



## 一种新型阳离子铱配合物的合成、 晶体结构及光物理性能测试

晏彩先, 王姿奥, 刘盛虎, 常桥稳\*\*

(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, 云南 昆明 650106)

**摘要:**以 2-(对甲基)吡啶为环金属主配体, 4, 4'-二叔丁基-2, 2'-联吡啶为辅助配体, 合成出了一种新型阳离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  ( $\text{mppy}$ =2-(对甲基)吡啶,  $\text{dtbbpy}$ =4, 4'-二叔丁基-2, 2'-联吡啶). 其结构通过元素分析、核磁共振谱、质谱、红外光谱进行了表征, 并测试了单晶结构. 研究了其光物理性能, 同时考察了它的热稳定性. 结果表明, 配合物为单斜晶系、 $P121/c1$  空间群; 它在二氯甲烷溶液中为黄绿光发射, 最大发射波长为 566 nm.

**关键词:** 阳离子型铱配合物; 发光电化学池; 磷光; 晶体结构; 光物理性能

**中图分类号:** O627.8    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0258-7971(2021)04-0746-07

基于离子型铱配合物的发光电化学池(LECs)和有机发光二极管(OLED)可以作为新型显示或者固态照明器件. 离子型铱配合物与中性铱配合物比较具有合成简单、氧化还原可逆、易提纯、溶解性好等特点. 近年来离子型铱配合物基 LECs 成为广大科研者研究的热点<sup>[1-8]</sup>.

2004 年, Slinker 等<sup>[9]</sup>制备了阳离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtp-bpy})]\text{PF}_6$ , 其中 ppy 为 2-苯基吡啶, tp-bpy 为 4, 4'-二叔丁基-2, 2'-联吡啶, 并以其为发光材料制备了第一例基于阳离子型铱配合物的发光电化学池. 2009 年, Costa 等<sup>[10]</sup>选用常用的辅助配体 2, 2'-联吡啶(bpy)和 1, 10-邻菲罗啉(phen), 合成出 2 个经典的阳离子铱配合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]\text{PF}_6$  和  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{phen}]\text{PF}_6$ , 并测试出最大发射波长分别为 590 nm 和 578 nm, 属于橙光发射. 同时发现 2 个配合物具有相同的环金属配体时, 随着辅助配体共轭程度的增加, 可实现发光波长的调节. 2009 年, 清华大学的邱勇团队<sup>[11]</sup>设计并合成出一系列含 N 杂环的 N^N 辅助配体(如: pybi, pyim 等). 该团队以 ppy 为主配体、分别以 pybi 和 pyim

为辅助配体制备出  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{pybi}]\text{PF}_6$  和  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{pyim}]\text{PF}_6$ . 并以 2 个阳离子型铱配合物作为发光层制备 LECs 器件, 获得 588 nm 的橙光发射和 556 nm 的黄光发射, 它们的最大外量子效率分别达到 6.1% 和 4.2%. 2013 年, 朱东霞等<sup>[12]</sup>在铱配合物上引入噁二唑作为 N^N 辅助配体, 设计制备出了  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{oxd}]\text{PF}_6$ , 并制备了 LECs 器件. 在外电场下, 器件最大红光发射波长为 624 nm, 色坐标为 (0.59, 0.40). 并且发现器件在 3.5 V 时, 获得 9.51% 的最大外量子效率和 13.05 cd/A 的光电效率. 2014 年, Zhang 等<sup>[13]</sup>以 ppy 和 dfppy 作为环金属主配体, 非共轭的 dppmmi 为辅助配体, 合成出了 2 个阳离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dppmmi}]\text{PF}_6$  和  $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dppmmi}]\text{PF}_6$ , 制备了蓝光 LECs. 在外电压作用下获得了 478 nm 和 498 nm 的蓝光和蓝绿光最大发射波长. 同时, 结果表明通过破坏辅助配体的共轭性, 可以调节波长峰位蓝移.

本文设计、合成了新型的阳离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2\text{dtbbpy}]\text{PF}_6$ . 具体是采用 2-(对甲基)吡啶(mppy)作为 C^N 配体, 4, 4'-二叔丁基-2, 2'-

收稿日期: 2020-12-09; 接受日期: 2021-03-30; 网络出版日期: 2021-06-29

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(2018FD141); 国家自然科学基金(21861023).

作者简介: 晏彩先(1986-), 女, 云南人, 硕士, 高级工程师, 主要研究贵金属有机化合物的合成. E-mail: ycx19860706@163.com.

