

Poly-L-Alanyl-Glycine 의 용액내에서의 분자형태

金 啓 用

漢陽大學校 工科大學 高分子工學科

(1977년 8월 16일 접수)

Molecular Conformation of Poyl-L-Alanyl-Glycine in Solution

Kea Yong Kim

*Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received August 16, 1977)

요약 : L-alanine NCA 와 glycine NCA 를 아세토니트릴중에서 부틸아민을 개시제로 불균일계로 중합하여 합성한 poly-L-alanyl-glycine 의 용액내에서의 분자형태를 규명하기 위하여 디클로로아세트산(DCA) 및 트리플루오로아세트산(TFA)과 클로로포름 혼합 용매중에서 광회전분산(ORD)을 측정하였다.

Moffitt's parameter b_0 로부터 폴리머의 helix 함량을 계산하였다. glycine 을 10% 함유한 폴리머는 중합도가 40 이상이면 DCA 중에서 안정한 helix 를 형성할 수 있다.

helix 함량은 폴리머중의 glycine 함량이 증가할수록 감소하며 glycine 반복단위는 D-alanine 반복단위보다 L-alanine 을 함유하는 공중합체중에서 helix 를 방해하는 작용이 작았다. 한편, 합성한 폴리머는 블록에 가까운 랜덤의 배열순서를 가진 것으로 간주된다.

Abstract : The random copolymers were obtained by heterogeneous polymerization of glycine *N*-carboxy anhydride (NCA) and L-alanine NCA in acetonitrile by butylamine as an initiator.

In order to investigate the molecular conformation of polymers, the optical rotatory dispersion (ORD) of polymers in dilute solution of dichloroacetic acid (DCA), trifluoroacetic acid (TFA), and chloroform mixture were carried out. The helical content of polymers was calculated from Moffitt's parameter, b_0 .

Polymers beyond 40 degrees of polymerization, which consist of 10% glycine residue, could form stable helical conformation in DCA. The helical content decreased with the increasing glycine content in the polymer, and the helix breaking action of glycine residue was less than that of D-alanine residue in copolymers containing L-alanine.

The assumption was made that the polymers had a random configuration of a block copolymer.

1. 서 론

L-아미노산으로 폴리펩티드를 합성하여 생체 고 분자의 모델물질로서 구조와 성능규명에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~3}.

1 차아민을 개시제로 L-아미노산무수물(NCA)을 아세토니트릴 용매중에서 불균일계로 단독중합을 하면 분자내 수소결합을 가진 right-handed helix를 형성하는 반면, polyglycine, poly-L-valine 및 poly-L-isoleucine 등은 분자간에 수소결합을 형성하는 chain folded crystal의 구조를 형성한다^{4~7}.

이와같이 중합과정에서 폴리펩티드의 2차구조는 아미노산의 종류에 따라 달라진다. 한편, L-helical conformation을 형성하는 NCA와 β-conformation을 형성하는 NCA를 불균일계로 공중합하면 중합체의 조성과 그 배열순서에 따라 공중합체의 2차구조가 달라진다.

폴리펩티드는 분자쇄중에있는 카르보닐기와 아미노기간에 수소결합을 형성하므로 고체상태에서는 안정한 L-helical conformation이나 β-conformation을 형성하더라도 수소결합에 영향을 미치는 용매속에서는 용매인 산의 세기, 온도등에 따라 분자형태가 변하여 L-helical conformation으로부터 랜덤코일로 변하게 된다.

Frazer⁸, Iio⁹ 등은 glycine과 L-alanine의 sequential 폴리펩티드를 합성하여 유기태중에서의 분자형태를 규명하였으며 Shoji¹⁰ 등은 L-alanine과 D-alanine의 랜덤 및 블록 공중합체를 합성하여 DCA 단일용매 및 TFA와 CHCl₃의 혼합용매중에서 helical conformation의 안정성에 대하여 점도법, ORD 및 NMR 등을 사용하여 자세히 연구한바 있다.

