(日本化学会誌, 1977, (5), p. 639~645)

ジメチルスルホキシドおよび水溶液中における N,N' -ジメチル-9,9'-ビアカリジニウム二硝酸塩(ルシゲニン)のボルタンメトリーによる研究

(1976 年 10 月 26 日 受理)

和田 節子*・前田 侯子**・中田 和夫*

サイクリックボルタンメトリー, 回転リングディスク電極ボルタンメトリーと定電位クーロメトリーを用いて, 化学発光物質として知られる, N,N' -ジメチル-9,9'-ビアカリジニウム二硝酸塩(ルシゲニン, $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$)の電気化学的研究を行なった。ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液の場合, サイクリックボルタモグラムは -0.51 V および $+0.21\text{ V}$ (vs. Ag/AgNO_3 電極)に, それぞれ酸化波と還元波がみられた。還元過程における最終生成物が N,N' -ジメチル-9,9'-ビアカリジニリデン(DBA)であることは UV スペクトルから確かめられ, 他方, クーロメトリーの結果は全過程が2電子過程であることを立証した。ルシゲニンおよびルシゲニンと DPPH の混合溶液についてのボルタンメトリーの結果から, 反応中間体としてラジカルカチオン(DBA^+)を経て還元が進行することが示唆された。したがって, ルシゲニンの DBA までの還元は

のいずれかの経路をとると考えられる。水溶液中では DBA が電極面に強く吸着されることを別とすれば, DMSO 中と同じ電極反応を行なう。ルシゲニンのアルカリ性水溶液約 (pH 約 8) を室温で24時間熟成させたものは, $+0.92\text{ V}$ (vs. SCE) に酸化波が観測された。

1 緒 言

N,N' -ジメチル-9,9'-ビアカリジニウム二硝酸塩(ルシゲニン, $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$) [1] はアルカリ性水溶液中で過酸化水素と反応させたとき, 強い化学発光を示す物質である。その化学発光の機構については以前から研究が行なわれており^{1)~4)}, ルシゲニンが N -メチルアクリドンケチルまたはジオキセタンを経て N -メチル-9-アクリドン(NMA) [4] となる機構が考えられている。ルシゲニンの化学発光では, NMA が主たる発光物質であると一般的に認められている。また, ルシゲニンを電気化学的に還元したときに生じる発光については, Tamamushi ら⁵⁾や最近では Legg ら⁶⁾の研究がある。Legg らは, 非水溶液中の電解では, 超酸化

物イオン $\text{O}_2^{\cdot -}$ とルシゲニンが反応して発光化学種が生成することを観測しており, そのスペクトル特性から同定を試みている。Janzen ら⁷⁾は水-ジメチルスルホキシド(DMSO)混合溶液中で, 酸素や H_2O_2 が存在しない場合, ルシゲニンと求核試薬である水酸化物イオンとの間に起こる反応を ESR 法で研究しているが, ルシゲニンとアルカリの濃度や水と DMSO の混合比率で変わる少なくとも3種類のラジカルを検出している。このうちの2種はルシゲニンの1電子還元体に相当するラジカルカチオン DBA^+ [1] およびこれに OH^- イオンの付加したラジカルと同定し, 酸

* 電気通信大学化学教室, 182 調布市調布ヶ丘。

** お茶の水女子大学理学部化学教室, 112 東京都文京区大塚。

1) K. Gleu, W. Petsch, *Angew. Chem.*, 48, 57(1935)。2) J. Totter, *Photochem. Photobiol.*, 3, 231(1964)。3) F. McCapra, D. G. Richardson, *Tetrahedron Lett.*, 43, 3167(1964)。4) K. Maeda, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 169 (1967)。5) B. Tamamushi, H. Akiyama, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 491(1939)。6) K. D. Legg, D. M. Hurcules, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1902 (1969)。7) E. G. Janzen, J. B. Pikett, J. W. Happ, W. DeAngelis, *J. Org. Chem.*, 35, 88(1970)。

化還元機構には *N*-メチル-9-アクリドンケテルが関与していると推定している。一方、前田ら⁸⁾はアルカリ性水溶液中で生じる2種類の沈殿物を分離し、異なる2種類のラジカルを検出している。

