

페난트롤린 유도체를 함유하는 형광 고분자 입자의 구리(II) 이온 감지

장근석 · 이택승[†]

충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과
(2020년 1월 20일 접수, 2020년 2월 6일 수정, 2020년 2월 6일 채택)

Detection of Cu(II) Ions by Fluorescent Polymer Particles Containing Phenanthroline Derivative

Geunseok Jang and Taek Seung Lee[†]

Organic and Optoelectronic Materials Laboratory, Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received January 20, 2020; Revised February 6, 2020; Accepted February 6, 2020)

초록: 형광 유기재료를 사용한 금속 이온 분석 방법은 많은 관심을 받고 있으며, 특히, 1,10-페난트롤린은 금속 이온과 결합을 통하여 감지에 뛰어난 성능을 보이는 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 1,10-페난트롤린 유도체를 함유하는 고분자 입자를 제조하기 위하여 스타이렌과 1,10-페난트롤린 단량체를 공중합하여 형광 입자를 제조하였다. 이러한 형광 입자를 사용하여 수용액에서 구리(II) 이온 검출을 진행하였으며, 제조한 형광 고분자 입자는 구리(II) 이온에 대하여 형광이 변화되었다. 형광 변화를 이용한 구리(II) 이온 검출은 형광 턴-오프에 기반한 형광센서로 우수한 성능을 보였다.

Abstract: Organic fluorescent sensors have received great attention for metal ions detection. Especially, it has been known that 1,10-phenanthroline is able to form a complex with metal ions. In this work, 1,10-phenanthroline derivative was copolymerized with styrene to fabricate particles, enabling detection of Cu(II) ions in aqueous medium. The polymer particles showed a high responsiveness to Cu(II) ions via fluorescence change. Recognition of Cu(II) ions via fluorescence change of the polymer particles exhibited a good performance as a fluorescent sensor based on fluorescence turn-off system.

Keywords: phenanthroline, fluorescence, sensors, Cu(II) ion detection.

서 론

유해 화학종 중 하나인 전이 금속에 대한 감지 연구가 여러 분야에서 큰 관심을 끌며 많은 연구가 진행되었다. 전이 금속에 의한 환경 오염은 노출을 조기에 탐지하는 것이 매우 중요하기 때문에 노출 정도를 빠르고 정확하게 분석할 수 있는 분석방법 및 감지 재료의 개발이 중요하다.¹⁻⁴ 전이 금속 중 하나인 구리는 일상 생활에 접촉하기 쉽게 노출되어 있으며, 적정 농도인 경우에는 생체 내에서 세포와 유기체의 신진대사에 중요한 역할로 작용하지만, 너무 적거나 과량에 노출되면 생체에 파킨슨 병과⁵ 율슨 병,^{6,7} 그리고 멘케스 병과^{8,9} 같은 여러 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다.

이러한 문제들을 해결하기 위해 금속 이온을 검출하는 다양한 연구가 수행되었으며, 원자 흡수 분광,¹⁰ 이온 선택 전극,¹¹ 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광,¹² 질량 분석,¹³ 유도 결합 플라즈마 질량 분석법¹⁴ 등이 빈번하게 이용되는 분석 방법이다. 이러한 분석법들은 정확한 분석이 가능하지만, 비싸고 공정이 복잡하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 형광을 이용한 검출 방법이 많은 주목을 받고 있다.¹⁵⁻²²

형광은 적은 양의 형광체의 존재만으로도 형광 특성의 변화를 관찰하기 쉽기 때문에, 형광에 영향을 줄 수 있는 외부 자극을 간단하게 인지할 수 있는 장점이 있다. 또한 무기 형광체에 비하여 유기 형광체는 화학 구조를 변화시킴에 따라 다양한 형광 특성을 갖게 할 수 있기 때문에 다양한 분야에 적용이 가능하다. 더구나, 금속 이온의 경우, 특정 원소를 리간드로 갖는 형광체를 합성하여 특정 금속 이온과 상호작용을 유도할 수 있다. 금속 이온과 같은 외부 자극은 형광체의

