

螺芴咪唑 - 咔唑位点异构体的光物理性质及发光效率差异研究

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27日; 录用日期: 2026年7月20日; 发布日期: 2026年7月27日

摘要

为探究连接位点对螺芴咪唑 - 咔唑类有机荧光材料发光行为的影响, 本文以螺芴咪唑为核心骨架、二苯基咔唑为给体单元, 设计并合成了两种位点异构型蓝绿光荧光材料DP-CA和SP-CA。两种化合物组成单元相同, 但给体连接位置不同, 可作为研究位点异构效应的模型分子。通过¹H NMR和HRMS对目标化合物结构进行了确认, 并结合DFT计算、紫外 - 可见吸收光谱、荧光光谱、时间分辨荧光、循环伏安法和热重分析系统研究其结构与性能关系。结果表明, DP-CA和SP-CA均表现出蓝绿光发射, 最大发射波长分别为498 nm和489 nm, 但其光致发光量子产率差异显著, 分别为81.52%和5.11%。时间分辨荧光测试显示, 二者积分寿命分别为10.46 ns和10.69 ns, 说明发光效率差异并非主要由激发态寿命决定, 而与辐射跃迁效率及非辐射失活过程密切相关。DFT计算表明, DP-CA中给体与受体之间保持适度电子耦合, 有利于辐射跃迁; 而SP-CA中HOMO/LUMO空间分离程度较高, 可能削弱辐射跃迁并增强非辐射失活, 从而导致PLQY明显降低。热重分析显示, SP-CA的热分解温度为540℃, 高于DP-CA的434℃, 表明热稳定性与发光效率并不必然同步。上述结果说明, 连接位点不仅影响螺芴咪唑 - 咔唑类材料的分子构型和能级分布, 还会调控轨道重叠及辐射/非辐射过程的竞争关系, 为位点异构调控蓝绿光有机荧光材料性能提供了参考。

关键词

位点异构, 螺芴咪唑, 咔唑, 光致发光量子产率, 荧光寿命

Photophysical Properties and Luminescence Efficiency Differences of Spirofluorene-Imidazole/Carbazole Positional Isomers

Xinning Liu

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

文章引用: 刘新宁. 螺芴咪唑-咔唑位点异构体的光物理性质及发光效率差异研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 375-390. DOI: 10.12677/amc.2026.143035

Abstract

To investigate the influence of connection sites on the luminescence behavior of spirofluorene-imidazole/carbazole-based organic fluorescent materials, two positional isomeric blue-green fluorescent materials, DP-CA and SP-CA, were designed and synthesized using spirofluorene-imidazole as the core skeleton and diphenylcarbazole as the donor unit. The two compounds possess identical structural units but differ in the donor connection sites, making them suitable model molecules for studying positional isomerism effects. The structures of the target compounds were confirmed by ^1H NMR and HRMS, and their structure-property relationships were systematically investigated by DFT calculations, UV-vis absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, time-resolved fluorescence measurements, cyclic voltammetry, and thermogravimetric analysis. The results show that both DP-CA and SP-CA exhibit blue-green emission, with maximum emission wavelengths of 498 nm and 489 nm, respectively. However, their photoluminescence quantum yields differ significantly, reaching 81.52% and 5.11%, respectively. Time-resolved fluorescence measurements reveal that their integrated lifetimes are 10.46 ns and 10.69 ns, indicating that the difference in luminescence efficiency is not mainly determined by the excited-state lifetime, but is closely related to radiative transition efficiency and nonradiative decay processes. DFT calculations indicate that DP-CA maintains moderate electronic coupling between the donor and acceptor units, which is favorable for radiative transition, whereas SP-CA exhibits a higher degree of HOMO/LUMO spatial separation, which may weaken radiative transition and enhance nonradiative decay, resulting in a markedly reduced PLQY. Thermogravimetric analysis shows that the decomposition temperature of SP-CA is 540°C, higher than that of DP-CA at 434°C, suggesting that thermal stability and luminescence efficiency are not necessarily correlated. These results demonstrate that the connection site not only affects the molecular configuration and energy-level distribution of spirofluorene-imidazole/carbazole-based materials, but also regulates orbital overlap and the competition between radiative and nonradiative processes, providing a reference for tuning the performance of blue-green organic fluorescent materials through positional isomerism.

Keywords

Positional Isomerism, Spirofluorene-Imidazole, Carbazole, Photoluminescence Quantum Yield, Fluorescence Lifetime

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

有机荧光材料因具有分子结构可设计性强、发光颜色易调节、加工方式较灵活等特点,在有机发光二极管、荧光传感、防伪标识、生物成像和有机光电子器件等领域受到广泛关注[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骨架、取代基、连接方式和空间构型的改变,对材料的吸收、发射、能级分布、聚集行为和热稳定性进行调控[6][7]。近年来,小分子有机荧光材料的研究已经不再局限于单一发色团的筛选,而是更强调分子结构、聚集态行为和激发态过程之间的关联[8]-[10]。因此,有机发光材料研究中的一个重要问题,不只是获得新的发光分子,更在于弄清楚某一结构变化为什么会带来特定的光物理响应,从而为后续材料设计提供更明确的结构依据。

在有机荧光分子的设计中, 给体-受体型结构是一类常用策略。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产生一定程度的分子内电荷转移, 从而调节发射波长和能级结构[11]-[15]。然而, 对于蓝光或蓝绿光荧光材料而言, 电荷转移强度需要控制在合适范围内: 若给体和受体之间电子作用过强, 激发态能量容易降低, 发射可能发生明显红移; 若给体和受体之间空间分离过强, HOMO 与 LUMO 重叠过小, 又可能降低辐射跃迁效率, 导致荧光量子产率下降[16]-[18]。因此, 如何在轨道分离和轨道重叠之间取得平衡, 是影响此类材料发光效率的重要因素。已有研究表明, 分子内电荷转移过程不仅取决于给体和受体本身的电子性质, 还与分子扭转角、连接方式、共轭传递路径以及激发态弛豫过程密切相关。对于结构组成相近的位点异构体而言, 虽然其分子式和功能单元可能相同, 但连接位置的改变会引起分子空间构型、有效共轭长度以及给体-受体轨道耦合方式的变化。特别是在含有多个芳香环和非平面骨架的有机小分子中, 这种位点差异可能进一步影响辐射跃迁与非辐射失活之间的竞争关系[19]。因此, 从位点异构角度研究结构相近分子的发光差异, 有助于更深入理解有机荧光材料中连接方式、轨道重叠和发光效率之间的关系。

咪唑结构和螺茆结构在有机发光材料中均具有一定应用基础。前者可参与分子前线轨道调节, 后者则具有非平面刚性构型, 有助于降低分子间紧密堆积并改善材料稳定性。将二者结合构筑螺茆咪唑骨架, 可以为蓝光或蓝绿光荧光分子提供可修饰的电子结构和较为扭曲的空间构型。然而, 在这类多芳香环、非平面分子中, 材料性能并不只取决于骨架本身, 更取决于给体单元与骨架之间的连接方式。也就是说, 同一给体连接在不同位置时, 虽然分子组成没有改变, 但给体与受体之间的空间距离、扭转角、共轭传递路径和轨道耦合方式均可能发生变化, 从而引起光物理性质差异。

位点异构为分析这一问题提供了较好的研究对象。与改变给体或受体种类相比, 位点异构体能够在保持分子组成和功能单元基本一致的前提下, 将结构变量集中在连接位置上。因此, 位点异构体系中的发光差异更容易与分子构型、轨道重叠和激发态失活过程联系起来。对于蓝光或蓝绿光有机荧光材料而言, 这一点尤其重要。发射波长主要反映发射态能量, 而荧光量子产率则取决于辐射跃迁和非辐射失活之间的竞争。若连接位点改变导致 HOMO/LUMO 轨道重叠减弱, 即使发射峰位置变化不大, 也可能明显降低辐射跃迁效率, 进而造成 PLQY 的大幅下降[20]-[22]。因此, 从位点异构角度讨论结构相近分子的发光效率差异, 有助于避免仅用发射波长或能级数值解释材料性能。

咔唑及其衍生物是常见的芳胺给体单元, 具有较好的给电子能力、较强骨架刚性和较大的空间体积[23][24]。二苯基咔唑既能作为电子给体参与分子内电荷转移, 又能通过其刚性芳香结构影响分子内运动和激发态弛豫过程。因此, 当二苯基咔唑连接到螺茆咪唑骨架的不同位点时, 其作用不只是提供给体电子效应, 还可能通过改变分子整体构型和给体-受体空间关系, 进一步影响轨道重叠和辐射跃迁效率。尤其是在非平面骨架中, 咔唑给体的空间取向会直接影响其与中心受体单元之间的电子通信方式, 这可能成为造成荧光效率差异的重要原因。

