

## Glycine 과 L-Alanine 의 Block Copolypeptide 의 溶液物性

金 啓 用 · 卓 泰 文

漢陽大學校 工科大學 高分子工學科

(1977년 1월 17일 접수)

## The Properties of Block Polyglycyl-L-alanine in Solution

Kea Yong Kim and Tae Moon Tak

Department of Polymer Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received January 17, 1977)

**요 약 :** Polypeptide 내에서 glycine의 위치와 數에 따른 helix 안정성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 glycine 과 L-alanine 의 block copolypeptide를 二作用基性 一次아민인 *p*-페닐렌디아민을 開始劑로 아세토니트릴中에서 NCA (*N*-carboxy-anhydride)法으로 合成한 glycine NCA 와 L-alanine NCA 를 不均一系로 重合하였다.

Block copolypeptide 內에서의 helix 構造에 관한 glycine 殘基의 영향을 검토하기 위하여 helix 溶媒인 디클로로아세트산 및 random coil 溶媒인 트리플루오로아세트산과 helix 溶媒인 클로로포름의 混合溶媒中에서 旋光分散을 測定하였다.

Helix 의 安定性은 (Ala)-(Gly)-(Ala), (Ala)-(Gly), (Ala)-(Gly)-(Ala)-(Gly) 및 (Gly)-(Ala)-(Gly)의 順序로 감소함을 알았으며, glycine 殘基가 L-alanine 의  $\alpha$ -helix 形成에 방해작용을 한다는 것이 확인되었다.

**Abstract :** In order to examine the effect of the glycyll residues the stability of the  $\alpha$ -helix, a series of blockpolypeptides containing ordered sequences of L-alanine and glycine residue were synthesized by heterogeneous polymerization of their *N*-carboxyanhydrides (NCA) in acetonitrile as *p*-phenylenediamine initiator with two functional groups.

These molecular conformations were investigated by optical rotatory dispersion of dilute solution in dichloroacetic acid (DCA: helix solvent), and in trifluoroacetic acid (TFA: random coil solvent) and chloroform (CHCl<sub>3</sub>: helix solvent) mixtures.

The results indicated that the glycyll residues reduced the stability of the  $\alpha$ -helix and the order of the stability of the  $\alpha$ -helix of these blockpolypeptides were found to be:

(Ala)-(Gly)-(Ala) > (Ala)-(Gly) > (Ala)-(Gly)-(Ala)-(Gly) > (Gly)-(Ala)-(Gly)

### 1. 緒 論

最近, 生體高分子의 構造를 확인하기 위하여 아미노산의 單獨重合體 또는 共重合體를 合成하여 溶液과 固體試料로 부터 研究가 많이 進行되고 있다<sup>1-7</sup>. 이 中에서 단백질系 천연섬유인 絹은 比較的 構造가 간단하고 含有 아미노산의 種類도 적으므로 이 方面의 研究가 많이 進行되고 있다.

지금까지의 報告에 의하면, poly-L-alanyl-glycine 은 Bombyx mori silk fibroin 과 類似한 β-構造를 形成하고 있음이 赤外線分光法과 X-線回折 測定 結果 確認되었다.

Poly-L-alanine 은 3.6 個 殘基가 一回轉하는 helix 를 形成하는데, 이것은 分子內 水素結合을 形成하는 right-handed helix 로서<sup>9</sup> 有機溶媒에서는 α-helix 構造 또는 random 構造를 가지며<sup>10</sup>, 固體狀態에서는 β-構造 혹은 α-helix 構造를 가진다는 것이 알려졌다.

한편 polyglycine 은 分子間 水素結合을 形成하는 β-構造의 zigzag chain 構造를 가지는 nylon 과 類似한 構造를 가지고 있다는 것이 알려졌다<sup>12,13</sup>.

아세토니트릴中에서 一次아민을 開始劑로 α-아미노산 無水物로 不均一 重合할때 L- 및 D, L-alanine NCA 는 α-helix 構造를 形成하며 이때의 重合體는 分子量分布가 거의 均一하고 또한 重合率은 거의 100% 에 達한다<sup>12</sup>. 高分子物性用 試料로서는 分子量分布가 均一한 것이나 分子量分布를 아는것을 選定하는 것은 周知의 사실인데, 一次 아민을 開始劑로 α-아미노산 NCA 를 아세토니트릴中에서 重合하면 分子量分布가 거의 均一한 重合體를 얻을수 있다는 報告가 있다<sup>14</sup>.

$$D_p = [A]/[I] \left( \frac{A: \text{모노머의 몰數}}{I: \text{開始劑의 몰數}} \right)$$

또한 L-alanine 과 glycine 의 sequential polypeptide 및 random polypeptide, D- 와 L-alanine 의 random 및 block copolypeptide, glycine 과 γ-benzyl-L-glutamate 의 sequential polypeptide 등을 合成하여 溶液內에서의 helix 의 安定

性을 검토하기 위하여 旋光分散과 核磁氣共鳴 등으로 研究한 結果, glycine 의 함량에 따라 α-helix 의 安定性이 현저하게 감소한다는 報告가 있다<sup>15,16</sup>.

