

<연구논문(학술)>

다중 피리딘 구조를 가지는 형광염료의 금속 이온 반응성에 대한 연구

조혜진 · 김아롱 · 정수연¹ · 박종승[†]

동아대학교 유기재료고분자공학과, ¹한국전기연구원 나노카본소재연구센터

Selective Metal Ion Sensing of Bipyridine-Bisterpyridine containing Fluorescent Dyes

Hye Jin Zo, Arong Kim, Sooyeon Jeong¹, Jong S. Park[†]

Department of Organic Material and Polymer Engineering, Dong-A University, Pusan, Korea

¹Nano Carbon Materials Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute(KERI), Changwon, Korea

(Received: November 4, 2013 / Revised: November 22, 2013 / Accepted: December 9, 2013)

Abstract: In this study, we synthesized a new fluorescent polypyridyl dye 2 containing a 2,2'-bipyridine in the center and two 2,2':6',2"-terpyridines at both ends. When exposed to various metal ions, the dye 2 showed selective fluorescence responses. In the presence of Cu²⁺ and Ni²⁺, it exhibited a highly effective fluorescence quenching, leading to large K_{sv} values of up to 10⁵. In response to most other metal ions including Al³⁺, in contrast, its fluorescence changes little, showing a small K_{sv} value at 10². Meanwhile, the compound 2 revealed a differentiated fluorescence response to Zn²⁺, which is evidenced by a large red shift of > 100 nm. Such a red shift from the ion binding is attributed to the planarization of the bipyridyl unit extending the effective conjugation length in conjunction. A polypyridyl compound will find important usefulness in chemosensor application due to its selective binding to metal ions. Subsequent research concerned with modified derivatives is currently going on, as a way to provide high solubility even after metal-complexing.

Keywords: 2,2'-bipyridine, 2,2':6',2"-terpyridines, fluorescence quenching, stern-volmer equation, polypyridyl dye, chemosensor

1. 서 론

금속 양이온과 유/무기 음이온 등 화학성분을 감지하는데 형광기반 화학센서(fluorescent chemosensor)를 사용하면 복잡한 전처리 과정과 고가의 장비가 필요 없기 때문에 매우 간편하고 단순하다^{1,4)}. 나노(10⁹)몰 농도까지 측정이 가능하고 극소량만으로도 높은 형광 감도를 발휘하기 때문에 생물학적, 환경적 특성을 파악하는데 유용한 도구이다. 중금속 검출에 화학센서를 적용하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있으며, 이는 형광 색소가 측정할 화합물을 인지하면 원래의 형광 강도보다 더 강한 형광을 발휘하거나 형광 색상이 변화하는 특징을 이용하는 것이 일반적이다.

피리딘계 화합물(pyridyl compound)은 금속 착화합물을 형성하는 좋은 리간드로 알려져 있으며, 이를 이용하여 금속 이온을 감지하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 이중 2,2'-bipyridine(bpy 이하)는 금속 이온과 착화합물을 형성하면 전자구조에 변화가 발생하고 광학적 성질이 크게 바뀌게 된다^{5,7)}.

Bpy를 포함하는 염료분자는 합성이 비교적 용이하고, 주기율표의 d- 및 f-block 금속들과 효과적으로 결합하기 때문에 광범위하게 사용된다. 또한, 형성된 콤플렉스는 상온에서 장시간 여기 상태로 존재하므로 형광수명이 상당히 길다. 그러나, 결합하는 금속에 대한 선택성이 낮은 것은 단점이라고 할 수 있다. 한편, 2,2':6',2"-terpyridine(terpy 이하)는 가장 많이 연구되고 있는 리간드 성분 중의 하나이다⁸⁻¹⁰⁾. 특히, terpy 화합물의 경우 합금속 착화합물을 형성하면 이성질체가 존재하지 않으며 선

[†]Corresponding author: Jong S. Park (jongpark@dau.ac.kr)
Tel.: +82-51-200-7330 Fax.: +82-51-200-7540
©2013 KSDF 1229-0033/2013-12/254-261

형 합금속 거대분자(linear metallo-supramolecule)의 플랫폼을 형성할 수 있다는 측면에서 bpy 대비 큰 이점을 가지고 있다. 하지만, 형광 센서라는 측면에서 보면 terpy리간드 화합물은 실온에서 형광을 거의 띄지 않기 때문에 광학센서로 적용하기에 많은 제약을 받게 된다. 이는 terpy-금속 착화합물의 형광수명이 실온의 여기 상태에서 매우 짧기 때문이다.

