

**CIDNP-Untersuchungen an photoinduzierten
Radikalpaar-Reaktionen mit Feldzyklisierung im
Magnetfeldbereich von 0 bis 7 Tesla**

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation
November 2000

vorgelegt von
Stefan Grosse
aus Berlin

1.Gutachter: Prof. Dr. Hans-Martin Vieth

2.Gutachter: Prof. Dr. Klaus Möbius

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemein	1
1.2	Gliederung	4
2	Theoretische Grundlagen zur CIDNP	7
2.1	Einführung	7
2.2	Der Radikalpaar-Mechanismus	9
2.2.1	Intersystem-Crossing ω_{ISC}	12
2.2.2	Die Stochastische-Liouville-Gleichung	15
2.3	Die CIDNP-Bildung	18
2.3.1	Der ST_0 -Mechanismus	19
2.3.2	Der ST_{\pm} -Mechanismus	25
2.3.3	Der Nullfeld-Mechanismus ($B_{pol} < a$)	28
2.3.4	Die Magnetfeldabhängigkeit des CIDNP-Effektes	32
2.4	Abhängigkeit des ST_{\pm} -Level-Crossing-Mechanismus	33
2.4.1	Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit	33
2.4.2	Die Austauschwechselwirkung J	35
2.4.3	Verschiedene Mechanismen der Austauschwechselwirkung	38
2.5	Das Wechselspiel von Spin- und Moleküldynamik	39
2.5.1	Starre Systeme	40
2.5.2	Bewegliche Systeme	41
2.6	Bestimmung nicht-thermischer Populationen	48
3	Das neue Feldzyklisierungs-Spektrometer	51
3.1	Anforderungen	54
3.2	Das alte Spektrometer	56
3.3	Realisation des neuen Spektrometers	57

3.3.1	Das Antriebskonzept - der Schrittmotor	58
3.3.2	Die Probenköpfe für die Flüssigkeits-NMR	60
3.3.3	Die Magnetfelder	68
3.4	Der Ablauf der Experimente	70
3.4.1	Adiabatischer Probentransfer	72
3.5	Erste NMR-Spektren mit und ohne Transfer	73
3.6	Die Feldstabilisierung	75
3.7	Einfluss des Gradienten	79
3.8	TR-CIDNP	81
3.9	T_1 -Relaxationszeitmessungen	82
3.10	Stimulierte Kernspinpolarisation (SNP)	84
3.11	Fazit	85
4	Intramolekulare ET-Systeme	87
4.1	Die Systeme	88
4.2	Vorarbeiten	90
4.3	FD-CIDNP-Messungen	93
4.3.1	Probenpräparation	93
4.3.2	DMN[12]DCV	94
4.3.3	DMN[10]DCV	97
4.3.4	DMN[8]DCV	99
4.4	Qualitative Diskussion der Polarisierungseffekte	99
4.4.1	DMN[12]DCV	99
4.4.2	DMN[10]DCV	101
4.5	Quantitative Auswertung der Feldabhängigkeiten	102
4.6	Temperaturabhängige Messungen	110
4.7	Fazit	112
5	Aminosäure-Farbstoff Radikalpaare	113
5.1	pH-Wert und degenerate-exchange	115
5.2	Die Systeme	117
5.3	Histidin	117
5.3.1	Probenpräparation	118
5.3.2	NMR-Spektren	120
5.3.3	TR-CIDNP	122
5.3.4	FD-CIDNP-Ergebnisse	124
5.3.5	Nutations-Messungen	130
5.3.6	Quantitative Analyse der Feldabhängigkeiten	134

5.4	Tyrosin	140
5.4.1	Das System - Reaktionsschema	140
5.4.2	FD-CIDNP-Ergebnisse	141
5.4.3	Nutationen bei $B_{pol} = 0$ mT	146
5.5	Tryptophan	149
5.5.1	Das System - Reaktionsschema	149
5.5.2	FD-CIDNP-Ergebnisse	150
5.6	Zusammenfassung	153
6	CIDNP an Zykloketonen	157
6.1	Die Systeme	158
6.1.1	Lichtzyklus Norrish-Typ-I	158
6.1.2	Lichtzyklus Norrish-Typ-II	159
6.1.3	Proben	160
6.2	FD-CIDNP-Ergebnisse	161
6.2.1	Exemplarische Auswertung des Ketons C_9	161
6.2.2	FD-CIDNP aller Ketone	164
6.3	^{13}C -CIDNP-Messungen am Keton C_{10}	166
6.3.1	^{13}C -NMR-Spektren	166
6.3.2	^{13}C -CIDNP an C_{10}	167
6.4	Quantitative Auswertung der Feldabhängigkeiten	167
7	Zusammenfassung	173
7.1	Apparativ	173
7.2	Messungen	174
A	Abkürzungen	179
B	Nullfeld	181
B.1	Basis-Funktionen	181
B.2	Spin-Operatoren	182
B.2.1	Elektronenspin-Operatoren	182
B.2.2	Kernspin-Operatoren	182
B.3	Matrix-Elemente der Hyperfeinkopplung	184
B.3.1	Außerdiagonale Matrix-Elemente	184
B.3.2	Diagonale Matrixelemente	185
B.4	Zusammenfassung	186
	Publikationen	187

Danksagung

205

Abbildungsverzeichnis

2.1	CIDNP-Schema	8
2.2	Allgemeines Reaktionsschema	9
2.3	Elektronen-Energieniveaus	18
2.4	ST_0 -Oszillationen	20
2.5	Kinetik-Schema zum ST_0 -Mechanismus	21
2.6	Zeitentwicklung des ST_0 -Mechanismus	23
2.7	CIDNP-Hochfeld-Multipletteffekt.	24
2.8	ST_{\pm} -Mechanismus	28
2.9	Theoretische CIDNP-Feldabhängigkeit	29
2.10	Nullfeldpolarisation	30
2.11	Übersicht der RP-Systeme	40
3.1	Neues FZ-Spektrometer	59
3.2	Schrittmotor-Probenkopfeinheit	60
3.3	Der 1H -NMR-Probenkopf	66
3.4	Der $^{13}C^{15}N$ -NMR-Probenkopf	67
3.5	Anordnung der Magnete	69
3.6	Streufeld des Kryomagneten	70
3.7	Ablauf der CIDNP-Experimente	71
3.8	1H -NMR-Spektrum von Aceton	74
3.9	NMR-Spektren nach Transfer	75
3.10	NMR-Linienposition nach Transfer	76
3.11	Gemessenes und simuliertes 1H -NMR-Spektrum	77
3.12	Belichtung der Probe	80
3.13	Einfluss des Gradienten	81
3.14	TR-CIDNP	82
4.1	Elektronentransfer-Systeme	89
4.2	Kinetik-Schema des ET-Systems	90
4.3	TR-CIDNP-Spektren	93

4.4	FD-CIDNP-Spektren des Donators bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol}	95
4.5	CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[12]DCV in Benzol	96
4.6	CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[12]DCV in versch. Lösungsmitteln	96
4.7	CIDNP-Spektrum von DMN[10]DCV in Benzol	97
4.8	CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[10]DCV in versch. Lösungsmitteln	98
4.9	CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[12]DCV und DMN[10]DCV in Benzol	99
4.10	Simulierte CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[12]DCV	103
4.11	Simulierte CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[10]DCV	104
4.12	Abstandsabhängigkeit von J	106
4.13	Marcus-Kurve	107
4.14	Simulierte TR-CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[12]DCV	108
4.15	Simulierte TR-CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[10]DCV	109
4.16	Temperaturabhängige CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[10]DCV in Toluol	109
5.1	CIDNP-aktive Aminosäuren	116
5.2	CIDNP-Signalzerfall	119
5.3	^1H -NMR-Spektrum von Histidin	120
5.4	Zuordnung der NMR-Übergänge	122
5.5	TR-CIDNP-Spektrum von Histidin	123
5.6	Zeitverlauf des TR-CIDNP-Signals von Histidin	124
5.7	Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit von Histidin	125
5.8	FD-CIDNP-Spektren von Histidin bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol}	126
5.9	CIDNP-Feldabhängigkeit der β -Protonen des Histidin	127
5.10	CIDNP-Feldabhängigkeit der $H2$ - $H4$ -Protonen des Histidin	129
5.11	Nutation der β -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT	131
5.12	Population der β -Energieniveaus bei $B_{pol} = 0$ mT	132
5.13	Population der $H2$ - $H4$ -Energieniveaus bei $B_{pol} = 0$ mT	133
5.14	Nutation der $H2$ - $H4$ -Protonen bei $B_{pol} = 50$ mT	133
5.15	Population der $H2$ - $H4$ -Energieniveaus bei $B_{pol} = 50$ mT	134
5.16	Hyperfeinkopplungen von Histidin und Dipyridyl	135
5.17	Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit mit Simulation	136
5.18	Netto-CIDNP-Polarisation im Niederfeld	138

5.19	CIDNP-Spektren von Tyrosin bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol}	142
5.20	Hyperfeinkopplungen von Tyrosin und Dipyridyl	143
5.21	Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit von Tyrosin	144
5.22	CIDNP-Feldabhängigkeit der β -Protonen	145
5.23	CIDNP-Feldabhängigkeit der $H2, 6$ - und $H3, 5$ -Protonen	145
5.24	Nutation der β -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT	147
5.25	Nutation der $H2, 6$ - und $H3, 5$ -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT	147
5.26	Populationen der $H2, 6$ - und $H3, 5$ -Energieniveaus bei $B_{pol} = 0$ mT	148
5.27	CIDNP-Spektren von Tryptophan bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol}	151
5.28	Niederfeld-CIDNP-Feldabhängigkeit von Tryptophan	152
5.29	Hochfeld-CIDNP-Feldabhängigkeit von Tryptophan	153
5.30	CIDNP-Feldabhängigkeit der β -Protonen	154
6.1	Reaktionsschema der Zykloketone	160
6.2	CIDNP-Spektren des Ketons C_9 bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol}	162
6.3	CIDNP-Feldabhängigkeit von C_9 im Niederfeld	163
6.4	CIDNP-Feldabhängigkeit von C_9 im Hochfeld	163
6.5	Schema zur J -Abhängigkeit und Moleküldynamik	164
6.6	Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit der Ketone C_7 bis C_{12}	166
6.7	^{13}C -NMR-Spektren von C_{10}	168
6.8	^{13}C -CIDNP-Spektren von C_{10}	169
6.9	^{13}C -CIDNP-Feldabhängigkeit von C_{10}	169

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Allgemein

Radikale besitzen aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Schlüsselfunktion im Ablauf und der Steuerung vieler chemischer Reaktionen. Insbesondere Radikalpaare treten bei einer Vielzahl chemischer Elementarprozesse als transiente Zustände auf. Der thermisch, elektrisch oder photochemisch erzeugte Radikalpaar-Zustand ist in der Regel durch das Vorliegen zweier ungepaarter Elektronen charakterisiert. In dieser Arbeit werden ausschließlich photochemisch erzeugte Radikalpaar-Zustände mit der Methode der *Chemisch Induzierten Dynamischen Kernspinpolarisation* (kurz: *CIDNP* oder Photo-CIDNP) untersucht, deren Observable eine nicht-thermisch erzeugte Kernspinpolarisation ist.

Einige Beispiele von Reaktionen, in deren Ablauf transiente Radikalpaar-Zustände auftreten und eine wichtige Funktionen besitzen, seien nachfolgend genannt:

- Im technischen Bereich sind u. a. Polymerisationsreaktionen von Interesse, die durch Lichtbestrahlung gestartet werden. Bei Reaktionen dieser Art handelt es sich zumeist um eine Radikalpaar-Bildung nach Bindungsbruch-Reaktionen von (ungesättigten) Kohlenwasserstoffen durch UV-Belichtung, in deren Verlauf sich z. B. Halogene an die Kohlenstoffe anlagern (Additions- oder Substitutionsreaktionen) oder bei denen gleichartige Radikale miteinander reagieren (Polymerisationsreaktionen). Das Aushärten von Klebern oder Kunststoff-Zahnfüllungen unter UV-Bestrahlung dürfte für diese Gruppe von Beispielen von größerer Bekanntheit sein.
- Auch im medizinischen Bereich gibt es für das Auftreten von transienten Radikal-Zuständen bekannte Beispiele. Dabei handelt es sich z. B. um durch

UV-Licht angetriebene Radikalpaar-Bildungen der zellulären Bestandteile der Haut, in deren Verlauf es durch die hochreaktiven Radikale zur Strukturänderung der die Erbinformationen tragenden DNA kommen kann. Gelingt es der Zelle nicht, diese zellulären Defekte zu reparieren, kann es zur Ausbildung von Karzinomen in den oberen Hautschichten kommen (Hautkrebs-Bildung).

- Eine zentrale Rolle spielen transiente Radikalpaare auch in der bakteriellen und pflanzlichen Photosynthese, bei der nach Lichtanregung mit hoher Effizienz ein Elektron durch das innere Reaktionszentrum der Zelle transferiert wird, so dass schlussendlich durch Reduktions- und Oxidationsprozesse die Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird.

Die eben genannten Beispiele sollen nur einen ersten Eindruck über die Vielfalt an Reaktionstypen und über die Relevanz des Studiums radikalischer Zustände vermitteln. Von wissenschaftlichem Interesse ist es, den Ablauf der Reaktionen zu verstehen und davon profitierend, ihn steuern oder gegebenenfalls nachbilden zu können. Eine typische Vorgehensweise ist es, die vielen komplexen Radikalpaar-Reaktionen zugrunde liegenden Prinzipien an einfachen Reaktionssystemen zu studieren. Da nicht nur die reinen elektronischen Übergänge für die Bildung und Rekombination der transienten Radikalpaar-Zustände eine Rolle spielen, sondern auch die Symmetrie der Spin-Wellenfunktion (trotz geringer energetischer Beiträge) oftmals nicht zu vernachlässigen ist, bieten sich auch Methoden der magnetischen Resonanz zum Studium von Radikalpaar-Reaktionen an. Eine Übersicht über die wichtigsten Observationsmethoden von Radikalpaar-Zuständen findet sich in [1, 2]. Während mit Hilfe optischer Methoden (z. B. Absorptions- oder Fluoreszenz-Spektroskopie) nur unterschiedliche elektronische Anregungszustände untersucht werden können, lässt sich mittels Elektronenspin-Resonanz (ESR) auch direkt der paramagnetische Radikalpaar-Zustand während seiner Lebensdauer detektieren. Eine weitere magnetische Resonanz-Technik stellt die magnetische Kernspinresonanz, kurz NMR, in Form der hier verwendeten CIDNP-Methode dar. Bei dieser wird die während der Lebensdauer des Radikalpaar-Zustandes durch Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufene Änderung der Kernspinpopulation nach dem Zerfall des Radikalpaar-Zustandes im diamagnetischen Grundzustand detektiert. Da erst nach dem Zerfall der paramagnetischen Spezies detektiert wird, können noch verhältnismäßig lange (nur begrenzt durch die Relaxationszeit der Kernspins) die Auswirkungen auf das Kernspin-System verfolgt werden. Obwohl die NMR eine vergleichsweise langsame Detektionsmethode darstellt, ist es aufgrund der indirekten Observation trotzdem möglich, auch

Vorgänge, die auf kürzerer Zeitskala ablaufen, zu beobachten. Die Lebensdauer des Radikalpaar-Zustandes darf insgesamt jedoch nicht deutlich kürzer als die durch die Hyperfeinkopplung gegebene Wechselwirkung der Kern- mit den Elektronenspins sein. Es lassen sich dann auch solche Systeme untersuchen, deren Konzentration an paramagnetischen Spezies für eine ESR-Detektion nicht ausreicht. Neben der langlebigen „Speicherung“ des Radikalpaar-Zustandes in Form der nicht-thermischen, hier als dynamisch bezeichneten Kernspinpolarisation, liegt eine weitere Stärke in der großen Strukturinformation, die der NMR-Nachweis ermöglicht.

So hat sich die NMR im Verlauf der letzten Jahrzehnte als eine der Standardtechniken zur molekularen Strukturaufklärung etabliert. Sie kann aber ebenso zur Untersuchung dynamischer Prozesse dienen [3]. Der Vorteil der Methode liegt in ihrem hohen Informationsgehalt, da - stark vereinfacht ausgedrückt - die einzelnen Linien eines NMR-Spektrums einzelnen Kerngruppen innerhalb eines Moleküls zugeordnet werden können, so lange die entsprechenden Kerne einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen. Jeder Kern einer Spinsorte trägt gleichberechtigt, in Relation zur Häufigkeit seines Auftretens, zu einem NMR-Spektrum bei. Insbesondere bei komplexen (biologischen) Molekülen mit vielen zum NMR-Spektrum beitragenden Kernpositionen kann das zu einer Überlagerung verschiedener Anteile im NMR-Spektrum führen, was oftmals eine Auswertung und Zuordnung erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht. Der methodisch bedingte Schwachpunkt der NMR ist ihre geringe Sensitivität, da im Magnetfeld einerseits kleine thermische Populationsdifferenzen vorliegen und andererseits im Nachweis geringe energetische Differenzen abgefragt werden. Diese normierten Populationsdifferenzen werden vereinfachend als Kernspinpolarisation bezeichnet und lassen sich aus der Boltzmann-Verteilung bestimmen. So wird für eine thermische Polarisation bei Raumtemperatur selbst für Protonen nur eine Polarisation von 10^{-5} bei einem Magnetfeld von $B_0 = 7$ T erreicht. Aus diesen Gründen fällt die Kernspinpolarisation entsprechend schwach aus, so dass für die Aufnahme eines NMR-Spektrums viele gleichartige Moleküle ($> 10^{15}$) benötigt werden.

Eine dagegen von der thermischen Polarisation vollkommen unabhängige Methode der Kernspinpolarisation, die die eben erwähnten Nachteile der geringen thermischen Polarisation und der Überlagerung vieler Linien im NMR-Spektrum vermeiden kann, ist die bereits erwähnte CIDNP. Die auf diese Weise erzeugte Kernspinpolarisation ist einerseits selektiv auf diejenigen Kerne beschränkt, die in der Nähe des radikalischen Elektrons sitzen und somit eine von Null verschiedene Hyperfeinwechselwirkung mit dem Elektron besitzen und andererseits ist sie

unabhängig von der thermischen Polarisierung des Systems und kann im Vergleich zu dieser auch deutlich höhere Polarisierungen hervorbringen.

1.2 Gliederung

Im Rahmen der als Radikalpaar-Theorie bezeichneten Erklärung der dynamischen Polarisationsbildung, die im folgenden **Kapitel 2** vorgestellt wird, hängen die Mechanismen, die zur Polarisierung führen, da ihnen magnetische Wechselwirkungen zugrunde liegen, stark vom äußeren Magnetfeld ab. In den letzten Jahrzehnten ist eine große Anzahl von CIDNP-Experimenten an Radikalpaar-Reaktionen durchgeführt worden, die mangels anderer apparativer Möglichkeiten bei einem fest vorgegebenen Polarisationsfeld in einem kommerziell erhältlichen NMR-Spektrometer erfolgten. Um aber die Abhängigkeit der Kernspinpolarisation vom äußeren Magnetfeld untersuchen zu können, ist es notwendig, das äußere Magnetfeld entsprechend zu variieren. Hierfür sind die üblichen NMR-Spektrometer aufgrund ihrer konstanten Magnetfelder nicht geeignet. Daher bedarf es eines speziellen NMR-Spektrometers mit einer sogenannten Feldzyklisierung, die es ermöglicht, das magnetische Polarisationsfeld bei sonst konstanten Versuchsbedingungen variabel einzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Magnetfeldabhängigkeit der CIDNP-Bildung mehrerer Klassen von Radikalpaar-Systemen untersucht und charakterisiert werden. Die ausgewählten Systeme entstammen dabei einerseits verschiedenen biophysikalisch motivierten Fragestellungen und sollen andererseits aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur die Möglichkeiten des Studiums der unterschiedlichen, in Kapitel 2 dargestellten, Polarisations-Mechanismen abdecken. Auf diese Weise soll die Leistungsfähigkeit der CIDNP-Methode in Form von feldabhängigen Messungen demonstriert werden.

Um solche feldabhängigen CIDNP-Messungen durchführen zu können, deren Ergebnisse in den Kapiteln 4 bis 6 vorgestellt werden, musste zunächst ein neues NMR-Spektrometer mit Feldzyklisierung aufgebaut werden. Die speziellen Anforderungen an eine solche Einheit und die daraus resultierende Realisation des NMR-Spektrometers mit Feldzyklisierung werden im **Kapitel 3** vorgestellt. Hierbei stehen keine technischen Details im Vordergrund, sondern es werden die notwendigen Ideen und Grundlagen zur Realisation und die mit dieser Spezialanwendung im Betrieb aufgetretenden Problematiken thematisiert.

Im **Kapitel 4** werden starr-verbrückte Elektronentransfer-Systeme unterschiedlicher Abstände untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Bi-Chromophore

gehören zu einer großen Gruppe derartiger Systeme, bei denen versucht wird, den natürlichen, hocheffizient ablaufenden Vorgang der pflanzlichen und bakteriellen Photosynthese zur Energiegewinnung aus Licht nachzubilden. Die im ladungsgetrenten Zustand auftretende Kopplung der beiden, den Radikalpaar-Zustand bildenden, Elektronen in Form der Austauschwechselwirkung J soll untersucht und in Vorzeichen und Größe bestimmt werden. Die Relevanz dieser Größe liegt in ihrem Einfluss auf den zeitlichen Ablauf (Kinetik) der Reaktion und wirkt sich damit auf die Effizienz des Elektronentransfers aus. Da mangels experimenteller Daten sowohl das Vorzeichen als auch die Größe der Austauschwechselwirkung eine bei vielen vergleichbaren Systemen relativ offene Frage darstellt, bietet die Möglichkeit, diese weitgehend direkt und modellfrei durch feldabhängige CIDNP-Messungen bestimmen zu können, eine sehr attraktive Erweiterung des Methodenspektrums an.

Im **Kapitel 5** werden Systeme untersucht, bei denen die Austauschwechselwirkung J keine Rolle spielt, da sie verschwindend klein ist. Hierbei handelt es sich um bi-molekulare Reaktionen zwischen einer Aminosäure und einem Farbstoff, die nach Lichtanregung eine Photoreaktion eingehen und einen Radikalpaar-Zustand ausbilden. Hintergrund der Messungen ist es, einerseits ein Verständnis der feldabhängigen Polarisationsbildung der Aminosäuren zu erlangen und andererseits ihre unterschiedlichen Polarisations-Charakteristiken zur selektiven Polarisation in biologischen Makromolekülen (Proteinen) auszunutzen. Da nur einige wenige Aminosäuren auf diese Weise dynamisch polarisiert werden können, erhält man eine hohe Selektivität und damit einhergehend eine verbesserte Auflösung in den NMR-Spektren bio-organischer Substanzen. Das Ziel ist es, durch das Verständnis der Polarisations-Mechanismen eine dynamische Kernspinpolarisation auch in nativer Umgebung (im Protein) beeinflussen und optimieren zu können. Dadurch lassen sich aufgrund der methodisch bedingten Selektivität in der Polarisation gezielt einzelne (polarisierbare) Aminosäuren in ihrer natürlichen Umgebung auch während dynamischer Prozesse, wie der Proteinfaltung, beobachten, die sonst aufgrund zu geringen Vorkommens oder überlagerter Kernspinpolarisation in den NMR-Spektren nicht aufzulösen sind.

Im **Kapitel 6** werden die in der Arbeitsgruppe schon früher begonnenen Studien der Photolyse von Zykloketonen und den an derartigen Reaktions-Systemen untersuchten Wechselwirkungen der molekularen Dynamik mit der Spin-Dynamik fortgesetzt. Bei diesen Systemen kann durch Variation der Länge der verbindenden Methylen-Kette der Einfluss verschiedener Abstände auf die Kopplung (Austauschwechselwirkung J) der beiden ungepaarten Elektronen im Radikalpaar-

Zustand untersucht werden. Daher stellen sie zugleich ein geeignetes Test-System für das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute NMR-Spektrometer mit mechanischer Feldzyklisierung dar. Da, wie bereits vor der Arbeit bekannt, die Magnetfeldstärke größter Kernspinpolarisation mit abnehmender Kettenlänge von einigen mT bis auf einige T zunimmt, soll hier erstmals eine systematische Untersuchung unter wohldefinierten Meßbedingungen durchgeführt werden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen zur CIDNP

2.1 Einführung

Nahezu zeitgleich, im Jahr 1967, entdeckten Fischer und Bargon [4] sowie Lawler und Ward [5] ungewöhnliche Kernspinpolarisationsmuster mit gleichzeitig auftretenden absorptiven und emissiven Signalen bei Molekülen, die unmittelbar zuvor chemische Reaktionen durchlaufen hatten. Die von ihnen gegebene Erklärung im Rahmen von Elektron-Kernspin-Kreuzrelaxationen war zwar nicht korrekt, eröffnete jedoch ein neues Gebiet der magnetischen Resonanz, bei dem die Wechselwirkung von Elektronen mit den Kernen und deren dynamische Polarisation im Vordergrund der Betrachtung steht. Schon zwei Jahre später konnten die auftretenden Polarisationsmuster im Rahmen der *Radikalpaar-Theorie* befriedigend erklärt werden, wobei wiederum zwei verschiedene Gruppen, einerseits die von Closs [6] und andererseits die von Kaptein und Oosterhoff [7], unabhängig voneinander das gleiche theoretische Modell entwickelten. Diese als Radikalpaarmodell (RPM) bekannt gewordene Beschreibung hat noch heute zur Erklärung der bei den unterschiedlichsten Experimenten auftretenden Phänomene ihre Gültigkeit. So etablierten sich im Laufe der Zeit eine Reihe von experimentellen Methoden, die entweder die Elektronenspin- oder die Kernspinpolarisation zur Observablen haben. Es lassen sich die CIDEP-, TR-CIDEP- und Endor-Methoden bei der Elektronenspinpolarisation sowie CIDNP, ONP oder SNP bei der Kernspinpolarisation benennen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es auch weitere theoretische Beschreibungen wie z. B. den Triplett-Mechanismus [8] gibt. Da diese bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systemen keine Bedeutung besitzen, wird darauf nicht weiter eingegangen.

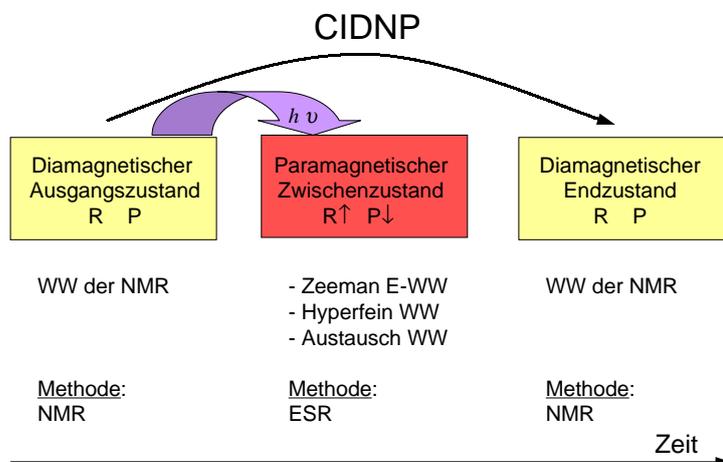


Abbildung 2.1: Schematische Übersicht der während einer Radikalpaar-Reaktion auftretenden Wechselwirkungen.

Der Ausdruck **CIDNP** bedeutet ursprünglich „Chemisch Induzierte Dynamische Kernspin Polarisation“¹, da zunächst Kernspinpolarisationen im Rahmen von chemisch erzeugten Radikalpaar-Reaktionen² damit erklärt wurden. Man versteht heute jedoch darunter eine nicht-thermisch erzeugte Kernspinpolarisation in Folge einer Radikalpaar-Reaktion, in deren Verlauf ein transienter Radikalpaar-Zustand (RP-Zustand) entsteht. Diese Reaktionen können chemisch, thermisch, optisch oder auch elektrisch initiiert sein, so dass nicht die Ursache der Erzeugung eines Radikalpaares als solche dabei eine Rolle spielt, sondern sie vielmehr nur Mittel zum Zweck ist. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen erfolgt die Bildung des transienten Radikalpaar-Zustandes jeweils durch die Einstrahlung von Licht, gefolgt von Ladungstransfer- oder Bindungsbruch-Prozessen. Nur durch die Anbindung der Kernspins an die Elektronenspins mittels Hyperfeinkopplung entsteht während des transienten Radikalpaar-Zustandes eine von der thermischen (Boltzmann-) Polarisation unabhängige Kernspinpolarisation, die sich nach dem Abbau des radikalischen Zwischenzustandes durch NMR-Methoden abfragen lässt. Während der radikalische Zwischenzustand paramagnetischer Natur ist, befindet sich das zu untersuchende System (Molekül) vor und nach dem

¹engl. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization

²Radikalpaare entstehen durch zwei nicht abgepaarte Elektronenspins in zwei verschiedenen, räumlich getrennten Orbitalen

transienten radikalischen Zwischenzustand in einem diamagnetischen Zustand, dessen Kernspinpolarisation sich während des Gesamtprozesses geändert hat. In Abbildung 2.1 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

Wie in den nächsten Abschnitten erläutert wird, kann einerseits der Ladungstransfer selbst (siehe Kapitel 4) aber auch die Wechselwirkung von Spin- und Moleküldynamik (siehe Kapitel 6) mit der CIDNP-Methode direkt studiert werden. Andererseits lässt sich die zum Teil sehr hohe Kernspinpolarisation aufgrund ihrer Stärke und Selektivität auch als solche für NMR-spektroskopische Untersuchungen ausnutzen, wenn die thermische Polarisation zu gering ist oder zu viele Kerne gleichzeitig thermisch polarisiert werden, so dass die Spektren unübersichtlich werden (siehe Kapitel 5). Da die in dieser Arbeit untersuchten Systeme unterschiedlicher Natur sind, versucht diese theoretische Beschreibung so allgemein wie nötig und so speziell wie möglich zu sein.

2.2 Der Radikalpaar-Mechanismus

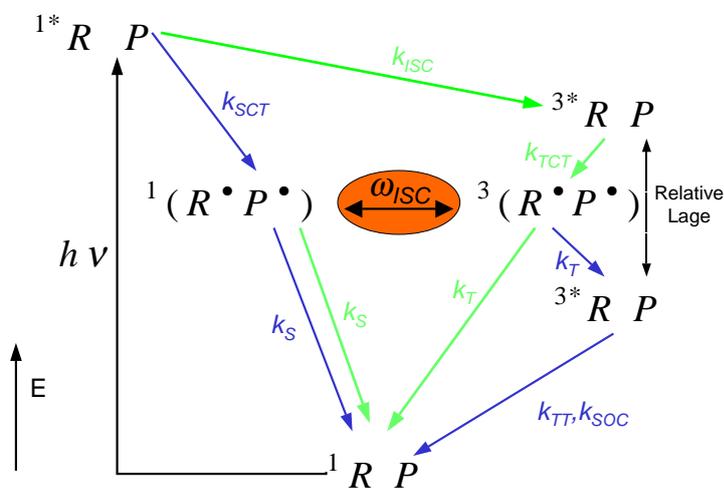


Abbildung 2.2: Allgemeines Reaktionsschema einer Radikalpaar-Reaktion. Die beiden Farben kennzeichnen die primäre Singulett- oder Triplett-Ladungstrennung. Sie sind als alternative oder parallel auftretende Pfade zu betrachten.

Allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen gemein ist die Lichtanregung eines Moleküls aus dem (Singulett-) Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Ausgehend von diesem erfolgt zur Bildung des paramagnetischen Zwi-

schenzustandes (Radikalpaar-Zustand: RP-Zustand) entweder ein Elektronentransfer (e^-), ein Wasserstofftransfer (H oder H^+) oder ein Bindungsbruch. Es befinden sich nach dem Transfer bzw. Bindungsbruch zwei nicht abgepaarte Elektronenspins entweder auf verschiedenen Molekülen oder verschiedenen Orten ein und desselben Moleküls. Diese beiden ungepaarten Elektronenspins bilden dann gemeinsam den RP-Zustand ($R^\bullet P^\bullet$). Zur Vereinfachung wird jedoch im Folgenden immer von zwei Molekülen (auch für den Fall eines Moleküls mit zwei räumlich getrennten Enden, an denen sich jeweils ein Elektron befindet) gesprochen, die im weiteren mit R (für den einen Radikalpartner) und P (für den anderen Radikalpartner) bezeichnet werden. Bei Ladungstransfersystemen, wie sie im Kapitel 4 vorgestellt werden, wird an Stelle dessen die Bezeichnung D für (Ladungs-) Donator und A für (Ladungs-) Akzeptor benutzt. Befinden sich die beiden Elektronen(spins) auf demselben Molekül, so werden R und P als kovalent verknüpft bezeichnet. Die Formation des RP-Zustandes selbst geschieht so schnell, dass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden muss, da sie auf das Spinsystem bzw. die magnetischen Wechselwirkungen bezogen instantan abläuft³ [9].

Abbildung 2.2 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema. Nach Lichtanregung des R-Moleküls in den ersten angeregten Singulett-Zustand erfolgt entweder eine schnelle Spinseparation (k_{SCT}) oder zunächst ein ISC (Intersystem-Crossing) in den angeregten Triplett-Zustand (k_{ISC}), von welchem aus dann die Spinseparation (k_{TCT}) erfolgt. Welcher der beiden Wege beschritten wird, hängt in der Regel von der energetischen Lage aller beteiligten Niveaus zueinander ab. (Dies wird in Abbildung 2.2 durch die variable und relative Lage des lokalen Triplett-Zustandes dargestellt.) Die Spinseparation selbst ist so schnell, dass die ursprüngliche Symmetrie (Singulett- oder Triplett) des Vorläuferzustandes (auch Precursor genannt) erhalten bleibt, gleichgültig aus welchem Zustand sie erfolgt. Gleichzeitig mit der Trennung bzw. der räumlichen Separation der Elektronenspins ändern sich die energetischen Wechselwirkungen, so dass man diesen Prozess als ein instantanes Umschalten zwischen zwei verschiedenen, die Energie des Systems beschreibenden Hamilton-Operatoren verstehen kann. Der Elektronenspin befindet sich vor und nach der Spinseparation in einem Singulett- oder Triplett-Eigenzustand. In einem dieser beiden Zustände wird auch der RP-Zustand gebildet, stellt aber aufgrund veränderter Wechselwirkungen keinen Eigenzustand mehr dar. Die Übergänge in und aus dem RP-Zustand selbst geschehen so schnell, dass sie die Spinkonfiguration erhalten und keinen Einfluss auf diese haben. Aus diesem Grund werden sie

³Die Zeiten liegen auf der ns -Zeitskala der magnetischen Resonanz, während die Ladungsseparation in der Regel schneller als einige ps abläuft.

in Form klassischer Raten beschrieben. Die Rekombination in den Grundzustand erfolgt einerseits direkt aus dem Singulett-RP-Zustand (k_S) und andererseits je nach energetischer Lage des RP-Zustandes auch direkt aus dem Triplett-RP-Zustand (k_T) oder indirekt aus diesem über den lokalen Triplett-Zustand (k_T gefolgt von k_{TT}, k_{SOC}). Dabei ist die Rekombination über den Triplett-Kanal in den Singulett-Grundzustand (diamagnetisch) aufgrund des Übergangsverbotes⁴ in der Regel deutlich langsamer als die direkte Singulett-Rekombination. Der Transfer aus dem RP-Triplett in den lokalen Triplett (k_T) für sich betrachtet kann jedoch auch sehr viel schneller ablaufen, da kein solches Übergangsverbot besteht. Während die eben beschriebenen Rekombinationsraten unabhängig von der Kernspinprojektion sind, erfolgt der Übergang zwischen dem RP-Singulett- und dem RP-Triplett-Zustand gewichtet in Abhängigkeit von der Kernspinprojektion $|\alpha\rangle$ oder $|\beta\rangle$ ⁵. Durch diesen spinselktiven Übergang, beschrieben durch die kernspin-abhängige Intersystem-Crossing-Rate $\omega_{ISC}(\pm\frac{1}{2})$ ⁶, wird im Zusammenspiel mit den kinetischen Konstanten diejenige Kernspinpolarisation erzeugt, die unter dem Namen **CIDNP** verstanden wird. Da die Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-RP-Zustand abhängig von der Kernspinprojektion ablaufen, muss die Intersystem-Crossing-Rate ω_{ISC} quantendynamisch beschrieben werden, während die in und aus dem RP-Zustand führenden Prozesse spinunabhängig erfolgen und somit durch einfache Raten ergänzt werden. Die mathematische Beschreibung wird in der Regel durch die **Stochastische-Liouville-Gleichung** ausgedrückt, in der quantendynamische und klassische Raten zusammengefügt werden [10]. Sie stellt in diesem Sinne kein konservatives quantenmechanisches System mehr dar, da auch dissipative Terme in dieser gemischten Beschreibung auftreten.

⁴In diesem Fall führt der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufhebung eines vollständigen Übergangsverbotes.

⁵Es werden nur Spin $\frac{1}{2}$ Systeme betrachtet.

⁶Es handelt sich bei ω_{ISC} nicht um eine Rate im herkömmlichen Sinne. Zur vereinfachten Darstellung wird diese Schreibweise aber fortan benutzt und auch von einer quantendynamischen Rate gesprochen.

2.2.1 Quantenmechanische Beschreibung des Intersystem-Crossing ω_{ISC}

Um die reine Spindynamik während des Radikalpaar-Zustandes zu berechnen, muss die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung⁷

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.1)$$

gelöst werden [11]. Im Dichtematrix-Formalismus spielt die Wahl der Basis keine Rolle, jedoch bietet sich zur anschaulicheren Beschreibung und einfacheren Bestimmung der Anfangsbedingung die Darstellung in der elektronischen Singulett-Triplett-Basis an, da es sich dabei um die Eigenzustände des Systems vor und nach dem RP-Zustand handelt. Für ein System aus zwei Elektronen und beliebig vielen Kernen wird hier das direkte Produkt aus Singulett-Triplett-Elektronenspinbasis und Zeeman-Kernspinbasis zur Beschreibung benutzt. Die entsprechenden elektronischen Basisfunktionen lauten in dieser Darstellung dann wie folgt [12]:

$$\begin{aligned} |T_+\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |T_-\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Zusätzlich wird jede dieser vier Basisfunktionen mit beliebig vielen Kernspin-Funktionen $|m_i\rangle$ bzw. $|n_j\rangle$ direkt verknüpft:

$$|T_+\rangle, |T_-\rangle, |T_0\rangle, |S\rangle \otimes |m_i\rangle |n_j\rangle \quad (2.3)$$

Dabei werden mit $|m_i\rangle$ diejenigen Kernspins, die mit dem einen, und mit $|n_j\rangle$ diejenigen, die mit dem anderen Elektronen(spin) in Wechselwirkung (Hyperfeinkopplung) stehen, beschrieben. Die Größen $i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n$ beschreiben die Anzahl der jeweiligen Kernspins, wobei $m_i, n_j = \pm \frac{1}{2}$ (mit $\frac{1}{2} = \alpha, -\frac{1}{2} = \beta$) die jeweilige Kernspinprojektion ist. Im Folgenden werden mit α und β immer die Kernspinprojektionen beschrieben.

Der Hamilton-Operator zur Beschreibung des Systems im radikalischen Zwischenzustand beinhaltet mindestens die folgenden Beiträge: Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung, Austauschwechselwirkung und Hyperfeinkopplung. Alle anderen Beiträge können bei der Beschreibung zunächst vernachlässigt werden, da sie

⁷In Winkelfrequenzen

entweder energetisch keine entscheidenden Beiträge liefern (wie die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die skalaren Kern-Kern-Kopplungen⁸) oder durch die schnelle molekulare Bewegung ausgemittelt werden (z. B. Dipolare Kopplungen). Der Hamilton-Operator zur Beschreibung des Systems lautet dann wie folgt [13]:

$$\hat{H}_M = -J(r)(2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2}) + \beta \hbar^{-1} (g_1 \hat{\mathbf{S}}_1 + g_2 \hat{\mathbf{S}}_2) \cdot \mathbf{B}_{pol} + \sum_n a_{1n} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_{1n} + \sum_m a_{2m} \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{I}}_{2m} \quad (2.4)$$

Zur einfacheren Darstellung wird im Folgenden \mathbf{B}_{pol} in z-Richtung orientiert angenommen und werden die Hyperfeinwechselwirkungsterme mit Hilfe von Auf- und Absteige-Operatoren umgeschrieben.

$$\begin{aligned} \hat{H}_M &= -J(r)(2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2}) + \beta \hbar^{-1} (g_1 \hat{S}_{1z} + g_2 \hat{S}_{2z}) B_{pol} \\ &+ \sum_n a_{1n} \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1nz} + \sum_m a_{2m} \hat{S}_{2z} \hat{I}_{2mz} \\ &+ \sum_n \frac{a_{1n}}{2} (\hat{S}_{1-} \hat{I}_{1n+} + \hat{S}_{1+} \hat{I}_{1n-}) + \sum_m \frac{a_{2m}}{2} (\hat{S}_{2-} \hat{I}_{2m+} + \hat{S}_{2+} \hat{I}_{2m-}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Es hat sich gezeigt, dass sich mit dieser Darstellung des Operators bereits alle auftretenden Polarisierungseffekte hinreichend gut qualitativ und zumeist auch quantitativ beschreiben lassen. Der erste Term des Operators beschreibt die elektronische Austauschwechselwirkung J , der zweite die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkungen mit den beiden Elektronen, gegeben durch das Bohr'sche Magneton β . Die letzten beiden Terme a_{1n} und a_{2m} beschreiben die Hyperfeinkopplungen der Kernspins mit den beiden Elektronenspins. Aufgrund schneller Ausmittelung genügt es sowohl für die Lande'schen g -Faktoren als auch für die Hyperfeinterme a_i , nur skalare und somit isotrope Anteile anstelle der kompletten tensoriellen Beschreibung zu verwenden. \hat{I}_{1n} , \hat{I}_{2m} sind die Kernspin- und \hat{S}_1 , \hat{S}_2 die Elektronenspin-Operatoren. Wie bereits weiter oben beschrieben, lassen sich die zeitlichen Entwicklungen der Spinzustände (Observable der CIDNP-Experimente sind nur die Kernspinzustände) während des RP-Zustandes nur durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bei gegebener Anfangsbesetzung $\hat{\rho}(0)$ berechnen.

Um ein im Rahmen dieser Arbeit verständliches und anwendbares Modell zur quantitativen Beschreibung zu erhalten, wird die Betrachtung auf ein bis zwei angekoppelte Kernspins beschränkt. Zusammen mit den beiden Elektronenspins erhält man bereits ein 3- bzw. 4-Spinsystem, welches Matrizen der Größe 8×8

⁸Eine Ausnahme stellt die Betrachtung des Nullfeldes in 2.3.3 dar.

bzw. 16×16 nach sich zieht. Für ein 3-Spinsystem (der Kernspin ist z. B. an das erste Elektron angebunden) zerfällt der Hamilton-Operator aufgrund seiner Symmetrie in vier nicht wechselwirkende Unterräume, deren zeitliche Entwicklung dann separat betrachtet werden kann. Die Darstellung zum Unterraum mit der Basis $|S, \alpha\rangle, |T_0, \alpha\rangle, |T_+, \beta\rangle$ lautet wie folgt [13] :

$$\hat{H}_+ = \begin{pmatrix} J & Q_+ & -A \\ Q_+ & -J & A \\ -A & A & R_- \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

während die Darstellung zum Unterraum mit der Basis $|S, \beta\rangle, |T_0, \beta\rangle, |T_-, \alpha\rangle$ folgendermaßen lautet :

$$\hat{H}_- = \begin{pmatrix} J & Q_- & A \\ Q_- & -J & A \\ A & A & R_+ \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Dabei sind die Parameter Q_{\pm}, R_{\pm}, A wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} Q_{\pm} &= \frac{1}{2} \left((g_1 - g_2) \beta \hbar^{-1} B_{pol} \pm \frac{a_i}{2} \right) \\ A &= \frac{1}{\sqrt{8}} a_i \\ R_{\pm} &= \pm \frac{1}{2} (g_1 + g_2) \beta \hbar^{-1} B_{pol} - \frac{a_i}{4} - J \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die restlichen beiden Unterräume ($|T_+, \alpha\rangle$ und $|T_-, \beta\rangle$) bestehen jeweils aus einer einzigen Basisfunktion, die keine Kopplung mit anderen aufweist. Bei Erweiterung des Systems auf ein 4-Spinsystem (3 angekoppelte Kernspins) zerfällt der Hamilton-Operator anstelle von 4 Unterräumen wie im 3-Spinsystem in 5 Unterräume :

$$\begin{aligned} A) & |T_0, \alpha, \alpha\rangle, |S, \alpha, \alpha\rangle, |T_+, \alpha, \beta\rangle, |T_+, \beta, \alpha\rangle \\ B) & |T_0, \beta, \beta\rangle, |S, \beta, \beta\rangle, |T_-, \beta, \alpha\rangle, |T_-, \alpha, \beta\rangle \\ C) & |T_0, \alpha, \beta\rangle, |T_0, \beta, \alpha\rangle, |S, \alpha, \beta\rangle, |S, \beta, \alpha\rangle, |T_-, \alpha, \alpha\rangle, |T_+, \beta, \beta\rangle, \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei die entsprechenden Matrix-Darstellungen sich einfach berechnen lassen, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit niedergeschrieben werden. Entsprechende Darstellungen finden sich in [14, 15]. Die beiden anderen Unterräume ($|T_+, \alpha, \alpha\rangle$ und $|T_-, \beta, \beta\rangle$) weisen wieder jeweils keine Kopplung auf und sind daher isoliert. Man erkennt an der Art der Unterräume, dass auch nicht direkt

miteinander gekoppelte Basisfunktionen eines Unterraumes durch die gemeinsame Kopplung zu einer weiteren Basisfunktion indirekt miteinander gekoppelt werden. Im Unterraum A koppelt z. B. $|T_+, \alpha, \beta\rangle$ indirekt über die anderen beiden Basisfunktionen mit $|T_+, \beta, \alpha\rangle$. Daraus resultiert, dass es bei Systemen mit mehr als einem polarisierten Kernspin (wie bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen) nicht zulässig ist, die Polarisation einzelner Kernspins isoliert voneinander zu betrachten, ohne die indirekte Kopplung mit den anderen zu berücksichtigen. Das führt zu einem Konflikt, da mit wachsender Anzahl von beteiligten Kernspins die Dimension des Problems (wächst mit 2^n an) stark ansteigt und zu nicht mehr sinnvoll zu behandelnden mathematischen Ausdrücken führt. Um überhaupt zu handhabbaren Ausdrücken zu kommen, ist es nahe liegend, sinnvolle Näherungen und Grenzfälle zu diskutieren, mit deren Hilfe eine Reduktion der Dimensionalität möglich wird. Dies wird nach der Behandlung der Reaktionsraten (im nächsten Abschnitt 2.2.2) dann im Abschnitt 2.3 erfolgen.

2.2.2 Die Stochastische-Liouville-Gleichung

Zusätzlich zur notwendigen quantenmechanischen Beschreibung der Zustandsentwicklung während der Lebensdauer des RP-Zustandes müssen weitere, die Gesamtreaktion beeinflussende Faktoren berücksichtigt werden. So müssen die chemischen Reaktionen in Form von Reaktionsraten in den und aus dem RP-Zustand, Relaxationsprozesse innerhalb des Elektronenspinsystems und die molekulare Dynamik des Systems bei einer mathematischen Beschreibung Berücksichtigung finden. Diese werden in Form klassischer Raten der Schrödinger-Gleichung 2.1 zugefügt und es ergibt sich in der Darstellung im Liouville-Raum⁹ die folgende Form der Stochastischen-Liouville-Gleichung [13, 10]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i\hat{L}\hat{\rho} - \hat{K}\hat{\rho} - \hat{R}\hat{\rho} - \hat{W}\hat{\rho} \quad (2.10)$$

Der (Super-) Operator \hat{K} beschreibt die chemischen Reaktionen, die in den und aus dem RP-Zustand führen, \hat{R} beschreibt die Relaxation innerhalb des Elektronenspinsystems und der (Super-) Operator \hat{W} beschreibt die molekulare Dynamik des Systems. Je nach System und den damit verbundenen Zeiten, mit denen die einzelnen Prozesse verglichen mit der Spindynamik ablaufen, müssen alle oder

⁹Fortan wird immer diejenige der beiden Darstellungen benutzt, die zur Darstellung besser geeignet erscheint. Die Matrix \hat{K} ist in der Liouville-Schreibweise übersichtlicher, während der Hamilton-Operator \hat{H} in der herkömmlichen Schreibweise aufgrund seiner verglichen mit \hat{L} geringeren Dimension geeigneter ist. Die Umrechnung zwischen \hat{H} und \hat{L} lautet: $\hat{L} = \hat{H} \otimes \hat{E} - \hat{E} \otimes \hat{H}$

nur einige der Matrizen bei einer mathematischen Beschreibung berücksichtigt werden. Der Raten-Operator \hat{K} muss dagegen immer berücksichtigt werden, da er unverzichtbar für die Polarisationsbildung des CIDNP-Mechanismus ist. Dieser wird daher im nächsten Kapitel kurz vorgestellt, während die Beschreibung des Einflusses der molekularen Bewegung erst im Abschnitt 2.5 diskutiert wird. Der Relaxations-Operator \hat{R} spielt bei den Systemen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, keine bedeutende Rolle, so dass er nur qualitativ in die Betrachtungen zur CIDNP-Bildung einfließt. Näheres dazu findet man in [16, 17, 18].

Klassische Beschreibung der Transfer-Dynamik

Die Bildung des RP-Zustandes kann durch die Anfangsbedingung der Dichtematrix $\hat{\rho}(0)$ festgelegt werden, dagegen müssen die unterschiedlichen Raten der Rekombination oder Nebenreaktionen, da sie parallel zur Spindynamik ablaufen, in Form klassischer Raten in der Matrixdarstellung von \hat{K} ergänzt werden. Eine quantenmechanische Darstellung der Übergänge in und aus dem RP-Zustand würde aus zweierlei Gründen eine unnötige Verkomplizierung der mathematischen Beschreibung darstellen. Einerseits ist der Übergang selbst so schnell, dass er auf der Zeitskala der magnetischen Wechselwirkungen quasi instantan erfolgt und andererseits sind der Grundzustand und der angeregte Zustand gute Eigenzustände des Systems, so dass eine zeitliche Entwicklung der Spinzustände mit dem Übergang in diese Zustände abrupt unterbrochen wird. Die Zustände kann man als quasi „eingerastet“ bezeichnen und diese entwickeln sich, wenn überhaupt, dann auf einer sehr viel längeren Zeitskala als dies durch die magnetischen Wechselwirkungen möglich ist. Somit ist die Beschreibung der Übergänge in und aus dem RP-Zustand im Gegensatz zur Singulett-Triplett-Entwicklung in Form einfacher Raten möglich und sinnvoll. In der Darstellung der Schrödinger-Gleichung im Liouville-Formalismus erhält man eine besonders einfache Darstellung des Kinetik(Raten)-Operators \hat{K} , der dann Diagonalgestalt besitzt. Der Operator beinhaltet in der hier angegebenen Darstellung nur die Raten k_S aus dem Singulett-RP- in den Grundzustand und k_T aus dem Triplett-RP- in den lokalen Triplett-Zustand (oder den Grundzustand, siehe Abbildung 2.2), da diese bereits zur Erklärung der Bildung der Kernspinpolarisation genügen. Alle anderen möglichen Raten (z. B. Rückreaktionen zum Vorläuferzustand aus dem RP oder Nebenreaktionen) sorgen nur für eine Veränderung der absoluten Höhe der Polarisation, können aber nicht das Auftreten der Polarisations Effekte an sich beeinflussen. Sie lassen sich jedoch leicht zum Operator \hat{K} hinzufügen. Die folgende Darstellung von \hat{K} ist allgemeiner Art. Es muss unabhängig von der Anzahl

der Kernspins nur die Rekombination der Basisfunktionen des Elektronenspin-Systems berücksichtigt werden.

$$\hat{K}\hat{\rho}(t) = \sum_N \frac{k_N}{2} [\hat{P}_N, \hat{\rho}(t)]_+ \quad (2.11)$$

Mit $N = T_+, T_0, S, T_-$. Die Größe \hat{P}_N bezeichnet den Projektions-Operator auf die jeweiligen Zustände und mit $[\dots, \dots]_+$ wird der Anti-Kommutator bezeichnet. Man erhält für die Basen aus den Gleichungen 2.6 und 2.7 die folgende Matrixdarstellung:

$$\sum_N k_N \hat{P}_N = \begin{pmatrix} k_S & 0 & 0 \\ 0 & k_T & 0 \\ 0 & 0 & k_T \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Für die in Kapitel 4 untersuchten Systeme genügt bereits diese einfache Ratenmatrix zusammen mit der Spindynamik, um die auftretenden Polarisierungseffekte hinreichend genau zu erklären. Aufgrund sehr großer Raten und der Starrheit des Systems kann auf eine Betrachtung der Relaxation und der molekularen Dynamik verzichtet werden. Sämtliche in dieser Arbeit benutzten Berechnungen und Simulationen basieren auf der Lösung der Gleichung 2.10. Welche Verfahren angewendet bzw. welche Näherungen zusätzlich gemacht werden, wird im Abschnitt 2.5 dargestellt, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden.

Weitere klassisch beschriebene Wechselwirkungen

Eine bei vielen anderen als in dieser Arbeit behandelten Systemen nicht zu vernachlässigende Größe stellt die elektronische Relaxation im RP-Zustand dar. Im Gegensatz zu den im folgenden Abschnitt 2.3 vorgestellten Kernspin-selektiven Singulett-Triplett-Übergängen (ω_{ISC}) können durch Relaxationsprozesse auch unselektive Übergänge im RP-Zustand induziert werden. Aufgrund der typischen Relaxationszeiten ($> 10^{-6}$ s) können diese jedoch nur bei vergleichsweise langlebigen Radikalpaaren Einfluss auf die Population der Niveaus nehmen. Da im Rahmen der Arbeit jedoch keine quantitativen Auswertungen (mit Ausnahmen der Bestimmung der absoluten Polarisierung in Abschnitt 5) gemacht werden und die Lebensdauern verglichen mit der Relaxation eher kurz sind, spielt die Relaxation bei den CIDNP-Messungen keine große Rolle. Anders kann dies bei transienten ESR-Messungen aussehen, da dort direkt der RP-Zustand detektiert wird

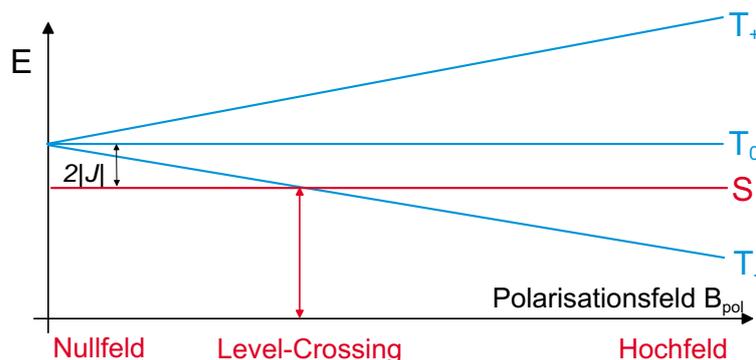


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der elektronischen Energie-Level vom äußeren Magnetfeld (dargestellt für den Fall $J < 0$).

und sämtliche Änderungen im Elektronenspinsystem direkten Einfluss auf die detektierten Spektren besitzen.

2.3 Die CIDNP-Bildung

Der in Gleichung 2.5 angegebene Hamilton-Operator beinhaltet vom Magnetfeld abhängige (Zeeman-Terme) und vom Magnetfeld unabhängige (alle anderen Terme) Wechselwirkungsterme. Es ist daher offensichtlich, dass die Spindynamik und somit die Intersystem-Crossing-Rate ω_{ISC} stark von der Relation des äußeren Magnetfeldes B_{pol} zu den anderen Wechselwirkungen abhängt. In Abbildung 2.3 ist die Lage der Energieniveaus (und damit der Eigenzustände des Hamilton-Operator 2.5) gegen das Magnetfeld schematisch aufgetragen. Dabei sind der Übersichtlichkeit halber nur die vier elektronischen Niveaus dargestellt¹⁰. Je nach relativer Lage der Energieniveaus zueinander lässt sich zur Klassifizierung und weiteren vereinfachten Diskussion der Polarisations-Phänomene der gesamte Magnetfeld-Bereich in drei Teilbereiche unterteilen, die bei der Analyse aufgrund unterschiedlicher Relationen der Wechselwirkungen zumeist getrennt betrachtet werden können. Im als **Nullfeld**

$$g\beta B_{pol} \approx 0 \ll |J|, |a| \quad (2.13)$$

bezeichneten Bereich müssen auch die energetischen Beiträge der Kernspins berücksichtigt werden, da diese wesentlich zur Polarisationsbildung beitragen.

¹⁰Es handelt sich um eine schematische Darstellung der Niveaus. Genau genommen handelt es sich nur im Nullfeld um exakte Singulett- und Triplett-Eigenfunktionen. Sobald zusätzlich ein äußeres Feld existiert, mischen die beiden Funktionen miteinander. Die zugehörige Darstellung ist analog zu der eines gekoppelten Kernspin-Systems im Abschnitt 2.3.3

Dieser Bereich wird im Abschnitt 2.3.3 diskutiert. Im Bereich des *Level-Crossing*

$$|2J| = g\beta B_{pol} \quad (2.14)$$

für das S- und T_{\pm} -Niveau (\pm je nach Vorzeichen von J) ist die Wechselwirkung dieser beiden Niveaus dominierend. Dieser Fall wird als ST_{\pm} -Mechanismus in Abschnitt 2.3.2 diskutiert. Zuletzt gibt es den Bereich *Hochfeld*-Bereich

$$g\beta B_{pol} \gg |J|, |a| \quad (2.15)$$

in dem das Singulett- nur mit dem Triplett- T_0 -Niveau effektiv koppelt. Da es sich bei der mathematischen Beschreibung um den einfachsten und mit Abstand am meisten behandelten Fall handelt, wird dieser im folgenden Abschnitt 2.3.1 zuerst diskutiert.

2.3.1 Der ST_0 -Mechanismus

Dieser auch oft als *Hochfeld-Mechanismus* [19] bezeichnete Grenzfall kommt immer dann zum Tragen, wenn sowohl das T_- - als auch das T_+ -Niveau energetisch so weit vom S- und T_0 -Niveau separiert sind, dass es zu keinen Übergängen zwischen diesen mehr kommen kann. In der Matrixdarstellung (Gleichungen 2.6 und 2.7) des Hamilton-Operators 2.5 können dann die Außerdiagonal-Terme mit den Hyperfein-Kopplungselementen a vernachlässigt werden, da sie betragsmäßig sehr viel kleiner als alle weiteren Kopplungselemente sind. Die Niveaus $|T_+, \beta\rangle$ in Gleichung 2.6 und $|T_-, \alpha\rangle$ in 2.7 besitzen dann keine Kopplungen mehr mit anderen Basisfunktionen und können somit als gute Eigenzustände des Systems ohne zeitliche Entwicklung angesehen werden. Die gesamte Dynamik für ein 3-Spin-System reduziert sich dann auf zwei unabhängige 2×2 -Matrizen, für die sehr einfache und übersichtliche Lösungen der Schrödinger-Gleichung 2.1 existieren. Auch bei der Betrachtung von n-angekoppelten Kernspins zerfällt der Gesamttraum in $2n$ ungekoppelte 2×2 -Matrizen, deren Lösungen jeweils einzeln berechnet werden können. Abhängig davon, wie viele Kernspins angekoppelt sind und wie die Größen der einzelnen Parameter zueinander ausfallen, unterscheidet man zwischen einer *Netto*- und einer *Multiplett-Polarisation*.

Der „Netto-Effekt“

Für den Fall eines angekoppelten Kernspins (bzw. isoliert betrachteter Kernspins) erhält man die zeitliche Entwicklung der Singulett-Triplett-Mischung ent-

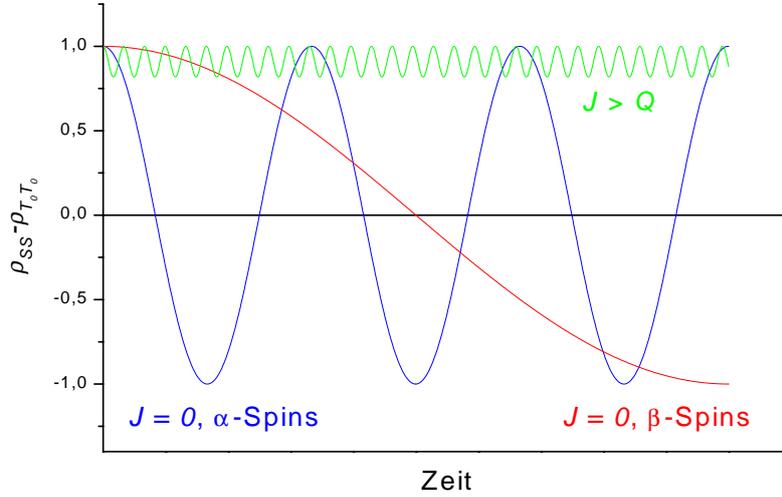


Abbildung 2.4: Singulett-Triplett-Oszillationen für $J = 0$ für α - und β - Kernspinprojektion. Zum Vergleich ist der Fall $J > Q$ dargestellt.

sprechend der folgenden Gleichung [20]:

$$(\rho_{SS} - \rho_{T_0T_0})_{\pm}(t) = \left[\frac{J^2}{J^2 + Q_{\pm}^2} + \frac{Q_{\pm}^2}{J^2 + Q_{\pm}^2} \cos\left(2\sqrt{J^2 + Q_{\pm}^2}t\right) \right] (\rho_{SS} - \rho_{T_0T_0})_{\pm}(0) \quad (2.16)$$

mit

$$Q_{\pm} = \frac{1}{2}(\Delta g \beta \hbar^{-1} B_{pol} \pm \frac{1}{2}a) \quad (2.17)$$

Der Index \pm markiert die beiden auftretenden Kernspinprojektionen $+\frac{1}{2} = \alpha$, $-\frac{1}{2} = \beta$. In Abbildung 2.4 sind verschiedene Lösungen der ST_0 -Übergänge aus Gleichung 2.16 für einen Singulett-Vorläuferzustand ($\rho_{SS}(0) = 1, \rho_{T_0T_0}(0) = 0$) dargestellt. Die Intersystem-Crossing-Rate ω_{ISC} lässt sich in diesem Fall analytisch angeben.

$$\omega_{ISC} = 2\sqrt{J^2 + Q_{\pm}^2} \quad (2.18)$$

Man erkennt zunächst einmal, dass für großes $J > Q$ (grün) die Mischfrequenz ω_{ISC} zwar schnell, die Triplett-Beimischung jedoch gering ausfällt. Dies reflektiert die Tatsache, dass für große Werte der Austauschwechselwirkung J die Singulett- und Triplett-RP-Zustände gute Eigenzustände des Systems darstellen. Für die Bildung der dynamischen Kernspinpolarisation ist die Abhängigkeit der Intersystem-Crossing-Rate ω_{ISC} von der Kernspinprojektion relevant.

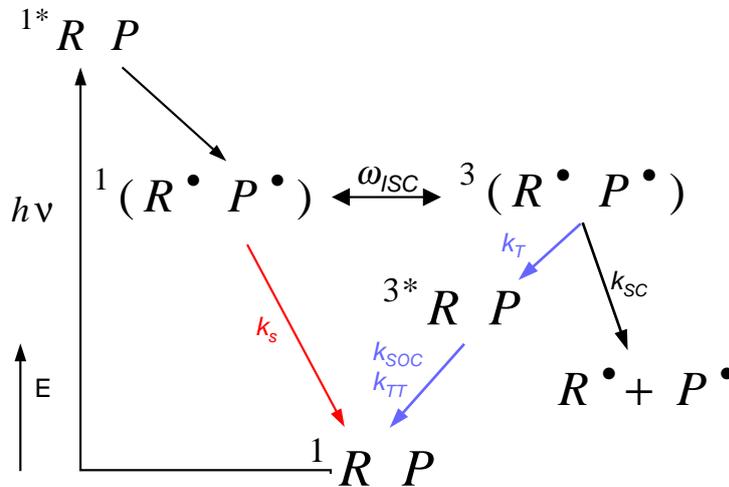


Abbildung 2.5: Kinetisches Schema zum ST_0 - Spin Sorting Mechanismus für einen Singulett-Vorläuferzustand.

In der Gleichung 2.17 wird diese Abhängigkeit durch die verschiedenen Vorzeichen von a in Abhängigkeit der Kernspinprojektion ausgedrückt. Für den Fall $a > 0$ und $\Delta g > 0$ ist ω_{ISC} für die α -Kernspins ($+\frac{1}{2}$, blau dargestellt) größer als für die β -Kernspins ($-\frac{1}{2}$, rot dargestellt), was zu unterschiedlichen Singulett-Triplett-Übergangsfrequenzen im RP-Zustand führt. Es liegt somit ein spinselektives Intersystem-Crossing vor, welches die Grundlage für die Bildung der dynamischen Kernspinpolarisation darstellt. Unter der Annahme eines Singulett-Vorläuferzustandes erhält man zeitlich betrachtet zunächst durch eine Anreicherung einen höheren α -Kernspin-Anteil im Triplett-RP-Zustand und durch Entvölkerung einen höheren β -Kernspin-Anteil im Singulett-Zustand. Gleichzeitig zu dieser Spinentwicklung rekombinieren Moleküle aus dem RP-Singulett-Zustand in den Grundzustand (k_S) und aus dem RP-Triplett- in den lokalen Triplett-Zustand (k_T), von welchem aus sie dann zeitverzögert (aufgrund des Übergang-Verbotes) auch in den Grundzustand (k_{TT}, k_{SOC}) rekombinieren (siehe Abbildung 2.5). Geschieht die Rekombination im passenden Verhältnis zu den unterschiedlichen Intersystem-Crossing-Raten $\omega_{ISC}(\alpha, \beta)$, so werden die beiden unterschiedlichen Kernspinprojektionen in die beiden Kanäle „sortiert“.

Zunächst werden dann im diamagnetischen Grundzustand Moleküle mit β -Kernspinprojektion direkt aus dem Singulett-RP-Zustand mit der Rate k_S angereichert. Zeitverzögert kommen solche mit α -Kernspinprojektion aus dem Triplett-

RP-Zustand mit den Raten k_T und anschließender Rate k_{TT}, k_{SOC} in den Grundzustand und heben die Polarisation aufgrund der entgegengesetzten Polarisation auf. Aus diesem Grund bezeichnet man diesen Fall auch als **Spin-Sorting**-Mechanismus, der sich von den im nächsten Abschnitt dargestellten **Spin-Flip**-Prozessen qualitativ abgrenzt. Bei der Methode der **TR-CIDNP**¹¹ (siehe Abschnitt 3.8) macht man sich genau diese Tatsache zunutze, indem man zeitverzögert zur Lichtanregung NMR-Spektren aufzeichnet und somit für kurze Verzögerungszeiten eine hohe, transiente (im gegebenen Fall: β -) Kernspinpolarisation detektieren kann. In der FT-NMR erhält man in diesem Fall nach der üblichen Anregung mit einem 90° -Puls ein emissives Signal, da der energetisch höher liegende β -Zustand stärker als der darunter liegende α -Zustand bevölkert wurde. Es lassen sich, wie man sich schnell klar machen kann, mit der TR-CIDNP-Methode kinetische Informationen über den Reaktionsablauf gewinnen. Man ist dabei jedoch aus experimentellen Gründen (Zeiten für typische NMR-Anregungen, siehe Abschnitt 3.8) auf Zeiten $\tau > 100$ ns beschränkt. Gibt es keine weiteren Zerfallskanäle während des Prozesses, kann für lange Zeiten, wenn sich wieder alle Moleküle im Grundzustand befinden, keine resultierende Kernspinpolarisation mehr nachgewiesen werden. Die zeitlich betrachtet zunächst hohe β -Kernspin-Anreicherung wird nach und nach durch die α -Kernspins ausgeglichen. Da es auch eine Reihe von Systemen gibt, bei denen sich auch dann eine Kernspinpolarisation detektieren lässt, nachdem sich sämtliche Moleküle wieder im diamagnetischen Grundzustand befinden, müssen effektive Nebenkanäle existieren, die für ein Ungleichgewicht der beiden Zerfallskanäle sorgen. Dazu können Elektronenspin-Relaxationsprozesse während der Lebensdauer des RP-Zustandes oder des lokalen Triplet-Zustandes (siehe Abschnitt 2.2.2) sowie paramagnetische Kernspinrelaxationen im lokalen Tripletzustand oder chemische Nebenreaktionen (siehe Abbildung 2.5, Rate k_{SC}), wie sie insbesondere bei frei beweglichen Radikalpaar-Partnern möglich sind, beitragen. Welche der dargestellten zusätzlichen Kanäle eine Rolle spielen, hängt insbesondere von der Lebensdauer der einzelnen beteiligten Zustände ab. Die Elektronenspinrelaxation im RP-Zustand benötigt mindestens Lebensdauern von $\tau > 10^{-6}$ s, während die paramagnetische Kernspinrelaxation im lokalen Triplet-Zustand im μ s-Bereich liegt. Bei Systemen mit entsprechend langer RP-Lebensdauer muss dann auch die Elektronenspinrelaxation mittels Relaxationsoperator \hat{R} berücksichtigt werden.

Diese stationäre Polarisation ist jedoch prinzipiell kleiner als die zeitaufgelöst mittels TR-CIDNP-Messung detektierbare Polarisation. Sie ist dann aber auch

¹¹Time Resolved-CIDNP, zeitaufgelöste Methode des NMR-Nachweises des CIDNP-Effektes.

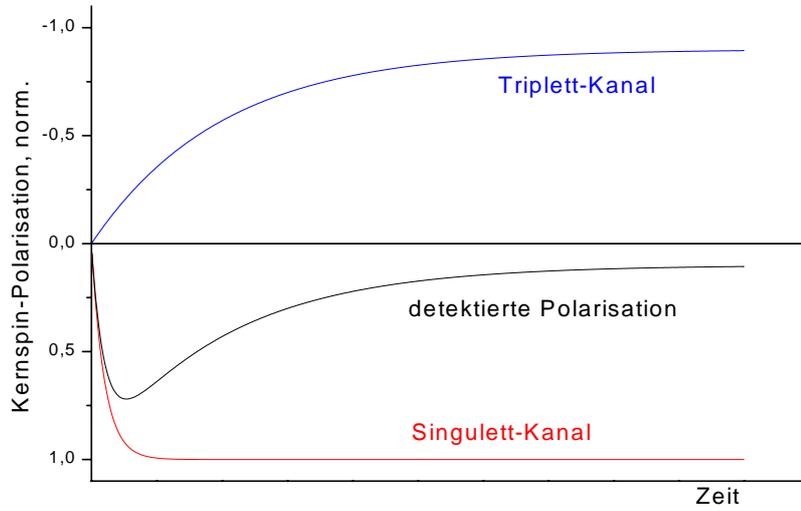


Abbildung 2.6: Zeitliche Entwicklung der detektierbaren Kernspinpolarisation beim ST_0 - Spin-Sorting-Mechanismus.

ohne zeitauflösende Methoden zu detektieren. Der zeitliche Ablauf der im Grundzustand detektierbaren Kernspinpolarisation (schwarz dargestellt) ist in Abbildung 2.6 für den eben diskutierten Fall dargestellt.

Welches Vorzeichen die Kernspinpolarisation während des Prozesses erhält, hängt vom Vorläuferzustand, dem Vorzeichen von Δg , dem Vorzeichen der Hyperfeinkopplung a und davon ab, ob die beiden beteiligten Radikale, die den RP-Zustand gebildet haben, mit sich selbst (in-cage¹²) oder mit anderen Radikalen (escape) rekombinieren (siehe Abschnitt 2.5 zur genaueren Erläuterung der Begriffe). Das zu erwartende Vorzeichen der Polarisation lässt sich dann mit den sog. **Kaptein'schen Regeln** beschreiben [21]:

$$\Gamma_{NE} = \mu \cdot \epsilon \cdot \text{sign}(\Delta g) \cdot \text{sign}(a) = \pm 1 \quad (2.19)$$

mit $\mu = +1$ für einen Triplett-, $\mu = -1$ für einen Singulett-Vorläuferzustand. $\epsilon = +1$ für in-cage und $\epsilon = -1$ für escape-Rekombination. Für $\Gamma_{NE} = +1$ erhält man ein absorptives, für $\Gamma_{NE} = -1$ ein emissives Signal im NMR-Spektrum.

