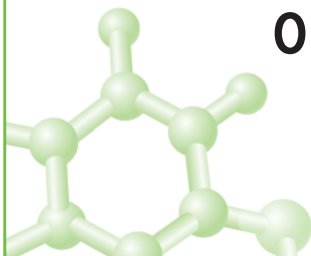


d^6 금속 착체를 이용한 광전이 스핀 선택 규칙 극복: 이리듐 착체의 삼중항 광기능성



유영민 | 경희대학교 정보전자신소재공학과, odds2@khu.ac.kr

서론

광자 (photon) 의 응용 범위는 센서, 광메모리와 같은 정보의 표시와 저장뿐만 아니라 태양광 소자 및 광산화환원 촉매 등 에너지 전환을 두루 포함한다. 이러한 응용은 광자를 흡수하여 생성된 분자의 전자 여기 상태에서부터 기인하는 다양한 광물리/광화학 현상에 기반 하는데, 일반적으로 이러한 전자 전이는 시스템 전체의 스핀 변화를 수반하지 않는다.¹⁾ 이는 라포르테의 규칙 (Laporte rule)과 같은 전자 전이의 스핀 선택성으로 규정되며, 일반적으로 바닥 상태 분자에서는 광자 흡수에 의하여 단일항 여기 상태 (singlet

excited state)만 생성된다.

스핀 선택성은 삼중항 여기 상태 (triplet excited state)로부터 확보할 수 있는 상온 인광 및 긴 엑시톤 확산 특성 같은 다양한 광기능성의 이용을 제한한다. 이러한 스핀 선택성을 극복할 수 있는 분자군으로 이리듐, 백금과 같은 큰 원자 번호의 중심 금속을 포함하는 전이 금속 착체가 고려된다. 이들 분자에서는 스핀궤도결합 (spin-orbit coupling)을 통하여 고효율의 여기 상태 향간 교차 (intersystem crossing)가 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 광흡수에 의해 삼중항 여기 상태로의 직접 전이가 가능하다.

다양한 전이 금속 착체 가운데 고리금속화 (cyclometalated) 이리듐 착체가 삼중항 여기 상태의 광기능성을 극대

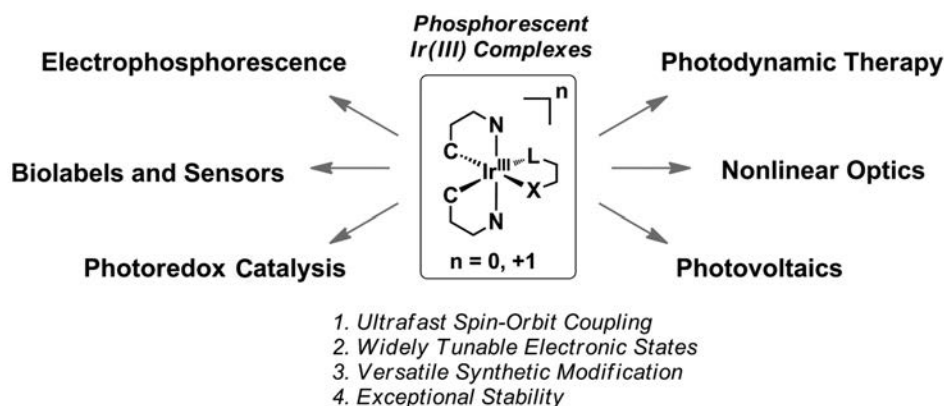


그림 1. 고리금속화 이리듐 착체의 광기능성

화하는 데 가장 적합하다. 이미 이전 연구를 통하여 고리금속화 이리듐 착체의 삼중항 광기능성은 다양한 응용성을 가질 수 있다는 것이 제시되었다. 일례로 전기 발광 소자의 효율을 최대 4배 증진시키는 전기인광 (electrophosphorescence),²⁾ 생체 시편의 자발광 (autofluorescence)을 획기적으로 감소시킬 수 있는 시분해 바이오 이미징,³⁾ 넓은 범위의 여기 상태 산화/환원 전위 조절을 통해 전자 전달을 극대화할 수 있는 광산화환원 촉매,⁴⁾ 엑시톤 확산 거리를 증대시켜 우수한 전자 생성 효율을 기대할 수 있는 태양광전지,⁵⁾ 광흡수에 의해 활성산소종 농도 조절을 유도하는 광동역학적 치료⁶⁾ 등, 여러 분야에 성공적으로 응용되어 삼중항 광전자 특성의 가능성이 확장되었다[그림 1].

