

以 2,2'-联嘧啶为副配体的铱配合物的合成、晶体结构和发光性质研究

陈芳芳 卞祖强 黄春辉*

(北京分子科学国家实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室,
北京大学化学分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 利用环金属配体 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶(dfppy)和副配体 2,2'-联嘧啶(bpm)合成了一个铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$, 通过 ^1H NMR, 质谱, 元素分析及红外光谱对其进行了表征, 并且测定了其晶体结构。同时利用得到的中间配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 晶体结构讨论了配合物形成过程。对配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 的紫外可见吸收光谱和发光光谱的研究表明, 其常温发射位于 609 nm 处, 初步推测该磷光发射可能来自金属到配体的电荷转移(MLCT)跃迁和配体自身 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(LC)的混合。

关键词: 2,2'-联嘧啶; 铱配合物; 晶体结构; 发光

中图分类号: O614.82·5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1219-05

Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Properties of an Organometallic Ir Complex Containing 2,2'-bipyrimidine as Ancillary Ligand

CHEN Fang-Fang BIAN Zu-Qiang HUANG Chun-Hui*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: An Ir^{III} complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ was synthesized with 2-(4',6'-difluorophenyl)pyridine (dfppy) as cyclometalated ligand and 2,2'-bipyrimidine (bpm) as ancillary ligand. It was characterized by ^1H NMR, mass spectrometry, element analysis and FTIR spectra, and its crystal structure was measured. At the same time, the formation of this complex was discussed by the crystal structure of mediated complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$. The UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ were recorded. The emission at room temperature peaked at 609 nm, and it was supposed that the phosphorescence might originate from the mixture of the MLCT (metal-to-ligand charge transfer) transition and ligand-centered $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. CCDC: 671986, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$; 671987, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$.

Key words: 2,2'-bipyrimidine; Ir complex; crystal structure; photoluminescence

近年来,由于铱配合物具有从近紫外区到近红外区广泛可调的发光性质,使得其作为重要的磷光发光材料而备受关注^[1]。通过对环金属配体(C $\wedge$ N)的结构调整^[2-4]或引入新颖的副配体(O $\wedge$ O 或 N $\wedge$ N)^[5,6],以及不同的环金属配体和副配体的组合^[7],都可以得到各种性质良好的铱配合物,从而满足其作为发光

材料和制备 OLEDs 器件的需要。同时,不同的环金属配体和副配体在铱配合物中表现出不同的电子跃迁性质,对研究铱配合物发光机理提供了很好的实验基础。本文利用桥联配体 2,2'-联嘧啶(bpm)^[8,9]作为副配体(N $\wedge$ N)与环金属配体 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶(dfppy)合成了新的铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$,

收稿日期:2008-02-26。收修改稿日期:2008-06-26。

国家重点基础研究发展计划“973”子项目(No.2006CB601103)和国家自然科学基金(No.20221101,20471004,50372002,20671006)。

*通讯联系人。E-mail: chhuang@pku.edu.cn

第一作者:陈芳芳,女,26岁,博士研究生;研究方向:稀土及铱配合物发光材料。

测定了其晶体结构,同时对其发光性质进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用仪器为:ARX-400 核磁仪;VARIO EL 元素分析仪;Ultraflex tandem TOF 质谱仪;Bio-Rad FTS-65A/896 FTIR 红外光谱仪;Rigaku MicroMax-007 CCD 单晶衍射仪;Shimadzu UV-3100 紫外吸收光谱仪;Edinburgh Analytical Instruments FLS920 荧光仪。

所用试剂:2,2'-联嘞啶 (Alfa Aesar), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (国产), 2-溴吡啶 (国产), 2,4-二氟苯基硼酸 (Alfa Aesar), 三苯基磷钼 (国产), 碳酸钠 (国产)。

