6 Ergebnisse und Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchte Kupfer-Komplex wurden analog der Vorschrift in [131] synthetisiert. Dabei wurden der Chelidamat-Ligand und das Cu(II)-Ion im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Der Kupfer-Komplex fiel in blauen Kristallen an. Dieser Komplex liefert dabei keine für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Bisher ist keine genaue Struktur des Kupfer(II)-Chelidamat Komplexes bekannt. Eine strukturelle Untersuchung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie blieb ohne Erfolg, da das paramagnetische Cu(II)-Ion eine starke Linienverbreiterung im NMR-Spektrum bewirkte und somit eine Auswertung der Spektren unmöglich machte. Zu einer ausführlichen strukturellen Charakterisierung des Kupfer(II)-Chelidamat Komplexes werden in dieser Arbeit spezielle Methoden der EPR-Spektroskopie verwendet.

Viele der Informationen, die die EPR-Spektroskopie über die Struktur und Bindung am paramagnetischen Kupfer-Zentrum zur Verfügung stellt, werden durch eine Analyse von **g**-Tensor, Hyperfein- und Quadrupol-Kopplungen erhalten. Die Bestimmung dieser Spin-Hamilton-Parameter mit den Methoden der EPR-Spektroskopie liefert ein genaues Bild der elektronischen Struktur und der Geometrie des spintragenden Kupfer(II)-Zentrums und seiner Umgebung.

Strukturelle Informationen über den Cu(II)-Chelidamat Komplex werden in dieser Arbeit aus Multifrequenz cw EPR-, Puls EPR-, Puls ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Spektren gefrorener Lösungen bei Temperaturen unter 15 K abgeleitet[1]. Hierbei werden nur ungeordnete Systeme (gefrorene Lösungen) untersucht, da bis zum heutigen Zeitpunkt keine Einkristalle erzeugt werden konnten. Ausserdem wird die Analyse durch cw EPR-Spektren bei Raumtemperatur (in flüssigen Lösungen) unterstützt. Es soll gezeigt werden, dass die Tieftemperaturstrukturen auch noch bei Raumtemperatur vorliegen. Durch die Beobachtung der isotropen Werte aus Raumtemperatur-Messungen können die anisotropen Wechselwirkungen bestätigt werden. Die experimentellen Spektren werden anhand der Spin-Hamilton-Parameter soweit wie möglich mit Hilfe von numerischen Simulationen angepasst.

Zuerst werden mit cw EPR- und Puls Elektronenspinecho-Experimenten Kupfer und teilweise Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungen untersucht (s. Abbildung 6.1, oben). Diese Experimente ermöglichen einen ersten Einblick in die Koordinationsgeometrie der Komplexierung des Cu^{2+}-Ions mit Chelidamsäure als Liganden. Eine genaue Analyse der elektronischen Struktur und der Geometrie der Komplexierung des spintragenden Kupfer(II)-Zentrums und seiner Umgebung wird mit Puls ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Methoden ermöglicht. Für verlässliche und präzise Aussagen über die Hyperfein- und

[1] Wegen den kurzen Relaxationszeiten der Übergangsmetall-Ionen bei Raumtemperatur müssen Puls EPR-Experimente bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

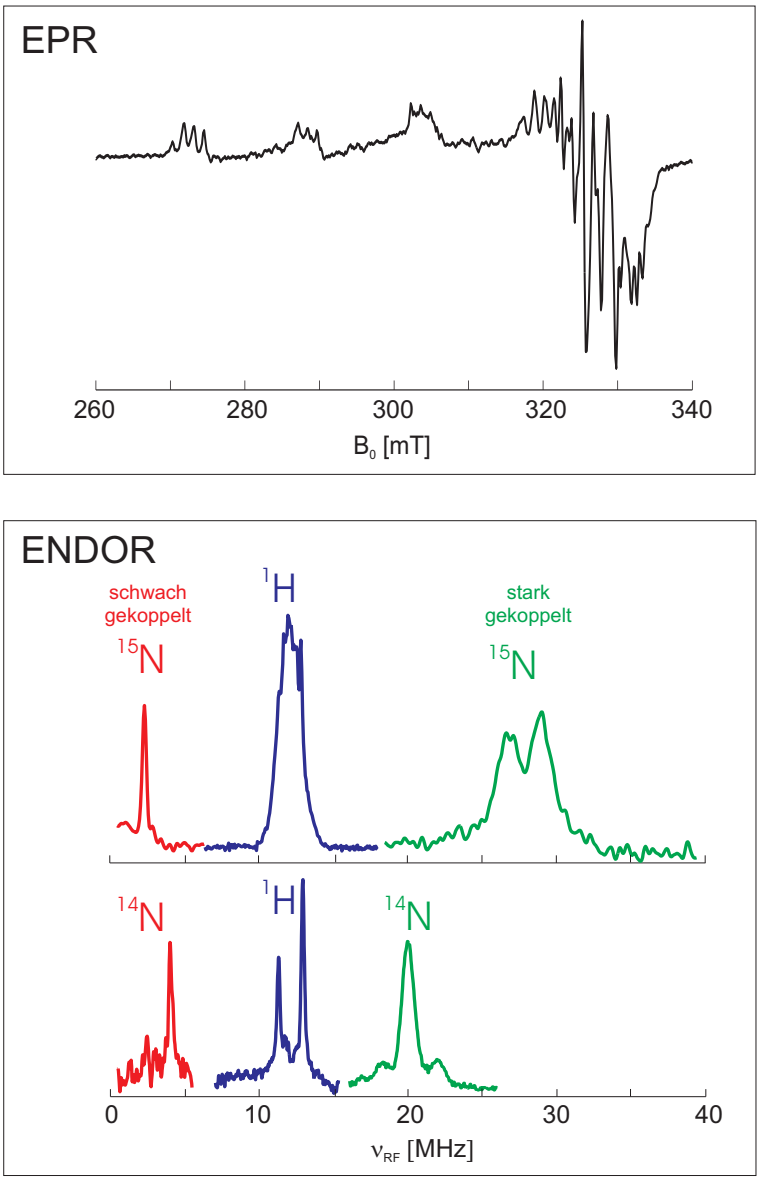

Abbildung 6.1: *Oben*: cw EPR-Spektrum von Cu(II)-Chelidamat in DMF im X-Band aufgenommen bei 10 K. *Unten*: X-Band Puls ENDOR-Übersichtsspektren von stark (grün) bzw. schwach (rot) gekoppelten Stickstoff-Kernen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes. Zusätzlich sind auch die ENDOR-Signale von Wasserstoff-Kernen (blau) gezeigt. In den nächsten Kapiteln werden die Spin-Hamilton-Parameter dieser Kerne im Detail diskutiert.

Kern-Quadrupol-Wechselwirkung von sowohl stark als auch schwach gekoppelten Kernen werden orientierungsselektive, hochauflösende ENDOR- und HYSCORE-Experimente an verschiedenen Magnetfeld-Positionen durchgeführt. In Abbildung 6.1 (unten) sind ENDOR-Übersichtsspektren der stark und schwach gekoppelten Stickstoff-Kerne sowie

ENDOR-Signale von Wasserstoff-Kernen dargestellt, die in den folgenden Kapiteln genauer diskutiert werden. Die Analyse der ENDOR-Spektren liefert Informationen über die Wechselwirkungen zwischen dem spintragenden Kupfer-Ion und direkt koordinierten Kernen. Durch ESEEM- und HYSCORE-Methoden werden Informationen von schwach gekoppelten Kernen erhalten. Eine Auflösung der Kopplungen zu benachbarten Wasserstoff-Kernen ist sowohl durch die ENDOR-Technik als auch durch die HYSCORE-Technik möglich. Die mit numerischen Simulationen bestimmten Spin-Hamilton-Parameter ermöglichen eine strukturelle Charakterisierung der Koordination des Kupfer-Ions und seiner Umgebung. Diese Informationen werden mit quantenchemische Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie verglichen und diskutiert.

6.1 g-Tensor und Kupfer Hyperfein-Wechselwirkung

Die EPR-Spektroskopie kann für verschiedene Aggregatzustände einer paramagnetischen Verbindung durchgeführt werden. Im allgemeinen liefert die Flüssig-EPR (engl. *'liquid state EPR'*) bzw. die EPR von flüssigen Lösungen ein isotropes[2] Spektrum. Im Vergleich dazu ergibt die Festkörper-EPR (engl. *'solid state EPR'*) bzw. die EPR von ungeordneten Systemen (gefrorene Lösungen) ein 'Pulver'-Spektrum. Dieses stellt eine Superposition von allen Einkristall-Spektren bzw. allen molekularen Orientierungen, bezogen auf das äussere Magnetfeld, dar. Mit einem gegebenen resonanten Magnetfeldwert können verschiedene molekulare Orientierungen ausgewählt werden, so dass daraus eine Orientierungs-Selektion resultiert.

6.1.1 Multifrequenz cw EPR-Spektroskopie

6.1.1.1 Isotrope cw EPR-Spektren

In flüssigen Lösungen sind die EPR-Spektren nur durch die isotropen Werte g_{iso} und a_{iso} charakterisiert. Die anisotropen Anteile der Hyperfein-Wechselwirkung werden durch die schnelle Molekülrotation ausgemittelt.
In Abbildung 6.2 sind die gemessenen S- und X-Band cw EPR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat in DMF bei Raumtemperatur (RT) dargestellt. Diese isotropen cw EPR-Spektren in flüssigen Lösungen zeigen mit dem Kernspin $I(^{63,65}\mathrm{Cu}) = \frac{3}{2}$ ein EPR-Muster mit $(2I^{\mathrm{Cu}} + 1 = 4)$-EPR-Linien. Der äquivalente Abstand der vier EPR-Linien entspricht dabei der isotropen Kupfer Hyperfein-Kopplung a_{iso}^{Cu}, die auf die Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron (Cu(II), $3d^9$, $S = \frac{1}{2}$) zurückzuführen ist. Die beiden S- und X-Band cw EPR-Spektren zeigen sowohl für die Kupfer als auch für die Stickstoff Hyperfein-Kopplungen eine sehr gute Auflösung. Im Hochfeld-Bereich der in Abbildung 6.2 gezeigten EPR-Spektren wird eine relativ grosse Hyperfein-Kopplung von direkt koordinierten Kernen beobachtet. Diese sehr gut aufgelöste Hyperfein-Struktur wird durch die starke Kopplung der ^{14}N ($I^{^{14}\mathrm{N}} = 1$) (Abbildung 6.2 (a, c)) und der ^{15}N ($I^{^{15}\mathrm{N}} = \frac{1}{2}$) (Abbildung 6.2

[2]Durch die schnelle Molekülrotation werden die anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt.

(b, d)) Kerne in der ersten Koordinationssphäre des Kupfer-Zentrums verursacht. Sowohl die Chelidamsäure als auch DMF als Lösungsmittel besitzen einen Stickstoff-Kern. Durch ^{15}N Markierung des Stickstoff-Kerns am Chelidamat-Liganden lässt sich jedoch die starke Kopplung leicht identifizieren. Ob und wie das Lösungsmittel koordiniert, kann mit Hilfe der cw EPR-Spektroskopie nicht festgestellt werden. Diese Informationen werden jedoch durch die Verwendung der ESEEM- und HYSCORE-Methoden ermöglicht. Im Kapitel 6.3 wird dieser Sachverhalt ausführlich diskutiert.

In Tabelle 6.1 auf Seite 74 sind erhaltenen Werte für g_{iso}, a_{iso}^{Cu} und a_{iso}^{N} dargestellt. Die beobachteten ^{14}N und ^{15}N Hyperfein-Aufspaltungen von stark gekoppelten Kernen des Chelidamat-Liganden entsprechen dem Verhältnis[3] von $\left|\frac{g_n(^{14}\mathrm{N})}{g_n(^{15}\mathrm{N})}\right| = \left|\frac{a_{iso}(^{14}\mathrm{N})}{a_{iso}(^{15}\mathrm{N})}\right| = 0.713$. Die Hyperfein-Kopplung des ^{65}Cu-Isotops kann aus dem Verhältnis[4] von $\left|\frac{g_n(^{63}\mathrm{Cu})}{g_n(^{65}\mathrm{Cu})}\right| = \left|\frac{a_{iso}(^{63}\mathrm{Cu})}{a_{iso}(^{65}\mathrm{Cu})}\right| = 0.935$ berechnet werden.

Weitere Aussagen über die Symmetrie und Bindungsverhältnisse innerhalb der ersten Koordinationssphäre können von EPR-Spektren von gefrorenen Lösungen erhalten werden. Diese werden im Kapitel 6.1.1.2 beschrieben.

Für den Fall, dass Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, ist bedauerlicherweise die spektrale Auflösung nicht genügend, so dass keine Hyperfein-Struktur beobachtet werden kann. Im Kapitel 6.5 erfolgt eine Diskussion von EPR-Messungen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in wässriger Lösung.

Tabelle 6.1: Spin-Hamilton-Parameter von Kupfer(II)-Chelidamat, die mit Hilfe einer numerischen Simulation berechnet werden. Für eine numerische Simulation der Spektren werden die Elektron-Zeeman-, die Kupfer und die Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkung berücksichtigt. Alle Werte der isotropen Hyperfein-Kopplungen sind in MHz angegeben.

g_{iso}	2.123 ± 0.002
$\lvert a_{\mathrm{iso}}(^{63}\mathrm{Cu})\rvert$	140.0 ± 2
$\lvert a_{\mathrm{iso}}(^{65}\mathrm{Cu})\rvert$	149.8 ± 2
$\lvert a_{\mathrm{iso}}(^{14}\mathrm{N})\rvert$	44.4 ± 2
$\lvert a_{\mathrm{iso}}(^{15}\mathrm{N})\rvert$	62.3 ± 2

Die Reorientierungszeit eines Moleküls in Flüssigkeiten hängt von dessen Gestalt und Grösse, der vorhandenen Temperatur, sowie von der Wechselwirkung mit seiner Umgebung (z. B. Lösungsmittel-Moleküle) ab. Im Grenzfall einer schnellen Rotationskorrelationszeit (engl. *fast rotational correlation time limit*), die bei Raumtemperatur erwartet wird, kann die Linienbreite von Einzelkomponenten verwendet werden, um das effektive

[3] $g_n(^{14}\mathrm{N})$ =0.404, $g_n(^{15}\mathrm{N})$ = -0.566
[4] $g_n(^{63}\mathrm{Cu})$ =1.484, $g_n(^{65}\mathrm{Cu})$ = 1.588

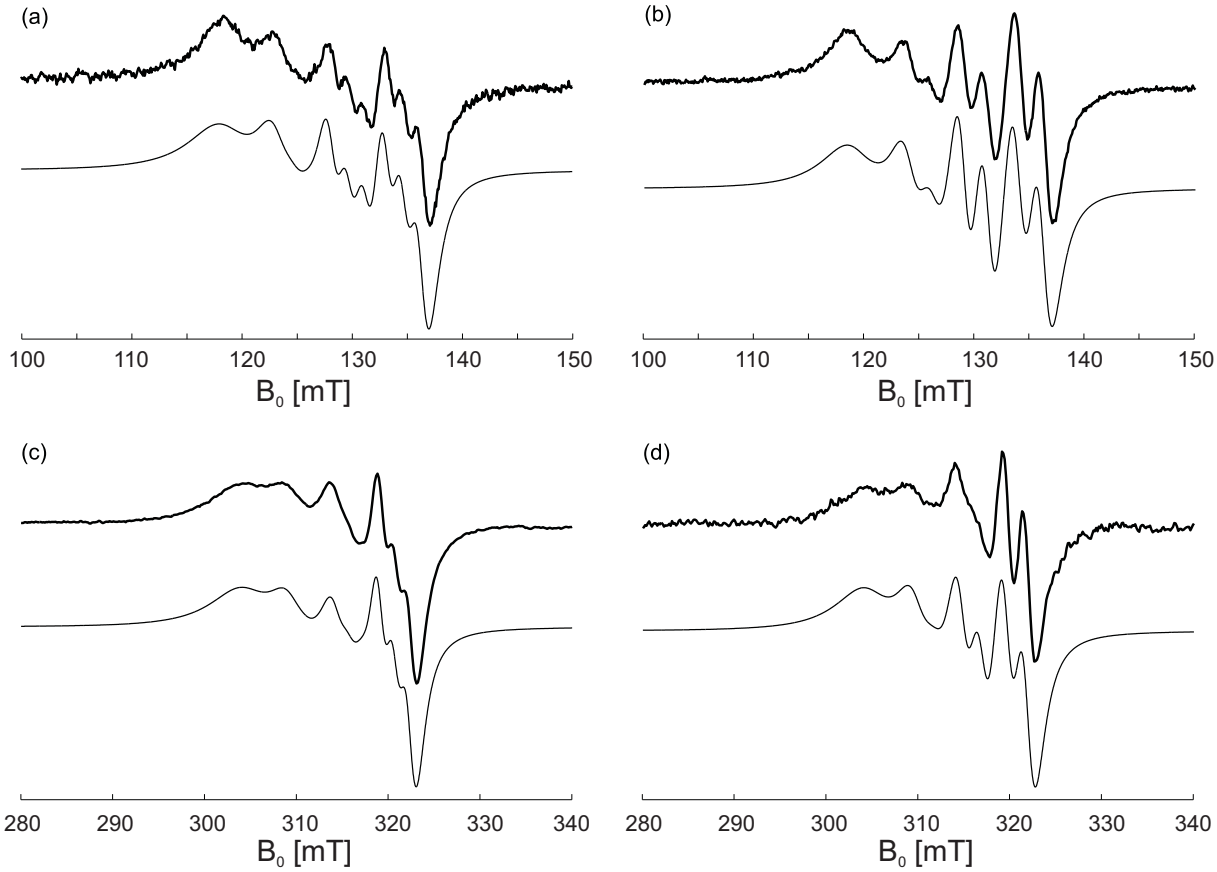

Abbildung 6.2: cw EPR-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat in DMF gemessen bei RT im (a) S-Band (3.80 GHz) und im (c) X-Band (9.38 GHz), sowie cw EPR-Spektren von isotopen markiertem Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat in DMF im (b) S-Band und im (d) X-Band. *Dickere Linien*: Experiment, *dünnere Linien*: Simulation.

Volumen V_{eff} des Komplexes abzuschätzen [132]. Der hydrodynamische Radius des Moleküls wird mit dem Symbol r und die anisotropen Bestandteile werden mit $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ und $(A_{\parallel} - A_{\perp})$ bezeichnet. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Reorientierungszeit τ_R ab. Die Reorientierungszeit des Komplexes in Flüssigkeiten korreliert mit den Linienbreiten im EPR-Spektrum. Die Linienbreiten unterschiedlicher m_I-Komponenten können durch Gleichung 6.1 angepasst werden [50, 108, 109, 110, 111].

$$\Delta B = c_0 + c_1 m_I + c_2 m_I^2 \tag{6.1}$$

Die Linienbreitenparameter c_0, c_1 und c_2 sind durch folgende Gleichungen gegeben [133]:

$$
\begin{aligned}
c_0 &= \frac{1}{45}\left((g_\parallel - g_\perp)\frac{\mu_B B_0}{\hbar}\right)^2\left(4\tau_R + \frac{3\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2}\right) \\
&\quad + \frac{3}{32}\left(\frac{2}{3}(A_\parallel - A_\perp)\right)^2\left(3\tau_R + \frac{7\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2}\right) \\
&\quad + \frac{1}{10}\left(\frac{eQV_{zz}}{I(2I+1)}\right)^2\tau_R + SR \qquad (6.2)\\
c_1 &= \frac{1}{15}(g_\parallel - g_\perp)\frac{\mu_B B_0}{\hbar}\left(\frac{2}{3}(A_\parallel - A_\perp)\right)\left(4\tau_R + \frac{3\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2}\right) \qquad (6.3)\\
c_2 &= \frac{1}{40}\left(\frac{2}{3}(A_\parallel - A_\perp)\right)^2\left(5\tau_R - \frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2}\right), \qquad (6.4)
\end{aligned}
$$

wobei SR den Spin-Rotationsterm gekennzeichnet. Alle Parameter sind in Winkelfrequenz-Einheiten $[\frac{rad}{s}]$ angegeben. Für die Umrechnung in Magnetfeld-Einheiten [mT] wird eine Multiplikation der Parameter c_0, c_1 und c_2 mit dem Faktor $\frac{2\hbar}{\sqrt{3}g_e\mu_B} = 6.58 \cdot 10^{-9}$ [mT $\cdot$ s^{-1}] durchgeführt. Zur Bestimmung der isotropen Spin-Hamilton-Parameter werden die Werte von $g_\parallel$, $g_\perp$, $A_\parallel$ und $A_\perp$ aus Tabelle 6.2 auf Seite 85 verwendet. In den Kapiteln 6.1.1.2 und 6.1.2 wird die Bestimmung dieser Werte näher erläutert. Die Bestimmung des relativen Vorzeichens der isotropen und anisotropen Kupfer Hyperfein-Kopplungen wird im Kapitel 6.1.2 beschrieben. Wegen der Verknüpfung von τ_R mit dem molekularen hydrodynamischen Volumen V_h und der Viskosität der Flüssigkeit bzw. des Lösungsmittels η_L[5] durch

$$\tau_R = \frac{\eta_L V_h}{k_B T} \qquad (6.5)$$

kann die effektive Molekülgrösse abgeschätzt werden [50, 134, 135]. Der Parameter c_1 wird durch die Simulation der Spektren in Abbildung 6.2 auf Seite 75 erhalten und beträgt $c_1 = 0.8 \pm 0.1$ mT. Die Rotationskorrelationszeit ergibt sich aus Gleichung 6.3 zu $\tau_R = 3.91 \pm 0.6 \cdot 10^{-11}$ s. Dieser Wert kann dann zur einer Abschätzung des molekularen Volumens verwendet werden, wobei die inhomogen verbreiterten Effekte vernachlässigt werden. Aus Gleichung 6.5 wird ein Wert von $V_h = 0.20 \pm 0.03$ nm^3 erhalten. Mit dem 'SYBYL 7.3'-Programmpaket aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Brickmann[6] wurde das Volumen von Cu(II)-Chelidamat als Monomer und als Dimer berechnet. In Abbildung 6.3 sind die beiden Kupfer-Komplexe dargestellt. Dabei sind die beiden chemischen Strukturen mit Hilfe der DFT-Methode berechnet worden und sie dienten als Eingangsstruktur für die Volumenberechnung. Mit Hilfe dieses Programms wird für das Monomer ein Volumen von 0.23 nm^3 und für das Dimer ein Volumen von 0.30 nm^3 berechnet[7]. Einerseits wird durch den Vergleich von experimentellen Daten und der erwähnten theoretischen Berechnung des Werts für V_h ein gut übereinstimmender Wert für das Monomer erhalten. Andererseits kann dieses Volumen in Folge einer Taumelbewegung bzw.-rotation des 'nackten' Kupfer-

[5] $\eta_L = 0.8$ mPa·s

[6] An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. T. Borosch für diese Rechnungen bedanken.

[7] Für die Rechnungen wurden Standardwerte und ein Abrollradius von 0.14 nm verwendet.

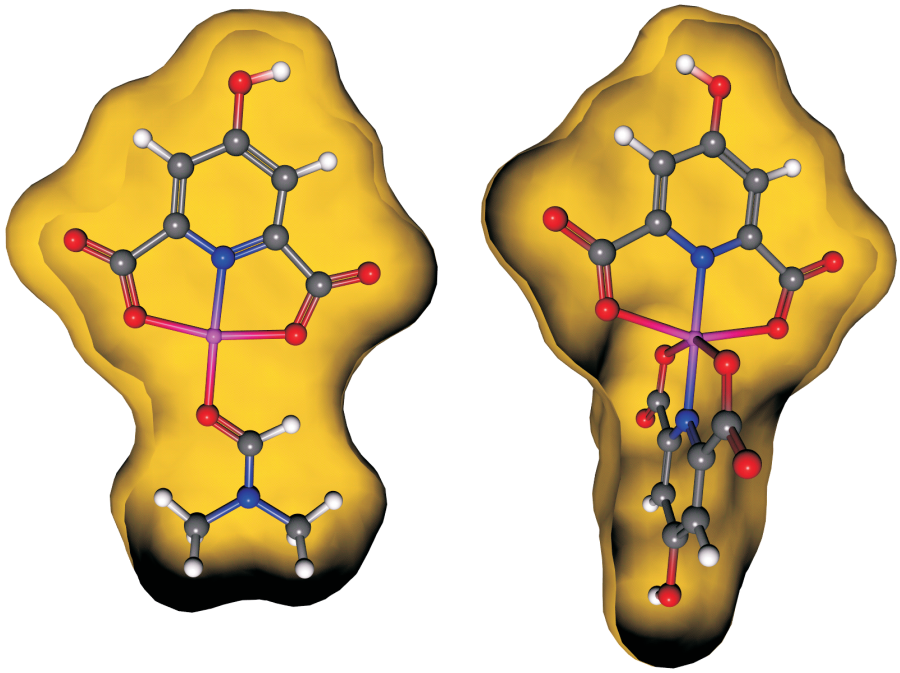

Abbildung 6.3: Darstellung des molekularen Volumens von Cu(II)-Chelidamat mit DMF als Koordinationspartner (links) und von Cu(II)-Dichelidamat (rechts). Die Abbildung beruht auf einer Rechnung mit dem 'SYBYL 7.3'-Programmpaket. Als Eingangsstrukturen zur Volumenberechnung dienten die mit Hilfe der DFT-Methode berechneten Strukturen, die im Kapitel 6.3.5 auf Seite 136 dargestellt sind.

Chelidamat-Komplexes ohne Lösungsmittel ($V_h = 0.16$ nm^3) verursacht werden. Eine Komplexierung durch zwei DMF-Moleküle ($V_h = 0.35$ nm^3) kann jedoch ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Aussage ist so nicht möglich. Diese Beobachtung kann als Hinweis interpretiert werden, dass der Cu(II)-Chelidamat(DMF) Komplex in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur als Monomer vorliegt. Mit der ENDOR- bzw. HYSCORE-Spektroskopie kann diese Hypothese überprüft werden. Diese Problematik wird in den Kapiteln 6.2 und 6.3 diskutiert.

6.1.1.2 Anisotrope cw EPR-Spektren

Die EPR-Spektren von gefrorenen Lösungen repräsentieren eine Verteilung von allen Orientierungen der Moleküle bezüglich des äusseren Magnetfelds. Die Hyperfein-Kopplungen werden am besten aufgelöst, wenn die g-Anisotropie vernachlässigbar oder grösser als die Hyperfein-Anisotropie ist [56, 57]. Die Kombination von EPR-Messungen bei mehreren MW-Frequenzen (Multifrequenz EPR) liefert unterschiedliche Informationen, die sich gegenseitig ergänzen. Damit wird eine bessere Analyse der Spin-Hamilton-Parameter ermöglicht.

Die beobachtete Anisotropie der Spin-Hamilton-Parameter in dieser Arbeit bezieht sich auf eine Temperatur von 10 K. In den Abbildungen 6.4 auf Seite 79 und 6.5 auf Seite 80 werden die bei 10 K gemessenen S- und X-Band cw EPR-Spektren einer gefrorenen Lösung von Cu(II)-Chelidamat in DMF dargestellt. Das koordinierte Kupfer-Ion, Cu^{2+}, liefert in diesen Abbildungen ein axiales, anisotropes Spektrum mit $g_{zz} = g_{\parallel}$ und $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$. Diese Spektren stellen charakteristische Kupfer-Pulverspektren dar, die durch die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Orientierungen der Einkristalle gewichtet sind. Die zu den Hauptwerten des **g**-Tensors gehörenden Kupfer Hyperfein-Kopplungen $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}}$ und $A_{\perp}^{\mathrm{Cu}}$ sind im Spektrum voneinander getrennt. Diese Trennung kann im X-Band besser als im S-Band erreicht werden. In beiden Abbildungen sind die EPR-Spektren, sowie die Abhängigkeiten der Resonanzlinien vom Winkel θ dargestellt. Die Hyperfein-Kopplung des Kupfer(II)-Ions sind im $g_{\parallel}$- und $g_{\perp}$-Bereich unterschiedlich. Aus den EPR-Spektren folgt, dass $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}} > A_{\perp}^{\mathrm{Cu}}$ und $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ist. Die Multifrequenz EPR-Messungen im S-Band (3.88 GHz) und im X-Band (9.38 GHz) liefern eine sehr gute Auflösung der Komponente des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}}$ im $g_{\parallel}$-Bereich. Im Gegensatz dazu zeigen die erhaltenen S- und X-Band EPR-Spektren zahlreiche Linienüberlappungen im $g_{\perp}$-Bereich. Dieses Gebiet der überlappenden Resonanzen von verschiedenen Orientierungen erschwert die Bestimmung der $A_{\perp}^{\mathrm{Cu}}$ Komponente des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors. Darüber hinaus erschweren sie deutlich eine präzise Bestimmung der senkrechten Komponente $g_{\perp}$ des g-Tensors. Dieses Ergebnis erfordert EPR-Messungen bei höheren MW-Frequenzen in der Hochfeld-EPR (engl. *high field* EPR), die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden.

Die gemessenen EPR-Spektren werden durch die Anwesenheit von zwei natürlich vorkommenden Isotopen des Kupferatoms komplexer, da die gyromagnetischen Verhältnisse von $g_n(^{63}\mathrm{Cu})$ =1.484 und von $g_n(^{65}\mathrm{Cu})$ = 1.588 unterschiedlich sind. Dies führt zu einer Verschiebung der Hyperfein-Komponenten in den Kupfer EPR-Spektren [136]. Im Fall des Cu(II)-Chelidamat Komplexes wird dieser Isotopen-Effekt in den S- und X-Band EPR-Spektren gut aufgelöst. Er ist im Tieffeldbereich der Spektren am besten zu beobachten. Die natürlichen Häufigkeiten der Kupfer-Isotope sind ^{63}Cu 69.2% und ^{65}Cu 30.8%. Beide Kupfer-Isotope besitzen einen Kernspin von $I^{\mathrm{Cu}} = \frac{3}{2}$. Wegen der unterschiedlichen Hyperfein-Kopplungen von beiden Kupfer-Isotopen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes verdoppelt sich die Zahl der EPR-Übergänge im Spektrum. In den Abbildungen 6.4 und 6.5 wird der Verlauf der EPR-Resonanzlinien der Kupfer-Isotope in Abhängigkeit vom Winkel θ dargestellt. Anhand der experimentellen Parameter des Spin-Hamilton-Operators des Cu(II)-Chelidamat Komplexes wird die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzlinien vom Winkel θ numerisch berechnet. Der Winkel θ stellt den Winkel zwischen der g_{zz}-Tensor-Hauptachse und dem äusseren Magnetfeld dar (s. Abbildung 6.14 auf Seite 99). Die EPR-Übergänge des Kupfer-Isotops ^{63}Cu sind in beiden Abbildungen blau und die von ^{65}Cu rot gekennzeichnet. Die Abhängigkeit vom Winkel θ illustriert eine Selektion von Molekülen mit spezifischen Orientierungen, die bei einer gegebenen Feldposition im EPR-Spektrum angeregt werden bzw. resonant sind. Dies ist am Beispiel der grau unterlegten Flächen in den Abbildungen 6.4 und 6.5 im $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$-Bereich gezeigt. Während ein Winkel von $\theta = 0°$ der Orientierung $g_{\parallel}$ entspricht, wird für den Winkel $\theta = 90°$ die Position $g_{\perp}$ erhalten. Der Isotopen-Effekt beeinflusst die Intensität des EPR-Spektrums

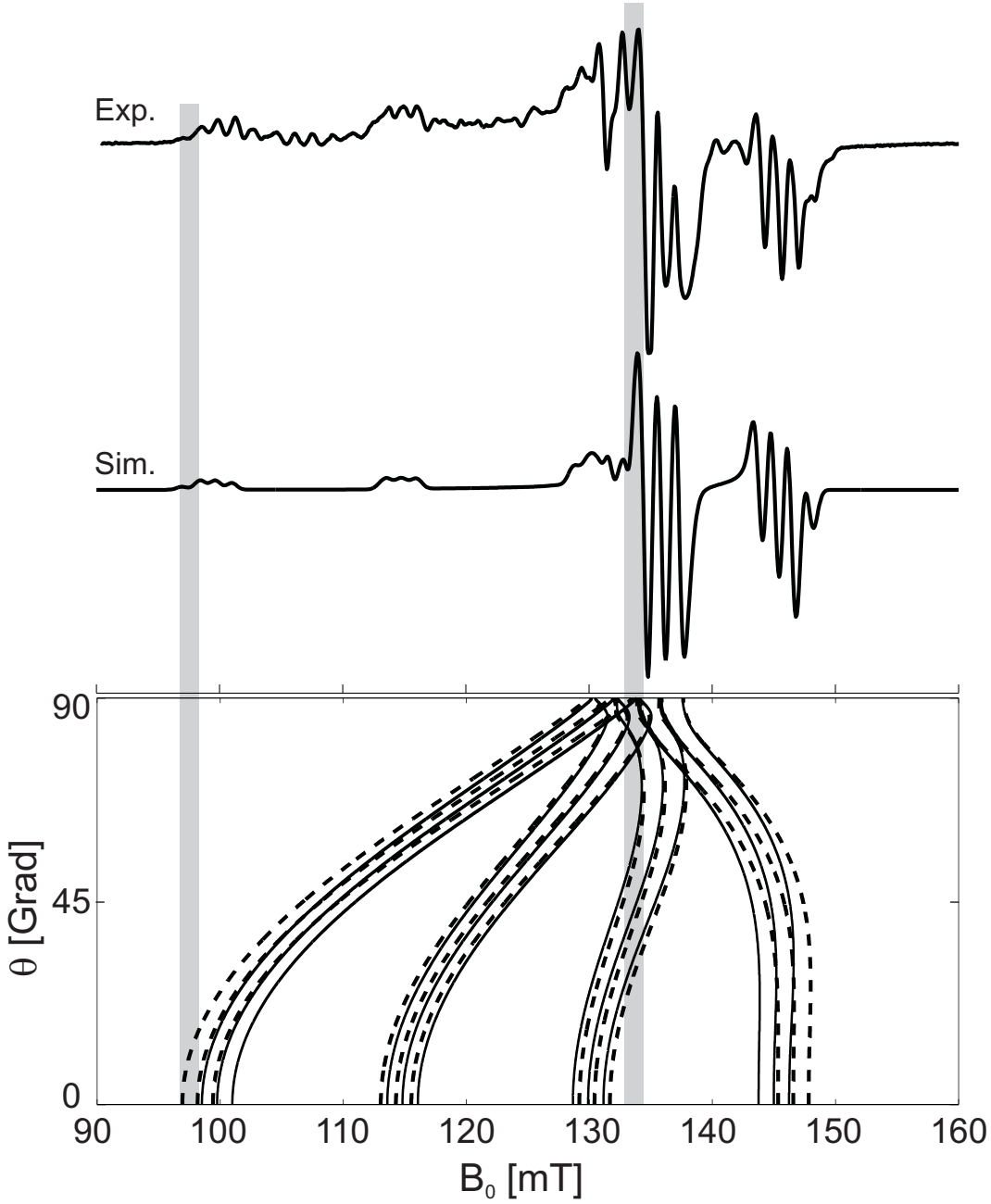

Abbildung 6.4: Experimentelles und simuliertes S-Band (3.80 GHz) cw EPR-Spektrum von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat (Lösungsmittel: DMF, T = 10 K). Im unteren Bild ist die Abhängigkeit der Resonanzlinien vom Winkel θ gezeigt. Die Winkelabhängigkeit illustriert eine Auswahl einer bestimmten Orientierung, die bei einer gegebenen Feldposition im EPR-Spektrum angeregt wird. Die in grau dargestellten Flächen im $g_{\|}$- und $g_{\perp}$-Bereich stellen bei diesen gegeben Feldpositionen selektierte Orientierungen dar, die zu diesem Teil des Spektrums beitragen. Die EPR-Übergänge des Kupfer-Isotops ^{63}Cu sind durch durchgezogene Linien und die des ^{65}Cu durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Jeder EPR-Übergang des Kupfers wird in drei Linien aufgespalten, wobei die Aufspaltung durch die Wechselwirkung mit einem stark gekoppelten Stickstoff-Kern hervorgerufen wird.

