

N-Carbamoylglycine 및 N-Salicylideneaniline과 Metal ions들에 의한 발광 세기의 변화

金知雄 · 金英海*

서경대학교 이공대학 응용화학과
(2002. 8. 28 접수)

Luminescence Intensity Change Using N-Carbamoylglycine, N-Salicylideneaniline and Metal ions

Ji Woong Kim and Young Hae Kim*

Department of Applied Chemistry, Seokyeong University, Seoul 136-704, Korea
(Received August 28, 2002)

요 약. 본 실험은 N-carbamoylglycine의 농도 결정에 PET sensor를 응용한 것이다. N-Carbamoylglycine이 금속 이온에 리간드로 작용하면서 금속이온과 착물을 만들고 있는 fluorophore의 luminescence intensity를 변화시킬 수 있고 이를 통해 농도결정에 이용할 수 있다. 사용한 금속이온은 Ni^{2+} , Cu^{2+} 그리고 Zn^{2+} 이며 비교대상으로 아세트산을 사용하여 선택성을 확인하였다. Ni^{2+} 이온은 음이온 리간드에 의해서 eT mechanism변화를 보여주었으며, Cu^{2+} 이온은 아세트산과 N-carbamoylglycine을 구별하는 선택성을 가지고 있으며, Zn^{2+} 이온은 매우 예민한 luminescence intensity 변화를 일으키는 것으로 나타났다.

주제어: N-carbamoylglycine, PET sensor, 광발광

ABSTRACT. We have used PET chemosensors in the determination of N-carbamoylglycine. When N-carbamoylglycine reacts with complex already made by the fluorophore and metal ion, the luminescence intensity can be changed and this phenomenon can be utilized in quantification. We used three metal ions, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and in order to investigate selectivity an acetic acid was used. Ni^{2+} ion showed change in the eT mechanism by the anions. Cu^{2+} ion showed the ability to distinguish N-carbamoylglycine from an acetic acid and it is noteworthy that Zn^{2+} ion can change luminescence sensitively according to concentration.

Keywords: N-carbamoylglycine, PET sensor, Luminescence

서 론

광학적으로 순수한 아미노산을 제조하는데 있어서 화학적인 방법보다는 효소를 이용하는 것이 광학적 순도와 수율 면에서 대단히 유리하다.¹ D-Hydantoinase는 자연계에서 박테리아에 널리 분포되어있는 효소이며 대부분의 아미노산 제조 연구는 이것을 이용하여 이루어지고 있다.^{2,3} 효소를 이용하는 방법의 장점에도 불구하고 D-Hydantoinase는 공업적으로 이용하기에는 안정성

이 매우 떨어져 이를 보완하려는 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다. 활성을 높이는 연구에는 생성물인 N-carbamoylglycine의 농도결정이 매우 중요한 단계이고 이때 사용할 수 있는 정량 방법으로 PET sensor를 응용하여 보았다.

PET(Photo-induced Electron Transfer mechanism) sensor는 A. P. de Silva와 Luigi Fabbrizzi에 의해 많은 연구가 이루어진 것으로 분자 내의 receptor부분과 금속이온이 착물을 만들게 되면 금속이온에서 분자 내로

전자 전이가 일어나 luminescence를 소광 시키는 원리로서 금속이온의 검출 및 농도 결정에 이용될 수 있다.¹⁶⁻¹⁷ N-Carbamoylglycine이 금속이온에 리간드로서 작용해 착물을 만들 수 있으면 luminescence에 변화를 줄 것이고 따라서 농도결정이 가능할 것이다.

본 실험에서는 fluorophore로서 N-salicylideneaniline을 사용하였다. 이 화합물은 오래 전부터 intramolecular proton transfer에 의한 self-isomerization현상 때문에 많은 분광학적 연구가 이루어져 있고, 또한 금속이온에 대해 좋은 리간드로 작용할 수 있기 때문에 본 연구에 매우 유용한 화합물이라고 생각된다.¹⁸⁻²⁰ 정량의 대상으로는 전환기가 없는 N-carbamoylglycine을 사용하였고 선택성 여부에 대한 비교 대상으로 아세트산을 같이 사용하였다. 금속이온으로는 3d 금속이온인 Ni²⁺, Cu²⁺ 그리고 Zn²⁺가 사용되었으며 모두 luminescence intensity에 강한 영향을 줄 수 있는 대표적인 금속이온 들이다. N-Salicylideneaniline과 금속이온이 착물을 만들게 되면 금속이온의 영향으로 luminescence에 변화가 생길 것이고 이때 용액 중에 존재하는 다른 리간드가 금속이온에 영향을 줄 때 생길 수 있는 luminescence intensity변화를 측정하여 보았다.

