소랄렌의 광화학 반응에 대한 Ab initio 계산

김자홍*·권오형

전북대학교 화학교육학과 (2009.2.25 접수)

Ab initio Calculation for Photochemistry of Psoralens

Ja Hong Kim* and O Hyung Kwon

Department of Chemistry Education, Choubuk National University, Chonju 561-756, Korea (Received February 25, 2009)

요 약. 소랄렌과 피리디민 염기와의 C₄-고리화 부가반응을 통한 가닥내 교차 결합(interstrand crosslinking)에 의해 만들어진 소랄렌 복합체를 ab initio 방법인 HF와 DFT 6-31G 방법을 이용하여 연구 하였 다. 소랄렌과 피리디민 염기에 의해 만들어진 광생성물인 8-MOP< >Thy, Ps< >Cyt, Ps< >Thy, Ps< >Ps, Thy< >(3, 4)Ps(12, 13)< >Thy의 최적화된(optimized) 구조를 알 수 있으며, 8-MOP< >Thy은 (*trans-syn*) 구조, Ps(3, 4)< >Cyt은 (*trans-anti*) 구조, Ps(12, 13)< >Cyt은 (*trans-anti*) 구조, Ps(3, 4)< >Thy은 (*trans-syn*) 구조, Ps(12, 13)< >Thy은 (*trans-syn*) 구조가 가장 유리하다. Ps(3, 4)< >Thy과 Ps(12, 13)< >Thy의 Gibbs 자유 에너지 변화(△G°)를 비교하면 Ps(12, 13)< >Thy의 광생성물(단일부가 생성물)이 이루어진 뒤에 Ps(3, 4)< >Thy의 광고리화 부가반응 생성물(이중부가 생성물)을 형성한다는 사실을 알 수 있다. Bispsoralen(psoralen dimer)에서는 Ps(12, 13)< >Ps(12, 13)(*trans-anti*) 구조가 가장 유리하며, Thy< >(3, 4)Ps(12, 13)< >Thy에서는 (*cis syn*)(*cis anti*) 형태가 가장 유리하다.

주제어: Ab initio, C₄-고리화 부가반응, 8-MOP< >Thy, Ps< >Cyt, Ps< >Thy, Ps< >Ps, Thy< >(3, 4)Ps(12, 13)< >Thy

ABSTRACT. The psoralen-pyrimidine base complexes resulting from interstrand cross-linking through C₄-cycloaddition is studied by ab initio and DFT methods. The results indicate that in the case of the molecular complex formation between psoralens and pyrimidine base, the most probable photocycloadditions are 8-MOP<>Thy, Ps<>Cyt and Ps<>Thy. The geometries of photoadducts were optimized at the HF levels and $\triangle G^\circ$ were calculated. The photocycloadduct was inferred to be a C₄-cycloaddition product with the stereochemistry of *trans-syn* 8-MOP<>Thy, *trans-anti* Ps(3, 4)<>Cyt, *trans-anti* Ps(12, 13)<>Cyt, *trans-syn* Ps(3, 4)<>Thy, *trans-syn* Cyt, *trans-syn* Ps(12, 13)<>Cyt, *trans-syn* Ps(12, 13)<>Thy, *trans-anti* Ps(12, 13)<>Ps(12, 13)<>Cyt, trans-syn Cyt, trans-syn Ps(12, 13)<>Thy.

Keywords: Ab initio, C₄-cycloaddition, 8-MOP< >Thy, Ps< >Cyt, Ps< >Thy, Ps< >Ps, Thy< >(3, 4) Ps(12,13)< >Thy

서 론

소랄렌(Ps)^{*}은 건선(psoriasis)과 백반(vitiligo),^{1,2} 피부를 침범하는 T-cell 림프종(lymphoma)³과 같 은 피부 질환의 광화학요법에 널리 활용되는 이 종 원자 고리 방향족 화합물(heterocyclic aromatic compounds)이다.

소랄렌은 자외선 특히 320~400 nm에 노출시

키면 DNA 염기와 세 단계⁴⁸에 걸쳐 화학적인 교 차 결합(cross-linking)을 형성한다. 첫 번째 단계 는 이웃하는 염기 쌍 사이에 소랄렌의 틈새 끼우 기(intercalation)이다. 두 번째 단계는 단일부가 생성물(monoadduct)의 형성이다. 즉 소랄렌 분자 가 DNA 한 가닥(strand)과 광반응을 한다. 세 번 째 단계는 다른 DNA 가닥이 같은 소랄렌 분자에 교차 결합을 하여 이중 가닥 DNA의 공유 결합이 형성된다.

소랄렌은 3, 4- 피론(pyrone) 이중 결합과 12, 13- 퓨란(furan) 이중 결합의 두 개의 광화학적 반 응 자리(site)를 가지는데, 둘 다 DNA 염기와 교 차 결합을 한다. 소랄렌의 3, 4- 와 12, 13- 이중 결 합에 피리디민 염기 특히 티민의 C₄-고리화 부가 반응(cycloaddition)을 통해 가닥내 교차 결합을 형성한다.

DNA에 소랄렌의 결합⁹은 일반적으로 두 개의 연속하는 단계¹⁰의 결과이다. (1) DNA의 염기쌍 사이에 틈새 끼우기이며, (2) 소랄렌의 3, 4- 피론 (pyrone) 이중 결합, 12, 13- 퓨란(furan) 이중 결합과 티민의 5, 6- 이중 결합의 광고리화 부가반응이다.

퓨린에 직접 또는 감광 쬐임으로부터 퓨린 염 기의 여러 광부가물이 잘 알려져 있지만,¹¹ 들뜬 소랄렌과 퓨린 염기 사이의 광 부가반응은 잘 알 려져 있지 않다.

본 연구에서는 3, 4- 피론(pyrone) 이중 결합과 12, 13- 퓨란(furan) 이중 결합을 가진 소랄렌과 5, 6- 이중 결합을 가진 티민(또는 시토신)과의 C₄-고리부가반응을 통한 가닥내 교차 결합한 분자 복합체를 ab initio 방법으로 계산하였다.

9: Ps. Psoralen, 8-MOP. 8-methoxypsoralen. Thy. Thymine, Cyt. Cytosine, <>. photoclcloaddition, HF. Hartree Fock, DFT. Density Functional Theory. LSDA. Local Spin Density Approximation. B3LYP. Becke-style 3-Parameters Density Functional Theory(using the Lee-Yang-Par correlation functional)

계 산

분자 기하학적 구조를 Gaussian 03W 프로그램¹²

을 사용하여 HF 6-31G, DFT LSDA 6-31G, DFT B3LYP 6-31G 기저 세트(basic set)에서 최적화 시켰다.

