

ストップフローESR および光吸収法によるスーパーオキシドラジカルとポリフェノールの酸化還元反応機構

(京工繊大院) ○中野涼汰・櫻井康博・三宅祐輔・金折賢二・田嶋邦彦

Mechanistic study of the redox reaction between superoxide anion and selected polyphenols using stopped-flow-ESR and -optical absorption methods (*Molecular Chemistry, Kyoto Institute of Technology*) ○Ryota Nakano, Yasuhiro Sakurai, Miyake Yusuke, Kenji Kanaori, Kunihiro Tajima

Stopped-flow-ESR, and -optical absorption methods were applied to clarify the redox reactions between superoxide anion ($O_2^{\cdot-}$) radical, and 1, 2, 3- (123TB) and 1, 2, 4-trihydroxybenzene (124TB) derivatives in dry DMSO. The stopped-flow-ESR spectra recorded by mixing equimolar 124TB and $O_2^{\cdot-}$ revealed formation of short-lived 124TB-derived radicals having doublet-doublet-doublet splitting (124TB-A). In the presence of excess amounts of $O_2^{\cdot-}$ radical, two kinds of doublet-doublet-doublet splitting (124TB-B1, 124TB-B2) were recorded.

Keywords : 1,2,4-trihydroxybenzene; Superoxide anion radical; Semiquinone radical;

低い酸化電位と優れたプロトン供与性を有するピロガロール(123TB)および1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン(124TB)は容易にセミキノンラジカルに酸化される。しかし、これらのラジカル種は半減期が数十ミリ秒(ms)の短寿命種であるため、それらの分子構造および電子状態には不明な点が残されている。我々は、無水 DMSO 溶媒中で調製した $O_2^{\cdot-}$ がポリフェノールに対して1電子2プロトン酸化剤として作用することを報告している¹⁾。本研究では123TB および124TB と $O_2^{\cdot-}$ の反応過程で生成する短寿命ラジカル種をストップフローESR(SF-ESR)によって検討した。

SF-ESR 装置で124TB(1100 μ M)と $O_2^{\cdot-}$ (900 μ M)を急速送液中(6.0 mL/s、不感時間~10 ms)に ESR 信号を高速磁場掃引法(1.5 mT/s)で記録した。Figure 1-a に示すように、4組のダブレットによる16本線の微細分裂(hfs, 124TB-A)が観測された。次に、124TB(500 μ M)と約2倍量の $O_2^{\cdot-}$ (900 μ M)を急速送液すると3組のダブレット分裂を有する2種類のラジカル種(124TB-B1, 124TB-B2)が観測された(Figure 1-b)。このように124TB と $O_2^{\cdot-}$ の酸化還元反応では、これまでに報告例がない3種類の短寿命ラジカル種が観測された。講演では、124TB と $O_2^{\cdot-}$ との間で進行する1電子移動と2プロトン移動過程から、124TB 由来ラジカルの構造と酸化還元反応機構を推論する。

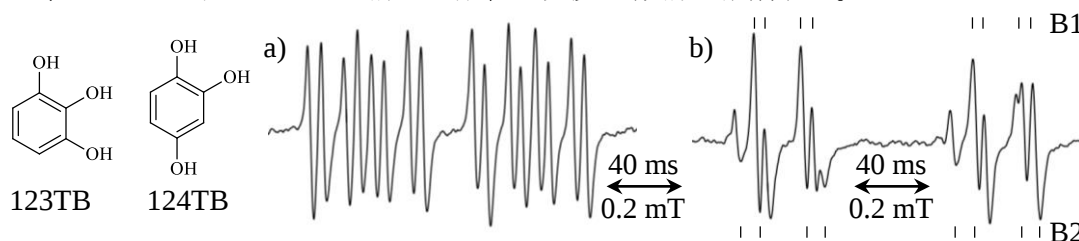


Figure 1. 124TB と $O_2^{\cdot-}$ を混合して記録した SF-ESR スペクトル(a) 1 : 0.8 (b) 1 : 1.8
(1) K. Kuwabara, R. Nakano, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2020**, 49, 260-263.