



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107312523 A

(43)申请公布日 2017. 11. 03

(21)申请号 201710487171.5

(22)申请日 2017.06.23

(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 巨成良 李庆 石宇 杨腾
迟鹏利 杨昊

(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 王伟强

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

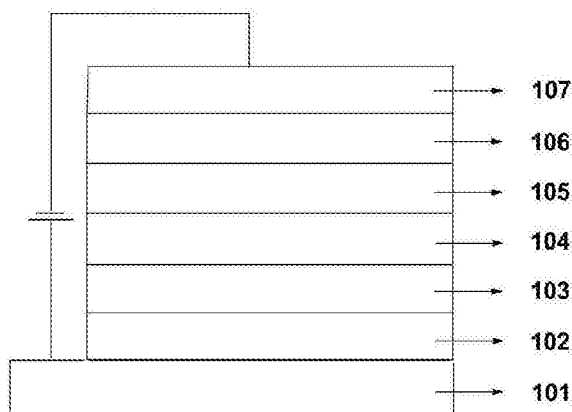
权利要求书3页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

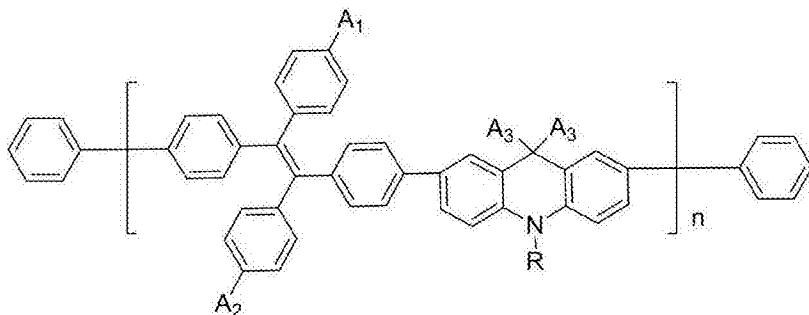
一种有机电致发光材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法和应用,属于有机电致发光材料技术领域。本发明以四苯基乙烯和吡啶为骨架且包含TADF单体的共轭聚合物作为有机电致发光材料,与现有技术相比;本发明的共轭聚合物有机电致发光材料,以四苯基乙烯和吡啶为骨架,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45%-83%,所制备器件外量子效率最高达到4.8%。本发明所制备TADF共轭聚合物Mw:7K-11K,分散系数位于1.6-2.0,热力学性能稳定,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。



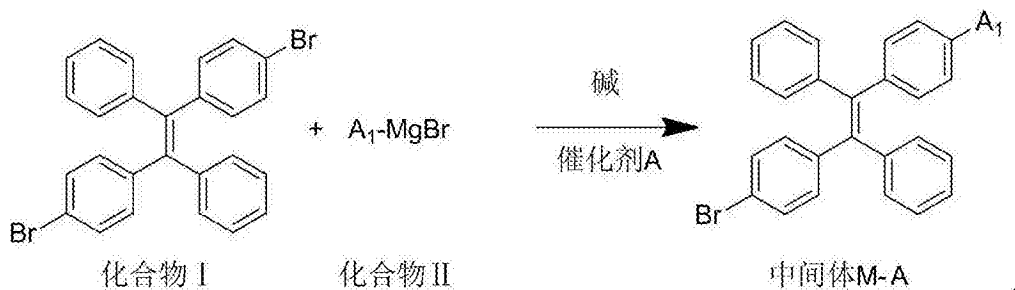
1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,结构通式如下:



其中,所述 A_1 、 A_2 与 A_3 相同或不相同,并独立选自 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1 - C_{10} 的含烷氧基直链或支链烷基; R 为TADF单体结构; n 为1-100。

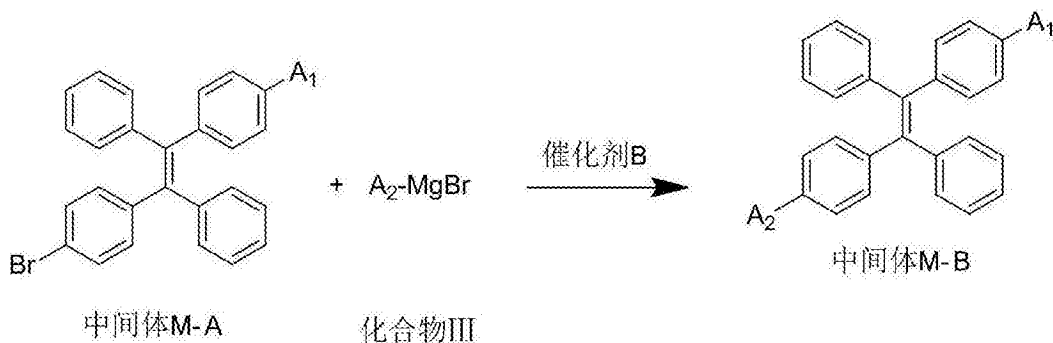
2. 一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、将化合物I、化合物II、催化剂A和碱加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体M-A,其反应方程式为:



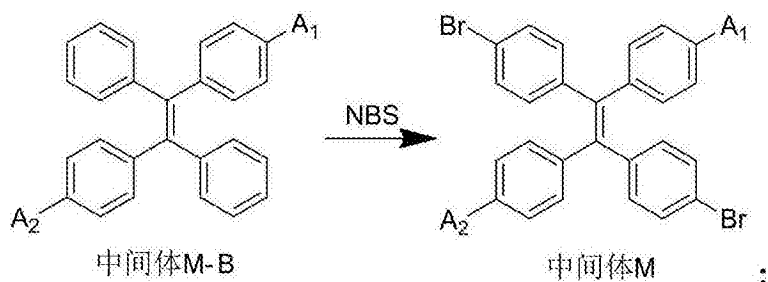
其中 A_1 选自 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1 - C_{10} 的含烷氧基直链或支链烷基;

B、将步骤A中反应得到的中间体M-A与化合物III、催化剂B加入有机溶剂中反应得到中间体M-B,其反应方程式为:

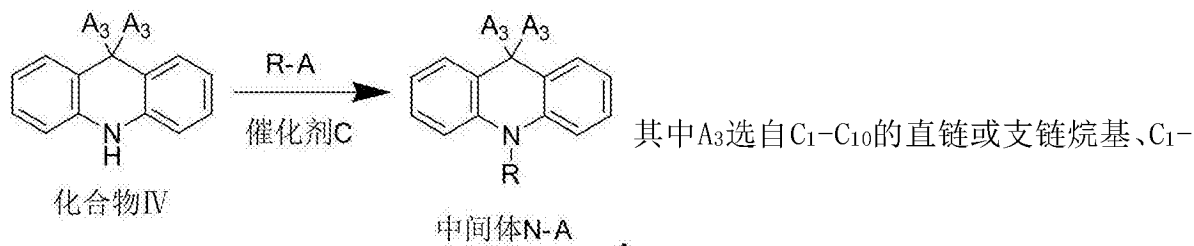


其中 A_2 选自 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1 - C_{10} 的含烷氧基直链或支链烷基;

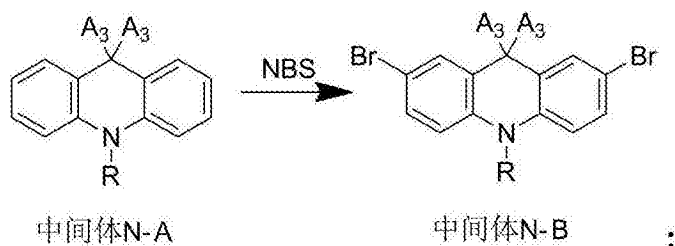
C、将步骤B中反应得到的中间体M-B与NBS加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体M,其反应方程式为:



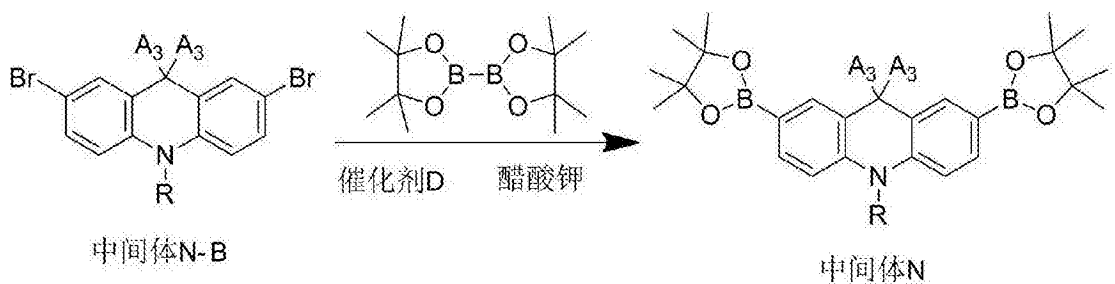
D、将化合物IV、R-A与催化剂C加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体N-A,其反应方程式为:



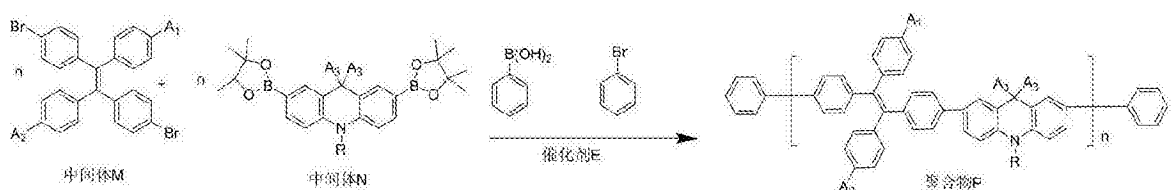
E、将步骤D中反应得到的中间体N-A与NBS加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体N-B,其反应方程式为:



F、将步骤E中反应得到的中间体N-B、醋酸钾、双联硼酸频那醇酯与催化剂D加入有机溶剂中,在氮气气体保护条件下,反应得到中间体N,其反应方程式为:



G、将步骤C中反应得到的中间体M与步骤F中反应得到的中间体N加入有机溶剂中,在惰性气体保护下,再加入碳酸钾、四丁基溴化铵、催化剂E、三叔丁基膦四氟化硼酸盐进行回流反应,向体系中分别加入苯硼酸与溴苯进行封端反应,最后得到聚合物P,其反应方程式为:



其中n为1-100。

3. 根据权利要求2所述一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,在步骤A中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂A为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,所述反应温度控制在 $95-100^\circ\text{C}$,所述反应时间为 $6-20\text{h}$,所述化合物I与化合物II的摩尔比为 $1:(0.8-0.9)$,所述催化剂A与化合物I的摩尔比为 $0.001:0.005$ 。

4. 根据权利要求2所述一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,在步骤B中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂B为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,所述反应温度控制在 $95-100^\circ\text{C}$,所述反应时间为 $6-20\text{h}$,所述中间体M-A与化合物III的摩尔比为 $1:(1.1-1.5)$,所述催化剂B与中间体M-A的摩尔比为 $0.001:0.005$ 。

5. 根据权利要求2所述一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,
在步骤C中,所述有机溶剂为二氯甲烷,所述反应温度控制在 $40-50^\circ\text{C}$,所述反应时间为 $2-8\text{h}$,所述中间体M-B与NBS的摩尔比为 $1:(2.1-2.5)$;

在步骤D中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂C为 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$,所述反应时间为 $4-12\text{h}$,所述化合物IV与R-A的摩尔比为 $(1.0-1.5):1$,所述催化剂C与化合物IV的摩尔比为 $0.005:0.01$ 。

6. 根据权利要求2所述一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,
在步骤E中,所述有机溶剂为二氯甲烷,所述反应温度控制在 $40-50^\circ\text{C}$,所述反应时间为 $2-8\text{h}$,所述中间体N-A与NBS的摩尔比为 $1:(2.1-2.5)$;

在步骤F中,所述有机溶剂为甲苯,所述反应时间控制在 $4-6\text{h}$,所述催化剂D为 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$,所述中间体N-B与双联硼酸频那醇酯的摩尔比 $1:(2.1-2.5)$,所述催化剂D与中间体N-B的摩尔比为 $0.005:0.01$,所述醋酸钾与中间体N-B的摩尔比为 $3:5$ 。

7. 根据权利要求2所述一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,在步骤G中,所述催化剂E为醋酸铯,所述中间体M与中间体N的摩尔比为 $1:1$,所述碳酸钾与中间体M的摩尔比为 $2.5:3.5$,所述四丁基溴化铵与中间体M的摩尔比为 $0.1:1$,所述催化剂E与中间体M的摩尔比为 $0.1:0.2$,所述三叔丁基膦四氟化硼酸盐与中间体M的摩尔比为 $0.2:0.4$,所述苯硼酸与中间体M的摩尔比为 $0.2:1$,所述溴苯与中间体M的摩尔比为 $0.5:1.0$ 。

8. 一种如权利要求2-7任一项制备的有机电致发光材料。

9. 一种如权利要求1或8任一所述的有机电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包括发光层,所述发光层含有权利要求1或8任一所述的有机电致发光材料。

一种有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料技术领域,尤其涉及一种有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

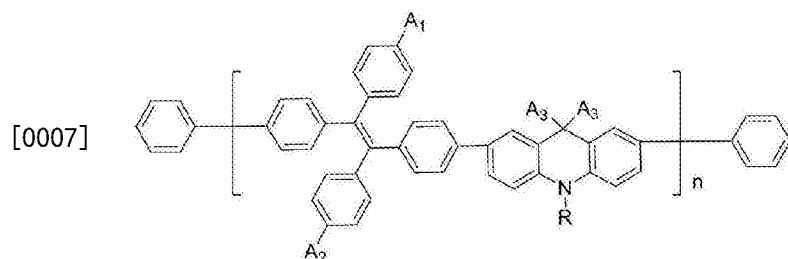
[0003] 聚合物器件的荧光亮度和光电效率与小分子器件相比有明显不足,但是其具有优异的光电稳定性,良好的机械加工特性,可以采用旋涂、印刷或者喷墨打印的方式制成大面积柔性面板,这是小分子所无法比拟的。

