昆虫の性フェロモン

深 海 浩*

Insect Sex Pheromones

Hiroshi FUKAMI*

I. はじめに

ゴキブリ。嫌な昆虫である。われわれの研究室にはワモンゴキブリのメスばかりがたくさん飼育されている。その飼育箱の中へロ紙を数日間放置しておいてから取り出し、別にオスばかり数百匹隔離して飼っている箱の中へ抛り込む。オスにとってはこれが大変なことで、どれもこれもソワソワ落着きを失い、ウロチョロし始め、遂には勇敢なのが1匹飛び出すに至ると、続いてドッとロ紙のところへ押し寄せ、後ずさをしながら翅をあげて、一種独特の交尾姿勢をとる。その状況の一例が 図 1 である。このように、ワモンゴキブリのメスは明かにオス

図 1

を誘引し、興奮させる物質を体外に分泌している。このような物質を性フェロモンと呼んでいる。

フェロモンという概念は 1959 年に提唱され¹⁾、以後

広く使用されることになった。簡単にいえば、生物が体外に分泌して、他の個体の行動や生理に影響を及ぼす物質と定義される。ギリシャ語の *pherein* (to carry) と *horman* (to stimulate) との合成語である。このような意味からすれば、スカンクのブチルメルカプタン、ジャコウネコやジャコウジカのシベトンやムスコンなども 1 種のフェロモンと見られる。現在のところ、昆虫界のフェロモンの研究が、生物学の面でも、化学の面でも最も進んでいるといえる。昆虫界には、性フェロモンばかりでなく、警報や道しるべの役割を果たすフェロモン、攻撃や防禦に使われるフェロモン、あるいは社会性昆虫の社会の秩序維持を司るフェロモン、たとえば、ミツバチの女王物質など、いろいろの物質がいろいろの役割を果たしていることがすでに明かにされている。しかし、これらの中でも一番よく研究されたのが性フェロモンである。その研究の進展過程はすでに多くの総説²⁻⁴⁾ にまとめられているので、ここでは、なるべく重複することを避けながら昆虫の性フェロモンに関する興味ある問題を中心にまとめた。

II. メスの分泌する性フェロモン

昆虫性フェロモンの研究の歴史は古い。ファーブル昆虫記にはオオクジャクガのメスがオスを呼ぶ現象について記載されている。しかし、性フェロモンが化学的研究対象となって物質としての全貌をあらわしたのはカイコガのメスから Bombykol を単離した Butenandt らの研究が最初で、1959 年のことであった⁵⁾。それ以来、種々の昆虫が対象となり、メスの分泌する性フェロモンで化学構造まで決定されたものをまとめたのが 表 1 である。ここにあげられた個々のものについては、今までの総説などで紹介されているので、さらに詳しくは触れないで置く。ただ、表 1 を眺めて気の付くことは、まず

* 京都大学農学部農薬研究施設 ( )

* Pesticide Research Institute, College of Agriculture, Kyoto University ( )

表 1 メスの分泌する昆虫性フェロモン

昆 虫 名	化 学 構 造	供試昆虫数	収量(mg)	文 献
カイコ The silkworm <i>Bombyx mori</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CHCH}^{\text{t}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{OH}(\text{Bombykol})$	50 万	12*	9)
マイマイガ The gypsy moth <i>Porthetria dispar</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}^{\text{c}}-\text{CH}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3(\text{Disparlure})$	7.8 万		10)
ワタアカミムシ The pink ballworm <i>Pectinophora gossypiella</i>	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}^{\text{t}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{OAc}$ (Propylure)	80 万	1.2	11)
イラクサキンウワバ The cabbage looper <i>Tricoplusia ni</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$	2,500	5	12)
ヒメハマキの類 The false codling moth <i>Argyroplote leucotreta</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}^{\text{t}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$			13)
シロナヤガの類 The fall armyworm <i>Spodoptera frugiperda</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$	135 万	0.9	14)
ハマキガの類 The red-banded leaf roller <i>Argyrotaenia velutinana</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OAc}$	4 万	0.2	15)
ナシヒメシシクイ The oriental fruit moth <i>Grapholita molesta</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$			16)
ハマキガの類 The oblique-banded leaf roller <i>Choristoneura rosaceana</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OAc}$	2 万		17)
アワノメイガ The european corn borer <i>Ostrinia nubilalis</i>	"	3,000		18)
ヤガの類 The southern armyworm <i>Prodenia eridania</i>	$\text{CH}_3\text{CH}^{\text{t}}=\text{CHCH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$			19)
スジマダラメイガ The almond moth <i>Cadra cautella</i>	$\text{CH}_3\text{CH}^{\text{t}}=\text{CHCH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$	120 万	6.1	20) 21)
ノシメマダラメイガ The Indian meal moth <i>Plodia interpunctella</i>	"	67 万**	0.5	20)21)22)
スジコナマダラメイガ The Mediterranean flour moth <i>Anagasta kuehniella</i>	"	57 万**	0.8	23)
チャマダラメイガ The tobacco moth <i>Ephestia elutella</i>	"			24)
ヒトリガの類 The tiger moth <i>Homomelina nigricans</i>	$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$			25)
チャコカクモンハマキ The smaller tea tortrix <i>Adoxophyes fasciata</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OAc}$			72)
リンゴコカクモンハマキ The summerfruit tortrix <i>Adoxophyes orana</i>	" "			73)
The grape berry moth <i>Paralobesia viteana</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{\text{c}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OAc}$			26)
ヒメカツオブシムシ The black carpet beetle <i>Attagenus megatoma</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}^{\text{c}}=\text{CHCH}^{\text{t}}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	3 万	15	27)
カツオブシムシの類 The dermestid beetle <i>Trogoderma inclusum</i>	$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{R}$ I: R=CH ₂ OH, II: R=COOCH ₃	25 万	I: 2.5 II: 0.5	28)
コメツキムシの類 The sugar beet wireworm <i>Limoniun californicus</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	18	2	29)

昆 虫 名	化 学 構 造	供試昆虫数	収量(mg)	文 献
コガネムシの類 The grass grub beetle <i>Costelytra zealandica</i>		1,500	0.13	30)
イエバエ The house fly <i>Musca domestica</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$			31)

* 4'-Nitroazobenzene-4-carboxylate として。 ** 雌雄合わせて、雌雄の比は 1:1, c: cis, t: trans.

