



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111378438 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 202010198482.1

CN 109734928 A, 2019.05.10

(22) 申请日 2020.03.18

CN 107602601 A, 2018.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108431984 A, 2018.08.21

申请公布号 CN 111378438 A

Fan Chen等. *Synthesis and*

(43) 申请公布日 2020.07.07

Electroluminescent Properties of Through-Space Charge Transfer Polymers Containing Acridan Donor and Triarylboron Acceptors. 《Frontiers in Chemistry》. 2019, 第7卷854 (1-10).

(73) 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

Fan Chen等. *Synthesis and*

(72) 发明人 王利祥 邵世洋 陈凡 王兴东
吕剑虹 赵磊

Electroluminescent Properties of Through-Space Charge Transfer Polymers Containing Acridan Donor and Triarylboron Acceptors. 《Frontiers in Chemistry》. 2019, 第7卷854 (1-10).

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(续)

代理人 付丽

审查员 陈雅清

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(续)

(56) 对比文件

CN 109575056 A, 2019.04.05

CN 109411634 A, 2019.03.01

CN 111269344 A, 2020.06.12

CN 110343105 A, 2019.10.18

CN 110256475 A, 2019.09.20

CN 108997400 A, 2018.12.14

CN 110759937 A, 2020.02.07

CN 109957058 A, 2019.07.02

US 2019341557 A1, 2019.11.07

权利要求书3页 说明书39页 附图5页

(54) 发明名称

含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物、制备方法及有机电致发光器件
电子给体和电子受体之间能够发生空间电子相互作用,因而具有较高的荧光量子效率。同时,本发明采用具有弱吸电子特性的芳基硼作为电子受体的构建单元,因而能够减弱电荷转移强度,因此还具有易于实现蓝光发射的优点。本发明还提供一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物的制备方法及有机电致发光器件。

含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物、制备方法及有机电致发光器件
(57) 摘要

本发明提供一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,具有式(I)所示结构,本发明提供的高分子具有非共轭主链结构,其发光来源于电子给体到电子受体的空间电荷转移。电子给体和受体在空间上是分离的,因而有利于减小HOMO和LUMO重叠,实现较小的 ΔE_{ST} ,从而获得TADF效应;另一方面,由于相邻的

[接上页]

(51) Int.Cl.

C08F 212/14 (2006.01)

C08F 230/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

fluorescence organic light emitting
diodes based on tercarbazole donor and
boron acceptor dyads.《J. Mater. Chem. C》
.2019, 第8卷2272-2279.

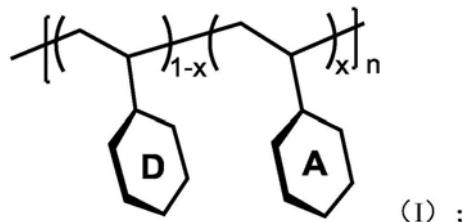
Shiyang Shao 等.Blue Thermally

Activated Delayed Fluorescence Polymers
with Nonconjugated Backbone and Through-
Space Charge Transfer Effect.《J. Am.
Chem. Soc.》.2017, 第139卷17739-17742.

(56) 对比文件

Durai Karthik 等.Highly efficient
blue thermally activated delayed

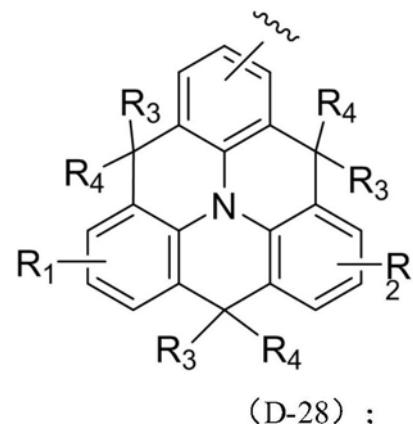
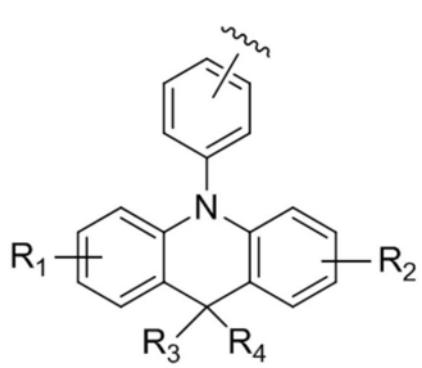
1. 含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,具有式(I)所示结构,



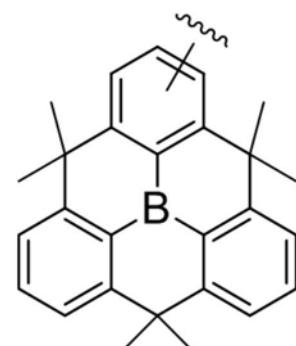
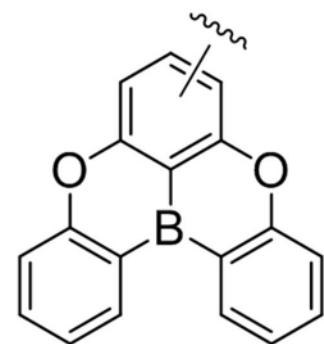
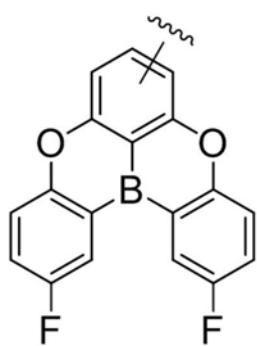
其中,x为0.001~0.999,n为2~9999之间的整数;

D为电子给体,A为含有芳基硼单元的电子受体;

D选自式(D-1)或式(D-28):



当D为式(D-1)时,A选自式(a-18)、式(a-54),当D为式(D-28)时,A选自式(a-9);



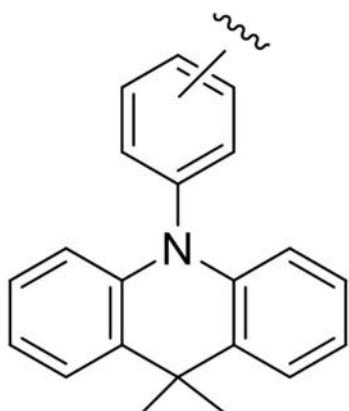
其中,R₁、R₂各自独立的选自H、卤素、-CN、-F、-CF₃、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基;

R₃、R₄各自独立的选自取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基。

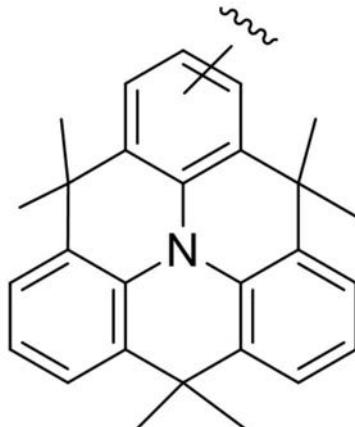
2. 根据权利要求1所述的含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,其特征在于,所述x为0.01~0.20;所述n为20~1000之间的整数。

3. 根据权利要求1所述的含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,其特征在于,所述R₁、R₂、R₃和R₄中的取代指的是C1~C22中一个或多个不相邻的C原子,被0、S、Si、-CO-O-取代;还包括一个或多个氢原子被F取代。

4. 根据权利要求1所述的含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物，其特征在于，所述D选自式 (d-2) 或式 (d-28)：

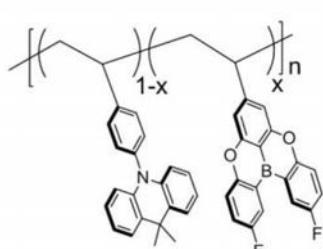


(d-2)

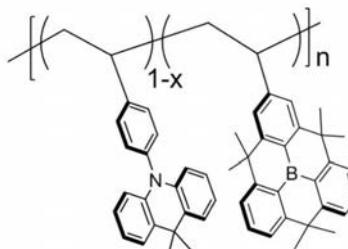


(d-28)。

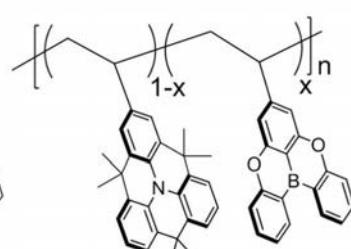
5. 根据权利要求1所述的含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物，其特征在于，所述含有芳基硼受体的荧光高分子化合物具有式 (I-7)、式 (I-16) 或式 (I-24) 所示结构：



(I-7)



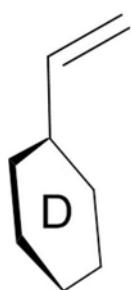
(I-16)



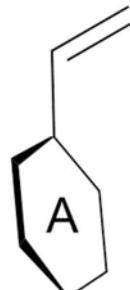
(I-24)。

6. 如权利要求1~5任意一项所述的含有 芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物的制备方法，包括以下步骤：

在保护气体气氛下，将式 (X) 所示结构的单体、式 (Y) 所示结构的单体、引发剂和有机溶剂混合后，进行反应，得到非共轭荧光高分子化合物；



式 (X)；



式 (Y)。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，式 (X) 所示结构的单体与式 (Y) 所示结构的单体的摩尔比为 (0.999~0.001) : (0.001~0.999)；

所述引发剂包括偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基和过氧化苯甲酸叔丁酯中的一种或多种；

所述有机溶剂包括甲苯、二甲苯、叔丁基苯、四氢呋喃、二氧六环和N,N二甲基甲酰胺中

的一种或多种。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述保护气体为氮气和/或惰性气体;所述反应的温度为40~120℃;所述反应的时间为8~72小时。

9. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括电致发光材料;所述电致发光材料包括权利要求1~5任意一项所述的含有 芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物或权利要求6~8任意一项所述的制备方法制备的含芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物。

含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物、 制备方法及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料领域,尤其涉及一种含有芳基硼受体的空间电荷转移发光高分子化合物、其制备方法及有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光器件(OLEDs)通常是由阴极、阳极及阴极和阳极之间插入的有机物层构成,即器件的组成是由透明ITO阳极、空穴注入层(TIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EL)、空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)和阴极形成,按需要可省略1~2有机层。其作用机理为两个电极之间形成电压,一边从阴极注入电子,另一边从阳极注入空穴,电子和空穴在发光层再结合形成激发态,激发态回到稳定的基态,器件发光。由于色彩丰富、快速响应以及可制备柔性器件等特点,有机电致发光器件被认为是最具有发展前景的下一代平板显示和固体照明技术。根据发光材料的种类不同,OLEDs可以分为有机小分子器件和有机高分子器件两大类。其中,有机高分子器件可以采用溶液加工(如旋涂和打印等)的方式制备低成本、大面积器件,因而在显示和照明领域具有广阔应用前景。

[0003] 传统的高分子荧光材料一般为基于共轭主链的高分子,这类材料受到自旋量子统计规律的限制,在电致发光过程中仅能利用占全部激子数目25%的单线态激子,其余75%的三线态激子通过非辐射跃迁的方式失活,因此其器件内量子效率(IQE)的极限值为25%。为了提高激子利用率,需要实现对三线态激子的利用。例如,将磷光金属配合物引入到高分子发光材料的主链或侧链,利用重金属原子的旋轨耦合作用可以将三线态激子转化为光子,实现100%的内量子效率。但这一途径面临磷光金属配合物价格昂贵的问题。另一途径是发展具有热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence,TADF)性质的高分子发光材料,利用热活化的反向系间窜越(RISC)过程将三线态激发态转移至单线态激发态发出荧光,从而实现对单线态和三线态激子的充分利用。具有TADF性质的高分子一般须满足两方面条件:较小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST})和较高的荧光量子效率(PLQY)。一方面,较小的 ΔE_{ST} ($<0.3\text{eV}$)有利于发生热活化的反向系间窜越过程,从而有利于提高三线态激子的利用效率;另一方面,材料须具有较高的PLQY,从而促进单线态激子以光的形式衰减,提高器件效率。

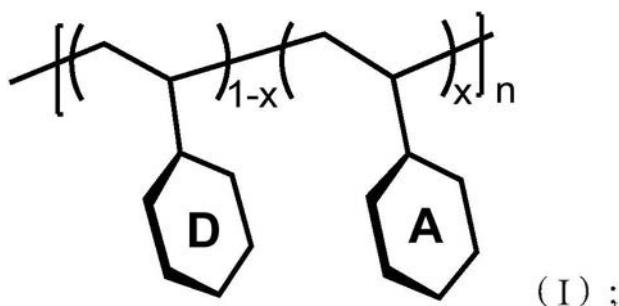
[0004] 目前,具有TADF性质的高分子荧光材料主要是采取共轭主链的结构,其发光原理是电子给体和电子受体之间的化学键电荷转移(Thought-bond charge transfer,TBCT)。其问题在于,由于难以精确控制聚合物TADF材料中供体和受体的电子云分布,因此难以兼顾实现较小的 ΔE_{ST} 和较高的PLQY。同时,共轭高分子主链的电子云离域程度较大,易于引起其发光光谱发射红移,不利于实现蓝光发光。因此,如何找到一种更为合适的高分子材料,解决上述材料设计与器件性能方面存在的缺陷,已成为领域内诸多具有前瞻性的研究人员亟待解决的问题之一。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物、其制备方法及有机电致发光器件,本发明中的含有芳基硼受体的荧光高分子化合物同时具有较小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST})和较高的荧光量子效率(PLQY)。

[0006] 本发明提供一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,具有式(I)所示结构,

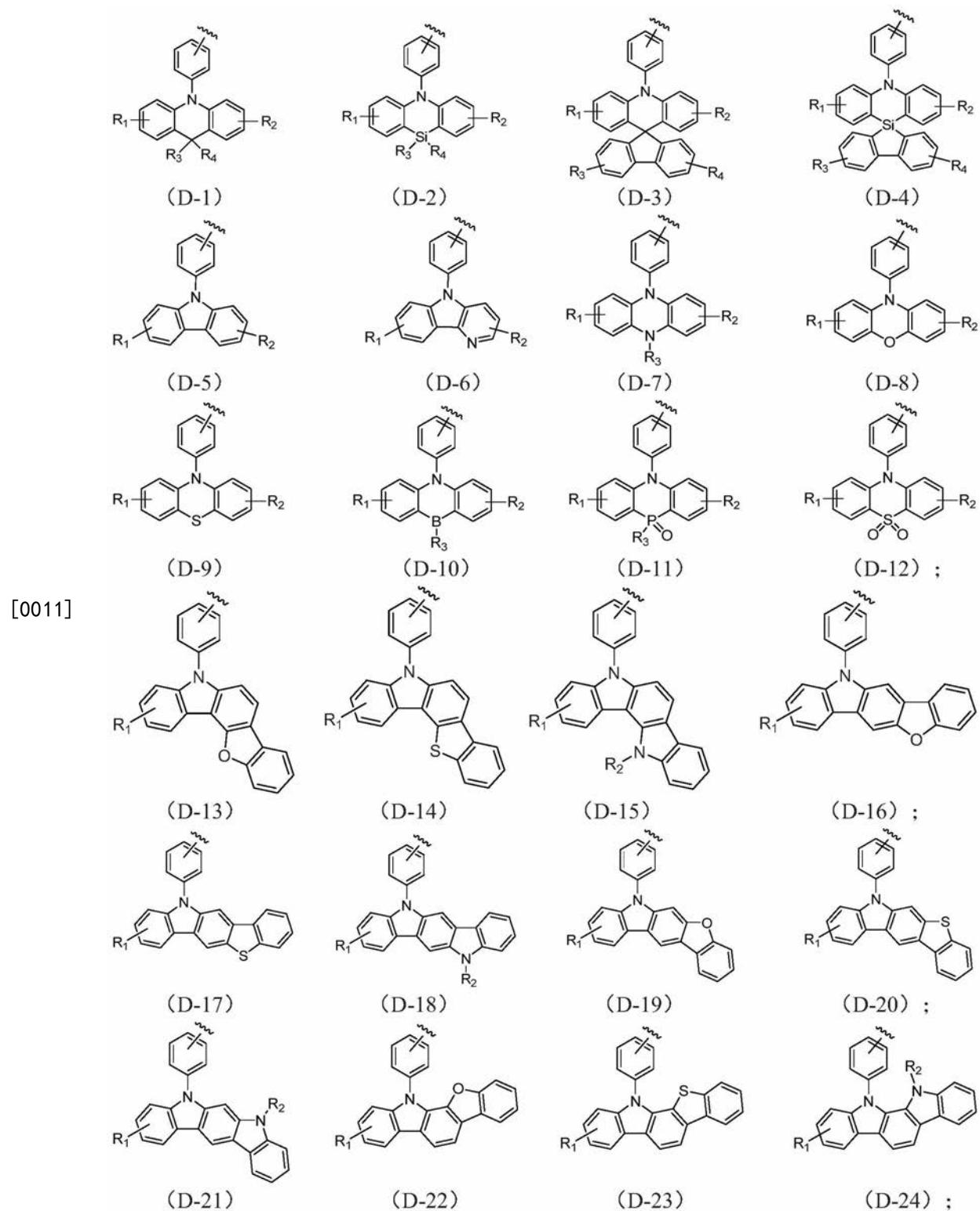
[0007]

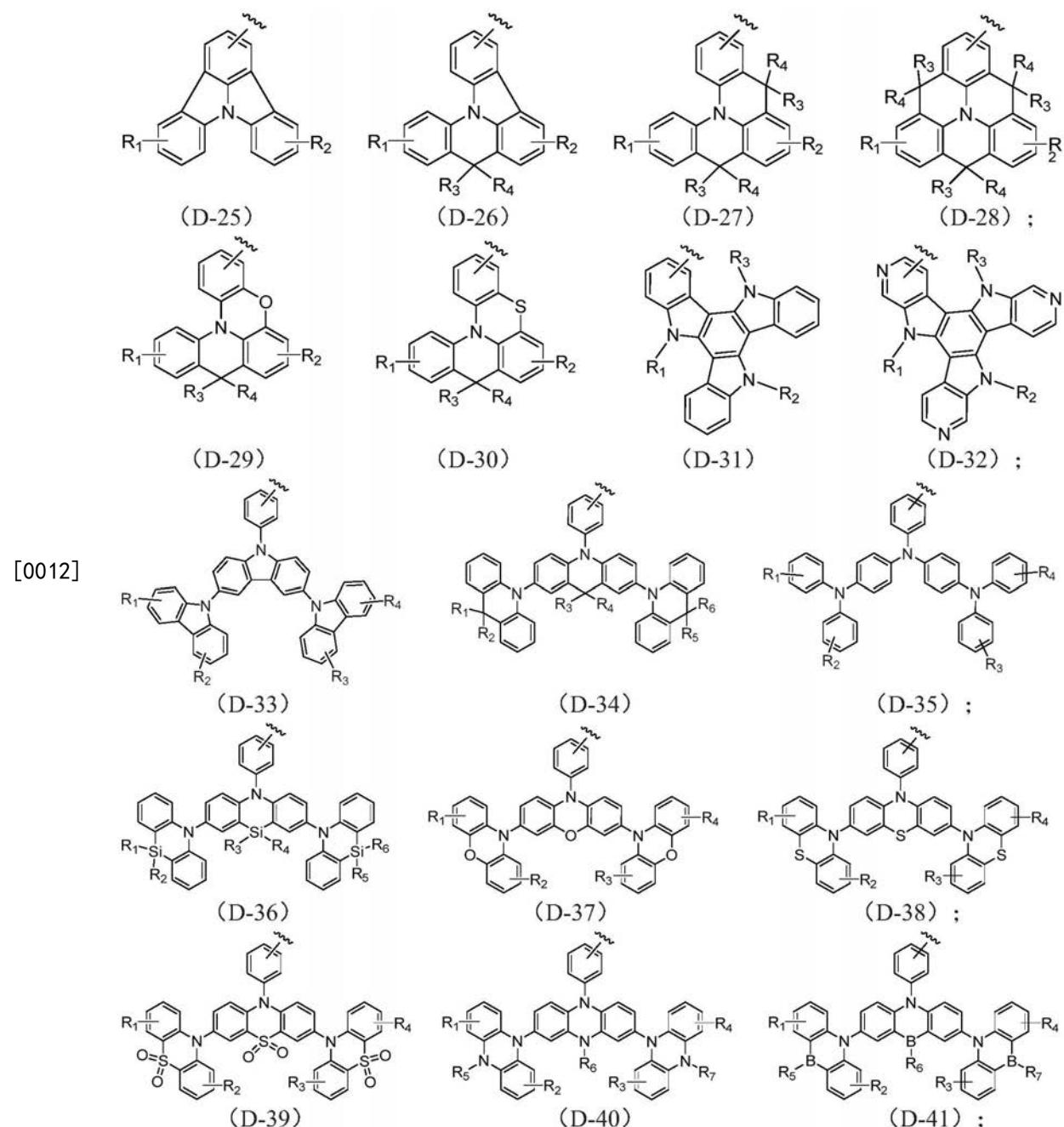


[0008] 其中,x为0.001~0.999,n为2~9999之间的整数;

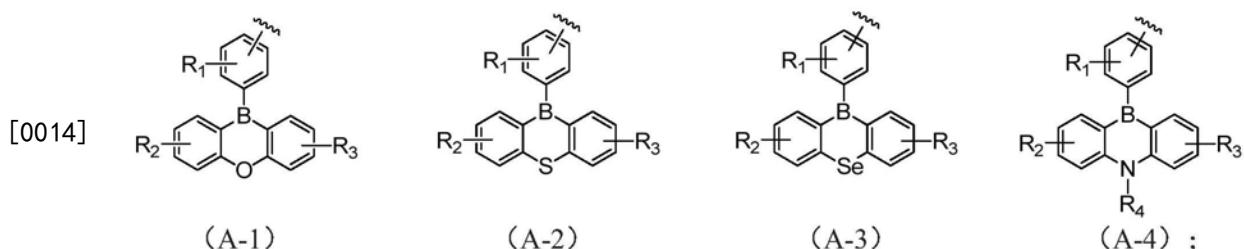
[0009] D为电子给体,A为含有芳基硼单元的电子受体;

