



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107142103 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201710267279.3

(22)申请日 2017.04.21

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路11号

(72)发明人 李庆 吕公鑫 刘国升 石宇
慈振华 董仲毅

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 尉保芳

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书6页 说明书30页 附图1页

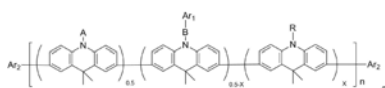
(54)发明名称

一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭
聚合物有机电致发光材料及其应用和器件

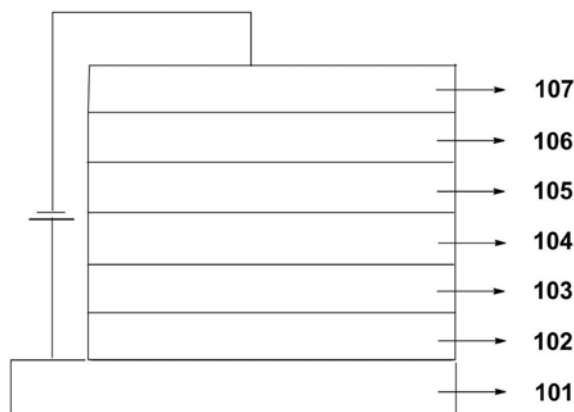
(57)摘要

本发明公开了一种以吡啶为骨架的包含
TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料及其
应用和器件,属于有机光电材料技术领域。其具

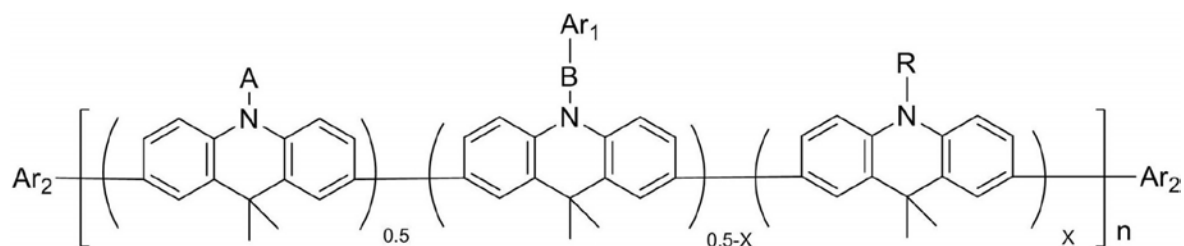
有如下的结构:



本发明还公开了上述以吡啶为骨架的包含TADF
单体的共轭聚合物有机电致发光材料的应用和
器件。本发明的以吡啶为骨架的包含TADF单体的
共轭聚合物有机电致发光材料,以吡啶为骨架,
夹杂TADF单体结构,结构新颖,并且光电性能优
异。



1. 一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,其特征在于,具有式I所示的结构:

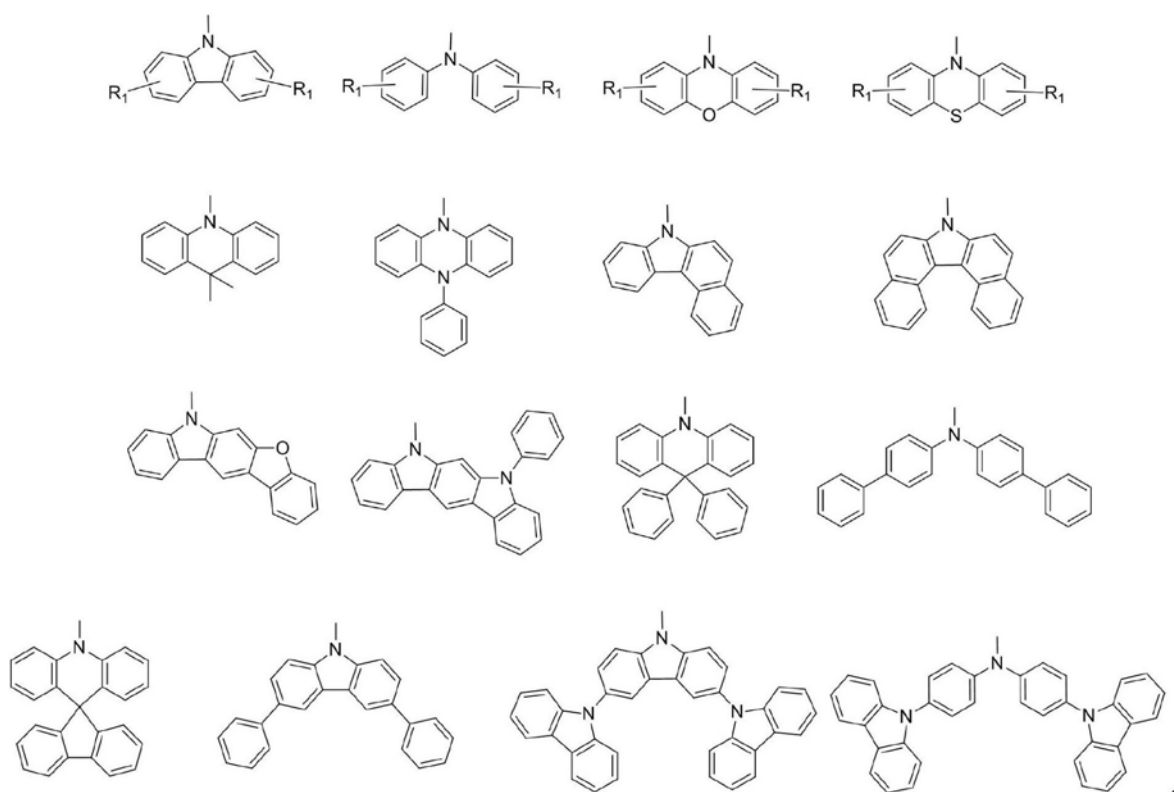


式 I

其中,A、B分别独立选自C₁~C₁₀的直链或者支链烷基、C₁~C₁₀的含烷氧基直链或者支链烷基;Ar₁选自C₄~C₄₀取代或者非取代的芳胺基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的咪唑基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩嗪基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩噻嗪基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩噁嗪基团或是它们的组合;Ar₂选自C₄~C₄₀取代或者非取代的芳基或杂芳基;R为TADF单体结构;0≤X≤0.5;n为1-100。

2. 根据权利要求1所述的一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,其特征在于,所述Ar₁选自C₁₂~C₃₆取代或者非取代的芳胺基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的咪唑基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩嗪基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩噻嗪基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩噁嗪基团或是它们的组合;其中,所述取代咪唑基团、取代吩嗪基团、取代吩噻嗪基团、取代吩噁嗪基团、取代吡啶基团上的取代基为C₁~C₁₀的直链或者支链烷基、C₁~C₁₀的含烷氧基直链或者支链烷基。

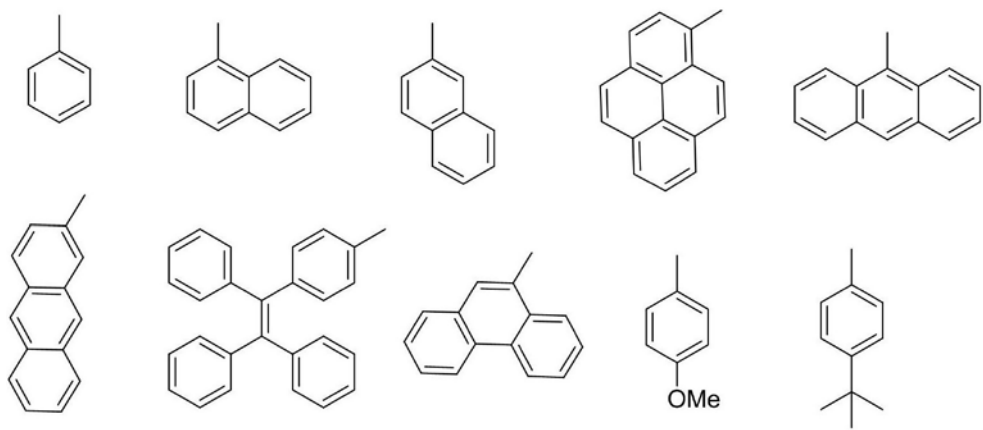
3. 根据权利要求1或2所述的一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,其特征在于,所述Ar₁选自以下结构中的一种:



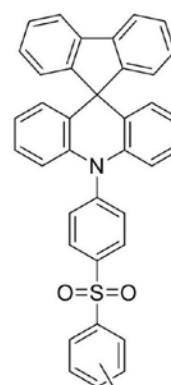
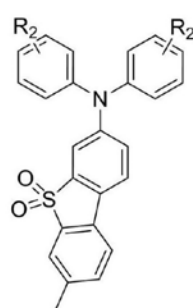
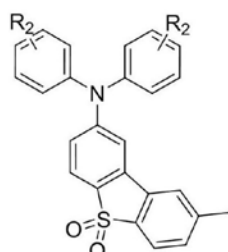
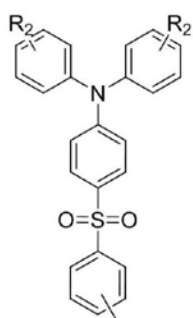
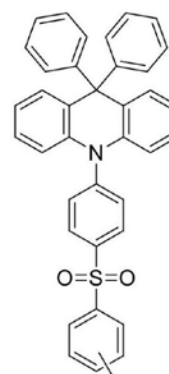
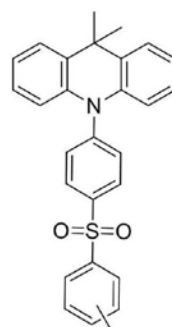
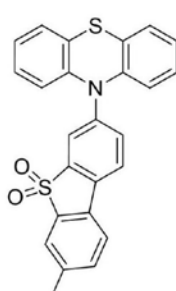
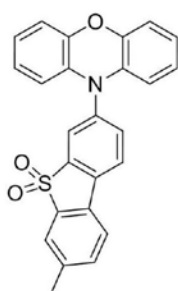
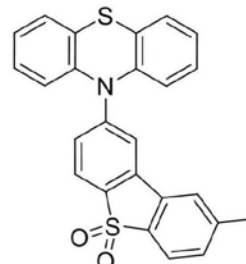
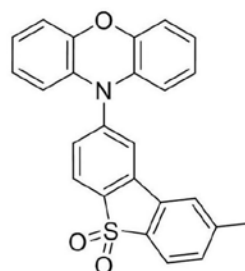
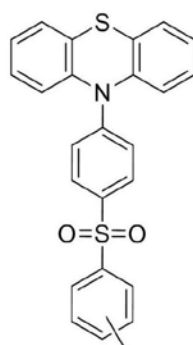
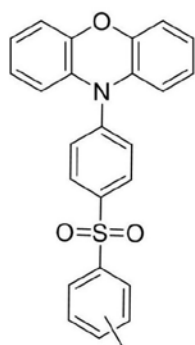
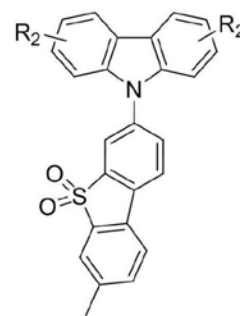
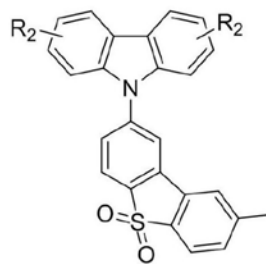
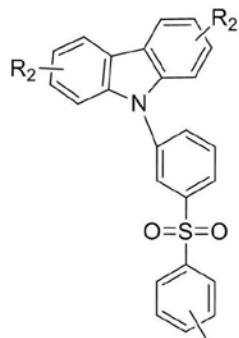
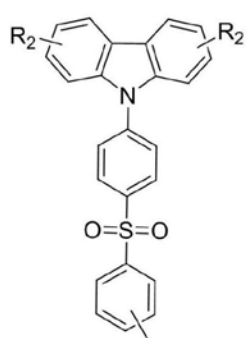
式中, R_1 为氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链或者支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的含烷氧基直链或者支链烷基。

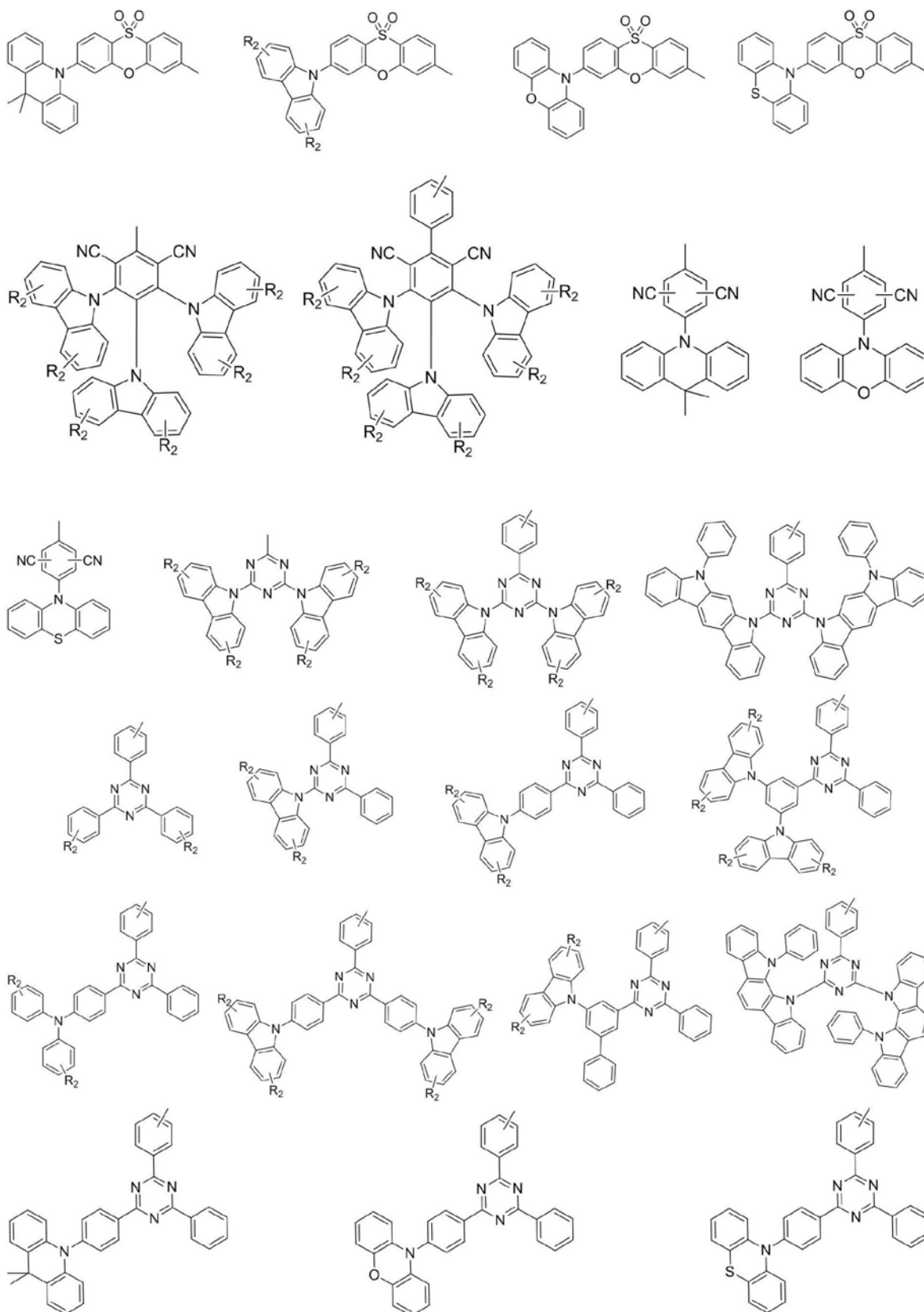
4. 根据权利要求1所述的一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 Ar_2 选自 $C_4 \sim C_{30}$ 取代或者非取代的芳基或杂芳基, 其中, 所述杂芳基中杂原子为氮、硅、硫和氧中的一种或几种。

