

NMR Kristallographie in der Strukturaufklärung von mikro- und semikristallinen Materialien: Entwicklung und Anwendung

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie der
Universität Bayreuth

Lena Seyfarth
geboren in München

Bayreuth 2008

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. J. Senker in der Zeit vom Februar bis zum Dezember 2004 an der Ludwigs-Maximilians-Universität in München und vom Januar 2005 bis zum Juni 2008 an der Universität Bayreuth angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Erster Prüfer:

Prof. Dr. J. Senker

Zweiter Prüfer:

Prof. Dr. E. Rößler

Dritter Prüfer:

Prof. Dr. Th. Hellweg

Prüfungsvorsitz:

Prof. Dr. P. Strohriegel

Tag der Einreichung:

11. Juni 2008

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Dezember 2008

Danksagung

An allererster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker herzlich danken, für die Betreuung dieser Doktorarbeit, die immer wieder interessanten Fragestellungen, für seine Diskussionsfreudigkeit und seine Unterstützung, egal wie viel Arbeit sonst noch auf ihn wartete und egal welche Uhrzeit es war. Außerdem danke ich ihm dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in München fertig zu schreiben und für die vielen Stücke Schokolade, mit denen er diese Arbeit häufig beflügelt hat.

Herrn Prof. Dr. Rößler danke ich dafür, dass er nach dem Umzug nach Bayreuth und in der Wartezeit auf das Arbeitskreis-eigene Spektrometer sein Spektrometer zur Verfügung gestellt hat und somit die „Durststrecke“ von anderthalb Jahren nicht ganz so lang erscheinen ließ. Ich habe in dieser Zeit viel über Probenköpfe und Spektrometer, aber auch über Physiker, den Islam und die transsibirische Eisenbahn gelernt!

Mein Dank geht auch an Prof. Dr. W. Schnick, Dr. B. Lotsch, Dr. M. Döblinger, Dr. F. Stadler, Dr. F. Karau und A. Sattler von der LMU München, an Prof. Dr. E. Kroke von der TU Bergakademie Freiberg, an PD Dr. C. Näther und V. Suitchmezian von der CAU Kiel sowie an Prof. Dr. J. Breu, J. Thun und M. Stöcker für die gute Zusammenarbeit. Ohne sie wären viele der interessanten Projekte dieser Arbeit nicht zustande gekommen! Ich danke Prof. Dr. Kay Saalwächter für diverse fachliche Diskussionen und den Herren von Bruker, insbesondere Herrn Steuernagel, für ihre Unterstützung am Spektrometer.

Meinen Praktikanten Philipp von den Hoff, Martin Forstmeier, Christopher Synatschke, Dunja Hirsemann und Kilian Bärwinkel danke ich für ihr Engagement und die gute Stimmung, die sie in mein kleines Büro gebracht haben. Insbesondere danke ich Philipp von den Hoff und Andreas Wagner dafür, dass sie den weiten Weg aus München auf sich genommen haben, um mit uns ein bisschen Forschung zu machen und dabei viel Spaß zu haben! Beim gesamten kleinen und dem erweiterten Arbeitskreis bedanke herzlich ich mich für die gute Atmosphäre, die Kaffee- (und Kuchen-(!))pausen und die Unterstützung.

Alex, Antje, Basti, Björn, Dorothee, Eva, Judith, Jürgen (Thünchen), Kilian, Lena, Madlen, Marko, Melli, Micha, Paul, Steffi, Valeria und vielen anderen danke ich dafür, dass durch sie auch der Ausgleich zur Arbeit nicht zu kurz gekommen ist.

Meiner gesamten Familie danke ich einfach dafür, dass sie da sind. Ich weiß, dass es nicht selbstverständlich ist, so eine Familie zu haben. Σας αγαπάω!

An letzter Stelle, aber für mich doch an erster Stelle danke ich Jan Sehnert für das Auffangen, wenn ich ins Strudeln geraten bin, und das in-den-Hintern-treten, wenn es notwendig war. Am meisten danke ich ihm aber dafür, dass er sich in die Mitte meiner Familie begeben hat, um mit mir eine neue Familie zu gründen. Ich hätte nie gedacht, dass ich irgendwann mal einen Menschen finden könnte, den ich so gerne an meiner Seite habe.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	5
1 Einleitung	7
2 Theorie	11
2.1 Grundlagen der FK-NMR-Spektroskopie	11
2.1.1 Das halbklassische Vektormodell	11
2.1.2 Der Dichtematrix-Formalismus	15
2.1.3 Wechselwirkungen des Kernspins	18
2.1.4 Die chemische Verschiebung (CS)	20
2.1.5 Die dipolare Wechselwirkung	23
2.1.6 <i>Average-Hamiltonian-Theory</i> (AHT)	26
2.1.7 Relaxation	27
2.1.8 Der Ratenmatrix-Ansatz	29
2.2 Kristallstrukturlösung mit Realraum-Methoden	34
3 Techniken und Pulssequenzen in der FK-NMR-Spektroskopie	39
3.1 Verwendete Techniken der FK-NMR-Spektroskopie	39
3.1.1 <i>Magic-Angle-Spinning</i> (MAS)	39
3.1.2 Heteronukleare Entkopplung	40
3.1.3 2D-Spektren	41
3.1.4 Phasenzyklen	42
3.1.5 Symmetrie-basierte Pulssequenzen	43
3.2 Präparation und Filterung	46
3.2.1 z-Filter	46
3.2.2 Selektive Anregung	46
3.3 Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: ^1H -Entkopplung	48
3.3.1 Lee-Goldburg-Sequenz	48
3.3.2 HOMCOR	49

3.4	Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: Nullquanten-Experimente	50
3.4.1	R-TOBSY	52
3.4.2	fpRFDR	52
3.5	Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: Doppelquanten-Experimente . . .	53
3.5.1	INADEQUATE	56
3.5.2	POST-C7	57
3.5.3	Windowed-C9	58
3.5.4	R14 ₂ ⁶	59
3.6	Heteronukleare, dipolare Wechselwirkung	60
3.6.1	Grundlagen der Kreuzpolarisation	60
3.6.2	CPPI	63
3.6.3	HETCOR	64
3.6.4	DCP und <i>i</i> DCP	65
3.6.5	Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation	67
3.6.6	Quantitative Kreuzpolarisation	67
4	Aufbau der Pulssequenz-Bibliothek: Implementierung und Optimierung	69
4.1	Überblick über die Pulssequenzen	70
4.2	Probesubstanzen	71
4.3	Selektive Anregung	74
4.4	Lee-Goldburg-Sequenz	76
4.5	HOMCOR	77
4.6	R-TOBSY	79
4.7	fpRFDR	83
4.8	INADEQUATE	87
4.9	POST-C7	88
4.10	Windowed-C9	94
4.11	R14 ₂ ⁶	96
4.12	CPPI	100
4.13	HETCOR	101
4.14	DCP und <i>i</i> DCP	102
4.15	Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation	105
4.16	Quantitative Kreuzpolarisation	108
5	Das Nitridosilikat SrSi₆N₈	119
5.1	Das 1D-Spektrum	121
5.2	Messungen mit der POST-C7-Sequenz	122
5.3	Messungen mit der Windowed-C9-Sequenz	126

5.4	Resümee	129
6	Das Nitridophosphat SrP₂N₄	131
6.1	Strukturlösung	131
6.2	Zuordnung der ³¹ P-Signale	135
6.3	³¹ P- ³¹ P-Ratenmessungen über Nullquanten-Experimente	139
7	C/N Materialien 1: Melon	143
7.1	Struktur der Schichten	145
7.1.1	Festkörper-NMR-Messungen	146
7.1.2	Lösung der Struktur der Schichten	148
7.2	Ansatz zur Lösung der 3D-Struktur	152
7.3	Zuordnung der Signale	153
7.3.1	¹ H	153
7.3.2	¹⁵ N	155
7.3.3	¹³ C	160
7.4	Bestimmung des Verschiebungsvektors	162
7.4.1	Quantitative ¹ H- ¹³ C-CP-Messungen	163
7.4.2	¹⁵ N- ¹⁵ N-fpRFDR-Messungen	169
7.4.3	Kraftfeld-Rechnungen	172
7.4.4	Resümee	174
8	C/N Materialien 2: Cyamelursäure	177
8.1	Identifizierung des Tautomers	178
8.2	Lösung der Kristallstruktur	182
8.3	Die Position der H-Atome im Kristall	185
8.4	Diskussion der Struktur	187
8.5	Resümee	189
9	Zusammenfassung	191
10	Summary	193
A	Anhang	195
A.1	Herleitung der Gleichung der kinetischen Matrix	195
A.2	Die Anfangssteigung in Exponentialfunktionen	197
B	Allgemeines	199
B.1	Substanzen	199
B.2	Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen	199

B.2.1	Adamantan	200
B.2.2	Glycin	200
B.2.3	Magnesiumultraphosphat	204
B.2.4	Campher	206
B.2.5	SrSi_6N_8	206
B.2.6	SrP_2N_4	207
B.2.7	Melem	208
B.2.8	Melon	210
B.2.9	Cyamelursäure	214
B.3	Durchführung der FK-NMR-Simulationen	214
B.3.1	Pulssequenzen	214
B.3.2	Glycin	220
B.3.3	SrSi_6N_8	223
B.3.4	Melem	224
B.3.5	Melon	226
B.3.6	Cyamelursäure	227
B.4	Röntgenographische Untersuchungen sowie Strukturlösungen mit Realraummethoden	227
B.4.1	Cyamelursäure	227
B.5	Durchführung der quantenmechanischen sowie Kraftfeld-Rechnungen	228
B.5.1	Cluster-Optimierung der Kristallstruktur von γ -Glycin	228
B.5.2	Berechnung der NMR-Parameter von SrSi_6N_8	228
B.5.3	Optimierung der Kristallstruktur von Melem	229
B.5.4	Kraftfeldrechnungen an Melon	229
B.5.5	Rechnungen zur Cyamelursäure	229
	Literatur	231
	Publikationen	243

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Erläuterung in Abschnitt
*	Markierung für Seitenbanden in Spektren	–
Δ_{norm}^2	Abweichung zwischen Experiment und Simulation	4.9, S. 88
δ_{aniso}	Anisotropie-Parameter	2.1.4, S. 20
δ_{iso}	referenzierte isotrope chemische Verschiebung	2.1.4, S. 20
η	Asymmetrie-Parameter	2.1.4, S. 20
γ_i	gyromagnetisches Verhältnis des Kernes i	2.1.1, S. 11
ν_{rf}	Nutationsfrequenz eines Radiofrequenzfeldes	2.1.1, S. 11
σ_{iso}	absolute isotrope chemische Verschiebung	2.1.4, S. 20
θ_m	magischer Winkel	3.1.1, S. 39
ω_0	Lamorfrequenz	2.1.1, S. 11
<u>A</u>	Matrix A	–
A	Vektor A	–
A_{Lm}	irreduzible sphärische Tensorkomponente A mit Rang L und Ordnung m	2.1.2, S. 15
B₀	statisches Magnetfeld	2.1.1, S. 11
B₁	Magnetfeld-Stärke eines Radiofrequenz-Pulses	2.1.1, S. 11
CN_n^ν	C-Sequenz (symmetrie-basierte Pulssequenz)	3.1.5, S. 43
cdp	<i>composite pulse decoupling</i>	3.1.2, S. 40
CP	Kreuzpolarisation (<i>cross polarization</i>)	3.6.1, S. 60
CPPI	Kreuzpolarisation (CP) mit Polarisationsinversion	3.6.2, S. 63
CPramp	Kreuzpolarisation (CP) mit Rampe	3.6.1, S. 60
CT	<i>constant-time</i>	3.5, S. 53
cw	<i>continuous wave</i>	3.1.2, S. 40
DCP	Doppel-Kreuzpolarisation (CP)	3.6.4, S. 65
DFT	Dichtefunktionaltheorie	–
DQ	Doppelquanten	3.5, S. 53
EQ	Einquanten	3.4, S. 50

Abkürzung	Bedeutung	Erläuterung in Abschnitt
f_1 -Domäne	indirekte Frequenzdomäne in 2D-Spektren	3.1.3, S. 41
f_2 -Domäne	direkte Frequenzdomäne in 2D-Spektren	3.1.3, S. 41
FID	<i>free-induction decay</i>	2.1.7, S. 27
FK-NMR	Festkörper-NMR	–
fpRFDR	<i>finite pulse radio-frequency driven recoupling</i>	3.4.2, S. 52
FSLG	<i>Frequency-Shifted Lee-Goldburg</i>	3.3.1, S. 48
$\bar{H}^{(0)}$	gemittelter Hamilton-Operator 1. Ordnung	2.1.6, S. 26
HOMCOR	homonukleares Korrelationsexperiment	3.3.2, S. 49
HETCOR	heteronukleares Korrelationsexperiment	3.6.3, S. 64
INADEQUATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>	3.5.1, S. 56
I	Eigendrehimpuls des Atomkernes	2.1.1, S. 11
I_z	z-Komponente des Eigendrehimpulses des Atomkernes	2.1.1, S. 11
K / k	homo- / heteronukleare dipolare Transferrate	2.1.8, S. 29/ 3.6.6, S. 67
LAS	Laborachsensystem (z \mathbf{B}_0)	2.1.4, S. 20
LG	Lee-Goldburg	3.3.1, S. 48
LGCP	Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation (CP)	3.6.5, S. 67
M	Gesamtmagnetisierung	2.1.1, S. 11
M_2^{XY}	2. Moment der Kerne X und Y	3.6.6, S. 67
MAS	<i>magic-angle spinning</i>	3.1.1, S. 39
NMR	Kern-Spin-Resonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i>	–
NQ	Nullquanten	3.4, S. 50
$P_0(A)$	Startintensität des Kernes A in 2D-NQ-Spektren	2.1.8, S. 29
$P_{eq}(A)$	Gleichgewichtsintensität des Kernes A in 2D-NQ-Spektren	2.1.8, S. 29
PAS	Hauptachsensystem eines Tensors, <i>principle axes system</i>	2.1.4, S. 20
POST-C7	<i>permutationally Offset Stabilized-C7</i>	3.5.2, S. 57
RN_n^ν	R-Sequenz (symmetrie-basierte Pulssequenz)	3.1.5, S. 43
R-TOBSY	<i>total through-bond correlation spectroscopy</i> basierend auf einer R-Sequenz	3.4.1, S. 52
SAED	<i>selected area electron diffraction</i>	7.1, S. 145
T_1	Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation	2.1.7, S. 27
$T_{1\rho}$	Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation im rotierenden Koordinatensystem	2.1.7, S. 27
T_2	Zeitkonstante der Spin-Spin-Relaxation	2.1.7, S. 27
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	–
V	Verschiebungsvektor der Schichten im Melon	7.4, S. 162
wC9	<i>windowed-C9</i> -Sequenz	3.5.3, S. 58

Kapitel 1

Einleitung

Im Bereich der Materialwissenschaften wird zunehmend darauf hingearbeitet, gezielt neue Werkstoffe mit bestimmten definierten Eigenschaften wie z. B. extremer Härte oder hoher Temperaturbeständigkeit herzustellen [1–5]. Da diese makroskopischen Eigenschaften auf atomarer Ebene sowohl durch die lokale als auch durch die Fernordnung bestimmt werden, ist die Grundlage für ein solches Materialdesign die zuverlässige Kenntnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen [6, 7]. Will man diese fundiert herleiten, so ist es essentiell, den strukturellen Aufbau einer möglichst großen Vielfalt an Materialien zu bestimmen.

Ein Großteil der dabei auftretenden Fragestellungen kann durch Einkristallstrukturanalyse routinemäßig gelöst werden [8–10]. Für viele interessante Verbindungen können jedoch keine Einkristalle präpariert werden. Darunter fallen sowohl molekulare Verbindungen wie z. B. viele Pharmazeutika, Farbstoffe und Pigmente als auch Makromoleküle aus dem biochemischen Bereich sowie anorganische Netzwerkstrukturen [11–13]. Für diese Materialien ist die Strukturaufklärung wesentlich anspruchsvoller, da sie aus Pulverdaten erfolgen muss. Eine *ab-initio* Strukturaufklärung aus Pulverdiffraktionsdaten alleine ist jedoch häufig nicht eindeutig oder sogar unerreichbar [14–17]. An diesem Punkt setzt die NMR Kristallographie an, ein sehr junges Teilgebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Man versteht darunter den komplementären Einsatz von Festkörper-NMR- und Diffraktionsdaten in den verschiedenen Schritten der Kristallstrukturbestimmung [18].

In den letzten zehn Jahren wurde an Verbindungen mit bekannter Struktur erfolgreich gezeigt, dass diese Kombination an Methoden ein großes Potenzial und eine hohe Aussagekraft aufweist [19–42]. Ziel dieser Doktorarbeit war es nun, die NMR Kristallographie hin zu einer tatsächlichen Anwendungsmethode für unbeantwortete Fragestellungen aus der aktuellen Forschung weiterzuentwickeln. Dafür musste zunächst von der Seite der Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Bibliothek an Pulssequenzen zusammengestellt werden, mit denen ein möglichst breites Spektrum an Informationen standardmäßig zur

Verfügung gestellt werden kann.

Für die Lösung dieser Aufgabenstellung steht in der Literatur eine Vielzahl an Pulssequenzen zur Auswahl [43,44]. Die meisten dieser Experimente basieren auf den drei wesentlichen Wechselwirkungen der NMR: der chemischen Verschiebung, der dipolaren Wechselwirkung und der Quadrupol-Aufspaltung [45]. Sie alle beinhalten lokale sowie intermediäre Informationen über die Struktur des zu untersuchenden Materials.

Die chemische Verschiebung ermöglicht die Bestimmung der Raumgruppe und die Ableitung von Informationen über die asymmetrische Einheit zu Beginn einer Strukturlösung [46,47]. Dabei liefert der Betrag der isotropen chemischen Verschiebung Aufschluss über die in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Untereinheiten. Informationen über die Symmetrie der Kristallstruktur, insbesondere über die Raumgruppe, werden dagegen aus der Zahl und den relativen Intensitäten der isotropen Resonanzen abgeleitet [18,48]. Über eine Zuordnung der isotropen Resonanzen zu den kristallographischen Lagen eines Strukturmodelles aus Diffraktionsmethoden kann dieses unabhängig verifiziert werden [19–23], wobei die *ab-initio* Berechnung der Verschiebungsparameter eine immer wichtigere Rolle spielt [24–27]. Auch die anisotropen Parameter der chemischen Verschiebung beinhalten wichtige Strukturinformationen über die lokale Umgebung des betrachteten Kernspins. Sie werden meist ebenfalls durch quantenmechanische Rechnungen extrahiert [49–52]. Weitere Erkenntnisse über die lokale Symmetrie sowie über die Dynamik einzelner Gruppen oder eines gesamten Moleküls können über die Quadrupol-Wechselwirkung erhalten werden [53–55].

Bei den dipolaren Wechselwirkungen, also den Wechselwirkungen zwischen zwei und mehr Kernspins, muss zwischen der direkten Kopplung über den Raum und der J-Kopplung über gemeinsame bindende Elektronenpaare unterschieden werden. Durch die J-Kopplung werden homo- und heteronukleare Bindungskonnektivitäten identifiziert, die wiederum eingesetzt werden, um molekulare Untereinheiten abzuleiten und die NMR-Signale zuzuordnen [56–58]. Die Größe der direkten dipolaren Kopplung ist vom Abstand der beteiligten Atomkerne abhängig [59]. Daher werden mit geeigneten Pulssequenzen Kern-Kern-Abstände extrahiert [60–64]. Alternativ können über die dipolaren Austauschraten nicht nur einzelne Abstände, sondern ganze Strukturmodelle überprüft werden [28–32,41].

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie stellt darüber hinaus Informationen zur Verfügung, die häufig selbst aus Einkristalldaten nicht erhalten werden können. Dies beinhaltet zum einen die Lokalisierung von leichten Atomen wie Protonen und Lithium mit *Spectral editing*-Methoden [58,65–67]. Zum anderen kann die Unterscheidung von Atomen, die im Periodensystem benachbart sind und daher eine sehr ähnliche Streukraft aufweisen, unterstützt werden.

All diese aus den verschiedenen Wechselwirkungen gewonnenen Erkenntnisse bieten

die Möglichkeit, Strukturelemente und -modelle *ab-initio* zu entwickeln. Damit können Abstände, dipolare Austauschraten und strukturelle Untereinheiten als Startpunkt bzw. als Ausschlusskriterium direkt in die Strukturlösung einfließen und so die eindeutige Aufklärung ambivalenter Diffraktionsdaten ermöglichen. In diesem Kontext wurde in eindrucksvollen Beispielen gezeigt, dass auf der Basis von NMR-Ergebnissen Teile der Struktur und sogar komplette Kristallstrukturen gelöst werden können [33–42]. Dass zu letzteren so unterschiedliche Systeme wie Proteine [35–38], molekulare Verbindungen [39] und anorganische Netzwerke [40–42] gehören, verdeutlicht, dass die NMR Kristallographie sehr vielseitig einsetzbar ist.

Bei den oben genannten Beispielen handelte es sich jedoch weitgehend um bekannte Verbindungen. Sie stellten ausgewählte Modellsysteme dar, die für Festkörper-NMR-Experimente optimale strukturelle Voraussetzungen aufweisen. Dazu gehören neben kurzen Relaxationszeiten und gut aufgelösten Signalen auch die selektive Anreicherung an den erforderlichen Positionen sowie die Auswahl einfacher Spinsysteme. Weiterhin wurden die Pulssequenzen oft speziell für die jeweilige Probe ausgewählt oder gar entwickelt. So liegen etliche Experimente vor, die nur einmalig getestet wurden oder einen großen Aufwand bei der Implementierung erfordern.

Um die NMR Kristallographie nun in Richtung allgemeiner Anwendbarkeit weiterzuentwickeln, musste aus der Vielzahl der vorhandenen Pulssequenzen eine Bibliothek an robusten Pulssequenzen aufgebaut werden, mit denen die notwendigen Experimente nicht nur an ausgewählten Beispielen, sondern an vielseitigen Problemstellungen aus der aktuellen Forschung durchgeführt werden können. Dafür war es notwendig, eine systematische Auswahl an Pulssequenzen zu treffen, welche möglichst vielseitig einsetzbar und gleichzeitig in einem realistischen Zeitrahmen implementierbar sowie optimierbar sind. Dabei musste darauf geachtet werden, dass mit diesen Pulssequenzen ein breites Spektrum an experimentellen Möglichkeiten abgedeckt wird. Dieses umfasst homo- und heteronukleare Sequenzen, Experimente, die auf der J-Kopplung bzw. auf der direkten Dipolkopplung basieren, sowie einige Methoden zur Lokalisierung von Protonen. Für diese Pulssequenz-Bibliothek musste zunächst mit Probesubstanzen das Potenzial verschiedener Sequenzen untersucht werden. Dies beinhaltete insbesondere, zu prüfen, wie hoch ihre Aussagekraft und wie groß der experimentelle Aufwand ist. Von besonderem Interesse war auch, inwiefern dieser Aufwand über den zusätzlichen Einsatz von Simulationen reduziert werden kann (Kapitel 4).

Anschließend wurde die Leistungsfähigkeit dieser Pulssequenz-Bibliothek durch die Anwendung auf Problemstellungen aus der aktuellen Forschung der anorganischen Chemie geprüft. Um ihre Allgemeingültigkeit zu verdeutlichen, wurde dabei darauf geachtet, möglichst unterschiedliche Systeme auszuwählen. So war in dem Nitridosilikat SrSi_6N_8 die

Verifizierung eines lokalen Strukturelementes erforderlich (Kapitel 5). In einem weiteren anorganischen Netzwerk, dem Nitridophosphat SrP_2N_4 , war das Ziel dagegen die globale Bestätigung eines Strukturmodelles aus Diffraktionsmethoden (Kapitel 6). Eine besondere Herausforderung war das Kohlenstoffnitrid Melon, dessen Schichtstruktur aufgrund seines semikristallinen Aufbaus nicht über Röntgendiffraktionsmethoden lösbar war (Kapitel 7). Als letztes Anwendungsbeispiel folgte die Kristallstrukturlösung der molekularen Verbindung Cyamelursäure, bei der insbesondere die Lokalisierung der Wasserstoffatome von Interesse war (Kapitel 8).

Kapitel 2

Theorie

In diesem Kapitel soll der theoretische Hintergrund zu dieser Doktorarbeit behandelt werden. Dies umfasst die Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie (FK-NMR-Spektroskopie) sowie einen Abschnitt zur Röntgenstrukturlösung aus Pulverdiffraktionsdaten. Die Formeln und Inhalte sind - sofern nicht anders angegeben - Standard-Lehrbüchern und einigen Dissertationen entnommen [45, 68–72].

2.1 Grundlagen der FK-NMR-Spektroskopie

2.1.1 Das halbklassische Vektormodell

Ein einfaches Modell zur Beschreibung von FK-NMR-Experimenten ist das sog. halbklassische Vektormodell, welches für eine Vielzahl von Experimenten ausreichend ist. Darunter fallen alle Messungen, die an $I = \frac{1}{2}$ -Kernen durchgeführt werden und bei denen nur Wechselwirkungen auftreten, die ausschließlich von der z -Komponente des Drehmomentes, \hat{I}_z , abhängig sind.

In einer NMR-Messung wird stets die Information über das gesamte Ensemble von Spins in der Probe und nicht über die einzelnen Spins gewonnen. Daher wird im Vektormodell nicht der einzelne Spin bzw. das einzelne magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ jedes Kernes, sondern die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} des gesamten Ensembles von Kernspins einer Probe betrachtet:

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (2.1)$$

Um das mit dieser Magnetisierung \mathbf{M} arbeitende Vektorbild zu erläutern, muss zunächst kurz auf die quantenmechanische Beschreibung des einzelnen magnetischen Momentes zurückgegriffen werden. Das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ eines Atomkernes wird durch seinen

Spin, also den Drehimpuls \mathbf{I} des Kernes, erzeugt:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} \quad (2.2)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis des jeweiligen Kernes ist. Daher ist das magnetische Moment genauso wie der Drehimpuls entlang der z-Achse quantisiert, während die x- und y-Komponenten von $\boldsymbol{\mu}$ unbestimmt sind. In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes sind die magnetischen Momente und damit auch ihre z-Komponenten statistisch verteilt im Raum angeordnet, womit keine Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} vorliegt: $\mathbf{M} = 0$. Wird aber durch ein externes Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = [0 \ 0 \ B_0]^T$ eine z-Achse vorgegeben, so richten sich die einzelnen magnetischen Momente in diesem Feld aus. Nun sind die z-Komponenten entlang der z-Achse quantisiert und die energetische Entartung bzgl. der räumlichen Orientierung ist aufgehoben. Diese sog. Zeeman-Wechselwirkung lässt sich über den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_Z = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{B}_0 = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma \hat{I}_z B_0 = -\omega_0 \hat{I}_z \quad (2.3)$$

beschreiben. In letztem Schritt ist hierbei die sog. Larmorfrequenz ω_0 mit $\omega_0 = \gamma B_0$ eingeführt worden, welche in der NMR eine wichtige Rolle spielt.

Da \hat{H}_Z und \hat{I}_z kommutieren, lässt sich die Energie der zugehörigen quantisierten Zustände über die Eigenfunktionen von \hat{I}_z , $|I, m_I\rangle$, mittels¹

$$E_Z = \langle I, m_I | \hat{H}_Z | I, m_I \rangle = \langle I, m_I | -\omega_0 \hat{I}_z | I, m_I \rangle = -\omega_0 m_I \quad (2.4)$$

berechnen, wobei $m_I = -L, -L + 1, \dots, L$. Die Energiedifferenz zweier benachbarter Zustände beträgt daher

$$\Delta E = E_Z^{m_I} - E_Z^{m_I \pm 1} = \omega_0 \quad (2.5)$$

Dies entspricht aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ gleichzeitig der für einen Übergang benötigten Energie.

Entsprechend der Boltzmann-Verteilung befinden sich bei Anlegen eines Magnetfeldes mehr Kernspins in den Zuständen mit geringerer Energie. Für die Gesamtmagnetisierung bedeutet dies, dass sie die magnetischen Momente entlang der z-Achse nicht mehr aufheben: $M_z \neq 0$. Da die x- und y-Komponenten jedoch weiterhin unbestimmt und daher statistisch verteilt sind, gilt: $M_x = M_y = 0$. Zurück im halbklassischen Vektorbild ist also im Gleichgewichtszustand die Gesamtmagnetisierung eines Ensembles von Kernspins entlang der z-Achse ausgerichtet.

Aus der klassischen Physik ist nun bekannt, dass auf diese Magnetisierung \mathbf{M} in einem externen Magnetfeld \mathbf{B} ein Drehmoment \mathbf{T} wirkt, welches senkrecht zur Magnetisierung und zum Magnetfeld orientiert ist:

$$\mathbf{T} = \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (2.6)$$

¹ Alle Energie dieser Doktorarbeit sind in Frequenzeinheiten angegeben, weshalb \hbar in dieser Gleichung nicht vorkommt.

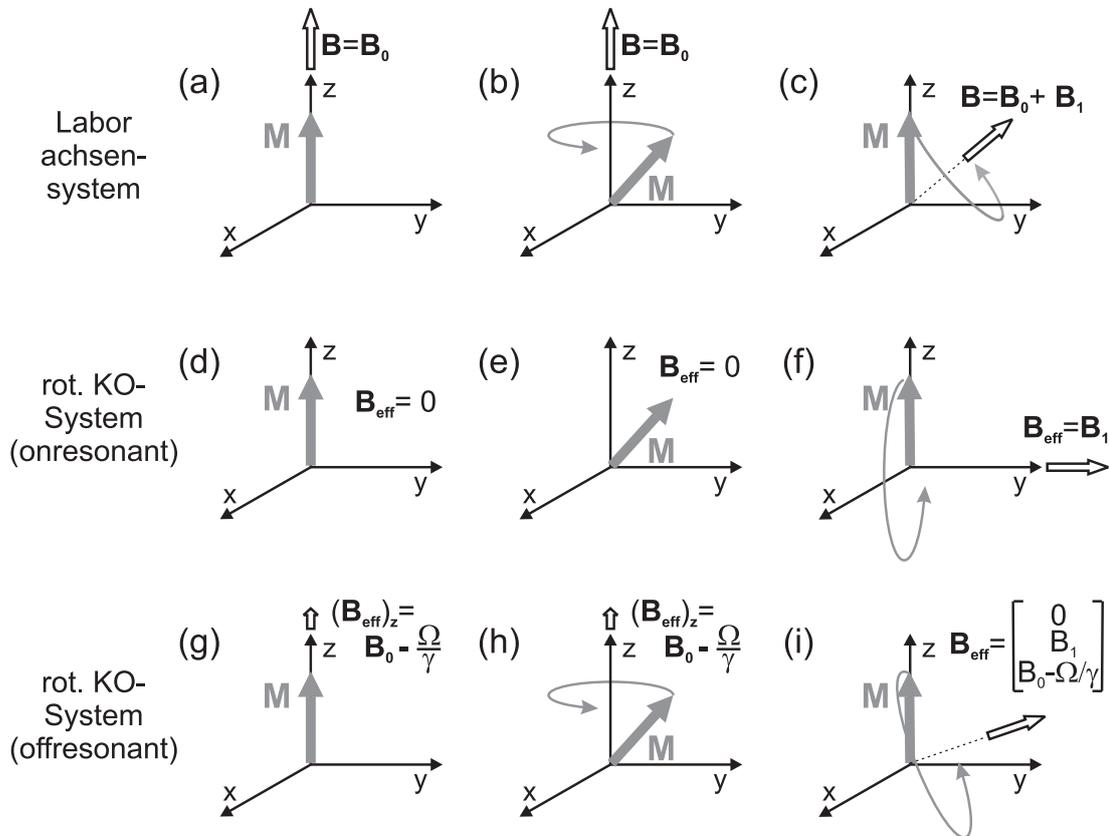


Abbildung 2.1: Entwicklung der Magnetisierung \mathbf{M} unter verschiedenen effektiven Magnetfeldern \mathbf{B} im Laborachsensystem sowie im rotierenden Koordinatensystem für den on- und offresonanten Fall.

Dieses bewirkt, dass die Magnetisierung \mathbf{M} anfängt, in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{B} zu präzedieren. Die Geschwindigkeit ω dieser Präzession beträgt dabei

$$\omega = \gamma B, \quad (2.7)$$

wobei B der Betrag von \mathbf{B} ist.

Solange sich die Gesamtmagnetisierung im Gleichgewichtszustand befindet und parallel zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 angeordnet ist, wirkt kein Drehmoment auf sie (Abb. 2.1 (a)). Wird nun aber, z. B. durch einen Puls, die Magnetisierung aus der z -Achse ausgelenkt, so erfahren die nun vorhandenen x - und y -Komponenten der Magnetisierung \mathbf{M} ein Drehmoment und fangen dadurch an, um das \mathbf{B}_0 -Feld, also um die z -Achse zu rotieren (Abb. 2.1 (b)). Die Geschwindigkeit entspricht dabei mit $\omega = \gamma B_0 = \omega_0$ genau der Energiedifferenz der Zeeman-Zustände.

Alternativ kann natürlich auch die Richtung des \mathbf{B} -Feldes geändert werden, wodurch ebenfalls eine Präzession der Gesamtmagnetisierung ausgelöst wird. Die Änderung des \mathbf{B} -Feldes erfolgt in Form eines Radiofrequenzpulses, der ein zusätzliches Feld \mathbf{B}_1 erzeugt, welches in der NMR stets in der xy -Ebene liegt. Auf die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} wirkt dann

ein Feld $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$. Daher präzediert sie nun in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{B} mit einer Geschwindigkeit $\omega = \gamma \sqrt{B_0^2 + B_1^2} = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2}$ (Abb. 2.1 (c)). ω_1 wird dabei als sog. Nutationsfrequenz des Radiofrequenzpulses bezeichnet.

Die Betrachtung dieser Präzession kann durch die Transformation in das sog. rotierende Koordinatensystem wesentlich vereinfacht werden: das rotierende Koordinatensystem rotiert mit der Geschwindigkeit Ω um die z-Achse des Laborachsensystems, also um das \mathbf{B}_0 -Feld. Ist $\Omega = \omega_0$, so wird dies als onresonant bezeichnet. Im rotierenden Koordinatensystem wirkt damit dann das \mathbf{B}_0 -Feld wie „ausgeschaltet“. Egal ob nun die Magnetisierung parallel zur z-Achse liegt oder ausgelenkt wird, sie erscheint in dieser Betrachtungsweise statisch, da kein effektives \mathbf{B} -Feld auf sie wirkt (Abb. 2.1 (d) und (e)). Ist aber Ω etwas größer oder kleiner als ω_0 (= offresonant), so ist das effektive Feld $B_{eff} = B_0 - \Omega/\gamma$ (Abb. 2.1 (g) und (h)). Die Magnetisierung \mathbf{M} rotiert somit mit $\omega_0 - \Omega$ um die z-Achse. Dies kann für $\Omega > \omega_0$ auch bedeuten, dass die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem in die negative Richtung rotiert.²

Wird nun ein Feld \mathbf{B}_1 eingestrahlt, so ist im rotierenden Koordinatensystem das resultierende Gesamtfeld im onresonanten Fall einfach das \mathbf{B}_1 -Feld (Abb. 2.1 (f)). Damit präzediert \mathbf{M} mit der Nutationsfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ um die Richtung des \mathbf{B}_1 -Feldes. Etwas komplizierter wird es im offresonanten Fall. Auf die Magnetisierung wirken nun wieder zwei senkrecht zueinander stehende Felder, deren Beitrag entlang der z-Achse $B_0 - \Omega/\gamma$ beträgt (Abb. 2.1 (i)). Somit sind das effektive Feld und die Rotationsgeschwindigkeit nun

$$\mathbf{B}_{eff} = (B_0 - \frac{\Omega}{\gamma})\mathbf{e}_z + B_1 \mathbf{e}_1 \quad \text{und} \quad \omega = \sqrt{(\omega_0 - \Omega)^2 + \omega_1^2}, \quad (2.8)$$

wobei der Einheitsvektor \mathbf{e}_1 die Richtung des B_1 -Feldes angibt. Da jedoch meist der Betrag der Offresonanz $\omega_0 - \Omega$ relativ zu ω_1 sehr klein ist, kann man normalerweise der Einfachheit halber im onresonanten Bild arbeiten. Alle folgenden Betrachtungen der Entwicklung der Magnetisierung werden, soweit nicht anders vermerkt, im rotierenden Koordinatensystem für den onresonanten Fall dargestellt sein.

Die Richtung des eingestrahlteten \mathbf{B}_1 -Feldes wird in der NMR als dessen Phase bezeichnet und als Winkel relativ zur x-Achse angegeben. In der Praxis ist es bei modernen Spektrometern möglich, die Phase bis auf 0.01° genau vorzugeben. Bei den Sonderfällen 0° , 90° , 180° und 270° wird oft auch vereinfachend von einem x-, y-, -x- und -y-Puls gesprochen. Desweiteren wird ein Puls häufig nicht über eine Nutationsfrequenz ω_1 charakterisiert, sondern über den sog. (Flip-)Winkel θ mit

$$\theta = \omega_1 \tau, \quad (2.9)$$

²Welche Richtung positiv oder negativ ist, hängt wegen $\omega_0 = \gamma B_0$ vom Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses und somit vom Kern ab. Eine komplette Abhandlung zu diesem Thema kann in Ref. [73] gefunden werden. Der Übersichtlichkeit halber wird in dieser Arbeit stets die Rotation gegen den Uhrzeigersinn als positive Rotation verwendet.

wobei τ die Gesamtdauer des Pulses, auch Pulslänge genannt, ist. θ beschreibt damit den Winkel, um den sich die Magnetisierung während des Einstrahlens des \mathbf{B}_1 -Feldes dreht. Zu einem Puls wird daher stets die Phase und je nach Notwendigkeit entweder die Nutationsfrequenz ω_1 oder der Winkel θ angegeben. So ist beispielsweise ein $(\pi/2)_{-x}$ - bzw. ein 90°_{-x} -Puls ein Puls aus der $-x$ -Richtung, der eine Rotation der Magnetisierung um die $-x$ -Achse von $\pi/2 = 90^\circ$ bewirkt.

Die Transformation ins rotierende Koordinatensystem hat auch eine praktische Relevanz. Für die Aufnahme eines NMR-Signales wird durch eine Spule die Entwicklung der Magnetisierung in der xy -Ebene detektiert. Anschließend wird dieses Signal mit einer Trägerfrequenz gemischt, so dass letztendlich nur die Differenz von Trägerfrequenz und der Signalfrequenz in der xy -Ebene gemessen wird („Log in-Technik“). Die Rotationsfrequenz Ω des rotierenden Koordinatensystems entspricht somit in der Praxis der Trägerfrequenz, welche gleichzeitig stets auch die Anregungsfrequenz der Pulse darstellt. Damit können wie oben erläutert sowohl positive als auch negative Frequenzen gemessen werden. Um zwischen diesen bei gleichem Betrag unterscheiden zu können, reicht es nicht aus, die zeitliche Entwicklung des x -Anteils der Magnetisierung aufzunehmen. Daher ist bei jeder Messung die sog. Quadraturdetektion notwendig, unter welcher man versteht, dass sowohl die x - als auch die y -Komponente der Magnetisierung (auch als Real- und Imaginärteil des Signales bezeichnet) aufgenommen wird.

2.1.2 Der Dichtematrix-Formalismus

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung von FK-NMR-Experimenten ist der Dichtematrix-Ansatz. Im Gegensatz zum Vektormodell dient dieser weniger der anschaulichen Betrachtung, sondern der Berechnung von Experimenten und Spektren auf quantenmechanischem Niveau. Weiterhin können mit dem Dichtematrix-Ansatz über das Vektormodell hinaus Spinsysteme mit $I \geq \frac{1}{2}$ sowie alle beliebigen Wechselwirkungen beschrieben werden. Da auch hier die Information über das gesamte Ensemble aller Spins der Probe von Interesse ist, wird in der NMR nicht mit der Wellenfunktion, sondern mit der Dichtematrix gearbeitet, welche ihm folgenden hergeleitet werden soll.

Befindet sich ein beliebiges Spinsystem³ zu einem Zeitpunkt t in einem Zustand mit der Wellenfunktion $\Psi(t)$, so lässt sich dieser Zustand $\Psi(t)$ als Linearkombination aus einem kompletten Set an Eigenfunktionen $|i\rangle$ darstellen:

$$\Psi(t) = \sum_i c_i(t) |i\rangle \quad (2.10)$$

³Ein Spinsystem kann ein einzelner Spin oder eine Gruppe von wechselwirkenden Spins sein, welche die kleinste, sich wiederholende Einheit des Spinensembles darstellt. So kann z. B. bei einer ^{13}C -Messung von Glycin das Spinsystem aus den beiden C-Atomen sowie den H-Atomen der CH_2 -Gruppe bestehen.

Für die Eigenfunktionen $|i\rangle$ werden in der NMR meist die Eigenfunktionen des Zeeman-Hamilton-Operators \hat{H}_Z , und somit die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \hat{I}_z verwendet: $|i\rangle = |I, m_I\rangle$. Der Erwartungswert für einen Operator \hat{A} für das gesamte Ensemble kann dann über

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \overline{\langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle} = \sum_{i,j} \overline{c_i^*(t) c_j(t)} \langle i | \hat{A} | j \rangle = \sum_{i,j} \overline{c_i^*(t) c_j(t)} A_{ij} \quad (2.11)$$

berechnet werden. In dieser Gleichung wurde die Matrix \underline{A} mit den Elementen $A_{ij} = \langle i | \hat{A} | j \rangle$ eingeführt, welche die Matrix des Operators \hat{A} in der Basis $|i\rangle$ darstellt. Die Elemente A_{ij} sind somit nur von der Basis $|i\rangle$ und dem Operator \hat{A} abhängig und für jeglichen Zustand $\Psi(t)$ identisch. Charakterisiert wird das System $\Psi(t)$ dagegen durch die Produkte $\overline{c_i^*(t) c_j(t)}$, welche als sogenannte Dichtematrix definiert werden⁴:

$$\rho_{ji} = \overline{c_j c_i^*} \quad (2.12)$$

Der Erwartungswert $\overline{\langle \hat{A} \rangle}$ lässt sich wegen $\text{Tr}\{\underline{B} \underline{C}\} = \sum_{i,j} B_{ij} C_{ji}$ damit einfach über

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \sum_{i,j} A_{ij} \rho_{ji} = \text{Tr}\{\underline{A} \underline{\rho}\} \quad (2.13)$$

berechnen ($\text{Tr}\{\underline{X}\}$ ist hierbei die Spur der Matrix \underline{X}).

Wie eben bereits erwähnt, steckt nun alle Information über das System Ψ , also den Zustand des Spinensembles, in der Dichtematrix $\underline{\rho}$. Deren Diagonalelemente $\rho_{ii} = \overline{c_i^* c_i}$ entsprechen der Population des Zustandes $|i\rangle$ im Ensemblemittel. Die Offdiagonalelemente $\rho_{ij} = \overline{c_i^* c_j}$ mit $i \neq j$ sind dagegen nur dann ungleich Null, wenn zum einen beide Zustände $|i\rangle$ und $|j\rangle$ besetzt sind (nur dann sind c_i und $c_j \neq 0$). Zum anderen muss eine zeitliche Korrelation zwischen den beiden Zuständen vorliegen, damit auch im Ensemble-Mittel das Offdiagonalelement nicht Null wird. Dies bedeutet, dass im Gesamtsystem Ψ eine Kohärenz zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ vorliegt. Sind die Basisfunktionen $|i\rangle$ dabei die Eigenfunktionen des Zeeman-Hamilton-Operators ($|I, m_I\rangle$) wie zu Beginn dieses Abschnittes angenommen, so wird einer Kohärenz zwischen den Zuständen $|I, m_I^i\rangle$ und $|I, m_I^j\rangle$ eine Kohärenzordnung $m_I^i - m_I^j$ zugeordnet.

Damit geben die Diagonalelemente der Dichtematrix die Besetzung des Zustandes $|I, m_I\rangle$ wieder. Die Elemente der 1. Nebendiagonalen (d. h. die direkten Nachbarn der Diagonalen) besitzen eine Kohärenzordnung ± 1 und werden auch als Einquantenzustand bezeichnet, die Elemente der 2. Nebendiagonalen besitzen dementsprechend eine Kohärenzordnung von ± 2 und beschreiben einen Doppelquantenzustand, etc. Diese Kohärenzen spielen in der Multipuls-NMR eine sehr wichtige Rolle, da durch Pulse gezielt bestimmte Kohärenzen angeregt bzw. durch sog. Phasenzyklen (siehe Abschnitt 3.1.4, S. 42) bestimmte Kohärenzen

⁴Durch die Zeitabhängigkeit von c_i ist auch die Dichtematrix $\underline{\rho}$ zeitabhängig. Dies wird jedoch der Übersichtlichkeit halber im folgenden nicht mehr explizit aufgeführt, sofern die Zeitabhängigkeit nicht von besonderem Interesse ist.

herausgefiltert werden können.

Soll nun die Dichtematrix zur Berechnung von NMR-Experimenten oder -Spektren verwendet werden, so ist es notwendig, ihre zeitliche Entwicklung zu berechnen. Dafür dient die Liouville-von-Neumann-Gleichung, welche sich aus der Schrödinger-Gleichung herleiten lässt [74]:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (2.14)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(t) \quad (2.15)$$

wobei \hat{U} als Propagator bezeichnet wird. Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator gilt für den Propagator:

$$\hat{U}(t) = \exp\{-i\hat{H}t\} \quad (2.16)$$

Wirken nun nacheinander zwei verschiedene jeweils zeitunabhängige Hamilton-Operatoren nacheinander auf das System, z. B. zunächst \hat{H}_1 für den Zeitraum t_1 und anschließend \hat{H}_2 während t_2 , so wird dies schrittweise berechnet:

$$\hat{\rho}(t_1 + t_2) = \hat{T} \hat{U}_2(t_2) \hat{U}_1(t_1) \hat{\rho}(0) \hat{U}_1^{-1}(t_1) \hat{U}_2^{-1}(t_2) \quad (2.17)$$

Dabei muss die Reihenfolge der Multiplikation streng eingehalten werden, was rein phänomenologisch durch den sog. *Dyson time-ordering operator*, \hat{T} , garantiert wird.

Gleichung 2.17 kann auch für den Fall verwendet werden, wenn der Hamilton-Operator zeitabhängig ist: Theoretisch müsste in diesem Fall der Hamilton-Operator aufwendig über den Zeitraum t integriert werden. In der praktischen Umsetzung wird stattdessen meist die Gesamtzeit t in Zeitfenster Δt unterteilt, in welchen \hat{H} näherungsweise konstant ist, und dann stückweise die gesamte Entwicklung der Dichtematrix während t berechnet.

Um letztendlich durch Simulationen an die detektierbare Intensität, als an das NMR-Signal $f(t)$, zu gelangen, muss in der Simulation wie auch im Experiment die komplexe Magnetisierung $\hat{\mu}_+ = \gamma \hat{I}_+ = \gamma (\hat{I}_x + i\hat{I}_y)$, also der x- und der y-Anteil der Magnetisierung, bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.1.1, S. 11). Verwendet man dabei die Matrixrepräsentation $\underline{\underline{I}}_+$ des Steigeoperators \hat{I}_+ in der Basis $|i\rangle$ mit den Matrixelementen

$$I_+^{ij} = \langle i | \hat{I}_+ | j \rangle \quad (2.18)$$

so kann die Berechnung von $f(t)$ nach Gleichung 2.13 über eine einfache Matrixmultiplikation erfolgen:

$$f(t) \propto \text{Tr}\{\underline{\underline{\rho}}(t) \underline{\underline{I}}_+\} \quad (2.19)$$

Für Mehrspinsysteme kann die Basis über das dyadische Produkt ($|ij\rangle = |i\rangle \otimes |j\rangle$) beliebig angepasst werden. Damit können im Dichtematrixformalismus jegliche Spinsysteme

über Matrixmultiplikationen beschrieben werden, wodurch er in den meisten Programmierplattformen direkt und effizient umgesetzt werden kann.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zahlreiche Simulationen mit dem Dichtematrixformalismus durchgeführt. Dafür wurde das Programm SIMPSON [75] verwendet, welches mittels der Liouville-von-Neumann-Gleichung (Gleichung 2.15) die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix wie eben beschrieben berechnet.

2.1.3 Wechselwirkungen des Kernspins

In den letzten beiden Kapiteln wurde beschrieben, wie man die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung und damit auch des NMR-Signales mit dem Vektormodell und dem Dichtematrixansatz beschreiben und berechnen kann. Dies wäre relativ uninteressant, wenn auf den Kernspin nur der Zeeman-Hamilton-Operator wirken würde. Jedoch liegt die Aussagekraft von NMR-Experimenten in den zusätzlichen internen Wechselwirkungen, die Kernspin erfährt. Dies sind die chemische Verschiebung, die direkte und indirekte dipolare sowie die Quadrupol-Wechselwirkung. Sie alle sind anisotrope Wechselwirkungen, welche die FK-NMR-Spektren in ihrem Aussehen wesentlich beeinflussen. Sie bewirken, dass anstelle einer schmalen Resonanzlinie bei ω_0 zum einen die Linien von Kernen in verschiedener chemischer Umgebung zueinander verschoben sind und zum anderen im Festkörper breite, spezifische Signalformen auftreten. Da im Rahmen dieser Dissertation nur mit $I = \frac{1}{2}$ -Kernen gearbeitet wurde, soll im folgenden nur auf die chemische Verschiebung und auf die Dipol-Wechselwirkung näher eingegangen werden.

Der Einfluss dieser internen Wechselwirkungen auf den Kernspin ist beschreibbar über einen spezifischen Hamilton-Operator. Dieser ist meist über das Korrespondenz-Prinzip ableitbar aus der makroskopischen Physik. In diesem Kapitel soll nun erst in allgemeiner Form zum einen die tensorielle Schreibweise des Hamilton-Operators, welche die Anisotropie der Wechselwirkung in Form eines Tensors wiedergibt, und zum anderen die sog. Hochfeldnäherung für Hamilton-Operatoren in der NMR vorgestellt werden.

Alle Hamilton-Operatoren der NMR lassen sich als sog. Spin-Hamilton-Operator in tensorieller Form ausdrücken [76]:

$$\hat{H}_{int} = \hat{\mathbf{V}}^i \underline{\underline{A}} \hat{\mathbf{U}}^j \quad (2.20)$$

Hierbei ist $\underline{\underline{A}}$ ein Tensor, der den räumlichen Anteil der Wechselwirkung beschreibt, während $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{U}}$ Vektoroperatoren sind, die den sogenannten Spin-Anteil wiedergeben (das kann z. B. das Drehmoment von Spin, $\hat{\mathbf{I}}$, oder das \mathbf{B}_0 -Feld sein). $\underline{\underline{A}}$ ist ein Tensor 2. Ranges, der in drei Teile zerlegt werden kann: den isotropen (A_0), den spurlosen antisym-

metrischen (A_1) und den spurlosen symmetrischen (A_2) Teil.

$$\begin{aligned} \underline{\underline{A}} &= A_0 + A_1 + A_2 \quad (2.21) \\ &= A_0 \underline{\underline{1}} + \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ -\alpha_{xy} & 0 & \alpha_{yz} \\ -\alpha_{xz} & -\alpha_{yz} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{xy} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{xz} & a_{yz} & -a_{xx} - a_{yy} \end{pmatrix} \\ &= A_0 + [A_{1-1} A_{10} A_{1-1}]^T + [A_{2-2} A_{2-1} A_{20} A_{21} A_{22}]^T \end{aligned}$$

Die Komponenten A_0 , α_{ij} und a_{ij} lassen sich über

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{3}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) = \frac{1}{3}\text{Tr}\{\underline{\underline{A}}\} \quad (2.22) \\ \alpha_{ij} &= \frac{1}{2}(A_{ij} - A_{ji}) \\ a_{ij} &= \frac{1}{2}(A_{ij} + A_{ji} - 2A_0) \end{aligned}$$

berechnen, wobei A_{ij} die Elemente des ursprünglichen Tensors $\underline{\underline{A}}$ und $i, j = \{x, y, z\}$ sind. Die letzte Zeile von Gleichung 2.21 stellt den Übergang von kartesischem Raum in sphärische, irreduzible Tensor-Koordinaten A_{Lm} dar, wobei L der Rang und m die Ordnung der Tensor-Komponente darstellt. Wandelt man mit Hilfe des dyadischen Produktes von $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{U}}$,

$$\underline{\underline{T}} = \hat{\mathbf{V}} \otimes \hat{\mathbf{U}}, \quad (2.23)$$

auch diese in einen Tensor um, so kann der gesamte Hamilton-Operator in sphärischen Koordinaten ausgedrückt werden:

$$\hat{H}_{int} = \underline{\underline{A}} \underline{\underline{T}} = \sum_L \sum_{m=-L}^L (-1)^m A_{Lm} T_{Lm} \quad (2.24)$$

Jeder Hamilton-Operator ist daher als ein Produkt zweier sphärischer Tensoren darstellbar, wobei A den räumlichen Anteil und T den Spin-Anteil der Wechselwirkung repräsentiert. Der Vorteil der Tensoren in sphärischen Koordinaten liegt darin, dass zum einen die Symmetrie der Wechselwirkung einfacher erkannt werden kann und dass zum anderen Rotationen einfacher durchführbar sind als in kartesischen Koordinaten: eine Rotation in sphärischen Koordinaten verändert den Rang L des Tensors nicht und lässt sich als einfache Linearkombination der $2L+1$ Komponenten berechnen. Dies ist in der NMR sehr nützlich, da häufig Transformationen in andere Achsensysteme notwendig sind, so z. B. von Hauptachsensystem des Tensors in das Kristallachsensystem (definiert durch die Symmetrie des Moleküls) und weiter ins Laborachsensystem (definiert durch das \mathbf{B}_0 -Feld) oder ins rotierende Koordinatensystem (siehe Abschnitt 2.1.1, S. 11). Weiterhin ist oft die Beschreibung von Rotationen nötig, wie sie z. B. durch die Rotation um den magischen Winkel (siehe Abschnitt 3.1.1, S. 39) oder bestimmte Pulssequenzen erzeugt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Beschreibung der internen Wechselwirkungen ist, dass sie bei ausreichend großem B_0 -Feld im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung als Störung betrachtet werden können. Diese sog. Hochfeldnäherung ermöglicht wesentliche Vereinfachungen der Hamilton-Operatoren.

Der gesamte Hamilton-Operator kann als

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{perturb} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{perturb} = \hat{H}_{int} \quad (2.25)$$

ausgedrückt werden. Damit lässt sich die Energiekorrektur 1. Ordnung, welche zur Beachtung des Störteils des Hamilton-Operators, \hat{H}_{int} , notwendig ist, mit Störungstheorie über

$$E_{int}^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{perturb} | \Psi_0 \rangle \quad (2.26)$$

berechnen, wobei Ψ_0 die Eigenfunktion des ungestörten Systems und somit von \hat{H}_Z ist. Daher tragen in Störungsrechnung 1. Ordnung nur die Anteile des Störoperators $\hat{H}_{int}^{(1)}$ zur Energiekorrektur bei, die mit \hat{H}_Z kommutieren und für die damit Ψ_0 ebenfalls eine Eigenfunktion ist. Wegen $\hat{H}_Z \propto \hat{I}_z$ muss für $\hat{H}_{int}^{(1)}$ also gelten:

$$[\hat{I}_z, \hat{H}_{int}^{(1)}] = 0 \quad (2.27)$$

Diese Anteile $\hat{H}_{int}^{(1)}$ werden auch als Hamilton-Operator in der Hochfeld-Näherung bezeichnet.

Die Anteile von \hat{H}_{int} , die nicht mit \hat{H}_Z kommutieren, können Energiekorrekturen höherer Ordnung verursachen, welche aber selten die Energieniveaus und somit die Resonanzfrequenz wesentlich beeinflussen. Daher wird im folgenden bei den einzelnen internen Wechselwirkungen neben dem vollständigen Hamilton-Operator auch stets der Hamilton-Operator in der Hochfeld-Näherung angegeben.

2.1.4 Die chemische Verschiebung (CS)

Das externe magnetische Feld \mathbf{B}_0 erzeugt nicht nur im Atomkern ein magnetisches Moment, sondern auch in den Elektronen. Dieses zusätzliche Feld addiert sich mit dem externen \mathbf{B}_0 -Feld zu dem lokalen Magnetfeld \mathbf{B}_{loc} , in welchem sich der Kernspin befindet: $\mathbf{B}_{loc} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{CS}$, und bewirkt dadurch eine Veränderung der Aufspaltung ω_0 der Energieniveaus. Da die Elektronenverteilung um den Kern herum anisotrop ist, ist das \mathbf{B}_{CS} -Feld von der Orientierung des Moleküls im \mathbf{B}_0 -Feld abhängig. Diese Abhängigkeit wird über den Tensor der chemischen Verschiebung, $\underline{\underline{\sigma}}$, beschrieben: $\mathbf{B}_{CS} = -\underline{\underline{\sigma}} \mathbf{B}_0$. Damit lautet der Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung:

$$\hat{H}_{CS} = \hat{\mu} \mathbf{B}_{CS} = -\gamma \hat{\mathbf{I}} \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{B}_0 \quad (2.28)$$

Die Größe der chemischen Verschiebung ist somit von dem extern angelegten \mathbf{B}_0 -Feld abhängig. Der Tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ enthält die räumliche Information über das von den Elektronen erzeugte zusätzliche Magnetfeld, während der Spin-Anteil der Wechselwirkung aus dem dyadischen Produkt $\mathbf{B}_0 \times \hat{\mathbf{I}}$ besteht.

$\underline{\underline{\sigma}}$ kann wie in Abschnitt 2.1.3 (S. 18) gezeigt, in Tensoren 0., 1. und 2. Ranges aufgeteilt werden. Der antisymmetrische Anteil (Tensor 1. Ranges) hat in Störungsrechnung 1. Ordnung keinen Einfluss auf das Aussehen der Spektren und wird daher im folgenden vernachlässigt. Stellt man die restlichen Teile des Tensors in seinem Hauptachsensystem (PAS, *principle axes system*) dar, also in dem Koordinatensystem, in welchem der Tensor nur Diagonalelemente enthält, und verwendet die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} , den Anisotropie-Parameter δ_{aniso} sowie die Asymmetrie η so vereinfacht er sich zu:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{PAS} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^{PAS} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{PAS} \end{pmatrix} = \sigma_{iso} \underline{\underline{1}} + \delta_{aniso} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1 + \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1 - \eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

mit

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx}^{PAS} + \sigma_{yy}^{PAS} + \sigma_{zz}^{PAS}) \quad (2.30)$$

$$\delta_{aniso} = \sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso} \quad (2.31)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{yy}^{PAS} - \sigma_{xx}^{PAS}}{\sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso}}$$

wobei der Tensor so aufgestellt werden muss, dass gilt: $|\sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{xx}^{PAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{yy}^{PAS} - \sigma_{iso}|$ (sog. Haeberlen-Mehring-Spiess-Konvention) [68, 75].

Die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} ist dann die Gesamtverschiebung des Spektrums und entspricht der Signalposition in einem Flüssig-NMR-Spektrum. (Von δ_{iso} wird dagegen meist gesprochen, wenn nicht der absolute Wert der isotropen chemischen Verschiebung gemeint ist, sondern eine referenzierte chemische Verschiebung.) δ_{aniso} und η beschreiben die Anisotropie des Tensors und repräsentieren den anisotropen Teil der chemischen Verschiebung. In Abbildung 2.2 ist der Zusammenhang zwischen σ_{zz}^{PAS} , σ_{yy}^{PAS} und σ_{xx}^{PAS} sowie σ_{iso} , δ_{aniso} und η graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt drei typische Spektren von Pulverproben, bei welchen die Spektrenform durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung dominiert ist. Darin repräsentieren σ_{yy}^{PAS} und σ_{zz}^{PAS} stets die beiden Füße des Spektrums, während σ_{xx}^{PAS} die Position des Maximums wiedergibt. In der alternativen Nomenklatur mit δ_{aniso} und η steht δ_{aniso} für die Breite und η für die Form des Spektrums. Da dies sehr anschauliche Parameter sind, ist diese Nomenklatur weit verbreitet.

Auch der Hamilton-Operator in der Hochfeld-Näherung kann mithilfe von σ_{iso} , δ_{aniso} und

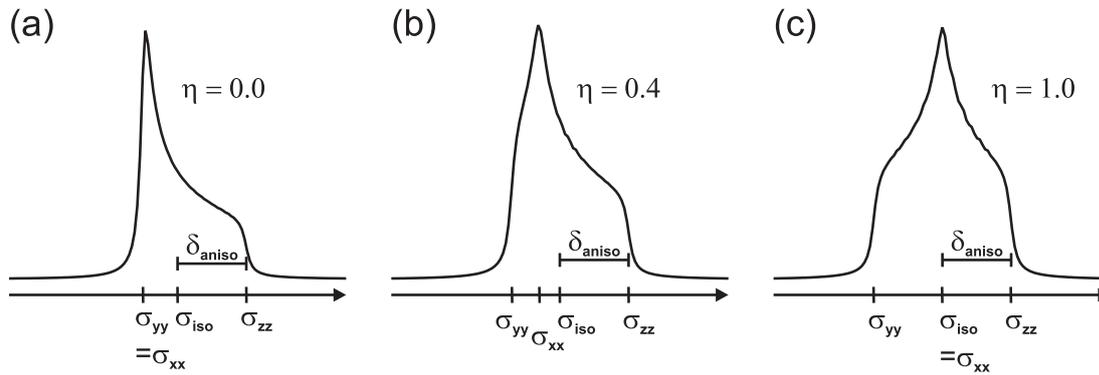


Abbildung 2.2: Von der Anisotropie der chemischen Verschiebung dominierte FK-NMR-Spektren mit gleichem δ_{aniso} und (a) $\eta = 0.0$, (b) $\eta = 0.4$ und (c) $\eta = 1.0$ und der jeweiligen Position von σ_{iso} , σ_{zz}^{PAS} , σ_{yy}^{PAS} und σ_{xx}^{PAS} .

η formuliert werden. Im Laborkoordinatensystem ($z \parallel \mathbf{B}_0$) lautet dieser

$$\hat{H}_{CS}^{(1)} = \gamma B_0 \hat{I}_z \sigma_{zz}^{LAS} = -\gamma B_0 \hat{I}_z \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{aniso} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)] \right\} \quad (2.32)$$

wobei θ und ϕ die Polarwinkel sind, welche die Orientierung des $\underline{\underline{\sigma}}$ -Tensors relativ zum \mathbf{B}_0 -Feld angeben.

Der Einfluss der chemischen Verschiebung auf die Magnetisierung lässt sich sehr schön im Vektorbild veranschaulichen. Abbildung 2.3 (a) zeigt die Magnetisierung zweier Kerne (1) und (2) mit verschiedener chemischer Verschiebung nach einem 90° - y -Puls. Es soll nun die Entwicklung der Magnetisierung nach dem Puls im rotierenden Koordinatensystem beschrieben werden. Weisen die beiden Kerne nur eine isotrope chemische Verschiebung auf und liegt die Rotationsfrequenz Ω des rotierenden Koordinatensystems zwischen den Resonanzfrequenzen $\omega^{(1)}$ und $\omega^{(2)}$ der beiden Kerne ($\omega^{(1)} > \Omega > \omega^{(2)}$), so wird sich die Magnetisierung \mathbf{M}_1 von Kern 1 mit der Geschwindigkeit $\omega^{(1)} - \Omega$ in die positive Richtung und die Magnetisierung \mathbf{M}_2 von Kern 2 mit der Geschwindigkeit $\omega^{(2)} - \Omega$ in die negative Richtung entwickeln (Abbildung 2.3 (b)). Liegt nun aber die Frequenz Ω onresonant auf $\omega^{(1)}$ so erscheint \mathbf{M}_1 im rotierenden Koordinatensystem statisch, während \mathbf{M}_2 mit der Geschwindigkeit $\omega^{(2)} - \Omega = \omega^{(2)} - \omega^{(1)}$ präzediert (Abbildung 2.3 (c)). Für ein Spinsystem, in welchem ein Kern mit einer großen Anisotropie vorliegt, muss beachtet werden, dass unter dem breiten Signal viele einzelne Resonanzen für verschiedene Orientierungen des Spinsystems im \mathbf{B}_0 -Feld vorhanden sind. Ist dabei die Mitte des Spektrums onresonant, so liegen Frequenzen $\omega^{(i)}$ mit $\omega^{(i)} > \Omega$ sowie mit $\omega^{(i)} < \Omega$ vor und die Magnetisierungsvektoren der einzelnen Resonanzen fächern sowohl in die negative als auch die positive Richtung auf (siehe Abb. 2.3 (d)).

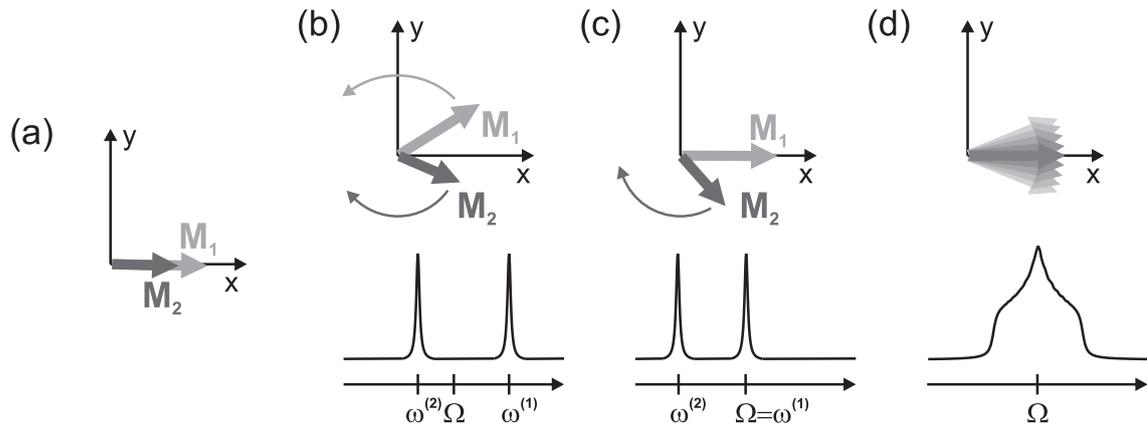


Abbildung 2.3: Magnetisierungsvektoren (a) nach einem 90°_y -Puls und ihre zeitliche Entwicklung für (b) 2 Kerne mit isotroper chemischer Verschiebung mit $\omega^{(1)} > \Omega > \omega^{(2)}$, (c) 2 Kerne mit isotroper chemischer Verschiebung mit $\omega^{(1)} = \Omega > \omega^{(2)}$ und (d) für 1 Kern mit großer Anisotropie.

2.1.5 Die dipolare Wechselwirkung

Unter der dipolaren Wechselwirkung versteht man die gegenseitige Beeinflussung der magnetischen Momente zweier benachbarter Kernspins \mathbf{I}^i und \mathbf{I}^j . Diese Kopplung der Kernspins kann entweder über den Raum (direkte dipolare Kopplung) oder über das magnetische Moment der gebundenen Elektronen zwischen den beiden Kernen erfolgen (skalare dipolare oder J-Kopplung), wobei beide Möglichkeiten sowohl zwischen zwei Kernspins derselben Kernsorte (homonuklear) als auch zwischen Spins verschiedener Elemente (heteronuklear) vorliegen können.

Die direkte dipolare Wechselwirkung

Der allgemeine Hamilton-Operator für die direkte dipolare Wechselwirkung zwischen zwei Kernen i und j lässt sich über das Korrespondenz-Prinzip aus der Physik zur Wechselwirkung von zwei magnetischen Dipolen herleiten:

$$\hat{H}_{dip}^{ij} = -b_{ij} \left(\frac{3(\hat{\mathbf{I}}^i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\hat{\mathbf{I}}^j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} - \hat{\mathbf{I}}^i \cdot \hat{\mathbf{I}}^j \right) \quad (2.33)$$

mit der dipolaren Kopplungskonstante

$$b_{ij} = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi} \frac{1}{r_{ij}^3} \quad (2.34)$$

Damit ist die Dipol-Kopplung vom Interkernabstand r_{ij} abhängig, was ermöglicht, dass mit Festkörper-NMR-Experimenten Abstandsmessungen erfolgen können.

Die tensorielle Schreibweise des Dipol-Hamilton-Operators lautet:

$$\hat{H}_{dip}^{ij} = \hat{\mathbf{I}}^i \underline{\underline{D}}^{ij} \hat{\mathbf{I}}^j \quad (2.35)$$

wobei \underline{D} der Dipolkopplungstensor ist, welcher die Informationen über den Abstand sowie die räumliche Orientierung des Interkern-Vektors im \mathbf{B}_0 -Feld enthält. Er besitzt keine Werte auf der Diagonale und besteht nur aus dem symmetrischen anisotropen Teil eines Tensors 2. Ranges.

Transformiert man den Hamilton-Operator aus Gleichung 2.33 in Polarkoordinaten und multipliziert die Skalarprodukte aus, so kommt man zum sogenannten dipolaren Alphabet:

$$\hat{H}_{dip}^{ij} = -b_{ij} [A + B + C + D + E + F] \quad (2.36)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \hat{I}_z^i \hat{I}_z^j (3\cos^2\theta - 1) \\ B &= -\frac{1}{4} [\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j] (3\cos^2\theta - 1) \\ C &= \frac{3}{2} [\hat{I}_z^i \hat{I}_+^j + \hat{I}_+^i \hat{I}_z^j] \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\ D &= \frac{3}{2} [\hat{I}_z^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_z^j] \sin\theta \cos\theta e^{+i\phi} \\ E &= \frac{3}{4} [\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j] \sin^2\theta e^{-2i\phi} \\ F &= \frac{3}{4} [\hat{I}_-^i \hat{I}_-^j] \sin^2\theta e^{+2i\phi} \end{aligned} \quad (2.37)$$

ϕ und θ geben hierbei die Orientierung des Interkernvektors \mathbf{r}_{ij} im Laborkoordinatensystem an.

Term A aus dem dipolaren Alphabet ist der einzige Term, welcher einen direkten Einfluss auf die Energieniveaus der beiden gekoppelten Spins hat. Er bewirkt, dass sich die Energieniveaus wie in Abbildung 2.4 dargestellt aufspalten. Dabei entstehen vier neue Energieniveaus ($|-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle$, $|+\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\rangle$, $|+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\rangle$), von denen im homonuklearen Fall die beiden letzteren (näherungsweise) entartet sind, da die Aufspaltung der beiden Niveaus $|+\frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{1}{2}\rangle$ im ungekoppelten Zustand identisch ist.

Alle anderen Terme beschreiben Übergänge zwischen den nun entstandenen Niveaus (siehe Abbildung 2.4). Term B ermöglicht einen Übergang zwischen den beiden gemischten Niveaus $|+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\rangle$, welcher für zwei homonukleare Kerne energieneutral verläuft. In der Dichtematrix ist die Kohärenz dieser beiden Niveaus auf der Diagonalen zu finden, da sich hierbei die Gesamt-z-Magnetisierung nicht verändert. Die Terme C und D geben den isolierten Übergang von einem der beiden Kern in ein anderes Niveau wieder, während der zweite Kern unverändert bleibt. Wichtig sind auch die Terme E und F, sie stehen für einen sog. Doppelquantenübergang, da hier die gekoppelten Kerne entweder beide in einen höheren Zustand (durch $\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j$) oder beide in einen niedrigeren Zustand (durch $\hat{I}_-^i \hat{I}_-^j$) übergehen. Diese Übergänge sind in der Dichtematrix auf der 2. Nebendiagonalen zu finden.

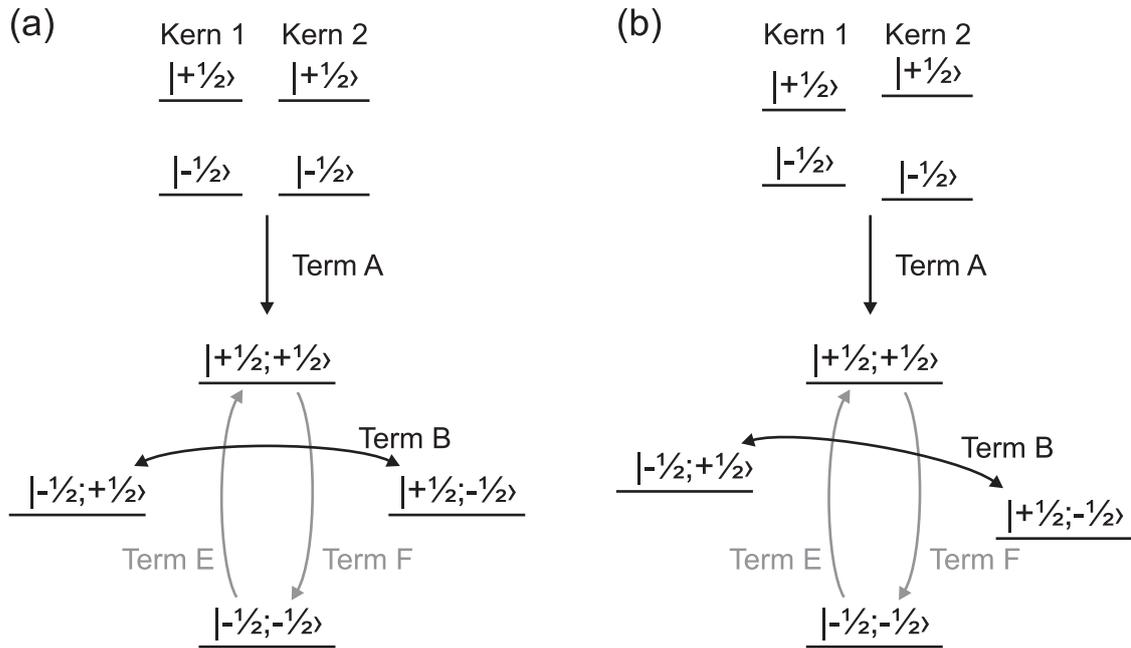


Abbildung 2.4: Auswirkungen der Terme des dipolaren Alphabetes aus Gl. 2.36 auf (a) ein homonukleares Spinpärchen und (b) ein heteronukleares Spinpärchen.

In der Hochfeldnäherung lässt sich zeigen, dass für ein homonukleares Kernpaar die Terme A und B mit dem Zeeman-Hamilton-Operator kommutieren. Der zugehörige Dipol-Hamilton-Operator wird meist in der folgenden Formulierung angegeben:

$$\hat{H}_{dip}^{ij(1)} = -\frac{1}{2} b_{ij} (3\cos^2\theta_{ij} - 1)(3I_z^i I_z^j - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j) \quad (2.38)$$

Dagegen verbleibt im heteronuklearen Fall nur Term A:

$$\hat{H}_{dip}^{IS(1)} = -\frac{1}{2} b_{ij} (3\cos^2\theta_{IS} - 1) 2 I_z S_z \quad (2.39)$$

wobei hier statt $\hat{\mathbf{I}}^i$ und $\hat{\mathbf{I}}^j$ meist $\hat{\mathbf{I}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ verwendet wird, um zu verdeutlichen, dass es sich um zwei verschiedene Kernarten handelt.

Die skalare dipolare Wechselwirkung / J-Kopplung

Der Hamilton-Operator für die J-Kopplung zweier Kerne i und j in der Tensor-Schreibweise lautet:

$$\hat{H}_J^{ij} = \gamma_i \gamma_j \hat{\mathbf{I}}^i \underline{\underline{J}}^{ij} \hat{\mathbf{I}}^j \quad (2.40)$$

Anders als bei der direkten Dipol-Kopplung enthält der Kopplungstensor $\underline{\underline{J}}^{ij}$ nicht nur einen symmetrischen, sondern auch einen isotropen Anteil. Daher kann die J-Kopplung auch in Flüssig-NMR-Spektren beobachtet werden. Der symmetrische Anteil lässt sich nicht von der direkten Dipol-Kopplung unterscheiden, da sie dieselbe Symmetrie besitzen

und weiterhin die Dipol-Kopplung wesentlich größer ist. In der Anwendung ist daher nur der isotrope Anteil wichtig:

$$\hat{H}_J^{ij} = 2\pi J_{ij} \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j \quad (2.41)$$

wobei hier J_{ij} die isotrope J-Kopplung in Hz angibt.

2.1.6 Average-Hamiltonian-Theory (AHT)

In vielen NMR-Experimenten werden zur Erzeugung bestimmter Kohärenzen oder Zustände eine Abfolge von Pulsen und Wartezeiten, eine sog. Pulssequenz, eingesetzt. Um die Auswirkung der Pulssequenz auf die Spins zu berechnen, muss dann die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix bestimmt werden. Dies kann extrem aufwendig sein, da für jeden einzelnen Schritt nach Gleichung 2.17 (S. 17) der Propagator bestimmt werden muss. Wirkt z. B. im Zeitfenster t_1 der Hamilton-Operator \hat{H}_1 , während t_2 der Operator \hat{H}_2 etc. mit $t_{ges} = \sum_n t_n$, so lautet der Propagator

$$\hat{U}_{ges}(t_{ges}) = \hat{U}_n(t_n) \dots \hat{U}_2(t_2) \hat{U}_1(t_1) = \exp\{-i\hat{H}_n t_n\} \dots \exp\{-i\hat{H}_2 t_2\} \exp\{-i\hat{H}_1 t_1\} \quad (2.42)$$

Ziel der *average-hamiltonian-theory* (AHT) ist es nun, für den Gesamtzeitraum t_{ges} einen gemittelten Hamilton-Operator $\bar{H}(t_{ges})$ zu finden, mit dem die gesamte Entwicklung in einem Schritt berechnet werden kann:

$$\hat{U}_{ges}(t_{ges}) = \exp\{-i\bar{H}t_{ges}\} \quad (2.43)$$

Dafür wird die Magnus-Expansion verwendet:

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = \exp\left\{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2!}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{3!}([\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{B}]) + \dots\right\} \quad (2.44)$$

Hiermit kann das Produkt der Exponentialfunktionen in eine einzelne Exponentialfunktion umformuliert werden, wobei im Exponenten dieser Exponentialfunktion eine Reihenentwicklung der Operatoren steht.

Damit kann der gemittelte Hamilton-Operator $\bar{H}(t_{ges})$ in Terme 1. Ordnung ($\bar{H}^{(0)}$), 2. Ordnung ($\bar{H}^{(1)}$), etc. unterteilt werden:

$$\bar{H}(t_{ges}) = \bar{H}^{(0)} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} + \dots \quad (2.45)$$

mit

$$\bar{H}^{(0)} = \frac{1}{t_{ges}} \{\hat{H}_1 t_1 + \hat{H}_2 t_2 + \dots + \hat{H}_n t_n\} \quad (2.46)$$

$$\bar{H}^{(1)} = -\frac{i}{2t_{ges}} \{[\hat{H}_2 t_2, \hat{H}_1 t_1] + [\hat{H}_3 t_3, \hat{H}_1 t_1] + [\hat{H}_3 t_3, \hat{H}_2 t_2] + \dots\} \quad (2.47)$$

Sofern die einzelnen Hamilton-Operatoren $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \text{etc.}$ untereinander kommutieren, werden alle Terme höherer Ordnung als $\bar{H}^{(0)}$ zu Null und der gemittelte Hamilton-Operator lässt sich als einfache Summe der Operatoren berechnen. Kommutieren sie nicht, so sind häufig dennoch die nicht-kommutierenden Anteile so gering, dass die höheren Terme in guter Näherung vernachlässigt werden können. Ansonsten gibt es meist die Möglichkeit, sie in einen sog. *toggling frame*, also in wechselnde Koordinatensysteme, zu transformieren, in welchem die nicht-kommutierenden Terme verschwinden. Eine ausführliche Diskussion dieser Transformationen geht an dieser Stelle über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, kann aber z. B. in Ref. [45,68,77] gefunden werden. Wichtig für diese Arbeit ist, dass für die meisten Pulssequenzen ein mittlerer Hamilton-Operator $\bar{H}^{(0)}$ gefunden werden kann, welcher die Wirkung der Pulssequenz schon mit dem Term 1. Ordnung ausreichend beschreibt. Besonders interessant ist die Berechnung des gemittelten Hamilton-Operators für den Fall, dass die zeitliche Entwicklung periodisch ist. Dies ist z. B. bei MAS, also der makroskopischen Rotation der Probe (siehe Abschnitt 3.1.1, S. 39), und bei vielen Pulssequenzen, bei denen ein Block an Pulsen N mal wiederholt wird, der Fall. Dann kann \bar{H} für eine Periode mit der Dauer t_p berechnet werden,

$$\hat{U}_p(t_p) = \exp\{-i\bar{H}t_p\} \quad (2.48)$$

und daraus, da $\bar{H}(t_p)$ mit sich selber kommutiert, sehr einfach für jede beliebige Anzahl an Wiederholungen N der Propagator bestimmt werden:

$$\hat{U}_p(Nt_p) = \{\hat{U}_p(t_p)\}^N = \exp\{-i\bar{H}Nt_p\} \quad (2.49)$$

2.1.7 Relaxation

In der bisherigen Diskussion wurde Relaxation in der Entwicklung der Magnetisierung völlig vernachlässigt. Die wichtigsten Relaxationseffekte der NMR-Spektroskopie sollen daher nun an dieser Stelle vorgestellt werden.

Geht man von einem Spinsystem in einer Nicht-Gleichgewichtslage aus, z. B. einem System direkt nach einem 90°_{-y} -Puls mit der Magnetisierung M_0 entlang der x-Achse, so fängt diese zunächst an mit der Frequenz $\Delta\Omega = \Omega - \omega_0$ um die z-Achse zu präzedieren (siehe Abschnitt 2.1.1, S. 11). Mathematisch kann diese Präzession der Magnetisierung in der xy-Ebene über die komplexe Magnetisierung $M_+ = M_x + iM_y$ beschrieben werden mit

$$M_+ = M_0 \exp\{-i\Delta\Omega t\} \quad (2.50)$$

Da jedoch die der Magnetisierung zugrunde liegenden Spins mit der Zeit ihre Kohärenz verlieren, wird der Betrag der Magnetisierung abgedämpft. Diese transversale Relaxation wird auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet, da ihre Ursache im Term B des dipolaren Alphabetes (siehe Gl. 2.36, S. 24) und somit in der Spin-Spin-Wechselwirkung liegt.

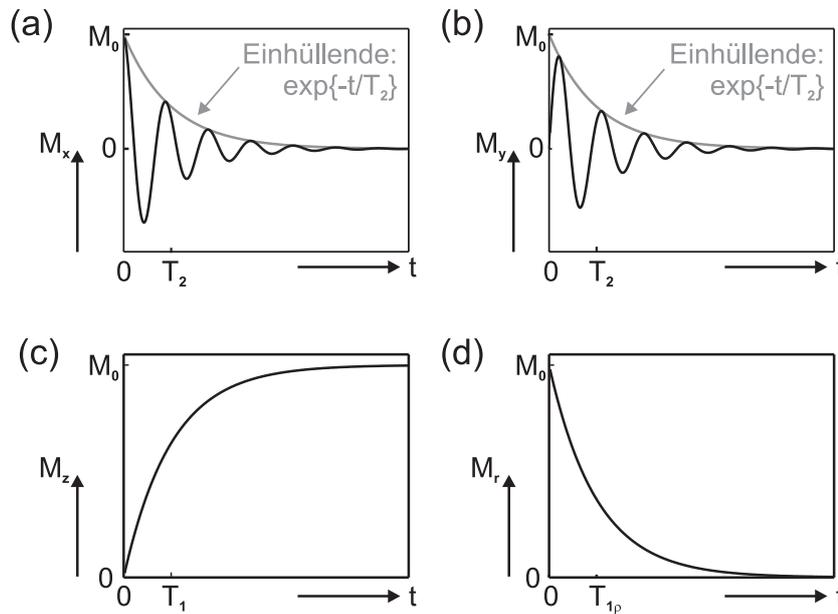


Abbildung 2.5: Entwicklung der (a) x- und der (b) y-Magnetisierung unter T_2 , (c) der z-Magnetisierung unter T_1 und (d) der Magnetisierung in einem *Spin-Lock* in r-Richtung.

Der Term B wird auch als Flip-Flop-Term bezeichnet und bewirkt über Nullquanten-Übergänge den Kohärenz-Verlust zwischen den Spins. Die Zeitkonstante dieser Relaxation wird stets als T_2 bezeichnet, sie liegt im Festkörper in der Größenordnung von 1-100 ms. Die Entwicklung der Magnetisierung M_+ unter Beachtung von T_2 lässt sich mit

$$M_+ = M_0 \exp\{-(i\Delta\Omega + 1/T_2)t\} \quad (2.51)$$

beschreiben. Sie wird auch als FID (free-induction decay) bezeichnet und entspricht dem vom Spektrometer detektierten Signal in der Zeitdomäne. In Abbildung 2.5 (a) und (b) ist sie graphisch für den x- und den y-Anteil der Magnetisierung dargestellt. Mit einer Fouriertransformation des FIDs kann daraus das eigentliche NMR-Spektrum erhalten werden, in welchem die Breite der einzelnen Signale durch $1/T_2$ gegeben ist.

Entlang der z-Achse liegt nach dem 90° -Puls keine Magnetisierung mehr vor. Da im Gleichgewichtszustand aber die Magnetisierung ausschließlich entlang der z-Achse vorliegt, muss sich nach dem Zerfall der Magnetisierung in der xy-Ebene durch die transversale Relaxation mit der Zeit die z-Magnetisierung wieder aufbauen bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese longitudinale Relaxation geschieht durch „Umklappen“ der Spins in das energetisch niedrigere Niveau, also durch Übergänge von $|-1/2\rangle$ nach $|+1/2\rangle$. Dabei wird Energie von den Spins an die Umgebung abgegeben, weshalb diese Relaxation auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet wird. Die zeitliche Entwicklung der z-Magnetisierung lässt sich über einen exponentiellen Anstieg mit der Zeitkonstante T_1 beschreiben (siehe

auch Abbildung 2.5 (c):

$$M_z = M_0 [1 - \exp\{-t/T_1\}] \quad (2.52)$$

Die Zeitkonstante T_1 kann zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden liegen. Sie ist der begrenzende Faktor in der Messzeit von jedem Experiment, da die nächste Wiederholung des Experimentes erst erfolgen kann, wenn wieder ausreichend z-Magnetisierung aufgebaut ist.

Lässt man nach dem 90° -Puls die Magnetisierung nicht frei entwickeln, sondern strahlt einen langen Puls z. B. entlang der x-Achse ein (*Spin-Lock*), so fängt die Magnetisierung nicht an um die z-Achse zu präzedieren, sondern sie wird durch das effektive Feld entlang der x-Achse auf dieser festgehalten. Jedoch kann die Magnetisierung dadurch nicht beliebig lange fixiert werden, sie zerfällt mit der Zeitkonstante $T_{1\rho}$ exponentiell aus dem *Spin-Lock*:

$$M_{\mathbf{r}} = M_0 \exp\{-t/T_{1\rho}\} \quad (2.53)$$

Sehr viele Pulssequenzen arbeiten mit dem Prinzip des *Spin-Locks*, wobei die Magnetisierung entlang jeder beliebigen Richtung \mathbf{r} und mit äußerst unterschiedlichen Pulsabfolgen ge“lockt“ werden kann. Daher ist die Zeitkonstante $T_{1\rho}$ häufig der begrenzende Faktor für die maximale effektive Länge eines Pulses oder einer Pulsabfolge, da nach etwa $3 \times T_{1\rho}$ kaum noch Magnetisierung und damit kaum noch Intensität vorliegt. $T_{1\rho}$ liegt meist in dem Zeitfenster zwischen T_2 und T_1 .

Es ist wichtig an dieser Stelle anzumerken, dass die Zeitkonstante $T_{1\rho}$ auch davon abhängt, wie gut die Pulsfolge optimiert ist. Daher werden im Kapitel 4 etliche Beispiele vorkommen, in welchen bei der Optimierung der Pulssequenzen versucht wird, die Zeitkonstante $T_{1\rho}$ und darüber auch die Effizienz zu maximieren.

2.1.8 Der Ratenmatrix-Ansatz

Bei der Beschreibung von Aufbaukurven von homonuklearen Nullquanten-Experimenten zur Extraktion von Dipol-Wechselwirkungen (siehe auch Abschnitt 3.4, S. 50) gerät die Simulation über die Dichtematrix an ihre Grenzen, da in die Spinsysteme Spins in einer Kugel von bis zu $30 - 40 \text{ \AA}^2$ einbezogen werden müssten. Dies ist aber aus zeitlichen Gründen kaum umsetzbar. Alternativ kann der Intensitätsverlauf in den Aufbaukurven in Abhängigkeit von der Mischzeit τ_{mix} auch mittels eines rein phänomenologischen Ansatzes, dem Ratenmatrix-Ansatz, beschrieben werden [78]. Im Rahmen dieser Dissertation wurde dieser Ansatz weiterentwickelt [79, 80], so dass über die im folgenden abgeleiteten Gleichungen auch Systeme beschrieben werden können, in denen die relativen Signalintensitäten $P_0(i)$ mit $i = A, B, \dots$ zu Beginn des Nullquanten-Austausches nicht den relativen Multiplizitäten n_i der zugehörigen kristallographischen Lagen A, B, ... entsprechen müssen.

Dies kann z. B. dann auftreten, wenn selektiv angeregt wird (siehe Abschnitt 3.2.2, S. 46) oder die Relaxationszeiten so lang sind, dass zwischen den Wiederholungen nicht für eine vollständige Relaxation garantiert werden kann.

Voraussetzung für die Beschreibung der Aufbaukurven über den Ratenmatrix-Ansatz ist ein dicht gepacktes Spinsystem ohne isolierte Zwei-Spin-Untereinheiten. Ein solches liegt z. B. in anorganischen Netzwerken oder in Polymeren vor.

Grundlage für eine Beschreibung mittels des Ratenmatrix-Ansatzes ist dann, dass der zugrundeliegenden Prozess einem Markov-Prozess entspricht [81]. Ein Markov-Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass die bedingten Wahrscheinlichkeiten, die diesen Prozess beschreiben, nur vom letzten Schritt abhängig sind und nicht von der vorherigen Entwicklung des Systems. Bei Nullquantenexperimenten wird die Magnetisierung von einem Spin auf den anderen (fast) energielos transferiert (siehe Abschnitt 2.1.5 (S. 23) und Abbildung 2.4 (S. 25)). Die Raten dieses Transfers sind lediglich von der Stärke der dipolaren Wechselwirkung abhängig und dadurch zeitunabhängig, wodurch die Bedingung für einen Markov-Prozesses erfüllt ist. Damit kann die zeitliche Entwicklung der Intensität über die sog. Master-Gleichung beschrieben werden [78].

Die Master-Gleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung der bedingten Wahrscheinlichkeit $P(A, \tau_{mix} | B, 0)$, wobei $P(A, \tau_{mix} | B, 0)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit ist, die Magnetisierung auf einem Kern A zu finden, wenn sie vor der Mischzeit τ_{mix} auf Kern B war [82].

Die Intensität I_{AB} kann wie folgt berechnet werden [68, 83]:

$$I_{AB}(\tau_{mix}) \propto P(B, A; \tau_{mix}) = P(A, \tau_{mix} | B, 0) \cdot P_0(B) \quad (2.54)$$

wobei die Intensität $I_{AB}(\tau_{mix})$ die Signalintensität des gemeinsamen Signals AB der Kerne A und B bei einer Mischzeit τ_{mix} ist.⁵ $P(B, A; \tau_{mix})$ ist die gemeinsame Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Magnetisierung zuerst auf B und nach τ_{mix} auf A ist und $P_0(B)$ ist die *a priori* Wahrscheinlichkeit von Kern B, also die relative Intensität von Kern B in einem 1D-Spektrum, was gleichzeitig der relativen Intensität von Kern B zu Beginn der Mischzeit τ_{rot} entspricht.

Wie oben erläutert kann die zeitliche Entwicklung von $P(A, \tau_{mix} | B, 0)$ über die Master-Gleichung berechnet werden [78, 82]:

$$\underline{\dot{P}} = \underline{K} \underline{P} \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{dt} P(A, \tau_{mix} | B, 0) = \sum_M (K_{MA} \cdot P(A, \tau_{mix} | B, 0)) \quad (2.55)$$

⁵Das gemeinsame Signal AB beschreibt den Transfer von B nach A und liegt im 2D-Spektrum in der f_1 -Domäne bei B und in der f_2 -Domäne bei A; siehe auch Abbildung 2.6

wobei K die sog. kinetische Matrix ist (s. u.), und \underline{P} die Matrix zu den Elementen $P(A, \tau_{mix} | B, 0)$ ist, für die gilt:

$$P(A, 0 | B, 0) = \delta_{AB} \quad (2.56)$$

Die kinetische Matrix K :

Bevor nun die Lösung der Ratengleichung vorgestellt wird, soll zunächst die Herleitung der Raten und der kinetischen Matrix erfolgen.

Ausschlaggebend für den Transfer von Magnetisierung von Kern B zu Kern A ist die Dipol-Kopplung. Daher sind die Raten für diesen Transfer von dem Interkern-Abstand r_{ij} abhängig, wobei die Dipol-Kopplung quadratisch in die Raten eingeht. Die Gesamtrate für alle Kerne A und B lässt sich somit über

$$R_{AB} = \sum_{i \in B} \sum_{j \in A} r_{ij}^{-6} \quad (2.57)$$

berechnen, wobei A und B zwei verschiedene kristallographische Lagen sind und R_{AB} die Austauschrate für einen Transfer von B nach A [78]. In der Praxis werden zur Bestimmung von R_{AB} alle Abstände zwischen A und B in einer Kugel mit Radius r nach Gl. 2.57 aufaddiert, wobei der Radius so gewählt sein muss, dass R_{AB} konvergiert ist.

Um aus dieser Ratenmatrix \underline{R} mit den Elementen R_{AB} nun die kinetische Matrix \underline{K} zu bestimmen, muss das Prinzip der detaillierten Bilanz beachtet werden [82]:

$$K_{AB} \cdot P_{eq}(B) = K_{BA} \cdot P_{eq}(A) \quad (2.58)$$

welches bedeutet, dass bei unendlich langer Mischzeit die Magnetisierung über alle Spins gleichverteilt sein muss, da alle Spins über die dipolare Wechselwirkung miteinander verknüpft sind. Ein Kern B, der kristallographisch n_B mal vorliegt, hat daher eine Gleichgewichtswahrscheinlichkeit $P_{eq}(B)$ von $P_{eq}(B) = \frac{n_B}{\sum_i n_i}$, wobei auch $P_{eq}(B) = \sum_A P(B, \infty | A, 0)$ gelten muss. Damit im Gleichgewicht diese Gleichgewichtswahrscheinlichkeit erhalten bleibt, also der absolute Transfer zwischen A und B gleich groß ist, muss die Rate von B nach A um den Faktor $1/P_{eq}(B)$ skaliert werden [84]:

$$K_{AB} = S \cdot \frac{1}{P_{eq}(B)} \cdot R_{AB} \quad (2.59)$$

wobei S eine Konstante ist, die sich aus weiteren Konstanten wie dem gyromagnetischen Verhältnis und einem für die verwendete Sequenz spezifischen Faktor zusammensetzt. Sie kann als allgemeine Fit-Konstante in der Anpassung der berechneten an die experimentellen Kurven verwendet werden, da sie nur eine Streckung entlang der Zeitachse bewirkt. Dabei muss aber beachtet werden, dass sie für alle Signale AB gleich groß sein muss.

Die kinetische Matrix \underline{K} lässt sich also aus einer bekannten Struktur oder aus einer

Teststruktur bis auf die Konstante S berechnen. Es ist weiterhin wichtig zu beachten, dass die kinetische Matrix durch die Skalierung der Raten mit den Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten asymmetrisch werden kann.

Lösung der Mastergleichung:

Die formale Lösung der Mastergleichung aus Gleichung 2.55 lautet:

$$\underline{\underline{P}}(\tau_{mix}) = e^{\underline{\underline{K}} \cdot t} \cdot \underline{\underline{P}}(\tau_{mix} = 0) \quad (2.60)$$

Durch Gleichung 2.56 ist $\underline{\underline{P}}(\tau_{mix} = 0)$ eine Einheitsmatrix und kann somit vernachlässigt werden.

Damit lässt sich der Intensitätsverlauf in den Aufbaukurven mit Gleichung 2.54 beschreiben über

$$\underline{\underline{I}}(\tau_m) \propto e^{\underline{\underline{K}} \cdot t} \cdot \underline{\underline{P}}_0 \quad (2.61)$$

wobei der Matrix $\underline{\underline{I}}$ aus den Elementen I_{AB} besteht.

Zur Berechnung von $\underline{\underline{I}}$ muss somit der Term $e^{\underline{\underline{K}} \cdot t}$ bestimmt werden. Dafür muss die kinetische Matrix $\underline{\underline{K}}$ symmetrisiert und diagonalisiert werden. Die dazugehörige, etwas aufwendigere Rechnung ist im Anhang A.1 (S. 195) zu finden. Hier soll nur das Ergebnis wiedergegeben werden:

$$I_{AB}(\tau_m) \propto \sqrt{\frac{P_{eq}(A)}{P_{eq}(B)}} \sum_M X_{AM} \exp\{\lambda_{MM} \tau_{mix}\} X_{MB}^{-1} \cdot P_0(B) \quad (2.62)$$

wobei X die Eigenvektoren und λ die Eigenwerte der kinetischen Matrix $\underline{\underline{K}}$ sind.

Die Intensitäten I_{AB} sind somit proportional zu den relativen Signalintensitäten $P_0(B)$ zu Beginn des Nullquantenaustausches, während die kristallographischen Multiplizitäten n_i indirekt über die Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten $P_{eq}(i)$ ($i = A, B, \dots$) eingehen.

Interpretation des Ratenmatrix-Ansatzes:

Die Bedeutung der soeben hergeleiteten Gleichungen soll nun anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 2.6 verdeutlicht werden.

Im ersten Beispiel liegt eine Probe mit drei Signalen A, B und C vor, deren kristallographische Multiplizitäten $n_A : n_B : n_C = 1 : 1 : 1$ sind. Für eine Mischzeit von $\tau_{mix} = 0$ hat noch kein Magnetisierungstransfer stattgefunden, weshalb als 2D-Nullquantenspektrum ein Diagonalspektrum mit ebendiesen Intensitäten vorliegt (Abb. 2.6 (a) oben). Da alle Kerne gleich häufig auftreten und somit P_{eq} für alle drei Kerne gleich ist, ist die kinetische Matrix $\underline{\underline{K}}$ nach Gleichung 2.59 symmetrisch (es gilt z. B. $K_{BC} = K_{CB}$). Für die Mischzeit $\tau_{mix} \rightarrow \infty$ verteilt sich die Gesamtintensität von 3 entsprechend der kristallographischen Multiplizitäten über alle Signale. In diesem ersten Beispiel hat

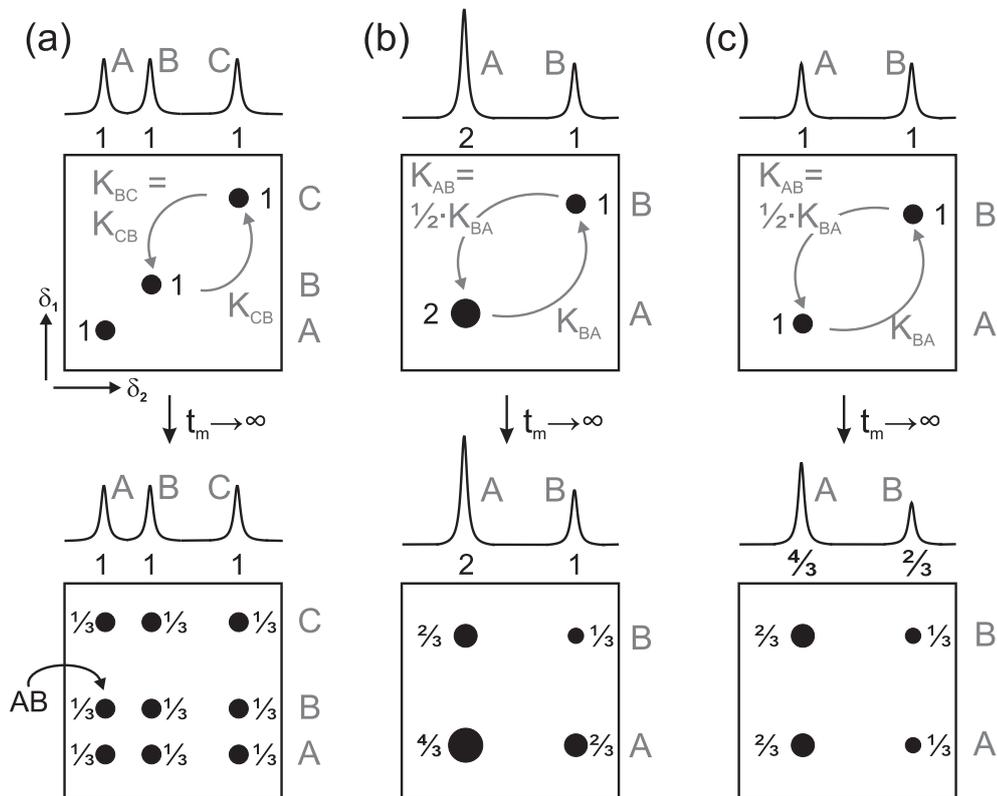


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der relativen Intensitäten und der 2D-Spektren bei einem Nullquantenexperiment für (a) 3 Kerne mit einer relativer Häufigkeit von 1, (b) 2 Kerne mit einer relativen Häufigkeit von 1:2 und (c) 2 Kerne mit einer relativen Häufigkeit von 2:1, aber einem Start-Intensitätsverhältnis von 1:1.

somit immer noch jedes Signal eine Intensität von 1 (siehe 1D-Spektrum in Abb. 2.6 (a) unten). Die Nicht-Diagonalsignale des 2D-Spektrums geben jeweils die Transferintensität zwischen den Signalen wieder. So gibt z. B. das Signal AB (markiert als „AB“ in Abb. 2.6 (a) unten) den Magnetisierungstransfer von B nach A wieder. Da alle Raten und alle relativen Intensitäten gleich groß sind, weisen hier alle Signale eine Intensität von $\frac{1}{3}$ auf. Liegen jedoch die Kerne A und B in der Probe nicht gleich häufig vor (z. B. im Verhältnis 1 : 2 in Abb. 2.6 (b)), so ergibt sich eine asymmetrische kinetische Matrix. Da die Elemente der kinetischen Matrix jeweils den Intensitätstransfer relativ zur Häufigkeit des Kerns angeben, ist der absolute Magnetisierungstransfer für A nach B und B nach A dennoch identisch und das resultierende 2D-Spektrum für $\tau_{mix} \rightarrow \infty$ symmetrisch zur Diagonale.

Im dritten Beispiel entspricht nun jedoch die Startintensität zu Beginn der Mischzeit τ_{mix} ($A : B = 1 : 1$ in Abbildung 2.6 (c)) nicht der kristallographischen Häufigkeit der Kerne ($n_A : n_B = 2 : 1$). Wie zu Beginn dieses Abschnittes bereits erläutert kann dies bei selektiver Anregung oder unvollständiger Spin-Gitter-Relaxation auftreten. Der

Polarisationstransfer sorgt dann dafür, dass die relativen Intensitäten der Signale nach der Mischzeit den kristallographischen Intensitäten entsprechen. Um dies zu erreichen, wird unterschiedlich viel Polarisation von A nach B wie von B nach A transferiert. Dadurch wird das 2D-Spektrum asymmetrisch zur Diagonale. Mathematisch wird dies in Gleichung 2.62 durch die Startintensitäten $P_0(B)$ realisiert. Die Elemente von \underline{K} bleiben davon aber unbeeinflusst.

