量间隔可以通过本身已知的方法使用紫外-可见光谱仪确定。发光部分之一可以是核本身，也可以（部分或全部）存在于核中，因此核具有独特的均相空间能，该能量小于其他发光部分或枝晶部分。将是可取的。替代地，或另外，树枝状晶体本身可以各自包含一个以上的发光残基，在这种情况下，来自核的其他残基也优选地具有比靠近核的残基更大的独特的均质间隔。它将有能量。在这种情况下，核本身不必是发光的，但是通常优选发光核。树枝状聚合物的合适的表面基团包括支链和直链的烷基，特别是叔丁基，支链和直链的烷氧基，例如2-乙基己氧基，羟基，烷基硅烷，羧基，烷氧基和乙烯基。。更全面的列举包括反应性更高的烯烃，（甲基）丙烯酸酯，含硫或含硅基团；磺酰基；聚醚基团；C 1至-C 15烷基（优选叔丁基）；胺基；单，二或三C 1至C 15烷基胺基；-COOR基团，其中R是氢或C 1-C 15烷基；-OR基团，其中R是氢，芳基或C 1至-C 15烷基或烯基；-O 2 SR基团，其中R是C 1至-C 15烷基或烯基；-SR基团，其中R是芳基，或C 1至-C 15烷基或烯基；-SiR 3基团（其中R基团相同或不同，并且是氢，C 1至-C 15烷基或烯基）或-SR<sub>3</sub>基团（R<sub>3</sub>为芳基或C 1至-C 15烷基或烯基），芳基或杂芳基。通常，使用叔丁基和烷氧基。各种表面基团可以存在于各种树枝状晶体或树枝状晶体的各种端基上。树枝状聚合物优选为溶液多孔的，即表面基团允许树枝状聚合物溶解在溶剂中。可以选择表面基团，使得树枝状聚合物可以被光图案化。例如，存在可交联的基团，其可在辐射或通过化学反应而交联。或者，表面基团包括可以被去除以留下可以交联的基团的保护基。通常，选择表面基团以使树枝状大分子溶解在适合于处理溶液的溶剂中。树枝状结构中的芳基通常是苯，萘，联苯（在这种情况下，芳基可以存在于相邻分支之间的键中）蒽，芴，吡啶，恶二唑，三唑，三嗪，噻吩和（如果需要）取代的变体。这些基团可以任选地被C 1至-C 15烷基或烷氧基取代。支化点的芳基优选为吸电子基团，其中在1、3和5个环位置连接的苯环，吡啶基或三嗪基环在发色团上，任选地，例如，强电子。通过向发明人添加感兴趣的氟基和砷，可以控制树枝状聚合物的电子亲和力，所述氟基和砷在光谱带中是光学透明的。以上和树枝状聚合物的其他修饰的更多细节可以在WO99 / 21935中找到，以供参考。附着在芯上的一个或多个树枝状突起（但是至少一个树枝状突起是特定的拼接的树枝状突起）可以是未结合的。通常，树枝状分子包括醚型芳基树枝状分子，例如，其中苯环通过亚甲氧基键连接。另外，将理解的是，如果存在多个树枝状晶体，则树枝状晶体可以来自相同或不同的世代（世代水平由分支的数目来测量）。一个或多个树突为两个或多个世代树突可能是有利的，以提供所需的溶液可加工性。核心通常包含金属阳离子和连接的配体；金属通常是核的中心，核通常是发光的。如果它不发光，则一个或多个树突必须包含一个发光基团。当核包含金属阳离子和连接的配体时，核通常是金属阳离子与一个，两个或多个配位基团的复合物，并且一个或多个，优选两个或多个配位基团键合至树枝状基团成为。通常，树枝状聚合物的发光将源自复合物。在以上式I，II或III中，其中核代表包含金属阳离子的基团，核通常是金属阳离子和两个或更多配位基团的络合物，所述一个或多个，优选两个或更多所述基团各自为式I至III中的核通过单键结合至分别如I，II或III中定义的树枝状晶体，树枝状晶体1或树枝状晶体2。在本发明的一方面，核心可以由式IV的配合物表示： $M[X]_q Y_r$ 上式中，M为金属阳离子。[X-]相同或不同，并且是配位基团X连接在核心末端的单键上；Y可以相同或不同，并且是一个协调小组；q是整数；r为0或整数；(a.q) + (b.r)的总和等于M上可用的协调位点的数量，其中a是[X-]上的协调位点的数量，b是Y上的协调位点的数量。