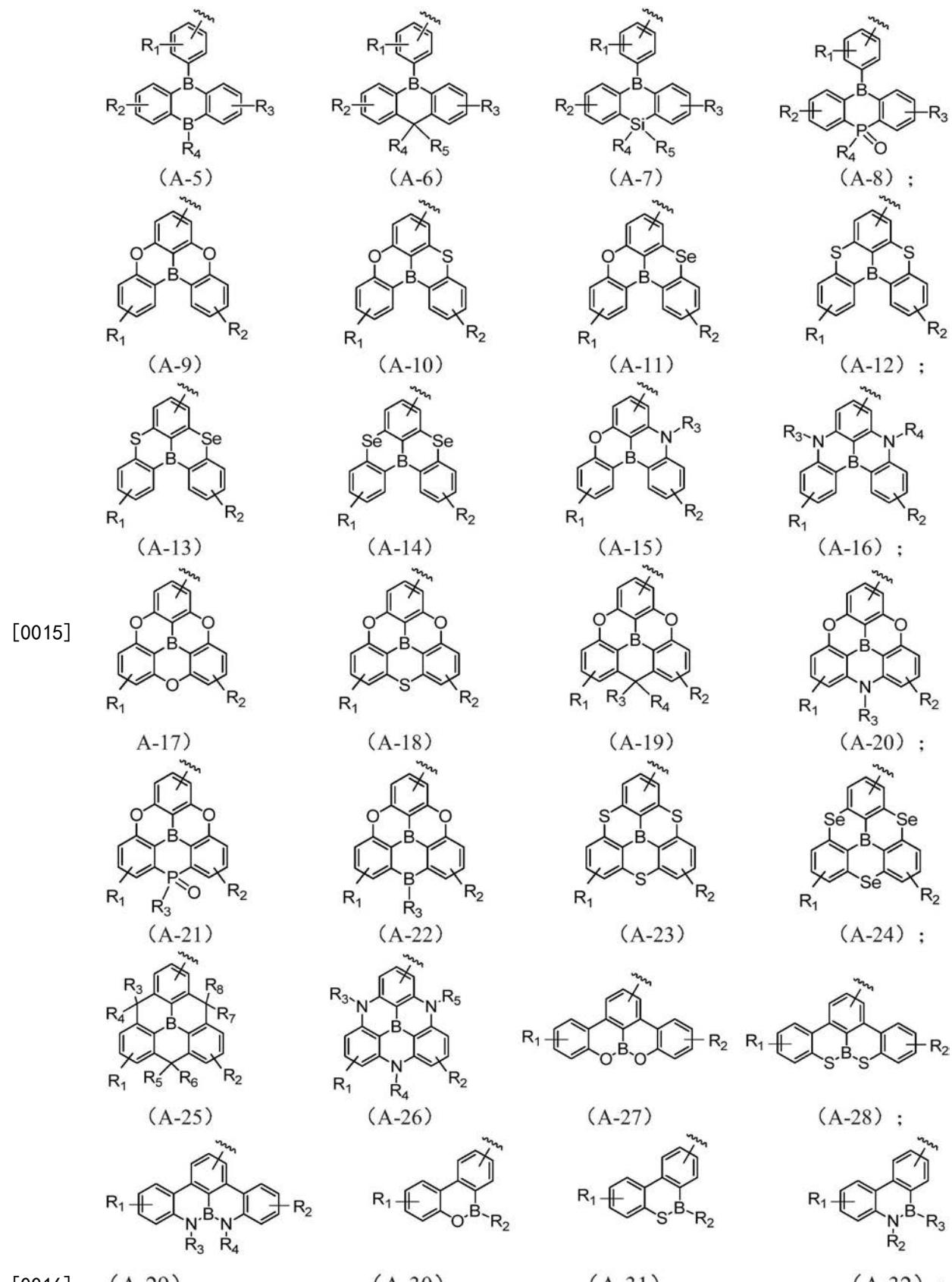
[0010] 所述D选自式(D-1)~式(D-41)所示结构化合物的任意一种或多种:





[0013] 所述A选自式 (A-1) ~ 式 (A-32) 所示结构化合物中的任意一种或几种：





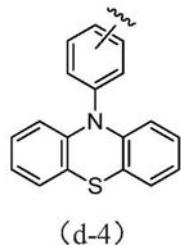
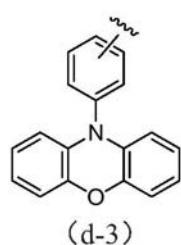
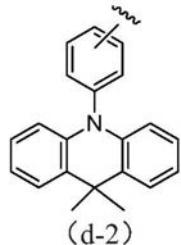
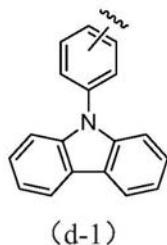
[0017] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立的选自 H、卤素、-CN、-F、-CF₃、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基;

[0018] R_3 、 R_4 各自独立的选自取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基。

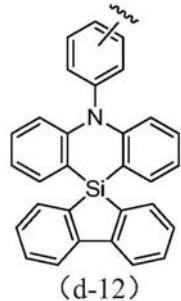
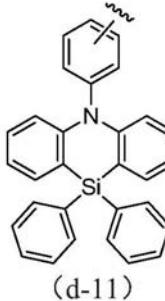
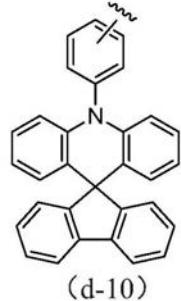
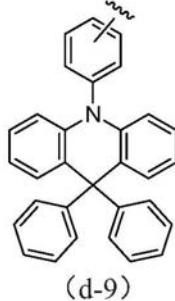
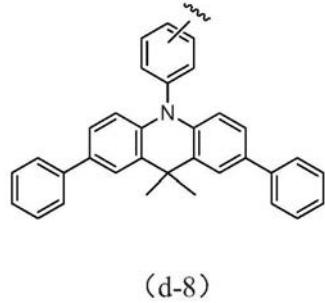
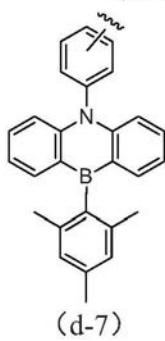
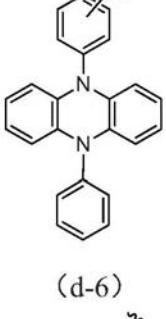
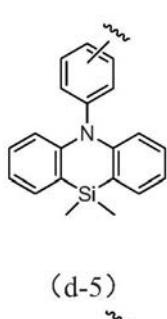
[0019] 优选的,所述x为0.01~0.20;所述n为20~1000之间的整数。

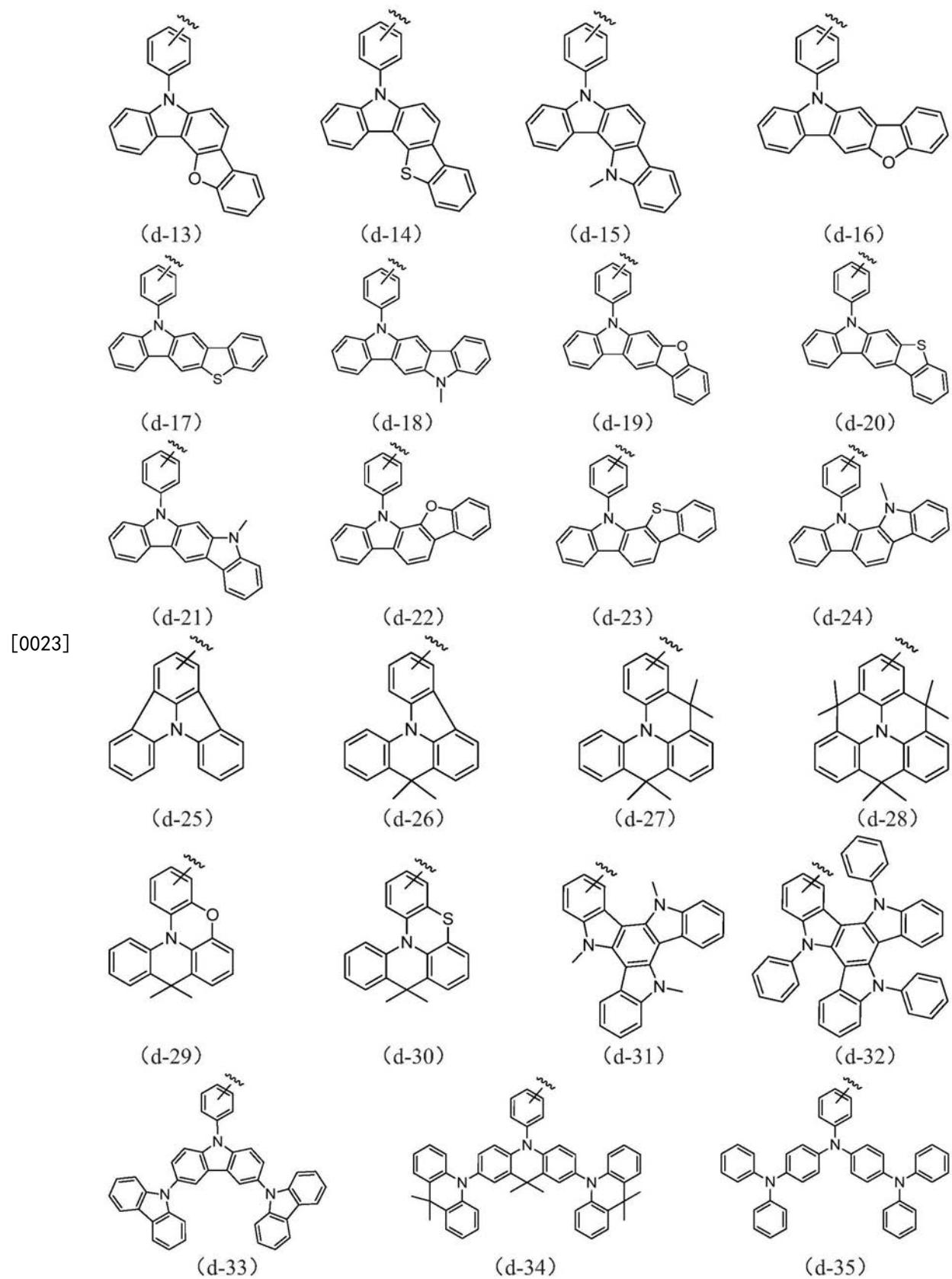
[0020] 优选的,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的取代指的是C1~C22 中一个或多个不相邻的C原子,被O、S、Si、-CO-O-取代;还包括一个或多个氢原子被F取代。

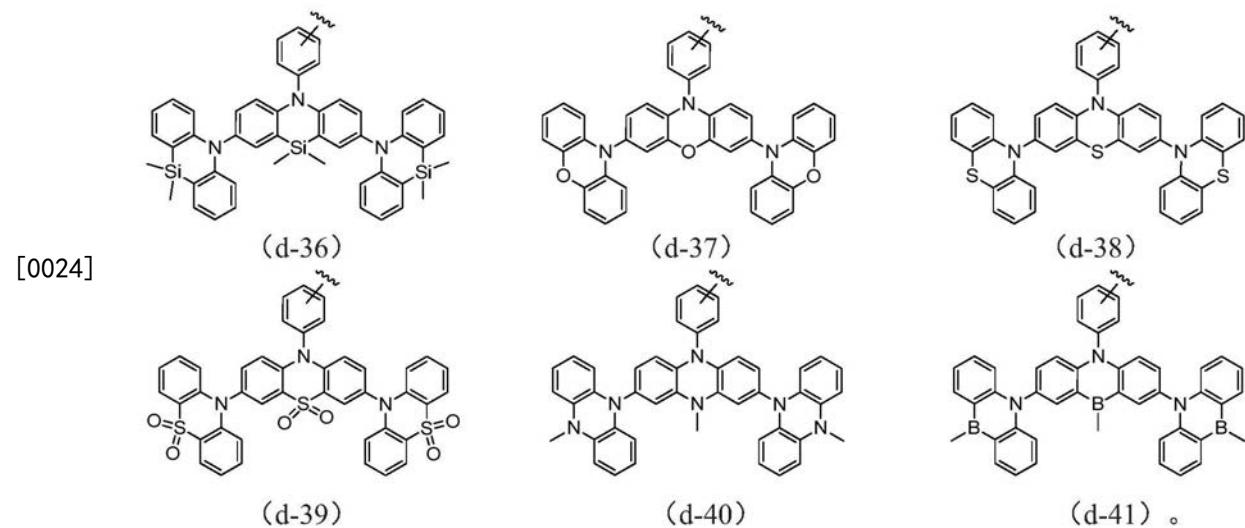
[0021] 优选的,所述D选自式(d-1)~式(d-41)所示结构化合物中的一种或多种:



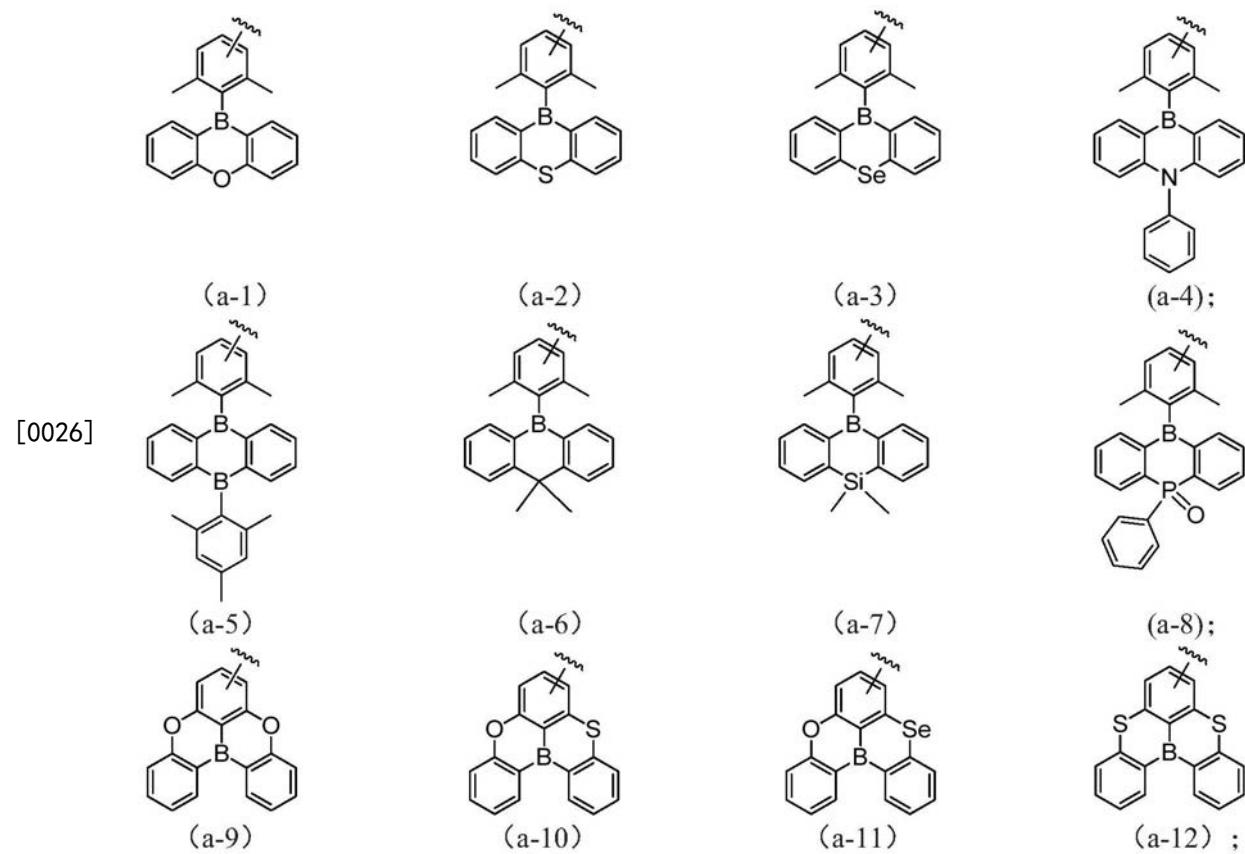
[0022]

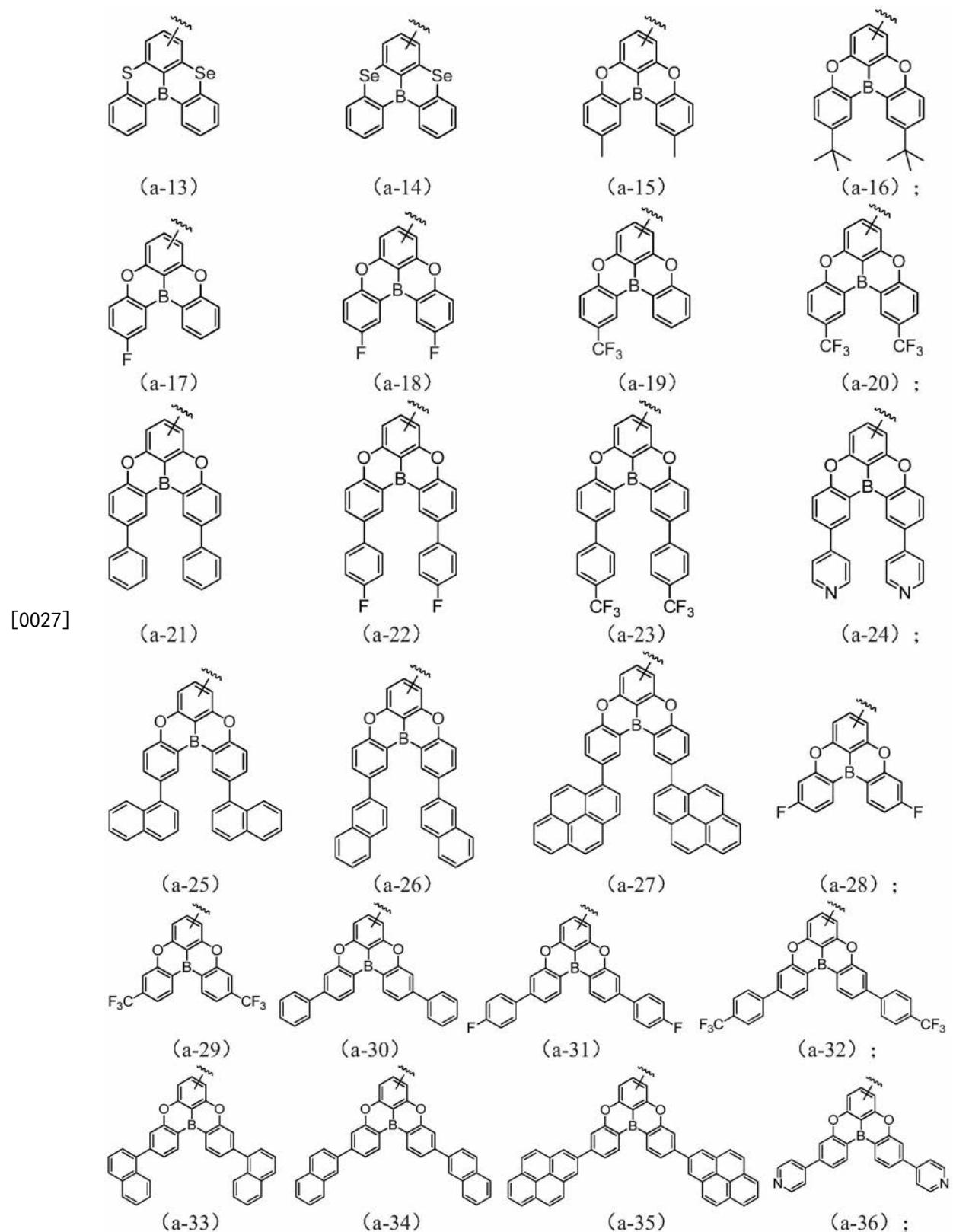


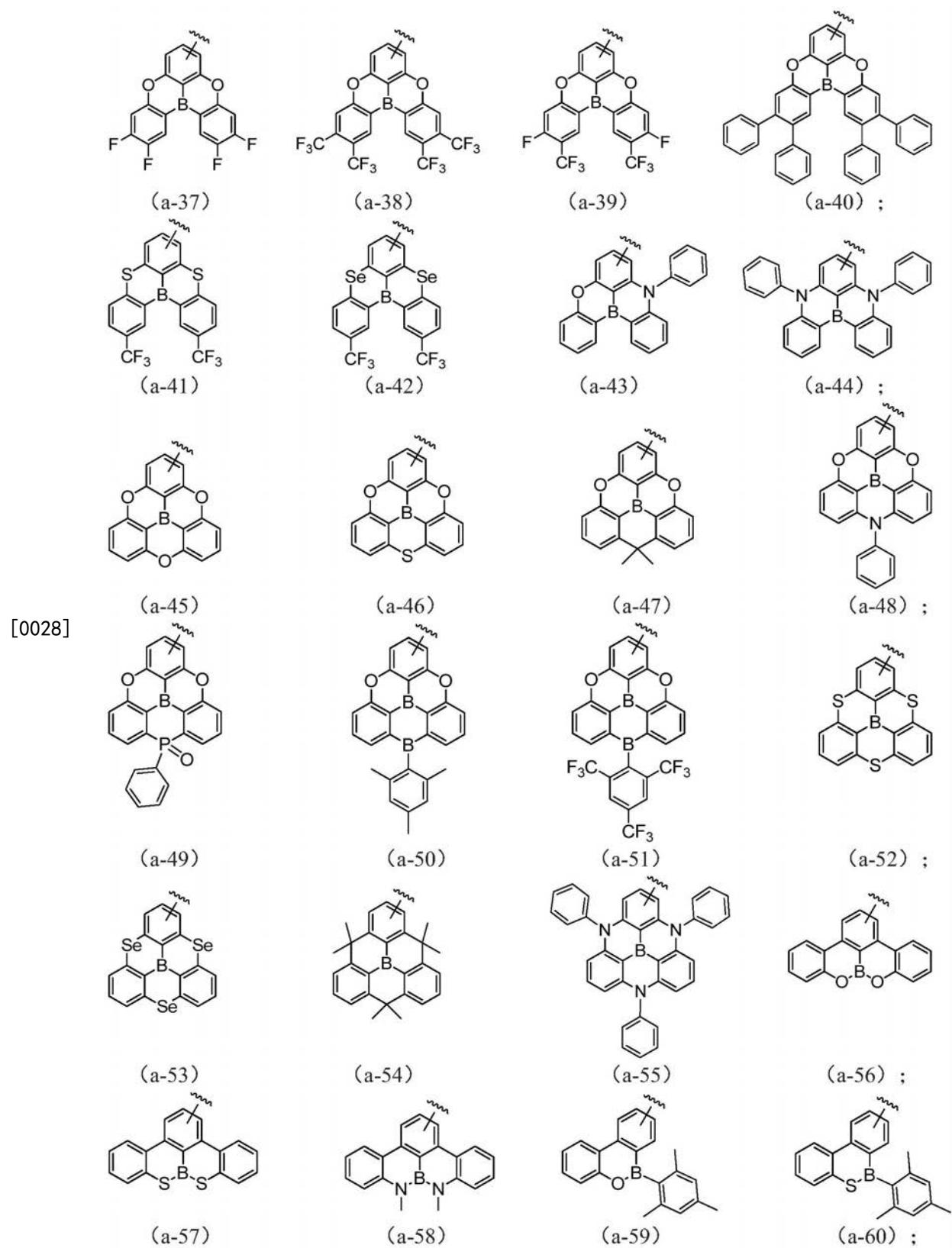


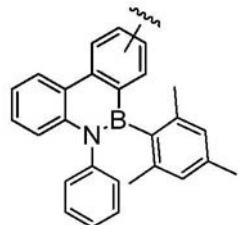


[0025] 优选的,所述A选自式(a-1)~式(a-61)所示结构化合物中的一种或多种:



