

## Poly(styrenesulfonate) 용액에서 3,3'-Dipropyl oxacarboyanine 색소분자의 회합현상에 대한 반응속도론적 연구

李 弘\* · 林恩叔 · 裴靈玉

원광대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 5. 15 접수)

### Kinetic Studies of Aggregation of 3,3'-Dipropyl oxacarboyanine onto Poly(styrenesulfonate)

Hong Lee\*, Eun Suk Lim, and Huyn-Oek Pae

Department of Chemistry, Won Kwang University, Iksan 570-749, Korea

(Received May 15, 1995)

**요 약.** 3,3'-dipropyl oxacarboyanine(DPC)와 poly(styrenesulfonate)(PSS)의 상호작용효과를 흡수 및 형광 분광학적 방법으로 연구하였으며, 이들 효과는 stacking model로 설명되었다. DPC와 PSS 계의 상호작용에 대한 반응속도론적 고찰을 흡수 및 형광 정지흐름법에 의하여 연구하였다. DPC-PSS계의 이완효과는 두개의 이완과정을 가정함으로써 정량적으로 설명할 수 있었다. 또한 염효과에 의한 이완시간의 변화를 고찰하여 DPC-PSS계의 회합반응 메커니즘이 두 단계로 일어남을 설명할 수 있었다.

**ABSTRACT.** The interaction between 3,3'-dipropyl oxacarboyanine and poly(styrenesulfonate) has been studied by means of absorption and fluorescence spectroscopic methods. The results was interpreted by stacking model. The kinetic studies of the interaction between 3,3'-dipropyl oxacarboyanine and poly(styrenesulfonate) were carried out by the absorption and fluorescence spectroscopic stopped-flow methods. The observed relaxation effect in DPC-PSS system was described quantitatively by assuming two relaxation processes. The dependence of rate of reaction on the salt concentration of the solution was also studied. The results are consistent with the two-step mechanism.

### 서 론

조직구성 성분 중 어떤 물질은 특정 색소분자와 결합할 때, 원래 색소가 지닌 고유의 색깔과는 다르게 발색되어 그 주변의 조직과 구별되는 경우가 있다. 이같은 현상은 1875년 Jürgen<sup>1</sup>에 의해 처음으로 발견되어 그 후부터 metachromasia이라 불리우고 있다. Metachromasy를 나타내는 색소를 metachromatic dye라고 부르며, 이들 색소분자는 가시부 흡수 영역에서 그들의 분자 회합형태에 따라서 여러개의 흡수대가 나타나며, 이러한 spectra의 변화는 순수 수용액에서 색소의 농도변화,<sup>2-4</sup> 고분자 전해질의 첨가,<sup>5-7</sup> 계면활성제의 첨가,<sup>8-10</sup> 인지질의 첨가<sup>11-14</sup> 등에 의해서 나타나는 것으로 알려져 있다. 수용액

에서 색소용액의 농도 변화에 따른 spectra 변화는 색소용액의 농도 증가에 따라  $\alpha$ -band의 흡수가 감소하고,  $\alpha$ -band 보다 단파장쪽의  $\beta$ -band 흡수가 증가하며, 조건에 따라서는 더 짧은 파장쪽에  $\gamma$ -band가 나타나거나,  $\alpha$ -band 보다 장파장쪽에 J-band가 나타나며, 이와 같은 현상은 색소분자들이 수용액에서 분자회합을 하기 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>2-4</sup> 고분자 전해질의 존재하에서 나타나는 metachromasy는 색소분자와 고분자 전해질 간의 여러 가지 상호작용에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있으며, stacking 이론으로 잘 설명된다.<sup>5-7</sup> 계면활성제 존재하에서도 spectra의 특성적 변화 현상이 나타나는데, 이러한 현상은 특수한 분자회합

