

Analytische Anwendungen der Chemilumineszenz

Von G. D. Mendenhall^[*]

Die meisten organischen Verbindungen reagieren schon bei Raumtemperatur sehr langsam mit dem Sauerstoff der Luft. Die schwache Chemilumineszenz, die diese Autoxidation begleitet, kann mit empfindlichen Geräten verstärkt und gemessen werden. Die Lichtemission ist auch mechanisch und photochemisch induzierbar. Die Intensitäts/Zeit-Kurven sind so charakteristisch, daß man mit ihnen feststellen kann, ob Zusammensetzung und Vorbehandlung zweier Proben übereinstimmen. Überdies lassen sich viele physikalische Eigenschaften mit der Lichtemission korrelieren und auf diese Weise messen.

1. Einleitung

Chemilumineszenz, d.h. bei chemischen Reaktionen ausgesandtes Licht, wurde zuerst an biologischen Objekten wie dem Leuchtkäfer, lumineszierenden Bakterien und Meeresorganismen beobachtet^[1]. 1727 beschrieb Swift einen frei erfundenen, 16 Jahre dauernden Laborversuch, um aus Gurken Sonnenstrahlen zu gewinnen^[2]. Die Erkenntnis der Vorteile einer kontrollierten, vom Feuer unabhängigen Lichtquelle griff somit dem Fortschritt von Wissenschaft und Technik beträchtlich voraus.

Es ist tatsächlich vom Mittelalter bis in unser Jahrhundert mehrfach versucht worden, Leuchtbakterien für Beleuchtungszwecke zu verwenden. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Anzahl kräftig chemilumineszierender Systeme entdeckt; einige davon konnten derart modifiziert werden, daß sie nützliche Lichtquellen ergaben (z.B. der von Rauhut entwickelte Cyalume®-Leuchtstift^[3]) oder für spezielle Zwecke verwendet werden konnten (siehe unten).

Es wird meistens nicht bedacht, daß Chemilumineszenz eine praktisch universelle Eigenschaft von oxidierbaren organischen Substanzen ist. Diese Entdeckung war erst möglich, nachdem hochempfindliche Photomultiplier entwickelt worden waren, mit denen die schwache Emission von Papier, Kunststoffen, Gummi, Nahrungsmitteln, Harzen, Textilmaterial und den meisten anderen nichtmetallischen Gegenständen nachgewiesen werden konnte, die in gewissem Maß dem oxidativen Zerfall unterliegen. Wenn zum Beispiel die Emission des Papiers eines neueren Sonderdrucks der Angewandten Chemie repräsentativ ist, dann strahlt das Papier, auf dem die vorliegende Arbeit gedruckt ist, bei Raumtemperatur etwa 100 Photonen pro Sekunde und Seite ab. Die Lichterscheinung geht wahrscheinlich mit den dynamischen Veränderungen einher, die dazu beitragen, daß das Papier im Lauf von Jahrzehnten oder Jahrhunderten zerfällt. Die umfangreichsten Untersuchungen schwacher Lumineszenz dieser Art stammen von Vassil'ev und Shlyapintokh^[4].

2. Instrumentierung und Natur der Messungen

Im Vergleich zu den Meßgeräten für viele andere Spektraltechniken ist die Apparatur zur Messung der Chemilumines-

zenz recht einfach. Die Kammer, die die Probe enthält, muß Fremdemission und Selbstemission, nicht aber die Chemilumineszenz ausschalten. Gewöhnlich trifft man Vorkehrungen zur Regelung der Temperatur und zum Arbeiten unter anderen Gasen als Luft. Das Licht muß auf bequeme Art registriert werden, entweder mit einem automatischen Schreiber oder durch Datenspeicherung mit einem Computer. Die spektrale Verteilung kann mit Frequenzbereichs- oder mit Interferenzfiltern oder mit konventionellen Gittern oder Prismen ermittelt werden. Die erstgenannten Methoden, die sich gut für schwache Chemilumineszenz natürlichen Ursprungs eignen, werden in einer im Battelle-Columbus (Ohio, USA) konstruierten Apparatur angewendet (Abb. 1). Weniger empfindliche Apparaturen einschließlich Fluorimetern, die auch auf Emissionsbasis arbeiten, sind im Handel erhältlich.

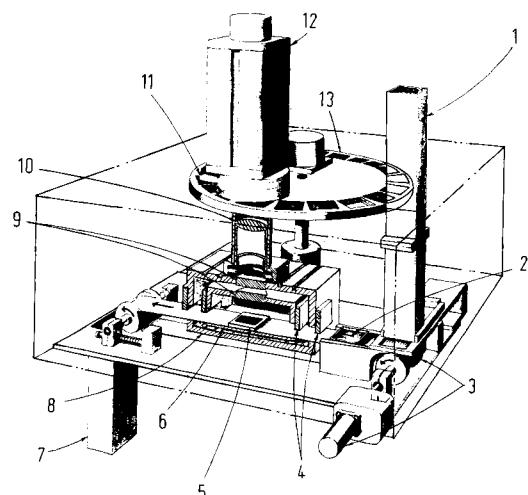


Abb. 1. Im Battelle-Columbus konstruierte Apparatur zur Messung der Chemilumineszenz. 1: Zu bearbeitende Proben, 2: flüssige Probe, 3: Probentransportband mit Antrieb, 4: automatische Türen, 5: feste Probe (äußere Maße ca. $50 \times 50 \text{ mm}^2$), 6: heizbare innere Kammer, 7: bearbeitete Proben, 8: wassergekühlte äußere Kammer, 9: Quarzfenster, 10: Kollektorfinne, 11: handbedienter Verschluß, 12: Photomultiplier, 13: Filterrad mit 20 Filtern.

Die in Abbildung 1 gezeigte Apparatur eignet sich besonders zur Untersuchung der Chemilumineszenz dünner Schichten bei erhöhten Temperaturen. Die (festen) Proben werden auf eine Glas- oder Aluminiumunterlage gebracht und wie ein $24 \times 36 \text{ mm}^2$ großes Diapositiv in einem Rähmchen aus Aluminium befestigt. Dadurch ist gewährleistet, daß der Photomultiplier gleich große Flächen aller Proben erfaßt. Die Proben werden von einem Transportband in die innere, beheizte Kammer transportiert; eine zweite Kammer, die die erste umgibt,

[*] Dr. G. D. Mendenhall
Organic and Structural Chemistry Section
Battelle-Columbus Laboratories
505 King Avenue, Columbus, Ohio 43201 (USA)

wird mit Wasser gekühlt, um eine Erhitzung der gesamten, mit etwa 6 mm starken Aluminiumplatten verkleideten Apparatur zu vermeiden. Die Atmosphäre und die Temperatur in der inneren Kammer sowie die Stellung des Filterrades werden von einem benachbarten Raum aus gesteuert, wo sich auch das Registriergerät befindet.

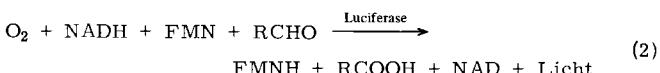
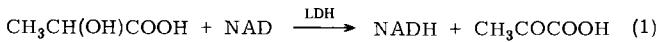
Wenn die Emission einer Probe gering ist ($10\text{--}10^3$ Impulse/s), wird eine Blindprobe durchgeführt und das Ergebnis subtrahiert. Das Rauschen der angeschlossenen Elektronik, schwache Emissionsquellen in der inneren Kammer und die kosmische Strahlung tragen zu diesem Hintergrund bei, der temperaturabhängig schwankt, aber bei unserem speziellen Gerät selten 10^3 Impulse pro Sekunde übersteigt.

Zu einem gegebenen Zeitpunkt ist die Chemilumineszenz einer Probe durch die Intensität und die Energie-(Spektral)-Verteilung definiert. Man mißt diese Größen gewöhnlich in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, der Zusammensetzung oder anderen Variablen. In einigen Fällen interessiert die integrierte Intensität, d. h. die gesamte Chemilumineszenzemission (I_{total}), oder es müssen noch kompliziertere Funktionen der Intensität bestimmt werden (siehe z. B. Abschnitt 9).