基于上述分析, 本文选取二苯基咔唑作为统一给体单元, 将其分别引入螺茆咪唑骨架的不同连接位点, 构筑了两种位点异构型蓝绿光荧光材料 DP-CA 和 SP-CA。两种分子具有相同的组成单元, 但由于给体连接位置不同, 其整体构型、共轭传递路径和给体-受体空间关系存在明显差异。DP-CA 中二苯基咔唑给体与中心咪唑骨架之间的电子传递路径相对直接, 分子整体呈现较为集中的三维构型, 因而给体和受体之间仍可能保持适度的轨道重叠; 而 SP-CA 中二苯基咔唑给体沿螺茆骨架两侧展开, 分子整体更加延展, 给体与咪唑核心之间的空间分离程度增大, 可能导致 HOMO/LUMO 轨道重叠减弱, 并进一步影响辐射跃迁效率[25]。由此, DP-CA 和 SP-CA 可作为研究连接位点调控效应的一组模型分子。本文通过理论计算、紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱、荧光量子产率、时间分辨荧光、电化学性质和热稳定性测试, 系统分析位点异构对分子构型、给体-受体电子耦合、轨道重叠以及辐射/非辐射过程的影响, 以

阐明螺芴咪唑-咪唑类荧光材料中连接方式与发光效率之间的关系。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

实验所用主要试剂包括 4,4'-二溴联苯酰、9-芴酮、苯偶酰、2,7-二溴-9-芴酮、醋酸铵、冰醋酸、二苯基咪唑、醋酸钯、三叔丁基膦四氟硼酸盐、叔丁醇钠、无水甲苯、二氯甲烷和石油醚等。除特殊说明外，所用试剂均为市售试剂，直接使用或按常规方法处理后使用。

目标化合物的结构通过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“相同给体-不同连接位点”的设计思路。首先制备两个溴代螺芴咪唑中间体 DP-Br 和 SP-Br。二者均含有螺芴咪唑骨架和可进一步发生偶联反应的溴代位点，但溴代位点所处连接环境不同。随后，通过 Pd 催化 C-N 偶联反应，将同一给体二苯基咪唑分别引入 DP-Br 和 SP-Br 中，得到目标化合物 DP-CA 和 SP-CA。该设计可以使两种目标分子具有相同的给体单元和相近的分子组成，从而将后续性能差异主要归因于连接位点和分子构型差异(图 1)。

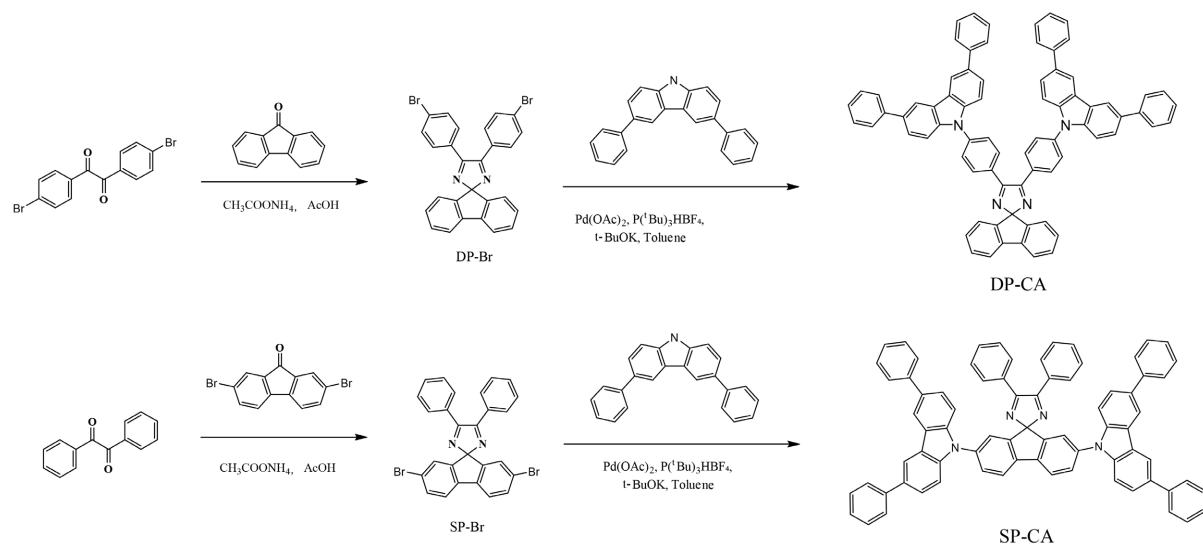


Figure 1. Synthetic routes for DP-CA and SP-CA

图 1. DP-CA 和 SP-CA 的合成路线

2.2.1. 中间体 DP-Br 和 SP-Br 的合成

中间体 DP-Br 的合成：该反应为一锅法缩合反应。具体实验步骤：1) 在一个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 g (2.7 mmol)，9-芴酮：0.49 g (2.7 mmol) 醋酸铵：0.84 g (10.8 mmol) 对反应混合物进行抽真空并充氮气循环操作三次，以排除体系中的氧气。2) 通过注射器向体系中注入 50 mL 冰醋酸作为溶剂。将反应混合物在 110℃ 油浴中搅拌回流 8 小时。3) 反应结束后，将混合物冷却至室温。将反应液倒入 100 mL 冷水中，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。

有机相用无水硫酸钠干燥，过滤除去干燥剂。在减压下旋转蒸发除去滤液中的溶剂，得到粗产品。粗产品通过硅胶柱色谱法进行纯化。4) 使用石油醚/二氯甲烷的混合溶剂作为流动相进行梯度洗脱。收集目标组分，蒸去溶剂后得到白色固体 DP-Br (1.0 g, 70%)。

中间体 SP-Br 的合成：该合成反应同样为一锅法缩合反应。具体实验步骤：1) 在一个配备冷凝管的双颈圆底烧瓶中，依次加入：2,7'-二溴 9-芴酮：1 g (2.9 mmol) 苯偶酰：0.62 g (2.9 mmol) 醋酸铵：0.91 g (11.6 mmol) 对反应混合物进行抽真空并充氮气。2) 通过注射器向体系中注入 50 mL 冰醋酸。将反应混合物在 110℃ 油浴中搅拌回流 8 小时。3) 反应结束后，待混合物冷却至室温。将反应液倒入 100 mL 冷水中，用二氯甲烷对混合物进行多次萃取。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤除去干燥剂。在减压下旋转蒸发除去滤液中的溶剂，得到粗产品。粗产品通过硅胶柱色谱法进行纯化。4) 使用石油醚/二氯甲烷的混合溶剂作为流动相进行梯度洗脱。收集目标组分，蒸去溶剂后得白色固体 SP-Br (1.1 g, 71%)。

2.2.2. 目标化合物的合成

DP-CA 终产物的合成，在装有冷凝器的双颈圆底烧瓶中加入 DP-Br (0.50 g, 0.9 mmol)、二苯基咪唑 (0.64 g, 2 mmol)、醋酸钡 (0.064 g, 0.3 mmol)、三叔丁基磷四氟硼酸盐 (0.083 g, 0.3 mmol) 和叔丁醇钠 (0.19 g, 2 mmol)。将反应混合物脱气，氮气吹扫三次，用注射器注射无水甲苯 (30 mL)。反应混合物在 110℃ 下加热 12 h。冷却至室温后，用 20 mL 水淬灭反应，用二氯甲烷提取，用无水硫酸钠干燥。过滤后，减压蒸发除去溶剂得粗产品。以石油醚/二氯甲烷为洗脱液，将粗产品置于硅胶色谱柱上进行梯度洗脱，收集目标组分，蒸去溶剂后得到白色固体 DP-CA (0.38 g, 40%)。¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) Δ 8.32 (s, 4H), 8.03 (s, 3H), 7.67 (d, J = 41.3 Hz, 20H), 7.50 (s, 5H), 7.38 (s, 12H), 7.14 (s, 2H)。

