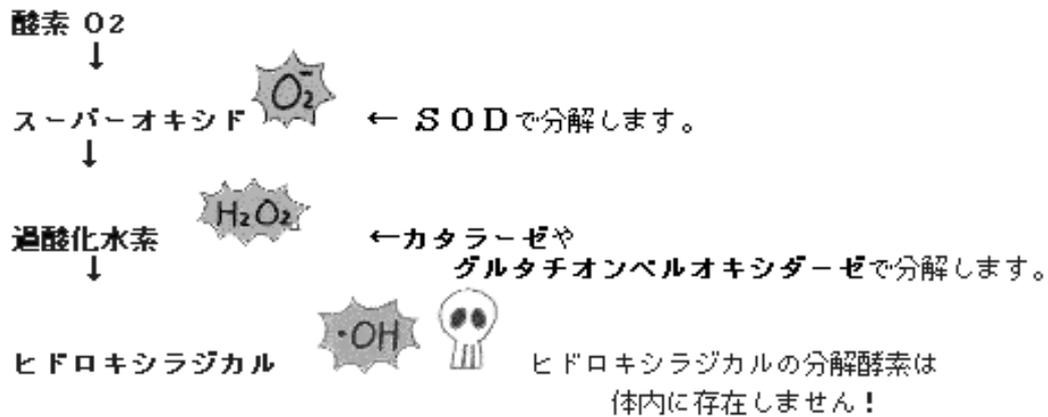


抗酸化物質（ラジカルスカベンジャー）の種類

スーパーオキシドディスムターゼ (SOD) 系酵素、グルタチオンペルオキシダーゼ、カタラーゼ、ビタミンC、ビタミンE、カロテノイド、ポリフェノール類、リノレイン酸 etc.



V.C や V.E はフリーラジカル捕捉剤として働く。

【1.5】電導性の担い手としてのラジカル

電導性高分子；白川英樹先生の仕事

ポリアセチレンは、そのままでは絶縁体。

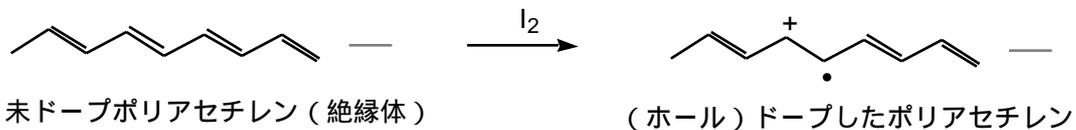
ドーピングと呼ばれる、酸化剤あるいは還元剤の添加を行って始めて金属電導性を示す。

結合性の電子は、核からの束縛が強く、自由に動けない。

動こうとすると、化学結合を切断するくらいのエネルギーが要る 絶縁性

ラジカルカチオンにすると、電子が移ることのエネルギーは少なくて済む 電導性

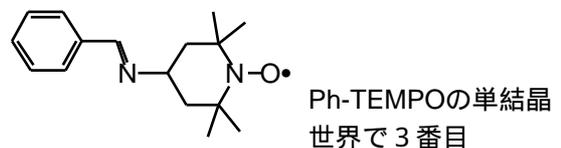
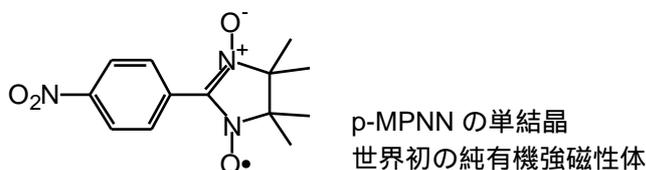
満員の映画館では席替えができないが、空いてくると席を移れるのと似ている。



【1.6】磁性の担い手としてのラジカル

対を成していない電子は、小さな磁石である。すべてのラジカル分子は、強い磁石に吸い寄せられる（常磁性 ESR に関係する）。逆に全ての閉核分子は磁氣的に不活性であり、もっと正確にいうと磁石からわずかに遠ざけられる（反磁性）性質をもつ。

有機物でも磁石を作ることができる。ラジカル分子の小さな磁石がすべて同一方向に揃うことが必要条件であるが、その設計は簡単ではない。材料として安定ないしは長寿命であることも device として要求される条件である。



【2.1】 ESR (EPR) とは

装置図 左半分が分光器、レコーダーなど。右半分が電磁石とマイクロ波発生器など。



本学機器分析センター、<http://www.cia.uec.ac.jp/center/char.lab/esr.html>

電子(Electron) のスピン (Spin; Paramagnetic spin) の共鳴 (Resonance) を調べる装置。不対電子は自転に例えられる小さな磁気モーメントをもち、磁場に置かれると電磁波で揺さぶられる。特徴的な周波数のエネルギーを吸収・放出する様子はブランコの振りと似ている。エネルギー順位の幅はマイクロ波領域の電磁波に相当する。

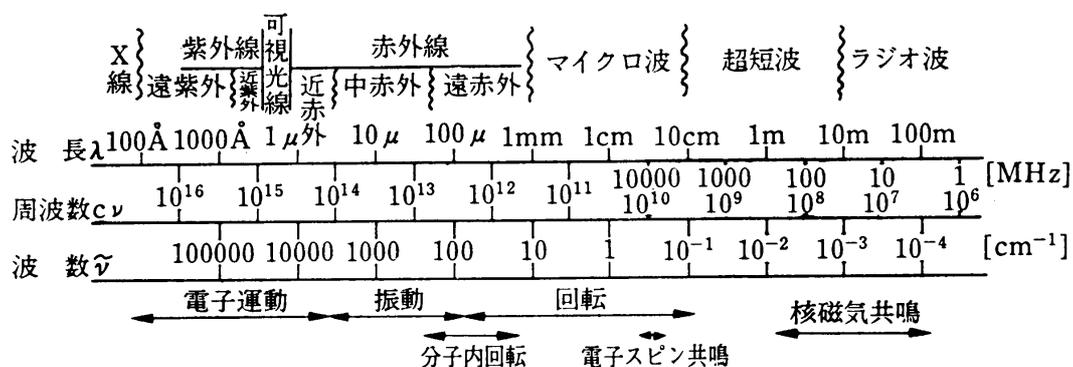


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔森野米三, 坪井正道, 現代物理化学講座〈3〉, 分子の構造, p.4, 図 1.1 東京化学同人 (1966)〕

