纯有机室温磷光体系的构筑及应用

马雅枝^{①②}, 杨晓峰^{①*}, 陈玉哲^{②*}, 杨清正^②, 吴骊珠^②, 佟振合^②

① 中北大学理学院, 太原 030051;

② 中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: xiaofengyang2008@126.com; chenyzhe@mail.ipc.ac.cn

2015-11-02 收稿, 2015-11-24 修回, 2015-12-03 接受, 2015-12-08 网络版发表

国家自然科学基金(21474124, 21272243)、山西省自然科学基金(2015011025)和中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放课题资助

摘要 磷光发射是分子激发态的特征之一。由于有机分子的三重态具有较长的寿命, 允许激子长距离迁移, 因此在光伏器件、光催化反应、显示与照明体系、分子传感和生物成像等光电领域具有广泛的应用前景。但由于有机化合物的磷光通常需要苛刻的条件(低温、无氧), 这一领域的发展一直比较缓慢。近年来, 科学家开始探索各种促进有机分子室温磷光的手段。从分子设计上, 引入芳香羰基、重原子效应、氘代等促进三重态的产生; 从材料设计上, 利用主体分子和客体分子之间的作用, 刚性的固相结晶结构, 聚合物等来稳定有机分子的三重态, 减少非辐射失活途径。很多研究中都是利用多种手段相结合的方法, 最终获得长寿命、高量子产率的磷光材料。本文从长寿命磷光材料的构筑手段上进行分类, 综述了近5年来室温磷光材料的最新研究进展及应用, 并对今后的发展方向进行了展望。

关键词 室温磷光, 有机化合物, 系间窜越, 三重激发态, 长寿命

现代材料化学的发展离不开有机化合物, 相比无机化合物而言, 有机化合物相对便宜、对环境相对安全, 而且结构容易调节。具有长寿命三重激发态的有机分子使得激子可以长距离迁移, 进而增加自由电荷的产生, 因此在光伏器件、光催化反应、光存储和分子传感等光电领域具有广泛的应用前景。由于这些具有长寿命三重激发态的有机分子发出的磷光可以消除短寿命背景荧光的干扰, 因此还可以作为高灵敏生物成像的理想试剂。此外, 磷光材料理论上能通过系间窜越形成三重激发态, 实现高于荧光材料3倍的量子效率^[1,2]。通常的室温磷光材料需要引入Pt和Ir^[3,4]等金属元素, 它们价格昂贵, 并且在高能量的蓝发射体的情况下有着固有的不稳定性^[5]。对于纯有机化合物, 由于三重激发态很容易通过振动和氧气猝灭等非辐射过程失活, 因此, 纯有机化合物的磷

光在很长一段时间内限制在冷冻低温和惰性环境中。但是, 经过研究者的不懈努力, 通过在发光分子内引入重原子(卤素等)、氘代、芳香羰基, 然后结合结晶态, 或者将发光体引入聚合物内, 主客体作用等方法, 成功实现了纯有机化合物发光体的室温磷光。

1 室温磷光产生的条件

磷光是激发体系经系间窜越过程, 从单重态系列(S₀)到三重态(T₁), 然后再从三重态经系间窜越而发光到达基态的过程(T₁-S₀), 为禁阻辐射失活过程。磷光量子产率Φ_p的一般表达式为

$$\Phi_p = \Phi_{isc} k_p^0 (k_p^0 + \Sigma k_d + \Sigma k_q [Q])^{-1} = \Phi_{isc} \times k_p^0 \times \tau_p'' \quad (1)$$

式中, Φ_{isc}为系间窜越S₁-T₁的量子产率; k_p⁰为磷光发射的速率; Σk_d为T₁态的所有单分子非辐射失活速率

引用格式: 马雅枝, 杨晓峰, 陈玉哲, 等. 纯有机室温磷光体系的构筑及应用. 科学通报, 2016, 61: 453-466

Ma Y Z, Yang X F, Chen Y Z, et al. The constructions and applications of purely organic phosphorescent material (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 453-466, doi: 10.1360/N972015-01230

常数之和(包括振动、热、光化学反应等失活途径); $\Sigma k_q[Q]$ 为 T_1 态所有双分子失活速率常数之和(包括碰撞失活、与基态氧的能量传递、光化学反应等). 由于受荧光(F)及内转换过程(IC)的竞争, 从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率 Φ_{isc} 大大降低, 因此 T_1 态形成的量子产率一般也较低; 一般有机分子三重态能量(T_1)要低于单重激发态(S_1)的能量, 更容易通过振动、热和碰撞等非辐射过程失活; 同时三重激发态很容易受到基态氧的影响. 因此, 在室温大气环境下, 一般很难观测到有机分子的磷光发射.

由公式可以看出, 系间窜越在磷光发射过程中起了重要的作用. 光化学的很多著作中从势能面的角度即从单重态与三重态势能面的各种交叉来判别系间窜越的速率进行过讨论, 并且推演出2种可能的系间窜越的机制, 即自旋的“翻转”和自旋“相位重组”^[6-9]. 对于有机分子的系间窜越, 自旋轨道耦合促进的翻转机制目前还是最主要的机制. 自旋轨道耦合是指分子中电子的轨道运动会产生磁场与磁矩, 电子轨道运动产生的磁矩又会对电子自旋相位产生影响. 旋轨耦合作用可在某种程度上改变电子的自旋方向, 即三重态和单重态波函数会发生某种程度的混合. 这时波函数可表达为: $\Psi_{s_0} = \Psi_T + \lambda \Psi_s$, 式中, λ 是表示耦合程度的因子; $\lambda = E_{s_0} / (E_S - E_T)$, E_{s_0} 是旋轨耦合能, E_S 和 E_T 分别是单重态和三重态的能量. $E_{s_0} = H_c \mu_B$, H_c 是轨道运动产生的磁场强度, μ_B 是磁矩. E_{s_0} 随原子序数的4次方增加, 并在接近原子核时达到最大值. 即分子中含有原子序数较大的原子时, 旋轨耦合能将大大增加. 这时旋轨耦合作用对电子自旋相位的影响将十分显著, 这种作用将使电子自旋翻转的跃迁得以发生.

由于系间窜越时有电子自旋翻转发生, 为补偿电子自旋翻转所导致的动量改变, 必须有一个电子在相互垂直的轨道上跳跃来平衡这种动量改变, 这时系间窜越才容易发生. 因此EL-Sayed对系间窜越提出如下的选择规则:

对 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越: $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$, 允许;
 $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$, 允许;
 $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$, 禁阻;
 $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$, 禁阻.

对 $T_1 \rightarrow S_0$ 的系间窜越: $^3(n, \pi^*) \rightarrow n^2$, 允许;
 $^3(\pi, \pi^*) \rightarrow \pi^2$, 禁阻.

图1 磷光产生的能级示意图

Figure 1 Schematic illustration of phosphorescence processes with simplified Jablonski diagrams

在系间窜越的过程中, 分子的振动弛豫也起到重要作用, 而它又与诸如重原子效应、氘取代等密切相关. 为提高有机分子室温磷光的量子产率, 结合EL-Sayed规则, 主要采用下述几种方法:

(i) 重原子效应. 重原子可诱导产生强的自旋轨道耦合作用, 提高电子自旋翻转的速率常数, 增强 S_1 - T_1 的系间窜越的能力, 从而促进三重态的产生, 使自旋禁阻的 T_1 - S_0 的辐射衰变成为可能, 进而提高磷光速率常数与磷光量子产率. 重原子效应可通过向目标分子内引入重原子如卤素来实现.

