

叔丁基螺芴咪唑类蓝绿光荧光材料的合成及光物理性能研究

刘新宁

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年6月20日; 录用日期: 2026年7月13日; 发布日期: 2026年7月21日

摘 要

以叔丁基修饰的螺芴咪唑骨架为核心, 分别引入二苯胺和二苯基咪唑作为给体单元, 设计并合成了两种蓝绿光有机荧光材料DJ-DPA和DJ-CA。本文围绕“非平面骨架构筑-叔丁基空间位阻调控-不同给体结构比较”这一思路, 系统研究了两种材料的分子构型、前线轨道分布、吸收发射行为、电化学性质和热稳定性。通过¹H NMR和HRMS对目标化合物结构进行了确认。DFT计算结果表明, DJ-DPA和DJ-CA的LUMO主要分布在咪唑相关骨架上, 而HOMO主要分布在芳胺给体及部分咪唑骨架上, 说明两种分子均具有一定给体-受体型电子结构特征。在二氯甲烷溶液中, DJ-DPA和DJ-CA的最大发射波长分别为497 nm和488 nm, 光致发光量子产率分别为61.17%和68.09%; 在固态下, 两者的发射峰分别红移至520 nm和512 nm, 对应PLQY分别为42.31%和51.67%。固态发射红移和PLQY降低表明凝聚态分子间相互作用对发光行为具有一定影响。与DJ-DPA相比, DJ-CA的发射略有蓝移, 同时PLQY更高, 推测与二苯基咪唑给体较大的空间扭转和较强的骨架刚性有关。循环伏安测试表明, DJ-CA具有更深的HOMO能级和更高的氧化电位, 说明咪唑给体的引入降低了分子的失电子能力, 并与其吸收、发射蓝移现象相互对应。热重分析结果显示, 两种材料均具有一定热稳定性。综合结果表明, 叔丁基螺芴咪唑骨架能够为分子提供非平面空间结构和一定电子调控能力, 不同给体单元则进一步影响材料的电荷转移程度、发光效率、电化学性质和热稳定性。本研究可为螺芴咪唑类蓝绿光有机荧光材料的结构设计提供参考。

关键词

螺芴咪唑, 叔丁基, 二苯胺, 咪唑, 蓝绿光荧光

Synthesis and Photophysical Properties of Blue-Green Fluorescent Materials of Tert-Butyl Spirofluorene Imidazoles

Xinning Liu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

文章引用: 刘新宁. 叔丁基螺芴咪唑类蓝绿光荧光材料的合成及光物理性能研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 264-277. DOI: 10.12677/amc.2026.143027

Received: June 20, 2026; accepted: July 13, 2026; published: July 21, 2026

Abstract

A tert-butyl-modified spirofluorene-imidazole core was employed as the central skeleton, into which diphenylamine and diphenylcarbazole were introduced as donor units, leading to the design and synthesis of two blue-green organic fluorescent materials, namely DJ-DPA and DJ-CA. Following the concept of “non-planar skeleton construction - steric hindrance modulation by tert-butyl groups - comparison of different donor structures”, this study systematically investigated the molecular configurations, frontier orbital distributions, absorption and emission behaviors, electrochemical properties, and thermal stabilities of the two materials. The structures of the target compounds were confirmed by ^1H NMR and HRMS. DFT calculations revealed that the LUMOs of DJ-DPA and DJ-CA are predominantly localized on the imidazole-related skeleton, while the HOMOs are mainly distributed over the arylamine donors and part of the imidazole skeleton, indicating that both molecules exhibit distinct donor - acceptor electronic characteristics. In dichloromethane solution, DJ-DPA and DJ-CA exhibit maximum emission wavelengths of 497 nm and 488 nm, with photoluminescence quantum yields (PLQYs) of 61.17% and 68.09%, respectively. In the solid state, their emission peaks redshift to 520 nm and 512 nm, accompanied by decreased PLQY values of 42.31% and 51.67%, respectively. These spectral redshifts and PLQY reductions upon aggregation suggest that intermolecular interactions in the condensed phase exert a notable influence on the photoluminescent behavior. Compared with DJ-DPA, DJ-CA exhibited a slight blue shift in emission and a higher PLQY, which is attributed to the larger torsional conformation and enhanced backbone rigidity of the diphenylcarbazole donor. Cyclic voltammetry measurements indicated that DJ-CA possesses a deeper HOMO level and a higher oxidation potential, suggesting that the introduction of the carbazole donor reduces the electron-donating ability of the molecule, which is consistent with the observed blue shifts in absorption and emission. Thermogravimetric analysis demonstrated that both materials possess satisfactory thermal stability. Collectively, these results confirm that the tert-butyl spirofluorene-imidazole skeleton endows the molecules with a non-planar spatial structure and a certain capacity for electronic modulation, while the different donor units further influence the degree of charge transfer, luminescence efficiency, electrochemical properties, and thermal stability of the materials. This study provides a useful reference for the structural design of spirofluorene-imidazole- based blue-green organic fluorescent materials.

Keywords

Spirofluorene Imidazoles, Tert-Butyl, Diphenylamine, Carbazole, Blue-Green Light Fluorescence

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机发光材料由于具有分子结构可设计性强、发光颜色易调控、加工方式较灵活等特点，在有机发光二极管、荧光传感、生物成像、防伪标识、有机激光及其他有机光电子器件中具有重要应用价值[1]-[5]。与无机发光材料相比，有机小分子材料的优势在于可以通过分子结构的改变实现性质调控。例如，改变共轭长度、引入给体或受体单元、调节分子扭转角、增加空间位阻以及改变分子刚性，都会对材料的吸收、发射、能级分布、热稳定性和聚集行为产生影响[6]-[8]。因此，有机发光材料的研究重点不仅是获得

新的发光分子,更重要的是理解结构变化如何影响材料性能,从而为后续分子设计提供依据。

早期有机发光材料多以蒽、苝、苝、咔唑、三苯胺等芳香结构作为发色单元,依靠 π 共轭体系实现光吸收和辐射跃迁。这类材料结构相对简单,但在发射颜色调节、热稳定性和聚集态发光效率等方面仍存在一定局限。随着有机光电器件对材料综合性能要求的提高,研究者逐渐开始通过分子工程方法调控发光行为。其中,给体-受体型有机荧光分子是一类常见的设计方式。通过在同一分子中引入电子给体和电子受体,可以使分子在光激发后形成一定程度的分子内电荷转移态,从而实现发射波长和能级结构的调节[9]-[11]。

对于给体-受体型有机荧光材料而言,电荷转移强度与分子构型之间的关系十分重要。一般来说,给体和受体之间相互作用增强时,分子内电荷转移程度会增加,发射波长往往发生红移;但如果电荷转移过强,也可能使发光效率下降。相反,如果给体和受体之间扭转角过大,虽然可以削弱分子间平面堆积,但也可降低有效共轭程度,影响吸收和发射强度。因此,设计这类材料时通常需要在共轭程度、分子扭转、空间位阻和骨架刚性之间取得平衡[12]。这一点对于蓝光或蓝绿光荧光材料尤为重要,因为过强的电荷转移容易造成发射红移,而过弱的给受体作用又不利于光物理性质调控。

咪唑类化合物是一类重要的含氮杂环化合物,在有机发光材料中具有较好的应用基础。咪唑环中含有两个氮原子,电子结构容易受到取代基影响,因此可作为调节前线轨道和分子内电荷转移的重要结构单元[13]-[15]。此外,咪唑骨架具有较好的结构可修饰性,通过在不同位点引入给电子或吸电子基团,可以调节材料的发射颜色、能级分布和热稳定性。近年来,菲并咪唑、苯并咪唑和二芳基咪唑等衍生物在蓝光和蓝绿光有机发光材料中已有较多报道[16][17]。相关研究说明,咪唑单元并不是简单的杂环连接基团,而是能够参与分子电子结构调控的功能骨架。