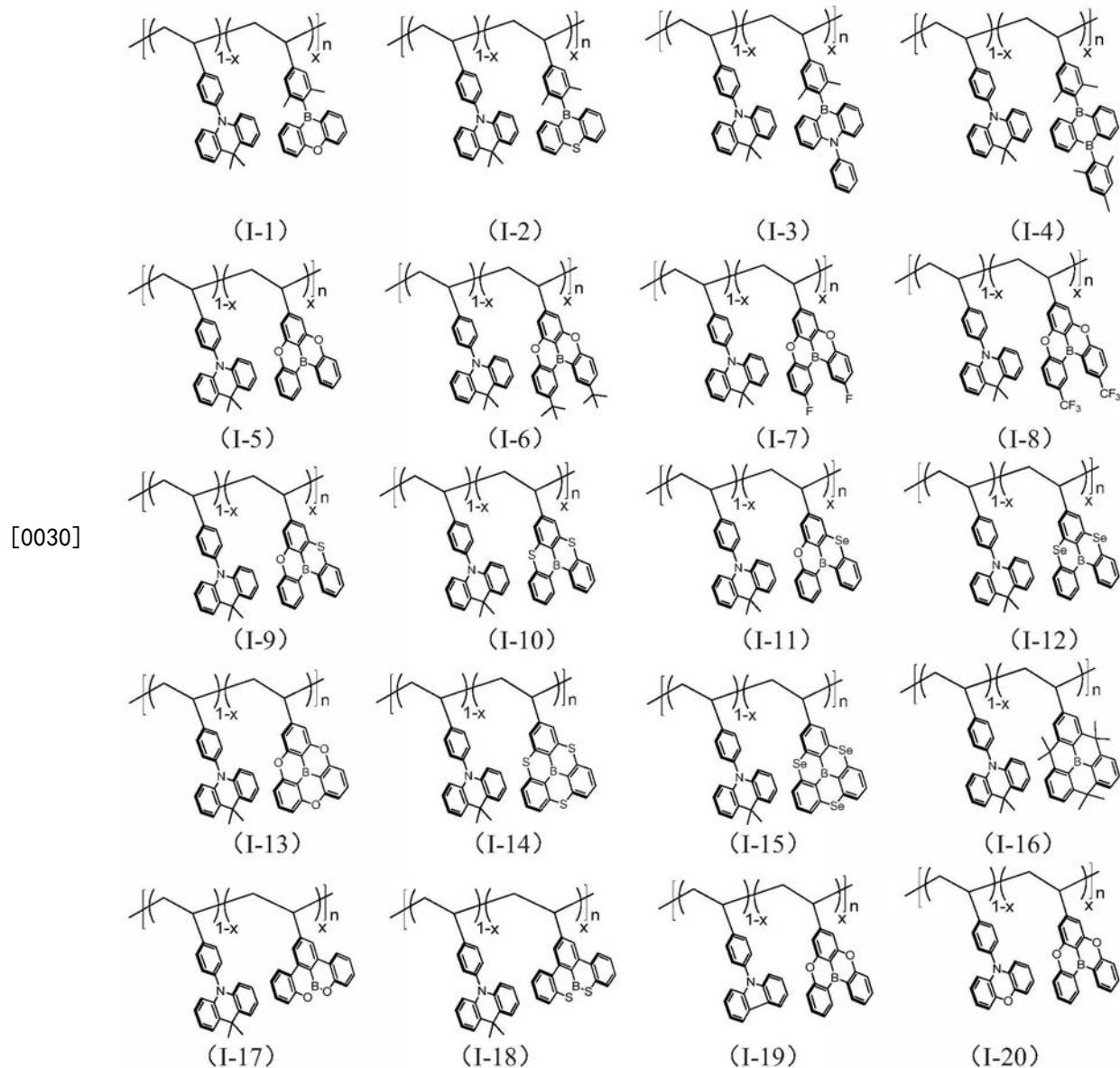


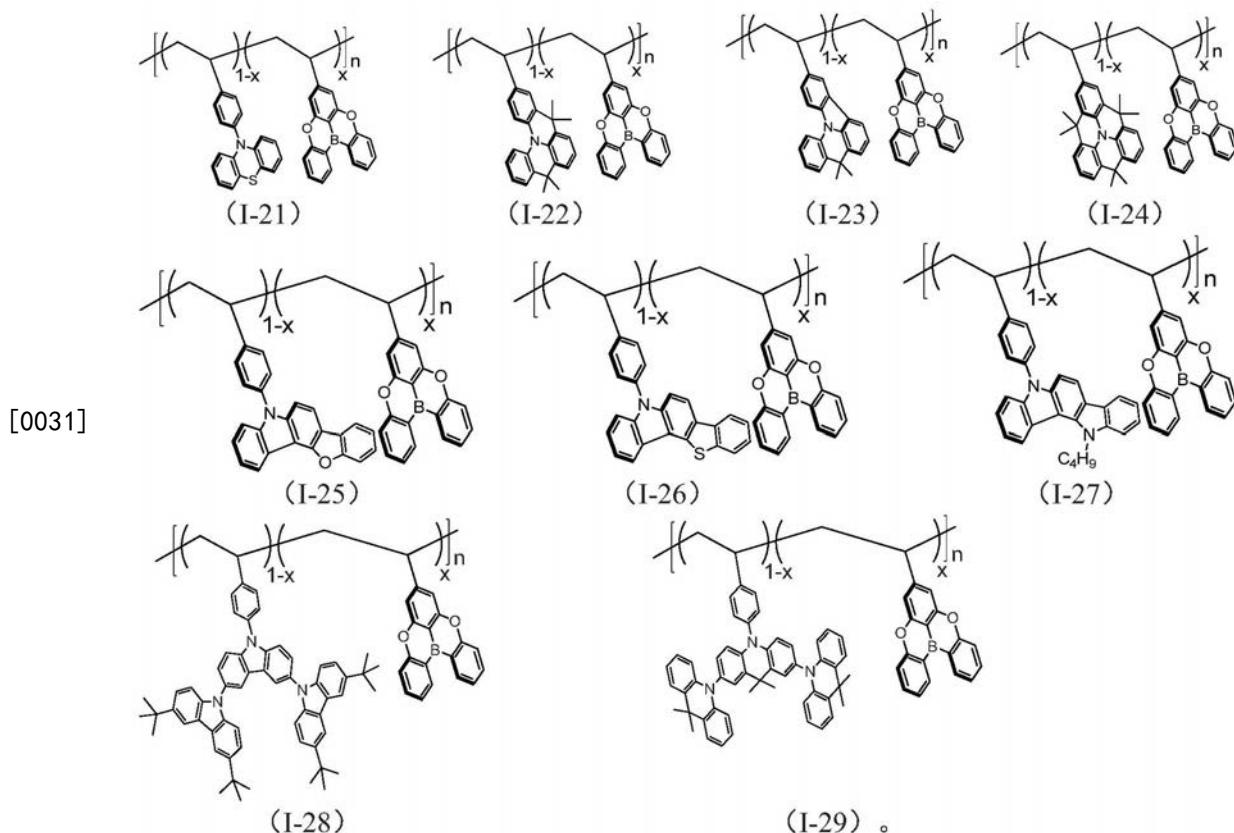




(a-61)。

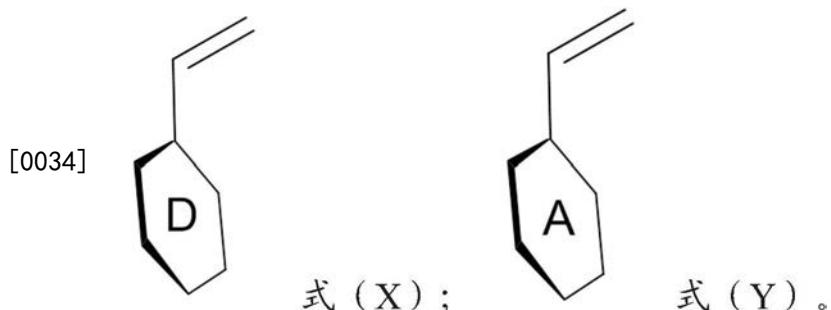
[0029] 优选的,所述含有芳基硼受体的荧光高分子化合物具有式(I-1)~式(I~29)所示结构:





[0032] 本发明提供如上文所述的含芳基硼受体和空间电荷转移荧光高分子化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 在保护气体气氛下,将式(X)所示结构的单体、式(Y)所示结构的单体、引发剂和有机溶剂混合后,进行反应,得到非共轭荧光高分子化合物;



[0035] 优选的,式(X)所示结构的单体与式(Y)所示结构的单体的摩尔比为(0.999~0.001):(0.001~0.999);

[0036] 所述引发剂包括偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基和过氧化苯甲酸叔丁酯中的一种或多种;

[0037] 所述溶剂优选包括甲苯、二甲苯、叔丁基苯、四氢呋喃、二氧六环和N,N二甲基甲酰胺中的一种或多种。

[0038] 优选的,所述保护气体为氮气和/或惰性气体;

[0039] 所述反应的温度为40~120℃;所述反应的时间为8~72小时。

[0040] 本发明提供一种有机电致发光器件,其特征在于,包括电致发光材料;所述电致发光材料包括上文所述的含芳基硼受体和空间电荷转移荧光高分子化合物。

[0041] 本发明提供了一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,具有式(I)所示结构,其中,x为0.001~0.999,n为2~9999之间的整数;D为电子给体,A为含有芳基硼单元的电子受体;所述D选自式(D-1)~式(D-41)所示结构化合物的任意一种或多种;所述A选自式(A-1)~式(A-32)所示结构化合物中的任意一种或几种。其中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈各自独立的选自H、卤素、-CN、-F、-CF₃、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基;R₃、R₄各自独立的选自取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基。

[0042] 与现有的TADF高分子大多采取共轭主链的结构设计和化学键电荷转移的发光原理不同,本发明提供的高分子具有非共轭主链结构,其发光来源于电子给体到电子受体的空间电荷转移(Thought-space charge transfer, TSCT)。其优势在于,电子给体和受体在空间上是分离的,因而有利于减小HOMO和LUMO重叠,实现较小的ΔE_{ST},从而获得TADF效应,实现对三线态激子的利用;另一方面,由于相邻的电子给体和电子受体之间能够发生空间电子相互作用,因而具有较高的荧光量子效率。同时,本发明采用具有弱吸电子特性的芳基硼作为电子受体的构建单元,因而能够获得较弱的电荷转移强度,因此还具有易于实现蓝光发射的优点。

[0043] 实验结果表明,本发明提供的实施例中的高分子化合物的发光峰位于444~480nm,属于蓝光发射,同时他们均具有较小的ΔE_{ST}(<0.1eV),PLQY最高可以达到78%,从而能够制备高效的溶液加工型蓝光电致发光器件。以本发明提供的高分子作为发光层,制备的溶液加工型蓝光电致发光器件的最大外量子效率可达15.0%,色坐标为(0.16,0.27)。

附图说明

[0044] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

- [0045] 图1为本发明实施例1制备的PBO-TB-05的膜态光谱图;
- [0046] 图2为本发明实施例1制备的PBO-TB-10的膜态光谱图;
- [0047] 图3为本发明实施例2制备的PBO-H-05的膜态光谱图;
- [0048] 图4为本发明实施例2制备的PBO-H-10的膜态光谱图;
- [0049] 图5为本发明实施例3制备的PBO-F-05的膜态光谱图;
- [0050] 图6为本发明实施例3制备的PBO-F-10的膜态光谱图;
- [0051] 图7为本发明提供的PBO-F-10制备的电致发光器件的电致发光光谱;
- [0052] 图8为本发明提供的PBO-F-10制备的外量子效率(EQE)-亮度(Luminance)特性图;
- [0053] 图9为本发明提供的P-HM-B-05制备的电致发光器件的电致发光光谱;
- [0054] 图10为本发明提供的P-HM-B-05制备的外量子效率-亮度特性图。

具体实施方式

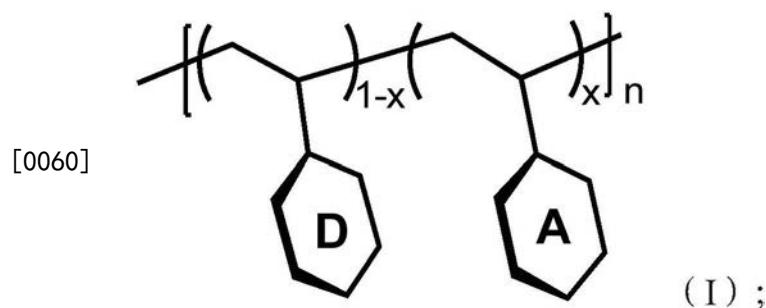
[0055] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0056] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯或有机电致发光材料领域常规的纯度。

[0057] 在本发明中,本领域技术人员能够正确理解式(*)和式*两种表述方式所代表的涵义等同,有无括号并不影响其实际意义。

[0058] 本发明所有化合物,其结构表达和简称均属于本领域常规结构表达和简称,每个结构表达和简称在其相关用途的领域内均是清楚明确的,本领域技术人员根据结构表达和简称,能够清楚准确唯一的进行理解。

[0059] 本发明提供了一种含有芳基硼受体和空间电荷转移发光的荧光高分子化合物,具有式(I)所示结构,

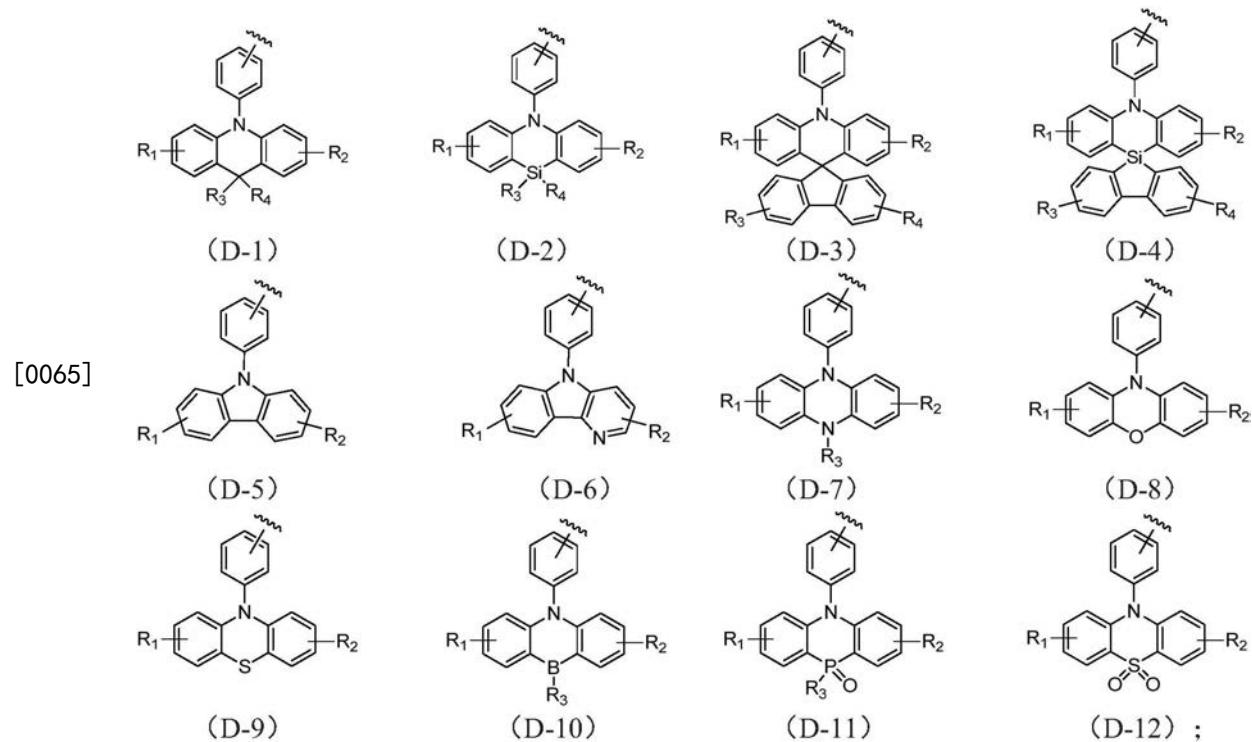


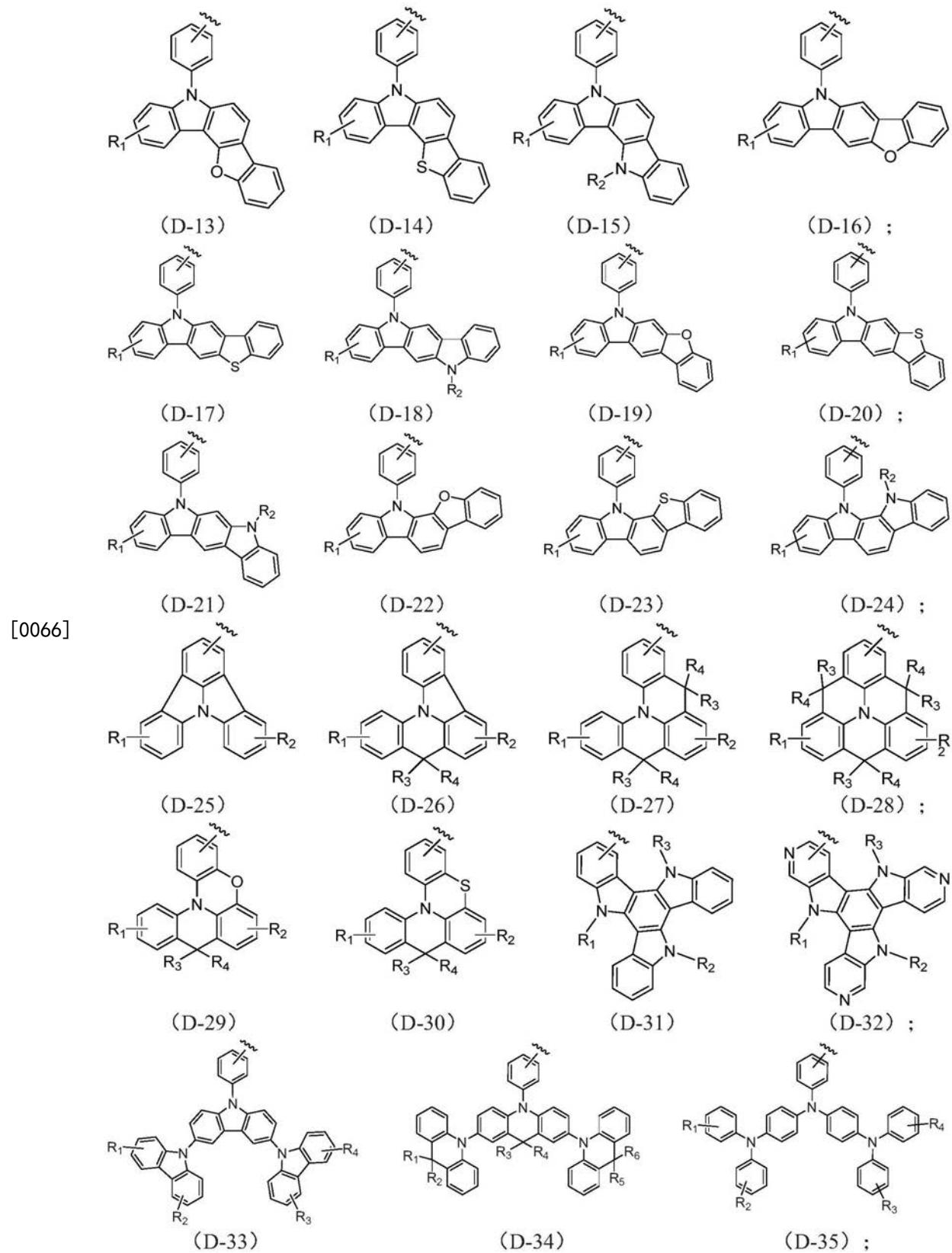
[0061] 其中,x为0.001~0.999,优选为0.005~0.995,更优选为0.01~0.99,更优选为0.05~0.95,更优选为0.1~0.9,更优选为0.3~0.7,更优选为0.4~0.6,具体优选为0.01~0.20,最优选为0.05~0.10。

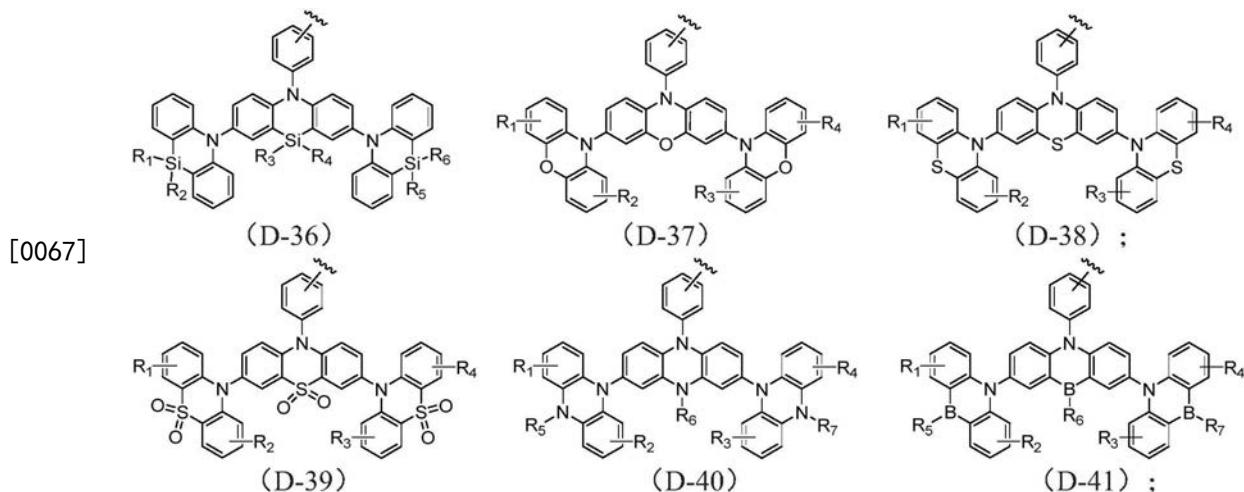
[0062] 所述n为2~9999之间的整数,优选为10~5000之间的整数,更优选为50~2500之间的整数,更优选为100~1000之间的整数,更优选为300~800之间的整数,更优选为400~600之间的整数,最优选为20~1000之间的整数。

