

報告番号 ²※ 第 1976 号

主論文の要旨

題名

STUDIES ON THE MOLECULAR ASSOCIATION
OF ANTHOCYANINS.

(アントシアニンの分子会合に
関する研究)

氏名 星野 力

主論文の要旨

報告番号	※ ^乙 甲第1906号	氏名	星野 力
<p>本論文は、アントシアニンの分子集合について論じ、花の色の多様性の原因の解明を試みたいものである。従来、花色変異のメカニズムとして pH, 金属錯体, Co-pigmentation, 高分子担体説が提出され、花色を説明するところが試みられてきた。しかし、これらの説は現象論にとどまり、これを構造化学的に解明する研究は極めて少ない。アントシアニン分子の相互作用に基づく複合機構についてはほとんど不明である。このアントシアニンの複合体を構造化学的に究明することを目的として、本研究をおこなった。</p> <p>第一部では、アントシアニンの自己集合を論じた。この自己集合の可能性があるについては若干の報告があるが、その証明は不完全である。</p>			

ため、花色変異の説として広く認められ、この現象である。本論文では、アノトシアニンに始めて円偏光二色性を適用して、この自己会合の存在を証明し、またその確立した。すなわち、単量体は光子学不活性であるが、会合体は光子学不整とあり、大きな分子を示すことを見いだした。たとえ

cyanidin 3,5-diglucoside (cyanin) anhydrobase の自

己会合形成には、aging 効果、青色調を呈すること認められ、また高度の会合体は異常なまでの高い安定性、例外的に大きな分子を用率を示す。anthocyanidin 3,5-diglucosides

の自己会合形成には、5位の糖残基が重要な役割を果たし、それが必須であることを明らかにした。また dimethylsulfoxide, 尿素による会合体の解離機構から、その driving force は主に疎水結合によるものと考えられる。また自己会合によ

吸収スペクトルの ϵ が低下すること
 いう淡色効果が認められることや
 , 円二色性の出現などの事実から
 , 会合体の構造 — アントシアニン
 分子の stacking — を提出した。また
 他のアントシアニンも自己会合が
 可能であることをつとめた。以
 上, アントシアニンの自己会合を
 確立し, これを構造化学的方面に
 まで研究を展開した。

第二部では, アントシアニンの
 フラボノイドの分子会合の例として
 , ツユクサの青色色素 commelinin を論
 じた。従来, 典型的な青色色素
 (comelinin, protocyanin) は金属錯体と co-
 pigmentation とで説明され, 金属が必
 須であるという考えが一般的であ
 る。comelinin は組成として, awobanin
 (an anthocyanin, A), flavocomelinin (a flavone, F), Mg^{2+}
 が報告され, その高い安定性と青
 色色調が, Mg^{2+} の金属錯体で説明
 されてきた。しかし, Mg^{2+} が必須

の成分であるかの証明は行ない。

Mg²⁺ 不在下で awobanin と flavocommelin とで再合成される色素は天然品と UV, IR, CD, 電気泳動パターン及び安定性

においてすべて一致した。従って

Mg²⁺ は必須でなく, commelinin は A と F の分子集合体 (A₂F₂-A₃F₃) であること

を明らかにした。また commelinin の青色色調と高い安定性の原因について

でも考察を加えた。awobanin は p-

クマール酸でアシル化された特異なアニトシアニンで, 有機酸残基が

co-pigmentation に及ぼす効果については不明で報告がなかった。acylated

anthocyanins (awobanin, tibouchinin) と F との complex, deacylated anthocyanins (delphin, malvin)

と F との complex, これら両者を色調及び安定性の面から比較検討した

結果, アシル残基は, 分子間相互作用の起すにくい希薄溶液において

て, anthocyanin-flavonoid co-pigment complexes の安定性及び青色色調効果に重要で

ある。

役割を果たすことを見出した。
 従って, commelinin の高い安定性は
 Mg^{2+} の金属錯体によるもので好
 く, 芳香族有機酸残基の疎水性相
 相互作用に起因する二とを明らか
 した。commelinin は特徴的な大きな
 二色性を示すが, DMSO 中で消失
 し解離する。この事実も分子会合
 の結合力は疎水性相互作用に起因
 すると考えられ, また C. P. K. 分子
 モデル考察から, A, F 相互の芳香
 族環の stacking, 糖残基による二
 の疎水部分の隠蔽による構造を提
 出した。

以上, 花色の新しい発現機構一
 アントシアニンの自己会合一を確
 立し, またフラボノイドの分子会合
 体である commelinin について構造化学
 的に検討を加えた。