

绿色磷光四配位氮杂环卡宾铜(I)配合物的合成及发光性质

杨冰冰¹ 赵 丰^{*1} 许胜先² 何海峰²

(¹ 江西科技师范大学有机功能分子研究所, 南昌 330013)

(² 江西科技师范大学化学化工学院, 南昌 330013)

摘要: 为了制备发光性能优良的新型四配位氮杂环卡宾铜(I)配合物, 以咪唑、苯并咪唑、2-溴-5-氟-6-甲基吡啶和溴化苄为初始原料, 反应生成氮杂环卡宾配体(Ph-Im-flumePy)PF₆和(Ph-BenIm-mePy)PF₆, 随后卡宾配体与 Cu 粉及配体双(2-二苯基膦)苯醚(POP)反应, 制备出 2 个四配位类型的氮杂环卡宾铜(I)配合物[Cu(Ph-Im-flumePy)(POP)]PF₆ (**P1**)和[Cu(Ph-BenIm-flumePy)(POP)]PF₆ (**P2**)。通过核磁、质谱技术对产物结构进行了表征。系统研究了配合物的紫外-可见吸收光谱、发射光谱以及发光寿命等光学特性。结果表明, 配合物 **P1** 和 **P2** 的最低吸收峰分别位于 325 和 335 nm 处。粉末状态下, 配合物 **P1** 在 514 nm 处有较强的绿光发射, 量子发光效率为 82.6%, 激发态寿命为 56 μs; 而配合物 **P2** 的波长在 516 nm 处, 量子发光效率为 49.2%, 激发态寿命为 50.6 μs。在 PMMA(10%, w/w)膜片中, 配合物 **P1** 的发射波长蓝移至 505 nm 处, 激发态寿命为 40.7 μs, 量子发光效率为 38.0%; 而配合物 **P2** 的发射波长位于 508 nm 处, 激发态寿命为 61 μs, 量子发光效率为 44.2%。

关键词: 铜(I)配合物; 磷光材料; 绿光发射; 氮杂环卡宾

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-1020-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.129

Syntheses and Luminescent Properties of Green Phosphorescent Four-Coordinated N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complexes

YANG Bing-Bing¹ ZHAO Feng^{*1} XU Sheng-Xian² HE Hai-Feng²

(¹Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: N-heterocyclic carbene copper(I) complexes have received great attention in organic light emitting diodes (OLEDs). However, a perusal of the literature shows that the three-coordinated species are widely studied, while studies on the luminescent properties of the four-coordinated NHC-Cu(I) complexes is very scarce. With the aim of expanding this work, and motivated by the rich photophysical properties of the four-coordinated NHC-Cu(I) complexes, we now present the preparation of the two four-coordinated NHC-Cu(I) complexes. The N-heterocyclic carbene ligands, (Ph-Im-flumePy)PF₆ and (Ph-BenIm-mePy)PF₆, were synthesized by using imidazole, benzimidazole, benzyl bromide and 2-bromo-5-fluoro-6-methylpyridine as starting materials. Then the ligands were reacted with Cu powder and bis(2-diphenylphosphino)phenyl ether (POP) to synthesize the four-coordinated N-heterocyclic carbene copper(I) complexes [Cu(Ph-Im-flumePy)(POP)]PF₆ (**P1**) and [Cu(Ph-BenIm-flumePy)(POP)]PF₆ (**P2**). The resulting complexes were characterized by ¹H NMR and HRMS. The optical properties of the complexes were systematically investigated by measuring the UV-visible absorption spectra, luminescence spectra and phosphorescence lifetime of the complexes. The results show that the complex **P1** and **P2** displayed the lowest-absorption peak around at 325 and 335 nm, respectively. In the powder state, complex **P1** exhibited strong

收稿日期: 2019-01-07。收修改稿日期: 2019-03-29。

国家自然科学基金(No.21563013)和江西省自然科学基金(No.2010GZH0035)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhf19752003@163.com

green emission at 514 nm with 82.6% photoluminescence quantum yield (QY), as well as a 56 μs excited state lifetime at room temperature, while complex **P2** showed the emission peak centered at 516 nm with the QY value of 49.2%, as well as the excited state lifetime of 50.6 μs . In the PMMA films (10%, *w/w*), complex **P1** showed the emission wavelength at 505 nm and had the QY of 38.0% and the excited state lifetime of 40.7 μs , whereas complex **P2** exhibited the strong green emission at 508 nm with the QY of 44.2% and the excited state lifetime of 61 μs .