이러한 특징적인 광기능성은 이리듐과 리간드 사이의 고리금속화 결합이 허용하는 폭넓은 분자 구조 조절성과 결합되어, 보다 우수한 특성을 위한 합성적 접근을 가능케 한다. 일반적으로 고리금속화 이리듐 착체는 세 개의 이배위자 (bidentate) 리간드를 가진다[그림 2]. 이 때 리간드와 이리듐 간 고리 형태의 금속화 결합이 형성되고, 이를 통해 호모 (HOMO)가 이리듐의 d -오비탈과 리간드의 π -오비탈에

비편재화 된다. 때문에 금속-리간드 간 (metal-to-ligand), 그리고 리간드 내 (ligand-centered)의 특징적인 다중 전자 전이가 유도될 수 있다. 이리듐 원자에 의해 제공되는 스핀 궤도결합은 광흡수에 의해 단일한 여기 상태와 더불어 삼중항 금속-리간드 전하 이동 상태 ($^3\text{MLCT}$, triplet metal-to-ligand charge-transfer transition state)로의 전자 전이를 가능케 하여 복잡한 UV-vis 흡수 밴드를 보이게 한다. 뿐만 아니라 단일한 여기 상태는 스핀궤도결합을 통해 매우 빠른 항간 교차를 거쳐 삼중항 여기 상태로 전환된다.⁷⁾ 결국 고리금속화 이리듐 착체에서는 광흡수에 의해 100% 효율의 삼중항 여기 상태 형성이 가능하다. 보통 삼중항 여기 상태는 에너지가 다른 세 개의 하위 상태 (substate)를 가지는데, 이 중 가장 높은 에너지의 하위 상태가 상위의 단일항 상태와 섭동 (mixing)하여 단일항 바닥 상태로의 발광 전이(인광)를 이루어 낸다.

이러한 복잡한 여기 상태 거동에도 불구하고, 고리금속화 이리듐 착체는 삼중항의 효율적인 광기능성을 이끌어내는 데 최적의 분자군으로 평가 받는다. 이는 강한 고리금속화 결합으로부터 기인하는 구조적 안정성과, 여기 상태 산화/환원 가역성과 더불어, 예측 가능한 리간드 구조 조절과 이를 통한 광범위한 특성 조절이 가능하기 때문이다. 무엇보다도 매우 큰 일전자 스핀궤도결합 상수($\zeta_c = 3909 \text{ cm}^{-1}$)는 100% 효율로 삼중항 여기 상태를 이용할 수 있게 해준다.⁸⁾ 따라서 고리금속화 이리듐 착체에 기반한 삼중항 광기능성의 모색은 기존 광전자 분자 연구에 획기적인 대안을 제시할 수 있을 것이라 기대된다. 본 총설에서는 고리금속화 이리듐 착체의 삼중항 광기능성 연구 중 최근 높은 관심을 받고 있는 바이오 이미징, 유기 태양광 전지, 광산화환원 촉매 및 전기인광소자 응용의 기본 원리를 소개한다.

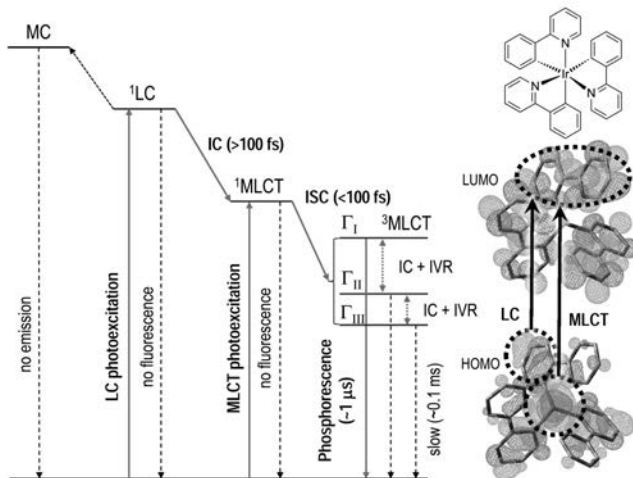


그림 2. 고리금속화 이리듐 착체의 여기 상태 광거동 [MC, 금속 내 전이 상태 (metal-centered state); LC, 리간드 내 전이 상태 (ligand-centered transition state); IC, 내부 전환 (internal conversion); MLCT, 금속-리간드 전하이동 전이 상태 (metal-to-ligand charge-transfer transition state); ISC, 항간 교차 (intersystem crossing); IVR, 분자 내 진동 완화 (intramolecular vibrational relaxation)]