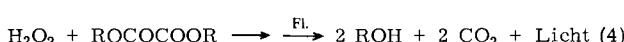
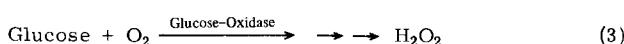
3. Anwendung der Chemilumineszenz zur Spurenanalyse

Eine Möglichkeit, die Chemilumineszenzanalyse besonders nützlich zu gestalten, ist die Modifikation einer *hochwirksamen* lichterzeugenden Reaktion, so daß einer der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Spuren dieses Stoffes können dann bestimmt werden, wenn das Verhältnis zwischen der Chemilumineszenz und seiner Konzentration ermittelt ist. Diese Methode wurde u. a. zur Bestimmung von gelösten Metallspuren herangezogen, die katalytisch die Geschwindigkeit der Luminoloxidation beeinflussen^[5, 6], sowie zur Messung der Konzentration von atmosphärischen Kohlenwasserstoffen, die mit Sauerstoffatomen unter Chemilumineszenz reagieren^[7].

Eine verwandte Methode benutzt gekoppelte Enzymreaktionen, um Licht zu erzeugen. Beispielsweise lassen sich niedrige Konzentrationen an Lactat-Dehydrogenase (LDH) durch die Chemilumineszenz messen, die bei der folgenden Reaktionssequenz auftritt^[8]:



Reaktionsfolgen dieser Art können auf mehreren Wegen durchgeführt werden. Zum Nachweis geringer Mengen eines Substrats (hier Milchsäure) kann die Probe z. B. über eine mit gebundenem Enzym beladene Säule geschickt und vollständig in Produkte umgewandelt werden [Gl. (1)], die dann nach Gl. (2) unter Chemilumineszenz umgesetzt werden.



Bei einer Variante dieser Methode werden Enzyme verwendet, die die Substrate unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffperoxid oxidieren. Dieser läßt sich dann z. B. mit Oxalsäureestern umsetzen und anhand der Chemilumineszenz nach-

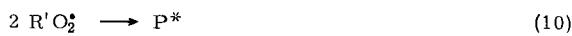
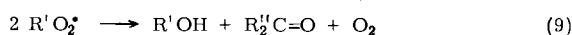
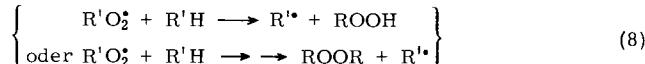
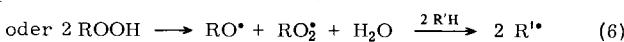
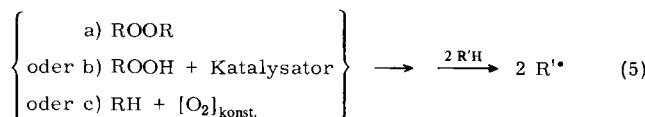
weisen [Gl. (3) und (4)]. (Fl. ist eine fluoreszierende Verbindung.)

Zwei Übersichtsartikel über die recht ausgedehnten analytischen Anwendungen derartiger Reaktionen sind in der Literatur zu finden^[9].

4. Chemilumineszenz bei Autoxidationen

Ein anderer Zugang zur Ausnutzung der Chemilumineszenz wird durch die schwache Lichtemission ermöglicht, die die Autoxidation von organischen Substanzen begleitet. Die Reaktionssequenz bei Autoxidationen ist in Schema 1 [Gl. (5) bis (12)] in einer etwas vereinfachten Form dargestellt: Die β -Spaltung von Alkoxygruppen, der induzierte Zerfall, die Rekombination der Radikale im Lösungsmittelkäfig und der relativ langsame Kettenabbruch unter Beteiligung tertiärer Peroxy-Radikale wurde vernachlässigt. Die Spezies P^* ist ein Keton im angeregten Singulett- oder Tripletzustand. Die Aktivitätskoeffizienten aller Spezies sollen 1 betragen.

Wegen der kinetischen Befunde und aufgrund thermodynamischer Überlegungen nimmt man an, daß die elektronische Anregung im Kettenabbruchschritt stattfindet [Gl. (9)]: dabei entsteht ein kleiner Anteil an angeregten Zuständen [Gl. (10)]. Bei den meisten einfachen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten wird ein Photon pro 10^8 bis 10^{10} Kettenabbrüche emittiert^[10]. Diese geringe Wirksamkeit röhrt teilweise daher, daß die angeregten Ketone P^* zum größten Teil durch Sauerstoff und andere Lösungspartner gequenched werden, ehe sie Licht emittieren können.



Schema 1. R = Alkylgruppierung in einer Polymerkette, einem Lipid, einem Kohlenwasserstoff etc.; R'H = Olefin; P* = elektronisch angeregter Zustand des Ketons; Q = quenchende Spezies, z. B. Sauerstoff.

Die nachweisbare Chemilumineszenz wird weiter vermindert durch Selbstabsorption in opakem Material und durch einen geometrischen Faktor $f_{\text{geom}} = A/4\pi r^2$. Dabei ist r der Abstand der Probe vom Photomultiplier und A die wirksame Fläche des Meßkopfes. Mit $r = 20\text{ cm}$ und $A = 4\text{ cm}^2$ beträgt $f_{\text{geom}} \approx 10^{-3}$. Diese Faktoren bedeuten für die meisten Messungen keinen besonderen Nachteil, da es Photomultiplier gibt, die sogar Ein-Photon-Ereignisse registrieren können. Werden nur 1000 Impulse/s an einer Probe gemessen, so entspricht das 10^{12} Kettenabbrüchen pro Sekunde oder einer Kettenstartgeschwindigkeit von 10^{-11} mol/s .

Die mathematische Behandlung der Reaktionsfolge in Schema 1 ist ziemlich kompliziert; trotzdem ist eine Anzahl von Gleichungen ausgehend von definierten Anfangsbedingungen

abgeleitet worden. Unterhalb 50°C werden die meisten Stoffe so langsam oxidiert, daß die Konzentrationen aller Spezies während der Zeit, die man zur Messung der Chemilumineszenz benötigt, im wesentlichen konstant bleiben. In diesem Fall ist (v = Reaktionsgeschwindigkeit)

$$v_{\text{Start}} = k_{\text{Start}} [\text{Initiator}] = v_{\text{Abbruch}} \approx \text{konstant} \quad (13)$$

Für den Start nach Gl. (5) gilt

$$\frac{d(hv)/dt}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} = \frac{k_{10}k_{12}k_{\text{Start}}[\text{Initiator}]}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} \quad (14)$$

Normalerweise ist $k_{11}[Q] \gg k_{12}$, so daß man Gl. (14) vereinfachen kann zu

$$\frac{d(hv)/dt}{k_9k_{11}[Q]} = \frac{k_{10}k_{12}k_{\text{Start}}[\text{Initiator}]}{k_9k_{11}[Q]} \quad (15)$$

Die Aktivierungsenergie für die Chemilumineszenz ist dann

$$E_i \approx E_{10} + E_{12} + E_{\text{Start}} - E_9 - E_{11} \quad (16)$$

Wenn $E_9 \approx E_{10}$, dann wird $E_i \approx E_{\text{Start}}$, weil die anderen Ausdrücke für gewöhnlich sehr klein sind.

Die Quantenausbeute Φ_{CL} ist pro Radikalkette

$$\Phi_{\text{CL}} = \frac{d(hv)}{d[\text{Initiator}]} = \frac{k_{10}k_{12}}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} \quad (17)$$

Bei bimolekularem Kettenstart gemäß Gl. (6) wird der Gl. (15) entsprechende Ausdruck

$$\frac{d(hv)/dt}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} = \frac{k_{10}k_{12}k_6[\text{ROOH}]^2}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} \quad (18)$$

$$\text{mit } E_i \approx E_{10} + E_{12} + E_6 - E_9 - E_{11} \approx E_6 \quad (19)$$

Ein weiterer Satz von Gleichungen kann abgeleitet werden, um die Chemilumineszenz einer Probe während der *autokatalytischen Periode* der Oxidation vorauszusagen, wenn die Geschwindigkeiten von Sauerstoffaufnahme und Lichtemission schnell zunehmen. Läuft der Kettenstart nach erster oder pseudo-erster Ordnung ab, dann ist die Verdopplungszeit für die Intensität der Chemilumineszenz durch Gl. (20) gegeben,

$$t_{1/n} - t_{1/2n} = \frac{2}{k_{\text{Start}}} \ln \frac{n^{1/2} - (1/2)^{1/2}}{n^{1/2} - 1} \quad (n > 1) \quad (20)$$

worin $t_{1/n}$ die Zeit bedeutet, die nötig ist, um $1/n$ -tel der maximalen Chemilumineszenz (I_{\max}) der Probe zu erreichen. Bei dieser Ableitung wird angenommen, daß die maximale Chemilumineszenz einer Radikalkettenlänge von 1 entspricht.