\*\* 通信作者: 常桥稳(1981-), 男, 云南人, 博士, 正高级工程师, 主要研究配位化学合成. E-mail: changqiaowen@126.com.

联吡啶(dtbbpy)为 N^N 配体,阴离子为  $\text{PF}_6^-$ . 制备出的阳离子型铱配合物采用各种表征手段确认了其化学结构,并研究了它的光物理性质和热稳定性. 期望获得一种高效的发光材料,为 LECs 提供一种选择.

## 1 实验部分

**1.1 试剂与仪器** 硅胶(200~300目(0.074~0.048 mm), 青岛烟台), 乙醇、甲醇、二氯甲烷(A.R, 西陇化工股份有限公司), 六氟磷酸钾、4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(A.R, 阿拉丁),  $(\text{mppy})_4\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)$  Ir 为本实验室合成<sup>[14]</sup>.

Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker, 瑞士); VARIO EL 元素分析仪; HCT 质谱仪; NETZSCH STA449F1 STA449F1A-0292-M 型热分析仪; FTS-135 型红外光谱仪; Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪; UV-Visible Spectrophotometer 型紫外可见分光仪; 日立 F-7000 荧光分光光度计.

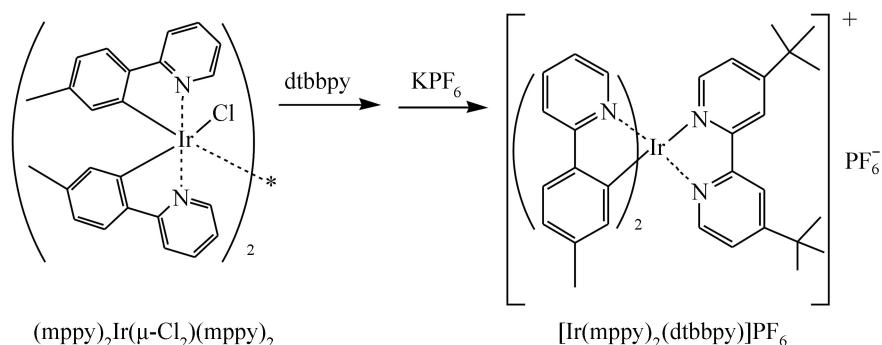


图 1 配合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic scheme of the complex

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的结构表征

**2.1.1 配合物的元素分析** 配合物的元素分析见表 1, 从表 1 中可以看出样品的测试值与理论值基本一致.

表 1 元素分析

Tab. 1 Elemental analysis

| 元素  | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 理论值 | 53.55 | 4.71 | 5.95 |
| 测定值 | 55.54 | 4.73 | 5.94 |

