

## 유기색소분자와 전해질고분자 사이의 상호작용 효과에 관한 구조론적 연구 (I). Methylene Blue 및 Acridine Orange의 Stacking 효과

朴鍾會<sup>†</sup> · 申大鉉 · 尹錫丞 · 朴茂淳\* · 李 弘\*\*

충남대학교 이과대학 화학과

\*순천향대학 화학과

\*\*원광대학교 문리과대학 화학과

(1985. 11. 2 접수)

## Structural Studies upon the Interactive Effects between Organic Dye-stuffs and Polyelectrolytes (I). The Stacking Effect of Methylene Blue and Acridine Orange

Chong Hoe Park<sup>†</sup>, Dae Hyun Shin, Sock Sung Yun, Moo Soon Park\*, and Hong Lee\*\*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea

\*Department of Chemistry, Soonchunhyang University, Onyang 330-62, Korea

\*\*Department of Chemistry, Won Kwang University, Iry 510, Korea

(Received November 2, 1985)

요 약. 전해질 고분자인 polyvinylsulfate(PVS) 및 polystyrenesulfonate(PSS) 존재하에서 나타나는 methylene blue(MB) 및 acridine orange(AO)의 metachromasy 현상을 각각 분광학적 방법으로 연구하였다. P/D 값의 변화에 따르는 meta-band의 특성적 변화는 stacking 이론에 의하여 설명하였으며 PVS-dye 계의 stacking 효과는 PSS-dye 계의 그것보다 더 강하였고 MB가 AO 보다 더 강한 stacking 효과를 나타냄을 발견하였다. 전에 제안한바 있는 평면구조의 방향색소들이 수용액속에서 형성하는 dimer의 모형과 dimension을 근거로 고분자사슬 표면에 결합되어 있는 색소분자들의 stacking 모형을 제안하였으며 이 모형은 여러 연구자들에 의하여 밝혀진 실험적 결과와 비교 검토한 결과 합리적임이 발견되었다.

**ABSTRACT** Spectroscopic studies have been carried out on the metachromatic behavior of methylene blue(MB) and acridine orange(AO) in the presence of polyvinylsulfate(PVS) and polystyrenesulfonate(PSS). The characteristic changes of meta-band with the change of P/D value are discussed in terms of stacking theory. It has been found that the stacking effect in the PVS-dye system is stronger than that in the PSS-dye system and that MB shows stronger stacking effect than AO. A stacking model and dimension of bound dyes on the surface of polymer chain is proposed on the basis of the previously suggested model of dimer found in the aqueous solution of planar aromatic dyes. The proposed model is found to be reasonable in accordance with the experimental results obtained by various workers.

서 론

유기색소 분자들 중에는 수용액에서 그들의 흡

수 spectra가 Beer 법칙에 어긋나는 현상을 나타내는 것들이 많이 있다. 이러한 경우 일반적으로 색소의 농도증가에 따라 장파장쪽의  $\alpha$ -band

의 흡수는 감소하고 단파장쪽의  $\beta$ -band의 흡수가 증가하는 현상을 나타내며 조건에 따라서는  $\beta$ -band 보다 더 짧은 파장쪽에  $\gamma$ -band<sup>1</sup> 및 J-band<sup>2</sup> 등으로 알려진 새로운 흡수대들이 나타나기도 한다. 이러한 현상은 색소분자들의 분자회합에 기인하며  $\alpha$  및  $\beta$ -band는 각각 monomer와 dimer의 흡수대이며 더 짧은 파장쪽의 것들은 trimer 이상의 다분자회합체의 흡수대임이 잘 알려져 있다.

