

L-Proline과 L-Valine의 不均一系重合

金 啓 用* · 吳 文 基**

*漢陽大學校 高分子工學科

**柳韓洋行

(1978년 2월 21일 접수)

Heterogeneous Polymerization of L-Proline and L-Valine

Kea Yong Kim* and Moon Kie Oh**

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

***Yuhan Corporation, Seoul 150, Korea*

(Received February 21, 1978)

要約: α -아미노酸無水物を 혼성重合시킬때 生成하는 polypeptide의 構造發生過程에서 水素結合의 影響을 檢討하기 위하여 아세토니트릴中에서 L-proline NCA (N-carboxy- α -amino acid anhydride)와 L-valine NCA를 不均一系로 혼성重合시켰다.

L-proline NCA가 많이 含有된 重合에서는 *cis*-構造를 가진 右旋性的 poly-L-proline I의 나선 構造로 結晶이 成長하며, L-valine NCA가 많이 含有된 重合에서 分子間水素結合을 形成하는 β -構造로 폴리머의 結晶이 成長함에도 不拘하고 90%에 가까운 重合率를 가져왔다. 이 結晶成長에서 L-proline은 poly-L-valine의 β 鎖에 含有되어 結晶이 成長하며 이때의 結晶成長機構는 poly-S-methyl-L-cysteine에서 처럼 cross- β 構造를 形成하는 것으로 推測된다.

Abstract: In order to examine the effect of hydrogen bond of the polypeptides on the growth mechanism of polypeptide crystals in the course of polymerization, the heterogeneous copolymerizations of L-proline N-carboxy anhydride (NCA) and L-valine NCA were studied in acetonitrile.

In the polymerization systems with higher contents of L-proline NCA, the crystal growth occurs through formation of right handed helical structure of poly-L-proline I.

Despite the fact that the crystal growth of β -structured polypeptide is known to proceed slowly through the formation of intramolecular hydrogen bonding, high conversion rate of nearly 90 % was observed for the polymerization of L-valine NCA-rich system.

It is postulated that L-proline residues were occluded into the poly-L-valine

chain with β -structure, and the crystal growth occurs through formation of the cross- β structure as reported previously for poly-S-methyl-L-cysteine system.

1. 序 論

α -아미노산을 原料로 포스젠法으로 만든 N-carboxy- α -amino acid anhydride (以下 NCA라고 함)를 아세토니트릴中에서 不均一系로 重合할때 生成하는 構造發生機構를 研究한 結果, α -helix를 生成하는 NCA는 extended chain crystal을 形成하며, β -構造를 生成하는 것은 chain folded crystal을 形成한다^{1,2}.

α -아미노酸中에서 第一 簡單한 glycine NCA를 같은 方法으로 重合하여 얻은 polyglycine은 分子間의

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array} \quad \text{과} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$$
 基間에 水素結合을 形成하는 β -構造를 形成한다. glycine의 α -炭素의

水素原子가 이소프로필基 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ 및 sec-부

틸基 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right)$ 로 置換된 L-valine과 L-isoleucine은 L-아미노酸의 β -炭素에 붙은 알킬基의 立體障礙때문에 이들 NCA로 부터 重合한 polypeptide도 α -helix를 形成하지 못하고 β -構造를 形成한다³. 또, β -炭素에 헤테로原子가 붙어 있는 α -아미노酸의 NCA로 부터 重合한 polypeptide, 예를 들면, poly-L-serine (側鎖, R: $-\text{CH}_2\text{OH}$), poly-S-methyl-L-cysteine (R: $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$) 및 poly-L-threonine (R: $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$)등도 헤테로原子의 影響때문에 β -構造를 形成하게 된다⁴.

그러나 glycine의 水素原子가 메틸基로 置換된 L-alanine (R: $-\text{CH}_3$)이나 γ -炭素의 水素原子 두個가 에틸基로 置換된 L-leucine (R: $-\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$) 등의 NCA로 부터 重合한

polypeptide는 分子鎖內에서 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 基와 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 基間에 水素結合을 形成하는 α -helix 構造를 가지

는데 이것은 3.6殘基가 1回轉하는 右旋性인 helix 構造로 剛直한 extended chain crystal을 形成하므로 重合率은 不均一系에서도 거의 100%에 達한다¹. 한편, β -構造를 形成하는 NCA를 不均一系로 重合하면 polypeptide의 結晶成長分子鎖의 斷面積이 작으므로 chain folded crystal을 形成하게 되어 重合率이 큰 것이라도 50%를 넘지 못한다^{2,3}.

