

29【P1】I-008

オルト型キノンの還元過程での水素結合系構築におけるエントロピー効果

○奥村 典子¹, 宇野 文二¹, 後藤 正志¹(¹岐阜大)

【緒言】水素結合を代表とする非共有結合的な分子間相互作用は、生体内の機能発現に重要な役割を果たしている。その生体中では無数の電子授受反応が起こっており、これらの酸化還元反応に伴う分子間相互作用の変化を知ることは非常に重要である。本研究では、水素結合サイトが隣接した α -キノン類(OQ)を用い、その還元過程で成長する水素結合システムを電気化学的手法により評価した。また水素結合システムの成長過程とエントロピー効果についても議論した。

【実験】OQ と対座してパラレルに水素結合を形成するジメチル尿素(DMU)をプロトンドナーとして用い、OQ と生成する水素結合錯体をモデル系とした。CH₃CN 中で DMU の共存下における OQ の電気化学的挙動を観測し、これらの水素結合錯体の熱力学的諸量を得た。そして、これらの結果解釈のため、分子軌道計算を行った。また、CH₃OH をプロトンドナーとする水素結合錯体についても同様の実験を行った。OQ には、 α -ナフトキノンをフェナンスレンキノンをを用い、さらに OQ の構造特性を明らかにするため *p*-ベンゾキノンをを用いて同様の実験を行った。

【結果及び考察】OQ の還元過程で、DMU と OQ は 1:1→1:2 の水素結合系を生成し、大きな生成定数を与えた。また、この 1:1→1:2 過程ではエントロピー支配型であることが明らかとなった。そして、この現象はパラレルに水素結合を形成する OQ–DMU(1:1)錯体の対座構造に起因することが示唆された。一方、CH₃OH と OQ は、OQ の還元過程に伴い 1:1→1:4 水素結合錯体へと成長した。そして、この過程はエンタルピー支配型であり、大きな錯体生成定数を与えた。