

# 28TC-am10

トコフェロールの活性酸素消去メカニズムに関する電気化学的研究

○土井 裕一<sup>1</sup>, 中山 辰史<sup>1</sup>, 奥村 典子<sup>2</sup>, 宇野 文二<sup>1</sup>(<sup>1</sup>岐阜薬大, <sup>2</sup>金城学院大薬)

【目的】生体内の様々な要因により生成するスーパーオキシド（酸素の一電子還元体：以下 SAR）は、生体内の酸化損傷に深く関わっていることが知られている。演者の研究室では、ポリフェノール性抗酸化剤の SAR 消去機構に関する研究を展開し、SAR のプロトン付加によって生成するヒドロペルオキシラジカル（HPR）とポリフェノールのパラ位とオルト位に配置された水酸基が関与して起こる Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) メカニズムを明らかにしてきた。一方、トコフェロール（TP）はその構造中に 1 つの水酸基しか有していないにも拘わらず強い抗酸化作用を持つことが知られている。本研究では、TP の SAR 消去に関する構造的特徴とメカニズムについて電気化学的研究を行った。

【実験】SAR と TP 間の電子移動反応の測定は、DMF 中の 3 電極系サイクリックボルタンメトリー(CV)法, 中間体ラジカル検出には *In-situ* 型電解 ESR を用いた。理論的解析は B3LYP/6-31+G(d)計算結果により行った。

【結果】TP 共存下における酸素 CV 波（SAR 生成に対応する可逆波）は、一電子移動を保ったまま不可逆波へと移行した。この現象は、フェノールのような 1 つの水酸基を有する化合物に観測される SAR とのプロトン移動（酸塩基反応）による SAR の不均化機構とは異なっている。o-, p- dihydroxybenzene 骨格を有するポリフェノールの場合に観測された PCET 機構と類似していた。また、酸素還元波に対応する電位で電解 ESR を測定すると、TP に由来するラジカルアニオンの生成が確認された。以上の結果から、TP と HPR との間に電子移動が起こっていることが示唆された。以上の結果と量子化学計算結果から、TP の SAR 消去に関する TP の構造的特徴とそのメカニズムについて詳細に報告する。