螺苝结构是有机光电材料中常用的非平面刚性骨架。由于两个苝单元通过 sp^3 杂化碳原子连接,螺苝分子通常具有近似正交的空间构型。这种结构能够在一定程度上削弱分子间平面堆积,提高材料的形貌稳定性和热稳定性[18]-[20]。如果将螺苝结构与咪唑骨架结合,理论上可以同时利用螺苝的空间位阻和咪唑的电子调控能力,从而构筑具有蓝光或蓝绿光发射特征的有机荧光材料。已有研究表明,咪唑衍生物与螺环结构结合后,材料的分子构型、聚集行为和发光性质均会发生明显变化[21]。

不过,螺苝/咪唑类分子通常含有多个芳香环,分子间仍可能存在一定聚集作用。对于有机小分子发光材料而言,分子间作用过强可能带来两个问题:一是溶解性变差,不利于样品纯化、测试和后续加工;二是容易形成紧密堆积,增加非辐射衰减通道,导致发光效率下降。因此,在保持螺苝咪唑骨架刚性和电子调控能力的基础上,引入适当的大位阻取代基,是改善该类材料综合性能的一种可行方法[22]。

叔丁基是一种常见的大位阻烷基取代基。在有机发光材料中,引入叔丁基通常有两个作用:一是增加分子外围空间体积,降低分子间紧密堆积的可能性;二是提高材料在常用有机溶剂中的溶解性,便于后续表征和加工[23]。因此,将叔丁基引入螺苝咪唑骨架中,有望在改善材料溶解性的同时,对分子聚集和非辐射衰减起到一定调控作用。需要指出的是,叔丁基本身并不直接决定发光颜色,但它可以通过影响分子构型和分子间作用,间接影响材料的光物理表现。

除了骨架和取代基之外,给体单元的选择也会直接影响材料的发光性质。二苯胺和咔唑衍生物都是有机发光材料中常用的给体结构。二苯胺给电子能力较强,结构相对柔性,有利于增强给体和受体之间的电子作用;咔唑结构则刚性更强,具有较好的热稳定性和空穴传输特征[24]。这两类给体在电子效应、空间构型和分子刚性方面均存在差异。如果将二苯胺和二苯基咔唑分别引入同一叔丁基螺苝咪唑骨架中,就可以在保持主体骨架一致的基础上,比较不同给体结构对材料光物理性质、电化学性质和热稳定性的影响。

近年来,基于芳胺给体与咪唑衍生单元构筑的蓝光和蓝绿光有机荧光材料受到了较多关注。二苯胺、三苯胺和咪唑类结构具有良好的给电子能力和空穴传输特征,可通过调节分子内电荷转移强度、前线轨道能级和分子构型来影响材料的发射波长、发光效率和热稳定性。Tagare 等设计了一系列 triphenylamine-imidazole 型 D-A 荧光材料 BIPTPA、DBIPTPA 和 TBIPTPA,研究表明咪唑受体数量和分子内电荷转移程度的变化会显著影响材料的发射波长、PLQY、能级结构和热稳定性[25]。Girase 等进一步报道了 4-PIMCFTPA 和 4-BICFTPA 等 triphenylamine-imidazole 类深蓝光荧光材料,证明芳胺给体与菲并咪唑或二苯基咪唑受体结合能够获得较高的发光效率和一定热稳定性[26]。这些研究说明,芳胺给体与咪唑衍生骨架的协同设计是调控蓝光/蓝绿光荧光材料综合性能的重要方法。然而,已有研究多集中于三苯胺-咪唑或菲并咪唑体系,而在同一叔丁基螺苕咪唑骨架下系统比较二苯胺和二苯基咪唑给体对溶液态/固态发光效率、能级结构和热稳定性影响的研究仍相对有限。因此,本文以叔丁基螺苕咪唑为共同骨架,分别引入二苯胺和二苯基咪唑给体,旨在明确给体刚性和给电子能力对蓝绿光荧光材料结构-性能关系的影响。

基于上述考虑,本文设计并合成了两种叔丁基螺苕咪唑类蓝绿光荧光材料 DJ-DPA 和 DJ-CA。其中, DJ-DPA 以二苯胺为给体, DJ-CA 以二苯基咪唑为给体。本文的重点并不在于合成路线本身,而是通过这组结构相近的对比化合物,讨论不同给体单元对分子构型、前线轨道分布、电荷转移程度和发光效率的影响。通过理论计算、紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱、循环伏安法和热重分析等手段,进一步分析其结构-性能关系,以期后续设计高效、稳定、易加工的螺苕咪唑类有机荧光材料提供参考。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

实验所用主要试剂包括 4,4'-二溴苯偶酰、9-苕酮、醋酸铵、二苯胺、二苯基咪唑、醋酸钯、三叔丁基膦四氟硼酸盐、叔丁醇钠、冰醋酸、无水甲苯、二氯甲烷和石油醚等。除特殊说明外,所用试剂均为市售分析纯或化学纯试剂,按照常规方法处理后使用。

目标化合物的结构采用核磁共振氢谱和高分辨质谱进行表征。紫外-可见吸收光谱采用 Shimadzu UV-2550 紫外光谱仪测试;核磁共振氢谱采用 BRUKER AVANCE 500 NEO 核磁共振仪测试;稳态荧光光谱采用 Hitachi F-7100 荧光光谱仪测试;瞬态/稳态荧光测试采用 FLS-1000 光谱仪;热重分析采用 TGA4000 热重分析仪;高分辨质谱采用 Bruker Esquire 6000 质谱仪。

2.2. 合成路线

本文采用“共同中间体-不同给体后修饰”的合成思路。首先通过一锅法缩合反应构筑含叔丁基取代的螺苕咪唑溴代中间体 DJ-Br。该中间体一方面具有螺苕咪唑骨架和叔丁基空间位阻结构,另一方面保留了可进一步偶联的溴代位点。随后,以 DJ-Br 为共同前体,通过 Pd 催化 C-N 偶联反应分别引入二苯胺和二苯基咪唑,得到目标化合物 DJ-DPA 和 DJ-CA。这样设计可以保证两种目标分子具有相同的叔丁基螺苕咪唑骨架,使后续性能差异主要来源于给体结构的不同(图 1)。

2.2.1. 中间体 DJ-Br 的合成

中间体 DJ-Br 采用一锅法缩合反应制备。在配备冷凝管的双颈圆底烧瓶中,依次加入 4,4'-二溴苯偶酰 1.00 g (2.7 mmol)、9-苕酮 0.49 g (2.7 mmol)和醋酸铵 0.84 g (10.8 mmol)。对反应体系进行抽真空并充氮气循环三次,以排除体系中的氧气。随后通过注射器向体系中加入冰醋酸 50 mL 作为溶剂,将反应混合物置于 110℃油浴中搅拌回流 8 h。