Bei geringer Umsetzung (großes n) strebt die Verdopplungszeit im unimolekularen Fall gegen Null.

Wenn die autokatalytische Periode der Oxidation mit bimolekularem Kettenstart vorstatten geht [Gl. (6)], dann ergibt sich für die Verdopplungszeit eine kompliziertere Funktion:

$$t_{1/n} - t_{1/2n} = \left(\frac{k_9}{k_6} \right)^{1/2} \frac{1}{k_8[R'H]} \left[\ln \frac{n^{1/2} - (1/2)^{1/2}}{n^{1/2} - 1} + \frac{1}{2} \ln 2 \right] \quad (21)$$

Für sehr geringen Stoffumsatz läßt sich vorhersagen, daß die Verdopplungszeit aus Gl. (21) unabhängig von n wird und sich einem konstanten Wert von $0.347 k_9^{1/2}/(k_6^{1/2} \cdot k_8[R'H])$ nähert.

Ein dritter Satz von Gleichungen gilt, wenn die Oxidationsgeschwindigkeit einen Gleichgewichtszustand („steady state“) erreicht, die Radikalkettenlänge 1 beträgt und die Sauerstoffaufnahme der *geschwindigkeitsbestimmende* Schritt wird^[11]. Unter diesen Bedingungen ist

$$2k_8[R'O_2^*][R'H] = k_{\text{Start}} [\text{Initiator}] \quad (\text{unimolekular}) \quad (22)$$

$$2k_8[R'O_2^*][R'H] = k_6[\text{ROOH}]^2 \quad (\text{bimolekular}) \quad (23)$$

$$\text{und } I_{\max} = \frac{k_8^2 k_{10} k_{12} [R'H]^2}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} \quad (\text{unimolekular}) \quad (24)$$

Im bimolekularen Fall kann Gl. (24) mit einem Faktor 4 angewendet werden. Die Aktivierungsenergie $E_{I_{\max}}$, wie man sie aus einem Arrhenius-Diagramm von I_{\max} erhält, läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$E_{I_{\max}} \approx 2E_8 + E_{10} + E_{12} - E_{11} - 2E_9 \approx 2E_8 - E_9 \quad (25)$$

Die grundlegende Form dieser Ausdrücke bleibt auch in Gegenwart einer fluoreszierenden Verbindung erhalten, die Energie von P^* aufnehmen kann, wenn man (in Grenzen) die genaue Herkunft oder das Schicksal von P^* angibt, oder wenn man (in Grenzen) Einzelheiten berücksichtigt, wie sie weiter oben erwähnt wurden. Der beschriebene allgemeine Mechanismus der Autoxidation ist weitgehend akzeptiert^[4, 11, 12]; die Art der individuellen Spezies hängt natürlich vom Substrat ab, und die Geschwindigkeitskonstanten werden durch das Medium beeinflußt.

Bei vielen Materialien, besonders bei technisch hergestellten Mischungen, wäre selbst in einfachen Fällen ein erheblicher Aufwand notwendig, wollte man die einzelnen Schritte der Autoxidation und der Chemilumineszenzemission aufklären. Wir betonen deshalb, daß man streng genommen kaum berechtigt ist, diese Gleichungen im Einzelfall anzuwenden; die hier vorgestellten Beispiele sind lediglich ein Versuch, eine Grundlage über die bloße Empirie hinaus zu schaffen. Entsprechend dem Fortschritt beim Verständnis von Autoxidation und Chemilumineszenz kann unsere Betrachtungsweise verfeinert werden. Der Leser sollte durch die mathematischen Formeln nicht so weit eingeschüchtert werden, daß er einen empirischen Versuch zur Anwendung dieser Technik unterläßt, die oft recht nutzbringend ist.

5. Oxidation einfacher Kohlenwasserstoffe

Lundeen und *Livingstone*^[13] sowie *Nathan* und *Mendenhall*^[14, 15] haben einige der oben angegebenen Gleichungen auf die Chemilumineszenz angewendet, die von der Oxidation von Kohlenwasserstoffen herrührt. Bei der Oxidation von Tetralin, das 9,10-Diphenylanthracen enthielt, nahm die Lichtemission von Null bis zu einer konstanten Intensität zu (Abb. 2). An diesem Punkt war die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ebenfalls etwa konstant. Die Behandlung der Meßer-

gebnisse^[15] nach den Gleichungen (20) und (21) ergab die Kurven in Abbildung 3. Die Größe L ist wie folgt definiert:

$$L \equiv (t_{1/n} - t_{1/2n}) \left[\ln \frac{n^{1/2} - (1/2)^{1/2}}{n^{1/2} - 1} + 1/2 \ln 2 \right]^{-1} \quad (26)$$

Es ergibt sich eine vorzügliche Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den Gleichungen auf der Grundlage des bimolekularen Kettenstarts [Gl. (21)]; andere Forscher fanden aller-

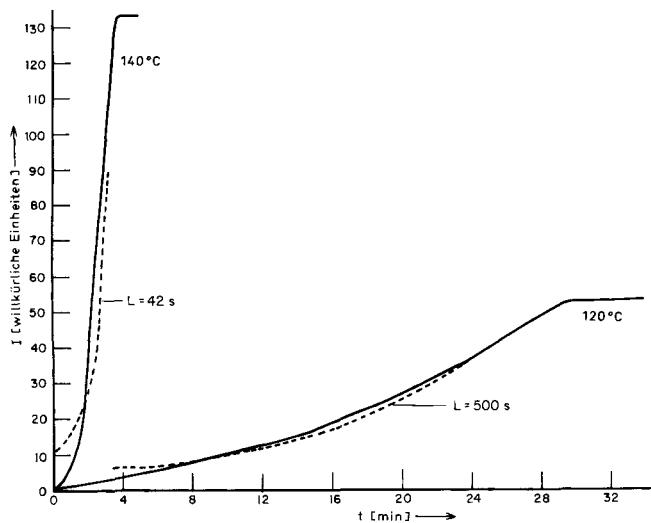


Abb. 2. Chemilumineszenz bei der Autoxidation von Tetralin in Gegenwart von 10^{-3} mol/l 9,10-Diphenylanthracen. (—) Experimentelle Kurve, (---) nach Gl. (21) berechnete Kurve.

dings, daß unter den Oxidationsprodukten phenolische Inhibitoren vorkommen^[16] und daß die maximale Geschwindigkeit

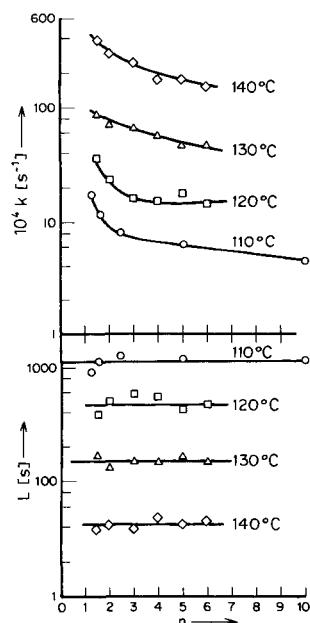


Abb. 3. Test auf die Molekularität der Startschritte der Autoxidation von Tetralin gemäß den Gleichungen (20) und (21). L ist durch Gl. (26) definiert.

der Sauerstoffaufnahme weit niedriger ist als sie durch andere experimentelle Befunde vorausgesagt wird^[17]. Selbst wenn

das System erheblich komplizierter ist als unser Reaktionsschema nahelegt, kann die Zeitabhängigkeit der Chemilumineszenz für die autokatalytische Periode recht gut durch einen einzigen Parameter beschrieben werden (Abb. 2).