ここでは、ルシゲニンの酸化還元に関する特性の一端を解明するため、電位走査法を基幹とする電気化学的方法を応用し、DMSO 中および水溶液中で示す電極反応の挙動を比較検討し、酸化還元に関する詳しい知見を得ようとした。なお、Legg ら⁹⁾も DMSO および水溶液中でのルシゲニンの電極反応挙動を検討しているが、十分に詳しい結果は得られていない。

2 実験

2.1 試料

ルシゲニンはアクリジンを出発物質とし、まず、*N*-メチル-9-アクリドンを合成し、ついで、*N,N'*-ジメチル-9,9'-ビアクリジニリデン (DBA) を経て、ルシゲニンを合成した。これを水およびエタノールからの再結晶により精製した⁹⁾。

2.2 試料溶液

溶媒として用いた DMSO にはドータイト製の分光分析用を、支持塩の過塩素酸テトラエチルアンモニウム (TEAP)、過塩素酸テトラメチルアンモニウム (TMAP) は半井化学薬品製ポラログラフイーを用いた。その他の一般的な試薬 AgNO_3 , KCl , NaOH などは、和光純薬 (株) 製特級試薬を用い、 KCl はさらに再結晶により精製した。支持塩の TEAP, TMAP, KCl の濃度は電解セルに直接入れる電解液に対してはすべて 0.1F となるようにした。DMSO を溶媒とするときは、支持塩として TEAP を主として用いたが一部 TMAP も用いた。水溶液の pH の調整は NaOH を適量添加して行なった。定電位電解に用いた水銀は、特級試薬を真空蒸留した。

2.3 装置ならびに操作

装置の主体は回転リングディスク電極装置 (日厚計測, RRDE-1, SC-2) であって、電位走査にはポテンシヨガルバナスタット (日厚計測 (株), DPG-1) を、さらにボルタモグラムの記録には XY 記録計 (理研電子 (株), D-72 BP) を用いた。同付属バイレックスガラスセル (100 ml) を電解槽に使い、空素ガス通気下での測定を原則として用いたが、比較のため一部は空気通気下の測定も行なったがルシゲニンの酸化還元波はほとんど影響されなかった。電極の使用法としては、リングディスク電極による常法のほかに、ディスク電極あるいはリング電極のみを単独に使用する方法も採用した。一方の電極を単独に使用するときは、一般にリング電極の方がディスク電極にくらべより鋭いピークが得られるので、とくに水溶液中での観測にはリング電極を多用した。電極は白金あるいは金からなるものを用いた。これらの電極のディスク電極半径 (r_1) は 3 mm, リング電極の内径 (r_2) は 3.5 mm で外径 (r_3) は 4.5 mm である。Albery ら¹⁰⁾によって提出された理論式にしたがい、捕捉率 $N(i_R/i_D)$ はリング電流, i_D はディスク電流を求めるとこれらの電極の N として 0.371 が得られる。

対極は付属電解セルに装着ずみのコイル状に巻かれた白金線電極で、比較電極としては、水溶液の場合には飽和カロメル電極

SCE, 東亜電波 (株), HC 205C) を用い、DMSO の場合には Ag/AgNO_3 0.01F, TEAP 0.09F を用いた。

定電位電解に用いたセルは図1に示した。作用電極には水銀プールを、対極に白金線、比較電極には前述の Ag/AgNO_3 電極を用いた。陰極液は電解の間、マグネチックスターラーでかきまぜ、電解は 10 分以内に終了するようにした。電位設定には前述のポテンシヨガルバナスタットを、電流と電位の経時変化の記録には前述の記録計を用いた。

3 実験結果

3.1 DMSO 中での電気化学的挙動

TEAP を支持塩としたときの DMSO 溶液中におけるルシゲニンのサイクリックボルタモグラムの図1aに示す。作用電極には静止白金ディスク電極を用いた。サイクリックボルタモグラムでは還元波(I)と酸化波(II)が観測されるが、酸化波は還元波よりはるかに貴電位に出現し、還元波(I)に直接対応する電位の酸化波は約 -0.45V に小さい電流の立ち上がりが見られるが、明瞭なピークは見られない。ピーク電位 $E_p(I)$ および $E_p(II)$ は、掃引速度 v を増すとき、それぞれ卑側と貴側へわずかに移動する傾向をもつ。これらの値を $v=0$ へ外挿して、ピーク電位として $E_p(I) = -0.51\text{V}$, および $E_p(II) = +0.21\text{V}$ (vs. Ag/AgNO_3 電極) を得た。また、酸化波(II)は還元波(I)が現われるときにかぎり、つづくアノード走査において観測されるところから電極還元により生成した還元体の再酸化によるピークである。還元波のピーク電流 $i_{pc}(I)$ と電位掃引速度 v の平方根の間には直線関係がみられ (図3), さらに i_{pc} はルシゲニン濃度 C に比例している。酸化波(II)のピーク電流 $i_{pa}(II)$ をピーク直前のプラトー領域よりの高さとして表示した場合に、 $i_{pa}(II)$ は $\sqrt{v}$ と C に比例する。しかしながら $i_{pa}(II)/i_{pc}(I)$ は約 0.5 である。