현상에 의해 micelle을 형성하는 계면활성제와 색소분자 간의 정전기적 상호작용에 의해 형성된 색소-계면활성제 착화합물 내의 색소분자의 분자회합에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>8-10</sup> 지질 이중층 막에서도 지질의 농도변화에 따라서 색소분자의 회합 현상이 나타나며 이것은 색소분자들이 지질 막의 친수성 부분에서 또는 지질 막의 소수성 부분에서의 여러 가지 상호작용에 의하여 분자회합을 형성하기 때문으로 알려져 있다.<sup>11-14</sup>

색소-고분자계에서 나타나는 metachromasy는 여러 연구자들에 의해서 흡수 분광학적인 방법으로 연구되었으며,<sup>5-7</sup> 정지흐름법(stopped-flow method) 및 온도 도약법(temperature jump method)에 의해서 반응속도론적으로 연구되고 있다.<sup>15-26</sup> Sakoda 등<sup>21,22</sup>은 DNA-acridine orange계의 반응속도론적 연구를 흡수 및 형광 정지흐름법으로 고찰하여, DNA-acridine orange계의 반응 mechanism이 두 단계 반응으로 구성되어 있음을 보였고, Li 등<sup>26</sup>은 DNA-proflavine계의 반응 mechanism을 온도 도약법으로 고찰하여, 두 단계 mechanism을 제안하였다.

전보<sup>27</sup>에서는 polyacrylic acid 존재하에서 3,3'-diethyl oxacarbocyanine의 회합효과를 흡수 및 형광 정지흐름법으로 회합 mechanism을 고찰하여, 첫번째 단계는 양이온 색소분자와 고분자의 음이온 잔기와 정전기적으로 상호작용하는 이분자반응이며, 두번째 단계는 결합된 색소분자들이 서로 상호작용하는 단분자반응으로 설명하였다.

본 연구에서는 합성 고분자 전해질인 poly(styrenesulfonate)(이하 PSS라함) 존재하에서 시안닌 색소인 3,3'-dipropyl oxacarbocyanine(이하 DPC라함)의 회합효과를 흡수 및 형광 분광학적으로 고찰하고, 흡수 및 형광 정지흐름법으로 회합 mechanism을 규명하고자한다.

## 실 험

**기구 및 시약.** 3,3'-dipropyl oxacarbocyanine iodide는 Aldrich사에서 그리고 poly(styrenesulfonate) sodium salt는 평균분자량이 500,000인 것을 Polyscience사에서 각각 구입하여 더 이상 정제없이 그대로 사용하였다. 다른 무기 및 유기시약들은 모두

분석급 시약을 사용하였다.

흡수 spectra의 측정은 Pye-Unicam사의 model SP8-400인 spectrophotometer를 사용하였고, 측정 cell의 pathlength는 목적에 따라 1, 2, 5, 10 mm를 각각 사용하였다. 형광 spectra의 측정은 Jasco사의 model FP-777인 spectrofluorometer를 사용하였다. 이완 spectra의 측정은 Otsuka Electronics사의 RA-401(stopped-flow spectrophotometer), RA-414(fluorescence measurement attachment), RA-451(data processor) 그리고 RA-452(X-Y recorder) unit들을 사용하였다. pH 미터는 Orion사의 model 611을 사용하였다.

## 실험방법

**시료의 조제.** 3,3'-dipropyl oxacarbocyanine의 저장용액은  $2.4 \times 10^{-4}$  M을 조제하였으며, poly(styrenesulfonate) 저장용액은  $1.2 \times 10^{-3}$  M의 용액을 조제하여 사용하였다. 이 조제된 용액들은 aluminum foil로 광을 차단하여 냉암소에 보관하였다. Spectra 측정시에는 각각의 저장용액에서 원하는 일정량을 분취하여 희석하여 사용하였고, 모든 용액은 조제 후 30분 후에 측정하였다.

**측정방법.** 모든 spectra의 측정용 용액은 1 mM의 Tris-HCl 완충용액에서 실시하였고, 완충용액의 농도를 변화시킬 경우에는 이를 명시하였다. DPC-PSS계의 형광 spectra를 측정시에는 여기파장(excitation wavelength)을 DPC-PSS계의 흡수 spectra에서 나타난 등흡광점 파장을 이용하였다.