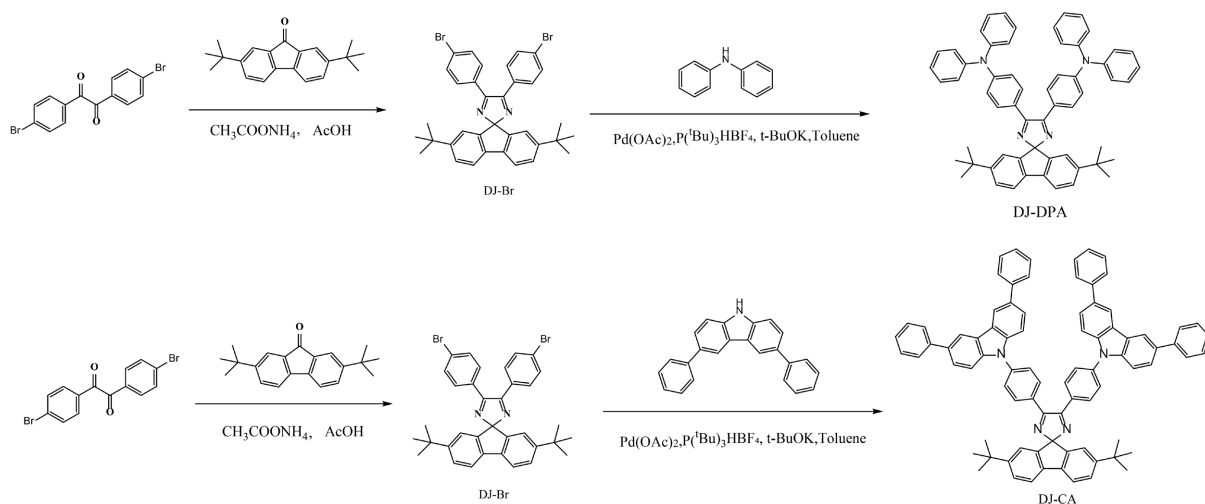


Figure 1. Synthetic routes for DJ-DPA and DJ-CA

图 1. DJ-DPA 和 DJ-CA 的合成路线

反应结束后, 将体系冷却至室温, 并将反应液倒入 100 mL 冷水中, 体系中产生沉淀或悬浮物。用二氯甲烷对混合物进行多次萃取, 合并有机相。有机相经无水硫酸钠干燥后过滤, 减压旋蒸除去溶剂, 得到粗产物。粗产物采用硅胶柱色谱进行纯化, 以石油醚/二氯甲烷混合溶剂作为流动相进行梯度洗脱, 收集目标组分, 除去溶剂后得到白色固体 DJ-Br, 产量 1.00 g, 收率约 70%。

2.2.2. 目标化合物的合成

DJ-DPA 的合成: 在装有冷凝器的双颈圆底烧瓶中加入 DJ-Br 0.50 g (0.78 mmol)、二苯胺 0.28 g (1.6 mmol)、醋酸钯 0.053 g (0.23 mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 0.068 g (0.23 mmol) 和叔丁醇钠 0.16 g (1.6 mmol)。将反应混合物脱气, 并用氮气吹扫三次, 然后注入无水甲苯 50 mL。反应混合物在 110℃ 下加热反应 12 h。

反应结束后, 将体系冷却至室温, 用 20 mL 水淬灭反应, 并用二氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸发除去溶剂, 得到粗产物。粗产物以石油醚/二氯甲烷为洗脱剂, 经硅胶柱色谱梯度洗脱纯化, 收集目标组分并蒸去溶剂, 得到淡黄色固体 DJ-DPA 0.25 g, 收率约 40%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (dd, J = 8.4, 3.4 Hz, 6H), 7.41 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 8.5, 7.3 Hz, 8H), 7.16 (d, J = 7.4 Hz, 8H), 7.11~7.03 (m, 8H), 6.79 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 1.27 (s, 18H)。HRMS (ESI) m/z : calcd. 817.4226, found 817.42645。

DJ-CA: 在装有冷凝器的双颈圆底烧瓶中加入 DJ-Br 0.50 g (0.78 mmol)、二苯基咔唑 0.52 g (1.6 mmol)、醋酸钯 0.053 g (0.23 mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 0.068 g (0.23 mmol) 和叔丁醇钠 0.16 g (1.6 mmol)。将反应混合物脱气, 并用氮气吹扫三次, 然后注入无水甲苯 50 mL。反应混合物在 110℃ 下加热反应 12 h。

反应结束后, 将体系冷却至室温, 用 20 mL 水淬灭反应, 并用二氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压除去溶剂, 得到粗产物。粗产物采用硅胶柱色谱纯化, 以石油醚/二氯甲烷为洗脱剂进行梯度洗脱, 收集目标组分并蒸去溶剂, 得到黄色固体 DJ-CA 0.37 g, 收率约 43%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 8.16 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.83 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.78~7.67 (m, 16H), 7.62 (d, J = 8.5 Hz, 5H), 7.51~7.44 (m, 10H), 7.38~7.34 (m, 4H), 6.93 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 1.35 (s, 18H)。HRMS (ESI) m/z : calcd. 1117.5165, found 1117.52032。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征分析

DJ-DPA 和 DJ-CA 的结构首先通过 ^1H NMR 和 HRMS 进行确认。对于 DJ-DPA, 其 ^1H NMR 谱图中芳香氢信号主要分布在 6.79~7.65 ppm 范围内, 符合螺茛咪唑骨架和二苯胺给体中芳香氢的化学环境。1.27 ppm 处出现单峰, 积分为 18H, 可归属于两个叔丁基上的甲基氢。高分辨质谱测试中, DJ-DPA 的实测分子离子峰 m/z 为 817.42645, 与理论计算值 817.4226 基本一致, 说明目标化合物成功合成。

对于 DJ-CA, 其 ^1H NMR 谱图中芳香氢信号主要位于 6.93~8.42 ppm 范围内。与 DJ-DPA 相比, DJ-CA 芳香区信号更加复杂, 这与二苯基咪唑给体中芳香环数量较多有关。1.35 ppm 处的单峰积分为 18H, 对应两个叔丁基上的甲基氢。HRMS 测得 DJ-CA 的分子离子峰 m/z 为 1117.52032, 与理论值 1117.5165 相吻合。核磁和质谱结果表明, 两种目标化合物结构与设计相符, 可用于后续性能研究。

从结构上看, DJ-DPA 和 DJ-CA 的共同点在于都含有叔丁基螺茛咪唑骨架, 不同点则在于给体单元分别为二苯胺和二苯基咪唑。这样的结构设计有利于比较不同给体对材料性能的影响。由于主体骨架相同, 后续光物理、电化学和热稳定性差异可以主要从给体电子效应、空间构型和分子刚性角度进行讨论。

3.2. 分子构型与前线轨道分布

为了进一步理解 DJ-DPA 和 DJ-CA 的电子结构, 对两种化合物进行了 DFT 理论计算。计算结果显示, DJ-DPA 和 DJ-CA 的 LUMO 均主要分布在咪唑相关骨架上, 而 HOMO 主要分布在芳胺给体及部分咪唑骨架上。这说明两种化合物中给体和咪唑骨架之间存在一定电子相互作用, 具有给体-受体型分子的基本特征。这样的轨道分布也说明, 材料在光激发过程中可能形成一定程度的分子内电荷转移态。

从能级来看, DJ-DPA 的 HOMO 和 LUMO 分别为 -5.05 eV 和 -1.52 eV, 能隙为 3.53 eV; DJ-CA 的 HOMO 和 LUMO 分别为 -5.30 eV 和 -1.97 eV, 能隙为 3.33 eV。与 DJ-DPA 相比, DJ-CA 的 HOMO 和 LUMO 均向低能级方向移动。HOMO 能级变深说明 DJ-CA 失电子能力相对降低, 这与其后续循环伏安测试中氧化电位更高的结果相对应。

两种分子的空间构型也存在差异。DJ-DPA 中二苯胺给体与螺茛咪唑骨架之间存在一定扭转, 但二苯胺结构本身较为柔性, 芳环之间仍具有较大的构象自由度。DJ-CA 中二苯基咪唑给体刚性更强, 与螺茛咪唑骨架之间的扭转角更大。较大的扭转角可能会减弱给体和受体之间的有效共轭, 使电荷转移强度有所降低, 同时也有助于减少分子间紧密堆积。

