

Glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC)와 Ag 나노입자가 코팅된 나일론의 항균성 및 특성변화

Antimicrobial Properties and Characteristic Changes of Nylon Treated with Glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC) and Silver nanoparticles(AgNPs)

*Corresponding author

Sang Oh Lee
Iso4015@ynu.ac.kr

강다경, 이재웅, 이상오^{1*}

영남대학교 융합섬유공학과, ¹영남대학교 의류패션학과

Dakyung Kang, Jaewoong Lee and Sang Oh Lee^{1*}

Department of Textile Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

¹Department of Clothing and Fashion, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

Received_September 13, 2016

Revised_October 05, 2016

Accepted_November 21, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-4/2016-12/271-279

©2016 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract This study deals with antibacterial properties of nylon fiber treated with glycidyltrimethylammoniumchloride(GTAC) and silver nanoparticles(AgNPs). Nylon fibers were soaked into GTAC(2-30%, v:v) solution for 20 min. After sample was pre-drying at 80°C for 10min and cured at 180°C for 5min. The AgNPs coating was accomplished by soaking in silver colloid solution at 45 °C for 90 min. The coated nylon fibers were characterized by scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS). EDS analysis indicated that AgNPs and GTAC was attached on nylon fibers. The treated nylon fibers showed antimicrobial properties against *Escherichia coli*(ATCC 43895), *Pseudomonas aeruginosa*(ATCC 13388) and *Staphylococcus aureus*(ATCCBAA-1707).

Keywords nylon fibers, glycidyltrimethylammonium chloride, silver nanoparticles, antimicrobial, quaternary ammonium salt

1. 서 론

사람들의 위생에 대한 의식이 높아지면서 우리 생활 속에서 사용되는 섬유제품은 항균성이 많이 강조되고 있다. 특히 병원에서 사용되는 섬유 의료용품들인 침대 시트, 환자복, 수술복 등은 2차 감염의 피해를 막기 위해서 세균으로부터 보호받아야 할 제품들¹⁾이다.

항균성이 요구되는 이러한 섬유제품을 포함한 항균 섬유 소재에 적용되는 항균제는 유기계, 무기계로 나누어진다. 무기계 항균제인 Ag, Cu, Zn 등의 금속은 항균력이 좋고 안정성이 높은 것으로 알려져 있다^{2,3)}. 그 중에서도 Ag는 다양한 형태로 섬유에 적용되어 연구가 진행되어 왔으며, Ag의 적용방법 또한 여러 형태가 알

려져 있다. 그 중에서 물리적 방법으로는 Ag나노 콜로이드를 pad-dry 공정으로 부착시키는 방법^{4,5)}, 섬유 표면에 magnetron sputter를 사용하여 Ag 타겟을 증착시키는 방법⁶⁾이 있으며, 화학적으로 cellulose 섬유의 hydroxyl group과 3-mercaptopropyltriethoxysilane이 반응하고 AgNPs가 thiol그룹과 반응하여 Ag를 부착하였고⁷⁾, Improne MTP 바인더를 사용하여 Ag를 면직물에 부착한 연구⁸⁾, Ag나노입자를 환원시켜 nylon에 부착한 연구⁹⁾가 있다. 한편 1935년 윌리스 캐러더스에 의해 합성된 최초 인조 섬유인 nylon은 polyethylene terephthalate fiber, acrylic fiber와 함께 3대 합성섬유로서 임의의 긴 사슬의 합성 폴리아미드로 주 사슬이 아미드기의 반복을 가지며 그

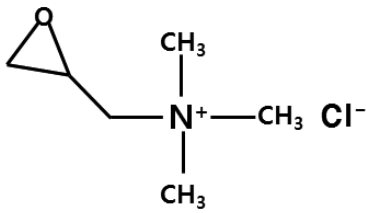


Figure 1. Glycidyltrimethylammonium chloride (GTAC) structure.

구조 단위가 축 방향으로 배열된 섬유를 말한다¹⁰. 이러한 nylon 섬유는 최근 메디컬 산업, 스포츠 산업에서 많은 수요가 있어 항균성을 요하는 기능성 nylon 섬유의 활발한 연구가 진행 중이다^{11,12}. 한편 항균성의 강화를 위하여 다른 종류의 항균제를 동시에 적용하는 hybrid 항균제의 연구가 최근 많은 관심을 받고 있다. 특히 Ag와 TiO₂를 합성하여 항균성 확인한 연구^{13,14}, Ag와 ZnO 나노입자를 합성하여 항균성을 나타낸 연구¹⁵ 등의 연구가 진행되었다. 그러나, 현재까지 Ag와 4급 암모늄을 섬유에 동시에 적용하여 항균성을 검증한 사례는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 4급암모늄염의 일종이면서 nylon 섬유와 화학적 결합이 가능한 epoxy 링을 가진 Figure 1에 나타 낸 Glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC)과 AgNPs를 nylon상에 동시에 처리하여 항균 상승효과에 대하여 연구하였다(Figure 2). GTAC/AgNPs 처리 후 nylon 섬유표면변화는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 균수감소법으로 처리 시료의 항균성을 측정하였다. 또한 세탁견뢰도 실험으로 GTAC/AgNPs 처리된 nylon 섬유상에서의 AgNPs 부착 내구성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

