

离子型嘧啶铱(III)配合物的合成、晶体结构及发光性能

王 莹 韦传东 葛国平* 王 邃 梁云霄

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 以嘧啶类化合物为环金属配体, 2,2'-联吡啶为副配体成功制备了 4 种离子型环金属铱配合物: [(PPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**1**), [(MPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**2**), [(DFPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**3**), [(MDFPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**4**) (PPM=2-苯基嘧啶, MPPM=4,6-二甲基-2-苯基嘧啶, DFPPM=2-(2,4-二氟苯基)嘧啶, MDFPPM=4,6-二甲基-2-(2,4-二氟苯基)嘧啶, bpy=2,2'-联吡啶)。配合物的结构通过质谱、核磁进行了表征, 测试了配合物 **4** 的单晶结构。通过紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、荧光光谱和含时密度泛函理论(TD-DFT)对其光物理性能进行了研究。结果表明: **4** 的晶体的空间构型为单斜, 空间群为 *P*₂/*c*; **3** 和 **4** 的最高占据轨道(HOMO)主要定域于金属 Ir(III) 和环金属配体的苯环上, 最低未占有轨道(LUMO)主要定域于副配体 bpy 上; 配合物在溶液状态下为绿光发射, 波长在 513~561 nm 之间, 量子效率在 6.7%~64.0%之间。

关键词: 离子型铱配合物; 嘧啶; 磷光材料; OLED

中图分类号: O614.82*5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)02-0346-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.048

Syntheses, Crystal Structures and Photophysical Properties of Ionic Iridium(III) Pyrimidine Complexes

WANG Ying WEI Chuan-Dong GE Guo-Ping* WANG Sui LIANG Yun-Xiao

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: A series of cyclometalated iridium(III) complexes: [(PPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**1**), [(MPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**2**), [(DFPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**3**), [(MDFPPM)₂Ir(bpy)]PF₆ (**4**) (PPM=2-phenylpyrimidine, MPPM=4,6-dimethyl-2-phenylpyrimidine, DFPPM=2-(2,4-difluorophenyl)pyrimidine, MDFPPM=2-(2,4-difluorophenyl)-4,6-dimethylpyrimidine, bpy=2,2'-bipyridine) were synthesized with pyrimidine compounds as cyclometalated ligand and 2,2'-bipyridine as ancillary ligand. New iridium(III) complexes were characterized by the NMR and mass spectroscopies, and the single crystal structures of complex **4** was measured. The photophysical properties of the complexes were studied by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption, photoluminescence and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculation. X-ray diffraction studies have revealed that complex **4** belongs to monoclinic system with space group of *P*₂/*c*. A theoretical calculation reveals that the HOMO of **3** and **4** is mainly distributed on the iridium ion and the phenyl group of the cyclometalated ligands, while the LUMO is mainly centered on the ancillary ligand bpy. In CH₂Cl₂ solution, the iridium(III) complexes **1** and **2** exhibit yellow-green emissions with peak at 561 and 572 nm, respectively, while the iridium(III) complexes **3** and **4** exhibit green emissions with peak at 501 and 513 nm, respectively. The iridium(III) complexes had quantum efficiencies between 6.7% and 64.0%. CCDC: 1585309, **4**.