필자는 전보^{7,11}에서 glycine NCA (G)와 L-alanine NCA (A)를 불균일계로 중합할때의 구조발생에 대하여 검토하였고 또 이들의 블록공중합체를 합성하여 DCA 및 TFA-CHCl₃ 혼합용매중에서의 분자 형태를 연구한 바 있다.

본보에서는 불균일계로 중합한 랜덤 poly-glycyl-L-alanine을 DCA 단일용매 및 TFA-CHCl₃ 혼합용매중에서 ORD를 측정하여 용액내에서의

1차 및 2차구조에 대하여 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 시료의 합성 및 중합

2-1-1. Glycine NCA와 L-alanine NCA의 합성

미세하게 분쇄한 아미노산 10g을 금속나트륨으로 탈수한 테트라히드로푸란 400ml중에서 교반하면서 포스젠(COCl₂)을 주입하고 45°C에서 반응시켜 생성한 반응용액을 즉시 감압, 탈용매시키고 남은 반응액에 침전제인 헥산을 가한다음, 냉장고(-20°C)에서 하루동안 방치하여 결정을 얻었다.

헥산은 경사법으로 버리고 아세트산에틸-헥산, 에틸에테르-헥산으로 여러번 재결정하여 얻은 순수한(Cl 함량 0.01% 이하) NCA를 중합시료로 하였다.

2-1-2. 공중합

아세토니트릴을 중합용매로 NCA 농도를 0.217 mol/dm³으로 조제하고 부틸아민을 개시제로 단량체에 대한 농도 [M]/[I]를 각각 200, 48, 24 및 16 ([M]: 단량체의 몰수, [I]: 개시제의 몰수)이 되게 조제하여 삼각플라스크에 넣고 실리카겔 흡수관을 부착한 다음 항온조(30°C)에서 공중합 시켰다. 단량체의 몰비는 glycine NCA의 몰수 [G]: L-alanine NCA의 몰수 [A]=(50:50), (25:75), (10:90) 및 (0:100)으로하고 중합물은 유리필터로 여과하고 중합용매인 아세토니트릴로 여러번 씻은다음 감압건조하여 시료로 하였다.

$$\text{중합율}(\%) = \frac{\text{폴리머의 무게} \times 100}{\text{NCA의 무게} \times \frac{(\text{NCA}-\text{CO}_2)\text{분자량}}{\text{NCA의 분자량}}}$$

중합도중에는 정지반응이 거의 일어나지 않고 반응이 진행되므로 수평균중합도 (\bar{D}_p)는 다음 식과같다^{4,5}.

$$\bar{D}_p = [M]/[I]$$

2-2. 광회전분산 측정

광회전분산은 JASCO, ORD/UV-5를 사용하였다. 파장범위는 600-300 mμ, 온도는 25±1°C, 광원은 Xe 등 그리고 농도는 0.5g/dl로 하였다.

비광회전도(x)는 10mm 각형 석영관을 사용하여 측정하였다. 비광회전도로부터 파장 λ 에서의 반복단위의 비광회전도 $[m']$ 를 다음식으로부터 계산하였다.

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

Moffitt's parameter a_0 와 b_0 는 Moffitt-Yang¹² 식으로 계산하였다.

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

위식에서 $[m']\lambda \times \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{\lambda_0^2}$ 을 $\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ 에 대하여 플롯트하여 얻은 직선의 절편으로부터 a_0 를, 기울기로부터 b_0 를 각각 구하였다.

$\lambda_0 = 212 \text{ m}\mu$, n 는 용매의 굴절율이며 $nD^{20}(\text{DC A}) = 1.4659$,

$$nD^{20}[\text{CHCl}_3 : \text{TFA}(40:60)] = 1.3352$$

C : 시료의 농도 (g/dl)

l : cell의 두께 (dm)

