

· 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 燊^{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小分子直接聚合的分子设计原则, 采用吡啶-二苯甲酮-咪唑(AcBPCz)、吡啶-萘二甲酰亚胺-咪唑(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, 热活化延迟荧光高分子, 单一白光高分子, 热活化延迟荧光小分子直接聚合, 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, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24061

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*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24061

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($\Delta E_{ST} < 0.3$ eV). 在这种情况下, 三线态激子能够借助环境热, 有效地反系间跃迁到单线态, 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, 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, 我们采用吡啶-二苯甲酮-咪唑

2024-02-29 收稿, 2024-04-01 录用,

网络出版; 国家自然科学基金资助项目(基金号 52273198 和 51873205)、

云南省基础研究计划项目(202301BF070001-008)和云南省“兴滇英才支持计划”云岭学者专项.

* 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% ($68.8 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $60.0 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$).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小分子吡啶-萘二甲酰亚胺-咪唑(AcNICz)同时通过连接单元TMP链接在一起,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.

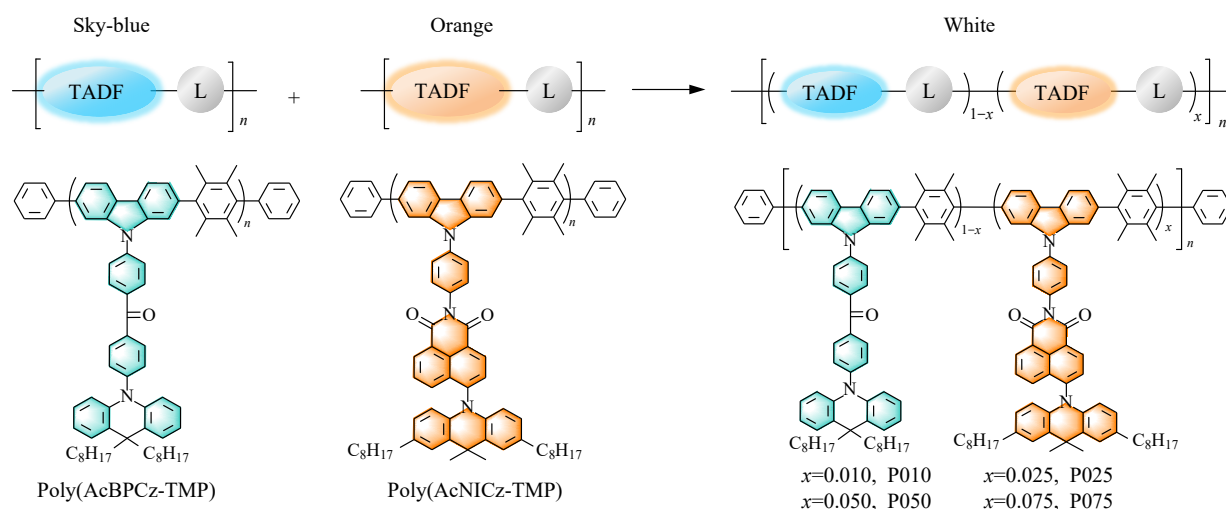


Fig. 1 Design rule of single white-emitting polymers based on polymerized TADF small molecules.

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($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)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(CDCl_3)和氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6).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°C 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 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