한편 위에서 말한 유기색소들은 고분자음이온 (polyanion)의 존재하에서 짧은 파장위치에 새로운 특성적 흡수대를 발생시키는 동시에 고분자의 농도변화에 따라 색소 spectra의 특이한 변화양상을 나타낸다. 이러한 현상은 색소양이온과 고분자음이온 사이의 상호작용에 의하여 형성된 고분자-색소의 착화합물에 있어서의 색소분자들의 배열상태와 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

위에서 설명한 유기색소 분자들의 흡수 spectra의 특성적 변화현상을 총괄하여 metachromasy 현상 (meta-현상)이라고 하며 순수한 수용액에서나 고분자 존재하에서의 이 현상에 관한 흡수분광학적 연구가 각각 분야별로 현재까지 활발하게 진행되고 있으며 전보<sup>3,6</sup>에서 그들 참고문헌을 자세히 소개한 바 있다. Meta-현상은 그 자체의 회합평형론적 연구를 비롯하여 이 현상에 미치는 온도효과<sup>4,7</sup> 용매효과<sup>5,8</sup> 이물질 첨가효과<sup>6,9,10</sup> 등에 관한 현상론적 연구가 많이 이루어져 있으나 기구론이나 구조론에 입각한 확고한 이론은 정립되지 않고 있다. 그 이유는 meta-현상에 영향을 주는 요인이 많고 복합적인 까닭이라고 생각된다.

본 연구진은 이미 MB와 AO의 순수한 수용액에 있어서의 meta-현상에 관한 여러가지 정량적 연구<sup>3,6</sup>를 실시하여 왔으며 특히 Ballard와 Park<sup>11</sup> 및 박등<sup>3</sup>은 다분자 회합체에 적용되는 hypochromism 이론<sup>12,13</sup>을 dimer계에 적용하여 색소 dimer의 구조를 해명한 바 있다. 그 결과 색소분자의 회합모형을 분자간의 거리 7.5Å, 분자 장축의 비틀림각 20°, 그리고 dipole이 역방향으로 배열된 sandwich형이라고 제안하였다.

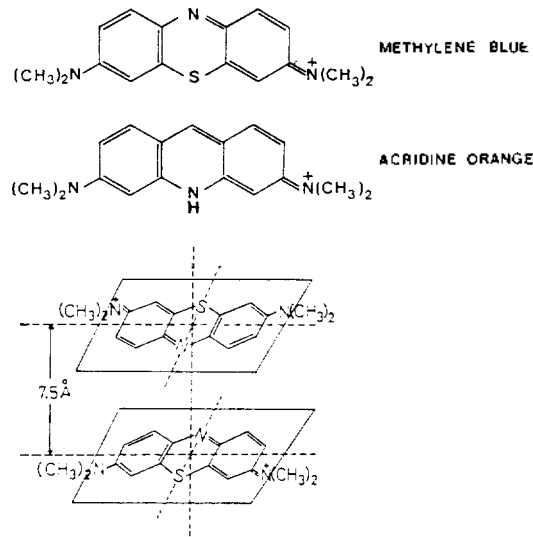


Fig. 1. The structure of MB, AO and the dimer of MB. 3,11

본 연구의 구조론적 고찰에는 이 모형을 근거로 하였으며 Fig. 1은 MB, AO 및 MB dimer의 구조를 나타낸 것이다.

본 연구는 전형적 meta-색소인 methylene blue (MB)와 acridine orange(AO)의 두가지 색소가 polyvinylsulfate (PVS) 및 polystyrenesulfonate (PSS)의 두가지 고분자 음이온과의 상호작용에 의하여 각각 나타나는 meta-현상에 관하여 첫째로 meta-band의 특성을 흡수분광학적으로 고찰하고 둘째로는 이 상호작용을 분광학적 이론에 입각하여 구조론적 검토를 하므로써 고분자에 결합하는 색소의 배열모형을 해명해 보고자 시도한 것이다.

## 실 험

1. 흡수 spectra의 측정. 흡수 spectra의 측정에는 Beckman 5260 형 및 Pye Unicam SP 1800 형 기록분광광도계를 각각의 목적에 따라 사용하였다. 색소용액은 우선  $10^{-4}M$ 의 stock solution을 만들고 spectra 측정시마다 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 이 용액의 일정량에 여러가지 농도의 고분자 음이온의 용액을 적량 혼

함하여 색소의 농도가 일정한 여러가지 P/D(음이온자리의 농도/색소의 농도)값의 복합수용액을 조제하였다. 모든 용액은 조제후 12시간 이내에 사용하였다.

