



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Bioorganic Studies on cis-Jasmone and Pyrethrins Biosynthesized via the OPDA Isomerizing Pathway
Author(s)	井上, 史朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第16771号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16771
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99616
Type	doctoral thesis
File Information	INOUE_Shiro_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（農学） 氏 名 井上 史朗

審査担当者	主査	教 授	松浦 英幸
	副査	教 授	橋本 誠
	副査	教 授	崎浜 靖子
	副査	准教授	北岡 直樹
	副査	講 師	重富 顕吾

学位論文題名

Bioorganic Studies on *cis*-Jasmone and Pyrethrins Biosynthesized via the
OPDA Isomerizing Pathway

(OPDA 異性化経路により生合成される *cis*-ジャスモン及びピレスリンに関する生
物有機化学的研究)

本論文は英文 97 頁、図 26、表 6、チャート 15、5 章からなり、参考論文 2 編が
付されている。

α -リノレン酸を出発原料に、酸化酵素の働きを伴い生合成される代謝産物の一群
はオキシリピンと呼称されている。オキシリピンに分類される生理活性物質として
12-oxo-phytodienoic acid (OPDA) が知られ、OPDA の五員環の二重結合が還元され
(OPDA 還元経路)、引続く修飾反応によりジャスモン酸(JA)が生合成れる。一方、
OPDA の五員環の二重結合の異性化、引続く修飾反応により生理活性物質が生合成
される経路も存在し、OPDA 異性化経路と呼称されている。この OPDA 異性化経路は
最近提唱されたもので、その詳細は依然として不明である。我々の生活に身近な香
料であるシス-ジャスモン (CJ)、および殺虫剤として重要なピレスリン類は OPDA
を中間体として生合成されると判明しているが、OPDA 異性化経路を介するかは不
明であった。CJ は香料の他、化粧品、食品添加物など多くの製品を生産する重要な
工業原料である。ピレスリン類は除虫菊（シロバナムシヨケギク、*Tanacetum*
cinerariifolium）が産生する天然殺虫剤であり、ピレスリン類の人類への寄与は
歴史的に長く、除虫菊は中世以来害虫駆除に利用されてきた。現在でも工業的なピ
レスリン生産は、植物の花からの抽出に依存している。本学位論文は、OPDA 異性化
経路の重要性を明らかにするとともに、除虫菊植物内のピレスリン類の内生量を増
加させ、生産性を向上させる基礎的知見の蓄積を試み、その結果をまとめたもので
ある。

1. *iso*-OPDA の合成法確立

本章では、OPDA が異性化を受けたのちの化合物、*iso*-OPDA の合成法を確立するこ
とを目的とし、本研究遂行に必要な他の化合物(重水素標識 4,5-didehydro-MeJA、
3,7-didehydro-MeJA)の合成に応用した。本章で提案される合成戦略は 3 つの主要
プロセスで構成されている。第 1 プロセスでは、ホーナー・ワズワース・エモンズ

反応により $-\text{CH}_2-\text{COOMe}$ 側鎖を伸長した。第二工程では、アルケンのルテニウム触媒による酸化開裂とウィッティヒ反応を組み合わせ、標的化合物のペンテニル単位へ重水素原子を導入した。第三に、シクロペンタノン環の外側メチレン炭素へ二重結合を導入し、その後二重結合を内側メチン炭素へ転移させた。最終的に *iso*-OPDA が出発原料から 10 段階の反応を経て、総収率 9.7% で合成された。この他、確立された合成スキームに従い他の目的化合物の合成が達成された。

2. 植物における CJ 生合成経路の解明

植物における CJ の生合成は、OPDA 還元経路と OPDA 異性化経路の二つの異なる経路を経由すると提唱されているが、依然として議論の余地があった。この曖昧な点を明らかにするため、大量の CJ を蓄積する能力を持つ植物を探索し、重水素標識化合物を用いてその生合成経路を調査した。GC-MS 分析により、シソ科数種の葉に CJ が蓄積することが明らかとなった。最終的に、アップルミント (*Mentha suaveolens*) の葉を用いて実験を行い、重水素標識 3,7-didehydro-MeJA は CJ へ代謝され、標識 MeJA および 4,5-didehydro-MeJA は CJ へ代謝されなかった。この結果は、CJ が生合成される経路が OPDA 還元経路ではなく OPDA 異性化経路であることを明らかにしたもので、学術的にインパクトの大きな発見と判断した。

3. ピレスリン類高含有除虫菊の作出

本章は産業用除虫菊素生産性の改善を目的に実行された。具体的には殺虫成分ピレスリンの内生レベルを上昇させる植物ホルモン及びストレス処理が検討された。摂食や病原体感染などの生物的ストレス信号と考えられるメチレンジャスモン酸 (MeJA) およびサリチル酸メチル処理では、内生ピレスリンレベルの上昇は認められなかった。一方、干ばつや塩害などの非生物的ストレス応答に関連するアブシジン酸 (ABA) 処理では、内生ピレスリンレベルが 3.5 倍に増加することを発見した。さらに、植物における ABA 生合成を刺激することが知られている PEG、NaCl、および EtOH による処理も、内生ピレスリンレベルをそれぞれ 2.2 倍、1.9 倍、1.7 倍増加させた。以上の知見は除虫菊植物内のピレスリン類の内生量を増加させ、生産性を向上させる有用な基礎的知見と言える。

以上、提出の学位論文を執筆するにあたり遂行された研究により、アップルミントが生合成する CJ は OPDA 異性化経路を介して生合成されることが学術的に証明され、OPDA 異性化経路の重要性が明らかとされた。また、除虫菊内のピレスリン類の内生量を増加させる因子の基礎的知見が得られたと判断され、今後の応用が期待されるものである。また、本研究により、OPDA, *iso*-OPDA, 4,5-didehydro-MeJA, 3,7-didehydro-MeJA、および JA に至る生合成中間体の重水素標識化合物の合成法が確立され、他分野への波及効果も大きいと期待された。

よって審査員一同は、井上史朗氏が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。