

蓝光铱配合物的合成、结构表征及光物理性能测试

晏彩先, 常桥稳, 李杰, 姜婧, 叶青松, 余娟, 陈家林, 邱红莲*

(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)

摘要: 在碱性条件下, 以铱的氯桥二聚体($\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 和乙酰丙酮反应合成出高效磷光材料二[2-(2,4-二氟苯基)吡啶- C_2, N'](乙酰丙酮)合铱(III) ($\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$)。用核磁共振谱(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、红外光谱和单晶 X 射线衍射等表征手段确定了分子结构, 用高效液相色谱法测定了纯度, 用光致发光光谱测试了光物理性能。结果表明, 合成的配合物组成及结构与实际一致, $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 为电中性八面体配合物, Ir-O、Ir-C、Ir-N 键的平均长度分别为 0.2160(14)、0.1998(11)、0.2030(15) nm, 在 484 nm 处出现了较强的蓝光发射。方法的合成产率大于 90%, 纯度 99.70%, 适于批量制备。

关键词: 金属有机光化学; 磷光材料; $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$; 合成; 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(2016)02-0013-06

Synthesis, Characterization and Light-physical Property of Blue Phosphorescent Iridium Complexes

YAN Caixian, CHANG Qiaowen, LI Jie, JIANG Jing, YE Qingsong, YU Juan, CHEN Jialin, QIU Honglian*

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

Abstract: A new chemical technique was developed for batch synthesis of bis(2,4-difluorophenylpyridine- C_2, N')(acetylacetonato)iridium(III), an organometallic light-emitting molecule for OLED. The process involves the reaction of a chloride-bridged dimer with acetylactone to produce the desired compound in a 10~20 gram batch scale. The yield was more than 90%, and the purity was determined by HPLC to be 99.70%. The chemical structure of the product was verified by NMR (^1H and ^{13}C) and FT-IR along with single crystal X-ray diffraction. The structural data show that $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ is an electrically neutral octahedral complex. The average bond lengths of Ir-O, Ir-C and Ir-N are 0.2160(14), 0.1998(11) and 0.2030(15) nm, respectively. The iridium(III) complex develops a strong emission band at 484 nm.

Key words: organometallic photochemistry; photoluminescence material; bis(2,4-difluorophenylpyridine- C_2, N')-(acetylacetonato) iridium(III); synthesis; structure; light-physical property

有机发光显示器(Organic light emitting display, OLED)以其成本低、全固态、主动发光、视角宽、响应速度快、亮度高、对比度高、厚度薄、低电压直流驱动、功耗低、工作温度范围宽、可实现软屏显示等性能, 成为新一代最具竞争优势和发展潜力

的平板显示器^[1-5]。磷光配合物作为 OLED 的发光层, 使器件的最大内量子效率由原来荧光材料的 25%提高到磷光材料的 100%, 从理论上将 OLED 的最大效率提高了 3 倍, 开辟了磷光 OLED 研究的新领域^[6-9]。自此之后, 许多过渡金属如铂^[10]、钇^[11]、

收稿日期: 2015-06-03

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目(2015IB019)、昆明市科技计划项目(2016KJJH059)

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

*通讯作者: 邱红莲, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学分析。E-mail: qiu honglian@ipm.com.cn

铱^[12]、铱^[13-15]的配合物,被相继合成并用于 OLED。这些过渡金属配合物具有三重态特性的金属-配体电荷转移(MLCT)激发态。即金属配合物中的重金属原子的自旋轨道耦合导致单重态和三重态能级的混杂,三重态激子的对称性被破坏,衰减变快,而发出效率高的磷光。同时提高了从单重态到三重态系间窜跃的效率,从而发出高效磷光。其中金属铱的配合物由于具有高的发光亮度、效率以及可调控的发光颜色而成为 OLED 的首选发光材料。其中 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 是一种性能优良的蓝光磷光材料^[16-18],同时也是商业上应用较多的蓝光磷光材料之一。然而文献报道的关于 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的合成方法存在产率低、分离复杂、时间长及纯化难的问题。