2. 시료 및 용매. MB 및 AO는 전보<sup>3</sup>에 의하여 밝혔다. PVS 및 PSS는 atactic K-염으로서 일본 Osaka 대학의 Shirai 교수로부터 정제된 것을 기증받았다. 용매인 물은 탈이온한 후 KMnO<sub>4</sub> 존재하에서 2회 증류하였으며 acetate buffer에 의하여 pH를 4~5 범위로 유지하였다.

결과 및 고찰

1. Metachromatic band의 특성

Fig. 2 및 Fig. 3은 각각 복합수용액 PVS-MB계 및 PSS-MB계의 P/D 값 변화에 따르는 흡수 spectra의 변화를 나타낸 것이며 이때 MB의 고정농도는  $2 \times 10^{-5}M$ 이다. 그림에 있어서의 공통적 특성은 첫째로 P/D 값이 약 2로 증가할 때까지는 MB의  $\alpha$  및  $\beta$ -band의 흡수가 다같이 감소하면서 단파장쪽에 새로운 흡수대가 나타나고 있으며 둘째로는 파장의 고분자 존재하에서는 이와 반대로 P/D 값 증가에 따라 새 흡수대의 흡수강도가 점차 감소하는 동시에  $\alpha$  및  $\beta$ -band의 흡수는 원상으로 회복되는 경향을 나타내고 있는 사실이다.

Fig. 2 및 Fig. 3의 단파장쪽, 즉 PVS-MB계에 있어서는 545nm, PSS-MB계에서는 590nm의 위치에 나타난 이 새 흡수대는 소위 metachromatic band로서 알려져 있으며 생화학적 고분자의 염색과정에서 일어나는 발색화에 의하여 일찌기 발견되었었다. 이 흡수대의 근원에 관하여 Michaelis<sup>14</sup>는 고분자의 반복된 음이온자리에 결합한 색소(bound dye)분자들의 회합효과라고 하였으며 이 설명을 근거로 Bradley와 Wolf<sup>15</sup>가 stacking 이론을 제창하여 고분자 표면의 bound dye들의 배열상태가 stack를 형성하기 때문이라고 하였다. 이 stacking설은 transition dipole의 상호작용을 설명하는 분광학적 exciton 이론<sup>16</sup>이나 그 후에 발표된 다분자 회합체의 흡수를 설명하는 hypochromism 이론<sup>12,13</sup>과도 정성적으로 잘 일치하며 실험적으로도 여러 연구자들<sup>17~19</sup>에

의한 정량적 고찰로 확인되었다. 따라서 P/D 증가에 따르는 meta-band의 발생경위는 stacking 효과를 나타내는 고분자-색소착화합물의 농도 증가에 기인함이 명백하다.

고농도의 고분자 존재하에서 발견되는 P/D 증가에 따르는 meta-band의 감소내지 소멸현상은 위의 stacking 이론에 의하여 bound dye들의 증가된 음이온자리에의 재분포에 기인한다고 설명된다. 즉 고분자 음이온자리의 과잉으로 인하여 bound dye들이 넓게 분포되므로써 Bradley<sup>15</sup>의 이론에서의 부분 stacking 상태 또는 bound mo-

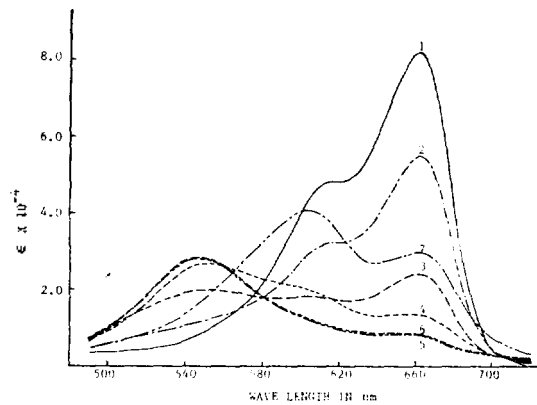


Fig. 2. Absorption spectra of MB-PVS system at various P/D values. (temp. =25°C, pH=4.58, [MB] =  $2.0 \times 10^{-5}M$ ) P/D ; (1)0, (2)0.5, (3) 1.0, (4)2.0, (5)50.0, (6) 200.0, (7) 1000.0.