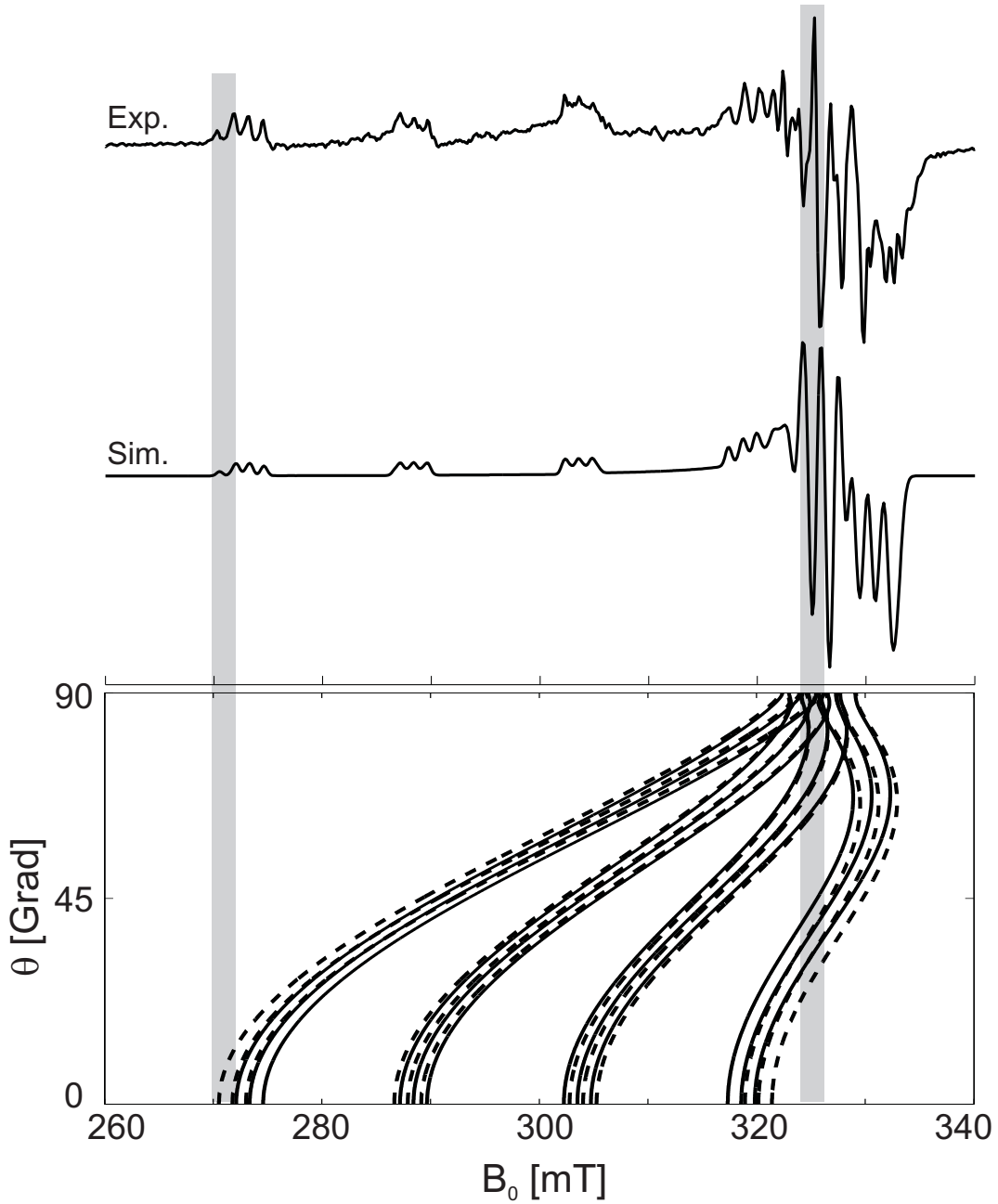

Abbildung 6.5: Experimentelles und simuliertes X-Band (9.38 GHz) cw EPR-Spektrum von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat (Lösungsmittel: DMF, T = 10 K). Die Orientierungabhängigkeit des Winkels θ, die die Abhängigkeit der Resonanzlinien repräsentiert, wird im unterem Bild dargestellt. Die grau dargestellten Flächen im $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$-Bereich zeigen bei gegebenen Feldpositionen ausgewählte Orientierungen, die angeregt werden. Durchgezogene Linien kennzeichnen die EPR-Übergänge des Kupfer-Isotops ^{63}Cu und gestrichelte die des ^{65}Cu. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem stark gekoppelten Stickstoff-Kern wird jeder EPR-Übergang des Kupfers in drei Linien aufgespalten.

(s. Abbildung 6.6 auf Seite 82) und die Orientierungs-Selektivität (s. Abbildungen 6.4 auf Seite 79 und 6.5 auf Seite 80). Dieser Effekt bewirkt eine Linienverbreiterung der Spektren.

Bei zunehmender Erhöhung des äusseren Magnetfelds wird eine Zunahme der Linienbreite im $g_{\|}$-Bereich beobachtet. Diese Zunahme der Linienbreiten beruht auf einem Effekt, welcher als *'strain'* bezeichnet wird. Der *'strain'*-Effekt wird anhand einer Verteilung der Hauptwerte des **g**-Tensors und der Hyperfein-Kopplungstensoren beschrieben. In Kupfer-Spektren werden diese Effekte häufig beobachtet [56, 57].

Die Spektren der beiden Kupfer-Isotope werden separat berechnet und entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit gewichtet. Im cw EPR-Spektrum führt die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung zu keiner zusätzlichen Aufspaltung der EPR-Übergänge. Stattdessen verursacht sie kleine Resonanz-Verschiebungen zweiter Ordnung, die bei der numerischen Simulation von EPR-Spektren vernachlässigt werden können.

Wegen der offenen Frage im Zusammenhang mit der Anisotropie der Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Kopplungen im $g_{\perp}$-Bereich ist die Qualität der Simulation vom $g_{\|}$-Wert wichtiger als die vom $g_{\perp}$-Wert (s. unten). Im Tieffeldbereich der S- und X-Band cw EPR-Spektren wird eine sehr gute Anpassung der Komponenten $g_{\|}$ des **g**-Tensors und $A_{\|}^{\mathrm{Cu}}$ des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors erhalten. Die zusätzliche Linien zwischen den Kupfer $A_{\|}$-Aufspaltungen im S-Band EPR-Spektrum (s. Abbildung 6.4) werden aufgrund der Einfrierungseffekten (Glasbildung) verursacht.

Aus der numerischen Simulation der S- und X-Band Spektren ergeben sich folgende Werte: $g_{\|} = 2.265 \pm 0.001$, $\left|A_{\|}^{^{63}\mathrm{Cu}}\right| = 480.00 \pm 5.0$ MHz und $\left|A_{\|}^{^{65}\mathrm{Cu}}\right| = 513.60 \pm 5.0$ MHz. Im Bereich der senkrechten Orientierung $g_{\perp}$ erschwert die Signalüberlappung eine präzisere Bestimmung der Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensoren.

In den in Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellten cw EPR-Spektren wird zusätzlich zur Kupfer Hyperfein-Kopplung eine weitere Hyperfein-Struktur beobachtet. Ein Tieffeld-Ausschnitt vom $g_{\|}$-Bereich des X-Band EPR-Spektrums aus Abbildung 6.5 ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Dieser Ausschnitt zeigt eine sehr gut aufgelöste Hyperfein-Kopplung des direkt gekoppelten Stickstoff-Kerns. Diese vom Stickstoff-Kern hervorgerufene Hyperfein-Wechselwirkung spaltet jede Resonanzlinie des Kupfer-Ions in $(2NI + 1 = 3)$ Linien auf, wobei N die Zahl der Stickstoff-Kerne und I den Kernspin des Stickstoffs bezeichnen. Dadurch spaltet ein ^{14}N-Kern mit $I^{^{14}\mathrm{N}} = 1$ jedes EPR-Signal von Kupfer in drei gleich intensive Linien auf. Unter der Annahme von zwei magnetisch gleichwertigen ^{14}N-Kernen würde ein Muster mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 3 : 2 : 1 für jedes Kupfer-Isotop erwartet. Wird noch die natürliche Häufigkeit der beiden Kupfer-Isotope berücksichtigt, ergäbe sich ein Intensitätsverhältnis von 1 : 4 : 7 : 8 : 5 : 2. Jedoch unterscheidet sich das experimentell beobachtete Muster von 1 : 3 : 3 : 2 beträchtlich von diesem Verhältnis. Die Erklärung zum experimentell beobachteten Muster ist in Abbildung 6.6 dargestellt. In diesem Fall ist die Stickstoff Hyperfein-Kopplung etwa gleich gross wie der Unterschied der Kupfer Hyperfein-Kopplungen der beiden Kupfer-Isotope. Das Intensitätsverhältnis von 1 : 3 : 3 : 2 reproduziert das beobachtete Muster. Dieses Stickstoff Hyperfein-Musters gibt somit die wertvolle Information, dass ein stark gekoppelter Stickstoff-Kern ans zentrale Kupfer-Ion koordiniert ist. Das durch diese Beobachtung

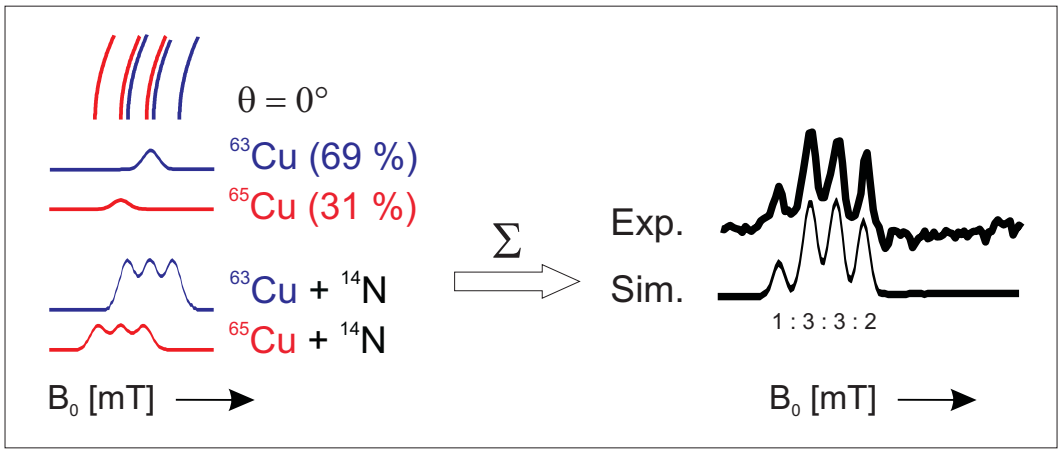

Abbildung 6.6: Ausschnitt aus Abbildung 6.5 vom Tieffeldbereich des X-Band cw EPR-Spektrums von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat, aufgenommen in DMF bei 10 K. Zusätzlich ist auch der Ausschnitt aus der Winkelabhängigkeit der Rezonanzlinien der beiden Kupfer-Isotope für den Winkel $\theta = 0°$ ($g_{\|}$-Bereich) gezeigt. Die EPR-Übergänge des Kupfer-Isotops ^{63}Cu sind mit blauer Farbe und die des ^{65}Cu mit roter Farbe gekennzeichnet. Die natürliche Häufigkeit des ^{63}Cu beträgt 69.2% und des ^{65}Cu 30.8%. Wegen deren verschiedenen gyromagnetischen Verhältnissen von $g_n(^{63}\text{Cu}) = 1.484$ und von $g_n(^{65}\text{Cu}) = 1.588$ werden leicht verschobene Hyperfein-Linien beobachtet. Jeder EPR-Übergang der beiden Kupfer-Isotope wird durch die vom stark gekoppelten Stickstoff-Kern hervorgerufene Hyperfein-Wechselwirkung in drei Linien aufgespalten. Die Spektren der beiden Kupfer-Isotope werden separat berechnet und entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit gewichtet, wobei sich unter Berücksichtigung der Stickstoff Hyperfein-Aufspaltung ein 1 : 3 : 3 : 2 Linienintensitätsmuster ergibt.

gewonnene Ergebnis ist von grosser Bedeutung für diese Arbeit. Eine genaue Analyse des Hyperfein-Wechselwirkungstensors des Stickstoff-Kerns ist jedoch nur mit der hochauflösenden ENDOR-Methode möglich. Die Analyse und Diskussion der ENDOR-Spektren der direkt gekoppelten Kerne wird im Kapitel 6.2 näher beschrieben.

6.1.2 Multifrequenz Puls EPR-Spektroskopie

Die Anwendung von Elektronenspinecho-Experimenten in der Puls EPR wird durch die breiten Linien in der Festkörper-EPR erklärt, die die Aufnahme von FIDs oft unmöglich machen. Die kurzen Relaxationszeiten des Übergangsmetall-Ions bei Raumtemperatur erfordern die Anwendung von Puls EPR-Experimenten bei flüssigen Helium Temperaturen.

Die dargestellten S- und X-Band cw EPR-Spektren im vorherigem Kapitel zeigen zahlreiche Überlagerungen der EPR-Linien im $g_{\perp}$-Bereich. Eine präzise Bestimmung der $g_{\perp}$-Komponente des **g**-Tensors wird dadurch erheblich erschwert. Die genaue Bestimmung der Hauptwerte des **g**-Tensors erfordert EPR-Messungen bei höheren MW-Frequenzen.

Untersuchungen bei höheren MW-Frequenzen in der Hochfeld-EPR, wie z. B. W-Band (94 GHz) oder G-Band (180 GHz), versprechen eine weitaus bessere Auflösung der Spektren. Bei höheren MW-Frequenzen werden die EPR-Spektren zunehmend breiter, so dass in der Hochfeld-EPR die Linienbreite eines EPR-Spektrums durch die g-Anisotropie dominiert wird. Eine starke Erhöhung der MW-Frequenz führt aber auch zum vollständigen Verlust der Auflösung der Hyperfein-Struktur, da diese vom Magnetfeld unabhängig ist. Dies ist häufig in gefrorenen Lösungen der Fall (*'strain'*-Effekt), da hier eine Verteilung von **g**-Tensoren vorliegt.

Die Multifrequenz Puls EPR-Spektren des Cu(II)-Chelidamat Komplexes im X- (9.762 GHz), Q- (33.456 GHz), W- (94.120 GHz) und G-Band (180 GHz) sind in Abbildung 6.7 auf Seite 84 dargestellt. Alle Spektren werden in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K gemessen. Im Echo-detektierten EPR-Spektrum im X-Band wird, wie in Abbildung 6.7 (a) gezeigt, eine Kupfer Hyperfein-Aufspaltung im $g_{\|}$-Bereich beobachtet. Das gleiche Verhalten war auch im cw X-Band EPR-Spektrum zu sehen (s. Abbildung 6.5). Das EPR-Spektrum im Q-Band zeigt eine etwa vierfach bessere Auflösung der Hauptwerte des **g**-Tensors als im X-Band. Aussagen über die Symmetrie des Komplexes sind aber nicht eindeutig. Die EPR-Spektren im Hochfeld-EPR im W-Band (94 GHz) und G-Band (180 GHz) ermöglichen eine noch bessere Trennung der Hauptwerte des **g**-Tensors als im X- und Q-Band. Das Echo-detektierte EPR-Spektrum im W-Band zeigt zwar ein axiales Kupfer-Spektrum, aber die erste Ableitung dieses Spektrums zeigt eine kleine Aufspaltung im $g_{\perp}$-Bereich. Zur genaueren Auflösung einer eventuell vorhandenen orthorhombischen Symmetrie des untersuchten Komplexes wird ein Spektrum im G-Band aufgenommen. Das G-Band EPR-Spektrum zeigt eindeutig einen **g**-Tensor mit axialer Symmetrie. Der mit blauer Farbe dargestellte Teil des EPR-Spektrums in Abbildung 6.7 (d) wird unabhängig vom G-Band Hauptspektrum gemessen. Dieser Teil des Spektrums verdeutlicht den axialen Charakter des **g**-Tensors. Aus der Simulation des G-Band Spektrums ergeben sich die Hauptwerte des **g**-Tensors zu $g_{\perp} = (2.056 \pm 0.001)$ und $g_{\|} = (2.265 \pm 0.001)$. Ausgehend vom X-Band (9.762 GHz) zur Hochfeld-EPR im G-Band (180 GHz) werden die **g**-Tensorelemente dabei um den Faktor 18 besser getrennt. Somit wird durch die Hochfeld-EPR eine effiziente Untersuchung der Anisotropie des **g**-Tensors ermöglicht. Die Qualität der Simulationen erlaubt eine sehr gute Bestimmung der Hauptwerte des **g**-Tensors (G-Band) und des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors (S- und X-Band, s. Abbildung 6.4 auf Seite 79 und 6.5 auf Seite 80) des Cu(II)-Chelidamat Komplexes. Die Abweichungen der Simulationen vom Experiment werden hauptsächlich durch *'strain'*-Effekte erklärt. In Tabelle 6.2 auf Seite 85 sind die Parameter aufgeführt, die mit Hilfe numerischer Simulationen [137] erhalten wurden. Die Bestimmung der $A_{\perp}^{\mathrm{Cu}}$ Komponente der Kupfer Hyperfein-Kopplung aus den EPR-Spektren erweist sich als schwierig. Im Hochfeld-Bereich des X-Band EPR-Spektrums existiert eine starke spektrale Überlappung der Kupfer und Stickstoff Komponenten der Hyperfein-Kopplungen. Dieser Hochfeld-Bereich wird durch eine breite Anzahl von vielen EPR-Übergängen im X-Band beherrscht. Diese Linien werden von g- und A-Anisotropien verursacht [138, 139].
Die besten Ergebnisse der numerischen Simulationen der Spektren werden mit einem Wert von $\left|A_{\perp}^{^{63}\mathrm{Cu}}\right| = 29.00$ MHz erhalten. Die anisotropen Werte korrelieren gut unter Verwen-

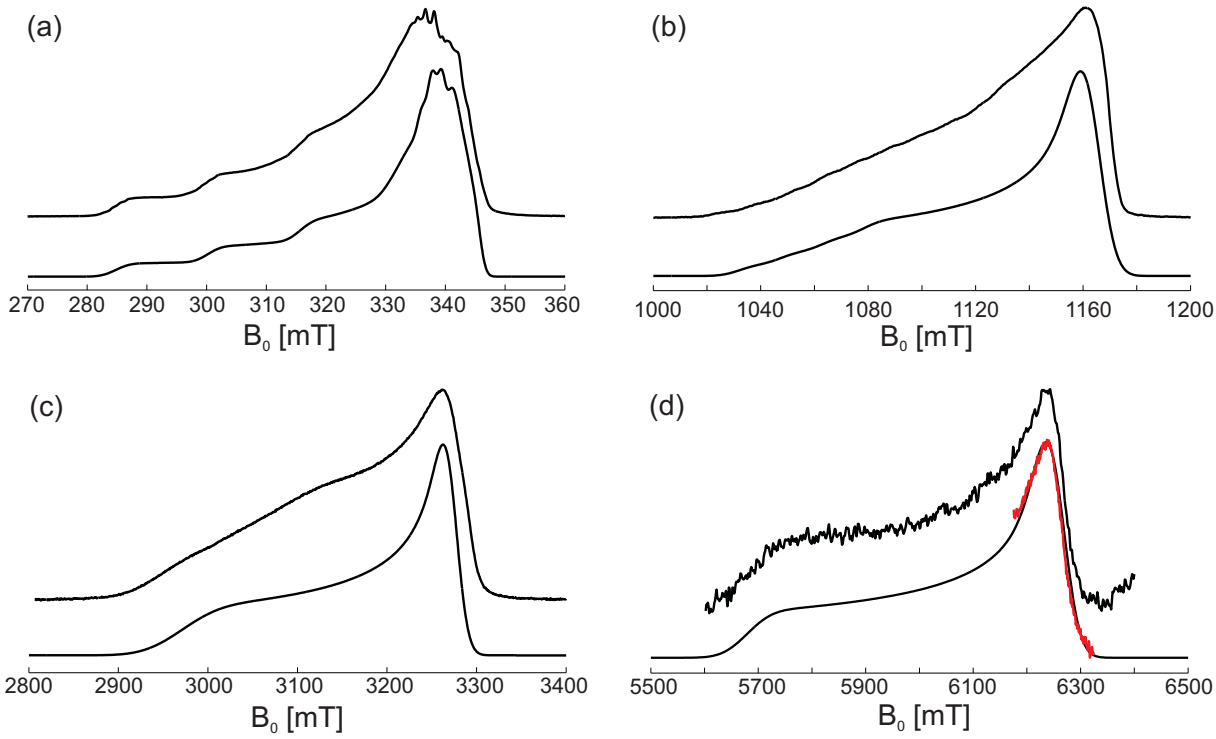

Abbildung 6.7: Echo-detektierte Puls EPR-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat in DMF gemessen bei 10 K im (a) X-Band (9.762 GHz), (b) Q-Band (33.456 GHz), (c) W-Band (94.120 GHz) und (d) G-Band (180 GHz). *Obere Linie*: Experiment; *Untere Linie*: Simulation. Der in (d) mit roter Farbe dargestellte Teil des EPR-Spektrums wurde mit höherer Auflösung gemessen und verdeutlicht die axiale Symmetrie des **g**-Tensors.

dung der Beziehungen

$$g_{\text{iso}} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3} = 2.125 \tag{6.6}$$

und

$$Spur(A_{ii}) = \frac{2A_{\perp}^{\text{Cu}} + A_{\parallel}^{\text{Cu}}}{3} = a_{\text{iso}}^{\text{Cu}} \tag{6.7}$$

mit dem experimentell beobachteten isotropen Wert ($a_{\text{iso}}^{\text{Cu}} = 141.00$ MHz). Aus Gleichung 6.8 kann das Vorzeichen der $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$ Komponenten des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors erhalten werden [133].

$$Vorzeichen(c_1) = Vorzeichen(g_{\parallel} - g_{\perp})(A_{\parallel} - A_{\perp}) \tag{6.8}$$

Das positive Vorzeichen von c_1 aus Gleichung 6.3 auf Seite 76 ergibt sich aus numerischen Simulationen. Aus diesen Werten wird ebenfalls ein positives Vorzeichen für $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ erhalten. Somit kann mit Hilfe der Gleichungen 6.7 und 6.8 mit der $Spur(A_{ii}) > 0$ ein positives Vorzeichen von $A_{\parallel}$ und ein negatives Vorzeichen von $A_{\perp}$ bestimmt werden. Anhand

dieser Werte ergibt sich das Vorzeichen vom ($A_{\parallel}$ - $A_{\perp}$) aus folgende Gleichung

$$Vorzeichen(Spur(A_{ii})) = Vorzeichen(A_{\parallel} - A_{\perp}).$$

Mit Hilfe dieser Auswertung können die Hochfeld- und Tieffeld-Kupfer-Übergänge im X-Band ihren entsprechenden m_I-Zuständen zugeordnet werden [133]. Der im $g_{\parallel}$-Bereich auftretende EPR-Übergang (Tieffeld-Kante) entspricht dem $m_I = \frac{3}{2}$-Übergang.

Der **g**-Tensor und der Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensor besitzen eine axiale Symmetrie. Die Achsen mit der grössten Anisotropie (z-Achse) beider Tensoren fallen zusammen. Im Hauptachsensystem sind diese Achsen senkrecht zur Ebene des Komplexes orientiert. Dieses Verhalten kommt häufig in Metall-Komplexen vor.

Die wichtigsten Grössen der EPR-Spektroskopie sind die g-Werte und Hyperfein-Aufspaltungen. Diese geben Aufschluss über die lokale Umgebung bzw. den ersten Koordinationsbereich des untersuchten Komplexes und lassen auf dessen Symmetrie schliessen. In der Literatur [62] sind bereits die Zusammenhänge zwischen g-Werten, Hyperfein-Aufspaltungen und chemischer Koordination von quadratisch-planar koordinierten Kupfer-Verbindungen beschrieben worden. Die Struktur und Koordination war bei den untersuch-

Tabelle 6.2: Spin-Hamilton-Parameter des Cu(II)-Chelidamat Komplexes, die bei einer Temperatur von 10 K und mit Hilfe von cw und Puls EPR erhalten werden. Die Spin-Hamilton-Parameter der stark gekoppelten Stickstoff-Kerne werden im Kapitel 6.2 angegeben. Alle Kopplungen sind in MHz angegeben.

Achse	x	y	z
g-Tensor	2.056 ± 0.001	2.056 ± 0.001	2.265 ± 0.001
$A(^{63}\mathrm{Cu})$	-29.00 ± 10	-29.00 ± 10	480.00 ± 5
$A(^{65}\mathrm{Cu})$	-31.03 ± 10	-31.03 ± 10	513.60 ± 5
$\lvert A(^{14}\mathrm{N})\rvert$	≈ 50	≈ 50	39.3 ± 3
$\lvert A(^{15}\mathrm{N})\rvert$	≈ 70	≈ 70	55.1 ± 3

ten Kupfer-Proteinen und -Komplexen bereits bekannt. Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie konnte ein Zusammenhang zwischen der Anzahl koordinierter Sauerstoff- und Stickstoff-Donoratome und der Parameter $A_{\parallel}$ und $g_{\parallel}$ für eine quadratisch-planare Koordination von Cu^{2+} nachgewiesen werden. In vielen Kupfer-Proteinen und -Komplexen können die etablierten *Peisach-Blumberg* Diagramme [62] zur Bestimmung der Liganden-Koordinationsschemata verwendet werden. Bei einer gegebenen Koordination der Sauerstoff- oder Stickstoff-Kerne befinden sich diese Werte in einem bestimmten Bereich des Diagramms, der empirisch festgelegt wurde. Eine wachsende Anzahl von ^{14}N-Liganden korreliert mit einer Abnahme des $g_{\parallel}$-Werts und einer Zunahme des $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}}$-Werts. Diese Beobachtung ist durch den Vergleich der Koordination von Sauerstoff und Stickstoff an Cu^{2+} festgestellt worden.

Für eine Koordination von einem Stickstoff und drei Sauerstoff Ligandatomen liefert das *Peisach-Blumberg* Diagramm die Werte $2.1 < g_{\parallel} < 2.4$ und $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}} > 360.00$ MHz. Diese

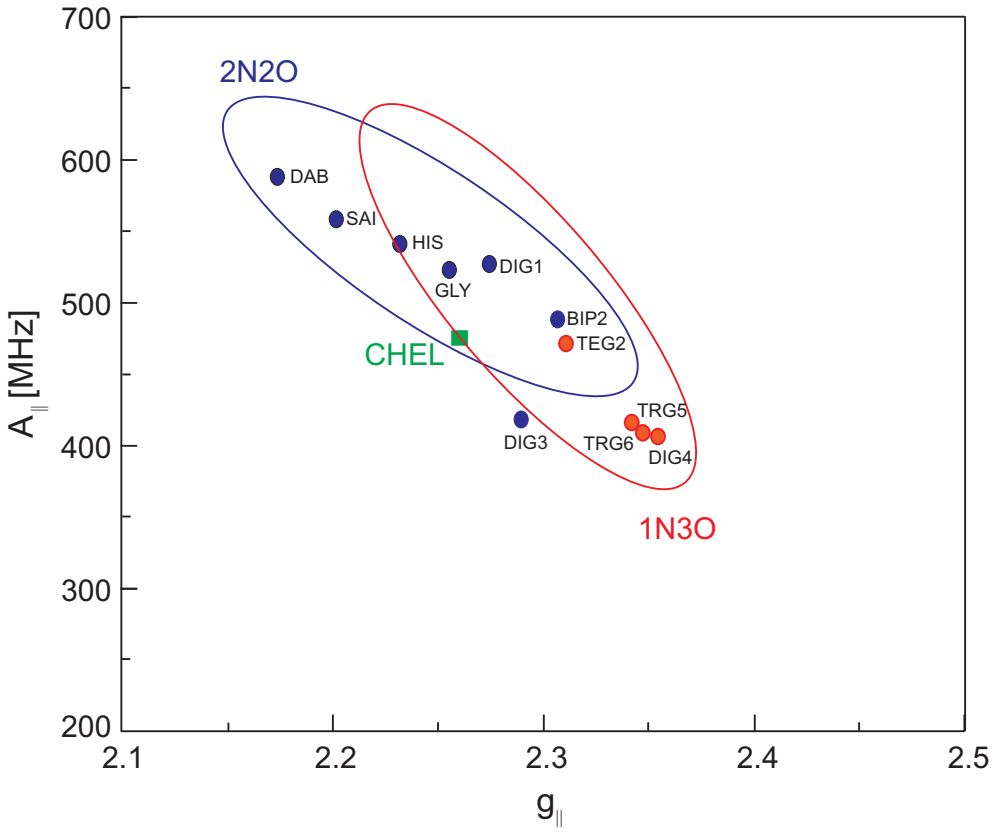

Abbildung 6.8: *Peisach-Blumberg* Diagramm, der die graphische Auftragung der Werte von $A_{\parallel}$ gegen $g_{\parallel}$ für verschiedene Kupfer-Komplexe darstellt. Der in roter Farbe dargestellte Bereich markiert die Koordination durch einen Stickstoff-Kern und drei Sauerstoff-Kerne. Der mit blauer Farbe gekennzeichnete Bereich stellt die Koordination durch zwei Stickstoff-Kerne und zwei Sauerstoff-Kerne dar. Alle aufgetragenen Kupfer-Komplexe sind aus der Literatur [62] entnommen. Der Wert für den Cu(II)-Chelidamat Komplex ist mit grüner Farbe gekennzeichnet.

Daten sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen $A_{\parallel}^{Cu} = 480.00$ MHz und $g_{\parallel} = 2.265$ aus dieser Arbeit. Die Annahme einer Stabilisierung des Komplexes durch die Koordination von Lösungsmittel-Molekülen wird durch ESEEM- und HYSCORE-Experimente in ^{14}N- und ^{15}N-DMF unterstützt. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 6.3 näher besprochen. Das *Peisach-Blumberg* Diagramm erlaubt, wie in Abbildung 6.8 auf Seite 86 bereits gezeigt, die Annahme einer quadratisch-planaren Geometrie des untersuchten Komplexes. Eine eindeutige Einordnung für die Ligandatome mit Hilfe des *Peisach-Blumberg* Diagramms kann aber nicht erfolgen. Für eine vollständige und zweifelsfreie Zuordnung müssen weitere Informationen (wie z. B. ENDOR, und HYSCORE Daten) hinzugezogen werden. Wie in Abbildung 6.7 gezeigt, können die EPR-Spektren mit einem axialen **g**- und Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensor simuliert werden, wobei deren Hauptachsenwerte als kollinear angenommen werden. Diese Ergebnisse unterstützen ebenfalls eine

quadratisch-planare Koordination des untersuchten Kupfer-Komplexes.
Die erhaltenen Spin-Hamilton-Parameter des untersuchten Cu(II)-Chelidamat Komplexes besitzen folgende charakteristische Eigenschaften: ein grosser Wert für $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}} = 480.00$ MHz, ein **g**-Tensor der axialen Symmetrie mit einem grossem $g_{\parallel}$-Wert, eine aufgelöste Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Aufspaltung im Hochfeld-Bereich und zusätzlich eine aufgelöste Stickstoff Hyperfein-Aufspaltung im Tieffeld-Bereich des X-Band EPR-Spektrums. Diese Charakteristika entsprechen den Eigenschaften von tetragonalen Typ-2-Kupfer-Komplexen [58, 59, 60, 61]. Kupfer vom Typ-2 liegt in allen nicht-blauen Proteinen und vielen Kupfer-Komplexen vor.

Die isotropen (gemessen in flüssigen Lösungen bei Raumtemperatur) und ebenso die anisotropen (gemessen in gefrorenen Lösung bei 10 K) EPR-Spektren liefern Hinweise, dass nur ein einzelner Stickstoff-Kern an das Kupfer-Zentrum koordiniert ist. Diese Feststellung basiert sowohl auf den numerischen Simulationen der EPR-Spektren (s. Abbildungen 6.2 auf Seite 75, 6.4 auf Seite 79, 6.5 auf Seite 80 und 6.7 auf Seite 84) als auch auf den DFT-Berechnungen, die im Kapitel 6.2 näher erläutert werden.

6.2 Wechselwirkungen mit stark gekoppeltem Stickstoff

Die Messungen in gefrorener Lösung ermöglichen die Detektion der anisotropen Anteile der magnetischen Wechselwirkungen. Im allgemeinen führen diese in EPR-Spektren zu verbreiterten und unaufgelösten Linien, die eine Analyse erschweren bzw. unmöglichen machen. Mit Hilfe der hochauflösenden ENDOR-Spektroskopie können diese meist aufgelöst werden. Für ENDOR-Messungen in gefrorenen Lösungen werden stark gekoppelte Kerne in der Umgebung des spintragenden Kupfer-Zentrums in einem Abstand (Elektron-Kern) zwischen 0 - 0.6 nm beobachtet (engl. '*local*'-ENDOR). Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron am spintragenden Metall-Zentrum des untersuchten Komplexes und den direkt benachbarten Kernen analysiert. In einem ENDOR-Experiment können einzelne Orientierungen des Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors im EPR-Spektrum ausgewählt werden (Orientierungs-Selektion). Nur die bei gegebenem Magnetfeld ausgewählten Orientierungen liefern dann einen Beitrag zum ENDOR-Spektrum. Die Orientierungs-Selektion ermöglicht somit für ungeordnete Proben Aussagen über die Struktur und Spindichte-Verteilung der paramagnetischen Verbindungen.

Im allgemeinen können die verschiedenen magnetisch aktiven Kerne in einem ENDOR-Spektrum eine teilweise oder sogar weitgehende Überlagerung der Signale verursachen. Mit dem Vorteil der Multifrequenz ENDOR-Spektroskopie können diese Probleme überwunden werden, da die Signale der verschiedenen Kernsorten aufgrund ihrer grösseren Kern-Zeeman-Energie bei höheren Magnetfeldern gut getrennt werden können [140, 141, 142, 143].

Zur Bestimmung der Hauptachsenwerte des Hyperfein-Wechselwirkungstensors eines direkt gekoppelten Stickstoff-Kerns im Cu(II)-Chelidamat Komplex sowie seiner relativen Orientierung bezüglich des **g**-Tensors werden Multifrequenz Stickstoff Davies-ENDOR-Spektren gemessen. Diese Messungen werden orientierungs-selektiv an verschiedenen Magnetfeld-Positionen durchgeführt. Die Analyse dieser Spektren liefert Informationen über die Wechselwirkungen zwischen dem spintragenden Kupfer-Ion und direkt koordinierten Kernen. In diesem Kapitel werden die Spin-Hamilton-Parameter des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns im Detail diskutiert.

6.2.1 Multifrequenz ^{14}N-ENDOR

Im Kapitel 6.1.1.2 wurde bereits gezeigt, dass die cw EPR-Spektren des Cu(II)-Chelidamat Komplexes im S- und X-Band (s. Abbildungen 6.4 auf Seite 79 und 6.5 auf Seite 80) eine sehr gut aufgelöste Hyperfein-Struktur eines direkt gekoppelten ^{14}N-Stickstoff-Kerns im $g_{\|}$-Bereich aufweisen. Die genaue Bestimmung der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensoren mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie wird im folgenden näher beschrieben.

In Abbildung 6.9 sind orientierungs-selektive X-Band Puls ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K, dargestellt. Diese ENDOR-Spektren sind mit der Davies-Pulssequenz (s. Kapitel 3.4.3) aufgenommen. Sie

sind für Orientierungen zwischen $g_{\|}$ ($\theta = 0°$) und $g_{\perp}$ ($\theta = 90°$) gezeigt (s. Abbildung 6.5 auf Seite 80). Der Winkel θ beschreibt die Orientierungsabhängigkeit eines **g**-Tensors (im Hauptachsensystem) zum äusseren Magnetfeld B_0. Mit den Winkeln θ_{Kern} und ϕ_{Kern} wird die Orientierung des gleichen **g**-Tensors (im Hauptachsensystem) zum Hyperfein-Wechselwirkungstensor des Kerns dargestellt (s. Abbildung 6.14 auf Seite 99).

Eine Selektion der Orientierungen an diesem Kupfer-System mit ausgeprägter g-Anisotropie erfolgt durch die experimentelle Einstellung bestimmter Magnetfeldwerte, die in Abbildung 6.9 angegeben sind. Die beobachteten ENDOR-Spektren repräsentieren dabei die Winkelabhängigkeit der Hyperfein-Kopplungen des koordinierten Stickstoff-Liganden. Durch numerische Simulation wurde eine orthorhombische Symmetrie für den Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensor festgestellt. Die Winkelabhängigkeit ist für den Fall der orthorhombischen Symmetrie des hier untersuchten Stickstoff-Kerns in Abbildung 6.9 (unteres Bild) gezeigt. Die ENDOR-Spektren für einen Winkel $\theta < 30°$ erscheinen im Spektrum schmaler als für einen Winkel $\theta > 30°$. Der letztere Winkelbereich entspricht einer Mittelung über alle Orientierungen. Die $g_{\|}$-Orientierung stellt eine spezielle Lage der Resonanzen im Spektrum dar, die ein *'Einkristall'*-ENDOR-Spektrum liefert. Dadurch wird der Beitrag von nur einer Orientierung des Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Tensors ausgewählt. Diese Signale stellen in dem gezeigten ENDOR-Spektrum daher wenig verbreiterte ENDOR-Linien dar. Die $g_{\|}$-Orientierung ermöglicht somit eine genaue Bestimmung der parallelen Komponenten $A^N_{\|}$ und $Q^N_{\|}$ des Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors (s. Abbildungen 6.9 und 6.10).

