トリアジン系除草剤の化学構造と作用機作

農林省農事試験場 宮 原 益 次

Masuzi MIYAHARA: Chemical Structure and Mode of Action of *s*-Triazines

トリアジン核をもつ化合物は殺菌作用に注目されて取りあげられていた。そして、トリアジン核をもつ化合物のなかに殺草作用を示すものがあることが注目され、1952 年よりスイスの Geigy 社で GYSIN らによって多数のトリアジン系の化合物について除草剤としての試験が開始された^{16,17)}。その結果、*s*-トリアジン系の化合物のなかで、2-chloro-4,6-alkylamino-*s*-triazine の構造をもつものが殺草作用が極めて大きいことが見出された。そして、最初の有望な物質として 2-chloro-4,6-bis-(diethylamino)-*s*-triazine (chlorazine) が開発された。その後、関連化合物の検討が行なわれ、多数の有効な *s*-トリアジン系除草剤が開発され、主として土壌処理剤で有効なことが明らかになり、実用面で使用されている。わが国にも1956年に CAT (simazine) が紹介され、畑作および水田裏麦作で実用化されており、さらに propazine・prometryne (A-1114) などが実用化されている。

s-トリアジン系除草剤の化学構造

s-トリアジン系の除草剤には、現在までに学会誌などに報告されたものでも数十種に及ぶ多数の種類があるが、そのなかで主要なものの化学構造についてみると次のようである。

トリアジン系除草剤の一般的な構造式は第1表に示したとおりであり、トリアジン核の2の位置にあたる所の R_5 に、塩素・メトキシ基 (OCH_3)・アルキルチオ基 ($S-R$)・臭素などを含み、一方、4,6 の位置のアミノ基の水素の 1~2 個、すなわち第1表の $R_1 \sim R_4$ が通常はアルキル基で置換されている。*s*-トリアジン系除草剤の略称としては、わが国では CAT については化学式からの略称が使われているが、外国では化学式の略称が使われていないで、化学構造と一定の関連をもつて命名された一般名が用いられている。この略称は、第1表で示した R_5 が Cl のものは語尾が *-zine*, OCH_3 ならば *-tone*, SCH_3 ならば *-tryne* で終るようになっており、また $R_1 \sim R_4$ の置換基が同一のものについては一般名の最初の部分がほぼ同じになるようになってい

る。いま、代表的な *s*-トリアジン系除草剤について示すと第1表のようである。

第1表 主要な *s*-トリアジン系除草剤の一般名と化学構造 (BRIAN, R. C.⁴⁾より)

一般的な構造式					
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
Simazine (CAT)	H	$-C_2H_5$	H	$-C_2H_5$	Cl
Propazine	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	Cl
Atrazine	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$-C_2H_5$	Cl
Trietazine	H	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	Cl
Chlorazine	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	Cl
Simetone	H	$-C_2H_5$	H	$-C_2H_5$	$-OCH_3$
Prometone	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	$-OCH_3$
Atratone	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$-C_2H_5$	$-OCH_3$
Simetryne	H	$-C_2H_5$	H	$-C_2H_5$	$-SCH_3$
Prometryne (A-1114)	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	$-SCH_3$
Ametryne (G-34162)	H	$\begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	H	$-C_2H_5$	$-SCH_3$

化学構造の差異による物理性の変化としては、一般的には R_5 が Cl のものに比して、 OCH_3 および SCH_3 では水溶解度が高い。

作用機作

s-triazine 系の除草剤は、主として植物の根から吸収され、蒸散流によつて速やかに地上部に移行して、葉の

先端もしくは葉縁に集積される^{8,9,16,27}。茎葉からの吸収・移行は除草剤の水溶解度と関連のあることがみられている¹³が、水溶解度の低い simazine (CAT) でも cuticle 内へは容易に浸入するが、生活部には入らない⁸。以上のようにして植物体内に入った s-トリアジン系除草剤は光合成を阻害する^{2,14,16,25,30,32} ことにより殺草作用を発現する。殺草作用が光合成の阻害によるものと考えられる裏付けとして、glucose, sucrose の供給が、s-トリアジン系除草剤による殺草作用を軽減することが明らかにされている^{1,10,23}。この光合成の阻害は、HILL 反応の阻害としてとらえられるが、HILL 反応を 50% 阻害する濃度は第 2 表のとおりであり、極めて低濃度で大