SP-CA 终产物的合成，在装有冷凝器的双颈圆底烧瓶中加入 SP-Br (0.50 g, 0.94 mmol)、二苯基咪唑 (0.34 g, 2.0 mmol)、醋酸钡 (0.064 g, 0.28 mmol)、三叔丁基磷四氟硼酸盐 (0.082 g, 0.28 mmol) 和叔丁醇钠 (0.19 g, 2.0 mmol)。将反应混合物脱气，氮气吹扫三次，然后用注射器注射无水甲苯 (30 mL)。反应混合物在 110℃ 下加热 12 h。冷却至室温后，用 20 mL 水淬灭反应，用二氯甲烷提取，用无水硫酸钠干燥。过滤后，减压蒸发除去溶剂得粗产品。以石油醚/二氯甲烷为洗脱液，将粗产品置于硅胶色谱柱上进行梯度洗脱，收集目标组分，蒸去溶剂后得到淡黄色固体 SP-CA (0.42 g, 44%)。¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) Δ 8.38 (dd, J = 1.8, 0.6 Hz, 4H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, 2H), 7.74~7.71 (m, 8H), 7.69 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.62~7.58 (m, 4H), 7.51~7.45 (m, 14H), 7.39~7.33 (m, 8H), 7.21 (d, J = 2.0 Hz, 2H)。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征分析

化合物 DP-CA 的结构通过核磁共振氢谱 (¹H NMR) 和高分辨质谱 (HRMS) 进行了表征确认 (图 2 和图 3)。氢谱结果显示，信号产生范围在 Δ 6.8~8.5 ppm，与芳香区的信号相吻合。分子中氢原子总数为 48，与其化学式理论值一致。在 Δ 7.6 ppm 范围内出多重峰，积分面积为 20H，归属于二苯基咪唑结构单元上的单取代芳香质子信号；另一组位于 Δ 8.03 ppm 和 Δ 8.32 ppm 的双重峰 (4 + 4H) 则对应邻位取代苯环上的芳香氢。

高分辨质谱 (HRMS-ESI) 进一步验证了分子结构的准确性。实测得到分子离子峰 [M]⁺ 的精确质荷比为 m/z 1005.39549，与理论计算值 1005.3913 高度吻合，误差仅为 0.31 ppm，远低于 5 ppm 的允许限值。综合氢谱与质谱分析结果，两组芳香区信号特征与精确分子量信息共同确证，所合成化合物即为目标产物 DP-CA。

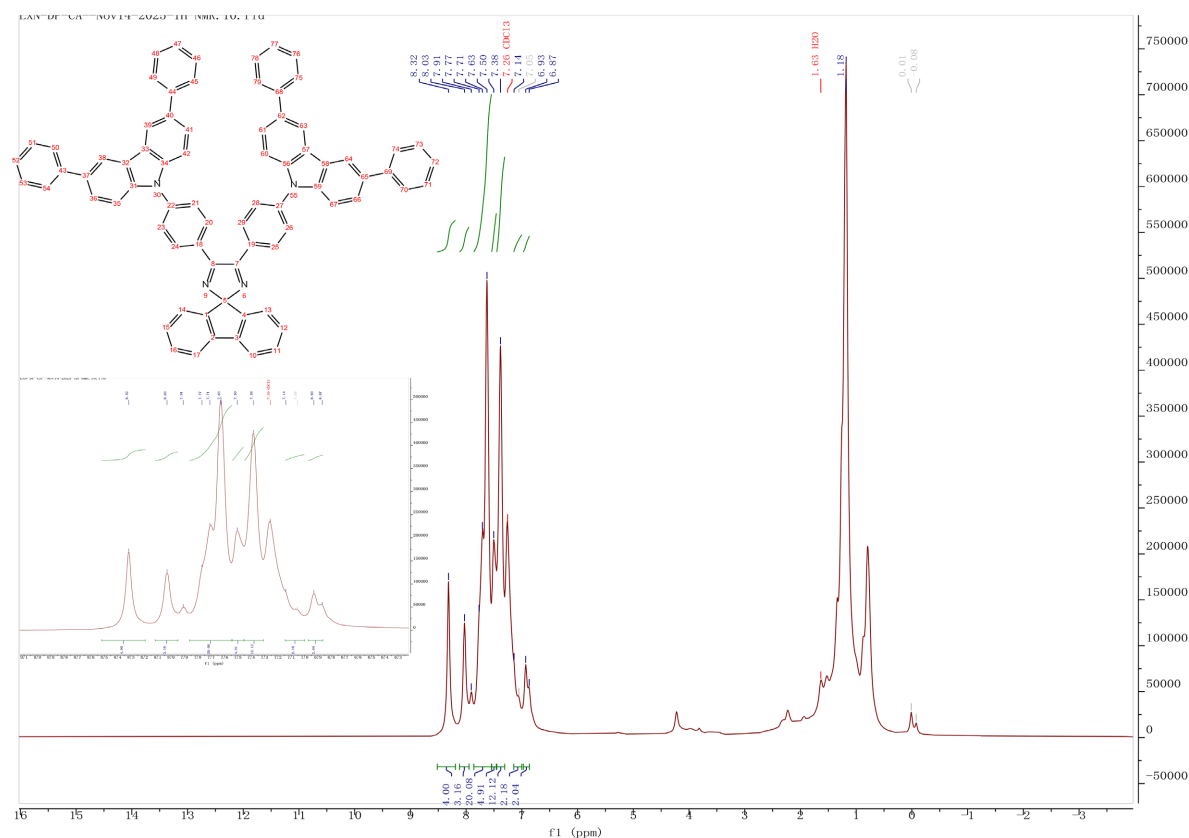


Figure 2. The ^1H NMR spectrum of DP-CA

图 2. DP-CA 的 ^1H NMR 图

化合物 SP-CA 的成功合成通过核磁共振氢谱和高分辨质谱得到了验证，具体见图 4 和图 5。从氢谱结果来看，所有质子信号都出现在 $\Delta 6.5\sim 8.5$ ppm 的芳香区，氢原子总数为 48，与其化学式的理论值一致。其中， $\Delta 7.73$ ppm 处的一组多重峰(20H)归属于二苯基咪唑结构单元中的单取代芳香质子； $\Delta 8.38$ ppm 处的双重峰(4H)则对应邻位取代苯环上的芳香烃。

高分辨质谱(HRMS-ESI)给出了精确的分子量信息。实测得到的 $[\text{M}]^+$ 峰 m/z 为 1005.39549，与理论值 1005.3913 吻合较好，误差仅为 0.31 ppm，远低于 5 ppm 的允许限值。综合氢谱和质谱的分析结果，可以确认所得到的产物即为目标化合物 SP-CA。

结构表征结果可以看出，DP-CA 和 SP-CA 的功能单元相同，均由螺茛咪唑骨架和二苯基咪唑给体组成。二者的主要差异在于连接位点不同。因此，后续性能差异可以围绕位点异构导致的构型变化、轨道重叠变化和激发态过程差异进行讨论。

3.2. 分子构型与前线轨道分布

为深入探究 DP-CA 与 SP-CA 的电子结构差异及其对光电性能的影响，采用量子化学计算方法对两分子的前线轨道特性进行了系统分析。几何构型优化在密度泛函理论(DFT)框架下完成，选用 B3LYP 泛函配合 6-31G (d)基组，计算结果如图 6 所示。

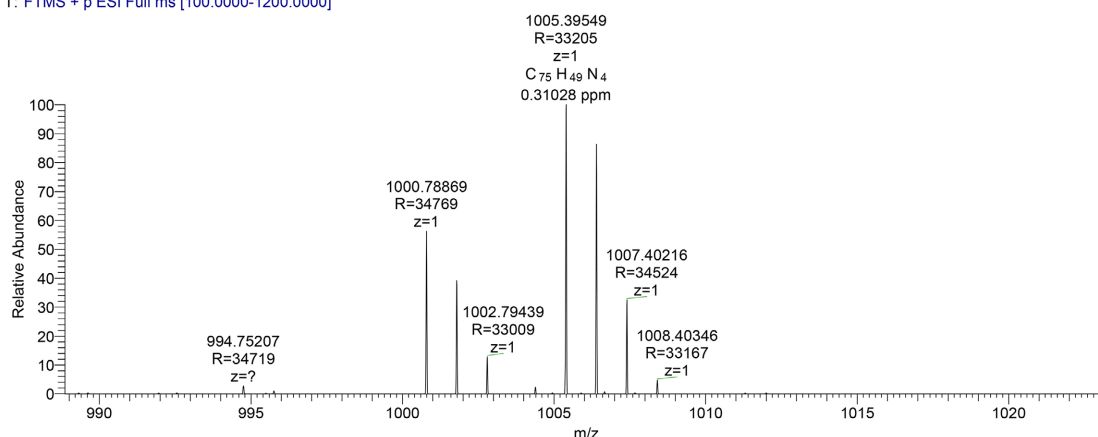
结果表明，前线轨道分布特征中，DP-CA 分子理论计算得出，LUMO 轨道上的电子云完全定域于咪唑骨架，而 HOMO 轨道上的电子云则主要集中在二苯基咪唑给体单元，并伴有部分弥散至咪唑骨架，呈现出典型的双极性特征。这种部分重叠的轨道分布与咪唑发色团的双极性结构性质相吻合。对于 SP-CA，