In den Spektren in Abbildung 6.9 werden ^{14}N ENDOR-Signale zwischen 16 und 28 MHz beobachtet. Die Breite dieser Signale zeigt an, dass sich die Hyperfein-Wechselwirkungen in einem Bereich befinden, der dem eines direkt gebundenen Stickstoff-Kerns entspricht. Für diesen stark gekoppelten Fall ($A > 2\nu_L$) sind die erwarteten ^{14}N-ENDOR-Signale (Kernspin $I^{^{14}N} = 1$) um $\frac{A}{2}$ zentriert. In Abbildung 3.5 auf Seite 40 ist das erwartete ENDOR-Muster schematisch dargestellt. In der $g_{\|}$-Orientierung fallen für das Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat im X-Band die beiden mittleren ENDOR-Linien teilweise zusammen (s. Abbildung 6.9). Das entsprechende ENDOR-Spektrum zeigt dabei ein Linien-Triplett mit einer Verteilung der Intensitäten von etwa 1 : 2 : 1. Im Davies-ENDOR-Spektrum sind die Linien bei einem Beobachter-Magnetfeld von 281.8 mT ($g_{\|}$-Bereich) um eine Frequenz von etwa 20 MHz zentriert. Dies entspricht einer Hyperfein-Kopplung von 40 MHz, die in Übereinstimmung mit der beobachteten Aufspaltung von 1.3 mT im X-Band EPR-Spektrum ist (s. Abbildungen 6.5 auf Seite 80 und 6.6 auf Seite 82). Nur in diesem Bereich des $m_I = \frac{3}{2}$ EPR-Übergang wird eine einzige Orientierung mit $\theta = 0°$ selektiert. Aus diesem *'Einkristall'*- ENDOR-Spektrum wird die parallele Komponente $A_{\|}$ des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors erhalten. Diese Beobachtung stellt ein sehr wichtiges Ergebnis dar, da diese Signale eine starke Kopplung bzw. eine direkte Bindung des Stickstoff-Kerns der Chelidamsäure zum zentralen Kupfer-Ion bestätigen. Im Fall von stark gekoppelten bzw. direkt koordinierten Kernen hat die Davies-ENDOR-Pulssequenz einen Vorteil gegenüber der Mims-ENDOR-Pulssequenz [144] (s. Kapitel 3.4.3). Die selektive Anregung eines EPR-Übergangs im Davies-ENDOR-Experiment wird dadurch ermöglicht, dass die Hyperfein-Kopplung ausreichend gross gegenüber der Anregungsbandbreite des ersten MW-Pulses ist. Die Hyperfein-Aufspaltung des direkt gekoppel-

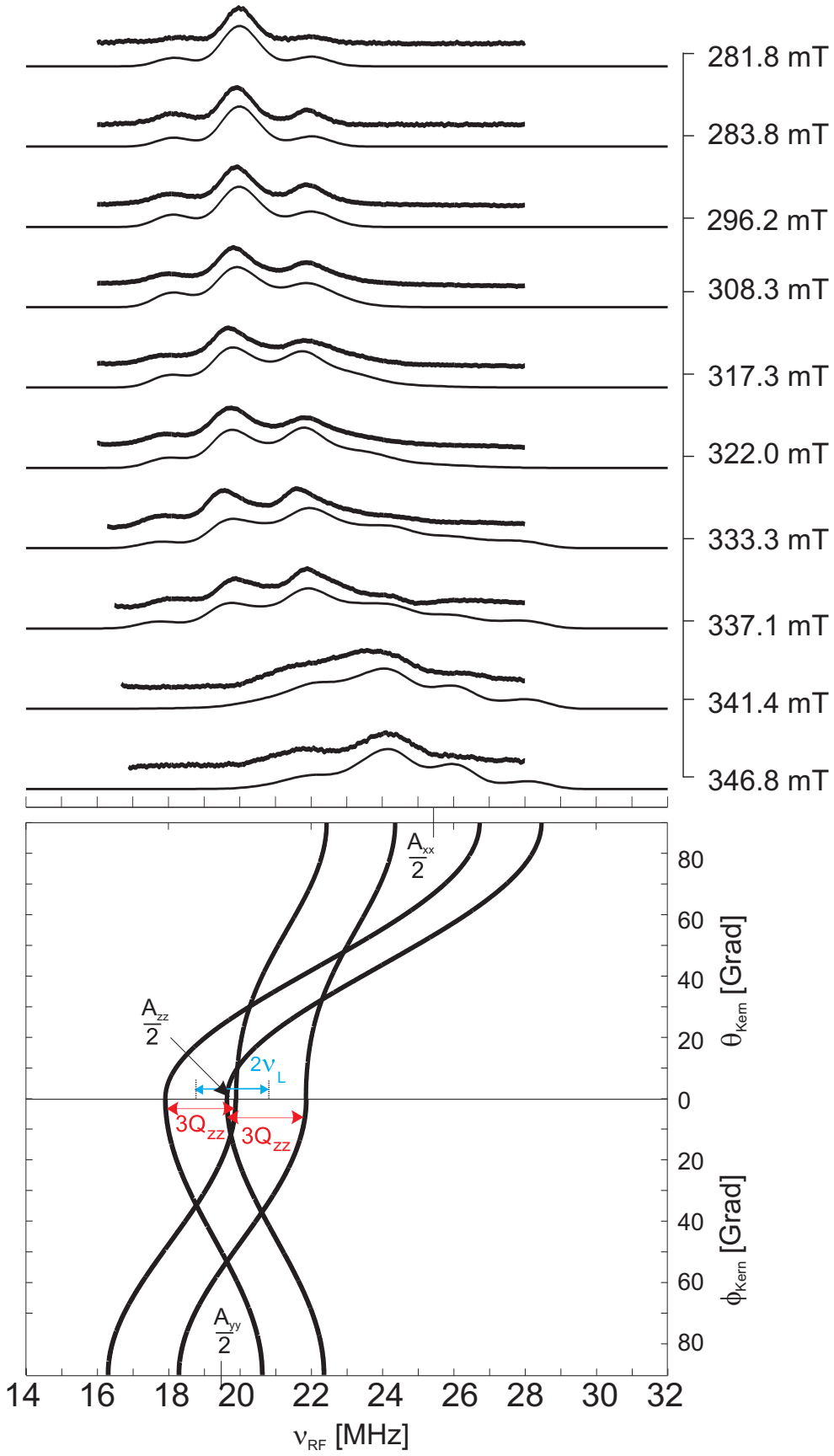
281.8 mT
283.8 mT
296.2 mT
308.3 mT
317.3 mT
322.0 mT
333.3 mT
337.1 mT
341.4 mT
346.8 mT
A_xx/2
A_zz/2
2ν_L
3Q_zz
3Q_zz
A_yy/2
θ_Kern [Grad]
ϕ_Kern [Grad]
80
60
40
20
0
20
40
60
80
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
ν_RF [MHz]

Abbildung 6.9: Orientierungs-selektive X-Band (9.717 GHz) Davies-ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt. Im unteren Bild ist die Abhängigkeit der ENDOR-Linien von den Winkeln θ_{Kern} und ϕ_{Kern} für eine orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors (A_{xx}, A_{yy} und A_{zz}), die durch eine numerische Simulation festgestellt wurde, gezeigt. Die Winkelabhängigkeit repräsentiert eine Auswahl von bestimmten Orientierungen, die bei einem ENDOR-Experiment bei einer gegebenen Beobachter-Feldposition im EPR-Spektrum selektiert werden. Für den stark gekoppelten Fall ($\mathrm{A_{ii}} > 2\nu_L$) sind die beobachteten ^{14}N-ENDOR-Signale mit einem Kernspin $I^{^{14}\mathrm{N}} = 1$ um $\frac{\mathrm{A_{ii}}}{2}$ zentriert und die Schwerpunkte der 'Quadrupol-Dubletts' um $2\nu_L(^{14}\mathrm{N})$ aufgespalten.

ten Stickstoff-Kerns ändert sich von 40.00 MHz bei der niedrigsten Beobachter-Position (281.8 mT, $g_{\|}$) auf etwa 50.00 MHz für das grösste Beobachter-Magnetfeld (345.0 mT, $g_{\perp}$). Die Orientierungen im $g_{\perp}$-Bereich entsprechen für einen Winkel θ zwischen 50° und 90° nicht-selektiven Beobachter-Positionen. Sie zeigen eine Überlagerung von mehreren Resonanzen (s. Abbildungen 6.5 auf Seite 80). Deshalb sind bei diesen Davies-ENDOR-Spektren, wie in Abbildung 6.9 gezeigt, stark verbreiterte ENDOR-Signale zu erkennen[8]. Zu einer präziseren Bestimmung der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungstensoren des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden werden orientierungsselektive ENDOR-Spektren im Q-Band (35 GHz) gemessen. Diese bieten den Vorteil, dass der Kern-Zeeman-Term etwa um den Faktor vier grösser ist als im X-Band (9.7 GHz). Hiermit wird eine bessere Auflösung aufgrund einer grösseren Aufspaltung der Signale erwartet.

Die orientierungs-selektiven Q-Band Puls ENDOR-Spektren an Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K, sind in Abbildung 6.10 dargestellt. In diesen Davies-ENDOR-Spektren werden ^{14}N-Signale zwischen 12 und 34 MHz beobachtet. Unter der Bedingung $\left(\frac{A(^{14}\mathrm{N})}{2} \geq \nu_L(^{14}\mathrm{N}) \geq 3Q(^{14}\mathrm{N})\right)$ liefert der stark gekoppelte Stickstoff-Kern im Q-Band ein besser aufgelöstes vier-Linien ENDOR-Spektrum als im X-Band (s. Abbildung 6.9). Wie schon erwähnt, wird das ENDOR-Spektrum von ^{14}N durch die zweifache Stickstoff Kern-Zeeman-Frequenz $2\nu_L(^{14}\mathrm{N})$ aufgespalten. Dieses aufgespaltene Dublett ist um $\frac{A(^{14}\mathrm{N})}{2}$ zentriert. Beide ENDOR-Linien dieses Dubletts werden zusätzlich noch durch die Kern-Quadrupol-Kopplung aufgespalten. Das Stickstoff-Spektrum im Q-Band zeigt im $g_{\|}$-Bereich (1032.3 mT) dieses chrakteristische ENDOR-Muster mit einer sehr gut aufgelösten Kern-Quadrupol-Kopplung. Im $g_{\perp}$-Bereich bei

[8] Ausserdem wird die ENDOR-Signalintensität durch eine abfallende Leistung des RF-Pulses verringert.

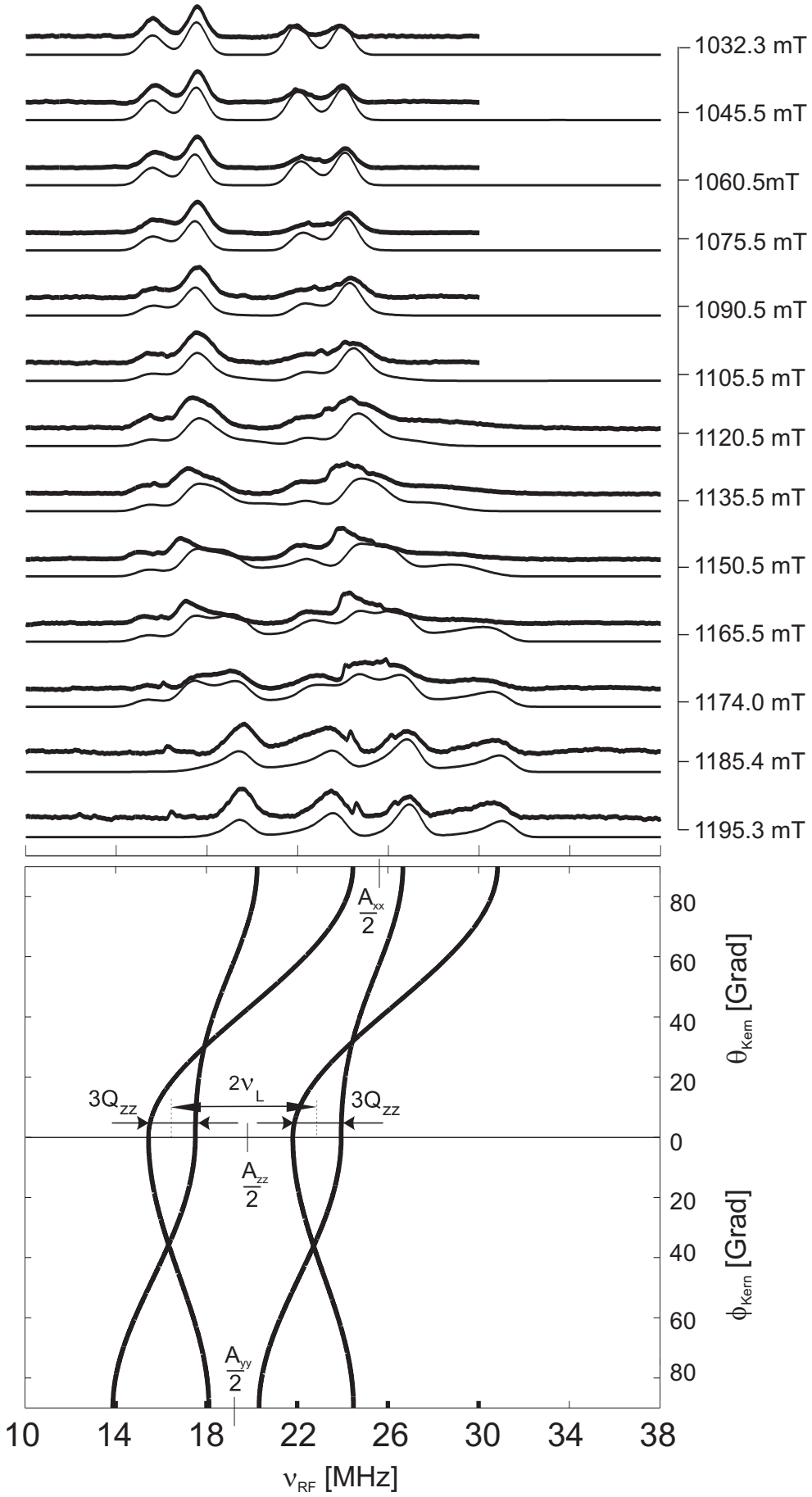
1032.3 mT
1045.5 mT
1060.5mT
1075.5 mT
1090.5 mT
1105.5 mT
1120.5 mT
1135.5 mT
1150.5 mT
1165.5 mT
1174.0 mT
1185.4 mT
1195.3 mT
A_xx/2
2ν_L
3Q_zz
3Q_zz
A_zz/2
A_yy/2
θ_Kern [Grad]
ϕ_Kern [Grad]
80
60
40
20
0
20
40
60
80
10
14
18
22
26
30
34
38
ν_RF [MHz]

Abbildung 6.10: Orientierungs-selektive Q-Band (33.972 GHz) Puls Davies-ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat, aufgenommen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Die Beobachter-Magnetfelder sind in Einheiten [mT] rechts aufgetragen und das zugehörige Q-Band EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (b) auf Seite 84 dargestellt. Im unteren Bild ist die Abhängigkeit der ENDOR-Linien von den Winkeln θ und ϕ für eine orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors gezeigt. Ein gegebenes Magnetfeld B_0 definiert eine gezielte Auswahl der Winkel θ und ϕ und somit die Selektion bestimmter Orientierungen. Diese sind in Abbildung 6.13 für 1032.3 mT ($A_{zz}(^{14}\mathrm{N})$, $g_{\parallel}$), 1174.0 mT ($A_{yy}(^{14}\mathrm{N})$, $g_{\perp}$) und 1195.3 mT ($A_{xx}(^{14}\mathrm{N})$, $g_{\perp}$) dargestellt.

1195.3 mT wird dasselbe Muster, auch mit einer sehr gut aufgelösten Kern-Quadrupol-Kopplung, beobachtet. Die senkrechte Komponente der Kern-Quadrupol-Kopplung im $g_{\perp}$-Bereich ist etwa zweimal grösser als die parallele Komponente im $g_{\parallel}$-Bereich. Da die ENDOR-Messung an kanonischen Orientierungen des **g**-Tensors durchgeführt wurden, ergibt sich mit ($Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$) eine axiale Symmetrie des Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors. Die Orientierungs-Selektion an diesen Positionen des Q-Band EPR-Spektrums (x- und z-Hauptachsen des molekularen Koordinatensystems) ist ausreichend, um sehr gut aufgelöste *'Einkristall'*-ENDOR-Spektren zu detektieren (s. Abbildung 6.10).
Die Kern-Quadrupol-Kopplung des hier untersuchten stark gekoppelten ^{14}N-Stickstoff-Kerns erschwert die Interpretation der Hyperfein-Wechselwirkung in den X-Band ENDOR-Spektren. Für die Spektrenanalyse kann die Verwendung eines ^{15}N Isotopen-markierten Liganden sehr nützlich sein. Dies wird im folgenden Kapitel näher beschrieben. Ausserdem ermöglicht das ^{15}N-Isotop eine genauere Bestimmung der anisotropen dipolaren Komponenten des Hyperfein-Wechselwirkungstensors. Im folgenden Kapitel werden die ENDOR-Spektren des ^{15}N Isotopen-markierten Chelidamat-Liganden näher beschrieben. Eine Diskussion der Spin-Hamilton-Parameter des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns erfolgt im Kapitel 6.2.3.

6.2.2 Multifrequenz ^{15}N-ENDOR

Zur Überprüfung der Hypothese, dass die Hyperfein-Aufspaltung von einem einzelnen Stickstoff-Kern verursacht wird, wird ein Chelidamat-Ligand mit dem Isotop ^{15}N verwendet. Wenn der Kupfer-Ligand an mehr als einen Stickstoff-Kern gekoppelt wäre, sollten detektierbare Änderungen in den ENDOR-Spektren auftreten. Der Niederfeld-Bereich eines Kupfer EPR-Spektrums ist für die Winkelselektivität gewöhnlich am geeignetsten, da dort einzelne Orientierungen von θ ausgewählt werden können. Der Hochfeld-Bereich liefert dagegen Beiträge von mehr als einem Kupfer-m_I-Zustand, so dass bei diesen Magnetfeldern mehr als ein Satz von Orientierungen ausgewählt wird.

Ausserdem können mit Hilfe dieser Isotopen-Markierung anisotrope Hyperfein-Kopplungen besser detektiert werden, da die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung bei einem Kernspin von $I^{^{15}\mathrm{N}} = \frac{1}{2}$ wegfällt. In einem ENDOR-Spektrum des ^{15}N-Isotops werden im Gegensatz zum ^{14}N-Isotop (mit einem ENDOR-Linien-Quartett) die Linien des Stickstoffs daher nur in ein Dublett aufgespalten. Aufgrund der Möglichkeit einer Umrechnung[9] von ^{14}N- in ^{15}N-Hyperfein-Kopplungen und umgekehrt, verspricht die Verwendung von ^{15}N markierten Liganden eine wesentlich leichtere Interpretation der ENDOR-Spektren. Durch Verwendung von unterschiedlichen Stickstoff-Isotopen sollte sich die Geometrie und Symmetrie des untersuchten Cu(II)-Chelidamat Komplexes nicht verändern. Folglich entspricht das Hyperfein-Hauptachsensystem des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat Komplexes dem des ^{14}N-Kupfer-Komplexes.

In Abbildung 6.11 sind orientierungs-selektive X-Band Puls Davies-ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K, dargestellt. In diesen ENDOR-Spektren ändern sich die ^{15}N-ENDOR-Signale von 24.00 MHz im $g_\parallel$-Bereich zu 40.00 MHz im $g_\perp$-Bereich. Für den Fall des stark gekoppelten Kerns sind die ENDOR-Signale für den ^{15}N-Kern um $\frac{\mathrm{A}}{2}$ zentriert und um $2\nu_L$ aufgespalten. Das Zentrum des Davies-ENDOR-Spektrums im $g_\parallel$-Bereich bei einem Magnetfeld von 291.8 mT liegt bei etwa 25 MHz. Dieses entspricht einer Hyperfein-Kopplung $\mathrm{A}_\parallel(^{15}\mathrm{N})$ von 50 MHz. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den ^{14}N-ENDOR-Spektren im X-Band. Im $g_\perp$-Bereich sind deutlich stärker verbreiterte ENDOR-Signale als im $g_\parallel$-Bereich zu erkennen. Der $g_\perp$-Bereich zwischen 326.2 mT und 348.8 mT entspricht nicht-selektiven Beobachter-Positionen, welcher analog zu den ^{14}N-ENDOR-Spektren eine Überlagerung von Signalen zeigt. In diesen ENDOR-Spektren können jedoch getrennte Komponenten $\mathrm{A}_{xx}(^{15}\mathrm{N})$ und $\mathrm{A}_{yy}(^{15}\mathrm{N})$ für den Hyperfein-Wechselwirkungstensor beobachtet werden. Aufgrund dieser Beobachtung kann auf eine orthorhombische Symmetrie des Hyperfein-Wechselwirkungstensor des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns geschlossen werden. Diese wurde durch eine numerische Simulation bestätigt.

Eine präzisere Bestimmung der anisotropen dipolaren Komponente des Hyperfein-Kopplungstensors des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden kann durch orientierungs-selektive ENDOR-Experimente im Q-Band erwartet werden.

In Abbildung 6.12 sind die orientierungs-selektiven Q-Band Puls Davies-ENDOR-Spektren an Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K, dar-

[9] $\left|\frac{g_n(^{14}\mathrm{N})}{g_n(^{15}\mathrm{N})}\right| = \left|\frac{a_{iso}(^{14}\mathrm{N})}{a_{iso}(^{15}\mathrm{N})}\right| = 0.719$

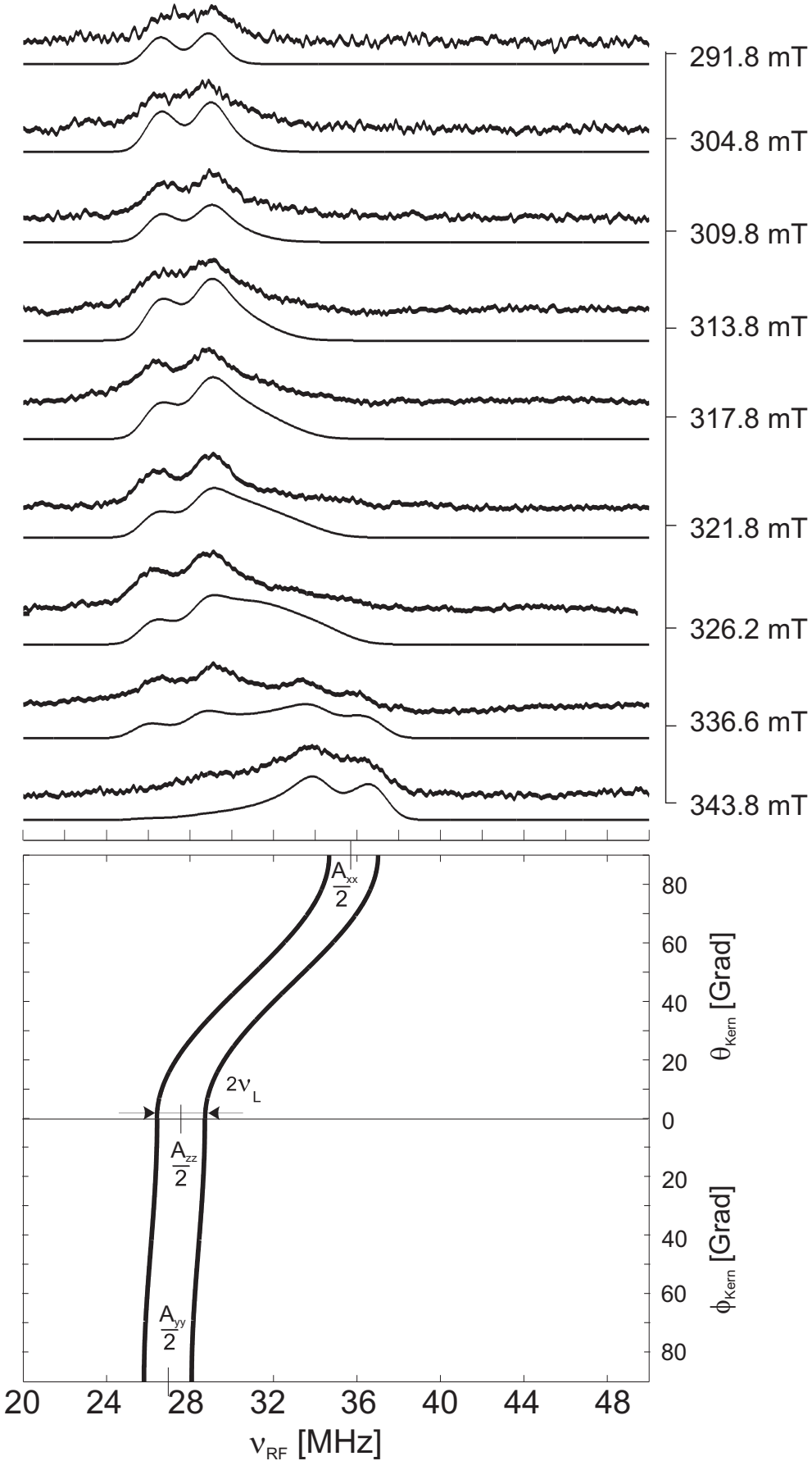
291.8 mT
304.8 mT
309.8 mT
313.8 mT
317.8 mT
321.8 mT
326.2 mT
336.6 mT
343.8 mT
A_xx/2
2ν_L
A_zz/2
A_yy/2
θ_Kern [Grad]
ϕ_Kern [Grad]
80
60
40
20
0
20
40
60
80
20
24
28
32
36
40
44
48
ν_RF [MHz]

Abbildung 6.11: Orientierungs-selektive X-Band (9.722 GHz) Davies-ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Im unteren Bild ist die Abhängigkeit der ENDOR-Linien von den Winkeln θ und ϕ für die orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors gezeigt. Das beobachtete ENDOR-Spektrum repräsentiert die Winkelabhängigkeit der Stickstoff Hyperfein-Kopplungen ($A_{xx}(^{15}\mathrm{N}), \mathrm{A_{yy}}(^{15}\mathrm{N})$ und $A_{zz}(^{15}\mathrm{N})$).

gestellt. In diesen Experimenten werden ^{15}N-ENDOR-Signale zwischen 20 und 50 MHz

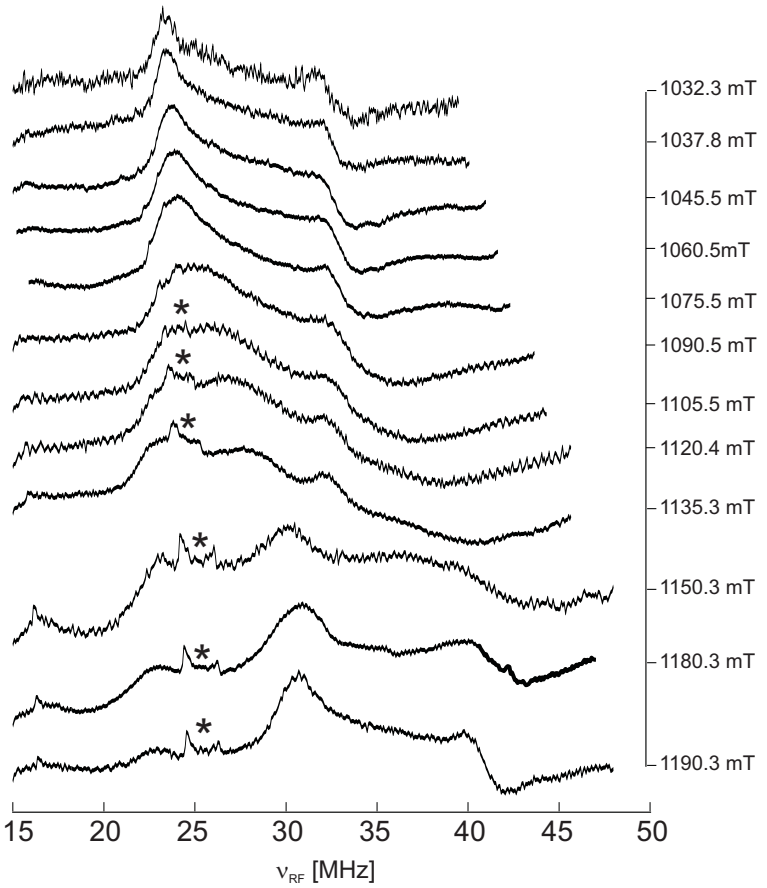

Abbildung 6.12: Orientierungs-selektive Q-Band (34.114 GHz) Davies-ENDOR-Spektren an Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen. Durch das Symbol (*) sind ^{1}H ENDOR Linien gekennzeichnet, die durch Oberwellen des RF-Verstärkers angeregt werden.

beobachtet. Die ^{15}N Hyperfein-Aufspaltung ändert sich von 56.00 MHz für den Niederfeld-Bereich (1032.3 mT) des Q-Band EPR-Spektrums auf 71.00 MHz für den Hochfeld-Bereich (1190.3 mT). Durch die Beobachtung von isotropen Werten der ^{15}N Hyperfein-Wechselwirkung von $|a_{\mathrm{iso}}| = 62.30$ MHz wird die Gültigkeit der ^{15}N ENDOR-Parameter bestätigt. Die Spur der Tieftemperatur Hyperfein-Wechselwirkungstensorelemente steht durch geeignete Wahl des Vorzeichens der Hyperfein-Koppplung in Übereinstimmung mit dem bei Raumtemperatur beobachteten isotropen Wert der Stickstoff Hyperfein-Kopplung. Die isotropen EPR-Spektren, die in Abbildung 6.2 auf Seite 75 gezeigt sind, wurden bei RT gemessen. Wie die in Abbildung 6.11 gezeigten X-Band ^{15}N-ENDOR-Spektren, bestehen auch die Q-Band ENDOR-Spektren in Abbildung 6.12 aus dem oben erwähnten Dublett-Muster. Die zusätzlich beobachteten Signale (*) in den Q-Band ^{15}N-ENDOR-Spektren gehören zu ENDOR-Linien der Wasserstoff-Kerne, die durch Oberwellen des RF-Verstärkers angeregt werden. Dies stellt einen elektronischen Effekt des verwendeten Puls-RF-Verstärkes dar. In den ^{15}N-ENDOR-Spektren im Q-Band werden Polarisationseffekte beobachtet, die sich anhand positiver und negativer ENDOR-Signale bemerkbar machen. Dieser Effekt erlaubt eine Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfein-Kopplung und wird in Kapitel 6.2.3 näher beschrieben.

6.2.3 Stickstoff Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor

Die ausgeprägte g-Anisotropie[10] des Cu(II)-Chelidamat Komplexes (s. EPR-Spektren (X- und Q-Band) in Abbildung 6.7 auf Seite 84) ermöglicht eine gute Orientierungs-Selektion für die ENDOR-Experimente. Die Orientierungs-Selektion an den äussersten Beobachter-Positionen des Q-Band EPR-Spektrums, die denen der x- und z-Achsen des molekularen Koordinatensystems entsprechen (s. Abbildung 6.13), war ausreichend um sehr gut aufgelöste *'Einkristall'*-ENDOR-Spektren zu messen. In den Abbildungen 6.9 auf Seite 91 und 6.10 auf Seite 93 sind die ENDOR-Spektren für die kanonischen Orientierungen g_{xx} und g_{zz} gezeigt. Zu diesen ENDOR-Spektren tragen nur Moleküle bei, derer g_{xx} (g_{zz})-Achse parallel zum äusseren Magnetfeld orientiert ist. Eine derartige Selektion der Orientierungen ist sonst nur in Einkristallen möglich. Es ist ausserdem zu berücksichtigen, dass bei Beobachter-Positionen zwischen diesen Positionen eine Überlagerung von vielen verschiedenen Orientierungen vorliegt. In Abbildung 6.13 sind die Einheitskugeln für die Orientierungs-Selektion im Q-Band EPR-Spektrum dargestellt. Diese sind für die orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors bezüglich des axialen **g**-Tensors gezeigt. Die Orientierungs-Selektion erfolgt entlang $g_{zz} = g_{\|}$ für $\mathrm{A}^{\mathrm{N}}_{zz}$ (links), entlang $g_{yy} = g_{\perp}$ für $\mathrm{A}^{\mathrm{N}}_{yy}$ (Mitte) und entlang $g_{xx} = g_{\perp}$ für $\mathrm{A}^{\mathrm{N}}_{xx}$ (rechts). Die Regionen starker (schwacher) Anregung sind rot (blau) gekennzeichnet. In dieser Abbildung ist zu sehen, dass eine selektive Anregung nur entlang der z-Achse erfolgen kann. Entlang der x-Achse tritt kein Beitrag der y-Orientierung im ENDOR-Spektrum auf. Für eine Anregung entlang der y-Achse werden sämtliche Orientierungen in der xy-Ebene erfasst.

[10] Die g-Anisotropie ist bei diesem System viel grösser als die homogene Linienbreite und die Anisotropie der anderen Wechselwirkungen.

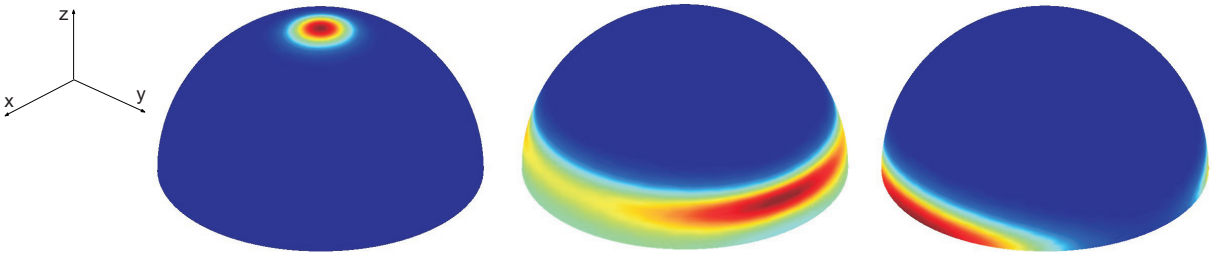

Abbildung 6.13: Orientierungs-Selektion bezüglich des axialen **g**-Tensors für die orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors im Q-Band. Durch die Wahl einer Beobachter-Position im EPR-Spektrum wird eine bestimmte Orientierung bezüglich des **g**-Tensors selektiert. Nur diejenigen Orientierungen, die dadurch ausgewählt werden, tragen zum ENDOR-Spektrum bei. Die Regionen starker (nicht-angeregter) Anregung sind rot (blau) gekennzeichnet. Die im Bild gezeigte Beobachter-Position ist durch $g_{zz} = g_{\parallel}$ für A^N_{zz} (links), $g_{yy} = g_{\perp}$ für A^N_{yy} (Mitte) und $g_{xx} = g_{\perp}$ für A^N_{xx} (rechts) charakterisiert. Eine selektive Anregung erfolgt nur entlang der x (z)-Achse. Für die Orientierung entlang der y-Achse wird jedoch eine Anregung sowohl entlang der y-Achse als auch entlang der x-Achse erhalten. Die Anregungsbandbreite des π-MW-Pulses beträgt 12.5 MHz.

Dementsprechend werden für diese Beobachter-Positionen überlagerte ENDOR-Spektren gemessen. Dies ist in den Abbildungen 6.9 auf Seite 91 und 6.10 auf Seite 93 gezeigt.

In Abbildung 6.14 ist eine ausgewählte relative Orientierung eines Hyperfein-Kopplungstensors bezüglich eines **g**-Tensors (Molekül-Koordinatensystem) dargestellt. Der Winkel θ beschreibt die Orientierungsabhängigkeit eines **g**-Tensors (im Hauptachsensystem) zum äusseren Magnetfeld B_0. Bei einer niedrigen Molekülsymmetrie haben die Hauptwerte des **g**-Tensors und des Hyperfein-Wechselwirkungstensors im allgemeinen keine gemeinsamen Achsen. Mit den Winkeln θ_{Kern} und ϕ_{Kern} wird die Orientierung des gleichen **g**-Tensors (im Hauptachsensystem) zum Hyperfein-Wechselwirkungstensor des Kerns beschrieben. Die Kernposition wird durch den Abstand $\boldsymbol{r}$ und die Winkel θ_{Kern} und ϕ_{Kern} definiert. Durch die Änderung der Winkel bzw. je nach Position des Moleküls zum äusseren Magnetfeld ändern sich auch die Spin-Hamilton-Parameter. Die ENDOR-Frequenz ist somit sowohl von der relativen Orientierung des äusseren Magnetfelds zum **g**-Tensor Hauptachsen-System als auch vom Beitrag der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung abhängig. In den Abbildungen 6.9 (unten) auf Seite 91 und 6.10 (unten) auf Seite 93 sind die Winkelabhängigkeiten (θ und ϕ) der Hyperfein-Kopplung der orthorhombischen Symmetrie des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns bezüglich des axialen **g**-Tensors vom Cu(II)-Chelidamat Komplex dargestellt. Diese sind mit den Werten der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensoren aus der Tabelle 6.3 auf Seite 101 berechnet worden.

Für den Cu(II)-Chelidamat Komplex ergibt sich eine axiale Symmetrie des **g**-Tensors und des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors (s. Kapitel 6.1). Die parallele Kompo-

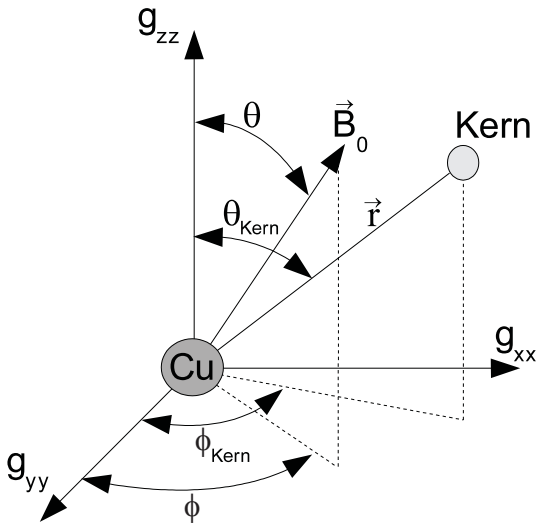

Abbildung 6.14: Schematische Darstellung eines festen Molekül-Koordinatensystems mit den Hauptachsen des **g**-Tensors. Die Orientierungsabhängigkeit des **g**-Tensors vom äusseren Magnetfeld B_0 wird durch die Winkel θ und ϕ dargestellt. Durch den Abstand r und die beiden Winkel θ_{Kern} und ϕ_{Kern} wird die Kernlage in diesem Koordinatensystem beschrieben. In Abhängigkeit der Position des Moleküls zum äusseren Magnetfeld ändert sich die Hyperfein- und die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung.

nente des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors $A_{\parallel}^{\mathrm{Cu}}$ ist dabei entlang $g_{\parallel}$ und die senkrechte Komponente $A_{\perp}^{\mathrm{Cu}}$ entlang $g_{\perp}$ orientiert. Jedoch kann der orthorhombische Hyperfein-Wechselwirkungstensor des Stickstoff-Liganden jede Orientierung besitzen. Diese Information kann über die Orientierungsabhängigkeit der dipolaren bzw. anisotropen (Elektron-Kern) Komponente der Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkung erhalten werden. Für die Orientierung des Magnetfeldvektors entlang dem Verbindungsvektor zweier Dipole ergibt sich ein maximaler Wert der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. maximale ENDOR-Frequenz. Umgekehrt wird eine minimale ENDOR-Frequenz beobachtet, wenn der Magnetfeldvektor senkrecht zum Verbindungsvektor zweier Dipole orientiert wird.