그런데 polypeptide 中에서도 poly-L-proline $\left(\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}-\text{CO} \\ | \\ (\text{CH}_2)_5 \end{array} \right)_n$ 은 主鎖에 있는 窒素原子에 水素原子가 없기 때문에 카르보닐基의 酸素와 水素結合을 形成할 수 없는 것이 다른 polypeptide와 特異한 點이다. Traub⁵와 Cowan⁶ 등의 研究結果, poly-L-proline에는 peptide主鎖中 窒素와 카르보닐基의 炭素原子間에 二重結合性 때문에 回轉이 制限을 받아 cis-콘포메이션의 poly-L-proline-I (PP I)과 trans-콘포메이션의 poly-L-proline-II (PP II)가 있음이 確認되었다. PP I은 $3\frac{1}{8}$ 殘基가 1回轉하는 helix이고 PP II는 3殘基가 1回轉하는 helix로 前者는 右旋性이고 後者는 左旋性인 polypeptide이다.

β -構造를 形成하는 glycine NCA와 α -helix를 形成하는 L-alanine NCA를 아세토니트릴中에서 不均一系로 重合하면 L-alanine이 많이 含有된 重合에서는 90% 以上の 높은 重合率을 가져오면서 α -helix가 形成되어 glycine 殘基는 poly-L-alanine 分子鎖에 包含되어 結晶이 成長하게 된다⁷. 反對로, glycine이 많이 含有된 重合에서는 L-alanine 殘基가 polyglycine 主鎖에 導入되면 成長分子鎖의 斷面積을 擴大하기 때문에 glycine NCA의 單獨重合物보다 收率이 높고 結晶成長機構는 poly-S-methyl-L-cysteine과 같이 cross- β 構造로 成長한다⁷.

β -構造를 形成하며 單獨重合에서 30% 以內라는 低重合率을 가져오는 L-valine NCA와 水素結合을 形成할 수 없는 L-proline NCA를 不均一系로 混性重合할때 結晶成長機構를 檢討하기

위하여 부틸아민을 開始劑로 아세토니트릴에서 重合하여 얻은 copolyptide의 構造를 調査하였다.

2. 實 驗

2.1. NCA의 合成

L-valine NCA: L-valine NCA (V)는 前報³의 方法으로 合成하였다.

L-proline NCA: L-proline 10 g을 테트라히드로푸란 300 ml가 들어있는 3 구플라스크에 넣고 攪拌하면서 L-proline이 完全히 녹을때 (反應할 때)까지 포스젠을 吸收시키고 即時, 減壓脫溶媒시킨 다음, 生成한 油狀反應物을 이소프로필 에테르에 녹이고 트리에틸아민으로 脫鹽酸시켜서 生成한 L-proline NCA (P) 結晶을 아세트산 에틸-헥산 및 에테르-헥산 混合溶媒로 再結晶하여 重合試料로 한다.

2.2. 重 合

(P)와 (V)의 混性重合은 各各의 濃度を 0.217 mol/dm³로 아세토니트릴溶媒中에서 부틸아민을 開始劑로 30 °C에서 重合하였다.

單位體의 몰비, [P]:[V]를 各各 (100:0), (90:10), (75:25), (50:50), (25:75), (10:90) 및 (0:100) 으로 하였다. 주어진 時間 反應시킨 다음, 重合物을 glass filter로 濾過하고 아세토니트릴로 몇번 씻은 다음 減壓乾燥하고 秤量한 다음 重合率을 計算하였다. 重合率 및 重合度 ($\overline{DP}_n$)는 다음式으로 부터 計算하였다.

$$\text{重合率} = \frac{\text{폴리머의 重量} \times 100}{\text{NCA의 重量} \times \frac{(\text{NCA CO}_2) \text{ 分子量}}{\text{NCA의 分子量}}}$$

$$\overline{DP}_n = [M]/[I]$$

[M]: 單位體의 濃度(몰수)

[I]: 開始劑의 濃度(몰수)

2.3. 赤外線스펙트럼

赤外線스펙트럼測定은 Japan Spectroscopic Co. 製의 IRG를 使用하여 KBr法으로 測定하였다.

2.4. 電子顯微鏡觀察

重合試料를 아세토니트릴에 分散시키고 少量을 取해서 炭素필름을 附着시킨 銅網에 分散固定시켰다. 이것을 乾燥시킨 다음 크롬金屬을 30° 角度로 眞空蒸着하여 電子顯微鏡試料를 만들었다. 電子顯微鏡觀察은 Japan Electronic Optics Lab. 製의 JEM-7 電子顯微鏡을 使用하였다.

2.5. X線回析

X線粉末回析圖는 Rigaku Denki製 Ru-3V로 測定하였다.