그러나 L-alanine 과 glycine 의 block copolypeptide 內에서의 glycine 殘基의 位置와 數에 따른 helix 安定性에 미치는 影響에 관한 研究는 아직 報告되어 있지 않다. 이것은 block copolypeptide 를 合成하는데 比較的 많은 殘基의 單分散性인 copolymer 를 合成하는 隘路가 있기 때문에 이 研究가 시행되지 않았던 것으로 간주된다.

本 研究에서는 作用基를 二개 가지고 있는 一次아민인 p-페닐렌디아민을 開始劑로 (Gly)-(Ala)-(Gly), (Ala)-(Gly), (Ala)-(Gly)-(Ala) 및 (Ala)-(Gly)-(Ala)-(Gly)의 4 가지 形態의 block copolypeptide 를 合成하였다. 이들 試料를 helix 溶媒인 디클로로아세트산(以下 DCA 로함) 및 random coil 溶媒인 트리플루오로아세트산(以下 TFA 로 함)와 helix 溶媒인 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>)의 混合溶媒에 녹여 ORD (optical rotatory dispersion)를 測定하여 Moffitt's parameter, a<sub>0</sub> 와 b<sub>0</sub> 를 계산하고, 赤外線分光 測定結果를 並行하여 溶液內에서의 glycine 과 L-alanine 의 block copolypeptide 의 構造에 관하여 研究하였다.

### 2. 實驗方法

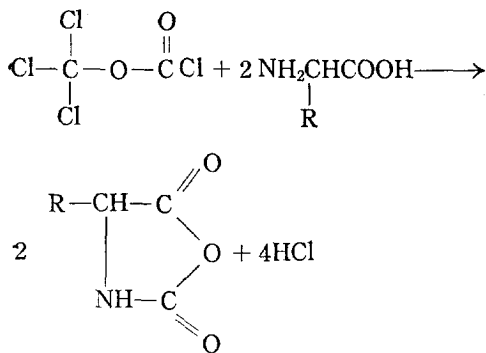
#### 2.1 Glycine NCA 와 L-Alanine NCA 의 合成<sup>17,18</sup>

아미노산(glycine, L-alanine) 10 g 을 테트라하이드로푸란 400 ml 에 현탁교반시키고 온도를 45°C 로 유지시키면서 포스겐 2 量體(trichloromethyl chloroformate)를 아미노산의 1/2 當量比로 주입하고 2~4시간 反應하여 얻은 粗 NCA 를 아세트산에틸-헥산, 디에틸에테르-헥산으로 여러차례 精製하여 비교적 純度가 높은 NCA(Cl 함량 0.01% 이하)를 얻었다.

아미노산은 日本 Takara Kohsan 社 製品(特級)을 감압건조하였고, 기타 有機溶媒는 一般法에 의한 脫水劑로 完全히 水分을 제거한 후 使用

하였다. trichloromethyl chloroformate 는 日本 Hotogaya 製品, *p*-페닐렌디아민은 特級試藥을 그대로 使用하였다.

反應式은 다음과 같다.

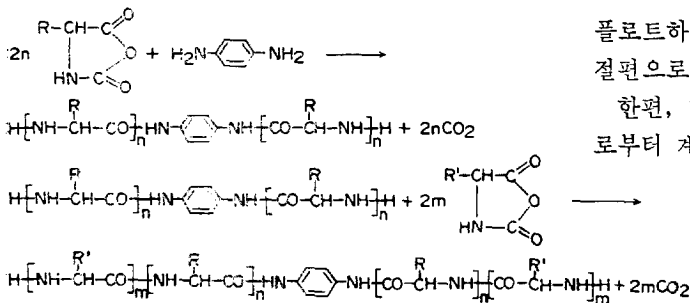


R : H (glycine), : CH<sub>3</sub> (L-alanine)

## 2.2 Glycine NCA 와 L-Alanine NCA'의 Block Copolymerization <sup>17,18</sup>

아세트니트릴中에서의 모노머농도를 0.217 mol/dm<sup>3</sup>, 온도는 30°C 로 유지하고 D<sub>p</sub>=[A]/[I]에 따른 開始劑, *p*-페닐렌디아민을 注入하여 100% 重合시킨 다음, 다음조성의 NCA 를 소정량 注入하여 block copolypeptide 를 合成하였다. 이때 폴리머의 중합도는 중합시 발생하는 CO<sub>2</sub> 를 定量하여 확인하였다.

