·研究论文·

基于热活化延迟荧光小分子直接聚合的单一白光高分子的 合成与表征

刘 桑 1.2 李 雪 1.2 赵 磊 1 王淑萌 1 田洪坤 1.2* 丁军桥 1.2.3* 王利祥 1.2

(¹中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022) (²中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026) (³云南大学化学科学与工程学院 昆明 650091)

摘 要 基于热活化延迟荧光(TADF)小分子直接聚合的分子设计原则,采用吖啶-二苯甲酮-咔唑 (AcBPCz)、吖啶-萘二甲酰亚胺-咔唑(AcNICz)和四甲基苯分别作为天蓝光 TADF 单元、橙光 TADF 单元和 连接单元,设计合成了系列单一白光高分子 P010~P075. 通过调控不同发色团之间的能量转移,所有单一白 光高分子均表现出来自 AcBPCz 的天蓝光发射和来自 AcNICz 的橙光发射.相应 OLED 器件获得了有效的白 光发射,最大电流效率和外量子效率分别为 5.4~16.8 cd·A⁻¹和 3.0%~6.4%.同时,光色可以从 P010 的冷白光 转变到 P075 的暖白光,色坐标 CIE 从(0.32, 0.50)移动到(0.47, 0.44),色温 CCT 从 5910 K 降低到 2797 K.

关键词 有机发光二极管,热活化延迟荧光(TADF)高分子,单一白光高分子,TADF小分子直接聚合,光色

引用:刘燊,李雪,赵磊,王淑萌,田洪坤,丁军桥,王利祥.基于热活化延迟荧光小分子直接聚合的单一白光高 分子的合成与表征.高分子学报,2024,55(10),1300-1312

Citation: Liu, S.; Li, X.; Zhao, L.; Wang, S. M.; Tian, H. K.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. Synthesis and characterization of single white-emitting polymers based on polymerized thermally activated delayed fluorescence small molecules. *Acta Polymerica Sinica*, **2024**, 55(10), 1300–1312

相对于第一代荧光材料^[1]和第二代磷光金属 配合物材料^[2,3],第三代热活化延迟荧光(TADF) 材料^[4]兼具低成本和高效率的优势,近年来在有 机发光二极管(OLED)中备受关注^[5,6].得益于最 高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道 (LUMO)的分离,TADF材料往往呈现出较小的 单三线态能级差(Δ*E*_{sT}<0.3 eV).在这种情况下, 三线态激子能够借助环境热,有效地反系间蹿跃 到单线态,随后辐射衰减产生延迟荧光.因此, TADF材料可以同时俘获单线态和三线态激子, 从而实现100%的最大理论内量子效率^[7].

TADF 材料包括小分子和高分子^[8-11]. 其中, TADF 高分子具有良好的溶液加工性能,能够兼 容诸如刮涂、喷墨打印、卷对卷等湿法工艺,故 未来在大面积以及柔性显示等方面表现出潜在的 应用前景.但是,和小分子相比,TADF高分子 的器件性能还有一定的差距.针对这一问题,我 们提出了一种TADF小分子直接聚合的分子设计 原则,即将TADF小分子通过合适的连接单元, 键连在一起形成TADF高分子^[12].这种策略的好 处在于,从小分子到高分子,加工方式可以从高 成本的真空蒸镀转变到低成本的湿法工艺.尤为 重要的是,TADF高分子可以很好地继承原有小 分子优良的TADF性能,从而克服高分子和小分 子之间的效率差距^[13-20].

2020年,我们采用吖啶-二苯甲酮-咔唑

²⁰²⁴⁻⁰²⁻²⁹ 收稿, 2024-04-01 录用, 2024-05-27 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52273198 和 51873205)、云南省 基础研究计划项目(项目号 202301BF070001-008)和云南省"兴滇英才支持计划"云岭学者专项资助.

^{*} 通信联系人, E-mail: hktian@ciac.ac.cn; dingjunqiao@ynu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24061

(AcBPCz)作为TADF单元和甲基取代的亚苯基作为连接单元,设计合成了具有共轭结构的TADF 高分子^[16].研究发现,随着甲基数目的增加,高 分子骨架发生扭曲,共轭程度减弱,本征三线态 能级(³LE_b)逐渐上升,最终超过电荷转移三线态 能级(³CT).因此,基于四甲基苯(TMP)连接单元 的高分子 poly(AcBPCz-TMP)表现出类似小分子 的TADF 特性.相应器件获得了有效的天蓝光 发射,最大外量子效率高达23.5% (68.8 cd·A⁻¹, 60.0 lm·W⁻¹).在此基础上,我们通过改变电子给 体和电子受体的分子结构,成功地实现了发光颜 色在整个可见光范围内的有效调节[17].

本文中,我们基于TADF小分子直接聚合的 策略,进一步设计合成了单一白光高分子^[21,22]. 如图1所示,将天蓝光TADF小分子AcBPCz和 橙光TADF小分子吖啶-萘二甲酰亚胺-咔唑 (AcNICz)同时通过连接单元TMP键接在一起, 并调控AcNICz的含量,构筑了单一白光高分子 P010~P075.得益于从AcBPCz到AcNICz的部分 能量转移,所有高分子均获得了有效的白光发 射,且光色可以从冷白光转变到暖白光,从而适 应不同场合的照明需求.



Fig. 1 Design rule of single white-emitting polymers based on polymerized TADF small molecules.

1 实验部分

1.1 试剂与药品

所有实验试剂均源自普通商业渠道,如果没 有特殊提及则代表所购买的试剂未经过进一步纯 化直接使用.

1.2 分析方法和测试仪器

核磁共振波谱(¹H-NMR、¹³C-NMR)谱图由 Bruker公司生产的核磁共振波谱仪(500 MHz)在 常温下测得,内标为四甲基硅烷,使用的溶剂包 括氘代氯仿(CDCl₃)和氘代二甲基亚砜(DMSOd₆).聚合物分子量及其分布采用Waters公司生产 的410型凝胶渗透色谱仪搭配2414型折光系数检 测器在40℃下测定,以窄分布聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相,流速设为1.0 mL·min⁻¹.