Thy, Cyt, 8-MOP, Ps, 8-MOP< >Thy, Ps(3, 4)< > Cyt, Ps(12, 13)< >Cyt, Ps(3, 4)< >Thy, Ps(12, 13)< > Thy, Ps(3, 4)< >Ps(3, 4), Ps(3, 4)< >Ps(12, 13), Ps (12, 13)< >Ps(12, 13), Thy< >(3, 4)Ps(12, 13)< >Thy 의 전체 에너지와 Gibbs 자유 에너지를 HF 6-31G, DFT LSDA 6-31G, DFT B3LYP 6-31G 기저 세트 에서 계산하였다.

결과 및 토의

소랄렌의 광중감성 활성도는 일반적으로 DNA 의 피리디민 염기와의 광반응성과 연관되어 있 다. 틈새 끼우기가 된 소랄렌 분자에 근 자외선 을 쬐이면 아래의 메카니즘(mechanism)을 통해 DNA의 분리된 가닥 사이에 교차 결합을 이루는 두 피리디민 염기와 연속적인 광반응을 일으킨다.

Psoralen (P)+ Nucleic Acid (N)

$\stackrel{\longrightarrow}{\longleftrightarrow}$ interrelated	Molecular Complex (PN)
$P \frac{hv}{350 \text{ nm}} > \frac{H}{H}$	Photodimer, Photooxidation products
PN $\xrightarrow{350 \text{ nm}}$	$(PN)^* \longrightarrow (PN)^*$
$^{3}(PN)^{-} \xrightarrow{350 \text{ nm}}$	(a) to epidermal cell component (b) to dermal cells
¹ (PN) [*] or ³ (PN) =	350 nm 3, 4-monofunctional adduct 12, 13-monofunctional adduct bifunctional adduct(cross- linked adduct)

교차 결합(cross-linking)은 시클로부탄 부가물 의 형성에 의해 일어나는데 그것은 두 피리디민 염기 사이에서 소랄렌의 3, 4- 피론(pyrone)과 12, 13- 퓨란(furan) 이중 결합의 광반응에 의해 만들 어 진다.

티민과 8-메톡시소랄렌(8-MOP)의 광반응(λ≥ 300nm)은 dioxane-water frozen state¹³에서 이루어



Fig. 1. Schematic drawing of monoadduct enatiomers.

진다. 8-MOP과 티민과의 복합체는 한 개의 주요 한 단일부가 생성물과 두 개의 적은 단일부가 생 성물은 여러 가지 크로마토그래피 법¹⁴에 의해 분리했다. 주요한 단일 부가물은 8-MOP의 3, 4-이중 결합과 티민의 5, 6- 이중 결합 사이에 형성 된 (*cis anti*) 입체 화학(stereochemistry) C₄- 고리 부가반응 생성물이다.

두 개의 적은 부가물은 주요한 부가물의 입체 이성질체이다. 그것은 들뜬 8-MOP에 티민의 광 고리화 부가반응으로 생성된 단일 부가물(monoaddition product)은 다음 그림과 같다.

8-MOP< >Thy의 단일 부가물에 대한 8가지 가 능한 입체 이성질체의 명명법과 도식적인 표현 은 Figure 1에 나타냈다.

원쪽에 퓨란을 가진 8-MOP의 큰 평판(slab)은 검은색 표시를 하여 나타내었고 이 큰 평판으로 부터 돌출한 핸들(handle)은 8-MOP C₈ 위치의 메 특시(CH₃O-) 작용기를 나타낸다. 작은 평판(slab) 은 TN₁-TH₁을 나타내는 핸들(handle)을 가진 티 민 염기이다.

이 구조는 8-MOP< >Thy 광부가물을 형성하 면서 8-MOP(C₁₂-C₁₃)과 티민(TC₅-TC₆)의 이중 결 합의 감소를 알려주는데 조각(moiety)들이 의미 있을 만큼 평면적으로 비틀어지지는 않는다.

8-MOP< >Thy에서 8-MOP의 O₁₁, C₁₂, C₁₃ 과 퓨란 고리의 C₆ 그리고 티민의 TN₁, TC₆, TC₅, TC₄포함한 결합에서 시클로부탄 고리에 근접한 결합 길이는 결합 후에도 이중 결합의 성격을 가 지고있다.

8-MOP< >Thy에서 티민이나 소랄렌의 결합 길이나 결합각이 유별난 것이 없다.

8-MOP< >Thy의 바닥상태에서 최적화된(optimized) 구조의 결합 길이와 결합각을 HF, DFT LSDA, DFT B3LYP 방법으로 계산하여 *Table* 1, 2에 나타내었으며, 이론적 방법에 의한 계산 값 은 8-MOP< >Thy의 광부가물의 실험값¹⁵과 거의 일치한다.

계산된 결합 길이와 결합각을 X-ray 값과 비교 하기 위해 Figure 4에 8-MOP, Thy 그리고 8-MOP< > Thy의 numbering scheme를 나타내었다. HF 방 법은 결합 길이와 결합각을 계산하는데 잘 알려 져 있으며 전자 상호관계를 포함한 DFT LSDA 방법은 HF 방법을 보다 의미 있게 향상시킨 방 법이다. 이러한 방법은 소랄렌 복합체에 대해서 도 발견된다. DFT LSDA 결합 길이가 좀 더 길게 예측되며 특히 C-H 결합 길이가 질다는 것을 알 수 있다. 이렇게 크게 측정된 값은 Table 1에 나 타낸 계산값에서도 증명해 준다.

HF 6-31G 방법에 계산된 결합 길이와 결합각 은 보고된 X-ray 값과 가장 잘 일치한다. 8-MOP(12, 13)<>Thy(cis-syn)에서 결합 길이를 살펴보면 X-ray 값과 HF 6-31G에서 가장 일치하고 있으며 이중 결합이 있는 C₃-C₄의 결합길이는 1.339Å(X-ray) 과 1.337Å(HF)으로 거의 일치한다. 또한 [2+2] 결 합을 형성하는 C₁₂-TC₆ 결합길이는 1.558Å(X-ray) 과 1.554Å(HF)이며, C₁₃-TC₅ 결합 길이는 1.561Å (X-ray)과 1.571Å(HF)로 비슷하다.