[†]To whom correspondence should be addressed.
tslee@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3943-1145
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

형광 특성을 크게 변화시키기 때문에 유기 형광체를 더욱 폭 넓게 사용할 수 있다. 많은 유기 형광물질 중 1,10-페난트롤린(phenanthroline) 유도체는 금속 이온과 착물 형성이 잘 되어 많은 연구가 진행되었다.²³⁻²⁸ 페난트롤린은 구조상에 금속 이온과 상호작용을 하는 질소를 포함하고 있고, 다양한 작용기 도입이 쉬워 금속 이온과 선택적 상호작용을 유도할 수 있는 특성이 있다.

본 연구에서는, 페난트롤린이 구리(II) 이온과 특이적 상호작용을 하는 거동과 자체에서 발생하는 형광을 이용하여 구리(II) 이온을 형광 감지하는 연구를 진행하였다. 페난트롤린을 함유하는 단량체와 스타이렌을 공중합하여 형광 고분자 입자를 라디칼 중합으로 제조하였으며, 제조한 입자에 존재하는 다수의 아마이드기와 물의 수소결합에 의해 물과 친화도가 증가하여 수용액에서 분산성이 우수하므로 소수성이 강한 페난트롤린을 수용액 내에서 구리(II) 이온을 선택적으로 결합하도록 하였다. 제조된 형광 고분자 입자는 페난트롤린 유도체의 형광 특성을 그대로 가지고 있으며, 구리(II) 이온과 상호작용에 의해 형광 강도가 감소하는 특성을 보여 이에 대한 형광 감지 연구를 수행하였다.

실 험

재료 및 기기. 모든 시약은 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 추가 정제 없이 사용하였다. ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼은 Bruker 300과 400 spectrometer를 사용하여 얻었으며(한국기초과학지원연구원), UV-vis 스펙트럼은 Lambda 365 spectrometer를 사용하여 측정하였다. 형광 스펙트럼은 제논 램프를 광원으로 장착한 Varian Cary Eclipse 분광기를 사용하여 얻었으며, FTIR은 Bruker Tensor 27 분광기를 사용하였다.

2,9-Bis(trichloromethyl)-1,10-phenanthroline (1)의 합성. 500 mL 둥근 플라스크에 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (10 g, 48.0 mmol)을 클로로포름(200 mL)에 녹이고, *N*-chlorosuccinimide(NCS, 38.5 g, 288 mol)와 *m*-chloroperoxybenzoic acid(*m*CPBA, 2.9 g, 5 mol%)를 첨가하고 상온에서 교반하였다. 첨가한 모든 물질을 녹인 후에 110 °C까지 승온시켜 12시간 교반하였다. 반응 종료 후에 상온으로 냉각한 뒤, 혼합물을 NaOH 수용액에 부어 침전물을 얻었다. 침전물은 brine에 세척한 후 여과하여 건조시켰다. 생성물은 흰색 고체로 얻었다(수율: 14.1 g, 71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ=8.86 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.38 ppm (d, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ=97.1, 120.9, 126.1, 128.6, 139.9, 144.1, 156.5 ppm.

1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid (2)의 합성. 100 mL 둥근 플라스크에 2,9-bis(trichloromethyl)-1,10-phenanthroline(10 g, 24 mmol)을 첨가하고 황산(4 mL)에 녹였다.

이 용액을 110 °C로 승온한 후 5시간 교반하였다. 반응 용액을 상온으로 냉각한 후 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물을 증류수에 수 차례 수세 후 여과하여 진공오븐에서 건조하여 갈색 고체를 얻었다(수율: 4.2 g, 65%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ=8.85 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.41 ppm (d, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ=123.6, 128.9, 129.1, 130.6, 138.9, 148.1, 168.5 ppm.

