

# 目 次

まえがき ..... i

## I 酸素および活性酸素種の物理化学

### 1 酸素および活性酸素種の物理化学 ..... 齊藤 烈, 松浦輝男... 3

- 1 酸素分子の電子構造と性質 3
  - OH の反応 14 / •OH の検出, 定量 15
- 2 活性酸素の性質と反応性 6
  - 2.4 酸素原子 15
  - 2.5 過酸化水素とペルオキシドイオン 16
- 2.1 一重項酸素 6
  - $^1\Delta_g$  酸素の発生 6 /  $^1\Delta_g$  の消光と寿命 7 /  $^1\Delta_g$  酸素の反応 7 /  $^1\Delta_g$  の検出と定量 8
- 2.2 スーパーオキシド( $O_2^-$ ) 9
  - $O_2^-$  の生成 10 /  $O_2^-$  の寿命 10 /  $O_2^-$  の反応 11 /  $O_2^-$  の検出と定量 12
- 2.3 ヒドロキシルラジカル 13
  - OH の生成 13 / •OH の寿命 14 /
- 3 遷移金属-酸素錯体の性質と反応性 17
  - 3.1 概 観 17
  - 3.2 生体内酸素酸化とそのモデル系 19
    - 生体内の酸素運搬と貯蔵 19 / ジオキソゲナーゼ 20 / モノオキシゲナーゼ 22
  - 3.3 遷移金属-酸素錯体研究の方法論 24
- 文 献 25

### 2 活性酸素種の反応 ..... 幸田清一郎...29

- 1 活性酸素種と反応の特徴 29
- 2 ラジカル反応機構と活性酸素種 31
- 3 酸素分子による飽和炭化水素からの水素引き抜き反応 33
- 4 酸素分子とラジカルの可逆的再結合反応と水素引き抜き反応 33
- 5 酸素原子と飽和炭化水素との反応 34
- 6 酸素原子の二重結合への付加 35
- 7 メタンからメタノールの直接合成 36
- 8 酸素アニオンとスーパーオキシドアニオンの反応 38
- 文 献 39

## II 活性酸素種の関与する有機反応

### 3 光 酸 化 ..... 安藤 亘, 赤阪 健...43

- 1 光増感酸素酸化(一重項酸素酸化) 43
  - 1.1 一重項酸素の生成と反応 43
    - エン反応 44 / 1,4-付加反応 46 /
    - 1,2-付加反応 48 / 硫黄化合物の酸化 50 / 単結合の光酸素化 52
- 2 電子移動型増感剤を用いる光酸素化反 文 献 57
- 3 光増感酸素化反応における活性酸素種の問題 54
- 4 低温マトリックス中での光酸素化反応 56

