

天然資源由来アントラキノン類の電子移動反応と分子内水素結合に関する研究

澤村 実香¹, 奥村 典子¹, 後藤 正志¹, 宇野 文二¹(¹岐阜薬大)

【緒言】生物活性キノンの構造とそれに基づく機能は、分子内や分子間水素結合によって巧みに制御されている。演者らは、キノン還元体に対する分子間水素結合が $n-\sigma$ 型電荷移動を含む強い摂動によって電荷移動を制御し、キノンの多彩な機能を付与していることを明らかにしてきた。本研究では、天然資源に多く存在する水酸基を有するアントラキノン (AQ) 類の中で分子内水素結合を有するものに注目し、その電子移動反応、還元挙動に対する分子内水素結合の効果について有機電気化学手法により明らかにした。

【実験】試料には 1-ヒドロキシ AQ (1HAQ), 1-メトキシ AQ (1MAQ), 1, n -ジヒドロキシ AQ (1 n DHAQ, n は 4, 5, 8), 1-ヒドロキシ- n -メトキシ AQ (1H n MAQ), 1, n -ジメトキシ AQ (1 n DMAQ) を用いた。電気化学および電解 ESR 測定は、GC または金電極を用いて Ag/AgNO₃ 電極を参照電極とした 3 電極系で測定した。

【結果と考察】いずれの化合物もアニオンラジカル、ダイアニオン生成に対応する可逆な二段波を観測した。第 1 及び第 2 還元電位は、1 n DHAQ, 1H n MAQ, 1 n DMAQ の順に正に観測され、分子内水素結合の寄与によって還元し易いことがわかった。また、1-置換体でも同様であった。つまり、分子内水素結合は分子間の場合と同様に生成する還元体の安定化に寄与していることがわかった。また、電解 ESR 測定によって、OH 基の水素のカップリングが観測され、ラジカル種においては強い分子内水素結合が形成されていることが示唆された。一方、HF/6-31G(d) 計算による中性分子の LUMO エネルギーと第 1 還元電位は良い直線性を示し Koopman の定理が成立した。これらの実験結果より、キノンの電子移動反応に対する分子内と分子間水素結合の効果と機能について考察した。