(ii) 氘代的影响. 分子内的氢原子被重氢原子取代后将减弱分子内的振动, 因而将降低无辐射衰变的速率常数和量子产率, 从而导致磷光量子产率的提高.

(iii) 向体系引入顺磁性分子. O_2 , NO 是顺磁性分子, 顺磁性分子有类似于重原子效应那样的增强自旋轨道耦合的作用, 从而可以提高电子自旋翻转的速率和量子产率.

(iv) 向体系内引入芳香羰基. 芳香羰基上的氧具有一定的旋轨耦合度, 能通过系间窜越促进其自身三重态的产生, 在分子内适当的引入芳香羰基能促进磷光量子产率的提高.

(v) 发光体形成晶体或引入聚合物内. 发磷光的化合物自身形成晶体, 或者与其他主体分子共同形成晶体, 或引入聚合物内, 能有效地抑制发光体分子的振动和转动, 减少与氧气和周围分子的碰撞等引起的非辐射失活, 从而促进三重态的辐射衰变, 提高磷光发光效率.

而在实际的应用中, 通常是将这几种方法结合起来, 最终得到高效的室温磷光. 综上所述, 我们可以得出, 对于构筑基于纯有机化合物有效室温磷光的关键因素主要有2个: (1) 促进自旋轨道耦合, 提高

单重态到三重态, 三重态到基态的系间窜越效率; (2) 抑制三重态到基态的非辐射衰变过程. 近年来研究人员围绕这2个因素, 结合上述几种方法, 成功地实现了纯有机化合物高效的室温磷光.

人们在研究实现纯有机化合物室温磷光的同时, 常伴随着延迟荧光现象的发生. 延迟荧光是经 T_1 态重新生成 S_1 态的辐射衰变, 即延迟荧光产生的过程为

式中, $h\nu_f$ 为延迟荧光. 经 T_1 重新生成 S_1 态主要有2种途径: T_1 态经热活化反系间窜越(reverse intersystem crossing)到 S_1 态; 三重态-三重态发生湮灭(triplet-triplet annihilation), 通过上转换重新生成 S_1 态. 由于经历了上述过程, 延迟荧光辐射寿命有时与三重态寿命相当, 而远大于寻常的荧光寿命. 延迟荧光和磷光的共同点是都需经 T_1 态才能形成, 且寿命较长. 延迟荧光是经 T_1 态重新生成 S_1 态, S_1 态辐射衰变到 S_0 的过程, 而磷光是 T_1 态直接辐射衰变到 S_0 的过程, 因此一般来说磷光较相应的延迟荧光的波长红移. 延迟荧光和磷光都可应用于有机发光二极管(OLED)材料^[10-12].

2 国内外研究现状

对于纯有机化合物磷光的观察与基本的理解始于20世纪. 1944年, Lewis和Kasha^[13]已经证实了分子中三重激发态和系间窜越对产生磷光的重要性. 在20世纪60~80年代期间一系列的报道证明了重原子Br和I以及羰基官能团等的存在能提高系间窜越的可能性, 而当其引入到一定介质中时可以降低非辐射失活的速率, 从而促进纯有机化合物中磷光的产生^[14-16]. 例如, 1974年, Saviotti和Gallery^[15]研究了将色氨酸部分嵌入到蛋白质中的磷光. 1984年, Scypinski和Love^[16]报道了在环糊精空腔内多核芳香烃类的室温磷光. 总之, 磷光化合物在科学界的发展正在变革, 虽然缓慢但是稳定. 而且, 磷光材料的应用也逐步被开发出来. 磷光材料产生的三重激发态能提高电致发光的发射效率, 因此可以用作OLED的发光^[12], 利用三重态发光易受氧气猝灭的性质, 可以应用于比率式氧气传感器^[17]. 发冷光的纯有机化合物材料的提出为光电装置^[18-20]、传感器^[21]和光响应开关^[22,23]提供了一个低成本、易处理和热稳定的平台. 磷光材料另一重要应用是利用其长寿命可以用作细胞和生物体内避免自体荧光干扰的时间分辨生

物成像^[24]. 控制和调节纯有机化合物的发光, 还可以用于构建数据存储材料. 尽管这一领域近几年来蓬勃发展, 但相关的综述很少^[25,26]. 本文主要综述近5年来室温磷光材料的最新研究进展及其应用, 从长寿命磷光材料的构筑手段进行分别论述.

2.1 基于晶体的室温磷光体系

基于晶体实现室温磷光的机制: 磷光发光体体系形成晶体后, 能有效地通过分子间的作用限制发光体分子内的运动, 为发光体分子提供一个刚性的分子构型环境, 最小化三重激发态分子的非辐射失活, 提高磷光发射. 同时晶体中形成的晶格可以有效阻止氧气和水等的扩散进入引起的发光猝灭.

Tang课题组^[27-31]近年来研究了一系列通过晶体诱导实现纯有机发光体的室温磷光. 2010年Yuan等人^[27]合成一系列二苯甲酮及其衍生物 $(X-C_6H_4)_2C=O$ ($X=F, Cl, Br$)和4-溴苯甲酸甲酯、4,4'-二溴联苯, 通过实验证明了这些化合物形成的晶体可以有效地在室温下发射磷光, 而它们无论在溶剂, 吸附在薄层色谱, 或掺杂在聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中都没有观察到室温磷光(图S1). 推测这是因为在这些介质内存在分子内运动, 例如转动和振动的热非辐射衰变, 能有效地消耗三重激发态, 而在晶体中, 有序分子堆积排列和多种特殊的分子间作用, 如 $C-H\cdots O$, $N-H\cdots O$, $C-H\cdots \pi$ 氢键, $C-H\cdots X$ ($X=F, Cl, Br$)和 $C-Br\cdots Br-C$ 内部相互作用, 共同限制了发光体的分子内运动, 抑制了非辐射失活, 促进三重态的辐射衰变, 从而观察到了在晶体中明亮的室温磷光.

2015年许家瑞课题组^[32]通过适当的结合二苯砜基团、结晶态和重原子效应, 成功地研究了一种可以在室温下具有荧光-磷光双发射的纯有机化合物ICz-DPS, 荧光和磷光最大发射峰分别位于383和559 nm, 大约有170 nm的距离, 寿命分别为0.37 ns和19 ms(图2). 该化合物晶体可以通过适当的外部机械研磨, 破坏其晶体结构, 使其向无定型结构转化, 从而线性控制和调节固态发光颜色, 符合颜色混合的原理. 在研磨过程中, 化合物383 nm处的荧光峰逐渐降低, 在412 nm出现了1个新峰, 而在519 nm的磷光峰位置不变但强度持续下降, 进而发光颜色发生了极大的改变, 从橙色通过白色到蓝色. 研磨破坏了维持室温磷光的刚性的晶体环境, 导致磷光峰强度降低; 同时ICz-DPS在无定型态时采取了相对松弛和平面