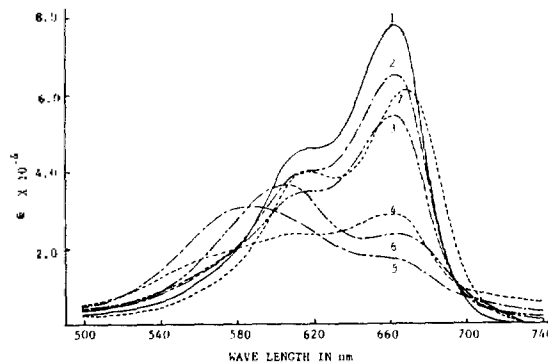


Fig. 3. Absorption spectra of MB-PSS system at various P/D values. (temp. =25°C, pH=4.58, [MB] =  $2.0 \times 10^{-5}M$ ) P/D ; (1)0, (2)0.3, (3)0.5, (4)1.0, (5)2.0, (6)50.0, (7)1000.0.

moner 및 bound dimer 상태가 증가한다고 볼 수 있다. 고분자 존재하에서의  $\alpha$ -band가 free monomer 뿐만 아니고 bound monomer의 존재에도 기인한다는 사실은 Phillips 등<sup>20</sup>의 pulse radiolysis 법에 의한 연구 및 Vitagliano 등<sup>21</sup>의 분광학적 연구에 의하여 실험적으로 입증된 바 있다.

Fig. 2와 3을 비교하면 높은 P/D 값 범위에서의 P/D 값 변화에 따르는 spectra의 변화양상이 상이하다. 자세한 검토를 위하여 위의 두 계에 있어서의 P/D 값 변화에 따르는  $\alpha$ -peak의 몰흡광계수,  $\epsilon$  값의 변화를 Fig. 4에 각각 plot하였다. Fig. 4에 의하면 PVS-MB나 PSS-MB의 두계에 있어서 다같이 P/D=2 근처에서 곡선의 극소를 나타내고 있다. 그러나 P/D 값의 계속증가에 따르는 변화는 상이하며, 즉 PSS-MB계에서는 P/D=3에서 부터  $\epsilon$  값은 급격히 상승하나 PVS-MB계에서는 P/D=50이 될 때까지는 큰 변화가 없다.

Fig. 4의 곡선의 극소점은 meta-band의 흡수극대 조건을 의미하며 따라서 bound dye들 사이의 stacking 효과가 가장 큰 상태이다. P/D 값이 동일한 조건하에서 stacking 효과에 미치는 중요한 인자는 고분자의 구조적 특성과 밀접한 관계가 있을 것이 예상된다. Vitagliano 등<sup>22</sup>은 고분자의 tacticity가 색소의 결합력 및 stacking 효과에 미치는 중요한 인자임을 밝힌 바 있으며 Shirai 등<sup>23</sup>은 tacticity를 비롯하여 전하밀도 및 골격구조의 유연성(flexibility)이 중요한 인자로 작용함을 발견한 바 있다. PVS와 PSS를 비교하면 tacticity와 전하밀도는 동일하나<sup>7</sup> 유연성에 있어서는 benzene 고리 사이의  $\pi$ -상호작용 효과를 가지고 있는 PSS의 경우 PVS보다 작을 것으로 여겨진다. 이 사실을 고려하면 유연성이 큰 PVS의 경우 색소양이온의 결합으로 전기적으로 중화된 음이온자리 사이의 반발력이 감소하여 골격구조의 응축이 일어날 것이다. 이러한 경우는 bound dye들 사이의 stacking 효과가 증가할 것이 예측되며, 따라서 P/D 값 증가에 따르는 stacking 효과의 감소는 적게 일어난다고 설명될 수 있다.