2.6. NMR 測定

混性重合體組成測定은 高分解能 NMR(日本電子, 100MHz 核磁共鳴吸收裝置, JIMPNG1)로 하였다. 重合試料를 트리플루오르아세트酸을 溶媒로 10 % 溶液을 만들어 室溫에서 測定하였다. 폴리머中의 L-proline과 L-valine의 組成은 피롤리딘環의 메틸렌 陽性子の 面積과 L-valine의 β-炭素에 붙어있는 메틸 陽性子の 面積의 比로부터 計算하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 混性重合

L-proline NCA는 開始反應이 빨라서 부틸아민을 注入하면 곧 白濁이 생기지만 初期의 重合速度는 느려서 重合時間 180分, 360분에 重合率은 5.7%와 11.1%였지만 1週日에는 99%였다.

그러나 L-valine NCA는 glycine NCA나 L-alanine NCA보다 側鎖의 알킬基가 크기 때문에 開始反應이 느려서 不溶性인 폴리머가 生成되는데 10分이라는 比較的 긴 時間이 걸린다. 그리고 重合速度도 느려서 重合收率은 重合時間 150 分に 겨우 2.4 %이며 24 時間에는 11.4 %, 그리고 重合이 거의 完結된 1週日에도 27.9 %에 지나지 않는다. 이것은 α-아미노酸無水物의 不均一系 重合反應에서 特徵적인 것으로 生成하는 polypeptide의 2次構造에 關係되기 때문이다³.

PP I 은 $3\frac{1}{8}$ helix의 extended chain crystal을 形成하므로¹¹ 結晶成長鎖의 活性末端이 重合途中

Table I. Copolymerization of L-Proline NCA(P) and L-Valine NCA(V) in Acetonitrile at 30°C.
Total Monomer Concentration $[M]=0.217$ mole/dm³. Initiator: Butylamine (Mole Ratio
of Monomer: Initiator, $[M]/[I]$, is 200).

P : V	Reaction time (min)	Conv. (%)	$[\eta]_{TFA}^{25}/dlg^{-1}$ ^{a)}	Copolymer Composition ^{b)}
100 : 0	180	5.7		
	360	11.1		
	7 days	99.0		
10 : 90	450	8.9		
	1440	46.1		
	2 days	51.0		
	3 days	66.5		
	7 days	89.0	0.46	14 : 86
25 : 75	90	19.2		
	450	21.7		75 : 25
	1440	36.0		71 : 29
	2 days	45.3		
	3 days	69.6		
50 : 50	7 days	85.0	0.51	39 : 64
	60	26.5		
	360	35.5		
	540	45.0		89.5 : 10.5
	1440	49.7		
75 : 25	7 days	71.0	1.04	82 : 18
	30	7.5		95 : 5
	60	26.4		97 : 3
	180	33.7		
	570	36.8		
90 : 10	1440	55.9		
	7 days	99.0	1.14	75 : 25
	60	9.5		
	90	20.6		
	180	24.9		
0 : 100	570	35.0		
	1440	50.5		
	7 days	99.0		
	150	2.0	1.40	
	300	7.3		
	540	9.0		
	1440	11.4		
	7 days	27.9		

a) TFA=Trifluoroacetic acid

b) Mole ratio of L-proline/L-valine, estimated by NMR measurements.

이미 생성된 폴리머結晶에沈沒함이 없이重合
이進行되어重合率は 거의 100%에達하게된

다⁸.
그러나 poly-L-valine은側鎖의알킬基의立

體障礙 때문에 α -helix를 生成하지 못하고 活性末端은 重合途中 이미 生成된 폴리머의 結晶內에 沈沒하여 重合率이 낮아진다³.

Table I에서 보는바와 같이 L-valine NCA가 많이 含有된 組成으로 重合한 폴리머에서는 重合初期의 重合率은 작지만 重合後期에서는 比較的 높은 重合率을 나타내고 있다. 即, [P]:[V] = 10:90 과 25:75 인 重合에서는 重合時間이 1週日에 重合率은 89%와 85%였으며 生成된 폴리머中の L-valine의 含量은 86%와 64%였다. 그리고 L-proline NCA가 75몰% 以上 含有된 重合에서는 重合率이 1週日에 거의 100%에 達하였고 固有粘度는 L-proline 含量이 增加함에 따라 커지고 있다. 一般的 傾向을 보면 L-proline NCA의 含量이 많은 重合系일수록 重合速度가 빨라지지만 L-proline NCA가 25몰% 및 75몰% 含有된 系와 10몰%, 90몰% 含有된 組成의 重合系를 比較하면 약간의 차이기는 하지만 오히려 L-proline NCA의 含量이 적은 重合系에서 1週日間の 重合率이 크다. L-proline NCA와 L-valine NCA가 같은 몰 含有된 重合系에서는 重合初期의 重合速度는 빠르지만 重合時間 1週日의 重合率은 71%로 다른 어떤 重合系보다 작다. 全般的으로, 混性重合에서 重合初期에는 L-proline이 많이 含有된 폴리머가 生成되지만 重合率은 L-proline NCA와 L-valine NCA의 組成에 따라 변화하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 콘포메이션

不均一系로 重合한 폴리머의 콘포메이션을 調査하는 것은 構造發生을 研究하는데 아주 重要な 方法中の 하나이다.