GTAC는 sigma Aldrich(Yongin, Korea) 구매하여 사용하였고, silver nanocolloid(Ag content: 30,000ppm)는 Nanomix(Goyang, Korea)에서 구매하였다. nylon 직물은 한국의류시험연구원에서 제공된 나일론백포(KS K 0905-2008, nylon 6) 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 GTAC 및 Ag 나노입자 코팅

GTAC(2-30%, v:v)를 증류수에 희석시킨 후 제조된 용액에 nylon을 20분간 침지시키고, 침지된 시료를 wet pickup 155%로 패딩한 후 80°C에서 10분간 건조하였으며, 180°C에서 5분간 큐어링을 실시하였다. GTAC에 침지 후 Pad-dry-cure 공정을 거친 시료를 Ag 나노 콜로이드 용액(30,000 ppm)에 침지시켜 항온수조에서 45°C, 110rpm으로 90분 동안 교반하였다. 미처리된 GTAC 및 AgNPs를 제거하기 위해 시료를 상온에서 증류수에 2회 수세하였다.

2.3 분석

2.3.1 주사전자현미경(Scanning electron microscopy-Energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)

주사전자현미경(S-4100, Hitachi Co. Ltd, Tokyo, Japan)을 사용하여 처리하지 않은 nylon 섬유와 AgNPs 코팅된 nylon 섬유표면을 촬영하여 비교하였다. 시료는 백금으로 코팅하였고, 표면 촬영 시 15kV

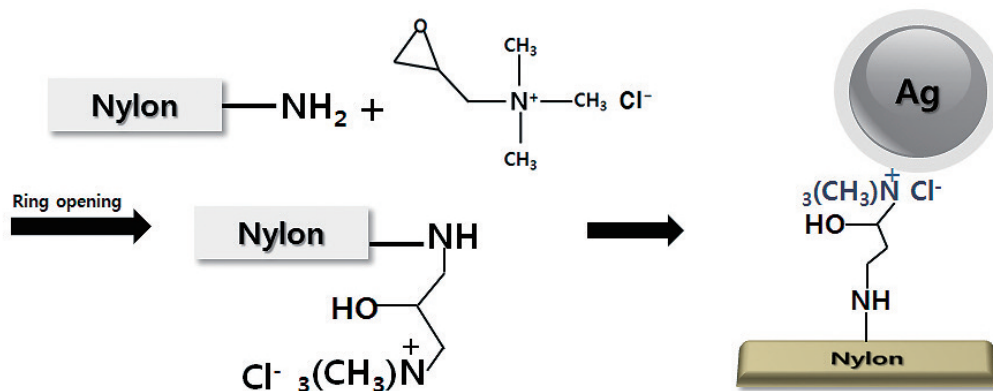


Figure 2. Reaction scheme between AgNPs and nylon fiber treated with GTAC.