[0063] D为电子给体,A为含有芳基硼单元的电子受体;

[0064] 所述D选自式(D-1)~式(D-41)所示结构化合物的任意一种或多种:







[0067] [0068] 在本发明上述电子给体D的结构式中,所述R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈各自独立的优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、苯环、吡啶、嘧啶、三嗪、取代或非取代的C1～C22的直链烃基、取代或非取代的C1～C22的支链烃基、取代或非取代的C1～C22的环烷基、取代或非取代的C1～C22的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C2～C20的直链烃基、取代或非取代的C2～C20的支链烃基、取代或非取代的C2～C20的环烷基、取代或非取代的C2～C20的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C3～C18的直链烃基、取代或非取代的C3～C18的支链烃基、取代或非取代的C3～C18的环烷基、取代或非取代的C3～C18的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C5～C15的直链烃基、取代或非取代的C5～C15的支链烃基、取代或非取代的C5～C15的环烷基、取代或非取代的C5～C15的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C8～C12的直链烃基、取代或非取代的C8～C12的支链烃基、取代或非取代的C8～C12的环烷基、取代或非取代的C8～C12的烷氧基。

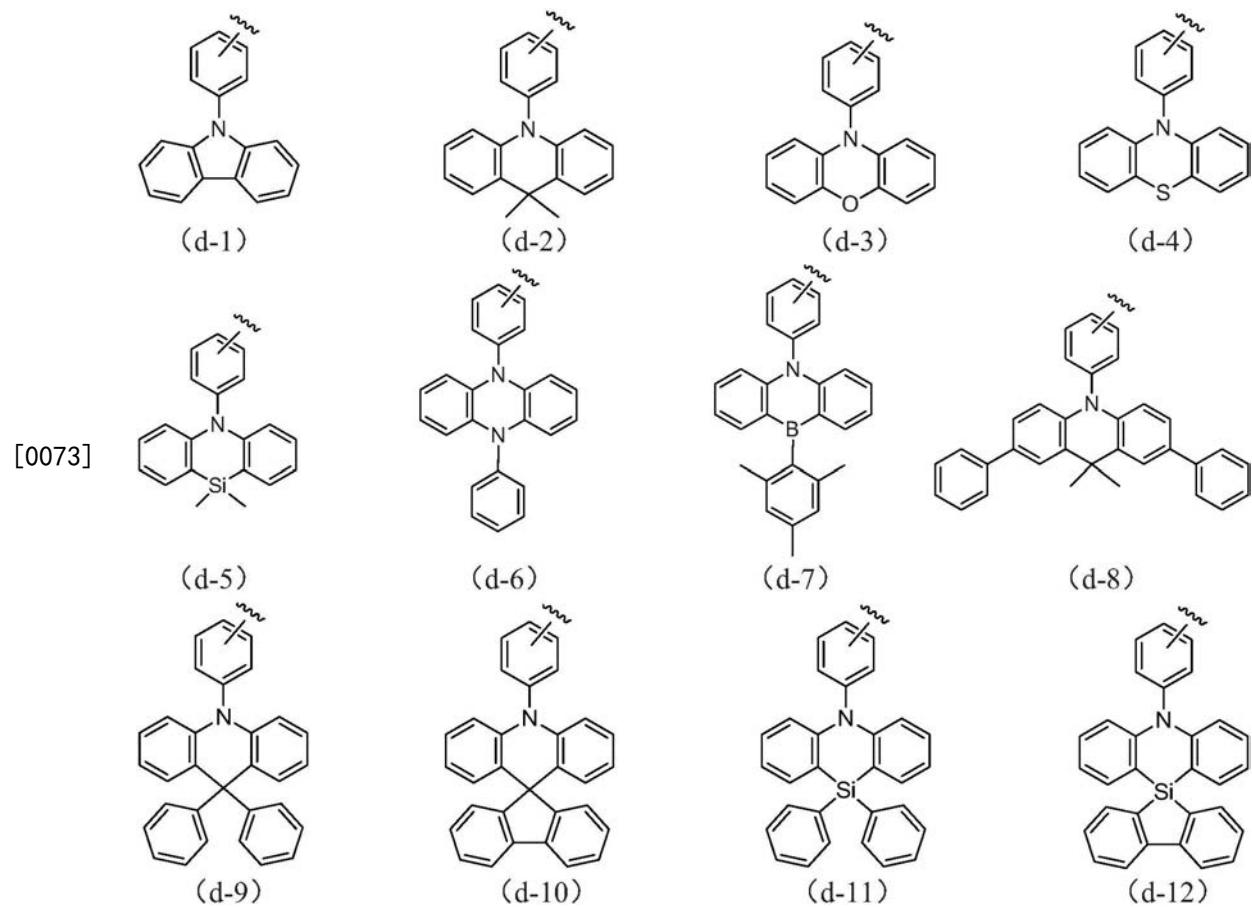
[0069] 所述R₃、R₄各自独立的选自取代或非取代的C1～C22的直链烃基、取代或非取代的C1～C22的支链烃基、取代或非取代的C1～C22的环烷基、取代或非取代的C1～C22的烷氧基,更优选自取代或非取代的C2～C20的直链烃基、取代或非取代的C2～C20的支链烃基、取代或非取代的C2～C20的环烷基、取代或非取代的C2～C20的烷氧基,更优选自取代或非取代的C3～C18的直链烃基、取代或非取代的C3～C18的支链烃基、取代或非取代的C3～C18的环烷基、取代或非取代的C3～C18的烷氧基,更优选自取代或非取代的C5～C15的直链烃基、取代或非取代的C5～C15的支链烃基、取代或非取代的C5～C15的环烷基、取代或非取代的C5～C15的烷氧基,更优选自取代或非取代的C8～C12的直链烃基、取代或非取代的C8～C12的支链烃基、取代或非取代的C8～C12的环烷基、取代或非取代的C8～C12的烷氧基。

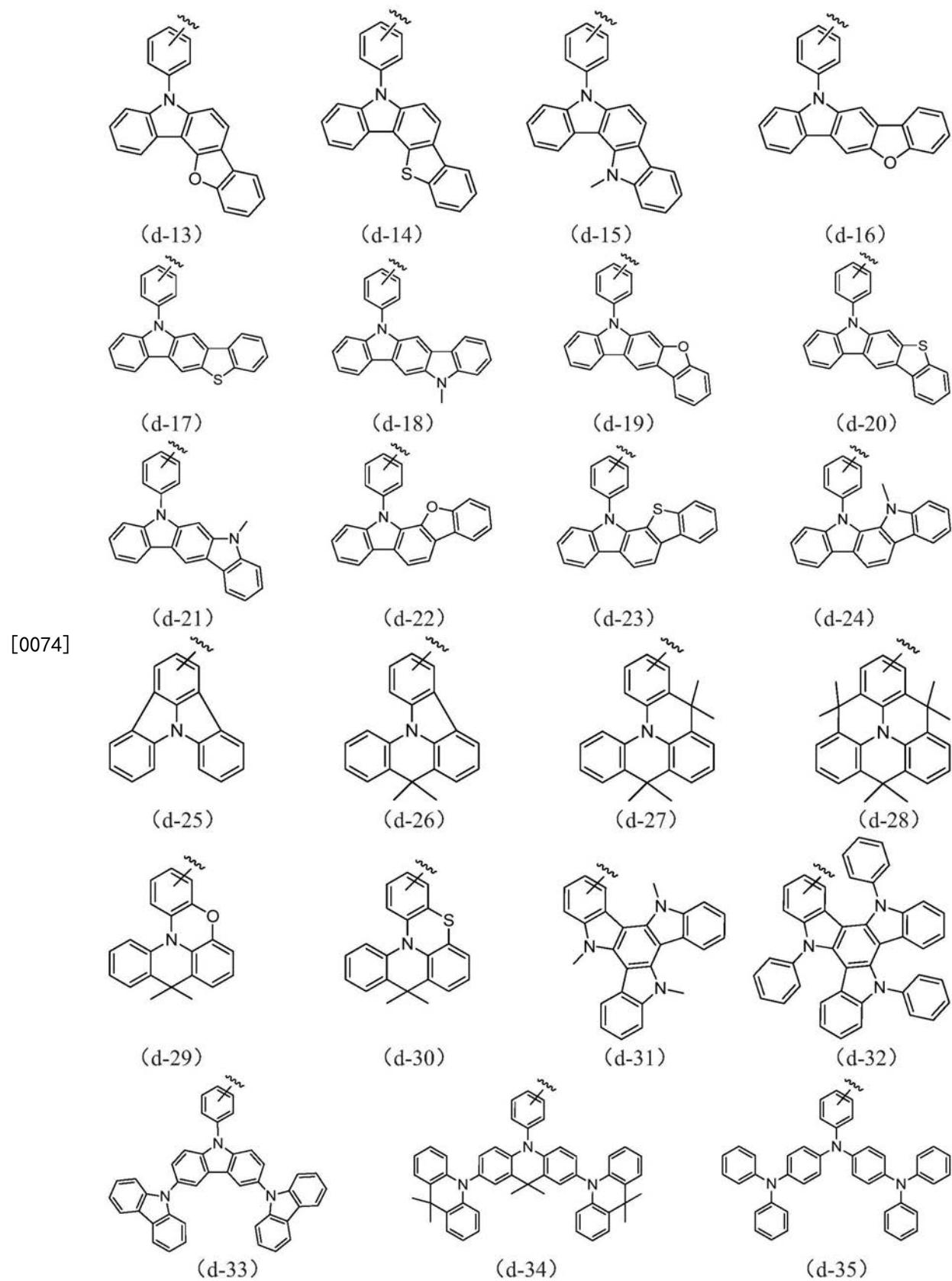
[0070] 本发明对上述取代的范围没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规取代基取代即可,本领域技术人员可以根据应用情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述取代优选为,所述C1～C22中一个或多个不相邻的C原子,可被O、S、Si、-CO-O-取代。本发明所述取代还优选为,所述一个或多个氢原子可被F取代。

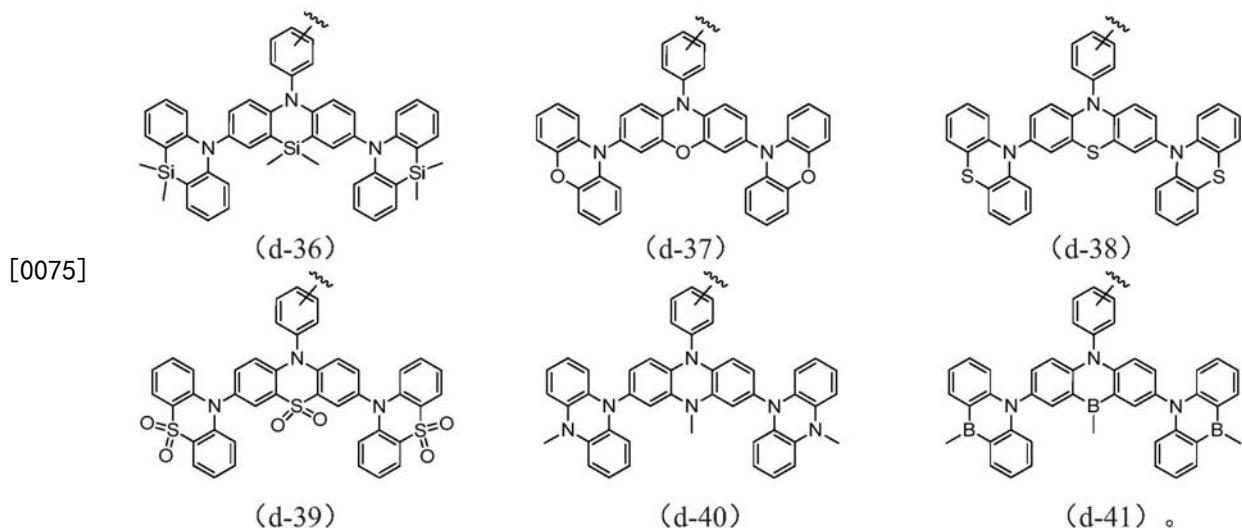
[0071] 本发明对所述烃基的定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烃基的概念即可,本发明所述烃基优选为包括烷基、烯基和炔基中的一种或多种。

[0072] 优选的,在本发明中,所述电子给体D具有式(d-1)～式(d-41)所示结构化合物中

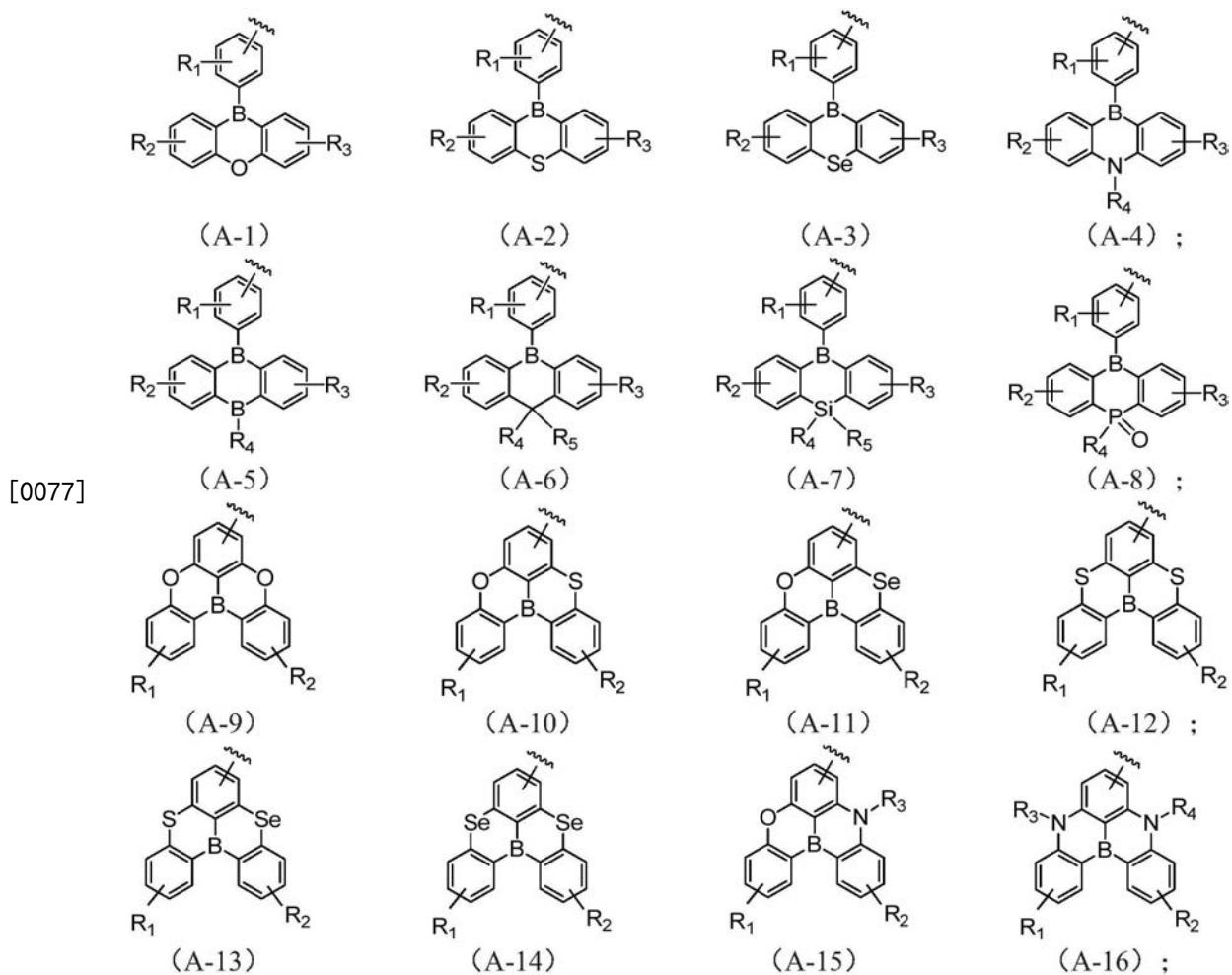
的一种或多种：

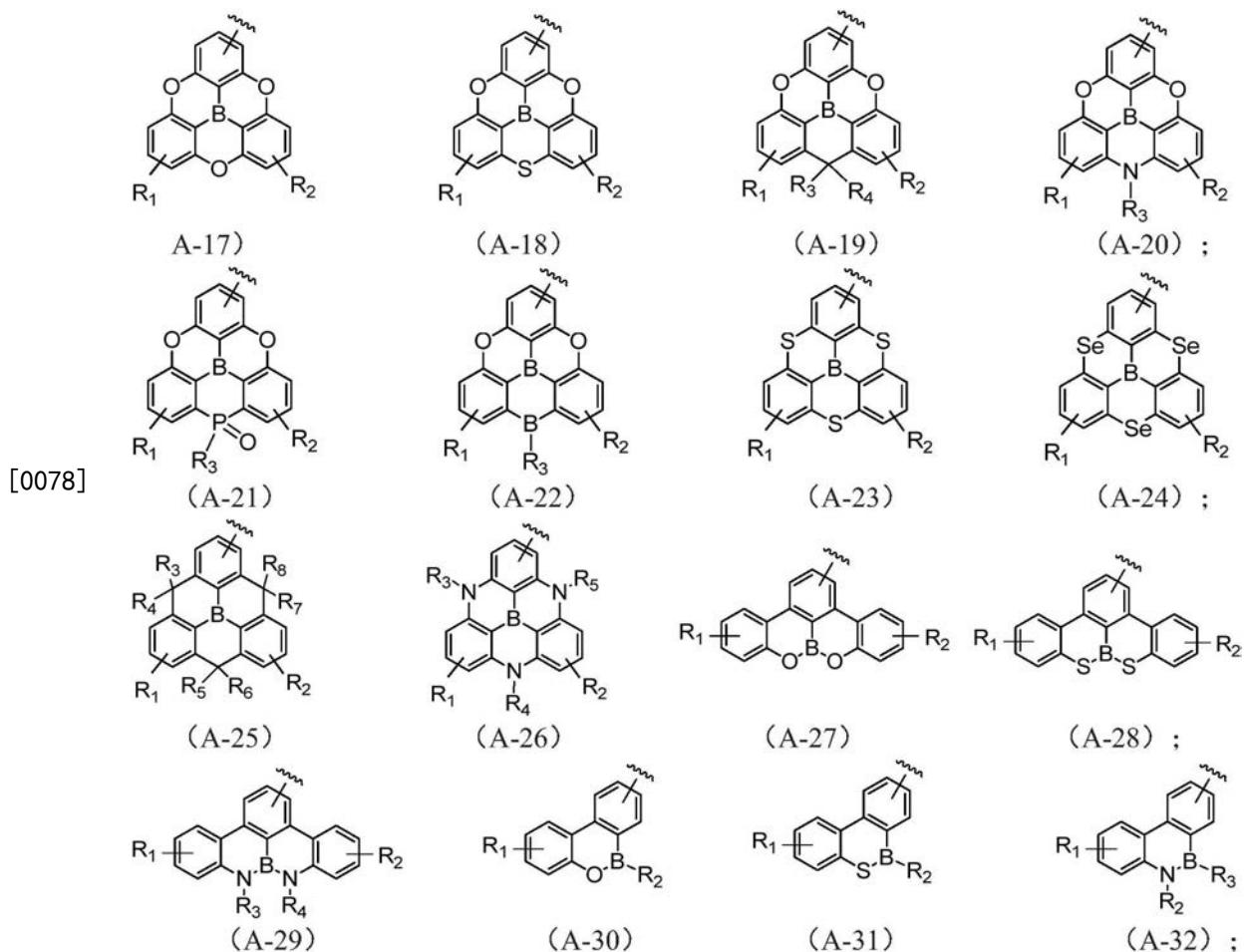






[0076] 在本发明中,所述A为电子受体,所述A选自式(A-1)~式(A-32)所示结构化合物中的任意一种或几种:





[0079] 在本发明上述电子受体A的结构式中,所述R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈各自独立的优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、苯环、吡啶、嘧啶、三嗪、取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C2~C20的直链烃基、取代或非取代的C2~C20的支链烃基、取代或非取代的C2~C20的环烷基、取代或非取代的C2~C20的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C3~C18的直链烃基、取代或非取代的C3~C18的支链烃基、取代或非取代的C3~C18的环烷基、取代或非取代的C3~C18的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C5~C15的直链烃基、取代或非取代的C5~C15的支链烃基、取代或非取代的C5~C15的环烷基、取代或非取代的C5~C15的烷氧基,更优选自H、卤素、-CN、-NO₂、-PO(Ph)₂、取代或非取代的C8~C12的直链烃基、取代或非取代的C8~C12的支链烃基、取代或非取代的C8~C12的环烷基、取代或非取代的C8~C12的烷氧基。