其 LUMO 轨道电子云同样完全分布在咪唑骨架上, 但 HOMO 轨道电子云则完全局域于二苯基咪唑给体单元, 实现了 HOMO 与 LUMO 在空间上的完全分离, 二者之间不存在电子云重叠。这一现象与 SP-CA 中刚性螺茛结构所赋予的大扭转角密切相关。

D:\data\maoxuefeng\2023\DP-CA

01/28/26 10:42:39

DP-CA #66-97 RT: 0.49149-0.62966 AV: 32 NL: 3.07E6
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]



DP-CA#66-97 RT: 0.49149-0.62966 AV: 32
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]
m/z = 988.86038-1023.25973

m/z	Intensity	Relative	Resolution	Charge	Delta (ppm)	Composition
994.75207	84572.0	2.66	34718.93	0.00		
1000.78869	1727045.8	54.30	34769.08	1.00		
1001.79104	1232335.9	38.74	33652.86	1.00		
1002.79439	398948.8	12.54	33008.55	1.00		
1004.38595	72487.9	2.28	33215.01	0.00		
1005.39549	3180787.5	100.00	33204.88	1.00	0.31	C ₇₅ H ₄₉ N ₄
1006.39866	2664586.3	83.77	34818.91	1.00		
1007.40216	1024822.8	32.22	34523.95	1.00		
1008.40346	148307.3	4.66	33166.85	1.00		

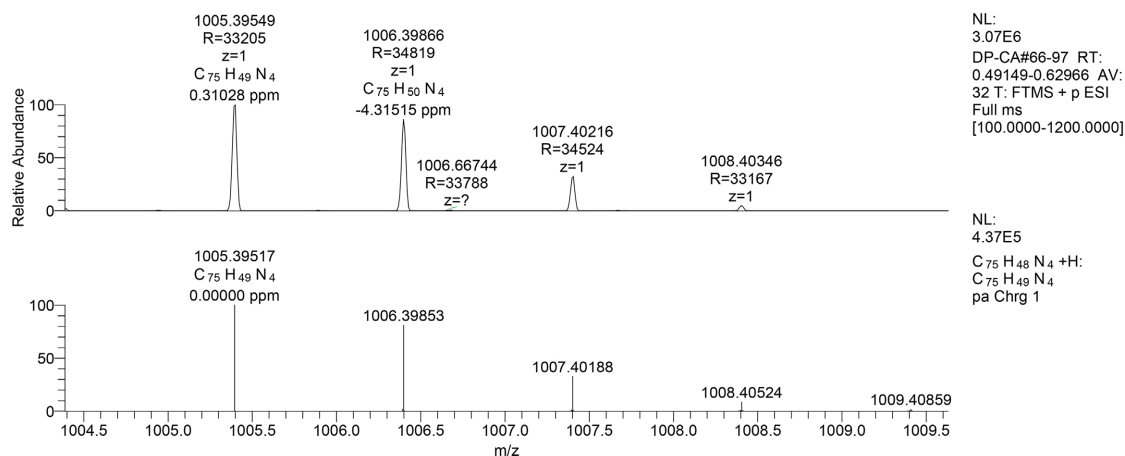


Figure 3. The high-resolution mass spectrum (HRMS) of DP-CA

图 3. DP-CA 的高分辨质谱图

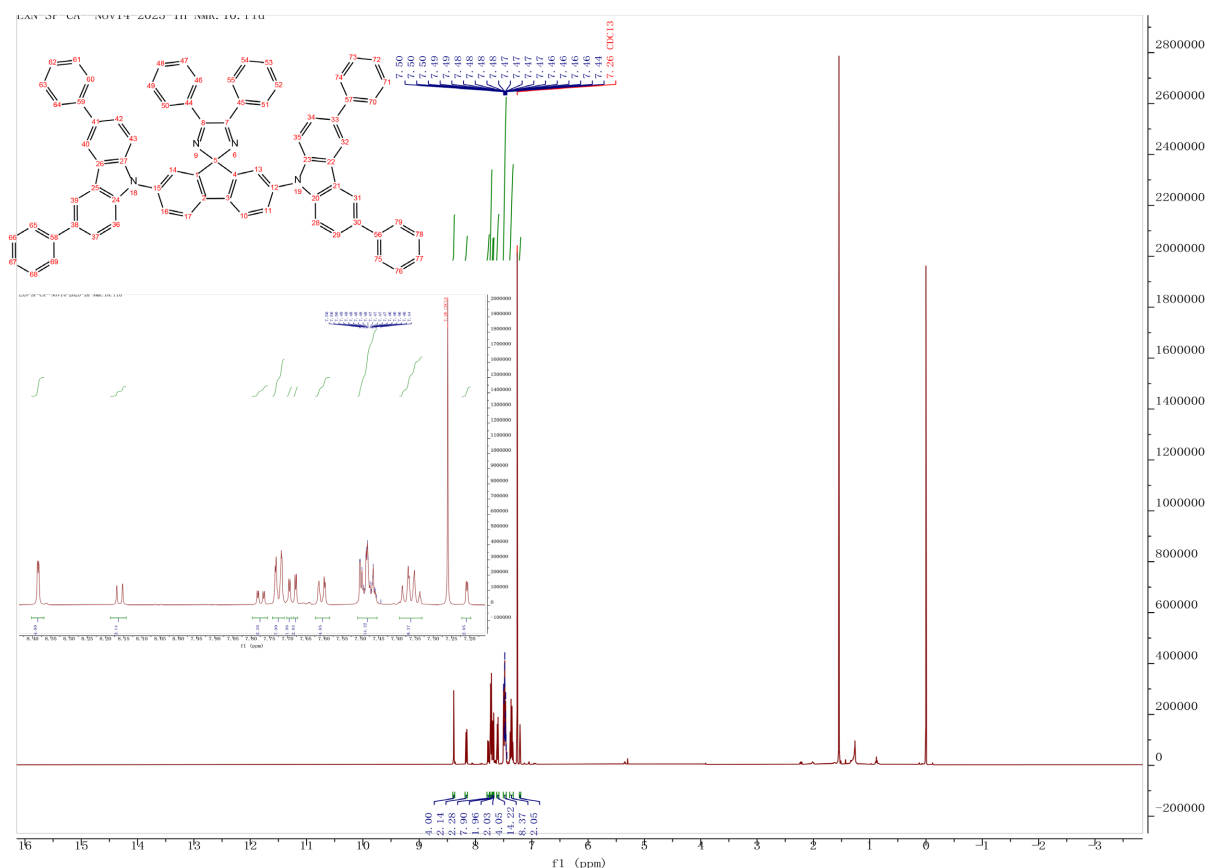


Figure 4. The ^1H NMR spectrum of SP-CA

图 4. SP-CA 的 ^1H NMR 图

虽然两者功能单元相同，但 HOMO/LUMO 的空间分布并不完全一致。DP-CA 中 HOMO 与 LUMO 之间仍保持一定空间重叠，说明给体和受体之间存在适度电子耦合。这种轨道重叠有利于保持一定辐射跃迁概率。相比之下，SP-CA 中 HOMO 与 LUMO 的空间分离程度更高，给体和受体之间的有效共轭较弱。这样的轨道分布有利于形成空间分离的电荷转移特征，但如果分离过强，也可能降低辐射跃迁效率。

能级计算结果显示，DP-CA 与 SP-CA 的 HOMO/LUMO 能级分别为 $-5.32/-2.02$ eV 和 $-5.13/-1.98$ eV，对应的能隙分别为 3.30 eV 和 3.15 eV。SP-CA 因 HOMO 与 LUMO 完全分离，给受体单元间的有效共轭长度显著缩短，导致 HOMO 能级抬升 (-5.13 eV $>$ -5.32 eV)、LUMO 能级降低 (-1.98 eV $<$ -2.02 eV)，从而使其能隙较 DP-CA 收窄 0.15 eV。两种分子的 LUMO 均主要分布在咪唑相关骨架上，而 HOMO 主要分布在二苯基咪唑给体及部分咪唑骨架上。这说明两种分子都具有一定给体-受体型轨道分布特征，光激发后可能存在一定分子内电荷转移过程。