为此,本文选取较常用的 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶(dfppy)作第一配体,选取 β -二酮类化合物中具有代表性的乙酰丙酮(acac)作辅助配体,并在此前的研究^[2,19]方法基础上,进一步优化和改进,进行批量合成的研究,表征和测试产物的结构和性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二醇单乙醚(分析纯,天津市光复精细化工研究所),乙酰丙酮、无水碳酸钠、石油醚、二氯甲烷(分析纯,西陇化工股份有限公司),无水甲醇(分析纯,重庆川东化工有限公司),柱层硅胶(200~300目,烟台化学工业研究院)。

核磁共振、红外光谱、质谱、高效液相色谱、X 射线衍射分析和光致发光光谱分析表征与此前研究^[2, 19]所用仪器设备条件相同。产物的热稳定性用

同步热分析仪(Netzsch STA 409 PC/PG TG-DTA)测定 TG-DTA 曲线,测定气氛为空气,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 蓝光材料 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的合成

称取 12.00 g (9.88 mmol)二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ ^[19]于 500 mL 反应瓶中,加入 250 mL 乙二醇单乙醚,搅拌至完全溶解。在标准 Schlenk 真空线技术控制下,加热至回流。迅速向反应瓶中一次性加入 5.18 g (48.88 mmol)无水碳酸钠。另将 2.16 g (21.60 mmol)乙酰丙酮溶于 80 mL 乙二醇单乙醚,将溶液用恒压滴液漏斗滴加入反应瓶中,在 10 min 内滴加完成后,再回流反应 3 h,反应完成。将反应瓶自然冷却到室温,混合物倾入大量水中,抽滤,滤饼用烘箱于 70°C 烘干,得到粗品 12.98 g。将粗品用乙醇与二氯甲烷的混合溶液重结晶,得到黄绿色固体 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 产物 12.68g,产率为 95.70%。

2 结果与讨论

2.1 蓝光磷光材料 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的合成

配体 dfppy 和二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 的合成与本文作者^[19]此前报道的方法相同;配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的合成参考了 Li 等^[20-21]报道的方法,如图 1 所示。本研究采用了与此前^[19]相同的方式对 Li 等的方法进行改进:调整加碱的顺序,等反应物回流之后再加碱,产物采用重结晶纯化。投料顺序的调整将反应时间从 15 h 缩短到 3 h,产率由 75% 提高到 95.7%。这一改进简化了纯化方法,便于操作,适于批量生产。

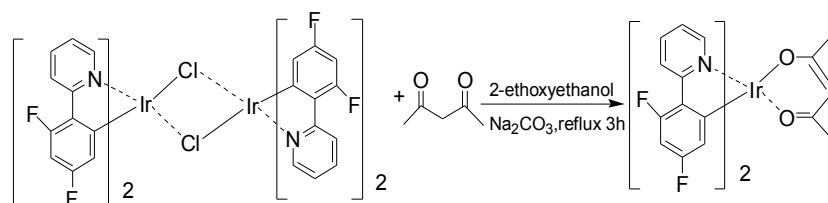


图 1 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme for the complex $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

由于反应中配合物的氧化是在高温下发生,在氩气下可以防止配合物被氧化。因此,尽管配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 在空气中能稳定存在,但本文合成过程是在氩气保护下进行的。

2.2 配合物的结构表征

2.2.1 元素分析

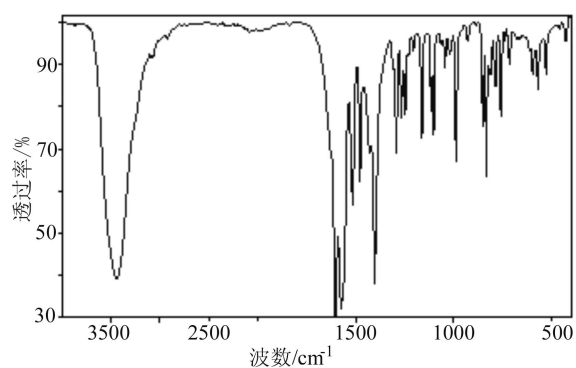
样品的元素分析数据见表 1。由表 1 数据可以看出,样品中 C、H、N 的测量值与 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的理论值相吻合。