Unter der Annahme, dass die Hauptachsen der Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensoren kollinear mit den **g**-Tensor-Hauptachsen sind, ist die $g_{\perp}$-Hauptachse[11] entlang der Bindung zwischen Kupfer und Stickstoff orientiert. Diese Annahme wird durch die experimentelle Beobachtung der maximalen und minimalen Frequenzen aus X- und Q-Band ENDOR-Spektren in den Abbildungen 6.9 auf Seite 91 und 6.10 auf Seite 93 unterstützt. Die experimentellen ^{14}N- und ^{15}N-ENDOR-Spektren ergeben sowohl für die $g_{\parallel}$ als auch für die $g_{\perp}$ Beobachterfeld-Position sehr gut aufgelöste ENDOR-Signale (s. Abbildungen 6.9 auf Seite 91, 6.10 auf Seite 93 und 6.11 auf Seite 96). Die minimale (maximale) ENDOR-Frequenz wird in diesen Spektren für die $g_{\parallel}$- ($g_{\perp}$)-Orientierung

[11] In diesem Fall sind $\theta_{Kern} = 90°$ und $\phi_{Kern} = 0°$.

beobachtet. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass eine Komponente des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors $A^N_{\parallel}$ senkrecht, die andere $A^N_{\perp}$ parallel zur Kupfer-Stickstoff Bindung orientiert ist. Darüber hinaus ist die Abweichung von der axialen Symmetrie ziemlich klein (s. Tabelle 6.3 auf Seite 101).
In der $g_\perp$-Orientierung wird im Q-Band eine vollständige Variation der verschiedenen Orientierungen im Intervall von $A^{Cu}_{\parallel}$ zu $A^{Cu}_{\perp}$ mit einer erheblichen Verbreiterung der ENDOR-Linien erwartet. Stattdessen wird in dieser $g_\perp$-Orientierung im Q-Band ein '*Einkristall*' ^{14}N- und ^{15}N-ENDOR-Spektrum (s. Abbildung 6.10 auf Seite 93 und 6.17 auf Seite 108) gemessen. In den ENDOR-Spektren wird der Unterschied der Komponenten des Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensors A^N_{xx}= 51.1 MHz und A^N_{yy} = 38.4 MHz beobachtet. Die Beobachtung von 'Einkristall-Spektren' im $g_\perp$-Bereich erfordert einen Selektionsmechanismus. Es besteht die Möglichkeit, dass diese effiziente Orientierungs-Selektion bei $g_\perp$ durch eine selektive Anregung in der Ebene des Kupfer-Komplexes verursacht wird. Für einen der dominierenden Parameter des Spin-Hamilton-Operators, wie z.B. den **g**-Tensor oder den Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensor, verlangt dies eine Abweichung von der axialen Symmetrie. Jedoch zeigt das G-Band EPR-Spektrum in Abbildung 6.7 auf Seite 84 keine erkennbare Abweichung von einer axialen Symmetrie des **g**-Tensors. Die experimentellen ENDOR-Spektren bei $g_\perp$ wurden mit einer Anregungsbreite des MW-Pulses (Davies-Pulssequenz) von etwa 20 MHz aufgenommen. Die in diesen Spektren beobachtete Orientierungs-Selektion ist jedoch nur möglich, wenn die Komponenten A^{Cu}_{xx} und A^{Cu}_{yy} des Kupfer Hyperfein-Kopplungstensors einen Unterschied von etwa 30 MHz aufweisen. Eine genaue Bestimmung von A^{Cu}_{xx} und A^{Cu}_{yy} ist nur mit der ENDOR-Spektroskopie möglich. Leider konnten keine Kupfer ENDOR-Signale beobachtet werden. Das wird der Kern-Quadrupol-Wechselwirkung ($I^{Cu} = \frac{3}{2}$) und der grossen Anisotropie der Hyperfein-Wechselwirkung zugeschrieben. Diese verursachen eine beträchtliche Verbreiterung des ENDOR-Signals. Ausserdem konnten Kupfer ENDOR-Signale nur in sehr wenigen Fällen beobachtet werden [145, 146, 147, 148, 149]. Somit lässt sich diese Hypothese nicht überprüfen.

Vergleiche der orientierungs-selektiven X- und Q-Band ^{14}N- und ^{15}N-ENDOR-Spektren zeigen, dass die Stickstoff Hyperfein-Kopplung des Cu(II)-Chelidamat Komplexes hauptsächlich einen isotropen Charakter ist. Die Hauptachsen des stark gekoppelten Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensors werden so gewählt, dass sie mit den Hauptachsen des **g**-Tensors zusammenfallen. Für den untersuchten Cu(II)-Chelidamat Komplex liegt eine äquatoriale Koordination des Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden zum zentralen Kupfer-Ion vor. Die ^{14}N-Hyperfein-Kopplungen entsprechen den ^{15}N Hyperfein-Kopplungen, die durch den Umrechnungsfaktor $|A(^{14}\mathrm{N})/\mathrm{A}(^{15}\mathrm{N})| = 0.713$ berechnet wurden.

Der **g**-Tensor des Cu(II)-Chelidamat Komplexes wird durch die drei Hauptachsenelemente g_{xx}, g_{yy} und g_{zz} definiert. Dieses Hauptachsensystem beschreibt dabei das Koordinatensystem des untersuchten Komplexes. Die Hauptachsen des Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns werden durch die drei Euler'-schen Winkel[12] α, β, γ bezüglich der **g**-Tensor-Hauptachsen angegeben.

[12]Der Winkel α beschreibt eine Drehung um die z-Achse des lokalen Koordinatensystems, β eine Drehung um die x-Achse und γ eine Drehung um die neue z-Achse.

Durch die Euler'-schen Winkel erfolgt eine Transformation[13] des Hyperfein-Wechselwirkungstensors von seinem eigenen Hauptachsensystem in das **g**-Tensor-Hauptachsensystem. Das gleiche gilt auch für den Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor. In dieser Arbeit werden der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Tensor in ihrem eigenen Hauptachsensystem angegeben.

Die Werte der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensoren des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden, die mit Hilfe von numerischen Simulationen erhalten wurden, sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Für den Stickstoff-Ligand

Tabelle 6.3: Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden. Als Vergleich sind die isotropen Hyperfein-Kopplungen der Stickstoff-Isotope gezeigt, die aus den numerischen Simulationen (s. Kapitel 6.1.1.1) bestimmt werden. Für den stark gekoppelten Stickstoff-Kern des Chelidamat-Liganden werden eine Kern-Quadrupolkonstante von $\kappa = \left|\frac{e^2qQ}{4h}\right| = 0.7$ MHz und ein Asymmetrieparameter $\eta < 0$ bestimmt. Alle Werte werden in MHz angegeben.

Achse	x	y	z	$Spur/3$ bzw. a_{iso}
$A(^{14}N)$	51.1 ± 1	38.4 ± 1	39.3 ± 1	42.9 ± 1
$a_{iso}(^{14}N)$	–	–	–	44.4 ± 2
$Q(^{14}N)$	-1.4 ± 0.1	0.7 ± 0.05	0.7 ± 0.05	–
$A(^{15}N)$	-71.7 ± 1	-53.9 ± 1	-55.1 ± 0.5	-60.2 ± 1
$a_{iso}(^{15}N)$	–	–	–	-62.3 ± 2

Hyperfein-Wechselwirkungstensor wird ein leicht orhtorhombischer Tensor bestimmt, der im Rahmen der Messfehler als axial angenommen werden kann. Für den spurlosen Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor wird ebenfalls eine axiale Symmetrie bestimmt.

Die ^{14}N Kern-Quadrupol-Kopplung hängt empfindlich von der totalen Ladungsdichte-Verteilung ab, während die Hyperfein-Kopplungen nur von der Spindichte-Verteilung abhängig sind [150].

Die Stickstoff-Kerne vom sp^2-Typ (planare Konformation, z.B. Imidazol- und Pyridin-Stickstoff) weisen grössere Hyperfein-Kopplungen als die Stickstoff-Kerne vom sp^3-Typ (tetragonale Konformation, z.B. NH_3 und Amin-Stickstoff) auf [151]. In der Literatur werden die isotrope Hyperfein-Kopplungen für Stickstoff-Kerne vom sp^2-Typ im Bereich $a^N_{iso}(sp^3) < 30$ MHz und für Stickstoff-Kerne vom sp^3-Typ im Bereich $a^N_{iso}(sp^2) > 25$ MHz beobachtet [151]. Ein Vergleich der Daten für eine Koordination zwischen einem Kupfer und einem Stickstoff-Liganden vom sp^2-Typ und einem Stickstoff-Liganden vom sp^3-Typ zeigt eine Korrelation bei diesem Wechsel mit einer Zunahme von $g_\parallel$ und einer Abnahme von $A^{Cu}_\parallel$ [152, 153, 154]. Die Änderung der Stickstoff-Konformation von sp^2 zu sp^3 in der ersten Koordinationssphäre verursacht eine Verminderung der Überlappung von Orbitalen des ungepaarten Elektrons (Cu^{2+}) und des direkt gekoppelten Liganden.

[13] Die Transformation erfolgt über Euler-Rotationsmatrizen.

Dies erklärt die Abnahme der Stickstoff Hyperfein-Kopplung. Ausserdem verursacht eine axiale Koordination eines Stickstoff-Liganden in Kupfer(II)-Komplexen kleinere Stickstoff Hyperfein-Kopplungen als eine äquatoriale Koordination in der Ebene des Komplexes [151, 155, 156, 157, 158].

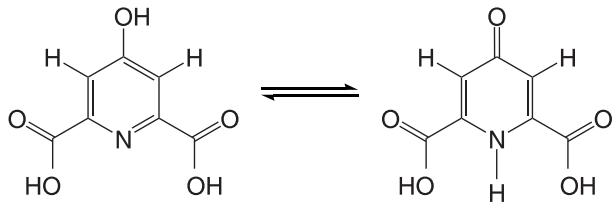

Abbildung 6.15: Tautomere chemische Strukturen der Chelidamsäure.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Stickstoff Hyperfein-Kopplungen werden wohl durch einen in der ersten Koordinationssphäre vorhandenen Stickstoff-Liganden in der äquatorialen Ebene verursacht [151, 152, 159]. Diese Ergebnisse folgen aus den EPR- und ENDOR-Messungen in den nur eine Stickstoff-Sorte beobachtet wurde. Die Chelidamsäure weist somit nur eine Struktur mit dem Stickstoff-Kern vom sp^2-Typ auf. Das andere Tautomer vom sp^3-Typ scheidet wohl aus. Der tautomeres Paar der Chelidamsäure ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Der Hyperfein-Wechselwirkungstensor des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns des Chelidamat-Liganden weist im Rahmen der Fehler auf eine nahezu axiale Symmetrie hin. Die Vergleichsdaten sind in Tabelle 6.10 zusammengestellt. Im allgemeinen kann der dipolare Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung Informationen über die Bindungsabstände geben. Wenn die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung jedoch gross ist wie im Fall des untersuchten Stickstoff-Liganden, so verliert die Dipol-Dipol-Näherung ihre Gültigkeit. Folglich kann die Atom-Position des Stickstoff-Liganden nicht eindeutig bestimmt werden.

Die ^{14}N Kern-Quadrupol-Kopplungen geben einen Hinweis auf die Gesamtelektronendichte am Stickstoff-Kern [150]. Der elektrische Feldgradient (eq) charakterisiert die Symmetrie der Ladungsverteilung in der Umgebung des betrachteten Kerns. Dieser wird durch unvollständig besetzte Valenzschalen, Bindungselektronen und umgebende Ladungen verursacht. Durch den Asymmetrieparameter η wird die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der axialen Symmetrie mit $0 \leq \eta \leq 1$ beschrieben. Für den ^{14}N-Kern tragen näherungsweise nur die p-Orbitale zum elektrischen Feldgradienten bei, da die s-Orbitale eine sphärische Symmetrie aufweisen. Die Stickstoff Hyperfein-Kopplungen in der ersten Koordinationssphäre werden durch eine Hybridisierung der Stickstoff-Orbitale beeinflusst. Diese Hybridorbitale weisen zusätzlich auch einen s-Charakter auf. Sie üben daher einen geringeren Einfluss auf den elektrischen Feldgradienten aus als nicht-hybridisierte p-Orbitale. Durch das freie Elektronenpaar (engl. *lone-pair*) des Stickstoffs werden der Wert und die Richtung der grössten Komponente[14] des Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors festgelegt.

[14] Es ist üblich, den grössten Wert des Kern-Quadrupol-Kopplungstensors im eigenen Hauptachsensystem als Q_{zz} zu bezeichnen.

Tabelle 6.4: Vergleich der Stickstoff Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungen von Systemen, die Pyridin enthalten. Diese Daten wurden aus ENDOR- und NQR-Experimenten erhalten. Alle Werte werden in MHz angegeben. n.b. steht für 'nicht bestimmt'.

	A^N_{xx}	Q^N_{xx}	A^N_{yy}	Q^N_{yy}	A^N_{zz}	Q^N_{zz}	Literatur
^{14}N	34.8	n.b.	34.8	n.b.	41.3	n.b.	[151]
^{14}N	n.b.	-1.22	n.b.	0.36	n.b.	0.86	[160]
^{14}N	33.8	0.5	33.8	0.5	37.4	-1.0	[152]
^{14}N	40.3	0.5	29.7	0.5	30.3	-1.0	[161]
^{14}N	51.1	-1.4	38.4	0.7	39.3	0.7	diese Arbeit
^{15}N	47.4	-	47.4	-	52.4	-	[152]
^{15}N	-71.7	-	-53.9	-	-55.1	-	diese Arbeit

Aus Kern-Quadrupol-Resonanz-Experimenten (engl. *nuclear quadrupole resonance*, NQR) wird für das freie (unkomplexierte) Pyridin eine Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante $\kappa = \left|\frac{e^2qQ}{4h}\right|$ von 1.146 MHz erhalten, wobei der Asymmetrieparameter $\eta = 0.396$ ist [160]. Ausserdem wird hierbei beobachtet, dass bei der Koordination von Pyridin mit einer Lewis-Säure (Elektronen-Akzeptor) der elektrische Feldgradient am Stickstoff-Kern abnimmt. In nicht komplexierten Pyridin-Systemen liegt die z-Hauptachse des elektrischen Feldgradienten in der Ebene des Moleküls. Ihre Richtung wird vermutlich durch die 'lone pair'-Orbitale bestimmt [161, 162, 163]. Die Abweichungen der ^{14}N Kern-Quadrupol-Kopplung von der axialen Symmetrie in Systemen, die Pyridin enthalten, sind klein. Die Werte für η können dabei zwischen 0.1 und 0.4 liegen [161].

In den Abbildungen 6.9 auf Seite 91 und 6.10 auf Seite 93 wird die grösste Komponente Q_{zz} (Euler'scher Winkel $\beta = 90°$) der Kern-Quadrupol-Kopplung für die $g_\perp$-Orientierung beobachtet. Der Kern-Quadrupol-Tensor wird bezüglich des **g**-Tensors um 90° um die x- bzw. y-Achse im eigenen **Q**-Hauptachsensystem gedreht. Die Kern-Quadrupol-Kopplungskomponente Q_{zz} entspricht etwa dem doppelten Wert, der für die $g_\parallel$-Orientierung gemessen wird. Das ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass der elektrische Feldgradient durch die Richtung des freien Elektronenpaars des Stickstoff-Kerns bestimmt wird, der an der Komplexierung beteiligt ist. Der Kern-Quadrupol-Tensor vom Stickstoff des Chelidamat-Liganden besitzt eine axiale Symmetrie mit $|Q_{zz}| = 1.4$ MHz $> |Q_{xx}| = |Q_{yy}| = 0.7$ MHz und $\eta = \frac{Q_{xx}-Q_{yy}}{Q_{zz}} = 0$. Die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante $\kappa = \left|\frac{e^2qQ}{4h}\right| = 0.7$ MHz, ist kleiner als im freien (nicht-komplexierten) Pyridin. Dies wird in der Literatur [160] an Komplexen mit Elektron-Akzeptor-Systemen beschrieben. Die z-Hauptachse des ^{14}N Kern-Quadrupol-Tensors halbiert den Winkel der Kohlenstoff-Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung (C=N-C↔C-N=C) des Pyridin-Rings. Die Hauptachse des elektrischen Feldgradienten Q_{zz} fällt dabei mit der Richtung der maximalen Stickstoff Hyperfein-Aufspaltung $A^N_\perp$ zusammen.

Die grösste Komponente Q_{zz} der ^{14}N Kern-Quadrupol-Kopplung wird in [60] als negativ beschrieben, wenn angenommen wird dass sie entlang der Metall-Stickstoff-Bindung orientiert ist. Dies wird ebenfalls bei nicht-komplexiertem Pyridin und Imidazol beobachtet [161, 162, 163]. Folglich wird das Vorzeichen der Kern-Quadrupol-Kopplung für den in dieser Arbeit beobachteten Pyridin-Stickstoff ebenfalls als negativ angenommen. In der Literatur [161] wurde für den Pyridin-Stickstoff Wert von $\kappa = \frac{e^2qQ}{h}$ = -2.69 MHz und $\eta < 0.1$ bestimmt. Ausserdem zeigen auch die numerischen Simulationen der ENDOR-Spektren die besten Ergebnisse unter dieser Annahme.

Puls ENDOR-Spektren, die bei tiefen Temperaturen und in der Hochfeld-EPR aufgenommen werden, erlauben aufgrund der grossen thermischen Polarisation eine Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfein-Kopplung [143, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171]. Das Vorzeichen der ENDOR-Signale hängt vom m_S-Zustand in dem ein ENDOR-Übergang stattfindet ab. Im Fall eines Elektronspins $S = \frac{1}{2}$ und eines Kernspins $I^{^{15}\mathrm{N}} = \frac{1}{2}$ ist die ENDOR-Frequenz in 1. Ordnung durch folgende Gleichung gegeben [172]:

$$\nu_{\mathrm{ENDOR}}(m_S = \pm\frac{1}{2}) = |m_S A - \nu_L| \,, \tag{6.9}$$

wobei $\nu_L = -\frac{g_n\beta_n B_0}{h}$ die Kern-Zeeman-Frequenz von z.B. ^{15}N mit $g_n(^{15}\mathrm{N}) < 0$ ist. In der Literatur wurde in verschiedenen Hochfeld-ENDOR Studien über den 'anomalen' bzw. 'negativen' ENDOR-Effekt im Fall einer grossen thermischen Spin-Polarisation im W-Band (95 GHz) bei einer Temperatur < 5 K berichtet [143, 164, 165, 167, 170]. Diese Beobachtungen werden im folgenden kurz beschrieben.
In Abbildung 6.16 werden in einem Vier-Niveau-System mit einem Elektronenspin $S = \frac{1}{2}$ und einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ in einem Energieniveau-Diagramm die EPR- und ENDOR-Übergänge und die Änderung der Besetzungsniveaus gezeigt [170, 171]. Die ENDOR-Frequenzen sind durch ν_{hoch} (hochfrequente Komponente) im $m_S = -\frac{1}{2}$ Zustand und durch ν_{tief} (niederfrequente Komponente) im $m_S = \frac{1}{2}$ Zustand gekennzeichnet. Diese ENDOR-Frequenzen sind für den Fall einer Hyperfein-Kopplung $A < 0$ und ein gyromagnetisches Verhältnis $g_n < 0$ dargestellt. Im thermischen Gleichgewicht, bevor das ENDOR-Experiment ausgeführt wird, befindet sich das Spinsystem im Zustand einer thermischen Spin-Polarisation. Es sind die unteren Zustände ($m_S = -\frac{1}{2}$) bevorzugt besetzt. Das Davies-ENDOR-Experiment kann in drei Phasen unterteilt werden: Präparation, Mischung und Detektion. Dieses Experiment ist im Kapitel 3.4.3 ausführlich beschrieben. Hier wird das Experiment nochmals kurz erläutert und zusammengefasst. Zuerst wird die obere Hälfte der Abbildung 6.16 in Betracht gezogen. Aufgrund der Tiefentemperaturen und der hohen MW-Frequenz besteht die Spinpolarisation schon vor der Präparationsphase. In der Präparationsphase findet durch einen EPR-Übergang, der in dieser Abbildung in blau dargestellt ist, eine Inversion der Elektronenspin-Population bzw. Besetzung der Niveaus durch einen π-MW-Puls statt. Nach diesem Puls sind die Kernspin-Übergänge in einem der beiden m_S-Zustände polarisiert. Die erzeugte Spinpolarisation wird in der Mischungsphase durch einen π-RF-Puls zwischen den m_I-Zuständen invertiert. Dabei werden die Populationen der Kern-Unterniveaus geändert[15]. Diese ENDOR-Übergänge sind

[15]Dies ist möglich, da die Elektron-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in gefrorenen Lösungen je nach Tem-

in Abbildung 6.16 rot dargestellt. Die Detektion erfolgt im dritten Schritt über das Echosignal. Die Periode nach der Detektion kennzeichnet die Relaxations-Phase des Systems bevor die nächste Pulssequenz aktiviert wird.
In diesem Vier-Niveau-System sind die relevanten Relaxationsprozesse durch die Elektron- (T_{1e}, mit $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$) und Kern-Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_{1n}, mit $\Delta m_S = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$) und Kreuz-Relaxationszeit (T_{1x}, mit $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = \pm 1$) (engl. cross-relaxation time) charakterisiert. Diese Relaxationszeiten beeinflussen die Populationen der Zustände. In einem typischen Davies-ENDOR-Experiment wird das ENDOR-Signal durch eine wiederholte Signal-Addition bzw. -Akkumulation erhalten. Das ENDOR-Experiment bzw. die Pulssequenz wird dabei mit einer Repetitionszeit t_{srt} wiederholt. Wenn t_{srt} viel länger als eine der oben erwähnten Relaxationszeiten ist, entspricht der Ausgangszustand für jedes Experiment der Boltzmann-Verteilung im thermischen Gleichgewicht. Diese Situation ist in Abbildung 6.16 durch $\nu_{RF} \neq \nu_{tief}, \nu_{hoch}$ dargestellt. Für die meisten experimentellen Bedingungen, unter denen ENDOR-Spektren gemessen werden, ist die Situation $T_{1e} \ll t_{srt}$ typisch. Wenn jedoch t_{srt} nicht lang genug ist, ändern sich die Anfangszustände während der Akkumulation.

Unter diesen Bedingungen relaxiert das Spinsystem vor der Wiederholung der ENDOR-Pulssequenz nicht ganz ins thermische Gleichgewicht zurück (s. oberen Hälfte in Abbildung 6.16). Hierbei ist in Abbildung 6.16 (untere Hälfte) zu sehen, dass unter der Bedingung $t_{srt} \approx T_{1e} \ll T_{1n}, T_{1x}$ die Populationen der Zustände vor dem Beginn des Experiments (erster Durchgang, $N = 1$) und am Beginn des zweiten Durchgangs ($N = 2$) unterschiedlich sind. Ist der ENDOR-Übergang für ν_{tief} (ν_{hoch}) resonant, dann akkumuliert sich die Population im energetisch höheren (tieferen) Kern-Unterzustand des $m_S = -\frac{1}{2}$ ($m_S = \frac{1}{2}$) Zustands. In Anbetracht der neuen Population beeinflusst ein resonanter π-RF-Puls die ENDOR-Frequenz ν_{tief} nicht mehr, so dass kein Echo beobachtet werden kann (s. Abbildung 6.16, untere Hälfte). Hingegen bewirkt ein resonanter π-RF-Puls für die ENDOR-Frequenz ν_{hoch} ein Echo mit negativer Amplitude[16]. Für kurze Zeiten t_{mix}, welche gewöhnlich in Experimenten verwendet werden, wird eine positive Amplitude für die ENDOR-Frequenz ν_{tief} und eine negative Amplitude für ENDOR-Frequenz ν_{hoch} mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 beobachtet [171]. Unter diesen Bedingungen können asymmetrische ENDOR-Spektren erhalten werden. Unter der Annahme, dass $A < 0$ und $g_n < 0$ sind, werden positive ENDOR-Signale für die niederfrequente Komponente ν_{tief} und negative für die hochfrequente Komponente ν_{hoch} erhalten. Folglich kann für den Fall einer positiven Hyperfein-Kopplung A ein umgekehrtes Polarisationsmuster erhalten werden. Die Beobachtung von 'anomalen' ENDOR-Linien gibt somit die einzigartige Gelegenheit, das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplung zu bestimmen.

Bei Hochfeld-ENDOR (95 GHz) wurde unter Verwendung von sehr langen RF-Pulsen (50-200 μs) und bei tiefen Temperaturen (1.5 K) ein 'negativer' ENDOR-Effekt beobachtet [164, 168]. Der 'anomale' ENDOR-Effekt wurde in der Literatur [165] einer hohen thermischen Polarisation in Kombination mit einer Elektron Spin-Gitter-Relaxationszeit

peratur mehrere hundert Mikrosekunden betragen kann [40]. Diese Zeit reicht meistens aus, um die Kernspin-Polarisation in einem der beiden m_S-Zustände durch einen selektiven π-RF-Puls zu invertieren.

[16] Die expliziten Rechnungen können der Literatur [171, 170] entnommen werden.

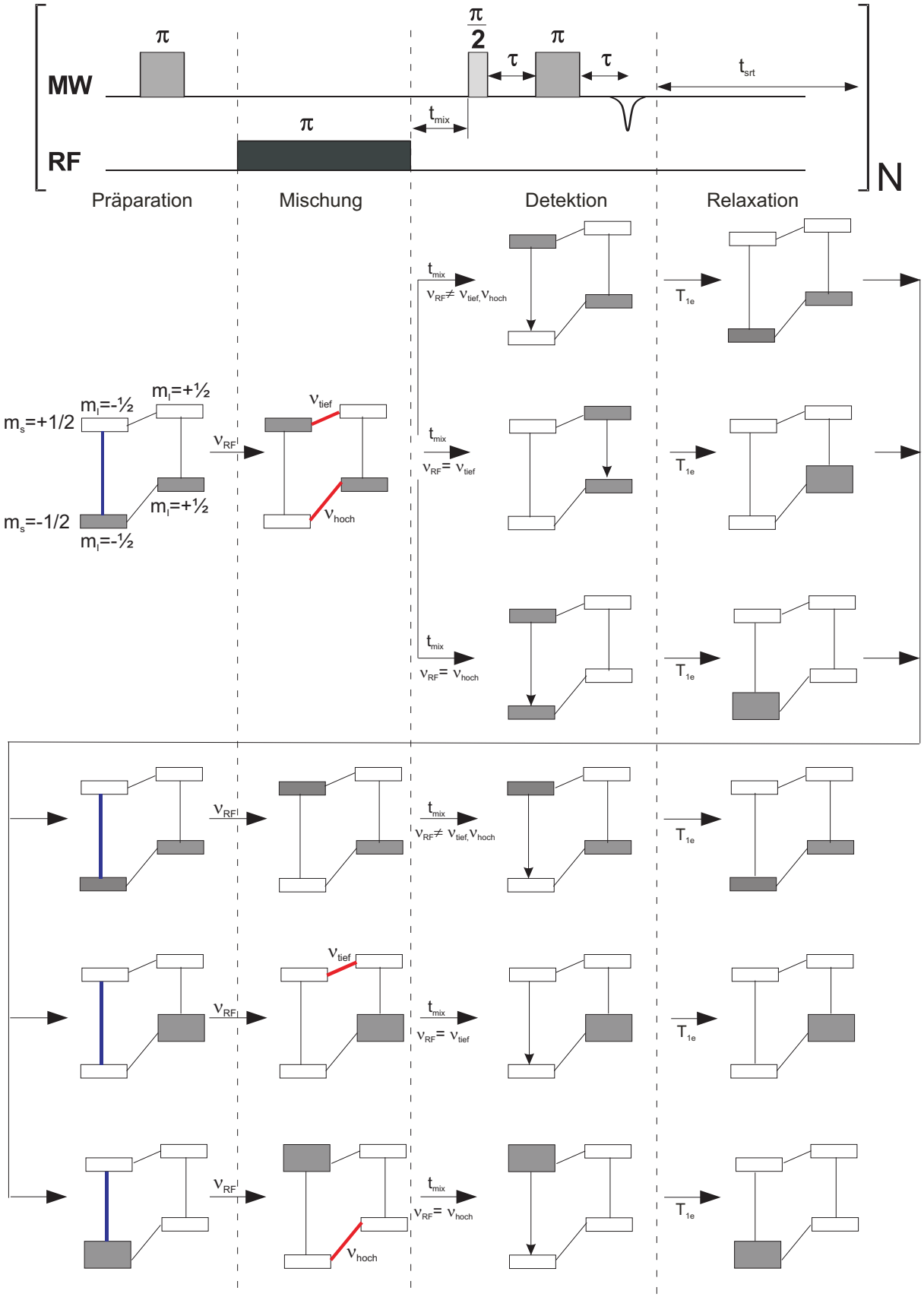
π
π/2
π
τ
τ
MW
RF
π
t_mix
t_srt
N
Präparation
Mischung
Detektion
Relaxation
m_s=+1/2
m_s=-1/2
m_I=-½
m_I=+½
m_I=+½
m_I=-½
ν_RF
ν_tief
ν_hoch
t_mix
ν_RF≠ ν_tief, ν_hoch
ν_RF= ν_tief
ν_RF= ν_hoch
T_1e

Abbildung 6.16: Schematische Darstellung der Energienievaus zur Erklärung der Polarisations-Effekte in ENDOR-Spektren. Die ENDOR-Übergänge sind für einen stark gekoppelten Kern für ein Spinsystem $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$ gezeigt. Die EPR-Übergänge sind mit blau und die ENDOR-Übergänge mit rot gekennzeichnet. Oben: Pulssequenz für ein Davies-ENDOR Experiment bestehend aus MW- und RF-Pulsen. N bezeichnet die Zahl der Wiederholungen der Davies-ENDOR-Pulssequenz. Schwarze (hohe Besetzung) und weisse (niedrige Besetzung) Kästchen beschreiben die Populationen der Energieniveaus des oben genannten Spinsystems.

T_{1e}, die kürzer als die Mischungszeit t_{mix} ist, zugeschrieben. Die Mischungszeit t_{mix} ist dabei die Zeit zwischen dem RF-Puls und dem $\frac{\pi}{2}$-MW-Puls der ENDOR-Pulssequenz. Im Fall von einem Elektronspin $S = \frac{1}{2}$, der mit einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ gekoppelt ist, werden 'negative' ENDOR-Linien für den $m_S = -\frac{1}{2}$ Zustand und positive ENDOR-Linien für den $m_S = \frac{1}{2}$ Zustand beobachtet. Folglich ermöglicht die Asymmetrie der ENDOR-Linien zwischen den m_S-Zuständen die Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfein-Kopplung.

Im Unterschied zu den oben erwähnten Bedingungen wurde die ENDOR-Asymmetrie in Davies-ENDOR-Experimenten mit $t_{mix} \ll T_{1e}$ erhalten [166]. Der ENDOR-Effekt in den beiden $m_S = \pm\frac{1}{2}$-Zuständen zeigt somit eine Abhängigigkeit von t_{mix}.

Die signifikante Asymmetrie der ENDOR-Linien, die zu verschiedenen m_S-Zuständen gehören (s. Abbildung 6.17), kann im Fall einer ausreichenden thermischen Polarisation unter folgenden Bedingungen beobachtet werden [171]:
(a) Wenn die Kern- und Kreuz-Relaxationszeiten deutlich länger sind als die Elektron Spin-Gitter-Relaxationszeit und das Echo nach einer sehr langen Mischungszeit ($t_{mix} \gg T_{1e}$ und $T_{1n}, T_{1x} \gg T_{1e}$) detektiert wird. In diesem Fall sind die ENDOR-Signale vom $m_S = \frac{1}{2}$-Zustand negativ und diejenigen vom $m_S = -\frac{1}{2}$-Zustand positiv.
(b) Unter der Bedingung von kurzen Mischungszeiten und einer Sättigung von Kernübergängen. Dies ist der Fall, wenn die Kreuz- und/oder Kern-Relaxationszeiten länger als die Repetitionszeit t_{srt} sind ($t_{mix} \ll T_{1e} \ll t_{srt}$ und $T_{1n}, T_{1x} > t_{srt}$). Der Effekt der Polarisation ist in diesem Fall umgekehrt. Die ENDOR-Signale sind gegenüber (a) positiv für den Zustand $m_S = \frac{1}{2}$ und negativ für den Zustand $m_S = -\frac{1}{2}$.

Wenn T_{1n} und/oder T_{1x} in der Grössenordnung von T_{1e} sind, wird keine Asymmetrie der ENDOR-Signale beobachtet, da keine Sättigung der Kernübergänge auftritt. Dies entspricht gewöhnlich dem experimentell beobachteten Fall, welcher keine sehr lange Mischungszeit erfordert.

Der 'negative' ENDOR-Effekt kann nicht nur in der Hochfeld-EPR beobachtet werden, sondern im Prinzip auch in X- und Q-Band ENDOR-Experimenten bei tiefen Temperaturen [171].

Für den Cu(II)-Chelidamat Komplex werden mit $g_n(^{15}\mathrm{N}) < 0$ und unter der Annahme, dass die Hyperfein-Kopplung $A < 0$ und $|A| \gg \nu_L$ sind, negative ENDOR-Signale für die hochfrequente Komponente ν_{hoch} (rot) im $m_S = -\frac{1}{2}$ Zustand erhalten. Diese Übergänge sind schematisch in einem Energieniveau-Diagramm in Abbildung 6.17 dargestellt.

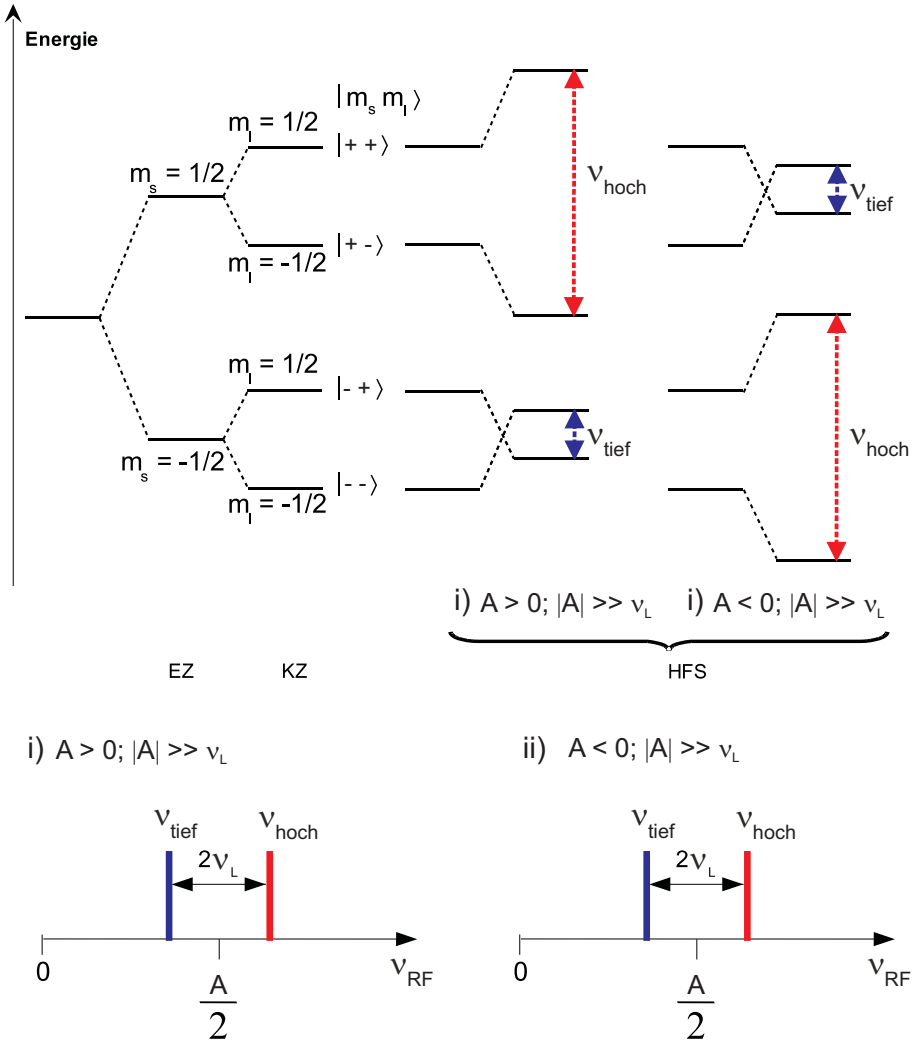

Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der Energienievaus zur Erklärung der Polarisations-Effekte in ENDOR-Spektren. Zusätzlich sind die Linienspektren von ENDOR-Übergängen für einen stark gekoppelten Kern für ein Spinsystem $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$ gezeigt. Unter der Annahme, dass ii) $A < 0$ und $|A| \gg \nu_L$ ist, werden mit $g_n(^{15}\mathrm{N}) < 0$ die negativen ENDOR-Signale für die hochfrequente ENDOR-Komponente ν_{hoch} (rot) im $m_S = -\frac{1}{2}$ Zustand beobachtet. Für ENDOR-Linien im $m_S = \frac{1}{2}$ Zustand erscheinen die positiven Signale für die niederfrequente Komponente ν_{tief} (blau). Die EPR-Übergänge sind durch durchgezogene Pfeile und die ENDOR-Übergänge durch gestrichelte Pfeile gekennzeichnet. Die Spinzustände sind in der Bra-Ket Schreibweise definiert wie z.B. $|++\rangle$ usw.. Die ENDOR-Frequenzen sind für einen stark gekoppelten Fall um $\frac{A}{2}$ zentriert und um die zweifache Kern-Larmor-Frequenz $2\nu_L$ aufgespalten.

Übergänge im $m_S = \frac{1}{2}$ Zustand führen zu positiven ENDOR-Signalen der niederfrequenten Komponente ν_{tief} (blau).