第 2 表 s-トリアジン系除草剤の HILL 反応
阻害度 (MORELAND and HILL²⁴)より)

除 草 剤 名	HILL 反応 50% 阻害濃度 (M)
Propazine	4.3×10^{-6}
Simazine (CAT)	5.9×10^{-6}
Simetone	1.7×10^{-5}
Trietazine	2.7×10^{-4}

きな阻害作用を示す。そして、s-トリアジン系除草剤の光合成の阻害作用は CMU・DCMU などのフェニル尿素系の除草剤と同様に、水素結合の生成による HILL 反応の阻害であるとされている^{5,15}。なお、殺草作用のある s-トリアジン系の化合物は HILL 反応を阻害する作用があるが、HILL 反応の阻害程度と殺草力との間には必ずしも平行的な関係がない¹¹。また simazine (CAT) に抵抗性の大きい草種および弱い草種ともに葉緑体の HILL 反応の抑制程度は同様であることが認められている^{23,24}。

以上の光合成の阻害のほかに、s-トリアジン系の除草剤は蒸散作用を抑制する^{29,31}が、これは、気孔が閉じるることによることが明らかであり、光合成阻害による二次的なものとみられる。なお、ASHTON および URIBE³は、atrazine が sucrose-C¹⁴ および serine-C¹⁴ の代謝に及ぼす影響からみて、光合成とは異なる別の代謝反応を阻害することも殺草作用として含まれることを示した。

化学構造と作用性との関係

s-トリアジン系の除草剤について、化学構造と作用性との関連についてはいくつかの実験が行なわれており、殺草力・選択殺草性について明らかにされている^{16,21,22,28}。ここでは現在有望と考えられる除草剤を中心にして述べてゆくことにする。

SHEET および SHAW はトウモロコシ・grain sorghum・大豆・棉の 4 種の作物とメヒシバについて、播種して覆土前 (subsurface) と覆土後 (surface) とにそ

れぞれ 29 種類の s-トリアジン系除草剤を処理してその殺草性を検討し、トウモロコシは、第 1 表の R₅ が Cl のものに対して抵抗性が大きく、OCH₃ および SCH₃ のものには抵抗性が小さいことを認めた。grain sorghum では propazine・norazine が、大豆には OCH₃ 系の一種が、棉では SCH₃ 系がそれぞれ播種後処理で薬害が少なく有望であった。なお、棉では生育期処理でも SCH₃ をもつものは有望であった。メヒシバに対する土壌処理および幼苗期処理の殺草力は R₅ が Cl のものより OCH₃ あるいは SCH₃ のものが一般的に大きいこと

第 3 表 s-トリアジン系除草剤の生育初期
処理におけるメヒシバに対する効
果 (SHEET and SHAW²⁸)より)

頭 の 基	除 草 剤 名	散布量(ポンド/エーカー)		
		0.5	1.0	2.0
—Cl	Simazine (CAT)	30	38	45
	Propazine	28	25	35
	Atrazine	70	72	82
—OCH ₃	Simetone	58	78	90
	Prometone	58	78	89
	Atraton	69	75	90
—SCH ₃	Simetryne	92	99	100
	Prometryne (A-1114)	94	100	100
	Ametryne (G-34162)	98	100	100

注) 数字は被害程度を示す (0=影響なし, 100=枯死)