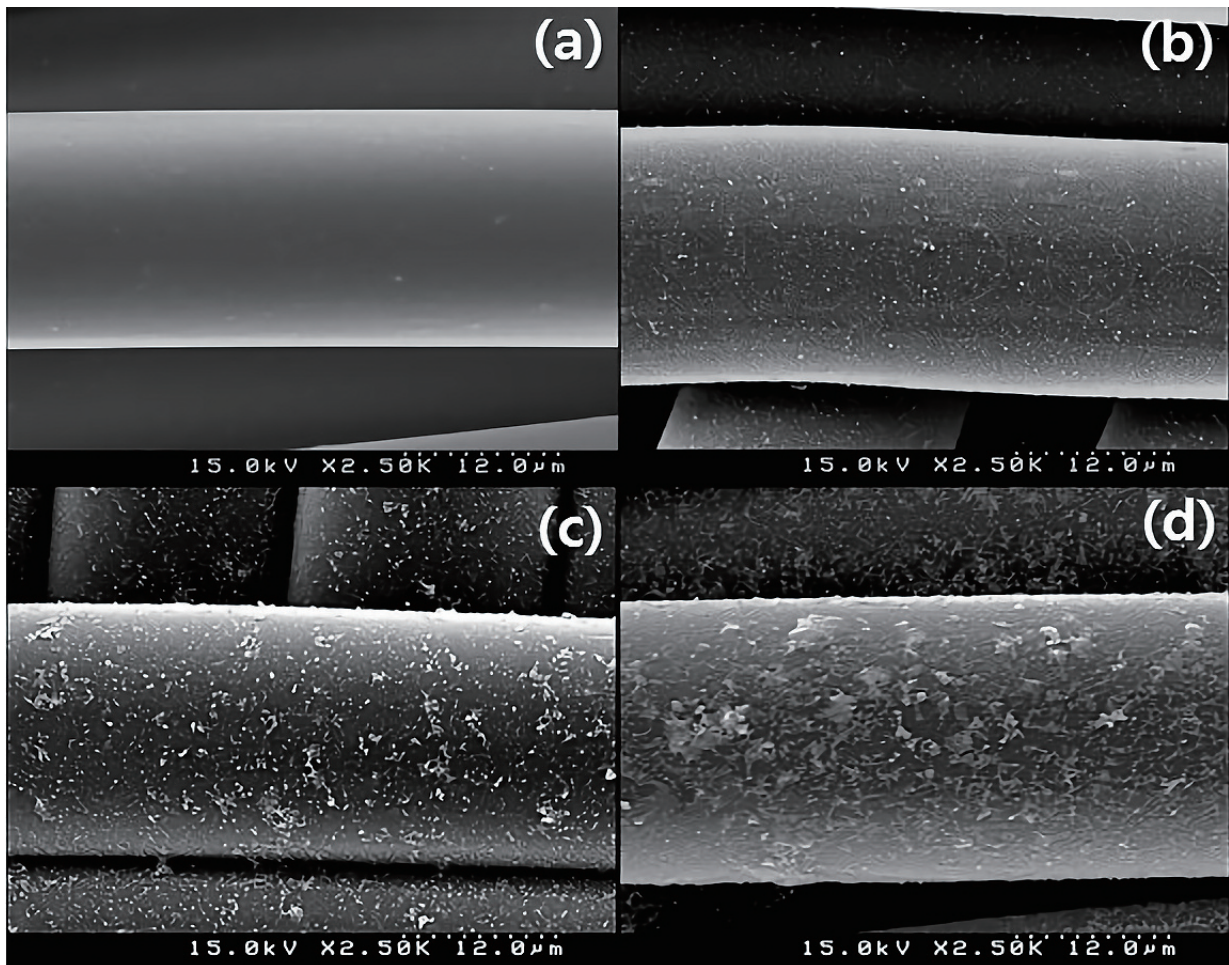


Figure 3. Scanning electron micrograph of (a) untreated nylon fiber, (b) treated nylon with 2500ppm of AgNPs and 30%(v:v) of GTAC, (c) treated nylon fiber with 20,000ppm of AgNPs and 30%(v:v) of GTAC, (d) treated nylon fiber with 30,000ppm of AgNPs and 30%(v:v) of GTAC.

의 전압과 2.50k 배율 하에서 촬영하였다. Energy Dispersive Spectroscopy를 통해 nylon 직물 표면의 원소분석을 실시하였다.

2.4 세탁견뢰도 측정

GTAC와 AgNPs가 코팅된 nylon 섬유에 대한 세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C10:2006 방법으로 실행하였고 세정제는 AATCC 1993을 사용하였으며, 세정제의 농도는 5g/L, 세탁 시 온도는 $40^{\circ}\text{C} \pm 1$ 에서 세탁되었다. 세탁 횟수는 10회 실시하였다.

2.5 색상 변화 측정

GTAC/AgNPs 처리한 nylon 섬유의 색상변화를 확인하기 위하여 분광광도계(Spectrophotometer,

Upson Co., Korea)을 사용하여 여러 파장(nm)에서의 흡수율을 측정하였다.

2.6 항균테스트

박테리아는 *Escherichia coli*(ATCC 43895), *Pseudomonas aeruginosa*(ATCC 13388), *Staphylococcus aureus*(ATCCBAA-1707)을 시료에 적용시켜 균에 대한 저항성을 측정하였다. -80°C 에서 동결된 글리세롤 스톡을 Luria-Bertani(LB) 액체배지(1:50, 배지: 증류수)에 37°C 에서 24시간동안 200rpm으로 활성화시킨다. 활성화된 LB 배지를 시료에 1mL 접종하고 24시간 동안 상온에서 방치시킨 후, 방치된 시료를 생리식염수(0.85%)에 넣고 vortex를 사용하여 희석시킨다. 희석시킨 용액을 LB agar 고체배지에