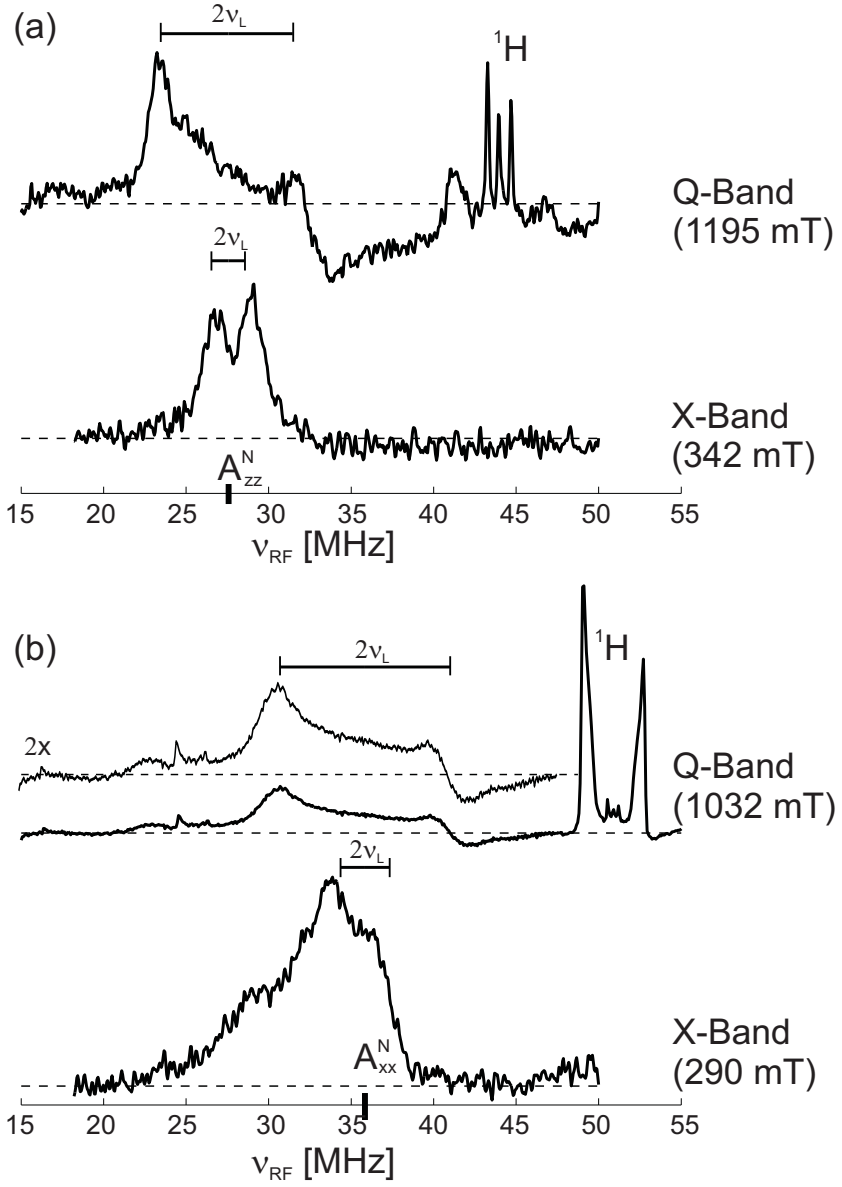

Abbildung 6.18: Q-Band ENDOR-Spektren des Cu(II)-[^{15}N]-Chelidamat Komplexes, aufgenommen bei 10 K in einer gefrorenen DMF-Lösung. Die Spektren wurden an den Feldpositionen (a) im Q-Band bei 1032 mT ($g_\parallel$) und (b) 1195 mT ($g_\perp$) aufgenommen. Diese zeigen den Einfluss von Spin-Polarisations-Effekten. Im Vergleich dazu sind die nicht polarisierten ENDOR-Spektren im X-Band bei (a) 290 mT ($g_\parallel$) und (b) 342 mT ($g_\perp$) gezeigt. Die ENDOR-Dubletts sind um $\frac{A_{xx}}{2}$ bzw. $\frac{A_{zz}}{2}$ zentriert und um die zweifache Kern-Larmor-Frequenz $2\nu_L$ des jeweiligen Magnetfelds aufgespalten. Dies sind die Charakteristika eines stark gekoppelten Kerns.

Um das Vorzeichen der ^{15}N Hyperfein-Wechselwirkung zu bestimmen, ist die Spin-Polarisation, die dominierend zum ENDOR-Effekt beiträgt, vergrössert in Abbildung 6.18 dargestellt. Davies-ENDOR-Spektren vom Cu(II)-Chelidamat Komplex, aufgenommen bei 9 GHz im X-Band (T = 10 K) und 34 GHz im Q-Band (T = 10 K) sind an den zwei kanonischen Orientierungen (x und z) des axialen **g**-Tensors aufgenommen. An diesen beiden Feldpositionen werden im X-Band ENDOR-Spektrum (unteres Spektrum in a) und b)) Dublett-ENDOR-Linien beobachtet. Diese sind um $\frac{A}{2}$ zentriert und um die zweifache Kern-Larmor-Frequenz aufgespalten. Wegen der annähernd isotropen Stickstoff Hyperfein-Kopplung, die viel grösser ist als die Kern-Zeeman-Frequenz, werden die ENDOR-Linien sowohl im X- als auch im Q-Band im selben Frequenzbereich beobachtet. In den Q-Band ENDOR-Spektren (obere Linien in a) und b)) werden ebenfalls Dublett-ENDOR-Linien beobachtet, die aber positive (absorptive) und negative (emissive) Charakteristiken aufweisen.

Die ^{15}N-ENDOR-Spektren in Abbildung 6.18 zeigen eine positive niederfrequente Komponente. Sie entspricht dem in Abbildung 6.17 ((ii), blau) dargestellten ENDOR-Übergang im $m_S = -\frac{1}{2}$-Zustand. Die Beiträge hoher Frequenzen liefern jedoch die sog. *'negativ'*-ENDOR Signale, die in Abbildung 6.17 ((ii), rot) dargestellt sind. Durch den Vergleich des ENDOR-Polarisationsmusters, das in Abbildung 6.17 schematisch dargestellt ist, mit den experimentell beobachteten ENDOR-Spektren (s. Abbildung 6.18) kann das Vorzeichen der ^{15}N Hyperfein-Kopplung bestimmt werden. Das Vorzeichen der ^{15}N Hyperfein-Kopplung wird dabei als negativ festgelegt [170]. Dies ist in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen, die im Kapitel 6.3 beschrieben werden. Aus DFT-Rechnungen wird eine positive Hyperfein-Kopplung am stark gekoppelten Kern des ^{14}N-Isotops erhalten. Das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplung der Stickstoff-Isotope ^{14}N und ^{15}N ist unterschiedlich, da sich ihre g_n-Werte[17] im Vorzeichen unterscheiden. Folglich ist das Vorzeichen der ^{15}N Hyperfein-Kopplung negativ.

Die Beobachtung eines anomalen ENDOR-Effekts für den ^{15}N-Stickstoff im Cu(II)-Chelidamat Komplex im Q-Band (34 GHz) bei 10 K erlaubt somit die Bestimmung des Vorzeichens der ^{14}N und der ^{15}N Hyperfein-Wechselwirkung. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Spin-Polarisations-Effekte in Q-Band Puls ENDOR-Spektren für den ^{15}N-Kern bei 10 K beschrieben. Bisher wurde in der Literatur nur von Spin-Polarisations-Effekten in cw ENDOR-Spektren im Q-Band bei 2 K [173] berichtet.

[17] $g_n(^{14}\text{N}) = 0.4038$; $g_n(^{15}\text{N}) = -0.5664$

6.3 Wechselwirkung mit schwach gekoppeltem Stickstoff

Hyperfein-Kopplungen von Kernen mit kleinen magnetischen Momenten sind in EPR-Spektren nicht aufgelöst. Dadurch gehen Informationen über diese Kopplungen verloren. Die ENDOR-Spektroskopie stellt Informationen über direkt (stark) und indirekt (schwach) gekoppelte Kerne zur Verfügung. Jedoch sind mit der ENDOR-Technik im allgemeinen die Hyperfein-Kopplungen von Kernen mit kleinen magnetischen Momenten schwierig nachzuweisen. Der Vorteil der ESEEM-Technik gegenüber der ENDOR-Spektroskopie liegt in der Möglichkeit kleine Kopplungen zu bestimmen. Aufgrund technischer Einschränkungen (Spektrometer-Totzeit) sind damit jedoch die grossen Kopplungen nicht detektierbar. Durch moderne 2D-Methoden wie z.B. HYSCORE wird dies teilweise umgangen. Die ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie ermöglicht Untersuchungen von Wechselwirkungen mit weiter entfernten bzw. indirekt gekoppelten Kernen. Mit dieser Methode lassen sich die Hyperfein-Kopplungen von Kernen mit einem kleinen gyromagnetischen Verhältnis wie z. B. ^{14}N, ^{15}N und ^{2}D auflösen. Hierbei können NMR- und NQR-Frequenzen indirekt durch EPR-Übergänge detektiert werden.
Für verlässliche und präzise Aussagen über die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung von schwach gekoppelten Kernen werden in dieser Arbeit orientierungs-selektive hochauflösende ENDOR- und HYSCORE-Experimente an verschiedenen Magnetfeld-Positionen durchgeführt. Mit Hilfe von orientierungs-selektiven Messungen werden Informationen über schwach gekoppelte Kerne ausgewertet. Die experimentellen Spektren werden durch numerische Simulationen soweit als möglich angepasst, um die Spin-Hamilton-Parameter zu bestimmen. Diese Grössen ermöglichen eine Charakterisierung der Koordination des Kupfer-Ions und seiner Umgebung. Durch den Vergleich mit quantenchemischen DFT-Rechnungen werden die Folgerungen aus den Messungen abgesichert.

6.3.1 ^{14}N-ENDOR und ^{14}N-ESEEM

In Abbildung 6.19 sind orientierungs-selektive X-Band Puls ENDOR-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat gezeigt, die bei 10 K in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung gemessen wurden. Diese ENDOR-Spektren sind mit der Mims-Pulssequenz (s. Kapitel 3.4.4) aufgenommen worden. Die Experimente wurden im X-Band für Orientierungen zwischen $g_{\parallel}$ ($\theta = 0°$) und $g_{\perp}$ ($\theta = 90°$) durchgeführt (s. Abbildung 6.5 auf Seite 80). In den Spektren in Abbildung 6.19 werden ^{14}N ENDOR-Signale zwischen 1 und 5 MHz beobachtet. Im Bereich zwischen 4 und 5 MHz kann dabei ein breiteres Signal (schraffierte Fläche) beobachtet werden. Die Abhängigkeit dieses breiteren Signals vom Magnetfeld ist klein. Dieses Signal kann anhand der ENDOR-Experimente nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Signale, die bei einer Frequenz von 1.5 MHz (blau gestrichelte Linie) zu sehen sind, sind Artefakte. In einem Experiment mit leerem ENDOR-Resonator (ohne Probe) sind sie ebenfalls zu sehen. Im Bereich zwischen 3 und 3.5 MHz werden nur Signale (rot gestrichelte Linie) für den $g_{\perp}$-Bereich (s. Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84) beobachtet. Auch sie können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die ESEEM-Experimente stellen eine zu den ENDOR-Messungen alternative Methode

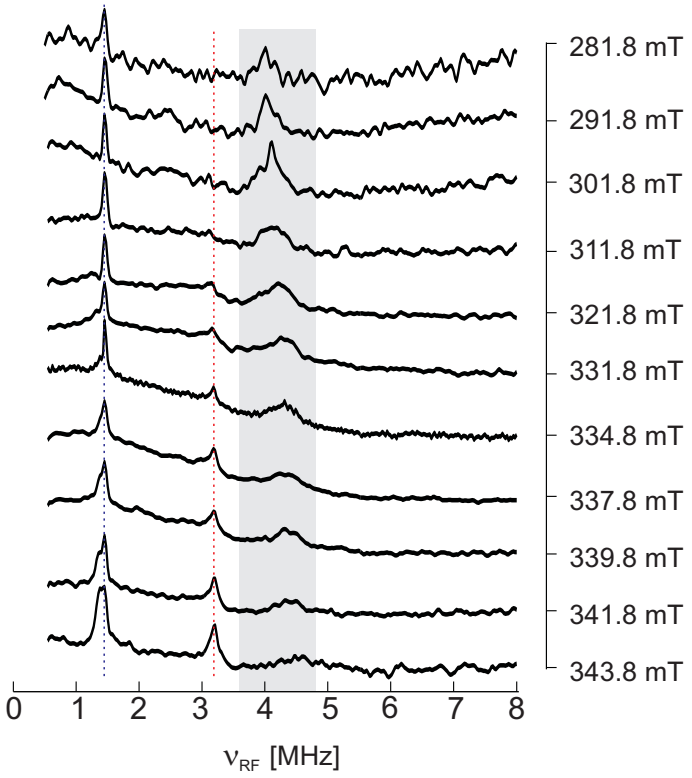

Abbildung 6.19: Orientierungs-selektive X-Band (9.717 GHz) Mims-Puls-ENDOR-Spektren vom Cu(II)-[^{15}N]Chelidamatm, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt.

zur Bestimmung der Hyperfein-Kopplungen von schwach gekoppelten Kernen dar. Die in der ENDOR-Technik schwer zugänglichen ^{14}N-Hyperfein-Kopplungen < 5 MHz können mit der ESEEM-Technik erhalten werden. In Abbildung 6.20 sind Drei-Puls-ESEEM Spektren gezeigt, die bei zwei verschiedenen τ-Werten aufgenommen wurden. Die Drei-Puls ESEEM-Spektren zeigen eine Abhängigkeit vom Pulsabstand τ. Das gezeigte Beispiel verdeutlicht das sog. 'blinde Stellen'-Verhalten. Zur Vermeidung von 'blinden Stellen' ist es notwendig, die Spektren bei verschiedenen τ-Werten aufzunehmen. Die Ursachen der Entstehung von 'blinden Stellen' sind im Kapitel 3.5 beschrieben. Die Spektren aus Abbildung 6.20 sind im $g_\perp$-Bereich bei 334.8 mT (Feldposition mit maximaler Echoamplitude) aufgenommen worden. Für Stickstoff-Kerne wird die beste Auflösung und maximale Intensität bei einem Pulsabstand von $\tau = 280$ ns erhalten. Die 'blinden Stellen' für Wasserstoff-Kerne werden bei einem Wert von 280 ns beobachtet.

In Abbildung 6.21 sind Drei-Puls-ESEEM-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K, dargestellt. Hierbei war der stark gekoppelte Stickstoff-Kern des Chelidamat-Liganden mit einem ^{15}N-Isotop markiert. Das Lösungsmittel DMF enthielt das natürlich vorkommende ^{14}N-Isotop. Die ESEEM-Spektren

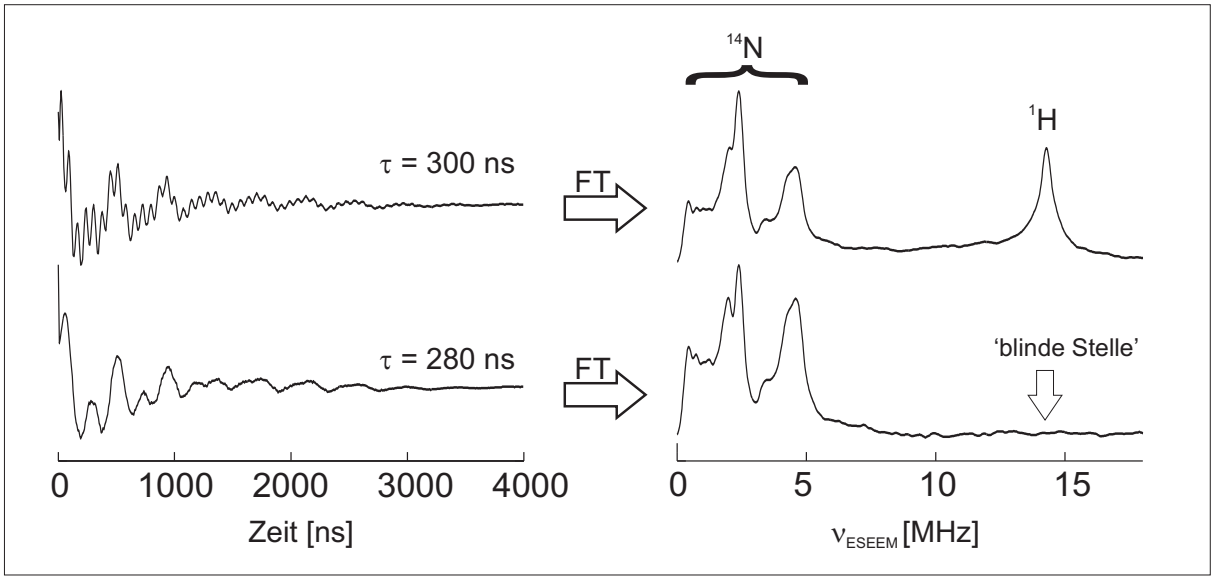

Abbildung 6.20: Drei-Puls-ESEEM Spektren des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in einer gefrorenen DMF-Lösung. Die beiden Spektren sind bei zwei verschiedenen τ-Werten (oben $\tau = 300$ ns; unten $\tau = 280$ ns) aufgenommen worden. *Links*: ESEEM-Spektren in der Zeitdomäne mit den Kernmodulationen der Stickstoff- und Wasserstoff-Kerne. *Rechts*: ESEEM-Spektren nach der FT in der Frequenzdomäne. Für Stickstoff-Kerne kann die beste Auflösung und maximale Intensität bei einem Pulsabstand von $\tau = 280$ ns bei einem Magnetfeld von 333 mT erhalten werden. Bei einem Wert von 280 ns werden die 'blinden Stellen' für Wasserstoff-Kerne beobachtet. In der Zeitdomäne (Frequenzdomäne) ist die entsprechende Kernmodulation (Kern-Larmor-Frequenz) der Wasserstoff-Kerne daher nicht zu sehen.

zeigen schmalere und besser aufgelöste Signale als die ENDOR-Spektren in Abbildung 6.19. Diese beobachteten Signale entsprechen Kopplungen, die von schwach bzw. indirekt gebundenen Kernen verursacht werden. Da die Signale den ^{14}N-Kernen entsprechen, werden sie nur von [^{14}N]DMF-Lösungsmittel-Molekülen verursacht.

Für den schwach gekoppelten Fall ($A \leq 2\nu_L$) sind die ^{14}N-Signale mit einem Kernspin $I = 1$ um die Kern-Larmor-Frequenz ν_L des Stickstoff-Kerns zentriert und um die Kern-Hyperfein-Kopplung A aufgespalten. Diese Signale werden zusätzlich noch durch die Kern-Quadrupol-Kopplung aufgespalten.
Die *'exact cancellation'*-Bedingung ist häufig im X-Band erfüllt. In diesem speziellen Fall ändert sich das Aufspaltungsmuster der ESEEM (NMR)-Signale. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 3.6 auf Seite 41 für ein Spinsystem mit einem Elektronenspin von $S = \frac{1}{2}$ und einen ^{14}N-Kern mit $I = 1$ dargestellt. In Abbildung 6.22 ist ein Ausschnitt aus dieser Abbildung gezeigt. Hier sind die Kern-Quadrupol-Frequenzen im Zustand $m_S = \frac{1}{2}$ und die NMR-Frequenzen im Zustand $m_S = -\frac{1}{2}$ unter der *'exact cancellation'*-Bedingung schematisch in einem Energieniveau-Diagramm dargestellt. In Abbildung 6.22 (rechts) ist

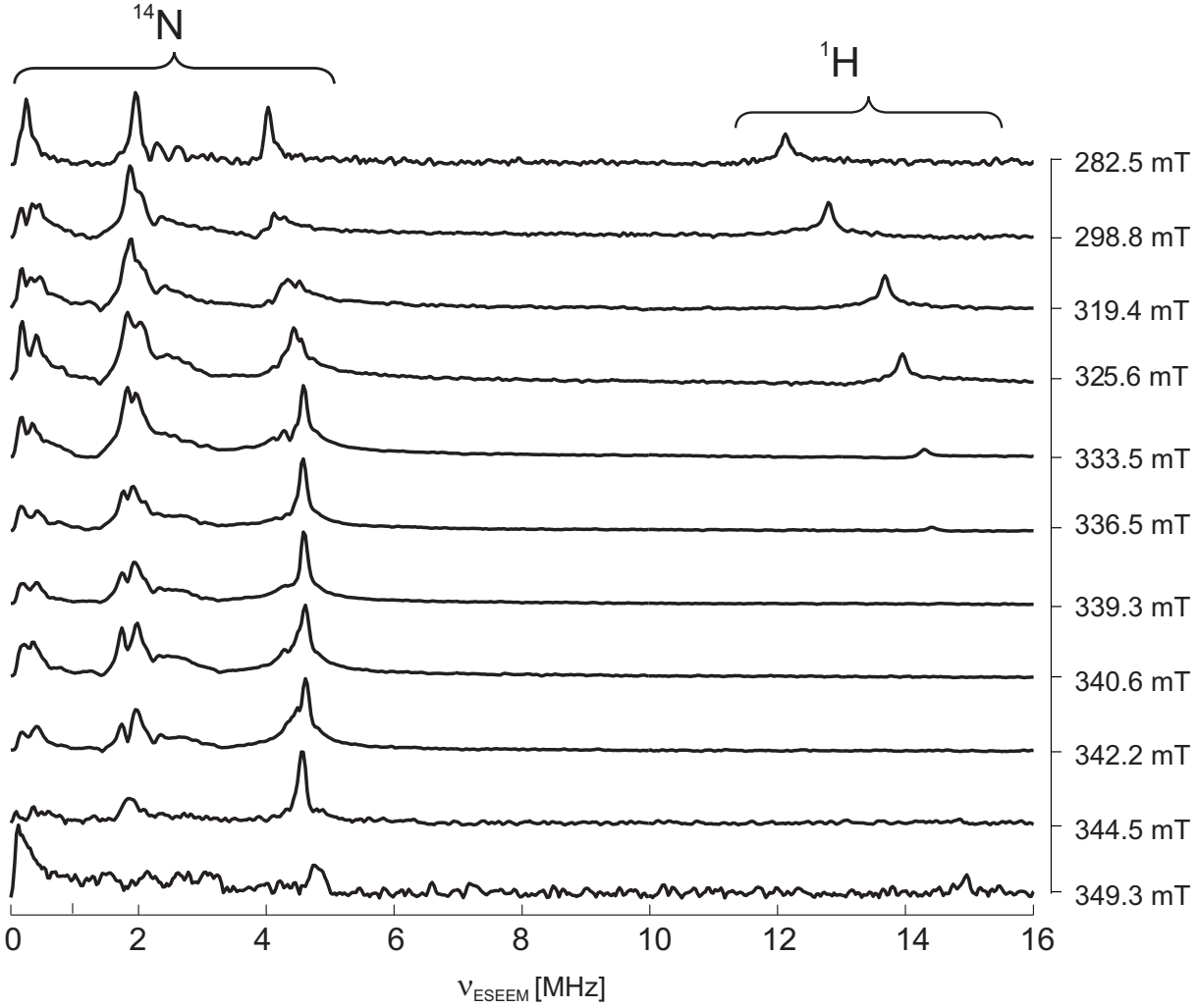

Abbildung 6.21: Orientierungs-selektive X-Band (9.717 GHz) Drei-Puls-ESEEM-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt. Alle diese Spektren sind für $\tau = 280$ ns aufgenommen. Ein Unterschied ist in diesen Spektren nur im 'blinden Stellen'-Verhalten der Wasserstoff-Kerne zu beobachten.

als Beispiel ein Drei-Puls-ESEEM-Spektrum, das experimentell beobachtet wurde, mit der Zuordnung der ESEEM-Frequenzen illustriert. Wenn die '*exact cancellation*'-Bedingung erfüllt ist, dann ist das effektive Feld durch den Kern in einem der m_S-Zustände *nahezu* Null. Dieser Sachverhalt wird genauer im folgenden Kapitel erläutert. Die ESEEM-Frequenzen, die zu diesem Zustand gehören, entsprechen den Kern-Quadrupol-Resonanz Frequenzen (NQR-Frequenzen), ν_0 und $\nu_\pm$. Diese Kern-Quadrupol-Übergangsfrequenzen

können durch folgende Gleichungen angegeben werden:

$$\nu_0 = \frac{e^2qQ}{2h}\eta = 2\kappa\eta \tag{6.10}$$

$$\nu_\pm = \frac{3e^2qQ}{4h}\left(1 \pm \frac{\eta}{3}\right) = \kappa(3 \pm \eta) \tag{6.11}$$

$$\nu_+ = \nu_0 + \nu_-. \tag{6.12}$$

Die Kern-Übergangsfrequenzen aus dem m_S-Zustand, in dem sich die Hyperfein- und die Kern-Zeeman-Wechselwirkung addieren, werden als $\nu_{\mathrm{sq}_{1,2}}$ und ν_{dq} bezeichnet. Die Übergänge $\nu_{\mathrm{sq}_{1,2}}$ kennzeichnen Einquanten-Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ und ν_{dq} stellt einen Doppelquanten-Übergang mit $\Delta m_I = \pm 2$ dar. Der Ausdruck in Gleichung 6.13 für die

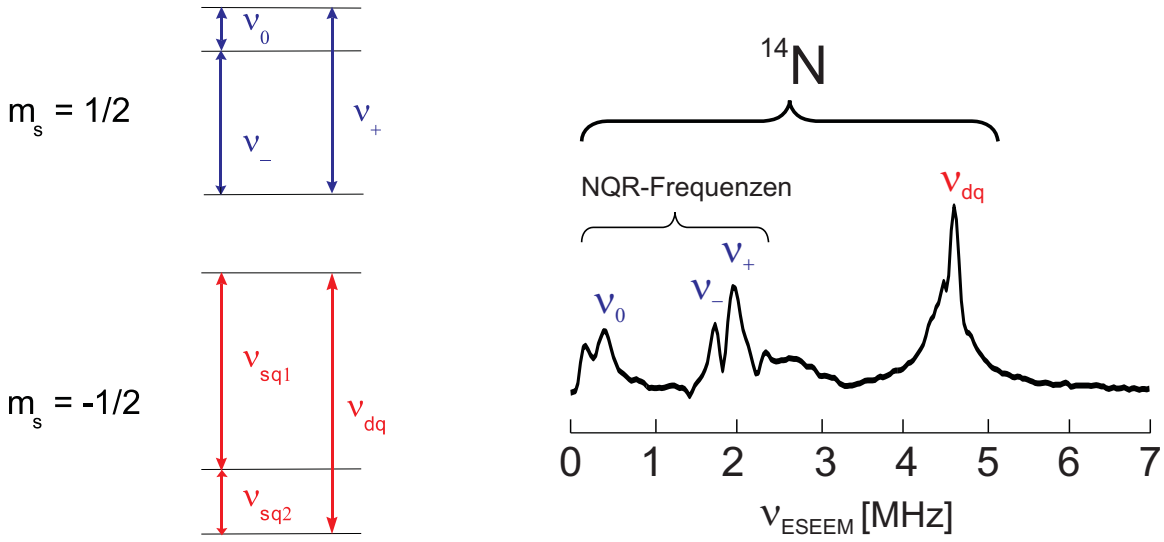

Abbildung 6.22: *Links*:Ausschnitt aus Abbildung 3.6 auf Seite 41. Schematische Darstellung der Energieniveaus für das Spinsystem $S = \frac{1}{2}, I = 1$ unter der '*exact cancellation*'-Bedingung $|\nu_L| = |\frac{A}{2}|$. *Rechts*: Drei-Puls-ESEEM-Spektrum des Cu(II)-Chelidamat Komplexes unter der '*exact cancellation*'-Bedingung $|\nu_L| \approx |\frac{A}{2}|$.

Doppelquanten-Übergangsfrequenz ν_{dq} ist nur unter der Annahme gültig [174, 175], dass der anisotrope Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

$$\nu_{\mathrm{dq}} \approx 2\left[\left(|\nu_L| + \left|\frac{a_{\mathrm{iso}}}{2}\right|\right)^2 + \kappa^2(3+\eta^2)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.13}$$

Diese Gleichung kann umgeschrieben werden in:

$$\frac{\nu_{\mathrm{dq}\pm}^2}{4} - \nu_L^2 = \mp a_{iso}\nu_L + \frac{a_{iso}^2}{4} + \kappa^2(3+\eta^2). \tag{6.14}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die isotrope Hyperfein-Kopplung a_{iso} bestimmt werden. Im Fall einer Anisotropie der Hyperfein-Kopplung ist es besser, von einer effektiven Hyperfein-Kopplung a_{eff} zu sprechen. Aus Gleichung 6.13 lässt sich a_{eff} berechnen:

$$|a_{eff}| = \frac{\nu_{dq}^2 - \nu_+^2}{8\nu_L} = A_{xx}\sin^2\theta\cos^2\phi + A_{yy}\sin^2\theta\sin^2\phi + A_{zz}\cos^2\theta. \tag{6.15}$$

In den gezeigten Drei-Puls-ESEEM-Spektren in Abbildung 6.21 erscheinen die NQR-Frequenzen als relativ schmale und orientierungs-unabhängige Signale. Dies ist in Übereinstimmung mit in der Literatur beobachteten Drei-Puls-ESEEM-Spektren unter einer 'exact cancellation'-Bedingung von ^{14}N-Kernen [176].

Die Einquanten-Übergänge $\nu_{\mathrm{sq}_{1,2}}$ werden in den gezeigten ESEEM-Spektren nicht beobachtet. Da in dieser Arbeit die ESEEM-Spektren an ungeordneten Proben bzw. an gefrorenen Lösungen aufgenommen worden sind, zerfallen die dazugehörigen Signale (in der Zeitdomäne) wahrscheinlich wegen ihrer grossen inhomogenen Linienverbreiterung innerhalb der Spektrometer-Totzeit. Hingegen ist die inhomogene Linienverbreiterung von dem Doppelquanten-Übergang ν_{dq} wesentlich kleiner als von den Einquanten-Übergängen. Auch diese experimentelle Beobachtung ist im Einklang mit in der Literatur beobachteten ESEEM Spektren von gefrorenen Lösungen [176]. Die schwach gekoppelten Wasserstoff-Kerne des Cu(II)-Chelidamat Komplexes sind im Bereich von 12 MHz bis 16 MHz zu beobachten. Diese werden im Kapitel 6.4 näher beschrieben.

Aus den orientierungs-selektiven Drei-Puls-ESEEM-Spektren in Abbildung 6.21 lässt sich erkennen, dass die '*exact cancellation*'-Bedingung mit $|\nu_L| \approx |\frac{A}{2}|$ für alle gemessenen Orientierungen von $g_\parallel$ bis zu $g_\perp$ nahezu erfüllt ist. Anhand des Doppelquanten-Übergangs ν_{dq} kann festgestellt werden, dass die Stickstoff Hyperfein-Kopplung für alle gemessenen Orientierungen hauptsächlich isotropen Charakter aufweist.

Aus den experimentellen Drei-Puls-ESEEM-Spektren, die in Abbildung 6.21 dargestellt sind, lassen sich aus den abgelesenen Werten von $\nu_0 \approx 0.44$ MHz, $\nu_- \approx 1.86$ MHz und $\nu_+ \approx 2.30$ MHz anhand von Gleichung 6.10 die Kern-Quadrupol-Konstante $\kappa = 0.67$ MHz und der Asymmetrieparameter $\eta = 0.3$ abschätzen. Mit Hilfe von Gleichung 6.15 kann die isotrope Hyperfein-Kopplung für die $g_\parallel$-Orientierung zu $a_{iso} = 1.5$ MHz und für die $g_\perp$-Orientierung zu 1.8 MHz berechnet werden. Diese ^{14}N Hyperfein-Kopplung vom Lösungsmittel weist somit einen kleinen anisotropen Anteil auf. Eine genaue Analyse der Stickstoff Hyperfein-Kopplung erfolgt im nächsten Kapitel auf Basis von numerischen Simulationen.

In diesen 1D-Spektren überlagern sich jedoch häufig die Signale von verschiedenen magnetischen Kernen. Im Fall einer Kopplung mit mehreren Kernen werden Kombinationspeaks in den Drei-Puls-ESEEM-Spektren gemäß Kapitel 3.5 erwartet. Da sie in den gezeigten ESEEM-Spektren nicht beobachtet wurden, wird angenommen, dass nur ein Stickstoff-Kern des Lösungsmittels DMF schwach an das Kupfer-Ion gekoppelt ist. Wie das Lösungsmittel an das Cu(II)-Zentrum gebunden ist und ob eine Koordination über den Stickstoff oder den Sauerstoff des DMF-Moleküls erfolgt, soll im folgenden geklärt werden.

Die Signalüberlagerung und -verbreiterung erschwert die Auswertung und die Analyse

der ESEEM-Spektren. Ausserdem könnten vielleicht Signale mit kleiner Intensität auftreten. Die HYSCORE-Methode ermöglicht durch die Einführung einer zweiten Dimension (zweite Frequenzdomäne) eine erhöhte Auflösung der Spektren. Dieser Vorteil erleichtert die Interpretation insbesondere von komplexen Spektren. Zusätzlich können mit Hilfe der HYSCORE-Techniken präzisere Aussagen über die Anisotropie der Hyperfein-Kopplung getroffen werden. Die Ergebnise dieser HYSCORE-Messungen werden im folgenden Kapitel näher diskutiert.

6.3.2 Multifrequenz ^{14}N-HYSCORE

HYSCORE ist eine besonders wirkungsvolle Methode, um den Stickstoff-Kern unter der *exact-cancellation*-Bedingung [177] zu untersuchen. Diese Bedingung ist für den Stickstoff-Kern häufig im X-Band erfüllt. In HYSCORE-Spektren ungeordneter Systeme erscheinen die anisotrop verbreiterten Signale als '*ridge*'-Korrelationen (s. Abbildung 3.14 auf Seite 56). Die 2D HYSCORE-Methode ermöglicht eine verbesserte Auflösung der breiten Signale im Vergleich zu 1D Drei-Puls-ESEEM- und ENDOR-Experimenten. Im Gegensatz zur ENDOR-Methode bietet die HYSCORE-Methode zusätzlich die Möglichkeit der vollständigen Detektion von niederfrequenten Signalen (< 5 MHz).

Im HYSCORE-Experiment findet eine Korrelation zwischen den Kern-Übergangsfrequenzen eines m_S-Zustands mit den Kern-Übergangsfrequenzen des gleichen Kerns in einem anderen m_S-Zustand des Elektronspins statt. In Abbildung 6.22 auf Seite 115 sind die Energieniveaus und die Kern-Übergangsfrequenzen dargestellt. Gemäß dem erwähnten Energieniveau-Diagramm wären für ein Spinsystem S= $\frac{1}{2}$ und I = 1 im 2D HYSCORE-Spektrum 18 Kreuzkorrelationspeaks in jedem Quadranten, (+,+) und (-,+), möglich. Diese sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Für indirekt gekoppelte Stickstoff-Kerne wird unter *'exact cancellation'*-Bedingungen die Kreuzkorrelation zwischen den NQR-Frequenzen ν_0, ν_- und ν_+ des einen m_S-Zustands mit der Doppelquanten-Frequenz ν_{dq} des anderen m_S-Zustands beobachtet. Ausserdem wird in diesem Fall die gleichzeitige Präsenz der Korrelationspeaks sowohl im (+,+)- als auch im (-,+)-Quadranten beobachtet [66, 178, 179, 180, 181]. Hingegen erscheinen die Peaks, die eine Kreuzkorrelation zwischen den NQR-Frequenzen und den Einquanten-Übergangsfrequenzen (ν_{sq1} und ν_{sq2}) zeigen, als nichtaufgelöste anisotrope '*ridge*'-Signale. In Ausnahmefällen können, wenn das HYSCORE-Spektrum an der orientierungs-selektiven äusseren $g_\parallel$-Position aufgenommen wird [182], die Einquanten-Übergänge in Erscheinung treten. Die Positionen der Korrelationspeaks im ^{14}N HYSCORE-Spektrum werden durch die Werte der Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante κ und des Asymmetrieparameters η festgelegt. Ihre relativen Intensitäten sind von der Lage des NQR-Hauptachsensystems in Bezug auf die Hyperfein-Kopplung und vom τ-Wert abhängig.

Die Doppelquanten-Peaks haben eine maximale Intensität für die kanonischen Orientierungen des **g**-Tensors, die durch folgende Gleichungen definiert sind [183]:

$$\nu_{dq}^{xx} = 2\left[\left(\nu_L \pm \frac{(a - A_{dip})}{2}\right)^2 + \frac{\kappa^2(3+\eta)^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.16}$$

Tabelle 6.5: In einem 2D HYSCORE-Spektrum werden für einen ^{14}N-Kern in jedem Quadranten 18 Kreuzkorrelationspeaks, (+,+) und (-,+), gemäß dem Energieniveau-Diagramm in Abbildung 6.22 (links) auf Seite 115 erwartet. Die Autokorrelationspeaks sind hierbei ausgenommen. Unter der *'exact cancellation'*-Bedingung werden gleichzeitig in den beiden Quadranten die Kreuzkorrelationspeaks beobachtet [66], die aber nicht alle in einem HYSCORE-Spektrum aufgelöst werden.