を示した(第 3 表)。

Mc WHORTER らは、s-トリアジン系除草剤の化学構造と作用性について、砂耕法により根から吸収させた場合について、トウモロコシとオヒシバ・ヒユの 1 種・Branchiaria の 3 種の雑草²¹) および大豆とメヒシバ²²)に

第 4 表 s-トリアジン系除草剤の選択殺草性
(Mc WHORTER ら^{21,22})より)

頭 の 基	除 草 剤 名	ED ₅₀ (草丈・草勢を無散 布の 50% に阻害す る濃度)				選択性指数	
		トウモ ロコシ	大豆	3 雑草 平 均	メヒ シバ	トウモ ロコシ 対 3 雑 草	大豆 対 メヒシ バ
—Cl	Simazine (CAT)	ppm >10	ppm 0.03	ppm 0.18	ppm 0.17	4.00	8
	Propazine	>10	0.08	0.92	1.00	3.51	4
	Atrazine	>10	0.05	0.31	0.10	4.52	11
—OCH ₃	Simetone	0.59	0.54	0.23	0.11	0.35	100
	Prometone	0.48	0.10	0.17	0.08	0.40	19
	Atraton	0.31	0.08	0.15	0.09	0.77	28
—SCH ₃	Simetryne	0.47	0.50	1.24	0.23	0.79	59
	Prometryne (A-1114)	0.14	0.19	0.05	0.06	0.73	44
	Ametryne (G-34162)	0.57	0.18	0.20	0.09	0.54	45

注) *: トウモロコシの ED₂₀/3 雑草の ED₈₀ の平均

**: (大豆 ED₃₀/メヒシバ ED₇₀)×59

に対する作用性について検討して、次のような結果を示している。いま、2つの実験結果のなかから主要な *s*-triazine 系除草剤を抜き出して1つの表に整理して示すと第4表のとおりである。トウモロコシと3種の雑草との間では、simazine (CAT), atrazine などのように R₅ が Cl のものがトウモロコシに対して作用力が小さく、雑草>トウモロコシの選択殺草性が大いだが、OCH₃ および SCH₃ をもつものでは、雑草に対する作用力は一般的に大きいトウモロコシに対しても作用力が強く、選択性指数が小さい。なお、Cl と 3-methoxypropyl-amino をもつた化合物が選択性指数がもつとも大きく、R₁~R₄ につく基は選択殺草性に対する影響が小さい。

大豆とメヒシバの間では、トウモロコシと3雑草の場合とは逆に、R₅ が OCH₃ もしくは SCH₃ のものがメヒシバに対する作用力が大きく、大豆に対して作用力が小さく、選択性指数が大きい。Cl のものは、一般的にメヒシバに対して作用力がやや小さく、大豆に対する影響が大いので選択性指数が小さい。なお、大豆とメヒシバの間での OCH₃ および SCH₃ を含む除草剤の選択性指数は、R₁~R₄ につく基によつて異なり、ethyl-amino の形のものが選択性が大きく、isopropylamino の形のものは選択性が小さい。そして、ethylamino と isopropylamino および ethylamino と methylamino をもつものは、isopropylamino と methylamino をもつものより、選択性が若干大きい。

以上述べたことから明らかなように、*s*-トリアジン系の除草剤は、R₅ に Cl をもつものがトウモロコシに対して作用力が小さく、トウモロコシと雑草との間での選択殺草性が大きく、トウモロコシの土壌処理用として極めて良好な作用性をもつことが明かである。このように、トウモロコシが Cl をもつ *s*-トリアジンに対して抵抗性が高い原因については、主として simazine (CAT) と atrazine とを用いてのトウモロコシの植物体中における変化に関する研究結果からつぎのことが明らかにされている。

すでに作用機作の項で述べたように、simazine は光合成を阻害することによつて殺草作用を表わすものである。そして、simazine の葉緑体に対する HILL 反応の阻害は、植物の抵抗性の強弱に関係なく、同程度に行なわれる。したがつて、simazine によるトウモロコシと雑草との間での選択殺草性は、トウモロコシの体内では殺草作用を発現するために必要な濃度までに simazine が集積されないことによるものと考えられる¹⁶⁾。Routh²⁵⁾ はトウモロコシと小麦の汁液による simazine の不活性化を測定し、トウモロコシでは100時間後に数%の残存