[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

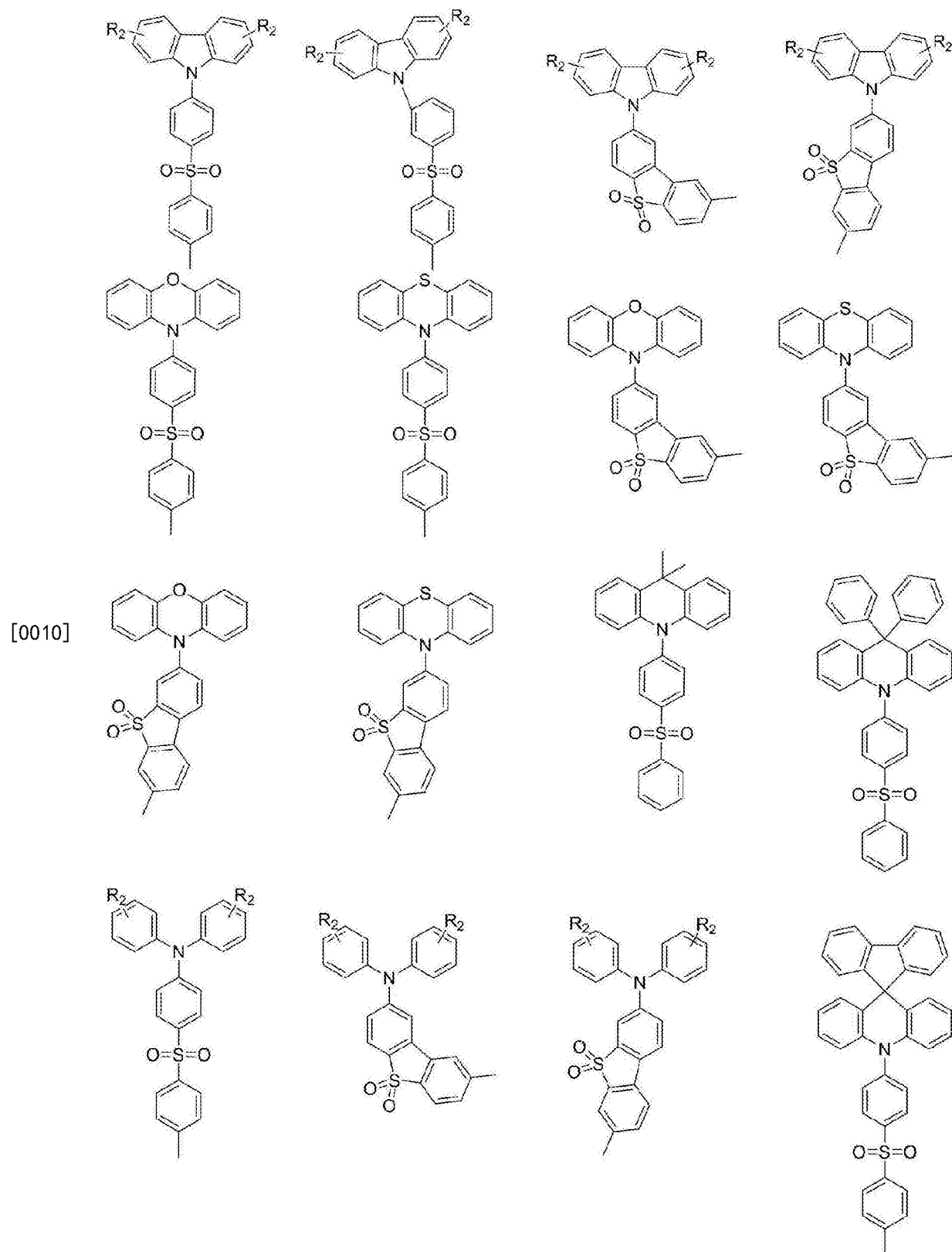
[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种以四苯基乙烯和吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物作为有机电致发光材料。本发明的共轭聚合物有机电致发光材料,以四苯基乙烯和吡啶为骨架,夹杂TADF单体结构,结构新颖,并且光电性能优异,薄膜荧光量子效率位于45%-83%,所制备器件外量子效率最高达到4.8%。本发明所制备TADF共轭聚合物Mw:7K-11K,分散系数位于1.6-2.0,热力学性能稳定,并且在常规溶剂,例如四氢呋喃、甲苯、氯苯、二甲苯中均具有良好的溶解性,可以通过打印、印刷、旋涂的方式制备器件,适合作为大面积平板显示器的发光层。

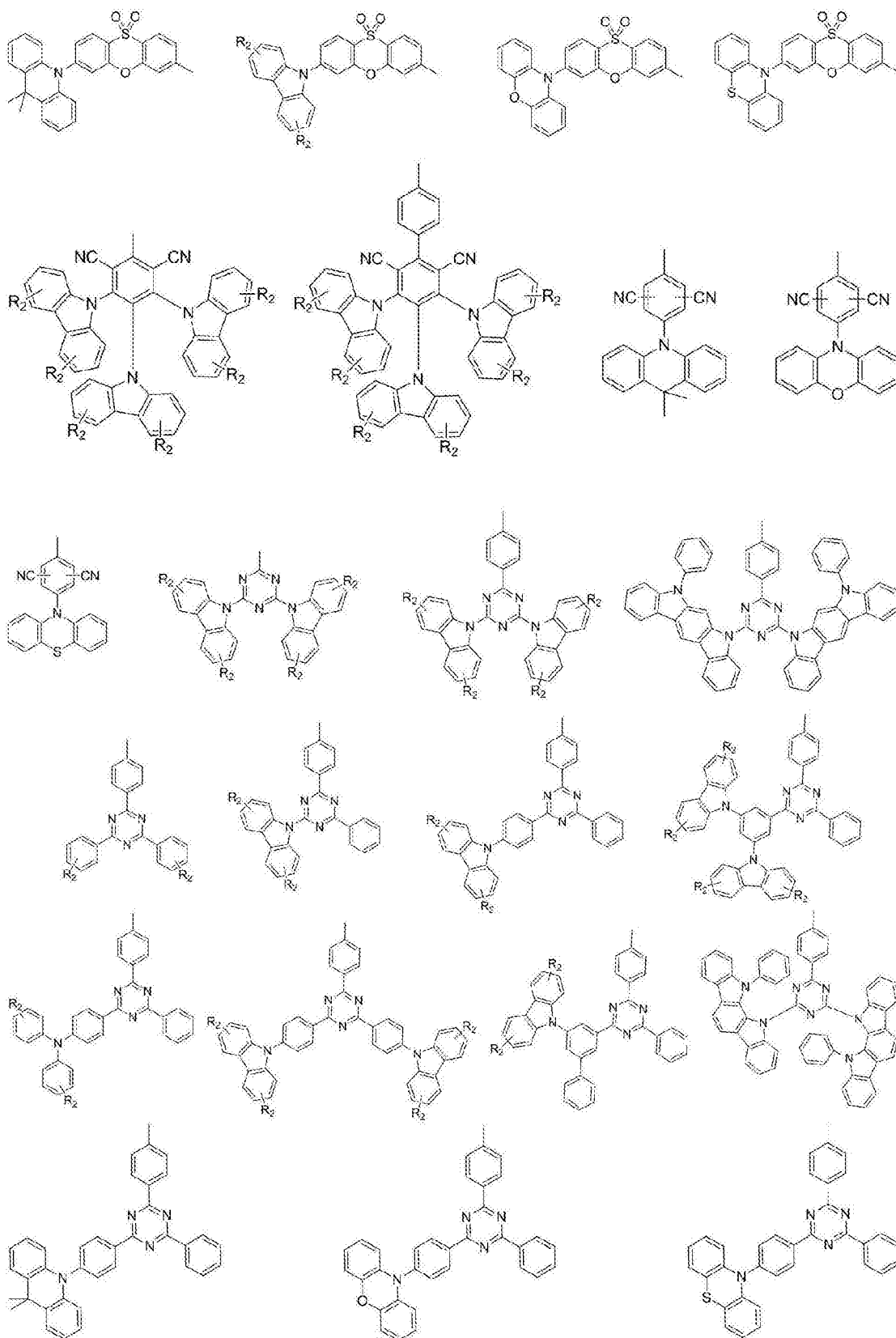
[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种有机电致发光材料,结构通式如下:

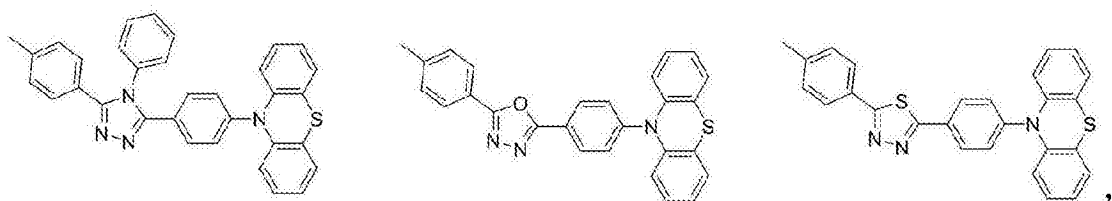
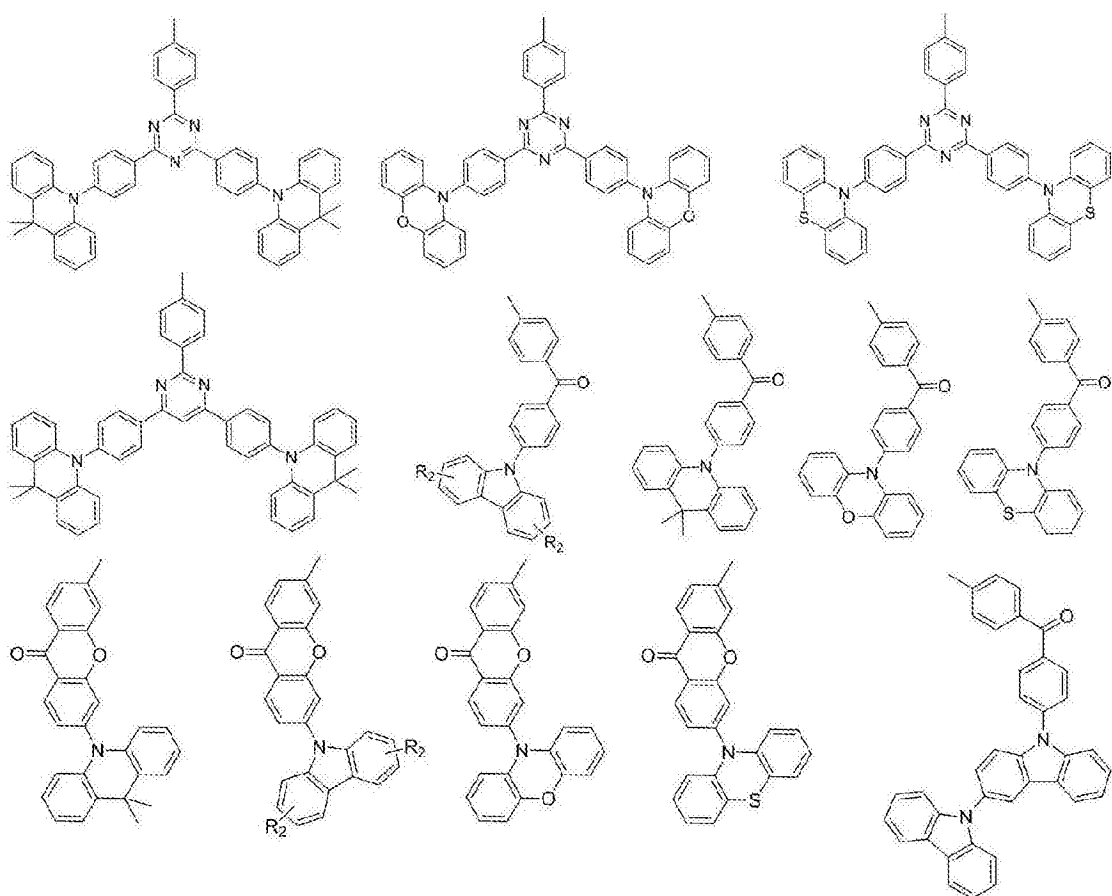


[0008] 其中,所述A₁、A₂与A₃相同或不相同,并独立选自C₁-C₁₀的直链或支链烷基、C₁-C₁₀的含烷氧基直链或支链烷基;R为TADF单体结构;n为1-100。

[0009] 其中R为TADF单体结构,选自下述结构中的任意一种:



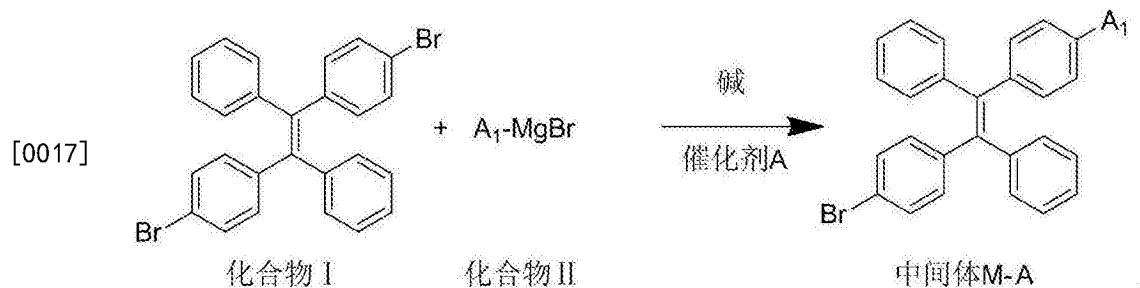




[0014] 其中, R_2 选自氢、 C_1-C_{10} 的直链或者支链烷基、 C_1-C_{10} 的含烷氧基直链或者支链烷基。

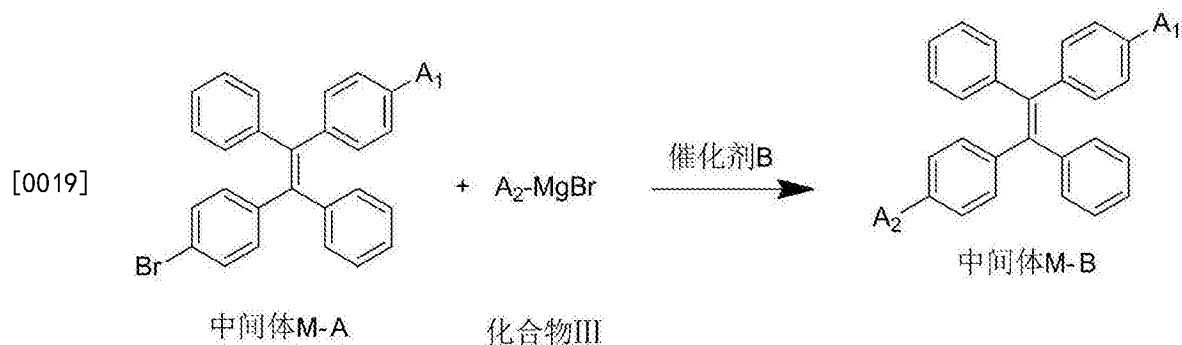
[0015] 本发明提供一种有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0016] A、将化合物I、化合物II、催化剂A和碱加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体M-A,其反应方程式为:



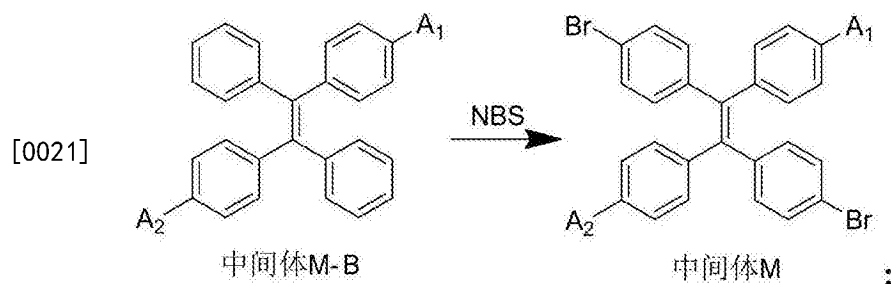
其中 A_1 选自 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1-C_{10} 的含烷氧基直链或支链烷基;

[0018] B、将步骤A中反应得到的中间体M-A与化合物III、催化剂B加入有机溶剂中反应得到中间体M-B,其反应方程式为:

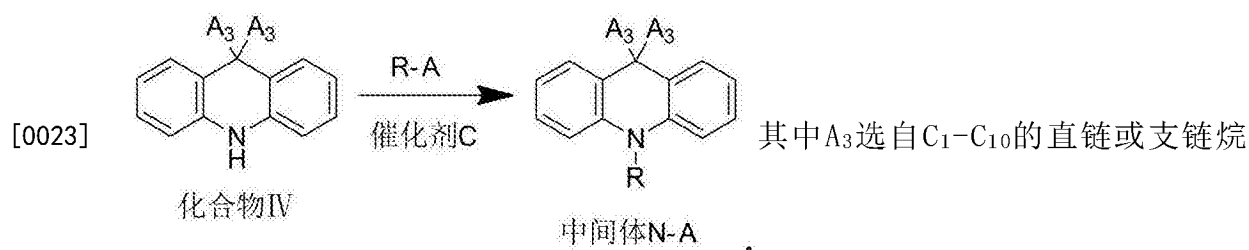


其中 A_2 选自 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1-C_{10} 的含烷氧基直链或支链烷基;

[0020] C、将步骤B中反应得到的中间体M-B与NBS加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体M,其反应方程式为:

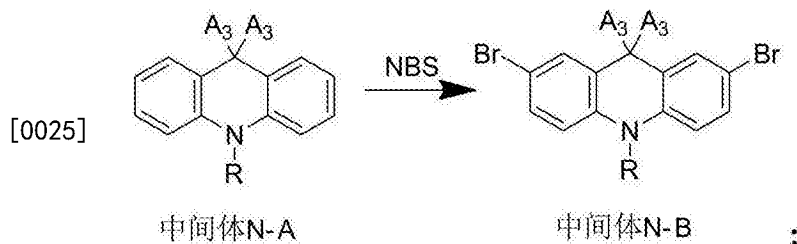


[0022] D、将化合物IV、R-A与催化剂C加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体N-A,其反应方程式为:

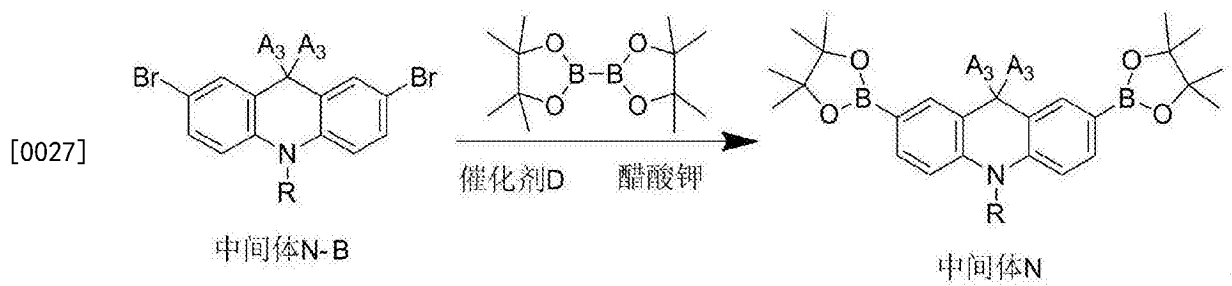


基、C₁-C₁₀的含烷氧基直链或支链烷基,化合物R-A中,R为TADF单体结构,A为Br或F;

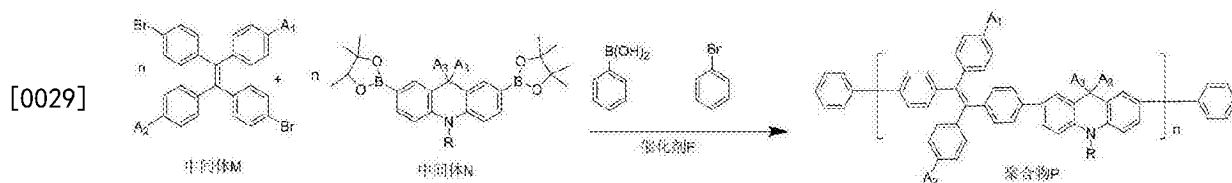
[0024] E、将步骤D中反应得到的中间体N-A与NBS加入有机溶剂中,在惰性气体保护条件下,反应得到中间体N-B,其反应方程式为:



[0026] F、将步骤E中反应得到的中间体N-B、醋酸钾、双联硼酸频那醇酯与催化剂D加入有机溶剂中,在氮气气体保护条件下,反应得到中间体N,其反应方程式为:



[0028] G、将步骤C中反应得到的中间体M与步骤F中反应得到的中间体N加入有机溶剂中,在惰性气体保护下,再加入碳酸钾、四丁基溴化铵、催化剂E、三叔丁基膦四氟化硼酸盐进行回流反应,向体系中分别加入苯硼酸与溴苯进行封端反应,最后得到聚合物P,其反应方程式为:



[0030] ,其中n为1-100。

[0031] 作为本发明进一步优选,在步骤A中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂A为Pd(PPh₃)₄,所述反应温度控制在95-100℃,所述反应时间为6-20h,所述化合物I与化合物II的摩尔比为1:(0.8-0.9),所述催化剂A与化合物I的摩尔比为0.001:0.005。

[0032] 作为本发明进一步优选,在步骤B中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂B为Pd(PPh₃)₄,所述反应温度控制在95-100℃,所述反应时间为6-20h,所述中间体M-A与化合物III的摩尔比为1:(1.1-1.5),所述催化剂B与中间体M-A的摩尔比为0.001:0.005。

[0033] 作为本发明进一步优选,在步骤C中,所述有机溶剂为二氯甲烷,所述反应温度控制在40-50℃,所述反应时间为2-8h,所述中间体M-B与NBS的摩尔比为1:(2.1-2.5);

[0034] 在步骤D中,所述有机溶剂为甲苯,所述催化剂C为Pd(OAc)₂,所述反应时间为4-12h,所述化合物IV与R-A的摩尔比为(1.0-1.5):1,所述催化剂C与化合物IV的摩尔比为0.005:0.01。

[0035] 作为本发明进一步优选,在步骤E中,所述有机溶剂为二氯甲烷,所述反应温度控制在40-50℃,所述反应时间为2-8h,所述中间体N-A与NBS的摩尔比为1:(2.1-2.5);

[0036] 在步骤F中,所述有机溶剂为甲苯,所述反应时间控制在4-6h,所述催化剂D为Pd(dppf)Cl₂,所述中间体N-B与双联硼酸频那醇酯的摩尔比1:(2.1-2.5),所述催化剂D与中间体N-B的摩尔比为0.005;0.01,所述醋酸钾与中间体N-B的摩尔比为3:5。

[0037] 作为本发明进一步优选,在步骤G中,所述催化剂E为醋酸铯,所述中间体M与中间体N的摩尔比为1:1,所述碳酸钾与中间体M的摩尔比为2.5:3.5,所述四丁基溴化铵与中间体M的摩尔比为0.1:1,所述催化剂E与中间体M的摩尔比为0.1:0.2,所述三叔丁基膦四氟化硼酸盐与中间体M的摩尔比为0.2:0.4,所述苯硼酸与中间体M的摩尔比为0.2:1,所述溴苯与中间体M的摩尔比为0.5:1.0。

[0038] 本发明利用上述制备的有机电致发光材料。

[0039] 本发明还提供一种有机电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

[0040] 本发明还提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括发光层,所述发光层含有上述的有机电致发光材料。

[0041] 本发明的有益效果是:

[0042] 1.本发明的以四苯基乙烯和吡啶为骨架的包含TADF单体的共轭聚合物有机电致发光材料,以四苯基乙烯和吡啶为骨架,夹杂TADF单体结构,结构新颖,并且光电性能优异。

[0043] 2.本发明的以四苯基乙烯和吡啶为骨架的包含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。

[0044] 3.本发明的以四苯基乙烯和吡啶为骨架的包含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。

[0045] 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

[0046] 图1为本发明制备的有机电致发光器件的结构示意图。

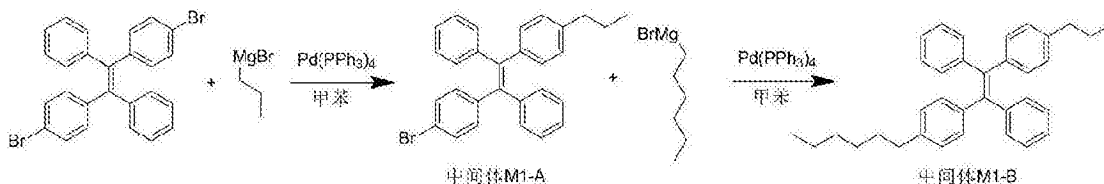
[0047] 附图中,各标号所代表的部件列表如下:

[0048] 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

[0049] 以下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。

[0050] 实施例1:中间体M1的制备



[0051]

[0052] 中间体系M1-A的制备:取500mL三口瓶,称取(顺)-1,2-二(4-溴苯基)-二苯基乙烯(24.5g,0.05mol)、甲苯(250mL),加氮气保护,称取四三苯基膦钯(0.29g, 2.5×10^{-4} mol)转至反应体系,升温至60~65℃,另称取溴丙烷的格氏试剂的甲苯溶液(6.6g,0.045mol),缓慢向体系中滴加,约40min滴毕,升温85~90℃反应6h,冷却,加水淬灭反应,水洗、分液,有机相过硅胶柱,过柱液脱溶剂后用石油醚和无水乙醇重结晶得15.8g黄白色粉末固体(M1-A),收率69.7%,HPLC纯度98.1%。

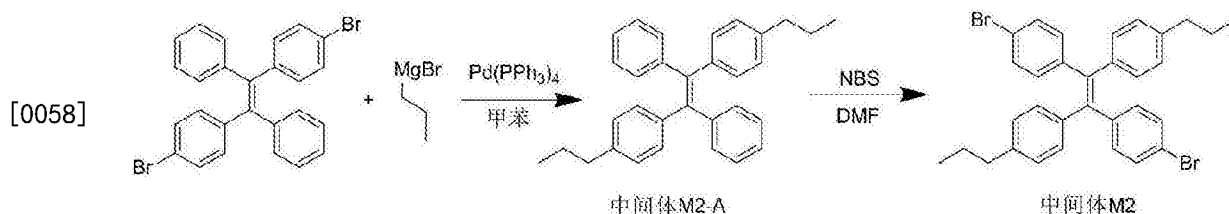
[0053] 中间体系M1-B的制备:取500mL三口瓶,称取M1-A(13.6g,0.03mol)、甲苯(150mL),加氮气保护,称取四三苯基膦钯(0.17g, 1.5×10^{-4} mol)转至反应体系,升温至60~65℃,另称取1-溴己烷的格氏试剂的甲苯溶液(6.2g,0.033mol),缓慢向体系中滴加,约30min滴毕,升温85~90℃反应5h,冷却,加水淬灭反应,水洗、分液,有机相过硅胶柱,过柱液脱溶剂后用石油醚和无水乙醇重结晶得9.2g黄白色粉末固体(M1-B),收率66%,HPLC纯度99.0%。