Table I에 表示한 데이터는 polypeptide의 콘포메이션에 크게 影響을 받고 있다.

Figure 1은 여러가지 組成으로 重合한 重合後期の 單獨重合體와 混性重合體의 赤外線 스펙트럼이다. poly-L-valine의 스펙트럼은 이미 報告³한바와 같이 1630 cm^{-1} 와 1540 cm^{-1} 및 710 cm^{-1} 는 아미드 I, II 및 V의 β -構造에 歸屬되는 吸收帶이고 重合도가 큰 重合後期の 試料로부터 얻은 赤外線 스펙트럼에는 나타나 있지 않지만

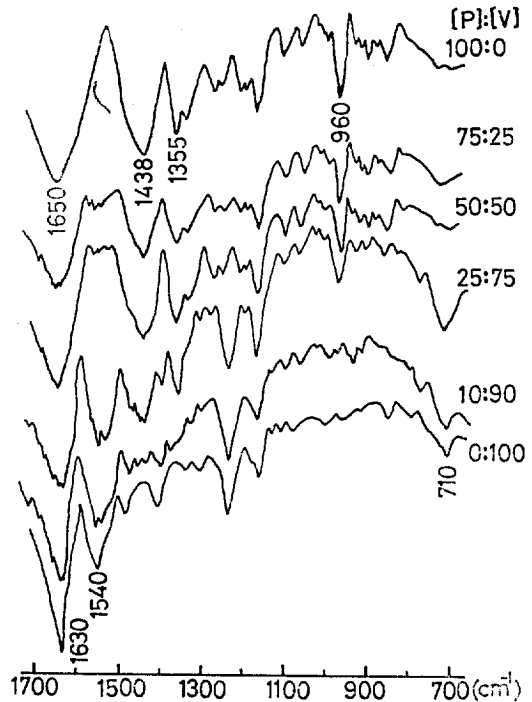


Figure 1. IR-Spectra of homopolymers and copolymers of L-proline N-carboxy anhydride (P) and L-valine NCA (V), obtained in the later stages of heterogeneous polymerization (7 days).

重合初期의 1704 cm^{-1} 의 작은 스펙트럼²으로부터 逆平行의 分子鎖를 가지고 있다. 한편 poly-L-proline⁹은 2955 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} 및 1438 cm^{-1} (Figure에서는 일부만 表示하였지만)의 피롤리돈

環의 CH_2 伸縮振動과 1650 cm^{-1} 의 $-\text{C}-$ 基의 伸縮振動이며 이것은 PP I이나 PP II에서 區別되지 않는 두 構造間的 共通으로 나타나는 吸收帶이다.

그러나 1355 cm^{-1} 와 960 cm^{-1} 은 PP I에서만 볼 수 있는 스펙트럼으로 PP II와 區別할 수 있는 唯一한 赤外線吸收帶이다. 그런데 이 스펙트럼이 무엇에 歸屬되는 것인지 아직 確認되어 있지 않다⁹. L-valine NCA가 75% 以上 含有된 [P]:[V]=10:90 및 25:75로 重合시켜 얻은

폴리머의 赤外線스펙트럼은 poly-L-valine의 β -構造를 나타내는 아미드Ⅱ와 아미드Ⅴ의 吸收帶가 $1530\text{cm}^{-1}\sim 1546\text{cm}^{-1}$ 範圍와, 710cm^{-1} 에 比較的 强하게 나타나고 있다. poly-L-proline I을 反映하는 1355cm^{-1} 는 L-valine NCA가 90 몰 %인 重合系에서 얻은 폴리머는 痕迹程度의 작은 shoulder가 나타나고 있을 뿐이다. 그러나 L-valine NCA가 75 몰 %인 重合系에서 얻은 폴리머의 赤外線 吸收에서는 이 스펙트럼이 强하게 나타나고 있다. 또 960cm^{-1} 에서도 같은 傾向을 나타내고 있는데, 이것은 $[P]:[V]=10:90$ 및 $25:75$ 로 重合(重合時間 1週日)시켜 얻은 L-proline과 L-valine의 含量이 各各, 14:86과 36:64몰 %라는 差異로 부터 알 수 있는 것처럼 폴리머中 L-proline이 많이 含有된 때문이다. L-proline NCA가 75 몰 % 以上인 重合系에서 重合한 폴리머는 PP I을 나타내는 1355cm^{-1} 와 960cm^{-1} 의 吸收帶가 强하게 나타나고 있으며 poly-L-valine의 β -構造를 反映하는 아미드Ⅱ와 V band는 弱하게 나타나는 것으로 보아 cis-콘포메이션의 $3\frac{1}{8}$ helix인 PP I 構造라는 것을 알 수 있다. 그런데 β -構造를 確認할 수 있는 아미드Ⅰ의 $1630\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 附近의 吸收帶와 poly-L-proline의 카르보닐基의 伸縮振動을 나타내는 스펙트럼이 같은 領域에 넓게 分布되어 重複됨으로 아미드Ⅰ의 吸收帶로는 β -構造를 區別할 수 없다.