Keywords: copper(I) complex; phosphorescent material; green light emission; N-heterocyclic carbene

0 引 言

相对于贵金属配合物如 Ir(III)、Pt(II)和 Ru(II)配合物^[1-5],铜(I)配合物因其来源丰富、低成本、环境友好而在有机发光二极管(OLEDs)^[6-9]的材料中受到很多关注。然而大多数 Cu(I)配合物^[10-11]的最低单线态(S_1)与最低三重态(T_1)之间的能级较近,导致其发光性能差。配体是调控配合物发光性能的关键因素。相比传统配体联吡啶,咪唑,菲咯啉等,氮杂环卡宾(NHC)^[12-13]具有更强的给电子能力,能与金属形成强键,从而形成稳定的铜配合物,进而提高其发光性质。

2010 年 Thompson 等^[14]报道了 2 个三配位 NHC-Cu(I)配合物,量子产率最高可达 58%。2014 年该课题组^[15]用相同的方法合成的一系列三配位 NHC-Cu(I)配合物,在室温条件下磷光寿命最高 10 μs ,量子产率处在 70%~80%范围。从已有的文献报道^[16-17]可以看出,有关 NHC-Cu(I)配合物光学性能的研究大部分限于三配位结构。相比三配位结构,四配位除了已有的配位原子,通过再引入一个配位原子(比如

O、C、N 等),可能会导致配位结构发生更多的变化,以便更好地调节 Cu 配合物的发光性能。由于 N^N 配体和 P^P 配体易于官能化和精细调节,因此可以采用各种不同类型的 N^N 配体和 P^P 配体来构筑多种类型的发光四配位 Cu(I)配合物^[18-20]。因此四配位 NHC-Cu(I)配合物应该引起关注。最近王志强课题组^[21]报道了四配位的 NHC-Cu(I)配合物的合成并对其发光性能进行了研究。本课题组首次^[22]通过无贵金属转移剂的方法合成了四配位 NHC-Cu(I)配合物,制备出的卡宾铜配合物表现出良好的光物理特性。基于这种方法我们通过引入不同取代基合成了一系列的四配位 NHC-Cu(I)配合物并对其光学特性进行研究^[23]。作为此项研究课题的拓展,本文在卡宾配体上引入 F 原子合成出新型卡宾配体,并制备出 2 个新型绿色磷光四配位氮杂环卡宾铜(I)配合物(结构式及合成路线见图 1),并进一步探讨了铜配合物结构与发光性能的关系。通过核磁共振及高分辨质谱对配合物结构进行了表征,对紫外光谱和发光光谱等光学性质进行研究。

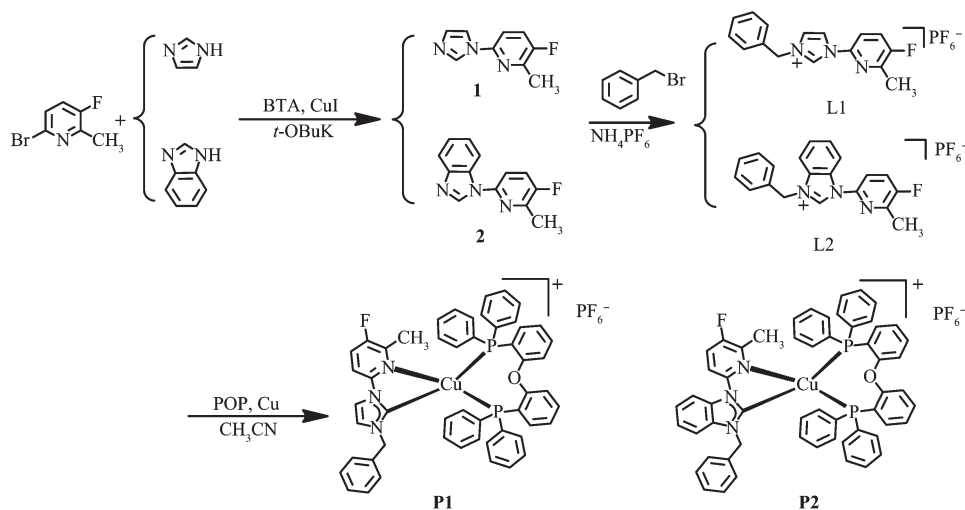


图 1 配合物 **P1** 和 **P2** 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of **P1** and **P2**

