# Ir(mpiq)2(tmd)的合成、表征及光物理性能研究

晏彩先1、晏廷玺2、姜 婧1、刘伟平1、沈善问1\*

(1. 昆明贵金属研究所,贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106; 2. 云南锡业股份公司 大屯锡矿,云南 红河 661021)

摘 要:以 2-(3,5-二甲苯基)异喹啉(mpiq)作为环金属配体,2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)为辅助配体合成了红光铱配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd),产率 91.4%。采用元素分析、核磁共振谱、质谱、红外光谱及单晶 X 射线衍射表征了分子结构,采用紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱研究了它的光物理性能。结果表明,该配合物呈稍微扭曲的六配位八面体配合物,为单斜晶系,C2/c 空间群。在室温下最大发射波长为 632 nm,为深红光发射铱磷光配合物。

关键词: 红光; 环金属铱配合物; 合成; 晶体结构; 光物理性能

中图分类号: O627.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2020)04-0008-07

# Study on Synthesis, Characterization and Light-physical Property of Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

YAN Cai-xian<sup>1</sup>, YAN Ting-xi<sup>2</sup>, JIANG Jing<sup>1</sup>, LIU Wei-ping<sup>1</sup>, SHEN Shan-wen<sup>1\*</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Datun Tin Mine, Yunnan Tin Co. Ltd., Honghe 661021, Yunnan, China)

**Abstract:** The red iridium complex  $Ir(mpiq)_2(tmd)$  was synthesized with 2-(3,5-dimethylphenyl) isoquinoline (mpiq) as the ring metal ligand and 2,2,6, 6-tetramethylheptanedione (tmd) as the auxiliary ligand, and the yield was 91.4%. The molecular structure of  $Ir(mpiq)_2(tmd)$  was characterized by elemental analysis, NMR ( $^1H$  and  $^{13}C$ ), MS and FT-IR and single crystal XRD, and its photophysical properties were studied by UV-Vis absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The results showed the complex is in the monoclinic system with a space group of C2/c. Its maximum emission wavelength at room temperature is 632 nm, and it emits phosphorescent in deep red light.

**Key words:** red light; cyclic metal iridium complex; synthetic; crystal structure; light-physical property

近年来,环金属铱配合物材料因其独特的光学、电学、传感和磁学等特性在有机电致发光材料领域表现出巨大的潜力<sup>[1-5]</sup>。在有机金属配合物中,贵金属(Ir、Pt、Os等)配合物由于重金属的引入,金属与配体之间能够产生强烈的自旋-轨道偶合,从单线态向三线态的系间窜越变为允许,同时获得单线态和三线态发射,实现强的磷光发射,内量子效率理论上可以从原来荧光材料的25%提高到磷光材料的100%<sup>[6-10]</sup>。但在许多的磷光配合物材料中,有机铱

配合物因具有发光效率高、稳定性好、激发态寿命短以及发光颜色可调等优点,成为有机电致发光器件(OLED)实际使用中最为常见的磷光材料<sup>[11-13]</sup>。

磷光材料实际使用主要有红、绿、蓝三种重要的颜色。到目前为止,很多高效的绿光和红光材料相继报道出来,红光发射的能级差较小、材料体系内存在很强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用、较强的电荷转移、色纯度差等原因,致使其发展受到限制。最早研究红色磷光材料八乙基卟啉合铂的 Forrest 课题小组<sup>[14]</sup>,

收稿日期: 2020-02-27

基金项目:云南省转制科研院所技术开发研究专项(202004AR040001);云南省基础研究计划项目(2019FA047、2018FD141);国家自然科学基金(21861023)

第一作者:晏彩先,女,高级工程师,研究方向:贵金属有机化合物的合成。E-mail:ycx19860706@163.com

<sup>\*</sup>通讯作者: 沈善问,男,高级工程师,研究方向: 贵金属化学材料。E-mail: shengsw@ipm.com.cn

获得了内量子效率 23%,但该材料三线态寿命比较长,在高电流密度下发生相互猝灭而受到限制。2009年国内曹镛课题组<sup>[15]</sup>通过 Suzuki 反应获得了 4 种菊-alt-咔唑含铱共聚物,发现铱配合物单体含量为 1%时器件发光性能最优,最大发射波长为 680 nm,这也是目前报道的含铱配合物发射波长最长的电致磷光聚合物。