采用TA 仪器公司生产的Q50型热重分析仪测 定聚合物热学性质,氮气氛围中,以10 ℃·min⁻¹ 的升温速率进行测试. 紫外-可见吸收光谱采用紫外-可见分光光度 计(Perkin-Elmer 公司, Lambda 35型)进行测试. 荧光发射光谱采用荧光光谱仪(Horiba 公司, FluoroMax型)进行测试.测试用的聚合物薄膜通 过在3 cm×3 cm的石英片上,以1500 r·min⁻¹的速 度旋涂10 mg·mL⁻¹的聚合物甲苯(Tol)溶液制得.

荧光衰减曲线在荧光光谱仪(爱丁堡公司, FLS-980型)上测得.测出的曲线以三指数衰减方 式进行拟合得到3个寿命τ₁,τ₂和τ₃.瞬时荧光寿 命τ_p和延迟荧光寿命τ_d分别为τ₁以及τ₂和τ₃的加 权平均数.绝对荧光量子效率通过配有积分球的 荧光光谱仪(HORIBA公司,FL3C-111型)在氮气 氛围中测定.循环伏安在电化学工作站(Princeton Applied Research, EG&G 283型)上测试,即采用 标准三电极体系,四丁基高氯酸铵的二甲基甲酰 胺溶液(0.1 mol·L⁻¹)为电解质溶液.将10 mg·mL⁻¹ 的聚合物的二氯甲烷(DCM)溶液以1000 r·min⁻¹ 的速度旋涂于玻碳工作电极上,铂电极为对电 极,Ag/AgCl电极为参比电极,二茂铁作为内标进行测定,扫描速度0.05 V·s⁻¹.基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)是通过激光飞行质谱仪(LDI-1700型)进行测试,溶剂选用氯仿.

1.3 器件制备与测试

器件的结构为ITO/PEDOT:PSS + PFI (40 nm)/ EML (50 nm)/TSPO1 (8 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). 器件制备过程为: 先用去离 子水清洗经表面活性剂清理过的ITO导电玻璃, 并在120℃的烘箱中烘干.冷却后,经过紫外臭 氧(UVO)处理20 min. 随后,将体积比3:2混合的 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT: PSS Bayron P VP AI 4083)和全氟离聚物(PFI)溶 液以 5000 r·min⁻¹, 40 s 的条件旋涂在 ITO 基片 上,并在120℃的烘箱中退火1h,冷却后转移 至手套箱中.然后,将单一白光高分子P010~P07 5和1,3-二咔唑基苯(mCP)按质量比3:17溶解在精 制氯苯中, 配制成 10 mg·mL⁻¹的溶液, 并以 1800 r·min⁻¹, 60 s 的条件旋涂在 PEDOT: PSS+PFI 上,经100℃退火10min制备了发光层EML薄膜. 最后,将基片转移到真空镀膜机,在<4×10⁻⁴ Pa 真空度下,用石英晶体振荡器监测控制分别蒸镀 8 nm 的二苯基(4-(三苯基硅烷基)苯基)氧膦 (TSPO1)、50 nm的1,3,5-三((3-吡啶基)-3-苯基) 苯(TmPyPB)、1 nm的氟化锂(LiF)和100 nm的Al 阴极. 电流密度-电压-亮度特性曲线通过配有校 准过的硅光电二极管测量装置(Keithley公司生产 的2400型和2000型)进行测定.使用分光光度计 (CS2000型)测定了电致发光 EL 光谱、CIE 色坐 标、显色指数 CRI 以及相关色温 CCT. 在朗伯辐 射分布理想条件下,通过EL光谱、亮度和电流 密度计算出外量子效率 EQE. 所有测试均在空气 中进行.

1.4 单一白光高分子的合成

1.4.1 中间体和单体的制备

2,7-二溴-10-(二甲基(2-甲基丙-2-基)甲硅基)-9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(中间体1): 在氢气 环境下,将2,7-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶 (6.7 g, 20 mmol)和氢化钠(60%分散于石蜡,1.6 g, 40 mmol)加入三颈烧瓶.冰水浴的条件下加入精 制的THF约200 mL,随后加热到60 ℃并继续反 应1 h.冷却到室温后加入经过脱气的叔丁基二甲 基氯硅烷的 THF 溶液(1.667 mol·L⁻¹, 30 mL)并重 新加热至 60 ℃反应 12 h. 一般后处理过程为:反 应体系降至室温后倒入盛有 400 mL 去离子水的 烧杯中,再加入 100 mL DCM 并充分搅拌.分液 后有机相再用去离子水洗 2 次,再经浓缩、柱色 谱分离、蒸发后完成.其中,柱色谱所用洗脱剂 为石油醚(PE).最终,得到无色透明液体 6.2 g, 产率 64%.¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, *δ*): 7.43 (d, *J*=2.3 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J*=8.5, 2.3 Hz, 2H), 6.99 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 1.22 (s, 15H), 0.14 (s, 6H).

10-(二甲基(2-甲基丙-2-基)甲硅基)-9,9-二甲 基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶(中间体 2): 氢气环 境下,在三颈烧瓶中将中间体 1 (4.8 g, 10 mmol) 溶于 100 mL 的 THF 中并将烧瓶置于干冰-丙酮浴 中降温至-78 °C.在 30 min 时间内逐滴加入叔丁 基锂的正己烷溶液(1.3 mol·L⁻¹, 46 mL)并继续反 应 30 min.逐滴加入溴辛烷(19 g, 0.10 mol),反应 3 h后置于室温反应过夜.经过一般后处理过程后 (其中,柱色谱所用洗脱剂为PE),得到无色透明 液体 4.8 g,产率 88%.¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, *δ*): 7.13 (d, *J*=1.9 Hz, 2H), 7.02 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 6.91 (dd, *J*=8.1, 1.9 Hz, 2H), 2.56 (t, *J*=7.8 Hz, 4H), 1.56 (qui, *J*=7.4, 4H), 1.34~1.20 (m, 29H), 0.87 (t, *J*=7.0 Hz, 6H), 0.15 (s, 6H).

9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶(中间体 3): 在三颈烧瓶中溶解中间体 2 (5.5 g, 10 mmol)于100 mL的THF中,逐滴加入四正丁基氟化铵的THF溶液(1.0 mol·L⁻¹, 15 mL),反应 2 h. 经过一般处理步骤后(其中,柱色谱所用洗脱剂为PE),得到无色透明液体 4.0 g,产率 92%. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.55 (s, 1H), 7.09 (d, *J*=1.3 Hz, 2H), 6.82 (dd, *J*=8.0, 1.3 Hz, 2H), 6.65 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.46 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 1.50 (qui, *J*=6.7 Hz, 4H), 1.44 (s, 6H), 1.31~1.16 (m, 20H), 0.86~0.80 (m, 6H).