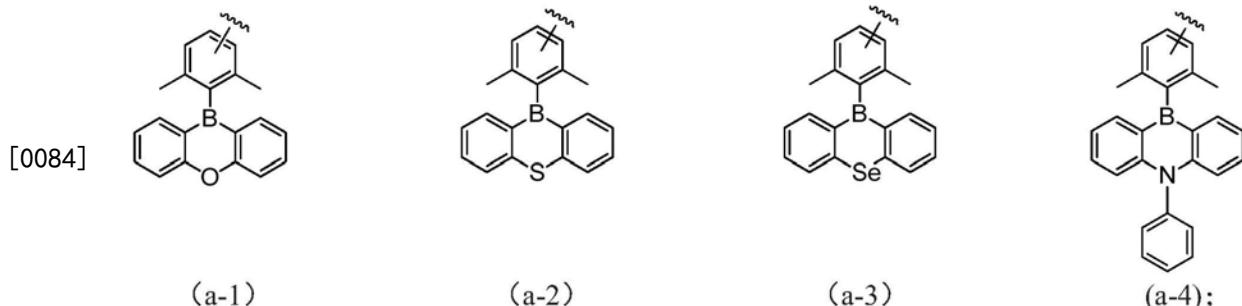
[0080] 所述R₃、R₄各自独立的选自取代或非取代的C1~C22的直链烃基、取代或非取代的C1~C22的支链烃基、取代或非取代的C1~C22的环烷基、取代或非取代的C1~C22的烷氧基,更优选自取代或非取代的C2~C20的直链烃基、取代或非取代的C2~C20的支链烃基、取代或非取代的C2~C20的环烷基、取代或非取代的C2~C20的烷氧基,更优选自取代或非取代的C3~C18的直链烃基、取代或非取代的C3~C18的支链烃基、取代或非取代的C3~C18的环烷基、取代或非取代的C3~C18的烷氧基,更优选自取代或非取代的C5~C15的直链烃基、取代或非取代的C5~C15的支链烃基、取代或非取代的C5~C15的环烷基、取代或非取代的C5~C15的烷氧基。

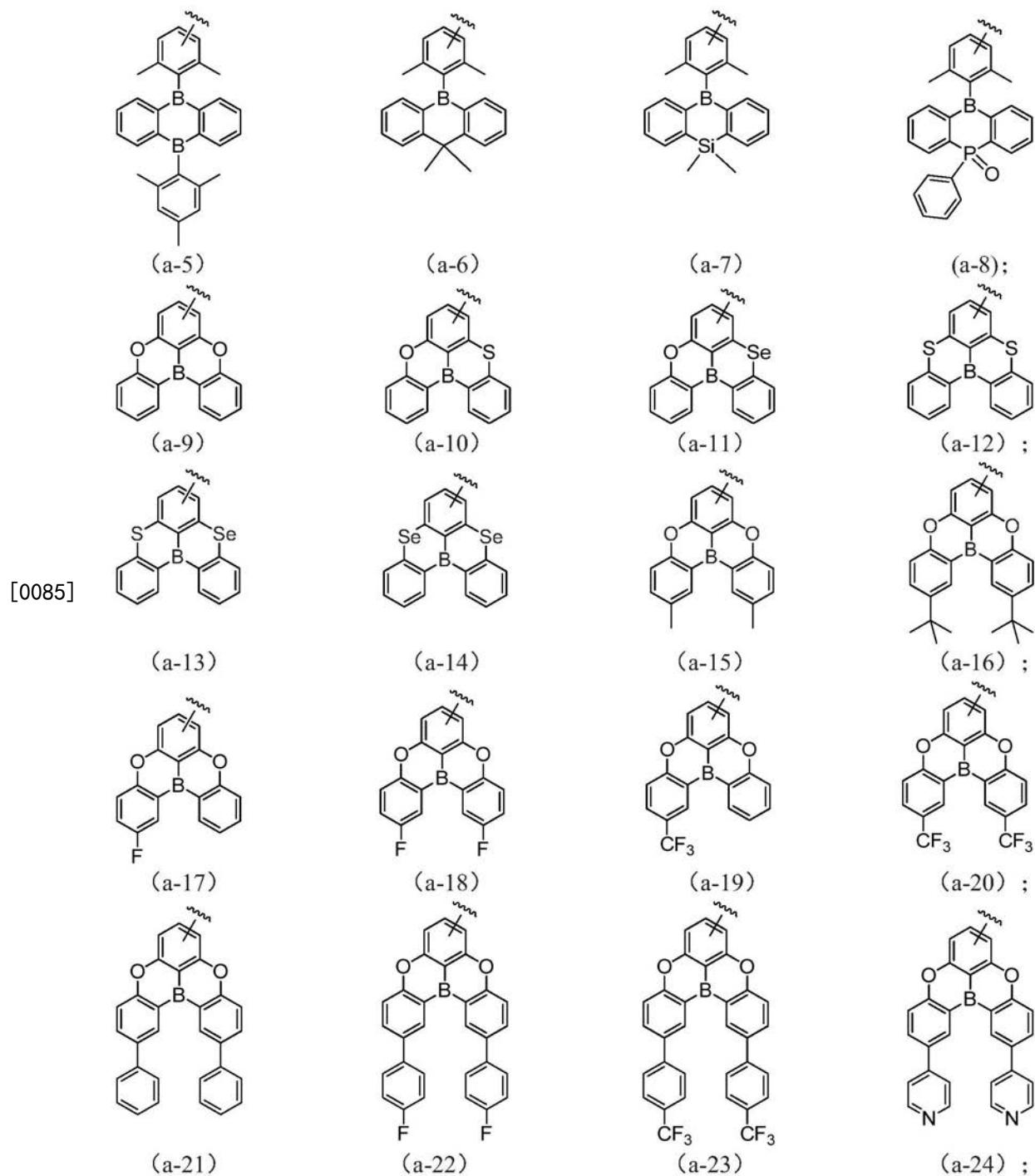
C5~C15的烷氧基,更优选自取代或非取代的C8~C12的直链烃基、取代或非取代的C8~C12的支链烃基、取代或非取代的C8~C12的环烷基、取代或非取代的C8~C12的烷氧基。

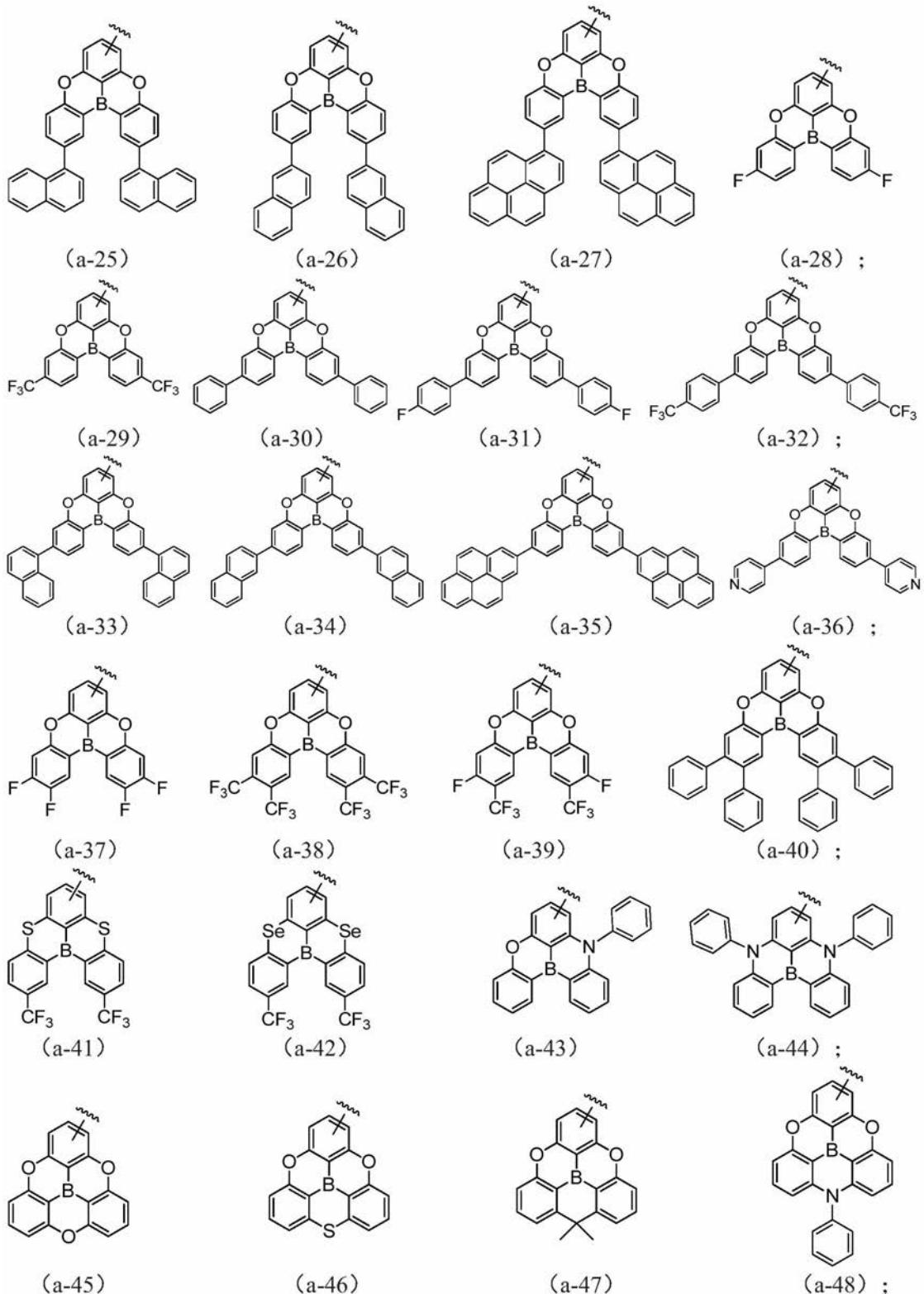
[0081] 本发明对上述取代的范围没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规取代基取代即可,本领域技术人员可以根据应用情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述取代优选为,所述C1~C22中一个或多个不相邻的C原子,可被O、S、Si、-CO-O-取代。本发明所述取代还优选为,所述一个或多个氢原子可被F取代。

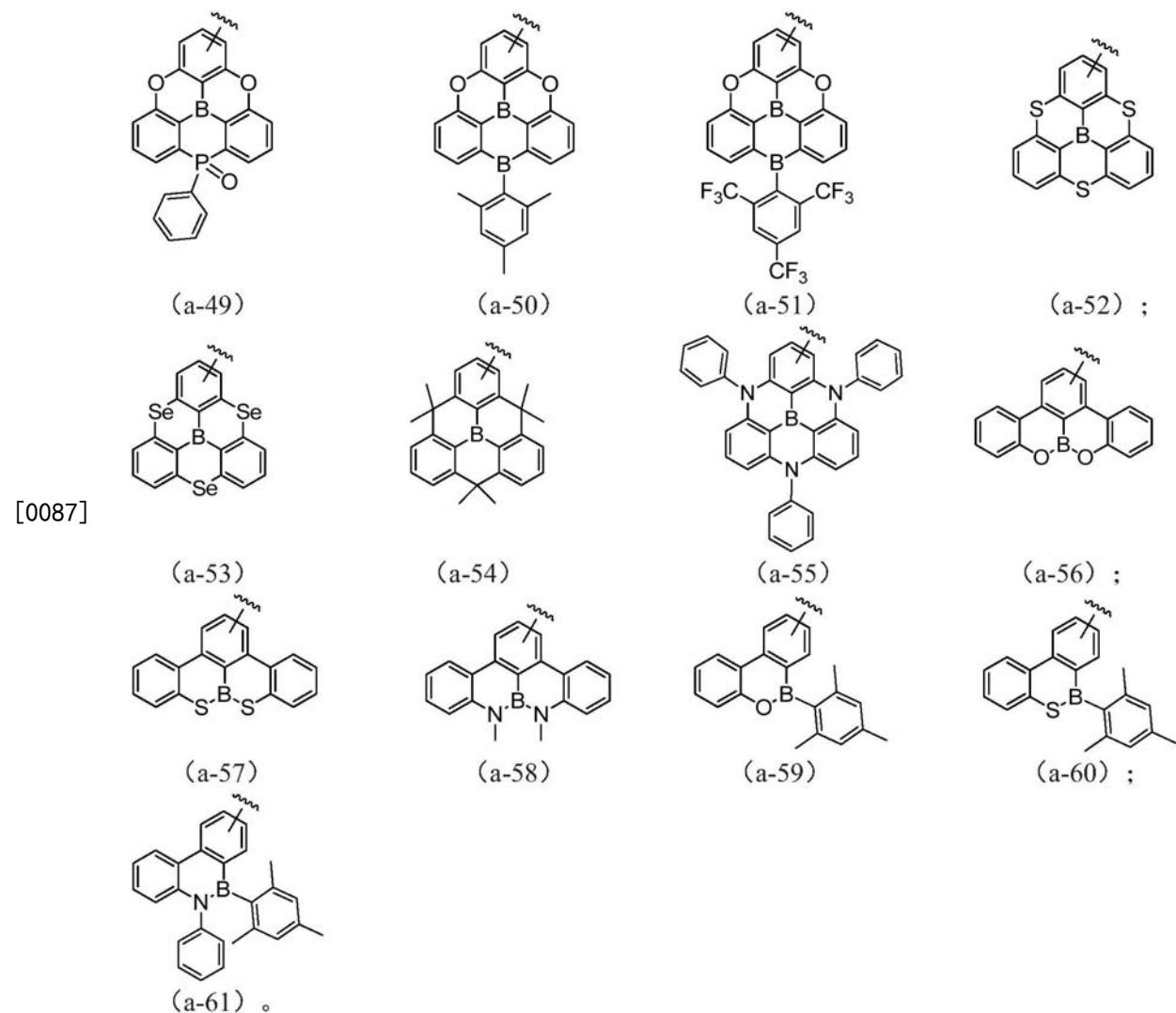
[0082] 本发明对所述烃基的定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烃基的概念即可,本发明所述烃基优选为包括烷基、烯基和炔基中的一种或多种。

[0083] 优选的,所述A选自式(a-1)~式(a-61)所示结构化合物中的一种或多种:



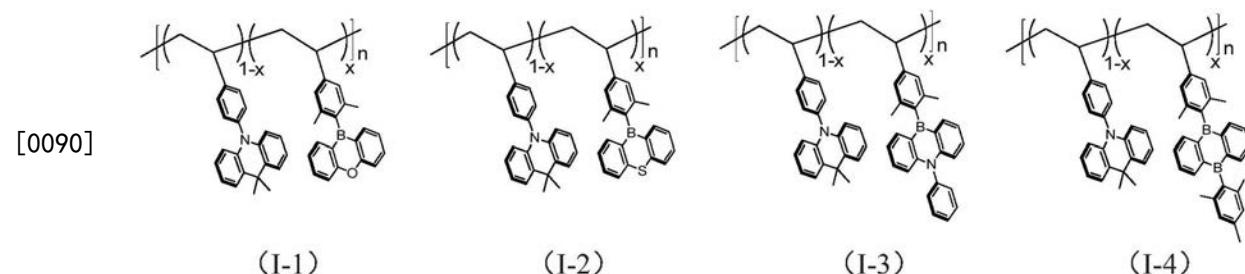


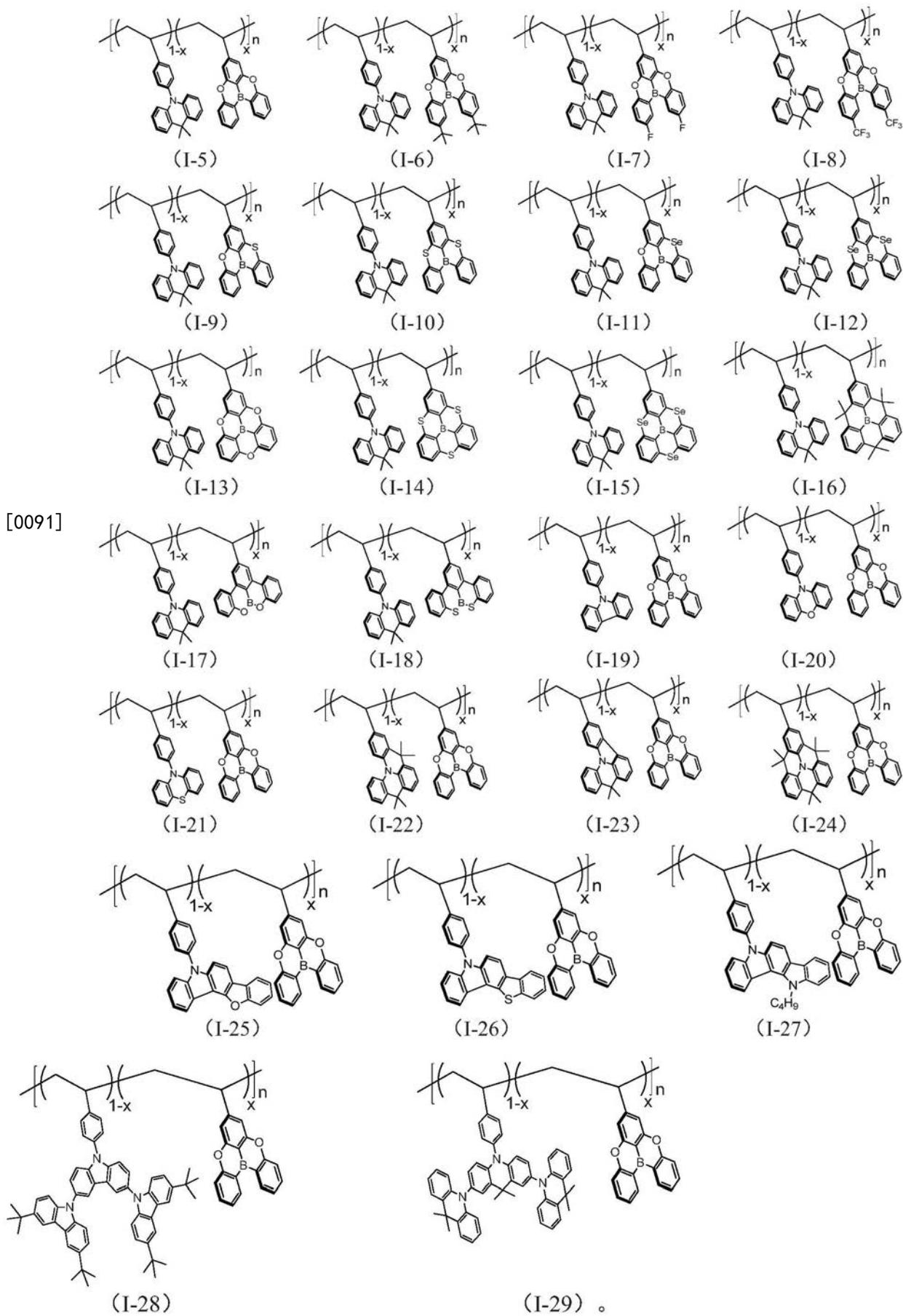




[0088] 在本发明中,取代基中的 连接键,代表结构式中-D、-A、-R₁、-R₂、-R₃、-R₄、-R₅、-R₆、R₇和R₈取代基可以在所在芳香环的任意位置。

[0089] 基于上述描述,优选的,本发明中的芳基硼受体的荧光高分子化合物具有式(I-1)~式(I~29)所示结构:

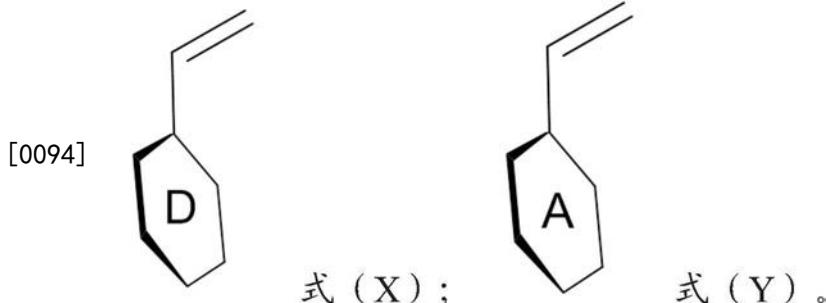




[0092] 本发明还提供了一种如上文所述的含芳基硼受体的荧光高分子化合物的制备方

法,包括以下步骤:

[0093] 在保护气体气氛下,将式(X)所示结构的单体、式(Y)所示结构的单体、引发剂和有机溶剂混合后,进行反应,得到非共轭荧光高分子化合物;



[0095] 本发明对所述(X)所示结构的单体、式(Y)所示结构的单体的来源没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规制备方法制备或市售购买即可,本领域技术人员可以根据应用情况、质量要求和产品要求进行选择和调整。

[0096] 本发明对所述(X)所示结构的单体、式(Y)所示结构的单体的加入量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于此类反应的常规用量即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述式(X)所示结构的单体与式(Y)所示结构的单体的摩尔比优选为(0.999~0.001):(0.001~0.999),更优选为(0.99~0.01):(0.001~0.999),更优选为(0.5~0.05):(0.001~0.999),更优选为(0.3~0.1):(0.001~0.999),也可以为(0.999~0.001):(0.01~0.99),可以为(0.999~0.001):(0.05~0.5),或者为(0.999~0.001):(0.1~0.3)。

[0097] 本发明对所述引发剂的选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规用于此类反应的引发剂即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述引发剂优选包括偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基和过氧化苯甲酸叔丁酯中的一种或多种,更优选为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基或过氧化苯甲酸叔丁酯。

[0098] 本发明对所述引发剂的用量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于此类反应的常规引发剂用量即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述引发剂与所述式(X)所示结构的单体的摩尔比优选为1%~10%,更优选为3%~8%,更优选为5%~6%。

[0099] 本发明对所述溶剂的选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规用于此类反应的溶剂即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述溶剂优选包括甲苯、二甲苯、叔丁基苯、四氢呋喃、二氧六环和N,N二甲基甲酰胺中的一种或多种,更优选为甲苯、二甲苯、叔丁基苯、四氢呋喃、二氧六环或和N,N二甲基甲酰胺。

[0100] 本发明对所述溶剂的用量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于此类反应的常规溶剂用量即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述溶剂与所述式(X)所示结构的单体的质量比优选为0.1%~5%,更优选为0.5%~4.5%,更优选为1%~4%,更优选为2%~3%。

[0101] 本发明对所述反应的具体条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规用于

此类反应的条件即可,本领域技术人员可以根据生产情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述反应的温度优选为40~120℃,更优选为50~110℃,更优选为60~100℃,更优选为70~90℃。所述反应的时间优选为8~72小时,更优选为20~60小时,更优选为32~48小时。本发明所述保护性气氛优选包括氮气和/或惰性气体,更优选为氮气和/或氩气,更优选为氮气。

[0102] 本发明为进一步优化和完整制备方法,保证最终产品的性能,所述反应后优选还包括后处理步骤。所述后处理优选为冷却、沉降和过滤中的一种或多种,更优选为冷却、沉降和过滤,具体可以为冷却至室温,沉降,过滤后得到固体产品。