Keywords: ionic iridium(III) complex; pyrimidine; phosphorescent material; OLED

收稿日期: 2017-08-19。收修改稿日期: 2017-11-16。

宁波市自然科学基金(No.2016A610052)、宁波大学科研基金(No.XYL16012)和宁波大学王宽诚基金资助项目。

*通信联系人。E-mail: geguoping@nbu.edu.cn

近些年,铱配合物因其具有高的发光效率、良好的光热稳定性、良好的溶解性以及发光波长可调节等优点而成为电致发光领域研究的热点^[1-3]。相对于中性铱配合物,离子型铱配合物具有合成简单、可采用惰性金属电极获得高性能器件和发光性质丰富等特点,可应用于发光电化学池(LECs)和有机发光二极管(OLED)中,用作新型显示或固态照明器件^[4-5]。另外,中性铱配合物的激发态通常是 MLCT 态,寿命相对较短。但如果是离子型配合物,金属的电子云密度更低,更加难以被氧化,配合物的发射态相对复杂,³MLCT 和 ³LC 都有可能,在某些配合物中还可以观察到双发射现象并且寿命也较长^[6]。Güdel 等在早期就已经将这类现象归为 ³MLCT 和 ³LC 二者混合的激发态^[7-8]。Lo 和 Neve 等也对此进行了深入的研究^[9]。很多研究证明,配体的结构对铱(III)配合物的分子前线轨道分布等性质影响很大,从而影响铱(III)配合物的发光颜色和发光强度^[10]。二噻类铱配合物由于双氮原子的影响,在改进发光性质以及配合物的稳定性等方面有一定作用^[11]。目前,文献已报道了一系列性能优良的基于二噻铱配合物的磷光材料^[12-17],但这些二噻铱配合物主要是中性铱配合物,离子型二噻铱配合物相对较少。为了得到性能优良的基于二噻配体的离子铱配合物,本文以嘧啶类化合物为环金属配体,2,2'-联吡啶为副配体成功制备了一系列离子型二噻铱配合物,并对其发光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

2-氯嘧啶(分析纯,金坛市合恩泰化工有限公司);2-氯-4,6-二甲基嘧啶(分析纯,金坛市合恩泰化工有限公司);苯基硼酸(分析纯,宁波应发硼纳有限公司);2,4-二氟苯基硼酸(分析纯,宁波应发硼纳有限公司);三苯基膦(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);醋酸钯($w_{\text{Pd}} \geq 47.4\%$,西安凯立化工有限公司); $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($w_{\text{Ir}} \geq 54\%$,西安凯立化工有限公司);乙二醇乙醚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);六氟磷酸钾(99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司);2,2'-联吡啶(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);其他试剂均为市售分析纯,没有经过进一步的提纯。

1.2 仪器

BRUKER Ac-400 型超导核磁共振仪;Bruker APEX-II CCD 型 X 射线衍射仪;上海振华 CHI600A 电化学工作站;Shimadzu UV-2550 型紫外-可见光谱仪;日立 F-4600 荧光分光光度计;Bruker BIFLEX III MALDI-TOF 质谱仪。

1.3 离子型环金属铱配合物的合成

按文献^[17]方法合成 4 种环金属配体。离子型铱配合物的合成按照文献的方法制备^[18]。合成路径如图 1 所示:第一步是主配体与三氯化铱反应生成二聚体,该中间体无需纯化可直接用于下步反应;第二步是二聚体被副配体联吡啶解离,通过 KPF_6 离子交

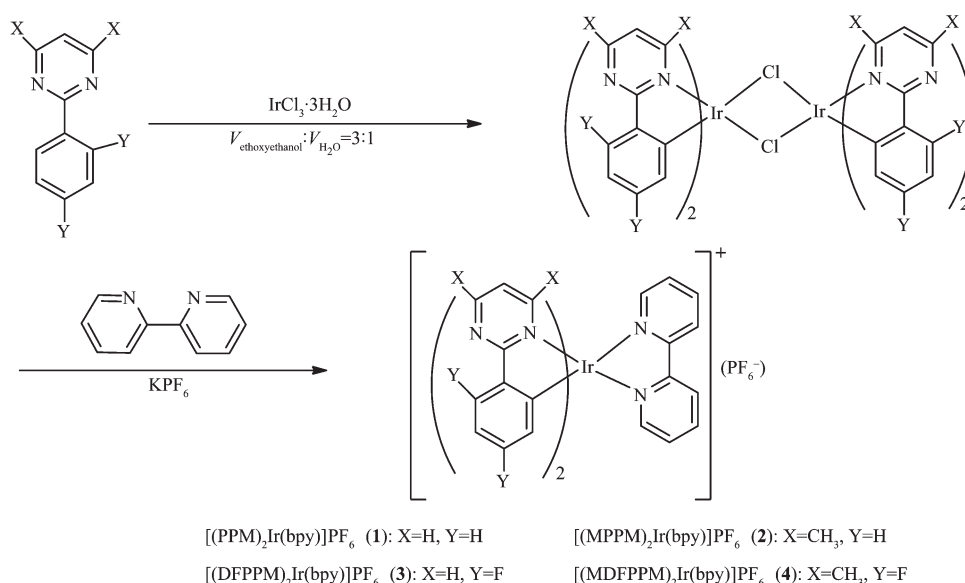


图1 铱配合物的合成路线

Fig.1 Synthesis route of iridium(III) complexes

换掉氯离子后降低了配合物的水溶性从而方便提纯,这个过程也同时大大增强了配合物的发光强度^[9]。尽管 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或任何其它 Ir(III) 化合物具有空气稳定性,但是考虑到它们在高温反应条件下中间体的氧化稳定性,涉及 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或任何其它 Ir(III) 化合物的全部反应都在惰性气体氛围中进行^[1]。

