

光化学和EPR

● 利用光获得洞见

光化学在许多化学过程中发挥着重要作用。使用合适波长的光照射样品通常会产生自由基、自由基对、激发态或导致氧化态发生变化。

电子顺磁共振 (EPR) 是深入了解这些反应和过程的最佳技术，因为其具有直接、非侵入式地明确检测顺磁性物质的独特能力。

EPR可以鉴定光化学反应的中间体，并量化其浓度，从而揭示光化学反应的反应机理和动力学。EPR可以应用于大范围温度区间内的气体、液体或固体样品。

挑战: 了解光化学反应机理，以及鉴定和量化通常寿命较短和极其不稳定的中间体。

解决方案: 布鲁克Magnettech ESR5000台式EPR波谱仪

- 监测光化学反应，了解电子转移机制
- 鉴定活性中间体，评估其活性并提供机理信息
- 量化反应过程中的顺磁性中间体
- 测定聚合物、食品饮料、药品和许多其他产品在光暴露下的降解程度

医疗保健产品稳定性

护肤品的光老化

护肤品中的自由基是在紫外线暴露下产生，进而通过自由基反应来损害皮肤的。可以通过压力测试来评估和筛查产品的有效性和安全性。这就需要一种抗环境氧化应激，并且在很长一段时间内保持活性的高效抗氧化剂。

评估紫外线照射下抗氧化剂对护肤品的影响：

护肤配方中抗氧化剂的功效取决于其穿透动力学、与非自由基成分的反应性，以及光稳定性。

Magnettech ESR5000可以监测时间-功效关系，揭示抗氧化剂在皮肤中发挥其全部潜力的速度和其活性的稳定程度。

药品的光降解

- 药物硝苯地平在光暴露下发生的光降解表明氨基自由基的形成。自由基数量与降解程度相对应。
- 使用EPR可以跟踪自由基随时间的演变情况。
- 自由基含量的增幅表明活性药物成分（API）的降解程度，这可以用于预测药品的稳定性。