表 1 样品的元素分析

Tab.1 Element analysis data of the sample			
元素	C	H	N
理论值	48.28	2.85	4.17
测定值	48.23	2.88	2.18

2.2.2 红外光谱

图 2 是 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的红外光谱图。图 2 中 1605 cm^{-1} 的吸收峰可归属为乙酰丙酮上的羰基吸收峰; 1428 、 1478 、 1515 和 1560 cm^{-1} 出现 4 组吸收谱带, 3085 cm^{-1} 为 Ar-H 键伸缩振动, 这 5 组吸收谱带确认为芳环吸收谱带; 其他吸收峰归属为: 1267 、 1292 和 1403 cm^{-1} 是 C-H 收缩振动, 1162 和 1248 cm^{-1} 是 C-N 收缩振动, 1102 和 1145 cm^{-1} 是 C-C 收缩振动, 832 、 850 cm^{-1} 是 Ir-O 的收缩振动, 757 、 785 cm^{-1} 是 Ir-O 收缩振动。

图 2 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的红外光谱图Fig.2 IR spectra of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

2.2.3 核磁共振谱

以 CDCl_3 为溶剂, 测定了样品的 $^1\text{H-NMR}$ (图 3) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (图 4)。

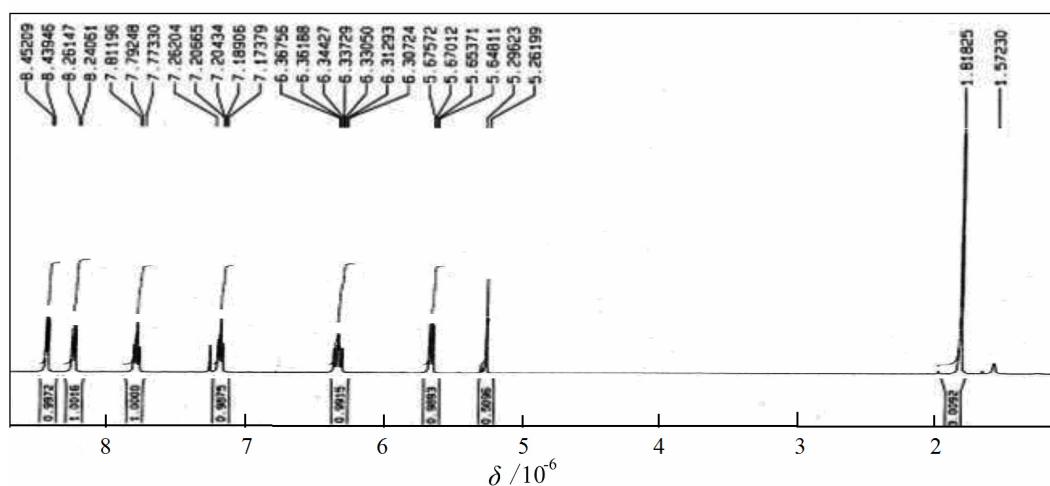
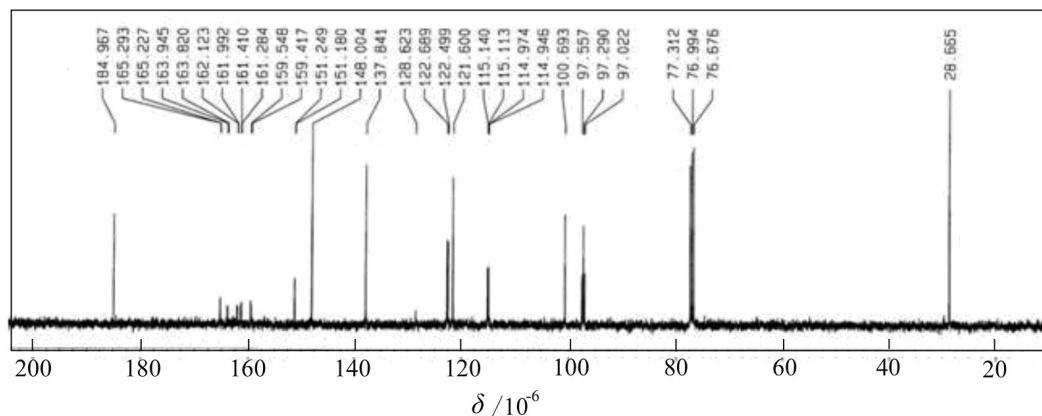
图 3 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的核磁共振氢谱Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 图 4 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的核磁共振碳谱Fig.4 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

