

ANTOKSANTİN VE ANTOKYAN'IN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. FEVZİ ÖZTİĞ
İst. Üniv. Farmakobotanik Enst.

Bitkilerde rastladığımız renk maddelerini morfolojik bakımdan iki büyük gruba ayırabiliriz.

1 — Plastidlere bağlı renk maddeleri.

2 — Hücre özsuyunda eriyik halde bulunanlar.

Birinci grupta Klorofil hariç tutulacak olursa, kırmızı renkte Karotin, sarı renkte Ksantofil vardır. İkinci gruba dahil olan renk maddelerinin en fazla yaygın olanları Antoksanthin ve Antokyan'dır. Bilindiği gibi, Antoksanthin sarı renklidir. Antokyan ise, ortamın asitlik derecesine göre kırmızı, mavi veya morudur.

Gerek antoksanthin ve gerek antokyan terimleri bitki anatomisinin morfolojik mahiyette olan kavramlarıdır. Her iki terim de çok eskidir. Bunlar renk maddelerinin kimyasal analizleri yapılmadan önce, literatüre geçmiş isimlerdir. Antoksanthin «çiçek sarısı», antokyan «çiçek mavisi» anlamındadır. Antoksanthin adı 1884 de TSCHIRCH tarafından teklif edilmiştir. Daha eski bir terim olan Antokyan kelimesi 1835 de MARQUART tarafından ortaya atılmıştır. Antokyan kelimesi müelliflere göre değişik şekillerde kullanılır. Antosiyan, Antosiyanin gibi. Renk maddelerinin kimyasal analizleri neticesinde, aynı isim altında toplanmış olan boyaların farklı bileşiklerden ibaret olduğu anlaşıldığı gibi, çok farklı gibi görünenlerin de aynı ana maddeden yapılmış oldukları da tespit edilmiştir.

Nitekim antoksanthin ve antokyan boyalarında kimyasal yapıları bakımından bir çok çeşitlerin mevcudiyeti ortaya çıkarılmıştır. Diğer taraftan bu iki ayrı grubun, kimyasal yapılarının da çok yakın olduğu dikkati çekmiştir. Bu bileşiklerin karbon halkalarının bir bağında meydana gelecek oksidasyon veya redüksiyon olayları

bir gruptan diğeri gruba geçmeye kâfi gelmektedir. Her iki grubun muhtelif çeşitlerinin teşekkülünde ise glikoz, hidroksil veya metil bağları, aynı zamanda bunların miktar ve bağlantı yerleri rol oynamaktadır.

Antoksanin'in kimyasal yapısı :

Antokyan daha çok yaygın bir renk maddesi olmakla beraber, kimyasal türevlenme tarzı daha basit olması sebebiyle, antoksanin'in yapısını önce gözden geçirmek uygun olacaktır. Antoksanin'in temel maddesi flavon'dur. Ancak hücre özsuyunda rastladığımız sarı renkteki madde, flavon'un kendisi değil, oksidasyon türevleridir. Flavon'un kimyasal bileşimi üç ayrı yapı taşından meydana gelir.

- 1 — Benzol halkası.
- 2 — Pyron halkası.
- 3 — Phenol halkası.

Bu hale göre, flavon'un kimyasal ifadesi Phenyl-benzo-pyron'dur. Bir çok boya maddelerinin esasını teşkil ettiğinden Benzo-Pyron kısmına (Chromon) adı verilir. Değişik tipteki türevlerin izahını kolaylaştırmak üzere Chromon bileşiminin bağlantı yerlerine belli numaralar verilmiştir. Flavon'da fenil halkası kromon bileşiminin 2 numaralı yerine bağlanmıştır. Fenil bağlantısı 3 numarada olduğu takdirde başka bir gruba dahil renk maddesi husule gelir. Bu gruba Isoflavon adı verilir. Flavonun kapalı formülü : $C_{15}H_{10}O_2$. Flavonun kendisi renksiz bir maddedir. Renk maddesini meydana getiren Flavonun hidroksid türevleridir. Flavon saf halde ilk önce, 1915 yılında MÜLLER tarafından *Primula* bitkisinin yaprak ve çiçeklerindeki salgı hücrelerinde tespit edilmiştir. Bu bitkide incelenmiş olan flavon renksiz ve unsu bir maddeden ibarettir.