称取 0.35 g (1 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.34 g (2.2 mmol) PPM 于 50 mL 反应瓶中,加入 10 mL 乙二醇单乙醚和 3 mL 水,在氮气保护下回流 24 h,反应液冷却到室温,过滤,滤渣依次用水、乙醇、丙酮洗涤,真空干燥得墨绿色铱二聚体中间体 0.54 g。

称取 0.17 g (0.16 mmol) $[(\text{PPM})_2\text{IrCl}]_2$ 、0.05 g (0.32 mmol) 2,2'-联吡啶于 50 mL 反应瓶中,加入 16 mL 二氯甲烷和 16 mL 甲醇。氮气保护下 78 °C 回流 4 h,冷却至室温后加入六氟磷酸钾(5 倍物质的量)水溶液,继续室温下搅拌 1 h,蒸除溶剂,所得固体用二氯甲烷溶解过滤,滤液旋蒸去除溶剂得固体。粗产品用硅胶柱层析分离,洗脱剂为二氯甲烷和甲醇混合溶剂(10:1, V/V),得 0.23 g 黄色固体 $[(\text{PPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (**1**),收率 92%。其他离子型铱配合物的合成方法与 **1** 类似。MS(MALDI-TOF)(m/z):659.1 $[(\text{PPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]^+$; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 5.30(m, 4H), 5.87(m, 2H), 6.59(m, 2H), 6.80(m, 2H), 7.18(m, 2H), 7.48(m, 2H), 8.05(d, $J=4.74$ Hz, 2H), 8.16(m, 2H), 8.69(m, 2H)。

$[(\text{MPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (**2**):黄色固体 0.152 1 g,收率 90%。MS(MALDI-TOF)(m/z):715.2 $[(\text{MPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]^+$; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 1.68(s, 6H), 2.62(s, 6H), 6.42(d, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.76(s, 2H), 6.99~6.95(dd, $J=1.50$ Hz、7.50 Hz, 2H), 7.12(m, 2H), 7.39(m, 2H), 7.96(dd, $J=0.9$ Hz、5.46 Hz, 2H), 8.10(m, 2H), 8.20(dd, $J=1.20$ Hz、7.76 Hz, 2H), 8.52(dd, $J=8.16$ Hz, 2H)。

$[(\text{DFPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (**3**):淡黄色固体 0.14 g,收率 92%。MS(MALDI-TOF)(m/z):731.1 $[(\text{DFPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]^+$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 5.83 (dd, $J=8.26$ 、2.22 Hz, 2H), 6.97 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.73 (dd, $J=7.16$ 、5.88 Hz, 2H), 7.97 (dd, $J=2.12$ 、6.00 Hz, 2H), 8.33(t, $J=7.88$ Hz, 2H), 8.89(d, $J=8.2$ Hz, 2H), 8.97(dd, $J=4.64$ 、1.88 Hz, 2H)。

$[(\text{MDFPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (**4**):黄绿色固体 0.303 5 g,收率 89%。MS(MALDI-TOF)(m/z):787.2 $[(\text{MDFPPM})_2\text{Ir}(\text{bpy})]^+$; ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 1.641(s, 6H), 2.569(s, 6H), 5.93(dd, $J=7.52$ 、2.32 Hz, 2H), 6.98(m, 2H), 7.18(s, 2H), 7.72(m, 2H), 8.06(dd, $J=4.68$ Hz, 2H), 8.27(m, 2H), 8.80(d, $J=8.12$ Hz, 2H)。