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 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 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 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的石英片上,以 1500 r/min 的速度旋涂 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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 τ_1 , τ_2 和 τ_3 .瞬时荧光寿命 τ_p 和延迟荧光寿命 τ_d 分别为 τ_1 以及 τ_2 和 τ_3 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($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为电解质溶液.将 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的聚合物的二氯甲烷(DCM)溶液以 $1000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 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 $0.05 \text{ V}\cdot\text{S}^{-1}$. 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 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 Al 4083)和全氟离聚物(PFI)溶液以 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 s的条件旋涂在ITO基片上, 并在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中退火1 h, 冷却后转移至手套箱中. 然后, 将单一白光高分子P010~P075和1,3-二咪唑基苯(mCP)按质量比3:17溶解在精制氯苯中, 配制成 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液, 并以 $1800 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 60 s的条件旋涂在PEDOT:PSS+PFI上, 经 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火10 min制备了发光层EML薄膜. 最后, 将基片转移到真空镀膜机, 在 $<4\times 10^{-4} \text{ Pa}$ 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)氧磷(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-9,10-二氢吡啶(中间体1): 在氩气环境下, 将2,7-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(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 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 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($1.667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 30 mL)并重新加热至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 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%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7.43 (d, $J=2.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.24 (dd, $J=8.5, 2.3 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 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-9,10-二氢吡啶(中间体2): 氩气环境下, 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 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. 在30 min时间内逐滴加入叔丁基锂的正己烷溶液($1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 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%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7.13 (d, $J=1.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 2H), 6.91 (dd, $J=8.1, 1.9 \text{ Hz}$, 2H), 2.56 (t, $J=7.8 \text{ Hz}$, 4H), 1.56 (qui, $J=7.4$, 4H), 1.34~1.20 (m, 29H), 0.87 (t, $J=7.0 \text{ Hz}$, 6H), 0.15 (s, 6H).

9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吡啶(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($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 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%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ): 8.55 (s, 1H), 7.09 (d, $J=1.3 \text{ Hz}$, 2H), 6.82 (dd, $J=8.0, 1.3 \text{ Hz}$, 2H), 6.65 (d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.46 (t, $J=7.6 \text{ Hz}$, 4H), 1.50 (qui, $J=6.7 \text{ Hz}$, 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): 氩气环境下, 在三颈烧瓶中加入4-(三甲基甲硅基)苯胺(5.0 g, 30 mmol)、4-溴-1,8-萘二甲酸酐(8.3 g, 30 mmol)以及咪唑(20 g). 加入氯仿(CHCl_3)约200 mL并加热到 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为 $V_{\text{PE}}/V_{\text{DCM}} = 3/1$), 得到白色固体11 g, 产率85%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,

DMSO- d_6 , δ): 8.63 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.06 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 0.32 (s, 9H).

6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吲啉-10-基)-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**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)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (96 mg, 0.11 mmol)、 $[\text{HP}(t\text{-Bu})_3]^+[\text{BF}_4]^-$ (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 °C 反应 12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为 $V_{\text{PE}}/V_{\text{DCM}} = 3/1$), 得到红色固体 1.5 g, 产率 92%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 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-9,10-二氢吲啉-10-基)-2-(4-碘苯基)-2,3-二氢-1*H*-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** (1.5 g, 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 °C. 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 $V_{\text{PE}}/V_{\text{DCM}} = 3/1$), 得到红色固体 1.3 g, 产率 82%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 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-(2,7-二溴咪唑-9-基)苯基)-6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吲啉-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-9*H*-咪唑(1.0 g, 3.2 mmol)、CuI (91 mg, 0.48 mmol)、 K_3PO_4 (1.0 g, 4.8 mmol)、(1*S*,2*S*)-(+)-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 °C 反应 12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为 $V_{\text{环己烷}}/V_{\text{CHCl}_3} = 8/1$), 得到红色固体 0.93 g, 产率 57%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 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)咪唑-9-基)苯基)-6-(9,9-二甲基-2,7-二辛基-9,10-二氢吲啉-10-基)-2,3-二氢-1*H*-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** (1.0 g, 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)、 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.14 g, 0.20 mmol). 加入精制 1,4-二氧六环约 50 mL 并加热到 100 °C 反应 12 h. 经过一般处理步骤后(其中, 柱色谱所用洗脱剂为 $V_{\text{PE}}/V_{\text{EA}} = 15/1$), 得到红色固体 0.74 g, 产率 68%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 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 $[M-CH_3]^+$.