본론

(1) 바이오 이미징

고리금속화 이리듐 착체는 기존 형광 기반 바이오 이미징에 존재하던 자발광을 원천적으로 제거할 수 있는 기회를 제공한다. 생체 시편의 자발광은 NADH 등 생체 내 존재하

는 다양한 형광 물질에 기인하는데, 이들 형광의 발광 수명은 약 100 ns 이하로 수 μ s인 이리듐 착체의 상온 인광 수명에 비해 짧다. 따라서 광여기 후 일정 지연 시간을 포함하여 인광을 획득하면 자발광을 피할 수 있다. 고리금속화 이리듐 착체는 이러한 시분해 이미징 능력과 더불어 바이오 이미징 응용에 요구되는 다양한 요건을 두루 만족한다. 즉, 우수한 상온 인광 양자 효율, 근적외선 영역까지 조절 가능한 인광색, 광여기 빔과의 간섭을 최소화할 수 있는 큰 스토크스 이동 (Stokes shift), 전하 및 친수/친유성 등의 물리적 특성 조절성, 우수한 광학/전기화학적 안정성, 여기 상태 분자 간 상호 작용을 최소화할 수 있는 구 형태의 분자 구조, 배위 구조 조절의 가능성 및 다중 발광이 가능한 리간드 조합 특성 등이 이에 포함된다.

이러한 우수한 광기능성에 기반을 두어 최근 다양한 인광 기반 세포 염색 물질이 개발되었다(그림 3). 특히, 리간드 구조 조절의 확장성은 미토콘드리아, 세포핵, 골지체, 세포

막, 리소솜, 소포체 등 세포 내 소기관의 선택적 인광 염색을 가능케 하였다.⁹⁾ 이들 인광 기반 세포 소기관 염색 물질은 특징적인 금속-리간드 전하 이동 전이 (MLCT transition)로부터 기인하는 인광 거동 변화를 통해 발광 강도 뿐만 아니라, 발광색 변화 등의 보조적인 세포 소기관 염색 가능성을 확보할 수 있게 한다.

인광 세포 염색과 더불어 생체 내 물질을 선택적으로 인식하여 인광 시그널링을 내는 센서의 개발도 최근 이루어지고 있다. 대표적인 예가 인광 기반 산소 센서이다. 암세포는 비이상적 이화 작용에 의해 산소 농도가 정상 세포에 비해 낮다. 인광을 내는 삼중항 여기 상태는 산소 분자에 의해 소광되는 특성을 보이기 때문에, 인광 센서를 이용하면 암세포의 선택적 탐지가 가능하다.¹⁰⁾ 이와 더불어 광유발 전자 전달 (photoinduced electron transfer) 등 여기 상태 광물리 거동 조절에 따르는 인광 변화를 이용하여 생체 내 아연 이온,^{3,11)} 구리(II) 이온,¹²⁾ 크롬(III) 이온¹³⁾ 검출을 위한 센