[0103] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括电致发光材料;所述电致发光材料包括上述技术方案任意一项所述的高分子化合物或上述技术方案任意一项所述的制备方法制备的高分子化合物。

[0104] 本发明上述高分子化合物优选在有机电致发光器件中作为发光材料。

[0105] 本发明对所述有机电致发光器件的结构没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规有机电致发光器件即可,本领域技术人员可以根据应用情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述有机电致发光器件的结构优选包括:

[0106] 衬底;设置于所述衬底上的阳极;设置于所述阳极上的有机层;

[0107] 其中,有机层的数目优选 ≥ 1 ,且有机层中的至少一层优选为有机电致发光层;所述有机电致发光层优选包括一种或多种本发明上述的非共轭荧光高分子化合物;

[0108] 设置于所述有机层上的阴极。

[0109] 本发明对所述衬底的选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规有机电致发光器件的衬底即可,本领域技术人员可以根据应用情况、质量要求和产品要求进行选择和调整,本发明所述衬底优选为玻璃或塑料。所述衬底的厚度优选为0.3~0.7mm,更优选为0.4~0.6mm。

[0110] 按照本发明,所述阳极优选为易于空穴注入的材料,更优选为导电金属或导电金属氧化物,更具体优选为铟锡氧化物。

[0111] 所述有机层可以为1层或多层,且有机层中的至少一层为有机电致发光层;所述有机电致发光层中包括一种或多种本发明公开的高分子。本发明所述高分子化合物优选作为发光材料直接构成有机电致发光层。

[0112] 所述阴极优选为金属,包括但不限于钙、镁、钡、铝和银,优选为铝。

[0113] 为了提高器件的性能和效率,所述阳极和有机电致发光层之间的有机层优选还包括空穴注入层、空穴传输层和电子阻挡层中的一层或多层。所述有机电致发光层与阴极之间的有机层优选还包括空穴阻挡层和电子注入/传输层。本发明对所述空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层和电子注入/传输层的材料和厚度没有特别限制,可以按照本领域技术人员熟知的材料和厚度进行选择和调整。

[0114] 本发明对所述有机电致发光器件的制备方法没有特殊限制,可以按照以下方法进行:

[0115] 在所述衬底上形成阳极;在所述阳极上形成一层或多层有机层,其中包含一层有机电致发光层;在所述有机层上形成阴极;

[0116] 所述有机电致发光层包括一种或多种本发明所述的高分子化合物。

[0117] 本发明对上述制备方法中有机电致发光器件的结构和材料,以及相应的优选原则,与前述有机电致发光器件中所对应的材料和结构,以及相应的优选原则可以进行对应,在此不再一一赘述。

[0118] 本发明首先在衬底上形成阳极,本发明对所述阳极的形成方式没有特殊限制,按照本领域技术人员熟知的方法即可。本发明对所述有机电致发光层及发光层以下的有机层的形成方式没有特殊限制,可以通过溶液旋涂、喷墨印刷、胶版印刷或立体印刷在所述阳极形成。所述有机发光层形成后,还可在其表面上通过真空蒸镀或旋涂的方式形成空穴阻挡层和电子注入/传输层。本发明所述有机层制备完后,在其表面上制备阴极,本发明对阴极形成方式没有特殊限制,优选为本领域技术人员熟知的方法,包括但不限于真空沉积。

[0119] 本发明提供了一类具有非共轭主链和空间电荷转移效应的延迟荧光高分子化合物,与以往的分子内电荷转移共轭荧光高分子相比,同时具有较小的 ΔE_{ST} 和较高的荧光量子效率,因而可以实现较高的器件效率,有效的解决了传统的热活化延迟荧光共轭高分子难以实现蓝光和难以同时实现较小的 ΔE_{ST} 和较高的荧光量子效率的问题。本发明提供的合成上述高分子化合物的方法,通过乙烯基官能化的给电子单元和吸电子单元进行自由基共聚反应得到所要求高分子化合物,应用于电致发光器件,作为电致发光层,能够得到理想的效率,满足溶液加工制备发光器件的要求。

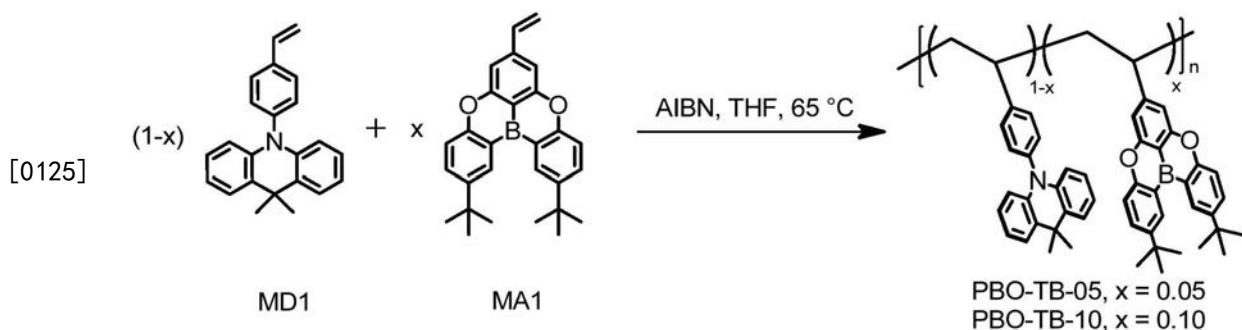
[0120] 本发明上述步骤提供了一种非共轭荧光高分子化合物及其制备方法以及一种有机电致发光器件,本发明提供的这类具有空间电荷转移效应的非共轭荧光高分子化合物,电子给体和电子受体之间没有共轭单元相连,因而电子给体和电子受体之间的电荷转移不是通过共价键发生,而是通过空间效应实现。与现有的TADF分子内电荷转移高分子相比,本发明的化合物基于空间电荷转移效应的高分子的发光波长较短,因而易于实现蓝光;同时,其HOMO 和LUMO能级的重叠程度很小,从而使得高分子具有较小的单线态-三线态能量差 (ΔE_{ST}),因此能充分利用三线态激子;同时,由于电子给体和电子受体的电子云可以发生空间相互作用,因而具有较高的荧光量子效率 (PLQY),进而获得高的器件效率。

[0121] 实验结果表明,本发明提供的实施例中的高分子化合物的发光峰位于 444~480nm,属于蓝光发射,同时他们均具有较小的 ΔE_{ST} ($<0.1\text{eV}$),PLQY 最高可以达到78%,从而能够制备高效的溶液加工型蓝光电致发光器件。以本发明提供的高分子作为发光层,制备的溶液加工型蓝光电致发光器件的最大外量子效率可达15.0%,色坐标为(0.16,0.27)。

[0122] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种含有芳基硼受体的荧光高分子化合物、其制备方法及有机电致发光器件进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0123] 实施例1

[0124] 反应式如下式:



[0126] 在氩气氛围下,在10mL Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA1和偶氮二异丁腈(AIBN),取2.5mL四氢呋喃(THF)加入瓶中,升温至50℃,在氩气保护下搅拌反应48小时,然后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

[0127] 对本发明实施例1制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0128] 对于PBO-TB-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA1 (0.068mmol) 和 AIBN (0.026mmol),产率70%,高分子的数均分子量为23,600g/mol,重均分子量为44,600g/mol,分散度(PDI)为1.89。

[0129] 对于PBO-TB-10:投料为MD1 (1.28mmol)、MA1 (0.143mmol) 和 AIBN (0.028mmol),产率81%,高分子的数均分子量为26,400g/mol,重均分子量为47,500g/mol,PDI为1.80。

[0130] 对本发明实施例1制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

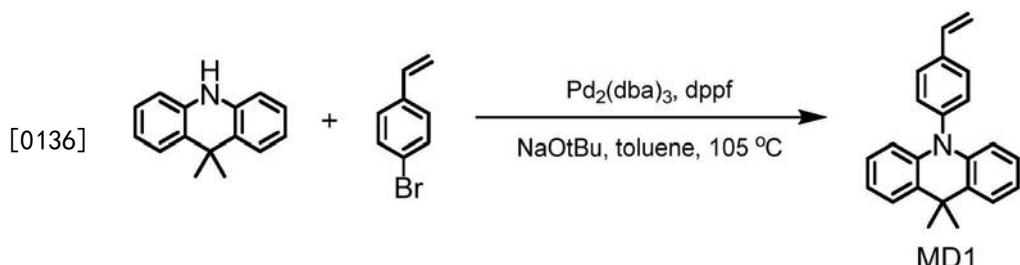
[0131] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0132] 参见图1,图1为本发明实施例1制备的PBO-TB-05的膜态光谱图。

[0133] 参见图2,图2为本发明实施例1制备的PBO-TB-10的膜态光谱图。

[0134] 单体制备方法如下:

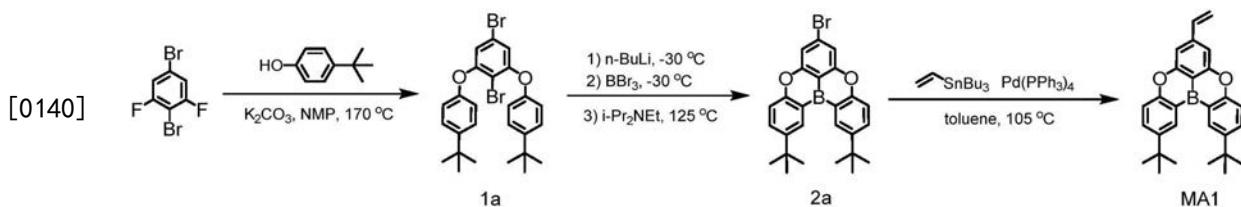
[0135] MD1的合成如下:



[0137] MD1的合成:在氩气氛围下,将9,10-二氢-9,9-二甲基吖啶(6.0g, 28.6mmol),对溴苯乙烯(4.8g, 26.2mmol),叔丁醇钠(7.6g, 78.6mmol), $\text{Pd}(\text{dba})_3$ (960mg, 1.0mmol),1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(1.2g, 2.2mmol)和甲苯(80mL)加入圆底烧瓶中,于110℃反应4小时。反应液冷却至室温后,用氯仿萃取并用饱和NaCl水溶液洗涤三次,有机相干燥、浓缩,经柱层析分离得到所需产物MD1 5.4g,产率70%。

[0138] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 7.43 (dd, $J = 7.5\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 6.91 (m, 4H), 6.81 (q, 1H), 6.28 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 5.84 (d, $J = 17.5\text{Hz}$, 1H), 5.35 (d, $J = 11.0\text{Hz}$, 1H), 1.67 (s, 6H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ = 140.9, 140.7, 137.5, 136.1, 131.4, 130.0, 128.6, 126.3, 125.2, 120.5, 114.9, 114.0, 36.0, 31.3. MS (EI+) calculated for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ ($[\text{M}]^+$): m/z 311.4. Found: m/z 311.

[0139] MA1的合成如下：



[0141] 1a的合成：在氩气氛围下，在500mL双口烧瓶中加入2,5-二溴-1,3-二氟苯(30.0g, 0.11mol), 对叔丁基苯酚(49.5g, 0.33mol), K_2CO_3 (45.6g, 0.33 mol), N-甲基吡咯烷酮(250mL), 于170°C搅拌20小时。冷却后, 将反应液用甲苯稀释, 然后倒入400mL水中, 分液, 取有机相萃取, 浓缩所得有机相, 经柱层析分离得到所需产物58.5g, 产率82%。

[0142] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 7.40 (d, $J=8.8Hz$, 4H), 6.98 (d, $J=8.8Hz$, 4H), 6.73 (s, 2H), 1.34 (s, 18H)。

[0143] 2a的合成：在氩气氛围下，在250mL双口烧瓶中加入1a (8.0g, 15.0mmol) 和无水对二甲苯(85mL), 冷却到-30°C后加入三溴化硼(1.7mL, 18.0mmol), 反应20分钟后恢复至室温继续反应1小时, 再次冷却到-30°C后加入N,N-二异丙基乙胺(5.2mL, 30.0mmol)反应20分钟后升温至125°C反应24小时。降温后浓缩有机相, 经柱层析分离得到所需产物0.80g, 产率12%。

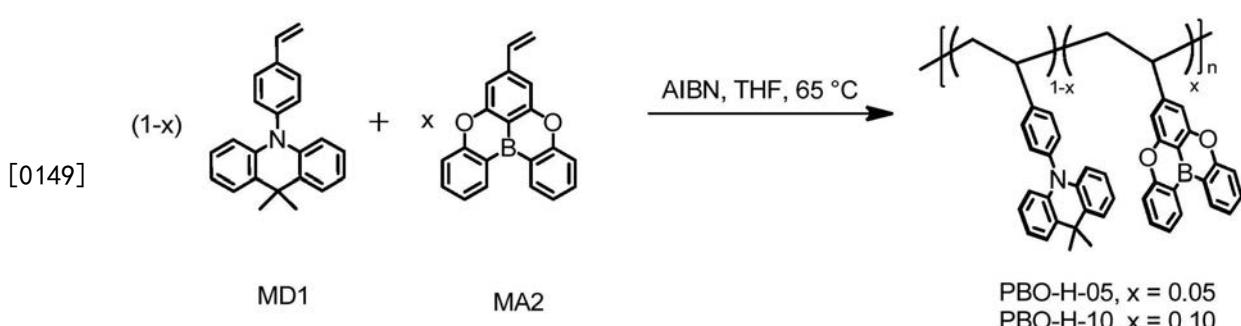
[0144] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, $J=2.5Hz$, 2H), 7.79 (dd, $J=8.8, 2.5 Hz$, 2H), 7.49 (d, $J=8.8Hz$, 2H), 7.39 (s, 2H), 1.48 (s, 18H)。

[0145] MA1的合成：在氩气氛围下，在50mL双口烧瓶中加入2a (1.25g, 2.7 mmol), 乙烯基三丁基烯(1.25g, 4.1mmol), 四(三苯基膦)钯(0.17g, 0.13 mmol), 甲苯(25mL), 105°C反应3小时。冷却在反应液中加入乙醚、有机相用水洗三次后干燥并浓缩, 再经柱层析分离得到所需产物MA1 0.58g, 产率53%。

[0146] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, $J=2.5Hz$, 2H), 7.77 (dd, $J=8.8, 2.5 Hz$, 2H), 7.49 (d, $J=8.8Hz$, 2H), 7.25 (s, 2H), 6.88 (dd, $J=17.5, 10.8Hz$, 1H), 6.00 (d, $J=17.5Hz$, 1H), 5.46 (d, $J=10.9Hz$, 1H), 1.49 (s, 18H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 158.75, 157.73, 144.89, 143.86, 136.80, 131.33, 130.19, 117.92, 116.71, 106.06, 34.51, 31.54. ^{11}B NMR (128MHz, $CDCl_3$) δ 40.28. MALDI TOF-MS: calcd for $C_{28}H_{29}BO_2$: 408, found: 408 [M] $^+$ 。

[0147] 实施例2

[0148] 反应式如下式：



[0150] 在氩气氛围下, 在10mL Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA2和偶氮二异丁腈(AIBN), 取2.5mL四氢呋喃(THF)加入瓶中, 升温至50°C, 在氩气保护下搅拌反应48小时, 然

后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

[0151] 对本发明实施例2制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0152] 对于PBO-H-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA2 (0.068mmol) 和AIBN (0.026mmol),产率60%,高分子的数均分子量为26,300g/mol,重均分子量为50,500g/mol,分散度(PDI)为1.92。

[0153] 对于PBO-H-10:投料为MD1 (1.28mmol)、MA2 (0.143mmol) 和AIBN (0.028mmol),产率68%,高分子的数均分子量为23,700g/mol,重均分子量为43,800g/mol,PDI为1.85。

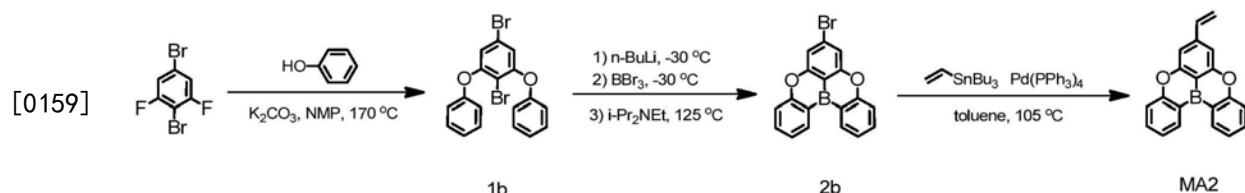
[0154] 对本发明实施例2制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0155] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0156] 参见图3,图3为本发明实施例2制备的PBO-H-05的膜态光谱图。

[0157] 参见图4,图4为本发明实施例2制备的PBO-H-10的膜态光谱图。

[0158] 单体MA2的制备方法如下:



[0160] 合成步骤与实施例1中的MA1相似,不同处在于将对叔丁基苯酚换为苯酚。结构表征结果如下:

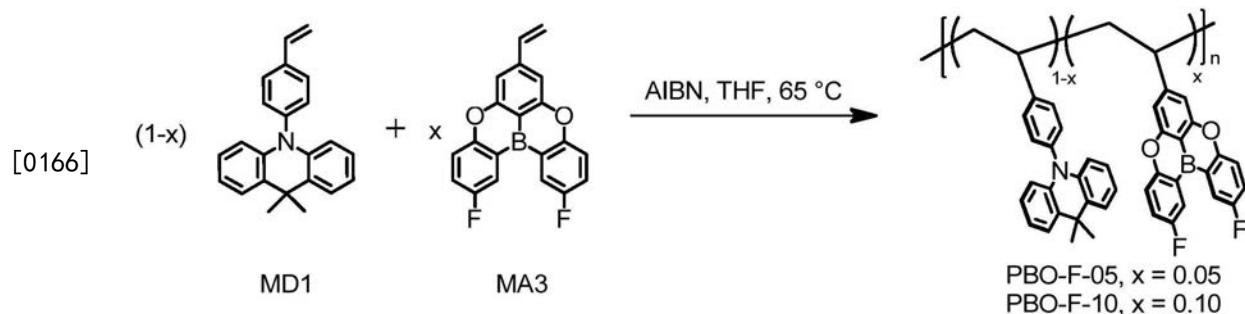
[0161] 1b: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.40 (dd, $J=8.6, 7.5\text{Hz}$, 4H), 7.20 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 7.06 (dd, $J=8.7, 1.0\text{Hz}$, 4H), 6.76 (s, 2H)。

[0162] 2b: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.68 (dd, $J=7.7, 1.5\text{Hz}$, 2H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.54 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 7.45-7.37 (m, 4H)。

[0163] MA2: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.69 (dd, $J=7.7, 1.6\text{Hz}$, 2H), 7.76-7.66 (m, 2H), 7.54 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.42-7.35 (m, 2H), 7.29 (s, 2H), 6.89 (dd, $J=17.5, 10.8\text{Hz}$, 1H), 6.02 (d, $J=17.5\text{Hz}$, 1H), 5.48 (d, $J=10.8\text{Hz}$, 1H)。 ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3) δ 160.64, 157.65, 144.29, 136.71, 134.56, 133.56, 122.80, 118.45, 117.03, 106.26。 ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ 39.20。MALDI TOF-MS: calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{BO}_2$:296, found: 296 $[\text{M}]^+$ 。

[0164] 实施例3

[0165] 反应式如下式:



[0167] 在氩气氛围下,在10mL Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA3和偶氮二异丁腈(AIBN),取2.5mL四氢呋喃(THF)加入瓶中,升温至50°C,在氩气保护下搅拌反应48小时,然

后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

[0168] 对本发明实施例3制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0169] 对于PBO-F-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA3 (0.068mmol) 和AIBN (0.026mmol),产率77%,高分子的数均分子量为25,000g/mol,重均分子量为50,300g/mol,分散度(PDI)为2.01。

[0170] 对于PBO-F-10:投料为MD1 (1.28mmol)、MA3 (0.143mmol) 和AIBN (0.028mmol),产率65%,高分子的数均分子量为22,300g/mol,重均分子量为41,900g/mol,PDI为1.88。

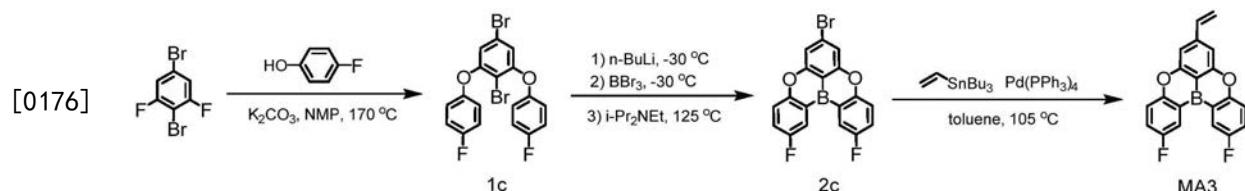
[0171] 对本发明实施例3制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0172] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0173] 参见图5,图5为本发明实施例3制备的PBO-F-05的膜态光谱图。

[0174] 参见图6,图6为本发明实施例3制备的PBO-F-10的膜态光谱图。

[0175] 单体MA3的制备方法如下:



[0177] 合成步骤与实施例1中的MA1相似,不同处在于将对叔丁基苯酚换为对氟苯酚。其结构表征结果如下:

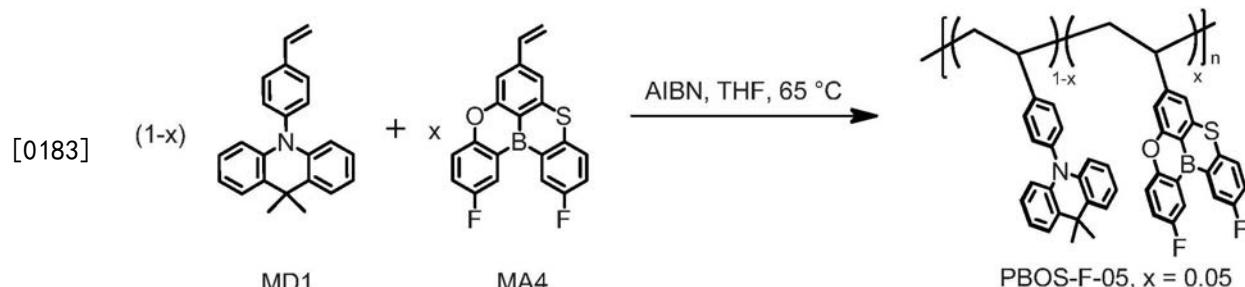
[0178] 1c:¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 7.10 (t, J=8.5Hz, 4H), 7.03 (dd, J=9.1, 4.4Hz, 4H), 6.67 (s, 2H)。

