

Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ 結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成

(広島大院先進理工¹・宇部高専²・広島大キラルノット超物質拠点³・広島大キラル国際研究拠点⁴・広島大先進セ⁵・東北大多元研⁶・北大電子研⁷・JST さきがけ⁸) ○長友 里央菜¹・伊藤 みづき¹・眞邊 潤¹・加藤 智佐都¹・藤林 将²・井上 克也^{1,3,4,5}・芥川 智行⁶・高橋 仁徳⁷・中村 貴義⁷・西原 禎文^{1,4,5,8}
 Amino acid into Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ crystal and peptide formation in the crystal. (¹Grad. Sch, Adv. Sci. Eng. Hiroshima Univ., ²NIT, Ube College, ³SKCM²; ⁴CResCent, ⁵IAMR, Hiroshima Univ., ⁶IMRAM, Tohoku Univ., ⁷RIES, Hokkaido Univ., ⁸PRESTO, JST) ○Riona Nagatomo,¹ Mizuki Ito,¹ Jun Manabe,¹ Chisato Kato,¹ Masaru Fujibayashi,⁴ Katsuya Inoue,^{1,2,3,5} Tomoyuki Akutagawa,⁶ Kiyonori Takahashi,⁷ Takayoshi Nakamura,⁷ Sadafumi Nishihara^{1,3,5,8}

Peptides are constructed by formation of peptide bonds between amino acids. However, it is difficult to synthesize unbranched peptides by selectively reacts one of the end of the chain. In order to solve this chemical problem, we aimed to introduce amino acids into a crystal and synthesize straight-chain amino acid peptides in the crystal. We focused on Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄, which can exchange cations within the crystal while maintaining its crystalline state.^{1,2} In this work, we introduced L-lysine into the crystals by solid-state ion exchange and performed polymerization reaction in the crystals. As a result, we synthesized dimer and trimer of L-lysine. (fig.1)

Keywords : Ion channel; Supramolecular cation; Amino acid; Solid state ion exchange; Peptide

アミノ酸は分子内のアミノ基とカルボキシル基が互いに結合することでペプチドを構築する。しかし、特定の箇所の官能基を選択的に反応させ、枝分かれの無いペプチドを合成することは困難である。本研究ではチャネル構造を有する結晶内にアミノ酸を取り込み、結晶内で重合反応を進行させることで直鎖ペプチドの合成を目指した。アミノ酸を導入する結晶として当研究室で開発した固相イオン交換材料、Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**Li 塩**)に着目した¹⁾。**Li 塩**は結晶状態を維持したまま結晶内のカチオンを交換できる、固相イオン交換機能を有している²⁾。

L-リシン塩酸塩水溶液に **Li 塩**を浸し、イオン交換を試みた。イオン交換後の結晶における ⁷Li-NMR、質量分析などの結果、イオン交換によってチャネル構造内の Li⁺をリシンへ交換することに成功した。さらに、イオン交換後の結晶を 465 K で加熱し、脱水縮合によるペプチド結合形成を試みた。加熱後の結晶について質量分析の結果、ダイマーやトリマーにあたるピークを検出し、結晶内でのペプチド合成を達成した (図 1)。当日は、イオン交換の進行、及び結晶内でのペプチド形成について議論する。

1) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 7130-7137.

2) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 4169-4172.

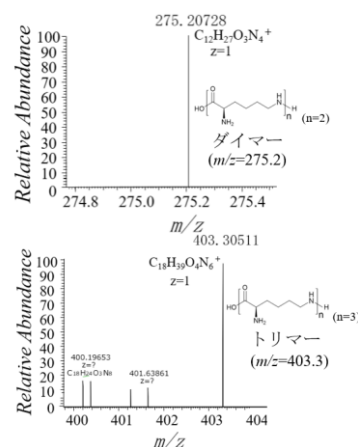


図 1. ESI-MS 測定