M : 평균반복단위의 분자량으로

$$\text{glycine} = 57.1, \text{ L-alanine} = 71.08$$

2-3. NMR의 측정

공중합체중의 (G)와 (A)의 조성은 고분해능 NMR (일본전자제, 100 MHz 핵자기공명흡수장치 JIPNG 1)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 용액농도는 10 wt% (TFA 용매)로 하였고 해중합을 염려하여 시료를 응제한 다음 6시간 이내에 측정하였다. 공중합체 조성은 NMR 스펙트럼으로 측정된 glycine의 $\alpha\text{-CH}_2$ 와 L-alanine의 $\alpha\text{-CH}$ 피크의 면적으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

helix 용매중에서 100% right-handed helix를 형성한 poly-L-alanine의 Moffitt's parameter, b_0 값은 -630^{12} 이다. polyglycine은 비광학활성체이므로 반복단위의 비광회전도는 0이며 b_0 값도 0이 된다.

polyglycine은 분자간수소결합을 형성하는 nylon 6와 같은 zig zag chain의 β -구조로만 존재하므로 L-alanine과의 공중합체에서도 glycine 반복단위는 분자내수소결합을 형성할수 없다. 그

러나, L-alanine과의 공중합체에서는 배열순서에 따라서 poly-L-alanine의 helix 구조에 포함될 수 있다^{6,8}.

Takahashi⁹ 등은 sequential 폴리펩티드에서 L-alanine과 glycine²의 배열순서에 따라 glycine이 많이 함유되어도 helix 안정성이 커질수 있음을 지적하고 있다. 그에 의하면 helix 안정성의 크기의 순서는 다음과 같다.

$$\langle A \rangle_n \rangle \langle A_2 - G \rangle_n \rangle \langle A_3 - G_n \rangle \rangle \langle A - G_2 \rangle_n$$

그러나, 랜덤공중합체에서의 glycine 반복단위의 helix 안정성의 기여도는 다르다. α -helix를 형성하는 L-alanine이나 γ -benzyl-L-glutamate를 glycine과 균일계로 중합한 공중합체에서 glycine은 helix 형성에 기여치 않거나 오히려 방해작용을 하기때문에 b_0 가 감소한다는 것이 알려져 있다¹³. 이와같이 β -구조만을 형성하는 glycine 반복단위는 L-alanine과의 공중합체에서 그 배열순서에 따라서 2차구조가 달라지게 된다. silk의 성분중 glycine과 L-alanine성분이 대부분이며 거의 비슷한 양을 함유하고있는 Bombyx mori silk fibroin¹⁴이나 sequential poly-L-alanyl-glycine의 고체시료 또는 액체시료를 IR, X-ray 및 ORD로 측정된 결과, 이들의 구조는 β -구조라는 것이 알려져 있는데 이것은 glycine의 존재때문이다^{9,15}.

일반적으로 폴리펩티드를 helix 용매인 DCA나 랜덤용매인 TFA중에서 ORD를 측정후 b_0 값을 계산하여 용액내에서의 분자형태를 검토하는데, 이중에서도 특히 helix의 안정성을 연구하는데 많이 이용되고 있다^{10~14}.

Table 1은 glycine NCA와 L-alanine NCA의 중합조건과 중합물의 characterization 결과이다.

Fig. 1은 $[G]:[A] = (10:90), (25:75), (50:50)$ 이고 $[M]/[I] = 200$ 인 조건에서 중합하여 얻은 폴리머를 DCA중에서 비광회전도를 측정하여 계산한 Moffitt's parameter b_0 와 반응시간과의 관계를 도시한것이다. 일반적으로 반응시간이 길어지고 L-alanine의 함량이 큰 중합계일수록 중합된 폴리머의 b_0 가 커진다. b_0 는 helix 함량과 같은 의미를 가지는데 폴리머중에 L-alanine

이 많고 또 반응시간이 길어지면 중합도가 커져서 생성한 폴리머의 helix 안정성이 커진다.