6-溴-2-(4-(三甲基甲硅基)苯基)-2,3-二氢-1*H*-苯并[*de*]异喹啉-1,3-二酮(中间体4): 氢气环境下,在三颈烧瓶中加入4-(三甲基甲硅基)苯胺(5.0g,30 mmol)、4-溴-1,8-萘二甲酸酐(8.3g,30 mmol)以及咪唑(20g). 加入氯仿(CHCl₃)约200 mL并加热到90 ℃反应12 h.经过一般处理步骤后(其中,柱色谱所用洗脱剂为*V*_{PE}/*V*_{DCM} = 3/1),得到白色固体11 g,产率85%. ¹H-NMR (500 MHz,

6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶-10-基)-2-(4-(三甲基甲硅基)苯基)-2,3-二氢-1H-苯并 [de]异喹啉-1,3-二酮(中间体5): 氩气环境下, 在三 颈烧瓶中加入中间体4 (0.89 g, 2.1 mmol)、中间体 **3** (1.0 g, 2.3 mmol), Pd₂(dba)₃ (96 mg, 0.11 mmol), [HP(t-Bu)₃]+[BF₄]- (0.15 g, 0.53 mmol)和 t-BuONa (0.32 g, 3.4 mmol). 加入精制 Tol 约 30 mL 并加热 到105 ℃反应12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为V_{PE}/V_{DCM}=3/1),得到红色固 体 1.5 g, 产率 92%. ¹H-NMR (500 MHz, DMSOd₆, δ): 8.73 (d, J=7.6 Hz, 1H), 8.54 (dd, J=7.2, 1.0 Hz, 1H), 7.96 (dd, J=8.5, 1.0 Hz, 1H), 7.94 (d, J= 7.7 Hz, 1H), 7.82 (dd, J=8.4, 7.3 Hz, 1H), 7.71 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 7.43 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.38 (d, J= 1.8 Hz, 2H), 6.69 (dd, J=8.4, 1.8 Hz, 2H), 5.79 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 2.47 (t, J=7.8 Hz, 4H), 1.75 (d, J= 40.2 Hz, 6H), 1.51 (qui, J=6.7 Hz, 4H), 1.31~1.16 (m, 20H), 0.84 (t, J=6.9 Hz, 6H), 0.34 (s, 9H).

6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶-10-基)-2-(4-碘苯基)-2,3-二氢-1H-苯并[de]异喹啉-1, 3-二酮(中间体6): 氩气环境下, 在三颈烧瓶中 将中间体5(1.5g, 1.9 mmol)溶于100 mL的DCM 中并将烧瓶置于干冰-丙酮浴中降温至-78℃.迅 速加入1.5 mL液体一氯化碘(约4.7 g)并继续反应 10 min. 将反应体系迅速倒入含有 10 g 亚硫酸钠 的100 mL水溶液中迅速搅拌淬灭反应. 后续按照 一般步骤处理后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为 V_{PE}/V_{DCM}=3/1),得到红色固体1.3g,产率82%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8.84 (d, J=7.7 Hz, 1H), 8.67 (dd, J=7.2, 0.8 Hz, 1H), 8.13 (dd, J=8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.91 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.82 (d, J= 7.7 Hz, 1H), 7.66 (dd, J=8.3, 7.4 Hz, 1H), 7.33 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.12 (d, J=8.5 Hz, 2H), 6.67 (dd, J= 8.4, 1.7 Hz, 2H), 5.86 (d, J=8.3 Hz, 2H), 2.53 (t, J= 7.8 Hz, 4H), 1.81 (d, J=25.7 Hz, 6H), 1.56 (qui, J= 7.4 Hz, 4H), 1.36~1.20 (m, 20H), 0.87 (t, J=6.9 Hz, 6H).

2-(4-(2,7-二溴咔唑-9-基)苯基)-6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶-10-基)-2,3-二氢-1*H*-苯

并[de]异喹啉-1,3-二酮(中间体7): 氩气环境下, 在三颈烧瓶中加入中间体6 (1.3 g, 1.6 mmol)、 2,7-二溴-9H-咔唑(1.0 g, 3.2 mmol)、CuI (91 mg, 0.48 mmol), K₃PO₄ (1.0 g, 4.8 mmol), (1S,2S)-(+)-1,2-二氨基环己烷(0.27 g, 2.4 mmol). 加入精 制1,4-二氧六环约50 mL并加热到100 ℃反应12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂 为V_{环己烷}/V_{CHCh} = 8/1),得到红色固体 0.93 g,产 率 57%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, *δ*): 8.96 (d, *J*= 7.6 Hz, 1H), 8.77 (dd, J=7.2, 1.0 Hz, 1H), 8.22 (dd, J=8.5, 1.0 Hz, 1H), 7.97 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.94 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.79 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.78~7.74 (m, 3H), 7.70 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.67 (dt, J=8.5, 2.3 Hz, 2H), 7.46 (d, J=8.2 Hz, 4H), 7.44 (dd, J= 8.3, 1.6 Hz, 2H), 7.24 (d, J=8.2 Hz, 4H), 7.12 (dd, J=8.6, 2.1 Hz, 2H), 6.09 (d, J=8.5 Hz, 2H), 2.63 (t, J=7.8 Hz, 4H), 1.94 (d, J=37.7 Hz, 6H), 1.64 (qui, J= 7.5 Hz, 4H), 1.39~1.25 (m, 20H), 0.88 (t, J=7.0 Hz, 6H).