[0179] 2c:¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 8.19 (dd, J=8.8, 3.0Hz, 2H), 7.55 (dd, J=9.1, 4.5Hz, 2H), 7.50-7.44 (m, 2H), 7.43 (s, 2H)。

[0180] MA3:¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 88.19 (dd, J=8.8, 3.1Hz, 2H), 7.54 (dd, J=9.1, 4.5Hz, 2H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.29 (s, 2H), 6.89 (dd, J=17.5, 10.8Hz, 1H), 6.03 (d, J=17.5Hz, 1H), 5.51 (d, J=10.8Hz, 1H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ 159.03, 157.63, 144.85, 136.54, 121.64, 121.44, 120.21, 120.15, 118.31, 118.15, 117.53, 106.31。¹⁹F NMR (471MHz, CDCl₃) δ -119.95 (s, 2F)。MALDI TOF-MS:calcd for C₂₈H₂₉BO₂:332.1, found:332.1 [M]⁺。

[0181] 实施例4

[0182] 反应式如下式:



[0184] 在氩气氛围下,在10ml Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA4和偶氮二异丁腈

(AIBN), 取2.5ml四氢呋喃(THF)加入瓶中, 升温至50℃, 在氩气保护下搅拌反应48小时, 然后冷却至室温, 将反应液倒入丙酮, 将析出的固体过滤, 真空干燥后用二氯甲烷溶解, 在甲醇中沉降, 再次真空干燥, 得到所需高分子。

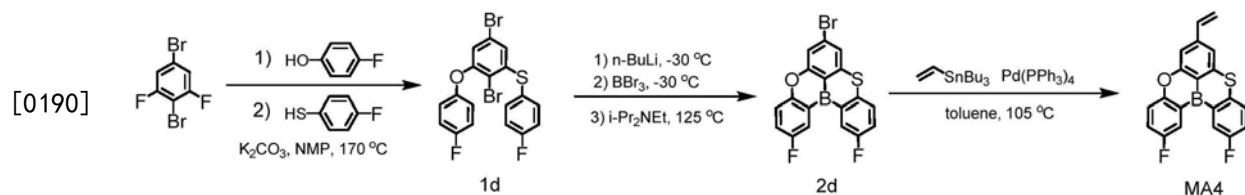
[0185] 对本发明实施例4制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0186] 对于PBOS-F-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA4 (0.068mmol) 和 AIBN (0.026mmol), 产率52%, 高分子的数均分子量为16,300g/mol, 重均分子量为34,600g/mol, 分散度(PDI)为2.12。

[0187] 对本发明实施例4制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0188] 参见表1, 表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0189] 单体MA4的制备方法如下:



[0191] 合成步骤与实施例1中的MA1相似, 不同处在于在第一步中将对叔丁基苯酚换为等当量的对氟苯酚与对氟苯硫酚。其结构表征结果如下:

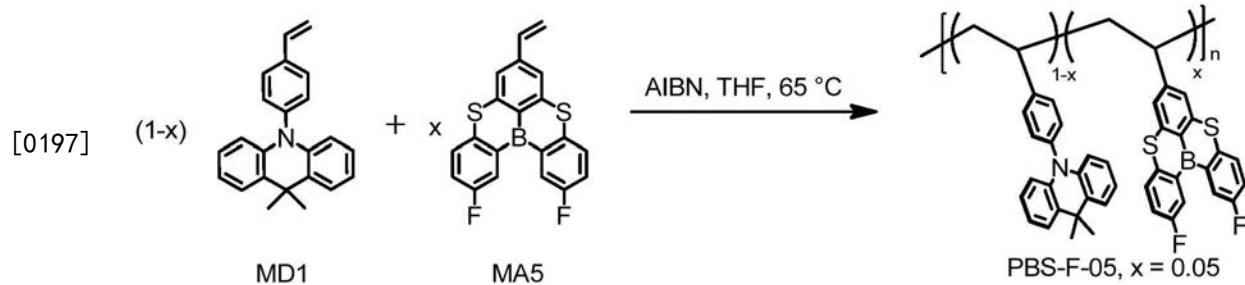
[0192] 1d: Anal. calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2OS$: C, 45.79; H, 2.13; found: C, 45.65; H, 2.14。 MALDI TOF-MS: calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2OS$: 469.9, found: 469.9 $[M]^+$ 。

[0193] 2d: Anal. calcd for $C_{18}H_8BBrF_2OS$: C, 53.91; H, 2.01. found: C, 53.84; H, 2.03。 MALDI TOF-MS: calcd for $C_{18}H_8BBrF_2OS$: 400.0, found: 400.0 $[M]^+$ 。

[0194] MA4: Anal. calcd for $C_{20}H_{11}BF_2OS$: C, 68.99; H, 3.18. found: C, 68.94; H, 3.19。 MALDI TOF-MS: calcd for $C_{20}H_{11}BF_2OS$: 348.1, found: 348.1 $[M]^+$ 。

[0195] 实施例5

[0196] 反应式如下式:



[0198] 在氩气氛围下, 在10ml Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA5和偶氮二异丁腈(AIBN), 取2.5ml四氢呋喃(THF)加入瓶中, 升温至50℃, 在氩气保护下搅拌反应48小时, 然后冷却至室温, 将反应液倒入丙酮, 将析出的固体过滤, 真空干燥后用二氯甲烷溶解, 在甲醇中沉降, 再次真空干燥, 得到所需高分子。

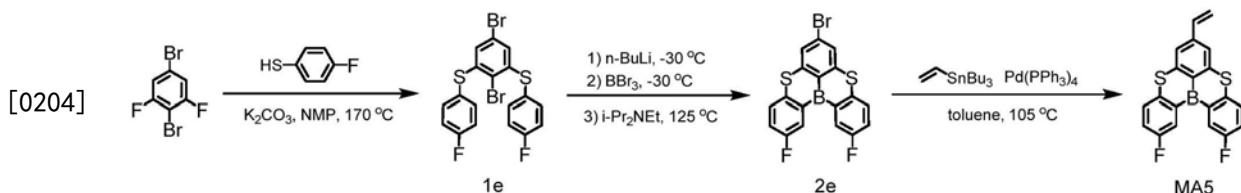
[0199] 对本发明实施例5制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0200] 对于PBS-F-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA5 (0.068mmol) 和 AIBN (0.026mmol), 产率59%, 高分子的数均分子量为17,800g/mol, 重均分子量为36,300g/mol, 分散度(PDI)为2.04。

[0201] 对本发明实施例5制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0202] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0203] 单体MA5的制备方法如下:



[0205] 合成步骤与实施例1中的MA1相似,不同处在于将对叔丁基苯酚换为对氟苯硫酚。其结构表征结果如下:

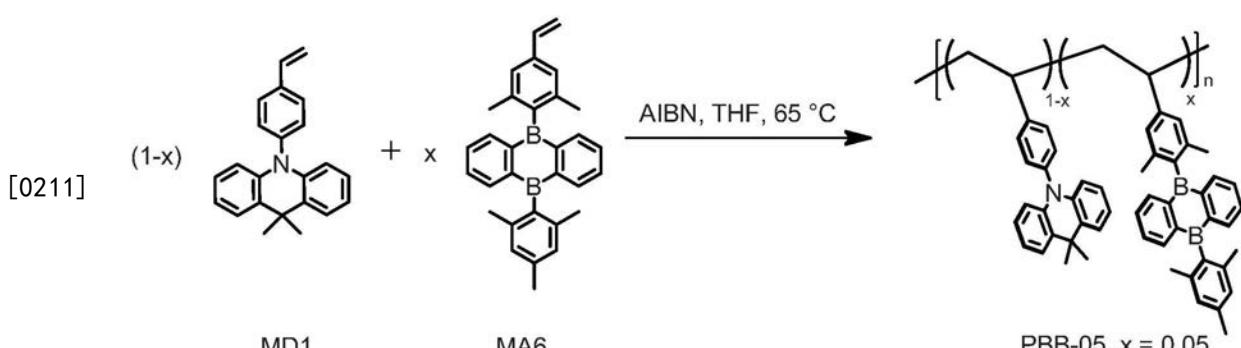
[0206] 1e: Anal. calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2S_2$: C, 44.28; H, 2.06. found: C, 44.26; H, 2.05. MALDI TOF-MS: calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2S_2$: 485.9, found: 485.9 $[M]^+$ 。

[0207] 2e: Anal. calcd for $C_{18}H_8BBrF_2S_2$: C, 51.83; H, 1.93. found: C, 51.80; H, 1.93. MALDI TOF-MS: calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2S_2$: 415.9, found: 415.9 $[M]^+$ 。

[0208] MA5: Anal. calcd for $C_{20}H_{11}BF_2S_2$: C, 65.95; H, 3.04. found: C, 65.93; H, 3.04. MALDI TOF-MS: calcd for $C_{18}H_{10}Br_2F_2S_2$: 464.0, found: 464.0 $[M]^+$ 。

[0209] 实施例6

[0210] 反应式如下式:



[0212] 在氩气氛围下,在10ml Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA6和偶氮二异丁腈(AIBN),取2.5ml四氢呋喃(THF)加入瓶中,升温至50°C,在氩气保护下搅拌反应48小时,然后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

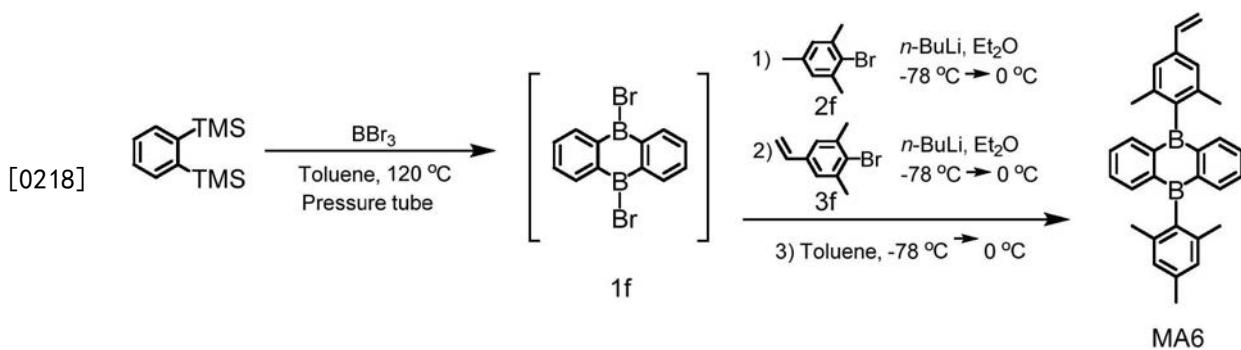
[0213] 对本发明实施例6制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0214] 对于PBB-05:投料为MD1 (1.28mmol)、MA6 (0.068mmol) 和AIBN (0.026mmol),产率56%,高分子的数均分子量为13,300g/mol,重均分子量为26,300g/mol,分散度(PDI)为1.98。

[0215] 对本发明实施例6制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0216] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

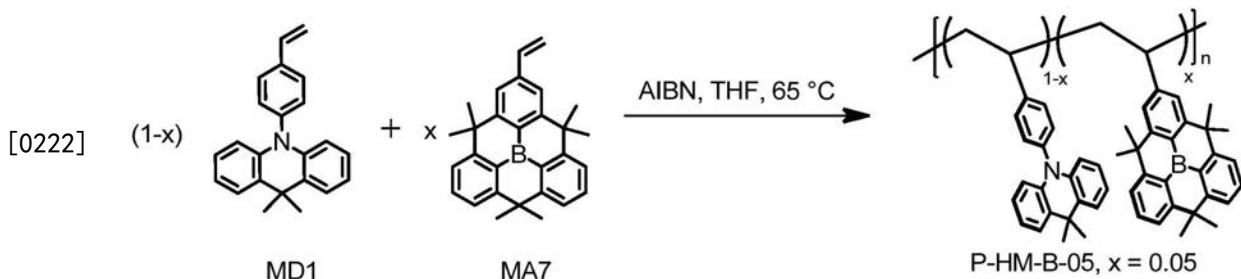
[0217] 单体MA6的制备方法如下:



[0219] MA6的合成:将1,2-双三甲基硅苯(360mg, 1.62mmol), BBr_3 (934mg, 3.73mmol)和80mL甲苯加入单口圆底烧瓶中在氩气氛围下于120°C反应6天。反应液冷却到室温后,真空下除去溶剂得到中间产物1f。分别将2f(0.15g, 0.81mmol)与3f(0.17g, 0.81mmol)溶解在干燥乙醚(5mL)中,再分别在-78°C滴加n-BuLi(2.5M, 0.5mL, 1.25mmol),搅拌10分钟,再升至0°C搅拌30分钟分别得到2f和3f的丁基锂溶液。将1f用25mL甲苯溶解,降温至-78°C后滴加2f的丁基锂溶液,升至0°C反应3h,再降温至-78°C后滴加3f的丁基锂溶液,升至0°C反应3h。真空下除去溶剂后,柱层析分离得到产物MA6 170mg,产率49%。其结构表征数据为: Anal.calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{B}_2$: C, 87.77; H, 7.13. found: C, 87.75; H, 7.15. MALDI TOF-MS: calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{B}_2$: 424.3, found: 424.3 $[\text{M}]^+$ 。

[0220] 实施例7

[0221] 反应式如下式:



[0223] 在氩气氛围下,在10ml Schlenk瓶中称取不同量的MD1、MA7和偶氮二异丁腈(AIBN),取2.5ml四氢呋喃(THF)加入瓶中,升温至50°C,在氩气保护下搅拌反应48小时,然后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

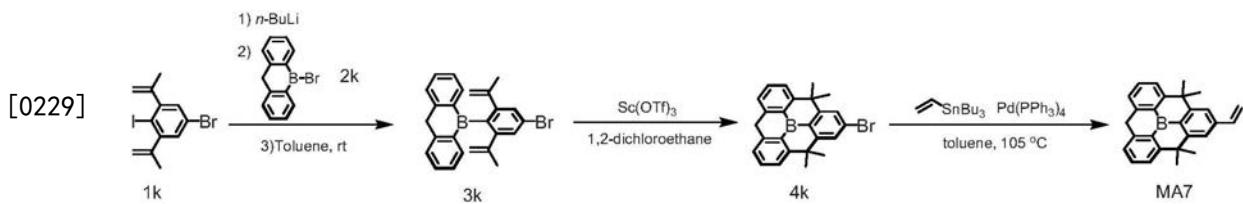
[0224] 对本发明实施例7制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0225] 对于P-HM-B-05:投料为MD1(1.28mmol)、MA7(0.068mmol)和AIBN(0.026mmol),产率47%,高分子的数均分子量为23,300g/mol,重均分子量为44,700g/mol,分散度(PDI)为1.92。

[0226] 对本发明实施例7制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0227] 参见表1,表1为本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质。

[0228] 单体制备方法如下:



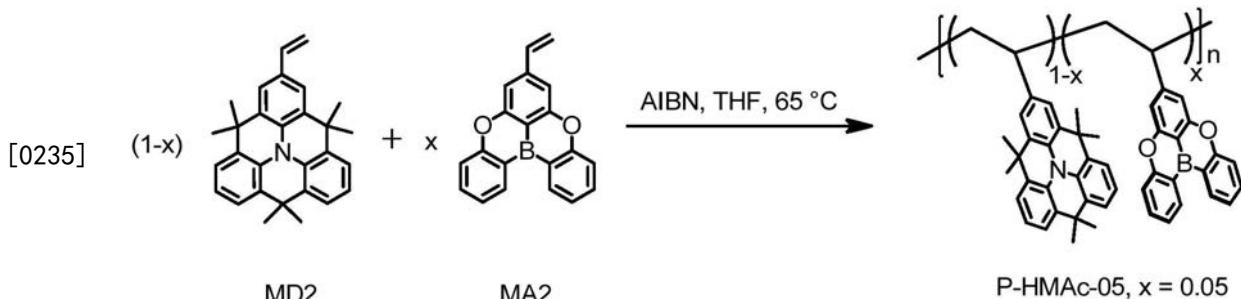
[0230] 3k的合成:在氮气氛围下,将1k (4.2g, 11.7mmol) 溶解在50mL甲苯中,0℃下向溶液中滴加n-BuLi (1.6M, 7.3mL, 12mmol) 溶液, 反应液升至室温搅拌2.5小时。将2k (3.0g, 11.7mmol) 溶解在40mL甲苯中,0℃下逐滴滴加到反应体系中,室温下反应6小时。反应液用饱和NaHCO₃溶液淬灭并用乙醚萃取三次,有机相用饱和食盐水萃取三次,取有机相干燥、过滤、浓缩,柱分离得到白色固体3.0g,产率61%。3k: Anal. calcd for C₂₅H₂₂Br: C, 72.68; H, 5.37. found: C, 72.63; H, 5.39. MALDI TOF-MS: calcd for C₂₅H₂₂Br: 412.1, found: 412.1 [M]⁺。

[0231] 4k的合成:在氮气氛围下,将3k (1.0g, 2.4mmol), Sc(OTf)₃ (2.4g, 4.8mmol) 和1,2-二氯乙烷 (600mL) 加入圆底烧瓶中,回流60小时。反应液冷却至室温后,加入饱和NaHCO₃溶液,有机相用二氯甲烷萃取三次,所得有机相用饱和食盐水洗涤,干燥、过滤、浓缩后经柱分离得到白色固体500 mg,产率50%。4k: Anal. calcd for C₂₅H₂₂Br: C, 72.68; H, 5.37. found: C, 72.63; H, 5.39. MALDI TOF-MS: calcd for C₂₅H₂₂Br: 412.1, found: 412.1 [M]⁺。

[0232] MA7的合成:在氩气氛围下,在50mL双口烧瓶中加入4k (1.12g, 2.7 mmol), 乙烯基三丁基烯 (1.25g, 4.1mmol), 四(三苯基膦)钯 (0.17g, 0.13 mmol), 甲苯 (25mL), 105℃反应3小时。冷却在反应液中加入乙醚、有机相用水洗三次后干燥并浓缩,再经柱层析分离得到所需产物MA7 0.52g, 产率53%。MA7: Anal. calcd for $C_{27}H_{25}B:C, 90.01; H, 6.99$. found: C, 90.05; H, 6.95. MALDI TOF-MS: calcd for $C_{27}H_{25}B: 360.2$, found: 360.2 $[M]^+$ 。

[0233] 实施例8

[0234] 反应式如下式：



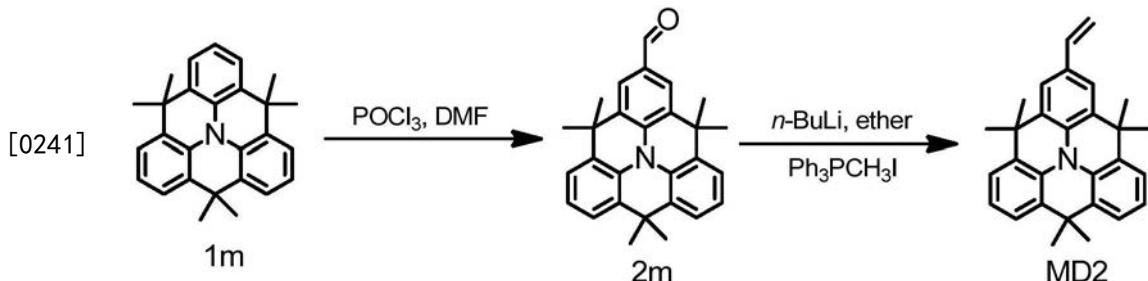
[0236] 在氩气氛围下,在10ml Schlenk瓶中称取不同量的MD2、MA2和偶氮二异丁腈(AIBN),取2.5ml四氢呋喃(THF)加入瓶中,升温至50℃,在氩气保护下搅拌反应48小时,然后冷却至室温,将反应液倒入丙酮,将析出的固体过滤,真空干燥后用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,再次真空干燥,得到所需高分子。

[0237] 对本发明实施例8制备的高分子化合物进行统计和表征。

[0238] 对于P-HMAC-05:投料为MD2 (1.28mmol)、MA2 (0.068mmol) 和 AIBN (0.026mmol), 产率52%,高分子的数均分子量为22,900g/mol,重均分子量为46,900g/mol,分散度(PDI)为2.05。

[0239] 对本发明实施例8制备的高分子化合物的光物理性质进行检测。

[0240] MD2的合成:



[0242] 2m的合成:在氩气氛围下,将1m(0.77g,2.9mmol)溶解于干燥的DMF(80mL)中,冰水浴冷却后,加入POCl₃(3.1mL,34mmol),0℃搅拌30min后,加热到80℃反应15小时。反应液冷却到室温后,用CH₃COONa中和并用二氯甲烷萃取,取有机相用水洗涤,所得有机相干燥、浓缩后,柱层析分离得到产物0.68g,产率80%。¹H NMR(300MHz,CDCl₃)δ9.93(s,1H),7.89(s,2H),7.42(dd,J 7.6,2.3Hz,4H),7.20(t,J 7.6Hz,2H),1.67(s,6H),1.65(s,12H)。

[0243] MD2的合成:在氩气氛围下将Ph₃CH₃I(0.35g,0.86mmol)溶解在干燥的乙醚(15mL)中,冷却至-78℃,逐滴加入n-BuLi(1.6M,0.55mL)。反应液逐渐升温至室温继续搅拌1h直到深黄色悬浮液产生。将2m(0.17g,0.43mmol)溶解在干燥的乙醚(40mL)中后加入到上述悬浮液中,室温搅拌15小时后加水淬灭,反应液用乙醚萃取,有机相用饱和NaCl水溶液洗涤,所得有机相干燥、浓缩后柱层析分离得到产物82mg,产率50%。¹H NMR(300 MHz,CDCl₃)67.49(s,2H),7.44(d,J 7.6Hz,4H),7.18(t,J 7.6Hz,3H),6.81(dd,J 17.4,10.8Hz,1H),5.78(d,J 17.4Hz,1H),5.25(d,J 10.8Hz,1H),1.71(s,12H),1.69(s,6H)。¹³C NMR(75MHz,CDCl₃)δ136.6,131.9,131.6,129.8,129.7,123.5,123.4,122.9,121.4,111.3,35.5,35.4,33.0,29.7.EI-MS:391.1.Anal.calcd(%) for C₂₉H₂₉N:C,88.96;H,7.47;N,3.58. Found(%) :C,89.02;H,7.50;N, 3.49。

