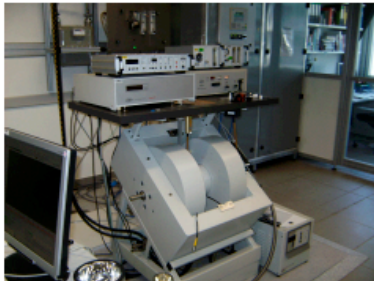


# EPR-spektroskopische Untersuchung von Zeolithen und Spin-Sonden

Während meines zweieinhalbwöchigen Auslandspraktikums an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich bekam ich die Möglichkeit, im Arbeitskreis von Prof. Gunnar Jeschke die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie in der Theorie und anhand einiger Anwendungen vor allem auch in der Praxis kennenzulernen. Dabei untersuchte ich unter anderem Zeolith- und Spin-Sonden-Proben anderer Wissenschaftler EPR-spektroskopisch.



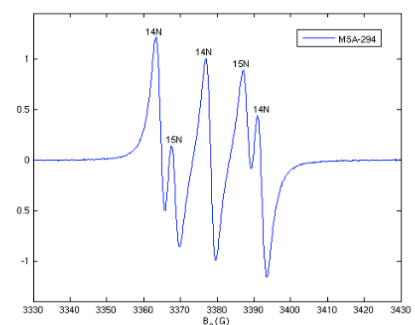
Zeolithe sind negativ geladene Alumosilikatgerüste, die zum Ladungsausgleich an ihrer Oberfläche Kationen anlagern. Durch gezielten Austausch dieser Kationen gegen Übergangsmetallionen kann man katalytische Zentren schaffen, die in diesem Fall beispielsweise zur selektiven Reduktion von Stickstoffoxiden in Dieselabgasen dienen sollen.

Bei einer pulverförmigen Zeolithprobe sollten sich nach Absicht des Synthetisierers auf der Oberfläche dimere Kupfer(II)ionen befinden. Meine Aufgabe war es nun, herauszufinden ob dies wirklich der Fall war. Bereits auf den ersten Blick ähnelte das EPR-Spektrum der Probe allerdings eher einem Zeolithen mit isolierten Cu-Ionen. Diesen Verdacht konnte ich anschließend durch Berechnung der für den Bindungszustand charakteristischen g-Werte aus dem Spektrum auch bestätigen. Bei einer zweiten Probe sollten sich Eisen(III)ionen zwischen die Cu-Ionen geschoben haben und so eine Bildung von Dimeren verhindern. Die Cu-Signale waren bei dieser Probe stark von den Fe-Signalen überlagert, weshalb die g-Werte nicht so leicht bestimmt werden konnten. Die Subtraktion des Spektrums mit dem der (eisenfreien) ersten Probe ergab jedoch das Spektrum einer Vergleichsprobe mit isolierten Fe-Ionen. Daraus konnte man schliessen, dass auch in dieser Probe (wie in der ersten) isolierte Cu-Ionen enthalten waren, aber auch, dass die Fe-Ionen ebenfalls isoliert waren und sie sich also nicht wie beabsichtigt zwischen die Cu-Ionen geschoben hatten.

In meinem zweiten "Projekt" untersuchte ich Spin-Sonden-Proben eines deutschen Doktoranden. Spin-Sonden sind stabile freie Radikale, die z.B. an Proteine oder Nukleotide andockt werden können, um durch Abstandsmessungen zwischen zwei Sonden beispielsweise die räumliche Struktur eines Proteins oder einer DNA-Sequenz zu erforschen.

Zunächst untersuchte ich Zwischenprodukte der Synthese von Nitroxyl-Spin-Sonden, bei denen die Konzentration der Radikale ermittelt werden sollte, um sicherzugehen, dass sich der Nitroxyl-Rest während der Reaktionen nicht veränderte. Dazu war in den Proben außerdem noch ein  $^{15}\text{N}$ -markiertes Nitroxyl-Radikal bekannter Konzentration enthalten. Wenn man das Spektrum zweifach integriert, sind die Integrale der Signale der Anzahl ungepaarter Elektronen proportional und da man eine Stoffkonzentration bereits kennt, kann man so die unbekannte berechnen.

Bei einer weiteren Probe sollte die thermische Stabilität ermittelt werden. Bei den Messungen wurde die Probe dazu in einem Stickstoffstrom erwärmt. Ich erhöhte die Temperatur schrittweise um 10 K, wobei ich bei jeder Temperatur zwei Messungen im Abstand von fünf Minuten aufnahm, bis die Intensität des zweiten Spektrums im Vergleich zum ersten deutlich abnahm, was das Zeichen für die Zersetzung des Radikals war. Ich hatte es mit einer recht stabilen Spin-Sonde zu tun, die Temperaturen von 513 K aushielt bevor sie sich deutlich zersetzte.



Alles in allem hat mir das Praktikum viel Spaß gemacht. Ich habe während der zweieinhalb Wochen viel dazugelernt und konnte die ETH sowie Zürich und Umgebung ein wenig kennenlernen. Dafür möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mir bei Problemen halfen und mir gerne von ihren Arbeiten und Studienerfahrungen berichteten, und vor allem bei Gunnar Jeschke, der sich viel Zeit für meine Betreuung nahm und mir bei jeglichen Fragen gerne weiterhalf, ganz herzlich bedanken! Auch dem Förderverein Chemieolympiade, allen voran Karin Kiewisch, die mir das Praktikum vermittelte und alles Nötige organisierte, sage ich hiermit noch einmal herzlich Danke!

Sandra Ahnen