(4-(2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)咪唑-9-基)苯基)(4-(9,9-二辛基-9,10-二氢吡啶-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 °C下回流32 h. 加入含有20 mg 苯硼酸的2 mL的THF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, 整合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** (0.27 x mmol)、**M2** (0.27 \times (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, 整合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),

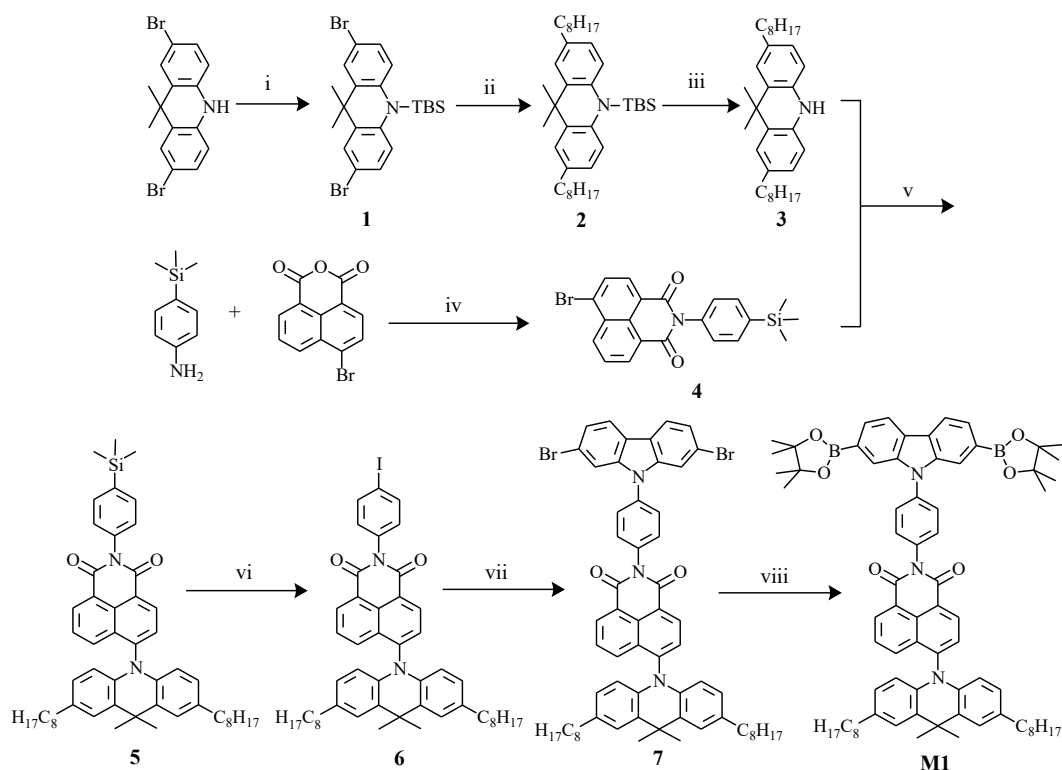
1.33~0.76 (m, 41.8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , δ): 193.66, 193.64, 145.02, 144.98, 140.85, 140.70, 140.64, 140.17, 139.75, 135.98, 135.90, 134.49, 133.76, 131.73, 131.08, 130.92, 130.90, 130.72, 128.44, 127.80, 127.30, 126.52, 125.49, 125.31, 125.25, 124.60, 121.57, 121.31, 119.58, 119.34, 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%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 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