HF 6-31G 방법에서 C₁₂-C₁₃의 결합 길이는 1.336Å (8 - MOP)에서 1.556Å(8 - MOP< >Thy)으로 0.220Å 증가하였으며, TC₅-TC₆의 결합 길이는 1.372Å (Thy)에서 1.559Å(8 - MOP< >Thy)으로 0.187Å 증 가하였음을 알 수 있으며 C₁₂-TC₆의 결합 길이는 1.558Å(X-ray)과 1.554Å(HF)로 거의 일치한다. (*Figure* 2)

8-MOP(12, 13)< >Thy(*cis-syn*)에서 결합각을 살 펴보면 X-ray 값과 HF 6-31G에서 가장 잘 일치하고 있으며 이중 결합이 있는 C₂-C₃-C₄의 결합각은 121.1°(X-ray)과 121.08°(HF)이며, [2+2] 결합을 형성하는 C₁₃-C₁₂-TC₆의 결합각은 90.2°(X-ray)과 90.15°(HF)이며, C₁₂-C₁₃-TC₅의 결합각은 88.8° (X-ray)과 88.87°(HF)로 거의 일치하고 있다. (*Figure* 3)

퓨런이나 피리디민 염기는 소랄렌과 구조적인 동 일구조를 만들 수 있는데 8-MOP은 frozen 용액 상태¹⁶ 에서 3, 4- 피른 이중 결합을 통해 티민과 광반응을 하 는 것으로 알려져 있다. 용액 상태에서 8-MOP과 피



Fig. 2. Bond lengths(Å) of the 8-MOP(12, 13) \leq >Thy (cis-syn).



Fig. 3. Bond angles(°) of the 8-MOP(12, 13) \leq >Thy (*cis-syn*).

2009, Vol. 53, No. 3

리디민의 광반응은 3, 4- 단일부가 생성물(monoadducts)과 12, 13- 단일부가 생성물 그리고 이중부가 생성물(biadducts)¹⁴을 만둘 수 있다. 이러한 결과는 8-MOP의 3, 4- 피론 이중 결합은 용액에서 12, 13-퓨란 이중 결합보다 본질적으로 활성화 되어 있다는 사실을 알려 주며 고체 상태나 DNA에서 구조적인 속 박은 12, 13- 퓨란 이중 결합 부가물의 형성을 좋아한 다. 8-MOP와 티민의 광부가물을 HF, DFT LSDA, DFT B3LYP 6-31G 방법으로 계산 하였다.



Fig. 4. The numbering scheme of 8-MOP, Thy, and 8-MOP<>Thy.

Description	HF/	B3LYP/	B3LYP/	v
Parameter	6 -3 1G	6-31G	6-311G	X-ray
O ₁ -C ₂	1.382	1.435	1.438	1.374
OI-Co	1.370	1.386	1.388	1.378
C ₂ -O ₂	1.206	1.229	1.226	1.216
$C_2 - C_3$	1.456	1.449	1.446	1.438
C ₃ -C ₄	1.337	1.360	1.356	1.339
$C_{4}-C_{10}$	1.450	1.441	1.440	1.438
C5-C6	1.374	1.385	1.383	1.375
C ₆ -C ₇	1.394	1.407	1.405	1.384
$C_{0}-C_{13}$	1.510	1.513	1.512	1.520
C_7-C_8	1.377	1.396	1.392	1.388
C8-C9	1.393	1.410	1.407	1.400
C_8-O_{14}	1.361	1.376	1.379	1.356
C_{10} - C_5	1.399	1.413	1.412	1.399
C ₁₀ -C ₉	1.393	1.417	1.414	1.378
O_{11} - C_7	1.375	1.395	1.396	1.368
C_{12} - O_{11}	1.436	1.467	1.466	1.431
C_{12} - TC_6	1.554	1.572	1.570	1.558
C_{13} - C_{12}	1.556	1.565	1.563	1.528
C ₁₃ -TC ₅	1.571	1.589	1.588	1.561
O_{14} - C_{15}	1.449	1.472	1.473	1.414
TC_{ϕ} - TC_{ϕ}	1.559	1.572	1.571	1.537
TC_6 - TN_1	1.440	1.451	1.451	1.438
TC - TC -	1.531	1.536	1.534	1.527
TC ₅ -TC ₄	1.503	1.515	1.513	1.505
TC ₄ -TO ₄	1.222	1.246	1.246	1.211
TC ₄ -TN ₃	1.365	1.379	1.378	1.364
TN_3-TC_2	1.389	1.412	1.412	1.386
TC2-TO2	1.223	1.244	1.242	1.230
TC_2 - TN_1	1.352	1.369	1.367	1.336
C_3-H_3	1.069	1.082	1.079	1.04
C_4 - H_4	1.073	1.086	1.083	0.99
$C_5 - H_5$	1.073	1.084	1.081	0.96
C_{12} - H_{12}	1.075	1.088	1.084	0.90
C_{13} - H_{13}	1.080	1.093	1.089	0.92
C_{15} - H_{15a}	1.082	1.095	1.091	1.11
C_{15} - H_{15b}	1.076	1.089	1.085	1.02
C_{15} - H_{15e}	1.076	1.089	1.085	0.99
TC_6 - TH_6	1.082	1.096	1.091	0.99
TC_7 - TH_{7a}	1.080	1.093	1.089	1.04
TCTH _{7b}	1.084	1.096	1.091	1.03
TC7-TH7e	1.084	1.096	1.092	1.02
TN_3-TH_3	0.996	1.013	1.011	0.85
TN_1 - TH_1	0.994	1.010	1.008	0.77

Table 1. Bond lengths (Å) of the 8-MOP<>Thy(cis-syn).

Table 3, Figure 5에서 8-MOP< >Thy의 interplanar 각도를 살펴보면 실험값¹⁵들은 44~53°인데 (cis-syn) HF와 (cis-syn) DFT B3L YP에서 53°이며, (cis-anti) HF와 (cis-anti) DFT B3L YP에서 각각 51°와 50° 를 이루고 있어 ab initio에 의한 계산값과 실험값 이 일치함을 알 수 있다. Table 4는 기저 세트(basic set)에서 8-MOP(12, 13)<>Thy, Ps(3, 4)<>Cyt, Ps(12, 13)<>Cyt, Ps(3, 4)<>Thy, Ps(12, 13)<>Thy의 광고리화 부가물의 전체 에너지와 Gibbs 자유 에너지를 나타내었다. Ps(3, 4)<>Thy, Ps(12, 13)<>Thy의 가능한 광고 리화 부가물에 대한 ab initio 계산의 결과는 Table