1.4 配合物的单晶 X 射线结构分析

配合物 **4** 的单晶是通过缓慢挥发二氯甲烷和甲醇混合溶液(4:1, V/V)得到的。选取大小为 0.45 mm×0.3 mm×0.23 mm 的单晶,在室温下用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)作为辐射光源,由 Bruker APEX-II CCD X 射线单晶衍射仪收集衍射数据。全部数据经过吸收校正,用 SHELXS-97 程序完成结构解析^[20],SHELXL-97 程序完成结构精修^[21]。对于所有非氢原子采用各向异性和全矩阵最小二乘法进行修正。配合物的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:1585309, **4**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 2 给出了配合物 **4** 的分子结构。其晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。配合物 **4** 的单晶结构呈现出扭曲的八面体构型,配位原子中 2 个来自环金

表 1 配合物 **4** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex **4**

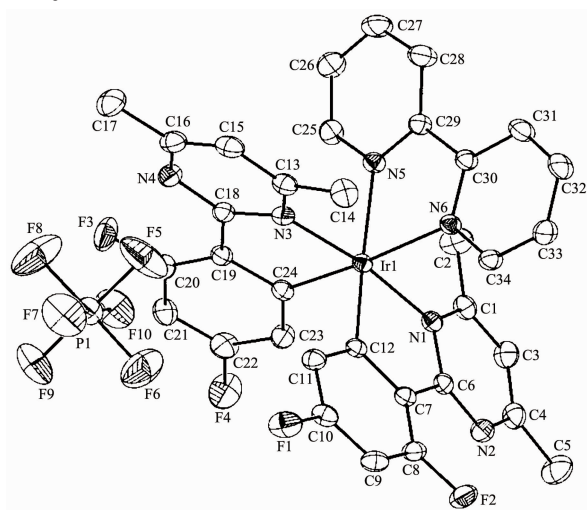
Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{F}_{10}\text{IrN}_6\text{P}$	Z	4
Formula weight	931.78	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.82
T / K	296.15	$F(000)$	1816
Crystal system	Monoclinic	μ / mm^{-1}	4.065
Space group	$P2_1/c$	θ range / (°)	1.89~25.35
a / nm	1.441 03(12)	Reflection collected	34 912
b / nm	1.414 89(12)	Unique reflection	6 218
c / nm	1.678 29(14)	Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.018\ 4$, $wR_2=0.044\ 4$
$\beta / (^\circ)$	96.467 0(10)	R indexes (all data)	$R_1=0.021\ 4$, $wR_2=0.046\ 5$
V / nm^3	3.400 1(5)	GOF on F^2	1.093

表 2 配合物 4 的主要的键长(nm) 和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 4

Ir1-N1	0.208 7(2)	Ir1-N5	0.217 7(2)	Ir1-C12	0.200 5(3)
Ir1-N3	0.208 6(2)	Ir1-N6	0.215 5(2)	Ir1-C24	0.201 1(3)
N3-Ir1-N1	171.95(8)	N1-Ir1-N5	105.89(9)	N1-Ir1-N6	85.45(8)
C12-Ir1-N1	79.87(10)	C12-Ir1-N3	95.07(10)	C24-Ir1-N1	93.88(10)

属配体的碳原子采取顺式构象,而 2 个来自环金属配体的氮原子采取反式构象,另外 2 个配位的氮原子来自于副配体 bpy 的贡献。由于副配体 bpy 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 PF_6^- 提供,从而使得整个分子呈电中性。通过主要键长的比较,可以看出铱(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 MDFPPM 配位的 Ir-N 键长分别为 0.208 7(2)和 0.208 6(2)nm,Ir(III)与副配体 bpy 配位的 Ir-N 键长分别为 0.217 7(2)和 0.215 5(2)nm。这与文献^[22-26]报道的类似,由于 Ir-C 键具有强的反位效应,Ir-N(N^N 配体)键长比 Ir-N(C^N 配体)键长要长。



Ellipsoid probability level: 30%

图 2 配合物 4 的晶体结构图

Fig.2 Structure of complex 4

2.2 配合物的光物理性质

制备的 4 种配合物的 UV-Vis 吸收和发射光谱如图 3 所示,从图 3(a)可以看出,4 种铱配合物的紫外-可见吸收光谱比较相似,配合物在 230~350 nm 都有较强的多重吸收带,该吸收带源自于配体自旋允许的 $^1\text{LC}(^1\pi \rightarrow \pi^*)$ 的跃迁。350~490 nm 较弱的吸收带来源于 $^1\text{MLCT}$ (金属到配体的电荷转移), $^1\text{LLCT}$ (配体-配体电荷转移), $^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$ 和配体本身的 $^3\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于铱的重原子效应,来自自旋禁阻的 $^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$ 和 $^3\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁变得部分允许^[27],在吸收光谱中表现出一定的强度。