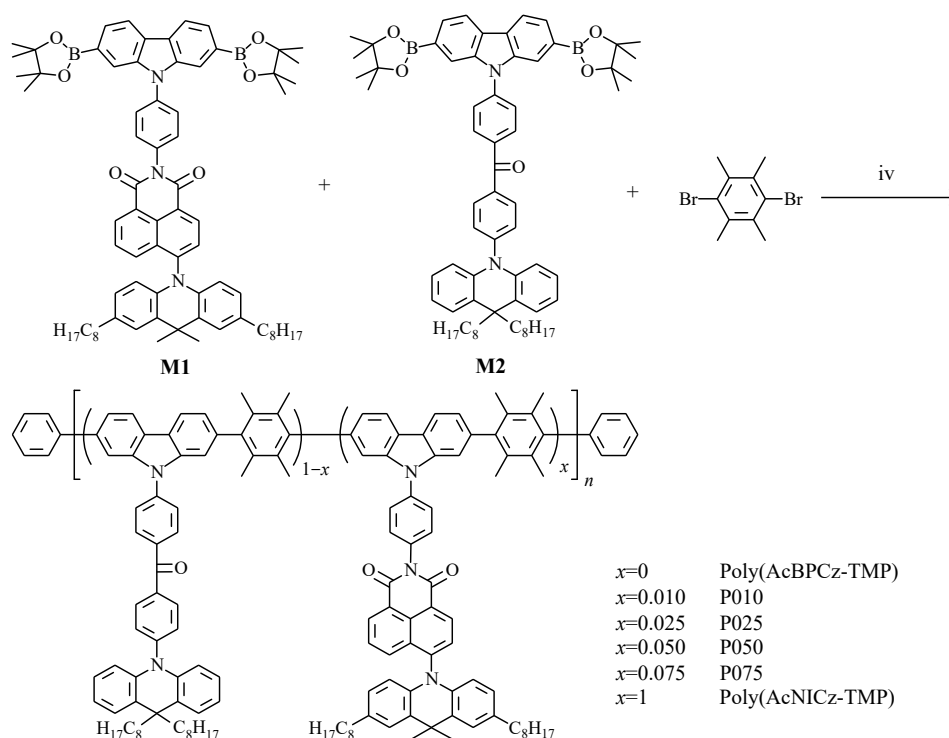
2.1 合成与表征

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^[6]; 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 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{S-Phos}$ 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 °C (图 2(a)), 且在 250 °C 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), 两者同样采用吡啶作为电子给体, 故 HOMO 能级十分相近, 分别为 -5.40 eV 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, (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyclohexane, K₃PO₄, 105 °C; (viii) 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	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{b}}$ (nm)	$\tau_{\text{p}}/\tau_{\text{d}}^{\text{c}}$ (ns/ μ s)	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{f}}$ (%)	HOMO/ LUMO ^g (eV)	M_{n}^{h} (kDa)	PDI ^h	T_{d}^{i} (°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 24.2/5.4 ^d	49.8 (56.2)	-5.39/-3.04	78.7	2.33	389
P025	414, 339, 327, 304	490, 591	13.6/2.8 23.2/5.0 ^d	28.8 (47.7)	-5.42/-3.00	86.3	3.58	389
P050	413, 339, 327, 304	486, 603	10.2/2.0 22.5/4.7 ^d	18.7 (31.8)	-5.37/-2.97	50.0	2.38	393
P075	414, 340, 237, 304	482, 602	8.1/1.4 22.6/4.1 ^d	8.3 (19.1)	-5.32/-2.97	62.0	2.65	394
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%).

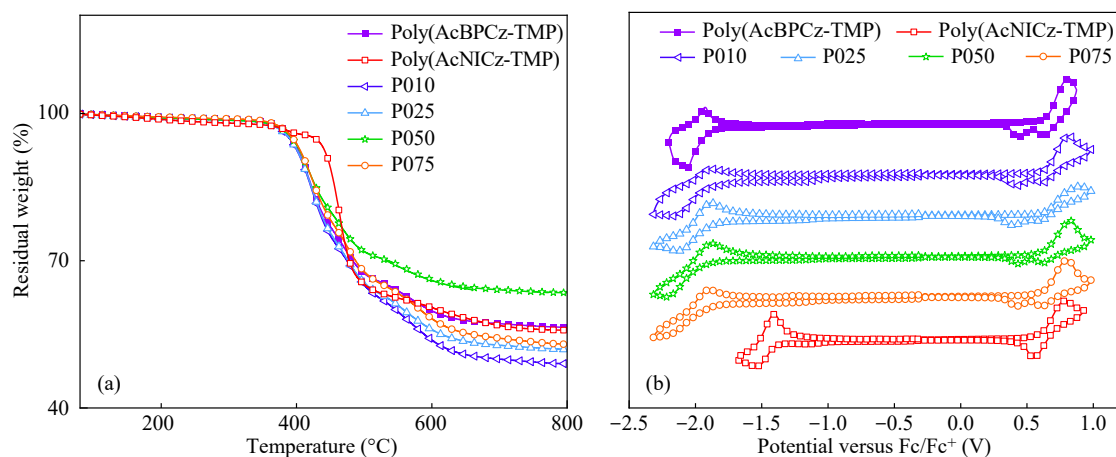


Fig. 2 Thermogravimetric analysis (a) and cyclic voltammetry characteristics (b) of P010–P075 compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP).