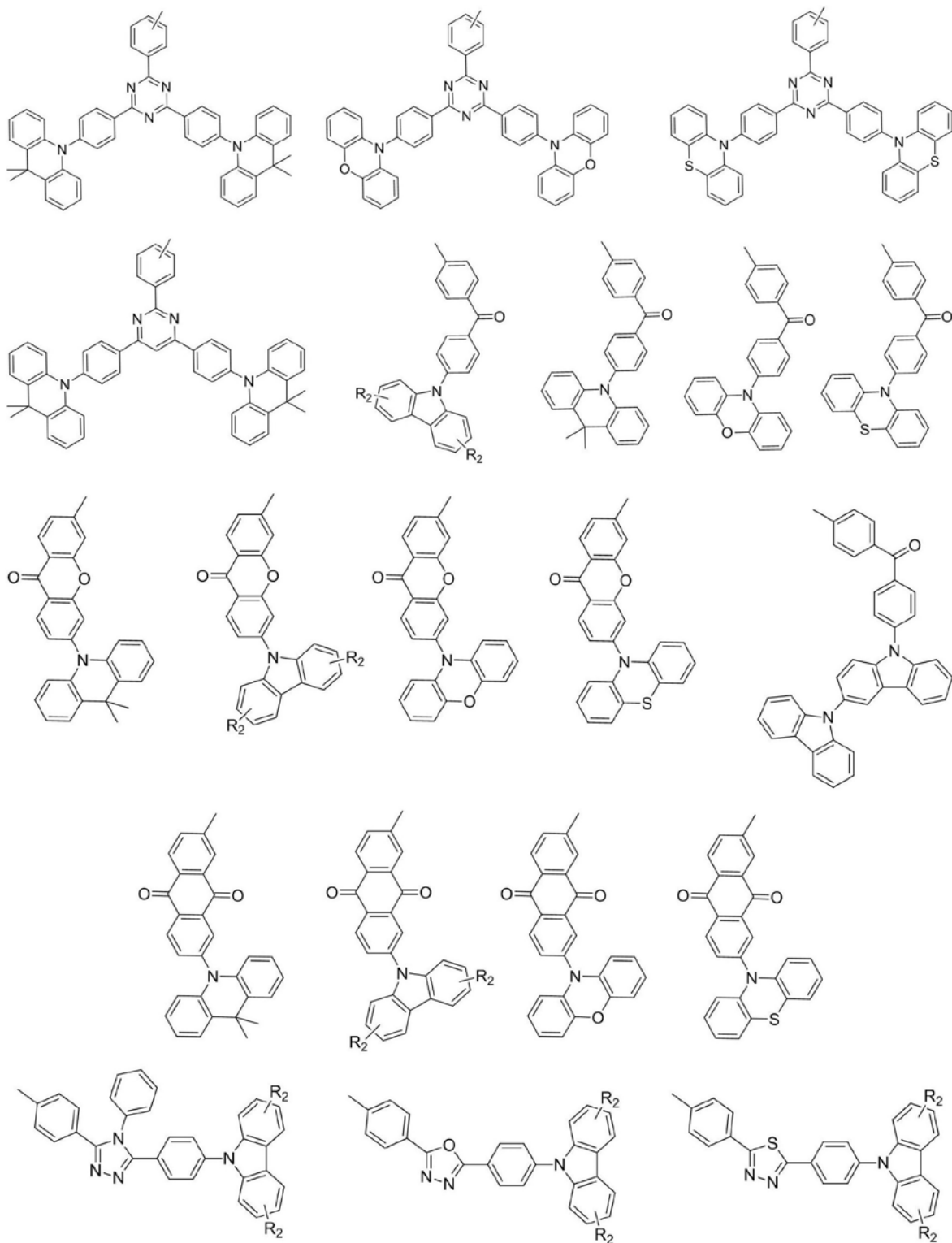
5. 根据权利要求1或4所示的一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 Ar_2 选自以下结构中的一种:

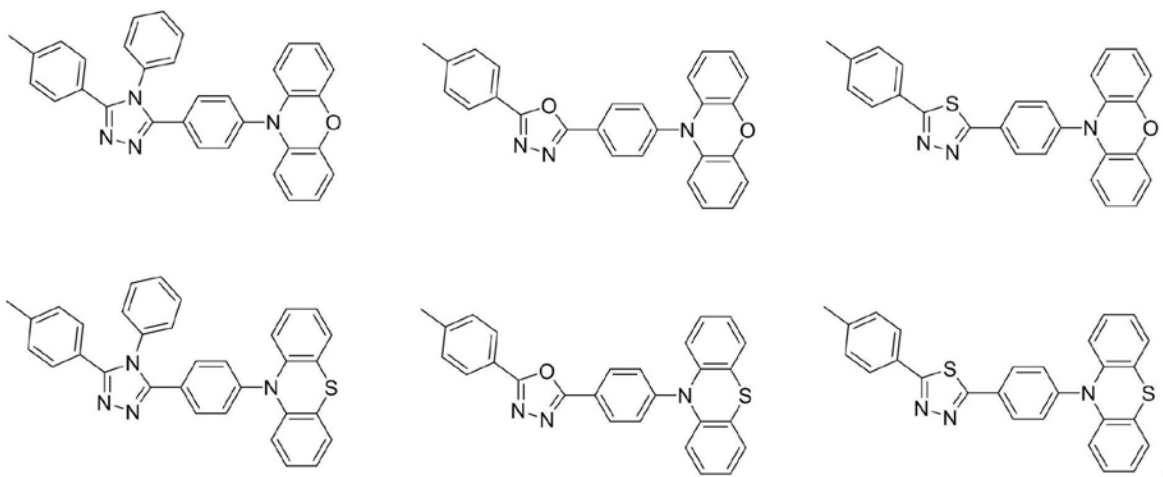


6. 根据权利要求1所示的一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料, 其特征在于, 所述TADF单体选自以下结构中的一种:









式中, R_2 为氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链或者支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的含烷氧基直链或者支链烷基。

7. 一种如权利要求1、2、4、6任一项所述的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。

8. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 由下层至上层, 依次为ITO导电玻璃衬底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层, 其中, 发光层涉及到权利要求1、2、4、6任一项所述的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料。

一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料及其应用和器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料及其应用和器件,属于有机光电材料技术领域。

背景技术

[0002] 热激活延迟荧光(TADF)是一种特殊的荧光现象,其发光原理是三线态T1激子在热激活作用下反向系间窜越生成单线态S1激子,S1激子辐射跃迁产生荧光,由于早期的TADF分子荧光效率低下,因此并未得到足够的重视,2009年,日本九州大学Adachi课题组首次在锡配合物中观测到TADF现象,并经过不懈的努力,2012年,Adachi课题组以咔唑为给体,二氰基苯为受体,设计合成了一系列具有不同颜色的TADF分子,其中绿光分子4CzIPN的发光性能最为优越,器件的外量子效率为 $19.3 \pm 1.5\%$,器件的激子利用率达到了100%,其研究成果发表在同年nature期刊。之后,TADF引起了研究人员的广泛关注,Kim等进一步优化了4CzIPN的器件结构,使得器件的电流效率达到了 94.5 cd/A ,功率效率为 88.6 lm/W ,外量子效率 29.6% ,器件效率接近了磷光器件的最好水平,是目前为止报道的效率最高的荧光器件。

[0003] 聚合物器件的荧光亮度和光电效率与小分子器件相比有明显不足,但是其具有优异的光电稳定性,良好的机械加工特性,可以采用旋涂、印刷或者喷墨打印的方式制成大面积柔性面板,这是小分子所无法比拟的。

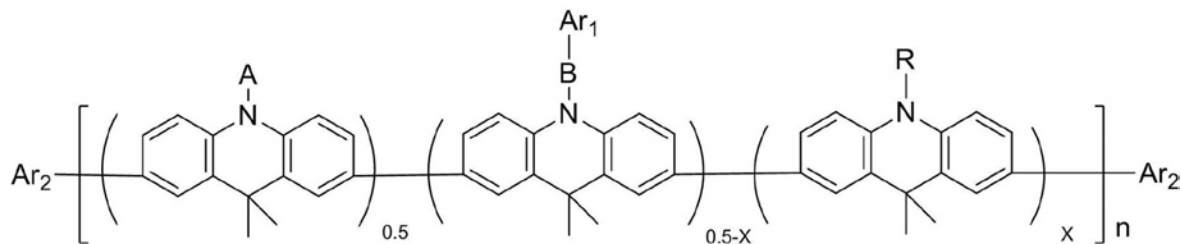
[0004] 为了充分利用TADF有机材料高效率 and 聚合物高稳定性的优点,并进一步希望通过打印、印刷、旋涂的方式制备低成本、大面积的OLED显示面板,人们尝试将TADF材料和聚合物联系在一起,希望可以得到高效率并且适于印刷的材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一,是提供一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料。本发明的共轭聚合物有机电致发光材料,以吡啶为骨架,夹杂TADF单体结构,结构新颖,并且光电性能优异,薄膜荧光量子效率位于 $47\% - 77\%$,所制备器件外量子效率最高达到 4.9% 。本发明所制备TADF共轭聚合物 $M_w: 8K - 11K$,分散系数位于 $1.6 - 2.0$,热力学性能稳定,并且在常规溶剂,例如甲苯、氯苯、二甲苯中均具有良好的溶解性,可以通过打印、印刷、旋涂的方式制备器件,适合作为大面积平板显示器的发光层。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,具有式I所示的结构:

[0007]



式 I

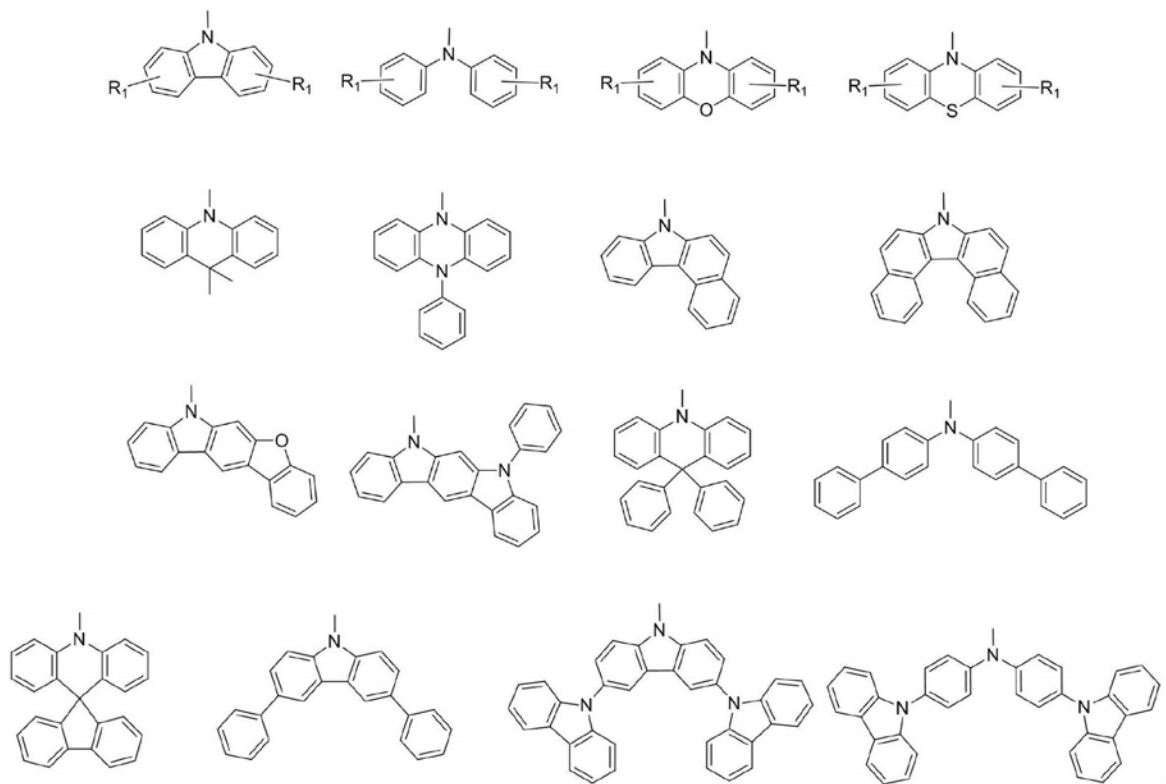
[0008] 其中,A、B分别独立选自C₁~C₁₀的直链或者支链烷基、C₁~C₁₀的含烷氧基直链或者支链烷基;Ar₁选自C₄~C₄₀取代或者非取代的芳胺基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的咪唑基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩嗪基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩噻嗪基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吩噁嗪基团、C₄~C₄₀取代或者非取代的吡啶基团或是它们的组合;Ar₂选自C₄~C₄₀取代或者非取代的芳基;R为TADF单体结构;0≤X≤0.5;n为1-100。

[0009] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0010] 进一步,所述Ar₁选自C₁₂~C₃₆取代或者非取代的芳胺基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的咪唑基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩嗪基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩噻嗪基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吩噁嗪基团、C₁₂~C₃₆取代或者非取代的吡啶基团或是它们的组合;其中,所述取代咪唑基团、取代吩嗪基团、取代吩噻嗪基团、取代吩噁嗪基团、取代吡啶基团上的取代基为C₁~C₁₀的直链或者支链烷基、C₁~C₁₀的含烷氧基直链或者支链烷基。

[0011] 更进一步,所述Ar₁为以下结构中的一种:

[0012]

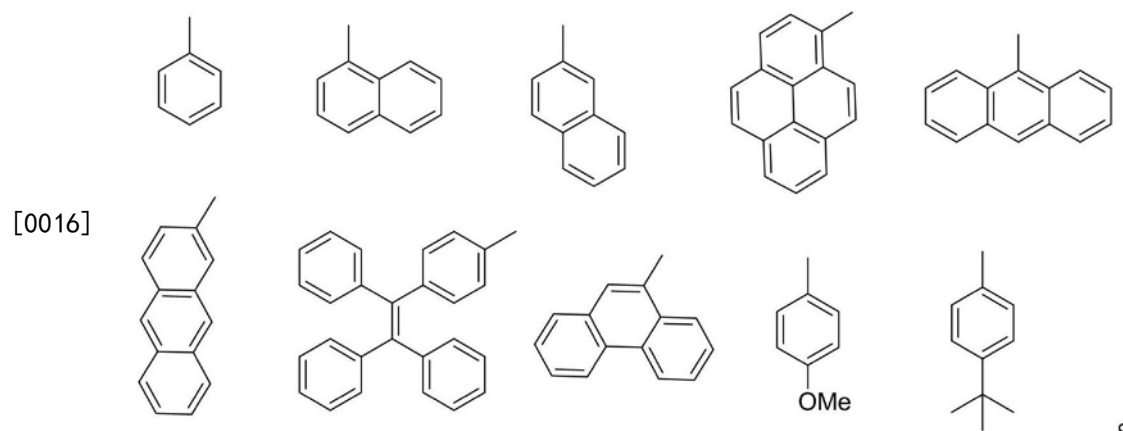


[0013] 式中,R₁为氢、C₁~C₁₀的直链或者支链烷基、C₁~C₁₀的含烷氧基直链或者支链烷

基。

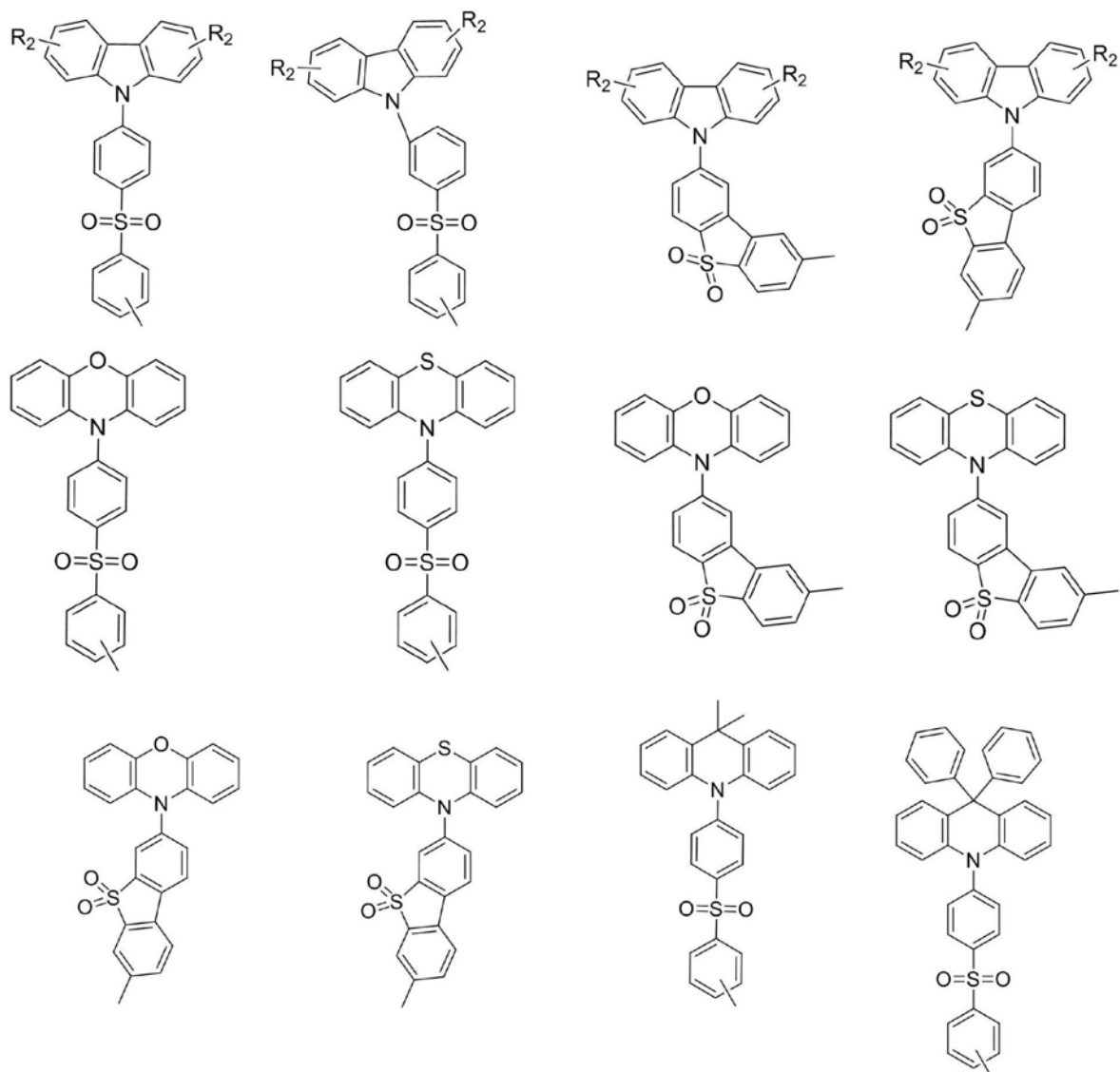
[0014] 进一步,所述Ar₂选自C₄~C₃₀取代或者非取代的芳基或杂芳基,其中,所述杂芳基中杂原子为氮、硅、硫和氧中的一种或几种。

[0015] 更进一步,所述Ar₂为以下结构中的一种:

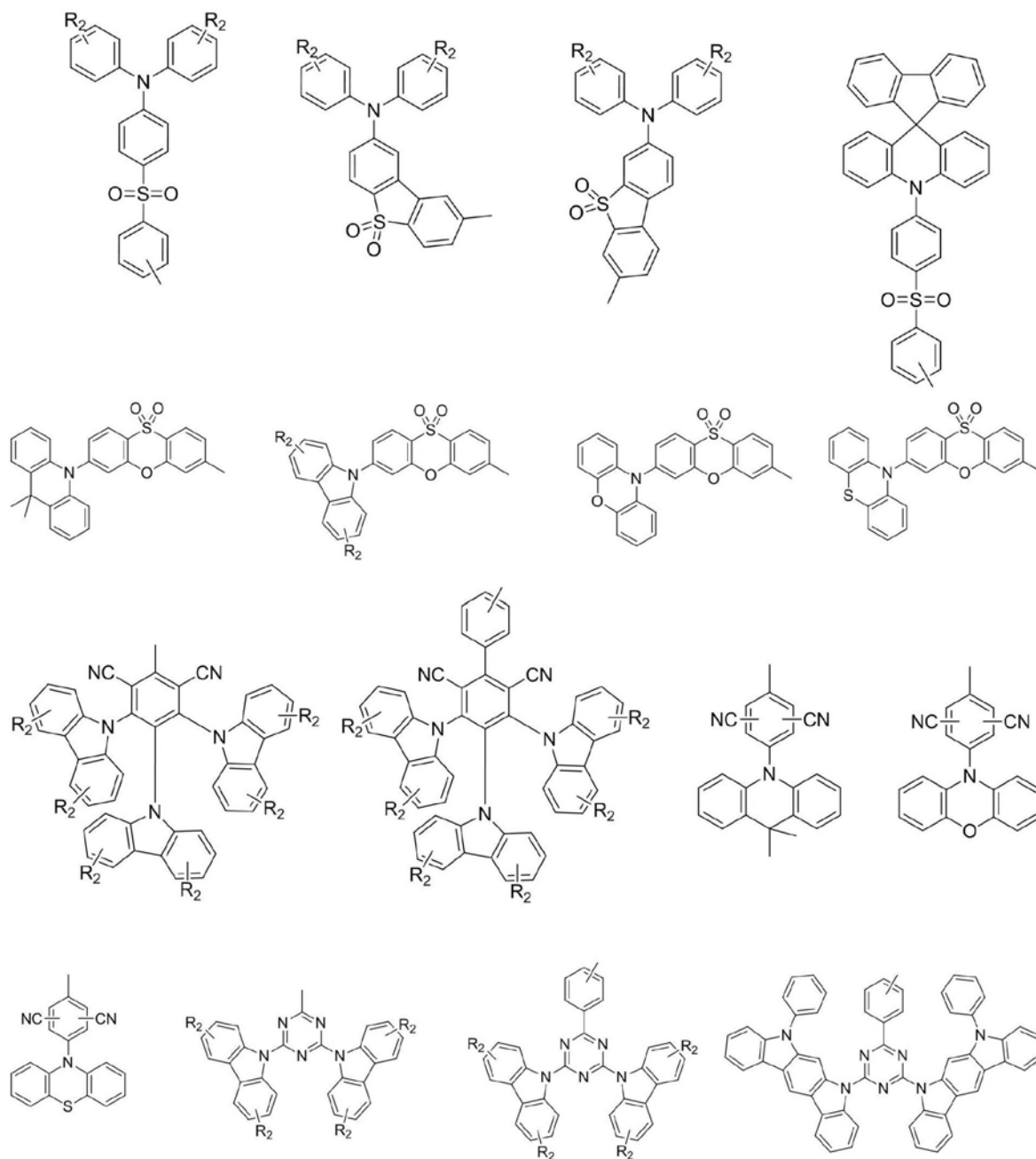


[0017] 进一步,所述TADF单体为以下结构中的一种:

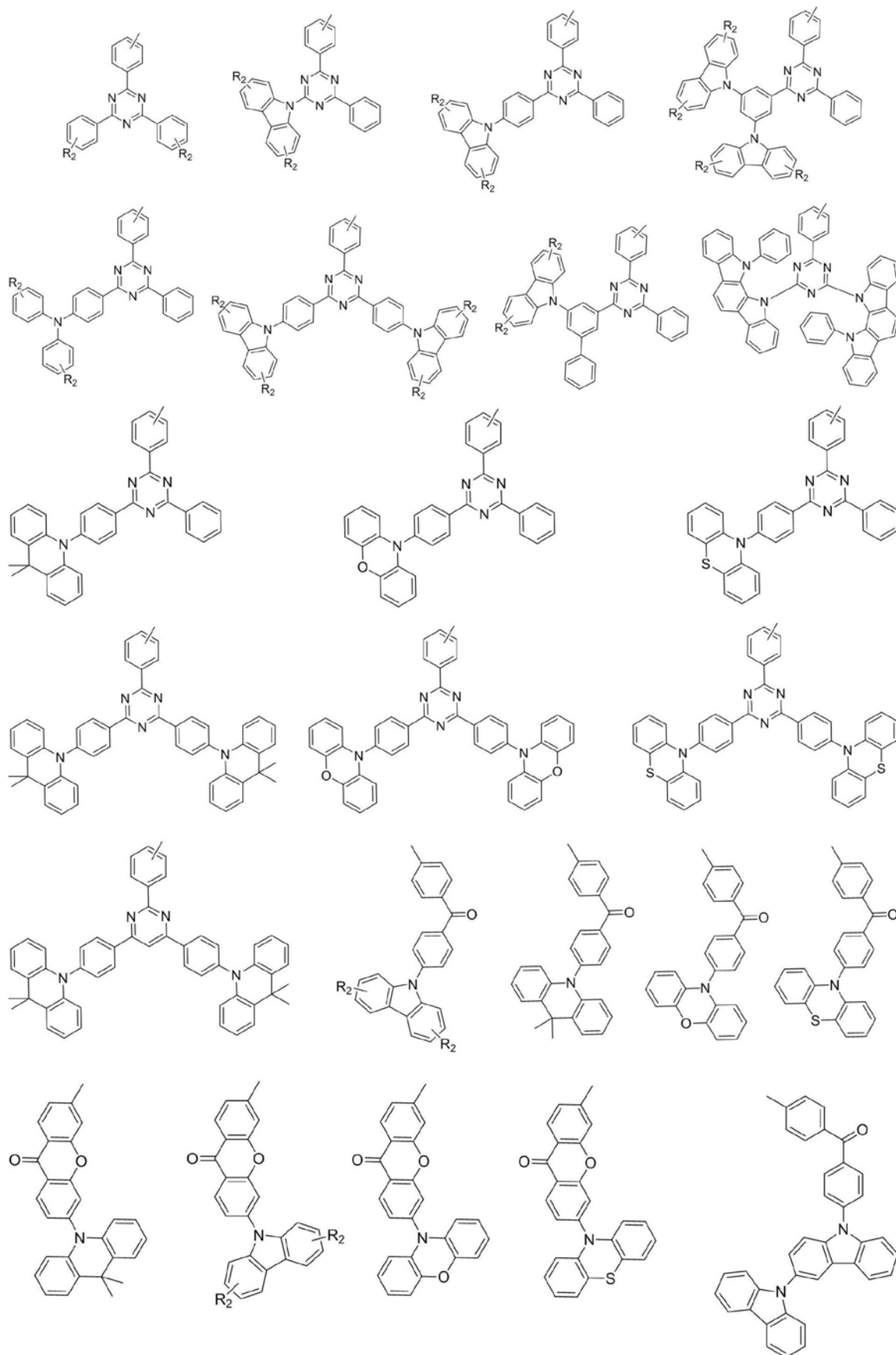
[0018]



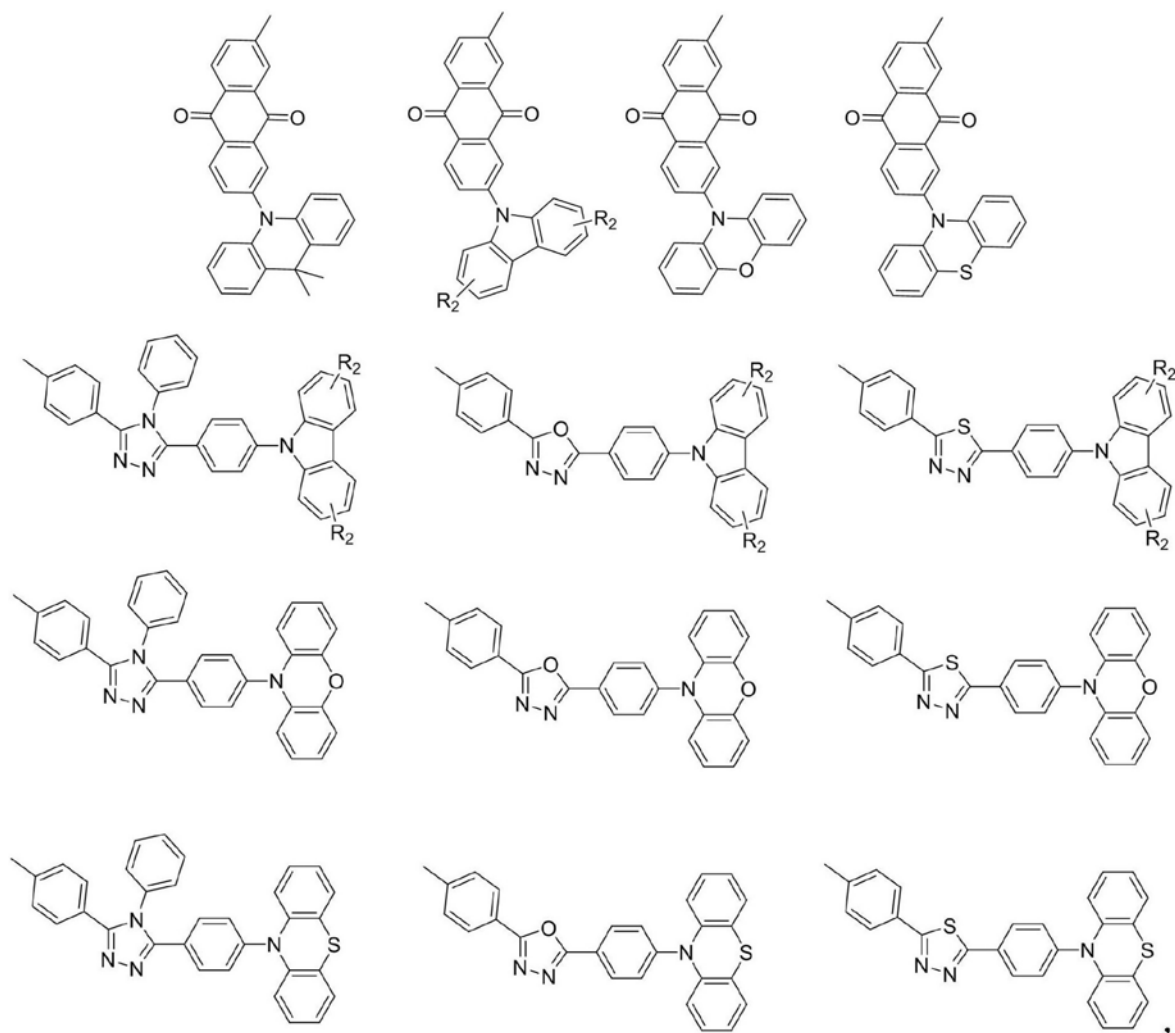
[0019]



[0020]



[0021]



[0022] 式中, R_2 为氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链或者支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的含烷氧基直链或者支链烷基。

[0023] 采用上述进一步的有益效果是: 本发明的材料合成及纯化工艺简单, 易于大量制备, 并且具有较高的分子量, 较窄的 PDI 分散系数, 良好的热力学稳定性, 并且在常规溶剂, 例如甲苯、氯苯、二甲苯等溶剂中具有良好的溶解性, 可以通过旋涂、喷墨打印或印刷方法成膜, 成膜性极佳。

[0024] 本发明的目的之二, 提供上述以吡啶为骨架的包含 TADF 单体的共轭聚合物有机电致发光材料的应用。本发明的共轭聚合物有机电致发光材料用于有机电致发光器件, 所述共轭聚合物可以以旋涂的方式成膜并作为器件的发光层。

[0025] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下: 一种如上所述的以吡啶为骨架的包含 TADF 单体的共轭聚合物有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。

[0026] 本发明的目的之三, 提供一种有机电致发光器件。本发明的有机电致发光器件, 具有启亮电压低、发光效率较高、稳定性好、使用寿命长等优点, 进而使得该聚合物电致发光材料具有很好的产业化前景。

[0027] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下: 一种有机电致发光器件, 由下层至上层, 依次为 ITO 导电玻璃衬底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、

阴极层,其中,发光层涉及到上述以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料。

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 1.本发明的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,以吡啶为骨架,夹杂TADF单体结构,结构新颖,并且光电性能优异。

[0030] 2.本发明的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,具有较高的分子量,非常好的热力学稳定性,并且在常规溶剂中具有良好的溶解性,可以通过旋涂、喷墨打印或印刷方法成膜,成膜性极佳。

[0031] 3.本发明的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,荧光量子效率较高,光谱稳定,适合作为大面积平板显示器的发光层。

[0032] 4.使用本发明的聚合物有机电致发光材料制备得到的有机电致发光器件,具有启亮电压低、发光效率较高、稳定性好、使用寿命长等优点,进而使得该聚合物电致发光材料具有很好的产业化前景。

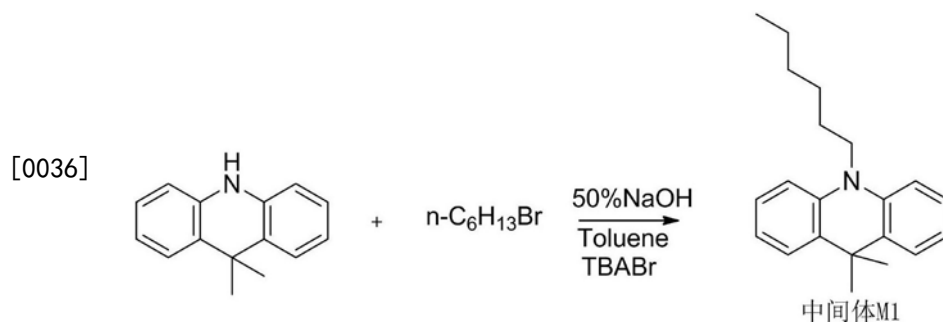
附图说明

[0033] 图1为本发明制备的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为101、ITO导电玻璃衬底,102、空穴注入层,103、空穴传输层,104、发光层,105、电子传输层,106、电子注入层,107、阴极层,其中,发光层涉及到本发明所述的有机电致发光材料。

具体实施方式

[0034] 以下结合具体附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0035] 实施例1:中间体M1的制备



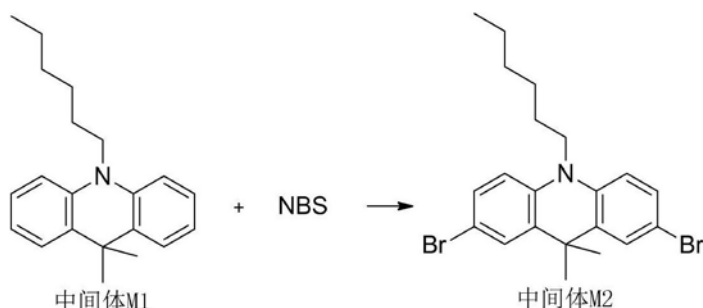
[0037] 将9,9-二甲基吡啶(20.9g,0.1mol)、甲苯(200mL)、TBABr(0.64g,2.0mmol)引入500mL三口烧瓶中,搅拌溶清。分批次倒入50wt%NaOH水溶液(50mL),防止冲温。浴温设置为100℃,搅拌升温。缓慢滴加n-C₆H₁₃Br(24.8g,0.15mol)的甲苯溶液(100mL),保温反应10-12h。加水终止反应,水洗有机相至中性,分液,无水硫酸钠干燥有机相。有机相直接过柱,除机械杂质,过柱液脱溶剂,得到浅黄色粉末状粗品,硅胶柱层析分离得到26.2g白色粉末状固体,收率:89.4%。

[0038] 质谱MS(m/e),分子式C₂₁H₂₇N,理论值293.2,测试值294.1。

[0039] 元素分析(C₂₁H₂₇N),理论值:C,85.95%;H,9.27%;N,4.77%;实测值:C,85.97%;H,9.26%;N,4.77%。

[0040] 实施例2:中间体M2的制备

[0041]



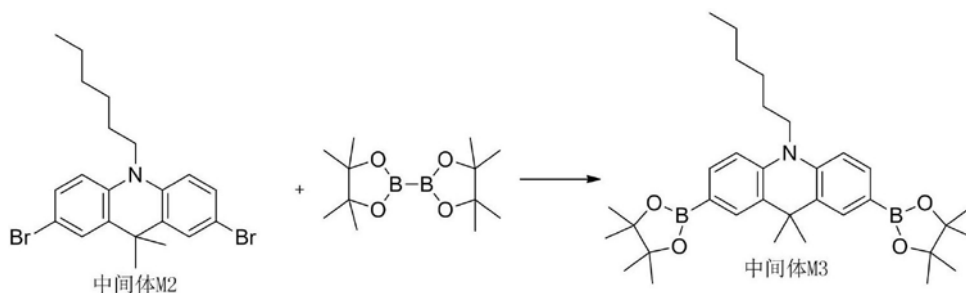
[0042] 将中间体M1 (14.7g, 0.05mol)、二氯甲烷 (200mL) 引入500mL三口烧瓶中, 0℃条件下降温搅拌溶清。缓慢滴加NBS (19.6g, 0.11mol) 的DMF溶液 (20mL), 0℃条件下保温搅拌2h, 加饱和亚硫酸钠水溶液 (50mL) 淬灭反应。水洗有机相至中性, 分液, 无水硫酸钠干燥有机相。有机相脱溶剂, 得到类白色粉末状粗品, 硅胶柱层析分离得到17.9g白色粉末状固体, 收率: 79.3%。

[0043] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{21}H_{25}Br_2N$, 理论值451.0, 测试值452.1。