Parameter	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311G	X-ray ¹⁵
C2-O1-C9	124.71	123.33	123.07	121.9
O ₁ -C ₂ -O ₂	118.45	116.98	116.92	116.5
O_1 - C_2 - C_3	115.37	115.18	115.18	117.0
O_2 - C_2 - C_3	126.18	127.84	127.90	126.6
$C_2 - C_3 - C_4$	121.08	121.78	121.91	121.1
$C_{3}-C_{4}-C_{10}$	121.75	122.08	122.12	121.4
C_{10} - C_{5} - C_{6}	118.79	118.75	118.88	119.3
$C_5 - C_6 - C_{13}$	130.95	130.82	130.82	132.4
C5-C6-C7	120.08	120.19	120.10	119.3
C_{13} - C_{6} - C_{7}	108.93	108.96	109.04	108.3
C_6 - C_7 - O_{11}	112.66	113.40	113.33	113.9
C_6 - C_7 - C_8	123.16	123.40	123.36	123.6
$O_{11}-C_7-C_8$	124.17	123.20	123.30	122.5
C7-C8-O14	120.47	117.94	118.43	121.7
$C_7-C_8-C_9$	115.72	115.58	115.69	115.4
O_{14} - C_8 - C_9	123.68	126.36	125.73	122.7
$O_1 - C_9 - C_{10}$	119.88	120.21	120.29	122.0
$O_1 - C_9 - C_8$	117.31	117.38	117.25	115.5
C_{10} - C_{9} - C_{8}	122.82	122.41	122.45	122.5
$C_4 - C_{10} - C_5$	123.37	122.91	123.06	123.6
$C_4 - C_{10} - C_9$	117.19	117.42	117.43	116.6
$C_{5}-C_{10}-C_{9}$	119.44	119.67	119.50	119.8
C ₁₂ -O ₁₁ -C ₇	108.44	106.92	106.89	106.1
C_{13} - C_{12} - O_{11}	107.86	108.30	108.29	109.8
O ₁₁ -C ₁₂ -TC ₆	115.11	115.04	114.87	115.7
C_{13} - C_{12} - TC_{6}	90.15	90.35	90.32	90.2
$C_{6}-C_{13}-C_{10}$	101.25	101.67	101.66	100.2
C6-C13-TC5	118.45	118.25	118.32	118.5
C_{12} - C_{13} - TC_5	88.87	88.96	88.92	88.8
$C_8-O_{14}-C_{15}$	120.76	120.74	1 2 0.17	115.0
C_{12} - TC_6 - TC_5	89.34	89.34	89.31	88.5
C_{12} - TC_{6} - TN_{1}	114.33	114.73	114.48	114.3
$TC_5-TC_6-TN_1$	113.72	114.16	113.99	114.5
C13-TC5-TC6	89.39	89.44	89.34	89.7
C ₁₃ -TC ₅ -TC ₇	112.10	111.94	111.95	112.2
C_{13} - TC_{5} - TC_{4}	114.97	114.48	114.75	112.8
TC ₆ -TC ₅ -TC ₇	112.72	112.77	112.64	112.7
TC6-TC5-TC4	116.64	117.11	117.03	116.5
TC7-TC5-TC4	109.79	109.84	109.86	111.3
TC5-TC4-TO4	121.86	121.94	121.97	122.0
TC ₅ -TC ₄ -TN ₃	116.97	116.56	116.67	116.8
TO_4 - TC_4 - TN_3	121.17	121.49	121.36	121.1
TC_4 - TN_3 - TC_2	127.92	128.35	128.18	127.5
TN_3 - TC_2 - TO_2	120.18	120.38	120.29	119.2
TN_3 - TC_2 - TN_1	116.10	115.66	115.70	116.6
TO ₂ -TC ₂ -TN ₁	123.71	123.96	124.00	124.2
TC ₆ -TN ₁ -TC ₂	126.53	126.81	126.69	126.7
C_2 - C_3 - H_3	115.98	115.93	115.77	114
C_4 - C_3 - H_3	122.93	122.30	122.32	125
C_3 - C_4 - H_4	120.19	120.00	119.90	123
C_{10} - C_4 - H_4	118.06	117.93	117.98	115
C_6 - C_5 - H_5	121.16	121.31	121.23	122

Table 2. Bond angles(°) of the 8-MOP<>Thy(*cis-syn*).

Parameter	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311G	X-ray
C ₁₀ -C ₅ -H ₅	120.05	119.93	119.87	118
$C_{6}-C_{13}-\Pi_{13}$	112.90	113.21	113.10	117
C ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₃	118.82	118.67	118.75	120
TC5-C13-H13	114.02	113.56	113.61	110
O_{11} - C_{12} - Π_{12}	108.35	107.73	107.77	111
C13-C12-H12	119.04	119.24	119.26	115
$TC_{6}-C_{12}-H_{12}$	115.51	115.55	115.67	114
O_{14} - C_{15} - H_{15a}	110.14	110.44	110.17	95
O_{14} - C_{15} - Π_{15b}	104.93	104.06	104.19	114
O_{14} - C_{15} - H_{15c}	110.23	110.99	110.82	108
H _{15a} -C ₁₅ -H _{15b}	110.03	110.11	110.04	110
H_{15a} - C_{15} - H_{15c}	110.71	109.97	110.40	129
H156-C15-H15e	110.67	111.15	111.06	101
C12-TC6-TH6	113.97	113.43	113.67	116
TC5-TC6-TH6	113.91	113.55	113.62	109
TN1-TC6-TH6	110.28	110.33	110.44	112
TCs-TCTH _{2a}	110.02	109.66	109.73	104
TC5-TC7-TH7b	110.91	110.89	110.81	103
TC5-TC7-TH7e	110.53	110.80	110.79	106
TH _{2a} -TC~-TH _{2b}	108.46	108.28	108.30	118
TH_{2a} - TC TH_{2e}	108.76	108.94	108.93	114
TH76-TC7-TH7c	108.11	108.21	108.21	108
TC 1-TN 1-TH	117.05	117.02	117.00	117
TC ₂ -TN ₃ -TH ₃	114.73	114.33	114.45	115
TC_{t} - TN_{t} - TH_{t}	118.49	118.49	118.52	122
TC_2 - TN_1 - TH_1	114.97	114.68	114.79	111

Table 2.

4에 나타내었으며 모든 경우에 Ps(3,4)< >Thy에 대한 회전은 가장 낮은 에너지 형태를 가지기 위 해 고려되었다.