图2 (a) ICz-DPS的化学结构; (b) ICz-DPS在晶态和氯仿溶液中的发光光谱, $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm; (c) ICz-DPS晶体在 559 nm发射波长的时间分辨衰变曲线; (d) ICz-DPS在不同研磨时间的发光光谱, $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm; (e) 不同研磨时间的ICz-DPS样品在CIE-1931色品图中的CIE色度坐标; (f) 在 365 nm紫外光照射下ICz-DPS样品在不同研磨时间的照片^[32]

Figure 2 (a) Chemical structure of ICz-DPS. (b) Photoluminescence (PL) spectra of ICz-DPS in crystal state and CHCl_3 solution. $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm. (c) Time-resolved emission decay curve of 559 nm emission from the crystal of ICz-DPS. (d) PL spectra of ICz-DPS at different grinding times. $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm. (e) CIE chromaticity coordinates in CIE-1931 chromaticity diagram of the ICz-DPS samples at different ground times. (f) Photographs of the ICz-DPS samples at different ground times^[32]

的构型,从而降低了 S_1 到 S_0 的能隙,因此导致383 nm处荧光峰强度的降低和红移的新峰412 nm处强度的升高。

这样依靠晶态和无定型态的比例,展示发光颜色巨大变化的单一材料在一定程度上是独特的,因为还没有单一的有机化合物被证明可以在遵循颜色混合的原理下产生这样不同的发光颜色,为设计有效的刺激响应有机发冷光材料开辟了一种新方法。

从上述报道可以看出,通过将发光体体系形成晶体后,能有效地限制发光体分子的非辐射失活,提高室温磷光效率。在构筑上述这些发光体时,均引入了重原子Br和I。研究者经过不懈地努力,结合芳香羰基可以促进 $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ 系间窜越的特点,通过形成晶体的方法,进一步构筑了一些无重原子的具有长寿命三重态室温磷光的纯有机化合物材料。

2015年Gong等人^[30]通过晶体诱导的方法实现了一种无金属无重原子的来自对芳香二酸和酯的荧光和室温磷光双发射。如图S2所示,对芳香二酸中的羰基能有效地提高自旋轨道耦合,促进 S_1-T_1 系间窜越过程,而且形成晶体后酸能容易地形成强有效的分子间氢键,从而有效地抑制了三重激发态分子的非辐射失活。芳香酯DMTFTPA虽然不能形成分子间氢键,可能是由于其能形成3D网络结构,与芳香酸TFTPA相比具有相似的,甚至更高的晶体形成效率。

因此,通过这种晶体诱导的方法,无论是芳香酸还是芳香酯中,都观察到了明亮的荧光和室温磷光。

这种通过晶体诱导的双发射(crystallization-induced dual emission, CIDE)实现室温磷光的方法为构建具有室温磷光和延迟荧光的新材料提供了契机,并使其有望在生物成像、生物传感器以及光电子方面得到广泛的应用。

2015年卢然课题组^[33]报道了一种无重原子,能够产生长寿命三重态,并且有稳定室温磷光的纯有机化合物CBA(图S3)。更重要的是,该化合物粉末研磨后在空气中仍然有稳定的室温磷光。在CBA中,咔唑上引入了苯甲醛基团构成了一个D- π -A的非平面分子,醛基由于羰基氧的存在,有一定旋轨耦合度,能通过系间窜越产生三重态,而咔唑单元作为电子给体,允许产生最低的 $\pi-\pi^*$ 三重态。因此正如期望的那样,观察到了在晶体和粉末状态中稳定的,寿命长达540 ms的黄色室温磷光,而且其对机械力有刺激响应性,可以等温可逆地实现磷光和荧光的转变。这种简单、低成本的有机材料在防伪领域中将成为优秀的候选者。

2015年An等人^[34]发展了3类分别含有O, N, P原子的具有超长三重激发态寿命的有机磷光材料(图3)。从分子设计上, O, N和P原子倾向于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,因此能够促进单重态到三重态的自旋禁阻的系间窜越,

图3 (a) (网络版彩色)实现超长有机室温磷光的机制; (b) 一系列设计分子的稳态光致发光(左图)和超长的磷光光谱(右图)^[34]

Figure 3 (Color online) (a) Proposed mechanism for achievement of ultralong organic phosphorescence. (b) Steady-state photoluminescence (left) and ultralong phosphorescence (right) spectra of a series of specially designed molecules^[34]

进而产生三重激发态分子;当分子中包含适当的烷基链和芳香环等时,其平面分子结构和取代基能够诱导分子的平行排列,促进H型聚集体的形成,利用H型聚集的分子间强耦合作用可以有效地稳定三重激发态,延长磷光寿命。基于一系列实验和理论计算,作者认为光致激发后,伴随着系间窜越,通过H型聚集稳定的三重激发态 T_1 能重新形成禁阻的更低能级的 T_1^* , T_1^* 作为低能级的能阱可以将能量离域到周围几个分子上,因而降低了辐射(10^{-3} s^{-1})和非辐射失活速率(1 s^{-1}),从而增加了磷光的寿命,并且磷光发光红移。其次,对DPhCzT单体的能级计算表明,

其最低单重态($E_{S1}=3.43 \text{ eV}$)与三重激发态($E_{T1}=3.14 \text{ eV}$)的小的能隙($<0.3 \text{ eV}$)也促进了单重态-三重态的系间窜越过程。对于化合物DECzT,磷光寿命达到了1.35 s,比传统的有机荧光寿命高几个数量级。这种简单的磷光有机材料的设计原理,对未来有机电子学的发展有很重要的影响。

上述报道的这些都是通过单一发光体形成晶体实现室温磷光,在晶体中可能会由于形成激基缔合物excimer(如图4(a)所示)而存在自猝灭现象,因此在一定程度上降低了室温磷光量子效率。研究者发现当将发光体分子分散在一些特定的主体化合物中,形成共晶后,可以有效地减少发光体分子间的自猝灭,从而提高了室温磷光量子效率,观察到明亮的室温磷光。

近年来, Kim课题组^[35-39]合成了一系列具有室温磷光性质的溴代芳香醛类化合物,这些化合物的设计结合了芳香醛基、重原子效应和卤键的协同作用。卤键是指在缺电子、极化的卤原子和富电子原子、阴离子或者 π -电子之间形成的一种分子间的非共价相互作用(图4(a))。发光体分子形成晶体后, (1) 芳香羰基上的氧具有一定的旋轨耦合度,能通过系间窜越促进其自身三重态的产生; (2) 重原子效应可以提高旋轨耦合,有效地促进单重态到三重态的系间窜越; (3) 在晶态中,芳香羰基可以与重原子形成卤键。这样使得芳香醛基羰基上氧的电子离域到重原子上,可以有效地促进三重态的产生,并且减少羰基上的振动失活,从而产生磷光发射。这样简单的设计原理为设计合成纯有机的磷光体开辟了一种新的方法,这种直接通过重原子调节发光颜色的设计原理为纯有机磷光发光材料提供了一个多功能平台。

2011年Bolton等人^[35]利用该设计原理合成了Br6A分子(图4)。在Br6A形成的晶体中,较短的O-Br卤键作用能促进三重态的产生,羰基氧上的激发态电子可以离域到重原子溴的外轨道,使这些电子里溴原子核更近,促进旋轨耦合,增强了单重态到三重态,三重态到基态的系间窜越能力,这样短的卤键也可能通过紧密堆积来阻止羰基的振动,从而阻止三重态的热失活,因此,能够观测到明亮的室温磷光,但由于Br6A存在自猝灭,所以磷光量子产率比较低,只有2.9%。Br6分子与Br6A结构类似, Bolton等人^[35]把Br6A稀释在主体化合物Br6基质中,形成共晶后,观察到了量子产率可以达55%的室温磷光。通过改