실 험

실험재료. N-carbamoylglycine(CG)은 TCI(assay 98%) 제품이다. N-Salicylideneaniline제조에 사용한 salicylaldehyde는 Lancaster(assay 99%)제품이며 aniline은 Hayashi(assay 99%)제품을 사용하였으며 모두 정제과정 없이 사용하였다.

금속시약은 ZnCl₂, CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O이며 용매와 아세트산(Ac)을 포함한 다른 시약 모두 Duksan제품으로 사용하였으며 대부분의 실험에서 용매로 사용된 공업용 methanol은 30 °C에서 감압증류하여 사용하였다.

N-Salicylideneaniline(SA)합성. Salicylaldehyde 2 mol과 aniline 2 mol을 methanol 약 100 ml에 넣은 후 conc HCl 8 drop을 추가한 후 공기 중에서 하부동한 실온 교반 하였다. 용매를 대부분 감압증발 시킨 후 실온으로 냉각하여 생성된 고체를 여과 후 methanol용매에서 재결정하였다. 건조시킨 생성물을 1시간 여에 걸쳐 차가운 methanol용액으로 세척하고 거르는 작업을 2번 반복하였다. 약 96%의 수율로 진한 노란색 결정을 얻었다. H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 6.9~7.6(m, 9H), 8.9

(s, 1H); LCMS(acetonitrile+H₂O) 198.89; FT-IR(KBr) C=N: 1615 cm⁻¹, ring skeletal stretching: 1588 cm⁻¹, 1571 cm⁻¹.

HCl-MeOH 용액 제조. Conc HCl용액에 황산을 넣어 발생시킨 증기를 methanol에 포집 하였다. 약 1 M 농도의 HCl 용액이 제조되었으며 후에 단계별로 농도를 1/2로 묽힌 용액 3개를 제조하여 사용하였다.

NaOH-MeOH 용액 제조. Methanol용액에 NaOH 과량을 넣어 하루동안 교반 후 남은 물질을 걸러내었다. 이렇게 제조된 용액은 약 0.3 M 농도의 NaOH 용액이며 후에 단계별로 농도를 1/2로 묽힌 용액 3개를 만들어 사용하였다.

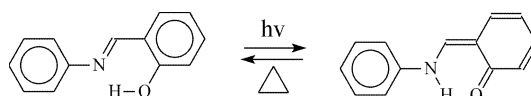
합성시료 분석. Proton NMR은 Oxford 400 MHz를 사용하였고 FT-IR은 Midac의 M-1200을 사용하였으며 LCMS분석에는 Micromass의 Micromass Platform을 사용하였다.

pH변화에 따른 자외선 분광분석 및 luminescence측정. 자외선 분광분석에는 Shimadzu의 UV-160A를 사용하였고 luminescence측정에는 Shimadzu의 RF-5301PC를 사용하였다. pH측정은 gel-filled형태의 Aldrich electrode를 가진 Suntex SP-701을 사용하였다.

모든 측정에는 1 cm×1 cm 석영 cell을 사용하였고 각각의 측정 sample은 250 ml씩 methanol용매로 제조되었으며 이 sample 250 ml전체에 HCl-MeOH 용액과 NaOH-MeOH 용액을 1~2 방울씩 떨어뜨려 pH 변화를 일으킨 다음 스펙트럼을 얻었다. Sample에 추가되는 산, 염기 용액에 의한 sample의 농도 변화는 1% 이내이다.

결과 및 고찰

N-Salicylideneaniline의 luminescence특성. Salicylideneaniline은 구조적 특징 때문에 intramolecular proton transfer에 의한 self-isomerization을 일으키는 화합물로 잘 알려져 있다. N-Salicylideneaniline의 O-H 결합은 적외선 신축진동(stretching vibration)이 2700 cm⁻¹ 근처에서 측정될 정도로 매우 약한 결합을 이루고 있다. 이것은 구조적으로 O-H...N 형태의 수소결합을 쉽게 이룰 수 있기 때문이며, 이 때문에 빛을 흡수한 후 쉽게 proton transfer를 일으켜 keto형태로 전환될 수 있다.



