

外国文献抄録

ウラシル系の除草剤とその分解

ウラシル系の除草剤は、20年ほど前に創製されたものであって、その骨格は図1の通りである。

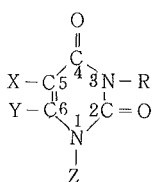


図1.

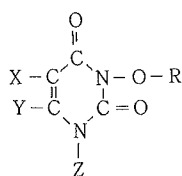
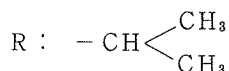


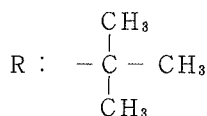
図2.

そして, bromacil は, $X: \text{Br}$, $Y: \text{CH}_3$,
 $Z: \text{H}$, $R: -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$

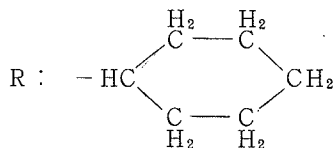
isocil は, $X: \text{Br}$, $Y: \text{CH}_3$, $Z: \text{H}$,



terbacil は, $X: \text{Cl}$, $Y: \text{CH}_3$, $Z: \text{H}$,



lenacil は, $X, Y: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $Z: \text{H}$,



である。

このうち, bromacil は一般に農耕地以外の土地で使用され, terbacil はカンキツ・サトウキビ畑において, lenacil はテンサイ畑の除草に用いられている。

ウラシル系の化合物は、環状の尿素系とも言えるし、環状のアミド系とも言えるので、植物の光合成を阻害したり、光により自ら分解する性質をもっている。

〔アルコールの基を含むウラシル系化合物〕

Phillips らは、図1のRの代わりに、図2のように $-\text{O}-\text{R}$ (アルコール基) を置き換えた化合物を30余種合成して、それぞれの除草力を調べた。除草力のテストには、エンドウ・カラシナ・アマニ・大麦・トウモロコシ・ドクムギ・ソバ・サトウキビを用いている。

発芽前と発芽後14日に分けて処理し、播種後4週間に調査した。除草力の表現として、1kg/ha 処理したとき、90%以上除草できた場合を++、8kg/ha 処理で90%以上除草した場合を+とした。その結果、対照区である bromacil では、発芽前処理は6種の植物はすべて++であり；発芽後処理ではカラシナ・大麦が+であるほか、他は++であった。

これに対し、合成サンプルでは、 $R = n\text{-C}_3\text{H}_7^{(1)}$ と $R = n\text{-C}_4\text{H}_9^{(2)}$ の成績がもっともよく、発芽前処理では、トウモロコシが+であるほかはすべて++であった。しかし、発芽後処理は、カラシナ・サトウキビ・大麦のみ、(1)は++、(2)は+であった(いずれの化合物も $X: \text{Br}$, $Y: \text{CH}_3$, $Z: \text{H}$ である)。すなわち、発芽前処理では非選択的であり、bromacil と同等の効果が認められたが、発芽後処理ではかなりの選択性が認められた。

〔供試化合物のヒル反応阻害と除草力〕

図 2. の化合物も、ヒル反応阻害を示す。そこで、ヒル反応の阻害度と親油性（オクタノール-水分分配係数）と除草力との関係を検討してみた。ヒル反応のテストには、エンドウの葉緑体を用いた。その表現は、ヒル反応を 50% 阻害するモル濃度の対数の数値部分のみを PI_{50} とした。例えば、 5×10^{-6} モルの濃度でヒル反応の 50% を阻害するときは、 $\log 5 \times 10^{-6} = -5.30$ であるから、 $PI_{50} = 5.30$ となる。数値の大きい方が、阻害力が大きいわけである。

親油性（分配係数）は、化合物の親油基と親水基のバランスを示す係数であるが、オクタノールとリン酸緩衝液への溶解比を調べる。表現として対数値で示し、たとえば、10：1 の割合でオクタノールに多く溶解すると、 $\log P = \log 10 = 1.0$ であって、数値の大きいほど親油性が大きい。

除草力としては、ドクムギを用い、播種後 6 週間に 90% 以上枯死するに要する薬量を kg/ha で表わす。この場合、薬量の対数を求め、たとえば、 0.5 kg/ha を要するならば、 $\log 0.5 = -0.30$ とする。この場合には、わざわざ符号を変えて、 $-\log T_{90}$ を除草力とするので、 $-\log 0.5 = 0.30$ になる。こうすると、数値の大きいほど除草力も大きいことになる。