Magnettech ESR5000的主要特点：

- 无需拥有EPR经验
- 结果精确
- 卓越的灵敏度
- 易用性
- 测定、分析和量化自由基的完整工作流程
- 尺寸紧凑
- 持有成本低

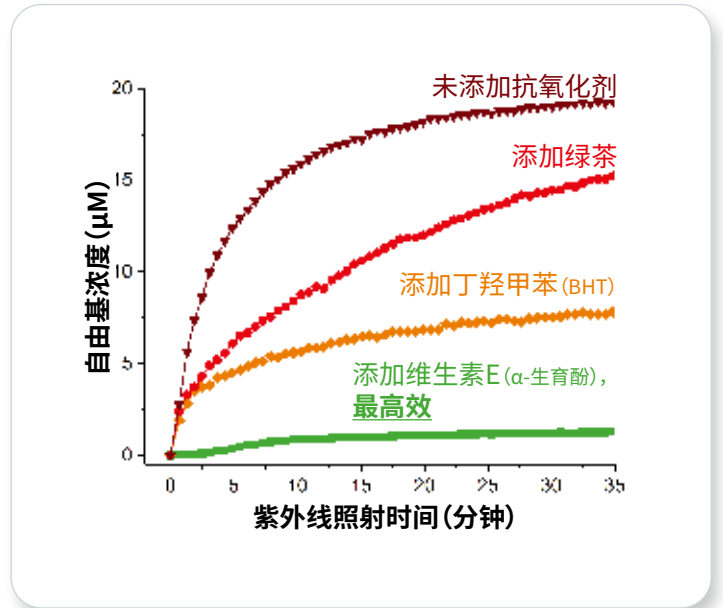


图1. 抗氧化剂（绿茶、BHT和维生素E）在护肤品受紫外线照射老化过程中的功效

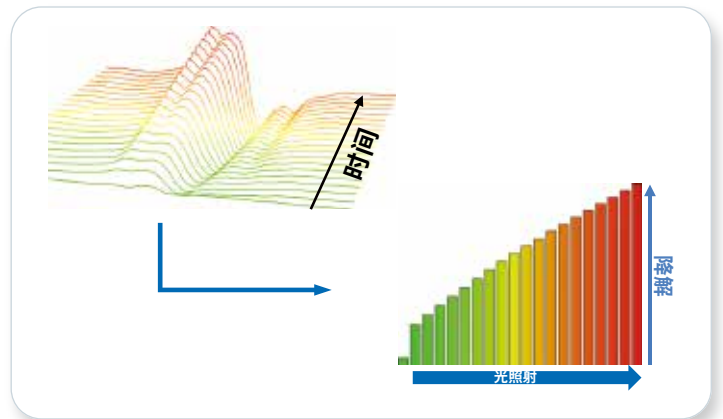


图2. 硝苯地平的光降解 – 活性药物成分中氨基自由基随时间的演变情况



食品饮料品质

啤酒贮藏寿命

啤酒风味会由于光暴露而受到影响。光暴露导致光氧化，产生“光臭味”。

EPR通过检测可见光照射下产生的自由基，揭示形成这种难闻风味的反应机制。EPR鉴定出三种自由基，并监测了其反应动力学。

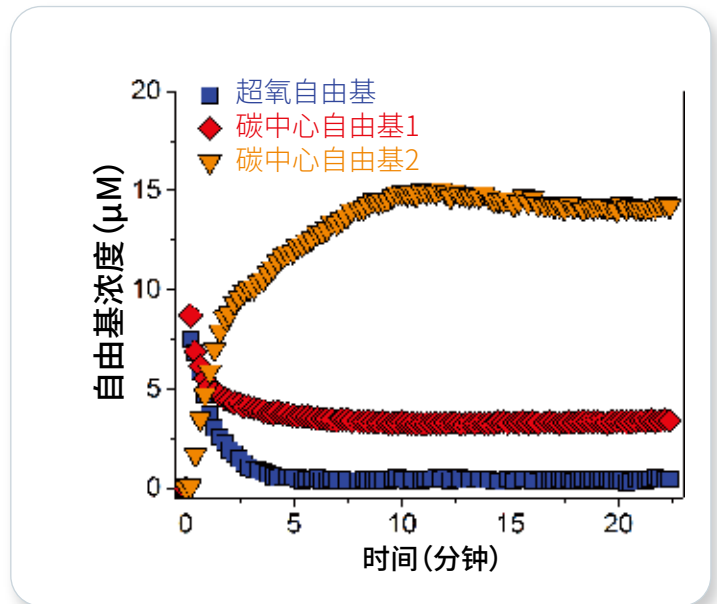


图3. 紫外可见光 (UV-Vis) 照射下啤酒中自由基的形成。利用自旋捕获法捕获短寿命自由基。

食用油的光氧化

- 不饱和脂肪酸的光氧化反应导致含脂肪的食品发生酸败。
- 氧化曲线和精准的自由基浓度可以用于测定生产过程每个阶段的抗氧化性。
- 抗氧化剂可以提高食用油的稳定性。EPR支持生产商快速做出明智的过程控制决策，从而优化产品贮藏寿命。