つぎに回転ディスク電極による電極反応の検討を、電極回転数 1000~5000 rpm で電位掃引速度 100 mV/s で行なった。このさい半波電位 -0.55V の限界電流が観測される。

1000 rpm の場合、この限界流は飽和値に達する手前でいったんピークをもち、ルシゲニンの還元体が電極面に吸着されることを示すが、さらに回転数を上げていくとこのピークは現われなく

Fig.1 The cell for controlled-potential electrolysis
WE: Working electrode (Hg), RE: Reference electrode (Ag/AgNO_3), CE: Counter electrode (Pt wire), A and B: Solutions, C: Liquid junction (0.1F TEAP), G: Glass filter, MG: Magnetic stirrer

8) H. Deker, G. Dunant, *Ber.*, 42, 117(1909).

9) W. J. Albery, S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1920(1966).

Fig. 2 Cyclic voltammograms of $\text{DBA}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^-$ recorded at 100 mV/s

- (a) : In DMSO, $\text{DBA}^{2+} = 0.79 \text{ mF}$, Pt disk electrode, 0 rpm
 (b) : In aq. solution, $\text{DBA}^{2+} = 0.28 \text{ mF}$, Pt disk electrode, 2000 rpm
 (c) : In aq. solution, $\text{DBA}^{2+} = 0.28 \text{ mF}$, Au disk electrode, 2000 rpm

Fig. 3 Dependence of i_{pc} (I) on $v^{1/2}$ for Pt disk electrode

$\text{DBA}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^- (\text{mF})$ —

- (1) : 0.055, (2) : 0.11, (3) : 0.20, (4) : 0.59, (5) : 0.79

なるので、弱い吸着であることがわかる。

ディスク限界電流 i_{D1} は電極回転速度 w の平方根に比例するが(図4)、直線プロットはわずかに原点をはずれる。しかし、支持塩を TMAP (0.1 F) とした場合に原点を通るようになる。したがって採用した支持塩の性状にも一因がありそうに思えるが詳細は不明である。

つぎに $i_{D1}/\sqrt{w} C$ を求めてみる。Levich¹⁰⁾の式にしたがう単

10) V.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, 17, 257 (1942).

Fig. 4 Limiting disk current vs. $w^{1/2}$

$\text{DBA}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^- (\text{mF})$ —

- (1) : 0.055, (2) : 0.11, (3) : 0.20, (4) : 0.59, (5) : 0.79 in DMSO containing 0.1 F TEAP

Fig. 5 Dependence of $i_{D1}/\sqrt{w} C$ on concentration of $\text{DBA}^{2+} \cdot 2 \text{NO}_3^-$

● : TEAP, ○ : TMAP

純な電極反応の場合はこの値は濃度に無関係の一定値を示す。ルシゲニンでは、図5からわかるようにわずかに濃度依存性があり、後続反応の存在を示唆している。DMSO 中でのルシゲニンのこの値は $6 \sim 9 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} / \text{F} \cdot \text{rad}^{1/2}$ であるのに対し、同じく DMSO 中における N -メチル-9-アクリドン ($E_{1/2} = -2.07 \text{ V}$), 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル ($E_{1/2} = -0.08 \text{ V}$) の1電子還元波のそれは、それぞれ、 4.1×10^{-8} , $3.7 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} / \text{F} \cdot \text{rad}^{1/2}$ であり、ルシゲニンの限界電流は2電子還元に相当する大きさといえる。