2-(4-(2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼 杂环戊-2-基)咔唑-9-基)苯基)-6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吖啶-10-基)-2,3-二氢-1H-苯并 [de]异喹啉-1,3-二酮(M1): 氩气环境下, 在三颈 烧瓶中加入中间体7(1.0g, 0.98 mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(2.0 g, 7.8 mmol)、 KOAc (0.77 g, 7.1 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (0.14 g, 0.20 mmol). 加入精制 1,4-二氧六环约 50 mL 并加 热到100 ℃反应12 h. 经过一般处理步骤后(其 中, 柱色谱所用洗脱剂为 $V_{\rm PE}/V_{\rm EA}$ =15/1), 得到 红色固体 0.74 g, 产率 68%.¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 8.92 (d, J=7.6 Hz, 1H), 8.74 (d, J= 7.1 Hz, 1H), 8.20~8.15 (m, 3H), 8.03 (s, 2H), 7.88~7.83 (m, 3H), 7.78 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.71 (t, J=7.8 Hz, 1H), 7.66 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.35 (d, J= 1.3 Hz, 2H), 6.71 (dd, J=8.4, 1.3 Hz, 2H), 5.93 (d, J=8.4 Hz, 2H), 2.55 (t, J=7.8 Hz, 4H), 1.83 (d, J= 27.0 Hz, 6H), 1.58 (qui, J=7.3 Hz, 4H), 1.38 (s, 24H), 1.35~1.22 (m, 20H), 0.88 (t, J=6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 164.34, 164.00, 145.42, 140.74, 138.30, 138.07, 135.53, 133.83, 133.22, 132.52, 131.23, 131.08, 130.98, 130.68, 130.42, 129.77, 128.08, 128.00, 127.24, 126.55, 126.45, 125.95, 125.81, 123.75, 122.80, 119.94, 116.42, 113.80, 83.89, 36.15, 35.42, 32.65, 32.33, 31.92, 31.74, 29.51, 29.43, 29.32, 24.92, 22.70, 14.15. MALDI-TOF-MS (m/z) calculated for $C_{73}H_{85}B_2N_3O_6$: 1121.66; Found: 1106.6 [M-CH₃]⁺.

(4-(2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂 环戊-2-基)咔唑-9-基)苯基)(4-(9,9-二辛基-9,10-二 氢吖啶-10-基)苯基)甲酮(**M2**):按照参考文献 [16]报道的方法进行合成.

3,6-二溴-1,2,4,5-四甲基苯(**M3**):通过在二 氯甲烷DCM和甲醇MeOH体积比为1:2的溶液 中,重结晶市售3,6-二溴-1,2,4,5-四甲基苯的方 法得到.

1.4.2 聚合物的制备

参比天蓝光高分子 poly (AcBPCz-TMP):按照参考文献[16]报道的方法进行合成.

参比橙光高分子 poly(AcNICz-TMP): 氩气氛 围下,在Schlenk瓶中加入M1 (0.11 g, 0.10 mmol)、 M3 (29 mg, 0.10 mmol), Xphos-Pd-G3 (4.2 mg, 0.0050 mmol)、碳酸钾水溶液 (2.0 mol·L⁻¹, 1.0 mL) 以及6 mL 四氢呋喃(THF), 在 90 ℃下回流 32 h. 加入含有20mg苯硼酸的2mL的THF溶液进行 封端并反应12h.随后,加入0.50mL溴苯再次封 端并反应12 h. 最后,加入含有1.0g二乙基二硫 代氨基甲酸钠(三水)的10 mL水溶液, 螯合12 h 后溶液经过水洗、分液、色谱柱分离(洗脱剂 为氯仿)、甲醇沉降、正己烷抽提、真空干燥等 步骤得到红色纤维状固体90 mg, 产率91%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9.00~8.80 (m, 1H), 8.79~8.56 (m, 1H), 8.39~8.00 (m, 3H), 7.97~7.64 (m, 4H), 7.64~7.44 (m, 4H), 7.41~7.18 (m, 4H), 6.77~6.46 (m, 2H), 6.03~5.76 (m, 2H), 2.67~2.43 (m, 4H), 2.17~1.94 (m, 9H), 1.90~1.73 (m, 6H), 1.62~1.51 (m, 4H), 1.46~1.40 (m, 3H), 1.37~1.21 (m, 20H), 0.97~0.80 (m, 6H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 164.13, 164.01, 163.79, 163.74, 145.32, 141.69, 141.28, 141.13, 141.00, 138.27, 138.10, 135.48, 135.43, 133.76, 133.60, 133.44, 133.16, 132.96, 132.48, 132.36, 132.10, 131.96, 131.16, 131.01, 130.69, 130.63, 130.34, 129.71, 128.02, 127.96, 127.63, 127.42, 126.51, 125.92, 125.82, 123.75, 122.80, 122.20, 121.95, 120.06, 113.76, 110.68, 36.12, 36.06, 35.40, 35.35, 32.59, 32.47, 32.37, 31.89, 31.71, 29.49, 29.41, 29.30, 26.91, 22.68, 18.41, 18.27, 14.12.

单一白光高分子 P010~P075: 令红光单体摩 尔含量比为x, 氩气氛围下在 Schlenk 瓶中加入 **M1** (0.27x mmol)、**M2** (0.27×(1-x) mmol)、**M3** (79 mg, 0.27 mmol)、Sphos (5.5 mg, 0.014 mmol)、 Pd₂(dba)₃ (2.5 mg, 0.0027 mmol)、2滴 Aliquat 336 (约 50 mg)、碳酸钾水溶液 (2.0 mol·L⁻¹, 2.0 mL) 以及 5 mL 的 Tol, 在 100 °C下反应 6 h. 加入含有 35 mg 苯硼酸的 3 mL 的 Tol 溶液进行封端并反应 12 h. 随后, 加入 0.50 mL 溴苯再次封端并反应 12 h. 最后, 加入含有 1.0 g二乙基二硫代氨基甲 酸钠(三水)的 10 mL 水溶液, 螯合 12 h 后溶液经 过水洗、分液、色谱柱分离(洗脱剂为 DCM)、 甲醇沉降、正己烷抽提、真空干燥等步骤得到纤 维状固体.

P010: 黄色聚合物 (0.21 g, 产率 87%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9.16~7.25 (m, 11.4H), 7.24~5.40 (m, 11.4H), 2.17~1.53 (m, 10.6H), 1.28~0.78 (m, 36.2H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 194.78, 194.68, 158.04, 146.07, 146.00, 141.89, 141.73, 141.22, 140.78, 139.51, 137.01, 135.52, 134.49, 134.27, 132.75, 132.10, 131.94, 131.75, 129.46, 129.03, 128.23, 127.54, 126.52, 126.33, 126.27, 122.63, 122.52, 122.33, 120.81, 120.61, 120.37, 116.28, 113.85, 110.71, 110.66, 46.03, 46.01, 44.12, 44.06, 31.83, 30.11, 29.37, 29.29, 24.92, 22.64, 18.24, 14.11.