Betrachtet man nochmals Gleichung 2.17, so findet man die sog. Matching-Bedingung

$$2\Delta g\beta\hbar^{-1}B_{pol} = a, \quad (2.20)$$

¹²Mit in-cage ist die Rekombination des Radikals D^\bullet mit demselben Radikal A^\bullet gemeint, mit dem die primäre Ladungstrennung erfolgt ist. Unter escape-Produkten fasst man all jene zusammen, bei denen nicht die selben Partner der primären Ladungstrennung rekombinieren.

bei der die Differenz von ω_{ISC} für die beiden Kernspinprojektionen am größten ist und somit der Spin-Sorting-Prozess am effektivsten ablaufen kann. Bei dieser Bedingung gilt (für $a > 0$ und $\Delta g > 0$): $Q_- = 0$ und $Q_+ = \frac{1}{2}a$. Das bedeutet, die Zustände mit β -Kernspinprojektion oszillieren nicht zwischen dem S - und T_0 -Zustand, sondern verbleiben bis zu ihrer Rekombination im Singulett-Zustand, während die Zustände mit α -Kernspinprojektion eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Triplett-RP-Zustand besitzen. Je nach betrachtetem System und damit unterschiedlichem Δg und Hyperfeinkopplungen a findet man dann die Magnetfeldstelle, bei der sich nach dem ST_0 -Mechanismus die maximale Polarisation bildet, bei unterschiedlichen äußeren Feldern B_{pol} . Typische Werte für B_{pol} , bei denen das Maximum der Kernspinpolarisation liegt, lassen sich im Bereich von $B_{pol} = 0.1 - 20$ T finden. Um die Abhängigkeit des Effektes vom Magnetfeld zu studieren und optimale Polarisationen zu erzielen, bietet es sich also an, das Magnetfeld B_{pol} zu variieren, um die Feldstelle maximaler Polarisation aufsuchen zu können.

Der „Multipllett-Effekt“

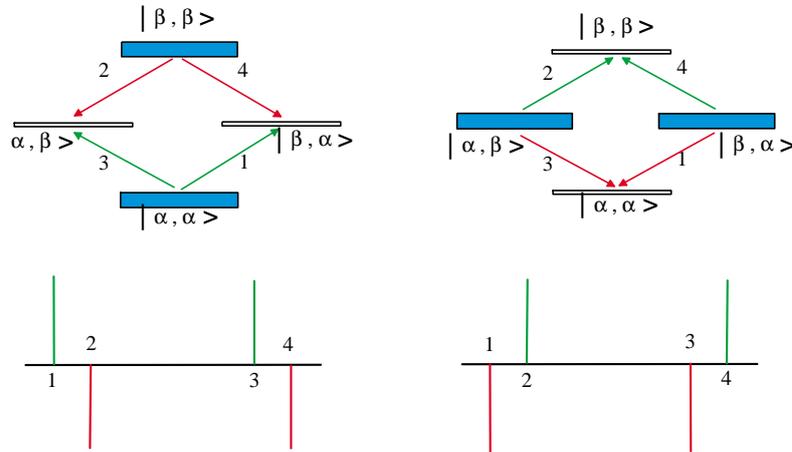


Abbildung 2.7: CIDNP-Hochfeld-Multiplletteffekt.

Zusätzlich zu dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Mechanismus zur Netto-CIDNP-Bildung kann es in hohen Magnetfeldern auch zu sogenannten **Multipllett**-Polarisationseffekten kommen. Dazu müssen anstelle isolierter Kernspins jedoch mindestens zwei gekoppelte Kernspins betrachtet werden. Beim Auftreten vieler Kernspins wird das Matrixelement Q_{\pm} für die ST_0 -Kopplung zu:

$$Q_{\pm} = \frac{1}{2} \left((g_1 - g_2) \beta \hbar^{-1} B_{pol} + \sum_n a_{1n} \left(\pm \frac{1}{2} \right) - \sum_m a_{2m} \left(\pm \frac{1}{2} \right) \right) \quad (2.21)$$

Zur Vereinfachung wird der Fall zweier Kernspins, die an ein Elektron gekoppelt sind, betrachtet. Für den Fall $(g_1 - g_2) \approx 0$ oder $(g_1 - g_2)\beta\hbar^{-1}B_{pol} \ll a$ und $J \approx 0$ kommt es zum Auftreten zweier verschiedener Mischfrequenzen für eine parallele und eine anti-parallele Ausrichtung der beiden Kernspins. Man erhält in diesem Fall die folgenden beiden Mischfrequenzen¹³:

$$\begin{aligned}\omega_{ISC}(\uparrow\uparrow) &= \pm \frac{(a_{11} + a_{12})}{2} \\ \omega_{ISC}(\uparrow\downarrow) &= \pm \frac{(a_{11} - a_{12})}{2}\end{aligned}\quad (2.22)$$

Für die parallele ($\uparrow\uparrow$) und die anti-parallele ($\uparrow\downarrow$) Ausrichtung der beiden Kernspins ergeben sich somit verschiedene Mischfrequenzen, die jeweils zu einer Gleichbesetzung der beiden parallelen und der beiden anti-parallelen Konfigurationen führen. Im NMR-Spektrum lässt sich die Polarisation als A/E- bzw. E/A-Polarisationsmuster¹⁴ detektieren. In Abbildung 2.7 sind sowohl die Niveaubesetzungen als auch die NMR-(Strich)Spektren schematisch dargestellt. Auch für diesen Fall geben **Kaptein'sche Regeln** entsprechend der Gleichung 2.19 das Vorzeichen des Multipllett-Effekts an [21]:

$$\Gamma_{ME} = \mu \cdot \epsilon \cdot \text{sign}(a_i) \cdot \text{sign}(a_j) \cdot \text{sign}(j_{ij}) \cdot \sigma_{ij} = \pm 1 \quad (2.23)$$

Mit $\mu = +1$ für Triplet-Vorläuferzustand, $\mu = -1$ für Singulett-Vorläuferzustand, $\epsilon = +1$ für in-cage- und $\epsilon = -1$ für escape-Rekombination und $\sigma_{ij} = +1$, wenn beide Kernspins mit dem selben Elektron und $\sigma_{ij} = -1$, wenn beide Kernspins mit verschiedenen Elektronen gekoppelt sind. j_{ij} ist die skalare Kopplung der beiden Kernspins. Für $\Gamma_{ME} = +1$ erhält man ein E/A- für $\Gamma_{ME} = -1$ ein A/E-Spektrum. Die aufgrund der Abweichungen von der thermischen Polarisation zu beachtenden Besonderheiten bei Multipllett-Polarisationen beim Puls-NMR-Nachweis werden im Abschnitt 2.6 beschrieben.

2.3.2 Der ST_{\pm} -Mechanismus

Im Gegensatz zu dem im letzten Abschnitt beschriebenen, sogenannten Hochfeld-Mechanismus, wird der in diesem Abschnitt behandelte Fall oft auch als **Niederfeld-** [15] oder als **Level-Crossing-Mechanismus** bezeichnet. Mit diesem werden Polarisationseffekte für Magnetfeld-Bereiche beschrieben, in denen es zwischen dem S_- und dem T_- - (für $J < 0$) oder dem T_+ - (für $J > 0$) Niveau zu

¹³Andere Fälle lassen sich entsprechend ableiten.

¹⁴E steht für Emissions- und A für Absorptions-Signal, wobei der Erstgenannte für die Komponente in niedrigeren Feldern steht.

einer Überkreuzung kommt (siehe Abbildung 2.3). Genau an der Kreuzungsstelle liegt eine Entartung der sich kreuzenden Zustände vor, so dass es aufgrund ihrer energetischen Äquivalenz zu einem sehr effektiven Mischen dieser Zustände kommen kann. Die Feldstelle maximaler Mischungseffizienz liegt bei [22]:

$$2|J| = g\beta B_{pol}, \quad (2.24)$$

d. h. sie ist abhängig von der Größe der Austauschwechselwirkung J . Es lässt sich also aus der Bestimmung der Magnetfeldstelle B_{pol} maximaler Polarisation direkt die Größe von $|J|$ bestimmen. Für sehr große Werte von J kann diese Position auch bei Feldern von einigen T liegen, was die Bezeichnung als Niederfeld-Mechanismus in Frage stellt. In diesem Fall kann es auch dazu kommen, dass gleichzeitig die Matching-Bedingung für den ST_0 -Mechanismus erfüllt ist und beide Mechanismen gemeinsam betrachtet werden müssen. Dies tritt z. B. bei den Messungen in Abschnitt 4 auf. Beschränkt man sich zunächst in der Darstellung wieder auf ein System eines angekoppelten Kernspins (wie im Hamilton-Operator in den Gleichungen 2.6 und 2.7), so spielen diesmal die außerdiagonalen Hyperfein-Kopplungselemente a eine entscheidende Rolle, da sie die Kopplungen zwischen den sich kreuzenden Niveaus ($S - T_+$ oder $S - T_-$) beschreiben und somit keinesfalls mehr vernachlässigt werden dürfen. Aus diesem Grund reduziert sich die Dimension des beschreibenden Hamilton-Operators nicht und daraus folgend lassen sich analytische Lösungen für die zeitliche Entwicklung der Zustände, beschrieben durch die 3×3 Matrix, nicht mehr so einfach wie im ST_0 -Fall (Gleichung 2.16) angeben. Daher kann man nicht wie im ST_0 -Fall eine einfache und übersichtliche analytische Lösung für die Mischfrequenz ω_{ISC} angeben. Die Mischfrequenzen der Singulett-Triplett-Übergänge müssen in der Größenordnung der Hyperfeinkopplungen liegen, da diese die koppelnden Matrixelemente im Hamilton-Operator bilden.

$$\omega_{ISC} \approx a \quad (2.25)$$

Je nach Vorzeichen von J erhält man eine Überkreuzung des Singulett-Niveaus mit dem T_- - ($J < 0$) oder dem T_+ - ($J > 0$) Niveau, so dass nur die zeitliche Entwicklung jeweils einer Matrix (Darstellung Hamilton-Operator in Gleichung 2.6 oder 2.7) betrachtet werden muss. Im Falle von zwei angekoppelten Kernspins, wie man der Darstellung in Gleichung 2.9 entnehmen kann, müssen dann bereits zwei Matrizen der Dimensionen 4 und 6 für die Berechnung der zeitlichen Entwicklung herangezogen werden. Aus diesem Grund wird die analytische Darstellung in dieser Arbeit nicht weiter vertieft. Nichtsdestotrotz wurde bei der

quantitativen Beschreibung der experimentellen Resultate der Kapitel 4, 5 und 6 eine numerische Berechnung benutzt, die mit zwei angekoppelten Kernspins rechnet. Es existieren für $J > 0$ nur Übergänge zwischen dem $|S, \alpha\rangle$ - und dem $|T_+, \beta\rangle$ - sowie zwischen dem $|T_0, \alpha\rangle$ - und dem $|T_+, \beta\rangle$ -Niveau und für den Fall $J < 0$ zwischen dem $|S, \beta\rangle$ - und dem $|T_-, \alpha\rangle$ - und zwischen dem $|T_0, \beta\rangle$ - und dem $|T_-, \alpha\rangle$ -Niveau. Dabei handelt es sich um genau jene Übergänge, die durch die $\hat{S}_+\hat{I}_-$ - und $\hat{S}_-\hat{I}_+$ -Operatoren im Hamilton-Operator 2.5 als sogenannte **Spin-Flip-Flop**-Prozesse erzeugt werden. Ein Elektronenspin wird dabei durch den Operator \hat{S}_- nach unten (durch \hat{S}_+ nach oben) geklappt, dafür klappt ein Kernspin durch \hat{I}_+ entgegen gesetzt nach oben (durch \hat{I}_- nach unten). Für den Fall eines Singulett-Vorläuferzustandes und eines positiven J erhält man gemäß Gleichung 2.7 zunächst Übergänge zwischen dem $|S, \alpha\rangle$ - (und nach einer Mischungsperiode auch von $|T_0, \alpha\rangle$ -) mit dem $|T_+, \beta\rangle$ -Niveau. Der Singulett-RP-Zustand wird daher in seiner α -Kernspinprojektion entvölkert, während der Triplett-RP-Zustand mit der β -Kernspinprojektion durch diesen Übergang bevölkert wird. Es liegt dann in beiden (Singulett- und Triplett-) RP-Zuständen eine Anreicherung an β -Kernspins vor, die nach der Rekombination in den Grundzustand als emissives NMR-Signal nachgewiesen werden kann. Es findet hier also im Gegensatz zum ST_0 -Mechanismus des vorangegangenen Abschnittes keine gegenseitige Aufhebung der beiden Zerfallskanäle statt, so dass auch ohne zeitauflösende Methoden in der Regel eine hohe dynamisch erzeugte Kernspinpolarisation nachgewiesen werden kann. Die auf diese Art und Weise erzeugte Kernspinpolarisation ist in Abbildung 2.8 für den hier betrachteten Fall ($J > 0$ und Singulett Vorläuferzustand) einer β -Kernspinanreicherung schematisch dargestellt. Einzig und allein eine sehr kurze Lebenszeit τ ($\tau \cdot a \ll 1$) des direkt aus dem Vorläuferzustand bevölkerten Singulett- oder Triplett-RP-Zustandes kann dafür verantwortlich sein, dass während des Prozesses keine Kernspinpolarisation dynamisch erzeugt wird, da es in diesem Fall erst gar nicht zu einer Mischung kommen kann.

Für einen Singulett-Vorläuferzustand und eine positive Austauschwechselwirkung J oder für einen Triplett-Vorläuferzustand und eine negative Austauschwechselwirkung J erhält man eine $|\beta\rangle$ -Kernspinanreicherung und somit ein emissives NMR-Signal, während man für Singulett-Vorläuferzustand und negatives J oder Triplett-Vorläuferzustand und positives J eine $|\alpha\rangle$ -Kernspinanreicherung und somit ein absorptives NMR-Signal erhält [22]. Bestimmt man zusätzlich für verschiedene äußere Magnetfelder B_{pol} die Kernspinpolarisation, so erhält man direkt aus der Feldstelle maximaler Polarisation gemäß der Matching-Bedingung

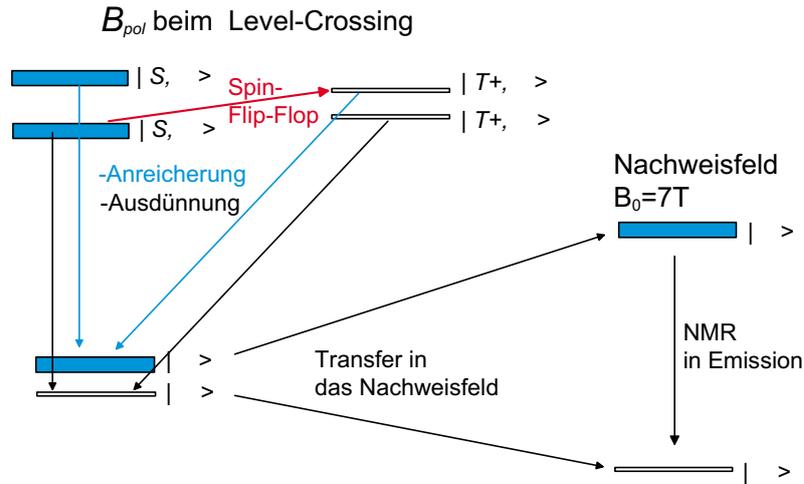


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Entstehung einer β -Kernspin-Polarisation mit dem ST_+ -Mechanismus (Singulett-Vorläuferzustand, $J > 0$).

aus Gleichung 2.24 die Größe von J . Um einerseits ein variables Magnetfeld B_{pol} und andererseits eine konstant hohe spektrale Auflösung in den NMR-Spektren zu erhalten, kann man die Experimente mittels einer Feldzyklisierung (siehe Kapitel 3) durchführen. Bei dieser Methode wird nach dem eigentlichen Polarisationsvorgang im Magnetfeld B_{pol} die Probe in ein hohes NMR-Nachweisfeld B_0 gebracht und die resultierende Kernspinpolarisation dort detektiert (in Abbildung 2.8 durch den Transfer ins Nachweisfeld beschrieben). In Abbildung 2.9 ist die Abhängigkeit der Polarisation vom Magnetfeld B_{pol} für den Fall eines Singulett-Vorläuferzustandes und einer positiven Austauschwechselwirkung J dargestellt. Die Abhängigkeit der Kernspinpolarisation vom äußeren Magnetfeld B_{pol} wird als **CIDNP-Feldabhängigkeit** oder kurz **Feldabhängigkeit** bezeichnet.

2.3.3 Der Nullfeld-Mechanismus ($B_{pol} < a$)

Aufgrund des Fehlens eines äußeren Feldes ($B_{pol} = 0$) tritt an die Stelle einer äußeren Quantisierungsachse eine innere Quantisierungsachse, welche durch die innermolekularen Magnetfelder der Moleküle gebildet wird. In diesem Fall erhält man eine Entartung der drei Triplett-Elektronen-Niveaus, die um den Wert $|2J|$ vom Singulett-Niveau separiert sind. Um die auftretenden Polarisierungseffekte zu verstehen, müssen jetzt ebenfalls die skalaren Kopplungen der Kernspins berücksichtigt werden. Diese besitzen die gleiche Symmetrie wie die elektronische Austauschwechselwirkung J , was sich auf die Eigenbasis der Kernspins auswirkt. Diese erhält ebenfalls einen Singulett-Triplett-Charakter. Der Hamilton-Operator

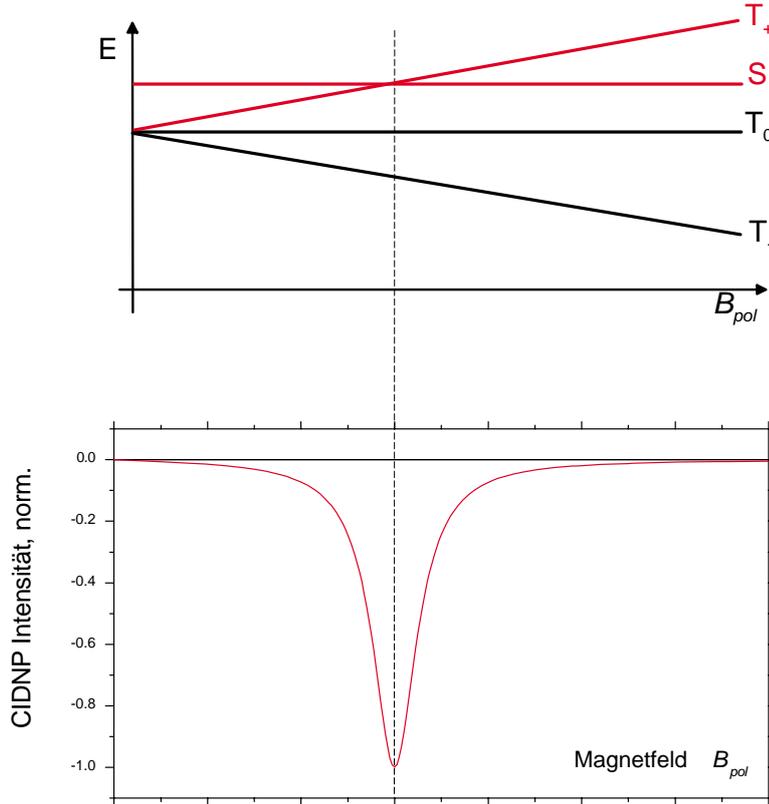


Abbildung 2.9: CIDNP-Feldabhängigkeit für $J > 0$ mit Maximum im Level-Crossing von S und T_+ Niveau.

\hat{H}_{NF} im Nullfeld kann wie folgt dargestellt werden:

$$\hat{H}_{NF} = -J(r)(2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2}) + \sum_n a_{1n} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_{1n} + \sum_m a_{2m} \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{I}}_{2m} \quad (2.26)$$

Die Kernspin-Triplett-Niveaus sind ebenfalls entartet und um den Wert $2|j_{12}|$ (im Fall zweier Kernspins) voneinander separiert.

Im Anhang **B** sind alle Matrixelemente eines 2-Kernspin-Systems des Hamilton-Operators 2.26 für den Fall $J = 0$ (wie bei den Systemen des Kapitels 5) angegeben. Die Matrixelemente beziehen sich auf das direkte Produkt einer Singulett-Triplett-Elektronen- mit einer Singulett-Triplett-Kernspin-Basis. Die Matrixelemente der skalaren Kernspin-Kopplung $j_{ij} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_j$ sind in dieser Darstellung diagonal, während die Matrixelemente der skalaren Hyperfeinkopplung Außerdiagonalelemente besitzen, die die Singulett-Triplett-Übergänge ermöglichen. Dabei handelt es sich genau wie im Fall des ST_{\pm} -Mechanismus aus Symmetriegründen immer um Spin-Flip-Flop-Prozesse, bei denen ein Elektronen- und ein Kernspin gleichzeitig umgedreht werden. Für den Fall zweier Kernspins mit gleichem

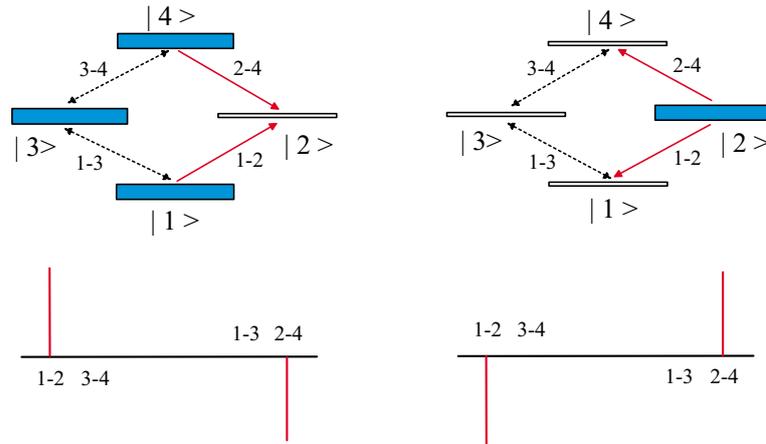


Abbildung 2.10: Nullfeldpolarisation, Niveaupopulation und korrespondierende Spektren. links: Triplet-Population, rechts: Singulett-Population

Vorzeichen und vergleichbarer Größe der Hyperfeinkopplung kommt es im Nullfeld dann zu einer Population des Triplet-Kernspin-Eigen-niveaus, während das Singulett-Kernspin-Eigen-niveau nicht bevölkert wird. Im Fall verschiedener Vorzeichen der Hyperfeinkopplung wird dagegen das Singulett-Kernspin-Eigen-niveau bevölkert, während das Triplet-Kernspin-Eigen-niveau nahezu nicht bevölkert wird (siehe Gleichungen B.13 bis B.16). Singulett-Triplet-Kernspin-Übergänge sind prinzipiell Spin-verboden, so dass im Nullfeld (auch wenn es möglich wäre) keine Polarisation zu detektieren wäre. Nur durch einen adiabatischen Transfer (siehe Abschnitt 3.4.1) des Systems ins NMR-Nachweisfeld B_0 , bei dem die Population der einzelnen Niveaus erhalten bleibt, lässt sich eine Kernspinpolarisation detektieren. Im Kapitel 5 werden Nullfeld-Polarisationseffekte, die den eben gegebenen Ausführungen entsprechen, vorgestellt. Eine Einschränkung bei der Berechnung der Matrixelemente besteht in der Reduktion der Hyperfeinkopplungen auf deren isotrope Anteile, wie es beim Vorliegen äußerer Felder und daraus resultierender Ausmittelung dipolarer Wechselwirkungsanteile gerechtfertigt ist. Dies muss für das Fehlen eines äußeren Feldes nicht gelten und bedarf einer weiteren Überprüfung, die jedoch außerhalb der Zielrichtung dieser Arbeit liegt.

Der Kernspin-Hamilton-Operator zweier gekoppelter Spins lautet wie folgt:

$$\hat{H}_{Kern} = -\omega_0(1 - \sigma_A)\hat{I}_{ZA} - \omega_0(1 - \sigma_B)\hat{I}_{ZB} + j_{AB}\hat{\mathbf{I}}_A\hat{\mathbf{I}}_B \quad (2.27)$$

Die entsprechenden Eigenfunktionen und Eigenzustände zu diesem Operator er-

geben sich dann zu:

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= |\alpha\alpha\rangle & E_1 &= \omega_0(-1 + \sigma_A + \sigma_B) + \frac{1}{4}j_{AB} \\
|2\rangle &= \cos\Theta|\alpha\beta\rangle - \sin\Theta|\beta\alpha\rangle & E_2 &= -\frac{1}{4}j_{AB} - C \\
|3\rangle &= \sin\Theta|\alpha\beta\rangle + \cos\Theta|\beta\alpha\rangle & E_3 &= -\frac{1}{4}j_{AB} + C \\
|4\rangle &= |\beta\beta\rangle & E_4 &= \omega_0(1 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4}j_{AB} \quad (2.28)
\end{aligned}$$

mit $C = \frac{1}{2}\sqrt{j_{AB}^2 + (\omega_0)^2(\sigma_A - \sigma_B)^2}$ und $\sin(2\Theta) = \frac{j_{AB}}{2C}$. Daraus ergeben sich die im NMR-Spektrum zu beobachtenden Übergänge und Intensitäten:

Tabelle 2.1: Übergänge, Position im Spektrum und Intensität zu den Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \hat{H}_{Kern} aus Gleichung 2.27 und den zugehörigen Eigenfunktionen aus Gleichung 2.28

Übergang	Offset der Resonanzfrequenz zur Mittenposition	Relative Intensität
$ 2\rangle - 4\rangle$	$\frac{1}{2}j_{AB} + C$	$1 - \sin(2\Theta)$
$ 1\rangle - 3\rangle$	$-\frac{1}{2}j_{AB} + C$	$1 + \sin(2\Theta)$
$ 3\rangle - 4\rangle$	$\frac{1}{2}j_{AB} - C$	$1 + \sin(2\Theta)$
$ 1\rangle - 2\rangle$	$-\frac{1}{2}j_{AB} - C$	$1 - \sin(2\Theta)$

Für das Nullfeld bilden für $j_{AB} > 0$ $|1\rangle$, $|3\rangle$ und $|4\rangle$ die Triplet-Funktionen und $|2\rangle$ die Singulett-Funktion. Im Fall $j_{AB} < 0$ tauschen $|3\rangle$ und $|2\rangle$ ihren Charakter. Im Nullfeld existieren für $j_{AB} > 0$ (siehe Tabelle 2.1) nur die Übergänge $|2\rangle - |4\rangle$ und $|1\rangle - |2\rangle$ innerhalb des Triplet-Systems, während die beiden anderen Spin-verbotene Singulett-Triplett-Übergänge darstellen. Da die Niveaus zu $|2\rangle$ und $|4\rangle$, sowie $|1\rangle$ und $|2\rangle$ jedoch gleich besetzt sind, kann keine Polarisation detektiert werden. Beim Übergang ins Hochfeld verlieren die Funktionen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ ihren reinen Triplet- bzw. Singulett-Charakter und es lassen sich, wie der Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, vier Übergänge mit den entsprechenden Intensitäten (im Falle thermischer Population in der Tabelle angegeben) detektieren. Erfolgt der Übergang adiabatisch, so bleiben die im Nullfeld gebildeten Polarisationen beim Übergang ins Hochfeld B_0 in den Energieniveaus E_1 bis E_4 erhalten. Zwei der vier möglichen Übergänge (für $j_{AB} > 0$ $|1\rangle - |3\rangle$ und $|3\rangle - |4\rangle$) zeigen aufgrund gleicher Population keine Polarisation, die beiden anderen Übergänge

($|2\rangle - |4\rangle$ und $|1\rangle - |2\rangle$), die im Nullfeld Spin-verboden sind und somit nicht vorkommen, besitzen aber eine von Null verschiedene Differenz der Populationen und können als NMR-Signal nachgewiesen werden. In Abbildung 2.10 sind die beiden Populationsmöglichkeiten (links: Triplett stärker als Singulett, rechts: Singulett stärker als Triplett bevölkert) zusammen mit den zu erwartenden NMR-(Strich-)Spektren schematisch dargestellt. Im Abschnitt 5.3.4 des Kapitels 5 werden die korrespondierenden Polarisierungseffekte bei realen Systemen behandelt. Auf eine detailliertere Darstellung wird in dieser Arbeit verzichtet und auf die entsprechende Literaturstelle [14] verwiesen.

2.3.4 Die Magnetfeldabhängigkeit des CIDNP-Effektes

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Polarisationsmechanismen zeigen auf, dass über den gesamten Magnetfeldbereich verschiedene Polarisationsmuster, je nach dominierendem Mechanismus, zu erwarten sind. Aufgrund des Vorzeichens der Polarisierung und der Unterscheidung in Netto- und Multiplett-Polarisationsmuster lässt sich im Allgemeinen der dominierende Polarisationskanal zumindest qualitativ bestimmen. Erhält man z. B. bei unterschiedlichen Vorzeichen der Hyperfeinkopplung alle NMR-Linien in Absorption (oder in Emission), so bestimmt der ST_{\pm} -Mechanismus die Polarisierung. Im Falle des gleichzeitigen Auftretens emissiver und absorptiver Linien besitzt dieser Kanal einen entsprechend geringen Einfluss auf die Polarisationsbildung. Multiplett-Polarisationen erhält man entweder in Polarisationsfeldern, die annähernd dem Nullfeld entsprechen oder in Feldbereichen (Hochfeld-Multiplett-Effekt), in denen die Hyperfeinkopplung den Δg -Term der Mischungsfrequenz ω_{ISC} (Gleichung 2.17) dominiert. Damit verschwindet die Hochfeld-Multiplett-Polarisation gleichzeitig mit dem Erwaschen der Netto-Polarisation im Hochfeld. Dies gilt nur unter der Voraussetzung einer recht kleinen Austauschwechselwirkung J , so dass die Näherung $B_{pol} \gg J$ anzuwenden und eine Unterteilung in Hoch- und Niederfeld-Bereich möglich ist. Aufgrund des unterschiedlichen Polarisationsmusters lassen sich Nullfeld- und Hochfeld-Multiplett-Polarisation aber gut voneinander trennen. Nicht immer wird die Unterteilung in einen Hochfeld- und Niederfeld-Bereich jedoch möglich sein. Für große Werte der Austauschwechselwirkung J kann auch bei hohen Polarisationsfeldern B_{pol} von einigen Tesla ein Level-Crossing und somit ein vorherrschender ST_{\pm} -Mechanismus vorliegen. Dies kann dazu führen, dass das durch Gleichung 2.24 ausgedrückte Maximum der Polarisierung bedingt durch den ST_{\pm} -Mechanismus mit dem durch den ST_0 -Mechanismus bedingten Maximum (siehe Gleichung 2.20) zusammenfällt. In diesem Fall kann der Einfluss

der beiden Mechanismen auf die Polarisationsbildung nicht isoliert voneinander betrachtet werden, da die zur ST_0 -Matching-Bedingung führende Vernachlässigung der Hyperfeinkopplungen im Hamilton-Operator der Gleichungen 2.6 und 2.7 keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen im Abschnitt 4 an kovalent starr verbrückten Systemen zeigen dies sehr deutlich auf. Welcher Polarisationsfeldbereich bei einem bestimmten System zu Polarisierungen führt, hängt daher einerseits von der Größe der Austauschwechselwirkung J und andererseits von der bisher nicht behandelten, gleichzeitig mit der Spinevolution auftretenden, molekularen Dynamik der Systeme ab. Da diese beiden Größen bei vielen Systemen miteinander korreliert sind und die Polarisationsbildung entscheidend mitgestalten, werden sie in den nächsten Abschnitten näher dargestellt.

Um an einer Probe in allen Polarisationsfeldern CIDNP-Messungen durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Feldzyklisierungs-Spektrometer aufgebaut. Mit dessen Hilfe ist es erstmals möglich, alle auftretenden Polarisationsmechanismen unter den gleichen experimentellen Bedingungen zu untersuchen und zu klassifizieren. Die im Kapitel 5 vorgestellten Messungen zeigen tatsächlich in drei verschiedenen Polarisationsfeldbereichen unterschiedliche Polarisationsmuster, die sich auf unterschiedliche Polarisationsmechanismen zurückführen lassen. Es sind die ersten feldabhängigen CIDNP-Messungen, die eine derart detaillierte Feldabhängigkeit im Bereich $0 < B_{pol} < 7$ T zeigen. Das neu aufgebaute Feldzyklisierungs-Spektrometer wird im Kapitel 3 vorgestellt und beschrieben.

2.4 Abhängigkeit des ST_{\pm} -Level-Crossing Mechanismus von dynamischen und kinetischen Parametern

2.4.1 Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit

Lassen sich die Lage des Maximums und das Vorzeichen der CIDNP-Feldabhängigkeit noch mit relativ einfachen Betrachtungen herleiten, so ist das für die Breite der Feldabhängigkeit für den ST_{\pm} -Mechanismus nicht mehr in jedem Fall möglich. Verschiedene Ursachen können die Breite beeinflussen, die sich jedoch mit zwei grundsätzlichen Erklärungen beschreiben lassen. Bei sehr kurzlebigen Radikalpaaren kann es aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation $\Delta E \Delta t \leq \frac{\hbar}{2}$ zu einer Verbreiterung der energetischen Niveaus kommen, wodurch der Überkreuzungspunkt ebenfalls unschärfer und die Feldabhängigkeit entsprechend ver-

breitert wird [22]. Dieser Mechanismus wird für RP-Lebensdauern $\tau < 10^{-8}$ s relevant, da bis zu dieser Größenordnung die Breite des Level-Crossings (und damit die der CIDNP-Feldabhängigkeit), gegeben durch die Größe der Hyperfeinkopplung, dominiert [23]. Es ist daher möglich, über die Breite der Feldabhängigkeit direkt die Größe der Reaktionsraten k_S oder k_T zu bestimmen, sofern sich alle anderen Mechanismen, die zu einer Verbreiterung führen können, ausschließen lassen. Diese Raten können dann aufgrund der indirekten Bestimmung auch deutlich größer als jene sein, die sonst der magnetischen Resonanz mit direkter zeitlicher Auflösung zugänglich sind. Bei den im Abschnitt 4 untersuchten Systemen spielt diese Lebensdauererbreiterung bei der Bestimmung der kinetischen Konstanten eine entscheidende Rolle und wird dort quantitativ behandelt.

Der zweite Mechanismus, der zu einer Verbreiterung der Feldabhängigkeit führen kann, ist auf die Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung J [24,25] zurückzuführen. So ist es möglich, dass entweder verschiedene Molekülkonfigurationen (bei nicht flexiblen Systemen) vorliegen oder die Moleküldynamik während der Lebensdauer des RP-Zustandes (bei flexiblen Systemen) den Abstand der beiden Radikale zueinander und somit die Größe der Austauschwechselwirkung J variiert. Beim Vorliegen verschiedener Molekülkonfigurationen erhält man eine statische Verteilung von J -Werten und es lässt sich im Experiment entsprechend nur die Einhüllende der Summe einzelner, sonst schmaler Feldabhängigkeiten bestimmen. Beim Auftreten einer Moleküldynamik während der Lebensdauer des RP-Zustandes hat die dadurch induzierte Modulation der Austauschwechselwirkung [17] $J (= J(t))$ einen starken Einfluss auf den das System beschreibenden Hamilton-Operator \hat{H} aus Gleichung 2.5. Dieser wird dann explizit zeitabhängig ($\hat{H} = \hat{H}(t)$) und alle qualitativen Aussagen des vorangegangenen Abschnittes 2.3, die auf einem nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operator basieren, sind in der angegebenen Form nicht mehr möglich. Da die Behandlung eines zeitabhängigen Hamilton-Operators zwar im Prinzip möglich, in der Praxis aber sehr kompliziert ist und daher selten anwendbare Resultate liefert, ist es sinnvoll verschiedene Näherungen einzuführen, die eine explizit zeitabhängige Darstellung von \hat{H} vermeiden. Aus diesem Grund werden in den nächsten Abschnitten verschiedene Gruppen von Systemen diskutiert, die sich mathematisch jeweils ähnlich beschreiben lassen und für die sich geeignete Näherungen einführen lassen. Aufgrund der großen Anzahl möglicher Systeme beschränkt sich die Beschreibung auf die für diese Arbeit relevanten Systeme und zu deren Beschreibung benötigte Näherungen. Die Systeme werden zunächst in starre und bewegliche unterteilt, wobei in einer weiteren Unterteilung der beweglichen Sys-

teme kovalent verknüpfte und nicht verknüpfte Radikalpaare diskutiert werden. Zunächst erfolgt jedoch ein Abschnitt über die Austauschwechselwirkung J , in dem kurz einige Grundlagen und für die Messungen relevante Inhalte vorgestellt werden.

2.4.2 Die Austauschwechselwirkung J

Eine in die Tiefe gehende Betrachtung der Austauschwechselwirkung J wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der hohen Komplexität des Themas nicht erfolgen. Da diese Größe jedoch, wie bereits in der Einleitung dieses Abschnittes erläutert wurde, eine wichtige Rolle in der Analyse der CIDNP-Messungen und auch vieler anderer, ähnlicher Messmethoden (TR-ESR, CIDEP, ...) spielt, wird an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die Thematik gegeben. Insbesondere bei der Charakterisierung derjenigen Systeme, bei denen eine Ladungstrennung zum Zweck des Energietransfers den RP-Zustand bildet, spielt diese Größe eine entscheidende Rolle. Zu nennen sind hierbei in erster Reihe sämtliche biologische Elektronentransfer-Systeme [9,26] und die Versuche, diese mittels chemischer Synthese in Form biomimetischer Systeme nachzubilden [27,28]. Einen wichtigen Baustein im Verständnis stellt dabei die elektronische Kopplung der beiden auf zwei unterschiedlichen Molekülen sitzenden Elektronen dar. Bis heute ist es nicht gelungen, den hoch effizienten Ladungstransfer biologischer Systeme vollständig zu verstehen und diesen entsprechend nachzubilden. Kenntnissen über die elektronische Kopplung der beteiligten Zustände wird in diesem Zusammenhang eine größere Bedeutung beigemessen.

Bei einer einfachen Darstellung mit der Beschränkung auf zwei sich in verschiedenen Orbitalen (a, b) befindlichen Elektronen (wie es im angeregten oder RP-Zustand der Fall ist), lassen sich die Gesamt-Wellenfunktionen in der „valence-bond“-Approximation [29] als Überlagerung der Einzel-Orbitale darstellen. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen lassen sich zwei Wellenfunktionen angeben, die sich unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen als symmetrische Ψ_+ - und antisymmetrische Ψ_- -Ortswellen-Eigenfunktionen schreiben lassen [30]. Aufgrund des Pauli-Prinzip's¹⁵ muss die symmetrische Orts-Wellenfunktion Ψ_+ immer mit einer antisymmetrischen Spin-Eigenfunktion (Singulett) $|S\rangle$ und die antisymmetrische Orts-Wellenfunktion Ψ_- immer mit einer symmetrischen Spin-Eigenfunktion $|T_0\rangle, |T_+\rangle$ oder $|T_-\rangle$ (Triplett) kombiniert werden. Im Folgenden werden die beiden Gesamt-

¹⁵Pauli-Prinzip: Die totale Wellenfunktion ist bezüglich Vertauschung zweier Elektronen für Fermionen immer antisymmetrisch.

Wellenfunktionen immer als Singulett- oder Triplett-Funktion, entsprechend ihres Spin-Charakters, bezeichnet.

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= (2 + 2|S_{ab}|^2)^{-\frac{1}{2}}[a(1)b(2) + a(2)b(1)]|S\rangle \\ \Psi_- &= (2 - 2|S_{ab}|^2)^{-\frac{1}{2}}[a(1)b(2) - a(2)b(1)]|T_{-,0,+}\rangle\end{aligned}\quad (2.29)$$

Dabei beschreibt S_{ab} den Überlapp der beiden zur Berechnung von J betrachteten Orbitale.

$$S_{ab} = \int a^* b \, dv = \langle a|b\rangle \quad (2.30)$$

Zunächst ist die Austauschwechselwirkung J durch die energetische Differenz des Singulett- und Triplett-Zustandes definiert.

$$2J = {}^1E - {}^3E \quad (2.31)$$

Bereits für einfache Moleküle ist eine exakte Berechnung in Betrag und Vorzeichen relativ aufwendig. Für das H_2 -Molekül lässt sich diese noch durchführen und liefert einen Ausdruck, in dem mehrere energetische Anteile zum Gesamtwert von J beitragen [29]. Für das H_2 -Molekül lassen sich diese auch quantitativ bestimmen und liefern ein negatives Vorzeichen, so dass der Singulett-Zustand energetisch unter dem Triplett-Zustand liegt. Überträgt man den einfachen Ansatz des H_2 -Moleküls, nur zwei Elektronen und zwei Kerne und ihre jeweiligen Wechselwirkungen zu betrachten, auf komplexere Moleküle, so können die zum Gesamtwert von J beitragenden einzelnen energetischen Anteile unterschiedliche Größen und Vorzeichen besitzen und somit ein negatives oder positives Vorzeichen und eine variable Größe für J liefern. Einführende Abhandlungen zur Thematik finden sich in [29, 30, 31]. Während im Fall des H_2 -Moleküls höher angeregte Zustände energetisch weit voneinander separiert sind und daher vernachlässigt werden können - Singulett- und Triplett-Zustand stellen gute Eigenfunktionen dar -, gilt diese Näherung in komplexen (organischen) Molekülen keineswegs. Ferner ist die energetische Aufspaltung der Singulett- und Triplett-RP-Zustände in diesen eher gering ($< 10^{-3}$ eV), so dass kleine energetische Verschiebungen große Auswirkungen auf die relative Lage der Niveaus zueinander haben können. Bezogen auf die in dieser Arbeit betrachteten Singulett- und Triplett-Zustände des Radikal-Paares müssen daher auch Wechselwirkungen mit dem Grundzustand sowie den beiden angeregten lokalen Singulett- und Triplett-Zuständen des einen RP-Partners zumindest in einer Störungsrechnung erster Ordnung Berücksichtigung finden. Diese Beiträge können die beiden RP-Niveaus gegeneinander

verschieben und das Vorzeichen und den Betrag von J beeinflussen. Aufgrund vieler nicht quantifizierbarer Einflüsse muss hier auf eine detailliertere Darstellung verzichtet werden.

In einer einfachen Näherung lässt sich finden [25]:

$$J \sim S_{ab}^2, \quad (2.32)$$

Da der Überlapp zweier Wellenfunktionen in der Regel exponentiell abfällt, ist ein sinnvoller Ansatz für die Variation von J mit dem Abstand r eine exponentielle Abhängigkeit der Form:

$$J = J(r) = J_0 \exp(-\alpha r) \quad (2.33)$$

Man findet, dass für orthogonale ($S_{ab} = 0$) Orbitale J immer positiv ist, während dies für den allgemeinen Fall nicht-orthogonaler Orbitale nicht zutrifft. Ein positives J führt zu einem energetisch tieferen Triplet-, ein negatives J entsprechend zu einem tieferen Singulett-Zustand. Wegen der Eindeutigkeit in der Kombination von Orts- und Spin-Wellenfunktion tritt die gleiche energetische Aufspaltung der Singulett- und Triplet-Niveaus auch bei der Betrachtung reiner Elektronenspin-Niveaus auf und muss bei der Beschreibung magnetischer Wechselwirkungen mittels eines Spin-Hamilton-Operators auch Berücksichtigung finden, während andere (Orts-) Energieterme vernachlässigt werden können, da sie keinen Einfluss auf die Spin-Wellenfunktionen und deren Energie-Niveaus haben. Der Spin-Hamilton-Operator, der diese Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplet-Niveau liefert, wurde bereits von Heisenberg formuliert und lautet [12, 32]:

$$\hat{H}_{exch} = -J(2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2}) \quad (2.34)$$

Es lässt sich einfach zeigen, dass die Energieniveaus der Triplet und Singulett-Spin-Eigenfunktionen energetisch um $|2J|$ voneinander getrennt sind, so wie es auch die Energie-Eigenvektoren der Ortswellenfunktionen sind.

Die Austauschwechselwirkung J ist ein rein quantenmechanischer Effekt, der beim Übergang zur klassischen Darstellung mit großen Abständen und der Unterscheidbarkeit einzelner Teilchen (Elektronen) nicht mehr auftritt. Zumindest für einfache Systeme, wie z. B. das H_2 -Molekül, ist diese exponentielle Abhängigkeit rechnerisch bestätigt worden [25, 33]. Eine exakte theoretische Berechnung ist für komplexe Moleküle dagegen aufgrund der komplizierten Struktur der beteiligten Wellenfunktionen in der Regel nicht möglich, weshalb man hier auf Näherungen angewiesen ist.

2.4.3 Verschiedene Mechanismen der Austauschwechselwirkung

Es werden in der Literatur für das Auftreten der Austauschwechselwirkung drei verschiedene Mechanismen diskutiert, bei denen die „Übermittlung“ der Wechselwirkung unterschiedliche Ursachen hat. Bei dem mit „*Through-Space*“ bezeichneten Mechanismus geht die Wechselwirkung direkt über den Raum ohne Beteiligung von anderen Atomen/Molekülen [34]. Die Übermittlung bei kovalent gebundenen Systemen über die Brückenmolekül-Gruppen wird als „*Through-Bond*“-Mechanismus bezeichnet [35,36,34,37]. Bei der dritten Möglichkeit geht die Wechselwirkung über die die Systeme umgebenden Lösungsmittelmoleküle und wird als „*Supereexchange*“ bezeichnet [38,39]. Da dieser bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen zu vernachlässigen ist, wird hier nicht weiter auf diese Kopplung eingegangen. Allen Mechanismen gemein ist eine exponentielle Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand bzw. der Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Radikalpartnern. Eine explizite experimentelle Charakterisierung und Differenzierung der drei Mechanismen ist sehr schwierig, da die hierfür notwendige Bedingung - das Vorhandensein sich nur im Abstand unterscheidender, sonst aber identischer Systeme - kaum zu erfüllen ist. Eine der bisher wenigen Studien, die diese Voraussetzung erfüllt, erfolgte an flexiblen Zykloketonen (Biradikalen) unterschiedlicher Kettenlänge [17,40,41]. Für diese Systeme wurde ein dominierender „*Through-Space*“-Mechanismus für langkettige Ketone (mehr als 14 C-Atome) und ein dominierender „*Through-Bond*“-Mechanismus für kurzkettige Ketone (weniger als 10 C-Atome) gefunden, während für die Ketone mittleren Abstandes (10 - 14 C-Atome) beide Mechanismen gleichberechtigt beitragen. Für die kurzkettigen Ketone wurden J -Werte bis zu einigen Tesla gefunden. Systeme, bei denen eine „*Through-Bond*“-Wechselwirkung aufgrund fehlender kovalenter Bindungen entfällt, zeigen in aller Regel verhältnismäßig kleine Werte für J (< 1 mT). Dabei handelt es sich meistens um Untersuchungen an RP-Zuständen biologischer Photosysteme, bei denen die beiden Radikalpaarpartner durch Protein-Kofaktoren in ihrer Lage zueinander fixiert sind [42,43,44]. Eine weitere intensiv studierte Klasse von Systemen stellen die biomimetischen Systeme dar, bei denen versucht wird, die funktionellen Schlüsselemente (Porphyrine/Chlorophylle und Chinone) der biologischen Photosysteme durch verschiedene Brückenmoleküle miteinander zu verbinden [27,28]. Man hofft, mit der vorhandenen Strukturanalogie auch eine Funktionalanalogie zu erhalten. Verschiedene Studien haben jedoch gezeigt, dass der Unterschied zwischen einer Einlagerung in eine Proteinmatrix und einer kovalenten Verbindung gleicher Elemente für den

Elektronentransferprozess und damit die elektronische Kopplung einen elementaren Unterschied bedeutet, was sich auch in den experimentell gefundenen Werten für die Austauschwechselwirkung J entsprechend niederschlägt. Diese ist in den biomimetischen Systemen um einige Größenordnungen höher und legt zumindest eine Beteiligung des „Through-Bond“-Mechanismus an der Austauschwechselwirkung nahe [45, 46, 47]. Erschwerend für die Analyse kommt hinzu, dass es in den wenigsten Fällen gelungen ist, eine starre Brücke einzubauen, die die beiden RP-Partner in einen festen Abstand und eine feste Geometrie zwingt. Eine flexible Brücke führt dann zu zusätzlichen Modulationen von J und hat einen großen Einfluss auf das Elektronentransferverhalten des Systems. Eine weitere Eigenschaft von J - neben der Größe -, die gerne diskutiert wird, ist das Vorzeichen von J . Für die große Mehrheit der Systeme werden negative Werte von J angegeben. In einer neuen umfassenden Studie an verschiedenen ET-Systemen konnte ein Zusammenhang zwischen den energetischen Lagen der RP-Energieniveaus in Relation zum Grund- bzw. einem lokalen Folgezustand und dem Vorzeichen von J aufgezeigt werden [48].

Da nahezu alle Bestimmungen von J indirekter und damit Modell-abhängiger Natur sind, müssen viele der in der Literatur angegebenen Werte mit Vorsicht betrachtet werden. Dies betrifft sowohl die Größe als auch das Vorzeichen der Austauschwechselwirkung. Die Möglichkeit einer weitgehend Modell-freien Bestimmung von J durch feldabhängige CIDNP-Messungen stellt daher einen großen Fortschritt und ein zentrales Anliegen der vorliegenden Arbeit dar.

2.5 Das Wechselspiel von Spin- und Moleküldynamik

Nachdem im Abschnitt 2.3 der Einfluss der Austauschwechselwirkung auf die Bildung der dynamischen Kernspinpolarisation allgemein diskutiert wurde, erfolgt nun eine einführende Beschreibung, welchen Einfluss die gleichzeitig mit der Spindynamik auftretende molekulare Dynamik der Systeme auf die Polarisationsbildung haben kann. Dabei erhebt diese Beschreibung keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern lehnt sich vielmehr an die Untersuchungen der in den Kapiteln 4 bis 6 untersuchten Systemen an. Prinzipiell lassen sich die Systeme zunächst in starre und bewegliche unterteilen. Bei den starren Systemen existiert keine zeitliche Variation der Austauschwechselwirkung J , der Hamilton-Operator bleibt somit zeitunabhängig und die molekulare Bewegung nimmt nur Einfluss auf die Relaxation des Elektronen- oder Kernspin-Systems. Diese Systeme wer-

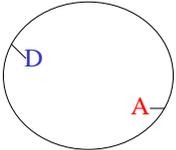
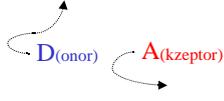
	Kovalente Bindung (Biradikale)	Keine kovalente Bindung
Starre Systeme		
Diffundierende Systeme		

Abbildung 2.11: Übersicht über die verschiedenen Arten von Radikalpaar-Systemen.

den zuerst dargestellt. Bei den beweglichen Systemen ist zwischen jenen, die eine freie Diffusion und solchen, die eine eingeschränkte Bewegung ausführen können, zu unterscheiden. Im zweiten Abschnitt wird daher zunächst auf frei diffundierende Systeme eingegangen und anschließend die Beschreibung eingeschränkter Bewegung anhand eines kovalent verbrückten Systems eingeschränkter Beweglichkeit dargestellt. Da alle Messungen in Lösungen hinreichend geringer Viskosität erfolgten, wird bei allen Darstellungen davon ausgegangen, dass sämtliche Orientierungsabhängigkeiten ausgemittelt sind und somit nur isotrope Anteile an den Wechselwirkungen (des g -Faktors und der Hyperfeinkopplungen a) betrachtet werden müssen. Sämtliche spurlosen Wechselwirkungen, wie z. B. die dipolare Kopplung, müssen deshalb überhaupt nicht betrachtet werden. Diese Näherung lässt sich nicht mehr bei sehr großen Molekülen (wie biologischen Systemen) oder tiefen Temperaturen der Lösungsmittel (z. B. in der Glasphase) aufrechterhalten, wie entsprechende Messungen gezeigt haben [49, 50].

2.5.1 Starre Systeme

Unter starren Systemen werden solche verstanden, bei denen während der Lebensdauer des Radikalpaares die beiden Radikalpartner, also die Orte an denen sich die ungepaarten Elektronen(spins) befinden, keine Bewegungen zueinander ausführen können. In diesem Fall ist die Größe der Austauschwechselwirkung J

eine konstante, skalare Größe und die im vorangegangenen Abschnitt 2.3 dargestellten Gleichungen zur Beschreibung des CIDNP-Mechanismus sind für diese Systeme in der angegebenen Form ohne zusätzliche Näherungen zu berechnen. Um die während des RP-Zustandes dynamisch erzeugte Kernspinpolarisation des diamagnetischen Grundzustandes zu berechnen, muss die Differenz der in den Grundzustand fließenden Terme $\rho(\tau)$ mit α - und β -Kernspinprojektionen berechnet werden:

$$P = \int_0^\infty (\rho_\alpha(\tau) - \rho_\beta(\tau)) d\tau \quad (2.35)$$

Um die zur Berechnung benötigten zeitabhängigen Dichtematrixelemente zu bestimmen, muss das zugrunde liegende Differentialgleichungssystem der Stochastischen-Liouville-Gleichung gelöst werden. Dazu kann das Differentialgleichungssystem mit Standardtechniken gelöst und die Kernspinpolarisation direkt berechnet werden. Der im Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Operator \hat{W} braucht in diesem Fall nicht betrachtet werden. Da eine Zeitabhängigkeit der Austauschwechselwirkung ausgeschlossen wird, können direkt aus dem Maximum der Feldabhängigkeit das Vorzeichen und die Größe von J bestimmt werden (siehe Kapitel 4). Die Breite der Verteilung wird dann entweder durch die Reaktionsraten aus dem RP-Zustand (k_S, k_T) oder durch eine statische Verteilung von Konformations-Isomeren bestimmt. Je nach Vorkenntnis lässt sich aus der Breite der Feldabhängigkeit die eine oder andere Größe gewinnen. Einziger Unterschied zwischen kovalent verbrückten Systemen und solchen, die durch eine wie auch immer geartete Matrix in einer festen Konfiguration gehalten werden (immer unter der Einschränkung der Ausmittlung spurloser Wechselwirkungen), ist die Größe der Austauschwechselwirkung J , wie bereits im Abschnitt 2.4.2 dargestellt wurde.

2.5.2 Bewegliche Systeme

Im Gegensatz zu den starren Systemen des vorangegangenen Abschnitts versteht man unter beweglichen Systemen solche, bei denen während der Lebensdauer des radikalischen Zwischenzustandes und damit während der Spinevolution der Abstand der beiden ungepaarten Elektronen(spins) variiert. Mit der dynamischen Abstandsvariation der RP-Partner ist eine dynamische Verteilung der Werte der Austauschwechselwirkung J korreliert, wodurch der Hamilton-Operator 2.5 zeitabhängig und eine Lösung der Liouville-Gleichung 2.10 erheblich erschwert wird. Nur für die Grenzfälle extrem schneller oder langsamer molekularer Bewegungen kann die dynamische Verteilung entweder als ausgemittelt (schneller Grenzfall) oder J als konstant (langsamer Grenzfall) während der Lebensdauer

des RP-Zustandes und damit der Spinevolution betrachtet werden.

Um das Problem der Lösung einer Liouville-Gleichung mit einem zeitabhängigen Hamilton-Operator zu umgehen, sind diverse Näherungen für die einzelnen Systeme bekannt. Diese werden, soweit sie für die Analyse der experimentellen Daten eine Rolle spielen, in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

Frei bewegliche Systeme

Systeme, die zu dieser Klasse gehören, werden aus zwei frei in Lösung beweglichen Molekülen gebildet. Da viele der untersuchten Systeme relativ einfach zu erhalten sind, wurden die bislang meisten CIDNP-Untersuchungen an Systemen dieser Klasse durchgeführt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass sich in hohen Magnetfeldern nach dem ST_0 -Mechanismus z. T. hohe Polarisierungen auch ohne Zeitauflösung erzielen lassen. Dies liegt daran, dass Nebenreaktionen (wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt) aufgrund der freien Diffusion der beiden RP-Partner relativ wahrscheinlich sind. Die meisten der gängigen Begriffe zur CIDNP-Bildung wurden daher an solch diffundierenden Systemen eingeführt.

Da es sich bei diesen Systemen fast ausschließlich um Elektronen- oder Wasserstofftransfer-Systeme handelt, werden die beiden RP-Partner anstelle von R mit D (für Donator) und anstelle von P mit A (für Akzeptor) bezeichnet. Nach der Lichtanregung des Donators D in einen angeregten Singulett-Zustand kann dessen Anregungszustand (oder auch nach bereits erfolgtem Intersystem-Crossing in den Triplett-Zustand) beim Zusammentreffen mit dem Akzeptor-Molekül A mittels Ladungstransfers von D nach A gequencht werden¹⁶. Es entsteht ein RP-Zustand, in dem die zunächst bestehende Elektronenspin-Konfiguration (S- oder T-Zustand) des Ausgangszustandes während des molekularen Kontaktes durch eine hohe Austauschwechselwirkung J konserviert wird. Diffundieren die beiden RP-Partner anschließend auseinander (jedoch nur innerhalb eines sog. „cage“¹⁷, der vom umgebenden Medium gebildet wird), so wird J relativ plötzlich deutlich herabgesetzt (zumeist wird $J = 0$ in guter Näherung angenommen) und es finden spinselktive Übergänge der Frequenz ω_{ISC} zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand statt, wie in Abschnitt 2.3 für die einzelnen Magnetfeldbereiche dargestellt wurde. Dabei ist offensichtlich, dass aufgrund von $J \approx 0$ der ST_{\pm} -Mechanismus keine dominierende Rolle spielen kann, während man für

¹⁶Es kann auch umgekehrt der Akzeptor angeregt und durch den Donator gequencht werden. Zur Vereinfachung wird aber nur dieser eine Fall dargestellt, der andere verläuft analog. Unter „gequencht“ versteht man den Abbau eines angeregten Zustandes.

¹⁷Unter „cage“ wird ein primärer Reaktionskäfig der beiden Moleküle verstanden.

sehr kleine Felder (Abschnitt 2.3.3) oder hohe Felder (Abschnitt 2.3.1) höhere Polarisierungseffekte erwartet. Auf kurzer Zeitskala τ_{re} besteht eine recht hohe Wahrscheinlichkeit, dass die beiden Moleküle noch einmal aufeinander treffen („re-encounters“), wobei es jedoch nur dann zu einer Rekombination mit dem ursprünglichen (selben) Partner kommen kann („geminate reaction“), wenn die Elektronenspin-Konfiguration des Radikalpaares beim Zusammentreffen einen Singulett-Zustand ergibt (bei einem Singulett-Grundzustand bzw. Folgezustand), während eine Triplett-Rekombination aufgrund des Übergangsverbotes innerhalb der kurzen Zeit des Kontaktes nicht möglich ist¹⁸. Aufgrund der unterschiedlichen Intersystem-Crossing-Frequenzen ω_{ISC} für die α - bzw. β - Kernspinprojektion (siehe Abschnitt 2.3.1) sind Moleküle, die durch eine geminate-Rekombination in den Grundzustand gelangen, mit einer der beiden Kernspinprojektionen angereichert, während die mit anderen Partnern rekombinierenden Moleküle („escape-products“) dementsprechend verarmt, d. h. mit der entgegengesetzten Kernspinprojektion angereichert sind. Eine qualitativ einfache Beschreibung setzt voraus, dass die Zeit bis zum erneuten Zusammentreffen (re-encounter) kurz gegen die Intersystem-Crossing-Frequenz ω_{ISC} sein, mithin $\omega_{ISC} \cdot \tau_{re} < 1$ gelten muss. Da die escape-Moleküle die primäre Reaktionszone verlassen und bei einem Kontakt mit unkorrelierter Elektronenspin-Konfiguration aufeinander treffen, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Singulett-Zustand (aus dem sie dann in den Grundzustand gelangen können) während des Kontaktes nur 0,25. Aus diesem Grund und der relativ geringen Konzentration und damit der Wahrscheinlichkeit eines erneuten Kontaktes leben die escape-RP-Moleküle verhältnismäßig lange und es kann bei diesen Radikalen, da sie sich in einem paramagnetischen Zustand befinden, zu einer schnellen Kernspinrelaxation kommen. Dadurch wird eine der geminate-Rekombination entgegengesetzte escape-Polarisation abgebaut, so dass ein Teil der geminate-Polarisation des Grundzustandes bestehen bleibt und sich auch ohne Zeitauflösung detektieren lässt, nachdem alle RP-Zustände rekombiniert sind. Nur bei sehr hoher Konzentration (abhängig von den Kernspinrelaxationszeiten im paramagnetischen Zustand) der D- und A-Moleküle und/oder dem Fehlen eines Nebenreaktionskanals kann es aufgrund häufigen Zusammentreffens zu einer vollständigen Aufhebung der geminate-Kernspinprojektion durch die escape-Rekombination im Grundzustand kommen. Bei der quantitativen Beschreibung muss wieder zwischen einem Hochfeld- und einem Niederfeldfall unterschieden werden.

¹⁸Zur Terminologie und genaueren Beschreibung der Begriffe wird auf das Buch [51] verwiesen, in welchem diese ausführlich beschrieben werden.

Hochfeldfall $B_{pol} \gg a$ Im Abschnitt 2.3.1 wurde bereits dargestellt, dass sich das Spinsystem im Hochfeldfall auf $n \cdot 2 \times 2$ -Matrizen reduzieren lässt. In diesem Fall ist es möglich, Berechnungen auch für viele angekoppelte Kernspins durchzuführen. Diese Annahme liegt der im Folgenden dargestellten näherungsweise Berechnung der Kernspinpolarisation zugrunde.

Die Kernspinpolarisation lässt sich unter der Annahme $J = 0$ und einer verglichen mit der Intersystem-Crossing-Frequenz ω_{ISC} (2.17) kurzen Diffusionszeit τ_{re} mit [52]:

$$(|\omega_{ISC}| \tau)^{\frac{1}{2}} \ll 1 \quad (2.36)$$

nach dem „Adrian“-Diffusionsmodell in der Hochfeldnäherung (ST_0 -Mechanismus) berechnen. Für mehrere angekoppelte Kernspins an den beiden RP-Partnern lässt sich ω_{ISC} in Analogie zu Gleichung 2.17 angeben:

$$\omega_{ISC} = \omega_{ij}^{(M)} = \frac{1}{2} \left(\Delta g \beta \hbar^{-1} B_{pol} + \sum_{n=1}^{N_1} a_{1n} M_{1n}^{(i)} + \sum_{m=1}^{N_2} a_{2m} M_{2m}^{(j)} \right) \quad (2.37)$$

$M_{1n}^{(i)}$ ist die Magnetquantenzahl des n -ten Kerns von Radikal 1 im Gesamtspin-zustand i . $M_{2m}^{(j)}$ ist die Magnetquantenzahl des m -ten Kerns von Radikal 2 im Gesamtspin-zustand j . Die Populationsdifferenz zwischen zwei Spin-zuständen (ij) und ($i'j'$) lässt sich dann nach [52] wie folgt berechnen:

$$N_{ij} - N_{i'j'} \approx \left((|\omega_{ij}^{(M)}| \tau)^{\frac{1}{2}} - (|\omega_{i'j'}^{(M)}| \tau)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.38)$$

In dieser Näherung lässt sich dann durch das Einsetzen verschiedener Werte für das Polarisationsfeld B_{pol} die Feldabhängigkeit berechnen. Bei den Messungen des Kapitels 5 kommt diese Näherung für diffundierende Systeme in hohen Magnetfeldern zur Anwendung und erzielt eine sehr hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

Niederfeldfall $B_{pol} \approx a$ Im Niederfeldfall, d. h. für Magnetfeldbereiche, in denen die Außerdiagonalterme des Hamilton-Operators 2.5 nicht vernachlässigt werden können, lässt sich die obige Näherung nicht anwenden. Da zusätzlich auch bei den meisten Systemen die Austauschwechselwirkung $J = 0$ ist, fällt der im Abschnitt 2.3.2 dargestellte ST_{\pm} -Level-Crossing-Mechanismus in der angegebenen Form zur Polarisationsbildung weg. An die Stelle der Austauschwechselwirkung treten jetzt die Hyperfeinkopplungsterme, die Level-Crossings zwischen verschiedenen Niveaus bewirken. Aufgrund in der Regel zahlreich auftretender Hyperfeinkopplungen (im Gegensatz zu einer einzigen Austauschwechselwirkung)

lässt sich die Polarisationsbildung nicht in einem einfachen für alle Kerne identischem Modell analog dem ST_{\pm} -Modell darstellen. Auch bei einer numerischen Simulationen wird die Berechnung durch die Anwesenheit von vielen angekoppelten Kernspins mit ihren zu berücksichtigenden N Hyperfeinkopplungstermen erschwert, da die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente mit 2^{2N} ansteigt.

Um überhaupt Berechnungen durchführen zu können, wird ein sogenanntes 2-Positionen-Modell [53] benutzt, bei dem die Bewegung der RP-Partner durch diffusive Sprünge zwischen 2 Positionen beschrieben wird. Bei diesem existiert während des Kontaktes (1. Position) der beiden Moleküle ein derart großes J , dass ein Intersystem-Crossing nicht stattfinden kann und die Spinzustände als konstant betrachtet werden können. In dieser Position findet sowohl die Formation des RP-Zustandes als auch die Rekombination nach einem erneuten Zusammentreffen statt. Nach dem Auseinanderdiffundieren ist $J \approx 0$ und es findet die Spin-Evolution in der 2. Position statt. Für beide Positionen werden verschiedene Hamilton-Operatoren angegeben, die sich nur in der Größe von J unterscheiden. Die Bewegungen zwischen den beiden Positionen werden durch Sprünge zwischen gleichen Spinzuständen mittels einer Diffusionskonstante D beschrieben, die entsprechend in den beiden Nebendiagonalen der Matrixdarstellung des Dynamikoperators \hat{W} steht. Dabei wird angenommen, dass während des Sprunges selbst die Spinkonfiguration erhalten bleibt, genau wie es bereits für den Ratenoperator \hat{K} angenommen wurde. Die zugehörige Matrixdarstellung des Ratenoperators \hat{K} besitzt entsprechend für dieses 2-Positionen-Modell nur Elemente auf der Diagonalen, wenn sich die Moleküle in der Position 1 befinden. Im Gegensatz zur Hochfeldberechnung berücksichtigt diese Berechnung auch die Außerdiagonalelemente A des Hamilton-Operators in Gleichung 2.6, so dass eine genaue Berechnung mittels aller Kerne aufgrund der Dimension der Matrizen (2^6 Basisfunktionen nur für Histidin ($H2$, $H4$ und 2β)) mit den vorhandenen Programmen noch nicht möglich ist. Um die Feldabhängigkeit zu erhalten, berechnet die vorhandene Simulation direkt die Dichtematrixelemente der Liouville-Gleichung 2.10 für die Matrizen \hat{L} , \hat{K} und \hat{W} für ein 2-Elektronen-1(2)-Kernspin-System. Welche Genauigkeit sich mit der Simulation und der Reduktion aller Hyperfeinkopplungsterme auf eine einzige effektive Hyperfeinkopplung [51] erzielen lässt, wird im Kapitel 5 anhand der Niederfeld-CIDNP-Messungen am System Dipyridyl-Histidin dargestellt und diskutiert.

Eingeschränkt bewegliche Systeme Bei den kovalent verknüpften Systemen, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, handelt es sich um eine bestimmte Gruppe von Systemen mit eingeschränkter Beweglichkeit der beiden RP-

Partner zueinander. Ebenso existieren z. B. Systeme, die durch eine umgebende Matrix (z. B. durch Mizellen) an einer freien Bewegung oder Diffusion gehindert werden. Da als Beispielsystem jedoch Zykloketone im Kapitel 6 untersucht wurden, beschränkt sich die Beschreibung in diesem Abschnitt auf diese Systeme.

Bei kovalent verknüpften Systemen, also solchen mit chemischer Bindung zwischen den beiden molekularen Radikalzentren, muss zunächst die Art der Bewegung, die diese relativ zueinander ausführen können, charakterisiert sein. So sind abhängig von der Bindung Systeme mit Translations- und Rotationsbewegungen [17] genauso bekannt wie solche, die nur eine eingeschränkte Rotation um eine einzige Bindungsachse ausführen können [46]. Da im Rahmen dieser Arbeit Zykloketone mit Translations- und Rotationsfreiheitsgraden untersucht wurden, wird der Einfluss der Bewegung auf die CIDNP-Bildung dieser Systeme kurz beschrieben. Im Rahmen dieser allgemeinen Beschreibung lassen sich aber auch Moleküle mit stärker eingeschränkter Bewegung beschreiben.

Die Idee zur Beschreibung der molekularen Bewegung im Rahmen der Stochastischen-Liouville-Gleichung geht auf deKanter [17] zurück, der ein Modell für diese Systeme entwickelt hat, das nachfolgend aufgegriffen und im Detail verbessert oder angepasst wurde [54, 18, 55]. Die grundlegende Idee des Modells ist die Annahme, dass die beiden radikalischen Enden des Moleküls eine eingeschränkte Bewegung zwischen bestimmten Kettenkonformationen, die als Diffusion beschrieben wird, ausführen können. Dazu werden alle auftretenden Bindungskonformationen, die den gleichen Abstand R zwischen den RP-Zentren haben, berechnet. Aufgrund der Bindungsenergien wird zu den Abständen der verschiedenen Konformationen mittels einer Monte-Carlo-Simulation eine Häufigkeitsverteilungsfunktion des Auftretens in Abhängigkeit vom Abstand bei einer vorgegebenen Temperatur berechnet [56, 57]. Anschließend wird diese Verteilung in n Segmente gleich großer Wahrscheinlichkeit unterteilt, wobei jedes Segment den mittleren Abstand \bar{R}_i als Repräsentanten zugeordnet bekommt. Auf diese Weise erhält man verschiedene Konformationsklassen. Je nach Anzahl der vorhandenen Bindungen beträgt die Anzahl n der Segmente bzw. der Klassen zwischen 10 (6 Bindungen) und 300 (mehr als 12 Bindungen). Die Bewegung wird jetzt auf diffusive Sprünge zwischen den zu einzelnen Segment-Mittelwerten \bar{R}_i gehörenden Konformationsklassen reduziert, die durch eine gemeinsame Diffusionskonstante D beschrieben werden. Man erhält auf diese Weise entsprechend der Anzahl der Segmente n verschiedene, gekoppelte Hamilton-Operatoren mit jeweils einem mittleren Abstand \bar{R}_i zwischen den RP-Partnern entsprechenden konstanten Wert für J . Zur Vereinfachung wird angenommen, dass nur Sprünge zwischen benachbarten Segmenten

möglich sind, so dass in der Bewegungsmatrix \hat{W} nur die beiden Nebendiagonalen mit Elementen gefüllt sind, wie im 2-Positionen-Modell der frei beweglichen Systeme (näheres siehe [17]). Die gesamte explizite Zeitabhängigkeit von $\hat{H}(t)$ wird damit auf die diskreten, durch Diffusion beschriebenen Sprünge zwischen den einzelnen mittleren Abständen \bar{R}_i und in der mathematischen Beschreibung auf die Kopplung der einzelnen nun zeitunabhängigen Hamilton-Matrizen reduziert. Eine Einschränkung dieser Beschreibung ist die Beschränkung der molekularen Bewegung auf Sprünge zwischen Konfigurationen benachbarten Abstandes (von \bar{R}_i auf $\bar{R}_{i\pm 1}$), die bei geringfügig verändertem Abstand $\bar{R}_{i\pm 1}$ der RP-Zentren eine vollkommen unterschiedliche Bindungs-Geometrie aufweisen können, da diese mit dem selben mittleren Abstand beschrieben und in einer gemeinsamen Klasse subsummiert werden. Die Beschreibung mittels dieses Modells war bei den bisherigen Messungen jedoch recht erfolgreich und rechtfertigte auf diese Weise die getroffenen Näherungen [58]. Eine weitere Einschränkung in der Beschreibung ist die Reduktion der verschiedenen Konfigurationen auf eine rein skalare Abstandsabhängigkeit. Betrachtet man die Gleichung 2.32, so enthält diese das Überlapp-Integral S_{ab} , welches sicherlich eine Winkelabhängigkeit aufweisen sollte, die zusätzlich eine Änderung von J bewirkt. Bei CIDEP-Untersuchungen an Porphyrin-Chinon-Biradikalen, die nur eine Rotation um eine Bindungsachse besitzen, hat sich diese Winkelabhängigkeit als sehr groß und daher entscheidend erwiesen [46, 47], so dass die Werte von J für eine plane Konfiguration bei 2 T und für eine orthogonale Konfiguration bei einigen mT für die entsprechenden Systeme liegen können. Die für eine Überprüfung des Modells durchgeführten CIDNP-Untersuchungen an diesen Systemen führten bisher nicht zum gewünschten Erfolg. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass die Lebensdauer τ des RP-Zustandes bei Raumtemperatur $\tau < 1$ ns beträgt [59, 60] und damit für ein effektives Intersystem-Crossing der Frequenz ω_{ISC} um den Faktor 10 zu schnell ist. Auch in den CIDEP-Untersuchungen konnte bei Raumtemperatur kein Radikalpaar-Zustand detektiert werden. Erst beim Abkühlen des Lösungsmittels oder der Einlagerung der Systeme in einen Flüssigkristall konnten Radikalpaar-Zustände detektiert werden. Die dazu verwendeten Glasphasen bei tieferen Temperaturen des Lösungsmittels oder die Verwendung eines Flüssigkristalles führen in der NMR zu drastischen Linienverbreiterungen in den NMR-Spektren und lassen keine hochauflösende Flüssigkeits-NMR mehr zu.