(+,+)-	Quadrant		(-,+)-	Quadrant	
$(\nu_0;\nu_{sq1})$	$(\nu_-;\nu_{sq1})$	$(\nu_+;\nu_{sq1})$	$(-\nu_0;\nu_{sq1})$	$(-\nu_-;\nu_{sq1})$	$(-\nu_+;\nu_{sq1})$
$(\nu_0;\nu_{sq2})$	$(\nu_-;\nu_{sq2})$	$(\nu_+;\nu_{sq2})$	$(-\nu_0;\nu_{sq2})$	$(-\nu_-;\nu_{sq2})$	$(-\nu_+;\nu_{sq2})$
$(\nu_0;\nu_{dq})$	$(\nu_-;\nu_{dq})$	$(\nu_+;\nu_{dq})$	$(-\nu_0;\nu_{dq})$	$(-\nu_-;\nu_{dq})$	$(-\nu_+;\nu_{dq})$
$(\nu_{sq1};\nu_0)$	$(\nu_{sq2};\nu_0)$	$(\nu_{dq};\nu_0)$	$(-\nu_{sq1};\nu_0)$	$(-\nu_{sq2};\nu_0)$	$(-\nu_{dq};\nu_0)$
$(\nu_{sq1};\nu_-)$	$(\nu_{sq2};\nu_-)$	$(\nu_{dq};\nu_-)$	$(-\nu_{sq1};\nu_-)$	$(-\nu_{sq2};\nu_-)$	$(-\nu_{dq};\nu_-)$
$(\nu_{sq1};\nu_+)$	$(\nu_{sq2};\nu_+)$	$(\nu_{dq};\nu_+)$	$(-\nu_{sq1};\nu_+)$	$(-\nu_{sq2};\nu_+)$	$(-\nu_{dq};\nu_+)$

$$\nu_{dq}^{yy} = 2\left[\left(\nu_L \pm \frac{(a - A_{dip})}{2}\right)^2 + \frac{\kappa^2(3-\eta)^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.17}$$

$$\nu_{dq}^{zz} = 2\left[\left(\nu_L \pm \frac{(a + 2A_{dip})}{2}\right)^2 + \kappa^2\eta^2\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{6.18}$$

Der Ausdruck in Gleichung 6.13 auf Seite 115 für die Doppelquanten-Übergangsfrequenz ν_{dq} gilt nur unter der Annahme einer vernachlässigbaren Anisotropie der Hyperfein-Wechselwirkung [174, 175]. Hierbei stellt a einen wesentlichen Bestandteil der Hyperfein-Kopplung dar, der hauptsächlich von seinem isotropen Teil festgelegt wird. A_{dip} beschreibt den dipolaren Anteil der Hyperfein-Kopplung, der gewöhnlich unter der '*exact cancellation*'-Bedingung klein ist. Eine kleine Anisotropie der Hyperfein-Kopplung beeinflusst hauptsächlich die Linienform nicht jedoch die Frequenz [77, 184, 185].

Die drei ESEEM (NQR)-Frequenzen (ν_0 und $\nu_\pm$) entsprechen nicht ganz den 'Nullfeld' NQR-Frequenzen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die *'exact cancellation'*-Bedingung für den ^{14}N-Kern-Zeeman Term und die Hyperfein-Kopplung nicht genau erfüllt ist. Im Fall einer geringen Abweichung von der *'exact cancellation'*-Bedingung in Kombination mit einer vernachlässigbaren Anisotropie der Hyperfein-Kopplung, d.h. wenn $(\nu_L - \frac{a_{iso}}{2}) < \frac{2}{3}\kappa$ ist, werden die ^{14}N-ESEEM Frequenzen dennoch beobachtet. Diese Frequenzen sind den *'exact cancellation'*-Frequenzen ähnlich [77, 185]. Für den Fall der starken Hyperfein-Kopplung, d.h. wenn $|a_{iso}| > 2\nu_L$ erfüllt ist, werden nur zwei dominierende $(\nu_{\mathrm{dq}+}, \nu_{\mathrm{dq}-})$-Korrelationspeaks[18] der Doppelquanten-Übergänge der beiden m_S-

[18]Die Kern-Übergängsfrequenz $\nu_{\mathrm{dq}-}$ kennzeichnet den Doppelquanten-Übergang mit $\Delta m_I = \pm 1$ in dem Zustand $m_I = +\frac{1}{2}$. Diese Bezeichnung gelten für den stark gekoppelten Fall.

Zustände im (+,-)-Quadranten beobachtet [77, 178, 179, 184, 185, 186, 187, 188]. Der Beitrag der Anisotropie der Hyperfein-Kopplung ist grösser für Einquanten-Übergänge als für Doppelquanten-Übergange. Im Fall schwacher Hyperfein-Kopplungen $a_{iso} \ll \nu_L$ oder in Anwesenheit einer starken Anisotropie können keine ESEEM-Spektren beobachtet werden [77, 185].

Aufbauend auf den ESEEM-Untersuchungen sollten die Kopplungen der Stickstoff-Kerne in der Umgebung des Kupfer-Zentrums untersucht werden. Um sicherzustellen, dass die experimentell beobachteten Drei-Puls-ESEEM-Spektren von nur einem Stickstoff-Kern verursacht werden, sind orientierungs-selektive 2D HYSCORE-Experimente durchgeführt worden.

In den folgenden Abbildungen 6.23, 6.24, 6.25 und 6.26 sind die orientierungs-selektiven X-Band ^{14}N-HYSCORE-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K, dargestellt. Sie sind für Orientierungen zwischen $g_{\parallel}$ ($\theta = 0°$) und $g_{\perp}$ ($\theta = 90°$) gezeigt (s. Abbildung 6.5 auf Seite 80). Der stark gekoppelte Stickstoff-Kern des Chelidamat-Liganden war in diesem Fall mit einem ^{15}N-Isotop (99 %) markiert. Das Lösungsmittel DMF enthielt ein Gemisch aus dem ^{14}N- und ^{15}N-Isotop mit den natürlichen Häufigkeiten ^{14}N (99.63 %) und ^{15}N (0.37 %). Durch diese Isotopen-Markierung sollte die Zuordnung der Signale vereinfacht werden.

Die Datenanalyse der HYSCORE-Spektren ist im Kapitel 5.1 beschrieben worden. Nach der 2D-FT der aufgenommenen Zeitsignale eines HYSCORE-Experiments werden die 2D-HYSCORE-Spektren in der Frequenzdomäne erhalten. In den in Abbildungen 6.23, 6.24, 6.25 und 6.26 gezeigten HYSCORE-Spektren können entlang der Diagonalen die drei NQR-Frequenzen ν_0, ν_- und ν_+ und der Doppelquanten-Übergang ν_{dq} beobachtet werden. Die Signale auf der Diagonalen (ν_0, ν_0), (ν_-, ν_-) und (ν_+, ν_+) entsprechen den sog. Autokorrelationspeaks. Sie sind auf die Verwendung von nicht-idealen Pulsen[19] zurückzuführen. In Kapitel 6.3.1 wurden diese Übergänge schon in den Drei-Puls-ESEEM-Spektren beobachtet. Die HYSCORE-Spektren zeigen im Unterschied zu den Drei-Puls-ESEEM-Spektren Kreuzkorrelationen zwischen den oben erwähnten Frequenzen aufgrund der Frequenzentwicklung in der zweiten Dimension.

Die HYSCORE-Spektren zeigen besser aufgelöste Signale als die ESEEM-Spektren in Abbildung 6.21 auf Seite 114. Sie ermöglichen eine genauere Bestimmung der Kern-Übergangsfrequenzen des jeweiligen m_S-Zustands als die 1D Experimente.

In den experimentellen ^{14}N-HYSCORE-Spektren werden unter der *'exact cancellation'*-Bedingung die Kreuzkorrelationspeaks zwischen den NQR-Frequenzen ν_0, ν_- und ν_+ und der Doppelquanten-Übergangsfrequenz ν_{dq} als gut aufgelöste schmale Peaks beobachtet. Diese Korrelationen (ν_{dq}, ν_0), (ν_{dq}, ν_-) und (ν_{dq}, ν_+) sind beispielhaft in einem HYSCORE-Spektrum in Abbildung 6.23 eingezeichnet. Die Kreuzkorrelationen (ν_{dq}, ν_-) und (ν_{dq}, ν_+) werden als sehr intensive Signale beobachtet (s. Abbildung 6.23). In den folgenden Simulationen der HYSCORE-Spektren konnten die Intensitäten der Signale nicht beschrieben werden, da die Pulse im HYSCORE-Experiment eine Abweichung vom idealen Verhalten zeigen. Ausserdem ist die Kreuzkorrelation (ν_{dq}, ν_0) deutlich zu sehen. Die Kreuzkorrelationspeaks sind in beiden Quadranten symmetrisch zur Diagona-

[19] In diesem Fall transferiert der π-Inversionspuls die Kohärenzen wegen der limitierten MW-Leistung nicht. Sie entwickeln sich auf dem gleichen Übergang (s. Kapitel 3.6).

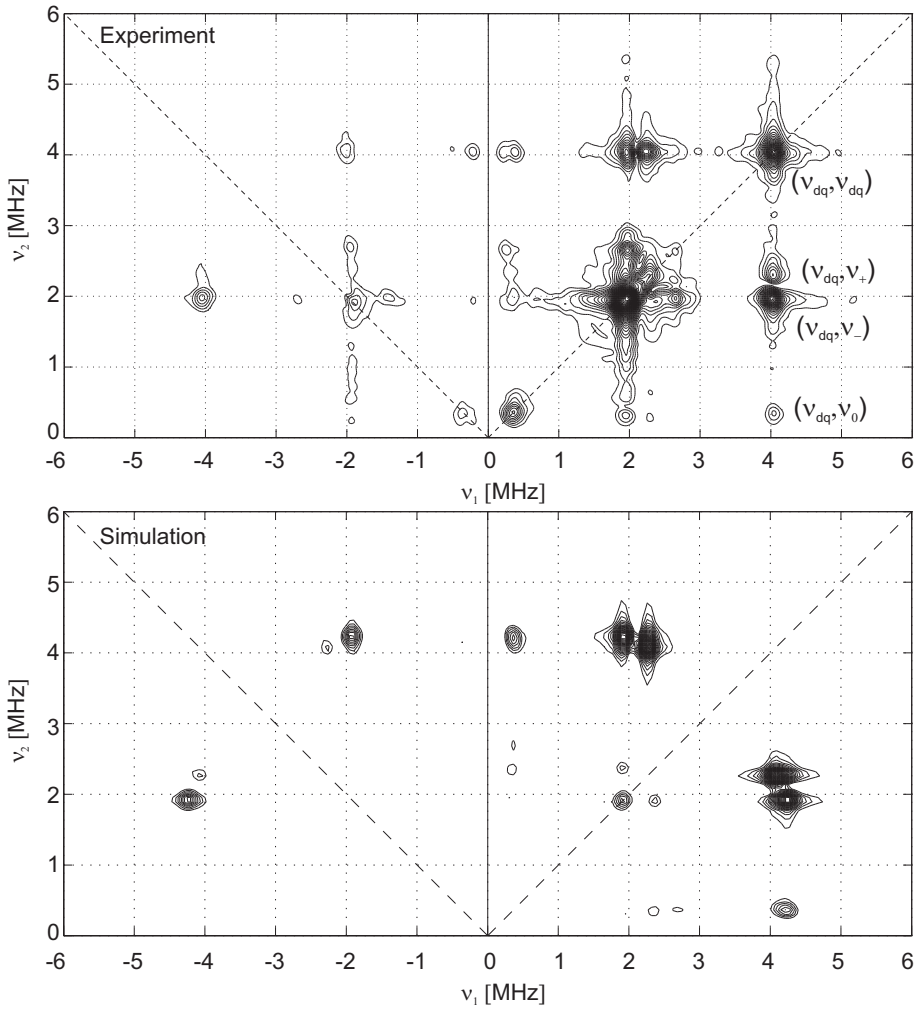

Abbildung 6.23: ^{14}N-HYSCORE-Spektrum von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat im X-Band (9.717 GHz) bei einem Magnetfeld von 286.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. Das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt. In diesem und in den nachfolgenden ^{14}N-HYSCORE-Spektren werden die beobachteten Kreuzkorrelationspeaks zwischen den NQR-Frequenzen ν_0, ν_-, ν_+ und der Doppelquanten-Übergangsfrequenz ν_{dq} unter der *'exact cancellation'*-Bedingung als gut aufgelöste schmale Peaks beobachtet. Unteres Bild zeigt die numerisch Simulation des HYSCORE-Spektrums, in dem die experimentell beobachteten Kreuzkorrelationen bzw. Korrelationsfrequenzen zu sehen sind. Aufgrund der Annahme idealer Pulse werden Autokorrelationssignale nicht beobachtet.

len angeordnet. Diese gleichzeitige Beobachtung der Kreuzkorrelationspeaks im (+,+)- und (-,+)-Quadranten ist für die ^{14}N-HYSCORE-Spektren unter der '*exact cancellation*'-Bedingung charakteristisch. Für die Korrelationspeaks in den beiden Quadranten des

2D-Frequenzspektrums wird eine unterschiedliche Intensität beobachtet.

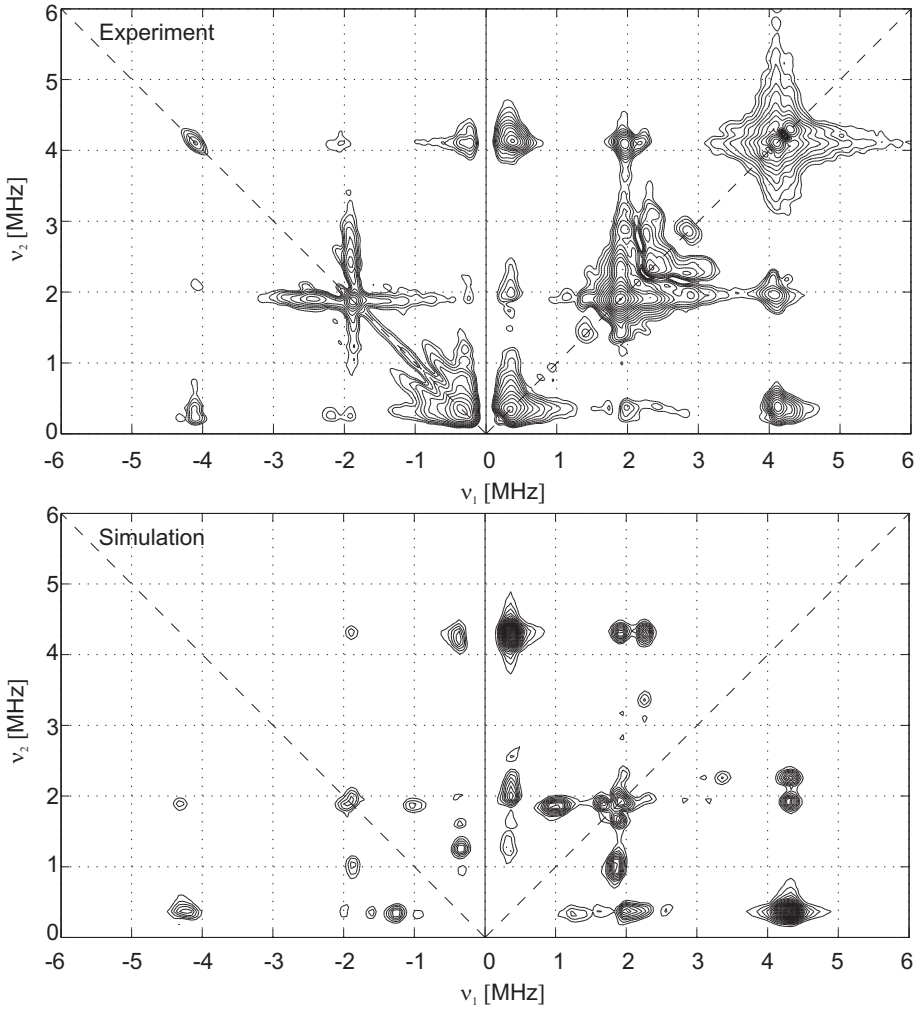

Abbildung 6.24: *Oben:* ^{14}N-HYSCORE-Spektrum von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat im X-Band (9.717 GHz) bei einem Magnetfeld von 299.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Unten:* Die numerische Simulation des HYSCORE-Spektrums.

Die intensiven Kreuzkorrelationspeaks für die $g_{\|}$-Orientierung bei einem Magnetfeld von 286.8 mT (s. Abbildung 6.23) im (+,+)-Quadranten sind bei $(4.04(\nu_{\mathrm{dq}}), 1.96(\nu_{-}))$ MHz, $(4.04(\nu_{\mathrm{dq}}), 2.24(\nu_{+}))$ MHz und $(4.04(\nu_{\mathrm{dq}}), 0.35(\nu_{0}))$ MHz zu finden. Die Bezeichnung aus Abbildung 6.23 bezieht sich auch auf alle anderen HYSCORE-Spektren. Für ein Magnetfeld von 342.4 mT (s. Abbildung 6.26), entsprechend der $g_{\perp}$-Orientierung, werden die Kreuzkorrelationspeaks im (+,+)-Quadranten bei $(4.55(\nu_{\mathrm{dq}}), 1.86(\nu_{-}))$ MHz, $(4.55(\nu_{\mathrm{dq}}), 2.18(\nu_{+}))$ MHz und $(4.55(\nu_{\mathrm{dq}}), 0.35(\nu_{0}))$ MHz beobachtet. Ein Vergleich der NQR-Frequenzen in Abhängigkeit vom äusseren Magnetfeld zeigt in Abbildung 6.27 keine bedeutende Frequenzverschiebung (s. Abbildungen 6.23, 6.24, 6.25 und 6.26). Dies ist auch für die (reinen) NQR-Frequenzen zu erwarten gewesen, da diese nicht orientierungsabhän-

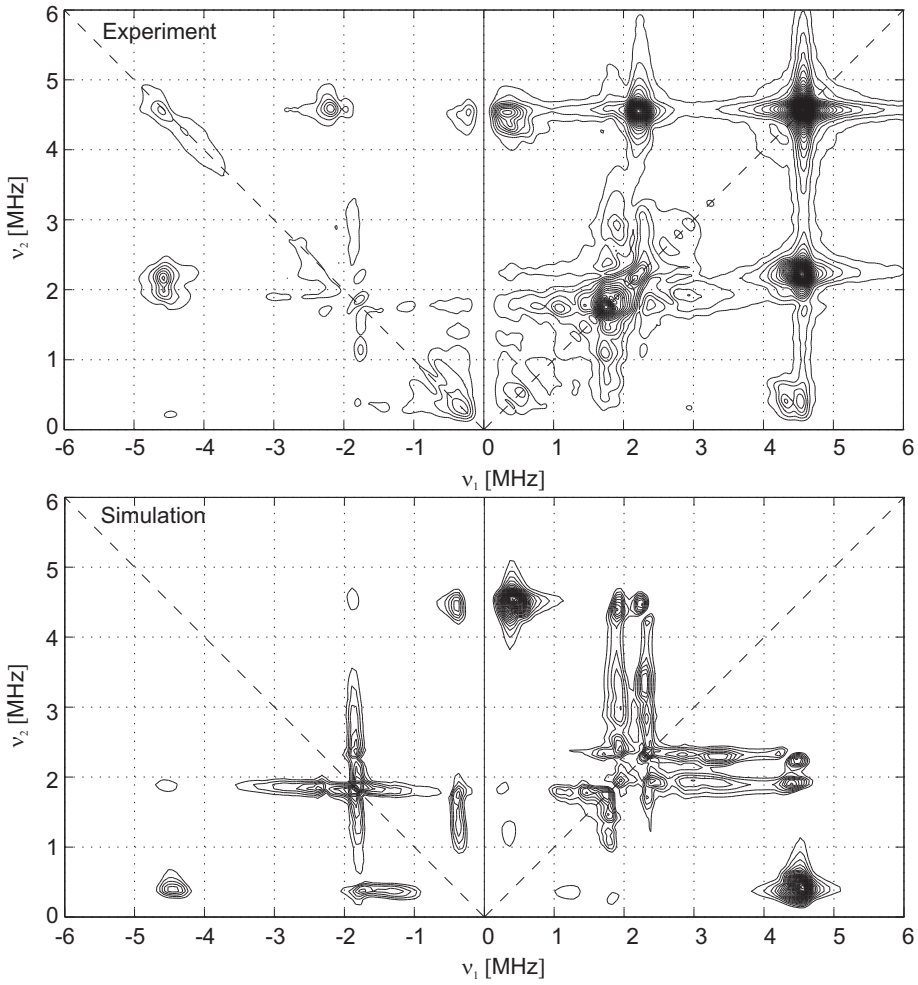

Abbildung 6.25: *Oben:* ^{14}N-HYSCORE-Spektrum des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat Komplexes im X-Band (9.717 GHz) bei einem Magnetfeld von 337.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Unten:* Die numerische Simulation des HYSCORE-Spektrums.

gig sind. Für die Doppelquanten-Frequenz ν_{dq} wird hingegen eine geringe Abhängigkeit vom Magnetfeld beobachtet, die in Abbildung 6.27 dargestellt ist. Da die Kern-Larmor-Frequenz vom Magnetfeld abhängig ist, könnte die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit der Doppelquanten-Frequenz in den HYSCORE-Spektren nur dadurch verursacht werden. Anderseits könnte auch eine geringe Anisotropie der Hyperfein-Kopplung diese Abhängigkeit verursachen. Dieser Sachverhalt wird später diskutiert werden (s. unten).

Die experimentell beobachteten NQR-Frequenzen und die Doppelquanten-Frequenz entsprechen Signalen, die von schwach bzw. indirekt gekoppelten ^{14}N-Kernen verursacht werden. Diese unter der '*exact cancellation*'-Bedingung dominierenden Signale sind dem ^{14}N-Kern des Lösungsmittels DMF zuzuordnen. Sie werden im Bereich unter 5 MHz in den experimentellen HYSCORE-Spektren beobachtet.

In den oben gezeigten HYSCORE-Spektren werden noch zusätzliche Kreuzkorrelati-

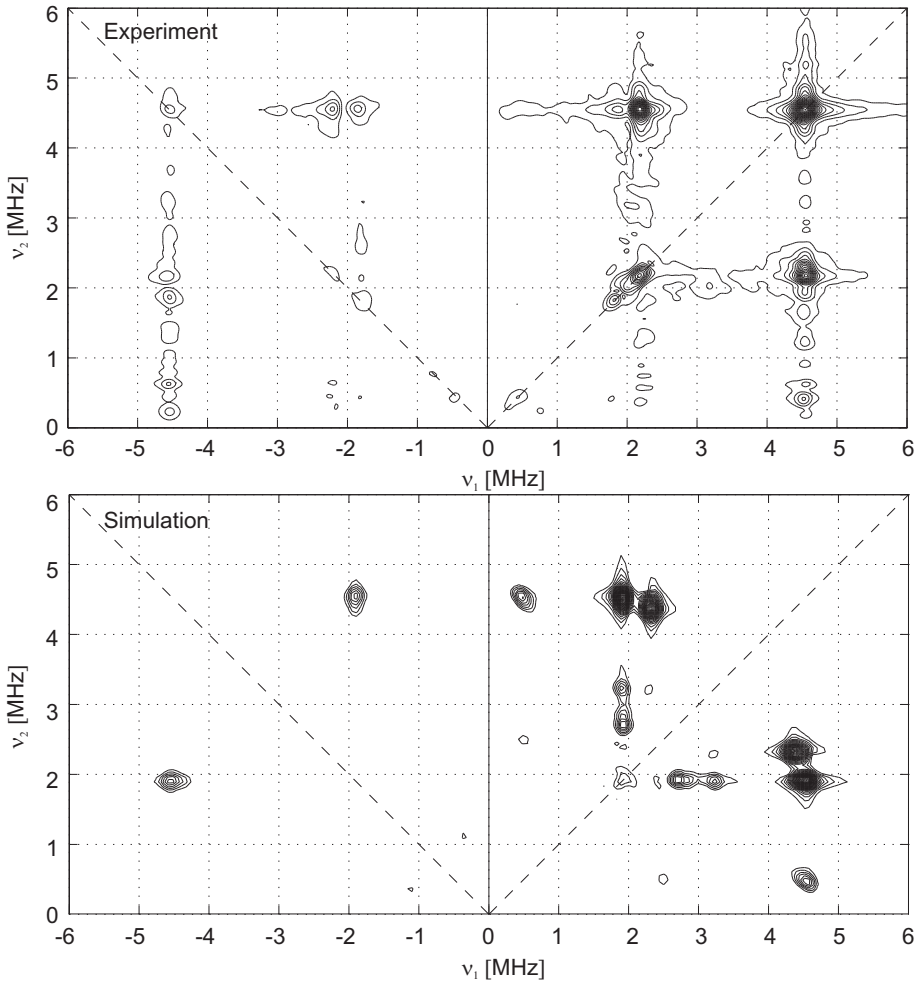

Abbildung 6.26: *Oben:* ^{14}N-HYSCORE-Spektrum von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat im X-Band (9.717 GHz) bei einem Magnetfeld von 342.4 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Unten:* Die numerische Simulation des HYSCORE-Spektrums.

onspeaks mit geringerer Intensität beobachtet. Sie könnten eventuell durch die Einquanten-Übergänge verursacht werden. Die Einquanten-Übergangsfrequenzen $\nu_{\mathrm{sq}_{1,2}}$ zeigen eine Orientierungsabhängigkeit (s. Gleichung 6.19) und sind daher stark inhomogen verbreitert. Ausserdem lassen sie sich gewöhnlich schwierig in HYSCORE-Spektren von gefrorenen Lösungen beobachten [189]. Der Grund dafür ist der Zerfall der entsprechenden Kernmodulationen innerhalb der Spektrometer-Totzeit. In Abbildung 6.24 werden diese Einquanten-Übergänge im (+,+)-Quadranten bei Frequenzen von (2-3 MHz (ν_{sq}); 0.35 MHz (ν_0)) und (0.35 MHz (ν_0); 2-3 MHz (ν_{sq})) beobachtet. Im (-,+)-Quadranten liegen die Einquanten-Übergänge bei Frequenzen von (-(2-3 MHz) ($-\nu_{sq}$); 1.9 MHz (ν_0)) und bei (-1.9 MHz ($-\nu_0$); 2-3 MHz (ν_{sq})). Diese Kreuzkorrelationen zwischen den NQR-Frequenzen und den Einquanten-Übergängen (s. Abbildung 6.22 auf Seite 115) des anderen m_S-Zustands erscheinen als relativ schwach anisotrope *'ridges'*-Signale, die parallel zu den ν_1 und ν_2 Fre-

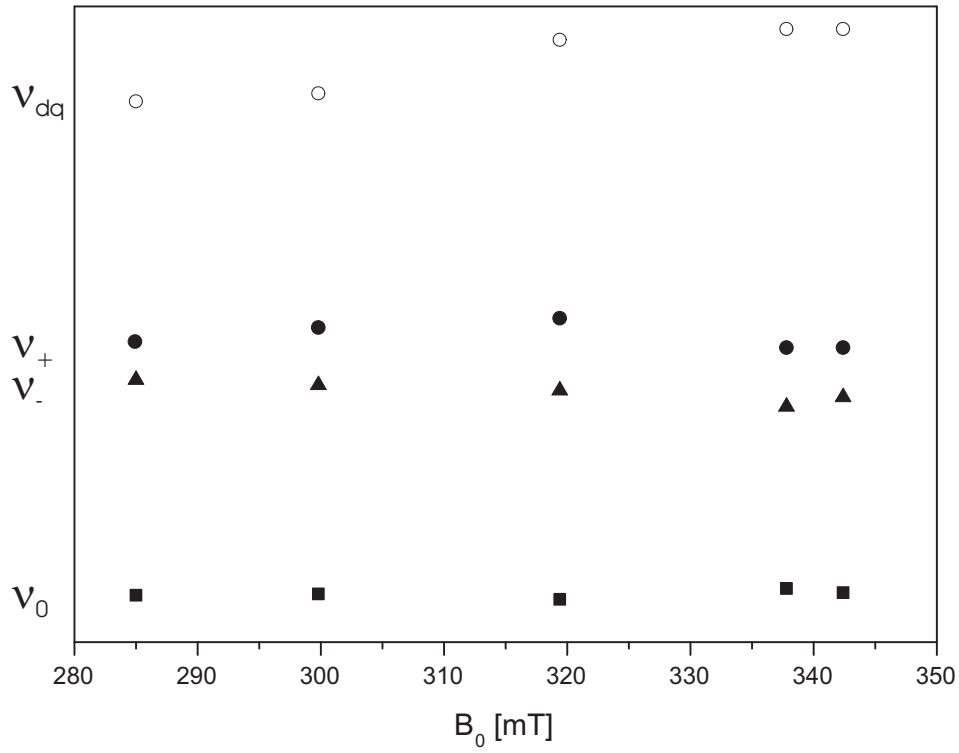

Abbildung 6.27: Magnetfeldabhängigkeit der NQR-Frequenzen und der Doppelquanten-Frequenz, die in den ESEEM- und HYSCORE-Spektren von Cu(II)-[^{15}N]Chelidamat im X-Band (9.717 GHz) abgelesen wurden. Für NQR-Frequenzen ist keine bedeutende Frequenzverschiebung zu sehen. Hingegen nimmt die Doppelquanten-Frequenz mit einer Erhöhung des Magnetfelds zu. Die Frequenzen beim Magnetfeld von 320 mT, sind aus einem Drei-Puls-ESEEM-Spektrum genommen worden.

quenzachsen liegen. Dies ist auf die Orientierungsabhängigkeit der Einquanten-Übergänge zurückzuführen. Die ν_{dq}-Übergangsfrequenz, die die kleinste Anisotropie besitzt, wird als intensives Signal (Autokorrelationspeak) beobachtet. Der Beitrag der Anisotropie der Hyperfein-Kopplung zu den Linienpositionen der Einquanten-Übergänge ist grösser als der Beitrag zu den Doppelquanten-Übergängen (s. Gleichung 6.19). Die Stickstoff-Kern Frequenzen sind in 1. Ordnung Störungstheorie für die Einquanten- und Doppelquanten-Übergänge durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned} \nu_{1sq\pm} &= \frac{A}{2} \pm \nu_L + \frac{3}{2}Q \\ \nu_{2sq\pm} &= \frac{A}{2} \pm \nu_L - \frac{3}{2}Q \\ \nu_{dq\pm} &= \frac{A}{2} \pm \nu_L \end{aligned} \tag{6.19}$$

Für die selektierte $g_{\|}$-Orientierung (286.8 mT) wurde eine Doppelquanten-Frequenz von $\nu_{\mathrm{dq}} = 4.00$ MHz beobachtet. Durch die Verwendung von Gleichung 6.13 lässt sich damit ein Wert von $|a_{\mathrm{iso}}| = 1.52$ MHz berechnen. Für die nicht-selektive $g_{\perp}$-Orientierung bei einem Magnetfeld von 342.4 mT wird hingegen $\nu_{\mathrm{dq}} = 4.55$ MHz beobachtet. Dieser Wert entspricht nach Gleichung 6.13 einer isotropen Hyperfein-Kopplung $|a_{\mathrm{iso}}| = 1.85$ MHz. Die '*exact cancellation*'-Bedingung ist für $|2\nu_L| = |a_{iso}|$ erfüllt. Obwohl sich $|a_{\mathrm{iso}}| = 1.52$ MHz bei einem Magnetfeld von 286.8 mT in der $g_{\|}$-Orientierung jedoch vom berechneten Wert von $2\nu_L = 1.77$ MHz leicht unterscheidet, liegt diese Abweichung im Rahmen der Gültigkeit der *'exact cancellation'*-Bedingung [77]. Durch den Vergleich dieser Werte in der $g_{\perp}$-Orientierung bei einem Magnetfeld von 342.4 mT unterscheidet sich der Wert von $|a_{\mathrm{iso}}| = 1.85$ MHz ebenfalls vom berechneten Wert von $2\nu_L = 2.11$ MHz. Diese Abweichung liegt ebenfalls im Rahmen der Gültigkeit der *'exact cancellation'*-Bedingung [77]. Für $\frac{\kappa}{3} = 0.89$ MHz $> |a_{\mathrm{iso}} - 2\nu_L| = 0.25$ MHz ist diese noch gültig. Daher können in den Spektren Strukturen (Peaks) beobachtet werden, die auch unter der '*exact cancellation*'-Bedingung zu finden sind. Phänomenologisch ist für das sog. *'intermediate κ regime'* $\kappa \approx \frac{a}{2}$ gezeigt worden, dass die Pulver-Spektren durch die Abwesenheit von Einquanten-Kreuzkorrelationspeaks und eine Verbreiterung der Doppelquantenpeaks charakterisiert sind [77]. Dies gilt auch für die in dieser Arbeit beobachteten HYSCORE-Spektren.

Da sich die Stickstoff Hyperfein-Kopplung zwischen der $g_{\|}$- und $g_{\perp}$-Orientierung ändert, kann es sich dabei nicht um eine isotrope Kopplung handeln. Aus den gemessenen HYSCORE-Spektren können im 'exact cancellation' Fall keine Aussagen bezüglich der Hyperfein-Kopplung getroffen werden. Diese Spektren ermöglichen dagegen eine gute Bestimmung der Kern-Quadrupol-Parameter des Stickstoff-Kerns des DMF-Moleküls. Durch die Anwendung der Gleichungen 6.10 können aus den experimentellen ^{14}N NQR-Frequenzen ν_0 und $\nu_{\pm}$, eine Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante $\kappa = \frac{e^2qQ}{h}$ von 2.7 ± 0.1 MHz und ein Asymmetrieparameter η von 0.27 ± 0.03 berechnet werden. Die numerischen Simulationen der HYSCORE-Spektren zeigen die experimentell beobachteten Kreuzkorrelationspeaks. Die Autokorrelationssignale, die im Experiment entlang der Diagonalen zu sehen sind, werden aufgrund der Annahme idealer Pulse in den numerischen Simulationen nicht beobachtet. In Tabelle 6.6 sind die mit Hilfe der numerischen Simulationen erhaltenen Werte zusammengefasst, die die beste Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Frequenzen liefern. In der Literatur wird ein Verhältnis von $\approx 1 : 20$ zwischen einem indirekt ($a_{iso} = 2$ MHz) [177] und einem direkt ($a_{iso} = 40$ MHz) [156,152] gekoppelten Stickstoff-Kern im Cu^{2+}-$(\mathrm{Imidazol})_n$ beschrieben. In Abbildung 6.28 ist die Koordination von Imidazol für den quadratisch-planaren Kupfer-Komplex schematisch dargestellt. Der stark gekoppelte Stickstoff-Kern von Imidazol ist in dieser Abbildung (links) in rot und der schwach gekoppelte Stickstoff-Kern in blau gezeigt. Die isotrope Hyperfein-Kopplung a_{iso} im Cu(II)-Chelidamat für den indirekt (direkt) gekoppelten Stickstoff-Kern, die in dieser Arbeit bestimmt wurde, beträgt 2 (40) MHz. Das Verhältnis ist ebenfalls $\approx 1 : 20$. Die isotrope Hyperfein-Kopplung des indirekt gekoppelten Stickstoff-Kerns, der drei Bindungen vom Kupfer-Ion entfernt ist, kann mit dem Imino-Stickstoff-Kern des Imidazols verglichen werden, der ebenfalls drei Bindungen vom Kupfer-Ion entfernt ist. Obwohl die chemische Struktur der beiden Verbindungen unterschiedlich ist, zeigen die indirekt gekoppelten Stickstoff-Kerne ähnliche Hyperfein-Kopplungen. Die

Tabelle 6.6: Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor des schwach gekoppelten Stickstoff-Kerns des DMF-Moleküls. Die hier angegebene ^{14}N-Hyperfein-Kopplungstensorelemente wurden vom ^{15}N-Isotop umgerechnet, die in den numerischen Simulationen im Kapitel 6.3.3 bestimmt wurden. Für den schwach gekoppelten Stickstoff-Kern des DMF-Moleküls werden eine Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante $\kappa = \left|\frac{e^2qQ}{h}\right| = 2.7 \pm 0.1$ MHz und ein Asymmetrieparameter $\eta = 0.27 \pm 0.03$ berechnet. Die besten Simulationen der HYSCORE-Spektren ergaben sich unter Berücksichtigung $|Q_{zz}| > |Q_{yy}| > |Q_{xx}|$ mit dem Euler'schen Winkel $\alpha = 90°$ für den Kern-Quadrupol-Kopplungstensor. Alle Werte sind in MHz angegeben.

Achse	x	y	z	Spur/3 bzw. $\lvert a_{iso}\rvert$
$\lvert A(^{14}\mathrm{N})\rvert$	2.03 ± 0.05	1.60 ± 0.05	1.50 ± 0.05	1.73 ± 0.05
$\lvert Q(^{14}\mathrm{N})\rvert$	0.45 ± 0.1	0.87 ± 0.1	1.32 ± 0.1	-

Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante κ, die für Cu^{2+}-Komplexe mit Imidazol [190, 191] und Cu^{2+}-Proteine [190] bestimmt wurde, liegt zwischen 0.35 und 0.43 MHz. Diese Werte zeigen eine deutliche Abweichung vom Wert κ des DMF-Stickstoff-Kerns von 0.7 MHz. Dies zeigt, dass die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung von schwach gekoppelten Stickstoff-Kernen ein empfindlicherer Indikator als die Hyperfein-Kopplung ist [192].

