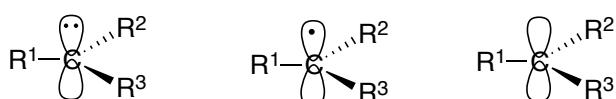


【問題 1】ポリプロピレンのラジカル重合について開始段階、成長段階、停止段階に分けて説明せよ。

今回はラジカル重合です。カチオン重合と合わせて覚えておいてください。カチオン重合と同じように開始段階、成長段階、停止段階があります。

開始段階について；まずラジカルとはどういう化学種か思い出そう。アニオンは平面性の炭素にある π 軌道に 2 つ電子が入っている状態。逆にカチオンは電子が入っていないものである。ラジカルはその中間で一つ電子が入っている電荷的に中性な化学種である。結合が不足しているため、非常に反応性が高い。



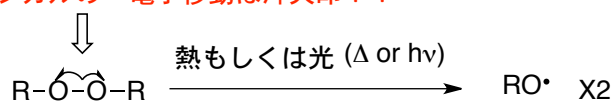
アニオン

ラジカル

カチオン

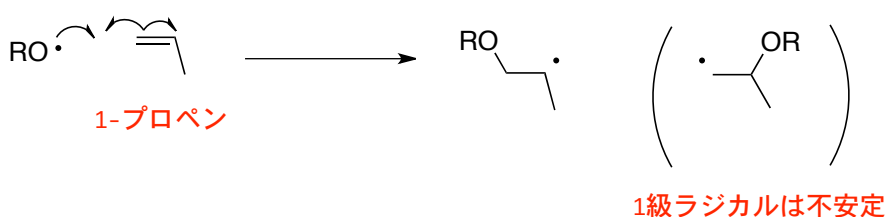
まず、開始段階として二重結合からラジカルを出す必要がある。ここで用いられるのが過酸化物である。（すいません。授業では過酸と言いましたが、間違いです。訂正お願いします。）過酸化物は熱もしくは光によってラジカルを容易に生じる。このラジカル種が反応開始剤となる。

ラジカルの一電子移動は片矢印！！

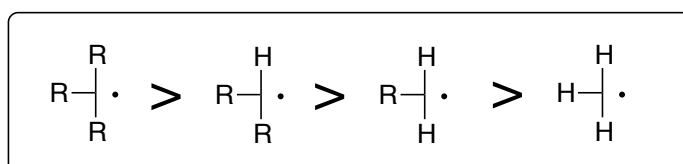


過酸化物

生じた酸素ラジカルはプロペンと反応して 2 級ラジカルが選択的に生じる。この時 1 級ラジカルは生じない。ラジカルの安定性を思い出そう！超共役効果により、級数の多いラジカルがより安定となる。

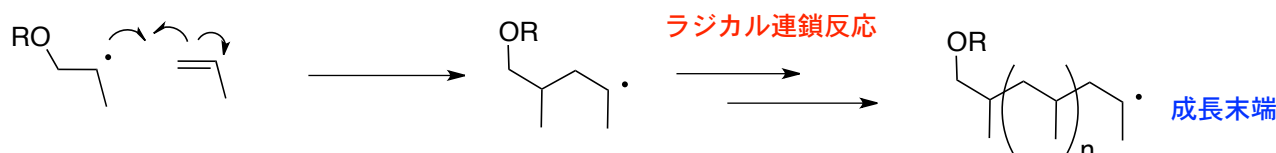


ラジカルの安定性

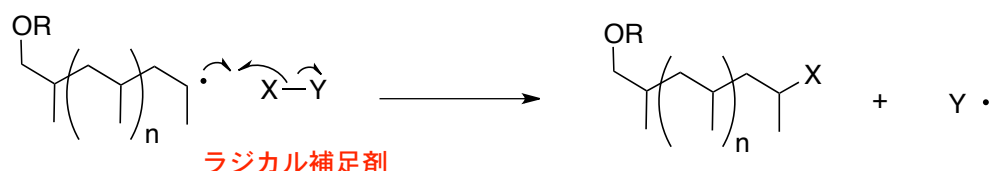


次に成長段階について説明する。

生じた 2 級ラジカルがもう一分子の 1-プロペンと反応していく。ラジカルはこのような連鎖反応を得意としており、高分子合成に頻繁に使われる。ラジカル連鎖反応として覚えておこう。

