

Magnetfeldeffekte in Chemie und Biologie

Warum Magnetfelder chemische und biochemische Systeme beeinflussen können

Ohne ein Nachweisinstrument wie einen Kompaß kann man Magnetfelder selbst in der Umgebung starker Elektromagneten nicht wahrnehmen. Diese große Unempfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern ist jedoch in der belebten Natur nicht allgemeingültig. Zahlreiche Bakterien, Insekten, Vögel zeigen eine Empfindlichkeit gegenüber dem Erdmagnetismus. Jüngste Forschungsvorhaben beschäftigen sich darum mit der Frage, wo im Organismus und auf welche Art magnetische Kräfte eine biologische Wirkung ausüben.

Die naheliegendste Erklärung wäre, daß in biologischen Zellen mikroskopische Magnete existieren, die durch äußere Magnetfelder orientiert werden. In der Tat hat man derartige Magneten in der Form mikroskopischer Magnetitkristalle in vielen biologischen Zellen nachgewiesen. Die Zellen bestimmter Bakterienarten werden durch Magnetitkristalle im Erdfeld wie Kompaßnadeln gedreht und besitzen damit eine Orientierungsfähigkeit. Interessant dabei ist, daß magnetempfindliche Bakterien der Neigung der magnetischen Kräfte des Erdfeldes zum Erdboden hin folgen und nicht der Nord-Süd-Richtung. Es erscheint fraglich, ob auch höhere Lebewesen, die einen magnetischen Sinn besitzen, Magnetitkristalle wie Kompaßnadeln verwenden. Bisher ist nämlich kein vernünftiger physiologischer Mechanismus für ein „Ablesen“ der Magnetitorientierung bekannt.

Unabhängig von den Bemühungen um die Klärung dieser Frage hat die chemische und biologische Grundlagenforschung in den vergangenen Jahren Effekte schwacher magnetischer Kräfte



Prof. Dr. Klaus Schulten lehrt Theoretische Physik am Physik-Department der Technischen Universität München.

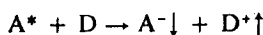


Prof. Dr. Albert Weller ist wissenschaftliches Mitglied und Direktor am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Die Autoren beschäftigten sich gemeinsam mit diesen Problemen in den Jahren 1975 bis 1980 in Göttingen.

nachgewiesen. Diese Untersuchungen führten zu neuen Methoden der Beobachtung chemischer und biologischer Prozesse, zu neuen technischen Anwendungen und lieferten erste Hinweise auf die Ursache von magnetischen Empfindungen bei höheren Lebewesen.

Erste Beobachtung eines Magnetfeldeffektes

Die Beobachtung eines Magnetfeldeffektes im Reagenzglas gelang zum ersten Mal bei einer lichtinduzierten Elektronenübertragungsreaktion am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Eine solche Reaktion zwischen zwei Molekülen, einem Elektronendonator D und einem Elektronenakzeptor A, ist in *Bild 1* dargestellt. Die gewählten Moleküle erwerben durch Anregung mit einem Lichtblitz die zur Elektronenübertragung von D auf A notwendige Energie. Die lichtinduzierte Elektronenübertragung wird symbolisch durch die Reaktionsgleichung



beschrieben. Dabei stellt A^* ein lichtangeregtes Molekül A dar. $A^{-\downarrow}$ und $D^{+\uparrow}$ bezeichnen die nach der Elektronenübertragung elektrisch geladenen Moleküle. Die Pfeile weisen darauf hin, daß die erhaltenen Moleküle ein magnetisches Moment besitzen.

In chemisch stabilen Molekülen treten Elektronen im allgemeinen stets paarweise auf, z. B. in den chemischen Bindungen. Dabei sind die Spins (magnetische Momente) der Elektronen paarweise entgegengesetzt orientiert. Für jedes einzelne Molekül ist dann die Gesamtsumme der magnetischen Momente Null. Es ist aber durch Zuführung von Energie von außen möglich, in einem der Moleküle, z. B. in A, einen Elektronenspin relativ zu seinem Spinpartner aus der entgegengesetzten Orientierung in eine gleichgerichtete Orientierung zu drehen. Man bezeichnet derartige Molekülzustände als Tripletzustände, weil es drei energetisch gleichwertige Anregungen dieser Art gibt.

Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Elektronen, bei denen notwendigerweise ein Elektron ungepaart ist, werden wegen ihrer ausgeprägten Fähigkeit, chemische Bindungen mit einem spinmäßig entgegengesetzt orientierten Elektron einzugehen, in der Chemie als Radikale bezeichnet. Die aus der Elektronenübertragung entstandenen elektrisch geladenen Moleküle $A^{-\downarrow}$ und $D^{+\uparrow}$ sind von dieser Art. Das magnetische Gesamtmoment ihrer Elektronen verschwindet nicht, sondern spielt bei der magnetischen Beeinflussung des Reaktionssystems (*Bild 1*) die entscheidende Rolle.

Die Orientierung der magnetischen Momente wird durch einen Lichtblitz und durch die nachfolgende Übertragung eines Elektrons nicht verändert. Darum bleibt also unmittelbar nach dem Lichtblitz die Gesamtsumme der magnetischen Momente von $A^{-\downarrow}$ und $D^{+\uparrow}$ Null. Das Reaktionssystem in *Bild 1* führt nach einer kurzen Zeitspanne zur Rückübertragung des Elektrons. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

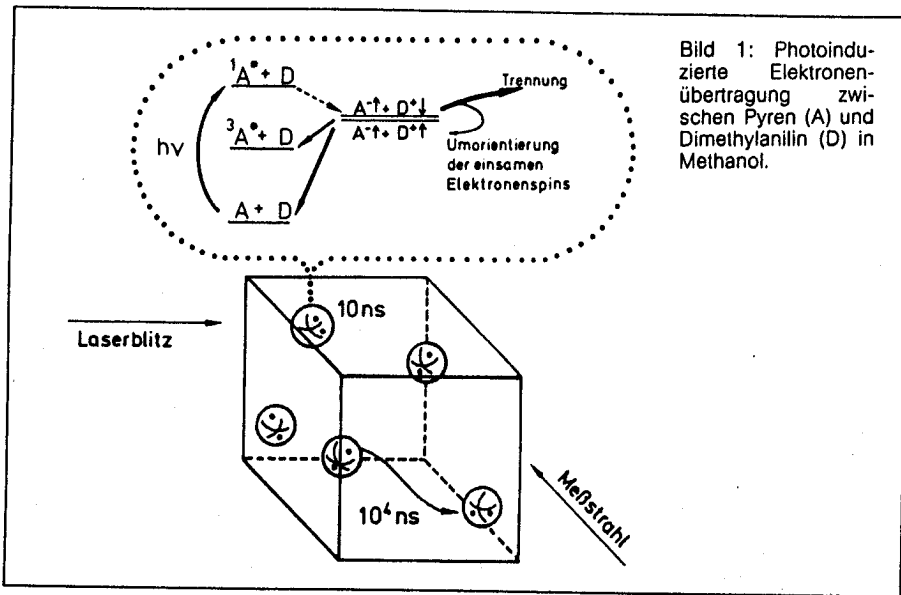


Bild 1: Photoinduzierte Elektronenübertragung zwischen Pyren (A) und Dimethylanilin (D) in Methanol.

schen Momente der beiden ungepaarten Elektronenspins führen damit infolge der Hyperfeinwechselwirkung eine gleichförmige, durch thermische Stöße nicht beeinflusste Drehbewegung aus.

Wenn der Experimentator ein äußeres Magnetfeld B anlegt, übt dieses Feld eine Kraft auf die Elektronenspins aus (Zeeman-Wechselwirkung). Eine Änderung der Stärke des äußeren Magnetfeldes B sollte die Umorientierung der Elektronenspins und damit die Bildung von Tripletprodukten $^3A^*$ beeinflussen. Die Beobachtung eines solchen Effektes ist in *Bild 2* dargestellt: Die beobachtete Konzentration von Tripletprodukten verringert sich um ungefähr 15 Prozent bei Anlegen eines Magnetfeldes von etwa 100 Gauß. Der Magnetfeldeffekt in *Bild 2* hat zu einer Reihe von Anwendungen geführt. So läßt sich die beteiligte Drehung der Elektronenspins als „innere Uhr“ einsetzen, die die Dynamik von Reaktionen zwischen zwei Radikalen auszumessen gestattet. Die Erzeugung von Tripletprodukten ist etwa bei der in *Bild 1* dargestellten Reaktion um so wahrscheinlicher, je langsamer die Rückübertragung der Elektronen erfolgt. Aus den Beobachtungen läßt sich abschätzen, daß etwa 0,00001 ms zwischen Elektronenhin- und -rückübertragung vergehen müssen, um die beobachtete Konzentration von Tripletprodukten zu erklären.

