

カイネチンに関する研究 (第一報)

奥村 重雄

The Study on Kinetin

Shigeo OKUMURA

Kinetin was discovered as a cell-division promoting substance 11 years ago.

This substance has many interesting physiological activities. In this paper, three interesting activities of kinetin were described:

- 1) The first activity is a stimulating action upon the greenleaves.
- 2) The second action is a stimulating effect of flowering of various plants.
- 3) The third activity is a promotion of seed-germination of Tobaccum.

The use of kinetin in agriculture has become feasible.

All the plant species so far tested (*Pisum sativum* L, *Zea mays* L, *Spinacia oleracea* etc.) showed the frost hardiness with kinetin. The plants that acquired the frost-hardiness also acquired a resistance to the agricultural chemicals.

A study was also made to investigate the relationship between the chemical structure and the kinetin-activity. For example, the changes of activity due to the replacement of furane ring in kinetin by an aromatic or heterocyclic ring or an alkyl group were investigated. The very interesting relationship was found.

It is very important problem whether kinetin exists in the nature or not. This still remains for future research to elucidate.

I カイネチン Kinetin の発見

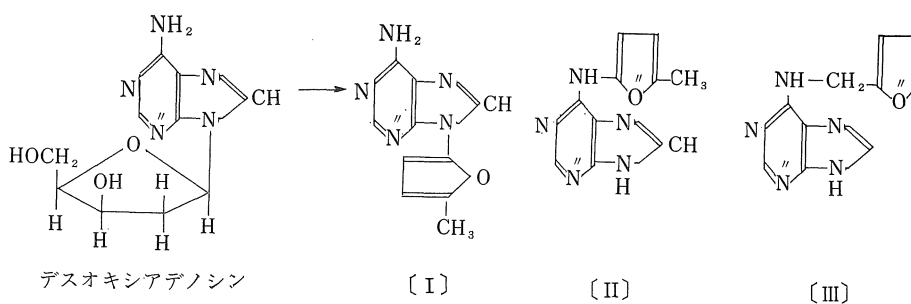
カイネチンは細胞分裂を促進する最初ホルモンとして米国ウイスコンシン大学に於て植物学教室 SKOOG 教授, Miller 講師, 生化学教室 STRONG 教授, 大学院学生 Van SALTZA 及び奥村により 1955 D. N. A. 核酸の加圧分解物中から分離されたものである。細胞分裂を意味する Cytokinesis より Kinetin カイネチンと命名され, その化学構造は分解反応により〔Ⅲ〕式と決定された^{1), 4)}。

表 1 に於て元素分析値の N 含量の異常に高いこと, その U. V. スペクトルがアデニンの極大値に極めて近似す

表 1 カイネチンの物理恒数

元素分析値	C ₁₀ H ₉ N ₅ O
融点	266~267° C (封管)
紫外吸収スペクトル	273mμ, 234mμ
PK _a 値	9.9±0.2
PK _b 値	2.7±0.2

ることからカイネチンをプリン誘導体と推定し, PK 値その他の諸性質から D. N. A. 核酸のデスオキシアデニン部から誘導されたものと考へ, 最初カイネチンに〔Ⅰ〕式を推定したが, 最終的に〔Ⅲ〕式と決定した。



〔Ⅲ〕式は次の如く合成的に決定された²⁾³⁾。

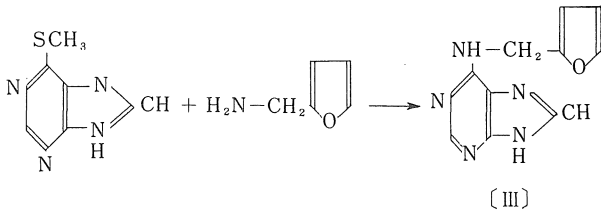


図1 カイネチン発見の記念写真

左より Strong教授, Skoog教授, 奥村, Van Saltza, Miller 助教授. Strong 教授の手にせるは筆者の合成したカイネチン第1号. Miller の手にせるは合成カイネチンの結晶の顕微鏡写真.