P025: 橙色聚合物 (0.21 g, 产率 86%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9.44~7.25 (m, 11.4H), 7.24~5.39 (m, 11.4H), 2.13~1.76 (m, 6.8H), 1.29~0.78 (m, 40.0H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 194.83, 194.67, 146.14, 146.10, 146.00, 141.84, 141.73, 141.47, 141.27, 140.78, 137.01, 136.92, 135.52, 134.09, 132.76, 132.45, 132.10, 131.95, 131.88, 131.73, 128.83, 127.54, 126.76, 126.52, 126.35, 126.28, 122.62, 122.34, 120.60, 120.39, 120.33, 114.07, 113.86, 110.65, 110.63, 46.34, 46.03, 45.94, 44.12, 44.10, 44.02, 31.83, 30.11, 29.37, 29.29, 24.91, 22.64, 18.24, 14.11.

P050: 橙色聚合物 (0.21 g, 产率 88%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9.24~7.23 (m, 15.6H), 7.23~6.00 (m, 7.4H), 2.12~1.91 (m, 6.0H), 1.33~0.76 (m, 41.8H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 193.66, 193.64, 145.02, 144.98, 140.85, 140.70, 140.64, 140.17, 139.75, 135.98, 135.90, 134.49, 133.76, 131.73, 131.08, 130.92, 130.90, 130.72, 128.44, 127.80, 127.30, 126.52, 125.49, 125.31, 125.25, 124.60, 121.57, 121.31, 119.58, 119.34, 112.82, 109.62, 45.01, 43.10, 42.98, 30.81, 29.09, 28.68, 28.34, 28.27, 25.89, 23.90, 21.62, 17.21, 17.08, 16.65, 13.09.

P075: 红色聚合物 (0.22 g, 产率 90%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 9.47~7.24 (m, 10.6H), 7.23~4.92 (m, 12.1H), 2.12~1.89 (m, 4.8H), 1.63~0.70 (m, 40.6H). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 194.81, 146.13, 146.09, 146.04, 141.77, 141.41, 141.28, 141.14, 140.82, 137.17, 137.04, 135.58, 135.51, 134.54, 132.80, 132.14, 131.99, 131.80, 129.78, 128.87, 127.59, 126.56, 126.32, 122.78, 122.56, 122.38, 120.65, 120.33, 113.90, 110.75, 110.68, 46.08, 44.16, 44.05, 31.87, 30.15, 29.40, 29.33, 24.96, 22.68, 18.28, 14.15.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

单一白光高分子P010~P075的合成路线如示

意图1所示.单体M1是由中间体6和2,7-二溴咔 唑通过选择性C-N偶联反应,然后硼酯化制备 得到; 单体M2按照我们之前报道的方法合成^[16]; 单体 M3 直接购买并重结晶得到. 基于这些单体 并调控它们之间的投料比例,采用Pd2(dba)3/S-Phos或Pd-Xphos-G3作为催化体系,通过Suzuki 聚合反应,我们合成了单一白光高分子P010~ P075以及参比高分子天蓝光 poly(AcBPCz-TMP) 和橙光 poly(AcNICz-TMP). 其中, poly(AcNICz-TMP)由于溶解性的制约,使用四氢呋喃作为反 应溶剂.凝胶渗透色谱(GPC)测得所有高分子的 数均分子量(M_n)和分子量分布(PDI)分别为15.5~ 86.3 kDa和2.33~3.58 (表1). 同时,所有聚合物的 热分解温度均高于390 ℃ (图2(a)),且在250 ℃ 以下没有观察到明显的玻璃化转变行为,表明它 们具有良好的热稳定性.

利用循环伏安法,可以测定高分子的HOMO 和LUMO能级.在正向和负向扫描过程中,所有高 分子均观测到准可逆的氧化还原行为(图2(b)).对 于参比高分子poly(AcBPCz-TMP)和poly(AcNICz-TMP),两者同样采用吖啶作为电子给体,故 HOMO能级十分相近,分别为-5.40和-5.33 eV. 但是,1,8-萘二甲酰亚胺比二苯基甲酮具有更强 的接受电子能力,故LUMO能级从poly(AcBPCz-





Scheme 1 Synthetic route of single white-emitting polymers. Reagents and conditions: (i) TBSCl, NaH, THF, 50 °C; (ii) t-BuLi, C₈H₁₇Br, THF, -78 °C; (iii) $[(n-Bu)_4N]^+F^-$, THF, 25 °C; (iv) imidazole, chloroform, 90 °C; (v) Pd₂(dba)₃, [HP(*t*-Bu)₃]⁺- [BF₄]⁻, *t*-BuONa, Tol, 105 °C; (vi) ICl, CH₂Cl₂, -78 °C; (vii) CuI, 2,7-dibromo-carbazole, (1S,2S)-(+)-1,2-diaminocyclohexane, K₃PO₄, 105 °C; (viii) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-dioxane, bis(pinacolato)diboron, 100 °C; (ix) Pd-Xphos-G3, K₂CO₃, THF/H₂O, 90 °C for poly(AcNICz-TMP), and Pd₂(dba)₃, S-Phos, K₂CO₃, Aliquat 336, Tol/H₂O, 100 °C for other polymers. Phenylboronic acid and bromobenzene were used as end-capping agents, respectively.

Table 1 Photophysical, electrochemical and thermal properties of P010–P075 compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly-
(AcNICz-TMP).