Einfluss von $T_{1\rho}$

Wie bereits in Abschnitt 2.1.7 (S. 27) erläutert, bleibt die Gesamtintensität innerhalb eines Pulsblockes nicht konstant, sondern fällt exponentiell mit $T_{1\rho}$ ab. Da der Magnetisierungstransfer in Nullquanten-Experimenten über eine Pulssequenz erzeugt wird, spielt die Relaxation mit $T_{1\rho}$ auch hier eine wichtige Rolle.

Wenn für alle Signale der $T_{1\rho}$ -Wert näherungsweise gleich groß ist, so kann bei den Nullquanten-Aufbaukurven einfach jedes 2D-Spektrum auf die gleiche Gesamtintensität normiert und dadurch der Effekt von $T_{1\rho}$ eliminiert werden. Liegen jedoch verschiedene Werte von $T_{1\rho}$ für die verschiedenen Signale vor, etwa weil sie sich in sehr unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden, dann muss dies in der Berechnung der Intensitäten nach Gleichung 2.62 mitberücksichtigt werden.

Der Einfluss von $T_{1\rho}$ kann über

$$\underline{\dot{P}} = -\underline{T_{1\rho}^{-1}} \underline{P} \quad (2.63)$$

berechnet werden, wobei $\underline{T_{1\rho}^{-1}}$ eine Diagonalmatrix mit den Elementen $(\underline{T_{1\rho}^{-1}})_{ii} = 1/T_{1\rho}(i)$ ist. Dabei ist $T_{1\rho}(i)$ die $T_{1\rho}$ -Zeit des Kernes i .

Damit kann $T_{1\rho}$ in die Berechnung der Mastergleichung (Gl. 2.55) integriert werden über:

$$\underline{\dot{P}} = \{\underline{K} - \underline{T_{1\rho}^{-1}}\} \underline{P} \quad (2.64)$$

Die Berechnung erfolgt danach völlig analog zur Berechnung ohne $T_{1\rho}$, da sich die Nebendiagonalelemente nicht verändern und somit die Symmetrisierung wie in Anhang A.1 (S. 195) beschrieben durchführen lässt.

2.2 Kristallstrukturlösung mit Realraum-Methoden

Einkristallstrukturanalyse wird heutzutage routinemäßig zur Strukturlösung von kristallinen Materialien eingesetzt. Da aber nicht von allen Materialien Einkristalle erhalten werden können, werden immer häufiger auch Strukturen aus Pulverröntgendaten gelöst [85, 86]. Herausforderung ist es hier, trotz der Reduktion der 3D-Strukturinformation auf einen 1D-Datensatz und der daraus resultierenden Überlappung der Reflexe, eine eindeutige Kristallstruktur zu erhalten. Mit den klassischen Methoden der Einkristallstrukturanalyse

(direkte und Patterson-Methoden) ist dies häufig nicht zu erreichen. Eine gute Alternative dazu sind daher die Realraum-Methoden, bei welchem im Gegensatz zu den klassischen Methoden die Strukturlösung nicht im reziproken, sondern im realen Raum erfolgt.

Für eine Strukturlösung mittels Realraum-Methoden sind folgende Schritte notwendig [13–15, 17, 87, 88]:

- (1) Indizierung des Pulverdiffraktogrammes
- (2) Anpassung des Pulverdiffraktogrammes
- (3) Entwicklung eines Startmodelles
- (4) Strukturlösung mit Realraum-Methoden
- (5) Rietveld-Verfeinerung

Die Indizierung erfolgt normalerweise mit einem der drei Standard-Algorithmen Treor („Werners Algorithmus“) [89], Ito („Vissers Algorithmus“) [90] oder DICVOL („Louers Algorithmus“) [91], welche in den meisten Pulverdiffraktometer-Programmen standardmäßig impliziert sind.

Die anschließende Anpassung des Diffraktogrammes dient der Bestimmung der Profil-Parameter der Reflexe. Dies ist notwendig, damit zu den in Schritt (4) erstellten Test-Strukturen ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden kann. Für die Anpassung werden hauptsächlich die Pawley- oder die LeBail-Methode verwendet [92–94]. Beide wurden eigentlich zur Extraktion der integralen Intensitäten aus Pulverdiffraktogrammen entwickelt. Soll die Strukturlösung jedoch mit Realraum-Methoden erfolgen, so sind nicht die Intensitäten notwendig, sondern die in der Anpassung ebenfalls verfeinerten weiteren Parameter. Darunter fallen die Profil-Parameter wie die Reflex-Breite, das Gauß/Lorentz-Verhältnis (bei Verwendung einer Pseudo-Voigt-Funktion zur Beschreibung der Signalform), U, V und W zur Beschreibung der θ -Abhängigkeit der Signalbreite sowie die exakten Zellparameter, die Ursprungsverschiebung („*zero-point*“) und der Untergrund.

Ebenfalls für die Strukturlösung mit Realraum-Methoden ist es erforderlich, ein oder mehrere Modelle zu entwickeln, welche als Startpunkt eingesetzt werden [11, 14–17]. Das heißt nicht, dass bereits ein konkretes Strukturmodell bestimmt werden muss, sondern dass die Raumgruppe und die Grundelemente der asymmetrischen Einheit möglichst genau bekannt sein sollten. Die Raumgruppe kann mithilfe der systematischen Abwesenheiten soweit wie möglich eingeschränkt werden. Die Elemente der asymmetrischen Einheit, also das Molekül oder Untereinheiten wie z. B. Tetraeder, sind notwendig, da diese als Starrkörper in die jeweilige Raumgruppe positioniert werden. Diese Informationen können entweder aus ähnlichen Verbindungen abgeleitet oder aus komplementären Methoden wie NMR- und IR-Spektroskopie, Simulationen etc. gewonnen werden. Aus dem Volumen der Zelle und

der Symmetrie kann dann berechnet werden, wieviele der Untereinheiten in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Das Startmodell ist letztendlich eine Zelle der jeweiligen Raumgruppe mit entsprechend vielen Untereinheiten, so dass „lediglich“ noch die Positionen dieser Untereinheiten in der Zelle und evtl. weitere Freiheitsgrade wie z. B. Torsionen bestimmt werden müssen.

Bei der eigentlichen Strukturlösung werden anschließend aus diesem Startmodell durch Variation der vorgegebenen Freiheitsgrade Teststrukturen erstellt, für diese Strukturen das Pulverdiffraktogramm mittels der in Schritt (2) gewonnenen Parameter berechnet und mit dem experimentellen Diffraktogramm verglichen. In den letzten 10 Jahren haben sich dabei viele verschiedene Methoden entwickelt, die sich hauptsächlich darin unterscheiden wie die Teststrukturen erstellt und beurteilt werden. Unter den Methoden, die ohne *ab-initio* Rechnungen arbeiten, sind die Monte-Carlo-basierten und die genetischen Algorithmen am weitesten verbreitet [11, 14, 95]. Im folgenden soll das *simulated annealing* (SA) [96, 97], eine Erweiterung des Monte-Carlo-Algorithmus, genauer vorgestellt werden, so wie es in dieser Doktorarbeit eingesetzt wurde und in *PowderSolve* von MaterialStudio [87, 98] implementiert ist.

Die einzelnen Schritte des SA ausgehend von einem Startmodell sind:

- Bildung einer neuen Teststruktur ausgehend von der derzeitigen Referenzstruktur (welche beim ersten Schritt das Startmodell ist) durch eine zufällige Variation einer der Freiheitsgrade um -0.5 bis 0.5 mal die maximale Schrittweite
- Berechnung des simulierten Pulverdiffraktogrammes und des R_{comb} -Wertes (zur Definition von R_{comb} siehe weiter unten)
- Akzeptanz der neuen Struktur, falls
 - dieser R_{comb} -Wert kleiner ist als der der Referenzstruktur
 - dieser R_{comb} -Wert größer ist als der der Referenzstruktur, aber nur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp\{-(R_{comb}(neu) - R_{comb}(Ref))/T\}$
- Falls die Struktur akzeptiert wurde, wird sie die neue Referenzstruktur.
- Anpassung von Temperatur T und Schrittweite: nach einer bestimmten Anzahl von Schritten n werden Temperatur und maximale Schrittweite in Abhängigkeit der Standardvariation von R_{comb} der letzten n Schritte abgesenkt
- Wiederholung dieser fünf Schritte so oft wie vorgegeben

Der Unterschied von SA zum klassischen Monte-Carlo-Algorithmus liegt also darin, dass die Temperatur T, die zur Akzeptanz einer Struktur mit schlechterer Übereinstimmung

von experimentellen und berechneten Diffraktogramm als der Referenzstruktur führt, sowie die maximale Schrittweite nicht konstant bleiben, sondern während der Struktursuche abgesenkt werden. Beides bewirkt, dass zwar zu Beginn der Struktursuche die ganze Hyperfläche abgesucht wird, aber durch das Absenken gleichzeitig auch garantiert ist, dass am Ende das (hoffentlich) gefundene globale Minimum genau abgetastet wird. Zu Beginn liegt die maximale Schrittweite meist bei 1 (ganze Zelle), sie wird im Verlauf eines Zyklus meist auf weniger als 0.5 abgesenkt. Die Temperatur T liegt zwischen 0.004 bis 0.02.

Zur Bewertung der Übereinstimmung des berechneten und des experimentellen Pulverdiffraktogrammes dient ein kombinierter R-Wert. Dieser kann neben dem kristallographischen R-Wert auch andere Bewertungsfaktoren, wie z. B. die berechnete potentielle Energie oder Kriterien aus anderen komplementären Methoden, enthalten. In der Strukturlösung in Kapitel 8 wurde folgende Kombination verwendet:

$$R_{comb} = (1 - \omega) wR_p + \omega R_{cc} \quad (2.65)$$

wobei wR_p der gewichtete kristallographische R-Wert und R_{cc} ein zusätzlicher Anteil ist, der verhindern soll, dass die Atome überlappen. Die Wichtung dieser beiden Anteile erfolgt über den Wichtungsfaktor ω .

Zur Berechnung von R_{cc} (*cc* für *close contact penalty*) wird für jedes Atompaar ij je nach van-der-Waals-Radius ein kleinst möglicher Abstand R_{ij}^0 definiert. Liegt der Abstand R_{ij} in der vorliegenden Teststruktur unter diesem Abstand, so wird für dieses Atompaar eine von R_{ij}/R_{ij}^0 -abhängige Straffunktion e_{cc}^{ij} berechnet, wobei e_{cc}^{ij} zwischen 0 und 1 liegt. Dieser Wert e_{cc}^{ij} wiederum geht über die Summe $E_{cc} = \sum_{i,j} e_{cc}^{ij}$ in den R_{cc} -Wert ein:

$$R_{cc} = \tanh\left\{0.1 \frac{E_{cc} - E_{min}}{E_{tol}}\right\} \quad (2.66)$$

wobei $E_{tol} = N_{atoms} \times 0.05$ (N_{atoms} ist Gesamtzahl der Atome in der Zelle) ist und die minimale Energie E_{min} aus dem Startmodell abgeschätzt wird. Somit kann im R_{comb} der wR_p um maximal 100 % durch zu stark überlappende Atome erhöht werden.

Die notwendige Gesamtzahl an Wiederholungen der oben aufgezählten fünf Schritte hängt exponentiell von der Zahl der freigegebenen Freiheitsgrade ab. In Abbildung 2.7 ist die Zahl der Schritte in Abhängigkeit von der Zahl der Freiheitsgrade aufgetragen, wie sie in *PowderSolve* automatisiert vorgeschlagen wird. Arbeitet man mit einer (bei derzeitigen Arbeitsrechnern zur Verfügung stehenden) Rechnerleistung von ca. 5000 Schritten pro Minute, so dauert dies für 6 Freiheitsgrade (das entspricht einem Molekül in der asymmetrischen Einheit mit Rotations- und Translations-Freiheitsgraden) und fünf komplette SA-Zyklen in etwa eine Stunde. Kommen jedoch mehr Freiheitsgrade z. B. durch unbekannte Torsionen oder mehr Molekülen in der asymmetrischen Einheit hinzu, so kann die Simulationszeit leicht wesentlich länger dauern. Mehr als 25 Freiheitsgrade sind bereits

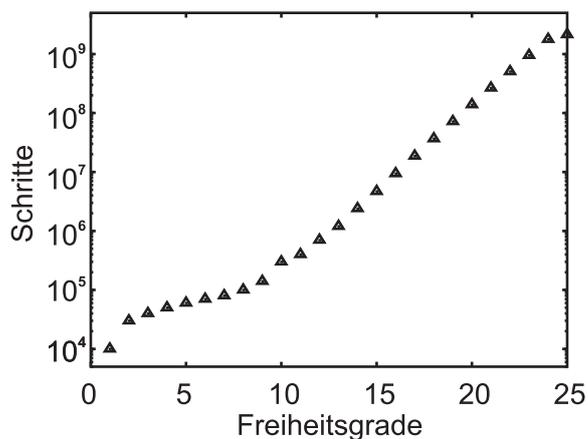


Abbildung 2.7: Zahl der empfohlenen *simulated-annealing*-Schritte in Abhängigkeit von der Zahl der Freiheitsgrade.

nicht mehr in realistischen Simulationszeiten zu lösen. Dies soll noch einmal betonen, dass es für eine erfolgreiche Strukturlösung mit Realraum-Methoden ausschlaggebend ist, die Raumgruppe und die Grundelemente der asymmetrischen Einheit möglichst genau zu bestimmen, um dadurch die Zahl der Freiheitsgrade minimal zu halten.

Die Qualität der erhaltenen Strukturvorschläge aus SA kann dann über den in Schritt (2) erhaltenen Profil-R-Wert beurteilt werden. Ein sinnvoller Strukturvorschlag sollte einen Profil-R-Wert aufweisen der etwa 2-3 mal so groß wie der Profil-R-Wert aus Schritt (2) ist.

Abschließend muss ein sinnvoller Strukturvorschlag noch mit der Rietveld-Methode [99] verfeinert werden, um die genaue Position der einzelnen Atome zu bestimmen, welche bislang als Starrkörper relativ zueinander unveränderlich waren.

Kapitel 3

Techniken und Pulssequenzen in der FK-NMR-Spektroskopie

Nachdem im letzten Kapitel die theoretischen Grundlagen der FK-NMR-Spektroskopie vorgestellt wurden, soll nun die konkrete Umsetzung eines FK-NMR-Experimentes behandelt werden. Dafür werden im ersten Abschnitt einige Standard-Techniken der FK-NMR-Spektroskopie eingeführt, die im Rahmen dieser Doktorarbeit routinemäßig eingesetzt wurden. Anschließend werden dann die Grundlagen der Pulssequenzen erläutert, die in Kapitel 4 zum Aufbau der Pulssequenz-Bibliothek verwendet werden.

3.1 Verwendete Techniken der FK-NMR-Spektroskopie

3.1.1 *Magic-Angle-Spinning* (MAS)

Das *Magic-Angle-Spinning* (MAS) ist eine makroskopische Rotation der Probe um den sog. magischen Winkel $\theta_m = \arctan(\sqrt{2}) = 54.74^\circ$ relativ zum \mathbf{B}_0 -Feld. Diese Rotation würde bei unendlich hohen Frequenzen im zeitlichen Mittel eine Ausmittelung aller anisotroper Wechselwirkungen, also der Dipol-Kopplung und der Anisotropie der chemischen Verschiebung, bewirken. Das bedeutet aber nicht, dass die Wechselwirkungen ausgeschaltet sind, sondern nur dass der zugehörige mittlere Hamilton-Operator über eine Rotationsperiode τ_{rot} zu Null wird. Dadurch können auch von Festkörper-Proben flüssigkeitsähnliche NMR-Spektren erhalten werden.

In der Praxis werden heute Rotationsfrequenzen ν_{rot} von bis zu 35 kHz standardmäßig eingesetzt. Damit werden nicht alle anisotropen Wechselwirkungen vollständig ausgemittelt, was je nach Wechselwirkungsgröße und Rotationsfrequenz zu Seitenbanden führen kann. Diese treten dann neben dem isotropen Signal auf, wobei der Abstand zum Signal

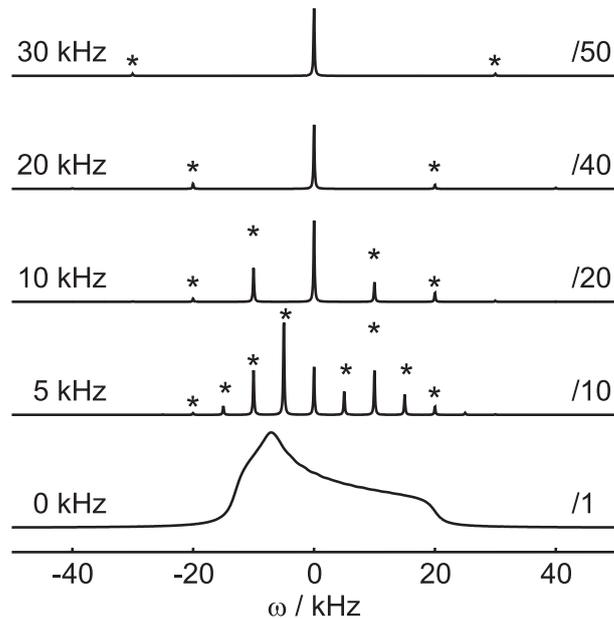


Abbildung 3.1: Statisches Spektrum und MAS-Spektren ($\nu_{rot} = 5, 10, 20$ und 30 kHz) eines Kernes mit $\sigma_{iso} = 0$, $\delta_{aniso} = 20$ kHz und $\eta = 0.3$. Links ist die Rotationsfrequenz und rechts der Faktor, mit dem das Spektrum skaliert wurde, angegeben. Die Seitenbanden sind mit Sternchen markiert.

bzw. zwischen den Seitenbanden immer genau der Rotationsfrequenz entspricht. Abbildung 3.1 zeigt den Vergleich eines statischen Spektrums mit mehreren MAS-Spektren bei verschiedenen Rotationsfrequenzen für einen Kern mit einer Anisotropie der chemischen Verschiebung von 20 kHz. Es zeigt sich, dass selbst bei einer Rotationsfrequenz von mehr als 20 kHz noch (sehr kleine) Seitenbanden zu erkennen sind. Aus diesen Spektren kann optimal die isotrope chemische Verschiebung bestimmt werden. Wird die Rotationsfrequenz langsam genug gewählt, so geben die relativen Intensitäten der Seitenbanden und des isotropen Signales genauso wie das statische Spektrum den Anisotropie-Parameter δ_{iso} und die Asymmetrie η wieder. Da in allen Spektren die Gesamtintensität gleich groß ist (siehe Skalierungsfaktoren in Abb. 3.1) und daher das Signal/Rausch-Verhältnis in MAS-Spektren besser ist, werden für die Anpassung von experimentellen Spektren zur Bestimmung von δ_{aniso} und η statt statischen oft MAS-Spektren mit kleinen ν_{rot} bevorzugt.

Alle im Rahmen dieser Doktorarbeit gemessenen Spektren wurde unter MAS gemessen.

3.1.2 Heteronukleare Entkopplung

Trotz der Rotation um den magischen Winkel werden besonders große Wechselwirkungen nicht vollständig ausgemittelt. Neben dem Auftreten von Seitenbanden kann dies bei der heteronuklearen dipolaren Kopplung auch eine extreme Signalverbreiterung der isotropen Linie bewirken. Aufgrund der 100%igen natürlichen Häufigkeit von ^1H sind davon insbe-

sondere die protonenenthaltenden Proben betroffen. Um dennoch hoch aufgelöste X-Kern-Spektren ($X=^{13}\text{C}$, ^{15}N , etc.) messen zu können, ist es notwendig, die Protonen vom Rest des Spinsystems zu entkoppeln. Die einfachste Entkopplungssequenz ist das Einstrahlen eines beliebig langen Pulses entlang der x-Achse auf den Protonenkanal (cw-Entkopplung, *continuous wave*). Es lässt sich zeigen, dass dann der mittlere Hamilton-Operator der heteronuklearen dipolaren Wechselwirkung in erster Ordnung Null wird, sofern die Leistung des eingestrahlten Pulses deutlich größer als die Kopplung ist.

Da jedoch die Kopplungen gerade zu direkt gebundenen Protonen mit einem Abstand von etwa 1 Å sehr groß sind, ist es meist schonender für das Spektrometer statt der cw-Entkopplung eine der Multipuls-Entkopplungssequenzen (cpd, *composite pulse decoupling*) zu verwenden, die bei kleinerer Leistung dieselbe Effektivität aufweisen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde neben cw daher auch die Multipuls-Sequenz SPINAL-64 [100] verwendet. SPINAL-64 besteht aus 165° -Pulsen, die ohne Wartezeiten hintereinander eingestrahlt werden und deren Phase in einem 64-fachen Zyklus variiert wird. Es lässt sich zeigen, dass dadurch die Entkopplung breitbandiger und somit effektiver wird.

3.1.3 2D-Spektren

Bei der Messung eines 1D-NMR-Spektrums wird nicht wie bei anderen spektroskopischen Methoden der Übergang zwischen zwei Energieniveaus beobachtet, sondern die Präzession der Magnetisierung in der xy-Ebene des Laborkoordinatensystems, also das FID (*free induction decay*). Da aber die Frequenz dieser Präzession ω_0 genau der Differenz der Energieniveaus entspricht, wird letztendlich dennoch die Übergangsfrequenz gemessen. Dies findet jedoch nicht in der Frequenz-, sondern in der Zeitdomäne statt, so dass das eigentliche Spektrum erst durch Fouriertransformation erhalten wird.

In einem 1D-Spektrum wird somit nur die M_+ -Magnetisierung mit $M_+ = M_x + iM_y$ detektiert, was je nach Definition einer Kohärenzordnung von -1 oder +1 entspricht. Alle anderen Kohärenzordnungen sind nicht direkt detektierbar. Dies jedoch wird durch 2D-Spektren ermöglicht, bei welchen in der sog. direkten Dimension (auch f_2 -Domäne genannt) wieder M_+ detektiert wird, in der sog. indirekten Dimension (f_1 -Domäne) aber jede Art von Kohärenzen vorliegen können. Die Detektion der Kohärenzen der indirekten Dimension kann nicht direkt erfolgen, sondern nur über die Modulation, die die direkte Dimension durch die indirekte Dimension erfährt.

Ein allgemeines Schema eines 2D-Experimentes ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Während der Präparationszeit werden durch eine geeignete Pulssequenz die gewünschten Kohärenzen der f_1 -Domäne erzeugt, die sich dann während t_1 frei entwickeln können. Anschließend werden in der Misch- bzw. Rekonversionszeit je nach Pulssequenz bestimmte Wechselwirkungen zwischen den Spins zugelassen und letztendlich (meist über einen 90° -Puls)

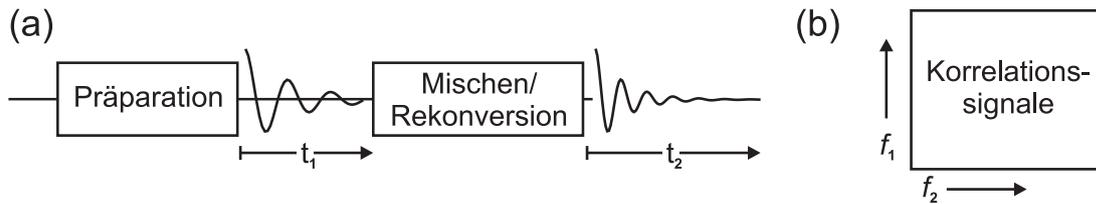


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung (a) einer Pulssequenz und (b) eines Spektrums für ein 2D-Experiment.

M_+ -Magnetisierung erzeugt, welche während t_2 detektiert wird. Zur Erzeugung eines 2D-Datensatzes wird nun die t_1 -Zeit inkrementiert (ausgehend von $t_1 = 0$), und zu jeder t_1 -Zeit das FID während t_2 gemessen. Dadurch enthalten die sukzessiven FIDs indirekt die Information über die Entwicklung der Kohärenzen der f_1 -Domäne. Wird dieser 2D-Datensatz anschließend in beiden Dimensionen fouriertransformiert, so führt dies zu dem gewünschten 2D-Spektrum (siehe Abb. 3.2 (b)).

Eine genauere und doch allgemein gültige Erläuterung zu 2D-Spektren ist an dieser Stelle schwer anzugeben, da das Aussehen und die Interpretation der Spektren extrem von der Pulssequenz für Präparation und Mischzeit abhängig ist. Daher wird im hinteren Teil dieses Kapitels zu jeder in dieser Arbeit verwendeten 2D-Pulssequenz einzeln erklärt, wie das zugehörige Spektrum zu interpretieren ist.

Zur Bestimmung von sog. Aufbaukurven ist ebenfalls die Messung eines 2D-Datensatzes erforderlich. Allerdings wird hier nicht die t_1 -Zeit inkrementiert, sondern die Mischzeit (und teilweise auch die Präparationszeit), während t_1 auf Null gesetzt wird. Anschließend wird nur die f_2 -Domäne fouriertransformiert und die Intensität der f_2 -Domäne in Abhängigkeit von Mischzeit aufgetragen (= Aufbaukurve). Je nach Pulssequenz während der Mischzeit ist dann in der Aufbaukurve die Information z. B. über die dipolare Kopplung oder die J-Kopplung enthalten, welche durch Anpassung mit Simulationen extrahiert werden kann.

3.1.4 Phasenzyklen

Wie im letzten Abschnitt dargestellt, ist es für 2D-Spektren notwendig, mit Pulsabfolgen bestimmte Kohärenzen zu erzeugen. Jedoch wird durch die meisten Pulssequenzen nicht nur eine spezifische Kohärenz, sondern eine Überlagerung mehrerer Kohärenzen angeregt. Um nun z. B. für die indirekte Dimension eine bestimmte Kohärenz herauszufiltern, sind die sog. Phasenzyklen notwendig [101].

Das Grundprinzip aller Phasenzyklen ist, dass wenn ein Puls eine Kohärenzänderung von Δp hervorruft und die Phase dieses Pulses¹ um Φ geändert wird, dann ändert sich die Phase

¹Wenn in diesem Abschnitt von einem Puls und seiner Phase gesprochen wird, kann dies stets auch eine aus mehreren Einzelpulsen zusammengesetzte Pulsfolge sein, wobei dann die Phasen aller Einzelpulse verändert werden müssen.

des Signals um $-\Delta p \cdot \Phi$. Dem liegt zugrunde, dass sich unterschiedliche Kohärenzordnungen mit einer unterschiedlichen Frequenz entwickeln.

Wird also in den aufeinander folgenden Wiederholungen eines Experimentes jeweils die Phase des Pulses, der die Kohärenzänderung hervorruft, um Φ und die Phase des Empfängers um $-\Delta p \cdot \Phi$ geändert und diese Wiederholungen aufaddiert, so kann man es erreichen, dass sich nur die Beiträge aufaddieren, bei denen der Puls eine Kohärenzänderung von Δp hervorgerufen hat, während die anderen sich zu Null addieren.

Das Prinzip der klassischen Phasenzyklen ist daher, dass eine Kohärenzänderung Δp dann herausgefiltert wird, wenn man die Phase des zugehörigen Pulses in sukzessiven Wiederholungen (insgesamt N) um je $\frac{2\pi}{N}$ und synchron dazu die Phase des Empfängers um $\frac{2\pi}{N}\Delta p$ erhöht. Dabei bleiben allerdings nicht nur die Kohärenzordnungen Δp , sondern auch $\Delta p + kN$ mit $k = 1, 2, \dots$ erhalten. Deshalb muss die Größe von N so hoch gewählt werden, dass unerwünschte Kohärenzänderungen nicht erhalten bleiben. Soll nun nicht nur an einer Stelle der Pulssequenz eine bestimmte Kohärenzordnung vorliegen, sondern für eine Pulssequenz eine bestimmte Reihenfolge an Kohärenzen $\{p_1, p_2, p_3, \dots\}$ erzeugt werden, so ist für jeden Schritt ein eigener Phasenzzyklus notwendig, wofür insgesamt $N_{ges} = N_1 \times N_2 \times N_3 \times \dots$ Wiederholungen des Experimentes erforderlich sind.

Levitt et al. haben 2002 das *cogwheel phase cycling* (in etwa : Wagenrad-Phasenzyklisierung) entwickelt [102], bei welchem nicht für jede Kohärenzänderung schrittweise die Phase geändert wird, während die restlichen Pulse die gleiche Phase behalten, sondern alle Phasen gleichzeitig inkrementiert werden. Dies kann die Anzahl an nötigen Wiederholungen und dadurch auch die Messzeit wesentlich verringern. Im *cogwheel phase cycling* muss die Phase Φ_i des i -ten Pulses je um $\nu_i \frac{2\pi}{N}$ erhöht werden, wobei ν_i die sogenannte *winding number* ist. Damit wird die Phase nicht nur um $\frac{2\pi}{N}$ sondern um ein Vielfaches davon in insgesamt N -Schritten inkrementiert. Wie groß ν_i für eine Kohärenzfolge $\{p_1, p_2, p_3, \dots\}$ sein muss, ist nicht eindeutig und muss numerisch bestimmt werden. Jerchow et al. haben dazu ein C++-Programm zur Verfügung gestellt, welches bei Vorgabe der Kohärenzfolge mögliche Lösungen für den Phasenzzyklus ausgibt [103]. Für eine Kohärenzfolge $\{p_1, p_2, p_3, \dots\}$ wird der zugehörige Phasenzzyklus dann letztendlich als $COGN(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots; \nu_{rec})$ angegeben, worin ν_{rec} die *winding number* der Empfängerphase ist.

3.1.5 Symmetrie-basierte Pulssequenzen

Ende der 90er Jahre wurde von Levitt et al. eine neue Theorie zum Entwickeln von Pulssequenzen aufgestellt [104, 105]. Diese erlaubt es unter Beachtung von Symmetrie systematisch MAS-Pulssequenzen zu entwerfen, welche bestimmte der internen Wechselwirkungen wieder einkoppeln, die durch das MAS ausgemittelt werden. Es hat sich im Nachhinein ge-

Tabelle 3.1: Rang der Tensoren für den Raum- und den Spin-Anteil der Hamilton-Operatoren der wichtigsten Hamilton-Operatoren.

Wechselwirkung	Raum-Anteil (l)	Spin-Anteil (λ)
Isotrope chemische Verschiebung	0	1
Anisotropie der chemischen Verschiebung	2	1
J-Kopplung (isotrop)	0	0
Direkte Dipolkopplung	2	2

zeigt, dass viele der vorher entwickelten Pulssequenzen ebenfalls diesen Regeln gehorchen und sich in das Schema der neuen symmetrie-basierten Pulssequenzen einordnen lassen. Die symmetrie-basierten Pulssequenzen nutzen die Symmetrien der internen Wechselwirkungen aus, wobei der Hamilton-Operator jeder dieser Wechselwirkungen wie in Abschnitt 2.1.3 (S. 18) beschrieben in einen Spin-Anteil und einen Raum-Anteil unterteilt werden kann. Die Symmetrie des Spin-Anteil beschreibt dabei, was mit dem Spin-Anteil passiert, wenn die Spins (also die Magnetisierung) rotiert wird. Dagegen gibt die Symmetrie des Raum-Anteiles wieder, was eine Rotation des Moleküles selber bewirkt. Die Symmetrien wiederum lassen sich aus den irreduziblen sphärischen Tensorkoordinaten ableiten, da der Rang des Tensors der Symmetrie entspricht. In Tabelle 3.1 sind diese für die drei wichtigsten Wechselwirkungen zusammengefasst, wobei bei der chemischen Verschiebung zwischen isotropen und anisotropen Anteil unterschieden werden muss, da diese durch unterschiedliche Tensoren beschrieben werden.

In den symmetrie-basierten Pulssequenzen wirkt auf den Raum-Anteil der Wechselwirkungen die Rotation um den magischen Winkel (MAS) und auf den Spin-Anteil die Pulse selber. Es ist nun der Theorie nach möglich, dass durch die Pulse die Trajektorie des Spin-Anteils so mit der Trajektorie des Raum-Anteils synchronisiert werden kann, dass nur bestimmte Symmetrien und dadurch bestimmte Wechselwirkungen eingekoppelt werden, während die anderen durch das MAS unterdrückt bleiben. Dabei gibt die Theorie nur vor, welche unterdrückt und welche eingekoppelt werden, aber nicht wie stark sie eingekoppelt werden, d. h. mit welchem Skalierungsfaktor die eingekoppelte Wechselwirkung belegt wird. Dieser muss für jede Sequenz einzeln bestimmt werden.² Desweiteren gilt dies auch nur für den gemittelten Hamilton-Operator 1. Ordnung und nicht für höhere Ordnungen. Daher gibt es sehr unterschiedlich effektive symmetrie-basierte Pulssequenzen. Da im Rahmen dieser Doktorarbeit keine neuen Sequenzen abgeleitet wurden, sondern aus den Literatur bekannten die passendsten ausgesucht wurden, soll auf diese dahinter stehende Theorie an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Eine hervorragende Zusammenfassung ist z. B. in Ref. [104] und ein Vergleich mehrerer Sequenzen in den Refs. [105–107]

²Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors von symmetrie-basierten Pulssequenzen stellt A. Brinkmann im Internet ein mathematica-Skript unter www.mhl.soton.ac.uk zur Verfügung.

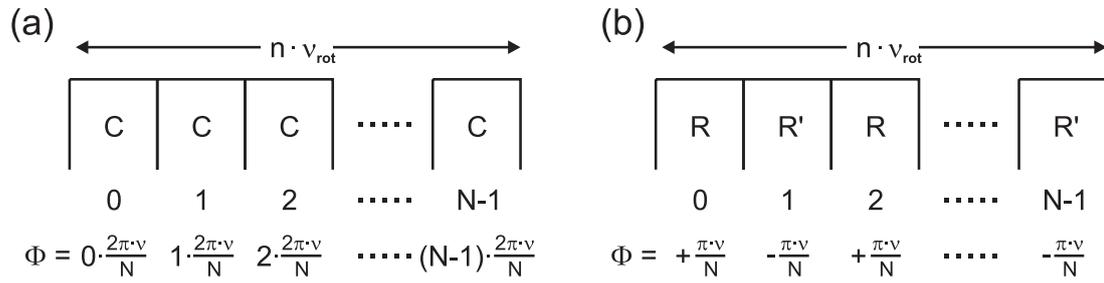


Abbildung 3.3: Allgemeines Schema zum Aufbau einer (a) CN'_n - und einer (b) RN'_n -Sequenz.

zu finden.

Die symmetrie-basierten Pulssequenzen werden unterteilt in C- und R-Symmetrien, deren Unterschied im folgenden erläutert werden soll. Bei einer CN'_n -Sequenz werden während n Rotorperioden N C-Blöcke eingestrahlt, deren Phase Φ jeweils um $\frac{2\pi\nu}{N}$ von Block zu Block inkrementiert wird (siehe Abbildung 3.3 (a)). Jeder C-Block rotiert dabei die Magnetisierung um insgesamt ein ganzzahliges Vielfaches von 360° und besitzt eine Länge τ_C von $\tau_C = \frac{n}{N}\tau_{\text{rot}}$.

Dagegen werden bei einer RN'_n -Sequenz während n Rotorperioden $N/2$ RR'-Blöcke eingestrahlt (siehe Abbildung 3.3 (b)). Jeder R- bzw. R'-Block rotiert die Magnetisierung um 180° und ist genauso wie ein C-Block $\tau_R = \frac{n}{N}\tau_{\text{rot}}$ lang. Der einzige Unterschied zwischen R und R' ist, dass ein R-Block eine Phase von $\frac{\pi\nu}{N}$ besitzt, während der R'-Block eine Phase $-\frac{\pi\nu}{N}$ hat. Beide Phasen werden nicht inkrementiert. Allerdings hat sich bei der Umsetzung der R-Sequenzen gezeigt, dass der Betrag der beiden Phasen spektrometer- und probenabhängig optimiert muss, um optimale Ergebnisse zu erhalten [61].

Die Blöcke selber können einfache 360° - (C) oder 180° - (R) -Pulse sein. Es hat sich aber gezeigt, dass mit zusammengesetzten Pulsen unerwünschte Beiträge aus den Hamilton-Operatoren höherer Ordnung (z. B. von der Anisotropie der chemischen Verschiebung) ausgemittelt werden können. Daher wird meist statt einem 360°_x -Puls z. B. eine Kombination $90^\circ_x - 360^\circ_{x+180^\circ} - 270^\circ_x$ und statt einem 180°_x -Puls $90^\circ_x - 270^\circ_{x+180^\circ}$ verwendet. Daher ist auch die Leistung, die für die Pulse benötigt wird, nicht nur von der Rotationsfrequenz, sondern auch von der Zusammensetzung der C- bzw. R-Blöcke abhängig.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Sequenzen $R30_6^{14}$ („R-TOBSY“), $C7_2^1$ („POST-C7“), windowed-C9_4^2 und $R14_2^6$ eingesetzt. Bei der näheren Erläuterung dieser Sequenzen in den Abschnitten 3.4.1 (S. 52), 3.5.2 (S. 57), 3.5.3 (S. 58) und 3.5.4 (S. 59) ist auch die konkrete Umsetzung der oben erläuterten Regeln gegeben.

3.2 Präparation und Filterung

Zwei Pulssequenz-Elemente, der z-Filter und die selektive Anregung als Präparationssequenz, wurden in vielen verschiedenen Pulssequenzen verwendet, sie sollen daher einleitend vor den eigentlichen Pulssequenzen erläutert werden.

3.2.1 z-Filter

Bei der Messung von NMR-Spektren, insbesondere von 2D-Spektren, treten häufig unerwünschte Artefakte auf. Ihr Ursprung liegt zum einen in Kohärenzen, die durch die Sequenz neben den gewollten Kohärenzen angeregt werden. Zum anderen entstehen durch geringfügige Imperfektionen der Pulse Anteile der Magnetisierung, die nicht die erwünschte Orientierung im rotierenden Koordinatensystem einnehmen. Zur Unterdrückung dieser Artefakte wird neben der Verwendung von Phasenzyklen (Abschnitt 3.1.4, S. 42), welche stets mit einer Verlängerung der Messzeit einhergehen, häufig der sog. z-Filter eingesetzt.

Bei einem z-Filter wird die erwünschte Magnetisierung durch einen Puls auf die z-Achse gedreht, welche in der Dichtematrix durch die Diagonale repräsentiert wird. Da diese Anteile der Dichtematrix nur durch die Spin-Gitter-Relaxation beeinflusst werden, während die anderen Anteile der Nebendiagonalen durch wesentlich schnellere Relaxationen zerfallen, kann nun durch eine Wartezeit von ca. $2-3 \times T_2$ (etwa 10-50 ms) eine reine z-Magnetisierung erzeugt werden. Diese Wartezeit bezeichnet daher als z-Filter [108].

3.2.2 Selektive Anregung

Durch eine selektive Anregung einzelner Signale ist es möglich, die Wechselwirkung der zugrundeliegenden Kerne isoliert zu untersuchen. Daher wird sie häufig als Präparationssequenz vor andere Pulssequenzen geschaltet. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Möglichkeiten verwendet, um selektiv die Magnetisierung bestimmter Signale anzuregen und die der anderen zu unterdrücken.

Methode 1: Langer 90°-Puls

Erstere Möglichkeit basiert auf der Anregungsbreite eines 90°-Pulses. Normalerweise werden möglichst kurze 90°-Rechteck-Pulse im Bereich von 2-10 μs verwendet, um die Magnetisierung in die xy-Ebene zu drehen. Die Fouriertransformierte $\mathcal{F}(\nu)$ eines solchen Rechteck-Pulses der Länge τ_P beträgt [109]

$$\mathcal{F}(\nu) = \tau_P \frac{\sin(\pi\nu\tau_P)}{\pi\nu\tau_P} \quad (3.1)$$

Es lässt sich zeigen, dass daher die Pulslänge τ_P mit $1/\tau_P$ in die Anregungsbreite des Pulses in der Frequenzdomäne eingeht. Diese liegt für einen Puls mit kleinen τ_P -Werten

von wenigen Mikrosekunden im Megahertz-Bereich. Wird nun stattdessen ein 90°-Puls von mehr als einer Millisekunde verwendet, so wird die Anregungsbreite auf wenige ppm reduziert (je nach externen Magnetfeld und gemessenen Kern). Dadurch wird selektiv nur die z-Magnetisierung der Signale in die xy-Ebene gedreht, deren Eigenfrequenz im Bereich von wenigen ppm um die Anregungsfrequenz liegt.

Methode 2: Zwei 90°-Pulse

Die zweite Variante arbeitet mit der Tatsache, dass die Magnetisierung einer Resonanz i in der xy-Ebene mit $\Omega - \omega_0^{(i)}$ präzediert, wenn Ω die Anregungsfrequenz ist (siehe Abschnitt 2.1.1, S. 11). In der Pulssequenz (siehe Abbildung 3.4) wird mit einem ersten $(90^\circ)_{-x}$ -Puls die gesamte Magnetisierung auf die y-Achse gedreht. Die Resonanz (1), die erhalten werden soll, muss zuvor onresonant gesetzt werden ($\omega_0^{(1)} = \Omega$). Daher erscheint ihre Magnetisierung (\mathbf{M}_1) nach dem 90°-Puls statisch, während die Magnetisierung \mathbf{M}_2 der zu unterdrückenden Resonanz (2) mit $\Omega - \omega_0^{(2)} = \omega_0^{(1)} - \omega_0^{(2)}$ präzediert. Die Wartezeit τ_d wird nun so gesetzt, dass nach τ_d die Magnetisierung \mathbf{M}_2 auf der x-Achse liegt, also genau eine 90°-Drehung erfolgt ist:

$$\tau_d = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{90^\circ}{360^\circ} = \frac{1}{4 \Delta\omega} \quad \text{mit} \quad \Delta\omega = \omega_0^{(1)} - \omega_0^{(2)} \quad (3.2)$$

Der folgende $(90^\circ)_x$ -Puls dreht dann nur \mathbf{M}_1 auf die z-Achse zurück, \mathbf{M}_2 verbleibt auf der x-Achse. Während eines sich anschließenden z-Filters zerfällt nun \mathbf{M}_2 mit der Spin-Spin-Relaxation, so dass am Ende der Sequenz (Abbildung 3.4 (b)) nur noch \mathbf{M}_1 -Magnetisierung parallel zur z-Achse vorliegt. Anschließend kann entweder eine Pulssequenz auf die selektive Magnetisierung angewendet oder nach einem weiteren 90°-Puls das selek-

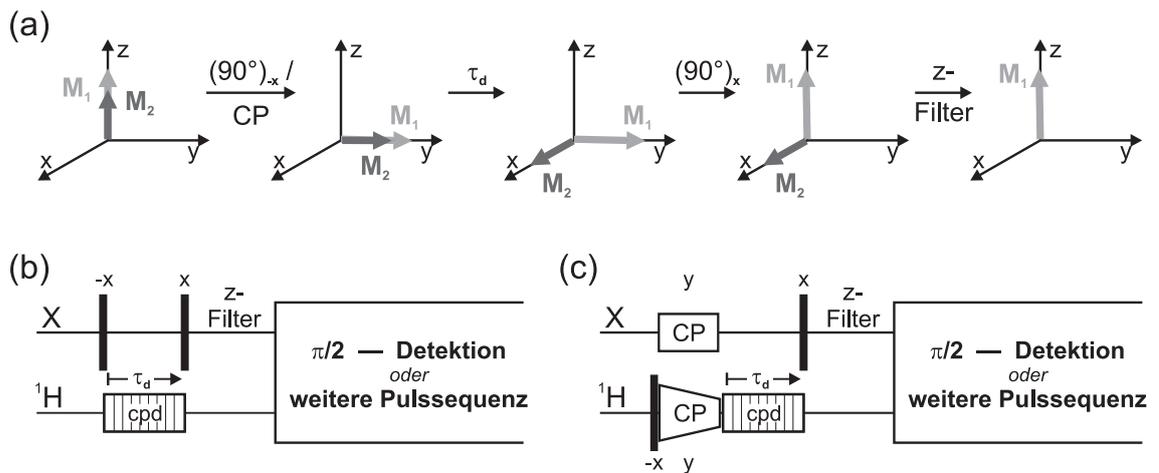


Abbildung 3.4: (a) Entwicklung der Magnetisierung \mathbf{M}_1 des onresonanten Signals (1) und \mathbf{M}_2 des offresonanten Signals (2) bei der selektiven Anregung mit zwei 90°-Pulsen; (b) schematische Darstellung der zugehörigen Pulssequenz; (c) Variante der Sequenz aus (b) mit CP.

tiv angeregte Spektrum gemessen werden.

Die Sequenz kann auch beliebig oft hintereinander mit unterschiedlichen τ_d wiederholt werden, um nicht nur ein sondern mehrere Signale zu unterdrücken. Weiterhin kann die Signalintensität zusätzlich noch durch Kreuzpolarisation (CP - siehe Abschnitt 3.6.1, S. 60) anstelle des ersten 90° -Pulses verstärkt werden, sofern Protonen in der Probe vorliegen. Die zugehörige Sequenz ist in Abbildung 3.4 (c) gezeigt. Falls Protonen vorliegen, ist es außerdem empfehlenswert während τ_d die Protonen zu entkoppeln, um zu verhindern, dass das onresonante Signal (1) durch die heteronukleare Dipolkopplung dephasiert.

3.3 Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: ^1H -Entkopplung

Die homonukleare dipolare Kopplung von ^1H ist aufgrund des großen gyromagnetischen Verhältnisses von ^1H und der natürlichen Häufigkeit von nahezu 100 % meist die größte Kopplung eines Spinsystems. Sie bewirkt, dass ^1H -Spektren auch unter MAS normalerweise Linienbreiten von mehreren hundert Hertz aufweisen und dadurch die einzelnen Signale nicht aufgelöst werden können. In dieser Doktorarbeit wurde daher die Lee-Goldburg-Sequenz und ihre Varianten eingesetzt, um die ^1H - ^1H -Wechselwirkungen zu entkoppeln.

3.3.1 Lee-Goldburg-Sequenz

Bereits 1965 wurde von M. Lee und W. Goldberg eine Sequenz zur homonuklearen Entkopplung entwickelt, die heute als Lee-Goldburg-Entkopplung (LG-Entkopplung) bezeichnet wird [110]. Die Idee dahinter ist, die Dipolkopplung auszumitteln, indem nicht wie bei MAS die Probe, sondern die Magnetisierung mit Pulsen um den magischen Winkel rotiert wird. Es wird also ein effektives Feld \mathbf{B}_{eff} benötigt, das den magischen Winkel von $\theta_m = 54.73^\circ$ zum externen \mathbf{B}_0 -Feld einnimmt. Wie aus der Skizze in Abbildung 3.5 (a) abgeleitet werden kann, muss dafür bei einem \mathbf{B}_1 -Feld der Nutationsfrequenz ν_1 die Differenz $\Delta\nu$

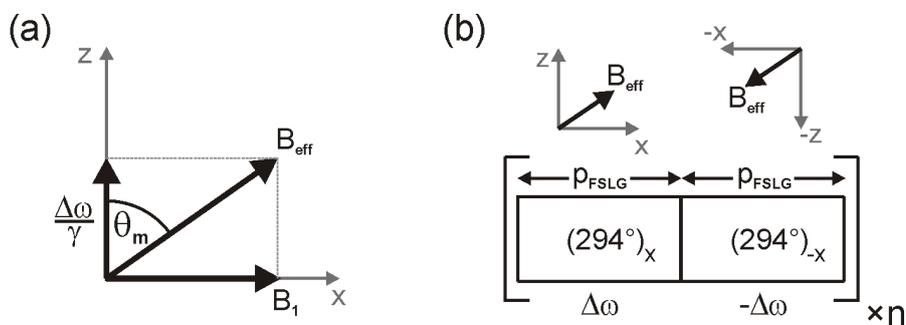


Abbildung 3.5: (a) Effektives Feld \mathbf{B}_{eff} während der Lee-Goldburg-Entkopplung; (b) FSLG-Pulssequenz und die Orientierung des effektiven FSLG-Feldes während der beiden Pulse.

zwischen der Anregungsfrequenz und Resonanzfrequenz des Signals

$$\Delta\nu = \frac{\nu_1}{\tan \theta_m} = \frac{\nu_1}{\sqrt{2}} \quad (3.3)$$

betragen. Die Frequenz des effektiven Feldes ist damit

$$\nu_{\text{eff}} = \sqrt{\nu_1^2 + \Delta\nu^2} = \sqrt{\nu_1^2 + \left(\frac{\nu_1}{\sqrt{2}}\right)^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \nu_1 \quad (3.4)$$

Unter diesem effektiven Feld entlang des magischen Winkels wird der gemittelte Hamilton-Operator der homonuklearen Dipolkopplung zu Null, während die heteronukleare Kopplung sowie die chemische Verschiebung um einen Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$ skaliert werden.

Eine Weiterentwicklung der LG-Entkopplung ist die *frequency-shifted* Lee-Goldburg-Entkopplung (FSLG-Entkopplung) [111]. Statt einem durchgehenden Puls in x-Richtung wird hier nach einer 360° -Rotation der Magnetisierung um \mathbf{B}_{eff} die Phase von \mathbf{B}_1 auf -x und das Vorzeichen der Offresonanz $\Delta\nu$ für die nächste 360° -Drehung geändert (d. h. die Anregungsfrequenz wird um $\Delta\nu$ auf die „andere Seite“ des Signales gesetzt, siehe auch Abb. 3.5 (b)). Dadurch verläuft das effektive Feld entlang derselben Achse aber in die entgegengesetzte Richtung, womit die Rotation der Magnetisierung ebenfalls in entgegengesetzte Richtung stattfindet. Eine 360° -Rotation um das effektive Feld entspricht wegen Gl. 3.4 einem $360^\circ / \sqrt{\frac{3}{2}} = 294^\circ$ -Puls unter einem onresonanten \mathbf{B}_1 -Feld. Damit ist die Länge p_{FSLG} des Pulses

$$p_{\text{FSLG}} = \frac{294^\circ}{360^\circ} \frac{1}{\nu_1} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\nu_1} \quad (3.5)$$

Durch den ständigen Wechsel der Rotationsrichtung werden zusätzlich alle Beiträge der gemittelten Hamilton-Operatoren ungerader Ordnungen ausgemittelt [112], wodurch die Effektivität der Entkopplung weiter erhöht wird.

3.3.2 HOMCOR

Mit der LG- bzw. der FSLG-Entkopplung ist es möglich, die ^1H - ^1H -Kopplung zu entkoppeln. Jedoch ist damit nicht direkt ein dipol-entkoppeltes ^1H -Spektrum messbar, da

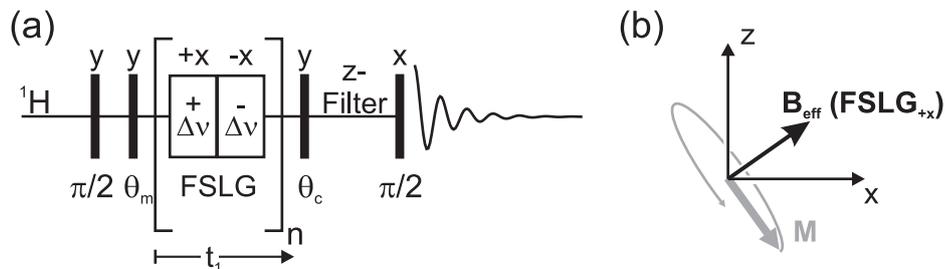


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung der HOMCOR-Pulssequenz; (b) Magnetisierung \mathbf{M} im HOMCOR-Experiment nach den ersten beiden Pulsen ($\pi/2 - \theta_m$).

während dem Einstrahlen der Entkopplung keine Detektion möglich ist und die Entkopplungssequenz keine Fenster beinhaltet, in den detektiert werden könnte [112, 113]. Deshalb wird in einem 2D-HOMCOR-Spektrum nun die FSLG-Entkopplung in der indirekten Dimension verwendet, während in der direkten Dimension ein nicht-entkoppeltes ^1H -Spektrum vorliegt. Alternativ wäre auch die Verwendung von Entkopplungssequenzen mit Fenstern wie z. B. MREV-8 oder BR-24 möglich [114, 115]. Diese Sequenzen haben jedoch den Nachteil, dass die Fenster in fest vorgegebenen, meist relativ langen zeitlichen Abständen auftreten, so dass die Frequenzbreite des gemessenen ^1H -Spektrum sehr eingeschränkt ist.

Die Pulssequenz für das HOMCOR-Experiment ist in Abbildung 3.6 (a) dargestellt. Direkt nach einem ersten 90° -Puls wird die Magnetisierung durch weiteren Puls um $\theta_m = 54.74^\circ$ (θ_m -Puls) in die Ebene geklappt, die senkrecht zu dem effektiven Feld (B_{eff}) der FSLG-Entkopplung steht (siehe Abb. 3.6 (b)). Während der anschließenden t_1 -Zeit wird mit FSLG entkoppelt. Dadurch ist die homonukleare Kopplung ausgeschaltet, während die Magnetisierung durch die chemische Verschiebung in der Ebene senkrecht zu B_{eff} präzediert. Dies wiederum bewirkt eine Skalierung der chemischen Verschiebung um einen Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$. Danach wird die Magnetisierung durch einen zu θ_m komplementären Puls θ_c mit $\theta_c = \pi/2 - \theta_m$ auf die $-z$ -Achse gedreht. Nach einem z -Filter und einem weiteren 90° -Puls erfolgt schließlich die Detektion ohne Entkopplung.

3.4 Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: Nullquanten-Experimente

Nullquanten-Experimente, auch Spindiffusionsexperimente genannt, werden zur Messung von räumlichen wie auch von Bindungskonnektivitäten verwendet. Sie basieren auf dem Term B des dipolaren Alphabets: $[\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j]$ (siehe auch Gleichung 2.37, S. 24). Das einfache Schema aus Abbildung 2.4 (S. 25) suggeriert, dass dieser Übergang energielos stattfinden kann. Jedoch sind die beiden Zustände $|+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\rangle$ auch im homonuklearen Fall wegen der chemischen Verschiebung nicht exakt energiegleich. Desweiteren wird die Dipolkopplung auch durch das MAS ausgemittelt. Daher sind Wiedereinkopplungssequenzen notwendig, die den Übergang ermöglichen. Beispiele für Einkopplungssequenzen sind R-TOBSY (siehe Abschnitt 3.4.1) und fpRFDR (Abschnitt 3.4.2).

Ein klassisches Nullquanten (NQ)-Experiment (siehe Abbildung 3.7 (a)) beginnt mit einem 90° -Puls zur Erzeugung von Einquanten, die sich während t_1 frei entwickeln können. Mit einem 90° -Puls wird die Magnetisierung anschließend wieder auf die z -Achse gedreht. Nach einem z -Filter wird dann die jeweilige Einkopplungssequenz für die Mischzeit τ_{mix} einstrahlt, die den Austausch der Magnetisierung nach Term B ermöglicht. Schließlich werden

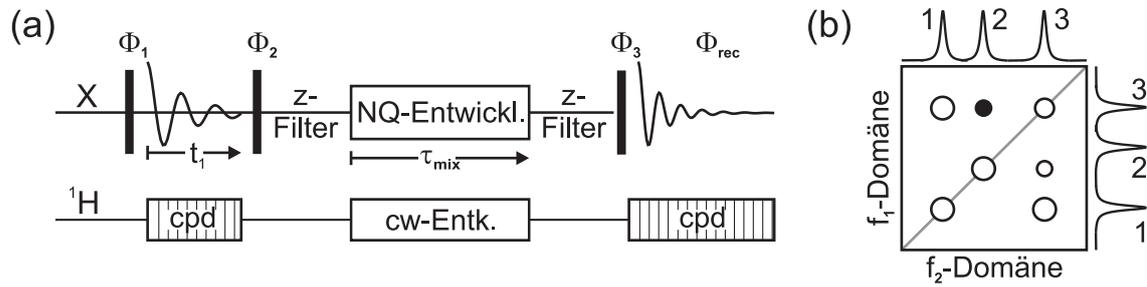


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung (a) einer NQ-Sequenz und (b) eines 2D-NQ-Spektrums mit $\tau_{mix} \neq 0$. Das schwarz markierte Signal steht hier für den NQ-Transfer von Signal 3 zu Signal 2.

nach einem weiteren z-Filter durch einen letzten 90° -Puls wieder Einquantenkohärenzen erzeugt, die detektiert werden. Liegen Protonen in der Probe vor, so kann der erste 90° -Puls durch Kreuzpolarisation ersetzt werden (siehe Abschnitt 3.6.1, S. 60). Dann ist auch während t_1 , τ_{mix} und t_2 ist eine Protonenentkopplung notwendig, wobei während τ_{mix} parallel zur Einkopplungssequenz normalerweise cw-Entkopplung verwendet wird.

Im 2D-Spektrum liegen in beiden Dimensionen Einquantensignale wie in einem normalen 2D-Spektrum vor, da sich sowohl während der t_1 - als auch während der t_2 -Zeit Einquantenkohärenzen entwickeln (siehe f_1 - und f_2 -Projektion in Abb. 3.7 (b)). Die Signale auf der Diagonalen des 2D-Spektrums stehen für die Magnetisierung, die vor und nach der Mischzeit τ_{mix} die gleiche Frequenz aufweist, das sind also die Kerne, die an keinem Nullquantenübergang teilgenommen oder mit einem Kern desselben Signales ausgetauscht haben. Dies ist in einem Nullquantenspektrum nicht zu unterscheiden. Die Kreuzsignale weisen in der f_1 -Domäne die Frequenz auf, die sie vor τ_{mix} besessen haben und in der f_2 -Domäne die Frequenz, die nach τ_{mix} vorliegt. So gibt z. B. das schwarz-markierte Signal in Abbildung 3.7 (b) die Intensität der Magnetisierung wieder, die vor τ_{mix} die Frequenz von Kern 3 und nach τ_{mix} die Frequenz von Kern 2 hatte. Der Aufbau der Intensität der Kreuzsignale mit steigender Mischzeit τ_{mix} ist dabei von der Stärke der eingekoppelten Wechselwirkung abhängig. Tritt ein Kreuzsignal nicht auf, so wie das gemeinsame Signal von Kern 1 und Kern 2 in Abbildung 3.7 (b), hat hier kein Austausch stattgefunden. Dies kann bei J-Kopplungsbasierten Sequenzen daran liegen, dass keine Bindung den Kernen vorliegt, während bei dipolbasierten Sequenzen die Ursache z. B. sein könnte, dass sich die beiden Kerne in unterschiedlichen Phasen der Probe befinden.

Der gewünschte Kohärenzweg \mathbf{p} für NQ-Experimente ist $\mathbf{p} = \{0, -1, 0, -1\}$. Dies entspricht der zu Beginn vorliegenden z-Magnetisierung, anschließend den Einquanten in t_1 , den Nullquanten während der Einkopplungssequenz und schließlich den Einquantenkohärenzen für die Detektion. Um diesen Kohärenzweg zu garantieren, müssen die Phasen Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 und Φ_{rec} (siehe Abb. 3.7 (a)) zyklisiert werden. Der in dieser Arbeit verwendete 8-fache Zyklus ist im Anhang in Tabelle B.1 (S. 201) angegeben.

3.4.1 R-TOBSY

Die R-TOBSY-Sequenz ($R30_6^{14}$) ist eine Nullquantensequenz für die Messung von Bindungskonnektivitäten [116]. Ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.8 (a) dargestellt. Für jeden R- und R'-Block wird hier, wie in Abschnitt 3.1.5 (S. 43) erläutert, zur Kompensation von Einflüssen der chemischen Verschiebung der zusammengesetzte Puls $90^\circ_\Phi - 270^\circ_{\Phi+180^\circ}$ verwendet. Da die Phase Φ hier $\Phi = \frac{14}{30}\pi = 84^\circ$ beträgt, lautet somit der R-Block $90^\circ_{84^\circ} - 270^\circ_{264^\circ}$ und der R'-Block $90^\circ_{276^\circ} - 270^\circ_{96^\circ}$. 15 ($= \frac{30}{2}$) RR'-Blöcke nehmen dabei sechs Rotorperioden ein, daher dauert jeder R (oder R')-Block $\tau_R = \frac{6}{30} \tau_{rot}$ und ein 90° -Puls $\tau_{90^\circ} = \frac{1}{4} \cdot \frac{6}{30} \tau_{rot}$. Als Nutationsfrequenz sind deshalb $\nu_{nut} = 5 \nu_{rot}$ notwendig. Für die Aufnahme eines 2D-R-TOBSY-Spektrums wird nun der $R30_6^{14}$ -Block für die NQ-Einkopplung eingesetzt [116, 117]. Dieser Block wird dabei entsprechend der gewünschten Mischzeit beliebig oft (n_{R30} mal) wiederholt.

Da $R30_6^{14}$ die Nullquantenübergänge der J-Kopplung einkoppelt, liegt den Kreuzsignalen stets eine gemeinsame Bindung der beiden zugehörigen Signale zugrunde. Die gemeinsame Kreuzintensität für ein isoliertes 2-Spinsystem A-B mit einer J-Kopplung der Stärke $J(A-B)$ entwickelt sich dabei in Abhängigkeit von τ_{mix} sinusförmig, wobei das erste Maximum bei $\frac{1}{2J(A-B)}$ liegt.

3.4.2 fpRFDR

fpRFDR (finite pulse radio-frequency driven recoupling) ist eine Sequenz, die den Term B der direkten Dipolkopplung wiedereinführt [118]. Sie basiert auf der RFDR-Sequenz, welche in der Näherung für unendlich kurze Pulse entwickelt wurde und daher sehr von der Anisotropie der chemischen Verschiebung abhängig ist [119, 120]. Bei der Bestimmung des gemittelten Hamilton-Operators der fpRFDR-Sequenz dagegen wurde die Endlichkeit

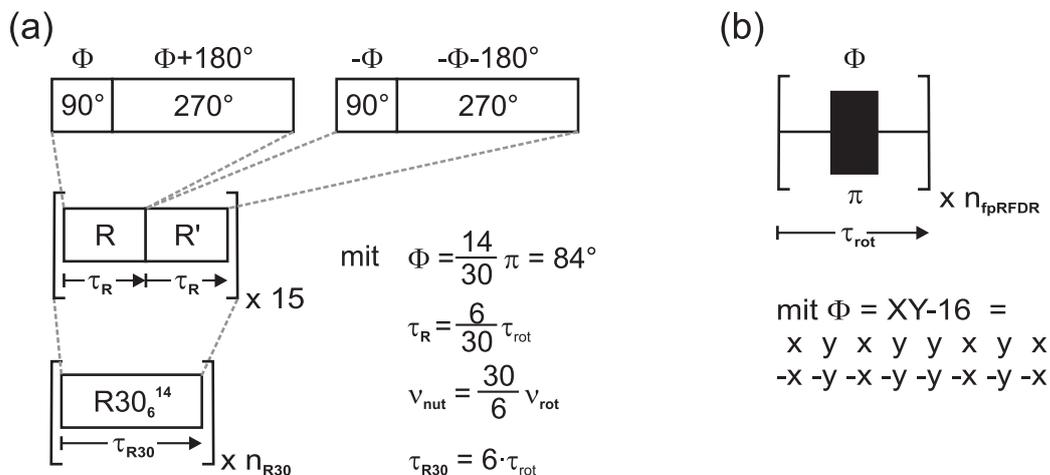


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau (a) der R-TOBSY- und (b) der fpRFDR-Sequenz.

der Pulse explizit eingeschlossen. Der Aufbau der fpRFDR-Sequenz ist in Abbildung 3.8 (b) gezeigt. In der Mitte jeder Rotationsperiode wird ein 180° -Puls mit wechselnder Phase des Phasenzyklus XY-16 eingestrahlt. Dabei wird die beste Effizienz erreicht, wenn der 180° -Puls eine Länge von $0.3 \times \tau_{rot}$ aufweist [118].

fpRFDR-Spektren können zum einen zur Bestimmung der Phasenreinheit einer Probe eingesetzt werden, da nur Kerne innerhalb eines Kristallites oder einer Phase miteinander über die direkte Dipolkopplung verknüpft sind und dadurch gemeinsame Kreuzsignale aufweisen. Zum anderen kann die Abhängigkeit der Kreuzsignalintensität von der Mischzeit genutzt werden, um wie in Abschnitt 2.1.8 (S. 29) beschrieben mittels des Ratenmatrix-Ansatzes Strukturmodelle zu verifizieren.

3.5 Homonukleare, dipolare Wechselwirkung: Doppelquanten-Experimente

Doppelquanten(DQ)-Experimente basieren auf Termen E und F aus dem dipolaren Alphabet (Gl. 2.37, S. 24) und stehen für einen synchronen Übergang beider dipolar gekoppelter Spins in einen höheren oder niedrigeren Zustand. Die Doppelquantenkohärenzen müssen dafür über eine geeignete Sequenz angeregt werden und, da sie nicht direkt detektiert werden können, anschließend wieder rekonvertiert werden.

Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau der Pulssequenz, die in dieser Arbeit für die Messung von DQ-Spektren verwendet wurde. Normalerweise beginnt das DQ-Experiment ausgehend von der z-Magnetisierung mit der Sequenz zur DQ-Anregung für die Dauer τ_{exc} . In der t_1 -Zeit können sich die erzeugten DQ-Kohärenzen frei unter der chemischen Verschiebung entwickeln bis sie in der Rekonversionszeit τ_{rec} wieder in z-Magnetisierung umgewandelt werden. Zur Rekonversion wird stets dieselbe Sequenz wie zur Anregung der DQ verwendet. Nach einem z-Filter werden schließlich durch einen 90° -Puls detektierbare Einquanten erzeugt. Der erwünschte Kohärenzweg beträgt somit $\mathbf{p} = \{0, \pm 2, 0, -1\}$. Um diesen herauszufiltern, wurde im Rahmen dieser Arbeit neben dem klassischen Phasenzyklus auch der *cogwheel*-Phasenzyklus COG12(5,8,9;3) verwendet, sie sind im Anhang in den Tabellen B.2 und B.3 (S. 201) angegeben.

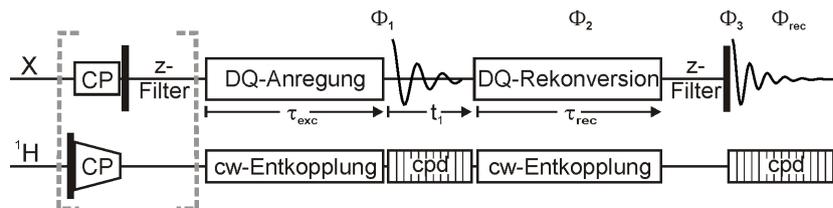


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einer typischen Doppelquanten-Pulssequenz.

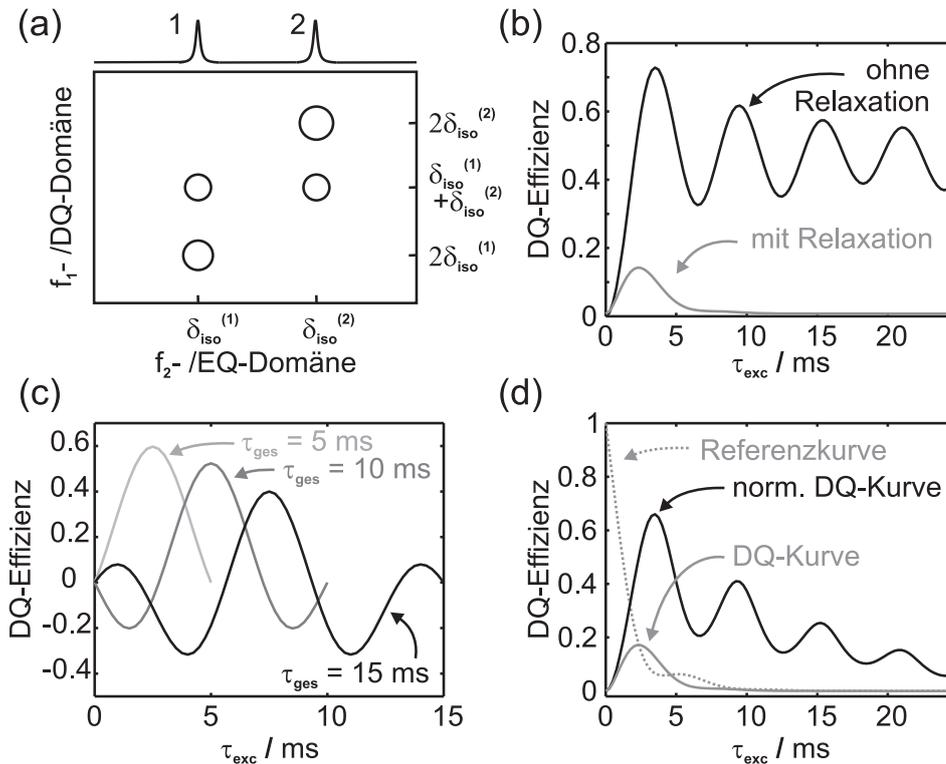


Abbildung 3.10: (a) Schematisches 2D-Doppelquanten-Spektrum; (b) symmetrische DQ-Aufbaukurve ohne (schwarz) und mit Relaxation (grau); (c) *constant-time*-DQ-Aufbaukurven mit verschiedenen τ_{ges} ; (d) Referenz- und DQ-Aufbaukurve (wie in (b) mit Relaxation) sowie normierte DQ-Aufbaukurve.

Die Intensität der Doppelquanten kann durch einen Kreuzpolarisationsblock (siehe Abschnitt 3.6.1, S. 60) zu Beginn der Sequenz verstärkt werden, sofern Protonen in der Probe vorliegen. Hier muss allerdings ein zusätzlicher 90° -Puls folgen, um für die DQ-Anregung notwendige z-Magnetisierung zu erzeugen. Für die Protonenkopplung kann während der t_1 - und der t_2 -Zeit mit einer cpd-Sequenz gearbeitet werden. Dagegen wird für die Entkopplung parallel zur DQ-Anregung und -Rekonversion meist cw verwendet, um durch die Phasenänderungen der cpd-Programme nicht unkontrollierbare Interferenzen zwischen der DQ- und der Entkopplungssequenz zu erzeugen.

Abbildung 3.10 (a) zeigt ein typisches 2D-DQ-Spektrum für ein System mit zwei Signalen 1 und 2, die eine chemische Verschiebung von $\delta_{iso}^{(1)}$ bzw. $\delta_{iso}^{(2)}$ aufweisen. Für die Kopplung der beiden Signale 1 und 2 untereinander bildet sich ein Signalpaar, das in der f_1 -Domäne bei der Summe der chemischen Verschiebungen, und somit der Doppelquantenfrequenz $\delta_{iso}^{(1)} + \delta_{iso}^{(2)}$, und in der f_2 -Domäne bei den jeweiligen chemischen Verschiebungen liegt. Vorteil eines DQ-Spektrums vor einem NQ-Spektrum ist, dass hier eindeutig die Autokorrelationssignale zu sehen sind und nicht von einer Diagonale überdeckt werden. Sie befinden sich für das Signal i in der f_1 -Domäne bei $2\delta_{iso}^{(i)}$ und in der f_2 -Domäne bei $\delta_{iso}^{(i)}$. Bei den DQ-Experimenten gibt es mehrere 1D-Varianten. Hauptsächlich werden die sym-

metrische und die *constant-time*(CT)-Aufbaukurve verwendet. In der symmetrischen Aufbaukurven werden die Anregungs- und die Rekonversionszeit synchron inkrementiert, so dass für jeden Punkt der Aufbaukurve gilt: $\tau_{exc} = \tau_{rec}$. In Abbildung 3.10 (b) ist beispielhaft die Simulation einer symmetrischen Aufbaukurven für ein Spinpärchen dargestellt (schwarze Linie). Die Intensität der DQ-Signale ist hier, wie üblich, als DQ-Effizienz angegeben, welche die relative Intensität der DQ-Signale zu der Signalintensität eines normalen 1D-Spektrums ist. Die Abbildung zeigt weiterhin, wie die Kurven experimentell häufig aussehen (graue Linie): durch Relaxationseffekte wird der DQ-Aufbau mit steigender Anregungszeit abgedämpft, weshalb oft noch nicht einmal das 2. Maximum zu erkennen und das 1. Maximum zu kürzeren τ_{exc} verschoben ist. Dies kann aber eine zuverlässige Abstandsbestimmung verhindern, da die Position der Maxima den Abstand wiedergeben.

Bei einer *constant-time*-Aufbaukurve dagegen bleibt die Gesamtzeit $\tau_{ges} = \tau_{exc} + \tau_{rec}$ konstant, so dass τ_{exc} schrittweise von 0 bis τ_{ges} erhöht und synchron τ_{rec} von τ_{ges} bis 0 verkleinert wird [60]. Durch die gleichbleibende Gesamtzeit ist hier die Relaxation für jeden Punkt gleich, so dass kein Abfall der Kurve zu beobachten ist, sondern nur eine Skalierung der gesamten Aufbaukurve. Abbildung 3.10 (c) zeigt drei Beispiele für *constant-time* Aufbaukurven mit $\tau_{ges} = 5, 10$ und 15 ms, die mit demselben System berechnet wurden wie die symmetrische Aufbaukurve aus Abbildung 3.10 (b). Hier wird deutlich, dass für eine Gesamtzeit τ_{ges} , die kleiner ist als $2 \times \tau_{exc}^{Max}$ (wobei τ_{exc}^{Max} das τ_{exc} am 1. Maximum der symmetrischen Aufbaukurve ist), kein Nulldurchgang vorliegt. Da die DQ-Effizienz aber durch die Relaxation skaliert sein kann, ist nur eine Kurve mit Nulldurchgang bei CT-Aufbaukurven charakteristisch für die zugrundeliegende Dipolkopplung. Soll die Aufbaukurve also quantitativ ausgewertet werden, muss die Gesamtzeit so gewählt werden, dass mindestens ein Nulldurchgang vorhanden ist.

Auch für symmetrische Aufbaukurven gibt es eine Möglichkeit, die Effekte der Relaxation zu eliminieren [121, 122]. Dafür muss eine Referenz-Aufbaukurve gemessen werden, die die Intensität an z-Magnetisierung zu jedem Anregungszeitpunkt wiedergibt (siehe Abb. 3.10 (d)). Diese kann bestimmt werden, indem das Experiment zur Messung der Doppelquanten-Aufbaukurve mit einem abgeänderten Phasenzyklus unter ansonsten identischen Bedingungen wiederholt wird. Der Phasenzyklus muss dabei so gewählt werden, dass der Kohärenzweg für die Referenzkurve $\mathbf{p} = \{0, 0, 0, -1\}$ beträgt. Da dies im klassischen Phasenzyklus durch eine einfache Änderung der Empfängerphase erreicht werden kann (siehe Tab. B.2, S. 201), muss für referenzierte Messungen stets dieser 16-fache Phasenzyklus verwendet werden.

Die Summe I_{ges} der Referenz- und der DQ-Aufbaukurve, $I_{ges} = I_{Ref} + I_{DQ}$, steht dann für die gesamte vorliegende, noch nicht weggedämpfte Intensität. Durch Normierung der DQ-Aufbaukurve mit I_{ges} ermöglicht somit eine Eliminierung der Relaxation aus der DQ-

Aufbaukurve (siehe Abb. 3.10 (d)):

$$I_{DQ}^{norm} = \frac{I_{DQ}}{I_{Ref} + I_{DQ}} \quad (3.6)$$

Die Oszillationen der symmetrischen und der *constant-time*-Aufbaukurven geben die Dipol-Kopplungen des gemessenen Systems wieder. Sollen aus diesen die zugrundeliegenden Abstände mittels Simulationen extrahiert werden, so muss beachtet werden, dass die Dipol-Kopplung eines Spin-Paares stets auch durch die benachbarten Spins beeinflusst wird [123, 124]. Daher können durch Doppelquanten-Experimente meist nur dann Abstände bestimmt werden, wenn in der Probe keine ausgedehnten, sondern relativ kleine, isolierte Spinsysteme vorliegen und somit dieser Einfluss möglichst gering ist.

3.5.1 INADEQUATE

Die INADEQUATE-Sequenz (*incredible natural abundance double-quantum transfer experiment*) ist eine aus dem Flüssig-NMR entnommene Technik, die zur Anregung von Doppelquantenkohärenzen der homonuklearen J-Kopplung verwendet wird [57, 125, 126]. Sie ermöglicht somit wie die R-TOBSY-Sequenz die Bestimmung von Bindungskonnektivitäten.

Die Sequenz besteht je für Anregung und Rekonversion aus einer einfachen 3-Puls-Sequenz, $90^\circ-180^\circ-90^\circ$, wobei zwischen den Pulsen jeweils eine Wartezeit τ liegt (siehe Abbildung 4.15 (a)). Da die J-Kopplung durch MAS nicht ausgemittelt wird, können durch diese einfache Sequenz DQ-Kohärenzen der J-Kopplung erzeugt werden. Gleichzeitig ist die Dipol-Kopplung durch das MAS ausgemittelt, während die chemische Verschiebung durch die 180° -Pulse refokussiert wird. Daher heißt diese Variante der INADEQUATE-Sequenz auch refokussierte, z-gefilterte INADEQUATE-Sequenz (der z-Filter befindet sich am Ende der Sequenz - siehe Abb. 3.9).

Die DQ-Intensität der INADEQUATE-Messung ist nur von τ abhängig, sofern Relaxationseffekte vernachlässigt werden. So liegt für ein System A-B (A,B homonuklear) das Maximum an Intensität bei $\tau = \frac{1}{4J(A-B)}$ vor, während bei $\tau = \frac{1}{2J(A-B)}$ die DQ-Intensität Null wird. Optimalerweise sollte τ dabei rotorsynchronisiert gewählt werden.

Bei der DQ-Intensität spielt auch das sog. *weak-coupling limit* eine Rolle: im *weak-coupling limit*, welches bedeutet, dass der Quotient aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der beteiligten Signale, $\Delta\delta$ und der J-Kopplung groß ist: $\frac{\Delta\delta}{J} \gg 1$, treten Signalpärchen im Doppelquanten-Spektrum auf. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muss man zwischen magnetisch äquivalenten und magnetisch nicht-äquivalenten Kernen unterscheiden. Sind zwei Kerne kristallographisch und daher auch magnetisch äquivalent, so ist zwischen ihnen keine J-Kopplung zu beobachten. Im Flüssig-NMR führt das dazu, dass z. B. die Protonen einer CH_3 -Gruppe keine J-Kopplungsaufspaltung zeigen. Daher ist auch im

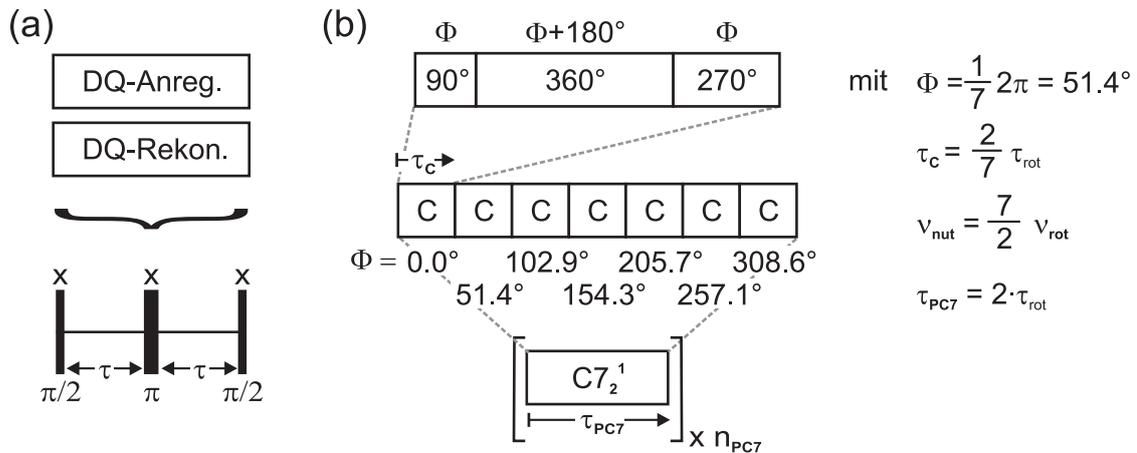


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau (a) der INADEQUATE- und (b) der POST-C7-Sequenz.

INADEQUATE-Spektrum bei einer Bindung zwischen zwei magnetisch äquivalenten Kernen kein Autokorrelationssignal zu sehen. Sind die beiden Kerne dagegen nicht magnetisch äquivalent, sondern weisen nur zufällig eine ähnliche chemische Verschiebung auf ($\frac{\Delta\delta}{J} \rightarrow 0$), so kann im INADEQUATE-Spektrum ein gemeinsames Signal auftreten, dessen Intensität aber durch Effekte der gemittelten Hamilton-Operatoren höherer Ordnung abgeschwächt ist [127]. Desweiteren kann sich die chemische Verschiebung zweier Atome innerhalb eines Kristallites durch die Anisotropie wesentlich mehr als die Differenz der isotropen chemischen Verschiebung. Dadurch konnten auch für Spin-Paare mit einer ähnlichen isotropen Verschiebung deutliche Doppelquantensignale erhalten werden [128].

3.5.2 POST-C7

Die POST-C7-Sequenz ($C7_2^1$) bewirkt eine Wiedereinkopplung der Doppelquantenterme der direkten Dipol-Kopplung und ist eine der ersten publizierten symmetrie-basierten Sequenzen gewesen (siehe Abbildung 3.11 (b)) [129]. POST-C7-Aufbaukurven werden häufig zur Bestimmung von Kern-Kern-Abständen verwendet [60, 61, 106, 122, 130].

Durch die Verwendung des zusammengesetzten 360° -Pulses $90^\circ_\Phi - 360^\circ_{\Phi+180^\circ} - 270^\circ_\Phi$ für jeden C-Block ist die Sequenz gut gegen Einflüsse von der chemischen Verschiebung abgesichert. Dieser Block muss nun für die Realisierung der $C7_2^1$ -Symmetrie 7-(N-)fach innerhalb von 2 (n) Rotorperioden wiederholt werden ($\rightarrow \tau_{PC7} = 2 \tau_{rot}$). Die Phase Φ wird dabei ausgehend von 0° um je $\frac{1}{7} \cdot 2\pi = 51.4^\circ$ pro Block erhöht. Somit ist die Länge eines C-Blockes $\tau_C = \frac{2}{7} \tau_{rot}$ und die 90° -Pulslänge beträgt $\tau_{90^\circ} = \frac{1}{8} \cdot \frac{2}{7} \tau_{rot} = \frac{1}{28} \tau_{rot}$. Bei dieser Sequenz muss für die Pulse somit eine Nutationsfrequenz von $\nu_{nut} = \frac{1}{4 \tau_{90^\circ}} = 7 \nu_{rot}$ eingestellt werden. Der gesamte Block von $C7_2^1$ kann dann beliebig oft (n_{PC7} mal) wiederholt werden, um die gewünschte Doppelquantenanregungszeit zu erreichen.

3.5.3 Windowed-C9

Die POST-C7-Sequenz aus letzten Abschnitt kann nur dann effektiv zum Bestimmen von Abständen eingesetzt werden, wenn ein relativ isoliertes Spin-Pärchen vorliegt und daher die Dipolkopplung der zugehörigen Spins nur geringfügig von anderen Spins beeinflusst wird. Desweiteren enthält das DQ-Signal eines 1D-DQ-Spektrums stets die Summe aller Dipolkopplungen des jeweiligen Signales. Liegen somit in einer Probe mehrere Dipolkopplungen für einen Spin vor, so muss für jeden Zeitpunkt der Aufbaukurven ein 2D-Spektrum gemessen werden, um eine bestimmte Kopplung zu extrahieren. Im Bereich der Pulssequenz-Entwicklung wird daher derzeit daran gearbeitet, diese beiden Herausforderungen, also den Einfluss weiterer Spins und die Zeitaufwendigkeit von 2D-Experimenten, zu lösen.

Erst im Sommer 2007 wurde dafür das äußerst vielversprechende Konzept des *truncated recoupling* von Marin-Montesinos et al. vorgestellt [131]. Demnach müssen neben den DQ-Termen der Dipolkopplung auch frequenzdispersive Wechselwirkungen, wie z. B. die chemische Verschiebung oder die J-Kopplung, eingekoppelt werden. Dadurch werden dann all die Dipolkopplungen zerstört, für die die Differenz der chemischen Verschiebung der beteiligten Signale zur Anregungsfrequenz nicht identisch ist [131, 132]. Somit muss bei dieser Sequenz die Anregungsfrequenz in der Mitte der beiden Signale liegen, deren Dipolkopplung erhalten werden soll.

Dies kann realisiert werden, in dem z. B. in der $C9_4^2$ -Sequenz (eine DQ-Sequenz der direk-

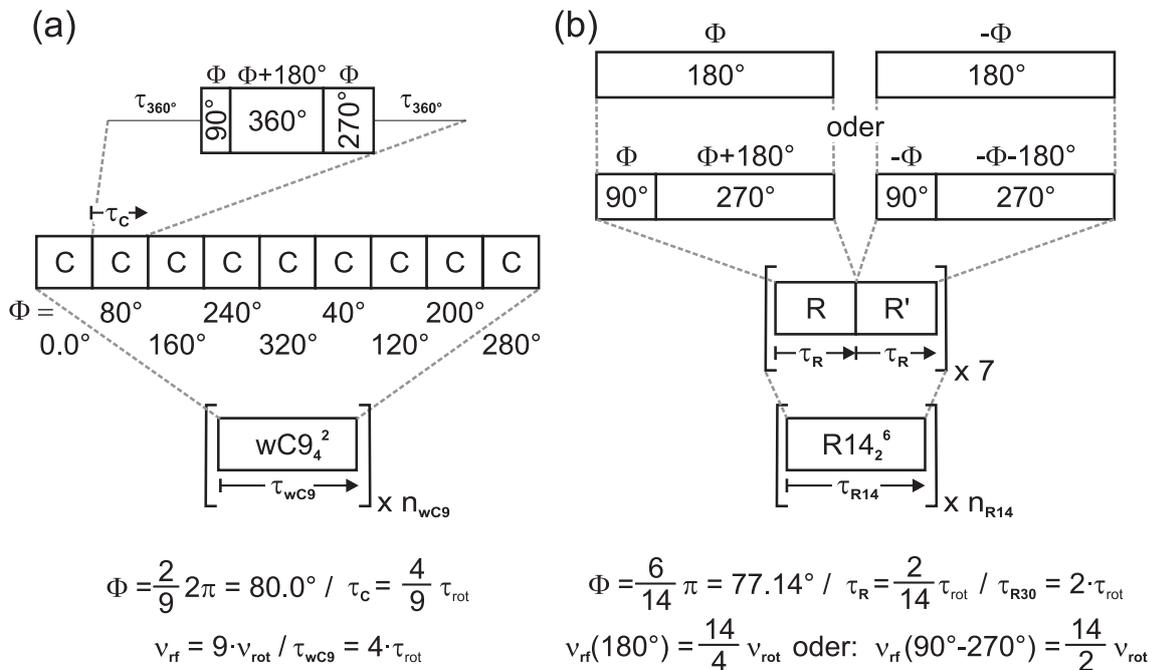


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau (a) der Windowed-C9- und (b) der R14-Sequenz.

ten Dipolkopplung wie POST-C7) die C-Blöcke nicht direkt aneinander gesetzt werden, sondern Fenster ohne Pulse eingebaut werden wie in Abbildung 3.12 (a) dargestellt. Diese Sequenz wird als Windowed-C9(wC9)-Sequenz bezeichnet. Die Länge dieser Fenster entspricht dabei genau der Länge des 360° -Pulses. Der Skalierungsfaktor der Dipolkopplung (siehe Abschnitt 3.1.5, S. 43) wird dadurch von 0.157 (ohne Fenster) auf 0.09 reduziert, was bedeutet, dass der DQ-Aufbau verlangsamt wird [132]. Dafür wird aber die chemische Verschiebung, die ohne Fenster gar nicht eingekoppelt wird, mit einem Skalierungsfaktor von 0.5 eingekoppelt.

Liegen in der Probe Protonen vor, so muss während der wC9-Blöcke eine Protonenkopplung erfolgen. Nach Marin-Montesinos et al. ist dabei eine Entkopplung ausschließlich während der Fenster ausreichend.

3.5.4 R14₂⁶

Bei der POST-C7-Sequenz ist in den Aufbaukurven die Schrittweite durch die Länge des C7₂¹-Blockes $\tau_{PC7} = 2 \cdot \tau_{rot}$ nach unten begrenzt (siehe Abbildung 3.11 (b)). Sollen nun aber z. B. ¹H-¹H-Dipolkopplungen innerhalb von XH₂-Gruppen gemessen werden, deren Stärke im Bereich von 20 kHz liegt, so findet der Aufbau der DQ-Intensität in weniger als 100 μ s statt. Dann ist diese Schrittweite für eine genaue Bestimmung des Abstandes deutlich zu groß. Bei R-Sequenzen ist das kleinste notwendige Intervall ein RR'- und nicht der gesamte RN'_n-Block [106, 107]. Sie sind daher gut dafür geeignet, hohe Dipolkopplungen zu bestimmen.

Der Aufbau der verwendeten R14₂⁶-Sequenz (im folgenden: R14-Sequenz) ist in Abbildung 3.12 (b) gezeigt. Diese Sequenz wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um die H-H-Dipolkopplung eines H₂-Moleküls innerhalb eines Fullerenkäfigs zu bestimmen [133]. Abbildung 3.12 (b) zeigt die zwei möglichen Variationen der R14-Sequenz, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Zum einen kann als R-Block ein einfacher 180° -Puls eingesetzt werden. Dann können Rotationsfrequenzen bis zu 35 kHz verwendet werden, wofür eine R14-Leistung von bis zu etwa 125 kHz ($\nu_{rf} = \frac{14}{4}\nu_{rot}$) benötigt wird. Hierbei werden durch die schnelle Rotation alle störenden Wechselwirkungen ausgemittelt. Alternativ kann als R-Block auch ein zusammengesetzter Puls $90^\circ_\phi-270^\circ_{-\phi}$ verwendet werden. Dann erfordert aber bereits eine Rotationsfrequenz von 25 kHz eine Nutationsfrequenz von 175 kHz. Somit ist diese Variante nur bis zu einer Rotationsfrequenz von ca. 20 kHz einsetzbar. Der Einfluss der chemischen Verschiebung wird hier durch den zusammengesetzten Puls reduziert.

3.6 Heteronukleare, dipolare Wechselwirkung

Alle in dieser Arbeit verwendeten heteronuklearen Sequenzen basieren auf der Kreuzpolarisation, weshalb im ersten Abschnitt dieses Kapitels deren Grundlagen kurz vorgestellt werden. Anschließend wird dann auf die einzelnen Sequenzen und ihre Umsetzung näher eingegangen.

3.6.1 Grundlagen der Kreuzpolarisation

Kreuzpolarisation (CP, *cross polarization*) ist eine der am häufigsten verwendeten Pulssequenz der FK-NMR-Spektroskopie. Sie wurde von S. R. Hartmann und E. L. Hahn im Jahr 1968 entwickelt [134] und basiert auf der heteronuklearen dipolaren Wechselwirkung zwischen zwei Kernen I und S. Dabei ist I normalerweise ein Kern, der häufig vorhanden ist, z. B. aufgrund einer hohen natürlichen Häufigkeit, und S ein Kern, der deutlich weniger häufig in der Probe auftritt. Typische Vertreter für den I-Kern sind die Protonen, aber auch ^{19}F , während S meist Kerne mit einer niedrigen natürlichen Häufigkeit sind, wie z. B. ^{13}C , ^{15}N und ^{29}Si .

Im einfachsten Fall wird CP zu Verstärkung der Intensität des S-Kernes verwendet. Dafür werden meist die Protonen als I-Kern wegen ihrer hohen natürlichen Häufigkeit, der großen Magnetisierung (aufgrund des großen gyromagnetischen Verhältnisses) und ihrer kurzen Relaxationszeiten verwendet. Die Theorie zu CP ist in jedem Grundlagenbuch zur FK-NMR-Spektroskopie ausführlich erklärt (z. B. in Ref. [45, 68] oder als Review-Artikel in [135]) und soll daher an dieser Stelle nur kurz angerissen werden.

Die Pulssequenz ist Abbildung 3.13 (a) gezeigt. Nach einem 90°_y -Puls auf dem I-Kanal befindet sich die Magnetisierung der I-Kerne auf der x-Achse des rotierenden Koordinatensystems. Sofort anschließend wird auf den I-Kanal ein Lock-Puls der Leistung B_1^I und auf S-Kanal ein Lock-Puls der Leistung B_1^S eingestrahlt. In dem Referenzkoordinatensystem der beiden B_1 -Felder, einem doppelt-rotierenden Koordinatensystem, ist nun der energetische Unterschied zwischen der parallelen und der antiparallelen Anordnung der quantisierten Spinkomponente relativ zu dem jeweiligen B_1 -Feld gegeben durch: $\Delta E = \gamma B_1$. Werden nun die Leistungen dieser beiden Felder so eingestellt, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist:

$$\Delta E^I = \Delta E^S \quad \Rightarrow \quad \gamma_I \cdot B_1^I = \gamma_S \cdot B_1^S \quad (3.7)$$

so kann ein Magnetisierungstransfer der x-Magnetisierung von den Protonen zum S-Kern stattfinden. Dadurch wird die x-Magnetisierung der Protonen ab- und die des S-Kernes aufgebaut bis sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen eingestellt hat. Letztendlich kann damit durch das große gyromagnetische Verhältnis von ^1H eine um einen Faktor $\frac{\gamma_I}{\gamma_S}$ größere x-Magnetisierung des S-Kernes erreicht werden als

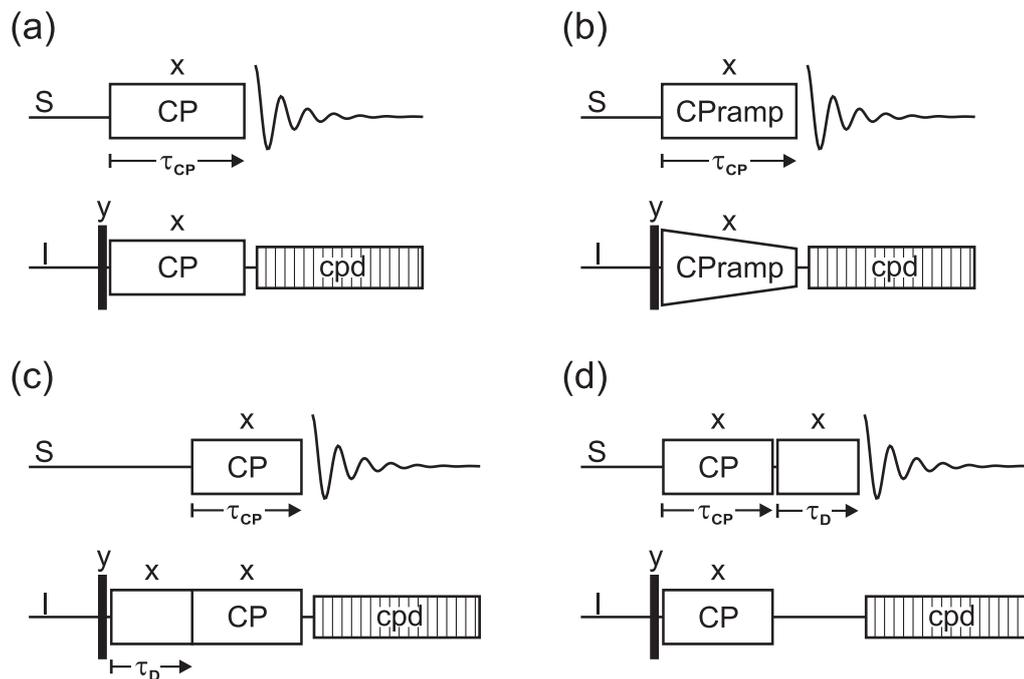


Abbildung 3.13: Pulssequenzen: (a) Klassische Kreuzpolarisation; (b) Kreuzpolarisation mit Rampe auf dem I-Kanal; (c)/(d) Sequenz zur Bestimmung der Relaxationszeiten $T_{1\rho}^I$ (c) und $T_{1\rho}^S$ (d).

über einen 90° -Puls auf dem S-Kanal. Außerdem muss zwischen zwei Wiederholungen nicht die Dauer der T_1 -Relaxation des S-Kernes, sondern die der Protonen abgewartet werden, welche meist deutlich kürzer ist.

Die Rate für den Magnetisierungstransfer ist abhängig von der Dipol-Kopplung der beiden Kerne I und S und somit abhängig von Abstand, d. h. um so kürzer der Abstand zwischen I und S ist, um so schneller findet der Transfer statt. Dabei gibt es zwei Modelle, mit denen die Kinetik dieses Transfers beschrieben werden kann. Liegt ein relativ isoliertes I-S-Spinsystem vor, wie z. B. innerhalb einer C-H-Gruppe (C=S, H=I), dann arbeitet man mit dem I-I*-S-Modell. Hier findet zunächst ein Transfer innerhalb des I*-S-Paares statt, wodurch in der Aufbaukurve (also der S-Intensität in Abhängigkeit von CP-Zeit τ_{CP}) Oszillationen zu erkennen sind. Erst nach einiger Zeit wird die Magnetisierung auch von dem restlichen I-Kernen (dem sog. Spinbad) auf den S-Kern übertragen, was einen exponentiellen Anstieg der Aufbaukurve bewirkt. Im I-S-Modell dagegen liegt kein isoliertes Spinpaar vor, so dass von Beginn an die Magnetisierung vom Spinbad aller I-Kerne übertragen wird und die Intensität exponentiell ansteigt. Die Aufbaukurven können quantitativ ausgewertet und darüber Abstandsinformationen gewonnen werden, mehr dazu ist in den Abschnitten 3.6.6 (I-S-Modell) und 3.6.5 (I-I*-S-Modell) zu finden.

In beiden Fällen zerfällt die aufgebaute Intensität durch eine $T_{1\rho}$ -Relaxation. Da Protonen die Relaxation beschleunigen, findet man daher letztendlich für S-Kerne mit direkt gebundenen Protonen einen schnellen Anstieg aber auch einen schnellen Zerfall der S-Kern-

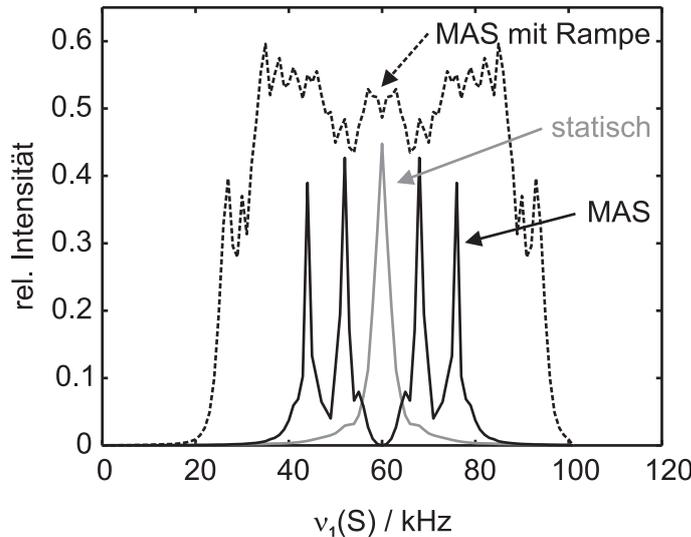


Abbildung 3.14: Simulation zur Abhängigkeit der Intensität des S-Kernes von der Nutationsfrequenz ν_1^S des B_1^S -Feldes bei einem I-S-Spin-Pärchen für den statischen Fall, unter MAS (beide $\nu_1^I = 60$ kHz) und unter MAS mit Rampe (Variation von ν_1^I von 80 bis 40 kHz in 100 Schritten). Die Rotationsfrequenz für die MAS-Simulationen betrug 8 kHz.

Intensität. Für S-Kerne mit größerem Abstand zu den Protonen ist der Anstieg deutlich langsamer, dafür setzt aber auch der Zerfall erst später ein.

Die Hartmann-Hahn-Bedingung gilt so wie sie in Gleichung 3.7 gegeben ist nur für statische Messungen. Wird die Probe um den magischen Winkel rotiert, so bewirkt dies eine Zeitabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung. Dadurch müssen für eine erfolgreiche Kreuzpolarisation die Seitenbanden der Hartmann-Hahn-Bedingung (*sideband match conditions*) erfüllt werden [45, 136]:

$$\gamma_I \cdot B_1^I = \gamma_S \cdot B_1^S \pm n \cdot \nu_{rot} \quad \text{bzw.} \quad \nu_1^I = \nu_1^S \pm n \cdot \nu_{rot} \quad (3.8)$$

mit $n = 1, 2$.

Zur Verdeutlichung der Bedeutung die beiden Hartmann-Hahn-Bedingungen für den statischen Fall und für MAS wurden Simulationen durchgeführt, in denen bei konstanter Leistung ν_1^I des I-Kern-Kanals die Leistung ν_1^S des S-Kern-Kanals systematisch variiert wurde (siehe Abb. 3.14). Dabei wurde eine I-S-Kopplung von 2 kHz, eine I-Kern-Leistung ν_1^I von 60 kHz sowie für MAS eine Rotationsfrequenz von 8 kHz verwendet. Wie die Gleichungen 3.7 und 3.8 vorgeben, findet für eine statische Messung der maximale Transfer bei $\nu_1^S = \nu_1^I = 60$ kHz statt, während unter MAS die Maxima bei $60 \pm n \cdot 8$ kHz = 36, 48, 72 und 84 kHz liegen. Auffällig ist in beiden Profilen, dass die Hartmann-Hahn-Banden extrem schmal sind. Dies bedeutet in der Umsetzung, dass für einen erfolgreichen Transfer eine sehr genaue Abstimmung der B_1 -Felder notwendig ist.

Um diese Empfindlichkeit der CP-Sequenz zu umgehen, wurden verschiedene Modifikatio-

nen der CP-Sequenz eingeführt. Die am häufigsten eingesetzte Variante ist die Kreuzpolarisation mit Rampe (im folgenden als CPramp bezeichnet) [137,138]. Hier wird statt einer konstanten Leistung ν_1^I auf dem Protonenkanal die Leistung von 100 auf 50 % reduziert (siehe Abb. 3.13 (b)). Dadurch wird zwar die Hartmann-Hahn-Bedingung nur temporär erfüllt, dennoch ist die Sequenz deutlich weniger empfindlich auf eine ungenaue Optimierung; das Intensitätsprofil von CPramp in Abbildung 3.14 zeigt dies sehr eindrucksvoll. Fast alle ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -Spektren dieser Doktorarbeit wurden mit CPramp gemessen.

3.6.2 CPPI

Das CPPI-Experiment (*cross polarization combined with polarization inversion*) dient dem *spectral-editing*, also der Unterscheidung von Signalen von XH-, XH₂-, XH₃ und X_{tert}-Gruppen [65,139].

Die Sequenz (siehe auch Abbildung 3.15 (a)) enthält zu Beginn einen normalen CP-Block für die Dauer τ_{CP} . Für den anschließenden Inversionsblock wird die Phase des I-Kanales invertiert. Nach der Hälfte der Inversionszeit τ_i erfolgt eine Inversion der Phasen beider Kanäle. Die Detektion findet schließlich auf dem S-Kanal unter gleichzeitiger cpd-Entkopplung statt.

