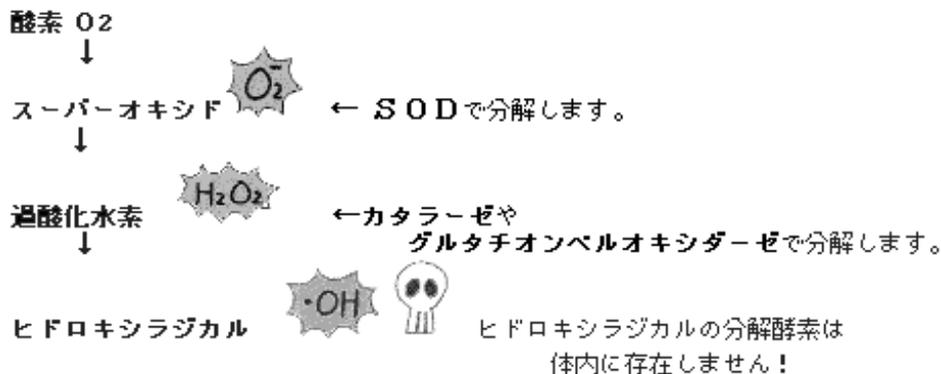
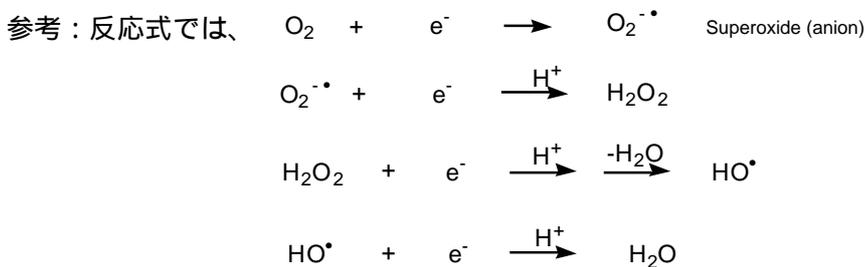


抗酸化物質 (ラジカルスカベンジャー) の種類

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】食品の中のラジカル

ポテトチップス

脂肪は空気中ですこしづつ酸化をうける (自動酸化)

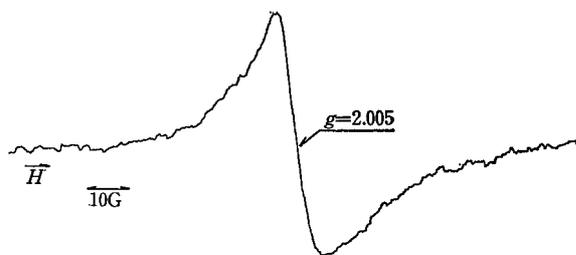


図 6.10 ポテトチップス試料中のラジカルの ESR スペクトル

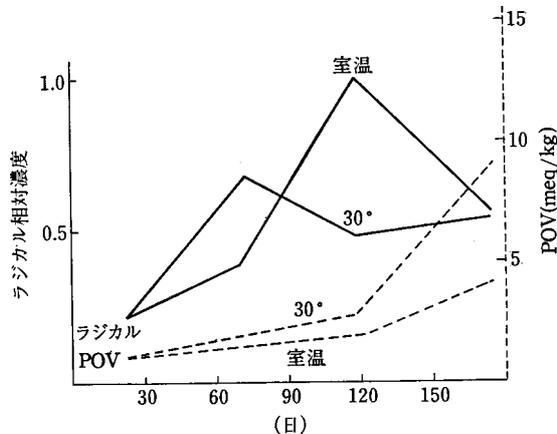
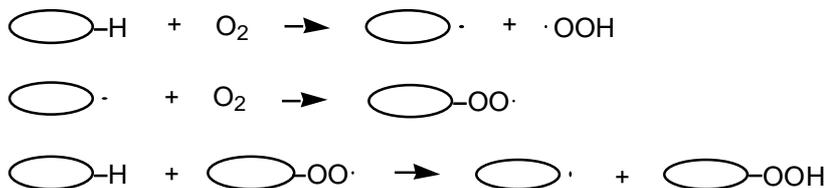