Wenn die ESEEM- bzw. HYSCORE-Spektren bei einer höheren Mikrowellen-Frequenz (MW-Frequenz) bzw. bei einem höheren Magnetfeld aufgenommen werden, nimmt die Kern-Zeeman-Frequenz von ^{14}N zu. Die Zunahme der Kern-Larmor-Frequenz verursacht eine Zunahme des Kern-Zeeman-Terms. Dadurch wird eine Aufhebung der *'exact cancellation'*-Bedingung verursacht, da der Kern-Zeeman-Term grösser als die Hyperfein-Kopplung wird. Die HYSCORE-Spektren im Q-Band stellen diese Situation für den in dieser Arbeit untersuchten schwach gekoppelten Stickstoff-Kern dar.
In Abbildung 6.29 sind die Q-Band ^{14}N-HYSCORE-Spektren gezeigt. Die Spektren wurden bei einer MW-Frequenz von 33.457 GHz in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 30 K aufgenommen. Sie werden von den Doppelquanten-Peaks (ν_{dq1}, ν_{dq2}) bzw. (ν_{dq2}, ν_{dq1}) dominiert. Diese beiden Peaks sind symmetrisch zur Diagonalen angeordnet und werden für ein Magnetfeld von 1112.2 mT (s. Abbildung 6.29 (links) bei Frequenzen von (5.53 MHz (ν_{dq1}), 8.66 MHz (ν_{dq2})) und (8.66 MHz (ν_{dq2}), 5.53 MHz (ν_{dq1})) beobachtet. In Abbildung 6.29 (rechts) werden die Peaks bei einem Magnetfeld von 1169.4 mT bei Frequenzen von (5.65 MHz (ν_{dq1}), 9.45 MHz (ν_{dq1})) und (9.45 MHz (ν_{dq1}), 5.65 MHz (ν_{dq1})) erhalten. Die Doppelquanten-Korrelationspeaks sind um die zweifache Kern-Larmor-Frequenz ($2\nu_L(^{14}\mathrm{N})$) zentriert und um die zweifache Hyperfein-Kopplung aufgespalten. Mit Hilfe von Gleichung 6.15 können die isotropen Hyperfein-Kopplungen für diese Magnetfeld-Positionen berechnet werden. Für ein Magnetfeld von 1112.2 mT wird eine Hyperfein-Kopplung von 1.55 MHz und für ein Magnetfeld von 1169 mT eine Hyperfein-Kopplung von 2.01 MHz beobachtet. Diese Werte zeigen eine Feldabhängigkeit der Stickstoff Hyperfein-Kopplung, so dass dies ein Hinweis auf eine anisotro-

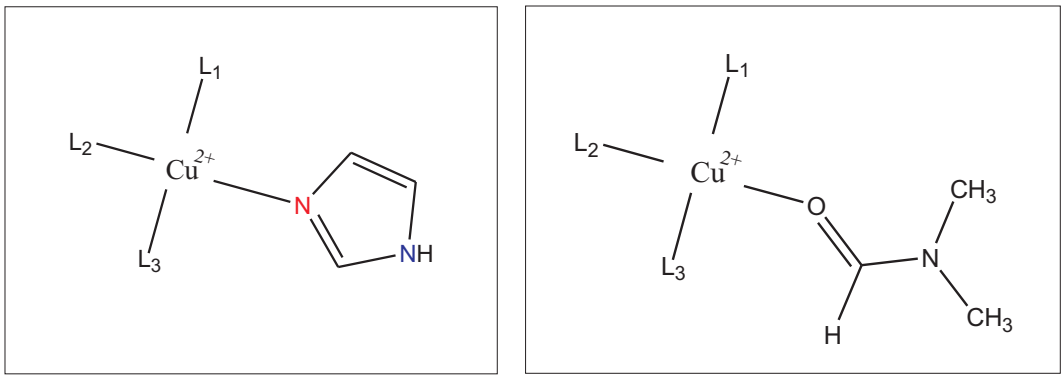

Abbildung 6.28: Schematische Darstellung der quadratisch-planaren Koordination von Kupfer-Komplexen im Vergleich mit einer Koordination durch das Lösungsmittel DMF, das in dieser Arbeit verwendet wurde. Der stark gekoppelte Stickstoff-Kern von Imidazol ist in rot und der schwach gekoppelte Stickstoff-Kern in blau dargestellt. Sowohl der schwach gekoppelte Stickstoff-Kern des Imidazols als auch des DMF ist drei Bindungen vom Kupfer-Ion entfernt. In der Literatur wird die isotrope Hyperfein-Kopplung des indirekt gekoppelten Imino-Stickstoffs im Imidazol in der Grössenordnung von 1 bis 2 MHz angegeben. Die isotrope Hyperfein-Kopplung des Stickstoff-Kerns von DMF beträgt 1.8 MHz.

pe Hyperfein-Wechselwirkung von Stickstoff-Kern gedeutet werden kann. Die Q-Band HYSCORE-Spektren erlauben eine genauere Bestimmung der Hyperfein-Kopplung, da die Doppelquanten-Übergänge hauptsächlich durch die Hyperfein-Kopplung verursacht werden.

Aus der Literatur sind isotrope Hyperfein-Kopplungen des entfernten bzw. indirekt gekoppelten ^{14}N-Stickstoff-Kerns zwischen 1 und 2 MHz bekannt [77, 176, 177]. Für diese Werte der Hyperfein-Kopplung wird die *'exact cancellation'*-Bedingung im X-Band erfüllt [77]. Dabei werden tiefe Modulationen beobachtet, die durch die NQR-Frequenzen verursacht werden. Das ESEEM-Frequenzspektrum besteht aus den NQR-Frequenzen $(\nu_0, \nu_\pm)$ und einer breiten Linie (ν_{dq}) zwischen 4-6 MHz. Anhand dieser Modulationen ist die Komplexierung für ein Kupfer-Ion durch Histidin untersucht worden [192]. Ausserdem wurde auch der Versuch unternommen, die Anzahl an koordinierten Histidin-Molekülen in Kupfer-Proteinen zu bestimmen [193]. Eine quantitative Analyse der Beiträge der Kernmodulationen kann im allgemeinen verwendet werden, um Informationen über die Kern-Quadrupol- und Hyperfein-Wechselwirkung des indirekt gekoppelten Stickstoff-Kerns abzuschätzen. Der anisotrope Anteil des Hyperfein-Tensors wurde in fast allen Studien an gefrorenen Lösungen als axial angenommen. In einer ESEEM-Studie eines Kupfer-Komplexes[20] wurde die orthorhombische Symmetrie des Hyperfein-Tensors analysiert und als klein angenommen [194]. Eine ESEEM-Studie an Einkristallen[21] führte zu genauen Informationen

[20] Cu(II)-Diethylentriamin-^{15}N-Imidazol

[21] Cu(II)-L-Histidin Hydrochlorid-Monohydrat, und Cu(II)-bis(L-Histidinato)-Cadmium Dihydrat

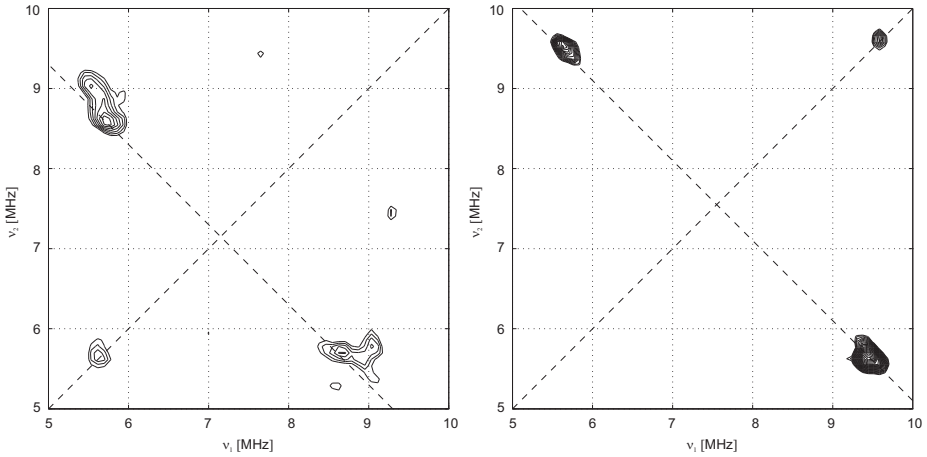

Abbildung 6.29: ^{14}N-HYSCORE-Spektren von Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat im Q-Band (33.457 GHz) bei einem Magnetfeld von 1112.2 mT (links) und 1169.4 mT (rechts), gemessen in einer gefrorenen [^{14}N]DMF-Lösung bei 30 K. Im Q-Band ist die *'exact cancellation'*-Bedingung aufgehoben. Diese Spektren werden durch die Doppelquanten-Peaks dominiert. Die Kreuzkorrelationspeaks der Doppelquanten-Übergänge sind um die zweifache Kern-Larmor-Frequenz ($2\nu_L(^{14}\mathrm{N})$) zentriert und um die zweifache Hyperfein-Kopplung ($2\mathrm{A}(^{14}\mathrm{N})$) aufgespalten.

über den anisotropen Hyperfein-Tensor [195, 196]. In diesen Untersuchungen wurden die anisotropen Hyperfein-Kopplungstensoren als orthorhombisch beschrieben. Die Autoren schlugen dieses Verhalten auch für den Fall von Kupfer-Proteinen vor.

Zur genauen Bestimmung der Anisotropie und einer eventuellen Orthorhombizität des Hyperfein-Wechselwirkungstensors wurden orientierungs-selektive ^{15}N-ENDOR- und -HYSCORE-Spektren in einer ^{15}N-DMF-Lösung aufgenommen. Diese werden im folgenden Kapiteln näher beschrieben.

6.3.3 ^{15}N-ENDOR

Eine präzise Bestimmung der anisotropen dipolaren Komponente des Hyperfein-Kopplungstensors des schwach gekoppelten Stickstoff-Kerns im Lösungsmittel DMF wird durch orientierungs-selektive ENDOR- und HYSCORE-Experimente im X-Band durchgeführt. Dies wird durch eine Isotopen-Markierung ($I^{^{15}\mathrm{N}} = \frac{1}{2}$) ermöglicht, da dann die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung ausgeschalttet wird. Wenn der Kupfer-Ligand an mehr als ein Lösungsmittel-Molekül gekoppelt wäre, sollten charakteristische Änderungen in den ENDOR- bzw. HYSCORE-Spektren auftreten.

In Abbildung 6.30 sind orientierungs-selektive X-Band Puls Mims-ENDOR-Spektren des Cu(II)-[^{14}N]Chelidamats, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K, gezeigt. Die Darstellung dieser ENDOR-Spektren ist so gewählt, dass die ENDOR-Signale bei jeder Beobachterposition um die Kern-Larmor-Frequenz zentriert sind. Ausserdem

wird die Anisotropie der Hyperfein-Kopplung des Stickstoff-Kerns veranschaulicht. Die Abszisse mit $(\nu_{\mathrm{RF}} - \nu_L)$ zeigt die Abweichung der Radiowellen-Frequenz (RF) von der Kern-Larmor-Frequenz (engl. *frequency offset*).
Für den Fall des schwach gekoppelten Kerns sind die ENDOR-Signale für den ^{15}N-Kern um die Kern-Larmor-Frequenz $\nu_L(^{15}\mathrm{N})$ zentriert und um $A(^{15}\mathrm{N})$ aufgespalten. In einem ENDOR-Spektrum des ^{15}N-Isotops werden die Linien des Stickstoff-Kerns nur in ein Dublett aufgespalten.
Die niederfrequente Komponente des ^{15}N-ENDOR-Signaldubletts, die im RF-Bereich zwischen 0 und 0.5 MHz liegt, kann aufgrund des apparativen Aufbaus nicht detektiert werden. Hingegen konnte die hochfrequente Komponente im Bereich zwischen 2 und 3 MHz gut mit der Mims-ENDOR-Pulssequenz detektiert werden. Diese ist in Abbildung 6.30 im Bereich zwischen 1 und 2 MHz zu sehen. Die ENDOR-Spektren zeigen jedoch nur kleine Verschiebungen der ENDOR-Signale von ^{15}N, welche auf eine annähernd isotrope Hyperfein-Kopplung des Stickstoff-Kerns zurückzuführen ist. Sowohl im $g_{\parallel}$-Bereich bei 281.8 mT als auch im $g_{\perp}$-Bereich bei 352.9 mT werden schmale ENDOR-Linie ('Einkristall'-ENDOR-Spektren) beobachtet. Die Beobachtung dieser 'Einkristall'-Spektren im $g_{\perp}$-Bereich erfordert einen Selektionsmechanismus. Die Orientierungs-Selektion kann jedoch nicht auf die axiale Symmetrie des **g**-Tensors zurückgeführt werden, da das G-Band EPR-Spektrum in Abbildung 6.7 auf Seite 84 keine erkennbare Abweichung von einer axialen Symmetrie des **g**-Tensors zeigt. Wie im Kapitel 6.2.3 schon diskutiert wurde, die Orientierungs-Selektion verlangt auch in diesem Fall eine Abweichung von der axialen Symmetrie des Kupfer Hyperfein-Wechselwirkungstensors.

Mit Hilfe einer numerischen Simulation wird die orthorhombische Symmetrie des Hyperfein-Wechselwirkungstensors des Stickstoffs im Lösungsmittel DMF zu $|\mathrm{A}_{xx}| = 2.85 \pm 0.03$ MHz, $|\mathrm{A}_{yy}| = 2.25 \pm 0.03$ MHz und $|\mathrm{A}_{zz}| = 2.18 \pm 0.03$ MHz bestimmt. Die isotrope Hyperfein-Kopplung des Stickstoffs lässt sich aus der Spur zu $|\mathrm{a}_{\mathrm{iso}}(^{15}\mathrm{N})| = 2.43 \pm 0.03$ MHz berechnen. Das experimentelle ENDOR-Spektrum zeigen eine Verbreiterung des ENDOR-Signals beim Magnetfeld von 335.3 mT, das dem Echomaximum entspricht. Bei dieser Einstellung des Magnetfelds werden nährungsweise Moleküle im äquatorialen Ebene ausschliesslich untersucht. Hierbei werden beide senkrechte Orientierungen des Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensors A_{xx} und A_{yy} angeregt, die jedoch unterschiedliche Werte aufweisen. Diese verursachen die experimentell beobachtete Linienverbreiterung des ENDOR-Signals. Die mit Hilfe einer numerischen Simulation bestimmte orthorhombische Symmetrie des Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors wird auch durch die DFT-Rechnung unterstützt, die im Kapitel 6.3.5 näher diskutiert werden. Die DFT-Rechnung ergibt einen Unterschied zwischen den A_{xx} und A_{yy}-Elementen des Hyperfein-Kopplungstensors von 0.52 MHz (0.73 MHz) für ^{14}N (^{15}N) (s. Tabelle 6.8 auf Seite 136). Somit ist die Berücksichtigung der orthorhombischen Symmetrie der Hyperfein-Kopplung bei dieser Analyse des Hyperfein-Tensors sinnvoll.

Die experimentelle beobachtete orientierungs-selektive ENDOR-Spektren können als Hinweise für die Kollinearität zwischen dem **g**-Tensor-Hauptachsensystem und dem lokalen Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungtensor des DMF-Moleküls interpretiert werden. Solch eine Situation würde vorherrschen, wenn das Chelidamat-Ligand und das komplexierte Lösungsmittel-Molekül eine planare Konformationsstruktur bilden würden. Diese

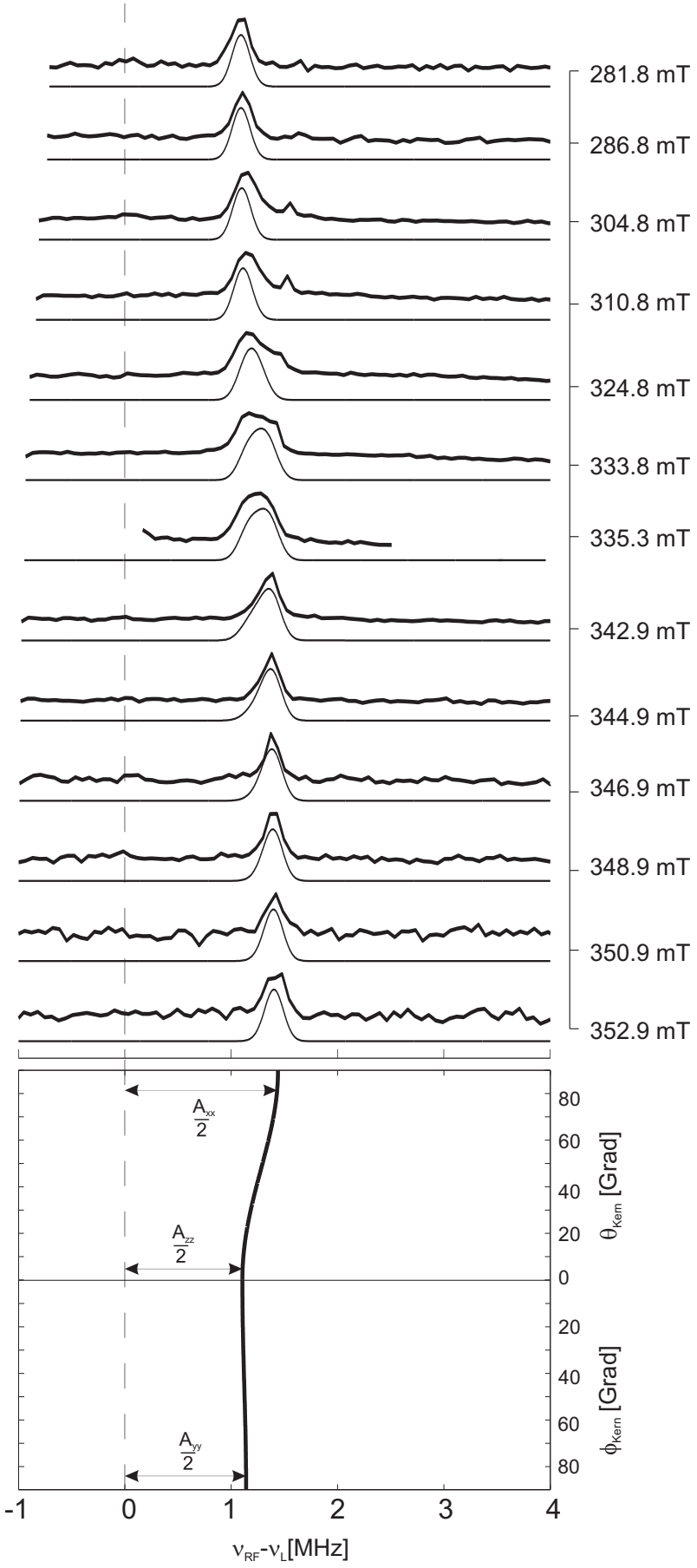
281.8 mT
286.8 mT
304.8 mT
310.8 mT
324.8 mT
333.8 mT
335.3 mT
342.9 mT
344.9 mT
346.9 mT
348.9 mT
350.9 mT
352.9 mT
A_xx/2
A_zz/2
A_yy/2
80
60
40
20
0
20
40
60
80
θ_Kern [Grad]
ϕ_Kern [Grad]
-1
0
1
2
3
4
ν_RF-ν_L[MHz]

Abbildung 6.30: Orientierungs-selektive X-Band (9.725 GHz) Mims-ENDOR-Spektren des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats, gemessen in einer [^{15}N]DMF-gefrorenen Lösung bei 10 K. Die Beobachter-Magnetfelder (in mT) sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt. Die Abszisse zeigt die Abweichung der Radiowellenfrequenz (RF) von der Kern-Larmor-Frequenz bei jedem Magnetfeld ($\nu_{\mathrm{RF}} - \nu_L$) (engl.: *frequency offset*).

Annahme wird auch durch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen unterstützt. Die planare Konformation wird für eine Energiedifferenz von 0.17 eV in Bezug auf die zum Chelidamat-Molekül um 90 Grad angeordnete Lösungsmittel-Molekül bevorzugt. Im Folgenden wird die um 90 Grad zum Chelidamat-Molekül angeordnete DMF-Lösungsmittel-Molekül als (DMF-$\perp$) und die planare Konformation als (DMF-$\parallel$) bezeichnet. Unter der Annahme, dass die Struktur des Kupfer-Komplexes bei tiefen Temperaturen in gefrorenen Lösungen auch planar ist, kann die Orientierungs-Selektion über den **g**-Tensor für die Bestimmung vom Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensorelementen verwendet werden.

Zur Verifizierung der Hyperfein-Kopplung des Stickstoff-Kerns im DMF-Molekül werden orientierungs-selektive HYSCORE-Spektren aufgenommen. Die HYSCORE-Methode besitzt gegenüber der ENDOR-Technik den Vorteil, Frequenzen < 5 MHz aufzulösen und überlagerte Signale aufgrund der zweiten Dimension zu trennen. Diese HYSCORE-Spektren von [^{15}N]DMF werden im nächsten Kapitel näher diskutiert.

6.3.4 ^{15}N-HYSCORE

In den Abbildungen 6.31, 6.32, 6.33 und 6.34 sind orientierungs-selektive ^{15}N-HYSCORE-Spektren des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats im X-Band gezeigt. Diese Spektren wurden bei einer Temperatur von 10 K in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung aufgenommen.

Für das S=$\frac{1}{2}$ und I=$\frac{1}{2}$ Spinsystem ergeben sich Korrelationen (ν_α, ν_β) bzw. (ν_β, ν_α) zwischen den Kern-Übergangsfrequenzen eines m_S-Zustands mit den Kern-Übergangsfrequenzen des gleichen Kerns im anderen m_S-Zustand des Elektronspins (s. Abbildung 3.4 auf Seite 38). Die Kreuzkorrelationspeaks für den schwach gekoppelten Fall werden im (+,+)-Quadranten beobachtet (s. Kapitel 3.6). Diese Korrelationen sind beispielhaft in Abbildung 6.31 veranschaulicht. Die Kreuzkorrelationspeaks sind dabei um die Kern-Larmor-Frequenz des ^{15}N-Kerns zentriert. Die Projektion der Peaks auf die Frequenzachse ν_1 liefert die Hyperfein-Aufspaltung A(^{15}N). Diese Korrelationspeaks sind schmal. Im (+,+)-Quadranten der experimentellen HYSCORE-Spektren werden jedoch keine stark anisotrop verbreiterten Signale ('ridges') von ^{15}N beobachtet. Dies weist auf eine annähernd isotrope Hyperfein-Kopplung auf. Die HYSCORE-Methode stellt eine deutlich bessere Methode für die Detektion der niedrigen Frequenzen der Kernspinübergängen als ENDOR dar. Sie zeigt jedoch eine nicht ganz gut definierte Linienform und Intensitätscharakteristiken.

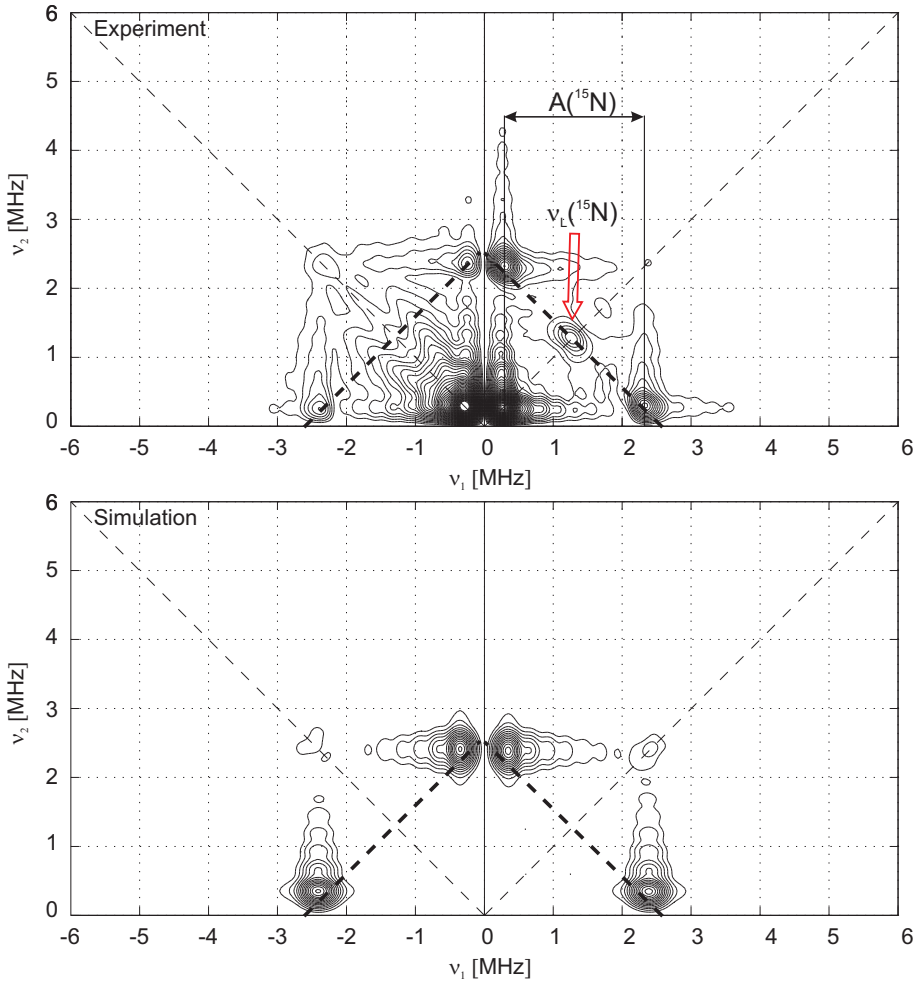

Abbildung 6.31: Experimentelles (oben) ^{15}N-HYSCORE-Spektrum des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats im X-Band (9.725 GHz) bei einem Magnetfeld von 286.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K. Unteres Bild zeigt die numerisch Simulation des HYSCORE-Spektrums, in dem die experimentell beobachteten Kreuzkorrelationen bzw. Korrelationsfrequenzen zu sehen sind. In folgenden numerisch simulierten HYSCORE-Spektren werden aufgrund der Annahme idealer Pulse keine Autokorrelationssignale beobachtet.

Hingegen werden im (-,+)-Quadranten in Abbildung 6.32 die Kreuzkorrelationen als anisotrope '*ridge*'-Signale beobachtet. Diese werden durch einen stark gekoppelten Stickstoff-Kern verursacht. Aus diesen Signalen kann eine Hyperfein-Kopplung von ≈ 3-6 MHz abgeschätzt werden, die sich keinem anderen Stickstoff-Kern zuordnen lässt. Die Hyperfein-Kopplung des stark gekoppelten Stickstoff-Kerns im Chelidamat-Liganden, der in Kapitel 6.2 beschrieben wurde ($a_{iso}^{^{15}N}$ = -62.3 MHz), scheint für diese unbekannte Kopplung zu gross zu sein. Diese unbekannte intermediäre ^{15}N-Hyperfein-Kopplung kann in eine ^{14}N-Hyperfein-Kopplung umgerechnet werden. Entsprechende ^{14}N-Signale konnten jedoch in

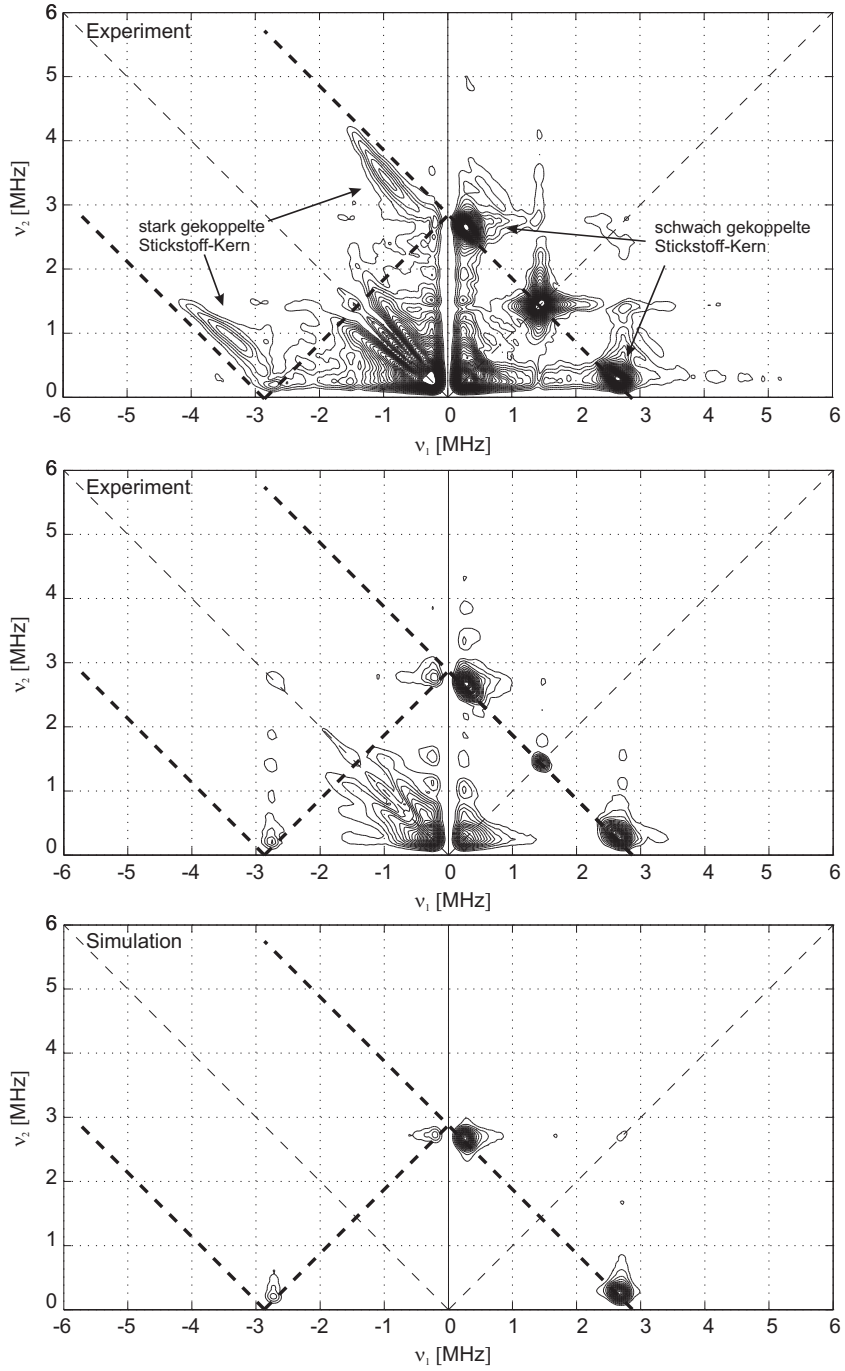

Abbildung 6.32: *Oben:* ^{15}N-HYSCORE-Spektrum des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats im X-Band (9.725 GHz) bei einem Magnetfeld von 333.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Mitte:* ^{15}N-HYSCORE-Spektrum des Cu(II)-[^{14}N]Chelidamats im X-Band (9.713 GHz) bei einem Magnetfeld von 333.4 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Unten:* Die numerisch Simulation des HYSCORE-Spektrums, der in der Mitte dieser Abbildung gezeigt ist.

den schon gezeigten ^{14}N-ENDOR- bzw. ^{14}N-HYSCORE-Spektren nicht beobachtet werden. Eine direkte Kopplung zwischen dem Kupfer-Ion und dem Stickstoff-Kern des DMF-Moleküls wäre in der äquatorialen Ebene des Komplexes denkbar. In der Cambridge-Struktur-Datenbank [197, 198] (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD) wurde jedoch keine Struktur von tertiären Aminen, wie das DMF-Molekül, mit Übergangsmetall-Ionen gefunden. In den DFT-Berechnungen (s. Kapitel 6.3.5) wird für den ^{14}N-DMF Stickstoff-Kern eine Hyperfein-Kopplung von A_{xx} = 21.8 MHz, A_{yy} = 13.3 MHz und A_{zz} = 13.2 MHz mit $a_{iso}(^{14}N)$= 16.1 MHz berechnet. Durch die Umrechnung werden ^{15}N-Hyperfein-Kopplungen von A_{xx} = 30.5 MHz, A_{yy} = 18.6 MHz und A_{zz} = 18.5 MHz mit $a_{iso}(^{15}N)$= 22.5 MHz erhalten. Auch diese Hyperfein-Kopplungen erscheinen für die experimentell beobachtete Hyperfein-Kopplung von ≈ 3-6 MHz zu gross zu sein. Eine gleichzeitige Kopplung des DMF-Moleküls in der Komplexebene über dessen Sauerstoff und in der axialen Position über dessen Stickstoff im DMF-Molekül wäre denkbar. In der Cambridge-Struktur-Datenbank wurde jedoch keine bisher bekannte Struktur mit diese Koordination gefunden, so dass diese eher unwahrscheinlich ist.

Die Hyperfein-Kopplung, die aus den HYSCORE-Spektren erhalten wird, lässt sich bisher

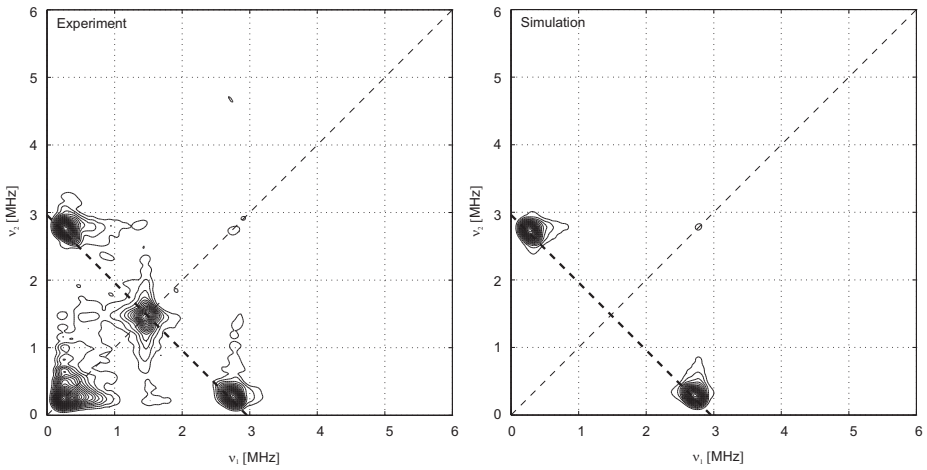

Abbildung 6.33: *Oben:* ^{15}N-HYSCORE-Spektren des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats im X-Band (9.725 GHz) bei einem Magnetfeld von 341.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K. *Unten:* Die numerisch Simulation des HYSCORE-Spektrums.

keinem Stickstoff-Kern in der Umgebung des Kupfer-Zentrums zuordnen. In der näheren Umgebung kommt kein Kern in Frage, der diese Hyperfein-Kopplung aufweisen könnte. Um diese Frage eindeutig zu klären und um den Unterschied zwischen diesen Kopplungen zu analysieren, wurde ein HYSCORE-Experiment am Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat Komplex in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung durchgeführt. Das entsprechende HYSCORE-Spektrum ist in Abbildung 6.32 (unten) dargestellt. Im Spektrum wird nur die Korrelation im (+,+)-Quadranten beobachtet, die dem schwach gekoppelten Stickstoff-Kern entspricht. Der (-,+)-Quadrant erhält im Vergleich zum obersten Spektrum keine '*ridge*'-Signale. Die Ursache der Beobachtung der '*ridge*'-HYSCORE Signale des Cu(II)-[^{15}N]Che-

lidamat Komplexes in einer [^{15}N]DMF-Lösung liegt daher wahrscheinlich in einer Wechselwirkung mit benachbarten [^{15}N]Chelidamat-Liganden. Dabei könnte es sich um eine $\pi - \pi$-Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringsystemen handeln [199].

Das natürlich vorkommende ^{13}C-Isotop des Kohlenstoffs weist eine Häufigkeit von nur 1,1 % auf. Dies genügt aber, um die Korrelationspeaks der ^{13}C-Kerne im HYSCORE-Spektrum in Abbildung 6.34 zu beobachten. In vielen Fällen muss jedoch der ^{13}C-Gehalt auf synthetischem Wege erhöht werden, um ein ausreichendes Signal zu gewährleisten. In Tabelle 6.7 sind die durch numerische Simulation bestimmten Werte des Hyperfein-

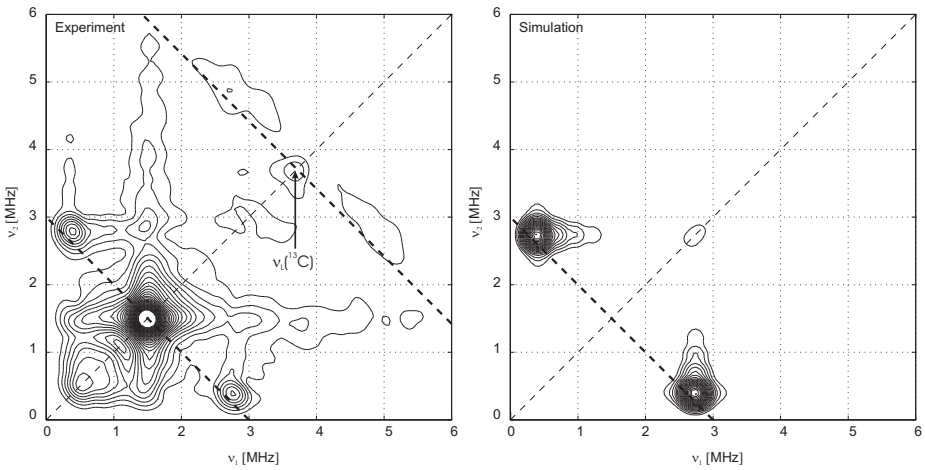

Abbildung 6.34: *Oben:* ^{15}N-HYSCORE-Spektren des Cu(II)-[^{15}N]Chelidamats im X-Band (9.725 GHz) bei einem Magnetfeld von 346.8 mT, gemessen in einer gefrorenen [^{15}N]DMF-Lösung bei 10 K. In diesem Spektrum lassen sich die Korrelationspeaks des natürlich vorkommenden ^{13}C-Isotops beobachten, obwohl dessen natürliche Häufigkeit nur 1,1 % beträgt. Diese Signale sind um die Kern-Larmor-Frequenz $\nu_L(^{13}\mathrm{C}) = 3.71$ MHz zentriert. *Unten:* Die numerisch Simulation des HYSCORE-Spektrums.

Wechselwirkungstensor des ^{15}N-Stickstoff-Kerns vom Lösungsmittel DMF zusammengefasst. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung können die Abstände zwischen dem zentra-

Tabelle 6.7: Hyperfein-Wechselwirkungstensor des schwach gekoppelten ^{15}N-Stickstoff-Kerns im DMF-Molekül, der durch numerische Simulation bestimmt wurde. Alle Werte sind in MHz angegeben.