值得注意的是，SP-CA 的理论能隙略小，但其发射波长较 DP-CA 略短。这说明对于这类扭曲给受体分子，发射行为不能简单用基态 HOMO-LUMO 能隙判断。荧光发射发生在激发态弛豫之后，实际发射能量受到激发态构型、轨道重叠、电荷转移态稳定程度和非辐射过程共同影响。

3.3. 光物理性质分析

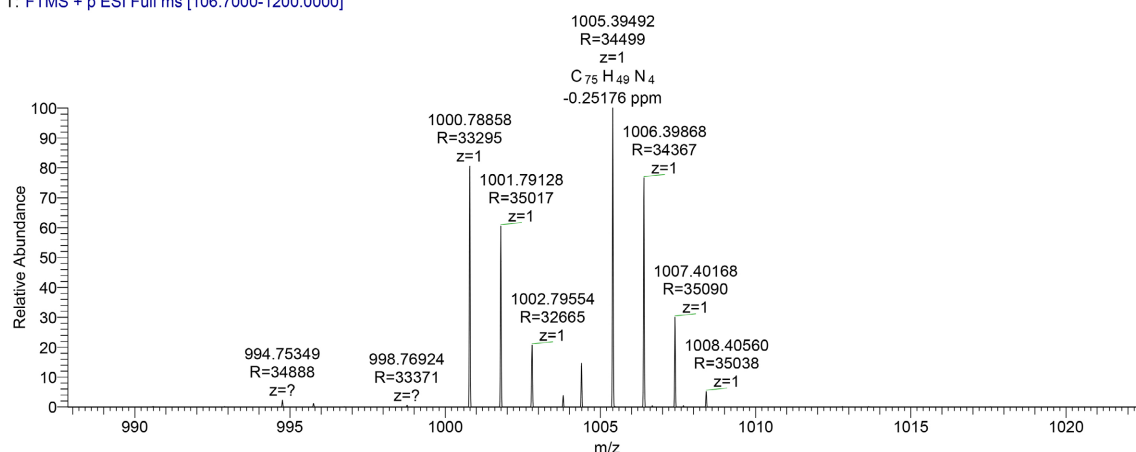
两种化合物 DP-CA 与 SP-CA 在二氯甲烷溶液 (1×10^{-5} mol/L) 中的紫外-可见吸收及光致发光光谱如图 7 所示。吸收光谱显示，DP-CA 在 259 nm, 292 nm 和 357 nm 处出现三个特征吸收峰，而 SP-CA 的主

要吸收带则位于 257 nm, 295 nm 和 348 nm。两种化合物在 400 nm 之前区域的吸收均归属于电子给体单元(二苯基吡唑)与咪唑受体之间的 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 400 nm 以上波段未观察到明显吸收。

D:\data\maoxuefeng\2023\SP-CA

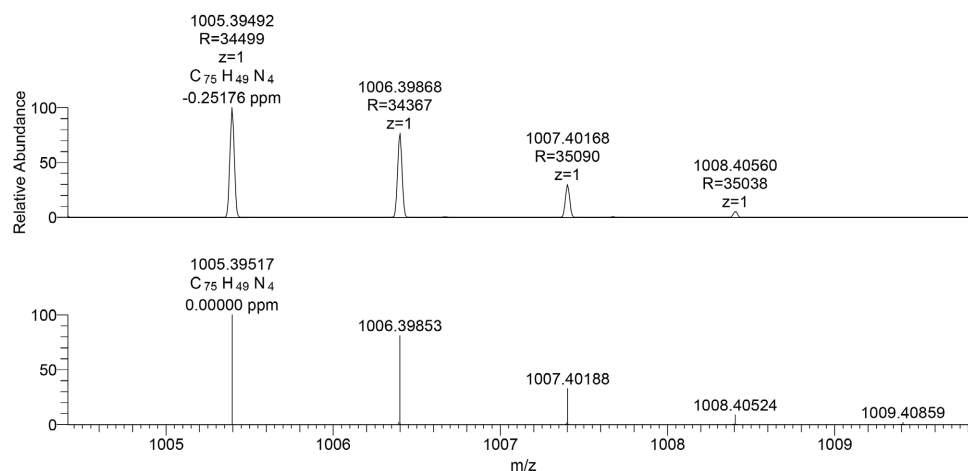
01/28/26 10:35:42

SP-CA #82-119 RT: 0.36510-0.53001 AV: 38 NL: 4.21E6
T: FTMS + p ESI Full ms [106.7000-1200.0000]



SP-CA#82-119 RT: 0.36510-0.53001 AV: 38
T: FTMS + p ESI Full ms [106.7000-1200.0000]
m/z= 1001.85865-1011.23337

m/z	Intensity	Relative	Resolution	Charge	Delta (ppm)	Composition
1002.79554	905524.7	21.48	32665.06	1.00		
1004.38765	624168.8	14.80	35017.42	1.00		
1005.39492	4216223.0	100.00	34499.45	1.00	-0.25	C ₇₅ H ₄₉ N ₄
1006.39868	3262130.8	77.37	34366.64	1.00		
1007.40168	1271371.1	30.15	35090.20	1.00		



NL:
4.21E6
SP-CA#82-119 RT:
0.36510-0.53001 AV:
38 T: FTMS + p ESI
Full ms
[106.7000-1200.0000]

NL:
4.37E5
C₇₅H₄₈N₄ +H:
C₇₅H₄₉N₄
pa Chrg 1

Figure 5. The high-resolution mass spectrum (HRMS) of SP-CA

图 5. SP-CA 的高分辨质谱图

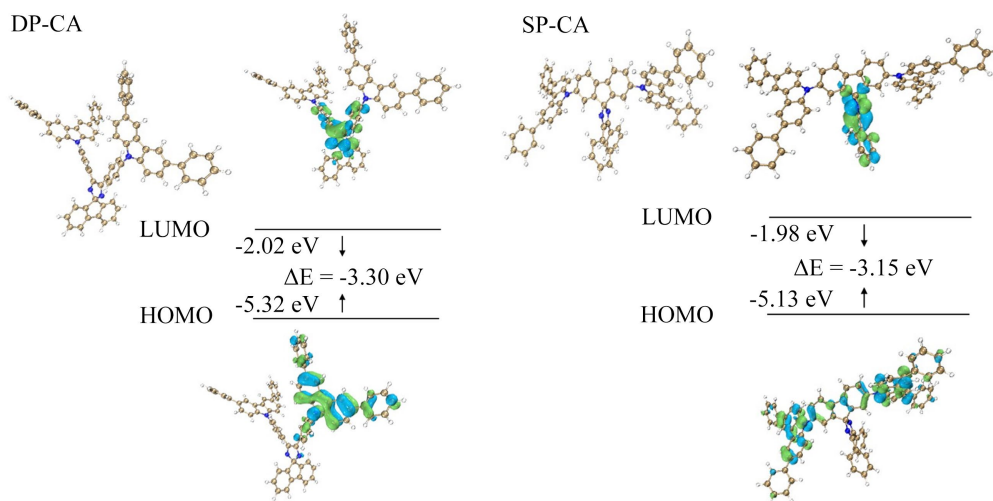


Figure 6. Theoretical calculations of the compounds DP-CA and SP-CA

图 6. 化合物 DP-CA 和 SP-CA 的理论计算

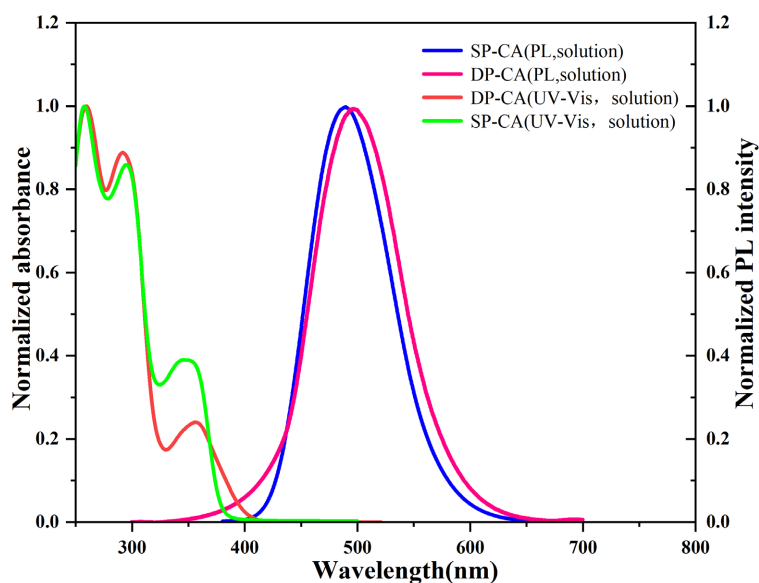


Figure 7. UV-Vis spectra of DP-CA and SP-CA measured in dichloromethane (1×10^{-5} mol/L), as well as their PL spectra in the dichloromethane solution state