Stopped-flow spectrophotometer 측정시 질소 압력을  $6 \text{ kg/cm}^2$ 로 조정하였고, 측정 cell은 pathlength가 2 mm인 것을 사용하였다. 이 조건하에서 dead time은 1~2 msec이었다. Fluorescence stopped-flow spectrophotometer의 사용시 여기파장 영역의 빛은 460 nm인 광학필터로 차단시켰다. 정지흐름법의 이완 spectra의 측정은 각각의 원하는 농도에서 8회 이상 실험하여 이들의 측정값을 평균한 accumulation spectrum을 얻었고, 평균 이완시간은 Otsuka Electronics사에서 제공하는 non-linear curve fitting program으로부터 구하였다.

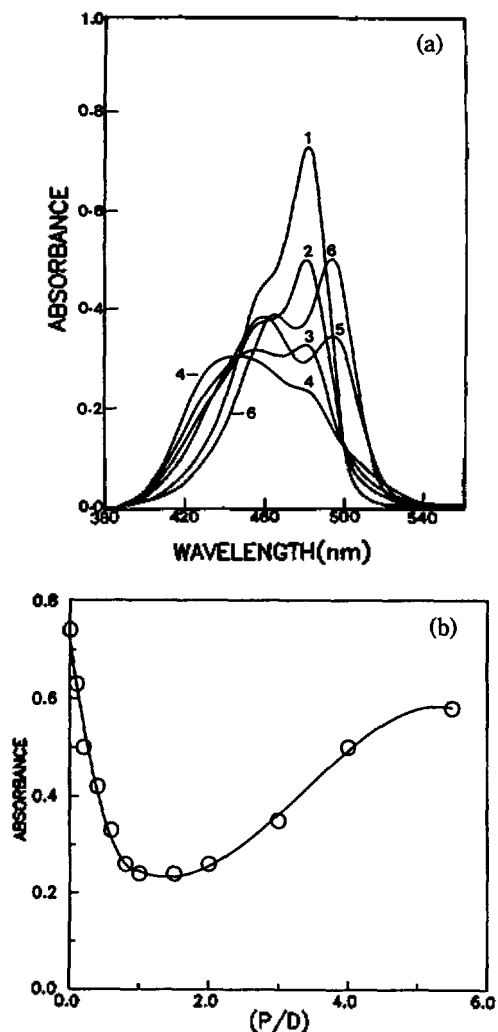


Fig. 1. (a) The absorption spectra of DPC-PSS system with the various P/D at pH=8 (tris-HCl buffer). [DPC]= $1.4 \times 10^{-5}$  M (fixed). P/D: 1) 0, 2) 0.2, 3) 0.6, 4) 1, 5) 3, 6) 4. (b) Changes of absorbance (480 nm) with various P/D at pH=8.00 (tris-HCl buffer). [DPC]= $1.4 \times 10^{-5}$  M (fixed).

### 결과 및 고찰

**DPC-PSS계의 흡수 및 형광 spectra.** PSS의 존재하에서 DPC의 회합효과로 인하여 나타날 것으로 예상되는 metachromatic band를 발견하고, 이 band가 안정하게 나타나는 최적 P/D를 발견하기 위하여 흡수 및 형광 분광학적인 방법을 이용하였다.

Fig. 1(a)는 DPC 색소분자의 농도를  $1.4 \times 10^{-5}$  M

로 고정하고 P/D를 변화시켜 얻은 흡수 spectra이고, Fig. 1(b)는 DPC의 최대 흡수대인 480 nm( $\alpha$ -band)에서 흡수세기의 변화를 고찰하기 위하여 P/D 변화에 대하여 도식한 것이다. 여기서 나타난 특성적 변화는 첫째는 P/D 값을 1 부근까지 증가시키면  $\alpha$ -band의 흡수세기가 감소되는 반면, 그것과 대응하는 438 nm( $\gamma$ -band) 부근의 흡수세기가 증가되는 현상이 나타나며, 445 nm에서 등흡광점이 나타난다. 둘째로, P/D 값을 1 이상으로 증가시키면  $\gamma$ -band의 흡수세기가 감소하고,  $\alpha$ -band가 장파장 이동되면서 흡수세기가 증가하는 현상이 나타난다.