[0044] 元素分析 ($C_{21}H_{25}Br_2N$), 理论值: C, 55.90%; H, 5.58%; N, 3.10%; Br, 35.42%; 实测值: C, 55.92%; H, 5.57%; N, 3.12%; Br, 35.39%。

[0045] 实施例3: 中间体M3的制备

[0046]



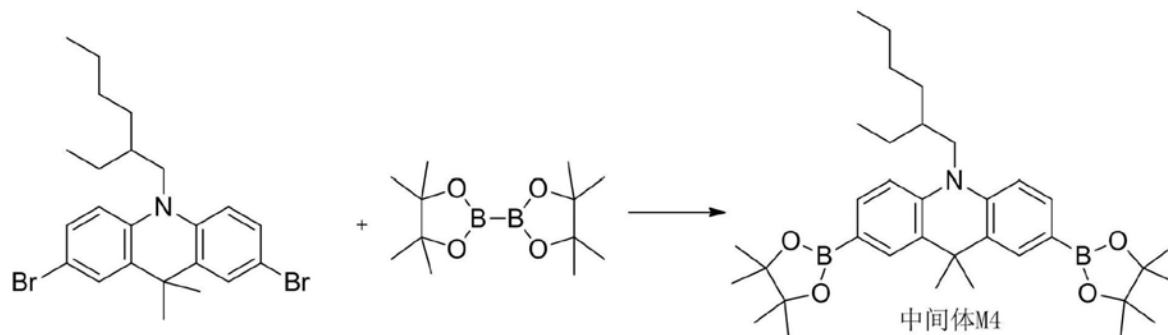
[0047] 依次向250mL三口瓶中加入中间体M2 (9.0g, 0.02mol)、双联硼酸频那醇酯 (11.2g, 0.044mol)、K0Ac (7.9g, 0.08mol)、催化剂Pd (dppf) Cl_2 (146mg, 0.2mmol)、100mL甲苯, 氮气保护下回流反应4.0h。抽滤, 滤液水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 脱溶剂。硅胶柱层析提纯, 得白色粉末状固体8.7g, 收率79.8%。

[0048] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{33}H_{49}B_2NO_4$, 理论值545.4, 测试值546.3。

[0049] 元素分析 ($C_{33}H_{49}B_2NO_4$), 理论值: C, 72.68%; H, 9.06%; B, 3.96%; N, 2.57%; O, 11.73%; 实测值: C, 72.70%; H, 9.05%; B, 3.92%; N, 2.59%; O, 11.74%。

[0050] 实施例4: 中间体M4的制备

[0051]



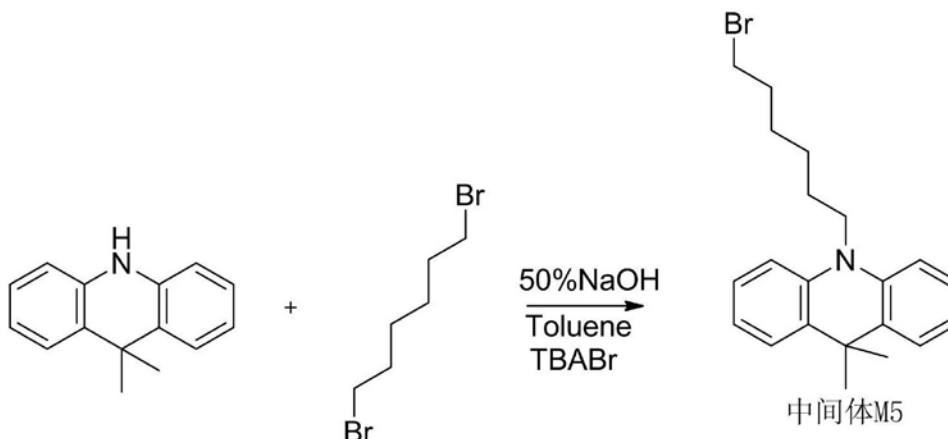
[0052] 采用与实施例3相类似的方法,使用等当量的二溴代中间体代替中间体M2,其他条件不变,得到中间体M4,白色晶体9.7g,收率84.6%。

[0053] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{35}H_{53}B_2NO_4$, 理论值573.4, 测试值574.3。

[0054] 元素分析 ($C_{35}H_{53}B_2NO_4$), 理论值C, 73.31%; H, 9.32%; B, 3.77%; N, 2.44%; O, 11.16%; 实测值C, 73.32%; H, 9.34%; B, 3.75%; N, 2.44%; O, 11.15%。

[0055] 实施例5: 中间体M5的制备

[0056]

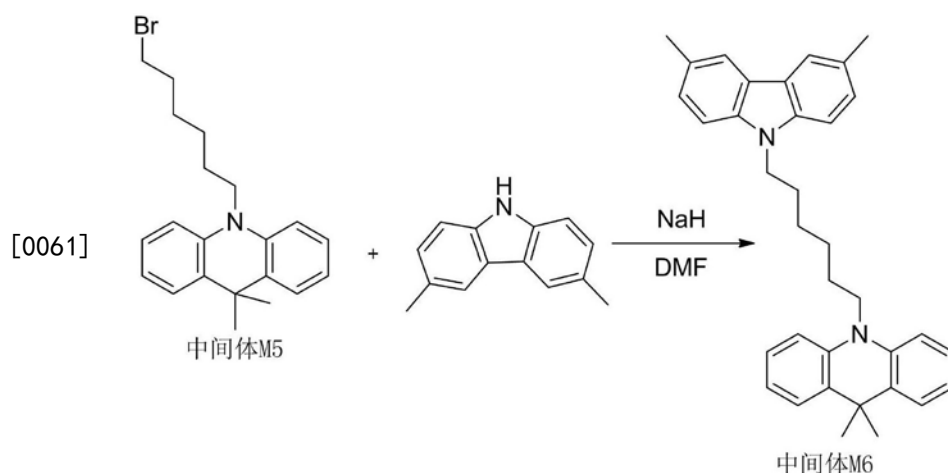


[0057] 将9,9-二甲基吡啶 (20.9g, 0.05mol)、甲苯 (100mL)、TBABr (0.32g, 1.0mmol) 引入 500mL 三口烧瓶中, 搅拌溶清。分批次倒入 50wt% NaOH 水溶液 (30mL), 防止冲温。浴温设置为 100℃, 搅拌升温。缓慢滴加 1,6-二溴正己烷 (36.6g, 0.15mol) 的甲苯溶液 (100mL), 保温反应 10 至 12h。加水终止反应, 水洗有机相至中性, 分液, 无水硫酸钠干燥有机相。有机相直接过柱, 除机械杂质, 过柱液脱溶剂, 硅胶柱层析分离得到 16.7g 白色粉末状固体, 收率: 89.8%。

[0058] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{21}H_{26}BrN$, 理论值371.1, 测试值372.1。

[0059] 元素分析 ($C_{21}H_{26}BrN$), 理论值: C, 67.74%; H, 7.04%; N, 3.76%; Br, 21.46%; 实测值: C, 67.75%; H, 7.05%; N, 3.77%; Br, 21.43%。

[0060] 实施例6: 中间体M6的制备

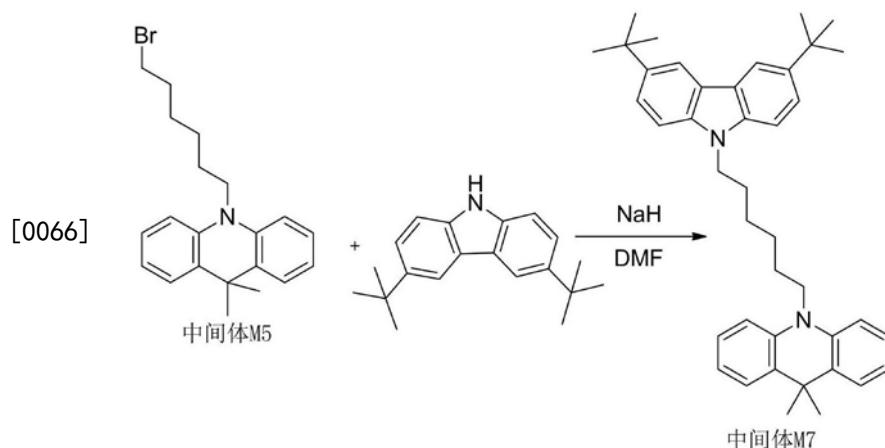


[0062] 将3,6-二甲基-9H-吡唑 (1.95g, 0.01mol)、干燥DMF溶液 (20mL) 引入100mL三口烧瓶中, 搅拌溶清, 氮气保护。分批次加入NaH (440mg, 0.011mol), 防止冲温, 室温25℃, 搅拌反应2h。缓慢滴加中间体M5 (3.7g, 0.01mol) 的THF溶液 (30mL), 滴加完毕, 浴温50℃反应12h。降至室温, 将反应液倒入100mL冰水中终止反应, 析出类白色固体。抽滤, 水洗滤饼至中性, 无水乙醇搅拌30min后抽滤, 滤饼使用甲苯/无水乙醇重结晶, 得到4.2g白色粉末状固体, 收率: 86.4%。

[0063] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{35}H_{38}N_2$, 理论值486.3, 测试值487.3。

[0064] 元素分析 ($C_{35}H_{38}N_2$), 理论值: C, 86.37%; H, 7.87%; N, 5.76%; 实测值: C, 86.35%; H, 7.88%; N, 5.77%。

[0065] 实施例7: 中间体M7的制备



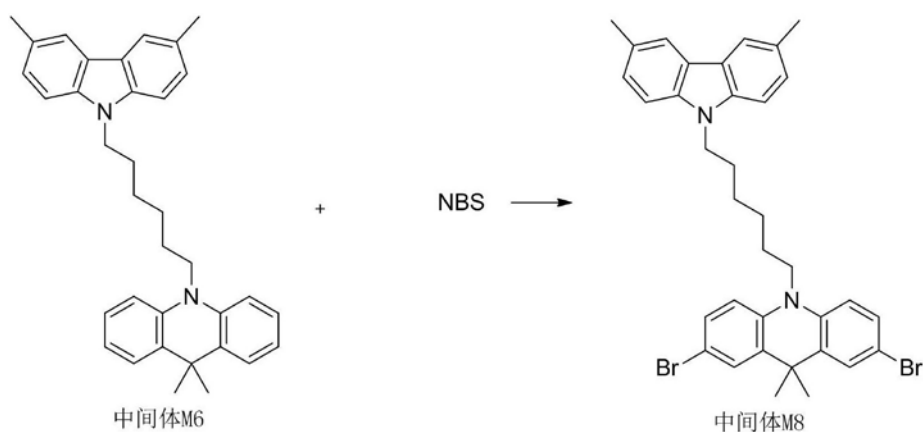
[0067] 采用与实施例6相类似的方法, 使用等当量的3,6-二叔丁基-9H-吡唑代替3,6-二甲基-9H-吡唑, 其它条件不变, 得到中间体M7, 白色晶体4.3g, 收率75.4%。

[0068] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{41}H_{50}N_2$, 理论值570.4, 测试值571.3。

[0069] 元素分析 ($C_{41}H_{50}N_2$), 理论值: C, 86.26%; H, 8.83%; N, 4.91%; 实测值: C, 86.27%; H, 8.84%; N, 4.89%。

[0070] 实施例8: 中间体M8的制备

[0071]



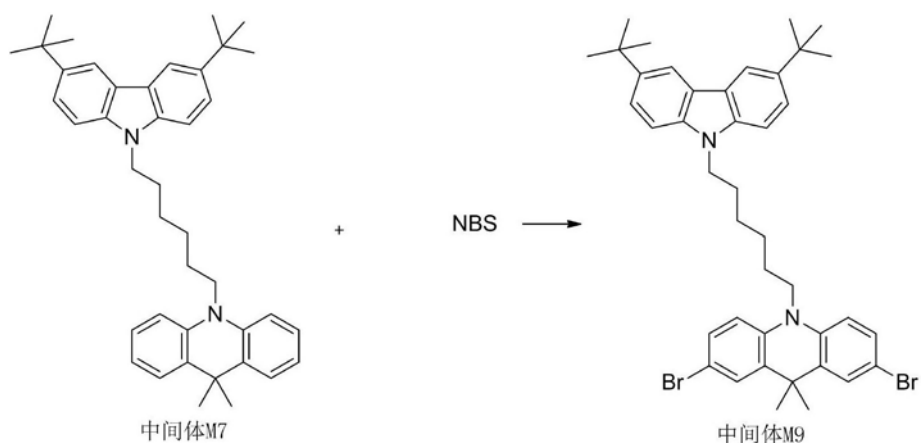
[0072] 将中间体M6 (4.9g, 0.01mol)、二氯甲烷 (100mL) 引入250mL三口烧瓶中, 0℃条件下降温搅拌溶清。缓慢滴加NBS (3.9g, 0.022mol) 的DMF溶液 (10mL), 0℃条件下保温搅拌2h, 加饱和亚硫酸钠水溶液 (50mL) 淬灭反应。水洗有机相至中性, 分液, 无水硫酸钠干燥有机相。有机相脱溶剂, 得到类白色粉末状粗品, 硅胶柱层析分离得到5.8g白色粉末状固体, 收率: 90.1%。

[0073] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{35}H_{36}Br_2N_2$, 理论值642.1, 测试值643.2。

[0074] 元素分析 ($C_{35}H_{36}Br_2N_2$), 理论值: C, 65.23%; H, 5.63%; N, 4.35%; Br, 24.80%; 实测值: C, 65.24%; H, 5.64%; N, 4.32%; Br, 24.80%。

[0075] 实施例9: 中间体M9的制备

[0076]

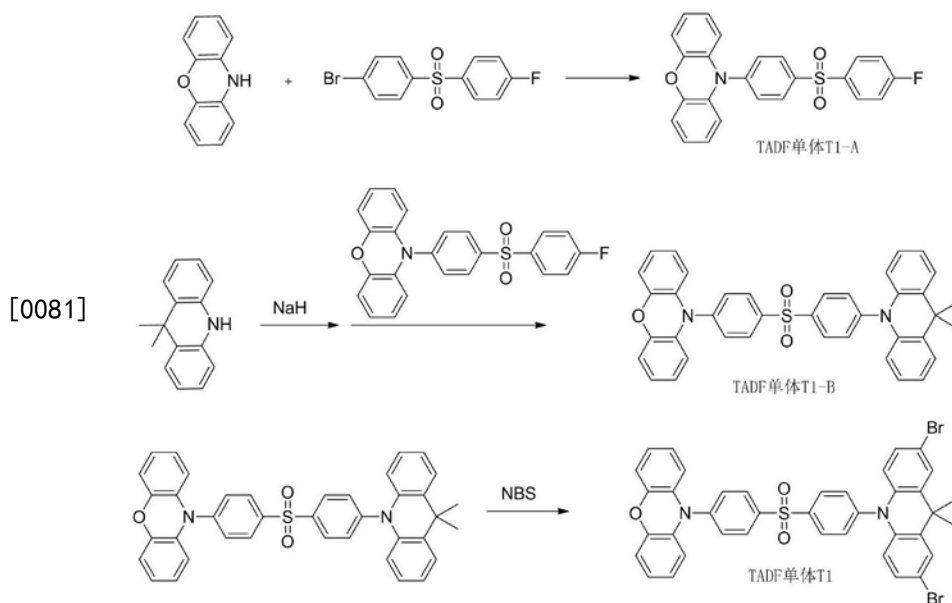


[0077] 采用与实施例8相类似的方法, 使用等当量的中间体M7代替中间体M6, 得到中间体M9, 白色固体5.7g, 收率78.3%。

[0078] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{41}H_{48}Br_2N_2$, 理论值726.2, 测试值727.2。

[0079] 元素分析 ($C_{41}H_{48}Br_2N_2$), 理论值: C, 67.58%; H, 6.64%; Br, 21.93%; N, 3.84%; 实测值: C, 67.60%; H, 6.63%; Br, 21.91%; N, 3.86%。

[0080] 实施例10: TADF单体T1的制备



[0082] TADF单体T1-A的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入吩噻嗪(2.0g, 0.011mol)、1-溴-4-((4-氟苯基)磺基)苯(3.15g,0.01mol)、邻二甲苯(50mL)、叔丁醇钠(1.92g,0.02mol),室温搅拌15min后,加入醋酸钨(23mg,0.1mmol)、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(S-phos)(84mg,0.2mmol)。浴温设置为110-120℃,氮气保护下搅拌反应6-10.0h,TLC监测原料反应完全后降温至室温。水洗有机相至中性,分液,无水硫酸钠干燥有机相,抽滤,滤液脱溶剂。柱层析提纯,提纯分离得到3.8g浅黄色粉末状固体,收率91.1%。

[0083] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{24}H_{16}FNO_3S$,理论值417.1,测试值418.0。

[0084] 元素分析($C_{24}H_{16}FNO_3S$),理论值C,69.05%;H,3.86%;F,4.55%;N,3.36%;O,11.50%;S,7.68%;实测值C,69.07%;H,3.85%;F,4.58%;N,3.32%;O,11.51%;S,7.67%。

[0085] TADF单体T1-B的制备:将9,9-二甲基吖啶(2.09g,0.01mol)、干燥DMF溶液(20mL)引入100mL三口烧瓶中,搅拌溶清,氮气保护。分批次加入NaH(440mg,0.011mol),防止冲温,室温25℃,搅拌反应2h。缓慢滴加TADF单体T1-A(4.17g,0.01mol)的THF溶液(30mL),滴加完毕,浴温50℃反应12h。降至室温,将反应液倒入100mL冰水中终止反应,析出浅黄色固体。抽滤,水洗滤饼至中性,无水乙醇搅拌30min后抽滤,柱层析提纯分离,得到5.2g浅黄色粉末状固体,收率:85.8%。

[0086] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{39}H_{30}N_2O_3S$,理论值606.2,测试值606.9。