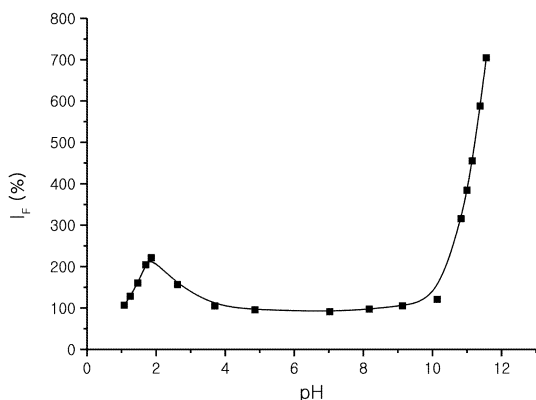


Fig. 1. pH dependence of the luminescence intensity of N-salicylideneaniline (10^{-4} M).

이러한 구조적 이유로 luminescence spectra는 일반적인 다른 광 발광물질과는 구별되는 특징을 나타낸다. Luminescence spectra를 얻을 때 λ_{ex} 가 337 nm일 경우 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었고 luminescence spectra는 512 nm에서 data처리하였다. N-Salicylideneaniline의 absorption과 luminescence가 이처럼 크게 차이를 보이는 것은 absorption을 통해 eno형태의 excited state 상태에서 intramolecular proton transfer를 일으켜 keto형태로 전환된 다음 luminescence를 일으키기 때문인 것으로 알려졌다.²¹

일반적으로 luminescence intensity는 pH에 따라서도 변할 수 있다. 10^{-4} M 농도의 N-salicylideneaniline은 약 pH 4~10 정도의 범위에서는 별다른 변화를 보이지 않는다(Fig. 1). 하지만 약 pH 4에서부터 약 pH 2정도까지는 luminescence intensity가 서서히 증가하고 있다. 그 값의 변화 폭은 원래의 intensity값의 약 2배로 상승하는 것으로 보인다.

비 공유 전자쌍을 가지고 있는 치환기가 분자 내에 있으면 그 물질의 luminescence에 영향을 줄 수 있다. -NR₂, -NO₂와 같은 치환 기는 -NR₂+F* → -NR₂+F (F=광 발광물질)와 같은 eT process가 가능해 분자가 들뜬 상태에서 기지상태로 떨어지게 하므로 luminescence를 감소시키는 경향이 있다.²² 이러한 경우 용액이 점점 산성으로 될수록 proton이 N-salicylideneaniline의 질소 원자가 가진 비 공유 전자쌍과 결합해 eT process가 감소하게 되어 luminescence intensity가 증가할 수 있다. -OH기의 protonation은 질소 원자의 경우와는 달리 luminescence intensity를 감소시키는 경향이 있는 것은

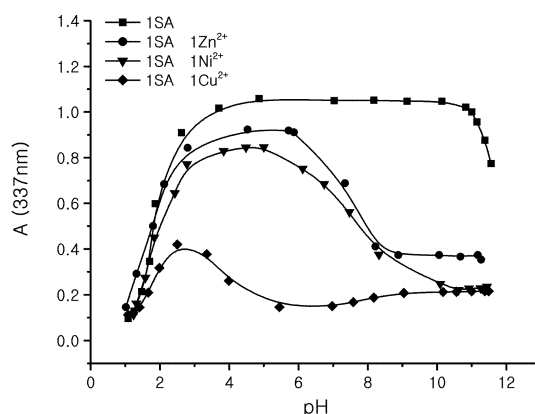


Fig. 2. Absorbance change for complexes with metal ions as pH changes ($I_{eq}=10^{-4}$ M).

로 보이고 낮은 pH에서는 물질이 불안정해 보인다. N-Salicylideneaniline에 -OH기를 치환시킬 경우 luminescence intensity가 증가한다는 것에 비추어 볼 때 -OH기는 질소 원자의 비 공유 전자쌍이 일으키는 eT process와는 다른 효과가 있는 것으로 판단된다. 약 pH 10 이상에서 보이는 급격한 intensity증가는 생성된 음이온 때문인 것 같다.