2.6 Bestimmung nicht-thermischer Populationen

Während sich alle bisherigen Betrachtungen auf die Formation der Kernspinpolarisation bezogen haben, werden in diesem Abschnitt die Besonderheiten beim NMR-Nachweis solcher nicht-thermisch polarisierten Systeme beschrieben. Im Abschnitt 2.3.3 wurde bereits kurz auf den Nachweis eingegangen. Bei herkömmlichen NMR-Experimenten wird in der Regel eine thermische Polarisation (gemäß der Boltzmann-Verteilung) mittels HF-Puls-Nachweis detektiert [61]. Dabei ist die Ordnung im Kernspin-System durch eine Proportionalität zum Gesamt-Kernspin-Operator \hat{I}_z (Zeeman-Ordnung) gegeben. Entsprechend kann diese direkt durch ein Ein-Puls-Experiment nachgewiesen werden [62]. Die CIDNP-Bildung führt in der Regel nicht zu einer solchen (Zeeman-) Ordnung des Kernspin-Systems, so dass der Nachweis mittels Ein-Puls-Experimenten nur in Grenzfällen die Populationsdifferenzen der einzelnen Kernspinniveaus direkt wiedergibt. Bei der Betrachtung isolierter Spins handelt es sich immer um eine Zeeman-Ordnung, die mit einem Ein-Puls-Nachweis abgefragt werden kann.

Bei thermischer Polarisation werden die energetisch tiefer liegenden Niveaus stärker als die energetisch höher liegenden besetzt (Proportionalität zu \hat{I}_z). Aus diesem Grund bezeichnet man die bei der FT-Puls-NMR nach einer typischen 90° -Pulsanregung erhaltenen Signale als absorptive Signale (analog zu den cw-NMR-Experimenten). Egal wie komplex das Kernspin-System gekoppelt ist, erhält man bei thermischer Polarisation alle NMR-Signale im Nachweis mit der selben Phase. Dabei verhält sich die Signal-Amplitude der Übergänge L_{ij} zwischen den Niveaus i und j proportional zum Sinus des NMR-Nachweiswinkels α . Bei einem typischen 90° -Puls Nachweis sind somit alle NMR-Linien in Absorption. Sind die energetisch höher liegenden Niveaus stärker besetzt, bei gleichzeitiger Proportionalität zu \hat{I}_z , so findet man alle NMR-Linien in Emission. In beiden Fällen spricht man von einer **Netto-Polarisation**. Werden die Niveaus dagegen dynamisch bevölkert und besitzen eine andere Symmetrie, wie im Abschnitt 2.3 dargestellt wurde, so ist es auch möglich, Linien mit entgegengesetzter Phase der Polarisation innerhalb eines NMR-Spektrums zu finden. In den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.3 sind bereits verschiedene Beispiele für eine Population der Energieniveaus vorgestellt worden, bei der der NMR-Nachweis gleichzeitig Linien in Emission und in Absorption hervorbringt. Für das Auftreten eines dann als **Multipllett-Polarisation** bezeichneten Polarisierungseffektes benötigt man mindestens zwei gekoppelte Kernspins, bei denen es dann zu verschiedenen symmetrischen Populationen (je nach Magnetfeld) der Energieniveaus kommen kann. Die Polarisationsordnung ist dann proportional zur Symmetrie der skalaren Kopplung ($\sim \hat{\mathbf{I}}_1 \hat{\mathbf{I}}_2$), die dann nicht mehr

proportional zu \hat{I}_z ist und sich nicht mehr mittels Ein-Puls-NMR-Nachweis abfragen lässt. Das Merkmal einer Multiplett-Polarisation ist, dass sich in Abhängigkeit der NMR-Nachweis-Pulslänge unterschiedliche Polarisationsmuster ergeben und zusätzlich das Integral über die Intensität aller NMR-Signale unabhängig von der Pulslänge verschwindet. In diesem Fall liegt dann entsprechend keine Netto-Polarisation vor. Die Population der Energieniveaus wird allgemein (auch bei anderen als der skalaren Ordnung) als „Nonequilibrium state of the first kind“ bezeichnet [63]. Darunter versteht man einen Zustand, in dem die das Kernspinn-System beschreibende Dichtematrix mit dem Hamilton-Operator vertauscht, mithin Diagonalform besitzt. Die Diagonalelemente der Dichtematrix können dabei entsprechend den möglichen Proportionalitäten zu den auftretenden Kopplungen beliebige Werte annehmen und repräsentieren die Populationen der einzelnen Kernspinniveaus, deren Größe zu bestimmen das Ziel des NMR-Nachweises ist. Die Intensität einzelner Linien/Übergänge L_{ij} hängt nicht mehr alleine nur von den beiden zugehörigen Populationen P_i und P_j der entsprechenden Energieniveaus ab, sondern von allen gekoppelten Energieniveaus und deren Populationen P_n . Am Beispiel eines stark gekoppelten 2-Spin-Systems (wie es im Kapitel 5 zur Anwendung kommt) erhält man die im Folgenden dargestellten Gleichungen für die vier im Spektrum zu beobachtenden Linien/Übergänge [63].

$$\begin{aligned}
L_{12} &= \frac{1}{2} \sin \alpha \left(\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 + \sin 2\Theta)(P_2 - P_1) - \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos^2 2\Theta(P_3 - P_2) \right. \\
&\quad \left. + \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 + \sin 2\Theta)(P_4 - P_2) \right) \\
L_{24} &= \frac{1}{2} \sin \alpha \left(\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 + \sin 2\Theta)(P_2 - P_1) + \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos^2 2\Theta(P_3 - P_2) \right. \\
&\quad \left. + \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 + \sin 2\Theta)(P_4 - P_2) \right) \\
L_{13} &= \frac{1}{2} \sin \alpha \left(\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 - \sin 2\Theta)(P_3 - P_1) + \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos^2 2\Theta(P_3 - P_2) \right. \\
&\quad \left. + \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 - \sin 2\Theta)(P_4 - P_3) \right) \\
L_{34} &= \frac{1}{2} \sin \alpha \left(\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 - \sin 2\Theta)(P_3 - P_1) - \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos^2 2\Theta(P_3 - P_2) \right. \\
&\quad \left. + \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)(1 - \sin 2\Theta)(P_4 - P_3) \right) \tag{2.39}
\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet α den NMR-Puls-Nachweiswinkel, $\tan(2\Theta) = \frac{2\pi j_{AB}}{\Delta\Omega_{AB}}$, j_{AB} die skalare Spin-Spin-Kopplung¹⁹ und $\Delta\Omega_{AB}$ die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden gekoppelten Kernspins. Die Werte P_1 bis P_4 entsprechen den

¹⁹Achtung, es handelt sich bei j_{AB} (immer mit Index!) um die skalare Kopplung der Kernspins, nicht um die Austauschwechselwirkung J (immer ohne Index) der vorangegangenen Abschnitte.

Populationen der einzelnen Energieniveaus. Für $\Theta = 0$ erhält man den Fall eines schwach gekoppelten Spinsystems. Um die Populationen der einzelnen Niveaus zu bestimmen, genügt es nicht, ein einziges Experiment mit einem $\alpha = 90^\circ$ -Nachweispuls durchzuführen, sondern es müssen in Abhängigkeit des Flipwinkels α sogenannte Nutations-Messungen durchgeführt werden, aus denen sich dann die Populationen $P_1 - P_4$ durch Anpassen der Gleichungen 2.39 bestimmen lassen. Wie in der NMR üblich, lassen sich daraus nur die relativen Populationen bestimmen. Um absolute Werte zu erhalten, müssen entsprechende Kalibrationsmessungen durchgeführt werden. Um nicht immer komplette Nutations-Messungen durchführen zu müssen, erhält man auch durch einen Nachweis mit kleinem Nachweiswinkel $\alpha < 45^\circ$ annähernd die „reine Polarisation“, wie man sich anhand der Gleichungen 2.39 klar machen kann. Der optimale NMR-Nachweiswinkel, bei dem die betragsmäßig integrale Intensität am größten ist, beträgt für ein schwachgekoppeltes 2-Spin-System 45° . Der Nachweis von CIDNP-Spektren, bei denen Multiplett-Polarisationen zweier Kernspins auftreten, sollte deshalb immer mit einem 45° -Anregungspuls (bzw. bei mehreren Kopplungen mit kürzeren Winkeln, gemäß: $\tan \alpha = (n - 1)^{-\frac{1}{2}}$ (n =Anzahl der gekoppelten Spins) [62]) erfolgen.

Kapitel 3

Das neue Feldzyklisierungs-Spektrometer

Um die apparativen Besonderheiten eines NMR-Spektrometers mit Feldzyklisierung, kurz: *FZ-Spektrometer*, darzustellen, werden zunächst die Anforderungen an ein solches Spektrometer vorgestellt. Auf den Aufbau eines Fourier-Transform-(FT-) NMR-Spektrometers kann im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Der allgemeine Aufbau eines derartigen FT-NMR-Spektrometers für Proben in fester und flüssiger Phase, bestehend aus einem Magneten, einem Probenkopf, der Hochfrequenz-Pulseinheit und der Datenaufnahme und Datenbearbeitung mittels ADC-Wandler und Computer, ist schon seit langem Standard und inzwischen vielfach in der Literatur beschrieben worden [64, 65]. Aufgrund der unterschiedlichen (NMR-spezifischen) physikalischen Eigenschaften fester und flüssiger Systeme (z. B. Relaxationszeiten, Linienbreiten, etc.) existieren zwei Grundtypen von Spektrometern für die Untersuchung flüssiger (hochauflösende Flüssigkeits-NMR-Spektrometer, kurz: HR-Spektrometer) und fester (Hochleistungs-Festkörper-NMR-Spektrometer, kurz: HP-Spektrometer)¹ Proben. Sie unterscheiden sich insbesondere in den Probenköpfen und den Hochfrequenz-Leistungseinheiten sowie der Homogenität der Magnetfelder. Entsprechend den Anforderungen unterscheiden sich die Probenköpfe in der Geometrie der Hochfrequenzspule und der Probenanordnung (HP: Zylinderspule mit Spulenachse senkrecht oder bei MAS² im magischen Winkel zum Nachweisfeld B_0 ,

¹HP steht hier für High Power, während HR für High Resolution steht und damit die wesentlichen Unterschiede beider Typen ausdrückt werden.

²MAS bedeutet Magic Angle Spinning, dabei wird die zu untersuchende Probe zur Erzielung schmaler Linien unter einem Winkel von $54,16^\circ$ zur B_0 -Feldrichtung schnell rotiert, um linienverbreiternde Kopplungen auszumitteln.

HR: Sattelformspule mit Spulenachse parallel zum Nachweisfeld B_0) und daraus resultierend auch in der eingestrahlten HF-Leistung ganz erheblich. Des Weiteren erfordern die HR-Spektrometer eine deutlich höhere Magnetfeld-Homogenität, die bei den HP-Spektrometern aufgrund der höheren natürlichen Linienbreite nicht notwendig ist. Die Hochfrequenzpulseinheiten lassen sich aber für ein universelles Spektrometer auch kompatibel zu beiden Anwendungen auslegen, so dass man je nach Anwendung nur den Probenkopf zu tauschen braucht, solange man nicht ungewöhnliche Anwendungen wie z. B. sehr kurze Pulslängen (bei HP-Messungen) durchführen möchte.

Wegen der großen Bandbreite an verschiedenen Systemen, die mit dem neuen FZ-Spektrometer untersucht und charakterisiert werden sollen, ergeben sich die Anforderungen und die Zielsetzung an das neu zu errichtende FZ-Spektrometer. Im folgenden Abschnitt 3.1 werden alle relevanten Anforderungen an die neue Einheit dargestellt. Aufgrund der zunehmenden, insbesondere strukturellen Komplexität der interessanten (biologischen) Systeme steht sowohl für HR- als auch HP-Spektrometer eine hohe spektrale Auflösung an vorderster Stelle. Dieser Tatsache ist auch beim Aufbau eines FZ-Spektrometers Rechnung zu tragen.

Während bei herkömmlichen CIDNP-Messungen im festen Magnetfeld gewöhnliche NMR-Spektrometer zum Einsatz kommen, deren Probenköpfe mit einer zusätzlichen Möglichkeit zur Lichteinstrahlung mittels Laser oder Lampe versehen werden, müssen für magnetfeldabhängige Messungen, wie sie im Kapitel 2.3 theoretisch vorgestellt wurden, größere Veränderungen und Zusätze am Spektrometer und den Probenköpfen vorgenommen werden. Da man einerseits immer mit einem möglichst hohen NMR-Nachweisfeld B_0 mit hoher spektraler Auflösung arbeiten möchte, andererseits jedoch ein flexibles Polarisationsfeld B_{pol} benötigt, muss eine sog. **Feldzyklisierung** [66], d. h. das Ändern des Magnetfeldes während der Messung, realisiert werden. Hierzu wird die zu untersuchende Probe zunächst³ in das Polarisationsfeld B_{pol} gebracht, in dem die Spinevolution (siehe Abschnitt 2.3) stattfindet und sich somit die Kernspinpolarisation aufbauen kann. Danach wird die Probe in ein möglichst hohes Nachweisfeld B_0 gebracht, um ein NMR-Spektrum aufzunehmen. Einerseits um eine einfachere Vergleichbarkeit der Ergebnisse für verschiedene Polarisationsfelder B_{pol} zu erzielen und andererseits aus technischer Notwendigkeit wird für den NMR-Nachweis immer das gleiche Nachweisfeld B_0 eingestellt. Die technische Notwendigkeit ergibt sich daraus, dass andernfalls der Probenkopf für jeden NMR-Nachweis für

³Auf den genauen Ablauf der CIDNP-Experimente wird im Abschnitt 3.7 ausführlich und auf andere Anwendungsmöglichkeiten des FZ-Spektrometers in Abschnitt 3.8 und 3.9 kurz eingegangen.

eine neue Resonanzfrequenz abgestimmt werden müsste, was aufgrund des großen abzudeckenden Frequenzbereiches technisch unmöglich ist. Zur Realisation einer Feld-Zyklisierung bzw. Zwei-Felder-Technik gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze zur Konstruktion. Entweder wird die Probe während der Messung am selben Ort im Magnetfeld belassen, dafür aber das Magnetfeld zum richtigen Zeitpunkt geändert („Feld-Schalten“), oder es werden zwei Magnetfelder bereit gestellt, zwischen denen man die Probe während des Experimentes geeignet transferiert („Proben-Transfer“). Für beide Möglichkeiten existieren bereits seit vielen Jahren Realisierungen, auf die hier sehr kurz eingegangen wird, um deren Vorzüge und Grenzen aufzuzeigen und die Strategie beim Aufbau des neuen FZ-Spektrometers zu begründen.

Feld-Schalten

Bei der Methode des Feld-Schaltens kommen hauptsächlich geschaltete Elektromagneten [67,68] und nur sehr selten geschaltete Kryomagneten [69] zum Einsatz. Aufgrund der begrenzten maximalen Magnetfelder (Elektromagnete) und/oder deren sehr geringen Homogenitäten (Elektro- und Kryomagnete) spielen diese vorwiegend bei Festkörper-Relaxationszeit- oder Festkörper-Level-Crossing-Messungen [66] eine bedeutende Rolle. Auf diesem Gebiet können sie ihre große Stärke, nämlich die sehr kurzen Schaltzeiten zwischen den beiden Magnetfeldern, ausspielen. Die Schaltzeiten können bis auf einige hundert μs [67, 68] reduziert werden, wobei die dabei erzielten spektralen Auflösungen - bedingt durch den mechanisch robusten Aufbau der Feldspuleneinheit mit niedriger Induktivität - im Bereich von mehreren hundert Hz liegen. Diese können aber auch bei sehr schnell schaltenden Einheiten bis zu einigen kHz groß werden und sind damit für Systeme, bei denen man sich auch für die spektrale Auflösung (z. B. Relaxationszeiten einzelner Linien) interessiert, in der Regel ohne Bedeutung. Insgesamt ist zur Erzielung sehr kurzer Schaltzeiten der gesamte Aufbau in seiner Geometrie (Proben- und Spulengröße) und Komponentenauswahl stark auf den Anwendungsbereich fokussiert.

Proben-Transfer

Auf diesem Gebiet sind im Wesentlichen zwei verschiedene Systeme zu nennen, bei denen entweder die zu untersuchende flüssige Probe durch ein Schlauchsystem zwischen zwei Magneten gepumpt wird (Flow-System [70]) oder jene, bei denen eine in einem geschlossenen Container befindliche Probe (oder auch ein Festkörper) mittels Luftdruck zwischen zwei Magneten transferiert wird (Sample-

Shuttle [71]). Beide Methoden haben sicherlich einige Vorteile, wie z. B. die geringen transferierten Massen oder den relativ einfachen Aufbau. Sie haben jedoch auch einige Nachteile, die sie für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Anforderungen unbrauchbar machen. Entscheidende Nachteile der Flow-Systeme sind die hohe benötigte Probenmenge, die unzureichende Temperiermöglichkeit der Proben und die Beschränkung auf die Untersuchung flüssiger Proben niedriger Viskosität. Bei den Sample-Shuttle-Systemen ist insbesondere eine schlechte spektrale Auflösung aufgrund fehlender Probenrotation ebenso wie eine nur mit hohem Aufwand zu realisierende Temperierung zu nennen. Ebenso ist die Bereitstellung beliebiger, hoher Polarisationsfelder, wie sie nur im Streufeld eines Kryomagneten auftreten, nur unter hohem Aufwand zu realisieren, da eine variable Positionierung schwer zu erreichen ist. Der Einsatz von MAS-Probenköpfen ist bei dieser Methode prinzipiell nicht möglich.

Nach den im folgenden Abschnitt genannten Anforderungen wird klar sein, dass mit den bisher existierenden FZ-Spektrometern den dieser Arbeit zugrunde liegenden Zielsetzungen und gestellten Anforderungen nicht Genüge getan werden kann, so dass ein neuer Lösungsweg beim Aufbau beschritten werden musste.

3.1 Anforderungen

Die wichtigsten Anforderungen sind im Folgenden aufgelistet und kommentiert:

- Mit dem neuen FZ-Spektrometer sollen sowohl feste als auch flüssige Proben untersucht werden können. Dabei soll jedoch die spektrale Auflösung sowohl bei HR- aber auch bei HP- (z. B. unter MAS) NMR-Experimenten nicht deutlich unter dem Standard kommerzieller Spektrometer liegen
- Die Schaltzeiten zwischen dem Polarisationsfeld B_{pol} und dem Nachweisfeld B_0 sollen deutlich kleiner als die T_1 -Relaxationszeiten der zu untersuchenden Kernspinspezies sein, um während der Feldänderung genügend dynamisch erzeugte Kernspinpolarisation bis zum NMR-Nachweis zu konservieren. Das Schalten des Feldes sollte adiabatisch (siehe Abschnitt 3.4.1) gestaltet sein, um die Kernspinpopulation während des Transfers in den entsprechenden Energieniveaus zu erhalten, in denen sie im Polarisationsfeld B_{pol} erzeugt wurde. Bei einem vollständig nicht-adiabatischen Schaltvorgang müssten die entsprechenden Projektionen der Kernspin-Eigenfunktionen im Nachweisfeld B_0 auf jene im Polarisationsfeld B_{pol} betrachtet werden, um aus den nachgewiesenen die erzeugten Populationsverhältnisse

zu gewinnen, was die Auswertung deutlich erschweren würde, aber prinzipiell möglich wäre. Bei einem Schaltvorgang, der nicht einem der beiden Grenzfälle entspricht, ist eine solche Berechnung nahezu ausgeschlossen, da zu jeder Feldstelle auch die entsprechenden zeitlichen Feldänderungen bekannt sein müssten.

- Der einstellbare Temperaturbereich sollte so groß wie möglich sein, um nicht im Vorhinein die Experimente einzuschränken. Aus technischen Gründen liegt jedoch die Beschränkung für tiefe Temperaturen bei 77 K (Siedepunkt von Stickstoff). Die geplanten Experimente rechtfertigen bislang nicht das Erreichen noch tieferer Temperaturen.
- Der Bereich des nutzbaren Magnetfeldes zur Polarisation (Polarisationsfeld B_{pol}) sollte im Idealfall von 0 T bis zum maximal möglichen NMR-Nachweisfeld B_0 (im vorliegenden Fall 7 T) reichen. Bei niedrigen Feldern sollte die erzielbare Genauigkeit bei mindestens ± 0.05 mT liegen. Zum Erzielen geringerer effektiver Felder müsste dann auch zusätzlich zur Abschirmung der parallelen Komponente die senkrechte Komponente (zum Nachweisfeld B_{pol}) des Erdmagnetfeldes kompensiert werden, was einen erheblichen Mehraufwand bedeuten würde, der durch den aktuellen Kenntnisstand nicht gerechtfertigt wäre.
- Sowohl die festen als auch die flüssigen Proben müssen belichtbar sein, wobei darauf zu achten ist, dass die optischen Komponenten eine Belichtung in einem Wellenlängenbereich von ca. 300 bis 1000 nm erlauben, in dem nahezu alle einzusetzenden Farbstoffe ihr Absorptionsmaximum besitzen. In diesem Bereich sollte dann die Transmission des Belichtungssystems so hoch wie möglich sein, um in der Auswahl der photoreaktiven Systeme nicht eingeschränkt zu sein. Eine homogene Ausleuchtung des Probenvolumens ist zusätzlich erstrebenswert.
- Außerdem ist es wünschenswert, die Einheit zur Feld-Zyklisierung so variabel zu gestalten, dass sie ohne große strukturelle Änderungen an verschiedene NMR-Spektrometer anzubinden ist. Wie die Messungen in Kapitel 4 und 5 zeigen werden, macht beispielsweise eine erwünschte Erweiterung des nutzbaren Magnetfeldbereiches eine solche Anbindung an ein anderes Spektrometer notwendig.

Insgesamt stellen die zu Beginn vorgestellten existierenden Realisierungen eines FZ-Spektrometers also keine alle diese Anforderungen zugleich erfüllende Lösung

dar, so dass ein neuer Weg bei der Realisierung eingeschlagen wurde. Die bisher durchgeführten CIDNP-Messungen [72, 73, 74, 58] mit der bei Beginn der Arbeit vorhandenen Anlage haben klar die Grenzen der Apparatur aufgezeigt. Diese liegen im nutzbaren Polarisationsfeldbereich, in den Transferzeiten und in der spektralen Auflösung. So war aus diesen Gründen die Neukonstruktion eines FZ-Spektrometers notwendig, die nur in wenigen Elementen auf der alten Konstruktion basiert. Zum besseren Verständnis wird die alte Apparatur im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

3.2 Das alte Spektrometer

Zu Beginn der Arbeit existierte in der Arbeitsgruppe bereits ein FZ-Spektrometer, bei dem die Zyklisierung durch den pneumatischen Transfer eines Festkörper-NMR-Probenkopfes (Eigenbau) zwischen einem Elektromagneten und dem Kryomagneten realisiert war [75, 76]. Mit diesem Aufbau wurden optisch angeregte Kernspinpolarisationen an Kristallen (ONP) untersucht. Da es sich bei den ONP-Messungen um Festkörper-Untersuchungen handelte, bei denen die Proben horizontal und damit im rechten Winkel zur Achse des Nachweisfeldes B_0 angeordnet sind, kam nur der Transfer des gesamten NMR-Probenkopfes inklusive zu untersuchender Probe in Frage. Der Transfer des Probenkopfes erfolgte mittels einer pneumatischen Einheit, wobei über eine feste Distanz zwischen einem Elektromagneten und einem Kryomagneten transferiert wurde (Transferzeit: ca. 2 – 3 s). Die Probenköpfe waren Eigenbauten, die soweit möglich kommerziellen Probenköpfen im Design nachempfunden und den speziellen Anforderungen der ONP-Untersuchungen an Kristallen angepasst wurden. Die relativ lange Transferzeit resultierte insbesondere aus den während des Transfers auftretenden Wirbelströmen, die bewegungshemmend ausgerichtet sind. Positiver Nebeneffekt war dabei, dass die Probenköpfe, bevor sie die Nachweisposition erreicht hatten, abgebremst wurden und somit die mechanischen Instabilitäten bis zum Stillstand reduziert wurden. Die Führung des Probenkopfes wurde durch ein Kunststoffrohr, welches vom Elektromagneten bis zum Nachweisfeld reicht, realisiert. Der Elektromagnet ermöglichte Polarisationsfelder B_{pol} zwischen 0 und 0.13 T, was für die ONP-Untersuchungen ausreichend war. Die mit dieser Einheit zu erzielende spektrale Auflösung betrug bestenfalls 0.1 ppm, was einer Linienbreite von 30 Hz (für 1H -Kerne) entspricht. Diese Auflösung ist um den Faktor 30 – 100 schlechter als bei herkömmlichen Flüssigkeits-NMR-Spektrometern und erlaubt somit keine ausreichende Trennung der Linien im NMR-Spektrum. Zusätzlicher Nach-

teil der schlechten Auflösung ist das mit zunehmender Linienbreite abnehmende Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der konstanten Fläche einer NMR-Linie. Eine Abbildung des Aufbaus lässt sich in [76] finden.

3.3 Realisation des neuen Spektrometers

Unter Berücksichtigung aller Anforderungen wurde am Konzept, den gesamten NMR-Probenkopf zu transferieren, festgehalten. Insbesondere die geforderte Möglichkeit der Temperierung und die Freiheit in der Verwendung der verschiedensten Proben (feste und flüssige) spielte dabei die entscheidende Rolle. Vom ursprünglichen FZ-Spektrometer wurden jedoch nur der Elektromagnet und das Führungsrohr der Probenköpfe sowie das FT-NMR-Spektrometer mit dem 7 T-Kryomagneteten übernommen. Zur Erfüllung der weiteren Anforderungen mussten sowohl eine komplett neue Antriebseinheit als auch vollständig neue Probenköpfe aufgebaut werden. Der Transfer des Probenkopfes erfolgt nun mittels eines digital angesteuerten Schrittmotors, so dass der Probenkopf einerseits schnell, andererseits aber auch mechanisch sehr exakt transferiert und positioniert werden kann. Der gesamte neue mechanische Aufbau des FZ-Spektrometers ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Transferzeit des Probenkopfes zwischen dem Elektromagneten und dem Kryomagneteten mit einer Distanz von 620 mm beträgt nunmehr bei einer Positioniergenauigkeit von < 0.1 mm ca. 0.3 s. Weitere Details zum Aufbau, soweit im Folgenden nicht erwähnt, lassen sich in der Diplomarbeit von H. Scheelken [77] finden.

Mit dieser Einheit ist es nun möglich, Polarisationsfelder $0 < B_{pol} < 7$ T auszuwählen, wobei Magnetfelder von $0 < B_{pol} < 0.13$ T weiterhin im Elektromagneten bereitgestellt werden und alle Felder $B_{pol} > 0.13$ T durch Positionieren des Probenkopfes an einer beliebigen Stelle im Streufeld des Kryomagneteten ermöglicht werden.

Die Zuleitung des Stickstoffgases zur Temperierung der Proben erfolgt durch die Verbindungsstange, die gleichzeitig als Metall Dewar ausgelegt ist, mit dem mechanischen Schlitten.

Die Proben können über einen flexiblen Flüssigkeits-Lichtleiter mit hoher Transmission, der im Probenkopf an einen Quarzglasstab mit aufgesetztem Prisma angeflanscht wird, belichtet werden. Auf diese Weise werden für alle Feldbereiche gleichmäßige Belichtungsbedingungen gewährleistet. Alternativ ist jedoch auch eine direkte Belichtung der Probe bei Positionierung im Elektromagneten möglich.

Mit dem Spektrometer sind auch TR-CIDNP-Messungen (siehe Abschnitt 3.8) im Nachweisfeld B_{pol} mit Zeitaufösungen im μs -Bereich möglich.

Um die geforderten Spezifikationen (Transferzeit, spektrale Auflösung, ...) zu erreichen, war neben der neuen Schrittmotor-Antriebseinheit auch der Aufbau komplett neuer NMR-Probenköpfe notwendig, bei denen weitgehend auf metallische Materialien zur Vermeidung von Wirbelströmen verzichtet werden musste. Das Erreichen schneller Transferzeiten wäre sonst nicht möglich gewesen. Dies ist ein Nachteil gegenüber anderen FZ-Spektrometern wie z. B. Flow-Systemen, bei denen mit kommerziellen NMR-Probenköpfen gearbeitet werden kann.

In Abbildung 3.1 ist der gesamte Aufbau schematisch dargestellt.

3.3.1 Das Antriebskonzept - der Schrittmotor

Die gesamte Transfermechanik wurde so kompakt konstruiert, dass sie unter dem Elektromagneten und damit unter dem Kryomagneten Platz findet. Der Probenkopf gleitet von zwei Teflonringen reibungsarm gelagert - wie bei der alten Anlage - durch ein Kunststoffrohr. Mit einer abklappbaren Verbindungsstange ist der Probenkopf mit dem Transportschlitten verbunden. Der Schlitten wiederum wird mittels eines Zahnriemens entlang zweier Führungsstangen transferiert, wobei die Anbindung an den Schrittmotor durch einen zweiten Zahnriemen erfolgt, der mit dem ersten auf einer gemeinsamen Achse fest verbunden ist. Alle Bauteile mit Ausnahme der leicht laufenden Linearlager des Transportschlittens wurden aus nicht-ferromagnetischen Materialien gefertigt, um eine Beeinflussung des Magnetfeldes des Kryomagneten zu minimieren. Der mechanische Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt, weitere Details zur Konstruktion können der Diplomarbeit von H. Scheelken [77] entnommen werden.

Das gesamte FZ-Spektrometer ist modular ausgeführt, so dass prinzipiell eine Anbindung der Zyklisiereinheit an jedes herkömmliche NMR-Spektrometer möglich ist, welches genügend viele Pulse und Kanäle (heutzutage Standard) zur Triggerung von Laser/Licht und Schrittmotorsteuerung zur Verfügung stellt. Der Schrittmotor, dessen Steuerung und die PC-gestützte Programmierung sind kommerziell erhältliche Produkte. Dabei lassen sich durch die Schrittmotor-Software mehrere Ablaufprogramme des Schrittmotors, bestehend aus variabler konstanter Beschleunigung (Rampe) und variabler Endgeschwindigkeit, in die Steuerung laden und mittels einfacher Triggerpulse abrufen. Weitere Details zur Auswahl und Programmierung finden sich wiederum in [77].

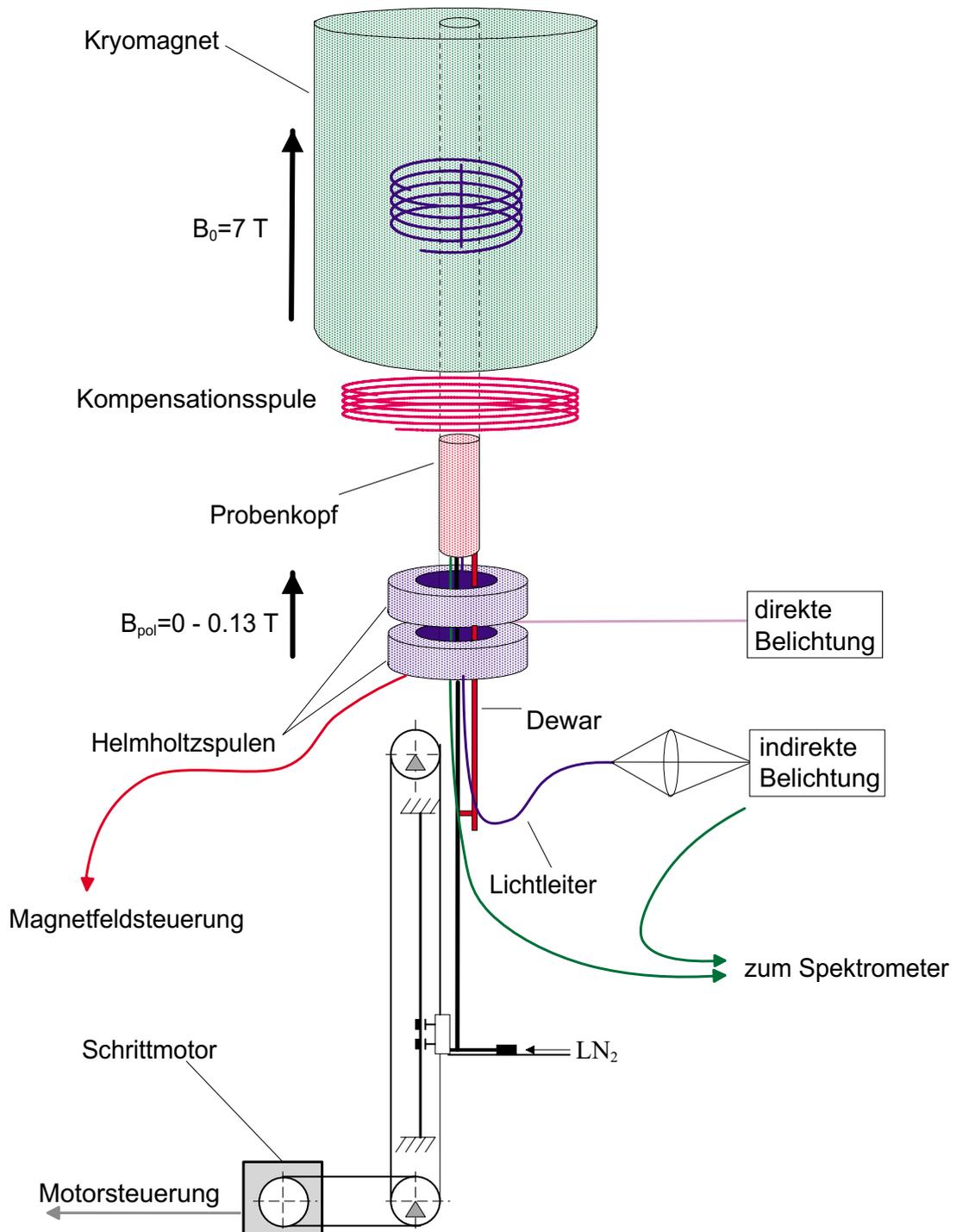


Abbildung 3.1: Feldzyklisierungs-Spektrometer mit digitalem Schrittmotorantrieb, nicht maßstäblich.

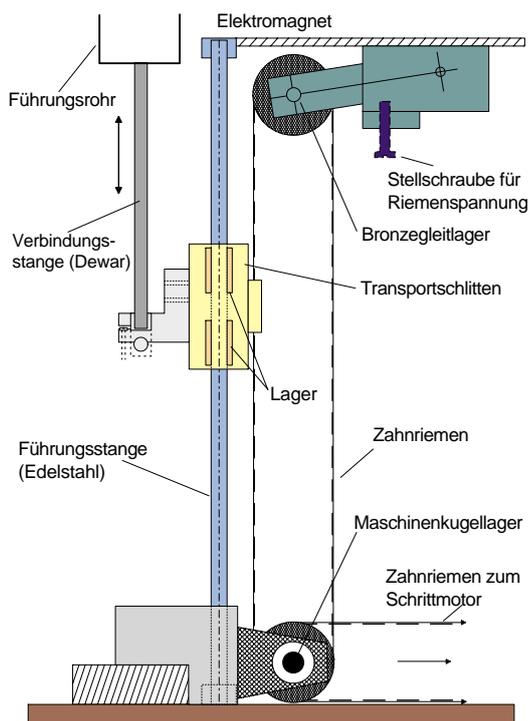


Abbildung 3.2: Mechanischer Aufbau der Transfereinheit

3.3.2 Die Probenköpfe für die Flüssigkeits-NMR

Wie bereits zu Beginn erwähnt (Abschnitt 3.3), wurden auch neue Probenköpfe für die HR- und HP-NMR-Messungen aufgebaut. Diese müssen aufgrund des zusätzlichen Führungsrohres im Durchmesser kleiner als NMR-Standardprobenköpfe sein und den Anforderungen des schnellen Transfers entsprechen. Dabei musste das Hauptaugenmerk, wie bereits erwähnt, auf den Verzicht metallischer Materialien gelegt werden, um das Entstehen von Wirbelströmen während des Transfers des Probenkopfes durch den Gradienten des Magnetfeldes zu vermeiden. Diese würden bewegungshemmend ausgerichtetete Magnetfelder erzeugen, die die Geschwindigkeit des Transfers entscheidend verringern würden⁴.

Hülle

Der Verzicht auf metallene Materialien gilt insbesondere für die Hülle des Probenkopfes, da diese in der Regel recht massiv ist. Dies steht im Kontrast zur notwendigen Abschirmung der HF-Einheit (Spule) gegenüber Störeinflüssen von außerhalb

⁴Die beim mechanischen Einführen eines kommerziellen NMR-Probenkopfes von Hand auftretenden Kräfte sind jedem NMR-Nutzer bestens bekannt und vermitteln gut einen Eindruck über die Problematik.

durch eben diese Hülle. Deshalb ist die Hülle gewöhnlicherweise aus Metallen (in der Regel Messing oder Aluminium hoher Reinheit) gefertigt, deren Dicke einem Vielfachen der Skintiefe der verwendeten Frequenzen und Materialien entspricht, um eine hinreichend gute Abschirmung und mechanische Festigkeit zu erreichen. Bei der Anfertigung der Hüllen wurde deshalb ein neuer Weg beschritten. Die Hülle besteht aus einer sog. Kohlefaser-Glasfaser-Sandwich-Konstruktion, bei der sich HF-abschirmende Kohlefaser- und nicht-leitende Glasfaserschichten im Aufbau abwechseln. Da die leitenden Kohlefaserschichten nicht in geschlossenen Zylindern angeordnet wurden, können keine kreisförmigen, abbremsenden Wirbelströme entstehen, die den schnellen Probenkopftransfer behindern würden. Die zwischen den Kohlefaserlagen befindlichen Glasfaserlagen isolieren diese zusätzlich voneinander und vermeiden somit geschlossene Stromringe. Weiterer Vorteil dieser Konstruktion sind das geringe Gewicht (günstig für einen schnellen Transfer) und die hohe Stabilität der Hülle, die beim mechanischen Transfer nicht zu vernachlässigen sind. Um den Boden und Deckel der Hülle abzuschirmen, wurden sehr dünne Kupferbleche ($< 0.35 \mu\text{m}$) verwendet, in denen sich einerseits keine nennenswert störenden Wirbelströme ausprägen können, deren Dicke andererseits jedoch ausreicht, um die Hochfrequenz abzuschirmen. Alle weiteren Bauteile wurden soweit wie möglich aus Kunststoff oder Keramik gefertigt. Die Probleme mit den restlichen vorhandenen und nicht vermeidbaren Metallen (z. B. die Spule) des Probenkopfes werden im Abschnitt 3.6 beschrieben.

Spule

Um die extrem hohe Homogenität des Magnetfeldes über das gesamte Probenvolumen zu gewährleisten und Feldverzerrungen durch Werkstoffe zu minimieren, ist zumindest in der Nähe der Probe ein zylindersymmetrischer Aufbau unabdingbar. Zum besseren Verständnis sei hier kurz eine einfache Betrachtung der Abhängigkeit der Linienbreite von der Feldhomogenität dargestellt. Bei einer ^1H -Resonanzfrequenz von 300 MHz und einem damit verbundenen Magnetfeld von 7 T genügt bereits eine Magnetfeldinhomogenität von 70 nT, um die spektrale Auflösung und damit die Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 3 zu verringern. Dies entspricht einer Feldänderung von nur 10^{-8} , gemessen über ein Probenvolumen von ca. 1 cm Länge und 4 mm Durchmesser, und drückt die Empfindlichkeit des NMR-Nachweises auf Magnetfeld-Inhomogenitäten aus. Um diese zu vermeiden, wurde eine zylindersymmetrische Probenkammer konstruiert, in der der Lichtleiter und das 90° -Prisma zur Belichtung integriert sind (siehe Abbildung 3.3). Höchste Priorität besitzt dabei die Auswahl des Materials der Spule,

da diese der Probe am nächsten sitzt. Deren Para- oder Diamagnetismus kann bereits genügen, um das Nachweisfeld B_0 um die Probe herum entscheidend zu verzerren und damit die spektrale Auflösung empfindlich herabzusetzen [78, 79]. Aus diesem Grund wurden kommerziell erhältliche Spulen der Firma Bruker eingesetzt⁵. Bei diesen wird der Diamagnetismus des Kupfers durch eine geeignete paramagnetische Beschichtung aufgehoben, so dass Feldverzerrungen über das Probenvolumen unterbleiben. Es lassen sich spektrale Auflösungen (Linienbreiten) erreichen, die kleiner als 0.003 ppm (1 Hz) Linienbreite sind (siehe Abschnitt 3.5).

Belichtung

Die für CIDNP-Experimente notwendige Belichtung lässt sich bei dem von uns gewählten Aufbau auf zwei verschiedene Arten realisieren. Einerseits kann man die Probe direkt durch entsprechende Öffnungen im Probenkopf belichten, andererseits ist dies auch durch geeignete Lichtleitersysteme möglich. Um bei allen Experimenten sowohl im Elektromagneten als auch im Streufeld und bei Experimenten mit Temperierung gleichbleibende Belichtungsbedingungen zu gewährleisten, wird in der Regel die indirekte Belichtung mittels Lichtleitern gewählt. Aufgrund der Verwendung verschiedener Belichtungsquellen und der teilweise benötigten hohen Leistung (bei Lampen mehrere Watt, bei Laser bis zu 100 mJ/perPuls) musste das Belichtungssystem variabel ausgelegt werden. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich aus der Geometrie der optischen Abbildung, da die Strahlprofile der verwendeten Laser und Lampen einerseits größer (bis zu 3 cm × 2 cm) als die zu belichtende Probe (0.5 cm × 1 cm) sind, andererseits jedoch eine maximale Lichtintensität die Probe erreichen soll (hohe Effizienz). Um diese hohe Effizienz (Transmission) zu erreichen, wird das Licht des Lasers (Excimer-Laser) oder der Lampe zunächst in einen flexiblen Flüssigkeitslichtleiter eingekoppelt. Dieser ist am Boden des Probenkopfes plan mit einem Quarzglasstab verbunden, an dessen oberem Lichtaustritt ein 90°-Prisma aufgesetzt ist. Dieses Prisma ist am Lichtaustritt als Konvexlinse mit einer Brennweite $F = 1$ cm geschliffen. Auf diese Weise erhält man einen nahezu rechteckigen Leuchtfleck von ca. 1 cm Höhe und 0,5 cm Breite und erzielt damit eine hinreichend homogene und effiziente Ausleuchtung der Probe. Die gesamte Transmission (gemessen zwischen der Intensität am Lichtaustritt des Lasers (oder der Lampe) und der vorhandenen Intensität an der Probe) beträgt ungefähr 50%. Die hohe Transmission

⁵Es hatte sich bei zunächst selbst gefertigten Spulen gezeigt, dass diese nicht die erforderlichen Spezifikationen erreichen.

des Gesamtsystems, insbesondere auch bei gepulster Lasereinstrahlung, ließ sich nur mit speziell ausgewählten Flüssigkeits-Lichtleitern ($T = \text{ca. } 75\%$) der Firma Lumatec realisieren, die sowohl genügend flexibel und groß genug im optischen Durchmesser sind als auch eine hohe Transmission bei hoher Leistung im Pulsbetrieb aufweisen. Damit sind sie in allen Belangen herkömmlichen Faserbündeln aus Quarzfasern überlegen, zumal diese ein vielfaches teurer sind. Ein weiterer Vorteil dieses Belichtungs-Konzepts ist, dass jeder Probenkopf einen individuellen Glasstab mit prismatischem Aufsatz besitzt, an den die flexiblen Lichtleiter für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche (einer für 250 - 400 nm und ein weiterer für 400 - 1000 nm) angeflanscht werden können. Daraus ergibt sich ein variables, einfach an die Wellenlänge anzupassendes und auszuwechselndes Belichtungssystem.

Temperierung

Die mögliche Temperierung der Proben über einen großen Temperaturbereich stellt eine der wesentlichen Anforderungen dar, deren Lösung nur durch den Transfer des gesamten Probenkopfes befriedigend zu erfüllen ist. Zu diesem Zweck befindet sich die HF-Spule in einer abgeschlossenen, zylindersymmetrischen, keramischen Probenkammer (siehe Abbildung 3.4). Diese wird durch einen zweiten Zylinder aus einer porösen Isolierkeramik gegen den Außenbereich isoliert. Die Isolation des Probenraumbodens gegen den Innenraum des Probenkopfes wird von einer Keramikplatte desselben Materials gewährleistet. Zur Zuführung des kalten Stickstoffes in den Probenraum wird ein Glasdewar verwendet, welches direkt an seinem oberen Ende an einer Öffnung im Boden der Probenkammer angeflanscht wird. An seinem unteren Ende ist das Dewar direkt mit der Verbindungsstange des Positionierschlittens, die als Metalldewar ausgeführt ist, verbunden. Am unteren Ende der Verbindungsstange und somit auf der Höhe des Transferschlittens wird ein flexibler, isolierter Schlauch angeflanscht, welcher den kalten Stickstoff direkt aus einem Stickstoff-Reservoir mittels Verdampfung bezieht. Für Experimente oberhalb von Raumtemperatur wird trockenes Stickstoffgas auf Raumtemperatur benutzt. Um einen kontinuierlichen Gasfluss zu gewährleisten, strömt das Gas an der Probe entlang und kann durch Löcher in der Statoreinheit (siehe nächster Absatz) die Probenkammer und den Probenkopf verlassen. Die Regelung der Temperatur erfolgt für alle Temperaturbereiche durch einen im Glasdewar befindlichen Heizstab, durch den das Stickstoffgas auf die gewünschte Temperatur eingeregelt wird. Die Messung der Temperatur erfolgt durch ein Thermoelement, welches direkt in den Probenraum hineinragt. Die Kalibrierung

der Temperatur erfolgt mittels Standardmethoden der NMR und wird über temperaturabhängige Linienpositionen bestimmter Substanzen (Methanol für niedrige und 1,2-Ethandiol für hohe Temperaturen) durchgeführt [64]. Die technischen Daten zum möglichen Temperaturbereich finden sich in den Abschnitten der einzelnen Probenköpfe.

Probenrotation

Wie bereits erwähnt, werden die Probenbehälter in der Flüssigkeits-NMR mit ihrer Achse parallel zum Nachweisfeld B_0 (z-Achse) angeordnet und zusätzlich zur Ausmittlung von Feldinhomogenitäten in der x-y-Ebene um ihre eigene Achse rotiert. Diese Rotation (in Hz) zur Ausmittlung muss schnell gegen die auftretenden Inhomogenitäten (in Hz) sein, jedoch auch langsam genug, um mechanische Instabilitäten oder eine Verzerrung der Probenoberfläche durch Zentrifugalkräfte zu vermeiden. Rotationen mit einer Frequenz von ca. 20 Hz-50 Hz haben sich als guter Kompromiss bewährt. Zusätzlich zu diesem Aspekt ist eine Rotation der Probe während der Belichtung in den CIDNP-Experimenten für eine gleichmäßige Probenausleuchtung wünschenswert. Diese Rotation wird bei herkömmlichen NMR-Spektrometern von einem fest in der Magnetbohrung befindlichen Druckluftsystem aus Stator und auswechselbaren Rotoren, die die NMR-Probenbehälter fixieren, ausgeführt. Um die bewährte Konstruktion soweit wie möglich zu übernehmen, wurde die Konstruktion des Stator-Rotor-Systems beibehalten. Da die Probe sich bei unserem FZ-Spektrometer mit dem Probenkopf bewegt, muss dies auch für den Rotor und damit das gesamte Rotor-System gelten. Deshalb wurde das gesamte System in der Probenhülle fixiert, anstatt es - wie üblich - fest in den Magneten einzubauen. Zusätzlich musste es aus Keramik nachgebaut werden, da die Originalsysteme aus Aluminium bestehen, die, wie erste Tests zeigten, inakzeptable Wirbelströme erzeugen. Das jetzt verwendete System lässt sich mittels dreier Schrauben in der Neigung innerhalb der Hülle so justieren, dass ein freier Rotorlauf mit Probenröhrchen innerhalb des die NMR-Spule tragenden Quarzröhrchens ohne Reibung möglich ist. Es lassen sich mit diesem System dieselben Spezifikationen wie bei einem herkömmlichen statischen Rotorsystem erreichen. Um ein Herausspringen des Rotors beim Abbremsen zu vermeiden, wird dieser mittels eines abklappbaren Stutzens gesichert.

In den nächsten Abschnitten werden kurz die Spezifikationen der einzelnen Probenköpfe angegeben.

Der Einfrequenz-Probenkopf für hochauflösende 1H -NMR

Der 1H -Probenkopf wurde zuerst aufgebaut. Bis auf einige Einschränkungen bei der Temperierung entspricht er in seinem Aufbau den zuvor beschriebenen Merkmalen. Die Probenkammer wurde bei diesem Probenkopf aus Teflon gefertigt, wodurch sich die Isolationseigenschaften gegenüber der keramischen Bauweise verschlechtern. Es sind aber immerhin Temperaturen zwischen ca. $T = 250$ K und $T = 330$ K einstellbar. Der Hochfrequenzteil besteht aus einer kombinierten Reihen- und Parallelschaltung von Nachweisspule in Sattelgeometrie [80,81], Kondensator und Matching-Spule. Dabei erfolgt über einen Drehkondensator die Frequenzanpassung (Tuning) und über eine einwindige Zusatzspule die Widerstandsanpassung (Matching) auf 50Ω . Details dazu befinden sich in [77]. Der Q-Wert ($R/2L$) beträgt 100. Die Länge für einen 90° -Anregungspuls beträgt bei einer Leistung von $P = 300$ W $2.3 \mu s$. Der Innendurchmesser der Spule beträgt 6,25 mm, wobei zum Erreichen einer höheren mechanischen Stabilität die Spule selbst auf einem Quarzröhrchen fixiert ist, in dessen Innerem die Probe rotieren kann. In der Abbildung 3.3 ist der Probenkopf schematisch abgebildet. Am oberen Ende erkennt man auch das in die Probenhülle integrierte Rotorsystem.

Der 1H - ^{13}C / ^{15}N -Doppelresonanzprobenkopf

Der Doppelresonanzprobenkopf für ^{13}C - oder ^{15}N -Experimente bei gleichzeitiger Entkopplung der Protonen (1H) entspricht im Aufbau der oben gegebenen allgemeinen Probenkopf-Beschreibung. Mit diesem lassen sich Experimente im Temperaturbereich zwischen $T = 150$ K und $T = 450$ K realisieren. Um gleichzeitig ^{13}C - oder ^{15}N -NMR-Spektren mit 1H -Entkopplung aufnehmen zu können, bedarf es zweier nicht wechselwirkender HF-Schwingkreise. Diese sind durch zwei getrennte Spulen und Kondensatoren aufgebaut. Dabei stehen die Spulen in einem Winkel von 90° zueinander, um sich gegenseitig möglichst wenig zu beeinflussen. Das aufgrund der nicht vollständigen Orthogonalität der Spulen unvermeidbare restliche Übersprechen der beiden Kanäle wird durch separat, ausserhalb des Probenkopfes angeordnete Bandfilter getrennt. Die Spule für den ^{13}C / ^{15}N -Nachweis ist ähnlich wie beim 1H -Probenkopf als innere 6.25 mm-Spule ausgelegt, um einen möglichst hohen Füllfaktor zu erreichen. Die 1H -Entkopplungsspule beträgt im Durchmesser dagegen ca. 10mm, was einem reduzierten Füllfaktor entspricht. Da jedoch bei der Entkopplung mit geringeren Leistungen gearbeitet wird, stellt das kein Problem dar. Der Probenkopf ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Weitere Details zum Design und zur Abstimmung des Probenkopfes lassen sich in [82] finden. Die erreichbare 90° -Pulslänge beträgt für den ^{13}C / ^{15}N -Nachweiskanal bei

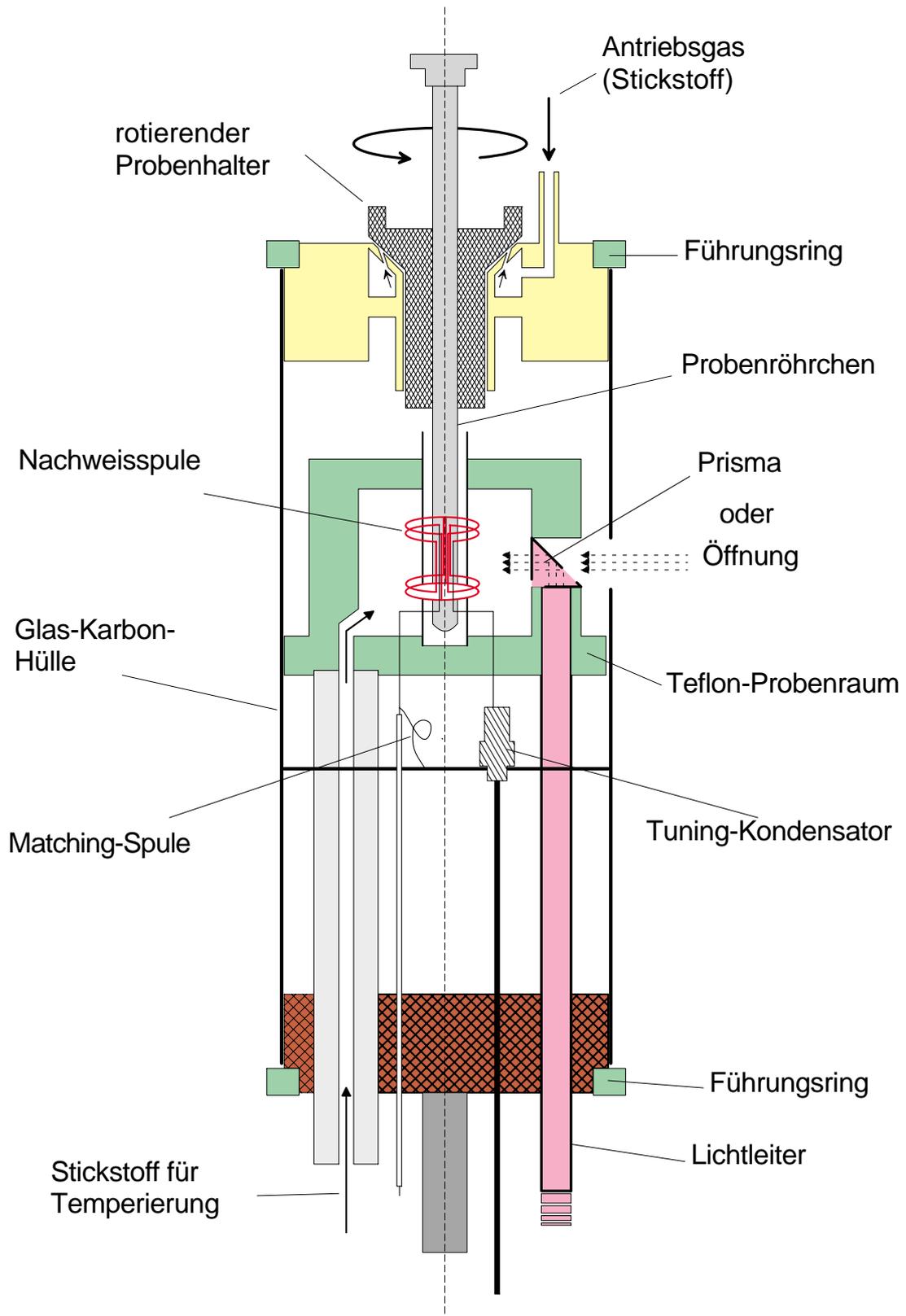


Abbildung 3.3: Der ^1H -NMR-Probenkopf, nicht maßstäblich.

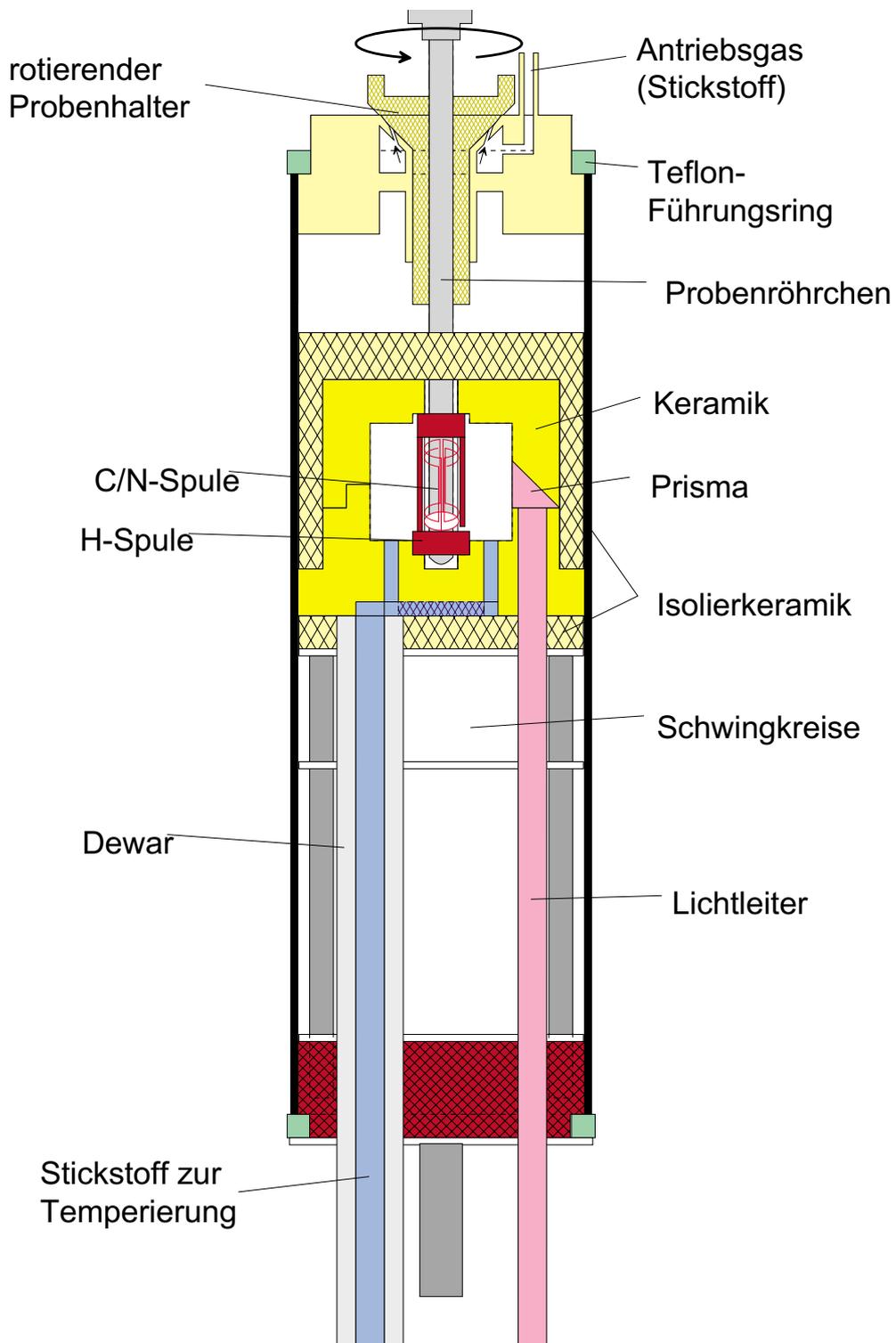


Abbildung 3.4: Der $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -NMR-Probenkopf, maßstäblich.

$P = 300$ W Leistung ca. $10 \mu\text{s}$, während es für den ^1H -Nachweiskanal ca. $4 \mu\text{s}$ sind.

3.3.3 Die Magnetfelder

Ein wesentliches Merkmal der neuen Apparatur ist die Möglichkeit, Polarisationsfelder zwischen 0 und 7T beliebig einstellen zu können. Dadurch ist erstmals ein FZ-Spektrometer realisiert worden, mit dem nicht ausschließlich nur hohe oder niedrige Felder bei konstant hoher spektraler Auflösung gemessen werden können. Zusätzlich ist für sehr niedrige Magnetfelder (0 – 0.13 T), bei denen aufgrund scharfer Details in der Magnetfeldabhängigkeit (siehe Abschnitt 5.3.4) eine hohe Magnetfeldhomogenität und Einstellgenauigkeit wünschenswert ist, durch die Verwendung eines zusätzlichen Elektromagneten, der von der vorhandenen Apparatur übernommen wurde, die Möglichkeit einer hohen Feldgenauigkeit über die gesamte Probe (ca. 1 cm Länge) gegeben. Die Auflösung liegt für den gesamten Feldbereich von 0–0.13 T bei 0.1 mT, mit einem Gradienten der weniger als $< 0.1 \text{ mT cm}^{-1}$ beträgt. Das Zentrum des Magneten befindet sich ca. 620 mm unterhalb des Zentrums der Nachweisspule des Kryomagneten. Dabei wurde die Lage des Elektromagneten so gewählt, dass einerseits der Transferweg möglichst kurz, aber andererseits das Streufeld des Nachweismagneten im Zentrum des Elektromagneten nicht zu groß wird, um es mit dessen Hilfe durch ein gegenpoliges Magnetfeld zu Null kompensieren zu können. Der konstante Anteil des Streufeldes des Kryomagneten im Zentrum des Elektromagneten beträgt bei der gewählten Position ca. 0.06 T und lässt sich mit mittleren Stromstärken von ca. 3 A durch den Elektromagneten kompensieren. Der lineare Anteil des Streufeldes des Kryomagneten wird durch ein weiteres Spulenpaar in Anti-Helmholtz-Geometrie, welches sich im Inneren des Elektromagneten befindet, auf einen restlichen Gradienten von 0.1 T cm^{-1} reduziert. Insbesondere bei der Diskussion der Nutations-Messungen im Nullfeld (siehe Abschnitt 5.3.5) kommt dieser Umstand zum Tragen. Für den restlichen Feldbereich (0.12 – 7 T) wird das Streufeld des Kryomagneten ausgenutzt [71]. Einziger inhärenter Nachteil dieser Methode ist der über die Probe auftretende Gradient (siehe Abbildung 3.6), der bis zu 0.75 T cm^{-1} betragen kann. Da aber anders keine entsprechend hohen und zugleich beliebig zu variierenden Felder erzeugt werden können, stellt diese Lösung die zur Zeit einzig mögliche dar. Bei genauer Kenntnis des Gradientenverlaufes können die Einflüsse von diesem auf die Magnetfeldabhängigkeiten dann gegebenenfalls aus den Messergebnissen entsprechend herausgefaltet werden (siehe Abschnitt 3.7). Das Magnetfeld und der Gradient in Abhängigkeit des Abstandes vom Zentrum der Nachweisspule sind

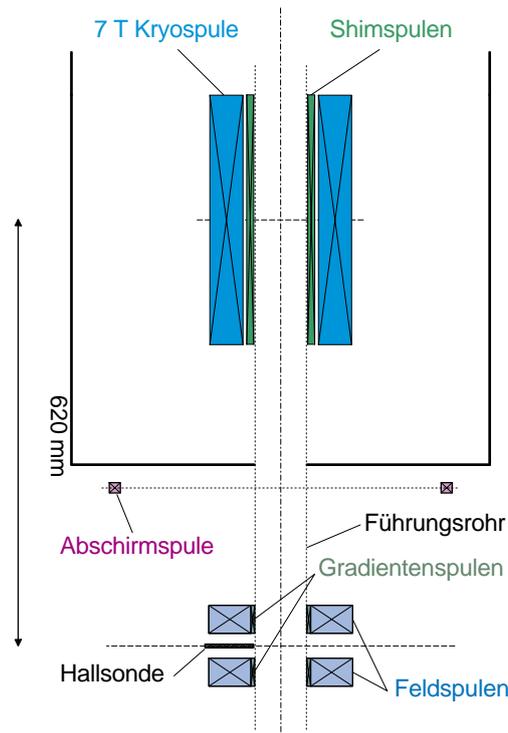


Abbildung 3.5: Anordnung der Spulen/Magnete des FZ-Spektrometers

in Abbildung 3.5 dargestellt. Ein weiteres, nicht zu unterschätzendes Problem entstand dadurch, dass auch der Elektromagnet ein zusätzliches Magnetfeld im Zentrum des Nachweisfeldes des Kryomagneteten erzeugt. Dieses zusätzliche Feld beträgt, je nach Erregungsstrom und damit Feld des Elektromagneteten, zwischen 0 und $7 \mu\text{T}$, was einer NMR-Frequenzverschiebung von 0 – 1 ppm entspricht. Nun gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, dieses Problem zu beseitigen. Einerseits kann man den Elektromagneteten nach der Polarisation und somit während des Transfers und des NMR-Nachweises ausschalten, andererseits lässt sich aber auch dieses Feld und sein linearer Gradient durch eine weitere Spule kompensieren [83]. Es wurde die zweite Möglichkeit realisiert, da sich herausstellte, dass durch das Ausschalten des Elektromagneteten zusätzliche Magnetfelder induziert werden, die die Homogenität des Nachweisfeldes B_0 empfindlich stören. Die zusätzliche Gradientenspule befindet sich nun genau unter dem Gehäuse des Kryomagneteten und ist damit so weit wie möglich vom Elektromagneteten entfernt und beeinflusst dessen Feld nur unerheblich. Die Gradientenspule ist mit den Spulen des Elektromagneteten in Reihe geschaltet und so ausgelegt, dass über den gesamten Feldbereich eine ausreichend genaue Abschirmung gewährleistet ist und ein effektives Restfeld am Probenort resultiert, das für den gesamten Feldbereich des Elektromagneteten nur ca. 1 – 10 Hz beträgt. Auf der Abbildung 3.5 ist die Anordnung aller Spulen und

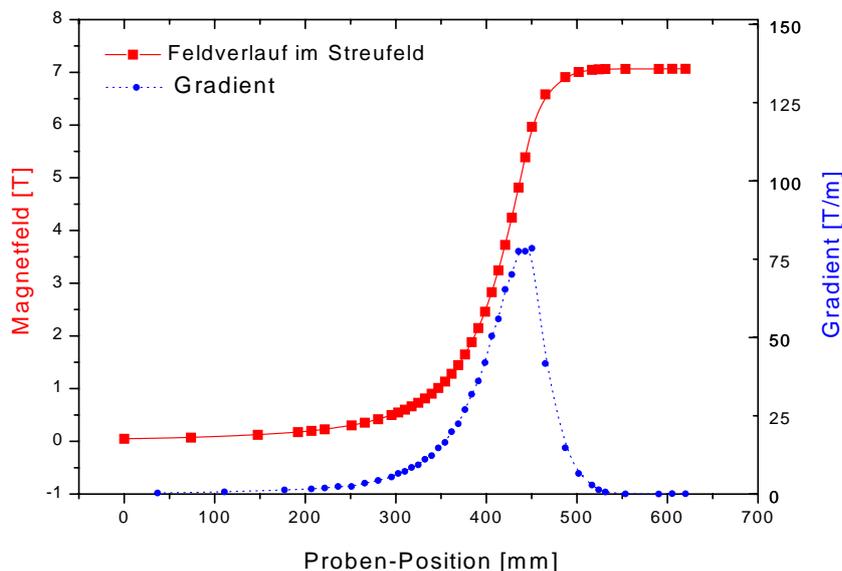


Abbildung 3.6: Magnetfeld (■) und Feld-Gradient (●) in Abhängigkeit von der Probenkopfposition entlang der Achse des Kryomagneten. Die Angabe „0 mm“ entspricht der Position der Probe im Zentrum des Elektromagneten, „620 mm“ entsprechen der Position im Zentrum des Kryomagneten.

Magnete maßstäblich dargestellt.

3.4 Der Ablauf der Experimente

Ein typisches CIDNP-Experiment unter Feldzyklisierung und damit bei variablem Polarisationsfeld startet normalerweise mit der Positionierung und einer Wartezeit der Probe in einem sehr niedrigen Magnetfeld, um keine bzw. nur eine sehr kleine thermische Polarisation zuzulassen. Je nach Feldstärke, also ob im Elektromagneten oder im Streufeld polarisiert wird, unterscheidet sich der experimentelle Ablauf leicht voneinander. Bei Experimenten im Elektromagneten (siehe 3.7 linkes Bild) wird das benötigte Polarisationsfeld B_{pol} eingestellt und nach einer entsprechenden Wartezeit (um eventuell vorhandene Polarisierungen zu zerstören) wird die Probe in diesem Feld belichtet. Anschließend wird die Probe so schnell wie möglich in das Nachweisfeld B_0 transferiert, um den HF-Puls und die anschließende NMR-Detektion zu starten. Nach Beendigung der Aufzeichnung des NMR-Signals wird der Probenkopf wieder in das niedrige Feld des Elektromagneten transferiert. Dort verweilt er so lange (min. $3T_1$), bis eine eventuell vorhandene Polarisation entsprechend der Kernspinrelaxations-

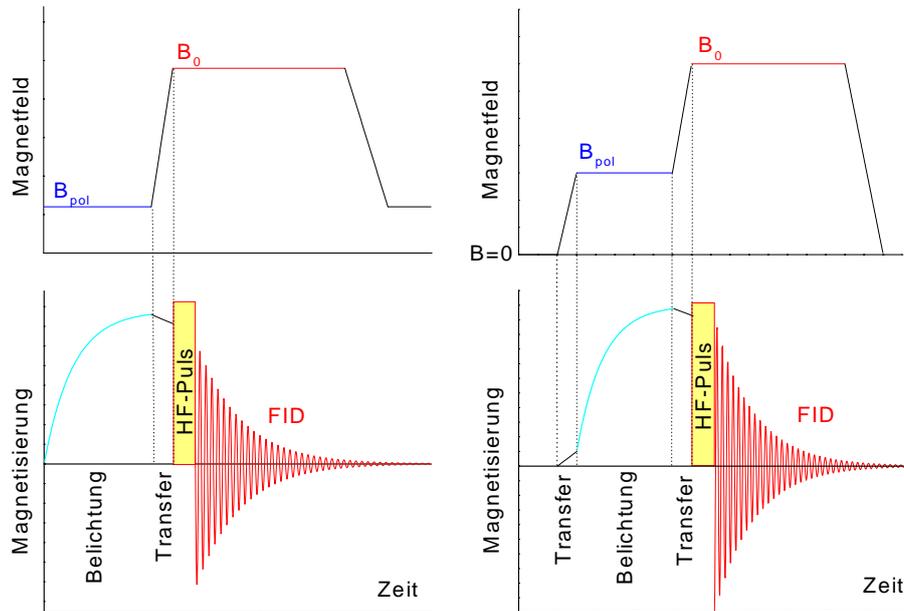


Abbildung 3.7: Ablauf der CIDNP Experimente: im Elektromagneten (links) und im Streufeld (rechts).

zeit in diesem Feld relaxiert ist und eine neue Messung mit einer unpolarisierten Probe erfolgen kann. Erst im Anschluss daran kann eine neue Messung mit einem veränderten Parametersatz gestartet werden. Bei Experimenten im Streufeld (siehe Abbildung 3.7 rechtes Bild) verweilt die Probe zunächst im Zentrum des Elektromagneten bei einem Feld von ca. 50 mT (Restfeld des Kryomagneteten)⁶ so lange bis eine eventuell vorhandene Vorpolarisation nivelliert ist. Anschließend wird die Probe so schnell wie möglich an diejenige Stelle im Streufeld transferiert, deren Feldstärke dem vorher gewählten Polarisationsfeld B_{pol} entspricht. Nach Beendigung der Belichtung wird die Probe dann sofort und wiederum so schnell wie möglich in das Nachweisfeld B_0 transferiert, in dem sofort der NMR-Nachweis erfolgt. Nach der Aufnahme wird der Probenkopf zurück in das Zentrum des Elektromagneten transferiert und der nächste Messzyklus kann beginnen. Die Belichtungszeit der Proben sollte einerseits so kurz wie möglich sein, um einer Zerstörung der Systeme vorzubeugen (siehe Kapitel 5), andererseits jedoch lang genug, um ein zufriedenstellendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Jedoch sollte sie keinesfalls länger als die Kernspinrelaxationszeit der betrach-

⁶Aufgrund der sehr geringen thermischen Polarisation für diese Feldstärke ist es nicht notwendig, dieses Restfeld mit Hilfe des Elektromagneten zu Null zu kompensieren.

teten Systeme im entsprechenden Polarisationsfeld B_{pol} betragen, da sich sonst ein Sättigungswert aus dynamischer und thermischer Polarisation einstellt, der keinen weiteren Signalgewinn zulässt. Da sich der Probenkopf während des Transfers immer, oder bei hohen Polarisationsfeldern auch während der Belichtung, in einem hohen Magnetfeld befindet, in dem sich unabhängig von der Belichtung eine thermische Polarisation einzustellen beginnt, muss jede Messung für jedes Polarisationsfeld B_{pol} prinzipiell zweimal durchgeführt werden. Zunächst muss ein Spektrum mit Belichtung (später Licht-Spektrum genannt) und daran anschließend ohne Belichtung (später Dunkel-Spektrum genannt) aufgenommen werden. Erst durch die Subtraktion des Dunkel- vom Licht-Spektrum lässt sich der reine photochemisch induzierte CIDNP-Effekt ermitteln. Es ist offensichtlich, dass dieser unerwünschte Effekt der thermischen Polarisation bei Kernspins mit kleiner T_1 -Relaxationszeit oder hoher Probenkonzentration an Bedeutung gewinnt, während für eine lange T_1 -Relaxationszeit und eine geringe Probenkonzentration auch teilweise auf eine Dunkelmessung verzichtet werden kann.