图4 (a) 重原子有机磷光发光体的设计原理; (b) 有机发光体的化学结构; (c) BrC6A/BrC6, Br6A/Br6, Np6A/Np6 和BrS6A/BrS6(从图左顺时针方向)混合晶体的照片; (d) BrC6A/BrC6(蓝线)、Br6A/Br6(绿线)、BrS6A/BrS6(黄线)和Np6A/Np6(橙线)晶体的归一化光致发光发射光谱^[35]

Figure 4 (a) Design principle of heavy atom organic phosphorescence. (b) Chemical structure of organic chromophore. (c) Photographs of BrC6A/BrC6, Br6A/Br6, Np6A/Np6 and BrS6A/BrS6 (clockwise from top left) mixed crystals. (d) Normalized photoluminescence emission spectra of BrC6A/BrC6 (blue trace), Br6A/Br6 (green trace), BrS6A/BrS6 (yellow trace) and Np6A/Np6 (orange trace) crystals^[35]

变生色团的电子密度, 减少或增加生色团的电子密度或者增加共轭链的长度, 设计合成了BrC6A/BrC6, BrS6A/BrS6和Np6A/Np6, 证明了该方法的普适性, 同时调节了生色团从蓝色、绿色、黄色到橙色的发光颜色。

2014年Bolton等人^[37]研究了上述体系中溴代苯甲醛Br6A发光体掺杂在二溴苯主体基质Br6中的条件, 优化了发光效率并很好的调节了发光颜色(图S4)。研究表明, 在主体晶体中包含有效的发光体数量是优化量子产率的关键因素。在混合晶体中, 磷光发射具有偏振性, 表明溴代苯甲醛发光体在二溴代苯主体基质中是有序的, 且在动力学上是允许的。只有发光体与主体基质大小相同且发光体含量在1%~10%时, 才能达到最大的量子产率。这些体系室温磷光的最优化量子产率范围为45%~55%。通过简单的改变发光体结构中的卤原子, 合成了H6A, Cl6A和I6A, 得到了在绿色区域内最大发射波长变化5~30 nm的发光。

Jin课题组^[40~42]同样通过将多芳香烃类发光化合物与1,4-二碘四氟苯(1,4-DITFB)或1,4-二溴四氟苯(1,4-DBrTFB)形成共晶体的方法, 观察到了芳香烃类发光化合物的室温磷光。1,4-二碘四氟苯或1,4-二

溴四氟苯由于存在强的拉电子基团以及重原子Br和I, 常用作晶体设计中通过卤键连接的功能分子。在设计发冷光的晶体材料中, 由于重原子的存在, 能有效地促进 S_1-T_1 和 T_1-S_0 或 S_1 的系间窜越, 从而提高磷光量子效率。

2012年Shen等人^[41]通过化合物1,4-DITFB与多芳香烃类化合物萘和菲形成共晶体, 基于其晶体中的C-I... π 卤键和其他协同的弱相互作用, 观察到了其室温磷光(图S5)。在形成的共晶体中, 一方面, 1,4-DITFB的引入稀释了发光体的浓度, 抑制了来自浓度和聚集引起的猝灭; 另一方面, 重原子碘促进了旋轨耦合, 使得旋转禁阻的 S_1-T_1 和 T_1-S_0 的跃迁成为可能。

2013年Pang等人^[42]将多芳香烃类化合物菲与1,4-DBrTFB组装形成共晶体, 在这一共晶中不仅观察到了菲的磷光, 而且能在不同的激发波长下调节磷光的发光颜色(图S6)。更重要的是这种具有磷光调节特征的非与1,4-DBrTFB很容易在水中形成共晶颗粒。这对制备可预测可调节发冷光性质的微观和纳米材料是很有意义的。这种通过卤键和其他协同的非共价作用形成共晶实现室温磷光的方法有效地克服了在刚性和平面发光体中聚集引起的磷光猝灭。

综上所述,通过发光体分子形成晶体,或者与一些特定的主体化合物形成共晶的方法,可以抑制发光体分子的非辐射衰变,防止发光体分子的自猝灭,提高磷光量子效率.这种方法将推动纯有机化合物室温磷光材料的发展.但是该这种方法的缺陷是形成高质量的晶体一般需要严格的条件,因此在一定程度上限制了其在实际中的应用.

2.2 基于聚合物的室温磷光体系

将磷光发光体通过掺杂引入聚合物内或合成含有聚合物链的磷光发光体系,在聚合物内与晶体类似,可以有效地抑制发光体分子间的振动和转动,减少非辐射衰变,促进磷光辐射衰变,所以可以观察到高效的室温磷光.

2013年, Lee等人^[36]将产生三重态的纯有机磷光发光体溴代芳香醛类化合物Br6A掺杂到无定型聚合物PMMA中,得到了明亮的室温磷光(图5).该聚合物像晶体一样可以为小分子发光体提供一个刚性的基质环境,能有效抑制振动失活,允许有机化合物产生长寿命的三重态.研究表明,磷光发光体化合物与聚合物之间的溶解度参数是决定发光体是否能很好地掺杂到聚合物的关键因素,而且磷光效率强烈地依赖聚合物的立构规整度. β -衰变减少的全同立构PMMA能最有效地抑制三重态的振动失活,当有机磷光体引入聚合物内,可以产生发光量子效率达7.5%的室温磷光.结果证明纯有机化合物磷光发光体薄膜可以用作微流体装置的温度传感器,这种独

特的体系有许多优点: (1) 简单的装置结构,不需要用额外的温度传感器件; (2) 明亮的磷光发射; (3) 可逆的热响应; (4) 可以通过用不同的聚合物调节温度传感器的范围.这样的体系由于很好的生物相容性有望应用于生物医学.

2014年Kwon等人^[38]设计合成了带有二羧酸基团的溴代芳香醛类化合物G1分子,如图S7所示,在G1-聚乙烯醇(PVA)混合的薄膜中观察到了强的室温磷光,并且量子产率达24%,是上述报道的Br6A-iPMMA (7.5%)混合无定型薄膜的3倍.在G1-PVA体系中, G1发光体分子之间的卤键可以增加旋轨耦合从而有效地促进系间窜越,也可以抑制发光体的振动;而PVA是一个多羟基的聚合物,在室温下,能有效地与多种聚合物和带功能团的小分子掺杂形成分子间氢键,并且PVA可以形成分子内氢键,这样就更有效地限制了聚合物和发光体的振动和扩散运动.因此,我们可以在室温下观察到G1-PVA体系高量子产率的磷光.

由于G1-PVA体系中的磷光是通过卤键和氢键的分子组装来实现的,所以水分子可以破坏其组装,从而降低旋轨耦合的效率,使磷光变成荧光,因此可以用作新型的比率式的光学水传感器,并且在磷光有机光电二极管方面有实际的应用价值.

