

羟基肉桂酸衍生物对组蛋白 H³ 辐射保护的 ESR 研究

林维真 屠铁城 董继荣 姚思德 张加山 林念芸

(中国科学院辐射化学研究开放实验室 上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 应用 ESR 波谱模拟解析法, 研究了 77K γ 辐射引发羟基肉桂酸衍生物与组蛋白 H³ 的二元分子复合体系两组分间的电子转移过程。在解析二元复合体系 ESR 波谱的基础上, 计算了二元分子复合体系两组分摩尔比不同的一系列复合体系的自旋转移比 R_{sc} 。研究发现 R_{sc} 与复合体系的摩尔比呈良好的线性关系, 这表明羟基肉桂酸衍生物具有较强的夺取蛋白质肽链酰胺羰基阴离子自由基电子和修复蛋白质辐射损伤的能力, 这与用羟基肉桂酸衍生物通过电荷转移对生物大分子辐射损伤的保护、修复机理的前期研究结果相符。在研究了辐射引发的组蛋白 H³-咖啡酸分子复合体系自旋转移比的 pH 效应基础上, 阐明了分子复合体系内蛋白质肽链酰胺羰基与咖啡酸间的氢键是实现体系内分子间电子转移的主要通道。

关键词 组蛋白 H³, 咖啡酸, 芥子酸, 电子转移, 酰胺羰基阴离子自由基, 酚羟基自由基

为了阐明电子清除剂对组蛋白的辐射保护作用, Symons 等^[1]研究了 $\text{Fe}(\text{CN})_8^{3-}$ 对组蛋白辐解产生的次级电子的清除作用。这一研究涉及辐射引发分子内与分子间电子转移过程的机制, 即由于电子供受体间相互作用引发电子转移的途径。对蛋白质分子内和分子间电子转移反应的研究已有大量报道^[2~4]。在电离辐射作用下, 次级电子在蛋白质分子内部的分布及继发的电子转移, 取决于蛋白质内各组分的亲电子性能。脉冲辐解测定的蛋白质内亲电子组分与 e_{aq}^- 反应速率常数大小依次为: 二硫键 ($1.5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)^[5], 肽链酰胺键^[6]及芳香氨基酸 ($1.6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \sim 4 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)^[7]和组氨酸 ($6 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)^[8]。酸性条件下质子化了的组氨酸的强亲电子性使之在蛋白质中成为仅次于二硫键的亲电子组分 ($4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)^[9]。Farragi^[10]曾对一系列蛋白质进行脉冲辐解研究, 作出蛋白质内电子是经由肽链向二硫键转移的结论, 继而跟踪观测了电子自肽链阴离子自由基向二硫键及质子化组氨酸的转移过程。近年来对蛋白质内酪氨酸残基和色氨酸残基之间电子转移给予了格外的关注^[11]。从对血红蛋白及细胞色素 C 晶体研究, 得到了电子在蛋白质内转移时跨越的共价键和氢键的数目、辅助的空间作用位点^[12]。

对非晶态蛋白质, Symons^[13]研究结果显示蛋白质肽链骨架的酰胺羰基与另一肽链上质子形成的氢键网络是电子在蛋白质分子内和分子间转移的通道。羟基肉桂酸衍生物是一类亲电子能力较强的天然抗辐射、抗氧化剂, 早期的 ESR 研究证实它们在低温时对肌球蛋白及

国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1996-11-27, 修回 1996-07-08

其组分具有显著的电荷转移辐射保护效应^[14], 其机制是此类化合物作为电子受体, 通过电子转移过程夺取蛋白质电子加成自由基产物上的电子而达到修复损伤的目的。本文以模拟 ESR 波谱解析法分别对咖啡酸、芥子酸对组蛋白 H³ 电荷转移保护效应进行了详细研究。还进一步探讨了程序升温过程中羧基肉桂酸衍生物对组蛋白 H³ 的保护效应及 pH 值对保护效应的影响。

