

# 纯有机室温磷光材料研究进展\*

刘梦阳 司越 董永强†

(北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京)

**摘要** 有机室温磷光(room temperature phosphorescence, RTP)材料凭借制备简单、类型丰富、毒性低等特点,以及在显示、传感、生物成像等方面广阔的应用前景而备受关注。一般的有机 RTP 材料,其磷光寿命 $<10$  ms,而具有长寿命( $\tau > 100$  ms)有机 RTP 材料其磷光衰减过程肉眼可见,因而具有更广阔的应用前景。本文总结了近年来兼具高效率 and 长寿命有机 RTP 材料的分子设计策略,包括引入重原子、形成主-客体材料、构筑 H 聚集、形成氢键和设计成 Donor-Acceptor(D-A)结构。

**关键词** 有机室温磷光;重原子;主-客体材料;H 聚集;氢键;Donor-Acceptor 结构

**中图分类号** O6

**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022151

## 0 引言

高性能有机发光材料在传感<sup>[1-4]</sup>、生物成像<sup>[5-9]</sup>和发光器件<sup>[10-12]</sup>等领域都有广泛应用,其中室温磷光(room temperature phosphorescence, RTP)材料因其长寿命和丰富的激发态特性而引起了研究人员的关注。然而,大多数 RTP 分子含有昂贵的重金属原子,如铂和铱配位复合物<sup>[13]</sup>,重金属有助于增强自旋轨道耦合(spun-orbit coupling, SOC),从而增强单重态与三重态之间的系间窜跃(intersystem crossing, ISC)<sup>[14]</sup>。这些含重金属的材料成本高、毒性大,且在水环境中不稳定。有机 RTP 材料具有加工性良好、成本低、毒性低、生物相容性好及分子结构易于调控等优点,因而成为研究热点。但是,有机 RTP 材料通常在室温下具有较短的寿命( $\tau < 10$  ms)和较低的效率,这是因为它们在激发单重态和三重态之间 ISC 过程效率不高,并且三重态激子通过热扰动和分子运动迅速发生非辐射衰减<sup>[15-19]</sup>。兼具长寿命( $\tau > 100$  ms)和高效率的有机 RTP 材料的磷光衰减过程肉眼可见,具有更高的灵敏度,因而具有更广阔的应用前景。本文总结了近几年兼具高效率 and 长寿命有机 RTP 材料的分子设计策略,包括引入重原子、形成主-客体材料、构筑 H 聚集、形成氢键和设计成 Donor-Acceptor(D-A)结构,期望本文能够有助新型有机 RTP 材料的设计和发展。

## 1 有机室温磷光的发光机制

有机小分子的发光过程是分子从单重或三重激

发态到基态的辐射跃迁过程,可以发出荧光或者磷光<sup>[20]</sup>。如图 1 所示,处于基态( $S_0$ )的分子被光激发后,跃迁到高能级的单重激发态( $S_n, n \geq 1$ )。随后,处于高能级单重激发态的分子遵循 Kasha 规则,通过快速内转换(internal conversion, IC)跃迁到最低激发单重态( $S_1$ )。然后,处于  $S_1$  态的分子通过以下 3 个竞争过程失活:通过辐射跃迁回到  $S_0$  而发出荧光;通过非辐射的 IC 过程回到  $S_0$ ;通过 ISC 过程自旋翻转跃迁到三重激发态( $T_n, n \geq 1$ )。如果  $S_1$  和  $T_n$  之间的能隙足够小,处于  $T_n$  态的分子在热活化后通过逆向 ISC 过程(reversed intersystem crossing, RISC)回到  $S_1$  态;否则,高能级的激子会通过快速 IC 衰减到最低激发三重态( $T_1$ )。最后,处于  $T_1$  态的激子通过发射磷光、非辐射跃迁或与氧和其他物质相互作用引起的扩散-猝灭过程失活到  $S_0$ 。ISC 是产生三重态激子的关键过程,但在有机发光体中通常效率较低。自旋轨道耦合是诱导这种自旋翻转转变的主要机制。对于纯有机分子,根据 El-Sayed's 规则,高效的 SOC 过程仅发生在从  $^1(n, \pi^*)$  到  $^3(\pi, \pi^*)$  和  $^1(\pi, \pi^*)$  至  $^3(n, \pi^*)$ , 其中分子跃迁轨道  $p_x$  和  $p_y$  在 SOC 下有效重叠。相比之下, SOC 效率低且轨道重叠较差,导致  $^1(\pi, \pi^*)$  到  $^3(\pi, \pi^*)$  或从  $^1(n, \pi^*)$  到  $^3(n, \pi^*)$  不能发生有效的 ISC 过程。类似地,当  $T_1$  态的构型为  $^3(n, \pi^*)$ , 由于  $^1(n, \pi^*)$  跃迁到  $^1n^2$  自旋翻转允许,处于三重态的激子很容易以较高的磷光衰减速率( $k_p$ )回到  $S_0$ , 相反,当  $T_1$  态的构型为  $^3(\pi, \pi^*)$  时,从  $(\pi, \pi^*)$  跃迁到  $^1\pi^2$  自旋禁止翻转,因此激发态分子回到  $S_0$  表现出极慢的磷光衰减速率,从而延长磷

\* 国家自然科学基金资助项目(51773020)

† 通信作者:董永强(1975—),男,博士,教授。研究方向:有机发光材料。E-mail: dongyq@bnu.edu.cn

收稿日期:2022-04-22

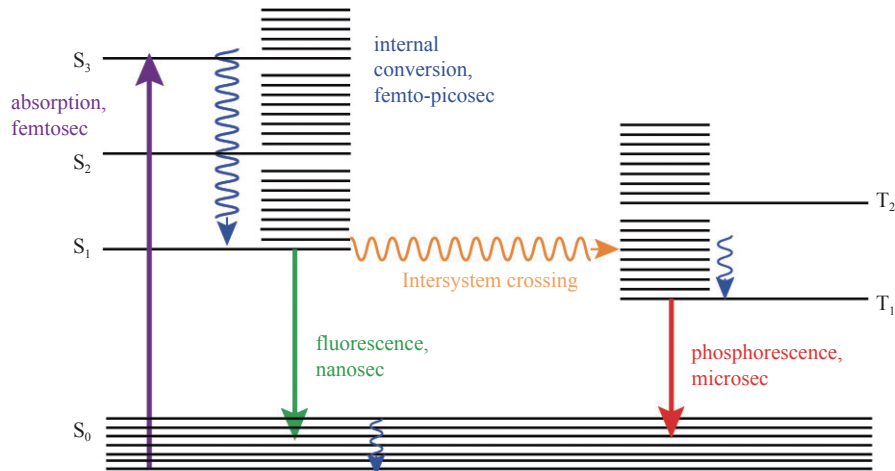


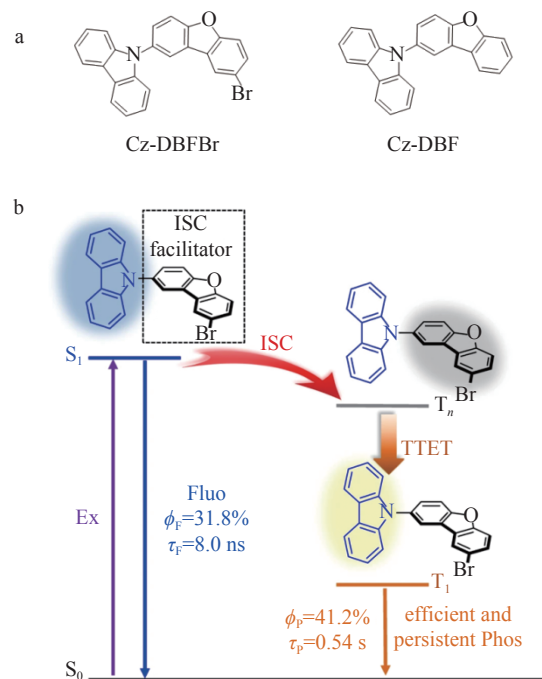
图 1 有机分子的主要吸收和发射过程示意(Jablonski 图<sup>[22]</sup>)

光的寿命<sup>[21]</sup>.

**1.1 重原子** 分子内引入重原子,其高核电荷使得磷光分子的电子能级交错,容易引起或增强磷光分子的 SOC 作用,使  $S_1-T_1$  的 ISC 概率增大,有利于增大磷光量子效率.

2019 年, Zhao 等<sup>[23]</sup> 报道了一种通过分子内三重态-三重态能量转移 (triplet-triplet energy transfer, TTET) 来提高磷光效率的策略. 将 2-溴二苯并呋喃 (2-bromodibenzofuran, DBFBr) 与咔唑 (carbazole, Cz) 结合在一起, 合成了化合物 Cz-DBFBr, 与二苯并呋喃与咔唑直接结合的 Cz-DBF 相比, 其磷光量子效率从 14.3% 提高到 41.2%, 量子效率大大增加 (图 2). 由于 Br 原子的引入, 增加分子从单重态到三重态之间 ISC 过程的效率, 允许通过定量 TTET 将丰富的三重态激子从较高三重态  $T_n$  衰减到基于 Cz 的较低三重态  $T_1$ , 从而获得了具有高效率 and 长寿命的室温磷光.