N²,N⁹-Diallyl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide (DAPhen)의 합성. 100 mL의 둥근 플라스크에 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid(2 g, 7.5 mmol)를 DMF(25 mL)에 녹인 후, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbo-diimide(EDC, 3.14 g, 16.4 mmol), *N,N*-diisopropylethylamine(DiPEA, 2.12 g, 16.4 mmol)과 hydroxybenzotriazole(HOBt, 2.22 g, 16.4 mmol) 그리고 알릴아민(allylamine, 0.94 g, 16.4 mmol)을 첨가하였다. 반응 용액을 상온에서 24시간 교반 후 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하여 증류수에 수세한 뒤 건조하여 밝은 갈색 고체를 얻었다(수율: 1.3 g, 55%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=8.73 (d, 2H), 8.61 (d, 2H), 8.45 (d, 2H), 7.97 (s, 2H), 5.93 (s, 1H), 5.31 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 4.10 ppm (s, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ=95.5, 119.40, 128.6, 128.9, 129.1, 130.6, 138.9, 146.1, 161.5 ppm.

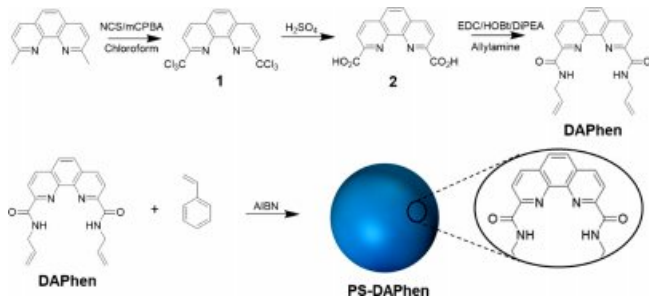
형광 고분자 입자(PS-DAPhen) 제조. 100 mL의 둥근 플라스크에 DAPhen(0.5 g, 1.44 mmol)와 스타이렌(0.6 g, 5.76 mmol)을 DMF(20 mL)에 녹였다. AIBN(5 wt%)을 첨가하고 100 °C로 승온 후 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 반응 용액을 상온으로 냉각시킨 후 원심분리기를 사용하여 고분자를 회수하였다(수율: 0.9 g, 82%). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3303 (amide, N-H), 1683 (amide, C=O), 1650 (phenanthroline, C=N).

구리(II) 이온 감지 실험. PS-DAPhen을 혼합 용매인 에탄올/물(1:9)에 분산시킨 후, 10 종류의 금속 이온(Cs⁺, Na⁺, Sr⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺)을 각각 PS-DAPhen 용액에 첨가하였다. 금속 이온의 농도는 10⁻⁴M이며, 최대 10⁻⁸M까지 희석하여 실험하였다. 금속 이온이 첨가된 후 PS-DAPhen의 형광 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

PS-DAPhen의 제조. 비닐기를 포함하는 DAPhen은 총 3 단계를 거쳐 합성하였으며, 1,10-dimethyl-2,9-phenanthroline을 출발 물질로 시작하였다(Scheme 1).

출발물질과 NCS를 이용하여 메틸기를 -CCl₃로 치환하여 1을 얻었으며, 이후 -COOH로 치환하기 위해 황산을 사용하여 2를 합성하였다. 페난트롤린을 함유하는 단량체인 DAPhen은 EDC, DiPEA와 HOBt, 그리고 알릴아민을 사용해서 DMF 하에서 아마이드기를 연결고리로 합성되었다. 각 단계에서 합



Scheme 1. Synthesis routes to DAPhen and PS-DAPhen.

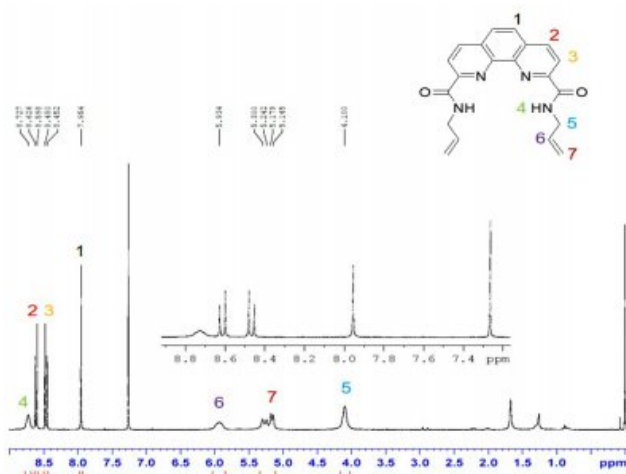


Figure 1. ¹H NMR spectrum of the synthesized DAPhen in CDCl₃.