1 实验部分

1.1 样品的合成

1.1.1 1-(2-3-氟-6-甲基吡啶)咪唑合成 (1)

将咪唑(0.34 g, 5 mmol)和 2-溴-5-氟-6 甲基吡啶(0.76 g, 4 mmol)加入到 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入叔丁醇钾(5 mmol, 0.12 g), 加入催化剂 CuI(0.076 g, 0.4 mmol)和苯并三氮唑(0.096 g, 0.8 mmol), 20 mL DMSO 溶液作溶剂, 氮气保护, 在 110℃ 的条件下反应 12 h。反应结束后, 冷却至室温。加入 50 mL 水并用二氯甲烷萃取 3 次后, 用无水硫酸镁干燥, 旋干。用硅胶柱层析法提纯, 流动相为乙酸乙酯/石油醚(10:1, V/V)的混合溶剂过柱, 旋蒸除去溶剂, 得到白色固体 (0.36 g, 产率: 51%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.62(d, *J*=69.9 Hz, 1H), 8.14~7.86(m, 2H), 7.85~7.72(m, 1H), 7.38~7.09(m, 1H), 2.72~2.44(m, 3H)。

1.1.2 1-(2-6-甲基吡啶)苯并咪唑合成 (2)

方法与合成 1 相同, 得到白色固体 (0.74 g, 产率: 71%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.97(s, 1H), 8.37(t, *J*=12.4 Hz, 1H), 7.94(t, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.80(d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.74 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.38 (dt, *J*=14.9, 7.3 Hz, 2H), 7.29(d, *J*=7.5 Hz, 1H), 2.60(s, 3H)。

1.1.3 1-(2-3-氟-6-甲基吡啶)咪唑-3-苄基六氟磷酸盐合成 (L1)

将产物 1(0.266 g, 1.5 mmol)和溴化苄(0.306 g, 1.8 mmol)加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 15 mL 甲苯为溶剂, 60℃ 下反应 24 h。反应结束后, 冷却至室温。抽滤, 用无水乙醚洗涤, 烘干, 得到白色固体。将上述固体溶于水中, 抽滤得到无色水溶液, 加入六氟磷酸铵, 产生大量白色沉淀, 抽滤得到白色固体, 烘干得到产物配体 L1(0.415 g, 产率为 67%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 10.17(s, 1H), 8.48(s, 1H), 8.09(t, *J*=8.7 Hz, 1H), 8.02(s, 1H), 7.93(d, *J*=8.6 Hz, 1H), 7.52(s, 1H), 7.51(s, 1H), 7.45(d, *J*=6.3 Hz, 1H), 7.41(d, *J*=8.7 Hz, 1H), 5.53(s, 2H), 4.39(t, *J*=4.8 Hz, 2H), 2.53(d, *J*=8.8 Hz, 3H)。HRMS(C₁₆H₁₅FN₃, [L1-PF₆]⁺): *m/z*=268.123 6。

1.1.4 1-(2-6-甲基吡啶)苯并咪唑-3-苄基六氟磷酸盐(L2)

合成方法与 L1 相同。(0.534 g, 产率: 80%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆): δ 10.69(s, 1H), 8.51(d, *J*=8.2 Hz, 1H), 8.18(t, *J*=7.9 Hz, 1H), 8.00(d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.89(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.80~7.68(m, 2H), 7.62(dd, *J*=16.9, 7.6 Hz, 3H), 7.42 (dq, *J*=14.0, 6.9 Hz, 3H), 5.89