つぎに典型的な回転リングディスク電極法による解析を試みた。リングディスク電極法では、ディスクとリングの電位を独立に設定することが可能で、ディスク電極上で電解で生成した生成物を生成直後にリング電極で検出定量できる点に特徴がある。

リング電極電位を $+0.5 \text{ V}$ というやや高い値に固定した場合、ディスク電極の電位がディスク電極に限界電流が流れるような電位範囲内にあるときには、一定のリング酸化電流が観測される。このとき、ディスク電極で生じたルシゲニン還元体はリング電極上で電解により再酸化される。限界電流域で捕捉率 N を求めると回転数 1000 rpm から 5000 rpm の範囲で回転数の増加につれてわずかに減少する傾向をもつとはいえ、ほぼ一定の N 値 0.33~

Fig. 6 $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ RRDE voltammograms in DMSO
 $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^- = 0.59 \text{ mM}$, 100 mV/s , Ring electrode = 0 V,
 $w = 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 \text{ rpm}$

0.27 を得た。還元反応と酸化反応の関与電子数が同じとして算定したこの電極固有の N 値は 0.371 (前述) であるから、ディスク電極上で還元され生じた主生成物はほとんど大部分がリング電極に捕捉されている。

つぎに、リング電極電位を 0V に設定するとサイクリックボルタモグラムの酸化波 (II) に対応する電極酸化は起こらない。この場合もディスク電極でのルシゲニンの電解にともなってリング電流が検出されるが、電流値は数 μA ときわめて小さい。リング電流は回転数の増加により増大するが i_{D1} の増加よりいじむしく (図 6), N は回転数とともに増加する。

別に用意したクーロメーター型の電解セル (図 1) を用いて定電位電解を行なった結果を以下に述べる。電解液はルシゲニン $0.61 \times 10^{-4} \text{ F}$, TEAP 0.1 F の DMSO 溶液である。水銀作用電極の電位を、それぞれ $-0.75, -0.80, -0.85 \text{ V}$ (vs. Ag/AgNO_3) に設定して電解を行ない、通電した電流量から反応全体の授受電子数, n_{app} を求めると $n_{\text{app}} = \text{av. } 1.9$ が得られた。生成物は DMSO に対する溶解度が低く、しばらく放置すると沈殿してくるので分離し、デカリンを溶媒として UV スペクトル測定を行なった。スペクトルはルシゲニンの 2 電子還元体である N, N' -ジメチル-9,9'-ビアクリジリニデン (DBA) [3] のものと一致した。また、電解後しばらくは電解液に蛍光が観測された。

電解後、陰極液をとり出しサイクリックボルタモグラムをとると、ルシゲニンのピークはほとんど消滅しているが電解還元生成物 (DBA) の酸化波が $+0.21 \text{ V}$ に検出される。酸化波を経たのち折り返したあとのカソード走査では -0.51 V に還元波が見られるところから、DBA は電極酸化されるとルシゲニンをふたたび生じることがわかる。

電解後の陰極液を回転ディスク電極を用いて検討した結果では、酸化波は $+0.25 \text{ V}$ より $+0.50 \text{ V}$ の範囲ではほぼプラトーを示し、その i_{D1} は $\sqrt{w}$ に比例する。酸化波の $i_{D1}/\sqrt{w}$ C は $7.1 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} / \text{F} \cdot \text{rad}^{1/2}$ でルシゲニンの還元波のそれとほぼ等しい

Fig. 7 $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ RRDE voltammograms in DMSO with addition of DPPH

$\text{DBA}^{2+} = 0.40 \text{ mM}$, $\text{DPPH} = 0.48 \text{ mM}$, $\text{TEAP} = 0.1 \text{ F}$,
 Ring electrode = 0 V, 50 mV/s , $w = 2000 \text{ rpm}$

ことから、DBA の酸化限界電流に関する電子数は逆過程のルシゲニンの還元の場合と一致してやはり 2 である。

いままでの結果から、ルシゲニンの電極還元反応は全反応として 2 電子還元であり、最終生成物は DBA であることが明らかになった。一般的には、2 電子還元反応は 1 電子ずつ進行するか、不均化過程を経て進行することが知られている。ルシゲニンの 1 電子還元体に相当するカチオンラジカル $\text{DBA}^{\cdot+}$ の存在が ESR により確認されている⁷⁾ ことから、電極反応の中間体として $\text{DBA}^{\cdot+}$ が存在すると考えられる。

