

量子化学計算および ESR による H₂ と OH とのラジカル反応の評価

○柳原紀之、首藤達哉、佐藤文平、山田正治、青山圭秀

MiZ 株式会社

The Evaluation of the reaction between H₂ and OH from the quantum chemical calculation and ESR measurement

○Tomoyuki Yanagihara, Bunpei Sato, Tatsuya Shudo, Masaharu Yamada, and Masahide Aoyama

MiZ Co., Ltd.

[目的]

電解水素水の本質的な機能を、電解水素水中の水素分子に求めるために、水素分子とヒドロキシラジカルとのラジカル反応 ($\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$) が実用的にどの程度起こりえるかを、量子化学計算および ESR を用いて調べた。ところで、当該ラジカル反応は、実験¹⁾⁻⁵⁾によっても量子化学計算⁶⁾によっても検証されてきた。しかしながら、実用的にどこまで耐え得るかは、比較的精度の高い量子化学計算および ESR による検証とが必要であった。そこで演者らは、量子化学計算プログラム (Gaussian) を用い、計算方法を (UQCISD および UCCSD) とし、基底関数系を (Aug-cc-pVDZ) とし、上記のラジカル反応の活性化エネルギーなどを算出し、実際に上記ラジカル反応が起こりえることを確認し、さらに ESR を用いて、水素分子と、過酸化水素への紫外線照射により発生したヒドロキシラジカルとのラジカル反応が生起するか否かを検証し、確かに生起したのでこれを報告する。

[方法]

演者ら開発による新型電解槽⁷⁾にて浄水を二回電気分解した電解水素水を試料として用いた。またコントロールとして、バブリングにより窒素ガス置換した浄水を用いた。窒素ガス流通下で、1 mM に調製した過酸化水素水 (H₂O₂) を 1 ml、スピントラップ剤として、DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) を 15 μl とり、試料で希釈して全量を 10 ml にした。こうして得られた H₂O₂ 濃度は 0.1 mM、DMPO 濃度は 13 mM となる。以上の溶液を ESR 偏平セルに吸上げ、紫外線を照射しながら ESR 測定を行なった。紫外線照射には超高压水銀灯 (ウシオ電機社製) を用い、水フィルターを通して照射した。

[結果]

(UQCISD) では活性化エネルギーが 7.07 [Kcal/mol] であり、終状態に生成したエネルギーは、12.23 [Kcal/mol] であった (図 1)。また、(UCCSD) では活性化エネルギーは、7.43 [Kcal/mol] であり、反応後に生成したエネルギーは、12.23 [Kcal/mol] であった (図 2)。これらは、明らかに、いずれも発熱反応であった。また ESR では、紫外線照射 1 分後以降、DMPO-OH は速やかに減衰し、それに伴う新たなシグナルが観測されたため、照射直後の信号強度 (図 3) から、 $\cdot\text{OH}$ ラジカル量を評価することにした。なお信号強度は、低磁場より 2 本目のピークと 3 本目のピークの高さを足し合わせて求めた (表 1)。表 1 より、ヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) 量を比較すると、試料は対照の 0.27 倍となった。

[考察]

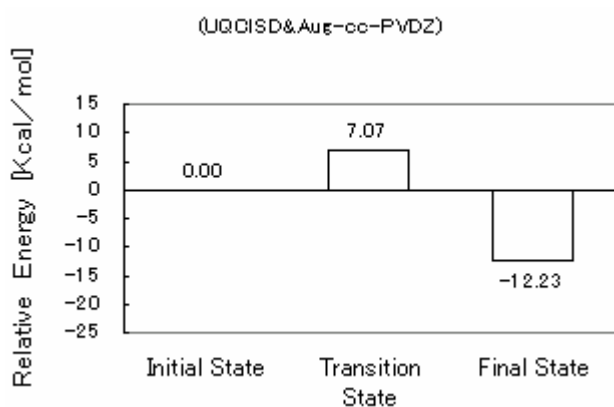
算出した活性化エネルギーは比較的小さく、また終状態において生成されるエネルギーは、次の反応の活性化エネルギーを補うことができるため、当該反応は連鎖的に進行することが示唆された。また ESR によれば、明らかに、水素分子を含む水の方が、DMPO-OH の量が軽減されており、上記の水素分子とヒドロキシラジカルとのラジカル反応 ($\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$) が、頻繁に起こることが示された。以上の結果は、水素分子とヒドロキシラジカルとのラジカル反応が、容易に進行することを示している。さらにまた、ヒドロキシラジカルに関しては、生体において、スーパーオキシドに対する SOD