337 nm에서의 흡광은 분자 내 O-H...N 형태의 수소 결합에 의한 것이라 보고 있다.²³ 금속이온과의 착물을 만들 경우 이 과정에서 흡광도는 작아지게 되며 이를 통해 착물을 만들기 시작하는 pH를 알 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Ni²⁺, Zn²⁺ 이온은 pH 6 정도에서부터 착물을 만드는 것으로 보인다. Cu²⁺ 이온은 매우 강한 coordinative interaction으로 pH 3 근처에서부터 착물을 만들고 있다.

Zn²⁺이온의 영향. Zn²⁺이온은 d¹⁰의 꽉 채워진 전자 구조를 가지고 있어 일반적인 transition metal 이온들과는 다른 특징을 보인다. Zn²⁺이온은 one-electron redox activity를 보이지 않기 때문에 어떤 eT mechanism가 가지고 있지 않다. 일반적으로 금속이온은 fluorophore분자와 착물을 형성 시 luminescence를 증가시키는 것으로 알려져 있는데 실제로는 Zn²⁺이온과 같은 eT mechanism를 가지고 있지 않은 금속이온만이 luminescence 증가의 효과를 보인다.

Fig. 2에서 337 nm파장의 pH변화에 따른 흡광도 변화를 보게 되면 Zn²⁺이온은 N-salicylideneaniline과 약 pH 6 정도에서부터 착물을 형성하는 것으로 나타난다. Fig. 3의 luminescence intensity변화 그래프를 보면 약 pH 6

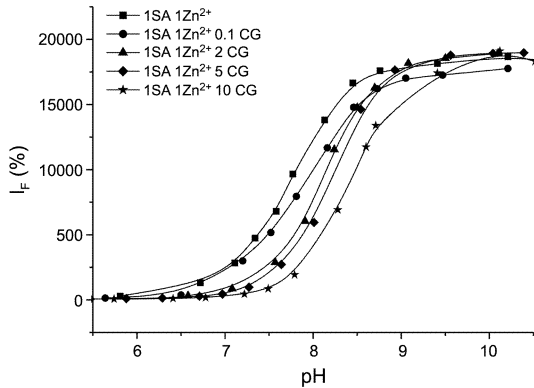


Fig. 3. pH dependence of the luminescence intensity of N-salicylidencaniline- Zn^{2+} mixture with N-carbamoylglycine ($1 \text{ eq} \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

정도부터 luminescence intensity가 증가하기 시작한다. UV/Vis spectra결과에 비추어볼 때 이러한 intensity증가의 이유는 N-salicylidencaniline과 Zn^{2+} 이온과의 착물이 형성되기 시작하면서 일어나는 것이라고 판단되어 질 수 있다. N-salicylidencaniline의 경우 Zn^{2+} 이온과의 결합을 통한 luminescence intensity증가폭은 매우 커서 원래 값의 180배를 넘는 증가를 보인다.

Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline이 착물을 형성하게 되면 그 luminescence 스펙트럼은 486 nm를 중심으로 나오게 된다. 이는 N-Salicylidencaniline 만의 luminescence spectra값인 512 nm보다 상당히 단 파장으로 이동한 것으로 Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline과의 착물 형성으로 인해 N-salicylidencaniline의 intramolecular proton transfer가 어려워져 enol형태에서 luminescence가 일어나기 때문으로 판단된다. 약 pH 9 정도를 넘어서면 data의 재현성은 상당히 떨어지며 이것은 침전 형성의 영향으로 생각된다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 N-Salicylidencaniline과 Zn^{2+} 이온 착물만의 luminescence intensity보다 리간드로서 작용할 수 있는 다른 화학종인 N-carbamoylglycine이 용액에 존재할 경우 약 pH 6-9 범위에서는 그 intensity가 감소하는 것이 보이며, 그 감소폭은 N-salicylidencaniline의 10배 농도에 해당하는 10^{-3} M 의 N-carbamoylglycine이 존재할 경우 pH 8에서 100배 에 이른다. 10^{-5} M 농도의 N-carbamoylglycine의 경우에도 그 변화 폭이 동일 정도로 상당히 예민한 intensity변화를 보인다. 그러나 그래프에서 보듯 약 pH 9 이후의 높은 pH에서는 별다른 일관성 없이 luminescence intensity값이 점점 같