한편, 최근 환경오염이 증가되고 그 중 유해 금속에 의해서 유발되는 건강에 대한 위험이 높아짐에 따라 이러한 유해성분의 효과적인 검출은 중요한 과제가 되고 있다. 오염의 원인을 정확하고 신속하게 검출하기 위해서는 광학적인 고감도 센서 소재의 개발이 요구되고 있다. 이러한 화합물은 금속이온과 선택적으로 반응해 특징적인 색상을 가지는 화합물을 형성하는 것으로 카드뮴, 수은 등 다양한 유해 중금속의 검출에 적용될 수 있다. 특히, 발생하는 색상 변화를 육안으로 구분할 수 있는 광학소재는 저비용으로 단시간에 검출되는 것을 가능하게 하므로 중요성이 향후 커져갈 것이다.

Bpy와 terpy가 가지는 단점을 극복하는데 여러 자리 리간드(multidendate ligand)를 포함하는 화합물이 유용하게 적용될 수 있다^{11,12}. 이는 색소와 금속 이온 간의 복잡한 전자 커플링(electronic coupling) 현상을 연구하는데 적절한 플랫폼을 제공하기 때문이다. 여러 자리 리간드에 대한 많은 연구가 진행되었지만, terpy가 분자 양쪽 말단에 치환되고 bpy가 분자 중앙에 위치한 선형 여러 자리 리간드에 대해서는 아직까지 많이 연구되지 않고 있다. 특히, 높은 형광 강도를 가지는 다중 피리딘계 선형 구조에 기반한 형광 염료에 대한 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 다중 피리딘 구조를 포함하는 형광 염료 bpy-bisterpy 2를 합성하고, 다양한 금속 이온과의 반응성을 흡광도 및 형광 측면에서 측정하였다. 이러한 연구를 통해 상기 염료가 가지는 광학적 센싱 소재로서 선택성 및 감도 특성을 확인하고 화학센서로서의 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

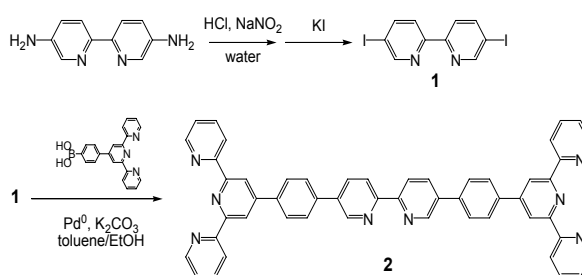
형광 염료의 합성 및 정제에는 terpy-boronic acid, 염산(37%), 질산나트륨, 술폰산, 요오드화칼륨, palla-

dium 촉매, 탄산칼륨, 톨루엔, 에탄올, 실리카, 산화알루미늄, CHCl₃, CDCl₃, 그리고 DMSO-d₆가 사용되었다. 센싱 실험에 사용한 금속염은 AlCl₃, Cr₂(SO₄)₃·nH₂O, CuSO₄·5H₂O, FeCl₃·6H₂O, LiCl, MgCl₂, Pb(OOCCH₃)₂·3H₂O, CaCl₂, NiCl₂, Zn(OOCCH₃)₂·2H₂O, CdCl₂, HgCl₂ 등이며 모두 Sigma-Aldrich(Korea)사에서 구입하였다. 출발 화합물(starting materials)인 5,5'-diamino-2,2'-bipyridine은 이전에 발표된 논문을 따라서 합성하고 정제하였다^{13,14}.

2.2 합성

4,4'-Diiodo-2,2'-bipyridine (1) : 0-5 °C의 물과 5,5'-diamino-2,2'-bipyridine(0.1755 g, 0.94 mmol)의 혼합액에 염산(37 %, 0.57 mL)과 질산나트륨(10 %, 1.298 mL)을 첨가한 뒤 디아조화를 위해 1시간 동안 교반하였다. 그리고 소량의 술폰산을 첨가하여 초과된 아질산염을 제거 후 물(20 mL)에 용해한 요오드화칼륨(0.781 g, 4.71 mmol) 혼합액을 천천히 첨가하고 실온에서 overnight로 교반하였다. 반응 후 침전물은 여과하고 충분한 물로 여러 차례 세척한 뒤 진공 건조하였다. ¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃): 8.90(2H, s), 8.32(2H, d), 8.15(1H, d).

Bpy-bisterpy (2) : 100 mL flask를 10분 동안 N₂ purging하고 5,5'-diiodo-2,2'-bipyridine(0.1224 g, 0.3 mmol), terpy-B(OH)₂(0.2331 g, 0.66 mmol), Pd(PPh₃)₄(0.021 g, 0.018 mmol) 그리고 탄산칼륨(0.108 g, 0.78 mmol)을 톨루엔/에탄올(부피비 = 3 / 1) 혼합용액 3 mL에서 100 °C × 16시간 동안 교반하였다. 유기용매 층을 분리하고 물로 3회 세척하였다. 진공 하에서 용매를 제거한 다음 화합물을 CHCl₃에 다시 녹이고 산화알루미늄 층을 통과하여 잔여 수분을 완전히 제거하였다. 남은 용매는 진공 하에서 제거하고 흰색 고체를 수거하여 진공 건조하였다.