1 实验方法

1.1 试剂、样品制备和辐照

组蛋白 H³ 为 Sigma 公司产品; 芥子酸是 Fluka 公司产品, 咖啡酸为上海试剂一厂产品, 咖啡酸及芥子酸均重结晶后使用; 实验用水为三重蒸馏水。配制浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 左右的咖啡酸和芥子酸水溶液, 按分子复合物内二组分间摩尔比所需的量, 在各个含 30 mg 组蛋白 H³ 水溶液中加入体积不等的咖啡酸和芥子酸水溶液, 调节 pH 值为 7.0 和 4.5, 混匀后快速冻干至恒重, 制成一系列不同摩尔比的组蛋白-咖啡酸和组蛋白-芥子酸的二元分子复合物, 将其制成柱状后装入辐照样品管, 通 99.99% N₂ 20 min 除氧后封管。然后放入液氮辐照瓶内, 置于 ⁶⁰Co 源室中辐照至吸收剂量达 $8 \times 10^4 \text{ Gy}$ 。

ESR 波谱的测定及分析

使用 Varian-E112 电子自旋共振波谱仪 X 波段, 在 77 K 测定受辐照样品的 ESR 波谱, 微波功率 1 mW, 以 E-500 NMR Gauss 计进行磁场跟踪测量, E-231/232 双样品腔和 DPPH 标准样品协同标定所测样品的 g 因子; 以相连的程序升温测量系统同步测定从 77K 至室温升温过程中样品的 ESR 波谱及 g 因子; 在测定的同时以在线的 HP9835B 微机记录样品 ESR 信号, Varian E-935 数据处理程序进行谱型分析、积分和波谱叠加, 以强 Pitch 作标, 计算各样品的自旋数。最后将所有样品升至室温 5 min 后在室温下测定其 ESR 波谱。以各单组分的 ESR 波谱信号加以线性叠加模拟重组的方法, 对二元分子复合体系的 ESR 复合谱进行分析, 可同时得到分子复合体系的总自旋数 S_m 及各单组分的自旋数 S_a⁰ 和 S_d⁰ (S_m: 复合物的总自旋数, S_a⁰、S_d⁰ 分别为组成二元复合体系的电子受体、电子供体直接俘获次级电子所产生的自旋数), 体系总自旋数为 $S_m = W_a \cdot S_a + W_d \cdot S_d$, 式中 W_a 和 W_d 分别是摩尔比为 r 体系内电子受体和电子供体的自旋在复合体系 ESR 波谱中的权重, 可从拟合中求得; S_a 和 S_d 是体系内电子受体、电子供体的自旋数, 分别为聚集在复合体系中的电子受体即羧基肉桂酸衍生物上, 及电子供体即组蛋白 H³ 阴离子自由基上的自旋数; S_a 代表了电子受体上由于体系内电子转移而使自旋数增加的部分 S_a^T 和直接俘获次级电子而产生的自旋数 S_a⁰ 之和: $S_a = S_a^T + S_a^0$ 。将体系中单位重量电子受体的 S_a^T 与 S_a⁰ 之比定义为体系的自旋转移比 R_{sc}, 推导后得: $R_{sc} = (W_a \cdot G_a^0 / G_a) - 1$ 。式中 G_a⁰ 为单组分电子受体的重量, G_a 为摩尔比为 r 复合物中此组分重量。R_{sc} 代表分子复合体系内电子受体从电子供体夺取电子的能力。

2 结 果

2.1 77K 和室温退火测定的组蛋白 H³-咖啡酸分子复合体系 ESR 波谱

分别在 77K 和室温下测定了 pH 4.5 和 pH 7.0 的组蛋白 H³-咖啡酸二元体系的 ESR 波谱见图 1。由图 1 可见, 这两组 pH 值的组蛋白 H³-咖啡酸二元体系在 77K 显示的 ESR 波谱

特征均与咖啡酸的 ESR 波谱特征相近 ($g_{\text{咖}}=2.0044$, $\Delta H_{\text{pp 咖}}=0.93\text{mT}$), 而与组蛋白 H3 的 ESR 波谱特征差别甚大 ($g_{\text{H3}}=2.0038$, $\Delta H_{\text{ppH3}}=2.13\text{mT}$); 随着体系中组蛋白 H3 相对含量的增加, 其波谱中组蛋白 H3 阴离子自由基信号比重逐渐增强。这两组 pH 值的样品经室温退火后测定的 ESR 波谱均与室温下咖啡酸的 ESR 波谱特征非常相似 ($g_{\text{咖}}=2.0043$, $\Delta H_{\text{pp 咖}}=0.84\text{mT}$), 未显示室温组蛋白 H3 的二重峰 ESR 波谱特征 ($\Delta H_{\text{ppH3}}=2.65\text{mT}$)。