$[P]:[V]=50:50$ 으로 重合(重合時間 1週日)시킨 폴리머의 赤外線스펙트럼은 L-proline NCA가 75 몰 % 含有된 組成으로 重合시킨 폴리머의 赤外線스펙트럼과 類似하다. 이때의 폴리머中の L-proline의 含量은 前者가 82 몰 %이고 後者は 75 몰 %이라는 큰 差異가 없기 때문인 것으로 看做된다.

L-proline NCA가 50 몰 % 以上 含有된 重合系에서는 初期에 L-proline NCA의 重合速度가 빠르므로 L-proline 殘基가 여러개 重合된 다음에 L-valine 殘基가 몇개씩 드문드문 PP I의 helix 鎖中에 包含되어 結晶이 成長되리라 생각된다.

Table I에서 보면 $[P]:[V]=75:25$ 인 重合系에서 30分間 重合시킨 폴리머의 L-proline 含量은 95 몰 % (重合率 7.5%)인데 比하여 重合이

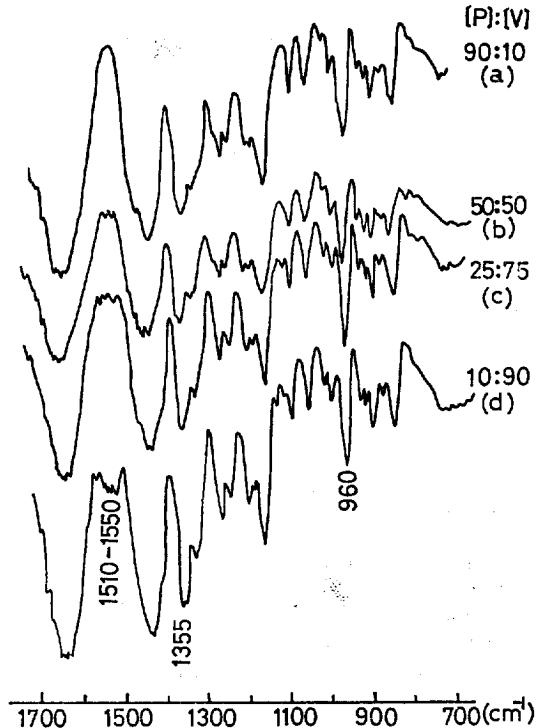


Figure 2. IR-Spectra of the copolymers of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA(V), obtained in the early stages of heterogeneous polymerization in acetonitrile. (a), (c)=1.5 hrs; (b)=1hr; (d)=7.5 hrs.

거의 完結된 重合時間 1週日後의 폴리머에서는 75 몰 %로 큰 差異가 없다.

한편, 重合初期에서 얻은 試料의 赤外線스펙트럼을 보면 (Figure 2) 거의 全部가 PP I의 콘포메이션을 反映하고 있다. $[P]:[V]=25:75$ 의 重合系에서 重合初期인 反應時間 1.5時間에서 얻은 試料의 赤外線스펙트럼에서는 poly-L-proline을 나타내는데 比하여 重合度가 커진 24時間 以上 反應시킨 폴리머에서는 poly-L-valine을 나타내는 $1510\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 와 710cm^{-1} 의 아미드Ⅱ와 아미드 V band가 比較的 强하게 나타나고 있다 (Figure 3).

以上の 結果로 부터 L-proline NCA가 50 몰 % 以上인 重合系에서는 poly-L-proline의 PP I helix에 L-valine이 包含되어 $3\frac{1}{8}$ helix로 結晶

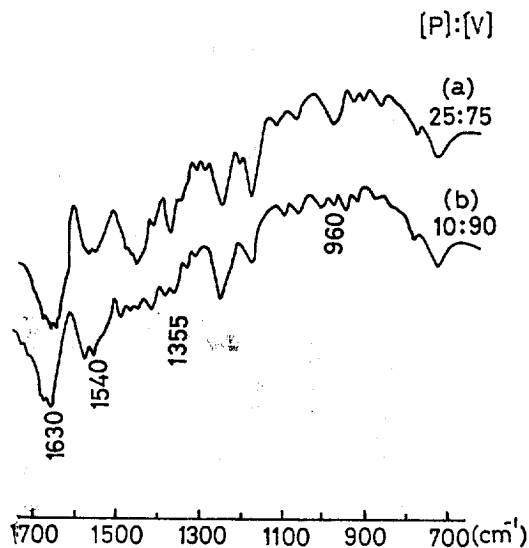


Figure 3. IR-Spectra of the copolymers of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA(V), obtained by the heterogeneous polymerization in acetonitrile (1 day).