图 3(b)和图 3(c)分别为铱配合物在溶液和固态下的发射光谱图。从图中可以看出溶液状态下配合物 1,2,3,4 的最大发射波长分别在 561、572、501、513 nm,CIE(x,y)色度坐标分别为(0.40,0.59)、(0.39,0.59)、(0.21,0.49)和(0.23,0.60)(图 4),而在固体粉末状态,配合物 1,2,3,4 的最大发射波长分别在 552、545、500、490 nm,有一定的蓝移,这可能是在固态下,分子堆积限制了分子的转动或振动;而在溶液中由于分子的转动或振动更容易导致能量耗散一部分,从而表现出低能量的长波长发射。3 和 4 相对于 1 和 2 有一定的蓝移,原因是:铱配合物的最高占据轨道(HOMO)主要定域于金属 Ir(III)和环金属配体的苯环上,在苯环上引入强吸电子的氟原子,会使 HOMO 能级降低,从而升高配合物的能级,使发射波长蓝移。

以硫酸奎宁在激发波长 313 nm 的荧光量子产率 0.55 为标准^[28],测得配合物在溶液状态下的发光量子产率,列于表 3,可以看出配合物的量子产率差

表 3 铱配合物的光物理性质

Table 3 Photophysical properties of iridium(III) complexes

Complex	$\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}(\text{solid}) / \text{nm}$	$\text{EQE}^a / \%$	$\text{CIE}(x, y)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
1	561	552	64.0	(0.40, 0.59)
2	572	545	6.7	(0.39, 0.59)
3	501	500	24.7	(0.21, 0.49)
4	513	490	10.0	(0.23, 0.60)

^a Reference: 1 mol·L⁻¹ quinine sulfate solution in sulfuric acid with quantum yield of 0.55

