

金属配位を利用した螺旋状 β シート構造の精密構築

(東大院工¹・東京科学大 化生研²・JST さきがけ³・東大 UTIAS⁴・分子研⁵)

○恒川 英介¹・澤田 知久^{2,3}・藤田 誠^{1,4,5}

Precise construction of helical β -sheet structures by metal coordination (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Lab. for Chem. & Life Sci, Science Tokyo*, ³*JST PRESTO*, ⁴*UTIAS, The University of Tokyo*, ⁵*IMS*) ○Eisuke Tsunekawa,¹ Tomohisa Sawada,^{2,3} Makoto Fujita^{1,4,5}

Single-layered β -sheets likely form nanoscale helical assemblies confirmed by AFM or TEM, though their crystallographic observations remain scarce due to the structural disorder of β -sheets. In this work, we achieved precise construction of β -sheet helical assemblies as single crystal structures, by complexation of pentapeptides with a D/L pair of coordinating side chains and silver ions. Crystal structure obtained from silver ions and peptide **1**, with Et and ⁱPr groups introduced to the N- and C-terminal side chains (R^1 , R^2), respectively, showed 10.4 nm-pitched helices (right-handed) of metal-cross-linked β -sheets. In the case of **2**, with (R^1 , R^2) = (ⁱPr, ⁱPr), it formed the same right-handed helix, which further assembled to a duplex. In addition, **3**, with (R^1 , R^2) = ((*R*)-2-hydroxyethyl, ⁱBu), formed a left-handed helix with a helical pitch of 5.2 nm.

Keywords : Peptide; Helix; β -sheet; Self-assembly; Metal-coordination

単層の β シート構造は、しばしばナノスケールのらせん状集合構造をとることが、AFM や TEM によって観測されるが、その構造多様性のために単結晶構造解析された例はほとんどない。本研究では、D/L 体の配位性側鎖を一つずつ持つペントペプチドが、銀イオンとの錯形成により、らせん状の β シート構造へ結晶化することを見出した。N および C 末端残基の側鎖 (R^1 , R^2) がそれぞれ Et, ⁱPr 基のペプチド **1** と銀イオンから得られた結晶構造は、配位架橋された単層の β シートが 10.4 nm のピッチの長周期らせん構造（右巻き）をとっていた。 $(R^1, R^2) = (^i\text{Pr}, ^i\text{Pr})$ の **2** の場合は、同じ右巻きのらせんがさらに会合し、二重らせん構造となった。さらに、 $(R^1, R^2) = ((R)\text{-2-hydroxyethyl}, ^i\text{Bu})$ の **3** からは 5.2 nm のピッチの左巻きのらせん構造が観測された。

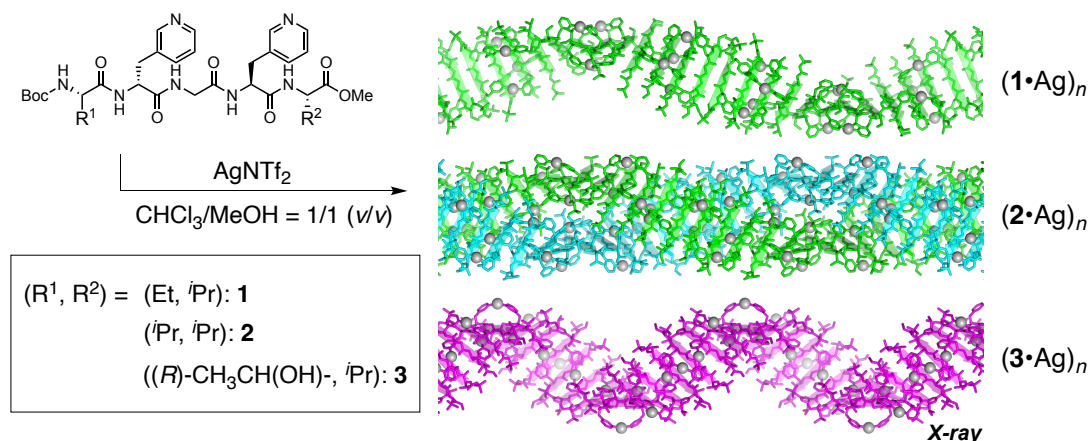


図. ペントペプチド **1-3** と各 β シートらせんの結晶構造。