이 成長되며 L-valine NCA가 75 % 以上인 系에서는 初期에는 L-proline이 多量 含有된 폴리머가 生成되지만 어느 程度의 重合度에 到達한 後부터는 L-valine이 多量 含有된 poly-L-valine 鎖중에 L-proline이 少量씩 包含됨으로 zig zag 鎖의 β -構造로 結晶이 成長하는 것으로 推測된다.

3.3. 構 造

構造를 알기 爲하여 X線粉末回折實驗을 하였다. 다음의 Figure 4는 單獨重合體와 混性重合體(重合時間 1 週日間)의 X線回折圖인데 poly-L-valine ([P]:[V]=0:100)의 $2\theta=9.3^\circ$ 와 19.1° 는 面間隔이 0.479nm와 1.900nm인 殘基와 側鎖의 길이이며 이것은 (020)와 (110)에 該當한다³. 그런데 本實驗에서 L-valine NCA가 75 몰 % 및 90 몰 % 含有한 重合系에서 重合한 폴리머의 X線回折圖(Figure 4)는 poly-L-valine의 殘基($2\theta=9.3^\circ$, 0.479 nm)와 側鎖($2\theta=19.1^\circ$, 1.900 nm)의 길이에 해당하는 一致한 값을 가지고 있다.

한편 W. Traub⁵에 依하면 PPI의 結晶構

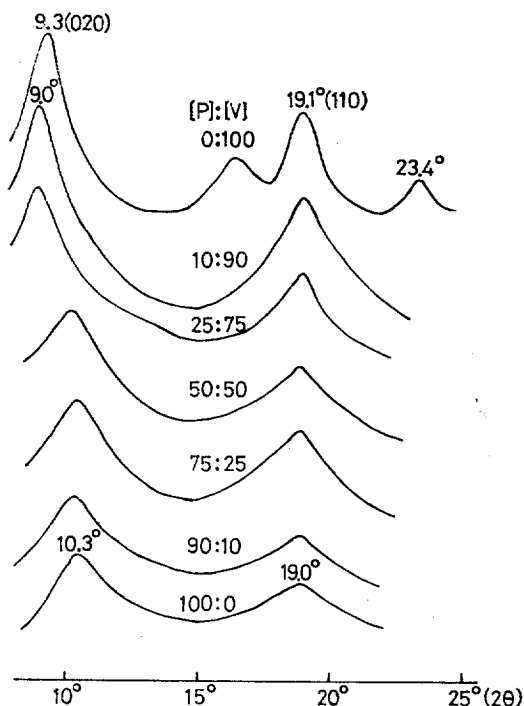


Figure 4. X-ray diffraction curves of homopolymers and copolymers of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA(V), obtained in the later stages of heterogeneous polymerization (7days).

造는 擬似六方晶系인 $P2_1$ 의 空間群을 가지고 單位格子 $a=b=0.905\text{nm}$, $c=1.900\text{nm}$, $\gamma=120^\circ$ 라고 한다.

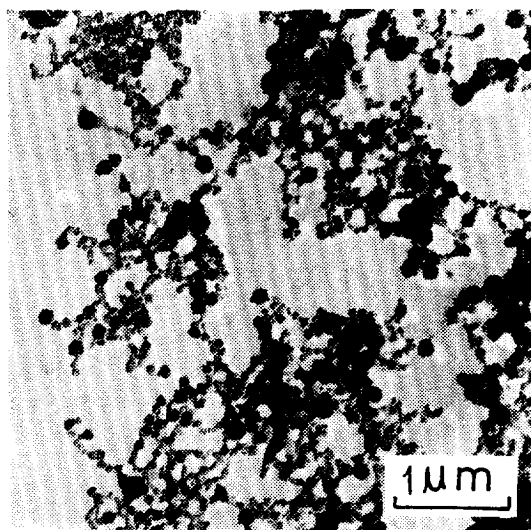
Figure 4에서 poly-L-proline ([P]:[V]=100:0)은 $2\theta=11.3^\circ$, 18.0° 로 PPI 構造가 확실하다¹¹. 그러나 [P]:[V]=90:10, 75:25, 50:50로 시킨 폴리머의 X線回折값은 $2\theta=10.3^\circ$ (0.858 nm), 19.0° (0.467 nm)로 PPI ([P]:[V]=100:0)의 값과 같지 않다. 그런데, poly-L-proline의 擬似六方晶系の 結晶構造에서 0.905 nm는 PPI의 helix 間 分子間거리에 해당되며 이값으로 부터 計算하면 (100) 面間隔은 0.784nm가 된다. 本實驗에서 L-proline NCA가 50 몰 % 以上 含有한 폴리머(重合時間 1 週日, Figure 4)의 X線回折圖에서는 이값에 해당