1.2 铱配合物的合成

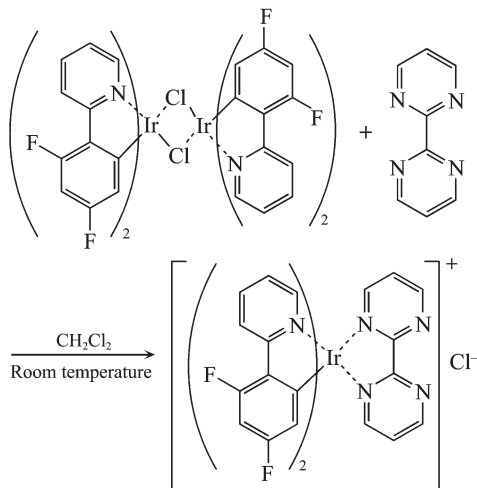
1.2.1 铱的二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 的合成

环金属配体 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶(dfppy)根据文献报道合成^[9]。

参照文献^[10], 将水合三氯化铱与配体 dfppy 按物质的量比 1:2.2 混合于 3:1 体积比混合的乙二醇单乙醚和水中, 在氮气保护下于 120 °C 搅拌回流反应 24 h, 冷却到室温后, 抽滤。所得固体分别用乙醇, 丙酮洗涤, 真空干燥, 得到铱的二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 。

1.2.2 以 2,2'-联嘞啶(bpm)为副配体的铱配合物的合成及表征

铱的二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 与配体 2,2'-联嘞啶(bpm)溶于二氯甲烷中, 通氮气条件下搅拌 24 h。将初产品用中性三氧化二铝(Al_2O_3)柱层析分离, 得到纯品 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ (Scheme 1)。通过乙



Scheme 1 Synthesis of the complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$

醚扩散到其丙酮溶液中的方法得到浅黄色的晶体。在柱层析过程中得到少量混合溶液, 蒸发后得到少量棕黄色晶体, 其形貌与上述晶体不一致。经测定为类似反应中间产物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 。

核磁表征: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm 9.36 (dd, 2H, $J=4.8, 2.1$ Hz), 8.30~8.28 (m, 2H), 8.24 (dd, 2H, $J=5.6, 2.1$ Hz), 8.08~8.04 (m, 2H), 7.99~7.98 (m, 2H), 7.89 (dd, 2H, $J=5.6, 4.8$ Hz), 7.27~7.23 (m, 2H), 7.04~6.97 (m, 2H), 5.58 (dd, 2H, $J=8.5, 2.4$ Hz)。

质谱表征: m/z $[\text{M-Cl}]^+$ 731

化合物 $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_4\text{IrCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 45.48(45.43); H 2.50(2.67); N 10.48(10.60)。

红外表征 (cm^{-1}): 3 500~3 200(w); 3 100~3 000(w); 1 604(vs); 1 575(s); 1 478(m); 1 405(m); 1 108(m)。

1.3 晶体结构的测定

选取 $0.08 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm} \times 0.04 \text{ mm}$ 的铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 浅黄色晶体, 在 Rigaku MicroMax-007 CCD 单晶衍射仪上采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$), 在 293(2) K 下, 在 $1.64^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内共收集到 9 298 个衍射点, 其中独立的衍射点 5 296 个 ($R_{\text{int}}=0.032\,1$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 4 830 个。晶体结构由直接法解出, 部分非氢原子坐标经多次差值 Fourier 合成得到。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性的温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终一致性因子为 $R_1=0.029\,8$, $wR_2=0.068\,1$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点) 和 $R_1=0.033\,8$, $wR_2=0.070\,3$ (对所有的衍射点)。结构修正使用 SHELXTL-97^[11] 程序完成。其他相关的晶体学数据列于表 1。

通过选取 $0.10 \text{ mm} \times 0.04 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$ 的 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 棕黄色晶体, 在 Rigaku MicroMax-007 单晶衍射仪上采用类似以上的方法进行晶体结构的测试和解析。在 293(2) K 下, 在 $1.76^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内共收集到 16 554 个衍射点, 其中独立的衍射点 9 482 个 ($R_{\text{int}}=0.048\,1$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 7 537 个。最终一致性因子为 $R_1=0.057\,6$, $wR_2=0.120\,4$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点) 和 $R_1=0.075\,5$, $wR_2=0.132\,6$ (对所有的衍射点)。其他相关的晶体学数据列于表 1。

CCDC: 671986, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$; 671987, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 。