한편 소랄렌에 시도신이 광부가반응이 일이 난다고 가정하고 Ps< >Cyt 복합체에 대해서도 나타내었다. 측정된 에너지와 최적화된 구조 광 고리화 부가반응은 Table 4에 나타내었다. 이러 한 교차 결합(cross-linked) 부가물에 대한 직접적 인 화학적 구조학적인 증거는 문헌에 보고된 적 은 없지만 이론적 계산 바탕에서 우리는 소랄렌 과의 광고리화 부가물이 매우 가능성 있는 구조

Table 3. Interplanar angles of 8-MOP<>Thy

optimized structure	interplanar angles(°)
experimental data ¹⁵	44~53
(cis-syn)1ff 6-31G	53
(cis-syn) DFT B3LYP 6-31G	53
(cis-anti) HF 6-31G	51
(cis-anti) DFT B3LYP 6-31G	50



Fig. 5. Interplanar angles between thymine and 8-MOP plane(DFT B3L YP/6-31G)

Table 4. Energy and Gibbs free energy	of photocycloadducts.(at 298K)
	$(1 \text{ Hartree} = 4.3597487 \times 10^{18} \text{ J/mol} = 627.5095 \text{ kcal/mol})$

	(1	11a1 dec = 4.55574	$32 \times 10^{\circ}$ 5700°	
Photocycloadducts	E(Hartree)	△G° _f (Hartree)	≙E(kcal/mol)	≏G°(keal/mol)
8-MOP(12, 13)<>Thy(B3LYP)				
(cis-anti)	-1216.704388	-1216.457487	12.634	28.468
(cis-syn)	-1216.706958	-1216.459449	11.022	27.237
(trans-antí)	-1216.707663	-1216.461107	10.579	26.197
(trans-syn)	-1216.709510	-1216.462443	9.420	25.358
Ps(3, 4)<>Cyt (B3LYP)				
(cis-anti)	-1043.025774	-1042.821858	21.443	36.953
(cis-svn)	-1043.025230	-1042.821012	21.784	37.484
(trans-anti)	-1043.033434	-1042.829416	16.636	32.211
(trans-syn)	-1043.030800	-1042.827234	18.289	33.580
Ps(12, 13)< >Cyt (B3L YP)				
(cis-anti)	-1043.039558	-1042.834794	12.793	28.836
(cis-syn)	-1043.035958	-1042.831463	15.052	30.926
(trans-anti)	-1043.041115	-1042.838022	11.816	26.810
(trans-sym)	-1043.039921	-1042.836492	12.565	27.770
Ps(3, 4)<>Thv (LSDA)				
(cis-anti)	-1096.352737	-1096.136793	-8.722	8.168
(cis-syn)	-1096.355339	-1096.140216	-10.355	6.020
(trans-anti)	-1096.355785	-1096.140978	-10.635	5.542
(trans-syn)	-1096.355947	-1096.141000	-10.737	5.528
Ps(12, 13)<>Th y(LSDA)				
(cis-anti)	-1096.358478	-1096.144080	-12.325	3.596
(cis-svn)	-1096.361243	-1096.146230	-14.060	2.246
(trans-anti)	-1096.359990	-1096.145557	-13.274	2.669
(trans-syn)	-1096.362206	-1096.147640	-14.664	1.362

DFT B3LYP / 6-31G : 8-MOP \leq Thy, Ps(3, 4) \leq Cyt, Ps(12, 13) \leq Cyt E(Hartree) (8-MOP : -762.726633, Ps : -648.253814, Thy : -453.997889, Cyt : -394.806131) \triangle G° (Hartree) (8-MOP : -762.588995, Ps : -648.144204, Thy : -453.913859, Cyt : -394.736543) DFT LSDA / 6-31G : Ps(3, 4) \leq Thy, Ps(12, 13) \leq Thy

E(Hartree) (Ps : -644.735652, Thy : -451.603185)

 ΔG° (Hartree) (Ps : -644.628255. Thy : -451.521555)

 $\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}(8\text{-}\mathsf{MOP} \le 1\text{hv}) + \mathbf{E}(8\text{-}\mathsf{MOP}) + \mathbf{E}(1\text{hv}) + \mathbf{E}(1$

 $\Delta G^{\dagger} = \Delta G^{\dagger} (8-MOP < >Thy) - \{ \Delta G^{\dagger} (8-MOP) + \Delta G^{\diamond} (Thy) \}, \quad \Delta G^{\dagger} (Ps < >Cyt) - \{ \Delta G^{\diamond} (Ps) + \Delta G^{\diamond} (Cyt) \}.$

 $-\Delta G^{\perp}_{f}(Ps \le >Thy) - \{\Delta G^{\perp}_{f}(Ps) = \Delta G^{\perp}_{f}(Thy)\}$

를 예측할 수 있다. 이러한 예측은 실험 설계하 기 전에 소랄렌 유도체의 광반응의 가능한 복합 체를 조사하는데 유용하게 활용된다.

8-MOP<>Thy의 전체 에너지를 비교하면 (*trans-syn*) 형태가 -1216.709510(Hartree)로 가장 안정하 다는 것을 알 수 있으며 Gibbs 자유 에너지 변화 량(△G^o)을 비교해 보면 (*trans-syn*) 형태에서 25.358 (kcal/mol)로 가장 작으므로 자발적 방향으로 볼 때 (*trans-syn*) 형태가 가장 유리하다는 사실을 알 수 있다.

Ps< >Cyt에서 전체 에너지를 비교하면 Ps(3, 4)< >Cyt에서는 (*trans-anti*) 형태가 -1043.033434 (Hartree)로 가장 유리하고, Ps(12, 13)< >Cyt에서 는 (*trans-anti*) 형태가 -1043.041115(Hartree) 가장 유리하다. 따라서 Ps< >Cyt 에서는 (*trans-anti*) 형 태가 가장 유리하고 그중에서도 Ps(12, 13)< >Cyt (*trans-syn*)를 만들기가 가장 유리하다는 사실을 알 수 있다. Ps(3, 4)< >Cyt와 Ps(12, 13)< >Cyt의 △E를 비교해 보면 대체적으로 Ps(12, 13)<>Cyt 의 △E 값이 작으며, Gibbs 자유 에너지 변화량 (△G^o)을 비교해 보면 Ps(3, 4)<>Cyt에서는 (*transanti*) 형태에서 32.211(keal/mol)로 가장 작은 값 을 가지고, Ps(12, 13)<>Cyt에서는 (*trans-anti*) 형 태에서 26.810(keal/mol)로 가장 작은 값을 가지 므로 (*trans-syn*) 형태가 가장 유리하다.