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 $-5.32\sim-5.42$ eV 和 $-2.97\sim-3.04$ 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 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$

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, 能够很好地吻合参比高分子 poly(AcBPCz-TMP) 和 poly(AcNICz-TMP) 的 PL 光谱. 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%.

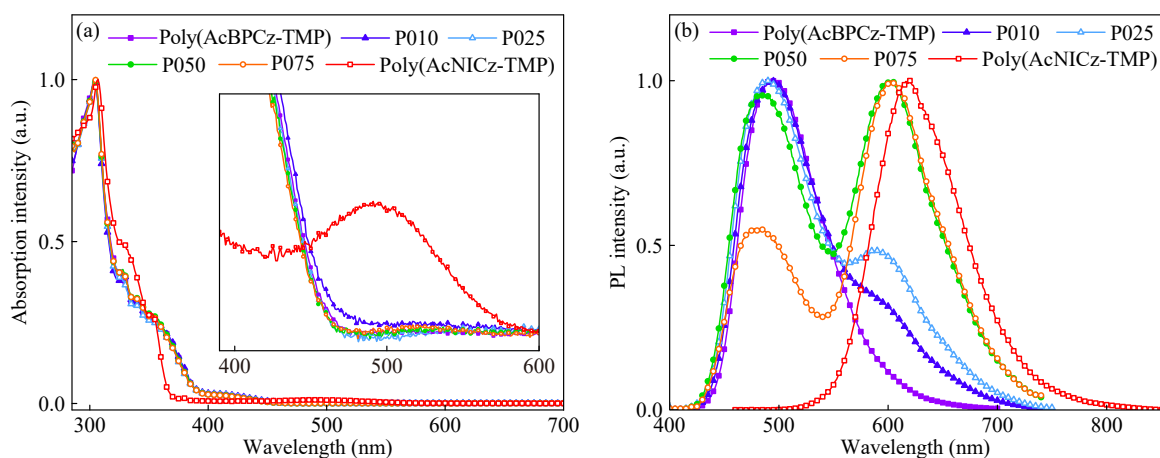


Fig. 3 Photophysical properties of P010–P075 compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP): (a) UV-Vis absorption spectra in toluene; (b) PL spectra in neat films (Inset: enlarged CT absorption band in the range of 390–600 nm).

为了验证这种能量转移, 将检测波长分别设定为 490 和 600 nm (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 490 nm 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)).