Bei der Oxidation von Tetralin wurde $E_{I_{max}}$ zu 20.8^[13] und 22.7 kcal/mol^[14] bestimmt [siehe Gl. (24)]. Diese Werte sind vernünftig, da unter diesen Bedingungen $E_{I_{max}} \approx 2E_8 - E_9$ beträgt [Gl. (25)] und in anderen Untersuchungen^[18, 19] $E_8 \approx 12$ kcal/mol und $E_9 \approx 3$ kcal/mol gefunden wurden. Die Chemilumineszenz von Filmen gereinigten cis-1,4-Polyisoprens und verwandter Elastomere in Sauerstoff wurde ebenfalls in unserem Laboratorium studiert^[20]. Gleichung (21) beschreibt die Chemilumineszenz im Anfangsstadium einigermaßen gut, obwohl die $f(\lambda)$ -Werte – der Anteil der Chemilumineszenz mit größeren Wellenlängen als λ – von der Reaktionszeit abhängen; das heißt, daß die Natur des emittierenden Zustandes sich im Laufe der Oxidation ändert (Abb. 4).

Mehrere geradkettige Kohlenwasserstoffe zeigen bei der Oxidation bei höherer Temperatur eine nicht-lineare Abhängigkeit der maximalen Intensität I_{max} von $1/T$ (siehe z. B. Abb. 5). Dieser Befund deutet auf einen Wechsel des chemilumineszenz-erzeugenden Reaktionsschrittes bei der Temperatur, die

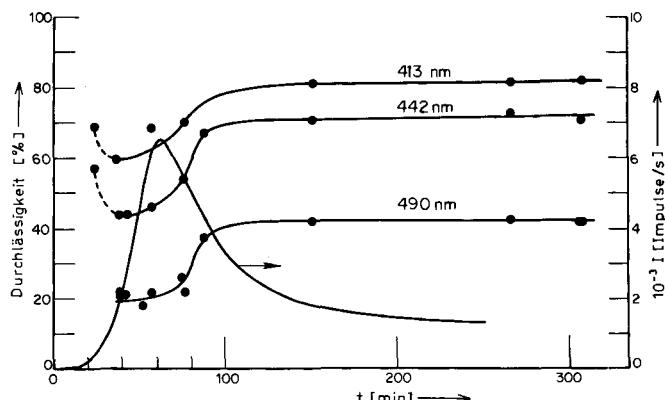


Abb. 4. Chemilumineszenz (rechte Ordinate) und $f(\lambda)$ -Werte (linke Ordinate) von cis-1,4-Polyisopren in Sauerstoff bei 116°C. Zur Ermittlung der $f(\lambda)$ -Werte wurde die Chemilumineszenz nach Durchtritt durch Filter gemessen, die für Licht mit kürzeren Wellenlängen als den angegebenen nicht durchlässig waren.

dem Knick der Kurve entspricht. Das Experiment wurde als Stütze für die Brauchbarkeit von Kurzprüfungen der Alterung („accelerated aging tests“) betrachtet, wie sie mit Kohlenwasserstoffen wie Düsentreibstoffen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden^[14].

6. Chemilumineszenzuntersuchungen von komplizierten Materialien

Die meisten nichtmetallischen Stoffe, die von praktischer Bedeutung sind, haben keine einfache Zusammensetzung. Ihr Chemilumineszenzverhalten ist dagegen oft überraschend einfach und als empfindlicher Indikator feiner Änderungen in den Proben anzusehen.

Bei mäßigen Temperaturen bis ca. 45°C ergaben zwei Proben von Frühstücksflocken recht gute Geraden im Arrhenius-

Diagramm für die Chemilumineszenzemission. Bei höherer Temperatur gemessene Werte lagen allerdings nicht auf der durch die anderen drei Punkte vorgegebenen Geraden (Abb.

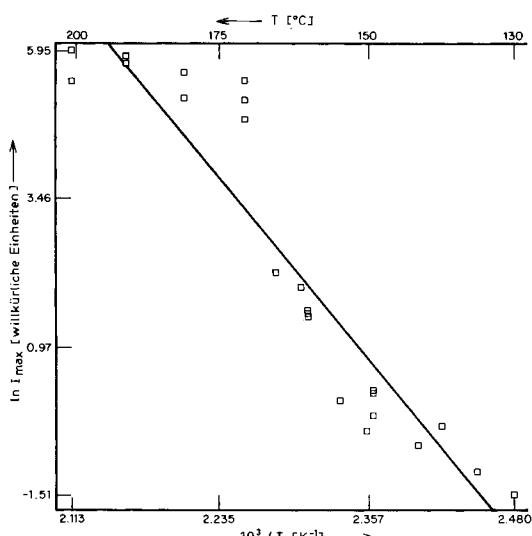


Abb. 5. Arrhenius-Diagramm der maximalen Chemilumineszenz bei der Autoxidation von *n*-Dodecan, das 10^{-3} mol/l 9,10-Diphenylanthracen enthielt, mit Sauerstoff.

6). Obwohl die Raumbeleuchtung die Chemilumineszenz verstärkte und komplizierte, entspricht die Kurvenform den Erfahrungen des Herstellers, daß oberhalb $45^\circ C$ durchgeführte Kurzprüfungen der Alterung keine brauchbaren Ergebnisse brachten. Es war auch bekannt, daß im Laboratorium hergestellte Getreideflocken viel weniger stabil sind als das Produkt aus der Fabrik. Wenn alle anderen Faktoren übereinstimmen, dann ist zu erwarten, daß ein schnellerer Kettenstart eine entsprechend höhere Chemilumineszenzintensität zur Folge hat [Gl. (19)].

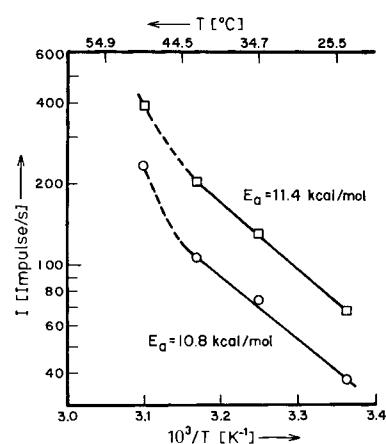


Abb. 6. Arrhenius-Diagramm der Chemilumineszenz von zwei Proben von Frühstücksflocken in Sauerstoff. \square : Laboratoriumsprodukt, \circ : Fabrikprodukt, E_a : Aktivierungsenergie.

Andererseits wurden für die meisten handelsüblichen Polymere in Sauerstoff zwischen 25 und $100^\circ C$ lineare Arrhenius-Diagramme gefunden. Ob sich Kurzprüfungen der Alterung dieser Substanzen durch diese Ergebnisse rechtfertigen lassen, bleibt abzuwarten.

Viele Stoffe zeigen nun aber ein kompliziertes Chemilumineszenzverhalten, das nicht zu den Grenzfällen in Beziehung gesetzt werden kann, für die es halbempirische Gleichungen

gibt. Ein solches Beispiel, das für Speiseöle typisch ist, zeigt Abbildung 7. Die Kurve ist interessant, wenn auch das oszillierende Verhalten von einer Vielzahl möglicher Umwandlungen des Materials herführen könnte, deren Natur vielleicht nur mit Hilfe anderer Techniken aufgeklärt werden kann. Komplizierte Diagramme wie dieses sind trotzdem nützlich, um die Einheitlichkeit von Materialproben festzustellen, weil die Intensitäts/Zeit-Kurven in hohem Maß reproduzierbar sind. So erhielten wir am Battelle-Columbus zwei angeblich gleiche Proben von nicht ausgehärtetem Gießharz zur Untersuchung. Die aus den beiden Proben hergestellten Produkte zeigten jedoch keine ähnliche Langzeit-Beständigkeit, und das spiegelt sich in der Verschiedenheit der Chemiluminesenzspektren wider (Abb. 8). Später ergab sich, daß in dem schwächer chemilumineszierenden Material eine Komponente fehlte.