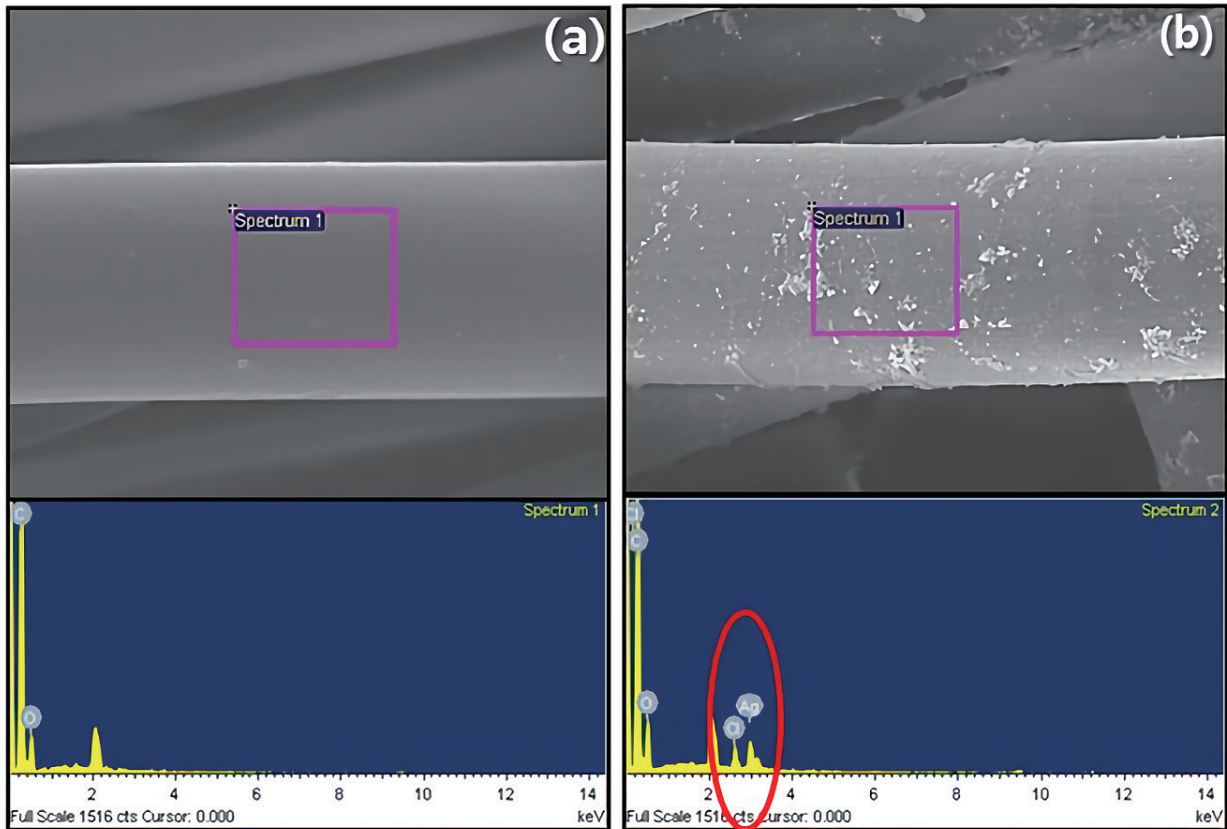


Figure 4. SEM-EDS micrograph of (a) untreated nylon fiber (b) treated nylon fiber with AgNPs and GTAC.

0.1mL를 도달한 다음, 37°C에서 24시간 동안 배양시킨다. 고체배지에 나타난 균의 개수를 확인하여 GTAC/AgNPs 처리된 시료, GTAC 처리된 시료, AgNPs 처리된 시료, 처리하지 않은 시료 즉, 총 4개의 시료의 박테리아를 확인하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 GTAC와 AgNPs가 코팅된 nylon 표면 특성

AgNPs와 GTAC의 처리 전과 처리 후의 nylon 섬유 표면 변화를 Figure 3에 나타내었다. 미처리 nylon 섬유의 표면은 평활한 반면, AgNPs과 GTAC 처리한 후 nylon 섬유의 표면은 거칠고 AgNPs 입자로 추정되는 물질이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 3(a)-(d) 이미지에서 AgNPs의 농도가 증가함에 따라 nylon 섬유의 표면은 AgNPs 처리농도 20,000 및 30,000ppm에서 표면이 현저히 거칠어졌다.

Nylon 섬유에 GTAC/AgNPs 처리한 후, 그 표면의

EDS 원소분석을 하여 Figure 4에 나타내었다. GTAC/AgNPs 처리 한 시료에서 Ag 원소와 GTAC의 구성원소인 Cl을 확인하였으나, 미처리 시료에서는 이러한 원소들이 검출되지 않았다. EDS 원소분석의 결과를 근거로 nylon 섬유표면에 AgNPs와 GTAC가 부착되었음을 알 수 있었다.

3.2 조건별 GTAC/AgNPs 코팅된 nylon 특성

EDS 원소분석장치를 사용하여 AgNPs 처리 온도별(°C), GTAC 농도별(% v:v) Ag 콜로이드 농도별(ppm)에 처리 후 nylon 섬유에 부착된 Ag 원소 비율을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 처리온도에 따른 변화를 나타낸 Figure 5(a)를 살펴보면, 0°C, 25°C의 처리조건에서도 Ag원소가 각각 0.48 및 0.56 atomic%가 검출되었으며 이를 통하여 상대적으로 낮은 온도에서 GTAC가 nylon 섬유와 AgNPs의 가교 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 처리온도 40°C부터 AgNPs의 부착량이 증가하는 것을 알 수 있으며 80°C까지 계속 증가하는 경향을 보였다.