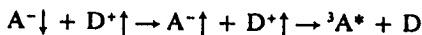
Allgemein zeigt sich, daß man durch die Beobachtung des geschilderten Magnetfeldeffektes detaillierte Information über die Dynamik von chemischen Reaktionen zwischen zwei Radikalen erhalten kann.

Magnetfeldeffekte bei der Photosynthese

Lichtinduzierte Elektronenübertragungsreaktionen wie in *Bild 1* bilden auch den ersten Reaktionsschritt bei der Transformation von Sonnenlicht in biochemische Energie bei der Photosynthese und liefern damit die energetische Grundlage für alles Leben auf der Erde. Die Elektronenübertragung vollzieht sich in photosynthetischen Bakterien in einem Komplex von Proteinen und Farbstoffmolekülen, der in die Zellmembran der Bakterien eingebaut ist. Man bezeichnet diesen Komplex als Reaktionszentrum. Die biologischen Farbstoffe im Reaktionszentrum sind in einer Kette angeordnet und arbeiten wie eine physikalische Halbleitersdiode an einem p-n-Übergang. *Bild 3* stellt die Farbstoffkette des Reaktionszentrums dar.

1. Sind die magnetischen Momente von $A^-\downarrow$ und von $D^+\uparrow$ noch entgegengesetzt gerichtet, wird der Ausgangszustand $A + D$ besetzt.

2. Wenn sich aber die magnetischen Momente von $A^-\downarrow$ und $D^+\uparrow$ zeitweilig umorientiert haben, besteht die Möglichkeit, daß bei der Rückübertragung des Elektrons der oben erwähnte Tripletzustand $^3A^* + D$ erreicht wird. Dieser Zustand kann in der Tat nachgewiesen werden. Die entsprechende Elektronenübertragung wird durch die symbolische Gleichung



dargestellt.

Man kann den beschriebenen Prozeß der Bildung von Tripletmolekülen als eine chemische Reaktion auffassen. Dabei werden die Reaktionspartner von

den umgebenden thermisch bewegten Lösungsmittelmolekülen bombardiert. Diese Stöße bewirken aber während des kurzen Zeitverlaufes der Elektronenhin- und -rückübertragung nur eine kleine Störung der Orientierung der Elektronenspins von $A^-\downarrow$ und $D^+\uparrow$. Die magneti-

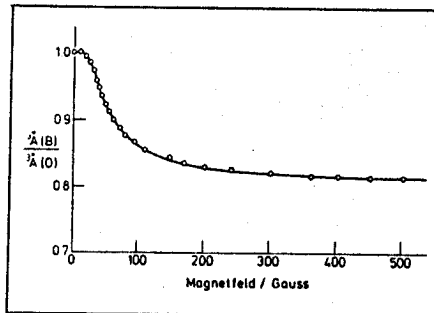


Bild 2: Beobachtung eines Magnetfeldeffektes bei der Reaktion nach Bild 1.

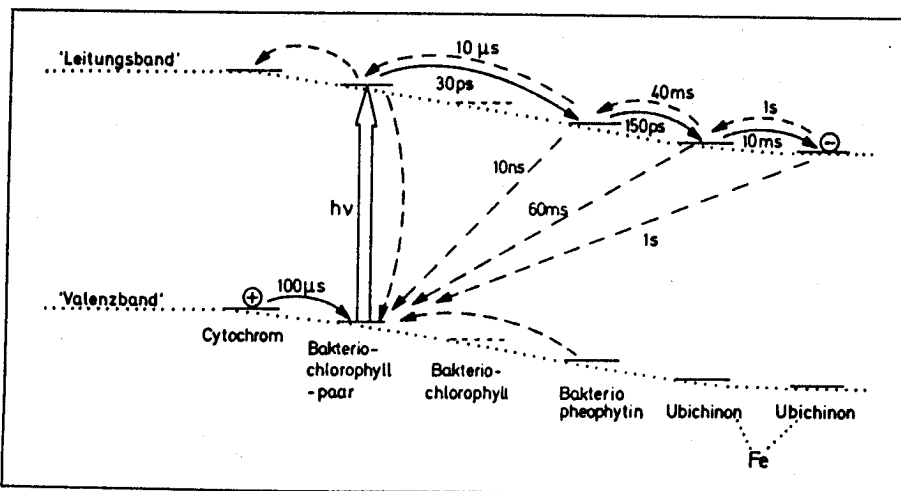


Bild 3: Das photosynthetische Reaktionszentrum als Photodiode.