아지고 있으며 N-carbamoylglycine이 intensity에 영향을 미치지 못하는 것으로 보이고 있다. 좀더 많은 양의 N-carbamoylglycine이 용액 중에 존재할수록 intensity가 감소하는 것이 아니라 마치 그래프가 오른쪽으로 shift되는 것처럼 보이고 이러한 이동으로 인해 intensity 차이가 생기는 것처럼 보인다. 따라서 Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline의 착물에 N-carbamoylglycine 결합해 새로운 cT mechanism이 생기는 것이 아니라 단순히 N-carbamoylglycine의 영향은 Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline의 착물 형성을 쉼겨 높은 pH로 이동시키는 효과가 있는 것으로 생각할 수 있다.

실험에 사용한 용액에는 다른 방해 화학종이 존재하지 않았으므로 N-carbamoylglycine에 대한 선택성 여부를 그래프에 나와있지 않다. 그 선택성 여부를 알아보기 위해 비교 화학 종으로 아세트산을 선택해 실험하였다. 아세트산이 용액 중에 존재할 때도 동일한 효과를 나타내는 것으로 보인다. 아세트산은 비슷한 농도의 N-carbamoylglycine과 비슷한 정도로 luminescence intensity를 감소시킨다. 아세트산은 N-carbamoylglycine과 마찬가지로 Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline의 착물을 쉼겨 높은 pH에서 형성되도록 하는 효과가 있는 것으로 보인다.

Zn^{2+} 이온과 N-salicylidencaniline의 착물은 용액 중에 N-carbamoylglycine의 농도를 알아내는데 사용이 가능하다. 그러나 Zn^{2+} 이온은 N-carbamoylglycine과 다른 방해 화학 종을 구별하지 못하고 있으며 N-carbamoylglycine도 Zn^{2+} 이온에 대해 상대적으로 강한 리간드로서 작용할 수 없는 것으로 보이기 때문에 실제적인 복잡한 계에서의 응용은 힘들 것으로 보인다.

Ni^{2+} 이온의 영향. Ni^{2+} 이온은 많은 리간드와 안정된 착물을 이루는 전이 금속 이온이며 다양한 형태의 supramolecular합성에 주된 guest로 이용되어지고 있다.

Fig. 2의 337nm파장의 pH에 따른 흡광도 변화 그래프를 보면 Ni^{2+} 이온은 약 pH 15 정도부터 N-salicylidencaniline과 착물을 형성하는 것으로 보이고 있다.

용액 중 N-salicylidencaniline에 대해 Ni^{2+} 이온을 0.5 당량으로 하여 Ni^{2+} 이온에 2분자의 N-salicylidencaniline이 착물을 이룰 수 있는 환경을 만들면 아세트산 또는 N-carbamoylglycine이 함께 착물을 이루어 cT process를 억제하는 효과가 분명히 나타난다 (Fig. 4). N-Salicylidencaniline은 pH 10 근처부터 급격한 luminescence intensity증가를 보이는 화합물이다. 하지만 그러한 특성은 Ni^{2+} 이온과 1:2 착물을 이루고 있을 경우엔 심한데

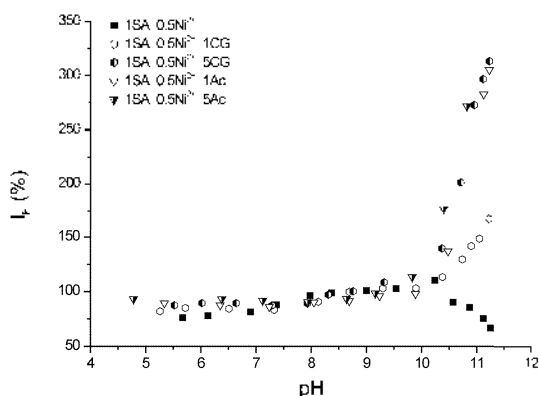


Fig. 4. pH dependence of the luminescence intensity of N-salicylideneaniline- Ni^{2+} mixture with N-carbamoylglycine or acetic acid (1 eq= 10^{-4} M).