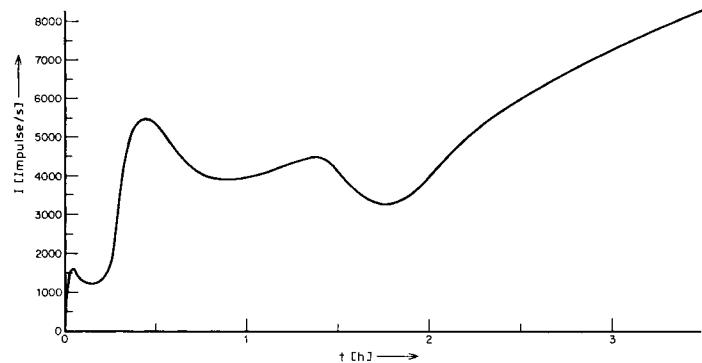


Abb. 7. Chemilumineszenz von Speiseöl bei $118^\circ C$ in Sauerstoff.

Vereinfachte Chemiluminesenzspektren können dadurch erhalten werden, daß man die Emission in einer inerten Atmosphäre mißt. Unter diesen Bedingungen röhrt das Licht wahrscheinlich von vorgebildeten Peroxiden und Hydroperoxiden her, deren Zerfall Radikale ergibt, die durch Kettenabbruch auf gleiche Weise in angeregte Zustände übergehen können

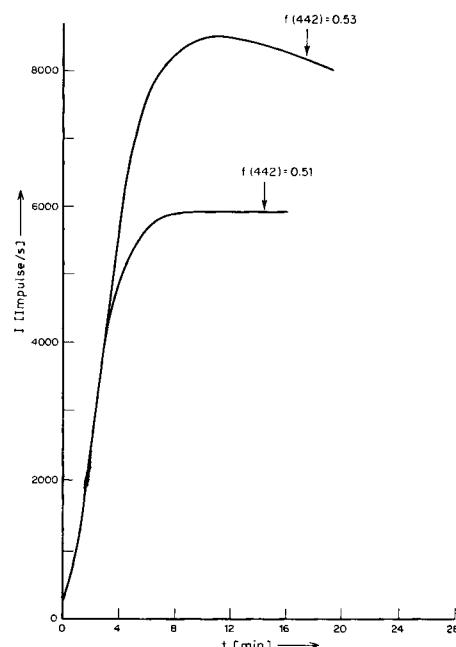


Abb. 8. Chemilumineszenz von zwei Gießharzen bei $80^\circ C$ in Sauerstoff.

wie in Gegenwart von Sauerstoff. Die Chemilumineszenz eines Speiseöls unter Argon bei $155^\circ C$ und deren Verstärkung durch 9,10-Diphenylanthracen sind in Abbildung 9 gezeigt. Mit einer

solchen Methode lassen sich Peroxide unterhalb der Grenze der herkömmlichen Meßmethoden nachweisen.

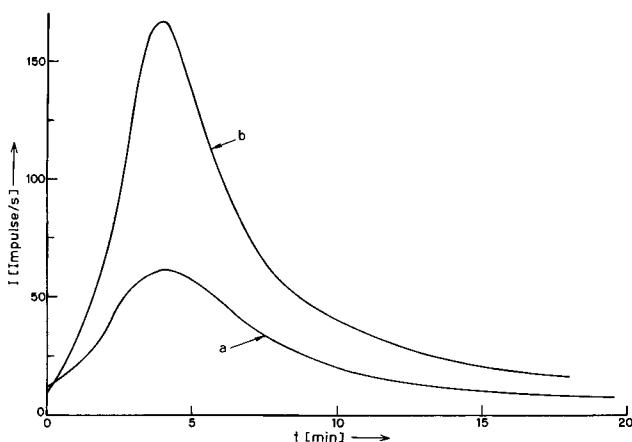


Abb. 9. Chemilumineszenz eines Speiseöls unter Argon bei 155°C. Das Öl war fünf Wochen an der Luft gealtert worden. a) Reines Öl, b) mit Zusatz von 0,6 mg 9,10-Diphenylanthracen/ml.

Eine andere Methode, mit der sich nützliche Informationen über eine Probe gewinnen lassen, besteht darin, daß man die Chemilumineszenz kalibriert, indem man der Probe eine bekannte Menge eines Initiators (Radikalstarters) zusetzt. Die Verstärkung der Chemilumineszenz sollte nach Gl. (27) der Konzentration des Initiators proportional sein, wobei v_0 die Anfangsgeschwindigkeit im reinen Stoff ist. Vorläufige Ergebnisse mit kleinen Mengen eines Speiseöls sind ermutigend (Abb. 10), obwohl die Versuchsbedingungen nicht optimal waren.

$$\frac{d(hv)}{dt} = \frac{k_{10} k_{12}}{k_9(k_{12} + k_{11}[Q])} (v_0 + k_{\text{start}} [\text{Initiator}]) \quad (27)$$

In einigen Fällen haben wir Chemilumineszenztechniken verwendet, um Materialveränderungen zu messen, die durch

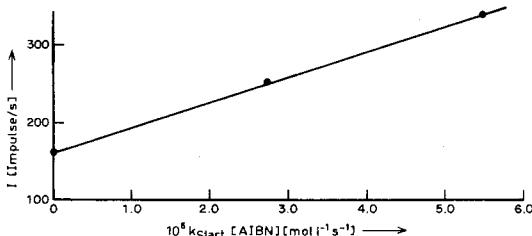


Abb. 10. Die Technik des Initiatorzusatzes. Beispiel: Zusatz von Azoisobutyronitril (AIBN) zu Speiseöl bei 55°C.

nicht-oxidative Reaktionen hervorgerufen wurden. Abbildung 11 zeigt Emissionskurven von Epoxidüberzügen auf Stahlproben. Die Überzüge waren verschieden lange bei hoher Temperatur gehärtet worden. Bei vorschriftsmäßig gehärtetem Material wurde eine viel geringere Gesamtemission als bei zu wenig gehärtetem Material beobachtet, obwohl die Härtungsreaktionen nahezu sicher ionischer Natur sind. In einer ähnlichen Studie über den lichtinduzierten Abbau fanden wir, daß die Chemilumineszenz von Polyethylenrohren nach mehrmonatiger Lagerung im Freien an der äußeren Oberfläche doppelt so groß wie an der inneren Oberfläche war. Dagegen war die Emission von nicht dem Wetter ausgesetzten Rohren überall gleich.

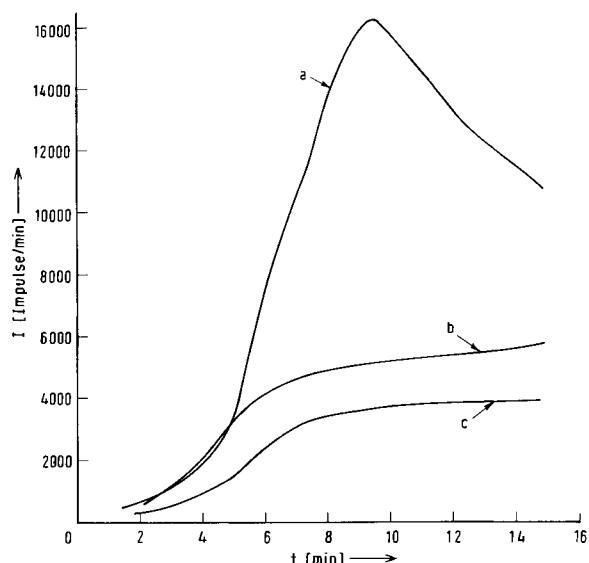


Abb. 11. Einfluß der Härtungszeit auf die Chemilumineszenz eines Epoxidüberzuges auf einer Stahlprobe. Die Proben wurden bei 200°C in Sauerstoff untersucht. a) zu wenig gehärtet (2,5 min bei 246°C), b) normal gehärtet (5 min bei 246°C), c) zu stark gehärtet (10 min bei 274°C).