图 3 中, 在 ^1H 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 5.66~7.18 和 7.78~8.44 处出现了 dfppy 上的质子峰, 在 1.82×10^{-6} 和 5.28×10^{-6} 处出现了乙酰丙酮上的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}$ 的质子峰。图 4 中, ^{13}C 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 184.97 和 165.25 处的吸收峰分别归属于乙酰丙酮上的 $-\text{C}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 的质子峰, 其余归属于 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶上的质子吸收峰, 与 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 结构相吻合。

2.2.4 晶体结构

$\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 在 CH_2Cl_2 中易溶, 而在 CH_3OH 中难于溶解, 同样条件下 CH_2Cl_2 比 CH_3OH 容易挥发, 可基于此培养单晶。将配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 溶于 CH_2Cl_2 中, 加入适量的 CH_3OH , 将得到的溶液过滤, 滤液置于室温下自然挥发, 得到淡黄绿色透明产物晶体。

在 100(2) K 条件下, 选取大小为 $0.50 \times 0.45 \times 0.02$ mm 的晶体进行 X 射线衍射测定。在 Bruker Smart 1000 CCD 面探衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 5.844 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$, 采集 θ 在 $1.28^\circ \sim 28.00^\circ$ 范围内的衍射点 26374 个, 其中独立衍射点为 10993 个 ($R_{\text{int}} = 0.0857$)。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。所得晶体结构如图 5 所示。

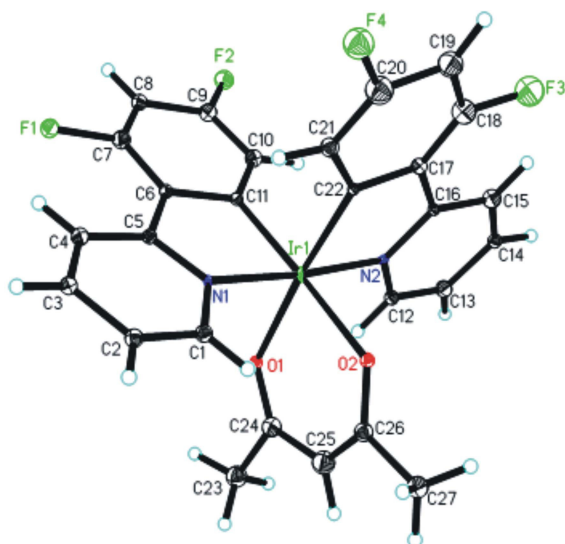


图 5 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的分子结构图

Fig.5 Molecular structure of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

从图 5 晶体结构中可以看出, 样品的分子结构与 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的分子结构是一致的, 为电中性八面体配合物, 中心原子为三价铱。铱与 2 个 dfppy 的氮原子和碳原子形成 2 个五元螯合环, 同时与乙

酰丙酮中的羰基氧原子和碳原子配位形成 1 个六元螯合环。图 5 对应的晶体学参数见表 2, 配合物的一些重要键长键角参数列于表 3。

表 2 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的晶体结构参数

Tab.2 Crystal structure parameters of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

