



三角形配位构型碘化亚铜配合物的合成、结构与性质

王亚君, 宋 莉

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 对两个新颖的碘化亚铜配合物 $\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (配合物 1, $2-(\text{Dpp})\text{bp}$ = 二(二苯基膦)联苯) 和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物 2, $\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)$ = 三(3-甲氧基苯基)膦) 的合成、晶体结构和性质进行了研究。配合物 1 和配合物 2 分别表现为单核、双核碘化亚铜配合物的结构类型。在配合物 1 和 2 的晶体结构中, 亚铜原子都表现为不同寻常的近乎平面的三角形配位构型, 推测其原因可能是由于膦配体较大的空间位阻效应所致。两配合物都表现了良好的热稳定性, 双核配合物 2 的热稳定性优于单核配合物 1。配合物 1 和 2 的紫外-可见吸收主要来自膦配体的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收跃迁, 配合物 1 和 2 的能隙值分别为 3.58、3.21 eV, 说明配合物 1 和 2 均属于半导体。

关键词: 碘化亚铜; 配合物; 膦配体; 三角形配位构型

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0544-07

Syntheses, structures and properties of cuprous iodide complexes of triangle coordination geometry

WANG Yajun, SONG Li

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The syntheses, structures and properties of two new cuprous iodide complexes, $\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ ($2-(\text{Dpp})\text{bp}$ = 2-(diphenylphosphino)-biphenyl) and $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)$ = tri(3-methoxyphenyl)phosphine) were studied. The complex 1 ($\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$) and complex 2 showed structural styles of mononuclear and dinuclear cuprous iodide, respectively. In the crystal structures of complexes 1 and 2, cuprous atoms showed unusual near-planar triangle coordination geometry. This may be because of large steric-hindrance effect of phosphine ligand. The two complexes presented good thermal stability, and the thermal stability of dinuclear complex 2 was better than that of mononuclear complex 1. The UV-Vis absorption of the complexes 1 and 2 mainly came from the $\pi-\pi^*$ electron transfer of the phosphine ligands. The band gaps of complexes 1 and 2 were 3.58 eV and 3.21 eV, respectively, indicating that the complexes belong to semiconductors.

Key words: cuprous iodide; complex; phosphine ligands; triangle coordination geometry

0 引言

金属有机配合物材料在有机发光二极管、化学传感器和发光电化学池等方面展现出引人注目的应

用前景^[1-3]。目前所研究的金属有机配合物材料主要集中于铱、铂等贵金属配合物,但由于这些贵金属来源稀少,价格昂贵,有毒性,这些问题极大地限制了其应用和发展^[1-3]。因此,探索开发新型的金属有

收稿日期: 2019-02-15 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16B030009); 浙江理工大学 521 人才计划

作者简介: 王亚君(1992-), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要从事配合物功能材料方面的研究。

通信作者: 宋 莉, E-mail: songli@zstu.edu.cn

机配合物材料具有重要意义。一价铜配合物材料具有廉价、低毒且环境友好等优点,特别是其中的碘化亚铜类配合物材料,表现出丰富的结构类型和优良的光学性能,受到越来越多的关注^[4-6]。

