

28Q-pm01

酸素共存下におけるキノン-ヒドロキノンの酸化還元挙動と活性酸素消去能に関する研究

○中山 辰史¹, 久村 雅行¹, 宇野 文二¹ (¹岐阜薬科大学)

【目的】キノン(Q)/ヒドロキノン(H₂Q)酸化還元対の電気化学は最も古くから研究され、現在でも生体内電子移動との関連から重要な研究対象である。一般に、QはQ⁻、Q²⁻生成に対応する2つの可逆波を与える。しかし、非水溶媒中の極僅かの水によって2波目は正側にシフトしてH₂QまたはHQ⁻を生成し、引き続きH₂Q → HQ⁻ + H⁺、Q²⁻ + H₂ → Q⁻ + H⁺なる還元反応が進行してQ²⁻が生成すると考えられ分光測定結果もこの電子移動メカニズムを支持してきた¹⁾。本研究では、Qの2段階1電子還元のみならず、2電子還元にも多大な影響を与える要因が共存する酸素分子であることを提案し、酸素共存下におけるQの還元メカニズムを明らかにした。また、その還元機構に基づいたH₂Qの活性酸素消去能についても言及した。

【実験】サイクリックボルタンメトリー(CV)測定はTPAPを支持塩としたDMF中で行った。作用電極にはGC電極を用いた3電極系とした。測定試料は1,4-benzoquinone(Q), 4-methoxyphenol(MeHQ), 1,4-dihydroxybenzene(H₂Q)である。

【結果および考察】Qの可逆な第2波は、除酸素が不完全なとき電流減少と不可逆性が顕著となった。一方、H₂Qの還元波は、通常の電位窓では観測されないが、酸素が共存するとQの2波目の位置に可逆的に観測することができた。これは、溶存酸素から生成するスーパーオキシドアニオンラジカルとH₂Q間のプロトン移動を引き金として誘起された電子移動反応によって生成するQ⁻の還元波に帰属された。このような現象はMeHQの場合には観測されなかった。以上の結果とESR測定結果等から、酸素共存下のQの電子移動機構を提案し、この機構に基づくH₂Qの活性酸素消去能について報告する。

【参考文献】1) A. Babaei, P. A. Connor, A. J. McQuillan, *J. Chem. Edu.*, **74**, 1200 (1997).