Durch die Inversion der Phase des I-Kanales nach τ_{CP} wird das System der I-Kerne invertiert, weshalb nun zur erneuten Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes der beiden Systeme ein Magnetisierungstransfer entlang der x-Achse von S zu I stattfindet. Dabei wird die während des CP-Blockes aufgebaute x-Magnetisierung des S-Kernes wieder abgebaut und sogar invertiert. Der Wechsel *beider* Phasen in der Mitte des Inversionsblockes ändert dagegen das System nicht, sorgt jedoch für eine größere Unempfindlichkeit der Sequenz gegen nicht perfekt eingestellte Hartmann-Hahn-Bedingungen [65].

Zur Unterscheidung von XH_n-Gruppen (n = 0 - 3) wird nun eine CPPI-Kurve gemessen,

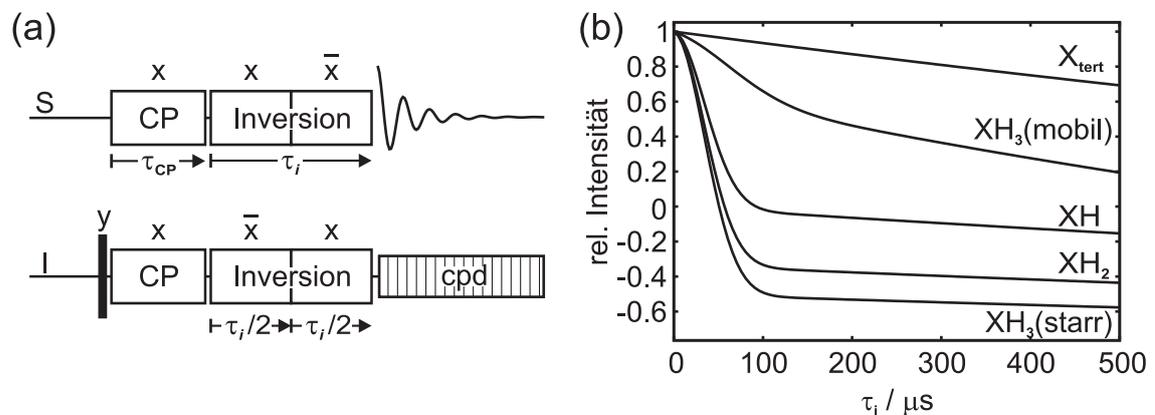


Abbildung 3.15: (a) Pulssequenz des CPPI-Experiments; (b) theoretische CPPI-Kurven für X_{tert}-, XH-, XH₂- und mobile sowie starre XH₃-Gruppen nach Gleichung 3.9.

in welcher die Inversionszeit τ_i variiert wird. Für S-Kerne mit direkt gebundenen Protonen verläuft der Abbau der S-Kern-Intensität und somit der CPPI-Kurve biexponentiell. Zunächst findet ein schneller Transfer zu den direkt gebundenen Protonen mit der Transferate T_C und anschließend ein langsamerer Transfer zu den weiter entfernten Protonen mit der Rate T_D statt. Für tertiäre S-Kerne ist die CPPI-Kurve monoexponentiell mit der Konstante T_D . Der Übergangspunkt zwischen den zwei Stufen der XH_n -Gruppen, also zwischen den beiden exponentiellen Funktionen gibt dabei Auskunft über die Anzahl der gebundenen Protonen: er befindet sich bei einer Intensität von 0 für XH -, von $-1/3$ für XH_2 - und bei $-1/2$ für XH_3 -Gruppen. Wenn die XH_3 -Gruppe allerdings dynamisch ungeordnet ist, so ist die X-H-Dipolkopplung reduziert, was bewirkt, dass die Kurve ähnlich wie die X_{tert} -Gruppen verläuft.

Der Verlauf der Kurven kann über

$$I(\tau_i) = I_0 \left[\frac{2}{n+1} \exp\left(-\frac{\tau_i}{T_D}\right) + \frac{2n}{n+1} \exp\left(-\frac{3\tau_i}{2T_D}\right) \exp\left(\frac{\tau_i^2}{T_C^2}\right) - 1 \right] \quad (3.9)$$

berechnet werden. Beispielkurven für jeden Typ XH_n sind in Abbildung 3.15 (b) gezeigt. Normalerweise beträgt T_C etwa 40-100 μs und T_D 1-50 ms.

Dieses zweistufige Verhalten kann auch aus einer normalen CP-Aufbaukurve erhalten werden. Jedoch wird durch die Inversion eine Normierung der Kurve über die Intensität bei $\tau_i = 0$ möglich, was eine leichtere Identifizierung des Übergangspunktes und damit der XH_n -Gruppe ermöglicht.

3.6.3 HETCOR

Die HETCOR-Sequenz (*heteronuclear correlation*) ist ein 2D-Experiment zur Bestimmung von I-S-Korrelationen über die direkte Dipolkopplung [140–142]. Mit ihr kann somit die räumliche Nähe von I- und S-Kernen in einer Probe untersucht werden, wobei die I-Kerne meist Protonen und die S-Kerne z. B. ^{13}C , ^{15}N oder ^{29}Si sind.

Die Sequenz ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Zunächst wird mit einem $(90^\circ)_y$ - und einem anschließendem $(\theta_m)_y$ -Puls (θ_m = magischer Winkel) die Magnetisierung der Protonen senkrecht zu dem effektiven Feld der FSLG-Entkopplung gedreht (siehe auch Abb. 3.6 (b), S. 49). Wie im HOMCOR-Experiment entwickelt sich dann während der anschließenden FSLG-Entkopplung die ^1H -Magnetisierung unter dem Einfluss der skalierten chemischen Verschiebung (Skalierungsfaktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$). Gleichzeitig ist die homonukleare ^1H -Dipolkopplung entkoppelt, so dass in der f_1 -Domäne gut aufgelöste ^1H -Spektren erhalten werden. In der Mitte der FSLG-Entkopplung, welche zugleich die t_1 -Zeit darstellt, wird auf dem S-Kanal ein 180° -Puls eingestrahlt, der bewirkt, dass die Entwicklung der heteronuklearen Wechselwirkungen (J-Kopplung und direkte Dipolkopplung) refokussiert und dadurch die Signallbreite der f_1 -Domäne reduziert wird [141]. Durch einen $(\theta_m)_{-y}$ -Puls wird nach der

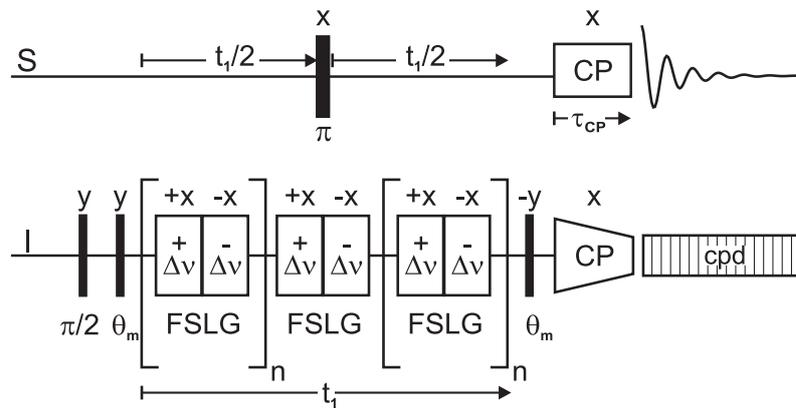


Abbildung 3.16: Pulssequenz für das HETCOR-Experiment.

t_1 -Zeit die ^1H -Magnetisierung wieder auf die x -Achse gedreht, so dass anschließend über einen CP-Block die Intensität auf den S-Kern übertragen werden und diese in der t_2 -Zeit detektiert werden kann.

Das HETCOR-Spektrum enthält somit in der f_1 -Domäne die ^1H - und in der f_2 -Domäne die S-Kern-Signale. Gemeinsame Korrelationssignale treten dann auf, wenn von dem jeweiligen ^1H -Signal während CP-Zeit τ_{CP} Magnetisierung auf das jeweilige S-Signal übertragen wurde. Da dieser Transfer von der Dipol-Wechselwirkung und daher vom ^1H -S-Abstand abhängig ist, kann dabei über τ_{CP} eingestellt werden, bis zu welchen Abständen gemeinsame Korrelationssignale erscheinen sollen.

3.6.4 DCP und iDCP

Anstelle des Transfers von H auf einen S-Kern ist auch der Transfer zwischen zwei Kernen X und Y möglich. Dann wird die Kreuzpolarisation jedoch meist nicht zur Signalverstärkung, sondern zur Bestimmung von X-Y-Korrelationen in einem dem HETCOR-Spektrum analogen 2D-Spektrum eingesetzt.

Die dafür häufig verwendete Doppel-Kreuzpolarisationssequenz (DCP) enthält zunächst für die Dauer τ_{CP} einen CP-Transfer von den Protonen auf den X-Kern zur Signalverstärkung. Die entstandene x -Magnetisierung der X-Kerne kann sich während der t_1 -Zeit dann unter einer cpd-Entkopplung der Protonen frei entwickeln. Anschließend wird ein CP-Block für den X- und den Y-Kanal eingestrahlt, währenddessen die Protonen mit cw entkoppelt werden. Letztendlich kann dann der Y-Kern unter cpd-Entkopplung detektiert werden. In dieser Form wurde die Sequenz erstmals von Schäfer et al. im Jahr 1979 eingesetzt [143, 144]. Sie ist in Abbildung 3.17 (a) schematisch dargestellt.

Heute ist die DCP-Sequenz eine häufig verwendete Methode, wobei meist Varianten der Sequenz verwendet werden, die sich in der Form (z. B. eine Rampe wie in Abb. 3.17 (a) in grau) und Phase der CP-Pulse von der klassischen Sequenz unterscheiden [145–147]. Dies

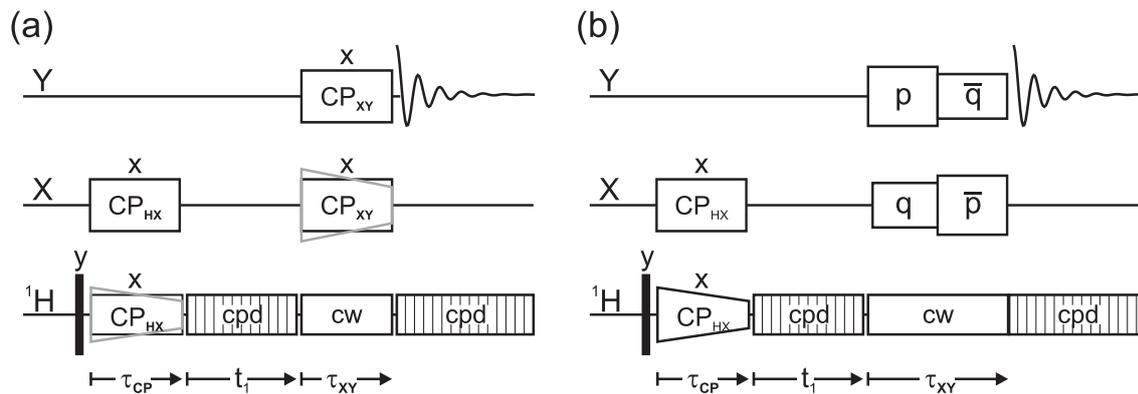


Abbildung 3.17: (a) Pulssequenz des DCP-Experimentes ohne (schwarz) und mit (grau) Rampe;
(b) Pulssequenz des iDCP-Experimentes.

ist notwendig, da auch hier die Hartmann-Hahn-Bedingung eine sehr schmale Bande darstellt (siehe Abschnitt 3.6.1, S. 60), was eine hohe Empfindlichkeit der Sequenz bewirkt. Der Protonenentkopplung während des X-Y-Transfer muss beim DCP-Experiment besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden: sie muss entweder sehr schwach oder sehr stark sein, damit die Leistung nicht im Bereich der Hartmann-Hahn-Bedingung für eine Kreuzpolarisation X-H oder Y-H liegt. Dann könnte der Transfer auch von den Protonen aus erfolgen und das erhaltene Spektrum verfälschen.

Neben der DCP-Version mit Rampe wurde in dieser Arbeit auch die iDCP-Sequenz (*improved double cross-polarization*) verwendet [147]. Hier wird sowohl die Phase und als auch die Amplitude der CP-Pulse variiert. Bjerring et al. [147] konnten zeigen, dass dadurch die Empfindlichkeit der DCP-Sequenz auf große Differenzen in der isotrope chemischen Verschiebung und auf große Anisotropie-Parameter reduziert und somit die Transfereffizienz erhöht werden kann.

Die Sequenz ist in Abbildung 3.17 (b) schematisch dargestellt. Der erste Teil ist identisch zur DCP-Sequenz. Beim Magnetisierungstransfer von X auf Y werden dann zunächst mit der Phase x die CP-Pulse auf den X- und den Y-Kanal eingestrahlt, wobei die Leistung für den X- (ν_1^X) und den Y-Kanal (ν_1^Y) über

$$\nu_1^X = q \cdot \nu_{rot} \quad \text{und} \quad \nu_1^Y = p \cdot \nu_{rot} \quad \text{mit} \quad |p - q| = 1 \quad (3.10)$$

berechnet wird. p und q müssen dabei keine ganzen Zahlen sein, nur ihre Differenz sollte Eins betragen. Nach der Hälfte der CP-Zeit τ_{XY} wird dann zum einen die Phase auf beiden Kanälen invertiert (also meist von x nach -x, was durch den horizontalen Strich gekennzeichnet wird) und zum anderen die Leistung der beiden Kanäle vertauscht.

3.6.5 Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation

Der Unterschied der Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation (LG-CP) zur normalen Kreuzpolarisation liegt darin, dass während dem Spin-Lock auf dem Protonen-(I-)Kanal die Anregungsfrequenz so offresonant gesetzt wird, dass das effektive Feld der Protonen im magischen Winkel zum B_0 -Feld steht [63]. Dadurch erfolgt während dem Magnetisierungstransfer zum S-Kern gleichzeitig eine LG-Entkopplung der homonuklearen, dipolaren Wechselwirkung der Protonen (siehe Abschnitt 3.3.1, S. 48). Die Offresonanz $\Delta\nu$ muss dafür $\Delta\nu = \nu_1^I/\sqrt{2}$ betragen. In der Sequenz wird dabei der 90° -Puls zu Beginn durch einen Puls um den magischen Winkel ersetzt, so dass die ^1H -Magnetisierung parallel zum effektiven Feld steht. Da sie durch die Offresonanz während des Lock-Pulses ein verändertes effektives Feld erfährt, müssen die MAS-Hartmann-Hahn-Bedingungen aus Gleichung 3.8 (S. 62) leicht abgeändert werden:

$$\begin{aligned} \nu_1^S &= \nu_{eff}^I \pm n \cdot \nu_{rot} \quad \text{mit} \quad \nu_{eff}^I = \sqrt{\frac{3}{2}} \nu_1^I \\ \xrightarrow{\text{Gl. 3.5}} \nu_1^S &= \sqrt{3/2} \cdot \nu_1^I \pm n \cdot \nu_{rot} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Durch die Entkopplung der Protonen während des CP-Blockes, werden die Protonen voneinander isoliert, so dass I-I*-S-Systeme entstehen. Die Aufbaukurve enthält nun Oszillationen, welche die Dipol-Kopplung I-S wiedergeben. Diese ist jedoch durch die LG-Entkopplung skaliert, wobei der Skalierungsfaktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$ beträgt, sofern die Hartmann-Hahn-Bedingungen $n = \pm 1$ erfüllt ist. LG-CP-Aufbaukurven ermöglichen daher die Messung isolierter I-S-Kopplungen und somit von einzelnen I-S-Abständen.

3.6.6 Quantitative Kreuzpolarisation

Gibt in einer Probe keine sehr kurzen I-S-Abstände, d. h. keine direkten Bindungen, so liegt ein I-S-Modell vor. Dann kann der Intensitätsaufbau der S-Signale über ein Ratenmodell beschrieben werden [41, 135, 148].

Der Intensitätsaufbau lässt sich damit über [135]

$$I(t) = I_0 \frac{1}{1 + T_{IS}/T_{1\rho}^S - T_{IS}/T_{1\rho}^I} \{ \exp(-t/T_{1\rho}^I) - \exp[-t(1/T_{IS} + 1/T_{1\rho}^S)] \} \quad (3.12)$$

berechnen, wobei T_{IS} die Zeitkonstante für Transfer von I nach S, $T_{1\rho}^S$ die Relaxationskonstante für den Zerfall der S-Kern-Magnetisierung und $T_{1\rho}^I$ die Relaxationskonstante für den Zerfall der I-Kern-Magnetisierung ist. Dieser Gleichung liegen die Annahmen zugrunde, dass N_S/N_I sehr klein (d. h. viele I und weniger S vorliegen) und der Hartmann-Hahn-Koeffizient α mit $\alpha = \frac{\gamma_S B_1^S}{\gamma_I B_1^I}$ ungefähr 1 ist (d. h. dass die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist).

$T_{1\rho}^S$ ist weiterhin meist sehr groß (d. h. $T_{IS}/T_{1\rho}^S \approx 0$), da die S-Kerne nur in geringer natürlicher Häufigkeit vorliegen. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.12 zu:

$$I(t) = I_0 \frac{1}{1 - T_{IS}/T_{1\rho}^I} \{ \exp(-t/T_{1\rho}^I) - \exp(-t/T_{IS}) \} \quad (3.13)$$

Wenn auch $T_{1\rho}^I$ groß ist, so ist der Intensitätsaufbau ein monoexponentieller Anstieg:

$$I(t) = I_0 \{ 1 - \exp(-t/T_{IS}) \} = I_0 \{ 1 - \exp(-k_{IS}t) \} \quad (3.14)$$

Wie im 2. Schritt von Gleichung 3.14 wird hier anstelle der Zeitkonstante der Magnetisierungstransfers T_{IS} häufig die CP-Transferrate $k_{IS} = 1/T_{IS}$ verwendet. Diese kann berechnet werden über

$$k_{IS} = C_{CP} \frac{M_2^{IS}}{\sqrt{M_2^{II}}} \quad (3.15)$$

wobei M_2^{XY} das 2. Moment der Kerne X und Y ist [149]:

$$M_2^{XY} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \frac{4}{5} \left(\frac{1}{2} \gamma_I \gamma_S \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_i (r_i^{XY})^{-6} \quad (3.16)$$

Der Proportionalitätsfaktor C_{CP} aus Gl. 3.15 ist vom Spektrometer, der Rotationsfrequenz und der jeweiligen Optimierung abhängig. Daher muss er für alle ^{13}C -Signale gleich groß sein. Eine Änderung von C_{CP} entspricht dabei einer Streckung bzw. Stauchung der Aufbaukurve entlang der Zeitachse.

Wie bei der Berechnung der Raten der homonuklearen dipolaren Wechselwirkung (siehe Abschnitte 2.1.8 (S. 29) und 3.4.2 (S. 52)) wird die Transferrate k_{IS} des CP-Experimentes über die 2. Momente durch die Summe aller Abstände in 6. Potenz beeinflusst. Daher ist es mit dem CP-Experiment in Analogie zum fpRFDR-Experiment möglich, ein Strukturmodell über den Vergleich von experimentellen und berechneten Kurven zu verifizieren.

Die Bestimmung der beiden Relaxationskonstanten $T_{1\rho}^S$ und $T_{1\rho}^I$ kann dabei über ein unabhängiges Experiment erfolgen [135]. Abbildung 3.13 (c) und (d) zeigen die beiden dafür benötigten Pulssequenzen. Zur Bestimmung von $T_{1\rho}^I$ wird dabei vor den eigentlichen CP-Block ein Spin-Lock-Puls auf dem I-Kanal eingestrahlt, dessen Zeit τ_D variiert wird. Dagegen wird $T_{1\rho}^S$ bestimmt, indem nach dem CP-Block ein Spin-Lock-Puls der Länge τ_D auf dem S-Kanal verwendet wird, so dass in Abhängigkeit von τ_D der Zerfall der S-Kern-Intensität beobachtet werden kann. Aus den erhaltenen Kurven in Abhängigkeit von τ_D können die $T_{1\rho}$ -Zeiten über eine Anpassung mit einer Exponentialfunktion bestimmt werden:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (3.17)$$

Kapitel 4

Aufbau der Pulssequenz-Bibliothek: Implementierung und Optimierung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte eine Auswahl an robusten Pulssequenzen getroffen werden, die unkompliziert zu implementieren und an einem möglichst breiten Spektrum an Proben einsetzbar ist. Dies war notwendig, da in der Literatur eine sehr große Menge an Pulssequenzen zu allen möglichen Fragestellungen zu finden sind. Viele dieser Sequenzen wurden jedoch speziell für bestimmte Verbindungen entwickelt und sind daher empfindlich auf die individuellen Eigenschaften einer Probe. Weiterhin wurden viele nur wenige Male tatsächlich eingesetzt, so dass es oft schwierig ist abzuschätzen, wie zuverlässig und aussagekräftig die jeweilige Sequenz ist.

Zur Beurteilung der Pulssequenzen wurde eine Vielzahl von Sequenzen an bekannten Verbindungen getestet. Dies beinhaltete zum einen, ihre Abhängigkeit von verschiedenen experimentellen Parametern, wie z. B. der Rotationsfrequenz oder der Protonenentkopplung, zu analysieren. Hierfür sollte auch untersucht werden, inwiefern diese Informationen ohne experimentellen Aufwand durch Simulationen erhalten werden können. Dadurch können mögliche Probleme der jeweiligen Sequenz schon vor der Anwendung an unbekannt Substanzen erkannt und gelöst werden. Desweiteren sollte über diese Experimente die Zuverlässigkeit und Aussagekraft der Pulssequenzen eingeschätzt werden. Auch hier wurden Simulationen eingesetzt, um möglichst allgemeingültige Aussagen treffen zu können.

Dadurch konnte eine Bibliothek an Pulssequenzen aufgebaut werden, die für eine vielseitige Anwendung an unbekannt Verbindungen optimal verwendet werden kann und die verlässliche Strukturdaten zur Verfügung stellt. Die Grundlagen dieser Pulssequenzen wurden bereits im Kapitel 3 vorgestellt. In diesem Kapitel folgt nun zunächst eine Übersicht über alle die Sequenzen, die in die Bibliothek aufgenommen wurden. Anschließend wird die Implementierung, die Optimierung und die dabei auftretenden Herausforderungen für

jede einzelne Pulssequenz beschrieben.

4.1 Überblick über die Pulssequenzen

Abbildung 4.1 zeigt einen Überblick über alle die Sequenzen, die aufgrund ihrer Aussagekraft und Zuverlässigkeit in die Pulssequenz-Bibliothek aufgenommen wurden. Sie lassen sich in die drei Bereiche Selektive Anregung, homo- und heteronukleare Sequenzen unter-

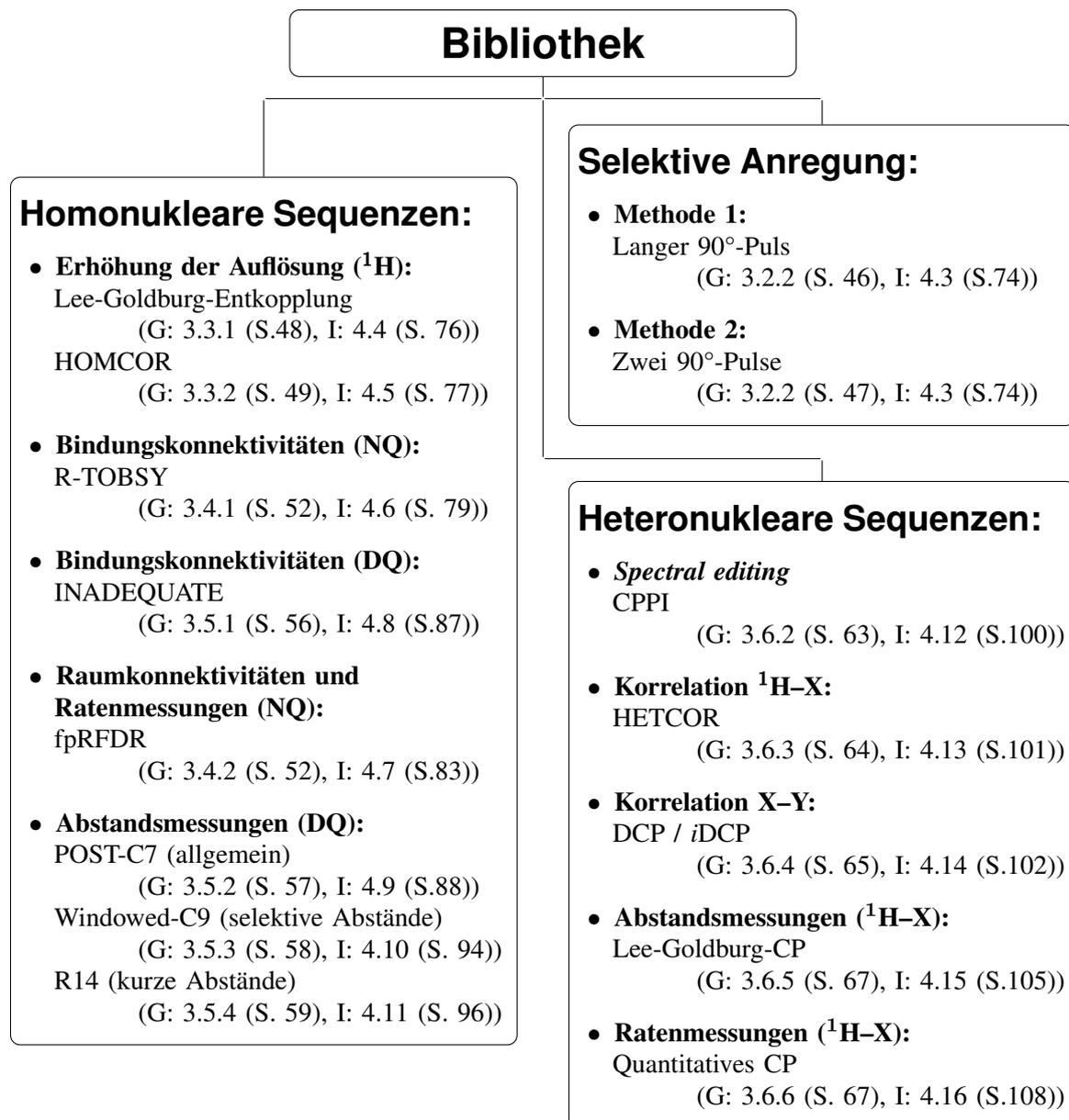


Abbildung 4.1: Zusammenfassung aller Pulssequenzen der Bibliothek. In Klammern sind stets die Abschnitte angegeben, in denen die Grundlagen (G) und die Implementierung (I) der jeweiligen Sequenz beschrieben sind.

teilen.

Bei der Auswahl der Sequenzen wurde auch darauf geachtet, ein möglichst breites Spektrum an experimentellen Möglichkeiten abzudecken. So enthält der Satz an homonuklearen Pulssequenzen Experimente zur Erhöhung der Auflösung in ^1H -Spektren, zur Messung von Bindungs- und Raumkonnectivitäten und zur Bestimmung von dipolaren Raten sowie von Abständen. Bei der selektiven Anregung werden gleich zwei unterschiedliche Sequenzen zur Verfügung gestellt. Unter den Pulssequenzen, die auf der heteronuklearen Dipolkopplung basieren, sind desweiteren Experimente für das *Spectral-editing*, d. h. die Bestimmung der Anzahl n der direkt gebundenen Protonen einer XH_n -Gruppe, sowie für die Ableitung von ^1H -X- und X-Y-Korrelationen. Quantitative Informationen können hier über die Messung von isolierten Abständen sowie von Raten erhalten werden. Welche dieser Informationen mit welcher Sequenz gewonnen werden können, ist in den folgenden Abschnitten bei der Implementierung der jeweiligen Pulssequenz sowie etwas ausführlicher im vorherigen Kapitel (Kapitel 3) erläutert.

4.2 Probesubstanzen

In diesem Abschnitt sollen zunächst kurz die vier Testsubstanzen vorgestellt werden, die für die Probemessungen verwendet wurden.¹

Adamantan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, ist ein molekularer Cluster, der formal aus vier Cyclohexan-Ringen in Sesselkonformation besteht (siehe auch Strukturformel in Abb. 4.2 (a)). Durch den kugelförmigen Aufbau ist im Festkörper das ganze Molekül rotatorisch fehlgeordnet, wodurch die anisotropen Wechselwirkungen im FK-NMR ausgemittelt werden. Daher haben die beiden Signale des ^{13}C -Spektrums in Abbildung 4.2 (a) trotz einer sehr schwachen Protonenentkopplung (cw, 35 kHz Entkopplungsleistung) nur eine Halbwertsbreite von knapp 2 Hz. Ein weiterer Vorteil durch die Fehlordnung ist die kurze T_1 -Relaxationszeit (z. B. $T_1(^1\text{H}) = 2$ s), die gemeinsam mit der sehr schmalen Signalen bewirkt, dass auch in natürlicher Häufigkeit mit nur wenigen Wiederholungen ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis erhalten werden kann. Im ^{13}C -Spektrum ist das Signal bei 38.48 ppm der CH_2 -Gruppe und das Signal bei 29.42 ppm der CH -Gruppe zuzuordnen.²

γ -Glycin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Aminoessigsäure) liegt im Kristall als Zwitterion vor (siehe auch Strukturformel in Abb. 4.2). Es kristallisiert in hexagonaler Metrik ($P3_2$, $a = 7.046(3)$ Å, $c = 5.491(2)$ Å) mit nur einem Molekül in der asymmetrischen Einheit [150]. Daher sind im ^{13}C -Spektrum in Abbildung 4.2 (b) insgesamt zwei Signale zu sehen. Das Signal bei 43.5 ppm gehört zu der CH_2 -Gruppe, das Signal bei 176.2 ppm zu der Carboxyl-Gruppe [151].

¹Die Sternchen in den Abbildungen markieren jeweils - falls nicht anders angegeben - Seitenbanden.

²Alle ^{13}C , ^1H , und ^{29}Si -Signale sind relativ zu TMS, alle ^{15}N -Verschiebungen relativ zu Nitromethan und die ^{31}P -Signale relativ zu 85%iger H_3PO_4 angegeben.

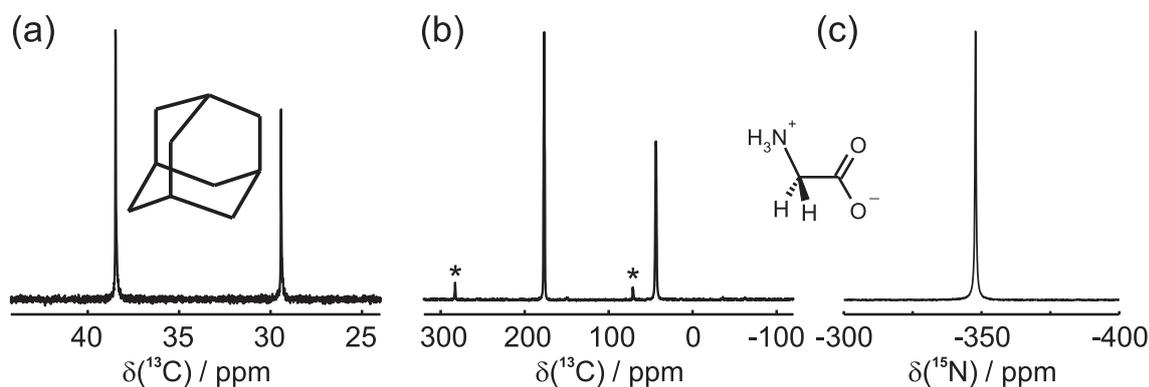


Abbildung 4.2: (a) ^{13}C -CP-MAS-Spektrum von Adamantan ($\nu_{rot} = 8 \text{ kHz}$) mit Strukturformel; (b) ^{13}C - und (c) ^{15}N -CP-MAS-Spektrum von Glycin ($\nu_{rot} = 8 \text{ kHz}$) mit Strukturformel.

Bei Glycin ist wegen der starken heteronuklearen C-H-Kopplung in der CH_2 -Gruppe eine starke Protonenkopplung notwendig (SPINAL-64, 100 kHz Leistung). Die Anisotropieparameter δ_{aniso} betragen 20 ppm für das CH_2 -Signal und 75 ppm für das COO^- -Signal, die Asymmetrie ist 1.0 für CH_2 und 0.9 für COO^- [72]. Für alle ^{13}C -Messungen wurde mit einer $^{13}\text{C}_2$ -angereicherten Probe gearbeitet.

Abbildung 4.2 (c) zeigt ein ^{15}N -Spektrum von einer ^{15}N -angereicherten Glycin-Probe. Das Signal der NH_3^+ -Gruppe liegt bei -347.8 ppm. Wegen der rotatorischen Fehlordnung der NH_3^+ -Gruppe besitzt dieses Signal auch bei einer schwachen Protonenkopplung (cw, 50 kHz) nur eine Halbwertsbreite von 15 Hz.

(-)-Campher ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Strukturformel siehe Abb. 4.3) weist aufgrund seines kompakten molekularen Aufbaus wie Adamantan im Kristall eine Eigenrotation des gesamten Moleküls auf [152] und hat daher ebenso schmale Signale und kurze Relaxationszeiten ($T_1(^1\text{H}) = 3.5 \text{ s}$). Abbildung 4.3 (a) zeigt das vollständige ^{13}C -Spektrum von Campher, in Abbildung 4.3 (b) ist der Hochfeldbereich noch einmal vergrößert dargestellt. Die Signaluordnung (siehe Nummerierung an Signalen und an Strukturformel) wurde aus [153]

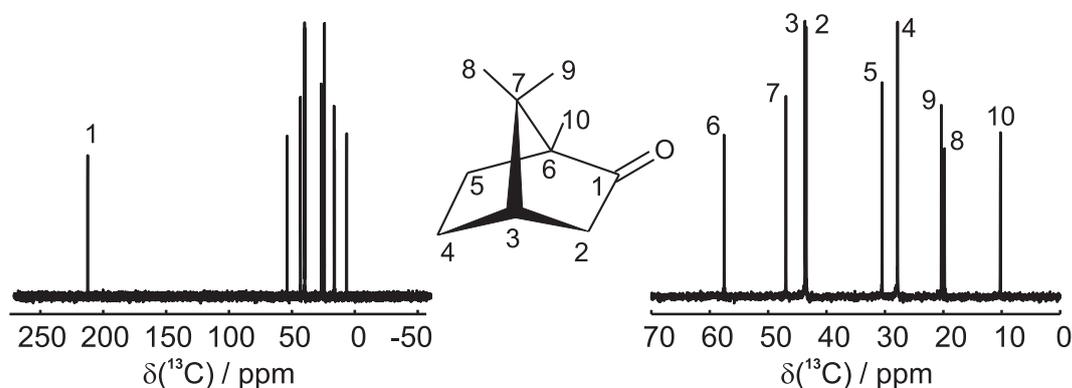


Abbildung 4.3: ^{13}C -Spektrum von (-)-Campher (links) sowie Vergrößerung des Hochfeldbereiches (rechts) und Strukturformel.

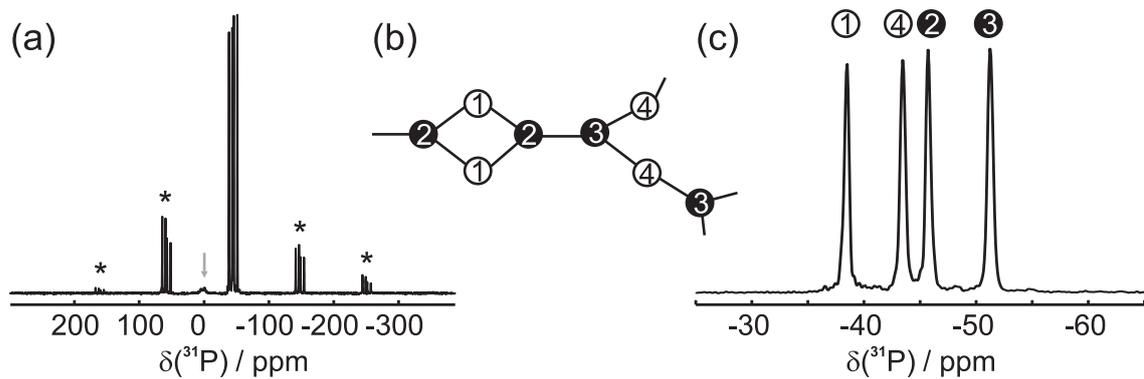


Abbildung 4.4: ^{31}P -Spektrum von Magnesiummultiphosphat bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz: (a) gesamter Bereich, (b) Strukturformel und (c) Vergrößerung der isotropen Linien. Der Pfeil markiert eine Phosphatverunreinigung.

übernommen.

Magnesiummultiphosphat ($\text{MgP}_4\text{O}_{11}$) wurde als einzige nicht-molekulare Testverbindung für Experimente an Vielspinsystemen verwendet. Die Kristallstruktur von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ weist zwei kristallographisch nicht-äquivalente Q^2 -Gruppen³, P1 und P4, und zwei kristallographisch unterscheidbare Q^3 -Gruppen, P2 und P3, auf. Daraus bilden sich verzerrte Schichten, in denen Ringe aus 4 bzw. 16 PO_4 -Tetraedern vorliegen [154, 155]. In Abbildung 4.4 (b) ist die Verknüpfung der P-Atome (ohne O-Atome!) dieser Schichten schematisch gezeigt. Das ^{31}P -Spektrum weist somit vier Signale auf, die beiden Q^2 -Gruppen sind bei -38.7 ppm (P1) und -43.7 ppm (P4), die beiden Q^3 -Gruppen bei -46.1 ppm (P2) und -51.7 (P3) zu finden (siehe Abb. 4.4 (c)) [156]. Alle vier Signale weisen die für Phosphate typischen großen Anisotropie-Parameter mit Werten von 174 ppm (Q^2) bzw. von 150 ppm (Q^3) auf. Daher sind auch bei größeren Rotationsfrequenzen wie z. B. bei 12.5 kHz in Abbildung

³ Q^n -Nomenklatur: eine Q^n -Gruppe besitzt n verbrückende und $4 - n$ nicht-verbrückende Sauerstoffnachbarn.

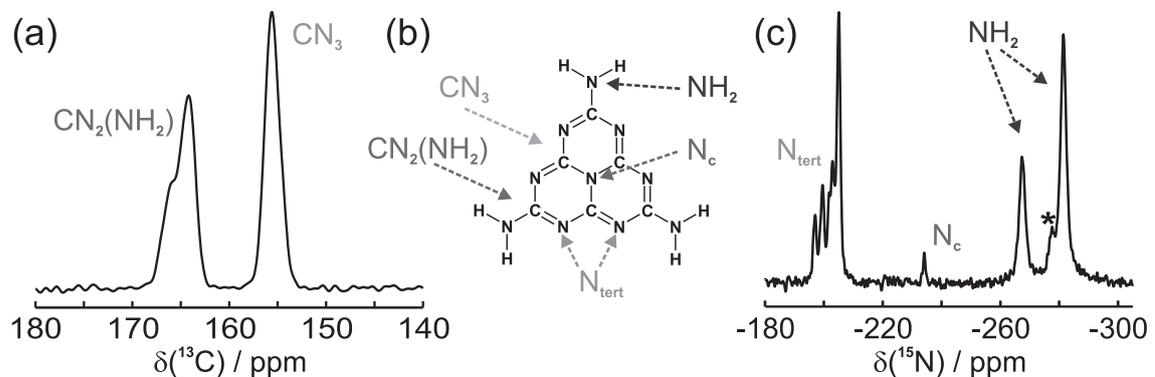


Abbildung 4.5: (a) ^{13}C -Spektrum, (b) Strukturformel und (c) ^{15}N -Spektrum von Melem mit Signalzuordnung aus [67]. Das Sternchen in (c) markiert eine Verunreinigung.

4.4 (a) noch Seitenbanden vorhanden. Die Asymmetrie liegt bei 0.3–0.4 für die Q^2 - und bei 0.0–0.2 für die Q^3 -Gruppen. Die für die Testmessungen verwendete Probe ist zu 1‰ mit Ni^{2+} dotiert, was zu sehr kurzen Relaxationszeiten von $T_1(^{31}P) = 3\text{--}4\text{ s}$ führt.

Melem (2,5,8-Triamino-tri-*s*-Triazin, $C_6N_7(NH_2)_3$, Abb. 7.1 (b) (S. 144)) ist eine Zwischenstufe in der Pyrolyse von Melamin (siehe Abb. 7.1 (a) (S. 144)) und die Untereinheit des polymeren Melon (siehe Kapitel 7). Seine Struktur wurde von Jürgens et al. aus Pulverdaten gelöst [67] und konnte inzwischen an Einkristalldaten weiter verfeinert werden [157]. Sie enthält ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle selber sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft.

Das ^{13}C -Spektrum von Melem ist in Abbildung 4.5 (a) dargestellt. In Ref. [67] ist eine ausführliche Festkörper-NMR-Studie über das Melem zu finden, darin wurde das Signal bei 165 ppm den CN_2NH_2 -Kernen zugeordnet und das Signal bei 156 ppm den CN_3 -Gruppen. Im ^{15}N -Spektrum (Abb. 4.5 (c)) können dieser Studie entsprechend die Signale bei -200 ppm den tertiären (N_{tert}) und das Signal bei -234 ppm dem zentralen (N_c) Stickstoffatom zugeordnet werden. Die drei NH_2 -Gruppen des Moleküls sind im Kristall durch die Wasserstoffbrücken nicht äquivalent, daher sind zwei aufgelöste NH_2 -Signale bei -267 und -281 ppm vorhanden, wobei das Signal bei -281 ppm zwei NH_2 -Gruppen enthält.

4.3 Selektive Anregung

Die beiden Sequenzen für die selektive Anregung werden verwendet, um ein Signal einer Verbindung selektiv anzuregen und die anderen zu unterdrücken. Dies ermöglicht die Reduktion von zeitaufwendigen 2D-Experimenten auf die Messung von 1D-Spektren ohne dadurch eine Überlappung von mehreren Korrelationssignalen zu erhalten. Im folgenden soll untersucht werden, für welche Systeme welche der zwei verschiedenen Sequenzen optimalerweise eingesetzt werden.

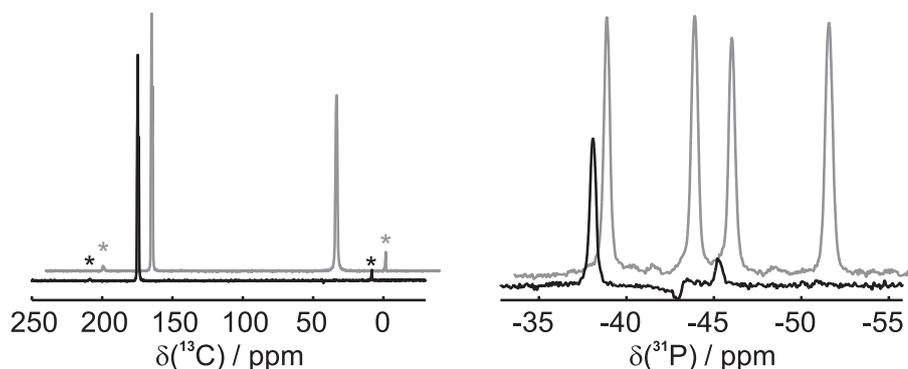


Abbildung 4.6: Vergleich von selektiv angeregtem (schwarz) mit einem normalen Spektrum (grau): (a) selektive Anregung des COO^- -Signals von Glycin mit der Methode 2 (zwei 90° -Pulse) und (b) selektive Anregung des Signals bei -38.7 ppm von MgP_4O_{11} mit der Methode 1 (langer 90° -Puls).

Für die Analyse der selektiven Anregung mit der Sequenz mit zwei 90° -Pulsen (Methode 2) wurde das Carboxyl-Signal von Glycin verwendet (siehe Abb. 4.6 (a)). Es hat sich dabei gezeigt, dass es notwendig ist, die 90° -Pulslänge und die Wartezeiten, τ_d und die des z-Filters, zu optimieren. Die besten Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Pulse und Wartezeiten schrittweise in die Sequenz eingebunden und dabei optimiert wurden. So wurde z. B. τ_d nur mit der Teilsequenz $(90^\circ)_{-x}-\tau_d-(90^\circ)_x$ -Detektion optimiert, wobei hier im Optimum maximale Intensität des zu unterdrückenden Signals und keine Intensität des anzuregenden Signals vorliegen sollte. Durch Ausmessen der Frequenzdifferenz im normalen 1D-Spektrum hatte sich hier nach Gl. 3.2 (S. 47) eine theoretische Wartezeit τ_d von $25.2 \mu\text{s}$ ergeben, welche auf $28.7 \mu\text{s}$ optimiert wurde. Für die Wartezeit τ_d hat sich desweiteren an anderen Substanzen gezeigt, dass diese nicht mehr als etwa $250 \mu\text{s}$ betragen sollte, da ansonsten die Dephasierung des selektiv anzuregenden Signals zu weit fortschreitet. Damit ist die selektive Anregung nach Methode 2 auf Verbindungen beschränkt, deren Signale eine größere Verschiebungsdifferenz als 1 kHz aufweisen.

Bei der selektiven Anregung an Glycin darf zusätzlich die Dauer des z-Filters nicht über 1 ms liegen. Bei längeren Zeiten findet während des z-Filters ein Intensitätstransfer von dem selektiv-angeregten COO^- auf das CH_2 -Signal statt. Die Ursache dafür ist vermutlich, dass die anisotropen Verschiebungen der beiden Kerne für bestimmte Positionen der rotierenden Probe überlappen und durch die fast 100%ige ^{13}C -Anreicherung dann ein Nullquanten-Transfer stattfinden kann. Daher muss die Dauer des z-Filters bei Glycin so gewählt werden, dass die Magnetisierung in der xy-Ebene möglichst zerfallen ist, aber dennoch noch kein Transfer zum anderen Signal erfolgt ist. Bei allen anderen Proben hat sich die Dauer des z-Filters aber als sehr unempfindlich erwiesen, hier konnte einfach $2-3 \times T_2$ verwendet werden.

Eine selektive Anregung von Glycin über einen langen 90° -Puls (Methode 1) konnte ebenfalls aufgrund der starken Kopplung der beiden ^{13}C -Atome nicht erfolgen, da diese während des Pulses nicht unterdrückt ist und somit eine selektive Präzession der Magnetisierung eines Kernes in die xy-Ebene verhindert.

Für die selektive Anregung im Magnesiumultraphosphat konnte die Version mit den beiden 90° -Pulsen (Methode 2) nicht verwendet werden, da die Signale zu geringe Verschiebungsdifferenzen von 600 Hz aufweisen. Daher wurde an dieser Probe die selektive Anregung nach Methode 1 (langer 90° -Puls) getestet. Für die Anregung des Signals bei -38.7 ppm wurde ein 90° -Puls von 1.2 ms verwendet. Die Anregungsfrequenz wurde dabei genau auf das Signal gelegt. Bei der Optimierung der Leistung für den Puls hat sich gezeigt, dass bei solchen schwachen Leistungen eine zügige Bestimmung der optimalen Leistung deutlich schwieriger als bei kurzen 90° -Pulsen ist. Danach konnte aber das Signal bei -51.7 ppm vollständig unterdrückt werden wie in Abbildung 4.6 (b) zu sehen ist. Die beiden Signale

bei -43.7 und -46.1 ppm sind jedoch geringfügig noch sichtbar (etwa 10% des normalen Spektrums). Das Signal bei -38.7 ppm ist gleichzeitig aber über 60 % erhalten.

Fazit:

Die selektive Anregung mit zwei 90°-Pulsen (Methode 2) lässt sich einfacher optimieren, unterdrückt die unerwünschten Signale vollständig und erhält das anzuregende Signal meist zu über 95%. Für Verbindungen mit ausreichend großen Verschiebungsdifferenzen (> 1 kHz) ist diese Methode daher zu bevorzugen. Nach einer genauen Optimierung kann aber auch mit der Methode 1 (langer 90°-Puls) gut gearbeitet werden. Hier wäre zu untersuchen, ob durch einen intensitätsmodulierten (*shaped*) Puls eine schnellere Optimierung und eine größere Effizienz erreichbar ist.

4.4 Lee-Goldburg-Sequenz

Die LG- und die FSLG-Sequenz dienen zur Entkopplung der homonuklearen ^1H -Dipolkopplung. Ihre Optimierung erfolgt am einfachsten über eine ^{13}C -Messung an Adamantan, bei welcher während der Detektion mit LG oder FSLG ^1H -entkoppelt wird. Da die heteronuklearen Kopplungen dabei erhalten bleiben, ist nun im Spektrum durch die $^1\text{J}(\text{C-H})$ -Kopplung der CH- und CH_2 -Gruppe ein Dublett und ein Triplett zu sehen (siehe Abb. 4.7 (a)). Die Größe der J-Kopplung beträgt für die CH-Gruppe 140 Hz und für die CH_2 -Gruppe 130 Hz [158, 159]. Bei optimierter Entkopplung sollte also wegen des Skalierungsfaktors von $\frac{1}{\sqrt{3}}$ die Aufspaltung der CH-Gruppe etwa 80 Hz und der CH_2 -Gruppe etwa 75 Hz groß sowie die Halbwertsbreite der Signale minimal sein.

Bei der Implementierung der LG-Entkopplung wurde die Leistung des Pulses festgelegt und dann die Offresonanz ($\Delta\nu$) auf ± 100 Hz genau optimiert. Das zugehörige Spektrum in Abbildung 4.7 (a) weist eine Halbwertsbreite von etwa 30 Hz auf.

Für die FSLG-Entkopplung wird in der Literatur empfohlen, dass für eine optimale Leistung die Offresonanzen $\Delta\nu$ und $-\Delta\nu$ asymmetrisch sein sollen [160]. Das bedeutet, dass statt $\Delta\nu$ bzw. $-\Delta\nu$ nun $\Delta\nu + a$ bzw. $-\Delta\nu + a$ verwendet werden, wobei der Asymme-

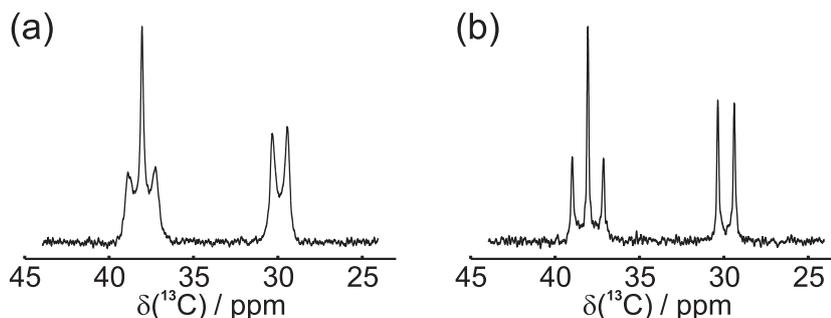


Abbildung 4.7: ^{13}C -MAS-Spektrum von Adamantan unter LG- (a) und unter FSLG-Entkopplung (b).

triewert a optimiert werden muss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies und somit der zusätzliche Optimierungsschritt für a nicht notwendig ist, wenn der Probenkopf bei Verwendung einer FSLG-Entkopplung über einen bidirektionalen Koppler auf minimale Reflektionsleistung abgestimmt wird. Weiterhin ist es empfehlenswert, die 294° -Puls-Länge mit der MAS-Rotation zu synchronisieren, d. h. dass eine ganze Zahl an Pulsen eine Rotorperiode ausfüllen.

Für die Optimierung der FSLG-Entkopplung wurde stets die Pulslänge p_{FSLG} festgesetzt, daraus die Offresonanz $\Delta\nu$ berechnet und zunächst mit diesem theoretischen Wert von $\Delta\nu$ die Pulsleistung optimiert. Anschließend wurde dann $\Delta\nu$ feinjustiert. Abbildung 4.7 (b) zeigt das Spektrum von Adamantan unter FSLG-Entkopplung. Hier ist die Halbwertsbreite mit 11 Hz deutlich kleiner als bei der herkömmlichen LG-Entkopplung.

Fazit:

Beide Sequenzen können über die Aufspaltung des Triplets und des Dubletts im ^{13}C -Spektrum von Adamantan direkt optimiert werden. Wie von der Theorie vorhergesagt, ist dabei die FSLG-Entkopplung wesentlich effektiver (deutlich kleinere Halbwertsbreite!) als die klassische LG-Entkopplung und sollte daher, sofern der Phasenwechsel nicht stört, bevorzugt eingesetzt werden.

4.5 HOMCOR

Im 2D-HOMCOR-Experiment wird die FSLG-Entkopplung aus dem letzten Abschnitt in der indirekten Domäne eingesetzt, um darin ein hochaufgelöstes, entkoppeltes ^1H -Spektrum zu messen. Die Optimierung der FSLG-Entkopplung wird mit Adamantan (siehe letzten Abschnitt) durchgeführt. Für die Aufnahme eines 2D-HOMCOR-Spektrums erfolgt die Inkrementierung der t_1 -Zeit über die Erhöhung der Zahl der FSLG-Zyklen n um m . Die besten Ergebnisse wurden dabei erreicht, wenn m so gewählt wurde, dass $\tau_{\text{rot}} = m \cdot 2 p_{\text{FSLG}}$ gilt. Damit ist die Inkrementierung rotorsynchronisiert, so dass keine Seitenbanden in der f_1 -Domäne entstehen.

Um in der f_1 -Domäne eine korrekte relative chemische Verschiebung der Signale zu erhalten, muss diese mit dem Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$ skaliert werden. Die Referenzierung der f_1 -Domäne kann nicht direkt erfolgen. Daher wurde stets $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ als interne Referenz unter die Proben gemischt. Das ^1H -Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ist wegen der Rotation der Methyl-Gruppe [161] auch ohne Entkopplung sehr schmal, so dass seine Verschiebung aus einem normalen 1D-Spektrum erhalten werden konnte ($\delta_{\text{iso}} = 0.0$ ppm). Die Referenzierung der f_1 -Domäne im HOMCOR-Spektrum konnte dann über dieses Signal erfolgen.

Abbildung 4.8 (links) zeigt ein HOMCOR-Spektrum von Glycin. Glycin enthält drei verschiedene ^1H -Signale: bei 7.5 ppm liegt das Signal der drei Protonen der NH_3^+ -Gruppe,

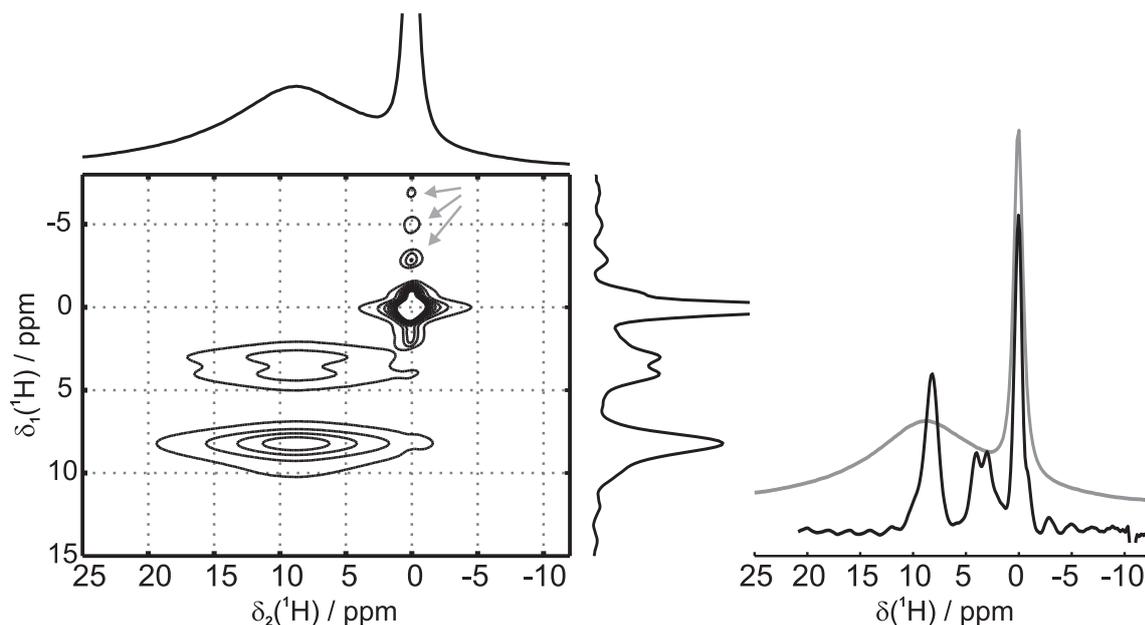


Abbildung 4.8: ^1H -HOMCOR-Spektrum von Glycin mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ als interner Referenz: (links): 2D-Spektrum mit Projektionen der f_1 - und f_2 -Domäne; die grauen Pfeile markieren messbedingte Artefakte; (rechts): Vergleich der Projektionen der f_1 - (schwarz) und der f_2 -Domäne (grau).

die wegen der Rotation der Gruppe identisch sind. Die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe dagegen sind kristallographisch und daher auch magnetisch nicht äquivalent, ihre Verschiebung beträgt 2.9 und 3.7 ppm [162]. In einem nicht-entkoppelten ^1H -Spektrum von Glycin ist nur ein breites Signal zu erkennen wie in der Projektion des 2D-Spektrum auf die f_2 -Domäne in Abbildung 4.8 links zu sehen ist. Das schmale Signal in diesem Spektrum stammt von der internen Referenz $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$. Die Auflösung in der indirekten Dimension ist durch die FSLG-Entkopplung wesentlich besser. Das zeigt auch sehr deutlich der direkte Vergleich Projektionen von f_2 - und f_1 -Domäne in Abbildung 4.8 rechts. Alle drei ^1H -Signale von Glycin sind nun aufgelöst zu erkennen.

Fazit:

HOMCOR ist ein robustes und relativ leicht aufsetzbares Experiment, da die nötige Optimierung der FSLG-Entkopplung zügig über Adamantan erfolgen kann. Für die Referenzierung der f_1 -Domäne ist es notwendig, eine interne Referenz unter die Probe zu mischen. Vor der Anwendung auf eine unbekannte Substanz sollte an Glycin getestet werden, ob die relative Lage der Signale in der f_1 -Domäne mit den optimierten Einstellungen richtig ist. Dann ist ein komplettes 2D-Spektrum wegen der 100%igen natürlichen Häufigkeit ^1H in weniger als einer Stunde messbar.

4.6 R-TOBSY

2D-R-TOBSY-Spektren ermöglichen die Ableitung von homonuklearen Bindungskonnektivitäten auf der Basis von Nullquanten-Übergängen. An dieser Stelle musste zum einen überprüft werden, ob diese Sequenz zuverlässige Bindungsinformationen liefert und inwiefern die Anwesenheit von Protonen in der Struktur die Effizienz dieser R-Sequenz beeinflusst.

Umsetzung ohne Protonenkopplung:

Zunächst erfolgte die Implementierung der R-TOBSY-Sequenz an einer Probe ohne Protonen, so dass keine Entkopplung notwendig war. Als Testsubstanz wurde die Netzwerkverbindung $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ verwendet, da hier mehrere unterschiedliche homonukleare J-Kopplungen vorliegen.

Die Optimierung wurde in der 1D-Version ($t_1 = 0$) und, anstelle des ersten 90° -Pulses, mit vorgeschalteter selektiver Anregung des Signals 1 von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ durchgeführt. Durch die selektive Anregung des einen Signales ist bei $\tau_{mix} = 0$ in der 1D-Variante nur dieses Signal vorhanden, bei $\tau_{mix} > 0$ wird auf die anderen Signale dann Intensität übertragen, wenn eine Bindung zu Signal 1 vorliegt. In der Optimierung wurde dann die Signalintensität dieser Kopplungssignale bei konstanter Mischzeit maximiert. Die Variation der Phase Φ des $R30_6^{14}$ -Blockes, welche in der Literatur für die R-Sequenzen empfohlen wird [61], brachte keine Verbesserung, weshalb mit der theoretischen Phase von 84° gearbeitet wurde.⁴

⁴Wie sich in Abschnitt 4.11 (S. 96) zeigen wird, ist das Optimum der Phase Φ systemabhängig. Von daher gilt diese Schlussfolgerung nur für das System $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$.

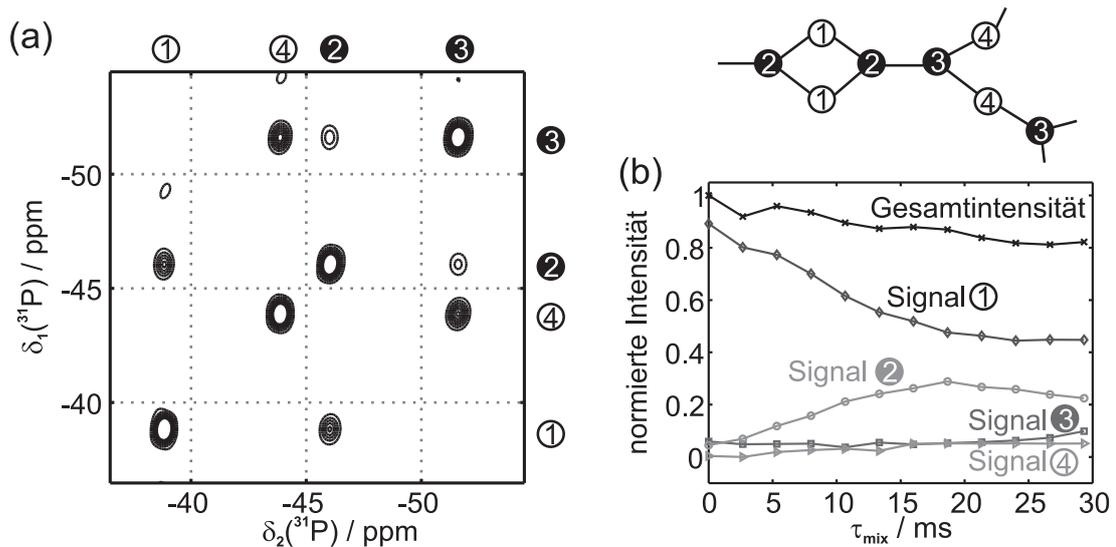


Abbildung 4.9: (a) 2D-R-TOBSY-Spektrum von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ mit $\tau_{mix} = 9$ ms; (b) R-TOBSY-Aufbaukurven der vier Signale nach selektiver Anregung des Signals 1.

Abbildung 4.9 (a) zeigt ein 2D-R-TOBSY-Spektrum von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ mit einer Mischzeit von 9 ms. Die Struktur von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ weist drei P-O-P-Brücken auf, P1–P2, P2–P3 und P3–P4, deren Kreuzsignale alle in dem 2D-Spektrum zu finden sind. Deutlich wird aus dem Spektrum weiterhin, dass die Kopplungen, die häufiger auftreten (P1–P2 und P3–P4 je zweimal) auch eine größere Kreuzsignalintensität aufweisen als die dritte Kopplung, P2–P3, welche pro Untereinheit nur einmal vorkommt.

Um die Abhängigkeit der Kreuzsignalintensität von der Mischzeit zu untersuchen, wurde anschließend eine Aufbaukurve gemessen. Dazu wurde die 1D-Variante der Sequenz ($t_1 = 0$) mit selektiver Anregung auf Signal 1 als Präparation verwendet. Abbildung 4.9 (b) zeigt den Verlauf der Gesamtintensität sowie der einzelnen Signale. Die Gesamtintensität, deren Abfall den Intensitätsverlust durch Relaxation wiedergibt, beträgt nach 30 ms Mischzeit immer noch 80 % der Anfangsintensität, was für ein eher langes $T_{1\rho}$ spricht. Wie zu erwarten, findet weiterhin der Magnetisierungstransfer primär von Signal 1 zu Signal 2 statt, da das selektiv angeregte Signal 1 nur zu Signal 2 eine Kopplung aufweist. Signal 3 und 4 sollten eigentlich keine Intensität zeigen. Der Grund dafür, dass dennoch etwa 5-10% der Signalintensität auf Signal 3 und 4 ist, liegt an der selektiven Anregung, bei welcher diese Signale nicht komplett unterdrückt werden konnten (siehe Abb. 4.6 (b), S. 74). Der leichte Anstieg dieser Intensitäten bei großen Mischzeiten kann auch durch einen Weitertransfer der Magnetisierung von Signal 2 aus verursacht sein. Der Haupttransfer jedoch findet offensichtlich wie erwünscht über die ^2J -Kopplung statt, wobei sich das Maximum an Intensität für das Kreuzsignal 1–2 bei etwa 20 ms Mischzeit befindet.

Umsetzung mit Protonenkopplung:

Anschließend wurde die R-TOBSY-Sequenz an einer Probe mit Protonen, Glycin, getestet, da bei den symmetrie-basierten Sequenzen die Interferenz der Protonenkopplung mit der Einkopplungssequenz einen großen Einfluss auf die Effizienz haben kann [163].

Auch hier erfolgte die Optimierung der Leistung der R30_6^{14} -Blöcke mit der 1D-Variante und mit selektiver Anregung auf dem COO^- -Signal. Ausgehend von der reinen COO^- -Magnetisierung kann hier dann die Entwicklung des Transfers ohne zeitintensive Messungen von 2D-Spektren beobachtet werden. Es hat sich dabei gezeigt, dass bei Messungen am Glycin der z-Filter auf maximal 1 ms gesetzt werden darf, da ansonsten währenddessen ein Magnetisierungsaustausch auch ohne Mischzeit stattfindet (siehe Abschnitt 4.3, S. 74).

Um anschließend den Einfluss von Entkopplungsleistung und Rotationsfrequenz, von welcher wiederum die Einkopplungsleistung abhängig ist, zu untersuchen, wurden insgesamt vier Aufbaukurven mit selektiver Anregung auf das COO^- -Signal gemessen. Dabei wurden Rotationsfrequenzen von 8 (entspricht $\nu_{R30} = 40$ kHz, siehe Abb. 3.11 (b), S. 57) und 12.5 kHz ($\nu_{R30} = 62.5$ kHz) und Entkopplungsleistungen von 90 sowie 100 kHz verwendet. Abbildung 4.10 (a) zeigt die Entwicklung der Gesamtintensität, Abbildung 4.10

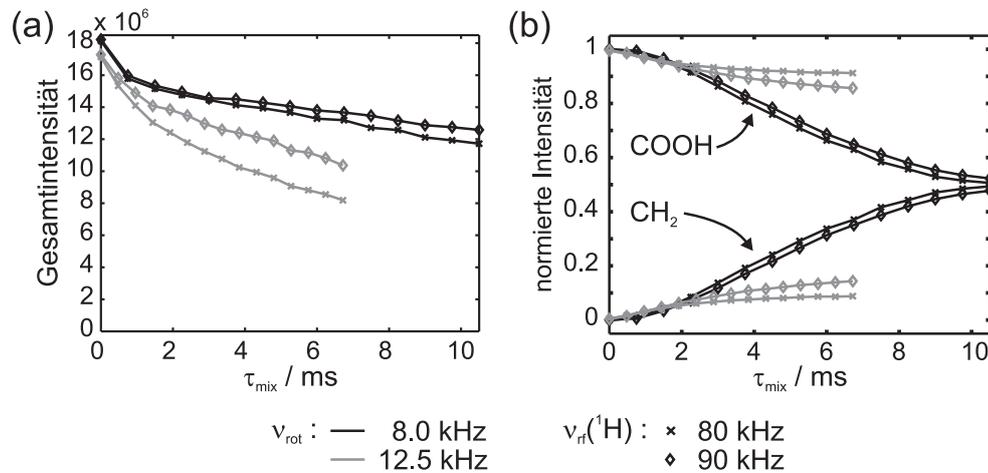


Abbildung 4.10: ¹³C-R-TOBSY-Aufbaukurven von Glycin nach selektiver Anregung auf das COO⁻-Signal für $\nu_{\text{rot}} = 8$ bzw. 12.5 kHz sowie die für Entkopplungsleistungen 90 und 100 kHz: (a) Gesamtsignalintensität und (b) normierte Signalintensität des COO⁻- und des CH₂-Signales.

(b) den Verlauf der Einzelsignale, wobei hier die Summe auf 1 normiert wurde, um die Relaxationseffekte zu eliminieren. In beiden Darstellungen weisen die Aufbaukurven mit einer Rotationsfrequenz von 8 kHz die besseren Eigenschaften auf: zum einen ist der Abfall der Gesamtsignalintensität hierfür deutlich langsamer als bei $\nu_{\text{rot}} = 12.5$ kHz und zum anderen steigt die relative Austauscheffizienz auf fast 50 %, während für $\nu_{\text{rot}} = 12.5$ kHz nur knapp über 10 % erhalten werden konnten. Zudem ist die Abhängigkeit der Kurven von der Protonenentkopplung bei $\nu_{\text{rot}} = 8$ kHz deutlich geringer.

Wie angenommen zeigt sich also bei der R-TOBSY-Sequenz eine deutliche Abhängigkeit der Effizienz von der Rotationsfrequenz und der Entkopplungsleistung. Montesinos et al. haben berichtet, dass für symmetrie-basierte Doppelquanten-Sequenzen die zu erwartende Effizienz sehr gut über Dichtematrix-Simulationen abschätzbar ist [163]. Daher wurden für das für Glycin relevante Teilspinsystem C-CH₂ Simulationen bei verschiedenen Rotationsfrequenzen und Entkopplungsstärken gemacht. In Abbildung 4.11 ist zunächst der Unterschied einer Aufbaukurve ohne und mit Einbeziehung der zwei CH₂-Protonen zu sehen. Sie zeigen, dass die Protonen die maximale Austauscheffizienz verhindern und die Oszillationen des Spin-Pärchens abdämpfen. Dennoch befindet sich das Maximum wie bei dem System ohne Protonen bei etwa $\frac{1}{2J}$. Damit ist nicht die J-Kopplung skaliert, sondern nur die maximal erreichte Intensität (Effizienz). Für die Graphen in Abbildung 4.11 (b) bis (f) wurden solche Aufbaukurven bei Rotationsfrequenzen von 6, 8, 10, 12 und 14 kHz und Entkopplungsstärken zwischen 0 und 125 kHz simuliert und jeweils die Effizienz am Maximum der Kurve ausgelesen. Hier zeigt sich, dass mit Protonen eine maximale Effizienz von etwa 55 % (relativ zu einem 1D-Spektrum) erreicht werden kann. Weiterhin wird deutlich, dass es bei allen Rotationsfrequenzen Bereiche mit hoher und extrem niedriger Effizienz

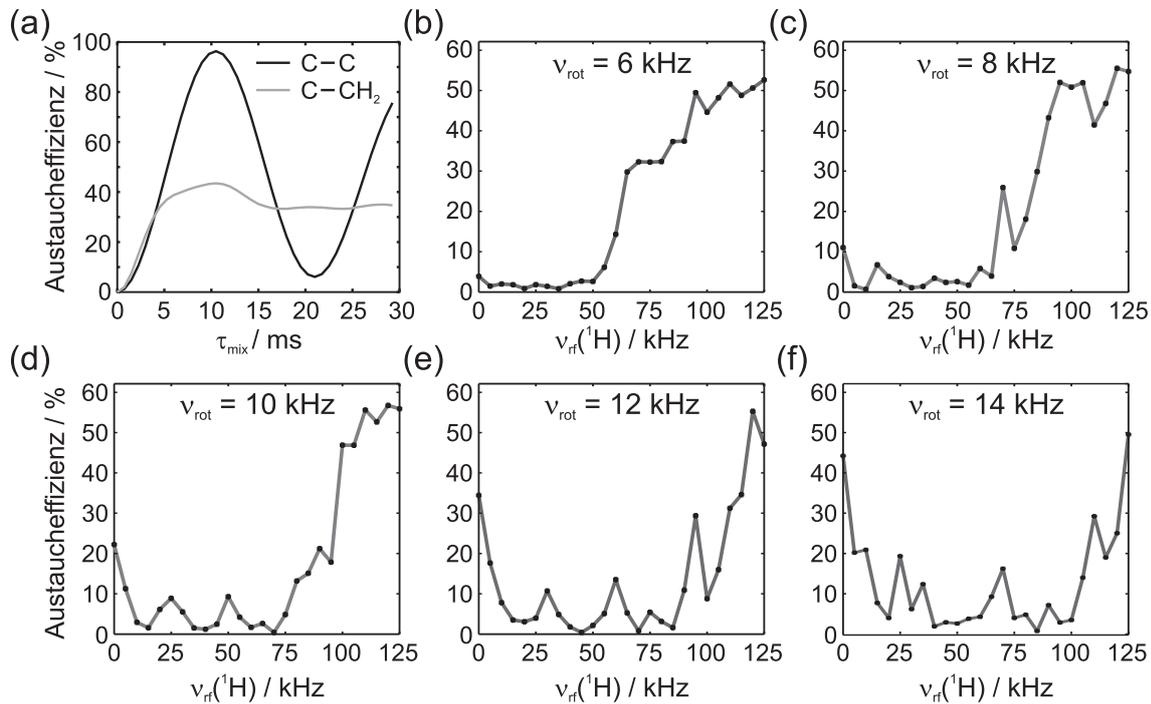


Abbildung 4.11: (a) Simulierte R-TOBSY-Aufbaukurven für die Glycin-Spinsysteme C–C und C–CH₂ bei $\nu_{rot} = 8$ kHz und einer ^1H -Entkopplungsleistung von 90 kHz; Theoretische, maximale Austauscheffizienz von R-TOBSY-Aufbaukurven in Abhängigkeit von der Protonenentkopplungsleistung für die Rotationsgeschwindigkeiten 6 kHz (b), 8 kHz (c), 10 kHz (d), 12 kHz (e) und 14 kHz (f).

gibt, wobei der Übergang von niedrig nach hoch von der Rotationsfrequenz abhängig ist. Interessant ist auch, dass bei hohen Rotationsfrequenzen eine Effizienz bis zu 45 % völlig ohne Entkopplung erhalten werden können.

Im Vergleich mit dem Experiment aus Abbildung 4.10 zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung. So werden von den Simulationen für $\nu_{rot} = 8$ kHz eine gute Effizienz und keine großen Unterschiede zwischen Entkopplungsleistungen von 90 und 100 kHz vorhergesagt, was völlig mit den Kurven aus Abbildung 4.10 (b) übereinstimmt. Desweiteren zeigt sich, dass passend zum Experiment in den Simulationen für 12 kHz bei 90-100 kHz Entkopplungsleistung gerade ein Bereich vorliegt, in dem die Effizienz nicht sehr hoch und zudem sehr abhängig von der Leistung ist.

Fazit:

Für Proben ohne Protonen stellt das R-TOBSY-Experiment eine gute Methode dar, um Bindungskonnektivitäten zu bestimmen. Der einzige Nachteil ist, dass Bindungen zwischen Kernen desselben Signals auf Diagonale liegen und somit nicht identifiziert werden können.

Für Proben mit Protonen sollte vor der Optimierung und Messung mit Simulationen abgeschätzt werden, welche Kombination aus Rotationsfrequenz und Entkopplungsleistung

eine gute Transfereffizienz bietet. Ansonsten kann die Effizienz trotz sinnvollen Entkoppelungsleistungen sehr klein sein, weil man zufällig in den falschen Bereich geraten ist.

Auf alle Fälle ist es wichtig, vor der Messung von zeitaufwendigen 2D-Spektren mit einer Aufbaukurve und selektiver Anregung die optimale Mischzeit zu bestimmen, da der Abfall der Gesamtintensität durch $T_{1\rho}$ -Relaxation aus Simulationen nicht bestimmbar ist.

Von einer quantitativen Bestimmung der J-Kopplung selber ist, bis auf den Sonderfall eines Systemes ohne Protonen und mit isolierten Spinpärchen, aus all diesen Gründen abzusehen.

4.7 fpRFDR

Im folgenden soll nun an $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ getestet werden, inwieweit die fpRFDR-Sequenz für die quantitative Messung von homonuklearen NQ-Transferraten und damit für Anwendung des Ratenmatrix-Ansatzes geeignet ist. $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ wurde deshalb als Testsubstanz ausgesucht, da hier ein enges Netzwerk vorliegt, in dem es nicht möglich ist, isolierte Abstände zu messen. In solchen Substanzen können strukturelle Informationen nur über Ratenmessungen gewonnen werden.

Die Vorgehensweise bei diesem Ansatz ist wie folgt: von der experimentellen Seite her werden normalerweise viele 2D-Spektren mit variierender Mischzeit τ_{mix} gemessen und durch Extraktion aller Signalintensitäten die experimentellen Aufbaukurven für jedes Signal des 2D-Spektrums bestimmt. Zur Berechnung der theoretischen Aufbaukurven eines Strukturmodelles werden zunächst nach Gleichung 2.57 (S. 31) die Raten für ein Strukturmodell ($\text{Rate} \propto \sum r^{-6}$) und daraus die kinetische Matrix bestimmt (Gl. 2.59, S. 31). Die Aufbaukurven können dann über Gleichung 2.62 (S. 32) berechnet werden. In den theoretischen Aufbaukurven steckt neben der Strukturinformation über $\sum r^{-6}$ ein Skalierungsfaktor S, der signalunabhängig ist (siehe Gl. 2.59, S. 31). Daher müssen letztendlich die theoretischen Kurven unter Variation von S an das Experiment angepasst werden. Die dabei benötigten Anfangsintensitäten jedes Signals i ($P_0(i)$) können aus dem Spektrum mit einer Mischzeit von 0 ms entnommen und in der Anpassung mitverfeinert werden. Die Qualität der Übereinstimmung von experimenteller und angepasster theoretischer Kurve dient dann zur Beurteilung des verwendeten Strukturmodells. Im folgenden wird die Anwendung dieser Vorgehensweise auf das 2D-fpRFDR-Experiment sowie auf eine mögliche 1D-Variante untersucht.

Die Groboptimierung des 180° -Pulses der fpRFDR-Sequenz erfolgte über ein Hahn-Echo ($90^\circ-\tau-180^\circ-\tau$ -Detektion). Anschließend wurde eine Feinoptimierung an der 1D-Variante ($t_1 = 0$) der Sequenz mit langer Mischzeit durchgeführt. Dabei wurde auf maximale Intensität optimiert, was gleichbedeutend mit einer langen $T_{1\rho}$ -Zeit und dadurch einer effektiven

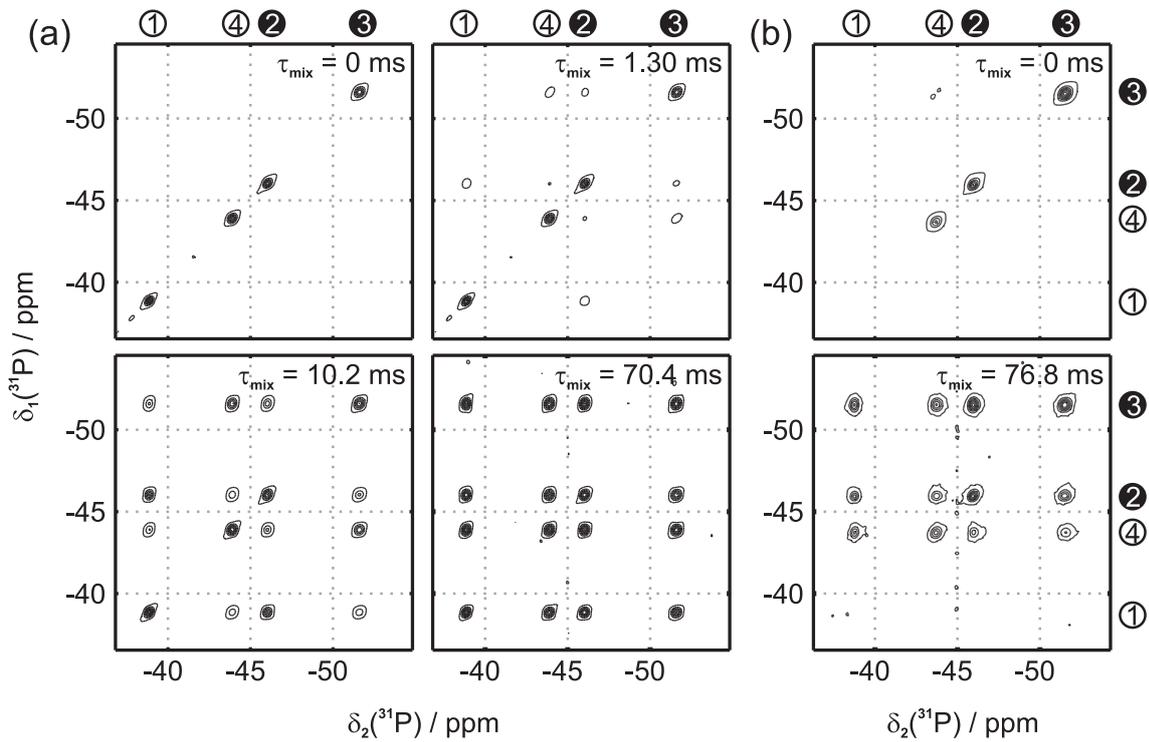


Abbildung 4.12: (a) 2D-fpRFDR-Spektren von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ mit Mischzeiten von 0, 1.3, 10.2 und 70.4 ms (zeilenweise); (b) 2D-fpRFDR-Spektren von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ mit Mischzeiten von 0 (oben) und 76.8 ms (unten) nach Unterdrückung des Signales bei -38.7 ppm.

Sequenz ist. Dabei hat sich gezeigt, dass der Signalabfall durch die $T_{1\rho}$ -Relaxation für alle Signale in etwa gleich schnell ist. Daher musste $T_{1\rho}$ nicht in die Berechnung der Kurven nach Gleichung 2.64 (S. 34) integriert werden, sondern es konnte durch Normieren der Summe aller Signale jedes 2D-Spektrums auf jeweils denselben Wert aus den Kurven eliminiert werden.

Abbildung 4.12 (a) zeigt einige der gemessenen 2D-fpRFDR-Spektren von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$. Bei dem Spektrum mit einer Mischzeit τ_{mix} von 0 ms ist kein Austausch möglich, von daher liegen hier nur Diagonalsignale vor. Die Intensität dieser dient für die Berechnung der Kurven als Anfangsintensität. Da die Wiederholzeit nicht ganz für eine vollständige Relaxation ausreichend ist, entsprechen die Anfangsintensitäten nicht exakt den relativen Häufigkeiten der Kerne. In dem Spektrum mit $\tau_{mix} = 1.3$ ms sind bereits die Kreuzsignale zu sehen, deren Kerne über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden sind und daher kurze Abstände aufweisen (P1–P2, P2–P3, P3–P4). Bei $\tau_{mix} = 10.2$ ms sind alle möglichen Kreuzsignale vorhanden, wobei die Intensitäten noch deutlich unterschiedlich sind, während bei einer Mischzeit von 70.4 ms alle Signale gleich groß sind, da alle Kerne gleich häufig in der Struktur vorkommen.

In Abschnitt 2.1.8 (S. 29) wird u. a. diskutiert, dass die 2D-Spektren asymmetrisch bzgl.

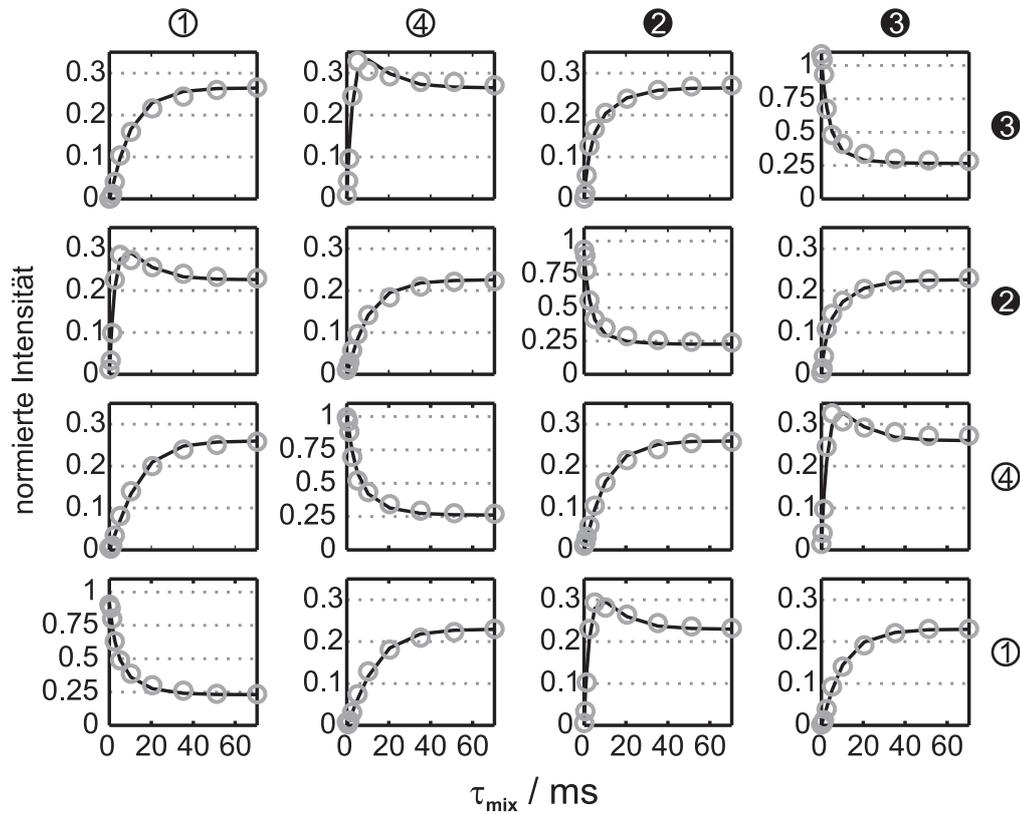


Abbildung 4.13: Experimentelle fpRFDR-Aufbaukurven (○) von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ aus den 2D-Spektren aus Abb. 4.12 mit Anpassung über den Ratenmatrix-Ansatz (schwarze Linien).

der Diagonalen werden können, wenn die relativen Anfangsintensitäten stark von den relativen Häufigkeiten der Kerne abweichen. Um dies auch experimentell zu demonstrieren, wurde für die Spektren in Abbildung 4.12 (b) bei der Präparation das Signal 1 bei -38.7 ppm unterdrückt. Daher sind im Spektrum mit $\tau_{mix} = 0$ ms nur die drei Diagonalsignale bei -43.7 ppm (P4), -46.1 ppm (P2) und -51.7 ppm (P3) zu sehen. Für eine Mischzeit von 76.8 ms wären in einem normalen 2D-Spektrum alle 16 Signale vorhanden. In den Spektren aus Abbildung 4.12 (b) fehlen jedoch alle Signale bei -38.7 ppm in der f_1 -Domäne, das sind die Signale, die für den Transfer von Signal 1 (-38.7 ppm) zu den anderen Signalen stehen. Das Spektrum ist somit definitiv asymmetrisch.

Diese Eigenschaft kann nun verwendet werden, um statt der zeitaufwendigen 2D-Messungen die 1D-Variante von fpRFDR zu verwenden: wird nämlich nur ein einziges Signal in der Präparation selektiv angeregt, so liegen als Kreuzsignale bei $\tau_{mix} \neq 0$ nur in der Zeile des selektiv angeregten Kernes Signale vor. Dann aber ist die Frequenzauflösung der f_1 -Domäne nicht mehr notwendig und die Intensitäten der Signale können auch aus einem 1D-Spektrum mit $t_1 = 0$, welches der Projektion des 2D-Spektrums auf die f_2 -Domäne entspricht, bestimmt werden. Diese Vorgehensweise wurde auch schon in den vorigen Kapiteln bei der Kombination von selektiver Anregung mit der 1D-Variante der 2D-Spektren

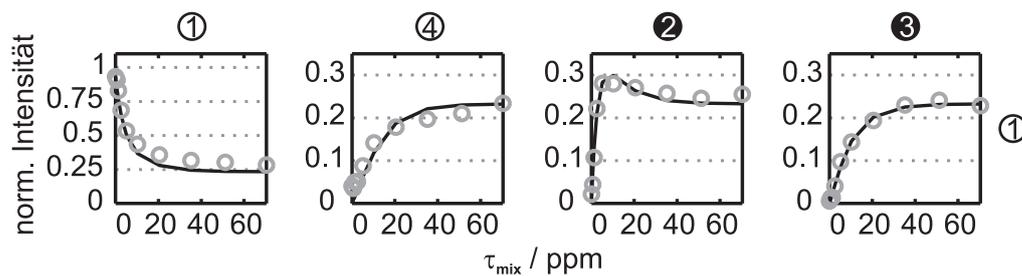


Abbildung 4.14: Experimentelle fpRFDR-Aufbaukurven (o) von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ aus der 1D-Variante von fpRFDR (Präparation: selektive Anregung des Signals 1) mit Anpassung über den Ratenmatrix-Ansatz (schwarze Linien).

angewendet. Ob diese 1D-Variante auch quantitativ ausgewertet werden kann, wird am Ende dieses Abschnittes diskutiert.

Zunächst aber sind in Abbildung 4.13 die experimentellen Aufbaukurven, die aus den 2D-Spektren extrahiert wurden, als o dargestellt. Die einzelnen Kurven sind in dieser Abbildung so angeordnet wie die Signale in den 2D-Spektren. Wie aus der Theorie zu erwarten, fallen die Diagonalintensitäten in den Aufbaukurven von 1 auf etwa 0.25 ab, während die Kreuzsignalintensitäten von 0 auf 0.25 ansteigen. Es ist weiterhin sehr deutlich zu sehen, dass die Kreuzsignale, die für eine Kopplung zweier Kerne mit kurzen Abstand stehen (also die, die über eine P-O-P-Brücke verbunden sind), deutlich schneller ansteigen als die restlichen Kreuzsignalintensitäten.

Für die Berechnung der theoretischen Kurven wurde aus der Kristallstruktur [154] für jedes kristallographische P-Atome in einem Radius von 40 \AA die Summe $\sum r^{-6}$ zu den anderen drei Phosphor-Lagen berechnet und unter Variation von Konstante S und der Anfangsintensitäten P_0 mit Gleichung 2.62 (S. 32) an das Experiment angepasst. Die angepassten Kurven sind als schwarze Linien in Abbildung 4.13 eingezeichnet. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung von Experiment und berechneten Kurven. Darüber hinaus stimmen die angepassten Anfangsintensitäten P_0 bis auf 2 % mit den Intensitäten des Spektrum mit $\tau_{mix} = 0 \text{ ms}$ überein. Damit ist die fpRFDR-Sequenz definitiv quantitativ einsetzbar.

Als nächsten Schritt wurde nun die 1D-Variante mit vorhergehender selektiver Anregung getestet (Umsetzung der selektiven Anregung wie in Abschnitt 4.3, S. 74). Die Entwicklung der Intensitäten der vier Signale in den 1D-fpRFDR-Spektren ist in Abbildung 4.14 als o dargestellt. Die Anpassung der berechneten Kurven erfolgte analog zu den Kurven der 2D-Spektren, wobei die Anfangsintensitäten P_0 in Gleichung 2.62 (S. 32) der Signale 2, 3 und 4 auf Null gesetzt wurde. Die angepassten Kurven sind ebenfalls in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Qualität dieser Anpassung ist ebenso gut wie die für die 2D-Spektren, womit die messzeitschonendere 1D-Variante gleichwertig mit der 2D-Variante eingesetzt werden kann.

Die Aussagekraft dieser Sequenz in einer Probe mit Protonen wurde nicht gesondert untersucht. Jedoch ist zu erwarten, dass der Einfluss wesentlich geringer als bei den symmetrie-basierten Sequenzen ist. Bei diesen füllen die Pulse der Sequenz genauso wie die Entkopplung 100 % der Mischzeit aus. Bei der fpRFDR-Sequenz ist durch das Vorliegen der Wartezeiten zwischen den 180°-Pulsen die Möglichkeit für eine Interferenz deutlich reduziert.

Fazit:

Sowohl in der 1D-Variante als auch mit den klassische 2D-Spektren zeigen experimentelle und berechnete Aufbaukurven für das fpRFDR-Experimente eine hervorragende Übereinstimmung. Damit ermöglicht dieses Experiment die Überprüfung eines kompletten Strukturmodelles mit dem Ratenmatrix-Ansatz ohne aufwendige Dichtematrix-Simulationen. Vorteil der 1D-Variante ist die extreme Zeitersparnis, wobei dabei nur aber nur weniger Kurven zum Anpassen erhalten werden. Die restlichen Kurven können aber, falls möglich, durch die selektive Anregung der anderen Signale erhalten werden. Dies sollte immer noch schneller sein als die Messung der kompletten Reihe der 2D-Spektren, insbesondere wenn die T_1 -Zeiten länger sind als beim MgP_4O_{11} .

4.8 INADEQUATE

Wie schon die R-TOBSY-Sequenz ermöglicht das INADEQUATE-Experiment die Messung von homonuklearen Bindungskonnektivitäten, wobei letztere auf der Anregung von Doppelquanten-Kohärenzen basiert. Daher wurde hier ebenfalls Magnesiumultraphosphat als Testsubstanz verwendet.

Die Umsetzung der Sequenz ist relativ einfach, da die 90°- und 180°-Pulse aus einer Standard-90°-Puls-Optimierung übernommen werden können. Der 180°-Puls wird dann auf $2 \times p_{90^\circ} - 0.1 \mu s$ gesetzt.

Abbildung 4.15 (a) zeigt ein 2D-INADEQUATE-Spektrum von MgP_4O_{11} mit $\tau = 3$ ms. Wie zu erwarten treten die drei möglichen Korrelationspärchen auf: P1–P2, P2–P3 und P4–P3. Beim Implementieren hat sich zugleich gezeigt, dass die Länge der optimierten 90°- und 180°-Pulse einen wesentlichen Einfluss auf die Signale im Spektrum haben. Eine falsche Wahl kann dazu führen, dass auch Signalpaare auftreten, die nicht über eine Bindung verbunden sind. Daher wurde eine Reihe an 2D-Spektren mit unterschiedlichen 90° und 180°-Pulslängen aufgenommen. In Abbildung 4.15 (b) und (c) ist der Vergleich der Querschnitte entlang der DQ (f_1)-Domäne für Signal 3 und 4 durch diese 2D-Spektren gezeigt. Für das Signal 3 ist ein Doppelquantensignal bei -95.4 und bei -97.8 ppm zu erwarten. Wie Abbildung 4.15 (b) zeigt, treten jedoch bei 90°-Pulslängen von 1.5 und 2.5 μs weitere Signale bei -103 und bei -90 ppm auf. Für Signal 4, das eigentlich nur ein Doppel-

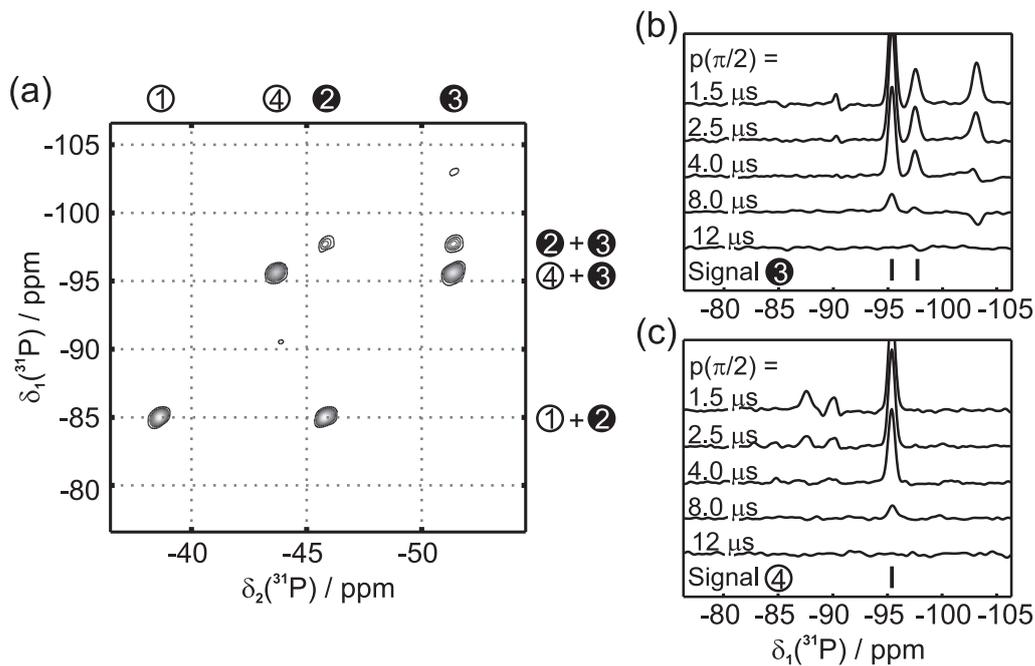


Abbildung 4.15: (a) 2D-INADEQUATE-Spektrum von $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ bei $\tau = 3$ ms und einer 90° -Pulslänge von $4 \mu\text{s}$; (b)-(c): Querschnitte durch 2D-INADEQUATE-Spektren mit verschiedenen 90° -Pulslängen $p(\pi/2)$ von 1.5, 2.5, 4.0, 8.0 und 12.0 μs : (b) Querschnitt parallel zur f_1 -Domäne bei -51.7 ppm (Signal 3) und (c) Querschnitt parallel zur f_1 -Domäne bei -43.7 ppm (Signal 4). Die horizontalen Linien geben die erwarteten Signalpositionen an.

quantensignal bei -95.4 ppm hat, sind bei diesen Pulslängen Signale bei -90 und -88 ppm zu sehen. Offensichtlich werden durch die kurzen 90° -Pulse auch Doppelquanten der direkten dipolaren Kopplung angeregt, da diese Verschiebungen jeweils exakt einem möglichen Signalpärchen entspricht. Eine 90° -Pulslänge von $4 \mu\text{s}$ wurde daher als die optimalste Einstellung gefunden. Bei noch längeren Pulslängen wird die gesamte Signalintensität sehr gering.

Fazit:

Das INADEQUATE-Experiment lässt sich sehr einfach implementieren. Es muss jedoch vor Anwendung an einer bekannten Substanz überprüft werden, für welche 90° -Pulslänge keine DQ-Signale der direkten dipolaren Kopplung auftreten.

4.9 POST-C7

Doppelquanten-Sequenzen, die auf der homonuklearen Dipolkopplung basieren, ermöglichen die Messung von isolierten Kern-Kern-Abständen. Die POST-C7-Sequenz wird dabei meist für die Messung von mittelgroßen Dipolkopplungen im Bereich von 500 bis 5000 Hz eingesetzt.

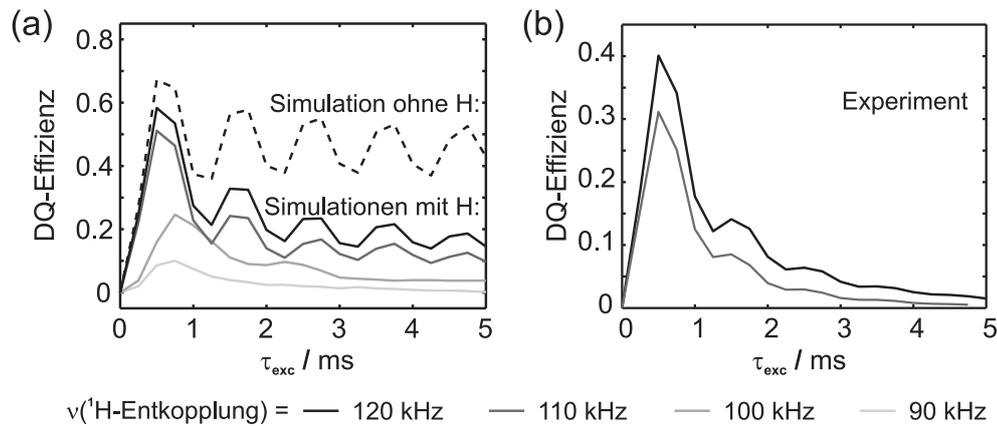


Abbildung 4.16: (a) Simulationen der symmetrischen POST-C7-Aufbaukurve von Glycin mit und ohne Beachtung der Protonen bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz; (b) experimentelle symmetrische POST-C7-Aufbaukurven mit einer Entkopplungsstärke von 110 bzw. 120 kHz (ν_{rot} ebenfalls 8 kHz).

Bei der Optimierung der DQ-Sequenzen, insbesondere bei den symmetrie-basierten Sequenzen, hat es sich am optimalsten erwiesen, zunächst die Leistung mit einem $\tau = \tau_{exc} = \tau_{rec}$ etwas vor dem 1. Maximum zu optimieren, wobei dessen Position aus Simulationen abgeschätzt werden kann. Danach sollte bei einer sehr kurzen und einer sehr langen DQ-Zeit τ überprüft werden, ob auch für diese Zeit das Signal positiv ist. Gegebenenfalls muss die Leistung bei einem negativen Signal noch etwas nachoptimiert werden.

Die Genauigkeit der POST-C7-Sequenz wurde an der ^{13}C -angereicherten Glycin-Probe getestet, wobei der CH_2-COO^- -Abstand bestimmt werden sollte. In Glycin liegt ein relativ isoliertes Spinpärchen vor, da der C-C-Abstand im Molekül bei 1.53 Å (Dipolkopplung von etwa -2200 Hz) liegt, der kürzeste C-C-Abstand zum nächsten Molekül aber 3.55 Å (Dipolkopplung von etwa -170 Hz) beträgt [150]. Daher liegen im 2D-Spektrum auch bei längeren τ_{exc} nur das CH_2-COO^- -DQ-Signal und keine CH_2-CH_2 - bzw. COO^-COO^- -Signale vor. Daher ist die CH_2-COO^- -DQ-Signalintensität gut aus der 1D-Variante der Sequenz zu bestimmen.

Zunächst wurden einige Simulationen durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass trotz der großen Differenz der isotropen Verschiebungen und dem großen Anisotropie-Parameter der Carboxylgruppe die Aufbaukurven für die Carboxyl- und die Methylen-Gruppe identisch verlaufen. Dies bestätigt die gute Kompensation von Termen der chemischen Verschiebung durch die POST-C7-Sequenz. Daher sind im folgenden stets die Aufbaukurven gezeigt, welche die Intensität beider Signale enthalten. In Abbildung 4.16 (a) ist die theoretische symmetrische POST-C7-Aufbaukurve ohne Beachtung der Protonen bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz als gestrichelte Linie dargestellt. Die theoretisch maximale DQ-Effizienz der Kurve beträgt 67 %, das zugehörige Maximum wird nach einer

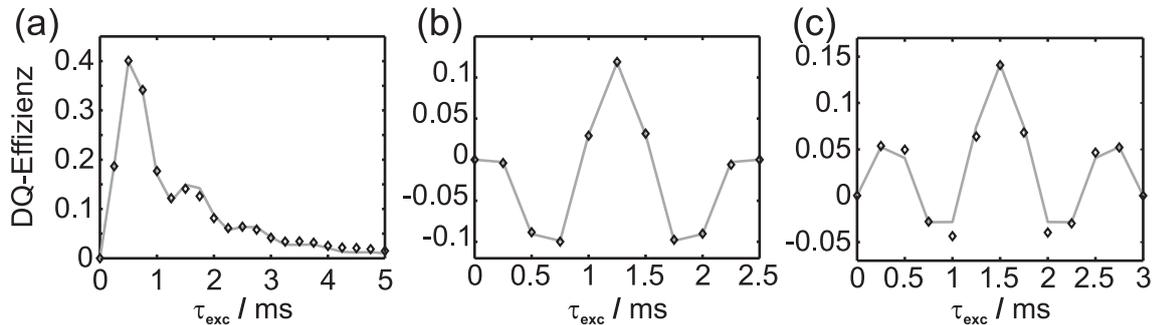


Abbildung 4.17: ^{13}C -POST-C7-Aufbaukurven von Glycin (\diamond) mit Anpassung (graue Linie): (a) symmetrische Aufbaukurve und *constant-time* Aufbaukurven mit (b) $\tau_{ges} = 2.5$ ms und (c) $\tau_{ges} = 3.0$ ms.