为了实现全色显示和照明,在三基色中红光是必不可少的。而相对于高性能的绿色铱磷光材料来说,红色铱磷光材料相对落后,所以本文选择 2-(3,5-二甲苯基)异喹啉(mpiq)作为环金属配体,辅助配体为 2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)合成红光铱配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd),系统研究该配合物的结构和光物理性能,探讨其激发机制,获得了相关晶体学数据。

# 1 实验

# 1.1 试剂与仪器

分析纯 1-氯异喹啉、3,5-二甲基苯硼酸、2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)购自 Alfa Aesar,分析纯乙二醇单乙醚购自天津市光复精细化工研究所,四(三苯基膦)钯和三水合三氯化铱(铱含量为 54.4%)由贵研铂业股份有限公司提供,无水碳酸钠、二氯甲烷、石油醚、甲苯、丙酮、无水乙醇均为市售分析纯试剂,柱层硅胶(200~300 目)购自烟台化学工业研究院。

元素分析在德国 Elementar VARIO EL型元素分析仪上测定;用 Bruker DRX-500 核磁共振仪进行 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 测试,以 CDCl<sub>3</sub> 作溶剂,TMS 为内标;采用 Nicolet IS10型红外光谱仪在 400~4000 cm <sup>-1</sup> 区间扫描测定配合物 IR 光谱;紫外可见光谱在 Varian Carry 50 型紫外可见分光光度计上测试; FAB-MS 采用快原子轰击方式作为离子源的质谱上测试;光致发光光谱在 Hitachi F-7000 荧光光谱仪上测定;单晶结构用 Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪测定。配合物的表征所用仪器、方法与文献[16]相同。

#### 1.2 配体 mpiq 的合成

氫气保护下,向 100 mL 的反应瓶中加入 1-氯 异喹啉(2.76 g, 16.93 mmol), 3,5-二甲基苯硼酸(2.78 g, 18.52 mmol), 30 mL 甲苯, 10 mL 去离子水,加 热回流反应 5 h。停止反应,冷却后转至分液漏斗, 静置,分液。有机相用去离子水萃取两次,合并有 机层,用无水硫酸镁干燥有机层。过滤,滤液旋蒸 除去溶剂后用二氯甲烷/石油醚混合溶液做洗脱剂柱层分离,得到配体 2-(3,5-二甲苯基)异喹啉(mpiq) 3.36 g (14.40 mmol),产率 85.06%。

## 1.3 二聚体(mpiq)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>(μ-Cl<sub>2</sub>)(mpiq)<sub>2</sub>的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 mpiq 3.00 g (12.87 mmol)和水合三氯化铱 1.50 g (4.25 mmol),再量取 20 mL 乙二醇单乙醚和 7 mL 去离子水作为溶剂,氩气保护下,混合物回流反应 24 h。冷却至室温,过滤,滤饼依次用丙酮、乙醇、丙酮洗涤,得到的固体真空干燥,称量粗产品为 2.67 g (1.93 mmol),产率 90.8%。不做处理,直接用于下一步反应。

# 1.4 配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 2.48 g (1.79 mmol) (mpiq)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>(μ-Cl<sub>2</sub>)(mpiq)<sub>2</sub> 二聚体,溶于乙二醇单乙醚,搅拌,在标准 Schlenk 真空线技术<sup>[16]</sup>控制下,加热至回流,迅速一次性加入无水碳酸钠 0.94 g (8.85 mmol)。另将 0.72 g (3.91 mmol) tmd 溶于乙二醇单乙醚中,恒压滴液漏斗滴入反应瓶中,然后再回流反应 3 h,冷却至室温。将混合物倾入大量水中,搅拌,抽滤,滤饼烘干,用二氯甲烷/石油醚混合溶液做洗脱剂柱层分离,得到 2.75 g (3.27 mmol)红色铱配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd),产率 91.4%。