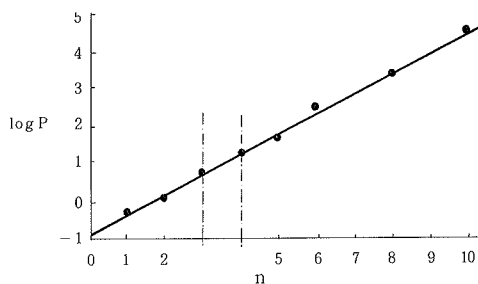


図 3. R の長さ (n) と親油性 ($\log P$) との関係

こうして用意した各因子相互の関係を図に示すと、図 3. ~ 図 5. のようになる。

まず、図 3. では、R の長さ (炭素数) と $\log P$ とは比例する。その関係は、

$$\log P = 0.55n - 0.93$$

(n は炭素の数) で、よくあらわされている。

つぎに、 PI_{50} と $\log P$ との関係は、図 4. のように折線となる。 $\log P = 0 \sim 4$ の範囲では、

$$PI_{50} = 0.96 \log P + 4.02$$

の式がよくあい、オクタノールに溶解易い方が、ヒル反応の阻害力も大きいことをあらわしている。しかし、それ以上になると、無関係になる。因に、 $\log P = 4$ とは、 $R = n - C_9H_{19}$ に該当する。

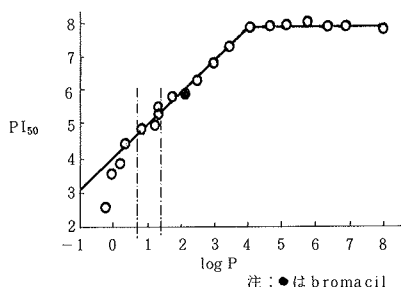


図 4. Hill 反応阻害度 (PI_{50}) と親油性 ($\log P$) との関係

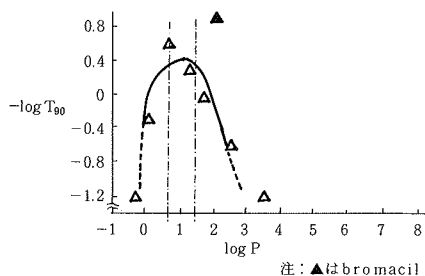


図 5. 除草力 ($-\log T_{90}$) と親油性 ($\log P$) との関係

除草力と $\log P$ との関係は、さらに複雑で、図に示すように凸形になっている。従って、ヒル反応阻害と除草力とは、一概に比例するとは

言えない。除草力がもっとも大きいのは、前述の通り $R = n - C_3H_7$ と $R = n - C_4H_9$ のところである(図3.~図5.では、この位置にたての線を画いてある)。

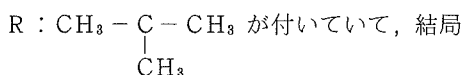
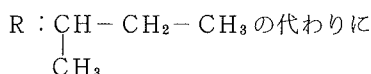
[bromacil, terbacilの分解]

一方、ウラシル系の除草剤は、光によって分解する。水環境中の運命について、Acher らはメチレンブルーやリボフラビンのような感光剤を加えた場合、ウラシル系化合物中のハロゲンやアルキル基への光分解的影響を調べた。

terbacil の水溶液は、液が酸性からアルカリ性になるに従って分解がはやくなる。その速さは、一般的である一次反応式に従っており、その係数は、例えばメチレンブルー添加の場合、 $pH=8.0$ のとき、 $4.6 \times 10^{-3}/\text{min}$ 、 $pH=9.2$ のとき $2.5 \times 10^{-2}/\text{min}$ である。この速さは、60分経過したとき、始めの濃度のそれぞれ76、22%になっている程度のものである。

分解生成物を調べてみると、図6.に示すような化合物が見出されている。

bromacil と terbacil を比べると、後者はBrの代わりにClが付いているが、



同等の分解をするという。terbacil は、 pH

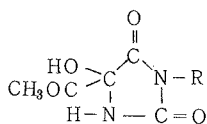


図6. hydantoinの誘導体

8.0 あるいは9.2 では、 $-\text{COCH}_3$ もとれて、

もっと簡単になる。

リボフラビンを感光剤として用いた場合には、 $pH 6.8$ あるいは 3.0 のとき、terbacil の2分子が重合して二量体ができる(図7.)。そのほか、水に不溶で、構造未決定の分解物もできる。

これらの物質の構造を決めるためには、赤外・紫外・質量分析のほか、 ^{13}C を用いた原子核磁気共鳴などの方法も採用している。

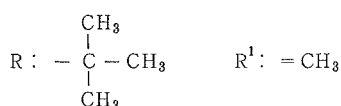
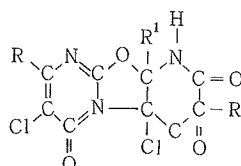


図7. terbacil の二量体

3-alkoxyuracil derivatives

1. herbicidal activity.

A. L. Cossey and J. N. Phillips

J. Agric. Food Chem. 29, 716~18, 1981.

2. Hill inhibitory activity.

B. T. Brown, J. N. Phillips and Barbara M. Rattigan.

J. Agric. Food Chem. 29, 719~22, 1981.

Photosensitized decomposition of terbacil in aqueous solutions.

A. J. Acher, S. Saltzman, N. Brates, and E. Dunkelblum.

J. Agr. Food Chem. 29, 707~11, 1981.

[鈴木照磨]