Ps< >Thy의 전체 에너지를 비교하면 Ps(3, 4)<> Thy에서는 (*trans-syn*) 형태가 -1096.355947(Hartree) 로 가장 유리하고, Ps(12, 13)<>Thy에서는 (*transsyn*) 형태가 -1096.362206(Hartree) 유리하다. 따 라서 Ps< >Thy에서는 (*trans-syn*) 형태가 가장 유 리하다는 사실을 알 수 있다. Ps(3, 4)< >Thy와 Ps(12, 13)<>Thy의 △E를 비교해 보면 대체적으 로 Ps(12, 13)<>Thy의 △E를 비교해 보면 대체적으 로 Ps(12, 13)<>Thy의 △E를 비교해 보면 S(3, 4)<> Thy에서는 (*trans-syn*) 형태에서 5.528(kcal/mol) 로 가장 작은 값을 가지고, Ps(12, 13)<>Thy에서 는 (*trans-syn*) 형태에서 1.362(kcal/mol)로 가장 작은 값을 가진다. 따라서 자발적 방향으로 볼 때 (*trans-syn*) 형태가 가장 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한 Ps(3,4)<>Thy과 Ps(12,13)<>Thy 의 △G°를 비교해 보면 대체적으로 Ps(12,13)<> Thy의 △G° 값이 작다는 사실을 알 수 있는데, 이것은 먼저 Ps(12,13) <>Thy 복합체를 형성한 뒤에 두 번째 Thy이 [2+2] 고리화 부가반응이 일 어난다는 사실을 중명해 준다.¹⁷ Figure 6은 8-MOP<> Thy, Ps(3,4)<>Cyt, Ps(3,4)<>Thy, Ps(12,13) <> Thy의 순이론적 방법(ab initio)에 의해 계산된 최 적화된 구조 중 일부를 나타낸 것이다.

Table 5는 Ps dimer(bispsoralen)의 HF 6-31G 방법 으로 전체 에너지와 Gibbs 자유 에너지를 계산하여 나타내었다. Bispsoralen의 전체 에너지를 비교하면 Ps(3,4)<>Ps(3,4) (trans-anti)에서 -1288.678513 (Hartree), Ps(3,4)<>Ps(12,13) (trans-anti)에서 -1288.689500 (Hartree), Ps(12,13)<>Ps(12,13) (transanti)에서 -1288.702151(Hartree)로 가장 낮으므로 Ps dimer(bispsoralen)에서는 (trans-anti) 형태가 가

ب م 8 م م

Table 5. Energy and Gibbs free energy of Bispsoralens.(HF 6-31G)

	(.	Hartree = 4.359/43	82×10^{10} J/mol = 6	527.5095 keal/mol)
Photocycloadducts	E(Hartree)	$\triangle G^{\circ}_{f}(Hartree)$	$\triangle E(\text{keal/mol})$	$\triangle G^{\circ}(kcal/mol)$
Ps(3,4)<>Ps(3,4)				
(cis-anti)	-1288.675419	-1288.404259	14.013	31.085
(cis-svn)	-1288.667479	-1288.396587	18.995	35.899
(trans-anti)	-1288.678513	-1288.410068	12.071	27.440
(trans-syn)	-1288.676172	-1288.406572	13.540	29.634
Ps(3,4)<>Ps(12,13)				
(cis-anti)	-1288.688015	-1288.417650	6.109	22.682
(cis-syn)	-1288.682416	-1288.413072	9.622	25.555
(trans-anti)	-1288.689500	-1288.420325	5.177	21.003
(trans-syn)	-1288.684975	-1288.416038	8.016	23.694
Ps(12,13)<>Ps(12,13)				
(cis-anti)	-1288.698348	-1288.427919	-0.375	16.238
(cis-syn)	-1288.690755	-1288.421372	4.389	20.346
(trans-anti)	-1288.702151	-1288.432617	-2.762	13.290
(trans-syn)	-1288.699501	-1288.430069	-1.099	14.889

E(Hartree) (Ps : -644.348875), G298K(Hartree) (Ps : -644.226898)

 $\triangle E = E(Ps Dimer) - \{E(Ps(3, 4)) | 2\}, \ \triangle E = E(Ps Dimer) - \{E(Ps(12, 13)) | 2\}$

 $\triangle E = E(Ps Dimer) - \{E(Ps(3, 4)) + E(Ps(12, 13))\}$

 $\triangle G^{\circ} = \triangle G^{\circ}_{f}(Ps(3, 4) \text{ Dimer}) - \{\triangle G^{\circ}_{f}(Ps(3, 4) | 2)\}$

 $\triangle G^{\circ} = \triangle G^{\circ}_{f}(Ps(3, 4)(12, 13) \text{ Dimer}) - \{\triangle G^{\circ}_{f}(Ps(3, 4) - \triangle G^{\circ}_{f}(Ps(12, 13))\}$

 $\triangle G^{\circ} = \triangle G^{\circ}_{f}(Ps(12, 13) \text{ Dimer}) - \{\triangle G^{\circ}_{f}(Ps(12, 13) \ge 2)\}$

장 유리하다는 사실을 알 수 있다. 또한 Ps dimer 에서 Ps(12,13)< >Ps(12,13)(*trans-anti*) 복합체 구 조가 가장 유리하다.

Gibbs 자유 에너지 변화량(△G°)을 비교해 보 면 Ps(3,4)<>Ps(3,4)(*trans-anti*) 27.440(kca/mol), Ps(3,4)<>Ps(12,13) (*trans-anti*) 21.003(kca/mol), Ps(12,13)<>Ps(12,13) (*trans-anti*) 13.290(kca/mol) 로 가장 작은 값을 가지므로 자발적 방향으로 볼 때 (*trans-anti*) 형태가 가장 잘 일어날 수 있다는 사실을 알 수 있다.