图 7. DP-CA 和 SP-CA 在二氯甲烷(1×10^{-5} mol/L)中测得的 UV-Vis 以及二氯溶液状态下的 PL 谱图

值得注意的是, DP-CA 在电荷转移(ICT)吸收带的强度明显高于 SP-CA。这一差异可从分子结构的角度加以解释: SP-CA 分子中, 2,9-Br 咪唑骨架刚性位点上连接有体积较大的 3, 6-二苯基-9H-吡唑基团, 使得给体与受体单元间的二面角较大, 导致 HOMO 与 LUMO 轨道重叠程度较低; 相比之下, DP-CA 在非刚性位点连接电子给体, 给受体间的二面角更小, 轨道重叠更为显著。该结论与含时密度泛函理论(TD-DFT)计算结果吻合良好。

根据吸收光谱长波吸收边计算光学带隙, DP-CA 和 SP-CA 的 λ_{onset} 分别为 357 nm 和 348 nm, 代入公式 $E_{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ 求得光学带隙值分别为 3.47 eV 和 3.56 eV。这一带隙差异进一步印证了分子结构对电子跃迁行为的调控作用。具体而言, DP-CA 因较好的轨道重叠程度, 更有利于分子内电荷转移过程; 而 SP-CA 因结构相对扭曲, 可能空间作用抑制了电荷转移效率, 这一趋势与同类材料中观测到的现象一致。

室温条件下, 以 400 nm 激发光激发时, 两种化合物在二氯甲烷溶液中分别发射蓝色和蓝绿色荧光, 最大发射波长分别为 498 nm (DP-CA) 和 489 nm (SP-CA)。两者的发射光谱均呈现宽峰特征, 表明其单线态发光来源于电荷转移(CT)跃迁。

这一结果与 DFT 计算可以相互印证。DP-CA 中给体和受体之间仍有一定轨道重叠, 因此长波电荷转移吸收出现在相对较长波长处; SP-CA 中轨道分离程度更高, 有效共轭较弱, 因此电荷转移吸收能量升高, 表现为吸收峰蓝移。这说明位点异构对基态电子结构具有实际影响, 而不是只改变分子外观构型。

3.4. PLQY 与荧光寿命分析

通过测定室温下溶液态的荧光量子产率(PLQY), DP-CA 和 SP-CA 分别为 81.52% 和 5.11%。在溶液中, SP-CA 的量子产率较低, 一方面归因于其 HOMO 与 LUMO 轨道重叠较弱、ICT 效应不显著; 另一方面, 根据能隙定律, 非辐射跃迁速率与能隙呈指数负相关——对于结构相似的分子, 能隙越小, 振动耦合越强, 内转换(IC)过程越易发生, 非辐射失活通道随之打开, 导致量子产率下降。SP-CA 的能隙(3.15 eV)小于 DP-CA (3.30 eV), 符合能隙定律的预测, 这可能是其溶液态量子产率显著低于 DP-CA 的另一重要原因。

为了进一步分析 DP-CA 和 SP-CA 的激发态衰减行为, 对两种化合物在二氯甲烷溶液中的时间分辨荧光衰减曲线进行了测试。由图 8 可以看出, DP-CA 和 SP-CA 均表现出纳秒级荧光衰减, 其寿命分别为 10.46 ns 和 10.69 ns。两种材料的荧光寿命较为接近, 说明其发光过程均主要来源于常规单线态荧光衰减过程, 二者在激发态寿命尺度上没有出现明显差别。

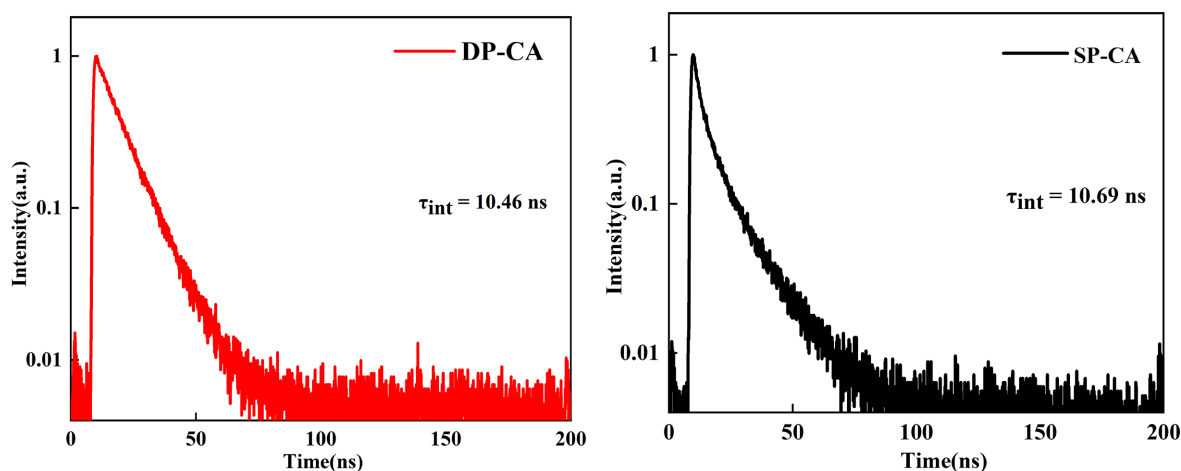


Figure 8. Photoluminescence decay curves of compounds DP-CA and SP-CA in dichloromethane solution (1×10^{-5} mol/L)
图 8. 化合物 DP-CA 和 SP-CA 在二氯甲烷溶液(1×10^{-5} mol/L)中的光致发光衰减曲线

虽然 DP-CA 和 SP-CA 的荧光寿命接近, 但二者的 PLQY 差异非常明显, 分别为 81.52% 和 5.11%。这说明两种分子的发光效率差异并不能简单归因于激发态寿命长短, 而应进一步从辐射跃迁和非辐射失活之间的竞争关系进行理解。一般而言, 荧光量子产率与辐射速率和非辐射速率密切相关。当荧光寿命接近而 PLQY 差异较大时, 说明二者的辐射跃迁效率或非辐射失活比例存在明显差别。

结合前文 DFT 计算结果可知, DP-CA 中 HOMO 与 LUMO 之间仍保持一定轨道重叠, 有利于维持较高的辐射跃迁概率, 因此表现出较高 PLQY。相比之下, SP-CA 中给体和受体之间空间分离程度更高, HOMO/LUMO 轨道重叠减弱, 可能导致辐射跃迁效率降低。同时, 轨道分离增强和有效共轭路径变化也可能使非辐射失活过程更加明显, 从而导致其 PLQY 显著下降。

因此, 荧光寿命结果进一步说明, DP-CA 和 SP-CA 的主要差异并不在于激发态寿命尺度, 而在于激发态能量释放方式。DP-CA 更倾向于通过辐射跃迁释放激发态能量, 而 SP-CA 中非辐射失活所占比例可能更高。这一结果与“位点异构改变轨道重叠和辐射/非辐射竞争关系”的分析相一致, 也为解释两种材料发射波长接近但 PLQY 悬殊的现象提供了进一步依据。

3.5. 电化学性质分析

采用循环伏安法(CV)探究两个目标材料在乙腈溶液中的电化学性质。由图 9 可见, DP-CA 和 SP-CA 的第一氧化电位分别为 0.92 V 和 0.90 V, 实测 Fc/Fc^+ 电位为 0.47 V。它们在 DCM 溶液中的 UV-vis 的光吸收边带边缘分别为 357 nm 和 348 nm, 相应的 E^{opt} 计算结果分别为 3.47 eV 和 3.56 eV, E_{HOMO} 分别为 -5.72 eV 和 -5.70 eV, E_{LUMO} 分别为 -2.25 eV 和 -2.14 eV。结果表明, 两个目标材料的 HOMO 和 LUMO 能级与能隙相对较高, 有利于空穴和电子高效地注入发光层复合进而提升发光效率。

