

銅イオンを利用した巨大ペプチドカプセル構造のフォールディング集合

(東大院工¹・東工大・化生研²・JST さきがけ³・分子研⁴) ○小熊 蒼汰¹・猪俣 祐貴¹・澤田 知久^{2,3}・藤田 誠^{1,4}

Folding and assembly of giant Cu-based peptide capsular frameworks (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, ³*JST PRESTO*, ⁴*IMS*) ○Sota Oguma,¹ Yuuki Inomata,¹ Tomohisa Sawada,^{2,3} Makoto Fujita^{1,4}

In this study, we investigated the construction of Cu-based molecular capsules for creating artificial metalloenzymes. To explore new structures, we introduced a coordinating side chain into pentapeptide ligand **1**, which gave a capsular structure through complexation with Ag ions.^[1] First, we found ligand **2**, having a pyridyl side chain at the fourth residue (hereafter, Z residue), formed an $M_{10}L_8$ complex (M: metal ion, L: peptide ligand) after complexation with Cu(II) ions (Fig. 1a). In the case of an alkynyl group at the Z residue (ligand **3**), an $M_{15}L_{12}$ complex was obtained (Fig. 1b). Furthermore, ligand **4**, whose side chain length was modified from **3**, formed a giant $M_{60}L_{60}$ capsular framework (outer diameter: 6.3 nm) through complexation with Cu(I) ions (Fig. 1c). Thus, we have successfully constructed a series of Cu-based peptide capsules by the metal-induced folding-and-assembly strategy.

Keywords: Peptide; self-assembly; peptide; capsule; copper ion; side chain modification

本研究では、人工金属酵素の構築を目指し、銅イオンを骨格にもつ分子カプセルの構築を検討した。これまでに銀イオンとの錯形成によってカプセル構造を与えたペタペプチド配位子^[1]へ配位性側鎖を導入し構造探索を行った。まず、4 残基目 (Z 残基とする) にピリジル基側鎖を有する配位子**2**は、Cu(II)イオンとの錯形成により、 $M_{10}L_8$ 組成 (M: 金属、L: ペプチド) の集合構造を形成した(図 1 a)。次に、Z にアルキニル基を導入した配位子**3**の場合には、 $M_{15}L_{12}$ 組成の集合構造が形成した(図 1 b)。さらに**3**の側鎖の長さを変更した配位子**4**の場合には、Cu(I)イオンとの錯形成により、 $M_{60}L_{60}$ 組成の巨大ペプチドカプセル錯体 (外径 6.3 nm) が生成することを見出した(図 1 c)。以上、本研究では、銅イオンと短いペプチドのフォールディング集合を用いてペプチドカプセル錯体群の構築に成功した。

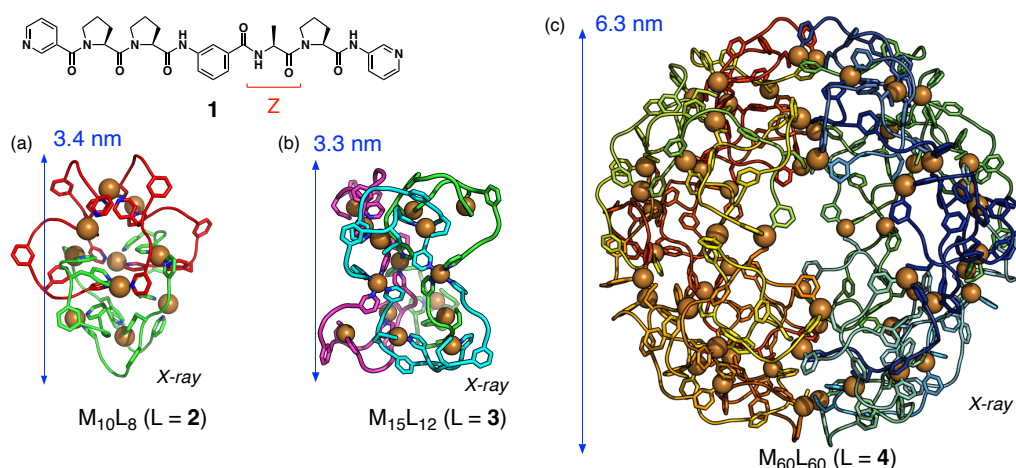


図 1 ペプチド配位子 **1** の構造式と各カプセル錯体の単結晶構造。

[1] *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5687.