

cis-ジャスモンとその関連化合物の生合成に関する生物有機化学的研究

応用生物科学専攻 生命分子化学講座 生物有機化学 松井 稜

1. 背景・目的

cis-ジャスモン (CJ) はジャスミン (*Jasminum grandiflorum*) などの花の香気成分であり、香料として利用されている。また、植物の防御応答シグナルや昆虫の性フェロモンとしての生理活性も報告されている。植物における CJ 生合成経路としては、ジャスモン酸 (JA) を経由する経路と *iso*-OPDA を経由する2つの経路が知られている。以前、当研究室において植物病原菌 *Lasiodiplodia theobromae* の培養液から CJ が検出された。これは微生物が CJ を生産する初の例であったため、本研究では、はじめに *L. theobromae* における CJ 生合成経路を解明することを目的とした。

また、シロバナムシヨケギク (別名: 除虫菊, *Tanacetum cinerariifolium*) の殺虫成分の1つであるピレスリンのアルコール部は CJ と構造が類似している。ピレスリンはオクタデカノイド経路によって生合成されることが推定されているが、オクタデカノイド経路の中間体を用いてこれを直接証明した報告はない。本研究では除虫菊を用いて、ピレスリン生合成におけるオクタデカノイド経路の関与を調べた。

2. 方法

植物において報告されている CJ 生合成中間体の重水素標識化合物を合成した。標識化合物を *L. theobromae* 培養液に添加し、さらに2週間培養した。培養液を酢酸エチルで抽出し、抽出物中に含まれる標識 CJ を GC-MS により分析した。

発芽後5週間の除虫菊の葉に、JA 生合成中間体である OPC 6:0 と CJ の重水素標識化合物をラノリンと混和し、塗布した。10日後に採取した葉を凍結破碎した後、エタノールで抽出し、この抽出物中に含まれる標識ピレスリンを LC-MS/MS により分析した。

3. 結果

L. theobromae において、OPC 類の標識化合物は CJ へと代謝されなかった。一方、標識 *iso*-OPDA は CJ への代謝が確認された。さらに、植物では CJ の1位の重水素が保持されるのに対し、*L. theobromae* では1位の重水素が水素に置換される現象が確認された。さらなる検討を行った結果、*iso*-OPDA から CJ へと代謝される過程において、1位の重水素が環境中の水素と交換されることが示された。

除虫菊において、JA 生合成固有の中間体の標識化合物からピレスリン II への代謝は確認されなかった。一方、標識 CJ はピレスリン II への取り込みが確認された。

4. まとめ

植物において CJ は2通りの経路によって生合成されるが、*L. theobromae* においては *iso*-OPDA を介する経路のみが存在することが示唆された。さらに CJ の1位に特異的な水素の交換が確認された。これは菌体内の酵素の働きによるものであると推測されるが、より詳細な検討が必要である。

除虫菊のピレスリン生合成については、CJ が直接の生合成前駆体であることが示唆された。これにより、オクタデカノイド経路がピレスリン生合成に関与するとする以前の報告が支持された。また、除虫菊においては JA 生合成経路ではなく *iso*-OPDA を介した CJ 生合成経路が主要なピレスリン生合成経路であることが示唆された。