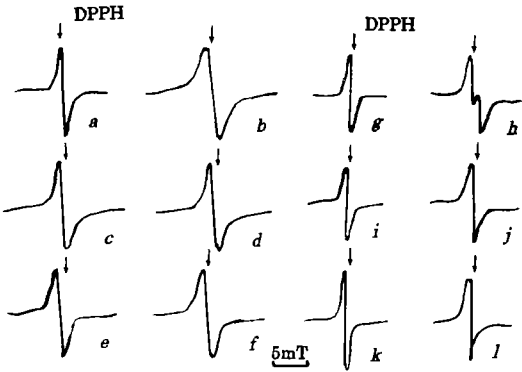


Fig.1 ESR spectra from 77 K irradiated histone H3-caffeic acid binary mixtures, observed at 77 K (a-f) and room temperature (g-l), pH 4.5 and 7.0, respectively

(a) caffeic acid, $g=2.0044$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.93\text{ mT}$, pH 4.5 & 7.0 (b) histone H3, $g=2.0039$, $\Delta H_{\text{pp}}=2.13\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (c) H3-CA r 5:1, $g=2.0045$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.53\text{ mT}$, pH4.5 (d) H3-CA r 50:1, $g=2.0046$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.59\text{ mT}$, pH4.5 (e) H3-CA r 5:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.04\text{ mT}$, pH7.0 (f) H3-CA, r 50:1, $g=2.0046$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.50\text{ mT}$, pH7.0 (g) caffeic acid $g=2.0043$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.84\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (h) histone H3, $\Delta H_{\text{pp}}=2.65\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (i) H3-CA, r 5:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.90\text{ mT}$, pH4.5 (j) H3-CA, r 50:1, $g=2.0047$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.0\text{ mT}$, pH4.5 (k) H3-CA, r 5:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.84\text{ mT}$, pH7.0 (l) H3-CA, r 50:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.89\text{ mT}$, pH7.0

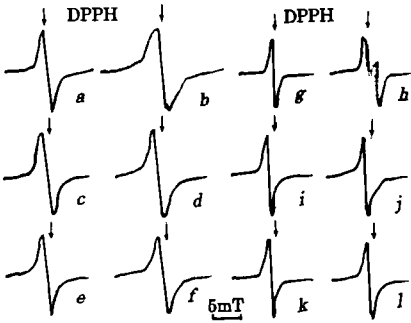


Fig.2 ESR spectra from 77 K irradiated histone H3-sinapic acid binary mixtures, observed at 77 K (a-f) and room temperature (g-l), pH 4.5 and 7.0, respectively

(a) sinapic acid, $g=2.0045$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.21\text{ mT}$, pH 4.5 & 7.0 (b) histone H3, $g=2.0039$, $\Delta H_{\text{pp}}=2.13\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (c) H3-SA, r 5:1, $g=2.0044$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.22\text{ mT}$, pH4.5 (d) H3-SA, r 50:1, $g=2.0045$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.52\text{ mT}$, pH4.5 (e) H3-SA, r 5:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.20\text{ mT}$, pH7.0 (f) H3-SA, r 50:1, $g=2.0043$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.40\text{ mT}$, pH7.0 (g) sinapic acid $g=2.0042$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.92\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (h) histone H3, $\Delta H_{\text{pp}}=2.65\text{ mT}$, pH4.5 & 7.0 (i) H3-SA, r 5:1, $g=2.0046$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.0\text{ mT}$, pH4.5 (j) H3-SA, r 50:1, $g=2.0048$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.18\text{ mT}$, pH4.5 (k) H3-CA, r 5:1, $g=2.0046$, $\Delta H_{\text{pp}}=0.94\text{ mT}$, pH7.0 (l) H3-CA, r 50:1, $g=2.0047$, $\Delta H_{\text{pp}}=1.10\text{ mT}$, pH7.0

2.2 77K 和室温退火测定的组蛋白 H3-芥子酸分子复合体系 ESR 波谱

以同法观测并记录了低温辐照的 pH 值为 4.5、7.0 的组蛋白 H3-芥子酸体系的 ESR 波谱见图 2。如图 2 所示, 同样 77 K 测定的体系 ESR 谱均呈现芥子酸的波谱特征 ($g_{\text{芥}}=2.0045$, $\Delta H_{\text{pp 芥}}=1.21\text{mT}$), 略微显示组蛋白 H3 阴离子自由基的痕迹; 随着体系摩尔比的增大, 即相当于体系中组蛋白 H3 相对含量的增加, 其波谱逐渐显示出组蛋白 H3 阴离子自