색소분자의 stacking 현상을 hypochromism이

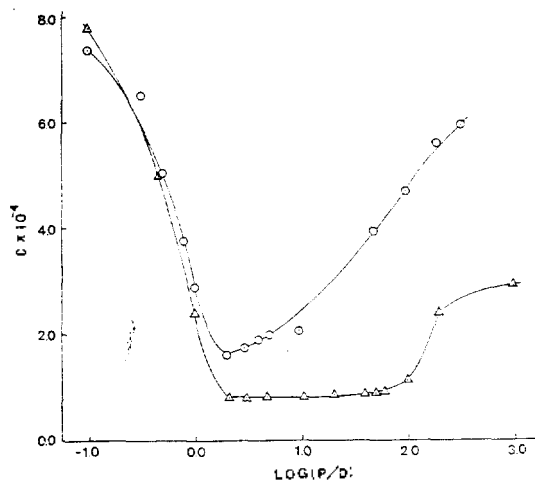


Fig. 4. Change of the molar extinction coefficient,  $\epsilon$ , of  $\alpha$ -band with the change of P/D value in the system of MB-PVS( $\Delta$ ) and MB-PSS( $\odot$ ).

론<sup>12,13</sup>에 입각하여 고찰하면 분자간의 거리가 짧을수록 또 stacking에 참여하는 분자수가 많을수록 결과되는 흡수 peak의 단파장쪽 이동이 크게 일어나게 된다. 따라서 PVS-MB계의 stacking 효과가 PSS-MB계에 있어서 보다 클 것이라는 것은 골격구조의 유연성에 관한 고찰의에도 Fig. 2와 Fig. 3의 meta-band의 파장위치를 비교함으로써 명백히 나타난다.

PVS 및 PSS 존재하에서의 AO의 meta 현상을 관찰한 결과 MB의 경우와 매우 유사하였으며 따라서 같은 내용의 고찰이 적용된다. Fig. 5는 PVS-AO 및 PSS-AO의 두가지 계의 P/D 값 변화에 따르는  $\alpha$ -band의  $\epsilon$  값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5를 Fig. 4와 비교 검토하면 AO의  $\alpha$ -peak의 흡수가 P/D < 1의 범위에서 급격한 감소를 나타낸다. 이 사실은 AO가 MB에 비하여 stacking 효과가 약한 까닭이라고 생각하며 spectra상에서도 metachromatic band의 위치가 MB의 경우보다 적은 blue shift를 나타내었다.

## 2. Meta-band의 구조론적 고찰

Pal 등<sup>9</sup>은 고분자 표면에서의 평면방향(planar aromatic) 구조의 색소분자들의 나타내는 stacking 효과는 (1)색소양이온과 고분자 음이온 자

리의 전기적 상호작용, (2) bound dye 사이의 소수성(hydrophobic) 상호작용, (3) bound dye 사이의  $\pi$ -상호작용의 세가지 복합요인에 기인한다고 하였다. 이 중에서 (1)이 가장 강하고 (3)은 매우 약할 것으로 추측된다. (2)의 소수성 상호작용은 무시할 수 없는 인자로서 박등<sup>5</sup>은 수용액내에서의 free dimer의 형성에 있어서 양이온사이의 반발력을 이겨내는 회합력의 가장 큰 요인이 물구조를 근거로 하는 소수성 상호작용이라고 주장한 바 있다.

고분자의 음이온자리에 색소양이온이 결합하는 전형적 형태에는 직접적 결합과 intercalation(두자리 사이에 끼어 들어감)의 두 가지가 있다. Intercalation은 DNA와 색소사이의 결합에서 많이 발견되며<sup>24,25</sup> Vitagliano 등<sup>22</sup>의 연구에 의하면 음이온자리가 isotactic이거나 혹은 benzene 고리를 가지고 있는 경우 평면구조의 색소들이 intercalating하는 정도가 크다고 하였다.

polyvinyl 사슬의 고분자의 골격구조는 결정 상태에서 상당한 부분이 나선형(helix)으로 되어 있다<sup>22</sup>는 것이 알려져 있다. 용액내에서는 음이온 자리의 반발력으로 extended 형태로 변화되는 부분이 많이 생길 것으로 여겨진다. Vitagliano 등<sup>22</sup>은 이러한 것을 고려하여 extended 부분과 나선형 부분의 분포비율을 통계적 방법으로 계산하는 과정에서 PVS와 PSS의 가능한 나선형 구조를 Table 1에 나타낸 것과 같은 4개의 이형체(conformation)를 가정하였다.