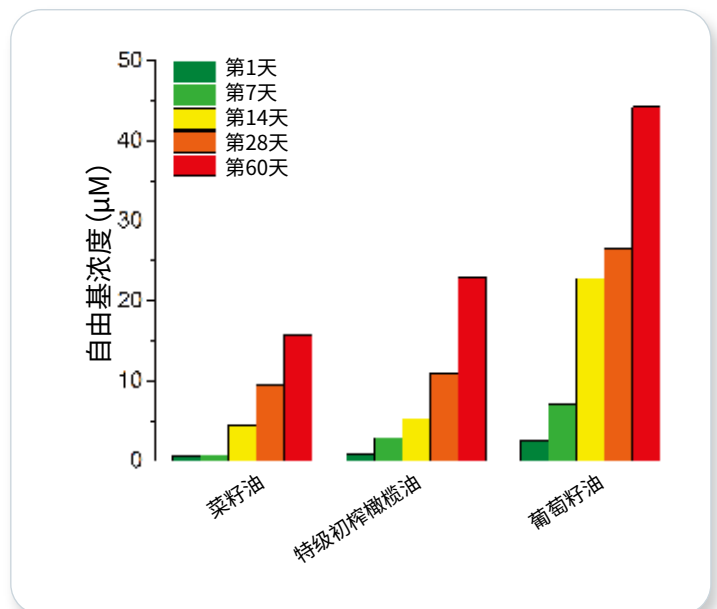


图4. 对暴露于窗口光照2个月后的食用油进行的自由基定量分析



材料的光稳定性

保护OLED

OLED (有机发光二极管) 老化通常通过弱键断裂发生。这导致参与有害二次化学过程的有机自由基的产生。电极界面上的电荷转移反应也涉及有机自由基。典型的自由基生

成试剂包括有机锂盐和无机锂盐，通常用作阴极和电子传输层 (ETL) 之间的夹层。EPR可以检测和量化OLED中存在的自由基。

案例研究: 阴极界面电荷转移反应中的自由基检测

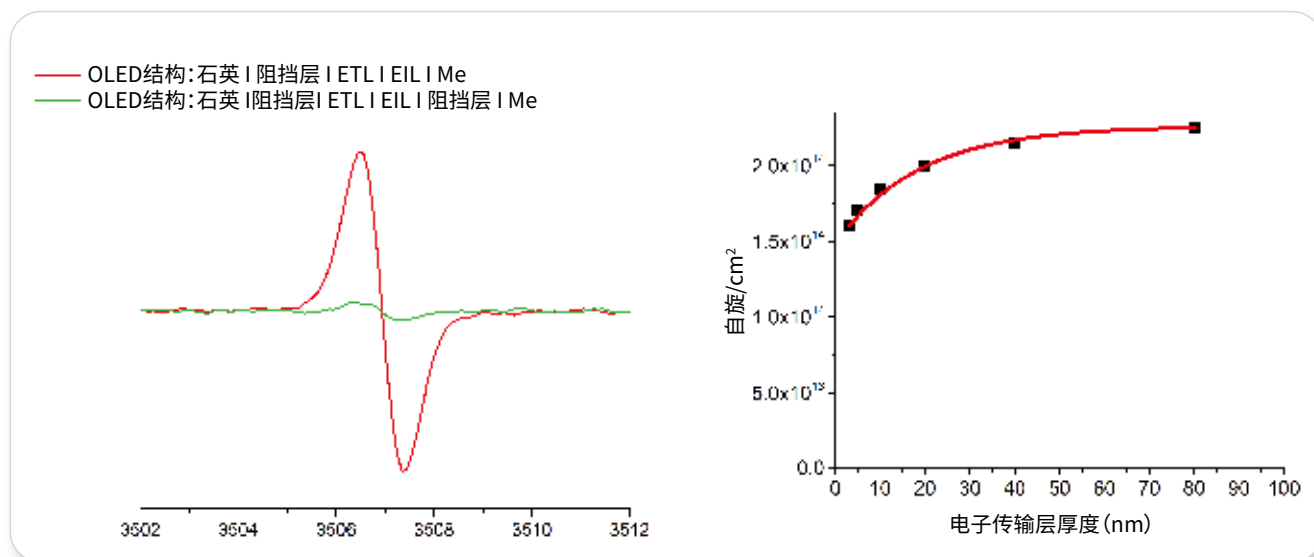


图 5A. 结构中存在 (绿线) 和不存在 (红线) 额外阻挡层的 OLED 样品的 EPR 谱图

图 5B. 有机自由基的面密度与电子传输层厚度的关系

- 在电子注入层 (EIL) 和阴极金属 (Me) 之间设计一个阻挡层, 可以大大减少有机自由基的数量 (左图)。EPR 结果证实, 第二个阻挡层降低了 OLED 的老化速度。
- 定量 EPR 分析提供了关于有机自由基的面密度与 ETL 层厚度之间关系的信息 (右图)。



聚合物的光降解

聚合物的聚合、交联和降解等多个过程涉及自由基反应。在学术和工业领域都可以利用电子顺磁共振 (EPR) 波谱研究这些现象, 用于研究和质量控制。

由于光照发生的聚合物降解会导致聚合物变色和机械性能 (弹性、韧度等) 下降。为了防止这种分解发生, 受阻胺类光稳定剂 (HALS) 被添加到聚合物中。通过使用Magnettech ESR5000监测这些光稳定剂的EPR信号, 可以评估光稳定剂的有效性。