Ⅱ カイネチンの作用

(A) 植物に対する作用

従来知られている植物ホルモンはオランダの Kögl 博士により発見された インドール酢酸 (略称 I. A. A.) と吾国の 籾田博士により発見されたギベレリンの2つが挙げられる. カイネチンは第3の植物ホルモンであり夫々独自の生理作用をもっている (表2).

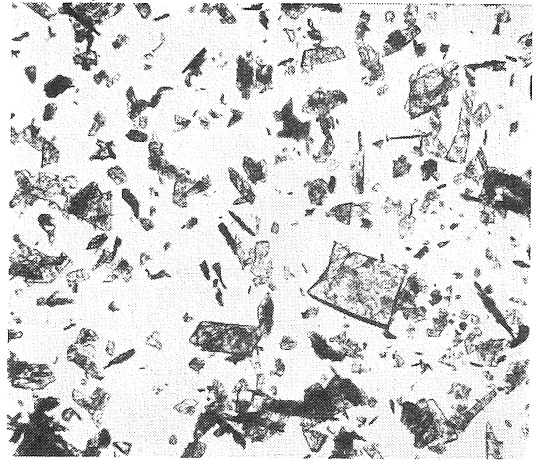


図2 合成カイネチンの結晶 (200倍)

表2 植物ホルモンの特徴

	茎の生長	根の生長	葉の生長	開花促進	細胞分裂	細胞伸長	光発芽
インドール酢酸	+	+	-	-	-	+	-
ギベレリン	++	+	±	++	±	+	+
カイネチン	-	-	++	++	++	-	+

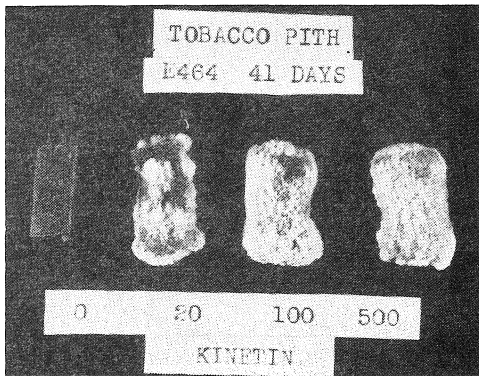


図3 いずれも 0.02mg/L の I. A. A. を含むも左端は kinetin を含まぬため細胞分裂は起らないが, これにそれぞれ一立中 20γ, 100γ, 500γ のカイネチンを加えると細胞分裂が起る

(1) 細胞分裂促進作用

White medium 中で培養したタバコ髓細胞に対して細胞分裂を促進する. しかも大切なことは I. A. A. が存在しないと細胞分裂を起さぬことである. I. A. A. 単独では細胞の伸長のみが起るが, カイネチンの共存により細胞伸長と細胞分裂の両方が行われる.

(2) 葉ホルモン作用 (葉の生長促進)

従来は葉の生長を促進する物質は全く発見されていなかった. 倉石, 奥村⁵⁾ はダイコンの葉を切りとりカイネチンの水溶液に浮べてその生長を観察したところ (leaf-test) 意外にも著しい生長促進作用を見出した (第4図).

カイネチンの緑葉に対する作用は冬期特に有効で筆者等は野外での実験でホウレン草, 小松菜, チシャ等につ

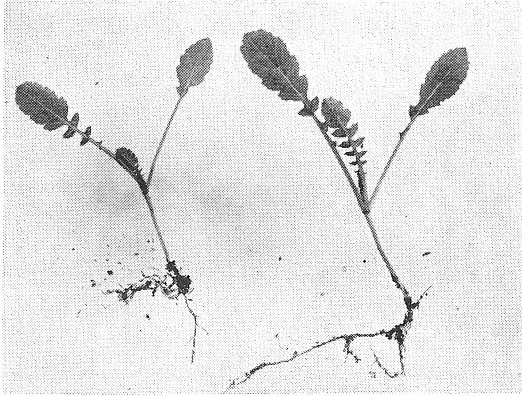


図4 生育期間(4週間)中に2回カイネチン(1mg/L)を噴霧したものの(右)及び対照(左)