의 효과를 가져와 pH 10 근처에서부터 급격한 intensity 감소를 볼 수 있다. Ni^{2+} 이온은 luminescence intensity에 negative effect를 가지고 있음에도 불구하고²² Ni^{2+} 이온을 0.5 당량만 넣어주어 1:2 착물을 유도하면 별다른 intensity 감소를 보이지 않으며 pH 10 이상에서 보이는 급격한 intensity 감소도 N-carbamoylglycine이나 아세트산이 함께 착물을 이루고 있을 때 발생하지 않는 특성이 보인다. 이러한 pH 10 이상에서 보이는 확실한 Ni^{2+} 이온의 cT process를 억제시키는 효과는 용액 중에 존재하는 N-carbamoylglycine이나 아세트산의 농도에 비례하여 일어나고 있으며 농도에 비례한 그 변화폭도 커서 N-carbamoylglycine의 농도 결정에도 사용할 수 있다. 하지만 아세트산과의 구별능력은 전혀 없기 때문에 실제적 응용은 힘들 것이다.

Cu^{2+} 이온의 영향. Cu^{2+} 이온은 square-planar 착물을 잘 형성하는 전이금속이온으로 Square-planar 구조는 N-carbamoylglycine과 수소결합 등이 가능해 선택성이 높아진 fluorophore 합성에 매우 유리한 구조이다. Ni^{2+} 이온과 마찬가지로 리간드와 강한 착물을 형성하는 전이금속이온이다. Fig. 2의 N-salicylideneaniline의 pH에 따른 흡광도 변화 그래프를 보면 약 pH 3 정도부터 착물이 형성된 정도로 대단히 강한 coordinative interaction을 보여주고 있다.

Cu^{2+} 이온의 square-planar 착물의 형성여부는 uv/vis spectra를 통해 확인할 수 있다.¹⁶ Cu^{2+} 이온이 salicylideneaniline과 비슷한 종류의 화합물과 square-planar 착물을 형성하여 발생시킬 수 있는 d-d 전이의 과정은 500 nm 근처

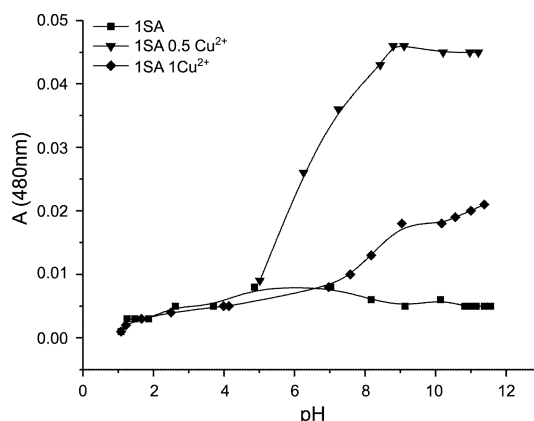


Fig. 5. Absorbance change for complex with Cu^{2+} ions as pH changes (1 eq= 10^{-4} M).

이며 이 실험에서 N-salicylideneaniline의 경우는 480 nm에서 관찰하기로 결정하였다. Square-planar 착물 형성은 Cu^{2+} 이온의 농도비가 N-salicylideneaniline에 비해 0.5 당량 정도로 적은 농도일 경우가 유리하다고 예상할 수 있는데 Fig. 5에 그러한 결과를 보여주고 있다. 그래프에서 나타나듯 Cu^{2+} 이온의 농도가 절반정도일 때가 N-salicylideneaniline과 Cu^{2+} 이온이 1:1로 존재할 때보다 더 높은 480 nm의 흡광도를 보여주고 있다. Ni^{2+} 이온도 비슷한 영역의 과정에서 square-planar 착물의 d-d 전이를 일으킨다. 그러나 실험에서 별다른 흡광도 값을 읽어 낼 수 없었기 때문에 octahedral 구조를 선호한다고 판단하였다. Cu^{2+} 이온의 square-planar 착물 선호 경향은 N-carbamoylglycine에 대한 선택성 증가에 상당히 유리하게 작용할 수 있다.