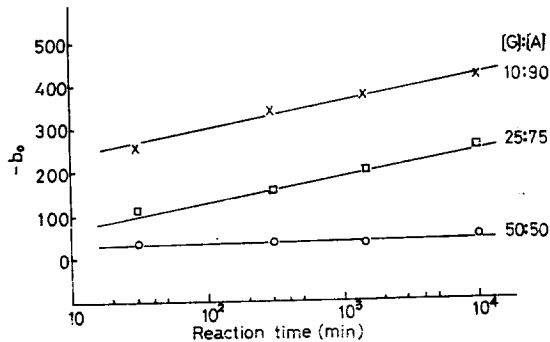


Fig. 1 Moffitt's parameter, $-b_0$, vs. reaction time, measured in DCA. $[G] : [A] = 10 : 9$ (x), $25 : 75$ (□) and $50 : 50$ (○)

Fig. 2는 폴리머의 DCA 중에서의 b_0 와 중합도와와의 관계를 도시한 것이다. 여기서도 L-alanine의 함량이 많은 조성에서 중합한 폴리머의 b_0 가 크고 중합도가 클수록 b_0 값이 크다. glycine이 10% 함유된 중합도 194인 폴리펩티드의 helix 함량은 중합도가 160인 L-alanine 단독중합체인 poly-L-alanine과 비슷한 68%를 나타내고 있다. helix 함량은 b_0 값을 -630 으로 나눈값에 100을 곱한 값이다. 이것은 helix를 형성하지

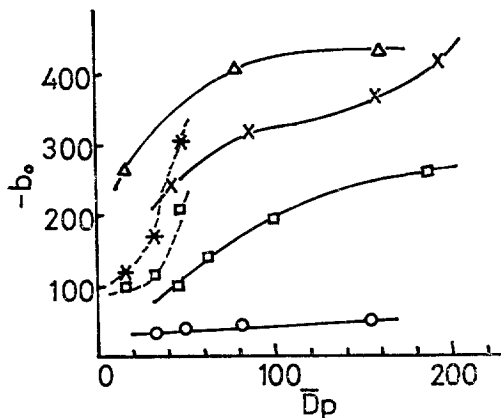


Fig. 2 Moffitt's parameter, $-b_0$, vs. degree of polymerization (\bar{D}_p) of polymers, measured in DCA. $[G] : [A] = 0 : 100$ (Δ), $10 : 90$ (x), (*), $25 : 75$ (□) and $50 : 50$ (○); solid line, $[M]/[I] = 200$; dashed line, $[M]/[I] = 16, 24, 48$

못하는 glycine이 폴리펩티드의 L-alanine sequence 중에 소량씩 함유될때 helix 형성에 그다지 큰 영향을 미치지 않음을 시사하는 것으로 고체 상태에서 분석한 IR이나 X-선회절결과와 유사함을 알수있다⁷.

DCA에 용해된 poly-L-alanine은 b_0 의 절대값이 233보다 클때 안정한 helix를 형성한다고 하는 결과¹⁶를 적용하면 glycine이 10%정도 함유된 $[G]:[A] = (10:90)$ 으로 중합한 폴리머의 중합도가 40 이상부터 안정한 helix를 형성할수 있는것으로 간주되는데 (Fig. 2) 이것은 L-alanine의 단독중합체인 poly-L-alanine이 중합도 13에서부터 안정한 helix를 형성한다는 것과 좋은 비교가 된다^{16,17}. 그리고 glycine NCA가 25% 조성으로 중합한 폴리머는 중합도가 145 이상에서 안정한 helix를 형성할수 있으며 이때의 helix 함량은 약 32%가 된다.

폴리머 분자쇄내에서 helix 형성에 방해작용을 하거나 기여치 않는것으로 알려져 있는 glycine이 25~30% ($[G]:[A] = (25:75)$ 로 중합한 폴리머) 정도 함유되어 있는 폴리머는 10% 정도 ($[G]:[A] = (10:90)$ 로 중합한 폴리머) 함유되어 있는 폴리머보다 훨씬 길어야 안정한 helix를 형성할수 있다는 것은 폴리머중의 glycine 함량이 직접적인 영향을 미치지 않지만 이외에도 glycine의 배열순서에도 원인이 있는 것으로 생각 된다.

Shoji 등¹⁰의 실험결과에서, D-alanine과 L-alanine의 25:75 몰%의 조성으로 중합시킨 중합도가 같은 랜덤폐리머와 블록폴리머 (중합도=158)를 비교하면 랜덤폐리머의 b_0 값이 -42 인데 비하여 블록폴리머의 값은 -211 이다.