1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) は安定ラジカルとして知られているが、他のラジカルが存在すると捕捉する、いわゆるラジカル捕捉剤として働く。ルシゲニンの電解にさいしてラジカルが生成されるならば DPPH によって捕捉され、電解は影響を受けることが期待される。そこで DPPH を添加した電解液のボルタモグラムの求めた。

DPPH 単味の電解液 (0.1 F TMAP) のサイクリックボルタモグラムでは、つぎの電極反応

に相当する還元波 $E_{p0} = +0.08 \text{ V}$ と酸化波 $E_{pa} = +0.16 \text{ V}$ の可逆流が観察される。Iwasaki ら¹¹⁾ はアセトニトリル中で $E_{p0} = -0.10 \text{ V}$, $E_{pa} = -0.04 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/0.1 \text{ mol/l AgNO}_3\text{-CH}_3\text{CN}$) の値を得ている。

DPPH とルシゲニンの混合電解液では回転リングディスク電極法でリング電極電位を 0V (DPPH の還元限界電流領域の電位) にすると、ルシゲニンの還元にともない、リング還元電流の減少が見られる (図 7)。すなわち、ルシゲニンの還元生成物と DPPH が反応したことを意味している。ルシゲニンの濃度を $0.40 \times 10^{-4} \text{ F}$ に固定し、DPPH を 0.23×10^{-4} , 0.40×10^{-4} , 0.70×10^{-4} と増加するにつれ電流値の変化 $|di_R|$ は増加の傾向を示す。

サイクリックボルタンメトリー (図 8) では、 $+0.21 \text{ V}$ の DBA の酸化波は DPPH の添加により消滅していくが、掃引速度が大きい場合には DBA のピークが残り、 v が小さくなるにつれ、また DPPH の濃度が高くなるにつれ完全に消滅するのがみられる。すなわち、DPPH を添加した場合には不均化反応

Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ with addition of DPPH

$\text{DBA}^{2+} = 0.40 \text{ mF}$, $\text{DPPH} = 0.48 \text{ mF}$

(mV/s) —

(1): 333, (2): 200, (3): 100, (4): 50, (5): 33,

に加えて, DPPH が酸化剤として働く

の反応が競争的に起こっているものと考えられる。

3.2 水溶液中のポルタモグラム

図 2 b, 2 c に回転白金リング電極, 回転金リング電極によるサイクリックポルタモグラムを示した。電解液は支持塩として 0.1 F KCl を含む。ルシゲニンの還元体 DBA は水に難溶性であり, 電極表面に強く吸着する。これは電極を回転 (2000 rpm) していても脱離せず, ルシゲニンの電極表面上への到達を妨げるので, 還元波はピークを示すこととなる。したがって, DMSO 中と異なり, アノード走査において吸着した DBA の再酸化に起因する波が回転電極を用いるサイクリックポルタンメトリーにおいて観測される。また, 還元波の主ピークのやや貴側に, 小さな前置波がみられた。酸化波については, 二つの近接したピークがしばしば観測された。

回転金電極を用いた場合も, 白金の場合と同様なポルタモグラムが得られる。還元波, 酸化波のピーク電位は, 白金ではそれぞれ, -0.46 , $+0.53 \text{ V}$, 金ではそれぞれ, -0.40 , $+0.53 \text{ V}$ (いずれも vs. SCE) である。

つぎに多重掃引で, 白金試験電極の対 SCE 電位の走査域を十分広くとったとき, すなわち, 正側および負側の折り返し電位を十分大きくとるときには, ルシゲニンの電解に加えて, 水の電解, 白金酸化皮膜の生成やその還元によるピークを含むところのきわめて再現性の高いポルタモグラムが得られる (図 9 a)。このことは第一に, 走査中に表面に動的かつ一時的に形成される表面化合物は, それぞれの制御電位値に応じて各サイクルごとに再現性よく, 反復的に形成されることを意味する。また第二に, これらの表面化合物上で DBA は電極上にやや強く吸着するが, 電気化学的にはかなり活性で, 真の理由付けは別として, 実験的事実としてはその cyclic scan における挙動の再現性は非常によい。

ルシゲニンの還元波 (I) は, 掃引速度が小さいと鋭鋭に出現す

Fig. 9 Cyclic voltammograms of $\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ (0.28 mF) for Pt ring electrode in aqueous solution recorded at 50 mV/s; $-1.3 \sim +1.4 \text{ V}$.