Anregungszeit von 0.5 ms erreicht. Zusätzlich sind in Abbildung 4.16 (a) auch die Aufbaukurven unter Berücksichtigung der Protonen der Methylen-Gruppe bei verschiedenen Entkopplungsstärken während der POST-C7-Blöcke gezeigt. Für Entkopplungsstärken von mehr als 110 kHz sind die Positionen der Maxima mit denen aus der Simulation ohne Protonen identisch, jedoch zerfällt die Intensität durch den Einfluss der Protonen, so dass die maximale DQ-Effizienz geringer als ohne Protonen ist. Bei geringeren Leistungen dagegen werden die Kurven nicht nur abgeschwächt, sondern es verändert sich auch die Position der Maxima. Es liegt daher nahe im Experiment mit Entkopplungsstärken von mehr als 110 kHz zu arbeiten, da es dann möglich sein sollte, bei den Simulationen zur Extraktion des Abstandes die Protonen zu vernachlässigen und den Abfall über eine Exponentialfunktion zu beschreiben.

Daher wurden nach der Optimierung zwei symmetrische Aufbaukurven mit einer Protonenentkopplung von 110 bzw. 120 kHz aufgenommen (siehe Abbildung 4.16 (b)). Die Position der Maxima ist mit denen der Simulationen identisch. Außerdem ist ebenfalls wie in den Simulationen zu erkennen, dass bei einer geringeren Leistung der Intensitätsabfall schneller ist.

Mit einer Protonenentkopplung von 120 kHz wurden anschließend für die Bestimmung des Abstandes symmetrische und CT-Aufbaukurven gemessen. Sie sind Abbildung 4.17 als \diamond gezeigt. Bei der Anpassung der Kurven wurde zur Erzeugung der theoretischen Kurven das Simulationsprogramm SIMPSON [75] verwendet und für den Fitalgorithmus das Programmpaket MATLAB [164], welches so programmiert wurde, dass intern SIMPSON für die Simulationen aufgerufen wird. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass jeder Iterationsschritt in der Fitroutine die Berechnung einer theoretischen Kurve mit SIMPSON erfordert. Bei größeren Spinsystemen kann daher die Anpassung sehr zeitaufwendig werden. Daher soll in diesem Abschnitt diese und eine alternative Möglichkeit vorgestellt werden, den Abstand zu bestimmen.

Zunächst erfolgte die Anpassung der experimentellen Kurven wie eben beschrieben über

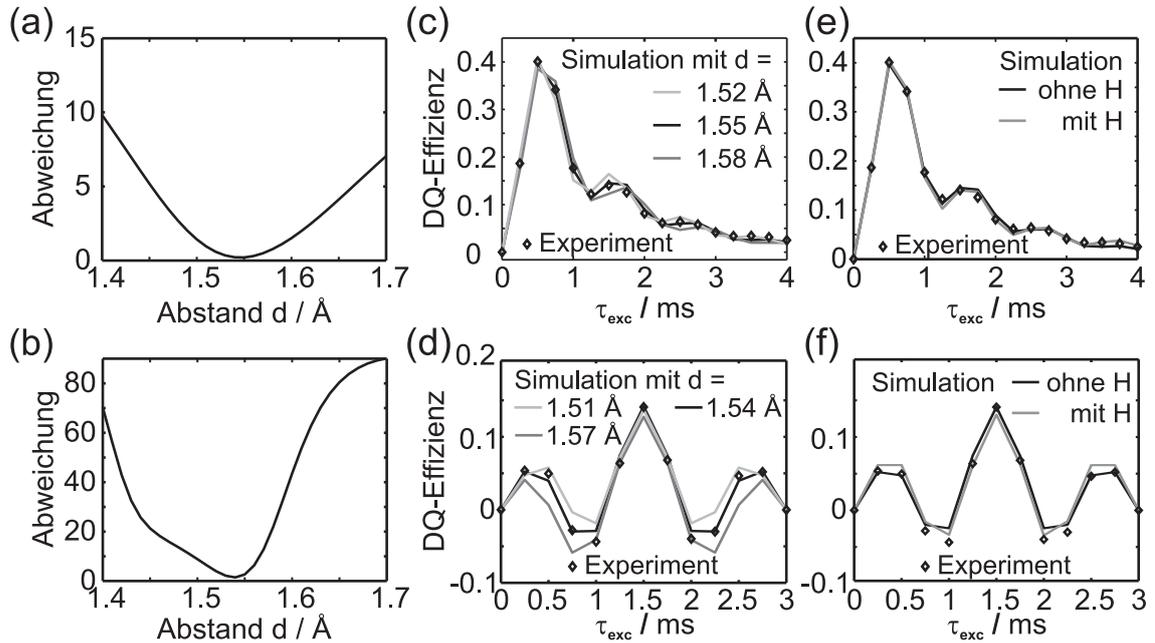


Abbildung 4.18: (a)/(b): Abweichung Δ_{norm}^2 in Abhängigkeit vom Abstand d für die symmetrische (a) und die CT-Aufbaukurve (b); (c)/(d): Experimentelle Aufbaukurven (\diamond) von Glycin mit Simulationen mit dem Abstand d_{opt} mit der geringsten Abweichung (schwarz) und Vergleichssimulationen mit $d = d_{opt} \pm 0.03\text{Å}$: (c) symmetrisch und (d) CT; (e)/(f): Vergleich von experimentellen Aufbaukurven (\diamond) mit Simulationen ohne und mit Berücksichtigung der Protonen: (e) symmetrisch und (f) CT.

die MATLAB-Fitroutine („Anpassung über Fitroutine“). Dabei wurden als Variablen der Abstand, ein allgemeiner Skalierungsfaktor für die gesamte Kurve sowie, für die symmetrischen Aufbaukurven, eine Zeitkonstante τ_D einer Exponentialfunktion, welche den Zerfall der DQ-Intensität durch die Kopplung zu Protonen sowie durch Relaxation mit $T_{1\rho}$ beschreibt. Die jeweils beste Anpassung zu den drei Experimenten ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich alle drei Kurven sehr gut anpassen lassen, wobei für die CT-Kurve mit $\tau_{ges} = 2.5$ ms Experiment und Simulation nahezu perfekt übereinstimmen. Die darüber erhaltenen Abstände sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Sie weichen mit Werten von 1.528 bis 1.546 um maximal 0.015Å vom aus Diffraktionsmethoden erhaltenen Wert von 1.531Å ab [150]. Die Standardabweichung der einzelnen Anpassungen ist dabei kleiner als der Unterschied zwischen verschiedenen Experimenten, so dass eher die Ungenauigkeit des Experimentes als die Anpassung selber der die Genauigkeit begrenzende Faktor ist.

Bei der 2. Variante, („Anpassung über Abweichung“) den Abstand aus den experimentellen Daten zu bestimmen, werden zunächst mit SIMPSON die Aufbaukurven für die Abstände zwischen 1.4 und 1.7Å in Schritten von 0.01Å ohne Zerfall und ohne Skalierung berechnet. Anschließend wird jede dieser Kurven unter Variation des Skalierungsfaktors und der Zeitkonstante τ_D an das Experiment angepasst. Der am besten passende Ab-

stand kann dann bestimmt werden, in dem für jede dieser Kurven, d. h. für jeden Abstand zwischen 1.40 und 1.70, die normierte, quadratische Abweichung Δ_{norm}^2 der angepassten simulierten Kurven zum Experiment bestimmt wird. Δ_{norm}^2 wird dabei nach

$$\Delta_{norm}^2 = \frac{\sum_i (sim_i - exp_i)^2}{\sum_i exp_i^2} \quad (4.1)$$

berechnet, wobei exp_i die experimentellen und sim_i die simulierten Datenpunkte sind. Diese Vorgehensweise kostet in etwa ein Drittel der Zeit der ersteren Variante.

In Abbildung 4.18 (a) und (b) sind die so berechnete Abweichungen in Abhängigkeit vom Abstand für die symmetrische und die CT-Aufbaukurven mit $\tau_{ges} = 3.0$ ms dargestellt. Für beide Kurven werden im Minimum Abweichungen von weniger als 2 % erhalten. Es wird außerdem deutlich, dass die CT-Aufbaukurve wesentlich empfindlicher auf eine Abstandsänderung ist, da die Abweichung bei gleicher Änderung des Abstandes deutlich stärker ansteigt als bei der symmetrischen Aufbaukurve. Dies kann auch aus den weiteren Simulationen in Abbildung 4.18 (c) und (d) erkannt werden. Dort sind neben dem Abstand d_{opt} mit der kleinsten Abweichung auch die simulierten Kurven mit $d = d_{opt} \pm 0.03$ Å gezeigt. Während der Unterschied der symmetrischen Aufbaukurven nicht sehr deutlich ist, kann bei den CT-Aufbaukurven ein großer Einfluss der Abstandes ausgemacht werden. In Tabelle 4.1 sind die so bestimmten optimalen Abstände angegeben. Sie entsprechen den auf die 2. Nachkommastelle gerundeten Werten aus der ersten Anpassung vollkommen. Damit können mit dieser 2. Variante in deutlich weniger Zeit ebenso gut die Abstände bestimmt werden.

Um zu untersuchen, ob bei einer Anpassung mit Simulationen unter Beachtung der Protonen andere Abstände erhalten werden, wurde mit der Anpassung über die Abweichung der Abstand aus den gegebenen experimentellen Kurven noch einmal bestimmt. Dabei wurde in den Simulationen nun die beiden Protonen der CH₂-Gruppe berücksichtigt. Abbildung 4.18 (e) und (f) zeigt, dass die angepassten Kurven zwar etwas verändert aussehen, die daraus gewonnenen Abstände (siehe auch Tab. 4.1) sich aber nur im Rahmen

Tabelle 4.1: Abstände, die aus den verschiedenen Anpassungsmethoden an die experimentellen POST-C7-Kurven erhalten wurden und aus der Literatur sowie Abweichungen Δ_{norm}^2 , für die Werte, die mit der Methode der kleinsten Abweichung bestimmt wurden.

Bestimmung des Abstandes über	Anpassung	Minimum der Abweichung			
		ohne H	Δ_{norm}^2	mit H	Δ_{norm}^2
Simulationen	ohne H	ohne H	Δ_{norm}^2	mit H	Δ_{norm}^2
symmetrisch	1.546(4) Å	1.55 Å	0.2 %	1.54 Å	0.2 %
constant-time / $\tau_{ges} = 2.5$ ms	1.528(1) Å	1.53 Å	0.1 %	1.53 Å	2.5 %
constant-time / $\tau_{ges} = 3.0$ ms	1.539(4) Å	1.54 Å	1.5 %	1.54 Å	1.1 %
Literaturwerte :					
Neutronenstreuung [150]	1.531 Å				
Festkörper-NMR [60]	1.53 Å				

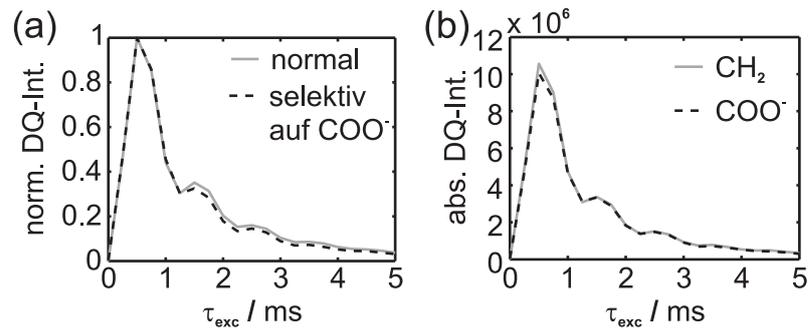


Abbildung 4.19: (a) Vergleich der normierten symmetrischen POST-C7-Aufbaukurven mit und ohne selektive Anregung; (b) Vergleich der absoluten Intensitäten des CH₂- und des COO⁻-Signales.

der üblichen Fehlergrenze von den zuvor erhaltenen Werten unterscheiden. Daher ist es völlig gerechtfertigt, die Anpassung ohne Protonen vorzunehmen und den Abfall über eine Exponentialfunktion zu beschreiben.

Für die Anwendung der POST-C7-Sequenz auf die Probe SrSi₆N₈ in Kapitel 5 war es notwendig, mit selektiver Anregung zu arbeiten. Dabei ist es wichtig, ob zum einen die damit erhaltenen Kurven denen mit normaler Anregung entsprechen und zum anderen, ob die Intensitäten der COO⁻- und CH₂-Signale auch im Experiment identisch sind oder der Einfluss der isotropen und anisotropen Verschiebung unterschiedliche Kurven erzeugt. Daher wurde dies neben Simulationen (siehe zu Beginn dieses Abschnitts) auch im Experiment überprüft. Dabei wurde als Präparation die selektive Anregung aus Abschnitt 3.2.2 (S. 46) mit anschließendem 90°-Puls verwendet, so dass zu Beginn der DQ-Anregung nur z-Magnetisierung der COO⁻-Gruppe vorlag. Wie die symmetrische Aufbaukurve in Abbildung 4.19 (a) zeigt, ist der Verlauf der Summe der normierten Signale mit und ohne selektive Anregung identisch. Die absoluten Intensitäten unterscheiden sich um etwa einen Faktor zwei, da durch die selektive Anregung nur die COO⁻-Intensität als Ausgangsintensität vorliegt. Desweiteren sind die absoluten Intensitäten des CH₂- und des COO⁻-Signales ebenfalls gleich (siehe Abb. 4.19 (b)), obwohl hier eine große Differenz der isotropen Verschiebung und ein großer Anisotropie-Parameter vorliegt. Das Experiment gibt somit vollkommen die Simulationen wieder: die relativen Startintensitäten der zwei an der DQ-Anregung beteiligten Kerne sind unwesentlich. Somit kann ohne Probleme mit selektiver Anregung gearbeitet werden und dabei davon ausgegangen werden, dass beide Signale des Doppelquanten-Paares dieselbe Intensität aufweisen.

Fazit:

Mit der POST-C7-Sequenz lassen sich in sehr hoher Genauigkeit Kern-Kern-Abstände in einem isolierten Spinpaar wie in Glycin bestimmen. Inwieweit dies auf Vielspinsysteme übertragbar ist, muss an dementsprechenden Verbindungen noch überprüft werden.

4.10 Windowed-C9

Die Windowed-C9-Sequenz dient wie die POST-C7-Sequenz zur Bestimmung von mittelgroßen homonuklearen Dipolkopplungen. Sie ermöglicht es darüber hinaus, unerwünschte Kopplungen zu unterdrücken und dadurch selektiv bestimmte Abstände zu messen.

Bevor mit der Windowed-C9-Sequenz Experimente durchgeführt wurden, wurde mit Simulationen untersucht, wie sich bei dieser Sequenz der Einfluss von Protonen bemerkbar macht. Abbildung 4.20 (a) zeigt zunächst den Vergleich der symmetrischen C9-Aufbaukurven mit und ohne Fenster. Durch den unterschiedlichen Skalierungsfaktor ist hier die Aufbaukurve mit Fenster um etwa einen Faktor 1.7 entlang der Zeitachse gestreckt, wobei die Kurven des CH_2 - und des COO^- -Signales identisch verlaufen. In Abbildung 4.20 (b) ist der Einfluss der Protonen der CH_2 -Gruppe in der Simulation berücksichtigt, wobei die Entkopplungsleistung mit 1 MHz experimentell unrealisierbar hoch gesetzt wurde. Wie bei der POST-C7-Sequenz bewirken die Protonen eine geringere maximale DQ-Effizienz, jedoch ist im Unterschied zu POST-C7 selbst bei dieser hohen Entkopplungsleistung ein Unterschied zwischen der CH_2 - und der COO^- -Intensität zu sehen. Dieser Unterschied kommt, wie durch Simulationen überprüft wurde, dadurch zustande, dass während der wC9-Pulse selber keine Entkopplung verwendet wird.

Daher wurde mit Simulationen wie schon bei der R-TOBSY-Sequenz nach einer optimalen Kombination von Rotationsfrequenz und Entkopplungsstärke gesucht. Dabei hat sich gezeigt, dass ab einer Rotationsfrequenz von 12 kHz mit realisierbaren Entkopplungsstärken um 100 kHz auswertbare Aufbaukurven erhalten werden sollten. Abbildung 4.20 (c) zeigt einige simulierte Aufbaukurven bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz mit unterschiedlichen Entkopplungsleistungen. Hier wird deutlich, dass die Aufbaukurven nicht wie bei der POST-C7-Sequenz einfach durch eine Simulation ohne Protonen und mit exponentiellem Abfall beschrieben werden können. Die Kurven weisen stattdessen unterschiedliche Positionen der Maxima sowie Unstetigkeiten auf und gehen teilweise sogar ins negative.

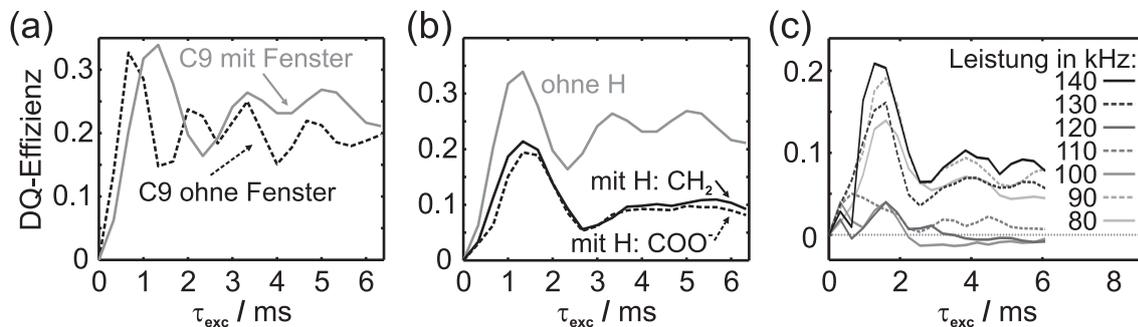


Abbildung 4.20: Simulierte, symmetrische wC9-Aufbaukurven: (a) Vergleich der Kurven mit und ohne Fenster im wC9-Block; (b) Vergleich der Kurven mit und ohne Berücksichtigung der CH_2 -Protonen; (c) Vergleich der Kurven des COO^- -Signales bei verschiedenen Protonenentkopplungsleistungen.

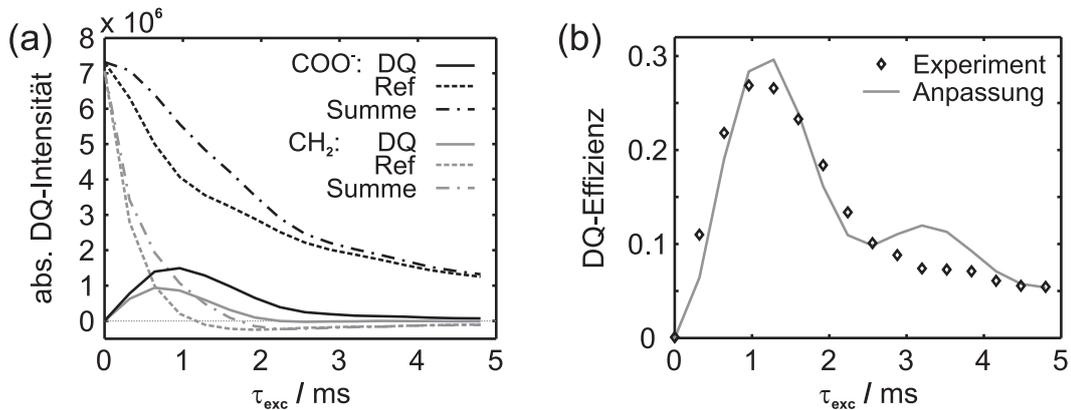


Abbildung 4.21: (a) DQ- und Referenzkurve sowie die Summe der beiden für das CH_2 - und das COO^- -Signal; (b) normierte DQ-Aufbaukurve des COO^- -Signales (\diamond) mit Anpassung.

Relativ gute DQ-Effizienzen können bei dieser Rotationsfrequenz bei Entkopplungsleistungen von ca. 90 bzw. bei 130 - 140 kHz erhalten werden. Zwischen diesen Werten brechen die Kurven jedoch zusammen, so dass im Experiment eine sehr genaue Optimierung der Protonenentkopplung vorgenommen werden muss. An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die Verwendung einer durchgängigen Protonenentkopplung ohne Fenster diese hohe Abhängigkeit der Effizienz von der Entkopplungsleistung verringern könnte. In Simulationen (nicht gezeigt) hat sich aber gezeigt, dass dies die Aufbaukurven etwas verändert, aber die maximale Effizienz nicht verbessert.

Im Experiment wurde nach der Optimierung der wC9-Blöcke wie von der Theorie vorhergesagt die maximalen DQ-Effizienzen bei Protonenentkopplungen von 90 oder 130 kHz erreicht. Bei der Variation der Anregungsfrequenz weg von der Mitte der beiden Signale hat sich gezeigt, dass die größten Intensitäten erhalten werden, wenn die Anregungsfrequenz exakt in der Mitte der beiden Signale ist.

Abbildung 4.21 (a) zeigt die experimentell erhaltenen DQ-Aufbaukurven bei einer Entkopplungsleistung von 90 kHz. Da beide Kurven (CH_2 und COO^-) ohne weitere Oszillationen auf Null abfallen, wurde versucht, über die Messung von Referenzkurven (siehe Abschnitt 3.5, S. 53) und die darüber möglichen Normierung der DQ-Aufbaukurven nach Gleichung 3.6 aussagekräftigere Daten zu erhalten. In Abbildung 4.21 (a) sind daher auch die Referenzkurven sowie die Summe der DQ- und Referenzkurven dargestellt. Unerwarteterweise geht die Referenzkurve des CH_2 -Signals nach etwa 1 ms Anregungszeit ins Negative, was auch durch eine weitere Feinoptimierung der Entkopplung und der wC9-Blöcke nicht geändert werden konnte. Dies bewirkt aber bei der Normierung des CH_2 -DQ-Signals, dass die normierte Intensität nicht nur negativ wird, sondern bei $\tau_{exc} \approx 1.6$ ms eine Singularität aufweist. Daher konnte diese Kurven für die Anpassung nicht verwendet werden. Die DQ-Kurve des COO^- -Signales konnte dagegen erfolgreich normiert werden. Sie fällt durch die Normierung im gemessenen Bereich nicht mehr auf Null ab (siehe \diamond in Abbildung 4.21

(b)), wodurch eine Anpassung ermöglicht wird.

Die Anpassung wurde zunächst unter Berücksichtigung der Protonen versucht. Dabei wurde die Entkopplungsleistung verwendet, welche in den Simulationen die maximale DQ-Effizienz erzeugt. Jedoch konnte bei der Anpassung über die Abweichung (siehe Abschnitt 4.9, S. 88) keine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation für C-C-Abstände zwischen 1.4 und 1.7 Å erreicht werden. Um die Unsicherheit der Protonenentkopplung, welche die Form der Kurven sehr stark beeinflusst, aus den Simulationen auszuschließen, wurde daher die Anpassung mit Simulationen ohne Protonen wiederholt. Dabei ergab sich die kleinste Abweichung für einen Abstand von 1.55 Å, welcher um 0.02 Å über dem kristallographisch bestimmten Wert liegt, und bei den gegebenen Vereinfachungen in den Simulationen ein gutes Ergebnis darstellt. Jedoch ist diese Vorgehensweise eigentlich nicht gerechtfertigt, da die Simulationen mit verschiedenen Protonenentkopplungen sich nicht wie bei der POST-C7-Sequenz nur durch ein unterschiedlich starken exponentiellen Abfall unterscheiden.

Fazit:

Mit der wC9-Sequenz konnte eine Aufbaukurve gemessen und ausgewertet werden. Im Gegensatz zur POST-C7-Sequenz zeigen jedoch bereits die Simulationen den großen Einfluss der Protonen auf die Aufbaukurven dieser Sequenz, was in der Auswertung einige Unsicherheiten hervorruft. Ursache dafür ist vermutlich, dass bei der POST-C7-Sequenz die Entkopplungsleistung von 120 kHz deutlich über der Nutationsfrequenz der POST-C7-Blöcke von 28 kHz (bei $\nu_{rot} = 8$ kHz) liegt. Dagegen ist bei der wC9-Sequenz die Nutationsfrequenz von 112.5 kHz (bei $\nu_{rot} = 12.5$ kHz) in derselben Größenordnung wie die Entkopplungsleistung von 90 kHz. Somit ist die Sequenz, zumindest bei protonenhaltenden Proben, derzeit noch eher eingeschränkt einsetzbar.

4.11 R14₂⁶

In der R-Sequenz R14₂⁶ kann die Schrittweite der Aufbaukurve deutlich kleiner gewählt werden als in der POST-C7-Sequenz. Dadurch sind auch Messungen von sehr hohen Dipolkopplungen, wie z. B. der ¹H-Kopplung innerhalb von XH₂-Gruppen (X = ¹³C, ¹⁵N, ...), möglich. Wie genau diese Messungen sind und welche Messbedingungen optimal sind, wird im folgenden untersucht.

Zum Testen der Sequenz wurde die CH₂-Gruppe von Glycin verwendet. Dabei wurde zum einen mit der einfachen Variante (R=180°_Φ) bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und zum anderen mit dem zusammengesetzten Puls (R=90°_Φ-270°_{-Φ}) bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz gearbeitet.

Zunächst wurden Simulationen durchgeführt, um abzuschätzen, wie groß der Einfluss der

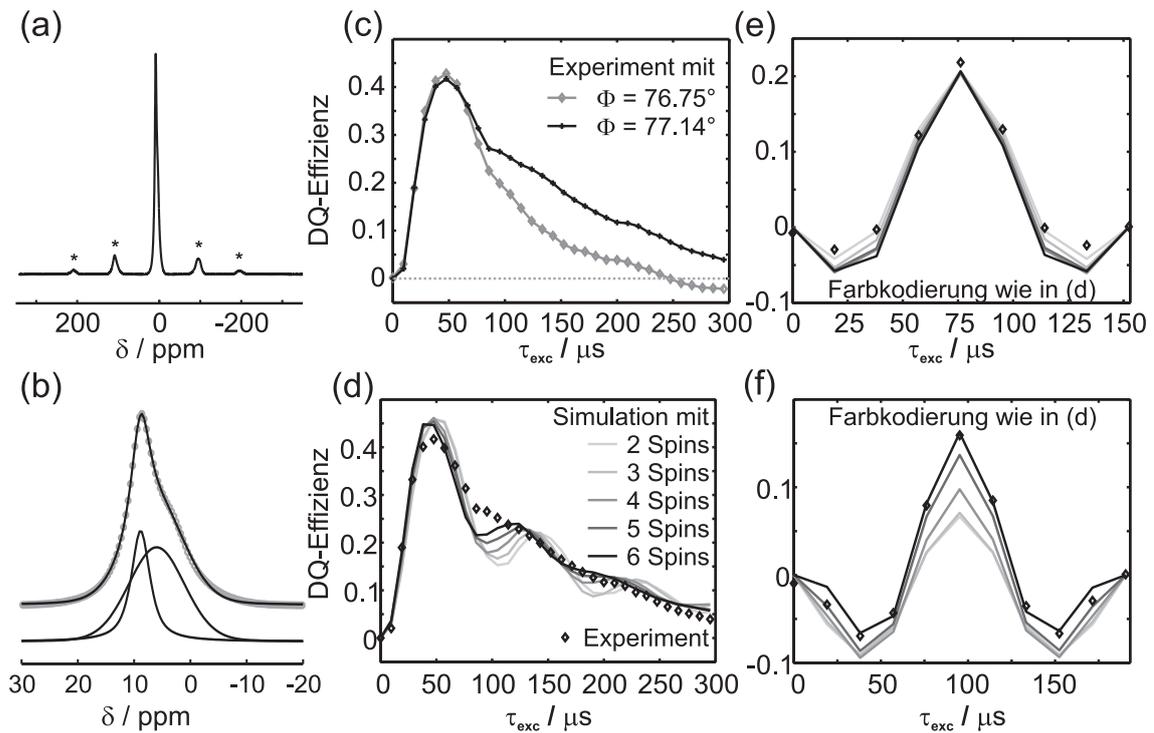


Abbildung 4.22: (a) ^1H -Spektrum von Glycin bei $\nu_{rot} = 30$ kHz (* = Seitenbanden); (b) Isotrope Linie (\circ) des Spektrums aus (a) mit Anpassung (schwarze Linie oben) sowie den entfaltenen Resonanzen (unten); (c) Vergleich der symmetrischen Aufbaukurven mit $\Phi = 77.14^\circ$ und $\Phi = 76.75^\circ$; (d)-(f) Experimentelle Aufbaukurven mit Simulationen mit 2 bis 6 Spins: (d) symmetrisch Aufbaukurve bei $\nu_{rot} = 30$ kHz; (e) *constant-time* Aufbaukurve bei $\nu_{rot} = 15$ kHz und (f) *constant-time* Aufbaukurve bei $\nu_{rot} = 15$ kHz.

anisotropen chemischen Verschiebung von ^1H auf die Aufbaukurven ist. Dabei wurde festgestellt, dass für Anisotropie-Parameter bis zu 5 kHz die Aufbaukurven überhaupt nicht beeinflusst werden. Aus den Rechnungen an Melem in Abschnitt 4.16 ist bekannt, dass der Anisotropie-Parameter für die Protonen der NH_2 -Gruppe knapp unter 3 kHz liegen. Es ist zu erwarten, dass die Werte der CH_2 -Gruppe von Glycin in etwa in derselben Größenordnung sind. Daher konnte in den Simulationen zur Anpassung der R14-Kurven die anisotrope chemische Verschiebung vernachlässigt werden.

Weiterhin hat sich bei den Simulationen gezeigt, dass eine Veränderung der Phase Φ der R-Blöcke, welche bei R-Sequenzen optimiert werden muss, sich bei verschiedenen Spinsystemen unterschiedlich auswirkt. Daher muss Φ bei jeder Probe neu angepasst werden.

Abbildung 4.22 (a) zeigt das ^1H -Spektrum von Glycin bei $\nu_{rot} = 30$ kHz. Für Auswertung der Aufbaukurven wurde nur die isotrope Linie verwendet, welche mit zwei Resonanzen angepasst werden kann (siehe Abb. 4.22 (b)). Die schmalere der beiden Resonanzen liegt bei 8.9 ppm und gehört zu der rotatorisch fehlgeordneten NH_3 -Gruppe, die breitere bei ca. 6 ppm stammt von der CH_2 -Gruppe. Bei den R14-Messungen hat sich im folgenden gezeigt, dass diese Zuordnung korrekt ist, da die Aufbaukurve der CH_2 -Gruppe schneller

ansteigt und eine höhere Effizienz zeigt als die der NH_3 -Gruppe. In dieser ist die H-H-Dipolkopplung durch die Rotation der gesamten Gruppe reduziert.

Für die Messung der Aufbaukurven wurden anschließend zunächst die Leistung und dann die Phase Φ für beide Rotationsfrequenzen optimiert. Dabei hat es sich wie zu Beginn von Abschnitt 4.9 (S. 88) beschrieben als ausschlaggebend erwiesen, die Optimierung bei höheren Anregungszeiten zu überprüfen (siehe Abb. 4.22 (c)): bei der Optimierung für $\nu_{rot} = 30$ kHz bei $\tau_{exc} = 50$ μs wurde eine maximale Intensität für eine Phase Φ von 76.75° gefunden. Bei langen Anregungszeiten von über 200 μs weist die Aufbaukurve bei diesem Φ jedoch negative Intensitäten auf. Daher wurde Φ bei $\tau_{exc} = 300$ μs nachoptimiert, wobei eine Phase Φ von 77.14° als Optimum erhalten wurde. Mit dieser Phase liegen bei langen τ_{exc} positive Werte vor, wobei bei $\tau_{exc} = 50$ μs kaum ein Unterschied in der Intensität zu sehen ist.

In Abbildung 4.22 (d)-(f) sind einige der gemessenen Aufbaukurven gezeigt. Der Vergleich der symmetrischen Aufbaukurve in Abbildung 4.22 (d) mit der Simulation eines H-H-2-Spinsystems zeigt relativ große Unterschiede, wobei der Unterschied hauptsächlich darin liegt, dass die in der Simulation auftretenden Oszillationen im Experiment nur sehr abgedämpft auftreten. Da es naheliegt, dass entferntere Protonen diese Abdämpfung verursachen, wurden schrittweise bis zu vier weitere Protonen (insgesamt also maximal sechs Spins) aus der näheren Umgebung der CH_2 -Gruppe hinzugenommen und die Aufbaukurven simuliert. Die Oszillationen werden dabei umso deutlicher und umso früher abgedämpft, umso mehr Spins in der Simulation verwendet werden. Dadurch zeigt die 6-Spin-Simulation eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die 2-Spin-Simulation. Die Position des ersten Maximums jedoch ist relativ unabhängig von dem verwendeten Spinsystem, sie wird durch den kürzesten Abstand, also den H-H-Abstand der CH_2 -Gruppe, dominiert. Da eine Anpassung mit Vielspinsystemen zur Bestimmung des Abstandes zeitlich extrem aufwendig ist, wurde daher bei den symmetrischen Aufbaukurven die Anpassung mit dem 2-Spinsystem an die ersten 75 μs durchgeführt.

Bei den *constant-time*-Aufbaukurven muss beachtet werden, dass in jedem Punkte der Aufbaukurve $\tau_{ges} = \tau_{exc} + \tau_{rec}$ steckt. Somit muss τ_{ges} schon beim Messen des Experimentes so gewählt werden, dass der Einfluss der weiter entfernten Spins nicht zum Tragen kommt. Dieses τ_{ges} kann aus den symmetrischen Aufbaukurven entnommen werden. Abbildung 4.22 (e) zeigt eine CT-Aufbaukurve mit $\tau_{ges} = 152.4$ μs . Dies entspricht in der symmetrischen Aufbaukurve einer Anregungszeit von etwa $\tau_{ges}/2 \approx 75$ μs . Dementsprechend zeigten die Simulationen mit den verschiedenen Spinsystemen kaum Unterschiede. Dagegen ist bei der CT-Kurve mit $\tau_{ges} = 190.5$ μs ein deutlicher Einfluss der weiteren Protonen in den Simulationen zu sehen, wobei erst mit einer 6-Spin-Simulation eine gute

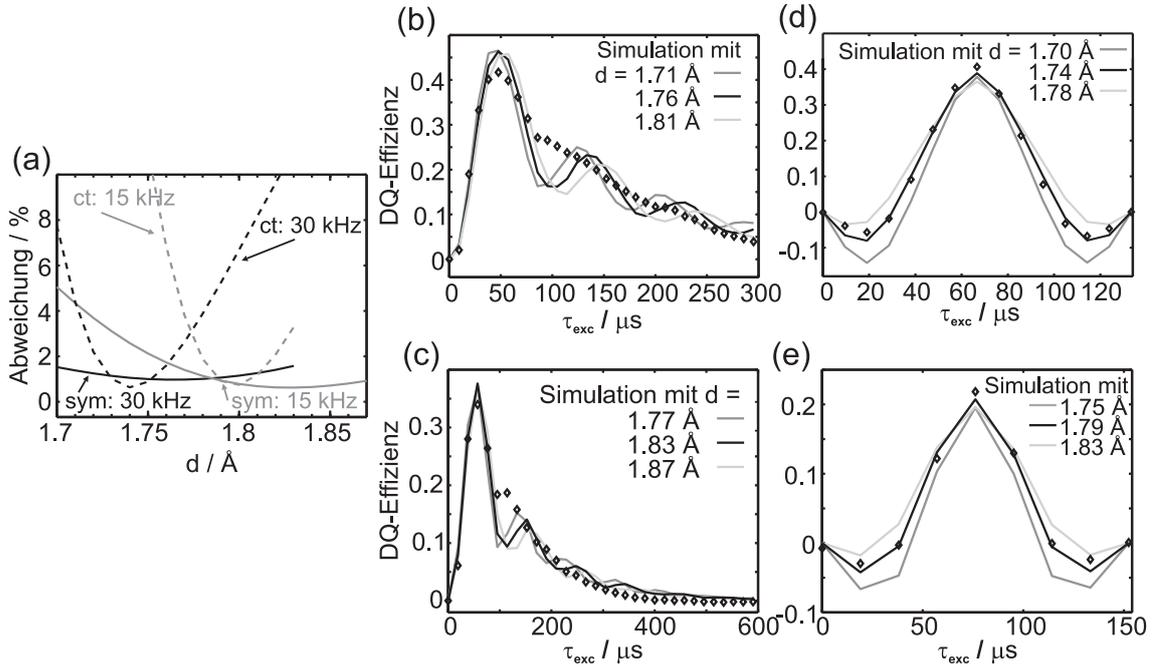


Abbildung 4.23: (a) Abweichung von Experiment und Simulation für $\nu_{\text{rot}} = 15$ bzw. 30 kHz sowie für die symmetrische und die *constant-time*(CT) Aufbaukurve nach Gl. 4.1 (S. 92); (b)-(e) experimentelle Aufbaukurven mit Simulationen mit dem H-H-Abstand d : (b) symmetrisch, $\nu_{\text{rot}} = 30 \text{ kHz}$, (c) symmetrisch, $\nu_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$, (d) CT, $\nu_{\text{rot}} = 30 \text{ kHz}$ und (e) CT, $\nu_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$.

Übereinstimmung mit dem Experiment vorliegt. Da aber eine einzige 6-Spin-Simulation etwa 24 Stunden dauert, ist es für Anpassungen empfehlenswert, τ_{ges} so zu wählen, dass die Kurve mit einem 2-Spin-System simuliert werden kann.

Für die Extraktion des Abstandes aus den R14-Aufbaukurven wurden die symmetrischen Aufbaukurven bei $\nu_{\text{rot}} = 15$ und 30 kHz sowie die CT-Aufbaukurven bei $\nu_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$ mit $\tau_{\text{ges}} = 152.4 \mu\text{s}$ und bei $\nu_{\text{rot}} = 30 \text{ kHz}$ mit $\tau_{\text{ges}} = 133.3 \mu\text{s}$ mit der Methode der Abweichungen (siehe Abschnitt 4.9 (S. 88) sowie Gleichung 4.1 (S. 92)) angepasst. Abbildung 4.23 (a) zeigt die Abhängigkeit der Abweichung Δ_{norm}^2 von dem Abstand für alle vier Experimente. Die besten Werte (also die Minima der Kurven) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Abbildungen 4.23 (b)-(e) zeigen jeweils den Vergleich des Experimentes mit der am besten übereinstimmenden simulierten Kurve sowie zwei weiteren simulierten Kurven mit einem etwas zu großen und zu kleinem Abstand.

Tabelle 4.2: H-H-Abstände (d) der CH₂-Gruppe von Glycin aus R14-Aufbaukurven mit zugehöriger Abweichung Δ_{norm}^2 .

	30 kHz		15 kHz	
	d	Δ_{norm}^2	d	Δ_{norm}^2
symmetrisch	1.76(2) Å	1.0 %	1.83(2) Å	0.6 %
constant-time	1.74(1) Å	0.6 %	1.79(1) Å	1.3 %

Die Abhängigkeit der Abweichung von dem Abstand zeigt deutlich, dass für CT-Kurven bereits Änderungen des Abstandes um 0.02-0.04 Å ein deutlich größeres Δ_{norm}^2 und somit eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen. Für die symmetrischen Aufbaukurven ist diese Änderung weniger stark. Dies wird auch durch die Simulationen wiedergegeben: bei den symmetrischen Aufbaukurven ist die Änderung der Kurven trotz einer Veränderung des Abstandes um 0.05 Å relativ gering (siehe Abb. 4.23 (b) und (c)), während bei den CT-Kurven ein deutlicher Unterschied zwischen der optimalen Kurve (schwarze Linien in Abb. 4.23 (d) und (d)) und den Simulationen mit „falschem“ Abstand (graue Linien) zu erkennen ist.

Dadurch ist wie bei der POST-C7-Sequenz der Fehler der einzelnen Anpassungen geringer als der Unterschied unter den Ergebnissen der vier Experimente. In der Literatur werden sehr unterschiedliche Beobachtungen bezüglich der Über- oder Unterschätzung von Abständen aus symmetrie-basierten Experimenten berichtet [60, 61, 165]. Da desweiteren die Abweichungen Δ_{norm}^2 für alle vier Kurven in etwa gleich groß sind (siehe Tab. 4.2), kann an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden, welche der Kurven den kleinsten Fehler beinhaltet. Daher wurde bei der Anwendung der R14-Sequenz stets aus diesen vier Messungen der Mittelwert berechnet. Dieser beträgt für den H-H-Abstand der CH₂-Gruppe aus den obigen Messungen 1.78 Å. Im Vergleich mit dem Abstand aus der Einkristallstrukturlösung aus Neutronendiffraktionsdaten [150] von 1.79 Å wurde somit mit NMR-Messungen der Abstand mit nur 0.01 Å Abweichung bestimmt. Die Abweichung der einzelnen Experimente zum kristallographischen Wert beträgt maximal nur 0.05 Å.

Fazit:

Mit der R14-Sequenz konnte der H-H-Abstand der CH₂-Gruppe von Glycin erfolgreich mit einer Genauigkeit von 0.01 Å gemessen werden. Wichtig bei der Umsetzung der Sequenz ist es, dass die Phase Φ an jeder Probe neu optimiert wird. Daher ist für andere Proben, in denen ein Abstand von nicht angereicherten, in geringer natürlicher Häufigkeit auftretenden Kerne gemessen werden soll, eher die Verwendung einer C-Sequenz empfehlenswert, bei denen Φ nicht optimiert werden muss. Bei der R14-Sequenz ergeben weiterhin verschiedene Messbedingungen (CT ↔ symmetrisch, $\nu_{rot} = 30$ kHz ↔ 15 kHz) etwas unterschiedliche Abstandswerte, weshalb es als sinnvoll erscheint, für die Weiterverwendung des Abstandes einen Mittelwert aus mehreren Messungen zu bilden.

4.12 CPPI

Die CPPI-Sequenz ist eine *Spectral-editing*-Sequenz zur Lokalisierung von Protonen an X-Kernen (X = ¹³C, ¹⁵N, ...). Sie wurde schon vielfach erfolgreich im Arbeitskreis angewendet (z. B. [67, 166]). Daher wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit keine genauere

Analyse vorgenommen. Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass für eine erfolgreiche Umsetzung des Experimentes es notwendig ist, eine langsame Rotationsfrequenz um die 5 kHz zu wählen. Dadurch wird die I-S-Dipolkopplung nicht zu sehr unterdrückt und das zweistufige Verhalten kann gut beobachtet werden. Desweiteren sollte für die ersten 200 μs der Inversionszeit eine kleine Schrittweite gewählt werden.

Bei dynamisch fehlgeordneten Proben kann die CPPI-Sequenz nicht angewendet werden, da dann wie bei zu schneller MAS-Rotation die Dipolkopplung reduziert ist und die Kurven für alle Gruppe wie die Kurve der mobilen XH_3 -Gruppe in Abbildung 3.15 (b) (S. 63) verlaufen.

4.13 HETCOR

Mit der HETCOR-Sequenz können heteronukleare H-X-Konnektivitäten ($X = {}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ...) über den Raum bestimmt werden. Sie wurde an Campher getestet, da dieser mehrere Protonensignale sowie CH_n -Gruppen mit $n = 0, 1, 2, 3$ aufweist.

Die Optimierung der FSLG-Entkopplung (siehe Abschnitt 4.4, S. 76) und der CPramp-Bedingungen erfolgte an Adamantan. Anschließend wurden mehrere 2D-Spektren mit verschiedenen τ_{CP} gemessen. Dabei hat sich gezeigt, dass es bei Campher nicht möglich ist, die Signale der tertiären C-Atome durch ein möglichst kurzes τ_{CP} zu unterdrücken. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der rotatorischen Fehlordnung des gesamten Moleküls, wodurch alle Dipolkopplungen reduziert sind. Dies bewirkt, dass bei kurzen τ_{CP} auch für die C-Atome mit direkt gebundenen H-Atomen kein Transfer und bei längeren τ_{CP} auch zu tertiären C-Atomen ein Transfer stattfindet.

Abbildung 4.24 zeigt ein 2D-Spektrum von Campher mit einer CP-Zeit von 1 ms. In der f_1 -Domäne sind eindeutig mehrere ${}^1\text{H}$ -Signale zu erkennen, welche im normalen 1D- ${}^1\text{H}$ -Spektrum nicht aufgelöst sind.

Die ${}^{13}\text{C}$ -Signale der drei CH_3 -Gruppen (Signale 8,9,10) weisen alle wie zu erwarten Korrelationssignal mit dem ${}^1\text{H}$ -Signal bei ca. 1 ppm auf, was eine typische ${}^1\text{H}$ -Verschiebung von CH_3 -Gruppen ist. Die beiden Korrelationssignale der CH_2 -Gruppen von Signal 4 und 5 liegen in Übereinstimmung mit Ref. [160] in der f_2 -Domäne etwas tieffeldverschoben dazu bei 1.3 und 2 ppm. Jedoch ist auch von diesen Signalen, wie auch bei allen ${}^{13}\text{C}$ -Signalen anderen auch, eine Kopplung zu dem CH_3 - ${}^1\text{H}$ -Signal zu sehen. Die ${}^{13}\text{C}$ -Signale 2 und 3 weisen zusätzlich, wiederum passend zu Ref. [160], Korrelation mit den am meisten tieffeldverschobenen ${}^1\text{H}$ -Signalen auf. Wie der Ausschnitt in Abbildung 4.24 rechts zeigt, sind dabei die Kopplungen zum ${}^1\text{H}$ -Signal bei 1 ppm deutlich schwächer als die anderen, die von den direkt gebundenen Protonen stammen. In der Vergrößerung ist weiterhin zu sehen, dass das Kopplungssignal des ${}^{13}\text{C}$ -Signals 2 in der f_1 -Domäne deutlich breiter als

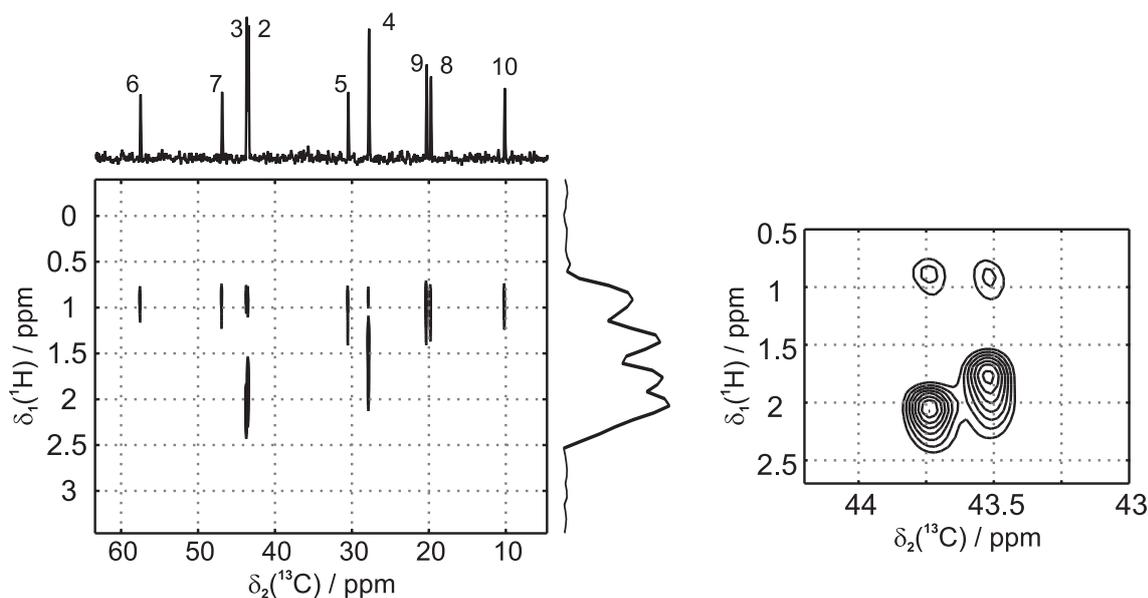


Abbildung 4.24: ^1H - ^{13}C -HETCOR-Spektrum (links) von Campher mit Vergrößerung der Korrelationssignale der ^{13}C -Signale 2 und 3 (rechts).

das des ^{13}C -Signals 3 ist. Das liegt daran, dass die beiden H-Atome dieser CH_2 -Gruppe chemisch nicht äquivalent sind und daher unterschiedliche chemische Verschiebungen haben, die hier nicht aufgelöst werden konnten. Für die beiden tertiären C-Atome 6 und 7, die beide in direkter Nachbarschaft CH_3 -Gruppen haben, sind Korrelationssignale zu den H-Atomen dieser CH_3 -Gruppen sichtbar. Somit können alle Korrelationssignale, die auftreten, zugeordnet und erklärt werden.

Fazit:

Das HETCOR-Experiment ist ein relativ einfaches und schnell einsetzbares Experiment, da die CPramp- und die FSLG-Bedingungen an Adamantan gut optimiert werden können. Anders als beim Campher konnte es auch im Rahmen dieser Doktorarbeit noch erfolgreich geschafft werden, Spektren zu messen, die nur Korrelationen von direkt gebundenen Atompaaren enthalten (siehe Abschnitt 7.3.1, S. 153). Jedoch liefert es an sich nur Abstands- und keine Bindungsinformationen. Will man also sicher gehen, dass die Korrelationssignale die Konnektivitäten wiedergeben, so sollte auf aufwendigere Experimente wie z. B. HMQC oder HSQC [160] zurückgegriffen werden.

4.14 DCP und *i*DCP

Für die Bestimmung von heteronuklearen X-Y-Konnektivitäten ($X, Y = ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{29}\text{Si}, \dots$) über den Raum erschienen die DCP- und die *i*DCP-Sequenz vielversprechend. Daher wurde untersucht, welche dieser beiden Sequenzen zuverlässiger und einfacher umzusetzen

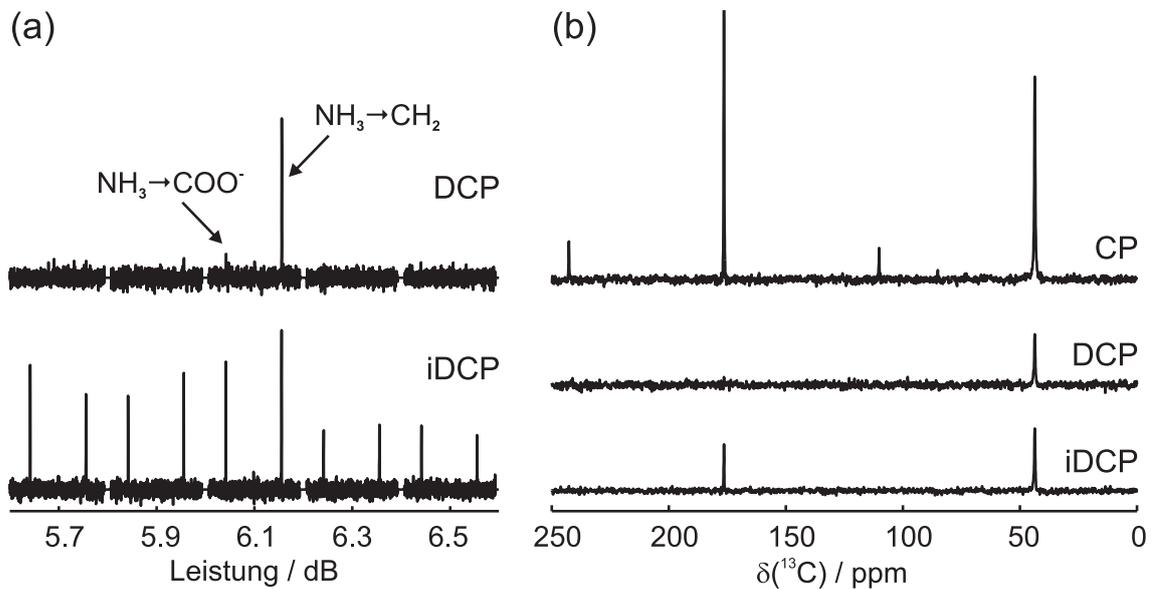


Abbildung 4.25: (a) Variation der Leistung des ^{13}C -Kanals im X-Y-CP-Block beim DCP- und beim *i*DCP-Experiment an Glycin; (b) Vergleich der ^{13}C -Signalintensitäten eines optimierten 1D-CP-, 1D-DCP- und eines 1D-*i*DCP-Spektrums

ist.

Die Anwendung der DCP-Sequenz erfolgte in Kapitel 7 an der Substanz Melon, wobei ein ^1H - ^{15}N - ^{13}C -Transfer notwendig war. Daher wurde als Testsubstanz ^{15}N -angereichertes Glycin verwendet. Hier liegt dann das ^{15}N - $^{13}\text{CH}_2$ -Spinpaar mit einer direkten Bindung (Abstand ca. 1.5 Å) sowie das weiter entfernte ^{15}N - $^{13}\text{COO}^-$ -Paar (ca. 2.5 Å) vor.

Für die Protonenkopplung wurde in allen folgenden Experimenten eine hohe Leistung von 100 kHz gewählt. Weiterhin wurde darauf geachtet, das ^1H - und das ^{15}N -Signal immer onresonant waren und bei ^{13}C die Anregungsfrequenz zwischen die beiden ^{13}C -Signale gesetzt wurde, um möglichst geringe Effekte durch Offresonanz zu bekommen.

Zunächst wurde versucht, mit einem DCP-Experiment mit Rampe zu arbeiten (siehe Abbildung 3.17 (a), S. 66). Für die Optimierung wurde dabei die Nutationsfrequenzen des X- und des Y-Kanals für die MAS-Hartmann-Hahn-Bedingung (Gl. 3.8, S. 62) zunächst aus 90° -Pulsen abgeschätzt. Anschließend wurde die ^{13}C -Leistung an der 1D-Variante des Experimentes ($t_1 = 0$) optimiert. Wie in Abbildung 4.25 (a) zu sehen, erwies sich die Optimierung jedoch als sehr sensibel. So ist die Signalintensität extrem abhängig von der Leistung und das Kopplungssignal $\text{NH}_3 \rightarrow \text{COO}^-$ auch bei großen Mischzeiten τ_{XY} sehr schwach. Bei einer solchen Empfindlichkeit kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass optimierte Leistung einfach für anderes System übernommen werden kann, während die Optimierung an den meisten anderen Systemen zu langwierig wäre.

Aus diesem Grund wurde anschließend die *i*DCP-Sequenz getestet. Hier sind je ein Optimierungsschritt für beide Teile der X-Y-Kreuzpolarisation notwendig. Dennoch ist die Se-

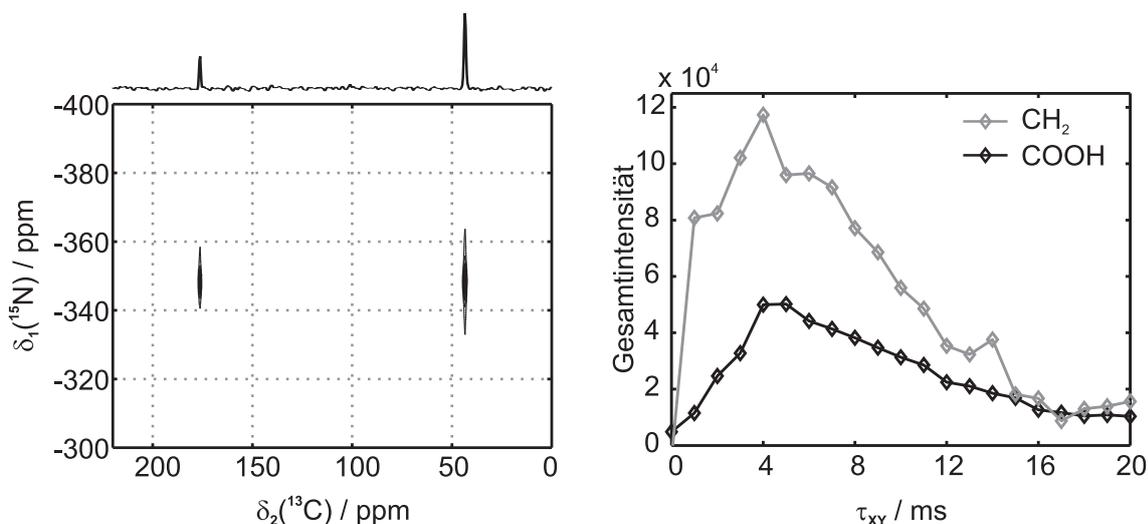


Abbildung 4.26: (a) 2D-*i*DCP-Spektrum von ^{15}N -angereichertem Glycin bei $\tau_{XY} = 10$ ms; (b) Entwicklung der Signalintensität der CH_2 - und der COO^- -Gruppe in Abhängigkeit von τ_{XY} .

quenz deutlich unempfindlicher wie in Abbildung 4.25 (a) unten zu sehen ist. Geringe Leistungsänderungen bewirken hier kaum eine Änderung der Signalintensität. Damit ist die Optimierung hier wesentlich einfacher und der Zeitaufwand für zwei Optimierungsschritte gerechtfertigt. Außerdem ist im optimierten Spektrum neben dem CH_2 -Signal auch deutlich das COO^- -Signal zu erkennen (siehe Abbildung 4.25 (b)). Die CH_2 -Signalintensität ist dabei nahezu unverändert. Im Vergleich zum normalen ^1H - ^{13}C -Spektrum ist die Intensität bei beiden DCP-Spektren wie zu erwarten deutlich geringer. So zeigt im *i*DCP-Spektrum die CH_2 -Gruppe etwa 30 % und die COO^- -Gruppe etwa 15 % vom normalen CP-Spektrum. Dies ist aber auch nicht anders zu erwarten, da durch den Transfer über den ^{15}N -Kern Intensität verloren geht.

Das zugehörige 2D-*i*DCP-Spektrum von Glycin ist in Abbildung 4.26 (a) zu sehen, welches die beiden Korrelationssignale in der Mitte der f_1 -Domäne zeigt, da der ^{15}N -Kanal onresonant auf das $^{15}\text{NH}_3$ -Signal gesetzt wurde.

Um für die Anwendung an Melon (siehe Kapitel 7) eine optimale CP-Zeit τ_{XY} für eine maximale Effizienz abzuschätzen, wurde schließlich noch in der 1D-Variante von *i*DCP τ_{XY} systematisch variiert (siehe Abb. 4.26 (b)). Es hat sich dabei gezeigt, dass wie erwartet durch den kürzeren Abstand sich die Intensität des CH_2 -Signales deutlich schneller aufbaut als die des COO^- -Signales. Auffällig ist an den Kurven die sehr kurze $T_{1\rho}$ -Zeit, die bewirkt, dass nach bereits nach einer CP-Zeit von 15 ms die Signale fast vollständig weggedämpft sind. Für die Messung von C-N-Korrelationen mit kurzen Abständen sind somit CP-Zeiten von 2-5 ms optimal.

Fazit:

Beim Testen des DCP- und des *i*DCP-Experimentes hat sich gezeigt, dass das *i*DCP-

Experiment wesentlich unempfindlicher und somit einfacher optimierbar ist. Daher ist es empfehlenswert die *i*DCP-Sequenz zu verwenden und zwei Optimierungsschritte in Kauf zu nehmen. Weiterhin sollte besonders darauf geachtet werden, dass die Protonenkopplung während dem X-Y-Kreuzpolarisationstransfer nicht mit den CP-Pulsen auf dem X- und dem Y-Kanal interferiert.

4.15 Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation

Bei der LG-CP-Sequenz wird die homonukleare ^1H -Dipolkopplung mit der LG-Entkopplung unterdrückt, was die Messung von ^1H -X-Abständen ermöglicht. Um die Genauigkeit dieser Sequenz zu überprüfen, wurde sie an der CH_2 -Gruppe von Glycin getestet. Als Rotationsfrequenz wurden 12 kHz gewählt, da durch die schnelle Rotation die Dipolkopplung der Protonen zusätzlich unterdrückt wird.

Die Optimierung der LG-Entkopplung erfolgte an Adamantan wie in Abschnitt 4.4 (S. 76) beschrieben. Die Nutationsfrequenz wurde dabei auf ca. 60 kHz festgesetzt und der Offresonanz-Wert $\Delta\nu$ ausgehend vom theoretischem Startwert von $60 \text{ kHz}/\sqrt{2} \approx 42.400 \text{ kHz}$ optimiert. Dabei hat sich mit 45.5 kHz ein etwas größerer optimaler Wert für $\Delta\nu$ ergeben, was aber auch daran liegen kann, dass die verwendete Leistung nicht exakt 60 kHz betrug.

Anschließend wurde die Hartmann-Hahn-Einstellung optimiert. Dafür wurden die ^1H -Leistung und die Offresonanz $\Delta\nu$ festgehalten und die Leistung des ^{13}C -Kanals variiert. Zunächst wurde die Optimierung an Glycin selber vorgenommen, jedoch hat sich dabei ein eher undeutliches Intensitätsprofil ergeben wie in Abbildung 4.27 (a) zu sehen ist. Dagegen zeigte sich die Optimierung an Adamantan wesentlich aussagekräftiger (siehe Abbildung 4.27 (b)). Die Ursache dafür liegt in der dynamischen Fehlordnung des Adamantan, wodurch die dipolare I-S-Wechselwirkung teilweise ausgemittelt ist. Daher muss beim Adamantan die Hartmann-Hahn-Bedingung sehr gut erfüllt sein, damit ein Magnetisierungstransfer stattfindet. Hier wird auch sehr deutlich, dass bei $\nu_1^{13\text{C}} = \nu_{eff}^{1\text{H}}$ unter MAS keine aber auf den Seitenbanden sehr viel Intensität übertragen wird. Dabei stimmt die Position der Maxima zum einen mit der Messung am Glycin überein und zum anderen mit den Abschätzungen aus ^{13}C -90°-Puls-Bestimmungen. Von daher kann davon ausgegangen werden, dass bei 3.4 und 6.0 dB die Hartmann-Hahn-Seitenbanden mit $n = \pm 1$ lagen.

Abbildung 4.27 (b) und (c) zeigen die vier Aufbaukurven, die bei den ^{13}C -Leistungen der vier Maxima aus der Optimierung mit Adamantan gemessen wurden. Die Aufbaukurven des COO^- -Signales zeigen dabei trotz der LG-Entkopplung keine Oszillationen (siehe Abbildung 4.27 (b)), offensichtlich sind hier die Protonen zu weit vom Kern entfernt. Dagegen weisen die Kurven des CH_2 -Signals deutliche Oszillationen auf (siehe Abbildung 4.27 (c)).

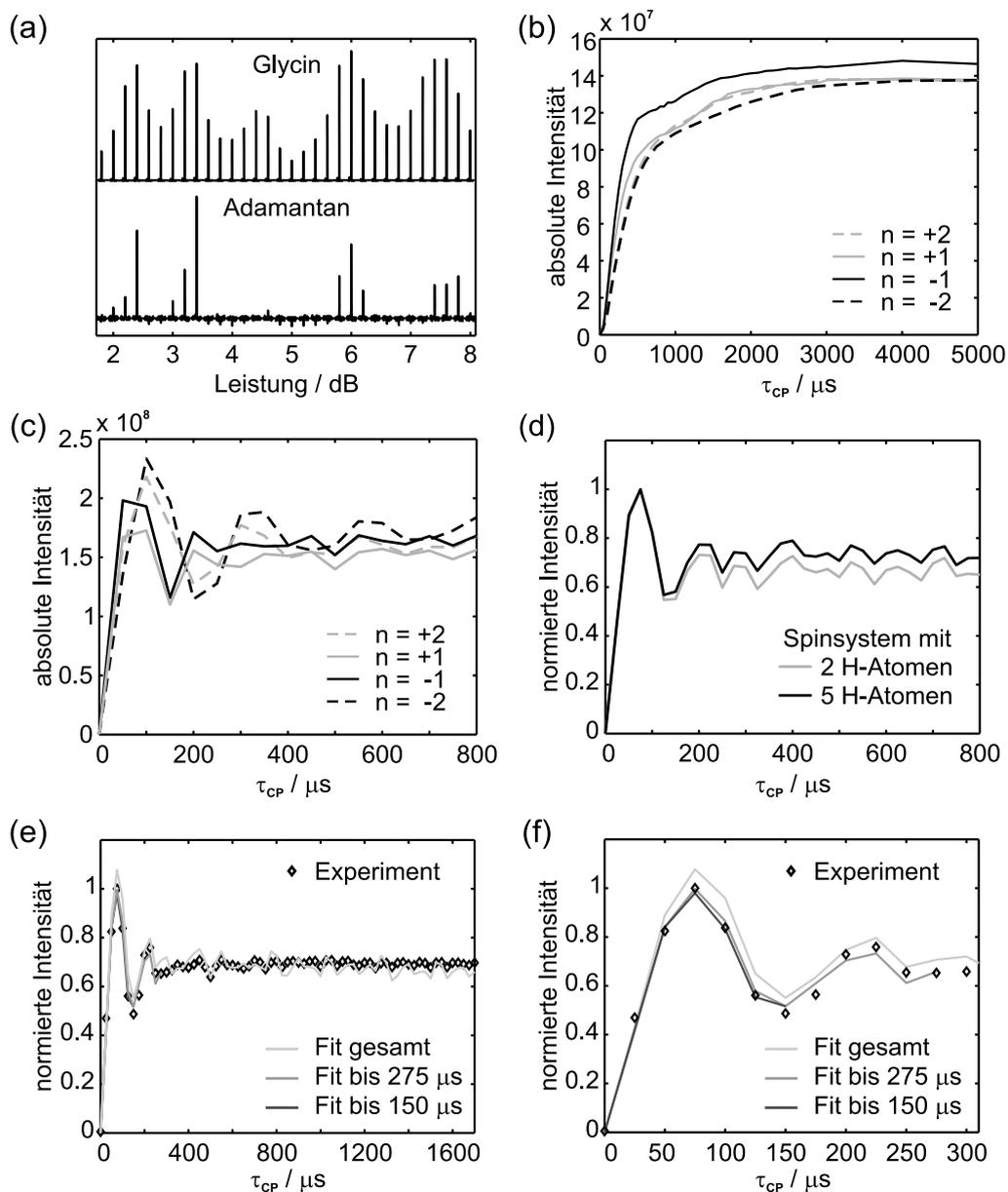


Abbildung 4.27: (a) Optimierung der ^{13}C -Leistung im LG-CP-Experiment an der COO^- -Gruppe von Glycin (oben) und der CH_2 -Gruppe von Adamantan (unten); (b) LG-CP-Aufbaukurven des COO^- -Signales von Glycin mit den vier optimierten ^{13}C -Leistungen aus (a); (c) wie (b) für das CH_2 -Signal; (d) simulierte LG-CP-Aufbaukurven für Glycin unter Berücksichtigung von 2 bzw. 5 Protonen; (e) experimentelle LG-CP-Aufbaukurve (\diamond) mit Anpassung an die gesamte Kurve sowie an die ersten bzw. ersten beiden Oszillationen; (f) Vergrößerung von (d).

Von der Theorie wird vorhergesagt, dass die Skalierungsfaktoren für die C-H-Kopplung unterschiedlich sind, je nach dem welche Ordnung n der Hartmann-Hahn-Bedingung eingesetzt wurde. Daher liegen die Maxima der Kurven bei unterschiedlichen Werten. So beträgt die Position des 1. Maximums für $n = \pm 1$ $75 \mu\text{s}$, aber für $n = \pm 2$ $100 \mu\text{s}$. Dies

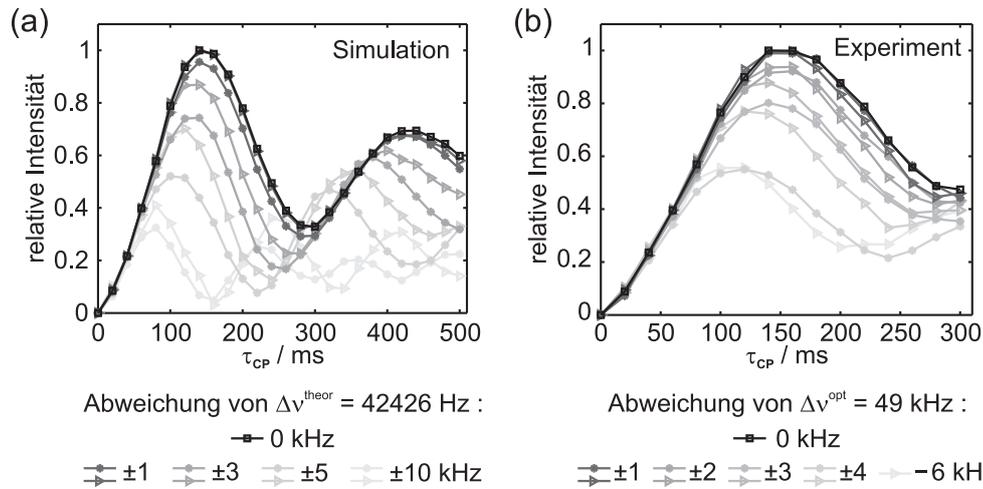


Abbildung 4.28: Simulierte (a) und experimentelle (b) LG-CP-Aufbaukurven von Melem mit verschiedenen Offresonanzen $\Delta\nu$.

zeigt, dass es extrem wichtig ist, bei der Optimierung der ^{13}C -Leistung sicherzugehen, dass die Seitenbande $n = \pm 1$ getroffen wird.

Desweiteren wurde der Einfluss von $\Delta\nu$ auf die Aufbaukurven untersucht. Abbildung 4.28 (a) zeigt simulierte LGCP-Aufbaukurven mit verschiedenen Offresonanzfrequenzen $\Delta\nu$. Theoretisch ist bei einer Protonenleistung $\nu_{rf}(^1\text{H})$ ein Wert von $\nu_{rf}(^1\text{H})/\sqrt{2}$ nötig. In den Simulationen wurden Abweichungen bis zu 10 kHz berücksichtigt. Dabei zeigt sich, dass eine nicht-korrekt optimierte Offresonanz stets zu einer Verschiebung der Maxima der Kurve zu Zeiten τ_{CP} führt, was einer kleineren Dipolkopplung und somit einem größerem Abstand entspräche. Mit der Verschiebung der Maxima geht gleichzeitig eine Verringerung der maximalen Intensität einher. Diese ist auf die Veränderung des effektiven Feldes durch das geänderte $\Delta\nu$ zurückzuführen, wodurch die Hartmann-Hahn-Bedingung nicht mehr erfüllt ist.

Diese Ergebnisse wurden an der NH_2 -Gruppe von Melem experimentell überprüft. Wie in Abbildung 4.28 (b) zu sehen ist, zeigt das Experiment eine hervorragende Übereinstimmung mit der Theorie: Auch hier bewirkt eine Fehleinstellung von $\Delta\nu$ eine Verschiebung des 1. Maximums zu kleineren τ_{CP} sowie zu geringeren Intensitäten. Da sowohl in Theorie und Experiment bei Abweichungen vom Optimum bis zu 1 kHz kaum Änderungen zu sehen sind, kann gefolgert werden, dass die Offresonanz auf etwa 1 kHz genau bestimmt werden sollte. Dies bedeutet gleichzeitig, dass für eine quantitative Auswertung der Kurven darauf geachtet werden muss, dass die Anregungsfrequenz onresonant (maximale Abweichung: 1 kHz) auf das betroffene Signal gesetzt wird.

Für die Bestimmung des C-H-Abstandes der CH_2 -Gruppe in Glycin wurde eine LG-CP-Aufbaukurve mit τ_{CP} -Schritten von 20 bis 30 μs gemessen. Sie ist in Abbildung 4.27 (e) bzw. (f) als \diamond dargestellt.

In den Simulationen zur Extraktion des Abstandes wurde zunächst der Einfluss weiter entfernter H-Atome untersucht. Abbildung 4.27 (d) zeigt den Vergleich der Rechnung des 3-Spin-Systems CH_2 mit einer Simulation, in der zusätzlich zu den beiden H-Atomen der CH_2 -Gruppe auch die drei H-Atome der NH_3 -Gruppe berücksichtigt wurde. Dabei zeigt sich, dass die weiteren H-Atome nur ausschlaggebend für die Intensität bei langen τ_{CP} sind. Sie beeinflussen aber die für die C-H-Dipolkopplung charakteristische Oszillation am Anfang der Kurve nicht. Daher konnte für die Anpassung an das Experimente das zeitsparende 2-Spinsystem verwendet werden.

Bei der Anpassung an die gesamte Kurve ergab sich ein C-H-Abstand von $1.119(3) \text{ \AA}$, wobei die Kurve im Gesamtverlauf sehr schön wiedergegeben ist. In der Vergrößerung in Abbildung 4.27 (e) zeigt sich jedoch, dass gerade die Oszillationen nicht sehr gut angepasst werden konnten. Daher erfolgten zusätzlich Anpassungen an die Kurve bis zu $275 \mu\text{s}$ bzw. bis zu $150 \mu\text{s}$, was einer Anpassung an die ersten beiden bzw. nur an die erste Oszillation entspricht. Hieraus wurden C-H-Abstandswerten von $1.111(6)$ bzw. $1.104(9) \text{ \AA}$ erhalten (siehe auch Tabelle 4.3). Diese Werte entsprechen bis auf 0.01 \AA genau dem Abstand von 1.103 \AA aus der Neutronendiffraktionslösung von Glycin [150].

Tabelle 4.3: Abstandswerte, die durch Anpassungen an die LG-CP-Aufbaukurven erhalten wurde.

	gesamter Bereich	zwei Oszillationen	erste Oszillation
Fit bis	$1700 \mu\text{s}$	$275 \mu\text{s}$	$150 \mu\text{s}$
Abstand	$1.119(3) \text{ \AA}$	$1.111(6) \text{ \AA}$	$1.104(9) \text{ \AA}$

Fazit:

Mit einer LG-CP-Aufbaukurve ist es möglich, einen X-H-Abstand auf 0.01 \AA genau zu messen. Dabei sollte auf eine sehr gründliche Optimierung der Hartmann-Hahn-Bedingung $n = \pm 1$ sowie eine ausreichend große Rotationsfrequenz geachtet werden.

Die LG-CP-Sequenz ist damit äußerst vielversprechend für die Lokalisation von Protonen als ergänzende Methode zur Röntgenstreuung, mit welcher die Position der H-Atome oft gar nicht oder nur sehr ungenau bestimmt werden kann.

4.16 Quantitative Kreuzpolarisation

Die Ergebnisse dieses Abschnittes werden in Ref. [167] veröffentlicht.

Die Messung von heteronuklearen dipolaren Transferraten über quantitative Kreuzpolarisationsexperimente erfolgte am Melem. Es sollte getestet werden, auf welche Faktoren bei der Messung und der Berechnung der Raten geachtet werden muss, damit diese Transferaten k_{CP} quantitativ eingesetzt werden können. Eine quantitative Auswertung ist dann erfolgreich, wenn der signalunabhängige Skalierungsfaktor C_{CP} mit $k_{CP} = C_{CP} \cdot \frac{M_2^{IS}}{\sqrt{M_2^{II}}}$

bei einem korrekten Strukturmodell für alle S-Signale (hier: $S = {}^{13}\text{C}$) identisch ist (siehe Abschnitt 3.6.6, S. 67).

Melem weist zwei ${}^{13}\text{C}$ -Signale bei 156 und 165 ppm auf (siehe Abb. 4.5 (a)). Unter dem Signal bei 156 ppm liegen die drei Resonanzen der drei CN_3 -Kerne des Melem-Moleküls, welches die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur darstellt. Analog enthält das Signal bei 165 ppm die Intensität der drei CN_2NH_2 -Kerne. Experimentell können daher zwei Raten bestimmt werden: $k_{CP}(\text{CN}_3)$ und $k_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$. Somit können auch insgesamt zwei Skalierungsfaktoren bestimmt werden, die bei einem richtigem Strukturmodell gleich groß sein müssen. Ihr Verhältnis $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3)/C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$ kann also als Qualitätsmerkmal verwendet werden: bei richtiger Implementierung und somit gleichen Skalierungsfaktoren muss das Verhältnis $R_{CP} = 1$ sein.

Die Aufbaukurven wurden mit einem einfachen CP-Experiment gemessen, wobei τ_{CP} variiert wurde. Für dieses Experiment darf keine Variante des CP-Blockes wie eine Rampe eingesetzt werden, da ansonsten die in Abschnitt 3.6.6 (S. 67) hergeleiteten Formeln nicht gültig sind. Für die Verwendung dieser muss außerdem garantiert sein, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung $n = \pm 1$ (siehe Gleichung 3.8, S. 62) erfüllt ist. Daher wurde vor der Optimierung die ${}^1\text{H}$ - und die ${}^{13}\text{C}$ -Leistung aus 90° -Puls-Optimierungen abgeschätzt. Desweiteren ist es wichtig, die Steigung der Kurven bei kleinen Mischzeiten genau zu bestimmen. Deshalb wurden für kurze τ_{CP} -Zeiten kleine Schrittweiten verwendet.

Da das Raten-Modell nur auf ein I-S-System angewendet werden kann, muss auch darauf geachtet werden, dass die Dipol-Wechselwirkung nicht durch eine zu schnelle Rotation um den magischen Winkel unterdrückt wird. In der Literatur werden normalerweise Rotationsfrequenzen von 4 bis 7 kHz eingesetzt [31, 32, 41]. Daher wurden zwei CP-Experimente von Melem bei einer Rotationsfrequenz von 6.5 und 4 kHz durchgeführt. Die zugehörigen Aufbaukurven in Abbildung 4.29 (a) zeigen, wie zu erwarten, dass die Magnetisierung der CN_2NH_2 -Gruppe durch den kürzeren H-C-Abstand deutlich schneller ansteigt als die der CN_3 -Gruppe.

Bei der Anpassung dieser Kurven mit einer Exponentialfunktion nach Gleichung 3.14 (S. 68) wurde festgestellt, dass diese nicht monoexponentiell verlaufen. Daher wurden alle vier Kurven zunächst mit einer gestreckten Exponentialfunktion (*stretched exponential*)

$$I(t) = I_0\{1 - \exp[-(k_{se} \cdot t)^b]\}$$

angepasst, wobei I_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung und k_{se} die Rate ist. Hierbei muss beachtet werden, dass diese Rate k_{se} durch die nicht-vorliegende Monoexponentialität nicht der Transferrate k_{CP} entspricht [168]. b spiegelt die Abweichung der Kurve von der Monoexponentialität wider ($b = 1$ für eine monoexponentielle Kurve). Die erhaltenen Fitwerte für k_{se} und b sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst, die Anpassungen in Abb. 4.29 (a) dargestellt.

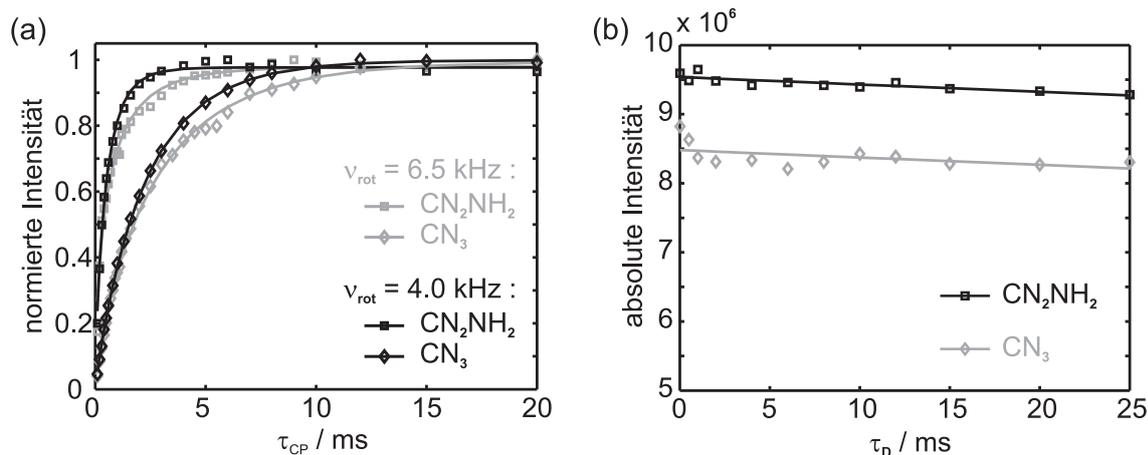


Abbildung 4.29: (a) 1H - ^{13}C -CP-Aufbaukurven von Melon bei 4 und 6.5 kHz Rotationsfrequenz mit Anpassung; (b) Messung zur Bestimmung von $T_{1\rho}$ von 1H zu den CP-Aufbaukurven mit Anpassung.

Durch die größere Rate $k_{se}(CN_2NH_2)$ bei beiden Rotationsfrequenzen wird der schnellere Anstieg der CN_2NH_2 -Signalintensität im Vergleich zur CN_3 -Intensität reflektiert. Beim Vergleich der beiden Rotationsfrequenzen untereinander werden zwei Punkte deutlich. Zum einen sind bei der niedrigeren Rotationsfrequenz von 4 kHz die Raten für beide Signalgruppen größer als bei 6.5 kHz, d. h. der Magnetisierungstransfer findet schneller und somit effizienter statt. Zum anderen ist bei 4 kHz die Abweichung von der Monoexponentialität b geringer. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringeren Unterdrückung der Protonenspindiffusion durch die Rotation der Probe. Da das zur Simulation verwendete I-S-Modell auf einer effizienten Spindiffusion basiert (siehe Abschnitt 3.6.6, S. 67), ist auch hier die geringe Rotationsfrequenz vorteilhaft. Interessanterweise ist dabei das b für die CN_2NH_2 -Gruppen kleiner als das der CN_3 -Signale. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass für diese Gruppen die C-H-Dipolkopplung mit ca. 4.5 kHz ($d(C-H)=1.9$ Å) in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie die Rotationsfrequenz selber, was Interferenzen zwischen diesen beiden Frequenzen verursachen kann. Eine Erhöhung der Rotationsfrequenz aber würde die Spindiffusion stärker unterdrücken und eine weitere Reduzierung zulasten der Stabilität der Rotation gehen. Daher wurden alle folgenden Experimente bei $\nu_{rot} = 4$ kHz durchgeführt.

Da aber auch bei 4 kHz die Abweichung von der Monoexponentialität mit $b = 0.81$ für das CN_2NH_2 -Signal nicht vernachlässigt werden darf, kann die Anpassung der experimentellen Kurven nicht, wie in Abschnitt 3.6.6 (S. 67) entsprechend der Literatur dargestellt, über

Tabelle 4.4: Fitwerte für die Anpassung der CP-Aufbaukurven von Melem aus Abb. 4.29 (a).

ν_{rot}	CN_2NH_2		CN_3	
	k_{se}	b	k_{se}	b
6.5 kHz	1.61(7)	0.63(3)	0.37(1)	0.84(2)
4.0 kHz	2.05(5)	0.81(3)	0.44(1)	0.93(1)

die monoexponentielle Kurve nach Gleichung 3.14 (S. 68) erfolgen. Bevor aber erläutert wird, wie dennoch die Raten k_{CP} für die beiden Signale bestimmt wurden, sollen kurz die Experimente vorgestellt werden, die zu Bestimmung des Relaxationsverhaltens der ^1H - und ^{13}C -Magnetisierung während des CP-Spinlocks erfolgten.

Bislang wurden in den Anpassungen aus Abb. 4.29 (a) die Relaxationskonstanten $T_{1\rho}^H$ und $T_{1\rho}^C$ vernachlässigt. Dies schien gerechtfertigt, da die CP-Kurven in dem gemessenen Bereich gegen einen Grenzwert laufen und nicht abfallen. Um dennoch die Relaxationskonstanten quantitativ zu bestimmen, wurden die Sequenzen aus Abb. 3.13 (c) und (d) (S. 61) verwendet (siehe auch Abschnitt 3.6.6, S. 67). In Abbildung 4.29 (b) sind die zugehörigen Kurven für ^1H mit Anpassung durch die Gleichung $I = I_0 \exp(-t/T_{1\rho})$ dargestellt. Die so bestimmten Zeitkonstanten $T_{1\rho}$ für ^1H wie auch für ^{13}C (Kurven nicht gezeigt) liegen im Bereich von etlichen hundert Millisekunden. Damit sind während der für die CP-Aufbaukurven relevanten Zeit von etwa 20 ms weniger als 3 % der Magnetisierung zerfallen. Dies rechtfertigt eindeutig die Vernachlässigung von $T_{1\rho}$ bei der folgenden Auswertung.

Für die Bestimmung der Raten k_{CP} , der Konstanten C_{CP} und somit des Verhältnisses $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3)/C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$ wurde dann wie folgt vorgegangen. Im Anhang A.2 wird gezeigt, dass die Anfangssteigung der normierten logarithmierten Exponentialfunktion $(\ln(\frac{I_0 - I(t)}{I_0})) - \langle k \rangle$ beträgt, wobei dieses mittlere $\langle k \rangle$ dem erwünschten k_{CP} entspricht. Weiterhin wird dort demonstriert, dass dieses $\langle k \rangle$ für den Fall einer Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen dem Mittelwert der einzelnen Raten k dieser Exponentialfunktionen entspricht: $\langle k \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N k_i$. Bei den CP-Aufbaukurven von Melem liegt eine solche Überlagerung von Exponentialkurven vor, da sich die einzelnen Aufbaukurven der sechs kristallographisch unterschiedlichen ^{13}C -Kerne zu nur zwei Signalen überlagern. Für k_{CP} gilt daher:

$$k_{CP} = \langle k \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N k_i = \frac{1}{N} \sum_i^N C_{CP} \frac{M_2^{IS}(i)}{\sqrt{M_2^{II}(i)}} = C_{CP} \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{M_2^{IS}(i)}{\sqrt{M_2^{II}(i)}} \quad (4.2)$$

Hier wurde $k_i = C_{CP} \cdot \frac{M_2^{IS}(i)}{\sqrt{M_2^{II}(i)}}$ (Gl. 3.15, S. 68) für jedes kristallographisch unterscheidbare Atom i verwendet, wobei das C_{CP} vor die Summe gezogen werden konnte, da es für alle i gleich sein muss.

Für die Bestimmung des experimentellen k_{CP} für beide Signale von Melem wurden die normierten logarithmierten experimentellen Daten gegen t aufgetragen (siehe Abb. 4.30). Das Streuen der Intensitäten nach 5 ms für das CN_2NH_2 - und nach 10 ms für das CN_3 -Signal in dieser Auftragung gibt den Rauschlevel der Kurven bei Annäherung an die Gleichgewichtsintensität wieder. Die Anfangssteigung dieser beiden Kurven wurde über eine Gerade angepasst, welche ebenfalls in Abb. 4.30 dargestellt ist. Die dabei erhaltenen

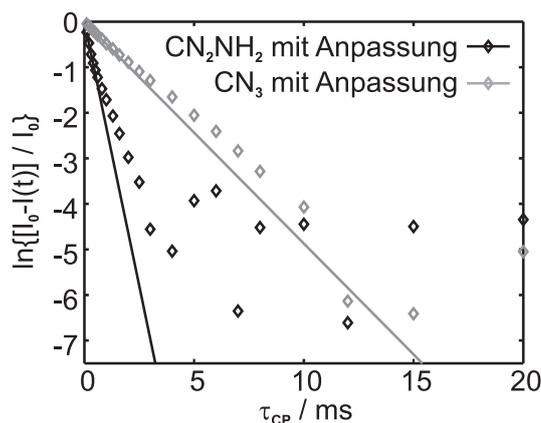


Abbildung 4.30: Normierte logarithmierte Kurven des CN_3 - und des CN_2NH_2 -Signales von Melem mit Anpassung an die Anfangssteigung mittels einer Gerade.

$\langle k \rangle = k_{CP}$ betragen $2.32 \cdot 10^3$ Hz für die CN_2NH_2 -Gruppe und $0.49 \cdot 10^3$ Hz für die CN_3 -Gruppe.

Die Berechnung der 2. Momente, in welche die C-H-Abstände r_{HC} mit r_{HC}^{-6} eingehen (siehe Gl. 3.16, S. 68), und daraus der Summe der 2. Momente aus Gleichung 4.2 für beide ^{13}C -Signale wurde auf der Basis der Einkristallstruktur von Melem durchgeführt [157]. Dabei wurden für die heteronuklearen 2. Momente M_2^{IS} um jedes kristallographisch unterscheidbare C-Atom alle Wasserstoffatome in einer Kugel mit einem Radius von 30 \AA berücksichtigt. Auch für die homonuklearen 2. Momente M_2^{II} konvergierten die Werte bei einem Radius von 30 \AA . Die so berechneten Werte sind für die CN_3 - und die CN_2NH_2 -Gruppe in Tab. 4.5 gegeben. Aus diesen und den experimentellen Werten für k_{CP} konnte anschließend nach Gleichung 4.2 die Skalierungsfaktoren C_{CP} für beide Signale und ihr Verhältnis R_{CP} berechnet werden (siehe Tab. 4.5). Hier ergab sich ein Wert für R_{CP} von 1.52(1), welches deutlich zu groß für den erwarteten optimalen Wert von 1 ist. Die Ursache dafür könnte zum einen im experimentellen Setup und in der Abweichung der Kurven von der Monoexponentialität liegen. Wahrscheinlicher ist es aber, dass sie in dem für die Ratenberechnung verwendeten Strukturmodell zu finden ist: da die Strukturlösung von Melem aus Röntgendaten erfolgte, sind die N-H-Abstände mit 0.87 bis 1.00 \AA sehr kurz. Größere N-H-Abstände wirken sich wegen der r^{-6} -Abhängigkeit der 2. Momente unterschiedlich

Tabelle 4.5: Berechnete Werte für $\sum M_2^{IS} / \sqrt{M_2^{II}}$ für beide ^{13}C -Signale von Melem auf der Basis der Einkristallstruktur mit unverändertem und verlängerten N-H-Abständen, die daraus bestimmten Skalierungsfaktoren C_{CP} sowie deren Verhältnis $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3) / C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$.

Struktur		$\sum M_2^{IS} / \sqrt{M_2^{II}}$		C_{CP}		R_{CP}
		CN_3	CN_2NH_2	CN_3	CN_2NH_2	
Zelle aus [157]	unverändert	100.93	730.99	14.48(9)	9.52(4)	1.52(1)
	mit $d(\text{N-H}) = 1.03 \text{ \AA}$	132.53	749.40	11.02(7)	9.28(4)	1.19(1)
	mit $d(\text{N-H}) = 1.05 \text{ \AA}$	139.79	750.02	10.45(6)	9.27(4)	1.13(1)

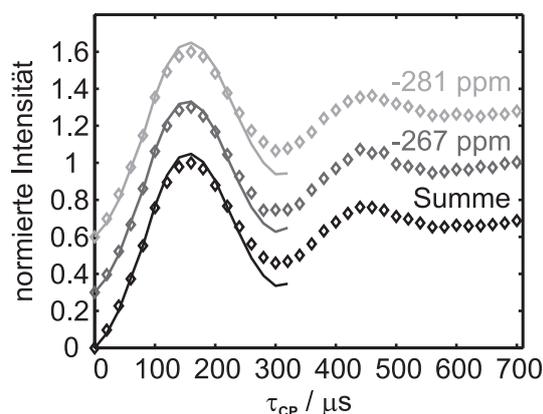
stark auf die 2. Momente der CN_3 - und der CN_2NH_2 -Gruppen aus und verändern somit auch die Konstanten $C_{CP}(\text{CN}_3)$ und $C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$ ungleich.

Der Einfluss der Position der H-Atome wurde deshalb im folgenden abgeschätzt, indem in der Kristallstruktur die N-H-Abstände der NH_2 -Gruppen von durchschnittlich 0.9 Å auf 1.03 und 1.05 Å erhöht und die Berechnung der 2. Momente erneut vorgenommen wurde. Dabei ergab sich für $d(\text{N-H}) = 1.03$ Å ein R_{CP} von 1.19(1) und für $d(\text{N-H}) = 1.05$ Å ein R_{CP} von 1.13(1) (siehe auch Tab. 4.5). Somit hat sich die Vermutung als richtig erwiesen, dass die Quotienten extrem empfindlich auf die Position der H-Atome sind und dass eine Verlängerung der N-H-Abstände eine Veränderung des R_{CP} zum Optimalwert von 1 hin bewirkt. Daher ist es offensichtlich notwendig, die Positionen der H-Atome sehr genau zu bestimmen, wenn diese für die Berechnung von CP-Raten verwendet werden sollen. Für die Bestimmung der H-Positionen in der Kristallstruktur von Melem wurden im folgenden drei Schritte durchgeführt: (i) Bestimmung des N-H-Abstandes und (ii) des H-H-Abstandes und somit des H-N-H-Winkels mittels FK-NMR; (iii) theoretische Optimierung der Struktur von Melem unter periodischen Randbedingungen. Die Optimierung der Struktur war zusätzlich zu den NMR-Experimenten notwendig, um den Torsionswinkel der NH_2 -Gruppen relativ zum Molekülgerüst und somit die Orientierung der Gruppe im Raum zu bestimmen. Jedoch sind die darin erhaltenen N-H- und H-H-Abstände eher zu gering, da bei den bei der Optimierung verwendeten DFT-Methoden die Wasserstoffbrücken stets unterschätzt werden.

(i) Bestimmung des N-H-Abstandes von Melem:

Für die Bestimmung von X-H-Abständen hat sich die Lee-Goldburg-Kreuzpolarisations-Sequenz (LGCP) in Abschnitt 4.15 (S. 105) bei Messungen an der CH_2 -Gruppe von Glycin als zuverlässiges und exaktes Experiment erwiesen. Deshalb wurde sie auch für die Bestimmung der N-H-Abstände der NH_2 -Gruppe von Melem verwendet.

Das ^{15}N -Spektrum von Melem zeigt zwei Signale für die drei NH_2 -Gruppen, wobei das Signal bei -281 ppm zwei NH_2 - und das Signal bei -267 ppm einer NH_2 -Gruppe entspricht (siehe Abb. 4.5 (c), S. 73). In Abbildung 4.31 sind die LGCP-Aufbaukurven für die einzelnen Signale sowie für die Gesamtintensität der Signale dargestellt. Die Umsetzung und Optimierung der LGCP-Sequenz erfolgten genau wie in Abschnitt 4.15 (S. 105) beschrieben. Für beide einzelnen Signale sowie für die Gesamtintensität wurden anschließend mit Simulationen die N-H-Abstände bestimmt. Beim Glycin hatte sich gezeigt, dass für eine solche Bestimmung des Abstandes die Anpassung nur an die erste Oszillation korrektere Ergebnisse erzielt. Deshalb wurde bei allen drei Anpassungen nur der Bereich bis 320 μs berücksichtigt. Die so bestimmten Abstände sind in der Tabelle in Abbildung 4.31 gegeben. Sie differieren nur um bis zu 0.009 Å, wobei die Standardabweichung der einzelnen



Fit	bis 320 μs
Signal bei -281 ppm	1.059(7) Å
Signal bei -267 ppm	1.050(6) Å
Gesamtintensität	1.055(7) Å

Abbildung 4.31: links: Experimentelle LGCP-Aufbaukurven (\diamond) des Signales bei -281 ppm (hellgrau), des Signales bei -267 ppm (dunkelgrau) und der Summe der Intensitäten (schwarz) von Melem mit Anpassung für den Bereich bis 320 μs (Linien); rechts: Abstandswerte aus den Anpassungen an die experimentellen Kurven.

Werte in derselben Größenordnung liegt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die N-H-Abstände in den drei NH_2 -Gruppen des Melem gleich groß sind. Für die Berechnung der Raten des quantitativen CP-Experiments wurde daher der Abstand von 1.055 Å der Anpassung der Gesamtintensität verwendet.

(ii) Bestimmung des H-H-Abstandes von Melem:

Für die Bestimmung des H-H-Abstandes in der NH_2 -Gruppe und somit des zugehörigen H-N-H-Winkels wurde die symmetrie-basierte Pulssequenz R14₂⁶ gewählt. Wie schon bei der Testsubstanz Glycin (siehe Abschnitt 4.11, S. 96) wurden Experimente bei 15 kHz sowie bei 30 kHz und sowohl symmetrische als auch *constant-time* Aufbaukurven gemessen.

Die Entfaltung der Signale des ¹H-Spektrums von Melem zeigt zwei schmale Signale bei 4.8 (Wasser) und 1.4 ppm (Verunreinigung) sowie mehrere breite Signale bei 10 ppm (siehe Abb. 4.32 (a) und (b)). Letztere können den NH_2 -Gruppen zugeordnet werden, ihre große Halbwertsbreite wird durch die hohe H-H-Dipolwechselwirkung innerhalb der NH_2 -Gruppen verursacht. Für die Auswertung der Doppelquanten-Kurven wurden somit nur die Signale bei 10 ppm verwendet.

Abbildung 4.32 (c) und (d) zeigen die symmetrischen Doppelquanten-Aufbaukurven von Melem bei einer Rotationsfrequenz von 30 und 15 kHz. Da bei der Anpassung dieser Kurven die Verwendung von Spinsystemen mit mehr als zwei Spins zeitlich extrem aufwendig ist, musste zunächst bestimmt werden, bis zu welcher Anregungszeit τ_{exc} ein 2-Spinsystem ausreichend zur Beschreibung der Kurven ist. Dafür wurden für jede NH_2 -Gruppe Spinsysteme mit bis zu 6 Protonen aufgebaut (bei einem maximalen Abstand von 4 Å), die Kurven simuliert und aufaddiert. Wie beim Glycin zeigte sich, dass die im Experiment

gefundene Abdämpfung der Oszillationen nach etwa $80 \mu\text{s}$ durch die weiter entfernten Protonen verursacht wird (siehe Abb. 4.32 (c) und (d)). So stimmt die Simulation mit sechs Protonen (schwarze Linien) wesentlich besser mit dem Experiment überein als die 2-Spin-Simulation. Da sich jedoch die Mehrspin-Simulationen bis etwa $80 \mu\text{s}$ nur unwesentlich von den 2-Spin-Simulationen unterscheiden, kann die Abstandsbestimmung durch Anpassung der symmetrischen Aufbaukurve bis $80 \mu\text{s}$ mit 2-Spin-Simulationen erfolgen. Für die *constant-time*-Aufbaukurven hat es sich beim Glycin als sinnvoll erwiesen eine Gesamt-Mischzeit $\tau_{ges} = 2 \cdot \tau_{exc}$ zu verwenden, für welche in den symmetrischen Aufbaukurven bei τ_{exc} noch wenig Einfluss der entfernteren Protonen vorhanden ist. Deshalb wurde τ_{ges} sowohl bei 30 als auch bei 15 kHz auf $152.3 \mu\text{s}$ gesetzt. Abbildungen 4.32 (e) und (f) zeigen die so gemessenen *constant-time* Aufbaukurven sowie Simulationen mit 2- bis 6-Spin-Systemen. Wie für dieses τ_{ges} zu erwarten unterscheiden sich die simulierten Kurven der verschiedenen Spin-Systeme nur marginal, so dass für die Anpassung ein 2-Spin-System ausreichend ist.

Für die Anpassung der 2-Spin-Simulationen an das Experiment wurden im folgenden wie beim Glycin die Aufbaukurven für relevante Abstände berechnet und über eine Inten-

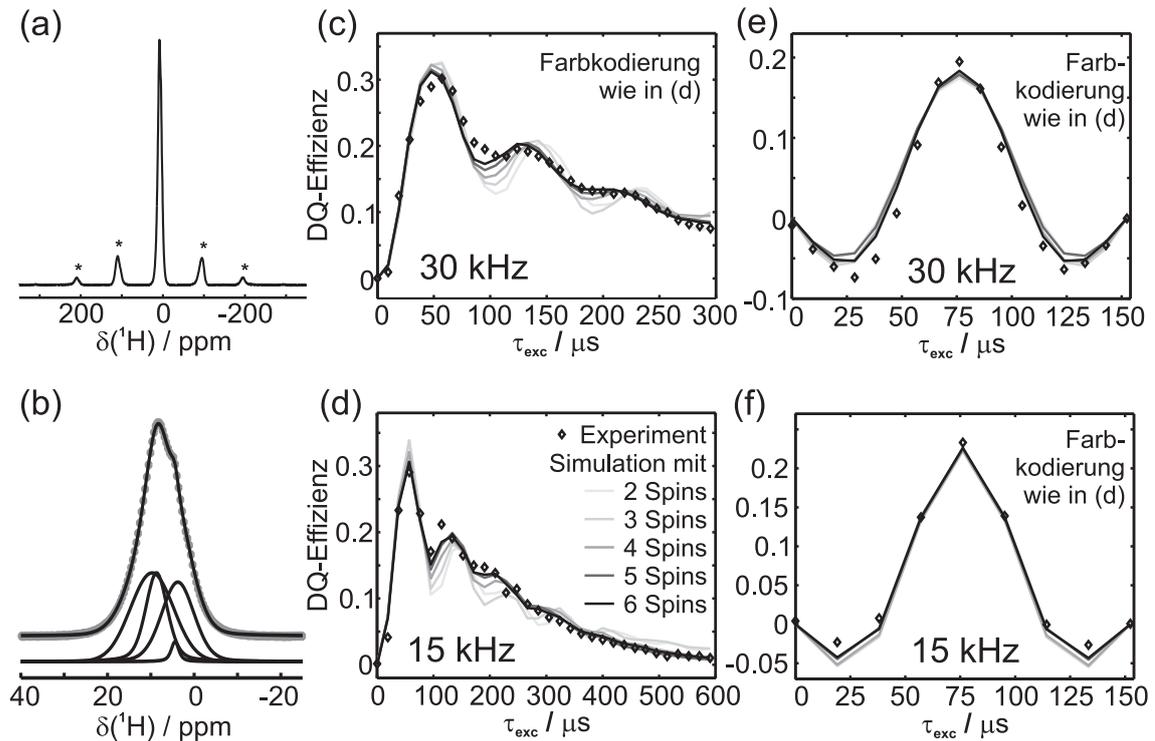


Abbildung 4.32: (a) ^1H -Spektrum von Melem bei $\nu_{rot} = 30 \text{ kHz}$ (* = Seitenbanden); (b) isotrope Linie des Spektrums aus (1) (o) mit Anpassung (schwarze Linie oben) und den entfalteten Resonanzen; (c)-(f) experimentelle Aufbaukurven mit Simulationen mit 2 bis 6 Spins: (c) symmetrisch, $\nu_{rot} = 30 \text{ kHz}$, (d) symmetrisch, $\nu_{rot} = 15 \text{ kHz}$, (e) *constant-time*, $\nu_{rot} = 30 \text{ kHz}$, (f) *constant-time*, $\nu_{rot} = 15 \text{ kHz}$.