図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

過酸化価 (POV) は一般に日数の経過とともに増大する。ラジカルは、時間の経過に従って極大値に達したのち減少する傾向を示す。当然ながら、観測されたラジカルと POV で示される過酸化物は異なる化学種であるために、ラジカルの量は必ずしも POV の代用値にはならない (POV は ESR とは別の測定方法により求められる)

参考：自動酸化の反応式



スルメ

食品は、酸化過程以外でもラジカルを有する。ラジカルとしてふるまう遷移金属イオン類のなかには、生物にとって微量必須元素となるものが多い。



図 6.3 スルメ試料の ESR 測定位置

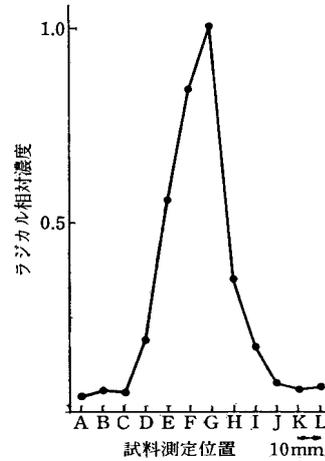


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

【1.6】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。

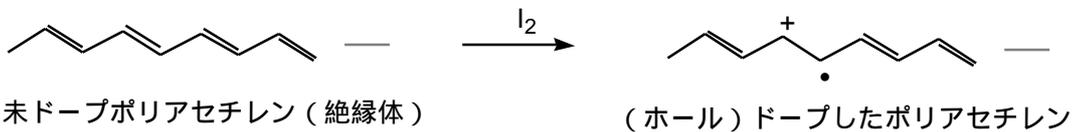
ドーピングと呼ばれる、酸化剤あるいは還元剤の添加を行って始めて金属電導性を示す。

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。



【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・放出する様子はプランコの振りと似ている。エネルギー準位の幅はマイクロ波領域の電磁波に相当する。

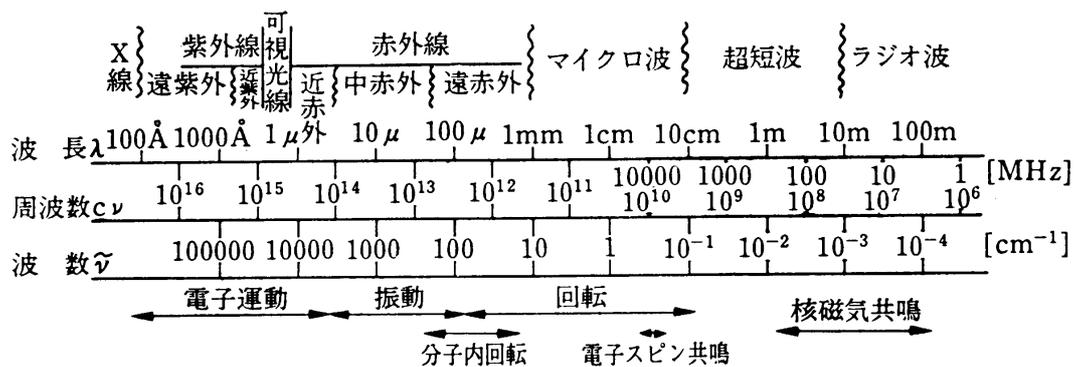


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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 $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 。
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。

【2.4】 スペクトル ~ 超微細構造の例 ~

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 ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$)

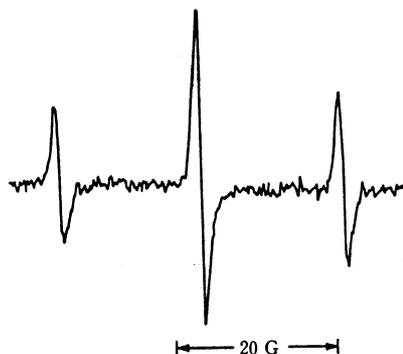


図 1.19 等価な2個の ^1H 核による超微細構造

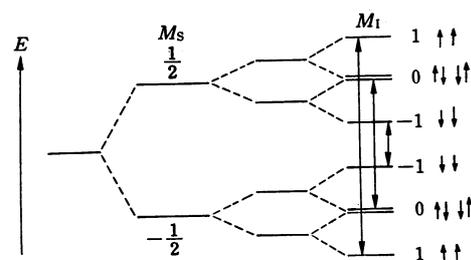


図 1.20 等価な2個の ^1H 核による超微細相互作用