[0087] 元素分析($C_{39}H_{30}N_2O_3S$),理论值:C,77.20%;H,4.98%;N,4.62%;O,7.91%;S,5.28%;实测值:C,77.21%;H,4.99%;N,4.60%;O,7.89%;S,5.31%。

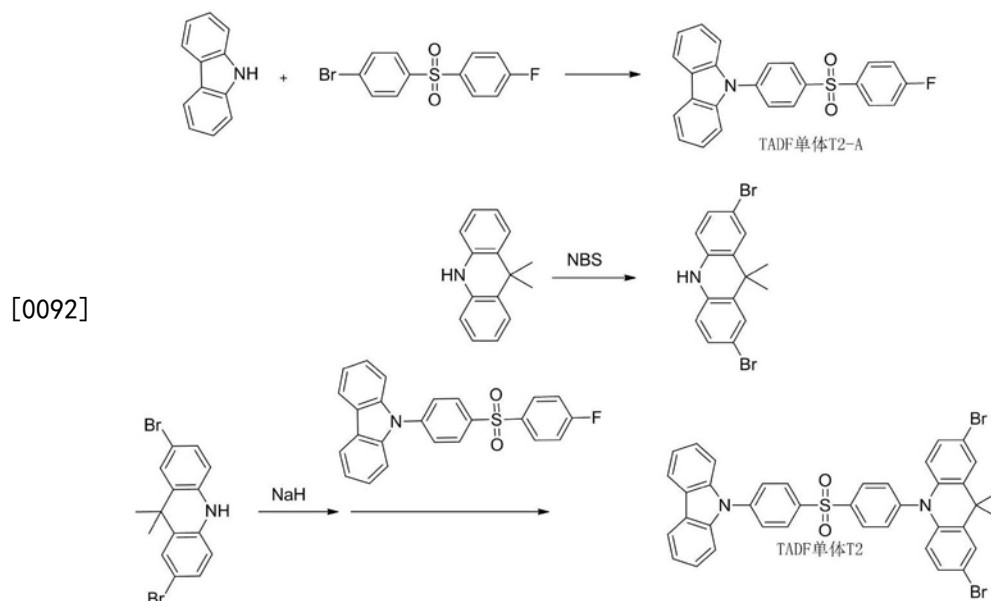
[0088] TADF单体T1的制备:将TADF单体T1-B(6.06g,0.01mol)、DMF(100mL)引入250mL三口烧瓶中,0℃条件下降温搅拌溶清,缓慢滴加NBS(3.9g,0.022mol)的DMF溶液(20mL),滴加完毕,室温25℃条件下保温搅拌5h,将反应液倒入水中,析出黄色沉淀。抽滤,水洗滤饼至中性,加入无水乙醇搅拌30min,再次抽滤,得黄色粉末状粗品。硅胶柱层析提纯分离得到4.6g浅黄色粉末状固体,收率:60.2%。

[0089] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{39}H_{28}Br_2N_2O_3S$,理论值762.0,测试值763.0。

[0090] 元素分析($C_{39}H_{28}Br_2N_2O_3S$),理论值:C,61.27%;H,3.69%;Br,20.90%;N,3.66%;

0,6.28%;S,4.19%;实测值:C,61.28%;H,3.70%;Br,20.87%;N,3.68%;O,6.24%;S,4.23%。

[0091] 实施例11:TADF单体T2的制备



[0093] TADF单体T2-A的制备:采用与实施例10中,TADF单体T1-A相类似的方法,使用等当量的咪唑代替吩噻嗪,得到TADF单体T2-A,浅黄色固体3.5g,收率87.3%。

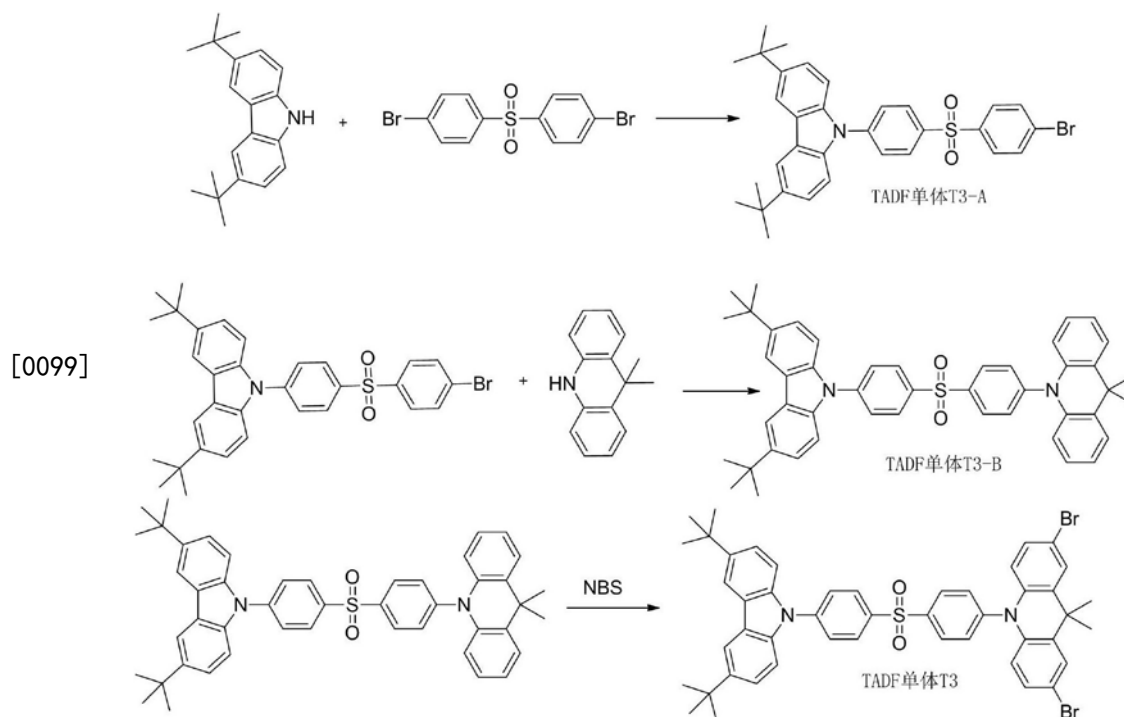
[0094] 2,7-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚的制备:将9,9-二甲基吲哚(2.09g,0.01mol)、DMF(30mL)引入100mL三口烧瓶中,0℃条件下降温搅拌溶清,缓慢滴加NBS(3.9g,0.022mol)的DMF溶液(15mL),滴加完毕,室温25℃条件下保温搅拌2h,将反应液倒入水中,析出白色沉淀。抽滤,滤饼使用无水乙醇搅拌30min,再次抽滤,得白色粉末状粗品。硅胶柱层析提纯分离得到白色粉末状固体3.0g,收率:81.7%。

[0095] TADF单体T2的制备:采用与实施例10中,TADF单体T1-B相类似的方法,使用等当量的2,7-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚代替9,9-二甲基吲哚,使用等当量的TADF单体T2-A代替TADF单体T1-A得到TADF单体T2,浅黄色固体5.7g,收率76.2%。

[0096] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{39}H_{28}Br_2N_2O_2S$,理论值746.0,测试值747.1。

[0097] 元素分析($C_{39}H_{28}Br_2N_2O_2S$),理论值:C,62.58%;H,3.77%;Br,21.35%;N,3.74%;O,4.27%;S,4.28%;实测值:C,62.60%;H,3.76%;Br,21.33%;N,3.76%;O,4.28%;S,4.27%。

[0098] 实施例12:TADF单体T3的制备



[0100] TADF单体T3-A的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入3,6-二叔丁基咔唑(3.07g,0.011mol)、4,4'-二溴苯砜(3.76g,0.01mol)、邻二甲苯(50mL)、叔丁醇钠(1.92g,0.02mol),室温搅拌15min后,加入醋酸钡(23mg,0.1mmol)、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(S-phos)(84mg,0.2mmol)。浴温设置为110-120℃,氮气保护下搅拌反应6.0-10.0h,TLC监测原料反应完全后降温至室温。水洗有机相至中性,分液,无水硫酸钠干燥有机相,抽滤,滤液脱溶剂。柱层析提纯,提纯分离得到2.1g浅黄色粉末状固体,收率36.6%。

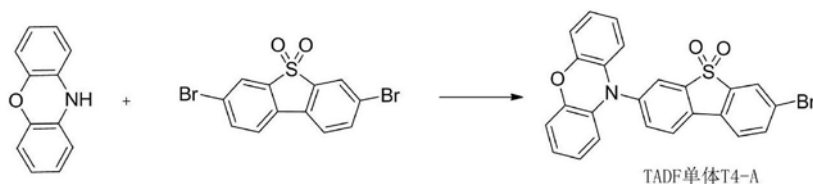
[0101] TADF单体T3-B的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入9,9-二甲基吡啶(2.30g,0.011mol)、TADF单体T3-A(5.74g,0.01mol)、邻二甲苯(80mL)、叔丁醇钠(1.92g,0.02mol),室温搅拌15min后,加入醋酸钡(23mg,0.1mmol)、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(S-phos)(84mg,0.2mmol)。浴温设置为110-120℃,氮气保护下搅拌反应6.0-10.0h,TLC监测原料反应完全后降温至室温。水洗有机相至中性,分液,无水硫酸钠干燥有机相,抽滤,滤液脱溶剂。柱层析提纯,提纯分离得到6.4g浅黄色粉末状固体,收率91.2%。

[0102] TADF单体T3的制备:将TADF单体T3-B(7.02g,0.01mol)、DMF(100mL)引入250mL三口烧瓶中,0℃条件下降温搅拌溶清,缓慢滴加NBS(3.9g,0.022mol)的DMF溶液(20mL),滴加完毕,室温25℃条件下保温搅拌5h,将反应液倒入水中,析出黄色沉淀。抽滤,水洗滤饼至中性,加入无水乙醇搅拌30min,再次抽滤,得黄色粉末状粗品。硅胶柱层析提纯分离得到浅黄色粉末状固体7.4g,收率:86.0%。

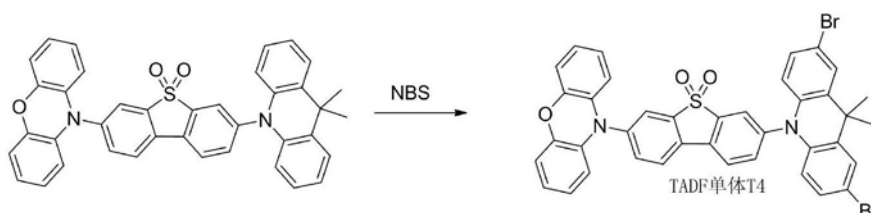
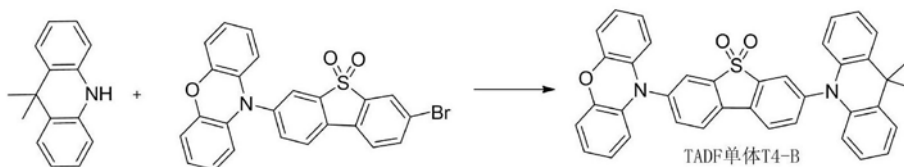
[0103] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{47}H_{44}Br_2N_2O_2S$,理论值858.1,测试值859.0。

[0104] 元素分析($C_{47}H_{44}Br_2N_2O_2S$),理论值:C,65.58%;H,5.15%;Br,18.57%;N,3.25%;O,3.72%;S,3.73%;实测值:C,65.59%;H,5.15%;Br,18.59%;N,3.23%;O,3.70%;S,3.74%。

[0105] 实施例13:TADF单体T4的制备



[0106]



[0107] TADF单体T4-A的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-A相类似的方法,使用等当量的吩噻嗪代替3,6-二叔丁基咔唑,使用等当量的3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩5,5-二氧化代替4,4'-二溴苯砜得到TADF单体T4-A,得到棕黄色固体3.1g,收率65.1%。

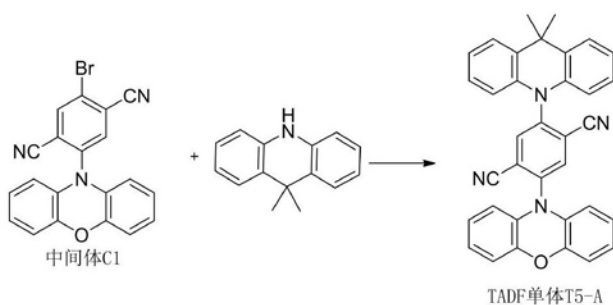
[0108] TADF单体T4-B的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-B相类似的方法,使用等当量的TADF单体T4-A代替TADF单体T3-A,得到黄色固体5.2g,收率86.1%。

[0109] TADF单体T4的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3相类似的方法,使用等当量的TADF单体T4-B代替TADF单体T3-B,得到黄色固体5.4g,收率70.9%。

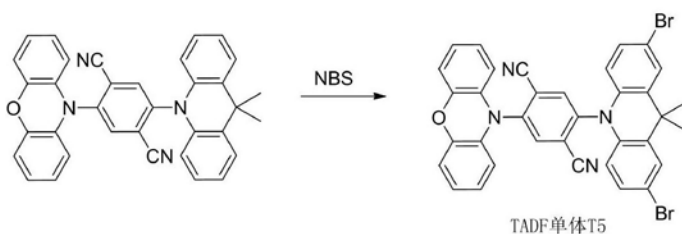
[0110] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{39}H_{26}Br_2N_2O_3S$, 理论值760.0, 测试值761.0。

[0111] 元素分析 ($C_{39}H_{26}Br_2N_2O_3S$), 理论值:C, 61.43%; H, 3.44%; Br, 20.96%; N, 3.67%; O, 6.29%; S, 4.21%; 实测值:C, 61.45%; H, 3.47%; Br, 20.90%; N, 3.68%; O, 6.27%; S, 4.23%。

[0112] 实施例14:TADF单体T5的制备



[0113]



[0114] TADF单体T5-A的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入中间体C1

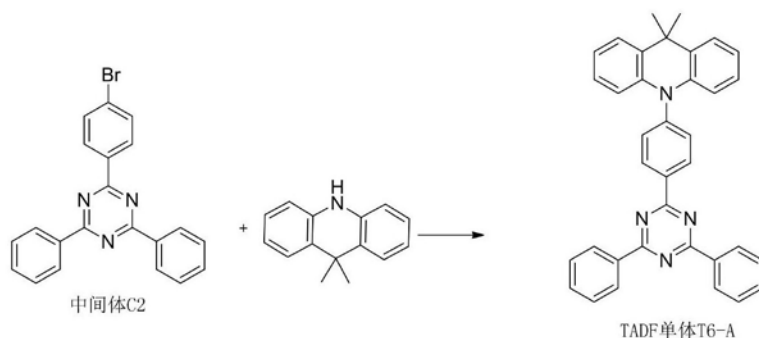
(3.88g, 0.01mol)、9,9-二甲基吖啶 (2.30g, 0.011mol)、邻二甲苯 (50mL)、叔丁醇钠 (1.92g, 0.02mol), 室温搅拌15min后, 加入醋酸钨 (23mg, 0.1mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (58mg, 0.2mmol)。浴温设置为120-140℃, 氮气保护下搅拌反应10.0-12.0h, TLC监测原料反应完全后降温至室温。水洗有机相至中性, 分液, 无水硫酸钠干燥有机相, 抽滤, 滤液脱溶剂。柱层析提纯, 提纯分离得到3.7g黄绿色粉末状固体, 收率71.6%。

[0115] TADF单体T5的制备: 将TADF单体T5-A (5.16g, 0.01mol)、DMF (150mL) 引入250mL三口烧瓶中, 0℃条件下降温搅拌溶清, 缓慢滴加NBS (3.9g, 0.022mol) 的DMF溶液 (20mL), 滴加完毕, 室温25℃条件下保温搅拌5-6h, 将反应液倒入水中, 析出棕黄色沉淀。抽滤, 水洗滤饼至中性, 滤饼使用无水乙醇搅拌30min, 再次抽滤, 得浅棕黄色粉末状固体。硅胶柱层析提纯分离得到黄绿色粉末状固体5.8g, 收率: 86.1%。

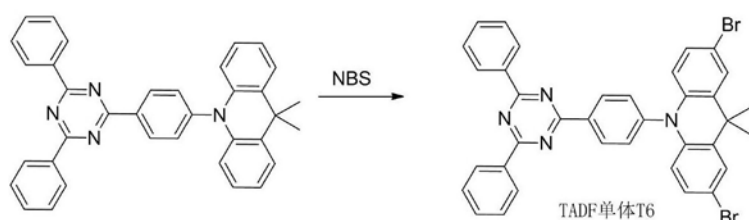
[0116] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{35}H_{22}Br_2N_4O$, 理论值672.0, 测试值673.0。

[0117] 元素分析 ($C_{35}H_{22}Br_2N_4O$), 理论值: C, 62.33%; H, 3.29%; Br, 23.70%; N, 8.31%; O, 2.37%; 实测值: C, 62.34%; H, 3.30%; Br, 23.67%; N, 8.30%; O, 2.39%。

[0118] 实施例15: TADF单体T6的制备



[0119]



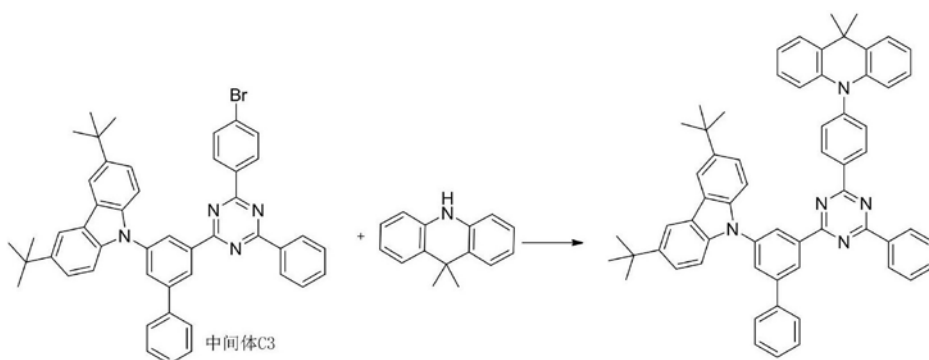
[0120] TADF单体T6-A的制备: 采用与实施例14中, TADF单体T5-A相类似的方法, 使用等当量的中间体C2代替中间体C1, 得到浅黄色或类白色固体4.6g, 收率89.1%。