由基信号的痕迹；室温退火测定的 ESR 波谱和组蛋白 H³-咖啡酸体系相似，也呈现芥子酸波谱的基本特征 ($g_{\text{芥}}=2.0042$, $\Delta H_{\text{pp 芥}}=0.93\text{mT}$)。

2.3 程序升温测定的组蛋白 H³-芥子酸分子复合体系的 ESR 波谱

对 pH 分别为 4.5 和 7.0，摩尔比 (r) 为 20:1 的组蛋白 H³-芥子酸二元复合体系测定了程序升温过程中 ESR 波谱的变化如图 3 所示。在升温过程中，复合体系 ESR 谱图的 g 因子和波谱的半峰宽基本不变，即与芥子酸的波谱特征接近，而波谱的 ΔH_{pp} 值和 ESR 信号的边缘部分的变化随温度升高逐渐明显，即在 77K 时出现的组蛋白 H³ 阴离子自由基信号的痕迹随温度的上升而逐渐减小直至消失，波谱的 ΔH_{pp} 逐渐变窄乃至类似于室温时芥子酸 ESR 信号的特征。这结果表明早在 77K 时在分子复合体系内已基本实现电子自 H³ 向芥子酸的转移，残留的组蛋白 H³ 阴离子自由基数量很少，而且随着温度的上升，经由进一步的继发反应最终消失。

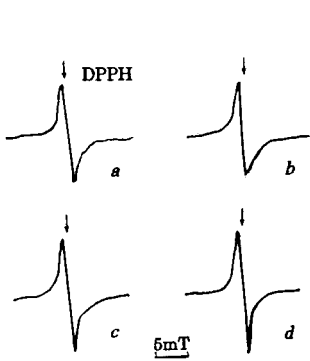


Fig.3 The ESR spectra from 77 K irradiated histone H³-sinapic acid binary mixture, molar ratio 20:1, observed by gradual temperature growth, pH 4.5 and 7.0
(a) observed at 77 K (b) observed at 133 K (c) observed at 193 K (d) observed at 253 K

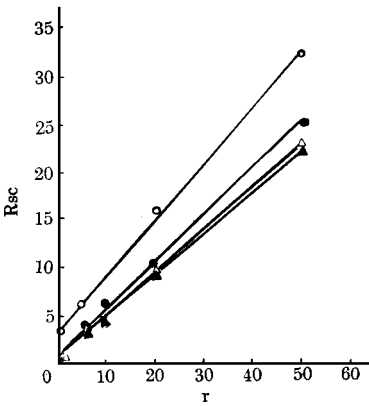


Fig.4 The linear relationship of Rsc to r from irradiated binary molecular mixtures of histone H³-caffeic acid·H³sinapic acid, pH 4.5 and 7.0 respectively (°) H³-CA, pH4.5, (△) H³-CA, pH7.0, (•) H³-SA, pH4.5, (△) H³-SA, pH7.0

2.4 ESR 波谱的模拟解析

分别将 77K 测定的两组 pH 为 4.5 和 7.0 的组蛋白 H³-芥子酸、组蛋白 H³-咖啡酸分子复合体系的 ESR 波谱按复合 ESR 波谱线性叠加重组法加以模拟。图 5 为相对应于复合体系实验谱的模拟谱。通过对复合 ESR 波谱的模拟重组分别得到了与复合体系各个摩尔比对应的自旋转移比 Rsc。以 Rsc 对摩尔比 r 作图，得到不同 pH 值的 H³-芥子酸、H³-咖啡酸分子复合体系的相关曲线见图 4。由图 4 可见体系的自旋转移比 Rsc 均随体系的摩尔比增大而线性增加，Rsc 随体系摩尔比 r 变化的趋势是随体系中电子供体相对量的增加呈线性递增，即随体系中电子受体含量的递降而直线上升的线性关系。这一线性相关揭示了在此类复合体系内发生了高效率电子转移过程。另外，由不同 pH 值下这几组分子复合体系 ESR 波谱的分析表明，体系的酸度对组蛋白 H³-咖啡酸分子复合体系的 Rsc 与 r 线性关系有相当的影响，即

降低 pH 显著增大 R_{sc} 值, 亦即提高了电子转移的效率; 同时从图 4 可见, pH 对 H^3 -芥子酸分子复合体系的 R_{sc} 与 r 线性关系影响不显著。

