

チロシン側鎖の改変による絡まりペプチド錯体の構造制御

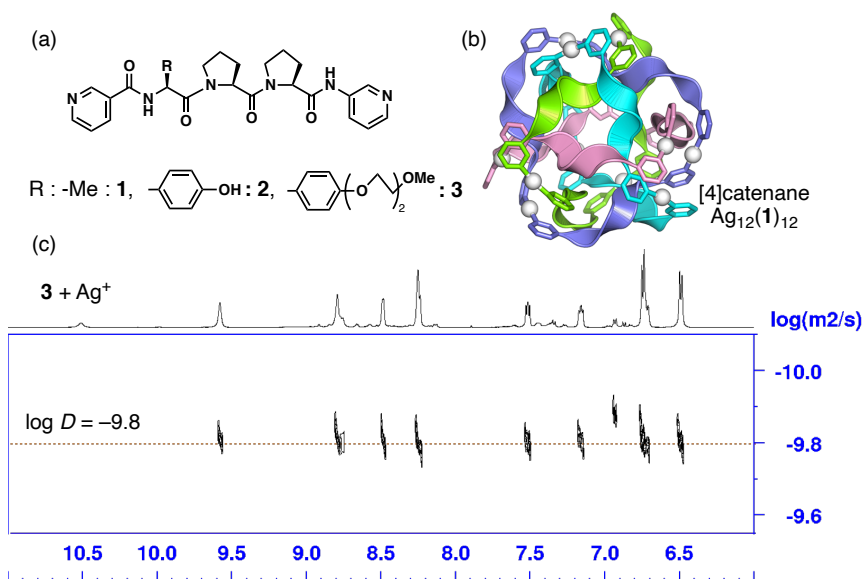
(東大院工¹・JST さきがけ²・分子研³) ○中川 崇弘¹・早川 寛博¹・澤田 知久^{1,2}・藤田 誠^{1,3}

Structural control of entangled peptide complexes via modification of a tyrosine side chain (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*JST PRESTO*, ³*IMS*) ○Takahiro Nakagawa,¹ Akihiro Hayakawa,¹ Tomohisa Sawada,^{1,2} Makoto Fujita^{1,3}

A tetrahedral [4]catenane Ag₁₂(**1**)₁₂ complex can be constructed by folding and assembly of tripeptide ligand **1** of the APP sequence (A: alanine, P: proline) and silver ions.¹⁾ In this work, we attempted to expand the [4]catenane structure by making the alanine side chain more bulky and changing the peptide conformation. We synthesized ligand **2** of the YPP sequence (Y: tyrosine) and examined its complexation with silver ions. ¹H DOSY NMR measurement showed log *D* = −9.5 (*D*: diffusion constant), which confirmed the formation of an assembled structure as large as the [4]catenane. Moreover, ligand **3** with diethylene glycol modification on the tyrosine hydroxyl group showed log *D* = −9.8, which revealed the formation of larger assembled structure.

keywords : Self-assembly; Peptide; Catenane; Topology; Chemical modification

APP 配列 (A : アラニン、P : プロリン) のトリペプチド配位子 **1** は銀イオンとのフォールディング集合により、四面体型[4]カテナン Ag₁₂(**1**)₁₂ を構築できる¹⁾。本研究では、アラニン側鎖をかさ高くすることで、ペプチド配座の変化による[4]カテナン構造の拡張を試みた。YPP 配列 (Y : チロシン) の配位子 **2** を合成し、銀イオンとの錯形成を検証したところ、¹H DOSY NMR 測定により、log *D* = −9.5 (*D*: 拡散係数) が観測され、[4]カテナンと同サイズの集合構造の生成が確認された。さらに、チロシン水酸基のジエチレングリコール修飾を施した配位子 **3** を用いた場合には、log *D* = −9.8 が観測され、さらに巨大な集合構造の生成が明らかとなった。



1) T. Sawada, A. Saito, K. Tamiya, K. Shimokawa, Y. Hisada, M. Fujita, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 921.