Scheme 1. Synthetic scheme of 4,4'-diiodo-2,2'-bipyridine (1) and bpy-bisterpy (2).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 9.06(2H, s), 8.83(4H, s), 8.76(4H, d), 8.71(4H, d), 8.61(2H, d), 8.16(2H, d), 8.08(2H, d), 7.91(4H, d), 7.85(4H, d), 7.38-7.27(6H, m). Elemental Analysis: C 81.02, H 4.46, N 14.54 (이론치); C 80.08, H 4.52, N 14.37 (측정치). Emission quantum yield(형광양자수율): $31 \pm 2\%$ (MeCN, quinine sulfate/0.1N H_2SO_4 기준).

2.3 물성 평가

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트라는 600MHz Agilent NMR system으로 측정하였다. 금속 이온과의 반응 양상을 확인하기 위해 UV/Vis 분광광도계(7 spectrometer, Perkin Elmer)와 PL 형광광도계(LS-45 spectrofluorophotometer, Perkin Elmer)를 이용하여 측정하였으며, 모든 측정에서 광학 경로길이 1 cm의 석영셀을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

5,5'-Diiodo-2,2'-bipyridine 1과 4'-(4-Boronatohenyl)-2,2',6',2''-terpyridine을 palladium 촉매의 존재 하에서 정량적 반응(Suzuki Coupling)^{15,16}을 통해 피리딘 구조를 가지는 염료인 bpy-bisterpy 2를 합성하였다. Figure 1은 본 실험에서 합성한 중간체 1과 bpy-bisterpy 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라 결과이다. 4,4'-Diiodo-2,2'-bipyridine의 $^1\text{H-peak}$ 은 8.1-8.9 ppm 위치에서 나타났으며, bpy-bisterpy 2는 7.26-9.05 ppm 위치에서 $^1\text{H-peak}$ 을 확인할 수 있었다. 이를 통해 중간체 및 다중 피리딘계 염료를 원하는 대로 합성하였음을 확인할 수 있었다.

Bpy-bisterpy 2가 가지는 금속 이온에 대한 형광 양상을 파악하기 위해서 UV 램프(365 nm) 아래에서 사진을 측정하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 2는 유기용매 내에서 높은 수준의 형광을 나타낸다.

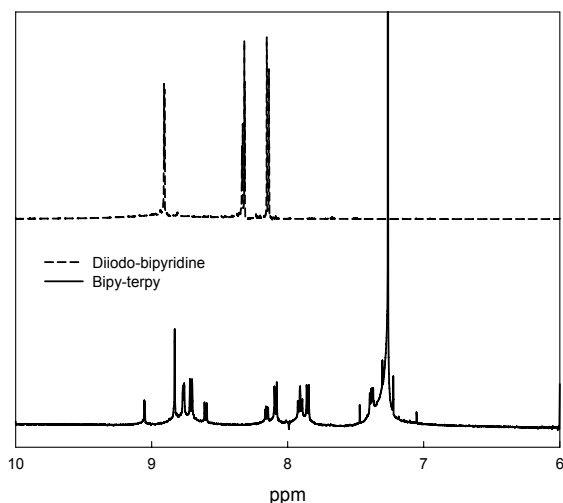


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 4,4'-diiodo-2,2'-bipyridine 1 (upper) and bpy-bisterpy 2 (lower).

DMSO 용매를 사용하는 경우, bpy-bisterpy 2는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 와의 선택적인 반응 양상을 보인다. Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 를 첨가할 경우 형광 감소(quenching)가 발생하고, Zn^{2+} 를 첨가할 경우에는 형광색 변화(spectral shift)가 감지된다. 다수 피리딘을 포함하는 분자 구조상의 특징을 가지는 bpy-bisterpy 2는 높은 방향족 특성과 구조 강직성을 발현하기 때문에 제반 유기 용매에 대한 용해성이 높지 않다. 이와 같은 제한적인 용해성이 bpy와 terpy 성분의 선택적인 금속이온 반응성과 결합되어 독특한 금속 이온 센싱 양상을 발휘하는 것으로 판단된다. 한편, dichloromethane (CH_2Cl_2)을 용매로 사용하는 경우 형광의 변화 양상이 다소 변하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, Fe^{3+} 에 대해서 높은 형광 감소(quenching)가 일어나는 것은 DMSO에서와는 다른 양상이다.