[0054] 中间体系M1的制备:取250mL三口瓶,称取M1-B(9.2g,0.02mol)、DMF(100mL),控温25~30℃,称取NBS(7.5g,0.042mol)溶于DMF中,缓慢向反应体系中滴加,约30min滴毕,继续反应4h,加水淬灭,用乙酸乙酯萃取,水洗、分液,有机相脱溶剂得类黄色固体,硅胶柱层析分析得6.8g白色粉末固体(中间体系M1),收率55%,HPLC纯度99.5%。

[0055] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{35}H_{36}Br_2$,理论值616.47,测试值616.33。

[0056] 元素分析:理论值C,68.19%;H,5.89%;N,25.92%;实测值:C,68.17%;H,5.88%;N,25.95%。

[0057] 实施例2:中间体系M2的制备



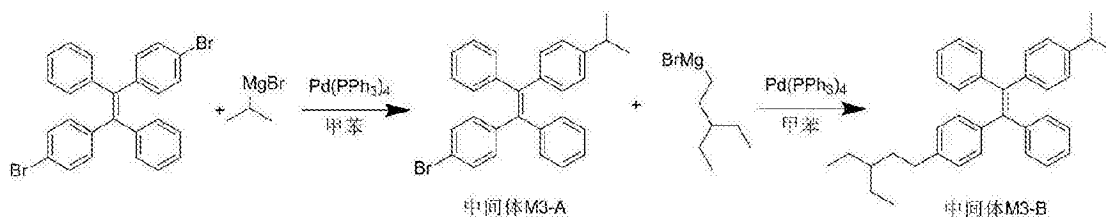
[0059] 中间体系M2-A的制备:取500mL三口瓶,称取(顺)-1,2-二(4-溴苯基)-二苯基乙烯(24.5g,0.05mol)、甲苯(250mL),加氮气保护,称取四三苯基膦钯(0.29g, 2.5×10^{-4} mol)转至反应体系,升温至60~65℃,另称取溴丙烷的格氏试剂的甲苯溶液(16.1g,0.11mol),缓慢向体系中滴加,约1小时滴毕,升温85~90℃反应8h,冷却,加水淬灭反应,水洗、分液,有机相过硅胶柱,过柱液脱溶剂后用石油醚和无水乙醇重结晶得14.8g黄白色粉末固体(M1-A),收率71.0%,HPLC纯度98.7%。

[0060] 中间体M2的制备:取250mL三口瓶,称取M2-A (8.3g,0.02mol)、DMF (100mL),控温25~30℃,称取NBS (7.5g,0.042mol)溶于DMF中,缓慢向反应体系中滴加,约30min滴毕,继续反应4h,加水淬灭,用乙酸乙酯萃取,水洗、分液,有机相脱溶剂得类黄色固体,硅胶柱层析分析得7.0g白色粉末固体(中间体M2),收率61%,HPLC纯度99.6%。

[0061] 质谱MS (m/e),分子式C₃₂H₃₀Br₂,理论值574.39,测试值574.43。

[0062] 元素分析:理论值C,66.91%;H,5.26%;N,27.82%;实测值:C,66.93%;H,5.22%;N,27.84%。

[0063] 实施例3:中间体M3的制备



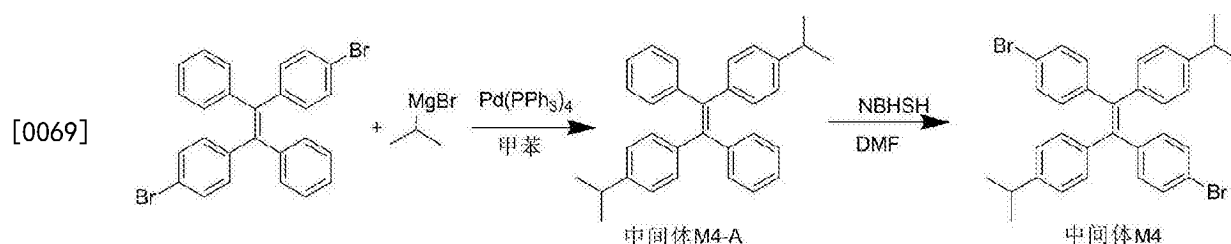
[0064]

[0065] 采用与实施例1相类似的方法,对使用的格氏试剂进行替换,其它条件不变,得到中间体M3,类白色粉末固体6.3g,收率51%,HPLC纯度99.2%。

[0066] 质谱MS (m/e),分子式C₃₆H₃₈Br₂,理论值630.49,测试值630.32。

[0067] 元素分析,理论值:C,68.58%;H,6.07%;N,25.35%;实测值:C,68.46%;H,6.09%;N,25.45%。

[0068] 实施例4:中间体M4的制备

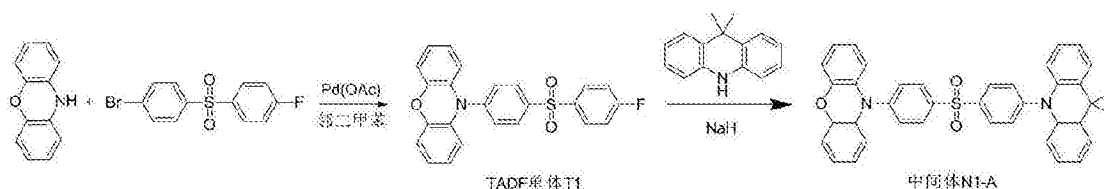


[0070] 采用与实施例2相类似的方法,对使用的格氏试剂进行替换,其它条件不变,得到中间体M4,类白色粉末固体8.6g,收率81%,HPLC纯度99.7%。

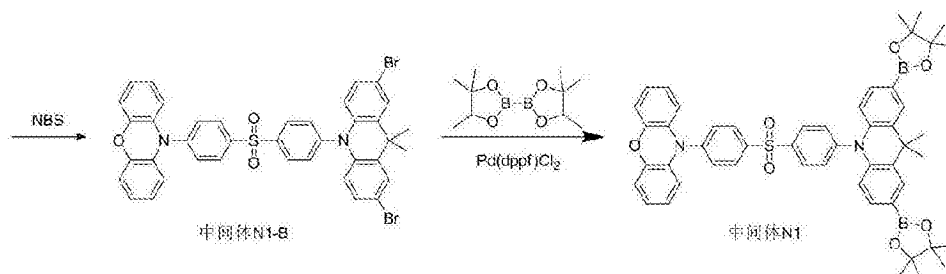
[0071] 质谱MS (m/e),分子式C₃₂H₃₀Br₂,理论值574.39,测试值574.31。

[0072] 元素分析:理论值C,66.91%;H,5.26%;N,27.82%;实测值:C,66.88%;H,5.24%;N,27.87%。

[0073] 实施例5:中间体N1的制备



[0074]



[0075] TADF单体T1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,加入醋酸钯(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%, HPLC纯度98.4%。

[0076] 中间体N1-A的制备:将9,9-二甲基吡啶(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(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%, HPLC纯度99.3%。

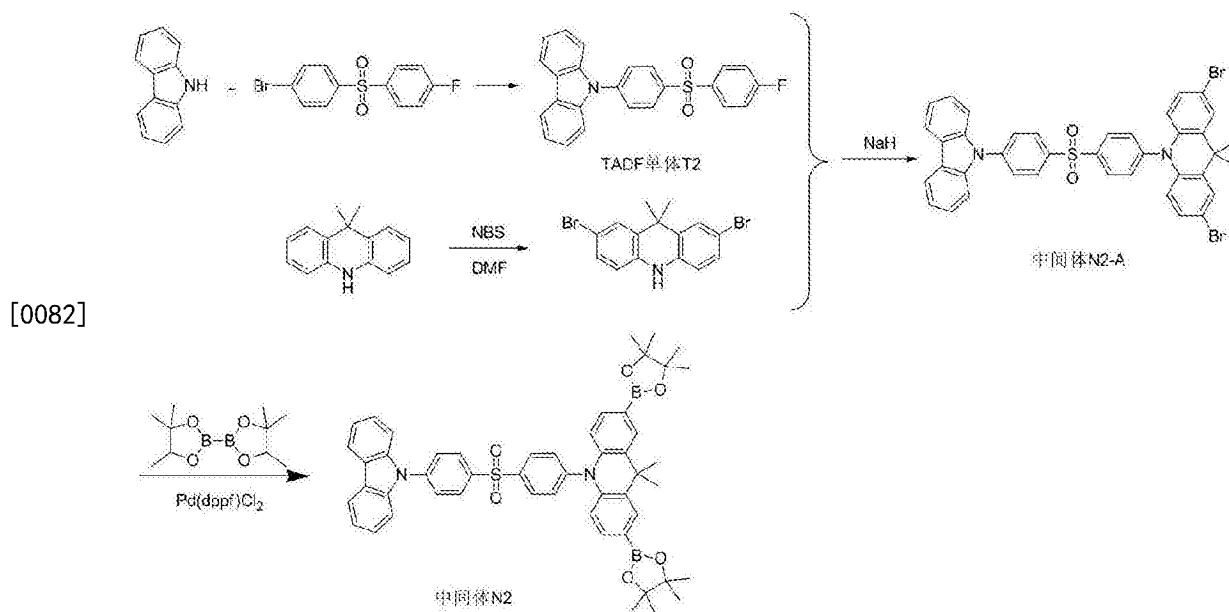
[0077] 中间体N1-B的制备:将中间体N1-A(6.06g, 0.01mol)、DMF(100mL)引入250mL三口烧瓶中,0℃条件下降温搅拌溶清,缓慢滴加NBS(3.9g, 0.022mol)的DMF溶液(20mL),滴加完毕,室温25℃条件下保温搅拌5h,将反应液倒入水中,析出黄色沉淀。抽滤,水洗滤饼至中性,加入无水乙醇搅拌30min,再次抽滤,得黄色粉末状粗品。硅胶柱层析提纯分离得到4.6g浅黄色粉末状固体,收率:60.2%, HPLC纯度99.1%。

[0078] 中间体N1的制备:依次向500mL三口瓶中加入中间体N1-B(15.3g, 0.02mol)、双联硼酸频那醇酯(11.2g, 0.044mol)、KOAc(7.9g, 0.08mol)、催化剂Pd(dppf)Cl₂(146mg, 0.2mmol)、250mL甲苯,氮气保护下回流反应4小时。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12.3g,收率74.5%, HPLC纯度99.4%。

[0079] 质谱MS(m/e),分子式C₅₁H₅₂B₂N₂O₇S,理论值858.65,测试值858.45。

[0080] 元素分析:理论值C,71.34%;H,6.10%;B,2.52%;N,3.26%;O,13.04%;S,3.73%;实测值C,71.33%;H,6.11%;B,2.59%;N,3.21%;O,13.05%;S,3.70%。

[0081] 实施例6:中间体N2的制备



[0083] TADF单体T2的制备：采用与实施例5中TADF单体T1相类似的合成方法，使用等当量的咪唑代替吩噻嗪，得到TADF单体T2，浅黄色固体3.5g，收率87.3%，HPLC纯度97.9%。

[0084] 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%，HPLC纯度98.8。

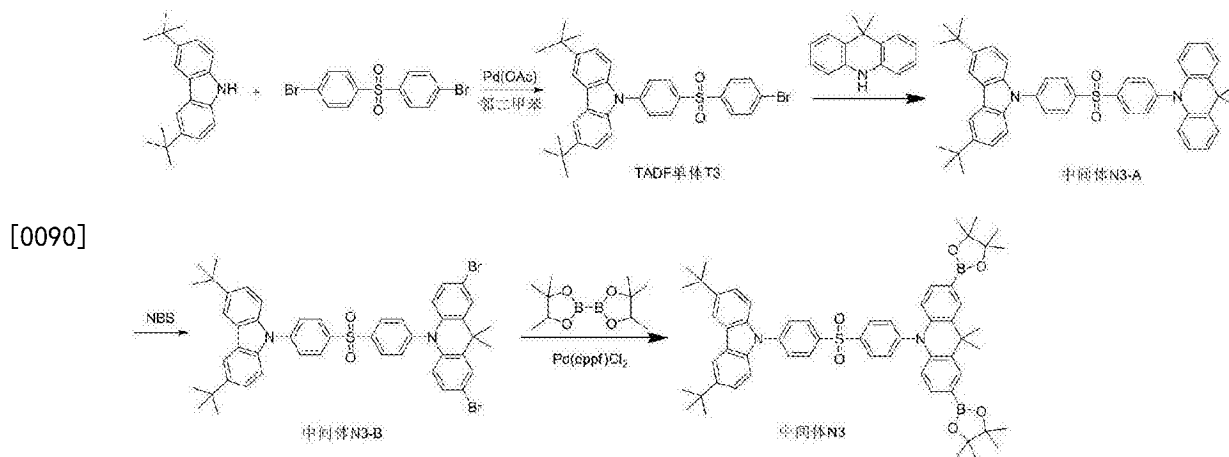
[0085] 中间体N2-A的制备：采用与实施例5中间体N1-B相类似的合成方法，使用等当量的2,7-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚代替9,9-二甲基吲哚，使用等当量的TADF单体T2-A代替TADF单体T1-A得到TADF单体T2，浅黄色固体5.7g，收率76.2%，HPLC纯度98.7%。

[0086] 中间体N2的制备：采用与实施例5中间体N1相类似的合成方法，使用等当量的中间体N2-A代替中间体N1-B，制得类白色固体11.1g(中间体N2)，收率66%，HPLC纯度99.3%。

[0087] 质谱MS(m/e)，分子式C₅₁H₅₂B₂N₂O₆S，理论值842.66，测试值842.51。

[0088] 元素分析：理论值C, 72.69%；H, 6.22%；B, 2.57%；N, 3.32%；O, 11.39%；S, 3.81%；实测值C, 72.66%；H, 6.18%；B, 2.59%；N, 3.33%；O, 13.41%；S, 3.82%。