在[X-]残基或每个[X-]残基上，单键（即核心终止处的键）与树突连接。优选地，在树枝状聚合物中存在两个或更多个树枝状分子，在这种情况下，式IV中的q是2或更大的整数。两个或更多个树枝状突起通常具有由式I至III所定义的树枝状晶体，树枝状晶体1和/或树枝状晶体2表示的结构。配位基团Y，如果存在的话，是一种中性或带电的螯合配体，其附着在枝晶上并满足金属阳离子的配位要求。合适的金属包括：镧系金属：例如铈，sa、,、ter、,、,、tu和钆；镧，metals, neo和neo。d块金属，特别是第2和3行中的金属，即元素39至48和72至80：例如，铀，钼，铯，,、,、钨、,、scan, 铬，锰，铁，钴，镍和铜；周期表的主要金属：例如IA, IIA, IIB, IIIB金属，例如锂，铍，镁，锌，铝，镓和铟。的特别合适的取代基Y包括CO和卤素，例如氟。在铈树枝状聚合物的情况下，连接至金属的配体部分是连接至（杂）芳基的含氮杂原子，其中该芳基可以是稠环系统，例如取代或未取代的苯基或苯并噻吩。优选芳基，例如吡啶。还应注意，吡啶也可以被取代。通常较不优选铂树枝状聚合物，特别是具有卟啉核且在中间位连接有基于Ib的树枝状晶体的铂树枝状聚合物。应当理解，取决于金属和配位基团的选择，发光可以是荧光或磷光。适用于d-嵌段金属的配位基团包括氧或氮的供体体系，例如羧酸，1, 3-二酮酸酯，羧基羧酸，酰基酚和席夫碱（包括亚氨基酰基）成为。众所周知，发光镧系金属络合物需要具有三重态激发能级高于金属离子的第一激发态的光敏基团。由于发光源于金属的f-f跃迁，因此发光颜色取决于金属的选择。锐利的发光通常较窄，导致纯色发光可用于显示应用。由于具有捕获三重态激子的能力，即磷光，潜在的器件效率可以高于荧光系统。发射的颜色取决于金属以及配体的选择。多种发光的低分子量金属络合物是已知的，并且已经在有机发光装置中得到了证明（例如，Macromol.Sym. , 125, 1-48, 1997），US-A 5、150,006，US-A 6,083,634和US -A 5,432,014）。图1显示了适用于二价或三价金属的配体。这些配体包括氧杂环丁烷（I），例如氧-氮或氧-氧供体原子，通常是具有取代基氧原子的环氮原子，或取代基氮原子或具有取代基氧原子的氧原子。诸如8-羟基喹啉酸酯（IA）和羟基喹啉（IB），10-羟基苯并（h）喹啉酸酯（II），苯并唑（III），席夫碱等类羟化物（V），偶氮吡啶（IV），色酮衍生物（VI），3-羟基黄酮（VII）和羧酸，例如水杨酸盐（VIII），氨基羧酸盐（IX）和酯羧酸盐（X）。包含R和X基团的取代基通常是在（杂）芳环上的卤素，烷基，烷氧基，卤代烷基，氰基，氨基，酰胺基，磺酰基，羧基，芳基或杂芳基，其可以改变发射颜色。是的。在式V和X中，R基团通常为烷基或芳基。烷基通常是具有1-6个碳原子，特别是1-4个碳原子的烷基，例如甲基，乙基，丙基和丁基。芳基通常是苯基。d-嵌段金属可以是碳或氮供体，例如卟啉，2-苯基吡啶，2-噻吩基吡啶，苯并（h）喹啉，2-苯基苯并恶唑，2-苯基苯并噻唑或2- 它与吡啶基噻吩并氨基苯形成有机金属配合物。（杂）芳族环可以例如取代上述的R和X基团。d-嵌段配合物的发光可能是基于配体的发光，或者可能是由于电荷转移引起的。对于重的d块元素，强自旋轨道耦合可实现快速的跨系统交叉和三重态的发光（磷光）。在荧光电致发光器件中，许多激子以非发光三重态形成，从而降低了发光效率。因此，与能够捕获三线态激子的基于磷光发射器的器件相比，基于荧光发射器的器件具有更高的效率。树枝状聚合物可以由会聚或发散途径组成，但是优选会聚途径。因此，树枝状分子附着在适当的配体上，然后将其附着在金属阳离子上以形成树枝状金属络合物。任选地，其他非树脂配体可以连续地连接至复合物。可选择地，具有适当反应的官能团的配体可以与金属离子络合，然后与适当官能的枝晶反应。在后一种方法中，不是所有的配体都必须具有反应性官能团，因此，