이와 같이 용매에 따라 형광성이 달라지는 것은 bpy-bisterpy 2와 금속이온의 결합으로 생성된 거대

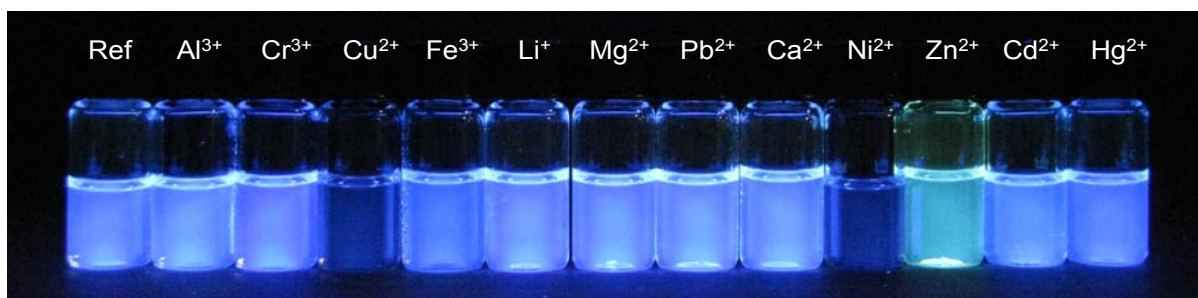


Figure 2. Fluorescence images of bpy-bisterpy 2 solution in DMSO. Photos were taken under UV lamp (365 nm) after the addition of equimolar metal ions to the solutions of 2.

분자 콤플렉스가 가지는 특정 용매에 대한 용해성 정도에 기인하는 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 흡광도 및 형광성 측정을 가장 높은 용해도를 나타내는 DMSO 용매를 사용한 경우에 한정해서 평가하였다.

Bpy-bisterpy 2가 가지는 특성을 기기 분석적으로 확인하기 위해서 UV-Vis와 PL(photoluminescence)로 측정하였다. UV-Vis 스펙트럼 측정 결과에 의하면 bpy-bisterpy 2는 280 nm($n \rightarrow \pi^*$)와 340 nm($\pi \rightarrow \pi^*$)에서 강한 흡수를 가지며, 340 nm에서 여기한 PL 스펙트럼은 410 nm에서 최대 형광 강도를 발현한다.

형광 퀀칭(fluorescence quenching)은 화합물이 나타내는 형광 세기가 급격히 감소하는 현상을 말하는데, 들뜬 상태 반응, 에너지 이동, 착화합물 형성 그리고 충돌 등에 의해 다양하게 일어난다. 이러한 형광 양상은 Stern-Volmer 관계식 (1)에 의해 표현되는데, 금속 이온과의 반응 양상을 효과적으로 확인할 수 있다¹⁷⁾. 이때 기울기를 나타내는 K_{sv} 는 Stern-Volmer 상수이며, 형광 감소 또는 증대의 크기가 클수록 K_{sv} 는 높은 수치를 발현한다.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q] \dots\dots\dots (1)$$

- F_0 : Fluorescence intensity without added quencher
- F : Fluorescence intensity with added quencher
- K_{SV} : Stern-Volmer constant
- $[Q]$: Quencher concentration

Figure 3는 bpy-bisterpy 2 용액에 Al^{3+} 이온을 증량하면서 첨가한 경우 UV 흡광과 PL 형광 스펙트럼을 나타내었다. UV 스펙트럼에서 보면 Al^{3+} 가 첨가되면서 340 nm에서 나타나던 흡수 peak이 355 nm로 서서히 이동하는 양상을 나타낸다. 이러한 장파장 천이는 동일한 몰을 첨가할 때까지 지속적으로 나타나며, 이후 포화현상을 나타내며 더 이상의 peak 이동은 나타나지 않는다. 한편, Al^{3+} 를 첨가할 경우 PL 형광 스펙트럼의 이동은 거의 나타나지 않으며, 과량을 첨가한 경우에만 약간의 형광 강도의 감소가 발견된다. 이와 같은 bpy-bisterpy 2- Al^{3+} 콤플렉스의 형광 양상은 Figure 2에서 관찰한 결과와 거의 일치한다.

Bpy-bisterpy 2 용액에 Cu^{2+} 이온의 첨가량을 변화하면서 PL 형광을 측정해 보면, 강도의 저하는 매우 두드러지고 첨가량이 증가할수록 큰 폭으로 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있다(Figure 4a). 거의 동일한 형광 퀀칭(fluorescence quenching)현상이 Ni^{2+} 의 경우에도 나타나는데, 비슷한 수준의 민감한 반응 양상을 보인다. 화합물 2가 가지는 높은 반응성은 Stern-Volmer plot에서의 기울기로 확인할 수 있다(Figure 4b). 앞서 언급한 바대로 Plot의 기울기는 K_{sv} 수치로 정량화할 수 있는데, Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 에 대해 각각 1.3×10^5 과 2.1×10^5 의 높은 K_{sv} 수치를 얻을 수 있다. 반면, Al^{3+} 의 K_{sv} 는 7.6×10^2 로 비교적 낮은 K_{sv} 수치를 나타낸다. 본 실험에 측정한 금속의 종류에 따른 Stern-Volmer 상수 값을 정리하면 Table 1과 같다.