分子式	$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{F}_4\text{IrN}_2\text{O}_2$
分子量	671.64
晶系	三斜晶系
空间群	$P-1$
单胞系数	—
a / nm	1.0577(5)
b / nm	1.4246(6)
c / nm	1.7023(7)
$\alpha / (^\circ)$	109.062(5)
$\beta / (^\circ)$	92.982(6)
$\gamma / (^\circ)$	105.491(6)
V / nm^3	2.3088(17)
Z	4
密度(计算) / (g/cm^3)	1.932
F(000)	1296
θ 范围 / ($^\circ$)	1.28~28.00
	$-13 \leq h \leq 13$
指数范围	$-18 \leq k \leq 18$
	$-22 \leq l \leq 22$
GOF on F^2	1.461
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1458, 0.3472
R_1, wR_2 (all data)	0.1936, 0.3919

表 3 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的主要键长及键角

Tab.3 Selected bond lengths and angles of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

键名	键长 / nm	键名	键角 / ($^\circ$)
$\text{Ir}(1)-\text{C}(11)$	0.202(2)	$\text{C}(11)-\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$	95.9(7)
$\text{Ir}(1)-\text{C}(22)$	0.1975(19)	$\text{N}(2)-\text{Ir}(1)-\text{C}(22)$	79.7(7)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(1)$	0.2050(15)	$\text{N}(1)-\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$	175.1(6)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$	0.2009(15)	$\text{C}(22)-\text{Ir}(1)-\text{O}(2)$	90.2(7)
$\text{Ir}(1)-\text{O}(1)$	0.2157(14)	$\text{N}(2)-\text{Ir}(1)-\text{O}(1)$	94.2(6)
$\text{Ir}(1)-\text{O}(2)$	0.2163(14)	$\text{N}(1)-\text{Ir}(1)-\text{O}(2)$	94.9(6)

由表 3 可见, $\text{Ir}-\text{O}$ 键的平均长度为 0.2160(14) nm, $\text{Ir}-\text{N}$ 键的平均长度 0.2030(15) nm, $\text{Ir}-\text{C}$ 键的平均长度为 0.1998(11) nm。另外, $\text{C}(11)-\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$ 、 $\text{N}(2)-\text{Ir}(1)-\text{C}(22)$ 、 $\text{C}(22)-\text{Ir}(1)-\text{O}(2)$ 、 $\text{N}(2)-\text{Ir}(1)-\text{O}(1)$

和 N(1)-Ir(1)-O(2)的键角偏离 90° , N(1)-Ir(1)-N(2)的角度偏离 180° , 这些说明铱原子位于一个畸变的八面体中心, 和图 5 中的结构完全吻合。

上述元素分析、红外光谱、核磁共振谱、单晶 X 射线衍射的测试结果均证实了样品即为 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 。

2.3 热稳定性

应用于 OLED 的材料热稳定性能是一个重要的指标。OLED 作为一种终端显示, 在工作状态下会不断产生热量; 发光材料在真空热蒸镀过程中, 要

承受较高温度的。如果材料的热稳定性能不好, 高温下材料发生分解, 会污染发光层从而导致器件性能变差。因此, 发光材料的热稳定性直接影响到最终器件的好坏。为此, 本文对配合物进行了热重-差热分析(TG-DTA), 如图 6 所示。

由图 6 中 TG 曲线可以看出, 配合物在 291.0°C 开始分解, 634°C 时分解完全。从 DTA 可以看出配合物在 336.4°C 时发生明显相变。一般在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 度分解的化合物视为具有较好热稳定性能, 说明该配合物具有较好的热化学稳定性。