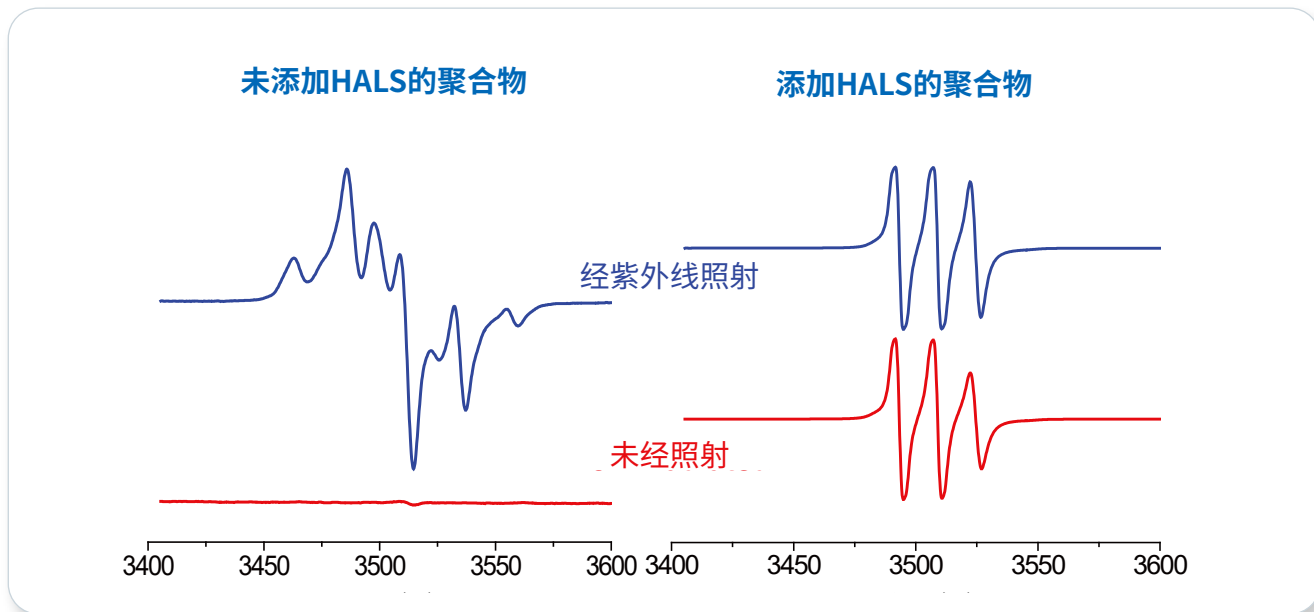


图6A. 未添加HALS的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在紫外线照射前 (红线) 和照射后 (蓝线) 的EPR谱图

图6B. 添加HALS的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在紫外线照射前 (红线) 和照射后 (蓝线) 的EPR谱图

- 使用ESR5000可轻松评估光稳定剂 (HALS) 防止紫外线照射下聚合物发生降解的有效性。
- 添加HALS稳定剂后, 紫外线照射下聚合物中产生的EPR信号 (左图) 完全被抑制, 仅观察到HALS的EPR谱图 (右图)。

- Magnettech ESR5000可以检测紫外线照射下油漆氧化过程中产生的HALS硝酰基自由基。
- 定量EPR分析表明, 自由基浓度与紫外线暴露时间之间存在相关性, 这证实了HALS作为抗氧化剂的有效性。

案例研究: HALS的EPR信号表明紫外线照射后发生劣化

漆膜劣化的主要原因是包括粘结剂和颜料在内的多个组分发生降解。这是由于长期暴露于紫外线 (阳光)、水分和冻融循环而形成的自由基造成的。紫外线照射产生的自由基具有很高的活性, 可以导致物质中的化学键形成或断裂。就油漆的耐久性而言, 在紫外线照射下, 自由基实际上会损坏漆膜。