Fig. 2(a)는 흡수 spectra를 측정할 때와 같이 DPC의 고정농도( $1.4 \times 10^{-5}$  M)에서 P/D 변화에 따르는 형광 spectra를 나타낸 것이고, Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)에서 나타난 형광 spectra의 500 nm 부근에 나타난 최대 형광세기를 P/D 변화에 대하여 도식한 결과이다. 이 결과들을 살펴보면 흡수 spectra와 유사한 경향성을 보이는 것을 알 수 있다. 즉, P/D 값이 1 이하에서는 형광세기가 P/D 값의 증가에 따라 소광현상(queenching)이 나타나고, P/D 값이 1 이상 증가되면 500 nm 부근의 형광세기가 증가하는 현상이 나타나며, 동시에 형광 spectra 전체가 장파장 이동하는 것을 볼 수 있다.

DPC-PSS계에서 발견되는 438 nm의 흡수대는 metachromatic band로 알려져 있으며, 이 흡수대는 acridine orange와 같은 metachromatic dye 용액에 생체 고분자 물질 또는 합성 고분자 물질을 첨가했을 경우에도 발견된다. 고분자 전해질 존재하에서 발견되는 metachromatic band는 일반적으로 stacking 이론에 의해서 잘 설명된다.<sup>28</sup> 이 이론에 의하면 metachromatic band는 고분자 표면에 정전기적 상호작용효과에 의하여 결합된 색소분자들(bound dyes)의 배열상태가 stacking을 형성하고 있기 때문이라고 설명하였다. 따라서 DPC-PSS계의 P/D=1 부근에서 발견되는 metachromatic band는 DPC 색소분자들이 PSS의 고분자 사슬의 여러 반복적 위치에 존재하는 이온성 작용기에 정전기적으로 결합되어 있는 색소분자들이 나타내는 다분자 회합효과로 설명되며, P/D가 1보다 큰 영역에서 나타나는  $\alpha$ -band의 흡수 증가 현상은 과량으로 존재하는 고분자의 음이온 잔기에 의한 결합 색소분자의 재분배로 결합 단위체