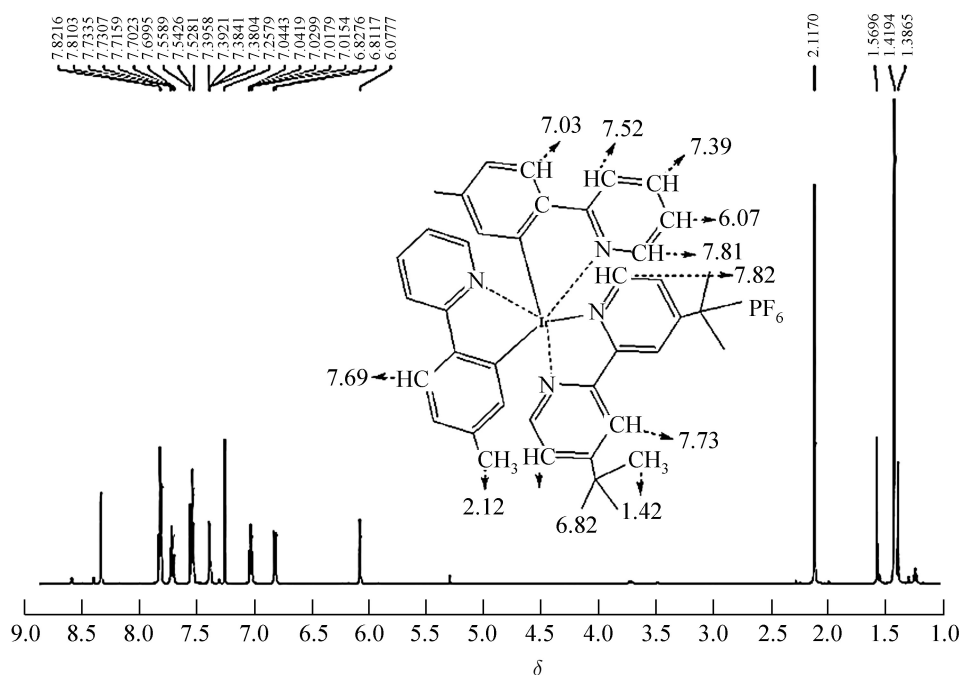
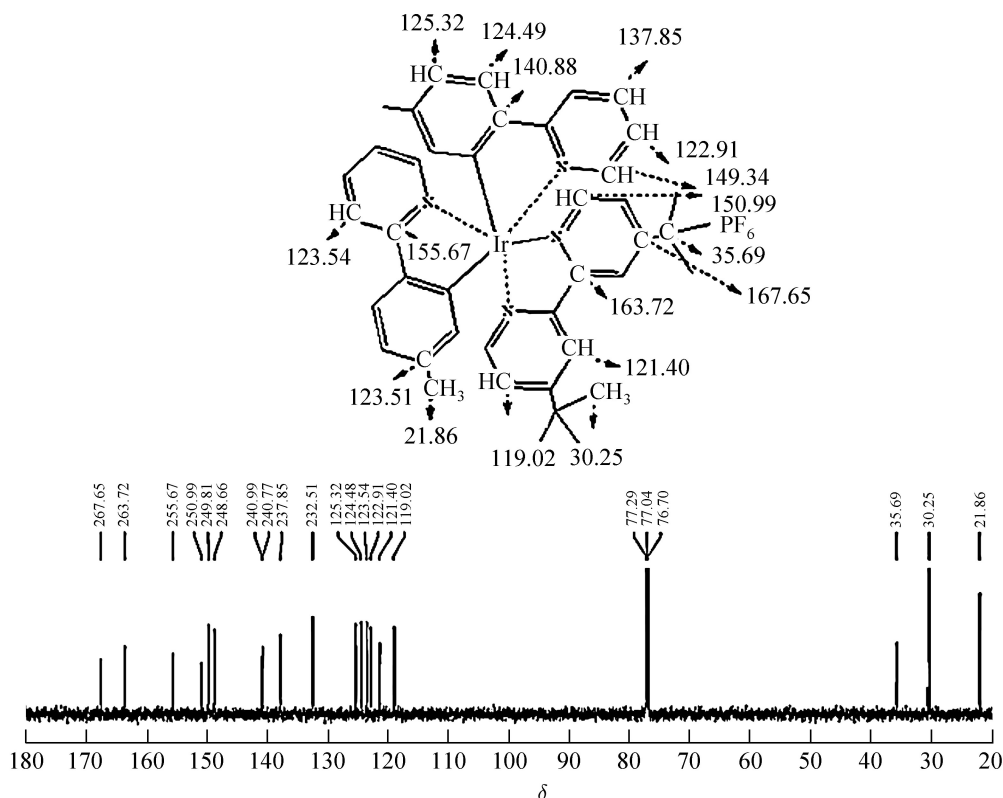
**2.1.2 配合物的核磁共振** 配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的  $^1\text{H}$  NMR(图 2)和  $^{13}\text{C}$  NMR(图 3)

**1.2 离子型配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的合成** 氩气保护下, 向 250 mL 三口瓶中加入 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(dtbbpy)(0.71 g, 2.65 mmol)、二聚体  $(\text{mppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$  (1.98 g, 1.76 mmol) 和 100 mL 混合溶剂  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1, V/V), 室温搅拌 30 min, 加热回流反应 3 h, 降至室温. 然后继续加入过量的  $\text{KPF}_6$  (4.38 g, 11.92 mmol), 继续搅拌 2 h 后, 过滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 得到粗产品. 利用硅胶柱纯化粗产品, 洗脱剂为二氯甲烷, 得到黄色固体 2.95 g, 产率 88.9%(基于  $(\text{mppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$ ).

离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  是以氯桥二聚体  $(\text{mppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$  和相应的 N^N 配体 dtbbpy 在混合溶剂中回流反应, 然后在室温下加入过量的  $\text{KPF}_6$ . 合成条件与中性铱配合物的合成相比较, 它的合成条件更加温和, 产率更高, 纯化简单. 图 1 为合成路线.