上面介绍是将发光体分子掺杂到聚合物内,实现发光体室温磷光的方法.除此之外,研究者还设计了一系列含有聚合物链的具有荧光和室温磷光双发射性质的化合物. Fraser课题组^[17,43~46]近年来研究了一系列具有双发射荧光和磷光性质的 β -二羰基氟硼

图5 (网络版彩色)(a) Br6A和聚合物PMMA的化学结构; (b) Br6A和Br6A嵌入到iPMMA, aPMMA和sPMMA中的光致发光发射光谱; (c) 由一个磷光层(Br6A在iPMMA中)和PDMS通道层组成的微流体装置的制造过程和操作原理图^[36]

Figure 5 (Color online) (a) Chemical structure of Br6A and polymer PMMA. (b) PL emission spectra of Br6A and Br6A embedded in iPMMA, aPMMA and sPMMA. (c) Schematic fabrication process and operation of a microfluidic device composed of a phosphorescence layer (Br6A in iPMMA) and a PDMS channel layer^[36]

化合物的聚交酯衍生物, 这些聚合物材料可以用于比率式氧气传感器, 并成功用于细胞成像. β -二羰基氟硼衍生物具有较大的摩尔吸光系数、高的发光量子产率、大的双光子吸收截面以及在特定情况下对周围环境比较敏感等光学性质, 使其在成像^[47]、分子探针^[48]、光敏剂^[49]等方面具有重要的应用. 染料中的二氟化硼单元能限制分子旋转和 β -二羰基配体的自由振动, 从而产生明亮和高效的发光, 二氟化硼也能作为电子受体基团, 在激发时诱导产生强的偶极作用, 使染料对溶剂和极性敏感. 螯合的二氟化硼化合物已经证明可以限制分子内芳香羰基部分的扭转, 在刚性环境中能产生弱的无金属的磷光^[50]. 由于磷光对氧气极其敏感, 因此可以用于氧气传感器.

2007年Zhang等人^[43]合成了一种多色发光的基于 β -二羰基氟硼(BF_2dbmOH)的聚交酯化合物, 将 BF_2dbmOH (图6)耦合到普通的生物聚合物聚乳酸(PLA)上, 得到的聚合物(BF_2dbmPLA)具有单组分, 易加工和发射强的荧光, 对温度敏感的延迟荧光和特殊的对氧气敏感的室温磷光的多发光性质.

2008年Pfister等人^[44]又将该生物兼容的共轭的 β -二羰基氟硼类聚交酯聚合物(BF_2dbmPLA)通过纳米沉淀法在水相中制成粒径小于100 nm的纳米球(图S8). 该纳米球与前面报道的制成薄膜的相似, 具有蓝色荧光和长寿命(约200 ms)室温磷光的双发光性质, 而且其室温磷光能被氧气有效猝灭, 因此可用作氧气传感器. 与之前报道的氧气传感器相比(如三(4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲)-钇(5.2 μs)、八乙基卟啉

铂(0.06~0.09 ms)和卟啉酮钇(0.48 ms), BF_2dbmPLA 纳米球展示了较长的磷光寿命(200 ms), 提高了对氧气的敏感程度, 而且PLA对氧气有好的渗透力和快的响应时间. 将 BF_2dbmPLA 纳米球注入到中国地鼠卵巢细胞内, 实验结果证明该硼纳米球是无毒的.

2009年Zhang等人^[17]对上述化合物进行了改进, 通过利用碘的重原子效应, 将碘引入化合物 BF_2dbmPLA 中, 得到不同分子量的聚合物(图S9). $\text{BF}_2\text{dbm(I)-PLA}$ 展示了不寻常的长寿命的绿色室温磷光(毫秒级)和强的蓝色荧光双发光, 制得的低分子量的弱荧光和强磷光的 $\text{BF}_2\text{dbm(I)PLA}$ 薄膜, 可以应用于化学传感; 能平衡荧光和磷光强度的分子量较高的纳米球可以用作比率式的肿瘤低氧成像.

Samonina-Kosicka等人^[45]和DeRosa等人^[46]也合成了含重原子溴和碘的类似的 β -二羰基氟硼类聚交酯聚合物 $\text{BF}_2\text{n(Br)bmPLA}$ 和 $\text{BF}_2\text{dbm(I)PLA}$, 这类聚合物具有荧光和室温磷光双发射的性质(图S10), 并利用磷光对氧气敏感的性质将其成功地用于氧气传感和细胞成像.

2012年Al-Attar和Monkman^[51]合成了一系列水溶性共轭聚合物(WSCPs)(图S11), 分别与聚合物表面活性剂如聚乙烯醇(PVA)或聚乙烯吡咯酮(PVP)按1:1(质量百分比)混合制成薄膜, 观察到了强的室温磷光. PVA或PVP不仅能作为一种有效的表面活性剂破坏水溶性共轭聚合物链在溶液中的聚集, 而且PVA-PVA或者PVP-PVP之间的形成的氢键网络一旦干燥后会将水溶性共轭聚合物锁定在孤立的环境中, 为水溶性聚合物提供了一个网状的刚性环境, 有效地限制了水溶性聚合物分子的振动、链的运动, 抑制了发光猝灭, 从而观察到WSCP/PVA或WSCP/PVP薄膜强的室温磷光.

2013年, Xu等人^[52]基于溴和醛基能促进单重态到三重态的系间窜越, 刚性苄结构可以抑制非辐射过程的性质, 设计合成了Br-FL-CHO分子(图S12), 在溶液和PMMA薄膜中, 分别观察到了量子产率为5.9%和35%的室温磷光. 这为在室温环境中发展基于纯有机磷光体光电装置和分子氧气传感器提供了一个新的方法.

这种将磷光发光体掺杂到聚合物内, 或者合成一种含有聚合物链的发光体实现纯有机化合物室温磷光的方法, 优点在于聚合物不仅能像形成晶体那样, 为发光体提供一个刚性环境, 有效地抑制发光体

图6 聚合物 BF_2dbmPLA 的合成^[43]
Figure 6 Synthesis of polymer BF_2dbmPLA ^[43]

的非辐射衰变, 提高磷光发光效率, 而且由于聚合物具有相对较好的生物相容性, 所以这种基于聚合物的纯有机发光体具有广泛的实际应用性, 如生物成像和氧气传感器等. 而通过卤键和氢键构筑纯有机聚合物的室温磷光材料, 由于水分子可以破坏其组装, 降低旋轨耦合效率, 使磷光变成荧光, 故这种纯有机聚合物可以用作新型的比率式的光学水传感器, 并且在磷光有机光电二极管方面有实际的应用价值. 因此, 通过聚合物实现纯有机化合物发光体室温磷光的方法, 极大地推动了其在实际中的应用.

2.3 基于主客体作用的室温磷光体系

将发光的客体分子与主体作用后, 能有效地降低发光分子的振动和转动, 减少非辐射失活, 从而提高磷光量子效率.

2011年田禾课题组^[53]发展了一种通过光照可逆控制的在 β -环糊精(β -CD)准轮烷中的室温磷光的方法(图7). 构建了一个在水溶液中含 β -环糊精, α -溴代萘(α -BrNp)和2-甲氧基5-(4-硝基苯)偶氮苯甲酸钠(DAYR)的三元体系, 由于与 β -CD不同的络合常数(β -CD/*trans*-DAYR > β -CD/ α -BrNp > β -CD/*cis*-DAYR) 因此, 首先*trans*-DAYR能通过 β -CD形成准轮烷, 然后在光照条件下, *trans*-DAYR变成*cis*-DAYR, 与 β -CD的络合能力下降从而解络合, α -BrNp进入 β -CD空腔, 形成 α -BrNp/ β -CD二元体系, 光照可诱导该二

图7 (网络版彩色) β -CD/DAYR/ α -BrNp三元体系在水中可逆的包合物^[53]

Figure 7 (Color online) The reversible inclusion of β -CD/DAYR/ α -BrNp ternary system in water^[53]

二元体系产生寿命可达0.53 ms的室温磷光.