 Table 6은 Ps and Bispsoralen의 결합 길이를 나

 타내는데, C₃-C₄(또는 C'₃-C'₄)와 C₁₂-C₁₃(또는 C'₁₂-C'₁₃)의 결합 길이는 bispsoralen을 형성하면서 약

 0.22A 정도 증가하였다. (*cis-anti*), (*trans anti*) 복

Table 6.	Bond	lengths	(Å) of	Ps and	Bispsoralen.	(HF 6-31G)
			()			<u></u>

De(3, 4)<>De(3, 4)	C.C.	C'C'-	CC'.	CC'.	CC'.	CC'.
13(3, 4) <>13(3, 4)	03-04	¢ 3-¢ 1	C3-C 4	C4-C 3	C3-C 3	
Ps	1.3357	1.3357	-	-	-	-
(cis-anti) complex	1.5504	1.5504	1.5741	1.5741	-	-
(trans-anti) complex	1.5502	1.5502	1.5673	1.5673	-	-
(cis-syn) complex	1.5553	1.5469	-	-	1.5601	1.5797
(trans-syn) complex	1.5513	1.5513	-	-	1.5505	1.5726
Ps(3, 4)<>Ps(12, 13)	C3-C4	C'_{12} - C'_{13}	C3-C'13	C_4 - C'_{12}	C3-C'12	C4-C'13
Ps	1.3357	1.3364				
(cis-anti) complex	1.5559	1.5568	1.5644	1.5602	-	-
(trans-anti) complex	1.5558	1.5592	1.5632	1.5506	-	-
(cis-syn) complex	1.5585	1.5587	-	-	1.5518	1.5779
(trans-syn) complex	1.5585	1.5574	-	-	1.5526	1.5677
Ps(12, 13) <> Ps(12, 13)	C ₁₂ -C ₁₃	C'_{12} - C'_{13}	C_{12} - C'_{13}	C_{13} - C'_{12}	C ₁₂ -C' ₁₂	C ₁₃ -C' ₁₃
Ps	1.3364	1.3364				
(cis-anti) complex	1.5627	1.5627	1.5531	1.5531	-	-
(trans-anti) complex	1.5662	1.5662	1.5484	1.5484	-	-
(cis-syn) complex	1.5635	1.5636	-	-	1.5406	1.5784
(trans-syn) complex	1.5666	1.5667	-	-	1.5314	1.5705

Table 7. Bond angles(*) of Bispsoralen (HF 6-31G)

Ps(3, 4)<>Ps(3, 4)	$C_3C_4C_3$	$C_4 C_3 C_4^{\prime}$	$C_3C^{\ast}{}_4C^{\dagger}{}_3$	$C_4C^{\prime}{}_3C^{\prime}{}_4$	$C_3C_4C_4^{\dagger}$	$C_4 C_3 C^{\prime}{}_3$	$C_3C_3C_4$	$C_4 C^\prime_4 C^\prime_3$
(cis-anti) (trans-anti) (cis-syn) (trans-syn)	87.89 89.49 -	90.15 90.51	89.89 89.49 -	90.15 90.50	- 87.03 87.83	- 89.01 88.62	- 88.02 88.62	- 88.60 87.83
Ps(3, 4)<>Ps(12, 13)	$C_3C_4C^{\prime}{}_{12}$	$C_4C_3C_{13}$	C ₃ C' ₁₃ C' ₁₂	$C_4C^{\dagger}{}_{12}C^{\prime}{}_{13}$	C ₃ C ₄ C ⁺ ₁₃	$C_4C_3C_{12}$	C ₃ C' ₁₂ C' ₁₃	$C_4 C_{-13}^{+} C_{-12}^{+}$
(cis-anti) (trans-anti) (cis-syn) (trans-syn)	89.13 89.68	90.12 89.85 -	88.95 89.10	90.25 90.19 -	89.65 89.05	- 90.29 89.91	90.61 89.63	89.33 89.40
Ps(12, 13)<>Ps(12, 13)	C12C13C12	$C_{13}C_{12}C_{13}^{'}$	$C_{12}C_{13}^{*}C_{12}^{*}$	$C_{13}C'_{12}C'_{13}$	$C_{12}C_{13}C_{13}$	C ₁₃ C ₁₂ C' ₁₂	C ₁₂ C' ₁₂ C' ₁₃	$C_{13}C'_{13}C'_{12}$
(cis-anti) (trans-anti) (cis-syn) (trans-syn)	89.35 89.59 -	90.13 90.41	89.35 89.59 -	90.13 90.41	- 89.24 89.25	- 90.56 90.67	- 90.62 90.67	- 89.17 89.25

		$(1 \text{ Hartree} = 4.3597482 \times 10^{18} \text{ J/mol} = 627.5095 \text{ kcal/mol})$				
Photocycloadducts	E(Hartree)	$\triangle G^{\circ}_{f}(Hartree)$	$\triangle E(\text{keal/mol})$	△G°(kcal/mol)		
(cis anti)(cis anti)	-1546.922419	-1546.555246	22.027	58.220		
(cis anti)(cis syn)	-1546.926614	-1546.559928	19.394	55.282		
(cis anti)(trans anti)	-1546.916945	-1546.554554	25.462	58.655		
(cis anti)(trans syn)	-1546.916755	-1546.554496	25.581	58.691		
(cls syn)(cis anti)	-1546.931416	-1546.564990	16.381	52.106		
(cls syn)(cis syn)	-1546.926315	-1546.559775	19.582	55.378		
(cis syn)(trans anti)	-1546.921249	-1546.559042	22.761	55.838		
(cis syn)(trans syn)	-1546.922454	-1546.560137	22.005	55.151		
(trans anti)(cis anti)	-1546.918633	-1546.557614	24.403	56.734		
(trans anti)(cis svn)	-1546.916793	-1546.554696	25.557	58.565		
(trans anti)(trans anti)	-1546.920160	-1546.558961	23.444	55.889		
(trans anti)(trans syn)	-1546.917034	-1546.555968	25.406	57.767		
(trans svn)(cis anti)	-1546.920910	-1546.559666	22.974	55.447		
(trans svn)(cis svn)	-1546.922958	-1546.560508	21.689	54.918		
(trans syn)(trans anti)	-1546.922472	-1546.561073	21.994	54.564		
(trans syn)(trans syn)	-1546.923781	-1546.562050	21.172	53.951		
	1					

Table 8. Energy and Gibbs free energy of Thy <>(3, 4)Ps(12, 13) <>Thy.(HF)

E(Hartree) (Ps : -644.348875, Thy : -451.304323)

 $\triangle G^{2}$ (Hartree) (Ps : -644.226898. Thy : -451.210564)

$$\begin{split} & \triangle E = E(Thy <> (3, 4)Ps(12, 13) <> Thy) - \{E(Ps) + E(Thy) - 2\} \\ & \triangle G^\circ = \triangle G^\circ_f(Thy <> (3, 4)Ps(12, 13) <> Thy) - \{\triangle G^\circ_f(Ps) - \triangle G^\circ_f(Thy) - 2\} \end{split}$$

합체에서 Cx-Ca와 C'x-C'x Cx-C'a와 C'x-Cx Cp-Cp 와 C'12-C'13, C12-C'13와 C13-C'12의 결합 길이가 서 로 같다. 이것은 (cis-anti), (trans anti) 복합체가 구조적으로 대칭 구조에 가깝기 때문이다.