以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 图 2 中  $\delta$  为 2.12 处出现了 mppy 上的  $-\text{CH}_3$  的质子峰, 1.42 处归属于 dtbbpy 上的  $-\text{CH}_3$  的质子峰, 6.07~7.82 归属于芳环质子峰. 其他化学位移为 1.56 为溶剂峰的水峰, 7.26 是氘代氯仿溶剂峰. 图 3 中  $\delta$  为 21.86 处的吸收峰归属于 mppy 上的  $-\text{CH}_3$  的质子峰,  $\delta$  为 30.25 处的吸收峰为 dtbbpy 上叔丁基上的  $-\text{CH}_3$  的质子峰, 35.69 为叔丁基上的叔碳质子吸收峰, 77.04 为  $\text{CDCl}_3$  溶剂峰, 其余的归属于 mppy 和 dtbbpy 上的芳环质子信号, 与离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的分子结构相吻合.

**2.1.3 配合物的质谱分析**  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$  的相对分子质量为 797, 从质谱图中发现  $m/z=797$  为强质子峰, 归属于  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  峰, 与  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$  的相对分子质量一致.

图 2 配合物的 $^1\text{H}$  NMRFig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of the complex图 3 配合物的 $^{13}\text{C}$  NMRFig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the complex

2.1.4 配合物的红外光谱分析 配合物的红外光谱如图 4 所示, 图中吸收峰归属为:  $774\text{ cm}^{-1}$  是配合物苯环的间二取代,  $839\text{ cm}^{-1}$  是苯环的对位取

代;  $1066\text{ cm}^{-1}$  出现的吸收则归属  $\text{C}=\text{C}$  收缩振动, 而  $1368$ 、 $1414\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{C}-\text{H}$  收缩振动;  $1429$ 、 $1478$ 、 $1548$ 、 $1562$ 、 $1589$ 、 $1611\text{ cm}^{-1}$

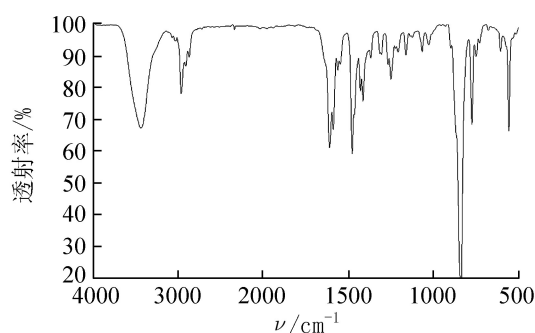


图 4 配合物的 IR

Fig. 4 IR spectra of the complex

6 处的吸收峰可以归为苯环 C=C 的吸收谱带, 而 2 870、2 909、2 965  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归为 Ar—H 伸缩振动。

2.1.5 配合物的晶体结构分析 配合物通过缓慢挥发的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液, 获得了该配合物的单晶。配合物的单晶数据利用 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪测定。CCD 衍射仪采用的是石墨单色器, Mo  $K_\alpha$  ( $\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$ ), 在  $3.507^\circ<\theta<66.576^\circ$  范围内, 收集到 73 748 和 6 801 ( $R_{\text{int}}=0.060\,6$ ) 个衍射点。用 SMART 软件获取晶胞参数, 对观测到的衍射点用 SAINT 程序进行精修。最终得到了对应的键长和键角数据和晶体学参数信息。铱配合物的对应的晶体学参数列于表 2, 部分键长和键角列于表 3, 分子结构如图 5 所示。另外, 在结构精修过程中, 铱配合物中的 C15 原子相连的甲基表现出无序状态。

离子型铱配合物结晶于单斜晶系的  $P121/c1$  空间群。如图 5 所示, 中心离子 Ir(III) 的配位几何构型为扭曲的八面体构型, 其八面体由环金属配体 mppy 的 2 个 C 原子和 2 个 N 原子, 还有辅助配体 dtbbpy 的 2 个 N 原子构成。配合物中 2 个环金属配体 mppy 采取 C, C-*cis* 和 N, N-*trans* 的排布方式。表 3 列出了铱配合物的部分键长和键角。环金属配体 mppy 的 Ir—C 键的键长分别为 0.202 2(4) nm 和 0.199 7(4) nm, 在已报道的相似配合物的键长范围内<sup>[15-16]</sup>。而环金属配体 mppy 的 Ir—N 键的键长分别为 0.204 9(3) nm 和 0.205 5(3) nm, 而辅助配体 dtbbpy 的 Ir—N 键的键长分别为 0.213 0(4) nm 和 0.212 8(4) nm, 也在文献已报道的铱配合物的键长范围内<sup>[15-16]</sup>。mppy 上的 Ir—N 键长比 Ir—C 键长要长, 说明 Ir—C 键的存在使得铱配合物更稳定。同时 dtbbpy 上的 Ir—N 键的键长要比 mppy 的 Ir—N 键要长, 这主要是 2-苯基吡啶配位上的反馈

