

溶媒による ESR 信号の線形変化②

関連製品：電子スピン共鳴装置(ESR)

■ 溶媒中のニトロキシラジカルの ESR 信号

溶液中に存在するラジカルの ESR 信号の線幅は、ラジカル分子の運動性の影響を受ける。また、不対電子と周囲の原子核との相互作用により、超微細構造が観測される。3 種類のニトロキシラジカルを超純水およびトルエンに 1.0×10^{-4} mol/L となるように希釈し、同一条件下で ESR 測定を行った。各 ESR 信号を比較したところ、超純水中では g 値が小さく、 A 値が大きく、さらに線幅が狭いことが確認された(表1、図1)。これは、超純水中では粘度が低く分子間衝突が少ないため、溶質分子が高速で回転・拡散することに起因すると考えられる。ニトロキシラジカルは、磁場に対する分子配向に依存して g 値および超微細相互作用が異方的に変化する。しかし、水中では分子運動が ESR 測定の時間スケールよりも十分に速いため、その配向の異方性は平均化される。その結果、すべての分子が等しい磁場を感じている状態になることで motional narrowing が生じ、鋭い ESR 信号が観測される。

一方、トルエンは水よりも粘度が高く、 π 電子を有する溶媒であるため、ニトロキシラジカルの回転運動が抑制される。分子回転が遅い場合には異方性が十分に平均化されず、分子ごとに共鳴磁場がわずかに異なるため、ESR 信号は広い線幅を示す。このように、溶媒の物性、特に粘度や分子間相互作用は ESR 信号の線形に大きな影響を与える。したがって、溶液の ESR 信号を観測する際には、溶媒の特性を十分に考慮した上で、適切な試料調製および測定条件の設定を行うことが重要である。

表1. 溶媒によるニトロキシラジカルの ESR 信号の特徴

超純水	TEMPO	4-Oxo-TEMPO	4-Hydroxy-TEMPO
g 値	2.0057	2.0057	2.0057
A 値 (mT)	1.73	1.60	1.70
線幅 (mT)	0.13	0.09	0.17

トルエン	TEMPO	4-Oxo-TEMPO	4-Hydroxy-TEMPO
g 値	2.0067	2.0062	2.0062
A 値 (mT)	1.57	1.54	1.54
線幅 (mT)	0.31	0.31	0.31

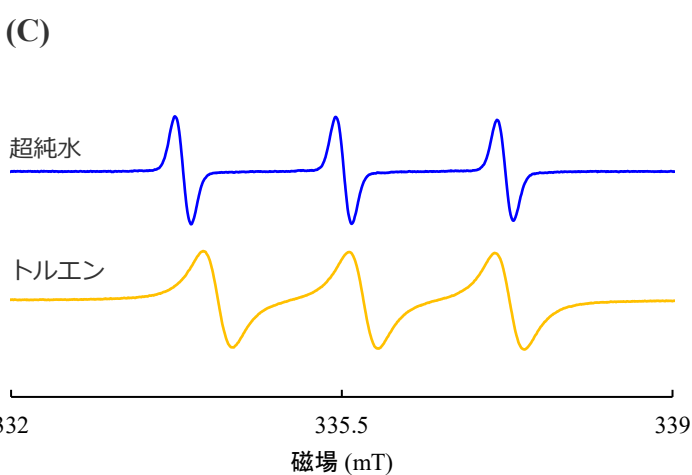
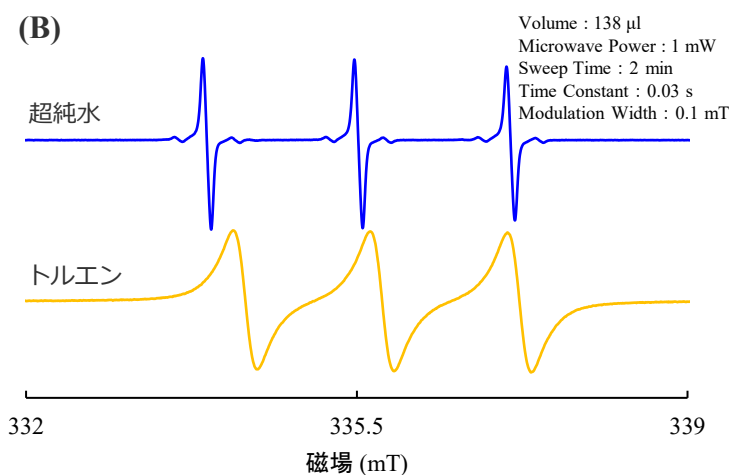
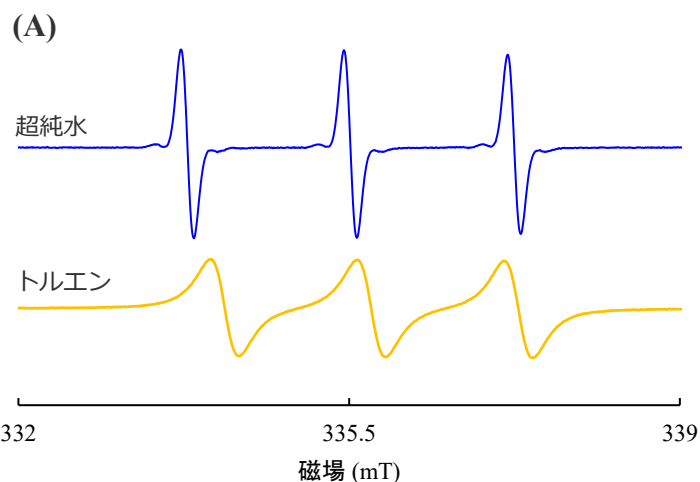


図1. 溶媒で希釈した試料の ESR 信号線形
(A) TEMPO、(B) 4-Oxo-TEMPO、(C) 4-Hydroxy-TEMPO

この資料に掲載した商品は、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。