Polymer	λ_{abs}^{a}	$\lambda_{\rm PL}{}^{\rm b}$	$\tau_{\rm p}/\tau_{\rm d}$ c	$p_{\rm PL}^{\rm c}$ $\Phi_{\rm PL}^{\rm f}$ HOMO/ M		$M_{\rm n}{}^{\rm h}$		T _d ⁱ
	(nm)	(nm)	(ns/µs)	(%)	LUMO ^g (eV)	(kDa)	PDI ⁿ	(°C)
poly(AcBPCz-TMP)	413, 340, 326, 304	493	26.3/7.1	65.7 (97.8)	-5.40/-2.96	65.9	2.57	392
P010	414, 340, 327, 304	492, 590	15.9/3.8	49.8 (56.2)	-5.39/-3.04	78.7	2.33	389
			$24.2/5.4^{d}$					
P025	414, 339, 327, 304	490, 591	13.6/2.8	28.8 (47.7)	-5.42/-3.00	86.3	3.58	389
			$23.2/5.0^{d}$					
P050	413, 339, 327, 304	486, 603	10.2/2.0	18.7 (31.8)	-5.37/-2.97	50.0	2.38	393
			22.5/4.7 d					
P075	414, 340, 237, 304	482, 602	8.1/1.4	8.3 (19.1)	-5.32/-2.97	62.0	2.65	394
			22.6/4.1 d					
poly(AcNICz-TMP)	496, 353, 330, 306	624	16.9/1.1 e	3.5 (7.0)	-5.33/-3.43	15.5	2.83	426

^a Measured in toluene solution (10^{-5} mol·L⁻¹); ^b Measured in neat films; ^c τ_p and τ_d are the prompt and delayed fluorescence lifetimes estimated from the film transient PL spectra detected at 490 nm under argon atmosphere with an excitation wavelength of 375 nm; ^d Detected at 600 nm; ^e Detected at 624 nm; ^f Absolute PLQY measured in neat films and in 15 wt% doped mCP films (in bracket) under nitrogen atmosphere with an integrating sphere; ^g HOMO and LUMO energy levels estimated from the onset values of the first oxidation and reduction waves in the cyclic voltammetry curves; ^h Calculated from gel permeation chromatography with narrowly distributed polystyrene as the standard sample; ⁱ Decomposition temperature (defined as the temperature at which the remaining mass in the TGA curve is 95%).



Fig. 2 Thermogravimetric analysis (a) and cyclic voltammetry characteristics (b) of P010–P075 compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP).

TMP)的-2.96 eV降低到 poly(AcNICz-TMP)的-3.43 eV.对于单一白光高分子P010~P075,由于 共聚物中天蓝光 TADF 单元 AcBPCz 占据主导, 而橙光 TADF 单元 AcNICz 的比例不超过 7.5%, 故它们表现出类似天蓝光高分子 poly(AcBPCz-TMP)的电化学性能,相应HOMO和LUMO能级 分别为-5.32~-5.42 eV和-2.97~-3.04 eV.

2.2 光物理性能

图 3(a)和 3(b)分别给出了高分子甲苯溶液中的紫外-可见吸收光谱和薄膜状态下的光致发光 (PL)光谱.相较于参比高分子 poly(AcBPCz-TMP) 和 poly(AcNICz-TMP),单一白光高分子 P010~ P075 呈现出 3 个可见的吸收峰:位于 400 nm 以 下的强吸收峰来自主链骨架、天蓝光 TADF 单元 AcBPCz 和橙光 TADF 单元 AcNICz 的 *π*-*π**和 n-*π** 本征吸收;位于400~480 nm之间的较弱吸收峰 来自高含量AcBPCz中的电荷转移(CT)吸收;位 于480~600 nm之间的极弱吸收峰来自低含量 AcNICz中的CT吸收.与之对应,P010~P075均 实现了双峰发射,能够很好地与参比高分子poly-(AcBPCz-TMP)和 poly(AcNICz-TMP)的PL光谱 相吻合.也就是说,P010~P075中的天蓝光部分来 自AcBPCz单元,最大发射峰为482~492 nm^[16]; 橙光部分来自AcNICz单元,最大发射峰为590~ 603 nm^[23].从P010到P075,随着橙光TADF单元 AcNICz含量的增加,AcBPCz和AcNICz之间的 能量转移效率增加,使得天蓝光发射逐渐减弱, 而橙光发射逐渐增强.此外,由于橙光单元间聚 集导致的发光淬灭^[24],膜态荧光量子效率从 P010的49.8%迅速下降至P075的8.3%.



Fig. 3 Photophysical properties of P010–P075 compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP): (a) UV-Vis absorption spectra in toluene; (b) PL spectra in neat films (Inset: enlarged CT absorption band in the range of 390–600 nm). (The online version is colorful.)

为了验证这种能量转移,将检测波长分别 设定为490和600nm(对应天蓝光TADF单元 AcBPCz和橙光TADF单元AcNICz的最大发射), 测试了P010~P075在氩气条件下的瞬态荧光光谱 (图4).从图4(a)中可以看出,相比于天蓝光高分 子poly(AcBPCz-TMP),P010~P075在490nm处 的延迟荧光组分明显减少.当橙光TADF单元 AcNICz的含量从1%逐渐增加到7.5%,延迟组 分随之降低,相应延迟荧光寿命从P010的3.8 µs 衰减到P075的1.4 μs (表1). 这说明,在单一白光 高分子P010~P075中,存在一定程度从天蓝光 TADF单元AcBPCz到橙光TADF单元AcNICz的 能量转移.并且它们之间的能量转移程度可以 通过AcNICz的含量来调控,以实现AcBPCz和 AcNICz的同时发射,最终实现白光.同时,相 比于橙光高分子poly(AcNICz-TMP),P010~P075 在600 nm处的延迟荧光组分明显增加,进一步 验证了这种能量转移的存在(图4(b)).



Fig. 4 Transient decay spectra of P010–P075 detected at 490 nm (a) and 600 nm (b) compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP).

2.3 器件性能

为了研究单一白光高分子 P010~P075 的电致 发光(EL)性质,组装了溶液加工型 OLED,器件 结构为ITO/PEDOT:PSS+PFI (40 nm)/EML (50 nm)/ TSPO1 (8 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm).其中,PFI 修饰的 PEDOT:PSS 作为空 穴注入层,TSPO1 作为空穴阻挡层,TmPyPB 作 为电子传输层,LiF 作为电子注入层.同时,发光 层(EML)由单一白光高分子 P010~P075 以15 wt% 的浓度掺杂在主体材料 mCP 中组成.这是因为, 和纯膜相比,掺杂膜的荧光量子效率有了大幅度 的提升(表1).