碘化亚铜类配合物材料是亚铜原子、卤素原子与其他有机或无机配体协同组装所形成的一类特殊的金属有机配合物材料。按照结构类型,碘化亚铜配合物可以分为单核、双核、三核、四核配合物等结构类型。其中,单核的碘化亚铜配合物中只含有一个铜原子,这种单核结构类型主要集中在不含卤素的离子型亚铜配合物中,在碘化亚铜配合物中发现相对较少^[7-8]。Ohara 等^[7]合成了一系列单核卤化亚铜配合物 $[\text{CuX}(4\text{-Mepy})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $4\text{-Mepy} = 4\text{-甲基吡啶}$),研究发现: Br 原子、 I 原子表现出较明显的空间位阻效应,使得氮配体的构象发生改变,其中亚铜原子表现为四元配位的四面体配位构型。Anastasiadou 等^[8]以 2,2,5,5-四甲基咪唑啉-4-硫酮作为氮配体,以三苯基膦或三邻甲苯基膦为膦配体,与卤化亚铜组装得到了一系列单核配合物。在配合物的晶体结构中,当膦配体为三苯基膦时,配合物中的亚铜原子均以四元配位的扭曲四面体构型存在。而当膦配体为三邻甲苯基膦时,亚铜原子表现为三元配位的近平面三角形构型。在双核卤化亚铜配合物的研究中发现,最常见的结构类型为 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型配合物,同时也有 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2]$ 和 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_3]$ 型配合物^[9-11]。Leitl 等^[11]报道了一系列 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型的卤化亚铜配合物,其中包括 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})(\text{PNMe}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) 和 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{PNPy}_2)_2]$ 型配合物。在这些 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型配合物的晶体结构中,铜原子均采用了四面体配位构型。三核碘化亚铜配合物由于其亚稳性,报道的相对较少。Chen 等^[12]报道了若干 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-dpmt})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{dpmt} = 2,5\text{-双}[(\text{二苯基膦})\text{甲基}]\text{噻吩}$)三核亚铜配合物,其结构特征表现为通过一个三桥联和两个二桥联的卤素原子形成的梯形结构。在目前已经报道的碘化亚铜配合物中,研究最多的是具有四核结构类型的亚铜配合物。其中,最典型的是 $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{py})_4$ 类及其相关配合物,在这些四核碘化亚铜配合物中,亚铜原子都是采用四面体配位构型,且存在明显的铜-铜间相互作用,对配合物的光学性质有较大的影响^[13-15]。

在碘化亚铜配合物的结构中,亚铜原子的配位模式主要表现为三角形配位构型、四面体配位构型等。其中,四面体配位构型是亚铜原子主要的配位

构型,而刚性的平面三角形配位构型较为少见。据已报道的研究^[16-17]发现,亚铜原子采用四面体配位构型时,其配位构型在配合物的激发态容易发生畸变,畸变为平面四边形的配位构型,在畸变的过程中,会以热能的形式损耗掉较多能量,从而造成荧光量子产率降低等问题。而当亚铜原子采用刚性的三角形配位构型时,其配位构型在配合物的激发态不容易发生畸变,能量损耗较少,这对于亚铜配合物材料在有机发光二极管等方面的应用,具有重要的影响作用。因此,如何通过设计合成,调控碘化亚铜配合物的配位中心,组装具有三角形配位构型的碘化亚铜类配合物,具有重要的意义。

本文采用具有较大空间位阻的膦配体,与碘化亚铜组装,拟设计合成出两个具有三角形配位构型的碘化亚铜配合物,即 $\text{CuI}[2\text{-(Dpp)bp}]_2$ (配合物 1, $2\text{-(Dpp)bp} = \text{二}[(\text{二苯基膦})\text{联苯}]$) 和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物 2, $\text{TPP}(\text{o-OCH}_3) = \text{三}[(3\text{-甲氧基苯基})\text{膦}]$),并对配合物的合成、晶体结构以及性质进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验操作都是在空气中进行的,实验所需试剂都是分析纯试剂,没有做进一步处理。实验所需的主要试剂及其来源见表 1。

表 1 实验所需主要试剂及其来源

试剂名称	纯度/%	生产厂家
碘化亚铜	99	阿拉丁试剂有限公司
乙腈	98~99	天津市科密欧化学试剂有限公司
二(二苯基膦)联苯	98	安耐吉试剂有限公司
三(3-甲氧基苯基)膦	98	安耐吉试剂有限公司

1.2 实验仪器

X-射线单晶衍射是在 293 K 条件下,经 Rigaku Mercury CCDX-射线进行衍射数据收集,Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$,单晶数据的解析在 SHELXTL-91 (Version5.1) 程序包中完成^[18]。配合物的红外吸收光谱是在尼高 Avatar 370 红外-可见光谱仪上利用 KBr 压片法测定的。热重分析是在惰性气体氮气的氛围保护下,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,在 Pyris Diamond 量热仪上对系列配合物进行 TGA 测定。配合物中 C、H、N 元素的含量测定在 Elementar vario MICRO V3.1.0 的元素分析仪上执行。室温下,使用 Shimadzu UV-2450 分光光度计对各配体和配合物的液体紫外-可见吸