であるのに対し、小麦では90%以上が残存することを認めている。したがつて、トウモロコシの抵抗性が高いのは、simazine を不活性化する能力をもっていることによるものである。

Simazine のトウモロコシの体内における分解については、Routh²⁵⁾ は、peroxidase + フェノール成分の系による酵素的な働きによつて不活性化されることを報じている。一方、Casterfranco^{6,7)} は、トウモロコシの体内から熱に対して安定でありながら simazine を不活性化な形である 2-hydroxy-4,6-bis-(ethylamino)-*s*-triazine (hydroxysimazine) に変化させる物質を抽出し、その性質から、Roth および Knuesli²⁶⁾ が示した 2,4-hydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazine-3-one (下図) と同一のものと推定した。

2,4-hydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazine-3-one

simazine (CAT) 活 性

hydroxysimazine 不活性

そして、Hamilton および Moreland¹⁸⁾ は simazine を処理したトウモロコシの幼植物から simazine の分解物である hydroxysimazine および cyclic hydroxamate とその 2-glucoside を抽出した。その後、2,4-hydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazine-3-one の含有量が少ないトウモロコシの突然変異株は simazine に対する抵抗性が小さいことが Hamilton により報告されている¹⁹⁾。

以上のように、トウモロコシが simazine に対して抵

抗性が強いのは、体内成分が simazine を不活性化することによるものであることが明らかである。しかし、ROUTH および KNUESLI は、2,4-hydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazine-3-one の植物体中における分布はトウモロコシばかりでなく、感受性が中程度の小麦やライ麦にも分布することを報じており、植物体内成分と s-トリアジンの抵抗性との関係についてはさらに検討が必要であると考えられている⁷⁾。

トウモロコシが OCH_3 および SCH_3 を含むトリアジンに対しては抵抗性が小さいのは、いままで述べたような不活性化を促進する機能は Cl をもつたもののみに限られることによるものであろう。

つぎに、メヒシバに対する殺草力が SCH_3 および OCH_3 をもつものが Cl をもつものより強いことについての作用機作は明らかでないが、雑草処理の場合には水溶解度の増加が作用力を高めている傾向がみられている¹³⁾。

なお、筆者ら（未発表）も s-トリアジン系の除草剤 9 種類について濃度をかえて播種前に土壌混合をした場合の水稲とタイヌビエとに対する作用性を研究しているが、Cl および OCH_3 をもつた s-トリアジンでは水稲とタイヌビエとに同程度に殺草作用を示し、選択殺草性がほとんどみられないが、 SCH_3 をもつた s-トリアジン、すなわち、prometryne (A-1114), ametryne (G-34162), simetryne ではタイヌビエに作用が早くしかも強く現われ、水稲には作用が遅くしかも軽微であり、タイヌビエ>水稲の選択殺草性がみられるが、トウモロコシで Cl をもつた s-トリアジンにみられるような大きな選択殺草性ではなかった。

つぎに、土壌に処理した場合の s-トリアジン系除草剤の構造式と作用性との関係について、SHEET および SHAW²⁸⁾ は、各種の s-トリアジン系除草剤を土壌に処理し、燕麦に対する生育障害を調査した結果、 OCH_3 および SCH_3 をもつ s-トリアジンは土壌条件による作用力の変動が Cl をもつものより大きいことを示している。

最近、s-トリアジン系除草剤について、揮発性が土壌中における残効期間に大きく影響していることが考えられ、一方、GENTNER および SHAW²⁰⁾ は、いくつかの s-トリアジンの vapor が大豆と燕麦に葉害を出したことを示している。この点について、KEARNEY²⁰⁾ および For¹³⁾ によつて検討され、温度・土壌条件によつて