# 2 结果与讨论

# 2.1 合成

氯桥二聚体(mpiq)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>(μ-Cl<sub>2</sub>)(mpiq)<sub>2</sub> 和配合物 Ir(mpiq)2(tmd)在室温下都能稳定存在,但本文所有 的合成都是在惰性气体保护下进行的, 主要是由于 反应都是在高温下进行,反应中防止配合物被氧化。 合成路线如图 1 所示。主配体 2-(3,5-二甲苯基)异喹 啉(mpiq)是依据文献报道<sup>[17]</sup>的合成方法进行的,产 率为85.06%。配合物和氯桥二聚体的合成是依据文 献[18]报道合成的, 其方法是水合三氯化铱与 2.5 倍的主配体,回流反应,产率80%,而本文调整水 合三氯化铱与主配体 mpiq 的摩尔比例为 1:3,得到 的氯桥二聚体产率为90.8%,这样的原料反应比例, 产率高。配合物的合成是依据 Lamansky [19]报道合 成的, 其方法是氯桥二聚体与 2.5 倍二酮辅助配体 在弱碱性条件下反应 15 h,产率为 83%。而本文适 当调整原料加料顺序,把辅助配体在高温进行缓慢 滴加,获得目标产物产率为91.36%,缩短反应时间, 提高产率, 简化路线。

图 1 Ir(mpiq);(tmd)的合成路线 Fig.1 Synthetic route of the complex Ir(mpiq);(tmd)

#### 2.2 配合物的结构表征

#### 2.2.1 元素分析

配合物的元素分析数据见表 1。由表 1 可以看出,样品中 C、H、N 的测量值与理论值吻合。 2.2.2 红外光谱分析

红外光谱测试采用 KBr 压片,如图 2 所示。图 2 中吸收峰归属为: 1710、1729、1759 cm<sup>-1</sup> 和 1365、1379 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 2,2,6,6-四甲基庚二酮的羰基吸收峰和叔丁基收缩振动; 1456 cm<sup>-1</sup>、1498 cm<sup>-1</sup>、1579 cm<sup>-1</sup>、1616、1672 cm<sup>-1</sup> 出现 5 组吸收谱带,3080 cm<sup>-1</sup>为 Ar-H 键伸缩振动,这 6 组吸收谱带确认为芳环吸收谱带;2965、2984 cm<sup>-1</sup>的吸收峰归属于 mpiq 和辅助配体 tmd 上的甲基上 C-H 上的伸缩振动;1231、1246、1287、1311、1350 cm<sup>-1</sup>归属于 C-N 收缩振动,而 1093、1137、1150、1161、1189 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收则归属 C-C 收缩振动。

## 2.2.3 质谱分析

图 3 为合成配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的质谱图。 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的分子量为 839,因此 *m/z*=839 峰归属于[M]峰, *m/z*=655 峰归属于[M-tmd]。

# 2.2.4 核磁共振(NMR)分析

Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的 <sup>1</sup>H NMR 如图 4 所示, <sup>13</sup>C NMR 如图 5 所示。图 4 中除化学位移(δ/10<sup>-6</sup>)为 7.26 是氘代氯仿的溶剂峰外,其中 1.46 和 5.12~5.30 分别是 tmd 上的甲基和亚甲基吸收峰,2.35 是 mpiq 上的甲基吸收峰,剩余还有 8 组核磁共振峰,图 5 内分别标注了对应的化学位移。图 5 中除了化学位移 77.04处为氘代氯仿溶剂峰外,其中 27.98 处归属于 tmd上的甲基峰,40.98 处归属于叔丁基上的叔碳峰,21.27 处归属于 mpiq 上的甲基峰,剩余的信号峰如图 5 内的描述。

#### 表 1 配合物的元素分析

Tab.1 Elemental analysis of the complex

| n | / |
|---|---|
| 7 |   |

| 元素  | С     | Н    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 理论值 | 64.34 | 5.64 | 3.33 |
| 测定值 | 64.30 | 5.60 | 3.32 |