收进行测试。同样使用 Shimadzu UV-2450 光谱仪,以无水 BaSO_4 作为参比样品,对配合物的紫外-可见漫反射进行测定,利用 Kubela-Munk 吸收与反射公式^[19]对测试数据进行处理,最终配合物的能隙值(Eg)可通过 Origin 作图得到。

1.3 实验方法

配合物 1($\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$)的合成:称取 CuI (0.019 g, 0.1 mmol)溶解在 6 mL 乙腈中,配体 2-(Dpp)bp (0.068 g, 0.2 mmol)溶解在 6 mL 乙腈中,待到完全溶解后,合并两种溶液,稍搅拌过滤,得几乎无色澄清溶液,于室温下静置挥发,24 h 后析出白色块状晶体 0.026 g,产率 30.08%,以 CuI 计。元素分析($\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{CuI}$) 计算值: C, 66.48%; H, 4.42%。实验值: C, 66.25%; H, 4.48%。IR (KBr pellet): 3052m, 1893w, 1820w, 1478m, 1460s, 1433s, 1310w, 1246w, 1163w, 1090m, 1070w, 1008w, 914w, 747vs, 692vs, 515vs, 495s, 444m/cm。

配合物 2($\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$)的合成:称取 CuI (0.019 g, 0.1 mmol)溶解在 5 mL 乙腈中,配体 $\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)$ (0.035 g, 0.1 mmol)溶解在 4 mL 乙腈和 4 mL 二氯甲烷中,待到完全溶解后,合并两种溶液,90 °C 条件下回流搅拌 30 min,恢复至室温后,过滤得几乎无色澄清溶液,于室温下静置挥发,24 小时后析出白色块状晶体 0.054 g,产率 51.15%,以 CuI 计。元素分析($\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$) 计算值: C, 46.91%; H, 4.03%; N, 1.24%。实验值: C, 46.82%; H, 3.88%; N, 1.35%。IR (KBr pellet): 3052m, 3019m, 2957m, 2939m, 2834m, 1591s, 1567m, 1542m, 1497vs, 1458m, 1244vs, 1058s, 1024s, 797s, 744s, 699s, 642m/cm。

1.4 X-射线结晶学

配合物 1 和 2 的数据都是在 293 K 条件下,经 Rigaku Mercury CCD 进行衍射数据收集,利用 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$)。晶体结构都是使用直接法解析,利用全矩阵最小二乘法精修,利用 SHELXTL 软件包解析晶体结构,所有的非氢原子都是在精修过程中设置为各向异性,氢原子都是按照理论模式加氢^[18]。配合物 1 和 2 的结晶学数据都列于表 2 中,部分具有代表性的键长列于表 3 中,键角都列在表 4 中。

两个配合物均为新化合物,配合物 1 和 2 的晶体学数据均以 CIF 的形式存储于剑桥晶体学结构

数据库,编号为配合物 1:CCDC-1897460,配合物 2:CCDC-1897468。这些数据可以在 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> 免费获取。

表 2 配合物 1 和 2 的晶体学数据

参数	配合物 1	配合物 2
化学式	$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{CuI}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$
晶系	monoclinic	orthorhombic
空间群	$\text{C}2/c$	Pnma
a/nm	1.22942(13)	1.08496(5)
b/nm	1.68382(13)	2.75688(10)
c/nm	1.97593 (17)	1.51943(7)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	99.560(9)	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
体积/ nm^3	4.0336(6)	4.5448(3)
Z	4	4
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.428	1.647
R_1	$R_1 = 0.0352$	$R_1 = 0.0345$
$wR_2(I > 2\sigma(I))^a$	$wR_2 = 0.0727$	$wR_2 = 0.0836$

注: $R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ 。

表 3 配合物 1 和 2 的部分键长

键名(配合物 1)	键长/nm	键名(配合物 2)	键长/nm
I1-Cu1	0.25567(7)	I1-Cu1	0.25855(6)
Cu1-P1	0.22738(9)	I2-Cu1	0.25866(6)
P1-C1	0.1831(4)	I2-Cu1A	0.26599(9)
		Cu1-P1	0.22265(10)