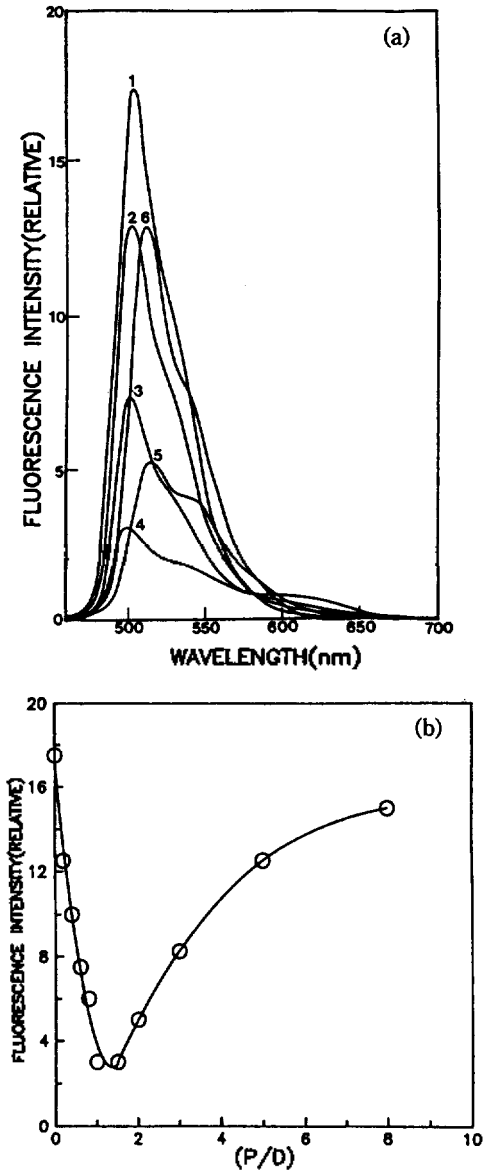


Fig. 2. (a) The fluorescence spectra of DPC-PSS system with the various P/D at pH=8 (tris-HCl buffer). [DPC]= $1.4 \times 10^{-5}$  M (fixed). P/D: 1) 0, 2) 0.2, 3) 0.6, 4) 1, 5) 2, 6) 5. The excitation wavelength is 445 nm. (b) Changes of fluorescence intensity (500 nm) with various P/D at pH=8.0 (tris-HCl buffer). [DPC]= $1.4 \times 10^{-5}$  M (fixed).

(bound monomer)의 증가에 기인하는 다분자 회합 효과의 감소에 의한 것으로 설명된다. 색소분자의 다분자 회합효과는 흡수세기의 변화 뿐만 아니라 형광세기의 변화를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>29,30</sup>

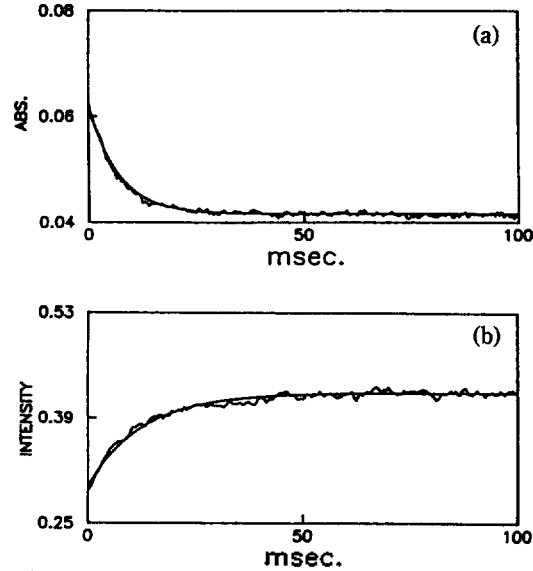


Fig. 3. (a) Typical time course of absorbance changes observed at 480 nm after mixing of [DPC]= $1 \times 10^{-5}$  M and [PSS]= $1 \times 10^{-5}$  M. The vertical axis is corresponding to the change in optical density (480 nm) which increases upward. (b) Fluorescence emission stopped-flow kinetic trace observed at 500 nm after mixing of [DPC]= $0.25 \times 10^{-5}$  M and [PSS]= $0.25 \times 10^{-5}$  M. The excitation wavelength is 445 nm. The vertical axis is corresponding to the changes in fluorescence intensity observed at 500 nm through an interference filter (decreases upward). The trace shows the reaction curve in 1 mM tris-HCl buffer solution (pH=8). The smooth curve represents nonlinear least square fitting to single exponential curve.

따라서 DPC-PSS계의 P/D 변화에 따르는 형광세기의 변화의 요인 중의 하나가 색소분자의 다분자 회합 효과임을 알 수 있다. 즉, P/D=1에서 형광세기를 감소시키는 요인 중의 하나는 결합색소분자의 다분자 회합효과이며, P/D가 1 이상 부근에서 나타나는 형광세기 증가 현상은 결합 단위체의 증가에 의한 다분자 회합효과가 감소하기 때문으로 설명할 수 있다.