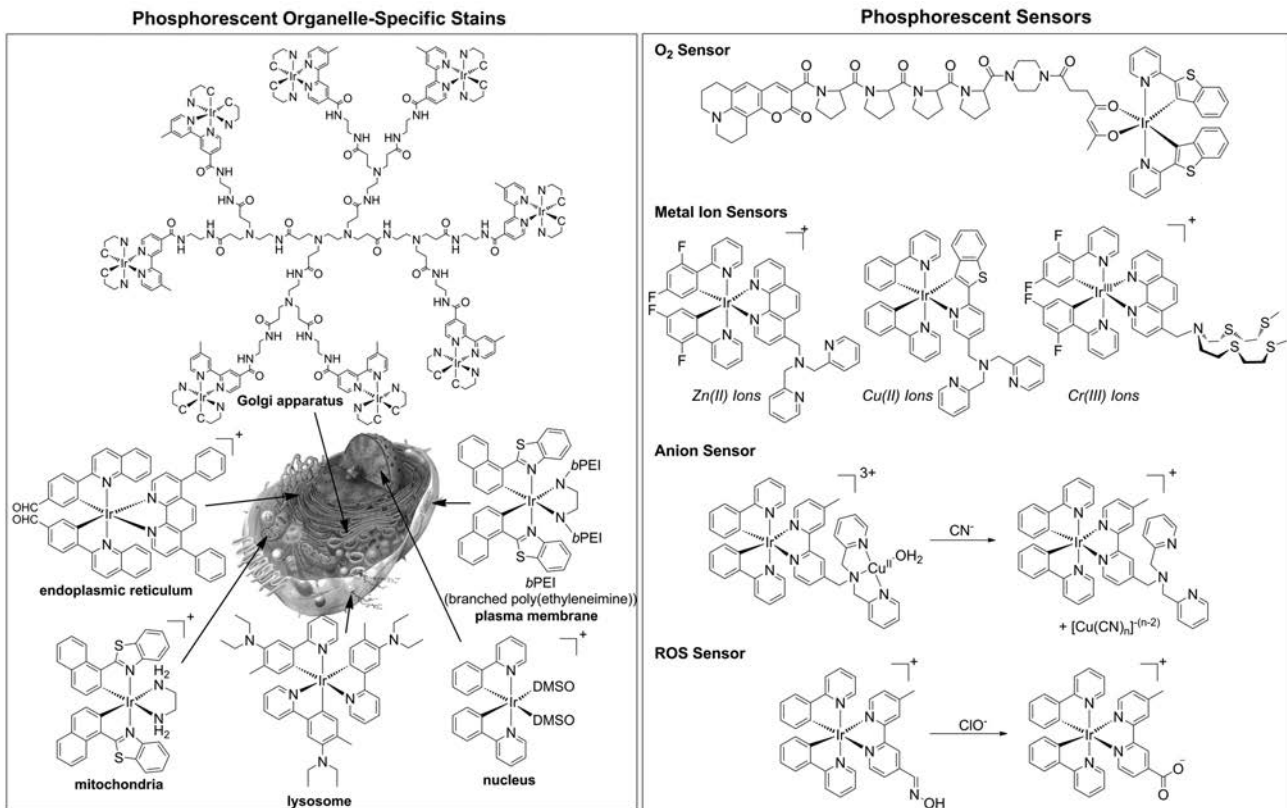


그림 3. 인광 특성 이리듐 착체를 이용한 바이오 이미징

서가 개발되었으며, CN^- ,¹⁴⁾ F^- ¹⁵⁾와 같은 음이온, 하이포아염 소산염 (hypochlorite)¹⁶⁾ 등의 활성산소종 센서 등이 보고된 바 있다.

(2) 유기 태양광 전지

태양광의 흡수로 형성된 엑시톤으로부터 전하를 생성하는 유기 태양광 전지는 유연 소자 구조로의 적용이 가능할 뿐만 아니라, 염료 구조 조절 통하여 광에너지 전환 효율을 최적화할 수 있는 장점이 있다. 이러한 유기 태양광 전지의 구조는 일반적으로 ITO 등의 투명 전극과 금속 전극 사이에 태양광 흡수와 전하 분리를 유도하는 활성층이 포함되는 다층 형태이다. 유기 태양광 전지의 광에너지 전환 효율을 결정짓는 요소에는 여러 가지 인자가 존재하는데, 태양광의 효과적인 흡수와 생성된 엑시톤을 얼마나 효과적으로 전하 분리층까지 도달시키는지의 여부가 최종적인 전하 생성에 결정적인 영향을 끼친다. 태양광 흡수 정도를 증진시키기 위한 방편으로 그 동안 좁은 밴드 갭 에너지를 가지는 다양한 유기 분자, 고분자 물질군이 개발되었다. 그러나 이들 물질은 광흡수에 의해 짧은 수명을 가지는 단일항 엑시톤 (singlet exciton) 만을 형성하기 때문에, 엑시톤이 PCBM과 같은 전하 분리 유도 물질까지 온전하게 확산되는 데 한계가 있다[그림 4].

이러한 단점을 극복하기 위해 단일항 엑시톤 대신 긴 수명의 삼중항 엑시톤을 전하 생성에 사용하려는 연구가 시도되고 있다. 동일한 확산 계수 조건에서 엑시톤의 확산 거리는 수명에 비례하기 때문에, 삼중항 엑시톤은 보다 높은 확률로 전하 분리층에 도달하여 전하를 생성할 수 있다. 때문에 고리금속화 이리듐 착체를 활성층으로 직접 사용하는 방안이 제시될 수 있겠으나, 가시광선 영역의 낮은 흡광 계수로 인해 우수한 효율로 직접 엑시톤을 형성하는 데 한계가 따른다. 대신 좁은 밴드 갭 에너지의 유기 고분자에 도핑되어 광흡수 후 생성된 고분자의 단일항 엑시톤을 삼중항으로 전환하는 분자 간 삼중항 엑시톤 유도 (분자간 스핀궤도결합)의 역할을 기대할 수 있다. 실제로 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene))에 5 wt %의 고리금속화 이리듐 착체를 도핑하여 광에너지 전환 효율을 80% 향상시킨 예가 있다.¹⁷⁾ 이 소자에 외부 자기장을 인가하면서 광전류 크기를 측정한 결과, 고리금속화 이리듐 착체에 의하여 고분자의 삼중항 엑시톤 또는 삼중항 폴라론 쌍 (polaron pair)의 형성이 비약적으로 향상되었음을 확인할 수 있었다. 유사한 효율 향상은 여러 태양광 전지 구조에서 일관되게 나타난다.^{18,19)} 이는 이리듐 착체에 의한 분자 간 스핀궤도결합 효과 또는, 여기 상태 고분자에서 이리듐 착체로의 단일항 간 에너지 전이→이리듐