表 4 配合物 1 和 2 的部分键角

键名(配合物 1)	键角/ $^\circ$	键名(配合物 2)	键角/ $^\circ$
P1-Cu1-P1A	134.22(5)	Cu1-I1-Cu1A	61.91(2)
P1-Cu1-I1	112.89(3)	Cu1-I2-Cu1A	61.88(2)
		P1-Cu1-I2	124.62(3)
		P1-Cu1-I1	122.20(3)
		I1-Cu1-I2	112.882(19)
		I1-Cu1-Cu1A	59.043(11)
		I2-Cu1-Cu1A	59.058(11)

注:配合物 1 中对称码 A: 1-X, +Y, 3/2-Z; 配合物 2 中对称码 A: +X, 1/2-Y, +Z。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的晶体结构分析

配合物 1 属于单斜晶系,空间群为 $\text{C}2/c$ 。晶体学数据见表 2,部分键长数据见表 3、键角数据见表 4。两个具有较大空间位阻效应的二(二苯基膦)联苯配体,与 CuI 组装形成具有三元配位方式的单核

亚铜配合物。晶体结构和晶胞结构如图1所示,其中,铜原子与两个磷配体的磷原子以及一个碘原子配位,形成平面三角形的配位构型, Cu1 原子、I1 原子、P1 原子与 I1A 原子所在的平面方程为 $11.516x - 9.897z = -1.6649$ 。其主要的键长 Cu(1)-I(1) 0.25567(2) nm, Cu(1)-P(1) 0.22738(2) nm, 与其他已报道的碘化亚铜配合物相近, 属于正常的键长范围

内^[7-8]。键角 I(1)-Cu(1)-P(1) 为 $112.89(3)^\circ$, P(1)-Cu(1)-P(1A) 为 $134.22(5)^\circ$, 与三角形配位构型的理论值 120° 有一定偏差, 这可能是由于磷配体的空间位阻较大, 造成配位中心的配位构型发生扭曲现象。图1(b)为配合物1的晶胞结构图, 图中可见, 相邻分子间以近乎平行的方式堆积, 每个晶胞中含有四个配合物分子。

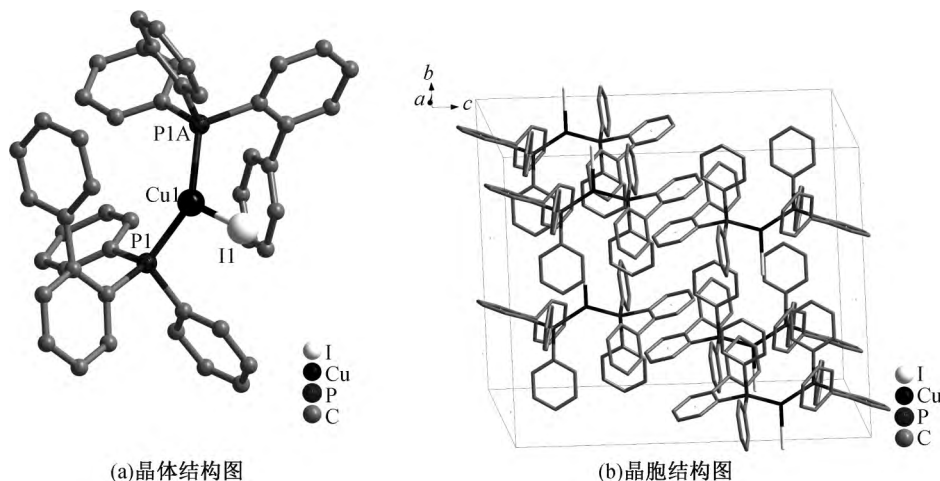


图1 配合物1的晶体结构图和晶胞结构图

在配合物1的分子堆积结构中, 相邻配体之间存在二面角为零的苯环平面, 苯环平面之间的距离为 0.42150(3) nm, 说明不存在明显的 $\pi-\pi$ 堆积相互作用。在配合物1中所存在的分子间作用力如图2所示, 由于磷配体本身含有一个联苯基团, 相邻磷配体苯环上的氢到联苯上的苯环的距离为 0.32451(2) nm, 说明存在明显的 C-H π 分子间作用力, 有利于分子的稳定堆积^[20]。