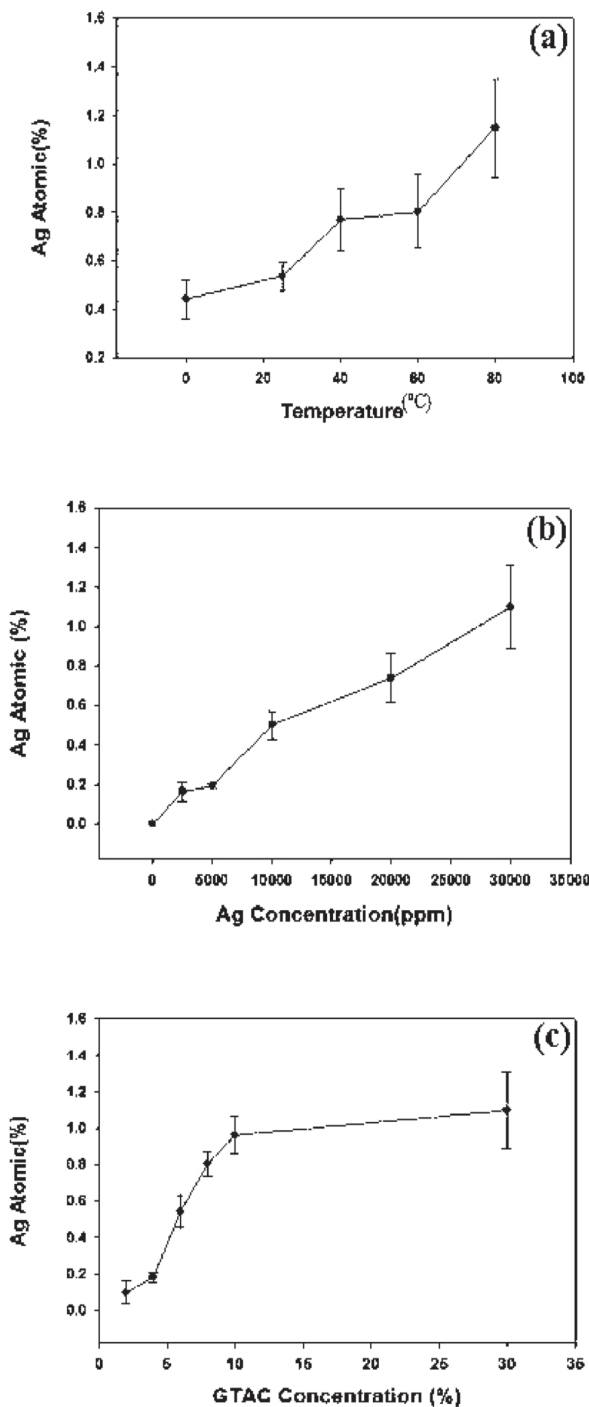


Figure 5. Different approaches to increase Ag atomic(%) on the nylon fiber: (a) atomic(%) of Ag on nylon fiber surface treated with GTAC(30%, v:v) and AgNPs(30,000ppm) at different temperatures, (b) atomic(%) of Ag on nylon fiber surface treated with GTAC(30%, v:v) and AgNPs at different Ag concentration, and (c) atomic(%) of Ag on nylon fiber surface treated with GTAC and AgNPs(30,000ppm) at different GTAC concentration.

Figure 5(b) 그래프는 Ag 콜로이드 농도에 따른 Ag 원소 비율이다. Ag 콜로이드 농도가 증가 할수록 nylon 섬유 표면에 부착된 Ag 원소 검출량이 증가하였으며, AgNPs 콜로이드 농도 2500 및 5000ppm에서는 각각 0.16 atomic%, 0.19 atomic% Ag가 검출되었고 Ag 콜로이드 농도 30,000ppm에서 1.1 atomic%로 가장 많은 Ag 원소가 검출이 되었다.

Figure 5(c)는 GTAC 농도에 따른 AgNPs 부착 양을 나타낸 것이다. GTAC 농도 2~10%(v:v)까지 Ag 원소비율이 급격히 증가하였고, GTAC 농도 10%에서 30%의 범위에서는 부착된 Ag 원소비율이 소폭 상승하였다. 이러한 경향을 근거로 GTAC 처리 농도 30%(v:v)까지는 GTAC 처리 농도가 증가할수록 nylon 섬유 표면에 부착되는 AgNPs의 양이 증가함을 알 수 있었다.

3.3 내구성 및 세탁 견뢰도

GTAC 처리 후 Nylon 섬유상에 부착된 AgNPs의 내구성을 측정하기 위해, 세탁견뢰도를 측정하였으며, 세탁 10회까지 실시한 후 Ag 원소 비율을 확인하여 Figure 6에서 나타내었다.

세탁 전 AgNPs의 Atomic%는 1.1%였으며, 세탁 1회 후에 AgNPs 부착량이 0.29 Atomic%로 확연히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 다만, 세탁 2회부터 10회까지는 Ag atomic%의 감소량이 미미함을 확인할 수 있었다. 이는 세탁 전 처리 시료인 nylon 섬유에 부착된 GTAC/AgNPs 중에서 결합력이 약한 AgNPs가 세

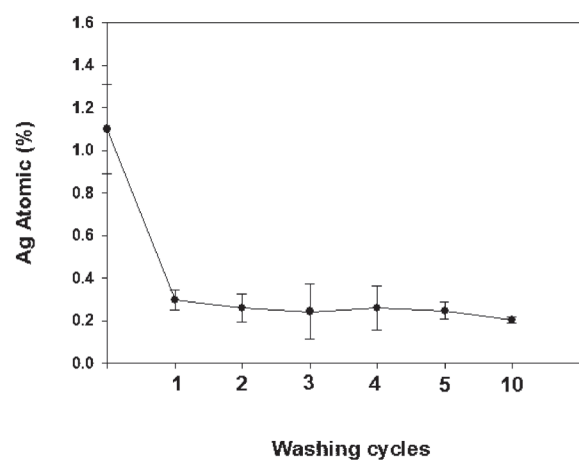


Figure 6. Washing fastness of nylon treated with silver and GTAC.