これまで研究の対象となった性フェロモンはりん翅目昆虫のものが多くことである。しかも、りん翅目昆虫の性フェロモンには、二三の例外はあるにしても、その大半が直鎖不飽和脂肪族アルコールの酢酸エステルである。一方、りん翅目以外の性フェロモンの例は余り多くはないが、いずれも、りん翅目のものと比較して、相当違った化学構造をもっている。極端な例として、ニュージーランドの牧草地域にいるコガネムシの grass grub beetle の性フェロモンが単にフェノールそのものである場合などがあげられよう。

表1には、抽出材料となったメスの頭数と、それから得られた性フェロモンの量とが記載してある。どの昆虫の場合にも、その量は極端に少ないのが一般のようだ。もっとも、フェロモンの収量を供試頭数で割算して、直ちに1頭当りの性フェロモン含量とすることは明かに誤っている。事実、Butenandt ら^{32, 33)}はカイコガの1頭あたり 0.024 μg の収率で性フェロモンを単離しているが、Steinbrecht³⁴⁾ は実際の含量が1頭につき約 1.5 μg もあるだろうと考えられるデータを出している。したがって正確なフェロモン含量を知ることはむずかしいとしても、虫体に含有される性フェロモンの量はきわめて微かであることだけは確かな事実である。このことを裏返して考えれば、どの性フェロモンも効力を発揮するのに、非常に微量で充分であるようだ。古い記載によれば、中国産のカイコガのオスは 4km 離れたところからは 40% が、11 km からは 26% が出発点のカゴの中に飼ってあるメスのところへ舞い戻ったという³⁵⁾。この驚くべき事実をすべて性フェロモンのみによって説明するのは行き過ぎだとしても、性フェロモンの作用が極微量で発揮されることを示唆している。また最近の研究結果によれば、供試オスの半分が 30 秒以内に感応を示すのは、それぞれカイコガでは 200 分子、cabbage looper では 5×10^5 分子の性フェロモンが 1 ml の空気中に含まれておれば十分である³⁶⁾。これら2種の昆虫の間には、1000 倍もの差があることは別にして、いずれも性フェロモンとしての活性は驚くほどの希薄な濃度で認められる。表1からわかる今1つの事実は種が異なるにもかかわらず、同じ化合物を性フェロモンとしている例がある

ことだ。性フェロモンの作用は種特異性がきわめて高いと考えるのが合目的である。でなければ性フェロモンに感応して飛来したオスが発見したものは、自分とは全く異なった種のメスであったりしては、自然界での混乱は必定であり、種の保存そのものも危ぶまれるであろう。にもかかわらず、同じ化合物を性フェロモンとする昆虫が2種以上存在するのである。その例を表1から引き出してまとめたものが表2である。昆虫の性フェロ

表2 同一化合物を性フェロモンとする昆虫の例

Sex pheromone	Insect
cis-9-tetradecenyl acetate	The fall armyworm <i>Spodoptera frugiperda</i>
	The southern armyworm <i>Prodenia eridania</i> *
	The smaller tea tortrix <i>Adoxophyes fasiata</i> *
	The summerfruit tortrix <i>Adoxophyes orana</i> *
cis-11-tetradecenyl acetate	The red-banded leaf roller <i>Argyrotaenia velutinana</i>
	The oblique-banded leaf roller <i>Choristneura rosaceana</i>
	The european corn borer <i>Ostrinia nubilalis</i>
	The smaller tea tortrix <i>A. fasiata</i> *
	The summerfruit tortrix <i>A. orana</i> *
cis-9, trans-12-tetradecadienyl acetate	The southern armyworm <i>P. eridania</i> *
	The almond moth <i>Cadra cautella</i>
	The Indian meal moth <i>Plodia interpunctella</i>
	The Mediterranean flour moth <i>Anagasta kuehniella</i>

* 2種類の化合物が性フェロモンである昆虫

モンの作用は必ずしも種特異的ではないのである。それならば、一体どのような仕組みで、そのような昆虫の間では、配偶における種の隔離を行なっているのだろうか。この問題については後に項を更めて述べることにする。

この項の最初にも触れたように、メスの出す性フェロモンについては、すでに他にも詳しい総説があるので、これ以上は詳しく述べないで、次の問題に移る。

III オスの分泌する性フェロモン

表1に載せたものはメスが発散してオスが感応する性

フェロモンばかりを並べた。この逆に、オスが性フェロモンを分泌してメスに影響し、配偶行動が始まる例は、まだそんなに多くはないけれども、つぎに個々のものについて述べるように、すでに明かにされている。

1. ワタミゾウムシ The ball weevil, *Anthonomus grandis* Boheman 鞘翅目に属するこの昆虫の成虫の姿は図2のとおりで、棉の栽培の大害虫で、米国

図2 ワタミゾウムシ成虫
(石井象二郎氏原図)

では毎年2億ドルにものぼる損害を被っているという。とくに、近年 DDT などの殺虫剤が残留毒性の面から使用を考え直さざるを得ない状況と相俟って、ワタミゾウムシの防除は重要な課題として解決を迫られてきた。もちろん、以前からミシシッピ州の USDA の The Ball Weevil Research Laboratory では種々の観点から研究が進められ、棉それ自体の含むこの昆虫の誘引因子の検索が続けられた。その結果、誘引に關係する物質としては単独の化合物ではなく α -pinene, limonene, (-)- β -caryophyllene (1) や棉から初めて単離された新化合物 (+)- β -bisabolol (2) などの混合物に誘引効力があるという³⁷⁾。

一方、同じ研究所でワタミゾウムシのオスが性フェロモンを分泌しメスを誘引する事実がつきとめられ、Tumlinson らによってその本体の単離が行なわれた³⁸⁾。抽出材料にはメスの虫体 67,000、雌雄あわせて 450 万、および排泄物 54.7 kg の 3 種類の材料が試みられたがいずれの場合も同じ単離操作が施された。メチレンクロリド抽出、水蒸気蒸留、シリカゲルクロマトの一連の操作によって分画した。ところが、液体クロマトの段階で、

どの画分も全活性フェロモン活性を示さなくなることに遭遇した。しかし、ある画分を混ぜ合わせると活性が戻ることを発見し、単独では効力を持たないが、合すればはじめて効力を発揮する化合物群が本体であることをつきとめた。結局、(3)~(6) に示すような 2 種類のアルコ