表 2 配合物的晶体结构参数

Tab. 2 Crystal structure parameters of the complex

| 分子式                                             | $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{IrN}_4\cdot\text{F}_6\text{P}$             |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 相对分子质量                                          | 941.98                                                                                 |
| 空间群                                             | $P121/c1$                                                                              |
| 晶系                                              | 单斜晶系                                                                                   |
| $T/\text{K}$                                    | 149.99                                                                                 |
| $\lambda/\text{nm}$                             | 0.154 178                                                                              |
| $\alpha/(\circ)$                                | 90                                                                                     |
| $\beta/(\circ)$                                 | 104.666 0 (10)                                                                         |
| $\gamma/(\circ)$                                | 90                                                                                     |
| $a/\text{nm}$                                   | 1.213 99 (4)                                                                           |
| $b/\text{nm}$                                   | 1.802 82 (6)                                                                           |
| $c/\text{nm}$                                   | 1.821 59 (6)                                                                           |
| $V/\text{nm}^3$                                 | 3.856 8 (2)                                                                            |
| $Z$                                             | 8                                                                                      |
| $F(000)$                                        | 1880                                                                                   |
| $D(\text{calcd})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$ | 1.622                                                                                  |
| 吸收系数/ $\text{mm}^{-1}$                          | 7.650                                                                                  |
| 反射收集                                            | 73 748                                                                                 |
| 独立衍射                                            | 6 801 [ $R_{\text{int}}=0.060\,6$ ]                                                    |
| $\theta/(\circ)$                                | 3.507 ~ 66.576<br>-14 $\leq h \leq$ 14<br>-21 $\leq k \leq$ 21<br>-21 $\leq l \leq$ 21 |
| 指数范围                                            |                                                                                        |
| GOF on $F^2$                                    | 1.123                                                                                  |
| $R_1, wR_2(\text{all data})$                    | 0.043 6, 0.113 9                                                                       |
| $R_1, wR_2[I>2\sigma(I)]$                       | 0.044 9, 0.115 6                                                                       |

键和 C 原子强电子作用导致的。还有在配合物中, N(4)—Ir(1)—C(33)、N(4)—Ir(1)—C(21)、N(4)—Ir(1)—N(1)、N(3)—Ir(1)—N(1) 和 N(1)—Ir(1)—C(21) 的键角分别是 80.39(16)°、92.12(15)°、94.06(14)°、92.99(13)° 和 95.09(16)°, 这些键角低于或高于理想的 90°, C(33)—Ir(1)—N(1) 的键角为 173.59(15)°, 键角低于理想的 180°, 进一步说明 Ir(III) 处于一个不规整的八面体中心, 与图 5 中的晶体结构一致。

目标产物通过以上测试分析结果均证实了产物即为  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 。

2.2 配合物的热稳定性 OLED 发光过程是一个

表 3 配合物的主要键长和键角

Tab. 3 Selected bond lengths and angles of the complex

| 键名              | 键长 / nm     | 键名                      | 键角 / (°)    |
|-----------------|-------------|-------------------------|-------------|
| Ir (1) — C (21) | 0.199 7 (4) | N (4) — Ir (1) — C (33) | 80.39 (16)  |
| Ir (1) — N (2)  | 0.212 8 (4) | N (4) — Ir (1) — C (21) | 92.12 (15)  |
| Ir (1) — C (33) | 0.204 9 (3) | N (4) — Ir (1) — N (1)  | 94.06 (14)  |
| Ir (1) — N (4)  | 0.205 5 (3) | N (1) — Ir (1) — C (21) | 95.09 (16)  |
| Ir (1) — N (1)  | 0.213 0 (4) | N (3) — Ir (1) — N (1)  | 92.99 (13)  |
| Ir (1) — N (4)  | 0.204 9 (3) | C (33) — Ir (1) — N (1) | 173.59 (15) |