[0089] 实施例7：中间体N3的制备



[0091] TADF单体T3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,加入醋酸钯(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%,HPLC纯度99.4%。

[0092] 中间体N3-A的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入9,9-二甲基吖啶(2.30g,0.011mol)、TADF单体T3(5.74g,0.01mol)、邻二甲苯(80mL)、叔丁醇钠(1.92g,0.02mol),室温搅拌15min后,加入醋酸钯(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%,HPLC纯度99.0%。

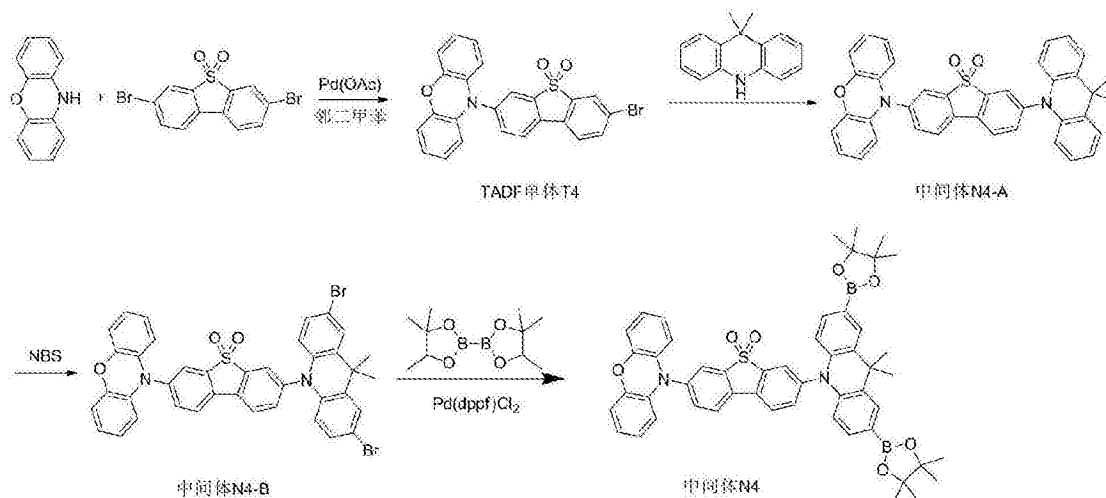
[0093] 中间体N3-B的制备:将中间体N3-A(7.02g,0.01mol)、DMF(100mL)引入250mL三口烧瓶中,0℃条件下降温搅拌溶清,缓慢滴加NBS(3.9g,0.022mol)的DMF溶液(20mL),滴加完毕,室温25℃条件下保温搅拌5h,将反应液倒入水中,析出黄色沉淀。抽滤,水洗滤饼至中性,加入无水乙醇搅拌30min,再次抽滤,得黄色粉末状粗品。硅胶柱层析提纯分离得到浅黄色粉末状固体7.4g,收率:86.0%,HPLC纯度99.2%。

[0094] 中间体N3的制备:依次向500mL三口瓶中加入中间体N3-B(17.2g,0.02mol)、双联硼酸频那醇酯(11.2g,0.044mol)、K₂OAc(7.9g,0.08mol)、催化剂Pd(dppf)Cl₂(146mg,0.2mmol)、250mL甲苯,氮气保护下回流反应4小时。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8.2g,收率43.0%,HPLC纯度99.6%。

[0095] 质谱MS(m/e),分子式C₅₉H₆₈B₂N₂O₆S,理论值954.87,测试值954.78。

[0096] 元素分析:理论值C,74.21%;H,7.18%;B,2.26%;N,2.93%;O,10.05%;S,3.36%;实测值C,74.25%;H,7.14%;B,2.29%;N,2.91%;O,10.08%;S,3.32%。

[0097] 实施例8:中间体N4的制备



[0099] TADF单体T4的制备:采用与实施例7中TADF单体T3相类似的合成方法,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5,5-二氧代替4,4'-二溴苯砜得到TADF单体T4,得到棕黄色固体3.1g,收率65.1%,HPLC纯度97.5%。

[0100] 中间体N4-A的制备:采用与实施例7中中间体N3-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T4代替TADF单体T3,得到黄色固体5.2g,收率86.1%,HPLC纯度98.8%。

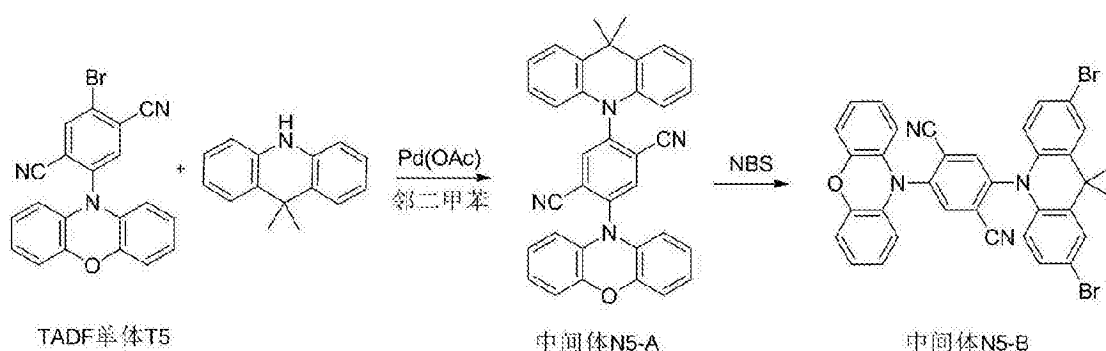
[0101] 中间体N4-B的的制备:采用与实施例7中中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N4-A代替中间体N3-A,得到黄色固体5.4g,收率70.9%,HPLC纯度99.1%。

[0102] 中间体N4的的制备:采用与实施例7中中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N4-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体8.74g,收率51.0%,HPLC纯度99.4%。

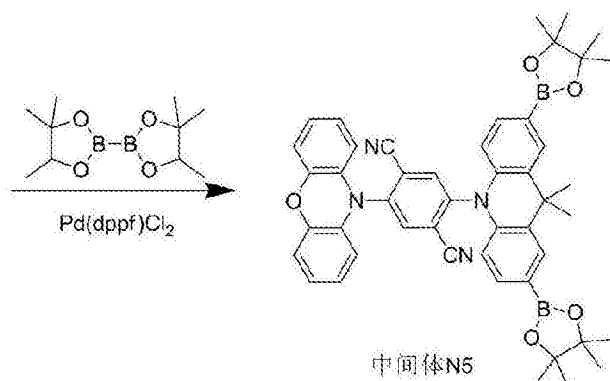
[0103] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{51}H_{50}B_2N_2O_7S$,理论值856.64,测试值856.55。

[0104] 元素分析:理论值C,71.51%;H,5.88%;B,2.52%;N,3.27%;O,13.07%;S,3.74%;实测值C,71.45%;H,5.85%;B,2.55%;N,3.30%;O,13.09%;S,3.75%。

[0105] 实施例9:中间体N5的制备



[0106]



[0107] 中间体N5-A的制备:氮气保护环境下,依次向100mL三口瓶中加入TADF单体T5(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,加入醋酸钯(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%,HPLC纯度99.2%。

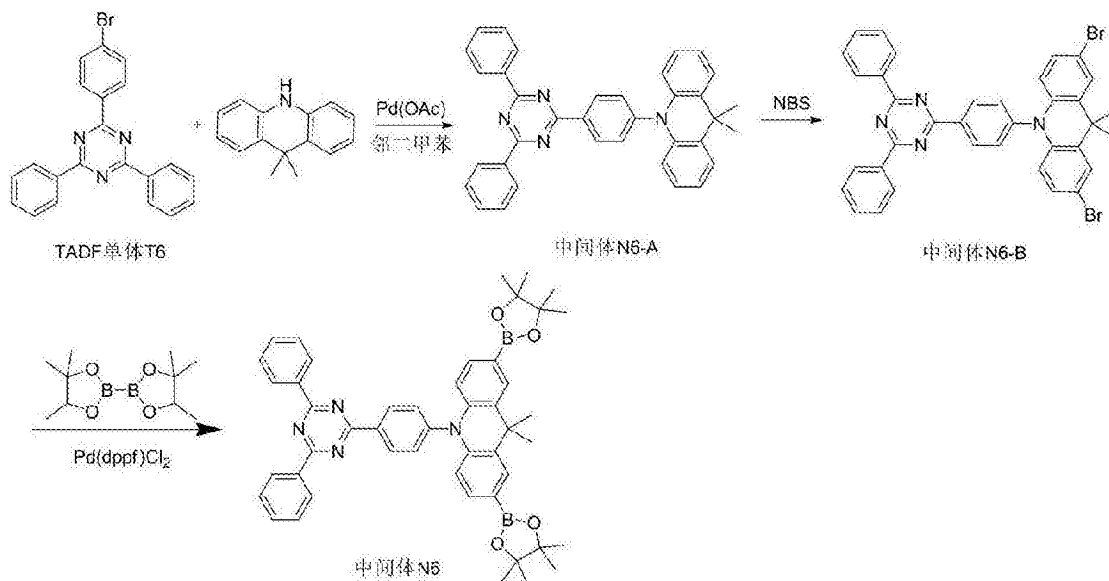
[0108] 中间体N5-B的的制备:采用与实施例7中中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N5-A代替中间体N3-A,得到黄色固体3.7g,收率71.6%,HPLC纯度98.4%。

[0109] 中间体N5的的制备:采用与实施例7中中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N5-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体6.3g,收率51.0%,HPLC纯度99.6%。

[0110] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{47}H_{46}B_2N_4O_5$,理论值768.51,测试值768.44。

[0111] 元素分析:理论值C,73.45%;H,6.03%;B,2.81%;N,7.29%;O,10.41%;实测值C,73.56%;H,6.01%;B,2.85%;N,7.31%;O,10.44%。

[0112] 实施例10:中间体N6的制备



[0113]

[0114] 中间体N6-A的制备:采用与实施例9中间体N5-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T6代替TADF单体T5,得到类白色固体4.6g,收率89.1%,HPLC纯度98.6%。

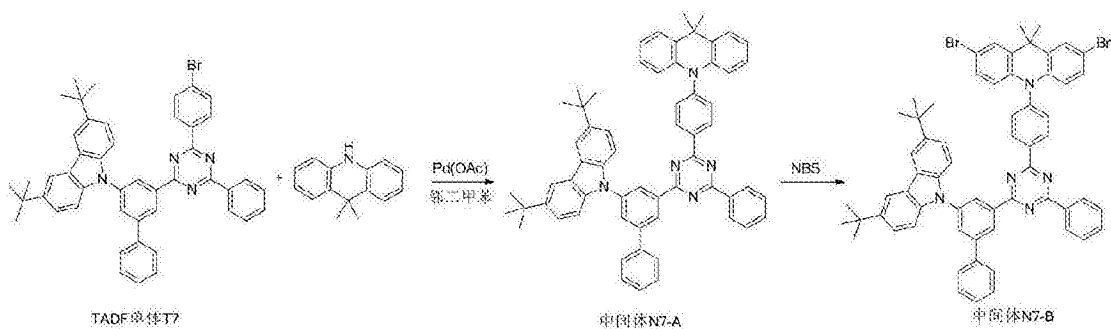
[0115] 中间体N6-B的制备:采用与实施例7中中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N6-A代替中间体N3-A,得到浅黄色固体6.0g,收率89.0%,HPLC纯度99.2%。

[0116] 中间体N6的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N6-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体8.1g,收率79.2%,HPLC纯度99.7%。

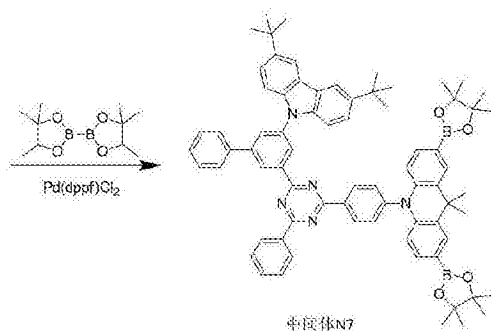
[0117] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{48}H_{50}B_2N_4O_4$,理论值768.56,测试值768.47。

[0118] 元素分析:理论值C,75.01%;H,6.56%;B,2.81%;N,7.29%;O,8.33%;实测值C,75.11%;H,6.54%;B,2.77%;N,7.27%;O,8.31%。

[0119] 实施例11:中间体N7的制备



[0120]



[0121] 中间体N7-A的制备:采用与实施例9中间体N5-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T7代替TADF单体T5,得到黄色固体5.9g,收率67.8%,HPLC纯度98.9%。

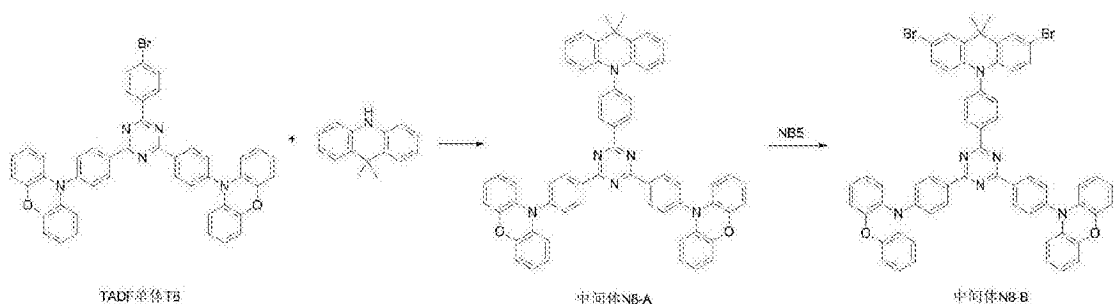
[0122] 中间体N7-B的制备:采用与实施例7中中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N7-A代替中间体N3-A,得到黄色固体8.1g,收率78.8%,HPLC纯度99.1%。