3.4.1 Adiabatischer Probentransfer

Um beim Nachweis im Nachweisfeld B_0 möglichst genau die Polarisation zu detektieren, die im variablen Polarisationsfeld B_{pol} erzeugt wurde, müssen an die Änderung des Magnetfeldes (hervorgerufen durch den Transfer des Probenkopfes durch das Streufeld) bestimmte Bedingungen gestellt werden. Einerseits muss die Feldänderung schnell gegen die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sein, um genügend dynamisch erzeugte Kernspinpolarisation zu konservieren, aber andererseits muss sie auch langsam genug ablaufen, damit die Polarisation während der Feldänderung in den Eigenzuständen des Systems verbleibt und keine Wechselwirkungen der Niveaus untereinander auftreten, die eine Veränderung in den Populationsverhältnissen der Niveaus bewirken. Da auf der Zeitskala des Transfers der gesamte Photozyklus abgelaufen ist und die Moleküle sich alle im diamagnetischen Grundzustand befinden, müssen nur die Eigenniveaus der Kernspins betrachtet werden. Solange die Quantisierungsachse und damit die Achse des Magnetfeldes, in dem sich die Kernspins ausrichten, nicht verändert wird, spielt die Geschwindigkeit der Feldänderung keine Rolle [3]. Nur in sehr kleinen Feldern nahe dem Nullfeld besitzen die Systeme aufgrund einer fehlenden äußeren inneren Quantisierungsachse. Diese wird durch die lokalen Felder benachbarter Kernspins gegeben, während für genügend große Felder ($B_0 > 10$ mT) das äußere Feld in jedem Fall die Quantisierungsachse darstellt. Es kommt daher nur bei sehr kleinen Feldern zu Niveau-Überkreuzungen, bei denen eine Umbesetzung der Niveaus

erfolgen kann. Für diese niedrigen Felder muss die folgende Adiabasie-Bedingung gelten⁷:

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} \ll B_e^2 \gamma \quad (3.1)$$

B_e ist das effektive Magnetfeld, gebildet aus äußerem und innermolekularem Magnetfeld, und γ ist das gyromagnetische Verhältnis. Für den Bereich kleiner Felder kann man aus Abbildung 3.6 entnehmen, dass der Feldgradient sehr gering und somit die Änderung des Magnetfeldes $\frac{\partial B_0}{\partial t}$ auch klein ausfällt. Eine bereits sehr grobe Abschätzung liefert:

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} < 1T s^{-1} \ll 2.5 \cdot 10T s^{-1} < B_e^2 \gamma \quad (3.2)$$

wobei ein lokales Feld von einigen mT und eine Gradientenänderung von $1 T s^{-1}$ angenommen wurde. Damit ist die Adiabasie-Bedingung 3.1 erfüllt. Trägt man die beiden Seiten der Ungleichung 3.1 in einem gemeinsamen Achsenkreuz auf, so erkennt man, dass die Feldänderung $\frac{\partial B_0}{\partial t}$ zu allen Zeiten/Orten kleiner als $B_e^2 \gamma$ ist. Auf eine Darstellung wird aufgrund der eindeutigen Erfüllung der Adiabasie-Bedingung in dieser Arbeit verzichtet.

3.5 Erste NMR-Spektren mit und ohne Transfer

Um die Funktionsweise der neuen Schrittmotoreinheit und Probenköpfe zu testen, wurden zunächst einfache 1H -NMR-Spektren aufgezeichnet. Um die Homogenität des Nachweisfeldes B_0 bzw. der Probenköpfe und damit die zu erreichende Linienbreite festzustellen, wurde das Spektrum einer 10%-Aceton-Probe (in $CDCl_3$) aufgenommen, welches aus nur einer einzigen NMR-Linie besteht (siehe Abbildung 3.8). Die Linienbreite bei halber Linienhöhe beträgt 0,39 Hz und bei 10% bzw 1% der Amplitude 1,38 bzw. 9,27 Hz. Damit entsprechen sowohl die Breite als auch die Form der Linie denen vergleichbarer (einfacher) Standard-NMR-Spektrometer. Es ist mit den neu konstruierten Probenköpfen somit möglich, eine angemessene spektrale Auflösung zu erzielen. Auch nach mehrmaligem Transfer des Probenkopfes zwischen dem Nachweisfeld B_0 und dem Polarisationsfeld B_{pol} des Elektromagneten, bei denen man jeweils relativ lange ($> 200 s$) mit dem NMR-Nachweis nach dem Transfer des Probenkopfes in das obere Nachweisfeld B_0 wartet, ändert sich an der Breite und Linienform der aufgenommenen Spektren

⁷Abgeleitet aus [3]

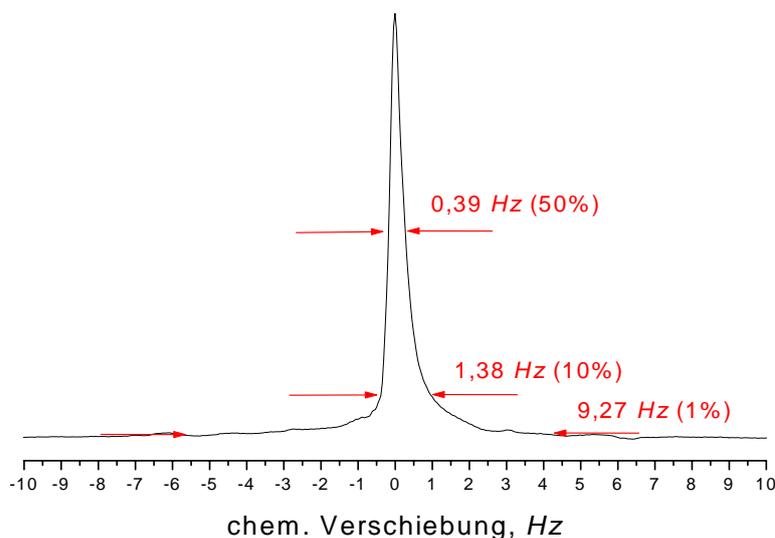


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektrum einer Acetonprobe mit einer NMR-Linie. Linibreite bei 1%, 10% und 50% des Maximums gemessen.

nichts. Das unterstreicht die hohe mechanische Reproduzierbarkeit und Stabilität des neuen FZ-Spektrometers.

Um jedoch die Bedingungen der CIDNP-Experimente zu simulieren, bei denen die Spektren sofort nach dem schnellen Transfer des Probenkopfes in das Nachweisfeld B_0 aufgenommen werden, wurden mehrere NMR-Spektren einer hochkonzentrierten Aceton-Probe mit variabler Wartezeit nach dem Transfer aufgenommen. Bei einer hochkonzentrierten Probe ist bereits die während des Transfers durch das Magnetfeld thermisch erzeugte Kernspinpolarisation für einen NMR-Nachweis ausreichend. In den Spektren auf [Abbildung 3.9](#) (oben) mit verschiedenen Wartezeiten (0 s, 10 s, 20 s und 30 s) zwischen Transfer und NMR-Nachweis, erkennt man deutlich, dass sich gegenüber der statischen Messung sowohl die Position der Linie als auch deren Form verändert haben. Es treten zusätzliche Oszillationen⁸ im Spektrum auf, deren Ursachen eindeutig im Transfer des Probenkopfes liegen, da alle anderen Parameter gegenüber den statischen Messungen konstant gehalten wurden. Im folgenden Abschnitt werden das Auftreten dieser Oszillationen näher dar- und eine Erklärung für das Auftreten und eine rechnerische Beseitigung vorgestellt.

⁸Aus alten CW-NMR-Messungen sind diese einseitig auftretenden Oszillationen auch bekannt, die dort bei allen Spektren aufgrund der Magnetfeldvariation während der Aufnahme des NMR-Signals entstehen.

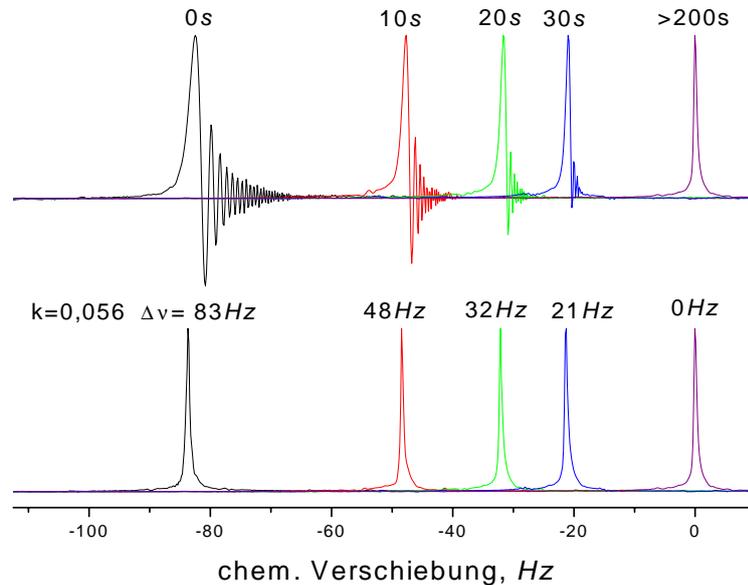


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektren nach schnellem Transfer mit verschiedenen Wartezeiten zwischen Transfer und NMR-Nachweis. oben: unkorrigierte Spektren, unten: korrigierte Spektren (Parameter im Text), Spektren normiert auf die Amplitude.

3.6 Die Feldstabilisierung

Da die beobachteten Oszillationen mit der Wartezeit zwischen Transfer und NMR-Nachweis korreliert sind, lassen Sie sich als transienter Effekt des Transfers beschreiben. Die beobachteten Oszillationen liegen bei allen Spektren immer auf derjenigen spektralen Seite, auf der sich die kleineren Magnetfelder B_0 befinden. Der Effekt lässt sich somit als ein zusätzliches, durch den Transfer des Probenkopfes induziertes, entgegengesetztes Magnetfeld verstehen, das während der Aufnahme des FID⁹ langsam abklingt. Aufgrund der Lenz'schen Regel muss dieses höchstwahrscheinlich durch Wirbelströme induzierte Feld der Ursache, hier der Bewegung von leitenden Materialien (z. B. der Nachweisspule), entgegengesetzt gerichtet sein. Bereits eine einfache Abschätzung lässt erkennen, dass die für das Auftreten der Oszillationen benötigten Felder nur sehr klein sein müssen. Bei einem Nachweisfeld von 7 T und einer damit korrespondierenden ^1H -Nachweisfrequenz von 300 MHz entspricht eine Oszillation über den Frequenzbereich von 10 Hz einer Magnetfeldvariation von nur $0.23 \mu\text{T}$ (oder 2.3 mG). Dies entspräche auch nur sehr kleinen Wirbelströmen und damit geringen Mengen lei-

⁹FID: Free Induction Decay, bezeichnet den zeitlichen Verlauf, der in der NMR-Nachweisspule erzeugten Induktionsspannung.

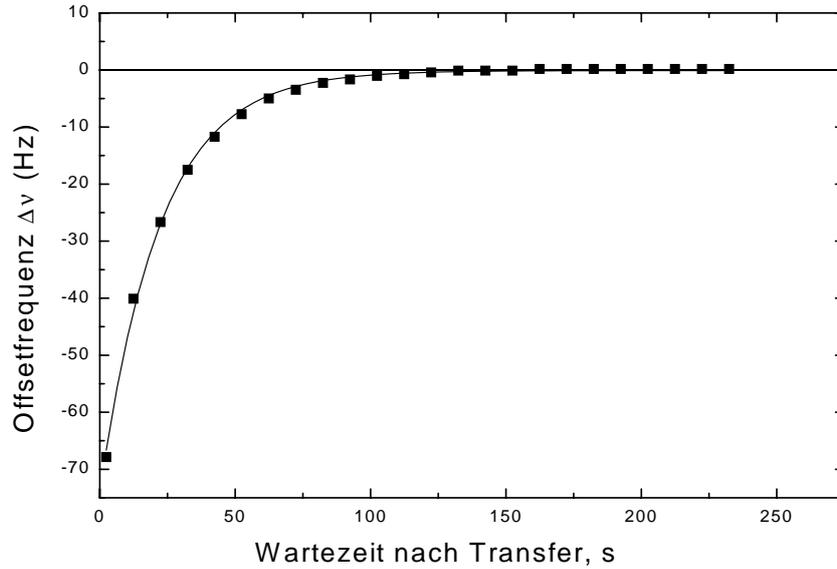


Abbildung 3.10: ^1H -NMR-Linienposition in Abhängigkeit von der Wartezeit nach schnellem Probenkopftransfer.

tenden Materials. Gerade die Kombination von schnellem Transfer einerseits und hoher spektraler Auflösung andererseits verstärkt das Auftreten der Oszillationen prinzipiell. In [Abbildung 3.10](#) ist die Abhängigkeit der Linienposition aus [Abbildung 3.9](#) gegen die Wartezeit im Nachweisfeld B_0 nach dem Transfer des Probenkopfes aufgetragen. Man erkennt deutlich ein mono-exponentielles Abklingen des entgegengesetzten Feld- bzw. Frequenzoffsetanteils.

$$\nu(t) = -\Delta\nu e^{-\frac{t}{T}} \quad (3.3)$$

Dieser besitzt eine Abklingzeit $T = 22$ s und einen Frequenzoffset $\Delta\nu = 74$ Hz. Die daraus resultierende kleine Abklingkonstante $k = 0.05$ s $^{-1}$ lässt darauf schließen, dass der dieses Zusatzfeld erzeugende Wirbelstrom eher in der Kupferummantelung der supraleitenden Spulen, die sich auf 4 K befinden, denn im Probenkopf selbst erzeugt wird.¹⁰ Da man jedoch nicht, ohne einen extrem großen Aufwand zu treiben, vollständig auf Metalle (z. B. Spule) verzichten kann, muss man dieses Problem z. Zt. noch anderweitig beseitigen. Dies ist dann möglich, wenn man die Feldänderung während der Aufnahme des NMR-Signals kennt. Dazu kann man zunächst einmal ein Spektrum einer Lorentzlinie der Breite 2α simulieren, welches dem einer Acetonlösung entspricht.

¹⁰Da $k = \frac{R}{L}$ ist, müsste die Induktivität bei normal leitenden Materialien (wie z. B. Kupfer bei Raumtemperatur) in den vorkommenden Dimensionierungen einige mH groß sein, was für

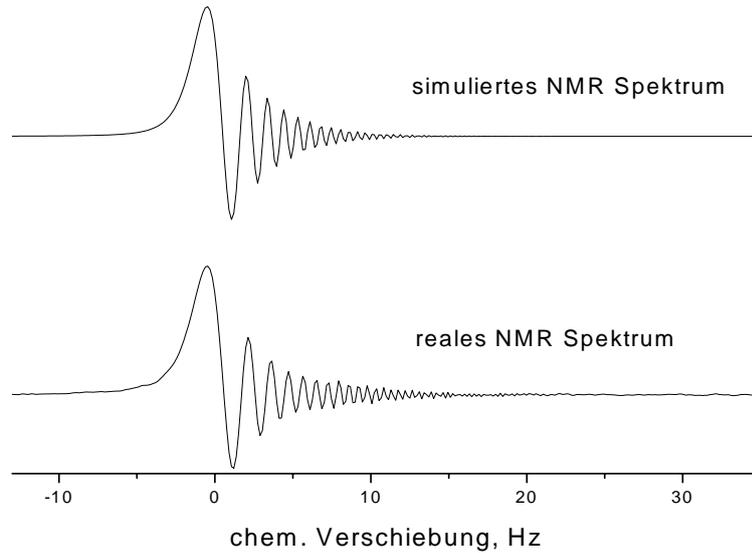


Abbildung 3.11: Gemessenes und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum einer Acetonprobe mit einer Linie.

Man erhält eine im Zeitbereich mono-exponentiell abklingende Oszillation einer Frequenz ω , die der Frequenzdifferenz zur Einstrahlungsfrequenz des HF-Pulses entspricht:

$$FID(t) = e^{-\alpha t} e^{i\omega t} \quad (3.4)$$

Nimmt man weiter an, dass diese Frequenz ω selbst zeitabhängig ist, da sich das Nachweisfeld während der Aufnahme des NMR-Signals ändert, so erhält man unter der Annahme einer exponentiellen Änderung des Feldes Nachweisfeld B_0 für die Resonanzfrequenz die folgende Bedingung:

$$\omega = \omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega(1 - e^{-kt}) \quad (3.5)$$

Das NMR-Signal bekommt durch diese Annahme eine zusätzliche Zeitabhängigkeit und sieht wie folgt aus:

$$FID_{drift}(t) = e^{-\alpha t} e^{i\omega_0 t + i\Delta\omega(1 - e^{-kt})t} \quad (3.6)$$

Ein exponentieller Ansatz für die Frequenzänderung $\Delta\nu$ ist unter der Annahme eines Stromflusses in einem endlich leitenden Material und damit exponentiell abklingendem Strom mit der Zeitkonstanten $k = \frac{R}{L}$ naheliegend. In [Abbildung 3.11](#) ist das Fourier-transformierte Spektrum der Simulation aus [Gleichung 3.6](#)

einfache, einwindige Spulen um einen Faktor 10^3 zu groß wäre.

mit dem der realen NMR-Messung von Aceton verglichen. Für die Simulation wurden die Parameter $\Delta\omega = 2\pi \cdot 60 \text{ Hz}$ und $k = 0.056 \text{ s}^{-1}$ benutzt. Man erkennt, dass die Simulation und die Messung sehr gut übereinstimmen. Die noch vorhandenen Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, dass die Linie keine ideale Lorentz-Linie darstellt und somit die Einhüllende des FID keine ideale exponentielle Funktion sein kann. Betrachtet man die Funktion FID_{drift} aus Gleichung 3.6, so erkennt man einen von der Frequenzdrift abhängigen ($f_{dab} = e^{i\Delta\omega(1-e^{-kt})t}$) und einen unabhängigen ($f_{dun} = e^{i\omega_0 t}$) Anteil an der harmonischen Funktion, während der Anteil der Einhüllenden von der Felldrift unabhängig bleibt. Unter dieser Annahme lässt sich der Effekt der Felldrift mit der Inversen $f_{korrr} = f_{dab}^{-1}$ des abhängigen Anteils aus dem FID entsprechend herausrechnen:

$$f_{korrr}(t) = e^{-i\Delta\omega(1-e^{-kt})t} \quad (3.7)$$

Um die realen Messungen zu korrigieren, erhält man somit die beiden Anpassungsparameter $\Delta\omega$ und k zur Anpassung an den realen Felldrift. Die Abbildung 3.9 unten zeigt das transformierte Spektrum des mittels mathematischer Korrektur behandelten FID mit den Parametern $\Delta\omega = 2\pi \cdot 60 \text{ Hz}$ und $k = 0.056 \text{ s}^{-1}$. Die benutzten Anpassungsparameter entsprechen dabei im Rahmen ihrer Fehler denen, die man aus den Messungen der Feldposition in Abhängigkeit von der Wartezeit in Abbildung 3.9 ermittelt hat. Dies lässt darauf schließen, dass der Ansatz eines mono-exponentiell abfallenden Zusatzfeldes sinnvoll erscheint. Die Oszillationen lassen sich mit diesem Ansatz fast vollständig herausrechnen, so dass eine Linienbreite bei halber Signalhöhe von ca. 0.5 Hz erhalten bleibt, wie in Abbildung 3.9 unten zu erkennen ist. Bei den Messungen im Kapitel 5 wird die Relevanz des Felldrifts und dessen Korrektur noch deutlicher zu Tage treten. Es lässt sich abschließend festhalten, dass eine weitere Steigerung der spektralen Auflösung oder ein schnellerer Probenkopftransfer derzeit nicht sinnvoll erscheint. Zunächst muss das Auftreten von Wirbelströmen und der dadurch induzierten Magnetfelder erst deutlich reduziert werden, um die Vorteile einer besseren Auflösung oder eines schnelleren Transfers ausnutzen zu können. Die bisher erzielten Werte der Transferzeit und der spektralen Auflösung mit der herausgerechneten Korrektur des Frequenzdriftes stellen somit einen ausgewogenen Kompromiss in dieser Frage dar. Die Möglichkeit, die Felldrift über ein bei FT-NMR-Spektrometern übliches sog. Deuterium-Locksystem¹¹ elektronisch zu regeln, entfällt bei dieser Anwendung, da die Regelung nur während der Positionierung des Probenkopfes im Nachweisfeld B_0 möglich ist und die zur Regelung

¹¹Hierbei wird das Deuterium NMR-Signal des Lösungsmittels kontinuierlich gemessen und über die konstante Komponente B_Z des Magnetfeld-Shimsystems nachgeregelt.

zur Verfügung stehende Zeit (< 0.3 s) zu kurz (Fourier-Limit) für die benötigte Genauigkeit von ca. 1 Hz der Linienposition im NMR-Spektrum ist.

3.7 Einfluss des Gradienten auf die CIDNP-Feldabhängigkeit

Ein Problem, welches bereits im Abschnitt 3.3.3 kurz dargestellt wurde, betrifft die Verwendung des Gradientenfeldes des Kryomagneten als Polarisationsfeld B_{pol} . Die Probe wird, während sie sich im Gradientenfeld befindet, über eine Länge von ca. 10 mm belichtet, so dass die zur gesamten Polarisation beitragenden Volumenanteile der Probe verschiedenen Feldstärken ausgesetzt sind. Die maximal auftretende Feldvariation beträgt für die verwendete Probenlänge ca. 0,7 T (siehe Abbildung 3.6). Aus diesem Grund wird die tatsächlich gemessene CIDNP-Feldabhängigkeit entsprechend verbreitert. In Abbildung 3.12 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Zur Darstellung wird angenommen, dass die Belichtung der Probe ein Gauss-förmiges Profil besitzt¹². Damit kann der Einfluss des Gradienten mittels einer Gauss-förmigen Belichtungsfunktion $L(B - B_{pol})$ ausgedrückt werden. Da die Breite der Feldvariation sich zusätzlich mit der Position der Probe und damit dem Polarisationsfeld B_{pol} im Streufeld ändert, muss die Breite der Gaussverteilung $\sigma = \sigma(B_{pol})$ selbst eine Funktion des Polarisationsfeldes B_{pol} sein. Die Belichtungsfunktion erhält das folgende Aussehen.:

$$L(B - B_{pol}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(B_{pol})} \exp\left(\frac{-(B - B_{pol})^2}{2\sigma^2 B_{pol}}\right) \quad (3.8)$$

Die gemessene $S(B_{pol})$ und die tatsächliche Feldabhängigkeit $F(B)$ stehen dann in dem folgenden, durch ein Faltungsgesetz gegebenen Zusammenhang:

$$S(B_{pol}) = \int_{-\infty}^{\infty} F(B)L(B - B_{pol})dB \quad (3.9)$$

Da jedoch auch die Breite $\sigma = \sigma(B_{pol})$ der Funktion $L(B - B_{pol})$ abhängig vom Polarisationsfeld B_{pol} ist, lässt sich der Faltungssatz, basierend auf einer Fouriertransformation, mit dem man die tatsächliche Feldabhängigkeit $F(B)$ berechnen kann, hierfür nicht anwenden. Somit ist eine analytische Entfaltung in diesem Fall nicht möglich und es müsste eine numerische Entfaltung erfolgen, um den Einfluss des Gradienten auf die gemessene CIDNP-Feldabhängigkeit zu berechnen. Tatsächlich relevant ist eine Verbreiterung der Feldabhängigkeit je-

¹²Diese Annahme ist für die hier benutzten Lichtquellen hinreichend genau.

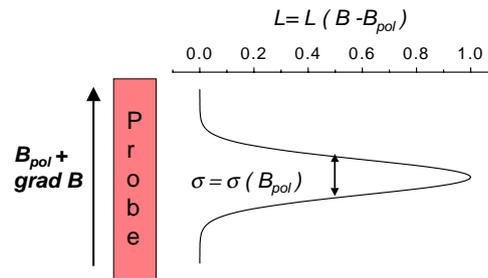


Abbildung 3.12: Gauss-förmige Belichtungsfunktion über die Probe mit variabler Breite $\sigma = \sigma(B_{pol})$.

doch nur für diejenigen Magnetfeldbereiche des Streufeldes, in denen einerseits der Gradient sehr groß ist (siehe Abbildung 3.6) und andererseits die tatsächliche Feldabhängigkeit $F(B)$ schmal im Vergleich zur Belichtungsfunktion $L(B - B_{pol})$ ist. sonst dominiert die Breite von $F(B)$ gegenüber der von $L(B - B_{pol})$. Bei den in dieser Arbeit gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeiten sind die vermessenen Breiten im relevanten Bereich des Streufeldes jedoch so breit, dass sie nicht von der Breite der Belichtungsfunktion $L(B - B_{pol})$ stark verbreitert sein können. Aus diesen Gründen erübrigt sich eine numerische Entfaltung der gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeiten, da die damit verbundenen systematischen Änderungen in der gleichen Größenordnung wie die statistischen Messfehler liegen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.13 die theoretisch berechnete Feldabhängigkeit $F(B)$ des Elektronentransfersystems DMN[10]DCV, welches im Kapitel 4 beschrieben wird, im Vergleich nach Faltung mit entsprechenden Belichtungsfunktionen $L(B - B_{pol})$ dargestellt. Als obere Abschätzung und zur Vereinfachung wurde der Gradient über die Probe als konstant angesehen und durch den maximal in diesem Feldbereich auftretenden Wert des Gradienten abgeschätzt. Die Faltung wurde mit drei verschiedenen Belichtungsfunktionen (zwei gaussförmige Belichtungsprofile, deren Intensität an den Rändern der Probe auf 10 bzw. 50% abfällt und einem rechteckigen Belichtungsprofil) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, wie gering die Abweichungen sind. Aus diesem Grund ist bei den Messergebnissen dieser Arbeit eine numerische Entfaltung überflüssig. Bei anderen Messungen, deren Feldabhängigkeiten durchaus schmäler ausfallen können, kann dies aber durchaus notwendig werden, so dass darüber jeweils im Einzelfall entschieden werden muss.

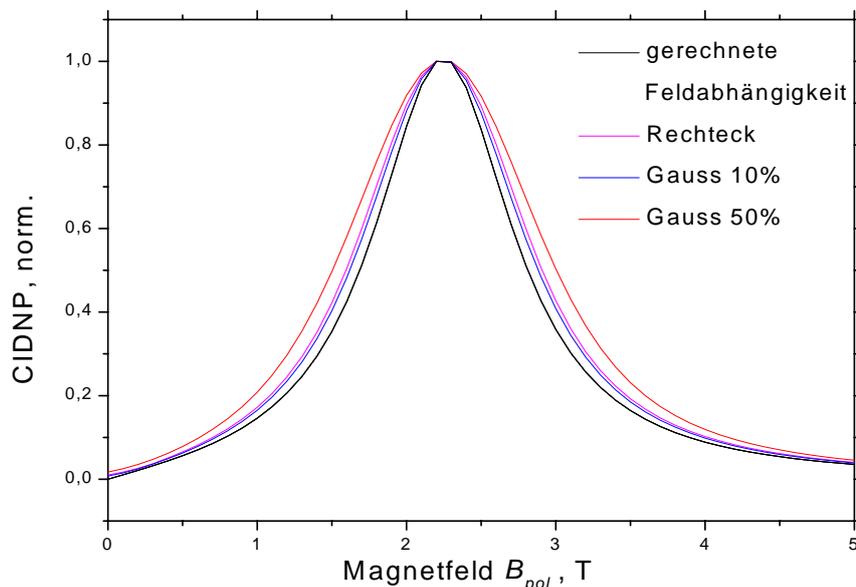


Abbildung 3.13: Darstellung der Auswirkung des Magnetfeldgradienten auf die CIDNP-Feldabhängigkeit. Simulierte Feldabhängigkeit (schwarz) mit verschiedenen Belichtungsfunktionen gefaltet. Näheres siehe Text.

3.8 TR-CIDNP

Zusätzlich zu den feldabhängigen CIDNP-Messungen, bei denen aufgrund der Feldvariation erst lange nach dem Zerfall des RP-Zustandes detektiert werden kann, lassen sich mit dem Spektrometer auch zeitaufgelöste (TR-) CIDNP-Messungen bei einem festen Magnetfeld von 7 T durchführen [84]. Da sowohl die spektrale Auflösung als auch die HF-Pulslängen vergleichbar mit denen kommerzieller NMR-Spektrometer sind, erreicht man im Vergleich zu diesen insgesamt einen wesentlich größeren Einsatzbereich durch die Möglichkeit, beide CIDNP-Techniken anwenden zu können. Die 90° -Pulslänge beträgt für den 1H -Probenkopf $2.4 \mu\text{s}$, wodurch Zeitauflösungen knapp unter $1 \mu\text{s}$ (entsprechend einem 30° -Puls) zu erzielen sind. Es ist anzumerken, dass es durchaus TR-CIDNP-Untersuchungen gibt, bei denen eine um einen Faktor 10 bessere Zeitauflösung zu erreichen ist [74]. Dies wäre jedoch mit dem Bau eines speziell für diese Anwendung abgestimmten Probenkopfes ebenso möglich und soll auch demnächst realisiert werden. Der Ablauf eines typischen TR-CIDNP-Experimentes beginnt zunächst mit einer HF-Sättigungspulssequenz, um die eventuell vorhandene thermische Polarisation zu zerstören. Danach wird die Probe mittels eines Lichtblitzes ($\ll 1\mu\text{s}$) belichtet. Anschließend erfolgt die NMR-Detektion nach einer variablen Wartezeit τ . Die

ser Zyklus wird mehrfach mit der selben Wartezeit τ wiederholt und die Signale werden zur Erzielung eines besseren S/N-Verhältnisses aufsummiert. Dabei werden typischerweise ca. 8 - 164 Zyklen aufsummiert. Der experimentelle Ablauf eines TR-CIDNP-Experimentes ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Im Abschnitt 5.3.3 wird eine TR-CIDNP-Messung mit dem neuen Spektrometer vorgestellt.

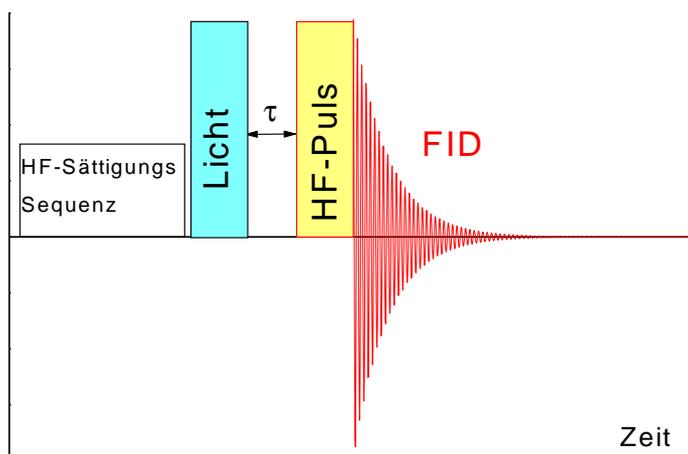


Abbildung 3.14: Ablauf eines TR-CIDNP-Experimentes mit variabler Wartezeit τ zwischen Lichtanregung und HF-NMR-Puls.

3.9 T_1 -Relaxationszeitmessungen

Ein weiteres eigenständiges Anwendungsgebiet, neben dem Hauptanwendungsgebiet der CIDNP-Messungen bei variablem Magnetfeld, ist die Messung der Dispersion von Spin-Gitter-Relaxationszeiten [3]. An dieser Stelle werden jedoch nur kurz die experimentellen Möglichkeiten vorgestellt, die im Zusammenhang mit den CIDNP-Messungen stehen. Hier kommt der große Vorteil der Anlage, nämlich auch spektral aufgelöste Analysen für einzelne Kernpositionen über einen großen Feldbereich durchführen zu können, zum Tragen. Der konstruktiv bedingte Nachteil, dass die maximal verfügbaren Schaltzeiten nicht kürzer als 0.1 s sind, ist in diesem Zusammenhang unwesentlich. Die Analyse sehr kurzer T_1 -Relaxationszeiten, wie sie mit schnell schaltenden Elektromagneten (oder auch Kryomagneten) möglich ist, kann hier prinzipiell nicht durchgeführt werden.

Wie im Abschnitt 3.4 angedeutet wurde, hängt die maximal erreichbare dynamische Polarisation auch von der T_1 -Relaxationszeit im jeweiligen Polarisationsfeld ab. Während sich die dynamische Polarisation unter Belichtung aufbaut, sorgen T_1 -Relaxationsprozesse gleichzeitig für einen Abbau dieser in Richtung auf eine thermische Polarisation hin, mit der Folge, dass die zu erzielende dynamische Polarisation mit zunehmender Belichtungszeit in Sättigung geht. Da die T_1 -Relaxationszeiten vom Polarisationsfeld B_{pol} abhängen und für einzelne Kernpositionen durchaus unterschiedlich lang ausfallen können, muss bei einem Vergleich der Polarisationsamplituden bzw. der Polarisationseffizienz der Einfluss der T_1 -Relaxation berücksichtigt werden, sofern die Belichtungsdauer nicht kurz im Vergleich mit T_1 ist.

Die T_1 -Relaxationszeiten können bei den dynamisch-polarisierten Systemen auf zwei verschiedene Weisen bestimmen werden. Bei der ersten Methode wird die Probe in einem bestimmten Polarisationsfeld B_{pol} mehrmals, jeweils unterschiedlich lange, belichtet. Auf diese Weise erhält man eine Abhängigkeit der dynamischen Polarisation von der Länge der Belichtung. Aus dem exponentiellen, in Sättigung gehenden Anstieg kann direkt die T_1 -Relaxationszeit bestimmt werden. Bei dieser Methode ist darauf zu achten, dass genügend polarisierbare Moleküle vorhanden sind, so dass nicht nach kurzen Belichtungszeiten bereits alle Moleküle polarisiert sind. Die zweite Methode lässt sich auch auf nicht dynamisch polarisierbare Systeme anwenden und ist daher typisch für die T_1 -Relaxationszeit-Bestimmung mit und ohne Feldzyklisierung. Hierbei wird die Probe zunächst genügend lange im max. Magnetfeld B_0 positioniert, um eine maximale thermische Polarisation zu erzielen. Anschliessend wird ein sog. 180° -Puls gegeben, mit dem die Kernspins invertiert werden (Inversion-Recovery-Experiment). Anschliessend wird die Probe in ein bestimmtes Magnetfeld gebracht, in dessen Abhängigkeit die T_1 -Relaxationszeit bestimmt werden soll. Nach einer variablen Wartezeit τ wird die Probe wieder in das Nachweisfeld B_0 gebracht, in dem sofort mit einem 90° -Puls die Höhe der inzwischen relaxierten Polarisation abgefragt wird. So erhält man für kurze Wartezeiten τ eine negative Polarisation, die sich für längere Wartezeiten schliesslich in eine positive Polarisation umkehrt. Aus dem Nulldurchgang der Polarisationskurve lässt sich T_1 direkt bestimmen. Ein alternatives Verfahren ist die Repolarisierung nach einer Sättigung des Kernspin-Systems, die ohne einen 180° -Puls auskommt. Hierbei wird zu Beginn das Spinsystem in einen Zustand ohne Polarisation überführt (z. B. Warten im Nullfeld oder Einstrahlen einer HF-Sättigungs-Pulsfolge) und die anschließende Aufpolarisierung im jeweiligen Feld punktweise gemessen. Bei beiden Methoden muss die

T_1 -Relaxationszeit länger als die Schalt- (bzw. Transfer-) zeit sein, um diese messen zu können. Es lassen sich mit dieser Methode prinzipiell T_1 -Relaxationszeiten all jener Systeme bestimmen, bei denen die T_1 -Relaxationszeiten verglichen mit der Transferzeit genügend lang ($T_1 > 0.1$ s) sind.

Zusätzlich können aufgrund der Positionierbarkeit des Probenkopfes im Streufeld des Kryomagneten auch Gradientenfeld-Messungen [3], mit einem maximalen Gradienten von 75 T m^{-1} , durchgeführt werden. Mit diesen lassen sich translatorische Diffusionsbewegungen einzelner Kerngruppen in einem Medium bestimmen. Ein großer Vorteil des Spektrometers ist hierbei durch das konstante NMR-Nachweisfeld B_0 gegeben, wodurch im Gegensatz zu herkömmlichen Anwendungen die Abstimmung des Probenkopfes auf nur eine einzige Hochfrequenz ausreichend ist. Bei herkömmlichen Anwendungen muss der Probenkopf immer auf die dem Feld entsprechende Hochfrequenz neu abgestimmt werden. Dabei entfällt zusätzlich beim NMR-Nachweis der Nachteil der großen inhomogenen Verbreiterung der NMR-Linien, die durch einen Nachweis im Gradientenfeld hervorgerufen wird. Auf Messungen dieser Art wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen.

Eine weitere Anwendung könnte mit der Anlage bei der Verkürzung der T_1 -Polarisationszeit von Molekülen mit extrem langen T_1 -Relaxationszeiten (bis zu mehreren Tagen) durch eine geeignete Veränderung des Magnetfeldes während des Polarisationsaufbaus erfolgen, wie es in [85] gezeigt wurde. In der zitierten Arbeit war es nur möglich, den NMR-Probenkopf von Hand an verschiedene Positionen innerhalb des Gradientenfeldes zu befördern. Die digitale Steuerung erlaubt hierzu eine entsprechende Optimierung in der Positionierung.

3.10 Stimulierte Kernspinpolarisation (SNP)

Hierbei handelt es sich um eine Erweiterung der CIDNP-Methode, die es erlaubt, auch dynamische Prozesse mit Zeitaufösungen im ns -Bereich zu erfassen und das magnetische Resonanzspektrum im paramagnetischen Zwischenzustand aufzuzeichnen. In Ergänzung zu einer CIDNP-Messung wird während der Polarisationsphase, d. h. während der Lebensdauer des RP-Zustandes, ein zusätzliches HF-Feld eingestrahlt, mit dem Elektronenspin-Übergänge induziert werden [86]. Geschieht die Einstrahlung in Resonanz zu einem der möglichen Übergänge, so führt dies zu einer Veränderung der Populationen der beteiligten Spinniveaus und damit zu einer Veränderung der zu detektierenden CIDNP-Intensitäten. Die

Observable der Messungen ist dementsprechend

$$I_{SNP} = \frac{CIDNP_{mitHF} - CIDNP_{ohneHF}}{CIDNP_{ohneHF} - NMR_{dunkel}} \quad (3.10)$$

Die Zeitauflösung wird durch eine gepulste HF-Einstrahlung bei variabler Verzögerungszeit zum Laserpuls erzielt. Von dieser Synchronisation und der größeren Bandbreite des HF-Kreises abgesehen, sind keine Änderungen an der CIDNP-Apparatur erforderlich. SNP-Messungen mit dem neuen FZ-Spektrometer erfolgten bislang hauptsächlich an den im Kapitel 6 vorgestellten flexiblen Zykloketonen mit Methylgruppen-Substitution. Diese sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

3.11 Fazit

Wie die in den nächsten Kapiteln vorgestellten Messungen zeigen werden, ist es gelungen, ein den im Abschnitt 3.1 vorgestellten Anforderungen genügendes, FZ-Spektrometer aufzubauen. Die hervorzuhebende Stärke des Spektrometers begründet sich durch die Kombination einer hohen spektralen Auflösung mit einem großen Feldbereich zur Polarisation. Bei den Messungen, die im Kapitel 4 vorgestellt werden, steht der große Bereich an einstellbaren Polarisationsfeldern B_{pol} sowie die Temperierung im Vordergrund. Die hohe spektrale Auflösung hingegen kommt sehr gut bei den Messungen an Aminosäuren im Kapitel 5 zum Ausdruck. Bei diesen Systemen sind spektrale Auflösungen im Hz-Bereich zur Auswertung notwendig. Im Kapitel 6 werden diejenigen Messungen an Zykloketonen vorgestellt, die mit dem neuen FZ-Spektrometer als erstes durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu früheren Messungen an den gleichen Systemen lassen sich nun einzelne Kernpositionen spektral trennen und dementsprechend auch auswerten.

Die gesamte Anlage arbeitet bislang ohne größere Störungen, einzig die Zahnriemen des Antriebs verlangen eine entsprechende Wartung und müssen ca. einmal im Jahr ausgetauscht werden. Erwünschten Erweiterungen (z. B. größerer Feldbereich) und Ergänzungen (z. B. MAS-Probenkopf) steht nichts entgegen. Apparative Verbesserungen sollten sich in der nächsten Zeit auf eine Reduzierung der während des Transfers auftretenden Feldvariation konzentrieren, da im Hinblick auf eine mögliche Anbindung an einen 14 T-Magneten die dort auftretenden Gradienten größer und die damit verbundenen induzierten Ströme noch höher sein werden.

Kapitel 4

Untersuchungen an kovalent starr verknüpften intramolekularen ET-Systemen

Die Nachbildung der hohen Effizienz bakterieller und pflanzlicher biologischer Photosysteme beim Energietransfer von der Lichtanregung bis zur Wasserspaltung stellt eine anspruchsvolle Aufgabe in der Synthese sogenannter biomimetischer Systeme dar. Ziel der Synthese ist, die hohe Funktions-Effizienz der biologischen Systeme zu bewahren und gleichzeitig die in der Regel komplexe Struktur auf die notwendigen Elemente zu reduzieren. Um dies zu erreichen, können zwei verschiedene Strategien verfolgt werden. Bei der ersten wird versucht, die Strukturelemente nachzubilden, in der Erwartung gleichzeitig auch deren Funktion im Energietransfer zu erhalten. Bei der zweiten Strategie beschränkt man sich in der Nachbildung auf die reine Funktionalanalogie, bei der einzig das Resultat (Effizienz) des Energietransfers interessiert und optimiert werden kann. Es hat sich in letzter Zeit deutlich gezeigt, dass der erste Weg bisher nicht zum erhofften Ziel führt, da bislang scheinbar für nebensächlich gehaltene Strukturelemente der biologischen Systeme, die bei den Nachbildungen nicht berücksichtigt wurden, ihre ganz bestimmte und für den Gesamtprozess nicht unerhebliche Bedeutung besitzen. Bei allen photosynthetisch relevanten Systemen kommt es nach einer Lichtanregung zu einem Elektronentransfer, der zur Ausbildung eines ladungsgetrenten Zustandes (RP-Zustand, siehe Abschnitt 2.2) führt. In diesem lassen sich für den Elektronentransfer relevante Parameter des Systems, wie z. B. die elektronische Kopplung, gewinnen. Es wurden eine große Anzahl von Elektronen-Donator-Akzeptor-Systemen mit dem Ziel synthetisiert, die Abhängigkeit der elektronischen Kopplung und des Ladungstransfers von Größen wie dem Abstand

der Moleküle, der Geometrie der Moleküle zueinander, der Art ihrer Verbindung (z. B. kovalent gebunden, ligandiert gebunden, ...), ihrer Redoxpotentiale und vielem mehr zu untersuchen [9, 27]. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind mit dem Ziel synthetisiert worden, einen Elektronentransfer durch die Bindung („Through-Bond“) in Abhängigkeit der Anzahl der Bindungen und somit des Abstandes zwischen Donator- und Akzeptor-Molekül zu studieren [87]. Die Systeme sind aufgrund zahlreicher Untersuchungen (Fluoreszenz- [88, 89], transiente Absorptions- [90], zeitaufgelöste Mikrowellen Leitfähigkeits- [89](TRMC) und zeitaufgelöste CIDNP-Spektroskopie [91]) recht gut charakterisiert und stellen ein geeignetes System zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung im RP-Zustand, repräsentiert durch die elektronische Austauschwechselwirkung J , mittels FD-CIDNP-Messungen dar. Bislang erfolgten TR-CIDNP-Messungen, mit deren Hilfe Werte für J berechnet wurden, die stark abhängig vom verwendeten Modell sind. Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Untersuchungen stellen die ersten CIDNP-Untersuchungen an solchen starr verbrückten Elektronen-Donator-Akzeptor-Systemen dar, bei denen Werte für J weitgehend modellfrei aus feldabhängigen CIDNP-Messungen ermittelt wurden. Die Messungen und Auswertungen erfolgten in Kooperation mit M. Wegner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Fischer der Universität Zürich, die zuvor die TR-CIDNP-Ergebnisse veröffentlicht hatten [91]. Die feldabhängigen Messungen erfolgten gemeinsam an dem neu aufgebauten FZ-Spektrometer, welches im Kapitel 3 beschrieben ist. Die Ergebnisse sind bereits zur Veröffentlichung eingereicht [92] und werden auch in der Dissertation von M. Wegner diskutiert [93].

4.1 Die Systeme

Bei den Systemen handelt es sich um verbrückte Elektronen-Donator-Akzeptor-Systeme, bei denen der Donator ein Dimethoxy-Naphthalin [DMN] und der Akzeptor ein Dicyanoethen [DCV] ist. Diese beiden werden durch eine Brücke aus gesättigten Kohlenwasserstoff-Bindungen (σ -Bindungen) fest und starr zueinander fixiert [87]. Translations- und Rotationsbewegungen können daher weitgehend ausgeschlossen werden. Es handelt sich dabei um eines der wenigen Systeme, welches gleichzeitig eine starre Brücke zwischen Donator und Akzeptor besitzt und für das Moleküle verschiedener Brückenlänge (Abstände) vorliegen. Für die CIDNP-Messungen waren drei verschieden lange Moleküle vorhanden, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Zur Vereinfachung werden diese Systeme mit DMN[8]DCV, DMN[10]DCV und DMN[12]DCV entsprechend der Anzahl

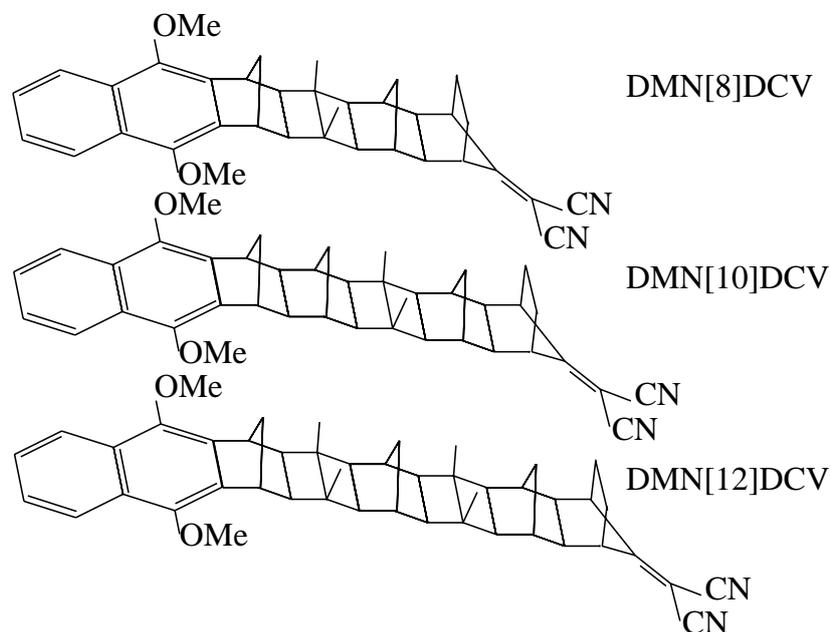


Abbildung 4.1: Die untersuchten Elektronentransfer-Systeme, Bild aus [91]

ihrer Bindungen zwischen Donator und Akzeptor abgekürzt. Diese Systeme wurden mit dem Ziel einer hohen elektronischen Kopplung im ladungsgetrennten Zustand synthetisiert, ohne dass diese Hypothese bisher direkt überprüft werden konnte¹. Ziel der feldabhängigen CIDNP-Messungen war die direkte Bestimmung der elektronischen Austauschwechselwirkung J in Vorzeichen und Größe (siehe Abschnitt 2.3.2). Zusätzlich sollten sich Aussagen über die unterschiedliche Lebensdauer der Singulett- und Triplett-RP-Zustände ergeben, die mit den bisher angewendeten Methoden nicht direkt zu unterscheiden waren. Der Ausgangspunkt der Messungen war die Veröffentlichung der TR-CIDNP-Messungen sowie die daraus extrahierten, modellabhängigen Werte der Austauschwechselwirkung J [91].

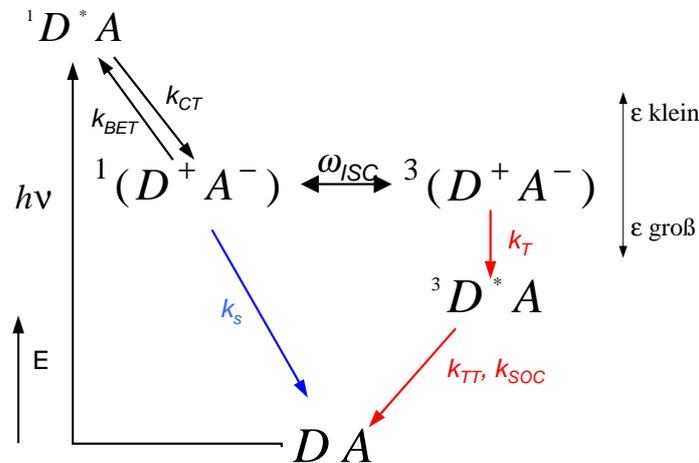


Abbildung 4.2: Kinetisches Schema des Ladungstrfers der ET-Systeme.

4.2 Vorarbeiten

Die Systeme durchlaufen nach Lichtanregung den in Abbildung 4.2 dargestellten Photozyklus. Dabei hängt die energetische Lage des RP-Zustandes auch von der Polarität ϵ des Lösungsmittels und dem Abstand zwischen Donator und Akzeptor ab [94,95]. Der Donator DMN absorbiert bei Wellenlängen $\lambda < 320$ nm, ohne dass der Akzeptor DCV gleichzeitig absorbiert, und geht in den ersten angeregten Singulett-Zustand ${}^1D^*$ über. Mit der Rate k_{CT} wird dieser Zustand durch Elektronentransfer zum Akzeptor A gequench, wodurch sich ein transienter RP-Zustand einstellt. Während der Lebensdauer des RP-Zustandes können spinselektiv Übergänge zwischen dem Singulett- und Triplett-RP-Zustand mit der Rate² ω_{ISC} stattfinden (siehe Abschnitt 2.2). Die Lebensdauer des Singulett-Zustandes wird durch die vom Magnetfeld unabhängigen Raten k_S, k_{BET} und die vom Magnetfeld abhängige Rate ω_{ISC} bestimmt. Da die Kernspinpolarisation auch über k_{BET} in den Grundzustand gelangen kann und bei der Detektion nicht unterschieden werden kann, wird zur Auswertung die Rate $k'_S = k_S + k_{BET}$ herangezogen. Aus dem Triplett-RP-Zustand gelangt das System mit der Ra-

¹Zitat: „...carries information about the coupling between the redox centers and can be related theoretically with the rate of intramolecular electron exchange...The latter, however, appears not to be accessible for direct experimental evaluation in these systems.“ [88]

²Wie im Kapitel 2.2 bereits erwähnt, wird ω_{ISC} als Rate bezeichnet, stellt aber keine Rate dar.

te k_T durch Elektronenrücktransfer in den angeregten lokalen Triplett-Zustand, von welchem aus durch Triplett-Triplett-Annihilation sowie durch Spin-Bahn-Kopplungs-Prozesse ein (eigentlich spinverbotener) Übergang in den (Singulett-) Grundzustand mit den Raten k_{TT}, k_{SOC} erfolgt. Die Observablen der bisherigen Messungen unterscheiden sich von denen der CIDNP-Messungen, so dass Raten, die mittels anderer Methoden bestimmt wurden, nicht in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Ihr Zusammenhang mit den in Abbildung 4.2 dargestellten Raten wird im Folgenden erläutert. Aus TRMC-Messungen [89] ist die Gesamtlebensdauer τ_{CR} des RP-Zustandes als Ganzes bekannt, während mittels transients Absorptions-Spektroskopie [90] versucht wurde, die Gesamtlebensdauer τ_{CR} in die Raten ${}^1k_{CR}$ (den Zerfall des Singulett-RP-Zustandes, „wohin auch immer“) und ${}^3k_{CR}$ (das Anwachsen des lokalen Triplett-Zustandes, „woher auch immer“) aufzuteilen. Übertragen auf das Energieniveauschema in Abbildung 4.2 und die für CIDNP-Untersuchungen relevanten Raten, lässt sich ${}^1k_{CR}$ ohne äußeres Feld und unter Vernachlässigung von ω_{ISC} durch ${}^1k_{CR} = k_S + k_{BET}$ ausdrücken, während sich aufgrund der unbekanntenen Kopplung des Singulett- und Triplett-RP-Zustandes und der unbekanntenen direkten Population des lokalen Triplett-Zustandes aus dem angeregten Singulett-Zustand Vergleichbares für ${}^3k_{CR}$ nicht angeben lässt.

Wie im Abschnitt 2.2.1 dargestellt wurde, lässt sich die Singulett-Triplett-Mischung ω_{ISC} nicht als einfache Rate k_{ISC} angeben, so dass: ${}^3k_{CR}^{-1} \neq k_{ISC}^{-1} + k_T^{-1}$, wie man es für rein klassisch beschriebene Raten ansetzen könnte, wenn der lokale Triplett-Zustand sequentiell vom Singulett- über den Triplett-RP-Zustand bevölkert würde. Die Angabe einer reinen Rate, mit der der lokale Triplett-Zustand bevölkert wird, ist daher sehr ungenau und deren Aussagekraft eher fragwürdig. Die bisher ermittelten Werte für τ_{CR} , ${}^1k_{CR}$ und ${}^3k_{CR}$ sind zum Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten in Tabelle 4.1 für die hier verwendeten Lösungsmittel zusammengestellt. Die Austauschwechselwirkung J ($= J_0 \exp(-\alpha R)$) und das Quadrat der elektronischen Kopplung V ($= V_0 \exp(-\beta R)$) des Produkt- und Grundzustandes sind proportional zueinander [39,96,97]. Für die elektronische Kopplung V wurde eine exp. Abhängigkeit mit $\beta = 0.415 \text{ \AA}^{-1}$ gefunden [90]. Zusätzlich zu den optischen Messungen wurden TR-CIDNP-Messungen bei $B_{pol} = 4.7 \text{ T}$ durchgeführt, die eine Polarisation der Methoxy-Protonen (emissives Signal) und der aromatischen Ring-Protonen (absorptive Signale, kurz: Aromaten-Protonen) des Donators zeigen [91]. Der Akzeptor besitzt keine durch Hyperfeinkopplung angebondenen Protonen. Die TR-CIDNP-Spektren für die drei verschiedenen Systeme sind in Abbildung 4.3

Tabelle 4.1: Werte für die Lebensdauer des RP-Zustandes (τ_{CR}) und für die Raten aus dem RP-Singulett-Zustand in den lokalen Triplett (${}^3k_{CR}$) und in den Grundzustand (${}^1k_{CR}$).

	Benzol		
	τ_{CT} [ns] ^a	${}^1k_{CR}$ [10^6 s ⁻¹] ^b	${}^3k_{CR}$ [10^6 s ⁻¹] ^b
DMN[8]DCV	40	24.2	0.85
DMN[10]DCV	410	2.1	0.34
DMN[12]DCV	740	0.95	0.4
	Dioxan		
	τ_{CT} [ns] ^a	${}^1k_{CR}$ [10^6 s ⁻¹] ^b	${}^3k_{CR}$ [10^6 s ⁻¹] ^b
DMN[8]DCV	2.5	366	34
DMN[10]DCV	43	1.5	8.7
DMN[12]DCV	297	1.2	2.1

^a Werte aus TRMC-Messungen [89], ^b Werte aus transients optischer Absorption [90].

gezeigt. Eine Analyse entsprechend dem ST_0 -Mechanismus liefert bei gegebenem Vorläuferzustand (Singulett) und bekannten Hyperfeinkopplungen ($a_{Me} = 0.216$ mT, $a_{Arom.5,8} = -0.15$ mT, $a_{Arom.6,7} = -0.07$ mT, Zuordnungen siehe Abbildung 4.4) ein mit den Kaptein'schen Regeln aus Gleichung 2.19 übereinstimmendes Vorzeichen der Polarisation.

Aus diesem Grund wurde auf einen dominierenden ST_0 -Mechanismus geschlossen. Aus den gemessenen absoluten Polarisationen und den vorher aus optischen Messungen bestimmten Raten (siehe Tabelle 4.1) wurde die Austauschwechselwirkung J für eine reine ST_0 -Kopplung bei festem J bestimmt [91]. (Die zur Berechnung der Polarisation mit dem ST_0 -Mechanismus benötigten Gleichungen sind in analytischer Form in [98] angegeben.) Die daraus ermittelten Werte von J betragen $J = 10 \dots 100$ mT. Aufgrund des ST_0 -Mechanismus-Ansatzes, bei dem ein verglichen mit dem äußeren Feld kleiner Wert für J angenommen werden muss, erhält man auch entsprechend kleine Werte für J . Verglichen mit der Annahme, dass es sich bei diesen Systemen um eine elektronische Kopplung durch die Bindungen (Through-Bond) handelt, sind die so bestimmten Werte aber eher klein. Aus diesem Grund bietet es sich an, den Wert von J direkt aus feldabhängi-

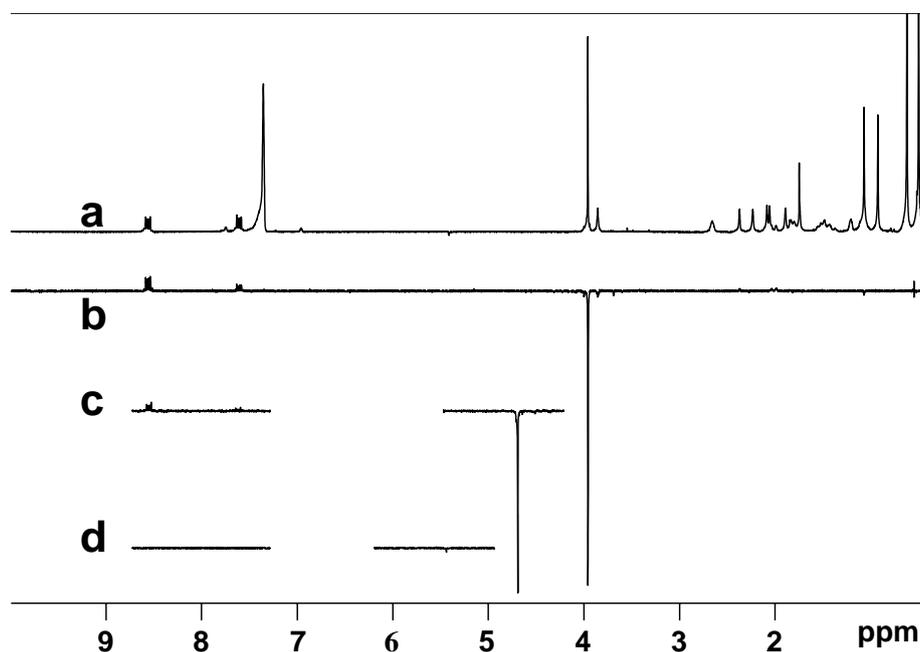


Abbildung 4.3: a) NMR-Spektrum von DMN[12]DCV und TR-CIDNP-Spektren ($\tau = 0.8\mu s$) in Benzol an b) DMN[12]DCV 8 Akkumulationen, b) DMN[10]DCV 64 Akkumulationen, c) DMN[8]DCV 128 Akkumulationen, Methoxy-Protonen bei ≈ 4 ppm, Aromaten-Protonen bei 8.6 ppm(H5,8) und bei 7.6 ppm(H6,7), aus [91].

gen CIDNP-Messungen zu ermitteln, wie dies bereits erfolgreich an Zykloketonen (die Werte von $10 \text{ mT} < J < 2 \text{ T}$ ergaben, siehe Kapitel 6) durchgeführt wurde. Dabei müssen zur Bestimmung von J keine weiteren Modellannahmen (etwa über die Größenordnung von J oder der kinetischen Konstanten) getroffen werden wie im Fall der TR-CIDNP-Messungen.

4.3 FD-CIDNP-Messungen

4.3.1 Probenpräparation

Die Proben wurden in Benzol, Dioxan und Toluol für die Raumtemperatur- und in Toluol für die temperaturabhängigen Messungen gelöst. Dazu wurden Lösungen mit Konzentrationen von 1 – 5 mM mittels Pump-Gefrier-Zyklen effektiv entgast und anschließend abgeschmolzen. Für die FD-CIDNP-Messungen muss in die NMR-Röhrchen direkt auf die Flüssigkeitsoberfläche ein Stopfen einge-

setzt werden, der während des mechanischen Transfers der Probe ein Durchmischen der Flüssigkeit verhindert. Da aus Gründen der Feldhomogenität das NMR-Probenröhrchen mit der Probenlösung deutlich über und unter die Spule ragen muss, befindet sich deutlich mehr Flüssigkeit im Röhrchen als belichtet wird bzw. sich direkt im Nachweisvolumen der Spule befindet. Da aber nur der in der Spule befindliche Teil (ca. 10 – 20%) der Probe belichtet wird und polarisierte Moleküle enthalten kann, würde dies während des mechanischen Transfers zu einem Vermischen des polarisierten Teils mit dem unpolarisierten Teil der Probe führen, welches verhindert werden muss. Das Öffnen der abgeschmolzenen Proben und das Einsetzen eines Teflon-Stopfens erfolgte in einer Glove-Box unter Stickstoff-Schutz-Atmosphäre, um eine Verunreinigung durch Sauerstoff³ zu vermeiden. Die auf diese Art präparierten Proben wurden dann innerhalb von 1 - 2 Tagen vermessen, da sie nicht mehr vakuumdicht abgeschlossen waren. Die Belichtung der Proben erfolgte mit einem XeCl-Excimer-Laser der Firma Lambda-Physik bei einer Wellenlänge von 308 nm, bei der nur der Donator absorbiert. Die Probe wurde bei einer Pulsfrequenz von 50 Hz für 1 – 2 s belichtet. Die Pulsintensität an der Probe betrug bei einer Pulslänge von ca. 12 ns etwa 40 mJ. Anschließend wurde die Probe sofort innerhalb von 0.3 s in das Nachweisfeld $B_0 = 7$ T gefahren. Nach einer kurzen Wartezeit von 0.3 s zur Vermeidung einer zu extremen Felldrift (siehe Abschnitt 3.6) wurde nach einem 90°-Puls das CIDNP-Spektrum aufgezeichnet. Eine Dunkel-Messung wurde zwar durchgeführt, ein Abziehen der Dunkel- von den Licht-Signalen war jedoch aufgrund der geringen Signalamplituden der Dunkel-Signale der CIDNP-polarisierbaren Protonen nicht notwendig (siehe Abschnitt 3.4).

4.3.2 DMN[12]DCV

Das System DMN[12]DCV, welches den längsten Abstand zwischen Donator und Akzeptor besitzt, zeigt im Bereich $0 < B_{pol} < 2$ T sowohl für die Methoxy-Protonen (4 ppm) als auch für eine der beiden Gruppen der Aromaten-Protonen (8.6 ppm) eine emissive Polarisation. Bei höheren Polarisationsfeldern (z. B. $B_{pol} = 4.7$ T wie bei den TR-CIDNP-Messungen) wurde keine Polarisation gefunden. In Abbildung 4.4 sind verschiedene Spektren bei unterschiedlichen Polarisationsfeldern B_{pol} dargestellt. Alle weiteren in Absorption auftretenden Linien lassen sich dem Lösungsmittel (hier Benzol bei ca. 7,3 ppm) oder den zahlreichen Brückenprotonen (0 bis 3 ppm) zuordnen. Bei einem reinen Dunkelspektrum

³Sauerstoff ist ein sehr effektiver Quencher, der die Lebensdauer der Probe drastisch herabsetzt und zu einer schnelleren Zerstörung führt.

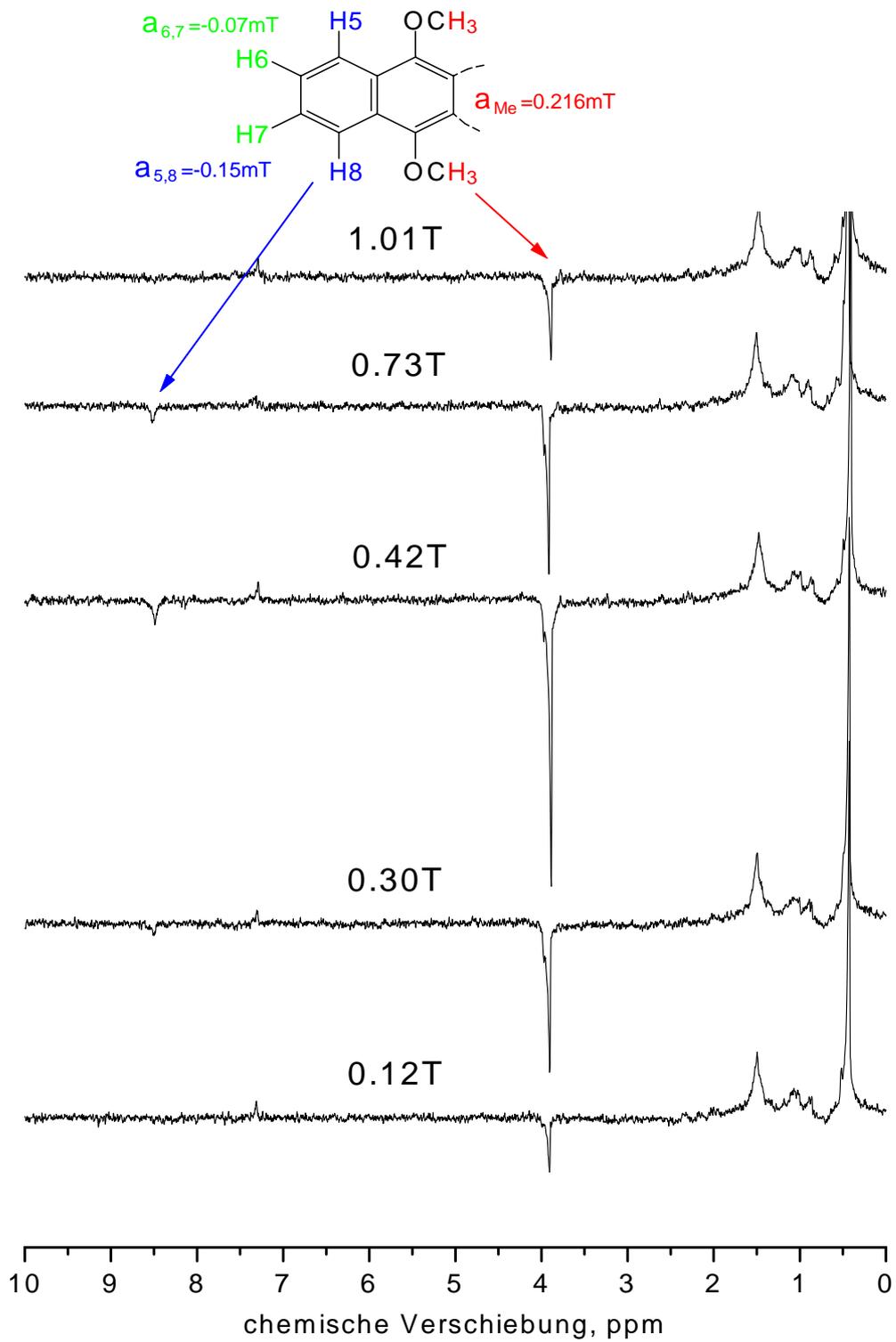


Abbildung 4.4: FD-CIDNP-Spektren des Donators bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol} .

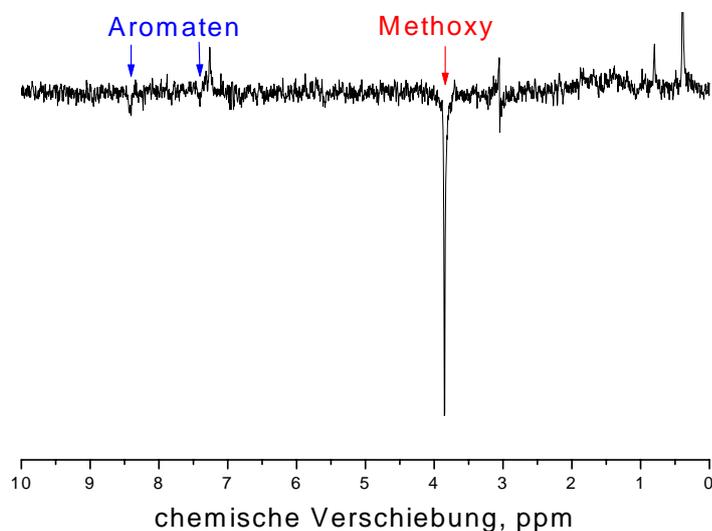


Abbildung 4.7: CIDNP-Spektrum von DMN[10]DCV bei $B_{pol} = 2,4$ T in Benzol

(nicht dargestellt) lassen sich weder die Methoxy- noch die aromatischen Protonen nachweisen. In Abbildung 4.5 ist die integrierte Intensität der NMR-Linien der beiden polarisierten Protonen⁴ gegen das Polarisationsfeld B_{pol} aufgetragen. Die beiden Verläufe sind, da keine Aussagen über die absoluten Werte der Polarisation getroffen werden können, auf die jeweiligen Maxima bei $B_{pol} = 0.45$ T normiert. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen beide Protonen das gleiche feldabhängige Verhalten. Das Maximum der Polarisation liegt bei ca. $B_{pol} = 0.45$ T und die Halbwertsbreite der Feldabhängigkeit beträgt ca. 0.5 T.

Die CIDNP-Feldabhängigkeit wurde in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol und Dioxan) untersucht. Die entsprechenden Feldabhängigkeiten sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Man erkennt, dass (im Rahmen der Messgenauigkeit) die Maxima an derselben Stelle liegen, jedoch die Breite der CIDNP-Feldabhängigkeiten für DMN[12]DCV in Dioxan etwas geringer ausfällt als in Benzol. In Dioxan beträgt die Breite ca. 0.4 T, während sie in Benzol ca. 0.5 T beträgt.

4.3.3 DMN[10]DCV

Für das System DMN[10]DCV findet man emissive Polarisationen im Magnetfeldbereich $0 < B_{pol} < 7$ T für die Methoxy-, während für die Aromaten-Protonen

⁴Es müsste korrekt heißen: Der beiden Gruppen von Protonen. Zur Vereinfachung wird im Folgenden jedoch einfach von zwei verschiedenen Protonen gesprochen.

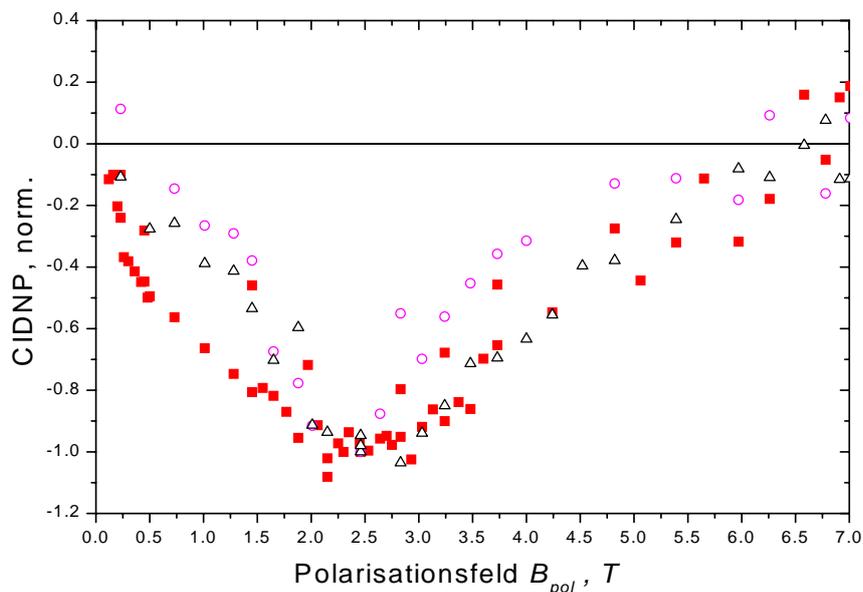


Abbildung 4.8: CIDNP-Feldabhängigkeiten (Integrierte Intensitäten der NMR-Linien) von DMN[10]DCV der Methoxy-Protonen in Benzol (\blacksquare), Dioxan (\circ) und Toluol (\triangle)

nur bei 2.4 T eine ausreichend hohe emissive Polarisation gefunden wurde, die sich deutlich vom Rauschen abhebt. In Abbildung 4.7 ist ein CIDNP-Spektrum bei $B_{pol} = 2.4$ T dargestellt, in dem man zusätzlich zur emissiven Polarisation der Methoxy-(4 ppm) eine emissive Polarisation auch der Aromaten-(8.6 ppm und 7.6 ppm) Protonen sehen kann. Im weiteren Feldbereich konnten keine für eine Auswertung ausreichenden Polarisationen der Aromaten-Protonen gefunden werden. Ebenso wie für DMN[12]DCV liegen die Maxima für alle drei Lösungsmittel (Benzol, Dioxan und Toluol) an der gleichen Stelle von ca. $B_{pol} = 2.4$ T, während die Breite der Feldabhängigkeit wiederum abhängig vom Lösungsmittel variiert. Sie beträgt in Dioxan ca. 2 T, in Benzol ca. 4 T und in Toluol beträgt sie ca. 3 T (Abbildung 4.8 zeigt die drei Feldabhängigkeiten im Vergleich). Verglichen mit DMN[12]DCV liegt das Maximum bei einem deutlich höheren Polarisationsfeld und die Feldabhängigkeit fällt deutlich breiter aus. In Abbildung 4.9 sind die Feldabhängigkeiten der Methoxy-Protonen in Benzol für DMN[12]DCV und DMN[10]DCV zum Vergleich dargestellt. Die Kurven sind jeweils einzeln normiert.