Die optische Anregung erfolgt durch das Sonnenlicht in der zentralen Farbstoffgruppe, dem Paar von Bakteriochlorophyllmolekülen. Dabei wird ein Elektron energetisch von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand des Farbstoffs angehoben, wobei im besetzten Zustand ein Elektronenloch zurückbleibt. Das angeregte Elektron springt über energetisch abfallende Energiestufen in die eine Richtung des Reaktionszentrums, während das Loch von der anderen Seite her aufgefüllt wird. Insgesamt hat damit das absorbierte Sonnenlicht eine Ladungsverschiebung entlang dem Reaktionszentrum und quer über die Zellmembran hervorgerufen. Diese Ladungsverschiebung induziert ein elektrisches Membranpotential, das in nachfolgenden Prozessen die vielfältigen metabolischen Prozesse der Bakterienzelle energetisch antreibt.

Das entscheidende Merkmal der durch das photosynthetische Reaktionszentrum realisierten biologischen Photodiode ist seine hervorragende Effizienz, die darauf beruht, daß die Rückübertragung des angeregten Elektrons zum Loch in der Anfangsphase der Ladungstrennung verhindert wird. Zur Untersuchung des primären Reaktionsschrittes kann man im Reaktionszentrum elektrochemisch den Weg des Elektrons zum Ubichinon blockieren und damit eine Rückkehr vom Pheophytin zum Chlorophyllpaar erzwingen.

Das so modifizierte Reaktionszentrum entspricht dann genau dem „in vitro“-System in *Bild 1*, da nämlich dem Elektron bei der Rückübertragung die Rückbildung des Ausgangszustandes, aber auch die Besetzung des Triplettzustandes des Chlorophyllpaares offensteht. Im letzteren Fall muß aber der Spin des angeregten Elektrons umorientiert werden.

Spektroskopische Beobachtungen des Triplettzustandes von Chlorophyll ergaben erwartungsgemäß einen deutlichen Magnetfeldeinfluß. *Bild 4* zeigt eine entsprechende Beobachtung, die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches „Primärprozesse der bakteriellen Photosynthese“ an der Technischen Universität München im Labor von Frau Prof. M. Michel-Beyerle durchgeführt worden ist. Die Beobachtungen haben gezeigt, daß die Magnetfeldabhängigkeit empfindlich von den strukturellen Eigenschaften des Reaktionszentrums abhängt. Der Magnetfeldeffekt spiegelt verschiedene schwache, für die Funktion aber entscheidende Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Reaktionszen-

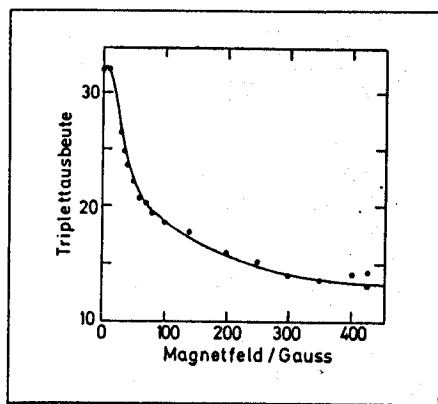


Bild 4: Beobachtung des Magnetfeldeffektes bei der bakteriellen Photosynthese.

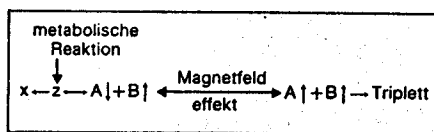


Bild 5: So könnte ein biologischer Kompaß arbeiten: Eine metabolische Reaktion liefert ein Molekül Z, das sich entweder in ein Molekül X oder in ein Radikalpaar A + B mit entgegengesetzten Elektronenspins umwandelt.

