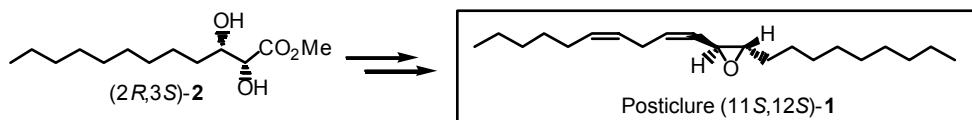


論文審査の結果の要旨

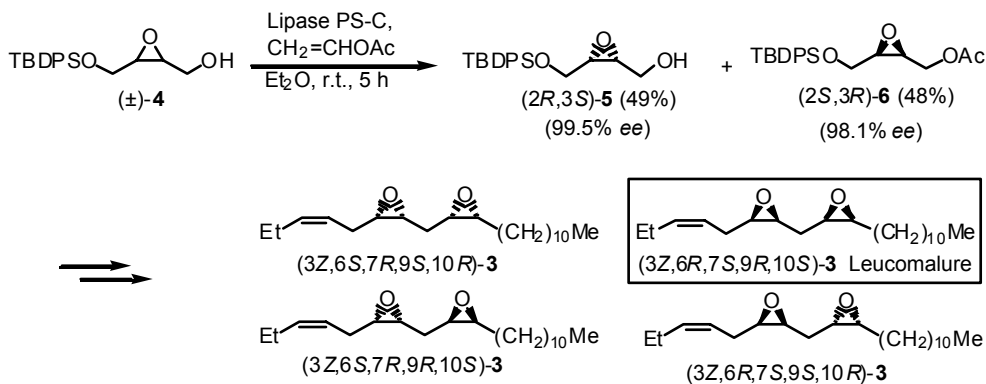
申請者氏名 武藤 進悦

本論文は昆虫フェロモンの合成に関するもので3章よりなる第1編と2章よりなる第2編で構成されている。フェロモンは天然から微量にしか得られず、その活性はもちろん構造も多種多様で、さらに立体異性体がフェロモン活性を阻害する場合などもあるために、昆虫フェロモンを害虫防除に利用する上では、その第一段階として合成による構造決定や構造・活性相関研究が重要である。また、合成フェロモンの実用化のためには、効率的合成法の開発も重要な課題となる。筆者はこの点に着目し、含エポキシドフェロモンやセスキテルペノイドフェロモンの合成を行い、効率的合成法の開発や推定構造の確認、立体化学の確定、立体化学と生物活性の関係の解明などを行った。

まず序論で研究の背景について概説したのち、第1編では含エポキシドフェロモンの合成について述べている。まず第1章で蛾のフェロモンとしてはまれな、トランスエポキシドを有するコシロモンドクガの性フェロモン(1)の効率的かつ高鏡像体純度での合成について述べている。Sharplessの不斉ジヒドロキシ化反応を鍵反応として得た(2*R*,3*S*)-2 (99.5% ee) を利用し、全6段階、収率25%での効率の良い合成を達成した。このものは台湾での野外試験において良好な結果が得られている。

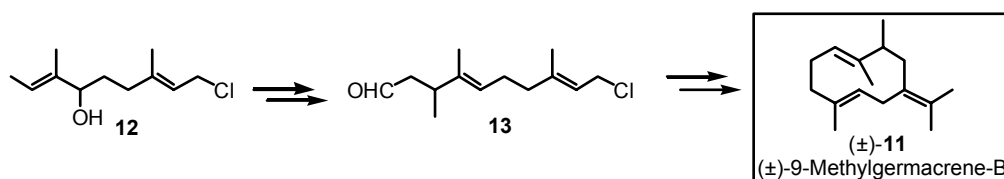
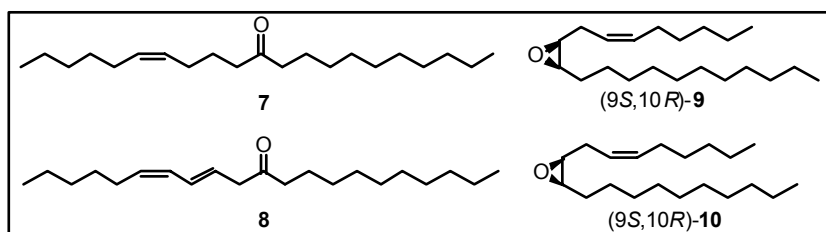