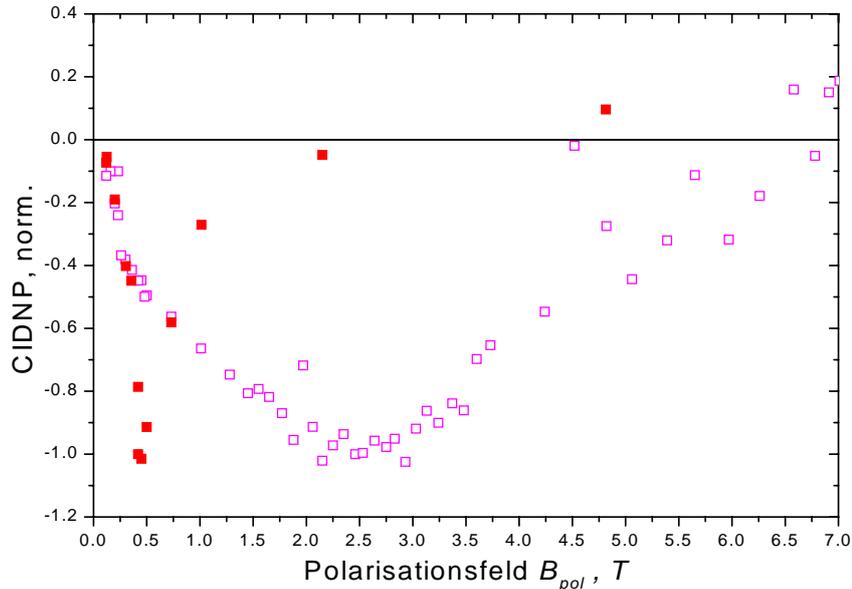


Abbildung 4.9: Vergleich der CIDNP-Feldabhängigkeiten der Methoxy-Protonen für DMN[12]DCV (■) und DMN[10]DCV (□) in Benzol.

4.3.4 DMN[8]DCV

Im Gegensatz zu den Systemen DMN[12]DCV und DMN[10]DCV konnte für DMN[8]DCV im gesamten Feldbereich keine für quantitative Auswertungen ausreichende Polarisation detektiert werden. Lediglich für hohe Magnetfelder zwischen 5 und 7 T sind Anzeichen eines emissiven Signals der Methoxy-Protonen zu erkennen.

4.4 Qualitative Diskussion der Polarisierungseffekte

4.4.1 DMN[12]DCV

Am einfachsten lassen sich zunächst die FD-CIDNP-Ergebnisse am System DMN[12]DCV erklären und mit den Ergebnissen der TR-CIDNP-Messungen aus [91] in Einklang bringen. Da beide Protonen trotz unterschiedlicher Vorzeichen der Hyperfeinkopplung ($a_{Me} > 0$, $a_{5,6,7,8} < 0$) emissive Signale in den FD-CIDNP-Messungen liefern, scheidet hierfür der ST_0 -Mechanismus zur Erklärung aus (siehe Abschnitt 2.3.1). Zusammen mit der Tatsache, dass die beiden unterschiedlichen Gruppen von Protonen auch die gleiche Feldabhängigkeit zeigen, lassen sich die

beobachteten Polarisierungen nur mit dem ST_{\pm} -Mechanismus erklären (siehe Abschnitt 2.3.2). Aufgrund des Singulett-Vorläuferzustandes des Systems muss bei einer emissiven Polarisation J positiv sein. Es handelt sich dabei um ein Level-Crossing zwischen S - und T_+ -Niveau, wie es in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist. Das Triplett-RP-Niveau ist also gegenüber dem Singulett-RP-Niveau um $|2J|$ energetisch herabgesetzt. Unter der Annahme, dass es sich um starre Systeme handelt [87] und einem daraus resultierenden konstanten J (siehe Abschnitt 2.4.2), lässt sich die Größe von J direkt aus dem Maximum der CIDNP-Feldabhängigkeit bei $B_{pol} \approx 0.5$ T zu $J = 0.25$ T bestimmen. Zusätzlich kann in diesem Fall (unter Ausschluss einer dynamischen Verbreiterung und anderer Mechanismen) aus der Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit auf die Lebensdauer der beiden Radikalpaarzustände geschlossen werden (siehe Abschnitt 2.5). Die Lebensdauer lässt sich bei einer Halbwertsbreite der Feldabhängigkeit von 0.5 T zu $\tau \approx 10^{-10}$ s bestimmen, um die Breite mittels Energie-Zeit-Unschärferelation erklären zu können. Prinzipiell kämen beide aus dem RP-Zustand führende Raten (k'_S, k_T) zur Erklärung der Breite in Frage. Aus zwei plausiblen Gründen muss es sich bei dieser kurzen Lebensdauer aber um die Rate k_T und nicht um k'_S handeln, die die Breite dominiert. Zunächst widerspräche ein $k'_S = 10^{10}$ s $^{-1}$ den bisher ermittelten Lebensdauern (siehe Tabelle 4.1) mit Werten von $k'_S \approx k_{CR} = 10^6 \dots 10^7$ s $^{-1}$. Außerdem ließe eine derart hohe Konstante k'_S bei einem Singulett-Vorläuferzustand nicht genügend Zeit für ein effektives Intersystem-Crossing, dessen Frequenzen ω_{ISC} typischerweise kleiner als 10^9 s $^{-1}$ sind, so dass keine Polarisation gebildet werden könnte. Zusammengefasst erhält man für k_T in DMN[12]DCV einen Wert $k_T(\text{DMN}[12]\text{DCV}) \approx 10^{10}$ s $^{-1}$. Die gefundenen unterschiedlichen Vorzeichen der Polarisation bei $B_{pol} = 4.7$ T in den TR-CIDNP-Messungen im Gegensatz zu den FD-CIDNP-Messungen bei $0 < B_{pol} < 2$ T für Methoxy- und Aromaten-Protonen stellen keinen Widerspruch dar, da sie aus verschiedenen Feldbereichen und damit verschiedenen dominierenden Polarisationsmechanismen stammen (siehe Abbildung 2.3 im Abschnitt 2.3). Für das System DMN[12]DCV lässt sich die Abschätzung $B_{pol} = 4.7$ T $\gg J$ (Gleichung 2.15) anwenden, so dass sich die Polarisationsbildung bei $B_{pol} = 4.7$ T mit dem reinen ST_0 -Mechanismus erklären lässt, der auch in [91] zur Erklärung herangezogen wurde. Aufgrund fehlender Nebenkanäle kann die Polarisation nur zeitaufgelöst (TR-CIDNP) detektiert werden.

4.4.2 DMN[10]DCV

Für das System DMN[10]DCV stellt sich die Abgrenzung zwischen Hoch- und Niederfeld-Mechanismus etwas komplizierter dar, da maximale Polarisierungseffekte in den FD-CIDNP-Messungen bei 2.4 T gefunden wurden, weshalb im Gegensatz zur Analyse von DMN[12]DCV die Hochfeldbedingung $B_{pol} \gg J$ bei $B_{pol} = 4.7$ T nicht mehr erfüllt ist. Man erhält in diesem Fall eine Überlagerung des ST_+ - mit dem ST_0 -Mechanismus für den betrachteten Magnetfeldbereich, in dem Polarisierungen gefunden wurden. Die gemessenen Polarisierungseffekte lassen sich jedoch qualitativ konsistent erklären, bevor im nächsten Abschnitt eine quantitative Analyse basierend auf einer numerischen Simulation erfolgt. Im Bereich des Maximums der CIDNP-Feldabhängigkeit der Methoxy-Protonen bei $B_{pol} = 2.4$ T sind auch die Aromaten-Protonen emissiv polarisiert. Daher muss es sich mit denselben Argumenten wie für DMN[12]DCV um einen dominierenden ST_+ -Mechanismus für den Feldbereich um $B_{pol} = 2.4$ T handeln. Im gesamten Feldbereich $0 < B_{pol} < 7$ T stimmen für die Methoxy-Protonen die Vorzeichen der Polarisierung für den ST_0 - und den ST_+ -Mechanismus überein (emissiv), während für die Aromaten-Protonen der ST_+ -Mechanismus ein emissives und der ST_0 -Mechanismus ein absorptives Signal liefert. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass sich in TR-CIDNP-Messungen zwar nach kurzen Zeiten τ ein absorptives Signal finden lässt, während dies für lange Zeiten jedoch aufgehoben wird (denkbar ist auch, dass es in eine emissive Polarisierung übergeht). Die beobachtete Polarisierung, dargestellt in der CIDNP-Feldabhängigkeit, wird für die Aromaten-Protonen aufgrund der konkurrierenden Vorzeichen der beiden Mechanismen in ihrer Amplitude eher abgeschwächt. Dies kann dazu führen, dass nach langen Zeiten τ (wie in der FD-CIDNP-Messung) für die Aromaten-Protonen keine Polarisierung detektiert werden konnte.

Genau wie beim System DMN[12]DCV lassen sich aus dem Vorzeichen der Polarisierung (emissiv, d. h. $J > 0$), aus der Lage des Maximums und der Breite der Feldabhängigkeit qualitative Aussagen gewinnen. Die Austauschwechselwirkung J beträgt für DMN[10]DCV $J \approx 1.2$ T und es lässt sich $k_T \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Da die CIDNP-Feldabhängigkeit von DMN[10]DCV verglichen mit der von DMN[12]DCV deutlich breiter ausfällt, ist der Zerfall des Triplett-RP-Zustandes entsprechend schneller. Mit den im nächsten Abschnitt dargestellten und numerisch berechneten CIDNP-Feldabhängigkeiten lassen sich die gegebenen qualitativen Erklärungen gut quantifizieren. Dazu wurde eine Simulation eingesetzt, die zwei Elektronenspins sowie zwei Kernspins in der Berechnung berücksichtigt.

4.5 Quantitative Auswertung der Feldabhängigkeiten

Um quantitative Ergebnisse aus den feldabhängigen CIDNP-Messungen zu erhalten, wurden die gemessenen Polarisierungen mittels numerischer Berechnung simuliert. Es werden die Dichtematrixelemente des Hamilton-Operators 2.5 gemäß der Gleichung 2.10 berechnet ⁵. Betrachtet werden zusätzlich zum Hamilton-Operator eines 4-Spin-Systems (Hamilton gemäß Gleichung 2.5) nur die Raten k'_S, k_T aus den RP-Zuständen. Dabei wird der Kinetikoperator \hat{K} , wie in Gleichung 2.11 definiert, benutzt. Anstelle von k_S wird $k'_S = k_S + k_{BET}$ gesetzt, da beide Raten aufgrund der FD-CIDNP-Messungen nicht zu trennen sind. Die Rate k_T beschreibt die Rate aus dem Triplett-RP- in den lokalen Triplett-Zustand. Aufgrund der kurzen Lebensdauern braucht der Relaxations-Operator \hat{R} nicht betrachtet werden. Da es sich um ein starres System handelt, gilt dies ebenfalls für \hat{W} . Die Simulation berechnet die Polarisation im Grundzustand gemäß Gleichung 2.35 für die verschiedenen Kernspinprojektionen in der Näherung eines 2-Kern-2-Elektronen-Systems in der 4-Spin-Basis 2.9. Als bekannt werden die hier angegebenen Werte für die isotropen g-Faktoren und Hyperfeinkopplungen (siehe auch Abbildung 4.4) angenommen [99, 100, 101, 102].

$$\begin{aligned}
 a_{Me} &= 0.216mT \\
 a_{Ar} &= -0.15mT \\
 g_{DMN} &= 2.00321 \\
 g_{DCV} &= 2.0028
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Als Startwert zur Anpassung werden die Austauschwechselwirkung J direkt aus den Maxima und die Raten k_T aus den Halbwertsbreiten der CIDNP-Feldabhängigkeit übernommen. Als Startwert von k'_S kann der aus den optischen [90] und TRMC-Messungen [89] ermittelte Wert für $^1k_{CR}$ übernommen werden. Bei einer Simulation der FD-CIDNP-Messungen kann die Rate k_T zur Vereinfachung als direkt in den Grundzustand führend angesehen werden, da der NMR-Nachweis erst erfolgt, nachdem sich alle Moleküle im Grundzustand befinden. Deshalb gelangt die gesamte Polarisation, die im lokalen Triplett zwischengespeichert worden ist, vor dem NMR-Nachweis in den Grundzustand. Eine zusätzliche Nebenreaktion aus dem lokalen Triplett-Zustand oder eine Kernspinrelaxation innerhalb dieses

⁵Das Programm zur Berechnung wurde freundlicherweise von I. Koptuyug und A. Yurkovskaya, ITC Novosibirsk zur Verfügung gestellt.

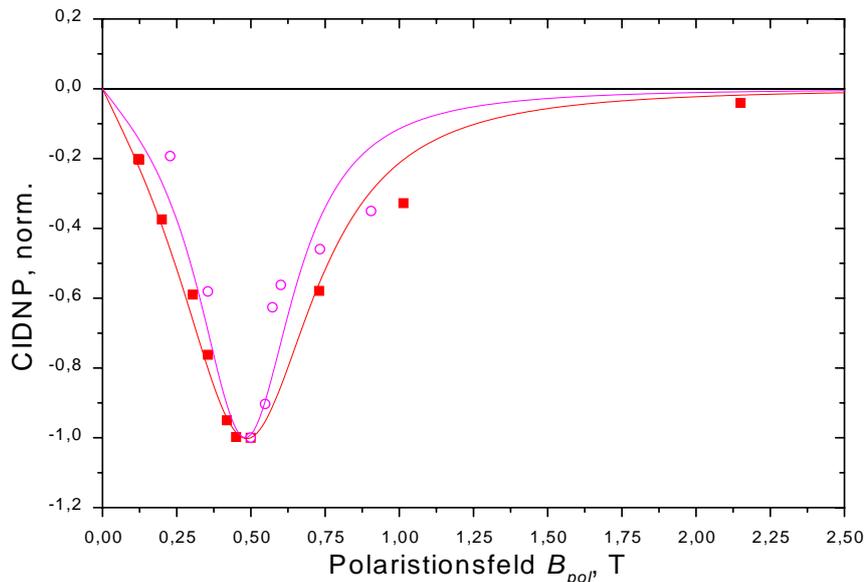


Abbildung 4.10: Vergleich der simulierten und experimentellen Feldabhängigkeiten für DMN[12]DCV in Benzol (■) und Dioxan (○).

lokalen Triplett-Zustandes beeinflussen daher nur die Amplitude der Polarisati-
on, können diese jedoch nicht in ihrem Vorzeichen oder ihrer Feldabhängigkeit
verändern. Da keine Aussagen über die absolute Polarisation gemacht werden,
spielt diese Näherung für die Simulation aber keine Rolle.

In [Abbildung 4.10](#) sind die Simulationen für DMN[12]DCV und in [Abbildung 4.11](#) die für DMN[10]DCV jeweils in Benzol und Dioxan dargestellt. Die mittels Simulation bestimmten Werte für J , k'_S und k_T sind in [Tabelle 4.2](#) für die beiden Lösungsmittel Benzol und Dioxan zusammengefasst dargestellt.

Die berechneten CIDNP-Feldabhängigkeiten geben sowohl die Breiten als auch die Maxima-Positionen im Rahmen der Meßgenauigkeit der gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeiten gut wieder. Die Raten k_T sind jeweils für Benzol höher als für Dioxan, während dies für k'_S genau umgekehrt ist. Dies lässt sich nach der Marcus-Theorie [[103](#), [104](#)] mit der energetischen Verschiebung der Lage des RP-Zustandes erklären, die für ein System u. a. abhängig von der Dielektrizitätskonstanten ε des Lösungsmittels ist [[91](#)]. Es erfolgt in dieser Arbeit keine umfassende Beschreibung der Marcus-Theorie, die dargestellten Argumente sollen nur die Richtigkeit der Größenordnung und der relativen Größen der ermittelten Raten untereinander unterstützen. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die Dissertation von M. Wegner [[93](#)] verwiesen, der die Berechnungen durchgeführt und in seiner Arbeit näher erläutert hat. In Benzol ($\varepsilon = 2.28$) liegt der RP-Zustand energetisch

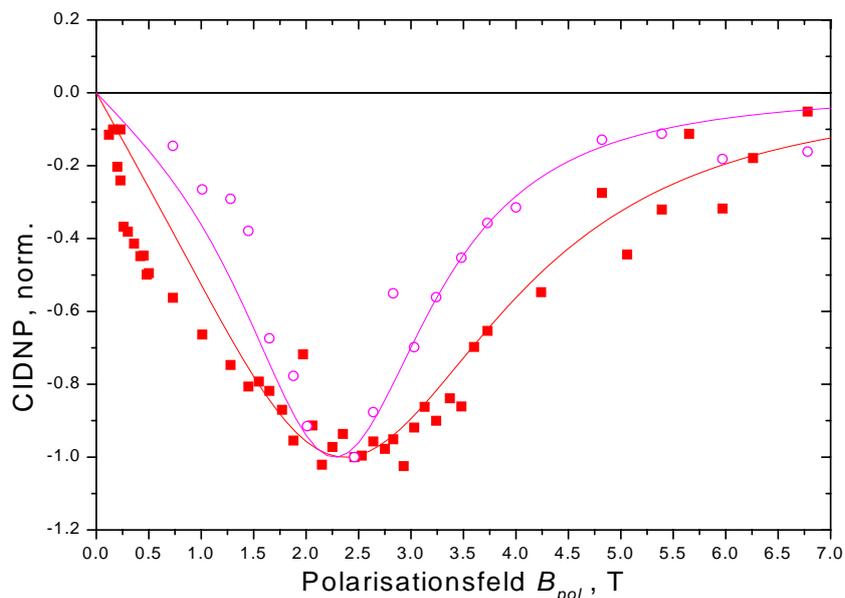


Abbildung 4.11: Vergleich der simulierten und experimentellen Feldabhängigkeiten für DMN[10]DCV in Benzol (■) und Dioxan (○).

tiefer als in Dioxan ($\varepsilon = 2.20$), wodurch die Rate k_T vergrößert wird und die Rate k'_S nahezu konstant bleibt. Da die Rate k_T im invertierten Bereich der Marcus-Kurven liegt, lässt sich die Zunahme der Rate mit dem energetischen Absinken des RP-Niveaus im Einklang mit der Marcus-Kurve erklären (siehe Abbildung 4.13 aus [92] und [93]). Dagegen besteht k'_S aus k_S , die ebenfalls im invertierten Bereich liegt und k_{BET} , die im normalen Bereich der Marcus-Kurve liegt. Daher lässt sich für diese Raten keine entsprechend einfache Erklärung geben. Die Beobachtung ist konform mit den Ergebnissen der Lebensdauer-Messungen mittels TRMC-Methode [89]. Die CIDNP-Feldabhängigkeit ist eindeutig dominiert von k_T , während die Anpassung von k'_S aufgrund der gemessenen Lebensdauer ${}^1k_{CR}$ erfolgte [92,93]. Veränderungen von k'_S von mehr als einer Größenordnung führen nur zu geringen Änderungen der CIDNP-Feldabhängigkeit.

Die ermittelten Werte für J sind, bezogen auf die mittleren Abstände der RP-Zentren, im Vergleich zu bisherigen Bestimmungen an Systemen mit vergleichbaren Abständen recht hoch (Abschnitt 2.4.2). Vergleichbar große Werte finden sich nur bei einigen biomimetischen Porphyrin-Chinon-Systemen, die mittels ESR-Untersuchungen charakterisiert wurden [47]. Bei allen Systemen, bei denen die Austauschwechselwirkung J aufgrund fehlender Bindungen über den Raum gehen muss, sind deutlich geringere Werte für J bestimmt worden. Aus diesem Grund ist es nahe liegend, dass die hier ermittelten großen Werte durch

Tabelle 4.2: Gemessene und berechnete Werte für J , k'_S und k_T aus den FD-CIDNP-Messungen.

	Benzol		
	J [T]	k'_S [10^6 s $^{-1}$]	k_T [10^{11} s $^{-1}$]
DMN[8]DCV	5.7 ^a	₋ ^b	₋ ^b
DMN[10]DCV	1.13	2.5	7
DMN[12]DCV	0.24	1.2	1
	Dioxan		
	J [T]	k'_S [10^6 s $^{-1}$]	k_T [10^{11} s $^{-1}$]
DMN[8]DCV	5.7 ^a	₋ ^b	₋ ^b
DMN[10]DCV	1.13	23	4
DMN[12]DCV	0.24	3.4	0.7

^a Die J Werte sind aus der erwarteten exponentiellen Abhängigkeit extrapoliert. ^b Aufgrund fehlender Polarisation nicht bestimmbar.

einen „Through-Bond“-Mechanismus zu erklären sind, wie er bereits in [36] für Systeme dieser Art postuliert und bei der Synthese der Systeme beabsichtigt wurde [87]. Ein dominierender „Superexchange“-Mechanismus für J kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da keine Einflüsse des Lösungsmittels auf die Position des Maximums zu erkennen sind. Da sich für DMN[8]DCV keine Werte von J bestimmen ließen, konnte nur eine exponentielle Bestimmung der Abstandsabhängigkeit $J = J_0 \exp(-\alpha R)$ mittels der beiden gemessenen Werte durchgeführt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass mit zwei Werten auch jede andere funktionale Abhängigkeit anzupassen wäre. Da aber unter der Annahme eines „Through-Bond“-Mechanismus eine exponentielle Abhängigkeit erwartet wird [105, 106], wurde eine Berechnung von J_0 und α durchgeführt. In Abbildung 4.12 ist die auf diese Weise ermittelte exponentielle Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung J dargestellt. Der sich daraus ergebende Wert für DMN[8]DCV ($J(\text{DMN[8]DCV}) = 5.5$ T) ist zusätzlich eingetragen. Dieser, wenn auch modellabhängige Wert für DMN[8]DCV, würde bei $B_{pol} = 11$ T ein Maximum der CIDNP-Feldabhängigkeit ergeben. Damit ist zumindest plausibel, dass bei den zur Verfügung stehenden Polarisationsfeldern $B_{pol} < 7$ T keine Polarisation gefunden wurde. Es erklärt ebenfalls die nur sehr schwache Polarisation in den TR-

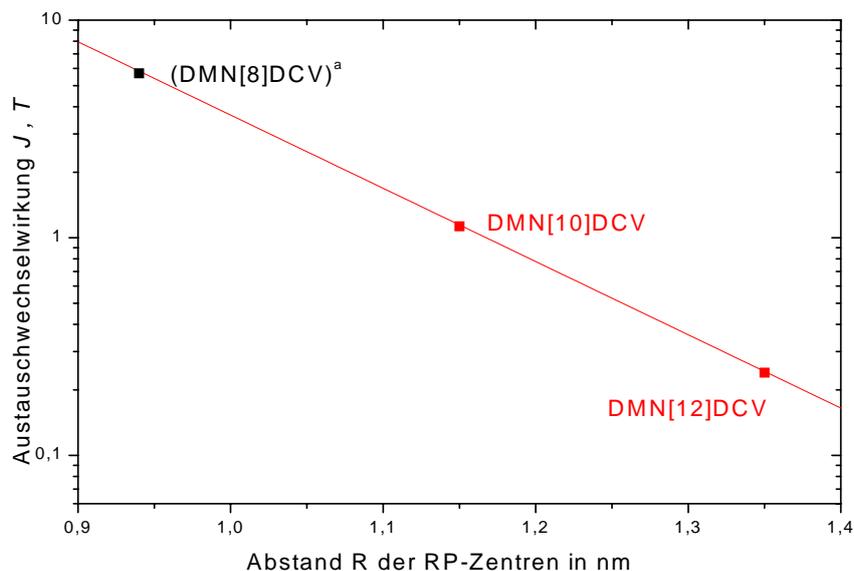


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung J vom Abstand R der RP-Zentren. ^a Wert aus exponentieller Abhängigkeit der beiden anderen Werte berechnet.

CIDNP-Messungen bei $B_{pol} = 4.7$ T (siehe Abbildung 4.3). Ein weiterer Grund, weshalb keine Polarisation detektiert werden konnte, liegt darin, dass auch k_T zunimmt und damit einhergehend die CIDNP-Feldabhängigkeit gegenüber DMN[10]DCV nochmals verbreitert wird. Nimmt man an, dass die über den gesamten Feldbereich erzeugte Polarisation konstant ist, muss die Höhe der Polarisation an einer festen Feldstelle entsprechend abnehmen. Zumindest im Maximum der Feldabhängigkeit sollte aber eine genügend große Polarisation vorhanden sein, die bei entsprechenden apparativen Gegebenheiten auch detektierbar wäre. Da nach der vorgenommenen Berechnung der Abstandsabhängigkeit von J das Maximum für DMN[8]DCV bei $B_{pol} \approx 11$ T liegt, wäre es wünschenswert, bei höheren Magnetfeldern als bislang möglich messen zu können. Aus der Abstandsabhängigkeit für J lässt sich zusätzlich der Dämpfungsfaktor $\alpha = 0.78 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmen, der im Rahmen der Fehlertoleranz mit dem Wert $\beta = 0.415 \text{ \AA}^{-1}$ [90] unter der Annahme $V^2(R) \sim J(R)$ für die elektronische Kopplung $V(R)$ recht gut übereinstimmt.

Bei $B_{pol} = 4.7$ T konnte in den FD-CIDNP-Messungen für die Aromaten-Protonen sowohl für DMN[12]DCV als auch DMN[10]DCV keine Polarisation detektiert werden, während im Gegensatz dazu in den TR-CIDNP-Messungen bei $B_{pol} = 4.7$ T jeweils eine absorptive Polarisation gefunden wurde. Dieser Vorzeichenwechsel muss sich auch zumindest qualitativ in einer Simulation wie-

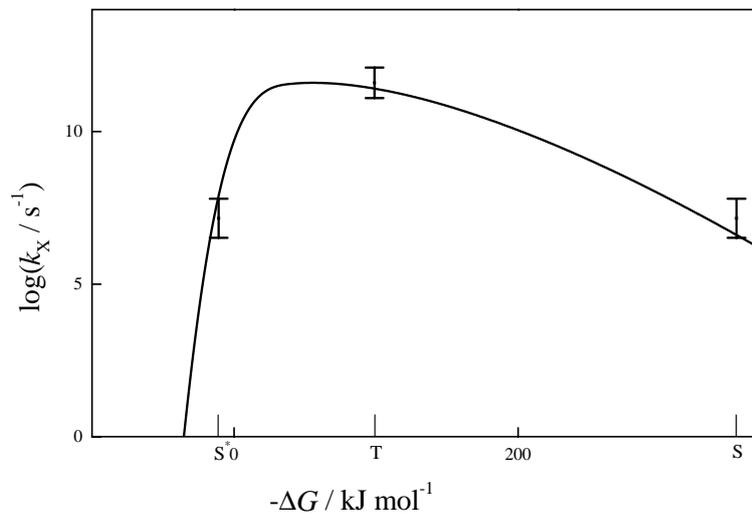


Abbildung 4.13: Exemplarische Marcus-Kurve von DMN[10]DCV in Dioxan (Bild und Werte aus [92, 93]). Die Balken stellen die experimentell bestimmten Werte für k_T und k'_S dar.

dergeben lassen. Um auch in der Simulation zu berechnen, welche Kernspinpolarisationen sich feldabhängig bei TR-CIDNP-Messungen ergeben, wenn man an jeder Feldstelle B_{pol} zeitaufgelöst messen könnte, wurde in die Simulation eine zusätzliche Rate k_{SC} aufgenommen, die die Polarisation direkt aus dem Triplett-RP-Zustand abführt (siehe Abbildung 2.5). Auf diese Weise erhält man das für den Spin-Sorting-Mechanismus notwendige unterschiedliche (zeitliche) Verhalten der beiden Zerfallskanäle (siehe Abschnitt 2.3.1). Das Ergebnis entspricht dann zumindest qualitativ dem, welches man bei einer Berechnung des echten zeitlichen Verlaufs der Polarisation des Grundzustands erhalten würde. Die direkte Berechnung war mit dem zur Verfügung stehenden Programm nicht möglich. Die Ergebnisse stimmen jedoch mit denen überein, die M. Wegner bei einer Berechnung der zeitlichen Entwicklung mittels einer 3-Spin-Simulation erhalten hat [93]. In Abbildung 4.14 ist eine Simulation für DMN[12]DCV und in Abbildung 4.15 für DMN[10]DCV mit zusätzlicher Rate k_{SC} dargestellt. In beiden Fällen erhält man bei 4.7 T (senkrechte Linie) verschiedene Vorzeichen in der Polarisation der Aromaten- und Methoxy-Protonen, wie man sie auch in den TR-CIDNP-Messungen gefunden hat. Weiterhin erkennt man, dass die zusätzlich auftretenden (Hochfeld-)Maxima, die dem ST_0 -Mechanismus zugeschrieben werden müssen, für die beiden Systeme bei verschiedenen Magnetfeldern B_{pol} auftreten (DMN[12]DCV bei 12 T, DMN[10]DCV bei 35 T), was jedoch aufgrund

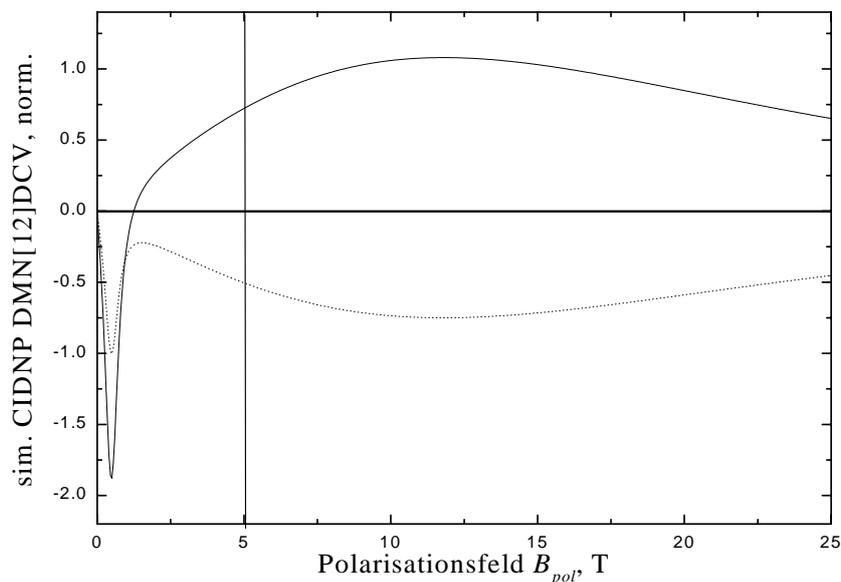


Abbildung 4.14: Simulierte CIDNP-Feldabhängigkeit für DMN[12]DCV Methoxy- (gepunktet) und Aromaten-(durchgezogen) Protonen mit zusätzlicher Rate k_{SC} .

gleicher Hyperfeinkopplungen beider Systeme der Matching-Bedingung 2.20 widersprüche. Hiernach wäre an der gleichen Feldstelle B_{pol} eine maximale Polarisation nach dem ST_0 -Mechanismus zu erwarten. Es kommt hier offensichtlich zu einer Überlagerung des ST_0 - mit dem ST_+ -Mechanismus, die es verbietet, die beiden Mechanismen getrennt voneinander zu betrachten. Aufgrund der Überlagerung von zwei Feldabhängigkeiten mit verschiedenen Vorzeichen (aufgrund zweier verschiedener Polarisationsmechanismen), werden die Positionen der Maxima verschoben. Eine experimentelle Überprüfung dieser simulierten Feldabhängigkeiten mittels TR-CIDNP in verschiedenen Feldern ist jedoch unpraktikabel und daher nahezu ausgeschlossen. Einerseits stehen Magnetfelder von mehr als $B_{pol} = 21$ T bislang nicht zur Verfügung und andererseits müsste in verschiedenen Feldern zeitaufgelöst gemessen werden. Da dies nur mit verschiedenen Spektrometern zu realisieren wäre, müssten zusätzlich die in verschiedenen Spektrometern ermittelten Polarisierungen verglichen werden können. Die berechnete Feldabhängigkeit kann somit nur als Ansatz einer konsistenten Erklärung für die unterschiedlichen, experimentell bestimmten Vorzeichen der beiden Methoden verstanden werden.

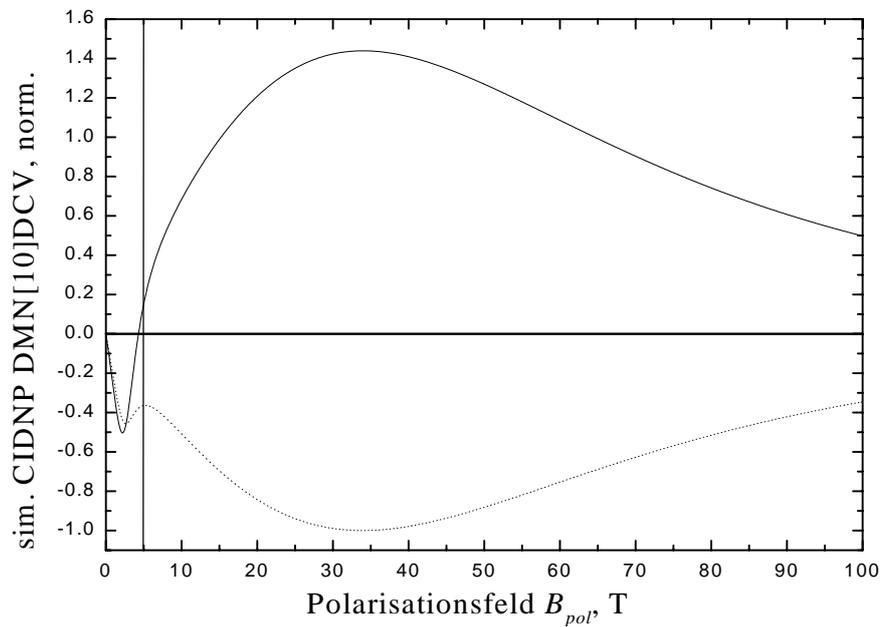


Abbildung 4.15: Simulierte CIDNP-Feldabhängigkeit für DMN[10]DCV Methoxy- (gepunktet) und Aromaten- (durchgezogen) Protonen mit zusätzlicher Rate k_{SC} .

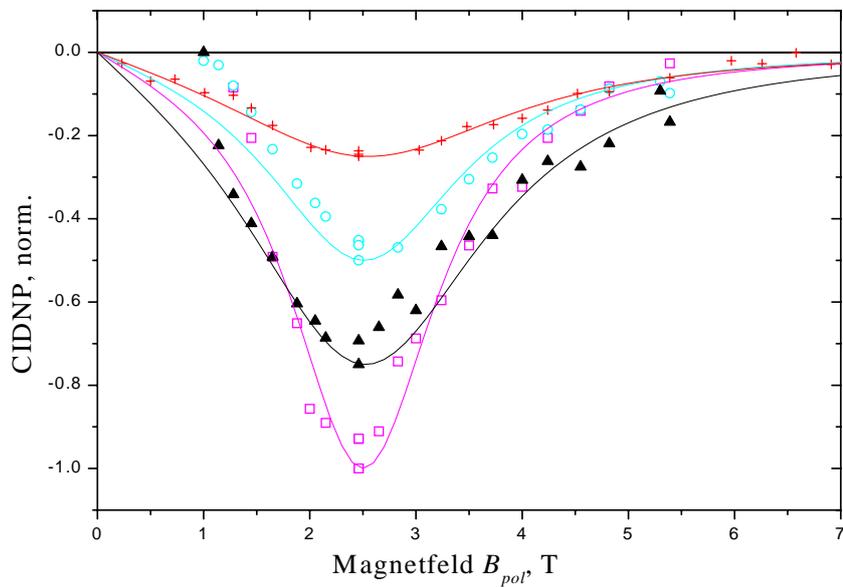


Abbildung 4.16: Temperaturabhängige CIDNP-Feldabhängigkeiten von DMN[10]-DCV in Toluol bei 195 K(□), 230 K(▲), 265 K(○) und 297 K(+).

4.6 Temperaturabhängige Messungen

Um zusätzlich die getroffenen Annahmen einer starren Verbrückung des Donators mit dem Akzeptor und über das Vorliegen einer Sorte reiner Bindungskonformere zu unterstützen, wurden temperaturabhängige FD-CIDNP-Messungen durchgeführt.

Wie im Kapitel 2.4 dargestellt, lassen sich drei mögliche Gründe für die Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit benennen. Es kann sich um eine Verbreiterung aufgrund einer abstandsabhängigen Variation von J handeln, die erstens dynamischer oder zweitens statischer Natur sein kann. Die dritte mögliche Ursache, eine Verbreiterung aufgrund kurzlebiger RP-Zustände, ist bereits in den letzten Absätzen ausgiebig dargestellt und als Ursache der Verbreiterung angenommen worden. Ausgangspunkt war die Aussage der Chemiker, dass es sich sowohl um starre als auch um Systeme einer bestimmten Konformation und nicht um verschiedene Konformations-Isomere handelt. Mittels temperaturabhängiger FD-CIDNP-Messungen lassen sich diese Aussagen überprüfen. Bei flexiblen Systemen (wie den Zykloketonen in Abschnitt 6) ist mit abnehmender Temperatur auch eine Verschiebung des Maximums in der CIDNP-Feldabhängigkeit zu erwarten [73, 58]. Bei tieferen Temperaturen sind gestreckte Konformationen mit großen Abständen R zwischen den RP-Zentren wahrscheinlicher als solche, bei denen der Abstand R geringer ist. Dies sollte einen direkten Einfluss auf die mittlere Größe von J und somit die Feldstelle B_{pol} maximaler Polarisation haben. Insbesondere bei den hier betrachteten Systemen mit den sehr hohen Werten für J sollte ein Temperatureffekt beobachtbar sein. Handelt es sich dagegen um Konformations-Isomere, so wären auch bei den FD-CIDNP-Messungen bei Raumtemperatur bereits verschiedene Maxima zu erwarten gewesen, die sich bei abnehmender Temperatur und dadurch schmaler werdender CIDNP-Feldabhängigkeit (k_T wird kleiner oder es existiert weniger Bewegung) deutlicher ausprägen sollten. Außerdem sollte dieser Effekt bereits bei DMN[12]DCV aufgrund der vergleichsweise schmalen CIDNP-Feldabhängigkeit und größeren Anzahl an Bindungen bei Raumtemperatur zu beobachten sein. Um diese Annahme zu überprüfen, erfolgten die temperaturabhängigen Messungen an DMN[10]DCV in Toluol, da sich Toluol über einen großen Bereich temperieren lässt, ohne einen Phasenübergang auszuführen. Da DMN[10]DCV gegenüber DMN[12]DCV unter Lichtbestrahlung deutlich langlebiger ist, wurde dieses System trotz geringerer Polarisationsamplituden ausgewählt. Es wurden Messungen im Temperaturbereich von 195 K bis 330 K durchgeführt.

Bei Temperaturen oberhalb 330 K wurde DMN[10]DCV bereits nach wenigen

Tabelle 4.3: Temperaturabhängige Ratenkonstanten k_T für DMN[10]DCV in Toluol ($k'_S = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$).

	DMN[10]DCV in Toluol			
	195 K	230 K	265 K	297 K
k_T in 10^{11} s^{-1}	3	4	5	6

Lichtpulsen zerstört. Das Ergebnis der FD-CIDNP-Messung ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Für alle Temperaturen liegt das Maximum an der gleichen Feldstelle $B_{pol} = 2.4 \text{ T}$, während die Amplitude an einer festen Feldstelle mit abnehmender Temperatur größer und die Breite der gesamten CIDNP-Feldabhängigkeit schmaler wird. Es konnte keine Verschiebung der Feldstelle maximaler Polarisation (wie für flexible Systeme erwartet) mit Temperaturvariation und keine Ausprägung mehrerer Maxima bei abnehmender Temperatur (wie für Konformations-Isomere möglich) gefunden werden. Lediglich die Rate k_T , die dann bestimmend für die Breite der Feldabhängigkeit ist, variiert von $k_T = 3 \dots 6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Da die Änderung der Rate über den gesamten Temperaturbereich eher gering ausfällt (Faktor 2), lässt sich im Rahmen der Marcus-Theorie diese Änderung nicht quantitativ erklären. Bei hoher Temperatur (330 K) in Toluol entspricht k_T eher der Rate k_T in Benzol, während der Wert bei tiefer Temperatur (195 K) dem der Rate k_T in Dioxan entspricht. Dies ist konsistent mit einer Abnahme der Reorganisationsenergie bei zunehmender Temperatur, was in der Tendenz der Änderung der Reorganisationsenergie vom Benzol zum Dioxan entspricht. Die notwendigen Annahmen und Näherungen zur Berechnung der Raten mit Hilfe der Marcus-Kurven lassen jedoch keine nähere Analyse solch geringer Veränderungen zu, sondern können nur die Größenordnungen der beteiligten Raten wiedergeben. Das gleiche temperaturabhängige Verhalten wurde auch für die Gesamtlebensdauer τ_{CR} gefunden [89]. Die dort dargestellten Änderungen können mit der Annahme $k'_S \approx \tau_{CR}^{-1}$ jedoch nicht die Änderung in der Breite der Feldabhängigkeit erklären, da diese durch k_T dominiert wird. Die gefundenen Änderungen in der Temperaturabhängigkeit sind in beiden Fällen ungefähr gleich groß und bleiben unter einem Faktor von 10. In Tabelle 4.3 sind die aus der Messung und anschließender Simulation ermittelten Raten k_T zusammengefasst. Über k'_S lässt sich allein aus den FD-CIDNP-Messungen keine Aussage gewinnen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass keine Indizien für das Vorliegen von Bewegungen der Brücke oder das Vorhandensein verschiedener Bindungs-

Konformationen durch die temperaturabhängigen FD-CIDNP-Messungen gefunden wurden.

4.7 Fazit

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen FD-CIDNP-Messungen unterstützen das Vorliegen einer festen Brücke, wie es auch aus chemisch-sterischen Gründen bei der Synthese angenommen wurde. Darauf basierend konnten sowohl Vorzeichen als auch Größe der Austauschwechselwirkung J für die Systeme DMN[12]-DCV und DMN[10]DCV direkt aus den FD-CIDNP-Messungen bestimmt und die Werte für DMN[8]DCV (unter der Annahme einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit für die Austauschwechselwirkung J) daraus abgeleitet werden. Aufgrund der hohen Werte und der Unabhängigkeit vom Lösungsmittel ist ein dominierender „Through-Bond“-Mechanismus anzunehmen.

Zusätzlich ließen sich aus der Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit die Rekombinationsraten k_T vom Triplett-RP-Zustand in den lokalen Triplett-Zustand des Donators bestimmen. Da diese Rate stark von der aus optischen Messungen bestimmten Rate ${}^3k_{CR}$, dem Anwachsen des lokalen Triplett-Zustandes, abweicht, lässt sich die vergleichbar kleine Rate ${}^3k_{CR}$ nicht durch die Rate k_T erklären. Maßgeblich bestimmend für das Anwachsen des lokalen Triplett-Zustandes muss daher das Intersystem-Crossing ω_{ISC} sein, da der lokale Triplett-Zustand sequentiell aus dem Singulett-RP-Zustand kommend über den Triplett-RP-Zustand bevölkert wird. Einfach ausgedrückt bedeutet dies, dass alle Systeme, die einmal in den Triplett-RP-Zustand übergehen auch nahezu 100%-ig direkt in den lokalen Triplett-Zustand gelangen. Parallel ablaufende, direkte Populationen des lokalen Triplett-Zustandes aus dem angeregten Singulett-Zustand sind mit der CIDNP-Methode nicht zu bestimmen. Da aber eine dynamisch erzeugte Polarisation detektiert wurde, muss zumindest ein Teil der Systeme über den RP-Zustand in den Grund- und lokalen Triplett-Zustand gelangen.

Kapitel 5

Untersuchungen an Aminosäure-Farbstoff-Radikalpaaren

Während bei der Untersuchung der starr verbrückten Elektronentransfersysteme des vorangegangenen Kapitels 4 die Bestimmung der Austauschwechselwirkung J im Vordergrund stand und sehr große Werte für J bestimmt wurden, ist bei den in diesem Kapitel vorgestellten Systemen davon auszugehen, dass die Austauschwechselwirkung $J = 0$ ist. Aus diesem Grund sind andere Polarisationsmechanismen als der ST_{\pm} -Mechanismus zur Bildung der dynamischen Kernspinpolarisation maßgebend als bei den ET-Systemen. Diese sind dann im Wesentlichen durch die Größe der Hyperfeinwechselwirkung charakterisiert und lassen Polarisierungseffekte vom Nullfeld (siehe Abschnitt 2.3.3) bis zum Hochfeld erwarten (siehe Abschnitt 2.3.1).

Wie in der Einleitung kurz dargestellt wurde, kann die Photo-CIDNP-Methode zur selektiven und verstärkten Polarisierung einzelner Kernspezies (meist Protonen, Kohlenstoffe oder Stickstoffe) innerhalb eines Makromoleküls eingesetzt werden. Die Möglichkeit, selektiv einzelne Kerne zu polarisieren, eröffnet in der Strukturaufklärung großer Moleküle die Chance, sich bei der Betrachtung auf wenige Strukturelemente zu beschränken. Die verglichen mit der thermischen Polarisierung z. T. deutlich erhöhten Polarisationsamplituden der CIDNP-Methode ermöglichen auch Untersuchungen an Substanzen, die aus biologischen Gründen nur in geringer Konzentration vorliegen oder wie es bei großen Molekülen aufgrund der reduzierten Löslichkeit häufig zwangsläufig der Fall ist. Zwei Nachteile der NMR-Methode, die geringe Empfindlichkeit und die in vielen Fällen zu hohe Anzahl sich überlagernder Linien im NMR-Spektrum, lassen sich auf diese Weise umgehen. Mit der Selektivität verknüpft ist allerdings gleichzeitig eine Einschränkung der CIDNP-Methode, da zur CIDNP-Bildung Moleküle benötigt wer-

den, die einen radikalischen Zwischenzustand ausbilden, in dem die dynamische Kernspinpolarisation gebildet werden kann. Zahlreiche photo-biologische Systeme, u. a. sämtliche Photosynthese-Systeme, bilden diesen Zustand selbst aus und können entsprechend untersucht werden [26]. Bei anderen Systemen muss zumindest eines der beiden den RP-Zustand bildenden und somit benötigten Moleküle der Lösung mit dem eigentlich zu untersuchenden Molekül (als Sonde) zugegeben werden. Durch geeignete Wahl dieses Partners kann die gewünschte Selektivität und Effizienz der dynamischen Polarisation gesteigert und optimiert werden.

Einen wichtigen Baustein der organischen Moleküle bilden die 20 bekannten Aminosäuren. Diese stellen das Grundgerüst sämtlicher Proteine dar. Sie lassen sich somit an nahezu allen Schlüsselstellen bio-organischer Prozesse finden. Von allen 20 Aminosäuren lassen sich 3 (4) Aminosäuren (Histidin, Tyrosin und Tryptophan und sehr schwach Methionin) bei Zugabe eines Farbstoffes (in die Lösung) dynamisch polarisieren. Systematische Studien, welche Farbstoffe sich eignen und welche Aminosäuren sich bei welchen Bedingungen dynamisch polarisieren lassen, sind zahlreich durchgeführt worden [107, 108, 109, 110]. Die polarisierbaren Aminosäuren besitzen als gemeinsames Merkmal (im Unterschied zu allen anderen nicht polarisierbaren) ein Kohlenstoff-Ringsystem, welches eine Delokalisierung der π -Elektronen besitzt und daher einen effizienten Ladungstransfer (e^- oder $H^{(+)}$) mit anderen Molekülen ermöglicht. Die selektive dynamische Polarisation dieser Aminosäuren in einzelnen Proteinen konnte mehrfach demonstriert werden [111, 112, 113, 114].

Einen Schwerpunkt des heutigen wissenschaftlichen Interesses stellt die Untersuchung und Charakterisierung des dynamischen Faltungsverhaltens der Proteine dar, mit welchem die Ausbildung einer komplexen räumlichen (Sekundär- und Tertiär-) Struktur aus einer bloßen Aneinanderreihung von Aminosäuren beschrieben wird. Der gesamte Faltungsprozess läuft auf einer Zeitskala ab, die für ein reines „Ausprobieren“ aller möglichen Konfigurationen zur Erlangung des nativen Endzustandes um viele Größenordnungen zu schnell ist [115]. Alle Faltungsprozesse, die im μs -Bereich oder langsamer ablaufen¹, sind prinzipiell auch mit NMR-Methoden des direkten spektralen Nachweises zu studieren [116], allerdings mit den weiter oben genannten Schwierigkeiten. Bei einer Kombination mit der Photo-CIDNP-Methode erhält man die Möglichkeit zugleich selektiv und mit hoher Amplitude einzelne Aminosäuren des Proteins vor, während und nach dem Faltungsprozess zu polarisieren und auf diese Weise zu beobachten. Dabei wird ausgenutzt, dass sich in der Regel nur Aminosäuren, die sich

¹Es sind Faltungszeiten vom fs- bis zum h-Bereich bekannt

im gefalteten (nativen) Zustand des Proteins an der Außenseite befinden, polarisieren lassen, während im entfalteten Zustand alle Aminosäuren zugänglich und mithin polarisierbar sind. Erste Arbeiten auf dem Gebiet des Studiums der Proteinfaltung mittels Photo-CIDNP sind bereits erfolgreich durchgeführt worden [117, 110]. Zusätzlich erhält man durch gezielte Mutation die Chance, die Aminosäure-Primärsequenz durch den Austausch nicht polarisierbarer durch eine der drei polarisierbaren Aminosäuren so zu manipulieren, dass auch sonst unzugängliche Positionen während des Faltungsprozesses verfolgt werden können oder durch Änderungen deren Einfluss auf den Faltungsprozess untersucht werden kann.

Bevor sich quantitative Aussagen aus den Photo-CIDNP-Studien der Proteinfaltung gewinnen lassen, ist es unerlässlich die Abhängigkeit des Polarisationsmechanismus von den experimentellen Parametern, wie z. B. dem pH-Wert, der Konzentration, der Art des Farbstoffes, u. a. zu untersuchen. Hierzu wurden CIDNP, TR-CIDNP und Laser-Flash-Photolysis-Untersuchungen an isolierten Aminosäuren in wässriger Lösung durchgeführt [118, 119, 120]. Wie im Abschnitt 2 gezeigt wurde, hängt die Polarisierungseffizienz auch ganz entscheidend von der Stärke des äußeren Magnetfeldes B_{pol} ab, in dem die dynamische Polarisierung erfolgt. Durch das neu aufgebaute FZ-Spektrometer konnten entsprechende FD-CIDNP-Untersuchungen an den drei Aminosäuren im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt werden.

5.1 pH-Wert und degenerate-exchange

Ein wichtiger Unterschied zwischen der Betrachtung einzelner Aminosäuren und im Protein gebundener Aminosäuren liegt in den möglichen auftretenden Nebenprozessen. Wie in den nächsten Abschnitten kurz dargestellt wird, hängt die Polarisierungseffizienz sehr stark vom pH-Wert der Lösung ab. Dabei verändert sich in der Regel nur die Polarisationsamplitude mit dem pH-Wert, aber nicht die CIDNP-Feldabhängigkeit an sich. Deshalb wurde bei den FD-CIDNP-Messungen immer derjenige pH-Wert eingestellt, bei dem die höchsten CIDNP-Signale zu erhalten waren. Der Hauptgrund für die Abhängigkeit der Polarisierungseffizienz vom pH-Wert lässt sich mit Hilfe des sogenannten degenerate-exchange-Prozesses [119] der Elektronen erklären, der bei der Protein-Polarisation prinzipiell nicht vorkommen kann. Im Nachfolgenden wird dieser Prozess am Beispiel des Histidins für hohe pH-Werte ($pH > 11$) kurz erläutert. Da sich die Moleküle in Lösung befinden und damit während der Polarisationsbildung Diffusionspro-

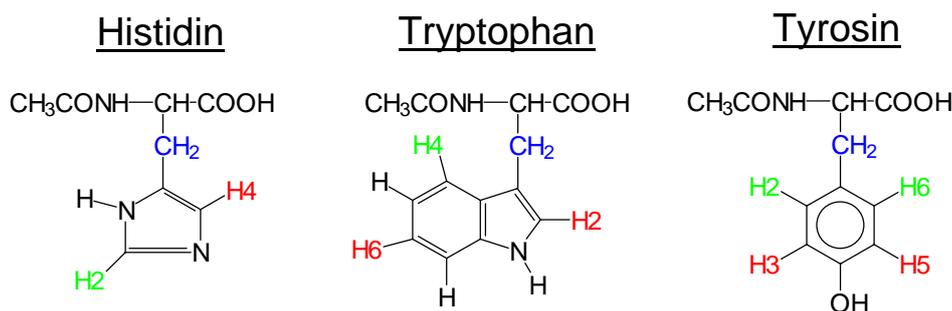


Abbildung 5.1: Die drei CIDNP-aktiven (N-acetyl-)Aminosäuren.

zessen unterliegen, trägt hauptsächlich der ST_0 -Spin-Sorting-Mechanismus zur Polarisationsbildung bei, wie er im Abschnitt 2.5 vorgestellt und mit Hilfe des „Adrian“-Diffusionsmodells beschrieben wurde. Im Verlauf der Reaktion kommt es zur Bildung polarisierter escape-Radikale, die sich noch nicht im Grundzustand befinden und deren Polarisation der der geminate-Radikale, die bereits vorher in den Grundzustand gelangt sind, entgegengesetzt ist (siehe Abschnitt 2.5). Liegen gleichzeitig Anionen des gleichen Molekültyps in der Lösung vor, so kann es während der diffusiven Bewegung der Moleküle beim Zusammentreffen eines polarisierten Radikals mit einem Anion derselben Molekülart zu einem Elektronenübertrag vom Anion auf das polarisierte Radikal kommen, wodurch dieses den Radikalzustand verliert und direkt den Grundzustand einnimmt. Bei diesem Austausch wird sehr effektiv die Polarisation der escape-Radikale in den Grundzustand gebracht. Auf diese Weise kann sehr effizient eine der geminate-Polarisation entgegengesetzte Polarisation im Grundzustand erzeugt werden, die zu einer Aufhebung der im Grundzustand detektierbaren Polarisation führt. Singulett- und Triplett-Zerfallskanal können auf diese Weise gleichberechtigt in ihrer Effektivität werden.



Die Notation \star markiert das polarisierte Molekül, welches sich nach dem Austausch im Grundzustand befindet. Da es im Fall der Polarisation der Aminosäuren im Protein keine frei diffundierenden Moleküle gibt, spielt dieser Prozess dort keine Rolle. Um hohe Polarisationsamplituden zu erzielen, erfolgten daher die feldabhängigen CIDNP-Messungen immer in pH-Bereichen, in denen der degenerate-exchange keine Rolle spielt.

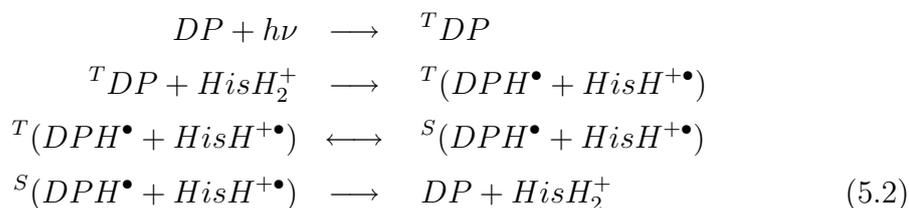
5.2 Die Systeme

Die CIDNP-Bildung im Verlaufe einer Photoreaktion zwischen einem Farbstoff (hier: Dipyridyl) und den CIDNP-aktiven Aminosäuren (siehe Abbildung 5.1) hängt, wie gesagt, von experimentellen Faktoren wie der Konzentration der Moleküle, dem pH-Wert der Lösung und selbstverständlich (wie im Kapitel 2 dargestellt) von der Höhe des äußeren Magnetfeldes B_{pol} ab. Zur pH- und Konzentrationsabhängigkeit sowie zur Art des Ladungstransfers (e^- - oder H -Transfer zur Bildung des RP-Zustandes) zwischen den Aminosäuren und Dipyridyl wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von A.V. Yurkovskaya und Y.P. Tsentalovich in Novosibirsk TR-CIDNP und Laser-Flash-Photolysis-Experimente durchgeführt [118, 119, 120]. Es wurden für alle drei Aminosäuren verschiedene Konfigurationen der experimentellen Parameter zur Optimierung der TR-CIDNP-Polarisation gefunden. Die CIDNP-Feldabhängigkeit dieser drei Aminosäuren wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht und die Ergebnisse werden in den drei folgenden Abschnitten vorgestellt. Dabei werden die Messungen am Beispiel des Histidin am ausführlichsten vorgestellt, da sich bei diesem System sehr gut exemplarisch alle interessanten auftretenden Polarisationsmerkmale der Aminosäuren zeigen lassen. Dies liegt an der speziellen Struktur des Histidins und seines daraus resultierenden NMR-Spektrums, welches aus einem stark-gekoppelten und einem schwach-gekoppelten 2-Kernspin-System CIDNP-polarisierbarer Protonen besteht (siehe Abschnitt 5.3.2).

5.3 Histidin

Für die Kombination Histidin-Dipyridyl lassen sich vier pH-Wert-Bereiche angeben, in denen es zu unterschiedlicher oder auch zu keiner Bildung eines RP-Zustandes kommen kann. Für $pH < 4$ und $8 < pH < 11$ findet keine CIDNP-Bildung statt, während es für $4 < pH < 8$ zu einem H -Transfer und für $pH > 11$ zu einem e^- -Transfer zwischen Histidin und Dipyridyl kommt. Für Histidin-Dipyridyl-Lösungen im neutralen pH-Bereich ($5 < pH < 8$), der sich ohne zusätzliche Puffer-Lösungen in wässriger Lösung einstellt, konnte das folgende Reaktionsschema 5.2 etabliert werden [119]. In diesem Bereich liegt Dipyridyl (kurz: DP) vorwiegend in neutraler Form ($pK_a = 4.3$) vor und besitzt einen gegenüber dem bei niedrigeren pH-Werten vorliegenden DPH^+ kleineren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{308nm}(pH > 4.3) = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gegenüber $\epsilon_{308}(pH < 4.3) = 12900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [121, 122]). Für die FD-CIDNP-Messungen wurde ohne zusätzliche Puffer ein pH-Wert von $pH = 5.5$ ermittelt. Histidin liegt in diesem pH-Bereich in

protonierter $HisH_2^+$ -Form vor.



Wie zu erkennen ist, erfolgt nach Lichtanregung von DP mit anschließendem Intersystem-Crossing in den Triplett-Zustand ${}^T DP$ der Transfer eines neutralen Wasserstoffradikales H^\bullet , durch den das (die CIDNP-Bildung hervorrufende) Radikalpaar $DPH^\bullet - HisH^{+\bullet}$ gebildet wird. Anschließend kann es zur Singulett-Triplett-Mischung und beim erneuten Zusammentreffen der Radikale zu einer Rekombination durch den Transfer eines H^\bullet -Radikals in den Grundzustand kommen.

5.3.1 Probenpräparation

Die Konzentration des lichtabsorbierenden DP wurde mit einer optischen Dichte von $OD = 0.7$ (bezogen auf den 4 mm Lichtweg im NMR-Röhrchen) so eingestellt, dass die im belichteten Volumen befindlichen DP -Moleküle homogen angeregt werden. Die dafür benötigte DP -Konzentration beträgt $2 \cdot 10^{-3}$ M. Damit eine effektive RP-Bildung gewährleistet wird, beträgt die Konzentration des Histidin 0.02 M, um während der Lebensdauer des angeregten ${}^T DP$ diesen effektiv durch Wasserstoff-Transfer vom Histidin zum Dipyridyl zu quenchen. Für den Bereich $pH > 11$ konnten bisher nur sehr schwache und nicht quantitativ auswertbare Polarisierungen gefunden werden. Dies stimmt mit den TR-CIDNP-Messungen überein und lässt sich höchstwahrscheinlich auf den degenerate-exchange-Prozess des Histidin in Lösung zurückführen (siehe Abschnitt 5.1). Sämtliche in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen erfolgten daher im neutralen pH-Bereich $4 < pH < 8$.

Als Lösungsmittel wurde für alle Proben D_2O mit einem Deuterierungsgrad von 99.9% benutzt. Da für die Messung einer vollen CIDNP-Feldabhängigkeit die Verwendung mehrerer Proben notwendig ist, war es wichtig, Proben gleicher Konzentration zu vermessen. Zur Einstellung einer exakten Konzentration wurden zunächst hoch konzentrierte Stammlösungen von Histidin in D_2O und von DP in D_2O erstellt, die dann in den gewünschten Anteilen mit reinem D_2O verdünnt wurden. Zusätzlich hatte sich bei Vorversuchen gezeigt, dass die Lebensdauer der Proben sehr empfindlich von der Intensität der Belichtung abhängt. Die verkürzte

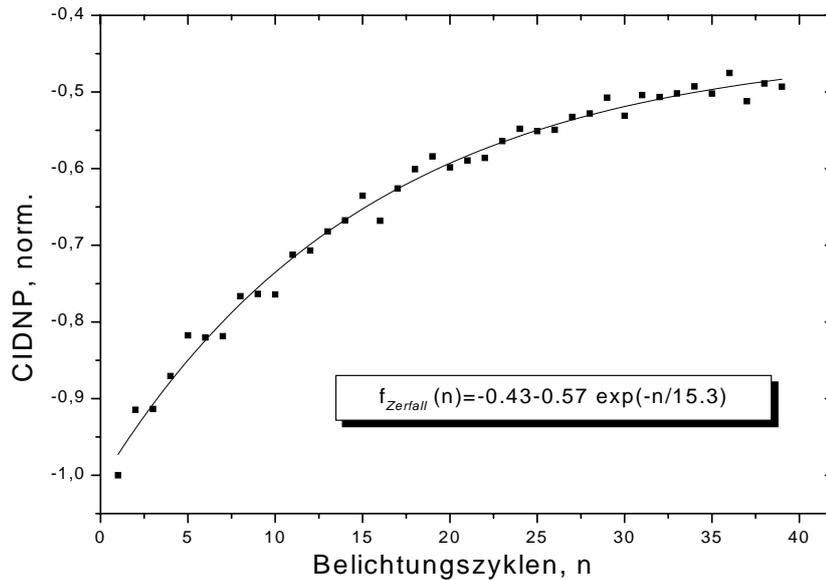


Abbildung 5.2: Typischer exponentieller Zerfall der Histidin-Polarisation in Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen/Belichtungszyklen. Abfall der Amplitude auf ca. 50% nach 40 Messungen.

Lebensdauer unter intensiver Lichteinstrahlung ist auf 2-Photonen-Prozesse bei der Absorption von DP zurückzuführen, wie es von vielen anderen Systemen auch bekannt ist [123]. Aus diesem Grund wurden die Proben mit UV-Laserpulsen geringer Intensität (ca. 2 mJ/per Puls an der Probe) bei einer Wiederholrate von 200 Hz für 2 Sekunden belichtet. Da die diamagnetische Kernspinrelaxationszeit einiger Protonen (in der β -Position) recht kurz ist, macht eine längere Belichtung keinen Sinn (siehe Abschnitt 3.4). Mit der gewählten Proben-Konzentration und Belichtungseinstellung lassen sich ca. 30 – 40 Messungen an einer Probe durchführen, nach denen die Polarisation auf ca. 50% der Anfangspolarisation abgefallen ist. Trotz des Signalzerfalls lassen sich mit Hilfe einer Zerfallsfunktion $f_{Zerfall}(n)$ die Feldabhängigkeiten korrigieren. Zur Bestimmung von $f_{Zerfall}(n)$ wurden entweder separate Messungen des Signalzerfalls durchgeführt, oder es erfolgte während einer Messreihe nach einer bestimmten Anzahl von Messungen sog. Kontrollmessungen mit einem vorher festgelegten Parametersatz. Es hat sich gezeigt, dass der Zerfall der Polarisation hinreichend gut mittels einer mono-exponentiellen Zerfallsfunktion $f_{Zerfall}(n)$ korrigiert werden kann. In Abbildung 5.2 ist ein typisches Beispiel für den Zerfall in Abhängigkeit von der Anzahl n der Messungen und die daraus ermittelte Zerfallsfunktion $f_{Zerfall}(n)$ dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die ermittelte Zerfallsfunktion dar, wie sie zur

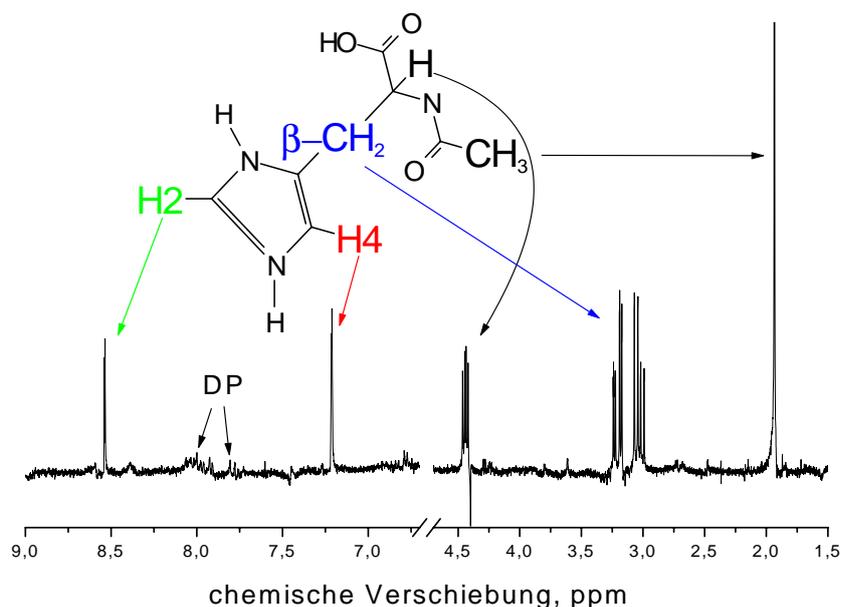


Abbildung 5.3: NMR-Spektrum von Histidin mit Zuordnung der Kernpositionen zu den NMR-Linien, bei 8 ppm sind *DP*-Linien schwach zu erkennen.

Korrektur einer Messreihe zur Anwendung kam. Alle im weiteren Verlauf dargestellten Messergebnisse wurden auf diese Art und Weise korrigiert, ohne dass bei den Messungen jeweils im Einzelnen darauf hingewiesen wird. Wie man an den CIDNP-Feldabhängigkeiten (z. B. wurden bei der Feldabhängigkeit in Abbildung 5.7 Messungen an 6 verschiedenen Proben kombiniert) erkennt, funktioniert die auf diese Weise vorgenommene Korrektur des Polarisationszerfalls während einer Messreihe ausreichend gut.

Sämtliche Lösungen wurden vor Beginn der Messungen für ca. 10 min mit Stickstoff gespült, um den in der Lösung befindlichen Sauerstoff zu verdrängen. Die Anwendung von Pump-Gefrier-Zyklen zu einer effektiveren Sauerstoff-Entgasung der Proben ist bei wässrigen Lösungen nicht praktikabel (siehe Abschnitt 4.3.1). Zur Vermeidung der Vermengung von polarisierten und unpolarisierten Anteilen der Probe während des Transfers wurde, wie bei den Messungen in Abschnitt 4.3.1, ein Teflon-Stopfen auf die Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt.

5.3.2 NMR-Spektren

Die Abbildung 5.3 zeigt ein hochauflösendes NMR-Spektrum von *His/DP* in D_2O . Da es für die Auswertung und Analyse der CIDNP-Messungen von Bedeutung ist, werden an dieser Stelle kurz die Struktur und die Kopplungen dieses (ein-

fachen) NMR-Spektrums dargestellt. Im weiteren Verlauf werden die Protonen in den Positionen $H2$ und $H4$ des Imidazol-Ringes und die β -Protonen ausgewertet, da sie eine Hyperfeinkopplung mit dem Elektronenspin besitzen und daher dynamisch polarisiert werden, während dies für die α - und die CH_3 -Protonen nicht zutrifft (die Bezeichnungen können der Strukturformel in Abbildung 5.3 entnommen werden). Bei den β -Protonen handelt es sich um zwei nicht äquivalente Protonen, die eine unterschiedliche chemische Verschiebung ($\omega_o(\sigma_A - \sigma_B) \neq 0$) und eine skalare Kopplung (j_{AB}) aufweisen (siehe Abschnitt 2.3.3). Diese Systeme werden, da skalare Kopplung und chemische Verschiebungsdifferenz vergleichbar groß sind ($\omega_o(\sigma_A - \sigma_B) \approx j_{AB}$), in der NMR als (stark-gekoppelte) AB-Systeme bezeichnet. Es treten vier Linien verschiedener Amplituden im Spektrum auf. Die weitere beobachtete Aufspaltung aller vier β -Linien in dann insgesamt acht Linien wird durch eine weitere skalare Kopplung mit den α -Protonen verursacht, deren Betrachtung bei den CIDNP-Messungen aber keine Rolle spielt, da in den Messungen keine Unterschiede in diesen Linienpaaren festgestellt wurden. Deshalb werden im weiteren Verlauf die β -Protonen durch vier Linienpaare im Spektrum charakterisiert, die im Folgenden vereinfacht als vier Linien bezeichnet werden. Bei den $H2$ - und $H4$ -Protonen handelt es sich um ein sogenanntes (schwach-gekoppeltes) AX-System, da, wie aus dem Spektrum ersichtlich, die chemische Verschiebungsdifferenz wesentlich größer als die skalare Kopplung ist ($\omega_o(\sigma_A - \sigma_B) \gg j_{AB}$). Die $H2$ -Protonen zeigen nur eine skalare Kopplung mit den $H4$ -Protonen, während die $H4$ -Protonen noch eine zusätzliche Kopplung mit den β -Protonen zeigen, die auch bei den vier linken β -Linien in Abbildung 5.4 zu sehen ist. Im Abschnitt 2.3.3 ist bereits der nur das Kernspin-System beschreibende Hamilton-Operator angegeben worden. Für die ebenfalls angegebenen Eigenfunktionen und beobachteten Übergänge im NMR-Spektrum wurden die folgenden Parameter ermittelt, die sich auf die Darstellung im Abschnitt 2.3.3 beziehen. Für die β -Protonen ergeben sich die folgenden Werte:

$$\omega_0(\sigma_A - \sigma_B) = 50.4Hz, j_{AB} = -15.4Hz, \Theta = 17.8^\circ$$

während man für die $H2$ - $H4$ -Protonen die folgenden Werte erhält:

$$\omega_0(\sigma_A - \sigma_B) = 394Hz, j_{AB} = 1.35Hz, \Theta \approx 0^\circ$$

Die Bezeichnungen und Zuordnungen der Übergänge können dem NMR-Spektrum in Abbildung 5.4 entnommen werden. Es handelt sich bei den β -Protonen um ein stark gekoppeltes 2-Spinsystem, dessen Eigenfunktionen auch im Hochfeld noch keine reine Zeeman-Ordnung ($\Theta \neq 0$) besitzen. Im Nullfeld stellt die

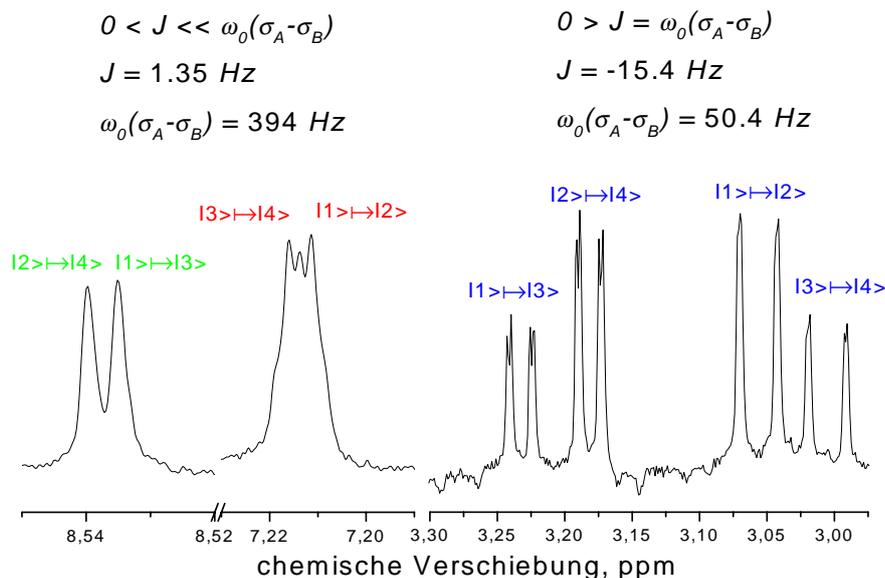


Abbildung 5.4: Zuordnung der Übergänge (gemäß den Darstellungen in Abschnitt 2.3.3) zu den beobachteten NMR-Linien. Die $H4$ -Linie wird nur als Zusammensetzung zweier Linien betrachtet (siehe Text im Abschnitt 5.3.2).