(a): 0.1 F KCl , (b): 0.1 F KCl and 1 mF NaOH

るが, 速度が大きくなると, 直前に存在する酸化皮膜の還元波と部分的に重なって不明瞭なピーク (肩) となってしまい, しかしながら, 酸化波は掃引速度が大きくなるにつれ増大し, 面積から求めた酸化波の電気量はほとんど変わらない。

ルシゲニンがさらに低濃度 ($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ F}$) の場合に, $v = 200 \text{ mV/s}$, $+2 \sim -2 \text{ V}$ の走査域で多重掃引を行なうと, ルシゲニンの還元波はほとんど確認できない。それにもかかわらず, 酸化波は $3 \times 10^{-5} \text{ F}$ において $200 \mu\text{A}$ と大きく, ルシゲニンの濃度を増してもこれ以上増加しない。これらのことはルシゲニンの還元体の量は還元電気量に比例していないようにみえる¹¹⁾。

つぎに, NaOH を少量添加して pH 約 8 とした電解液の多重掃引のサイクリックポルタモグラムは, 0.1 F KCl 溶液の場合とほとんど同じであるが, 電解液を空気中に一夜放置したのちにポルタモグラムをとると, 前述の酸化波の他に $+0.92 \text{ V}$ に新たな酸化波が観測される (図 9 b)。電極の回転数を上げて鋭いピークが観測されることから, この物質も白金電極面に強く吸着されることがわかる。掃引をくり返すとこのピークは小さくなるが, これは cyclic な反復走査のうち, とくに還元過程が有効に働き, 上述の経時効果 (エージング) を生む要因が取り除かれるためではないかと思われる。

4 考 察

Legg ら¹⁰⁾は DMSO 中でルシゲニンの電極反応はクロメトリーの結果から 1 電子還元と報告しているが, IR, UV, 質量分析などで生成物を調べたところ DBA であったので, つぎのような反応を推定した。

11) これは電解で生じた DBA^+ が酸化皮膜の還元で生じた水酸化物イオンにより還元されて DBA になったり, 水酸化物イオンが直接ルシゲニンを還元してしまうなど考えられるが, 正確なところは不明である。

しかしながら DMSO は酸化還元には比較的安定であるので、上記のような反応は起こりにくいと思われる。

著者らの実験では、クーロメトリーと限界電流値からルシゲニンの電極還元は全反応として 2 電子還元という結果が得られた。Legg らの実験がどのような電解セルで行われたのか詳細は不明だが、著者らの電解セルでは陰極液と陽極液はガラスフィルターで隔てられ混合しにくいよう設計しており、2 電子還元という結果は正しいものと思われる。

電極反応のさいに中間体としてラジカル $\text{DBA}^\cdot$ が生じることは、Legg ら⁹⁾が電解生成物に ESR のシグナルを観測しており、さらに Janzen ら⁷⁾が電解生成物の ESR のスペクトルからラジカルは $\text{DBA}^\cdot$ と同定していることから確かなことと思われる。DMSO 中のサイクリックボルタモグラムではアノード走査で、 -0.45 V につねに掃引速度に応じて一定の電流値の上昇が見られる。これは折り返し電位をはるか卑にしてもみられるこの反応系特有の挙動である。また、リング電極電位を 0 V に設定したとき、ルシゲニンの還元にもとない微少な電流がリング電極で検出される。これらは中間体として生じた $\text{DBA}^\cdot$ の酸化電流ではないかと考えられるが、その解明は今後に待ちたい。

ルシゲニンの電極還元機構についてはつぎの二つが考えられる。

- (1) $\text{DBA}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{DBA}^\cdot$
 $\text{DBA}^\cdot + e^- \longrightarrow \text{DBA}$ (律速過程)
- (2) $\text{DBA}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{DBA}^\cdot$
 $2\text{DBA}^\cdot \rightleftharpoons \text{DBA}$ (不均化反応)

また、DBA の酸化機構については全反応として

と表わし得るが、これらの詳しい反応機構については今後検討してゆきたい。

0.1 mol/l KCl を支持塩として含む水溶液では、サイクリックボルタモグラムに出現する酸化波、還元波の電位は、回転電極、静止電極の違いはあっても DMSO 中の場合とほとんど同じで、還元波はルシゲニンより DBA への還元、酸化波は DBA よりル