그때의 重合反應式은 아래와 같다.



## 2.3 粘度測定

固有粘度 [ $\eta$ ] (dl/g)는 Ubbelohde 型 粘度計를 使用하였고 (純溶媒落下時間 120~150초), 溶媒는 DCA 를 使用하여 25±0.1°C 의 恒溫중탕에서 測定하였다.

## 2.4 旋光分散測定

旋光分散測定은 JASCO ORD/UV-5 型 (Japan Spectroscopic Co. Ltd.)을 使用하였다. 光源은 Xe lamp, 셀은 日本分光株式會社의 石英製圓形 (10 mm)을 使用하였다. 파장범위 600~300m $\mu$ , 온도는 20±2°C, 농도는 0.5 g/dl 로 旋光度 ( $x$ )를 測定하여 波長  $\lambda$ 에서의 殘基旋光度 [ $m'$ ] <sub>$\lambda$</sub> 를 다음式으로 계산하였다<sup>20,21</sup>.

$$[m']_{\lambda} = \left( \frac{3}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{M_0}{C} \right) \left( \frac{x}{l} \right)$$

$n$  : 溶媒의 屈折率

$$n_D^{20}(\text{TFA}) = 1.2850$$

$$n_D^{20}(\text{DCA}) = 1.4659$$

$$\text{TFA} : \text{CHCl}_3 = 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 (\text{vol} \%)$$

$$\text{일때 } n_D^{20} = 1.2945, 1.3065, 1.3125, 1.3352$$

$C$  : 폴리머농도 [g/dl]

$l$  : 셀의 두께 [dm]

$M_0$  : 平均殘基分子量

Moffitt's parameter  $a_0$  와  $b_0$  는 Moffitt-Yang 式<sup>20~21</sup>에서 求했다.

$$[m']_{\lambda} = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$$

$$\text{但 } \lambda_0 = 212 m\mu^{22}$$

이때  $[m']_{\lambda} \times \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{\lambda_0^2}$  을  $\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$  에 對하여

플로트하면 직선이 얻어진다. 기울기로부터  $b_0$ , 절편으로부터  $a_0$  를 구하였다.

한편, 溶液內에서의  $\beta$ -構造分率은 Doty<sup>23</sup> 式으로부터 계산하였다.

$$a_0 = a_0^R + a_0^H X^H + a_0^{\beta} X^{\beta}$$

$$b_0 = X^H b_0^H$$

$$a_0 = a_0^R + \frac{b_0}{b_0^H} a_0^H + a_0^{\beta} X^{\beta}$$

$$X^{\beta} a_0^{\beta} = a_0 - a_0^R + 1.1 b_0$$

$$X^{\beta} = 1.1 \frac{b_0}{a_0^{\beta}} - \frac{a_0^R}{a_0^{\beta}}$$

여기서,

$$a_0^R, b_0^R : 100\% \text{ random 일 때의 } a_0, b_0 \text{ 값} \\ (a_0^R = -560, b_0^R = 0)$$

$a_0^H, b_0^H$  : 100 % helix 일 때의  $a_0, b_0$  값  
( $a_0^H=680, b_0^H=-630$ )

$a_0^\beta, b_0^\beta$  : 100%  $\beta$ -構造일 때의  $a_0, b_0$  값  
 $X^H, X^\beta$  : helix 및  $\beta$ -構造 分率

### 2.5 赤外線分光測定

赤外線分光測定은 Beckmann 18-A 를 使用하였고, NaCl 板에 混合溶媒로 溶解한 試料를 1~2 방울 積하시킨후, 數日間감압건조하여 필름으로 만들어 그대로 測定하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

試料로 使用한 block copolypeptide 를 Table I 에 羅列하였다.  $\alpha$ -helix 를 形成하는 polypeptide 는 3.6 個 殘基가 回轉하므로 polypeptide 中の *L*-alanine 殘基總數를 3.6 으로 나눈 값이 helix 形成可能한 나선의 總數이다. 그러나 poly-*L*-alanine 에서 8 量體까지는  $\beta$ 構造를 形成하므로 開始劑에 *L*-alanine 이 붙어있는 block copolymer 는 *L*-alanine 殘基數에서 8을 뺀 나머지 殘基數로 부터 計算한 값을 helix 形成可能한 數로 하였으며 소숫점이하 값은 생략하였다.

固有粘度 값은 重合度가 增加함에 따라 대체적으로 增加하고 있다.