ールと 2 種類のアルデヒドの混合物がワタミゾウムシのオスの性フェロモンであることを明かにした。これら 4 種類の化合物の単独の場合と混合の場合の生物試験の結果は表3のとおりである。これらの化合物の構造決定

表3 ワタミゾウムシメス誘引室内試験³⁹⁾

化合物	化合物の量 (μ g)	平均誘引効果 (T/S)*
(3)	0.09	0.11
(4)	0.07	0.06
(5)	0.12	0.00
(6)	"	0.11
(3)(4)	0.09, 0.07	0.15
(3)(5)	0.09, 0.12	0.06
(3)(6)	" "	0.12
(4)(5)	0.07, 0.12	0.24
(4)(6)	" "	0.12
(5)(6)	0.12, 0.12	0.16
(3)(4)(5)	0.09, 0.07, 0.12	1.00
(3)(4)(6)	" " "	0.84
(3)(5)(6)	0.09, 0.12, 0.12	0.07
(4)(5)(6)	0.07, 0.12, 0.12	0.18
(3)(4)(5)(6)	0.09, 0.07, 0.12, 0.12	1.26

* T/S は standard (生きたオス1頭またはオス1頭に相当する水蒸気留出物) に対する供試化合物の場合の比をあらわす。

は常法のように、質量分析、IR、NMR などの機器分析のデータから結論されたが、ここで更めて特に述べなければならないような問題点はない。ただ、(3) の構造には、まだ二三のあいまいなところが残っている。たとえば側鎖同志がトランスの配位の (7) とか、イソプレン則からはずれるとはいうものの側鎖がシクロブタンの 1,3 位にある (8) の構造が必ずしも否定はできない。このような点を明かにするために、Tumlinson らは合成を行なった^{38,38a)}。その概略はつぎにあげたような合成経路であって、3-ブテン-1-オンとイソプレンの photocycloaddition が最初の段階である。しかし、この縮合の産物は、ここにあげた 3 種類のシクロブタンの誘導体以外に、むしろ多量の数種の化合物が生成する。したがって、(8) は別としても次の 4 段階を経て到達した (3)、(7) の立体構造は必ずしもこの合成で立証されたとはい

い難い点が依然として残ると考えられる。

この点を明確にしたのが, Zurflüh らの合成研究である³⁹⁾。この合成はエチレンと 3-メチルシクロヘキセン-3-オン-1 の光化学縮合で始まり, つぎに示す経路でシス構造の (9) に至る。(9) を温和な酸化で開裂すれば, シスのケト酸 (10) が得られる。そのメチルエステル (11) の glc 分析では, 1% 以下のトランス体を含むにすぎないことがわかった。また, (11) を塩基性樹脂でメタノール中で処理すると, 19 時間後にはトランス体が 70% に達することをも確めている。(11) のシス構造は温和に還元するとラクトン (14) を生ずることによって立証される。さて, (10) の Wittig 反応によって (12) ができる。(12) には 3% のトランス異性体が混在することが, そのメチルエステル (13) の glc からわかる。(12) か (13) の hydride 還元によって (±)-(3) となり, 天然物と NMR の上で完全に一致する。(3) のシス構造はテトラヒドロフラン中, 酢酸水銀で処理した後, アルカリ性の水素化ナトリウムホウ素で還元する Solvomercuration-demercuration のエーテル合成法⁴⁰⁾によって環状エーテル (15) が得られる事実で確かめている。このようにして, (3) のシス構造が確立した。

話をもとに戻して, Tumlinson ら⁴¹⁾ はワタミゾウムシの性フェロモンである (3), (4), (5), (6) が虫体内でつぎのような経路を経て生合成されるであ

うと推測している。このオスの性フェロモンの生成は食餌に関係しているらしく, 棉畠で採集したオスの方が人工飼料で餌育したオスよりもメスに対する誘引力が強いという事実⁴²⁾と考えあわせて, この生合成の仮説は興味深く考えられる。

ワタミゾウムシの糞などの排泄物の中の性フェロモン含量を知るために, 粗抽出物のカラムクロマト画分の glc に標準物質として *p*-meth-1-en-4-ol および citronellal の一定量をそれぞれ含ませて, そのピーク面積との比較をした。その結果, (3), (4), (5) および (6) はそれぞれ 0.76, 0.57, 0.06 および 0.06 ppm 含まれてい

た^{38,38a)}。オス虫体の中には約その1/10以下の値が出ている。ワタミゾウムシの1日の排泄量は約1mgと測定されているので、雌雄の排泄物の材料にしていることを考慮に入れて、たとえば(3)では、 $1 \times 2 \times 0.76 \times 10^{-6} \text{mg}$ がオスから1日に出される量となる。ほぼ1.5ngである。オス虫体内の含量はその1/10、約0.15ngとみられる。この量は他のりん翅目昆虫の一般的な量と較べて、余り不思議とはいえない量だ。しかし、表3に示した室内誘引試験のときには、この数十倍以上の量を使っているのは少々疑念が残る。このような事実は、必ずしもワタミゾウムシの場合にのみみられるものではなく、他の種の昆虫の場合にも出喰わす問題で、今後いろいろの角度から検討が加えられるであろう。

ワタミゾウムシの性フェロモンの活性についてのもう1つの問題は、室内試験と野外試験の差異にある。誘引源として生きているオスを用いたとき、室内試験では季節を問わず年中メスが集まる。しかし、野外ではメスのみが集まるのは真夏に限られる。さらに不思議なことには、春の初めと秋にはオスもメスも誘引されてくる。このような事実はつぎに述べるキクイムシのときにもみられ、性フェロモンという概念と集合フェロモンという概念が交錯せざるを得ない。生物を対象としたときには、化学反応における物質の挙動を見る目で考えては説明のつかないことを経験することが多い。しかし、いずれは種々の点が明確になってきて、一見不合理とも思えた観察結果が美事に説明される日がくるのであろう。