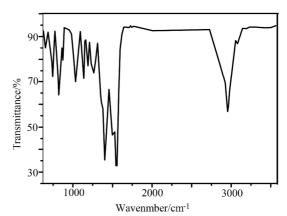


图 2 Ir(mpiq)2(tmd)的红外光谱

Fig.2 IR spectra of the complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

#### 2.3 配合物的晶体结构

将  $Ir(mpiq)_2(tmd)$ 样品溶于二氯甲烷和无水乙醇中,过滤,滤液置于室温中自然挥发,利用溶剂缓慢挥发法培养出晶体。在 100(2) K 条件下,选取尺寸大小为  $0.360\times0.200\times0.130$  mm³ 的红色透明晶体进行 X 射线衍射(XRD)实验。在 Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 (MoK $\alpha$ ) 射线 ( $\mu$ =3.505 mm¹),采集  $\theta$  在  $1.718^\circ\sim31.112^\circ$ 范围内的衍射点 42506 个,其中独立衍射点为 11420 个(Rint=0.0310)。结构的衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正。用 SHELXS-97和 SHELXL-97完成所有的结构精修和数据解析,其分子结构及晶体结构堆积如图 6 所示。对应的晶体学参数见表 2,部分键角、键长参数列于表 3。

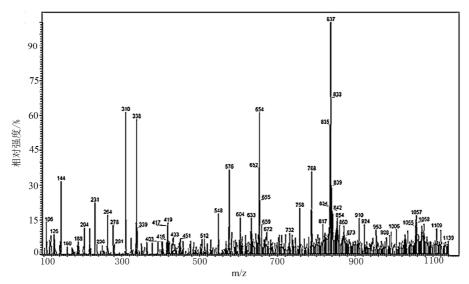


图 3 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的质谱图 Fig.3 Mass spectra of the complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

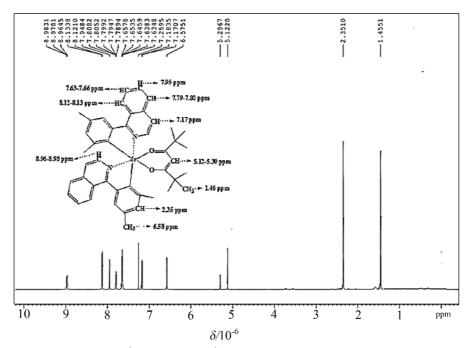


图 4 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的 <sup>1</sup>H NMR Fig.4 <sup>1</sup>H-NMR spectra of the complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

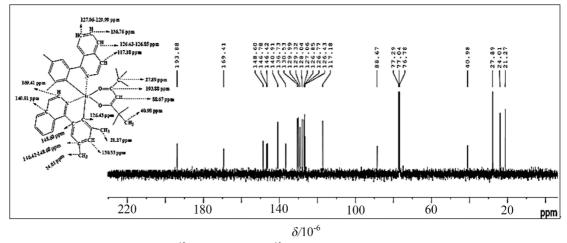


图 5 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的 <sup>13</sup>C-NMR Fig.5 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

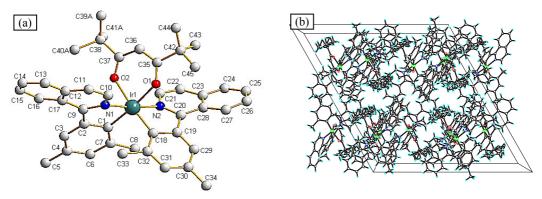


图 6 Ir(mpiq)2(tmd)的分子结构图(a)和晶体结构堆积图(b)

Fig.6 Molecular structure (a) and packing diagram (b) of Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