Table II 는 Moffitt-Yang 式<sup>20,21</sup>으로 計算한 各試料의  $a_0, b_0$  및 helix 分率과 Doty<sup>23</sup> 式으로 부

터 計算한  $\beta$ -分率을 나타낸 것이다. Helix 溶媒中에서 完全한 right-handed helix 를 形成하는 poly-*L*-alanine 의  $b_0$  값은 -630 이다<sup>22,23</sup>. 그러므로 helix 分率は  $b_0/(-630)$  이 된다. 또한 poly-glycine 은 非光學活性體이므로  $b_0$  값이 0 이 된다.

Figure 1 은  $b_0$  로 부터 計算한 helix 形成可能한 나선의 數에 對하여  $b_0$  값을 플롯트한 것이다.

BGA-2-1-1, BGA-2-2-1 및 BGA-2-3-1 등은 helix 形成可能한 나선의 數가 4, 10 및 20 에 對하여 glycine 殘基는 5 個가 末端에 存在하는 (Ala)-(Glg)型 (以下 A:*L*-alanine, G: glycine 으로 함)의 block copolypeptide 이며 BGA-2-1-2, BGA-2-2-2 및 BGA-2-3-2 등은 helix 形成可能한 나선의 數가 8, 20 및 38 인데, 한쪽이 A GA 型으로 *L*-alanine 殘基사이에 glycine 殘基가 5 個씩 存在하는 block copolypeptide 이다.

한편, BGA-1-1, BGA-1-2, BGA-1-3, BGA-2-1-3 및 BGA-2-2-3 등은 한쪽이 GAG型이며 helix 形成可能한 나선의 數는 4, 10, 20, 10 및 4 이며, glycine 數는 40, 34, 34, 26 및 26이다.

Figure 1 에서 보는바와 같이 AG 와 AGA 型은 helix 를 반영하는  $b_0$  값이 훨씬 큰 反面, GA G 와 AGAG 型은 작은 값을 보여주고 있다. 또

Table I. Composition and Characteristics of Block Copolypeptides

Sample	Formula of polymer	Possible maximum number of helix	$[\eta]_{DCA}^{25}/dl/g^{-1}$	DP = (A)/(I)
BGA-1-1	G <sub>10</sub> A <sub>8</sub> G <sub>10</sub> I G <sub>10</sub> A <sub>8</sub> G <sub>10</sub>	4	0.71	56
BGA-1-2	G <sub>7</sub> A <sub>18</sub> G <sub>10</sub> I G <sub>10</sub> A <sub>18</sub> G <sub>7</sub>	10		70
BGA-1-3	G <sub>7</sub> A <sub>36</sub> G <sub>10</sub> I <sub>8</sub> G <sub>10</sub> A <sub>36</sub> G <sub>7</sub>	20	1.54	106
BGA-2-1-3	G <sub>5</sub> A <sub>19</sub> G <sub>8</sub> I G <sub>8</sub> A <sub>19</sub> G <sub>5</sub>	10		64
BGA-2-2-3	G <sub>5</sub> A <sub>8</sub> G <sub>8</sub> I G <sub>8</sub> A <sub>8</sub> G <sub>5</sub>	4		42
BGA-2-1-1	G <sub>5</sub> A <sub>16</sub> I A <sub>16</sub> G <sub>5</sub>	4		42
BGA-2-1-2	A <sub>8</sub> G <sub>5</sub> A <sub>16</sub> I A <sub>16</sub> G <sub>5</sub> A <sub>8</sub>	8	0.6	58
BGA-2-2-1	G <sub>5</sub> A <sub>27</sub> I A <sub>27</sub> G <sub>5</sub>	10	0.82	64
BGA-2-2-2	A <sub>18</sub> G <sub>5</sub> A <sub>27</sub> I A <sub>27</sub> G <sub>5</sub> A <sub>18</sub>	20	1.18	100
BGA-2-3-1	G <sub>5</sub> A <sub>45</sub> I A <sub>45</sub> G <sub>5</sub>	20	1.28	100
BGA-2-3-2	A <sub>32.5</sub> G <sub>5</sub> A <sub>45</sub> I A <sub>45</sub> G <sub>5</sub> A <sub>32.5</sub>	38	1.7	165
BGA-3-1-1	G <sub>11</sub> A <sub>30</sub> G <sub>5</sub> A <sub>45</sub> I A <sub>45</sub> G <sub>5</sub> A <sub>30</sub> G <sub>11</sub>	36	1.82	182
BGA-3-1-2	G <sub>23</sub> A <sub>32.5</sub> G <sub>5</sub> A <sub>45</sub> I A <sub>45</sub> G <sub>5</sub> A <sub>32.5</sub> G <sub>23</sub>	38	1.54	211

Table II. The Value of Moffitt's Parameter  $a_0$ ,  $b_0$  and Helix Content of Resultant Polymer in DCA.