<b>4-A 電気化学的手法による酸化</b> .....	長 哲郎	63
1 スーパーオキシドイオンの物性	64	2.2 求核反応 69
2 スーパーオキシドイオンによる有機反応	65	2.3 電子移行反応(還元反応) 69
2.1 酸化反応 65		2.4 陽極酸化反応 70
		文 献 71
<b>4-B プラズマ酸化</b> .....	手塚 還	73
1 酸素プラズマの化学 73		2.1 気相での酸化 77
1.1 低温プラズマ反応 73		2.2 液相での酸化 77
1.2 酸素プラズマ中の活性種 74		文 献 80
2 プラズマを利用する有機酸化反応 75		
<b>5 不 斉 酸 化</b> .....	成田吉徳, 丸山和博	81
1 化学的不斉酸化 81		2.1 オレフィン 86
1.1 金属錯体への配位などによる不斉酸化	82	2.2 ステロイド, アラキドン酸 87
1.2 酵素モデルを用いた不斉酸化 84		2.3 芳香族炭化水素 88
2 微生物または酵素による不斉酸化 86		2.4 スルフィド 89
		文 献 91
<b>6 酵素類似錯体による酸化</b> .....	北島信正, 諸岡良彦	95
1 酵素モデル反応の合成化学への応用	95	デル化 99
2 酵素機能の模倣による新しい触媒系の開発 98		3.1 メタンモノオキシゲナーゼ 100
3 チトクロム P-450 以外の酸化酵素のモ		3.2 銅モノオキシゲナーゼ 101
		3.3 光合成の酸素発生サイトのモデル 102
		文 献 105
<b>7 接 触 酸 化</b> .....	御園生 誠	107
1 固体表面に存在する酸素種 107		3.1 メタン $N_2O$ による選択酸化 112
2 表面酸素種の反応性 109		3.2 メタンの酸化カップリング 112
2.1 $MgO$ 表面の $O^-$ , $O_2^-$ , $O_3^-$ の反応性	109	3.3 $Mo-Bi$ 複合酸化物による低級アルケンのアリル酸化 113
2.2 遷移金属酸化物上の吸着酸素種 110		3.4 その他 115
2.3 格子酸素 111		V-P 複合酸化物による $n$ -ブタンの酸化 115 / ヘテロポリ酸触媒 115
2.4 光で活性化された格子酸素 111		文 献 116
3 接触酸化反応の活性酸素種 112		
<b>8 活性酸素種の大気化学</b> .....	畠山史郎, 秋元 肇	118
1 対流圏における OH ラジカルとその測定 118		1.3 $HO_2$ と $NO$ による OH の生成 119
1.1 $O_3$ の光分解による $O(^1D)$ の反応 118		2 OH ラジカルと炭化水素との反応 122
1.2 $HONO$ の光分解 119		2.1 アルカンとの反応 122
		2.2 アルケンとの反応 123

- 2.3 アルキンとの反応 124  
 3 オゾンおよび Criegee 中間体の反応  
 125  
 3.1 Criegee 中間体の反応 125

- 3.2 シクロオレフィンとオゾンの反応による  
 エアロゾルの生成 126  
 文 献 129

### III 生体と活性酸素種

- 9 活性酸素種の生理作用 ..... 浅田浩二... 133  
 1 活性酸素の生成, 消去, 作用 133  
 2 酸素障害 135  
 2.1 酸素ストレスによる酸素障害 136  
 酸素濃度 136 / 物理的, 化学的スト  
 レス 138  
 2.2 定常状態での活性酸素による標的分子の  
 酸化 140  
 クロロプラスト 140 / 個体の老化 141  
 DNA 損傷と癌化 142  
 3 活性酸素による生体反応, 生体防御  
 143  
 文 献 144
- 10 酵素による酸化反応 ..... 野崎光洋, 山本尚三... 147  
 1 酵素添加酵素の分類 147  
 1.1 一原子酸素添加酵素 148  
 1.2 二原子酸素添加酵素 148  
 2 酵素添加酵素の触媒する諸反応 148  
 3 酵素添加酵素の構造と機能 151  
 3.1 一原子酸素添加酵素 151  
 フラビン含有一原子酸素添加酵素 151 /  
 ヘム含有一原子酸素添加酵素 153  
 3.2 二原子酸素添加酵素 154  
 ヘム含有二原子酸素添加酵素 154 / 非  
 ヘム鉄含有二原子酸素添加酵素 155 /  
 リポキシゲナーゼ 157  
 文 献 160
- 11 活性酸素種による生体の障害 ..... 吉川敏一, 内藤裕二, 近藤元治... 163  
 1 生体における活性酸素の生成 163  
 1.1 生体におけるスーパーオキシド( $O_2^-$ )の生  
 成 163  
 1.2 生体における過酸化水素( $H_2O_2$ )の生成  
 165  
 1.3 生体におけるヒドロキシルラジカル  
 ( $\cdot OH$ )の生成 165  
 1.4 生体における一重項酸素( $^1O_2$ )の生成 165  
 2 活性酸素による障害の生体内標的分子  
 166  
 3 活性酸素による生体の傷害 167  
 3.1 老 化 167  
 3.2 癌 168  
 3.3 炎 症 169  
 3.4 虚血再灌流障害 170  
 3.5 消化器疾患 172  
 3.6 ショック, 播種性血管内凝固症候群(DIC)  
 173  
 文 献 174
- 12 生体内における酸素毒性に対する防御システム ..... 二木鋭雄... 177  
 1 予防的抗酸化剤 177  
 2 連鎖切断型抗酸化剤 181  
 3 修復機能 186  
 4 血液の酸化とその抑制 187  
 文 献 189