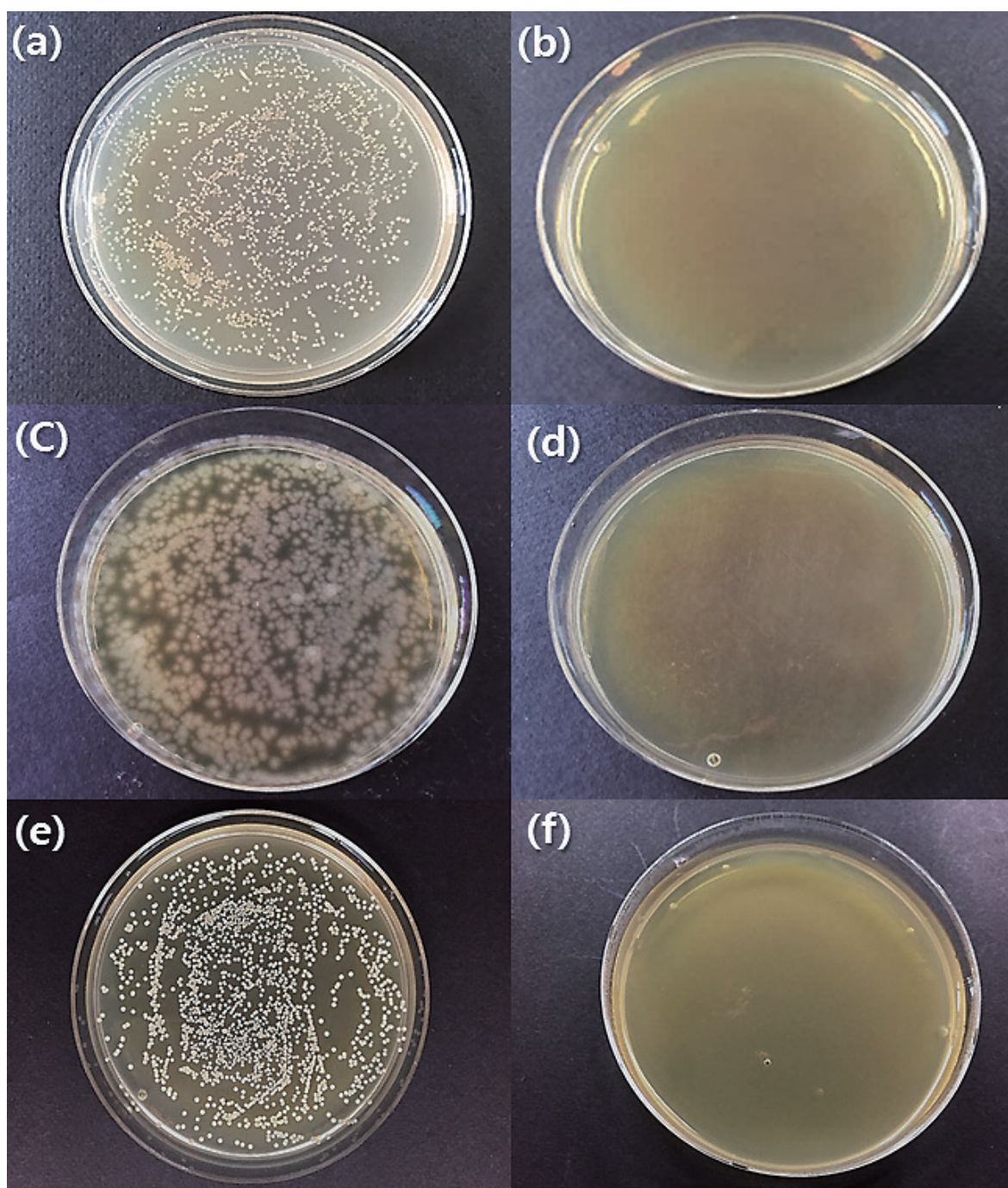


Figure 7. Antimicrobial activity of (a) untreated nylon fibers against *E. coli*, (b) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs against *E. coli*, (c) untreated nylon fibers against *P. aeruginosa*, (d) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs against *P. aeruginosa*, (e) untreated nylon fibers against *S. aureus*, (f) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs against *S. aureus*.