7. Die Wirkung von Antioxidantien

In einer klassischen Arbeit über Polymere wies Ashby^[21] auf die Abnahme der Chemilumineszenz von Polypropylen mit zunehmender Konzentrationen von Antioxidantien hin. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse seiner Untersuchung des Synergismus zweier Antioxidantien wiedergegeben. Wir und andere konnten Ashbys Experiment mit anderen Systemen wiederholen; allerdings zeigte sich, daß die Kurvenform von der speziellen Polymer/Antioxidans-Kombination abhängt. In ersten Versuchen haben wir Ergebnisse mit Antioxidans/Speiseöl-Kombinationen erhalten, die denen in Abbildung 12 ähneln.

Die verminderte Emission in Gegenwart von Antioxidantien kann im Prinzip drei Gründe haben: 1. Quenching von angeregten Zuständen (P^*), 2. andere Reaktionswege für den Kettenabbruch unter Mitwirkung des Antioxidans, die mit der Bildung

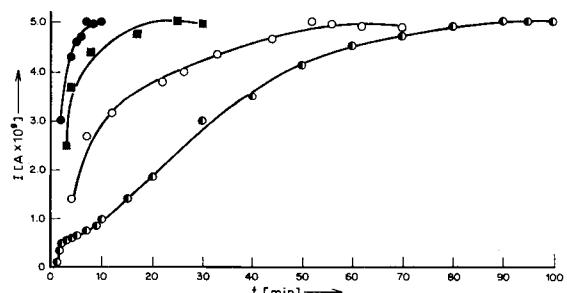


Abb. 12. Nachweis der synergistischen Effekte von Antioxidantien in Polypropylen (Hercules 6501) bei 143°C durch Chemilumineszenz (nach Ashby [21]). ●: Ohne Antioxidans, ■: mit Dilauryl-3,3'-thiodipropionat (0,01 %), ○: mit 6,6'-Di-tert-butyl-4,4'-thiodi(o-kresol) (0,01 %), □: mit Dilauryl-3,3'-thiodipropionat (0,01 %) plus 6,6'-Di-tert-butyl-4,4'-thiodi(o-kresol) (0,01 %). Wiedergabe mit Erlaubnis des Autors und des Verlages.

von P^* konkurrieren und 3. Verringerung von Anzahl und Länge der Radikal-induzierten Kettenreaktionen durch Abfangen des Initiators und der Peroxy-Radikale, was dann die Autokatalyse verhindert. Es sind bereits mehrere Methoden zur Bestimmung der Wirksamkeit von Inhibitoren in flüssigen Lösungen beschrieben worden^[4f].

8. Mechanisch und photochemisch induzierte Chemilumineszenz

Polymerchemiker wissen, daß mechanische Beschädigungen von Gummi und anderen Substanzen zum Bruch von Bindungen und zu Radikalreaktionen führen. Wir waren nicht überrascht, als wir fanden, daß die erhöhte Chemilumineszenz vieler Polymerproben vom Abscheuern, Schlagen oder Mahlen herrührte. Grabec^[22] berichtete über eine Lichtemission beim Strecken einer Polymerprobe, sah aber diese Erscheinung eher als Tribolumineszenz denn als Folge einer Oxidationsreaktion an.

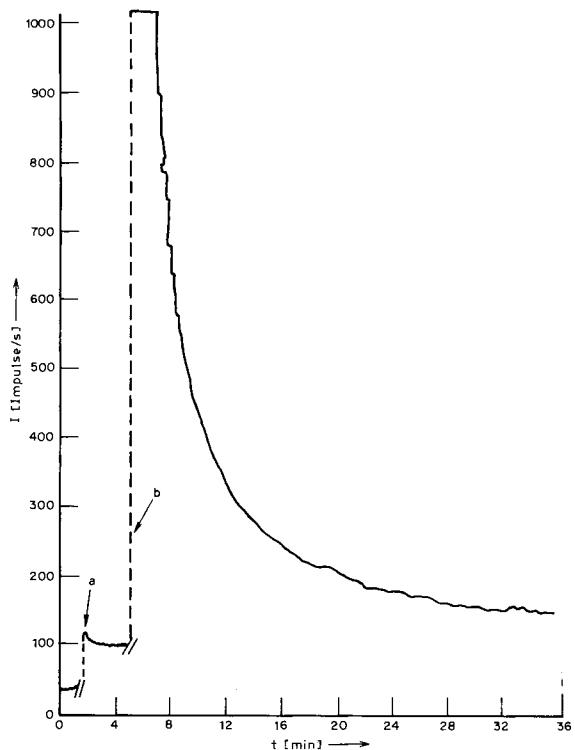


Abb. 13. Lichtinduzierte Chemilumineszenz eines Sodacrackers bei 25°C in Luft. a) Einführen der Probe in das Meßinstrument, b) Belichten der Probe.

Während unserer Untersuchungen bemerkten wir, daß die Raumbeleuchtung die Chemilumineszenzemission von Speiseöl, Getreideprodukten, Harzen und anderen Stoffen verstärkt. Typisch ist das Abklingen der Chemilumineszenz eines Sodacrackers (Abb. 13). Das Gebäck war unmittelbar vor der Messung mit dem Licht einer Blitzlichtlampe bestrahlt worden. Durch das Licht werden wahrscheinlich einige chemische Bindungen geöffnet; die entstehenden Radikale führen zu einer Kettenreaktion entsprechend Schema 1. Im Sinne dieses Schemas läßt sich die Abklingkurve für die photochemisch oder mechanisch ausgelöste Chemilumineszenz durch die Gleichungen (28) und (29) beschreiben, wenn die Emission nach der Bestrahlung vom Ausgangswert (I_0) auf einen konstanten Wert (I_∞) abfällt^[4]. Man nimmt an, daß der Endwert der Emission von Resten des Initiators in der Probe herrührt. Gleichung (29) beschreibt Kurven wie die in Abbildung 13 im späteren Stadium des Abklingens recht gut; bei der Ableitung dieses Ausdrucks nahmen wir an, daß die Radikale gleichmäßig über den Bereich der Probe verteilt sind, der dem Photomultiplier zugewandt ist.

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = -2k_9[RO_2^{\cdot}]^2 + 2k_5[\text{Initiator}] \quad (28)$$

$$t = \frac{1}{4k_9k_5[\text{Initiator}]} \ln \frac{(I_\infty^{1/2} + I^{1/2})(I_\infty^{1/2} - I_0^{1/2})}{(I_\infty^{1/2} - I^{1/2})(I_\infty^{1/2} + I_0^{1/2})} \quad (29)$$

9. Korrelation von Chemilumineszenz und physikalischen Eigenschaften; Vorhersagen der Lebensdauer

Die Bedeutung von Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer technisch hergestellter Materialien hat in den letzten Jahren stark zugenommen, wofür teilweise die Fülle der synthetischen Produkte auf dem Markt verantwortlich ist. In vielen Fällen zieht man einen neuen synthetischen Stoff oder eine neue Formulierung aus wirtschaftlichen Gründen dem eingeführten Produkt vor, doch ist der Ersatz mit einem Risiko verbunden, weil das Langzeitverhalten des neuen Produkts noch nicht bekannt ist. In der Industrie sind viele empirische Tests entwickelt worden, um Aussagen über das Langzeitverhalten neuer und auch chargenweise nach Routinemethoden hergestellter Produkte zu erhalten. Viele dieser Tests sind nur teilweise zufriedenstellend, und doch müssen ihre Ergebnisse nicht selten als Grundlage für Entscheidungen von enormer wirtschaftlicher Tragweite herhalten.

Eine Möglichkeit, wie solche Tests aus der Chemilumineszenz Nutzen ziehen können, bieten die Arrhenius-Diagramme, die Unstetigkeiten zwischen der Anwendungstemperatur und der Temperatur, bei der die Alterungstests durchgeführt werden, sofort anzeigen. Das war bereits vor unseren Versuchen mit den Frühstücksflocken bekannt (Abb. 6), doch konnten wir unsere Ergebnisse bequemer und in viel kürzerer Zeit erhalten. Die Einheitlichkeit innerhalb einer Gruppe von Proben, deren Alterung geprüft werden soll, kann andererseits untersucht werden, indem man die Chemilumineszenz während des gesamten Tests verfolgt. Chemische Unterschiede von Charge zu Charge oder eine unterschiedliche Vorbehandlung der Produkte (Abb. 8 und 11) lassen sich oft in kurzer Zeit erkennen.