(s, 2H), 2.67 (s, 3H)。HRMS: (C₂₀H₁₇FN₃, [L2-PF₆]⁺): *m/z*=318.142 1。

1.1.5 配合物[Cu(Ph-Im-flumePy)(POP)]PF₆ (P1)的合成

将配体 L1(0.413 g, 1 mmol), 双(2-苯基磷苯基)醚(POP, 0.64 g, 1.2 mmol)和铜粉(0.12 g, 2 mmol)加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 50℃ 下反应 12 h。反应结束后, 冷却至室温。用硅藻土过滤, 旋蒸溶液至 1 mL, 加入 70 mL 甲基叔丁基醚, 过滤得到黄色沉淀, 烘干, 得到黄色固体(0.59 g, 产率为 57%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.36(s, 1H), 8.10(t, *J*=8.1 Hz, 1H), 8.00(d, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.47~7.36(m, 8H), 7.28(t, *J*=6.5 Hz, 8H), 7.22~7.04(m, 11H), 6.91(s, 4H), 6.78(s, 2H), 6.70(d, *J*=7.2 Hz, 2H), 5.24(d, *J*=28.0 Hz, 2H), 1.72(s, 3H)。³¹P NMR(162 MHz, CD₂Cl₂): δ -11.55(s), -136.81(s), -141.19(s), -145.58(s), -149.97(s), -154.36(s)。HRMS(C₅₂H₄₂CuFN₃OP₂, [P1-PF₆]⁺): *m/z*=868.209 9。

1.1.6 配合物[Cu(Ph-BenIm-flumePy)(POP)]PF₆ (P2)的合成

合成方法与 P1 相同。(0.711 54 g, 产率: 67%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO): δ 8.25(d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.20~8.05(m, 2H), 7.48(t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.34(t, *J*=7.7 Hz, 9H), 7.22(dd, *J*=18.7, 7.0 Hz, 9H), 7.06(dt, *J*=26.2, 7.6 Hz, 11H), 6.92(s, 4H), 6.78(s, 2H), 6.72(d, *J*=7.4 Hz, 2H), 5.36(s, 2H), 1.90(d, *J*=23.9 Hz, 3H)。³¹P NMR(162 MHz, DMSO-d₆): δ -11.09(s), -136.78(s), -141.17(s), -145.55(s), -149.94(s), -154.33(s)。HRMS(C₅₆H₄₄CuFN₃OP₂, [P2-PF₆]⁺): *m/z*=918.225 6。

1.2 性能测试

将一定量的氮杂环卡宾配体和铜(I)配合物溶于色谱纯二氯甲烷溶液中, 置于容量瓶内稀释至刻度, 使用 UV-2584 型紫外分光光度计(扫描范围为 200~800 nm), 测定配合物的紫外-可见吸收光谱。使用 Hitachi F-4600 荧光光谱仪(Japan)测定铜(I)配合物粉末以及铜(I)配合物在 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)(10%, *w/w*)膜片中磷光发射光谱。使用荧光寿命测试仪(QuantaTaurus-Tau, Japan)测试铜(I)配合物粉末以及铜(I)配合物在 PMMA(10%, *w/w*)膜片的磷光寿命。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构表征

在 2 种咪唑盐 L1 和 L2 的 ¹H NMR 谱图上, 化

学位移 δ 分别在 10.17 和 10.63 处的吸收峰为咪唑鎓环上 NHC 的质子氢产生的,化学位移 δ 在 8.48~7 处的吸收峰为配体苯环上的氢产生,5.53 处的 2 个峰为苄基上亚甲基的氢,2.53 附近为吡啶环上甲基的氢。在合成的氮杂环卡宾配合物 **P1** 和 **P2** 的 ^1H NMR 谱图中, δ 在 10 附近处的咪唑鎓盐上的特征氢消失,其他氢峰与咪唑鎓盐上一致。 ^1H NMR 谱图分析表明,所得到的产物结构与设计的配合物结构一致。