Eigenfunktion $|3\rangle$ für die β -Protonen die Singulett-Funktion dar, während die anderen drei die Triplett-Funktionen darstellen (siehe Abschnitt 2.3.3). Bei der Eigenbasis zu den $H2$ - $H4$ -Protonen handelt es sich im NMR-Nachweisfeld $B_0 = 7$ T um die Zeeman-Produktbasis, da der Mischungsparameter $\Theta \approx 0$ ist, während im Nullfeld ebenfalls eine Singulett-Triplett-Basis vorliegt. Da $j_{H2-H4} > 0$ im Gegensatz zu den β -Protonen $j_{\beta1-\beta2} < 0$ positiv ist, stellt hier $|2\rangle$ die Singulett-Funktion und die restlichen drei stellen die Triplett-Funktionen dar. Die beiden an die Stickstoffe gebundenen Protonen müssen nicht betrachtet werden, da sie in einer deuterierten Lösung (D_2O) gegen Deuteronen ausgetauscht werden.

5.3.3 TR-CIDNP

Wie bereits erwähnt, sind umfangreiche TR-CIDNP-Messungen am System Histidin-Dipyridyl gemacht worden [119]. Um jedoch unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen wie in den FD-CIDNP-Messungen Ergebnisse zu erhalten, wurden TR-CIDNP-Messungen (exemplarisch am Histidin) auch mit dem neu aufgebauten FZ-Spektrometer durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen stimmen mit denen aus [119] überein und zeigen ebenfalls ein unterschiedliches zeitliches Verhalten der einzelnen polarisierten Kernspezies. In Abbildung 5.5

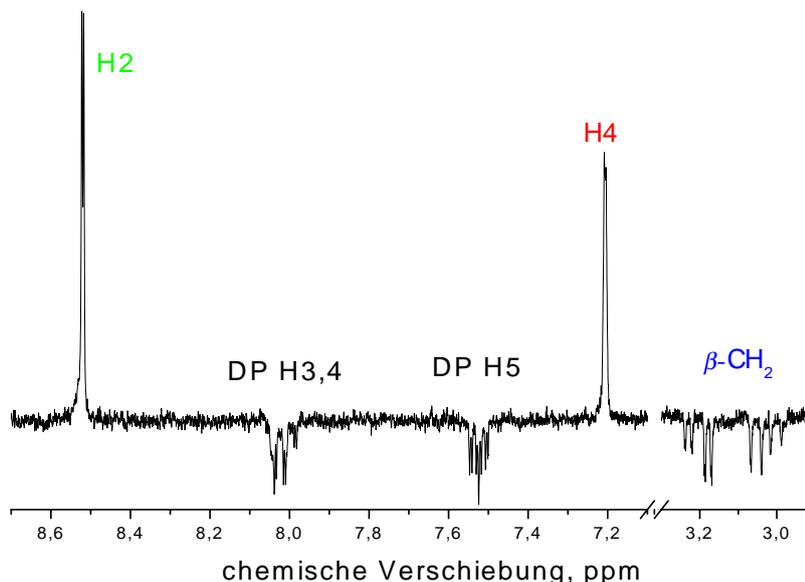


Abbildung 5.5: TR-CIDNP von Histidin-Dipyridyl, Verzögerungszeit $\tau = 8 \mu\text{s}$

ist ein TR-CIDNP-Spektrum mit einer Wartezeit $\tau = 8 \mu\text{s}$ dargestellt². Die $H2$ - und $H4$ -Protonen ($a_{H2}, a_{H4} < 0$) sind absorptiv, während die β - ($a_{\beta} > 0$) und die Dipyridyl-Protonen ($a_{DP} < 0$) emissiv polarisiert sind. Da es sich um ein diffundierendes System ohne kovalente Bindungen zwischen den RP-Partnern (in Abschnitt 2.5 dargestellt) handelt, spielt die Austauschwechselwirkung J bei $B_{pol} = 7 \text{ T}$ keine Rolle und die Polarisation lässt sich nur mit Hilfe des ST_0 -Spin-Sorting-Mechanismus erklären. Die Vorzeichen stimmen mit denen, die sich aus den Kaptein'schen Regeln 2.19 berechnen lassen, überein. Völlig unterschiedlich fällt die Zeitabhängigkeit für $H2$ - und $H4$ -Protonen einerseits und β -Protonen andererseits aus. In Abbildung 5.6 sind die integrierten Polarisationen gegen die Wartezeit τ zwischen Licht- und NMR-Nachweispuls aufgetragen (siehe Abschnitt 3.8). Während die Polarisation für die β -Protonen nach einem Maximum bei ca. $8 \mu\text{s}$ für Wartezeiten $\tau > 1 \text{ ms}$ auf ca. 40% des Maximalwertes abfällt, stabilisiert sie sich für $H2$ - und $H4$ -Protonen nach einem Maximum bei ebenfalls $\tau = 8 \mu\text{s}$ auf einem recht hohen Wert, der immerhin 90% des Maximalwertes entspricht. Um diesen Unterschied in der Polarisierungseffizienz für die beiden Kernspezies zu erklären, werden unterschiedliche (paramagnetische) Kernspinrelaxationszeiten der beiden Spezies im RP-Zustand angenommen. Unter dieser Annahme liefert die Bestimmung der Relaxationszeiten die folgenden Werte: β -Protonen

²Im Gegensatz zu allen anderen Messungen dieses Kapitels wurden hier Laserpulse mit einer Leistung von ca. 40 mJ bei einer Pulslänge von ca. 12 ns verwendet.

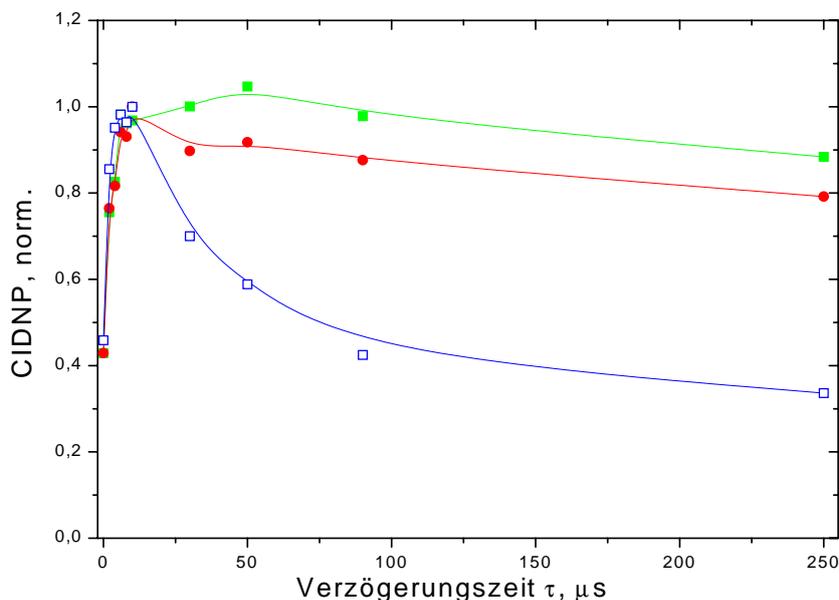


Abbildung 5.6: Zeitabhängigkeit der TR-CIDNP-Polarisation von der Verzögerungszeit τ zwischen Lichtpuls und NMR-Nachweis. H_2 (■)-, H_4 (●)- und β (□)-Protonen.

$\tau_\beta = 150 \mu\text{s}$ und für die H_2 - H_4 -Protonen $\tau_{H_2-H_4} = 16 \mu\text{s}$ [119]. Als Ursache dieser unterschiedlichen Zeiten innerhalb eines Moleküls kommt eine unterschiedlich starke Anisotropie der Hyperfeinkopplungen der verschiedenen Protonen oder des Stickstoffes in Frage. Weitere Spekulationen über die Gründe und die Ursachen dieser sehr unterschiedlichen Kernspinrelaxationszeiten innerhalb eines Moleküls werden in der vorliegenden Arbeit nicht weiter vertieft. Die Tatsache, dass die beiden Gruppen von Protonen jedoch deutlich unterschiedliche Kernspinrelaxationen besitzen, muss festgehalten werden, da sie auch die FD-CIDNP-Ergebnisse und deren Interpretationen beeinflusst.

5.3.4 FD-CIDNP-Ergebnisse

Im Gegensatz zu den TR-CIDNP-Spektren des vorangegangenen Abschnittes werden die FD-CIDNP-Spektren immer erst nach einer, verglichen mit der Dauer der Gesamtreaktion, langen Zeit τ aufgenommen. In Abbildung 5.8 ist eine repräsentative Anzahl an CIDNP-Spektren bei unterschiedlichen Polarisationsfeldern B_{pol} im Bereich $B_{pol} = 0 - 7 \text{ T}$ dargestellt. Über den gesamten Feldbereich betrachtet, ändern sich sowohl die absoluten als auch die relativen Vorzeichen der Polarisation und deren Amplituden. Zusätzlich treten in bestimmten Feldbereichen Multiplett-Polarisationen gekoppelter Protonen auf. Sämtliche dargestellten

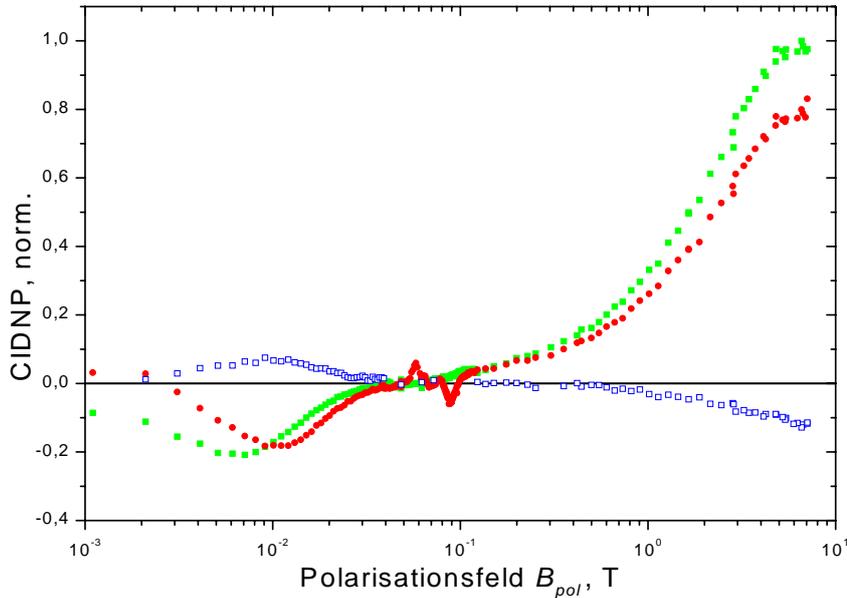


Abbildung 5.7: CIDNP-Feldabhängigkeit der Netto-Polarisation der $H2(\blacksquare)$ -, $H4(\bullet)$ - und $\beta(\square)$ -Protonen

Spektren wurden (mit der Kenntnis der Pulslängenabhängigkeit nicht-thermisch polarisierter Systeme (siehe Abschnitt 2.6)) nach einem 45° -NMR-Nachweispuls aufgezeichnet, um zugleich Netto- und Multiplett-Effekte sichtbar zu machen. In Abbildung 5.7 ist die Netto-Polarisation (Integration jeweils über die gesamte NMR-Linie) für die drei polarisierten β -, $H2$ - und $H4$ -Protonen über den gesamten Polarisationsfeldbereich $0T \leq B_{pol} \leq 7$ T dargestellt. In den nächsten Abschnitten werden die beobachteten Polarisationen für die unterschiedlichen Feldbereiche zunächst qualitativ diskutiert.

Hochfeldbereich, $B_{pol} \geq 0.1$ T

Im Bereich hoher Magnetfelder (verglichen mit den lokalen Wechselwirkungen) erhält man weitgehend das aus den TR-CIDNP-Messungen erwartete Polarisationsmuster. Die $H2$ - und $H4$ -Protonen sind stark absorptiv polarisiert, während die β - und DP -Protonen nur sehr schwach polarisiert sind und kaum nachgewiesen werden können. Dies stimmt mit den TR-CIDNP-Resultaten aus dem vorangegangenen Abschnitt 5.3.3 und denen aus [119] überein. Die schwache DP -Intensität im Spektrum ist einerseits, ähnlich wie bei den β -Protonen, auf eine längere paramagnetische Kernspinrelaxationszeit [118] und andererseits auf die um den Faktor 10, verglichen mit dem Histidin, geringere Konzentration zurückzuführen. Die gewählte Konzentration ist so gering, dass während eines

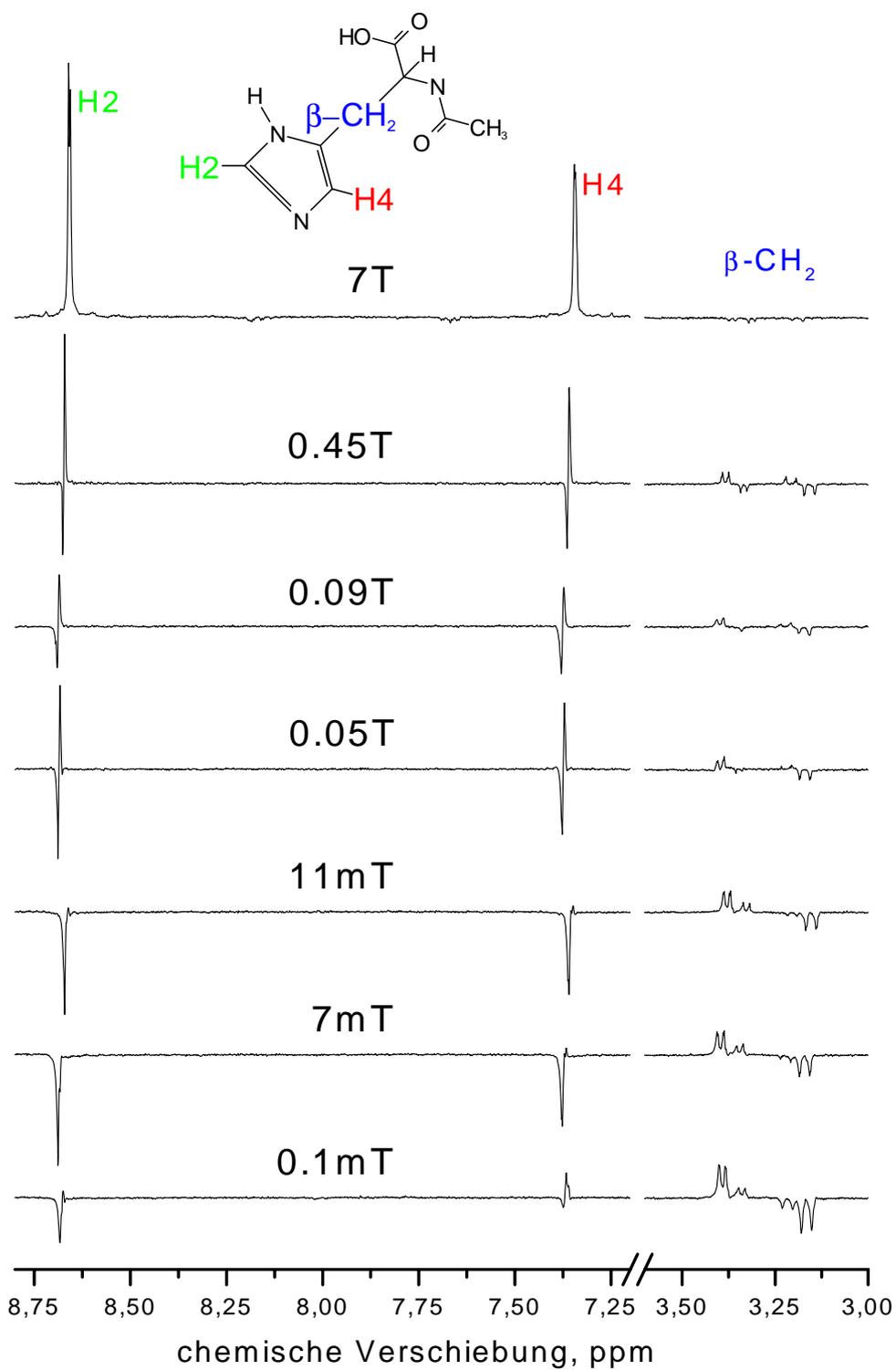


Abbildung 5.8: FD-CIDNP-Spektren bei ausgewählten Polarisationsfeldern B_{pol} , 45°-NMR-Nachweiswinkel.

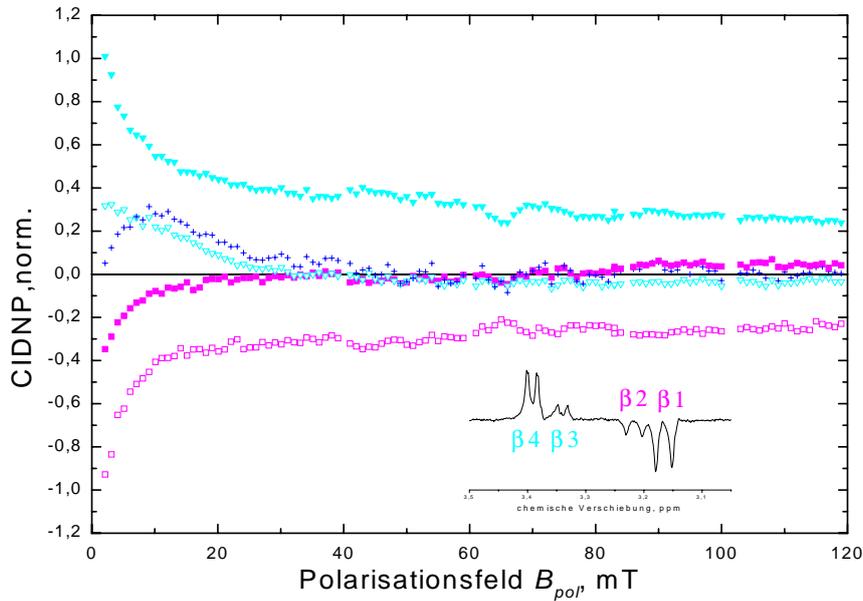


Abbildung 5.9: Intensität der einzelnen β -Protonenlinien, β_1 (\square)-, β_2 (\blacksquare)-, β_3 (∇)-, β_4 (\triangledown)- und Nettoeffekt(+), 45° -NMR-Nachweiswinkel.

Laserpulses alle DP -Moleküle angeregt und damit polarisiert werden können. Es kann somit kein akkumulativer Effekt durch wiederholte Belichtung wie bei der Histidin-Polarisation auftreten. Die beobachteten Vorzeichen der Polarisation lassen sich aufgrund ihrer Übereinstimmung mit den berechneten Vorzeichen der Kaptein-Regeln 2.19 mittels ST_0 -Spin-Sorting-Mechanismus erklären. Zusätzlich zu einer reinen Netto-Polarisation findet man für die β - und die $H2$ - $H4$ -Protonen bei Polarisationsfeldern $0.1T < B_{pol} < 2T$ einen Hochfeld-Multiplett-Effekt mit dem Polarisationsmuster AE/AE (β) bzw. EA/EA ($H2$ - $H4$), wie er im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt und beschrieben wurde. Aufgrund des akkumulativen Effektes von 200 - 400 Lichtpulsen (1 - 2 S Belichtung mit 200 Hz Wiederholrate) und der sehr effektiven paramagnetischen Kernspinrelaxation der $H2$ - und $H4$ -Protonen erhält man für die beiden Protonen sehr stark polarisierte absorptive Linien, deren Maximum bei ca. 7 T liegt, wie an dem angedeuteten Maximum der Feldabhängigkeit in Abbildung 5.7 zu erkennen ist. Die β -Protonen zeigen auch ein Maximum mit emissiver Netto-Polarisation an der gleichen Feldstelle $B_{pol} = 7T$ wie die $H2$ - $H4$ -Protonen, allerdings mit deutlich geringerer Amplitude, wie es nach den TR-CIDNP-Ergebnissen auch zu erwarten ist.

Niederfeldbereich $B_{pol} \leq 0.12 \text{ T}$

In diesem Feldbereich überlagern sich, wie man an den Spektren in Abbildung 5.8 deutlich erkennen kann, Netto- und Multipllett-Effekte. Die rein emissive Netto-Polarisation erreicht bei 7 mT für $H2$ - und bei 11 mT für die $H4$ -Protonen ihr Maximum. Im gleichen Feldbereich, mit einem Maximum bei $B_{pol} = 10 \text{ mT}$, lässt sich auch eine Netto-Polarisation der β -Protonen finden. Verglichen mit dem Unterschied der Netto-Polarisation im Hochfeld fällt der Unterschied im Niederfeldbereich in der Polarisationsamplitude zwischen den $H2$ - $H4$ -Protonen einerseits und den β -Protonen andererseits geringer aus. Im Hochfeld findet man einen Faktor von ca. 20 zwischen der Amplitude der β - und $H2$ - $H4$ -Protonen, während dieser im Niederfeld nur ca. 6 - 8 beträgt. Die Netto-Polarisation fällt für alle Protonen zu kleineren und größeren Polarisationsfeldern B_{pol} hin auf Null ab, bevor sie im Hochfeldbereich mit jeweils verändertem Vorzeichen wieder anwächst. Da die Vorzeichen gegenüber der Hochfeld-Polarisation invertiert sind und der Unterschied in der Polarisationsamplitude zwischen β - und $H2$ - $H4$ -Protonen geringer als im Hochfeld ausfällt, lässt sich im Niederfeld ein reiner ST_0 -Spin-Sorting-Mechanismus zur Erklärung der Polarisationsbildung ausschließen. Außerdem zeigen β - und $H2$ - $H4$ -Protonen unterschiedliche Vorzeichen in der Polarisationsamplitude, so dass es sich auch nicht um den im Abschnitt 2.3.2 dargestellten ST_{\pm} -Level-Crossing-Mechanismus handeln kann, da sonst alle Protonen das gleiche Vorzeichen der Polarisationsamplitude besitzen müssten, welches abhängig vom Vorläuferzustand und dem Vorzeichen von J ist. Daraus kann gefolgert werden, dass die Austauschwechselwirkung J für dieses System keine Rolle spielt und somit $J = 0$ angenommen werden kann, wie es im Übrigen für fast alle frei diffundierenden Systeme der Fall ist (siehe Abschnitt 2.4.2). Dies stellt verglichen mit den kovalent verbundenen Systemen des Abschnitt 4 einen deutlichen Unterschied in der Polarisationsbildung dar, bei denen gerade der ST_{\pm} -Mechanismus zur Polarisationsbildung führt.

Zusätzlich findet man für alle Protonen einen der Netto-Polarisation überlagerten starken Multipllett-Effekt über den gesamten Niederfeldbereich. Für die β -Protonen ist er im Nullfeld am stärksten ausgeprägt und fällt zu höheren Feldern hin ab. In Abbildung 5.9 sind zur Darstellung dieses Sachverhaltes die vier integrierten Intensitäten der β -Linien zusammen mit der Gesamtintensität (Netto-Effekt) dargestellt. Das Polarisationsmuster ändert sich von einem Aa/eE- zu einem Ae/aE-Muster³ (Hochfeld-Multipllett-Effekt) im Polarisationsfeldbereich $30 \text{ mT} < B_{pol} < 80 \text{ mT}$. Dabei entspricht die Polarisationsamplitude mit einem Aa/eE-Muster

³A: stark absorptiv, a: schwach absorptiv. E und e entsprechend.

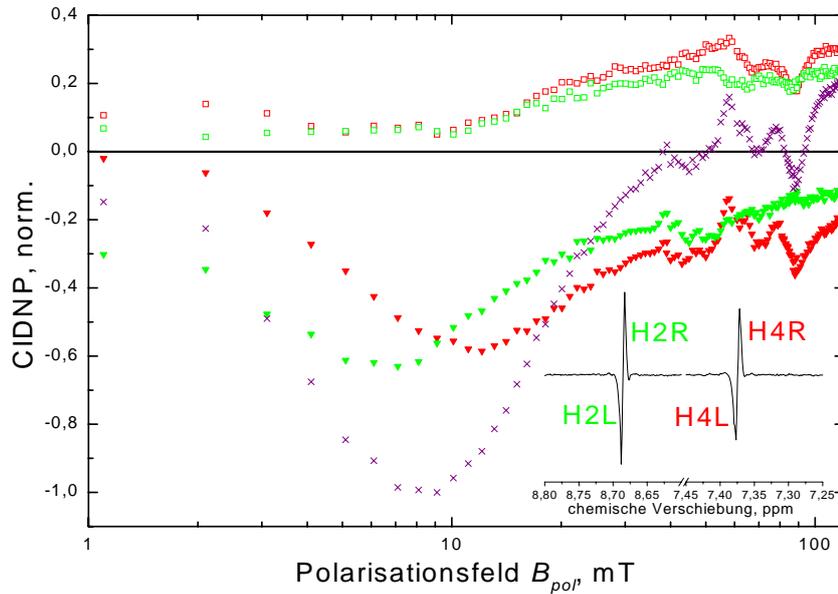


Abbildung 5.10: Intensität der einzelnen H2L(∇)-, H2R(\square)-, H4L(\blacktriangledown)- und H4R(\square)-Protonenlinien und des Gesamt-Nettoeffekts (\times) der beiden Linien, 45° -NMR-Nachweiswinkel.

nahezu exemplarisch einem Nullfeld-Multiplett-Effekt, wie er im Abschnitt 2.3.3 für das Nullfeld vorgestellt wurde. Für die β -Protonen stellt diese Multiplett-Polarisation die betragsmäßig stärkste Polarisation des gesamten Feldbereiches dar. Der gleiche Nullfeld-Multiplett-Effekt tritt auch bei den $H2$ - $H4$ -Protonen (nur mit invertierter Phase) auf, so dass man für diese Protonen ein E_a/eA -Polarisationsmuster findet, welches überlagert durch den Netto-Effekt in ein EA/EA -Muster bei Polarisationsfeldern $B_{pol} > 10$ mT übergeht. Dies hat bis zu einigen hundert mT Bestand, bevor es von der reinen absorptiven Netto-Polarisation im Hochfeld dominiert wird. Die gesamte Feldabhängigkeit für den Polarisationsfeldbereich $0 < B_{pol} < 120$ mT der $H2$ - $H4$ -Protonen ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Im Gegensatz zu den β -Protonen tritt hier der betragsmäßig größte Polarisierungseffekt um $B_{pol} \approx 10$ mT im Bereich des Netto-Effektes auf.

Zusätzlich zu den beschriebenen Polarisierungen treten im Feldbereich $40 < B_{pol} < 120$ mT, welcher den Übergang vom Nieder- zum Hochfeld darstellt und in dem die Netto-Polarisationen verschwinden, Strukturen in der Feldabhängigkeit der $H4$ -Protonen auf. Ähnliche Strukturen, jedoch deutlich geringer ausgeprägt, zeigen auch die $H2$ -Protonen im Feldbereich $30 < B_{pol} < 60$ mT. Die Ursache dieser Resonanzstrukturen ist bislang nicht geklärt, so dass nur Erklärungsansätze vorgestellt werden können.

Die Polarisierungen der einzelnen Feldbereiche werden im übernächsten Abschnitt soweit möglich quantitativ beschrieben. Zunächst erfolgen Betrachtungen zur Bestimmung der Polarisierungen dieser nicht-thermisch polarisierten Systeme mit Hilfe vom NMR-Pulswinkel abhängiger Nutations-Messungen.

5.3.5 Nutations-Messungen

Im Gegensatz zu thermisch polarisierten Systemen, bei denen man mittels eines 90° -NMR-Pulses und den daraus resultierenden Linien bereits Rückschlüsse auf Populationsdifferenzen der beiden an den Übergängen beteiligten Eigenniveaus ziehen kann, ist dies, wie im Abschnitt 2.6 dargestellt wurde, für nicht-thermische Polarisierungen nicht möglich. Hier tragen die Populationsdifferenzen sämtlicher gekoppelter Eigenniveaus zur Linienintensität bei und müssen berücksichtigt werden. Um in diesem Fall trotzdem Populationsdifferenzen angeben zu können, müssen Messungen in Abhängigkeit von der Länge des NMR-Nachweispulses, die im weiteren Verlauf als **Nutations**-Messungen bezeichnet werden, durchgeführt werden. Anschließend erhält man durch Anpassung der Gleichungen 2.39 an die Nutations-Muster die Populationsdifferenzen $P_i - P_j$ aller Eigenniveaus. Diese Analyse erfolgt exemplarisch für die β -Protonen im Nullfeld $B_{pol} \approx 0$ und für die $H2-H4$ -Protonen bei $B_{pol} = 50$ mT, der Feldstelle mit einem symmetrisch ausgeprägten EA/EA-Polarisationsmuster. Prinzipiell müsste diese Analyse für alle Feldstellen erfolgen, um die der jeweiligen Feldstelle B_{pol} entsprechenden Populationen der Eigenniveaus zu ermitteln. Wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt wurde, kann mit Einschränkungen bei Anwendung von NMR-Pulsen mit einem Flipwinkel $\leq 45^\circ$ darauf verzichtet werden, so dass man trotzdem näherungsweise Populationsdifferenzen direkt aus dem durch Einzelpuls-Nachweis resultierenden NMR-Spektrum erhält.

Nutation der β -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT

In Abbildung 5.11 ist die Abhängigkeit der Signal-Intensitäten der vier β -Linien gegen die HF-Pulslänge aufgetragen. Dabei entspricht $t = 12 \mu\text{s}$ einem 90° -Puls. Die durchgezogenen Linien geben die Simulation wieder, die gemäß der Gleichungen 2.39 durchgeführt wurde. Daraus lassen sich die in Abbildung 5.12 dargestellten Populationen $P_1 - P_4$ berechnen. Da nur relative Größen für die Populationen angegeben werden, ist die höchste Population hier und im Folgenden auf 1 normiert. P_3 stellt für dieses System den Kernspin-Singulett-Zustand dar, der gemäß der Nullfeld-Multiplett-Darstellung in Abschnitt 2.3.3 deutlich geringer als die

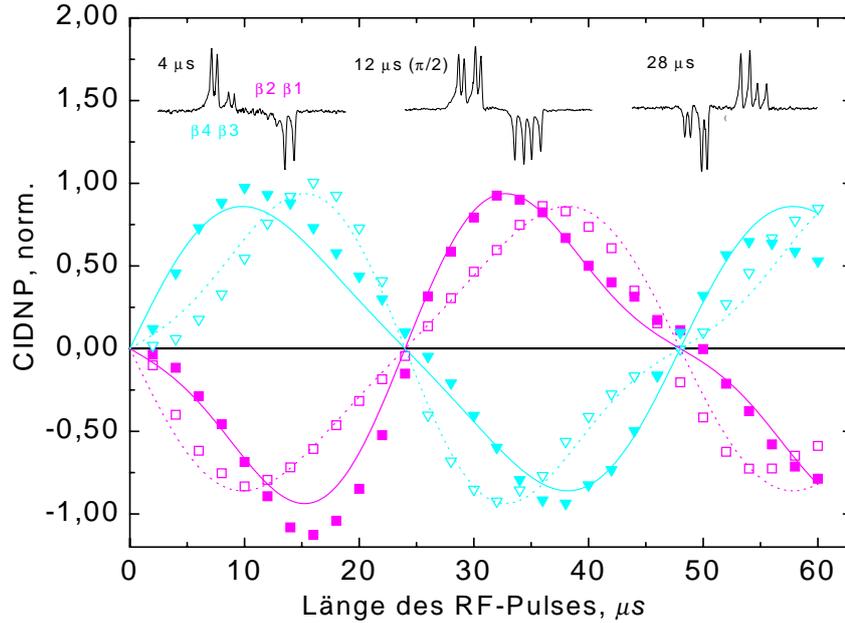


Abbildung 5.11: Nutations-Messung der einzelnen β -Protonenlinien, β_1 (\square)-, β_2 (\blacksquare)-, β_3 (∇)- und β_4 (\blacktriangledown)-Protonen zur Bestimmung der Populationen der Energieniveaus.

drei Triplett-Zustände bevölkert ist. Wie der Nutations-Messung in Abbildung 5.11 entnommen werden kann, lassen sich für kleine Flipwinkel die Populationsdifferenzen der Niveaus recht gut direkt bestimmen. In diesem Fall können die \sin^2 -Terme in Gleichung 2.39 vernachlässigt werden, während man die \cos^2 -Terme gleich 1 setzen kann. Somit wird:

$$\begin{aligned}
 L_{12} &\approx (P_2 - P_1) = \beta_2 \\
 L_{13} &\approx (P_3 - P_1) = \beta_4 \\
 L_{24} &\approx (P_4 - P_2) = \beta_3 \\
 L_{34} &\approx (P_4 - P_3) = \beta_1
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Für einen 45° -Puls ist diese Näherung noch einigermaßen erfüllt, während man bei einem 90° -Puls alle vier β -Linien mit gleicher Amplitude vorfindet (siehe Abbildung 5.11 bei $t = 12\mu\text{s}$), was völlig andere und in diesem Fall falsche Populationsverhältnisse der Niveaus ergeben würde. Aus diesem Grund ist der bei den FD-Messungen angewendete NMR-Nachweis mittels 45° -Pulsen ein guter Kompromiss zwischen der direkten, aus der Intensität der NMR-Linien abzulesenden Bestimmung der Populationen der einzelnen Niveaus und dem Signal-Rausch-Verhältnis der NMR-Spektren.

Näherungsweise lassen sich damit direkt aus einem 45° -Puls-Experiment die

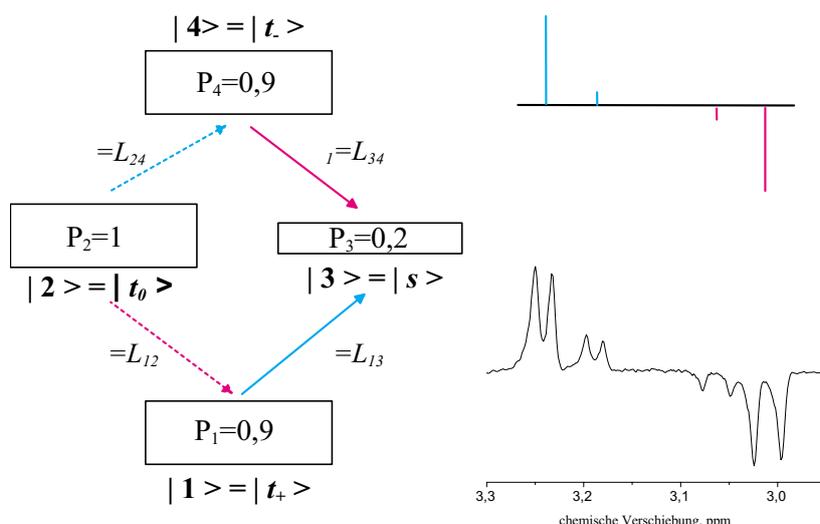


Abbildung 5.12: Darstellung der Populationen der Energieniveaus und daraus resultierendes NMR-Spektrum der β -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT

Populationen der $H2$ - $H4$ -Protonen ermitteln. Die Ungenauigkeit beträgt dabei gegenüber der Bestimmung der Populationen aus der Nutations-Messung ca. 10–20%. In [Abbildung 5.13](#) sind die auf diese Weise aus den Spektren ermittelten Populationen dargestellt. Da die skalare Kopplung der $H2$ - $H4$ -Protonen ein der skalaren Kopplung der β -Protonen entgegengesetztes Vorzeichen besitzt, ist in diesem Fall der Zustand $|2\rangle$ das Singulett-Niveau, welches wie im Fall der β -Protonen schwächer als die drei Triplett-Niveaus bevölkert ist. Sowohl die für die β - als auch für die $H2$ - $H4$ -Protonen bestimmten Populationsdifferenzen stimmen mit denen aus [Gleichung B.13](#) bis [B.16](#) vorhergesagten Populationsdifferenzen qualitativ überein.

Nutation der $H2 - H4$ -Protonen bei $B_{pol} = 50$ mT

Wie man aus der CIDNP-Feldabhängigkeit in [Abbildung 5.10](#) erkennen kann, findet man für dieses Polarisationsfeld eine symmetrische Polarisierung mit dem Muster EA/EA vor, wie es einem Hochfeld-Multiplett-Effekt entspricht. Diese Symmetrie muss, wenn es sich tatsächlich um eine Hochfeld-Multiplett-Polarisierung mit symmetrischer Population der Niveaus handelt, unabhängig vom NMR-Nachweiswinkel Bestand haben. In [Abbildung 5.14](#) ist das vom Nachweiswinkel abhängige Nutationsmuster dargestellt. In diesem Fall vereinfacht sich die Simulation deutlich, da aufgrund der identischen Flipwinkel-Abhängigkeiten der jeweiligen Linienpaare $L_{12} = L_{13}$ und $L_{24} = L_{34}$ gilt. Daraus resultiert direkt eine Gleich-

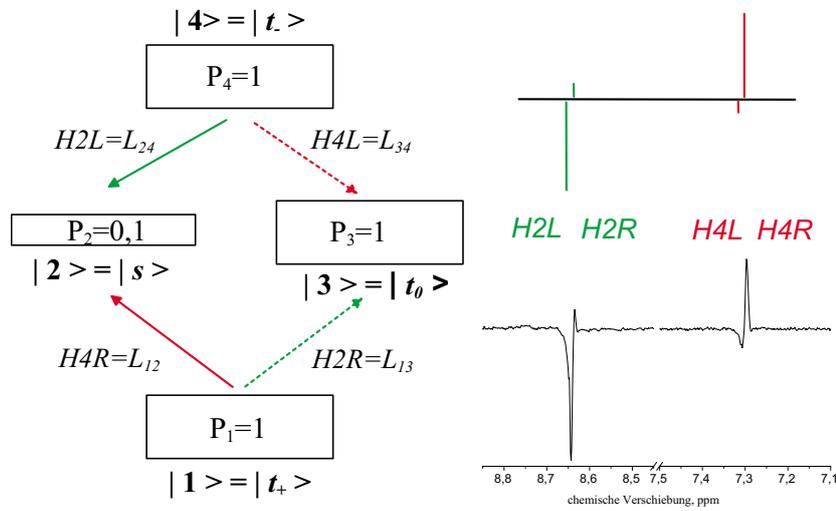


Abbildung 5.13: Darstellung der Populationen der Energieniveaus und daraus resultierendes NMR-Spektrum der $H2$ - $H4$ -Protonen bei $B_{pol} = 0$ mT.

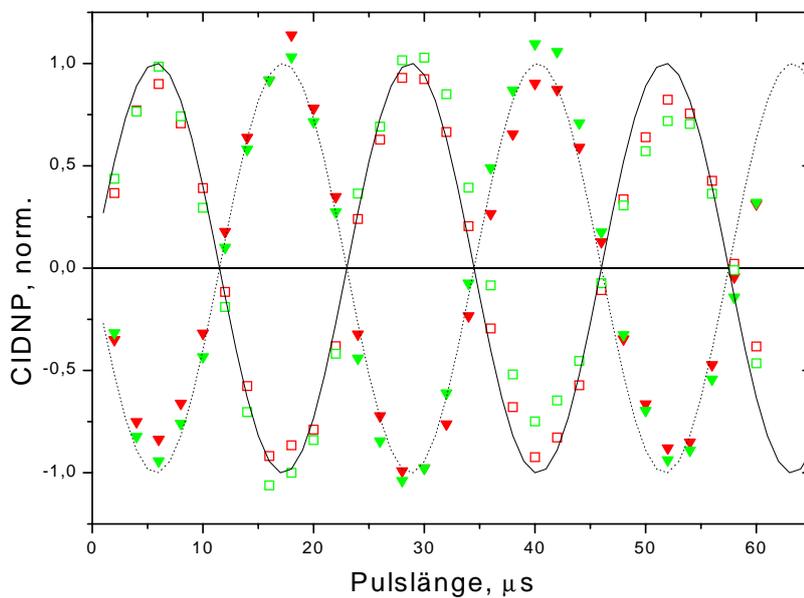


Abbildung 5.14: Nutations-Messung der einzelnen $H2L$ (\blacktriangledown)-, $H2R$ (\square)-, $H4L$ (\blacktriangledown)- und $H4R$ (\square)-Protonen zur Bestimmung der Populationen der Energieniveaus bei $B_{pol} = 50$ mT.

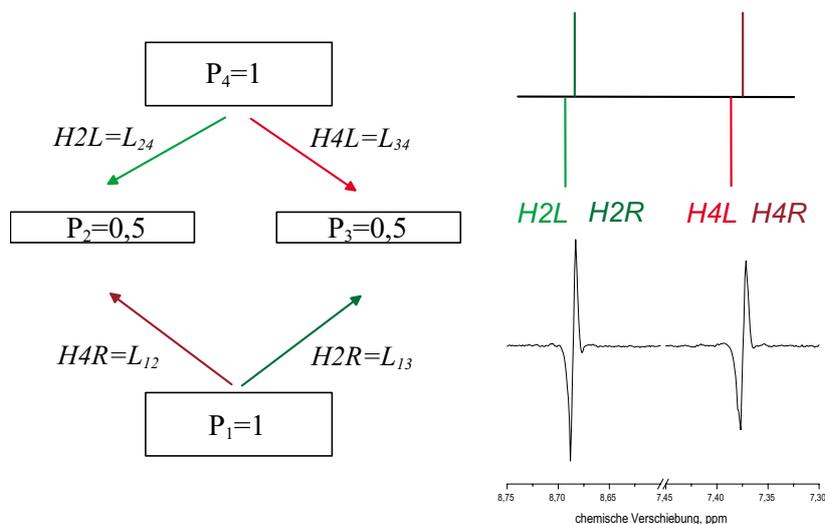


Abbildung 5.15: Darstellung der Populationen der Energieniveaus und daraus resultierendes NMR-Spektrum der $H2$ - $H4$ -Protonen bei $B_{pol} = 50$ mT.

besetzung von $P_1 = P_4$ und von $P_2 = P_3$. In [Abbildung 5.15](#) ist die Population der Niveaus schematisch dargestellt. An diesen lässt sich gut der Stellenwert einer hohen spektralen Auflösung im NMR-Spektrum erkennen. Aufgrund der geringen skalaren Kopplung der $H2$ - $H4$ -Protonen mit $j_{H2,H4} = 1.35$ Hz ist der zu detektierende Polarisierungseffekt abhängig von der spektralen Auflösung, da sich bei zunehmender Verbreiterung die emissiven und absorptiven Anteile der Linie gegenseitig überlagern und somit aufheben. Es ist zu vermuten, dass mit der aktuellen spektralen Auflösung nicht die vollen Amplituden der Multiplett-Polarisation zu beobachten sind.

5.3.6 Quantitative Analyse der Feldabhängigkeiten

Bei der Analyse der Feldabhängigkeiten wird zunächst wieder in Hoch- und Niederfeldbereich unterschieden. Da, wie bereits aus den unterschiedlichen Vorzeichen der Polarisierung im Niederfeld geschlossen werden konnte, $J \approx 0$ angenommen werden muss, lässt sich auch der Feldbereich $B_{pol} > 0.1$ T mittels ST_0 -Mechanismus erklären. Im Niederfeldbereich kann, ebenso aus $J = 0$ resultierend, der in [Abschnitt 2.3.2](#) vorgestellte ST_{\pm} -Mechanismus ausgeschlossen werden. In diesem Fall muss die Polarisierung durch die Größe der Hyperfeinkopplungen und den daraus resultierenden Level-Crossings erklärt werden. Hierbei handelt es sich dann aber auch um Spin-Flip-Flop- und nicht um Spin-Sorting-Prozesse.

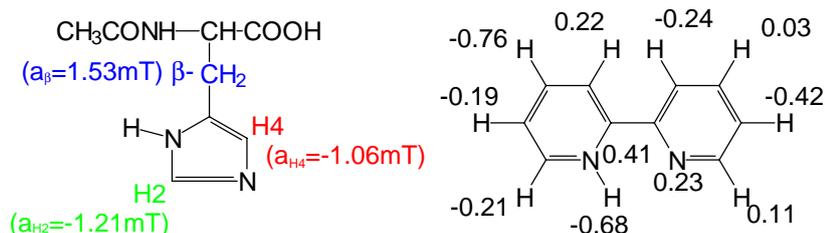


Abbildung 5.16: Strukturformeln von Histidin and Dipyridyl mit isotropen Hyperfeinkopplungen, berechnet von N.P. Gritsan mit GAUSSIAN -94.

Hochfeldanalyse

Netto-Effekt In Abbildung 5.17 ist die Netto-Polarisation der $H2$ - $H4$ -Protonen einerseits und die der β -Protonen andererseits aufgetragen. Für die $H2$ - $H4$ -Protonen ist die Summe der Polarisation beider Linien aufgetragen, was später noch näher erklärt wird. Im Hochfeldbereich macht diese Summierung jedoch keinen qualitativen Unterschied, da beide Feldabhängigkeiten im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine numerische Simulation, die gemäß dem ST_0 -Diffusionsmodell (nach Adrian, vorgestellt in Abschnitt 2.5) berechnet wurde. Dabei wurden sämtliche Hyperfeinkopplungen von Histidin [124] und Dipyridyl⁴ berücksichtigt. Berücksichtigt man nur die Hyperfeinkopplungen des Histidin und verzichtet auf die des DP , so erhält man die gestrichelte Linie, die der gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeit nicht genau entspricht. Um eine gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten zu erhalten, müssen also alle Hyperfeinkopplungen berücksichtigt werden. In Abbildung 5.16 sind die Hyperfeinkopplungen der beiden Moleküle dargestellt. Die g -Faktoren betragen: $g_{His} = 2.00226$ [124] und $g_{DP} = 2.003$ [125]. Die simulierte Feldabhängigkeit gibt nicht nur die Position des Maximums, sondern auch den Verlauf der gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeit sehr gut wieder. Die geringere Amplitude der Polarisation der β -Protonen verglichen mit der der $H2$ - $H4$ -Protonen lässt sich wiederum durch die unterschiedlichen paramagnetischen Relaxationszeiten erklären (siehe Abschnitt 5.3.3 und [119]). Das hohe Feld, bei dem das Maximum der Feldabhängigkeit auftritt, lässt sich nicht mit der idealisierten Matching-Bedingung 2.20 ($B_{max} = \frac{a}{2\Delta g}$) für einen einzelnen Kernspin erklären. Es muss zur Erklärung vielmehr eine effekti-

⁴Für das neutrale Dipyridyl-Radikal DPH^\bullet sind keine Hyperfeinkopplungen bekannt. Die benutzten Werte wurden mit dem Programm GAUSSIAN-94 freundlicherweise von N.P. Gritsan (Novosibirsk) berechnet.

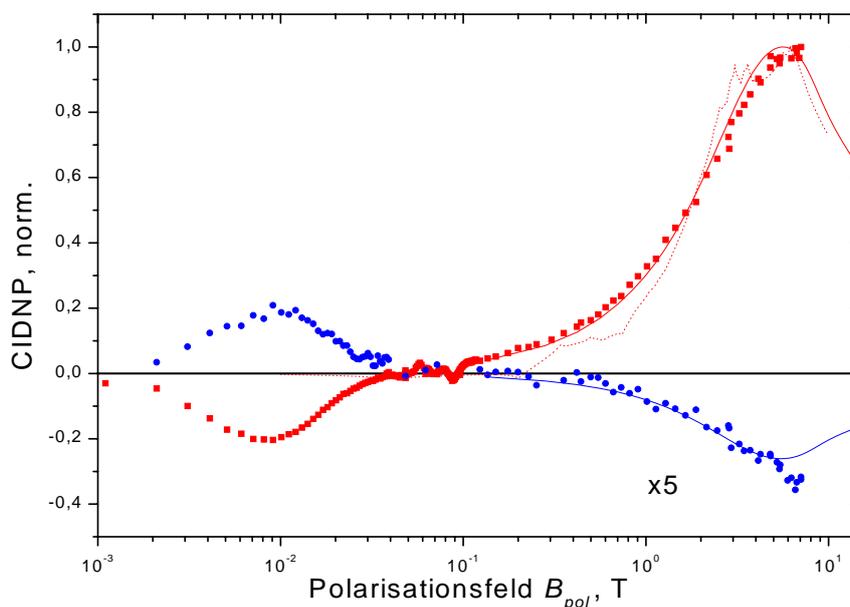


Abbildung 5.17: Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit der Summe der *H2-H4*- und der β -Protonen über den gesamten Feldbereich. Durchgezogene Linie: Simulation, alle Hyperfeinkopplungen von Histidin und Dipyridyl berücksichtigt, gepunktet: Simulation, nur die Hyperfeinkopplungen des Histidin berücksichtigt. 45° -NMR-Nachweiswinkel.

ve Hyperfeinkopplungskonstante⁵ A_{eff} benutzt werden, deren Wert sich mit der Matching-Bedingung aus der Position des Maximums berechnen lässt. Mit den Werten $\Delta g = 0.00074$ und $B_{max} = 7$ T erhält man: $A_{eff} \approx 10$ mT. Die Bedeutung dieses Wertes und die Einschränkung, die diese auf eine einzige effektive Hyperfeinkopplung in der Beschreibung verursacht, wird bei der Diskussion der Niederfeld-Ergebnisse nochmals aufgegriffen.

Multipllett-Effekt Zusätzlich zur reinen Netto-Polarisation zeigen alle polarisierten Protonen im Feldbereich $B_{pol} \leq 1$ T einen Multipllett-Effekt, der erst bei höheren Feldern von der reinen Netto-Polarisation überlagert wird. Dieser Effekt beginnt bei beiden Gruppen von Protonen bereits im Niederfeldbereich und hält an, solange die Bedingung $\Delta g B_{pol} \ll a$ gilt (siehe Abschnitt 2.3.1). Nur in diesem Fall wird der Unterschied in den Mischungsfrequenzen ω_{ISC} durch die Summe und Differenz zweier Hyperfeinkopplungen und nicht durch Δg dominiert (Gleichung 2.17). In den Spektren in Abbildung 5.8 lässt sich der Multipllett-Effekt bei $B_{pol} = 0.45$ T gut erkennen. Auch hier, genau wie für die Netto-

⁵Übliche Methode, um die Vielzahl der vorhandenen Kopplungen mit einer einzigen beschreiben zu können.

Polarisation, handelt es sich um einen Spin-Sorting-Mechanismus, so dass die Multiplett-Polarisation für die $H2-H4$ -Protonen sehr viel stärker ausgeprägt ist als für die β -Protonen. Die zusätzliche Überlagerung mit der Nullfeld-Multiplett-Polarisation, die für die Unterschiede im Multiplett-Effekt der beiden Protonengruppen sorgt, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Niederfeldanalyse

Betrachtet man zunächst die β -Protonen, so zeigen diese den mit Abstand stärksten Polarisierungseffekt im Nullfeld. Wie im vorangegangenen Abschnitt durch Auswertung der Nutationsmuster gezeigt wurde, entspricht die Polarisierung dem in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Nullfeld-Multiplett-Effekt. Auch die $H2-H4$ -Protonen zeigen im Nullfeld diesen Effekt. Der Übergang auf den Hochfeld-Multiplett-Effekt vollzieht sich für die β -Protonen im Vergleich zu den $H2-H4$ -Protonen bei höheren Polarisierungsfeldern und die Amplitude des Hochfeld-Multipletts ist verglichen mit der im Nullfeld erzielten eher klein. Da es sich bei der Nullfeld-Polarisation nicht um einen Spin-Sorting-Mechanismus handelt, sondern um die Aufteilung in zwei Kernspin-Untergruppen, von denen nur eine bevölkert wird, kann in diesem Fall die lange paramagnetische Kernspinrelaxationszeit nicht die Polarisierung aufheben, wie es im Hochfeld der Fall ist. Die β -Protonen zeigen in kleinen Feldern eine Polarisierung, deren Amplitude vergleichbar mit der der $H2-H4$ -Protonen ist. Die Abnahme der Nullfeld-Polarisation mit steigendem äußeren Feld B_{pol} und der Übergang in eine Hochfeld-Multiplett-Polarisation muss mit einem Wechsel der internen, auf die durch das äußere Magnetfeld gegebenen, Quantisierungsachse einhergehen. Der Unterschied im Übergang zwischen Nullfeld- und Hochfeld-Multiplett-Polarisation zwischen $H2-H4$ - und β -Protonen lässt sich mit den unterschiedlichen Polarisierungsmechanismen und der unterschiedlichen Effizienz für die β -Protonen einerseits und die $H2-H4$ -Protonen andererseits erklären. Die Hochfeld-Multiplett-Polarisation ist für die $H2-H4$ -Protonen sehr viel effektiver als für die β -Protonen, wie bereits dargestellt wurde. Kommt es zu einer Überlagerung beider Mechanismen, so überlagern sich im Fall der $H2-H4$ -Protonen zwei Polarisierungseffekte vergleichbarer Amplitude, während im Fall der β -Protonen die stark ausgeprägte Nullfeld-Polarisation von einer nur schwach ausgeprägten Hochfeld-Polarisation überlagert wird und somit der Nullfeld-Polarisationseffekt in einem größeren Feldbereich bestehen bleiben kann. Das Magnetfeld $B_{\frac{1}{2}}$, welches den Übergang von einer inneren (Hyperfeinfelder A_{eff}) auf eine äußere Quantisierungsachse beschreibt, wird durch die folgende

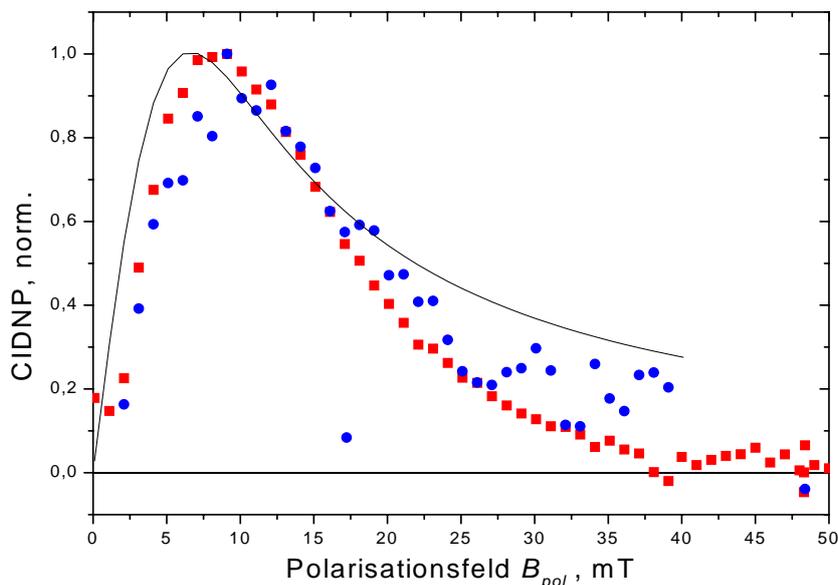


Abbildung 5.18: Betrag der Netto-CIDNP-Polarisation der Summe der *H2-H4*- und der β -Protonen des Histidin im Niederfeldbereich. Durchgezogene Linie: Simulation.

Gleichung gegeben [126]:

$$B_{\frac{1}{2}} = 2 \frac{(B_1^{hfc})^2 + (B_2^{hfc})^2}{(B_1^{hfc}) + (B_2^{hfc})} \quad (5.4)$$

mit

$$B_k^{hfc} = \sqrt{\sum_{i=1}^N A_{ik}^2 I(I+1)} \quad (5.5)$$

Man erhält mit den in Abbildung 5.16 dargestellten Hyperfeinkopplungen den Wert $B_{\frac{1}{2}} = 4.55$ mT. Wie man an der Feldabhängigkeit in Abbildung 5.10 erkennt, geht der Nullfeld-Multiplett-Effekt in den Hochfeld-Multiplett-Effekt im Feldbereich $5 < B_{pol} < 10$ mT über. Die Größenordnung der effektiven Hyperfeinkopplung A_{eff} stimmt mit diesen Werten überein.

Den Multiplett-Effekten ist zusätzlich eine Netto-Polarisation überlagert, wie in den Abbildungen 5.9 und 5.10 zu erkennen ist. Das Maximum des Netto-Effektes liegt für die β -Protonen bei $B_{pol} \approx 10$ mT, während es für die *H2*-Protonen bei $B_{pol} \approx 7$ mT und für die *H4*-Protonen bei $B_{pol} \approx 11$ mT liegt. Der Unterschied in der Lage des Maximums lässt sich durch die Überlagerung der Netto-Polarisation mit der Nullfeld-Polarisation erklären. Für die *H4*-Protonen erhält man für die Netto-Polarisation eine emissive und für die Nullfeld-Polarisation eine absorptive Polarisation, während für die *H2*-Protonen beide Po-

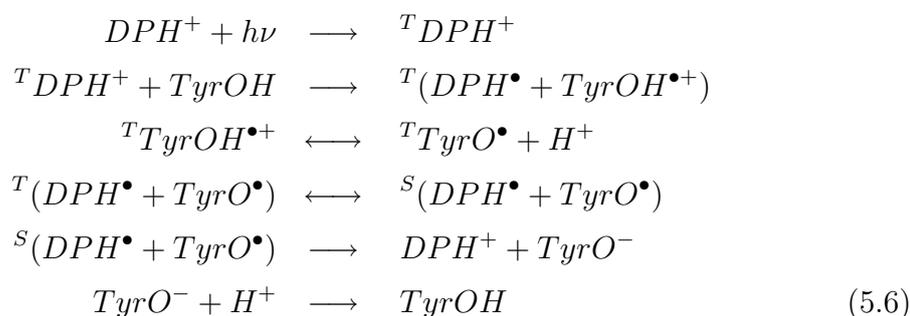
larisationen emissiv sind. Deshalb verschiebt sich das Maximum für die $H4$ -Protonen zu höheren und für die $H2$ -Protonen zu kleineren Feldern. Um den reinen Netto-Effekt der gekoppelten $H2$ - $H4$ -Protonen zu erhalten, wurden die beiden Feldabhängigkeiten aufsummiert. Da beide Protonen annähernd die gleiche Hyperfeinkopplung besitzen, ist das Maximum der Niederfeldpolarisation auch an der gleichen Feldstelle B_{pol} zu erwarten, wodurch eine Summation gerechtfertigt erscheint. Das Maximum der Summe beider Netto-Polarisationen liegt dann an der Feldstelle $B_{pol} \approx 90$ mT und für die β -Protonen bei $B_{pol} = 11$ mT. Da die Hyperfeinkopplung der β - etwas größer als die der $H2$ - $H4$ -Protonen ist, ergibt sich die erwartete leichte Verschiebung des Maximums zu höheren Magnetfeldern. In Abbildung 5.18 sind die Beträge der beiden Netto-Polarisationen dargestellt. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 5.18 stellt eine 1-Kernspin-Niederfeld-Simulation mit der effektiven Hyperfeinkopplung $A_{eff} = 10$ mT dar (siehe Abschnitt 2.5).

Die auf diese Art berechneten Feldabhängigkeiten geben die gemessenen Verläufe nicht sehr genau wieder. Aufgrund der im Abschnitt 2.5 dargestellten Schwierigkeiten bei der Berechnung stellen sie bislang die einzige Möglichkeit zur Berechnung dar. Aufgrund der nunmehr sehr viel exakteren Bestimmung der CIDNP-Niederfeld-Effekte muss die theoretische Beschreibung bzw. numerische Berechnung entsprechend erweitert werden und stellt eine wichtige Aufgabe für die Zukunft dar. Um die bei der Polarisation von Histidin gefundenen Zusammenhänge zu verifizieren und die Unterschiede der Polarisation der einzelnen Aminosäuren herauszuarbeiten, wurden feldabhängige CIDNP-Messungen auch an Tyrosin und Tryptophan durchgeführt, deren Ergebnisse in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden.

5.4 Tyrosin

5.4.1 Das System - Reaktionsschema

Auch für die Kombination Tyrosin-Dipyridyl wurden FD-CIDNP-Signale gefunden. Wie aus den TR-CIDNP-Messungen und Laser-Flash-Photolysis-Messungen ermittelt werden konnte, findet im basischen pH-Bereich ($pH > 10.5$) ein Elektronen-, im neutralen Bereich ($6 < pH < 9$) ein Wasserstoff- und im sauren Bereich ($pH < 5$) wiederum ein Elektronentransfer statt [120]. Nur für den sauren pH-Bereich konnten ausreichend hohe FD-CIDNP-Polarisationen gefunden werden. Während sich die geringen Polarisationen für den basischen Bereich wiederum mit dem Auftreten des degenerate-exchange-Prozesses erklären lassen, ist noch unklar, weshalb die Polarisation für den neutralen pH-Bereich so gering ausfällt. Für den mittels FD-CIDNP untersuchten sauren Bereich, die Proben besaßen einen Wert $pH = 3.5$, konnte das folgende Reaktionsschema etabliert werden. Bei diesem System handelt es sich nach der Lichtanregung des positiven DPH^+ bei Werten $pH < 5$ um einen Elektronentransfer vom protonierten Tyrosin zum DPH^+ mit anschließender Deprotonierung des Tyrosins [120].



Die Konzentration von Tyrosin betrug 50 mM und die von Dipyridyl 2 mM. Die Konzentrationen waren somit mit denen aus den Histidin-Messungen vergleichbar. Aufgrund der höheren optischen Dichte des DPH^+ im Gegensatz zum DP in den Histidin-Messungen wäre eigentlich eine geringere Konzentration des Dipyridyl notwendig gewesen. Es hatte sich jedoch bei geringerer Konzentration des Dipyridyl ein zu schneller Signalzerfall während einer Messreihe gezeigt, der eine Auswertung einer ganzen FD-CIDNP-Messreihe extrem erschwert hätte. Aus diesem Grund wurde die Konzentration des Dipyridyl und damit die optische Dichte der Probe mit $OD = 2$ höher als sonst üblich ($OD \approx 1$) eingestellt. Die gewählte Konzentration stellte sich aber bei Testmessungen als bester Kompromiss zwischen Signalamplitude pro Spektrum und Signalzerfall während einer Messreihe heraus. Der verbliebene unvermeidbare Signalzerfall während einer

Messreihe wurde entsprechend den Histidin-Messungen mit einer Zerfallsfunktion korrigiert.

Die Probenpräparation entsprach der der Histidin-Proben. Es wurden zur Überprüfung der Allgemeingültigkeit der Nullfeld-Polarisation Nutations-Messungen bei $B_{pol} = 0$ mT an diesem System durchgeführt. Sämtliche FD-CIDNP-Spektren wurden wiederum nach einer Anregung mit einem 45° -NMR-Nachweisimpuls aufgezeichnet. Die Strukturformel des Tyrosin und die Zuordnung der NMR-Linien zu den einzelnen Kernpositionen kann den FD-CIDNP-Spektren in Abbildung 5.19 entnommen werden.

5.4.2 FD-CIDNP-Ergebnisse

Netto-Polarisation

Genau wie beim Histidin finden sich auch beim Tyrosin Netto- und Multiplett-Polarisationen mit unterschiedlichen Amplituden im gesamten Magnetfeldbereich. Die Vorzeichen und relativen Amplituden der Polarisation im Hochfeld $B_{pol} > 0.1$ T entsprechen denen aus den TR-CIDNP-Messungen [120]. Die DP - und die $H2,6$ -Protonen ($a_{H2,6} > 0$) des Tyrosin sind in Absorption und die $H3,5$ -Protonen ($a_{H3,5} < 0$) in Emission polarisiert. Die β -Protonen ($a_\beta > 0$) lassen sich aufgrund der kleinen Polarisation kaum qualitativ auswerten, sind bei näherer Betrachtung aber absorptiv polarisiert. Damit sind sämtliche Polarisationen im Vergleich zu Histidin mit gleichen Vorzeichen der Hyperfeinkopplung mit invertierter Phase polarisiert. Genau wie beim Histidin spielt die Austauschwechselwirkung J keine Rolle, da im Niederfeld verschiedene Vorzeichen der Polarisation gefunden wurden. Aus diesem Grund lassen sich sämtliche Polarisationseffekte im Hochfeld mit dem ST_0 -Spin-Sorting-Mechanismus erklären. Die geringe Polarisation der β -Protonen lässt sich wiederum mit den vergleichsweise langen paramagnetischen Kernspinrelaxationszeiten erklären. Die beobachteten Vorzeichen der Polarisation lassen sich dann in Übereinstimmung mit den Kaptein-Regeln erklären und das invertierte Vorzeichen der Polarisation (verglichen mit dem Histidin) liegt an dem gegenüber dem DP ($g_{DP} = 2.003$) größeren g-Faktor des Tyrosin, der für Histidin ($g_{His} = 2.00226$) kleiner als beim DP war. Der g-Faktor für das neutrale $TyrO^\bullet$ ist in der Literatur nicht genau bekannt, liegt aber für vergleichbare Radikale bei $2.0041 < g_{Tyr} < 2.0043$ [127, 125, 128]. Das Vorzeichen der Polarisation ist in Übereinstimmung mit dem aus den Kaptein-Regeln berechneten und zumindest eine Bestätigung dafür, dass der g-Faktor von Tyrosin größer als der des Dipyridyl sein muss. Das Maximum der Polarisation findet man jedoch verglichen

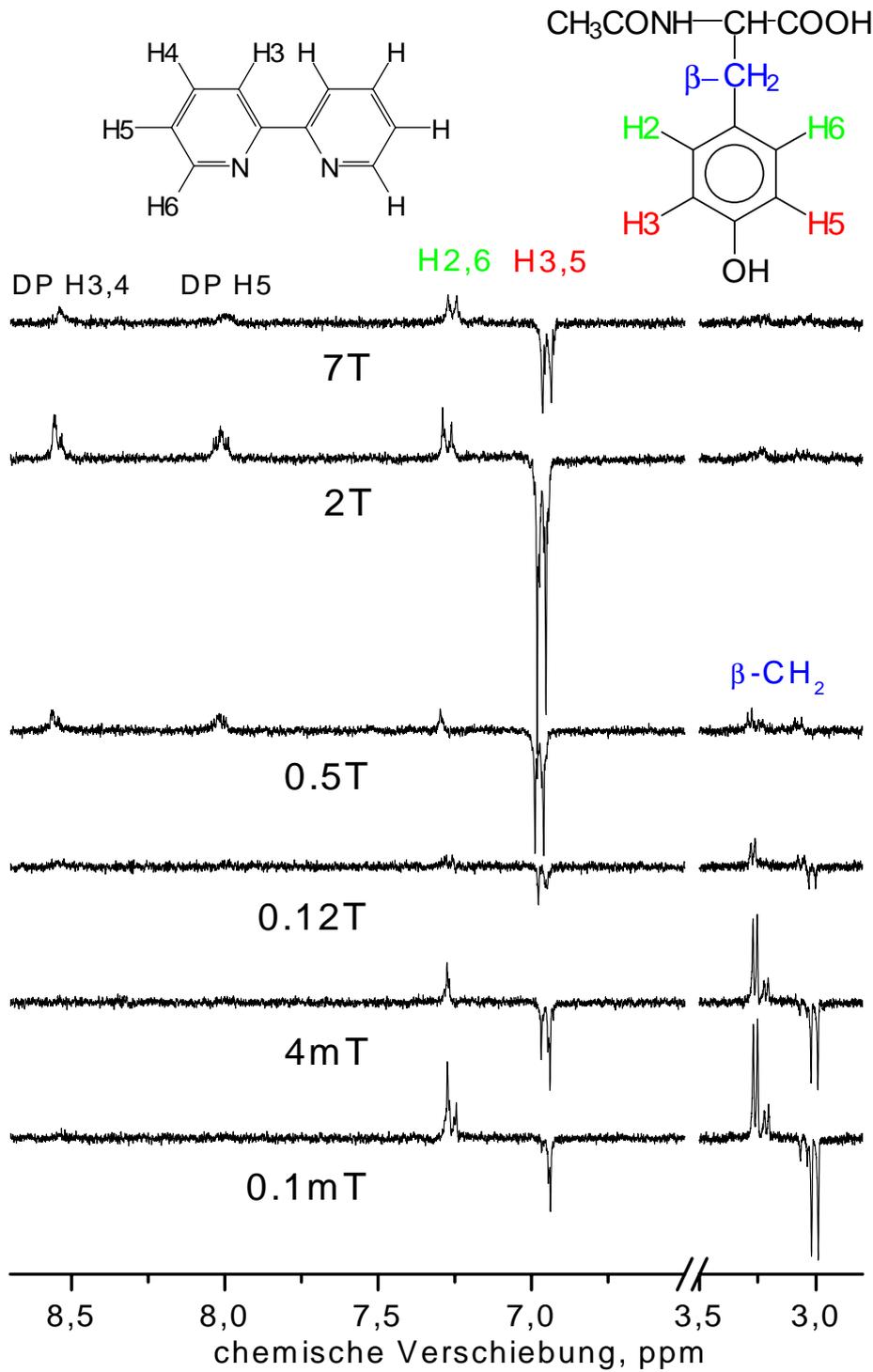


Abbildung 5.19: CIDNP-Spektren von Tyrosin-Dipyridyl bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol} , 45° -NMR-Nachweiswinkel.

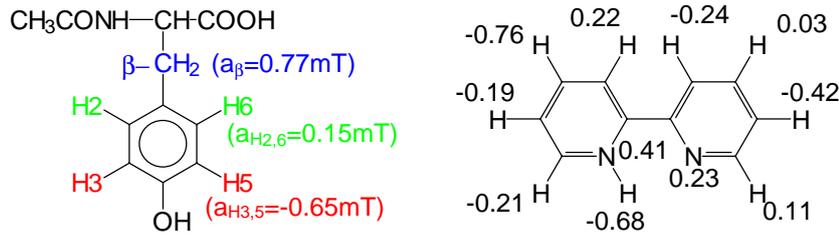


Abbildung 5.20: Strukturformeln von Tyrosin und Dipyriddy mit Hyperfeinkopplungskonstanten.

mit der Histidin-Messung bei einem deutlich kleineren Polarisationsfeld $B_{pol} \approx 2$ T, wie den Spektren in [Abbildung 5.19](#) zu entnehmen ist. In [Abbildung 5.21](#) sind die integrierten Intensitäten der $H2, 6$ - und der $H3, 5$ -Protonen-Linien über das gesamte Polarisationsfeld aufgetragen. Die durchgezogenen Linien geben die mittels „Adrian“-Modell durchgeführte Simulation wieder (siehe [Abschnitt 2.5](#)). Sie wurde auf die gleiche Art wie beim Histidin ermittelt. Der Verlauf der CIDNP-Feldabhängigkeit wird zwar gut wiedergegeben, das Maximum der Simulation ist jedoch leicht gegenüber dem gemessenen Polarisationsmaximum zu höheren Magnetfeldern hin verschoben. Das Verhältnis der Amplituden der Feldabhängigkeiten dagegen wurde nicht für die beiden Protonen einzeln, sondern auf das Maximum der $H3, 5$ -Protonen normiert, so dass die Simulation auch die relativen Amplituden der gemessenen Feldabhängigkeiten sehr gut wiedergibt. Die leichte Verschiebung der Feldabhängigkeit ist im Rahmen der vorhandenen Kenntnisse der zur Berechnung benötigten Parameter zu betrachten. So sind sowohl die Hyperfeinkopplungen von DPH^\bullet als auch der g -Faktor von Tyrosin nicht genau bekannt. Variiert man diese Werte in einem sinnvollen Rahmen, so lässt sich zeigen, dass das Maximum der Simulation sich mit der Messung in Einklang bringen lässt [[110](#)]. Man findet, dass g_{Tyr} eher etwas größer als angegeben sein muss. Durch Messungen mit deuteriertem Dipyriddy (anstelle des protonierten Dipyriddy, wobei die Deuterium-Kernspins andere Hyperfeinkopplungen besitzen) kann der Einfluss der g -Faktoren und der Hyperfeinkopplungen auf die Position des Maximums der CIDNP-Feldabhängigkeit genauer untersucht werden. Entsprechende Messungen befinden sich in der Vorbereitung.