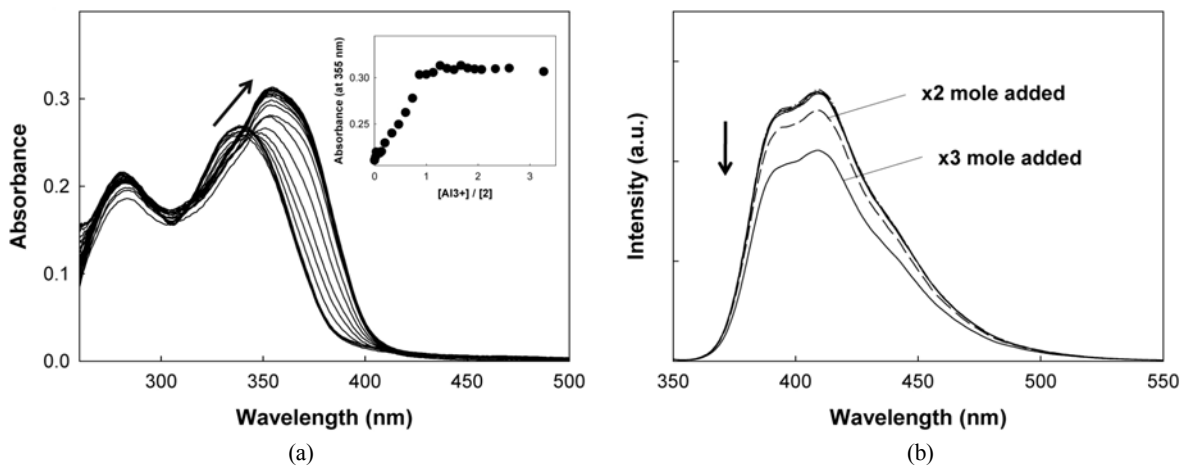


Figure 3. (a) UV titration curves of 2 (5.0×10^{-6} mol/L) with different amounts of Al^{3+} . The inset indicates the absorbance intensities at 355 nm (b) PL titration curves of 2 with different amounts of Al^{3+} with excitation at 340 nm. The arrow in (a) and (b) indicates the direction of the change as Al^{3+} is added.

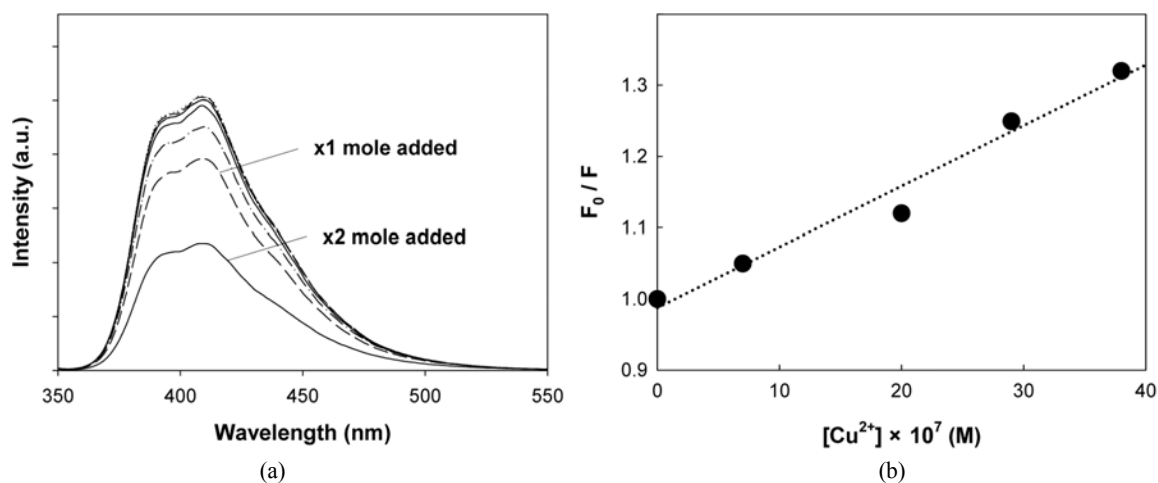


Figure 4. (a) PL titration curves of **2** (5.0×10^{-6} mol/L) with different amounts of Cu^{2+} with excitation at 340 nm, and (b) its Stern-Volmer plot.