[0123] 中间体N7的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N7-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体8.8g,收率61.3%,HPLC纯度99.3%。

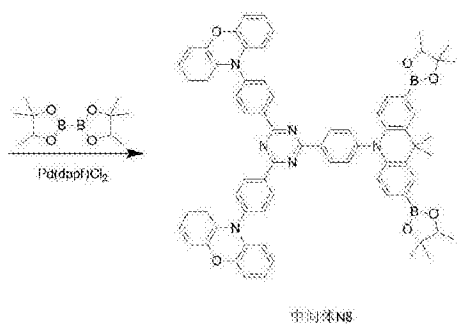
[0124] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{74}H_{77}B_2N_5O_4$, 理论值1122.06, 测试值1122.15

[0125] 元素分析:理论值C, 79.21%; H, 6.92%; B, 1.93%; N, 6.24%; O, 5.70%; 实测值C, 79.30%; H, 6.90%; B, 1.93%; N, 6.21%; O, 5.66%。

[0126] 实施例12:中间体N8的制备



[0127]



[0128] 中间体N8-A的制备:采用与实施例9中间体N5-A相类似的合成方法,使用等当量的

TADF单体T8代替TADF单体T5,得到白色固体6.9g,收率78.5%,HPLC纯度98.8%。

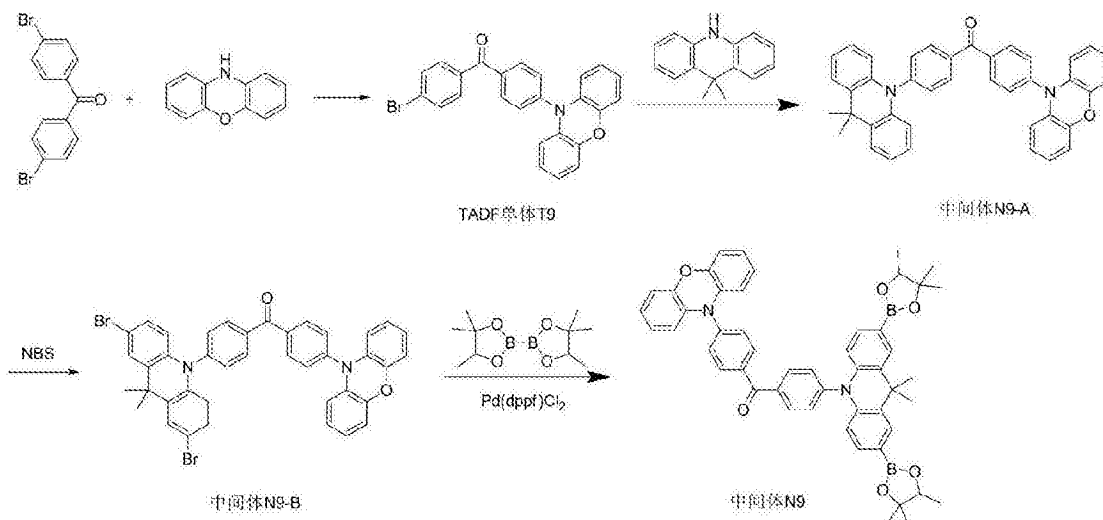
[0129] 中间体N8-B的制备:采用与实施例7中中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N8-A代替中间体N3-A,得到白色固体7.8g,收率75.2%,HPLC纯度99.3%。

[0130] 中间体N8的的制备:采用与实施例7中中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N8-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体9.2g,收率54.2%,HPLC纯度99.5%。

[0131] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{70}H_{60}B_2N_6O_6$, 理论值1102.88, 测试值1102.67

[0132] 元素分析:理论值C, 76.23%; H, 5.48%; B, 1.96%; N, 7.62%; O, 8.70%; 实测值C, 76.31%; H, 5.45%; B, 1.95%; N, 7.60%; O, 8.68%。

[0133] 实施例13: 中间体N9的制备



[0135] TADF单体T9的制备:采用与实施例5中TADF单体T1相类似的合成方法,使用等当量的4,4'-二溴二苯甲酮代替1-溴-4-((4-氟苯基)砜基)苯,得到TADF单体T9,得到白色固体2.6g,收率58.8%,HPLC纯度98.5%。

[0136] 中间体N9-A的制备:采用与实施例5中中间体N1-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T9代替TADF单体T1,得到黄色固体5.2g,收率86.1%,HPLC纯度98.8%。

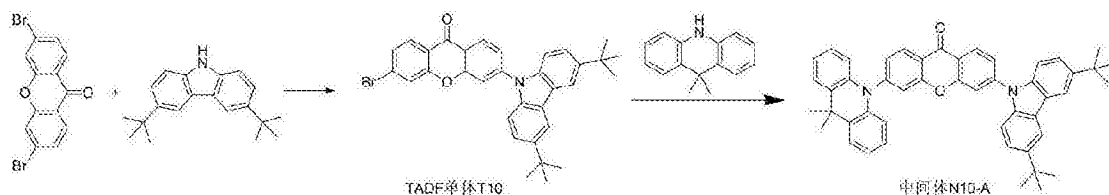
[0137] 中间体N9-B的的制备:采用与实施例5中中间体N1-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N9-A代替中间体N1-A,得到白色固体4.6g,收率80.7%,HPLC纯度99.3%。

[0138] 中间体N9的的制备:采用与实施例5中中间体N1相类似的合成方法,使用等当量的中间体N9-B代替中间体N1-B,得到黄白色固体8.61g,收率45.7%,HPLC纯度99.3%。

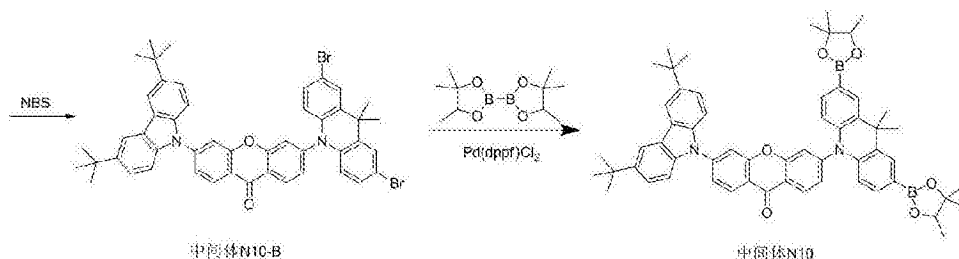
[0139] 质谱MS (m/e), 分子式 $C_{50}H_{48}B_2N_2O_6$, 理论值794.55, 测试值794.41。

[0140] 元素分析:理论值C, 75.58%; H, 6.09%; B, 2.72%; N, 3.53%; O, 12.08%; 实测值C, 75.64%; H, 6.05%; B, 2.70%; N, 3.51%; O, 12.10%。

[0141] 实施例14: 中间体N10的制备



[0142]



[0143] TADF单体T10的制备:采用与实施例7中TADF单体T3相类似的合成方法,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%,HPLC纯度98.8%。

[0144] 中间体N10-A的制备:采用与实施例7中中间体N3-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T10代替TADF单体T3,得到类白色固体5.2g,收率76.5%,HPLC纯度99.1%。

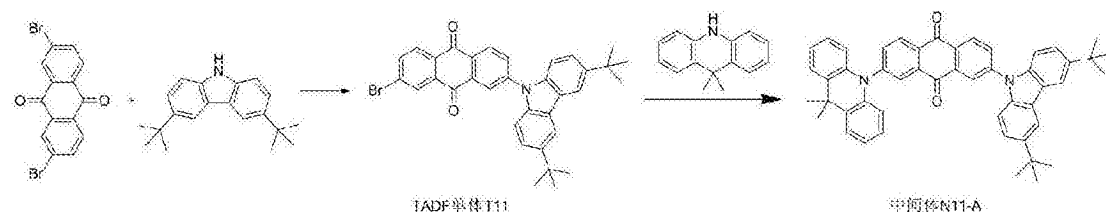
[0145] 中间体N10-B的的制备:采用与实施例7中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N10-A代替中间体N3-A,得到白色固体7.6g,收率90.7%,HPLC纯度99.4%。

[0146] 中间体N10的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N10-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体7.7g,收率64.2%,HPLC纯度99.5%。

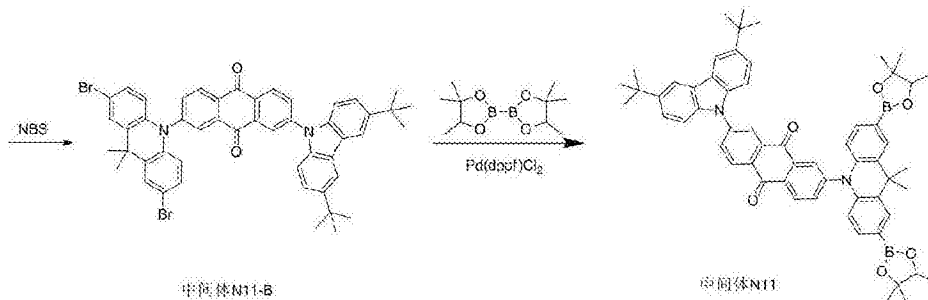
[0147] 质谱MS (m/e),分子式 $C_{58}H_{62}B_2N_2O_6$,理论值904.74,测试值904.77。

[0148] 元素分析:理论值C,77.00%;H,6.91%;B,2.39%;N,3.10%;O,10.61%;实测值C,77.11%;H,6.86%;B,2.36%;N,3.07%;O,10.60%。

[0149] 实施例15:中间体N11的制备



[0150]



[0151] TADF单体T11的制备:采用与实施例7中TADF单体T3相类似的合成方法,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%,HPLC纯度98.1%。

[0152] 中间体N11-A的制备:采用与实施例7中中间体N3-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T11代替TADF单体T3,得到黄色固体5.7g,收率82.4%,HPLC纯度99.4%。

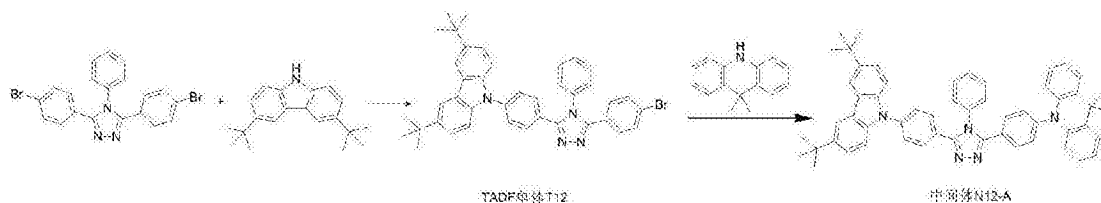
[0153] 中间体N11-B的的制备:采用与实施例7中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N11-A代替中间体N3-A,得到黄色固体5.2g,收率61.3%,HPLC纯度99.6%。

[0154] 中间体N11的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N11-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体6.5g,收率49.5%,HPLC纯度99.4%。

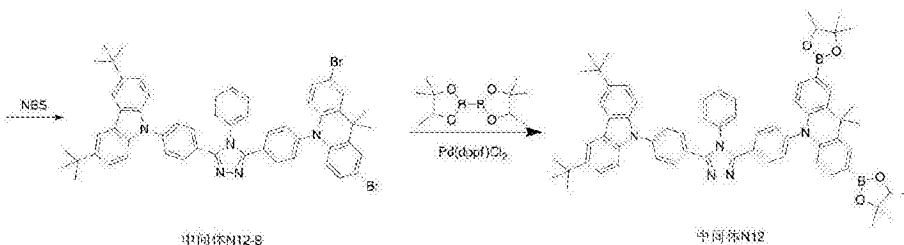
[0155] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{59}H_{62}B_2N_2O_6$,理论值916.76,测试值916.33。

[0156] 元素分析:理论值C,77.30%;H,6.82%;B,2.36%;N,3.06%;O,10.47%;实测值C,77.38%;H,6.80%;B,2.33%;N,3.01%;O,10.49%。

[0157] 实施例16:中间体N12的制备



[0158]



[0159] TADF单体T12的制备:采用与实施例7中TADF单体T3相类似的合成方法,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'-二溴苯砒,得到黄绿色固体1.9g,收率29.1%,HPLC纯度98.7%。

[0160] 中间体N12-A的制备:采用与实施例7中中间体N3-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T12代替TADF单体T3,得到黄色固体6.1g,收率78.0%,HPLC纯度99.2%。

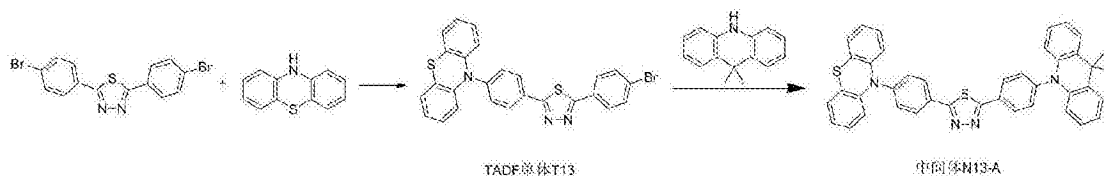
[0161] 中间体N12-B的的制备:采用与实施例7中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N12-A代替中间体N3-A,得到黄色固体7.5g,收率79.8%,HPLC纯度99.2%。

[0162] 中间体N12的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N12-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体5.5g,收率38.5%,HPLC纯度99.6%。

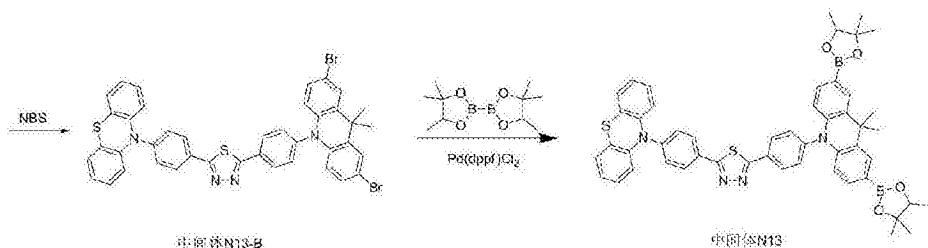
[0163] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{65}H_{69}B_2N_5O_4$,理论值1005.90,测试值1005.88。