Aus den Maxima der Feldabhängigkeiten lässt sich wiederum eine effektive Hyperfeinkopplung berechnen, die mit den hier vorliegenden Werten ($\Delta g \approx 0.0012$, $B_{max} \approx 2$ T) $A_{eff} \approx 5$ mT beträgt. Sie ist damit halb so groß wie bei Histidin, was in Übereinstimmung mit den kleineren Hyperfeinkopplungen des Tyrosin verglichen mit dem Histidin steht. Konsistent mit dieser Betrachtung findet man

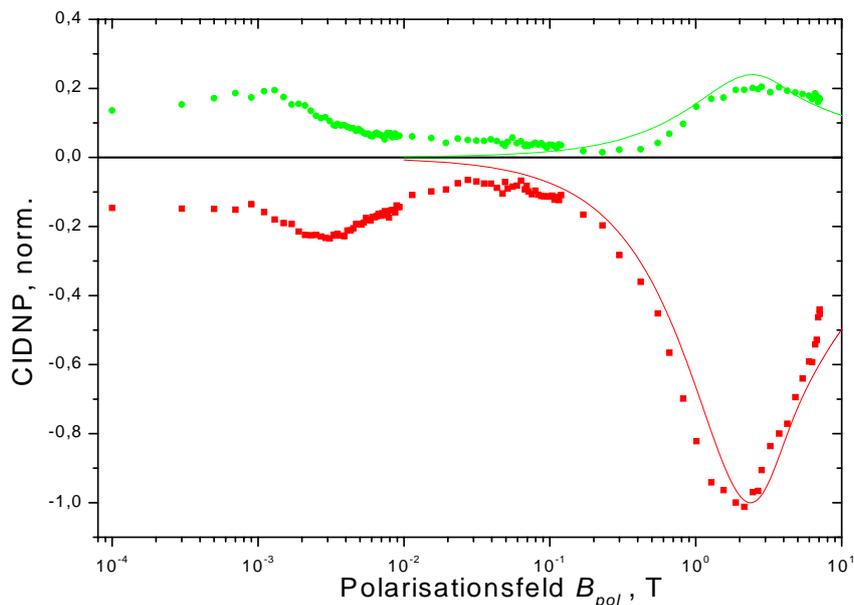


Abbildung 5.21: Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit der $H_{2,6}$ (●) und $H_{3,5}$ (■)-Protonen des Tyrosin über den gesamten Magnetfeldbereich $0 < B_{pol} < 7$ T mit Simulation für den Hochfeldbereich.

die Niederfeldmaxima der $H_{2,6}$ - und der $H_{3,5}$ -Protonen bei kleineren Magnetfeldern B_{pol} als im Fall des Histidin. Das Maximum der $H_{2,6}$ -Protonen liegt bei $B_{pol} = 1.8$ mT und ist ebenfalls wie im Hochfeld absorptiv. Das Maximum der $H_{3,5}$ -Protonen liegt bei $B_{pol} = 3.5$ mT und ist wie im Hochfeld emissiv polarisiert. Die β -Protonen zeigen ein sehr schwaches Maximum bei $B_{pol} \approx 10$ mT, wie es auch schon beim Histidin (Abbildung 5.9) der Fall war (für Tyrosin aufgrund des schlechten S/N-Verhältnisses nicht dargestellt). Wie beim Histidin handelt es sich nicht um den ST_{\pm} -Mechanismus, sondern um Level-Crossing-Polarisationen, die durch die Hyperfeinkopplungen gebildet werden. Sämtliche Kernpositionen mit positiver Hyperfeinkopplung (beim Tyrosin: $H_{2,6}$ -, beim Histidin: H_2 - und H_4 -Protonen) liefern ein negatives Vorzeichen, während alle Kernpositionen mit negativer Hyperfeinkopplung (beim Tyrosin: $H_{3,5}$ -, β -, beim Histidin: β -Protonen) ein positives Vorzeichen der Polarisation im Niederfeld liefern. So wie das Vorzeichen der Polarisation mit dem Vorzeichen der Hyperfeinkopplung korreliert ist, ist auch die Position des Maximums mit der Größe der Hyperfeinkopplung korreliert. Wie im Abschnitt 41 dargestellt wurde, ist eine quantitative Simulation der Feldabhängigkeiten im Niederfeld nicht möglich.

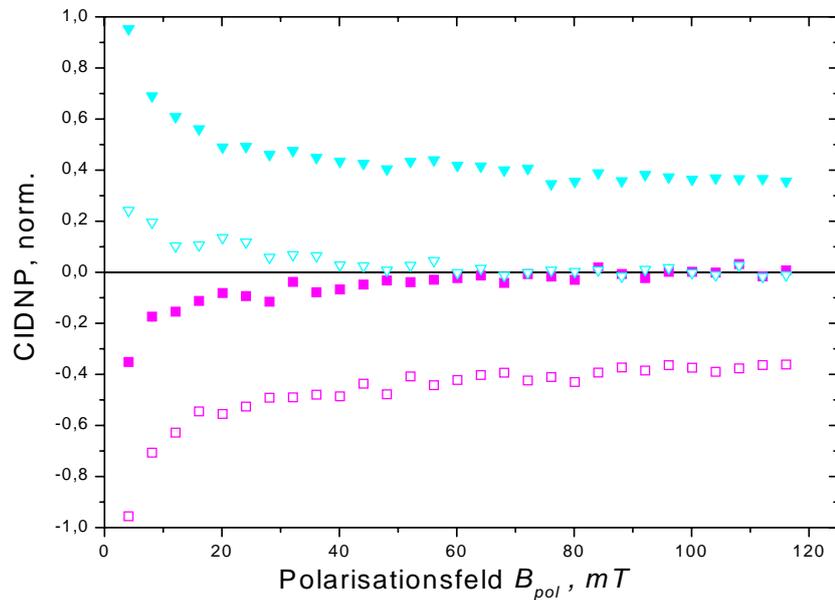


Abbildung 5.22: CIDNP-Feldabhängigkeit der β -Protonen des Tyrosin im Magnetfeldbereich $0 < B_{pol} < 10$ mT, β_1 (\square)-, β_2 (\blacksquare)-, β_3 (∇)- und β_4 (\blacktriangledown)-Protonen, 45° -NMR-Nachweiswinkel.

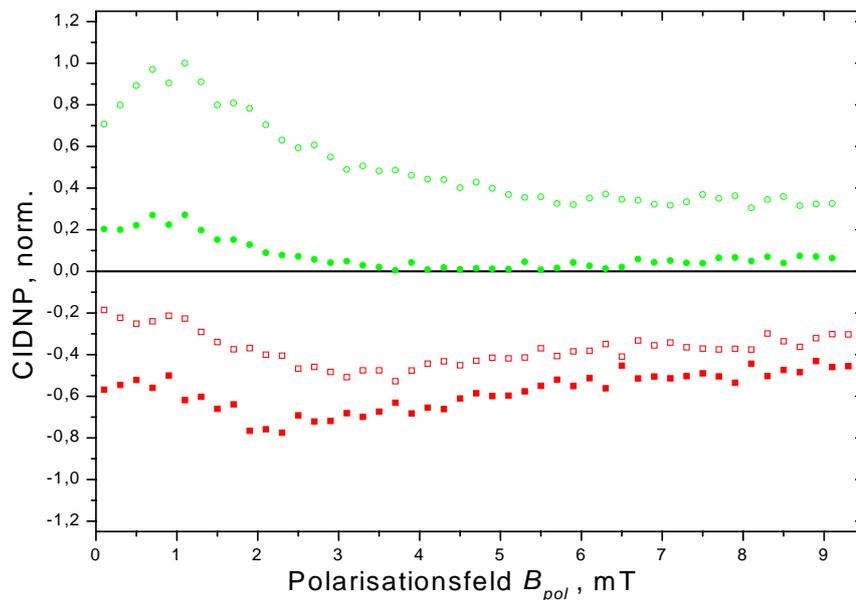


Abbildung 5.23: CIDNP-Feldabhängigkeit der $H_{2,6L}$ (\circ)-, $H_{2,6R}$ (\bullet)-, $H_{3,5L}$ (\square)- und $H_{3,5R}$ (\blacksquare)-Protonen des Tyrosin im Magnetfeldbereich $0 < B_{pol} < 10$ mT, 45° -NMR-Nachweiswinkel.

Multiplett-Polarisation

Vergleichbar dem Histidin findet man auch beim Tyrosin eine stark ausgeprägte Nullfeld-Multiplett-Polarisation sowohl der β - als auch der $H3,5$ - und der $H2,6$ -Protonen. Für die β -Protonen geht diese mit Zunahme des äußeren Feldes in eine Hochfeld-Multiplett-Polarisation über. Bei $B_{pol} \approx 0.1$ T findet man sowohl bei Histidin als auch bei Tyrosin ein Hochfeld-Multiplett-Polarisationsmuster AE/AE. Für die $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen geht die Nullfeld-Multiplett-Polarisation direkt in die Netto-Polarisation über. Anders als beim Histidin gibt es beim Tyrosin nach dem Niederfeld-Maximum keinen Vorzeichenwechsel in der Netto-Polarisation zum Hochfeld-Maximum. Da das Hochfeld-Maximum bereits bei $B_{pol} = 2$ T liegt, bleibt im gesamten Feldbereich eine Netto-Polarisation bestehen, die dazu führt, dass sich für die $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen keine Hochfeld-Multiplett-Polarisation ausprägen kann. Der Verlauf der Multiplett-Polarisation ist in Abbildung 5.22 für den Niederfeldbereich $0 < B_{pol} < 10$ mT der vier β -Linien und in Abbildung 5.23 für die $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen dargestellt. Im Nullfeld findet man die betragsmäßig stärkste Polarisation der β -Protonen. Der weitere Verlauf stimmt qualitativ mit dem für Histidin (Abbildung 5.9) überein. Aufgrund der Überlagerung der Nullfeld-Polarisation mit der Netto-Polarisation bei deutlich kleineren Feldern als im Fall des Histidin lassen sich die einzelnen Effekte nicht so gut voneinander trennen. Die beiden Niederfeld-Maxima und die Nullfeld-Polarisation lassen sich aber aus der Feldabhängigkeit gut erkennen.

5.4.3 Nutationen bei $B_{pol} = 0$ mT

Um die zur Population der Kernspinniveaus im Nullfeld gegebene einfache Erklärung (siehe Abschnitt 2.3.3 und Anhang B) zu überprüfen, erfolgten ebenfalls Nutations-Messungen bei $B_{pol} = 0$ T. In Abbildung 5.24 und 5.25 sind die Nutationen der β - und der $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen dargestellt. Beide Nutations-Muster stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Bei beiden Kernspin-Systemen handelt es sich um gekoppelte Systeme zweier Spins. $H3$ - und $H5$ - sowie $H2$ - und $H6$ -Protonen sind jeweils paarweise aus Symmetriegründen identisch. Der Unterschied zwischen den β -Protonen einerseits und den $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen andererseits liegt in den Vorzeichen der Hyperfeinkopplung. Beide Hyperfeinkopplungen der β -Protonen sind negativ, während die $H3,5$ - negative und die $H2,6$ -Protonen positive Hyperfeinkopplungen besitzen (siehe Abbildung 5.20). Betrachtet man die in B.4 dargestellten Kopplungselemente, so lässt sich ableiten, dass für die β -Protonen - wie beim Histidin - die Triplett-Zustände stärker

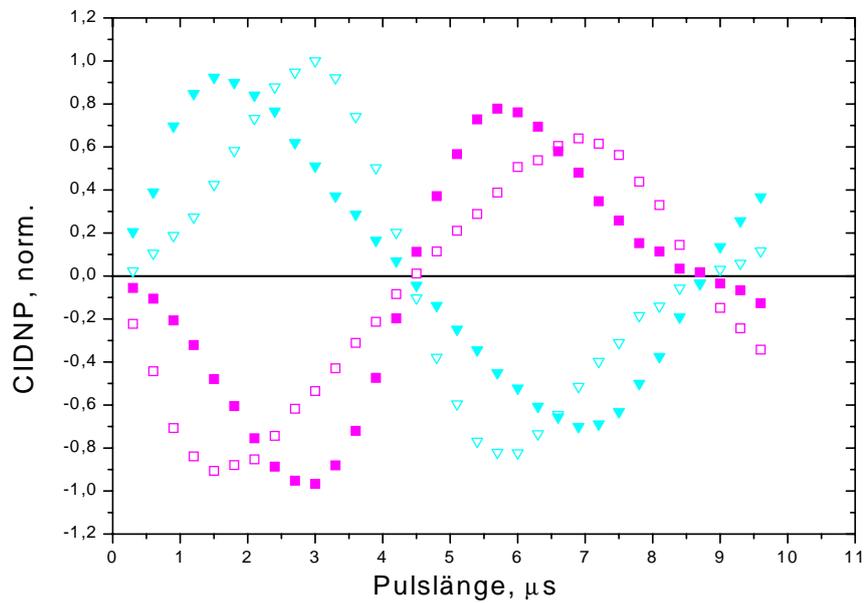


Abbildung 5.24: Nutation der β -Protonen des Tyrosin im Nullfeld $B_{pol} = 0$ mT, β_1 (\square)-, β_2 (\blacksquare)-, β_3 (∇)- und β_4 (\blacktriangledown)-Protonen. Die leichte Signalabnahme hängt mit der zunehmenden B_1 -Inhomogenität des NMR-Pulsnachweises zusammen.

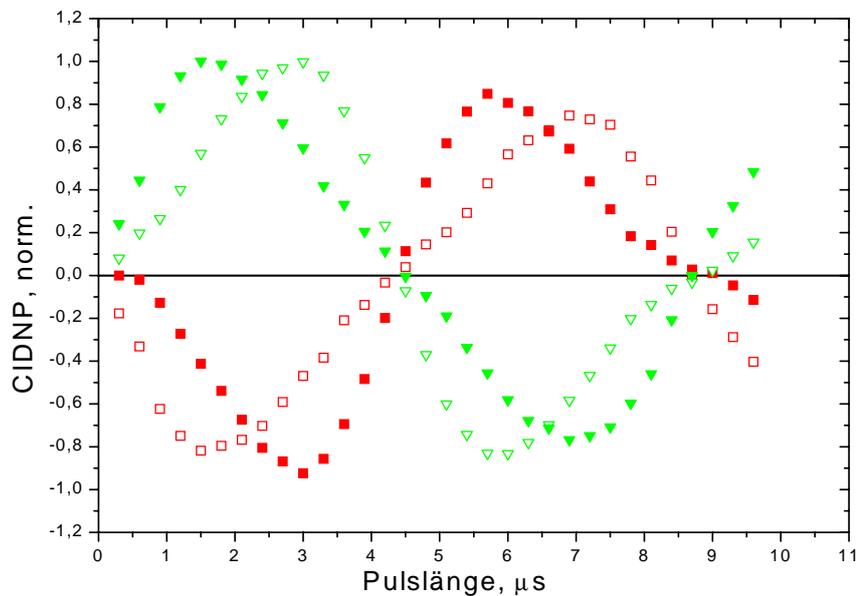


Abbildung 5.25: Nutation der $H_{2,6L}$ (\blacktriangledown)-, $H_{2,6R}$ (∇)-, $H_{3,5L}$ (\square)- und $H_{3,5R}$ (\blacksquare)-Protonen im Nullfeld $B_{pol} = 0$ mT.

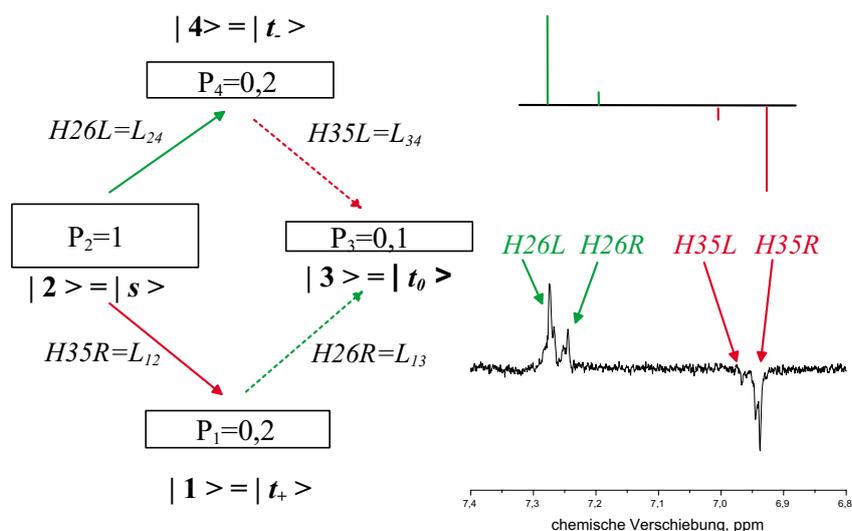


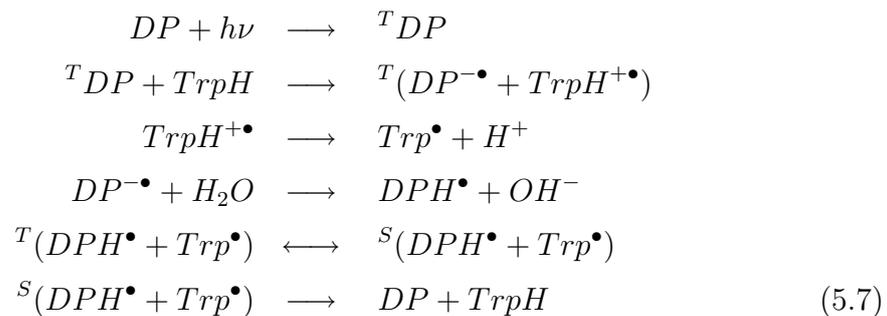
Abbildung 5.26: Darstellung der Populationen der Energieniveaus und daraus resultierendes NMR-Spektrum der $H3,5$ und $H2,6$ -Protonen.

als der Singulett-Zustand bevölkert werden, während es bei den $H3,5$ - $H2,6$ -Protonen genau umgekehrt ist. Hier wird der Singulett-Zustand stärker als die Triplett-Zustände bevölkert. Da die skalaren Kopplungen zwischen $H3,5$ - und $H2,6$ -Protonen positiv und für die β -Protonen negativ sind, beobachtet man vergleichbare Nutationen für beide Gruppen von Protonen. In [Abbildung 5.26](#) sind die aus den Nutationen abgeleiteten Populationen der $H3,5$ - und $H2,6$ -Protonen und die Zuordnung der Übergänge eingetragen. Die Populationen der β -Protonen entsprechen den in [Abbildung 5.12](#) dargestellten Populationen. Zumindest für den Fall zweier gekoppelter Kernspins bestätigen die gemessenen Populationen die in [B.4](#) dargestellten Kopplungen, die zu einer ungleichen Population der Kernspin-niveaus führen. Auch die Differenzen der Populationen innerhalb des Triplett-Subsystems, wie sie anhand der Unterschiede in den Matrixelementen [B.4](#) zu erwarten sind, wurden aufgrund der Nutations-Messungen bestätigt.

5.5 Tryptophan

5.5.1 Das System - Reaktionsschema

Die dritte in der Einleitung dieses Kapitels vorgestellte Aminosäure, die unter Zugabe eines Farbstoffes einen RP-Zustand ausbildet und CIDNP-Signale liefert, ist Tryptophan. Auch für die Kombination Dipyridyl-Tryptophan sind die Konzentrationen und pH-Bereiche bekannt, in denen es zu Ladungstransfer-Prozessen und in deren Folge zur Ausbildung des RP-Zustandes kommen kann. Im gesamten Bereich der pH-Werte kann ein Elektronentransfer vom Tryptophan zum Dipyridyl stattfinden. Aufgrund des im Abschnitt 5.1 vorgestellten degenerate-exchange lässt sich nur im Bereich hoher pH-Werte eine für den Nachweis genügend hohe stationäre Kernspinpolarisation finden. Aus diesem Grund erfolgten die FD-CIDNP-Messungen bei einem Wert $pH = 11.5$. In diesem basischen Bereich werden nach dem Elektronentransfer sowohl das negative $DP^{-\bullet}$ als auch das positive $Trp^{+\bullet}$ effizient neutralisiert. Für das positive $Trp^{+\bullet}$ ist diese Neutralisation aufgrund des Überschusses an OH^- -Ionen in der Lösung einfach verständlich. Bei $DP^{-\bullet}$ handelt es sich jedoch um eine starke Säure ($pK_a = 14$), so dass auch für diese Anionen eine Neutralisation im Bereich $pH < 12$, der bei den Messungen eingestellt wurde, möglich ist. Das gesamte Reaktionsschema ist in der folgenden Gleichung 5.7 dargestellt:



Es wurde eine deutlich geringere Polarisation bei den TR-CIDNP-Messungen an Tryptophan als an Histidin und Tyrosin gefunden. Dies ist einerseits mit einer geringeren Löslichkeit von Tryptophan als von Histidin und Tyrosin und andererseits mit der nach langen Zeiten geringen zu detektierenden Kernspinpolarisation von Tryptophan zu erklären [118]. Die DP-Konzentration wurde etwas höher als bei den anderen Messungen gewählt, um so viele Tryptophan-Moleküle wie möglich zu polarisieren. Dadurch soll gewährleistet werden, dass sich auch bei einer geringen Tryptophan-Konzentration genügend viele Radikalpaare mit

Dipyridyl bilden können. Die Konzentration von Tryptophan und Dipyridyl betrug jeweils ca. 10 mM. Mit der gewählten Konzentration konnte die optimale Signalamplitude für dieses System detektiert werden.

Sowohl die Probenpräparation als auch die Korrektur des Signalzerfalls während einer Messreihe erfolgte analog zu den FD-CIDNP-Messungen an den anderen beiden Aminosäuren.

5.5.2 FD-CIDNP-Ergebnisse

Netto-Polarisation

Um einen Überblick über die Polarisierungseffekte zu erhalten, sind in Abbildung 5.27 mehrere CIDNP-Spektren bei verschiedenen Polarisierungsfeldern B_{pol} dargestellt. Zunächst einmal fällt das gegenüber den Messungen an den anderen beiden Aminosäuren schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis auf, dessen Ursache bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde. Die Feldabhängigkeiten der $H_{2,6}$ - und der H_4 -Protonen besitzen im Niederfeld an unterschiedlichen Polarisierungsfeldstellen B_{pol} ihre Maxima. Die $H_{2,6}$ -Protonen sind dabei emissiv polarisiert und besitzen bei $B_{pol} \approx 6$ mT ihr Maximum, während die H_4 -Protonen absorptiv polarisiert sind und ein Maximum bei $B_{pol} \approx 1$ mT aufweisen, wie der CIDNP-Feldabhängigkeit in Abbildung 5.28 entnommen werden kann.

Über die Lage der Maxima im Hochfeld kann keine Aussage getroffen werden, da die Polarisierung zu hohen Feldern hin über den gesamten zur Verfügung stehenden Feldbereich $0 < B_{pol} < 7$ T zunimmt, ohne dass das Maximum erreicht wird. Alle Protonen des Tryptophan sind im Bereich hoher Magnetfelder absorptiv polarisiert, wie es auch schon von den TR-CIDNP-Messungen [118] bekannt war. Aufgrund des identischen positiven Vorzeichens der Polarisierung für beide Protonen muss gemäß den Kaptein'schen Regeln für den ST_0 -Mechanismus die Hyperfeinkopplung beider Protonen das gleiche Vorzeichen besitzen. Im Gegensatz zu Histidin und Tyrosin sind bislang keine g-Faktoren für das Tryptophan-Radikal gemessen worden.

Aus der Lage der Niederfeld-Maxima und dem Vergleich mit den anderen Aminosäuren lässt sich jedoch abschätzen, dass die Hyperfeinkopplung der $H_{2,6}$ -Protonen zwischen 5 mT und 10 mT und die der H_4 -Protonen deutlich kleiner (< 2 mT) sein muss. Die Vorzeichen der Polarisierung im Hochfeld bei der Kombination Tryptophan-Dipyridyl entsprechen denen der Kombination Histidin-Dipyridyl. In beiden Fällen sind die Dipyridyl-Protonen emissiv polarisiert, weshalb der g-Faktor des Tryptophan-Radikals wie der des Histidin-Radikals kleiner

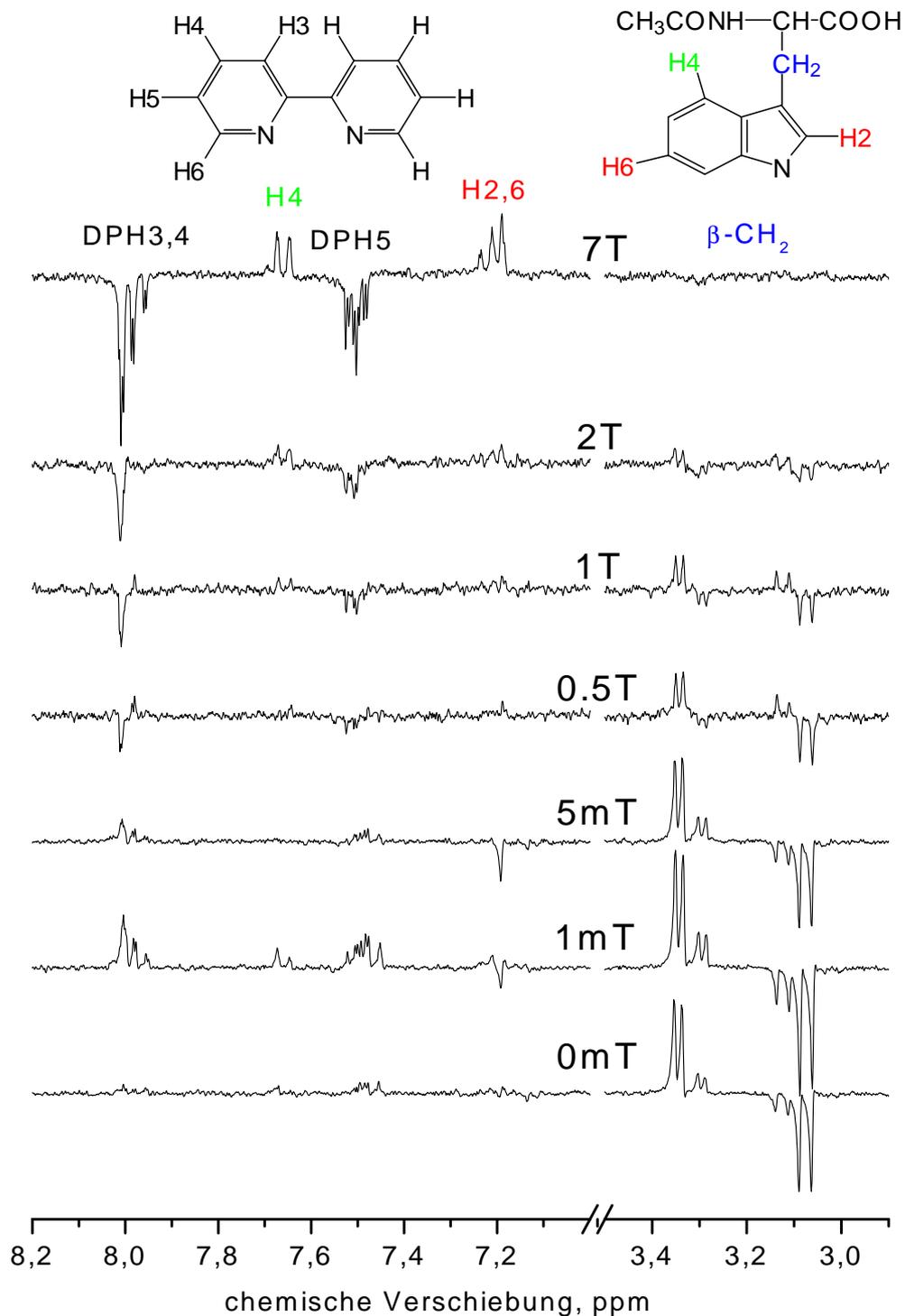


Abbildung 5.27: CIDNP-Spektren von Tryptophan-Dipyridyl bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol} . Das unterschiedliche Signal-Rausch-Verhältnis resultiert aus der Anpassung der Signalamplituden zweier unterschiedlicher Messreihen (0 mT, 1 mT, 5 mT und 0.5 T, 1 T, 2 T, 7 T).

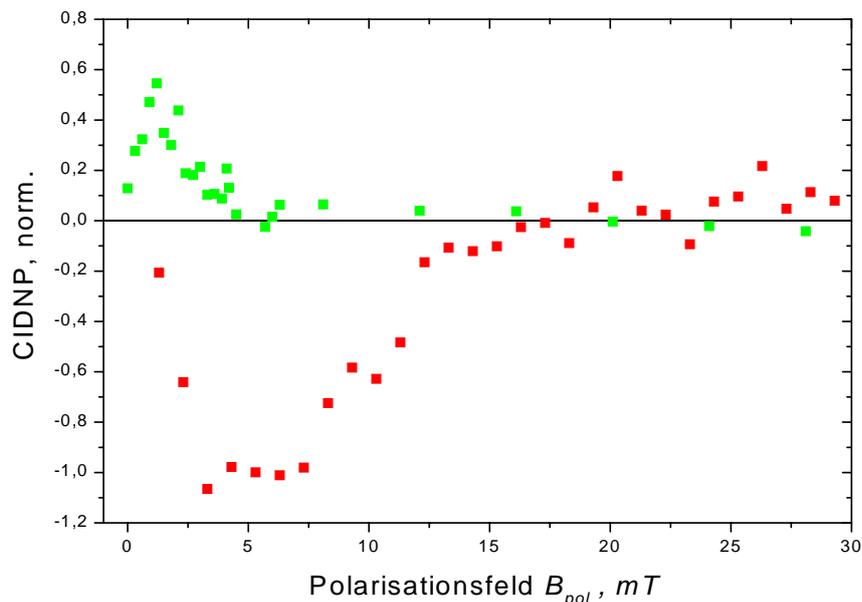


Abbildung 5.28: Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit der $H4$ - und $H2,6$ -Protonen von Tryptophan im Niederfeld, 45° -NMR-Nachweiswinkel.

als der des Dipyridyl-Radikals sein ($g_{Trp} < 2.003$) muss. Daraus lässt sich folgern, dass die Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen des Tryptophan mit denen der $H2$ - $H4$ -Protonen des Histidins übereinstimmen ($a_{H4}, a_{H2,6} < 0$). Bei vergleichbaren CIDNP-Experimenten an Tryptophan unter Verwendung des Farbstoffes Eosin wurde im Hochfeld eine emissive Polarisation gefunden [129]. Aufgrund des bekannten g-Faktors von Eosin ($g_{eosin} = 2.0025$) lässt sich eine untere Grenze für den g-Faktor von Tryptophan angeben. Zusammenfassend kann man den Wert des g-Faktors von Tryptophan recht genau angeben: $2.0025 < g_{Trp} < 2.003$. Die Differenz der g-Faktoren von Tryptophan und Dipyridyl fällt damit gering aus und erklärt (siehe Matching-Bedingung 2.20) die Lage des Maximums bei hohen Magnetfeldern, die jenseits des bislang messbaren Bereichs liegen. Eine Anpassung der Berechnung an die gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeiten liefert für den g-Faktor den Wert: $g_{Trp} = 2.00265 \pm 0.00005$. Die mit diesem Wert und zum Vergleich mit $g = 2.0026$ und $g = 2.0028$ berechneten Feldabhängigkeiten sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Das Maximum der berechneten Feldabhängigkeit liegt dann bei $B_{pol} \approx 10$ T und damit außerhalb des messbaren Bereichs.

Die β -Protonen zeigen - wie auch beim Tyrosin - im gesamten Feldbereich keine Netto-Polarisation.

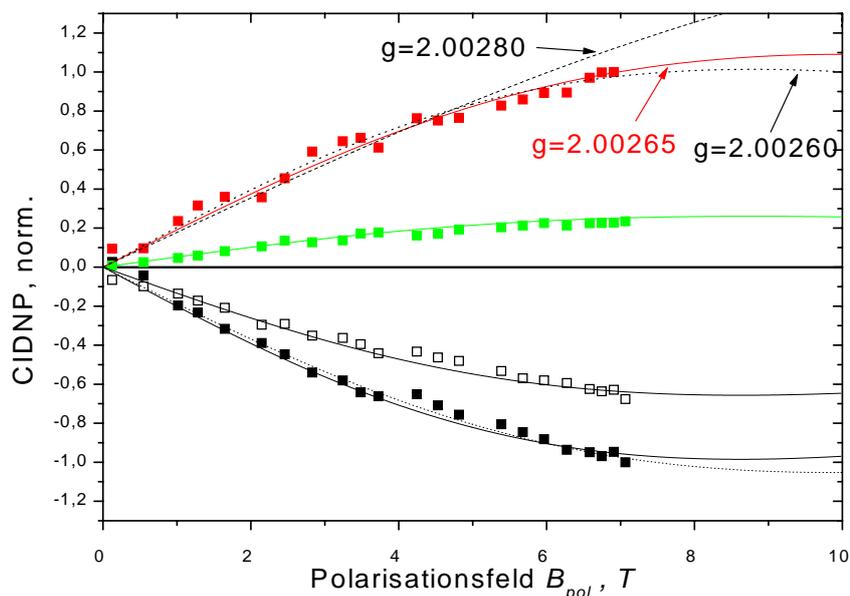


Abbildung 5.29: Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit der $H4$ - und $H2,6$ -Protonen von Tryptophan und vom Dipyridyl ($H3,4$ (■) und $H5$ (□)) im Hochfeld. Die Linien geben die Simulationen mit verschiedenen g -Faktoren wieder. Die Normierung erfolgte separat für Tryptophan und Dipyridyl.

Multiplett-Polarisation

Die in Abbildung 5.30 dargestellte Feldabhängigkeit der vier β -Linien gleicht den beim Histidin und Tyrosin gefundenen Feldabhängigkeiten. Wie man an den Spektren in Abbildung 5.27 erkennt, geht die Nullfeld-Multiplett-Polarisation mit dem charakteristischen Aa/eE-Muster bei einem Feld von ca. $B_{pol} = 80$ mT in eine Hochfeld-Multiplett-Polarisation mit dem AE/AE-Muster über. Besonders gut ist dieses Muster bei Polarisationsfeldern um $1T$ ausgeprägt. Auch hierin besteht eine Übereinstimmung mit den beiden anderen Aminosäuren.

Für die $H2,6$ - und die $H4$ -Protonen lassen sich zwar im Niederfeldbereich auch Multiplett-Muster erkennen, diese sind jedoch für eine Auswertung nicht genügend hoch polarisiert.

5.6 Zusammenfassung

Durch die große Variationsmöglichkeit der Polarisationsfelder im Zusammenspiel mit der hohen spektralen Auflösung des neuen FZ-Spektrometers konnten für diese Klasse von Reaktionssystemen mehrere unterschiedliche Polarisierungseffekte in

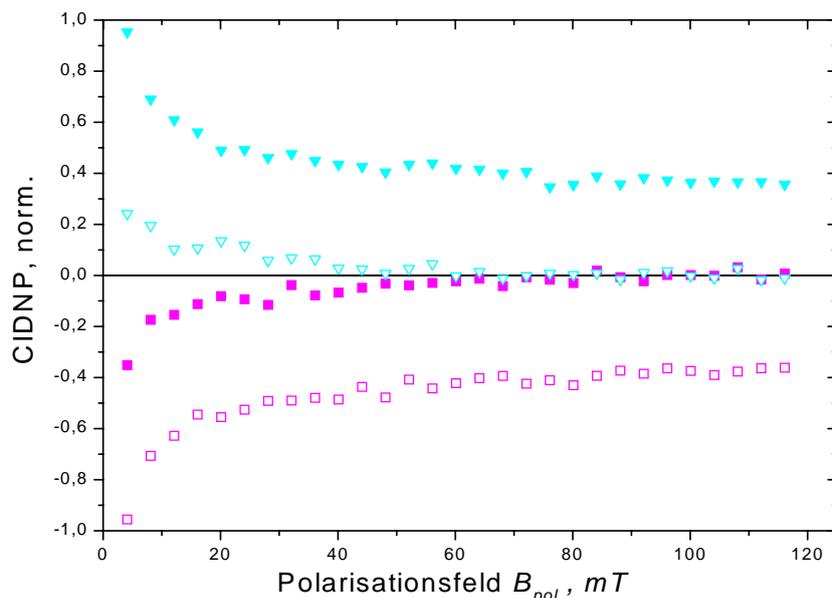


Abbildung 5.30: CIDNP-Feldabhängigkeit der β_1 (□)-, β_2 (■)-, β_3 (▽)- und β_4 (▼)-Protonen von Tryptophan, 45° -NMR-Nachweiswinkel.

den verschiedenen Feldbereichen gefunden werden. Eine derart genaue Diskriminierung und Charakterisierung der unterschiedlichen Beiträge zur Polarisation ist damit erstmals möglich.

Für die einzelnen Aminosäuren wurden deutlich verschiedene Hochfeld- und Niederfeld-Maxima in ihrer Netto-CIDNP-Intensität gefunden. Die Hochfeldmaxima lassen sich, bei bekannten Hyperfeinkopplungen und g -Faktoren, im Rahmen eines einfachen Diffusionsmodells erklären. Das Maximum liegt für alle Kernspezies innerhalb der beiden den RP-Zustand bildenden Moleküle (Aminosäure und Farbstoff) an derselben Polarisationsfeldstelle, so dass für die Position eine gemeinsame effektive Hyperfeinkopplung beider Moleküle angenommen werden kann. Umgekehrt können aber aus den Positionen der Hochfeld-Maxima auch, je nach Kenntnis des Systems, g -Faktoren oder effektive Hyperfeinkopplungen abgeschätzt werden. Für das Tryptophan-Radikal konnte so der bislang unbekannte g -Faktor abgeschätzt werden.

Die Positionen der Niederfeld-Maxima der einzelnen Kernspezies sind vorwiegend mit der Größe ihrer individuellen Hyperfeinkopplungen korreliert und geben daher keine weitere Auskunft über eine effektive Hyperfeinkopplung des Systems. Die Vorzeichen der Polarisation stimmen mit den Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen überein und sind unabhängig von anderen Parametern. Die Lage der Niederfeld-Maxima kann nicht im Rahmen von Berechnungen reduzier-

ter Elektronen-Kernspin-Systeme (bisher max. 4 Spins) reproduziert werden. An dieser Stelle müssen detailliertere Berechnungen erfolgen, um außer den Vorzeichen auch den Verlauf der CIDNP-Feldabhängigkeiten im Niederfeld wiederzugeben.

In allen untersuchten Reaktionssystemen wurden zusätzlich zu den Netto-Polarisationen auch Multiplett-Polarisationen gefunden, die sich einerseits im Nullfeld und andererseits im Hochfeld zwischen den Nieder- und Hochfeld-Maxima des Netto-Effektes ausprägen. Die Nullfeld-Polarisationen erreichen, verglichen mit den Netto-Polarisationen, z. T. ähnlich hohe Polarisationsamplituden. Für die β -Protonen stellen sie die mit Abstand stärksten Polarisierungseffekte dar, wobei das Verhalten in allen drei Aminosäuren vergleichbar ist. Die Nullfeld-Polarisationsmuster lassen sich im Rahmen eines einfachen 2-Elektronen-2-Kernspin-Modells erklären. Dabei hängt die Population der Kernspinniveaus nicht - wie erwartet - von der gekoppelten Singulett-Triplett-Struktur der Elektronen- und Kernspins, sondern vorwiegend von den Vorzeichen der Hyperfeinkopplungen ab. Die im Nullfeld anzunehmende Singulett-Triplett-Symmetrie wird durch die Hyperfeinkopplung aufgebrochen, so dass durch diese die Symmetrie der Population der Kernspinniveaus bestimmt wird.

Der Übergang des Nullfeld-Multiplett-Effekts in einen Hochfeld-Multiplett-Effekt ist mit der effektiven Hyperfeinkopplung der Systeme korreliert. Ein alleiniger Hochfeld-Multiplett-Effekt ist nur solange ausgeprägt, wie keine Überlagerung mit der Hochfeld-Netto-Polarisation vorliegt.

Um die richtigen Populationen der Energieniveaus zu erhalten, müssen bei dynamisch polarisierten Kernspin-Systemen Nutations-Messungen durchgeführt werden, bei denen die CIDNP-Amplitude als Funktion der Dauer des NMR-Nachweispulses gemessen wird. Da dies nicht für jedes Polarisationsfeld praktikabel ist, können in akzeptabler Näherung die Populationen auch mit kleinen Pulswinkeln ($< 45^\circ$) nachgewiesen werden.

Die Höhe der auf diese Weise erzielten dynamischen Kernspinpolarisation (Netto- oder Multiplett-Polarisation) kann bis zu 100 mal höher als die vergleichbare Boltzmann-Polarisation bei $B_{pol} = 7$ T werden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, Aminosäuren auch als Modell-Systeme z. B. für Quanten-Computer auf NMR-Basis einzusetzen.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Magnetfeldabhängigkeiten lassen sich die drei Aminosäuren gut voneinander unterscheiden und durch Wahl des Polarisationsfeldes in ihrer Polarisationsamplitude maximieren. Durch Verwendung unterschiedlicher Farbstoffe (mit verschiedenen g-Faktoren) lassen sich die Positionen

der Maxima einstellen. Auf diese Weise können für Experimente, die gewöhnlich im kommerziellen NMR-Spektrometer mit festem Polarisationsfeld B_{pol} durchgeführt werden, die Polarisationsbedingungen optimiert werden.

Andererseits folgt aus den Ergebnissen auch, dass aufgrund der unterschiedlichen CIDNP-Feldabhängigkeiten die einfache Annahme zur Strukturbestimmung von Proteinen modifiziert werden muss, da aus einer geringen oder gar nicht vorhandenen Polarisation, eigentlich polarisierbarer Aminosäuren, nicht ohne weiteres auf die Anzahl an der Oberfläche liegender Residuen oder eine Lage im Inneren des Proteins geschlossen werden kann. Genauso gut kann auch durch die Wahl des für das vorhandene Polarisationsfeld falschen Farbstoffs eine Polarisation ausbleiben. Um definitive Aussagen treffen zu können, ist eine genaue Kenntnis des Polarisationsmechanismus (und der beteiligten Moleküle) notwendig, wie sie nur durch die feldabhängigen CIDNP-Messungen zu erhalten ist.

Kapitel 6

CIDNP-Messung an Zykloketonen unterschiedlicher Kettenlänge

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen an Zykloketonen unterschiedlicher Kettenlänge¹ erweitern die bislang behandelte Problemstellung insoweit, als hier der Radikalpaar-Zustand weder starr ist, wie bei den ET-Systemen in Kapitel 4, noch eine freie Diffusion im Lösungsmittel ausführt wie bei den Aminosäure-Farbstoff-Systemen des Kapitels 5. Bei den Zykloketonen sind die beiden Radikalpaar-Enden durch eine flexible Methylengruppe wählbarer Länge verbunden und werden daher als Modellsysteme zur Untersuchung des Wechselspiels von Spin- und Moleküldynamik seit längerem verwendet [17,40]. Da sie eine hohe CIDNP-Polarisation bei langer Lebensdauer besitzen, sind sie auch messtechnisch attraktiv und dienten daher den notwendigen ersten Testmessungen mit dem neuen FZ-Spektrometer. Aufgrund des zuvor zur Verfügung stehenden geringen Magnetfeldbereiches zur Polarisation $B_{pol} < 0.15$ T (siehe Abschnitt 3.2) konnte nur eine quantitative Analyse langkettiger Ketone ($\geq C_{11}$) erfolgen, da diese ihre Polarisationsmaxima bei Magnetfeldern zwischen $0 < B_{pol} < 130$ mT besitzen. Mit der neuen Apparatur ist es nun erstmals möglich, spektral aufgelöste CIDNP-Magnetfeldabhängigkeiten aller Kernpositionen von Ketonen mit Kettenlängen bis zu hinab 7 Kohlenstoffatomen durchzuführen. Die Resultate zeigen einerseits die hohe Funktionalität des neuen FZ-Spektrometers, aber andererseits zeigen sie auch die Grenzen der bisherigen theoretischen Beschreibung auf, die im Wesentlichen auf Resultaten der Systeme C_{12} und C_{11} basiert. Diese

¹Diese werden im Folgenden durch C_n abgekürzt, wobei der Index n für die Anzahl der Kohlenstoffatome steht.

macht für die Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung J einen einfachen mono-exponentiellen Ansatz für J (siehe Abschnitt 2.4.2), wie er nur bei einem reinen Through-Space-Mechanismus gerechtfertigt ist.

6.1 Die Systeme

Der in Abbildung 6.1 dargestellte Photo-Zyklus der Ketone verläuft sowohl mit einer hohen Quantenausbeute des Triplett-Vorläuferzustandes als auch mit einer hohen Reversibilität, d. h. die Nebenprodukte wie das dargestellte Aldehyd werden nur mit einer kleinen Rate k'_S gebildet. Der Bindungsbruch nach der Photoanregung wird als Norrish-Typ-I bezeichnet und tritt bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen auf. Zusätzlich ist bei den Ketonen C_{11} und C_{12} der Norrish-Typ-II zu beobachten, der im Abschnitt 6.1.2 beschrieben wird. Wie im Abschnitt 6.2 gezeigt wird, spielt dieser Typ eine wichtige Rolle bei den beiden langkettigen Ketonen und hat somit Einfluss auf die gemessenen CIDNP-Feldabhängigkeiten. Aus Mangel an exakten CIDNP-Messungen für kurzkettige Ketone konnten die numerischen Berechnungen bisher nur für Ketone mit langen Ketten angepasst werden [58], so dass eine allgemeingültige Aussage bislang fehlt. Die Darstellung der theoretischen Beschreibung erfolgte bereits im Kapitel 2.5, ohne dass sie hier vertieft werden soll. Eine weiterführende Abhandlung findet sich in [17, 54]. Durchgeführt wurden 1H -CIDNP-Messungen an Zykloketonen der Kettenlängen C_7 bis C_{12} und ^{13}C -CIDNP-Messungen des Ketons C_{10} . Die dabei erzielten Maxima des CIDNP-Effektes decken einen Bereich von $10\text{ mT} < B_{pol} < 3\text{ T}$ ab.

6.1.1 Lichtzyklus Norrish-Typ-I

Nach der Lichtanregung des Ketons bei 308 nm (durch einen XeCl-Excimer-Laser) in den angeregten Singulett-Zustand geht das Molekül durch ISC schnell und mit hoher Quantenausbeute in einen angeregten Triplett-Zustand über [130]. In diesem erfolgt ein Bindungsbruch zwischen dem Kohlenstoff der Keto-Gruppe und dem Kohlenstoff in der α -Position. Durch den Bindungsbruch wird die eher starre Ringstruktur aufgebrochen und die gesamte Kette kann durch Umlagerungen der gesättigten Bindungen dynamische Konformationsänderungen in ihrer Lösungsumgebung ausführen. Als Resultat des Bindungsbruches liegt ein neutrales Radikalpaar vor, welches immer dann rekombinieren kann, wenn sich die beiden radikalischen Enden während der Bewegung der Kette genügend nahe kommen. Da gleichzeitig während der Bewegung der Kette der Abstand der beiden Ra-

dikale variiert, wird die Austauschwechselwirkung J während dieser Bewegung moduliert (siehe Abschnitt 2.5). Dabei laufen die Bewegung der Kette und die Spindynamik bei Raumtemperatur auf vergleichbaren Zeitskalen ab. Während der Triplett-Charakter kurz nach dem Bindungsbruch durch den engen Kontakt der beiden Elektronen noch konserviert ist, kommt es während der Bewegung der Kette zu einem Intersystem-Crossing zwischen Triplett- und Singulett-Zustand, da die Austauschwechselwirkung gegenüber der Start-Konformation deutlich herabgesetzt wird. Nur wenn zum Zeitpunkt eines erneuten Zusammentreffens der beiden Radikale eine Singulett-Konfiguration vorliegt, kann es zur Rekombination kommen (siehe Abschnitt 2.5). Die Spin-Symmetrie nimmt auf diese Weise Einfluss auf das chemische Reaktionsverhalten. Wie dem Schema in Abbildung 6.1 zu entnehmen ist, kann es dabei zu einer erneuten Ringbildung (mit der Rate k_S) - das Molekül befindet sich dann wieder im Ausgangszustand - oder durch Wasserstoff-Umlagerung zur Bildung des als Aldehyd gekennzeichneten Nebenproduktes (mit der Rate k'_S) kommen. Dieses scheidet aus dem zyklischen Photoprozess aus, da es nicht im selben Wellenlängenbereich erneut optisch angeregt werden kann.

6.1.2 Lichtzyklus Norrish-Typ-II

Ebenso wie beim Norrish-Typ-I kommt es im Triplett-Zustand zu einem Bindungsbruch zwischen den Kohlenstoffen der Keto- und der α -Position. Zusätzlich wird aber nach dem Bindungsbruch ein neutrales Wasserstoff-Radikal aus der γ -Position abgespalten und hinterlässt in der γ -Position ein Radikal, während die α -Position vollständig abgepaarte Bindungen besitzt [130]. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Radikalpaar-Zustände beider Typen voneinander. Daraus resultiert unter der Annahme einer Through-Space-Wechselwirkung eine im Mittel geringere Austauschwechselwirkung der beiden Radikal-Elektronen, da sich die beiden Radikal-Enden der Keto- und der γ -Position aus sterischen Gründen² nicht so nahe kommen können wie bei einer Norrish-Typ-I Reaktion. Trotzdem kann es bei einem Kontakt der Keto- mit der α -Gruppe zu einer zweiten Umlagerung des Wasserstoffs der α -Position kommen, die in einem erneuten Schließen des Zykloketons endet. Ein Aldehyd als Nebenprodukt kann bei dieser Reaktion jedoch nicht gebildet werden. Die zusätzlich auftretenden Nebenprodukte spielen für diesen Reaktionstyp hier jedoch keine Rolle.

²Die gepaarten α - und β -Gruppen sorgen für eine Hinderung.

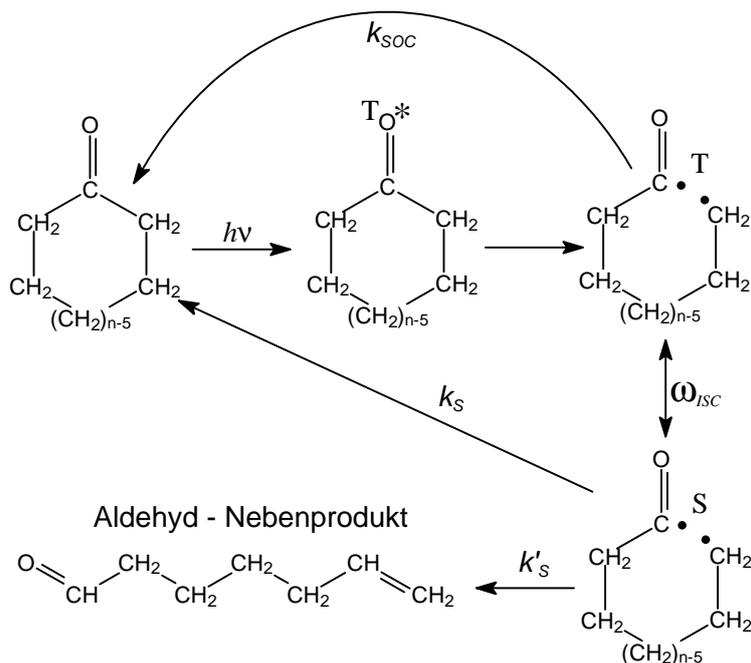


Abbildung 6.1: Reaktionsschema (Norrish-Typ-I) der Zykloketone nach Lichtanregung.

6.1.3 Proben

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Messungen erfolgten an Zykloketonen in deuterierter Chloroform-Lösung. Die Konzentration der Proben betrug jeweils ca. 1 mM. Um Nebenreaktionen mit Sauerstoff-Molekülen zu vermeiden, wurden die Proben kurz vor der Messung für ca. 10 min mit Stickstoff gespült. Die Anwendung eines Pump-Gefrierzyklus mit anschließendem Abschmelzen der Probe ist nicht notwendig, da die zusätzlich auftretenden Nebenreaktionen unabhängig vom Sauerstoff erfolgen. Diese sind, wie bereits erwähnt, an den zusätzlich im Spektrum auftretenden NMR-Linien des Aldehyds zu erkennen.

Stellvertretend für alle Ketone ist in Abbildung 6.2 die Zuordnung der NMR-(CIDNP-)Linien zu den Kernpositionen innerhalb des Moleküls am Beispiel des Ketons C_9 und des Aldehyd-Nebenproduktes dargestellt. Die Nomenklatur der Kernpositionen ist ebenfalls der Strukturformel in Abbildung 6.2 zu entnehmen. Die NMR-Spektren der anderen Ketone unterscheiden sich nicht wesentlich von diesem. Bei C_{12} fallen die NMR-Linien der Positionen $\gamma - \varepsilon$ zusammen, bei C_7 fallen β und γ zusammen, während δ nicht mehr vorkommt.

6.2 FD-CIDNP-Ergebnisse

6.2.1 Exemplarische Auswertung des Ketons C_9

Wie zu erwarten ist, zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit des CIDNP-Effektes vom Polarisationsfeld B_{pol} . In Abbildung 6.2 sind die CIDNP-Spektren des Ketons C_9 bei verschiedenen Polarisationsfeldern B_{pol} repräsentativ für alle Ketone dargestellt. Im Bereich 0.5 ppm - 2 ppm sind die $\alpha - \delta-CH_2$ -Gruppen des Zykloketons zu finden. Die Linien bei 4 ppm, 5 ppm und 9 ppm sind den Protonen verschiedener Positionen des Aldehyd-Nebenproduktes zuzuordnen. Im Bereich des Polarisations-Maximums bei $B_{pol} \approx 150$ mT sind alle Protonen emissiv polarisiert. Da die Hyperfeinkopplungen der einzelnen Protonen unterschiedliche Vorzeichen besitzen, handelt es sich eindeutig um eine Polarisation nach dem ST_- -Level-Crossing-Mechanismus (Triplet-Vorläufer und emissive Polarisation, siehe Abschnitt 2.3.2). Zu hohen Polarisationsfeldern hin nimmt die Polarisation entsprechend der Erwartung an den ST_- -Mechanismus ab.

Zu niedrigen Feldern hingegen treten α - und β -Protonen in Absorption und γ - und δ -Protonen in Emission auf. Die Netto-Polarisation im Nullfeld verschwindet, so dass sich das auftretende Polarisationsmuster als globales Nullfeld-Multiplett-Muster aller gekoppelten Kernspins auffassen lässt. Das auftretende Aa/eE-Muster entspricht dem des im Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Nullfeld-Multipletts eines 2-Kernspin-Systems. Zwei Tatsachen sprechen für eine Erklärung des beobachteten Polarisationsmusters im Rahmen der Nullfeld-Multiplett-Polarisation, obwohl es sich hier um ein gekoppeltes System vieler Kernspins handelt. Die Vorzeichen der Hyperfeinkopplung für α - und β -Protonen ($a_\alpha = -2.2$ mT, $a_\beta = 2.8$ mT) sind unterschiedlich, trotzdem besitzen beide das gleiche Vorzeichen der Polarisation. Trotz sehr kleiner Hyperfeinkopplungen der γ - und δ -Protonen ($a_{\gamma,\delta} < 0.1$ mT) sind die Polarisationsamplituden von vergleichbarer Größe wie bei den α - und β -Protonen. Dies ist im Einklang mit den in B.4 angegebenen Matrixelementen im Nullfeld, bei denen nur die Summen und Differenzen der Hyperfeinkopplungen eingehen und über die Effektivität der Singulett-Triplett-Mischungen entscheiden. Andere Polarisationsmechanismen können das Auftreten vergleichbar großer Polarisationen bei deutlich unterschiedlicher Größe der Hyperfeinkopplungen nicht erklären. Zur zusätzlichen Verdeutlichung der Nullfeld-Polarisation sind in Abbildung 6.3 die integrierten Intensitäten der vier Linien im Niederfeldbereich $0 < B_{pol} < 200$ mT aufgetragen. Die Nullfeld-Multiplett-Polarisation geht stetig in die Netto-Polarisation mit einem Maximum bei $B_{pol} = 150$ mT über. Die gesamte Feldabhängigkeit der vier Linien ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Abgese-

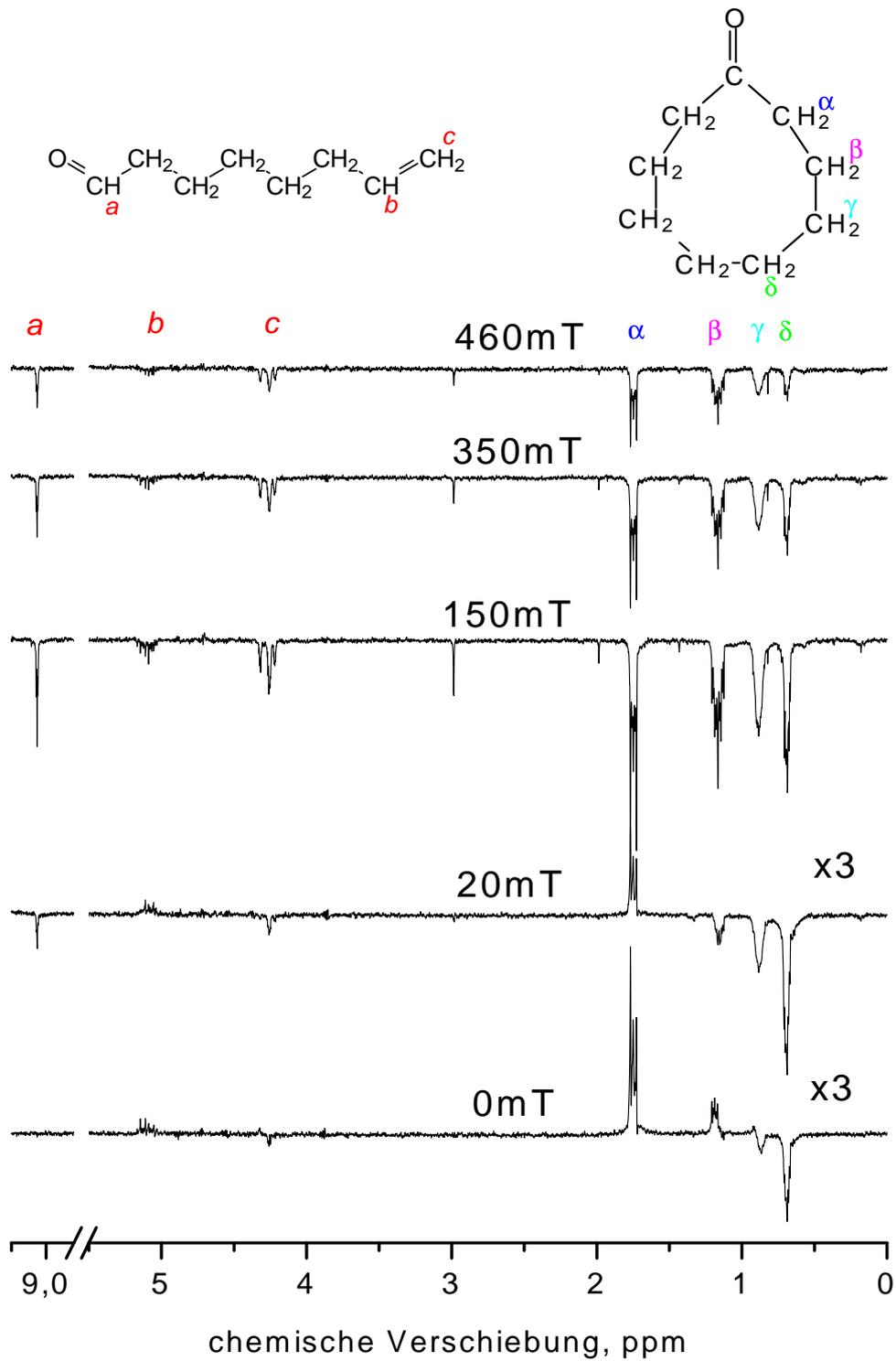


Abbildung 6.2: CIDNP-Spektren des Ketons C_9 bei unterschiedlichen Polarisationsfeldern B_{pol} , 45° -NMR-Nachweiswinkel.

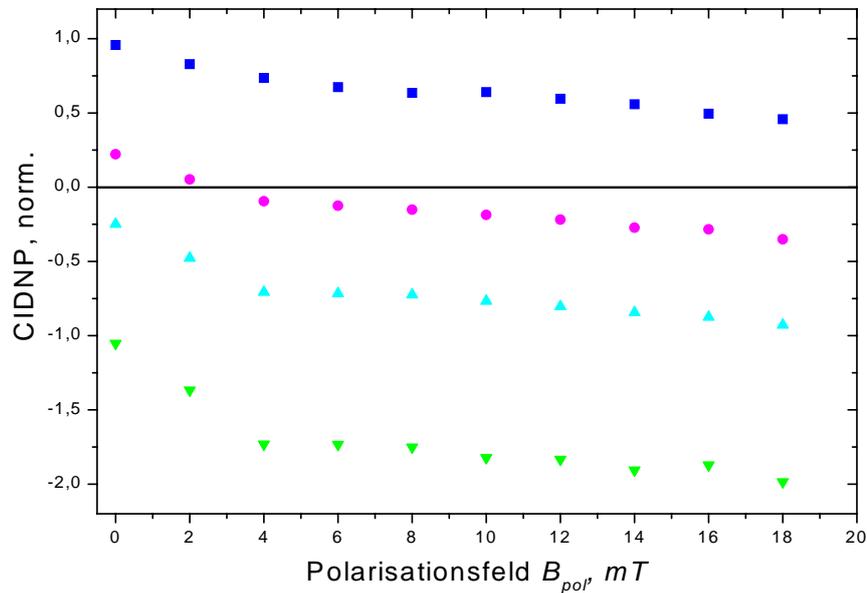


Abbildung 6.3: CIDNP-Feldabhängigkeit im Bereich des Nullfeldes der α -, β -, γ - und δ -Protonen des Ketons C_9 . Normierung nicht mit Abbildung 6.4 vergleichbar.

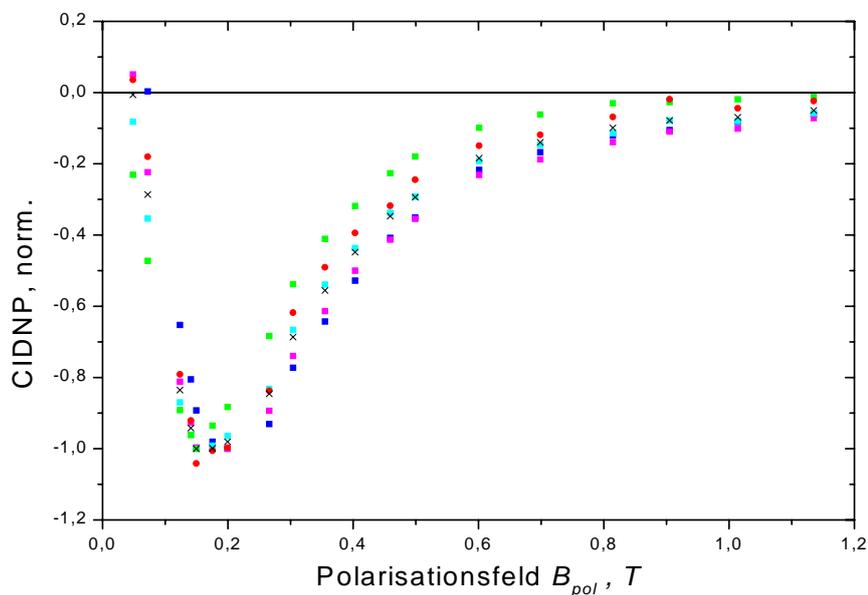


Abbildung 6.4: CIDNP-Feldabhängigkeit der α -, β -, γ - und δ -Protonen des Ketons C_9 . Zusätzlich sind die Summe (\times) aller Protonen des Zykloketons und die Aldehyd-Protonen (\bullet) dargestellt. Die Feldabhängigkeiten sind einzeln normiert und nicht mit der Normierung in Abbildung 6.3 vergleichbar.

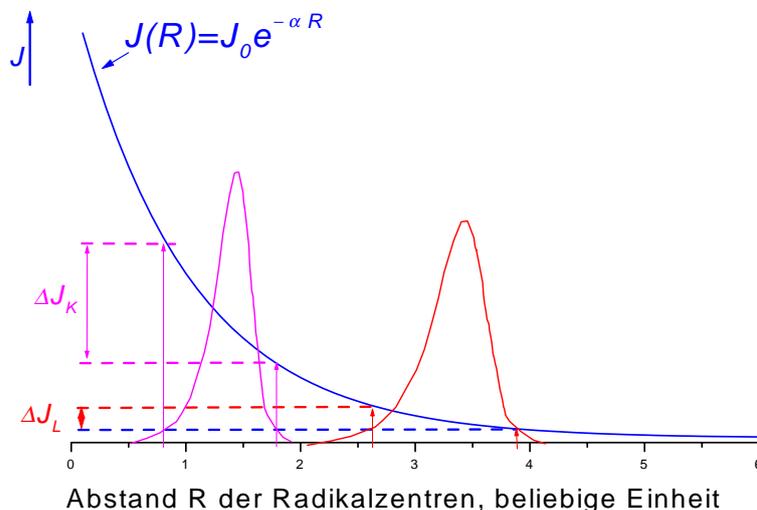


Abbildung 6.5: Stark vereinfachtes Schema zur Erklärung der Lage und der Breite der CIDNP-Feldabhängigkeit der Ketone unterschiedlicher Kettenlänge. Dargestellt sind zwei Abstands-Verteilungsfunktionen je eines **kurzkettigen** und eines **langkettigen** Ketons und die als mono-exponentiell angenommene **Austauschwechselwirkung J** .

hen von den Unterschieden im Bereich des Nullfeldes verlaufen die Feldabhängigkeiten von allen polarisierten Kernen identisch. Die zu beobachtenden Abweichungen liegen an der Überlagerung der Netto- mit der Multipllett-Polarisation. Aus diesem Grund ist zusätzlich die Summe der Feldabhängigkeiten der vier Protonen aufgetragen, deren Feldabhängigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar mit der der Aldehyd-Protonen ist. Auch die weiteren Protonen des Aldehyd-Nebenproduktes (nicht gezeigt) zeigen CIDNP-Feldabhängigkeiten, die nicht signifikant von den dargestellten abweichen und identische Breiten und Positionen der Maxima besitzen.

6.2.2 FD-CIDNP aller Ketone

Die CIDNP-Feldabhängigkeiten aller anderen Ketone entsprechen weitgehend denen des Ketons C_9 . Erstmals konnte für die hier untersuchten Zykloketone die Polarisation aller Kernpositionen einzeln bestimmt werden. Für die kurzkettigen Ketone waren bislang nur Polarisationen der Aldehyd-Protonen gemessen worden, während alle anderen Protonen aufgrund ihrer kurzen Relaxationszeiten ($T_1 < 2$ s) und der fehlenden apparativen Möglichkeiten nicht bestimmt werden konnten [17, 40]. Im Bereich des Nullfeldes zeigen alle Ketone einen vergleichbaren

Nullfeld-Multiplett-Effekt. Aufgrund der Überlagerung mit der Netto-Polarisation bleibt die Multiplett-Polarisation bei Ketonen mit abnehmender Kettenlänge (und Verschiebung des Polarisationsmaximums zu höheren Feldern) bis zu höheren Polarisationsfeldern bestehen. Da dieser Multiplett-Effekt jedoch qualitativ für alle Ketone identisch ausfällt, ist er für die anderen Ketone nicht dargestellt.

Die Netto-CIDNP-Feldabhängigkeiten der verschiedenen Kernpositionen der Ketone $\leq C_{10}$ unterscheiden sich ebensowenig voneinander, wie es für das Keton C_9 der Fall ist. Um die reine Netto-Polarisation darzustellen, sind in Abbildung 6.6 jeweils die Summen der α bis δ -Linien jedes Ketons zum Vergleich dargestellt. Für die Ketone C_{12} und C_{11} unterscheiden sich die Feldabhängigkeiten für die Protonen des Aldehyd-Nebenproduktes von denen der α bis γ -Protonen des zyklischen Produktes. Wie im Abschnitt 6.1.2 kurz angedeutet wurde, lässt sich dieser Unterschied mit den für C_{11} und C_{12} zusätzlich auftretenden Photozyklen des Norrish-Typ II erklären. Durch die veränderte Position der beiden ungepaarten Radikal-Elektronen nach Lichtanregung verändert sich die Austauschwechselwirkung J und damit einhergehend die Position des Maximums in der CIDNP-Feldabhängigkeit. Aus diesem Grund sind für C_{11} und C_{12} die Feldabhängigkeiten des Aldehyd-Nebenproduktes in Abbildung 6.6 dargestellt, da dieses nur beim Photozyklus des Norrish-Typ I gebildet wird und den Vergleich mit den kürzerkettigen Ketonen erlaubt.

Wie erwartet, verschiebt sich mit abnehmender Kettenlänge einerseits die Position des Maximums zu hohen Feldern hin, andererseits werden die CIDNP-Feldabhängigkeiten breiter. Dies ist qualitativ relativ einfach zu verstehen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 6.5 schematisch 2 verschiedene Abstands-Verteilungsfunktionen eines kurz-kettigen (C_K) und eines lang-kettigen (C_L) Ketons dargestellt (Genauerer siehe Abschnitt 2.5). Der Schwerpunkt der Verteilung von C_L liegt bei einem größeren mittleren Abstand R als der von C_K . Bedingt durch das größere mittlere J liegt das Maximum der Feldabhängigkeit für C_K gemäß der Level-Crossing-Bedingung 2.24 bei einem größeren Polarisationsfeld B_{pol} . Die größere Breite erklärt sich aus der größeren Variation der J -Werte für die kürzerkettigen Ketone. Zwar ist die Verteilungsfunktion als solche schmaler, hat aber auch einen kleineren Mittelwert. Durch die Gewichtung mit der exponentiellen Abstandsabhängigkeit von J variieren dementsprechend die Werte für J stärker, dadurch nimmt die Breite der Feldabhängigkeit zu.

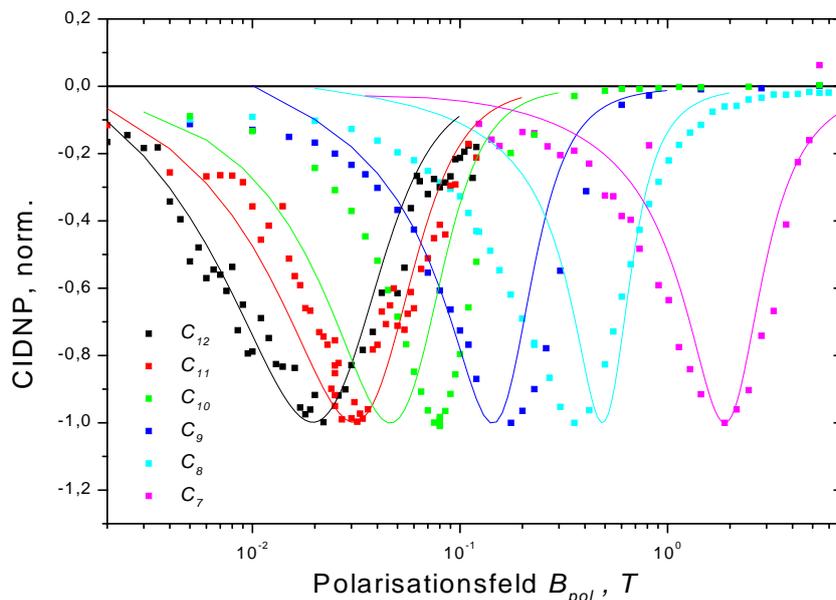


Abbildung 6.6: Netto-CIDNP-Feldabhängigkeit aller Ketone $C_7 - C_{12}$, zu beachten ist die logarithmische Skala.

6.3 ^{13}C -CIDNP-Messungen am Keton C_{10}

Die ^{13}C -CIDNP-Messungen bieten die Möglichkeit, ergänzende Informationen zu erhalten. So sind auch andere chemische Gruppen, wie der Kohlenstoff der Keto-Gruppe, der Betrachtung zugänglich. Der Bereich der chemischen Verschiebung ist wesentlich größer und es treten zusätzlich aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit keine homonuklearen Kopplungen wie bei den Protonen auf. Daher können Multiplett-Effekte vernachlässigt werden. Entscheidender Nachteil der ^{13}C -NMR ist dagegen die geringere Empfindlichkeit im NMR-Nachweis.

6.3.1 ^{13}C -NMR-Spektren

Die hier vorgestellten ^{13}C -CIDNP-Messungen dienen hauptsächlich den ersten Tests mit dem neu aufgebauten ^{13}C -NMR-Probenkopf (siehe Abschnitt 24). In Abbildung 6.7 sind thermisch polarisierte ^{13}C -NMR-Spektren in natürlicher Häufigkeit dargestellt. Um die Amplitude der Linien zu erhöhen, können die heteronuklearen Kopplungen zu den Protonen mittels gleichzeitiger Einstrahlung einer HF mit der Protonenresonanzfrequenz ausgemittelt werden (Heteronukleare Entkopplung). Dargestellt sind die Auswirkungen verschiedener selektiver Einstrahlungsfrequenzen (schmalbandige cw-Entkopplung) auf das zu beobachtende Spektrum. Die Bezeichnungen entsprechen denen der Protonenpositionen, zusätzlich kann

jetzt auch direkt die Keto-Gruppe (CO) nachgewiesen werden, die mangels Protonen nicht mit 1H -NMR zu detektieren ist. Details zur Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren können [82] entnommen werden.

6.3.2 ^{13}C -CIDNP an C_{10}

In Abbildung 6.8 sind mit und ohne cw-Entkopplung aufgezeichnete ^{13}C -CIDNP-Spektren des Ketons C_{10} bei $B_{pol} = 80$ mT dargestellt. Nur zwei der Kohlenstoffe, in der α -Position ($a_\alpha = 4.7$ mT) und in der Keto-Gruppe ($a_{Keto} = 11.4$ mT), besitzen eine zur Kernspinpolarisation genügend große Hyperfeinkopplung. Im Gegensatz zu den NMR-Spektren in Abbildung 6.7 handelt es sich hier um Einzelmessungen, die ohne Akkumulation aufgezeichnet wurden. Durch Entkopplung an der α -Protonenposition lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis zusätzlich um den Faktor 2 steigern. Vergleicht man die CIDNP- mit den NMR-Spektren, so lässt sich eine Verstärkung um einen Faktor von ca. 100 feststellen. Es ist also mit dem neuen Probenkopf problemlos möglich, auch ^{13}C -CIDNP-Feldabhängigkeiten aufzunehmen.

