

放射線科学

自然の色—クサギの実の青い色—

佐々木 教祐

「ムラサキシキブ」という名前をもらっている秋に美しい紫色の実をつける灌木と同じ、くまつづら科に属する植物に「クサギ」という落葉する低木がある。8～9月頃に直径2～2.5 cmの白い花をつけ、実は6～7 mmの球形で光沢のある藍色に熟し、実の下部に星形で紅紫色のがくがくがつく。日本名は臭木で、葉っぱを傷つけると悪臭がするのでこの名が付いたらしい。山野の林縁や川岸などの日当たりのよい所に生えている。このクサギの実の青い色素の分子構造は、私たちが20年ほど前にX線結晶解析の方法で色素の分子構造を決めるまでは未知であった。この青い色素が新しい物質であることを発見し、クサギの学名 *Clerodendron trichotomum* からこの新物質をトリコトミンと名付けて *Tetrahedron Letters* 誌に投稿したのである。

前号まではタンパク質の分子の形を決定するやり方を、私自身が研究してきた膵臓ホルモンのグルカゴン、インスリン、筋肉の成分アクチン、 ω -アミノ酸ピルビン酸・アミノ基転移酵素などの3次元の形と機能について述べてきた。今回は少し古い話であるが、これらのタンパク質の構造を解析するより前に研究していた、水素原子を除く炭素、酸素、窒素などの原子の数の合計がおおよそ100個以下でできている分子のかたちを決める方法、決まった構造とその機能について述べてみたい。

クサギの藍色の実100kgを10月に集め、メチルアルコールに浸けておくと青色の色素が溶け出してくる。これを集めて何回もクロマトグラフィによる分離を行って純粋にすると約3gの色素が得られた。このような自然の中の未知の物質の構造を解明する仕事には、材料を十分に採集できるかどうか、研究成功のカギになっている。幸いにもクサギは比較的に見つけやすい木であり、木の所有者の方々に実の採集の許可を頼んでも快く承知していただけたので、多量の材料を集めることができた。約3gの色素の中には、図IのAとBの2種類の色素が含まれていた。このAがトリコトミンと名づけた色素である。トリコトミンのNH基にBr（臭素原子）を含む置換基、すなわち構造を決めるための目印を付け、結晶を作ると不透明の黒い結晶（図IIの構造式をもつ化合物）

になる。この結晶にX線をあて、反射してくるX線の強度をカウンターで測定する。このようにして収集した反射データを基にして目印の臭素原子を手がかりに、3次元分子構造をコンピュータで計算し求める。解明された青色色素の構造は、図Ⅲに示す立体的な形を持つことが分かった。図Ⅲの原子の位置は楕円形で表示してあり、原子振動の大きさを楕円で示してある。すなわち、楕円の長軸方向がその原子が最も大きく振動している方向であることを示している。

この構造を解析した当時は、データの測定を始めて分子の3次元構造が決まるまでに約2～3カ月ほど必要だった。この臭素原子のような原子量の大きな原子を入れることによって、分子構造を求める方法を重原子法とよぶ。20年前にはこの方法しか分子の3次元構造を知る方法はなかったが、最近ではこのような目印にする重原子を使わなくても分子構造を決めることが可能になり、動物や植物から未知の物質を純粋に分離し、結晶にすることができれば1日でその構造を解析することができるようになった。これはコンピュータの計算速度が速くなったことが大きく貢献している。構造が明らかになった色素は、タンパク質の構成成分の1つであるトリプトファンから作られた物質が2分子結合した形をもつ新しい発色系の色素であることが明らかになった。

花の色には青色が多くセイヨウアサガオの青色色素ヘブンリーブルーアントシアニン、キキョウの青紫色色素プラチコニン、リンドウの青紫色ゲンチオデルフィンなど多くの花の色素がアントシアニジンのグループに属している。ツユクサの青色色素はコンメリニンとよばれ、6分子ずつのアントシアニンとフラボンと、2分子のマグネシウムからなる超分子であることが名古屋大学の後藤教授らにより最近明らかにされたばかりである。

現在、若者のファッションとして定着しているジーンズの青色色素はインジゴとよばれ日本でも昔から藍染めとして使われている。このインジゴは「出藍のほまれ」という言葉で分かるように、木綿に色のないインジゴホワイトを十分に染み込ませたうえで風乾し、空気酸化して青い色を再生して染色する染料である。

