

X線構造解析および偏光ラマン分光法による テトラペプチド結晶構造の温度依存性評価

Temperature-dependent Structural Changes of Tetrapeptide Crystal Characterized by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy

東工大¹ ○(M2)茂田井 和紀¹, 大津博義¹, 河野正規¹, 早水裕平¹

Tokyo Tech.¹, ○Kazunori Motai¹, Ohtsu Hiroyoshi¹, Masaki Kawano¹, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: motai.k.aa@m.titech.ac.jp

【研究の背景】 生体中で様々な機能を発現しているタンパク質のエレクトロニクス応用が近年研究されている。中でも小さいタンパク質であるペプチドは、そのシンプルな構造と高い分子設計の自由度から、新規機能創発の候補として注目されている新規材料である。これまで構造の最小単位であるジペプチドを用いた材料応用が試されてきた[1]。さらに近年はトリペプチドを用いた分子アクチュエーター等も報告されており、残基数を増やすことで材料設計の幅が広がることが報告されている[2]。材料としての特性を評価する際、その結晶の熱に対する構造変化を調べることは、材料の熱的構造安定性や結晶内の分子間相互作用に関する情報を得るうえで必要不可欠である。しかし一般に残基数を増やすほどペプチド結晶構造は複雑になり、構造の温度依存性の評価は困難になると考えられる。

【研究の目的】 そこで本研究では疎水性アミノ酸のフェニルアラニン (F) と親水性アミノ酸のグルタミン酸 (E) の繰り返し構造を有する FEFE テトラペプチドを設計した。このペプチドは両親媒性の側鎖を持ち、側鎖間の相互作用によって秩序構造を形成することが期待される。この結晶構造の変化を、分子レベルで構造変化を調べることができる X 線回折 (XRD) と偏光ラマン分光法を組み合わせることで、テトラペプチドが温度に対してどのような構造変化を起こすかを調べた。

【実験結果】 温度可変単結晶 X 線構造解析の結果、設計したテトラペプチドが分子間の水素結合から秩序構造を形成することが明らかになった(図.1a)。また、アミド結合間の水素結合の方向と一致する a 軸の格子定数が温度に対して線形に変化することが分かった(図.1b)。また、温度可変のラマンスペクトル測定の結果、Amide I や Amide A などの水素結合に関与するピークが、昇温に対してブルーシフトすることが明らかになった(図.1c)。

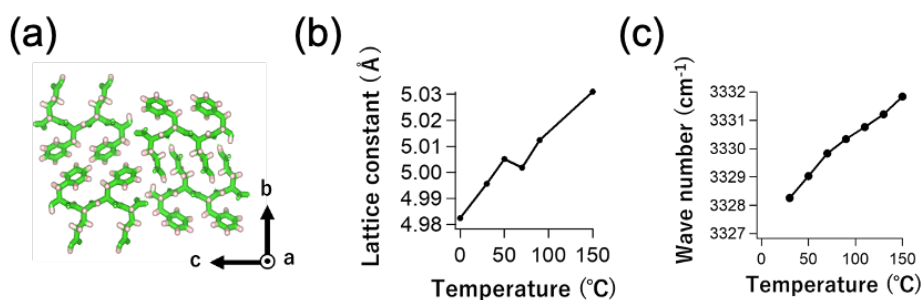


Fig. 1 (a) Schematic of crystal structure in the unit cell, (b) Temperature dependence of lattice constant in the a axis, and (c) Raman peak position of amide A band vs temperature.

[1] Tao, Kai, et al. Science 358.6365 (2017).

[2] Piotrowska, Roxana, et al. Nature Materials (2020): 1-7.