配合物 **P1** 和 **P2** 的 ^{13}P NMR 谱图如图 3 所示。

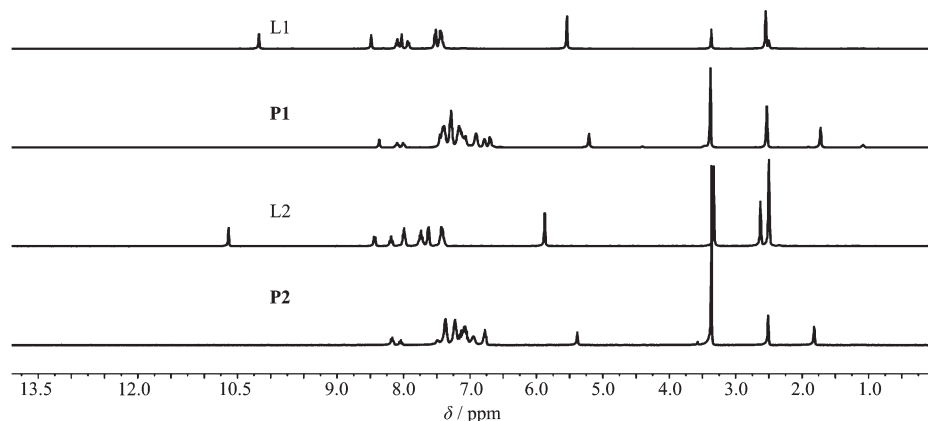


图2 配体 L1、L2 和配合物 **P1**、**P2** 的 ^1H NMR

Fig.2 ^1H NMR spectra of ligands L1, L2 and complexes **P1**, **P2**

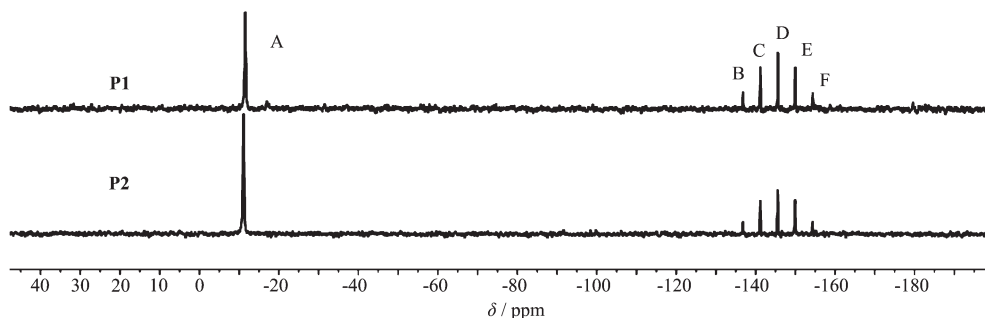


图3 配合物 **P1** 和 **P2** 的 ^{13}P NMR

Fig.3 ^{13}P NMR spectra of complexes **P1** and **P2**

2.2 紫外-可见吸收光谱性能测试

图 4 中是氮杂环配体和配合物的吸收光谱,光物理参数列于表 1 中。配合物 **P1** 和 **P2** 分别在 220~250 nm 和 260~300 nm 区间内有 2 个很强的吸收带,这 2 个吸收带与配体的吸收峰相似,因此可归属为 2 种 NHC 配体和 POP 配体的 $\pi-\pi^*$ 的电子跃迁。配合物的吸收峰与自由配体相比都发生了红移,原因可能是自由配体与金属铜形成配合物后,使整个分子中电子的离域程度增大,致使电子

图中显示每个配合物均有 6 个单峰,其中 A 为配合物中 POP 的峰,B、C、D、E、F 为 PF_6^- 中的磷分裂而成的对称峰。配合物的核磁共振磷谱中信号峰都为单峰,这说明了配合物在分子结构上有较好的对称性。另外高分辨质谱图上,在质核比 $m/z=868.209\ 9$ 和 $m/z=918.225\ 6$ 处出现明显的主离子峰,分别对应配合物 **P1** 和 **P2** 失去 PF_6^- 的相对分子质量(**P1**: 868.207 8;**P2**:918.223 4),进一步证实了配合物结构的正确性。

跃迁时需要的能量降低,使吸收峰发生红移。此外,在较低能量区域(320~380 nm)配合物呈现相对较弱的吸收肩峰,这在配体吸收光谱中没有观察到,可以归属为金属中心 Cu 到配体的电荷跃(MLCT)。另外,**P1** 的最低吸收峰在 325 nm 处,而 **P2** 的吸收峰在 335 nm 处,两者峰位置近乎相同,这表明吡啶基咪唑的共轭程度对配合物的吸收影响较小。从表 1 中可以看出,**P2** 的摩尔吸光系数大于 **P1** 的摩尔吸光系数,这表明吡啶基咪唑的共轭程度不同可能会

表 1 铜(I)配合物 **P1** 和 **P2** 的光物理数据Table 1 Photophysical data of Cu(I) complexes **P1** and **P2**

	Absorbance λ / nm ($\varepsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)	298 K						77 K	
		Powder			PMMA ^b			PMMA	
		$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	QY ^a / %	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	QY / %	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	
P1	238(2.44×10 ⁴) 276(1.25×10 ⁴) 325 (5.3×10 ³)	514	56.0	82.6	505	40.7	38.0	497	
P2	228(1.62×10 ⁴) 278(1.3×10 ⁴) 335 (8.2×10 ³)	516	50.6	49.1	508	61.0	44.2	506	

^a QY: quantum yield; ^b Mass fraction of complex in PMMA was 10%.