需要注意的是, DJ-CA 的理论 HOMO-LUMO 能隙小于 DJ-DPA, 但其发射波长反而略短。这说明这类扭曲给受体分子的发射不能只用基态 HOMO-LUMO 能隙来简单解释。荧光发射发生在激发态弛豫之后, 受激发态构型变化、电荷转移态稳定程度以及分子刚性等因素共同影响。DJ-DPA 中二苯胺结构柔性较强, 激发态下可能发生更明显的构型调整, 从而使发射能量降低; 而 DJ-CA 中咪唑结构刚性较强, 可能限制了激发态过度弛豫, 因此发射表现出一定蓝移(图 2)。

此外, 与未引入叔丁基的类似螺茛咪唑体系相比, 叔丁基的引入会增加分子外围空间体积, 削弱分子之间的紧密堆积。这种空间位阻效应并不一定直接改变单分子的前线轨道分布, 但可能通过影响分子构型和聚集状态, 对材料的发光效率和溶解性产生积极影响。因此, 在本文体系中, 叔丁基更多起到“外围空间调控”的作用, 而二苯胺和二苯基咪唑则主要负责调节电子结构和电荷转移程度。

3.3. 紫外吸收性质与荧光发射性质分析

在二氯甲烷溶液中测试了 DJ-DPA 和 DJ-CA 的紫外-可见吸收光谱。DJ-DPA 的主要吸收峰位于 292

nm 和 373 nm, DJ-CA 的主要吸收峰位于 300 nm 和 356 nm。两种材料在短波长区域的吸收主要来源于芳香骨架的 π - π 跃迁, 而长波长区域的吸收则与给体和咪唑骨架之间的分子内电荷转移有关。

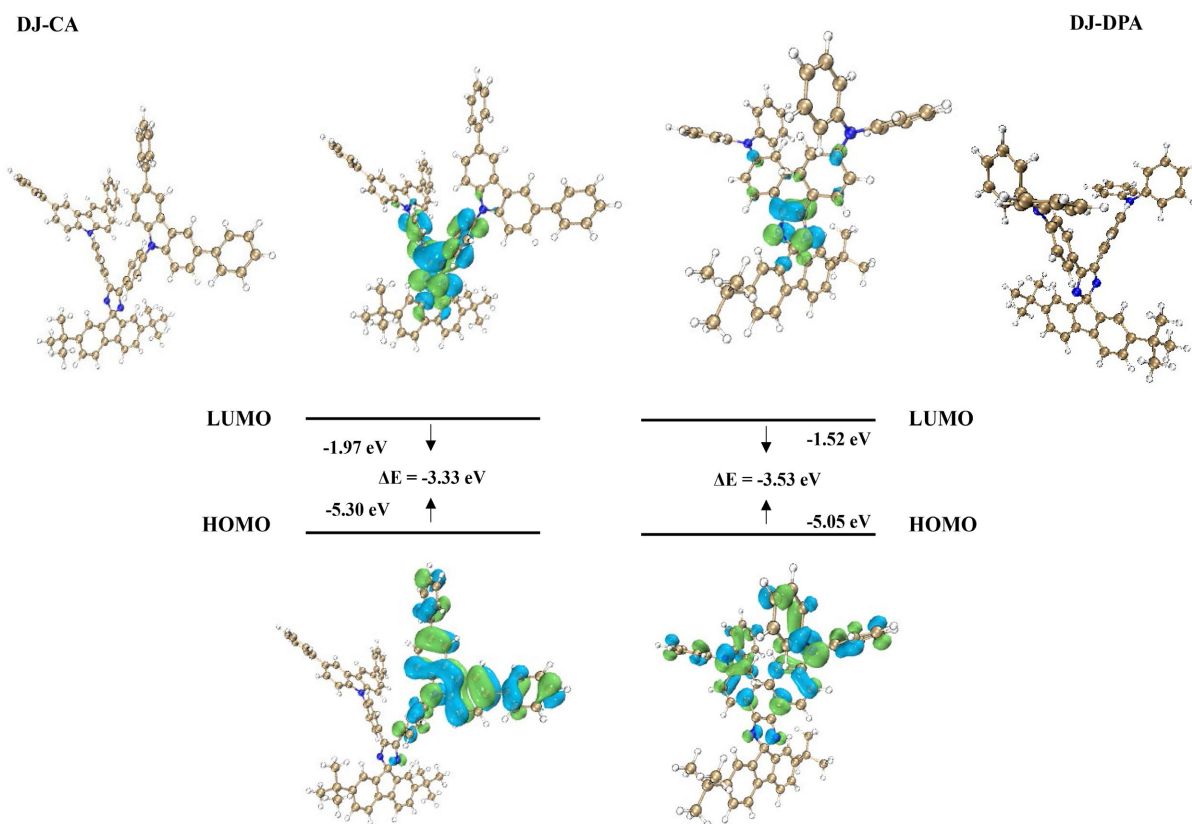


Figure 2. Theoretical calculations of the compounds DJ-DPA and DJ-CA

图 2. 化合物 DJ-DPA 和 DJ-CA 的理论计算

与 DJ-DPA 相比, DJ-CA 的短波吸收峰由 292 nm 移至 300 nm, 说明二苯基咪唑给体中较大的芳香体系对局域 π - π 跃迁有一定影响。但在长波区域, DJ-CA 的吸收峰由 373 nm 蓝移至 356 nm。虽然 DJ-CA 中咪唑给体具有更大的芳香结构, 但由于其与螺苕咪唑骨架之间的扭转程度更大, 有效共轭反而可能受到限制。因此, DJ-CA 的长波吸收发生蓝移。这一结果说明, 对于这类非平面分子, 芳香环数量增加并不一定导致吸收红移, 分子连接方式和有效共轭程度同样重要。

除溶液状态外, 进一步测试了两种化合物在固态下的紫外-可见吸收和光致发光光谱。与二氯甲烷溶液相比, DJ-DPA 在固态下的吸收峰由 292、373 nm 略微红移至 296、374 nm, 变化幅度较小, 说明其分子在固态中仍基本保持原有的电子结构特征, 分子间相互作用相对有限。DJ-CA 的短波吸收峰由 300 nm 略微红移至 302 nm, 而长波吸收峰由 356 nm 红移至 368 nm, 表明固态堆积可能在一定程度上增强了分子间电子耦合或有效共轭作用。总体来看, 两种化合物在固态下的吸收光谱均未发生剧烈变化, 说明叔丁基螺苕咪唑骨架的非平面构型和外围空间位阻能够有效抑制过强的分子间聚集作用(图 3)。

从吸收光谱与 DFT 结果的关系来看, DJ-CA 的 HOMO 和 LUMO 虽然整体能级更低, 但其给体和受体之间的空间隔离程度更高, 这可能削弱了基态下的电荷转移跃迁强度, 使长波吸收峰向高能方向移动。DJ-DPA 中二苯胺给体更柔性, 给体和咪唑骨架之间的有效共轭程度相对更高, 因此长波吸收峰出现在更长波长处。由此可见, 吸收光谱变化主要反映了两种给体对基态电子结构和有效共轭长度的不同影响。