Sample	$a_0$	$b_0$	helix content (%)	$\beta$ -content (%)
BGA-1-1	43	-118	18.7	59.0
BGA-1-2	40	-150	23.8	54.3
BGA-1-3	58	-188	29.8	51.4
BGA-2-1-3	55	-185	29.4	51.4
BGA-2-2-3	25	-125	19.8	55.9
BGA-2-1-1	80	-325	51.6	35.3
BGA-2-1-2	95	-335	53.2	35.8
BGA-2-2-1	80	-345	54.8	32.5
BGA-2-2-2	105	-350	55.6	35.0
BGA-2-3-1	150	-365	58.0	38.5
BGA-2-3-2	150	-410	65.1	32.4
BGA-3-1-1	95	-285	45.2	42.7
BGA-3-1-2	100	-270	42.9	45.4

한 양쪽다 두 직선상에 배열되어 있음을 볼 수 있다.

여기서 AGA 와 AG 型에서  $b_0$  값이 훨씬 큰 것은 glycine 의 殘基數가 적은데도 原因이 있지만, 末端에 glycine 이 多量存在하는 GAG 와 A GAG 型 보다는 helix 安定性이 훨씬 크다는 것을 반영하고 있다. 이것은 Table II 를 보아도 알 수 있다.

重合度에 따른  $b_0$  와의 관계를 Figure 2 에 나타냈다.

Figure 3 은 helix 함량에 對한  $b_0$  값을 플롯트한 것이다. 여기서도 helix 安定性은 GAG 型이 가장 不安定한 상태를 보여주고 있다. 反對로 AG 와 AGA 型은 가장 helix 安定性이 큰것을 보여주고 있다.

Figure 4 는 重合度에 對하여 2-4 항에 나타난 Doty 式으로 부터 구한  $\beta$ -分率을 플롯트한 것이다.  $\beta$ -構造分率을 보면, AG 와 AGA 型에서는 重合度의 增加에 관계없이 거의 水平線상에 놓여 있으나, GAG 와 AGAG 型에서는 重合度가 增加함에 따라 減少하는 경향을 볼 수 있다.

以上の 結果로 부터 AGA 型이 GAG 型보다 helix 安定性이 큼을 알 수 있다.

前者는 分子間에 水素結合을 形成하는 glycine 의 양쪽에 分子內 水素結合을 形成한 강직한 상태인 棒狀의 L-alanine helix 가 存在하기 때문

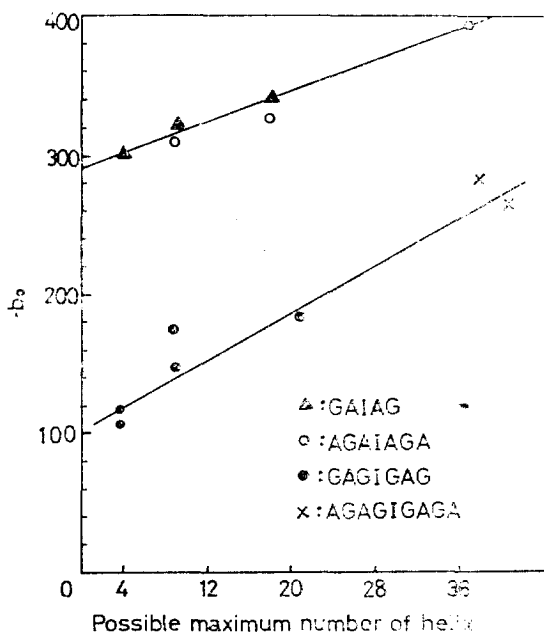


Figure 1. Moffitt's parameter  $-b_0$  vs. possible maximum number of helix.

에 glycine 殘基가 helix 構造에 그다지 큰 영향을 주지 못한다고 생각되는데 反하여, 後者는  $\beta$ -構造를 形成한 glycine 殘基 사이에 存在하는 L-alanine 의 helix 는 分子間에 形成된 水素結合 때문에 L-alanine 의 helix 形成에 阻障을 가져오는 것으로 생각되는데, glycine 과 L-alanine 의