[0121] TADF单体T6的制备: 采用与实施例14中, TADF单体T5相类似的方法, 使用等当量的TADF单体T6-A代替TADF单体T5-A, 得到浅黄色固体6.0g, 收率89.0%。

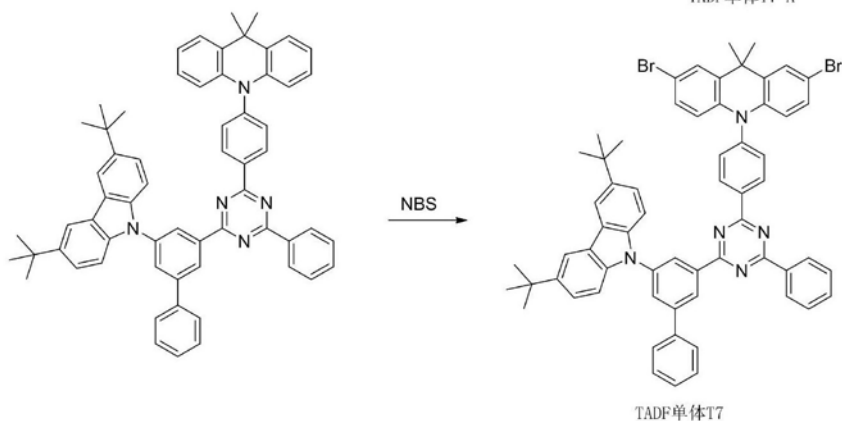
[0122] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{36}H_{26}Br_2N_4$, 理论值672.0, 测试值672.9。

[0123] 元素分析 ($C_{36}H_{26}Br_2N_4$), 理论值: C, 64.11%; H, 3.89%; Br, 23.70%; N, 8.31%; 实测值: C, 64.14%; H, 3.90%; Br, 23.68%; N, 8.28%。

[0124] 实施例16: TADF单体T7的制备



[0125]



[0126] TADF单体T7-A的制备:采用与实施例14中,TADF单体T5-A相类似的方法,使用等当量的中间体C3代替中间体C1,得到黄色固体5.9g,收率67.8%。

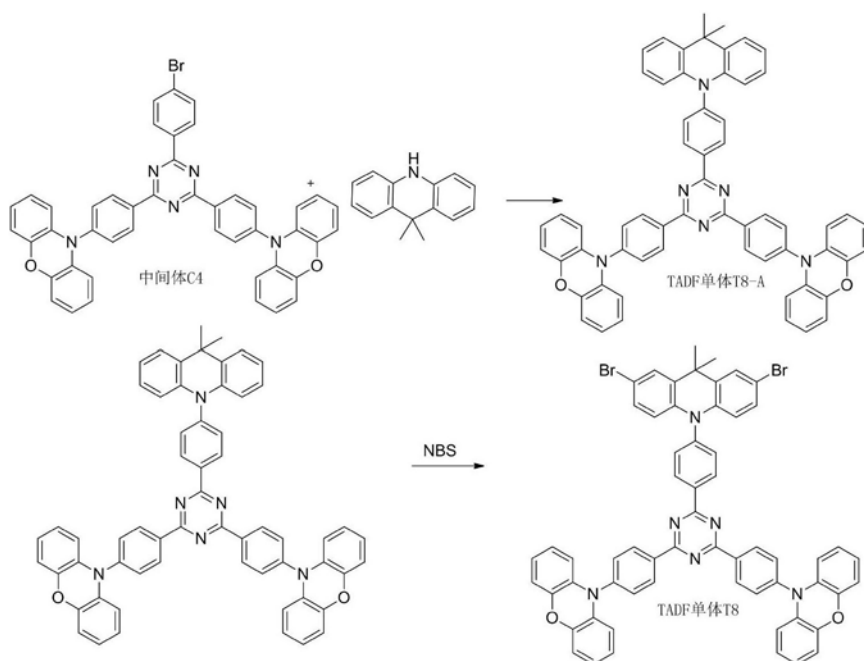
[0127] TADF单体T7的制备:采用与实施例14中,TADF单体T5相类似的方法,使用等当量的TADF单体T7-A代替TADF单体T5-A,得到黄色固体8.1g,收率78.8%。

[0128] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{62}H_{53}Br_2N_5$, 理论值1025.3, 测试值1026.2。

[0129] 元素分析 ($C_{62}H_{53}Br_2N_5$), 理论值:C, 72.44%; H, 5.20%; Br, 15.55%; N, 6.81%; 实测值:C, 72.45%; H, 5.21%; Br, 15.52%; N, 6.82%。

[0130] 实施例17:TADF单体T8的制备

[0131]



[0132] TADF单体T8-A的制备:采用与实施例14中,TADF单体T5-A相类似的方法,使用等当量的中间体C4代替中间体C1,得到白色固体6.9g,收率78.5%。

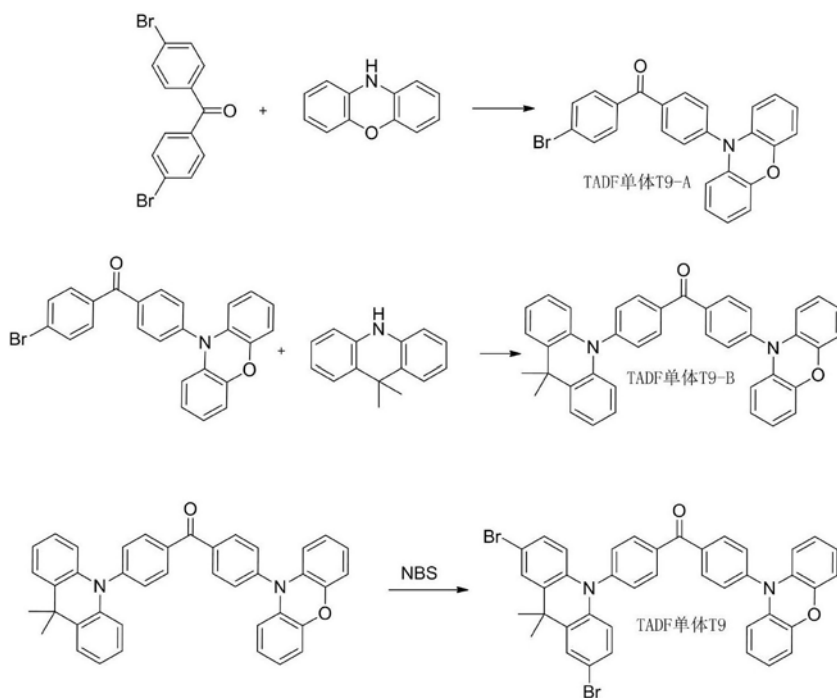
[0133] TADF单体T8的制备:采用与实施例14中,TADF单体T5相类似的方法,使用等当量的TADF单体T8-A代替TADF单体T5-A,得到白色固体7.8g,收率75.2%。

[0134] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{60}H_{40}Br_2N_6O_2$, 理论值1034.2, 测试值1035.1。

[0135] 元素分析 ($C_{60}H_{40}Br_2N_6O_2$), 理论值:C, 69.51%; H, 3.89%; Br, 15.41%; N, 8.11%; O, 3.09%; 实测值:C, 69.54%; H, 3.90%; Br, 15.38%; N, 8.10%; O, 3.08%。

[0136] 实施例18:TADF单体T9的制备

[0137]



[0138] TADF单体T9-A的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-A相类似的方法,使用等当量的4,4'-二溴二苯甲酮代替4,4'-二溴苯砜,使用等当量的吩噻嗪代替3,6-二叔丁基咔

唑,得到白色固体2.6g,收率58.8%。

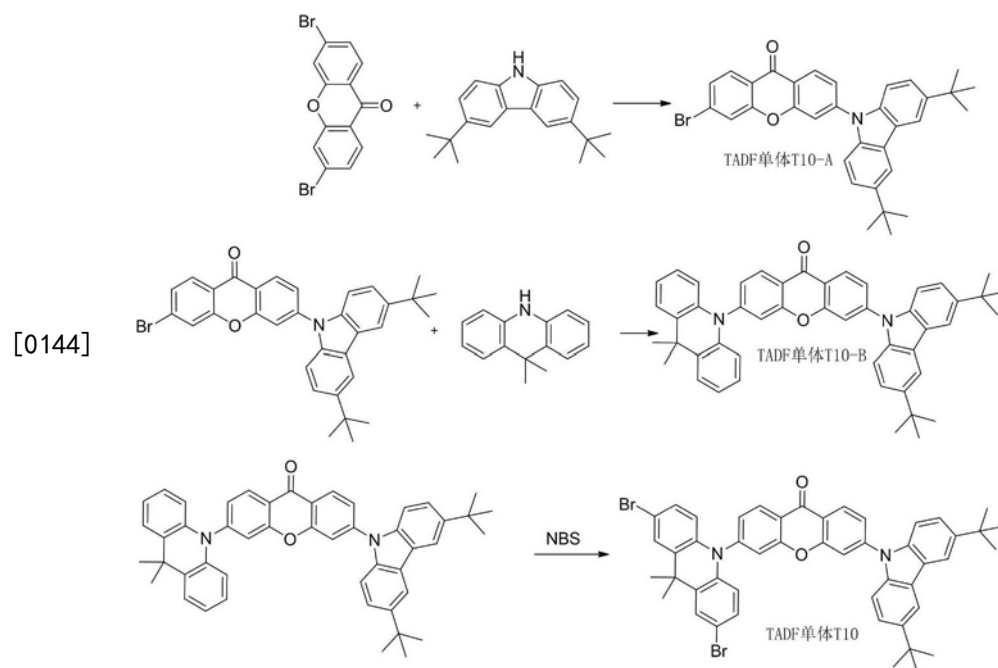
[0139] TADF单体T9-B的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-B相类似的方法,使用等当量的TADF单体T9-A代替TADF单体T3-A,得到白色固体4.6g,收率80.7%。

[0140] TADF单体T9的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3相类似的方法,使用等当量的TADF单体T9-B代替TADF单体T3-B,得到黄色固体6.3g,收率86.5%。

[0141] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{40}H_{28}Br_2N_2O_2$, 理论值726.1, 测试值727.0。

[0142] 元素分析 ($C_{40}H_{28}Br_2N_2O_2$), 理论值:C, 65.95%; H, 3.87%; Br, 21.94%; N, 3.85%; O, 4.39%; 实测值:C, 65.90%; H, 3.89%; Br, 21.95%; N, 3.86%; O, 4.40%。

[0143] 实施例19:TADF单体T10的制备



[0145] TADF单体T10-A的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-A相类似的方法,使用等当量的3,6-二溴-9H-氧杂蒽-9-酮代替4,4'-二溴苯砜,得到类白色固体2.4g,收率43.5%。

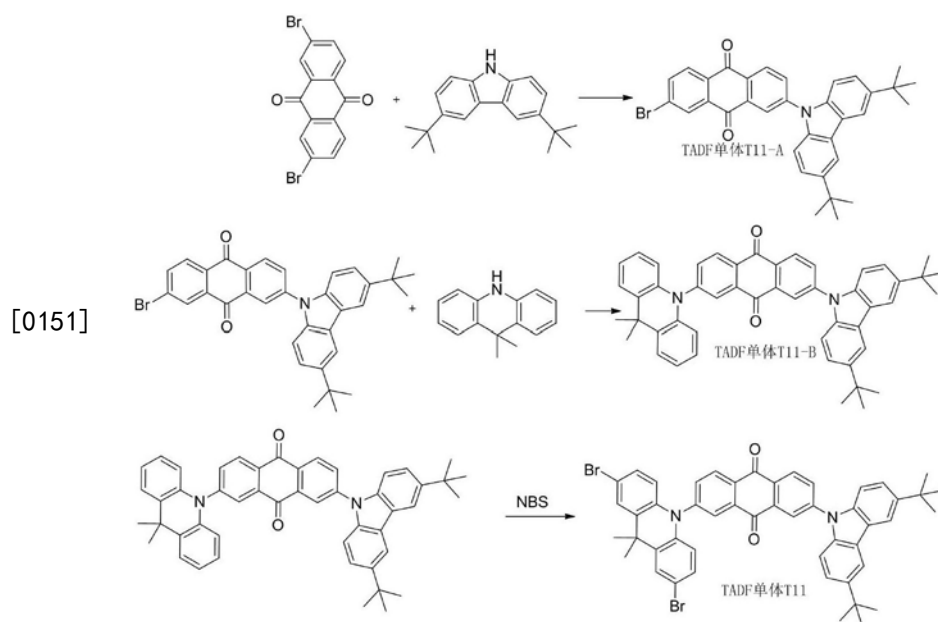
[0146] TADF单体T10-B的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-B相类似的方法,使用等当量的TADF单体T10-A代替TADF单体T3-A,得到类白色固体5.2g,收率76.5%。

[0147] TADF单体T10的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3相类似的方法,使用等当量的TADF单体T10-B代替TADF单体T3-B,得到白色固体7.6g,收率90.7%。

[0148] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{48}H_{42}Br_2N_2O_2$, 理论值836.2, 测试值837.1。

[0149] 元素分析 ($C_{48}H_{42}Br_2N_2O_2$), 理论值:C, 68.74%; H, 5.05%; Br, 19.05%; N, 3.34%; O, 3.82%; 实测值:C, 68.75%; H, 5.07%; Br, 19.01%; N, 3.35%; O, 3.82%。

[0150] 实施例20:TADF单体T11的制备



[0152] TADF单体T11-A的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-A相类似的方法,使用等当量的2,7-二溴蒽-9,10-二酮代替4,4'-二溴苯砜,得到类白色固体2.1g,收率37.2%。

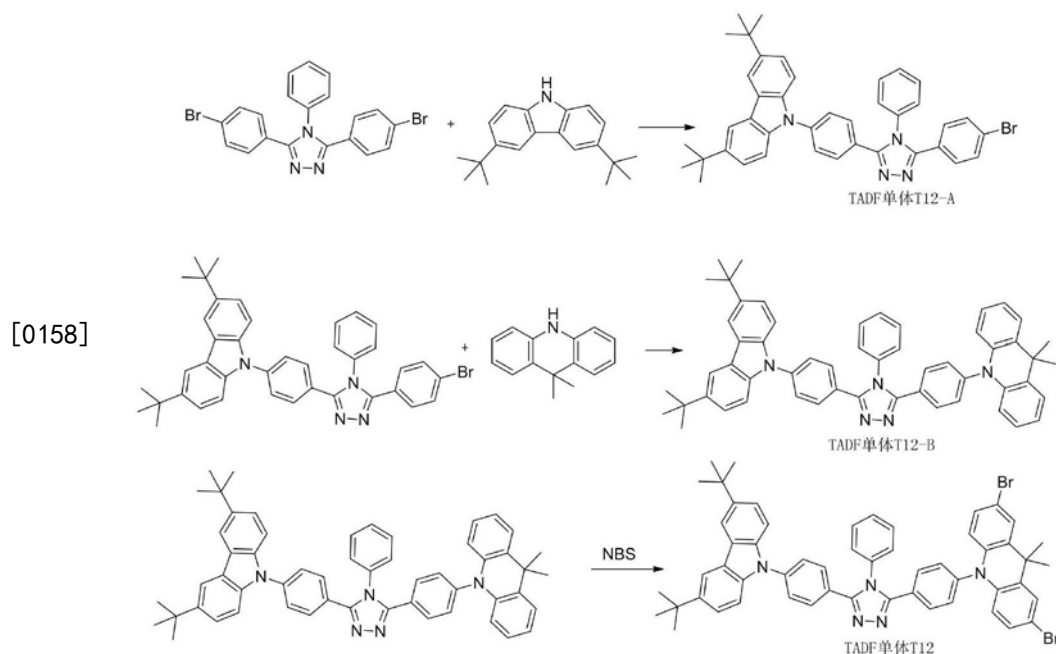
[0153] TADF单体T11-B的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-B相类似的方法,使用等当量的TADF单体T11-A代替TADF单体T3-A,得到黄色固体5.7g,收率82.4%。

[0154] TADF单体T11的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3相类似的方法,使用等当量的TADF单体T11-B代替TADF单体T3-B,得到黄色固体5.2g,收率61.3%。

[0155] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{49}H_{42}Br_2N_2O_2$, 理论值848.2, 测试值849.2。

[0156] 元素分析 ($C_{49}H_{42}Br_2N_2O_2$), 理论值:C, 69.18%; H, 4.98%; Br, 18.79%; N, 3.29%; O, 3.76%; 实测值:C, 69.17%; H, 4.97%; Br, 18.77%; N, 3.31%; O, 3.78%。

[0157] 实施例21:TADF单体T12的制备



[0159] TADF单体T12-A的制备:采用与实施例12中,TADF单体T3-A相类似的方法,使用等当量的3,5-二(4-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑代替4,4'-二溴苯砜,得到黄绿色固体