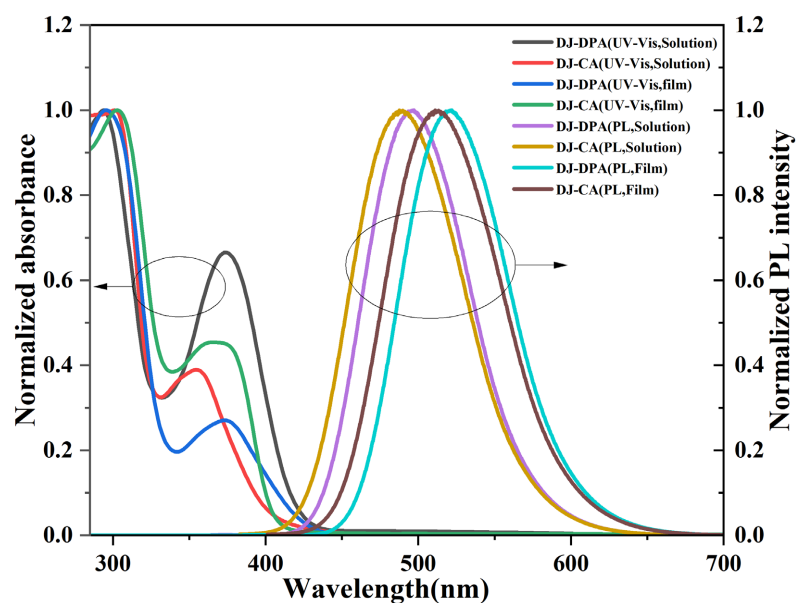


Figure 3. UV-Vis absorption and PL spectra of DJ-DPA and DJ-CA in methylene chloride solution (1×10^{-5} mol/L) and the solid state

图 3. DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液(1×10^{-5} mol/L)及固态下的 UV-Vis 吸收光谱和 PL 光谱

在光致发光方面, DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液中的最大发射波长分别为 497 nm 和 488 nm, 而在固态下分别红移至 520 nm 和 512 nm。两种化合物固态发射均相对于溶液发生约 20 nm 的红移, 这可能与凝聚态下分子间相互作用增强、激发态构型弛豫以及局部微环境极性变化有关。尽管如此, 两种材料在固态下仍保持蓝绿光发射特征, 说明其非平面刚性骨架能够在一定程度上避免过度聚集导致的明显光谱红移。相比之下, DJ-CA 在溶液和固态中的发射波长均短于 DJ-DPA, 进一步说明二苯基咪唑给体较大的刚性和扭转构型能够削弱有效共轭和电荷转移程度, 从而使发射保持在相对较高能量区域。

DJ-DPA 的发射波长较长, 可能与二苯胺给体较强的给电子能力和较好的构象自由度有关。较强的给体作用能够增强分子内电荷转移, 使激发态能量降低, 从而导致发射红移。与此同时, 二苯胺结构较柔性, 激发态下可能发生一定构象弛豫, 也会进一步降低发射能量。相比之下在光致发光方面, DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液中的最大发射波长分别为 497 nm 和 488 nm, 而在固态下分别红移至 520 nm 和 512 nm。两种化合物固态发射均相对于溶液发生约 20 nm 的红移, 这可能与凝聚态下分子间相互作用增强、激发态构型弛豫以及局部微环境极性变化有关。尽管如此, 两种材料在固态下仍保持蓝绿光发射特征, 说明其非平面刚性骨架能够在一定程度上避免过度聚集导致的明显光谱红移。相比之下, DJ-CA 在溶液和固态中的发射波长均短于 DJ-DPA, 进一步说明二苯基咪唑给体较大的刚性和扭转构型能够削弱有效共轭和电荷转移程度, 从而使发射保持在相对较高能量区域。DJ-CA 中二苯基咪唑结构刚性更强, 空间扭转角更大, 给体和受体之间的有效共轭受到一定限制, 因此发射峰略有蓝移。

3.4. PLQY 与荧光寿命分析

DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液中的 PLQY 分别为 61.17% 和 68.09%, 均表现出较高的发光效率。进一步测试固态样品发现, DJ-DPA 和 DJ-CA 的固态 PLQY 分别为 42.31% 和 51.67%。与溶液状态相比, 两种化合物在固态下的 PLQY 均有所降低, 说明凝聚态中不可避免存在一定分子间相互作用, 并可能引入额外的非辐射衰减通道。然而, 两者固态 PLQY 仍保持在较高水平, 表明叔丁基取代和螺苕咪唑非平面骨架能够有效削弱紧密堆积, 从而抑制严重的聚集猝灭。

从两种化合物的对比来看, DJ-CA 无论在溶液还是固态下均表现出高于 DJ-DPA 的 PLQY。该结果说明二苯基咪唑给体的刚性结构不仅能够限制分子内芳环运动, 降低激发态非辐射弛豫, 而且在固态下也有助于减弱由分子构象变化和分子间作用引起的能量损失。相比之下, DJ-DPA 中二苯胺给体柔性较大, 芳环旋转自由度较高, 在溶液和固态中均可能产生更多非辐射衰减通道, 因此其 PLQY 相对较低。

需要注意的是, 两种材料在固态下均表现出发射红移和 PLQY 下降, 说明其发光行为仍受到凝聚态分子间作用的影响; 但固态 PLQY 并未发生大幅猝灭, 表明叔丁基螺苕咪唑骨架在维持固态发光效率方面具有积极作用。

这里可以看出, 发射波长和 PLQY 并不是由同一个因素单独决定的。DJ-DPA 的给体作用更强, 因此发射略红移; 但其结构柔性较大, 非辐射弛豫可能更多。DJ-CA 的电荷转移程度相对较弱, 因此发射略蓝移; 但其刚性更强, 有助于提高 PLQY。因此, 对于这类叔丁基螺苕咪唑材料来说, 适当提高给体刚性和分子扭转程度, 比单纯增强给电子能力更有利于发光效率的提升(图 4)。

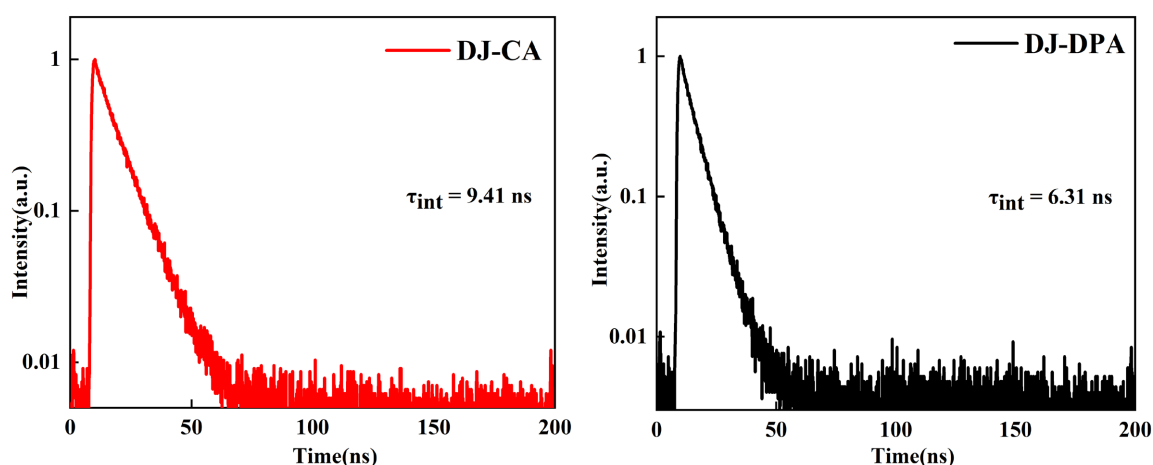


Figure 4. Photoluminescence decay curves of compounds DJ-DPA and DJ-CA in dichloromethane solution (1×10^{-5} mol/L)
图 4. 化合物 DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液(1×10^{-5} mol/L)中的光致发光衰减曲线

为揭示取代基结构对激发态衰减路径的影响, 分别测试了 DJ-CA 和 DJ-DPA 在稀溶液中的荧光衰减曲线图。得到 DJ-CA 的荧光寿命为 9.41 ns, DJ-DPA 为 6.31 ns, 表明其发光机制并非传统 TADF 发光, 符合纯单线态荧光($S_1 \rightarrow S_0$)衰减模型。结合绝对荧光量子产率(DJ-CA: 68.09%, DJ-DPA: 61.17%)从 DJ-CA 到 DJ-DPA, 荧光寿命由 9.41 ns 缩短至 6.31 ns, PLQY 略有下降。这表明二苯胺结构中 N-苯基的自由旋转以及相对柔性的分子构型引入了更高效的非辐射弛豫通道(如内转换、单键扭转), 从而主导了荧光寿命的缩短并部分抵消了辐射速率的提升。相比之下, 二苯基咪唑中刚性咪唑环与附加苯环的共平面结构有效抑制了分子内运动, 使非辐射速率维持在较低水平, 最终获得更长的荧光寿命和更高的量子产率。