图5(a)~5(d)分别给出了器件的电致发光光谱、 电流密度-电压-亮度曲线、外量子效率(EQE)和 电流效率(CE)以及功率效率(PE)随亮度的变化曲 线,器件性能列于表2中.从图中可以看出,橙光 TADF单元AcNICz的引入,几乎不改变载流子的 传输和复合途径,导致P010~P075表现出相近的 电流密度-电压曲线(图5(a)).但是,在相同的驱动 电压下,亮度随着AcNICz含量的增加而逐渐降 低.而且,器件最大亮度从P010的8745 cd/m²显 著地减少到P010的3636 cd·m⁻² (图5(b)).这和膜 态荧光量子效率的变化趋势相一致.与之对应, 最大外量子效率、最大电流效率和最大功率效率 分别从P010的6.4%、16.8 cd·A⁻¹和10.6 lm·W⁻¹ 减少到P075的3.0%、5.4 cd·A⁻¹和3.7 lm·W⁻¹ (图5(c)~5(d)).

如图5(d)所示,P010~P075的电致发光光谱和PL光谱类似,同样具有AcNICz含量依赖性.随着AcNICz含量的增加,色坐标从P010的(0.32,0.50)逐渐移动到P075的(0.47,0.44).也就是说,P010实现了冷白光发射,相应显示指数CRI和色温CCT分别为58和5910K(表2),适合用在办公室、学习室等需要提高注意力和工作效率的场所.P075实现了暖白光发射,相应显示指数CRI和色温CCT分别为87和2797K,适合用在卧室、客厅等需要舒适温馨氛围和放松身心的场所^[25~27].

值得注意的是,P010~P075中橙光单元的含量高达1%~7.5%之间,相比之前报道的单一白



Fig. 5 Device performance for P010–P075: (a) current density-voltage-luminance characteristics; (b) external quantum efficiency as a function of luminance; (c) current efficiency and power efficiency as a function of luminance; (d) EL spectra at 1000 cd \cdot m⁻².

Device	IZ a	τ h	Maximum	Maximum value/at 1000 cd·m ⁻²				
	V_{on}^{u}	$L_{\rm max}$ (ad m^{-2})	CE °	PE ^d	EQE °	(x, y)	CRI ^g	CCT ^h (K)
	(•)	(cu·m)	$(cd \cdot A^{-1})$	$(lm \cdot W^{-1})$	(%)			
P010	3.6	8745	16.8/15.0	10.6/7.2	6.4/5.7	(0.32, 0.50)	58	5910
P025	3.6	7560	12.8/10.8	7.6/4.7	5.2/4.4	(0.35, 0.48)	68	5297
P050	3.6	4558	7.5/5.7	5.5/2.3	3.7/2.8	(0.42, 0.45)	81	3733
P075	3.8	3636	5.4/3.7	3.7/1.5	3.0/2.1	(0.47, 0.44)	87	2797

Table 2Device performance of the single white-emitting polymers P010–P075.

^a Turn-on voltage at 1 cd·m⁻²; ^b Maximum luminance; ^c Current efficiency; ^d Power efficiency; ^e External quantum efficiency; ^f CIE at 1000 cd·m⁻²; ^g Color rendering index at 1000 cd·m⁻²; ^h Correlated color temperature at 1000 cd·m⁻².

光高分子增加了1~2个数量级^[21,22].这可能是由 于橙光高分子 poly(AcNICz-TMP)的吸收和天蓝 光高分子 poly(AcBPCz-TMP)的发射之间光谱重 叠弱(图3),在一定程度上制约从天蓝光 TADF 单元 AcBPCz 到橙光 TADF 单元 AcNICz 的能量 转移.因此,为了获得白光,能够提升单一白光 高分子中长波长染料的含量,最终有利于克服合 成过程中的批次重复性问题.

3 结论

基于 TADF 小分子直接聚合的分子设计原则,采用 AcBPCz 作为天蓝光 TADF 单元、AcNICz 作为橙光 TADF 单元和 TMP 作为连接单元,设计合成了系列单一白光高分子 P010~P075 通过调控 AcNICz 的含量,可以实现从 AcBPCz 到 AcNICz 的部分能量转移,最终所有单一白光

高分子均获得了高性能的白光发射.同时,光色 可以从冷白光转变到暖白光,适用不同照明场景 的需求.上述结果表明,TADF小分子直接聚合是一种构建单一白光高分子的有效途径.

