

氏 名	河 津 一 儀 かわ ず かず よし
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 3 0 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 36 年 12 月 19 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Plant Growth Activity of Hydro-1-naphthoic Acids and Their Related Compounds (1-ナフトエ酸部分水素添加体とその関連化合物の植物生長素性)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 三 井 哲 夫 教 授 今 村 駿 一 郎 教 授 中 島 稔

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は植物生長物質の生長素性発現に関する化学構造上の要件を精査する目的で行なわれた結果を記述したものであって、天然の植物生長物質の一つであるインドール酢酸と類似の作用を有しているヒドロ-1-ナフトエ酸類について、その類縁化合物を数多く合成し、エンドウ茎の伸長度によって、それらの生長素性を試験し、化学的あるいは物理化学的手段によって明らかにした分子構造と、分子軌道法の計算によって算出した反応指数とから、現在までに主として安息香酸、フェノキシ酢酸類の研究結果に基づいて提案されていた仮説を批判検討しながら、生長素性発現に対する要件を推論している。

第1章では、すでに提出されている仮説のうち代表的な二つの説、すなわち Veldstra の活性分子の立体構造を重視するものと、Muir および Hansch のオルト位置反応説とを紹介し、これらの説を検討している。すなわち著者の属している研究室においてすでに発見されていた1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトエ酸の強い生長素性の由来する構造上の特長を明らかにするために、その同族体である1,2-ベンゾ-1-シクロアルケン-3-カルボン酸類と、その開環型と考えられる α -アルキルフエニル酢酸類の生長素性について詳細に実験し、両系列の相対応する炭素数の等しい酸は同様の作用を示すが、1,2-ベンゾ-1-シクロヘプテン-3-カルボン酸および α -n-ブチルフエニル酢酸よりも炭素数が大きくなると生長素性が消失することを明らかにした。生長素性はHL-バランスの不適當なためによっても消失するが、ここにとり扱っている物質群はすべてがHL-バランスについては適當であることを著者は確かめており、紫外線吸収スペクトルおよび分子模型から得られた分子構造に関する知見から、この生長素性消失の要因は1,2-ベンゾ-1-シクロアルケン-3-カルボン酸類では、カルボキシル基の空間配置が不適當であるためであり、 α -アルキルフエニル酢酸類では側鎖の“かさばり”が作用部位への分子のはまり込みを妨害するためであると推論した。カルボキシル基の配置が適當であり、しかも側鎖がかさばっていなければ、 α -メチルや α -エチルフエニル酢酸のように、1,2,3,4-テトラヒドロナフトエ酸と同程度の生長素性を示すことから、脂環構造が

生長素性発現に対しては必ずしも重要な意味をもつものではなく、HL-バランスが適当である限りにおいては、カルボキシル基の立体配置と側鎖の大きさが重要な因子であると結論した。

第2章では、3,4-ジヒドロ-1-ナフトエ酸類とアトロピン酸とについて行なった赤外線吸収スペクトル分析の結果を述べている。すなわち、この両酸は二重結合とカルボキシル基およびベンゼン環との共役の度合いはほとんど変らないが、アトロピン酸の β -置換体ではベンゼン環が二重結合に対してねじれていることを明らかにし、その結果 β , β -ジメチルアトロピン酸が3,4-ジヒドロナフトエ酸類などにくらべて生長素性が強いのは、カルボキシル基の空間配置が適当であるためと考えられ、この推論は1,2,3,4-テトラヒドロナフトエ酸類において得られた結論と矛盾しない。しかし、 β -モノアルキルアトロピン酸では、そのカルボキシル基の空間配置は適当であるにもかかわらず、全く不活性である事実は、分子の形だけが生長素性発現に対して重要であるという考えは成立しないことを示すものである。分子軌道法によって、オルト位置での電荷移動力の指数を算出した結果、生長素性の順序とよく一致したので、著者は π -電子系の、ある特定位置での電荷移動コンプレックス形成能もまた重要な因子であると推論した。

第3章では、 α -アルキルフェニル酢酸類においても、生長素性は光学対掌体間で著しく異なることを明らかにし、ヒドロ-1-ナフトエ酸および α -アルキルフェニル酢酸の生理的活性の強いほうの光学活性体は同一の絶対配置をもつことを実験的に証明した。光学対掌体が異なった作用力を有することは受容体へのはまり込みに際して、 α 位の置換基の大きさに制限があるという、前述の見解によって説明される。

上述の結果を総括して、著者は生長素性発現のためには、生長物質が作用部位へ到達できるような適当なHL-バランスをもつこと、作用部位へのはまり込みを妨害するほどに分子の“かさばり”が大きくてはいけないこと、作用部位へ分子をおちつかせるのに π -電子系のある特定位置での電荷移動力が重要な役割を演ずること、これらがすべて満足された上で、さらにカルボキシル基が作用発現に適した位置に存在できるような特異的な立体配置を有することが要求せられることを結論している。

論文審査の結果の要旨

植物生長物質の作用機作を解明しようとして行なわれた研究は数多く、とくに化学構造と生理作用との関連性に関して提出された仮説には、古くは Koefli, また近年では Veldstra や Muir および Hansch の説などがあるが、新しい化合物の発見ともなっていて、これらの説はいずれも決定的であるとはいえない。

本論文の著者は新しい一群の生長物質であるナフトエ酸部分水素添加体に着目し、これを基本としてその開環型と考えられるフェニル酢酸誘導体を数多く合成し、あわせてそれらの植物生長素性について実験を行ない、その立体構造と生長素性の関係について検討したところ1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトエ酸類においては Veldstra 説を肯定する結果を得たが、3,4-ジヒドロナフトエ酸類においては、 β -モノアルキルアトロピン酸のような Veldstra 説では説明のできない物質が存在することを新しく見だし、さらに分子軌道法によって著者が算出した指数と生長素性の強弱の比較から Muir および Hansch の提唱しているオルト位置の重要性を実証することに成功し、さらに Muir らがいうような“化学反応”を考える必要のないことを指摘した点などは意義深いものといえる。

物質の有する生長素性の最終的な解明は、いわゆる生命現象の解明にあるところであり、生化学上最大

の問題である。本論文においては、このような観点から見て、生化学的に大きな意義を有していると考えられる。

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。