以上结果揭示: 在非 TADF 荧光体系中, 增大辐射跃迁速率并不足以保证发光效率的提升, 抑制非辐射弛豫通道才是决定荧光性能的关键。对于咪唑类荧光分子, 采用刚性较大的二苯基咪唑取代基比柔性二苯胺更有利于获得高发光效率与适宜的激子衰减动力学特征。

3.5. 电化学性质分析

为了进一步了解不同给体对材料能级结构的影响, 采用循环伏安法测试了 DJ-DPA 和 DJ-CA 的电化学性质。DJ-DPA 和 DJ-CA 的第一氧化电位分别为 0.69 V 和 0.77 V。DJ-CA 的氧化电位高于 DJ-DPA, 说明其失电子过程相对更困难, 分子氧化稳定性更好。

根据二茂铁校正公式计算, DJ-DPA 和 DJ-CA 的 HOMO 能级分别为 -5.49 eV 和 -5.57 eV ; 结合光学带隙得到的 LUMO 能级分别为 -2.01 eV 和 -2.25 eV 。该结果与 DFT 计算趋势基本一致, 即 DJ-CA 的 HOMO 和 LUMO 均较 DJ-DPA 更深。由此可以看出, 二苯基咪唑给体不仅改变了分子的空间构型, 也对分子前线轨道能级产生了影响。

电化学结果与光物理结果之间具有一定对应关系。DJ-DPA 的 HOMO 能级较浅, 说明二苯胺给体使分子更容易失电子, 给体和受体之间的电子作用相对较强, 因此其吸收和发射波长较 DJ-CA 略长。DJ-CA 的 HOMO 能级更深, 说明咪唑给体的电子给出能力相对较弱或受到结构限制, 分子内电荷转移程度有所降低, 因此吸收和发射均出现一定蓝移。

从材料稳定性的角度看, 较深的 HOMO 能级通常意味着材料在氧化条件下更稳定。DJ-CA 同时表现出更高氧化电位、更深 HOMO 能级和更高 PLQY, 说明二苯基咪唑给体在降低过强电荷转移的同时, 也对发光效率和电化学稳定性产生了积极影响。相比之下, DJ-DPA 的给体作用更强, 虽然有利于形成较明显的电荷转移发射, 但较浅 HOMO 能级和更大的结构柔性可能使其发光效率略低。

因此, DJ-DPA 和 DJ-CA 的能级变化说明, 不同给体对分子电子结构具有直接影响, 而这种影响最终体现在光谱位置、PLQY 和氧化稳定性上(图 5)。

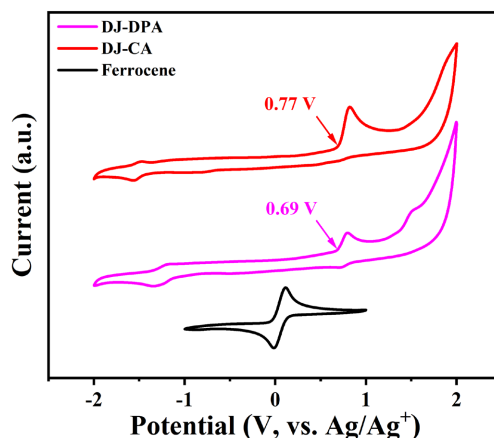


Figure 5. Cyclic voltammograms of the target material and ferrocene (scan rate: 10 mV/s ; solvent: DCM)

图 5. 目标材料及二茂铁的循环伏安图(扫描速率: 10 mV/s ; 溶剂: DCM)

3.6. 热稳定性分析

本文采用热重分析测试了 DJ-DPA 和 DJ-CA 的热分解行为。以 5%质量损失对应温度作为热分解温度, DJ-DPA 和 DJ-CA 的 T_d 分别为 398°C 和 295°C 。结果表明, 两种材料均具有一定热稳定性, 但二者热分解温度存在明显差异。

从结构上看, DJ-DPA 和 DJ-CA 具有相同的叔丁基螺苕咪唑骨架, 因此二者热稳定性的差异主要与给体单元有关。DJ-DPA 的 T_d 较高, 说明二苯胺给体虽然结构相对柔性, 但在该分子整体结构中并未降低材料的热分解稳定性。DJ-CA 中含有更大体积的二苯基咪唑结构, 局部刚性较强, 但其分子量更大、空间构型更复杂, 分子中可能存在更容易发生热裂解的连接位点, 因此整体热分解温度反而低于 DJ-DPA。

这一结果也说明, 发光效率和热分解温度并不一定完全同步。DJ-CA 的 PLQY 高于 DJ-DPA, 主要可能与咪唑结构限制激发态非辐射弛豫有关; 而 TGA 测得的 T_d 反映的是分子在升温过程中发生化学分解的温度, 它更多受到分子中相对薄弱键、取代基稳定性和整体热裂解路径影响。因此, DJ-CA 的刚性有利于提高发光效率, 但并不必然带来更高的热分解温度。

从这个角度看, PLQY 和 T_d 反映的是两个不同层面的稳定性: 前者与激发态下分子内运动和非辐射衰减有关, 后者与分子基态结构在高温条件下的化学稳定性有关。对于 DJ-DPA 和 DJ-CA 这组材料来说, 咔唑给体提高了发光效率, 但热稳定性仍需要通过进一步优化连接方式或分子外围结构来改善(图 6)。

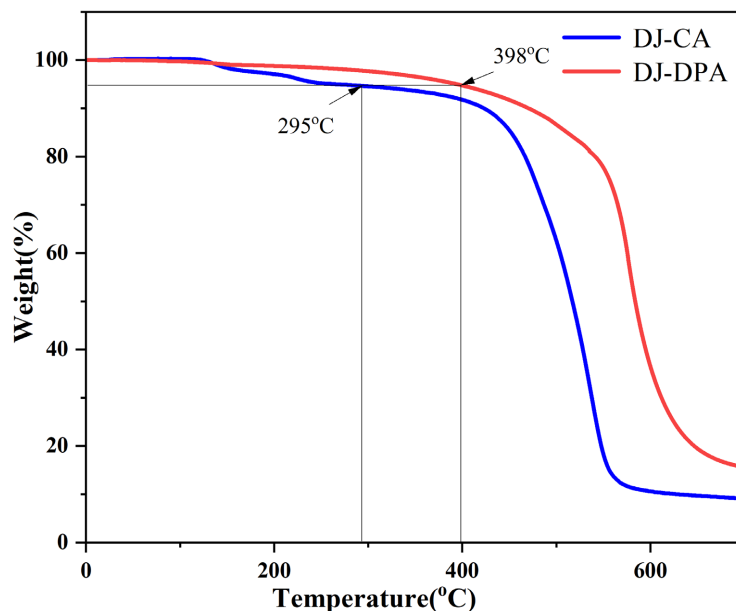


Figure 6. TGA plots of compounds DJ-DPA and DJ-CA
图 6. 化合物 DJ-DPA 和 DJ-CA 的 TGA 图

3.7. 结构 - 性能关系讨论

综合理论计算、光物理、电化学和热稳定性结果可以看出, DJ-DPA 和 DJ-CA 的性能差异主要来源于给体单元不同。两种材料共同的叔丁基螺苕咪唑骨架提供了非平面空间结构和一定的电子调控能力, 叔丁基的引入则有利于增加空间位阻并改善溶解性。在这一共同骨架基础上, 二苯胺和二苯基咪唑进一步影响分子的电荷转移程度、发光效率和稳定性。

