

Der Spin in der Chemie

Autor(en): **Zelewsky, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **59 (1969-1970)**

Heft 2: **Rapport annuel = Jahresbericht**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308461>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

welcher von den Zentren ausgeht. Die chemotaktische Substanz, Acrasin, wurde in neuester Zeit als das 3', 5'zyklische Adenosinmonophosphat identifiziert. Die morphogenetischen Bewegungen während der Aggregation, als deren Resultat die Zellmassen auftreten, und auch die nachfolgenden Phasen der Fruchtkörperbildung vollziehen sich ohne nennenswerte Zellteilungsaktivität. Wachstum und Zellteilung sind also völlig vom Vorgang der Morphogenese und Differenzierung getrennt.

Die durch die Aggregation gebildete Zellmasse, welche aus vielen einkernigen Amöben besteht, wird als Pseudoplasmodium bezeichnet. Das Pseudoplasmodium beginnt, auf der Substratoberfläche herumzuwandern und reagiert nun als ein integriertes System, als vielzelliger Organismus, in koordinierter Weise auf die verschiedenen Umweltsreize wie Temperatur oder Licht zu reagieren. Damit ist der Übergang vom Einzeller zum Vielzeller vollzogen, bleibt aber noch für längere Zeit reversibel, d.h. die Zellen können sich unter bestimmten Bedingungen wieder trennen und als Einzeller weiterleben.

Im migrierenden Pseudoplasmodium werden als nächstes die Zellen im Frontabschnitt zu Stielzellen, diejenigen der hintern Region zu Sporen determiniert. In einer letzten Phase der Entwicklung entsteht aus dem Pseudoplasmodium durch eine Reihe weiterer morphogenetischer Bewegungen ein kleiner Fruchtkörper, bestehend aus einem Stiel mit terminalem Sporenköpfchen. Der Stiel ist aufgebaut aus einer zellulosischen Hülle, in der sich ebenfalls mit Zellulosewänden umgebene Stielzellen befinden. In den Sporenwänden treten zusätzlich noch weitere Polysaccharide auf. Die so gebildeten Fruchtkörper zeigen also nicht nur morphologische Eigenschaften einer Pflanze, sondern auch biochemisch durch Ausbildung typisch pflanzlicher Wandsubstanzen. Mit der Keimung der Sporen beginnt wieder ein neuer Zyklus, und zugleich wird damit auch der Übergang zur tierischen Phase vollzogen.

Der Spin in der Chemie

VON A. VON ZELEWSKY,

Institut für anorganische Chemie, Universität Freiburg (Schweiz)

Die Tatsache, dass die für die Chemie wichtigsten Elementarteilchen, das Elektron, das Proton und das Neutron einen Spin (Eigendrehimpuls) von $\frac{1}{2}$ (in Einheiten von \hbar) aufweisen und somit zur Klasse der Fermionen gehören, hat weitgehende Konsequenzen für den Aufbau der Materie. Der Spin ist deshalb in erster Linie für die theoretische Chemie von Bedeutung, die sich um die Aufklärung der Bindungsverhältnisse in Verbindungen der verschiedensten Arten bemüht.

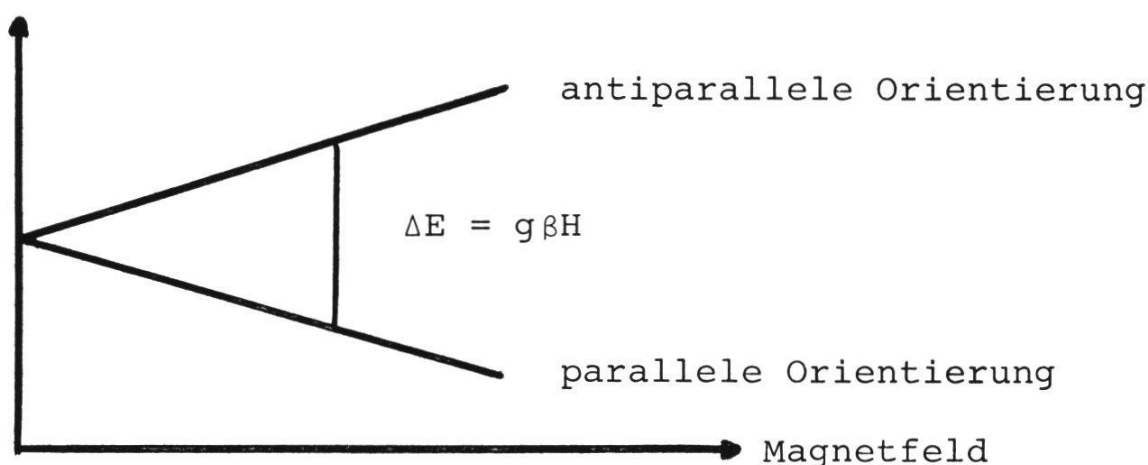
Der Spin der erwähnten Elementarteilchen kann aber auch direkt als eine Sonde eingesetzt werden, mit der sich Fragen über die stöchiometrische Zusammensetzung, die Elektronenstruktur sowie über dynamische Prozesse in