色素は古くからよく知られているが、構造の分かっていないものもまだかなりあるようである。

(名古屋大学医療技術短期大学部教授)

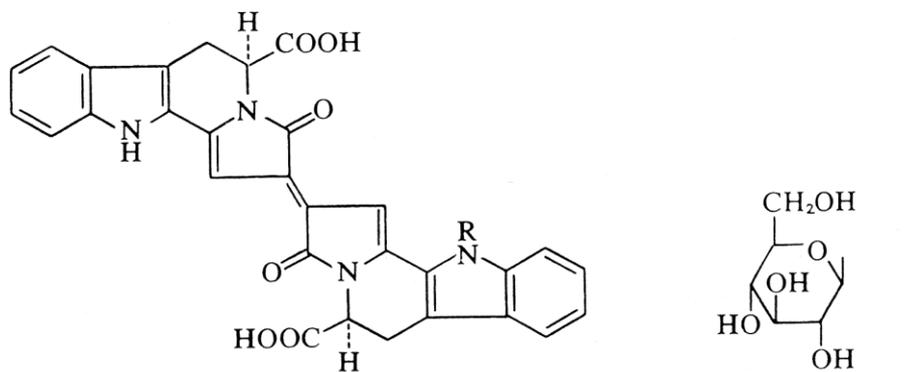


図 I. A : R = H (トリコトミン)
B : R = β -D-glucopyranosyl,

- β -D-glucopyranosyl

クサギの実の中に存在する 2 種類の色素の分子構造

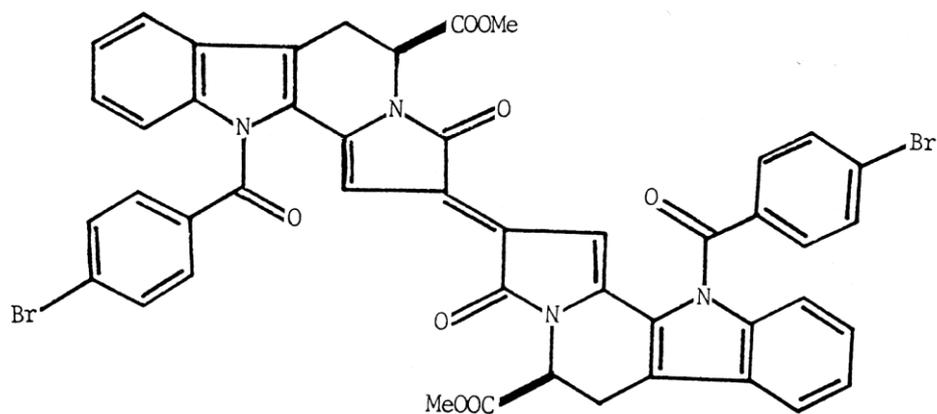


図 II. X線結晶解析用臭素誘導体

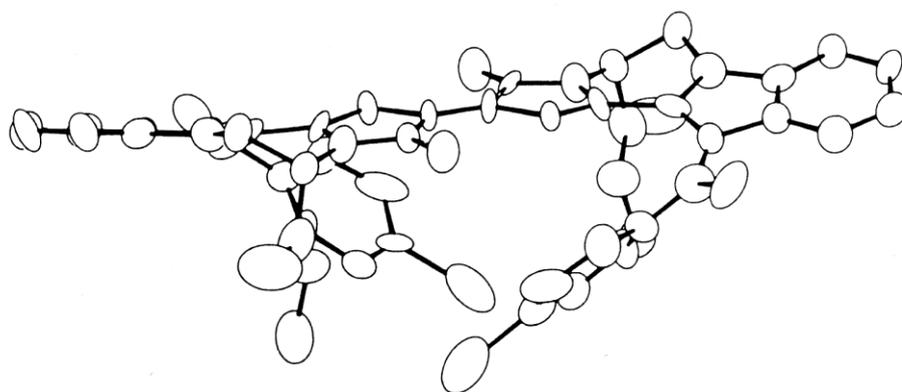


図 III. X線結晶解析した臭素誘導体の 3次元構造