DJ-DPA 中二苯胺给体给电子能力较强, HOMO 能级较浅, 分子内电荷转移程度相对更强, 因此其吸收和发射波长较 DJ-CA 略长。同时, DJ-DPA 的 T_d 较高, 说明其整体热分解稳定性较好。但是, 由于二苯胺结构柔性较强, 分子内芳环运动可能增加非辐射衰减, 因此 PLQY 略低于 DJ-CA。

DJ-CA 中二苯基咪唑给体具有更大的空间体积和更强的局部刚性, 使给体和螺苕咪唑骨架之间的扭转程度增加。较大的扭转角减弱了有效共轭和电荷转移强度, 因此其吸收和发射均出现蓝移。另一方面, 咪唑结构的刚性有助于限制激发态下的分子内运动, 降低非辐射能量损失, 因此 DJ-CA 的 PLQY 高于 DJ-DPA。但从 TGA 结果看, DJ-CA 的热分解温度低于 DJ-DPA, 说明提高发光效率和提高热分解稳定性并不是同一个结构因素可以完全同时解决的问题。

因此, 对于叔丁基螺苕咪唑类蓝绿光荧光材料而言, 结构设计需要同时考虑三个方面: 第一, 咪唑和芳胺给体之间需要保持适度电荷转移, 以保证蓝绿光发射; 第二, 分子需要具有足够的空间扭曲和位阻, 以减少分子间聚集和非辐射衰减; 第三, 给体结构和连接方式还需要兼顾热分解稳定性。DJ-CA 的结果说明, 增加给体刚性和扭转程度有助于提高 PLQY; 而 DJ-DPA 的结果则说明, 较柔性的给体并不一定不利于热稳定性。两种材料各有优势, 也说明后续可以考虑在咪唑给体结构中进一步优化连接方式, 或在二苯胺结构中增加适当刚性, 以实现发光效率和热稳定性的同时提升。

综合理论计算、光物理测试、电化学分析和热重分析所获得的多维度信息,表 1 将 DJ-DPA 和 DJ-CA 的关键参数并列呈现。其中,发射峰位和 PLQY 分别标注了溶液和固态两种状态,能级数据(HOMO/LUMO)由循环伏安法测得,热分解温度(T_d , 对应 5%质量损失)由 TGA 曲线得出。

Table 1. The photophysical, electrochemical, and thermal properties of DJ-DPA and DJ-CA

表 1. DJ-DPA 和 DJ-CA 的光物理、电化学性质以及热性质

Compound	^a UV-vis/ ^b UV-vis (nm)	^a PL/ ^b PL (nm)	^a PLQY/ ^b PLQY (%)	^c T_d (°C)	Lifetime (ns)	^d HOMO/LUMO (eV)
DJ-DPA	292,373/296,374	497/520	61.17/42.31	398	6.31	-5.49/-2.01
DJ-CA	300,356/302,368	488/512	68.09/51.67	295	9.41	-5.57/-2.25

^a在二氯甲烷溶液中测量。^b在固态薄膜中测量。^c在氮气环境下,以 10°C/min 的加热速率进行测量。^d通过方程式计算得出: $E_{HOMO} = -(E_{OX} - E_{Fc/Fc^+} + 4.8)$ (eV) and $E_{LUMO} = (E_{HOMO} + E^{opt})$ (eV)。

为进一步明确 DJ-DPA 和 DJ-CA 在相关蓝光/蓝绿光荧光材料中的性能定位,表 2 对本工作材料与近年来报道的代表性芳胺-咪唑类荧光材料进行了比较。可以看出,BIPTPA、DBIPTPA 和 TBIPTPA 等 triphenylamine-imidazole 类材料的发射波长随咪唑单元数量和分子内电荷转移程度增强而逐渐红移,同时固态 PLQY 出现不同程度下降。4-PIMCFTPA 和 4-BICFTPA 等 triphenylamine-phenanthroimidazole/diphenylimidazole 类材料具有较高的溶液态 PLQY,其中 4-PIMCFTPA 的固态 PLQY 可达到 74.5%,说明刚性菲并咪唑骨架有助于抑制非辐射衰减。与这些文献材料相比,本工作中的 DJ-DPA 和 DJ-CA 表现出典型蓝绿光发射,在二氯甲烷溶液中的最大发射峰分别为 497 和 488 nm,在固态下分别红移至 520 和 512 nm。虽然其发射波长相较部分深蓝材料有所红移,但两种材料在溶液态和固态下均保持较高 PLQY,尤其是 DJ-CA 的溶液态和固态 PLQY 分别达到 68.09%和 51.67%,明显高于 BIPTPA、DBIPTPA 和 TBIPTPA 的固态 PLQY,说明二苯基咪唑给体较强的刚性和较大的空间扭转有助于降低非辐射衰减并提升凝聚态发光效率。另一方面,DJ-DPA 的 T_d 达到 398°C,高于 DJ-CA 和多数对比材料,表明二苯胺给体在该叔丁基螺苕咪唑骨架中更有利于维持热分解稳定性。综合对比表明,本工作通过在同一叔丁基螺苕咪唑骨架中分别引入 DPA 和 CA 给体,揭示了给体刚性、给电子能力、固态发光效率和热稳定性之间的结构-性能关系,为蓝绿光芳胺-咪唑类荧光材料的分子设计提供了有价值的参考。

Table 2. Comparison of DJ-DPA, DJ-CA and representative reported blue/blue-green fluorescent materials

表 2. DJ-DPA、DJ-CA 与文献报道代表性蓝光/蓝绿光荧光材料的性能对比

材料	λ_{PL} , sol/nm	λ_{PL} , solid/nm	PLQYsol/%	PLQYsolid/%	HOMO/LUMO/eV	T_d /°C
DJ-DPA	497	520	61.17	42.31	-5.49/-2.01	398
DJ-CA	488	512	68.09	51.67	-5.57/-2.25	295
BIPTPA [25]	445	446	14.5	11.3	-5.59/-3.12	321
DBIPTPA [25]	450	490	38.3	21.2	-5.58/-3.13	385
TBIPTPA [25]	471	580	25.6	13.5	-5.54/-3.22	418
4-PIMCFTPA [26]	443	-	82.7	74.5	-5.83/-2.84	350
4-BICFTPA [26]	424	-	68.7	30.4	-5.71/-2.67	304

注:“-”表示对应文献中该项数据不适合直接与本文固态粉末/薄膜测试条件进行统一比较,或正文中未明确给出可直接引用的单一峰值。

4. 总结

本文以叔丁基螺芴咪唑为核心骨架，分别引入二苯胺和二苯基咪唑给体，设计并合成了两种蓝绿光有机荧光材料 DJ-DPA 和 DJ-CA。两种化合物均通过 ^1H NMR 和 HRMS 得到结构确认。

DFT 计算结果表明，两种材料均具有一定的给体-受体型轨道分布特征，其中 LUMO 主要分布在咪唑骨架上，HOMO 主要分布在芳胺给体及部分咪唑骨架上。光物理测试结果显示，DJ-DPA 和 DJ-CA 在二氯甲烷溶液中的最大发射波长分别为 497 nm 和 488 nm，对应 PLQY 分别为 61.17% 和 68.09%；在固态下，两者的发射峰分别红移至 520 nm 和 512 nm，PLQY 分别为 42.31% 和 51.67%。两种化合物固态发射相对于溶液均发生红移，表明凝聚态分子间相互作用对激发态行为产生了影响；但其固态 PLQY 仍保持较高水平，可能与叔丁基螺芴咪唑骨架的非平面构型和空间位阻有助于抑制严重的聚集猝灭有关。DJ-CA 在溶液和固态下均表现出更高 PLQY，说明二苯基咪唑给体的刚性结构更有利于降低非辐射能量损失。