1.9g, 收率29.1%。

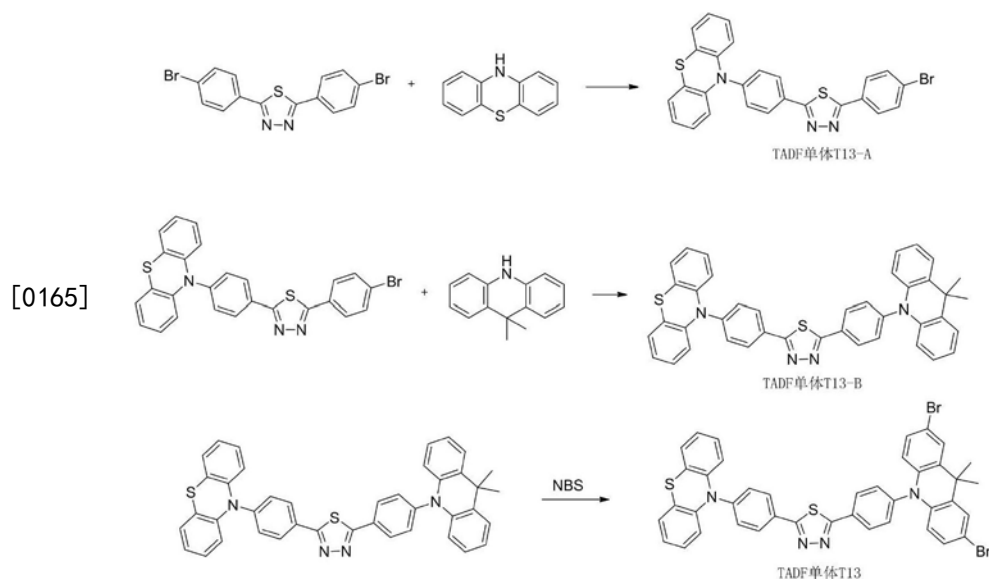
[0160] TADF单体T12-B的制备: 采用与实施例12中, TADF单体T3-B相类似的方法, 使用等当量的TADF单体T12-A代替TADF单体T3-A, 得到黄色固体6.1g, 收率78.0%。

[0161] TADF单体T12的制备: 采用与实施例12中, TADF单体T3相类似的方法, 使用等当量的TADF单体T12-B代替TADF单体T3-B, 得到黄色固体7.5g, 收率79.8%。

[0162] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{55}H_{49}Br_2N_5$, 理论值937.2, 测试值938.2。

[0163] 元素分析 ($C_{55}H_{49}Br_2N_5$), 理论值: C, 70.29%; H, 5.26%; Br, 17.00%; N, 7.45%; 实测值: C, 70.30%; H, 5.28%; Br, 17.03%; N, 7.39%。

[0164] 实施例22: TADF单体T13的制备



[0166] TADF单体T13-A的制备: 采用与实施例12中, TADF单体T3-A相类似的方法, 使用等当量的2,5-二(4-溴苯基)-1,3,4-噻二唑代替4,4'-二溴苯砜, 使用等当量的吩噻嗪代替3,6-二叔丁基呋唑得到棕黄色固体2.8g, 收率54.5%。

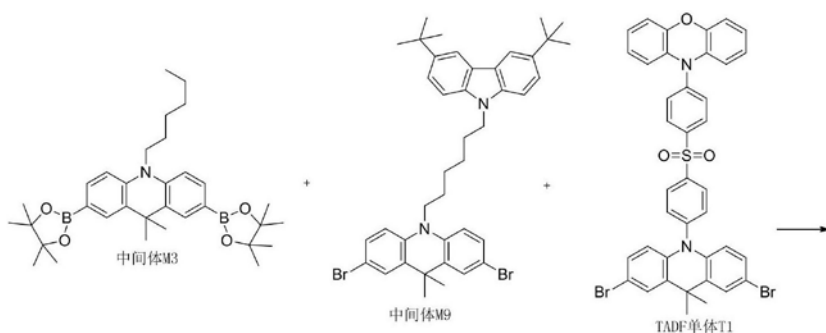
[0167] TADF单体T13-B的制备: 采用与实施例12中, TADF单体T3-B相类似的方法, 使用等当量的TADF单体T13-A代替TADF单体T3-A, 得到暗黄色固体5.7g, 收率88.8%。

[0168] TADF单体T13的制备: 采用与实施例12中, TADF单体T3相类似的方法, 使用等当量的TADF单体T13-B代替TADF单体T3-B, 得到黄色固体6.3g, 收率78.7%。

[0169] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{41}H_{28}Br_2N_4S_2$, 理论值798.0, 测试值799.1。

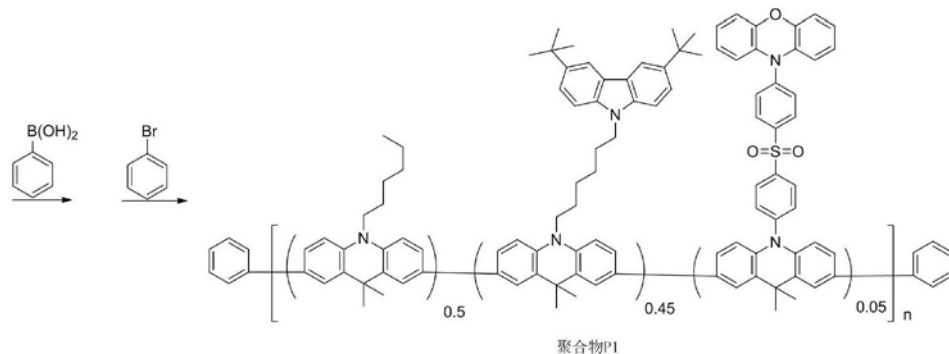
[0170] 元素分析 ($C_{41}H_{28}Br_2N_4S_2$), 理论值: C, 61.51%; H, 3.53%; Br, 19.96%; N, 7.00%; S, 8.01%; 实测值: C, 61.54%; H, 3.50%; Br, 19.97%; N, 7.01%; S, 7.98%。

[0171] 实施例23: 聚合物P1的制备



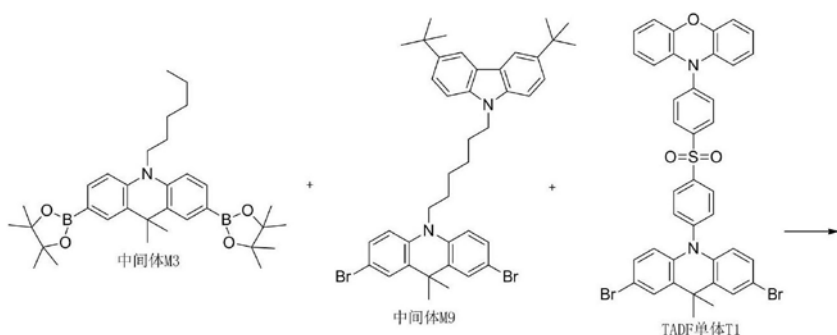
[0172]

X=0.05。



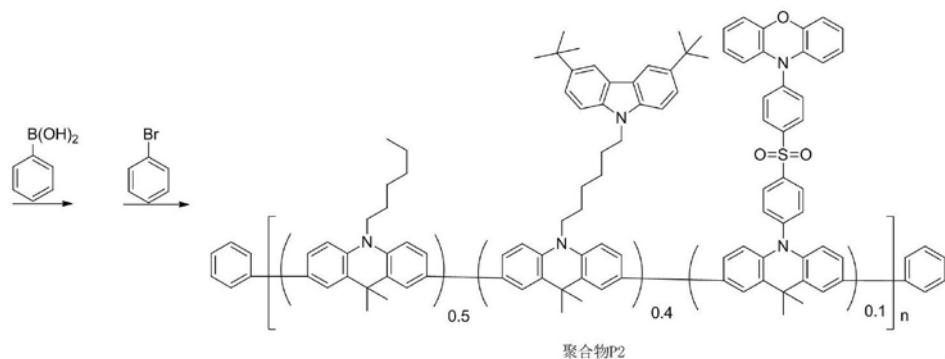
[0173] 高纯氮气保护环境下,依次向50mL高压釜中加入中间体M3 (545mg,1mmol)、中间体M9 (655mg,0.9mmol)、TADF单体T1 (76mg,0.1mmol)、甲苯 (20mL)、碳酸钾 (414mg,3.0mmol)、四丁基溴化铵 (32mg,0.1mmol)、去离子水 (4mL),室温搅拌15min后,加入醋酸钯 (45mg,0.2mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (116mg,0.4mmol),使用高纯氮气充分置换后封闭体系。温度设置为100-110℃,搅拌反应48h。加入苯硼酸 (25mg,0.2mmol) 封端,继续反应12h,再加入溴苯 (157mg,1.0mmol) 封端,继续反应12h,冷却至室温。过硅胶柱,除去机械杂质及盐,过柱液脱溶剂,使用甲苯/无水乙醇重结晶,抽滤得棕绿色固体。柱层析提纯分离得到0.31g绿色粉末状固体,收率35.9%。

[0174] 实施例24:聚合物P2的制备



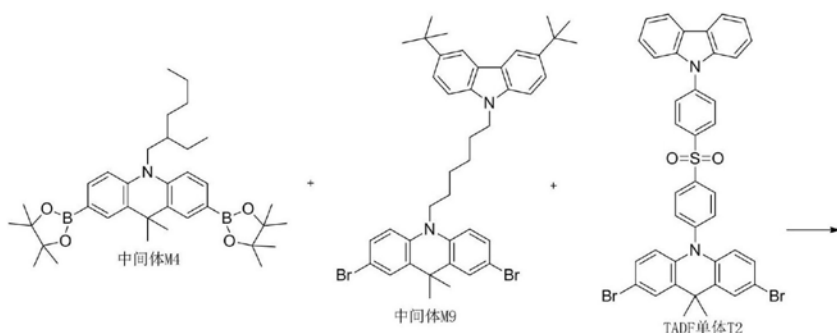
[0175]

X=0.1。



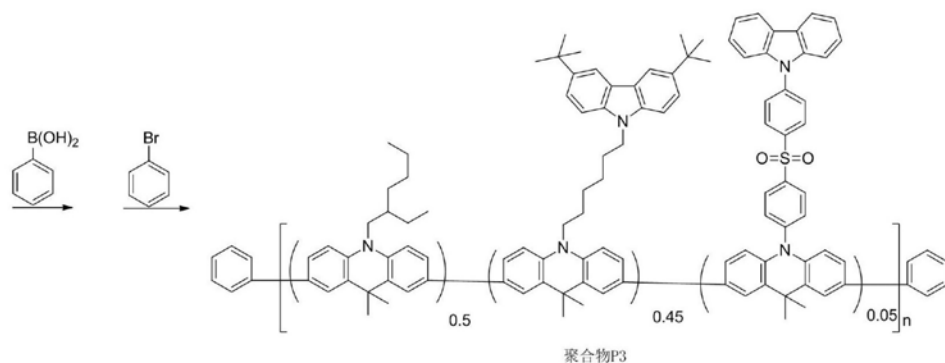
[0176] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间体M3 (545mg, 1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T1 (153mg, 0.2mmol),其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.46g黄绿色粉末状固体,收率53.1%。

[0177] 实施例25:聚合物P3的制备



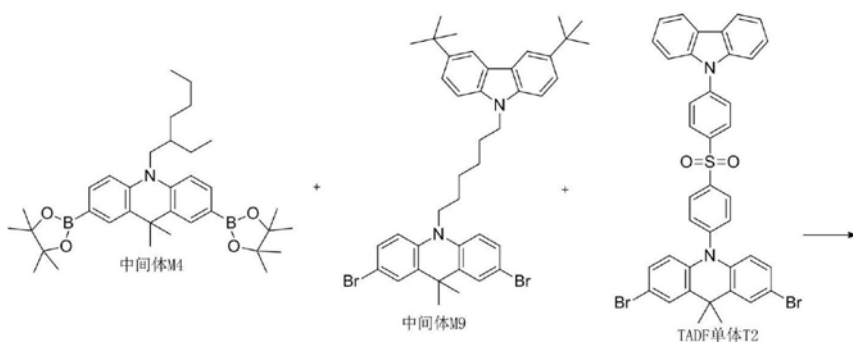
[0178]

X=0.05。



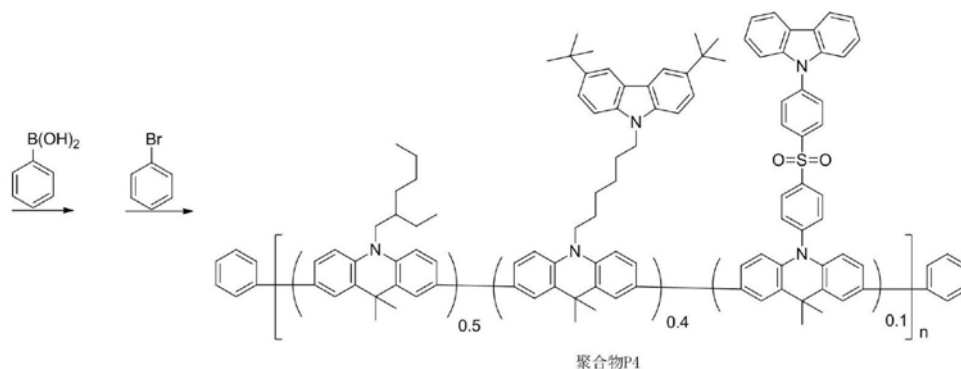
[0179] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间体M4 (573mg, 1mmol)、中间体M9 (655mg, 0.9mmol)、TADF单体T2 (75mg, 0.1mmol),其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.53g绿色粉末状固体,收率59.6%。

[0180] 实施例26:聚合物P4的制备



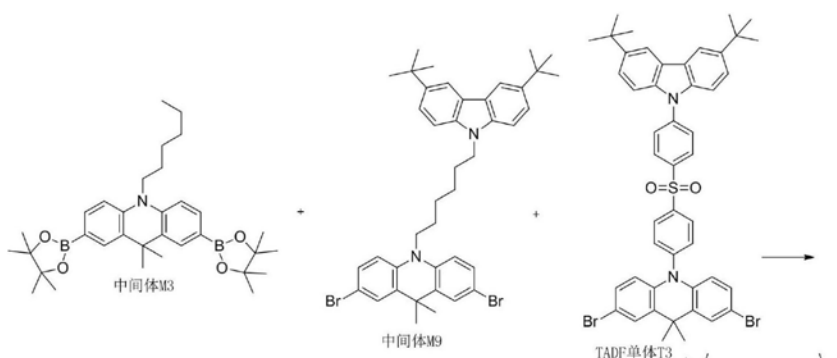
[0181]

X=0.1。



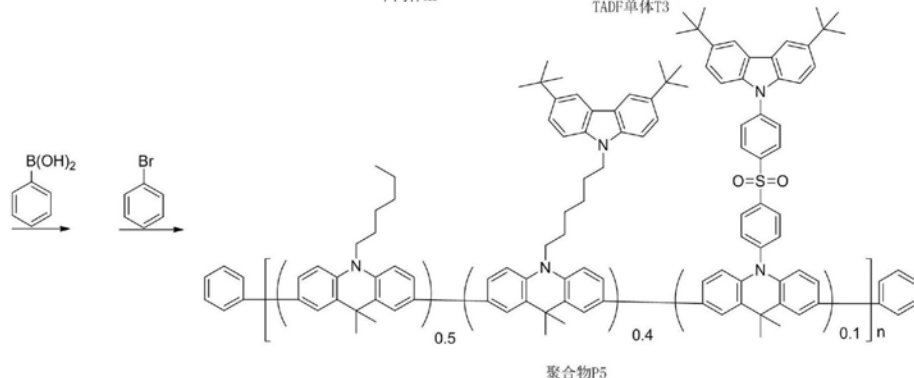
[0182] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间体M4 (573mg, 1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T2 (150mg, 0.2mmol),其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.49g绿色粉末状固体,收率54.9%。

[0183] 实施例27:聚合物P5的制备



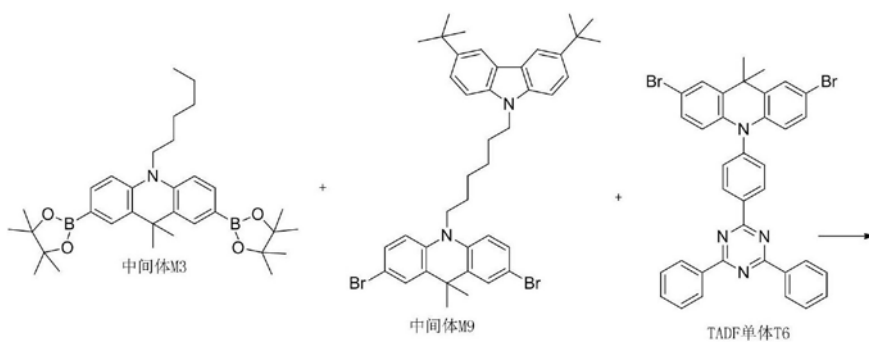
[0184]

X=0.1。



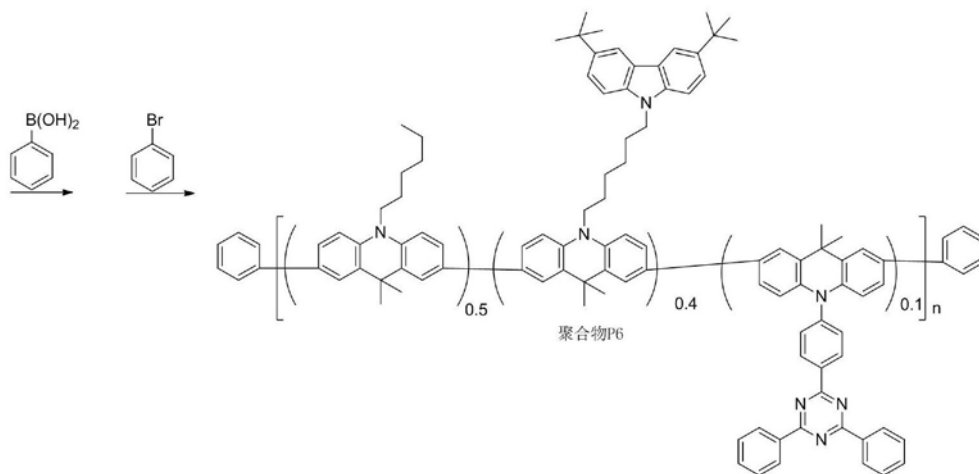
[0185] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间体M3 (545mg, 1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T3 (172mg, 0.2mmol),其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.62g绿色粉末状固体,收率70.0%。