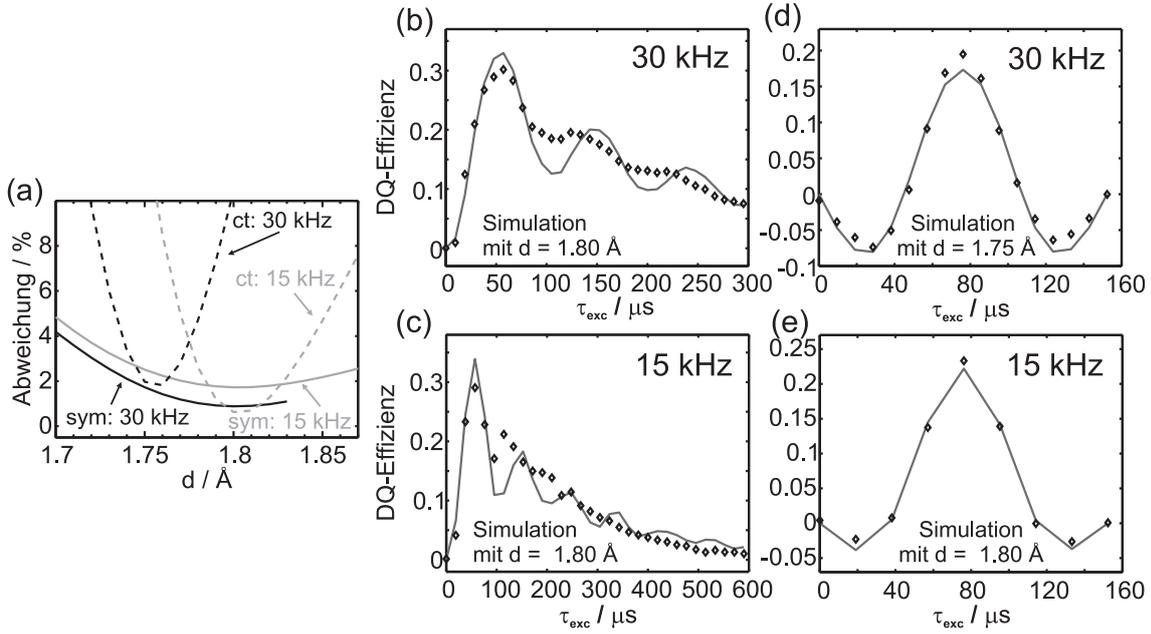


Abbildung 4.33: (a) Abweichung Δ_{norm}^2 von Experiment und Simulation nach Gl. 4.1 (S. 92) für $\nu_{rot} = 15$ bzw. 30 kHz sowie für die symmetrische und die *constant-time*-(CT)-Aufbaukurve für Melem; (b)-(e) experimentelle Aufbaukurven mit Simulationen mit dem H-H-Abstand d : (b) symmetrisch, $\nu_{rot} = 30$ kHz, (c) symmetrisch, $\nu_{rot} = 15$ kHz, (d) CT, $\nu_{rot} = 30$ kHz und (e) CT, $\nu_{rot} = 15$ kHz.

sitätsskalierung an das jeweilige Experiment angepasst (Abbildungen 4.33 (b)-(e)). Die Abweichung Δ_{norm}^2 (siehe Gl. 4.1, S. 92) dieser berechneten Kurven von den Experimenten ist in Abhängigkeit vom Abstand d für die symmetrischen und die *constant-time*-Aufbaukurven sowie für beide Rotationsfrequenzen in Abbildung 4.33 (a) aufgetragen. Analog zum Glycin zeigt sich an der großen Steigung der Abweichungen der *constant-time*-Kurven, dass die Anpassung für diese wesentlich empfindlicher auf Abstandsänderungen sind als bei der Anpassung an die symmetrischen Kurven. Über die Position des Minimums der vier Kurven kann jeweils der am besten passende Abstand bestimmt werden, welche in Tabelle 4.6 zusammengefasst sind. Darin ist auch jeweils der Wert für die Abweichung, Δ_{norm}^2 , im Minimum gegeben. Da diese Δ_{norm}^2 in derselben Größenordnung wie beim Glycin liegen (siehe Abschnitt 4.11), kann davon ausgegangen werden, dass bei den Messungen am Melem dieselbe Genauigkeit. Der Mittelwert der vier erhaltenen Abstände beträgt 1.79

Tabelle 4.6: H-H-Abstände d und Abweichungen Δ_{norm}^2 aus den Anpassungen an die $R14_2^6$ -Doppelquanten-Aufbaukurven von Melem.

	30 kHz		15 kHz	
	d	Δ_{norm}^2	d	Δ_{norm}^2
symmetrisch	1.80(2) Å	0.9 %	1.80(2) Å	1.7 %
<i>constant-time</i>	1.75(1) Å	1.8 %	1.80(1) Å	0.6 %

Å. Somit ergibt sich zusammen mit dem N-H-Abstand von 1.055 Å ein H-N-H-Winkel von 116.9° für die NH₂-Gruppen von Melem.

(iii) Bestimmung der Orientierung der NH₂-Gruppe im Kristall:

Die DFT-Optimierung der Kristallstruktur von Melem unter periodischen Randbedingungen erfolgte mit festgehaltenen Zellkonstanten unter der Annahme, dass diese aus den Einkristalldaten ausreichend genau bestimmt wurden. In Abbildung 4.34 ist der Vergleich der asymmetrischen Einheit der Einkristalllösung und der optimierten Struktur dargestellt. Es zeigt sich, dass das Ringsystem selber sich nur minimal verändert hat und durch Verschiebungen der Atome um maximal 0.08 Å lediglich etwas symmetrischer geworden ist. Die Positionen der H-Atome dagegen wurden um bis zu 0.2 Å verschoben. Dabei haben sich die N-H-Abstände auf durchschnittlich 1.03 Å verlängert und sich leicht im Raum reorientiert.

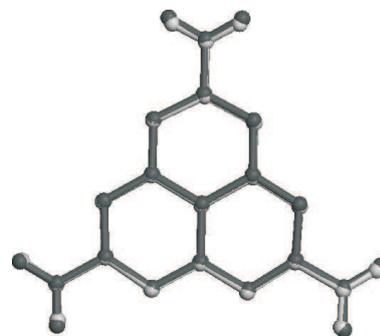


Abbildung 4.34: Asymmetrische Einheit von Melem in der Strukturlösung (hell) und in der optimierten Zelle (dunkel).

Nach der Optimierung der Kristallstruktur von Melem unter periodischen Randbedingungen sowie der Bestimmung der Geometrie der NH₂-Gruppe wurden erneut die 2. Momente berechnet und über die experimentellen k_{CP} das Verhältnis $R_{CP} = C_{CP}(CN_3)/C_{CP}(CN_2NH_2)$ bestimmt.

Für die DFT-optimierte Zelle ohne Einbau der mit NMR bestimmten Abstände ergab sich dabei ein Verhältnis R_{CP} von 1.11(1), welches bereits deutlich näher an eins ist als das Ergebnis für die Einkristalllösung. Anschließend wurden nacheinander der N-H-Abstand aus den LGCP-Messungen und der H-N-H-Winkel aus den R14₂⁶-Messungen in die optimierte Zelle eingebaut. Nach ersterem Schritt ergibt sich bei der Anpassung ein R_{CP} von 1.05(1), nach zweiterem letztendlich ein R_{CP} von 1.00(1), welcher zwei identischen Konstanten $C_{CP}(CN_3)$ und $C_{CP}(CN_2NH_2)$ entspricht. Alle erhaltene Werte für R_{CP} sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Fazit:

Es ist erfolgreich gelungen, das Kreuzpolarisationsexperiment quantitativ zu implementieren. Voraussetzung dafür war einerseits, dass die Position der Wasserstoff-Atome zuvor sehr genau bestimmt wurde. Dabei war es im vorliegenden Fall notwendig, neben den N-H-Abständen auch die Öffnungswinkel der NH₂-Gruppe über NMR-Experimente zu ermitteln. Die Orientierung der NH₂-Gruppe im Raum erfolgte über eine DFT-Optimierung

Tabelle 4.7: Berechnete Werte für $\sum M_2^{IS} / \sqrt{M_2^{II}}$ für beide ^{13}C -Signale von Melem auf der Basis der DFT-Optimierung mit unveränderter und entsprechend der NMR-Ergebnisse angepasster Geometrie der NH_2 -Gruppe, die daraus bestimmten Skalierungsfaktoren C_{CP} sowie deren Verhältnis $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3)/C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$. Die Tabelle zeigt zur besseren Übersicht auch noch einmal die Werte aus

Tabelle 4.4.

Struktur		$\sum M_2^{IS} / \sqrt{M_2^{II}}$		C_{CP}		R_{CP}
		CN_3	CN_2NH_2	CN_3	CN_2NH_2	
Zelle aus [157]	unverändert	100.93	730.99	14.48(9)	9.52(4)	1.52(1)
	mit $d(\text{N-H}) = 1.03 \text{ \AA}$	132.53	749.40	11.02(7)	9.28(4)	1.19(1)
	mit $d(\text{N-H}) = 1.05 \text{ \AA}$	139.79	750.02	10.45(6)	9.27(4)	1.13(1)
DFT-optimierte Zelle	unverändert	132.49	697.75	11.03(7)	9.97(4)	1.11(1)
	mit $d(\text{N-H}) = 1.055 \text{ \AA}$	139.90	699.68	10.44(6)	9.94(4)	1.05(1)
	mit $\angle(\text{H-N-H}) = 116.9^\circ$	135.26	642.32	10.80(7)	10.83(4)	1.00(1)

der gesamten Struktur.

Andererseits muss von der experimentellen Seite her bei dem quantitativen CP-Experiment darauf geachtet werden, dass durch eine nicht zu große Rotationsfrequenz die I-S-Dipolkopplung möglichst wenig unterdrückt wird. In der Anwendung auf das Melem konnte dies nicht garantiert werden, wie die Abweichung der experimentellen Kurven von der Monoexponentialität gezeigt hat. Durch Verwendung von Anpassungen an die Anfangssteigung der Aufbaukurven konnten dennoch zuverlässige Daten extrahiert werden. Bei dem Vergleich verschiedener Aufbaukurven hat sich außerdem gezeigt, dass alle Optimierungen, die $T_{1\rho}^S$ - und $T_{1\rho}^I$ -Messungen sowie die CP-Experimente selber zeitnah stattfinden sollten, da sich ansonsten die Bedingungen leicht ändern und damit eine verlässliche Auswertung nicht möglich ist.

Werden diese Punkte beachtet, so können aus dem Vergleich der experimentellen und der berechneten Raten Skalierungsfaktoren C_{CP} bestimmt werden. Dabei muss sich für alle Signale dasselbe C_{CP} ergeben, ansonsten muss, sofern alle experimentellen Fehler ausgeschlossen werden können, das verwendete Strukturmodell korrigiert werden.

Kapitel 5

Das Nitridosilikat SrSi_6N_8

Bei der Synthese neuer Materialien wird u. a. versucht, die strukturelle Variabilität von Silikaten zu nutzen und durch Modifikationen die Eigenschaften gezielt zu ändern. Ein möglicher Ansatz ist dabei die Ersetzung der Sauerstoffatome durch Stickstoffatome [169]. Über die Strukturaufklärung eines solchen Nitridosilikats wird in diesem Kapitel berichtet. Alle bisher kristallographisch charakterisierten Nitridosilikate weisen einen Aufbau auf, in welchem die Silicium und Stickstoff streng alternierend miteinander verknüpft sind. Dies bedeutet, dass Silicium ausschließlich in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. In diesem Kapitel geht es nun um das erste netzwerkartige, kristalline Nitridosilikat, welches neben Si(IV)-Atomen in SiN_4 -Tetraedern auch eine direkte Silicium-Silicium-Bindung mit Silicium in der Oxidationsstufe +III enthält. Es handelt sich um die Verbindung SrSi_6N_8 , welche von Dr. Florian Stadler in seiner Dissertation hergestellt wurde [170].

Von ihm konnte auch die Struktur aus Einkristallröntgendaten in der orthorhombischen Raumgruppe $Imm2$ mit $a = 7.855(2) \text{ \AA}$, $b = 9.259(2) \text{ \AA}$ und $c = 4.801(1) \text{ \AA}$ gelöst werden [171]. Diese Struktur ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die klassischen Si(IV) N_4 -Tetraeder sind darin als blaue Tetraeder gekennzeichnet. Diese Silicium-Atome werden im folgenden als Si^{N} bezeichnet werden. Neben ihnen liegen im Verhältnis Si(IV) : Si(III) = 2 : 1 auch Si(III)-Atome vor, welche von drei Stickstoffatomen und einem weiteren Si(III)-Atom tetraedrisch umgeben sind. Daher werden sie im folgenden mit Si^{Si} benannt. Die Kristallstruktur weist insgesamt nur zwei Siliciumlagen auf ($4d$ bzw. $8e$), welche die Si^{Si} - bzw. die Si^{N} -Atome repräsentieren. Die direkte Si-Si-Bindung befindet sich demnach zwischen zwei kristallographisch äquivalenten Si^{Si} -Atomen, ihr Abstand beträgt $2.353(2) \text{ \AA}$. Dies spricht für das Vorliegen einer Einfachbindung zwischen den beiden Si^{Si} , womit erstmals eine direkte Si-Si-Bindung in einem netzwerkartigen Festkörper nachgewiesen werden konnte. Interessanterweise konnte für das Barium-Analogen dieses Siliciumnitrids nur eine sauerstoffhaltige Verbindung synthetisiert werden. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen

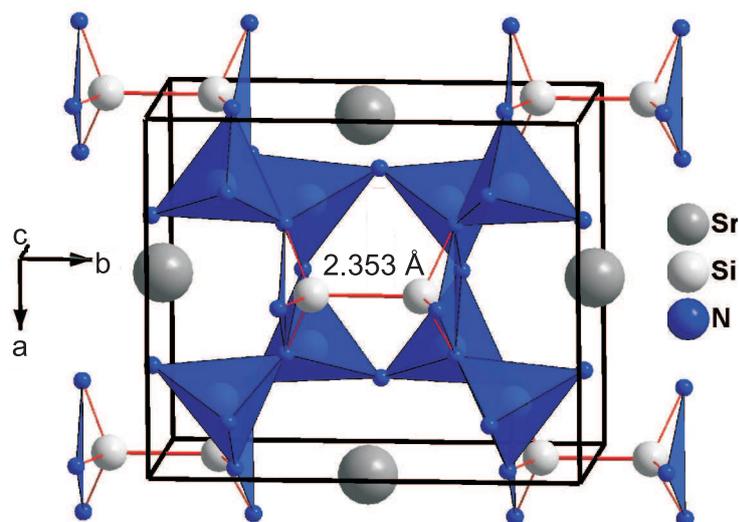


Abbildung 5.1: Kristallstruktur von SrSi_6N_8 : die SiN_4 -Tetraeder sind blau markiert.

diesem $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ und dem SrSi_6N_8 besteht in der Insertion eines Sauerstoffatoms in die Si-Si-Bindung, welche eine geringfügige Zellaufweitung entlang der zugehörige Zellachsen zur Folge hat. Daher war es von Interesse, die direkte Si-Si-Bindung im SrSi_6N_8 auch unabhängig von Diffraktionsmethoden nachzuweisen. Dies erfolgte zum einen über Rechnungen mit Dichtefunktionalmethoden. Sie belegen die Stabilität der gefundenen Struktur, zeigen aber auch, dass ein hypothetisches $\text{SrSi}_6\text{N}_8\text{O}$ ebenso stabil ist [171]. Zum anderen wurden Festkörper-NMR-Experimente durchgeführt, von welchen im folgenden berichtet werden soll.

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie bietet im Gegensatz zu Diffraktionsmethoden die Möglichkeit unabhängig von der Fernordnung lokal die Si-Si-Bindung zu untersuchen. Der einfachste Beweis für das Vorliegen einer Bindung mittels NMR ist der Nachweis einer vorliegenden J-Kopplung. Jedoch kann die direkte Si-Si-Bindung nicht über eine ^1J -Kopplung zwischen den Silicium-Atomen nachgewiesen werden, da die beiden Kerne kristallographisch und somit auch magnetisch äquivalent sind (siehe Abschnitt 3.5.1, S. 56). Daher soll der Nachweis über Doppelquantenmessungen der direkten Dipol-Kopplung der beiden Si^{Si} -Atome erfolgen: eine Bestätigung des kristallographischen Abstandes von 2.35 \AA ist einem Nachweis der Bindung gleichzusetzen, da bei dieser Länge kein weiteres Heteroatom (N oder O) zwischen den beiden Atomen vorliegen kann.

Allerdings stellt die Messung dieser Dipolkopplung und somit des Abstandes in dem vorliegenden Spinsystem eine große Herausforderung dar. Zum einen weist SrSi_6N_8 extrem lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten von über 1000 s auf, welche sehr lange Messzeiten verursachen. Da weiterhin in der Probe keine Protonen vorliegen, welche durch Kreuzpolarisation zur Intensitätssteigerung dienen könnten, wurde von Florian Stadler zur Lösung

dieses Problemes eine auf 27 %- ^{29}Si -angereicherte Probe hergestellt.

Zum anderen, und darin besteht die größere Herausforderung, liegt um die Si-Si-Bindung herum ein komplexes Spinsystem vor. Die beiden Si^{Si} -Atome sind umgeben von SiN_4 -Tetraedern, von denen insgesamt zwölf an jedes Si^{Si} -Paar gebunden sind. Die Dipolkopplung der zugehörigen Si^{N} -Atome ist mit maximal -200 Hz mehr als halb so groß wie die der direkten Si-Si-Bindung (-365 Hz). Somit kann definitiv nicht von einem isolierten Spinsystem ausgegangen werden. Durch die ^{29}Si -Anreicherung zu „nur“ 27 % kommt noch dazu, dass in der Probe viele verschiedene ^{29}Si -Spinsysteme vorliegen. Zu über 90 % Wahrscheinlichkeit liegen zwischen einem und fünf Nachbar-Tetraeder angereichert vor, wobei diese unter den zwölf Nachbarn rein statistisch verteilt sind. Welche Auswirkung dies auf Doppelquantenaufbaukurven hat, ist schwer abzuschätzen. Im folgenden wird daher beschrieben, welche Ansätze entwickelt wurden, um den Abstand der direkten Si-Si-Bindung dennoch zu bestimmen. Zunächst wird aber im ersten Abschnitt kurz das 1D-Spektrum von SrSi_6N_8 vorgestellt.

5.1 Das 1D-Spektrum

Abbildung 5.2 (a) zeigt das ^{29}Si -Spektrum von SrSi_6N_8 , welches in Übereinstimmung mit den kristallographischen Ergebnissen zwei Resonanzen bei -27.9 und -52.0 ppm mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 aufweist. Da -52.0 ppm eine typische Verschiebung für SiN_4 -Tetraeder (z. B. $\text{c-Si}_3\text{N}_4$: -50 ppm [172]) ist, kann dieses Signal eindeutig den Si^{N} -Atomen zugeordnet werden. Demnach muss das Signal bei -27.9 ppm zu den Si^{Si} -Atomen gehören. Die Tieffeldverschiebung der Resonanz im Vergleich zum Si^{N} -Signal lässt sich über die geringere Entschirmung des Si^{Si} -Kernes erklären, an welches ein elektronegativer Stickstoff weniger gebunden ist.

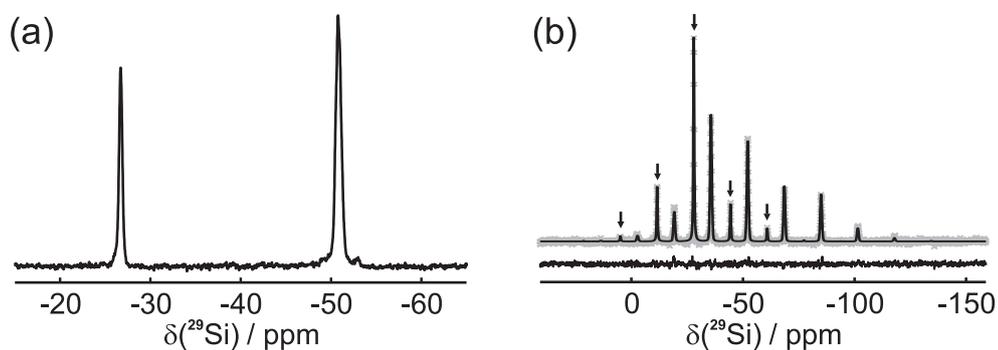


Abbildung 5.2: ^{29}Si -MAS-Spektrum von SrSi_6N_8 bei (a) $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz und (b) $\nu_{\text{rot}} = 1.3$ kHz: (graue \times) mit Anpassung (schwarze Linie) und Differenzlinie von Experiment und Anpassung (untere schwarze Linie). Zur besseren Unterscheidung ist in (b) das Si^{Si} -Signal und die zugehörigen Seitenbanden mit Pfeilen markiert.

Tabelle 5.1: Isotrope chemische Verschiebung (δ_{iso}), Anisotropie-Parameter (δ_{aniso}) und Asymmetrie (η) der beiden Resonanzen von SrSi₆N₈ aus Experiment und DFT-Rechnungen.

		$\delta_{iso} / \text{ppm}$	$\delta_{aniso} / \text{ppm}$	η
Si ^{Si}	Experiment	-27.9	-27.4	0.43
	Rechnung	-27.90 ¹	-28.4	0.31
Si ^N	Experiment	-52.0	-50.1	0.40
	Rechnung	-52.98 ¹	-55.6	0.25

¹ Die isotropen Verschiebungen wurden nicht referenziert. Daher können nur relative isotrope Verschiebungen bei den berechneten Werten diskutiert werden, weshalb der berechnete Werte von Si^{Si} auf den experimentellen Wert verschoben wurde.

Um neben den Werten der isotropen Verschiebung auch den Anisotropie-Parameter δ_{aniso} und die Asymmetrie η der beiden Signale zu bestimmen, wurde ein weiteres Spektrum mit einer Rotationsfrequenz von 1.3 kHz aufgenommen. Dieses ist zusammen mit der Anpassung, über welche δ_{aniso} und η bestimmt wurden, in Abbildung 5.2 (b) gezeigt. Eine noch geringere Rotationsfrequenz wäre von Vorteil gewesen, da für das Signal von Si^{Si} bei 1.3 kHz nur zwei Seitenbanden auf jeder Seite vorliegen. Jedoch ist die Stabilität der Rotationsfrequenz bei noch kleineren Geschwindigkeiten auch für eine einfache Einpuls-Messung nicht mehr ausreichend. Von daher sind die erhaltenen Werte für δ_{aniso} und η nur als Größenordnung zu verstehen. Sie sind in Tabelle 5.1 angegeben, zusammen mit berechneten Werten, die durch Simulationen unter periodischen Randbedingungen ohne weitere Optimierung der Zelle erhalten wurden (Details zu den Rechnungen sind in Abschnitt B.5.2 (S. 228) zu finden). Die Simulation gibt die relativen isotropen chemischen Verschiebung mit einer Abweichung von knapp 1 ppm sehr gut wieder. Auch die Anisotropie-Parameter und die Asymmetrie stimmen unter der oben gemachten Einschränkung sehr gut überein. Interessant ist, dass der Anisotropie-Parameter des Si^N-Signales größer ist als der des Si^{Si}-Signales, obwohl sich der Si^N-Kern in einer scheinbar symmetrischen, tetraedrischen SiN₄-Umgebung befindet. Jedoch liegen unter diesen vier Stickstoffatomen sowohl zwei- als auch dreifach gebundene Atome vor, was eine asymmetrische Umgebung erzeugt

5.2 Messungen mit der POST-C7-Sequenz

Als erster Ansatz wurde die POST-C7-Sequenz gewählt, um über Doppelquanten(DQ)-Aufbaukurven den Abstand von Si^{Si}-Si^{Si} zu messen. Mithilfe von Abbildung 5.3 soll zunächst die geplante Vorgehensweise für diesen Ansatz erläutert werden. In Abbildung 5.3 (a) oben ist das Aussehen eines 2D-DQ-Spektrums von SrSi₆N₈ skizziert. Die beiden Autokorrelationssignale von Si^N bzw. von Si^{Si} befinden sich in der DQ-Domäne bei dem doppelten Wert der isotropen Verschiebungen, also bei -56 (Si^{Si}, Signal 1) und -104 ppm

(Si^{N} , Signal 4). Das gemeinsame DQ-Signal von Si^{Si} mit Si^{N} erzeugt ein Signalpärchen bei einer DQ-Verschiebung von -80 ppm (Signal 2 und 3). Um den $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Abstand zu bestimmen, ist es notwendig, die Aufbaukurve von Signal 1 ($\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$) zu isolieren. Jedoch war die Messungen einer Serie von 2D-Spektren mit verschiedenen Anregungszeiten τ_{exc} wegen der extrem langen Relaxationszeiten trotz ^{29}Si -angereicherter Probe aus Zeitgründen nicht möglich. Daher sollte wie beim Glycin in Abschnitt 4.9 (S. 88) die 1D-Variante von POST-C7 verwendet werden. Dann aber tritt das Problem auf, dass die Projektion des 2D-Spektrums auf die Einzelquantendomäne (EQ-Domäne), welche der 1D-Variante entspricht, nicht einzelne Korrelationen wiedergibt, sondern die Summe der Signale, die bei dieser EQ-Verschiebung vorliegen (siehe Abb. 5.3 (a) unten). Somit enthält das Signal bei -27.9 ppm in der 1D-Variante die DQ-Intensität der Kopplungen von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ und von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$. Dementsprechend stellt das Signal bei -56 ppm die Summe der Kopplungen von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$ und $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{N}}$ dar. Von Interesse ist aber nur die Aufbaukurve von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$.

Daher musste wie folgt vorgegangen werden: als Präparation vor der DQ-Anregung erfolgte eine selektive Anregung auf das Si^{Si} -Signal. Im POST-C7-2D-Spektrum fehlt dann das Autokorrelationssignal von Si^{N} (Signal 4), während alle anderen Signale vorhanden sind (siehe Abbildung 5.3 (b)). In der 1D-Variante enthält somit das Signale bei -52 ppm nur noch die Intensität der $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$ -Kopplung, während das Signal bei -27.9 ppm nach wie vor die Korrelationen von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$ und $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ beinhaltet. In Abschnitt 4.9 (S. 88) konnten beim Testen der POST-C7-Sequenz u. a. folgende Schlussfolgerungen gemacht werden:

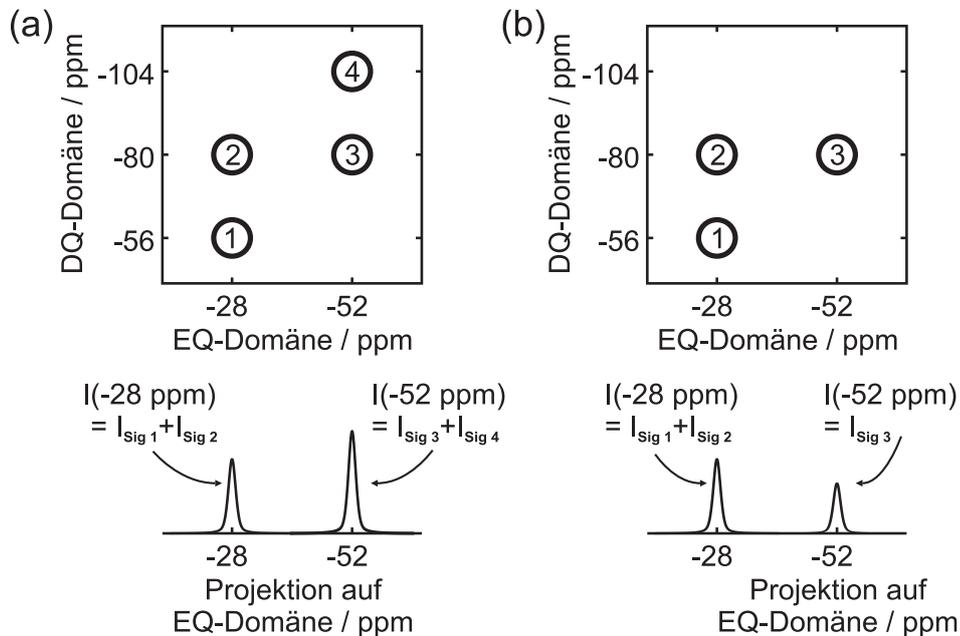


Abbildung 5.3: Schematische Skizze von Doppelquanten-Spektren von SrSi_6N_8 in der 2D-(oben) und 1D-Variante (unten) ohne (a) und mit (b) selektiver Anregung.

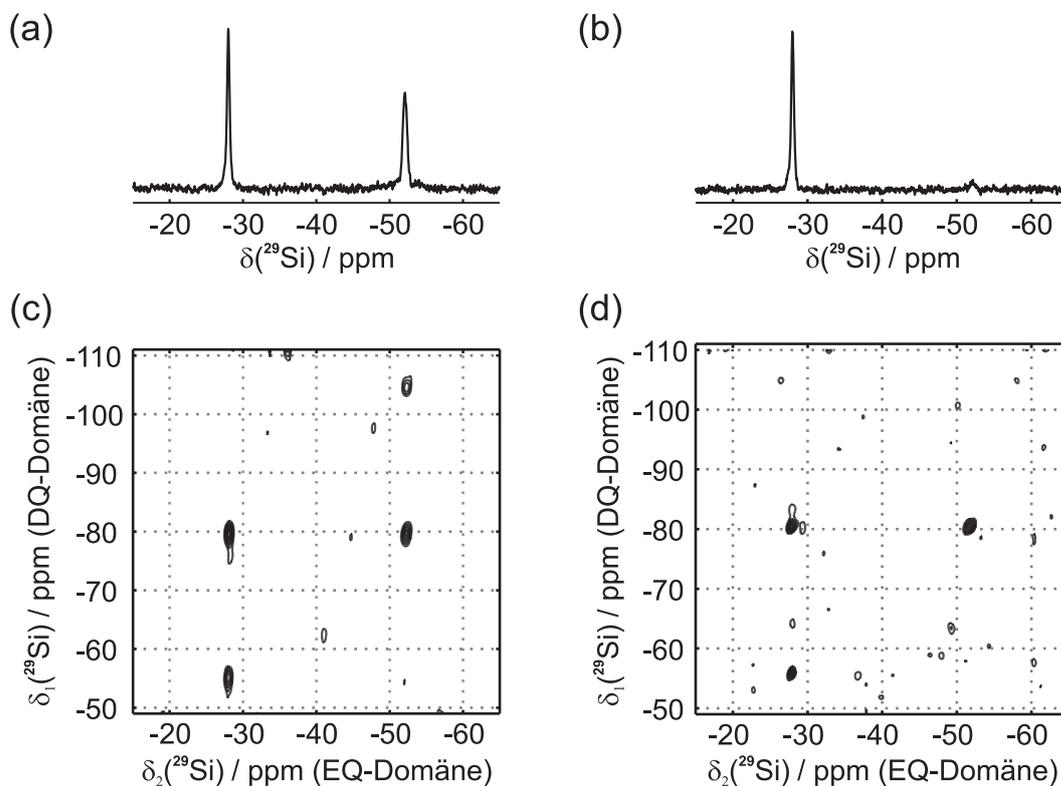


Abbildung 5.4: 1D- ^{29}Si -Spektrum von SrSi_6N_8 (a) ohne und (b) mit selektiver Anregung; 2D-POST-C7-Spektrum von SrSi_6N_8 (c) ohne und (d) mit selektiver Anregung in der Präparation bei ansonsten identischen Einstellungen.

(i) eine selektive Anregung als Präparation verändert den Verlauf der Aufbaukurve nicht;
(ii) die Signalintensitäten beider Signale eines DQ-Pärchens (hier also Signal 2 und 3) verlaufen identisch, selbst wenn große Differenzen in der isotropen Verschiebung oder hohe Anisotropie-Parameter vorliegen. Daher ist die Intensität von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ (Signal 1) aus der 1D-Variante der POST-C7-Sequenz mit selektiver Anregung über die Differenz der beiden Signale zugänglich:

$$\text{Int}(\text{Signal 1}) = \text{Int}(\text{Signal bei } -28 \text{ ppm in 1D}) - \text{Int}(\text{Signal bei } -52 \text{ ppm in 1D}).$$

Somit wurde zunächst die selektive Anregung des Si^{Si} -Signales und die Leistung der POST-C7-Blöcke optimiert. Abbildung 5.4 (a) und (b) zeigen den Vergleich eines normalen 1D-Spektrums (a) mit dem Spektrum mit selektiver Anregung (b). Das Si^{N} -Signal konnte bei letzterem fast vollständig unterdrückt werden, während das Si^{Si} -Signal zu 98 % erhalten ist. Um die Skizzen der 2D-Spektren aus Abbildung 5.3 experimentell zu überprüfen, wurden anschließend je ein 2D-POST-C7-Spektrum von SrSi_6N_8 ohne und mit selektiver Anregung unter ansonsten identischen Bedingungen aufgenommen (siehe Abb. 5.4 (c) und (d)). Ersteres Spektrum zeigt wie erwartet die zwei Autokorrelationssignale von Si^{Si} und Si^{N} sowie das Signalpärchen für die Korrelation von $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{Si}}$. Ebenfalls erwartungsgemäß

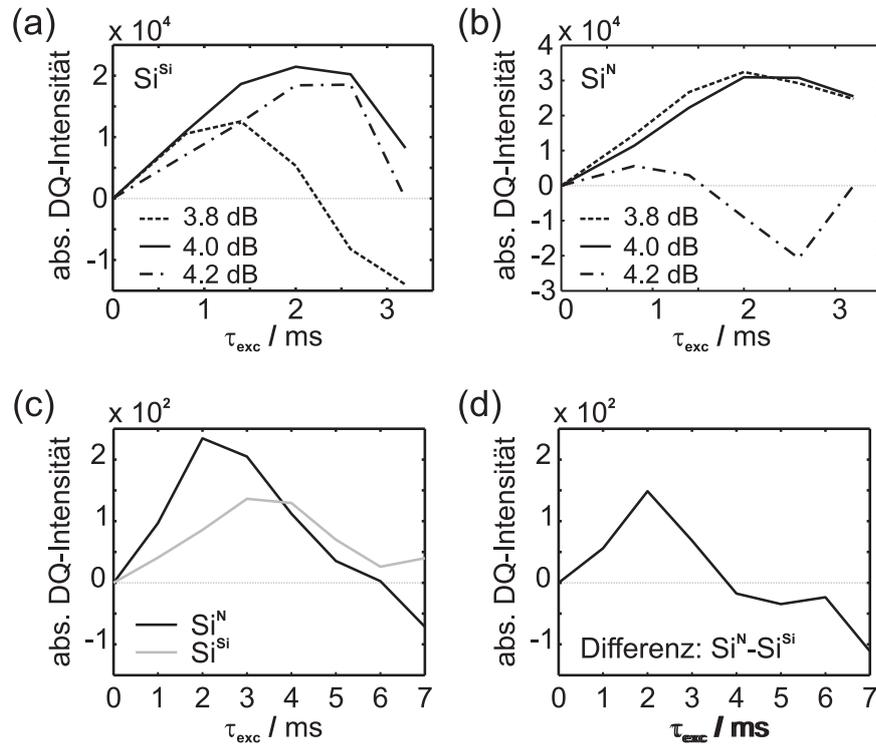


Abbildung 5.5: Experimentelle, symmetrische Aufbaukurven von SrSi₆N₈ mit selektiver Anregung auf Si^{Si}: Aufbaukurven des (a) des Si^{Si}- und (b) des Si^N-Signales bei Leistungen von 3.8, 4.0 und 4.2 dB; (c) Aufbaukurve bis $\tau_{exc} = 7$ ms bei einer Leistung von 4.05 dB und (d) Differenzkurve ($Si^N - Si^{Si}$) der Kurven aus (c).

fehlt in dem Spektrum aus Abbildung 5.4 (d) das Autokorrelationsignal von Si^N, da als Startmagnetisierung nur Si^{Si} zur Verfügung stand. Dies bewirkt durch die geringere Gesamtmagnetisierung aber auch, dass das Signal/Rausch-Verhältnis in diesem Spektrum etwas schlechter ist. Damit war die geplante Vorgehensweise gerechtfertigt.

Bei der Optimierung der Leistung der C7-Blöcke wurde festgestellt, dass der Verlauf der Aufbaukurven extrem empfindlich auf die Leistung ist. Als Optimum wurde hier eine Leistung von in etwa 4 dB bestimmt (dies entspricht in etwa einer Nutationsfrequenz von 70 kHz, benötigte theoretische Leistung: 70 kHz). Wie in Abbildung 5.5 (a) und (b) für Aufbaukurven mit τ_{exc} bis zu 3 ms gezeigt ist, verlaufen diese bei Veränderung der Leistung um nur 0.2 dB (dies entspricht weniger als 2 kHz) komplett anders. Dabei fällt das Signal von Si^{Si} bei einer zu kleinen Leistung ins negative ab, während dies für das Signal von Si^N bei höheren Leistungen der Fall ist. Bei den Testmessungen am Glycin (siehe Abschnitt 4.9, S. 88) konnte eine solche Empfindlichkeit nicht festgestellt werden. Allerdings ist für die Aufbaukurven am Glycin das Maximum schon nach weniger als 1 ms erreicht, so dass keine Messungen mit mehr als 4 ms Anregungszeit erfolgten. In Simulationen konnte nachvollzogen werden, dass Leistungsänderungen negative Intensitäten

hervorrufen können. Jedoch treten diese erst bei Leistungsänderungen von mehr als 10 % ausgehend vom Optimum auf, eine solche große Abweichung stellen 0.2 dB aber nicht dar. Somit konnte keine Erklärung gefunden werden, weshalb das System SrSi_6N_8 derart empfindlich auf die Leistung der C7-Blöcke ist.

Infolgedessen wurde die Leistung sehr genau nachoptimiert und anschließend mit 4.05 dB eine komplette Aufbaukurve gemessen. Diese ist in Abbildung 5.5 (c) dargestellt. Die Differenzkurve der beiden Signale und somit die Kurve der $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Kopplung ist in Abbildung 5.5 (d) zu sehen. Die Aufbaukurven der Einzelsignale steigen erwartungsgemäß zunächst bis zu einem Maximum an, wobei die Intensität des Signals Si^{Si} zunächst größer ist, da sie die Kopplungen $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ und $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$ enthält, während das Signal von Si^{N} nur die Kopplung $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{N}}$ beinhaltet. Nach einem Maximum bei einer Anregungszeit von etwa 3 ms fallen beide Kurven wieder ab, wobei die Intensitäten der Si^{N} -Kurve nach etwa 6 ms negativ wird. Die Differenzkurve wird bereits nach 4 ms negativ, da die Signalintensität von Si^{N} ab diesem Zeitpunkt kleiner ist als die der Si^{Si} -Gruppe. Normalerweise werden für symmetrische Aufbaukurven jedoch positive Werte erwartet. Es wurde aber auch in Ref. [130] gezeigt, dass in bestimmten Spinsystemen von mehr als zwei Spins in Kombination mit großen Werten für den Anisotropie-Parameter dies die Kurven so verzerren kann, dass auch negative Intensitäten in Simulationen gefunden werden.

Um zu überprüfen, ob dies auch für das Spinsystem von SrSi_6N_8 der Fall sein könnte, wurden Simulationen mit bis zu sechs Spins durchgeführt. Diese konnten die negativen Intensitäten jedoch nicht reproduzieren. Da experimentelle Gründe aufgrund der erfolgreichen Anwendung der POST-C7-Sequenz an Glycin (siehe Abschnitt 4.9, S. 88) ausgeschlossen werden können, ist davon auszugehen, dass diese Simulationen das reale, netzwerkartige Spinsystem von SrSi_6N_8 nicht wiedergeben können und somit dennoch das Vielspinsystem die negativen Intensitäten verursacht. Da somit aber das Experiment nicht durch Simulationen wiedergegeben werden kann, ist es nicht möglich, aus den erhaltenen Aufbaukurven den Abstand zu extrahieren.

Die Problematik der Messung von Abständen in Vielspinsystemen ist in der Literatur ein viel diskutiertes und derzeit noch nicht endgültig gelöstes Thema. Dort werden derzeit unterschiedliche Ansätze vorgestellt, wie Abstandsbestimmungen in diesen Systemen erfolgen könnten [124, 131, 132, 173, 174]. Einer davon wird im nächsten Abschnitt an SrSi_6N_8 getestet.

5.3 Messungen mit der Windowed-C9-Sequenz

Im Herbst 2007 wurde auf einer Festkörper-NMR-Konferenz von M. Levitt et al. eine neue Sequenz vorgestellt, mit der es möglich ist, in DQ-Aufbaukurven bestimmte Dipol-

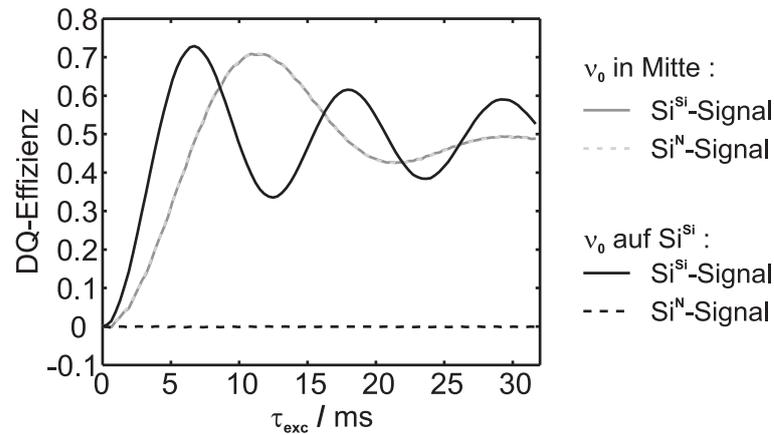


Abbildung 5.6: Simulierte Aufbaukurven mit der Windowed-C9-Sequenz für SrSi_6N_8 mit ν_0 in der Mitte der beiden Signale Si^{N} und Si^{Si} (graue Linien) sowie mit ν_0 auf dem Si^{Si} -Signal (schwarze Linien).

Kopplungen zu unterdrücken und andere zu erhalten [132]. Im SrSi_6N_8 kann diese Sequenz somit genutzt werden, um bei einer Unterdrückung der $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Kopplung die $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Kopplung in einem 1D-Experiment zu messen.

Diese sog. Windowed-C9-Sequenz wurde in Abschnitt 4.10 an Glycin getestet. Es hat sich gezeigt, dass es möglich ist, mit dieser Sequenz auswertbare Aufbaukurven zu messen. Die Auswertung beim Glycin war jedoch dadurch erschwert, dass die Sequenz während der Anregungs- und Abregungsblöcke Wartezeiten enthält, in denen sich die X-Kern-Magnetisierung frei entwickelt. Diese bewirken beim Glycin eine sehr hohe Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz und der Protonenkopplung, da in der CH_2 -Gruppe sehr starke Dipolkopplungen zu Protonen vorliegen. Im SrSi_6N_8 liegen aber keine Protonen vor, weshalb hier keiner derartigen Unsicherheiten auftreten sollten.

Der ausschlaggebende Faktor in der Windowed-C9-Sequenz ist, dass durch diese Wartezeit nur die Dipol-Kopplungen nicht unterdrückt werden, für welche die Anregungsfrequenz ν_0 genau in der Mitte der beiden zugehörigen Signale ist. Um die Effektivität dieses Ansatzes für das SrSi_6N_8 zu überprüfen, wurden zunächst einige Simulationen durchgeführt. Dabei wurde zum einen die Anregungsfrequenz onresonant auf das Si^{Si} -Signal und zum anderen genau in die Mitte der beiden Signale gelegt. Für die Simulationen wurde ein 4-Spinsystem von SrSi_6N_8 verwendet, in welchem neben dem $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Pärchen je noch ein Si^{N} -Nachbar von jedem Si^{Si} vorliegt. Abbildung 5.6 zeigt die damit berechneten Aufbaukurven. Für das System mit ν_0 in der Mitte der Signale steht zu erwarten, dass nur die $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Kopplung erhalten bleibt, während die Dipol-Kopplungen von $\text{Si}^{\text{Si}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ bzw. $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{N}}$ unterdrückt werden. In Übereinstimmung damit zeigen die simulierten Daten, dass die Aufbaukurven für beide Signale identisch verlaufen, also dieselben Kopplungen enthalten. Diese entsprechen desweiteren genau der Aufbaukurve, die sich ergibt, wenn nur $\text{Si}^{\text{N}}\text{-Si}^{\text{Si}}$ -Kopplungen in der Simulation berücksichtigt werden. Bei den Simulationen mit ν_0 auf dem Si^{Si} -Signal zeigt

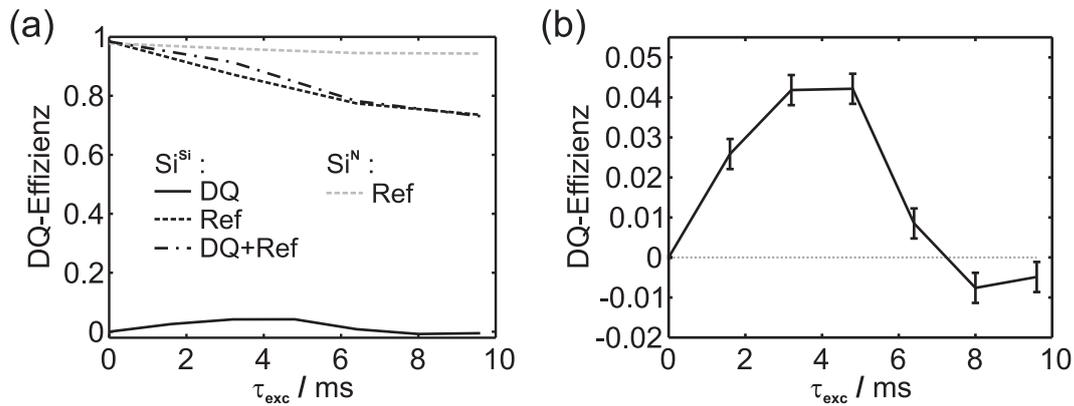


Abbildung 5.7: (a) DQ- und Referenzaufbaukurven von SrSi_6N_8 mit der Windowed-C9-Sequenz. Die Kurven wurden auf die Intensität eines normalen 1D-Spektrums normiert. In (b) ist die DQ-Aufbaukurve des Si^{Si} -Signales vergrößert dargestellt.

das Si^{N} -Signal überhaupt keine Intensität, erwartungsgemäß sind alle Dipol-Kopplungen mit Si^{N} -Kernen unterdrückt. Dagegen entspricht der Intensitätsverlauf des Si^{Si} -Signales genau der Aufbaukurve eines isolierten Si^{Si} - Si^{Si} -Spinpärchens. Somit bildet sich mit der Anregungsfrequenz auf dem Si^{Si} -Signal nur DQ-Intensität des Si^{Si} - Si^{Si} -Dipolpaares aus. Es sollte also im Experiment die direkte Messung der Si^{Si} - Si^{Si} -Aufbaukurve möglich sein, weshalb mit der Windowed-C9-Sequenz keine selektive Anregung als Präparation vor der DQ-Anregung notwendig ist.

Für das Experiment wurde daher die Anregungsfrequenz auf das Si^{Si} -Signal gesetzt und die Leistung der C9-Blöcke wie schon bei den POST-C7-Experimenten direkt an der Probe optimiert. Da sich beim Glycin die Messung der sog. Referenzkurve zum Normieren der DQ-Kurven und zum Abschätzen der Dephasierungszeiten der DQ-Intensitäten als sinnvoll erwiesen hatte (siehe Abschnitt 3.5, S. 53), wurde anschließend neben der DQ- auch die Referenzaufbaukurve gemessen. Beide sind in Abbildung 5.7 (a) und (b) dargestellt. Wie aus den Simulationen vorhergesagt, weist das Si^{N} -Signal bei allen Anregungszeiten keine DQ-Intensität auf und ist deshalb nicht in der Abbildung gezeigt. Das Referenzsignal von Si^{N} entspricht für kurze τ_{exc} exakt der Intensität eines normalen 1D-Spektrums, für steigende τ_{exc} bis zu 10 ms dephasiert es langsam auf etwa 95 % (siehe Abbildung 5.7 (a)). Für das Si^{Si} -Signal dagegen bildet sich erwartungsgemäß DQ-Intensität aus. Jedoch erreicht sie ihr Maximum nicht wie aus den Simulationen vorhergesagt bei 6-7 ms. Stattdessen fällt die Kurve bereits nach 4 ms wieder ab und weist nach etwa 7 ms negative Werte auf.

Daher wurde auch mit der Windowed-C9-Sequenz durch eine Feinoptimierung versucht, eine Leistung zu finden, bei welcher keine negativen Werte auftreten. Da für eine zuverlässige Abstandbestimmung die Aufbaukurve zumindest zwei Maxima aufweisen sollte, wurden dabei Anregungszeiten von bis zu 20 ms beachtet (siehe auch die Simulationen in

Abbildung 5.6). Bei diesen Optimierungen hat sich jedoch gezeigt, dass bei den Messungen von Spektren mit identischen Einstellungen völlig unterschiedliche Signalintensitäten erhalten werden. Somit haben sich die Spektren, die mit der Windowed-C9-Sequenz erhalten wurden, trotz strenger Handhabung als nicht reproduzierbar erwiesen und sind daher für eine zuverlässige Auswertung nicht verwendbar. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den Messungen mit der POST-C7-Sequenz, in welcher zwar auch störende negative Intensitäten aufgetreten sind, welche aber reproduziert werden konnten.

5.4 Resümee

Der Abstand der direkten Si–Si-Bindung im SrSi_6N_8 konnte mit Doppelquantenexperimenten trotz des Einsatzes zweier verschiedener Ansätze nicht bestimmt werden. Die Ursache dafür liegt in dem Einfluss des Vielspinsystems des Si-Netzwerkes auf die Dipolkopplung der Si^{Si} -Atome der Si–Si-Bindung.

Für die Extraktion von Strukturdaten aus Vielspinsystemen ist normalerweise die Messung von dipolaren Austauschraten die Methode der Wahl (siehe auch Abschnitt 4.7, S. 83, oder Abschnitt 4.16, S. 108). Hier wird jedoch immer der relative Verlauf der Aufbaukurven ausgewertet. Da SrSi_6N_8 jedoch nur zwei Signale und somit nur ein Austauschsignal aufweist, ist die Anwendung dieser Sequenzen auf dieses System nicht möglich. Die Fragestellung an die Struktur von SrSi_6N_8 stellt somit einen sehr speziellen Sonderfall dar, bei dem die NMR Kristallographie an ihre Grenzen gerät, da sie die Messung von lokaler Information, der nur eine schwache Dipolkopplung zugrundeliegt, welche wiederum in ein Vielspinsystem eingebunden ist, erfordert.

Kapitel 6

Das Nitridophosphat SrP_2N_4

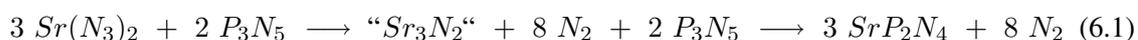
Nitridophosphate bilden PN_4 -Tetraeder-Netzwerke aus, die formal isoelektronisch mit SiO_2 sind. Erstaunlicherweise sind aber unter den Nitridophosphaten nur sehr wenige strukturelle Analogien zu den Silikaten zu finden [80]. Dies trifft auch auf die Verbindung SrP_2N_4 zu, die von Dr. Kay Landskron und Dr. Friedrich Karau im Rahmen ihrer Dissertationen hergestellt wurde. Die Strukturlösung dieses Materials wurde dadurch wesentlich erschwert, dass keine Einkristalle vorlagen. Daher mussten Synchrotron-, Neutronen- und Elektronendiffraktion mit Elektronenmikroskopie und Festkörper-NMR kombiniert werden, um eine eindeutige Strukturlösung zu erreichen. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird kurz die Strukturlösung mittels aller dieser Methoden vorgestellt. Eine von Diffraktionsdaten unabhängige Bestätigung dieser Strukturlösung durch Festkörper-NMR mit Null- und Doppelquanten-Experimenten wurde anschließend durchgeführt. Sie wird in den Abschnitten 6.2 und 6.3 beschrieben.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits als Ref. [80] veröffentlicht.

6.1 Strukturlösung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten abgesehen von den NMR-Messungen und -Auswertungen wurden von Dr. Kay Landskron und Dr. Friedrich Karau im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt. Details dazu sind daher in ihren Dissertationsschriften zu finden [175, 176].

SrP_2N_4 wurde mithilfe der Multianvil-Technik [177] aus Strontiumazid ($\text{Sr}(\text{N}_3)_2$) und Phosphor(V)nitrid (P_3N_5) unter 5 GPa und bei 1400°C hergestellt:



Da nur mikrokristallines Material erhalten werden konnte, erfolgte zunächst ein Strukturlösungsversuch aus Röntgenpulverdiffraktionsdaten [175]. Diese Daten konnten in hexagonaler Metrik mit $a = 9.8744(1) \text{ \AA}$ und $c = 8.1048(1) \text{ \AA}$ erfolgreich indiziert und die Struktur in der Raumgruppe $P6_322$ mit einem wR_P von 9.9 % gelöst werden. Diese Lösung enthält zwei kristallographische Lagen für Phosphor auf den Wyckoff-Positionen 12i und 4f. Damit würde man für das ^{31}P -MAS-Spektrum zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1 erwarten.

Abbildung 6.1 (a) zeigt das ^{31}P -MAS-Spektrum von SrP_2N_4 , welches bei einem Feld von 17.62 T gemessen wurde, um eine möglichst hohe Auflösung zu erhalten. Weiterhin sind in Abbildung 6.1 (b) und (c) die ^{31}P -Spektren bei einem Feld von 11.75 T und von 7.05 T dargestellt, bei welchen in den Abschnitten 6.2 und 6.3 gearbeitet wurde. Das geringere Feld macht sich sehr deutlich in der Auflösung der Spektren bemerkbar, wobei die absolute Halbwertsbreite (in Hz) der isolierten Signale in etwa gleich bleibt.

Das am besten aufgelöste Spektrum bei 17.62 T zeigt fünf Signale A – E mit einem Intensitätsverhältnis von $A : B : C : D : E = 1 : 1 : 3 : 2 : 1$. Da bei der Messung mit einer Wiederholzeit von 6000 s gearbeitet wurde, war eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation zwischen den einzelnen Wiederholungen garantiert. Daher geben die relativen Intensitäten die relativen Häufigkeiten der Kerne wieder. Somit steht das ^{31}P -Spektrum eindeutig im Widerspruch zu der Strukturlösung in der Raumgruppe $P6_322$.

Um die Phasenhomogenität der Probe zu überprüfen, wurde ein Spindiffusionsspektrum aufgenommen. Die Mischzeit von 20 ms wurde so gewählt, dass alle Resonanzen Kreuzsignale mit allen anderen Resonanzen zeigen, sofern sie sich in derselben Phase befinden. Abbildung 6.2 zeigt das 2D-Spektrum, in welchem alle möglichen Kreuzsignale vorhanden

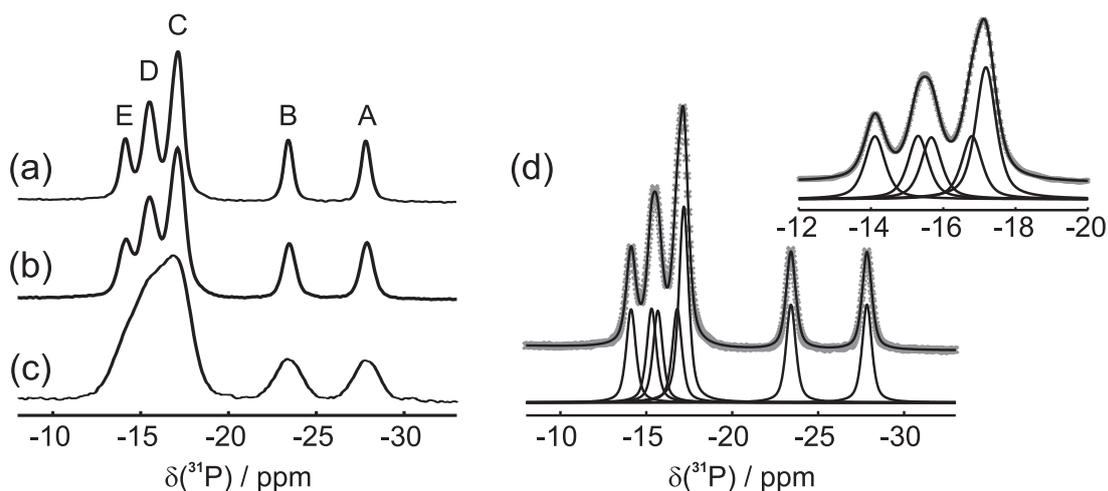


Abbildung 6.1: ^{31}P -MAS-Spektrum von SrP_2N_4 bei einem Feld von (a) 17.62 T, (b) 11.75 T und (c) 7.05 T mit Nummerierung der Signale von A bis E; (d) Anpassung (schwarze Linie) des Spektrums bei 17.62 T (\times) mit Signalen gleicher Halbwertsbreite. Inset: vergrößerte Darstellung der Signale C – E.

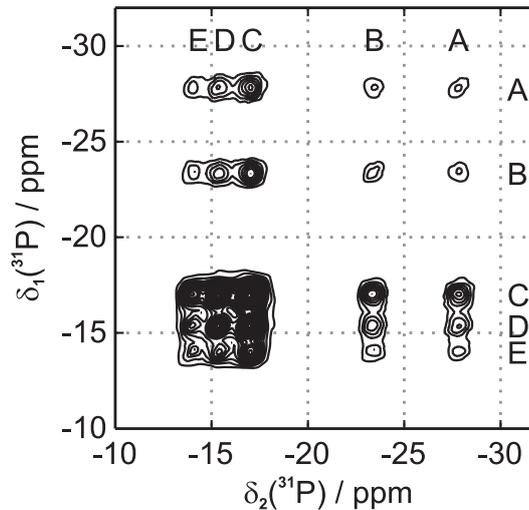


Abbildung 6.2: 2D-RIL-Spektrum von SrP_2N_4 mit einer Mischzeit von 20 ms.

sind. Daher liegt mit SrP_2N_4 eine homogene, einphasige Probe vor, die fünf ^{31}P -Signale aufweist.

Im folgenden wurden die Halbwertsbreiten des 1D-Spektrums analysiert, um zu untersuchen, wieviele Resonanzen insgesamt unter den fünf Signalen liegen. Dabei wurde festgestellt, dass in der Messung bei 17.62 T die Halbwertsbreiten der Signale C und D (zur Nomenklatur siehe Abb. 6.1) mit ca. 250 Hz deutlich größer sind als die der Signale A, B und E von ca. 200 Hz. Dem können drei Ursachen zugrunde liegen: (i) die Signale sind durch eine Quadrupol-Kopplung 2. Ordnung zu den benachbarten ^{14}N -Kernen verbreitert. Dann jedoch müssten die Signale bei kleinerem Feld breiter werden, was nicht der Fall ist; (ii) anisotrope Größenverteilungen extrem kleiner Kristallite können zu einer Verteilung der Parameter der chemischen Verschiebung führen. Da aber die Diagonalsignale im RIL-Spektrum nahezu genauso verbreitert sind wie die Kreuzsignale, muss die Kristallitgröße deutlich größer sein als die Reichweite des Spindiffusionsexperimentes. Damit ist die Kristallitgröße zu groß, als dass solche Effekte eine Rolle spielen können; (iii) unter den Signalen C und D liegen die Resonanzen mehrerer kristallographisch inäquivalenter ^{31}P -Kerne. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bei höherem Feld und somit besserer Auflösung sich die Halbwertsbreiten (in Hz) der Signale C und D vergrößern, während die der Signale A, B und E in etwa gleich bleiben.

Zur Bestimmung der Anzahl der unter den Signalen C und D liegenden Resonanzen wurde das 1D-Spektrum ($B_0 = 17.62$ T) mit Signalen gleicher Halbwertsbreite entfaltet. Für eine gute Anpassung sind dabei sieben Signale notwendig, also jeweils zwei für die Signale C und D sowie eines für die Signale A, B und E wie in Abbildung 6.1 (d) gezeigt. Die relativen Intensitäten dieser Signale betragen $A : B : C_1 : C_2 : D_1 : D_2 : E = 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1$. Dies würde bedeuten, dass alle Signale bis auf das Signal C1 (Intensität 2) zu Phosphor-

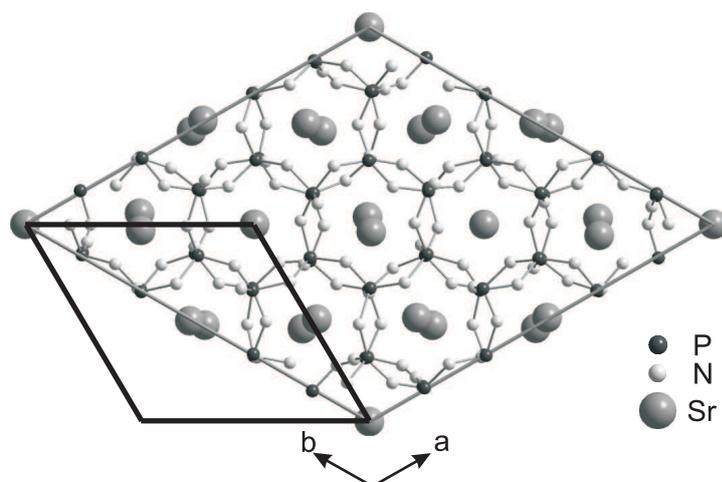


Abbildung 6.3: Struktur von SrP_2N_4 in der Raumgruppe $P6_3$ mit $a = 17.1029(8)\text{\AA}$ und $c = 8.10317(5)\text{\AA}$. Die Zelle der Strukturlösung in $P6_322$ ist mit schwarzen Linien eingezeichnet.

atomen auf speziellen Lagen der Multiplizität $1 \cdot n$ ($n \in \mathbb{N}$) gehören, während das Signal C1 selber ein Phosphoratom auf einer allgemeinen oder speziellen Lage mit der Multiplizität $2 \cdot n$ darstellt. Da jedoch in hexagonalen Raumgruppen die speziellen Lagen sehr starken räumlichen Beschränkungen unterliegen, ist es unwahrscheinlich, dass eine Netzwerkstruktur mit mindestens sechs speziellen Lagen realisiert werden kann. Wahrscheinlicher erscheint es, dass auch Signal C1 zwei Resonanzen enthält, die dieselbe chemische Verschiebung aufweisen. Damit liegen für die Struktur des SrP_2N_4 acht Signale mit gleichen Intensitäten vor, die acht kristallographisch inäquivalenten Phosphoratomen auf allgemeinen Lagen entsprechen.

Mit diesen Informationen sowie unter der Verwendung von Synchrotron-, Neutronen- und Elektronendiffraktionsdaten gelang Friedrich Karau im Rahmen seiner Dissertation eine neue Strukturlösung in der Raumgruppe $P6_3$ mit $a = 17.1029(8)\text{\AA}$ und $c = 8.10317(5)\text{\AA}$ [176] mit einem wR_P -Wert von 9.3 % (Synchrotronstreuung) bzw. 6.4 % (Neutronenstreuung). Sie ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Diese Struktur hat acht Phosphorlagen, welche sich alle auf der Wyckoff-Position 6c befinden, und ist somit in Übereinstimmung mit den Festkörper-NMR-Daten. Sie lässt sich aus der ursprünglichen Lösung in der Raumgruppe $P6_322$ durch Symmetrieabbau und eine Verdreifachung des Zellvolumens herleiten. Die ursprüngliche Zelle ist in Abbildung 6.3 mit schwarzen Linien in die neue Zelle eingezeichnet.

Die Struktur von SrP_2N_4 besteht aus einem Netzwerk von eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern, wobei jeder Tetraeder an allen vier Ecken verknüpft ist. Jeweils sechs Tetraeder bilden einen sechseckigen Hohlraum, in welchem sich die Sr^{2+} -Ionen befinden. Der strukturelle Unterschied zwischen der ursprünglichen und der neuen Lösung liegt hauptsächlich in der Verkipfung der PN_4 -Tetraeder zueinander. So sind in der neuen Lösung chemische

sinnvolle P-N-P-Winkel von $113\text{--}153^\circ$ zu finden, während die höhersymmetrische Lösung symmetriebedingt 180° -Winkel enthalten würde.

Somit konnte für die Struktur von SrP_2N_4 aus Diffraktionsdaten eine neue Strukturlösung gefunden werden, welche in Übereinstimmung mit dem 1D- ^{31}P -Spektrum ist. Um diese Strukturlösung unabhängig von Diffraktionsmethoden zu bestätigen, wurde im folgenden eine detaillierte Festkörper-NMR-Studie an SrP_2N_4 durchgeführt. Dafür erfolgte zunächst die Zuordnung der fünf Signale zu den acht kristallographischen Lagen der Kristallstruktur (Abschnitt 6.2, S. 135) und anschließend die Bestätigung der räumlichen Anordnung der Atome dieser Struktur über ^{31}P - ^{31}P -Raten aus Nullquanten-Experimenten (Abschnitt 6.3, S. 139).

Diese Vorgehensweise wurde in der Literatur für einige Beispiele bereits erfolgreich angewendet, um Strukturösungen aus Pulverdaten zu bestätigen [28–30, 40]. Jedoch liegen in all diesen Beispielen gut aufgelöste, sich nicht überlagernde Signale vor. So wird in Ref. [40] sogar ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine schlechtere Auflösung eine zusätzliche Herausforderung an die Strukturbestätigung mittels Festkörper-NMR darstellen würde. Somit stellen die folgenden beiden Kapitel zum einen den Versuch dar, die Strukturlösung zu bestätigen und zum anderen, die Ausdruckskraft dieser Herangehensweise an einem Beispiel mit nicht aufgelösten Signalen zu überprüfen.

6.2 Zuordnung der ^{31}P -Signale

In diesem Abschnitt soll mithilfe von Festkörper-NMR-Experimenten, welche auf der J-Kopplung basieren, die Konnektivitäten der Signale A bis E bestimmt werden und daraus eine Zuordnung zu den acht kristallographischen P-Lagen P1 bis P8 des Strukturvorschlages aus Abschnitt 6.1 erfolgen.

Bei einer Zuordnung von acht P-Lagen zu acht aufgelösten Resonanzen gäbe es $8! = 40320$ Möglichkeiten. Diese werden beim SrP_2N_4 auf 3360 Möglichkeiten reduziert, da die Resonanzen, die unter den Signalen C und D liegen, nicht unterschieden werden können. Obwohl jedoch somit beim SrP_2N_4 nur weniger Zuordnungsmöglichkeiten vorliegen, erschwert dies die Analyse eher, da die im folgenden abgeleiteten Konnektivitäten nur den Signalen C und D zugeordnet werden können und nicht eindeutig einer Resonanz.

Abbildung 6.4 zeigt ein 2D- ^{31}P -R-TOBSY-Spektrum von SrP_2N_4 . Bei der verwendeten Mischzeit von 21 ms zeigen nur die Signale gemeinsame Kreuzsignalintensität, die über eine ^2J -Kopplung, also über eine N-Brücke, miteinander verbunden sind. Aus dem Spektrum können für folgende Signalpärchen gemeinsame Kreuzsignale identifiziert werden: A – C, A – D, B – C, B – D, B – E, C – D, C – E sowie D – E. Dagegen zeigen die Kombinationen A – B und A – E eindeutig kein Korrelationssignal. Wendet man diese zehn Bedingungen

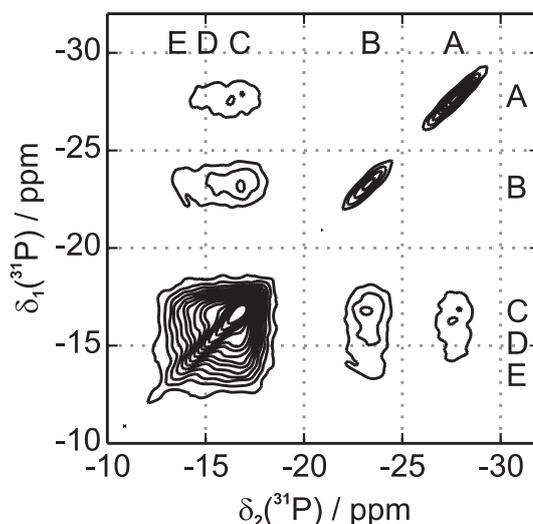


Abbildung 6.4: 2D- ^{31}P -R-TOBSY-Spektrum von SrP_2N_4 bei einer Mischzeit von 21 ms.

als Ausschlusskriterium auf die 3360 Zuordnungsmöglichkeiten an, so verbleiben nur noch 64 Möglichkeiten.

Aus dem R-TOBSY-Spektrum kann nicht abgeleitet werden, ob die Resonanzen, die unter Signal C bzw. D liegen, miteinander korrelieren, da diese Kopplungen auf der Diagonalen lägen und von der großen Diagonalintensität des Nullquantenspektrums überdeckt würden. Diese Kopplungen können aus Doppelquanten-Spektren bestimmt werden. Nachteil dieser ist jedoch die geringere Intensität von Doppelquantenkohärenzen, welche in diesem Fall trotz längerer Messzeiten ein deutlich geringeres Signal/Rausch-Verhältnis als im R-TOBSY-Spektrum zur Folge hat. Abbildung 6.5 (a) zeigt ein 2D-INADEQUATE-Spektrum, in welchem gemeinsame Doppelquantensignale nur dann erzeugt werden, wenn die beiden zugehörigen Kerne über eine J-Kopplung miteinander verbunden sind. Die vorliegenden Korrelationen wurden in der Abbildung mit einem schwarzen Balken gekennzeichnet. Darüberhinaus ist auch die Kopplung A – D markiert, welche schwach aber eindeutig im R-TOBSY-Spektrum vorhanden ist. Im INADEQUATE-Spektrum ist sie aufgrund des oben bereits erwähnten kleineren Signal/Rausch-Verhältnisses nicht vom Untergrund zu unterscheiden.

Neben den aus dem R-TOBSY-Spektrum bereits bekannten Kopplungen ist hier im INADEQUATE-Spektrum eindeutig auch eine C – C'-Korrelation zu erkennen. Dabei müssen C und C' zwei unterschiedliche Resonanzen des Signales C sein, da in dem Strukturvorschlag aus Abschnitt 6.1 keine Bindungen zwischen gleichen Phosphorlagen vorliegen. Leider kann aus dem 2D-INADEQUATE-Spektrum nicht eindeutig geklärt werden, ob eine Kopplung für D – D' vorliegt, da die Kopplung von C – E dieselbe Doppelquantenfrequenz besitzt und eine evtl. vorhandene D – D'-Kopplung überlagert.

Anschließend wurden noch die relativen Intensitäten der Doppelquanten-Signale des

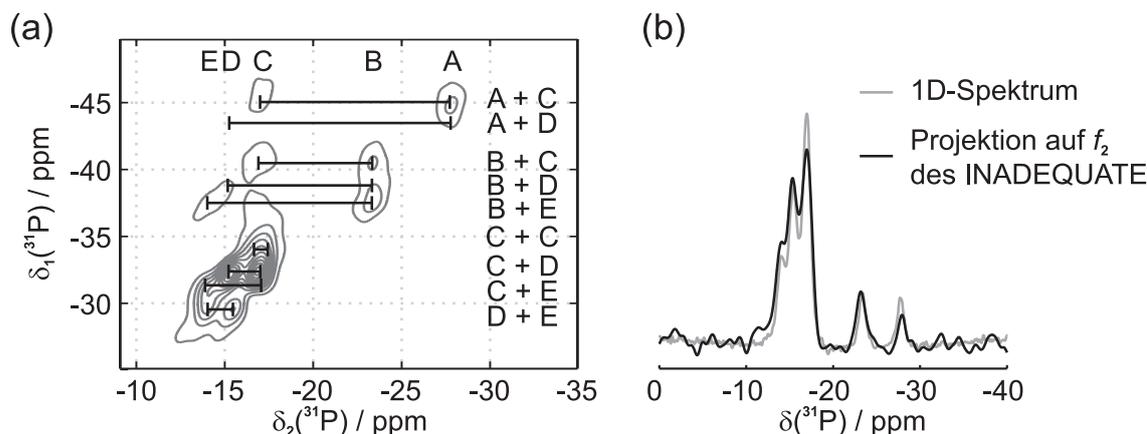


Abbildung 6.5: (a) 2D- ^{31}P -INADEQUATE-Spektrum von SrP_2N_4 mit einer Anregungszeit τ_{exc} von 4 ms; (b) Vergleich der Projektion des INADEQUATE-Spektrum auf die f_2 -Domäne und einem 1D-Spektrum mit gleicher Wiederholzeit.

INADEQUATE-Spektrums analysiert, um weitere Informationen zu gewinnen. Die relativen Intensitäten können mit der Anzahl der dem Signal zugrundeliegenden Kopplungen korreliert werden, falls die folgenden Bedingungen erfüllt sind: (i) die Anisotropie der chemischen Verschiebung muss klein sein. Dies ist für SrP_2N_4 gegeben, da alle ^{31}P -Atome tetraedrisch koordiniert sind; (ii) die Dephasierungseigenschaften der verschiedenen Signale müssen ähnlich sein. Davon kann für SrP_2N_4 ausgegangen werden, da sich alle ^{31}P -Atome in derselben chemischen Umgebung befinden; (iii) das sog. *weak coupling limit* (siehe auch Abschnitt 3.5.1, S. 56) darf die Intensitäten nicht skalieren. Letztere Bedingung kann selbst für die Resonanzen unter den Signalen C und D erfüllt sein, obwohl sich diese nur sehr geringfügig in ihrer isotropen chemischen Verschiebung unterscheiden. Jedoch kann die tatsächlich vorliegende chemische Verschiebung zweier ^{31}P -Atome innerhalb eines Kristallits durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung wesentlich mehr differieren als die Differenz der isotropen chemischen Verschiebung. Um zu überprüfen, ob Kopplungen im 2D-INADEQUATE durch zu geringe Unterschiede der chemischen Verschiebung unterdrückt sind, wurde ein 1D-Spektrum mit derselben Wiederholzeit aufgenommen wie das 2D-INADEQUATE. Da dieses 1D-Spektrum und die Projektion des INADEQUATE-Spektrums auf die f_2 -Domäne im Rahmen des Signal/Rausch-Verhältnisses eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung aufweisen (siehe Abb. 6.5 (b)), kann davon ausgegangen werden, dass keine Kopplungen durch das *weak coupling limit* reduziert sind. Somit ist es gerechtfertigt, die relativen Intensitäten der Korrelationssignale des INADEQUATE-Spektrums zu analysieren und daraus Rückschlüsse auf die relative Anzahl vorhandener Kopplungen zu ziehen. Dabei ergibt sich, dass die Intensität des C – C'-Signalpaares deutlich kleiner ist als die des C – D-Paares und daher mehr C – D- als C – C'-Kopplungen bzw. -Bindungen vorliegen.

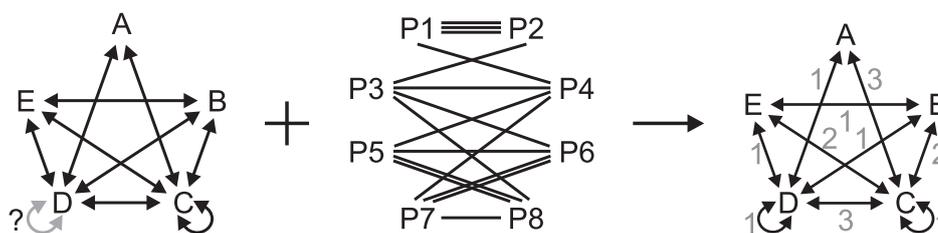


Abbildung 6.6: Konnektivitäten in SrP_2N_4 : die aus den Festkörper-NMR-Experimenten ermittelten Konnektivitäten (links) ergeben mit den in der Strukturlösung vorliegenden Bindungen (Mitte) 16 Zuordnungsmöglichkeiten von den kristallographischen P-Lagen zu den Signalen A bis E (siehe Tab. 6.1), welche alle die rechts dargestellten Kopplungen aufweisen. Die grauen Zahlen rechts geben die Anzahl an Konnektivitäten zwischen den jeweiligen Signalen wieder.

In Abbildung 6.6 (links) sind all die Konnektivitäten zusammengefasst, welche sich aus den R-TOBSY- und INADEQUATE-Messungen ergeben. Dabei ist für die Kopplung D – D als einzige nicht sicher, ob eine solche vorliegt. In der Mitte von Abbildung 6.6 ist das P-N-P-Bindungsmuster aus der Strukturlösung in der Raumgruppe $P6_3$ dargestellt, in welchem jedes P-Atom durch die Verknüpfung mit vier weiteren PN_4 -Tetraedern vier Konnektivitäten aufweist. Es wird deutlich, dass dieses Muster eine Art Symmetrie enthält, welche vom Kopplungsmuster her die Kerne P1 – P2, P3 – P4, P5 – P6 und P7 – P8 ununterscheidbar macht. Damit wird es letztendlich unmöglich sein, *eine* eindeutige Zuordnung der Signale zu den acht Phosphor-Lagen zu erreichen, da jeweils zwei dasselbe Kopplungsmuster aufweisen.

Die Kombination der Bindungsmuster aus der Strukturlösung (Abb. 6.6 Mitte) mit den mittels NMR gefundenen Konnektivitäten und der Bedingung, dass mehr Kopplungen von C – D als C – C' vorliegen, ermöglichen letztendlich eine Reduktion der 3360 Möglichkeiten auf 16 verbleibende Zuordnungen. Diese 16 Möglichkeiten sind in Tabelle 6.1 aufgezählt.

Tabelle 6.1: Die 16 verbleibenden Möglichkeiten, die Signale A bis E zu den Phosphorlagen P1 bis P8 zuzuordnen.

Signal						Abw. ¹	Signal						Abw. ¹
A	B	C	D	E		[%]	A	B	C	D	E		[%]
1	8	2 5 6	4 7	3		0.0	2	6	1 7 8	3 4	5		4.5
2	5	1 7 8	3 6	4		1.0	1	6	2 7 8	3 4	5		4.5
1	6	2 7 8	4 5	3		1.2	2	7	1 5 6	3 4	8		5.0
2	7	1 5 6	3 8	4		1.7	1	7	2 5 6	3 4	8		5.0
2	8	1 5 6	3 4	7		2.9	1	3	2 7 8	4 5	6		7.3
1	8	2 5 6	3 4	7		2.9	1	3	2 5 6	4 7	8		7.4
2	5	1 7 8	3 4	6		3.9	2	4	1 5 6	3 8	7		8.2
1	5	2 7 8	3 4	6		4.1	2	4	1 7 8	3 6	5		9.0

¹ Die 16 Zuordnungen sind nach ihrer Übereinstimmung mit den in Abb. 6.7 dargestellten Aufbaukurven sortiert. Details zur Berechnung der Abweichung (Abw.) sind in Abschnitt 6.3 gegeben.

Dabei sind jeweils zwei zueinander äquivalent, wie es das Bindungsmuster aus der Strukturlösung vorschreibt (z.B. [1 8 2|5|6 4|7 3] mit [2 7 1|5|6 3|8 4]). Sie alle enthalten exakt dieselben Konnektivitäten zwischen den Signalen A bis E, welche in Abbildung 6.6 (rechts) schematisch dargestellt sind. Eine weitere Eingrenzung über diese 16 Möglichkeiten hinaus, ist aus J-Kopplungsexperimenten nicht möglich, da aufgrund der Signalüberlappung zwischen den Resonanzen der Signale C bzw. D nicht unterschieden werden kann.

6.3 ^{31}P - ^{31}P -Ratenmessungen über Nullquanten-Experimente

Nachdem im letzten Abschnitt soweit wie möglich die fünf NMR-Signale den acht kristallographischen P-Lagen des Strukturvorschlages aus Abschnitt 6.1 zugeordnet wurden, soll nun der räumliche Aufbau der Kristallstruktur von SrP_2N_4 mittels Festkörper-NMR untersucht werden. Dies soll wie am Magnesiumultraphosphat getestet (siehe Abschnitt 4.7, S. 83) über die Messung von ^{31}P - ^{31}P -Raten geschehen, welche charakteristisch für die räumliche Anordnung der P-Atome sind. Dabei werden nicht die einzelnen Raten bestimmt, sondern die Übereinstimmung der von den Raten abhängigen experimentellen und berechneten Aufbaukurven ermittelt.

Für die Bestimmung der experimentellen Aufbaukurven wurden 12 2D-Spindiffusions-Spektren mit Mischzeiten zwischen 0 und 31 ms gemessen. Das Spektrum mit einer Mischzeit von 20 ms wurde bereits in Abschnitt 6.1 diskutiert (siehe auch Abb. 6.2). Zur Extraktion der Intensitäten jedes einzelnen Signales aus den 2D-Spektren wurde mit MATLAB [164] ein Skript geschrieben, welches die Anpassung der insgesamt 25 Signale pro Spektrum über 2D-Gauß-Funktionen ermöglicht. Damit wurde die Intensität für jedes Signal und jede Mischzeit bestimmt. Die daraus resultierenden Aufbaukurven sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

Zur Berechnung der Aufbaukurven aus dem Strukturvorschlag wurden für jede der acht P-Lagen die Abstände zu den anderen sieben P-Lagen in einer Kugel mit einem Radius von 60 Å und daraus für jede Kombination die Summe $\sum r_{ij}^{-6}$ bestimmt. Mit dem Ratenmatrix-Ansatz (siehe Abschnitt 2.1.8, S. 29) konnten damit die Aufbaukurven berechnet werden. Um für jede der 3360 Möglichkeiten der Signalzuordnung die Übereinstimmung von den berechneten Kurven mit dem Experiment zu bestimmen, wurde ein Skript entwickelt, welches automatisiert jeweils die Kurven nach Signalen A bis E sortiert und unter Variation des Skalierungsfaktors S und der Anfangsintensität P_0 an das Experiment angepasst (siehe Gl. 2.59 (S. 31) und 2.62 (S. 32)). Dabei wurden jeweils die Kurven aufaddiert, die den Resonanzen der Signale C bzw. D zugeordnet wurden. Die Intensitäten der Diagonalsignale wurden aus der Anpassung ausgeschlossen. Sie würden diese durch ihre großen Intensitäten dominieren. Von Interesse ist jedoch hauptsächlich der Aufbau der Kreuzsi-

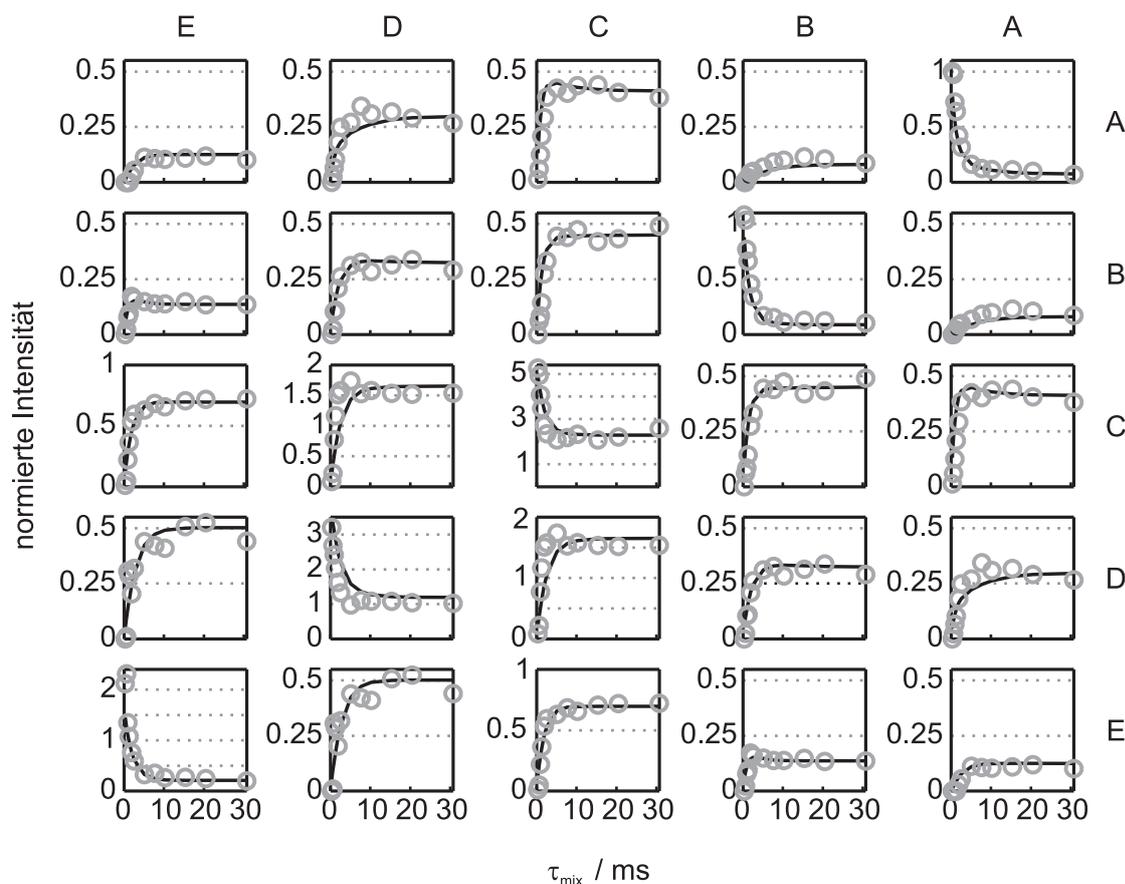


Abbildung 6.7: Experimentelle Aufbaukurven (\circ) von SrP_2N_4 aus den 2D-Spindiffusionsexperimenten mit den aus der Strukturlösung berechneten Aufbaukurven für die Signalzuordnung ($[1\ 8\ 2|5|6\ 4|7\ 3]$) mit der geringsten Abweichung. Die Kurven wurden genauso wie die Signale des 2D-RIL-Spektrums aus Abbildung 6.2 angeordnet (unten links entspricht E–E, oben rechts A–A).

gnale. Dies erschien auch deshalb gerechtfertigt, da bei allen Anpassungen die Werte für P_0 den Diagonalintensitäten des Spektrum mit einer Mischzeit von 0 ms wiedergeben. Abbildung 6.7 zeigt die berechneten Aufbaukurven der Zuordnung aus den 3360 Möglichkeiten, für die die beste Übereinstimmung von Experiment und Rechnung erhalten wurde. Diese ($[A\ B\ C\ D\ E]=[1\ 8\ 2|5|6\ 4|7\ 3]$) ist eine der 16 Zuordnungsmöglichkeiten, die im vorangegangenen Abschnitt aus J-Kopplungs-Experimenten bestimmt wurden. Für die restlichen 15 Möglichkeiten ist in Tabelle 6.1 jeweils die Abweichung der berechneten zur experimentellen Aufbaukurve angegeben.¹ Sie alle liegen in den besten 9 % aller 3360 Möglichkeiten und geben die experimentellen Aufbaukurven sehr gut wieder. Damit stim-

¹Die Qualität der Übereinstimmung von experimenteller und berechneter Aufbaukurve wird im folgenden stets über ihre Abweichung relativ zu der am besten passenden Zuordnung ($[1\ 8\ 2|5|6\ 4|7\ 3]$) angegeben. Diese wurde mit $(rms - rms^{\min}) / (rms^{\max} - rms^{\min})$ berechnet. Dabei ist rms die mittlere quadratische Abweichung zwischen Experiment und der jeweiligen berechneten Aufbaukurve. Dadurch hat die am besten passende Zuordnung eine relative Abweichung von 0 % und die am schlechtesten passende eine relative Abweichung von 100 %.

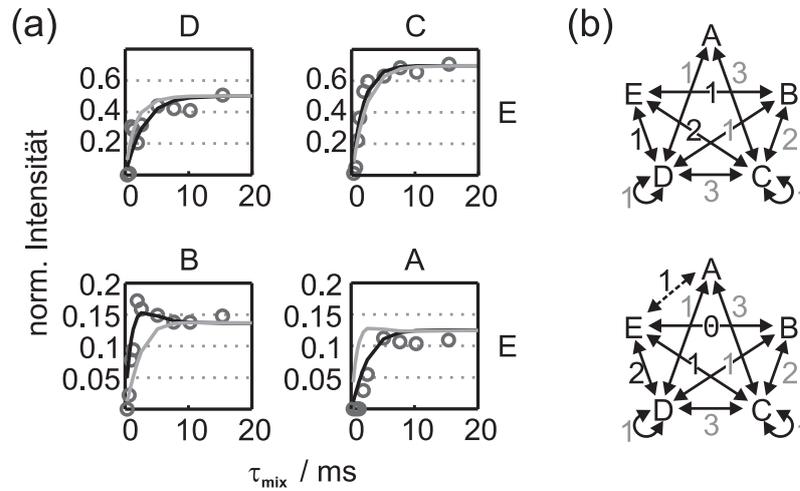


Abbildung 6.8: (a) Vergleich der Aufbaukurven mit der optimalen Signalzuordnung [1 8 2|5|6 4|7 3] mit der Signalzuordnung [1 8 2|5|6 3|7 4] für den Transfer von A bis D zu E; (b) Konnektivitäten für [1 8 2|5|6 4|7 3] (oben) und [1 8 2|5|6 3|7 4] (unten).

men die Ergebnisse beider NMR-Experimente, der basierend auf der J-Kopplung und auf der direkten Dipol-Kopplung, sehr gut überein. Außerdem zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Aufbaukurve, dass zwischen den Daten aus den Spindiffusions-Experimenten und dem Strukturvorschlag aus Abschnitt 6.1 keinerlei Widersprüche gefunden werden können. Somit bestätigen die NMR-Experimente den strukturellen Aufbau von SrP_2N_4 in Form eines 3D-Netzwerkes.

Eine eindeutige Signalzuordnung ist jedoch auch mithilfe der Spindiffusionsdaten nicht möglich. Ursache dafür ist vermutlich die Überlappung der Resonanzen der Signale C und D. Daher soll im folgenden untersucht werden, wie stark die Auswirkungen dieser Überlappung auf die Aufbaukurven sind.

Abbildung 6.8 zeigt die Aufbaukurven für den Transfer der Signale A bis D zum Signal E. Die schwarze Linie entspricht dabei der optimalen Signalzuordnung [1 8 2|5|6 4|7 3]. Die graue Linie gibt die Kurve der Signalzuordnung [1 8 2|5|6 3|7 4] wieder, welche eine relative Abweichung zum Experiment von 28 % aufweist. Diese Zuordnung wurde ausgewählt, da die Anzahl der Kopplungen von Signal A bis D mit E sich um jeweils eins von der Anzahl der Kopplungen der optimalen Signalzuordnung unterscheiden (siehe Abb. 6.8 (b)). Dadurch kann gezielt untersucht werden, inwiefern diese Änderung die Kurven beeinflusst. Beim Vergleich der Kurven wird deutlich, dass die Aufbaukurven deren zugehörige Signale beide nur eine Resonanz enthalten (also A–E und B–E) auf die Änderung der Anzahl der Kopplungen sehr deutlich reagieren. Hier ist die Übereinstimmung der optimalen Signalzuordnung mit dem Experiment eindeutig besser als die der Zuordnung [1 8 2|5|6 3|7 4]. Dagegen werden die Kurven von D–E und insbesondere C–E nur unwesentlich beeinflusst, da sie eine viel größere Anzahl an Kopplungen enthalten und somit

weniger empfindlich auf einzelne Änderungen sind. Dies zeigt, dass die Signalüberlappung der Resonanzen von Signal C und D die Aussagekraft der zugehörigen Aufbaukurven stark herabsetzt. Dadurch wird auch verständlich, dass neben den 16 Zuordnungen, die durch die J-Kopplungsexperimente gefunden wurden, weitere 55 Zuordnungen eine Abweichung von weniger als 9 % aufweisen. Diese 55 Möglichkeiten unterscheiden sich von den 16 möglichen Zuordnungen fast ausschließlich in der Anzahl der Kopplungen zu C und zu D und nicht in der Anzahl der Kopplungen zwischen zwei aufgelösten Signalen, also A–B, A–E und B–E.

Daher kann davon ausgegangen werden, dass die eindeutige Zuordnung der Signale zu kristallographischen Lagen durch die sich überlappenden Signalen verhindert wurde. Bei Proben mit vollständig aufgelösten Signalen jedoch erscheint die Methode sehr empfindlich und aussagekräftig wie die Kurven für A–E und B–E in Abbildung 6.8 gezeigt haben. Dann sollten Spindiffusionsaufbaukurven über die Bestätigung der Topologie eines Strukturvorschlages hinaus auch für die Extraktion von strukturellen Daten genutzt werden können.

Kapitel 7

C/N Materialien 1: Melon

In den beiden folgenden Kapiteln wird die Strukturaufklärung zweier C/N Materialien behandelt. C/N Materialien sind monomere sowie polymere Verbindungen, welche alternierend aus Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut sind.

In den letzten 20 Jahren hat sich ein verstärktes Interesse an den C/N Materialien gebildet, weshalb dieses Gebiet sowohl in der Synthese als auch in der Strukturaufklärung neuen Aufschwung erfahren hat [178]. Dieses Interesse hat seine Wurzeln in dem auf theoretischen Rechnungen basierenden Postulat, dass diamantartiges Kohlenstoffnitrid (C_3N_4) extreme Materialeigenschaften bezüglich Härte und Temperaturbeständigkeit aufweist [179, 180]. Diamantartiges C_3N_4 ist in Analogie zum Diamant als dreidimensionales Netzwerk aus alternierendem Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut, weshalb auch als vielversprechendster Syntheseweg die Synthese aus graphitischem C_3N_4 (g- C_3N_4) unter hohem Druck angesehen wird. Die Darstellung von g- C_3N_4 wiederum soll aus einem der zahlreichen möglichen molekularen C/N-Precursoren erfolgen. Sie hat sich jedoch aufgrund der geringen thermischen Stabilität und dem schwer zu vermeidenden Einbau von Fremdatomen (je nach Precursor meist H, Cl oder O) als große Herausforderung erwiesen. Selbst bei vermeintlich erfolgreicher Synthese konnte bis heute der Nachweis einer erfolgreichen g- C_3N_4 -Synthese nicht eindeutig erbracht werden, da die erhaltenen Proben häufig amorph oder zumindest fehlgeordnet sind (ein Überblick hierzu ist u. a. in [178] und [181] zu finden). Auch die Strukturen vieler C/N Precursor sind erst kürzlich oder noch gar nicht aufgeklärt worden, obwohl diese Verbindungen bereits seit über 150 Jahren bekannt sind und schon damals von Liebig, Henneberg und anderen intensiv untersucht wurden [182–184]. Dies liegt begründet in der intrinsisch schlechten Kristallinität fast aller C/N Materialien, die meist die Anwendung von Einkristallstrukturanalyse ausschließt. Daher muss die Strukturaufklärung mit alternativen Methoden erfolgen. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie bietet hierfür einige vielversprechende Eigenschaften. Sie ist zum einen nicht von einer Fernord-

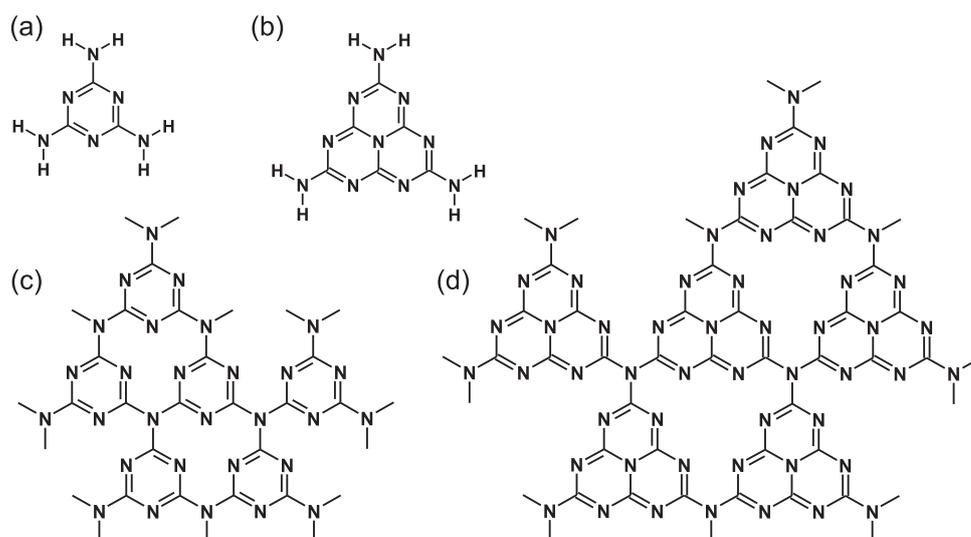


Abbildung 7.1: Struktur von Melamin (a) und Melem (b); Strukturvorschläge für (c) triazin-basiertes und (d) heptazin-basiertes graphitisches C₃N₄.

nung abhängig und kann auch in semikristallinen oder amorphen Materialien Strukturinformationen liefern. Desweiteren ist hiermit die Unterscheidung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome unproblematisch, die in Röntgendiffraktionsmethoden durch die ähnliche Streukraft von im Periodensystem benachbarten Elementen Schwierigkeiten bereitet.

Von der theoretischen Seite her bestehen für g-C₃N₄ etliche Strukturmodelle, die sich in triazin- bzw. heptazin-basierte Varianten unterteilen lassen (siehe z. B. Abb. 7.1 (c) und (d)) [178]. Den triazin-basierten Modellen liegt als Monomer das Melamin (Abb. 7.1 (a)), den heptazin-basierten das Melem (Abb. 7.1 (b)) zugrunde. Die Untereinheiten sind über dabei annähernd trigonal planar koordinierte Stickstoffatome verknüpft. Jedoch kann beim g-C₃N₄ nicht davon ausgegangen werden, dass die Schichten wie beim Graphit planar sind. Theoretische Rechnungen haben gezeigt, dass gewellte Strukturen energetisch bevorzugt sind [185].

Im Rahmen dieser Doktorarbeit stand die Strukturaufklärung zweier C/N Materialien, dem Melon und der Cyamelursäure, im Vordergrund. Sie erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Schnick von der LMU München (Melon) sowie der Arbeitsgruppe Kroke von der TU Bergakademie Freiberg (Cyamelursäure). Im Unterschied zu den beiden vorhergegangenen Kapitel gab es keine Kenntnisse über die Struktur, so dass hier eine komplette Strukturaufklärung erforderlich war.

In diesem Kapitel wird es um zunächst um die Struktur des polymeren Melon gehen. In Kapitel 8 wird dann die Strukturaufklärung der wasserfreien, molekularen Cyamelursäure beschrieben.

7.1 Struktur der Schichten

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wurden in Ref. [186] bereits veröffentlicht. Im Rahmen ihrer Doktorarbeit wurde von Bettina Lotsch (AK Schnick, LMU München) auf dem Weg zur Darstellung von g-C₃N₄ durch Pyrolyse von Melamin bei 630°C ein semikristallines C/N/H Material synthetisiert [181]. Aufgrund des semikristallinen Charakters der Substanz musste für die Strukturaufklärung mit mehreren, komplementären Methoden gearbeitet werden. Dabei kamen Festkörper-NMR-Spektroskopie, Elektronendiffraktion (Messungen sowie Auswertungen von Markus Döblinger, LMU München) sowie theoretische Simulationen (Durchführung von Jan Sehnert, Universität Bayreuth, Veröffentlichung auch als Teil seiner Doktorarbeit [71]) zum Einsatz.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab eine Zusammensetzung von C₃N_{4.4}H_{1.8}. Somit liegt ein höherer Kondensationsgrad als im Melem vor (Melamin C:N = 3:6, Melem C:N = 3:5), die vollständige Kondensation von g-C₃N₄ ist jedoch nicht erreicht. Dafür spricht auch der nicht zu vernachlässigende Wasserstoffgehalt von 1.8 wt%.

In Abbildung 7.2 (links) ist das Pulverdiffraktogramm des C/N/H Materials dargestellt. Es zeigt den bereits oben erwähnten semikristallinen Charakter mit einem scharfen 001 Reflex bei 28° 2θ (siehe linkes Insert in Abb. 7.2). Alle anderen vorhandene Reflexe sind extrem schwach, stark verbreitert und asymmetrisch (siehe rechtes Insert in Abb. 7.2). Dies spricht für eine Schichtstruktur mit einem regelmäßigen Schichtabstand von 3.2 Å, wobei die Schichten zueinander fehlgeordnet sind. Eine komplette Unordnung kann dabei aufgrund der vorhandenen Reflexe im Bereich von 10-30° 2θ nicht vorliegen. Die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme in Abbildung 7.2 (rechts) zeigt plättchenförmige Kristallite und untermauert damit die aus den Diffraktionsdaten gefolgerte Schichtstruktur.

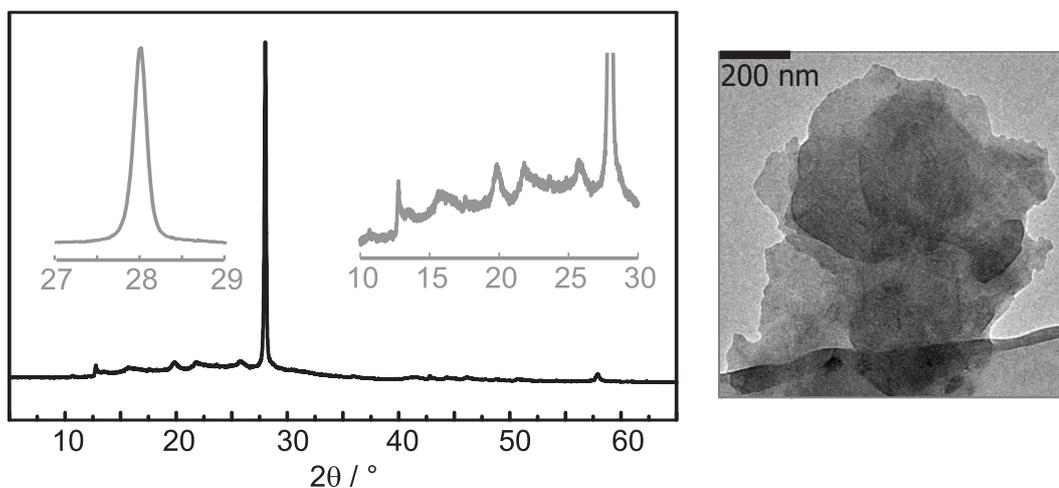


Abbildung 7.2: Pulverdiffraktogramm (rechts) sowie TEM-Aufnahme (links) des C/N/H Materials.

7.1.1 Festkörper-NMR-Messungen

Für die Festkörper-NMR-Messungen wurde zusätzlich eine auf 25% ^{15}N -angereicherte Probe hergestellt. Die zugehörigen ^{15}N - und ^{13}C -CP-MAS-Spektren sind in Abbildung 7.3 (a) und (b) dargestellt. Halbwertsbreiten von 75 - 130 Hz (^{15}N) bzw. 150 - 240 Hz (^{13}C) lassen auch hier auf ein eher semikristallines Material schließen, für amorphe Materialien würde man wesentlich größere Werte erwarten.