**DPC-PSS계의 이완과정.** Fig. 3(a) 및 Fig. 3(b)는 PSS-DPC계에서 DPC 색소분자의 회합반응 mechanism을 알아보기 위하여 흡수 및 형광 spectra의 고찰로부터 발견한 metachromatic band가 안정되게 나타나는 P/D=1로 고정시키고, 흡수 및 형광 정지 흐름법(stopped-flow method)으로 얻은 이완 spec-

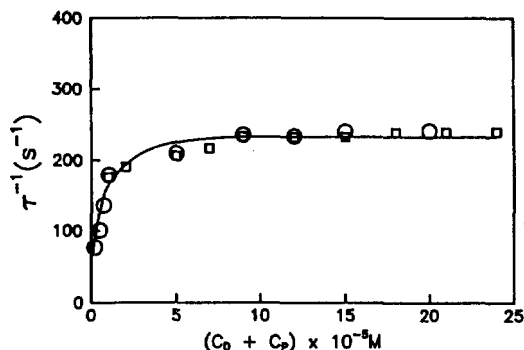
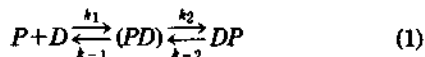


Fig. 4. Dependence of the reciprocal relaxation time ( $1/\tau$ ) on the total concentrations of DPC and PSS at fixed  $P/D=1$ .  $C_p$  and  $C_d$  denote the analytical concentrations of DPC and PSS, respectively.  $-\circ-\circ-\circ-$ ; absorption method,  $-\square-\square-\square-$ ; fluorescence method.

tra이다. Fig. 4는 흡수 및 형광 정지흐름법에서 얻은 평균 이완시간( $1/\tau$ )을  $(C_p + C_d)$ 에 대하여 도시한 것이다. Fig. 4를 살펴보면  $(C_p + C_d)$ 의 값이  $3 \times 10^{-5}$  M 이상부터  $1/\tau$  값의 변화가 작게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 Scheme 1과 같은 consecutive mechanism으로 설명된다.



여기서  $k_1$ 와  $k_{-1}$ 는 이분자반응(bimolecular reaction)의 정반응과 역반응 속도상수를 각각 나타내며,  $k_2$ 와  $k_{-2}$ 는 단분자반응(unimolecular reaction)의 정반응과 역반응 속도상수를 각각 나타낸다.  $P$ 는 고분자 전해질을 나타내고,  $D$ 는 색소분자를 나타낸다. 그리고  $(DP)$ 는 첫번째 단계에서 생성된 회합 중간체로 가정한다. 이완방법 이론에 따르면, Scheme 1과 같은 consecutive mechanism은 각각의 단계의 perturbation에 의해서 발생한 이완 spectra는 두개의 이완 시간인  $\tau_1$ 과  $\tau_2$ 를 가지며, 첫번째의 단계인 이분자 반응이 두번째의 단계인 단분자반응보다 매우 빠른 경우, 두개의 이완시간은 아래와 같이 나타낼 수가 있다.

$$\frac{1}{\tau_1} = k_1(C_p + C_d) + k_{-1} \quad (\text{for faster relaxation}) \quad (2)$$

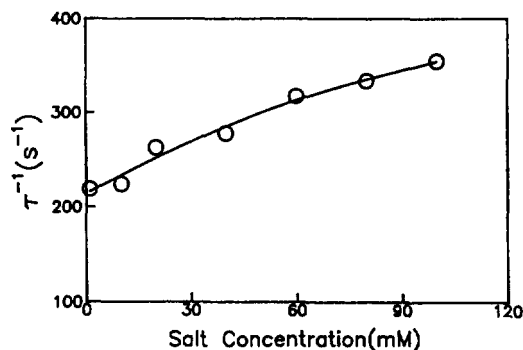


Fig. 5. Dependence of the reciprocal relaxation time ( $1/\tau$ ) on salt concentration observed at 480 nm at 18 °C. The salt concentration was controlled by changing the concentration of tris-HCl buffer at a constant pH of 8. The concentrations of DPC and PSS were  $1 \times 10^{-5}$  M and  $1 \times 10^{-5}$  M, respectively ( $P/D=1$ ).

