

## 2P061 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 3

(立教大理<sup>a</sup>・分子研<sup>b</sup>) ○伊藤三香<sup>a</sup>, 李秀榮<sup>b</sup>, 常盤広明<sup>a</sup>

### 【序】

植物ホルモンの一つであるエチレンは、植物の成長や発展において重要な役割を果たすことが知られている。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オキシダーゼの触媒作用による中間体ACCアミンラジカルの生成反応に伴い、分子内のシクロプロパン環が分解し、エチレンが生成すると考えられている。(Scheme 1)<sup>1</sup>

シクロプロパンの生成反応については、Simmons-Smith reactionとして知られ、古くから実験的に利用されている。また、近年では、Simmons-Smith reactionにおけるルイス酸の触媒作用に注目が高まり、その反応機構が理論的に研究されており、最近、これまでの実験的研究報告とは異なるfive-centered migrationが有効な機構として分子論的に提案されている。<sup>2</sup>

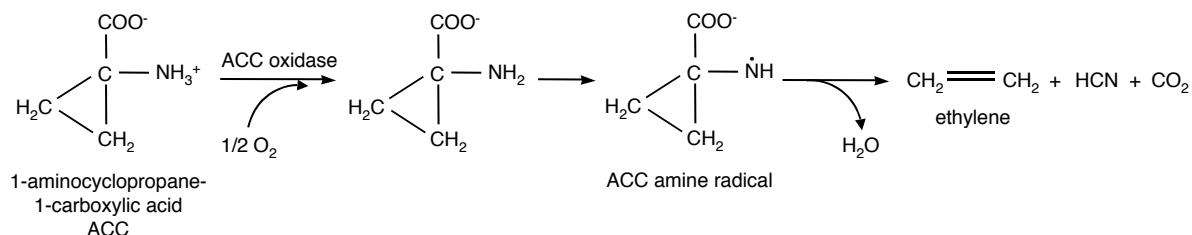
一方、この逆反応であるシクロプロパンの開環反応、すなわちエチレン生成反応機構についての分子論的解明は未だになされておらず、エチレン放出へと至るACCからの電子移動やアミノ水素・プロトン移動、そして、それらに対する溶媒効果の詳細については十分明らかにはされていない。そこで、本研究では、エチレン生合成機構に関する分子・電子レベルの知見を得るために、計算化学的手法をもちいたアプローチを試みた。

我々は、これまでに、エチレンの前駆体であるACCに着目し、[ACC(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>](n=1-8)クラスターに関する理論的な解析を行い、ACCの平衡構造の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。また、この結果から、第一水和圏の溶媒効果の取り込みに最適なクラスターモデル[ACC(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]を決定した。さらに、このクラスターモデルを用いて、ACCの平衡構造間のプロトン移動機構を解析し、ACCの安定性と反応性は溶媒水分子との相互作用に起因することを明らかにした。<sup>3</sup> したがって、今後のエチレン生合成機構解析においては、この[ACC(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]クラスターを用い、ACCと水分子の相互作用を十分に考慮する。

今回は、エチレン生合成経路の前半、アミノ基側のプロトン移動反応に伴う中間体ACCアミンラジカルの生成反応について報告する。さらに、解析結果から、植物体内反応の活性中心における水の役割を分子論的に検討し、エチレン生合成機構の理論的解明に迫る。

### 【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6-31+G\*\*を使用した。また、連続誘電体モデル(SCRF法)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<sup>1</sup>

## 【結果】

### 1. ACC amine radical

ACC amine radical分子の安定構造はfour-centered formとfive-centered formの二つの構造が得られた。この二つの構造のN 原子上の電子密度 (atomic density) には大きな差は見られなかったが、five-centered formの方がエネルギー的に安定であった。ACCとACC amine radicalの構造を比較した結果、ACCのシクロ環C-C結合距離は3つともほぼ同じ長さであるが、ACC amine radicalではエチレン生成部以外の2つのC-C結合が長く、その結合が弱くなることが明らかになった。

したがって、ACC amine radical を中間体として経る過程によって、シクロ環のring-opening反応が起こり易くなることが明らかにされた。

### 2. Hydrated ACC amine radical

ACC amine radicalの一水和物について解析したところ、二種類のfive-centered formが構造最適化され、ACC amine radical分子内で環状を形成した構造と、水分子を介して二分子間で環状を形成した構造が得られた。

### 3. Conversion of ACC to ACC amine radical

第一水和物の溶媒効果を考慮した $[\text{ACC}(\text{H}_2\text{O})_6]$ クラスターモデルを初期構造に用い、ACCのアミノ基側のプロトン移動によるACC amine radical生成機構を解析した。(Figure 1)

この解析結果から、ACC amine radical生成反応は、ACCのアミノ基からの水分子を介したプロトン移動に起因することが示唆された。

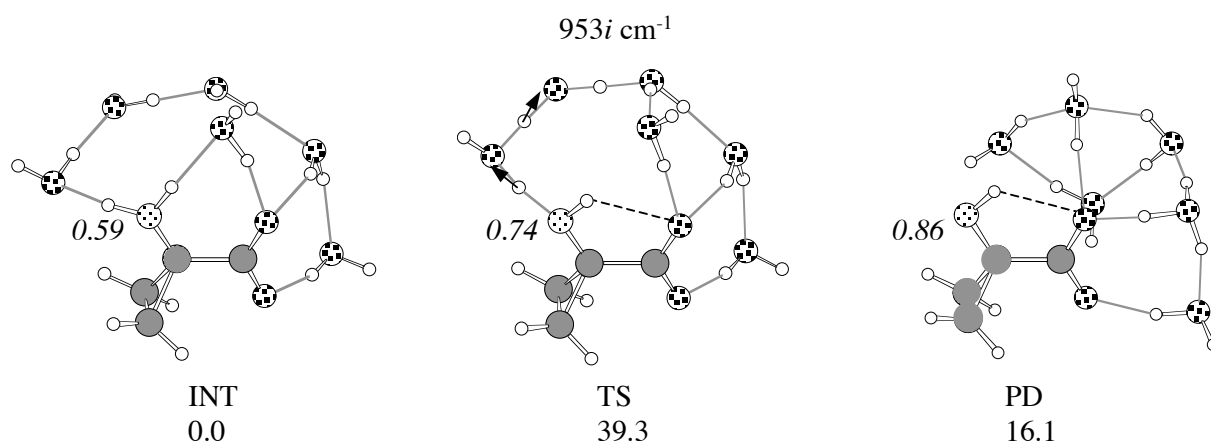


Figure 1. The intermediate (INT), transition-state (TS), and product (PD) of  $\text{ACC} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  clusters in the conversion of ACC to ACC amine radical obtained at the B3LYP/6-31+G\*\* level. The relative stabilities ( $\Delta G$ ) are shown in kJ/mol. The numbers in italic are atomic densities on N atom.

## 【参考文献】

- (1) Rocklin, A. M.; Tierney, D. L.; Kofman, V.; Brunhuber, N. M. W.; Hoffman, B. M.; Christoffersen, R. E.; Reich, N. O.; Lipscomb, J. D.; Que, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 7905–7909.
- (2) Nakamura, M.; Hirai, A.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2341–2350.
- (3) Ito, M.; Re, S.; Tokiwa, H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5417–5423.