Table 1. Stern-Volmer constant of **2** in the presence of selected metal ions

	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
K_{SV}	$7.6 \times 10^2 \text{M}^{-1}$	$1.3 \times 10^5 \text{M}^{-1}$	$2.1 \times 10^5 \text{M}^{-1}$

한편, Zn^{2+} 를 첨가한 경우 다른 금속 이온과는 달리 독특한 형광 스펙트럼의 이동(fluorescence shift)이 발생한다(Figure 5). Zn^{2+} 함량이 증가함에 따라 410 nm에서의 형광강도는 감소하지만, 520 nm에서 새로운 형광강도가 나타난다(Figure 5b). 이때 410 nm 형광은 염료 구조 자체의 $\pi-\pi^*$ 흡수에 기인하며,

520 nm 형광은 염료 $2-\text{Zn}^{2+}$ комплек스가 발현하는 특징적인 $d-\pi^*$ MLCT(metal to ligand charge transfer) 흡수에 기인하는 것이다^{18,19}. 이와 같은 110 nm 수준의 장파장 천이는 특이한 경우이며, 이전 다른 연구에서는 그 전례를 찾아보기 힘든 현상이다. 장파장 천이는 Zn^{2+} 의 반응에 의해 bpy 부분의 평면화(planarization)가 발생하며 형광염료 **2**가 지니는 공액성 길이(conjugation length)가 증가하는 현상 때문에 나타난다. 다른 금속이온과는 달리 아연이온에서 이와 같은 선택성이 나타나는 것은 Zn^{2+} 가 가지는 완성된 최외각 d-전자 껍질(closed d-shell electron configuration)과 반자성(diamagnetic property)에서 비롯된다^{20,21}.

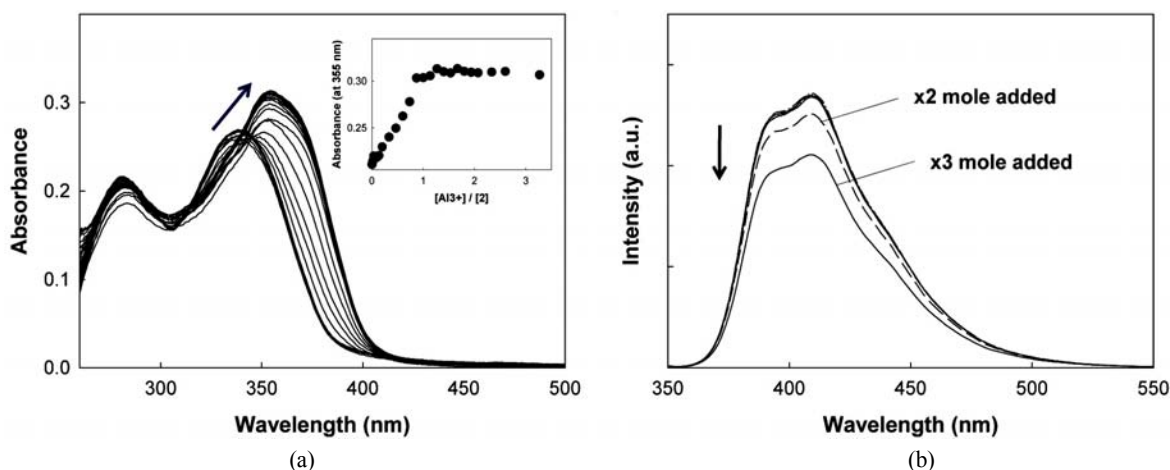


Figure 5. (a) UV titration curves of **2** (5.0×10^{-6} mol/L) with different amounts of Zn^{2+} . The inset indicates the absorbance intensities at 355 nm. (b) PL titration curves of **2** with different amounts of Zn^{2+} with excitation at 340 nm. The inset shows a Stern-Volmer plot with different amounts of Zn^{2+} . The arrow in (a) indicates the direction of the change as Zn^{2+} is added.