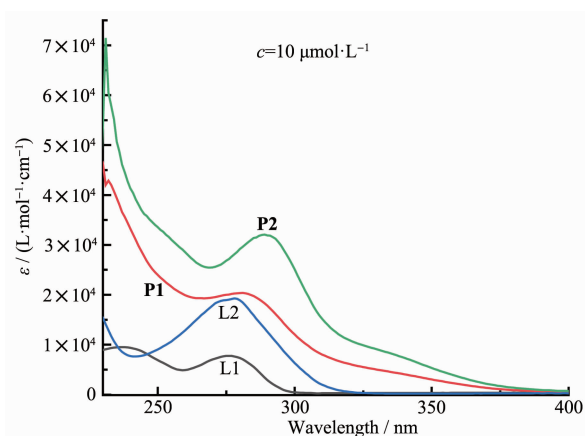


图 4 氮杂环卡宾配体和配合物的吸收光谱

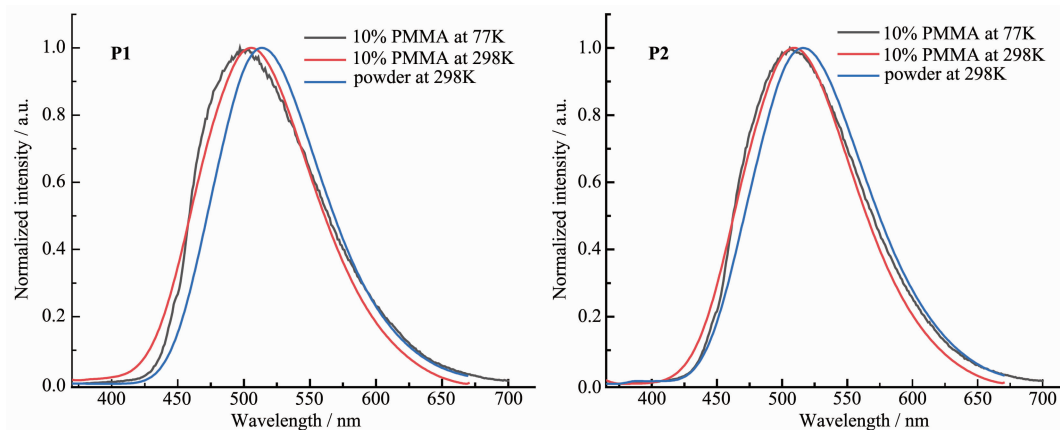
Fig.4 UV-Vis absorptions of the ligands and corresponding Cu(I) complexes in CH₂Cl₂

引起配合物摩尔吸光系数的不同。

2.3 发射光谱性能测试

卡宾配体的变化对磷光材料的发光性能也有不同程度的影响。图 5 中曲线分别是铜(I)配合物在粉末和 PMMA 膜片中(10%, w/w)的磷光发射光谱, 相关数据也列于表 1 中。配合物的发射谱图显示宽

而无精细结构的特性,这是典型的金属到配体的三重态电荷转移(³MLCT)的磷光发射。从发射光谱中可以看出 2 个配合物发射强度稍有差异,这也应该是不同共轭程度的吡啶基咪唑作用的结果。在 340 nm 激发波长下,配合物 **P1** 在粉末状态和膜片状态下的最大发射波长分别为 514 和 505 nm, 而配合物 **P2** 在粉末状态和膜片状态下的最大发射波长分别为 516 和 508 nm。与文献^[24]中报道一致,膜片表现出相似的光学特性,最大发射波长出现了几个纳米的蓝移。2 种配合物的 PMMA 膜片在 77 K 下同样表现出绿光发射,相比于 298 K 条件下有些蓝移(2~8nm), 进一步证实配合物常温下磷光发射的特性。粉末状态下,配合物 **P1** 显示了最高 82.6% 的量子发光效率。而在 PMMA 膜片中,**P1** 和 **P2** 的量子发光效率分别为 38.0% 和 44.2%, 与粉末态相比,都有所减小。相比固体状态下较强的磷光发射,在相同的激发条件下,配合物在溶液中(CH₂Cl₂ 溶液中)没有观察到发射现象。这种现象在铜配合物中已有报道^[25-26],可能和溶液中配合物较快的结构弛豫或激子的形成有关。