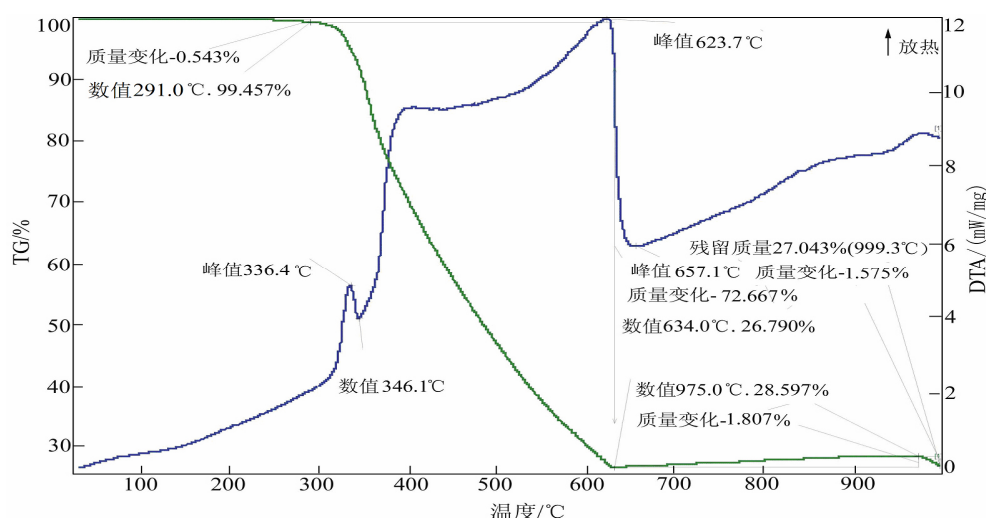


图 6 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的热重-差热分析(TG/DTA)图

Fig.6 TG/DAT curves of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

2.4 配合物的光致发光性能

图 7 给出了配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 在二氯甲烷中归一化的光致发光光谱图。由图 7 可以看出, 配合物在溶液中具有蓝光发射, 其最大发射波长为 484 nm , 该蓝光发射可归结于主配体 dfppy 自身的 $^3(\pi-\pi^*)$ 跃迁。

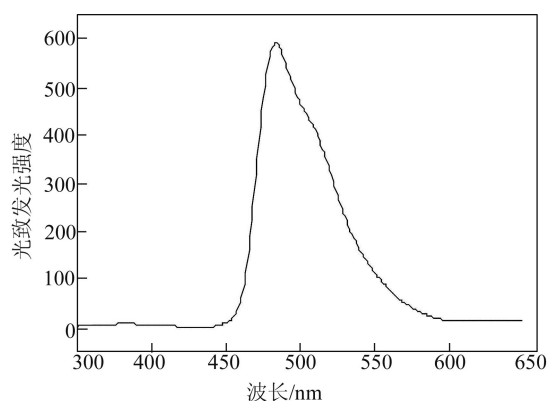


图 7 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的荧光光谱

Fig.7 Photoluminescence spectra of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$

2.5 配合物的纯度测定

采用 HPLC 法^[19]测定 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的纯度。测定最佳色谱条件, 流动相为: 甲醇:水=80:20(体积比), 柱温 40°C , 检测波长 $\lambda=254\text{ nm}$, 流速: 1 mL/min , 进样量: $5\ \mu\text{L}$ 。产物有 3 个吸收峰, 经归一法计算, 配合物纯度为 99.70%。

3 结论

本文对合成 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的方法进行了改进, 将原料二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 与乙酰丙酮的摩尔比改为 2.5 倍反应, 将纯化方法由色谱分离改为乙醇与二氯甲烷的混合溶液重结晶的改进, 获得了步骤简单、产率高的批量合成方法, 产物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 合成批量达到 12 g , 产率大于 90%, 纯度大于 99.70%。采用元素分析、红外光谱分析、核磁共振谱、单晶 X 射线衍射确证了配合物的分子结构。通过热重分析和差热分析测试了它的

热稳定性在 336.4℃ 时发生明显相变, 采用荧光光谱仪测得其在 484 nm 有很强的蓝光发射, 属于高效蓝光分子材料。

参考文献:

- [1] KESSLER F, WATANABE Y, SASABE H, et al. High-performance pure blue phosphorescent OLED using a novel bis-heteroleptic iridium(III) complex with fluorinated bipyridyl ligands[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(1): 1070-1075.
- [2] 晏彩先, 李艳, 常桥稳, 等. 高效磷光材料 Ir(ppy)₂(acac)的批量合成、结构表征及光物理性能测试[J]. *稀有金属*, 2015, 35(2): 141-151.
- YAN C X, LI Y, CHANG Q W, et al. Batch synthesis, characterization and light-physical properties of bis(2-phenyl-pyridine)(acetylacetonate) iridium(III)[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2015, 35(2): 141-151.
- [3] ZHU Y C, ZHOU L, LI H Y, et al. Highly efficient green and blue-green phosphorescent OLEDs based on iridium complexes with the tetraphenylimidodiphosphate ligand [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(1): 4041-4046.
- [4] KAZUO U, HISAHIRO S, CAO C, et al. Low-driving-voltage blue phosphorescent organic light-emitting devices with external quantum efficiency of 30%[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(1): 5062-5066.
- [5] LEE J H, SARADA G, MOON C K, et al. Finely tuned blue iridium complexes with varying horizontal emission dipole ratios and quantum yields for phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. *Adv Optical Mater*, 2015, 3(1): 211-220.
- [6] SHAVALEEV N M, MONTI F, COSTA R D, et al. Bright blue phosphorescence from cationic bis-cyclometalated iridium(III) isocyanide complexes[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(1): 2263-2271.
- [7] LIANG A H, DONG S, ZHANG K, et al. Supramolecular sky-blue phosphorescent polymer iridium complexes for single-emissive-layer organic light-emitting diodes[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(1): 1301-1305.
- [8] YANG C H, MAURO M, POLO F, et al. Deep-blue-emitting heteroleptic iridium(III) complexes suited for highly efficient phosphorescent OLEDs[J]. *Chem Mater*, 2012, 24(1): 3684-3695.
- [9] MURRAY C B, NOMS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [10] HUDSON Z M, SUN C, HELANDER M G, et al. Highly efficient blue phosphorescence from triarylboron-functionalized platinum(II) complexes of N-heterocyclic carbenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(1): 13930-13933.
- [11] BARBANTE G J, FRANCIS P S, HOGAN C F, et al. Electrochemiluminescent ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes: a combined experimental and theoretical study[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(1): 7448-7459.
- [12] ALABAU R G, EGUILLOR B, ESLER J, et al. CCC-pincer-NHC osmium complexes: new types of blue-green emissive neutral compounds for organic light-emitting devices(OLEDs)[J]. *Organometallics*, 2014, 33(1): 5582.
- [13] KIM J B, HAN S H, YANG K, et al. Highly efficient deep-blue phosphorescence from heptafluoropropyl-substituted iridium complexes[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(1): 58-61.
- [14] ZHAO Y P, TANG J, ZHANG H Y, et al. Towards deep-blue phosphorescence: molecular design, synthesis and theoretical study of iridium complexes with cyclometalating 2-phenyl-2H-[1,2,3]triazole ligands[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 1(1): 4843-4851.
- [15] 常桥稳, 崔浩, 晏彩先, 等. β -二酮配体结构对铂族金属磷光配合物发光性能的影响[J]. *贵金属*, 2014, 35(3): 88-93.
- CHANG Q W, CUI H, YAN C X, et al. The effect of structure of β -diketonate ligand on the luminous performance of platinum group metals phosphorescent complex[J]. *Precious metals*, 2014, 35(3): 88-93.
- [16] HIRANI B, LI J, DJUROVICH P I, et al. Cyclometalated iridium and platinum complexes with noninnocent ligands[J]. *Inorganic chemistry*, 2007, 46(10): 3865-3875.
- [17] LEE S C, SEO J H, KIM Y K, et al. Studies of efficient heteroleptic Ir(III) complexes containing tpy and dfppy ligands for phosphorescent organic light-emitting devices[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2009, 9(12): 7094-7098.
- [18] LIU Z W, NIE D B, BIAN Z Q, et al. Photophysical properties of heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized β -diketonates[J]. *Chem Phys Chem*, 2008, 9(1): 634-640.