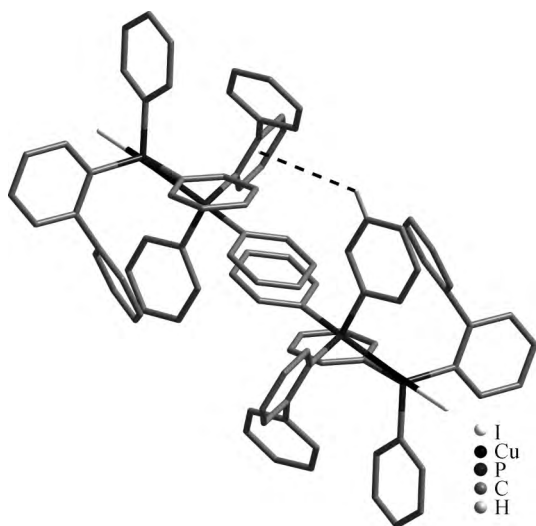


图2 配合物1中的分子间作用力图

配合物2属于正交晶系, 空间群为 Pnma, 表2中列出了配合物2的晶体学数据, 其主要的键长数

据列于表3中, 键角数据列于表4中。图3是配合物2的晶体结构图和晶胞结构图, 如图3(a)所示, 由于邻位甲氧基取代的三苯基膦具有较大的位阻效应, 配合物2中的亚铜原子采取了三元配位的配位模式。其主要的键长 Cu-P 和 Cu-I 键长与已经报道的双核碘化亚铜配合物的键长接近, 均在合理的范围内^[9-11]。键角 P(1)-Cu(1)-I(1) ($122.20(3)^\circ$), I(2)-Cu(1)-P(1) ($124.62(3)^\circ$) 与 I(1)-Cu(1)-I(2) ($112.882(19)^\circ$) 接近标准的键角 120° , 说明形成了以亚铜原子为中心的近乎平面的三角形配位构型。Cu1 原子、I1 原子、I2 原子和 P1 原子所在的平面方程是 $9.559x - 8.747y - 5.331z = 1.1660$ 。Cu(1)···Cu(2) 之间的距离为 0.26593(1) nm, 小于两个铜原子的范德华半径之和 (0.280 nm), 说明存在明显的铜-铜金属间相互作用力, 这增强了配合物结构的稳定性。

配合物2的晶胞结构图显示, 配合物2的每个晶胞中含有四个配合物分子。由于磷配体的甲氧基位阻效应较为明显, 在配合物2中不存在 $\pi-\pi$ 堆积相互作用。图4是配合物2的分子间作用力图。如图4所示, 磷配体苯环上的氢原子与相邻分子磷配体上的苯环之间的距离为 0.30554(1) nm, 说明存在明显的 C-H··· π 分子间作用力, 这使得分子间堆积地更为紧密^[21]。