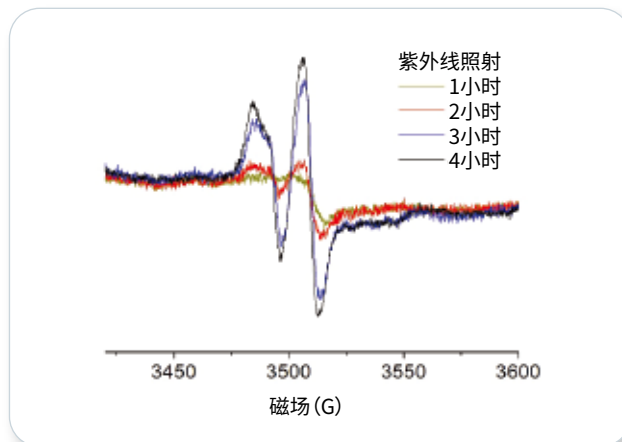


图7.经阳光照射后所检测到油漆中自由基的EPR谱图。图例中显示了时间点。

油漆的光降解

案例研究: 针对使用HALS、暴露于自然气候的汽车油漆系统的EPR研究

防止自由基形成的抗氧化剂可以提高汽车油漆系统的长期耐候性。抗氧化剂必须在气候暴露早期抑制清漆的光氧化作用,并维持多年的抑制作用。基于EPR的分析技术业已开发用于估计长期气候暴露的清漆系统中的HALS添加剂的寿命。

- EPR检测到的HALS自由基的浓度与汽车油漆中活性HALS的数量存在相关性,并在任意地点的阳光暴露下迅速达到最大值。
- 活性HALS的失去率很大程度上取决于气候暴露的地点,并与这些暴露地点的日照强度存在定性匹配关系:比利时, 9 MJ/m²; 佛罗里达州迈阿密, 17 MJ/m²; 澳大利亚汤斯维尔, 20 MJ/m²。
- 定量EPR分析数据表明,该涂料系统在比利时使用时可能非常稳定,而在高日照强度的环境中使用时则不太稳定。

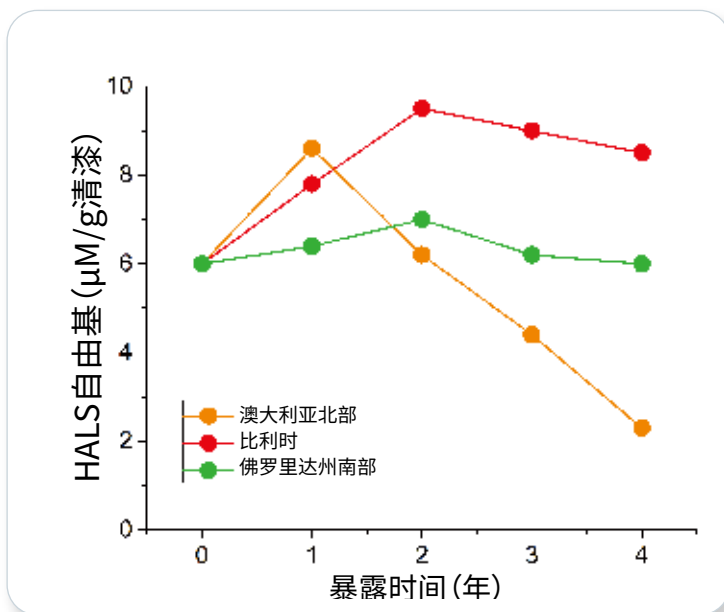


图8. 对澳大利亚、欧洲和美国3个不同地点阳光暴露下汽车油漆中所形成HALS自由基的定量EPR分析。



光催化作用

二氧化钛 (TiO_2) 光催化剂

- 了解 TiO_2 光催化剂的光催化机理是提高其在各种各样应用中的效率的先决条件。
- EPR可以检测和鉴定 TiO_2 悬浮液经辐照后产生的关键活性物种(羟基自由基、超氧自由基、单线态氧)
- 使用不同波长的光照和不同种类的溶剂, 其间通过EPR来监测自由基中间体, 实现对 TiO_2 的光活性的完整表征