や、過酸化水素に対するカタラーゼのような消去酵素が存在しないので、水素分子を含む電解水素水の飲用は、ヒドロキシラジカルという最も酸化力の強い活性酸素に対する、有力な生体防御手段となり得る可能性を示唆している。

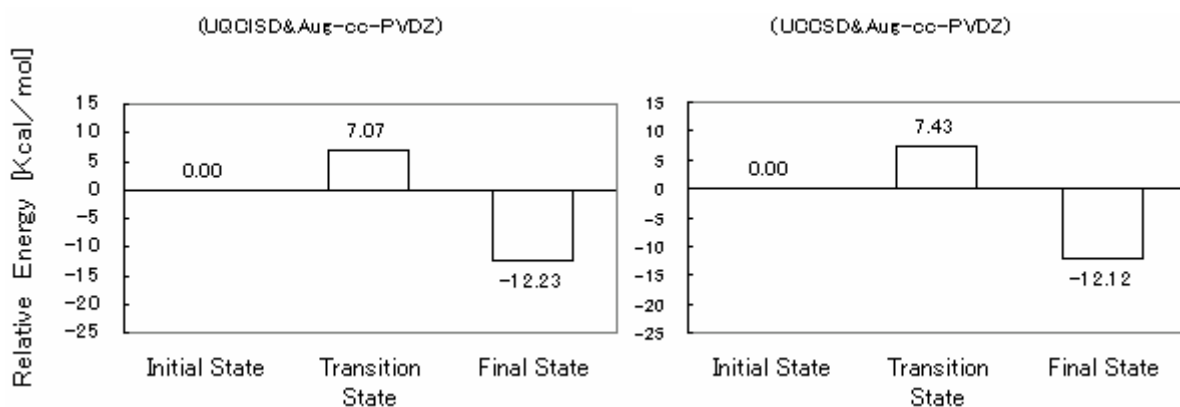
(表 1)

水	相対強度
対照	1
試料	0.27

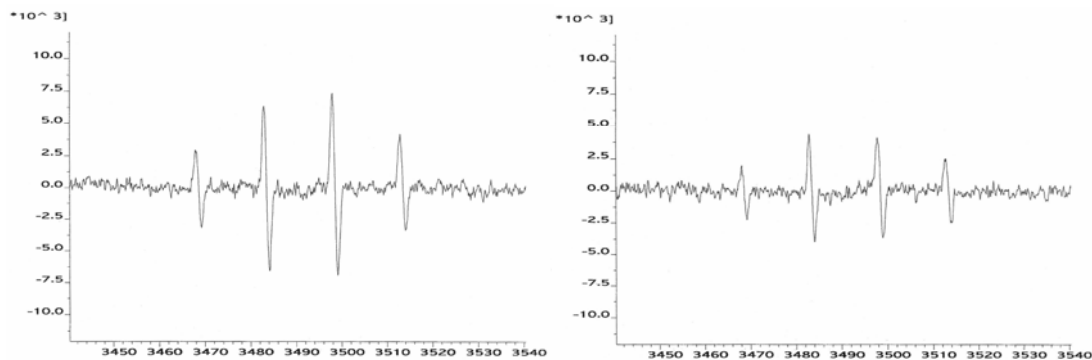
(図 1) UQCISD/Aug-cc-pVDZ の図



(図 2) UQCISD/Aug-cc-pVDZ の図



(図 3) UV 照射開始直後の ESR スペクトル



(対照)

(試料)

[文献]

- 1) J.Phys.Chem.87,118-120(1983)/Christensen,H.;Sehested,K.
- 2) J.Phys.Chem.81,1257-1263(1977)/Schmidt,K.H.
- 3) J.Phys.Chem.70,2409-2410(1966)
- 4) Trans.Faraday Soc.61,702-707(1965)/Thomas,J.K.
- 5) Trans.Faraday Soc.55,1760-1767(1959)/Bunn,D.;Dainton,F.S.;Salmon,G.A.;Hardwick,T.J.
- 6) J.Chem.Phys.104(12),22 March 1996/Meredith J.T.Jordan and Michael A.Collins
- 7) 特許公報 (2002) 特許第 3349710 号 電解槽および電解水生成装置.