

# 28AB-pm336

酸化了的 ROS 生成考察のためのキノン-銅複合体の酸化還元挙動解析

元田 美佳<sup>1</sup>, 加藤 佳菜子<sup>1</sup>, 松岡 恵伶奈<sup>1</sup>, 朝倉 初美<sup>1</sup>, 白井 美皓<sup>1</sup>, 高橋 菜々子<sup>1</sup>,  
宇野 文二<sup>2</sup>, ○奥村 典子<sup>1</sup> (<sup>1</sup>金城学院大薬, <sup>2</sup>岐阜薬大)

【目的】抗酸化物質が遷移金属などにより酸化体を生成し、その際に  $O_2^-$  を生じて酸化促進作用を発現するという現象は多数報告されており、メカニズム等に関する研究が続いている。本研究ではポリフェノール類の銅イオン共存下での酸化了的 ROS 生成に着目し、酸化体のキノン-銅複合体の酸化還元挙動から電子移動反応解析を行い、酸化了的 ROS 生成メカニズムについて検討した。

【方法】3,5-di-tert-butyl-catechol (3,5-DTBCA) とその酸化型である 3,5-di-tert-butyl-benzoquinone (3,5-DTBBQ), 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone (2,5-DTBHQ) とその酸化型 2,5-di-tert-butyl-benzoquinone (2,5-DTBBQ) を用いて DMF 中で電気化学測定を行い、電子移動反応シミュレーション解析を行った。 $O_2^-$  生成についてはシトクロム c 法を用いて確認した。また、キノン類と銅複合体の生成定数及び組成比については分光学的手法により考察した。

【結果および考察】3,5-DTBCA と 2,5-DTBHQ は  $O_2^-$  を生成する。3,5-DTBCA と 2,5-DTBHQ のサイクリックボルタモグラム測定を種々の条件下で行ったところ、酸素飽和下で銅イオン共存時にのみ、3,5-DTBCA と 2,5-DTBHQ はこれらの酸化型である 3,5-DTBBQ と 2,5-DTBBQ と同じ酸化還元挙動を示した。以上より、酸素と銅イオン両者と共存することにより 3,5-DTBCA と 2,5-DTBHQ の酸化体が生じるような電子移動経路が出来ることが示唆された。また、3,5-DTBBQ は銅イオン共存下で還元波の大きなポジティブシフトが観測され、デジタルシミュレーション解析によりキノン-銅複合体の生成とそれに伴う 4 電子移動が可能となっていることがわかった。3,5-DTBBQ 単独では 1 電子還元のみ可能であり、複合体生成による新たな電子移動経路の形成と電子プールの可能性が考えられる。