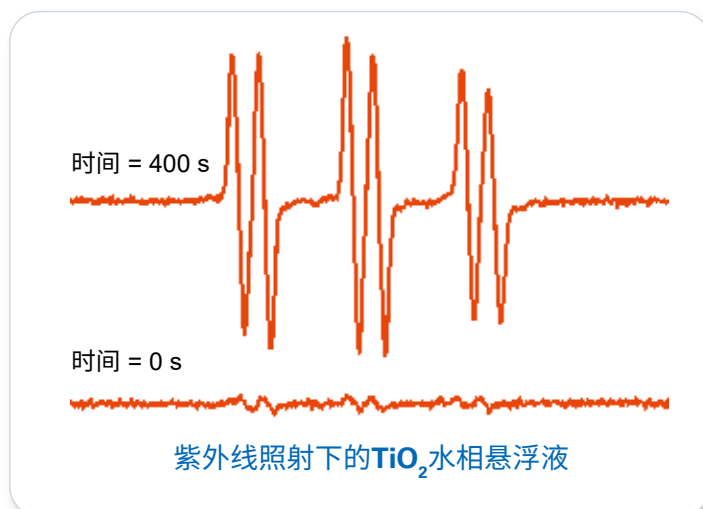
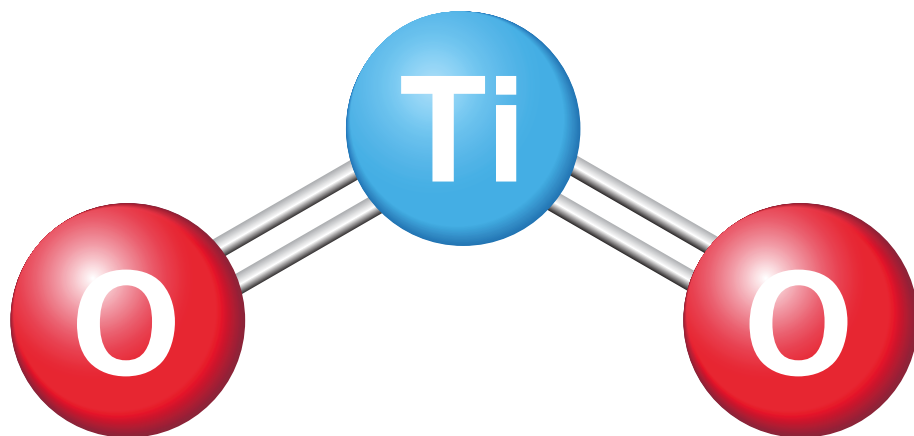
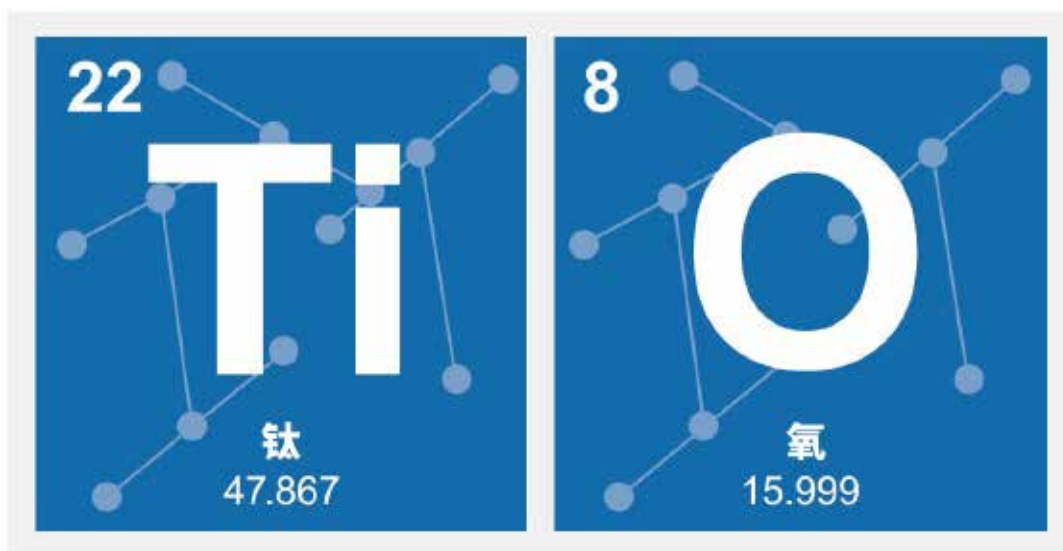


图9. 紫外线照射下光催化剂 TiO_2 中自由基的检测。采用自旋捕获法捕获自由基。



纳米颗粒

- 光催化纳米材料 (ZnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 , AgInS_2) 在可见光照射下促进活性氧自由基 (ROS) 生成。
- EPR可以检测并量化形成的三种不同ROS——超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$)。
- 纳米材料的光催化和光生物活性与EPR监测到的ROS浓度存在相关性。
- 促进ROS生成的能力可以被视为给定纳米材料的固有特性, 类似于颗粒尺寸、形态、活性表面积等其他理化特性。