由于硒 (Se) 的原子序数为 34, 仅比有机 RTP 分子设计中常用的重原子 Br 原子序数小 1, 所以硒作为重原子引入到分子中, 也可以促进 SOC. 2020 年 Dong 等<sup>[24]</sup> 利用硒的重原子效应, 设计并合成了 3 种含有 Se 原子的有机分子 PSe1-PSe3 (图 3). 为了验证 Se 原子的重原子效应, 作者比较了 PSe2 和 PS2 (其中把 Se 原子换成 S 原子) 的发光性质, 理论和实验研究表明, PS2 的分子结构和激发态能级与 PSe2 相似. 但是 PSe2 的  $S_1 \rightarrow T_2$  ( $3.93 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $55.6 \text{ cm}^{-1}$ ) 的 SOC 常数比



a. 化合物 Cz-DBFBr 和 Cz-DBF 分子结构; b. 利用分子内 TTET 过程实现高效 RTP 的策略.

图 2 Cz-DBFBr 的激发态衰减路径、晶态寿命和效率的表征<sup>[23]</sup>

PS2 高很多 ( $S_1 \rightarrow T_2$ :  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  和  $T_1 \rightarrow S_0$ :  $12.5 \text{ cm}^{-1}$ ), 从实验结果来看, PS2 的磷光寿命为 22.07 ms, 比 PSe2 的寿命 0.64 ms 长 33.5 倍, 但是 PSe2 在  $N_2$  下的磷光量子效率为 35.0%, 比 PS2 在  $N_2$  下的磷光量子效率

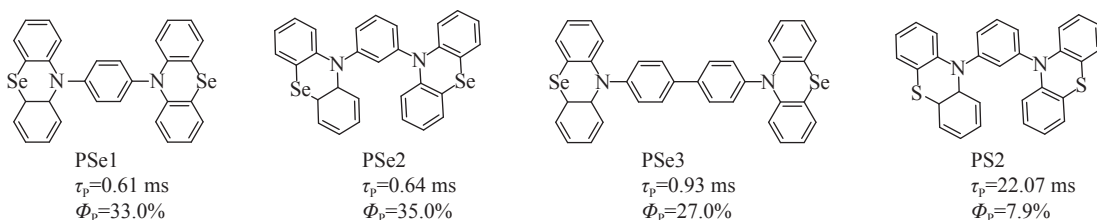


图 3 化合物 PSe1-PSe3、PS2 分子结构

7.9% 高 3.4 倍, 这表明 Se 原子能够有效增强 SOC 并促进分子的磷光发射。

2018 年, Li 等<sup>[25]</sup> 以 N-(4-三氟甲基苯基)邻苯二甲酰亚胺作为母体, 引入 Br 原子合成了化合物 ImBr (图 4)。结果观察到化合物 ImBr 具有蓝色荧光和黄色磷光的双重发射, 通过开启和关闭紫外灯可以实现蓝、白、黄 3 色发射切换, 且表现出持久的光致发光和力致发光。在单晶结构中观察到大量的分子间相互作用, 包括 C-H...O, C-H... $\pi$  和 C-H...Br, 这些多重相互作用使 ImBr 的分子构象刚性化, 限制了 ImBr 的分子内运动, 极大地减少了非辐射跃迁可能造成的能量损失, 从而提高了磷光量子效率。

2016 年, Shi 等<sup>[26]</sup> 用溴原子修饰烷基链端基, 利用重原子之间的相互作用来提高磷光效率。由于重原子效应, 所有化合物在固态环境下都可以观察到亮

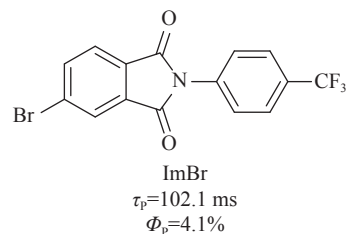
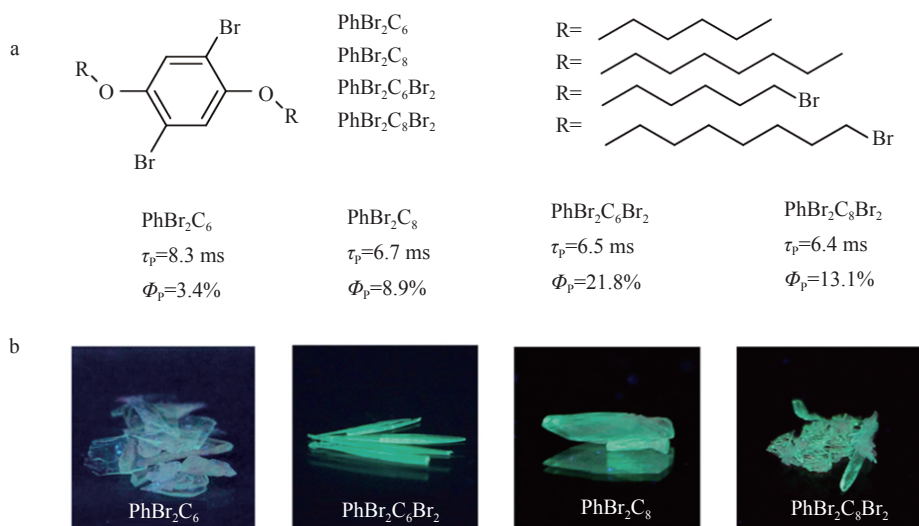


图 4 ImBr 的分子结构

绿色的磷光, 通过比较发现, 含有 4 个溴原子化合物比含有 2 个溴原子的化合物具有更高的磷光效率, 其中 PhBr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> 的磷光量子效率可以达到 21.8% (图 5)。从单晶结构中观察到, PhBr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> 中每 2 个分子之间有 3 个 Br...Br 相互作用对, PhBr<sub>2</sub>C<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> 中含有 2 个 Br...Br 相互作用对, 而 PhBr<sub>2</sub>C<sub>6</sub> 和 PhBr<sub>2</sub>C<sub>8</sub> 只有 1 个, 表明溴原子的引入增加了分子间的相互作用, 降低了三重态猝灭的概率, 从而促进了磷光的产生。



a. 化合物的分子结构; b. 4 种化合物在 365 nm 的紫外灯激发下的发光图像<sup>[26]</sup>。

图 5 4 种化合物的分子结构及发光图像

2019 年, Shi 等<sup>[27]</sup> 提出了利用分子内空间重原子效应来提高磷光量子效率的方法, 设计并合成了 2 种寿命 >200 ms 的超长寿命有机磷光分子 (PDCz 和 PDBCz)。对于 PDBCz 晶体, 其磷光量子效率高达 38.1%。实验和理论研究表明, 高量子效率主要归因于分子内空间重原子效应, 它促进了单重态和三重激发态之间的自旋轨道耦合, 从而有效地促进了系间窜越。2 种化合物在晶态下形成的 H 聚集可以稳定三重态激子, 从而获得超长的磷光寿命 (图 6)。

**1.2 有机主-客体材料** 主体分子与客体分子之间的相互作用是超分子化学领域中的非共价相互作用之一。主体分子为客体分子提供一个刚性环境, 以限制客体分子的振动, 避免因氧气、湿气、分子振动导致三重态激子的强非辐射失活, 从而产生强烈的室温磷光<sup>[28]</sup>。