되는 面間隔 (100)은 $2\theta=10.3^\circ$ 로 이 길이는 0.858 nm에 해당된다. 이 값은 Traub等이 측정 한 값 0.784 nm보다 크다. Manderkern¹⁰等에 依하면 poly-L-proline을 아세트산과 n-프로필알코올의 混合溶媒中에서 PP I 과 PP II의 協同轉位現象을 研究한 結果, n-프로필알코올이 50~60 % 含有된 混合溶媒中에서 poly-L-proline을 結晶化시켜서 얻은 폴리머는 PP I 構造임을 確認하였는데 이때 X線回折값은 Traub等の 연구결과에서 얻은 값과 근사한 0.778 nm라고 한다. 그러나 n-프로필알코올이 84.3 % 및 93%인 混合溶媒中에서 結晶化하여 얻은 것은 本實驗과 비슷한 0.84 nm 값을 가지고 있다고 한다. 이와같이 構造가 같은데 面間隔의 差異가 생기는 것은 n-프로필알코올에 의한 폴리머의 結晶過程에서 poly-L-proline과 溶媒間的 相互作用이나 이 때문에 생기는 結晶化度等に 起因하기 때문이라고 한다. 本實驗에서도 X線回折값의 差異는 L-proline NCA가 重合過程에서 溶媒和 때문에 結晶性이 낮은것으로 알려진 펩티드를 形成하는³ L-valine NCA와 重合하기 때문인 것으로 생각된다. 前報¹¹에서도 아세토니트릴에서 重合한 poly-L-proline 시료를 X線필름法으로 測定한 結果, PP I 構造를 가진 poly-L-proline의 (100)面間隔의 길이가 本實驗값과 근사한 0.850 nm에 해당하는 값을 얻은바 있다.

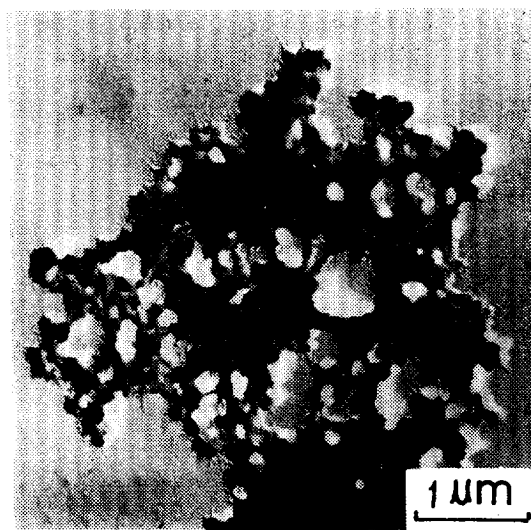
한편 같은 시료에서 poly-L-proline의 主鎖를 나타내는 $2\theta=19.0^\circ$ 의 面間隔의 길이는 변함없이 일정하다(Figure 4).

X線實驗結果는 앞에서 고찰한 赤外線흡수스펙트럼 結果와 一致한다.

以上の 構造解析結果, L-proline NCA가 50 몰 % 以上인 重合系에서 重合된 폴리머는 PP I의 helix構造에 L-valine 殘基가 含有되어 right handed의 extended chain crystal을 形成하며 L-valine NCA가 75몰 % 以上 含有된 重合系에서 重合한 폴리머는 poly-L-valine의 β -構造에 L-proline이 含有되어 結晶이 形成되면서 cross- β 構造¹²를 生成하는 것으로 간주된다.



(a)

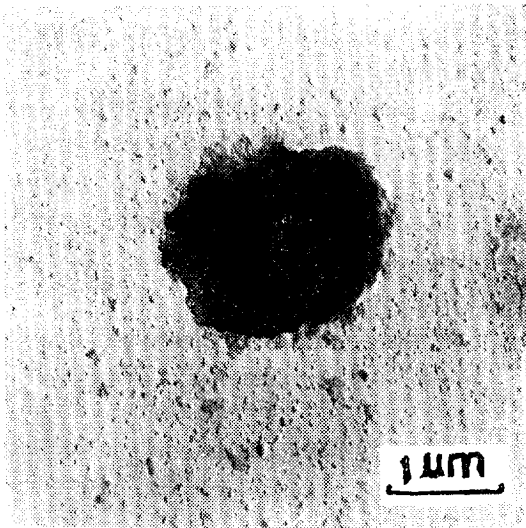


(b)