#### 表 2 Ir(mpiq)2(tmd)的晶体结构参数

Tab.2 Crystal structure parameters of Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

| ,                           |   | ( 1 D2(                                | /            |
|-----------------------------|---|--|--------------|
| 分子式                         | C <sub>45</sub> H <sub>47</sub> IrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 晶系                                     | 单斜晶系         |
| 分子量                         | 840.04  | 空间群                                    | C2/c         |
| 单胞系数                        |   | Z                                      | 8            |
| <i>a</i> / nm               | 2.72767(16)   | α / (°)                                | 90.00        |
| <i>b</i> / nm               | 1.26954(8)  | β / (°)                                | 119.6550(10) |
| <i>c</i> / nm               | 2.55966(15)   | γ / (°)                                | 90.00        |
| $V/\mathrm{nm}^3$           | 7.7028(8)   | $D_{\rm calcd}$ / (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.449        |
| F(000)                      | 3392  | $\theta$ range / (°)                   | 1.718~31.112 |
| GOF on $F^2$                | 1.024   |  |              |
| $R_1, wR_2[I > 2\sigma(I)]$ |   | 0.0209, 0.0484                         |              |
| $R_1$ , $wR_2$ (all data)   |   | 0.0288, 0.0507                         |              |

# 表 3 Ir(mpiq)2(tmd)的主要键长及键角

Tab.3 Selected bond lengths and angles of Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

|             | _           | • • •            | - ` ′     |
|-------------|-------------|------------------|-----------|
| 键名          | 键长/nm       | 键名               | 键角/(°)    |
| Ir(1)-C(1)  | 0.20028(19) | O(1)-Ir(1)-N(1)  | 80.93(6)  |
| Ir(1)-C(18) | 0.20048(19) | N(2)-Ir(1)-O(1)  | 79.83(6)  |
| Ir(1)-N(1)  | 0.20283(16) | N(1)-Ir(1)-C(18) | 104.38(7) |
| Ir(1)-N(2)  | 0.20294(16) | C(18)-Ir(1)-N(2) | 79.92(7)  |
| Ir(1)-O(2)  | 0.21334(14) | N(1)-Ir(1)-N(2)  | 173.66(6) |
| Ir(1)-O(2)  | 0.21359(13) | C(18)-Ir(1)-O(1) | 87.40(6)  |

由图表数据可以看出,该配合物为单斜晶系、C2/c空间群,呈畸变的八面体构型,铱处于八面体的中心,分别与两个二齿环金属配体(mpiq)和一个二齿配体(tmd)配位。两个C^N配体和一个O^O配体与铱中心配位时,配位的C原子采取顺式构象,O原子采取反式构象。Ir-C键的键长分别为0.20028(19)和0.20048(19) nm,Ir-N键的键长分别为0.20283(16)和0.20294(16) nm,在已报道的铱配

合物的键长范围内<sup>[20-21]</sup>。O^O 配体的 Ir-O 键的键长分别为 0.21334(14)和 0.21359(13) nm,也在已报道的离子型配合物的键长范围内<sup>[22]</sup>。Ir-C 键的键长比 Ir-N 键稍微短,Ir-O 键的键长比 Ir-C 键和 Ir-N 都要长。另外,O(1)-Ir(1)-N(1)、N(2)-Ir(1)-O(1)、N(1)-Ir(1)-C(18)、C(18)-Ir(1)-N(2)和 C(18)-Ir(1)-O(1)的键角明显低于理想的 90°,以及 N(1)-Ir(1)-N(2)的角度低于理想的 180°,这些和图 6 中的结构完全吻合。

上述元素分析、质谱、红外光谱、核磁共振谱和单晶 XRD 的测试结果均证实了配合物为目标配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)。

#### 2.4 配合物的光物理性能分析

## 2.4.1 紫外-可见吸收光谱

以二氯甲烷为空白样品进行基线校准,然后称取适量的 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)样品置于 50 mL 容量瓶中,加入二氯甲烷配制成浓度约 1×10<sup>-5</sup> mol/L 的溶液。置于样品池中,在 200~800 nm 区间扫描,获得样品的紫外可见光谱,如图 7 所示。

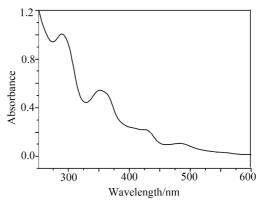


图 7 Ir(mpiq)2(tmd)的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectrum of complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

