

水素供与体共存下におけるキノン類の還元メカニズムに関する研究

○勝見 次郎^{1,4}, 中山 辰史², 奥村 典子³, 江坂 幸宏^{1,2}, 宇野 文二^{1,2} (1岐阜大院
連合創薬医療情報, 2岐阜薬大, 3金城学院大薬, 4沢井製薬)

【目的】キノン類の電気化学的研究は、その生理活性との関連から活発に行われてきた。これらの活性はキノンの酸化還元系に帰着され、水素結合がその調節や機能発現に重要な役割を果たしている。本研究では、種々の水素供与体共存下におけるアントラキノン (AQ) の特徴的なサイクリックボルタモグラム (CV) を分類し、その酸化還元メカニズムを解析して、キノン類の還元過程における水素結合とプロトン移動の役割について報告する。

【方法】キノン類として AQ を用いた。水素供与体として、メタノール、4-置換フェノール類、4-置換安息香酸類を用いた。GC 電極を作用電極、非水用 Ag/AgNO₃ 電極を参照電極とする三電極系によって、水素供与体の濃度変化に対応する AQ の CV を測定した。解析にはシミュレーションプログラム DigiSim Ver3 を用いた。

【結果と考察】AQ は第 1 波がアニオンラジカル、第 2 波がダイアニオン生成に対応する可逆な CV を与える。水素供与体共存下における CV は、基本的に 3 つのタイプに分類された。タイプ I は、メタノールのような水素供与性能が低い物質が共存する場合で、水素供与体濃度 ([HD]) の増加とともに第 1 波も第 2 波も可逆性を保持したまま正側にシフトするものである。タイプ II は、4-メトキシフェノールなどように中程度の水素供与性能を持つ場合で、[HD] の増加とともに第 2 波の消失と第 1 波に 1 段階 2 電子波が観測される場合である。タイプ III はプロトン移動を伴う場合で、安息香酸などが共存する場合に観測される。[HD] の増加に伴い、第 2 波目の消失と第 1 波目が不可逆的となる特徴を有している。

以上のように、水素供与体の酸性度によってキノンの還元は異なるメカニズムであることが分かった。3 つのタイプに対する詳細な解析結果を報告する。