[0186] 实施例28:聚合物P6的制备



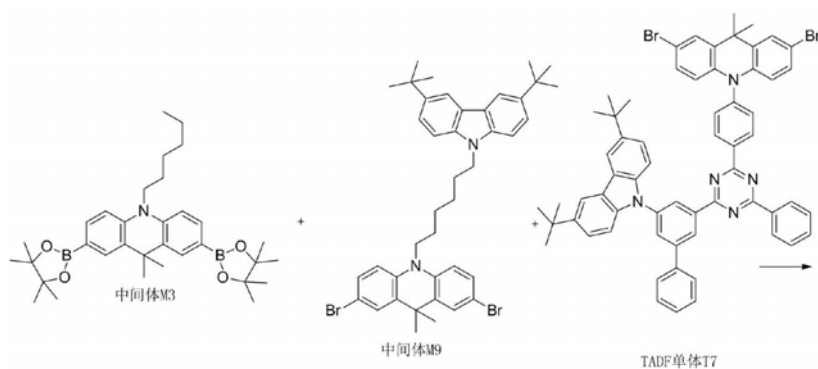
[0187]

X=0.1。



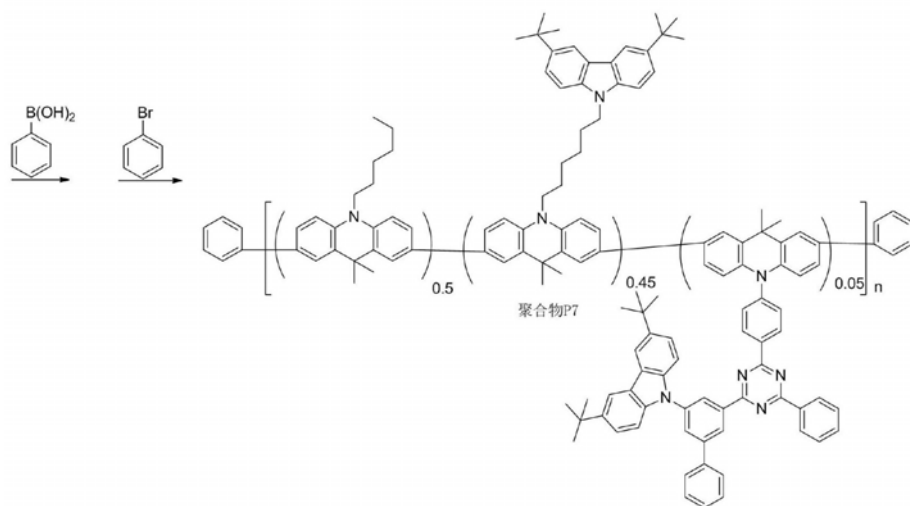
[0188] 采用与实施例23相类似的方法，依次向50mL高压釜中加入中间体M3 (545mg, 1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T6 (135mg, 0.2mmol)，其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.42g绿色粉末状固体，收率49.5%。

[0189] 实施例29：聚合物P7的制备



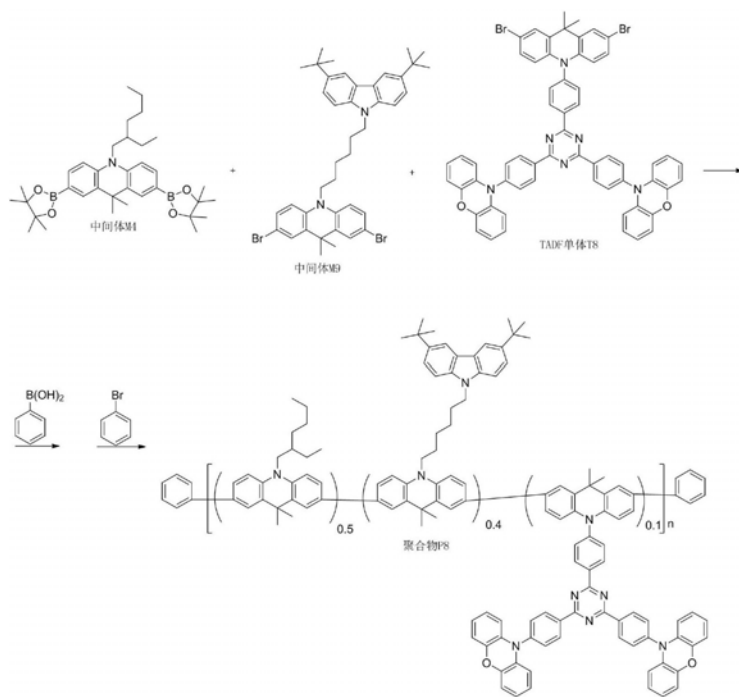
[0190]

X=0.05。



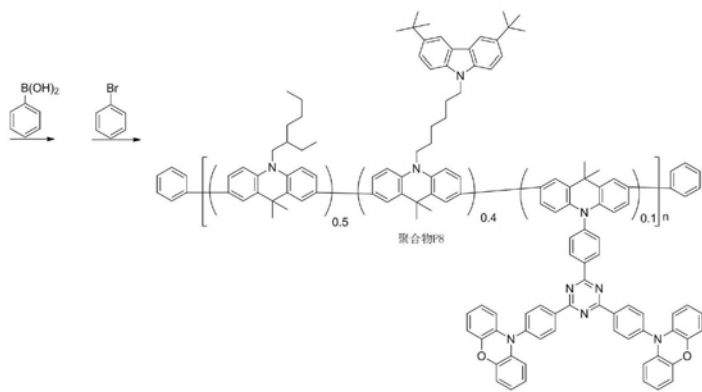
[0191] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间件M3 (545mg, 1mmol)、中间件M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T7 (206mg, 0.2mmol),其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.49g绿色粉末状固体,收率53.3%。

[0192] 实施例30:聚合物P8的制备



[0193]

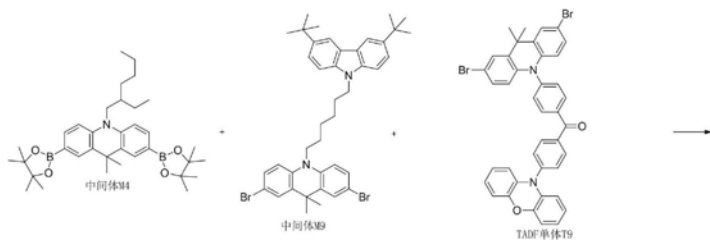
X=0.1。



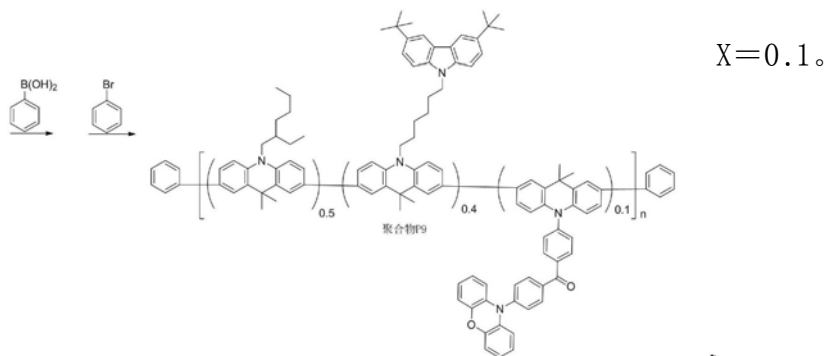
[0194] 采用与实施例23相类似的方法,依次向50mL高压釜中加入中间件M4 (573mg,

1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T8 (207mg, 0.2mmol), 其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.52g绿色粉末状固体, 收率54.7%。

[0195] 实施例31: 聚合物P9的制备

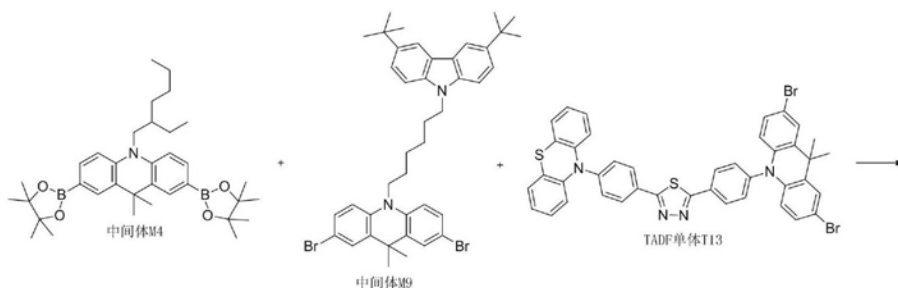


[0196]

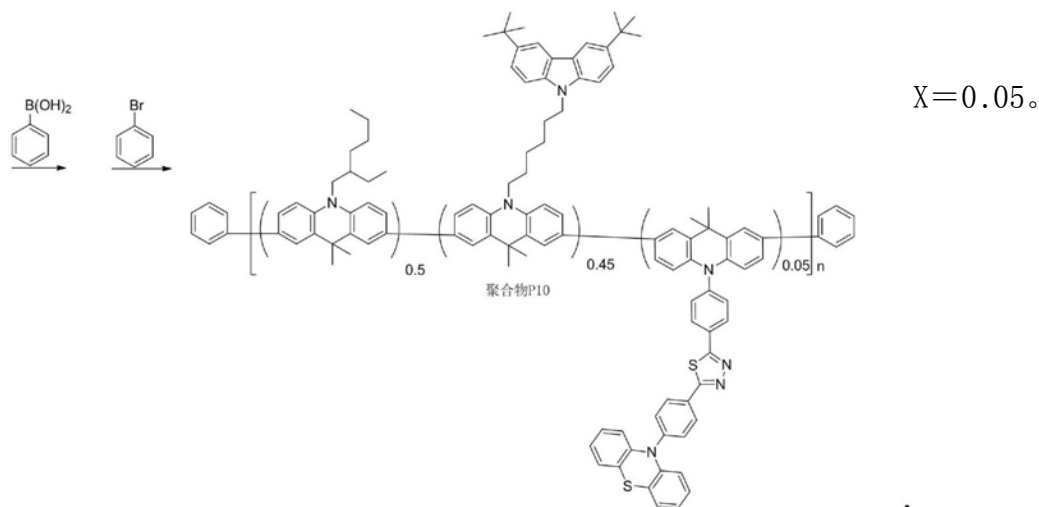


[0197] 采用与实施例23相类似的方法, 依次向50mL高压釜中加入中间体M4 (573mg, 1mmol)、中间体M9 (582mg, 0.8mmol)、TADF单体T9 (146mg, 0.2mmol), 其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.33g绿色粉末状固体, 收率34.7%。

[0198] 实施例32: 聚合物P10的制备



[0199]



[0200] 采用与实施例23相类似的方法, 依次向50mL高压釜中加入中间体M4 (573mg,

1mmol)、中间体M9 (655mg, 0.9mmol)、TADF单体T13 (80mg, 0.1mmol), 其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.47g绿色粉末状固体, 收率52.6%。

[0201] 本发明所制备TADF共轭聚合物发光材料组成及相关性能参数, 如表1所示。

[0202] 表1 所制备TADF共轭聚合物发光材料组成及相关性能参数

[0203]

聚合物	双硼酸频 哪醇酯 (摩 尔百分比)	双溴代 中间体 (摩尔 百分比)	TADF 单体 (摩尔百 分比)	Mw	Mn	分散系数 (PDI)	PL 效率 (%)
P1	0.5	0.45	0.05	9245	5632	1.64	77
P2	0.5	0.4	0.1	11358	5892	1.93	65
P3	0.5	0.45	0.05	8542	4621	1.85	57
P4	0.5	0.4	0.1	8872	5641	1.57	52
P5	0.5	0.4	0.1	9145	4863	1.88	47
P6	0.5	0.4	0.1	8674	4723	1.84	66
P7	0.5	0.45	0.05	12562	7324	1.72	54
P8	0.5	0.4	0.1	11587	6952	1.67	70
P9	0.5	0.4	0.1	9213	5862	1.57	63
P10	0.5	0.45	0.05	10845	5423	2.00	58

[0204] 由表1可知, 本发明所制备TADF共轭聚合物的分散系数位于1.6-2.0之间, 分散系数范围较窄; 薄膜荧光量子效率位于47%-77%之间, 荧光量子效率较高。

[0205] 下面是本发明化合物的器件应用实施例:

[0206] 实施例33: 制备器件一

[0207] 制备方法:

[0208] a) 清洗ITO (氧化铟锡) 玻璃: 分别用去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗ITO玻璃各10分钟, 然后在等离子体清洗器中处理15分钟;

[0209] b) 在阳极ITO玻璃上旋涂掺杂有聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩 (PEDOT:PSS) 膜, 厚度约为60nm, 并在150℃的热板上处理15min;

[0210] 聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩 (PEDOT:PSS) 作为空穴注入材料;

[0211] c) 在PEDOT:PSS膜之上旋涂PVK溶液, 所用PVK溶剂为甲苯, 溶液浓度为5mg/mL, 厚度约为30nm, 并在150℃的热板上处理30min;

[0212] d) 在PVK膜之上,旋涂聚合物P1的氯苯溶液作为发光层,溶液浓度15mg/mL,厚度约为60nm,并在150℃的热板上处理20min;

[0213] e) 在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TmPyPB,厚度为40nm;

[0214] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0215] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0216] 器件的结构为ITO/PEDOT:PSS (60nm) /PVK (30nm) /本发明聚合物P1 (60nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),旋涂过程均在高纯氮气环境的手套箱中进行,真空蒸镀过程中,压力 $<4.0 \times 10^{-4}$ Pa。

[0217] 实施例34:制备器件二

[0218] 制备方法:

[0219] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗ITO玻璃各10分钟,然后在等离子体清洗器中处理15分钟;

[0220] b) 在阳极ITO玻璃上旋涂掺杂有聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS)膜,厚度约为60nm,并在150℃的热板上处理15min;

[0221] 聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS)作为空穴注入材料;

[0222] c) 在PEDOT:PSS膜之上旋涂PVK溶液,所用PVK溶剂为甲苯,溶液浓度为5mg/mL,厚度约为30nm,并在150℃的热板上处理30min;

[0223] d) 在PVK膜之上,旋涂发光层mCP:20%wt聚合物P1的氯苯溶液,溶液浓度10mg/mL,厚度约为60nm,并在180℃的热板上处理20min;

[0224] e) 在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TmPyPB,厚度为40nm;

[0225] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0226] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0227] 器件的结构为ITO/PEDOT:PSS (60nm) /PVK (30nm) /mCP:20%wt聚合物P1 (50nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),旋涂过程均在高纯氮气环境的手套箱中进行,真空蒸镀过程中,压力 $<4.0 \times 10^{-4}$ Pa,所得器件的测试结果见表2所示。

[0228] 表2 器件光电数据表

[0229]

器件编号	色坐标	启亮电压 (V)	最高外量子 效率 (%)	最大电流效率 (cd/A)	最大功率效率 (lm/W)
器件一	(0.28, 0.49)	3.9	3.2	8.7	4.2
器件二	(0.25, 0.46)	4.0	4.9	12.4	5.9

[0230] 如表2所示,器件一:以聚合物P1作为单一发光层材料,器件启亮电压为3.9V,最大电流效率为8.7cd/A,最大功率效率4.2lm/W,最高外量子效率为3.2%,在聚合物电致发光材料范畴内所表现光电性能优异;同时,作为对比,器件二:以mCP:20%wt聚合物P1作为发

光层,器件启亮电压为4.0V,与非掺杂器件一启亮电压值相近,最大电流效率为12.4cd/A,最大功率效率5.91m/W,最高外量子效率为4.9%,器件光电性能稳定提升。

[0231] 以上所述仅为本发明较佳的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种以吡啶为骨架包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的电致发光器件,器件性能有进一步提升的空间,其他任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化均应为等效的置换方式,如使用其它材料代替PVK作为空穴传输层,使用其他材料代替TmPyPB作为电子传输层,使用其他掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

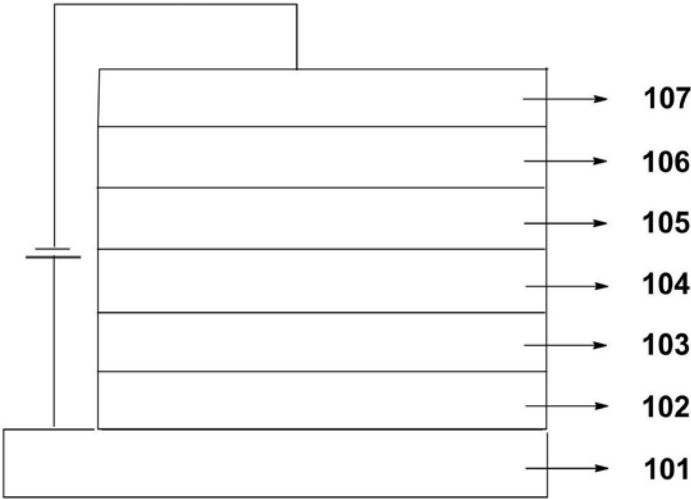


图1

专利名称(译)	一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料及其应用和器件		
公开(公告)号	CN107142103A	公开(公告)日	2017-09-08
申请号	CN201710267279.3	申请日	2017-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	李庆 吕公鑫 刘国升 石宇 慈振华 董仲毅		
发明人	李庆 吕公鑫 刘国升 石宇 慈振华 董仲毅		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/54		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料及其应用和器件，属于有机光电材料技术领域。其具有如下的结构：本发明还公开了上述以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料的应用和器件。本发明的以吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料，以吡啶为骨架，夹杂TADF单体结构，结构新颖，并且光电性能优异。