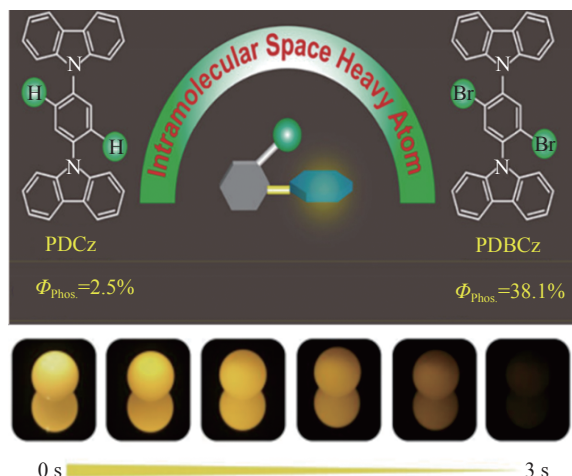
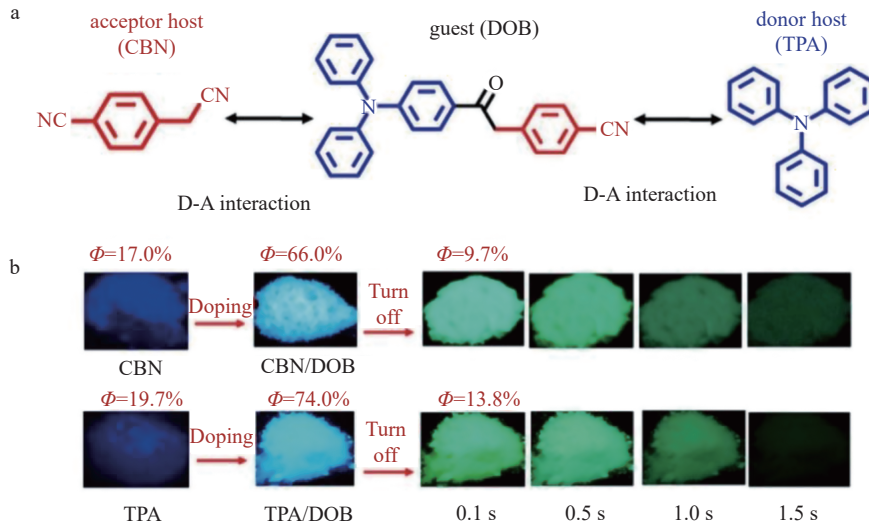


图 6 化合物 PDCz 和 PDBCz 的结构、磷光量子效率和由 PDBCz 粉末制作的 3D 图案关闭紫外灯之后的图像<sup>[27]</sup>

2019年, Lei等<sup>[29]</sup>设计合成了以供体分子三苯胺(TPA)和受体分子苯乙腈(CBN)为主体的新的客体化合物DOB, 该化合物具有微弱的短寿命磷光(图7). TPA和CBN的晶体仅有较弱的荧光且无磷光, 而以DOB为客体, 分别以TPA和CBN为主体, 客体分子和主体分子物质的量比为0.005:1时, 得到的掺杂材料具有非常强的荧光( $\Phi_{\text{F(CBN/DOB)}}=66.0\%$ ,  $\Phi_{\text{F(TPA/DOB)}}=74.0\%$ )以及长寿命室温磷光( $\Phi_{\text{P(CBN/DOB)}}=9.7\%$ ,  $\tau=317\text{ ms}$ ;

$\Phi_{\text{P(TPA/DOB)}}=13.8\%$ ,  $\tau=278\text{ ms}$ ). 主体分子为客体分子的前体, 因此客体分子易进入主体材料的晶格, 客体分子为D-A结构, 可与主体分子发生分子间D-A相互作用, 导致荧光增强并具有长寿命的磷光. XRD和密度泛函计算结果表明, 主体分子具有较低的 $S_1$ 能级和客体分子具有较高的 $T_1$ 能级, 导致较小的 $\Delta E_{\text{ST}}$ , 有利于主体和客体分子之间的ISC, 促进长寿命有机RTP掺杂材料的生成.

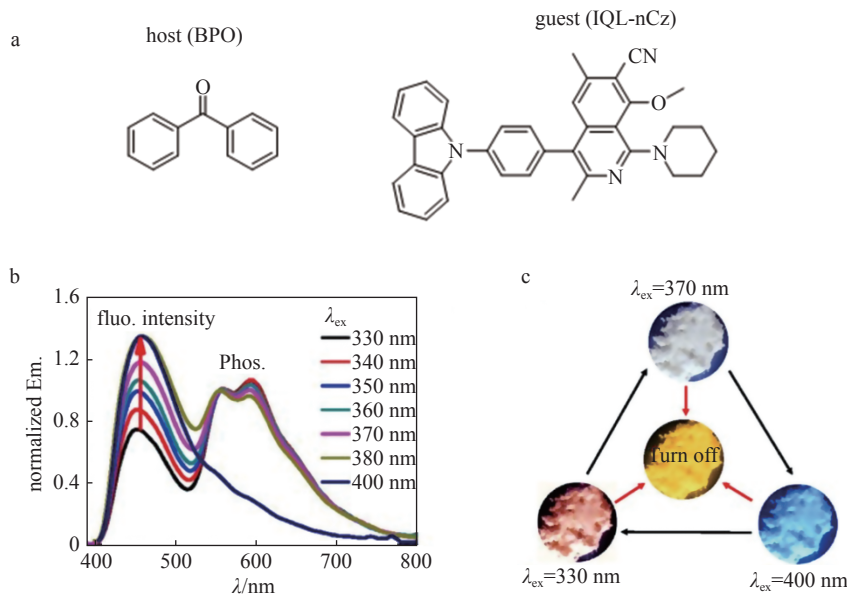


a. 主-客体分子的结构; b. 在去除 365 nm 紫外灯照射之前和之后, CBN、TPA、 $n(\text{CBN}) : n(\text{DOB})$  (0.005 : 1) 和  $n(\text{TPA}) : n(\text{DOB})$  (0.005 : 1) 粉末的照片<sup>[29]</sup>.

图 7 主-客体材料性质

2021年, Wang等<sup>[30]</sup>以异喹啉衍生物为客体, 二苯甲酮为主体合成了一系列具有多种发光颜色的有机主-客体材料(图8). 当客体分子与主体分子的物质的量比为1:1000时, 掺杂的材料具有青色的荧光

和橙黄色的室温磷光双重发射, 并且该双重发射可以组合成几乎纯的白光发射. 重要的是, 可以通过改变激发波长来调节荧光与磷光的相对强度. 在较短的激发波长下磷光强度显著高于荧光强度, 发光颜色为



a. 主-客体分子结构; b. IQL-nCz/BPO 在不同激发波长下的瞬发发射光谱; c. IQL-nCz/BPO 掺杂材料在不同激发波长下的发射颜色<sup>[30]</sup>.

图 8 主-客体分子性质

橙红色;而在较长的激发波长下磷光强度显著低于荧光强度,当激发波长达到 400 nm 时, IQL-nCz/ BPO 主要表现为荧光发射. 实验和计算表明, 掺杂材料在不同的激发波长下激发时, 客体分子的激子具有不同的跃迁路径, 导致荧光和磷光的相对强度不同. 因此, 通过简单地调节激发波长、掺杂材料的颜色, 可以由橙红色转变为白色再转变为蓝色.

2018 年, Li 等<sup>[31]</sup>通过将含有重原子的有机磷光染料基团修饰到  $\beta$ -环糊精上, 非常便捷地制备了一系列具有较高量子效率的无定形态有机 RTP 小分子

(图 9). 在无定形态固体中, 这些环糊精衍生物分子间的氢键既能固定磷光团来抑制其非辐射跃迁, 也能将磷光团与外界猝灭物质隔绝, 从而确保分子能实现高效的室温磷光发射. 并且利用其中一个环糊精主体衍生物 BrNp- $\beta$ -CD 与荧光客体分子 AC 通过主-客体相互作用在水中进行预组装来共建超分子体系, 该体系具有优异的 RTP-荧光双发射性能, 发射颜色从黄色到紫色, 当主体分子与客体分子物质的量比为 10 : 1 时, 实现了 CIE 计算坐标为 (0.29, 0.33) 的几乎纯白光发射.

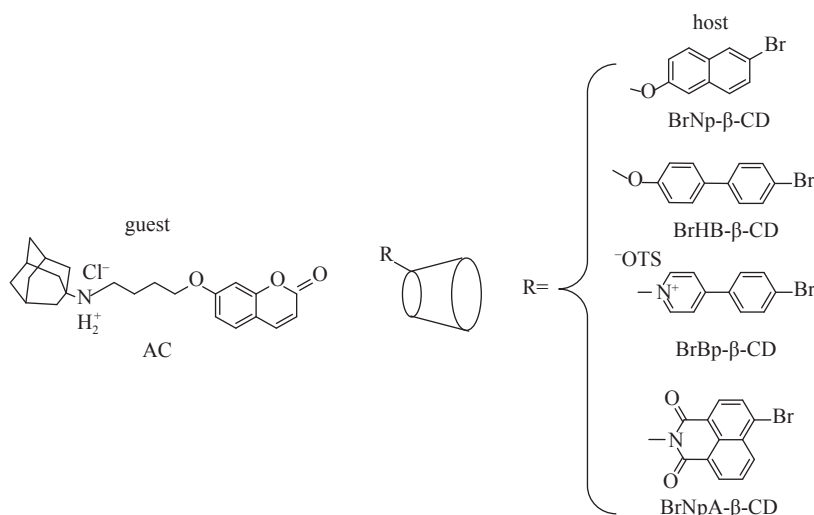


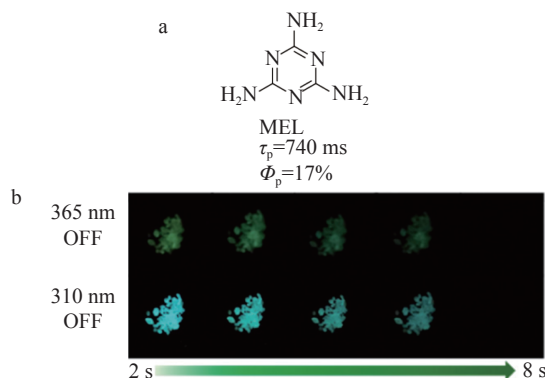
图 9 主体分子环糊精衍生物(BrNp- $\beta$ -CD、BrHB- $\beta$ -CD、BrBp- $\beta$ -CD 和 BrNpA- $\beta$ -CD)和客体分子 AC 的结构