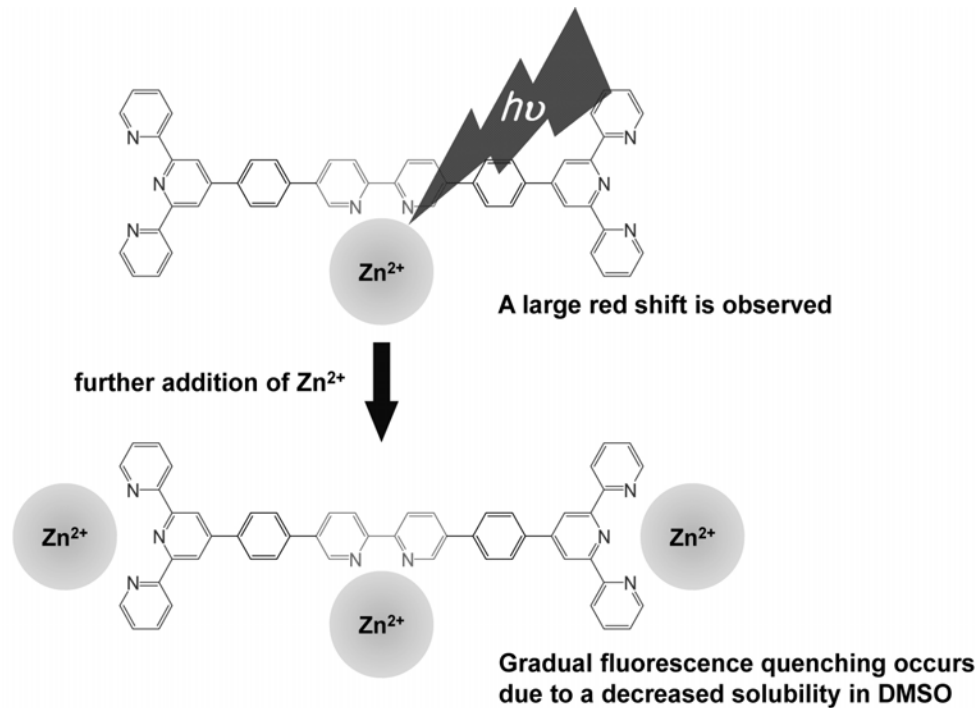


Figure 6. Schematic representation of optical responses of 2 after gradually adding zinc ions.

아연 이온이 과량 존재하는 경우 장파장 천이된 형광강도는 크게 감소한다. 이는 첨가된 금속이온이 bpy 뿐 아니라 terpy에도 반응하여 거대한 금속-리간드 콤플렉스가 형성하여 용매(DMSO)에 대한 용해도가 급격히 줄어들기 때문이다.

Bpy와 terpy를 동시에 가지는 bpy-bisterpy 2는 Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 에 대해서는 큰 형광 감소를, Zn^{2+} 에 대해서는 특이한 형광 천이를 보인다는 점에서 구별된다. 이같은 현상은 Zn^{2+} 이온의 경우 bpy에 집중적인 binding이 발생하는데 반해, Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 는 terpy에 주로 binding이 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 과량의 Zn^{2+} 가 존재하는 경우 Zn^{2+} -terpy binding이 일어나게 되며 형광 강도의 감소(quenching)가 발생한다. 아연이온(Zn^{2+}) 첨가에 의해 나타나는 bpy-bisterpy 2의 형광 특성을 정리하면 다음 그림과 같다(Figure 6).

4. 결 론

본 연구에서는 금속이온에 대한 신규한 센싱 특성을 부여하기 위해서 염료 양 말단에 두 개의 terpyridine(terpy)을 중앙에 bipyridine(bpy)를 포함하는 다중 피리딘 형광염료 bpy-bisterpy 2를 합성하였다. 다양한 금속이온에 대한 반응성을 형광성 측면

에서 분석한 결과 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 등과 선택적인 형광 특성을 발현하는 것으로 확인되었다. 형광 적정(photoluminescence titration)을 진행한 결과에 의하면 Cu^{2+} 과 Ni^{2+} 는 높은 형광 켄칭(fluorescence quenching)현상을 보이는데 Stern-Volmer 상수, K_{sv} , 가 10^5 에 이르는 높은 수치를 나타낸다. Al^{3+} 등 다른 금속들의 경우 UV 스펙트럼의 변화가 발생하지만 형광 특성의 변화가 미미하며 K_{sv} 수치도 $\sim 10^2$ 의 낮은 값을 보인다. 한편, Zn^{2+} 는 염료 2의 bpy 부분에서 강한 선택적인 흡착을 발휘하여 ~ 110 nm의 매우 높은 장파장 천이(red shift)가 발생한다.