Hidroksid grupları, flavonun her üç halkasına da bağlanabilir. Neticede Hidroksiflavon veya kısaca Oksiflavon meydana gelir. Yalnız Hidroksid grubunun Pyron'da 3 numaralı yere bağlanması özel bir durum arzeder. Boyama kabiliyeti yüksek olan bu çeşit boyalara (Flavonol) denir.

Hücre vakuollerinde rastlanan sarı renk maddeleri, Oksiflavon veya Oksiflavonol halindedirler.

Meselâ, *Verbascum*, *Antirrhinum* çiçeklerindeki sarı boyalar

gibi. Flavonların bir kısmı dokumacılıkta kullanılır. Böyle nebatî boyalar sentetik boyalara nazaran daha çok dayanıklıdır. Anadolu'da el dokuması işlerinde kullanılan ve *Rhamnus tinctoria* bitkisinin meyvalarından elde edilen Cehri boyası, *Rhamnetin* ve *Quercetin* gibi flavon türevlerinden meydana gelmiştir. Tabiatта yaygın olarak bulunan Flavon ve Flavonol türevlerini kısaca belirtelim.

A — Oksiflavonlar.

Chrysin : Dioxyflavon'dan ibarettir. Kavak tomurcuklarının sarı rengini verir.

Apigenin : Trioxyflavon'dur. Aslanağzı, papatya gibi çiçeklerin sarı rengini sağlar.

Luteolin : Tetraoxyflavon'dan ibarettir. Sarı renkteki yüksük otu çiçeğinde bulunur.

B — Başlıca Oksiflavonol çeşitleri.

Galangin : Dioxyflavonol'dür. *Alpinia* bitkisinin rizomunda vardır (*Galangae rhizoma* = havlıcan).

Kaempferol : Trioxyflavonol'den yapılmıştır. *Cassia* yapraklarında bulunur. (*Sennae folium* = Sınameki).

Quercetin : Tetraoxyflavonol'dür. Çay, şerbetçi otu yapraklarında, şebboy çiçeğinde bulunur.

Flavonlar glikozid ve metil halinde de bulunabilirler. Meselâ *Quercus tinctoria* da bulunan *Quercitrin*, quercetin glikozudur. Bundan başka *Rhamnus* kabuklarında rastlanan *Rhamnetin* boyası bir flavon metilidir. Flavon üzerinde en fazla inceleme yapan G. KLEİN'dir. Bu bilgin 1920—22 de sarı renkte 300 kadar çiçek incelemiş bunların 60 ında Flavon tespit etmiş, diğerinde ise Karotinodlere rastlamıştır.

Antokyan'ın kimyasal yapısı :

Antokyan, bilindiği gibi umumiyetle glikozid halindedir. Asitler ile parçalandığı zaman glikoz ve renk komponentine ayrılır. Renk komponentine *Anthocyanidin* adı verilir. Bitki türlerine göre, değişik yapıda antosiyanidin maddelerine rastlanır. Bunlar umumiyetle ilk tespit edildikleri bitki nevelerine göre ad-

landırılır. Meselâ *Pelargonium*'da pelargonidin, *Paeonia*'da Paeonidin gibi. Anthocyanidinlerin ana maddesi flavonların indirgenmesi ile meydana gelen Flavylium'dur. Bu esnada Pyron halkasındaki (CO) keton grubu reduksiyona uğrar. Flavylium'un kapalı formülü : $C_{15}H_{10}O$.

Renk komponenti olan antosiyanidin, flavylium hidroksidlerinden ibarettir. Flavondan antokyan teşkil edebileceğine dair iki delil vardır.

1 — Fizyolojik, 2 — Kimyasal.

