

光照射による水素引き抜きで生成するラジカルの測定 (スピントラップ I)

関連製品: 電子スピン共鳴装置(ESR)

ESRアプリケーションノート ER220007 で、イソプロピルアルコール(IPA)に光照射して起きる水素引き抜き反応により生成するIPAラジカル(IPA[•])のダイレクト測定例を示しました。IPA[•]は極めて短寿命という訳ではありませんが、約20分間の測定時間が必要でした。多くの有機化合物の光分解性を検討するにあたっては、より短時間に計測できる方法が求められます。

比較的低分子のラジカルを計測する方法として、スピントラップ法が知られています。これは、本来は非常に短寿命のラジカルを安定化するスピントラップ剤¹⁾を使用し、短時間で測定することを可能とするものです。スピントラップ剤は、それ自体は反磁性物質でありESR信号を与えませんが、ラジカルをトラップして形成した付加体は安定ラジカルとなりESRで測定が可能となります。今回は、最も良く使用されているスピントラップ剤である5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide(DMPO)を使用して、IPAの光分解に対する波長依存性を検討した結果を示します。

IPA[•]とDMPOの反応は以下ようになります。形成されたDMPO-IPA付加体は、ラジカル近傍のNおよびβ位のHの核スピンの影響により図1に示したESRスペクトルを与えます。

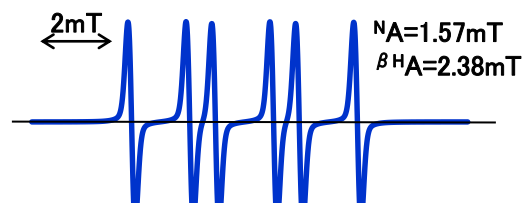
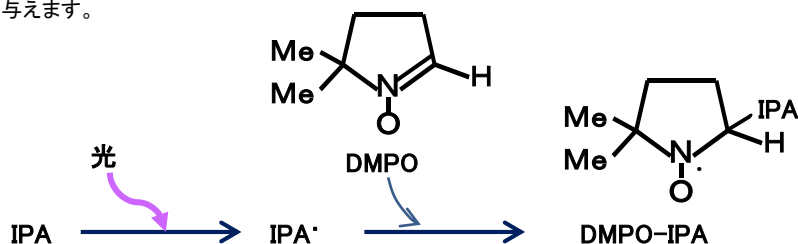


図1 DMPO-IPA のESRスペクトル

試料と測定条件

IPA(3.28M)、DMPO(25mM)を含む水溶液を扁平セルに採取して測定しました。
ESR装置: JES-X320, 測定磁場: 337.2±5 mT, 変調磁場幅: 0.1 mT, 掃引時間: 10 s, 時定数: 0.01 s, マイクロ波出力: 4 mW, 積算回数: 1, 温度: 室温
紫外線照射装置: ES-13080UV2Aをキャビティに接続し、出力: 10%で光照射しながら測定しました。3種類のカットフィルター(F-①、F-②、F-③)をそれぞれセットして、照射波長を図2に示したように制限し、DMPO-IPAの信号強度を全光照射の場合と比較しました。連続的に10回測定し、初回および8~10回目を暗条件としました。

結果

光照射前にはマーカ以外信号は観測されませんでした。
全光と280~400nm照射では、照射開始10s からDMPO-IPAラジカルが観測されましたが、300nm~ および 320nm~ 照射では、DMPO-IPA信号は観測されませんでした。
60s 照射後に得られたスペクトルを図3 に示しました。最も低磁場側の信号強度を読み取りそれぞれの波長で照射した場合の経時変化を図4に示しました。

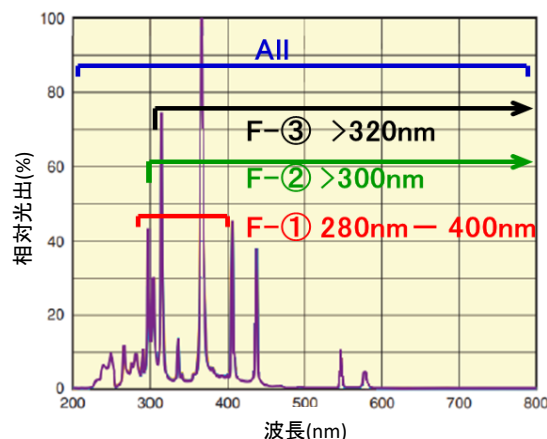


図2 ES-13080UV2Aの発光スペクトルとフィルター透過光

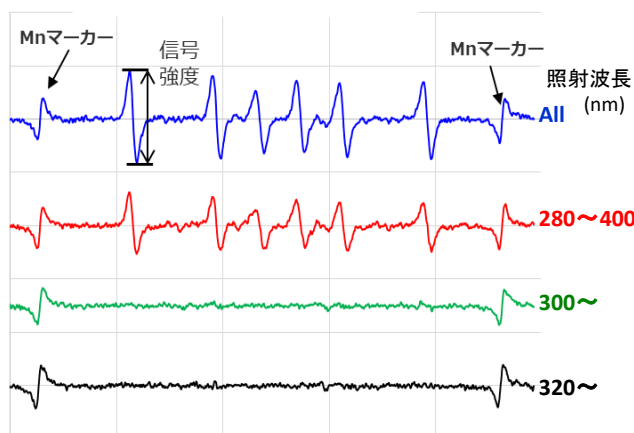


図3 照射波長ごとのDMPO-IPA比較 (60s時)

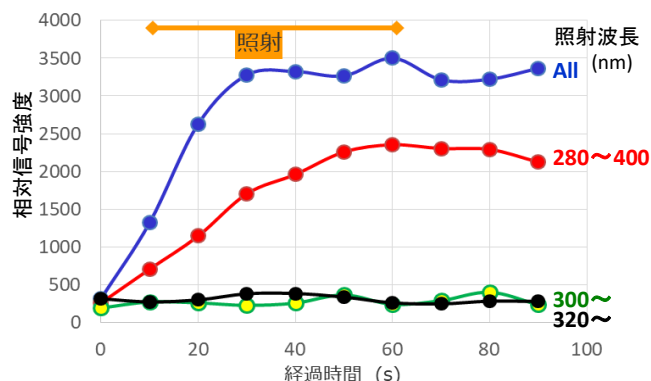


図4 照射波長ごとのDMPO-IPA経時変化

図4 のように、全光と280~400nm照射の場合、照射時間と共に信号は増加しました。280~400nm照射では、信号強度は全光照射の概ね60%でした。

いずれの場合でも、照射停止後に増加は観察されず、ほぼ一定強度となりDMPO-IPAの状態であれば安定であることが示されました。

このように、IPAからの水素引き抜き反応は300nm以下の波長で生じることが明らかになりました。これは、300nm以下の波長の光を遮ることにより、IPAの水素引き抜きによる劣化が抑制されることを示唆しています。

参考資料 1) JEOL アプリケーションノート ER060002,

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

Copyright © 2023 JEOL Ltd.