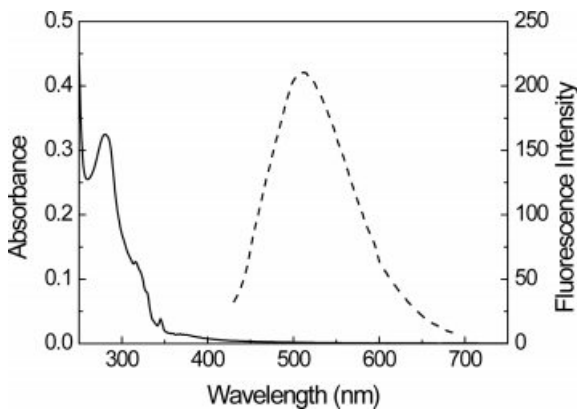
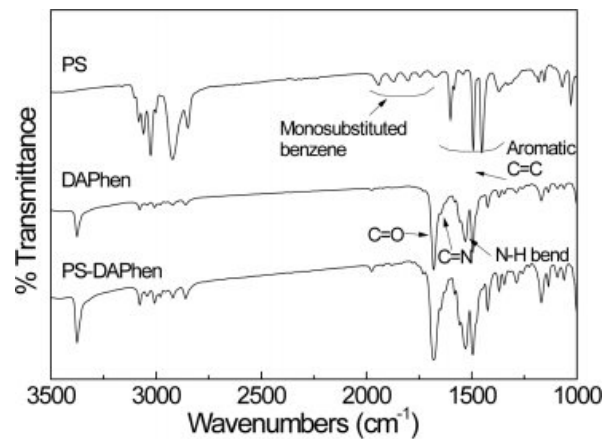


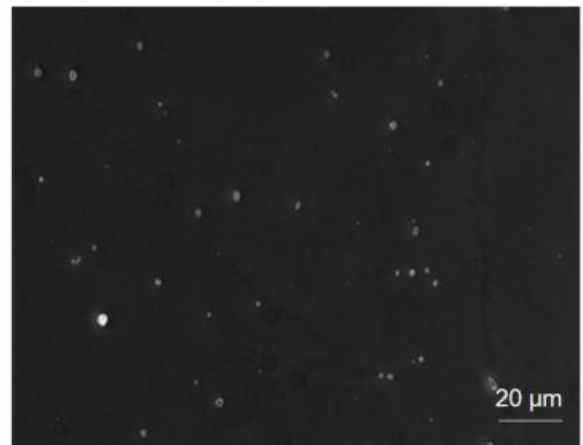
Figure 2. UV-vis absorption (solid) and fluorescence spectra (dotted) of DAPhen in ethanol.

성된 화합물은 ¹H과 ¹³C NMR, FTIR을 통해 화학구조 분석을 수행하였으며, PS-DAPhen을 제조하기 위한 DAPhen의 단량체에서 나타나는 비닐기와 아민기는 ¹H NMR을 통해 확인하였으며, 각각 5-5.5(비닐기)와 8.73(아민기) ppm에서 나타났다(Figure 1).

합성한 DAPhen의 형광 스펙트럼을 분석하였으며, 515 nm



(a)



(b)

Figure 3. (a) FTIR spectra of polystyrene (PS), DAPhen, and PS-DAPhen; (b) Optical microscopic image of PS-DAPhen.