그런데 본실험에서 $[G]$ 와 $[A]$ 의 비가 위와같은 조성으로 중합시킨 poly-L-alanyl-glycine (중합시간 1주일)의 중합도가 187인 폴리머의 b_0 는 -258 로 블록형의 poly-D-L-alanine의 b_0 와 비교하면 중합도가 약간 큰데도 영향이 있겠지만 더 큰값을 나타내고 있다.

D-alanine NCA의 폴리머인 poly-D-alanine은 left-handed helix이기 때문에 right-handed helix인 poly-L-alanine에 D-alanine이 함유되면

Poly-L-Alanyl-Glycine 의 용액내에서의 분자형태

right-handed helix 형성에 방해가 되어 b_0 의 절대값은 감소하게 된다.

한편, DL-alanine 을 원료로 중합한 poly-DL-alanine 의 b_0 값은 0 이 된다. glycine 과 L-alanine 공중합체에서도 glycine 의 함량과 그 배열 순서에 따라 poly-L-alanine 의 right-handed helix 형성에 영향을 주며 이것이 용액에서의 폴리머의 콘포메이션을 좌우하게 된다.

이상의 결과를 참조하면 $[G] : [A] = (25 : 75)$ 로 중합시킨 폴리머가 완전한 블록폴리머는 아니지만 poly-D-L-alanine 과같은 랜덤폴리머가 아니고 poly-L-alanine 의 3.6₁ 나선의 helix 를 부분적으로 형성할 수있는 블록성을 띤 배열을

가지고 있다는 것을 시사하는 것으로, glycine 이 poly-L-alanine 의 분자쇄중에 소량씩 존재하거나 블록으로 존재하는 것으로 간주된다. 이와 같은 현상은 $[G] : [A] = (50 : 50)$ 으로 중합한 폴리머에서도 볼수있는데 중합도 154 인 폴리머의 b_0 가 DCA 에서 -50 인데 비하여 같은 조성으로 중합한 랜덤 poly-D-L-alanine 은 -6¹⁰ 이다.

L-alanine 과 glycine 이 거의 동량 함유된 폴리머의 배열이 교호공중합체나 이와 거의 비슷한 랜덤공중합체의 배열순서를 가졌다면 poly-DL-alanine 처럼 b_0 값이 0 이거나 이에 가까워야 할 것이다. 그러나 b_0 가 -50 이라는 값은 어느정도

Table 1. Polymerization condition and characteristics of polymers.

[G] : [A]	[M]/[I]	Reaction time (min.)	Conv. (%)	Copolymer Composition ^a	DCA	$-b_0$ TFA:CHCl ₃ (40 : 60)	$D_p = [M]/[I]$	$[\eta]_{TFA}^{\#}$ (g/dl)
0 : 100	16	3 1440	100		267	51**	16	
		7 1440	99		410	89**	79	
		7 1440	99.5		428	91**	159	
10 : 90	200	7 1440	97.3	10 : 90	420	346	194	3.95*
		1440	78.9	11 : 89	372	302	158	1.25*
		300	42.5	10 : 90	320	285	85	
		30	20.5	11 : 89	245	220	41	
		3 1440	100		305	270	48	
		3 1440	100		169	158	32	
		3 1440	100		120	135	16	
25 : 75	200	7 1440	93.5	25 : 75	260	175	187	
		1440	49.5	26 : 74	200	148	100	1.68
		300	32.3	28 : 72	145	123	64	0.88
		30	22.2	30 : 70	103	105	44	
		3 1440	100		220	128	48	
		3 1440	100		120	90	32	
		3 1440	100		108	85	16	
50 : 50	200	7 1440	77.0	49 : 51	50	40	154	1.39
		1440	40.6	51 : 49	48	43	81	0.38
		300	24.5	57 : 43	45	18	49	0.29
		30	16.6	55 : 45	40	24	33	

a : Estimated by NMR measurements.

* : Measured in dichloroacetic acid.