N-Carbamoylglycine은 아세트산과 동일한 구조의 acid 부분을 가지고 있기 때문에 비슷한 영향을 줄 수 있을 것이고 Zn^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온을 사용한 실험에서는 그 acid 부분만이 영향을 주어 결과적으로 아세트산과 구별이 되지 않는 data를 보여주고 있었다. 하지만 Fig. 6에서 볼 때 Cu^{2+} 이온을 사용한 경우는 N-carbamoylglycine이 아세트산과는 다른 영향을 나타내고 있다. N-Carbamoylglycine의 질소원자의 비 공유 전자쌍이 매우 염기도가 작아서 금속이온들과 착물 형성을 기대하기 어렵지만 Cu^{2+} 이온의 coordinative interaction이 매우 강해 Cu^{2+} 이온에 대해서는 리간드로서 작용할 수 있는 것이라 볼 수 있다. 그런 경우 N-carbamoylglycine은 더 좋은 리간드로 행동할 수 있다. 따라서 N-carbamoylglycine

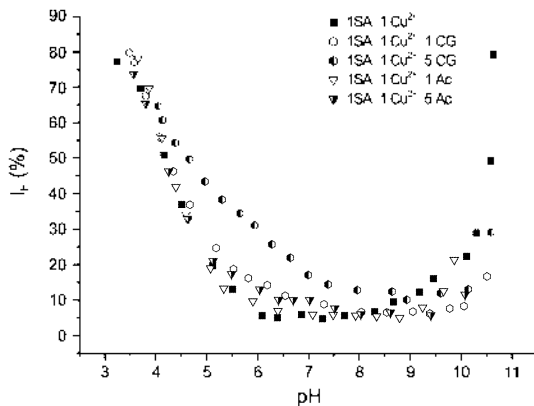


Fig. 6. pH dependence of the luminescence intensity of N-salicylideneaniline-Cu²⁺ mixture with N-carbamoylglycine or acetic acid (1 eq=10⁻¹ M).

은 Cu²⁺ 이온의 킬레이션 효과에 있어서 아세트산보다 훨씬 유리하게 작용할 수 있다. Fig. 6의 luminescence intensity 변화 그래프를 보면 그러한 경향이 나타나고 있다. 아세트산은 N-salicylideneaniline의 luminescence intensity 회복에 영향을 주지 못하고 있으며 N-carbamoylglycine은 아세트산보다 훨씬 우월한 intensity 회복 능력을 보이고 있다. 또한 N-salicylideneaniline의 luminescence intensity 회복은 N-carbamoylglycine의 1 당량 농도 이후에도 매우 증가하는 것으로 나타나는 것을 볼 때 eT process 억제제가 아닌 Cu²⁺ 이온의 킬레이션 효과로 보여진다.

결 론

N-Salicylideneaniline은 N-carbamoylglycine과 상호작용을 할 수 있을 만한 작용기를 가지고 있지 않다. 실험에서 N-carbamoylglycine과 아세트산이 서로 구별되는 data가 나온다면 그것은 사용된 금속이온의 성질에 의한 것이다. 이 실험에서 N-carbamoylglycine과 아세트산이 금속이온에 대한 리간드로서 구별될 수 있는 정도는 금속이온의 coordinative interaction 능력에 달려있다.

금속이온과 N-salicylideneaniline이 착물을 이루고 있을 때 아세트산 및 N-carbamoylglycine이 luminescence intensity 변화에 미치는 영향은 금속이온에 대한 킬레이션 효과와 eT process 억제제로 나눌 수 있다. 그러한 영향은 금속이온의 배위 상태와 밀접한 관련을 가진다.

Zn²⁺ 이온은 N-salicylideneaniline의 luminescence intensity

를 pH에 따라 180배 이상으로 증가시키는 좋은 특성을 가지고 있다. 하지만 그 배위적인 성향 및 Zn²⁺ 이온 자체적으로 N-carbamoylglycine과 아세트산을 구별할 수 있을만한 강한 coordinative interaction을 가지고 있지 않다는 점은 사용하기에 불리한 요소이다. 그럼에도 불구하고 Zn²⁺ 이온을 이용한 화합물은 연구해볼 가치를 지닐 만큼 fluorophore의 luminescence에 매우 영향력이 크다.