[0164] 元素分析:理论值C,77.61%;H,6.91%;B,2.15%;N,6.96%;O,6.36%;实测值C,77.59%;H,6.88%;B,2.14%;N,6.98%;O,6.39%。

[0165] 实施例17:中间体N13的制备



[0166]



[0167] TADF单体T13的制备:采用与实施例7中TADF单体T3相类似的合成方法,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%,HPLC纯度97.5%。

[0168] 中间体N13-A的制备:采用与实施例7中中间体N3-A相类似的合成方法,使用等当量的TADF单体T13代替TADF单体T3,得到暗黄色固体5.7g,收率88.8%,HPLC纯度98.5%。

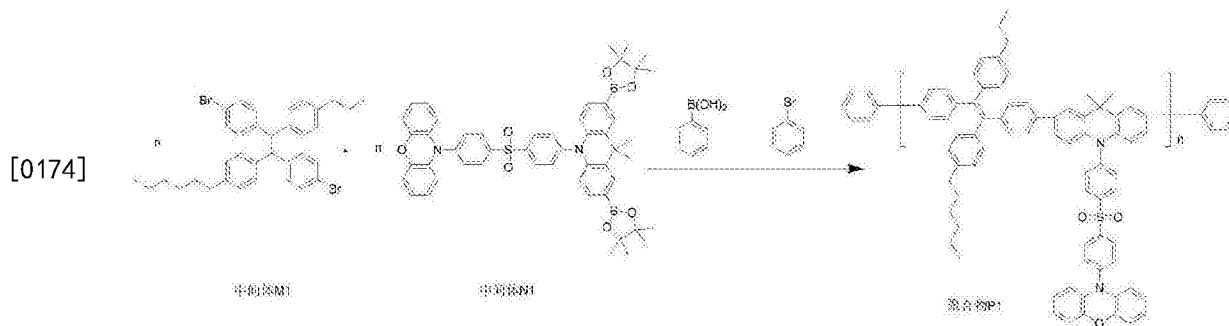
[0169] 中间体N13-B的的制备:采用与实施例7中间体N3-B相类似的合成方法,使用等当量的中间体N13-A代替中间体N3-A,得到黄色固体6.3g,收率78.7%,HPLC纯度99.0%。

[0170] 中间体N13的的制备:采用与实施例7中间体N3相类似的合成方法,使用等当量的中间体N13-B代替中间体N3-B,得到黄白色固体7.7g,收率44.3%,HPLC纯度99.4%。

[0171] 质谱MS(m/e),分子式 $C_{51}H_{48}B_2N_4O_4S_2$,理论值866.70,测试值866.58。

[0172] 元素分析:理论值C,70.68%;H,5.58%;B,2.49%;N,6.46%;O,7.38%;S,7.40%;实测值C,70.64%;H,5.57%;B,2.48%;N,6.50%;O,7.40%。

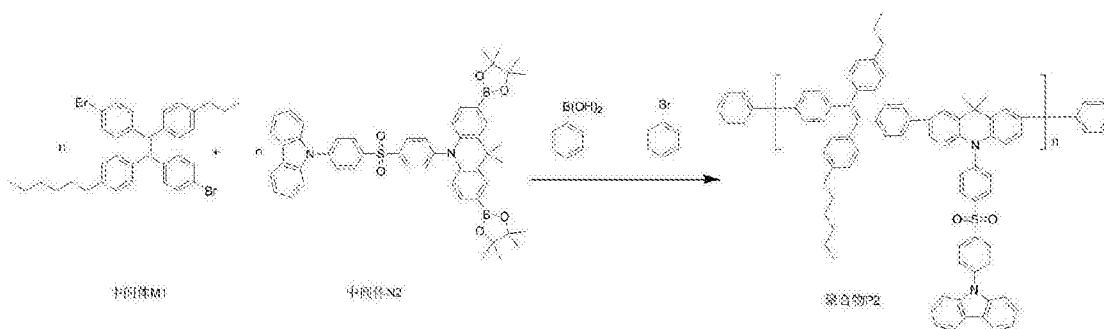
[0173] 实施例18:聚合物P1的制备



[0175] 高纯氮气保护环境下,依次向50mL高压釜中加入中间体M1(616mg,1mmol)、中间体N1(858mg,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,加入醋酸钨(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。过滤膜,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,抽滤得黄白色固体。通过柱层析进一步提纯分离得0.7g浅黄透明液体,收率65.9%。

[0176] 实施例19:聚合物P2的制备

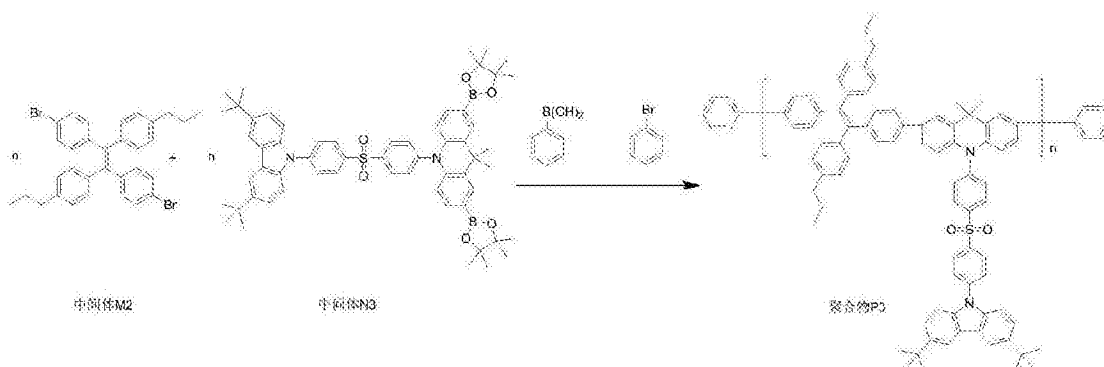
[0177]



[0178] 采用与实施例18相类似的合成方法，使用等量的中间物N2替换中间物N1，其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.5g黄绿色透明液体，收率48.1%。

[0179] 实施例20：聚合物P3的制备

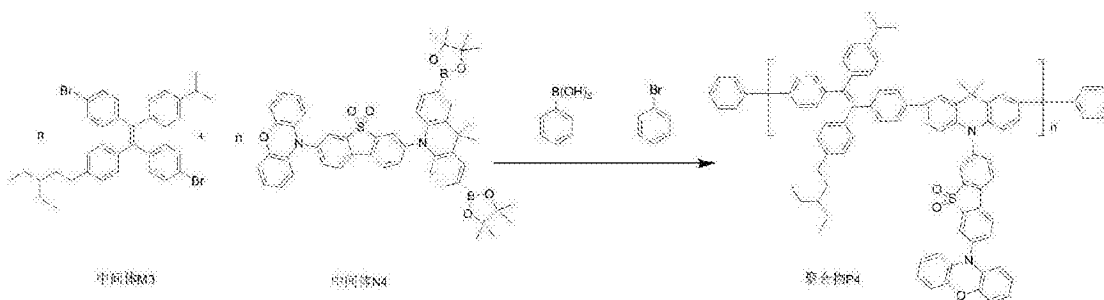
[0180]



[0181] 采用与实施例18相类似的合成方法，使用等量的中间物M2替换中间物M1，使用等量的中间物N3替换中间物N1，其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.8g黄绿色透明液体，收率71.7%。

[0182] 实施例20：聚合物P4的制备

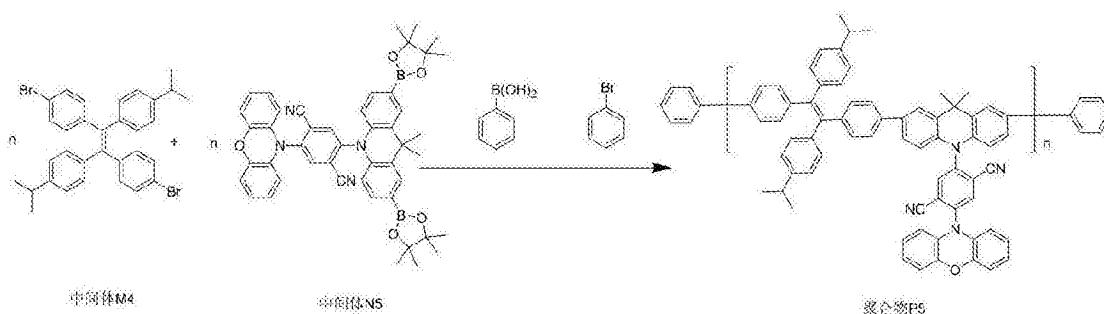
[0183]



[0184] 采用与实施例18相类似的合成方法，使用等量的中间物M3替换中间物M1，使用等量的中间物N4替换中间物N1，其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.5g黄绿色无色透明液体，收率46.7%。

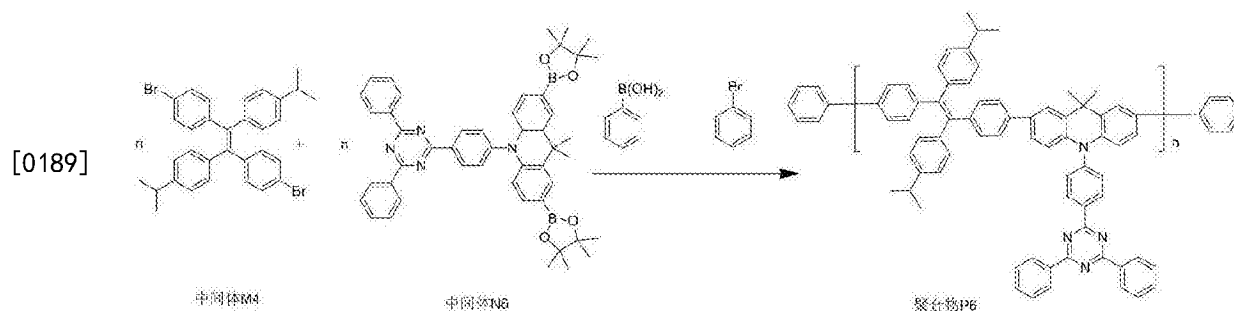
[0185] 实施例21：聚合物P5的制备

[0186]



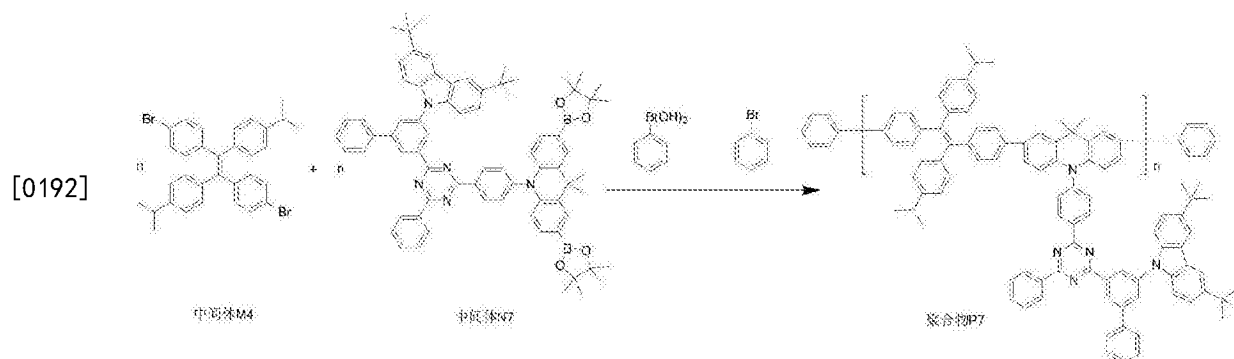
[0187] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体M4替换中间体M1,使用等量的中间体N5替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.4g黄绿色透明液体,收率43.1%。

[0188] 实施例22:聚合物P6的制备



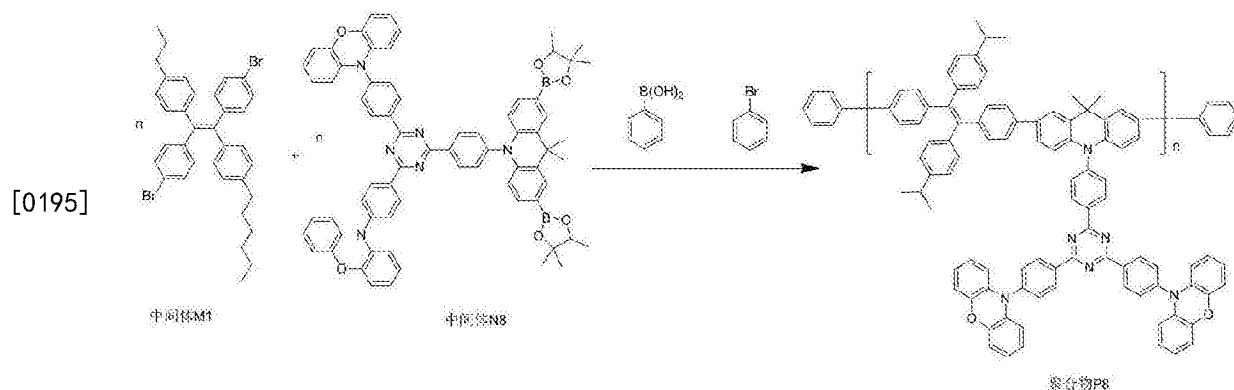
[0190] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体M4替换中间体M1,使用等量的中间体N6替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.5g蓝绿色透明液体,收率53.8%。