** : Measured in trifluoroacetic acid.

Copolymerization of glycine NCA(G) and L-alanine NCA(A) in acetonitrile at 30 °C. Monomer concentration : 0.217 mole/dm³. Initiator : butylamine

의 helix가 존재함을 나타내는 것으로 교호공중합체에 가까운 랜덤폴리머가 아니고 블록폴리머에 가까운 랜덤폴리머로 간주된다. 또 $[G] : [A] = (25 : 75)$, $[M]/[I]=48$ 로 모노머가 100% 중합된 폴리머(중합도=48)의 b_0 값이 같은 조성으로 $[M]/[I]=200$ 으로 중합시킨 폴리머(중합도=44, 중합시간 30분, $b_0=-103$)의 b_0 값보다 거의 배나 큰 -220 이다. 후자의 중합에서는 중합속도가 비교적 빠른 glycine이 중합초기에 폴리머중에 비교적 많이 함유되고(glycine 함량도 차이가 있지만) 어느정도 중합시간이 경과한 다음에는 glycine이 소량씩 중합되어 블록성인 폴리머가 생성되었을 것으로 간주된다.

같은 경향은 $[G] : [A] = (10 : 90)$, $[M]/[I] = 48$ 로 중합한 폴리머(중합도=48)의 b_0 가 -305 이고, 같은 조성이며 $[M]/[I]=200$ 으로 300분간 중합시킨 폴리머(중합도=41)의 b_0 가 -245 인 것으로도 알수있다.

Fig. 3은 Fig. 2에 도시한것과 같은 시료를 TFA와 $CHCl_3$ 가 40 : 60(용적비)인 혼합용매중에서 측정한 b_0 값을 중합도에 대하여 도시한 것이다. TFA가 helix 형성을 파괴하는 용매이므로

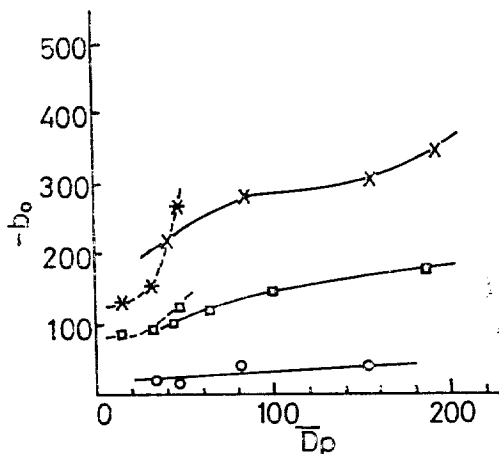


Fig. 3 Moffitt's parameter, to vs. degree of polymerization of polymers, measured in mixed solvent (TFA: $CHCl_3=40 : 60$, vol. %). $[G] : [A]=0 : 100(\Delta)$, $10 : 90(\times)$, $(*)$, $25 : 75(\square)$ and $50 : 50(\circ)$; solid line, $[M]/[I]=200$; dashed line, $[M]/[I]=16, 24, 48$

전반적으로 DCA 용매때보다 b_0 값은 낮지만 Fig. 2와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4는 중합계에서의 L-alanine의 몰비에 대한 생성된 폴리머의 b_0 의 관계를 도시한 것인데 중합시간이 1주일 (7×1440 min)에서 얻은 폴리머는 모노머중의 L-alanine이 73% 이상이 되어야 안정한 helix를 형성할수 있는데 비하여 중합시간이 짧은 30분에서는 L-alanine이 87% 이상 되어야 안정한 helix를 얻을수 있음을 보여주고 있다. 중합도가 작은 폴리머는 L-alanine 함량이 많아야 helix가 안정하다. 즉 용액내에서 안정한 helix를 형성하기 위해서는 폴리머가 어느정도 길어야 한다는것을 시사하고 있다.