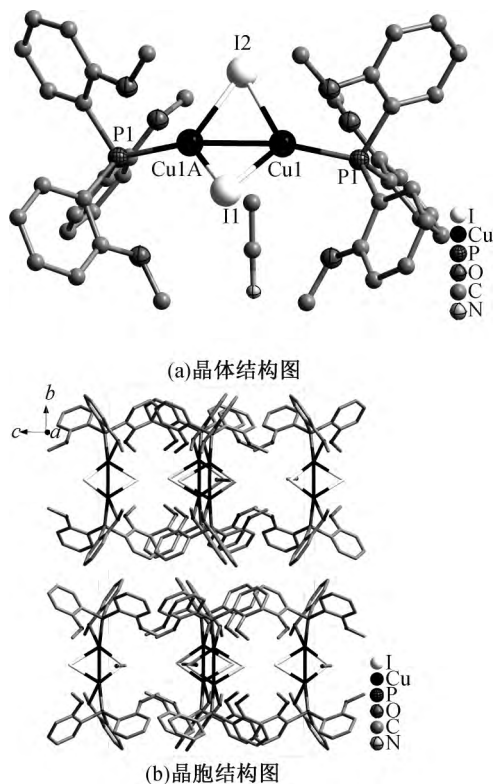


图3 配合物2的晶体结构图和晶胞结构图

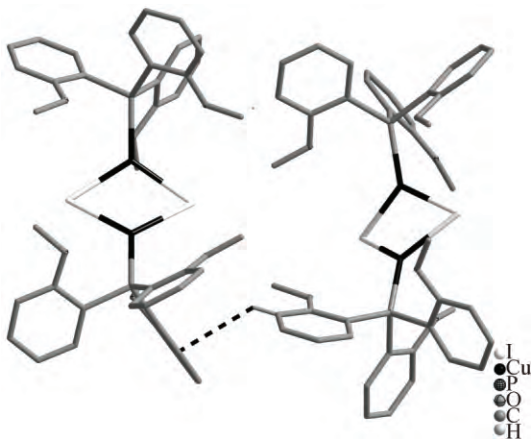


图4 配合物2的分子间作用力图

2.2 配合物1和2的热稳定性分析

为了解配合物1和2的热稳定性,对配合物1和2进行了热重分析(图5)。配合物1一直稳定至180℃,由此开始失去有机配体,直至320℃,配合物分子中心骨架坍塌,最终剩余物质为CuI,其含量为20.9%(计算值为22.0%)。配合物2在208℃之前有逐渐的小幅度失重,可以归因为溶剂分子CH₃CN的失去,实验失重值为4.1%,与理论值3.7%基本吻合。此后配合物稳定至270℃,由此有机膦配体开始分解,至367℃配体分解完全,剩余物质为CuI,其含量为35.5%(计算值为35.2%),由此之后的失重可归因于CuI的分解。由热稳定性分

析可见,配合物2作为双核碘化亚铜配合物,其热稳定性优于单核碘化亚铜配合物1。

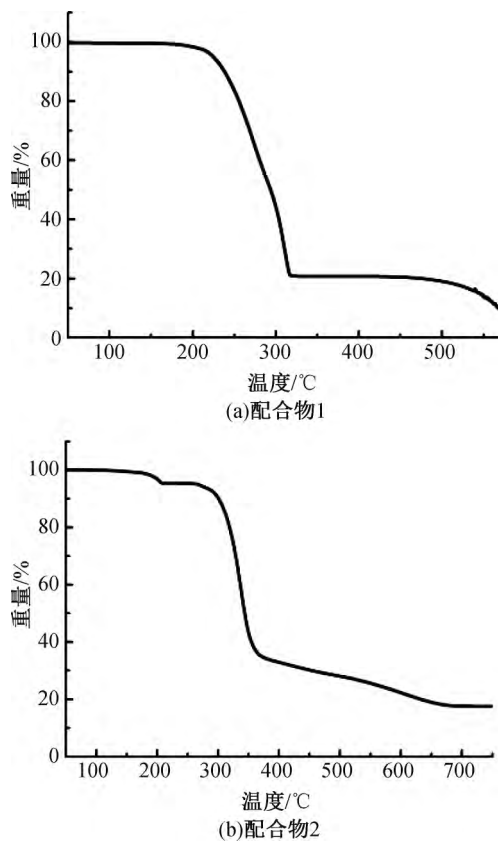


图5 配合物1,2的热重分析图

2.3 配合物1和2的液体紫外-可见吸收光谱分析

为了解配合物对紫外-可见光的吸收情况,而且配合物1和2在二氯甲烷中均表现出良好的溶解性,在室温下,对两个配合物及含磷配体在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱图进行了测定(浓度 $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L,如图6)。配合物1的主要吸收峰位于232 nm和277 nm,与膦配体二(二苯基膦)联苯配体的紫外可见吸收峰类似,推测配合物1的紫外-可见吸收应来源于膦配体内部的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收跃迁。在配合物2的紫外-可见吸收谱图中,存在两个主要吸收峰,位于228 nm和287 nm,与膦配体的紫外-可见吸收峰类似,因此推测配合物2的紫外-可见吸收来自于膦配体内部的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收跃迁^[21]。

2.4 配合物的固体紫外-可见漫反射光谱分析

以无水硫酸钡做参照,对配合物1和2进行了固体紫外-可见漫反射测试。利用Kubelka-Munk函数^[19]推导处理光谱数据,分别得到 $F(R)^2$ 与光子能量关系图,然后利用外推法可得到配合物的不同能隙值(E_g)。由图7可知,配合物1和2的能隙值分别为3.58 eV, 3.21 eV,说明配合物1和2都属于半导体。与同时含有含氮配体、含膦配体的碘