从图 7 可以看出配合物在波长 300 nm 处有强的吸收峰,归属于配体自旋允许的  $\pi$ - $\pi$ \*跃迁,包括mpiq 和 tmd 配体的  $\pi$ - $\pi$ \*跃迁吸收。而在 350~500 nm 范围内具有中等强度的吸收峰,归属于自旋允许的单线态  $^{1}$ MLCT(金属到配体的电荷转移跃迁)、 $^{3}$ MLCT、 $^{1}$ LLCT(环金属配体向辅助配体的电荷转移)的贡献 $^{[23]}$ 。因此,对配合物  $Ir(mpiq)_{2}(tmd)$ 来说,波长在 350~500 nm 范围内的弱吸收峰归属于  $^{1}$ LLCT、 $^{1}$ MLCT 和  $^{3}$ MLCT 的贡献 $^{[24]}$ 。

## 2.4.2 光致发光光谱

称取适量的 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)样品置于 50 mL容量 瓶中,加入二氯甲烷配制成浓度约 1×10<sup>-5</sup> mol/L 的溶液。置于样品池中,在 200~800 nm 区间扫描,在最大激发波长下测试光致发光光谱,获得了 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的最大发射光波长如图 8 所示。配合物在溶液中呈红光发射,最大发射波长为 632 nm。从图 8 中可以看出,配合物展示了一个宽而没有精细结构的发射,也显示了这个配合物中 <sup>3</sup>MLCT 或 <sup>1</sup>LLCT 跃迁在发射过程中占主导地位。

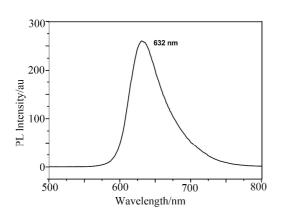


图 8 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)的荧光光谱

Fig.8 Photoluminescence spectrum of the complex Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)

# 3 结论

- 1) 以 1-氯异喹啉和 3,5-二甲基苯硼酸为原料,通过 suzuki 偶联反应生成环金属主配体 2-(3,5-二甲苯基)异喹啉(mpiq),环金属主配体再与水合三氯化铱生成氯桥二聚体(mpiq)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl<sub>2</sub>)Ir(mpiq)<sub>2</sub>,氯桥二聚体再与 2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)生成铱配合物 Ir(mpiq)<sub>2</sub>(tmd)。经元素分析、质谱、红外光谱及核磁共振谱表征,确认所得产物为目标配合物。
- 2) 采用溶剂缓慢挥发法培养获得配合物的晶体。结果表明,配合物为单斜晶系、*C2/c* 空间群,

铱原子位于一个畸变的八面体中心。

3) 测试了磷光铱配合物的紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱,结果表明该配合物在常温下的最大发射波长为632 nm,显示出特征的深红光发射。

#### 参考文献:

- [1] JOO C W, HUSEYNOVA G, YIFEI J, et al. Highly efficient solution-processed blue organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitters with spiroacridine donor[J]. Nature, 1998, 395(10): 151-154.
- [2] MA W, ZHANG S, TIAN Z, et al. Potential anticancer agent for selective damage to mitochondria or ysosomes: naphthalimide-modified fluorescent biomarker halfsandwich iridium(III) and ruthenium(II) complexes[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2019, 181: 111599-111609.
- [3] JUNG H, KANG S, SIM Y, et al. Single crystal structure and electroluminescence efficiency of blue fluorescence OLED emitters using triple core chromophores[J]. Organic Electronics, 2019, 73: 261-265.
- [4] TRAN A D, KANG B, LEE G D, et al. Investigation of the optical performance of an organic light-emitting diode on a parameter Space map for desired color performance [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2019, 75(2): 126-130.
- [5] ZHANG W Y, WANG Y J, DU F, et al. Evaluation of anticancer effect in vitro and in vivo of iridium(III) complexes on gastric carcinoma SGC-7901 cells[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2019, 178: 401-416.
- [6] KOSHELEV D S, CHIKINEVA T Y, KHUDOLEEVA V Y, et al. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application[J]. Dyes and Pigments, 2019, 170: 107604-107616.
- [7] SUN Y, JIANG Y, SUN X W, et al. Beyond OLED: Efficient quantum dot light-emitting diodes for display and lighting application[J]. The Chemical Record, 2019, 19: 1729-1752.
- [8] ZHU J H, TANG B Z, LO K K W. Luminescent molecular octopuses with a polyhedral oligomeric silsesquioxane core and iridium(III) polypyridine arms: Synthesis, aggregation induced emission, cellular uptake and bioimaging studies[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25: 10633-10641.

