

植物がつくるバイオポリマー；ポリイソプレン

梶浦 裕之

『生体高分子と言え？』この質問に皆さんはどう答えるだろう？核酸，タンパク質，脂質，多糖類……。さまざまな答えがあるにも関わらず，天然ゴムを思いついた方はほとんどいないはずだ。一説には紀元前400年頃から利用され，現代社会においても欠かすことができない生体高分子，それが天然ゴムである。ではその天然ゴムの主成分，ご存じだろうか？

天然ゴムは植物が合成するバイオポリマーで，炭素数が5つからなるイソプレン (C₅) が重合したポリイソプレンを主成分とする。ポリイソプレンの構造は大きく分けて2種類，イソプレンユニットが *cis*-，あるいは *trans*-に重合した *cis*-ポリイソプレンと *trans*-ポリイソプレンに大別できる。自然界に存在する天然ゴムはこの中で *cis*-ポリイソプレンを主成分とし，その鎖長は C_{>10,000} を超える。 *cis*-ポリイソプレンを生産する植物種の種類は7500種以上にも及ぶが¹⁾，商業上利用可能な高分子ポリマーを生合成するのは数種に限られ，現在おもに利用されている天然ゴムはパラゴムノキから採取されている。一方， *trans*-のポリイソプレンを合成する樹木はトチュウなど3~4種類しか確認されておらず， *trans*-ポリイソプレンを主成分とする場合，天然ゴムのような柔軟性を示さず硬質なポリマーとなる。このように構造と物性が異なる2種類のポリイソプレンではあるが，これら鎖長伸長反応に関与する酵素は *cis*-，あるいは *trans*-プレニルトランスフェラーゼと総称される。両プレニルトランスフェラーゼに共通するのはアシル基質に対しイソペンテニル二リン酸を連続的に伸長する反応に寄与している点であるが，アミノ酸配列の相同性はほとんどなくタンパク質の立体構造的もまったく異なっている。

cis-ポリイソプレンの生合成経路は近年徐々に解析が進み， *cis*-ポリイソプレン生産植物からも *cis*-プレニルトランスフェラーゼがクローニングされ，機能解析が行われた²⁻⁴⁾。その結果，単独で長鎖の *cis*-ポリイソプレン合成を行う酵素はなく，複数の酵素が関与することで *cis*-ポリイソプレンが生合成されることが示唆された。その一方，生合成経路，及び機能するタンパク質の正体が全く掴めていなかったのが *trans*-プレニルトランスフェラーゼ (TPT) である。

通常TPTとはファルネシル二リン酸 (FPP, C₁₅) を

はじめとする短鎖 *trans*-ポリイソプレンを合成する酵素の総称だが，ここでは長鎖 *trans*-ポリイソプレン合成に関与する酵素のことを指すことにする。 *trans*-ポリイソプレンを合成するTPTの存在を示唆し，大きな影響を与えたのがFPP合成酵素のクローニング⁵⁾，および結晶構造解析である⁶⁾。FPP合成酵素にはイソプレノイド生合成酵素に共通するモチーフ，DDX₂₋₄D配列が二つある。FPP合成酵素の鎖長決定基は詳細に解析され，一つ目のDDX₂₋₄D配列の近傍のアミノ酸側鎖が小さい場合，C₁₅より長い鎖長のポリイソプレンが合成される。この保存配列近傍のアミノ酸の変異が自然の中で起これば，FPP合成酵素はTPTとなり，あらゆる生物種で *trans*-ポリイソプレン合成が可能になるはずである。しかし，実際はそう上手くもいかない。“長い鎖長”とはいうもののその合成産物はC₇₀が最大であり⁷⁾，トチュウで確認されるポリイソプレンに比べはるかに短い。つまり *trans*-ポリイソプレン生産植物由来のTPTにはこれまで同定されていない新規の鎖長決定因子が存在するはずである。その可能性に大きな期待を抱かせる結果が鈴木らによるトチュウのEST解析で示された⁸⁾。トチュウには推定TPTが数種類存在したのである！この酵素の機能同定がTPTと *trans*-ポリイソプレン合成の全容解明につながるの間違いはない。

cis-ポリイソプレン合成には複雑な機構が存在するため，その全容解明にはもう少し時間がかかることが予想される。一方， *cis*-ポリイソプレンに比べ *trans*-ポリイソプレン生合成機構の解析はまだ始まったばかりではあるが，この数年で確実に進展している。今後この両ポリイソプレン生合成の研究がますます伸展していくことを期待したい。

- 1) Priyadarshan: Biology of *Hevea* Rubber (2011).
- 2) Asawatratanakul, K. et al.: *Eur. J. Biochem.*, **270**, 4671 (2003).
- 3) Schmidt, T. et al.: *Plant Mol. Biol. Rep.*, **28**, 277 (2010).
- 4) Post, J. et al.: *Plant Physiol.*, **158**, 1406 (2012).
- 5) Clarke, C. F. et al.: *Mol. Cell. Biol.*, **7**, 3138 (1987).
- 6) Tarshis, L. C. et al.: *Biochemistry*, **33**, 10871 (1994).
- 7) Tarshis, L. C. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**, 15018 (1996).
- 8) Suzuki, N. et al.: *Planta*, **236**, 1405 (2012).