2. キクイムシ Bark beetles キクイムシという名は、切り倒した木や衰弱した立木に穿入して害をもたらす鞘翅目に属する一群の昆虫の俗称であって、分類上では数科にまたがっている。米国ではキクイムシによる年間の被害は山火事によるものの6倍にも達すると見積られている。キクイムシはどれも、最初に少数のものが特定の種の樹に選択的に飛来して、喰い入ると、引き続いて多数による第二次の集中攻撃が始まるという経過をたどる。この蝕害様式にフェロモンが大きな役割を果していることが、数種の昆虫の例で明かにされてきた。このフェロモンは必ずしも性フェロモンとは定義できない作用を示すが、オスカメスカどちらかの性のもののみが生産することは確実な事実であって、そのような意味から、今回は性フェロモンとしてここに記載することとした。

i. *Ips confusus* カリフォルニアのマツのキクイムシである *Ips confusus* では、最初にオスが飛来して穿入し、新家庭 (nuptial chamber) の設営にとりかかる。その孔の入口には frass と呼ぶ糞と木くずの混合物

の小山ができる。この frass にフェロモンが含まれていて⁴²⁾、そこへ多数の *Ips* のオスもメスも誘引されて集ってくる。この昆虫は一夫多妻制で、1匹のオスに3匹のメスが寄り添うという⁴³⁾。集ってきたオスは他の個所に穿入し、メスの到来を待ち、樹木は孔だらけとなる。このような二次集団飛来の現象はメスを強制的に木材に侵入させても見ることはできず、オスの出す frass に限られている。室内での誘引試験でも、メスの方がオスより鋭敏に誘引される。

このフェロモンの単離はオス2万頭を ponderosa pine に蝕入させ、産出する frass 4.5kg を集めて材料とした。まずベンゼン抽出、抽出物を減圧蒸留すれば、約7%の収率で活性油分が留出する。常法によりクロマト精製して、(-)-2-methyl-6-methylene-7-octen-4-ol (16)、(+)-*cis*-verbenol (17) および (+)-2-methyl-6-methylene-2,7-octadien-4-ol (18) をそれぞれ250mg, 1.5mg, および50mgの収量で単離し、構造を決め、合成も行なった⁴⁴⁻⁴⁶⁾。これらの物質の場合も、先に述べたワタミゾウムシと同じで、単独では100μgあたりまで用いても作用を示さないが、1μgの(16)に、0.01μgの(17)または1μgの(18)を混ぜたときには室内試験で活性をあらわすに至る。ところが、自然状態の野外では、3種の混合物に対して強く誘引されて飛来す

るが、2種の組合せでは、(16)と(18)の組合せに対してわずかに飛来するのみで、他の組合せは全く誘引されない⁴⁷⁾。

この *Ips* のフェロモンについては、その後も種々の点で論争が繰返えされているが、今では性フェロモンというよりむしろ集合フェロモンと呼ぶ方が適当とされるようになった。いずれにしても、キクイムシ類の二次集団攻撃の機構の要点を最初に指摘した点で貴重な研究成果といわねばならない。

ii. The western pine beetle, *Dendroctonus brevicornis* と the southern pine beetle, *D. frontalis* これらの昆虫もやはりマツの類を蝕害するキクイムシである。しかし *Ips* とは違って、どちらも、一次の少数攻撃はメスによって始まり、その frass に誘引されて、二次の集団攻撃が続く。したがって、オスの性フェロモンを述べているこの項で取り扱うには不適當かと思うが、さきの *Ips confusus* と同じキクイムシで

あるという関係から、あえてここで述べることにした。これらの昆虫の性フェロモンもしくは集合フェロモンに関する知見は現在でも非常に錯綜していて、Silversteinらの研究グループと Boyce Thompson 研究所のグループの間に論議が繰り返されている最中である^{48,49)}。

まず、Silverstein ら^{46,50)}は *D. brevicomis* のメスが ponderosa pine に穿孔して出した frass 1.6 kg から 1.5 mg の油状物を単離して、*exo*-brevicomins と命名した。この構造は主として NMR の解析と 50 μ g のマイクロ水素化分解^{51,52)}の産物が *n*-ノナンである事実とか

ら dioxabicyclooctane 構造の (19a) と決定され、つぎのような反応経路で、*endo*-異性体 (19b) とともに合成

された⁵³⁾。自然界からこのような [3.2.1] ビシクロケタール構造の物質が見出されたのはこれが最初ではなく、すでに納谷ら⁵⁴⁾によりホップ精油から見出されていたことを因みに記しておく。また、合成についても、その後、Wasserman ら⁵⁵⁾はカルボニルエポキシドの転位反応の研究途上で収率のよい反応を発見している。シスエポキシド (20a) の加熱により、95% の収率で生成物

をとり、*exo*-(19a) と *endo*-(19b) との比は 9:1 であった。トランス-エポキシド (20b) からは、*exo:endo* は 9:91 であったことから考えて、(20) のカルボニル酸素は 7 位の炭素の立体構造を保持したまま、6 位の炭素に閉環するのか、あるいは、ワルデン反転を伴って 7 位の炭素に閉環するのか、どちらの機構も考えられる興味ある閉環反応である。

一方、Boyce Thompson 研究所のグループは *D. frontalis* のメスの後腸の揮発成分を追求し、集合フェロモンとして分子量 142 の化合物を単離したが、構造については触れていない⁵⁶⁾。引き続いて同じグループの Kinzer ら⁵⁷⁾はこのフェロモンの含量は *D. frontalis* のメスにはきわめて少ないが、奇妙なことにも、*D. brevicomis* のオスの後腸に多く存在するとい出し、*D. brevicomis* のオス 6,500 匹の後腸を材料にして抽出を行なった。その結果、300 μ g の活性油状物を単離し、1,5-dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane (21) であると、frontalin と名づけた。Frontalin の野外試験では、単独ではほんのわずかの *D. frontalis* を集める

に過ぎないが、*Pinus taeda* から新しく得た樹脂 oleoresin と混合すると著しく誘引力を増し、集った *D. frontalis* のオスはメスの 2.5 倍になると報告されている⁵⁷⁾。話はここあたりから大変こみ入ってくる。この Kinzer の報告を中心に frontalin の研究に対して、Wood や Silverstein は真向から反論を加えている^{46,58)}。その骨子は、(a) *D.*

brevicomis から単離しながら、frontalin の *D. brevicomis* に対する生物学的な意味に触れていない。(b) さきに、*D. frontalis* のメスの後腸に、室内でも野外でも雌雄どちらにも作用する物質の存在を示し⁵⁶⁾、しかも、同一物質が *D. brevicomis* のオスの後腸に比較的多量に含まれていた。単離したところ frontalin (21) であった。しかし、frontalin の室内試験では、*D. frontalis* に何の反応をも起こさせない。(c) Frontalin と *D. frontalis* のメスの後腸の物質とが同一物であるという確実な論拠は何もない。以上のようなことから、Silverstein は frontalin が *D. frontalis* の集合フェロモンの主要成分とは考えられないと断定している。