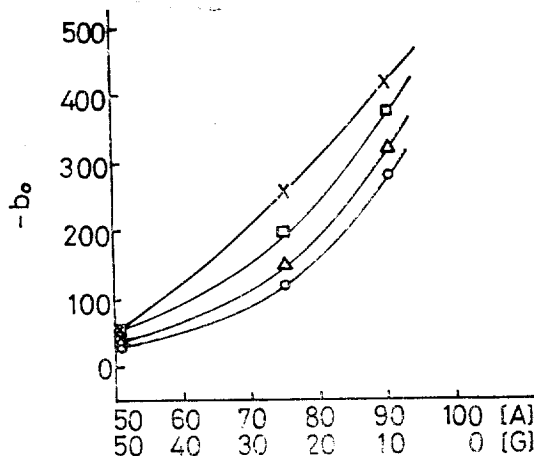


Fig. 4 Moffitt's parameter, $-b_0$, in DCA vs. mole ratio of L-alanine NCA in heterogeneous polymerization system. Reaction time in min. = $7 \times 1440(\times)$, $1440(\square)$, $300(\triangle)$ and $30(\circ)$

Fig. 5는 TFA와 $CHCl_3$ (40 : 60, vol %) 혼합용매중에서 중합계중의 L-alanine 몰%와 b_0 와의 관계인데 전반적으로 DCA 때보다 b_0 값이 작다. DCA 중에서는 반응시간이 1주일일때 L-alanine에 73몰% 이상이어야 안정한 helix를 형성할수 있는데 비하여 이 혼합용매에서는 82 몰% 이상 함유되어야 안정한 helix가 되지만 중합시간이 30분인때는 DCA와 혼합용매중에서 거의 비슷한 87몰% 정도이다. 이것은 중합도가 작을때는 b_0 가 용매에 대한 영향이 작다는것을 의미한다.

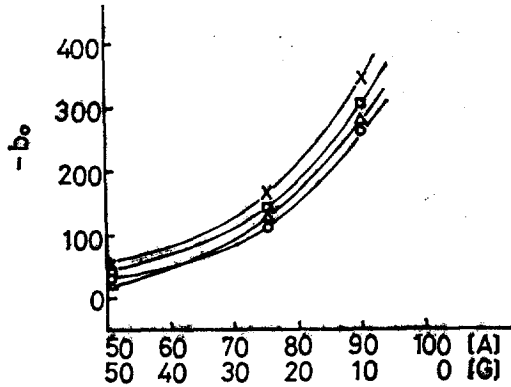


Fig. 5 Moffitt's parameter, $-b_0$ vs. mole ratio of L-alanine NCA in heterogeneous polymerization system. The parameter of obtained polymer was measured in mixed solvent (TFA:CHCl₃=40:60, vol. %). Reaction time in min. = 7×1440 (×), 1440 (□), 300 (△) and 30 (○)

Komoto 등⁴은 L-alanine NCA 를 아세토니트릴중에서 불균일계로 중합시킨 결과, helix 구조가 형성되는것은 고체상태에서 중합도가 8 정도에서부터 가능하다고 하는데 비하여 Shoji 등⁷은 같은 방법으로 중합한 poly-L-alanine 을 DCA 용매중에서 ORD 를 측정할결과 중합도가 13 이상이어야 안정한 helix 를 형성할수 있다고 하는것은 DCA 가 helix 용매라고 하지만 고체상태에서의 helix 구조보다는 분자내수소결합형성에 영향을 미치기 때문이라고 할수있다. helix 를 형성한 폴리머라도 helix 안정성에 척도가되는 분자내수소결합의 세기는 용매의 산성도의 세기에 영향을 받기 때문에 고체에서 보다 용액내에서는 복잡한 인자가 많아진다.

Fig. 6 은 a_0 와 L-alanine 의 몰비와의 관계를 도시한 것인데 L-alanine 이 76몰%이하 함유된 중합에서 생성한 폴리머의 a_0 값은 양의값이고 L-alanine 이 76 몰%이상 함유된 중합계에서 얻은 폴리머의 a_0 가 음의값으로 L-alanine 의 함량이 많아질수록 a_0 의 절대값은 증가하고있다. (중합시간 30분에서 중합한것은 제외) 앞에서 b_0 의 절대값이 증가할때 helix 의 함량이 커지는 것처럼 a_0 값도 같은 경향을 나타내고있다. 아직까지

poly-L-alanine 에서 a_0 에대한 만족할만한 이론적인 해석은 없지만 a_0 값도 helix 의 안정성과 관계가 있는것으로 보여진다.