chemischen Systemen beantworten lassen. Die Grundlage für diese Untersuchungsmethoden bilden die Phänomene der Elektronenspinresonanz (ESR), beziehungsweise der kernmagnetischen Resonanz (NMR = nuclear magnetic resonance). Im Folgenden wird über einige Anwendungen der ESR auf dem Gebiete der anorganischen Chemie berichtet.

a) Grundlagen

Wie bereits der Name dieser Methode sagt, beruht das Phänomen der ESR auf dem Elektronenspin. Eng verknüpft mit diesem Eigendrehimpuls des Elektrons ist ein magnetisches Moment dieses Teilchens. Entsprechend den Postulaten der Quantenmechanik kann dieses magnetische Moment in einem äußeren Magnetfeld nur gerade zwei verschiedene Orientierungen einnehmen, man spricht von einer parallelen oder antiparallelen Anordnung des Spins. Um von der parallelen zur antiparallelen Orientierung zu gelangen, muß dieses Elementarmagnetchen im Feld gedreht werden, was eine bestimmte Arbeit erfordert. Die beiden Orientierungen unterscheiden sich demnach energetisch. Die Energiedifferenz ist eine lineare Funktion des äußeren Magnetfeldes, und man erhält ein Energiediagramm für die beiden Orientierungen eines isolierten Elektronenspins, wie es in Fig. 1. schematisch dargestellt ist.

Energie



Die Energiedifferenz kann durch die Beziehung $\Delta E = g\beta H$ ausgedrückt werden, wobei g eine dimensionslose Zahl (2,0023 für ein freies Elektron), β das Bohrsche Magneton und H die Stärke des äußeren Feldes bedeutet. Mit Hilfe einer elektromagnetischen Strahlung lassen sich Übergänge (Absorption und Emission) zwischen den beiden Zuständen induzieren, sofern die Energiedifferenz ΔE genau der Energie eines eingestrahlt Photons $h\nu$ entspricht. Es ergibt sich daraus die Resonanzbedingung:

$$h\nu = g\beta H \quad (1)$$

Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so ergibt sich auf Grund der Boltzmann-Verteilung zwischen den Niveaus eine überwiegende Absorption von Strahlung, die experimentell nachgewiesen werden kann. Üblicherweise wird das Phänomen der ESR mit einer Strahlung der Frequenz 9 bis 35 GHz und in äußeren Feldern von ca. 3000 bis 15 000 Oersted beobachtet.

In chemischen Systemen sind die Elektronen natürlich nicht frei, sondern sie bilden feste Bestandteile von Atomen, Molekülen oder Ionen. In den weit- aus meisten Fällen treten Elektronen in diesen Gebilden paarweise auf, und zwar entsprechend dem Pauli-Prinzip in einer Anordnung, die eine gegenseitige Kompensation der magnetischen Momente zur Folge hat. Eine große Anzahl chemischer Verbindungen, insbesondere alle Moleküle der klassischen organischen Chemie, besitzen eine gerade Elektronenzahl und weisen kein resultierendes magnetisches Moment auf. Solche Verbindungen (diamagnetische Verbindungen) fallen für die Beobachtung der ESR außer Betracht.