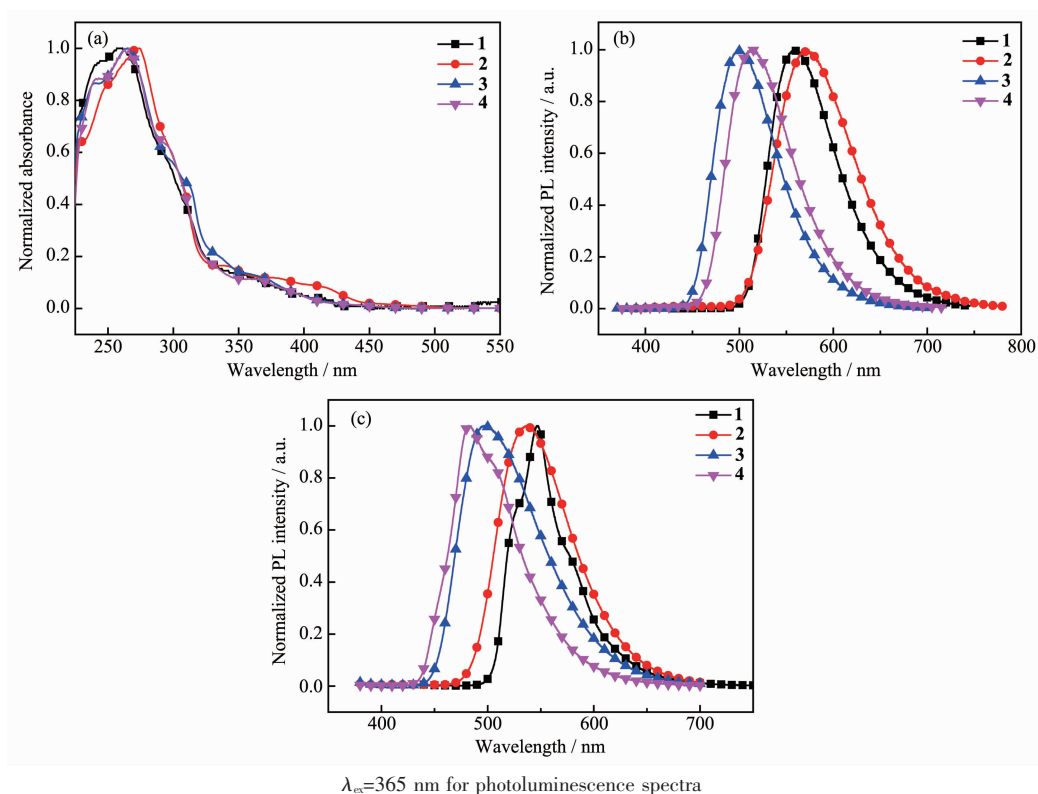


图 3 配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱 (a)和在二氯甲烷 (b)中以及纯固态粉末状 (c)时的光致发光光谱
Fig.3 UV-Vis absorption spectra of complexes in CH_2Cl_2 (a) and photoluminescence spectra in solution (b) and in solid state (c) at room temperature

别较大,以 2-苯基嘧啶为主配体的铱配合物 **1** 的量子产率最高为 64.0%,以 4,6-二甲基-2-苯基嘧啶为

主配体的铱配合物 **2** 的量子产率最低为 6.7%,可能是由于甲基的引入降低了配合物的刚性。同样的,相对于无甲基的配合物 **3**(量子产率为 24.7%),主配体中有甲基的配合物 **4** 也有相对较低的量子产率 (10.0%)。

2.3 配合物的理论计算

基于配合物的单晶结构,优化了配合物 **3** 和 **4** 的基态构型,并计算得到它们的分子轨道分布,如图 5 所示。与其他离子型铱配合物类似^[29-30],**3** 和 **4** 的最高占据轨道(HOMO)主要定域于金属 Ir(III)和环金属配体的苯环上,最低未占有轨道(LUMO)主要定域于副配体 bpy 上。因此配合物的发光类型除了有 MLCT 跃迁之外,还有配体-配体的电荷跃迁(LLCT)。配合物 **3** 和 **4** 的氧化过程主要是 Ir 的 d 轨道和苯环的 π 轨道失电子的过程,其还原过程是嘧啶环的 π^* 轨道得电子的过程。理论计算得到的配合物 **3** 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -8.45 和 -5.44 eV, E_g 为 3.03 eV;配合物 **4** 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -8.24 和 -5.23 eV, E_g 为 3.01 eV。

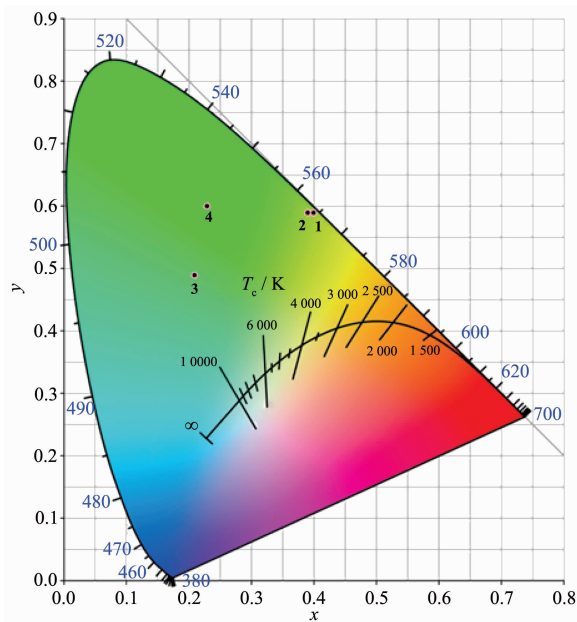
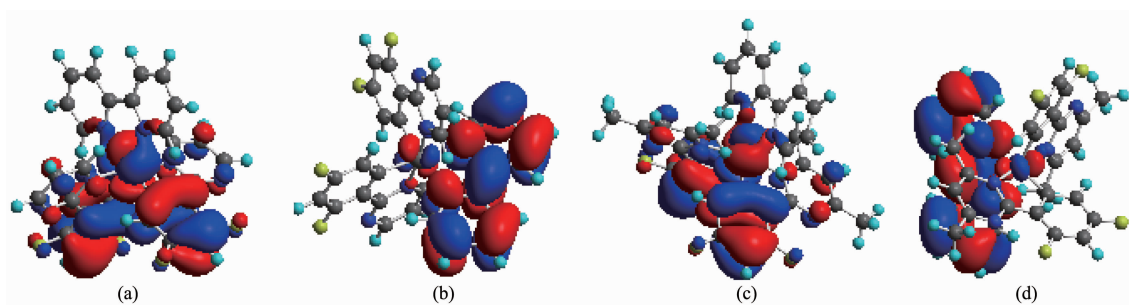