化亚铜配合物相比,配合物1和2均只含有磷配体

参与配位, E_g 值相对较大^[11]。

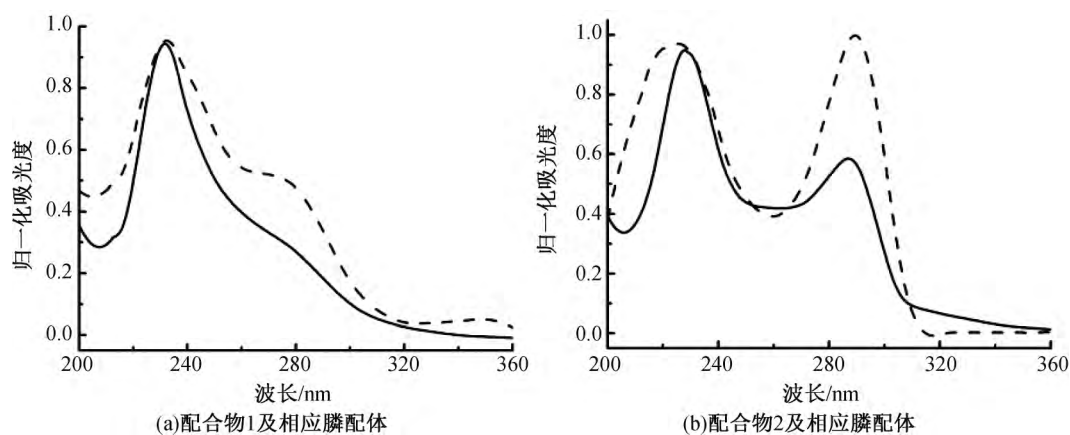


图6 配合物1, 2以及相应磷配体的紫外-可见吸收谱图($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

注:图中实线表示配合物,虚线表示磷酸体。

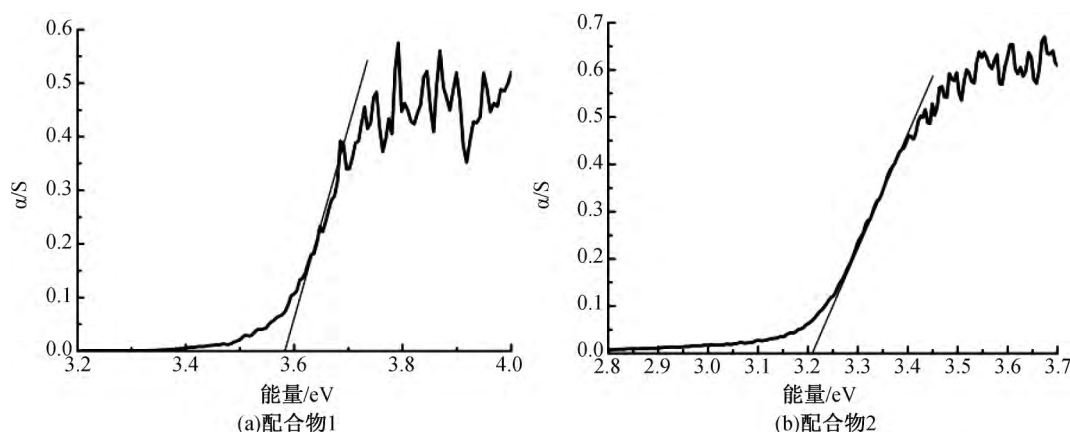


图7 配合物1和2的紫外-可见漫反射谱图

3 结论

本文合成了两个新颖的具有三角形配位构型的碘化亚铜配合物 $\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (配合物1) 和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物2), 配合物1和2分别表现为单核和双核碘化亚铜配合物的结构类型。在配合物1和2的晶体结构中,亚铜原子都采用了不同寻常的近乎平面三角形的配位构型,其原因可能是磷配体较大的空间位阻,阻碍了亚铜原子更高配位数的形成。在配合物1和2的分子堆积过程中,都存在明显的 $\text{C-H} \cdots \pi$ 分子间作用力,这有利于配合物分子的稳定。配合物1和2都表现了良好的热稳定性,尤其是配合物2。配合物2作为双核配合物,其热稳定性优于单核配合物1。配合物1和2的紫外-可见吸收光谱表明,配合物的紫外可见吸收主要来源于磷配体内部的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子吸收跃迁。配合物1和2的能隙值分别为 3.58、3.21 eV,属于能隙值相对较大的碘化亚铜配合物,