Table 1. Antimicrobial test results of untreated and treated nylon fibers

Samples	Bacterial no. (cfu/sample)		
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
Untreated nylon(#1)	7.3×10^5	7.1×10^4	1.1×10^5
Nylon treated with GTAC(#2)	2.0×10^3	7.0×10^3	4.0×10^3
Nylon treated with silver(#3)	0	2.0×10^1	8.0×10^3
Nylon treated with silver/GTAC(#4)	0	0	0
Sample #4 after 10 washing cycles	0	0	0

탁과정 중에 섬유와 섬유 또는 섬유와 세탁액 간의 마찰에 의해 nylon 섬유 표면에서 탈락 되었기 때문인 것으로 추측되며, 초기 탈락 후 nylon 섬유상에 잔존한 AgNPs는 GTAC에 의해 상대적으로 견고하게 부착되어 있는 것으로 추정된다.

3.4 GTAC/AgNPs 처리 nylon 섬유의 항균 특성

GTAC와 AgNPs 처리한 시료를 균수감소법으로 항균 효과를 확인하였고, 박테리아 *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*를 사용하여 GTAC/AgNPs 처리 시료의 항균 활성을 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7을 살펴보면 nylon 섬유에 접종한 *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*에 대하여 GTAC/AgNPs 처리 시료는 각각 균을 불활성화시켜 고체배지가 깨끗하며, 반면에 미처리 시료는 균 활성이 현저히 많이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이는 GTAC/AgNPs 처리된 nylon 섬유가 항균력을 가지고 있다고 추측할 수 있었다. 또한 항균제로 알려진 GTAC와 AgNPs의 항균 상승효과 확인하기 위해 미처리시료, GTAC(30%, v:v) 처리 시료, AgNPs 처리시료, GTAC/AgNPs 동시에 처리한 시료의 균에 대한 저항성을 확인하여 Table 1에 나타내었다. GTAC 처리 시료는 미처리 시료의 균 수에 비해 균이 소폭 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한 AgNPs 처리시료는 *E. coli*는 불활성화가 되었으나, *S. aureus*와 *P. aeruginosa*는 불활성 시키지 못함을 확인하였다. 이는 *P. aeruginosa*가 항균제에 상대적으로 내성을 가지고 있다는 연구결과와 연관된 것으로 추측되며^{16, 17}, *S. aureus*는 고농도의 AgNPs에서 균의 불활성화 된다는 연구와 관련된 것으로 보여진다¹⁸.

그러나 GTAC/AgNPs 처리한 시료에서는 *P. aeruginosa*

가 불활성화 되었으며, 이는 GTAC와 AgNPs를 동시에 적용하여 항균제의 항균 상승효과가 발현된 결과로 추정된다.

3.5 GTAC/AgNPs 처리 후 nylon의 색상변화

GTAC/AgNPs를 nylon에 처리 후 미처리시료와의 색상 비교와 AgNPs(ppm) 농도 별 색상변화를 CCM으로 흡수율을 측정하였으며, GTAC를 처리 후 AgNPs 처리농도 별 0, 5000, 20000, 30000 ppm의 색상을 확인하였으며 Figure 8에 나타내었다. 가시광선 파장에 따라 Violet(400nm), Blue(460nm), Blue-Green(507nm), Green(530nm), Green-Yellow(555nm), Yellow(590nm), Orange(600nm), Red(650nm)의 색상을 시각적으로 감지하는 것으로 알려져 있다¹⁹. 미처리 시료는 흰색 색상을 가지고 있으므로 모든 파장에서 흡수율이 낮게 나타났으며, GTAC/AgNPs 처리시료는 400~550nm에서 90~95% Violet~Green-Yel-

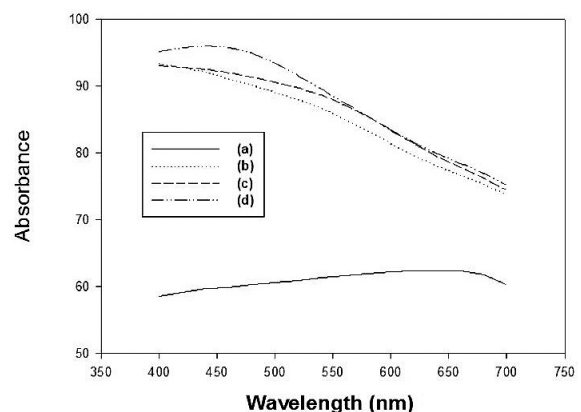


Figure 8. Color change of (a) untreated nylon fibers (b) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs 5,000ppm, (c) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs 20,000ppm, (d) nylon fibers treated with GTAC/AgNPs 30,000ppm.

low 대역의 가시광선의 흡수가 강하게 일어났다. 또한 AgNPs의 농도가 높아질수록 400~500nm에서의 흡수율이 더 높아지고 Violet~Blue-Green 대역의 가시광선의 흡수가 더 진행되는 것을 확인하였다.