Ein anderer Weg wurde am Battelle-Columbus bei Experimenten beschritten, bei denen anhand der Chemilumineszenz der Abbau von Polyurethanen studiert wurde. Wir nahmen an, daß eine bimolekulare Startreaktion [Gl. (6)] stattfand, daß die wirksame Konzentration an abstrahierbaren Wasserstoffatomen im Polymer konstant blieb und daß die Autoxidationsprodukte nicht stören. Durch Umformung von Gl. (18) erhalten wir

$$[ROOH] = (k_9 I)^{1/2} / (q_1 k_6)^{1/2} \quad \text{mit } q_1 = k_{10} k_{12} / (k_9 + k_{11} [Q]) \quad (30)$$

Aus Gleichgewichts(„steady-state“)-Beziehungen ergibt sich

$$-d[O_2]/dt \equiv v_{O_2} = k_8(k_6/k_9)^{1/2} [ROOH][R'H] \quad (31)$$

Die Gleichungen (18), (30) und (31) lassen sich zusammenfassen zu

$$v_{O_2}/v_{hv} = \frac{k_8[R'H]}{q_1(k_6/k_9)^{1/2}[ROOH]} = \frac{k_8[R'H]}{q_1^{1/2}I^{1/2}} \quad (32)$$

$$\text{oder } v_{O_2} = \frac{k_8[R'H]I^{1/2}}{q_1^{1/2}} = q_2 I^{1/2} \quad (33)$$

Für einen konstanten Wert von I ist

$$E_a(v_{O_2}/v_{hv}) \approx E_8 - 1/2 E_{q_1} \quad (34)$$

Diese Gleichung erlaubt uns eine Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Chemilumineszenz bezüglich der unterschiedlichen Radikalkettenlänge. Wir schätzen, daß $E_8 \approx 12 \pm 1$ kcal/mol und $E_{q_1} \approx 0$ kcal/mol beträgt, was für $E_a(v_{O_2}/v_{hv})$ 12 kcal/mol ergibt.

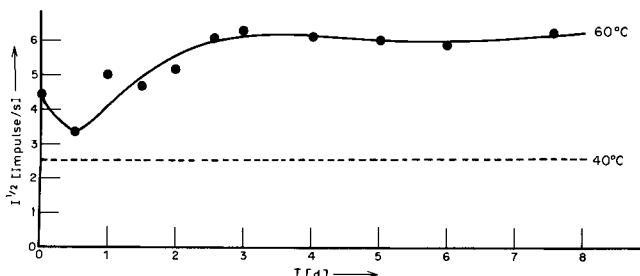


Abb. 14. Chemilumineszenz (angegeben als $I^{1/2}$) einer Polyurethanprobe bei 40°C und bei 60°C in Luft.

Da die Sauerstoffaufnahme nach Berechnungen von $I^{1/2}$ abhängt, ermittelten wir diesen Wert als Funktion der Zeit bei mehrtägigen Kurzprüfungen der Alterung von Polyurethan bei 60°C (Abb. 14). Bei 40°C betrug $I_0 = 6.5 \pm 1$ Impulse/s; aus dem Chemilumineszenzverhalten bei höheren Temperaturen schlossen wir, daß dieser Wert über lange Zeit relativ konstant ist. Die Fläche unter der 60°C-Kurve (für 7 Tage) in Abbildung 14 umfaßt 39 willkürliche Einheiten. Dem entsprechen [nach Korrektur für die Aktivierungsenergie gemäß Gl. (34)] 124 Einheiten bei 40°C. Eine 39 Einheiten große Fläche wird bei 40°C nach $124/(6.5 \pm 1)^{1/2} = 49 \pm 4$ Tagen erreicht. Das bedeutet, daß bei 40°C in 49 Tagen die gleiche Menge Sauerstoff aufgenommen wird wie bei 60°C in 7 Tagen. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß diese Betrachtungsweise einige Annahmen über den Oxidationsmechanismus enthält, die noch nicht bewiesen sind.

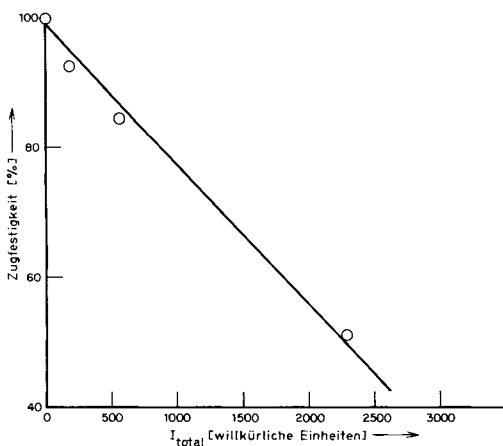


Abb. 15. Proportionalität zwischen Chemilumineszenz und Zugfestigkeit von Naturgummi aus Malaysia bei 125°C in Luft. Für die Alterungswerte danken wir S. C. Teo. Die Proben wurden bei 70°C untersucht, nachdem sie 0, 6, 24 und 48 Stunden bei 125°C gehalten worden waren. I_{total} : Gesamtchemilumineszenz.

Wir haben auch mit Untersuchungen begonnen, die eine Korrelation der physikalischen Eigenschaften von Polymeren mit der Chemilumineszenzemission ermöglichen sollen. Die

Oxidation vieler polymerer Substanzen ist sowohl von Vernetzung als auch von Kettenbruch begleitet. Das jeweilige Ausmaß ist der Anzahl der Radikalketten in der Probe und damit der gesamten Chemilumineszenzemission proportional. Diese

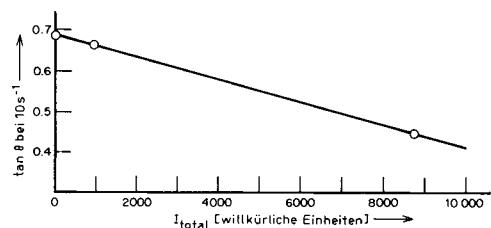


Abb. 16. Korrelation zwischen Chemilumineszenz und Verlustfaktor ($\tan \delta$) von General Electric Silicone W-96. Die Proben wurden 0, 0.45 und 6 Stunden bei 193°C in Sauerstoff gealtert. I_{total} : Gesamtchemilumineszenz.

Überlegungen lassen zwar die detaillierten morphologischen Änderungen außer Betracht, die mit anderen Techniken beobachtet werden können, doch unter geeigneten Bedingungen (Abb. 15 und 16) ergeben sich Beziehungen zwischen der Gesamtchemilumineszenz (I_{total}) und physikalischen Veränderungen in der Probe, die wahrscheinlich von Radikalreaktionen hervorgerufen werden.

10. Zusammenfassung

Die große Vielseitigkeit der Chemilumineszenzmethoden kann man selbst aus den wenigen Beispielen ersehen, die wir hier diskutiert haben. Die Apparaturen für die Messung der Chemilumineszenz sind recht einfach und zuverlässig, sowie sehr empfindlich und über viele Größenordnungen hinweg genau, und eine besondere Geschicklichkeit bei der Probenvorbereitung ist im allgemeinen nicht notwendig. Die Methode kann mit gleichem Erfolg sowohl als elegantes Hilfsmittel für mechanistische Studien als auch zur zerstörungsfreien Qualitätskontrolle von Industrieprodukten dienen.

Die Anwendung der Chemilumineszenz zur Untersuchung von Änderungen in Materialien (Polymerabbau, Aromaverlust in Lebensmitteln, etc.) läuft im großen und ganzen darauf hinaus, Bedingungen zu finden, unter denen die Lichthemission in Beziehung zu der Eigenschaft steht, für die man sich interessiert. Die Suche wird nicht selten empirisch und mit Hilfe plausibler Annahmen über die Natur und das Verhalten des zu untersuchenden Materials betrieben. Wenn auch die Aussagekraft häufig darunter leidet, daß Einzelheiten über eine Probe nicht bekannt sind, haben die Ergebnisse von Chemilumineszenzstudien dieser Art doch meistens unsere Erwartungen übertroffen.

