

論文内容の要旨

題目： 自己集合性中空錯体の孤立ナノ空間内におけるペプチドの認識

田代省平(たしろ しょうへい)

本論文は、生体関連分子として近年着目されているペプチドの認識について、新規な方法論を探索したものである。理想的なペプチド認識の例として、生体内のタンパク質表面による認識が挙げられるが、その例に倣い、水中で大きな疎水ポケットを提供することを考えた。すなわち、ナノメートルサイズの中空構造を有する自己集合性中空錯体をペプチドレセプターとして用いることにより、水中において優れたペプチド認識能を見いだすことに成功した。さらに、種々の形状を有する錯体を用いることにより、様々なペプチド鎖の選択的認識や、2次構造の制御を達成した。正八面体型かご状錯体を用いた場合には、Trp-Trp-Ala 配列からなるトリペプチドが類似配列中でも極めて選択的に認識されることを示した。一方、ポルフィリン骨格を有するプリズム錯体では Tyr-Tyr-Ala 配列を選択的かつ非常に強く認識することに成功した。さらに同錯体では、疎水空孔内に結合した Ala-Ala-Ala 配列が β ターン構造を形成していることを見いだしている。一方、ボウル型錯体では9残基からなるオリゴペプチド鎖を認識することが可能であり、さらに取り込まれたペプチド鎖は本来不安定な α -ヘリックス構造が安定化されることが明らかとなった。また本論文では動的ペプチドレセプターの設計を目指し、チューブ状錯体におけるゲスト分子の動的挙動、およびレセプターの動的自己集合に関して検討を行った。以上のように、自己集合性中空錯体が極めて優れたペプチドレセプターとして作用しうることを本論文では明らかにするとともに、水中で大きな疎水空間を提供するというアプローチが有効なペプチド認識の方法論であるということを示すことができた。

原著論文：

1. "Selective Recognition of Trp- and Tyr-rich Oligopeptides by Self-assembled Coordination Hosts" **S. Tashiro**, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accepted*. (Chapter 2, Full Paper)
2. "Peptide Recognition: Encapsulation and α -Helical Folding of a Nine-Residue Peptide within a Hydrophobic Dimeric Capsule of a Bowl-Shaped Host" **S. Tashiro**, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Chem. Euro. J.*, **2006**, *in press*. (Chapter 5, Full Paper)
3. "Folding a de novo Designed Peptide into α -Helix through Hydrophobic Binding by a Bowl-Shaped Host" **S. Tashiro**, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 241. (Chapter 4, Letter)
4. "Sequence-Selective Recognition of Peptides within the Single Binding Pocket of a Self-Assembled Coordination Cage" **S. Tashiro**, M. Tominaga, M. Kawano, B. Therrien, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4546. (Chapter 2, Letter)
5. "Pd(II)-Directed Dynamic Assembly of a Dodecapyridine Ligand into End-Capped and Open Tubes: The Importance of Kinetic Control in Self-Assembly" **S. Tashiro**, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3267. (Chapter 8, Letter)
6. "Spectroscopic and Crystallographic Studies on the Stability of Self-assembled Coordination Nanotubes" M. Aoyagi, **S. Tashiro**, M. Tominaga, B. Kumar, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **2002**, 2036. (Chapter 7, Letter)
7. "Dynamic Aspects in Host-Guest Complexation by Coordination Nanotubes" M. Tominaga, **S. Tashiro**, M. Aoyagi, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **2002**, 2038. (Chapter 7, Letter)