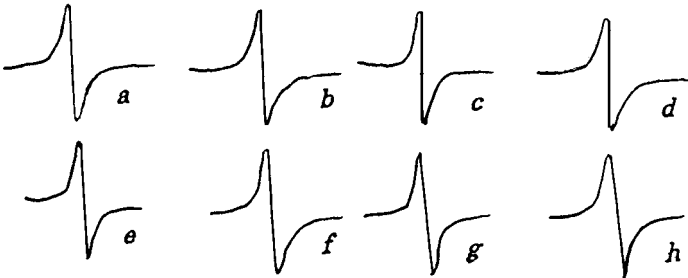


Fig.5 The simulated ESR spectra on observed ESR spectra from 77 K irradiated binary (a) H^3 -CA r 5:1, pH4.5 (b) H^3 -CA, r 50:1, pH4.5 (c) H^3 -CA r 5:1, pH7.0 (d) H^3 -CA, r 50:1, pH7 (e) H^3 -CA r 5:1, pH4.5 (f) H^3 -CA, r 50:1, pH4.7 (g) H^3 -CA r 5:1, pH7.0 (h) H^3 -CA, r 50:1, pH7.0

3 讨 论

由对组蛋白 H^3 γ -辐解的 ESR 波谱研究及脉冲辐解研究结果表明, 77K 下组蛋白 H^3 γ -辐解的主要瞬态产物肽链酰胺羰基阴离子自由基, 约占组蛋白 H^3 俘获次级电子量的 83%^[15], 其它亲电子组分如二硫键 (S-S)、芳香氨基酸和组氨酸等俘获了其余的次级电子, 见表 1。

Tab.1 Reaction probabilities of main electrophilic components in H^3 with e_{aq}^-

Electrophilic components in H^3	—CO—NH—	—S—S—	Other electrophilic residues in H^3
Amount of electrophilic components in H^3	135	1	9
Rate constants of reaction with $e_{aq}^- / \text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$	5×10^8 ^[10,22]	$\sim 10^{10}$ ^[9]	4×10^8 ^[11,12]
Probabilities of reaction with $e_{aq}^- [k_i C_i / \sum_j k_j C_j] \cdot 100\%$	83.3	12.3	4.4

羟基肉桂酸衍生物均具有很强的亲电子性能, 它们与水合电子 e_{aq}^- 反应的速率常数接近 $\sim 10^{10} \text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$, 而且从它们的分子最低空轨道能量值和及单电子氧化还原电位值来看其供受电子性能强于组蛋白 H^3 中的亲电子组分见表 2。

Tab.2 Values of one electron redox potentials of electrophilic materials and their lowest unoccupied molecular orbit energy

Compounds	$\epsilon_{LUMO}^{(1)} / \text{eV}$	Redox potentials E/V
Caffeic acid	1.79	0.54 ^[16]
Sinapic acid	1.81	0.59
Histidine	3.02	—
Phenylalanine	2.43	—
Tyrosine	2.55	0.93 ^[17]
Cysteine	2.02	0.92 ^[18]
Tryptophan	—	1.08 ^[19]

⁽¹⁾由刘仁忠研究员计算并提供

在分子复合体系内羟基肉桂酸衍生物可与组蛋白 H³ 竞争次级电子。77K 辐照的分子复合体系中组蛋白 H³ 亲电子组分的相对含量随着体系摩尔比的增加而增大, 其含量为羟基肉桂酸衍生物的几倍至几十倍, 次级电子的大部分应被组蛋白 H³ 俘获而产生以酰胺羰基阴离子自由基为主的电子加合物。但所有分子复合体系 77K 测试的 ESR 波谱, 均显示了以羟基肉桂酸衍生物阴离子自由基为主的特征, 而且从 ESR 波谱解析结果可见, 这是由于复合体系内发生了高效率的电子转移所致。并且 ESR 波谱的程序升温测试结果显示了电子转移过程的隧道效应。参照 Symons 等^[13]的结论, 并结合 2.4 节所示组蛋白 H³ 与咖啡酸体系及芥子酸体系电子转移效率的 pH 效应, 再根据分子复合物蛋白质的酰胺羰基与羟基肉桂酸衍生物的酚羟基组蛋白之间的相互排列, 可以认为电子转移的实现主要是通过由酰胺羰基与酚羟基形成的氢键而达到的。复合体系的 pH 降低后, 组蛋白 H³ 部分变性, 肽链松散, 更多蛋白质的酰胺羰基伸展暴露出来, 具有形成更多氢键的能力。由于咖啡酸含双酚羟基, 更由于 pH 的降低, 使得可成键酰胺羰基数增加, 而增加氢键量的影响较只有位于两个甲氧基之间单酚羟基的芥子酸为大, 导致组蛋白 H³-咖啡酸复合体系的 pH 效应较组蛋白 H³-芥子酸的显著。