**1.3 H 聚集** H 聚集是面对面平行堆积, 也就是沿共轭平面垂直方向移动会和相邻分子重叠, 当 H 聚集体的能级较低时, 可以用作稳定三重态激子的能阱. 此外, 低能级的 H 聚集态不利于激子的辐射衰变, 进一步延迟了磷光的发射, 从而延长了磷光的寿命<sup>[32]</sup>.

2021 年, Miao 等<sup>[33]</sup>对三聚氰胺(MEL)这种廉价的纯有机 RTP 材料进行了研究和探索, 发现 MEL 的 RTP 具有激发波长依赖特性(图 10). 在室温下, MEL 的磷光波长随着激发波长(260~390 nm)的逐渐增大而红移(461~494 nm), 发光颜色从蓝色红移至绿色, 最佳激发波长为 310 nm, 寿命为 0.74 s, 磷光量子效率为 17%. 实验和理论计算表明, 460 nm 的蓝色磷光来自于孤立的分子, 而 490 nm 处的绿色磷光仅在固态中发现, 表明其来自于分子聚集体. 在 MEL 单晶中, 分子之间形成了二聚体聚集, 这种二聚体结构的偶极矩夹角为  $67.5^\circ$ ,  $> 54.7^\circ$ , 属于典型的 H 聚集. 正是 H 聚集稳定了三重态激子, 从而使分子发出超长寿命的绿色磷光.

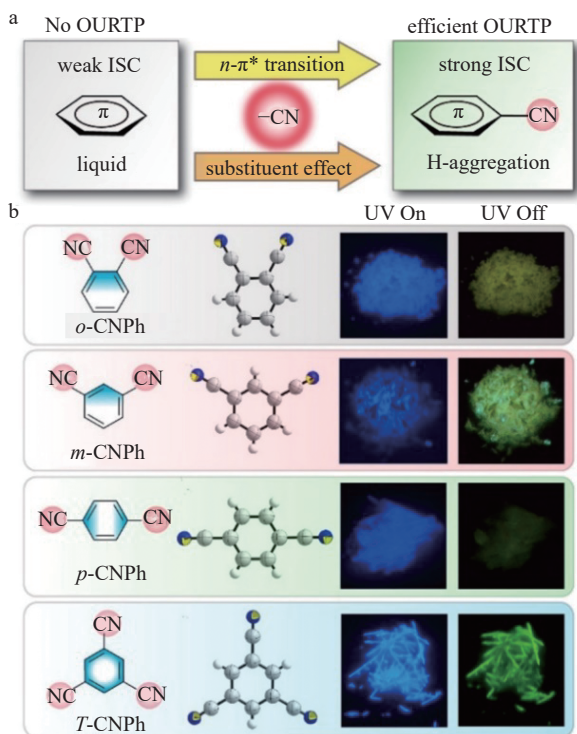
2020 年, Yuan 等<sup>[34]</sup>通过在苯环上简单地引入 2 个或 3 个氰基(CNs), 成功制备了一系列 RTP 分子

*o*-CNPh, *m*-CNPh, *p*-CNPh 和 *T*-CNPh(图 11). CN 是一种伪卤素, 可以促进  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁, 大大增强 ISC, 抑制非辐射跃迁速率, 从而使 *T*-CNPh 的寿命达到 0.51 s, 磷光量子效率为 1.8%. 这些 CN 取代苯的晶体中存在 H 聚集, 能有效地捕获  $S_1^*$  和  $T_1^*$ , 其寿命最长的 *T*-CNPh 晶体中含有最丰富的 H 聚集结构, 其次是 *p*-CNPh、*m*-CNPh 和 *o*-CNPh, 与它们逐渐缩短的寿命相一致.



a. MEL 分子结构; b. MEL 粉末在 310 nm(蓝色)和 365 nm(绿色)激发后的余辉照片<sup>[33]</sup>.

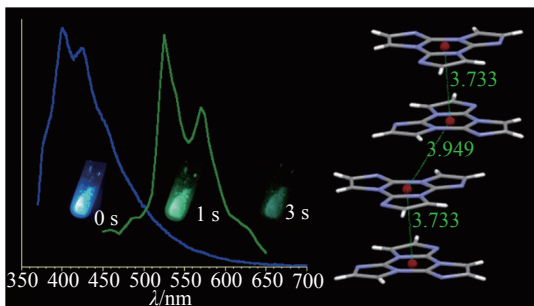
图 10 MEL 特性



a. 通过 CN 取代设计 RTP 分子; b. CN 取代的 RTP 分子结构、单晶结构, 以及在 365 nm 激发下(左)和关闭激发源后(右)的照片<sup>[34]</sup>.

图 11 RTP 分子系列

2017年, Lucenti等<sup>[35]</sup>报道了一种简单的有机分子环三咪唑(triimidazo[1, 2-a:1', 2'-c:1'', 2''-e][1, 3, 5]triazine, **1**) (图12), 它在溶液中发光较弱, 但是在结晶状态下发光效率大大增强, 紫外灯下显示出强烈的蓝色荧光, 移去光源后, 发光颜色变为绿色并缓慢消失, 寿命可达到1 s, 表现出结晶诱导长寿命 RTP 的性质. 结合实验、结构和理论计算表明, 其晶体中分子间存在 H 聚集, 相对于单体而言, 二聚体的 ISC 增强, 稳定了三重态激子, 从而延长了磷光的寿命.



注: 左侧: 在 298 K 时, 晶体的光致发光(蓝线,  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ); 右侧: 磷光(绿线,  $\lambda_{\text{ex}} = 374 \text{ nm}$ )光谱; **1** 的单晶结构<sup>[35]</sup>.

图 12 有机分子环三咪唑

**1.4 氢键** 氢键是一种非常普遍的分子间非共价作用力, 被广泛用于超分子自组装中. 它能够有效限制分子振动和转动, 减少三重态非辐射衰减<sup>[20]</sup>. 同时, 强

大的氢键网络还能有效阻止外界的水分和氧气入侵, 以免磷光被猝灭.

2015年, Li等<sup>[36]</sup>报道了化合物 Cz2BP, 它在结晶状态下和无定形状态下没有磷光, 但是当它与氯仿(TCM)以 1:1 共晶时, 在室温下显示出超长的磷光, 寿命为 353 ms (图 13); 2019年, Ma等<sup>[37]</sup>通过计算表明, Cz2BP 与氯仿的共晶分子之间强分子间 C—O...H—C 氢键使  $T_1-S_0$  的非辐射衰变率降低了 3~6 个数量级, 这是由于 C=O 伸缩运动的振动解耦效应以及由于 C=O 的引入, 增加了  $T_1$  状态下 ( $\pi, \pi^*$ ) 状态的比例. 根据 El-Sayed 规则, 当  $T_1$  状态以  $^3(\pi, \pi^*)$  跃迁为主时, 从  $^3(\pi, \pi^*)$  到  $^1\pi_2$  是自旋禁止跃迁的, 从而使辐射跃迁速率缓慢衰减, 延长了磷光的寿命.

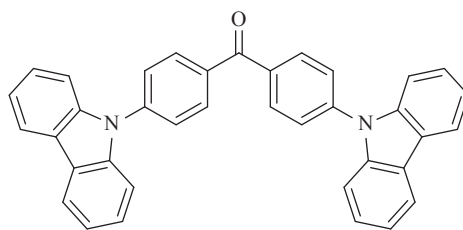


图 13 Cz2BP 的化学结构

2018年, Wang等<sup>[38]</sup>通过将具有蓝绿色荧光的金纳米簇(AuNC@组氨酸)和具有橙色 RTP 的 4-溴-1, 8-萘酐衍生物的聚合物加入到聚乙烯醇(PVA)中, 合成了具有可调节发光颜色的新型杂化体系聚 BrNpA-AuNC@组氨酸-PVA. 通过调节各组分的比例, 该体系可以实现红光、绿光甚至白光(CIE 坐标为 0.33, 0.32)的多色发射. 如图 14 所示, 氢键的引入有利于形成良好的、高度交联的网络结构, 不仅可以固定磷光分子, 限制其运动, 并在一定程度上阻断部分氧气对磷光的猝灭, 而且可以抑制非辐射跃迁过程, 增强 RTP 的发射. 水可以破坏聚合物链之间的氢键, 因此该体系可用于湿度响应, 随着湿度的增加, 材料的发光颜色从红色变为白色, 最终变为绿色.