さらに、話は複雑となるが、それ以前から Boyce Thompson 研究所のグループはガスクロによって虫体の

各部位の揮発成分を分析し、分取した成分を歩行中の虫に直接吹きつけて反応を見る方法を繰返し、*D. brevicomis* と *D. frontalis* 双方のメスの後腸から *trans-verbenol* を、双方のオスの後腸から *verbenone* を確認している⁵⁹⁾。キクイムシの樹木蝕害の機構には、今まで述べてきた *brevicommin*, *frontalin*, *trans-verbenol* および *verbenone* につけ加えて、樹木からの揮発成分も不可欠の役割を果たすといわれる。Renwick と Vité による *D. frontalis* の蝕害の機構の仮説⁶⁰⁾ではまず少数飛来したメスから *frontalin* が分泌され、*trans-verbenol* とともに樹木からの α -pinene が共力作用をして、オスの方が2~3倍多い構成となっている集団が誘引されてくる。オスが多くなると、*verbenone* の濃度が高まり、オスの飛来が抑えられはじめ、性比が1:1の構成に近づく。蝕害が進んだ樹木からは α -pinene の揮散も減り *frontalin* の分泌も少なくなると、集団の飛来は終り、新しい樹木への侵入が始まるという過程をくり返す。この機構は *D. brevicomis* の場合もほぼ同じであるが⁶¹⁾、メスから *brevicommin* が放出され、樹木から揮散する物質として重要なのは Δ^3 -carene だとするのに対して、Wood ら⁶²⁾は Δ^3 -carene ではなくて *myrcene* であると、この点においても論争が続いている。このようにして、*Dendroctonus* 属のキクイムシの集合フェロモンの研究は今後ますます詳細な面にまで進んで行くことが期待される。

3. ハチミツガ The greater waxmoth, *Galleria mellonella* 再び純粋な意味でのオスの分泌する性フェロモンの話に戻ろう。このガのオスの前翅の基部に分泌腺があって、性フェロモンが放出される。このフェロモンを、Röller ら⁶³⁾は、ガラス板に脂肪を塗りつけたものを何層にもおいて、そこへ3ヶ月間5万匹のオスの飼育箱からの空気を通すという、いわゆるボマード法によって集めた。この中から 319 mg の性フェロモンを単離してみると、*n*-undecanal $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$ であった。この奇数炭素鎖のアルデヒドがメスを誘引興奮させる物質の本体であった。

4. マダラチョウ ここで述べる性フェロモンは今まで述べてきたものとは少々趣を異にし、空中に揮散し、伝播して雌雄の交信を司る物質ではなく強いといえば、不揮発性の魅惑フェロモンとでも名づけられるものであろう。

登場する主役はマダラチョウ科のオスである。チョウが2匹もつれあいながら飛んでいる光景はよくみかける。マダラチョウの類では、この過程が求婚の重要な段階であり、ある化合物が決定的な役割をしていることが

明かに証明されたのは最近のことである。まず、Trinidad に棲むマダラチョウの *Lycorea ceres ceres* Cramer の話から始める。このチョウに限らず、マダラチョウのオスの尻尾の先端には *hairpencil* とよぶ1対の器官があり、いつもは目につかないが、そのオスをつかんだり、上記のようにメスとたわむれながら飛んでいるときには、大きくつき出されて、采配のように毛が広がる。これでメスの触角をなで、草叢へと誘い、愛を語るといわれる。Meinwald ら^{64,65)}はこのオスの *hairpencil*

- a $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{OH}$
b $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{COOH}$
c $\text{R}_1=\text{COOH}, \text{R}_2=\text{CH}_2\text{OH}$

の毛を生きているときに切りとり、メチレンクロリドで抽出し減圧昇華によって、ジヒドロピリジノン誘導体(22)を100匹のオスから4.5 mgの収量で単離した。昇華の際の残留物の分取ガスクロで2種のエステル(23)と(24)をそれぞれ4.5 mg および8.5 mg 得た。この3種類の化合物が *hairpencil* の抽出物の主成分であった。これらの物質が生物学上どのような働きにあずかっているのかは、その当時、生物検定の方法が見当らなかったもので不明のままであった。

その当時までに、やはりマダラチョウ科のクイーンオオカバマダラ *queen butterfly, Danaus gilippus berenice* Cramer の配偶行動を詳しく調べていたのがBrower一派で、40ページにもわたる報告⁶⁶⁾にまとめられている。その中には美しい絵や写真で説明されているが、ここで再現できないのは残念である。要するに、飛びながらメスを発見したオスはただちに追跡に移り、メスを追い越すと *hairpencil* でメスの頭部をなでながら飛び続ける。メスはうっとり魅了されて草叢にとまるに至るが、オスはまだ *hairpencil* による愛撫をしばらく続けたのち、メスの横にとまり交尾する。その後は2匹仲よく *post-nuptial flight* にとび立つという過程をたどる。

このBrower たちと先の *L. ceres ceres* を取り上げた Meinwald や Eisner との共同研究によりクイーンオオカバマダラの *hairpencil* の役割が生物学と化学の両面から解明された。配偶行動に *hairpencil* が不可欠の役割を果たしていることの証拠は野外での実験によって

得られた⁶⁷⁾。クィーンオオカバマダラがたくさんの野外で、336匹のオスをつかまえ、112匹づつの3つに分け、1つのものはすべてただちに hairpencil を切り取ると同時に、翅に目印をつけて放してやる。残りの2つの集団には、ただ目印をつけるだけで放つ。その後16日間にわたって、1日おきに8回同じ場所でチョウを捕えて、調べた上でまた放つ。目印をつけたオスの捕まる頻度は hairpencil の有無に関係なく、どれも40%前後が毎回捕った。クィーンオオカバマダラの交尾は4時間半以上続くので、捕えたときに交尾の状態にあるものがある。Hairpencil のあるオスでは捕ったものの半分近くが交尾中のもので、一方の hairpencil を切り取ったオスでは、ただ1回の例外を除いて、捕ったものはすべて交尾していなかった。同じような観察が屋内でも、100匹以上のチョウで行なわれた。Hairpencil のないオスはメスを追跡したむねながら飛び交うまでの行動は行なうが、交尾に至るものはなかった。