4 结 论

综上所述, 在对组蛋白 H³-芥子酸、组蛋白 H³-咖啡酸二元分子复合体系进行 ESR 波谱计算机模拟基础上, 研究了这些体系内辐照引发的电子转移过程及机制, 发现分子复合体系内蛋白质肽链酰胺羰基与羟基肉桂酸衍生物间的氢键是实现电子转移的主要途径。

参 考 文 献

- 1 Symons M C R, Taiwo F A. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1987, 83, 3653
- 2 Faucitano A. *Radiat Phys Chem*, 1992, 40, 357
- 3 Lin W Z, Tu T C, Dong J R *et al.* in: *Radiation Research*, Academic Press Inc, San Diego, 1991, 1, 298
- 4 Defelippis M R, Murthy C P, Broitman F *et al.* *J Phys Chem*, 1991, 95, 3416
- 5 Hoffman N Z, Hayon E. *J Am Chem Soc*, 1972, 94, 7950
- 6 Sevilla M D, D'Arcy J B. *J Phys Chem*, 1978, 82, 338
- 7 Mittal J P, Hayon E. *J Phys Chem*, 1974, 78, 1790
- 8 Braams R. *Radiat Res*, 1966, 27, 319
- 9 Faraggi M, Bettelheim A. *Radiat Res*, 1977, 71, 311
- 10 Faraggi M, Steiner J P, Klapper M H. *Biochemistry*, 1985, 24, 3273
- 11 Bobrowski K *et al.* *J Phys Chem*, 1992, 96, 10036
- 12 Siddarth P, Marcus R A. *J Phys Chem*, 1990, 94, 8430
- 13 Symons M C R. in: *Radiation Research*, Taylor and Francis, 1987, 2, 290
- 14 Lin N Y. *Res Chem Intermed*, 1990, 14, 209
- 15 Lin W Z *et al.* *ESR Studies of γ -irradiated Histone Octomer and the Histone H³*, *Radiat Phys Chem*, In press
- 16 Slobodan V J, Steenken S, Mihajlo T *et al.* *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 4846
- 17 Harroman A. *J Phys Chem*, 1987, 91, 6102

- 18 Surdhar P S, Armstrong D A. J Phys Chem, 1986, 90: 5915
19 Meremyl G, Lind J, Shen X. J Phys Chem, 1988, 92: 134

ESR STUDY ON RADIATION PROTECTION OF HISTONE H³ BY HYDROXYCINNAMIC ACID DERIVATIVES

Lin Weizhen Tu Tiecheng Dong Jirong Yao Side Zhang Jiashan Lin Niayun

(Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of
Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Radiation induced electron transfer between histone H³ and some hydroxycinnamic acid derivatives within binary molecular aggregates has been investigated by means of resolution and simulation of ESR spectra from those aggregates γ -irradiated and recorded at 77K, respectively. The excellent linear relationships, which were made on the basis of simulation of composite ESR spectra relevant to those binary aggregates with various molar ratios of the two components, between spin transfer ratios (R_{sc}) and molar ratios (r) of the aggregates indicate that those hydroxycinnamic acid derivatives have effective potential for repair of the radiation damaged protein by abstracting electrons on peptide carbonyl radical anions in protein. These results are in good accord with our previous studies on radiation protection of DNA and proteins via charge transfer from the damaged biomolecules to hydroxycinnamic acid derivatives. The hydrogen bond formed between peptide carbonyl in protein and phenolic hydroxyl of hydroxycinnamic acids within the aggregates has been illustrated as the major pathway for electron transfer from H³ to caffeic acid based upon pH dependence on the linear relationship between R_{sc} and r of irradiated histone H³-caffeic acid aggregates.

KEYWORDS Histone H³, Caffeic acid, Sinapic acid, Electron transfer, Peptide carbonyl radical anion, Phenolic hydroxyl radical