いて3倍の増収を得たことがある。

尚本研究により活け花その他観賞用の草花の寿命を延期することも可能である。さらに市場に供されている緑葉野菜類の黄化を防ぎ長期間新鮮状態に保存することも可能であって、次節に述べる霜枯れ、寒冷による霜害防止と共にカイネチンの実用的意義は極めて大きい。例えばハウレン草等の野菜類やイチゴ等の遠距離輸送に際しての利用が考えられる。

(3) 寒冷地に於ける野菜類の冷害防止作用

上記カイネチンの葉ホルモン作用の最も有効な農業上の利用は寒冷地に於ける冬期農作物の寒冷、霜害よりの保護乃至防止であろう。これはカイネチンの投与により寒冷による緑葉が黄色化して枯れて行くのから立ち直らせるためである。立ち直らせる原因として黄色化防止即ち蛋白質の分解をカイネチンが防止することが考えられる。かつてカリフォルニア大学の Guttman⁶⁾ の『カイネチンが植物体内に於ける R. N. A. 核酸の合成を促進する』との報告は、この間の消息を物語るものであり、緑葉内に於て R. N. A. 核酸の生産が高まる結果、蛋白合成が促進され緑葉の黄色化が阻止または回復されるも

のではなからうか?

最近倉石は緑葉類の冷害防止について興味ある実験を行なっている⁷⁾。例えば 12°C の温室で生育したエンドウにカイネチン水溶液 (2 × 15⁻⁵M) を噴霧し一定時間経過後 -2 ± 0.5°C の寒冷に 3 時間放置した後再び温室に持ち帰った処全く冷害は認められなかった。一方無処理のものは高度の損傷を蒙った。同様の結果はハウレン草、大根、桑及びトウモロコシ等の緑葉についても観察されている。尚冷害を受ける何時間前にカイネチン処理を施すべきかは植物により異っているが、大体 12~24 時間前に処置すれば良い様である。

(4) 農薬の葉害防止作用

冷害防止作用と同様カイネチンは農薬による葉害防止にも有効の様に思われる。たとえば 2,4-デクロロフェノキシ酢酸、エチレンジチオカルバミン酸亜鉛、及びスミチオン等について検討の結果可成りの好影響が認められている(倉石⁷⁾) が、この問題は今後の発展に待つこととする。

(5) 開花促進作用

これまでの研究では赤色光により開花が促進され、赤外光またはインドール酢酸 (I. A. A.) により阻害されることが知られていたが、倉石、中山及び奥村⁸⁾⁹⁾ らはカイネチンがよく赤色光線に代って植物の開花を促進し、さらに赤外光及び I. A. A. による開花抑制作用を除去することを見出した(その後ギベレリンにも開花促進作用のあることが知られている)。

朝顔についての実験結果を表3及び表4に示す。

表3より明らかのようにカイネチンの高濃度区(10 p. m.) では8月21日に最初の開花(3ヶ)が見られたが、低濃度区(1 p. p.m.) では3日遅れた8月24日に始めて開花している。無処理区ではさらに1日遅れている。即ちカイネチン処用により開花が5日も早められ、しかも全開花数は無処理と比較して実に38ヶも増加する

表3 カイネチンによる朝顔の開花促進作用

月	日	開花数		対照区	月	日	開花数		対照区
		10p.p.m.	1p.p.m.				10p.p.m.	1p.p.m.	
8	21	3	0	0	8	28	10	7	7
〃	22	5	0	0	〃	29	9	9	10
〃	23	5	0	0	〃	30	9	10	9
〃	24	6	1	0	8月31日より				
〃	25	6	2	1	10月10日まで	49	60	48	
〃	26	9	3	3	総計	121	97	83	
〃	27	10	5	5					

註: i) カイネチン処理区は 10 p. p.m 区と 1 p. p.m 区の 2 区とした。

ii) 通常に種をまき、6月10日にポットに移し温室内で水耕する。第2葉が出てからカイネチンを溶解した水溶液を用い週1回取り換える。各処理区は9個宛用いた。

表4 開花に対するカイネチン, 赤外光, 赤色光及びインドール酢酸 (I. A. A.) の作用
(朝顔についての実験)