Extended form의 vinyl 사슬에 있어서는 isotactic인 경우 인접한 음이온자리 사이의 거리는 약 2.5Å를 기대할 수 있다. 매 음이온자리가 교체된 syndiotactic인 경우 약 5Å이 되며 atactic인 경우는 2.5Å의 정수배에 해당하는 여러 가지가 있을 수 있다.

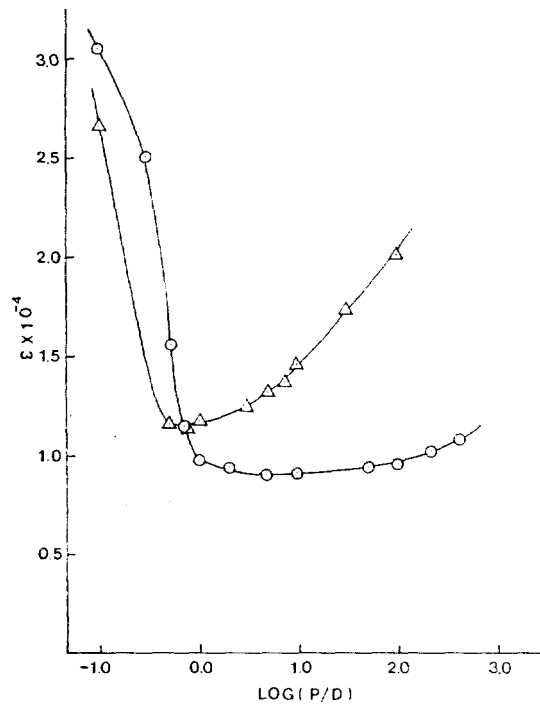


Fig. 5. Change of the molar extinction coefficient,  $\epsilon$ , of  $\alpha$ -band with the change of P/D value in the system of AO-PVS (○) and AO-PSS(△).

이상 논의한 고분자의 골격구조들을 근거로 반복되는 음이온자리에 결합하여 stacking 효과를 나타낼 수 있는 색소양이온들의 배열형태를 고찰하기로 한다. 이 경우 결합형태가 직접 결합이건 또는 intercalation건 stacking dimension에는 무관하므로 여기서는 직접결합의 경우를 고려하였다.

고분자 색소착화합물의 구조적 안정성 및 수용액에서의 색소사이의 소수성 상호작용등을 고려하면 고분자에 결합한 색소분자의 stacking 배열은 진술한 바 있는 dimer의 구조와 dimens-

Table 1. Four types of possible helical conformations of vinyl chain polymer<sup>22</sup>

| Model | tacticity | polymer | site space | chain structures      | references |
|-------|-----------|---------|------------|-----------------------|------------|
| A     | syndio-   | PVS     | 5.14Å      | Each site alternative | (26)       |
| B     | syndio-   | PVS     | 7.3 Å      | Two site alternative  | (27)       |
| C     | iso-      | PSS     | 6.65Å      | ternary helix         | (28)       |
| D     | iso-      | PSS     | 8.1 Å      | quaternary helix      | (29)       |

ion<sup>3,11</sup>을 보존한 대로 이루어진다고 생각하는 것이 매우 합리적이라고 여겨진다. 이러한 생각에서 고안한 extended isotactic vinyl chain에 색소분자가 stacking 한 모형을 Fig. 6에 표시하였다. 이 모형에 의하면 분자단축의 transition moment의 방향은 서로 반대방향이며 또 인접한 음이온자리 사이의 거리가 2.5Å인 고로 음이온자리 3개마다 색소분자가 하나씩 결합하므로써 bound dye 사이의 거리를 dimer의 dimension과 동일한 7.5Å을 유지하게 되어 안정한 stacking을 형성하는 것으로 된다.