ここで、その原因は今もって不可解のままだが、実に奇妙な事実の発見によって研究は一段と進むこととなった。というのは、Eisner ら⁶⁷⁾がクィーンオオカバマダラの飼育を室内でやり出したとき、このチョウの食草であるガガイモ科の植物の新鮮な切株、あるいはそれを冷蔵して貯えたものを飼料とした。ここに羽化してきたチョウのオスには形態の上では正常な hairpencil をもちながら、奇妙にも、十分な数のメスのいる網室に入れてやっても、たかだかその2割以下のものが交尾に成功するにすぎない。残りの8割は hairpencil を切り取ったオスと同じ行動をとるだけであった。正常なオスの hairpencil をよく見ると、その毛に点々と dust が散りばめられている。ところが、人工飼育のオスのものには dust が見当たらない。この異常なオスが、hairpencil の分泌物である dust の有効成分を単離するための生物試験に貴重な手段を提供することになった。

Meinwald たち⁶⁸⁾はクィーンオオカバマダラの hairpencil の抽出によって、*L. ceres ceres* の場合と同じ化合物 (22) と *trans, trans*-3, 7-dimethyldeca-2, 6-dien-1, 10-diol (25a) を単離した。人工飼育の雄の hairpencil には (22) が存在しないこともわかった⁶⁷⁾。この異常なオスの hairpencil に (22) と (25a) をこね合せて塗ってやると、正常なオスと同じように交尾する率が高くなる。また、(25a) の代りに鉱油を使って、(22) とともに塗ってやっても同じような効果が見られるが、(22) がなければ、(25a) や鉱油のみでは全く効果はないことがわかった。(25a) は粘着性を付加するための働きをしているのだろう。クィーンオオカバマダラ

の配偶行動に hairpencil を通じて (22) が決定的な作用をしていることが明らかになったのである。

その後、Meinwald ら^{69, 70)}は近縁のマダラチョウであるオオカバマダラ *Danaus plexippus* の hairpencil を抽出し、ジヒドロピロリジン化合物 (22) は存在しなかったが、(25b) と (25c) の2種のカルボン酸を単離同定している。

また、Edgar ら⁷¹⁾はオーストラリア北部に分布する6種のマダラチョウの hairpencil を抽出し、そのうちの4種から先にのべた (22) 以外に (26), (27) の2種のジ

ヒドロピロリジン誘導体を単離同定している。

このように各種の化合物が発見されてくると、マダラチョウ科に属するいろいろの種のチョウの間で、これらの化合物はどれほどに作用が異なっているのだろうかという質問が新しく生れてくるが、この回答がなされるための抛りどころは、今のところ何もないのであって、今後の課題として残されるであろう。

最初に述べたように、マダラチョウの hairpencil のフェロモンは直接相手の受容器官に塗りつけられるという点で特異な存在といわなければならない。

IV. 性フェロモン作用の種特異性

表2で触れたとおり、異なった種の昆虫が同じ物質を性フェロモンとしている例は少なくないので、いつの場合でも性フェロモンの作用の種特異性が高いとはいえない。性フェロモンが同一物質である場合、一体自然界ではどのようにして雌雄の配偶行動の交信に種特異性が保たれているのだろうか。この要因としては、いろいろの因子があげられる。たとえば、地理的分布、発生時期、寄主植物、配偶行動の日周期などの微妙な差異の組合せが考えられよう。また、よし誘引されたとしても、最後には交尾器の形態上の差異が決定的な因子となる場合もあるのかもしれない。どちらかと言えば、生物学的な色彩の濃いこのような観点からの論議も非常に重要なものであり、決定的な因子であると考えられる場合が多いが、ここでは焦点を化学的な面にのみ絞ってみよう。

紙数に余裕がなくなったので、コカクモンハマキガに関する最近の研究例を簡単に紹介する。わが国の茶の害虫であるチャコカクモンハマキ *Adoxophyes fasciata*

と果樹の害虫であるリンゴコカクモンハマキ *A. orana* との極めて近縁の2種の昆虫の性フェロモンは玉木ら^{72, 73)}によって単離され、表1に示したように、どちらも同一の2種類の化合物であり、*cis*-9-、および *cis*-11-tetradecenyl acetate とそれぞれ同定された。ところが、この2つのアセテートはいずれも単独では性フェロモン活性を示さず、両者を混合してはじめて活性を示すようになる。室内試験でも、野外試験でも、2種類の化合物がなければ性フェロモンとして働かない例としてはりん翅目昆虫で最初のものである。しかも、最も強い活性を示す両者の混合比は図3のように両者のコカクモンハマキで微妙な差がある。果して、この微妙な差異がこの2種のハマキガの配偶行動を明確に区分する働きを自然界

図3 *cis*-9-および *cis*-11-tetradecenyl acetate の室内誘引試験 (1×10^{-7} mg)

で果しているのかどうかについてはさらに研究が進められるであろうけれども、同じ化合物を性フェロモンとしている場合の性的隔離の化学的要因の1つの可能性を示唆するものとして興味ある研究結果である。

性フェロモンの作用に共力作用を示す化合物や、逆に阻害作用を示す化合物の存在が指摘されている。このことは本質的にはコカクモンハマキの例と同じ基盤に立つものかもしれない。たとえば、ハマキガの類の the red-banded leaf roller, *Argyrotaenia velutinana* の性フ

ェロモンは *cis*-11-tetradecenyl acetate であるが、そのトランス異性体は強い阻害効果を示し、dodecyl acetate などの飽和脂肪酸酢酸エステルは強い増強効果を示す⁷⁴⁾。また、ナシヒメシクイ the oriental fruit moth, *Grapholitha molesta* の性フェロモンは *cis*-8-dodecenyl acetate であるが、その近縁種の *G. prunivora* のオスは *G. molesta* のメスには全く誘引されないが、その性フェロモンである化合物には誘引される事実があり、阻害物質の存在を示唆している。最も極端な例として、9-tetradecenyl acetate に対するキバガの1種である *Bryotapha similis* の例がある。この昆虫には灰色型と黄色型があり、そのオスは前者がシス異性体に、後者がトランス異性体に誘引されるが、シス-トランス混合物にはどちらも全く誘引されない。しかし、野外でわずかに30 cm だけ離してシス体のトラップとトランス体のトラップとを設置すると1匹の間違ひもなく別々に誘引されてくるという⁷⁵⁾。混合するという操作と、わずかな距離をへだてて両者の化合物をおくということがこんなに決定的な差として現われるとは、生物というものはよく複雑なものと考え直さざるを得ない。

