

Title	マツハバチの性フェロモンに関する立体化学的研究
Author(s)	菊川, 正
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34953
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	きく 菊	かわ 川	ただし 正
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6935	号
学位授与の日付	昭和60年6月24日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	マツハバチの性フェロモンに関する立体化学的研究		
論文審査委員	(主査)	教授 芝 哲夫	
	(副査)	教授 崎山 文夫 教授 乾 利成 助教授 田井 晰	

論 文 内 容 の 要 旨

マツハバチの性誘引は雌の分泌する強力なフェロモンに支配され、しかも巧妙な性フェロモン系により近縁種の種間識別が厳格に守られている。本論文はこの昆虫のフェロモンの作用機構の解明に関するもので、化学生態学を基にした種間識別機構の解明と、これに必要な光学的に純粋なフェロモン組成物の合成の二つの主題から成っている。

立体化学的に完全には純粋でない3,7-ジメチル-2-ペンタデカノール(1)のアセテートまたはプロピオネートをを用いた野外試験結果より、ハバチの性フェロモンは単一物質ではなく(2S3S7S)-, (2S3R7R)-および(2S3R7S)-1のような特定な立体異性体との混合物から成ることが推定された。

この推定を実証するためには、上記三種の立体異性体が必要不可欠となり、それらの合成を行った。その結果、以下に述べる方法により立体化学的に純粋な上記三種の異性体をうることができた。

1の2位と3位のキラル中心に導かれる中間体(C₅ブロック), (2R3S)-または(2S3S)-2-メチル-3-テトラヒドロピラニルオキシ-1-(トシルオキシ)ブタンは酒石酸で修飾した還元ニッケルの存在下, 2-メチル-3-オキソブタン酸メチルのエナンチオ区別水素化でえられる(2S3S)-または(2R3S)-2-メチル-3-ヒドロキシブタン酸メチルから調製した。

1の7位のキラル中心に導かれる中間体(C₁₂ブロック), (R)-および(S)-1-ブromo-2-メチルウンデカン(は(R)-(+)-プレゴンより導かれるシトロネロ酸から合成した。

立体化学的に純粋な(2S3S7S)-, (2S3R7R)-および(2S3R7S)-1は上記のC₅ブロックとC₁₂ブロックのグリニヤール試薬とのC-C結合反応により合成した。

それぞれのアルコールを常法によりアセテートおよびプロピオネートに導いた。

この立体化学的に純粋なエステルを用いた野外試験の結果、近縁種とされる *Neodiprion serfifer* と *N. banksianae* は (2S3S7S) - と (2S3R7R) - 1 のアセテートの混合比率によって種間の認識を行っていることが明らかとなった。また他種においても (2S3S7S) - 1 のアセテートまたはプロピオネートと (2S3R7R) - または (2S3R7S) - 1 のアセテートまたはプロピオネートとの混合組成物によって種間の認識が行われていることを明らかにした。

このように、このハバチの性フェロモンはジアステレオマーの混合組成物から成り、その比率とアシル残基の相違の両者により種間識別、生殖隔離が厳格に守られていることを解明することができた。

論文の審査結果の要旨

針葉樹の葉を食する膜翅目マツハバチ科昆虫の性フェロモンである 3,7 - ジメチル - 2 - ペンタデカノールには不斉炭素原子が 3 個存在して従来その立体化学的に純粋な化合物を得る適当な合成法がなかった。菊川君は以下に述べる合成法によってはじめて完全に光学的に純粋な (2S3S7S), (2S3R7S) および (2S3R7R) 体のそれぞれのアセテートおよびプロピオネートを合成した。

その合成法は 2 - メチル - 3 - オキシ酪酸メチルエステルの不斉還元続く光学分割によって得られる 4 種のヒドロキシ体の異性体を純粋にとり出し、そのカルボキシル基を水酸基に還元してトシレートに変えたそれぞれの立体異性体にプレゴンより導かれる (R) または (S) - 1 - ブロモ - 3 - メチルウンデカンを Grignard 試薬 - CuI 系を用いて縮合して求むる立体化学的に純粋な 3,7 - ジメチル - 2 - ペンタデカノールに導いた。このように本研究は最新の有機合成法を駆使して従来困難であったフェロモンの立体異性体の合成に成功したものであるが、さらにそれに止まらずその合成物を用いた生態学的研究でも顕著な成果を得たものである。

すなわちこのようにして合成したフェロモンを用いてマツハバチに対する野外実験を実施し、ハバチ間の種の認識と生殖隔離が上記 3,7 - ジメチル - 2 - ペンタデカノールの (2S3S7S) 体と (2S3R7R) 体または (2S3R7S) 体との組み合わせとその混合比によって決定されているという全く新しい事実を発見した。従来幾何異性体の混合物については同様な現象は知られていたが、光学活性性フェロモンのジアステレオマーについてその混合比が種間識別や生殖隔離を支配していることが明らかになったのは初めてである。このような画期的な成果を得たことは性フェロモンの作用機構の研究に大きい刺激を与えるものと思われ、理学博士の学位論文として十分価値ある内容であると認めるものである。