Das ^{15}N -Spektrum zeigt insgesamt vier Signalgruppen bei -170 bis -200 ppm, -224 ppm, -245 ppm und -265 ppm. Um diese eindeutig zuzuordnen, wurde ein ^{15}N -CPPI-Spektrum aufgenommen (siehe Abschnitt 3.6.2, S. 63). Die zugehörigen Kurven sind mit Anpassung in Abbildung 7.3 (c) dargestellt. Der biexponentielle Signalverlauf mit Knickpunkt bei

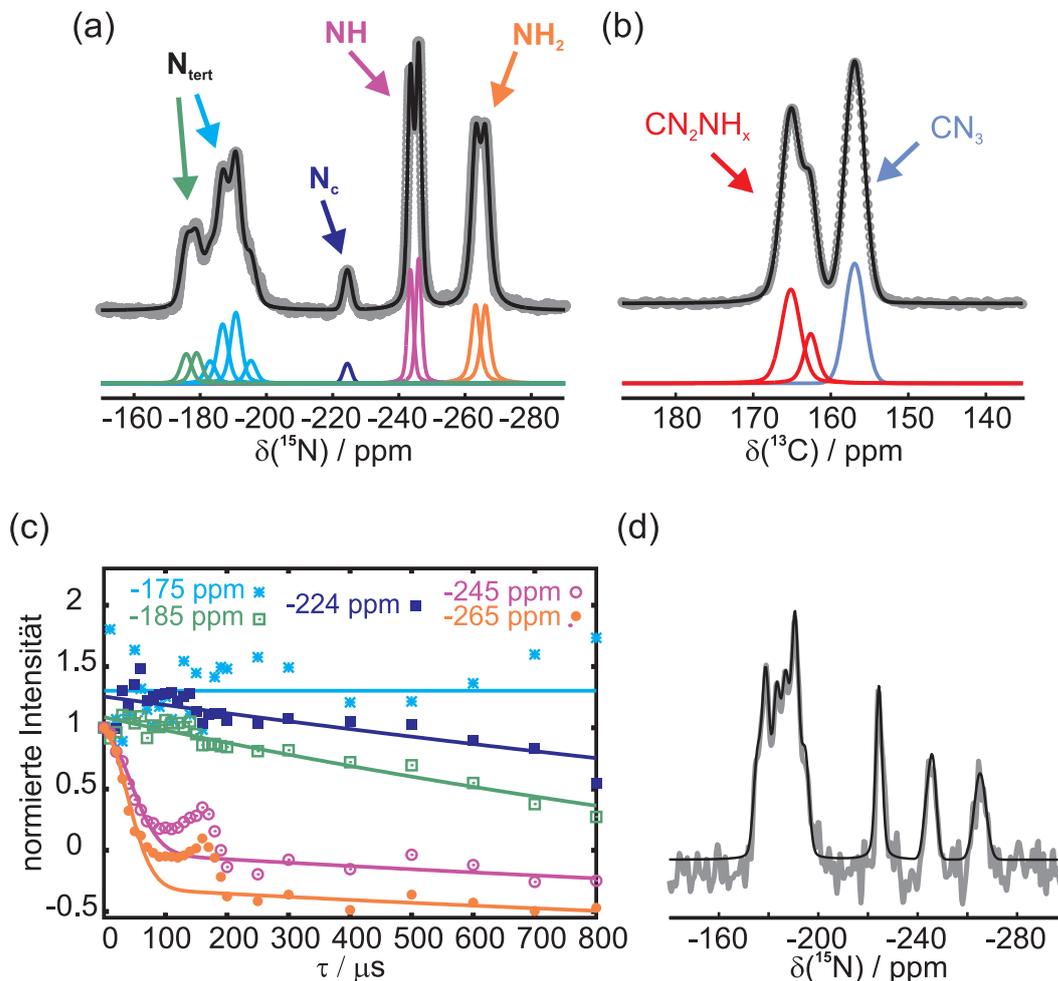


Abbildung 7.3: (a) ^{13}C - und (b) ^{15}N -CP-MAS-Spektrum (o) des C/N/H Materials mit Anpassung (schwarze Linie) sowie den einzelnen entfalteten Signalen; (c) ^{15}N -CPPI Experiment (Symbole) mit Anpassung (Linien) für das NH_2 -, NH - und N_c -Signal sowie für zwei ausgewählte Signale der Signalgruppe bei -170 bis -200 ppm. Zur Anpassung wurde Gleichung 3.9 verwendet; (d) ^{15}N -MAS-Spektrum mit direkter Anregung mit Anpassung.

-1/3 für das Signal bei -265 ppm und bei 0 für das Signal bei -245 ppm ermöglicht eine eindeutige Zuordnung dieser beiden Signale zu NH_2 - bzw. NH -Gruppen. Dagegen zeigen die CPPI-Kurven für die Signale im Bereich von -170 bis -200 ppm und bei -224 ppm eindeutig das monoexponentielle Verhalten von tertiären Stickstoffatomen. Der Bereich von -170 bis -200 ppm kann damit den äußeren Ring-Stickstoffatomen (N_{tert}) zugeordnet werden. Das Signal bei -224 ppm gibt bereits erste Aufschlüsse über die Struktur der Substanz, da dieser Verschiebungsbereich typisch für das zentrale Stickstoffatom (N_c) in heptazin-basierten Systemen ist.

Auch das ^{13}C -Spektrum legt ein heptazin-basiertes Monomer nahe. Die Aufspaltung in zwei Signalgruppen mit Verschiebungen von ≈ 155 ppm und ≈ 165 ppm wurde auch bei monomeren heptazin-basierte Systemen wie Melem (siehe Abschnitt 4.2, S. 71), Cymelursäure (siehe Kapitel 8) und diversen Derivaten gefunden [67, 187]. Diesen Verbindungen entsprechend kann das Signal bei 155 ppm den inneren Ring-Kohlenstoffatomen (CN_3) und das Signal bei 165 ppm den äußeren Ring-Kohlenstoffatomen (CN_2NH_x) zugeordnet werden.

Um das relative Verhältnis der NH_2 - und der NH -Gruppen sowie der tertiären Stickstoffatome (N_{tert} , N_c) zu bestimmen, wurde ein ^{15}N -Spektrum mit direkter Anregung aufgenommen. Dabei musste mit 28800 s (= 8 h) eine extrem lange Wiederholzeit gewählt werden, um eine vollständige T_1 -Relaxation zu garantieren. Das Spektrum ist in Abbildung 7.3 (d) mit Anpassung gezeigt. Die Anpassung und anschließende Integration ergeben ein Verhältnis für $N_{tert} : N_c : \text{NH} : \text{NH}_2$ von 7.2 (4) : 1.2 (1) : 1.0 (7) : 1.0 (1). Das Verhältnis von 7.2 : 1.2 für $N_{tert} : N_c N_{tert}$ passt hervorragend zum Heptazin-Monomer. Weiterhin entsprechen die gleichen Intensitäten von NH_2 , NH und N_c einer NH - und einer NH_2 -Gruppe pro Monomer. Strukturell lässt sich dies durch eine zweifache Verknüpfung des Monomers über die NH -Gruppen realisieren.

Bei genauerer Betrachtung des ^{15}N -Spektrums fällt auf, dass sowohl das NH - als auch das NH_2 -Signal in zwei Signale aufgespalten sind. Diese können von zum einen von zwei unterschiedlichen Phasen stammen oder aber von zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Kerne innerhalb einer Phase. Um deshalb die Homogenität der Probe zu überprüfen, wurde ein 2D-fpRFDR-Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 7.4 (links)). Die verwendete Mischzeit von 115 ms garantiert den Austausch zwischen allen Kernen innerhalb eines Probevolumens von 30 - 40 Å. Damit zeigen alle Kerne innerhalb einer Phase Austausch- (Kreuz-)signale, während zwischen zwei verschiedenen Phasen kein Austausch erfolgt.

Als Präparation wurde eine relativ kurze Kreuzpolarisationsmischzeit (τ_{CP}) von 3 ms gewählt, um viel Intensität auf den NH - und NH_2 -Gruppen anzuregen. Da für eine effektive Anregung des zentralen Stickstoffatoms ein längeres τ_{CP} nötig ist, ist dessen Si-

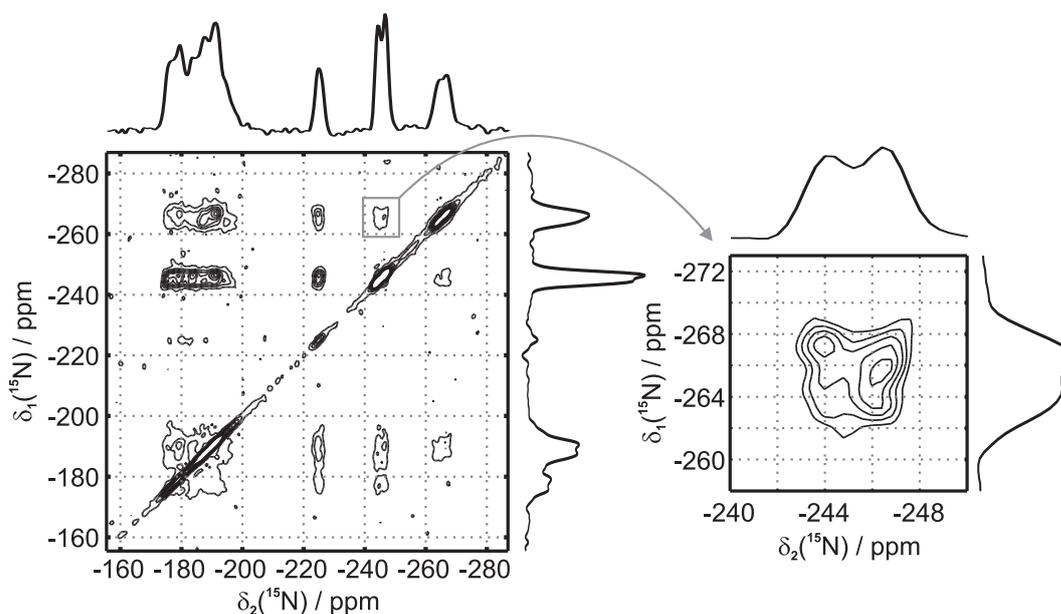


Abbildung 7.4: 2D-fpRFDR-Spektrum des C/N/H Materials mit einer Mischzeit von 115 ms (links) mit vergrößertem Ausschnitt des Austauschsignales der NH- mit NH₂-Signalen (rechts).

gnalintensität in der Projektion der f_1 -Domäne (also parallel zur f_2 -Domäne) sehr gering. Daher wird während des Austausches hauptsächlich Intensität auf und sehr wenig Intensität von den N_c -Atome übertragen (siehe Abschnitt 4.7, S. 83). Deshalb sind in der f_1 -Domäne keine Kreuzsignale von N_c zu sehen. In der f_2 -Domäne (parallel zu f_1) sind aber Kreuzsignale von allen anderen Signalen mit N_c sichtbar, es findet also ein Magnetisierungstransfer von allen Kernen zum N_c -Kern statt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass in jeder Phase heptazin-basierte Untereinheiten vorhanden sind. Weiterhin treten alle anderen möglichen Kreuzsignale auf und es tauschen insbesondere auch beide NH- mit beiden NH₂-Gruppen aus (siehe Ausschnitt in Abb. 7.4 (rechts)). Damit kann von einer homogenen, einphasigen Probe oberhalb des Detektionslevels für Kreuzpolarisationsmessungen ($\approx 3\%$) ausgegangen werden. Die Aufspaltung der NH- und NH₂-Signale muss deshalb von unterschiedlichen chemischen Umgebungen der beiden Gruppen innerhalb einer Phase, wie z. B. durch unterschiedlichen Wasserstoffbrückenstärken, stammen.

Zusammenfassend kann man somit aus diesen Festkörper-NMR-Experimenten schließen, dass in dem C/N/H Material Heptazin-Einheiten mit jeweils einer NH- und einer NH₂-Gruppe pro Untereinheit und somit einer 2-fachen Verknüpfung der Monomere vorliegen.

7.1.2 Lösung der Struktur der Schichten

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse stammen von Bettina Lotsch, Markus Döblinger sowie Jan Sehnert und sind u. a. in den Doktorarbeiten von Bettina Lotsch [181] und Jan Seh-

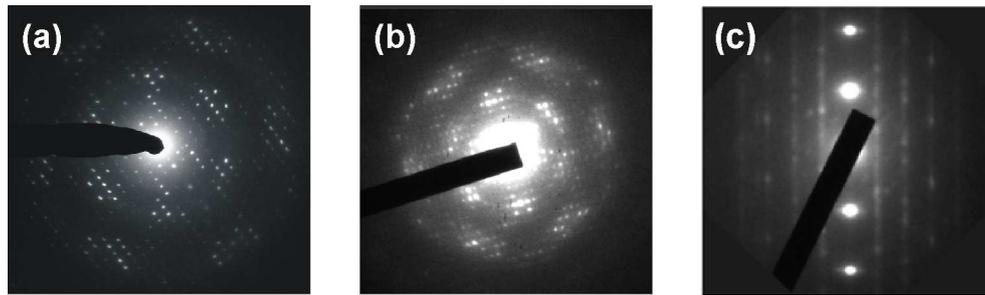


Abbildung 7.5: Feinbereichsbeugungsaufnahmen (SAED) des C/N/H Materials (a) und (b) parallel zu c^* in unterschiedlicher Kristallinität sowie (c) senkrecht zu c^* .

ner [71] sowie in [186] bereits veröffentlicht. Es folgt deshalb nur eine Zusammenfassung der Experimente und Ergebnisse, die für das weitere Vorgehen in Abschnitt 7.2 als Grundlage dienen. Abbildung 7.5 zeigt Feinbereichsbeugungsaufnahmen (selected area electron diffraction, SAED) des C/N/H Materials. Aufgrund des plättchenförmigen Charakters der Kristallite wurden hauptsächlich Aufnahmen mit Blick auf die Schichten und somit entlang c^* (z. B. Abb. 7.5 (a) und (b)) erhalten. Gemein ist allen diesen Aufnahmen eine pseudo-hexagonale Intensitätsverteilung. Während aber manche Aufnahmen eine sehr hohe Kristallinität aufweisen (Abb. 7.5 (a)), sind andere Bereiche relativ ungeordnet, was an den „verschmierten“ Reflexen (engl. *streaking*) zu erkennen ist (Abb. 7.5 (b)). Wie im Detail in der Dissertation von Bettina Lotsch erläutert ist, ist die Ursache für diese Unordnung eher in Translationsfehlern als in Rotationsfehlern der Schichten zueinander zu suchen, da die „Verschmierungen“ keine kegelförmige Struktur aufweisen [181]. Abbildung 7.5 (c) zeigt eine Aufnahme senkrecht zu c^* . Die 00l Reflexe sind in Übereinstimmung mit dem scharfen 001 Reflex in der Röntgenstreuung gut aufgelöst. Dagegen ist parallel dazu, wie auch teilweise in den Aufnahmen entlang c^* , eine nicht-diskrete Intensitätsverteilung zu beobachten.

Die kristallineren Aufnahmen entlang c^* ermöglichten eine Indizierung mit den Zellkonstanten $a = 16.7 \text{ \AA}$, $b = 12.4 \text{ \AA}$ (a, b : Fehler etwa 5%), $\gamma = 90^\circ$. Weiterhin gelang es Markus Döblinger erfolgreich daraus die Struktur des C/N/H Materials in 2D-Projektion zu lösen (Details zur Strukturlösung sind in [181] und [186] zu finden). Nach der so erhaltenen Schichtstruktur (Abb. 7.6) besteht das C/N/H Material aus Heptazin-Untereinheiten, die über NH-Gruppen zu Strängen verknüpft sind. Damit entspricht das C/N/H Material der bereits 1834 von J. Liebig erstmalig erwähnten Verbindung Melon, dessen Struktur bislang ungeklärt war [182]. Die Stränge des Melon besitzen eine zickzackförmige Struktur und ordnen sich parallel zueinander in planaren Schichten an. Direkte Informationen über die 3. Dimension, also die relative Anordnung der Schichten, konnten nicht erhalten werden. Gewisse Restriktionen jedoch konnten aus den SAED Aufnahmen gefolgert werden, auf welche in Abschnitt 7.2 näher eingegangen wird.

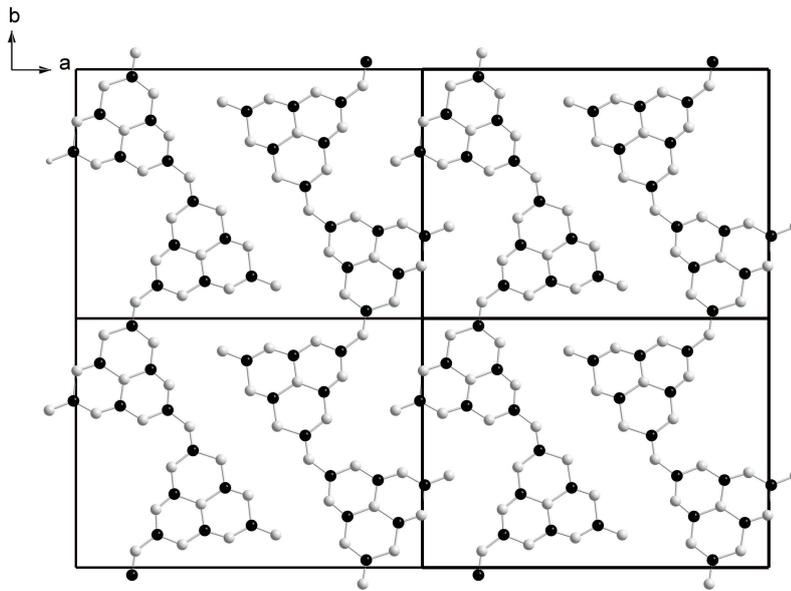


Abbildung 7.6: Strukturlösung für die Schichten des C/N/H Materials aus Elektronendiffraktionsdaten.

Zur Bestätigung dieser Strukturlösung wurden DFT-Rechnungen unter periodischen Randbedingungen basierend auf der in Abbildung 7.6 dargestellten Struktur durchgeführt. Wasserstoffatome wurden dafür chemisch sinnvoll als NH- und NH₂-Gruppen eingebaut. Rechnungen mit orthorhombischer Zelle und dem experimentellen Schichtabstand von 3.2 Å konvergierten jedoch nicht. Dies kann als erster Hinweis dafür gesehen werden, dass eine ekliptische Stapelung der Schichten energetisch nicht stabil ist. Da aber die relative Verschiebung der Schichten zueinander unbekannt ist, wurde der Schichtabstand auf 4.4 Å festgesetzt, so dass zwischen den Schichten nur noch sehr geringe Wechselwirkungen vorliegen. Bei der ansonsten freien Geometrieoptimierung dieser Zelle verblieben die Schichten nahezu unverändert, wodurch ihre Stabilität bestätigt wurde. Die Zellkonstante *b* wurde mit 12.9 Å sehr genau reproduziert. Dagegen ist die Zellkonstante *a* mit 17.1 Å etwas größer als die der Elektronendiffraktionslösung. Die Ursache dafür ist, dass entlang *a* die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Strängen liegen, welche in Dichtefunktionalmethoden etwas unterschätzt werden. Abbildung 7.7 (oben) zeigt die optimierte Struktur. Deutlich wird hier das enge Wasserstoffbrückennetzwerk innerhalb der Schichten, welches N-N-Abstände von 3.1 - 3.4 Å zwischen den Strängen aufweist. Dagegen basiert die Anziehung zwischen den Schichten lediglich auf Dispersionswechselwirkungen, womit die geringe Selektivität für bestimmte Schichtanordnungen und die daraus resultierende Fehlordnung erklärt werden kann.

Eine bessere Beschreibung der Dispersionskräfte konnte mit Kraftfeldrechnungen erfolgen. Dabei ergab sich für die Zellparameter innerhalb der Schicht mit $a = 16.7\text{-}16.8 \text{ \AA}$ und $b = 12.8 \text{ \AA}$ eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Strukturlösung. Der Schichtabstand liegt mit 3.4 Å für die ekliptische Stapelung etwas zu hoch. Dagegen geben Strukturen

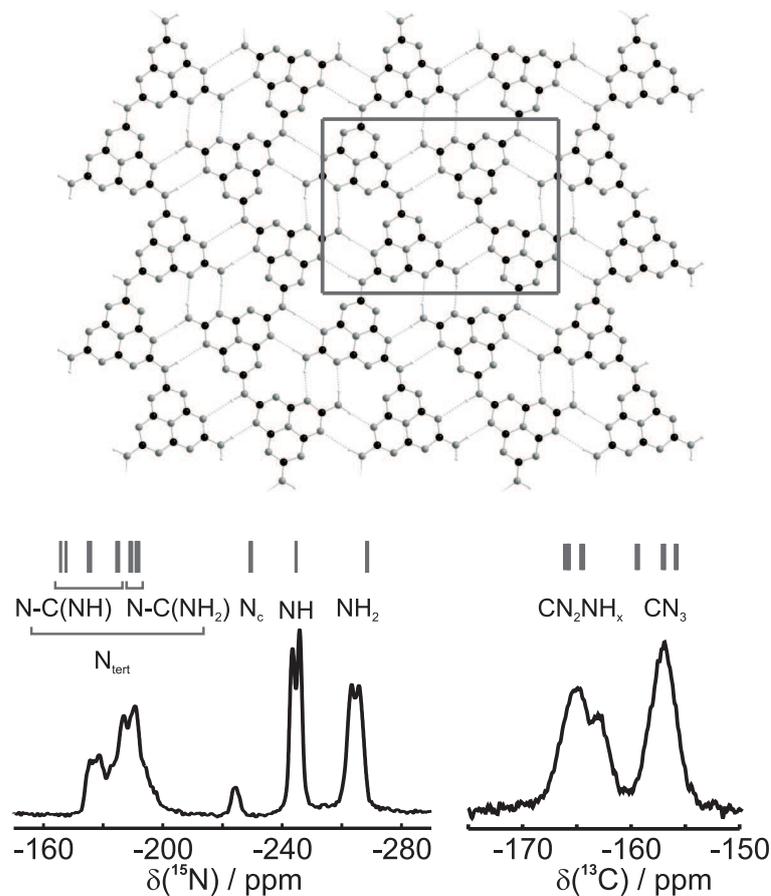


Abbildung 7.7: oben: Struktur von Melon mit Wasserstoffbrückennetzwerk nach Geometrieoptimierung unter periodischen Randbedingungen mit Zelle (graue Linien); unten: Vergleich der experimentellen ^{15}N - (links) und ^{13}C - (rechts) Spektren mit den berechneten isotropen Verschiebungen (horizontale Linien).

mit zueinander versetzten Schichten mit Schichtabständen zwischen 3.2 und 3.4 Å das Experiment teilweise exakt wieder.

Auf der Grundlage der DFT-Rechnungen konnten anschließend theoretische NMR-Daten berechnet werden, welche eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen ^{13}C - und ^{15}N -Spektren (siehe Abb. 7.7 (unten)) zeigen. Die Aufspaltung der NH - und NH_2 -Signale im Experiment wird jedoch von der Theorie nicht wiedergegeben. Dies steht auch nicht zu erwarten, da die Strukturlösung in der ebenen kristallographischen Gruppe $p2gg$ gelöst wurde, in welcher alle NH bzw. NH_2 -Gruppen kristallographisch äquivalent sind. Eine Verschiebung der Schichten zueinander könnte beispielsweise diese Äquivalenz aufheben.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle noch kurz auf die Nebenphasen des C/N/H Materials eingegangen werden, die in einigen Elektronendiffraktogrammen gefunden wurden. Dies ist zum einen eine monokline Phase mit $a = 11.9 \text{ \AA}$, $b = 12.9 \text{ \AA}$ und $\gamma = 109^\circ$ sowie eine Phase mit einer sehr einfachen hexagonalen Symmetrie ($a = 5.6 \text{ \AA}$). Letztere

zeigt eine sehr hohe Ähnlichkeit mit Simulationen von höherkondensierten planaren C/N-Phasen, wobei die Zellkonstanten jedoch weder zur einer triazin- noch zu einer heptazin-basierten Variante passen ($a = 4.5 \text{ \AA}$ bzw. 6.7 \AA). In den Festkörper-NMR-Experimenten wurden jedoch bislang keine Hinweise auf diese Phasen detektiert, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass ihr Anteil unter der Detektionsgrenze dieser Methode ist.

7.2 Ansatz zur Lösung der 3D-Struktur

Im letzten Kapitel wurde beschrieben wie die Struktur der Schichten des C/N/H-Materials gelöst und damit die Substanz als Melon identifiziert werden konnte, welches bereits von Liebig beschrieben wurde [182]. Über die 3D-Struktur des Melons, also die relative Position der Schichten zueinander, konnte jedoch aus den Elektronendiffraktionsdaten aufgrund der Fehlordnung keine genauen Aussagen gemacht werden. Die Intensitätsmodulation der Reflexe im SAED parallel zu c^* weist jedoch darauf hin, dass es bevorzugte relative Positionen gibt (siehe Abb. 7.5 (c), S. 149). Eine komplett statistische Verteilung der Verschiebungen würde eine unmodulierte, also konstante Intensität hervorrufen. Desweiteren kann, wie bereits in Abschnitt 7.1.2 (S. 148) beschrieben, ebenfalls aufgrund der SAED-Aufnahmen von einer Translationsfehlordnung ausgegangen werden. Weiterhin wurde von Bettina Lotsch in ihrer Doktorarbeit hergeleitet, dass dann die beste Übereinstimmung von experimentellen und simulierten SAED-Aufnahmen erreicht werden kann, wenn die Schichten zueinander entweder entlang a oder entlang b verschoben sind. In den folgenden Abschnitten sollen nun die FK-NMR-Experimente sowie die Kraftfeld-Rechnungen vorgestellt werden, welche zur Bestimmung des Verschiebungsvektors der Schichten und somit der 3D-Struktur des Melons durchgeführt wurden. Dabei können aufgrund der vorliegenden Fehlordnung natürlich nur über die Probe gemittelte Werte bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Verschiebungsvektors mittels FK-NMR bieten sich zum einen Messungen von isolierten Abständen zwischen den Schichten an. Jedoch müssten dafür zunächst einzelne Signale bestimmten Atomen in der Schichtstruktur zugeordnet werden. Das einzige bisher eindeutig zugeordnete Signal ist das des zentralen Stickstoffs (N_c). Dieser hat aber in CPramp-Messungen bei dem vorliegenden Anreicherungsgrad von 25% eine so geringe Intensität, dass die nötigen Reihen von 2D-Experimenten sich nicht in einem realistischen Zeitrahmen umsetzen lassen.

Zum anderen bieten sich Messungen von Raten bzw. zweiten Momenten an. In diesen Raten sind zwar eine Vielzahl von Abständen und somit eine Vielzahl von Variablen enthalten, von ihnen sind aber durch die Strukturlösung der Schichten bis auf den Verschiebungsvektor alle bekannt. Für die Anpassung von berechneten an experimentelle Aufbaukurven zur Bestimmung der Raten lägen somit als einzige Unbekannte der Verschiebungsvektor

sowie ein allgemeiner Skalierungsfaktor vor. Es wäre, wie sich bei den Untersuchungen am SrP_2N_4 (siehe Kapitel 6) gezeigt hat, jedoch auch für diese Experimente von entscheidendem Vorteil, wenn die NMR-Signale des Melons weitergehend zugeordnet werden könnten. Damit wäre es möglich, Aufbaukurven für einzelne Signale zu bestimmen, die wesentlich sensitiver sind, als die Summe dieser Aufbaukurven (siehe Abb. 6.8 (S. 141) und zugehöriger Text in Abschnitt 6.3 (S. 139)).

Im nächsten Abschnitt wird deshalb zunächst eine weitere Zuordnung der Signale angestrebt, bei welcher die folgenden Fragen beantwortet werden sollen :

- Kann im ^1H -Spektrum (siehe graue Linie in Abb. 7.8 (rechts), S. 154) durch homonukleare Entkopplungstechniken eine höhere Auflösung erreicht werden? Und wenn ja, können die dann aufgelösten Signale eindeutig NH und NH_2 zugeordnet werden?
- Ist es möglich, bei den N_{tert} -Signalen (siehe Abb. 7.3 (a), S. 146) eine weitere Unterscheidung zu erreichen? Ziel wäre eine eindeutige Zuordnung der Signale von N_{tert} als Nachbarn von NH_2 - bzw. NH-Gruppen.
- Ist es möglich, bei dem CN_2NH_x -Signal (siehe Abb. 7.3 (b), S. 146) das Hauptsignals sowie die Schulter eindeutig zu CN_2NH_2 - und zu CN_2H -Gruppen zuzuordnen?

Anschließend sollen dann die Experimente beschrieben werden, welche zur Messung von Raten und somit zur Bestimmung des Verschiebungsvektors durchgeführt wurden.

7.3 Zuordnung der Signale

7.3.1 ^1H

Die Messung von ^1H - ^1H -Korrelationen und daraus die Bestimmung von ^1H - ^1H -Raten hätte zwei deutliche Vorteile. Zum einen bietet die natürliche Häufigkeit mit 100 % ausreichend Signal auch für zahlreiche 2D-Experimente. Zum anderen liegen im Melon relativ wenige Protonen vor, so dass die Interschichtabstände nicht durch Intraschichtabstände dominiert werden können.

In dem ^1H -Einpuls-Spektrum von Melon ist jedoch aufgrund der großen homonuklearen, dipolaren Wechselwirkung der H-Atome nur ein extrem breites Signal zu sehen (siehe Abb. 7.8 (b)). Aus einem einzigen Signal ist es aber nicht möglich, auswertbare Aufbaukurven zu bestimmen. Um zu untersuchen inwieweit die Auflösung durch homonukleare Entkopplung (FSLG) verbessert werden kann, wurde ein 2D-HOMCOR-Spektrum aufgenommen. Dieses enthält in der f_2 -Domäne das breite Einpuls-Spektrum und in der f_1 -Domäne das Spektrum unter homonuklearer Entkopplung. In Abbildung 7.8 (a) ist das 2D-Spektrum abgebildet. Neben den Korrelationssignalen einiger geringfügiger Verunreinigungen im Bereich von 0 bis 5 ppm sind die Signale der NH- sowie NH_2 -Gruppen bei 10 ppm zu finden.

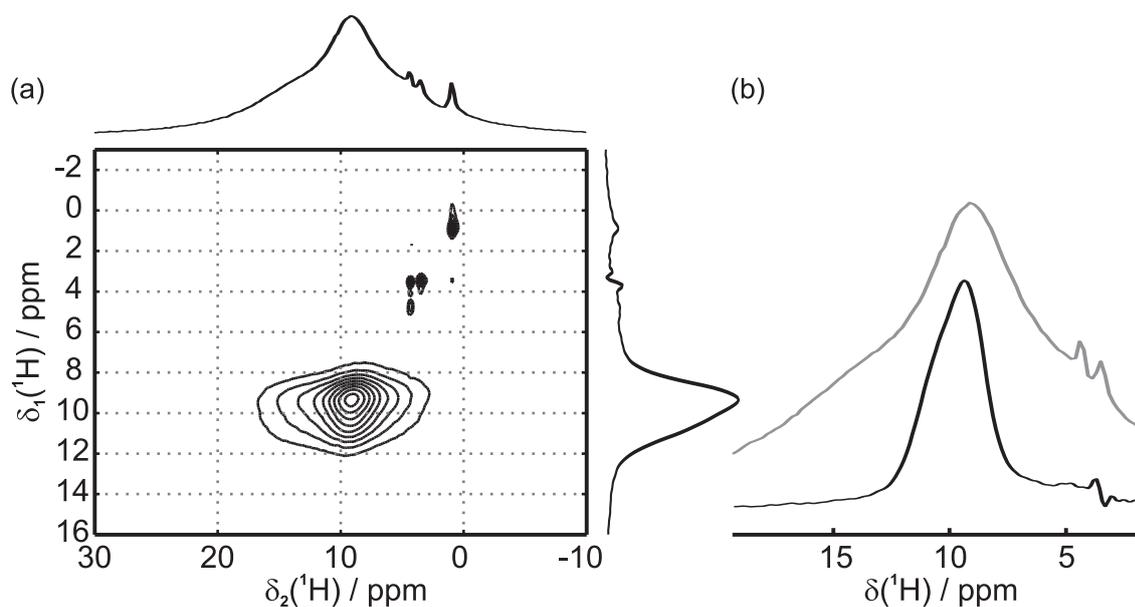


Abbildung 7.8: (a) ^1H -2D-HOMCOR-Spektrum von Melon; (b) Vergleich der Projektion der f_1 -Domäne (schwarze Linie) sowie der f_2 -Domäne (graue Linie).

Im Gegensatz zur f_2 -Domäne sind die Verunreinigungssignale in der f_1 -Domäne durch die höhere Auflösung deutlich vom NH/NH₂-Signal getrennt. Weiterhin wurde die Halbwertsbreite des NH/NH₂-Signals von etwa 15 ppm auf unter 3 ppm gesenkt, wie auch deutlich im Vergleich der Projektionen von f_1 - und f_2 -Domäne in Abbildung 7.8 (b) zu sehen ist. Zusätzlich ist in der f_1 -Domäne eine deutliche Schulter auf der Tieffeldseite des NH/NH₂-Signals zu erkennen. Damit ist der erste Schritt erfolgreich erzielt: die Auflösung wurde soweit erhöht, dass zwei Signale erkennbar sind. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um etwa 1 ppm. Jedoch kann anhand dieses Spektrums nicht entschieden werden, ob die Schulter bzw. das Hauptsignal eindeutig der NH- oder NH₂-Gruppe zugeordnet werden kann.

Für die Zuordnung des Hauptsignals und der Schulter des unter FSLG-Entkopplung erhaltenen ^1H -Spektrums wurde ein ^1H - ^{15}N -HETCOR-Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 7.9). Hier wird in der f_1 -Domäne ebenfalls homonuklear entkoppelt, so dass eine ähnliche Auflösung wie im HOMCOR-Spektrum zu erwarten ist. Die Kreuzpolarisationszeit von 200 μs wurde für das HETCOR-Spektrum so gewählt, dass in der f_2 -Domäne nur das NH- und NH₂-Signal zu sehen ist. Damit ist garantiert, dass nur Korrelationssignale auftreten, die sehr kurzen N-H-Abständen entsprechen und deshalb z. B. das Korrelationssignal der NH-Gruppe nicht durch Protonen der NH₂-Gruppe beeinflusst ist. Im 2D-Spektrum sind dementsprechend nur zwei Korrelationssignale zu erkennen, welche jeweils entlang der ^{15}N -Domäne in zwei Signale aufgespalten sind. Die Querschnitte durch diese vier Signale entlang der f_1 -Domäne sind in Abbildung 7.9

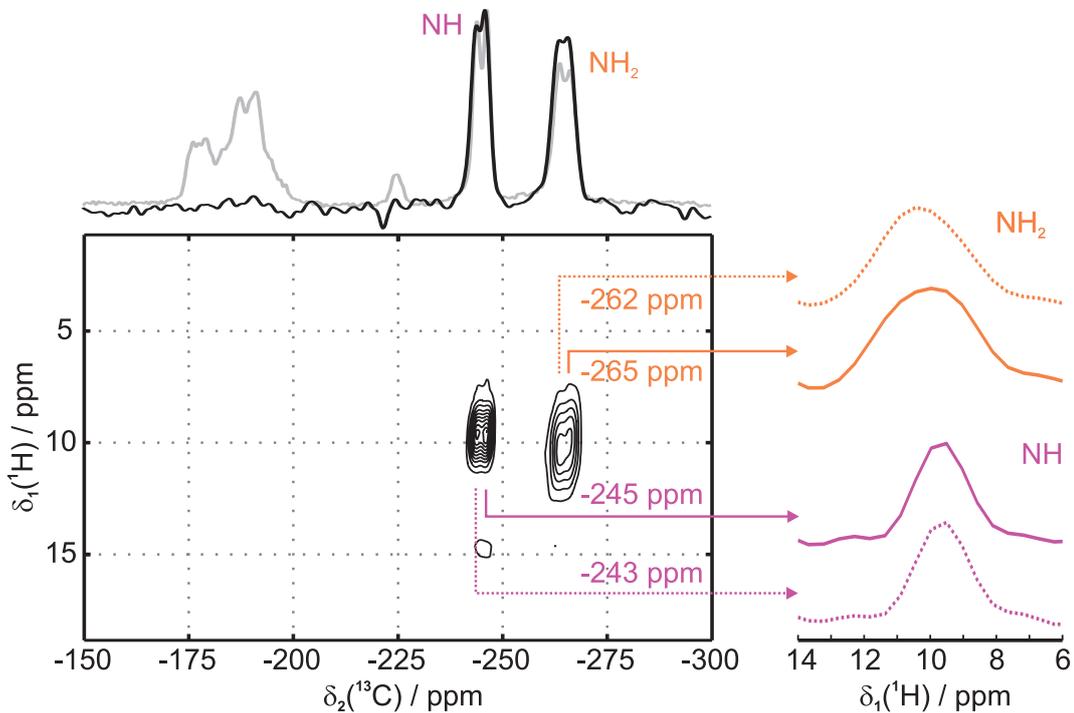


Abbildung 7.9: 2D- ^1H - ^{15}N -HETCOR-Spektrum von Melon. Über dem Spektrum ist die Projektion auf die f_2 -Domäne (schwarz) sowie ein ^{15}N -CPramp-Spektrum (grau) zu sehen. Rechts sind Querschnitte parallel zur f_1 -Domäne durch beide NH- sowie durch beide NH_2 -Signale dargestellt.

(rechts) dargestellt. Wie zu erwarten ist die Halbwertsbreite der NH_2 -Signale aufgrund der nicht vollständig entkoppelten homonuklearen dipolaren Wechselwirkung wesentlich breiter als die der NH-Signale. Desweiteren wird deutlich, dass die beiden ^1H -Signale der NH-Gruppe in etwa dieselbe chemische Verschiebung von 9.5 ppm besitzen. Die beiden Signale der NH_2 -Gruppe unterscheiden sich um etwa 0.5 ppm voneinander und liegen bei 10 und 10.5 ppm. Damit ist das hochfeldverschobenere NH_2 -Signal nur etwa 0.5 ppm von den NH-Signalen getrennt. Die Messung der HETCOR-Spektrums hat somit neben der Zuordnung der ^1H -Signale zu NH und NH_2 sogar noch eine Unterscheidung der beiden NH_2 -Signale ermöglicht. Sie ist weiterhin in vollständiger Übereinstimmung mit dem HOMCOR-Spektrum.

7.3.2 ^{15}N

Im nächsten Abschnitt soll es nun um eine weitere Zuordnung der ^{15}N -Signale gehen. Dabei sind vor allem die sechs N_{tert} pro Untereinheit der Schichtlösung von Interesse. Sie können in zwei Gruppen unterteilt werden: pro Untereinheit gibt es vier N_{tert} , die Nachbarn einer NH-Gruppe sind (im folgenden als „ $N_{tert}(-\text{NH})$ “ bezeichnet) sowie zwei N_{tert} , welche mit einer NH_2 -Gruppe benachbart sind („ $N_{tert}(-\text{NH}_2)$ “). Aus den Berechnungen

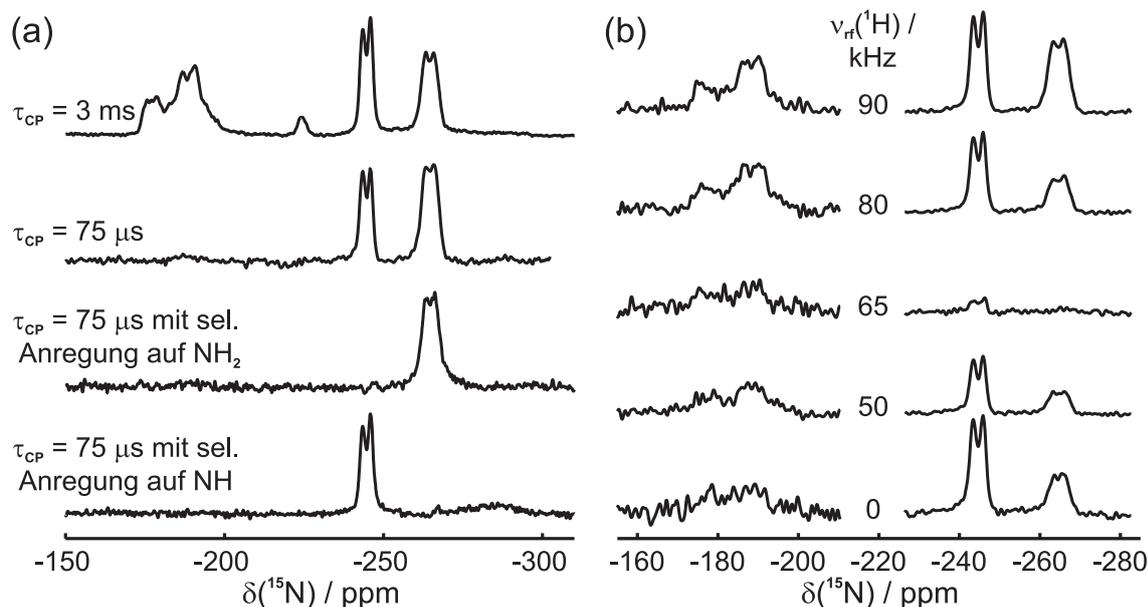


Abbildung 7.10: (a) Selektive Anregung im ^{15}N -Spektrum von Melon: CP-MAS-Spektrum mit $\tau_{CP} = 3$ ms (oben) und $\tau_{CP} = 75 \mu\text{s}$ (Mitte oben) sowie CP-MAS-Spektren ($\tau_{CP} = 75 \mu\text{s}$) kombiniert mit selektiver Anregung auf NH_2 (Mitte unten) und NH (unten); (b) Variation der ^1H -Entkopplungsleistung ($\nu_{rf}(^1\text{H})$) während des R-TOBSY-Blockes bei einer Mischzeit von 14.4 ms ($\nu_{rot} = 10$ kHz): die Intensität des Bereiches von -160 bis -210 ppm wurde mit einem Faktor 3 multipliziert.

der chemischen Verschiebung unter periodischen Randbedingung geht hervor, dass die $N_{tert}(-\text{NH})$ eher tieffeldverschobene und die $N_{tert}(-\text{NH}_2)$ eher hochfeldverschobene Verschiebungen aufweisen (siehe Abb. 7.7, S. 151). Für die Identifikation dieser zwei Untergruppen der N_{tert} ist das R-TOBSY-Experiment am besten geeignet. Dieses homonukleare Nullquanten-Experiment basiert auf der J-Kopplung, so dass nur Kreuzsignale für die Spin-Paare erzeugt werden, welche über Bindungen miteinander verknüpft sind. So kann für das Melon über die ^{15}N - ^{15}N - ^2J -Kopplung eindeutig zwischen $N_{tert}(-\text{NH})$ und $N_{tert}(-\text{NH}_2)$ unterschieden werden. Die vorliegenden ^4J -Kopplungen sind zu klein um bei den verwendeten Mischzeiten relevant zu werden.

Für die Optimierung der R-TOBSY-Sequenz hat sich beim Glycin gezeigt (siehe Abschnitt 4.6, S. 79), dass sowohl die Protonenentkopplung als auch die Rotationsfrequenz einen wesentlichen Einfluss auf die Austauscheffizienz der Pulssequenz haben. Desweiteren beschreiben Marin-Montesinos et al. [163], dass dabei auch das korrekte Spinsystem, und somit die jeweilige Probe, beachtet werden müssen. Deshalb wurde die Optimierung der R-TOBSY-Sequenz am Melon selber vorgenommen. Wie schon beim Glycin erfolgte dies in einer 1D-Variante der R-TOBSY-Sequenz mit selektiver Anregung, weshalb zunächst die selektive Anregung optimiert werden musste. Vorteilhaft ist bei der selektiven Anregung von Melon, dass alle tertiären Stickstoffsignale bereits durch eine kleine Kreuzpolarisationszeit von 50 - 100 μs unterdrückt werden können, wie der Vergleich in Abbildung 7.10

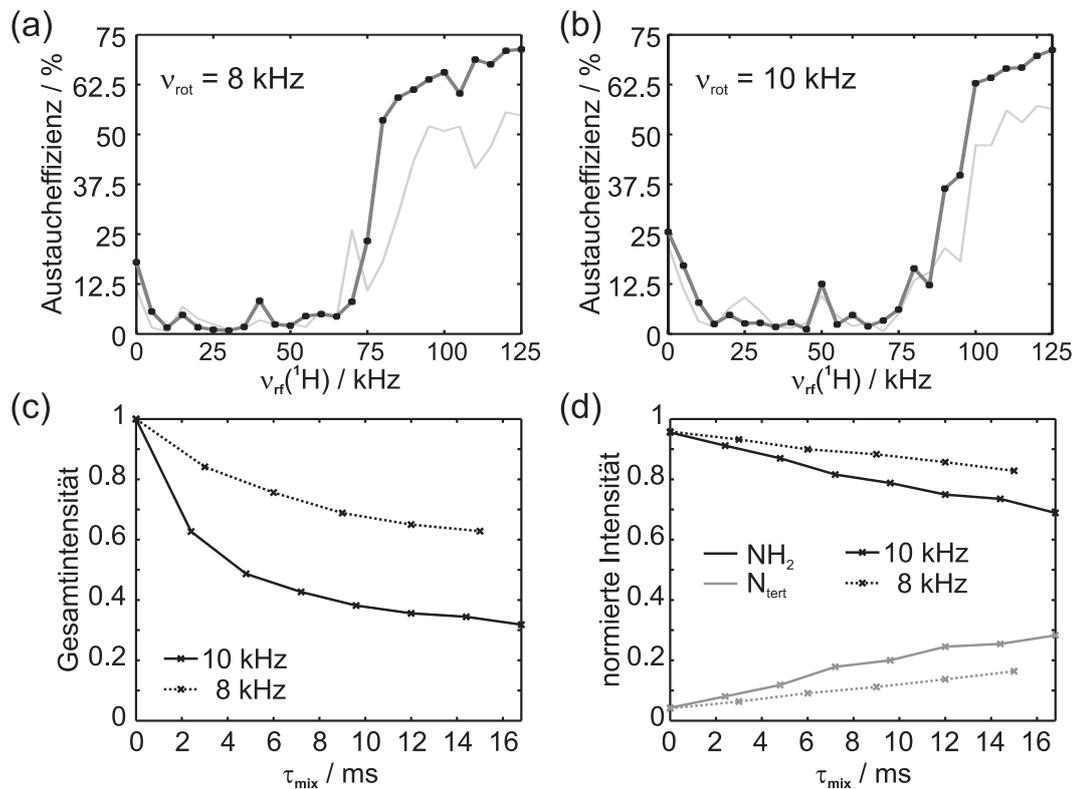


Abbildung 7.11: Simulierte Abhängigkeit der R-TOBSY-Austauscheffizienz von der Protonenkopplung bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz (a) und 10 kHz (b) für Melon (in hellgrau: für Glycin, siehe auch Abb. 4.11, S. 82); Entwicklung der experimentellen Intensitäten in Abhängigkeit von der R-TOBSY-Mischzeit bei selektiver Anregung auf die NH₂-Gruppe und einer ¹H-Entkopplungsleistung von 90 kHz: (c) Gesamtintensität und (d) normierte Intensitäten von NH₂ sowie N_{tert}.

(a) (oben) zeigt. Um zusätzlich das NH- oder das NH₂-Signal zu unterdrücken, wurde die Sequenz aus Abb. 3.4 (a) (S. 47) verwendet, welche zweimal hintereinander angewendet wurde. Dadurch konnte eine komplette Unterdrückung des gewünschten Signals erreicht werden (siehe Abb. 7.10 (a) (unten)).

Anschließend wurde die Leistung für die R-TOBSY-Sequenz aus ¹⁵N-Nutationskurven abgeschätzt und im Bereich von etwa 1 dB feinoptimiert. Für die experimentelle Abschätzung der optimalen Protonenkopplung während des R-TOBSY-Blockes wurden bei einer Mischzeit von 14.4 ms verschiedene Leistungen $\nu_{\text{rf}}(^1\text{H})$ getestet. Wie in Abbildung 7.10 (b) dargestellt, zeigt die Sequenz wie auch schon beim Glycin keine lineare Abhängigkeit der Austauscheffizienz von der Entkopplung. Bei hohen Leistungen kann eine sehr gute Effizienz erreicht werden, die mit kleineren Leistungen zunächst immer geringer wird, bis bei einer Leistung von etwa 65 kHz sowohl Austauscheffizienz wie auch die Gesamtintensität minimal sind. Bei noch kleineren Leistungen steigert sich zwar die Gesamtintensität wieder, die Transfereffizienz jedoch erreicht nicht die Werte wie bei hohen Leistungen. Um diese Beobachtung auch theoretisch zu untermauern, wurden wie beim Glycin Simulatio-

nen durchgeführt. Als Spinsystem wurde eine $\text{H}_2\text{N}(\text{C}-)\text{N}$ -Gruppe verwendet, da in der NH_2 -Gruppe die größten Effekte der Protonenentkopplung zu erwarten sind. Für Rotationsfrequenzen von 8 und 10 kHz ist die Abhängigkeit der Effizienz (also die R-TOBSY-Signalintensität relativ zu der Intensität einem normalen 1D-Spektrum) von der Protonenentkopplungsleistung in Abbildung 7.11 (a) und (b) dargestellt. Sie entsprechen den soeben gemachten experimentellen Beobachtungen, dass bei hohen Entkopplungsstärken der Austausch am effizientesten ist, aber auch bei ganz niedrigen Leistungen Signalintensität zu erwarten ist. Beim Vergleich der Kurven mit den Simulationen vom Glycin fällt auf, dass für das Melon bei hohen Leistungen größere Maximaleffizienzen bis zu 70 % erreicht werden können (siehe hellgraue Linie in Abb. 7.11 (a) und (b)). Dies ist vermutlich auf die geringere Differenz der isotropen chemischen Verschiebung der beiden Stickstoffatome zurückzuführen, welche den Transfer der Magnetisierung weniger abdämpft. Für alle folgenden Experimente wurde aufgrund der simulierten und experimentellen Ergebnisse eine Entkopplungsleistung von 90 kHz festgelegt, da hierfür sowohl im Experiment als auch in der Simulation eine gute Austauscheffizienz gefunden wurden.

Bevor anschließend die Messung des 2D-Spektrum durchgeführt wurde, wurde systematisch die Mischzeit variiert, um für das 2D-Spektrum maximale Kreuzintensität zu erreichen. Diese Aufbaukurven wurden zum einen bei 10 kHz Rotationsfrequenz gemessen, da hierfür bereits in 1D-Messungen eine sehr gute Effizienz erzielt wurden (siehe Abb. 7.10 (b)). Zum anderen wurde die Rotationsfrequenz auf 8 kHz herunter gesetzt, da die Simulationen dafür eine noch höhere Effizienz versprechen. Die Verlauf der Gesamtmagnetisierung dieser beiden Messungen ist in Abbildung 7.11 (c), die auf die Gesamtmagnetisierung normierten Intensitäten der einzelnen Signale in Abbildung 7.11 (d) dargestellt. Interessanterweise sind in diesen beiden Abbildungen zwei gegensätzliche Tendenzen zu erkennen. Die Gesamtintensität fällt bei 8 kHz Rotationsfrequenz wesentlich langsamer ab (nach 15 ms noch über 60 %) als bei 10 kHz. Bei 10 kHz ist bereits nach 5 ms Mischzeit nur noch die Hälfte der Anfangsintensität vorhanden und nach 15 ms nur noch knapp 30 %. Dieser Effekt konnte aus den Simulationen nicht vorhergesehen werden, da darin keine Relaxationseffekte integriert sind. Gleichzeitig ist aber bei 10 kHz die Effizienz wesentlich größer, d. h. von der geringeren Intensität wird mehr (bis zu 30 %) auf die tertiären Stickstoff-Kerne übertragen als bei 8 kHz (nur etwa 15 %). Für die Gesamtintensität der N_{tert} relativ zur Anfangsmagnetisierung liegen somit nach 15 ms Mischzeit etwa 8 % bei $\nu_{rot} = 10$ kHz und etwas über 10 % bei 8 kHz vor. Diese Werte sind insgesamt deutlich kleiner als beim Glycin, jedoch muss beachtet, dass zum einen nicht zu 100 % angereichert ist. Dadurch kann ein anfangs magnetisierter Kern nur zu 25 % mit einem bestimmten Nachbarn austauschen, wofür die theoretische Effizienz dann etwa 70 % ist. Zusätzlich liegt hier nicht wie im Glycin ein isoliertes 2-Spin-System vor, weshalb die Aufbaukurven

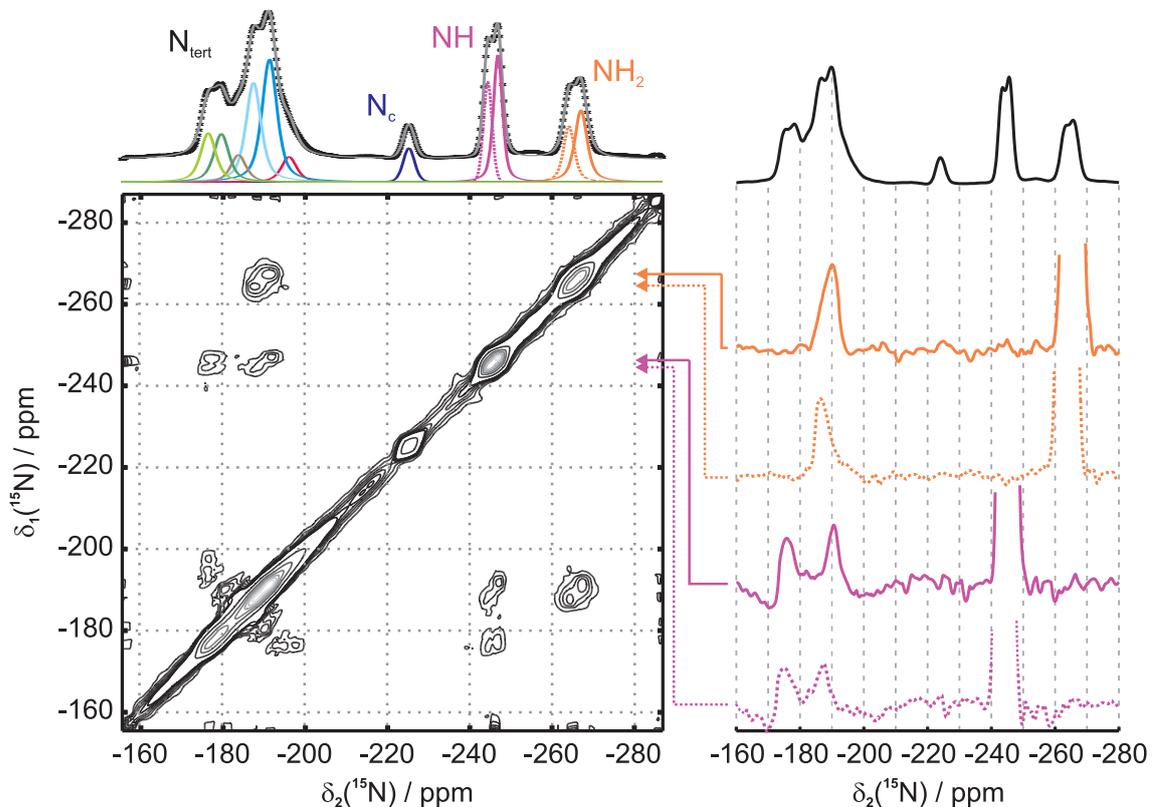


Abbildung 7.12: 2D-R-TOBSY-Spektrum von Melon mit einer Mischzeit von 14.25 ms ($\nu_{\text{rot}} = 8$ kHz) sowie die 1D-Querschnitte dieses Spektrums durch die NH- und NH_2 -Signale.

durch weitere gekoppelte Spins abgedämpft werden. 8 - 10 % Effizienz sind somit äußerst zufriedenstellende Ergebnisse.

Für das 2D-Spektrum wurde aufgrund der obigen Erfahrungswerte schließlich eine Rotationsfrequenz von 8 kHz gewählt. Um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten, war es nötig mehr als 500 Wiederholungen pro Experiment durchzuführen. Bei der Interpretation des Spektrums sollte deshalb beachtet werden, dass nicht vorhandene Kreuzsignale nicht zwangsläufig eine nicht-vorhandene 2J -Kopplung bedeuten, sondern für dieses Signal vielleicht das Signal/Rausch-Verhältnis sehr klein ist.

Das 2D-Spektrum ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Da die Diagonalintensität teilweise 30 mal größer als die Kreuzsignalintensitäten sind, sind letztere hier stark vergrößert worden. Das Spektrum zeigt wie zu erwarten, keine gemeinsamen Kreuzsignale für NH und NH_2 . Die Kopplungssignale für N_{c} sind ebenfalls nicht zu erkennen, dies liegt an der zu geringen Gesamtintensität dieses Signals. Deutliche Austauschsignale gibt es für NH sowie NH_2 mit den tertiären Stickstoffkernen und für die N_{tert} untereinander. Da für die Zuordnung der $N_{\text{tert}}(-\text{NH})$ und $N_{\text{tert}}(-\text{NH}_2)$ die Kopplung der N_{tert} mit NH und NH_2 von besonderem Interesse ist, sind die Querschnitte durch die NH- und NH_2 -Signale in Abbildung 7.12 (rechts) dargestellt.

Für die NH_2 -Kerne liegen in der Schichtstruktur über eine ^2J -Kopplung zwei N-Bindungspartner vor. Da beide NH_2 -Signale jedoch nur ein Kopplungssignal aufweisen, haben offensichtlich beide N_{tert} -Bindungspartner chemische Verschiebungen im Bereich von -185 bis -200 ppm und sind nicht aufgelöst. Die N_{tert} -Nachbarn der beiden verschiedenen NH_2 -Signale unterscheiden sich aber, wobei das NH_2 -Signal mit der höheren chemischen Verschiebung mit einem tertiären Stickstoffatom mit einer eher höheren chemischen Verschiebung korreliert.

Für die NH -Signale könnten bis zu vier Kopplungssignale erwartet werden, von denen in den in Abbildung 7.12 dargestellten Querschnitten jeweils zwei pro NH -Signal aufgelöst sind. Beide NH -Signale zeigen jeweils eine Kopplung in den Bereich von -185 bis -200 ppm sowie eine in dem Bereich von -175 bis -185 ppm.

Mit diesen Ergebnissen hat sich die Hoffnung zerschlagen, dass die Signale der N_{tert} eindeutig als $\text{N}_{tert}(-\text{NH})$ und $\text{N}_{tert}(-\text{NH}_2)$ identifiziert werden können. Die Signalgruppe zwischen -185 und -200 ppm ist sowohl $\text{N}_{tert}(-\text{NH})$ als auch $\text{N}_{tert}(-\text{NH}_2)$ zuzuordnen. Die Signalgruppe von -175 bis -185 ppm kann zwar eindeutig $\text{N}_{tert}(-\text{NH})$ zugewiesen werden, jedoch kann aus dem Kopplungsmuster nicht geschlossen werden, welche $\text{N}_{tert}(-\text{NH})$ diesen in der Strukturlösung entsprechen. Dies wäre aber für eine eindeutige Berechnung der Raten und den anschließenden Vergleich mit dem Experiment notwendig. Dennoch bestätigen diese Ergebnisse im Prinzip die Simulationen aus Abbildung 7.7 (S. 151), dass die $\text{N}_{tert}(-\text{NH})$ -Signale eher tieffeldverschoben sind.

7.3.3 ^{13}C

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale von Melon soll nun als letztes diskutiert werden. Dabei geht es um die Unterscheidung des Hauptsignals und der Schulter des CN_2NH_x -Signales. Die CN_2NH_x -Kerne in der Strukturlösung lassen sich in CN_2NH und CN_2NH_2 unterscheiden. Deshalb wurde ein ^{13}C - ^{15}N -Korrelationsexperiment durchgeführt, um die Korrelationen des CN_2NH_x -Signales mit den NH - und NH_2 -Signalen zu ermitteln. Abbildung 7.13 zeigt das 2D-*i*DCP-Spektrum von Melon mit den Kreuzpolarisationszeiten $\tau_{CP} = 6$ ms und $\tau_{XY} = 10$ ms (siehe Abschnitt 3.6.4, S. 65). Im Vergleich zu Glycin (siehe Abschnitt 4.14, S. 102) ist dies eine sehr lange Mischzeit, jedoch konnte für Melon mit kürzeren Zeiten nur extrem wenig Signal erhalten werden. Es kann aber dennoch davon ausgegangen werden, dass nur direkte N-C-Bindungen Korrelationssignalen erzeugen, da keine Korrelation des CN_2NH_x -Signals mit N_c erkennbar ist. Diese wäre mit 2.6 Å der nächst längere Abstand nach den direkten C-N-Bindungen ($d(\text{C-N}) = 1.3\text{-}1.4$ Å). In Abbildung 7.13 (rechts) ist der Vergleich eines ^{13}C -CPramp-Spektrums mit der Projektion des *i*DCP-Spektrums auf die f_2 -Domäne dargestellt. Da diese beiden Spektren einander entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass alle Signale am Austausch teilnehmen.

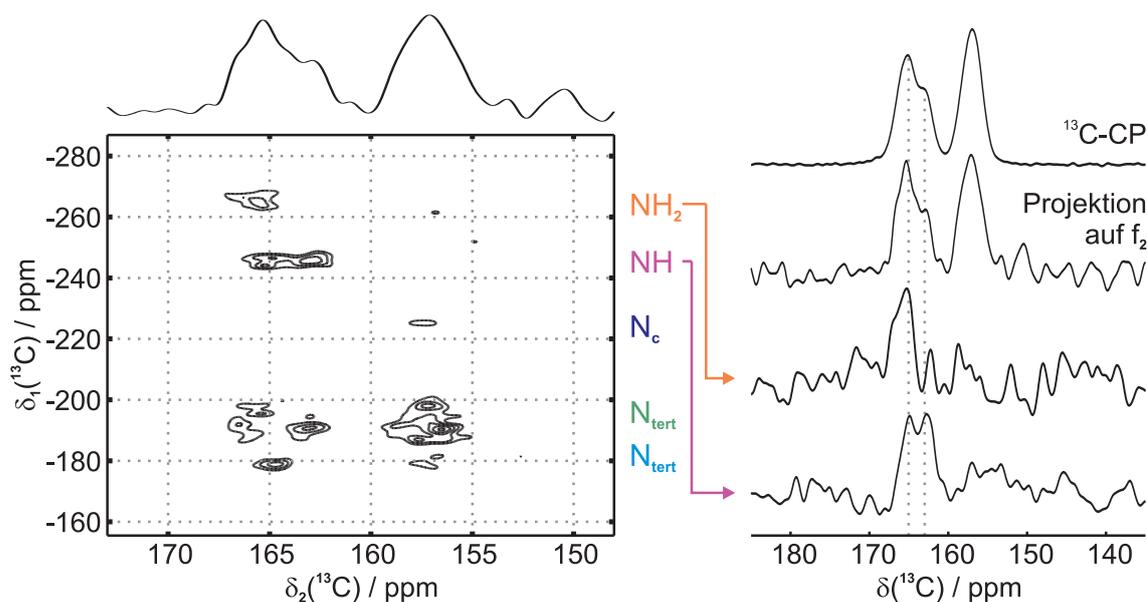


Abbildung 7.13: 2D-*i*DCP-Spektrum von Melon (links) und ein Vergleich des 1D-Spektrums mit der f_2 -Projektion und Querschnitten aus dem 2D-Spektrum (rechts).

Das 2D-Spektrum zeigt wie zu erwarten für die N_{tert} -Signale Korrelationen mit beiden ^{13}C -Signalen, da jedes N_{tert} an CN_3 und an CN_2NH_x gebunden ist. Die Signale von NH und NH_2 korrelieren ebenfalls erwartungsgemäß nur mit dem CN_2NH_x -Signal bei 165 ppm. Der Querschnitt für diese Signale durch das *i*DCP-Spektrum parallel zur f_2 -Domäne ist in Abbildung 7.13 (rechts) noch einmal gesondert gezeigt. In diesem Experiment ist allerdings die Auflösung der f_1 -Domäne nicht hoch genug, um die Aufspaltungen der NH - und NH_2 -Gruppe wiederzugeben. Deshalb ist nur ein Querschnitt pro Signal dargestellt. Es wird deutlich, dass das NH_2 -Signal eher mit dem tieffeldverschobenen Teil des CN_2NH_x -Signals korreliert. Die NH -Gruppe ist strukturell mit zwei Kohlenstoffatomen verknüpft, dies wird auch durch die zwei Korrelationssignale reproduziert. Diese beiden Korrelationssignale liegen zum einen unter dem Hauptsignal des CN_2NH_x -Signales und zum anderen in der Schulter. Damit ist die Situation bei ^{13}C vergleichbar mit dem Zuordnungsversuch der N_{tert} -Signale. Die Schulter kann zwar eindeutig CN_2NH zugeordnet werden, aber unter dem Hauptsignal liegt sowohl CN_2NH wie auch CN_2NH_2 . Für die Auswertung von Ratenexperimenten kann deshalb nur zwischen dem CN_3 - und dem CN_2NH_x -Signal unterschieden werden.

Zusammenfassend lässt sich aus den Korrelationsexperimenten für die Zuordnung der Signale des Melon schließen, dass die Signale für alle drei Kerne ^1H , ^{13}C und ^{15}N sehr stark überlappen und keine weitere Unterscheidung als bereits in Abschnitt 7.1.1 (S. 146) erfolgt möglich ist. Gleichzeitig liefert diese starke Signalüberlappung weitere Informationen

über die Struktur: für den Fall einer ekliptischen Anordnung der Schichten zueinander, wären alle Heptazin-Ringe in der Struktur chemisch bzw. kristallographisch äquivalent. Dann aber läge eine deutlich geringere Signalanzahl und Variabilität in der chemischen Verschiebung vor. Somit ist die Signalüberlappung nur über eine Verschiebung der Schichten zueinander zu erklären. Positiv ist weiterhin anzumerken, dass in den Experimenten keinerlei Widersprüche zu der Lösung der Struktur der Schichten aus Abschnitt 7.1.2 (S. 148) gefunden wurden und somit die Struktur abermals bestätigt wurde.

7.4 Bestimmung des Verschiebungsvektors

Die Ergebnisse dieses Abschnittes werden in Ref. [188] veröffentlicht.

In diesem Kapitel soll nun versucht werden, Informationen über bevorzugte relative Verschiebungen der Schichten im Melon zu gewinnen. Dabei wurde hauptsächlich mit dem im folgenden als 1-Schicht-Modell bezeichneten Modell gearbeitet, in welchem alle Schichten zueinander um denselben Verschiebungsvektor verschoben sind (siehe Abb. 7.14 (a) und (b)). Unter dem Verschiebungsvektor $\mathbf{V} = [\Delta a \ \Delta b]$ soll dabei nicht der c-Vektor verstanden werden, sondern nur die relative Verschiebung der Schichten in a- und b-Richtung. In Abbildung 7.14 (c) ist desweiteren auch ein sog. 2-Schicht-Modell gezeigt, in welchem die Elementarzelle zwei Schichten enthält, die um unterschiedliche Verschiebungsvektoren zueinander verschoben sind.

Die Bestimmung bevorzugter Verschiebungsvektor soll wie in Abschnitt 7.2 (S. 152) beschrieben über die Messung von dipolaren Transferraten erfolgen. Dafür gibt es sowohl homo- als auch heteronukleare Pulssequenzen. Deshalb kommen im Melon zwischen ^1H , ^{13}C und ^{15}N sechs Korrelationsexperimente in Frage: ^1H - ^1H , ^{13}C - ^{13}C , ^{15}N - ^{15}N sowie ^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N , ^{13}C - ^{15}N . Einige davon lassen sich jedoch bereits jetzt verwerfen. Das sind zum einen die Experimente mit ^{13}C - ^{13}C - und ^{13}C - ^{15}N -Korrelation. Diese Kombination an Kernen würde aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C extrem lange Messzeiten benötigen. Auch ^1H - ^{15}N -Experimente wurden ausgeschlossen, da für alle Protonen direkte Bindungen zu ^{15}N -Kernen bestehen. Wie in [63] beobachtet wurde, werden dadurch die

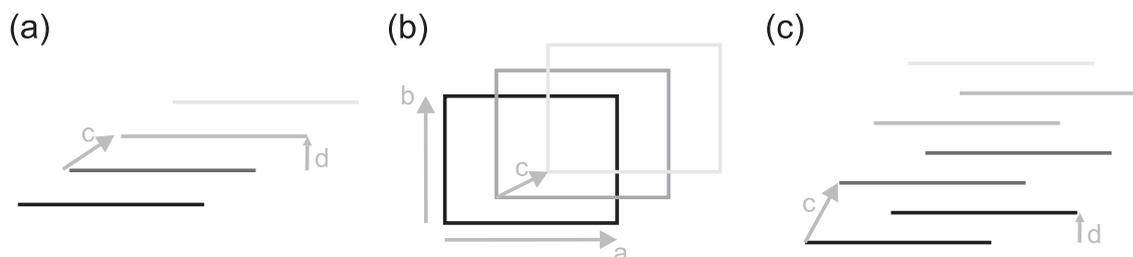


Abbildung 7.14: 1-Schicht-Modell mit Blick entlang der b-Achse (a) und der c-Achse (b) sowie das 2-Schicht-Modell (c).

Raten von ^1H zu den anderen tertiären Stickstoff-Kernen verfälscht, was eine quantitative Auswertung verhindert. In ^1H - ^1H -2D-Korrelationsspektren wird durch die geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung (siehe Abschnitt 7.3.1, S. 153) eine Entfaltung der Signale extrem ungenau. Daher ist hier die Messung von zuverlässigen Raten ebenfalls nicht möglich.

Somit verbleiben als aussichtsreichste Kandidaten die ^1H - ^{13}C - und die ^{15}N - ^{15}N -Korrelation. Für letztere kann die fpRFDR-Sequenz verwendet werden, deren quantitative Aussagekraft bereits am Magnesiumultraphosphat in Abschnitt 4.7 (S. 83) gezeigt wurde. Die Messung von ^1H - ^{13}C -Raten kann über die klassische Kreuzpolarisation erfolgen, die, wie in Abschnitt 4.16 (S. 108) gezeigt, ebenfalls eine sehr hohe Aussagekraft aufweist.

Im folgenden werden demzufolge Ratenmessungen über ^1H - ^{13}C -CP-Experimente (Abschnitt 7.4.1, S. 163) über ^{15}N - ^{15}N -fpRFDR-Experimente (Abschnitt 7.4.2, S. 169) für die Bestimmung bevorzugter Verschiebungsvektoren eingesetzt. Darüber hinaus werden über Kraftfeldrechnungen die relativen Energie für Zellen mit verschiedenen Verschiebungsvektoren berechnet (Abschnitt 7.4.3, S. 172).

7.4.1 Quantitative ^1H - ^{13}C -CP-Messungen

Im Abschnitt 4.16 (S. 108) wurde an der Modells substanz Melem gezeigt, dass quantitative ^1H - ^{13}C -CP-Messungen einen guten Indikator zur Überprüfung von Strukturmodellen darstellen. Deshalb wurde das Experiment auch beim Melon verwendet, um die Strukturen mit den verschiedenen Verschiebungsvektoren zu analysieren. Zunächst aber wurde die Position der Wasserstoffatome im Melon genauer bestimmt, da sich beim Melem gezeigt hatte, dass dies ausschlaggebend für die Auswertung der CP-Messungen ist. Dies beinhaltet die Messung des N-H-Abstandes in der NH- sowie in der NH_2 -Gruppe und die Bestimmung des H-H-Abstand und somit des H-N-H-Winkels der NH_2 -Gruppe.

Bestimmung der N-H-Abstände:

Wie beim Melem erfolgte die Bestimmung der N-H-Abstände über das LG-CP-Experiment. Dabei wurden die Einstellungen von den Experimenten am Melem übernommen, und ebenfalls wie beim Melem die Anpassung nur an die erste Oszillation durchgeführt. Die Aufbaukurven der NH- und NH_2 -Gruppe mit den Anpassungen sind in Abbildung 7.15 dargestellt. Die erhaltenen Abstände (siehe Tab. 7.1) betragen 1.02 \AA für die N-H-Gruppe und 1.04 \AA für die NH_2 -Gruppe.

Tabelle 7.1: N-H-Abstandswerte für die NH- und NH_2 -Gruppe von Melon aus der Anpassung der LGCP-Aufbaukurven.

	NH	NH_2
Fit bis $300 \mu\text{s}$	$1.024(3) \text{ \AA}$	$1.043(3) \text{ \AA}$

Bestimmung des H-H-Abstandes:

Zur Bestimmung des H-H-Abstandes der NH_2 -Gruppe wurde die Doppelquantensequenz R14_2^6 verwendet. Wie beim Glycin und Melem wurde auch hier jeweils eine symmetrische und eine *constant-time* Aufbaukurve bei 15 sowie bei 30 kHz gemessen und der Mittelwert

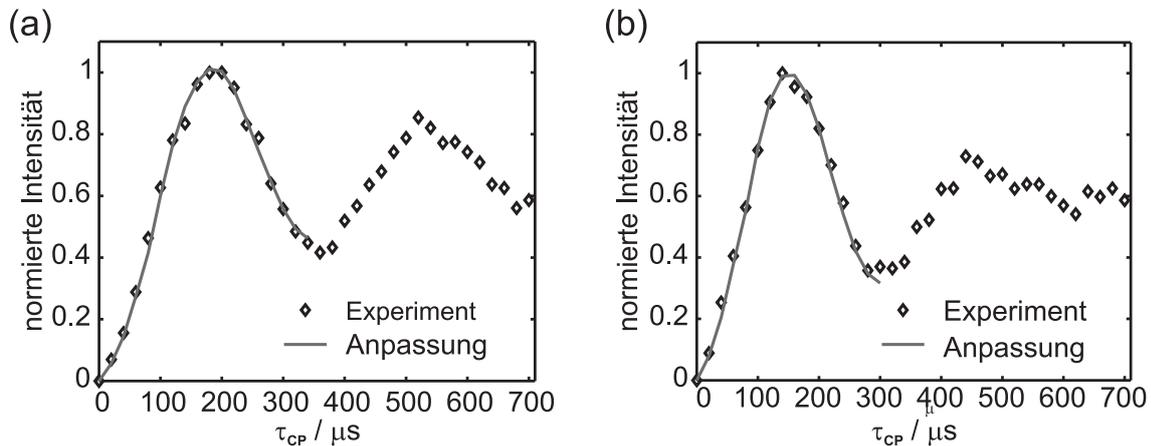


Abbildung 7.15: Experimentelle LG-CP-Aufbaukurven für das NH - (links) und das NH_2 - (rechts)-Signal von Melon, jeweils mit Anpassungen an die erste Oszillation.

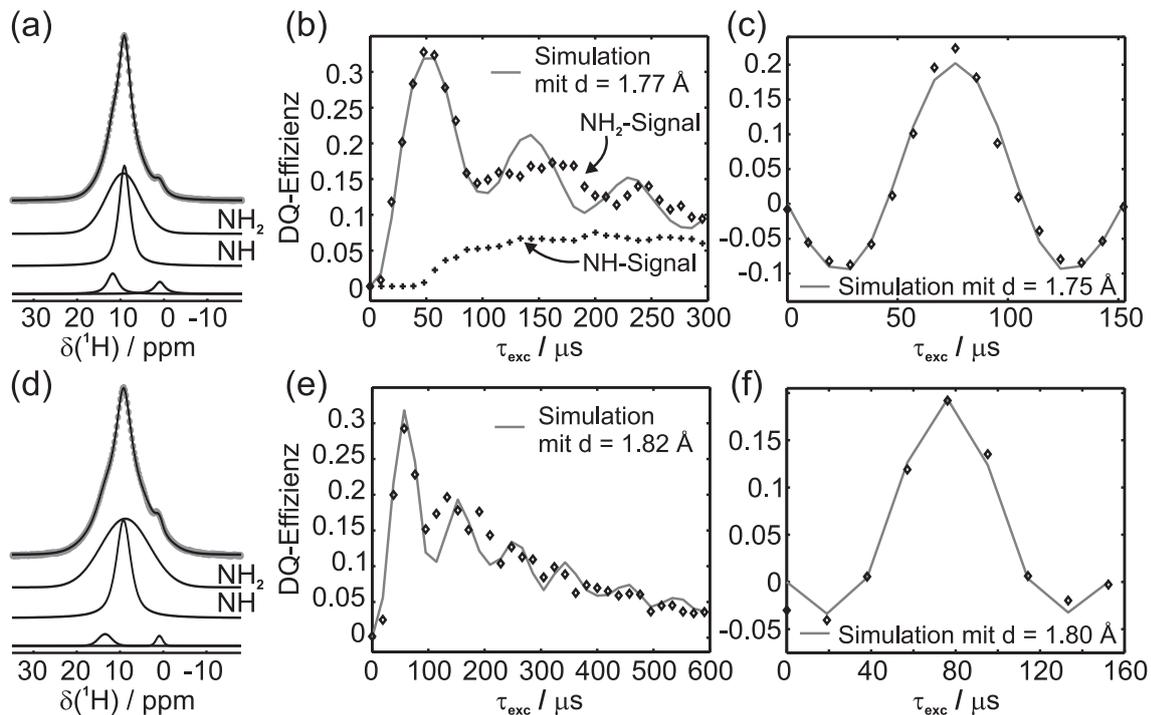


Abbildung 7.16: (a) ^1H -Spektrum, (b) symmetrische und *constant-time* R14_2^6 -Aufbaukurve der NH_2 -Gruppe von Melon (\diamond) bei 30 kHz mit Anpassung; (d) ^1H -Spektrum, (e) symmetrische und *constant-time* R14_2^6 -Aufbaukurve der NH_2 -Gruppe von Melon (\diamond) bei 15 kHz mit Anpassung. In (b) ist zusätzlich auch die R14_2^6 -Aufbaukurve (+) der NH -Gruppe gezeigt.

der daraus bestimmten Abstände gebildet.

In Abbildung 7.16 (a) und (d) sind die ^1H -Spektren von Melon bei 15 und 30 kHz dargestellt. Die Entfaltung der beiden Spektren zeigt bei 9.5 ppm das Signal der NH-Gruppen (siehe auch Abschnitt 7.3.1, S. 153) und bei 10 ppm das Signal der NH_2 -Gruppen sowie zwei weitere kleine Signale bei 1 und 12 ppm, welche Verunreinigungen zuzuordnen sind. In den Doppelquantenaufbaukurven zeigt nur das NH_2 -Signal einen schnellen Anstieg und Oszillationen, während alle anderen einen deutlich langsameren DQ-Aufbau und keine Oszillationen aufweisen (siehe Abb. 7.16 (b)). Dies bestätigt die erfolgte Zuordnung, da im Melon nur in der NH_2 -Gruppe ein sehr kurzer H-H-Abstand vorliegt.

Für das Melon bestand nicht wie beim Melem die Möglichkeit aus Mehr-Spin-Simulationen zu bestimmen, ab welcher DQ-Anregungsdauer (τ_{exc}) weitere Spins die Aufbaukurven beeinflussen, da die 3D-Struktur nicht bekannt ist. Jedoch ist der minimale H-H-Abstand (außerhalb der NH_2 -Gruppe) mit 2.6 Å innerhalb der Schichten und mindestens 3.2 Å zwischen den Schichten länger als im Melem. Deshalb wurde wie beim Melem die Gesamtzeit (τ_{ges}) für die *constant-time* Aufbaukurven auf 152.3 μs festgesetzt und die Anpassungen an die symmetrischen Aufbaukurven auf die ersten 80 μs beschränkt. Alle vier Aufbaukurven sind mit Anpassung mittels eines 2-Spin-Systems über die Methode der kleinsten Abweichung (siehe Abschnitt 4.9, S. 88) in Abbildung 7.16 zu sehen. Die damit erhaltenen Abstände sind in Tabelle 7.2 angegeben. In Tabelle 7.2 ist zusätzlich der Wert der Abweichung, Δ_{norm}^2 , für jede Anpassung gegeben. Da diese in etwa den Abweichungen bei den Messungen am Glycin (siehe Abschnitt 4.11, S. 96) und am Melem (siehe Abschnitt 4.16, S. 108) entsprechen, kann von einer hohen Genauigkeit der Ergebnisse ausgegangen werden. Der Mittelwert der erhaltenen Abstände beträgt 1.785 Å. Damit ergibt sich zusammen mit dem N-H-Abstand von 1.04 Å ein H-N-H-Winkel von 118.2°.

Tabelle 7.2: ^1H - ^1H -Abstände d der NH_2 -Gruppe von Melon aus den Anpassungen der R14 $_2^6$ -Messungen sowie die Abweichung Δ_{norm}^2 zu jeder Anpassung.

	30 kHz		15 kHz	
	d	Δ_{norm}^2	d	Δ_{norm}^2
symmetrisch	1.77(2) Å	0.2 %	1.82(2) Å	1.2 %
constant-time	1.75(1) Å	1.4 %	1.80(1) Å	1.8 %

^1H - ^{13}C -CP-Messungen:

Abbildung 7.17 (a) zeigt die Kreuzpolarisations-Aufbaukurven von Melon für die CN_3 - und die CN_2CN_x -Signale. Um zu bestimmen, ob in der Auswertung dieser Kurven der Zerfall der Magnetisierung während des CP-Blocks beachtet werden muss, wurde aus den in Abbildung 7.17 (b) dargestellten Dephasierungskurven das $T_{1\rho}(^1\text{H})$ bestimmt. Daraus ergibt sich ein $T_{1\rho}(^1\text{H})$ von 105 ms für die CN_3 -Gruppe und von 260 ms für die CN_2CH_x -Gruppe. Für ^{13}C wurden keine komplette Kurven, sondern nur zwei Punkte bei 0 und 10

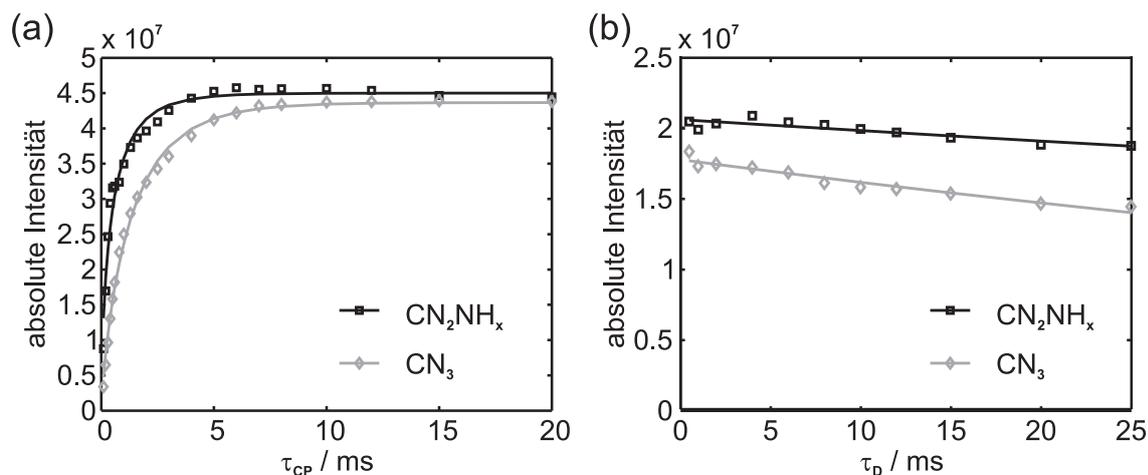


Abbildung 7.17: (a) ^1H - ^{13}C -CP-Aufbaukurven mit Anpassung ohne $T_{1\rho}$ und (b) Messung zur Bestimmung von $T_{1\rho}(^1\text{H})$ mit Anpassung.

ms gemessen. Da die Signalintensität nach 10 ms noch über 95 % des Signales von 0 ms beträgt, kann das $T_{1\rho}(^{13}\text{C})$ im folgenden vernachlässigt werden.

Die CP-Aufbaukurven aus Abbildung 7.17 (a) wurden zunächst mit den gestreckten Exponentialfunktionen

$$I = I_0\{1 - \exp[-(t/T_{CP})^b]\} \quad \text{bzw.} \quad I = I_0\{1 - \exp[-(t/T_{CP})^b]\} \exp(-t/T_{1\rho}(^1\text{H}))$$

einmal ohne und einmal mit Beachtung des $T_{1\rho}(^1\text{H})$ angepasst. Dabei hat sich gezeigt, dass die soeben bestimmten Werte für $T_{1\rho}$ aus den Dephasierungskurven nicht zu den CP-Aufbaukurven passen, da diese einen wesentlich schnelleren Signalabfall suggerieren als er in den Aufbaukurven vorliegt. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur schon beschrieben [32], eine plausible Begründung wurde allerdings nicht gefunden. Da desweiteren eine Anpassung mit freier Variation des $T_{1\rho}$ keine bessere Übereinstimmung mit den Kurven ergab als die Anpassung ohne Verwendung von $T_{1\rho}$, wurde im folgenden das $T_{1\rho}$ in den Anpassungen zu Bestimmung der Konstanten $C_{CP}(\text{CN}_3)$ und $C_{CP}(\text{CN}_2\text{CN}_x)$ vernachlässigt.

Der Parameter b liegt in dieser Anpassung für die CN_3 -Gruppe bei 0.83 und für die CN_2NH_x -Gruppe bei 0.66. Damit ist die Abweichung von der Monoexponentialität für beide Signalgruppen größer als im Melem. Da das experimentelle Setup jedoch genauso eingestellt war wie bei den Messungen am Melem, kann davon ausgegangen werden, dass die Ursache dafür an der Probe selber liegt. Vermutlich bewirkt die in Probe vorhandene Fehlordnung eine Verteilung an Raten anstatt wohldefinierter Raten, was durch das $b \neq 1$ wiedergegeben wird.

Da somit beide experimentellen Kurven deutlich von der Monoexponentialität abweichen, wurde wie auch schon beim Melem die Anpassung nicht an die kompletten Kurven, sondern an die Anfangssteigung der normierten logarithmierten Aufbaukurven vorgenommen

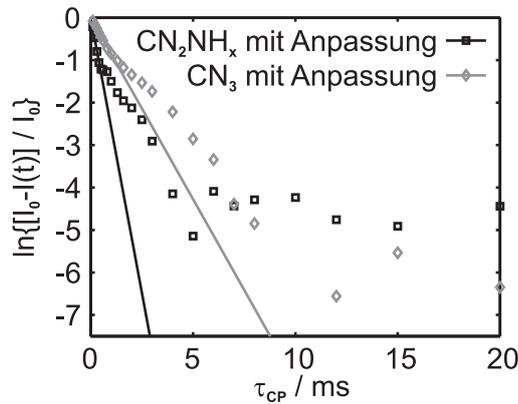


Abbildung 7.18: Normierte logarithmierte Kurven des CN_3 - und des CN_2NH_x -Signales von Melon mit Anpassung an die Anfangssteigung mit Geraden.

(siehe Abb. 7.18). Darüber wurde für die CN_3 -Gruppe ein $k_{CP}(\text{CN}_3)$ von $0.86 \cdot 10^3$ Hz und für die CN_2NH_x -Gruppe ein $k_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_x)$ von $2.59 \cdot 10^3$ Hz erhalten.

Zur Bestimmung der Skalierungsfaktoren C_{CP} für verschiedene relative Verschiebungen der Schichten zueinander müssen die 2. Momente für diese Zellen berechnet werden (siehe auch Abschnitt 4.16, S. 108). Dafür wurden die oben bestimmten N-H-Abstände sowie der H-N-H-Winkel in die Kraftfeld-optimierte Zelle aus Abschnitt 7.1.2 (S. 148) eingebaut und, entsprechend dem 1-Schicht-Modell aus Abb. 7.14 (a), 25×25 Zellen erstellt, in welchen die Schichten in 4 %-Schritten zueinander verschoben sind. Für jede dieser Zellen wurden die hetero- und die homonuklearen 2. Momente M_2^{IS} und M_2^{II} für jedes kristallographisch unterscheidbare H- und C-Atom berechnet, die Summe $\sum M_2^{IS} / \sqrt{M_2^{II}}$ für die beiden ^{13}C -Signale bestimmt und nach Gleichung 4.2 (S. 111) aus den experimentellen k_{CP} die Skalierungsfaktoren $C_{CP}(\text{CN}_3)$ und $C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_x)$ berechnet.

Das Verhältnis dieser Skalierungsfaktoren, $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3) / C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_x)$, ist in Abhängigkeit von dem Verschiebungsvektor in Abbildung 7.19 als R_{CP} -Fläche dargestellt. Sie ist durch die Symmetrie der Schichten symmetrisch bezüglich a und b.¹ Da R_{CP} einen Indikator für gute Strukturmodelle darstellt, wobei für ein richtiges Strukturmodell ein R_{CP} -Wert von 1 zu erwarten ist, ist aus der Fläche direkt ablesbar, welche Verschiebungsvektoren gute Strukturmodelle darstellen. Ein R_{CP} -Wert von 1 wird von keiner der einfachen, hier verwendeten 1-Schicht-Modelle erreicht. Dies stand auch nicht zu erwarten, da die Struktur von Melon nicht so geordnet ist wie es das 1-Schicht-Modell vorgibt. Jedoch variieren die R_{CP} -Werte für die verschiedenen Verschiebungsvektoren zwischen 1.19(1) und 1.63(2), so dass eindeutig bestimmte Zellen mit bestimmten Verschiebungsvektoren besser die experimentellen Daten reproduzieren als andere. Die kleinsten R_{CP} -Werte werden

¹Diese Symmetrie wird strukturbedingt auch in den nächsten beiden Abschnitten 7.4.2 (S. 169) und 7.4.3 (S. 172) auftreten. Von daher werden in allen diesen Kapiteln nur die Strukturen behandelt, die im Bereich $\mathbf{V} = [0-50\% \ 0-50\%]$ liegen. Alle anderen Strukturen haben ein Symmetrieäquivalent in diesem Bereich.

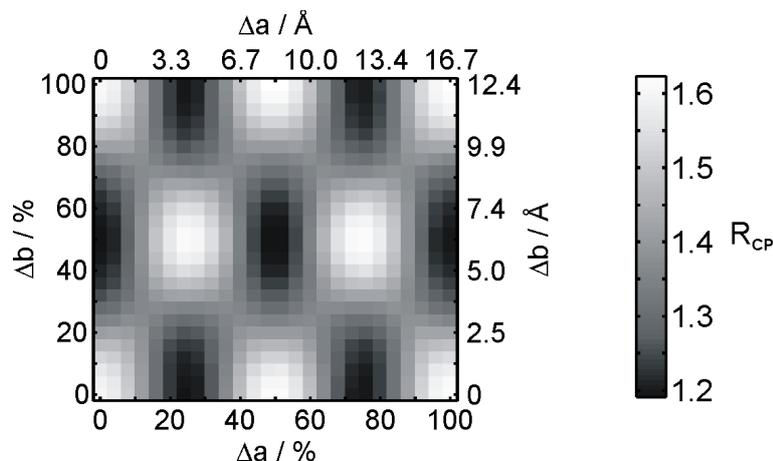


Abbildung 7.19: Abhängigkeit des Verhältnisses $R_{CP} = C_{CP}(\text{CN}_3)/C_{CP}(\text{CN}_2\text{NH}_2)$ vom Verschiebungsvektor $\mathbf{V} = [\Delta a \ \Delta b]$.

dabei für die Verschiebungsvektoren $\mathbf{V} = [0\% \ 50\%]$, $\mathbf{V} = [50\% \ 50\%]$ und $\mathbf{V} = [25\% \ 0\%]$ erreicht. Dagegen ergeben die Zellen mit $\mathbf{V} = [0\% \ 0\%]$, $\mathbf{V} = [50\% \ 0\%]$ und $\mathbf{V} = [25\% \ 50\%]$ die größten R_{CP} -Werte.

Im folgenden wurden zum einen untersucht, welchen Einfluss der Schichtabstand auf den R_{CP} -Wert hat und zum anderen, inwieweit eine Kraftfeld-Optimierung der bisher starren Schichten den R_{CP} -Wert verändert. Für ersteres wurde für das Minimum bei $\mathbf{V} = [0\% \ 50\%]$ der Schichtabstand d variiert. Dabei ändert sich der R_{CP} -Wert von 1.19 (bei $d = 3.2 \text{ \AA}$) für $d = 3.3 \text{ \AA}$ auf 1.25 und für $d = 3.4 \text{ \AA}$ auf 1.31. Eine Verringerung von d auf 3.1 \AA ergibt einen R_{CP} -Wert von 1.13 und auf 3.0 \AA einen R_{CP} -Wert von 1.06. Somit hat der Schichtabstand einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Verhältnis R_{CP} , ein Wert von 1 wird jedoch erst für $d = 2.95 \text{ \AA}$ erreicht, was mit den Röntgendiffraktionsdaten nicht in Übereinstimmung zu bringen ist.

Weiterhin wurden die Zellen aller Minima mit Kraftfeld-Methoden (siehe auch Abschnitt 7.4.3, S. 172) optimiert, wobei die Zellkonstanten festgehalten wurden, um die Verschiebungsvektoren beizubehalten. Dabei hat sich ergeben, dass bei der Optimierung die Schichten zwar etwas verzerren, jedoch der R_{CP} -Wert sich nur um maximal 0.02 verändert. Damit gibt die R_{CP} -Fläche der starren Schichten aus Abbildung 7.19 korrekt die Abhängigkeit des R_{CP} vom Verschiebungsvektor \mathbf{V} wieder.

Abschließend wurde noch untersucht, ob durch ein etwas komplizierteres Modell als das 1-Schicht-Modell R_{CP} -Werte näher an 1 erhalten werden können. Daher wurde das in Abbildung 7.14 (c) (S. 162) dargestellte 2-Schicht-Modell verwendet, in welchem für jede Schicht der Verschiebungsvektor der beiden Nachbarschichten unterschiedlich ist. Hier war es aus Zeitgründen nicht möglich, die $26 \times 26 \times 26 = 17576$ Werte für die gesamte Hyperfläche zu berechnen. Um dennoch die Verschiebungsvektoren zu bestimmen, mit denen das kleinste R_{CP} erhalten werden kann, wurde durch einen Zufallsalgorithmus zwei Verschie-

bungsvektoren erzeugt, von denen aus das nächste lokale Minimum von R_{CP} bestimmt wurde. Dieses Vorgehen wurde am 1-Schicht-Modell getestet, für welches alle Minima gefunden werden konnten. Für das 2-Schicht-Modell hat sich gezeigt, dass die kleinsten und somit besten R_{CP} -Werte wie für das 1-Schicht-Modell bei 1.19 liegen. Die zugehörigen Strukturen sind stets Kombinationen aus zwei Verschiebungsvektoren, die auch im 1-Schicht-Modell Minima darstellen. Somit stammt offensichtlich der Haupteinfluss auf die Höhe des R_{CP} -Wertes aus der benachbarten Schicht, weiter entfernte Schichten beeinflussen den R_{CP} -Wert durch die r^{-6} -Abhängigkeit der Raten nur marginal.

Damit verbleiben die oben genannten Strukturen mit einem R_{CP} -Wert von 1.19 die aussichtsreichsten Strukturmodelle für das Melon.

7.4.2 ^{15}N - ^{15}N -fpRFDR-Messungen

Als ein weiterer Ansatz zur Bestimmung von bevorzugten Verschiebungsvektoren in der Schichtstruktur von Melon wurde die Messung von ^{15}N - ^{15}N -Raten mittels fpRFDR verwendet.

Bevor die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden, wurden die theoretischen Raten in Abhängigkeit vom Verschiebungsvektor berechnet, um zu untersuchen, wie empfindlich diese auf die relative Verschiebung der Schichten zueinander sind. Dafür wurden wie schon bei der Berechnung der Raten im CP-Experiment (siehe Abschnitt 7.4.1) ausgehend von der Kraftfeld-optimierten Zelle die Schichten zueinander verschoben und für jedes Stickstoffatom die Rate (also $\sum r^{-6}$) zu allen anderen Stickstoffatomen bestimmt. Anschließend wurden die Raten der Stickstoffatome der gleichen Signalgruppe (NH_2 , NH , N_c sowie N_{tert}) aufaddiert. In Abbildung 7.20 sind die dadurch erhaltenen Raten für NH_2 - NH und für NH_2 - N_{tert} in Abhängigkeit vom Verschiebungsvektor \mathbf{V} dargestellt.

Für NH_2 - N_{tert} variieren die normierten Raten nur zwischen 0.92 und 1 (siehe Abb. 7.20 (a)). Somit liegt für sie nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Raten von der relativen Verschiebung der Schichten vor. Dieselbe Unabhängigkeit wurde auch für NH - N_{tert} und N_c - N_{tert} gefunden. Die Ursache dafür liegt in den kurzen N-N-Abständen ($< 3 \text{ \AA}$) dieser drei Paare innerhalb der Schicht, so dass die Raten von diesen vom Verschiebungsvektor unabhängigen Abständen dominiert werden. Dagegen sind die Kombinationen, die in der Schicht eher größere Abstände aufweisen, also NH_2 - NH , NH_2 - N_c und NH - N_c , sehr empfindlich auf den Verschiebungsvektor. Wie in Abbildung 7.20 (b) zu erkennen ist, beträgt z. B. für NH_2 - NH die geringste mögliche Rate nur etwa 30 % der maximal möglichen Transferrate.

Jedoch sind bei homonuklearen Experimenten die Aufbaukurven einer Kombination X-Y nicht nur von der eigenen Rate abhängig, sondern nach Gleichung 2.62 (S. 32) auch von den Raten sowie den relativen Intensitäten aller anderen Signal-Kombinationen. Damit muss

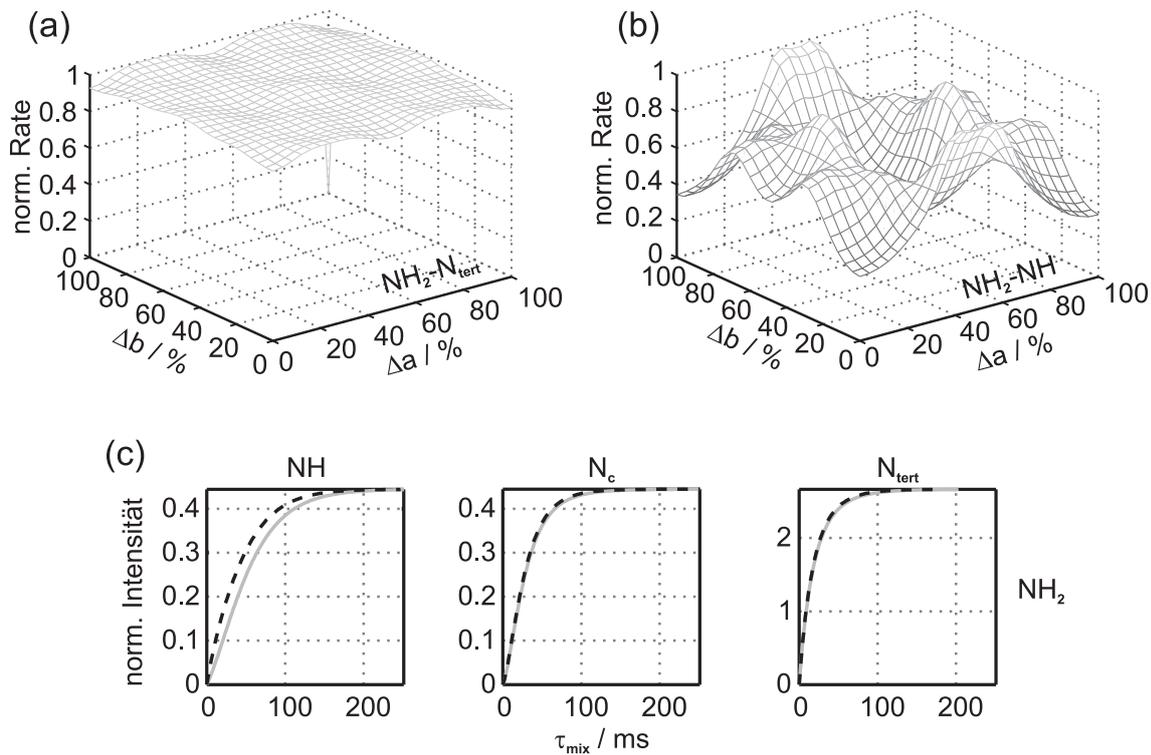


Abbildung 7.20: Raten für den Magnetisierungstransfer von (a) $\text{NH}_2\text{-N}_{\text{tert}}$ und (b) $\text{NH}_2\text{-NH}$ in Abhängigkeit von $\mathbf{V} = [\Delta a \ \Delta b]$. Die Raten wurden hierfür mittels $(\text{rate} - \text{rate}^{\text{max}}) / \text{rate}^{\text{max}}$ normiert, so dass die größte normierte Rate jeweils 1 beträgt; (c) Aufbaukurven für $\text{NH}_2\text{-NH}$, $\text{NH}_2\text{-N}_c$ und $\text{NH}_2\text{-N}_{\text{tert}}$ bei den Verschiebungsvektoren $\mathbf{V} = [0\% \ 0\%]$ (graue durchgezogene Linie) und $\mathbf{V} = [44\% \ 0\%]$ (schwarze gestrichelte Linie).

sich die Empfindlichkeit der Raten nicht unbedingt in den Aufbaukurven widerspiegeln. Abbildung 7.20 (c) zeigt einige ausgewählte Aufbaukurven für die Verschiebungsvektoren $\mathbf{V} = [0\% \ 0\%]$ und $\mathbf{V} = [44\% \ 0\%]$. Diese beiden Werte stellen das Minimum und das Maximum in den Raten von $\text{NH}_2\text{-NH}$ aus Abbildung 7.20 (b) dar. Somit zeigt der Unterschied zwischen der grauen und der schwarzen Linie in Abbildung 7.20 (c) die maximale Differenz, die bei Variation des Verschiebungsvektors erhalten werden kann. Erwartungsgemäß sind die beiden Aufbaukurven für den Transfer $\text{NH}_2\text{-N}_{\text{tert}}$ nahezu identisch. Jedoch ist auch für $\text{NH}_2\text{-N}_c$ kaum ein Unterschied zu erkennen und selbst für die Kombination $\text{NH}_2\text{-NH}$ sind die beiden Kurven ähnlicher als es die Raten selber annehmen ließen, welche sehr abhängig vom Verschiebungsvektor sind. Damit sind die Aufbaukurven lange nicht so sensibel auf den Verschiebungsvektor wie die Raten selber und eine möglichst genaue Messung der experimentellen Aufbaukurven wird Voraussetzung sein für eine erfolgreiche Bestimmung des Verschiebungsvektors aus den $^{15}\text{N}\text{-}^{15}\text{N}$ -Aufbaukurven.

Die Messung von 2D-Korrelationsexperimenten wäre trotz der 25 %igen ^{15}N -Anreicherung extrem zeitaufwendig, weshalb das Experiment als 1D-Variante durchgeführt wurde. Wie

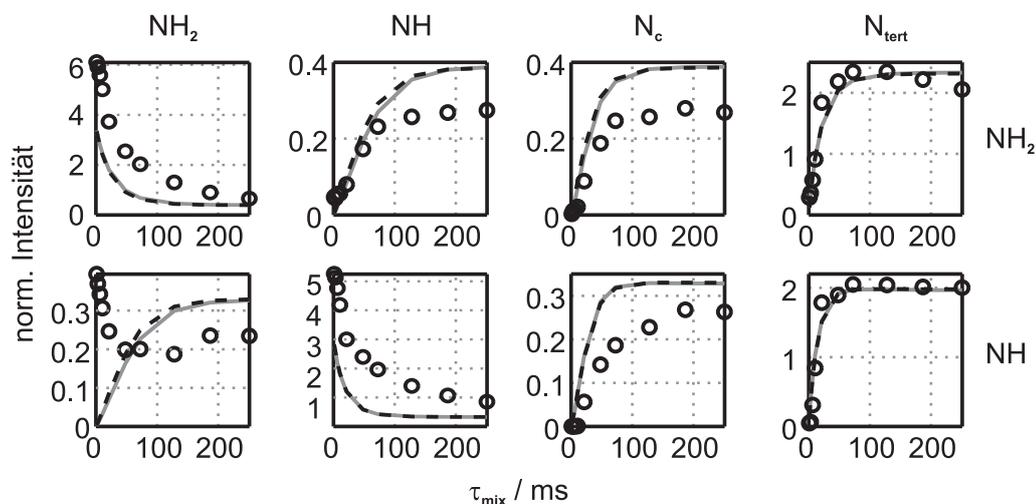


Abbildung 7.21: Experimentelle (\circ) und berechnete fpRFDR-Aufbaukurven von Melon. Die schwarze, gestrichelte Linie stellt die Kurve mit der besten Anpassung (entspricht $\mathbf{V} = [20\% 0\%]$), die graue Linie die mit der schlechtesten Anpassung ($\mathbf{V} = [0\% 4\%]$) dar.

bereits in Abschnitt 7.3.2 (S. 155) gezeigt wurde, ist es durch eine Kombination aus kurzer CP-Zeit und selektiver Anregungs-Sequenz möglich, die Signale der NH- oder der NH_2 -Gruppe selektiv anzuregen (siehe auch Abb. 7.10 (a), S. 156). Deshalb wurden die Aufbaukurven in 1D-Experimenten ausgehend von den NH_2 - bzw. den NH-Signalen gemessen. Die so erhaltenen Kurven sind in Abbildung 7.21 als \circ dargestellt.