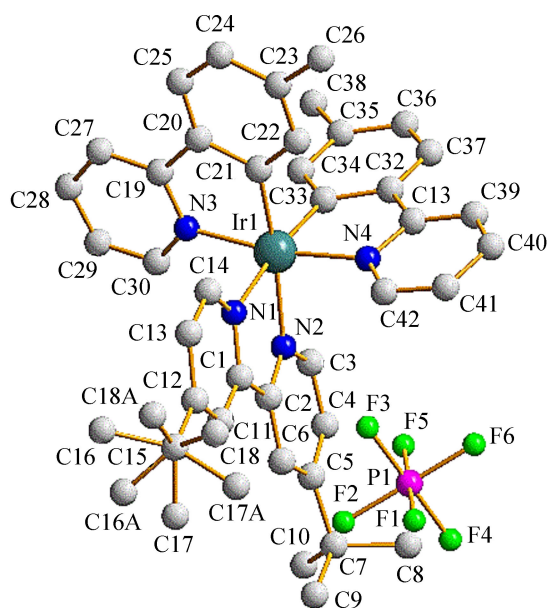
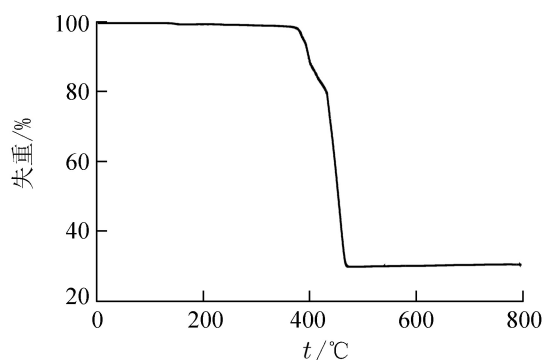


图 5 配合物的分子结构(氢原子省略)

Fig. 5 Molecular structure of the complex (note: Hydrogen atoms are omitted)

放热过程, 器件放出的热量有可能导致有机层发生结晶、聚集等, 这会使器件性能大幅度下降, 所以有机层的热稳定性对于器件的效率和寿命是很重要的因素之一. 我们为了研究铱配合物的热稳定性, 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为参比, 升温速率 10 K/min, 在氮气氛围下, 测定铱配合物在 100 ~ 800 °C 的热重曲线. 铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的热重分析如图 6. 研究表明铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  具有很好的热稳定性, 分解初始温度为 388 °C (对应的质量损失为 5%). 铱配合物良好的热稳定性, 预测着具有很好的真空蒸镀和成膜性能, 从而提高器件寿命和效率.

**2.3 配合物的光物理性能分析** 如图 7 所示, 室温下配合物在 200 ~ 300 nm 处有强的吸收峰, 这主要是配体自旋允许的  $\pi\text{-}\pi^*$  跃迁; 而大于 300 nm 的

图 6 氮气气氛下  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的热重(TG)曲线Fig. 6 TG curves of  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  in nitrogen atmosphere

低能区有弱的吸收光谱主要是<sup>1</sup>MLCT(单线态金属到配体电荷转移), <sup>3</sup>MLCT(三线态金属到配体电荷转移), <sup>1</sup>LLCT(单线态配体到配体电荷转移), <sup>3</sup>LLCT(三线态配体到配体电荷转移)跃迁, 这些与已报道的离子型铱配合物类似<sup>[17-19]</sup>. 而铱原子自身具有旋轨耦合作用, 使自旋禁阻的<sup>3</sup>LLCT, LL(<sup>3</sup> $\pi\text{-}\pi^*$ )和<sup>3</sup>MLCT跃迁变得允许, 并与<sup>1</sup>MLCT跃迁混合发出强的磷光吸收. 一般情况下, 对于多数离子型铱配合物而言<sup>3</sup>LLCT, LL(<sup>3</sup> $\pi\text{-}\pi^*$ )和<sup>3</sup>MLCT三个激发态对样品的发光性能都有一定的贡献<sup>[20-21]</sup>. 室温下, 配合物在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中发出强烈的黄绿光, 发射波长为 566 nm. 从图 8 中我们发现配合物展示了一个宽但没有精细结构的发射, 铱配合物中<sup>3</sup>MLCT 或<sup>3</sup>LLCT 跃迁在辐射过程中占主导地位<sup>[21-21]</sup>.

### 3 结论

(1) 以  $(\text{mppy})_4\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}$ 、dtbbpy 和  $\text{KPF}_6$  为原料, 制备出了一种新型离子型铱配合物  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ . 经过各种测试手段确认所得产物为目标产物.