シゲニンへの酸化に対応すると考えられる。鈴木¹²⁾は緩衝溶液で pH を調整した水溶液中において、ルシゲニンの電極還元をポーラログラフにより検討した。波は E vs. $\log(i_1 - i)/i$ の直線の傾斜は pH によって異なり、さらに、半波電位の pH 依存性は複雑で、 $\text{pH} < 4$ で一定、 $4 \sim 6$ で pH の増加にともない貴へ移動、 $7 \sim 9$ で一定、 $\text{pH} > 9$ でふたたび pH の増加につれ貴へ移動した。以上の実験結果は、水溶液中でのルシゲニンの電極反応には、pH による影響を受ける過程が含まれていることがわかる。溶液中ではルシゲニンは単なる陽イオンとして存在するだけでなく、水酸化物イオンのほか、 NO_3^- イオン、 Cl^- イオンなどとの間で、程度の差こそあれ、電荷移動錯体を形成する。したがってルシゲニンの電荷移動の程度は pH によって変わるので、いま述べた pH に関する複雑な挙動の一部は定性的には理解できる。アルカリ性水溶液では従来、2 個の水酸化物イオンが、付加したピナコール型の分子種や、1 個の水酸化物イオンが付加した分子種が推定されていた。しかしながら、ルシゲニンのアルカリ性水溶液のスペクトルは深色移動を示し、むしろ、水酸化物イオンとの電荷移動錯体の形成と考えられる。著者らは、pH 約 8 に調整したルシゲニン水溶液を一夜空気中で熟成した場合に 2 種類の電極還元生成物を見だしている。このうち新しく出現したピークについては生成物を明らかにできなかったが、アルカリおよび酸素が関与して生じた物質であることは明らかである。なお、ルシゲニンの化学発光のさいの主要な発光源である、*N*-メチル-9-アクリドンの酸化還元電位は -1.7 V (vs. SCE) と報告されている。アルカリ性水溶液中においては、これより貴電位で水素発生がみられるため、*N*-メチル-9-アクリドンが生じているかどうかの確認はできなかった。

ルシゲニンの化学発光の研究をとおし、アルカリ性水溶液中で過酸化水素と反応させた場合に生じるラジカルや反応中間体が明らかにされているが、電極反応の挙動を研究することにより、ラジカルの関与する化学発光の機構についても補足的な知見が得られると思われる。

12) 鈴木 誠, 新潟大学工学部修士論文 (未発表)。

Voltammetric Study of *N,N'*-Dimethyl-9,9'-biacridinium Dinitrate (Lucigenin) in Dimethyl Sulfoxide and Aqueous Solutions

Setsuko WADA*, Koko MAEDA** and Kazuo NAKADA*

* Laboratory of Chemistry, The University of Electro-Communications;
Chofu-shi 182 Japan

** Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu
University; Bunkyo-ku, Tokyo 112 Japan

Electrochemical behavior of *N,N'*-dimethyl-9,9'-biacridinium dinitrate ($\text{DBA}^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$) was investigated by means of cyclic and rotating ring-disk electrode voltammetry and constant-potential coulometry.

On the cyclic voltammogram of lucigenin dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO), two peaks were observed at -0.51 V vs. Ag/AgNO_3 on the cathodic scan and at $+0.21\text{ V}$ on the anodic scan. Results of coulometry confirmed that the overall processes of reduction from DBA^{2+} to *N,N'*-dimethyl-9,9'-biacridinylidene (DBA) and of oxidation from DBA to DBA^{2+} require transfer of two electrons. However, the result of voltammetry suggested that the reduction process proceeds via the intermediate, *N,N'*-dimethyl-9,9'-biacridinium radical cation ($\text{DBA}^\cdot$). Results with the mixed solution of lucigenin and 1,1'-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) sug-

gested the existence of electro-chemically generated DBA^+ . Next two types of reduction steps are proposed as the most probable mechanisms. It is not clear at present which is more probable.

Voltammograms of lucigenin in the aqueous solution were quite similar to those in DMSO, aside from the effect due to adsorption. When the sample was left for 24 hours in the alkaline solution of pH *ca.* 8, another new peak at +0.92 V (vs. SCE) was observed on anodic scan.

~~~~~