- [9] SHADAP L, DIAMAI S, TYAGI J L, et al. Synthesis, biological evaluation and colorimetric sensing studies of platinum group metal complexes comprising pyrazine based thiourea derivatives[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2019, 897: 207-216.
- [10] GILEWSKA A, BARSZCZ B, MASTERNAK J, et al. Similarities and differences in d6 low-spin ruthenium, rhodium and iridium half-sandwich complexes: Synthesis, structure, cytotoxicity and interaction with biological targets[J]. Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2019, 24: 591-606.
- [11] ZHANG X, WU X, LEI Y. Theoretical study on reaction mechanism of synthesis of iridium complexes having cyclometalated acyclic diaminocarbene ancillary ligands [J]. Journal of Molecular Modeling, 2019, 25(9): 261-269.
- [12] 黄自知, 胡云楚, 李水芳. 铱配合物有机电致磷光材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(4): 32-35.

  HUANG Z Z, HU Y C, LI S F. Delelopment of iridium complexes electrophosphorescent materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(4): 32-35.
- [13] SU Y J, HUANG H L, LI C L, et al. Highly efficient red electrophosphorescent devices based on iridium isoquinoline complexes: Remarkable external quantum efficiency over a wide range of current[J]. Advanced Materials, 2003, 15(11): 884-888.
- [14] BALDO M A, OBRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [15] 应磊, 陈钊, 蒋加兴, 等. 新型红光电磷光芴-alt-咔唑 共聚物的合成与发光性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(2): 403-407. YING L, CHEN Z, JIANG J X, et al. Synthesis and
  - light-emitting properties of novel red electrophosphorescent fluorene-alt-carbazole copolymers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(2): 403-407.
- [16] 晏彩先, 晏廷玺, 李杰, 等. [Ir(ppy)2(dcbpy)]PF6 的合

- 成、表征及光物理性能研究[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 39-44.
- YAN C X, YAN T X, LI J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dcbpy)]PF<sub>6</sub> [J]. Precious Metals, 2019, 40(2): 39-44.
- [17] PARK G Y, SEO J, KIM Y K, et al. Efficient red electrophosphorescent devices based on iridium complexes of fluorinated 1-phenylisoquinoline[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46(4B): 2735-2739.
- [18] NONOYAMA M. Synthesis of several bis (benzo[h] quinolin-10-yl-n) rhodium(III) complexes[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1974, 82(2): 271-276.
- [19] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(7): 1704-1711.
- [20] KUMAR G R, BEHERA S K, THIAGAR P. Room temperature phosphorescent triarylborane functionalized iridium complexes[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(20): 6817-6823.
- [21] MA D, DUAN L. Recent progress in sublimable cationic iridium(III) complexes for organic light-emitting diodes [J]. The Chemical Record, 2019, 19(8): 1483-1498.
- [22] SUN Y, YANG X, FENG Z, et al. Highly efficient deep-red organic light-emitting devices based on asymmetric iridium(III) complexes with the thianthrene 5,5,10,10-tetraoxide moiety[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11(29): 26152-26164.
- [23] SUZUKI Y, MIZUNO I, TABEI Y, et al. Highly selective aluminum(III) ion sensing with luminescent iridium(III) complexes bearing a distorted 2, 2'-bipyridine-3, 3'-diol moiety utilizing a rigidified seven-membered chelate ring[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(15): 9663-9671.
- [24] MANDAL S, PORIA D K, SETH D K, et al. Cyclometalated rhodium and iridium complexes with imidazole containing schiff bases: synthesis, structure and cellular imaging[J]. Polyhedron, 2014, 73: 12-21.