## IV 活性酸素種に関連する話題

- 13 生物および化学発光の仕組みと応用 ..... 鈴木喜隆... 193
- 1 発光現象 193
  - 2 生物発光 194
  - 3 生物発光の応用 196
  - 4 生物フォトン現象 197
  - 文 献 197
- 14 バイオテクノロジーによる有機化合物の酸化——石油系炭化水素の微生物酸化 ..... 植村南海男... 199
- 1 微生物によるオレフィン類からの光学活性エポキシドの生産 199
    - 1.1  $\alpha$ -オレフィンの微生物酸化経路 199
    - 1.2 エポキシド生産菌の探索 199
    - 1.3 *N. corallina* B-276 による光学活性エポキシドの生産 200
    - 1.4 光学活性エポキシドの用途 202
  - 2 微生物による *n*-パラフィン類からの長鎖二塩基酸の生産 202
    - 2.1 *n*-パラフィンの微生物酸化経路 202
    - 2.2 二塩基酸生産菌の探索および菌株改良 202
    - 2.3 *C. tropicalis* M2030 による長鎖二塩基酸の生産 203
    - 2.4 長鎖二塩基酸の工業生産 203
    - 2.5 長鎖二塩基酸の用途 204
  - 文 献 205
- 15 高分子材料の酸化劣化と安定化 ..... 大勝靖 ..... 206
- 1 酸化と劣化 206
    - 1.1 高分子と低分子の酸化 206
    - 1.2 高分子の酸化劣化の因子と評価 207
  - 2 高分子の構造と劣化 208
    - 2.1 化学的因子 208
    - 2.2 物理的因子 209
  - 3 高分子の安定化 209
    - 3.1 安定化理論 209
    - 3.2 光安定剤 210
    - 3.3 ラジカル捕捉剤 210
    - 3.4 多機能安定剤 212
  - 文 献 214
- 16 医薬品の極微弱光と活性酸素 ..... 佐藤秀昭, 水柿道直... 215
- 1 錠剤, カプセル剤の極微弱光 215
  - 2 自動酸化と極微弱発光 215
  - 文 献 217
- 17 酸素センサー ..... 荒井弘通... 219
- 1 酸素センサーの種類と原理 219
  - 2 固体電解質型酸素センサー 220
  - 3 半導体型酸素センサー 220
  - 文 献 221
- 18 脱酸素剤 ..... 播間良彦... 224
- 1 食品の品質劣化の原因とこれまでの保存方法 224
  - 2 脱酸素剤包装の特徴 225
  - 3 脱酸素剤とは何か——その原理と歴史 225
    - 3.1 原 理 225

3.2 歴史 225	5.2 反応様式による分類 227
4 脱酸素剤の効果と用途 226	5.3 反応スピード様式による分類 228
5 脱酸素剤の種類 227	6 現在の問題点と今後の課題 228
5.1 素材による分類 227	6 文献 229
<b>19 酸素分離膜</b> .....進藤勇治, 若林勝彦... 230	
1 高分子膜 230	3 キャリヤー膜 232
2 固体電解質膜 231	文献 232
<b>20 酸素のサイクル</b> .....和田英太郎... 233	
1 地球表層の酸素サイクル 233	4 自然界における酸化過程 238
2 遊離酸素の生成と蓄積 234	文献 239
3 大気中の酸素分圧の変動 237	
<b>21 酸素キャリアー</b> .....土田英俊, 長谷川悦雄... 241	
1 水溶液中での酸素運搬 241	文献 246
2 酸素の促進輸送 243	
<b>22 超酸化カリウムによる酸素発生</b> .....古野道明... 246	
<b>23 使い捨てカイロと酸素</b> .....古野道明... 248	
<b>索引</b> ..... 249	
<b>CHEMISTRY OF ACTIVE OXYGEN SPECIES · ABSTRACTS</b> ..... 253	

著者紹介 146, 162, 176