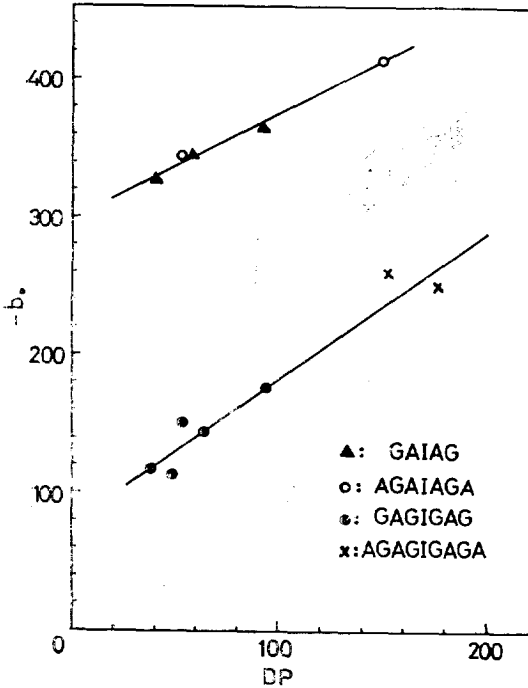


Figure 2. Moffitt's parameter  $-b_0$  vs. degree of polymerization.

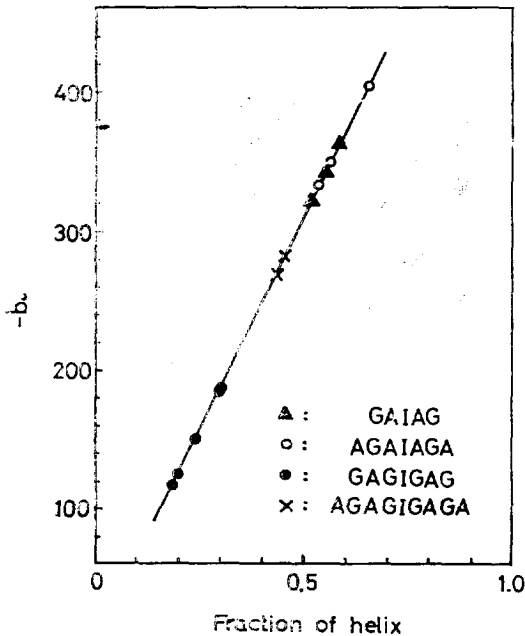


Figure 3.  $\beta$ -Fraction vs. degree of polymerization.

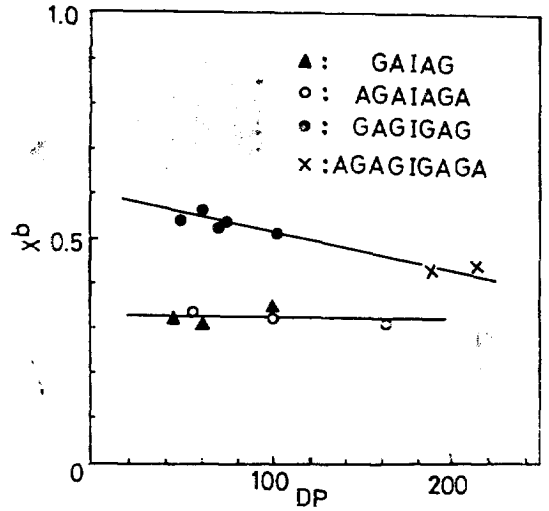


Figure 4. Moffitt's parameter  $-l_0$  vs. fraction of helix.

結合點에서는 glycine 이 바로 옆에 있는 분자와 수소結合을 形成할때, L-alanine 殘基 一部는 分子內 수소結合이 形成되지 못하고 풀려져서 random coil 상태로 存在할 可能性이 있을 것으로 간주된다.

즉, 前者는 溶液內에서 L-alanine 으로부터 形成된 helix 사이에서 分子間 수소結合을 形成하지 않는 glycine 殘基가 存在하더라도 helix 의 기여도는 변함이 없으나, 後者에서는 分子間的 수소結合을 形成하지 못한 L-alanine 殘基는 random 으로 存在하기 때문에 helix 함량에는 차이가 있다.

한편, BGA-2-1-1 과 BGA-2-1-2 및 BGA-2-2-1 과 BGA-2-2-2 를 비교해 보면, L-alanine 殘基數와 glycine 殘基數는 一定한데 後者는 前者보다 末端에 L-alanine 殘基가 8 및 18個가 더 存在하지만, helix 分率로 볼 때는 거의 비슷하다. 이러한 사실은 glycine 殘基다음에 helix 를 形成하는 L-alanine 의 殘基가 充分히 길지 않을 때는 helix 形成에는 그다지 큰 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있다. 또한 BGA-2-3-1 과 BGA-2-3-2 를 비교해 보아도 後者의 L-alanine 殘基는 前者보다 2배정도 큰데 比하여  $b_0$  값은  $-365$ 와  $-410$ 이다. 이것 역시 그다지 큰 차이

는 아님을 알 수 있다.