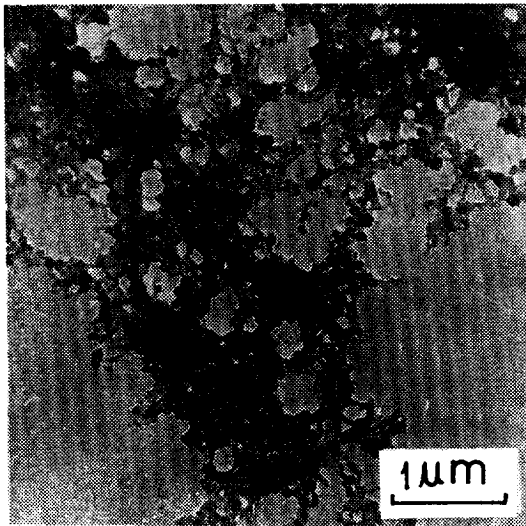
Figure 5. Electron micrographs of copolymer crystals formed in the course of heterogeneous polymerization (3 hrs (a) and 24 hrs (b)) of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA (V) in acetonitrile at 30 °C. [P] : [V] = 90 : 10

3.4. 물포로지

不均一系 重合時의 結晶成長의 물포로지를 檢討하기 爲하여 電子顯微鏡觀察을 하였다. Figure 5의 (a)와 (b)는 $[P]:[V]=90:10$ 인 때의 重合初期 (3時間)와 後期 (24時間)의 물포로지이다. 初期에는 poly-L-proline의 hexagonal의 lamella가 數많이 두텁게 겹친 模樣을 하고 末端에 작은 리본模樣의 結晶이 보인다. 이 리본狀은 hexagonal의 PP I 結晶에서 L-valine을 나타내는 것으로 看做된다. Figure 6의 (a)는 $[P]:[V]=10:90$ 으로 重合한 初期 (1.5時間)의 폴리머의 물포로지인데 L-valine이 많은 重合系이지만 Table I에서 본 바와 같이 L-proline의 重合速度가 빠르므로 大部分이 poly-L-proline을 나타내는 PP I의 물포로지와 類似하다. 그러나 重合時間 24時間後의 試料의 물포로지 (Figure 6 (b))는 L-valine이 어느程度 包含되어 있으므로 末端에 리본狀 물포로지를 보여 주고 있으나 두터운 lamella가 重疊되어 있으므로 뚜렷한 現像을 보기 힘들다. Figure 7은 $[P]:[V]=50:50$:



(a)



(b)

Figure 6. Electron micrographs of copolymer crystals formed in the course of heterogeneous polymerization (1.5 hrs(a) and 24 hrs (b)) of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA(V) in acetonitrile at 30°C. $[P]:[V]=10:90$



Figure 7. Electron micrograph of copolymer crystals formed in the course of heterogeneous polymerization (7 days) of L-proline N-carboxy anhydride(P) and L-valine NCA(V) in acetonitrile at 30°C. $[P]:[V]=50:50$

50인 중합系에서 얻은 중합後期(1週日間)의 물포로지인데 L-proline이 大部分이므로 poly-L-proline의 물포로지에 가까우며 L-valine을 나타내는 약간의 리본狀이 末端에 存在함을 볼 수 있다.

인 용 문 헌

- 1) T. Komoto, T. Akaishi, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **154**, 151(1972).
- 2) T. Komoto, K. Y. Kim, Y. Minoshima, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **168**, 261 (1973).
- 3) T. Komoto, K. Y. Kim, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **175**, 283 (1974).
- 4) E. R. Blout: "Polyamino acids, Polypeptides and Proteins", p. 275, M. A. Stahman Ed., Univ. Wisconsin Press (1962).
- 5) W. Traub and U. Shmueli, "Aspect of Protein Structure", p. 81, G. N. Ramachandran Ed., Academic, New York, (1963).
- 6) P. M. Cowan and S. Mc Gavin, *Nature*, **176**, 501 (1955).
- 7) K. Y. Kim, T. Komoto, R. Katakai, M. Oya and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **176**, 373 (1975).
- 8) T. Komoto, M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **135**, 145 (1970).
- 9) E. R. Blout and G. D. Fasman, "Recent Advan. Gelatin Glue Res., *Pro. Conf. Univ. Cambridge*, **1**, 122 (1957).
- 10) F. Gornick, L. Manderkern and D. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2549 (1964).
- 11) K. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **1**, 277 (1977).
- 12) K. Y. Kim, T. Komoto and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **178**, 2089 (1977).