		カイネチン		光線		I. A. A.		花芽数
実 験 A	1	ナ	シ	ナ	シ	ナ	シ	5.6ヶ
	2	ナ	シ	赤外光		ナ	シ	0.2ヶ
	3	ナ	シ	赤色光		ナ	シ	6.4ヶ
	4	ナ	シ	赤外光 → 赤色光		ナ	シ	6.2ヶ
	5	20mg/立		ナ	シ	ナ	シ	6.6ヶ
	6	20mg/立		赤外光		ナ	シ	6.2ヶ
	7	20mg/立		赤色光		ナ	シ	7.1ヶ
実 験 B	1	ナ	シ	ナ	シ	ナ	シ	3.3ヶ
	2	ナ	シ	赤色光		ナ	シ	5.7ヶ
	3	20mg/立		ナ	シ	ナ	シ	6.7ヶ
	4	ナ	シ	ナ	シ	30mg/立		2.0ヶ
	5	ナ	シ	赤色光		30mg/立		4.0ヶ
	6	20mg/立		ナ	シ	30mg/立		4.7ヶ

註：赤外光………6,900~8,000Å
赤色光………5,900~7,200Å
0.5~1.0分間照射

表5 タバコの発芽促進作用

カイネチン+ギベレリン		
カイネチン (mg/立)	ギベレリン (mg/立)	発芽率 (%)
0	0	0.5
0	100	44.8
1	100	50.8
5	100	82.0
10	100	90.5
10	75	90.5
10	50	60.7
10	25	53.1
10	10	28.5
10	5	17.6
10	1	17.1
10	0	12.5
1	0	1.5
2	0	0.8
5	0	3.5
0	50	13.1
0	25	13.5
0	10	3.1
0	5	3.6
0	1	1.4

註：タバコ(黄色種)の種子100粒, 25°Cの暗室中, カイネチン並びにギベレリン水溶液 3ml 中へ一夜浸漬 25°Cの暗所で播種する。

と言う驚くべき結果が得られた(46%開花促進)。

表4にはカイネチン, 赤外光, 赤色光及びインドール酢酸の相互作用を示す。赤外光により阻害された開花は引続いて赤色光の照射により開花が促進されている(実験A-4)。また赤外光による阻害はカイネチン(20mg/立)の共存により除かれ, さらに促進されている(A-6,7)。I. A. A.による開花阻害は赤色光またはカイネチンにより除去されるが(実験B-5,6)赤外光の場合よりは回復の度合は小さいようである。

(6) カイネチンとギベレリンの協同作用(タバコ種子の光発芽促進作用)。

タバコの種子は光を照射しないと発芽しない所謂光発芽種子である。タバコ栽培では良い苗を造ることが最も重要でこのため俗に苗半作と言われているが, 種子発芽の良い方法はこれまでに発見されていない。倉石, 奥村はカイネチン及びギベレリンによる光発芽を検討の結果両者何れも強力な光発芽促進作用を有することを見出した。しかもカイネチン10mgとギベレリン75mgの混合により両者が Synergistic に作用して実に90%以上の発芽率に達することを知り実用的に利用し得る可能性を見出した。




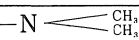






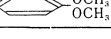
(7) 化学構造とカイネチン作用の関係

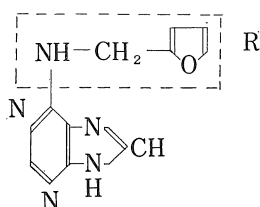
カイネチンの化学構造と生理作用の関係を知るため各種誘導体を合成し葉生長作用(leaf test)を目安としてその生理作用を検討中である¹⁸⁾。

本報告に於いてはカイネチン(Ⅲ)の6位のアミノ基

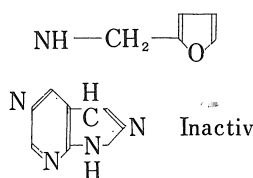
に結合する側鎖の影響を検討した結果の一部について述べる (表6).