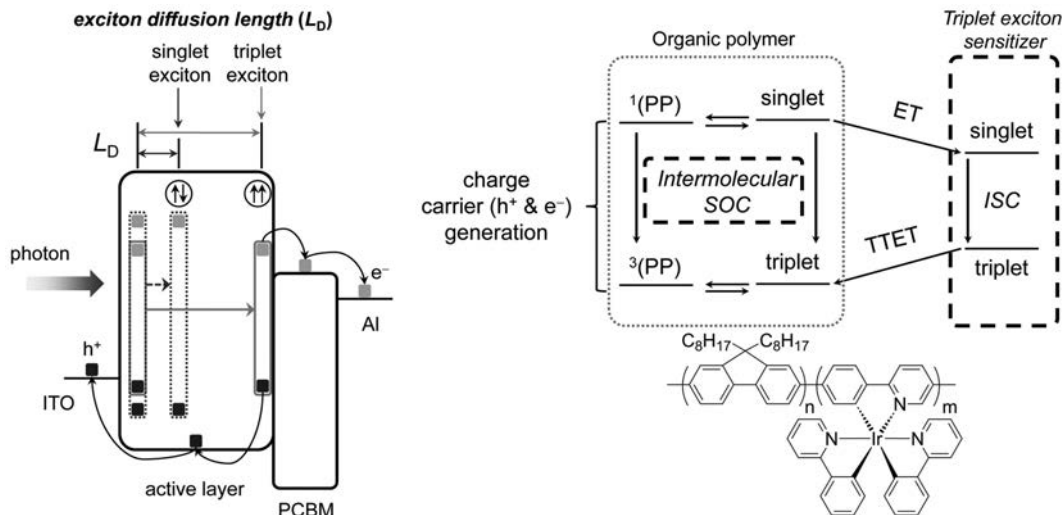


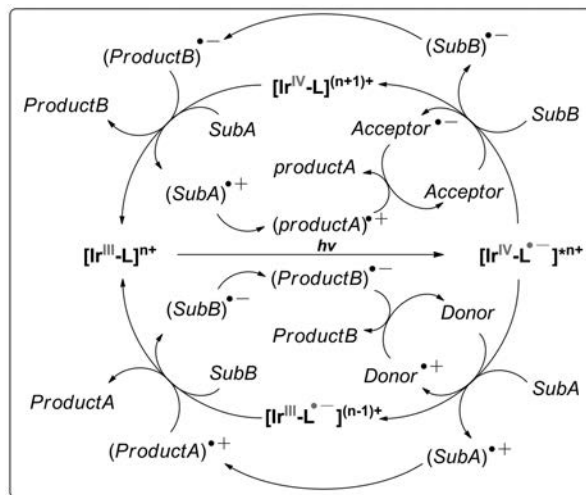
그림 4. 이리듐 착체를 이용한 삼중항 엑시톤 기반 유기 태양광 전지의 작동 원리 [ITO, 산화 인듐 주석 (indium tin oxide); PP, 폴라론 쌍 (polaron pair); SOC, 스핀궤도결합 (spin-orbit coupling); ET, 에너지 이동 (energy transfer); ISC, 항간 교차 (intersystem crossing); TTET, 삼중항 간 에너지 이동 (triplet-triplet energy transfer)]

착체 내 공간 교차→이리듬 착체에서 고분자로의 삼중항 간 에너지 전이의 일련의 과정으로 설명 가능하다. 이러한 삼중항 엑시톤 유도 거동은 고리금속화 이리듬 착체 뿐만 아니라 백금(II) 착체 등에 의해서도 가능하다.²⁰⁾ 그러나 백금(II) 착체의 경우 분자 간 집합체 형성에 의해 유도된 엑시톤 트랩이 엑시톤 확산에 악영향을 줄 소지가 다분하기 때문에, 고리금속화 이리듬 착체의 이용이 보다 우수한 효과를 가져올 수 있으리라 기대된다.