图 4 铱配合物的色坐标(CH_2Cl_2)

Fig.4 CIE chromaticity coordinates of iridium(III) complexes (CH_2Cl_2)



(a) HOMO energy orbitals of **3**, (b) LUMO energy orbitals of **3**, (c) HOMO energy orbitals of **4**, (d) LUMO energy orbitals of **4**

图5 配合物**3**和**4**的部分前线轨道三维图

Fig.5 Contour plots of the selected frontier molecular orbitals of **3** and **4**

3 结 论

以嘧啶类化合物为环金属配体,2,2'-联吡啶为副配体合成了4个离子型环金属铱配合物。利用X射线单晶衍射仪测定了配合物**4**的晶体结构,晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。理论计算结果表明**3**和**4**的最高占据轨道(HOMO)定域于金属Ir(III)和环金属配体的苯环上,最低未占有轨道(LUMO)主要定域于副配体bpy上,说明配合物的发光类型除了有MLCT跃迁之外,还有配体-配体的电荷跃迁(LLCT)。配合物在溶液状态下为绿光发射,波长在513~561 nm之间,量子效率在6.7%~64.0%之间,有作为有机电致发光材料的潜力。

参考文献:

- [1] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**(18):4304-4312
- [2] Qin T S, Ding J Q, Wing L X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(40):14329-14336
- [3] Ding J Q, Wang B, Yue Z Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(36):6664-6666
- [4] Plummer E A, Dijken A V, Hofstraat J W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**(2):281-289
- [5] Slinker J D, Koh C Y, Malliaras G G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**(17):173506
- [6] King K A, Watts R J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**(5):1589-1590
- [7] Colombo M G, Hauser A, Gudel H U. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**(14):3088-3092
- [8] Colombo M G, Gudel H U. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**(14):3081-3087
- [9] Neve F, Deda M L, Crispini A, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**(24):5856-5863
- [10] Lowry M S, Bernhard S. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**(31):7970-7977
- [11] MEI Qun-Bo(梅群波), WENG Jie-Na(翁洁娜), TONG Bi-Hai(童碧海), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**(4):589-607
- [12] Duan J P, Sun P P, Cheng C H. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(3):224-228
- [13] ZHANG Guo-Lin(张国林), LIU Ze-Hua(刘泽华), GUO Hai-Qing(郭海清), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**,**25**(3):397-400
- [14] ZHANG Guo-Lin(张国林), LIU Ze-Hua(刘泽华), GUO Hai-Qing(郭海清), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2003**,**19**(10):889-891
- [15] Song Y H, Yeh S J, Chen C T, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**,**14**(12):1221-1226
- [16] Ge G P, Zhang G L, Guo H Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**(7):2231-2236
- [17] Ge G P, He J, Guo H Q, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**(19):3050-3057
- [18] Zhao Q, Li F Y, Liu S J, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(20):9256-9264
- [19] TONG Bi-Hai(童碧海), MEI Qun-Bo(梅群波), LI Zhi-Wen(李志文), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**70**(23):2451-2456
- [20] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Stagni S, Colella S, Palazzi A, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(22):10509-10521
- [23] Zhao Q, Liu S J, Shi M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(16):6152-6160
- [24] Tamayo A B, Garon S, Sajoto T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(24):8723-8732

- [25]Huang Y Q, Wang Y H, Zhao Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**394**:164-170
- [26]Xu Q, Xiong W, Wang Q Q, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2012**,**31**(10):1423-1428
- [27]Sprouse S, King K A, Spellane P J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**,**106**(22):6647-6653
- [28]Liu Y, Liu M S, Jen A K Y. *Acta Polym.*, **1999**,**50**(2/3):105-108
- [29]Lowry M S, Goldsmith J I, Slinker J D, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(23):5712-5719
- [30]Terki R, Simoneau L P, Rochefort A. *J. Phys. Chem. A*, **2009**,**113**(3):534-541