表6 Chemical structure and kinetin activity

R	Conc. mol/l	Activity
-NH-CH ₂ - 	5 × 10 ⁻⁷	200
-NH-CH ₂ - 	5 × 10 ⁻⁶	160
-S-CH ₂ - 	5 × 10 ⁻⁶	124
-NH ₂	1 × 10 ⁻⁵	115
-NH-CH ₃	2 × 10 ⁻⁵	128
-N 	1 × 10 ⁻⁵	133
-NH-CH ₂ -CH ₃	1 × 10 ⁻⁵	130
-NHCH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1 × 10 ⁻⁵	185
-HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	1 × 10 ⁻⁵	189
-HN-(CH ₂) ₄ -CH ₃	5 × 10 ⁻⁷	200
-NH-(CH ₂) ₅ -CH ₃	3 × 10 ⁻⁷	140
Kinetin		200
-NH-C ₈ H ₁₇	3 × 10 ⁻⁹	122
-NH- 	5 × 10 ⁻⁷	180
-NH-CH ₂ - 	5 × 10 ⁻⁷	185
HN-C-C- 	1 × 10 ⁻⁵	110
-HN-C-C-C- 	5 × 10 ⁻⁶	165
-NH-CH ₂ - 	5 × 10 ⁻⁷	195
-NH-CH ₂ - 	7 × 10 ⁻⁷	190
-NH-CH ₂ - 	3 × 10 ⁻⁶	116
Kinetin		200



Kinetin (III)



Isomeric with Kinetin (IV)

4-Furfurylamino
(3,4d)pyrimidine

Robins 教授 (New Highlands 大学) より送られた 4-Furfurylamino-pyrazolo (3,4d) pyrimidine (IV) はカイネチンの異性体でその生理作用は極めて興味を持って試験されたが、期待に反して全く無効であった。したがって表6の結果とあわせて考察する時カイネチンの化学構造と生理作用の関係を次の如く要約することができる。

- 1) プリン核は絶対に必要である。
- 2) フラン核はベンゼン或はチオフェンまたはピリジン等の異節環で代用できる。
- 3) ベンゼン核上に各種置換基を導入したところオル

ト位の置換基は作用増強的に作用するが、メタ及びパラ位の置換基は逆に抑制的に作用するようである。

- 4) アミノ基とベンゼン核間の炭素数 n との関係は n = 0,1,2 が強力で n = 3 以上になると作用が次第に減退する。
- 5) ベンゼン核に代って一定の長さのアルキル基が存在してもよく、この際炭素数 6 ケで作用は極大に到達する。

表6 に掲げたようにカイネチン誘導体中にカイネチン

作用を有するものが多数発見されカイネチンの構造特異性は期待した程大きくはなかった。中にはカイネチンに匹敵する強度の生理作用を持つものも得られたためカイネチン作用を有する一群の化合物に対して吾々はカイニン kinin (最近では Cytokinin が使われる) なる group name を与えた¹⁰⁾。

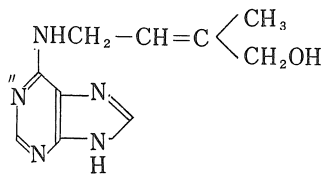
(8) カイネチン様物質の発見

上に述べたようにカイネチンは第3の植物ホルモンとして数々の重要な生理作用を持っているが、此処で重要なことは………カイネチンは天然に存在するのであるか?の問題である。カイネチンは D. N. A. 核酸の加水分解により造られた人工品なのであるか?それとも自然界にあって植物はカイネチン無くしては生育できないのであるか?カイネチンによって細胞分裂を受けた植物細胞は次いでインドール酢酸 (I. A. A.) の作用によりその細胞を伸長してスクスクと生長して行くものとすればカイネチン発見の意義は極めて大きい、と言わねばならない。

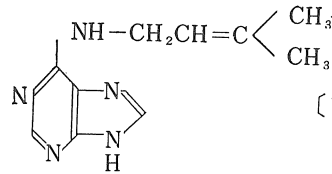
このような観点からして各国の科学者により天然物からカイネチンもしくはカイネチン様物質 (6-アミノプリン誘導体) の分離が試みられた。倉石、奥村¹¹⁾も各種植物体よりの分離を試みたが目的を果さなかったが、その代り Coconut-milk よりカイネチンとは異なる類似物質を分離してフィロココシン Phyllococotine (ココナットより分離した植物ホルモンの意) と命名した。その化学構造は未決定であるが、プリン核を含まずカイネチン誘導体ではない。