2014年田禾课题组^[54]用同样的方法建立了基于偶氮苯修饰的 β -CD(β -CD-Azo)和 α -BrNp二元体系(图S13), 通过光照将嵌入在 β -CD空腔内的偶氮苯 *trans*- β -CD-Azo变成*cis*- β -CD-Azo, 这时由于 β -CD与顺式偶氮苯的络合常数较低, 所以顺式偶氮苯从 β -CD空腔内出来, 与 β -CD络合常数较高的 α -BrNp会进入 β -CD空腔内, 限制了 α -BrNp分子的运动, 从而观察了强的室温磷光. 这样形成的 β -CD-Azo/ α -BrNp二元体系经历的*E/Z*顺反光学异构化达到光稳态的时间(2 min)比上述 β -CD/*trans*-DAYR/ α -BrNp三元体系(15 min)时间短得多.

2013年, Hirata等人^[55]通过用氘代的化合物为客体, 分散在无定型的刚性甾族化合物的主体基质中, 实现了来自纯有机化合物材料高效持久的室温磷光(图8). 这主要是由于: (1) 氘代的客体化合物能降低其自身非辐射衰变的速率常数(图8, $k_{nr}(RT)$); (2) 在室温下, 将氘代的客体化合物分散在无定型的刚性甾族主体化合物中能有效地减少因客体化合物和氧气相互作用而引起的三重激发态的非辐射失活($k_q(RT)$), 这样的主体和客体结合体系能有效地减少室温下非

图8 (网络版彩色)在空气中有效持久室温磷光材料的设计原理^[55]

Figure 8 (Color online) Material design for efficient persistent RTP in air^[55]

辐射失活过程,使非辐射衰变的速率常数($k_{nr}(RT)+k_q(RT)$)远小于辐射衰变的速率常数($k_r<10^0\text{ s}^{-1}$),此外芳香客体化合物氨基基团的取代并没有增加客体分子的非辐射衰变速率,反而促进了 S_1-T_1 的系间窜越.

这种主-客体体系有效地限制了客体发光分子的振动和转动,促进了 S_1-T_1 的系间窜越,使得 T_1 态在室温的非辐射衰变速率小于 10^{-1} s^{-1} ,因此观察到了在空气中量子产率大于10%和寿命大于1 s的室温磷光.这样低毒性的纯有机无定型主客体材料,对实现避免背景干扰的成像具有很大的意义.

董川课题组^[56]发展了一种可以通过室温磷光,区别治疗心绞痛、心率不齐、高血压等疾病的药物心得安PPL的手性R-和S-同分异构体的方法(图S14).利用溴原子的重原子效应来提高 S_1-T_1 态系间窜越的效率, γ -环糊精为保护PPL分子产生三重态提供刚性和疏水环境的特征,同时将溴代环己烷(BrCH)作为一种空间调节器适当的包结进入含PPL的 γ -环糊精溶液,形成三元体系 γ -CD/PPL/BrCH,该体系可以产生强的室温磷光.研究了pH, γ -CD和溴代环己烷的浓度对室温磷光强度的影响,表明当pH 5~8, γ -CD的浓度分别为18 mmol/L和溴代环己烷的含量为0.06%时,产生室温磷光的强度最强.测得心得安R和S构型的室温磷光寿命分别为4.6和5.74 ms,有1.14 ms和22.05%的差异,因此可以通过室温磷光的强度和寿命的差异来区分R-PPL和S-PPL这对对映异构体.这种通过主客体作用实现纯有机化合物室温磷光的方法,有效地减少了合成上的繁琐,简单地通过分子间相互作用的组装就可以实现纯有机化合物的磷光,而且,通过室温磷光的长寿命的特征,可以区别药物心得安PPL的手性R-和S-同分异构体,极大地促进了室温磷光在实际生活中的应用.

2015年杨亚江课题组^[57]将3-溴代喹啉(3-BrQ)通过山梨醇衍生物(DBS)自组装形成一个超分子凝胶,观察到了不易被离子猝灭,热可逆开关的强的室温磷光(图S15).基于DBS形成的凝胶能自组装形成一个3D纳米纤维网络结构,因此与3-BrQ组装后,能有效地限制3-BrQ分子的振动和碰撞,减少三重态的猝灭,从而观察到了强的室温磷光,且该超分子凝胶的室温磷光很难被金属阳离子和阴离子猝灭,能快速形成,而且符合超分子凝胶的特点,是热可逆的,可以通过加热和冷却来调节.因此,利用该超分子凝胶3-BrQ/DBS依赖温度热可逆室温磷光的特征,可以构

建温度传感装置.

2.4 基于单重态裂变构筑的室温磷光体系

单重态裂变是单重激发态和邻近基态分子之间能量共享,而产生一对三重激发态分子的过程.理论上量子产率可达200%.在化合物分子中包含永久的分子双偶极、强的 π - π 堆积作用和促进形成激发态自由基对的功能团,可以促进单重态裂变实现高量子产率的室温磷光.关于单重态裂变的研究Johnson等人^[26]已经在其综述中详细进行了阐述,在此我们不再赘述,仅举一例.2014年Venkatesan课题组^[58]合成了一系列新型无金属无重原子的 β -羟基-乙烯基亚胺氟硼化合物,该类化合物具有单重态裂变的性质,可以诱导产生在溶液和掺杂在PMMA基质中高效地室温磷光(图S16).这些化合物在溶液中的磷光寿命覆盖了1.2~2.5 μs 范围,量子产率范围为29%~104%,当它们掺杂在聚合物PMMA之后,量子产率得到了显著提高(63%~118%).

3 结论与展望

综上所述,经过研究者的不断努力,近几年,纯有机化合物磷光材料取得了较快的发展.由于有机分子的三重激发态易受到热和碰撞过程的非辐射衰变的影响,而且对空气中的氧气极其敏感,使得具有磷光的有机化合物的应用限制到了低温和惰性环境.然而近年来许多研究人员根据促进分子单重态到三重态的系间窜越能力和抑制三重态到基态的非辐射衰变这2个原则成功地设计出合理的分子,实现了纯有机化合物发光体的室温磷光.(1)在发光体分子内合理的引入重原子、芳香羰基或顺磁性分子,增强发光体的自旋轨道耦合作用,提高 S_1-T_1 的系间窜越的能力;(2)将这些发光体分子氘代、形成晶体、嵌入在聚合物中或通过主客体作用,能有效地抑制分子的振动和转动,减少非辐射失活,从而提高磷光发射;(3)通过单重态裂变构筑室温磷光体系.