Table 7은 bispsoralen의 결합각을 나타내는데 Ps dimer(bispsoralen)가 이루는 네 개의 결합각은 정사각형이 아니라 약간 비틀어진 사각형을 이 루고 있음을 알 수 있다.

Ps(3, 4) <> Ps(3, 4) 복합체와 Ps(12, 13) <> Ps(12, 13) 복합체에서는 서로 마주보고 있는 각이 (cis anti), (trans anti)에서 서로 같은데 이것은 bispsoralen 이 대칭 구조에 가깝기 때문이다. Ps(3, 4)<>Ps(12, 13) 복합체에서는 서로 마주보는 각이 같지 않은 데 그 이유는 Ps(3, 4)< >Ps(12, 13) 복합체는 서로 대칭 구조를 갖지 않기 때문이다.

Table 8은 Thy< >(3, 4)Ps(12, 13)< >Thy을 HF 6-31G 방법으로 전체 에너지와 Gibbs 자유 에너 지를 계산하여 나타내었다.

(cis anti)Thy<>(3, 4)Ps(12, 13)<>Thy에서 Ps(12, 13)< >Thy를 결합시킬 때 (cis svn) 형태가 가장 유 리하고, (cis svn)Thy<>(3, 4)Ps(12, 13)<>Thy에서

Ps(12, 13)< >Thy를 결합시킬 때 (cis anti) 형태가 가장 유리하고, (trans anti)Thy<>(3, 4)Ps(12, 13)<> Thv에서 Ps(12, 13)< >Thv를 결합시킬 때 (trans anti) 형태가 가장 유리하고. (trans syn)Thy<>(3. 4)Ps(12, 13)< >Thy에서 Ps(12, 13)< >Thy를 결합 시킬 때 (trans svn) 형태가 가장 유리하다. Gibbs 자유 에너지 변화량(△G°)을 비교해 보면 (cis anti) (cis svn) 55.282(kea/mol), (cis svn)(cis anti) 52.106 (kea/mol), (trans anti)(trans anti) 55.889(kea/mol), (trans syn)(trans syn) 53.951(kea/mol)로 작은 값 을 가지는데, 자발적 방향으로 볼 때 (cis svn)(cis anti) 형태가 가장 유리하다는 것을 알 수 있다.

결 론

3, 4- 피론(pyrone) 이중 결합, 12, 13- 퓨란(furan) 이중 결합을 가진 소랄렌과 5.6- 이중 결합을 가 진 티민, 시토신과의 C₁-고리부가반응을 통한 가 닥내 교차 결합한 분자 복합체를 ab initio 방법으 로 계산하였다. 8-MOP<>Thy 복합체에서 ab initio 방법으로 계산한 값과 실험값이 결합 길이와 결



 $8-MOP \le Phy(cis-syn)$



Ps(3, 4)<>Cyt(trans-svn)



 $Ps(3, 4) \le Ps(cis-syn)$

Fig. 6. The possible photocycloadducts by DFT/6-31G.

합각, 그리고 interplanar 각도가 거의 일치한다.

Gibbs 자유 에너지 변화량(△G^o)이 8-MOP(12, 13)<>Thy 복합체에서는 (*trans syn*), Ps<>Cyt 복 합체에서는 Ps(12, 13)<>Cyt(*trans anti*), Ps<>Thy 복합체에서는 Ps(12, 13)<>Thy(*trans syn*)에서 작 아 각각 유리한 구조를 가짐을 알 수 있다. Ps dimer (bispsoralen)에서는 Ps(12, 13)<>Ps(12, 13)(*trans anti*) 구조가 가장 유리하며, Ps(3, 4)<>Ps(3, 4)과 Ps(12, 13)<>Ps(12, 13)에서는 서로 마주보고 있 는 각이 (*cis anti*), (*trans anti*) 복합체에서 서로 같 은데 이것은 Ps dimer가 대칭 구조에 가깝기 때 문이다.



8-MOP<>Thy(trans-syn)



Ps(3, 4) <> Cyt(trans-anti)



Ps(12, 13)<>Thy(cis-syn)

Thy<>(3, 4)Ps(12, 13)<>Thy 복합체에서는 자 발적 방향으로 볼 때 (*cis syn*)(*cis anti*) 형태가 가 장 유리하다.

인용문헌

- Parrish, J. A.; Fitzpatrick, T. B.; Tanenbaum, L.; Pathak, M. A. N. Engl. J. Med. 1974, 291, 1207.
- 2. El Mofty, A. M. Egypt Med. Assoc. 1948, 31, 651.
- Dall'Acqua, F.; Terbojevich M.; Benveneto, F. Z. Naturforsch. Teil B. 1968, 23, 943.
- Dall'Acqua F.; Marciani S.; Rodighiero, G. FEBS Letters. 1970, 9, 121.
- 5. Dall'Acqua, F.; Marciani, S.; Ciavatta, L.; Rodighiero,

G. Z. Naturforsch. Teil B. 1971, 26, 561.

- Isaacs, S. T.; Shen, C. K.; Hearst, J. E.; Rapoport, H. Biochemistry. 1977, 16, 1058.
- Johnston, B. H.; Jhonson, M. A.; Moore, C. B.; Hearst, J. E. Science. 1977, 197, 906.
- Johnston B. H.; Kung, A. H.; Moore C. B.; Hearst, J. E. *Biochemistry*. **1982**, *21*, 861.
- Rodighiero, G.; Dall'Acqua, F.; Averbeck, D. Photobiology. 1988, 1, 37.
- Musajo, L.; Rodighiero, G. Photophysiology. 1977, 7, 115.
- Shim, S. C.; Jeon, Y. H.; Kim, D. W.; Hahn, G. S.; Yoo, D. J. J. Photosci. 1995, 2, 37.
- Gaussian 03, Revision D, I, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Jr. Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson,

G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian, Inc.*, Wallingford, CT. **2005**.

- Shim, S. C.; Chae, K. H. Photochem. Photobiol. 1979, 30, 349.
- 14. Shim, S. C.; Kim, Y. Z. Bull. Kor. Chem. Soc. 1983, 4, 95.
- Seth Peckler,: Bradford Graves,: David Kanne,: Henry Rapoport,; Hearst. John. E.; Kim Sung-Hou,; J. Mol. Biol. 1982, 162, 157-172.
- Beaumont, P. C.; Parsons, B. J.; Navaratnam, S.: Philips, G. O. Photochem. Photobiol. 1983, 5, 359.
- Kanne, D.: Straub, K.: Hearst, J. E.: Papoport, H. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 6754.