电化学测试表明，DJ-CA 的 HOMO 能级更深、氧化电位更高，说明其失电子能力较弱，分子氧化稳定性相对更好。这一结果与其吸收和发射蓝移现象相互印证，说明咪唑给体削弱了过强的电荷转移作用。热稳定性测试表明，DJ-DPA 和 DJ-CA 均具有一定热稳定性，但 DJ-DPA 的 T_d 高于 DJ-CA，说明发光效率和热分解温度受不同结构因素影响，不能简单地认为分子刚性提高就一定同时提高所有性能。

总体来看，叔丁基螺芴咪唑骨架可以为材料提供非平面空间结构，不同给体单元则进一步调节分子的电荷转移强度、发光效率、电化学性质和热稳定性。DJ-CA 在发光效率方面表现较好，DJ-DPA 在热稳定性方面具有优势。该结果说明，后续设计此类材料时，应在给体刚性、电荷转移强度和热稳定性之间进行综合平衡。

参考文献

- [1] Pope, M., Kallmann, H.P. and Magnante, P. (1963) Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **38**, 2042-2043. <https://doi.org/10.1063/1.1733929>
- [2] Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. (1987) Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, **51**, 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [3] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., *et al.* (1990) Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, **347**, 539-541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- [4] Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C., *et al.* (1999) Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature*, **397**, 121-128. <https://doi.org/10.1038/16393>
- [5] Shinar, J. and Shinar, R. (2008) Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) and OLED-Based Chemical and Biological Sensors: An Overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, Article UD: 133001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/133001>
- [6] Zhao, L., Li, J., Li, L. and Hu, W. (2024) Recent Advances in Small-Molecule Organic Fluorescent Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 13745-13761. <https://doi.org/10.1039/D4TC01801J>
- [7] Ha, J.M., Hur, S.H., Pathak, A., Jeong, J.E. and Han, Y.W. (2021) Recent Advances in Organic Luminescent Materials with Narrowband Emission. *NPG Asia Materials*, **13**, Article No. 53. <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00318-8>
- [8] Duan, L., Qiao, J., Sun, Y. and Qiu, Y. (2011) Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure. *Advanced Materials*, **23**, 1137-1144. <https://doi.org/10.1002/adma.201003816>
- [9] Wang, C., Chi, W., Qiao, Q., Tan, D., Xu, Z. and Liu, X. (2021) Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) and Twists Beyond TICT: From Mechanisms to Rational Designs of Bright and Sensitive Fluorophores. *Chemical Society Reviews*, **50**, 12656-12678. <https://doi.org/10.1039/d1cs00239b>
- [10] Grabowski, Z.R., Rotkiewicz, K. and Rettig, W. (2003) Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews*, **103**, 3899-4032. <https://doi.org/10.1021/cr940745l>
- [11] Hong, Y., Lam, J.W.Y. and Tang, B.Z. (2011) Aggregation-Induced Emission. *Chemical Society Reviews*, **40**, 5361-5388. <https://doi.org/10.1039/c1cs15113d>

- [12] Mei, J., Leung, N.L.C., Kwok, R.T.K., Lam, J.W.Y. and Tang, B.Z. (2015) Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*, **115**, 11718-11940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>
- [13] Kumar, K. and Thakur, D. (2024) Overview of Imidazole-Based Fluorescent Materials with Hybridized Local and Charge Transfer and Hot-Exciton Pathway Characteristics in Excited States. *Soft Matter*, **20**, 1669-1688. <https://doi.org/10.1039/d3sm01005h>
- [14] Tagare, J. and Vaidyanathan, S. (2018) Recent Development of Phenanthroimidazole-Based Fluorophores for Blue Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): An Overview. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 10138-10173. <https://doi.org/10.1039/c8tc03689f>
- [15] Sun, W., Zhou, N., Xiao, Y., Wang, S. and Li, X. (2017) A Novel Spiro[Acridine-9,9'-Fluorene] Derivative Containing Phenanthroimidazole Moiety for Deep-Blue OLED Application. *Chemistry: An Asian Journal*, **12**, 3069-3076. <https://doi.org/10.1002/asia.201701292>
- [16] Park, E.Y., Shin, S., Thangaraji, V., Kim, S., Lee, J. and Suh, M.C. (2022) Synthesis of Indenocarbazole-Based Efficient Deep-Blue Fluorescent Emitter with a Narrow Emission Band. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **107**, 313-319. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.11.053>
- [17] Li, Y., Li, Y., Zhao, Y., Yu, T., Su, W., Wang, R., Ma, H. and Qian, L. (2021) Investigation of the Imidazole-Derived Moiety/Spiro[Fluorene-9,9'-Xanthene] Hybrid Compounds for Blue Luminescent Materials. *Synthetic Metals*, **277**, Article ID: 116771. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116771>
- [18] Salbeck, J., Yu, N., Bauer, J., Weissörtel, F. and Bestgen, H. (1997) Low Molecular Organic Glasses for Blue Electroluminescence. *Synthetic Metals*, **91**, 209-215. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(98\)80033-7](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(98)80033-7)
- [19] Wong, K., Chien, Y., Chen, R., Wang, C., Lin, Y., Chiang, H., *et al.* (2002) Ter(9,9-Diarylfuorene)s: Highly Efficient Blue Emitter with Promising Electrochemical and Thermal Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 11576-11577. <https://doi.org/10.1021/ja0269587>
- [20] Li, Y., Wang, Z., Li, X., Xie, G., Chen, D., Wang, Y., *et al.* (2015) Highly Efficient Spiro[Fluorene-9,9'-Thioxanthene] Core Derived Blue Emitters and Fluorescent/Phosphorescent Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, **27**, 1100-1109. <https://doi.org/10.1021/cm504441v>
- [21] Du, F., Li, D., Ge, S., Xie, S., Tang, M., Xu, Z., *et al.* (2021) A New V-Shaped 2H-Imidazole-Based Spirocyclic Fluorophore: Aggregation-Induced Emission, Twisted Intramolecular Charge Transfer, and High Responsiveness to Trace Water and Acid. *Dyes and Pigments*, **194**, Article ID: 109640. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109640>
- [22] Forget, S., Chenais, S., Tondelier, D., Geffroy, B., Gozhyk, I., Lebental, M. and Ishow, E. (2010) Red-Emitting Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Low Sensitivity to Self-Quenching. *Journal of Applied Physics*, **108**, Article ID: 064509. <https://doi.org/10.1063/1.3481460>
- [23] Shirota, Y. (2000) Photo- and Electroactive Amorphous Molecular Materials-Molecular Design, Syntheses, Reactions, Properties, and Applications. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 75-93. <https://doi.org/10.1039/B413819H>
- [24] Grazulevicius, J.V., Strohriegel, P., Pielichowski, J. and Pielichowski, K. (2003) Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, **28**, 1297-1353. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(03\)00036-4](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(03)00036-4)
- [25] Tagare, J., Dubey, D.K., Yadav, R.A.K., Jou, J. and Vaidyanathan, S. (2020) Triphenylamine-imidazole-based Lumino-phores for Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes: Experimental and Theoretical Investigations. *Materials Advances*, **1**, 666-679. <https://doi.org/10.1039/d0ma00007h>
- [26] Devesing Girase, J., Rani Nayak, S., Tagare, J., Shah Nawaz, Nagar, M.R., Jou, J.H. and Vaidyanathan, S. (2022) Solution-Processed Deep-Blue ($\eta \sim 0.06$) Fluorophores Based on Triphenylamine-Imidazole (Donor-Acceptor) for OLEDs: Computational and Experimental Exploration. *Journal of Information Display*, **23**, 53-67. <https://doi.org/10.1080/15980316.2021.1959429>