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{-2} + \frac{k_2(C_p + C_d)}{1/K_{1-1} + (C_p + C_d)} \quad (\text{for slower relaxation}) \quad (3)$$

여기서  $K_{1-1} = k_1/k_{-1}$ 는 첫번째 단계에서의 이분자 반응의 평형상수이고,  $C_p$ 와  $C_d$ 는 PSS와 DPC의 각각의 평형농도를 나타낸다. 단분자반응에서는  $(C_p + C_d)$ 의 증가에 따라서 이완시간이 일정하게 나타난다. 이 일정한 이완시간은  $(k_2 + k_{-2})$  값과 일치한다. 본 연구에서 얻은 평균 이완시간은  $243 \text{ s}^{-1}$ 이다. 두번째 단계의 단분자반응 단계에서 얻은  $(k_2 + k_{-2})$ 은 전보의 DOC-PAA계의 경우에 비해서 약 두배가량 큰 값을 얻었다. 이와같은 결과는 전보<sup>27)</sup>에서 고분자 전해질로 사용한 vinyl 사슬기에 carboxyl기를 가진 PAA와 본 연구에서 사용한 vinyl 사슬기에 benzenesulfonate기를 가진 PSS 고분자 전해질과의 분자 구조적 차이와 그리고 전보에서 연구한 DOC와 DPC 색소분자들의 분자구조적 특징으로 판단된다.

첫번째 이완과정은 정전기적 상호작용에 의한 결합과정으로 매우 빠른 반응으로 예상되며, 본 연구에서는 정지흐름법으로 측정할 수 없는 시간 안에 반응이 일어날 것이다. 따라서 이완시간은 두번째 과정에서 일어나는 단분자반응을 정지흐름법으로 측정할 수 있다. 단분자 과정은  $(C_p + C_d)$ 의 변화에 대하여 이완시간( $1/\tau$ )을 도시하면  $(C_p + C_d)$ 의 증가에 따라서 이완시간 값이 일정한 영역의 값이 나타난다.

Fig. 4에 이러한 결과가 나타나 있다. DPC-PSS계에서 전체반응이 몇 단계로 일어나는가를 알아보기 위하여 염의 효과를 이용하여 확인하였다. Fig. 5를 살펴보면 염의 농도가 증가됨에 따라서 이완시간이 증가되는 것을 볼 수 있다. 만약 전체적인 반응이 정전기적 상호작용이 주요인이 되는 이분자반응의 한 단계라면 염의 농도의 증가에 따라서 이완시간의 감소가 나타날 것이다.<sup>21,22,25</sup> 그러나 관찰된 이완시간의 변화는 반대의 결과가 얻어졌다. 이와같은 결과로부터 색소분자들의 전체적인 회합반응은 첫번째 과정인 빠른 이분자반응에서 의해서 직접적으로 일어나지 않고 두번째 과정인 단분자반응에서 일어나는 것으로 가정할 수 있다. 첫번째 빠른 과정인 이분자반응에서 색소분자들은 고분자와의 정전기적 상호작용에 의해서 불규칙하게 distribution되면서 회합이 일어날 수 있으나 전체적인 회합효과는 두번째 과정인 단분자반응에서 고분자 전해질인 PSS의 benzenesulfonate기에 결합된 색소분자들이 재배치(rearrangement)를 하여 회합효과를 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 가정은 전보의 PAA-DOC계에서 가정한 것과 잘 일치한다.<sup>27</sup>

결 론

DPC-PSS계에서 색소분자의 회합반응은 두 단계 과정으로 일어나는 것으로서, 첫번째 단계는 양이온 색소와 고분자 전해질의 음이온 잔기와 정전기적으로 상호작용하는 결합단계이며, 두번째 단계는 결합된 색소분자들간에 서로 상호작용하는 단계로서, 이 두 효과가 기여하여 metachromasy가 나타나는 것으로 가정한 전보<sup>27</sup>의 연구결과가 본 연구의 DPC-PSS계에서도 분자회합 mechanism이 잘 적용됨을 발견하였으며, 본 연구에서는 특히 염의 효과에 대한 이완시간의 고찰로부터 색소분자의 회합 mechanism이 두번째 과정인 단분자반응에서 일어남을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 색소분자의 분자구조가 두개의 propyl기를 가진 oxcarbocyanine인 DPC와 benzenesulfonate기를 가진 PSS를 선택하여 이들로 구성된 DPC-PSS계의 색소분자의 회합 mechanism을 규명하였다. 두번째 과정인 단분자반응에서 얻은 이완시간인( $k_2 + k_{-2}$ ) 값이  $243 \text{ s}^{-1}$ 임을