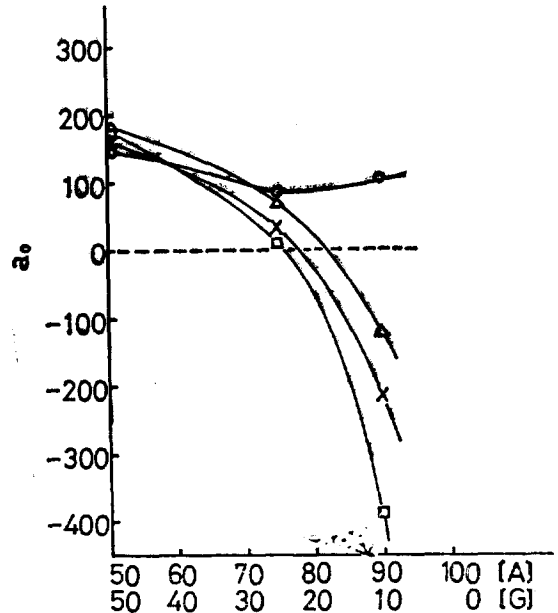


Fig. 6 Moffitt's parameter, a_0 , vs. mole ratio of L-alanine NCA in heterogeneous polymerization system. Reaction time in min. = 7×1440 (×), 1440 (□), 300 (△) and 30 (○)

Fig. 1, 2 에서는 [G] : [A] = (50 : 50) 으로 중합한 폴리머는 중합도나 용매에 관계없이 b_0 값이 -50 이하이다. 약간의 helix 를 형성할수있는 능력은 있으나 glycine 이 L-alanine 과 거의 동량 함유되므로 용액내에서는 β -구조나 랜덤구조로 존재하는것이 우세하리라는것은 Frazer⁵, Takahashi⁶, Shoji⁷ 등이 합성한 sequential 폴리펩티드인 (G-A)_n 와 블록폴리펩티드인 poly-D-L-alanine 과 비슷한 결과를 나타내고 있다. 그리고 같은 시료를 고체상태에서 IR 이나 X-선회절 실험결과와도 유사하다.

인용문헌

1. R.D.B. Frazer, B.S. Harrap, *J. Mol. Biol.*, **12**, 482 (1965)
2. F.H.C. Stewart., *Austral. J. Chem.*, **19**,

- 2373 (1966)
3. T. Iio, *Biopolymers*, **10**, 1583 (1971)
 4. T. Komoto, T. Akaishi, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **154**, 151 (1972)
 5. T. Komoto, K.Y. Kim, Y. Minoshima, M. Oya and T. Kawai, **168**, 261 (1973)
 6. T. Komoto, K.Y. Kim, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **175**, 283 (1974)
 7. K.Y. Kim, T. Komoto, R. Katakai, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **176**, 373 (1975)
 8. R.D.B. Frazer and B.S. Harrap, *Biopolymers*, **5**, 251 (1967)
 9. T. Iio and S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **43**, 515 (1970)
 10. A. Shoji and T. Kawai, *Kobunshi Kagaku*, **28**, 810 (1971)
 11. K.Y. Kim and T.M. Tak, *Polymer (Korea)*, **1**, 43 (1977)
 12. W. Moffitt and J.T. Yang, *Proc. Nat. Acad. Sci. US.*, **42**, 596 (1956)
 13. V.S. Anthranarayanan, R.H. Andreatta, D. Poland and H.A. Sheraga, *Macromolecules*, **4**, 417 (1971)
 14. R.D.B. Frazer, T.P. Mc Rae, F.H.C. Stewart and E. Suzuki, *J. Mol. Biol.*, **11**, 706 (1965)
 15. A. Brack and G. Spack, *Biopolymers*, **11**, 563 (1972)
 16. A. Fujie, T. Komoto, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **169**, 301 (1973)
 17. M. Goodman, M. Langsam and I.G. Rosen, *Biopolymers*, **4**, 305 (1966)