图 5 配合物 **P1** 和 **P2** 在粉末和 PMMA 膜片中的磷光发射光谱Fig.5 Phosphorescence emission spectra of **P1** and **P2** in powder state and in PMMA film

2.4 磷光寿命光谱性能测试

不同共轭程度的卡宾配体对配合物的发射寿命(τ)也有明显的影响。图6中曲线a、b分别是配合物 **P1** 在粉末态和 PMMA 膜片中(10%, w/w)的磷光寿命衰减曲线。曲线c、d分别是配合物 **P2** 在粉末态和 PMMA 膜片中的磷光寿命衰减曲线。配合物

P1 在粉末和 PMMA 膜片的磷光寿命分别为 56 和 40.7 μs , 而配合物 **P2** 磷光寿命分别为 50.6 和 61 μs 。粉末状态下,配合物 **P2** 的发射寿命相比 **P1** 有所减小,这可能由于 **P2** 包含共轭程度较大的苯并咪唑配体,使非辐射衰变速率增大,从而使其发射寿命减短。

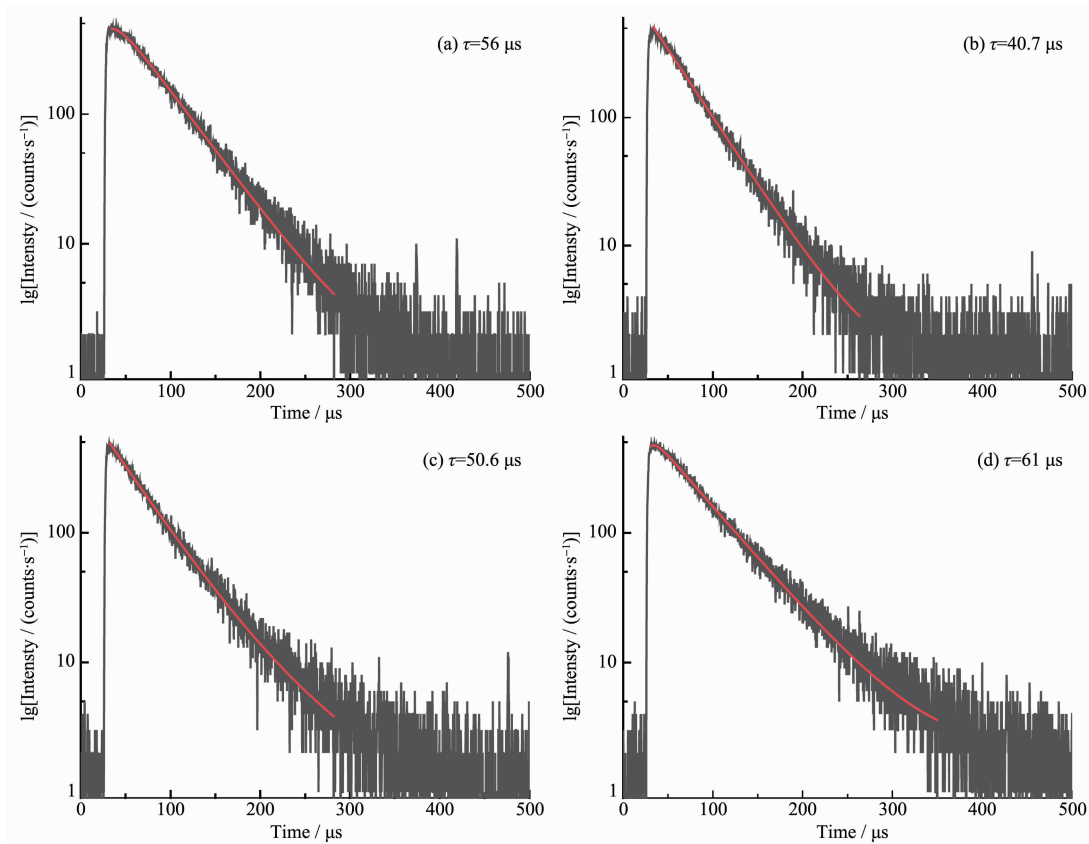


图6 配合物 **P1** 和 **P2** 在粉末 (a, c) 和 PMMA 膜片 (b, d) 中的磷光寿命衰减曲线

Fig.6 Phosphorescence lifetime decay curves of **P1** and **P2** in powder state (a, c) and in PMMA film (b, d)