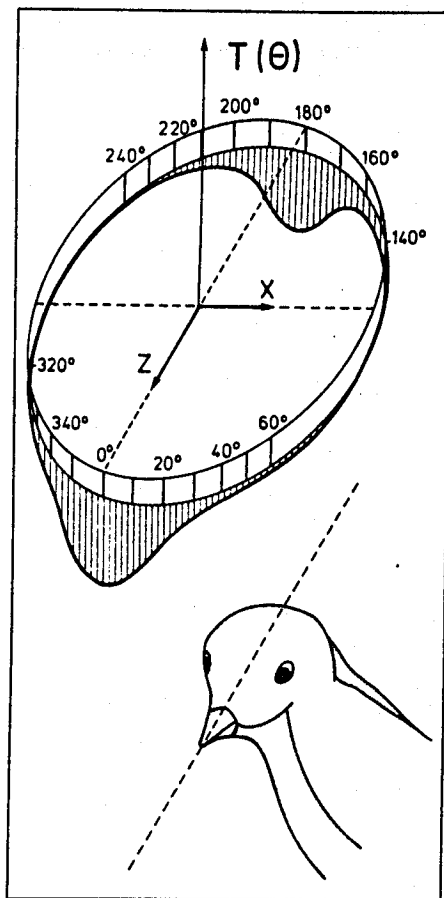


Bild 6: Der „biochemische Kompaß“, an der Winkelabhängigkeit der Konzentration von $T(\theta)$ demonstriert.

trums wider. So ergab sich die interessante Feststellung, daß das angeregte Elektron zwar schon nach 10^{-11} s am Pheophytin erscheint, aber in diesem Stadium die Austauschwechselwirkung sehr klein sein muß, d. h. der elektrische Kontakt zwischen Pheophytin und Chlorophyllpaar unterbrochen ist.

Die effektive Trennung von Elektron und Loch vollzieht sich also innerhalb von 10^{-11} s; in dieser kurzen Zeitspanne wird das Energieproblem der Natur gelöst. Bei dem beschriebenen Magnetfeldeperiment ist damit bei der Photosynthese das angeregte Elektron nicht nur Akteur, sondern kann mit seinem drehenden Spin auch als Sonde für die photosynthetische Primärreaktion eingesetzt werden.

Eine Erklärung der effizienten Funktion des Reaktionszentrums muß sich aus seiner Struktur ergeben. Dabei sollten in nächster Zukunft erheblich weitergehende Erkenntnisse möglich sein. Am Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried bei München ist es vor kurzem gelungen, einen Einkristall aus reinen Reaktionszentren zu züchten und mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode strukturmäßig zu bestimmen.

Ein biochemischer Kompaß

Elektronenübertragungsprozesse und andere Reaktionen zwischen Radikalen sind als Teilschritte der metabolischen Reaktionen biologischer Zellen weit verbreitet. Wegen ihrer Beeinflussbarkeit durch Magnetfelder können diese Reaktionen vielleicht eine Erklärung des magnetischen Sinnes höherer Lebewesen liefern. Ein „biochemischer Kompaß“ ließe sich z. B. durch ein Reaktionsschema entsprechend *Bild 5* realisieren.

Magnetische Störungen können eine Umorientierung der Elektronenspins der beiden Radikale bewirken, symbolisch dargestellt durch den Übergang $A\downarrow + B\uparrow \rightarrow A\uparrow + B\downarrow$. Radikalpaare mit auf diese Weise gleichgerichteten Elektronenspins sollten (wie bei der Reaktion in *Bild 1*) Triplettprodukte bilden.

Eine Kompaßwirkung, d. h. eine Abhängigkeit von der Richtung des magnetischen Feldes, ergibt sich deswegen, weil die Wechselwirkung der Elektronenspins mit den magnetischen Momenten der Atomkerne der beteiligten Moleküle im allgemeinen anisotrop, d. h. nicht in alle Raumrichtungen gleich, ist. Im Falle, daß die beteiligten Moleküle relativ zum Organismus fest orientiert sind, kann das biochemische Reaktionsschema, wie die Resultate einer Rechnung in

Bild 6 zeigen, wie ein Kompaß wirken. In der Tat gibt es bereits experimentelle Nachweise einer Orientierungsabhängigkeit von Magnetfeldeffekten, nämlich bei Elektronenübertragungsreaktionen an Halbleiteroberflächen.

Ein biologischer Kompaß hat die Schwierigkeit zu meistern, daß das magnetische Feld der Erde mit ungefähr 0,5 Gauß nur schwach ist im Vergleich zu den Feldern von etwa 10 Gauß, bei denen chemische Magnetfeldeffekte beobachtet worden sind. Es existieren sogar Beobachtungen, daß noch schwächere Felder einen Einfluß auf den magnetischen Orientierungssinn von Lebewesen haben können. Dieses Problem könnte in der Natur dadurch gelöst werden, daß die in biologischen Zellen weit verbreiteten Magnetitkristalle sich im Erdfeld orientieren und dann ihr eigenes Feld, das über kleine Abstände erheblich stärker als das Erdfeld ist, dem biochemischen Kompaß mitteilen.