[0244] 表1本发明实施例制备的高分子化合物的光物理性质

[0245]

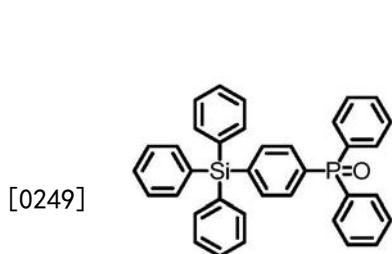
实施例		Δ E _{ST} (eV)	荧光量子效率 (%)	发光波长 (nm)
1	PBO-TB-05	0.09	32	444
1	PBO-TB-10	0.09	37	453
2	PBO-H-05	0.06	44	448
2	PBO-H-10	0.07	48	455
3	PBO-F-05	0.01	65	471
3	PBO-F-10	0.02	70	480
7	P-HM-B-05	0.04	76	460
8	P-HMAc-05	0.06	78	470

[0246] 从表1可见,本发明提供的实施例中的高分子化合物的发光峰位于444~480nm,属于蓝光发射,同时他们均具有较小的Δ E_{ST}(<0.1eV),PLQY最高可以达到78%,说明本发明提供的空间电荷转移荧光高分子能够用于制备高效蓝光器件。

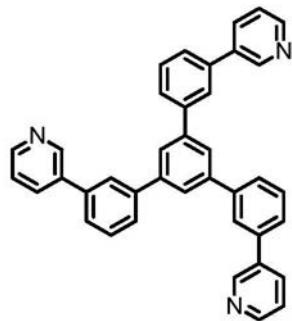
[0247] 器件实例

[0248] 在负载于玻璃基底的氧化铟锡上旋涂聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),120℃退火30min,接着1500rpm旋涂所发明高分子的甲苯(6mg/mL)溶液1min,

并于80℃退火30min,在PEDOT:PSS上形成40nm的发光层,然后在 4×10^{-4} Pa的真空中依次沉积TSP01、TmPyPB和LiF/A1阴极,得到有机电致发光器件,其中TSP01和TmPyPB分别作为空穴阻挡层和电子传输层,其结构式如下所示:



TSP01



TmPyPB

[0250] 具体器件结构为:

[0251] PEDOT:PSS (40nm) / EML (30nm) / TSP01 (8nm) / TmPyPB (42nm) / LiF (1nm) / Al (100nm)。

[0252] 实施例9

[0253] 以实施例3中的PBO-F-10为实施对象,对所得的电致发光器件进行测试。

[0254] 参见图7,图7为本发明提供的PBO-F-10制备的电致发光器件的电致发光光谱。

[0255] 参见图8,图8为本发明提供的PBO-F-10制备的外量子效率(EQE) - 亮度(Luminance)特性图。

[0256] 参见表2,表2为本发明提供的PBO-F-10制备的电致发光器件的性能参数。

[0257] 实施例10

[0258] 以实施例7中的P-HM-B-05为实施对象,对所得的电致发光器件进行测试。

[0259] 参见图9,图9为本发明提供的P-HM-B-05制备的电致发光器件的电致发光光谱。

[0260] 参见图10,图10为本发明提供的P-HM-B-05制备的外量子效率-亮度特性图。

[0261] 参见表2,表2为本发明提供的P-HM-B-05制备的电致发光器件的性能参数。

[0262] 表2本发明提供的PBO-F-10和P-HM-B-05制备的电致发光器件的性能参数

实施例	启亮电压 [V]	最大电流效率 [cd/A]	最大外量子效率 [%]	色坐标
9	3.2	30.7	15.0	0.16, 0.27
10	3.0	19.4	13.1	0.17, 0.16

[0264] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

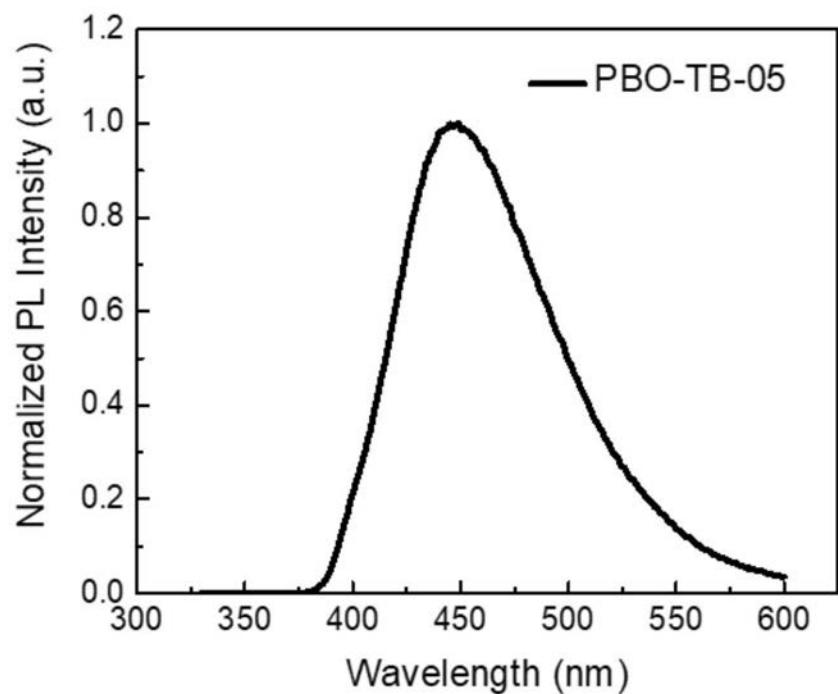


图1

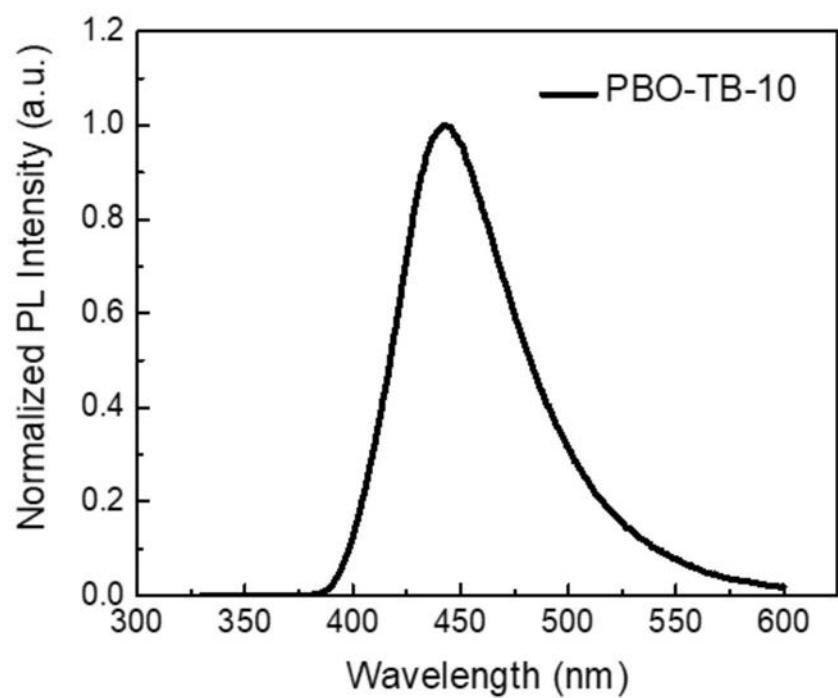


图2

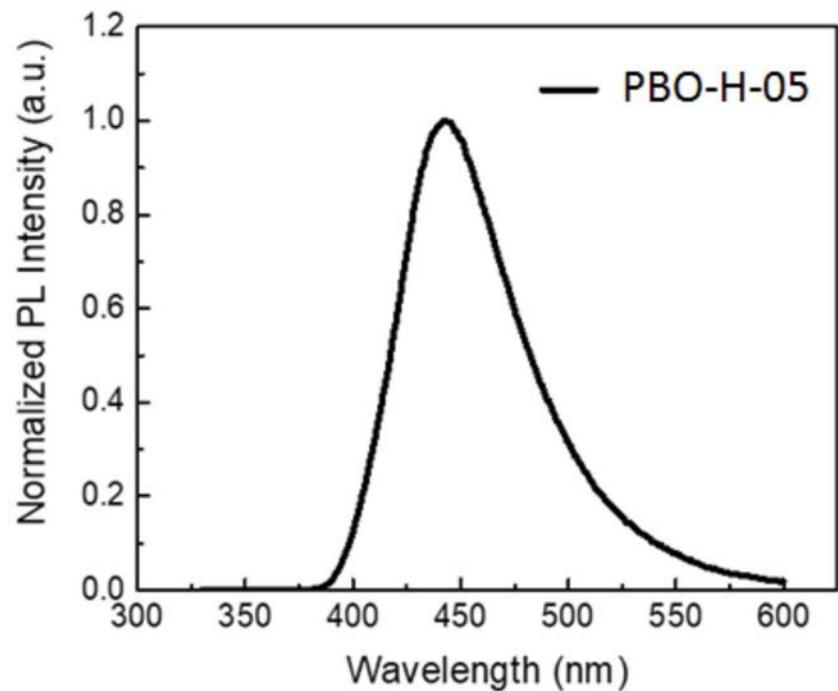


图3

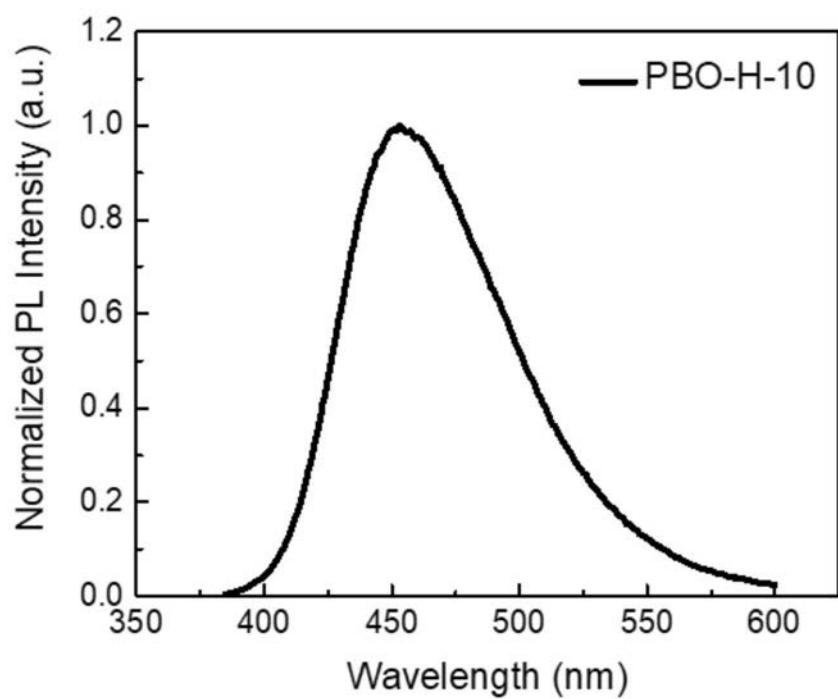


图4

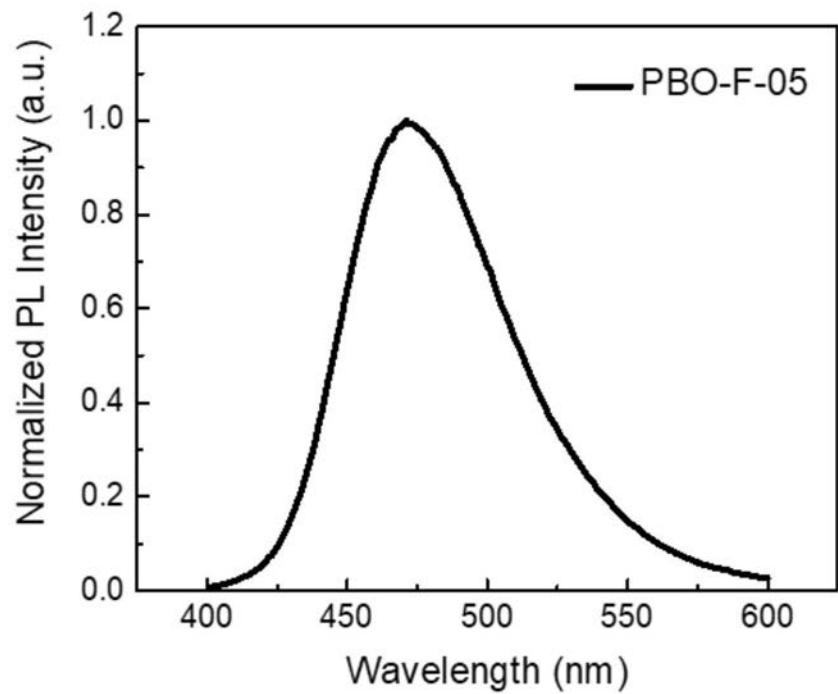


图5

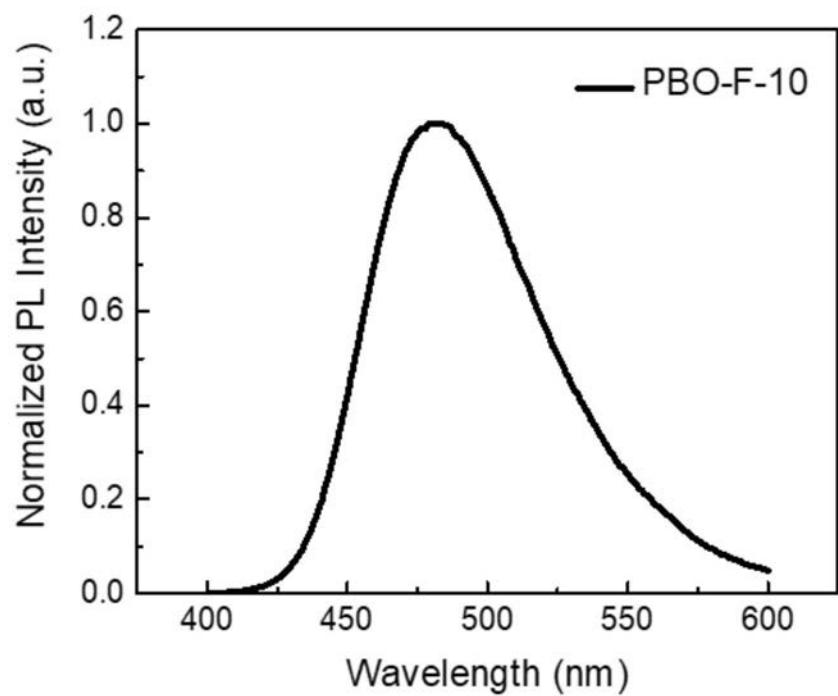


图6

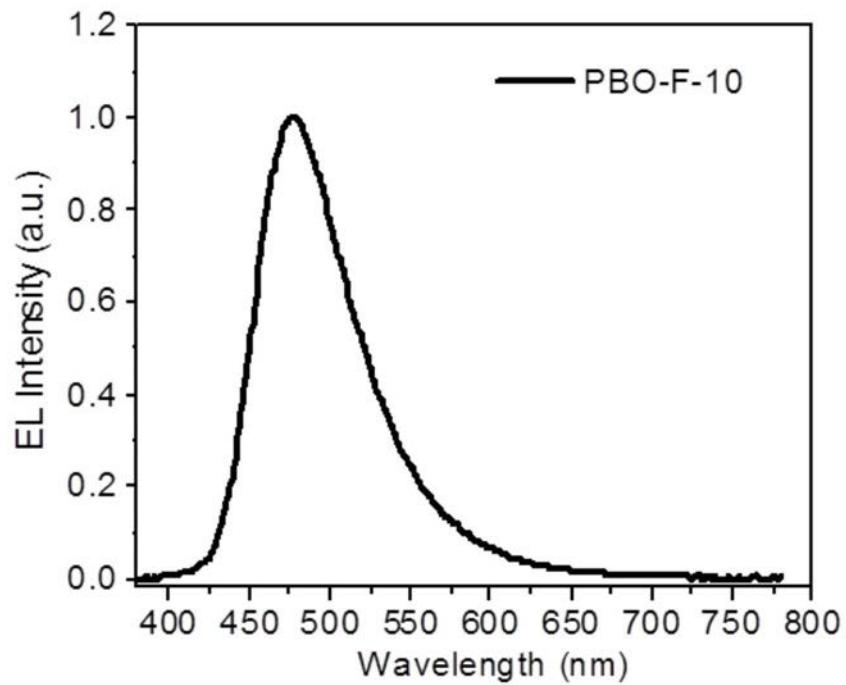


图7

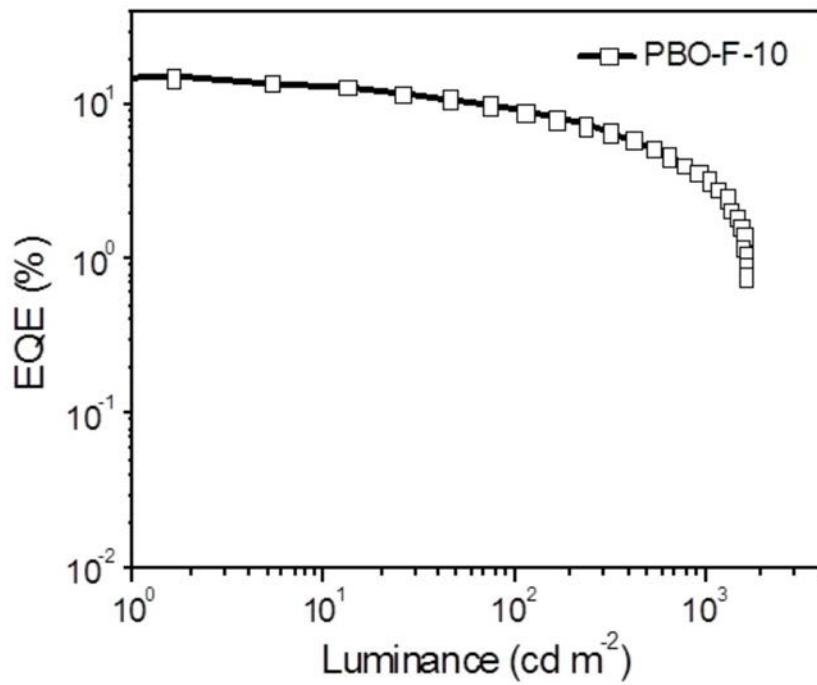


图8

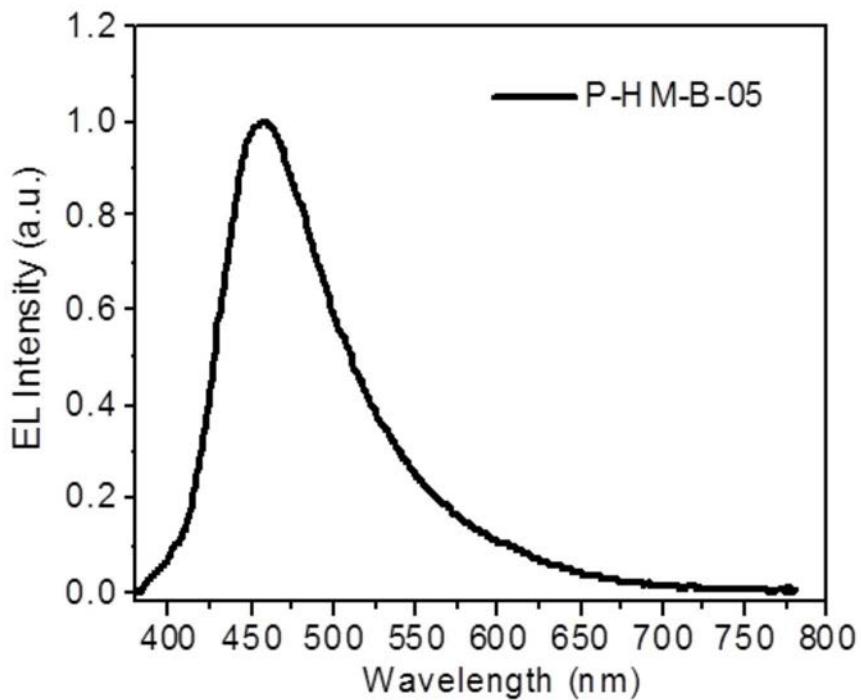


图9

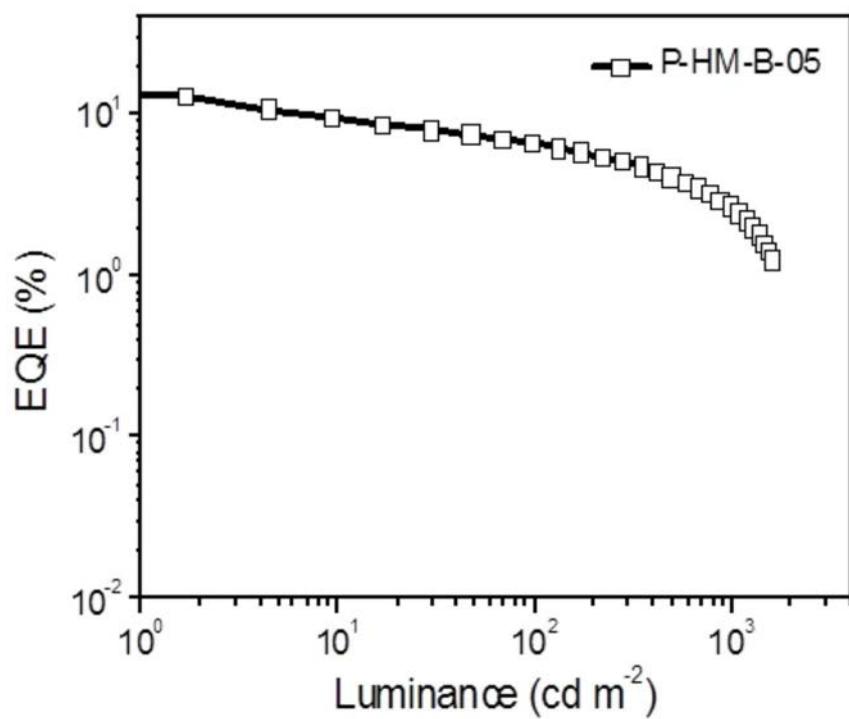


图10