

平成26年度 トピックス

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果

超高磁場下超高速試料回転固体¹H NMRによる

家蚕絹の繊維化後構造、Silk IIの構造解析(S-14-MS-0004)

A東京農工大学 B分子科学研究所,

朝倉哲郎^{A,B}、奥下慶子^A、西村勝之^B

【目的】

蚕やクモ(クモの糸もシルクである)は、体内(絹糸腺)に蓄えられたシルクの水溶液から、常温・常圧の下、短時間のうちに極めて強く、かつ、タフな繊維を生産する。我々は環境を意識した新しい繊維の開発にあたって、蚕による絹の巧みな繊維化の機構を徹底的に解明し、それを見習うことも大切であろう。

そのためには、まずは絹の繊維化前後の構造がどのようになっているかを、精密かつ正確に知ることが必要である。

家蚕絹の繊維化前の固体構造はSilk Iと呼ばれるが、我々は、既に繰り返しのβターン構造であることを報告してきた。一方、家蚕絹の繊維化後の構造、Silk IIは、Marsh, Paulingらによって逆平行βシート構造が提案され、生化学の教科書に必ずと言ってよいほど掲載されてきた。しかしながら、その後、本構造は、より不均一な構造であることが多くの研究者により指摘されてきた。実際、我々の家蚕絹繊維の固体¹³C NMRのメチルピーク(Fig.1)は、不均一な構造であることを示していた。

そこで、本研究では、Silk I構造の解明に威力を発揮した超高速固体NMRプローブと分子研の超高磁場NMR装置の組み合わせによる固体¹H NMRの手法を用い、さらに高精度化学シフト計算を組み合わせ、家蚕絹繊維のSilk II構造の決定を行った。特に、未解明であった家蚕絹繊維の結晶領域、AとBについて、原子座標レベルでの構造決定を行った。

【成果】

GlyとAlaの交互共重合体が家蚕絹繊維結晶部のモデルとなることを実証し、Silk II構造を有するモデルペプチド(AG)₁₅について、分子研の920MHz超高磁場NMRを用い、70kHzの超高速MAS下で固体¹H DQ-MASNMRスペクトルを測定した(Fig.2)。スペクトルの帰属を完了後、¹H核間の原子間距離情報の取得を行った。特に、βシート構造では、分子間の距離情報の取得が重要であるが、¹H核は、化合物骨格の外側に位置するので、その目的を達成することができる。今後、この固体¹HDQ-MASNMRは、NMRの不得意な分子間構造決定の分野での有力な構造解析手法となろう。

その結果、Marsh, Paulingらの構造モデルは、元来、均一な構造であることから問題があったが、さらに、その均一な構造自身も否定された。すなわち、平行に配置された分子間のGly残基のHα同志が、このモデルでは近いことが予測されるが、実測データでは離れていることをFig.2のスペクトルとさらに部分重水素化された試料のスペクトルから実証した。

さらに、実測の¹H化学シフトを決定し、高精度化学シフト計算と組み合わせて、最終的に、家蚕絹繊維の結晶領域、AとBについて、原子座標レベルでの構造決定を行うことができた。

これらの成果は、Silk I構造の結果と合わせて、アメリカ化学会誌、Macromoleculesの表紙を飾ることとなった。

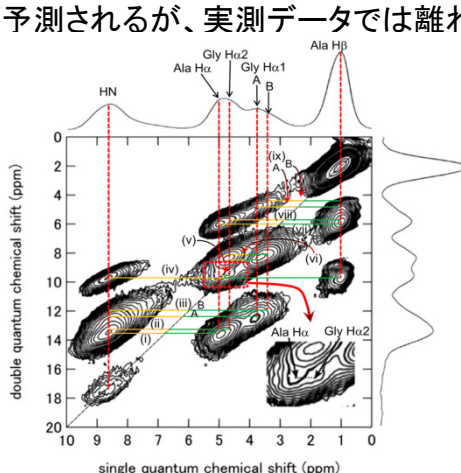


Fig.2 Silk II構造を有する(AG)₁₅の固体¹H DQ-MAS NMRスペクトル

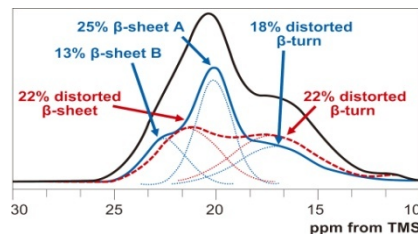


Fig.1 家蚕絹繊維の固体¹³C NMRスペクトル(アラニンのメチル域を拡大)

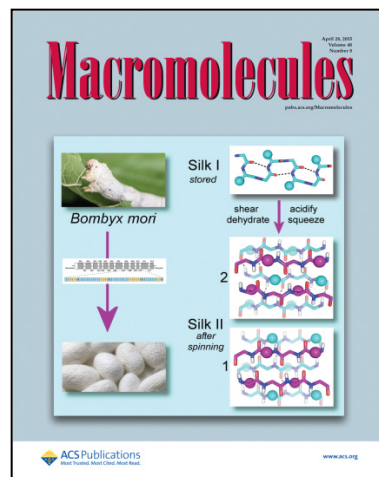


Fig.3 2015年4月28日号のMacromoleculesの表紙を飾ったSilk IとSilk IIの構造