In gewissen Verbindungsklassen hingegen sind Teilchen mit ungepaarten Elektronen recht häufig. Solche Teilchen haben ein resultierendes magnetisches Moment; man nennt sie paramagnetisch. Paramagnetismus tritt vor allem in den folgenden Verbindungsklassen auf:

a) *Verbindungen der Übergangselemente:*

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

b) *Verbindungen der seltenen Erden:*

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

c) *«Kleine» radikale Moleküle:*

NO₂, NO, ClO₂, etc.

d) *Organische freie Radikale:*

(Erst seit ca. 1955 intensiv untersucht)

Grundsätzlich kann bei allen paramagnetischen Verbindungen die ESR beobachtet werden. Im Folgenden werden nur Beispiele von ESR-Beobachtungen an solchen Verbindungen besprochen, die ein einzelnes ungepaartes Elektron pro Teilchen (Molekül oder Ion) aufweisen. In diesen Fällen sind vor allem zwei Phänomene für die Beobachtung der ESR von Interesse:

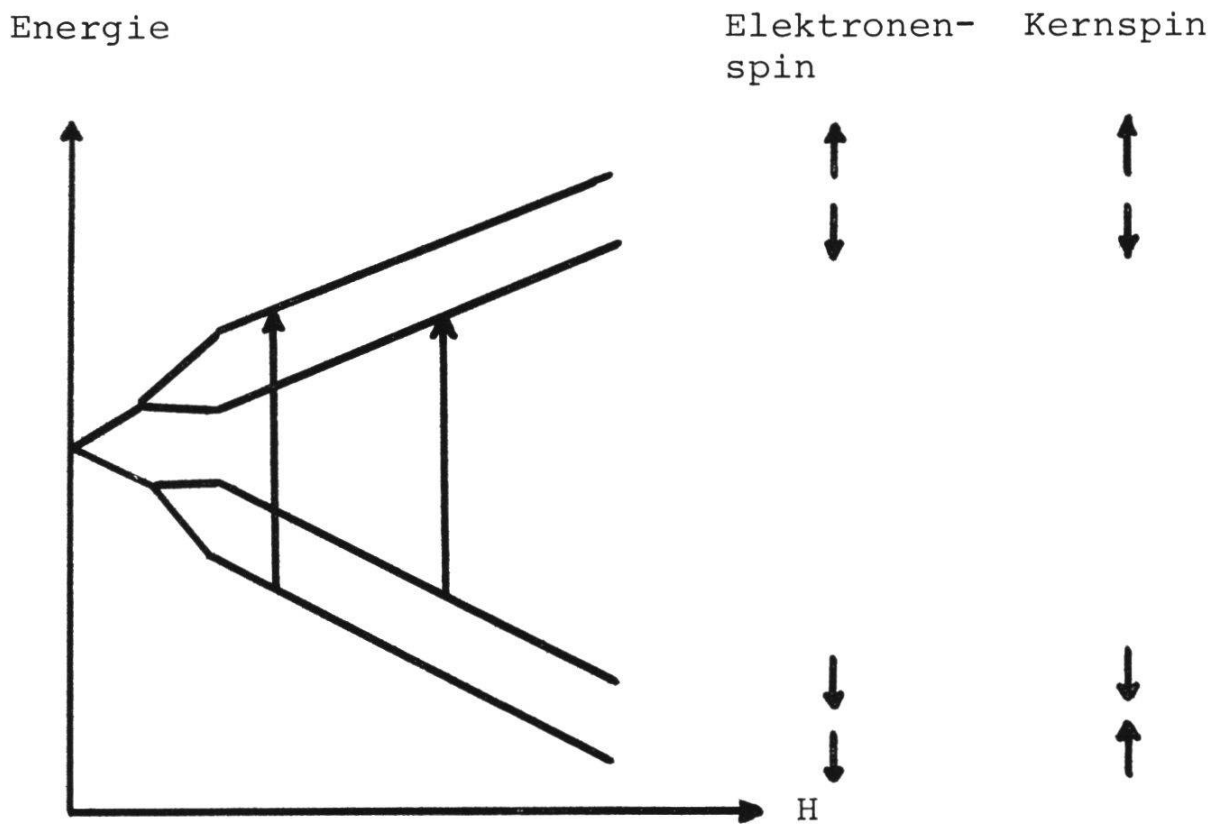
a) *g-Wert Verschiebungen*

Das magnetische Moment eines gebundenen Elektrons ist im allgemeinen verschieden von demjenigen eines freien Elektrons. Die Ursache für diese Ab-

weichung rührt davon her, daß sich Elektronen in Molekülen oder Ionen auf Bahnen bewegen, die zu einem zusätzlichen Drehimpuls (Bahndrehimpuls) Anlaß geben. Mit diesem Bahndrehimpuls ist nun wiederum ein magnetisches Moment verknüpft, das sich zum Spin-Moment addiert. Als Folge davon ergibt sich eine Verschiebung der Energie-Niveaus im Magnetfeld (s. Fig. 1). Diese Verschiebung läßt sich durch einen gegenüber dem freien Elektron veränderten g-Wert ausdrücken. Experimentell kann der g-Wert durch gleichzeitige Bestimmung von ν und H, Glch. (1), gemessen werden. Der g-Wert stellt für ein bestimmtes paramagnetisches Teilchen eine charakterisierende Größe dar, und kann deshalb zur analytischen Identifizierung dienen. Darüber hinaus lassen sich detaillierte Informationen über die Bahnbewegungen von Elektronen in paramagnetischen Teilchen gewinnen.