따라서, 본 연구에서 합성한 다중 피리딘계 염료 2가 Zn^{2+} 와의 선택적인 결합을 통해 특징적인 형광 현상을 발휘하는 사실은 매우 흥미로운 연구 결과이다. 만약 용해도를 증진할 수 있는 관능기를 다중 피리딘 염료에 도입한다면 과량 Zn^{2+} 첨가에도 높은 수준의 장파장 형광성을 유지할 수 있을 것으로 생각되며, 이에 대한 추가적인 연구를 향후 진행할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. P. D. Beer and P. A. Gale, Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**(3), 486(2001).
2. J. N. Wilson and U. H. F. Bunz, Switching of Intramolecular Charge Transfer in Cruciforms: Metal Ion Sensing, *J. of the American Chemical Society*, **127**(12), 4124(2005).
3. H. Kim, X. Li, and Y. A. Son, Synthesis of Chemosensor Based on Pyrene and Study for Its Sensing Properties Toward Fluoride Ion, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 153(2013).
4. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher, and J. M. Mauro, Self-assembled Nanoscale Biosensors based on Quantum Dot FRET Donors, *Nature Materials*, **2**(9), 630 (2003).
5. M. Fojta, L. Havran, R. Kizek, and S. Billova, Voltammetric Microanalysis of DNA Adducts with Osmium Tetroxide, 2,2'-Bipyridine using a Pyrolytic Graphite Electrode, *Talanta*, **56**(5), 867(2002).
6. C. Kaes, A. Katz, and M. W. Hosseini, Bipyridine: The Most Widely Used Ligand, A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units, *Chemical Reviews*, **100**(10), 3553 (2000).
7. D. M. D. Souza, D. A. Leigh, M. Papmeyer, and S. L. Woltering, A Scalable Synthesis of 5,5-Dibromo-2,2'-Bipyridine and Its Stepwise Functionalization via Stille Couplings, *Nature Protocols*, **7**(10), 2022(2012).
8. C. Goze, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, and R. Ziessel, Ruthenium-Terpyridine Complexes with Multiple Ethynylpyrenyl or Ethynyltoluyl Subunits: X-ray Structure, Redox, and Spectroscopic Properties, *Inorganic Chemistry*, **46**(18), 7341(2007).
9. F. S. Han, M. Higuchi, and D. G. Kurth, Metallo-Supramolecular Polymers Based on Functionalized Bis-terpyridines as Novel Electrochromic Materials, *Advanced Materials*, **19**(22), 3928(2007).
10. F. S. Han, M. Higuchi, and D. G. Kurth, Metallo-supramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties, *J. of the American Chemical Society*, **130**(6), 2073(2008).
11. V. Grossshenny, F. M. Romero, and R. Ziessel, Construction of Preorganized Polytopic Ligands via Palladium-Promoted Cross-Coupling Reactions, *J. of Organic Chemistry*, **62**(5), 1491(1997).
12. R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y. Q. Fang, and G. S. Hanan, In Search of Ruthenium(ii) Complexes Based on Tridentate Polypyridine Ligands that Feature Long-lived Room-Temperature Luminescence: The Multichromophore Approach, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**(14), 1607(2003).
13. E. K. Pefkianakis, N. P. Tzanetos, and J. K. Kallitsis, Synthesis and Characterization of a Novel Vinyl-2,2'-bipyridine Monomer and Its Homopolymeric/Copolymeric Metal Complexes, *Chemistry of Materials*, **20**(19), 6254(2008).
14. C. Janiak, S. Deblon, H. P. Wu, M. J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, and P. Mayer, Modified Bipyridines: 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridine Metal Complexes Assembled into Multidimensional Networks via Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions, *European J. of Inorganic Chemistry*, **1999**(9), 1507 (1999).
15. A. Suzuki, Recent Advances in the Cross-coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles 1995-1998, *J. of Organometallic Chemistry*, **576**(1-2), 147(1999).
16. W. S. Yeap, S. Chen, and K. P. Loh, Detonation Nanodiamond: An Organic Platform for the Suzuki Coupling of Organic Molecules, *Langmuir*, **25**(1), 185(2009).
17. A. Papadopoulou, R. J. Green, and R. A. Frazier, Interaction of Flavonoids with Bovine Serum Albumin: A Fluorescence Quenching Study, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, **53**(1), 158(2005).
18. J. Wang, Y. Q. Fang, L. B. Merle, M. I. J. Polson, G. S. Hanan, A. Juris, F. Loiseau, and S. Campagna, The Multichromophore Approach: Prolonged Room-

- Temperature Luminescence Lifetimes in Ru^{II} Complexes Based on Tridentate Polypyridine Ligands, *Chemistry-A European J.*, **12**(33), 8539(2006).
19. E. C. Constable, 2,2':6',2''-Terpyridines: From Chemical Obscurity to Common Supramolecular Motifs, *Chemical Society Reviews*, **36**(2), 246(2006).
20. L. J. Fan, Y. Zhang, C. B. Murphy, S. E. Angell, M. F. L. Parker, B. R. Flynn, and W. E. Jones, Fluorescent Conjugated Polymer Molecular Wire Chemosensors for Transition Metal Ion Recognition and Signaling, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**(3-4), 410(2009).
21. H. J. Zo, J. Y. Song, J. J. Lee, S. Velmathi, and J. S. Park, Highly Selective Response of Bipyridyl-Incorporated Acetylene Dye for Zinc Acetate, *Talanta*, **112**(1), 80(2013).