

ESR-UNTERSUCHUNGEN PARAMAGNETISCH MARKIERTER MERRIFIELD-HARZE

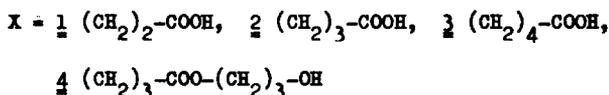
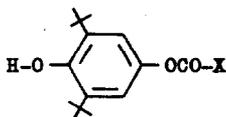
Hartmut B. Stegmann, Hartmut Breuninger und Klaus Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 27 July 1972; received in UK for publication 7 August 1972)

Die überwiegende Zahl der bekannten ESR-Untersuchungen wurden entweder mit Festkörpern oder Lösungen durchgeführt. Im ersten Fall zeigen die HFS-Komponenten durch die auftretenden Anisotropien große Linienbreiten und meist schlechte Auflösung. Bei Radikalen in Lösung werden durch das Wegfallen der Anisotropien vorwiegend kleine Linienbreiten und damit gut aufgelöste HFS-Komponenten beobachtet (1).

Die bisherigen Untersuchungen paramagnetischer makromolekularer Stoffe (2,3,4) wurden in fester Phase durchgeführt und über die Natur ihrer paramagnetischen Zentren ist wenig bekannt. Diese Nachteile haben wir vermieden, indem wir Merrifield-Harze (5) definiert mit den als paramagnetische Vorstufen geeigneten Halbestern $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{3}{2}$ und $\frac{4}{2}$ beladen haben. Diese Halbestern wurden durch Umsetzung des 2,6-Di-tert.-butyl-hydrochinons mit den Säureanhydriden erhalten. Die Verknüpfung mit dem Harz gelang durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in Essigsäureäthylester in Gegenwart von Triäthylamin.



Die so vorbehandelten Harze zeigen nach Oxidation mit PbO_2 oder $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ in Suspension mit Benzol oder Methylenchlorid aufgelöste ESR-Spektren mit einer Triplett-HFS, die wir auf eine magnetische Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden m-Protonen des Aroxyrestes zurückführen (Abb. 1).

Zum Vergleich haben wir die Spektren der harzfreien Halbestern (Abb. 2) registriert. Die Triplett-Kopplung in beiden Spektren ist gleich, vgl. Tab. 1. Die weitere Aufspaltung der einzelnen Komponenten (Kopplung der o-tert.-Butylprotonen), die in Abb. 2 deutlich zu erkennen ist, läßt sich nach Fixierung des Radikals am Trägerharz nicht mehr erkennen. Sie beträgt etwa 100 mG, sodaß Anisotropie- oder (und) Relaxationsverbreiterung bei dem paramagnetisch markierten Polymeren in dieser Größenordnung liegen. Entsprechend steigt die Linien-

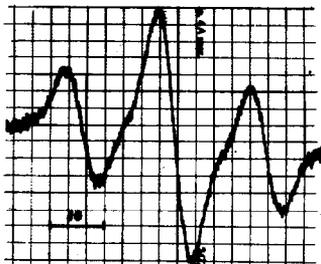


Abb. 1 ESR-Spektrum des mit $\underline{2}$ beladenen Harzes nach Oxidation in Benzol

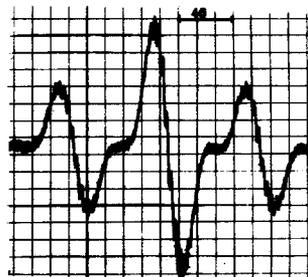


Abb. 2 ESR-Spektrum des Halbesters $\underline{2}$ nach Oxidation in Benzol

breite beim Übergang von Lösung zur Suspension um etwa 100 mG. Wesentliche Unterschiede sind in der Linienform zu beobachten. Während das Spektrum Abb. 2 unter Annahme 50 % Gauß- und 50 % Lorentz-Form ohne weiteres simuliert werden kann, gelingt dies für die makromolekularen Radikale durch keine Kombination dieser Linienformen vollständig.

Tab. 1 ESR-Spektren der 1-Oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)-ester-radikale in Benzol

	Komponenten	$H_{3,5}$ Gauß	ΔH Gauß
Radikale aus $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, Lösung	3	1,74	0,49
Radikale aus $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$ gebunden an Harz, Suspension	3	1,74	0,59

Die Anzahl der Kettenglieder, die die Verbindung zwischen Polymeren und paramagnetischem Zentrum herstellen, bleibt bei der durchgeführten Variation zwischen 6 und 11 Atomen ohne Einfluß auf die Spektren. Demgegenüber spielt die Beladung des Harzes eine wichtige Rolle. Bei Einsatz von 0.05-0.2 g Halbesters pro Gramm Harz sind praktisch keine Unterschiede in den Spektren festzustellen. Erst wenn diese Grenze nach oben überschritten wird, geht die Auflösung durch die konzentrationsbedingt steigende Linienbreite zunehmend verloren.

- 1) K. Scheffler u. H.B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970
- 2) C. Lagercrantz u. M. Ehland, Acta chem. Scand. 16, 505 (1962)
- 3) R.E. Florin, L.A. Wall u. D.W. Brown, Trans. Far. Soc. 56, 1304 (1968)
- 4) R.N. Rexroad u. W. Gordy, J. Chem. Phys. 30, 399 (1959)
- 5) Bio-Beads S-X 1 der Fa. Bio-Rad Laboratories, München