Die Kurven zeigen fast alle das erwartete Verhalten eines Magnetisierungsaufbaus für $X \rightarrow Y$ und eines -abbaus für $X \rightarrow X$. Nur bei $\text{NH} \rightarrow \text{NH}_2$ liegt bereits bei einer Mischzeit von $\tau_{\text{mix}} = 0$ ms Intensität vor. Hier war scheinbar die selektive Anregung auf NH zu Beginn der fpRFDR-Sequenz nicht effektiv genug, um das NH_2 -Signal komplett zu unterdrücken. Im Vergleich zur NH_2 -Intensität beträgt diese Intensität aber deutlich weniger als 10 %. Die Grenzwerte der fpRFDR-Kurven für lange Mischzeiten müssen, unabhängig von der (selektiven) Anregung zu Beginn der Mischzeit, die relativen Intensitäten der Kerne in der Probe wiedergeben. Für die selektive Anregung auf NH_2 sind so auch die Grenzwerte für $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}$ und $\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_c$ fast identisch (0.27 und 0.28), da das Verhältnis $\text{NH} : \text{N}_c$ in der Struktur 1 : 1 ist. Jedoch müsste der Grenzwert für $\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_{\text{tert}}$ aufgrund des Atomverhältnis $\text{N}_{\text{tert}} : \text{NH} : \text{N}_c$ von 1 : 1 : 6 bei dem 6-fachen Wert, also in etwa bei 1.8 liegen. Dieser ist somit mit 2.35 ($\approx 8 \times 0.28$) deutlich zu groß. Für den Transfer ausgehend von NH geben die Grenzwerte für $\text{NH} \rightarrow \text{NH}_2$ und $\text{NH} \rightarrow \text{N}_c$ mit 0.24 und 0.25 das Atomverhältnis gut wieder, aber auch hier ist der Grenzwert für $\text{NH} \rightarrow \text{N}_{\text{tert}}$ mit 2.0 zu hoch. Da sowohl für die selektive Anregung auf NH als auch auf NH_2 der Grenzwert zu N_{tert} in etwa bei einem Faktor von acht relativ zu den anderen Grenzwerten liegt, ist davon auszugehen, dass dies keine experimentellen, sondern strukturelle Gründe hat. Ein Grund könnte z. B. sein, dass in der Probe nur zu 25 % ^{15}N vorliegt. Die Theorie des Raten-

ansatzes (siehe Abschnitt 2.1.8, S. 29) geht jedoch davon aus, dass alle Transferplätze zu 100 % vorhanden sind. Weiterhin wurde auch in der Messung mit direkter Anregung in Abschnitt 7.1.1 (S. 146) ein Verhältnis $NH : N_c : N_{tert} = 1 : 1.2 : 7.2$ gefunden. Somit weisen nun zwei Experimente daraufhin, dass mehr ^{15}N -angereicherte N_{tert} vorliegen als es mit dem Strukturmodell zu erwarten wäre. Dies könnte an Nebenphasen mit einem höheren Kondensationsgrad liegen, wobei dafür aber keinerlei Hinweise in all den anderen NMR-Experimenten gefunden wurden. Alternativ könnte auch der Anreicherungsgrad der tertiären Stickstoffatome höher sein als der der NH- und NH_2 -Gruppen. Dies ist die plausibelste Erklärung für die höhere Intensität der N_{tert} . Diese Annahme kann jedoch nicht weiter systematisch untersucht werden, da der Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Melamin derzeit noch nicht verstanden ist.

Abgesehen von der Problematik der Intensitäten für $t_{mix} \rightarrow \infty$ sind die 2×4 Aufbaukurven trotz einer Messzeit von über zwei Wochen definitiv zu ungenau, um die feinen Unterschiede der berechneten Kurven aus Abbildung 7.20 (c) wiedergeben zu können. Dies wird durch die beiden in Abbildung 7.21 dargestellten Kurven deutlich. Sie stellen die Aufbaukurven zu den Verschiebungsvektoren dar, welche sich am besten bzw. am schlechtesten an die experimentellen Daten anpassen lassen. Für diese Anpassung wurde für jeden Verschiebungsvektor die bestmögliche Übereinstimmung von Berechnung und Experiment durch Variation der Gesamtintensität und des Skalierungsfaktors S (siehe Gl. 2.59, S. 31) bestimmt. Da somit weder die Grenzwerte der Theorie entsprechen noch die Genauigkeit der Messungen ausreichend ist, wurden keine weiteren Auswertungen mit den vorliegenden experimentellen Daten vorgenommen. Sollte es jedoch gelingen, eine Probe mit 100 % ^{15}N -Anreicherungsgrad zu synthetisieren, wären alle vorliegenden Probleme gelöst: zum einen läge mehr Intensität vor, so dass die Genauigkeit der Aufbaukurven höher wäre und zum anderen wären alle Stickstoffatome im selben Grad angereichert sowie alle Transferplätze zu 100 % besetzt.

7.4.3 Kraftfeld-Rechnungen

Um zu untersuchen, welche Verschiebungen der Schichten zueinander energetisch bevorzugt sind, wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Dafür wurde eine bereits optimierte Zelle aus der Dissertation von Jan Sehnert [71] (siehe auch Abschnitt 7.1.2, S. 148) übernommen und 10×10 Zellen erstellt, in welchen die Schichten in 10 %-Schritten in a und b zueinander verschoben sind. Für jede dieser Zellen wurde die Energie ohne weitere Optimierung berechnet.

Die zugehörige Energiehyperfläche ist in Abbildung 7.22 dargestellt. Die Fläche spiegelt wie schon die R_{CP} -Fläche (Abb. 7.19, S. 168) die Symmetrie der Struktur wieder und ist symmetrisch in a- und in b-Richtung. Die Farbkodierung darin wurde so gewählt,

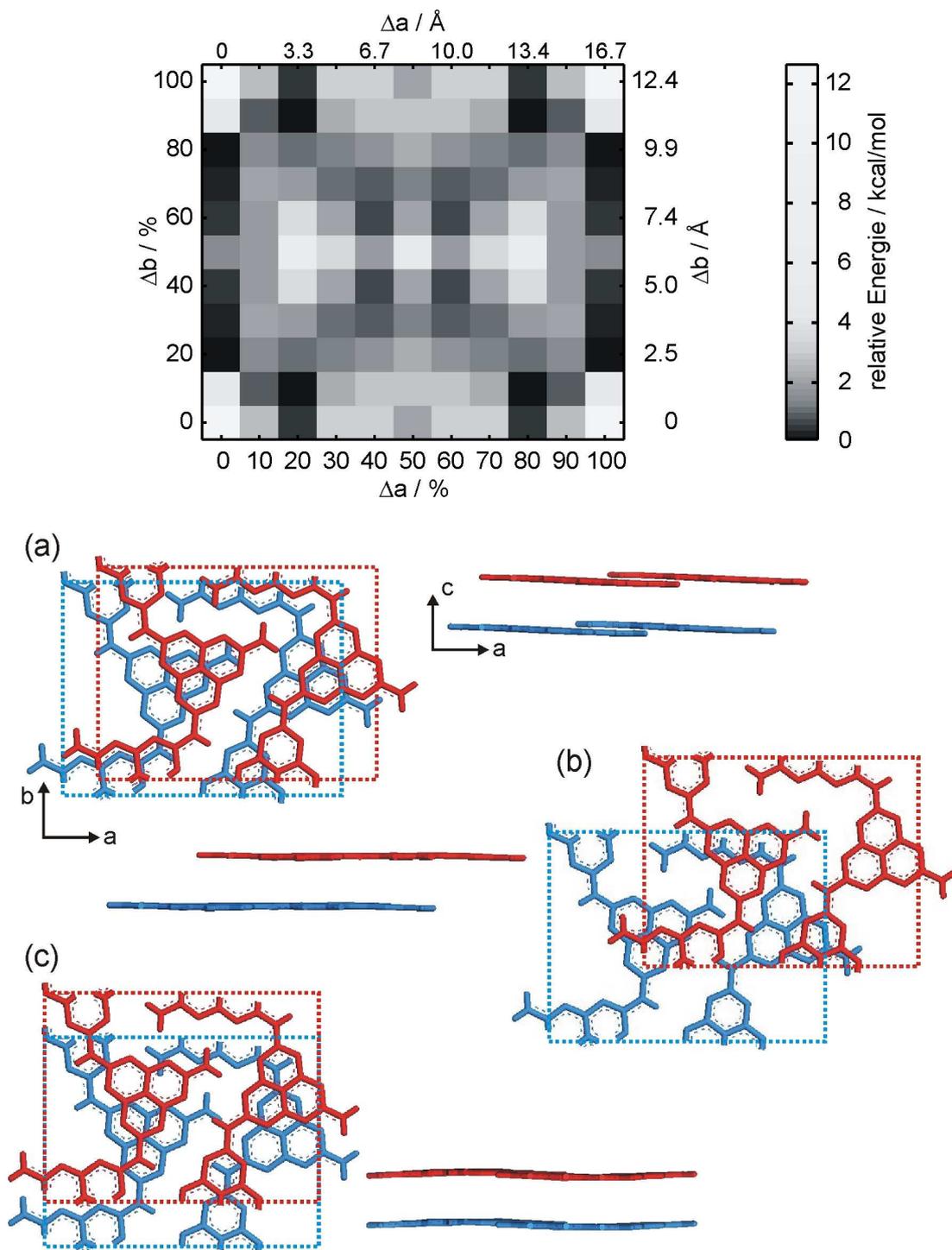


Abbildung 7.22: oben: relative Kraftfeld-Energien in kcal/mol in Abhängigkeit von der Verschiebung der Schichten im 1-Schicht-Modell; unten: Kraftfeld-optimierte Strukturen der Minima der Energiefläche: $\mathbf{V} = [20\% \ 10\%]$, (b) $\mathbf{V} = [40\% \ 40\%]$ und (c) $\mathbf{V} = [0\% \ 20\%]$.

dass die Bereiche, die 0 – 2 kcal/mol über dem Minimum liegen und somit energetisch zugänglich sind, schwarz bis mittelgrau gefärbt sind. Dadurch zeigt sich, dass dies große Teile der Energiehyperfläche betrifft und dass somit ein sehr flaches Energieprofil vorliegt.

Tabelle 7.3: Zellparameter und Energien der optimierten Strukturen für die drei Minima der Energiehyperfläche aus Abb. 7.22.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	$\mathbf{V}(\text{Start})$ [%]	$\mathbf{V}(\text{Opt})$ [%]	d [Å]	Energie ¹ [kcal/mol]
16.75	12.83	4.38	48.16	90.0	90.0	0 20	0.0 22.8	3.26	-3.11
16.73	12.83	3.95	76.48	58.27	90.1	20 10	12.4 7.2	3.23	-4.40
16.77	12.83	8.24	54.6	44.6	89.9	40 40	35.0 37.2	3.27	-3.07

¹ Die Energien sind relativ zum Minimum der Energiehyperfläche aus Abb. 7.22 angegeben.

Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, in denen keine eindeutige Verschiebung, sondern eine Verteilung von Verschiebungen gefunden wird. Einige Verschiebungsvektoren jedoch weisen eindeutig höhere Energien von bis zu 12 kcal/mol über dem Minimum auf. Dies ist zum einen die ekliptische Anordnung ($\mathbf{V} = [0\% 0\%]$) der Schichten in einer orthorhombischen Zelle, für die sich schon in den DFT-Rechnungen (siehe Abschnitt 7.1.2, S. 148) abgezeichnet hatte, dass sie keine stabile Struktur darstellt. Desweiteren sind einige Verschiebungen mit $\mathbf{V} = [20\text{-}80\% 50\%]$ energetisch ungünstig, hier liegt für Teile der Schichten ebenfalls eine ekliptische Anordnung vor.

Um die Qualität der Energien dieser Hyperfläche, die ohne weitere Optimierung der Strukturen erfolgte, zu überprüfen, wurden die Strukturen der Minima zusätzlich frei optimiert. Bei den Optimierungen blieben die Zellkonstanten a und b sowie der Winkel γ nahezu unverändert, der Interschichtabstand d gibt mit Werten zwischen 3.2 und 3.3 Å die Röntgendiffraktionsdaten sehr gut wieder (siehe Tab. 7.3). Auch die Geometrie der Stränge ist unverändert, allerdings verkippen diese für die Minima bei $\mathbf{V} = [20\% 10\%]$ und $[0\% 20\%]$ etwas zueinander (siehe Abb. 7.22 (a) und (c)). In Abbildung 7.22 ist weiterhin zu erkennen, dass in allen drei Minima die Schichten so zueinander verschoben sind, dass optimal π - π -Wechselwirkungen zwischen den zueinander versetzten Ringen stattfinden können.

7.4.4 Resümee

In den letzten drei Abschnitten wurden Kraftfeld-Rechnungen, das quantitative CP-Experiment sowie fpRFDR-Messungen durchgeführt, um die 3D-Struktur im Melon zu bestimmen. Dabei wurde versucht, über die Verwendung des idealisierten 1-Schicht-Modelles Informationen über die bevorzugten relativen Verschiebungen der in der Realität fehlgeordneten Struktur zu gewinnen. Für die Rechnungen und das CP-Experiment konnten dabei aussagekräftige Hyperflächen erhalten werden, welche zur Übersicht noch einmal in Abbildung 7.23 gezeigt sind. Hier stellen in beiden Fällen die dunkleren Bereiche der Flächen die Werte von Verschiebungsvektoren $\mathbf{V} = [\Delta a \Delta b]$ dar, welche entsprechend der jeweiligen Methode bevorzugte Verschiebungsvektoren wiedergeben. Bei den fpRFDR-

Messungen war es aufgrund der Intensitäten für $t_{mix} \rightarrow \infty$, welche nicht mit der Theorie übereinstimmen, sowie der zu geringen Genauigkeit der experimentellen Kurven nicht möglich weitere Informationen zu gewinnen. Daher werden im folgenden nur die Ergebnisse der ersteren beiden Methoden analysiert.

Die beiden Flächen von Kraftfeld-Rechnung und CP-Experiment zeigen ein sehr ähnliches Profil. So stellt für beide Methoden ein Verschiebungsvektor $\mathbf{V} = [0\% \ 0\%]$ einen hellen Bereich dar, womit die ekliptische Anordnung der Schichten zueinander endgültig verworfen werden kann. Weitere helle und somit ungünstige Verschiebungsvektoren sind bei $\mathbf{V} = [25\% \ 50\%] = [4.2\text{\AA} \ 6.4\text{\AA}]$ und um $\mathbf{V} = [50\% \ 0\%] = [8.4\text{\AA} \ 0.0\text{\AA}]$ zu finden. Bei diesen drei Maxima sind die Schichten so zueinander verschoben, dass zumindest zwei der vier Heptazin-Ringe direkt übereinander liegen (siehe Abb. 7.24 (c) und (d)).

Die Minima der Flächen befinden zum einen im Bereich von $\mathbf{V} = [20\text{-}25\% \ 0\text{-}10\%] = [3.3\text{-}4.2\text{\AA} \ 0\text{-}1.3\text{\AA}]$ und zum anderen entlang $\Delta a = 0\%$. Dabei ist die Position der Minima entlang $\Delta a = 0\%$ für die beiden Methoden nicht völlig identisch: auf der Energie-Fläche befindet sich das Minimum bei $\mathbf{V} = [0\% \ 20\%] = [0.0\text{\AA} \ 2.6\text{\AA}]$ und auf der CP-Fläche bei $\mathbf{V} = [0\% \ 50\%] = [0.0\text{\AA} \ 6.4\text{\AA}]$. Jedoch liegen um $\mathbf{V} = [0\% \ 40\%] = [0.0\text{\AA} \ 6.7\text{\AA}]$ für beide Flächen Werte nur wenig über dem Minimum vor, so dass dieser Verschiebungsvektor als gemeinsames Minimum angesehen werden kann. Abbildung 7.24 (a) und (b) zeigt die zugehörigen Strukturen mit $\mathbf{V} = [22\% \ 5\%] = [3.7\text{\AA} \ 0.6\text{\AA}]$ und mit $\mathbf{V} = [0\% \ 40\%] = [0.0\text{\AA} \ 6.7\text{\AA}]$, welche beide eine eher versetzte Position der Heptazin-Ringe benachbarter Schichten aufweisen.

Es konnten somit aus den Kraftfeld-Rechnungen sowie den CP-Experimenten zwei relative Verschiebungen abgeleitet werden, welche übereinstimmend für beide Methoden in der Schichtstruktur von Melon bevorzugt vorliegen. Es ist also erfolgreich gelungen, aus einem fehlgeordneten System Informationen mittels Festkörper-NMR und Simulationen

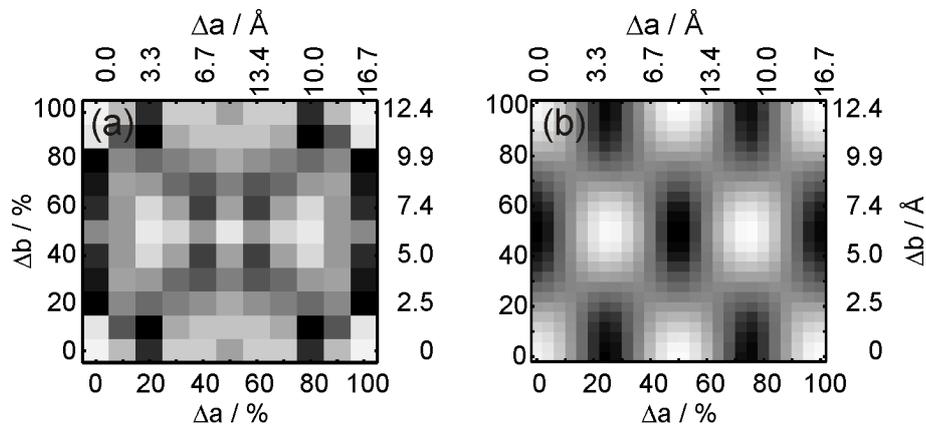


Abbildung 7.23: Vergleich der Hyperflächen (a) der Kraftfeld-Energie und (b) des R_{CP} aus den CP-Experimenten zur Bestimmung der bevorzugten Verschiebungsvektors für Melon.

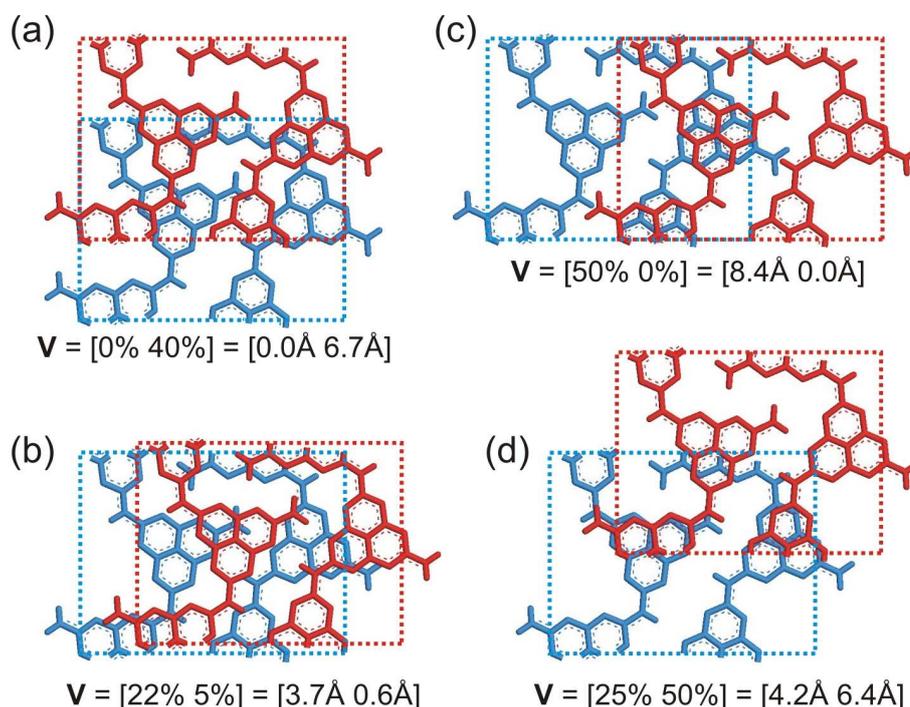


Abbildung 7.24: Strukturen der gemeinsamen Minima und Maxima der Energie- und CP-Fläche aus Abb. 7.23: Minima bei (a) $\mathbf{V} = [0\% \ 40\%] = [0.0\text{\AA} \ 6.7\text{\AA}]$ und (b) $\mathbf{V} = [22\% \ 5\%] = [3.7\text{\AA} \ 0.6\text{\AA}]$ sowie Maxima bei (c) $\mathbf{V} = [50\% \ 0\%] = [8.4\text{\AA} \ 0.0\text{\AA}]$ und (d) $\mathbf{V} = [25\% \ 50\%] = [4.2\text{\AA} \ 6.4\text{\AA}]$.

zu gewinnen, welche mit Diffraktionsmethoden nicht zugänglich sind.

Leider gibt es aufgrund der starken Signalüberlappung und der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C kaum weitere Experimente, mit denen diese Ergebnisse darüber hinaus bestätigt werden könnten. Vielversprechend ist jedoch der Ansatz eines sog. NHHN-Experimentes, in welchem die Auflösung der ^{15}N -Kerne verwendet wird, der Magnetisierungstransfer aber über die zu 100 % vorhandenen Protonen abläuft [122, 189]. Denkbar wäre zum Beispiel zu Beginn der Sequenz eine selektive Anregung der ^{15}N -Kerne der NH-Gruppe, von deren Protonen aus dann nach einem kurzen ^{15}N - ^1H -CP-Block Spindiffusion stattfinden kann. Die Detektion könnte nach einem weiteren kurzen ^1H - ^{15}N -CP-Block wiederum über ^{15}N erfolgen. Dadurch kann die schlechte Auflösung der Protonen über die gut aufgelösten ^{15}N -Kerne erfolgen, während die nicht-vollständige Anreicherung von ^{15}N umgangen wird, da der Magnetisierungstransfer zwischen den zu 100 % vorhandenen Protonen stattfindet.

Letztendlich können aus den erhaltenen bevorzugten Verschiebungsvektoren große Zellen aus vielen Schichten aufgebaut werden, die diese Verschiebungen statistisch verteilt enthalten. Über den Vergleich von simulierten Elektronendiffraktogrammen mit dem experimentellen Diffraktogramm aus Abb. 7.5 (S. 149) kann dann eine weitere Überprüfung der Ergebnisse erfolgen.

Kapitel 8

C/N Materialien 2: Cyamelursäure

Die in diesem Kapitel dargestellten quantenmechanischen Rechnungen wurden von Jan Sehnert durchgeführt und sind in seiner Doktorarbeit bereits veröffentlicht [71]. Der gesamte Inhalt dieses Kapitels wurde in Ref. [190] veröffentlicht.

Cyamelursäure, $C_6N_7O_3H_3$, wurde bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts erstmals von Henneberg und Liebig synthetisiert [183,184]. Sie konnten zu dieser Zeit über eine grobe Summenformel ($C_{12}N_7O_6H_{3-4}$) hinaus keine Vorstellung über die Struktur der Verbindung entwickeln, beschreiben aber deren physikalischen Eigenschaften wie die hohe thermische Stabilität sowie die äußerst schlechte Löslichkeit in Wasser. Erst etwa 100 Jahre später wurde von Pauling über die Analogie zum Cyanurkern (*s*-Triazin, C_3N_3) sowie aus energetischen Abwägungen die Existenz des sog. Cyamelurkerns (C_6N_7 , siehe Abb. 8.1 links oben) vorhergesagt [191]. Dieses aus drei kondensierten *s*-Triazin-Ringen bestehende Strukturelement konnte von Finkelsh'tein in den 1960er Jahren mit IR-Spektroskopie an der Cyamelursäure nachgewiesen werden [192]. Es dauerte dennoch bis in die 1980er Jahre bis eine erste Röntgenstruktur veröffentlicht wurden, in welcher der Cyamelurkern eindeutig identifiziert wurde. Dieser Einkristallstruktur des einfachsten Derivates des Cyamelurkerns, dem *sym*-Heptazin ($C_6N_7H_3$), folgten in den nächsten Jahren weitere Strukturen diverser Derivate mit Cyamelurkern, u.a. die des Trichlorides ($C_6N_7Cl_3$) sowie des Melems ($C_6N_7(NH_2)_3$) [67,193].

Die Struktur der wasserfreien Cyamelursäure blieb bis heute ungelöst. Dies lag hauptsächlich an der schlechten Kristallinität der Verbindung, so dass nur mikrokristallines Material erhalten werden konnte. Es gibt jedoch spätestens seit der Vorhersage des ultraharten diamant-artigen C_3N_4 ein verstärktes Interesse, ein chemisches Verständnis der C/N-Systeme zu entwickeln. Im Rahmen dessen wurde in Bezug auf die Cyamelursäure insbesondere die Position der drei Wasserstoff-Atome am Cyamelurkern diskutiert. Möglich

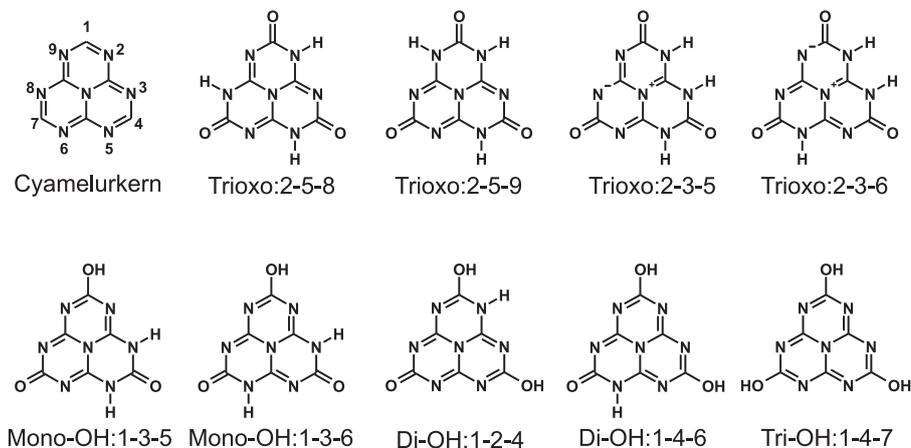


Abbildung 8.1: Struktur des sog. Cyamelurkerns mit dem verwendeten Nummerierungsschema sowie Struktur von einigen der insgesamt 17 Tautomere der Cyamelursäure.

sind 17 verschiedene Tautomere, welche in vier Trioxo-, eine Trihydroxyl- sowie 12 gemischte Formen unterteilt werden können [187]. Eine Auswahl dieser ist in Abbildung 8.1 zu finden. Die Nomenklatur der Tautomere ergibt sich aus der Durchnummerierung der möglichen H-Positionen am Cyamelurkern (siehe Abb. 8.1 links oben), so dass z.B. im Tautomer Mono-OH:1-3-6 die Protonen an den Positionen 1, 3 und 6 des Cyamelurkerns zu finden sind.

Finkelsh'tein hatte in den 1960er Jahren aus den IR-Spektren gefolgert, dass Cyamelursäure bevorzugt an der CO-Gruppe protoniert ist [192]. Im Gegensatz dazu konnten in den kürzlich gelösten Strukturen zweier Solvate der Cyamelursäure, $C_6N_7O_3H_3 \cdot 3H_2O$ und $C_6N_7O_3H_3 \cdot 3DMSO$, die Protonen an den Ringstickstoffen lokalisiert werden [194, 195]. Für das Triazin-Analogon der Cyamelursäure, der Cyanursäure, existiert sowohl die Oxo- als auch die Hydroxyl-Form, wobei die Oxo-Form bevorzugt ist [196]. Weiterhin konnten bei der Derivatisierung von Cyamelursäure Derivate beider Formen synthetisiert werden [187]. Somit kann aus bekannten Strukturen keine eindeutige Schlussfolgerung für die Position der Wasserstoffatome in der Cyamelursäure gezogen werden.

Zur Lösung dieser Frage sowie der Kristallstruktur der wasserfreien Cyamelursäure wird im folgenden eine Kombination aus FK-NMR, quantenchemischen Simulationen sowie Realraummethoden angewendet.

8.1 Identifizierung des Tautomers

In diesem Abschnitt soll beschrieben werden, wie mit Hilfe von FK-NMR und quantenmechanischen Rechnungen das Tautomer identifiziert werden konnte, welches in der wasserfreien Cyamelursäure vorliegt.

In Abbildung 8.2 (a) ist ein 1H -Spektrum der Cyamelursäure abgebildet. Dieses enthält

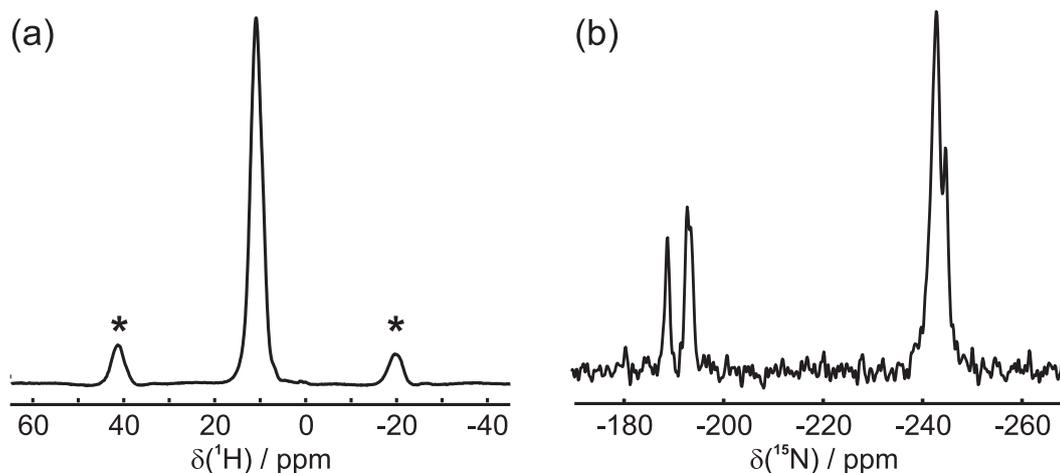


Abbildung 8.2: (a) ^1H -MAS- und (b) ^{15}N -CP-MAS-Spektrum der Cyamelursäure.

nur ein Signal bei 10.9 ppm. Da für OH-Protonen eine deutlich andere Verschiebung als für NH-Protonen zu erwarten ist, kann das Tautomer bei einem ^1H -Signal somit entweder NH- oder OH-Gruppen enthalten. Somit können die gemischten Oxo-Hydroxy-Tautomere ausgeschlossen werden.

Die Entscheidung zwischen den Trioxo- und dem Trihydroxyl-Tautomeren erfolgte anschließend über ein ^{15}N -CPPI-Experiment. Abbildung 8.2 (b) zeigt zunächst ein ^{15}N -Spektrum der Cyamelursäure, welches fünf Signale bei -189, -193, -194, -243 und -245 ppm aufweist. Wie schon beim Melon (siehe Kapitel 7) können die Signale um die -190 ppm tertiären Ring-Stickstoffatomen (N_{tert}) zugeordnet werden. Für die Signale bei -243 und -245 ppm kommt jedoch eine Zuordnung zu NH-Gruppen oder zu dem zentralen Stickstoff (N_c) in Frage. Diese kann aus den in Abbildung 8.3 (a) dargestellten CPPI-Kurven geklärt werden. Die Intensitäten der N_{tert} -Gruppen weisen wie zu erwarten das monoexponentielle Verhalten tertiärer Stickstoffatome auf. Auch die CPPI-Kurve des Signals bei -245 ppm verläuft monoexponentiell, weshalb dieses Signal dem zentralen Stickstoffatom zugeordnet werden kann. Dagegen zeigt das Signal bei -243 ppm einen biexponentiellen Verlauf. Da sich der Knickpunkt bei einer Intensität von in etwa Null befindet, gehört diese Resonanz eindeutig zu NH-Gruppen. Das wiederum bedeutet, dass das Trihydroxyl-Tautomer für die Cyamelursäure ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 8.1 zeigt die verbliebenen vier Trioxo-Tautomere, Trioxo:2-3-5, Trioxo:2-3-6, Trioxo:2-5-8 sowie Trioxo:2-5-9. Um unter ihnen das in der Cyamelursäure vorliegende Molekül zu identifizieren, wurden quantenmechanische Berechnungen von NMR-Parametern eingesetzt. Abbildung 8.3 (b) zeigt den Vergleich des experimentellen ^{15}N -Spektrums mit den berechneten isotropen Verschiebungen der vier Tautomere. Bei der Interpretation dieser Daten muss berücksichtigt werden, dass die Rechnungen an monomeren Molekülen in der Gasphase erfolgten und somit die chemische Verschiebung durch Packungseffekte

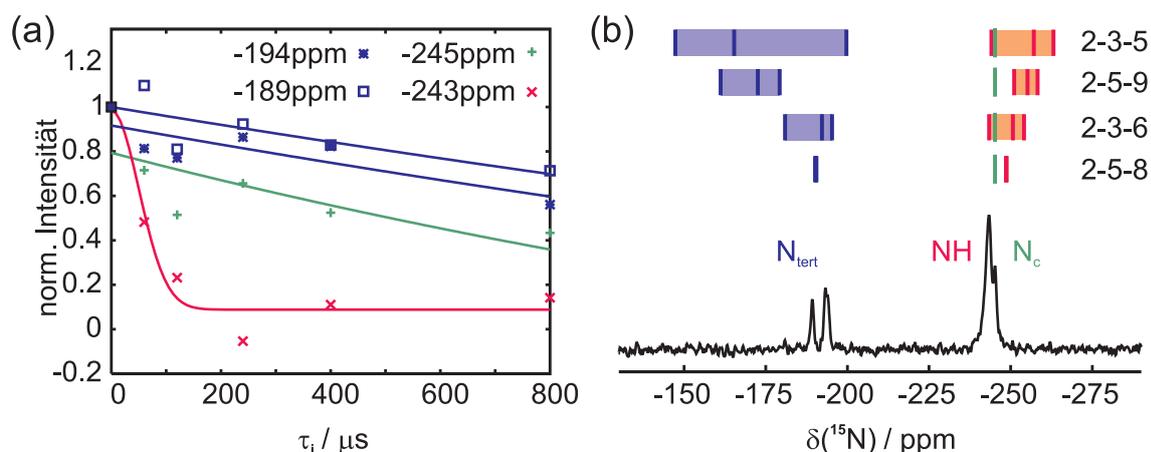


Abbildung 8.3: (a) ^{15}N -CPPI-Kurven der Cyamelursäure mit Anpassung nach Gl. 3.9 (S. 64);
 (b) Experimentelles ^{15}N -Spektrum im Vergleich mit den berechneten Signalpositionen der vier Oxo-Tautomere.

im Kristall (u.a. auch Wasserstoffbrücken) nur auf etwa 10 ppm genau bestimmt werden kann. Weiterhin kann die Anzahl der Signale im Kristall durch die Aufhebung von im isolierten Molekül vorliegenden Symmetrien erhöht sein. Deshalb können nur die Tautomere Trioxo:2-3-5 und Trioxo:2-5-9 ausgeschlossen werden, während die berechneten Verschiebungen der Tautomere Trioxo:2-3-6 und Trioxo:2-5-8 im Rahmen der gegebenen Genauigkeit mit dem Experiment übereinstimmen.

Die Entscheidung zwischen den damit verbleibenden Tautomeren Trioxo:2-3-6 und Trioxo:2-5-8 konnte anschließend über das ^{13}C -Spektrum der Cyamelursäure erfolgen. Aus den isotropen chemischen Verschiebungen (siehe Abb. 8.4 (a)) konnten keine weiteren Informationen gewonnen werden: die vier aufgelösten Signale befinden sich in einem engen Verschiebungsbereich von 149 bis 156 ppm, weshalb eine eindeutige Zuordnung aus den isotropen Verschiebungen alleine nicht möglich ist. Daher wurde bei 3 kHz ein weiteres Spektrum gemessen (siehe Abb. 8.4 (b)) und daraus die Anisotropie-Parameter mit Simulationen extrahiert (siehe Tab. 8.1). Desweiteren wurden die Anisotropie-Parameter der beiden verbleibenden Tautomere in der Gasphase berechnet, welche ebenfalls in Tabelle 8.1 angegeben sind. Das Tautomer Trioxo:2-5-8 weist aufgrund der molekularen C_3 -Symmetrie nur zwei Resonanzen auf, welche aber im Kristall aufgespalten sein können.

Die isotrope chemische Verschiebung und die Anisotropie zeigen sowohl experimentell als auch simuliert eine zu geringe Varianz, um im Rahmen der Genauigkeit der Simulationen in der Gasphase eine Aussage treffen zu können. Der Asymmetrie-Parameter η dagegen variiert über die gesamte Breite der möglichen Werte zwischen 0 und 1. Allerdings stimmen die Daten der Monomere Trioxo:2-5-8 und Trioxo:2-3-6 beide nicht mit dem Experiment überein.

Aus Rechnungen zu Aminosäuren ist bekannt, dass der Asymmetrie-Parameter der

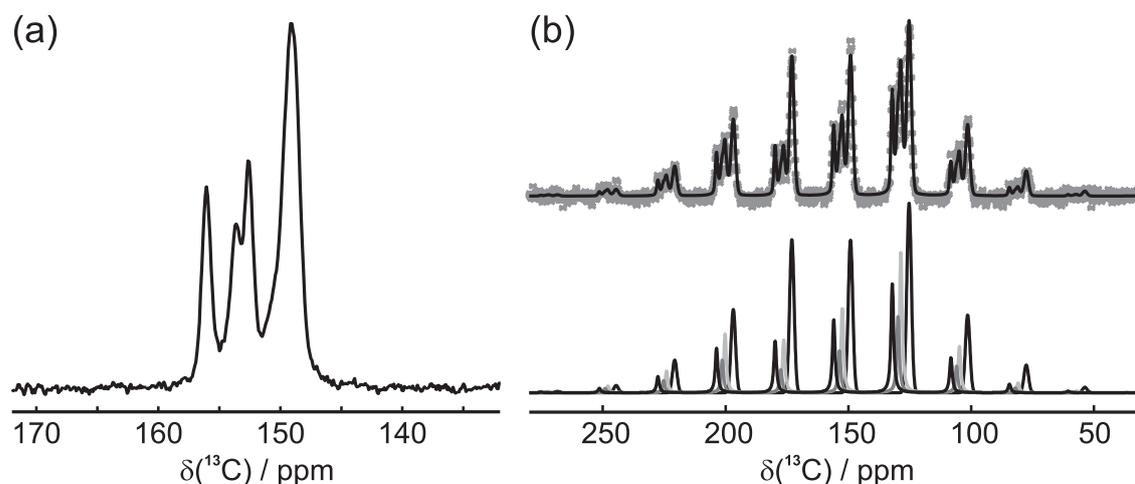


Abbildung 8.4: (a) ^{13}C -Spektrum von Cyamelursäure bei $\nu_{rot} = 12$ kHz; (b) ^{13}C -Spektrum bei $\nu_{rot} = 3$ kHz (\times) mit Anpassung (oben) sowie den entfaltenen Resonanzen (unten).

Carbonyl-Gruppe äußerst empfindlich auf intermolekulare Wechselwirkungen ist [197]. Da in der Cyamelursäure Wasserstoffbrücken höchstwahrscheinlich das strukturdirigierende Element sein werden, wurde im folgenden untersucht, wie groß der Einfluss einer Wasserstoffbrücke auf η sein kann. Diese Untersuchung wurde an einem Modellsystem aus Cyanursäure (für die Carbonyl-Gruppe) und Pyrrol (für die NH-Gruppe) durchgeführt [50]. Sie hat gezeigt, dass der Asymmetrie-Parameter nicht nur äußerst empfindlich auf den $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand der Wasserstoffbrücke ist, sondern sogar auf die gesamte Geometrie des H-Brücken-Systems. Für die weitere Analyse an dieser Stelle ist jedoch lediglich die Schlussfolgerung wichtig, dass ausgehend vom isolierten Molekül Wasserstoffbrücken eine Erhöhung von η um etwa 0.3 bewirken können.

Tabelle 8.1: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Werte für die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} , die Anisotropie δ_{aniso} und den Asymmetrie-Parameter η der ^{13}C - Kerne. Die Nummerierung x der jeweiligen $\text{C}^x\text{NO}(\text{NH})$ -Gruppen von Tautomer Trioxo:2-3-6 folgt der Systematik aus Abb. 8.1 (S. 178).

		rel Int.	$\delta_{iso} / \text{ppm}$	$\delta_{aniso} / \text{ppm}$	η
experimentell	$\text{CN}_2(\text{NH})$	3	149.16(1)	75(1)	0.86(1)
	$\text{CNO}(\text{NH})$	1	152.50(1)	83(1)	0.41(2)
		1	153.65(2)	87(2)	0.31(6)
		1	155.98(1)	79(1)	0.53(2)
Trioxo:2-5-8	$\text{CN}_2(\text{NH})$	3	149.2	72.3	0.68
	$\text{CNO}(\text{NH})$	3	149.2	96.3	0.10
Trioxo:2-3-6	CN_3	1	144.5	70.3	0.02
	$\text{CN}_2(\text{NH})$	1	151.2	-64.5	0.97
	$\text{CN}(\text{NH})_2$	1	151.9	-74.6	0.28
	$\text{C}^1\text{NO}(\text{NH})$	1	143.0	99.8	0.47
	$\text{C}^4\text{NO}(\text{NH})$	1	145.2	100.4	0.25
	$\text{C}^7\text{NO}(\text{NH})$	1	148.2	95.8	0.19

Im Experiment liegt ein Signal mit einer Intensität von drei mit einem Asymmetrie-Parameter von 0.86 vor. Unter Berücksichtigung des Einflusses von Wasserstoffbrücken muss die Simulation somit mindestens drei ^{13}C -Kerne aufweisen, deren η größer als 0.5 ist. Tautomer Trioxo:2-3-6 besitzt jedoch vier Kerne mit einem η von kleiner 0.3 und kann somit die experimentellen Werte nicht reproduzieren. Für Tautomer Trioxo:2-5-8 dagegen können die berechneten Signale erfolgreich zu den experimentellen Daten zugeordnet werden: der theoretische Asymmetrie-Parameter von 0.1 der CNO(NH)-Gruppe kann durch Wasserstoffbrücken-Effekte den experimentellen Signalen mit $\eta = 0.3-0.5$ zugewiesen werden. Dabei wird offensichtlich die C_3 -Symmetrie (z.B. durch unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken) gebrochen, weshalb drei aufgelöste Signale auftreten. Das berechnete η von 0.68 der CN_3 -Gruppe wird durch Packungseffekte nur leicht auf 0.86 im Kristall erhöht, wobei hier keine Aufspaltung der Signale vorhanden ist, da diese Gruppen nicht direkt von Wasserstoffbrücken beeinflusst werden können.

Somit konnte eindeutig das Tautomer Trioxo:2-5-8 als das im Kristall der wasserfreien Cyamelursäure vorliegende Molekül identifiziert werden.

8.2 Lösung der Kristallstruktur

Für die Lösung der Kristallstruktur wurden im folgenden Realraummethoden angewendet (siehe Abschnitt 2.2, S. 34), da dabei das nun bekannte Molekül bei der Strukturlösung direkt eingesetzt werden kann.

Zunächst wurde das Pulverdiffraktogramm eindeutig indiziert, dabei wurde eine orthorhombische Zelle mit $a = 6.47 \text{ \AA}$, $b = 9.93 \text{ \AA}$, $c = 12.10 \text{ \AA}$ und $V = 777.9 \text{ \AA}^3$ gefunden. Bei der Indizierung wie auch bei der restlichen Strukturlösung musste der Bereich von 31.7 bis $34^\circ 2\theta$ des Pulverdiffraktogramms ausgeschlossen werden, da dort unaufgelöste, breite Reflexe vorliegen, die nicht indiziert werden konnten (siehe Abb. 8.6). Zur Begrenzung der möglichen Raumgruppen für die Strukturlösung wurden die Reflexe auf systematische Abwesenheiten untersucht. Zentrierte Zellen konnten ausgeschlossen werden, da keine der integralen Beugungsbedingungen erfüllt ist. Auch Raumgruppen mit Gleitspiegelebenen konnten im folgenden vernachlässigt werden, da jede der Bedingungen durch zumindest einen definitiv vorhandenen Reflex verletzt ist. Daher blieben nur sechs mögliche Raumgruppen zurück, und zwar $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$, $Pmm2$ und $Pmmm$.

Für die Strukturbestimmung mit Realraummethoden war es notwendig, zuvor die Profilparameter der Reflexe des Diffraktogrammes über einen Pawley-Fit zu bestimmen. Für die Cyamelursäure konnte dabei ein Profil-Wert wR_p von 4.15 % erreicht werden. Daraus kann für die anschließende Strukturlösung selber geschlossen werden, dass ein sinnvolle Lösung dann gefunden wurde, wenn sie einen wR_p von etwa 8-12 % ($= 2 - 3 \times wR_p(\text{Pawley})$) auf-

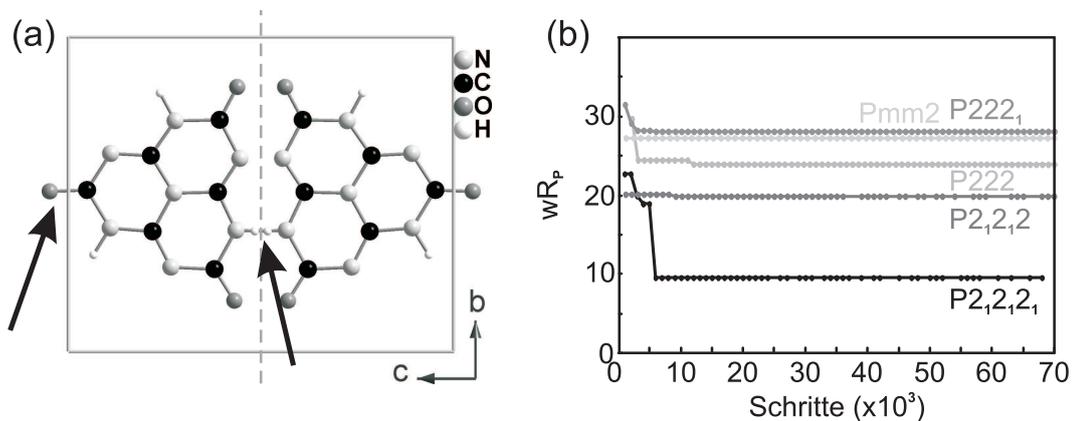


Abbildung 8.5: (a) Anordnung von zwei Molekülen und deren Überlapp (Pfeile) auf der größten der Zellwände bei Vorliegen einer 2-zähligen Drehachse oder einer Spiegelebene (\perp zur Papierebene) entlang der gestrichelten Linie.; (b) Entwicklung der wR_p während der 70000 Schritte eines Zyklus von *simulated-annealing* für die fünf Raumgruppen.

weisen kann.

Weiterhin muss für die Anwendung von Realraummethoden ein Startmodell erzeugt werden. Dafür muss zunächst abgewogen werden, ob das Molekül in diesem Startmodell auf eine spezielle oder allgemeine Position in der Zelle zu positionieren ist. Für die Cymelursäure konnte aus dem Volumen der orthorhombischen Zelle von 778 \AA^3 über den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen (z.B. Melem [67]) abgeschätzt werden, dass insgesamt für vier Moleküle Platz in der Zelle ist. Die Raumgruppe $Pmmm$ besitzt jedoch für die allgemeine Lage eine Multiplizität Z von 8. Somit wäre eine Strukturlösung in dieser Raumgruppe nur möglich, wenn das ganze Molekül in einer der Spiegelebenen (hier ist $Z = 4$) positioniert wäre. Dann aber erzeugen die beiden weiteren Spiegelebenen vier komplette Moleküle auf jeweiligen Seitenfläche der Zelle. Wie aber in Abbildung 8.5 (a) zu sehen ist, ist bereits für zwei Moleküle selbst auf der größten der Zellwände nicht ausreichend Platz. Somit konnte die Raumgruppe $Pmmm$ komplett ausgeschlossen werden.

Die fünf anderen Raumgruppen haben alle für die allgemeine Lage eine Multiplizität von 4, weshalb sich das ganze Molekül auf Positionen der allgemeinen Lage befinden kann. Alternativ wäre aber auch möglich, dass das Molekül auf einer der speziellen Positionen mit $Z = 2$ liegt, was ein weiteres Molekül zur Auffüllung der Zelle erfordern würde. Mögliche spezielle Positionen in den fünf verbliebenen Raumgruppen sind 2-zählige Dreh- und Schraubenachsen sowie in $Pmm2$ eine Spiegelebene. Befindet sich jedoch das Molekül in dieser Spiegelebene, so würde durch die 2-fache Drehachse in dieser Spiegelebene ein zweites Molekül erzeugt werden, dies kann jedoch ohne Überlappung der Moleküle in der gegebenen Einheitszelle nicht realisiert werden (siehe Abb. 8.5 (a)). Da das Molekül weiterhin keine interne 2-zählige Symmetrie besitzt, ist eine Position auf eine 2-zähligen Drehachse oder senkrecht zu einer Spiegelebene nicht möglich. Da weiterhin 2_1 -Schraubenachsen die Mul-

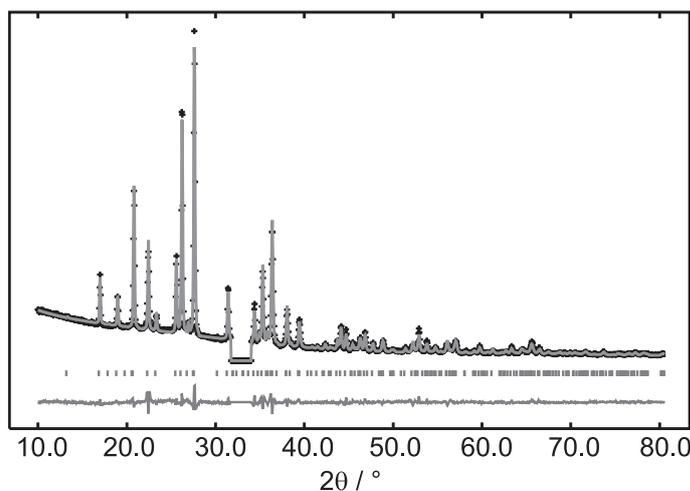


Abbildung 8.6: Experimentelles (+) und berechnetes (darüberliegende graue Linie) Pulverdiffraktogramm sowie deren Differenz (graue Linie unten) und die Positionen der Bragg-Reflexe (vertikale Linien).

tiplizität nicht reduzieren, gibt es keine realistische Position, bei der das Molekül in der vorliegenden Zelle eine Multiplizität von weniger als 4 besitzt.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der Cyamelursäure enthält somit ein komplettes Molekül. Für die Startmodelle der fünf verbleibenden Raumgruppen wurde deshalb das quantenchemisch optimierte Molekül willkürlich auf eine allgemeine Lage in die Zellen gelegt. Die Wasserstoffatome wurden dabei aus der Strukturlösung ausgeschlossen, da ihre Streukraft im Vergleich zu der der Heteroatome (109 : 3 Elektronen!) zu gering ist, um ihre Positionen zu bestimmen.

Mit diesen Startzellen wurden mittels *simulated annealing* (siehe Abschnitt 2.2, S. 34) 10 Zyklen mit jeweils 70000 Schritten zur Struktursuche durchgeführt. Abbildung 8.5 (b) zeigt den Verlauf des wR_p für einen dieser Zyklen für jede der fünf Raumgruppen. Während für die Raumgruppen $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $Pmm2$ kein Strukturvorschlag mit einem wR_p kleiner als 19 % gefunden werden konnte, wurde für $P2_12_12_1$ in jedem dieser Zyklen dieselbe Strukturlösung mit einem wR_p von 9.6 % erreicht. Da diese Struktur ein chemisch

Tabelle 8.2: Kristallographische Daten von der Cyamelursäure nach der Rietveld Verfeinerung.

chem. Formel	$C_6N_7O_3H_3$	D_{calc} (g/cm^{-3})	1.89
Formelmasse	221.13	2θ Bereich ($^\circ$)	10–90 (ohne 31.7–34.0)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Wellenlänge (\AA)	1.788965 (Co)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	Untergrund / Ordnung	Chebychev / 8
Formeleinheiten	4	Verfeinerte Parameter	68
a (\AA)	6.4701(5)	R_p	0.0390
b (\AA)	9.9340(6)	wR_p	0.0535
c (\AA)	12.0985(7)	$R(F^2)$	0.0809 ($F^2 > 1\sigma(F^2)$)
V (\AA^3)	777.62(11)		0.09865 (alle)

sinnvolles Wasserstoffbrückennetzwerk aufweist und der wR_p -Wert im durch den Pawley-Fit vorgegebenen Bereich liegt, wurde diese Struktur für die weitere Verfeinerung verwendet. Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass eine Strukturlösung nur dann so eindeutig möglich war, wenn ein quantenchemisch optimiertes Monomer für das Startmodell verwendet wurde.

Bei der anschließenden Rietveld-Verfeinerung wurde zunächst die Struktur unter Verwendung eines Starrkörpers für das gesamte Molekül verfeinert. Dies ergab einen $R(F^2)$ -Wert von 0.1171. Die freie Verfeinerung aller Positionen der Heteroatome resultierte schließlich in einem $R(F^2)$ -Wert von 0.0809.

8.3 Die Position der H-Atome im Kristall

In der nun gelösten Kristallstruktur gibt es zwei Möglichkeiten die Wasserstoffatome zu positionieren, welche bislang vollständig aus der Strukturlösung ausgeschlossen wurden. Sie können an den Cyamelurkern entweder an den Positionen 2-5-8 oder an 3-6-9 gebunden sein (zur Nomenklatur siehe Abb. 8.1, S. 178). Dies macht keinen Unterschied für das isolierte Molekül, aber einen sehr deutlichen für die Kristallstruktur. Das Modell H1, in welchem die Protonen an N2, N4 und N6 (siehe Abb. 8.9, S. 188) gebunden sind, besitzt ausschließlich Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonyl- und den NH-Gruppen. Dagegen liegen in Modell H2 mit H-Atomen an N1, N5 und N7 auch Wasserstoffbrücken von NH-Gruppen mit den äußeren Ring-Stickstoffatomen vor. Dieses Modell sollte gerade deshalb nicht ausgeschlossen werden, da durch das Vorliegen des Trioxo-Tautomers bereits die hohe Basizität der Ring-Stickstoffatome gezeigt wurde.

Zunächst wurde mit Rechnungen die Stabilität der beiden Modelle untersucht. Die dafür durchgeführten Rechnungen unter periodischen Randbedingungen haben gezeigt, dass bei-

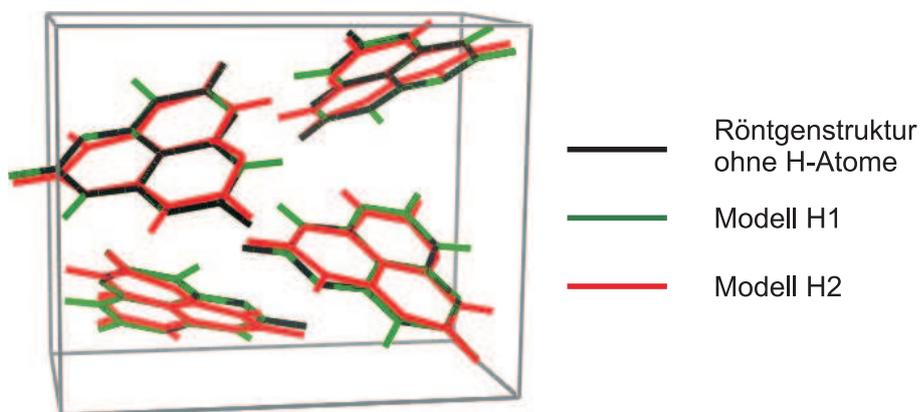


Abbildung 8.7: Vergleich der Röntgenstrukturlösung mit den unter periodischen Randbedingungen optimierten Strukturen von Modell H1 und H2.

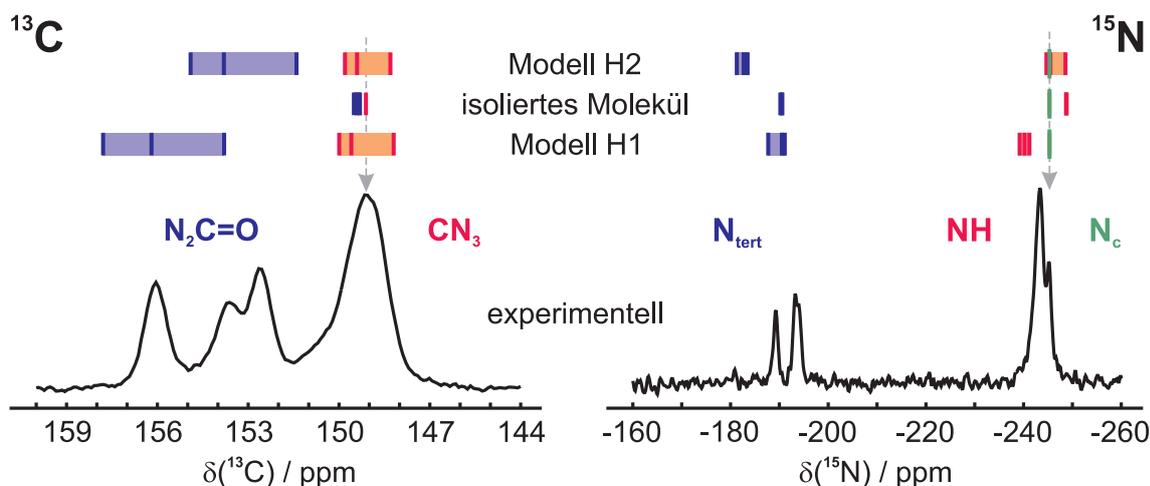


Abbildung 8.8: Vergleich der experimentellen isotropen chemischen ^{13}C - (links) und ^{15}N - (rechts) Verschiebungen mit den berechneten Daten des isolierten Moleküls sowie der Modelle H1 und H2. Die grauen Pfeile markieren jeweils die Position der experimentellen Signale, welche als Referenz verwendet wurde.

de Systeme strukturell stabil sind und auch bei Freigabe der Symmetrie die Raumgruppe $P2_12_12_1$ beibehalten wird. Die optimierte Struktur von Modell H1 (siehe Abb. 8.7) ist dabei nahezu identisch mit der Struktur aus den Röntgendiffraktionsdaten. Die Optimierung von Modell H2 ergibt eine Struktur, die etwas von der Experimentellen abweicht. Die Abweichung ist jedoch im Rahmen der Genauigkeit von Strukturlösung und Rechnungen nicht ausreichend, um dieses Modell verwerfen zu können. Deutlicher unterschieden sich die Gitterenergien der beiden Modelle: Modell H1 ist um 100 kJ/Molekül stabiler als Modell H2.

Anschließend wurden die beiden Modelle bezüglich ihrer berechneten NMR-Parameter verglichen. Abbildung 8.8 zeigt den Vergleich der isotropen Verschiebungen von Experiment, Modell H1 und H2 sowie des isolierten Moleküls für ^{13}C und ^{15}N . Da im folgenden nur die relativen Verschiebungen diskutiert werden, wurden die Rechnungen nicht referenziert, sondern so zueinander verschoben, dass für ^{13}C der Mittelpunkt der CN_3 -Signale und für ^{15}N das Signal des zentralen Stickstoffs dieselbe Verschiebung haben (siehe graue Pfeile in Abb. 8.8). Da in diesen Rechnungen nun die vollständige Umgebung der Moleküle beinhaltet ist, ist die Genauigkeit der berechneten isotropen Verschiebungen nunmehr auf die Genauigkeit der Rechnungen von etwa 2 ppm begrenzt.

Bei den ^{13}C -Spektren ist wie erwartet zu sehen, dass der Einfluss der Kristallstruktur auf die Signale der CN_2O -Gruppen deutlich höher ist als auf die der CN_3 -Gruppen. Die Spektren von Modell H1 und H2 stimmen beide in etwa gleich gut mit dem Experiment überein, wobei die Gesamtaufspaltung der Signale bei Modell H1 etwas überschätzt und bei Modell H2 etwas unterschätzt wird. Bei den simulierten ^{15}N -Spektren ist ein deutli-

Tabelle 8.3: Anisotropie und Asymmetrie-Parameter aus dem Experiment und den Berechnungen für Modell H1 und H2. In Klammern ist jeweils die absolute Abweichung zum Experiment gegeben.

	Anisotropie / ppm			Asymmetrie η		
	Experiment	Modell H1	Modell H2	Experiment	Modell H1	Modell H2
CN ₃	75	73 (2)	75 (0)	0.86	0.89 (0.03)	0.77 (0.09)
CNO(NH) (1)	87	86 (1)	98 (11)	0.31	0.37 (0.06)	0.08 (0.23)
CNO(NH) (2)	83	88 (5)	99 (16)	0.41	0.43 (0.02)	0.13 (0.28)
CNO(NH) (3)	79	80 (1)	95 (16)	0.53	0.57 (0.04)	0.15 (0.38)

cher Unterschied für die beiden Modelle in der Gesamtaufspaltung zwischen N_{tert} und der NH/ N_c -Signalgruppe zu sehen. Diese ist in der Rechnung zu Modell H2 um 10 ppm im Vergleich zum Experiment überbewertet, während Modell H1 sehr gut die experimentellen Daten reproduziert. Für Modell H1 passen desweiteren die relativen Positionen der NH und N_c -Signale besser als für Modell H2. Aus den isotropen Verschiebungen kann somit für ^{15}N eine Präferenz für Modell H1 abgeleitet werden, während für ^{13}C keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Zum Abschluss wurden die ^{13}C -Anisotropie und der ^{13}C -Asymmetrie-Parameter des Experimentes und der Rechnungen für Modell H1 und H2 verglichen (siehe Tab. 8.3). Bei der CN₃-Gruppe stimmen die Werte für beide Modelle sehr gut mit dem Experiment überein. Bei der CN₂O-Gruppe jedoch zeigt sich nur für Modell H1 eine äußerst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei die Anisotropie eine maximale Abweichung von 5 ppm und der Asymmetrie-Parameter eine maximale Abweichung von 0.06 aufweist. Dagegen wurden für Modell H2 deutlich größere Differenzen von bis zu 16 ppm für die Anisotropie und bis 0.38 für den Asymmetrie-Parameter gefunden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass energetische Aspekte, die ^{15}N -isotropen chemischen Verschiebungen und die ^{13}C Anisotropie-Parameter eine eindeutige Entscheidung gegen Modell H2 und für Modell H1 ermöglichen.

8.4 Diskussion der Struktur

Die Kristallstruktur der Cyamelursäure besteht aus einem 3-dimensionalen Netzwerk, welches im folgenden näher beschrieben werden soll. In Abbildung 8.9 (a) ist zunächst die Einheitszelle mit Blick entlang der a-Achse dargestellt. Sie zeigt die vier Moleküle der Zelle, welche über 2₁-Schraubenachsen miteinander verknüpft sind. Entlang der a-Achse bilden die Moleküle Stränge (siehe Abb. 8.9 (b)), in welchen sie so zueinander versetzt sind, dass sich jeweils ein Sauerstoffatom über der Mitte einer der Ringe des nächsten Moleküls befindet. Der in Abbildung 8.9 (b) durch eine gestrichelte Linie dargestellte Intermolekül-Abstand von etwa 3.2 Å spricht für schwache π - π -Wechselwirkungen zwischen

den Molekülen [198]. Abbildung 8.9 (c) zeigt die Kristallstruktur mit Blick entlang der c-Achse. Hier kann die Struktur am besten über sich gegenseitig durchdringende Fischgrätenmuster beschrieben werden.

Damit zeigt die Strukturlösung der Cyamelursäure keinerlei Ähnlichkeit mit der ihres kleineren Analogons, der Cyanursäure [196]. In der Struktur der Cyanursäure sind die Moleküle in Schichten angeordnet, wobei jedes Molekül in der Schicht sechs Wasserstoffbrücken, vier entlang einer Achse und zwei weitere senkrecht dazu, besitzt. Zwischen den Schichten dagegen liegen nur van-der-Waals-Kräfte vor. Auch die Struktur der Cyamelursäure weist ein enges Wasserstoffbrückennetzwerk auf, welches sich jedoch in alle drei Dimensionen erstreckt (siehe Abb. 8.9 (d)). Jedes Molekül besitzt insgesamt sechs Wasserstoffbrücken zwischen C=O und H-N, von denen jeweils zwei kristallographisch äquivalent sind. In Tabelle 8.4 sind die Abstände und Winkel dieser drei Wasserstoffbrücken für die Strukturen aus Pulverdiffraktion und aus den Rechnungen gegeben. Die experimentellen und berechneten Werte unterscheiden sich teilweise recht deutlich. Dem liegt zum einen zugrunde, dass bei der freien Rietveld-Verfeinerung der Heteroatome sich das Molekül etwas verzerrt hat. Zum anderen wurden die Wasserstoffatome in die experimentelle Struktur

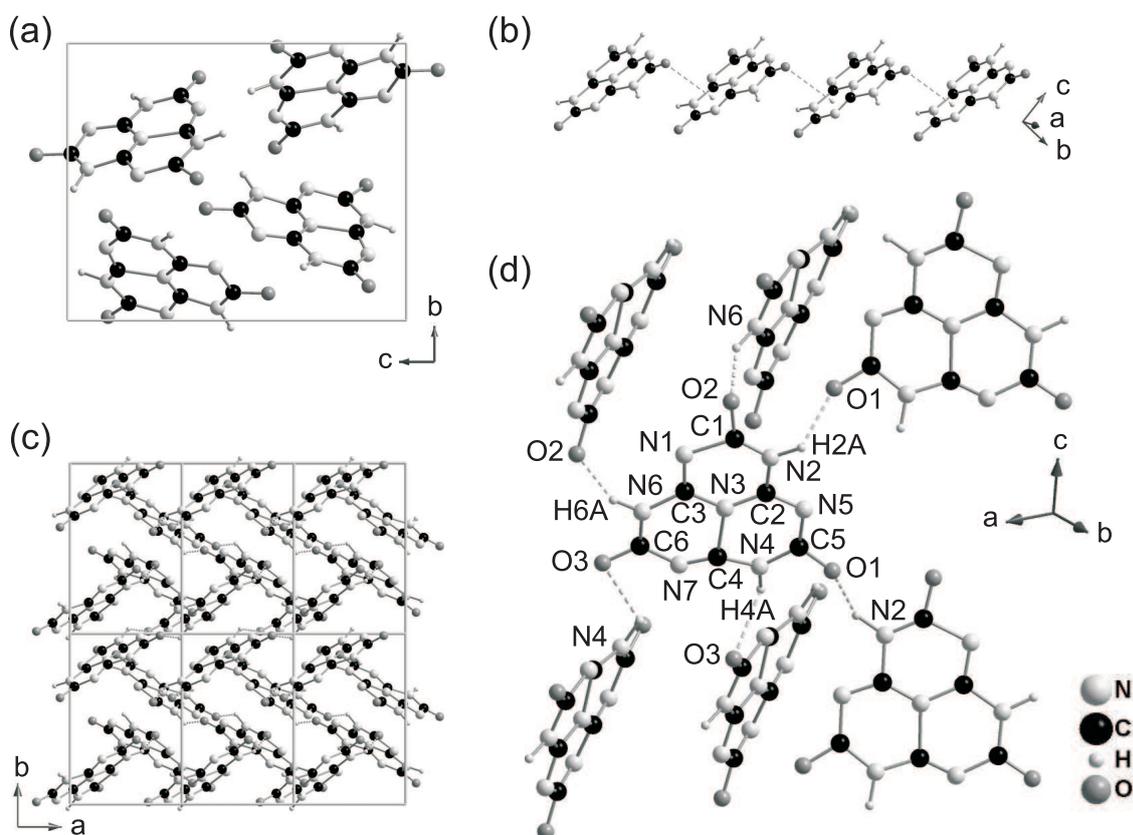


Abbildung 8.9: Kristallstruktur der Cyamelursäure: (a) Blick entlang der a-Achse; (b) Strang aus Molekülen entlang der a-Achse; (c) Blick entlang der c-Achse; (d) Wasserstoffbrückennetzwerk.

Tabelle 8.4: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken der Cyamelursäure aus Diffraktionsdaten (exp) und aus den Optimierungen unter periodischen Randbedingungen (sim) sowie die experimentellen Anisotropie-Parameter der zugehörigen ^{13}C -Atome.

	d(OH)		d(NO)		$\angle(\text{O}\cdots\text{H-N})$		$\angle(\text{C=O}\cdots\text{H})$		δ_{iso}	δ_{aniso}	η
	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim			
N6-H6A \cdots O2	1.75	1.63	2.67	2.67	146	171	126	120	155.98	79	0.53
N2-H2A \cdots O1	2.03	1.93	2.81	2.90	130	155	149	152	153.65	87	0.31
N4-H4A \cdots O3	2.26	1.98	2.90	2.91	118	149	88	95	152.50	83	0.41

hineingerechnet, nachdem ihre Positionen mittels NMR und Rechnungen bestimmt worden waren (Abschnitt 8.3, S. 185). Dadurch kann ihre Lage von der der Rechnungen etwas abweichen.

Die stärkste Wasserstoffbrücke ist zwischen N6 und O2 zu finden. Mit einem O \cdots H-Abstand von etwa 1.7 Å entspricht sie einer mäßig starken Wasserstoffbrücke. Die Wasserstoffbrücke zwischen N2 und O1 weist einen Abstand von etwa 2.0 Å auf und ist damit deutlich schwächer. Während diese beiden Brücken mit einem C=O \cdots H-Winkel zwischen 120 und 150° auch im Bindungswinkel einer mäßig starken Wasserstoffbrücke entsprechen, ist die 3. Brücke zwischen N4 und O3 mit einem Bindungswinkel von ca. 90° und einem O \cdots H-Abstand von etwa 2.1 Å eher eine schwache Wasserstoffbrücke.

Neben den Abständen und Winkeln sind in Tabelle 8.4 auch die experimentellen ^{13}C Anisotropie-Parameter der Carbonyl-Gruppen angegeben, welche durch die gute Übereinstimmung von Theorie und Experimente (siehe Tabelle 8.3) eindeutig zugeordnet werden konnten. Für die beiden mäßig starken Wasserstoffbrücken korreliert erwartungsgemäß der Asymmetrie-Parameter mit der Wasserstoffbrückenstärke wie es die quantenmechanischen Rechnungen nahegelegt haben (siehe Abschnitt 8.1, S. 178): die stärkere Brücke zwischen N6 und O2 weist auch das größere η von 0.57 auf, während bei der schwächeren Brücke zwischen N2 und O1 ein η von 0.31 vorliegt. Jedoch ist bei der ungewöhnlichen Geometrie der Brücke zwischen N4 und O3 trotz des langen O \cdots H-Abstandes ein η von 0.41 zu finden.

8.5 Resümee

Durch die Kombination mehrerer komplementärer Methoden konnte für die Cyamelursäure eine eindeutige Strukturlösung erreicht werden.

Normalerweise wird in solch komplizierten Fällen Neutronendiffraktion eingesetzt, um die Position der Protonen zu bestimmen. Da jedoch der Zugang zu Neutronendaten meist mit erheblichem Aufwand verbunden ist, erscheint der hier angewendete kombinierte Einsatz von FK-NMR und quantenmechanischen Rechnungen eine gute Alternative. Damit

konnte zunächst das vorliegende Tautomer identifiziert und später die Position der Wasserstoffatome in der Kristallstruktur eindeutig bestimmt werden. Die Anwendung von Realraummethoden wiederum ermöglichte die direkte Verwendung der schon erhaltenen Informationen in der Strukturlösung.

Insbesondere hat sich in allen Schritten eine hervorragende Übereinstimmung der berechneten Daten der Anisotropie der chemischen Verschiebung mit den experimentellen Werten gezeigt. Neben der dipolaren Kopplung kann somit auch die chemische Verschiebung sehr effektiv zur Bestimmung von geometrischen Informationen eingesetzt werden.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die NMR Kristallographie ist ein noch junges Teilgebiet der Strukturaufklärung, in welchem Festkörper-NMR-Experimente für die Bestimmung von Kristallstrukturen eingesetzt werden. Bislang wurde das Potenzial dieser Methode hauptsächlich an Modellsystemen demonstriert, die speziell für die eingesetzten NMR-Experimente geeignet sind. Ziel dieser Doktorarbeit war es nun, die NMR Kristallographie zu einer Methode mit allgemeinem Anwendungsbezug für die Kristallstrukturanalyse weiterzuentwickeln.

Dafür wurde zunächst eine Bibliothek aus Festkörper-NMR-Pulssequenzen aufgebaut, die robuste und vielseitig einsetzbare Sequenzen enthält. Es wurde dabei bewusst darauf geachtet, ein möglichst breites Spektrum an experimentellen Möglichkeiten abzudecken. So wurden Sequenzen wie R-TOBSY und *i*DCP für die Bestimmung von homonuklearen sowie von heteronuklearen H-X- und X-Y-Bindungskorrelationen ($X, Y = {}^{13}\text{C}, {}^{15}\text{N}, \dots$) ausgewählt. Für die Messung von isolierten homonuklearen Kern-Kern-Abständen in unterschiedlichen Systemen stehen verschiedene Doppelquanten-Sequenzen wie POST-C7 und R14₆² zur Verfügung. Für den Fall, dass die Messung von einzelnen Abständen nicht möglich ist oder die komplette Struktur bestätigt werden soll, hat sich die Auswertung von dipolaren Transferraten aus CP- und fpRFDR-Experimenten als wertvoll erwiesen. Messungen mit Protonen erfordern stets eine besondere Berücksichtigung aufgrund der starken Dipol-Kopplungen, die durch das große gyromagnetische Verhältnis von ¹H verursacht werden. Hier kann die HOMCOR-Sequenz für eine bessere Auflösung der breiten Signale von ¹H-Spektren eingesetzt werden. Für die Bestimmung der Position der Wasserstoff-Atome innerhalb einer XH_n-Gruppe ($X = {}^{13}\text{C}, {}^{15}\text{N}, \dots$) liefert eine Kombination aus der Lee-Goldburg-Kreuzpolarisation und der R14₂⁶-Sequenz äußerst genaue Ergebnisse.

Die Effizienz und Umsetzbarkeit der Pulssequenzen wurde zunächst durch Anwendungen auf Testsysteme überprüft. Dabei hat sich gezeigt, dass es die experimentelle Arbeit wesentlich unterstützt, wenn Simulationen zum jeweiligen Experiment durchgeführt werden.

Die Aussagekraft der jeweiligen Pulssequenz für das fragliche System lässt sich so bereits vor dem Experiment abschätzen. Zusätzlich kann der experimentelle Aufwand durch die Bestimmung von optimalen Werten für Parameter wie die Rotationsfrequenz oder die Protonenentkopplung deutlich reduziert werden.

Die Bibliothek an Pulssequenzen wurde anschließend verwendet, um mittels NMR Kristallographie unterschiedlichste Fragestellungen aus der aktuellen Forschung zu beantworten und dadurch ihre Aussagekraft in der Anwendung zu beweisen.

Die isotrope chemische Verschiebung und der Einsatz von *Spectral editing*-Methoden zur Lokalisation von Protonen ermöglichte im Melon die Identifizierung der Untereinheiten und des Verknüpfungsmusters. Bei der Cyamelursäure wurde neben der isotropen chemischen Verschiebung auch die Anisotropie verwendet, welche sich als äußerst aussagekräftig erwiesen hat. In Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen konnte so die Position der Wasserstoffatome am Molekül sowie in der Kristallstruktur eindeutig bestimmt werden. Die Kristallstruktur der Cyamelursäure wurde auf der Grundlage dieser NMR-Daten mittels Realraummethoden aus Pulverdiffraktionsdaten ebenfalls eindeutig gelöst. Die dipolare J-Kopplung wurde für die Zuordnung der fünf ^{31}P -Signale des SrP_2N_4 zu den acht kristallographischen Phosphor-Lagen eingesetzt. So konnten trotz der Überlappung der acht NMR-Resonanzen zu nur fünf Signalen die 40320 Zuordnungsmöglichkeiten durch homonukleare ^{31}P -Korrelationsexperimente auf 16 reduziert werden.

Die Messung eines isolierten Abstandes stellte in dem komplexen netzwerkartigen ^{29}Si -Spinsystem von SrSi_6N_8 eine nicht lösbare Fragestellung dar. Dagegen ermöglichte der Einsatz von Abstandsmessungen im Melon eine exakte Lokalisierung der Wasserstoffatome über die Bestimmung der Geometrie der NH_2 - und NH -Gruppen.

Bei der Überprüfung der globalen Struktur von SrP_2N_4 hat sich gezeigt, dass die Aussagekraft von homonuklearen dipolaren Magnetisierungstransferraten trotz der starken Überlappung der Signale ausreichend ist, um das Strukturmodell eindeutig zu bestätigen. Darüber hinaus ermöglichte die Messung von heteronuklearen Transferraten die Ableitung von Informationen über die Struktur des fehlgeordneten Melon. Trotz der Semikristallinität konnten bevorzugte relative Verschiebungen der Schichten erfolgreich bestimmt werden. Diese wurden durch die Positionen der Minima der Energiehyperfläche aus Kraftfeldrechnungen untermauert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den in dieser Arbeit ausgewählten Pulssequenzen ein Satz an effektiven Experimenten für die NMR Kristallographie zu Verfügung steht. Mit ihnen wurden wertvolle Informationen über die Strukturen unterschiedlichster Anwendungsbeispiele gewonnen. Trotz Herausforderungen wie starker Signalüberlappung, Semikristallinität oder langen Relaxationszeiten konnte gezeigt werden, dass die NMR Kristallographie auch in der Anwendung auf reale Systeme ein großes Potenzial aufweist.

Kapitel 10

Summary

The incorporation of solid-state NMR data into the process of crystal structure determination is an emerging domain in the field of crystallography. The potential of this approach termed NMR crystallography was up to now primarily demonstrated on model systems which were specially selected for the application of NMR experiments. The aim of this thesis was therefore to expand NMR crystallography to an application method for crystal structure analysis.

It was necessary in this context to build up a library of NMR pulse sequences which can provide a large variety of information. Special attention was thereby paid to include robust experiments which can be applied to a broad range of materials. In detail, sequences like R-TOBSY and *i*DCP were selected for the determination of homonuclear as well as heteronuclear through-bond connectivities. Pulse sequences based on double-quantum excitation like POST-C7 and R14₆² were chosen for the measurement of isolated homonuclear distances in diverse systems. In case single distances cannot be determined due to multi-spin systems, it was recommended to corroborate the complete crystal structure via the extraction of dipolar transfer rates from CP or fpRFDR experiments. In spin systems with strongly coupled protons specific pulse sequences are to be employed. In this regard the HOMCOR sequence was utilized for an improved resolution of the broadened proton spectra. The combination of the Lee-Goldburg cross polarization and the R14₂⁶ sequences was shown to provide highly exact results for the determination of the protons' position within XH_{*n*} groups (X = ¹³C, ¹⁵N, ...).

The efficiency and the applicability of all these pulse sequences was thoroughly examined using model systems. These testings revealed that the experimental work can substantially be supported by simulations. These enable to evaluate the suitability of the pulse sequence for a given spin system in advance of the experiment. In addition, the experimental effort can considerably be reduced employing simulations for the determination of optimal values

for parameters like the spinning frequency or the proton decoupling power.

In order to demonstrate the efficiency of the library of pulse sequences in practice, it was subsequently applied to unresolved questions of current research.

The isotropic chemical shift and the utilization of spectral-editing methods for the localization of protons enabled the identification of subunits and their linkage in the polymer Melon. In addition to the isotropic chemical shift the anisotropy was employed for the structure analysis of the molecular crystal cyameluric acid. The anisotropy thereby proved to be extremely sensitive to the local structure of the nucleus. In combination with quantum-mechanical calculations the position of the hydrogen atoms in the molecule as well as in the crystal structure could thus be determined unambiguously. On the basis of these NMR data the complete crystal structure of cyameluric acid was unequivocally solved with real-space methods from powder diffraction data.

The dipolar J coupling was employed for the assignment of the ^{31}P signals of the nitridophosphate SrP_2N_4 to the crystallographic phosphorous sites which was hampered by the overlap of the eight NMR resonances to only five signals. Nevertheless the 40320 possibilities of assignment could successfully be reduced to 16 employing homonuclear ^{31}P correlation experiments.

The measurement of an isolated distance in the complex network-like ^{29}Si spin system of the nitridosilicate SrSi_6N_8 posed a challenge which could not be met. The application of distance measurements in Melon however enabled an exact localization of protons via the determination of the geometry of the NH_2 and NH groups.

Despite the strong ^{31}P signal overlap the quality of homonuclear dipolar transfer rates was shown to suffice for an unambiguous confirmation of the global structure of SrP_2N_4 . Moreover the measurement of heteronuclear transfer rates enabled the derivation of information for the disordered structure of Melon. Preferred relative positions of neighbored layers were determined in spite of the semicrystallinity. These positions were corroborated by the minima of the energy hyperface from force-field calculations.

In summary it can be stated that a set of effective experiments is provided with the library of pulse sequences built up in this thesis. They enabled the derivation of valuable information for the structures of versatile materials. Therefore, it was shown that NMR crystallography exhibits a large potential for the application in real system despite challenges as signal overlap, semicrystallinity and long relaxation constants.

Anhang A

Mathematische Herleitungen

A.1 Herleitung der Gleichung der kinetischen Matrix

Zur Herleitung von Gleichung 2.62 (S. 32) sind einige mathematische Umformungen notwendig, die hier näher erläutert werden sollen.

Es geht dabei um die Berechnung des Termes $e^{\underline{K} \cdot t}$, wobei \underline{K} eine asymmetrische Matrix ist. Um die Exponentialfunktion einer Matrix zu berechnen, muss diese diagonalisiert werden. Nur dann kann die Vereinfachung

$$e^{\underline{A}} = \begin{pmatrix} e^{a_{11}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{a_{22}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{a_{nn}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

verwendet werden. Die Diagonalisierung erfolgt über eine Eigenwertbestimmung nach:

$$\underline{K} \underline{x} = \underline{\lambda} \underline{x} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\lambda} = \underline{x}^{-1} \underline{K} \underline{x}, \quad (\text{A.2})$$

wobei $\underline{\lambda}$ eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten der Matrix \underline{K} ist und die Matrix \underline{x} die Eigenvektoren von \underline{K} enthält. Weiterhin darf der Term $e^{\underline{K} \cdot t}$ nur reelle Werte ergeben, da imaginäre Raten für die Berechnung von Nullquantenintensitäten keinen Sinn ergeben. Um zu garantieren, dass die Eigenwerte der Matrix $\underline{\lambda}$ reell sind, muss die Matrix vor der Diagonalisierung symmetrisiert werden.

Sowohl für die Diagonalisierung als auch die Symmetrisierung ist die Definition der Exponentialfunktion über die folgende Potenzreihe nötig:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.3})$$

Damit kann man für jede beliebige Matrix \underline{A} mit der zugehörigen Inversen \underline{A}^{-1} folgende Vereinfachung verwenden:

$$\begin{aligned} e^{\underline{A}^{-1} \underline{B} \underline{A}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\underline{A}^{-1} \underline{B} \underline{A})^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot [(\underline{A}^{-1} \underline{B} \underline{A}) \cdot (\underline{A}^{-1} \underline{B} \underline{A}) \cdot \dots] \quad (\text{A.4}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot [\underline{A}^{-1} \underline{B}^n \underline{A}] = \underline{A}^{-1} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underline{B}^n \right] \underline{A} \\ &= \underline{A}^{-1} e^{\underline{B}} \underline{A} \end{aligned}$$

Symmetrisierung:

Die Ratenmatrix \underline{K} kann nach Wittebort [82] wie folgt symmetrisiert werden:

$$\underline{K}_{sym} = \underline{U}^{-1} \underline{K} \underline{U} \quad \text{mit} \quad U = \text{diag}(\sqrt{P_{eq}(1)}, \sqrt{P_{eq}(2)}, \dots, \sqrt{P_{eq}(n)}) \quad (\text{A.5})$$

wobei $P_{eq}(i)$ die Gleichgewichtsintensität des Signales i ist.

Für $e^{\underline{K} \cdot t}$ gilt demnach unter Verwendung von Gl. A.4:

$$\begin{aligned} e^{\underline{K} \cdot t} &= e^{\underline{1} \underline{K} \underline{1} t} = e^{\underline{U} \underline{U}^{-1} \underline{K} \underline{U} \underline{U}^{-1} t} = e^{\underline{U} \underline{K}_{sym} \underline{U}^{-1} t} \quad (\text{A.6}) \\ &\stackrel{\text{Gl. A.4}}{=} \underline{U} e^{-\underline{K}_{sym} t} \underline{U}^{-1} \end{aligned}$$

Diagonalisierung:

Anschließend kann der Term $e^{\underline{K}_{sym} t}$ über die Eigenwertbestimmung (Gl. A.2) diagonalisiert werden [68]:

$$\begin{aligned} e^{\underline{K}_{sym} t} &= e^{\underline{1} \underline{K}_{sym} \underline{1} t} = e^{\underline{X} \underline{X}^{-1} \underline{K}_{sym} \underline{X} \underline{X}^{-1} t} = e^{\underline{X} \underline{\lambda} \underline{X}^{-1} t} \quad (\text{A.7}) \\ &\stackrel{\text{Gl. A.4}}{=} \underline{X} e^{\underline{\lambda} t} \underline{X}^{-1} \end{aligned}$$

wobei $\underline{\lambda}$ bzw. \underline{X} die Eigenwerte bzw. die Eigenvektoren zu \underline{K}_{sym} sind.

Es gilt also:

$$e^{\underline{K} \cdot t} = \underline{U} \underline{X} e^{\underline{\lambda} t} \underline{X}^{-1} \underline{U}^{-1} \quad (\text{A.8})$$

Mit Hilfe der Einsteinschen Summenkonvention

$$\underline{A} = \underline{B} \underline{C} \quad \Leftrightarrow \quad A_{il} = \sum_k B_{ik} C_{kl}$$

ergibt sich daraus:

$$(e^{\underline{K} \cdot t})_{ij} = \sum_{k,l,m,n} U_{ik} X_{kl} e^{\lambda_{lm} t} X_{mn}^{-1} U_{nj}^{-1} \quad (\text{A.9})$$

Da $\underline{\lambda}$, \underline{U} sowie \underline{U}^{-1} Diagonalmatrizen sind und somit nur Werte für $i=k$ (\underline{U}), $l=m$ ($\underline{\lambda}$) sowie $n=j$ (\underline{U}^{-1}) ungleich Null sind, entfällt die Summierung über k , l und n . Mit $U_{ii} = \sqrt{P_{eq}(i)}$

kann man abschließend formulieren [82, 199]:

$$\begin{aligned}
 (e^{\frac{K}{t}})_{ij} &= \sum_m U_{ii} X_{im} e^{\lambda_{mm} t} X_{mj}^{-1} U_{jj}^{-1} \\
 &= \sqrt{\frac{P_{eq}(i)}{P_{eq}(j)}} \sum_m X_{im} e^{\lambda_{mm} t} X_{mj}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{A.10}$$

A.2 Die Anfangssteigung in Exponentialfunktionen

In diesem Anhang soll zum einen gezeigt werden, dass die Rate einer Exponentialfunktion $I(t)$ bei einer logarithmischen Auftragung aus einer Anpassung an die Anfangssteigung bestimmt werden kann. Zum anderen wird demonstriert, dass bei einer Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen diese Anfangssteigung dem Mittelwert der Raten der Exponentialfunktionen entspricht.

Eine monoexponentielle Funktion $I(t) = I_0 (1 - e^{-kt})$ lässt sich über

$$\begin{aligned}
 I(t) &= I_0 (1 - e^{-kt}) = I_0 - I_0 e^{-kt} \Leftrightarrow I(t) - I_0 = I_0 e^{-kt} \\
 \Leftrightarrow \frac{I(t) - I_0}{I_0} &= e^{-kt} \Leftrightarrow \ln\left\{\frac{I(t) - I_0}{I_0}\right\} = -k t
 \end{aligned}
 \tag{A.11}$$

in ihre logarithmierte normierte Form überführen (das Normieren erfolgt über das Dividieren durch I_0). Trägt man also $\ln\left\{\frac{I(t)-I_0}{I_0}\right\}$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k$ (siehe Abb. A.1).

Ist die Funktion nun nicht monoexponentiell (*stretched-exponential*: $I(t) = I_0 (1 - e^{-(k^{SE}t)^b})$ mit $b < 1$), so enthält die logarithmierte normierte Auftragung für $t \rightarrow 0$ einen linearen Anfangsbereich mit der Steigung $-\langle k \rangle$ [168]. Die mittlere Rate $\langle k \rangle$ ist dabei die Rate, die bei den Ratenmessungen in Abschnitt 4.16 von Interesse ist. Erst bei größeren t kommt der Einfluss von b zum Tragen, wodurch die Funktion nicht mehr linear und mit einer geringeren Steigung als die Kurve mit $b = 1$ verläuft (siehe Abb. A.1). Durch eine Anpassung an den linearen Anfangsbereich kann somit dennoch die Rate $\langle k \rangle$ bestimmt werden.

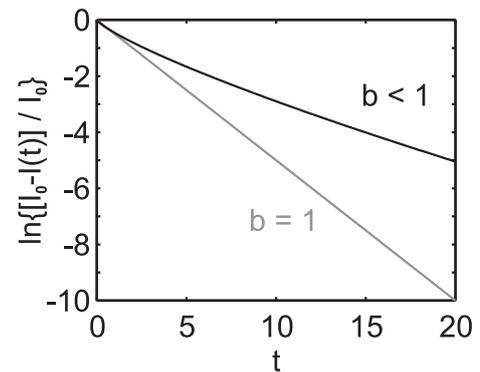


Abbildung A.1: Verlauf der logarithmierten normierten Auftragung einer Exponentialfunktion mit $b = 1$ (grau) und $b < 1$ (schwarz).

Eine Überlagerung von N Exponentialfunktionen

$$I_{\text{ges}}(t) = \sum_i^N I_0^i (1 - e^{-k_i t})
 \tag{A.12}$$

(wobei I_0^i die Gleichgewichtsintensität und k_i die Rate der einzelnen Exponentialfunktion wiedergibt) kann über die Taylorreihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (\text{A.13})$$

vereinfacht werden, wobei für $t \rightarrow 0$ (Anfangssteigung) nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann. Damit ergibt sich

$$I_{\text{ges}}(t) = \sum_i^N I_0^i (1 - (1 - k_i t)) = \sum_i^N I_0^i k_i t \quad (\text{A.14})$$

Geht man nun davon aus, dass alle I_0^i , d.h. alle Beiträge der einzelnen Exponentialfunktionen, gleich groß sind und verwendet $I_0^{\text{ges}} = N \cdot I_0^i$, so ist

$$I_{\text{ges}}(t) = I_0^i \sum_i^N k_i t = I_0^{\text{ges}} \frac{1}{N} \sum_i^N k_i t = I_0^{\text{ges}} \left(\frac{1}{N} \sum_i^N k_i \right) t \quad (\text{A.15})$$

Normiert man nun die Kurve $I_{\text{ges}}(t)$ durch Division durch I_0^{ges}

$$I_{\text{ges}}(t)/I_0^{\text{ges}} = \left(\frac{1}{N} \sum_i^N k_i \right) t \quad (\text{A.16})$$

so entspricht die Steigung dieser Kurve für $t \rightarrow 0$ der mittleren Rate $\langle k \rangle$ der einzelnen Exponentialfunktionen mit $\langle k \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N k_i$. Im Falle der CP-Raten aus Abschnitt 4.16 können diese z.B. die Raten der kristallographisch unterschiedlichen Kerne sein, die unter einem gemeinsamen Signal liegen.

Anhang B

Allgemeines

B.1 Substanzen

Adamantan und das $^{13}\text{C}_2$ -angereicherte Glycin (Anreicherungsgrad 99 %) wurden von der Firma Sigma-Aldrich, Campher und das ^{15}N -angereicherte Glycin (Anreicherungsgrad 98 %) von der Firma Fluka erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die zu 1% mit Ni^{2+} dotierte Probe $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ wurde freundlicherweise von der Firma Bruker zur Verfügung gestellt.

Das in Abschnitt 4.16 verwendete Melem wurde von Dr. Bettina Lotsch, LMU München, im Rahmen ihrer Dissertation hergestellt und ist zu etwa 25 - 30 % ^{15}N -angereichert. Die Cyamelursäure wurde von Nadia El-Gamel, AK Kroke, TU Bergakademie Freiberg, synthetisiert [187].

B.2 Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an drei verschiedenen Spektrometern mit unterschiedlicher Ausstattung durchgeführt:

- Bruker DSX Avance 500 vom AK Schnick, LMU München, mit einem 2.5 mm Tripelresonanz-MAS-Probenkopf sowie einem 4 mm Tripelresonanz-MAS-Probenkopf
- Bruker DSX Avance 400 vom AK Rößler, Universität Bayreuth, mit einem 4 mm Doppelresonanz-MAS-Probenkopf
- Bruker Avance II 300 vom AK Senker, Universität Bayreuth, mit einem 2.5 mm Tripelresonanz-MAS-Probenkopf sowie einem 4.0 mm Tripelresonanz-MAS-Probenkopf

Bei den 2.5 mm Probenköpfen konnten Rotationsfrequenzen von 15 bis 35 kHz, bei den 4 mm Probenköpfen zwischen 5 und 15 kHz verwendet werden. Alle Messungen erfolgten beim Raumtemperatur.

Die chemischen Verschiebungen von ^{13}C , ^{29}Si und ^1H sind relativ zu TMS, von ^{15}N relativ zu Nitromethan und von ^{31}P relativ zu 85%iger H_3PO_4 angegeben.

Die 1D- ^1H -Spektren wurden zur Unterdrückung von „ringing“-Effekten vom Probenkopf mit drei aufeinanderfolgenden 90° -Pulse gemessen, deren Phasen so geschaltet sind, dass sich die Störsignale eliminieren, während das Probensignal aufaddiert wird (antiringing-Sequenz) [200].

Die Extraktion der Signalintensitäten aus 1D-Spektren erfolgte mittels der Fitroutine *lsqcurvefit* von MATLAB [164] durch eine Entfaltung mit Pseudo-Voigt-Funktionen

$$F(x) = I \cdot \left[\omega \cdot \frac{\sqrt{4 \lg 2}}{\sigma \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \lg 2}{\sigma^2 (x - x_0)^2}\right) + (1 - \omega) \frac{2}{\pi} \frac{\sigma}{4(x - x_0)^2 + \sigma^2} \right] \quad (\text{B.1})$$

wobei hier I die Signalintensität, σ die Halbwertsbreite, x_0 die Signalposition und ω der Anteil an Gauß-Funktion an der Pseudo-Voigt-Funktion angibt.

Für die Messung aller homonuklearer Nullquanten-Experimente wurde der in Tabelle B.1 angegebene klassische 16-fache Phasenzzyklus verwendet. Bei den Doppelquanten-Experimenten wurde neben dem klassischen 16-fachen Phasenzzyklus aus Tabelle B.2 auch der Cogwheel-Phasenzzyklus COG12(5,8,9;3) verwendet, welcher in Tabelle B.3 gegeben ist.

B.2.1 Adamantan

Die Messungen am Adamantan erfolgten am Avance II 300 mit dem 4 mm Probenkopf. Zur Beschränkung der Probe auf das mittlere Drittel des Rotors wurde oben und unten jeweils eine Schicht gemörsertes Quarz-Glas eingefüllt.

^{13}C -Spektrum unter cw-, LG- und FSLG-Entkopplung:

Bei allen drei Spektren wurde die CP-Zeit auf 5 ms und die Wiederholzeit auf 5 s festgesetzt. Für die cw-Entkopplung wurde eine Leistung von 35 kHz verwendet. Die LG-Entkopplung erfolgte mit einer Leistung von etwa 60 kHz und einer Offresonanz von 45.5 kHz. Dagegen wurde für die FSLG-Entkopplung eine Leistung von etwa 90 kHz verwendet ($p_{\text{FSLG}} = 9.15 \mu\text{s}$). Die Offresonanz wurde hier auf 63.1 kHz optimiert.

B.2.2 Glycin

Alle Messungen am Glycin erfolgten am Avance II 300. Für die Protonenentkopplung der ^{13}C -Spektren wurde die cpd-Sequenz SPINAL64 [100] bei einer Leistung von 80 - 100 kHz und bei den ^{15}N -Spektren eine cw-Entkopplung mit einer Leistung von 50 kHz verwendet.

Tabelle B.1: Phasenzklus für den Kohärenzweg $\mathbf{p} = \{0, -1, 0, -1\}$ von Nullquanten-Experimenten.

Phase	Wiederholung Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Φ_1	+y	+y	-y	-y	-x	-x	+x	+x
Φ_2	-y	+y	-y	+y	+x	-x	+x	-x
Φ_3	-y	-y	-y	-y	+x	+x	+x	+x
Φ_{rec}	+x	-x	-x	+x	+y	-y	-y	+y

Tabelle B.2: Klassischer 16-facher Phasenzklus für DQ-Experimente.

Phase	Wiederholung Nr.															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Φ_1	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x	+x
Φ_2	+x	+y	-x	-y	+x	+y	-x	-y	+x	+y	-x	-y	+x	+y	-x	-y
Φ_3	+x	+x	+x	+x	+y	+y	+y	+y	-x	-x	-x	-x	-y	-y	-y	-y
$\Phi_{\text{rec}}(DQ)$	+x	-x	+x	-x	+y	-y	+y	-y	-x	+x	-x	+x	-y	+y	-y	+y
$\Phi_{\text{rec}}(Ref)$	+x	+x	+x	+x	+y	+y	+y	+y	-x	-x	-x	-x	-y	-y	-y	-y

Tabelle B.3: 12-facher *Cogwheel*-Phasenzklus COG12(5,8,9;3) für DQ-Experimente.

Phase	Wiederholung Nr.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Φ_1	0°	150°	300°	90°	240°	30°	180°	330°	120°	270°	60°	210°
Φ_2	0°	240°	120°	0°	240°	120°	0°	240°	120°	0°	240°	120°
Φ_3	0°	270°	180°	90°	0°	270°	180°	90°	0°	270°	180°	90°
$\Phi_{\text{rec}}(DQ)$	0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°

Die Wiederholzeit wurde stets auf 5 - 10 s gesetzt.

Selektive Anregung:

Für das Spektrum von Glycin mit selektiver Anregung auf dem COOH-Signal wurde die Anregungsfrequenz exakt in die Mitte der beiden Signale gelegt. Der optimierte Frequenzoffset betrug 3400 Hz. Die Dephasierungszeit τ_d war mit 29 μs etwas länger als der theoretische Wert von 25 μs . Die Kreuzpolarisationszeit wurde auf 1.5 ms und der z-Filter nach der selektiven Anregung auf 500 μs gesetzt.

HOMCOR:

Das HOMCOR-Spektrum von Glycin wurde mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 10929 Hz ($\tau_{\text{rot}} = 91.5 \mu\text{s}$) gemessen. Das (nicht angereicherte!) Glycin wurde im Verhältnis 5:1 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ als interne Referenz gemischt und in einen 4 mm CRAMPS-Rotor gefüllt. Der FSLG-Puls wurde auf 9.15 μs festgelegt, dies entspricht einer Nutationsfrequenz von 89253 Hz und einem theoretischen FSLG-Frequenzoffset $\Delta\nu$ von 63100 Hz. Sowohl die Leistung als auch der Offset wurden an Adamantan optimiert

(s.o.). Dabei wurde der Probenkopf für die Messungen am Adamantan sowie am Glycin über das einen bidirektionalen Koppler abgestimmt. Für das 2D-Spektrum wurde n pro Experiment (insges. 128) um 5 FSLG-Blöcke erhöht. Damit betrug die zeitliche Inkrementierung in der t_1 -Domäne $91.5 \mu\text{s}$. Für die korrekte Berechnung der relativen chemischen Verschiebung auf der f_1 -Achse wurde dieser Wert zusätzlich um $1/\sqrt{3}$ skaliert. Für die Referenzierung der f_1 -Domäne wurde das Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ auf 0.1 ppm gesetzt. Quadraturdetektion in der f_1 -Domäne erfolgte mittels TPPI. Pro Experiment wurden 8 Wiederholungen gemessen, wobei die Wiederholzeit 5 s betrug. Der z-Filter wurde auf 3 ms festgelegt.

R-TOBSY:

Die ^{13}C -R-TOBSY-Spektren von Glycin wurden mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf gemessen. Die Protonenentkopplung während der R-Blöcke erfolgte mit einer cw-Entkopplung bei einer Leistung von 100 kHz bzw. 90 kHz.

Für die Aufbaukurven mit selektiver Anregung wurde bei Rotationsfrequenzen von 8 bzw. 12.5 kHz gearbeitet. Die selektive Anregung wurde wie oben beschrieben implementiert. Insgesamt wurden 15 Experimente (mit jeweils 16 Wiederholungen, Wiederholzeit 5 s) gemessen, dabei wurde die Mischzeit in Schritten von 0.75 ms (8 kHz) bzw. 0.48 ms (12.5 kHz) erhöht.

POST-C7:

Die POST-C7-Aufbaukurven wurden mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz aufgenommen. Als Präparation diente ein CPramp-Block mit anschließendem 90° -Puls zur Erzeugung von ^{13}C -z-Magnetisierung. Die Leistung der Protonenentkopplung während der C7-Blöcke wurde auf 120 kHz festgesetzt. Die Filterung der DQ-Kohärenzen erfolgte mit dem 16-fachen Phasenzyklus. Für alle Aufbaukurven wurde die Anregungsdauer τ_{exc} um je $250 \mu\text{s}$ pro Experiment erhöht. In allen Messungen betrug die Wiederholzeit 10 s bei insgesamt 32 Wiederholungen pro Experiment.

Für die symmetrischen Aufbaukurven wurden insgesamt 21 Experimente gemessen, so dass eine maximale DQ-Anregungszeit von 5 ms erreicht wurde. Zusätzlich zu der Messung mit einer Entkopplungsleistung von 120 kHz wurde eine Aufbaukurve mit einer Leistung von 110 kHz und ansonsten identischen Einstellungen aufgenommen. Die symmetrischen Aufbaukurven mit selektiver Anregung wurde ebenfalls mit diesen Angaben gemessen, lediglich der Präparationsblock wurde durch die selektive Anregung wie oben beschrieben ersetzt.