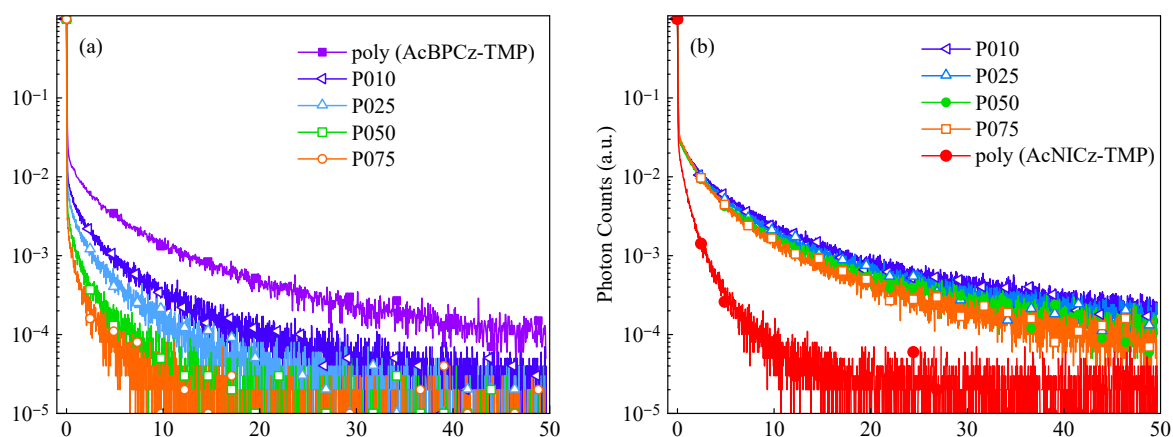


Fig. 4 Transient decay spectra of P010-P075 detected at 490 nm (a) and 600 nm (b) compared with poly(AcBPCz-TMP) and poly(AcNICz-TMP).

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/m^2 显著地减少到 P075 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 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 10.6 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 减少到 P075 的 3.0%、5.4 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 3.7 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ (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 5910 K (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 2797 K, 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

