

ストップフローESR および光吸収測定法によるルチンと スーパーオキシドラジカルの酸化還元反応機構解析

(京都工芸繊維大学) ○西尾 菜月、中野 涼汰、桑原 慶子、櫻井 康博、三宅 祐輔、
金折 賢二、田嶋 邦彦

Stopped-flow-optical Absorption and -ESR Study on Intermediate Rutin (quercetin-3-*O*-rutinoside) B-ring Aroxyl Radical in the Redox Reaction with Superoxide Anion Radical in DMSO (Kyoto Institute of Technology) ○Natsuki Nishio, Ryota Nakano, Keiko Kuwabara, Yasuhiro Sakurai, Yusuke Miyake, Kenji Kanaori, Kunihiko Tajima

Stopped-flow-optical absorption and -electron spin resonance spectroscopies were employed to analyze the kinetic behaviors of short-lived intermediate radicals in redox reactions between electrochemically generated the $O_2^{\cdot-}$ radical and rutin ($Rut(OH)_2$, quercetin-3-*O*-rutinoside) in DMSO. The results of both studies indicate the formation of rutin B-ring catechol-derived semiquinone anion radical ($Rut(O^{\cdot})O^{\cdot}$) and aroxyl ($Rut(OH)O^{\cdot}$) radicals in the redox reaction between rutin and the $O_2^{\cdot-}$ radical. The possible molecular and electronic structures of the rutin derived radicals will be discussed with relevance in those decay reaction processes.

Keywords : Electron spin resonance, Spectroscopy, Molecular structure, Flavonoids

ルチン($Rut(OH)_2$)はソバに含まれるケルセチン配糖体であり、その優れた抗酸化作用が注目されている。これまでにルチンとスーパーオキシドラジカル($O_2^{\cdot-}$)の反応によって、B 環セミキノンラジカルの生成機構が光吸収スペクトルから議論されている¹⁾。しかし、ルチンに由来する短寿命ラジカルの ESR スペクトルを検出した報文は皆無である。本研究では、ストップフローESR および光吸収測定法を併用して、 $O_2^{\cdot-}$ と $Rut(OH)_2$ の酸化還元反応過程に存在する短寿命中間体の検出を試みた。

無水 DMSO 中で溶存酸素の電解還元反応で調製した $O_2^{\cdot-}$ (400 μ M) と $Rut(OH)_2$ (200-1600 μ M) を混合から 20 ms 以内に ESR スペクトルを記録した。まず、半当量の $Rut(OH)_2$ (200 μ M) と $O_2^{\cdot-}$ の反応では B 環カテコールに由来するセミキノンラジカル($Rut(O^{\cdot})O^{\cdot}$)の ESR が観測され、そのプロトン微細結合定数(hfcc)を(Figure1-a)のように解析した²⁾。次に 4 倍当量の $Rut(OH)_2$ (1600 μ M) と $O_2^{\cdot-}$ の反応では B 環アロキシルラジカル($Rut(OH)O^{\cdot}$) (Figure1-b)に帰属される ESR スペクトルが観測された。講演では、ルチン由来ラジカルの分子構造と電子状態および消失反応機構を関連付けて議論する。

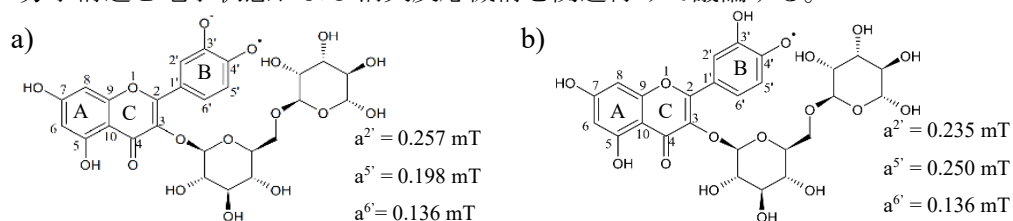


Figure 1. Molecular structures of a) $Rut(O^{\cdot})O^{\cdot}$, and b) $Rut(OH)O^{\cdot}$ radicals

1) S. V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tosic, B. Marjanovic, M. G. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4846-4851(1994). 2) N. Nishio *et al.*, *Chem. Lett.* submitted.