揮発性の程度が異なつたが、simazine は揮発性が小さく、trietazine および ipazine は揮発性が著しく大きいことがみられている。この点は、s-トリアジン系除草剤の化学構造と作用性を検討するに当たっても重要であるが、さらに実際の利用場面においても重要な問題である。

文 献

- 1) ALLEN, W. S. and R. D. PALMER: Weeds **11** (1), 27~31 (1963).
- 2) ASHTON, F. M., ZWEIG, G., and G. W. MASON: Weeds **8** (3), 448~451 (1960).
- 3) ASHTON, F. M. and E. G. URIBE: Weeds **10** (4), 295~297 (1962).
- 4) AUDUS, L. J. ed: The physiology and Biochemistry of Herbicides, London and New York (1964).
- 5) BISHOP, N. I.: Biochem. Biophys. Acta **57**, 186~189 (1962).
- 6) CASTERFRANCO, P., FOY, C. L. and D. B. DEUTSH: Weeds **9** (4), 580~591 (1961).
- 7) CASTERFRANCO, P. and M. S. BROWN: Weeds **10** (2), 131~136 (1962).
- 8) CRAFTS, A. S.: The Chemistry and Mode of Action of Herbicides, New York (1961).
- 9) DAVIS, D. E., FUNDERBURK, H. H. and N. C. SANSING: Weeds **7** (3), 300~309 (1959).
- 10) EASTIN, E. F., PALMER, R. D. and C. O. GROGAN: Weeds **12** (1), 49~53 (1964).
- 11) EXER, B.: Experientia, **14**, 136~137 (1958).
- 12) EXER, B.: Weed Res. **1** (4), 233~204 (1961).
- 13) FOY, C. L.: Weeds **12** (2), 103~108 (1964).
- 14) GAST, A.: Experientia, **14**, 134~136 (1958).
- 15) GOOD, N. E.: Plant Physiol. **36**, 788~803 (1961).
- 16) GYSIN, H. and E. KNÜSLI: Advances in Pest Control Research **3**, 289~358 (1960).
- 17) GYSIN, H.: Weeds **8** (4), 541~555 (1960).
- 18) HAMILTON, R. H. and D. E. MORELAND: Science, **135**, 373~374 (1962).
- 19) HAMILTON, R. H.: Weeds **12** (1), 27~30 (1964).
- 20) KEARNEY, P. C., SHEET, T. J. and J. W. SMITH: Weeds **12** (2), 83~87 (1964).
- 21) MCWHORTER, C. G. and J. T. HOLSTUN, JR.: Weeds **9** (4), 592~599 (1961).
- 22) MCWHORTER, C. G.: Weeds **11** (4), 279~283 (1963).
- 23) MORELAND, D. E., W. A. GENTER, J. L. HILTON and K. L. HILL: Plant Physiol. **34** (4), 432~435 (1959).
- 24) MORELAND, D. E. and K. L. HILL: Weeds **10** (3), 229~236 (1962).
- 25) ROTH, W.: Experientia, **14**, 137~138 (1958).
- 26) ROTH, W. and E. KNUESLI: Experientia **17**, 312~313 (1961).
- 27) SHEET, T. J.: Weeds **9** (1), 1~13 (1961).
- 28) SHEET, T. J. and W. C. SHAW: Weeds **11** (1), 15~21 (1963).
- 29) SMITH, D. W. and K. P. BUNCHHOLTZ: Science **136**, 263~264 (1962).
- 30) VAN OORSCHOT, J. L. P. and M. BELKSMA: Weed Res. **1** (4), 245~257 (1961).
- 31) WILLS, G. D., D. E. DAVIS and H. H. FUNDERBURK, JR.: Weeds **11** (4), 253~255 (1963).
- 32) ZWEIG, G. and F. M. ASHTON: Jour. Exptl. Botany **13**, 5~11 (1962).