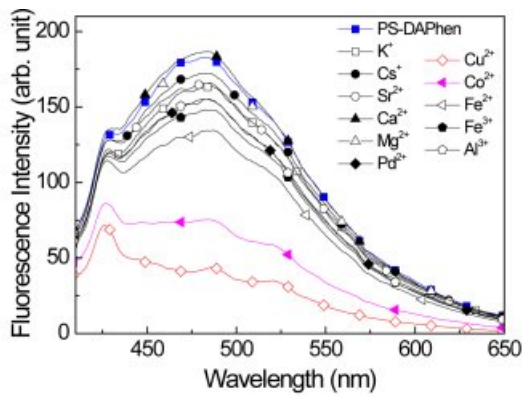
발광하여 육안으로 녹색 형광을 보이는 것을 확인하였다 (Figure 2). 이러한 형광 특성은 고분자 상태인 PS-DAPhen으로 제조된 이 후에도 유지하며 발광하는 것을 확인하였다.

소수성인 DAPhen은 물에 녹지 않는 불용성 물질이기 때문에 그 단독으로 수용액에서 구리(II) 이온을 감지하는 것이 제한적이므로, 이를 고분자 입자에 도입하여 사용하였다. 이관능성의 DAPhen을 스타이렌과 라디칼 공중합하여 불용성 형광 고분자 입자를 제조하였으며, DAPhen의 C=O(1680 cm⁻¹)와 C=N(1580 cm⁻¹) 특성 밴드를 PS-DAPhen에서도 확인하였다(Figure 3(a)). 현미경 사진을 통해 둥근 입자 형태로 제조된 것을 확인하였고, 입자의 크기는 1.7-2.2 μm 분포를 나타내는 입자들이 제조되었으며, 입자의 평균크기는 약 2 μm였다(Figure 3(b)). 제조된 입자는 물에 분산이 잘 되어 수용액에 녹아있는 금속 이온의 감지에 사용이 가능하였다.

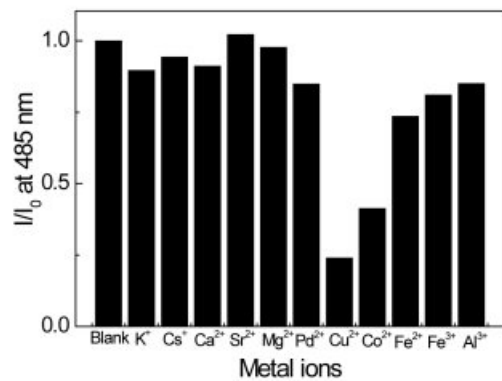
구리(II) 이온 감지. PS-DAPhen의 형광이 금속 이온의 존재에서 변화하는 거동을 확인하기 위하여 다양한 종류의 금

속 이온을 선정하고 이를 사용하여 감지 실험을 진행하였다. 금속 이온은 1가 금속인 Na⁺, K⁺, Cs⁺ 3 종류와 2가 금속인 Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ 5 종류 그리고 3가 금속인 Fe³⁺, Al³⁺ 2 종류를 포함한 총 10 가지를 실험하였다. PS-DAPhen은 DAPhen의 형광보다는 blue shift하여 485 nm에서 형광을 발하는 특성을 가지고 있으며(Figure 4(a)), 각각의 금속 이온에 노출한 후 형광 스펙트럼의 변화를 측정하였다.

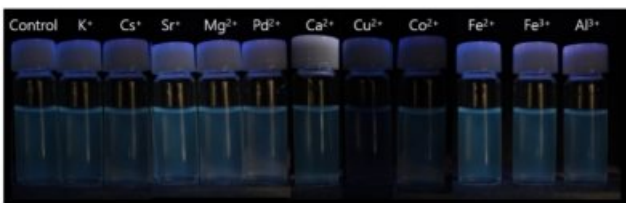
다양한 금속 이온에 대하여 PS-DAPhen의 형광 스펙트럼은 변화하였지만, 구리(II) 이온을 첨가한 후 PS-DAPhen의



(a)



(b)

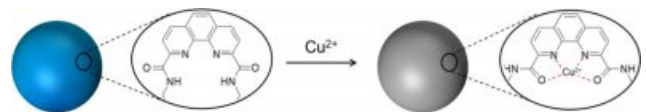


(c)