(3) 광산화환원촉매

광에너지 전환을 달성하기 위한 대체 접근으로 태양광을 이용하여 수소 기체 등 저장 가능한 고에너지 물질을 생산하는 방법을 들 수 있다. 고효율의 광에너지→화학에너지 전환을 위해서는 광여기 상태에서 물질을 환원 또는 산화시킬 수 있는 광촉매가 반드시 요구된다. 광산화환원 촉매는 확산 속도에 준하는 빠른 여기 상태 분자 간 전자 전달을 유도해야 할 뿐만 아니라, 안정한 다중 산화/환원 상태를 가져야 한다. 이미 이오신, 메틸렌 블루, 로즈 벵갈, 벤조페논 등의 유기물 기반 광산화환원 촉매가 사용되었으나, 이들 유기 물질은 여기 상태 전자 전달로 인해 생성되는 산화/환원 상태가 불안정하여 광안정성에 심각한 문제가 있음이 나타났다. 이에 안정한 다중 산화/환원상태를 가지는 금속 착체의 사용이 대안으로 제시되며, 나아가 긴 수명의 여기 상태에서 전자 전달이 가능한 이리듬(III), 루테튬(II) 착체와 같은 삼중항 여기 상태 전이 금속 착체가 최근 각광 받고 있다.²⁰⁾

이들 전이 금속 착체에서는 금속-리간드 전하 이동(MLCT) 전이의 광흡수를 통해 금속과 리간드가 각각 일전자 산화, 환원된 분자 내 라디칼 이온 쌍이 형성된다. 이러한 분자 내 전하 분리 종은 반응물로부터 전자를 주거나 빼앗을 수 있는 능력이 극단적으로 향상되게 된다. 특히 고리금속화 이리듬 착체는 리간드 구조 변화가 매우 용이하여 여기 상태 산화 전위 및 여기 상태 환원 전위의 폭넓은 조절이 가능하다.¹⁰⁾ 따라서 다양한 산화/환원 전위를 가지는 반응물의 광산화환원 촉매로 적용 될 수 있다. 이에 일전자 산화/환원 특성을 가지는 광범위한 라디칼 반응으로의 응용이 폭발적으로 늘어나고 있으며, 기존 Pd, Fe 등 바닥 상태



- atom-transfer radical addition to olefins
- trifluoromethylation of arenes
- enantioselective α -methylation of aldehydes
- enantioselective α -trifluoromethylation of aldehydes
- α -amino C-H arylation
- aza-Henry reaction
- photoredox catalyzed [3+2] cycloaddition
- radical cyclization
- radical ring opening

그림 5. 고리금속화 이리듬 착체를 이용한 광산화환원 반응 기구

전이 금속 촉매로는 불가능했던 여러 유기 반응을 성공시키는 예가 보고되고 있다.^{21,22)} 뿐만 아니라 물 분자의 광분리를 통하여 수소 또는 산소 분자를 생산하기 위한 다각적인 모색도 시도되어 일부 성공적인 결과가 얻어지고 있다.^{23,24)}

고리금속화 이리듬 착체의 광산화환원 촉매로의 성공적인 적용에도 불구하고, 기존 연구는 여기 상태 전자 전달에 대한 근본적인 이해가 부족한 상태에 머무르고 있다. 예를 들어 반응물의 산화 또는 환원을 이루어내는 여러 경로의 광산화환원 반응 기구에 대한 정확한 규명조차 부족한 실정이다[그림 5]. 또한 이리듬 착체의 ‘구조-광산화환원 거동’에 대한 체계적인 연구가 미흡하다. 따라서 반응물과 광산화환원 촉매의 여기 상태 분자 간 전자 전달에 대한 열역학적 변수, 전자 전달 속도론적 변수 조절 등을 포함하는 기초 연구와 이의 적용은 보다 향상된 광에너지 전환을 가능케 할 수 있을 것이라 사료된다.