表 1 配合物的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and crystal structure parameters

	$[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl} \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Empirical formula	$\text{C}_{31.50}\text{H}_{23}\text{ClF}_4\text{IrN}_6\text{O}_{1.50}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{Ir}_2\text{N}_8\text{O}_2$
Formula weight	813.21	1 448.22
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.003 8(2)	1.159 0(2)
b / nm	1.283 7(3)	1.371 1(3)
c / nm	1.337 1(3)	1.912 0(4)
$\alpha / (^\circ)$	110.56(3)	74.64(3)
$\beta / (^\circ)$	90.32(3)	77.87(3)
$\gamma / (^\circ)$	108.82(3)	70.10(3)
Volume / nm^3	1.5133(5)	2.7307(9)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.804	1.761
Absorption coefficient / mm^{-1}	4.565	5.042
$F(000)$	802	1 396
Crystal size / mm	$0.08 \times 0.06 \times 0.04$	$0.10 \times 0.04 \times 0.02$
θ range for data collection / $(^\circ)$	1.64 to 25.02	1.76 to 25.02
Reflections collected / unique (R_{int})	9 298 / 5 296 (0.032 1)	16 554 / 9 482 (0.048 1)
Transmission factors	0.838 5 and 0.711 5	0.905 9 and 0.632 5
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5 296 / 39 / 442	9 482 / 328 / 763
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.084
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.029\ 8$, $wR_2=0.068\ 1$	$R_1=0.057\ 6$, $wR_2=0.120\ 4$
R indices (all data)	$R_1=0.033\ 8$, $wR_2=0.070\ 3$	$R_1=0.075\ 5$, $wR_2=0.132\ 6$
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 144 and -1 292	1 226 and -2 331

2 结果与讨论

2.1 配合物的制备

根据实验结果,铱的二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 与配体 2,2'-联嘧啶 bpm 的反应在常温下就可以进行,说明过渡金属离子 Ir^{III} 与含氮位点有很好的配位作用。同时对类似反应中间产物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 的晶体结构分析表明,反应过程中,可能是配体 bpm 与二聚体 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dfppy})_2$ 作用,使其在氯桥处断开,同时 bpm

与其中一个 Ir^{III} 配位,这样形成了 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+$ 正离子部分和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 负离子部分,然后更多的 bpm 与 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 的 Ir^{III} 配位,使与其配位的 Cl^- 解离,从而得到最后的产物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})][\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 的主要键长和键角列于表 2 和表 3。图 1 给出 2 个配合物的分子结构。

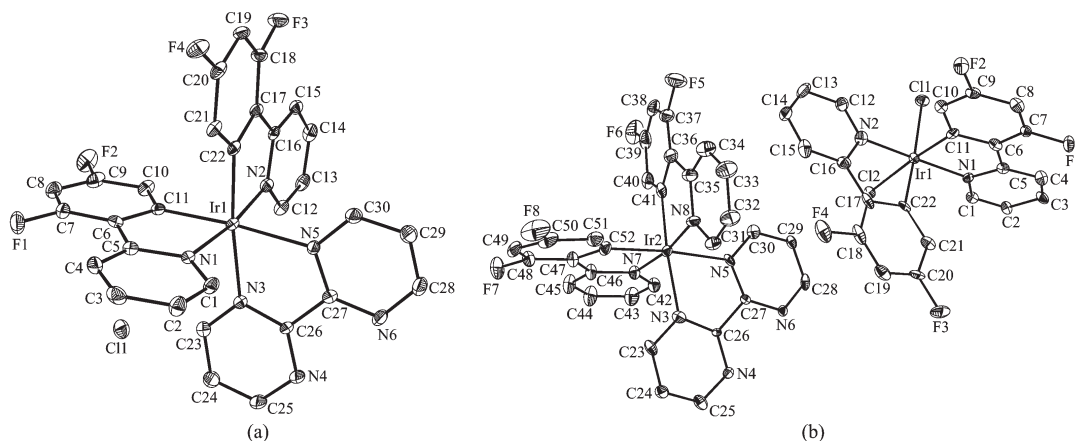
由 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 的晶体结构中可以看出,中心 Ir^{III} 为六配位,配位原子中 2 个碳原子来自 2