Die Orientierungsabhängigkeit des biochemischen Kompaß in *Bild 6* zeigt, daß der Magnetfeldeffekt eine Nord-Süd-Symmetrie besitzt. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus ist also nur die Nord-Süd-Achse feststellbar, nicht aber die Richtung nach Süden oder nach Norden. Diese Unbestimmtheit existiert auch im biologischen Kompaß von Vögeln, die nur mit der Zunahme zusätzlicher Information, nämlich der Neigung (Inklination) des Erdfeldes nach Norden, eine Entscheidung zwischen Nord- und Südrichtung treffen.

Wesentliche Fortschritte zum Verständnis des magnetischen Orientierungssinnes können wohl nur durch eine Aufklärung der Lokalisation dieses Sinnes erzielt werden. In dieser Hinsicht hat man in den letzten Jahren wichtige Hinweise gefunden. Elektrophysiologische Untersuchungen am Zoologischen Institut der Universität Frankfurt und biochemische Untersuchungen an der Augenklinik der Universität Münster deuten darauf hin, daß magnetische Empfindungen in den beiden lichtempfindlichen Regionen des Gehirns, dem Augenhintergrund (Retina) und der Zirbeldrüse (Pinealorgan) angesiedelt sind. Die Zirbeldrüse, auch bekannt als „drittes Auge“, ist ein Hirnorgan, das bei niederen Lebewesen hinter einer lichtdurchlässigen Schädelöffnung liegt. Diese Lokalisation weist auf eine mögliche Beteiligung von Licht bei magnetischen Empfindungen hin. Das in der Zirbeldrüse ausgeschüttete Hormon Melatonin reguliert unter anderem den Tag-Nacht-Rhythmus in höheren Lebewesen. Es hat

sich gezeigt, daß der letzte Syntheseschritt der körpereigenen Produktion des Hormons Melatonin durch äußere Magnetfelder beeinflussbar ist. Interessant an diesem Reaktionsschritt ist eine Radikalreaktion, bei der mit Hilfe des Enzyms Hydroxyindol-O-methyltransferase eine Methylgruppe zum Melatonin übertragen wird. Dabei kann eines der Reaktionsprodukte als Inhibitor der Melatoninbildung wirken. Eine Inhibition ist besonders ausgeprägt bei Lichtbestrahlung des Augenhintergrundes und zeigt eine zusätzliche Empfindlichkeit bei 0,5 Gauß, d. h. der Stärke des Erdfeldes.

Die Beobachtung und Erklärung von magnetfeldabhängigen Reaktionen zwischen Radikalen hat auch eine technisch interessante Anwendung gefunden, nämlich eine photochemische Methode zur hocheffizienten Trennung von Isotopen. Die Umorientierung von Elektronenspins in Radikalen und damit die Bildung von Triplettprodukten bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird allein durch die magnetischen Momente der Atomkerne der beteiligten radikalischen Moleküle bewirkt. Wenn man die Atome dieser Moleküle durch Isotope, d. h. chemisch gleiche Atome mit unterschiedlichem Atomgewicht, ersetzt, ändern sich die magnetischen Momente der entsprechenden Atomkerne und damit die Ausbeute an Triplettprodukten. In der großen Zahl von Molekülen eines Reaktionsgemisches liegen bereits verschiedene Isotope vor, so daß die Produkte einer Radikalreaktion diejenigen Isotopen angereichert enthalten sollten, die die für den Reaktionsablauf günstigsten Isotope besitzen.

Für organische Substanzen mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C im Kerngerüst und damit sehr großem effektivem magnetischen Moment ist die Geschwindigkeit der Spinoorientierung erheblich größer als für die gleichen Substanzen mit dem gewöhnlichen Isotop ^{12}C und verschwindendem magnetischen Moment. In der Tat wurde eine Anreicherung des ^{13}C -Isotops von 1000 Prozent gefunden und dabei ein ausgeprägter Magnetfeldeffekt nachgewiesen. Das angewandte Prinzip läßt sich auch auf andere Isotope, z. B. das Uranisotop ^{235}U , ausdehnen, wenn geeignete chemische Reaktionen erschlossen werden können.

Prof. Dr. K. Schulten, Technische Universität München, Physik-Department, James-Frank-Straße, 8046 Garching, Tel. 0 89-32 09 23 68.

Prof. Dr. A. Weller, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Postfach 28 41, 3400 Göttingen, Tel. 05 51-20 12 61.