(4) 전기 인광

고리금속화 이리듬 착체의 상온 인광 거동은 이미 1980

년대에 보고되었다.^{25,26} 그러나 인광 특성 이리듐 착체에 대한 본격적인 연구는 이후 전기 인광 (electrophosphorescence) 보고에 이르러 촉발되기 시작했다.²⁷ 기존 유기물 기반 전기 발광 (electroluminescence)은 형광체를 발광 물질로 사용하였다. 그러나 이러한 전기 형광에서는 정공-전자 (hole-electron) 결합에 의해 형성되는 엑시톤 중 약 25%의 단일항 엑시톤만 빛으로 전환될 수 있기 때문에, 일반적인 경우 소자의 내부 양자 효율 (photon/electron)이 최대 25%에 머무른다. 이와 달리 전기 인광은 버려지는 75%의 삼중항 엑시톤을 인광으로 전환할 뿐만 아니라, 나

아가 25%의 단일항 엑시톤까지 항간 교차에 의해 빛으로 전환시켜 100%의 내부 양자 효율을 달성할 수 있게 한다(그림 6). 이처럼 획기적으로 소자 효율의 향상을 도모할 수 있기 때문에 고리금속화 이리듐 착체와 같은 고효율 상온 인광체가 전기 발광에 적극적으로 사용되었으며, 지난 10년간 광범위한 연구가 진행되어 고리금속화 이리듐 착체의 인광 거동에 대한 이해를 확장시켰다.²⁸⁻³⁰

그럼에도 불구하고 전기 인광 응용을 위해 아직 해결되지 못한 난제가 지속되고 있다. 일례로 컬러 디스플레이 구현을 위해 반드시 요구되는 고효율 청색 인광체가 아직 개발되지 못했다. 현재의 리간드 구조 조절 방법론은 순수한 청색 스펙트럼 구현에 적합하지 않을 뿐만 아니라, 여기 상태에서 이리듐 착체의 구조적 불안정성을 야기하는 단점을 보이고 있다.³¹ 이에 이리듐 착체의 삼중항 여기 상태에 대한 이해를 바탕으로 창의적인 분자 디자인을 포함하는 접근이 절실히 요구된다. 이와 더불어 매우 높은 에너지 ($\geq \sim 2.8$ eV)의 청색 인광을 내는 삼중항 여기 상태를 효과적으로 이용하기 위한 넓은 밴드 갭 에너지의 호스트 물질 개발도 병행되어야 한다.

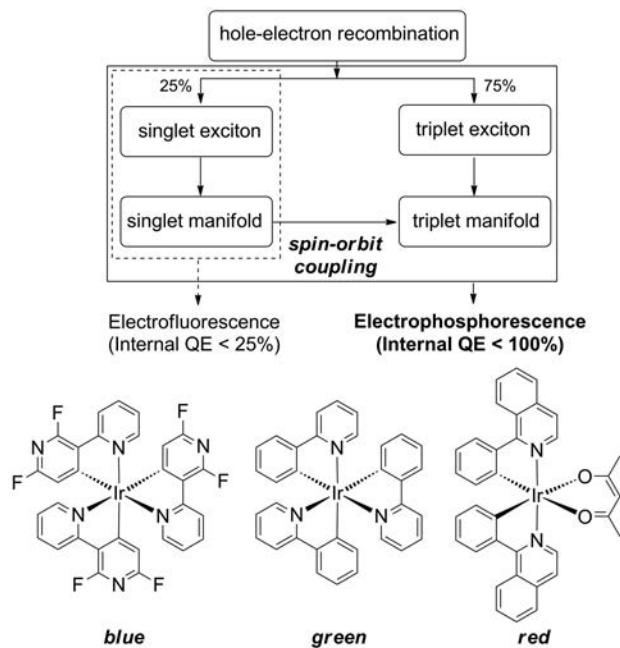


그림 6. 고리금속화 이리듐 착체를 이용하는 전기 인광 소자의 효율 증진

전망

고리금속화 이리듐 착체는 고효율 전기 발광을 위한 발광 물질로 각광을 받아 왔으며 기존 연구를 통해 다양한 구조의 유도체가 개발되었다. 이러한 연구는 이리듐 착체의 삼중항 여기 상태에 대한 이해의 폭을 획기적으로 넓혀 주었

유영민 You, Youngmin



- 서울대학교 응용화학부, 학사 (1997-2001)
- 서울대학교 응용화학부, 석사 (2001-2003, 지도교수: 김영규)
- 서울대학교 재료공학부, 박사 (2003-2007, 지도교수: 박수영)
- 서울대학교 재료공학부, 박사후연구원 (2007-2008)
- Massachusetts Institute of Technology 화학과, Postdoctoral Fellow (2009-2010, 지도교수: Stephen J. Lippard)
- 이화여자대학교 바이오융합과학과, 연구교수 (2010-2012)
- 한국과학기술연구원, 선임연구원 (2012-2013)
- 경희대학교 정보전자신소재공학과, 조교수 (2013-현재)