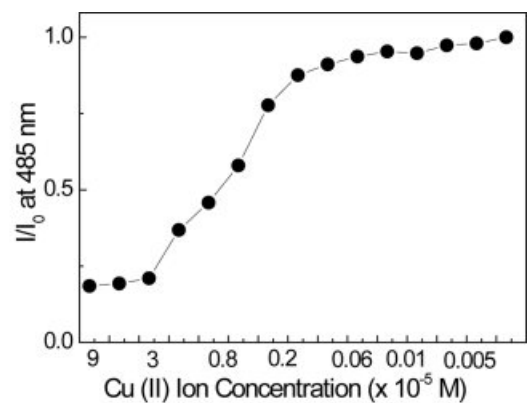
Figure 4. (a) Changes in the fluorescence spectra of the PS-DAPhen in the presence of various metal ions; (b) Comparison of the fluorescence intensities of the PS-DAPhen with various metal ions at a concentration of 1×10^{-6} M in aqueous solution. I and I_0 correspond to the intensity at 485 nm in the presence and absence of metal ions, respectively; (c) Photographs of PS-DAPhen with various metal ions taken under UV light (365 nm).

형광 강도는 초기 형광강도와 비교했을 때 80%가 감소하였다(Figure 4(b)). 코발트(II) 이온을 첨가했을 경우 PS-DAPhen의 형광이 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있지만, 이는 구리(II) 이온을 첨가했을 때와 비교했을 때 큰 차이가 있어 구리(II) 이온과 상호작용이 더 크다는 것을 형광강도 감소를 통해 확인하였다. 또한 다른 금속 이온을 첨가했을 때는 형광 강도의 변화가 거의 나타나지 않았으며, 이러한 형광의 변화는 형광 사진을 통해서도 육안 관찰이 가능하였다(Figure 4(c)).

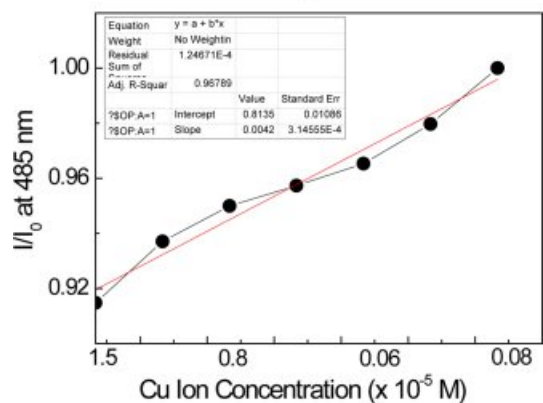
이는 다른 금속 이온들이 PS-DAPhen 수용액 하에서 형광 변화가 무시할 정도의 영향을 나타낸다는 의미이며, 이와 반



Scheme 2. Schematic illustration of sensing Cu (II) ions with PS-DAPhen.



(a)



(b)

Figure 5. (a) Effect of Cu (II) ion concentration (up to 5×10^{-8} M) on fluorescence intensity ratio (I/I_0) of PS-DAPhen; (b) Linear plot of PS-DAPhen in the presence of Cu (II) ions (3×10^{-5} – 6×10^{-7} M). I and I_0 correspond to the intensity at 485 nm in the presence and absence of Cu (II) ions, respectively.

