

植物体内におけるエチレン生合成機構に関する理論的研究 2

～ 1-アミノシクロプロパン-1-カルボン酸の水和クラスター ～

(立教大理・分子研)

○伊藤三香・李秀栄・常盤広明

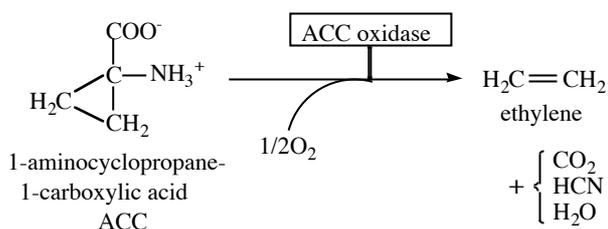
【序】エチレンは石油化学工業製品の原料としてありふれた物質であるが、植物体内では植物の成長や発展などの多くの生理現象を調整する気体の植物ホルモンとして重要な役割を果たすことが知られている。エチレンは、他の植物ホルモンとは異なり、単純な構造である上に、気体として大気中にも微量存在している。また、我々の生命活動にとって不可欠な酸素分子と同様に、8電子-8電子の対称的な等電化合物であるが、植物ホルモンとして働く点でも大変興味深い。

植物体内におけるエチレン生合成経路については多くの実験が報告されており、メチオニンを出発物質として、アミノ酸の一種である中間体1-アミノシクロプロパン-1-カルボン酸(1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid ; ACC)を経由する経路が知られている。その最終段階では、ACCのシクロ環がACCオキシダーゼの触媒作用により酸化的に分解し、エチレンが生成すると考えられている。(Scheme 1)[1] しかし、エチレン放出へと至るACCからの電子移動やアミノ水素・プロトン移動、そして、それらに対する溶媒効果の詳細については十分明らかにはされていない。

我々は、エチレン生合成機構の理論的な解明を目標として、その前駆体であるACCに着目し、すでに、 $[\text{ACC}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n=1-6$)クラスターに関する理論的な解析を行い、ACCの構造と安定性がクラスターサイズに依存することを明らかにした。[2]

本研究では、水溶液中のACCのプロトン移動およびエチレン脱離の反応機構を理論的に解明するために、(i) $[\text{ACC}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n=1-8$)クラスターに関する解析を行い、第一水和圏に対応するACCの水和クラスターモデルの決定を試みた。さらに、このクラスターモデルを用いて、(ii) ACCの平衡構造間のプロトン移動機構 (neutral-zwitterion 遷移) を解析した。最後に、(i)(ii)より(iii)ACCからのエチレン生合成機構の理論的解析における溶媒水分子の役割を検討した。

【方法】実際の計算では、波動関数に密度汎関数法(B3LYP 法)を用い、基底関数にPople らの 6-31G*を使用した。また、生体内の環境に対応する水溶液中の ACC を取り扱うために、水和クラスターモデルと連続誘電体モデル(SCRF Method, Onsager Model)を用いて水の溶媒効果を考慮した。計算プログラムには GAUSSIAN98 を使用した。



Scheme 1. Biosynthetic pathway for ethylene [1]

【結果】

(i) ACC の構造と安定性

局所的な溶質-水分子間相互作用を取り込むために、 $[\text{ACC}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n=1-8$)クラスターの構造と安定性に対するクラスターサイズ依存性を理論的に解析した。その結果、zwitterion 型

の ACC の十分な安定化には、少なくとも 6 分子の水が必要であり、 $\text{ACC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ クラスタは、第一水和圏に対応する ACC の水和クラスターモデルとして適切であることが判明した。

さらに、水のバルクとしての溶媒効果を取り入れるため、 $\text{ACC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ クラスタ全体を Onsager Model に取り込んで理論計算を行った結果、水溶液中の ACC の neutral form と zwitterionic form に関するギブスの自由エネルギー差と平衡定数に対して、すでに報告されているグリシンに対する値と同様な理論値を得ることができた。(Table 1)

(ii) ACC の平衡構造間のプロトン移動機構

$\text{ACC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ クラスタに対する Onsager Model を用いた計算から、アミノ基とカルボキシル基間で直接プロトンが移動する Direct 機構と、水分子を介した協奏的なダブルプロトン移動による Indirect 機構 (water-assisted 機構) の両機構ともプロトン移動障壁が低く、すみやかに進行することが示唆された。(Fig. 1)

(iii) ACC からのエチレン生成機構

本研究における ACC の水和クラスターの解析結果から、水溶液内の ACC 分子には、周囲を取り巻く水分子の積極的な関与があることがわかった。したがって、ACC からのエチレン生成機構の解析においては、プロトンドナーやプロトンアクセプターといった反応体としての水分子の考慮が重要であることが示唆された。

Table 1. Gibbs free energies^a and equilibrium constants between the neutral (N) and zwitterionic (Z) structures of ACC and Gly in aqueous solution^b.

Entry	Temperature	Method	$\Delta G(\text{kcal/mol})$	$K=[Z]/[N]$
Calc. $\text{ACC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$	298K	B3LYP/6-31G*	-9.9	2.0×10^7
Calc. ^[3] $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$	296K	MP2(fc)/6-31+G*	-10.3	4.1×10^7
Exp. ^[4] Gly	298K	—	-7.3	2.4×10^5

^a These values are given relative to neutral structure.

^b Aqueous solution is simulated by the Onsager model.

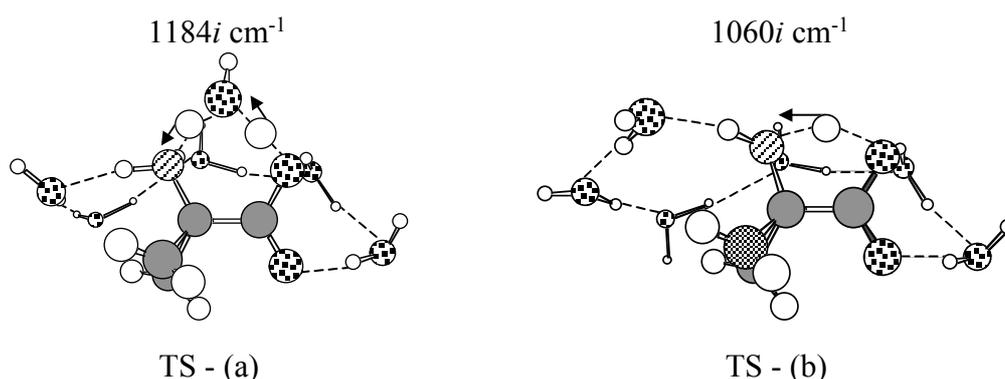


Fig. 1. The transition-state (TS) structures of $\text{ACC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ in aqueous solution, at the indirect (a) and direct (b) proton transfer mechanisms, obtained at the B3LYP/6-31G* level coupled with a self-consistent reaction field (SCRF) represented by the Onsager model.

【参考文献】

- [1] I. G. Dong, J. C. Fernández-Maculet, and S. F. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA 1992, 89, 9789.
- [2] 伊藤三香、原田隆範、常盤広明 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会 (米沢)
- [3] A. Fernández-Ramos, Z. Smedarchina, W. Siebrand and M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9714.
- [4] G. Wada, E. Tamura, M. Okina, and M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 3064.