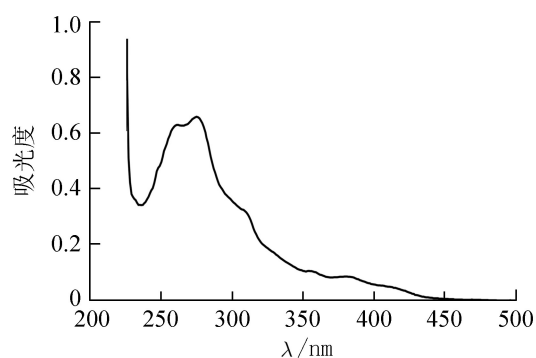


图 7  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的紫外吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectrum of  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$

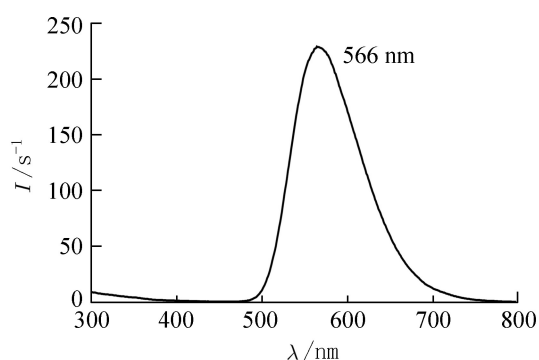


图 8  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  的荧光光致光谱

Fig. 8 Photoluminescence spectra of  $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$

(2) 获得了目标产物的晶体数据。结果为单斜晶系、 $P121/c1$  空间群, 铱原子位于一个畸变的八面体中心。

(3) 测试了目标产物的热稳定性, 发现温度为  $388\text{ }^\circ\text{C}$  时其配合物失重为 5%, 说明它具有很好的热稳定性。

(4) 测试了目标产物的紫外-可见吸收光谱和荧光光致发光光谱, 结果表明, 它在常温下最大发射位于  $566\text{ nm}$  处, 发射强烈的黄绿光。

## 参考文献:

- [1] Slinker J D, Gorodetsky A A, Lowry M S, et al. Efficient yellow electroluminescence from a single layer of a cyclometalated iridium complex[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(9): 2 763-2 767. DOI: 10.1021/ja0345221.
- [2] 晏彩先, 李杰, 常桥稳.  $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})]^+\text{PF}_6^-$  铱配合物的合成、晶体结构及光物理性能测试 [J]. 功能材料与器件学报, 2019, 25(2): 117-123.  
Yan C X, Li J, Chang Q W. Synthesis, crystal structure and light-physical properties of  $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})]^+\text{PF}_6^-$  complex[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2019, 25(2): 117-123.
- [3] Mirco G C, Andreas H, Hans U G. Evidence for strong mixing between the LC and MLCT excited states in bis(2-phenylpyridinato- $C^2, N'$ )(2, 2'-bipyridine) iridium(III)[J]. *Inorg Chem*, 1993, 32(14): 3 088-3 092. DOI: 10.1021/ic00066a020.
- [4] Su H C, Fang F C, Hwu T Y, et al. Highly efficient orange and green solid-state light-emitting electrochemical cells based on cationic  $\text{Ir}^{\text{III}}$  complexes with enhanced steric hindrance[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(6): 1 019-1 027. DOI: 10.1002/adfm.200600372.
- [5] Zhao Q, Yu M X, Shi L X, et al. Cationic iridium(III) complexes with tunable emission color as phosphorescent dyes for live cell imaging[J]. *Organometallics*, 2010, 29(5): 1 185-1 091.
- [6] 晏彩先, 晏廷玺, 李杰, 等.  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$  的合成、表征及光物理性能研究 [J]. 贵金属, 2019, 40(2): 39-44. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0676.2019.02.007.  
Yan C X, Yan T X, Li J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ [J]. *Precious Metals*, 2019, 40(2): 39-44.
- [7] Wang P, Luo N Z, Song X Z, et al. Anchoring a sulfonate group to an electron-transporting molecule by an alkyl chain and its use as the counter anion in a phosphorescent cationic iridium complex[J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(4): 246-253. DOI: 10.1002/cplu.201700411.
- [8] Tamayo A B, Garon S, Sajoto T, et al. Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescent devices[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(24): 8 723-8 732. DOI: 10.1021/ic050970t.
- [9] Slinker J D, Gorodetsky A A, Lowry M S, et al. Efficient yellow electroluminescence from a single layer of a cyclometalated iridium complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 126(9): 2763-2767.
- [10] Costa R D, Ortí E, Bolink H J, et al. Archetype cationic iridium complexes and their use in solid-state light-emitting electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(21): 3 456-3 463. DOI: 10.1002/adfm.200900911.
- [11] He L, Qiao J, Duan L, et al. Toward highly efficient solid-state white light-emitting electrochemical cells: Blue-green to red emitting cationic iridium complexes with imidazole-type ancillary ligands[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(18): 2 950-2 960. DOI: 10.1002/adfm.200900723.
- [12] Zhang J, Zhou L, Al-Attar H A, et al. Efficient light-emitting electrochemical cells (LECs) based on ionic iridium(III) complexes with 1, 3, 4-oxadiazole ligands [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(37): 4 667-4 677.

