

専攻	学籍番号	指導教官氏名
申請者氏名	島崎 和子	

論 文 要 旨

論文題目	計算化学の昆虫フェロモンの研究への適用
------	---------------------

(要旨 1,200 字以内)

昆虫は、主に嗅覚を用いた感覚刺激に対する反応として摂食行動や配偶行動を起こすが、最近多くの昆虫がフェロモンと呼ばれる化学物質を分泌して同種間の情報伝達を行なっていることが、生理学的研究から明らかになってきた。特に雌が生産する性フェロモンは極く微量でも雄を誘引することから、有効な害虫駆除剤としての利用が期待される。しかしながら、フェロモン研究には二つの大きな障害がある。一つは化学上の問題で、雌が生産するフェロモンの量が極めて微量であるため、構造決定までに時間を要する点、もう一つは工業上の問題で、フェロモンの構造が複雑でキラル中心が多数あるため、合成による生産に不適な点である。特に後者に関しては、立体異性体がフェロモン活性を阻害することがあるとの報告もあるので、充分なエナンチオマー純度を持った製品が活性発現には要求される。

これらの問題の解決に計算化学は重要な役割をもって寄与することができる。一つはフェロモンの構造決定や配座解析において不足する試料を補足することであり、もう一つは合成可能な新規な類縁体の探索に有効な活性発現構造を同定することである。そこで2種類の生活害虫の性フェロモンについて計算化学を用いた研究を行い、その有効性を検討した。一つはタバコシバンムシの性フェロ

5
10
15
20
22

モン、セリコルニンの絶対立体配置の決定への適用(1)、
もう一つはワモンゴキブリの性フェロモン、ペリプラノン
類とその類縁体の活性発現構造の同定および構造活性相
関の検討への適用(2)である。以下に結果を示す。

(1)鎖状、環状セリコルニンの絶対立体配置は、 χ_{HH} 値
の実測値と、分子力場法での配座解析結果から求められ
る計算値との比較から、それぞれ(4 β^* , 6 β^* , 7 β^*) および
(3 β^* , 5 β^* , 6 β^*)と決定された。この結果から、計算化学的
手法は天然物の立体配置の決定に役立つことが示された。

(2)ペリプラノンB(P-B)とその類縁体について、分子力
場法による配座解析から活性発現環配座が、分子軌道法
による電子状態の検討から活性発現軌道が同定された。
得られた2つの活性発現要素を組み合わせ、有効フロン
ティア指数(Effective Frontier Parameter; $EF_{(s)}^{(w)}$)を考察し生理活
性との相関を求めたところ、良い相関が得られた($R=0.929$)。

次に $EF_{(s)}^{(w)}$ による活性予測の信頼性を検証するため、ペ
リプラノンA(P-A)および類縁体について検討した。P-A
には先に活性発現環配座と同定した環配座と、活性発現
軌道の存在する周辺の形が良く重なる環配座が、同程度
の確率で存在していた。そこでこの2つを活性発現環配
座として、P-Bとその類縁体について、再度 $EF_{(s)}^{(w)}$ と生理
活性との相関を求め直したところ、さらに相関は良くな
った($R=0.969$)。新しく得られた相関式より求めたP-Aおよび
類縁体の活性予測値は、実測値と良く一致した。これは
活性予測の指標としての $EF_{(s)}^{(w)}$ の信頼性を示すものである。