当前磷光有机材料正朝着最大化磷光量子产率、最小化磷光化合物对大气中的三重态氧的敏感性的方向发展.纯有机化合物室温磷光材料的发展为光电装置、有机发光二极管、生物成像、传感器和敏感材料提供了一个更好的平台,但是其实际应用的研究尚处于初级阶段,预计今后将成为研究者的重点.近年来,近红外有机发光材料的设计与应用成为人

们的研究热点^[59,60], 由于磷光发光通常位于较长波长处, 寿命较长, 并且相应化合物的Stokes shift很大, 因此近红外有机磷光材料的设计与应用也将成为本领域的重要发展方向。

参考文献

- Adachi C, Baldo M A, Forrest S R. High-efficiency organic electro-phosphorescent devices with tri(2-phenylpyridine)iridium doped into electron transporting materials. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 904–906
- You Y, Han Y, Lee Y M, et al. Phosphorescent sensor for robust quantification of copper(II) ion. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11488–11491
- Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4304–4312
- Niu Y H, Tung Y L, Chi Y, et al. Highly efficient electrophosphorescent devices with saturated red emission from a neutral Osmium complex. *Chem Mater*, 2005, 17: 3532–3536
- Sivasubramanian V, Brodkorb F, Hanning S, et al. Degradation of HTL layers during device operation in PhOLEDs. *Solid State Sci*, 2009, 11: 1933–1940
- Fan M G. The Basic Principle of Photochemistry and Photonic Material Science (in Chinese). Beijing: Science Press, 2001 [樊姜公. 光化学基本原理与光子学材料科学. 北京: 科学出版社, 2001]
- Zhang J C, Wang D Y. Modern Photochemistry (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2006 [张建成, 王夺元. 现代光化学. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- Fan M G, Tung C H. Molecular Photochemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2013 [樊姜公, 佟振合. 分子光化学. 北京: 科学出版社, 2013]
- Turro N J, Ramamurthy V, Scaiano J C. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. Sausalito: University Science Books, 2010
- Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238.
- Dias F B, Bourdakos K N, Jankus V, et al. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters. *Adv Mater*, 2013, 25: 3707–3714
- Wang H, Meng L Q, Shen X X, et al. Highly efficient orange and red phosphorescent organic light-emitting diodes with low roll-off of efficiency using a novel thermally activated delayed fluorescence material as host. *Adv Mater*, 2015, 27: 4041–4047
- Leiwis G N, Kasha M. Phosphorescence and the triplet state. *J Am Chem Soc*, 1944, 66: 2100–2116
- Winnik M A, Lemire A, Saunders D S, et al. Phosphorescence of substituted benzophenones in solution. Probes for the conformation of hydrocarbon chains in polar and protic solvents. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 2000–2002
- Saviotti M L, Galley W C. Room temperature phosphorescence and the dynamic aspects of protein structure. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1974, 71: 4154–4158
- Scypinski S, Love L J C. Room-temperature phosphorescence of polynuclear aromatic hydrocarbons in cyclodextrins. *Anal Chem*, 1984, 56: 322–327
- Zhang G Q, Palmer G M, Dewhirst M W, et al. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging. *Nat Mater*, 2009, 8: 747–751
- Shirota Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1–25
- Xiao L X, Chen Z J, Qu B, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2011, 23: 926–952.
- Grimsdale A C, Chan K L, Martin R E, et al. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chem Rev*, 2009, 109: 897–1091
- Zhao Q, Li F Y, Huang C H. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3007–3030
- Park C Y, Lim J, Yun M Y, et al. Photoinduced release of guest molecules by supramolecular transformation of self-assembled aggregates derived from dendrons. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2959–2963
- Gopal A, Hifsudheen M, Furumi S, et al. Thermally assisted photonic inversion of supramolecular handedness. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10505–10509
- You Y. Phosphorescence bioimaging using cyclometalated Ir(III) complexes. *Curr Opin Chem Biol*, 2013, 17: 699–707
- Mukherjee S, Thilagar P. Recent advances in purely organic phosphorescent materials. *Chem Commun*, 2015, 51: 10988–11003
- Johnson J C, Nozik A J, Michl J. The role of chromophore coupling in singlet fission. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1290–1299

- 27 Yuan W Z, Shen X Y, Zhao H, et al. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6090–6099
- 28 Gong Y Y, Tan Y Q, Mei J, et al. Room temperature phosphorescence from natural products: Crystallization matters. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1178–1182
- 29 Gong Y Y, Chen G, Peng Q, et al. Achieving persistent room temperature phosphorescence and remarkable mechanochromism from pure organic luminogens. *Adv Mater*, 2015, 27: 6195–6201
- 30 Gong Y Y, Zhao L, Peng Q, et al. Crystallization-induced dual emission from metal- and heavy atom-free aromatic acids and esters. *Chem Sci*, 2015, 6: 4438–4444
- 31 Li J, Jiang Y, Cheng J, et al. Tuning the singlet-triplet energy gap of AIE luminogens: Crystallization-induced room temperature phosphorescence and delay fluorescence, tunable temperature response, highly efficient non-doped organic light-emitting diodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1134–1141
- 32 Mao Z, Yang Z Y, Mu Y X, et al. Linearly tunable emission colors obtained from a fluorescent-phosphorescent dual-emission compound by mechanical stimuli. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6270–6273
- 33 Xue P C, Sun J B, Chen P, et al. Luminescence switching of a persistent room-temperature phosphorescent pure organic molecule in response to external stimuli. *Chem Commun*, 2015, 51: 10381–10384
- 34 An Z F, Zheng C, Tao Y, et al. Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence. *Nat Mater*, 2015, 14: 685–690
- 35 Bolton O, Lee K, Kim H J, et al. Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design. *Nat Chem*, 2011, 3: 201–210
- 36 Lee D, Bolton O, Kim B C, et al. Room temperature phosphorescence of metal-free organic materials in amorphous polymer matrices. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3386–3397
- 37 Bolton O, Lee D, Jung J, et al. Tuning the photophysical properties of metal-free room temperature organic phosphors via compositional variations in bromobenzaldehyde/dibromobenzene mixed crystals. *Chem Mater*, 2014, 26: 6644–6649
- 38 Kwon M S, Lee D, Seo S, et al. Tailoring intermolecular interactions for efficient room-temperature phosphorescence from purely organic materials in amorphous polymer matrices. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11177–11181
- 39 Lee D, Ma X, Jung J, et al. The effects of extended conjugation length of purely organic phosphors on their phosphorescence emission properties. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 19096–19103
- 40 Gao H Y, Zhao X R, Wang H, et al. Phosphorescent cocrystals assembled by 1,4-diiodotetrafluorobenzene and fluorene and its heterocyclic analogues based on C–I $\cdots\pi$ halogen bonding. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 4377–4387
- 41 Shen Q J, Pang X, Zhao X R, et al. Phosphorescent cocrystals constructed by 1,4-diiodotetrafluorobenzene and polyaromatic hydrocarbons based on C–I $\cdots\pi$ halogen bonding and other assisting weak interactions. *CrystEngComm*, 2012, 14: 5027–5034
- 42 Pang X, Wang H, Zhao X R, et al. Co-crystallization turned on the phosphorescence of phenanthrene by C–Br $\cdots\pi$ halogen bonding, π -hole $\cdots\pi$ bonding and other assisting interactions. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2722–2730
- 43 Zhang G Q, Chen J B, Payne S J, et al. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen-sensitive room-temperature phosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8942–8943
- 44 Pfister A, Zhang G Q, Zareno J, et al. Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium. *ACS Nano*, 2008, 2: 1252–1258
- 45 Samonina-Kosicka J, DeRosa C A, Morris W A, et al. Dual-emissive difluoroboron naphthyl-phenyl β -diketonate polylactide materials: effects of heavy atom placement and polymer molecular weight. *Macromolecules*, 2014, 47: 3736–3746
- 46 DeRosa C A, Samonina-Kosicka J, Fan Z, et al. Oxygen sensing difluoroboron dinaphthoylmethane polylactide. *Macromolecules*, 2015, 48: 2967–2977
- 47 Xin L, Chen Y Z, Niu L Y, et al. A selective turn-on fluorescent probe for Cd²⁺ based on a boron difluoride β -dibenzoyl dye and its application in living cells. *Org Biomol Chem*, 2013, 11: 3014–3019
- 48 Zhou Y, Chen Y Z, Cao J H, et al. Dicyanoboron diketone dyes: Synthesis, photophysical properties and bioimaging. *Dyes Pigments*, 2015, 112: 162–169
- 49 Yogo T, Urano Y, Ishitsuka Y, et al. Highly efficient and photostable photosensitizer based on bodipy chromophore. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12162–12163
- 50 Zhang X Q, Xie T Q, Cui M X, et al. General design strategy for aromatic ketone-based single-component dual-emissive materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2279–2284
- 51 Al-Attar H A, Monkman A P. Room-temperature phosphorescence from films of isolated water-soluble conjugated polymers in hydrogen-bonded matrices. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3824–3832
- 52 Xu J J, Takai A, Kobayashia Y, et al. Phosphorescence from a pure organic fluorine derivative in solution at room temperature. *Chem Commun*, 2013, 49: 8447–8449