- [13] Zhang F L, Ma D X, Duan L, et al. Synthesis, characterization, and photophysical and electroluminescent properties of blue-emitting cationic iridium(III) complexes bearing nonconjugated ligands[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(13): 6 596-6 606. DOI: [10.1021/ic5001733](https://doi.org/10.1021/ic5001733).
- [14] 何沛林, 晏彩先, 郑萍, 等. 双[2-(对甲基)吡啶]乙酰丙酮合铱的合成及结构表[J]. *贵金属*, 2015, 36(2): 44-48. DOI: [10.3969/j.issn.1004-0676.2015.02.009](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-0676.2015.02.009).  
He P L, Yan C X, Zheng P, et al. Synthesis and characterization of [2-(p-tolyl)pyridine]<sub>2</sub>Ir(III)(acetylacetonate)[J]. *Precious Metals*, 2015, 36(2): 44-48.
- [15] Hu T, Duan L, Qiao J, et al. Stable blue-green light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with phenylpyrazole as the cyclometalated ligands[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(10): 1 948-1 955. DOI: [10.1016/j.orgel.2012.06.005](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.06.005).
- [16] Qiang J Y, Xu Y Q, Tong B H, et al. Synthesis, characterization, luminescence properties, and DFT calculation of a cationic cyclometalated iridium(III) complex with fluorine-containing phenylquinoliny and 2, 2'-bipyridine ligands[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 394: 184-189. DOI: [10.1016/j.ica.2012.08.002](https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.08.002).
- [17] Zhang F L, Li W L, Wei D L, et al. Solution-processed organic light-emitting diodes based on a blue-emitting cationic iridium(III) complex using 2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine as ancillary ligand[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2016, 453: 115-121.
- [18] Xu W J, Liu S J, Sun H B, et al. FRET-based probe for fluoride based on a phosphorescent iridium(III) complex containing triarylboron groups[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(21): 7 572-7 581. DOI: [10.1039/c1jm00071c](https://doi.org/10.1039/c1jm00071c).
- [19] Shan G G, Zhu D X, Li H B, et al. Creation of cationic iridium(III) complexes with aggregation-induced phosphorescent emission (AIPE) properties by increasing rotation groups on carbazole peripheries[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40(12): 2 947-2 953. DOI: [10.1039/c0dt01559h](https://doi.org/10.1039/c0dt01559h).
- [20] Dumur F, Nasr G, Wantz G, et al. Cationic iridium complex for the design of soft salt-based phosphorescent OLEDs and color-tunable light-emitting electrochemical cells[J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(10): 1 683-1 694. DOI: [10.1016/j.orgel.2011.06.014](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.06.014).
- [21] Sunesh C D, Ok S, Mathai G, et al. Electroluminescent properties of yellow light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex and the effect of ionic liquids incorporation in an active layer[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 553: 530-534.

## Synthesis, crystal structure and light-physical property of a novel cationic iridium (III) complex

YAN Cai-xian, WANG Zi-ao, LIU Sheng-hu, CHANG Qiao-wen\*\*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive

Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, Yunnan, China)

**Abstract:** A new cationic iridium (III) complex: [Ir(mppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> (mppy=2-(4-methylphenyl)pyridine, dtbbpy=4, 4'-ditert-butyl-2, 2'-bipyridine) was successfully synthesized with pyridine compound as cyclometalated ligand and 4, 4'-ditert-butyl-2, 2'-bipyridine as auxiliary ligands. Its structure was characterized by elemental analysis, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C), MS and FT-IR, and the structure of single crystal was tested. Photophysical property of this complex and its thermal stability were investigated. The results show that the complexes were monoclinic crystal system and P121/c1 spatial group. A strong yellow-green emission at 566 nm was observed in photoluminescence absorption spectra of the compound.

**Key words:** cationic iridium (III) complexes; light-emitting electrochemical cells; phosphorescence; crystal structure; light-physical property