Figure 5는 helix 安定性이 가장 不安定한 상태인 GAG型 즉 양쪽에 같은 함량의 glycine을 놓고 그 사이에 있는 L-alanine 殘基만 2배 變化시킨 BGA-1-2와 BGA-1-3을 random coil 溶媒인 TFA와 helix 溶媒인 CHCl<sub>3</sub>의 各 混合 溶媒에서의 helix 分率을 플롯한 것이다.

BGA-1-2는 거의 직선상태로 helix 分率이 減少하는 경향을 보였으며, TFA:CHCl<sub>3</sub>=90:10 (vol. %)인 溶液에서는 거의 helix가 存在하지 않고 있다.

이에 反하여 BGA-1-3은 거의 緩慢한 曲線을 보여 주고 있으며, TFA:CHCl<sub>3</sub>=90:10에서 helix 分率도 9% 정도로 BGA-1-2보다 많다. Helix의 不安定性을 나타내는 random 分率도 前者에 比하여 작은 값을 나타내고 있는 것으로 보아, 같은 길이의 glycine 殘基사이에 存在하는 L-alanine 殘基는 그 길이가 긴것이 安定함을 나타내고 있다.

Figure 6은 가장 helix 安定性이 크다고 할 수 있는 AG와 AGA型을 比較한 것이다. 여기서는 重合度가 같고 glycine과 L-alanine 殘基도 一定한 BGA-2-3-1과 BGA-2-2-2를 比較한 것이다. 여기서 helix 溶媒인 DCA에서는 b<sub>0</sub> 값이

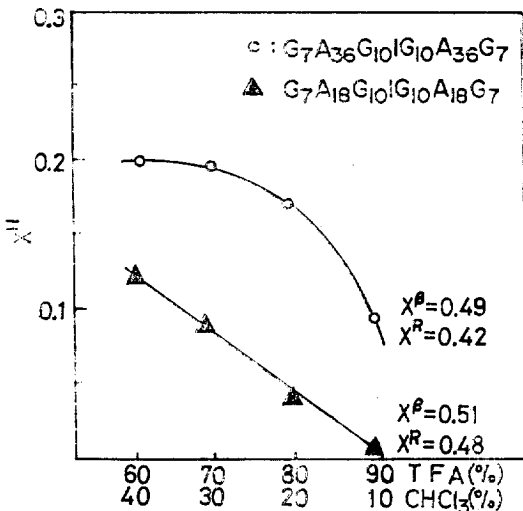


Figure 5. Variation of helical fraction with solvent composition.

거의 비슷한 경향을 보였으나 TFA가 90 vol. % 함유된 混合溶媒에서는 현저한 差異가 있다. 또

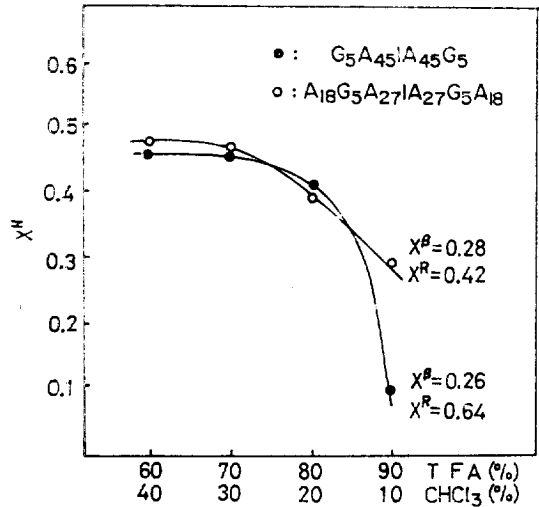


Figure 6. Variation of the fraction of helix with solvent composition.

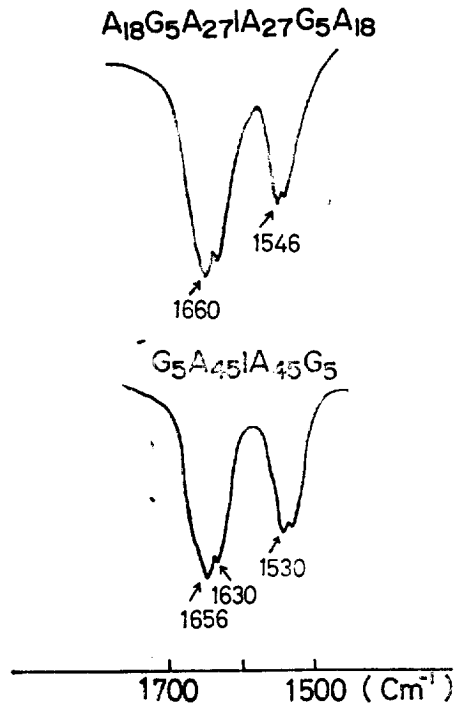


Figure 7. Infrared spectra of block copolyptide treated with mixed solvent. (TFA:CHCl<sub>3</sub>=90:10, vol. %)

