

29【P1】I-003

安定ラジカルのサイクリックボルタンメトリー

○風間 舜介¹, 阪口 英之¹, 藤井 敏¹(¹静岡県大薬)

【目的】 *in vivo* ESR による生体中のラジカル測定には化学的安定性に優れた PROXYL 等に代表されるスピンプローブが用いられる. 近年では Triphenylmethyl (TAM) が発表されているが [1], TAM は生体内の酸素濃度測定用として開発されたもので, アスコルビン酸にも還元されない程安定な有機ラジカルである. ラジカルの安定性は分子構造からくる酸化/還元電位に由来するため, これらのスピンプローブの安定性と分子構造の相関性は興味ある問題である. そこで, サイクリックボルタンメトリー (CV) により酸化還元電位を測定し, 分子軌道法計算による電子エネルギーとの比較を行った.

【方法】 北斗電工 HA-151 型ポテンシオスタットを用いた CV 測定, および JEOL ES-EL-20 型電解セルを用いたラジカル生成/消去の ESR 測定を行った. 分子軌道法計算ソフトは富士通 WinMOPAC 3.0 を用いた.

【結果と考察】 測定された酸化還元電位は 4-oxoTEMPO (-1.54, +0.77), TEMPOL (-1.55, +0.64), 4-aminoTEMPO (-1.61, +0.73), 3-carbamoylPROXYL (-1.64, +0.67) であった. 負電位の順序は対電子エネルギー準位のそれと一致する. TAM は (-0.86V, +0.36V) であり, この電位でラジカルの消失が起きない. これは高い安定性と矛盾するが, かさ高な置換基に囲まれていることを反映している. PROXYL の負電位は TEMPO 類より低く, 5員環の安定性が高いことが実測で示された.

【文献】 [1a] US Patent 5,530,140, June 25 1996. Assignee: Nycomed Imaging AS.
[1b] T. J. Reddy et al., J. Org. Chem., 67, 4635-4639 (2002).