碳点(carbon dots, CDs)作为一种新兴的光致发光纳米材料, 由于其高的光稳定性、优异的光学性能、低毒性和微小尺寸等优点<sup>[39-42]</sup>, 在生物成像<sup>[43-44]</sup>、防伪<sup>[45-47]</sup>、发光器件<sup>[48]</sup>等领域得到了广泛的应用. 2019年, 董川课题组把 CDs 和三聚氰胺结合起来形成了聚合物(M-CDs)<sup>[49]</sup>. M-CDs 不仅具有 664 ms 的超长磷光寿命, 而且在 468 nm 的激发下具有 25% 的高量子效率. 进一步研究发现, 加热过程中 CDs 与三聚氰胺之间的氢键作用, 形成了一个类似超分子的骨架, 营造了刚性的环境, 将 CDs 牢固地锁定在三维网络中, 有效地限制了三重态激子的非辐射跃迁, 而且氮原子的存在有利于  $n \rightarrow \pi$  跃迁, 促进了单重态与三重

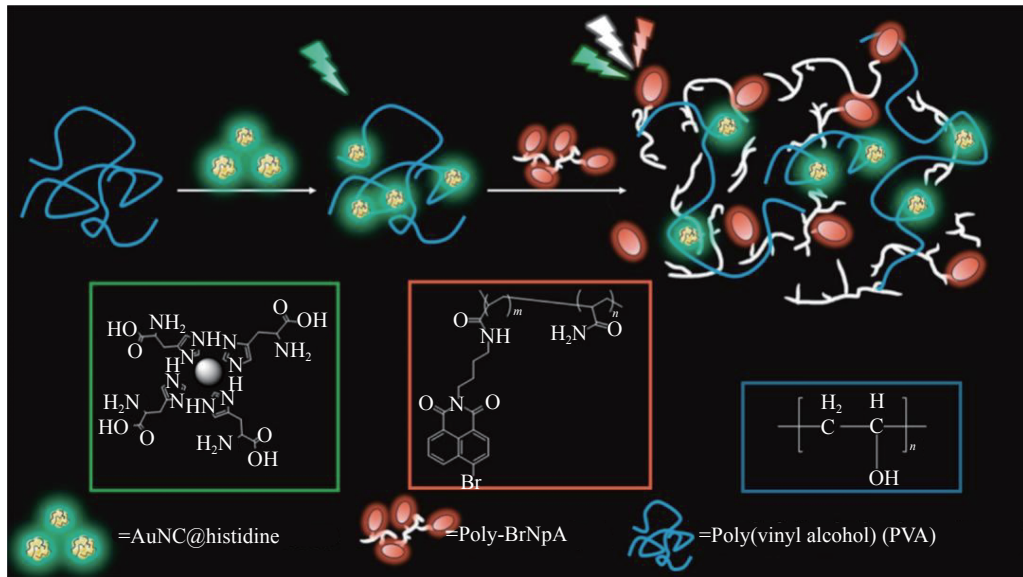


图 14 Poly-BrNpA-AuNC@histidine-PVA 复合膜的制备<sup>[38]</sup>

态之间的 ISC. 然后, 所构建的网络可以通过氢键捕获周围的水分子形成束缚水, 从而增强 CDs 与水环境的结合, 提高三重态激子的稳定性, 延长磷光的寿命.

CDs 和三聚氰胺中共价键的存在, 进一步稳定了氢键骨架. 因此, M-CDs 的 RTP 现象可以稳定地存在于水环境中(图 15).

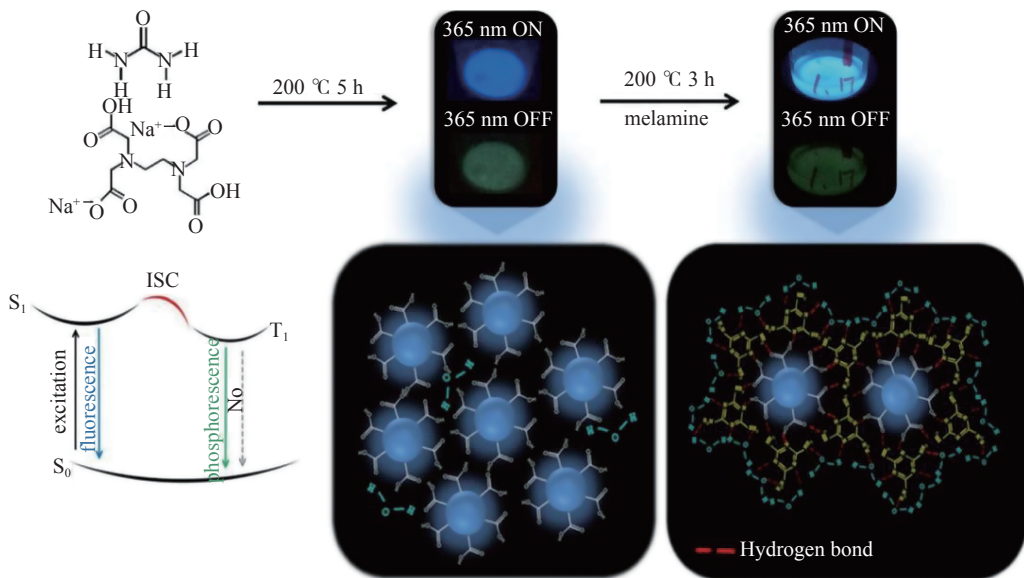


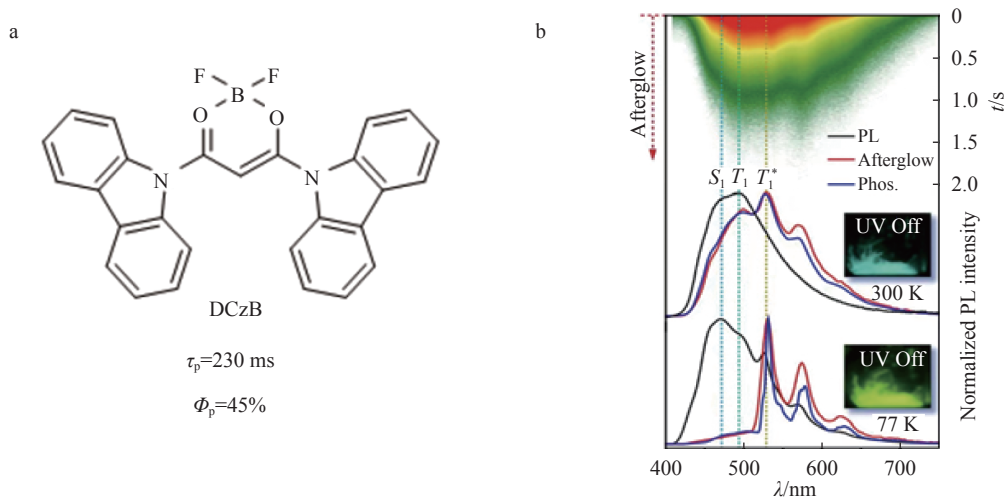
图 15 水环境中可能的磷光发射过程示意<sup>[49]</sup>

**1.5 D-A 结构** 众所周知, D-A 分子的扭曲结构可以有效地减小  $S_1$  态和  $T_1$  态之间的能隙 ( $\Delta E_{ST}$ ), 这是由于最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbit, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbit, LUMO) 之间的空间重叠减少所致.