4. 결론

GTAC가 AgNPs와 nylon 섬유와의 가교 역할을 하여 AgNPs가 nylon 섬유 표면에 성공적으로 부착되었다. GTAC 처리농도, Ag 콜로이드 처리농도, 교반 온도가 높을수록 nylon 섬유에 Ag 부착량이 증가하였으며, 비교적 낮은 온도에서도 GTAC가 Ag를 부착시키는 가교성능을 발휘하였다. 또한 GTAC/AgNPs 처리된 nylon 섬유가 *E. coli*와 *P. aeruginosa*, *S. aureus*에 대한 항균력을 가졌다. 특히 GTAC/AgNPs 처리된 nylon 섬유가 항균상승효과를 나타내었다. 본 연구는 GTAC가 AgNPs를 섬유에 부착시키기 위한 적합한 가교제임을 제시하였으며 메디컬 텍스타일 분야에 새로운 복합항균효과를 제시하였다.

References

1. H. K. Shin, J. H. Min, and Y. S. Chung, Antimicrobial Efficiency of N-halamine Based Chitosan Fibers, *Textile Science and Engineering*, **46**, 68(2009).
2. S. J. Park, Y. H. Oh, B. Y. Jo, M. Y. Choi, M. W. Hyun, J. H. Jeong, and E. Y. Kim, Study of Effectiveness of Antimicrobial on Restraining Formation of Biofilms on the Surface of Aluminum, *KSBB J.*, **30**(2), 69(2015).
3. N. Padmavathy and R. Vijayaraghavan, Enhanced Bioactivity of ZnO Nanoparticles an Antimicrobial Study, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **9**, 35004(2008).
4. S. H. Jeong, Y. H. Hwang, and S. C. Yi, Antibacterial Properties of Padded PP/PE Nonwovens Incorporating Nano-sized Silver Colloids, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5413 (2005).
5. H. Barani, M. Montazer, A. Calvimontes, and V. Dutschk, Surface Roughness and Wettability of Wool Fabrics Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Synthesis and Application Methods, *Text Res J.*, **83**(12), 1310(2013).
6. S. X. Jianga, W. F. Qinb, R. H. Guoa, and L. Zhanga, Surface Functionalization of Nanostructured Silver-coated Polyester Fabric by Magnetron Sputtering, *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3662(2010).
7. S. S. Kim, J. E. Park, and J. Lee, Properties and Antimicrobial Efficacy of Cellulose Fiber Coated with Silver Nanoparticles and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (3-MPTMS), *Polym. Sci.*, **119**, 2261(2011).
8. H. M. M. Ibrahim and M. S. Hassan, Characterization and Antimicrobial Properties of Cotton Fabric Loaded with Green Synthesized Silver Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **151**, 841(2016).
9. R. A. Omar, A. K. Smail, and K. A. Omar, Study on the Activity of Ag/Nylon 6, 10 Nanocomposite Against Escherichia Coli, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, **5**, 935(2016).
10. S. C. Lim, H. W. Lee, H. J. Lee, J. S. Won, D. Y. Jin, and S. G. Lee, A Study on the Weight Loss Treatment and Characteristics of Nylon 6 Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **27**, 175(2015).
11. M. H. Chung and H. H. Cho, Dyeing Properties of Sulfur Dye Using Nylon High Density Knitting Fabrics, *J. of the Korea Fashion and Costume Design Association*, **16**, 117(2014).
12. S. C. Lim, H. W. Lee, H. J. Lee, J. S. Won, D. Y. Jin, and S. G. Lee, A Study on the Weight Loss Treatment and Characteristics of Nylon 6 Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **27**, 175(2015).
13. K. Gupta, R. P. Singh, A. Pandey, and A. Pandey, Photocatalytic Antibacterial Performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ Against S. aureus., P. aeruginosa and E. coli, *Beilstein J. of Nanotechnology*, **4**, 345(2013).
14. H. W. Lee, T. M. Hong, H. Son, S. C. Lim, W. G. Shin, and B. C. Ji, Study on the TiO₂-Ag Nanoparticle Coated PET Fabric with an Atomizer, *Textile Coloration and Finishing*, **26**, 99(2014).
15. S. C. Motshekga, S. S. Raya, M. S. Onyango, and M. N. B. Momba, Microwave-assisted Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Ag/ZnO Nanoparticles Supported Bentonite Clay, *J. Hazard Mater.*, **262**, 439(2013).

16. P. D. Lister, D. J. Wolter, and N. D. Hanson, Antibacterial-Resistant *Pseudomonas aeruginosa*: Clinical Impact and Complex Regulation of Chromosomally Encoded Resistance Mechanisms, *American Society for Microbiology*, **22**, 582(2009).
17. P. Teixeira, M. Tacao, A. Alves, and I. Henriques, Antibiotic and Metal Resistance in a ST395 Environmental isolate: A genomics Approach, *Mar. Pollut. Bull.*, **110**, 75(2016).
18. J. S. Kim, K. N. Yu, J. H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C. Y. Hwang, Y. K. Kim, Y. S. Lee, D. H. Jeong, and M. H. Cho, Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles, *Nanomedicine*, **3**, 95(2007).
19. E. J. Choi and J. H. Jung, Analysis of Absorbance for Tinted Dye Absorbed into Tinted Lenses by Spectrophotometric Method, *J. of the Korean Chemical Society*, **53**, 704(2009).