한 random coil 分率로 볼때에도 BGA-2-2-2 가 helix 安定性이 더 크다는 것을 알 수 있다. 한편, CHCl<sub>3</sub> 50 vol. % 以上 함유된 溶液에서는 試料의 部分的인 침전이 생겨서 ORD 測定이 不可能하여 溶媒에 依한 helix-coil 轉位에 對한 정보는 얻을 수 없었다.

이 結果를 좀 더 具體的으로 考察하기 위하여 混合溶媒에 녹인 같은 試料를 NaCl 板에서 ฟิล름을 만들어 IR 로 測定한 結果를 Figure 7 에 나타냈다. 여기서도 역시 AGA 型은 Amide I band 의  $\alpha$ -helix 를 반영하는 1660 cm<sup>-1</sup> 에서 peak 가 나타나고 있음에 反하여, AG 型은  $\beta$ -構造를 반영하는 1630cm<sup>-1</sup> 에서 약간 보일 뿐, random coil 을 나타내는 1656 cm<sup>-1</sup> 의 peak 가 나타나고 있으나,  $\alpha$ -helix peak 는 보여 주고 있지 않다.

#### 4. 結 論

Glycine 殘基의 位置와 數에 따른 helix 安定性은 다음과 같이 結論 지을 수 가 있다.

첫째, glycine 殘基가 L-alanine 殘基 사이에 存在하는 것은, 그와 反對의 配列을 가진 것보다 더욱 helix 安定性이 큼을 알 수 있다.

둘째, L-alanine 殘基 사이에 存在하는 glycine 殘基는 L-alanine 殘基 다음에 glycine 殘基가 存在하는 것보다 helix 安定性이 더 큼을 알 수 있다.

以上 綜合的으로 helix 安定性의 크기의 順序는 다음과 같다.

AGA > AG > AGAG > GAG

#### References

1. H. Changy, A. Day and R. H. Marchessault, *Polymer*, **8**, 567 (1967).
2. M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **128**, 63 (1969).
3. T. Komoto, M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **135**, 145 (1970).
4. S. Kubo and B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4558 (1971).
5. L. Melillo and B. Wunderlich, *Kolloid-z. z. Polym.*, **250**, 417 (1972).
6. T. Georgiadis and R. st. J. Manley, *ibid.*, **250**, 577 (1972).
7. F. J. Rahl, M. A. Evance, R. J. Fredericks and A. C. Reimschuessel, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **10**, 1337 (1972).
8. R. D. B. Fraser, T. P. MacRae, F. H. C. Stewart and E. Suzuki, *J. Mol. Biol.*, **11**, 706 (1965).
9. L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Nat'l Acad. Sci. U. S.*, **39**, 253 (1953).
10. A. R. Downie, A. Elliott, W. E. Hanby and B. R. Malcolm, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A-242**, 325 (1957).
11. A. Elliott and B. R. Malcolm, *ibid.*, **A-249**, 30 (1959).
12. Y. Iwakura, K. Uno and M. Oya, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **6**, 2165 (1968).
13. A. Elliott, E. M. Bradbury, A. R. Downie and W. E. Hanby, "Polyamino acids, polypeptides and Proteins" ed., M. A. Stahmann, The Univ. of Wisconsin Press, Madison, U. S. A., 1962. P. 255.
14. Y. Iwakura, K. Uno and M. Oya, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **5**, 2865 (1967).
15. H. Block and J. A. Kay, *Biopolymers*, **5**, 243 (1967).
16. R. D. B. Fraser, B. S. Harrap, T. P. MacRae, F. H. C. Stewart and E. Suzuki, *Biopolymers*, **5**, 251 (1966).
17. T. Komoto, T. A. kaishi, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **154**, 151 (1972).
18. T. Komoto, K. Y. Kim, Y. Minoshima, M. Oya and T. Kawai, *ibid.*, **168**, 261, (1973).
19. A. Patchornik and Y. Shalitin, *Anal. Chem.*, **33**, 1887 (1961).
20. W. Moffitt and J. T. Yang, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **42**, 596 (1956).
21. W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, **25**, 467 (1956).
22. G. D. Fasman, "Poly- $\alpha$ -amino acids", ed., G. D. Fasman, Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A., 1967.
23. P. Urnes and P. Doty, *Advan. Protein. Chem.*, **16**, 401 (1961).