

Diss. ETH No. 20738

# Structural Studies of Weakly Ordered Materials by Spin Probe EPR Techniques

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
UDO KIELMANN  
Dipl. Chem. University Freiburg/Germany  
born 09.04.1970  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. G. Jeschke, examiner  
Prof. Dr. Ch. Copéret, co-examiner  
Dr. I. García Rubio, co-examiner

2012

# Abstract

Spin probe techniques were combined with continuous-wave and pulse EPR experiments to obtain insight into the structure of weakly ordered materials on a molecular scale. Recent advance in simulation software allows for unprecedentedly detailed analysis of two-dimensional HYSCORE spectra of such systems.

This methodology was first tested on and applied to a study of hydrogen bonding of solvent molecules to a nitroxide spin probe, a problem important for characterizing local proticity in proteins. For the model system di-*tert*-butyl-nitroxide in methanol hyperfine coupling from nuclei within the spin label could be distinguished from those to the hydrogen bonded proton by HYSCORE spectroscopy and deuteration. Analysis of HYSCORE data obtained at two frequencies combined with quantum-chemical computations provided a protonic model for the hydrogen bond that, compared to previous models requires less simplifying assumptions.

Using surfactant spin probes, the structure of surfactant micelles and surfactant-solubilized colloidal polymer particles was studied. The interaction of the spin probes with sodium counterions can be detected in HYSCORE spectra and provides information on surfactant localization in the polymer micelles.

This methodology was then extended and applied to polymer clay nanocomposites prepared from colloidal polymer dispersion and clay dispersion by either drying and film formation or precipitation with bivalent cations, drying and film formation. Surfactant aggregates were addressed with surfactant spin probes and the clay platelet surface with a small cationic spin probe. HYSCORE spectra exhibit a multitude of signals from counterions and from nuclei at lattice sites of the clay particles. Quantitative analysis of these signals provides information on probe localizations and microscopic structure of the interface layers in the nanocomposites.

# Zusammenfassung

Spinsondenmethoden wurden kombiniert mit Dauerstrich- und Puls-EPR-Experimenten um einen Einblick in die Struktur schwach geordneter Materie auf molekularen Längenskalen zu erhalten. Seit kurzem verfügbare Simulationssoftware ermöglicht eine bis dato noch nicht erreichte Detailgenauigkeit der Analyse zweidimensionaler HYSCORE-Spektren solcher Systeme.

Diese Methodik wurde zunächst zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittelmolekülen und einer Nitroxidspinsonde angewandt; ein Problem, das für die Charakterisierung der lokalen Protizität von Proteinen von Interesse ist. Für das Modellsystem Di-*tert*-Butyl-nitroxid in Methanol liessen sich die den Wasserstoffbrücken entsprechenden Hyperfeinkopplungen von den intramolekularen Kopplungen der Spinsonde durch HYSCORE-Spektroskopie und Deuterierung unterscheiden. Die Analyse der HYSCORE-Daten in zwei Frequenzbändern in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen ergab ein Modell für die Wasserstoffbrücke, das im Vergleich zu älteren Modellen auf vereinfachende Annahmen verzichtet.

Die Struktur von Tensidmizellen und von Tensiden solubilisierten kolloidalen Polymerpartikeln wurde mit Hilfe von Tensidspinsonden untersucht. Die Wechselwirkung der Sonden mit Natriumgegenionen konnte in HYSCORE-Spektren beobachtet werden, was Aufschluss über die Lokalisierung der Tenside in den Polymermizellen gibt.

Diese Methode wurde auf Polymer-Ton-Nanokomposite angewandt, die aus kolloidalen Polymer- und Tondispersionen entweder durch Trocknung und Verfilmung oder durch Fällung mit zweiwertigen Kationen, Trocknung und Verfilmung präpariert wurden. Tensidspinsonden wurden in die Tensidregionen eingebracht und mit kleinen kationischen Spinsonden wurde die Tonoberfläche adressiert. HYSCORE-Spektren zeigten eine Reihe von Signalen von Kernen aus dem Kristallgitter der Tonpartikel. Quantitative Analysen dieser Signale lieferten Information über die Lokalisierung der Sonden und die mikroskopische Struktur der Zwischenschichten im Nanokomposit.