2020 年, Jin 等<sup>[50]</sup> 为了提高磷光量子效率, 将热活化过程引入有机磷光分子中, 设计了扭曲的供体-受体-供体 (D-A-D) 分子 DCzB(图 16), 其具有活性非键 p 电子, 可以显著促进 ISC 过程和构建多个分子内/分子间氢键来抑制非辐射跃迁. 咪唑可以形成低位

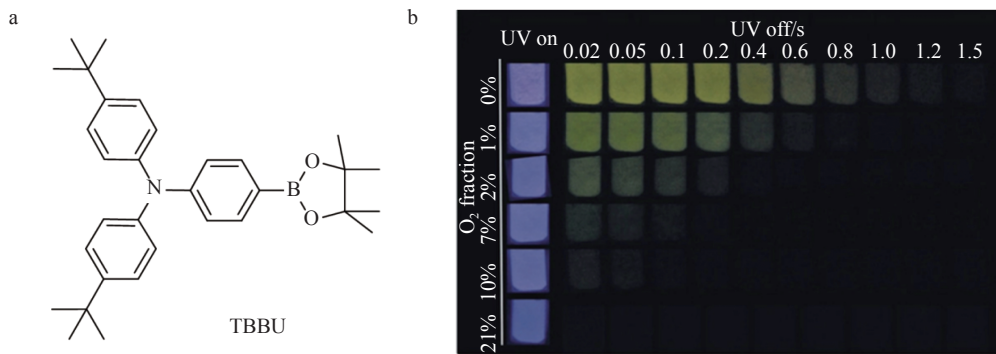
$T_1^*$ , 在聚集态中稳定三重态激子. 此外, 二氟化硼  $\beta$ -二酮是强的受体, 与给体咪唑结合将产生强的分子内电荷转移, 因此分子 DCzB 不仅表现热激活延迟荧光, 还在室温下表现出超长的磷光寿命, 在磷光光谱中同时观察到  $S_1$ 、 $T_1$  和  $T_1^*$  的发射带, 具有三模余辉发光行为. 最重要的是, DCzB 晶体磷光量子效率高达 45%.

2019 年, Zhou 等<sup>[51]</sup> 报道了一种全新的 RTP 分子, 即 TBBU, 其具有不对称的非共面 D- $\pi$ -A 骨架, 避免了分子间芳香环的  $\pi$ - $\pi$  堆积(图 17). 电子供体 (D) 和



a. 分子结构; b. 300 和 77 K 下, DCzB 晶体的稳态 PL(黑线)、余辉(红线, 延迟 100 ms)和磷光光谱(蓝线, 延迟 5 ms), 以及移除 365 nm 激发源后拍摄的相应照片<sup>[50]</sup>.

图 16 DCzB



a. 分子结构; b. 不同含氧量的掺杂薄膜的图像<sup>[51]</sup>.

图 17 TBBU

电子受体(A)单元间通过 D-A、D- $\pi$  和 A- $\pi$  相连接, 增加了分子间的相互作用. TBBU 分子采用头尾排列, 分子间的芳香环肩并肩共面方式排列, 晶体中存在的大量孔隙允许氧分子通过. 理论计算证实了这种特殊分子间相互作用对 TBBU 晶体的 RTP 起着重要作用, 其晶体在真空环境下具有明显的 RTP, 效率高, 寿命长. 掺杂膜的 RTP 寿命的倒数随氧体积分数增加呈现线性增加, 从而允许定量监测空气中的含氧量.

2019 年, Tabata 等<sup>[52]</sup> 将咔唑 (Cz) 和二苯并咪唑

(DBF) 结合在一起, 设计了一种 D-A 型分子  $\text{Ph}_3\text{Cz-DBFPh}$ . 紫外线照射前,  $\text{Ph}_3\text{Cz-DBFPh}$  的薄膜呈现深蓝色荧光发射, CIE 坐标  $(x, y) = (0.183, 0.098)$ . 紫外灯照射 60 min 后, 产生白色荧光发射, CIE 坐标  $(x, y) = (0.282, 0.333)$ . 连续的紫外线照射使 Cz 和 DBF 平面之间的扭曲角逐渐变小, 从而促进  $\text{Ph}_3\text{Cz-DBFPh}$  的结晶. 理论实验表明, 白色发光是由分子的非晶态和晶态在蓝色和黄绿色区域的平衡双色磷光实现的(图 18).

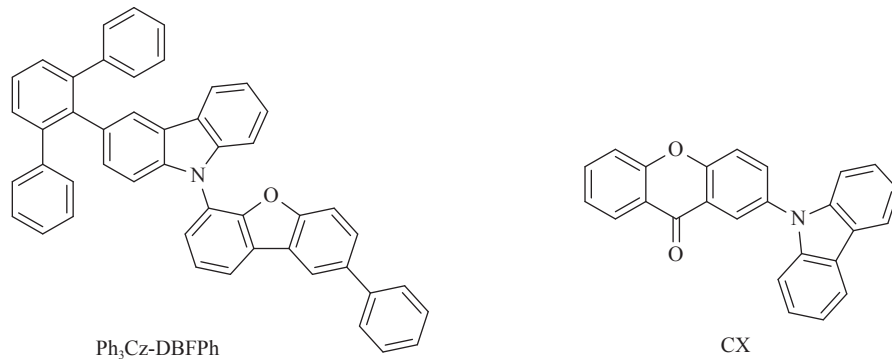


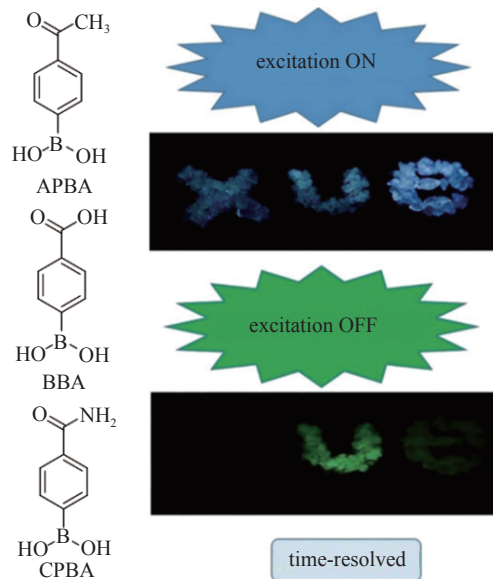
图 18  $\text{Ph}_3\text{Cz-DBFPh}$  和 CX 的分子结构

2018年, Mu等<sup>[53]</sup>合成了一个扭曲构象的D-A分子CX, 磷光寿命为0.15 s. 这种长寿命的RTP源自结晶状态下 $n$ 和 $\pi$ 单元的分子间电子耦合, 其中供体咪唑具有 $\pi$ 单元,  $T_1$ 态构型为 $(\pi, \pi^*)$ , 有助于激子缓慢地辐射衰减; 占吨酮具有 $n$ 单元,  $T_1$ 态构型为 $(n, \pi^*)$ , 促进了单重态和三重态之间的ISC, 因此分子CX表现出高效率且长寿命的RTP. 这种RTP既可以由光照引起, 也可以由机械作用引起. CX有2种不同的晶体CX49和CX11, 因为分子间相互作用不同, 导致CX49晶体表现出机械发光(mechano-luminescence, ML). 此外, 随着温度的降低, 2种晶体的机械诱导磷光强度均有增强: 一种为ML增强, 另一种为ML开启(图18).

## 2 应用

与短寿命的荧光材料相比, 长寿命的有机RTP材料在生物成像和信息加密方面有着无可比拟的优势<sup>[54-59]</sup>. 纯有机RTP材料低成本、易于修饰和加工等优点, 也可用于开发大面积、柔性、高分辨率显示器和各种功能性光学应用.

**2.1 防伪** 在加密技术方面, 具有长寿命的RTP材料在防伪能力方面优于荧光材料. 如图19所示, “xue”的符号x、u和e分别由3种材料APBA、CPBA和BBA晶体制成, 并且在365 nm紫外灯的激发下观察到带有“xue”标记的蓝色图案<sup>[60]</sup>. 当停止激发后, 3种分子的绿色磷光会以不同的速率衰减. “u”和“e”由于RTP寿命较长, 在关闭紫外灯一会后仍然很容易地看到, 而“x”由于RTP寿命相对较短而看不见.

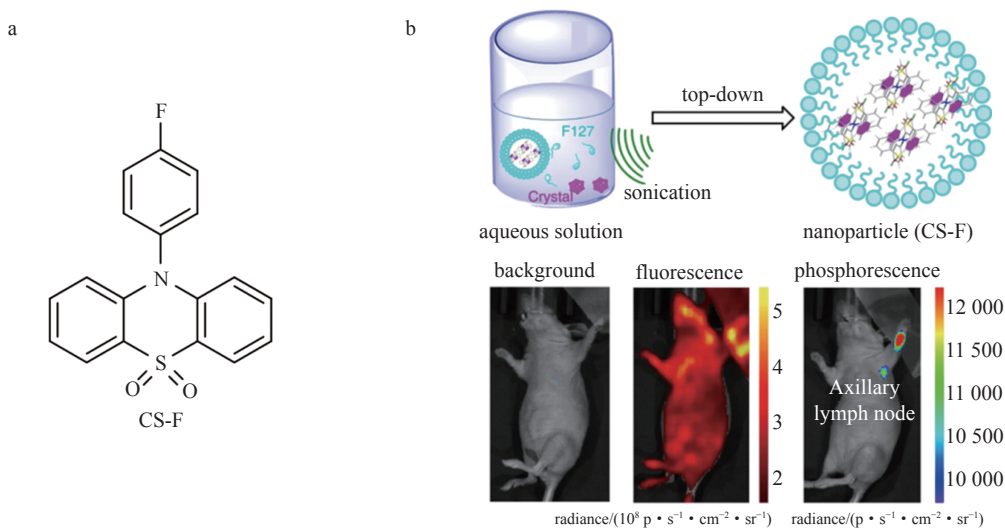


注: “x”“u”和“e”分别由APBA、CPBA和BBA晶体制成. 在365 nm紫外线下观察到带有“xue”的蓝色图案. 关闭紫外灯一段时间后, 只能观察到绿色图案“ue”<sup>[60]</sup>.