V. おわりに

昆虫の仲間は音や色彩や匂いなどいろいろな交信手段を持っているようである。その手段の1つとして、同種の雌雄の間で配偶に関する交信が化合物で行なわれている場合の例をまとめてみた。数百億分の1 mg という少ない量で配偶者を呼び寄せるといった驚異的な作用を示すものもあると知れば、誰もがそれぞれの立場から興味を抱かせられるであろう。昆虫の性フェロモンの知見が積み重ねられてきた今日、感覚の生理、種特異性のメカニズム、体内での生合成などさらに詳しく調べられ、もっともとおもしろい事実がわかってくる可能性は大きい。一方では、従来の合成殺虫剤の自然破壊や環境汚染の問題が大きく前面に押し出された今日、害虫防除への性フェロモンの応用の望みもあるだろう。この点については、すでに二三の総説も出されているが^{76, 77)}、現在直ちに実用される可能性は少なく、まだまだ研究の余地が残っている。

昆虫性フェロモンの研究は現在その主役の姿が判明したに過ぎず、今後、多分野の科学者の協力によって、もっと深く掘り下げられ、その作用の機微がわかる日が来ると確信する。有機化学の面から見ても今の分析技術で取り扱える量の1/100、あるいはさらに微量で知見の得られることができるようになれば、この分野での研究は飛躍的に進むであろうことは今更いうまでもない。一日

も早くその日のくるのを期待しつつ、雑然としたこの一文を終る。
(昭和47年2月5日受理)

文 献

- 1) P. Karlson, A. Butenandt, *Ann. Rev. Entomol.* **4** 39 (1959)
- 2) 富田一郎, 有合化 **23** 577 (1965)
- 3) M. Jacobson, "*Insect Sex Pheromones*" **1965** Wiley
- 4) 石井象二郎, 科学 **38** 256 (1968)
- 5) F.E. Regnier, J.H. Law, *J. Lipid Res.* **9** 541 (1968)
- 6) 石井象二郎, "昆虫の生理活性物質" **1971** 南江堂
- 7) 深海浩, 化学と生物 **9** 350 (1971)
- 8) 石井象二郎, 現代化学 **No. 9** 16 (1971)
- 9) A. Butenandt et al., *Z. Naturforsch.* **14b** 283 (1959)
- 10) B.A. Bierl et al., *Science* **170** 87 (1970)
- 11) W.A. Jones et al., *ibid.* **152** 1516 (1966)
- 12) R.S. Berger, *Ann. Entomol. Soc. Am.* **59** 766 (1966)
- 13) J.S. Read, F.L. Warren, *Chem. Commun.* **1968** 792
- 14) A.A. Sekul, A.N. Sparks, *J. Econ. Entomol.* **60** 1270 (1967)
- 15) W.L. Roelofs, H. Arn, *Nature* **219** 513 (1968)
- 16) W.L. Roelofs et al., *ibid.* **224** 723 (1969)
- 17) W.L. Roelofs, J.P. Tette, *ibid.* **226** 1172 (1970)
- 18) J.A. Klun, T.A. Brindley, *J. Econ. Entomol.* **63** 779 (1970)
- 19) W.A. Jones et al., *Science* **170** 542 (1970)
- 20) Y. Kuwahara, et al., *ibid.* **171** 801 (1971)
- 21) U.E. Brady et al., *ibid.* **171** 802 (1971)
- 22) K.H. Dahm et al., *Life Sci.* **10** 531 (1971)
- 23) Y. Kuwahara et al., *Agr. Biol. Chem.* **35** 447 (1971)
- 24) U.E. Brady, D.A. Nordlund, *Life Sci.* **10** 797 (1971)
- 25) W.L. Roelofs et al., *Science* **171** 684 (1971)
- 26) W.L. Roelofs et al., *J. Insect Physiol.* **17** 2235 (1971)
- 27) R.M. Silverstein et al., *Science* **157** 85 (1967)
- 28) J.O. Rodin, et al., *ibid.* **165** 904 (1969)
- 29) M. Jacobson et al., *ibid.* **159** 208 (1968)
- 30) R.F. Henzell, M.D. Lowe, *ibid.* **168** 1005 (1970)
- 31) D.A. Carlson et al., *ibid.* **174** 76 (1971)
- 32) A. Butenandt et al., *Z. Physiol. Chem.* **324** 71 (1961)
- 33) A. Butenandt et al., *ibid.* **324** 84 (1961)
- 34) R.A. Steinbrecht, *Z. Vergleich. Physiol.* **48** 341 (1964)
- 35) R. Mell, "*Biologie und Systematik der chemischen Sphingriden*" **1922** Friedländer, Berlin
- 36) H.H. Shorey, "*Control of Insect Behavior by Natural Products*" ed. by D. Wood, R.M. Silverstein, M. Nakajima, p. 256 (1970); Academic Press, N.Y.
- 37) J.P. Minyard et al., *J. Agr. Food Chem.* **17** 1093 (1969)
- 38) J.H. Tumlinson et al., *Science* **166** 1010 (1969)
- 38a) J.H. Tumlinson et al., *J. Org. Chem.* **36** 2616 (1971)
- 39) R. Zurflüh, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **92** 425 (1970)
- 40) H.C. Brown, M. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 5646 (1969)
- 41) J.H. Tumlinson et al., "*Chemicals Controlling Insect Behavior*" ed. by M. Beroza, p. 41 (1970) Academic Press
- 42) D.L. Wood et al., *J. Insect Physiol.* **12** 523 (1966)
- 43) R.M. Silverstein, "*Control of Insect Behavior by Natural Product*" ed. by D.L. Wood, R.M. Silverstein, M. Nakajima, p. 285 (1970) Academic Press.
- 44) R.M. Silverstein et al., *Science* **154** 509 (1966)
- 45) R.M. Silverstein et al., *Tetrahedron* **22** 1929 (1966)
- 46) R.M. Silverstein, "*Chemicals Controlling Insect Behavior*" ed. by M. Beroza, p. 21 (1970), Academic Press.
- 47) D.L. Wood et al., *Science* **159** 1373 (1968)
- 48) 石田孝, 広島工大紀要 **5** 23 (1971)
- 49) 石田孝, *ibid.* **6** 21 (1972)
- 50) R.M. Silverstein et al., *Science* **159** 889 (1968)
- 51) M. Beroza, F. Acree, Jr., *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.* **47** 1 (1964)
- 52) R.G. Brownlee, R.M. Silverstein, *Anal. Chem.* **38** 2077 (1968)
- 53) T.E. Bellas, et al., *Tetrahedron* **25** 5149 (1969)
- 54) Y. Naya, M. Kotake, *Tetrahedron Letters* **1967** 2459
- 55) H.H. Wasserman, E.H. Barber, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3674 (1969)
- 56) J.A.A. Renwick, J.P. Vité, *Contri. Boyce Thompson Inst.* **24** 65 (1968)
- 57) G.W. Kinzer et al., *Nature* **221** 477 (1969)
- 58) D.L. Wood, R.M. Silverstein, *Nature* **225** 557 (1970)
- 59) J.A.A. Renwick, *Contri. Boyce Thompson Inst.* **23** 355 (1967)
- 60) J.A.A. Renwick, J.P. Vité, *Nature* **224** 1222 (1969)
- 61) J.A.A. Renwick, J.P. Vité, *Contri. Boyce Thompson Inst.* **24** 283 (1970)
- 62) W.D. Bedard et al., *Science* **167** 1638 (1970)
- 63) H. Röller et al., *Acta Entomol. Bohemoslov.* **65** 208 (1968)
- 64) J. Meinwald et al., *Science* **151** 583 (1966)
- 65) J. Meinwald, Y.C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1305 (1966)
- 66) L.P. Brower et al., *Zoologica* **50** 1 (1965)