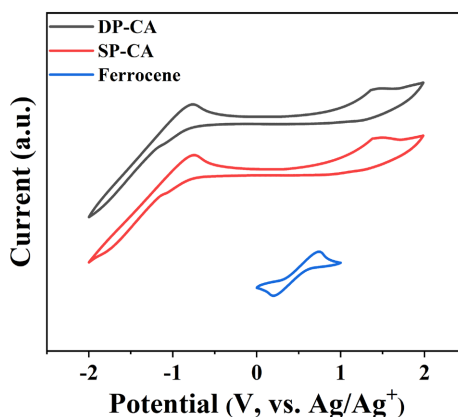


Figure 9. Cyclic voltammograms of the target material and ferrocene (scan rate: 10 mV/s; solvent: ACN)

图 9. 目标材料及二茂铁的循环伏安图(扫描速率: 10 mV/s; 溶剂: ACN)

相较于 HOMO 能级, 二者 LUMO 能级和光学带隙存在一定差别, 说明连接位点主要通过改变咪唑受体与给体之间的耦合方式, 影响分子的整体能级结构。但这种能级差异仍不足以直接解释 PLQY 从 81.52%降至 5.11%。因此, 影响发光效率的关键更可能是 HOMO/LUMO 空间重叠程度、跃迁概率和非辐射失活通道。

这一部分结果进一步支持本文核心观点: 对于 DP-CA 和 SP-CA 这类位点异构体而言, 基态电化学能级只能解释部分性质差异, 而发光效率的巨大变化主要来源于激发态过程。位点异构真正影响的是辐射跃迁与非辐射失活之间的平衡, 而不仅仅是 HOMO/LUMO 能级数值。

3.6. 热稳定性分析

本研究采用热重分析(TGA)技术对二者的热分解行为进行了系统表征, 以测定 DP-CA 与 SP-CA 在光电器件应用中的热稳定性。测试在氮气氛围保护下进行, 升温速率为 10°C/min, 温度扫描范围设定为室温(25°C)至 800°C, 以获得完整的热失重曲线, 具体结果如图 10 所示。

热重分析数据显示, 两种化合物均表现出良好的热稳定性, 其热分解温度(T_d , 定义为质量损失达到 5%时所对应的温度)分别为 434°C (DP-CA)和 540°C (SP-CA)。通过图中可以看出, SP-CA 的热稳定性显著高于 DP-CA, 表明前者具有更优异的热耐受能力。这一差异可归因于分子结构设计上的区别: SP-CA 中在刚性位点引入了空间位阻较大的 4,5-二-二苯基咪唑基团, 与 DP-CA 的非刚性位点相比有效增强了分子骨架的结构刚性, 从而提升了分子在高温条件下的抗分解能力。

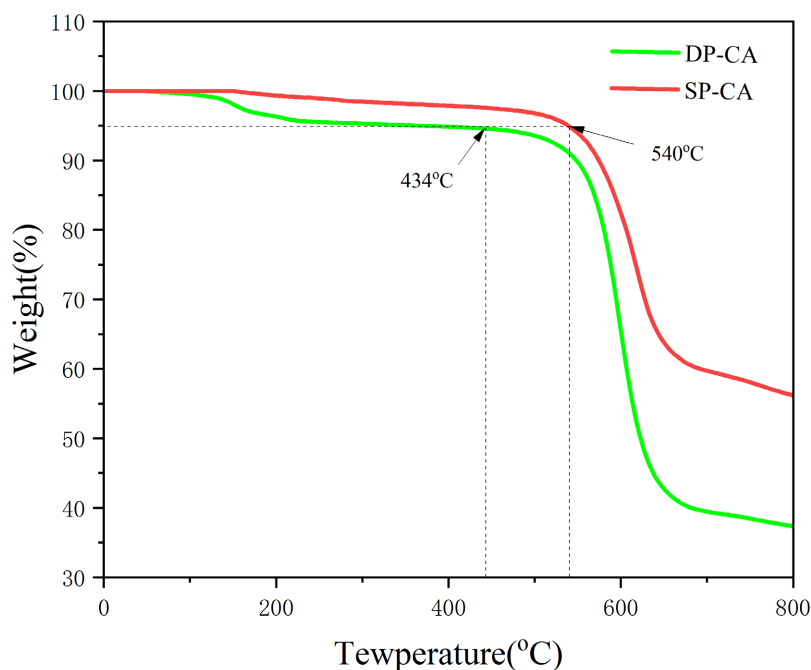


Figure 10. TGA plots of compounds DP-CA and SP-CA

图 10. 化合物 DP-CA 和 SP-CA 的 TGA 图

值得注意的是, SP-CA 的热稳定性更高, PLQY 却明显更低。这说明热稳定性与发光效率并不一定同步。热重分析反映的是分子在高温条件下的基态化学稳定性, 而 PLQY 反映的是光激发后辐射跃迁与非辐射失活之间的竞争。SP-CA 的高 T_d 说明其分子骨架具有较强热稳定性, 但这并不能保证其激发态具有高辐射跃迁效率。

这一点对于材料设计很重要。如果只追求高热稳定性, SP-CA 似乎更有优势; 但如果目标是高效率荧光发射, 则 DP-CA 明显更合适。由此可见, 在螺芴咪唑-咔唑类材料中, 位点调控可能同时带来两种相反效果: 一方面提高热稳定性, 另一方面因轨道过度分离而降低发光效率。因此, 后续设计需要在热稳定性和发光效率之间寻找平衡, 而不能简单认为“结构越刚性, 性能越好”。

3.7. 结构-性能关系讨论

综合理论计算、吸收发射光谱、荧光寿命、电化学和热稳定性结果可以看出, DP-CA 和 SP-CA 的性能差异主要来源于连接位点不同。两种化合物具有相同的二苯基咔唑给体和螺芴咪唑骨架, 给体种类并不是导致性能差异的主要原因。真正起作用的是连接位点改变后, 给体和受体之间空间关系发生变化, 从而影响轨道重叠和激发态失活过程。

DP-CA 是给体和受体之间保持适度电子耦合。其长波吸收和发射波长略长, 说明分子内电荷转移作用相对更有效; 同时 HOMO/LUMO 仍有一定重叠, 有利于保持较高辐射跃迁效率。因此, DP-CA 表现出高达 81.52% 的 PLQY。对于蓝绿光荧光材料而言, 这说明适度的给受体耦合比轨道分离更有利于发光效率提升。

SP-CA 的结构特点在于二苯基咔唑给体连接在螺芴咪唑骨架的刚性位点, 并沿分子两侧展开。该连接方式使分子整体构型更加延展, 同时引入了更强的空间位阻和更高的骨架刚性。由热重分析结果可知, SP-CA 的 T_d 达到 540°C, 明显高于 DP-CA 的 434°C, 说明刚性螺芴骨架与大体积二苯基咔唑单元的协同作用能够有效限制分子在高温条件下的构象变化和热裂解过程, 从而赋予 SP-CA 更高的热稳定性。

然而,这种有利于热稳定性的结构因素并未同步提升发光效率。相反,SP-CA 的 PLQY 仅为 5.11%,远低于 DP-CA 的 81.52%。其原因在于,较大的空间位阻和刚性连接虽然提高了分子的热耐受能力,但同时也增大了二苯基咪唑给体与螺芴咪唑受体之间的空间距离和扭转程度,削弱了 D-A 单元之间的有效共轭和电子通信。DFT 计算结果显示,SP-CA 的 HOMO 主要局域在二苯基咪唑给体上,而 LUMO 则主要分布在咪唑相关骨架上,二者空间重叠明显减弱,表现出更强的轨道分离特征。过度的 HOMO/LUMO 空间分离会降低 $S_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁的振子强度和跃迁概率,从而削弱辐射衰减过程;同时,较弱的轨道耦合也可能增强构象弛豫和内转换等非辐射失活通道,最终导致 SP-CA 的 PLQY 显著下降。

相比之下,DP-CA 中给体与螺芴咪唑骨架之间的连接方式使 D-A 单元保持适度电子耦合。虽然其骨架刚性和热稳定性低于 SP-CA,但 HOMO 与 LUMO 之间仍存在一定空间重叠,有利于维持较高的辐射跃迁效率,因此表现出更高的 PLQY。由此可见,在该位点异构体系中,热稳定性和光物理性质受到同一结构因素的双重调控:刚性和位阻增强有利于提高热稳定性,但当其导致 D-A 单元过度电子解耦和轨道分离时,则会显著降低辐射跃迁效率并损害发光性能。因此,螺芴咪唑-咪唑类材料的结构设计不能仅追求更高刚性或更大位阻,而应在热稳定性、D-A 电子耦合和轨道重叠之间取得平衡。