光聚合作用

- 光引发剂用来在蓝光照射下产生高效自由基，用于甲基丙烯酸酯的聚合。
- 拟定机理表明，光引发过程通过多种自由基进行。
- 对所有三种中间体（甲硅烷基自由基、酰基自由基和苯基自由基）的定量EPR分析提供了关于光聚合效率的信息。

小结：

理解光化学反应对于科学技术领域的许多应用至关重要。EPR具有直接测定在这些反应中发挥作用的自由基的独特能力。通过检测、鉴定、监测和量化自由基中间体，Magnettech ESR5000揭示了潜在的反应机理。

Magnettech ESR5000紫外光照系统采用集成光源，可以安全照射液体和固体，以观察自由基中间体和产物。该紫外光源的宽带辐射范围，可以针对各种波长的特定应用有选择地进行缩小。光照暴露时间可以通过ESRStudio软件轻松进行控制。

ESRStudio软件具有内置的易用型定性和定量套件，能够在短时间内完成从数据收集到全面分析的流程。

凭借大量可用的附件和独特的软件功能，Magnettech ESR5000台式解决方案可以轻松地针对广泛的应用进行定制。

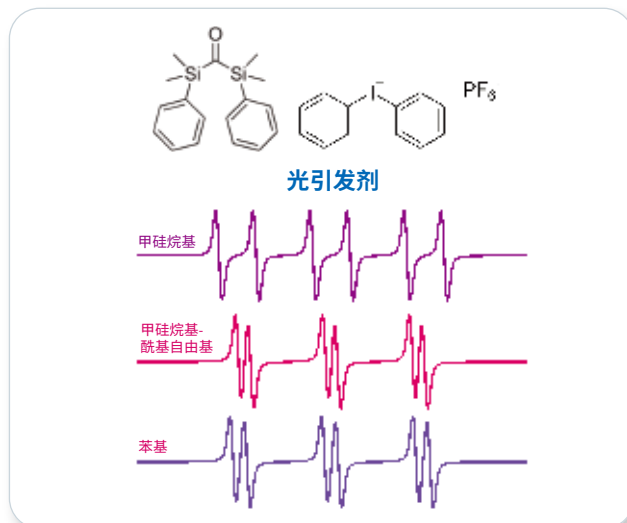


图10. 用于（比如牙科材料中的）甲基丙烯酸酯光聚合的光引发剂二甲基苯甲硅烷基酮中所生成自由基的EPR谱图。

参考文献

- Huvaere K. et al., Photooxidative degradation of beer bittering principles: a key step on route to lightstruck flavor formation in beer, *J. Agric. Food Chem.* (2005) 53 1489
- He W. et al., Composition directed generation of reactive oxygen species in irradiated mixed metal sulfides correlated with their photocatalytic activities, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015) 7 16440
- Dvoranova D. et al., Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂, *Molecules* (2014) 19 17279
- Graff B. et al., Development of novel photoinitiators as substitutes of camphorquinone for the LED induced polymerization of methacrylates: a bis-silyl ketone, *Macromol. Rapid Commun.* (2017) 38 1600470
- Santos W.G. et al., New insight into the photophysics and reactivity of trigonal and tetrahedral arylboron compounds, *Photochem. Photobiol. Sci.* (2016) 15 1124
 - Gerlock J.L. (Ford Motor Company) et al., Determination of active HALS in automotive paint systems II: HALS distribution in weathered clearcoat/basecoat paint systems, *Polym. Degrad. Stab.* (2001) 73 201
 - Pawlik T.D. et al., Charge carriers and charge-transfer reactions in OLED devices studied by electron paramagnetic resonance, *J. Soc. Inf. Disp.* (2009) 18 277

关于布鲁克公司

布鲁克致力于让科学家能够取得突破性发现，并开发新的应用以提高人类生活质量。布鲁克的高性能科学仪器和高价值的分析及诊断解决方案使科学家能够在分子、细胞和微观层面探索生命和材料。凭借与客户的密切合作，布鲁克在生命科学分子研究、应用和制药应用以及显微学、纳米分析和工业应用，以及细胞生物学、临床前成像、临床表型组学和蛋白质组学研究、临床微生物学等领域实现了创新突破和生产力提升，并创造了诸多客户成功案例。



布鲁克磁共振微信公众号

● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bbio.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

上海办公室
上海市闵行区合川路
2570号1号楼9楼
邮编: 200233
电话: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886