- 67) T.E. Pliske, T. Eisner, *Science* **164** 1170 (1969)
 68) J. Meinwald et al., *Science* **164** 1174 (1969)
 69) J. Meinwald et al., *Tetrahedron Letters* **1968** 4893
 70) J. Meinwald et al., *Chem. Commun.* **1969** 86
 71) J.A. Edgar et al., *Experientia* **27** 761 (1971)
 72) Y. Tamaki, et al., *Appl. Ent. Zool.* **6** 139 (1971)
 73) Y. Tamaki, et al., *Kontyu* **39** 338 (1971)
 74) W.L. Roelofs, A. Comeua, *Nature* **220** 600 (1968)
 75) W.L. Roelofs, A. Comeua, *Science* **165** 398 (1969)
 76) 高橋正三, 防虫科学 **34** 183 (1969)
 77) 高橋正三, バイオテク **2** 543 (1971)

物理有機化学(基礎有機化学)部会コンフェ ランス“励起体と反応中間体”の報告

本協会では今まで研究発表会あるいは討論会による研究成果の口頭発表や講演会や講習会による啓蒙的活動が行われてきました。しかし、ある分野の専門家たちが膝をまじえて親密に自由に意見を交換し討論し合う機会はありませんでした。そこで有機化学のもろもろの多くの人々が関心を抱いている基礎有機化学ないしは物理有機化学の領域で上のような機会をつくるために物理有機化学部会が協会の新しい事業として設置されました。この部会の最初の行事として密度の高いコンフェランスの開催を企画したところ多くの専門家の方々から熱心なご賛同をいただき、6月21日午後2時から23日午後3時まで藤沢市の海岸で2泊3日の泊まりこみのコンフェランスを開きました。

コンフェランスは“励起体と反応中間体”に関するものですが、そのなかでもことに“スピン多重度の効果”を中心テーマとして、討論の焦点をできるだけ絞りました。この会は当然のことながらいわゆる講習会ではなくてこの分野の研究者、とくに指導的立場にある方々やこれに深い興味を持っておられる方々が単に人の話をきくだけでなくそれぞれの意見を述べ親密に討論することを旨としました。また討論はできるだけ形式的にならず互いに勝手なことがいえるようにするため内容の細部を非公式 (informal) なものとして扱うとともに規模が大きすぎないように留意し、宿舎の収容力の関係もあって参加人員をある程度制限しました。その結果、普段高度の討論をもっとも必要としているのになかなか時間や機会に恵まれにくかった中堅クラスの方々がもっとも多く参加され討論の実をあげるのに成功しました。約70名の参加者は大学におられる方々がもっとも多く、教授は一番先輩の島村修、湯川泰秀両先生をはじめ約20名、助教授、講師約20名、助手10余名で、種々の研究所や企業からも参加されました。また専門別にみると、基

礎ないし物理有機化学が多いのは当然ですが、物理化学、合成化学、天然物化学、高分子化学の諸分野の方々も共通の関心の対象として幅広く参加されました。

部会の最初のコンフェランスとして“励起体と反応中間体”をテーマとしたのは、これについて純学術的な広い立場からのみでなく工業的利用の立場からも着目されているからです。さらにモノラジカル (monoradical) の反応はかなり解明されてきましたが、広い意味でのジラジカル (diradical) の挙動は多くの研究者の興味の対象となっているのに未だ不明の点の多いのが現状です。そこで、励起状態、酸素分子、カルベン、ナイトレン、ベンザイン、ジラジカル、遊離基対などの系で、電子スピンの多重度がその挙動にどのような効果をもたらすかを中心の討論課題としました。

会では合計6つの話題を提供していただき、それぞれについて討論し、さらにそれぞれの話題に関して Short Communication を提供して頂き、また討論をしました。時間をまったく制限しないことを原則としました。そのため当初もくろんでいた夕方の散歩の時間も割愛し、深更にいたるまで討論を続けることとなり、残念ながらもったくの自由時間が減ってしまいました。

提供話題のみをあげます。一重項酸素の反応性、(京大工) 松浦輝男氏 (21日午後)；光化学反応中に生成する遊離基対、(京大教養) 丸山和博氏 (21日夜)；有機化合物のスピン状態について、(東大物性研) 木下実氏 (22日午前)；光化学反応における多重度——カルボニル化合物に関して——、(宮崎大工) 志摩健介氏 (22日午後)；スピン多重度と化学反応性、(阪大基礎工) 永瀬 茂、笛野高之氏 (23日午前)；カルベンの電子状態と化学反応性、(群大工) 安藤 亘氏 (23日午後)。

(817 ページへ続く)