[0191] 实施例23:聚合物P7的制备



[0193] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体M4替换中间体M1,使用等量的中间体N7替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到1.05g浅绿色透明液体,收率82.0%。

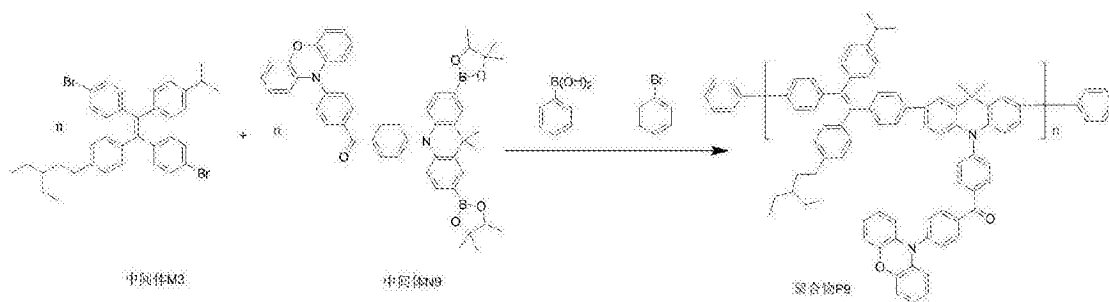
[0194] 实施例24:聚合物P8的制备



[0196] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体N8替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.99g浅绿色透明液体,收率77.1%。

[0197] 实施例25:聚合物P9的制备

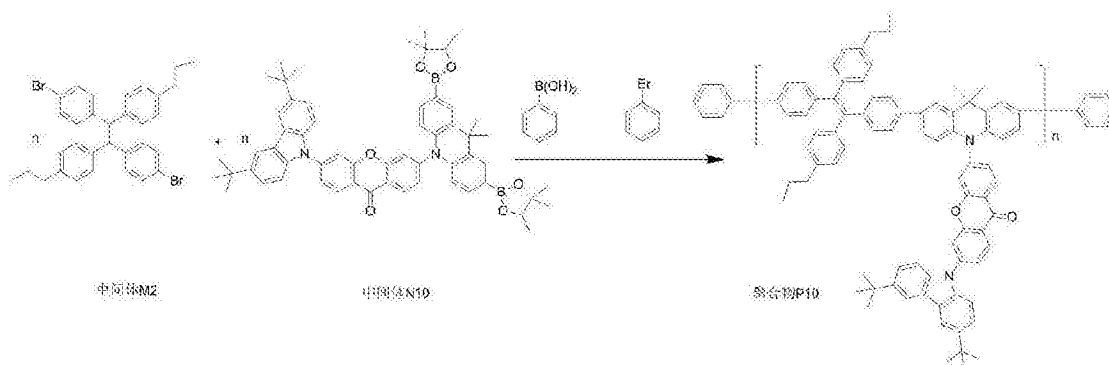
[0198]



[0199] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间物M3替换中间物M1,使用等量的中间物N9替换中间物N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.70g黄绿色透明液体,收率67.3%。

[0200] 实施例26:聚合物P10的制备

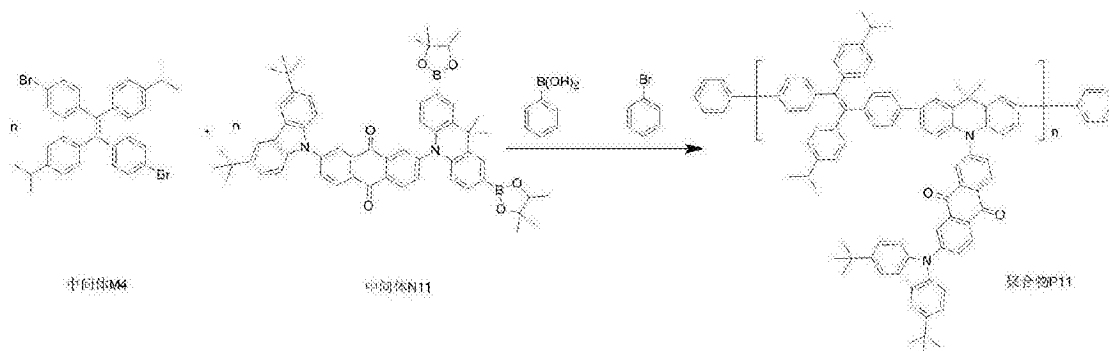
[0201]



[0202] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间物M2替换中间物M1,使用等量的中间物N10替换中间物N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.65g黄绿色透明液体,收率59.6%。

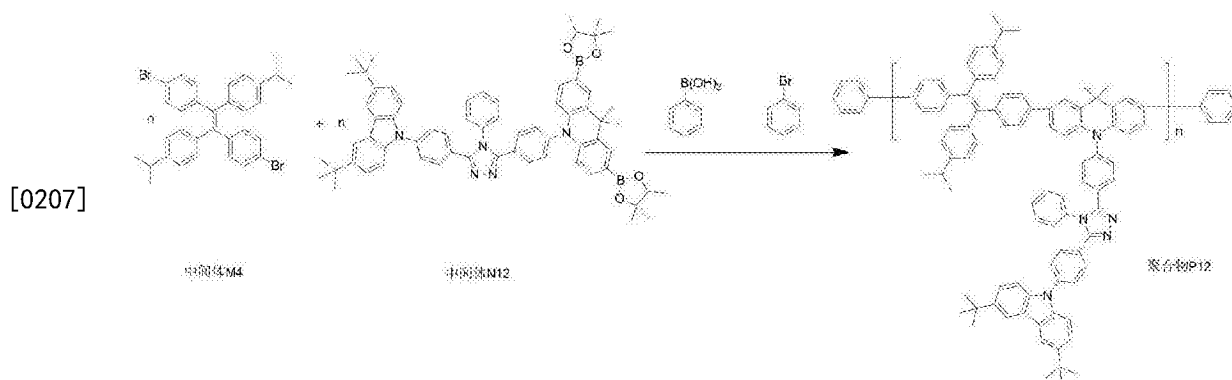
[0203] 实施例27:聚合物P11的制备

[0204]



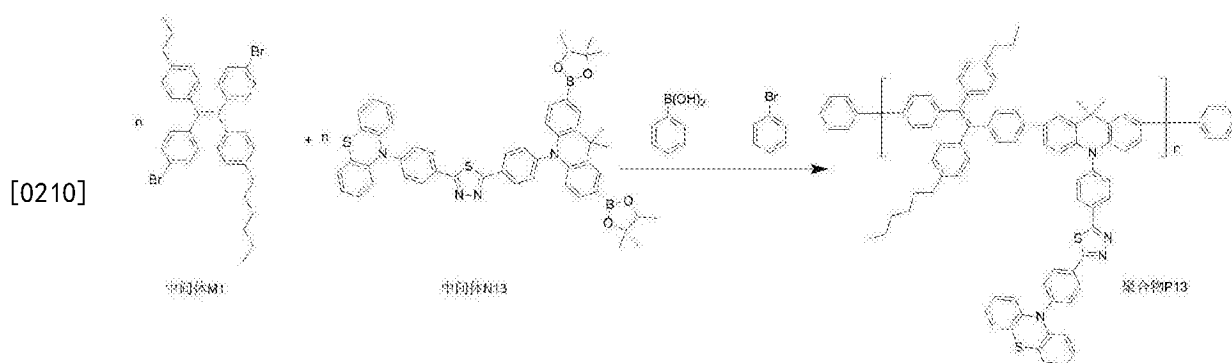
[0205] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间物M4替换中间物M1,使用等量的中间物N11替换中间物N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.44g无色透明液体,收率48.6%。

[0206] 实施例28:聚合物P12的制备



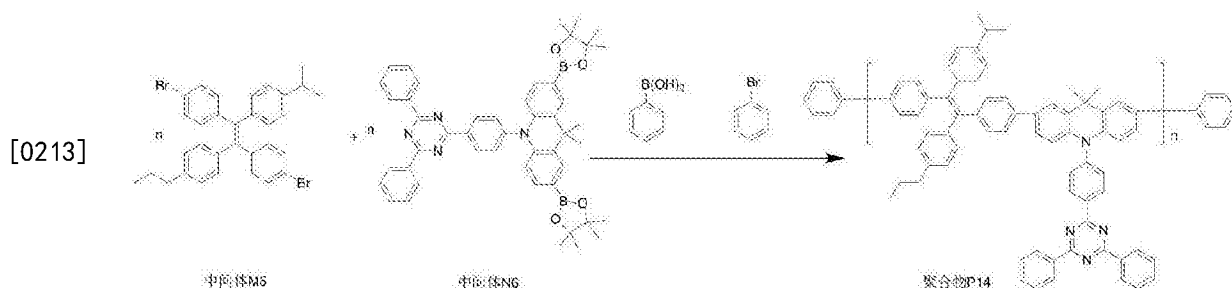
[0208] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体M4替换中间体M1,使用等量的中间体N12替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.75g浅黄色透明液体,收率62.8%。

[0209] 实施例29:聚合物P13的制备



[0211] 采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体N13替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.66g黄绿色透明液体,收率60.5%。

[0212] 实施例30:聚合物P14的制备



[0214] 中间体M5的制备:采用与实施例1相类似的方法,对使用的格氏试剂进行替换,其它条件不变,得到中间体M5,类白色粉末固体7.1g,收率47%,HPLC纯度99.4%。

[0215] 聚合物P14的制备:采用与实施例18相类似的合成方法,使用等量的中间体M5替换中间体M1,使用等量的中间体N6替换中间体N1,其他条件不变。柱层析提纯分离得到0.37g浅绿色透明液体,收率39.4%。

[0216] 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。

[0217] 表1 所制备TADF共轭聚合物发光材料组成及相关性能参数

[0218]

聚合物	Mw	Mn	分散系数(PDI)	PL效率(%)
P1	8243	5888	1.40	75

[0219]

P2	10389	5677	1.83	66
P3	7923	4921	1.61	67
P4	10195	5760	1.77	59
P5	8826	4597	1.92	55
P6	11264	6122	1.84	72
P7	10082	6341	1.59	65
P8	9201	5543	1.66	58
P9	9024	5860	1.54	61
P10	8224	6003	1.37	79
P11	8800	5146	1.71	52
P12	6860	4865	1.41	59
P13	9377	5268	1.78	45
P14	7000	5036	1.39	74

[0220] 表1可知,本发明所制备TADF共轭聚合物的分散系数位于1.3-2.0之间,分散系数范围较窄;薄膜荧光量子效率位于45%-79%之间,荧光量子效率较高。

[0221] 下面是本发明化合物的器件应用实施例:

[0222] 实施例31:制备器件一

[0223] 制备方法:

[0224] 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;

[0225] 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;

[0226] 聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS)作为空穴注入材料;

[0227] 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;

[0228] 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;

[0229] e) 在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TmPyPB,厚度为40nm;

[0230] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0231] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0232] 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,所得器件的测试结果见表2所示。

[0233] 实施例32:制备器件二

[0234] 制备方法:

[0235] 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;

[0236] 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;

[0237] 聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS)作为空穴注入材料;

[0238] 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;

[0239] 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;

[0240] e)在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TmPyPB,厚度为40nm;

[0241] f)在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0242] g)在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0243] 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。

[0244] 表2 器件光电数据表

器件编号	色坐标	启亮电压	最高外量子效	最大电流效率	最大功率效率
		(V)	率(%)	(cd/A)	(lm/W)
器件一	0.24, 0.48	3.8	3.5	9.1	4.8
器件二	0.22, 0.46	4.0	4.8	12.8	5.8

[0246] 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3.8V,最大电流效率为9.1cd/A,最大功率效率4.8lm/W,最高外量子效率为3.5%,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12.8cd/A,最大功率效率5.8lm/W,最高外量子效率为4.8%,器件光电性能稳定提升。

[0247] 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。

[0248] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

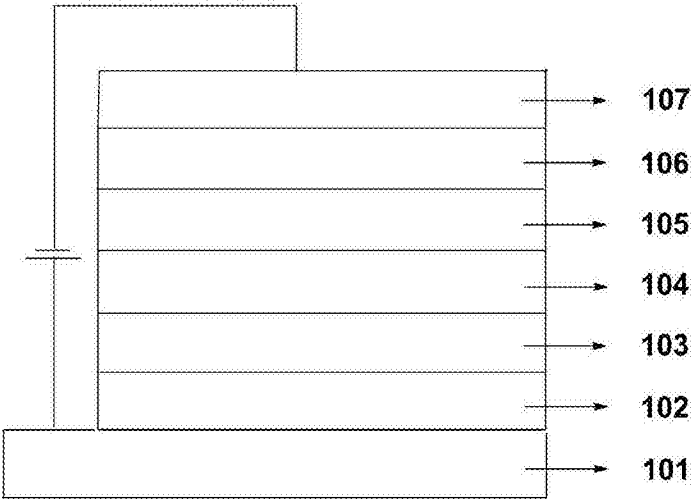


图1

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN107312523A	公开(公告)日	2017-11-03
申请号	CN2017110487171.5	申请日	2017-06-23
[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	巨成良 李庆 石宇 杨腾 迟鹏利 杨昊		
发明人	巨成良 李庆 石宇 杨腾 迟鹏利 杨昊		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/122 C08G2261/124 C08G2261/18 C08G2261/3241 C08G2261/411 C08G2261/5222 C08G2261/95 H01L51/0035		
代理人(译)	王伟强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法和应用，属于有机电致发光材料技术领域。本发明以四苯基乙烯和吡啶为骨架且包含TADF单体的共轭聚合物作为有机电致发光材料，与现有技术相比；本发明的共轭聚合物有机电致发光材料，以四苯基乙烯和吡啶为骨架，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45%-83%，所制备器件外量子效率最高达到4.8%。本发明所制备TADF共轭聚合物Mw：7K-11K，分散系数位于1.6-2.0，热力学性能稳定，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。