Die *constant-time* Aufbaukurven wurden mit einer Protonenentkopplungsleistung von 120 kHz durchgeführt. Es wurden insgesamt zwei Kurven gemessen mit 11 bzw. 13 Experimenten. Dies entspricht einer Gesamtzeit τ_{ges} von 2.5 bzw. 3 ms.

Windowed-C9:

Die Messungen der Windowed-C9-Aufbaukurven erfolgten mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz. Die ^{13}C -z-Magnetisierung wurde durch einen CPramp-Block mit anschließendem 90° -Puls erzeugt. Der 16-fache Phasenzyklus wurde verwendet, um die DQ-Kohärenzen herauszufiltern. Der z-Filter wurde auf $125\ \mu\text{s}$, die Wiederholzeit auf 5s und die Anzahl der Wiederholungen auf 48 festgesetzt. In insgesamt 16 Experimenten wurde die Anregungszeit in Schritten von $320\ \mu\text{s}$ von 0 auf 4.8 ms erhöht. Die Leistung der Protonenentkopplung wurde auf 90 kHz optimiert.

Die Messung der Referenzkurve erfolgte mit den völlig identischen Einstellungen. Lediglich der Phasenzyklus der Empfängerphase wurde so gesetzt, dass nicht DQ-, sondern NQ-Kohärenzen aufaddiert wurden.

R14₂:

Für die Messung der Doppelquanten-Aufbaukurven wurde der 2.5 mm Tripelresonanz-Probenkopf verwendet. Der 2.5 mm Rotor wurde ganz mit unangereichertem Glycin gefüllt.

Die theoretische Leistung für alle Messungen betrug 105 kHz, die theoretische Phase für die R-Blöcke 77.14° . Beide wurde für jede Probe und Rotationsfrequenz zeitnah an die Messungen der Aufbaukurven optimiert. Dabei betrug die optimierte experimentelle Phase für 30 kHz 77.14° , für 15 kHz 76.64° . Bei einer Wiederholzeit von 3 s wurde mit 16 Wiederholungen der Phasenzyklus einmal komplett durchlaufen. Als Schrittweite für die Aufnahme der Aufbaukurven wurde in allen Experimenten jeweils ein RR'-Block verwendet, somit betrug sie bei 30 kHz $9.52\ \mu\text{s}$ und bei 15 kHz $19.05\ \mu\text{s}$. Für die symmetrischen Aufbaukurven wurden jeweils 32 1D-Experimente gemessen, so dass sich bei 30 kHz eine maximale Anregungsdauer (τ_{exc}) von $295\ \mu\text{s}$ und bei 15 kHz von $590\ \mu\text{s}$ ergab. Für die *constant-time* Aufbaukurven wurden bei 30 kHz 15 Experimente ($\tau_{ges} = 133.4\ \mu\text{s}$) und bei 15 kHz 9 Experimente ($\tau_{ges} = 152.4\ \mu\text{s}$) durchgeführt. Der z-Filter nach der R-Sequenz betrug stets $100\ \mu\text{s}$.

DCP und iDCP:

Die Doppel-Kreuzpolarisationsexperimente (DCP) wurden mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf gemessen. Die Wiederholzeit betrug 5 s, die Kreuzpolarisationszeit ^1H - ^{15}N 3 ms und die Protonenentkopplung während der ^{15}N - ^{13}C -Kreuzpolarisation wurde mit cw bei einer Leistung von 100 kHz durchgeführt.

Bei der 1D-Variante der in Abbildung 3.17 (a) dargestellten Pulssequenz wurde $t_1 = 0$ gesetzt. Die Optimierungen sowie die 1D-Spektren zum Vergleich von DCP und iDCP (Abb. 4.25) wurden bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz, mit einer Mischzeit τ_{XY} von 10 ms und mit 8 (DCP) bzw. 16 (iDCP) Wiederholungen gemessen.

Die Aufbaukurve sowie die 2D-Messung erfolgten bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz.

Für die Aufbaukurve wurde die Mischzeit τ_{XY} in 21 Schritten von 0 bis 20 ms erhöht, wobei jeweils 32 Wiederholungen gemessen wurden. Bei dem 2D-Spektrum wurde τ_{XY} auf 10 ms gesetzt. Insgesamt 64 Experimente mit jeweils 64 Wiederholungen wurden bei einer t_1 -Inkrementierung von 125 μs durchgeführt. Die Quadraturdetektion für t_1 erfolgte mit TPPI.

^1H - ^{13}C -LG-CP:

Die Lee-Goldburg-CP-Experimente erfolgten mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz. Die Leistung auf dem Protonenkanal während des Spinlocks wurde auf etwa 60 kHz festgelegt, der dazu optimierte Frequenzoffset $\Delta\nu$ betrug 45500 Hz. Alle Messungen wurden bei einer Wiederholzeit von 5 s mit 4 Wiederholungen gemessen.

Für die Optimierung der Leistung auf dem ^{13}C -Kanal während des Spinlocks wurde eine Spinlockzeit τ_{CP} von 5 ms verwendet. Die Leistung wurde von etwa 50 bis 100 kHz in kleinen Schritten variiert. Für die LGCP-Aufbaukurven wurde die Spinlockzeit τ_{CP} in Schritten von 50 μs (Abb. 4.27 (b), (c)) bzw. 25 μs (Abb. 4.27 (e)) inkrementiert, wobei für letztere die ^{13}C -Leistung so gewählt wurde, dass die Bedingungen für einen Hartmann-Hahn-Match $n = -1$ erfüllt waren.

B.2.3 Magnesiumultraphosphat

Für die Messungen am Magnesiumultraphosphat ($\text{MgP}_4\text{O}_{11}$) wurde für den 2.5 mm-Probenkopf ein 2.5 mm-Rotor zu jeweils einem Drittel mit $\text{NaCl} - \text{MgP}_4\text{O}_{11} - \text{NaCl}$ befüllt und für den 4 mm-Probenkopf ein CRAMPS-Rotor verwendet, so dass in beiden Fällen die Probe auf das mittlere Drittel des Probenvolumens begrenzt war.

Selektive Anregung:

Für die selektive Anregung wurde die Anregungsfrequenz onresonant auf das Signal bei -38.7 ppm gesetzt und ein 90° -Puls von 1.2 ms verwendet

^{31}P -R-TOBSY:

Die ^{31}P -R-Tobsy-Messungen an $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ wurden mit dem 2.5 mm-Probenkopf am Avance II 300 durchgeführt.

Für die Messung des 2D-Spektrums wurden bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz insgesamt 128 Experimente gemessen. Die t_1 -Zeit wurde dabei jeweils um 160 μs inkrementiert, die Quadraturdetektion der f_1 -Domäne erfolgte mittels TPPI. Die Mischzeit betrug bei einer Leistung von 100 kHz 9 ms, der anschließende z-Filter wurde auf 40 ms festgesetzt. Pro Experiment wurden 8 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 2 s gemessen.

Die Messung der Aufbaukurven erfolgte bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz. Für die selektive Anregung wurden vor der R-Tobsy-Mischzeit zwei lange $\pi/2$ -Pulse verwendet, so

dass die Magnetisierung des selektiv angeregten Signales zu Beginn der R-Tobysy-Blöcke wieder in z-Richtung vorlag (siehe auch unter „Selektive Anregung“ in diesem Abschnitt). Daher wurde die gesamte Sequenz wie folgt implementiert : langer $\pi/2$ -Puls – langer $\pi/2$ -Puls – z-Filter – R-Tobysy-Blöcke – z-Filter – $\pi/2$ -Puls – Acquisition. Die Länge des $\pi/2$ -Pulses der selektiven Anregung betrug 1.2 ms, der z-Filter jeweils 40 ms. Die Mischzeit wurde in 12 Schritten von 0 auf 29.3 ms erhöht, bei jedem dieser Experimente wurden bei einer Wiederholzeit von 10 s 16 Wiederholungen durchgeführt.

³¹P-INADEQUATE:

Die ³¹P-INADEQUATE-Messungen erfolgten am DSX Avance 400 mit dem 4 mm-Doppelresonanz-Probenkopf. Die 2D-Spektren wurden bei einer Rotationsfrequenz von 14970 kHz aufgenommen. Die Entwicklungsdauer τ wurde rotorsynchronisiert auf 3.006 ms gesetzt, der z-Filter am Ende der Sequenz auf 40 ms. Es wurden insgesamt 206 Experimente für jedes 2D-Spektrum gemessen, wobei die t_1 -Zeit jeweils um 66.8 μ s ebenfalls rotorsynchronisiert inkrementiert wurde. Zur Quadraturdetektion der f_1 -Domäne wurde TPPI verwendet. Pro Experiment wurden bei einer Wiederholzeit von 2 s 12 Wiederholungen durchgeführt. Um den Einfluss der Länge der $\pi/2$ - und π -Pulse zu untersuchen, wurden diese in fünf Experimenten variiert. Dabei wurden $\pi/2$ -Pulse mit einer Länge $\tau(\pi/2)$ von 1.5, 2.45, 4.0, 8.0 und 12.0 μ s verwendet, die Länge der π -Pulse betrug bei gleicher Leistung $2 \cdot \tau(\pi/2) - 0.1 \mu$ s.

fp-RFDR:

Die ³¹P-fpRFDR-Messungen wurden am Avance II 300 gemessen.

Für die Messungen ohne Unterdrückung eines Signals wurde der 2.5 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 25 kHz verwendet. Somit betrug die 180°-Pulslänge des fpRFDR-Blockes 12 μ s. Der z-Filter wurde auf 40 ms und die Wiederholzeit auf 2.5 s festgesetzt, wobei 8 Wiederholungen pro Experiment durchgeführt wurden. Pro 2D-Spektrum wurden 256 Experimente aufgenommen, wobei die t_1 -Zeit um je 160 μ s inkrementiert wurde. Insgesamt wurden 10 2D-Spektren gemessen, in denen die Mischzeit von 0 bis 70.4 ms variiert wurde. Die Messungen mit Unterdrückung des Signales bei -38 ppm wurden mit dem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz durchgeführt. Die Unterdrückung des Signales erfolgte durch Anwendung der Sequenz für selektive Anregung aus Abb. 3.4 auf das Signal bei -52 ppm. Da der Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale sehr gering ist, ist dabei nur das Signal bei -38 ppm vollkommen unterdrückt, während die Signale bei -43 und -45 ppm nur abgeschwächt sind. Zwei 2D-Spektren mit den Mischzeiten 0 und 76.8 ms wurden gemessen, dabei wurde der z-Filter auf 10 ms, die Wiederholzeit auf 3 s und die Zahl der Wiederholungen auf 8 festgesetzt. Pro 2D-Spektrum wurden 256 Experimente bei einer t_1 -Inkrementierung von 160 μ s aufgenommen. Bei allen 2D-Spektren wurde TPPI für die Quadraturdetektion der

f_1 -Domäne verwendet.

B.2.4 Campher

Bei Campher wurde zur Beschränkung des Probenvolumens auf das mittlere Drittel des 4 mm Rotors unten und oben eine Schicht feingemörstertes Quartz-Glas eingefüllt. Für die Protonenkopplung wurde eine cw-Entkopplung mit einer Leistung von 50 kHz verwendet.

HETCOR:

Das ^1H - ^{13}C -HETCOR-Spektrum von Campher wurde am Avance II 300 im 4 mm Tripel-Resonanzprobenkopf aufgenommen. Es wurde eine Rotationsfrequenz von 13661 Hz verwendet. Die FSLG-Pulse wurden auf $9.15 \mu\text{s}$ bei einem symmetrischen Frequenz-Offset von ± 63100 Hz gesetzt (Probenkopf-Abstimmung über den birektionalen Koppler). t_1 wurde rotorsynchronisiert um $n = 2$ (entsprechend 4 FSLG-Blöcken a $18.3 \mu\text{s}$) pro Experiment (insgesamt: 256) erhöht. Dabei wurde bei einer Wiederholzeit von 5 s jeweils 8 Wiederholungen gemessen. Die Kreuzpolarisationszeit betrug 1 ms. Während der Aquisition wurde mit cw bei einer Leistung von etwa 35 kHz auf dem Protonenkanal entkoppelt. Die Quadraturdetektion der f_1 -Domäne erfolgte mittels TPPI.

B.2.5 SrSi_6N_8

Alle Messungen an der Probe SrSi_6N_8 wurden mit 4 mm-Probenköpfen (teils am DSX Avance 400 und teils am Avance II 300) durchgeführt. Zur Beschränkung des Probenvolumens wurde ein 4 mm-CRAMPS-Rotor verwendet.

^{29}Si -1D-Messungen:

Diese Messungen erfolgten am DSX Avance 400 mit einer Einpuls-Sequenz. Für die Messung mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz wurden 4 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 7000 s, für die Messung bei der Rotationsfrequenz von 1.3 kHz 72 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 120 s durchgeführt. Bei der Messung mit der selektiven Anregung wurde die Sequenz aus Abbildung 3.4 verwendet. Die Anregungsfrequenz wurde exakt in die Mitte der beiden Signale gelegt, dann betrug der optimierte Frequenzoffset 958 Hz. Die Dephasierungszeit τ_d wurde auf $130 \mu\text{s}$ optimiert. Für das Spektrum mit selektiver Anregung sowie das Vergleichsspektrum wurde die Wiederholzeit auf 60s und die Anzahl der Wiederholungen auf 64 festgelegt.

^{29}Si -1D- und 2D-POST-C7-Messungen:

Die Messung der 2D-POST-C7-Spektren erfolgte am DSX Avance 400 bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz. Hier musste zwischen die POST-C7-Blöcke für das Schalten der Phasen je ein kurzer Delay von $0.4 \mu\text{s}$ verwendet werden, so dass die Sequenz wie folgt

umgesetzt wurde: $\text{delay-}90_x\text{-}360_{-x}\text{-}270_x$ statt $90_x\text{-}360_{-x}\text{-}270_{xn}$. Der z-Filter wurde auf $100 \mu\text{s}$ festgesetzt. Für die 2D-Spektren wurden pro Experiment 16 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 45 s durchgeführt. Insgesamt wurden 300 Experimente gemessen, in welchen die t_1 -Domäne schrittweise um $100 \mu\text{s}$ erhöht wurde. Die Quadraturdetektion der t_1 -Domäne erfolgt mittels TPPI. Der Unterschied zwischen dem 2D-Spektrum mit und ohne selektiver Anregung bestand lediglich darin, dass bei dem Spektrum mit selektiver Anregung die oben beschriebene selektive Anregungs-Sequenz vor die POST-C7-Sequenz programmiert wurde.

Die Messungen der POST-C7-Aufbaukurven erfolgten am Avance II 300 mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz. An diesem Spektrometer war keine zusätzliche Wartezeit für das Schalten der Phasen notwendig. Auch hier wurde der z-Filter auf $100 \mu\text{s}$ gesetzt. Bei der Variation der Leistung wurde die Anregungszeit τ_{exc} von 0.8 ms bis 3.2 ms in 0.6 ms-Schritten erhöht. Hier wurden je 48 Wiederholungen mit einer Wiederholzeit von 350 s gemessen. Für die vollständige Aufbaukurven wurde τ_{exc} in 8 Experimenten von 0 auf 7 ms in Schritten von 1 ms erhöht. Die Wiederholzeit betrug dabei 475 s, wobei je 64 Wiederholungen aufgenommen wurden.

Bei allen POST-C7-Messungen an SrSi_6N_8 erfolgte die Filterung der Doppelquanten-Kohärenzen mit dem 16-fachen Phasenzyklus.

^{29}Si -1D-Windowed-C9-Messungen:

Alle Windowed-C9-Messungen wurden am Avance II 300 durchgeführt. Die Anregungsfrequenz wurde dabei exakt auf das Si^{Si} -Signal gelegt.

Die DQ-Aufbaukurve wurde bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz durchgeführt. In insgesamt 7 Experimenten wurden die Anregungszeit τ_{exc} in Schritten von 1.6 ms von 0 auf 9.6 ms erhöht. Der z-Filter wurde auf $200 \mu\text{s}$ und die Wiederholzeit auf 450 s gesetzt, wobei pro Experiment zwischen 160 bis 176 Wiederholungen gemessen wurden. Für die Messung der Referenzkurve wurden identische Einstellungen verwendet. Lediglich die Anzahl der Wiederholungen wurde auf 128 heruntersetzt sowie der Phasenzyklus so verändert, dass anstelle von Doppelquanten-Kohärenzen nun Nullquanten-Kohärenzen gefiltert wurden. Außerdem wurden nur 4 Experimente mit den Anregungszeiten $\tau_{exc} = 0, 3.2, 6.4$ und 9.6 ms aufgenommen.

B.2.6 SrP_2N_4

Die Messungen an der Probe SrP_2N_4 erfolgten am DSX Avance 500 sowie am Avance II 300. Da sowohl mit 4 mm als auch mit 2.5 mm Rotoren gearbeitet wurde, ist dies gesondert bei den einzelnen Messungen angegeben.

^{31}P -1D-Messungen:

Die Messungen bei einem Feld von 16.72 T wurden von Stefen Steuernagel von der Firma Bruker an einem Spektrometer Avance II 750 durchgeführt. Bei dieser sowie bei den 1D-Messungen am DSX Avance 500 und Avance II 300 wurden Wiederholzeiten von etwa 6000 s verwendet um eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation zu garantieren.

³¹P-2D-R-Tobsy:

Die R-Tobsy-Messung wurde am Avance II 300 mit dem 2.5 mm Tripelresonanz-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz durchgeführt. Bei einer Nutationsfrequenz der R-Tobsy-Blöcke von 75 kHz betrug die Mischzeit 21 ms. Der anschließende z-Filter wurde auf 30 ms festgesetzt. Die Inkrementierung der t_1 -Domäne erfolgte rotorsynchronisiert mit $133.33 \mu\text{s}$, die zugehörige Quadraturdetektion mittels TPPI. Insgesamt wurden 54 Experimente mit jeweils 8 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 450 s aufgenommen.

³¹P-2D-INADEQUATE:

Die INADEQUATE-Messung erfolgte am DSX Avance 500 mit dem 2.5 mm Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz. Der Delay τ wurde auf 4 ms und der z-Filter auf 10 ms festgesetzt. Die Quadraturdetektion der t_1 -Domäne wurde mit TPPI realisiert, wobei diese in Schritten von $50 \mu\text{s}$ inkrementiert wurde. Bei einer Wiederholzeit von 250 s wurden für jedes der 110 Experimente 12 Wiederholungen gemessen.

³¹P-2D-RIL:

Die Messung der RIL-Spektren erfolgte am DSX Avance 500 mit dem 4 mm Probenkopf. Bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz wurde die Mischzeit mit insgesamt 12 Spektren zwischen 0.3 und 30.7 ms variiert. Die Wiederholzeit betrug 300 s, pro Experiment wurden 2 Wiederholungen gemessen. Die Inkrementierung der t_1 -Zeit erfolgte rotorsynchronisiert mit $80 \mu\text{s}$, die Quadraturdetektion mittels TPPI.

B.2.7 Melem

Alle Messungen an der Probe Melem wurden mit dem 4 mm Tripel-Resonanzprobenkopf am Avance II 300 durchgeführt. Zur Beschränkung des Probenvolumens wurde ein 4 mm-CRAMPS-Rotor verwendet. Als Protonenentkopplung während der Acquisitionszeit von ¹⁵N- sowie ¹³C-Messungen wurde die Entkopplungssequenz SPINAL64 [100] bei einer Leistung von etwa 70 kHz verwendet.

R14₂⁶:

Für die Messung der Doppelquanten-Aufbaukurven wurde der 2.5 mm Tripelresonanz-Probenkopf verwendet. Der 2.5 mm Rotor wurde ganz mit dem ¹⁵N-angereicherten Melem gefüllt.

Sowohl die Leistung als auch die Phase Φ für die R-Blöcke wurden für beide Rotations-

frequenzen zeitnah an die Messungen der Aufbaukurven optimiert. Bei 30 kHz betrug die optimierte experimentelle Phase 77.09° , bei 15 kHz 76.54° . Mit 16 Wiederholungen pro 1D-Experiment wurde der DQ-Phasenzzyklus einmal durchlaufen, die Wiederholzeit wurde auf 10 s gesetzt. Für die Messung der Aufbaukurven wurde τ_{exc} um jeweils einen RR'-Block inkrementiert, weshalb die Schrittweite bei 30 kHz $9.52 \mu\text{s}$ und bei 15 kHz $19.05 \mu\text{s}$ betrug. Bei den symmetrischen Aufbaukurven ergaben 32 1D-Experimente bei 30 kHz eine maximale Anregungsdauer (τ_{exc}) von $295 \mu\text{s}$ und bei 15 kHz von $590 \mu\text{s}$. Für die *constant-time* Aufbaukurven wurden bei 30 kHz 17 1D-Experimente und bei 15 kHz 9 1D-Experimente durchgeführt, das ergibt bei beiden ein τ_{ges} von $152.4 \mu\text{s}$. Der z-Filter nach der R-Sequenz betrug stets $100 \mu\text{s}$.

^1H - ^{15}N -LGCP-Aufbaukurven:

Die LGCP-Aufbaukurven an Melem wurden bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz gemessen. Die ^1H -Leistung während des Spin-Locks wurde auf etwa 60 kHz festgesetzt. Die ^{15}N -Leistung für den Hartmann-Hahn-Match wurde an ^{15}N -angereichertem Glycin optimiert, wobei darauf geachtet wurde, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung $n = -1$ erfüllt wurde.

Für die Untersuchung des Einflusses der Offresonanzfrequenz $\Delta\nu$ wurden für jeden Wert von $\Delta\nu$ insgesamt 15 1D-Experimente durchgeführt, wobei τ_{CP} in $20 \mu\text{s}$ -Schritten inkrementiert wurde. Dabei wurden pro Experiment 32 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 10 s verwendet. $\Delta\nu$ wurde in 1 kHz-Schritten von 43 bis 53 kHz variiert.

Zur Bestimmung des Abstandes wurde eine Aufbaukurve mit jetzt 96 Wiederholungen und insgesamt 35 1D-Experimenten gemessen (maximale τ_{CP} von $700 \mu\text{s}$). Die Offresonanzfrequenz wurde hierfür auf 49 kHz festgesetzt.

^1H - ^{13}C -CP-Aufbaukurven:

Die Optimierung des Hartmann-Hahn-Match für die Aufnahme der CP-Aufbaukurven erfolgte an Melem selber bei 6.5 bzw. 4 kHz. Dabei wurde durch Abschätzung der Nutationsfrequenz beider Kerne darauf geachtet, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung $n = -1$ erfüllt war.

Für die Messung der Aufbaukurven bei einer Rotationsfrequenz von 4 und 6.5 kHz wurde die Kreuzpolarisationszeit τ_{CP} in 22 Schritten von 0.1 bis 20 ms erhöht. Es wurden 512 Wiederholungen pro Experiment bei einer Wiederholzeit von 10 s gemessen.

Die Messungen des $T_{1\rho}(^1\text{H})$ und $T_{1\rho}(^{13}\text{C})$ erfolgten mit einer Wiederholzeit von 10 s und 384 (^1H) bzw. 512 (^{13}C) Wiederholungen. Für das $T_{1\rho}(^1\text{H})$ wurde τ in 12 Schritten von $10 \mu\text{s}$ bis 25 ms erhöht. τ_{CP} wurde hierfür auf 5 ms festgesetzt. Bei der $T_{1\rho}(^{13}\text{C})$ -Messung wurden nur zwei Punkte bei $\tau = 10 \mu\text{s}$ und 10 ms gemessen, wobei τ_{CP} 2.5 ms betrug.

B.2.8 Melon

Alle Messungen an der Probe Melon wurden mit 4 mm MAS Probenköpfen und bis auf das CPPI-Experiment am Avance II 300 durchgeführt. Das CPPI-Experiment wurde am DSX Avance 500 gemessen. Die Probe wurde dabei in einen 4 mm-CRAMPS-Rotor gefüllt, der das Probenvolumen auf das mittlere Drittel des Rotors beschränkt. Die Protonenentkopplung während der Aquisitionszeit der ^{13}C - und ^{15}N -Spektren erfolgte mit der Entkopplungssequenz SPINAL64 [100] bei einer Leistung von etwa 70 kHz. Bei Experimenten, die mit einer anderen Entkopplung oder Leistung durchgeführt wurden, ist dies gesondert aufgeführt.

^{15}N -MAS-Spektrum mit direkter Anregung:

Um die relativen ^{15}N -Signalintensitäten zu bestimmen, wurde ein Spektrum mit direkter Anregung unter Verwendung der antiringing-Sequenz gemessen. Dabei wurde die Wiederholzeit basierend auf T_1 -Messungen auf 28800 s (= 8 h) gesetzt, um eine vollständigen Spin-Gitter-Relaxation zu garantieren. Bei einer Rotationsfrequenz von 9 kHz wurden 16 Wiederholungen gemessen. Die 90° -Pulslänge betrug $3.3 \mu\text{s}$.

^{15}N -MAS-Spektren mit selektiver Anregung:

Ein ^{15}N -Spektrum von Melon mit selektiver Anregung der NH- sowie NH_2 -Signale kann durch eine einfachen CPramp-Sequenz mit einer kurzen Kreuzpolarisationszeit von 50 bis $100 \mu\text{s}$ erhalten werden. Um zusätzlich noch entweder das NH- oder das NH_2 -Signal zu unterdrücken, muss anschließend eine selektive Anregung verwendet werden. Dabei ist es nötig, den Block der selektiven Anregung zweimal zu wiederholen, um das noch vorhandene, aber nicht erwünschte Signal vollständig zu unterdrücken. Die Sequenz wurde somit wie folgt ausgeführt : CPramp – $\tau_d(1)$ – $(\pi/2)_{-x}$ – z-Filter – $(\pi/2)_x$ – $\tau_d(2)$ – $(\pi/2)_{-x}$ – z-Filter – $(\pi/2)_x$ – Acquisition. In der Umsetzung wurde die Länge des CPramp-Blockes wurde auf $150 \mu\text{s}$ (selektive Anregung NH) bzw. $75 \mu\text{s}$ (NH_2) gesetzt. $\tau_d(1)$ wurde auf $392 \mu\text{s}$, $\tau_d(2)$ auf $440 \mu\text{s}$ und der z-Filter auf 30 ms optimiert. Wenn die Anregungsfrequenz auf -219.3 ppm gesetzt wird, so ist für eine selektive Anregung der NH-Gruppe eine Offsetfrequenz von -755 Hz und der NH_2 -Gruppe von -1365 Hz nötig.

^{15}N -CPPI-Experiment:

Das ^{15}N -CPPI-Experiment wurde bei einer Rotationsfrequenz von 6 kHz durchgeführt. Die Präparationsmischzeit τ_{CP} wurde auf 2 ms gesetzt und insgesamt 28 Spektren mit Inversionsmischzeiten von 0.2 bis $800 \mu\text{s}$ gemessen.

^{15}N 1D- sowie 2D-fpRFDR-Experiment:

Die fpRFDR-Experimente wurden bei einer Rotationsfrequenz 12.5 kHz durchgeführt, damit betrug die 180° -Pulslänge des fpRFDR-Blockes $24 \mu\text{s}$. Als Protonenentkopplung während der Mischzeit τ_{mix} wurde eine cw-Entkopplung mit einer Leistung von 85 kHz

verwendet.

Bei der Aufnahme des 2D-Experimentes erfolgte die Präparation mittels eines CPramp-Blockes mit einer Mischzeit τ_{CP} von 3ms. Bei einer Wiederholzeit von 7 s wurden 180 Experimente mit jeweils 128 Wiederholungen gemessen. Die t_1 -Zeit wurde dabei mit 80 μ s rotorsynchronisiert inkrementiert. Reine Absorptionsspektren wurden durch die Verwendung von TPPI erzeugt. Sowohl während t_1 als auch während t_2 wurde auf dem Protonenkanal mit der SPINAL64-Sequenz und einer Leistung von etwa 70 kHz entkoppelt. Die Mischzeit wurde auf 115 ms, der z-Filter nach dem CPramp-Block sowie nach dem fpRFDR-Block auf 30 ms gesetzt.

Bei den Messungen der 1D-Variante von fpRFDR wurde als Präparation ein CPramp-Block in Kombination mit einer selektive Anregung verwendet, so dass zu Beginn des fpRFDR-Blockes als Anfangsintensität nur ein Signal (NH oder NH₂) vorlag. Details hierzu sind bei der Beschreibung von ¹⁵N-MAS-Spektren mit selektiver Anregung in diesem Abschnitt zu finden. Hierfür wurden lediglich die letzten beiden Schritte ($-(\pi/2)_x$ – Aquisition) durch die fpRFDR-Sequenz ersetzt. Die Mischzeit τ_{mix} des fpRFDR-Blockes wurde in 10 Experimenten von 1.3 bis 224 ms variiert. Dabei wurde bei einer Wiederholzeit von 12.5 s die Anzahl der Wiederholungen von 2048 für kurze Mischzeiten stückweise bis zu 8192 für lange Mischzeiten erhöht. Dies war nötig, da bei langen Mischzeiten das Signal durch Relaxationseffekte bereits stark abgeschwächt ist.

¹H-HOMCOR:

Bei einer Rotationsfrequenz von 10929 Hz wurde ein HOMCOR-Spektrum entsprechend der Pulssequenz aus Abbildung 3.6 aufgenommen. Die FSLG-Einstellungen wurden von dem HOMCOR-Experiment an Glycin (siehe Abschnitt B.2.2) übernommen. Lediglich der Frequenzoffset $\Delta\nu$ wurde hier nicht symmetrisch auf ± 63100 gesetzt, sondern auf 62100 und -64100. Der Grund dafür lag in Artefakten, die beim HOMCOR-Aufnahmen von Melon stets in der Mitte der f_1 -Domäne auftraten. Durch die leichte Asymmetrie konnte das Signal erfolgreich aus der Mitte geschoben werden, ohne die Signalform des Hauptsignals zu verändern. Wie auch bei Glycin wurde n pro Experiment um 5 FSLG-Blöcke erhöht. Insgesamt 128 Experimente mit jeweils 8 Wiederholungen wurde bei einer Wiederholzeit von 6 s aufgenommen. Quadraturdetektion erfolgte mittels TPPI. Für die Referenzierung der f_1 -Domäne war es nicht notwendig (Me₃Si)₃N als interne Referenz unterzumischen, da Melon im normalen 1D-Spektrum ein scharfes Signal (vermutlich von einer kleinen Verunreinigung) besitzt. Dessen Verschiebung von 0 ppm konnte aus dem 1D-Spektrum bestimmt und als Referenz in f_1 verwendet werden.

¹H-¹⁵N-HETCOR:

Das in Abb. 7.9 gezeigte ¹H-¹⁵N-HETCOR-Spektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 10225 Hz gemessen. Die FSLG-Pulse wurden entsprechend einer Nutationsfrequenz

von 10204 Hz auf $8.15 \mu\text{s}$ und der Frequenz-Offset symmetrisch auf ± 70100 Hz (theoretischer Wert: 70855 Hz) gesetzt. Diese Werte wurde an Adamantan optimiert und stets nach Abstimmung des Probenkopfes über das Oszilloskop verwendet. Die t_1 -Domäne wurde rotorsynchronisiert inkrementiert, dafür wurde n stets um drei erhöht (entsprechend sechs FSLG-Blöcken a $16.3 \mu\text{s}$). Für jedes der insgesamt 60 Experimente wurden 8 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 10 s gemessen. Die Kreuzpolarisationszeit von $200 \mu\text{s}$ wurde so gewählt, dass im 1D CP-Spektrum nur die Signale von NH und NH_2 sichtbar sind. Für die Quadraturdetektion der f_1 -Domäne wurde States-TPPI verwendet. Die Referenzierung der f_1 -Domäne erfolgte im Vergleich mit dem ^1H -HOMCOR-Spektrum.

^{15}N -R-TOBSY:

Bei allen Experimenten wurden der z -Filter nach dem R-TOBSY-Block auf 30 ms festgesetzt.

Für die Untersuchung des Einflusses der cw-Protonenentkopplung während der Mischzeit der R-TOBSY-Sequenz wurden fünf 1D-Spektren mit Entkopplungsleistungen von 0, 50, 65, 80 und 90 kHz aufgenommen. Als Präparation wurde eine kurze Kreuzpolarisationszeit von $100 \mu\text{s}$ verwendet, so dass zu Beginn der R-TOBSY-Blöcke nur NH- und NH_2 -Magnetisierung vorlag. Die Rotationsfrequenz wurde auf 10 kHz und die R-TOBSY-Mischzeit auf 14.4 ms gesetzt.

Jeweils eine Aufbaukurve wurde bei 8 bzw. 10 kHz Rotationsfrequenz gemessen. Die Mischzeit wurde dabei in 6 (8 kHz) bzw. 8 (10 kHz) Schritten mit einer Schrittweite von 3 ms (8 kHz) bzw. 2.4 ms (10 kHz) erhöht. Als Präparation diente eine selektive Anregung auf die NH_2 -Gruppen (Details hierzu siehe bei der Beschreibung von ^{15}N -MAS-Spektren mit selektiver Anregung in diesem Abschnitt). Während der R-TOBSY-Blöcke wurde eine cw-Entkopplung mit einer Leistung von 80 kHz verwendet. Es wurden bei $\nu_{rot} = 8$ kHz 1600 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 5 s und bei $\nu_{rot} = 10$ kHz 896 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 10 s gemessen.

Das 2D-Spektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 8 kHz und mit einer Mischzeit von 14.25 ms aufgenommen. Während der Mischzeit wurde mit cw bei einer Leistung von 90 kHz auf dem Protonenkanal entkoppelt. Als Kreuzpolarisationszeit wurden 6 ms gewählt. Es wurden insgesamt 72 Experimente mit jeweils 1024 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 4s gemessen. Die Inkrementierung der t_1 -Domäne erfolgte mit $125 \mu\text{s}$ rotorsynchronisiert, ihre Quadraturdetektion mit TPPI.

^{15}N - ^{13}C -iDCP:

Das 2D-iDCP-Spektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz gemessen. Die Kreuzpolarisationszeit für ^1H - ^{15}N betrug 6 ms, für ^{15}N - ^{13}C 10 ms. Während letzterer wurde auf dem Protonenkanal mit einer Leistung von 100 kHz mit cw entkoppelt. Insgesamt 124 Experimente wurde mit einer Wiederholzeit von 4 s und jeweils 512 Wiederholungen

gemessen. Dabei wurde t_1 um $100 \mu\text{s}$ pro Experiment inkrementiert, die Quadraturdetektion erfolgte mit TPPI.

R14₂⁶:

Für die Messung der Doppelquanten-Aufbaukurven mit R14₂⁶ wurde der 2.5 mm Tripelresonanz-Probenkopf verwendet. Der 2.5 mm Rotor wurde vollständig mit dem ¹⁵N-angereicherten Melon gefüllt.

Wie beim Melem (siehe Abschnitt B.2.8) wurden Leistung und Phase Φ für beide Rotationsfrequenzen (15 kHz und 30 kHz) zeitnah an die Messungen der Aufbaukurven an Melon optimiert. Es ergaben sich bei 30 kHz eine optimierte experimentelle Phase von 77.04° und bei 15 kHz von 76.29° . Mit 16 Wiederholungen pro 1D-Experiment wurde der DQ-Phasenzyklus einmal durchlaufen, wobei die Wiederholzeit 10 s betrug. In den Aufbaukurven wurden Schrittweite, Anzahl der Experimente und somit auch die Gesamtmischzeiten genauso gewählt wie für die Messung der Aufbaukurven von Melem (siehe Abschnitt B.2.7).

¹H-¹⁵N-LGCP-Aufbaukurve:

Bei der Messung der LGCP-Aufbaukurve wurde eine Rotationsfrequenz von 12 kHz verwendet. Die ¹H-Leistung während des Spin-Locks wurde auf etwa 60 kHz gesetzt. Die ¹⁵N-Leistung für den Hartmann-Hahn-Match wurde an ¹⁵N-angereichertem Glycin optimiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung $n = -1$ erfüllt war. Die Offresonanz des Protonenkanals wurde während des Spin-Locks auf 49 kHz gesetzt (siehe Abschnitt B.2.7).

Für die Messung der Aufbaukurve wurde die LG-Kreuzpolarisationszeit in 35 Schritten um jeweils $20 \mu\text{s}$ von 0 auf $700 \mu\text{s}$ erhöht. Bei jedem Experiment wurden 256 Wiederholungen bei einer Wiederholzeit von 4.5 s gemessen.

Quantitatives ¹H-¹³C-Kreuzpolarisations-Aufbaukurven:

Die Optimierung erfolgte ausgehend von den optimierten Werten von Melem, jedoch war eine Nachjustierung an Melon selber notwendig.

Für die Messung der Aufbaukurven bei einer Rotationsfrequenz von 4 kHz wurde die Kreuzpolarisationszeit τ_{CP} in 22 Schritten von 0.1 bis 20 ms erhöht. Es wurden 1048 Wiederholungen pro Experiment bei einer Wiederholzeit von 4 s gemessen.

Die Messungen von $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ und $T_{1\rho}({}^{13}\text{C})$ wurden mit einer Wiederholzeit von 4 s und 1024 Wiederholungen durchgeführt. Für das $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ wurde τ in 12 Schritten von $10 \mu\text{s}$ bis 25 ms erhöht, wobei τ_{CP} auf 5 ms gesetzt wurde. Bei der $T_{1\rho}({}^{13}\text{C})$ -Messung wurden nur zwei Punkte bei $\tau = 10 \mu\text{s}$ und 10 ms gemessen. Hierbei betrug τ_{CP} 2.5 ms.

B.2.9 Cyamelursäure

Die meisten FK-NMR-Experimente an der wasserfreien Cyamelursäure wurden am DSX Avance 400 ($\nu_0(^1\text{H}) = 400$ MHz) mit dem 4 mm Doppelresonanz-Probenkopf durchgeführt. Lediglich die Messung der beiden ^{13}C -Spektren wurden an einem DSX Avance 500 ($\nu_0(^1\text{H}) = 500$ MHz) durchgeführt. Die ^{13}C - und ^{15}N -MAS-Spektren wurden mit CPramp aufgenommen. Für die Messung des ^1H -Spektrums wurde eine Antiringing-Sequenz [200] und eine Wiederholzeit von 160 s verwendet, so dass eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation zwischen den einzelnen Wiederholungen garantiert war.

^1H - ^{15}N -CPPI-Messung:

Die CPPI-Messungen wurden bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz durchgeführt. Die anfängliche Kreuzpolarisationszeit wurde auf 20 ms festgesetzt und die Inversionszeit in 6 Experimenten von 0 bis 800 μs erhöht. Dabei wurde eine Wiederholzeit von 30 s und 1536 Wiederholungen pro Experiment verwendet.

B.3 Durchführung der FK-NMR-Simulationen

Alle Simulationen erfolgten mit dem NMR-Simulationspaket SIMPSON [75]. Zunächst wurde für jede Simulation stets die Anzahl der Orientierungen der Kristallite im Raum sowie die Gamma-Winkel variiert und schließlich so gesetzt, dass bei einer weiteren Erhöhung die Daten unverändert bleiben. Die Anzahl der Orientierungen der Kristallite im Raum dient dabei der Simulation eines Pulvers, während die Gamma-Winkel die Stützstellen pro Rotorperiode wiedergeben. Bei Anpassungen von Simulationen an Experimente wurde die MATLAB-Fitroutine *lsqcurvefit* verwendet, die intern das Simulationsprogramm aufrufen kann.

In jedem Input-File für eine Simulation muss zunächst das Spinsystem, mit welchem die Simulation gemacht werden soll, definiert werden. Diese Spinsysteme sind in Abschnitten B.3.2 bis B.3.6 für die verschiedenen Verbindungen angegeben. Danach folgt eine Variablenklärung, die Pulssequenz und der Hauptteil, die für alle Verbindungen identisch sind. Daher sind diese für die jeweiligen Pulssequenzen in Abschnitt B.3.1 zusammengefasst.

B.3.1 Pulssequenzen

Die Pulssequenzen von R-TOBSY, POST-C7, Windowed-C9 und LG-CP sind hier so angegeben, dass symmetrische Aufbaukurven simuliert werden. An der R14 $_2^6$ -Sequenz ist exemplarisch gezeigt, wie eine *constant-time*-Aufbaukurve programmiert werden kann.

R-TOBSY:

Die R-TOBSY-Sequenz wurde hier so programmiert, dass bei einer bestimmten Rotationsfrequenz die Protonenentkopplung variiert wird.

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  variable N      30.
  variable n      6.
  variable nu     14.
  variable Hdec   105000.
  start_operator  I1z+I3z+I4z
  detect_operator I2z
  gamma_angles   5
  crystal_file    rep100
  np              40
  proton_frequency 300e6
  method          direct
}
proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt          1.0
# Deklaration weiterer Parameter
  set phi        [expr 180*$par(nu)/$par(N)]
  set rf          [expr $par(spin_rate)*$par(N)/$par(n)]
  set tR          [expr 1e6/$rf]
  set pw90        [expr 0.25*$tR]
  set pw270       [expr 0.75*$tR]
# Berechnung des Propagators
  matrix set 1 totalcoherence {0}
  reset
  for {set i 0} {$i < [expr $par(N)/2]} {incr i} {
    pulse $pw90 $rf [expr (+1)*$phi+0] $par(Hdec) 0
    pulse $pw270 $rf [expr (+1)*$phi+180] $par(Hdec) 0
    pulse $pw90 $rf [expr (-1)*$phi+0] $par(Hdec) 0
    pulse $pw270 $rf [expr (-1)*$phi+180] $par(Hdec) 0
  }
  store 1
# Berechnung der Aufbaukurve
  reset
  store 2
  filter 1
  acq
  for {set k 1} {$k < $par(np)} {incr k} {
    reset
    prop 2
    prop 1
    store 2
    filter 1
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  set par(spin_rate) 10000.
  set par(sw) [expr $par(spin_rate)/$par(n)]
# Variation der Protonenentkopplung von 0 bis 130 kHz in 5 kHz-Schritten
  for {set j 0} {$j < 26} {incr j} {
    set par(Hdec) [expr $j*5000]
    set f [fsimpson]
    fsave $f $par(name)_sr$par(spin_rate)dec_$par(Hdec).dat -xreim
    funload $f
  }
}

```

POST-C7:

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  spin_rate      8000
  sw             spin_rate/2
  np            21
  proton_frequency 300e6
  crystal_file   rep678
  gamma_angles  5
  start_operator Inz
  detect_operator I1p+I2p
  variable l1    np-1
  variable Hdec  0.
}
proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt 1.0
  # Deklaration weiterer Parameter
  set rf [expr 7*$par(spin_rate)]
  set t90 [expr 1.0e6/$rf/4]
  # Berechnung des Propagators
  reset
  for {set i 0} {$i<7} {incr i} {
    pulse [expr $t90] $rf [expr 360/7.0*$i] $par(Hdec) 0
    pulse [expr 4*$t90] $rf [expr 360/7.0*$i+180] $par(Hdec) 0
    pulse [expr 3*$t90] $rf [expr 360/7.0*$i] $par(Hdec) 0
  }
  store 1
  reset
  # Berechnung der Aufbaukurve
  acq
  store 3
  reset
  for {set n 1} {$n<=$par(l1)} {incr n 1} {
    reset
    prop 3
    prop 1
    store 3

    reset
    prop 3
    matrix set 1 totalcoherence {-2 2}
    filter 1
    prop 3
    matrix set 2 totalcoherence {0}
    filter 2
    pulseid 1 250000 -y 0 x
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  # Festsetzen der Entkopplungsleistung
  set par(Hdec) 120.e3
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).dat -xreim
}

```

Windowed-C9:

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  spin_rate      12500.
  np             16
  sw            spin_rate/4
  crystal_file   rep256
  proton_frequency 300e6
  gamma_angles  5
  start_operator Inz
  detect_operator Ilp
}
proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt 1.0
  # Deklaration weiterer Parameter
  set d360 [expr 1.0e6/($par(spin_rate))*4/9/4]
  set rf   [expr 1.0e6/($d360)]
  reset
  # Berechnung des Propagators
  for {set i 0} {$i<9} {incr i 1} {
    pulse $d360 0. 0 $par(Hdec) 0
    pulse [expr 0.25*$d360] $rf [expr (360.*2./9.)*$i] 0. 0
    pulse [expr 1.00*$d360] $rf [expr ((360.*2./9.)*$i)+180.] 0. 0
    pulse [expr 0.75*$d360] $rf [expr (360.*2./9.)*$i] 0. 0
    pulse $d360 0. 0 $par(Hdec) 0
  }
  store 1
  # Berechnung der Aufbaukurve
  for {set n 0} {$n<$par(np)} {incr n 1} {
    reset
    for {set i 0} {$i < $n} {incr i} {
      prop 1
    }
    store 3
    reset
    prop 3
    matrix set 1 totalcoherence {-2 2}
    filter 1
    prop 3
    matrix set 2 totalcoherence {0}
    filter 2
    pulseid 1 250000 -y 0. 0
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  set par(Hdec) 90500.
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).dat -xreim
}

```

R14₂:

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  spin_rate      30000
  crystal_file   rep678
  gamma_angles  3
  start_operator Inz
  detect_operator Ilp+I2p
  sw            N*spin_rate/n/2
  np            17
}

```

```

variable N 14.
variable n 2.
variable nu 6.
}
proc pulseq {} {
  global par
  maxdt 1.0
  # Deklaration weiterer Parameter
  set phi [expr 180*$par(nu)/$par(N)]
  set rf [expr $par(spin_rate)*$par(N)/$par(n)]
  set tR [expr 1e6/$rf]
  set pw90 [expr 0.25*$tR]
  set pw270 [expr 0.75*$tR]
  matrix set 1 totalcoherence {-2 2}
  matrix set 2 totalcoherence {0}
  # Berechnung der Aufbaukurve
  reset
  for {set n 0} {$n<$par(np)} {incr n 1} {
    set m [expr $par(np)-1-$n]
    reset
    for {set i 0} {$i<$n} {incr i 1} {
      pulse $tR [expr $rf/2] [expr (+1)*$phi+0.]
      pulse $tR [expr $rf/2] [expr (-1)*$phi+0.]
    }
    filter 1
    for {set i 0} {$i<$m} {incr i 1} {
      pulse $tR [expr $rf/2] [expr (+1)*$phi+0.]
      pulse $tR [expr $rf/2] [expr (-1)*$phi+0.]
    }
    filter 2
    pulseid 1 250000 -y
    acq
  }
}
proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).dat -xreim
}

```

LG-CP:

Die LG-CP-Sequenz wurde relativ verschachtelt programmiert, um die Rechenzeit durch die Verwendung von Propagatoren zu vermindern.

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  start_operator I2z+I3z
  detect_operator I1p
  spin_rate 12000.
  crystal_file rep256
  gamma_angles 5
  sw 50e3
  proton_frequency 300e6
  # hier nur zum Deklarieren, werden unten belegt
  variable tMix 1.
  variable tMixList 1.
}
proc pulseq {} {
  global par
  # Deklaration weiterer Parameter
  set rfH 60.e3
  set rfX 61484.7
  set tRot [expr 1e6/$par(spin_rate)]

```

```

# Berechnung des Propagators
reset
pulse $tRot $rfX x $rfH x
store 1
reset
# Berechnung der Aufbaukurve
set chk [lindex $par(tMixList) 0]
if {$chk!=0} {
  puts "+++++++ ACHTUNG ! ++++++"
  puts "Das erste Element der Mischzeit-Liste muss 0 sein !!!"
  puts "+++++"
}
set par(tMix) 0
set nMix [expr floor($par(tMix)/$tRot)]
reset
store 2
acq
reset
set nOld $nMix
for {set k 1} {$k < $par(np)} {incr k} {
# Berechnung des Propagators für jeden Schritt
  set par(tMix) [lindex $par(tMixList) $k]
  set nMix [expr floor($par(tMix)/$tRot)]
  set nAdd [expr $nMix - $nOld]
  set tMixReal [expr $nMix*$tRot]
  set tMixDiff [expr $par(tMix)-$tMixReal]
  reset
  prop 2
  for {set i 1} {$i <= $nAdd} {incr i} {
    prop 1
  }
  store 2
  set PI [expr {2*acos(0)}]
  set magic [expr atan(sqrt(2.))/PI*180.]
  set magicpulse [expr 1/1.e5/360.*$magic*1.e6]
  reset
# Berechnung der eigentlichen Pulssequenz
  pulseid $magicpulse 0 x 1.e5 y
  prop 2
  pulse $tMixDiff $rfX x $rfH x
  acq
  set nOld $nMix
}
}
proc main {} {
  global par
  set par(tMixList) [list {0} {20} {40} {60} \
                    {80} {100} {120} {140} {160} {180} {200}]

  set par(np) 11
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).dat -xreim
}

```

1D-Spektrum:

Bei der Berechnung eines 1D-Spektrums wird zunächst die Spektrenbreite („sw“) so gesetzt, dass die Berechnung des FIDs rotorsynchronisiert und somit schnell erfolgen kann. Für die Anpassung an das Experiment wird das Spektrum auf die experimentelle Spektrenbreite („swOld“) umgerechnet.

```

# Parameter-/Variablendeklaration
par {
  spin_rate      3000.
  method         gcompute
  gamma_angles   30
  sw             spin_rate*gamma_angles
  np             4096
  crystal_file   rep678
  start_operator I1x
  detect_operator I1p
# Variablen zur Beschreibung der Spektrenform
  variable lb    192
  variable sc    1316981
  variable r     0.24
  variable swOld 50000
  variable npOld 4096
}
proc pulseseq {} {
  global par
  set tdwell [expr 1.0e6/$par(sw)]
  delay $tdwell
}
proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fadddb $f $par(lb) $par(r)
  fzerofill $f 8192
  fft $f
  fphase $f -scale $par(sc)
  fextract $f [expr -0.5*$par(swOld)] [expr 0.5*$par(swOld)]
  fnewnp $f $par(npOld)
  fset $f -sw $par(swOld) -ref 0
  fsave $f $par(name).spe -xreim
}

```

B.3.2 Glycin

R-TOBSY:

Für die Simulation der R-Tobsy-Aufbaukurven von Glycin wurde folgendes Spinsystem verwendet [163]:

```

channels      13C 1H
nuclei        13C 13C 1H 1H
shift 1       66.6p -74.55p 0.88 -0.7 88.5 52.5
shift 2      -66.6p -19.43p 0.98 99.4 146.0 138.9
shift 3         0p      0 0 0 0 0
shift 4         0p      0 0 0 0 0
dipole 1 2     -2138.4 0 0 180.0 0
dipole 1 3    -23328 0 69.5 240
dipole 2 4    -3073.3 0 28.8 120
dipole 1 4    -23328.4 0 71.2 120
dipole 2 3     -2982.3 0 28.1 240
dipole 3 4    -21368.4 0 91.0 90.2
jcoupling 1 2 60.0 0 0 0 0

```

Die Startmagnetisierung wurde auf die Kerne 1, 3 und 4 ($I_{1z}+I_{3z}+I_{4z}$) gesetzt, dies entspricht experimentell einer selektiven Anregung auf der COOH-Gruppe. Ausgelesen wurde die Magnetisierung des Kerns 2 (CH_2 , I_{2z}). Es wurden 100 Kristallorientierungen sowie 5 Gamma-Winkel gewählt. Die Rotationsfrequenz wurde in 1000er Schritten von 5000 bis 15000 Hz und die Protonenentkopplung in 5000er Schritten von 0 bis 125 kHz variiert.

Für die Bestimmung der maximalen Effizienz wurde das Maximum jeder Aufbaukurve (Mischzeit zwischen 0 und 30 ms) ausgelesen.

POST-C7:

Für die Simulationen der POST-C7-Aufbaukurven wurden dasselbe Spinsystem wie für die R-TOBSY-Simulationen verwendet. Dabei wurde die Startmagnetisierung normalerweise auf alle Kerne (Inz) gesetzt. Für die Simulation mit selektiver Anregung wurde nur Kern 1 bzw. bei Beachtung der Protonen die Kerne 1, 3 und 4 gewählt (I1z+I3z+I4z). Ausgelesen wurden stets die Kerne 1 oder 2 (I1p oder I2p). Es wurden 678 Kristallitorientierungen und 5 Gamma-Winkel verwendet. Die Rotationsfrequenz wurde auf 8 kHz und die Protonenkopplung (falls nicht anders angegeben) auf 120 kHz gesetzt.

Windowed-C9:

Auch für die Simulationen der Windowed-C9-Aufbaukurven wurde das Spinsystem von den R-TOBSY-Simulationen übernommen. Die Start- und Detektionsmagnetisierung wurde wie bei den POST-C7-Simulationen gesetzt. Jedoch wurde wie auch in der experimentellen Umsetzung die Protonenkopplung nur während der Delays zwischen den C9-Blöcken angeschaltet. 256 Kristallitorientierungen und 5 Gamma-Winkel wurden verwendet. Die Rotationsfrequenz wurde zunächst auf 6, 8, 10, 12 und 14 kHz gesetzt, für jede die Protonenkopplung in 10 kHz Schritten von 0 bis 140 kHz variiert und eine Aufbaukurve berechnet. Für den Vergleich mit dem Experiment wurde die Rotationsfrequenz auf 12.5 kHz festgesetzt und die Entkopplung zwischen 70 und 140 kHz in 5 kHz-Schritten inkrementiert. Abschließend wurde für die Anpassung an das Experiment die Entkopplung auf 90 kHz festgesetzt, sofern die Protonen bei den Rechnungen berücksichtigt wurden.

R14₂:

Für die Simulationen zu den symmetrischen und *constant-time* Aufbaukurven wurde folgendes Spinsystem verwendet:

```

channels 1H
nuclei 1H 1H 1H 1H 1H 1H
dipole 1 2 -20970.5 -180. 96. 48.
dipole 1 3 -2063.4 180. 121. 42.
dipole 2 3 -8649.2 -180. 139. 35.
dipole 1 4 -8376.1 -180. 137. -65.
dipole 2 4 -3392.8 0. -119. 80.
dipole 3 4 -1725.3 180. 93. 65.
dipole 1 5 -3853.0 -180. 58. 14.
dipole 2 5 -8649.3 -180. 139. 35.
dipole 3 5 -1907.4 -180. 23. -85.
dipole 4 5 -1335.2 180. 40. 49.
dipole 1 6 -8378.5 0. -57. -70.
dipole 2 6 -8012.1 0. -52. -17.
dipole 3 6 -1238.9 -180. 137. 6.
dipole 4 6 -1073.3 -180. 130. -68.
dipole 5 6 -2769.3 180. 85. -21.

```

Darin sind die beiden H-Atome der CH₂-Gruppe (Kern 1 und 2), H-Atome aus der benachbarten NH₃-Gruppe (Kern 4,6) sowie H-Atome aus benachbarten CH₂-Gruppen (Kern 3 und 5) enthalten. Für die 2-Spin-Simulationen wurden dementsprechend nur Kern 1 und 2 verwendet. Die Dipol-Kopplungskonstanten und die Eulerwinkel wurden mit dem Programm Gau2Sim [71] aus der Neutronendiffraktionslösung von Glycin [150] extrahiert. Als Startmagnetisierung wurde mit Inz z-Magnetisierung auf allen H-Atomen verwendet, ausgelesen wurde dagegen nur die Magnetisierung der CH₂-Signale (also I1p, I2p, I3p, I5p). Wie im Experiment wurde als R-Block bei $\nu_{rot} = 15$ kHz ein 90°_x - 270°_{-x} -Puls und bei 30 kHz ein einfacher 180° -Puls verwendet. Weiterhin wurden 144 Kristallorientierungen sowie 3 Gamma-Winkel gewählt.

LG-CP:

Für die Simulationen der LG-CP-Aufbaukurven der CH₂-Gruppe von Glycin wurde aus den Cluster-Rechnungen (siehe Abschnitt B.5.1) mithilfe der Programmes Gau2Sim [71] ein Spinsystem aus der CH₂-Gruppe und der benachbarten drei Protonen der NH₃-Gruppe inklusive der Parameter der chemischen Verschiebung, der dipolaren Wechselwirkung sowie aller Euler-Winkel extrahiert:

nuclei	13C	1H	1H	1H	1H	1H	1H
channels	13C	1H					
shift 1	0.0	-1994.5	0.92	157.8	-112.3	23.2	
shift 2	-42426.	-1487.8	0.83	-10.8	71.7	57.1	
shift 3	-42426.	1142.0	0.94	-163.8	-97.8	-62.3	
shift 4	-40530.	-5662.	0.27	164.	-87.	-11.	
shift 5	-40591.	-4167.	0.12	-169.	-26.	39.	
shift 6	-41000.	-4203.	0.40	10.	95.	89.	
dipole 1 2		-22473.7		180.	80.8	-79.8	
dipole 1 3		-22473.7		180.	160.1	39.4	
dipole 2 3		-21658.4		180.	132.8	85.7	
dipole 1 4		-3181.		180.	67.	17.	
dipole 2 4		-8466.		-180.	74.	44.	
dipole 3 4		-8096.		-180.	41.	12.	
dipole 1 5		-3416.		180.	23.	47.	
dipole 2 5		-8490.		180.	44.	77.	
dipole 3 5		-4622.		-180.	9.	53.	
dipole 4 5		-24717.		0.	-51.	-1.	
dipole 1 6		-3271.		-180.	69.	68.	
dipole 2 6		-4523.		-180.	79.	79.	
dipole 3 6		-8522.		180.	43.	74.	
dipole 4 6		-24819.		0.	-93.	-48.	
dipole 5 6		-24696.		-180.	133.	81.	

Für die Simulation mit 5 H-Atomen wurde dieses Spinsystem vollständig verwendet, für die Simulation mit nur zwei H-Atomen wurden nur die zu den Atomen 1, 2 und 3 zugehörigen Parameter eingesetzt. Als Startmagnetisierung wurde mit I2z+I3z (bzw. für das 5H-System: I2z+I3z+I4z+I5z) nur Magnetisierung auf den Protonen verwendet, während mit I1p die ¹³C-Magnetisierung ausgelesen wurde.

Wie im Experiment wurde die Rotationsfrequenz auf 12 kHz festgelegt. Zu Beginn der Pulssequenz wird die Magnetisierung der Protonen durch einen 54.74° -Puls im magischen

Winkel zur z-Achse ausgerichtet. Die Protonenleistung während des anschließenden Spinlocks wurde auf 60 kHz gesetzt, somit betrug die Leistung auf dem ^{13}C -Kanal für den Hartmann-Hahn-Match $n = -1 \sqrt{3/2} \cdot 60 \text{ kHz} - 12 \text{ kHz} = 61484.7 \text{ Hz}$. Die isotrope chemische Verschiebung aller Protonen wurde um $-60/\sqrt{2} \text{ kHz} = -42.426 \text{ kHz}$ verschoben, um die für LG-Entkopplung erforderliche Offresonanz zu erfüllen. Für alle Simulationen wurden 256 Kristallorientierungen sowie 5 Gamma-Winkel gewählt.

Zur Anpassung an das Experiment wurde ein Matlab-Skript geschrieben, welches die Matlab-Fitroutine *lsqcurvefit* verwendet und mit SIMPSON die erforderlichen Fitwerte erzeugt. Dabei wurde als einziger Fitparameter die Dipol-Kopplung zwischen Kern 1 (^{13}C) und Kern 2 sowie 3 (^1H in der CH_2 -Gruppe) benutzt, wobei die beiden Dipol-Kopplungen gleich groß gesetzt wurden.

B.3.3 SrSi_6N_8

^{29}Si -Spektrum bei $\nu_{rot} = 1.3 \text{ kHz}$:

Zur Bestimmung der Anisotropieparameter der beiden ^{29}Si -Signale von SrSi_6N_8 wurde das ^{29}Si -Spektrum als Summe aus zwei 1-Spin-Systemen simuliert. Bei der Anpassung an das Experiment wurden die Linienverbreiterung in Form einer Pseudo-Voigt-Funktion, die Intensität der einzelnen Kerne, die isotrope chemische Verschiebung, die Anisotropie sowie der Asymmetrie-Parameter frei verfeinert. Dabei wurden 256 Kristallorientierungen und 5 Gamma-Winkel verwendet.

POST-C7:

Für die Simulationen der POST-C7-Aufbaukurven wurde aus der Rechnung unter periodischen Randbedingung mit dem Programm Gau2Sim [71] die isotrope Verschiebung, die Anisotropie, die Asymmetrie, die Dipolkopplung sowie die benötigten Eulerwinkel extrahiert:

channels	^{29}Si					
nuclei	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si	^{29}Si
shift 1	12.55p	-28.4p	0.315	0.	33.	-90.
shift 2	12.55p	-28.4p	0.315	179.	33.	90.
shift 3	-12.55p	-55.6p	0.251	66.	-96.	71.
shift 4	-12.55p	-55.6p	0.251	113.	-96.	-71.
shift 5	-12.55p	-55.6p	0.251	66.	-96.	71.
shift 6	-12.55p	-55.6p	0.251	66.	-96.	71.
dipole 1 2		-364.1		-180.	90.	90.
dipole 1 3		-201.5		180.	145.	-11.
dipole 2 3		-80.0		180.	127.	-59.
dipole 1 4		-80.0		-180.	127.	59.
dipole 2 4		-201.5		180.	145.	11.
dipole 3 4		-181.1		-180.	90.	90.

dipole 1 5	-188.0	-180.	33.	-11.
dipole 2 5	-77.1	-180.	51.	-59.
dipole 3 5	-42.9	0.	0.	0.
dipole 4 5	-26.4	-180.	31.	-90.
dipole 1 6	-40.1	0.	-89.	-61.
dipole 2 6	-167.5	0.	-89.	-40.
dipole 3 6	-17.1	0.	-68.	-49.
dipole 4 6	-40.0	0.	-60.	-22.
dipole 5 6	-17.1	0.	-111.	-49.

Das hier dargestellte Spinsystem entspricht einer Simulation mit Anregungsfrequenz in der Mitte der beiden Signale, für Simulationen mit der Anregungsfrequenz auf dem Si^{Si}-Signal wurde die isotrope Verschiebung von Kern 1 und 2 auf 0p (p = ppm) und für die restlichen Kerne auf -25.1p gesetzt (siehe auch nächster Absatz). Da die Simulationen mit selektiver Anregung erfolgen sollten, wurde der Start-Magnetisierung mit I1z+I2z auf die Si^{Si}-Kerne gelegt. Ausgelesen wurde ebenfalls die Magnetisierung der Kerne 1 und/oder 2 (I1p+I2p). Es wurden 256 Kristallorientierungen und 5 Gamma-Winkel verwendet. Die Rotationsfrequenz wurde auf 10 kHz gesetzt.

Windowed-C9:

Für die Simulationen von Windowed-C9-Aufbaukurven wurde aus dem Spinsystem für die POST-C7-Sequenz die Parameter für die Kerne 1 bis 4 verwendet. Für die Berechnung des Pulvermittels wurden 256 Kristallorientierungen und 5 Gamma-Winkel gewählt. Die Rotationsfrequenz wurde auf 12.5 kHz gesetzt. Als Startmagnetisierung wurde die Magnetisierung aller Kerne (Inz) verwendet, bei der Detektion wurden für das Si^{Si}-Signal die Kerne 1 und 2 (I1p+I2p) und für das Si^N-Signal die Kerne 3 und 4 (I3p+I4p) ausgelesen.

B.3.4 Melem

R14₂⁶:

Für die Simulationen der R14₂⁶-Aufbaukurven von Melem wurden die Spinsysteme aus der mit CASTEP optimierten Kristallstruktur (siehe Abschnitt 4.16) extrahiert. Die Kristallstruktur enthält ein komplettes Molekül in der asymmetrischen Einheit. Für jede der drei NH₂-Gruppen dieses Moleküls wurden weiter entfernte H-Atome bis zu 3 Å Abstand verwendet. Daraus wurde für jede NH₂-Gruppe ein Spinsystem aufgestellt, deren Dipolkopplungskonstante sowie Euler-Winkel mit dem Programm Gau2Sim [71] bestimmt wurden. Die Simulation der Aufbaukurven erfolgte anschließend identisch zu den R14₂⁶-Simulationen von Glycin (siehe Abschnitt B.3.2). Anschließend wurden die drei einzelnen Aufbaukurven aufaddiert, da auch im Experiment nicht zwischen den NH₂-Gruppen unterschieden werden konnte.

Das Spinsystem 1 (NH₂-Gruppe um N10 - Nomenklatur wie in [157]) enthält 6 H-Atome:

```

channels 1H
nuclei 1H 1H 1H 1H 1H 1H
dipole 1 2      -20108.      0.    -151.    -84.
dipole 1 3      -8207.      0.    -68.    85.
dipole 2 3      -1852.      0.    -51.    88.
dipole 1 4      -7271.      0.    -98.   -13.
dipole 2 4      -6231.      0.    -63.    8.
dipole 3 4      -2149.     180.    70.   -51.
dipole 1 5      -1691.    -180.   169.   45.
dipole 2 5      -6998.     180.   163.  -23.
dipole 3 5       -617.     180.   149.   75.
dipole 4 5     -1096.    -180.   141.    1.
dipole 1 6     -5705.    -180.    90.   48.
dipole 2 6     -5651.    -180.    55.   31.
dipole 3 6     -1045.      0.    -79.   65.
dipole 4 6     -1259.    -180.    85.   19.
dipole 5 6     -1317.      0.   -154.   49.

```

Auch das Spinsystem 3 (NH₂ von N9) enthält 6 H-Atome:

```

channels 1H
nuclei 1H 1H 1H 1H 1H 1H
dipole 1 2     -21494.      0.    -39.   -39.
dipole 1 3     -2020.      0.    -54.  -70.
dipole 2 3     -8207.      0.    -68.  -85.
dipole 1 4     -6782.     180.    67.  -20.
dipole 2 4     -2847.    -180.    96.  -26.
dipole 3 4      -863.      0.    -75.  -48.
dipole 1 5     -3285.      0.    -65.   27.
dipole 2 5     -5705.      0.    -90.   48.
dipole 3 5     -1154.    -180.    79.   69.
dipole 4 5      -960.      0.    -86.    6.
dipole 1 6     -5241.      0.    -94.   10.
dipole 2 6     -5651.      0.   -125.   31.
dipole 3 6     -1236.      0.   -123.   63.
dipole 4 6      -849.      0.   -104.   -4.
dipole 5 6     -20108.      0.   -151.  -84.

```

Das Spinsystem 3 (NH₂ um N8) dagegen enthält nur 4 H-Atome:

```

channels 1H
nuclei 1H 1H 1H 1H
dipole 1 2     -21381.    -180.    89.   -74.
dipole 1 3     -3547.      0.   -109.   55.
dipole 2 3     -6781.      0.   -113.   20.
dipole 1 4     -2378.    -180.   109.  -36.
dipole 2 4     -6231.    -180.   117.   -8.
dipole 3 4     -1192.    -180.    93.    6.

```

LG-CP:

Die Simulationen für die LGCP-Aufbaukurven von Melem wurden analog zu den Simulationen für Glycin durchgeführt. Da für Melem keine Informationen zu Anisotropien sowie Eulerwinkeln vorlagen, wurden stattdessen die quantenchemisch berechneten Werte für die NH₂-Gruppe von Melon verwendet. Dies erscheint gerechtfertigt, da zum einen die chemische Umgebung sehr ähnlich ist. Zum anderen hat sich bei den Simulationen für Glycin gezeigt, dass hier nicht exakte Werte sondern nur richtige Größenordnungen vonnöten sind. Das Spinsystem ist deshalb im Abschnitt B.3.5 bei den LGCP-Simulationen für die NH₂-Gruppe zu finden.

B.3.5 Melon

R-TOBSY:

Für die Simulation der R-Tobsy-Aufbaukurven von Melon wurde folgendes Spinsystem verwendet:

```

channels          15N 1H
nuclei            15N 15N 1H 1H
shift 1  -39.7p   75.6p  0.20   0.   90.   67.4
shift 2   40.1p  -174.1p  0.56   0.   0.   18.4
shift 3    0.4p   -12.4p  0.47   0.   90.   26.3
shift 4   -0.4p   -10.2p  0.62   0.   90.  -81.3
dipole 1 2          -105.3          0.  -90.    7.9
dipole 1 3         11111.0          0.  -90.   33.8
dipole 1 4         11157.1          0.  -90.  -86.2
dipole 2 3           361.2          0.  -90.   15.9
dipole 2 4           852.7          0.  -90.  -17.2
dipole 3 4        -21121.6          0.  -90.   63.8
jcoupling 1 2       10.0  0  0          0.   0.   0.

```

Die Werte stammen aus den Rechnungen unter periodischen Randbedingungen (siehe Abschnitt 7.1.2 und Abbildung 7.7). Die Startmagnetisierung wurde auf die Kerne 1, 3 und 4 ($I1z+I3z+I4z$) gesetzt, dies entspricht experimentell einer selektiven Anregung der NH_2 -Gruppe. Ausgelesen wurde die Magnetisierung des Kerns 2 (N_{tert} , $I2z$). Es wurden 66 Kristallorientierungen sowie 5 Gamma-Winkel verwendet. Die restlichen Einstellungen erfolgten analog zum Glycin (siehe Abschnitt B.3.2).

LG-CP:

Für die Simulation der LG-CP-Aufbaukurven wurde das Spinsystem mit dem Programm Gau2Sim [71] aus den Rechnungen unter periodischen Randbedingungen extrahiert. Für die NH_2 -Gruppe wurde folgendes Spinsystem verwendet:

```

channels          15N 1H
nuclei            15N 1H 1H
shift 1    0.    2310.2   0.21  -180.  -90.  -67.1
shift 2 -42426.4 -3089.8   0.63  -180.  -90.   81.6
shift 3 -42426.4 -3647.4   0.47    0.   90.  -26.5
dipole 1 2       10721.8          0.  -90.   86.4
dipole 1 3       10721.8          0.  -90.  -33.8
dipole 2 3      -21066.4        -180.   90.  -63.7

```

Das Spinsystem für die NH-Gruppe sah wie folgt aus:

```

channels          15N 1H
nuclei            15N 1H
shift 1    0.    2165.   0.01  -180.  -90.  -28.7
shift 2 -42426.  -1910.   0.70    0.   90.  -29.8
dipole 1 2       11331.9        -180.   90.  -27.8

```

Die isotrope chemische Verschiebung alle Protonen wurde auf -42426 Hz gesetzt, so dass die Offresonanzbedingungen für die LG-Sequenz erfüllt sind (bei $\nu_{rf}(^1H) = 60$ kHz). Als Startoperator wurde für die Simulationen von NH_2 $I2z+I3z$ und von NH $I2z$ verwendet, so dass zu Beginn der Sequenz nur Protonen-Magnetisierung vorlag. Ausgelesen wurde mit dem Detektionsoperator $I1p$ die Intensität des jeweiligen N-Atoms. Die Rotationsfrequenz

betrug dabei 12 kHz, es wurden 256 Kristallorientierungen sowie 5 Gamma-Winkel benutzt.

R14₂⁶:

Für die Simulation der symmetrischen und *constant-time* Aufbaukurven mit R14₂⁶ wurde bei Melon ein einfaches 2-Spinsystem verwendet :

```

channels          1H
nuclei            1H 1H
dipole 1 2       -21120.8          30.  180.  90.

```

Die Simulationen erfolgten analog zu Glycin (siehe Abschnitt B.3.2). Dabei wurde als Startoperator Inz und als Detektionsoperator Inp verwendet.

B.3.6 Cyamelursäure

¹³C-Spektrum bei $\nu_{rot} = 3$ kHz:

Zur Bestimmung der Anisotropieparameter der ¹³C-Kerne der Cyamelursäure wurde das ¹³C-Spektrum als Summe aus vier isolierten 1-Spinsystemen simuliert. Dabei wurden 678 Kristallorientierungen und 30 Gamma-Winkel verwendet. Bei der Anpassung an das Experiment wurden die Linienverbreiterung in Form einer Pseudo-Voigt-Funktion, die Intensität der einzelnen Kerne, die isotrope chemische Verschiebung, die Anisotropie sowie der Asymmetrie-Parameter frei verfeinert.

B.4 Röntgenographische Untersuchungen sowie Strukturlösungen mit Realraummethode

B.4.1 Cyamelursäure

Das Röntgendiffraktogramm von Cyamelursäure wurde an einem STOE Stadi P Diffraktometer mit CoK_α Strahlung ($\lambda = 1.78896 \text{ \AA}$) und einem Germanium Monochromator aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte in Transmission mit einem positionssensitiven Detektor, die Probe wurde in einem Flächenträger aufbewahrt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur über einen 2θ -Bereich von 10 - 90° mit einer Schrittweite von 0.05° sowie einer Verweildauer von 50 s pro Schritt.

Die Indizierung erfolgte mit dem Programm WinXPOW von STOE [201] und ergab für die ersten 20 Reflexe sowohl mit DICVOL91 als auch mit TREOR90 eine orthorhombische Einheitszelle. Für diese wurde zur Bestimmung der Profil-Parameter eine Pawley-Verfeinerung durchgeführt. Dabei wurden der Untergrund, U/V/W, die Reflex-Profile sowie die Zellparameter verfeinert. Zur Beschreibung der Profilform wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet.

Die Strukturlösung mit Realraummethode wurde mit dem Programm PowderSolve [87]

aus dem Simulationspaket MS Modeling 4.0 [98] durchgeführt. Dafür wurden für die sechs möglichen Raumgruppen beliebige Startstrukturen erzeugt, in dem das DFT-optimierte Tautomer willkürlich in die jeweilige Zelle gesetzt wurde. Wasserstoffatome wurden bei der Strukturlösung ausgeschlossen. Für jede Raumgruppe wurde anschließend mit dem *simulated annealing* Algorithmus 10 Zyklen mit jeweils 70000 Schritten gerechnet.

Das damit erhaltene Strukturmodell wurde anschließend mit der Rietveld Methode verfeinert [202]. Nach Verfeinerung von Untergrund, U/V/W, dem Nullpunkt, der Zellkonstanten sowie der Profil-Parameter wurden die Heteroatome als Starrkörper definiert. Die Position dieses Starrkörpers wurde über die drei Parameter Translation, Rotation und die sog. *transition length* weiter verfeinert, die *transition length* erlaubt dabei während der Verfeinerung ein konzertiertes Zusammenziehen oder Extrahieren des gesamten Moleküls [203]. Abschließend erfolgte eine Verfeinerung der einzelnen Heteroatome. Die thermischen Auslenkungsparameter wurden dabei für jeden Atomtypen gleich gesetzt.

Die Wasserstoff-Atome wurden letztendlich mit SHELXTL [204] an die über NMR und Rechnungen bestimmten Positionen hinzugefügt. Dabei wurden ein N-H-Abstand von 1.03 Å verwendet, wie er auch für Cyanursäure sowie in den Rechnungen gefunden wurde.

B.5 Durchführung der quantenmechanischen sowie Kraftfeld-Rechnungen

B.5.1 Cluster-Optimierung der Kristallstruktur von γ -Glycin

Diese Simulation wurde von Dr. Jan Sehnert, Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, durchgeführt.

Für die Bestimmung der NMR-Parameter wurde ein Cluster aus sieben Molekülen aus der Kristallstruktur [150] ausgeschnitten, so dass für das zentrale Molekül alle Wasserstoffbrücken-Partner erhalten wurde. Zunächst wurden von diesem Cluster mit dem Gaussian03-Paket [205] alle Wasserstoff-Positionen und im nächsten Schritt nur das zentrale Molekül optimiert. Dabei wurde das PBE1PBE Hybrid-Funktional und der Basissatz 6-31G(d) verwendet. Für anschließende Berechnung der NMR-Parameter des zentralen Moleküls wurde das Funktional B3P86 und der Basissatz cc-pvdz eingesetzt.

B.5.2 Berechnung der NMR-Parameter von SrSi_6N_8

Diese Simulation wurde von Dr. Jan Sehnert, Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, durchgeführt.

Für die Berechnung der NMR-Parameter von SrSi_6N_8 wurde keine Optimierung durch-

geführt, sondern die Zellparameter und fraktionierten Koordination aus der Zelle der Einkristalllösung [171] übernommen. Es wurde das Programmpaket MS modeling 4.0. [206,207] verwendet, wobei die Berechnung unter periodischen Randbedingungen mit dem PBE Funktional, einem Energie-Cutoff von 400 eV sowie mit 66 k-Punkten erfolgte.

B.5.3 Optimierung der Kristallstruktur von Melem

Diese Optimierung wurde von Jürgen Thun, Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, durchgeführt.

Die CASTEP-Optimierung der Kristallstruktur von Melem unter periodischen Randbedingung erfolgte mit dem Programmpaket MS modeling 4.0. [206,207] Als Startstruktur wurde die Strukturlösung aus [157] verwendet. Die kristallographischen Zelllängen und -winkel wurden während der Optimierung festgehalten, da bei Einkristalldaten von einer sehr hohen Genauigkeit ausgegangen werden kann. Die fraktionierten Koordinaten wurden in der vorgegebenen Symmetrie $P2_1/c$ optimiert. Dabei wurde das PBE Funktional, ultrasofte Pseudopotentiale und der *plane wave* Ansatz mit einem Energie-Cutoff von 340 eV sowie $(3 \times 2 \times 2)$ k-Punkte verwendet.

B.5.4 Kraftfeldrechnungen an Melon

Für die Kraftfeld-Rechnungen an der Schichtstruktur von Melon wurde die optimierte Zelle aus [186] übernommen. Darin wurden die Partialladungen für einen Ausschnitt einer PM3-Cluster-Optimierung mit dem Programm DMol³, dem PBE Funktional sowie dem DNP Basissatz bestimmt. Die Optimierung dieser Zelle ergibt planare Schichten, deren Zellkonstanten die experimentellen Werte sehr gut reproduzieren. Für die Berechnung der Hyperfläche wurden diese Schichten im Abstand von 3.19 Å schrittweise gegeneinander verschoben und mit dem Dreiding-Kraftfeld im Programmpaket MS Modelling 4.0 (Accelrys) ohne weitere Optimierung die Energie berechnet.

Zur Geometrieoptimierung der Minima der Hyperfläche wurde für die Zellen mit den Verschiebungen (in %) in $a = 20 / b = 10$, $a = 0 / b = 20$ sowie $a = b = 40$ eine freie Optimierung (fraktionierte Koordinaten und Zellparameter) in der Raumgruppe $P1$ mit dem Quasi-Newton-Algorithmus durchgeführt.

B.5.5 Rechnungen zur Cyamelursäure

Alle Optimierungen und Berechnungen von NMR-Parametern zur Cyamelursäure wurden von Jan Sehnert im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten sind daher in seiner Dissertation zu finden [71].

Literatur

- [1] D. Braga, *Chem. Commun.* S. 2751–2754 (2003).
- [2] D. V. Soldatov und I. S. Terekhova, *J. Struct. Chem.* **46**, S1 (2005).
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8342 (2007).
- [4] D. Braga, L. Brammer und N. R. Champness, *CrystEngComm* **7**, 1 (2005).
- [5] N. Blagden, M. de Matas, P. T. Gavan und P. York, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 617 (2007).
- [6] I. A. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani und D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **8**, 519 (2008).
- [7] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995).
- [8] M. Laing, *An Introduction to the Scope, Potential and Applications of X-ray Analysis*, Bd. 2, International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Teaching (1981).
- [9] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, Springer Verlag, Berlin (2004).
- [10] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. S. G. G. G, G. Zanotti und M. C. M, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford (1992).
- [11] R. Černý, *Croat. Chem. Acta* **79**, 319 (2006).
- [12] R. K. Harris, *J. Pharm. Pharmacol.* **59**, 225 (2007).
- [13] W. I. F. David, K. Shankland, L. McCusker und C. Baerlocher (Hrsg.), *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press (2002).

- [14] K. D. M. Harris, M. Tremayne und B. M. Kariuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1626 (2001).
- [15] K. D. M. Harris, *Cryst. Growth Des.* **3**, 887 (2003).
- [16] M. Tremayne, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2691 (2004).
- [17] K. D. M. Harris und E. Y. Cheung, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 526 (2004).
- [18] R. K. Harris, *Analyst* **4131**, 351 (2006).
- [19] V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, A. Brinkmann, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, B. Coussens und A. Braam, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15069 (2004).
- [20] V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, A. Brinkmann, T. G. Bloemberg, E. R. H. van Eck und A. P. M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13529 (2005).
- [21] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn und M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10223 (2006).
- [22] J. F. Colin, T. Bataille, S. E. Ashbrook, N. Audebrand, L. L. Pollès, J. Y. Pivan und E. L. Fur, *Inorg. Chem.* **45**, 6034 (2006).
- [23] E. Gaudin, F. Boucher, M. Evain und F. Taulelle, *Chem. Mater.* **12**, 1715 (2000).
- [24] R. K. Harris, S. A. Joyce, C. J. Pickard, S. Cadars und L. Emsley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 137 (2006).
- [25] R. K. Harris, P. Y. Ghi, R. B. Hammond, C. Y. Ma, K. J. Roberts, J. R. Yates und C. J. Pickard, *Magn. Reson. Chem.* **44**, 325 (2006).
- [26] R. K. Harris, S. Cadars, L. Emsley, J. R. Yates, C. J. Pickard, R. K. R. Jetti und U. J. Griesser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 360 (2007).
- [27] R. K. Harris, P. Hodgkinson, C. J. Pickard, J. R. Yates und V. Zorin, *Magn. Reson. Chem.* **45**, S174 (2007).
- [28] S. Dusold, J. Kümmerlen, T. Schaller, A. Sebald und W. A. Dollase, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6359 (1997).
- [29] W. A. Dollase, M. Feike, H. Förster, T. Schaller, I. Schnell, A. Sebald und S. Steuernagel, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3807 (1997).
- [30] X. Helluy, C. Marichal und A. Sebald, *J. Chem. Phys.* **107**, 346 (1997).
- [31] C. A. Fyfe und D. H. Brouwer, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11860 (2006).

- [32] C. Gardiennet, F. Marica, C. A. Fyfe und P. Tekely, *J. Chem. Phys.* **122**, 054705 (2005).
- [33] R. K. Harris, P. Y. Ghi, R. B. Hammond, C.-Y. Ma und K. J. Roberts, *Chem. Commun.* S. 2834–2835 (2003).
- [34] J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks und G. Férey, *Solid State Sci.* **6**, 1059 (2004).
- [35] B. Elena, G. Pintacuda, N. Mifsud und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9555 (2006).
- [36] C. Pickard, E. Salager, G. Pintacuda, B. Elena und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8932 (2007).
- [37] T. Manolikas, T. Herrmann und B. H. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3959 (2008).
- [38] A. Loquet, B. Bardiaux, C. Gardiennet, C. Blanchet, M. Baldus, M. Nilges, T. Malliavin und A. Böckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3579 (2008).
- [39] D. A. Middleton, X. Peng, D. Saunders, K. Shankland, W. I. F. David und A. J. Markvardsen, *Chem. Commun.* S. 1976–1977 (2002).
- [40] D. H. Brouwer, R. J. Darton, R. E. Morris und M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10365 (2005).
- [41] C. A. Fyfe, A. C. Diaz, H. Grondey, A. R. Lewis und H. Förster, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11860 (2006).
- [42] D. H. Brouwer, P. E. Kristiansen, C. A. Fyfe und M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 542 (2005).
- [43] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter und A. Jerschow, *Angew. Chemie* **114**, 3224 (2002).
- [44] E. R. Andrew und E. Szczesniak, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **28**, 11 (1995).
- [45] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell Publishing, Oxford (2004).
- [46] I. J. King, F. Fayon, D. Massiot, R. K. Harris und J. S. O. Evans, *Chem. Commun.* S. 1766–1767 (2001).
- [47] N. Bestaoui, X. Ouyang, F. Fredoueil, B. Bujoli und A. Clearfield, *Acta Cryst. B* **61**, 669 (2005).

- [48] F. Taulelle, *Solid State Sci.* **6**, 1053 (2004).
- [49] R. K. Harris, *Solid State Sci.* **6**, 1025 (2004).
- [50] J. Sehnert, K. Bärwinkel und J. Senker, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **824**, 58 (2007).
- [51] L. B. Casabianca und A. C. de Dios, *J. Chem. Phys.* **128**, 052201 (2008).
- [52] B. J. Wylie und C. M. Rienstra, *J. Chem. Phys.* **128**, 052207 (2008).
- [53] L. Frydman, *Fundamentals of Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR on Half-Integer Quadrupolar Nuclei*, in: D. M. Grant (Hrsg.), *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, Bd. 9: Advances in NMR, S. 262–274, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2002).
- [54] A. P. M. Kentgens, *Geoderma* **80**, 271 (1997).
- [55] M. Smith und E. van Eck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34**, 159 (1999).
- [56] M. Baldus und B. H. Meier, *J. Magn. Reson. A* **121**, 65 (1996).
- [57] A. Lesage, C. Auger, S. Caldarelli und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7867 (1997).
- [58] A. Lesage, S. Steuernagel und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7095 (1998).
- [59] I. Schnell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **45**, 145 (2004).
- [60] J. Schmedt auf der Günne, *J. Magn. Reson.* **165**, 18 (2003).
- [61] M. Carravetta, M. Edén, O. G. Johannessen, H. Luthman, P. J. E. Verdegem, J. Lugtenburg, A. Sebald und M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10628 (2001).
- [62] R. Graf, D. E. Demco, J. .Gottwald, S. Hafner und H. W. Spiess, *J. Phys. Chem.* **106**, 885 (1997).
- [63] B.-J. van Rossum, C. P. de Groot, V. Ladizhansky, S. Vega und H. J. M. de Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3465 (2000).
- [64] G. R. Goward, I. Schnell, S. P. Brown, H. W. Spiess, H.-D. Kim und H. Ishida, *Magn. Reson. Chem.* **39**, 5 (2001).
- [65] X. Wu und K. W. Zilm, *J. Magn. Reson. Ser. A* **102**, 205 (1993).
- [66] C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery und M. Vaultier, *Magn. Reson. Chem.* **36**, 407 (1998).

- [67] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller und W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10288 (2003).
- [68] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1994).
- [69] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, London (2000).
- [70] K. Saalwächter, *Heteronuclear Recoupling Methods in Solid-State NMR*, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000).
- [71] J. Sehnert, *The Ab Initio Calculation of the Chemical Shift Tensor and its Application for the Structure Determination in Ordered and Disordered Phases by Means of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2007).
- [72] I. M. Montesinos, *New Recoupling Techniques in Solid-State NMR*, Doktorarbeit, University of Southampton (2007).
- [73] M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* **126**, 164 (1997).
- [74] C. L. Mayne, *Liouville Equation of Motion*, in: D. M. Grant (Hrsg.), *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, S. 2717–2730, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (1996).
- [75] M. Bak, J. T. Rasmussen und N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **147**, 296 (2000).
- [76] S. A. Smith, W. E. Pakle und J. T. Gerig, *Concepts in Magn. Reson.* **4**, 107 (1992).
- [77] J. S. Waugh, *Average Hamiltonian Theory*, in: D. M. Grant (Hrsg.), *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, S. 849–854, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (1996).
- [78] P. Robyr, M. Tomaselli, J. Straka, C. Grob-Pisano, U. W. Suter, B. H. Meier und R. R. Ernst, *Molecular Physics* **84**, 995 (1995).
- [79] J. Senker, L. Seyfarth und J. Voll, *Solid State Sci.* **6**, 1039 (2004).
- [80] F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker und W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **13**, 6841 (2007).
- [81] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1997).
- [82] R. J. Wittebort und A. Szabo, *J. Chem. Phys.* **69**, 1722 (1978).

- [83] D. Reichert, *Untersuchungen zur molekularen und Spin-Dynamik in organischen Festkörpern mittels 2D- und 1D-MAS-NMR-Methoden*, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000).
- [84] D. A. Torchia und A. Szabo, *J. Magn. Reson.* **49**, 107 (1982).
- [85] R. E. Dinnebier, *Kristallstrukturbestimmung molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern*, in: *Berichte aus den Arbeitskreisen der DGK*, Nr. 7, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (2000).
- [86] R. E. Dinnebier, *Structure Determination and Refinement from Powder Diffraction Data*, in: *Berichte aus den Arbeitskreisen der DGK*, Nr. 9, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (2000).
- [87] G. E. Engel, S. Wilke, O. König, K. D. M. Harris und F. J. J. Leusen, *J. Appl. Cryst.* **32**, 1169 (1999).
- [88] H. Putz, J. C. Schön und M. Jansen, *J. Appl. Cryst.* **32**, 864 (1999).
- [89] P. Werner, L. Eriksson und M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.* **18**, 367 (1985).
- [90] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **2**, 89 (1969).
- [91] A. Boultif und D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **24**, 987 (1991).
- [92] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **14**, 357 (1981).
- [93] A. Le Bail, H. Duroy und J. L. Forquet, *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- [94] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni und G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **28**, 842 (1995).
- [95] K. D. M. Harris, M. Tremayne, P. Lightfoot und P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3543 (1994).
- [96] M. W. Deem und J. M. Newsam, *Nature* **342**, 260 (1989).
- [97] M. W. Deem und J. M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7189 (1992).
- [98] MS Modeling v4.0.0.0, *Accelrys Software Inc.* (Copyright 2005).
- [99] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [100] B. M. Fung, A. K. Khitrin und K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.* **142**, 97 (2000).
- [101] D. L. Turner, *Phase Cycling*, in: D. M. Grant (Hrsg.), *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, S. 3585–3592, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (1996).

- [102] M. H. Levitt, P. K. Madhu und C. E. Hughes, *J. Magn. Reson.* **155**, 300 (2002).
- [103] A. Jerschow und R. Kumar, *J. Magn. Reson.* **160**, 59 (2003).
- [104] M. H. Levitt, *Symmetry-Based Pulse Sequences in Magic-Angle Spinning Solid-State NMR*, in: D. M. Grant und R. K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Bd. 9: Advances in NMR, S. 165–196, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2002).
- [105] M. H. Levitt, *J. Chem. Phys.* **128**, 052205 (2008).
- [106] T. Karlsson, J. N. Popham, J. R. Long, N. Oyler und G. P. Drobny, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7394 (2003).
- [107] P. E. Kristiansen, M. Carravetta, J. D. van Beek, W. C. Lai und M. H. Levitt, *J. Chem. Phys.* **124**, 234510 (2006).
- [108] O. W. Sørensen, M. Rance und R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **56**, 527 (1984).
- [109] H. Weber, *Laplace-Transformation für Ingenieure der Elektrotechnik*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1990).
- [110] M. Lee und W. I. Goldberg, *Phys. Rev. A* **140**, 1261 (1965).
- [111] A. Bielecki, A. C. Kolbert und M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 341 (1989).
- [112] S. P. Brown und H. W. Spiess, *Chem. Rev.* **101**, 4125 (2001).
- [113] L. Mafra, F. A. A. Paz, F.-N. Shi, J. Rocha, T. Trindade, C. Fernandez, A. Makal, K. Wozniak und J. Klinowski, *Chem. Eur. J.* **12**, 363 (2006).
- [114] W.-K. Rhim, D. Elleman und R. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3740 (1973).
- [115] D. P. Burum und W.-K. Rhim, *J. Chem. Phys.* **71**, 944 (1979).
- [116] J. C. C. Chan und G. Bruncklaus, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 104 (2001).
- [117] G. Bruncklaus, *Solid State NMR Connectivity Studies in Phosphorus-Based Inorganic Clusters and Networks*, Doktorarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2003).
- [118] Y. Ishii, *J. Chem. Phys.* **114**, 8473 (2001).
- [119] A. E. Bennett, J. H. Ok, R. G. Griffin und S. Vega, *J. Chem. Phys.* **96**, 8624 (1992).
- [120] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, J. M. Griffiths, W. G. Zhen, P. T. Lansbury und R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **108**, 9463 (1998).

- [121] K. Saalwächter, P. Ziegler, O. Spycykerelle, B. Haidar, A. Vidal und J.-U. Sommer, *J. Chem. Phys.* **119**, 3468 (2003).
- [122] Y. Matsuki, H. Akutsu und T. Fujiwara, *Magn. Reson. Chem.* **42**, 291 (2004).
- [123] A. Brinkmann und A. P. M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16089 (2006).
- [124] N. C. N. Navin Khaneja, *J. Chem. Phys.* **128**, 015103 (2008).
- [125] A. Lesage, M. Bardet und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10987 (1999).
- [126] F. Fayon, D. Massiot, M. H. Levitt, J. J. Titman, D. H. Gregory, L. Duma, L. Emsley und S. P. Brown, *J. Chem. Phys.* **122**, 194313 (2005).
- [127] J. Buddrus und H. Bauer, *Angew. Chem.* **99**, 642 (1987).
- [128] F. Fayon, G. L. Saout, L. Emsley und D. Massiot, *Chem. Commun.* S. 1702–1703 (2002).
- [129] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Eden, M. H. Levitt und N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **108**, 2686 (1998).
- [130] M. J. Potrzebowski, J. Gajda, W. Ciesielski und I. M. Montesinos, *J. Magn. Reson.* **179**, 173 (2006).
- [131] I. Marin-Montesinos, G. Mollica, M. Carravetta, A. Gansmüller, G. Pileio, M. Bechmann, A. Sebald und M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 572 (2006).
- [132] I. Marin-Montesinos und M. H. Levitt, *Posterbeitrag und persönliche Mitteilung auf der Tagung „The 5th Alpine Conference on Solid-State NMR“ in Chamonix, Frankreich, im September 2007* .
- [133] M. Carravetta, A. Danquigny, S. Mamone, F. Cuda, O. G. Johannessen, I. Heinmaa, K. Panesar, R. Stern, M. C. Grossel, A. J. Horsewill, A. Samoson, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu und M. H. Levitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4879 (2007).
- [134] S. R. Hartmann und E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042 (1968).
- [135] W. Kolodziejski und J. Klinowski, *Chem. Rev.* **102**, 613 (2002).
- [136] E. O. Stejskal und J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **28**, 105 (1977).
- [137] G. Metz, X. Wu und S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **110**, 219 (1994).
- [138] O. B. Peersen, X. Wu, I. Kustanovich und S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **104**, 334 (1993).

- [139] C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery und M. Vaultier, *Magn. Reson. Chem.* **36**, 407 (1998).
- [140] P. Caravatti, G. Bodenhausen und R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 363 (1982).
- [141] A. Lesage und L. Emsley, *J. Magn. Reson.* **148**, 449 (2001).
- [142] B.-J. van Rossum, H. Förster und H. J. M. de Groot, *J. Magn. Reson.* **124**, 516 (1997).
- [143] J. Schaefer, R. A. McKay und E. O. Stejskal, *J. Magn. Reson.* **34**, 443 (1979).
- [144] J. Schaefer, E. O. Stejskal, J. R. Garbow und R. A. McKay, *J. Magn. Reson.* **59**, 150 (1984).
- [145] A. M. Christensen, K. J. Kramer und J. Schaefer, *Magn. Reson. Chem.* S. 418–421 (1991).
- [146] M. Baldus, D. G. Geurts, S. Hediger und B. H. Meier, *J. Magn. Reson. A* **118**, 140 (1996).
- [147] M. Bjerring und N. C. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **370**, 496 (2003).
- [148] P. Conte, R. Spaccini und A. Piccolo, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **44**, 215 (2004).
- [149] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [150] A. Kwick, W. M. Canning, T. F. Koetzle und G. J. B. Williams, *Acta Cryst. B* **36**, 115 (1980).
- [151] C. Ye, R. Fu, J. Hu, L. Hou und S. Ding, *Magn. Reson. Chem.* **31**, 699 (1993).
- [152] M. Brunelli, A. N. Fitch und A. J. Mora, *J. Solid State Chem.* **163**, 253 (2002).
- [153] R. Benn, H. Grondey, C. Brevard und A. Pagelot, *Chem. Commun.* S. 102–103 (1988).
- [154] D. Stachel, H. Paulus, C. Guenter und H. Fuess, *Zeitschr. f. Kristallog.* **199**, 275 (1992).
- [155] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner und H. W. Spiess, *J. Magn. Reson., Ser. A* **122**, 214 (1996).
- [156] P. Hartmann, J. W. Zwanziger und C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16**, 189 (2000).

- [157] A. Sattler und W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 238 (2006).
- [158] T. Terao, H. Muira und A. Saika, *J. Magn. Reson.* **49**, 365 (1982).
- [159] K. W. Zilm und D. M. Grant, *J. Magn. Reson.* **48**, 524 (1982).
- [160] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel und L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13194 (1998).
- [161] G. H. Penner und J. M. Polson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 803–806 (1993).
- [162] A. Naito, A. Root und C. A. McDowell, *J. Phys. Chem.* **95**, 3578 (1991).
- [163] I. Marin-Montesinos, D. H. Brouwer, G. Antonioli, W. C. Lai, A. Brinkmann und M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* **177**, 307 (2005).
- [164] MATLAB, *The Language of Technical Computing*, Math Works Inc., 24 Prime Park Way, Natick, MA 01760-1500 (Copyright 1984-2004).
- [165] P. E. Kristiansen, M. Carravetta, W. C. Lai und M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 1 (2004).
- [166] A. Sattler, L. Seyfarth, J. Senker und W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 2545 (2005).
- [167] L. Seyfarth und J. Senker, *Manuskript in Vorbereitung* (2008).
- [168] B. Geil und G. Hinze, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 51 (1993).
- [169] W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Köllisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze und R. Lauterbach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **124**, 163 (1997).
- [170] F. Stadler, *Neue Nitridosilicate und ihre Verwendung für phosphor-konvertierte LEDs*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2006).
- [171] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll und W. Schnick, *Angew. Chem.* **117**, 573 (2005).
- [172] T. Sekine, M. Tansho und M. Kanzaki, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3050 (2001).
- [173] J. Schmedt auf der Günne, *J. Magn. Reson.* **180**, 186 (2006).
- [174] A. Paravastu und R. Tycko, *J. Chem. Phys.* **124**, 194303 (2006).
- [175] K. Landskron, *Phosphor(V)-nitride durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2001).

- [176] F. W. Karau, *Hochdrucksynthese neuer SiO₂-analoger Nitride des Phosphors sowie neue Verfahren zur Darstellung von Metallaziden*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2007).
- [177] D. Walker, M. A. Carpenter und C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **75**, 1020 (1990).
- [178] E. Kroke und M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 493 (2004).
- [179] A. Y. Liu und M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [180] W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32**, 1580 (1993).
- [181] B. V. Lotsch, *From Molecular Building Blocks to Condensed Carbon Nitride Networks: Structure and Reactivity*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2006).
- [182] J. Liebig, *Ann. Chem.* **10**, 1 (1834).
- [183] J. Liebig, *Ann. Chem.* **95**, 257 (1855).
- [184] W. Henneberg, *Ann. Chem.* **73**, 228 (1850).
- [185] J. Sehnert, K. Bärwinkel und J. Senker, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10671 (2007).
- [186] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler und W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **13**, 4969 (2007).
- [187] N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker und E. Kroke, *Chem. Eur. J.* **13**, 1158 (2007).
- [188] L. Seyfarth, J. Sehnert, B. Lotsch, W. Schnick und J. Senker, *Manuskript in Vorbereitung* (2008).
- [189] A. Böckmann, *Magn. Reson. Chem.* **45**, S24 (2007).
- [190] L. Seyfarth, J. Sehnert, N. E. A. El-Gamel, W. Milius, E. Kroke, J. Breu und J. Senker, *J. Mol. Struct.* **889**, 217 (2008).
- [191] L. Pauling und J. H. Sturdivant, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **23**, 615 (1937).
- [192] A. I. Finkel'shtein und N. V. Spiridonova, *Russ. Chem. Rev.* **33**, 400 (1964).
- [193] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horvath-Bordon, P. Kroll, B. Noll und A. D. Norman, *New J. Chem.* **26**, 508 (2002).
- [194] J. Wagler, N. E. A. El-Gamel und E. Kroke, *Z. Naturforsch. B* **61**, 975 (2006).

- [195] A. Sattler und W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1518 (2006).
- [196] G. B. Seifer, *Russ. J. Coord. Chem.* **28**, 301 (2002).
- [197] R. A. Burton und N. Tjandra, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1321 (2007).
- [198] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* S. 3885–3896 (2000).
- [199] J. Senker, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **26**, 22 (2004).
- [200] S. Zhang, X. Wu und M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 481 (1990).
- [201] *STOE WinXPOW Version 1.07*, STOE Cie GmbH, Darmstadt, Germany (2000).
- [202] A. C. Larson und R. B. von Dreele, *GSAS, a General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748 (2000).
- [203] R. E. Dinnebier, *Powder Diffraction* **14**, 84 (1999).
- [204] G. M. Sheldrick, *SHELXTL. Version 5.1*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1998).
- [205] J. A. Pople et al., *Gaussian 03, Revision D.01* Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [206] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark und M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [207] C. J. Pickard und F. Mauri, *Phys. Rev. B* **63**, 245101 (2001).

Publikationen

1. J. Senker, L. Seyfarth, J. Voll, *Determination of rotational symmetry elements in NMR crystallography*, Solid State Sci. **6**, 1039 – 1052 (2004).
2. A. Sattler, L. Seyfarth, J. Senker, W. Schnick, *Synthesen, Kristallstrukturen und spektroskopische Eigenschaften des Melem-Adduktes $C_6N_7(NH_2)_3 \cdot H_3PO_4$ sowie der Melemium-Salze $(H_2C_6N_7(NH_2)_3)SO_4 \cdot 2H_2O$ und $(HC_6N_7(NH_2)_3)ClO_4 \cdot H_2O$* , Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2545 – 2554 (2005).
3. N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker, Ed. Kroke, *The Tautomeric Forms of Cyameluric Acid Derivatives*, Chem. Eur. J. **13**, 1158 – 1173 (2007).
4. B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy and Theoretical Calculations - Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer*, Chem. Eur. J. **13**, 4969 – 4980 (2007).
5. F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, *The Stuffed Framework Structure of SrP_2N_4 : Challenges to Synthesis and Crystal Structure Determination*, Chem. Eur. J. **13**, 6841 – 6852 (2007).
6. J. Thun, L. Seyfarth, J. Senker, R. E. Dinnebier, J. Breu, *Polymorphism in Benzamide: Solving a 175-Year-Old Mystery*, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 6729 – 6731 (2007).
7. V. Suitchmezian, I. Jeß, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, C. Näther, *Structural, Thermodynamic, and Kinetic Aspects of the Polymorphism and Pseudopolymorphism of Prednisolone (11,17 α ,21-Trihydroxy-1,4-pregnadien-3,20-dion)*, Cryst. Growth Des., **8**, 98 – 107 (2008).
8. M. Stöcker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Realisation of truly microporous pillared clays*, Chem. Commun. **5**, 629 – 631 (2008).

9. L. Seyfarth, J. Sehnert, N. El-Gamel, W. Milius, E. Kroke, J. Brey, J. Senker, *Structure Elucidation of Cyameluric Acid by Combining Solid-State NMR Spectroscopy, Molecular Modeling and Direct-Space Methods*, J. Mol. Struct. **889**, 217 – 228 (2008).
10. V. Suitchmezian, L. Seyfarth, I. Jeß, K. Bärwinkel, J. Senker, C. Näther, *Betame-thasone Valerate: Polymorphic and Pseudopolymorphic modifications*, Manuskript in Vorbereitung.
11. L. Seyfarth, J. Senker, *A NMR Crystallographic Approach for the Determination of the Hydrogen Substructure of Nitrogen bonded Protons*, Manuskript angenommen bei Phys. Chem. Chem. Phys. (2008).
12. L. Seyfarth, J. Sehnert, B. Lotsch, W. Schnick, J. Senker, *Tackling the Stacking Disorder of Melon – Structure Elucidation in a Semicrystalline Material*, Manuskript eingereicht bei Inorganic Chemistry.