

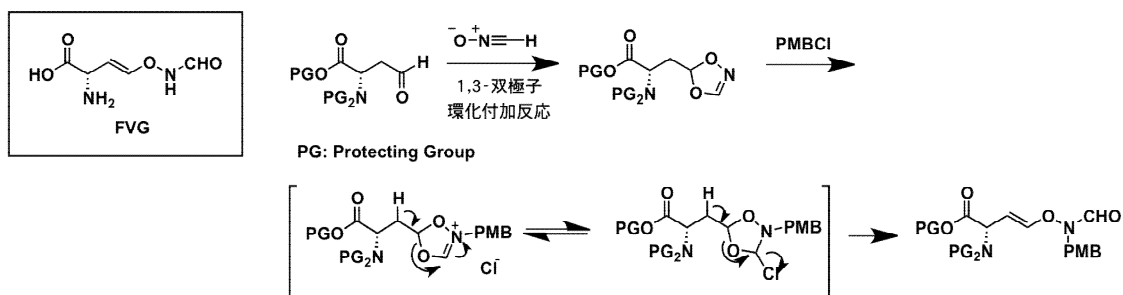
論文審査の結果の要旨

申請者氏名 堀之内 妙子

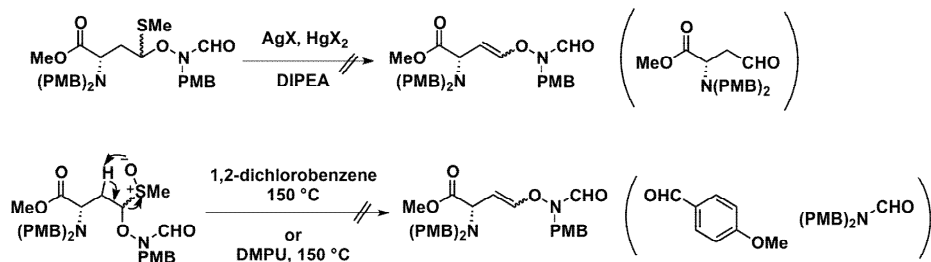
現在広く用いられている除草剤は作物と雑草間の選択性が低く、また除草剤の利用という行為自体が耐性株の出現リスクを負うことが問題となっている。そのため、新たなメカニズムにより優れた選択性を示す除草剤の開発が望まれる。4-Formylaminoxyvinylglycine (以下 FVG) は、根圏バクテリアの一種 *Pseudomonas fluorescence* WH6 から単離された二次代謝産物である。FVG は、雑草として広く知られるスズメノカタビラなどの单子葉類の種子の発芽を停止する一方で、ニンジンやタバコなど双子葉類の生長にはほとんど影響を与えないことから、選択的除草剤としての可能性が期待される。本論文は、FVG が有する特異なホルムアミドオキシビニル構造の構築法の確立、作用メカニズムの解明に貢献しうる恒常的な試料供給、類縁体展開による優れた除草剤候補化合物の創製を視野に入れ、FVG の合成研究に取り組んだものであり、二章より構成されている。

第一章で除草剤利用の現状や問題点などを概論した後、第二章で FVG の合成研究について述べている。合成に際しては、三つの合成手法を順次立案し、検討を行っている。

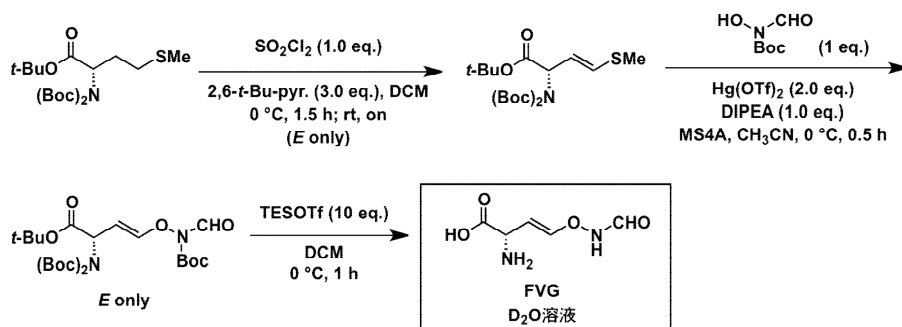
初めに、アルデヒドとニトリルオキシドの 1,3-双極子環化反応による五員環中間体の調製と、続く PMBCl による開環反応による FVG の骨格構築法を立案した。しかし、第一段階のアルデヒドとニトリルオキシドの 1,3-双極子環化付加反応の前例はなく、モデル化合物を用いた検討の結果、望む環化付加反応は進行しなかった。



次に、L-メチオニン为原料としてチオアセタールを経由する合成経路を立案した。L-メチオニンとヒドロキサム酸より調製したチオアセタールに対し、SMe 基の脱離による FVG の骨格構築を試みた。塩基存在下で銀塩や水銀塩を作用させたが、分解物であるアルデヒドが少量得られるのみであった。そこでチオアセタールを酸化したスルホキシドに対し、熱分解による FVG の骨格構築を試みたが、系中で生じた FVG 保護体が N-O 結合の開裂を伴い分解したと考えられる副生成物が得られるのみであった。



最後に、これまでの知見を基により温和な条件でのFVGの骨格構築法を考案した。つまり、L-メチオニンから調製したデヒドロ体に対し、ヒドロキサム酸を用いたオキシマーキュレーションと続く逆チオマーキュレーションを行い、FVG保護体を*E*選択的に得ることに成功した。本化合物に対し保護基の除去を行った結果、重水溶液としてFVGの合成を達成した。これによりFMVの簡便な合成経路を確立できた。水銀を用いた本反応は新規性を有し、ビニルグリシン類縁体など他の天然物を始めとする生理活性有機化合物の合成研究に応用可能であると考えられる。



以上本論文は、選択的除草剤として期待される4-Formylaminoxyvinylglycineの合成研究に関するもので、ホルムアミドオキシビニル構造の新規構築法を確立しており、学術上ならびに応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。