第2章ではヤナギドクガの性フェロモン(3)の合成による絶対立体配置について述べている。この合成では非常に効率の良い光学活性キラルビルディングブロックの合成法(4→5+6)を開発し、それを利用して3の全立体異性体の合成を行なった。合成した4異性体の生物活性試験の結果、(3*Z*,6*R*,7*S*,9*R*,10*S*)-5のみが活性を示したことから天然物の絶対立体配置が決定された。また、他の異性体には顕著な阻害活性がないことも明らかとなった。



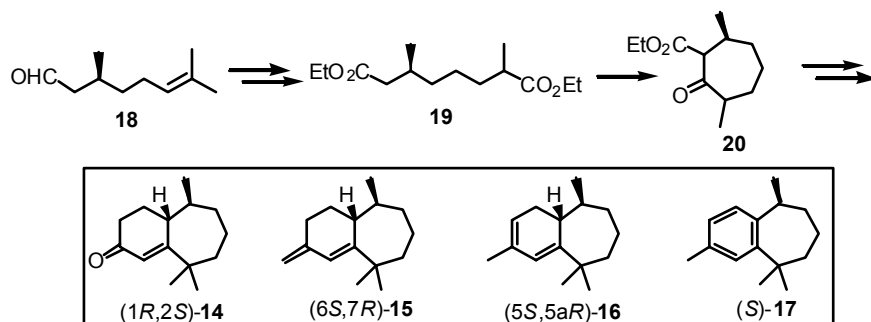
第3章では、ニュージーランドで街路樹などに被害を与えている painted apple moth のフェロモン成分の、構造決定を目的とした合成について述べている。フェロモン成分として7, 8, 9, 10が推定されていたが、それぞれを合成し、天然物との各種スペクトルの比較により構

造を確認した。また、**9, 10**については前章で開発した**9, 10**を利用して両鏡像体を合成した。現在行われている生物活性試験により絶対立体配置が明らかにされることが期待される。



第2編ではセスキテルペノイドフェロモンの合成について述べている。第一章ではリーシュマニア症を媒介するサシチョウバエの性フェロモンの推定構造 **11** の合成について述べている。ゲラニオールから得られる **12** を Claisen 転位により **13** とし、その後の環化反応等により、ラセミ体の **11** を合成した。合成品と天然物の各種スペクトルが一致したことから推定構造が確定した。また、生物活性試験では十分な活性がみられ、ラセミ体でも利用可能であることが判明した。

第2章ではアブラナ科植物の害虫である Flea beetle の集合フェロモン **14, 15, 16, 17** の光学活性体合成について述べている。 (*S*)-シトロネラル(**18**)から得た **19** の Dieckmann 縮合により **20** を調製し、このものから Robinson 成環反応等により (*1R,2S*)-**14** を得た。さらに **14** から (*6S,7R*)-**15**, (*5S,5aR*)-**16**, (*S*)-**17** へと導いた。天然物と合成品の X 線結晶構造解析及び CD スペクトル等の比較の結果、提出構造の絶対立体配置が誤りであることを明らかにした。この結果を受けて、(*R*)-シトロネラルから天然の鏡像体も合成している。



以上、本論文は、3種類の蛾の含エポキシドフェロモンの合成と2種類のセスキテルペノイドフェロモンの合成を行ない、効率的な光学活性エポキシアルコールの合成法を開発するとともに、天然から微量にしか得られないフェロモンの構造解析を有機合成によって行なうことの有用性を示したもので、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。