In Abbildung 6.9 ist die ^{13}C -CIDNP-Feldabhängigkeit des Ketons C_{10} aufgetragen. Zum Vergleich ist die 1H -Feldabhängigkeit zusätzlich dargestellt. Für die Kohlenstoffe in der α -Position stimmen die Feldabhängigkeiten überein, während die Feldabhängigkeit der CO -Kohlenstoffe deutlich breiter ausfällt. Dies lässt sich mit der relativ großen Hyperfeinkopplung des Kohlenstoffs in der Keto-Gruppe erklären.

6.4 Quantitative Auswertung der Feldabhängigkeiten

Aufgrund umfangreicher Untersuchungen des Ketons C_{12} mit TR-CIDNP, FD-CIDNP, (TR-)SNP und CIDEP, wobei SNP und FD-CIDNP auch temperaturabhängig erfolgten, konnte ein Parametersatz für die Simulation etabliert werden, der alle bis dahin vorliegenden Ergebnisse quantitativ konsistent erklären kann [58]. Dabei gehen neben einer mono-exponentiellen Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung J die elektronische Relaxation, die Diffusion und die Rekombinationsraten k_S bzw. k'_S und k_{SOC} in die Berechnung ein (siehe Abschnitt 2.2.2). Aus messtechnischen Gründen wurden im Unterschied zu den hier untersuchten Ketonen zur Bestimmung des Parametersatzes Ketone untersucht, bei denen die 4 Protonen der α -Position durch 4 Methyl-Gruppen substituiert wurden.

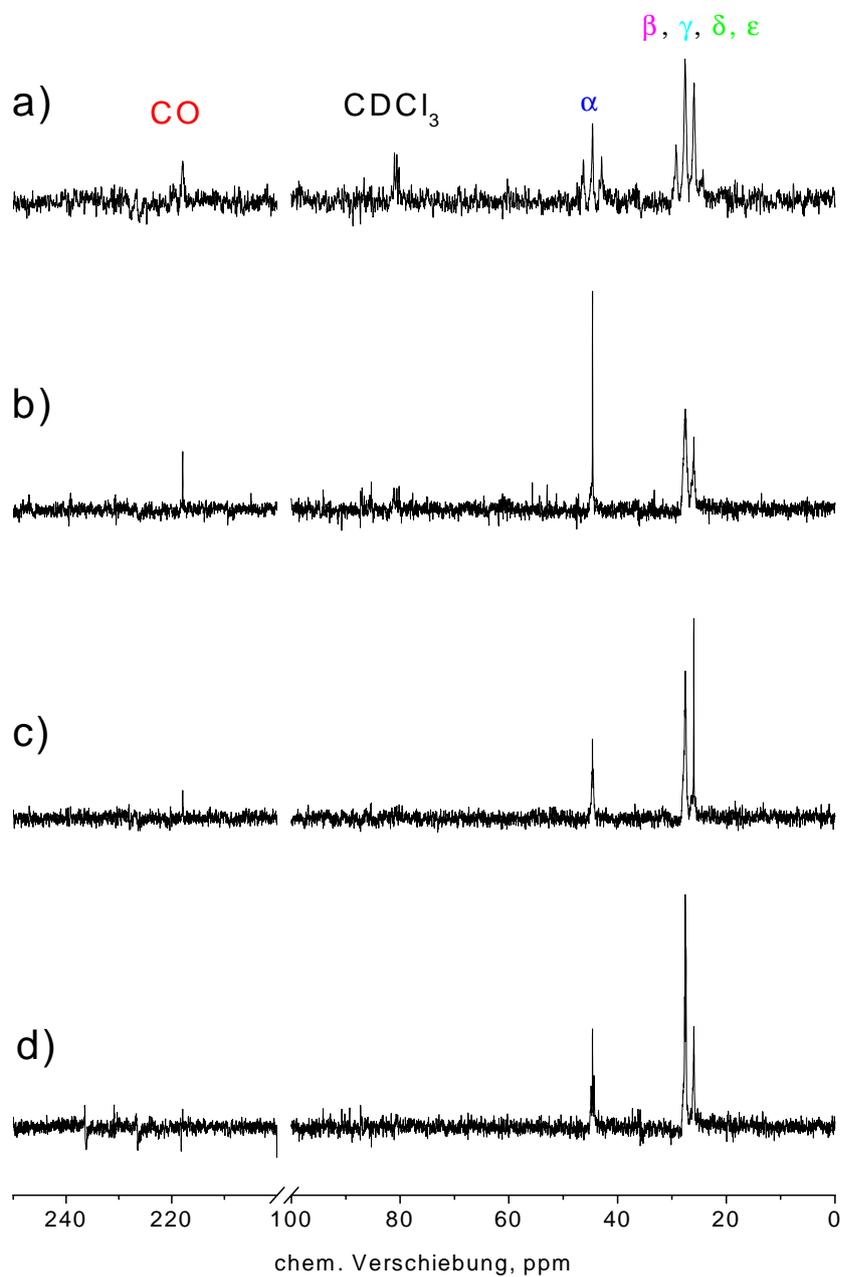


Abbildung 6.7: ^{13}C -NMR-Spektren von C_{10} . a) ohne ^1H -Entkopplung, 200 Akkumulationen, mit schmalbandiger ^1H -cw-Entkopplung b) an der α -Position c) an der β -Position, d) an der γ -Position, jeweils 40 Akkumulationen.

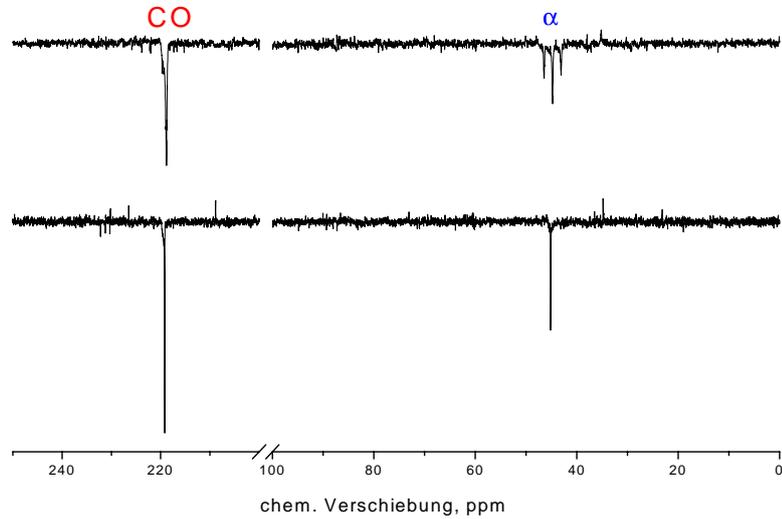


Abbildung 6.8: ^{13}C -CIDNP-Spektren von C_{10} , a) ohne ^1H -Entkopplung, b) mit ^1H -Entkopplung an der α -Position bei $B_{\text{pol}} = 80 \text{ mT}$

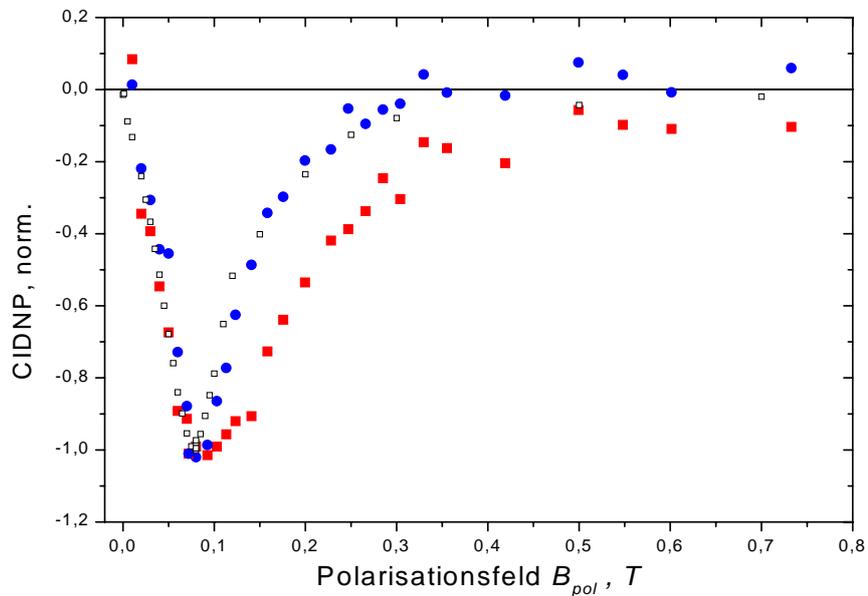


Abbildung 6.9: ^{13}C -CIDNP-Feldabhängigkeit von C_{10} , CO (■)- und α (●)-Position. Zusätzlich ist zum Vergleich die ^1H -Feldabhängigkeit (□) dargestellt.

Die Feldabhängigkeiten für das Keton C_{12} mit und ohne Methyl-Gruppen stimmen jedoch überein. Berechnet man mit diesem Parametersatz die Feldabhängigkeiten, so erhält man die in Abbildung 6.6 dargestellten Feldabhängigkeiten. Es ist deutlich erkennbar, dass der vorliegende Parametersatz nicht in Übereinstimmung mit den Messergebnissen steht. Die Maxima der auf diese Weise berechneten Feldabhängigkeiten von C_{12} , C_{11} und C_7 stimmen annähernd überein, während die gemessenen und berechneten Feldabhängigkeiten für alle anderen Ketone nicht in Übereinstimmung sind. Die Position der Maxima wird im wesentlichen durch die Abstandsabhängigkeit von J , mit $J(R) = J_0 \exp(-\alpha R)$ und den Verteilungsfunktionen der Bindungskonformationen bestimmt. Zur Erklärung der Diskrepanz zwischen Messung und Berechnung lassen sich einige mögliche Ursachen angeben, die im Folgenden erläutert werden:

- Die bislang angenommenen Werte für J_0 und α sind falsch. Bei einer Variation der Werte konnte jedoch keine zufriedenstellende Parameterkombination gefunden werden, die die Feldabhängigkeiten aller Ketone gleich gut wiedergibt. Die Variation darf sich dabei jedoch nur in einem engen Rahmen bewegen, da sonst die früher durchgeführten temperaturabhängigen Messungen an C_{12} nicht mehr mit dem gleichen Parametersatz beschrieben werden können.
- Da die Simulation sowohl für das längste und kürzeste Keton in Übereinstimmung mit der Messung ist, diese jedoch gleichzeitig für mittlere Längen zu kleine (C_{10} , C_9) und zu große Werte (C_8) liefert, lässt sich kein monoexponentieller Ansatz für die Abstandsabhängigkeit von J finden. Aus diesem Grund kann für die kurzkettigen Ketone ein zusätzlicher Through-Bond-Mechanismus für J angenommen werden, so dass mit einem biexponentiellen Ansatz eine Anpassung möglich wäre. Da eine Wechselwirkung durch die Bindungen stark abhängig von den Bindungskonformationen ist (die all-trans-Konfiguration zeigt die größte Wechselwirkung [105]) und diese durch die Bewegung der Kette ständig variiert, ist eine Quantifizierung dieses zusätzlichen Anteils sehr schwierig. Für eine brauchbare Anpassung müssten zusätzlich temperaturabhängige Messungen auch an den kurzkettigen Ketonen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Anpassung jedoch nicht weiter ausgearbeitet.
- Das bisherige Konzept, die Bewegung der Kette durch eine eingeschränkte Diffusion zu beschreiben, lässt sich nicht auf die kurzkettigen Ketone anwenden. Während bei den langkettigen Ketonen die Verteilungsfunktion eine

relativ unstrukturierte Kurve darstellt, die sich problemlos in viele gleich große Segmente unterteilen lässt, ist dies für die Verteilungsfunktionen der kurzkettigen Ketone nicht mehr möglich. Diese sind eher stark strukturiert und weisen einige scharfe Maxima auf. Um die Dynamik solcher Systeme besser zu modellieren, könnten genaue molekül-dynamische Berechnungen dienen, wie sie nach dem Stand der Technik durchführbar sein sollten.

Insgesamt betrachtet ist die vorhandene Datenbasis nicht ausreichend, um genauere Aussagen treffen und die quantitative Beschreibung entsprechend modifizieren zu können. Bevor nähere Aussagen gemacht werden können, müssen zusätzliche Messungen an den Systemen durchgeführt werden. Ebenso könnten Messungen an kurzkettigen Ketonen mit Methylgruppen in der α -Position helfen, eventuelle Unterschiede herauszuarbeiten. Entsprechende Messungen sind geplant, die dafür benötigten methylierten Ketone befinden sich derzeit aber noch im Synthese-Stadium. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten jedoch die Kenntnisse über diese Systeme deutlich erweitern und ein bislang gültiges Modell zur Beschreibung in Frage stellen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

7.1 Apparativ

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein auf die speziellen Anforderungen feldabhängiger CIDNP-Messungen zugeschnittenes NMR-Spektrometer mit Feldzyklisierung aufgebaut werden. Die Wahl, dabei den gesamten NMR-Probenkopf zu transferieren, hat sich trotz kleiner Probleme im Betrieb als unkritisch erwiesen. Die mit der Feldzyklisierung zu erlangenden Schaltzeiten (≥ 0.3 s) sind - durch die Transferzeit limitiert - kurz genug für die Untersuchung einer großen Anzahl von typischen Photo-Systemen und liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Feldzyklisierungen, bei denen nur die Probe transferiert wird. Der gesamte Magnetfeldbereich vom Nullfeld bis zum maximalen Nachweisfeld (hier 7 T) ist für die Polarisationsexperimente nutzbar. Es ist erstmals möglich Polarisationsexperimente über den gesamten Magnetfeld-Bereich unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchzuführen. Zuvor mussten die Messungen apparativ bedingt immer in verschiedene Feldbereiche unterteilt werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die mögliche Probenrotation, mit der sich spektrale Auflösungen erzielen lassen, die denen herkömmlicher NMR-Spektrometer (mit festem Magnetfeld) nicht nachstehen. Die sehr hohe Positionier- und Wiederholgenauigkeit des Schrittmotorantriebes, die aufgrund der Empfindlichkeit des NMR-Nachweises gegenüber Magnetfeldinhomogenitäten notwendig ist, liefert dafür die Voraussetzung. Die gewählte Konstruktion mittels zweier Zahnriemen hat sich bislang als ausserordentlich zuverlässig und wartungsarm erwiesen und bedarf keiner besonderen Aufmerksamkeit, was einem Routinebetrieb im Labor und dem Einsatz durch verschiedene Nutzer entgegenkommt. Zusätzliche Anforderungen, die an die Temperierung und die Belichtung gestellt wurden, konnten vollständig erfüllt werden.

Das einzig verbliebene Problem ist das durch den Transfer des Probenkopfes induzierte zusätzliche, zeitlich abklingende Magnetfeld (max. 0.25 ppm), welches die hohe spektrale Auflösung im NMR-Spektrum reduziert. Bislang müssen dessen Auswirkungen in Form einer mathematischen Korrektur des aufgenommenen Zeitsignals (FID) vor der Fourier-Transformation reduziert werden. Da mit dieser Korrektur nur eine Verbesserung um zwei Größenordnungen erreicht wird, lässt sich derzeit keine weitere Verbesserung der spektralen Auflösung und damit auch der Empfindlichkeit des NMR-Nachweises erzielen. Hier wird als nächstes versucht werden, die Ursachen des zusätzlich induzierten Feldes genau zu bestimmen und gegebenenfalls zu beseitigen. Entsprechende Untersuchungen sind bereits angelaufen.

Ein Problem mit derselben Ursache tritt auch bei der Akkumulation mehrerer Spektren mit identischen Versuchsbedingungen auf, welches momentan aufgrund eines geringen Felldrifts noch mit einer Verbreiterung der NMR-Linien einhergeht und somit der durch Akkumulation zu erzielenden Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses entgegen wirkt. Sollten sich die zusätzlichen Feldvariationen abstellen lassen, so können auch Experimente an festen Proben unter MAS-Bedingungen¹ durchgeführt werden. Dies ist für die Untersuchung an biologischen Photosynthese-Zentren ebenso unerlässlich wie die Akkumulation vieler Spektren. Ein entsprechender MAS-Probenkopf ist bereits aufgebaut und hat die ersten Tests unter Transfer erfolgreich bestanden.

7.2 Messungen

Mit den erreichten technischen Spezifikationen des neuen NMR-Spektrometers mit Feldzyklisierung konnten an unterschiedlichen Systemen in allen Magnetfeldbereichen dynamische Kernspinpolarisationen gefunden und den im Kapitel 2 vorgestellten Polarisationsmechanismen zugeordnet werden. An unterschiedlichen Systemklassen konnten sowohl Netto- als auch Multiplett-Polarisationen nachgewiesen werden, wobei sich in Folge der hohen spektralen Auflösung die Polarisation der einzelnen Kernspezies spektral trennen und über den gesamten Feldbereich verfolgen lässt. Aufgrund der charakteristischen Polarisationsmuster lassen sie sich so gegeneinander diskriminieren. Dies liefert zur Aufklärung und für das Verständnis der Polarisationsmechanismen wichtige Erkenntnisse.

Das Auftreten von Nullfeld-Multiplett-Polarisationen ist bei allen Systemen gekoppelter Kernspins (Kapitel 4 und 5) zu beobachten. Damit klärt sich die

¹MAS ist im Kapitel 3 kurz beschrieben.

bislang unverstandene Tatsache, weshalb Kernspins mit sehr kleiner Hyperfeinkopplung gleichberechtigt zu Kernen großer Hyperfeinkopplung polarisiert werden können. Im Fall eines 2-Kernspinsystems lässt sich dieser Effekt mit Hilfe eines einfachen Modells, welches nur die Differenzen und Summen der Hyperfeinkopplungen in Rechnung stellt, konsistent erklären. Für Systeme mit einer großen Zahl gekoppelter Kernspins liefert es zumindest einen qualitativen Erklärungsansatz. Der Vergleich eines komplex-gekoppelten Systems (Zykloketone des Kapitels 6) mit einem einfachen 2-Kernspin-Systemen (Aminosäuren des Kapitels 5) liefert hierfür die ersten notwendigen Hinweise. Die auf diese Weise zu erzielenden Polarisierungen können dem Betrag nach beträchtliche Werte erreichen, obwohl die integrale Netto-Polarisation Null ergibt. Beim Nachweis solcher Multiplett-Polarisationen spielt die hohe spektrale Auflösung eine entscheidende Rolle, da sich bei einer niedrigen Auflösung absorptive und emissive Anteile dicht beieinander liegender Linien innerhalb des Spektrums aufheben. Erst die hohe Feldhomogenität während des NMR-Nachweises und die Einstellgenauigkeit des Polarisationsfeldes mit dem neuen FZ-Spektrometer haben solche Untersuchungen ermöglicht.

Im Feldbereich, der durch Level-Crossing-Polarisationen des ST_{\pm} -Mechanismus dominiert wird, lassen sich mit dem neuen Spektrometer weitgehend modellfrei Werte für die elektronische Austauschwechselwirkung J bestimmen, die mittels anderer Verfahren nur sehr indirekt zu erhalten sind. Der jetzige Aufbau mit einem 7 T-Magneten erlaubt es, J -Werte im Bereich von 0 T bis 3.5 T (0 Ghz bis 95 GHz) zu bestimmen, stellt aber keine prinzipielle Grenze dar. Insbesondere für Ladungstransfersysteme werden die J -Kopplungen aufgrund widersprüchlicher experimenteller Daten seit langem kontrovers diskutiert. Ein Beispiel für eine solche Bestimmung von Vorzeichen und Betrag von J ist die in Kapitel 4 dargestellte Analyse des Ladungstransfers in einfachen starr verbundenen Modellsystemen, die aus einem Elektronendonator, einer gesättigten Kohlenwasserstoff-Brücke und einem Elektronenakzeptor bestehen. Zusätzlich war es bei diesen starren Systemen möglich, die Lebensdauer des Triplett-RP-Zustandes aus der Breite der Feldabhängigkeit zu extrahieren und die Beschreibung und das Verständnis des Elektronentransferverhaltens dieser Systeme zu vervollständigen. Es ließ sich die Annahme bestätigen, dass die mittels kovalenter Bindungen verbrückten Modellsysteme in ihrem Elektronentransferverhalten stark durch die Struktur der Brücke dominiert werden, während die Kopplung durch die Bindung bei nativen Photosynthese-Systemen aufgrund des Fehlens kovalenter Bindungen zwischen Donator und Akzeptor keinen Einfluss haben kann. Es ist daher fragwürdig, in-

wieweit kovalent-verbrückte Systeme als Modellsysteme nativer Systeme tauglich sind. Nichtsdestotrotz muss geklärt werden, ob es trotz unterschiedlicher Eigenschaften des Ladungstransfer-Mechanismus gelingen kann, einen hocheffizienten Ladungstransfer zu erhalten, mit dessen Hilfe zukünftig Licht- in chemische Energie umgewandelt werden kann.

Im Bereich hoher Magnetfelder wird die Kernspinpolarisation für Systeme mit $J \approx 0$ durch den ST_0 -Mechanismus bestimmt. Bei frei diffundierenden Systemen, wie den Aminosäure-Farbstoff-Systemen des Kapitels 5, ist dieser Mechanismus relevant, während er für die kovalent gebundenen Systeme der Kapitel 4 und 6 keine bedeutende Rolle spielt. Anders als bei den Feldabhängigkeiten des ST_{\pm} -Mechanismus wird das Maximum und die Breite der Feldabhängigkeit von den (effektiven) Hyperfeinkopplungen und der Differenz der isotropen g -Faktoren der beiden RP-Partner bestimmt. Auf diese Weise ist es möglich, aus der Feldabhängigkeit, je nach Vorkenntnis, mit einem einfachen numerischen Modell effektive Hyperfeinkopplungen oder g -Faktoren zu bestimmen. So konnte im Rahmen dieser Arbeit der unbekannte isotrope g -Faktor des Tryptophan-Radikals in Lösung bestimmt werden. Für die Anwendung der selektiven Polarisation einzelner Aminosäuren innerhalb eines Proteins erhält man durch die Wahl des Magnetfeldes die Möglichkeit, die Polarisierungseffizienz gezielt zu erhöhen oder zu erniedrigen, um bestimmte Residuen innerhalb eines komplexen Moleküls herauszuarbeiten. Selbst für Untersuchungen in einem festen, vorgegebenen Magnetfeld lässt sich in einem gewissen Rahmen durch die Wahl bzw. Veränderung des Farbstoffes diese Selektion vornehmen. Unabdingbar ist dafür jedoch eine genaue Kenntnis der Polarisationsmechanismen im entsprechenden Feldbereich.

Zusätzlich ist es durch Multipllett-Polarisationen möglich, bestimmte Kernspezies zu polarisieren und zu detektieren (wie z. B. die β -Protonen der Aminosäuren), die sonst keine oder nur eine geringe Netto-Polarisation zeigen. Die größten derartigen Polarisierungseffekte wurden im Nullfeld gefunden, so dass zur Detektion dieser Polarisierungseffekte eine Feldzyklisierung notwendig ist. Durch Nutations-Messungen, bei denen die Intensität in Abhängigkeit vom NMR-Nachweiswinkel gemessen wird, lassen sich die Populationen der Zustände nicht-thermisch polarisierter Kernspin-Systeme genau bestimmen. Andererseits kann durch die Wahl einer geeigneten NMR-Pulslänge die Effizienz im NMR-Nachweis entsprechend optimiert werden. Wie in den Nutations-Messungen des Kapitels 5 gezeigt wurde, können sich die im NMR-Nachweis detektierten Intensitäten bei einem festen NMR-Nachweiswinkel erheblich voneinander unterscheiden.

Das hier realisierte Zyklisierungskonzept mit einem mechanischen Transfer des

NMR-Probenkopfes erlaubt es erstmals die verschiedenen Kernspinpolarisationseffekte an einem System über einen weiten Feldbereich zu studieren. Die Untersuchungen an den hier vorgestellten exemplarischen Systemen haben dies erfolgreich gezeigt. Aufgrund der Variabilität des neuen Spektrometers eröffnet sich die Möglichkeit, die bisherigen Untersuchungen sowohl methodisch als auch thematisch zu erweitern.

Anhang A

Abkürzungen

1H -	Protonen-(NMR)
^{13}C -	Kohlenstoff-(NMR)
A	Isotrope Hyperfeinkopplung
ADC	Analog-Digital Converter, Analog-Digital-Wandler
α	Abklingkonstante
β	Bohr'sches Magneton
B_{pol}	Polarisationsfeld
B_0	NMR-Nachweisfeld
cw	Continuous wave
CIDNP	Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization
CIDEP	Chemically Induced Dynamic Electron Polarization
C -	Kohlenstoff-
C_n	Zykloketon der Kettenlänge n
DMN	Dimethoxy-Naphthalin
DCV	Dicyanoethen
DP	Dipyridyl
ESR	Elektronenspinresonanz
ENDOR	Elektron Nuclear Double Resonance
ET	Elektronentransfer
ε	Extinktionskoeffizient
FD	Field Dependent, feldabhängig
FID	Free Induction Decay, Freier Induktionsabfall
FT	Fourier Transformation
FZ	Feld-Zyklisierung
h, \hbar	Planck-Konstante ($\hbar = h/2\pi$)
His	Histidin

HR	High Resolution, Hochauflösung
HP	High Power, Hochleistung
HF	Hochfrequenz
H_2	Wasserstoff-Molekül
ISC	Intersystem Crossing
J	Austauschwechselwirkung
L	Induktivität
MAS	Magic Angle Spinning
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
ONP	Optical Nuclear Polarisation
OD	Optische Dichte
ppm	parts per million, bezogen auf TMS
Q	Güte
R	Ohm'scher Widerstand
RP	Radikalpaar
RPM	Radikalpaar-Mechanismus
SNP	Stimulated Nuclear Polarization
$ S\rangle$	Singulett-Zustand
$ST_{\pm,0}$	Singulett-Triplett-
$\sigma_{A,B}$	chemische Verschiebung
t, τ	Zeit
T	Temperatur, Transmission
T	Tesla
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
TR	Time Resolved, Zeitaufgelöst
TRMC	Time Resolved Microwave Conductivity
Trp	Tryptophan
Tyr	Tyrosin
$ T_-\rangle, T_0\rangle, T_+\rangle$	Triplett-Zustände
UV	Ultra-Violett
WW	Wechselwirkung
ω_{ISC}	Intersystem-Crossing-Frequenz
ω_0	Larmor-Frequenz
XeCl	Xenon-Chlorid

Anhang B

Nullfeld

B.1 Basis-Funktionen

Baisfunktionen der Elektronenspins groß geschrieben und der Kernspins klein geschrieben.

$$\begin{aligned} |T_+\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & |t_+\rangle &= |\alpha, \alpha\rangle \\ |T_-\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle & |t_+\rangle &= |\beta, \beta\rangle \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) & |t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha, \beta\rangle + |\beta, \alpha\rangle \right) \\ |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) & |s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha, \beta\rangle - |\beta, \alpha\rangle \right) \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

B.2 Spin-Operatoren

B.2.1 Elektronenspin-Operatoren

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{1+}|T_+\rangle &= 0 & \hat{S}_{1-}|T_+\rangle &= |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 \hat{S}_{1+}|T_-\rangle &= |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & \hat{S}_{1-}|T_-\rangle &= 0 \\
 \hat{S}_{1+}|T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|T_+\rangle & \hat{S}_{1-}|T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|T_-\rangle \\
 \hat{S}_{1+}|S\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|T_+\rangle & \hat{S}_{1-}|S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|T_-\rangle \\
 \hat{S}_{1z}|T_+\rangle &= \frac{1}{2}|T_+\rangle & \hat{S}_{1z}|T_-\rangle &= -\frac{1}{2}|T_-\rangle \\
 \hat{S}_{1z}|T_0\rangle &= \frac{1}{2}|S\rangle & \hat{S}_{1z}|S\rangle &= \frac{1}{2}|T_0\rangle
 \end{aligned}
 \tag{B.2}$$

B.2.2 Kernspin-Operatoren

Kernspin-Operatoren des ersten und zweiten Kernspins unter der Annahme, dass beide Kernspins am ersten Elektron angebunden sind.

Erster Kernspin

$$\begin{aligned}
 \hat{I}_{1+}|t_+\rangle &= 0 & \hat{I}_{1-}|t_+\rangle &= |\beta\alpha\rangle \\
 \hat{I}_{1+}|t_-\rangle &= |\alpha, \beta\rangle & \hat{I}_{1-}|t_-\rangle &= 0 \\
 \hat{I}_{1+}|t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_+\rangle & \hat{I}_{1-}|t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_-\rangle \\
 \hat{I}_{1+}|s\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|t_+\rangle & \hat{I}_{1-}|s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_-\rangle \\
 \hat{I}_{1z}|t_+\rangle &= \frac{1}{2}|t_+\rangle & \hat{I}_{1z}|t_-\rangle &= -\frac{1}{2}|t_-\rangle \\
 \hat{I}_{1z}|t_0\rangle &= \frac{1}{2}|s\rangle & \hat{I}_{1z}|s\rangle &= \frac{1}{2}|t_0\rangle
 \end{aligned}
 \tag{B.3}$$

Zweiter Kernspin

$$\begin{aligned}
\hat{I}_{2+}|t_+\rangle &= 0 & \hat{I}_{2-}|t_+\rangle &= |\alpha, \beta\rangle \\
\hat{I}_{2+}|t_-\rangle &= |\beta, \alpha\rangle & \hat{I}_{2-}|t_-\rangle &= 0 \\
\hat{I}_{2+}|t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_+\rangle & \hat{I}_{2-}|t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_-\rangle \\
\hat{I}_{2+}|s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|t_+\rangle & \hat{I}_{2-}|s\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|t_-\rangle \\
\hat{I}_{2z}|t_+\rangle &= \frac{1}{2}|t_+\rangle & \hat{I}_{2z}|t_-\rangle &= -\frac{1}{2}|t_-\rangle \\
\hat{I}_{1z}|t_0\rangle &= \frac{1}{2}|s\rangle & \hat{I}_{2z}|s\rangle &= -\frac{1}{2}|t_0\rangle
\end{aligned}$$

(B.4)

B.3 Matrix-Elemente der Hyperfeinkopplung

B.3.1 Außerdiagonale Matrix-Elemente

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{a_1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{1-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{1+}) + \frac{a_2}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{2+}) \right) |S, t_+\rangle \\
&= -\frac{1}{2\sqrt{2}} |T_+\rangle \left(a_1 |\beta, \alpha\rangle + a_2 |\alpha, \beta\rangle \right) \\
&\langle t_0, T_+ | \hat{H} | S, t_+ \rangle = -\frac{1}{4} (a_1 + a_2) \\
&\langle s, T_+ | \hat{H} | S, t_+ \rangle = \frac{1}{4} (a_1 - a_2) \tag{B.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{a_1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{1-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{1+}) + \frac{a_2}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{2+}) \right) |S, t_-\rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} |T_-\rangle \left(a_1 |\alpha, \beta\rangle + a_2 |\beta, \alpha\rangle \right) \\
&\langle t_0, T_- | \hat{H} | S, t_- \rangle = \frac{1}{4} (a_1 + a_2) \\
&\langle s, T_- | \hat{H} | S, t_- \rangle = \frac{1}{4} (a_1 - a_2) \tag{B.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{a_1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{1-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{1+}) + \frac{a_2}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{2+}) \right) |S, t_0\rangle \\
&= \left(-|T_+\rangle |t_-\rangle + |T_-\rangle |t_+\rangle \right) \left(\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} \right) \\
&\langle t_-, T_+ | \hat{H} | S, t_0 \rangle = -\frac{1}{4} (a_1 + a_2) \\
&\langle t_+, T_- | \hat{H} | S, t_0 \rangle = \frac{1}{4} (a_1 + a_2) \tag{B.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{a_1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{1-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{1+}) + \frac{a_2}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{I}_{2+}) \right) |S, s\rangle \\
&= \left(|T_+\rangle |t_-\rangle + |T_-\rangle |t_+\rangle \right) \left(\frac{a_2}{4} - \frac{a_1}{4} \right) \\
&\langle t_-, T_+ | \hat{H} | S, s \rangle = \frac{1}{4} (a_2 - a_1) \\
&\langle t_+, T_- | \hat{H} | S, s \rangle = \frac{1}{4} (a_2 - a_1) \tag{B.8}
\end{aligned}$$

B.3.2 Diagonale Matrixelemente

$$\begin{aligned}
& \left(a_1 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} + a_2 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{2z} \right) |S, t_+\rangle \\
& \quad = \frac{a_1}{4} |T_0, t_+\rangle + \frac{a_2}{4} |T_0, t_+\rangle \\
\langle t_+, T_0 | H | S, t_+\rangle & = \frac{1}{4} (a_1 + a_2)
\end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\begin{aligned}
& \left(a_1 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} + a_2 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{2z} \right) |S, t_-\rangle \\
& \quad = -\frac{a_1}{4} |T_0, t_-\rangle - \frac{a_2}{4} |T_0, t_-\rangle \\
\langle t_-, T_0 | H | S, t_-\rangle & = -\frac{1}{4} (a_1 + a_2)
\end{aligned} \tag{B.10}$$

$$\begin{aligned}
& \left(a_1 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} + a_2 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{2z} \right) |S, t_0\rangle \\
& \quad = \frac{a_1}{4} |T_0, s\rangle + \frac{a_2}{4} |T_0, s\rangle \\
\langle s, T_0 | H | S, t_0\rangle & = \frac{1}{4} (a_1 + a_2)
\end{aligned} \tag{B.11}$$

$$\begin{aligned}
& \left(a_1 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} + a_2 \hat{S}_{1z} \hat{I}_{2z} \right) |S, s\rangle \\
& \quad = \frac{a_1}{4} |T_0, t_0\rangle - \frac{a_2}{4} |T_0, t_0\rangle \\
\langle t_0, T_0 | H | S, s\rangle & = \frac{1}{4} (a_1 - a_2)
\end{aligned} \tag{B.12}$$

B.4 Zusammenfassung

Matrixelemente für die Singulett-Elektronenspins, da die Rekombination aus dem Singulett-Zustand erfolgt. Mit diesen lassen sich die Populationen im Nullfeld beschreiben und sie können zur Berechnung der Nullfeld-Polarisation herangezogen werden.

Matrixelemente für $|S, t_+\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle t_+, T_0 | H | S, t_+ \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle t_0, T_+ | \hat{H} | S, t_+ \rangle &= -\frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle s, T_+ | \hat{H} | S, t_+ \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 - a_2)\end{aligned}\tag{B.13}$$

Matrixelemente für $|S, t_-\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle t_-, T_0 | H | S, t_- \rangle &= -\frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle t_0, T_- | \hat{H} | S, t_- \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle s, T_- | \hat{H} | S, t_- \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 - a_2)\end{aligned}\tag{B.14}$$

Matrixelemente für $|S, t_0\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle s, T_0 | H | S, t_0 \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle t_-, T_+ | \hat{H} | S, t_0 \rangle &= -\frac{1}{4}(a_1 + a_2) \\ \langle t_+, T_- | \hat{H} | S, t_0 \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 + a_2)\end{aligned}\tag{B.15}$$

Matrixelemente für $|S, s\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle t_0, T_0 | H | S, s \rangle &= \frac{1}{4}(a_1 - a_2) \\ \langle t_-, T_+ | \hat{H} | S, s \rangle &= \frac{1}{4}(a_2 - a_1) \\ \langle t_+, T_- | \hat{H} | S, s \rangle &= \frac{1}{4}(a_2 - a_1)\end{aligned}\tag{B.16}$$

Publikationen

Veröffentlichungen von Teilen der Arbeit

1. A.V. Yurkovskaya, S. Grosse, S. Dvinskikh, O. Morozova und H.-M. Vieth. Spin and Molecular Dynamics of Biradicals as Studied by Low Field Nuclear Polarization at Variable Temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 980-988 (1999).
2. S. Grosse, F. Gubaydullin, H. Scheelken, H.-M. Vieth und A.V. Yurkovskaya. Field Cycling by Fast NMR Probe Transfer: Design and Application in Field-Dependent CIDNP Experiments. *Applied Magnetic Resonance*, **17**, 211-225 (1999)
3. M. Wegner, H. Fischer, S. Grosse, H.-M. Vieth, A.M. Oliver und M.N. Paddon-Row. Field-Dependent CIDNP from Photochemically Generated Ion Radical Pairs in Rigid Bichromophoric Systems. *Chemical Physics*, zur Veröffentlichung akzeptiert (2001)
4. S. Grosse, A.V. Yurkovskaya¹, J. Lopez, H.-M. Vieth. Field Dependence of Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) in the Photoreaction of N-Acetyl Histidine with 2,2'-Dipyridyl in Aqueous Solution *Journal of Physical Chemistry A*, zur Veröffentlichung eingereicht (2000)

Vorträge

1. S. Grosse, M. Benkert und H.-M. Vieth. Kohärenzphänomene beim Transfer von Polarisation zwischen Elektronen- und Kernspins. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 32, Münster (1997)
2. S. Grosse, H. Scheelken, S. Dvinskikh und H.-M. Vieth. Schnelle Magnetfeld-Zyklisierung mit großem Feldintervall. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 34, Münster (1999)

3. A.V. Yurkovskaya, S. Grosse, S. Dvinskikh, O.B. Morozova und H.-M. Vieth. Spin and Molecular Dynamics of Biradicals at Variable Temperature. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 34, Münster (1999)
4. H.-M. Vieth, S. Grosse, S. Dvinskikh, A.V. Yurkovskaya und O.B. Morozova. Spin and Molecular Dynamics of Biradicals as Studied by Low Field Nuclear polarization at Variable Temperature. VI. International Symposium on *Magnetic Field Effects in Chemical Reactions and Related Phenomena*, Emmetten (1999)
5. S. Grosse, A.V. Yurkovskaya und H.-M. Vieth. Photo-CIDNP Untersuchungen zum Ladungstransfer im System Histidin-Bipyridyl. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 35, Potsdam (2000)

Poster

1. S.V. Dvinskikh, S. Grosse, A.V. Egorov und H.-M. Vieth. Low Field CIDNP and SNP Study of Temperature Effects in Photolysis of Cyclic Ketones. IVth International Symposium on *Magnetic Field and Spin Effects*, Jerusalem (1997)
2. S. Grosse, H. Scheelken und H.-M. Vieth. Niederfeld-CIDNP an Photosystemen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 33, Bayreuth (1998)
3. H. Scheelken, S. Grosse und H.-M. Vieth. CIDNP im niedrigen Feld unter MAS mit schneller Feldzyklisierung. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 33, Bayreuth (1998)
4. S. Grosse, H. Scheelken, H.-M. Vieth und A.V. Yurkovskaya. Dynamic Nuclear Polarization at Low Field: Fast Field Cycling and its Application to CIDNP in Electron Transfer Reactions. Proceedings of the Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference. Eds.: D. Ziessow, W. Lubitz, F. Lendzian, Berlin 1998, Seite 959.
5. A.V. Yurkovskaya, Yu.P. Tsentalovich, O.B. Morozova, R.Z. Sagdeev, S.V. Dvinskikh, S. Grosse, und H.-M. Vieth. Time-Resolved Magnetic Resonance

- Study of Spin Polarization in Consecutive Short-Lived Biradicals. Proceedings of the Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference. Eds.: D. Ziessow, W. Lubitz, F. Lendzian, Berlin 1998, Seite 953.
6. H. Scheelken, S. Grosse, A. Yurkovskaya und H.-M. Vieth. Dynamische Kernspinpolarisation an Aminosäuren. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) 34, Münster (1999)
 7. S. Grosse, H. Scheelken, H.-M. Vieth und A.V. Yurkovskaya. CIDNP of Amino Acids at Variable Magnetic Field Observed by Use of Fast NMR Probe Transfer. VI. International Symposium on *Magnetic Field Effects in Chemical Reactions and Related Phenomena*, Emmetten (1999)
 8. A.V. Yurkovskaya, O.B. Morozova, I. Koptug, S. Dvinskikh, S. Grosse und H.-M. Vieth. Role of Hyperfine Interaction for Intersystem Crossing in Consecutive Biradicals. VI. International Symposium on *Magnetic Field Effects in Chemical Reactions and Related Phenomena*, Emmetten (1999)
 9. H.-M. Vieth, S. Grosse und H. Scheelken. Novel High Resolution Field-Cycling (0-7T) Spectrometer. The 41st ENC - Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Asilomar (2000)

Literaturverzeichnis

- [1] U.E. STEINER & T. ULRICH. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chemical Reviews*, **89**, 51–147 (1989). 1.1
- [2] A.L. BUCHACHENKO & E.L. FRANKEVICH. *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves*. Verlag Chemie, Weinheim (1994). 1.1
- [3] R. KIMMICH. *NMR-Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer-Verlag, Berlin (1997). 1.1, 3.4.1, 7, 3.9
- [4] J. BARGON, H. FISCHER & U. JOHNSEN. Kernresonanz-Emissionslinien während rascher Radikalreaktionen. *Zeitschrift für Naturforschung*, **22a**, 1551–1555 (1967). 2.1
- [5] H.R. WARD & R.G. LAWLER. Nuclear Magnetic Resonance Emission and Enhanced Absorption in Rapid Organometallic Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 5518–5519 (1967). 2.1
- [6] G.L. CLOSS. A Mechanism Explaining Nuclear Spin Polarizations in Radical Combination Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **91**, 4552–4554 (1969). 2.1
- [7] R. KAPTEIN & L.J. OOSTERHOFF. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization II. *Chemical Physics Letters*, **4**, 195–197 (1969). 2.1
- [8] P.W. ATKINS. The Triplet Mechanism. In L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. McLAUCHLAN & J.B. PEDERSEN, Hrsg., *Chemically Induced Magnetic Polarization*, 191–203. D. Reidel, Dordrecht (1977). 2.1
- [9] J.R. BOLTON, N. MATAGA & G. McLENDON. *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems*, Band 228 der Serie: *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington DC (1991). 3, 2.4.2, 4

- [10] L.P. HWANG & J.H. FREED. Dynamic Effects of Pair Correlation Functions on Spin Relaxation by Translational Diffusion in Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **63**, 4017–4025 (1975). 6, 9
- [11] W. NOLTING. *Quantenmechanik*. Grundkurs: Theoretische Physik. Verlag Zimmermann-Neufang (1992). 7
- [12] N.M. ATHERTON. *Principles of Electron Spin Resonance*. Physical Chemistry. Ellis Horwood, New York (1993). 7, 15
- [13] J.H. FREED. Numerical Methods and Model Dependence in Chemically Dynamic Spin Polarization. In L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. MCLAUCHLAN & J.B. PEDERSEN, Hrsg., *Chemically Induced Magnetic Polarization*, 309–351. D. Reidel, Dordrecht (1977). 8, 8, 9
- [14] R. KAPTEIN & J.A. DEN HOLLANDER. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. X. On the Magnetic Field Dependence. *Journal of the American Chemical Society*, **94**, 6269–6280 (1972). 8, 2.3.3
- [15] G.P. ZIENTARA & J.H. FREED. Theory of Chemically-Induced Dynamic Spin Polarization. IV. Low-Field Effects. *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 1359–1370 (1979). 8, 2.3.2
- [16] A.G. REDFIELD. The Theory of Relaxation Processes. In J.S. WAUGH, Hrsg., *Advances in Magnetic Resonance (1)*, 1–32. Academic Press, New York (1965). 9
- [17] F.J.J. DE KANTER, J.A. DEN HOLLANDER & A.H. HUIZER. Biradical CIDNP and the Dynamics of Polymethylene Chains. *Molecular Physics*, **34**, 857–874 (1977). 9, 2.4.1, 2.4.3, 18, 42, 6.1, 6.2.2
- [18] I.V. KOPTYUG. Dissertation, Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk (1991). 9, 18
- [19] J.B. PEDERSEN. High Field CIDNP. General Analytic Results. *The Journal of Chemical Physics*, **67**, 4097–4102 (1977). 2.3.1
- [20] M. GOEZ. Calculation of CIDNP Signal Intensities. *Concepts in Magnetic Resonance*, **7**, 137–152 (1995). 2.3.1
- [21] R. KAPTEIN. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. VIII. Spin Dynamics and Diffusion of Radical Pairs. *Journal of the American Chemical Society*, **94**, 6251–6262 (1972). 12, 14

- [22] G.L. CLOSS. Low-Field Effects and CIDNP of Biradical Reactions. In L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. McLAUHLAN & J.B. PEDERSEN, Hrsg., *Chemically Induced Magnetic Polarization*, 225–256. D. Reidel, Dordrecht (1977). [2.3.2](#), [2.3.2](#), [2.4.1](#)
- [23] V. MACHO. *Optische Kernspinpolarisation durch statische Hyperfeinwechselwirkung in Triplettzuständen organischer Moleküle*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1981). [2.4.1](#)
- [24] J.N. MURRELL & J.J.C. TEIXEIRA-DIAS. The Dependence of Exchange Energy on Orbital Overlap. *Molecular Physics*, **19**, 521–531 (1970). [2.4.1](#)
- [25] C. HERRING & M. FLICKER. Asymptotic Exchange Coupling of Two Hydrogen Atoms. *Physical Review*, **134**, 362–366 (1964). [2.4.1](#), [15](#), [15](#)
- [26] A. ANGERHOFER & R. BITTL. Radicals and Radical Pairs in Photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology*, **63**, 11–38 (1996). [2.4.2](#), [5](#)
- [27] M.R. WASIELEWSKI. Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis. *Chemical Reviews*, **92**, 435–461 (1992). [2.4.2](#), [2.4.3](#), [4](#)
- [28] H. KURRECK & M. HUBER. Modellreaktionen für die Photosynthese-photoinduzierter Ladungs- und Energietransfer zwischen verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten. *Angewandte Chemie*, **107**, 929–947 (1995). [2.4.2](#), [2.4.3](#)
- [29] P.-O. LÖWDIN. Exchange, Correlation, and Spin Effects in Molecular and Solid-State Theory. *Review of Modern Physics*, **34**, 80–87 (1962). [2.4.2](#), [15](#)
- [30] R. McWEENY & B.T. SUTCLIFFE. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York (1969). [2.4.2](#), [15](#)
- [31] Y.N. MOLIN, K.M. SALIKHOV & K.I. ZAMARAEV. *Spin Exchange*, Band 8 der Serie: *Chemical Physics*. Springer-Verlag, Berlin (1980). [15](#)
- [32] W. HEISENBERG. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, **49**, 619–636 (1928). [15](#)
- [33] L.P. GORKOV & L.P. PITAEVSKII. Term Splitting Energy of the Hydrogen Molecule. *Soviet Physics-Doklay*, **8**, 788–790 (1964). [15](#)

- [34] A.H. GOLDBERG & D.A. DOUGHERTY. Effects of Through-Bond and Through-Space Interactions on Singlet-Triplet Energy Gaps in Localized Biradicals. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 284–290 (1983). 2.4.3
- [35] H. MCCONNELL. Theory of Singlet-Triplet Splittings in Large Biradicals. *The Journal of Chemical Physics*, **33**, 115–121 (1960). 2.4.3
- [36] P. PASMÁN, F. ROB & J.W. VERHOEVEN. Intramolecular Charge-Transfer Absorption and Emission Resulting from Through-Bond Interaction in Bichromophoric Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 5127–5133 (1981). 2.4.3, 36
- [37] J.N. ONUCHIC & D.N. BERATAN. Molecular Bridge Effects on Distant Charge Tunneling. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6771–6778 (1987). 2.4.3
- [38] P.W. ANDERSON. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Physical Review*, **79**, 350–356 (1950). 2.4.3
- [39] P.W. ANDERSON. New Approach to the Theory of Superexchange Interaction. *Physical Review*, **115**, 2–13 (1959). 2.4.3, 33
- [40] G.L. CLOSS, M.D.E. FORBES & P. PIOTROWIAK. Spin and Reaction Dynamics in Flexible Polymethylene Biradicals As Studied by EPR, NMR and Optical Spectroscopy and Magnetic Field Effects. Measurements of Scalar Electron Spin-Spin Coupling. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 3285–3294 (1992). 2.4.3, 42, 6.2.2
- [41] M.D.E. FORBES, G.L. CLOSS, P. CALLE & P. GAUTAM. Temperature Dependence of the Exchange Coupling in Polymethylene Chain Biradicals. Conclusions Regarding the Mechanism of the Coupling. *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 3384–3389 (1993). 2.4.3
- [42] M. VOLK, A. OGRODNIK & M.E. MICHEL-BEYERLE. *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria*. Kluwer, Dordrecht (1995). 2.4.3
- [43] R. BITTL & S.G. ZECH. Pulsed EPR Study of Spin-Coupled Radical Pairs in Photosynthetic Reaction Centers. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 1429–1436 (1997). 2.4.3

- [44] K.M. SALIKHOV, A.J. VAN DER EST & D. STEHLIK. The Transient EPR Spectra and Spin Dynamics of Coupled Three-Spin Systems in Photosynthetic Reaction Centers. *Applied Magnetic Resonance*, **16**, 101–134 (1999). [2.4.3](#)
- [45] G. ELGER. *Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen des Elektronentransfers und der Spinpolarisation in Porphyrin-Chinon-Modellsystemen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1998). [2.4.3](#)
- [46] M. FUHS. *Strukturuntersuchungen mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz an Modellsystemen der Photosynthese*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1999). [2.4.3](#), [18](#)
- [47] M. FUHS, G. ELGER, A. OSINTSEV, A. POPOV, H. KURRECK & K. MÖBIUS. Multifrequency Time-Resolved EPR (9.5 GHz and 95 GHz) on Covalently Linked Porphyrin-Quinone Model Systems for Photosynthetic Electron Transfer: Effect of Molecular Dynamics on Electron Spin Polarization. *Molecular Physics*, **98**, 1025–1040 (2000). [2.4.3](#), [18](#), [36](#)
- [48] Y. KOBORI, S. SEKIGUCHI, K. AKIYAMA & S. TERO-KUBOTA. Chemically Induced Dynamic Electron Polarization Study on the Mechanism of Exchange Interaction in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 5416–5424 (1999). [2.4.3](#)
- [49] J. SCHLÜPMANN, F. LENDZIAN, M. PLATO & K. MÖBIUS. Light-Induced Triplet Electron Transfer in Cyclohexene-Bridged Porphyrin-Quinones Detected by Time-Resolved Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **89**, 2853–2862 (1993). [2.5](#)
- [50] M. ZYSMILICH & A. MCDERMOTT. Photochemically Induced Nuclear Spin Polarization in Bacterial Photosynthetic Reaction Centers. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 5867–5873 (1996). [2.5](#)
- [51] K.M. SALIKHOV, Y.N. MOLIN, R.Z. SAGDEEV & A.L. BUCHACHENKO. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Band 22 der Serie: *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. Elsevier (1984). [18](#), [18](#)
- [52] F.J. ADRIAN. Role of Diffusion-Controlled Reaction in Chemically Induced Nuclear-Spin Polarization. II. General Theory and Comparison with

- Experiment. *The Journal of Chemical Physics*, **54**, 3912–3917 (1971). 18, 18
- [53] R. KAPTEIN. Introduction to Chemically Induced Magnetic Polarization. In L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. MCCLAUCHLAN & J.B. PEDERSEN, Hrsg., *Chemically Induced Magnetic Polarization*, 225–256. D. Reidel, Dordrecht (1977). 18
- [54] A.V. YURKOVSKAYA, YU.P. TSENTALOVICH, N.N. LUKZEN & R.Z. SAGDEEV. The Effect of Medium on CIDNP Kinetics in Geminate Recombination of Biradicals. Experiment and Calculation. *Research on Chemical Intermediates*, **17**, 145–171 (1992). 18, 6.1
- [55] A.V. POPOV, P.A. PURTOV & A.V. YURKOVSKAYA. Calculation of CIDNP Field Dependences in Biradicals in the Photolysis of Large-Ring Cycloalkanones. *Chemical Physics*, **252**, 83–95 (2000). 18
- [56] M. LAL & D. SPENSER. Monte Carlo Computer Simulation of Chain Molecules. III. Simulation of n-alkanes. *Molecular Physics*, **22**, 649–659 (1971). 18
- [57] I.V. KOPTYUG, N.N. LUKZEN, E.G. BAGRYANSKAYA, A.B. DOKTOROV & R.Z. SAGDEEV. Calculation of Stimulated Nuclear Polarization in Short Lived Biradicals and Comparison with Experiment. *Chemical Physics*, **162**, 165–176 (1992). 18
- [58] A.V. YURKOVSKAYA, S. GROSSE, S. DVINSKIKH, O. MOROZOVA & H.-M. VIETH. Spin and Molecular Dynamics of Biradicals as Studied by Low Field Nuclear Polarization at Variable Temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 980–988 (1999). 18, 3.1, 4.6, 6.1, 6.4
- [59] J. SOBEK. Dissertation, FU Berlin, Fachbereich Chemie (1996). 18
- [60] O. KORTH. Dissertation, HU Berlin, Fachbereich Physik (1998). 18
- [61] C.P. SLICHTER. *Principles of Magnetic Resonance*, Band 1 der Serie: *Solid-State Sciences*. Springer, Berlin (1990). 2.6
- [62] R.R. ERNST, G. BODENHAUSEN & A. WOKAUN. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford (1987). 2.6, 19

- [63] S. SCHÄUBLIN, A. HÖHENER & R.R. ERNST. Fourier Spectroscopy of Nonequilibrium States, Application to CIDNP, Overhauser Experiments and Relaxation Time Measurements. *Journal of Magnetic Resonance*, **13**, 196–216 (1974). 2.6
- [64] S. BRAUN, H.-O. KALINOWSKI & S. BERGER. *100 and More Basic NMR Experiments*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996). 3, 24
- [65] E. FUKUSHIMA & S.B.W. ROEDER. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley, London (1981). 3
- [66] F. NOACK. NMR Field-Cycling Spectroscopy: Principles and Applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **18**, 171–276 (1986). 21, 22
- [67] E. ROMMEL, K. MISCHKER, G. OSSWALD, K.H. SCHWEIKERT & F. NOACK. A Powerful NMR Field-Cycling Device Using GTOs and MOSFETs for Relaxation Dispersion and Zero-Field Studies. *Journal of Magnetic Resonance*, **70**, 219–234 (1986). 22
- [68] M. BLANZ, T.J. RAYNER & J.A.S. SMITH. A Fast Field-Cycling NMR/NQR Spectrometer. *Measurement Science and Technology*, **4**, 48–59 (1993). 22
- [69] G. SCHAUER, W. NUSSER, M. BLANZ & R. KIMMICH. NMR Field Cycling With a Superconducting Magnet. *Journal of Physics E*, **20**, 43–46 (1987). 22
- [70] E.G. BAGRYANSKAYA, Y.A. GRISHIN, N.I. AVDIEVITCH, R.Z. SAGDEEV & Y.N. MOLIN. Studies of Various Mechanisms of Nuclear Polarisation Due to a Resonant High-Frequency Field in Radical Reactions. *Chemical Physics Letters*, **128** (1986). 22
- [71] A. BIELECKI, D.B. ZAX, K.W. ZILM & A. PINES. Zero-Field NMR and NQR Spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, **57**, 393–403 (1986). 22, 3.3.3
- [72] S.V. DVINSKIKH, A.V. YURKOVSKAYA & H.-M. VIETH. A Time-Resolved Stimulated Nuclear Polarization Study of Biradicals in Low Magnetic Field. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 8125–8130 (1996). 3.1

- [73] S.V. DVINSKIKH, A.V. EGOROV & H.-M. VIETH. Temperature Dependence of Low Field CIDNP and Time Resolved SNP in Cyclic Ketones. *Applied Magnetic Resonance*, **12**, 465–476 (1997). 3.1, 4.6
- [74] O.B. MOROZOVA, A.V. YURKOVSKAYA, Y.P. TSENTALOVICH & H.-M. VIETH. ^1H and ^{13}C Nuclear Polarization in Consecutive Biradicals during the Photolysis of 2,2,12,12-Tetramethylcyclododecanone. *Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 399–406 (1997). 3.1, 3.8
- [75] J. ALLGEIER. *Festkörper-NMR an Molekülkristallen nach optischer Kernspinpolarisation*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1987). 3.2
- [76] G. BUNTKOWSKY. *Untersuchungen an organischen Festkörpern mit optischer Kernspinpolarisation und Multiquanten NMR*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1991). 3.2
- [77] H. SCHEELKEN. *Dynamische Kernspinpolarisation an Aminosäuren mit schneller mechanischer Feldzyklisierung*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1999). 3.3, 3.3.1, 3.3.1, 24
- [78] L.F. FUKS, F.S.C. HUANG, C.M. CARTER, W.A. EDELSTEIN & P.B. ROEMER. Susceptibility, Lineshape, and Shimming in High-Resolution NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, **100**, 229–242 (1992). 23
- [79] N. SOFFE, J. BOYD & M. LEONARD. The Construction of a High-Resolution 750MHz Probehead. *Journal of Magnetic Resonance*, **116**, 117–121 (1995). 23
- [80] D.M. GINSBERG & M.J. MELCHER. Optimum Geometry of Saddle Shaped Coils for Generating a Uniform Magnetic Field. *The Review of Scientific Instruments*, **41**, 122–123 (1970). 24
- [81] D.I. HOULT & R.E. RICHARDS. The Signal-to-Noise Ratio of the Nuclear Magnetic Resonance Experiment. *Journal of Magnetic Resonance*, **24**, 71–85 (1976). 24
- [82] H. FABIAN. *Hochauflösende spektroskopische Messungen der chemisch induzierten dynamischen Kernspinpolarisation zur Analyse photochemischer Reaktionen*. Wissenschaftliche Hausarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1999). 24, 6.3.1

- [83] S. GROSSE, F. GUBAYDULLIN, H. SCHEELKEN, H.-M. VIETH & A.V. YURKOVSKAYA. Field Cycling by Fast NMR Probe Transfer: Design and Application in Field-Dependent CIDNP Experiments. *Applied Magnetic Resonance*, **17**, 211–225 (1999). 3.3.3
- [84] R.J. MILLER & G.L. CLOSS. Application of Fourier Transform-NMR Spectrometer to Submicrosecond Time-Resolved Detection in Laser Flash Photolysis Experiments. *Review of Scientific Instrumentation*, **52**, 1876–1885 (1981). 3.8
- [85] J. HOMER, J.H. ROBSON & D.R. MÜLLER. Preliminary Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Use of Stray Magnetic Fields to Increase the Rate of Dipolar Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 1–4 (1999). 3.9
- [86] E.G. BAGRYANSKAYA & R.Z. SAGDEEV. Kinetic and Mechanistic Aspects of Stimulated Nuclear Polarization. *Progress in Reaction Kinetics*, **18**, 63–123 (1993). 3.10
- [87] M.N. PADDON-ROW, E. COTSARIS & H.K. PATNEY. The Synthesis of Rigid Norbornylogs for the Purpose of Studying Orbital Interactions Through Bonds. *Tetrahedron*, **42**, 1779–1788 (1986). 4, 4.1, 4.4.1, 36
- [88] H. OEVERING, J.W. VERHOEVEN, M.N. PADDON-ROW & J.M. WARMAN. Charge-Transfer Absorption and Emission Resulting From Long-Range Through-Bond Interaction; Exploring the Relation Between Electronic Coupling and Electron-Transfer in Bridged Donor-Acceptor Systems. *Tetrahedron*, **45**, 4751–4766 (1989). 4, 1
- [89] J.M. WARMAN, K.J. SMIT, A.A. JONKER, J.W. VERHOEVEN, H. OEVERING, J. KROON, M.N. PADDON-ROW & A.M. OLIVER. Intramolecular Charge Separation and Recombination in Non-Polar Environments via Long-Distance Electron Transfer Through Saturated Hydrocarbon Barriers. *Chemical Physics*, **170**, 359–380 (1993). 4, 33, 4.1, 36, 36, 4.6
- [90] M.R. ROEST, A.M. OLIVER, M.N. PADDON-ROW & J.W. VERHOEVEN. Distance Dependence of Singlet and Triplet Charge Recombination in a Series of Rigid Bichromophoric Systems. *Journal of Physical Chemistry*, **101**, 4867–4871 (1997). 4, 33, 33, 4.1, 36, 36

- [91] M. WEGNER, H. FISCHER, M. KOEBERG, J.W. VERHOEVEN, A.M. OLIVER & M.N. PADDON-ROW. Time-Resolved CIDNP from Photochemically Generated Radical Ion Pairs in Rigid Bichromophoric Systems. *Chemical Physics*, **242**, 227–234 (1999). [4](#), [4.1](#), [32](#), [33](#), [33](#), [4.3](#), [4.4.1](#), [36](#)
- [92] M. WEGNER, H. FISCHER, S. GROSSE, H.-M. VIETH, A.M. OLIVER & M.N. PADDON-ROW. Field Dependent CIDNP from Photochemically Generated Ion Radical Pairs in Rigid Bichromophoric Systems. *Chemical Physics (zur Veröffentlichung eingereicht)* (2000). [4](#), [36](#), [4.13](#)
- [93] M. WEGNER. *Zeitaufgelöste chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation bei photoinduzierten intramolekularen Elektronentransferreaktionen*. Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich (in Vorbereitung) (2001). [4](#), [36](#), [4.13](#), [36](#)
- [94] A. WELLER. Photoinduced Electron Transfer in Solution: Exciplex and Radical Ion Pair Formation Free Enthalpies and Their Solvent Dependence. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **133**, 93–98 (1982). [4.2](#)
- [95] H. OEVERING, M.N. PADDON-ROW, M. HEPPNER, A.M. OLIVER, E. COTSARIS AN J.W. VERHOEVEN & N.S. HUSH. Longe-Range Photoinduced Through-Bond Electron Transfer and Radiative Recombination via Rigid Nonconjugated Bridges: Distance and Solvent Dependence. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 3259–3269 (1987). [4.2](#)
- [96] R. HABERKORN, M.E. MICHEL-BEYERLE & R.A. MARCUS. On Spin-Exchange and Electron-Transfer Rates in Bacterial Photosynthesis. *Proceedings of the National Academic Science*, **76**, 4185–4188 (1979). [33](#)
- [97] M. REDI & J.J. HOPFIELD. Theory of Thermal and Photoassisted Electron Tunneling. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 6651–6660 (1980). [33](#)
- [98] U. TILL & P.J. HORE. Radical Pair Kinetics in a Magnetic Field. *Molecular Physics*, **90**, 289–296 (1997). [33](#)
- [99] P.D. SULLIVAN. Temperature-Dependent Splitting Constants in the Electron: Spin Resonance Spectra of Cation Radicals. II. The Methoxyl Group. *Journal of Physical Chemistry*, **74**, 2563–2569 (1970). [36](#)
- [100] E. SCHAFFNER, M. KWETON, P.VESEL & H. FISCHER. Photoinduced Electron Transfer From Naphthalenes to Dicyanoethenes and Subsequent

- Radical Ion Processes Studied by Time Resolved CIDNP. *Applied Magnetic Resonance*, **5**, 127–150 (1993). 36
- [101] E. SCHAFFNER & H. FISCHER. CIDNP from Photogenerated Geminate Radical Ion Pairs Hidden in Triplet-State Products. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 102–104 (1995). 36
- [102] E. SCHAFFNER & H. FISCHER. Singlet and Triplet State Back Electron Transfer from Photogenerated Radical Ion Pairs Studied by Time-Resolved CIDNP. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 1657–1665 (1996). 36
- [103] R.A. MARCUS. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 966–978 (1955). 36
- [104] R.A. MARCUS & N. SUTIN. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochimica et Biophysica Acta*, **811**, 265–322 (1985). 36
- [105] R. HOFFMANN, A. IMAMURA & W.J. HEHRE. Benzyne, Dehydroconjugated Molecules, and the Interaction of Orbitals Separated by a Number of Intervening σ Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, **90** (1968). 36, 6.4
- [106] G.L. CLOSS & J.R. MILLER. Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules. *Science*, **240**, 440–447 (1988). 36
- [107] S. STOB & R. KAPTEIN. Photo-CIDNP of the Amino Acids. *Photochemistry and Photobiology*, **49**, 565–577 (1989). 5
- [108] R.W. BROADHURST. *Flash Photolysis Nuclear Magnetic Resonance*. Dissertation, Oxford University (1990). 5
- [109] S.L.D. WINDER. *Photo-CIDNP Studies of Proteins*. Dissertation, Oxford University (1997). 5
- [110] C. M. LYON. *Photo-CIDNP and Protein Folding*. Dissertation, Oxford University (1999). 5, 37, 5.4.2
- [111] R. KAPTEIN, K. DIJKSTRA & K. NICOLAY. Laser Photo-CIDNP as a Surface Probe for Proteins in Solution. *Nature*, **274**, 293–294 (1978). 5
- [112] R. KAPTEIN. *NMR Spectroscopy in Molecular Biology*, 211–229. Reidel, Dordrecht (1978). 5

- [113] R. KAPTEIN. *Biological Magnetic Resonance*, Band 4. L.J. Berliner and J. Reuben, (1982). 5
- [114] P.J. HORE & R.W. BROADHURST. Photo-CIDNP of Biopolymers. *Progress in NMR Spectroscopy*, **25**, 345–402 (1993). 5
- [115] R.H. PAIN. *Mechanisms of Protein Folding*. Frontiers in Molecular Biology. Oxford University Press (1994). 5
- [116] K. WÜTHRICH. *NMR in Biological Research: Peptides and Proteins*. Elsevier, Amsterdam (1976). 37
- [117] P.J. HORE, S.L. WINDER, C.H. ROBERTS & C.M. DOBSON. Stopped-Flow Photo-CIDNP Observation of Protein Folding. *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 5049–5050 (1997). 37
- [118] Y.P. TSENTALOVICH, O.B. MOROZOVA, A.V. YURKOVSKAYA & P.J. HORE. Kinetics and Mechanism of the Photochemical Reaction of 2,2-Dipyridyl with Tryptophan in Water: Time-Resolved CIDNP and Laser Flash Photolysis Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 5362–5368 (1999). 37, 5.2, 5.3.4, 5.5.1, 5.5.2
- [119] Y.P. TSENTALOVICH, O. MOROZOVA, A. YURKOVSKAYA, P.J. HORE & R. SAGDEEV. Time-Resolved CIDNP and Laser-Flash Photolysis Study of the Photoreactions of N-Acetyl Histidine with 2,2-Dipyridyl in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 6912–6916 (2000). 37, 5.1, 5.2, 5.3, 5.3.3, 38, 5.3.4, 40
- [120] Y.P. TSENTALOVICH & O. MOROZOVA. Laser Flash Photolysis and Time-Resolved CIDNP Study of Photoreaction of 2,2-Dipyridyl with N-Acetyl Tyrosine in Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **131**, 33–40 (2000). 37, 5.2, 5.4.1, 5.4.2
- [121] R.H. LINNELL & A. KACZMARCZYK. Ultraviolet Spectra of N=C-C=N Compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, **65**, 1196–1199 (1961). 5.3
- [122] M.S. HENRY & M.Z. HOFFMAN. Photophysics and Photochemistry of Aromatic Nitrogen Heterocycles. Fluorescence from 2,2'-Bipyrene and 1,1,0-Phenanthroline. *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 618–625 (1979). 5.3

- [123] Y.P. TSENTALOVICH, A.V. YURKOVSKAYA & R.Z. SAGDEEV. Flash CIDNP Measurement of Triplet Lifetimes and Investigation of Two-Photon Processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **70**, 9–16 (1993). 5.3.1
- [124] A. SAMUNI & P. NETA. ESR Study of the Reaction of Hydroxyl Radicals with Pyrrole, Imidazole and Related Compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, **77**, 1629–1635 (1973). 5.3.6, 40
- [125] H. FISCHER & K.-H. HELLWEGE. *Magnetic Properties of Free Radicals*. Landolt-Börnstein. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1977). 40, 5.4.2
- [126] A. WELLER, F. NOLTING & H. STAERK. A Quantitative Interpretation of the Magnetic Field Effect on Hyperfine-Coupled-Induced Triplet Formation from Radical Ion Pairs. *Chemical Physics Letters*, **97**, 24–27 (1983). 41
- [127] M. TOMKIEWICZ, R.D. MCALPINE & M. COCIVERA. Photooxidation and Decarboxylation of Tyrosine Studied by EPR and CIDNP. *Canadian Journal of Chemistry*, **50**, 3849–3856 (1972). 5.4.2
- [128] F. HIMO, A. GRASLUND & L.A. ERIKSSON. Density Functional Calculation on Model Tyrosyl Radicals. *Biophysical Journal*, **72**, 1556–1567 (1997). 5.4.2
- [129] A. KATSUKI, S. TERO-KUBOTA & Y. IKEGAMI. CIDEP Study on the Photosensitized Reactions of p-Benzoquinone and Hydroquinone by Eosin y. *Chemical Physics Letters*, **209**, 258–262 (1993). 5.5.2
- [130] N.J. TURRO. *Modern Molecular Photochemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park (1978). 6.1.1, 6.1.2

Danksagung

Für die Möglichkeit diese Arbeit weitgehend selbständig durchführen zu können und jederzeit in allen, nicht nur die Arbeit betreffenden Fragen, ein kompetenter Ansprechpartner zu sein, danke ich ganz herzlich Herrn Prof. Hans-Martin Vieth. Auch wenn es nun schon einige Zeit zurückliegt, so wurde mein Interesse an der Physik nicht zuletzt von ihm geweckt.

„Meinen“ Diplomanden Ulrike, Harald und Hans danke ich für die abwechslungsreiche Zeit sowie all die gemeinsamen apparativen Entwicklungen und unzähligen Messungen. Vielen Dank auch für eure Geduld, wenn ich mal wieder irgendetwas von euch angefertigt oder gemessen haben wollte („...wir müssten noch ...“). Ohne euch wäre einiges nicht möglich gewesen und die Zeit im Labor wäre wohl entschieden langweiliger geworden. Vielen Dank an dieser Stelle an Lars, auch wenn er mich bereits nach einem Jahr „im Stich“ gelassen hat.

Genauso wichtig für meine Arbeit war Alexandra Yurkovskaya, die an dieser Stelle deshalb auch mit besonderem Dank bedacht wird. Sie hat mit ihrem großen Engagement nicht nur viele Messungen vorangetrieben, sondern mir auch entscheidend geholfen einen Einstieg in die Thematik zu bekommen. Ohne ihre Hilfe wäre mir die ganze „CIDNP-Sprache“ wahrscheinlich bis heute unverständlich geblieben.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dietmar Stehlik und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat. Dem Rest der Arbeitsgruppe Stehlik/Vieth, Roswitha, Sabine, Rolf, Karsten, Johannes, Frank, Peizu, Stephan und allen Ehemaligen danke ich für die freundliche Atmosphäre (Ich hoffe, ich habe niemanden vergessen).

Vielen Dank an Prof. Klaus Möbius für das Interesse an der Arbeit und dafür, dass er die Begutachtung meiner Arbeit übernommen hat. Vielen Dank auch an die anderen Mitglieder seiner Arbeitsgruppe.

Zu meinem großen Glück saß im Nachbargebäude auch Gerd Buntkowsky, der immer dann weiterhelfen konnte (NMR, CXP-Computer, Matlab,...) und es auch tat, wenn nichts mehr ging. Vielen Dank dafür!

Allen Mitarbeitern aus der mechanischen Werkstatt und der Elektronik sowie dem Tischler, Glasbläser, der TTL-Abteilung und der ZEDV herzlichen Dank für die stete und freundliche Hilfsbereitschaft. Insbesondere Herrn Großer und Herrn Prüfer habe ich zu danken, da sie auch außerhalb der offiziellen „Ladenöffnungszeiten“ immer mit großer Kompetenz und Freundlichkeit geholfen haben. Vielen Dank für unsere Fachdiskussionen über die „Formel 1“, „Kohlefaser“ und alle anderen wichtigen Dinge des Lebens. Auch wenn sie meiner Arbeit nicht direkt weitergeholfen haben, so bereiteten sie mir viel Abwechslung.

Herrn Prof. Hanns Fischer und insbesondere Mathias Wegner danke ich für die gemeinsamen Messungen und Diskussionen in Berlin und Zürich, die die Arbeit deutlich vorangebracht haben. Das letzte Jahr mit den unzähligen e-mails und Diskussionen hat mir besonders viel Spaß bereitet. Schön, dass wir uns nicht nur über J -Kopplungen unterhalten konnten und es hoffentlich auch weiterhin können.

Ebenso danke ich Prof. Peter Hore und Jakob Lopez aus Oxford, die mit einigen interessanten Anregungen zu meiner Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank an Jakob für die gemeinsamen Berechnungen an den Aminosäuren.

Zum Schluss sei all jenen gedankt, die ich dazu genötigt habe diese Arbeit Korrektur zu lesen und die zu ihrem Leid auch nahezu kein Wort verstanden haben. Durch eure Hilfe sind zumindest einige Sätze dieser Arbeit wohl erst lesbar geworden.