Fig. 6의 모형에 의하면 색소분자가 고분자 사슬에 complete stacking했을 경우 음이온자리 1개당의 색소분자의 수( $n$ )는 0.33이 된다. Shirai 등<sup>23</sup>은 polymethacrylate 음이온(PMA)과 MB와의 결합에 있어서의 복합평형의 연구를 통하여  $n$ 를 결정한 바 있으며 그 결과 isotactic인 경우 0.2, atactic 및 syndiotactic인 경우는 각각 0.4라는 값을 얻었다. 그들은 isotactic인 경우 다른 구조들보다 적은  $n$ 의 값을 나타내는 이유가 분명치 않다고 하였으나 위의 모형에 의한 구조론적 고찰에 의하면 용이하게 설명된다. 즉 isotactic이 아닌 경우에는 음이온자리들이 trans 위치를 비롯한 몇개의 방향으로 분포되어 있을 것이기 때문에 고분자 표면에 부분적으로 분포되는 stacking의 수가 isotactic인 경우보다 많기 때문이라고 할 수 있다. 이들의  $n$  값이 complete stacking 때의 0.33보다 적은 것은 stacking이

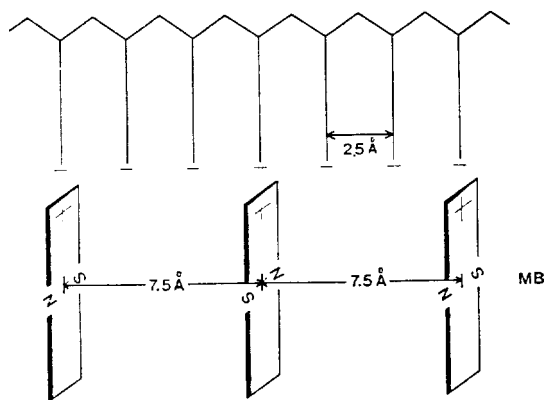


Fig. 6. Suggested stacking model for a polymer-dye complex with extended isotactic vinyl chain.

부분적으로 편재화되어 있기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6의 stacking 모형을 Vitagliano 등<sup>22</sup>이 가정한 4개의 이형체 (Table 1)에 적용시키면 A형을 제외한 모든것에 합리적으로 들어 맞는다. 즉 B, C 및 D형의 경우 같은 방향으로 뻗쳐진 음이온자리들의 간격이 각각 7.3Å, 6.65Å 및 8.1Å으로서 stacking 모형의 dimension에 근사하기 때문이다. Table 1의 A형의 경우는 extended형에서 모든 음이온자리가 서로 교체적으로 된 syndiotactic trans planar형과 유사하며 이때에는 음이온자리 간격이 5Å이므로 색소분자의 stacking은 5Å 아니면 하나 건너 뛴 10Å의 거리를 두고 이루어져야 한다. 5Å은 너무 큰 exciton 효과를 나타낼 것이며 또 물의 구조성을 근거로 한 소수성 상호작용<sup>5</sup>을 고려할때 불합리한 것으로 여겨진다. 10Å의 경우는 exciton 효과의 관점에서 약한 stacking 효과를 기대할 수 있다.

Miura와 Kubota<sup>30</sup>는 여러가지 중합도( $n$ )의 polyphosphate와 AO의 상호작용 효과의 연구에서  $n < 5$ 인 경우는 meta-band가 전혀 나타나지 않으며  $n = 9$ 에서는 bound dimer의 흡수만이 확인되고  $n > 9$ 에서 비로서 현저한 meta-band가 관측된다는 사실을 밝혔다. 이는 meta-band의 근원이 stacking 효과임을 의미할 뿐만 아니라 stacking이 모든 음이온자리에 색소분자가 결합하므로써 이루어지는 것이 아니라 충분한 길이의 골격구조 표면에 어느 정도의 간격을 두고 결합하므로써 형성된다는 것을 말해준다.

이상에서 논의한 바와 같이 Fig. 6에 제안한 vinyl chain의 extended form에의 stacking 모형은 Vitagliano<sup>22</sup>가 가정한 여러가지 나선형 이형체에도 잘 적용되며 또 Shirai<sup>23</sup>가 발견한 음이온자리당의 색소분자수 및 Miura와 Kubota의 중합도와와의 관계의 연구결과<sup>30</sup>도 이 모형의 타당성을 합리적으로 입증해 주고 있다.