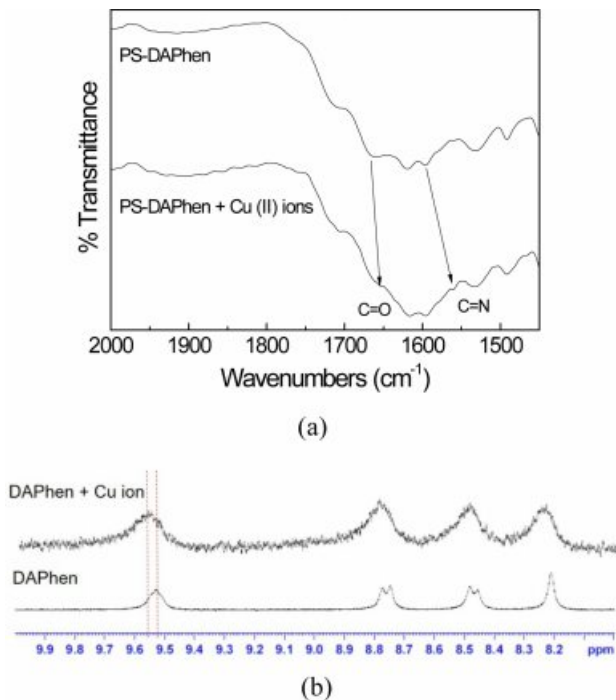


Figure 6. Changes in the FTIR (a); ^1H NMR spectra (b) of PS-DAPhen in the absence and presence of Cu (II) ions.

대로 구리(II) 이온 존재 하에서는 PS-DAPhen의 형광강도가 크게 감소하기 때문에 “턴-오프(turn-off)”형 형광센서를 의미한다(Scheme 2).

30 μM 의 구리(II) 이온에 노출되면 PS-DAPhen의 형광강도 감소가 포화되었으며, 구리(II) 이온 농도에 따른 PS-DAPhen의 형광강도 감소를 이용하여 구리(II) 이온에 대한 검출 한계(limit of detection, LOD)를 분석하였다(Figure 5). 농도에 따른 형광 변화 곡선이 선형인 구간을 바탕으로 LOD가 $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ 인 것으로 계산되었다($\text{LOD} = 3 \sigma_m$, σ : 초기 상태의 표준편차, m : 샘플농도 대 형광강도 기울기).

구리(II) 이온 감지 메커니즘. 구리(II) 이온과 PS-DAPhen의 상호작용을 확인하기 위하여 구리(II) 이온 노출 전후 PS-DAPhen의 IR 스펙트럼의 변화를 측정하였다. 구리(II) 이온 노출 후에는 PS-DAPhen의 C=N 특성 밴드가 1580에서 1550 cm^{-1} 로 이동하였으며, C=O 특성 밴드는 1680에서 1670 cm^{-1} 로 이동하였다(Figure 6(a)). 이러한 구리(II) 이온과 PS-DAPhen의 상호작용은 ^1H NMR 스펙트럼의 변화로도 관찰되었다. 구리(II) 이온과 질소 원소 간 상호작용은 이미 잘 알려져 있으며, 본 연구에서도 상호작용에 의한 ^1H NMR 스펙트럼의 변화가 확인되었다(Figure 6(b)). 아민기 양성자와 산소가 구리(II) 이온과 상호작용으로 인한 영향으로 피크의 이동이 나타났으며, 이러한 상호작용에 대한 모식도는 Scheme 2에 나타났다.

결론

본 연구에서는 구리(II) 이온을 선택적으로 감지하기 위해 중합가능한 페난트롤린 유도체 단량체를 합성하고, 스타이렌과 라디칼 공중합하여 이를 형광 고분자 입자를 제조하였다. 구리(II) 이온을 감지하기 위해 제조된 형광 고분자 입자는 각종 스펙트럼을 통해 페난트롤린 도입여부가 확인되었고, 현미경을 통해 입자로 제조된 것을 알았다. 제조된 형광 고분자 입자는 구리(II) 이온과 상호작용으로 형광강도가 감소되며, 이는 형광 스펙트럼과 사진을 통해 확인하였다. 또한 분광 스펙트럼 변화를 통해 구리(II) 이온과 페난트롤린이 선택적으로 상호작용하는 것을 확인하였으며, 이는 형광 강도 변화를 이용해 구리(II) 이온을 “턴-오프” 방식으로 감지가 가능하다는 것을 말한다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