图19 长余辉磷光分子在防伪中的潜在应用

这表明具有超长磷光寿命的材料在未来的安全保护方面确实有很大的实际应用.

**2.2 生物成像** 室温磷光材料具有较长的磷光寿命, 因此在用于分子成像时, 可以避免自身组织中纳秒级荧光的干扰, 从而使生物成像更加清晰、可靠, 具有高信噪比<sup>[61]</sup>. 目前的生物医学应用方法主要是采用纳米封装<sup>[62-63]</sup>或自上而下的纳米颗粒<sup>[64]</sup>方法来制备结晶纳米颗粒(NPs), 以保持持久的RTP发射. 2018年, Yang等<sup>[65]</sup>采用自上而下的方法制备了基于CSF的水溶性有机纳米粒子(图20), 该纳米粒子具有超长的



a. CS-F分子结构式; b. 淋巴结实时无激发磷光成像(上图表示自上而下合成水溶性CS-F纳米粒子的方法: 在连续超声作用下将晶体加入PEG-b-PPG-b-PEG(F127)水溶液中, 然后通过0.22  $\mu\text{m}$  聚偏氟乙烯微孔(PVDF)过滤水溶液; 下图为小鼠前爪皮内注射CS-F纳米粒1 h后活体小鼠淋巴结的超长磷光和荧光显像<sup>[65]</sup>).

图20 水溶性有机纳米粒子

磷光性质,可以用于生物成像.用紫外光照射 CS-F 纳米粒子溶液 1 min 来激活纳米粒子,然后即使在移除光源 10 s 后也可以轻松检测到超长磷光.此外,在活体小鼠中验证了 CS-F 纳米颗粒的体内成像能力.注射 CS-F ( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,  $50 \mu\text{L}$ ) 1 h 后,用 365 nm 手持式紫外灯照射纳米颗粒 1 min,移去光源 10 s 后,用 IVIS 活体成像系统在生物发光模式下采集图像,可以很容易地检测到超长磷光.为了比较,还进行了小鼠体内荧光成像,但是由于小鼠组织背景荧光太强,无法区分 CS-F 纳米颗粒的信号,因此,CS-F 具有实时无激发体内磷光成像方面的潜力.

**2.3 OLED 器件** 与基于稀有金属的无机余辉分子相比,有机长寿命 RTP 材料具有可裁剪性和易于制

备等特点,在安全、低成本的显示器和光源方面具有广阔的应用前景.2020 年, Feng 等<sup>[66]</sup>合成了具有 RTP 和强蓝色荧光分子 TCz-F-Cm,其微棒状晶体显示出良好的光波导特性(图 21),因此,尝试制作了电致磷光器件.为了最大限度地减少三重态-三重态湮灭的影响,将不同浓度的 TCz-F-Cm 掺杂在具有高三重态能级的 DPEPO 主体中,同时,使用 mCP 和 DPEPO 作为激子阻挡层,以避免在结构中产生激基复合物. EL 器件在 4.6~4.8 V 电压下开启,令人惊讶的是,在 420 nm 处有一个深蓝色的发射峰,在 580 nm 处有一个橙色的发射峰.随着电流密度的增加,橙色发射峰占主导地位,产生了最大外部量子产率为 0.33% 的白光发射.

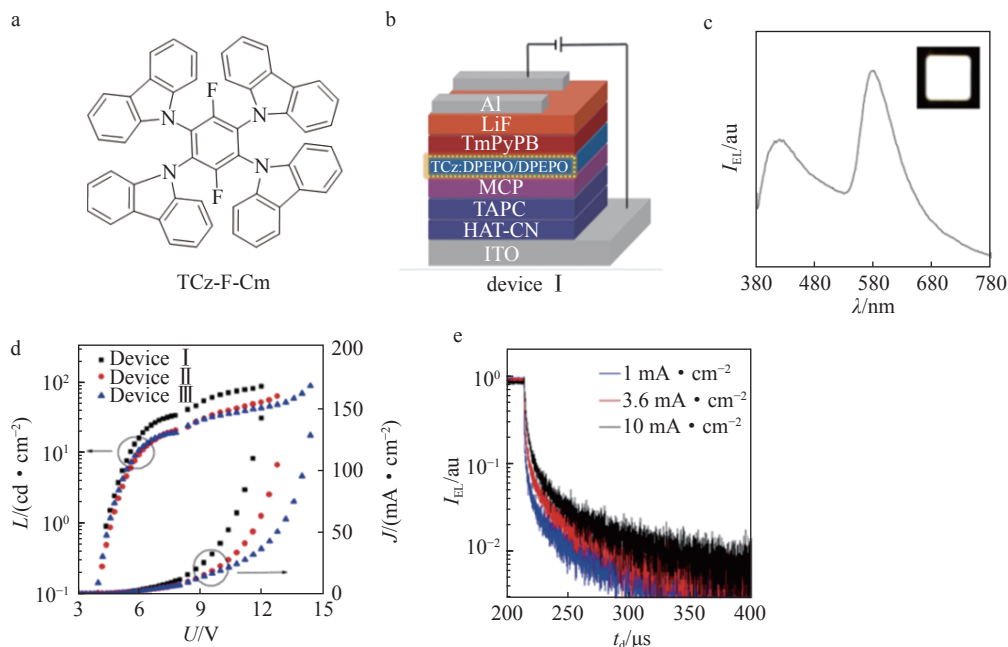


图 21 白色发光装置

### 3 参考文献

- [1] WU Q, MA H L, LING K, et al. Reversible ultralong organic phosphorescence for visual and selective chloroform detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(39): 33730
- [2] LEHNER P, STAUDINGER C, BORISOV S M, et al. Ultra-sensitive optical oxygen sensors for characterization of nearly anoxic systems[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4460
- [3] DEROSA C A, KOLPACZYNSKA M, KERR C, et al. Oxygen-sensing difluoroboron thienyl phenyl  $\beta$ -diketonate poly lactides[J]. ChemPlusChem, 2017, 82(3): 399
- [4] YU Y, KWON M S, JUNG J, et al. Room-temperature-phosphorescence-based dissolved oxygen detection by core-shell polymer nanoparticles containing metal-free organic phosphors[J]. Angewandte Chemie, 2017, 129(51): 16425
- [5] ZHANG G Q, PALMER G M, DEWHIRST M W, et al. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging[J]. Nature Materials, 2009, 8(9): 747
- [6] ZHEN X, TAO Y, AN Z F, et al. Ultralong phosphorescence of water-soluble organic nanoparticles for *in vivo* afterglow imaging[J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1606665
- [7] CAI S Z, SHI H F, LI J W, et al. Visible-light-excited ultralong organic phosphorescence by manipulating

