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)₂(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)₂(tmd)

YAN Cai-xian¹, YAN Ting-xi², JIANG Jing¹, LIU Wei-ping¹, SHEN Shan-wen^{1*}

(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 ¹³C), 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 *C*2/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^[1-5]。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%^[6-10]。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^[11-13]。

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 π-π 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^[14],

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

^{*}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.en

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^[15]通过 Suzuki 反应获得了4种药-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)₂(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 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试,以 CDCl₃ 作溶剂,TMS 为内标;采用 Nicolet IS10型红外光谱仪在400~4000 cm⁻¹ 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

氩气保护下,向100 mL的反应瓶中加入1-氯 异喹啉(2.76g,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5h。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)₂Ir₂(μ-Cl₂)(mpiq)₂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)₂(tmd)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 2.48 g (1.79 mmol) (mpiq)₂Ir₂(μ-Cl₂)(mpiq)₂ 二聚体,溶于乙二醇单乙 醚,搅拌,在标准 Schlenk 真空线技术^[16]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)₂(tmd),产率 91.4%。

2 结果与讨论

2.1 合成

氯桥二聚体(mpiq)₂Ir₂(μ-Cl₂)(mpiq)₂ 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^[17]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15h,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)₂(tmd)的合成路线

Fig.1 Synthetic route of the complex Ir(mpiq)₂(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⁻¹和 1365、1379 cm⁻¹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⁻¹、1498 cm⁻¹、1579 cm⁻¹、1616、1672 cm⁻¹出现 5 组吸收谱带, 3080 cm⁻¹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⁻¹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⁻¹归属于 C-N 收缩振动,而 1093、1137、1150、1161、1189 cm⁻¹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)₂(tmd)的质谱图。 Ir(mpiq)₂(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)₂(tmd)的¹H NMR 如图 4 所示,¹³C NMR 如图 5 所示。图 4 中除化学位移(δ /10⁻⁶)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

元素	С	Н	Ν
理论值	64.34	5.64	3.33
测定值	64.30	5.60	3.32



Fig.2 IR spectra of the complex Ir(mpiq)₂(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 0.360×0.200×0.130 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 (MoKa) 射线 (μ =3.505 mm⁻¹),采集 θ 在 1.718°~31.112°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)₂(tmd)的质谱图 Fig.3 Mass spectra of the complex Ir(mpiq)₂(tmd)



图 4 Ir(mpiq)₂(tmd)的¹H NMR Fig.4¹H-NMR spectra of the complex Ir(mpiq)₂(tmd)



图 5 Ir(mpiq)₂(tmd)的¹³C-NMR Fig.5¹³C-NMR spectrum of the complex Ir(mpiq)₂(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)₂(tmd)

表2 Ir(mpiq)₂(tmd)的晶体结构参数

Tab.2 Crystal structure parameters of Ir(mpiq)₂(tmd)

-			
分子式	$\mathrm{C}_{45}\mathrm{H}_{47}\mathrm{IrN}_{2}\mathrm{O}_{2}$	晶系	单斜晶系
分子量	840.04	空间群	C2/c
单胞系数	_	Ζ	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/nm^3	7.7028(8)	$D_{\rm calcd}$ / (g/cm ³)	1.449
F(000)	3392	θ 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)₂(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^[20-21]。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^[22]。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)₂(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)₂(tmd)样品置于 50 mL 容量瓶中, 加入二氯甲烷配制成浓度约 1×10⁻⁵ 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)₂(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 π-π*跃迁,包括 mpiq 和 tmd 配体的 π-π*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 ¹MLCT(金属到配体的电荷转移跃迁)、 ³MLCT、¹LLCT(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 ¹LLCT、 ¹MLCT 和 ³MLCT 的贡献^[24]。

2.4.2 光致发光光谱

称取适量的 Ir(mpiq)₂(tmd)样品置于 50 mL 容量 瓶中,加入二氯甲烷配制成浓度约 1×10⁻⁵ 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)₂(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 ³MLCT 或 ¹LLCT 跃迁在发射过程中占主导地位。



图 8 Ir(mpiq)₂(tmd)的荧光光谱 Fig.8 Photoluminescence spectrum of the complex Ir(mpiq)₂(tmd)

3 结论

 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)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(mpiq)₂,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)₂(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。

 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:

- 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.
- ZHANG X, WU X, LEI Y. Theoretical study on reaction mechanism of synthesis of iridium complexes having cyclometalated acyclic diaminocarbene ancillary ligands
 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)₂(dcbpy)]PF₆ [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.