可以通过上述方法将树枝状晶体连接到与金属络合的一些但不是全部的配体上。树枝状晶体的核心特性是赋予金属络合物以溶液可加工性，从而可以形成适用于发光二极管的高质量薄膜。树枝状金属络合物可以是同源的，或者可以包含一种以上类型的树枝状配体。或者，金属络合物可包含一种或多种，多于一种，例如两种或三种树突配体和一种或多种非树脂配体。例如，使用ter络合物，可能具有三个树状配体终止于与金属络合的羧酸根残基和一个或多个共配体以满足金属阳离子的配位球。合适的中性共配体包括1, 10-菲咯啉，血管邻菲咯啉，2, 2'-联吡啶基，二苯甲酮，吡啶N-氧化物及其衍生物。此外，在铱的情况下，可以具有两个树枝状苯基吡啶配体以及作为第三配体的非树脂苯基吡啶配体。优选地，树枝状配体的数量足以提供所需的溶液加工。对于具有所有不同配体的树枝状金属配合物，制备方法可以产生所有配合物类型的统计混合物。这不一定是中性的，但必须满足光学，电子和可加工性。在混合树枝状配合物的情况下，优选形成与金属的连接点的所有残基具有相同或相似的结合常数。在具有两个或更多个不同的树枝状突起的树枝状配合物的情况下，至少一个应当优选是键合的树枝状突起。拼接枝晶可以由许多不同类型的分支点组成。可以修饰表面基团和树枝状晶体，使得树枝状聚合物溶解在适合于所选择的溶液加工技术的溶剂中，例如，醇溶剂，例如甲苯，THF，水和甲醇。通常，已使用叔丁基和烷氧基。通过选择树枝状和/或表面基团，还可以与树枝状大分子（有机或有机金属），聚合物或分子化合物形成共混物。在本发明的一个方面，它是具有与具有有机金属核的磷光树枝状聚合物相同的树枝状晶体但核不同的树枝状聚合物的共混物。根据本发明的另一方面，可以将有机金属树状聚合物作为均质层或与另一种树状聚合物（有机或有机金属），聚合物或分子化合物的共混物掺入发光器件中。在一个方面，我们可以看到第一个示例，即知道用作LED中均匀发光层的d块磷光体材料。还已经发现，当将磷光有机金属树枝状大分子与荧光主体混合时，发射光谱可以根据电脉冲的驱动频率而变化。可以通过在一定周期内（同时描述驱动频率）施加电压（或电流）脉冲来驱动设备。脉冲的持续时间和/或存在。在另一方面，已经发现将树状聚合物与电荷传输材料混合是有利的。特别地，已经发现存在空穴移动和/或双极材料和/或电子传输材料是有利的。在另一方面，双极材料必须包含唑单元。另一方面具有每种类型的电荷传输材料中的一种或多种。可以通过常规方法将有机金属树状聚合物掺入LED中。在最简单的形式中，有机发光或电致发光器件可以由插入在两个电极之间的发光层形成，该两个电极必须对至少一个发射的光透明。该装置可以具有常规布置，该常规布置包括透明基板层，透明电极层，发光层和背面电极。在这种情况下，可以使用标准材料。因此，透明基板层通常由玻璃制成，但是也可以使用其他透明材料，例如PET。通常优选透明阳极由氧化铟锡（ITO）制成，但是也可以使用其他类似的材料，包括铟/氧化锡，氧化锡/铟，氧化铟/锡，氧化铟/铝，金和铂。也可以使用导电聚合物，例如PANI（聚苯胺）或PEDOT。阴极通常由低功函数金属或合金组成，例如Al，Ca，Mg，Li或MgAl，或者可选地具有附加的LiF层。众所周知，也可以存在包含空穴传输材料和/或电子传输材料的其他层。已经发现，当树枝状大分子是磷光发射体时，在发光树枝状大分子层和阴极之间具有空穴阻挡/电子传输层是特别有利的。在替代形式中，基板可以是不透明材料，例如硅，并且光通过相对电极发射。本发明的优点是可以将包含树枝状聚合物的层沉积为溶液。树枝状聚合物层可以使用常规溶液处理技术沉积，例如旋涂，印刷和浸涂。在典型的装置中，将包含树枝状聚合物的溶液施加在透明电极层上，蒸发溶剂，并施加随后的层。膜厚度通常为10至1000nm，优选小于200nm，更优选30至120nm。