- intermolecular interactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(35): 1701244
- [8] MIAO Q Q, XIE C, ZHEN X, et al. Molecular afterglow imaging with bright, biodegradable polymer nanoparticles[J]. *Nature Biotechnology*, 2017, 35(11): 1102
- [9] MALDINEY T, LECOINTRE A, VIANA B, et al. Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for *in vivo* imaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11810
- [10] KIM D H, D'ALÉO A, CHEN X K, et al. High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(2): 98
- [11] KABE R, NOTSUKA N, YOSHIDA K, et al. Afterglow organic light-emitting diode[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(4): 655
- [12] HE Z K, ZHAO W J, LAM J W Y, et al. White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 416
- [13] ZHAO J Z, WU W H, SUN J F, et al. Triplet photosensitizers: from molecular design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5323
- [14] ZHAO Q, HUANG C H, LI F Y. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2508
- [15] FANG M M, YANG J, XIANG X Q, et al. Unexpected room-temperature phosphorescence from a non-aromatic, low molecular weight, pure organic molecule through the intermolecular hydrogen bond[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2(11): 2124
- [16] CHAI Z F, WANG C, WANG J F, et al. Abnormal room temperature phosphorescence of purely organic boron-containing compounds: the relationship between the emissive behavior and the molecular packing, and the potential related applications[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(12): 8336
- [17] XU B J, WU H Z, CHEN J R, et al. White-light emission from a single heavy atom-free molecule with room temperature phosphorescence, mechanochromism and thermochromism[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(3): 1909
- [18] YANG J, GAO X M, XIE Z L, et al. Elucidating the excited state of mechanoluminescence in organic luminogens with room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(48): 15501
- [19] DANG Q X, HU L Z, WANG J Q, et al. Multiple luminescence responses towards mechanical stimulus and photo-induction: the key role of the stuck packing mode and tunable intermolecular interactions[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2019, 25(28): 7031
- [20] 张亮, 赵文龙, 李猛, 等. 有机小分子室温磷光材料的研究进展[J]. *化学学报*, 2020, 78(10): 1030
- [21] ZHAO W J, HE Z K, TANG B Z. Room-temperature phosphorescence from organic aggregates[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(12): 869
- [22] BEREZIN M Y, ACHILEFU S. Fluorescence lifetime measurements and biological imaging[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(5): 2641
- [23] ZHAO W J, CHEUNG T S, JIANG N, et al. Boosting the efficiency of organic persistent room-temperature phosphorescence by intramolecular triplet-triplet energy transfer[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1595
- [24] DONG L R, LEE K H, SHAO W H, et al. Heavy atom effect of selenium for metal-free phosphorescent light-emitting diodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(6): 2583
- [25] LI J N, ZHOU J H, MAO Z, et al. Transient and persistent room-temperature mechanoluminescence from a white-light-emitting AIEgen with tricolor emission switching triggered by light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(22): 6449
- [26] SHI H F, AN Z F, LI P Z, et al. Enhancing organic phosphorescence by manipulating heavy-atom interaction[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 808
- [27] SHI H F, SONG L L, MA H L, et al. Highly efficient ultralong organic phosphorescence through intramolecular-space heavy-atom effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(3): 595
- [28] ZHANG T, MA X, WU H W, et al. Molecular engineering for metal-free amorphous materials with room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(28): 11206
- [29] LEI Y X, DAI W B, TIAN Y, et al. Revealing insight into long-lived room-temperature phosphorescence of host-guest systems[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(20): 6019
- [30] WANG D, XIE Y F, WU X H, et al. Excitation-dependent triplet-singlet intensity from organic host-guest materials: tunable color, white-light emission, and room-temperature phosphorescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(7): 1814
- [31] LI D F, LU F F, WANG J, et al. Amorphous metal-free room-temperature phosphorescent small molecules with multicolor photoluminescence via a host-guest and dual-emission strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(5): 1916

- [32] XU S, CHEN R F, ZHENG C, et al. Excited state modulation for organic afterglow: materials and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 9920
- [33] MIAO Y M, LIU S Y, MA L J, et al. Ultralong and color-tunable room-temperature phosphorescence based on commercial melamine for anticounterfeiting and information recognition[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(8): 4075
- [34] YUAN J, WANG Y R, LI L, et al. Activating intersystem crossing and aggregation coupling by cn-substitution for efficient organic ultralong room temperature phosphorescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(18): 10129
- [35] LUCENTI E, FORNI A, BOTTA C, et al. H-aggregates granting crystallization-induced emissive behavior and ultralong phosphorescence from a pure organic molecule[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(8): 1894
- [36] LI C Y, TANG X, ZHANG L Q, et al. Reversible luminescence switching of an organic solid: controllable on-off persistent room temperature phosphorescence and stimulated multiple fluorescence conversion[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(9): 1184
- [37] MA H L, YU H D, PENG Q, et al. Hydrogen bonding-induced morphology dependence of long-lived organic room-temperature phosphorescence: a computational study[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(21): 6948
- [38] WANG X, XU Y L, MA X, et al. Multicolor photoluminescence of a hybrid film via the dual-emitting strategy of an inorganic fluorescent Au nanocluster and an organic room-temperature phosphorescent copolymer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2866
- [39] YU H J, SHI R, ZHAO Y F, et al. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43): 9454
- [40] LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 362
- [41] QU D, ZHENG M, ZHANG L G, et al. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5294
- [42] MIAO X, QU D, YANG D X, et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704740
- [43] WANG J, PENG F, LU Y M, et al. Large-scale green synthesis of fluorescent carbon nanodots and their use in optics applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(1): 103
- [44] ZHENG M, LIU S, LI J, et al. Preparation of highly luminescent and color tunable carbon nanodots under visible light excitation for *in vitro* and *in vivo* bioimaging[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(22): 3386
- [45] CHEN X X, JIN Q Q, WU L Z, et al. Synthesis and unique photoluminescence properties of nitrogen-rich quantum dots and their applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(46): 12542
- [46] WANG F, XIE Z, ZHANG B, et al. Down- and up-conversion luminescent carbon dot fluid: inkjet printing and gel glass fabrication[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3818
- [47] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14): 3953
- [48] CHEN Y H, ZHENG M T, XIAO Y, et al. A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 312
- [49] GAO Y F, ZHANG H L, JIAO Y, et al. Strategy for activating room-temperature phosphorescence of carbon dots in aqueous environments[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 7979
- [50] JIN J B, JIANG H, YANG Q Q, et al. Thermally activated triplet exciton release for highly efficient tri-mode organic afterglow[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 842
- [51] ZHOU Y S, QIN W, DU C, et al. Long-lived room-temperature phosphorescence for visual and quantitative detection of oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12102
- [52] TABATA K, YAMADA T, KITA H, et al. Carbazole-dibenzofuran dyads as metal-free single-component white-color photoemitters[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(3): 1805824
- [53] MU Y X, YANG Z Y, CHEN J R, et al. Mechano-induced persistent room-temperature phosphorescence from purely organic molecules[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(15): 3782
- [54] WANG X, MA H L, GU M X, et al. Multicolor ultralong organic phosphorescence through alkyl engineering for 4d coding applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(15): 5584
- [55] WANG J X, FANG Y G, LI C X, et al. Time-dependent afterglow color in a single-component organic molecular

- crystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 10032
- [56] SU Y, ZHANG Y F, WANG Z H, et al. Excitation-dependent long-life luminescent polymeric systems under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 9967
- [57] AN Z F, ZHENG C, TAO Y, et al. Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(7): 685
- [58] TAO Y, CHEN R F, LI H H, et al. Resonance-activated spin-flipping for efficient organic ultralong room-temperature phosphorescence[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): 1803856
- [59] JIANG K, ZHANG L, LU J F, et al. Triple-mode emission of carbon dots: applications for advanced anti-counterfeiting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(25): 7231
- [60] CHEN X, LIU Z F, JIN W J. The effect of electron donation and intermolecular interactions on ultralong phosphorescence lifetime of 4-carboxyl phenylboronic acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(14): 2746
- [61] WANG X F, XIAO H Y, CHEN P Z, et al. Pure organic room temperature phosphorescence from excited dimers in self-assembled nanoparticles under visible and near-infrared irradiation in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(12): 5045
- [62] YANG J, GAO H Q, WANG Y S, et al. The odd-even effect of alkyl chain in organic room temperature phosphorescence luminogens and the corresponding *in vivo* imaging[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(7): 1391
- [63] NICOL A, KWOK R T K, CHEN C P, et al. Ultrafast delivery of aggregation-induced emission nanoparticles and pure organic phosphorescent nanocrystals by saponin encapsulation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(41): 14792
- [64] FATEMINIA S M A, MAO Z, XU S D, et al. Organic nanocrystals with bright red persistent room-temperature phosphorescence for biological applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(40): 12160
- [65] YANG J, ZHEN X, WANG B, et al. The influence of the molecular packing on the room temperature phosphorescence of purely organic luminogens[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 840
- [66] FENG H T, ZENG J J, YIN P G, et al. Tuning molecular emission of organic emitters from fluorescence to phosphorescence through push-pull electronic effects[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2617

## Pure organic room-temperature phosphorescent materials

LIU Mengyang SI Yue DONG Yongqiang

(Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, School of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

**Abstract** Organic room-temperature phosphorescent (RTP) materials are simple to prepare, rich in types, low in toxicity. RTP materials have broad applications in display, sensing, and biological imaging. Most organic RTP materials show a phosphorescent lifetime of  $< 10$  ms, but those with longer phosphorescent lifetime of  $> 100$  ms have advanced and wider applications as their phosphorescence decay is visible to the naked eye. This paper reviews molecular design strategies of organic RTP materials with high quantum efficiency and long lifetime. Introduction of heavy atoms, formation of host-guest materials, construction of H-aggregation, formation of hydrogen bonds, design of donor acceptor (D-A) structures are emphasized.

**Keywords** organic room-temperature phosphorescence; heavy atom; host-guest materials; H-aggregation; hydrogen bond; Donor-Acceptor structure

【责任编辑: 刘先勤】