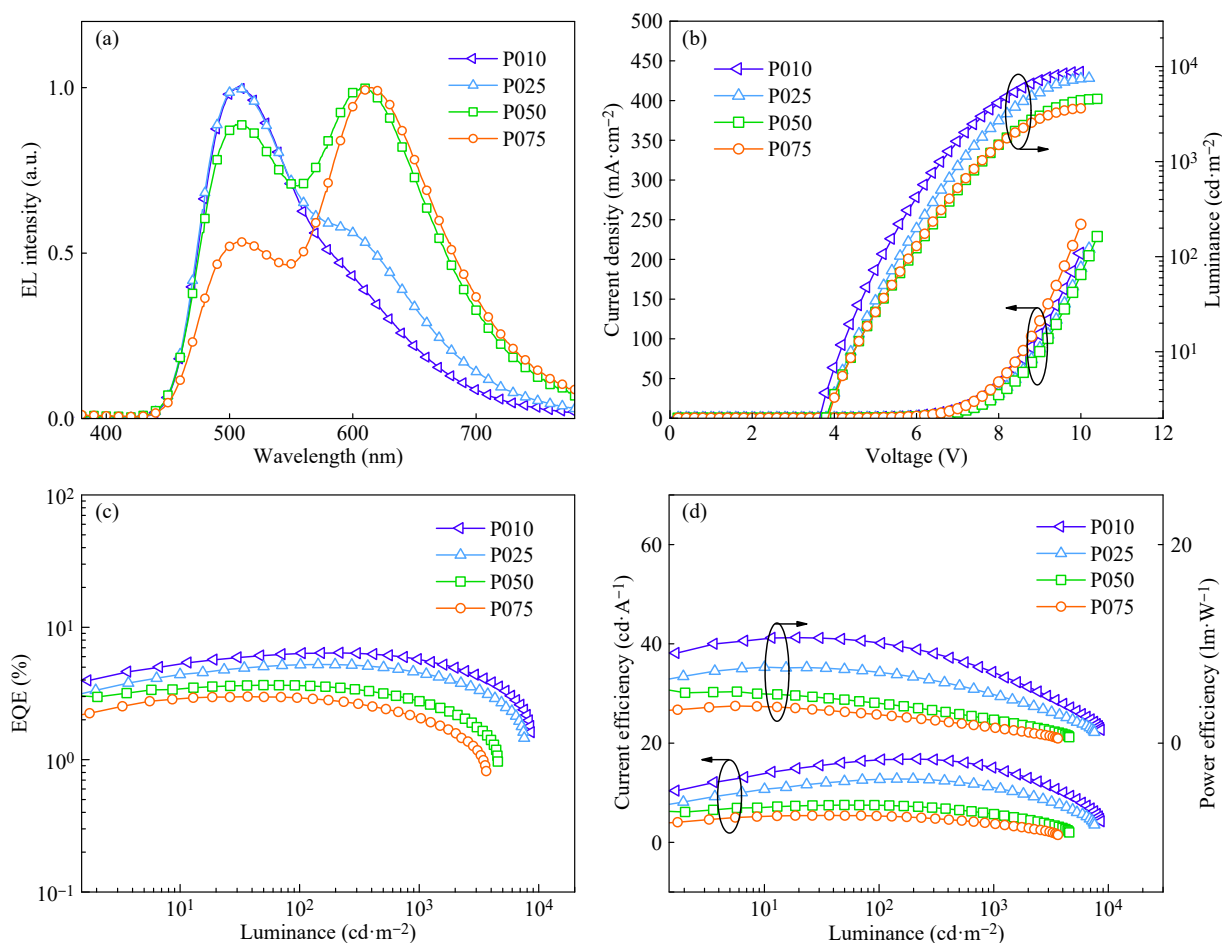


Fig. 5 Device performance for P010–P075: (a) current density–voltage–luminance characteristics; (b) external quantum efficiency as a function of luminance; (c) current efficiency and power efficiency as a function of luminance; (d) EL spectra at $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

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

Device	V_{on}^{a} (V)	$L_{\text{max}}^{\text{b}}$ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	Maximum value/at $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$			CIE ^f (x, y)	CRI ^g	CCT ^h (K)
			CE ^c ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	PE ^d ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	EQE ^e (%)			
P0010	3.6	8745	16.8/15.0	10.6/7.2	6.4/5.7	(0.32, 0.50)	58	5910
P0025	3.6	7560	12.8/10.8	7.6/4.7	5.2/4.4	(0.35, 0.48)	68	5297
P0050	3.6	4558	7.5/5.7	5.5/2.3	3.7/2.8	(0.42, 0.45)	81	3733
P0075	3.8	3636	5.4/3.7	3.7/1.5	3.0/2.1	(0.47, 0.44)	87	2797

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

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，光色的需求。上述结果表明，TADF小分子直接聚合可以从冷白光转变到暖白光，适用不同照明场景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 concentration-independent 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 light-emitting 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.
- 25 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

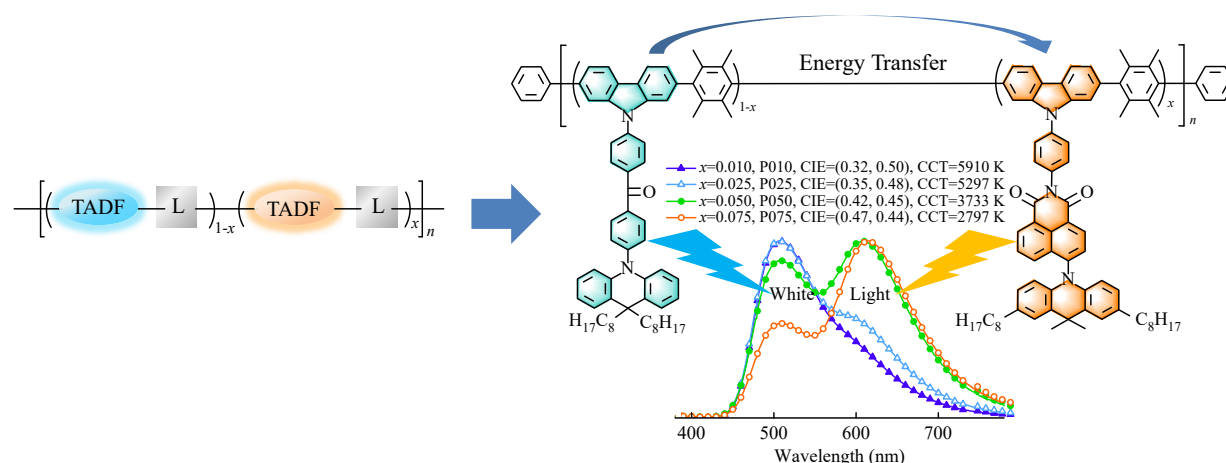
Sheng Liu^{1,2}, Xue Li^{1,2}, Lei Zhao¹, Shu-meng Wang¹, Hong-kun Tian^{1,2*}, Jun-qiao Ding^{1,2,3*}, Li-xiang Wang^{1,2}

(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 OLED, Thermally activated delayed fluorescence polymers, Single white-emitting polymers, Polymerized thermally activated delayed fluorescence small molecules, Emissive color