- 53 Ma X, Cao J J, Wang Q C, et al. Photocontrolled reversible room temperature phosphorescence (RTP) encoding β -cyclodextrin pseudorotaxane. *Chem Commun*, 2011, 47: 3559–3661
- 54 Cao J J, Ma X, Min M R, et al. INHIBIT logic operations based on light-driven β -cyclodextrin pseudo[1]rotaxane with room temperature phosphorescence addresses. *Chem Commun*, 2014, 50: 3224–3226
- 55 Hirata S, Totani K, Zhang J X, et al. Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic amorphous materials under ambient conditions. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3386–3397
- 56 Wei Y L, Ren Y F, Li J, et al. Characterization of room temperature phosphorescence of propranolol and the chiral discrimination between R- and S-isomers. *Analyst*, 2011, 136: 299–303
- 57 Wang H, Wang H, Yang X Q, et al. Ion-unquenchable and thermally “on-off” reversible room temperature phosphorescence of 3-bromoquinoline induced by supramolecular gels. *Langmuir*, 2015, 31: 486–491
- 58 Koch M, Perumal K, Blacque O, et al. Metal-free triplet phosphors with high emission efficiency and high tunability. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6378–6382
- 59 Xiang H F, Cheng J H, Ma X F, et al. Near-infrared phosphorescence: Materials and applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6128–6185
- 60 Qian G, Wang Z Y. Near-infrared organic compounds and emerging applications. *Chem Asian J*, 2010, 5: 1006–1029

补充材料

- 图 S1 有机发光体的化学结构、照片, 以及发射光谱
- 图 S2 晶体诱导双发射芳香酸和酯的化学结构和晶体诱导实现双发射现象的原理图
- 图 S3 CBA 的化学结构及其晶体的发射光谱和在 550 nm 的寿命衰变图
- 图 S4 有机发光体的化学结构、发光原理及发射光谱
- 图 S5 1,4-DITFB, 萘和菲的化学结构、其共晶体的磷光激发光谱和发射光谱以及 Nap-DITFB 共晶体固态的晶体结构和短的相互作用
- 图 S6 菲和 1,4-二溴四氟苯的化学结构、其共晶体的磷光激发和发射光谱以及从菲-1,4-二溴四氟苯悬浮液分离的共晶颗粒的磷光激发和发射光谱
- 图 S7 Br6A, G1 和 PVA 的化学结构、G1 嵌入在 PVA100 中的磷光图像以及 G1-PVA 化合物中磷光过程的原理图
- 图 S8 聚合物 BF₂dbmPLA 的结构及其纳米颗粒的 SEM 图片
- 图 S9 聚合物 BF₂dbm(I)PLA 的合成以及聚合物 P1-P3 的稳态发射光谱
- 图 S10 聚合物 BF₂n(Br)bmPLA 和 BF₂dbm(I)PLA 的结构以及 BF₂n(Br)bmPLA 在空气和氮气条件下发射光谱图
- 图 S11 WSCPs, PV 和 PVP 的结构
- 图 S12 Br-FL-CHO 的化学结构、在空气和氩气中的紫外可见和发射光谱以及化合物紫外光照射下在氩气和空气的光照图片
- 图 S13 准[1]轮烷 β -CD-Azo 的合成路线及其在水溶液中与 α -BrNp 的包结与解离过程
- 图 S14 R-PPL, S-PPL 及其激发光谱和室温磷光光谱
- 图 S15 DBS 超分子凝胶诱导的 3-BrQ 室温磷光的原理图以及 3-BrQ 在 DBS 超分子凝胶中的磷光光谱和磷光强度衰变曲线
- 图 S16 氟硼化合物 1~7 的化学结构

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

The constructions and applications of purely organic phosphorescent material

MA YaZhi^{1,2}, YANG XiaoFeng¹, CHEN YuZhe², YANG QingZheng², WU LiZhu² & TUNG Chen-Ho²

¹ Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051, China;

² Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Phosphorescence is among the many functional features of the excited organic molecules. Organic molecules with long-lived triplet excited states enable exciton migration over long distance, which is essential in a variety of optoelectronic applications such as photovoltaics, photocatalytic reactions, display and lighting system, molecular sensing and biological imaging. In general, phosphorescence materials involve the organometallic compounds that are expensive, such as Pt, Ir and so on. Owing to the presence of metal, the phosphorescence materials is toxic and are also intrinsically unstable in the case of high-energy blue emitters. Therefore the purely organic materials that show room-temperature phosphorescence (RTP) are attractive alternatives to organometallic phosphors. The triplet excitons are not commonly generated in organic materials and are mostly consumed through radiationless processes, such as vibrational dissipation and oxygen-mediated quenching, under ambient conditions. Recently, a variety of methods from molecular design to material design to access organic room temperature phosphorescence have been explored. This review focus on the recent advancements in the field of organic phosphorescence, classifying the strategies based on material design. The outlook of organic room temperature phosphorescence is also discussed. The basic concepts for RTP process are introduced to demonstrate what's the key factors to obtain efficient RTP. They are: (1) the promotion of both singlet-to-triplet and triplet-to-singlet intersystem crossing, and (2) suppression of the nonradiative quenching processes from the triplet to the ground state. Comparisons between RTP and delayed fluorescence are also made in the review. The triplet excited states of organic molecules can be stabilized by interactions of host molecules and guest molecules, rigid solid-crystallized structures and the chromophore embedded in polymer, which can suppress the nonradiative deactivation pathways and rates of triplet excitons by restricting the vibrational dissipation of long-lived triplets, and considerably increase the possibility of radiative decay. The directed intermolecular halogen bonding can also promote the intersystem-crossing processes by enhancing spin-orbit coupling, and improve the radiative decay. In most studies, various methods are combined to obtain phosphorescence materials of long-lived triplet excited states with high quantum yield.

room temperature phosphorescence, organic molecules, intersystem crossing, triplet excited state, long-lived

doi: 10.1360/N972015-01230