【2.2】 どうやって調べるの？

反磁性の媒体で希釈できる。常磁性のものだけ検出する。感度 $10^{-10} \text{ mol }^{-1}$ 。
反応中間体として存在している濃度程度でも測定可。固体のままでもかまわない。

【2.3】 解析の原理

- 1) 電子は、自転の他に、「公転」に例えられる軌道運動も行っており、これも磁性に寄与する。
つまり、不対電子の存在する原子核の種類、軌道の対称性や周辺原子の結合状態の影響を受け

る。これにより共鳴する場所（磁場の強さ）がシフトする。

- 2) 電子スピンは、近傍の電子スピンの影響を受けて、共鳴線が分裂する。これを微細構造という。磁石の近くに磁石を置いたら、互いに無関係ではいられないから。
- 3) 電子スピンは、近傍の NMR 活性核の影響を受けて、共鳴線が小さく分裂する。これを超微細構造という。「NMR 活性核」とは、原子核が小さな磁石である、ということ。
- 4) 不対電子の置かれた環境の違いにより、分子運動の速度や、電磁波から受けたエネルギーが散逸していく速度が変わり、共鳴線の線形に変化が見られる。
- 5) 強度からスピン量の定量ができる。

したがって ESR スペクトルを解析すると、不対電子がいかなる分子に乗っかっているか、それがどのような環境に置かれているかの情報が得られる。珍しい利用法としては、スピン定量による地質年代測定の例がある。

【2.3】スペクトル

超微細構造に関する例

- 1) メタノールと過酸化水素から、 Ti^{3+} 存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル ($\bullet CH_2OH$)。

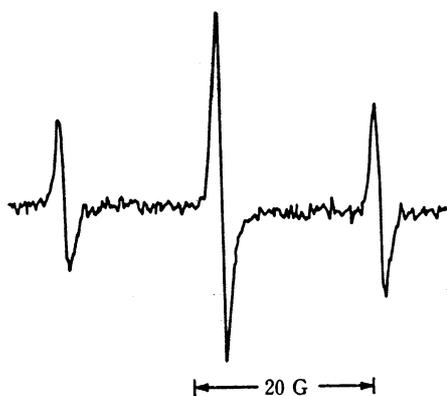


図 1.19 等価な 2 個の 1H 核による超微細構造

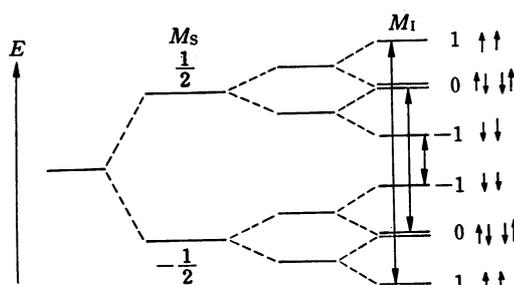
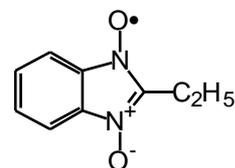
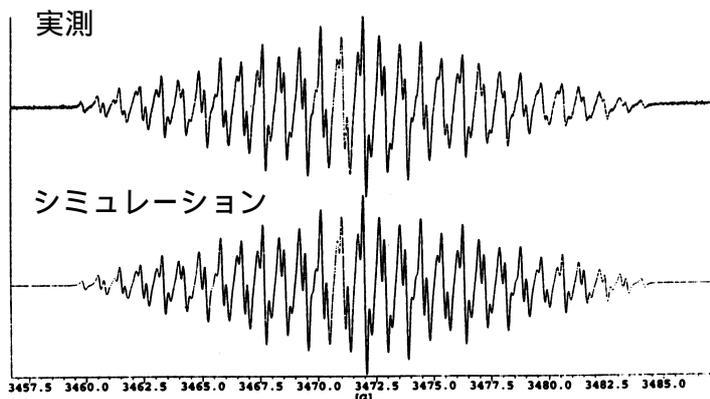


図 1.20 等価な 2 個の 1H 核による超微細相互作用

十分に酸性にすると OH 基の H 交換が起こって、この H は超微細分裂を起こさない。 ^{12}C と ^{16}O は核スピンを持たない。従って CH_2 の H だけが分裂を起こす。スペクトルには、等価な 2 つの H による超微細分裂が見られる。H の核スピンは $1/2$ なので、H 1 個につき、1 : 1 の 2 本に割れる。H 2 個では、1 : 2 : 1 の 3 本線となる。この分裂本数と相対強度は二項展開様の統計則に従う。

クイズ：メチルラジカル $CH_3\bullet$ のスペクトルの概形はどうか、予想せよ。

- 2) 複雑なスペクトルは、コンピュータシミュレーションに頼る。たとえば、下のラジカルの同定は、実測（上）と計算（下）の一致から明らかにされた。



ラジカル電子は一方の酸素原子だけにいるのではなく、下の酸素にも二つの窒素にも、ベンゼン環にも分布していることがわかる。電子が分子全体に非局在化している、と表現される。