1 — Flavon ve antokyan ihtiva eden bitkilerde, antokyanın artması halinde diğerinin azaldığı müşahede edilmiştir.

2 — Böyle bir değişme, tecrübe tübünde de ispatlanmıştır. Meselâ Quercetin'den magnezyum ve asit etkileri ile Cyanidin elde etmek kabil olmuştur. Antosiyanidin çeşitleri pek çoktur. Başlıca üç grup önemlidir.

1 — Pelargonidin : Tetraoxyflavylium'dan ibarettir. Fenolde bir —OH grubu vardır : $C_{15}H_{10}O_5$.

2 — Cyanidin : Pentaoxyflavylium. Fenolde iki —OH grubu vardır : $C_{15}H_{10}O_6$.

3 — Delphinidin : Hexaoxyflavylium. Fenolde üç —OH grubu vardır : $C_{15}H_{10}O_7$.

Değişik antokyan boylarının teşekkülünde fenil halkasının metilleşmesi mühim rol oynar. Meselâ Paeonin boyası, Cyanin bileşiğinin monometil halidir. Malvin boyası, Delphinin bileşiğinin dimetil şeklidir. Üzümdeki (Oenin) adı verilen antokyan da keza dimetil-delphynin grupuna dahildir.

Antosiyanidin glikoz ile Glikozid teşkil ettikten başka, gerek asit ve gerek alkaliler ile de tuz yapma yeteneğindedir. Çünkü antosiyanidinler hem asit, hem de baz karakterindedirler. Asitler ile meydana gelen tuza Oxonium tuzu denir. Bunlar kırmızı renktedirler. Antosiyanidin çeşidine göre nüans farkları gösterir.

Pelargonidin - klorür	: Erguvan kırmızısı
Cyanidin -klorür	: Karmen kırmızısı
Delphinidin-klorür	: Bordo kırmızısı

Antokyanın kaleviler ile yaptığı tuza (alkali tuzu) denir. Bunlar mavi renktedir. Meselâ Potasyum-Cyanidin gibi. Antokyan nötr halde mordur. Netice itibarile antokyan tabiatta dört şekilde rastlamak mümkündür :

- 1 — Serbest halde
- 2 — Glikozid halinde
- 3 — Oxonium tuzu halinde
- 4 — Alkali tuzu halinde

Antokyanın renk varyasyonunu temin eden başlıca faktörler şunlardır :

- 1 — Kimyasal yapıdaki küçük değişiklikler.
- 2 — Hücre özsuyunun asidite derecesi.
- 3 — Konsantrasyon vaziyeti.
- 4 — Vakuoldeki diğer maddeler ile karışımı.
- 5 — Tabakalar halinde, plastidler ile renk kombinasyonu meydana getirmesi.

Antokyan ve Antoksantin boyalarının fiziksel vasıfları: Her iki madde de suda erime yeteneğindedir. Bu vasıfları ile plastid boya maddeleri olan ve ancak lipoidlerde eriyebilen karotinoid'lerden ayırt edilirler.

Tabiatte bu maddelerin tipik vaziyetlerinden başka damla, amorf tane, kristal gibi muhtelif şekillerine ve özel lokalizasyon hallerine rastlanır. Bilhassa antokyan üzerinde bu maksatla yapılmış olduğum şahsi etüdlerim İst. Üniv. Fen Fakültesi Mecmuasında yayınlanmıştır (1956 Cilt XXI).

LİTERATÜR

- KLEİN, G. (1922): Histochem. Nachweis der Flavone.
- MÖBIUS, M. (1927): Die Farbstoffe der Pflanzen (LINSBAUER: Handb. der Pflanzenanatomie, Berlin).
- ÖZTIĞ, F. (1956): Antokyan renk maddesinin bazı bitki türlerinde müşahede edilen özel şekilleri. İst. Üniv. Fen Fak. Mecmuası, Cilt XXI.
- PAECH, K. (1950): Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe, Berlin-Göttingen-Heidelberg.
- TUNMANN - ROSENTHALER (1931): Pflanzenmikrochemie, Berlin.