在螺芴咪唑-咪唑位点异构体系中,连接位点改变即使只造成发射峰小幅移动,也可能导致发光效率发生数量级变化。发射波长主要反映发射态能量,而 PLQY 更依赖轨道重叠和辐射/非辐射过程的竞争。荧光寿命结果进一步说明,寿命接近并不意味着发光效率接近,激发态能量释放方式才是影响该体系发光效率的关键因素。这一认识可以作为本文区别于单纯改变给体种类或外围取代基修饰研究的主要出发点。

4. 总结

本文以螺芴咪唑骨架为核心,选择二苯基咪唑作为统一给体,设计并合成了两种连接位点不同的蓝绿光有机荧光材料 DP-CA 和 SP-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,DP-CA 和 SP-CA 均具有给体-受体型轨道分布特征,但二者 HOMO/LUMO 空间重叠程度不同。DP-CA 中给体和受体之间保持适度电子耦合,而 SP-CA 中轨道分离程度更高。光物理测试表明,DP-CA 和 SP-CA 的最大发射波长分别为 498 nm 和 489 nm,均表现出蓝绿光发射;但二者 PLQY 差异明显,分别为 81.52%和 5.11%。时间分辨荧光测试显示,DP-CA 和 SP-CA 的积分寿命分别为 10.46 ns 和 10.69 ns,二者寿命接近但 PLQY 差异显著,说明发光效率差异并不是简单由激发态寿命决定,而更可能与辐射跃迁效率和非辐射失活比例有关。

电化学测试表明,两种材料均具有较深 HOMO 能级和较宽光学带隙,能够满足蓝绿光荧光材料对能级结构的基本要求。但两者 HOMO 能级差异较小,说明 PLQY 的巨大差异不能主要归因于氧化电位变化,而应更多从轨道重叠和激发态过程进行解释。热重分析表明,SP-CA 的 T_d 高于 DP-CA,说明连接位点改变也会影响材料热稳定性,但热稳定性与发光效率并不必然同步。

总体来看,螺芴咪唑骨架中连接位点的调控对材料的发光效率和热稳定性具有重要影响。对于该类材料而言,获得高 PLQY 需要保持适度 HOMO/LUMO 重叠,而提高热稳定性则可能需要更稳定的连接构型。

参考文献

- [1] Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. (1987) Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, **51**, 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [2] Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J.M., et al. (2021) A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials*, **33**, Article 2005630.

- <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>
- [3] Lee, J.H., Chen, C.H., Lee, P.H., *et al.* (2019) Blue Organic Light-Emitting Diodes: Current Status, Challenges, and Future Outlook. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 5874-5888.
 - [4] Ha, J.M., Hur, S.H., Pathak, A., Jeong, J. and Woo, H.Y. (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>
 - [5] Chen, W.C., Zhu, Z.L. and Lee, C.S. (2018) Organic Light-Emitting Diodes Based on Imidazole Semiconductors. *Advanced Optical Materials*, **6**, Article 1800258. <https://doi.org/10.1002/adom.201800258>
 - [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] Prabhu, C.P.K., Naveen, K.R. and Hur, J. (2024) Acceptor-Donor-Acceptor Based Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials: Structure-Property Insights and Electroluminescence Performances. *Materials Chemistry Frontiers*, **8**, 769-784. <https://doi.org/10.1039/d3qm01125a>
 - [8] Xu, Y., Xu, P., Hu, D. and Ma, Y. (2021) Recent Progress in Hot Exciton Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemical Society Reviews*, **50**, 1030-1069. <https://doi.org/10.1039/d0cs00391c>
 - [9] Chen, X., Ma, D., Liu, T., Chen, Z., *et al.* (2022) Hybridized Local and Charge-Transfer Excited-State Fluorophores through the Regulation of the Donor-Acceptor Torsional Angle for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *CCS Chemistry*, **4**, 1285-1295.
 - [10] Tian, X., Sheng, J., Zhang, S., Xiao, S., Gao, Y., Liu, H., *et al.* (2021) A Novel Deep Blue Le-Dominated HLCT Excited State Design Strategy and Material for OLED. *Molecules*, **26**, Article 4560. <https://doi.org/10.3390/molecules26154560>
 - [11] Liu, Y., Tao, T., Hu, H., Li, H. and Ouyang, X. (2021) Fine Regulation of Linker and Donor Moieties to Construct Benzimidazole-Based Blue Emitters for High-Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Dyes and Pigments*, **188**, Article 109191. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109191>
 - [12] Liu, Y., Yang, L., Bai, Q., Li, W., *et al.* (2021) Highly Efficient Non-Doped Blue Electroluminescence Based on Hybridized Local and Charge-Transfer Emitter Bearing Pyrene-Imidazole and Pyrene. *Chemical Engineering Journal*, **420**, Article 129939.
 - [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] Yu, P. and Xiao, Y. (2021) Non-Doped Deep-Blue OLEDs Based on Carbazole- π -Imidazole Derivatives. *Materials*, **14**, Article 2349. <https://doi.org/10.3390/ma14092349>
 - [15] Bezvikonnyi, O., Bernard, R.S., Andruleviciene, V., Volyniuk, D., Keruckiene, R., Vaiciulaityte, K., *et al.* (2022) Derivatives of Imidazole and Carbazole as Bifunctional Materials for Organic Light Emitting Diodes. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4110014>
 - [16] Ravi, S., Nithiasri, P.R., Karthikeyan, S., Pannipara, M., Al-Sehemi, A.G., Moon, D., *et al.* (2023) Carbazole Fluorophore with an Imidazole/Thiazole Unit: Contrasting Stimuli-Induced Fluorescence Switching, Water-Sensing and Deep-Blue Emission. *RSC Advances*, **13**, 12476-12482. <https://doi.org/10.1039/d3ra01897k>
 - [17] Peng, H.N., Liu, J.L., Li, G.Z., Zhao, B., *et al.* (2024) Efficient Deep Blue Fluorescent Emitters Based on Bipolar Phenanthroimidazole-Carbazole Hybrid for Non-Doped Electroluminescent Device with Small Ciey. *Dyes and Pigments*, **222**, Article 111885. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111885>
 - [18] Keerthika, P., Kumar, A., Selvaganesan, A., Moon, J., Notalapati, V., Lee, J.Y., *et al.* (2025) Overcoming the 5% EQE Ceiling in Deep-Blue Fluorescent OLEDs with Hybridized Local and Charge Transfer Featured Phenanthroimidazole-Carbazole Emitters. *Journal of Materials Chemistry C*, **13**, 20540-20548. <https://doi.org/10.1039/d5tc02737c>
 - [19] Wang, Y., Du, C., Cheng, Z., Ge, S., Feng, Z., Wan, L., *et al.* (2024) Rational Molecular Design of Phenanthroimidazole-Based Fluorescent Materials toward High-Efficiency Deep-Blue Oleds by Molecular Isomer Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 51201-51211. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c05510>
 - [20] Sun, H., Chen, S., Zhong, A., Sun, R., Jin, J., Yang, J., *et al.* (2023) Tuning Photophysical Properties via Positional Isomerization of the Pyridine Ring in Donor-Acceptor-Structured Aggregation-Induced Emission Luminogens Based on Phenylmethylene Pyridineacetonitrile Derivatives. *Molecules*, **28**, Article 3282. <https://doi.org/10.3390/molecules28073282>
 - [21] Zhang, D., Song, X., Cai, M., Kaji, H. and Duan, L. (2018) Versatile Indolocarbazole-Isomer Derivatives as Highly Emissive Emitters and Ideal Hosts for Thermally Activated Delayed Fluorescent OLEDs with Alleviated Efficiency Roll-Off. *Advanced Materials*, **30**, Article 1705406. <https://doi.org/10.1002/adma.201705406>
 - [22] Zeng, S., Xie, Y., Huang, W., Wei, C., *et al.* (2026) Spiro-Fluoreno-Imidazole Emitters Efficiently Harvesting Hot Excitons for Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes with CIEy below 0.046. *Angewandte Chemie International Edition*,

2026, e202524293.

- [23] Allen, L.A.T. and Natho, P. (2023) Trends in Carbazole Synthesis—An Update (2013-2023). *Organic & Biomolecular Chemistry*, **21**, 8956-8974. <https://doi.org/10.1039/d3ob01605f>
- [24] 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>
- [25] Chen, W.C., Yuan, Y., Xiong, Y., Rogach, A.L., Tong, Q. and Lee, C. (2017) Aromatically C6- and C9-Substituted Phenanthro[9,10-d]imidazole Blue Fluorophores: Structure-Property Relationship and Electroluminescent Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 26268-26278. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06547>