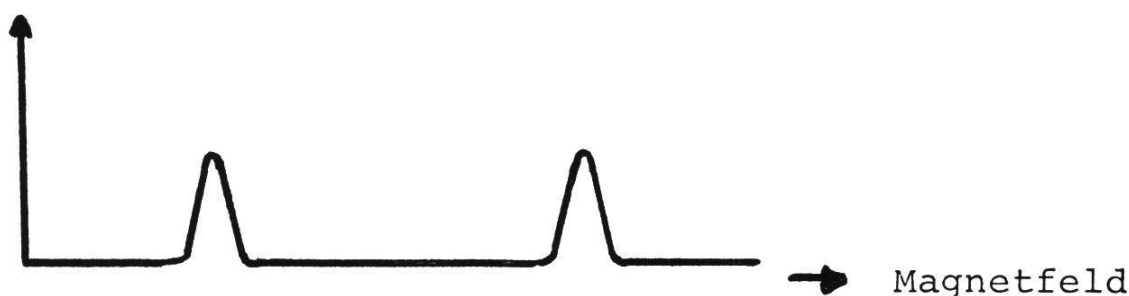
b) Hyperfeinstruktur

Weist ein paramagnetisches Teilchen Kerne mit einem magnetischen Moment auf (H^1 , N^{14} , C^{13} , Cu^{63} , usw.), so kann eine sogenannte Hyperfeinstruktur (HFS) beobachtet werden. Diese HFS rührt von einer Kopplung des magnetischen Moments des Elektrons mit denjenigen der Kerne her. Das H-Atom stellt den einfachsten Fall eines Teilchens dar, in dem eine HFS beobachtet werden kann. Der Spin $\frac{1}{2}$ des Protons hat eine Aufspaltung der Energie-Niveaus des Elektronenspins zur Folge, da das System Elektron + Proton im Gesamten vier mögliche Orientierungen aufweisen kann. Dieses Schema ist in Fig. 2 dargestellt.



Bei einer gegebenen Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ist nun die Resonanzbedingung bei zwei verschiedenen Feldstärken erfüllt, wobei als Auswahlregel gilt: Nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Orientierung des Kernspins können beobachtet werden. Es ergibt sich daraus eine Strahlungsabsorption als Funktion der Magnetfeldstärke ($\nu = \text{konstant}$), die man ESR-Spektrum nennt (Fig. 3).

Absorption



Komplizierter aufgebaute Teilchen mit mehreren magnetischen Kernen können ESR-Spekten aufweisen, die aus Hunderten von einzelnen HFS-Linien bestehen. ESR spektroskopisch können paramagnetische Teilchen auf Grund ihrer HFS im ESR-Spektrum sehr spezifisch und mit großer Empfindlichkeit nachgewiesen werden (Empfindlichkeitsgrenze ca. 10^{11} Teilchen).

Die ESR-Spektroskopie stellt deshalb eine leistungsfähige analytische Methode dar, die überall dort eingesetzt werden kann, wo paramagnetische Teilchen in chemischen Systemen auftreten können (Komplexchemie, Katalyse, Biochemie etc.). Darüber hinaus können aus ESR-Spektren direkte Informationen über die Elektronenstruktur und die geometrische Struktur paramagnetischer Teilchen erhalten werden.

Die Aufklärung einer geometrischen Struktur mit Hilfe der ESR-Spektroskopie wurde am Beispiel von Systemen dargestellt, die molekularen Sauerstoff ähnlich wie Hämoglobin reversibel zu binden vermögen.

Die ESR-Spektroskopie ist ein leistungsfähiges Glied in der Reihe der spektroskopischen Methoden durch die nahezu alle Gebiete der Chemie in jüngster Zeit eine revolutionäre Entwicklung erfahren haben.