REFERENCES

- 1 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12), 913–915.
- 2 Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, **1998**, 395, 151–154.
- 3 Ma, Y. G.; Zhang, H. Y.; Shen, J. C.; Che, C. M. Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synth. Met.*, **1998**, 94(3), 245–248.
- 4 Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492(7428), 234–238.
- 5 邵世洋, 丁军桥, 王利祥. 高分子发光材料研究进展. 高分子学报, 2018, (2), 198-216.
- 6 Hong, G.; Gan, X. M.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. A brief history of OLEDs-emitter development and industry milestones. *Adv. Mater.*, 2021, 33(9), e2005630.
- 7 Adachi, C. Third-generation organic electroluminescence materials. Jpn. J. Appl. Phys., 2014, 53(6), 060101.
- 8 Jiang, T. C.; Liu, Y. C.; Ren, Z. J.; Yan, S. K. The design, synthesis and performance of thermally activated delayed fluorescence macromolecules. *Polym. Chem.*, 2020, 11(9), 1555–1571.
- 9 Liu, Y. C.; Li, C. S.; Ren, Z. J.; Yan, S. K.; Bryce, M. R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3(4), 18020.
- 10 Yang, Z. Y.; Mao, Z.; Xie, Z. L.; Zhang, Y.; Liu, S. W.; Zhao, J.; Xu, J. R.; Chi, Z. G.; Aldred, M. P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3), 915–1016.
- 11 Yan, L. B.; Su, N.; Yang, Y.; Li, X.; Sun, J.; Wang, S. M.; Zhao, L.; Ding, L. M.; Ding, J. Q. TADF polymer enables over 20% EQE in solution-processed green fluorescent OLEDs. *SmartMat*, **2024**, doi: 10.1002/smm2.1272.
- 12 Su, N.; Chen, B. T.; Ding, J. Q. Two birds with one stone: polymerized thermally activated delayed fluorescence small molecules. *Chem. A Eur. J.*, **2024**, doi: 10.1002/chem.202304095.
- 13 Kim, H. J.; Lee, C.; Godumala, M.; Choi, S.; Park, S. Y.; Cho, M. J.; Park, S.; Choi, D. H. Solution-processed thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes using a new polymeric emitter containing non-conjugated cyclohexane units. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(11), 1318–1326.
- 14 Liu, X. R.; Rao, J. C.; Li, X. F.; Wang, S. M.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. Teaching an old poly(arylene ether) new tricks: efficient blue thermally activated delayed fluorescence. *iScience*, **2019**, 15, 147–155.
- 15 Philipps, K.; Ie, Y.; van der Zee, B.; Png, R. Q.; Ho, P. K. H.; Chua, L. L.; del Pino Rosendo, E.; Ramanan, C.; Wetzelaer, G. J A. H.; Blom, P. W. M.; Michels, J. J. Role of linker functionality in polymers exhibiting main-chain thermally activated delayed fluorescence. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(19), 2200056.
- 16 Rao, J. C.; Liu, X. R.; Li, X. F.; Yang, L. Q.; Zhao, L.; Wang, S. M.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. Bridging small molecules to conjugated polymers: efficient thermally activated delayed fluorescence with a methyl-substituted phenylene linker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(3), 1320–1326.
- 17 Liu, S.; Tian, Y. T.; Yan, L. B.; Wang, S. M.; Zhao, L.; Tian, H. K.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. Color tuning in thermally activated delayed fluorescence polymers with carbazole and tetramethylphenylene backbone. *Macromolecules*, 2023, 56(3), 876–882.
- 18 Li, X.; Yan, L. B.; Liu, S.; Wang, S. M.; Rao, J. C.; Zhao, L.; Tian, H. K.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. Polymerized thermally activated delayed-fluorescence small molecules: long-axis polymerization leads to a nearly concentrationindependent luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(19), e202300529.
- 19 Long, Y. B.; Chen, X. J.; Wu, H. Y.; Zhou, Z. X.; Babu, S. S.; Wu, M. M.; Zhao, J.; Aldred, M. P.; Liu, S. W.; Chen, X. D.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Zhang, Y. Rigid polyimides with thermally activated delayed fluorescence for polymer lightemitting diodes with high external quantum efficiency up to 21. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(13), 7220–7226.
- 20 Chen, T. H.; Chen, Z. X.; Ni, F.; Xie, G. H.; Yang, C. L. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence polymers by using a conjugation-confined poly(aryl ether) main chain. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(16), 2490–2497.
- 21 王利祥, 景遐斌, 王佛松. 单一高分子白光材料. 高分子学报, 2009, (10), 980-991.

- 22 Wang, T.; Song, X. F.; Huang, Z. Y.; Miao, J. S.; Chen, Z. X.; Cheng, Y. X.; Yang, C. L. Color-tunable TADF conjugated polymers toward voltage-regulating white OLEDs for intelligent lighting. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 2303067.
- 23 Zeng, W. X.; Lai, H. Y.; Lee, W. K.; Jiao, M.; Shiu, Y. J.; Zhong, C.; Gong, S. L.; Zhou, T.; Xie, G. H.; Sarma, M.; Wong, K. T.; Wu, C. C.; Yang, C. L. Achieving nearly 30% external quantum efficiency for orange-red organic light emitting diodes by employing thermally activated delayed fluorescence emitters composed of 1,8-naphthalimide-acridine hybrids. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(5), 1704961.
- 24 Hoffmann, R.; Wilker, C. N.; Eisenstein, O. On coupling carbenes and carbynes. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104(2), 632-634.
- Zou, J. H.; Wu, H.; Lam, C. S.; Wang, C. D.; Zhu, J.; Zhong, C. M.; Hu, S. J.; Ho, C. L.; Zhou, G. J.; Wu, H. B.; Choy, W. C. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Wong, W. Y. Simultaneous optimization of charge-carrier balance and luminous efficacy in highly efficient white polymer light-emitting devices. *Adv. Mater.*, 2011, 23(26), 2976–2980.
- 26 Kamtekar, K. T.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs). Adv. Mater., 2010, 22(5), 572–582.
- 27 Wang, S. M.; Yang, Q. Q.; Zhang, B. H.; Zhao, L.; Xia, D. B.; Ding, J. Q.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X. Improving the power efficiency of solution-processed phosphorescent WOLEDs with a self-host blue iridium dendrimer. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(23), 1700514.

Research Article

Synthesis and Characterization of Single White-emitting Polymers Based on Polymerized Thermally Activated Delayed Fluorescence Small Molecules

 Shen Liu^{1,2}, Xue Li^{1,2}, Lei Zhao¹, Shu-meng Wang¹, Hong-kun Tian^{1,2*}, Jun-qiao Ding^{1,2,3*}, Li-xiang Wang^{1,2} (¹State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)
(²School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026) (³School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract Based on polymerized thermally activated delayed fluorescence (TADF) small molecules, a series of single white-emitting polymers named P010–P075 have been designed and synthesized by using acridine-benzophenone-carbazole (AcBPCz) as the sky-blue TADF moiety, acridine-naphthalimide-carbazole (AcNICz) as



* Corresponding authors: Hong-kun Tian, E-mail:hktian@ciac.ac.cn

Jun-qiao Ding, E-mail: dingjunqiao@ynu.edu.cn

the orange TADF moiety and tetramethylbenzene as the linker between them. After a modulation of the AcNICz content in the range of 1%–7.5%, a part energy transfer can happen from AcBPCz to AcNICz. Consequently, P010–P075 all display a dual spectral profile in the photoluminescence (PL): the sky-blue emission peaked at 482–492 nm is from AcBPCz, while the orange emission peaked at 590–602 nm is from AcNICz. And the ratio of sky-blue to orange emission together is found to be decreased gradually with the increasing content of AcNICz. The corresponding solution-processed OLEDs achieve a bright white electroluminescence (EL), revealing a maximum current efficiency of $5.4-16.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ and a maximum external quantum efficiency of 3.0%–6.4%. Noticeably, the EL is obviously dependent on the AcNICz content, consistent with the PL counterparts. Ongoing from P010 to P075, the Commission Internationale d'Eclairage (CIE) coordinates are shifted from (0.32, 0.50) to (0.47, 0.44) and the correlated color temperature (CCT) is reduced from 5910 K to 2797 K. The obtained cold white EL for P010 and warm white EL for P075 are believed to be applicable for different lighting scenes.

Keywords Organic light-emitting diode, Thermally activated delayed fluorescence polymers (TADF), Single white-emitting polymers, Polymerized TADF small molecules, Emissive color