植物体よりカイネチン類似物質分離の第一声は筆者とはカイネチン研究の仲間であった Miller と Letham¹²⁾ により挙げられた。即ちトウモロコシ70kgより0.0001gの収量で分離され Zeatin なる名称が与えられ 6-(4-hydroxy-3-methyl but-2-enyl) aminopurine (V) と決定された。合成は Shaw 等により完成されている¹³⁾。

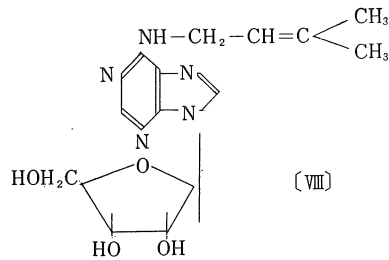
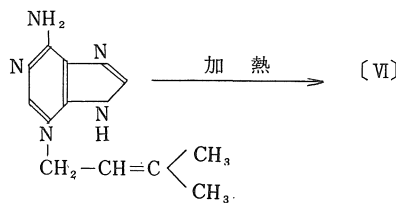
一方 Skoog 教授はサイカチの成分アルカロイドである Triacanthine [VII] が加熱により [VI] に転位し、



Zeatin [6-(γ,γ-dimethylallylamino) purine] [V]



[VI]

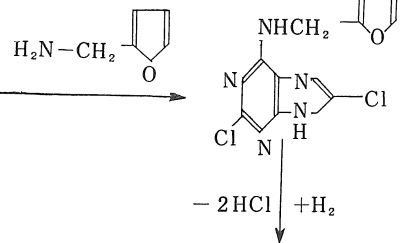
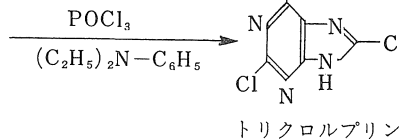
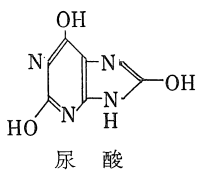


[VIII]

A Triacanthine [6-(γ,γ-dimethylallyl) adenosine] [VII]

このものがカイネチンよりも強力であることを報告しているが、このものの配糖体である 6-(γ,γ-dimethyl allyl) adenosine [VIII] が [1966年] Soluble R. N. A. 核酸より分離されたことは甚だ興味深く、かつ意義深い¹⁴⁾。

