

# 中心子目に含まれる含窒素色素ベタレインの活性窒素種ペルオキシナイトライト消去メカニズム解明を目指した化学的研究

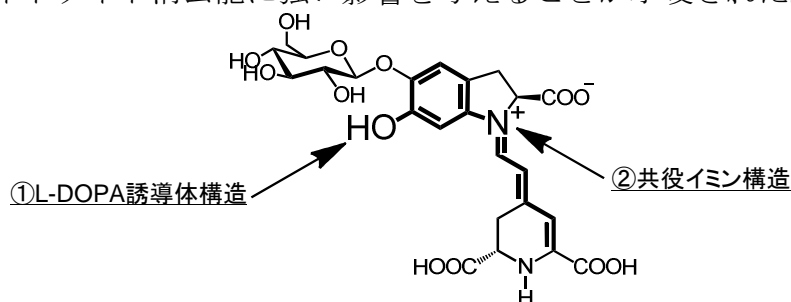
—ベタレインモデル化合物のペルオキシナイトライト処理分解物の解析から—  
生命分子化学講座 生態化学生物学研究室

大井 辰哉

**研究背景)** 中心子目植物の多くで生成される水溶性含窒素色素ベタレインは、赤紫系のベタシアニンと黄系のベタキササンチンに分類される。ベタレインはアントシアニンと同様、タンパク質の酸化やニトロ化などの細胞障害を引き起こす活性酸素種や活性窒素種を消去する抗酸化能を持つ。しかし、アントシアニンと比べ、ベタレインとその誘導体では活性窒素種の消去機構はほとんど理解されていない。そのために、ベタレインと類似構造を持つ比較的安定な化合物をモデル化合物として、最も反応性の高い活性窒素種であるペルオキシナイトライト ( $\text{ONOO}^-$ ) と反応させ、その反応性、主要な生成物の化学構造、ならびにそれらの生成率を求めた。これらの反応生成物の構造から、ベタレインの活性窒素消去反応機構の推定を試みた。

**方法)** フェルラ酸をはじめとした L-DOPA 誘導体構造を持つ各モデル化合物 0.5 mmol をリン酸緩衝液(0.61 M, pH 7.4)中でペルオキシナイトライト 4 等量 (2.0 mmol) と反応させ、得られた生成物を液液分配と各種クロマトグラフィーにより精製した。単離した化合物について  $^1\text{H-NMR}$  解析、各種 MS 分析を行い、その構造の決定を行った。加えて、赤ビートから単離精製したベタレインのアルカリ処理より得たベタラミン酸からプロリンあるいはグリシン-ベタキササンチン類を調製し、また共役イミンモデル化合物としてレチナール-プロリンシッフ塩基誘導体、レチナール-グリシンシッフ塩基誘導体の調製を試みた。これらの化合物についても同様にリン酸緩衝液中でペルオキシナイトライトと反応させ、得られた生成物の単離精製、構造決定を行った。

**結果及び考察)** 各種モデル化合物とペルオキシナイトライトとの反応生成物の構造解析から、ベタレインの分子構造と活性窒素種消去能の関連性について考察した。その結果、①L-DOPA部分構造のフェノール性水酸基②シクロドーパの二級アミンとベタラミン酸のアルデヒド基の間で形成される共役イミン構造がベタレインのペルオキシナイトライト消去における重要な鍵構造であることが判った (図1)。特に、各種ベタレインにおいてペルオキシナイトライト消去能が大きく変化しないことから、ベタラミン酸由来の共役イミン構造がペルオキシナイトライト消去能に強い影響を与えることが示唆された。



(図 1. 植物色素ベタレインの化学構造)