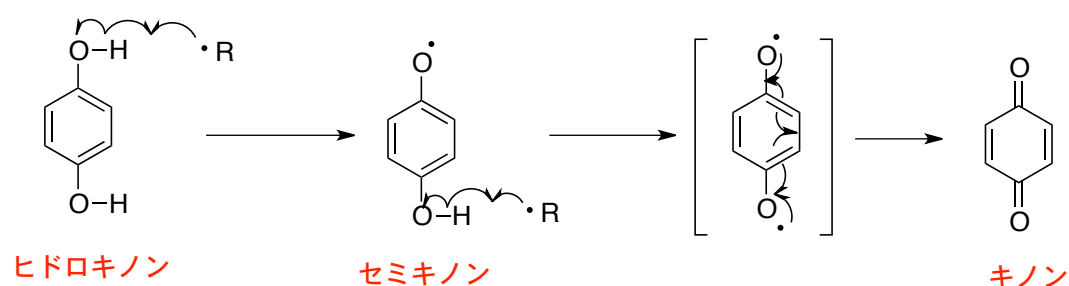


停止段階は具体的な例は示せないがラジカル補足剤を入れる。一つ言えることは生じた Y ラジカルは安定か速やかに二量化などを起こし、ラジカルで無くなるということである。



【問題 2】 ビタミン E が天然の保存料と呼ばれている理由について答えよ。

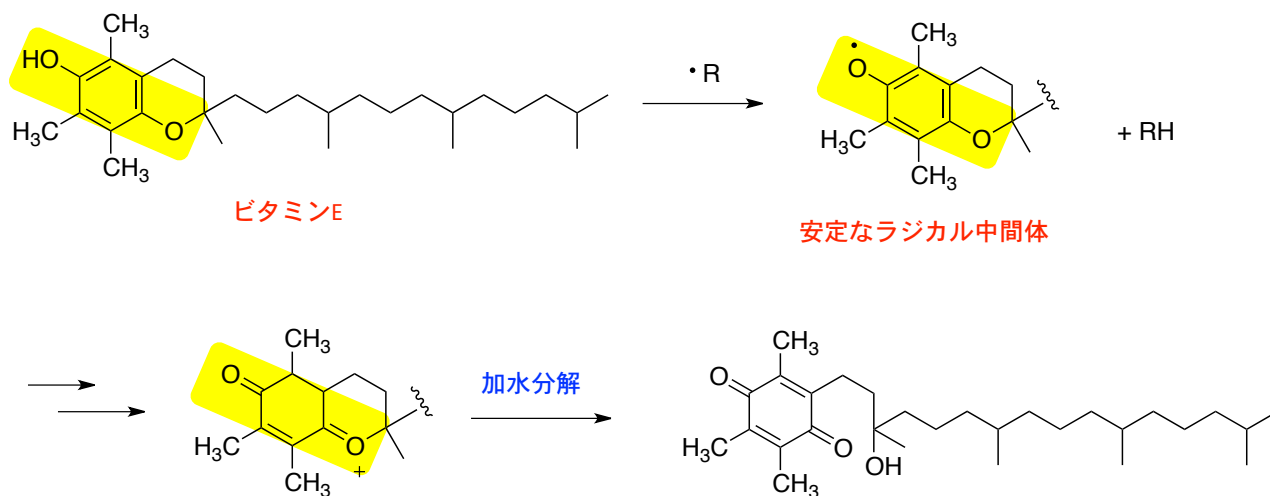
まず、生体内で働くラジカル阻害剤（ラジカル補足剤と同じだが、生体内では阻害するという言葉を使う。正直どちらでも良い。）について。ラジカル種は極めて反応性が高く、食品の腐敗や人間の加齢にも大きく影響している。自然界では光と酸素により過酸化物が容易にできてしまうため、数多くのラジカル種が出てしまう。これを防いだり、補足したりするのがラジカル阻害剤というわけだ。（一方、光や酸素が生命を維持するために必須であることも忘れてはいけない。）代表的な官能基はヒドロキノンである。この官能基もしくはこの官能基に準ずるものを多く含むものとしてポリフェノールやカテキン、ビタミン C、β-カロチン、ビタミン E（α-トコフェロール）などがある。まずは、ヒドロキノンがどのようにラジカルを補足するのか見てみよう。



ヒドロキノンはラジカル種と反応して活性ラジカル種に H ラジカルを与え、自身がセミキノンとなる。このフェノール性の酸素原子上に生じたラジカルは非常に安定であり、反応性が低い（悪さをしない）。もう一分子のラジカル種と反応すればビラジカル中間体（2つのラジカル中間体）となり、これは速やかにキノンへと変換される。つまり、2つのラジカル種と反応して最終的にラジカル種を消滅させている。

ビタミン E は分子の中にヒドロキノンの類縁構造を有している。（黄色でハイライト）これはラジカルと反応してフェノール性のラジカルを経由する。さらに酸化されて最終的に

加水分解によりキノンへと変換される。(ちょっと難しいので、形式だけ覚えてください。)



というわけで、ヒドロキノン構造およびその類縁構造をもつ化合物はラジカル阻害剤として働くため、保存料として用いることができる。

ポイント！

食品の腐食は光や酸素によって生じるラジカル種によって引き起こされる。このラジカル種はヒドロキノンおよびその類縁構造により阻害することができる。このような構造をもつ自然界に存在する化合物として、ポリフェノールやビタミンEがある。

学籍番号

名前