1. C. Bargossi, M. C. Fiorini, M. Montalti, L. Prodi, and N. Zaccaroni, *Coord. Chem.*, **208**, 17 (2000).
2. J. Hu, T. Wu, G. Zhang, and S. Liu, *Macromolecules*, **45**, 3939 (2012).
3. M. A. R. Meier and U. S. Schubert, *Chem. Commun.*, 4610 (2005).
4. J. J. Zhang, F. F. Cheng, J. J. Li, J.-J. Zhu, and Y. Lu, *Nano Today*, **11**, 309 (2016).
5. D. Udhayakumaria, S. Velmathia, Y.-M. Sung, and S.-P. Wu, *Sens. Actuators B: Chem.*, **198**, 285 (2014).
6. K. Rout, A. K. Manna, M. Sahu, J. Mondal, S. K. Singh, and G. K. Patra, *RSC Adv.*, **9**, 25919 (2019).
7. G. Liang, Q. Cai, W. Zhu, Y. Xu, and X. Qian, *Anal. Methods*, **7**, 4877 (2015).
8. C.-Y. Chou, S.-R. Liu, and S.-P. Wu, *Analyst*, **138**, 3264 (2013).
9. L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff, and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10 (2006).
10. D. L. Giokas, G. Z. Tsogas, A. G. Vlessidis, and M. I. Karayannis, *Anal. Chem.*, **76**, 1302 (2004).
11. X. Tang, P. -Y. Wang, and G. Buchter, *Environments*, **5**, 95 (2018).
12. J. Otero-Romani, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, and A. Martin-Esteban, *Talanta*, **79**, 723 (2009).
13. A. Mandal, A. Maity, S. Bag, P. Bhattacharya, A. K. Das, and A. Basak, *RSC Adv.*, **7**, 7163 (2017).
14. V. L. Dressler, D. Pozebon, and A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 1527 (1998).
15. F. Lv, X. Feng, H. Tang, L. Liu, Q. Yang, and S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 845 (2011).
16. J.-S. Wu, P.-F. Wang, X.-H. Zhang, and S.-K. Wu, *Spectrochim.*

- Acta, Part A*, **65**, 749 (2006).
17. S. Yang, W. Jiang, F. Zhao, L. Xu, Y. Xu, B. Gao, H. Sun, L. Du, Y. Tang, and F. Cao, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **236**, 386 (2016).
 18. J. N. Shao, Y. Zhang, S. M. Cheung, R. H. Yang, W. H. Chan, T. Mo, K. A. Li, and F. Liu, *Anal. Chem.*, **77**, 7294 (2005).
 19. L. Ding, S. Wang, Y. Liu, J. Cao, and Y. Fang, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8866 (2013).
 20. R. Kaushik, A. Ghosh, A. Singh, P. Gupta, A. Mittal, and D. A. Jose, *ACS Sens.*, **1**, 1265 (2016).
 21. S. Pal, N. Chatterjee, and P. K. Bharadwaj, *RSC Adv.*, **4**, 26585 (2014).
 22. J. Sanmartín-Matalobos, A. M. García-Deibe, M. Fondo, M. Zarepour-Jevinani, M. R. Domínguez-González, and P. Bermejo-Barrera, *Dalton Trans.*, **46**, 15827 (2017).
 23. M. M. Cetin, R. T. Hodson, C. R. Hart, D. B. Cordes, M. Findlater, D. J. Casadonte Jr., A. F. Cozzolino, and M. F. Mayer, *Dalton Trans.*, **46**, 6553 (2017).
 24. A. Afsar, P. Distler, L. M. Harwood, J. John, and J. Westwood, *Chem. Commun.*, **53**, 4010 (2017).
 25. A. Afsar, D. M. Laventine, L. M. Harwood, M. J. Hudson, and A. Geist, *Chem. Commun.*, **49**, 8534 (2013).
 26. N. S. Ng, P. Leverett, D. E. Hibbs, Q. Yang, J. C. Bulanadi, M. J. Wu, and J. R. Aldrich-Wright, *Dalton Trans.*, **42**, 3196 (2013).
 27. M. L. Saha, S. Neogi, and M. Schmittel, *Dalton Trans.*, **43**, 3815 (2014).
 28. M. Galletta, S. Scaravaggi, E. Macerata, A. Famulari, A. Mele, W. Panzeri, F. Sansone, A. Casnati, and M. Mariani, *Dalton Trans.*, **42**, 16930 (2013).