Das Battelle-Chemilumineszenzprogramm wurde in den letzten fünf Jahren unterstützt vom Battelle Institute Program, von der National Aeronautics and Space Administration, dem Naval Air Systems Command und von vielen Industriefirmen, von denen es einige gestatteten, Einzelheiten aus laufenden und abgeschlossenen Projekten zu veröffentlichen. Mitarbeiter am Battelle-Columbus, die während der letzten Zeit wichtige Beiträge auf dem

hier besprochenen Gebiet leisteten, sind Dr. Albert H. Adelman, Dr. Gerald W. Lundeen und Dr. Richard A. Nathan.

Eingegangen am 24. Mai 1976,
ergänzt am 1. September 1976 [A 159]
Übersetzt von Dr. Hermann Daum, Schwetzingen

- [1] Neuere Übersicht über biochemische Lichtquellen: *F. McCapra*, Acc. Chem. Res. 9, 201 (1976).
- [2] *J. Swift*: *Gulliver's Travels; Voyage to Laputa*. Signet Classic, New Amsterdam Library, New York 1960, Kap. 5, S. 197.
- [3] *M. M. Rauhut*, Acc. Chem. Res. 2, 80 (1969).
- [4] a) *V. Ya. Shlyapintokh*, Russ. Chem. Rev. 35, 292 (1966); b) *R. F. Vassil'ev*, Sov. Phys. Usp. 9, 504 (1967); c) Prog. React. Kinet. 4, 305 (1967); d) Russ. Chem. Rev. 39, 529 (1970); e) *E. Schröder*, *K. Thinius*, *L. Weissmann*, Plaste Kautsch. 17, 387 (1970); f) *V. Ya. Shlyapintokh*, *O. N. Karpukhin*, *L. M. Postnikov*, *V. F. Tsepelov*, *A. A. Vichutinskii*, *I. V. Zakharov*: *Chemiluminescence Techniques in Chemical Reactions*. Consultants Bureau, New York 1968.
- [5] *M. Lukovskaya*, *A. V. Terletskaya*, *T. A. Bogoslavskaya*, Zh. Anal. Khim. 29, 2268 (1974), und dort zitierte Literatur.
- [6] *W. R. Seitz*, *D. M. Hercules* in *M. J. Cormier*, *D. M. Hercules*, *J. Lee*: *Chemiluminescence and Bioluminescence*. Plenum Press, New York 1973, S. 427.
- [7] *A. Fontijn*, *R. Ellison*, Environ. Sci. Technol. 9, 1157 (1975).
- [8] a) *S. E. Brolin*, *E. Borglund*, *L. Tegner*, *G. Wettermark*, Anal. Biochem. 42, 124 (1971); b) *M. J. Cormier*, unveröffentlichte Ergebnisse; c) *D. Knowlton*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] a) *W. R. Seitz*, *M. P. Neary*, Methods Biochem. Anal. 23, 180 (1976); b) *B. L. Strehler*, ibid. 16, 99 (1968).
- [10] a) *R. E. Kellogg*, J. Am. Chem. Soc. 91, 5433 (1969); b) *J. Beutel*, ibid. 93, 2615 (1971).
- [11] *C. Walling*, J. Am. Chem. Soc. 91, 7590 (1969).
- [12] a) *B. Ranby*, *J. F. Rabek*: *Photodegradation, Photooxidation, and Photostabilization of Polymers*. Wiley, New York 1975; b) *C. Walling*: *Free Radicals in Solution*. Wiley, New York 1957, Kap. 9; c) *K. U. Ingold*, Acc. Chem. Res. 2, 1 (1969); d) *J. A. Howard* in *J. K. Kochi*: *Free Radicals*. Wiley, New York 1973, Bd. 2, S. 3.
- [13] *G. Lundeen*, *R. Livingstone*, Photochem. Photobiol. 4, 1085 (1965).
- [14] *R. A. Nathan*: *Chemiluminescence for the Determination of the Kinetics and Mechanism of Jet Fuel Oxidative Degradation*. Naval Air Systems Command, Contract N00019-73-C-0360 (March, 1974).
- [15] *G. D. Mendenhall*, *R. A. Nathan*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] *A. Robertson*, *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. 1948, 1574.
- [17] *A. E. Woodward*, *R. B. Mesrobian*, J. Am. Chem. Soc. 75, 6189 (1953).
- [18] Siehe [12c] und dort zitierte Literatur.
- [19] *J. A. Howard*, *J. E. Bennett*, Can. J. Chem. 50, 2374 (1972).
- [20] *G. D. Mendenhall*, *T. B. Stanford*, *R. A. Nathan*: *Chemiluminescence Study on Aircraft Tire Rubber Thermal Degradation*. NASA-Ames Research Center Contract NAS2-3195 (March 1976).
- [21] *G. E. Ashby*, J. Polym. Sci. 50, 99 (1961).
- [22] *I. Grabec*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 12, 573 (1974).

Sekundär- und Tertiärstruktur von Polysacchariden in Lösungen und in Gelen

Von David A. Rees und E. Jane Welsh^[*]

Viele Polysaccharidketten können geordnete helicale und bandartige Sekundärstrukturen annehmen. Es scheint jedoch, daß die Ketten häufig so steif und gestreckt sind, daß kooperative Wechselwirkungen, die für die Stabilität in einer Lösungsmittelumgebung nötig sind, nur zustandekommen können, wenn intercatenare und intracatenare Wechselwirkungen begünstigt sind. Deshalb finden wir üblicherweise zwei- oder mehrsträngige Assoziationen von Helices oder Bändern oder von Helices mit Bändern. Diese Assoziationen können als Tertiärstruktur oder höhere Strukturen aufgefaßt werden. Für eine geordnete Sekundärstruktur ist eine sich regelmäßig wiederholende Aufeinanderfolge von Zuckerresten charakteristisch. Ein Abbruch dieser Sequenz durch Einbau eines andersartigen Zuckerrestes kann zugleich mit der Sekundärstruktur die Assoziationen beenden, an denen diese beteiligt ist. Die Assoziation zu Tertiärstrukturen bewirkt die Verknüpfung nativer Polysaccharide zu dreidimensionalen Netzwerken oder Gelen – dem Zustand, in dem die Polysaccharide in der Natur für die Aufrechterhaltung der Hydratation und des Zusammenhalts biologischer Gewebe sorgen. Bei einigen Polysacchariden sind Enzyme für die biologische Kontrolle der Netzwerkeigenschaften und der Netzwerktopologie verantwortlich. Diese Enzyme modifizieren Zuckerreste auf der Stufe des Polymers und ändern dadurch die Anordnung der „unterbrechenden“ Zuckerreste.

1. Einleitung

Die Vorstellung einer Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur hat für Polysaccharide im wesentlichen dieselbe Bedeutung wie für Proteine und andere Biopolymere; man erhält dadurch eine bequeme Möglichkeit, verschiedene Stufen in der Organisation der Strukturen zu unterscheiden. Die Primärstruktur beschreibt die Sequenz kovalent verknüpfter Monomereinheiten in der Kette. Jede geometrisch regelmäßige Anordnung

dieser Sequenz im Raum wird als Sekundärstruktur bezeichnet. Die Tertiärstruktur ist durch die Art definiert, in der sich diese Anordnungen zu einem kompakten Ganzen zusammenfügen. Bei Polypeptiden und Proteinen sind die α -Helix und die β -Faltblattstruktur bekannte Beispiele für Sekundärstrukturen, während die Gesamtform einer globulären Untereinheit ein Beispiel für die Tertiärstruktur bildet. Analog dazu sind bei Polysacchariden helicale und bandartige Sekundärstrukturen bekannt, von denen einige in dieser Arbeit beschrieben werden. Diese Strukturen können sich zu höheren Ordnungszuständen zusammenfügen, z. B. zu Doppelhelices und zu Aggregaten von Helices und Bändern, die man als Tertiärstrukturen und Strukturen höherer Ordnung ansehen kann.

[*] Dr. D. A. Rees, E. J. Welsh
Biosciences Division, Unilever Research
Colworth House
Sharnbrook, Bedford MK44 1LQ (England)