결론적으로 고분자사슬 표면에 색소분자가 stacking하는 전체적 모형은 고분자 사슬이가지는 여러가지 이형체의 분포상태에 따라 결정된 것이며 각 이형체들에 있어서의 부분 stacking

은 그들 이성체가 extended 형이건 나선형이건 동일한 방향으로 켈은 음이온자리 사이의 거리가 dimer의 dimension인  $7.5\text{\AA}$ 에 가까운 경우에는 좋은 stacking 효과로 나타내는 것으로 된다.

### 감 사

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학 특성화 분야 연구조성비에 의하여 수행되었으며 당국에 사의를 표한다. 또 정제된 PSS 및 PVS의 K-염의 기중에 대하여 일본 Osaka 대학 Shirai 교수에게 감사하는 바이며 아울러 모든 실험 및 교정에 수고한 박희영씨에게 감사한다.

### 인 용 문 헌

1. L. Michaelis and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1212 (1945).
2. E. E. Jelley, *Nature*, **138**, 1009 (1936).
3. 박종희 외 5명 충남대학교 화학분광학연구소 연구논문집, **1**, 5 (1980).
4. C. H. Park, H. A. Park, Y. I. Kim and S. S. Yun, *Thermochimica Acta*, **80**, 131 (1984).
5. 박종희 외, 충남대학교 화학분광학연구소 연구논문집, **4**, 5 (1983).
6. 박종희 외, 충남대학교 물리화학연구소 연구논문집, **5**, 5 (1984).
7. M. Shirai, T. Nagatsuka and M. Tannka, *Makromol. Chem.*, **178**, 37 (1977).
8. M. K. Pal and M. Chaudhuri, *ibid.*, **133**, 151 (1970).
9. M. K. Pal and M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1821 (1963).
10. P. Mukerjee and A. K. Ghosh, *ibid.*, **67**, 193 (1963).
11. R. E. Ballard and C. H. Park, *J. Chem. Soc.*, **1970**(A), 1340 (1970).
12. I. Tinoco Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4785 (1960).
13. I. Tinoco Jr., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1067 (1961).
13. H. DeVoe, *Nature*, **197**, 1296 (1963).
14. H. DeVoe, *J. Chem. Phys.*, **41**, 393 (1964).
14. L. Michaelis, *J. Phys. Chem.*, **54**, 1 (1950).
15. D. F. Bradley and M. K. Wolf, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **45**, 944 (1959).
16. M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 162 (1959).
17. A. L. Stone and D. F. Bradley, *Biochim. biophys. Acta*, **148**, 172 (1967).
18. R. C. Curran, *Int. Rev. Cytol.*, **17**, 166 (1964).
19. M. K. Pal and M. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4384 (1962).
20. G. O. Phillips, J. V. Davis, K. S. Dodgson and J. S. Moore, *Biochem. J.*, **113**, 465 (1969).
21. V. Vitagliano and L. Costantino, *Boll. Soc. Natur. Napoli*, **78**, 169 (1969).
22. V. Vitagliano, L. Costantino and R. Sartorio, *J. Phy. Chem.*, **80**, 959 (1976).
23. M. Shirai, Y. Murakami and M. Tanaka, *Makromol. Chem.*, **178**, 2141 (1977).
24. L. S. Lerman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **49**, 94 (1963).
25. J. P. Schreiber and P. M. Daune, *J. Mol. Biol.*, **83**, 487 (1974).
26. G. Natta and P. Corradini, *J. Polym. Sci.*, **20**, 251 (1956).
27. G. Natta, *Makromol. Chem.*, **35**, 94 (1960).
28. G. Natta and P. Corradini, *ibid.*, **39**, 238 (1960).
28. G. Natta, P. Corradini and I. W. Bassi, *Nuovo Cimento, Suppl., Ser. X*, **15**, 68 (1960).
29. Corradini and P. Ganis, *ibid.*, **15**, 96, 104 (1960).
30. M. Miura and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 466 (1967).