으며, 리간드 구조 조절에 의한 여기 상태 광학, 전기 화학적 거동을 예측 가능하게 해주었다. 이러한 경험과 이해는 삼중항 여기 상태에서부터 다양한 광기능성으로 도출하는데 중요한 밑거름이 된다. 본 총설에서는 고리금속화 이리듐 착체의 광기능성 응용에 대한 최근 접근을 소개하고 이의 기본 원리를 설명하였다. 이리듐 착체의 고효율 상온 인광은 생체 시편의 자발광을 원천적으로 피할 수 있는 인광 기반 바이오 이미징으로의 응용을 가능케 한다. 또한 매우 빠

른 스핀궤도결합에 의해 공액 고분자의 엑시톤 확산 거리를 비약적으로 증대시켜주어 태양광 전지의 소자 효율을 향상시킬 수 있다. 삼중항 여기 상태의 조절 가능한 여기 상태 산화/환원 상태는 다양한 반응으로의 광산화환원 촉매 구현을 가능케 한다. 이러한 가능성은 고리금속화 이리듐 착체에 기반한 삼중항 광기능성의 창출과 이의 효율적 응용에 대한 향후 연구를 촉발할 것으로 기대된다.³²⁾

참고문헌

- Guo, D.; Knight, T. E.; McCusker, J. K. *Science* **2011**, 334, 1684-1687.
- Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 904-906.
- You, Y.; Lee, S.; Kim, T.; Ohkubo, K.; Chae, W.-S.; Fukuzumi, S.; Jhon, G.-J.; Nam, W.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18328-18342.
- Condie, A. G.; Gonzalez-Gomez, J. C.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1464-1465.
- Yang, C.-M.; Wu, C.-H.; Liao, H.-H.; Lai, K.-Y.; Cheng, H.-P.; Horng, S.-F.; Meng, H.-F.; Shy, J.-T. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 133509.
- Lai, C.-W.; Wang, Y.-H.; Lai, C.-H.; Yang, M.-J.; Chen, C.-Y.; Chou, P.-T.; Chan, C.-S.; Chi, Y.; Chen, Y.-C.; Hsiao, J.-K. *Small* **2008**, 4, 218-224.
- Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 8961-8968.
- Fraga, S.; Karwowski, J.; Sexena, K. M. S. *Handbook of Atomic Data*. Physical Science Data; Elsevier: New York, **1976**; Vol. 5.
- You, Y. *Curr. Opin. Chem. Biol.* DOI: 10.1016/j.cbpa.2013.05.023.
- Yoshihara, T.; Yamaguchi, Y.; Hosaka, M.; Takeuchi, T.; Tobita, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 4148-4151.
- Woo, H.; Cho, S.; Han, Y.; Chae, W.-S.; You, Y.; Nam, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4771-4787.
- You, Y.; Han, Y.; Lee, Y.-M.; Park, S. Y.; Nam, W.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11488-11491.
- Han, Y.; You, Y.; Lee, Y.-M.; Nam, W. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2748-2754.
- Reddy, G. U.; Das, P.; Saha, S.; Baidya, M.; Ghosh, S. K.; Das, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 255-257.
- You, Y.; Park, S. Y. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3820-3826.
- Zhao, N.; Wu, Y.-H.; Wang, R.-M.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Analyst* **2011**, 136, 2277-2282.
- Xu, Z.; Hu, B.; Howe, J. J. *Appl. Phys.* **2008**, 103, 043909.
- Schulz, G. L.; Holdcroft, S. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5351-5355.
- Huang, J.; Yu, J.; Guan, Z.; Jiang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 143301.
- Lunt, R. R.; Giebink, N. C.; Belak, A. A.; Benziger, J. B.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 053711.
- Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* DOI: 10.1021/cr300503r.
- Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 102-113.
- Curtin, P. N.; Tinker, L. L.; Burgess, C. M.; Cline, E. D.; Bernhard, S. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10498-10506.
- Jasimuddin, S.; Yamada, T.; Fukuj, K.; Otsuki, J.; Sakai, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8466-8468.
- King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1431-1432.
- Colombo, M. G.; Hauser, A.; Gudel, H. U. *Top. Curr. Chem.* **1994**, 171, 143-171.
- Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6.
- You, Y.; Park, S. Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1267-1282.
- Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 143-203.
- Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**.
- Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7992-8003.
- You, Y.; Nam, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7061-7084.