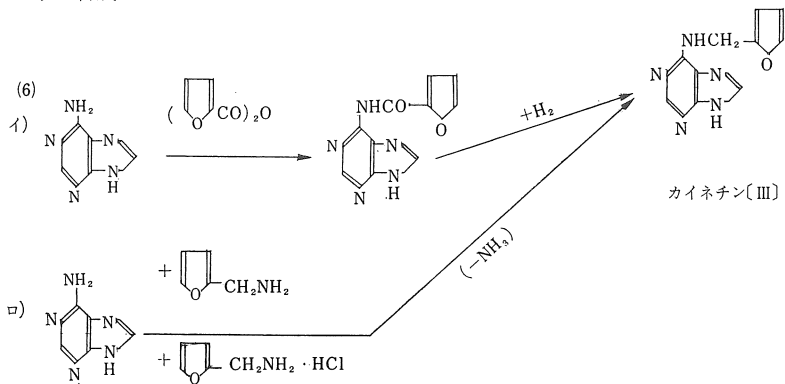
I. 尿酸よりの合成¹⁵⁾



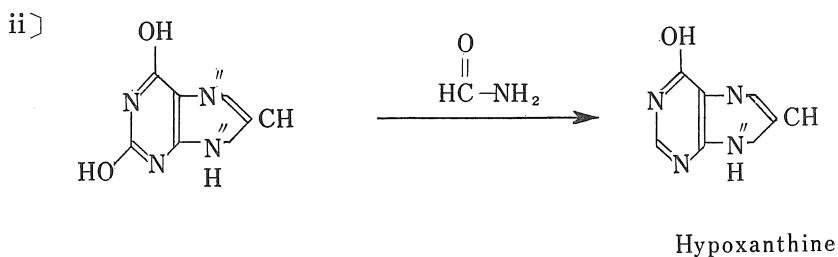
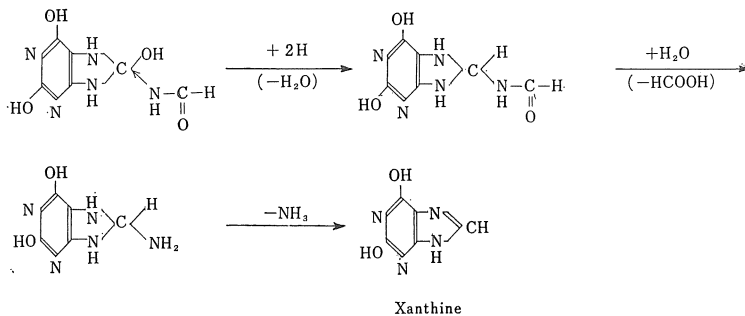
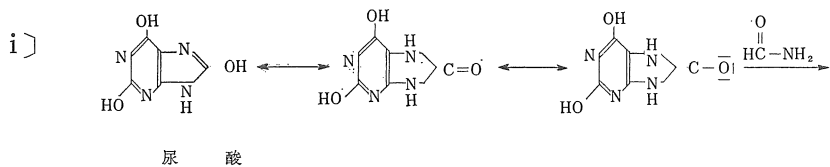
III カイネチンの合成

著者はかつて6-メルカプトプリンにフルフリルアミンを作用することによりカイネチンの最初の合成に成功した。その後著者は次の諸法によるカイネチンの合成に成功することができた。

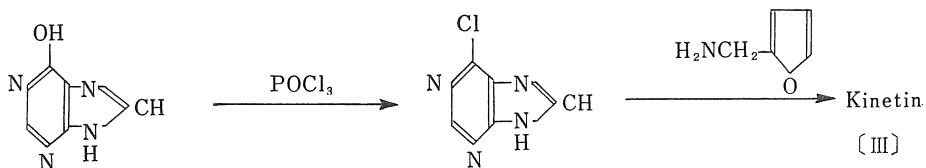
II. アデニンよりの合成



最近著者は次のような尿酸よりの新しい合成法を確立 することができた¹⁷⁾。反応は現在のところ次の如く進行



するものと考えている。



- 1) C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. Van Saltza and F. M. Strong: J. Amer. Chem. Soc. 78, 1375 (1956)
- 2) 同上: 77, 2662 (1955)
- 3) 奥村: 科学, 25;477, (1955.)
- 4) 奥村: 有機化学の進歩, 12輯;153, 昭33
- 5) Bot. Mag. Tokyo, Japan. 69 300 (1956)

- 6) Chromosoma : 8 341 (1956)
- 7) 日米合同植物化学調節セミナー (昭41年3月京都)
- 8) 倉石, 奥村: 未発表
- 9) 中山, 奥村, 飛田: Φ RTON 19 (1962) 43
(Argentina)
- 10) S. Okumura, van Saltza, F. M. Strong, O. Miller,
F. Skoog: Chem. Eng. News., 33; 3298, (1955).
- 11) 倉石, 奥村: NATURE (England) 189 148 (1960)
- 12) Proc. Chem. Soc 1964 230
- 13) 同上: 1964 231
- 14) Hall, Robins, Stasuik, Thedford: J. Amer.
Chem. Soc. 88 2614 (1966)
- 15) 日本特許 第262247号
- 16) 日本特許 第260062号
- 17) 日本特許出願 昭41-10115
- 18) 奥村, 及び協力者: Bull, Chem. Soc. Japan. 第
1報, 30; 194, (1957.) 第2報, 32; 886 (1959.) 第
3報, 32; 889, (1959.) 第4報, 印刷中.