발견하였고, 이 값은 전보의 DOC-PAA계의 경우 ( $115 \text{ s}^{-1}$ )에 비해서 약 두 배 가량 큰 값이다. 이와 같은 결과는 DPC-PSS계에서 benzenesulfonate기가 있는 PSS 고분자 전해질과 DPC의 propyl기가 색소분자들 사이의 분자회합을 용이하게 한다고 판단된다.

색소분자들의 분자구조적 특징에 따른 색소분자들의 회합 mechanism에 대해서는 현재 여러 종류의 *n*-alkyl oxcarbocyanine 유도체들을 이용하여 연구하고 있다.

본 연구는 1995년도 원광대학교 학술연구조성비(교비)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Michaelis, L.; Granick, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *69*, 1212.
2. West, W.; Pearce, S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *69*, 1894.
3. Lamm, M. E.; Neville Jr., D. M. *ibid* **1985**, *69*, 3872.
4. Paddy, J. P. *ibid* **1988**, *72*, 1259.
5. Yamaoka, K.; Takasuki, M.; Yaguchi, K.; Miura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 611.
6. Yamaoka, K.; Takasuki, M.; Miura, M. *ibid* **1975**, *48*, 2739.
7. Yamaoka, K.; Noji, S. *Chem. Letters* **1978**, 1123.
8. Lessing, H.; Jena, A. von. *Chem. Phys.* **1978**, *41*, 395.
9. Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5591.
10. Kusumoto, Y.; Sato, H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *68*, 13.
11. Lee, H.; Lee, H. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*(11), 974.
12. Nakashima, N.; Ando, R.; Fukushima, H.; Kunitake, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *47*, 535.
13. Nakashima, N.; Kunitake, T. *Chem. Lett.* **1983**, 1577.
14. Lee, H.; Lee, H. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*(6), 612.
15. Dodin, G.; Aubard, J.; Falque, D. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1166.

16. Ramstein, J.; Ehrenberg, M.; Rigler, R. *Biochemistry* **1980**, *19*, 3938.
17. Dourlent, M.; Hogrel, J. F. *ibid* **1976**, *15*(2), 430.
18. Bittman, R. *J. Mol. Biol.* **1969**, *46*, 251.
19. Wilson, W. D.; Krishnamoorthy, C. R.; Wang, Y. H.; Smith, J. C. *Biopolymers* **1985**, *24*, 1941.
20. Kure, N.; Sano, T.; Harada, S.; Yasunaga, T. *Bull. Chem. Jpn.* **1988**, *61*, 643.
21. Sakoda, M.; Hiromi, K.; Akasaka, K. *Biopolymer* **1971**, *10*, 1003.
22. *Ibid.*, *J. Biochem.* **1972**, *71*, 891.
23. Hammes, G. H.; Hubbard, C. D. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1615.
24. Tsuda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *46*(6), 1709.
25. Yamagishi, A.; Watanabe, F. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2129.
26. Li, H. J.; Crothers, D. M. *J. Mol. Biol.* **1969**, *39*, 461.
27. Lee, H.; Lim, E. S.; Pae, H. O. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*(11), 792.
28. Bradley, D. F.; Wolf, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1959**, *45*, 944.
29. Chambers, R. W.; Kajiwara, T.; Kearns, D. R. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 380.
30. Katsumate, K.; Kasatani, K.; Kawasaki, M.; Sato, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 717.