说明配合物1和2属于半导体。研究表明碘化亚铜类配合物表现出丰富的结构类型,亚铜原子作为配位中心,具有多变的配位构型。通过改变磷配体空间位阻的方法可以有效调控配位中心的配位构型,后续碘化亚铜配合物结构调控研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 初国强,王子君,刘星元,等. 有机电致发光现状和发展趋势[J]. 光机电信息, 2001, 18(8): 14-19.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [3] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer[J]. Applied Physics Letters, 1989, 55(15): 1489-1491.
- [4] Hsu C W, Lin C C, Chung M W, et al. Systematic investigation of the metal-structure photophysics relationship of emissive d10-complexes of group 11 elements: The prospect of application in organic light

- emitting devices[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(31): 12085-12099.
- [5] Chi Y, Chou P T. Transition—metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications [J]. Chemical Society Reviews 2010, 39(2): 638-655.
- [6] Fujisawa K, Noguchi Y, Miyashita Y, et al. Mononuclear and binuclear copper(I) complexes ligated by bis(3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) methane: Insight into the fundamental coordination chemistry of three-coordinate copper(I) complexes with a neutral coligand[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(25): 10607-10623.
- [7] Ohara H, Ogawa T, Yoshida M, et al. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper(I) complexes based on ligand exchange reactions by N-heteroaromatic vapours[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(11): 3755-3760.
- [8] Anastasiadou D, Psomas G, Lalia-Kantouri M, et al. Copper(I) halide complexes of 2, 2, 5, 5-tetramethyl-imidazolidine-4-thione: Synthesis, structures, luminescence, thermal stability and interaction with DNA[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 68: 241-250.
- [9] Maini L, Braga D, Mazzeo P P, et al. Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(2): 531-539.
- [10] Ananthnag G S, Edukondalu N, Mague J T, et al. Copper and palladium complexes of 2—(diphenylphosphino)-N, N-dimethylbenzylamine and its selenide derivative [J]. Polyhedron, 2013, 62: 203-207.
- [11] Leitl M J, Kühle F R, Mayer H A, et al. Brightly Blue and Green Emitting Cu(I) dimers for Singlet Harvesting in OLEDs [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(46): 11823-11836.
- [12] Chen B L, Mok K F and Ng S C. Synthesis, crystal structures and dynamic NMR studies of novel trinuclear copper(I) halide complexes with 2, 5-bis [(diphenylphosphino)-methyl]thiophene[J]. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1998, 91(17): 2861-2866.
- [13] de Angelis F, Fantacci S, Sgamellotti A, et al. Electronic transitions involved in the absorption spectrum and dual luminescence of tetranuclear cubane [Cu₄I₄(pyridine)₄] cluster: A density functional theory/time-dependent density functional theory investigation[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(26): 10576-10584.
- [14] Kitagawa H, Ozawa Y and Toriumi K. Flexibility of cubane—like Cu₄I₄ framework: Temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] in two polymorphic crystalline states [J]. Chemical Communications, 2010, 46(34): 6302-6304.
- [15] Perruchas S, Tard C, Le Goff X F, et al. Thermochromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(21): 10682-10692.
- [16] Chen A H, Meng S C, Zhang J F, et al. Syntheses, structural, theoretical studies and thermal behaviors of two luminous copper(I) halide complexes of dipyrrodo [3, 2-f; 2, 3-h]-quinoxaline [J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1050: 15-20.
- [17] Ohara H, Kobayashia A, Kato M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(46): 17317-17323.
- [18] Sheldrick G M. SHELXS—97, Program for crystal structure solution [CP]. Gottingen: University of Göttingen, 1997.
- [19] Cao G, Rabenberg L K, Nunn C M, et al. Formation of quantum—size semiconductor particles in a layered metal phosphonate host lattice [J]. Chemistry of Materials, 1991, 3(1): 149-156.
- [20] Gholivand K, Farshadfer K, Roe S M, et al. Structural and photophysical characterization of mono— and binuclear Cu(I) complexes based on carbohydrazones: A combined experimental and computational study[J]. CrystEngComm, 2016, 18(16): 2873-2884.
- [21] Zhang K, Zhang D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2014, 124(17): 341-348.

(责任编辑:唐志荣)