Ni²⁺ 이온은 용액 내에 존재하는 anion의 영향으로 eT process가 쉽게 억제될 수 있는 특징이 있다. Ni²⁺ 이온 자체적으로는 N-carbamoylglycine과 아세트산을 구별할 수 있는 능력이 없고 배위적인 성향도 맞지 않아 복잡한 구조의 fluorophore를 필요로 하게 된다. N-Salicylideneaniline을 이용한 정량에는 적합하지 않지만 Ni²⁺ 이온이 일으키는 eT process의 억제제가 N-carbamoylglycine에 의해 확실히 유도될 수 있다는 점은 좀더 좋은 형태의 화합물에서 가장 좋은 금속이온으로 쓰일 수 있을 것으로 보인다.

Cu²⁺ 이온의 coordinative interaction은 다른 금속이온에 비해 매우 강해서 N-carbamoylglycine의 질소원자가 매우 약한 염기도를 가지고 있음에도 불구하고 착물 형성을 유도하여 아세트산보다 더 나은 킬레이드로서 작용할 수 있도록 한다. 따라서 Cu²⁺ 이온은 단독으로도 아세트산과 N-carbamoylglycine을 구별 가능한 능력을 가지게 된다. 이를 통해 N-carbamoylglycine의 Cu²⁺ 이온에 대한 킬레이드 효과만 가지고서도 농도결정이 가능하다. 그러나 실제 복잡한 계에서 응용될 때 fluorophore로 N-salicylideneaniline을 사용하는 것은 무리가 있어 보이며 보다 보완된 형태가 필요할 것이다.

인 용 문 헌

1. Chen, Y.; Yin, B.; Lin, S.; Hsu, W. *Process Biochemistry*. **1999**, *35*, 285.
2. Gokhale, D. V.; Bastawde, K. B.; Patil, S. G.; Kalkote, U. R.; Joshi, R. R.; Joshi, R. A.; Ravindranathan, T.; Gaikwad, B. G.; Jogdand, V. V. and nene, S. *Enzyme and Microbial Technology*. **1996**, *18*, 353.
3. Lee, C. and Fan, C. *Enzyme and Microbial Technology*. **1999**, *24*, 659.
4. Lee, D.; Lee, S. and K. S. *Enzyme and Microbial Technology*. **1996**, *18*, 35.
5. Carol, J. H.; Kirchmann, S.; Stephanie G.; Burton and Rosemary A. D. *Biotechnology letters*. **1998**, *20*, 707.

6. Kim, G. and Kim, H. *Enzyme and Microbial Technology*. **1995**, *17*, 63.
 7. Garcia, M. J. and Azerad, R. *Tetrahedron Asymmetry*. **1997**, *8*, 85.
 8. Lee, C. and Lin, K. *Enzyme and Microbial Technology*. **1996**, *19*, 623.
 9. Luksa, V.; Starkuviene, V.; Starkuviene, B. and Dagys, R. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **1997**, *62*, 219.
 10. Fabbrizzi, L. and Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197.
 11. Fabbrizzi, L.; Pallavicini, P.; Pardi, L.; Perotti, A. and Taglietti, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2439.
 12. Fabbrizzi, L. In *Chemosensors of ion and molecule recognition*; Desvergne, J. P. and Czarnik, A. W., Ed.; Kluwer Academic Publishers: London, U. K., **1997**, p. 84.
 13. Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P. and Taglietti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *35*, 1733.
 14. Fabbrizzi, L.; Licchelli, M. and Pallavicini, P. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 846.
 15. Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Rospo, C.; Sacchi, D. and Zema, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300*, 453.
 16. Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P.; Taglietti, A. and Sacchi, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *19*, 33.
 17. Bissell, R. A.; de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Lynch, P. J.; M.; Maguire, G. E. M. and Sandanayake, K. R. A. S. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 187.
 18. Takase, A.; Sakagami, S.; Nonaka, K. and Koga, T. *J. Raman. Spect.* **1993**, *34*, 447.
 19. Hoshino, N.; Inabe, T.; Mitani, T. and Maruyama, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4207.
 20. Ledbetter, J. W.; J. Jr. *Phys. Chem.* **1977**, *81*, 54.
 21. Becker, R. S. and Riehey, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1298.
 22. Fabbrizzi, L. In *Chemosensors of ion and molecule recognition*; Desvergne, J. P. and Czarnik, A. W., Ed.; Kluwer Academic Publishers: London, U. K., **1997**, p. 80.
 23. Cohen, M.D. and Flavian, S. *J. Chem. Soc.* **1967**, 321.
-