3 结论

合成的四配位氮杂环卡宾铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{Ph-Im-flumePy})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**P1**) 和 $[\text{Cu}(\text{Ph-BenIm-mePy})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**P2**) 具有良好的发光性能。在 CH_2Cl_2 溶液中,配合物 **P1** 在 325 nm 处左右存在吸收峰,而 **P2** 吸收峰是在 335 nm 处左右,均为金属 Cu 到配体的电荷转移跃迁(MLCT)。配合物 **P1** 粉末状态下 514 nm 处有较强的绿光发射且激发态寿命 56 μs ,量子发光效率为 82.6%;在 PMMA(10%, w/w)膜片下 505 nm 处有发射且激发态寿命为 40.7 μs ,量子发光效率为 38.0%。配合物 **P2** 粉末状态下在 516 nm 处有较强的绿光发射且激发态寿命 50.6 μs ,量子发光效率为 49.1%;在 PMMA(10%, w/w)膜片下 508 nm

处有发射且激发态寿命为 61 μs ,量子发光效率为 44.2%。

参考文献:

- [1] Costa R D, Tordera D, Ortí E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*:16108-16118
- [2] Tao P, Zhang Y B, Zhao Q, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*: 9306-9314
- [3] Tao P, Li W L, Zhao Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*: 881-894
- [4] WU Yu-Ling(武钰铃), DU Xiao-Gang(杜晓刚), SUN Jing(孙静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30* (11):2516-2522
- [5] ZHANG Guo-Lin(张国林), CHUAI Yu-Tao(啜玉涛), GUO

- Hai-Qing(郭海清), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(物理化学学报), **2005**,**21**(12):1407-1410
- [6] Osawa M, Kawata I, Ishii R, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, **1**:4375-4383
- [7] Liu Z W, Wei F, Wang J Q, et al. *Chem. Mater.*, **2014**,**26**(7): 2368-2373
- [8] Hamze R, Peltier J L, Thompson M E, et al. *Science*, **2019**, **363**:601-606
- [9] Min J H, Zhang Q S, Sun W, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 686-693
- [10] Keller S, Constable E C, Housecroft C E, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:16593-16596
- [11] Nasr A, Winkler A, Tamm M. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, **316**:68-124
- [12] Hermann W A, Kcher C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36** (20):2162-2187
- [13] Hopkinson M N, Richter C, Schedler M, et al. *Nature*, **2014**,**510**(7506):485-496
- [14] Krylova V A, Djurovich P I, Whited M T, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:6696-6698
- [15] Krylova V A, Djurovich P I, Conley B L, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:7176-7179
- [16] Krylova V A, Djurovich P I, Aronson J W, et al. *Organometallics*, **2012**,**31**(22):7983-7993
- [17] Marion R, Sguerra F, Sauvageot E, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**(17):9181-9191
- [18] Cantuel M, Leydet Y, Jonusauskas G, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**,**252**(23/24):2572-2584
- [19] Czerwieniec R, Yu J B, Yersin H. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50** (17):8293-8301
- [20] Igawa S, Hashimoto M, Kawata I, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**:542-551
- [21] Wang Z Q, Sun X J, Fu W J, et al. *J. Lumin.*, **2018**,**204**: 618-625
- [22] Liu S B, Xu S X, Zhao F, et al. *J. Coord. Chem.*, **2017**,**70** (4):584-599
- [23] Wang J L, Liu S B, Zhao F, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2017**,**846**:351-359
- [24] Zhang Q, Zhou Q, Cheng Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**:1203-1208
- [25] Papanikolaou P, Akrivos P D, Czapik A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**,**13**:2418-2431
- [26] Chen J L, Cao X F, Wang J Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52** (17):9727-9740