表 2 配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 的主要键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles $(^\circ)$ for complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$

$\text{Ir}(1)\text{-C}(11)$	0.200 9(4)	$\text{Ir}(1)\text{-C}(22)$	0.201 0(4)	$\text{Ir}(1)\text{-N}(3)$	0.213 4(3)
$\text{Ir}(1)\text{-N}(1)$	0.204 1(4)	$\text{Ir}(1)\text{-N}(2)$	0.204 6(4)	$\text{Ir}(1)\text{-N}(5)$	0.214 2(4)
$\text{C}(11)\text{-Ir}(1)\text{-N}(1)$	80.19(18)	$\text{C}(22)\text{-Ir}(1)\text{-N}(2)$	80.81(17)	$\text{N}(3)\text{-Ir}(1)\text{-N}(5)$	76.59(13)

表 3 配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 的主要键长和键角Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$

Ir(1)-C(11)	0.198 1(9)	Ir(1)-Cl(1)	0.247 9(3)	Ir(2)-C(52)	0.201 9(9)
Ir(1)-N(1)	0.203 4(7)	Ir(1)-Cl(2)	0.250 7(2)	Ir(2)-N(7)	0.201 9(7)
Ir(1)-C(22)	0.200 8(10)	Ir(2)-C(41)	0.199 5(12)	Ir(2)-N(3)	0.212 0(9)
Ir(1)-N(2)	0.201 9(8)	Ir(2)-N(8)	0.201 1(7)	Ir(2)-N(5)	0.213 9(7)
C(11)-Ir(1)-N(1)	79.9(3)	C(41)-Ir(2)-N(8)	79.3(5)	N(3)-Ir(2)-N(5)	76.9(3)
C(22)-Ir(1)-N(2)	81.3(4)	C(52)-Ir(2)-N(7)	79.5(4)		

图 1 配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ (a) 和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ (b) 的分子结构图Fig.1 Molecular structure of complexes $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ (a) and $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ (b) (thermal ellipsoids are shown in a and b at the 30% and 25% probability level, respectively, and the hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity)

个环金属配体 dfppy, 而 4 个氮原子分别由 2 个环金属配体 dfppy 和副配体 bpm 贡献。由于副配体 bpm 是中性配体, 因此配位之后的 Ir 中心部分带正电, 而负电荷则由外界的 Cl^- 提供, 从而使得整个分子呈电中性。通过主要键长的比较, 可以看出 Ir^{III} 与 2 个环金属配体的配位模式是基本一致的。比较不同的 Ir-N 键长, Ir^{III} 与环金属配体 dfppy 配位的 Ir-N 键长分别为 0.204 1(4) 和 0.204 6(4) nm, 比 Ir^{III} 与副配体 bpm 配位的 Ir-N 键长 0.213 4(3) 和 0.214 2(4) nm 都要短, 说明由于环金属配体 dfppy 带负电荷, 使得中心 Ir^{III} 与其结合比与副配体 bpm 结合要紧密。与中心离子有关的键角如 C(11)-Ir(1)-N(1), C(22)-Ir(1)-N(2), N(3)-Ir(1)-N(5) 等均偏离 90° 较多, 这说明配位多面体相对于正八面体有较大扭曲。

在 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 的晶体结构中, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+$ 部分的配位结构与 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 的晶体配位结构很相似, 只是键长大部分都比 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]\text{Cl}$ 要稍小。在 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})]^+[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cl})_2]^-$ 中, Ir-Cl 键长为 0.247 9(3) 和 0.250 7(2)

nm, 均比 Ir 离子半径 (0.132 nm, 六配位共价半径)^[12] 与 Cl^- 离子半径 (0.099 nm, 共价单键)^[12] 之和要大, 说明该 Ir-Cl 键很容易断裂, 这样可以空出配位位点, 同时提供抗衡离子 Cl^- 。

