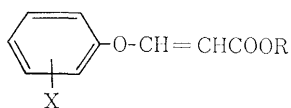


氏名	藤 浪 曄 ふじ なみ あきら
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 618 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	β-Phenoxyacrylate および <i>N</i>-Chloroacetyl-<i>N</i>-phenylglycinate 誘導体の化学構造と除草活性，とくにイネ—ヒエ選択性について

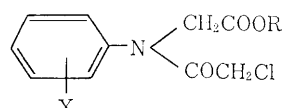
論文調査委員 (主査) 教授 中島 稔 教授 植木 邦和 教授 深海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

除草剤の農薬としての特徴は，殺虫剤や殺菌剤の場合と異なり，防除対象が作物と同じ高等植物であるために，絶対効力の強さとともに高度の選択性を要求される点にある。本論文は著者が発見した除草活性物質 β -phenoxyacrylate 類 (I) および *N*-chloroacetyl-*N*-phenylglycinate 類 (II) がイネ科雑草に強い除草活性を示すことに着目し，選択性の発現を意図して構造修飾をおこない，構造活性相関の定量的な解析を通じて，化学構造とイネ—ヒエ選択性との相関を明らかにするためにおこなった研究成果をまとめたものである。



(I)



(II)

上記の2系統に属する化合物を約100種類合成し，イネおよびヒエに対する活性をペトリ皿テスト法とポットテスト法とで測定した。

ペトリ皿テスト法による除草活性は，ペトリ皿にイネおよび食用ビエの種子をおき，これに所定濃度の薬液を加え6日間育成した後，芽の長さをはかり，無処理区の50%に抑える濃度を求めた。ポットテスト法は，ポットに滅菌した砂壤土をつめ，表面にイネおよび食用ビエの種子をまき，約1cmの覆土をした後所定濃度の薬液を灌注した。温室内で10日間育成した後，地上部を切りとり生体重をはかり，無処理区の50%抑制する薬量を求めた。

(1) β -Phenoxyacrylate 類の構造活性相関

一般式 (I) で $R=C_2H_5$ と固定しベンゼン環の置換基 (X) の修飾を試みたところ，ヒエに対する除草活性はオルト位の置換基の種類に大きく依存し，とくにハロゲン原子により顕著に促進された。

つぎに $X=2,4-Cl_2$ に固定したトランス体の，アルコール残基 (R) を修飾した結果，イネおよびヒエ

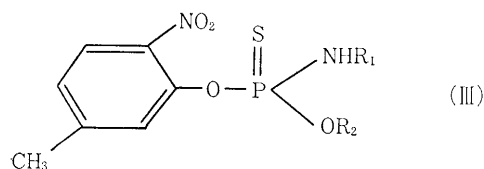
に対する活性は R のかさ高さが増すといずれも低下し、電子吸引性が大きくなると、イネに対する活性は低下するが、ヒエに対しては支配的に働かないことがわかった。以上の解析結果から分子の疎水性や電子吸引性を増大さすことにより選択性が高められることを明らかにした。

(2) *N*-Chloroacetyl-*N*-phenylglycinate 類の構造活性相関

一般式(Ⅱ)で $R=C_2H_5$ と固定し X の活性に対する効果を調べたところ、パラ位に置換基を導入すると活性は著しく低下した。オルトおよびメタ位については、ヒエに対しては置換基のかさ高さによる活性促進因子のみが寄与するが、イネに対しての活性は、オルト位の置換基のかさ高さにもなって増大し、疎水性および電子吸引性が増すと低下した。そして選択性を高めるためには、メタ位の置換基のかさ高さを大きくするとともに、疎水性および電子吸引性を増加さす必要があることを示唆した。

(3) ポットテスト法によるイネーヒエ選択性

畑状ポットテスト法では上記2系列の化合物16種類と、比較のため作用性の似ている、*O,N*-dialkyl-*O*-(2-nitro-5-methyl-phenyl) phosphorothioamidate 類(Ⅲ)8種類を選び実験した結果、(Ⅰ)、(Ⅱ)系列の化合物ではペトリ皿テストの結果とよく似た傾向を示したが、(Ⅲ)では非常に異なった。これはイネの生長点はヒエにくらべて土壤中でより深い位置に存在しており、(Ⅲ)のような疎水性の大きい化合物ほど表層すなわちヒエの生長点付近に留まる確率が高いこと、またこれらの化合物はいずれも細胞分裂阻害型の薬剤と考えられ、生長点をふくむ若い部分にのみ特異的に作用するので、生長点付近の薬剤濃度の差が選択性に大きく寄与しているためと考えられる。



論文審査の結果の要旨

新農薬の創製研究においては、まず生物活性を有する母核をみつけ、構造修飾をおこなって所期の目的に適った化合物を合成するのが常道である。とくに除草剤の場合は防除対象の雑草が作物と同じ高等植物であるため、両者に対する高度の選択性の発現を意図した構造修飾をおこなわねばならない。

著者は2種の新除草活性物質、 β -phenoxyacrylate 類および *N*-chloroacetyl-*N*-phenylglycinate 類の2系統の化合物を約100種類合成し、イネおよびヒエの芽生伸長阻害度をペトリ皿テスト法で測定し、さらにこれらの化合物の中から16種類の代表的な化合物を選び、畑条件のポットテスト法をおこない、ペトリ皿テスト法における活性、選択性との関連を検討した。その結果、上記の2系統の化合物においては、ベンゼン環の置換基の物理化学的性質の活性に対する寄与の程度は、置換位置に大きく左右され、とくにオルト位の置換基効果が支配的であった。またエステル部分では、いずれの系統の化合物も、分子の疎水性および電子吸引性を増大さすことによりイネーヒエ選択性が高められることを認めている。またこれら2系統の化合物では、ペトリ皿テストおよびポットテストいずれにおいても、選択性に対して疎水性の寄

与が大きく、一般に疎水性の増大により選択性が高められる傾向を認めた。とくにポットテストでは、薬物の土壌中での移行性が疎水性と相関することと、イネーヒエ間の生態的相異とのために、疎水性の増大は選択性を高めるのに有利に働くことを示唆している。

このように本論文は著者が発見した新除草活性物質の構造修飾を、選択性の発現を意図しておこない、構造活性相関の定量的な解析を通じて、化学構造とイネーヒエ選択性との相関に対し一般性を与えたもので、今後の除草剤の創製研究に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。