2.3 配合物的发光性质研究

图 2 为配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ 在 CH_2Cl_2 ($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的紫外可见吸收和荧光光谱。配合物的紫外可见吸收光谱中, 主要的峰位于 252, 313, 358, 423 和 464 nm。其中位于紫外区的前 3 个峰主要来自配体 (dfppy 和 bpm) 芳香体系 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 而位于可见区的 2 个跃迁都比较弱, 其摩尔消光系数分别为 1.49×10^3 和 $1.32 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 通过对比文献报道的 $[\text{Ir}(\text{bpm})_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$ ^[9] 和 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ ^[13] 可知, 可见区的吸收应该主要来自于金属中心 Ir 分别到环金属配体 dfppy 和副配体 bpm 的电荷转移跃迁 (MLCT: 金属到配体的电荷转移)。

在 360 nm 波长光激发下, 配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ 的二氯甲烷溶液 (常温) 发出橙红色光, 最大发射峰位于 609 nm 处, 同时测定其寿命为 134 ns,

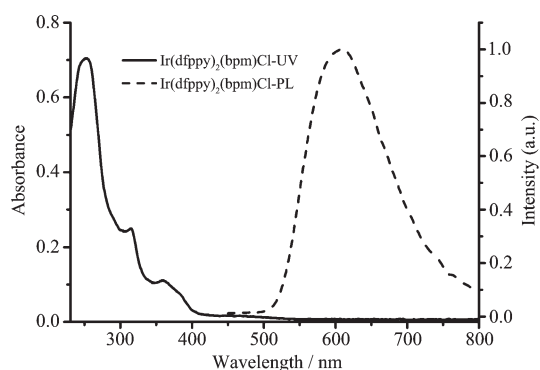


图 2 配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ 在 CH_2Cl_2 ($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的紫外可见吸收和荧光光谱(室温)

Fig.2 UV-Vis absorption (UV) and photoluminescence (PL) spectra of $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 ($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at room temperature

可知该处发射为磷光发射。根据文献报道, 常温下 $[\text{Ir}(\text{bpm})_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$ 的发射位于 525 nm 处^[9], 而 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{acac})$ 的发射位于 483 nm 处^[13], 这两者的发射分别对应于配合物中 Ir 到 bpm 的 $^3\text{MLCT}$ 跃迁发射和 Ir 到 dfppy 的 $^3\text{MLCT}$ 跃迁发射。因此在 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ 中得到的发射应该是 2 种跃迁($\text{Ir} \rightarrow \text{C}^*\text{N}$ 和 $\text{Ir} \rightarrow \text{N}^*\text{N}$)线性组合的结果, 同时配体自身 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁也会有相应贡献^[1]。

3 结 论

通过对铱配合物 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpm})\text{Cl}$ 的合成及发光性质的初步研究, 对比文献报道的已知铱配合物, 初步推测在该配合物中可能同时存在 Ir 到环金属配体和 Ir 到副配体的两种电荷转移(MLCT)跃迁, 同时配体自身跃迁(LC)的贡献共同作用的结果使得

整个铱配合物发光呈橙红光。进一步的研究正在进行中。

参考文献:

- [1] Lowry M S, Bernhard S. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**(31):7970~7977
- [2] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(18):4304~4312
- [3] Duan J P, Sun P P, Cheng C H. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(3):224~228
- [4] LI Chun-Xiang(李春香), BU Qing-Ming(卜清明), SUN Pei-Pei(孙培培), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(8):1479~1483
- [5] Liu Z W, Guan M, Bian Z Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**(11):1441~1448
- [6] Coppo P, Plummer E A, De Cola L. *Chem. Commun.*, **2004**, (15):1774~1775
- [7] Lowry M S, Hudson W R, Pascal R A et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(43):14129~14135
- [8] Nallas G N A, Jones S W, Brewer K J. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(24):6974~6980
- [9] Rasmussen S C, Richter M M, Yi E et al. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**(20):3926~3932
- [10] Nonoyama M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47:767~768
- [11] Sheldrick G M. *SHELXTL, Version 5.1, Bruker Analytical X-ray System, Inc.: Madison, WI*, **1997**.
- [12] Dean A J. *Lange's Chemistry Handbook Version 15th*. New York: McGraw-Hill Book Company, **1999**.
- [13] Li J, Djurovich P I, Alleyne B D, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(6):1713~1727