Achse	x	y	z	Spur/3 bzw. $\lvert a_{iso}\rvert$
$\lvert A(^{15}\mathrm{N})\rvert$	2.85 ± 0.03	2.25 ± 0.03	2.18 ± 0.03	2.43 ± 0.03

len Kupfer-Ion und dem benachbarten bzw. schwach gekoppelten Stickstoff-Kernen abge-

schätzt werden. Ein Vergleich zwischen den Experimenten und Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional Theorie wird im folgenden näher beschrieben.

6.3.5 DFT-Rechnungen

Im Anschluss an die Untersuchungen mit EPR-, ENDOR- und HYSCORE-Spektroskopie wurden quantenchemischen Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie durchgeführt, um die getroffenen Zuordnungen der experimentellen Daten zu bestätigen. Die mit Hilfe der DFT-Methode berechneten Strukturen werden in Abbildung 6.35 auf Seite 137 gezeigt. In Tabelle 6.8 sind die berechneten EPR-Parameter dargestellt. Diese wurden

Tabelle 6.8: Hyperfein-Kopplungen der Stickstoff-Kerne (UB3LYP/EPR-III-Basis) aus DFT-Rechnungen. Das Cu(II)-Chelidamat in DMF (Monomer) ist dabei durch N_{Chel}-Cu-O_{DMF} (DMF-$\parallel$) und durch N_{Chel}-Cu-O_{DMF} (DMF-$\perp$) gekennzeichnet. Durch N_{Chel1}-Cu-N_{Chel2} ist das Cu(II)-(Chelidamat)$_2$ (Dimer) symbolisiert. Für das Komplex Cu(II)-(Chelidamat)$_2$ sind DFT-Daten für beide Stickstoff-Kerne des Chelidamat-Liganden dargestellt. Diese Komplexe sind in Abbildung 6.35 gezeigt. Alle Parameter sind in MHz angegeben.

	[^{14}N]Chelidamat				[^{14}N]DMF			
	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	a_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	a_{iso}
N_{Chel1}-Cu-N_{Chel2}	-42.3	-41.8	19.4	-34.5	–	–	–	–
	(51.8)	(52.4)	(77.0)	(60.4)	–	–	–	–
N_{Chel}-Cu-N_{DMF}	11.2	-6.4	-4.8	59.2	5.70	-2.80	-2.90	16.10
N_{Chel}-Cu-$O_{DMF}(\perp)$	3.7	-2.1	-1.6	57.2	0.41	-0.34	-0.06	1.89
N_{Chel}-Cu-$O_{DMF}(\parallel)$	10.3	-5.9	-4.4	56.0	0.43	-0.08	-0.35	2.19
Experiment	8.2	-4.5	-3.6	42.9	0.30	-0.13	-0.18	1.73

für Stickstoff-Kerne mittels eines Dichte-Funktionals vom UB3LYP-Typ auf einer EPR-III-Basis durchgeführt worden. Die DFT-Rechnungen sind für zwei verschiedene chemische Strukturen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes durchgeführt worden, die in Abbildung 6.35 dargestellt sind. In dieser Abbildung sind vollständig optimierte Geometrien der verschiedenen Cu(II)-Chelidamat Komplexe auf Grundlage der UB3LYP/6-31G*(UB3LYP/EPR-III)-Methode dargestellt. Die berechneten Hyperfein-Kopplungen stimmen mit den experimentellen Daten des Cu(II)-[^{14}N]Chelidamat Komplexes mit einem [^{14}N]DMF-Molekül als Koordinationspartner überein.
Die Rechnung ergibt eine sinnvolle Struktur, die für eine Koordination des Lösungsmittels DMF über den Sauerstoff-Kern, nicht jedoch über den Stickstoff-Kern spricht. Der Vergleich der experimentellen gewonnen mit den aus der DFT-Rechnungen erhaltenen Spin-Hamilton-Parametern wird die Koordination über Sauerstoff-Kern des DMF-Moleküls deutlich bevorzugt. Eine Koordination über Stickstoff-Kern (DFT-Rechnung) ergibt eine

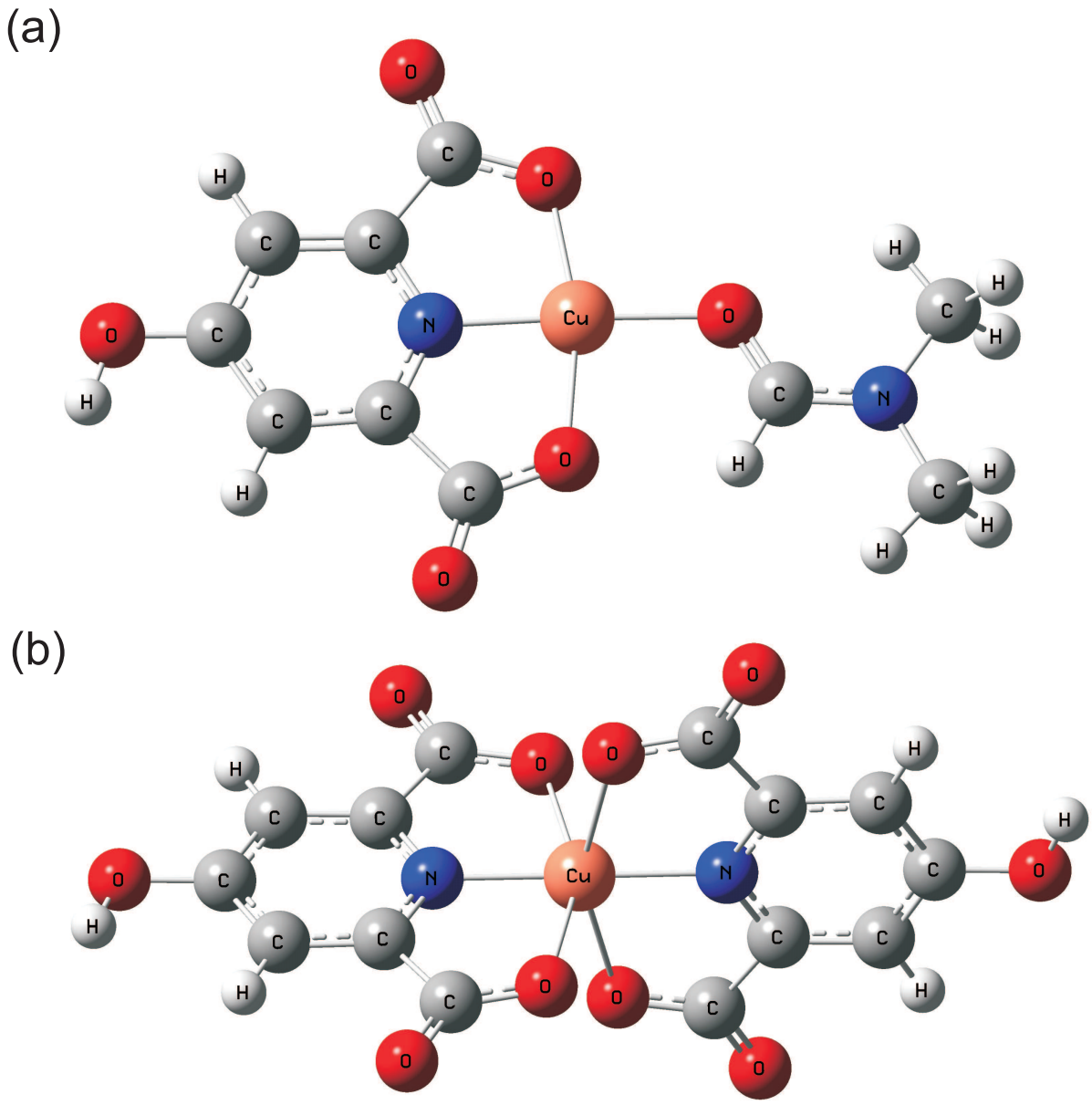

Abbildung 6.35: Geometrie-optimierte Strukturen von (a) Cu(II)-Chelidamat und (b) Cu(II)-Dichelidamat, die mit Hilfe der Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie erhalten wurden. Diese Rechnungen wurden sowohl für den Kupfer-Kern als auch für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Kerne mittels eines Dichte-Funktionals vom UB3LYP-Typ auf eine 6-31G*-Basis erhalten. Hingegen wurde für Stickstoff-Kerne eine EPR-III-Basis verwendet.

grössere und mehr anisotrope Hyperfein-Kopplung als eine Kooordination über Sauerstoff-Kern (s. Tabelle 6.8).

Ausgehend von der Koordination über ein Sauerstoff-Kern des DMF-Moleküls ist es vernünftig anzunehmen, dass das koordinierte DMF-Molekül sich um die Bindungsachse zwischen Kupfer-Ion und Sauerstoff-Kern drehen kann. Die DFT-Rechnung liefert für die zwei extremen Konformationen des DMF-Moleküls, DMF-(∥) und DMF-(⊥), ein Energieminimum nur für die Konformation DMF-(∥). Die planare Konformation DMF-(∥) wird für 0.17 eV in Bezug auf die um 90 Grad angeordnete Lösungsmittel-Molekül, die der DMF-(⊥) Konformation entspricht, bevorzugt. Der Komplex mit einem DMF-Molekül in Abbildung 6.35 (a) zeigt die planare Geometrie des Cu(II)-Chelidamats, die mit den experimentell beobachteten EPR-, ENDOR- und HYSCORE-Daten konsistent ist. Die Kollinearität zwischen dem **g**-Tensor-Hauptachsensystem und dem lokalen Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungtensor sowohl des Chelidamat-Moleküls als auch des DMF-Moleküls konnte durch DFT-Rechnung bestätigt werden. Die quadratisch-planare Koordination des Cu^{2+}-Ions in der Ebene des Chelidamat-Liganden mit einem zusätzlichen DMF-Molekül erfolgt durch eine Bindung zwischen dem Kupfer- und Stickstoff-Kern des Chelidamat-Liganden mit einem Abstand Cu-N von 1.9605 Å und zwischen zwei Sauerstoff-Kernen des Chelidamat-Liganden mit einem Abstand Cu-O von 1.9432 Å und 1.9535 Å. Diese Abstände sind charakteristische Abstände für Cu(II)-Dipic Komplexe [200]. Die EPR-Daten des Cu(II)-Chelidamats mit DMF liegen im *Peisach-Blumberg*-Diagramm im charakteristischen Bereich für eine quadratisch-planare Koordination des Kupfer-Ions durch eine dreifache Koordination durch Sauerstoff und einzelne durch Stickstoff (s. Abbildung 6.8 auf Seite 86).
In der Literatur [201] wurde in einer Einkristall Röntgenstrukturanalyse von $[Cu(DMF)_6]^{2+}$ gezeigt, dass das Kupfer-Ion durch sechs Sauerstoff-Kerne von DMF-Molekülen oktaedrisch koordiniert wird. Dabei sind die Abstände zwischen dem Kupfer- und dem Sauerstoff-Kern in der äquatorialen Ebene 1.95 Å und in der axialen Position 2.35 Å. Für die axiale Bindung von zwei DMF-Molekülen zum Kupfer-Kern wurde ein Bindungsabstand zwischen dem Kupfer- und dem Sauerstoff-Kern der DMF-Moleküle von 2.3985(17) Å erhalten [202].

Aus dem dipolaren Anteil des Hyperfein-Wechselwirkungstensor A_{dip} kann nach Gleichung 2.12 auf Seite 13 der Elektron-Kern-Abstand abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung lassen sich Abstandsabschätzungen vom zentralen Kupfer-Ion zu benachbarten Stickstoff-Kernen treffen. Diese ergeben ein besseres Bild über die schwach gekoppelten Kerne, die nicht in der ersten Koordinationssphäre liegen. Die Abweichungen können auf Ungenauigkeiten in den Simulationen der EPR- bzw. HYSCORE-Spektren und auf Näherungen in den DFT-Rechnungen zurückgeführt werden.

Tabelle 6.9: Vergleich von Abständen zwischen dem Kupfer-Ion und dem Stickstoff-Kern des DMF-Moleküls, das über Sauerstoff-Kern am Kupfer-Ion gebunden ist. Alle Parameter sind in nm (10^{-9} m) angegeben.

Abstand	Experiment	DFT
$Cu\text{-}N_{DMF}$	0.40	0.42

Die DFT-Rechnungen liefern Ergebnisse, die nur mit einem einzelnen stark gekoppelten Chelidamat-Stickstoff und schwach gekoppelten DMF-Stickstoff in Einklang stehen. Ausserdem stimmen sowohl die experimentellen als auch die mit Hilfe der numerischen Simulation erhaltenen Ergebnisse mit den DFT-Rechnungen überein. Daher ist davon auszugehen, dass der Cu(II)-Chelidamat Komplex als Monomer vorliegt. Das Cu^{2+}-Ion wird quadratisch-planar durch den Chelidamat-Liganden und den Sauerstoff-Kern eines DMF-Moleküls komplexiert. Quadratisch-planare Kupfer-Komplexe zeigen oft einen oder zwei schwächer koordinierten axiale Liganden. In der vorliegender Arbeit konnten jedoch keine Signale von axialen Liganden in den ENDOR- oder HYSCORE-Spektren gefunden werden. Das schliesst die Abhängigkeit von axialen Liganden in einer wohl definierten Entfernung zum Kupfer-Ion aus. Tatsächlich ist es vernünftig anzunehmen, dass die Zahl (zwischen ein und zwei) solchen schwach axialen koordinierten Liganden, ihre Art und ihre Position durch sterische Beanspruchung bestimmt wird. Es ist zu vermuten, dass sie sich stark in Abhängigkeit von der Umgebung, wie z. B. in einem Protein oder in anderen Lösungsmitteln, ändert.

6.4 Wechselwirkungen mit Wasserstoff-Kernen

Die Umgebung des spintragenden Metall-Zentrums kann für ENDOR-Messungen an gefrorenen Lösungen in drei Bereiche unterteilt werden:

- '*local*'-ENDOR
- '*matrix*'-ENDOR
- '*distant*'-ENDOR

Die Umgebung des spintragenden Metall-Zentrums kann für ENDOR-Messungen an gefrorenen Lösungen in verschiedene Bereiche unterteilt werden. In einem '*local*'-ENDOR werden die Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron am spintragenden Metall-Zentrum des untersuchten Komplexes und den direkt benachbarten Kernen, die ein Teil des untersuchten Komplexes sind, analysiert. Aus diesen Spektren werden strukturelle Informationen über den untersuchten Komplex abgeleitet.
Zum '*matrix*'-ENDOR [203] tragen die Signale von Kernen benachbarter Moleküle bei. Diese Signale werden von den Lösungsmittel-Molekülen verursacht, die nicht kovalent am Komplex gebunden sind. Ausserdem bewirken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen viele ENDOR-Signale nahe der freien Kern-Larmor-Frequenz des Wasserstoff-Kerns. Diese intensiven Linien bei der Kern-Larmor-Frequenz hängen mit der endlichen Anregungsbandbreite des RF-Pulses und der grossen Anzahl von Kernen mit sehr kleinen Kopplungen zusammen. Für präzise Aussagen über die Hyperfein-Wechselwirkung von schwach gekoppelten Wasserstoff-Kernen werden in dieser Arbeit orientierungs-selektive hochaufgelöste Multifrequenz ENDOR-Experimente durchgeführt. Diese werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

Multifrequenz ^{1}H-ENDOR

In Abbildung 6.36 sind die ^{1}H-ENDOR-Spektren des Cu(II)-Chelidamats in DMF und DMF-d7 gegenübergestellt. Es ist zu sehen, dass das '*matrix*'-ENDOR-Signal durch die Verwendung von deuteriertem DMF-d7 verschwindet und hier nur die Kopplungen von zwei Sorten von '*local*'-Wasserstoff-Kernen beobachtet werden. Zur Vermeidung von störenden '*matrix*'-Signalen werden die Multifrequenz ^{1}H-ENDOR-Spektren in deuteriertem (DMF-d7) Lösungsmittel gemessen. Die Intensität der '*local*'-ENDOR-Linien ist durch den Isotopenaustausch nicht betroffen. Auf die Analyse der Hyperfein-Kopplungen wird später näher eingegangen.
In Abbildung 6.37 sind orientierungs-selektive ^{1}H-Mims-ENDOR-Spektren gezeigt, die in einer gefrorenen DMF-d7-Lösung bei 10 K aufgenommen wurden. Diese Puls ENDOR-Spektren sind im X-Band bei 9.752 GHz für Orientierungen zwischen $g_{\|}$ ($\theta = 0°$) und $g_{\perp}$ ($\theta = 90°$) gemessen. Das zugehörige EPR-Spektrum und die Winkelabhängigkeit der Resonanzlinien ist in Abbildung 6.5 auf Seite 80 dargestellt. In Abbildung 6.37 (unten) ist die Winkelabhängigkeit (θ_{Kern} und ϕ_{Kern}) der Orientierung des Hyperfein-Wechselwirkungstensors des Wasserstoff-Kerns zum **g**-Tensor (im Hauptachsensystem) dargestellt (s. Abbildung 6.14 auf Seite 99). Die experimentell beobachteten ENDOR-Signale der schwach

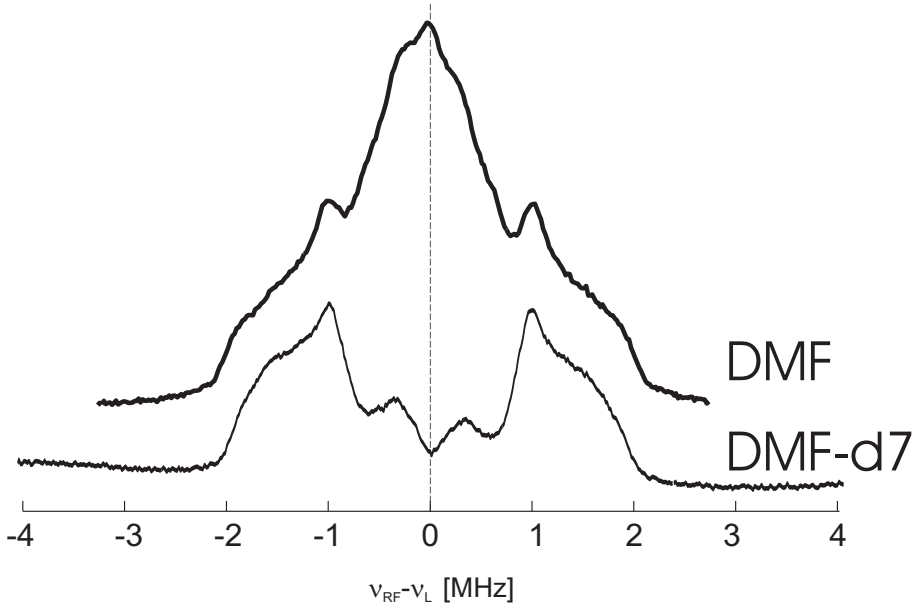

Abbildung 6.36: ^{1}H-ENDOR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat im X-Band bei einem Magnetfeld von 333 mT, aufgenommen in DMF (oben) und in DMF-d7 (unten) bei einer Temperatur von 10 K. Die intensive Linie bei der freien Kern-Zeeman-Frequenz kennzeichnet das '*matrix*'-Signal. Die Abszisse zeigt den '*frequency offset*' ($\nu_{\mathrm{RF}} - \nu_L$) der Kern-Larmor-Frequenz ν_L bei dem Beobachter-Magnetfeld .

gekoppelten Wasserstoff-Kerne sind um die Kern-Larmor-Frequenz ν_L zentriert und um die Hyperfein-Kopplungskonstante A aufgespalten. Die Grösse der Hyperfein-Aufspaltung wird zum einen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und zum anderen durch die isotrope Wechselwirkung bestimmt. Die Kern-Larmor-Frequenz ist abhängig vom äusseren Magnetfeld. In Abbildung 6.37 wurde eine Darstellung als Funktion des '*frequency offsets*' gewählt, so dass die ENDOR-Signale um diesen '*offset*' zentriert sind. Diese experimentell beobachteten ENDOR-Spektren zeigen Signale von zwei Sorten Wasserstoff-Kernen. Die erste Sorte, die im folgenden mit H1 bezeichnet wird, zeigt Resonanzen im Bereich zwischen -0.5 und 0.5 MHz und die zweite Sorte H2 im Bereich zwischen -2 MHz und +2 MHz. Die Spektren, die im $g_{\|}$-Bereich des EPR-Spektrums aufgenommen sind, zeigen deutlich schmalere Linien für die H2-Signale. Hierbei werden nur wenige Orientierungen angeregt. Die ENDOR-Signale von H1 haben eine geringere Intensität, die eventuell auf eine anisotrope Linienverbreiterung zurückzuführen ist. Für die nicht-selektive $g_{\perp}$-Orientierung wird eine Überlagerung mehrerer Resonanzen beobachtet, die zu einer Pulververteilung der experimentellen ENDOR-Signale führt.

In Abbildung 6.38 sind orientierungs-selektive Puls ^{1}H-Mims-ENDOR-Spektren (unten) und ^{1}H-Davies-ENDOR-Spektren (oben) dargestellt, die in einer gefrorenen DMF-d7-Lösung bei 10 K gemessen wurden. Diese ENDOR-Spektren wurden im Q-Band bei 33.752 GHz für Orientierungen zwischen $g_{\|}$ und $g_{\perp}$ gemessen. Das zugehörige EPR-Spektrum ist

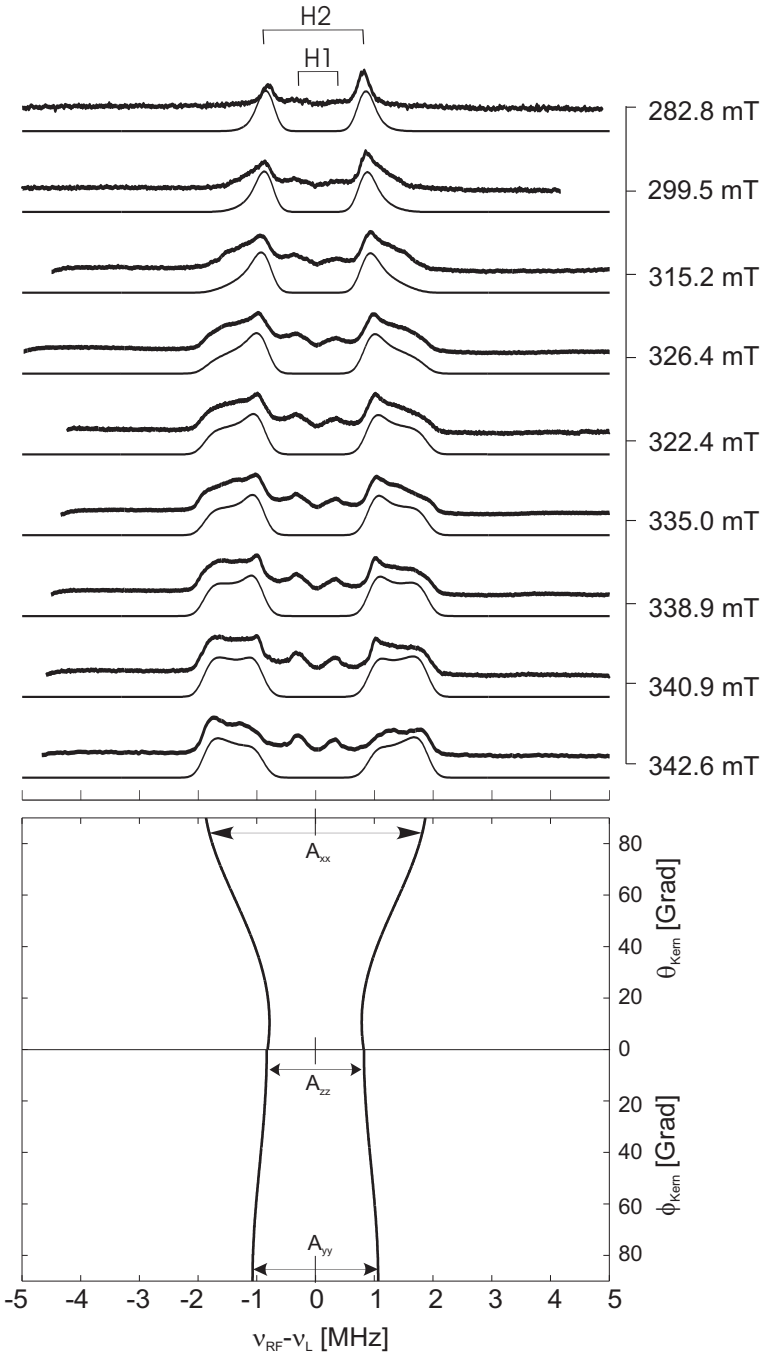

Abbildung 6.37: Orientierungs-selektive X-Band (9.725 GHz) Mims-ENDOR-Spektren des Cu(II)-Chelidamats, gemessen in einer gefrorenen deuterierten DMF-d7-Lösung bei 10 K. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Die Beobachter-Magnetfelder in mT sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt. Im unteren Bild ist die Abhängigkeit der ENDOR-Linien von den Winkeln θ_{Kern} und ϕ_{Kern} für eine leicht orthorhombische Symmetrie des Wasserstoff Hyperfein-Wechselwirkungstensors (A_{xx}, A_{yy} und A_{zz}) gezeigt. Die Winkelabhängigkeit repräsentiert eine Auswahl von bestimmten Orientierungen, die in einem ENDOR-Experiment durch die gegebene Beobachter-Feldposition im EPR-Spektrum selektiert werden.

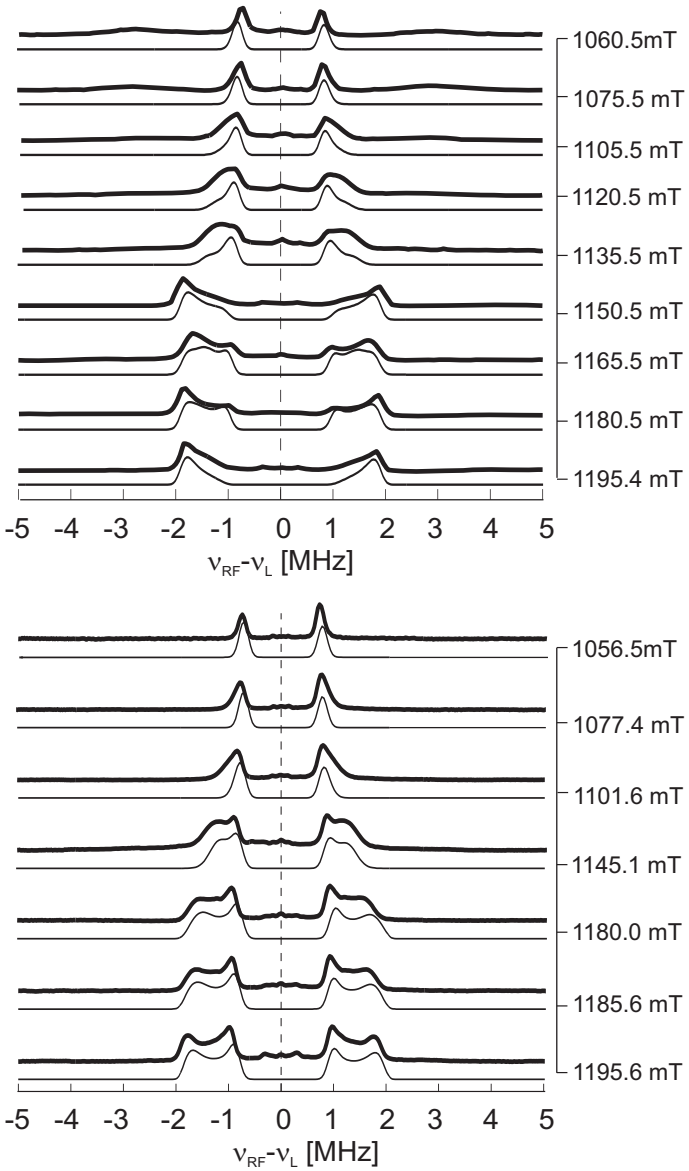

Abbildung 6.38: Orientierungs-selektive Q-Band (34.587 GHz) Puls ^{1}H-ENDOR-Spektren des Cu(II)-Chelidamats, gemessen in einer gefrorenen deuterierten DMF-d7-Lösung bei 10 K. Die untere (obere) Abbildung zeigt die ENDOR-Spektren, die mit der Mims (Davies)-Pulssequenz aufgenommen wurden. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Die Beobachter-Magnetfelder in mT sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (a) auf Seite 84 dargestellt.

in Abbildung 6.7 (b) auf Seite 84 gezeigt. Sowohl in den Mims- als auch in den Davies-ENDOR-Spektren lassen sich die H1- als auch die H2-Wasserstoff-Signale erkennen. Das deuterierte DMF-d7 besitzt keine austauschbaren Protonen, die mit dem Wasserstoff-Kern der Hydroxyl-Gruppe des Chelidamat-Liganden austauschen könnten. Somit werden die

beobachteten H1- und H2-Signale den Wasserstoff-Kernen des Chelidamat-Liganden zugeordnet. In Abbildung 6.39 sind orientierungs-selektive W-Band Puls ^{1}H-Davies-ENDOR-Spektren, die in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 5 K aufgenommen wurden, dargestellt. Das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (c) auf Seite 84 gezeigt.

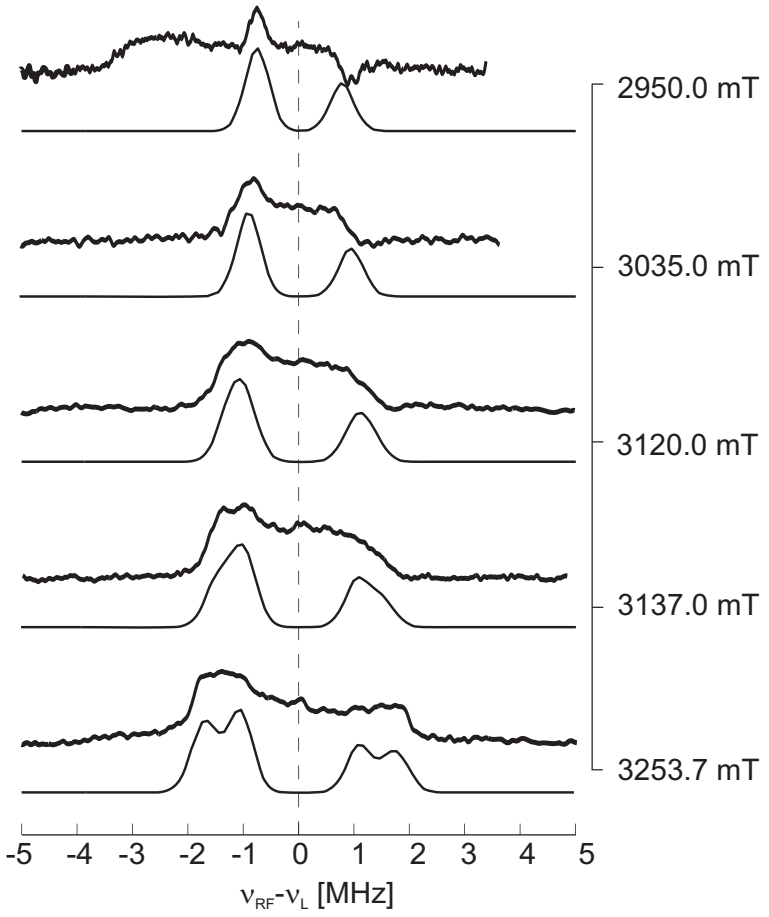

Abbildung 6.39: Orientierungs-selektive W-Band (94.219 GHz) Puls ^{1}H-ENDOR-Spektren des Cu(II)-Chelidamats, gemessen in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 5 K. *Dickere Linie*: Experiment, *dünnere Linie*: Simulation. Die Beobachter-Magnetfelder in mT sind rechts aufgetragen und das zugehörige EPR-Spektrum ist in Abbildung 6.7 (c) auf Seite 84 dargestellt.

In diesen Spektren sind die H1-Signale nicht zu erkennen, da sie unter dem Matrix-Signal liegen. Die W-Band ^{1}H-ENDOR-Spektren zeigen jedoch ganz deutlich die H2-Signale. Zusätzlich zu diesen Signalen ist bei einem Magnetfeld von 2950 mT ein asymmetrisches ENDOR-Signal zwischen -4 MHz und -2 MHz zu erkennen, das nicht weiter erklärt werden konnte. Die ENDOR-Signale, die von H2-Wasserstoff-Kernen ($I = \frac{1}{2}$) verursacht werden, zeigen eine Polarisation. Durch die Polarisation wird bewirkt, dass in diesen Hochfeld-ENDOR Spektren positive und negative ENDOR-Signale beobachtet werden. Puls ENDOR-Spektren, die bei tiefen Temperaturen und in der Hochfeld-EPR

aufgenommen wurden, erlaubten aufgrund der grossen thermischen Polarisation eine Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfein-Kopplung von einem Spinsystem S = $\frac{1}{2}$ und I = $\frac{1}{2}$ [143, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171]. Dieser Polarisationseffekt wurde bereits im Kapitel 6.2 am Fall der ^{15}N-Kerne mit I = $\frac{1}{2}$ näher beschrieben. Die hier gegebenen Erklärungen werden im folgenden noch einmal benutzt, um das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplung von Wasserstoff-Kernen zu bestimmen. In der Literatur wurde in verschiedenen Hochfeld-ENDOR Studien über den 'negativen' ENDOR-Effekt im Fall einer grossen thermischen Spin-Polarisation im W-Band (95 GHz) bei einer Temperatur < 5 K berichtet [143, 164, 165, 167, 170]. In Abbildung 6.16 auf Seite 107 sind die ENDOR-Frequenzen für den Fall $A < 0$ und $g_n < 0$ für ν_{hoch} (hochfrequente Komponente) im Zustand $m_S = -\frac{1}{2}$ und für ν_{tief} (niederfrequente Komponente) im Zustand $m_S = \frac{1}{2}$ dargestellt. Diese Bezeichnung gilt auch für den Fall, dass sowohl $A > 0$ als auch $g_n > 0$ gilt. Unter der Annahme $A > 0$ und $g_n > 0$ werden positive (negative) ENDOR-Signale von Wasserstoff-Kernen für die niederfrequente Komponente ν_{tief} (hochfrequente Komponente ν_{hoch}) erhalten. Folglich kann für den Fall einer negativen Hyperfein-Kopplung A ein umgekehrtes Polarisationsmuster erhalten werden. Die Beobachtung von 'negativen' ENDOR-Linien erlaubt es somit das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplung zu bestimmen. Die ENDOR-Simulation zeigt die Position der H2-Signale ohne Berücksichtigung der Polarisation.
Für den Cu(II)-Chelidamat Komplex werden mit $g_n(^1\mathrm{H}) > 0$ und unter der Annahme, dass die Hyperfein-Kopplung $A > 0$ ist, negative ENDOR-Signale für die hochfrequente Komponente ν_{hoch} im Zustand $m_S = -\frac{1}{2}$ erhalten. Diese Übergänge sind schematisch in einem Energieniveau-Diagramm in Abbildung 6.17 auf Seite 108 dargestellt. Übergänge im Zustand $m_S = \frac{1}{2}$ führen zu positiven ENDOR-Signalen der niederfrequenten Komponente ν_{tief}. In Tabelle 6.10 sind die durch numerische Simulation bestimmten Werte des Hyperfein-Wechselwirkungstensors der ^{1}H-Wasserstoff-Kerne des Chelidamat-Liganden zusammengefasst. Im Fall einer genügend grossen Entfernung zwischen dem Elektronspin

Tabelle 6.10: Hyperfein-Wechselwirkungstensor der schwach gekoppelten ^{1}H-Wasserstoff-Kerne des Chelidamat-Liganden, die durch eine numerische Simulation bestimmt wurden. Alle Werte sind in MHz angegeben.

H2-Sorte	x	y	z	Spur/3 bzw. $\lvert a_{iso}\rvert$
$A(^1\mathrm{H})$	3.80 ± 0.05	2.00 ± 0.05	1.57 ± 0.05	2.46 ± 0.05

und dem gekoppelten Kern kann die Raumverteilung des Elektrons vernachlässigt werden. Somit kann die Punkt-Dipol-Näherung für zwei aufeinander wirkende Dipole angewandt werden, um den anisotropen Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung zu beschreiben. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung können die Abstände zwischen dem zentralen Kupfer-Ion und den benachbarten bzw. schwach gekoppelten Wasserstoff-Kernen abgeschätzt werden. Aus der Geometrie-optimierten Struktur des Cu(II)-Chelidamat Komplexes, die durch die DFT-Rechnungen erhalten wurde, wird ein Abstand zwischen dem Kupfer-Zentrum und den Wasserstoff-Kernen des Chelidamat-Liganden von 0.49 nm erhalten. Ein Vergleich zwischen dem Abstand, der durch die DFT-Rechnung erhalten wurde, und dem Abstand,

der durch die Punkt-Dipol-Näherung bestimmt wurde, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Dies erlaubt somit eine Zuordnung der experimentell gemessenen ENDOR-Signalen Wasserstoff-Kerne zu denen des Chelidamat-Liganden (H2-Sorte). Das Chelidamat-Ligand besitzt zwei Wasserstoff-Kerne der H2-Sorte und einen Kern der H1-Sorte (s. Abbildung 6.35 auf Seite 137). Diese Abstände sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tabelle 6.11: Vergleich von den Abständen Kupfer-Wasserstoff vom Cu(II)-Chelidamat Komplex, die aus den Experiment und DFT-Rechnung erhalten wurden. Das Chelidamat-Ligand besitzt zwei Wasserstoff-Kerne der H2-Sorte, die in Abbildung 6.35 auf Seite 137 dargestellt sind. Diese Abstände wurden mittels der DFT-Rechnung bestimmt und sind hier unter DFT aufgeführt.

Abstand in nm	Experiment	DFT
r(Cu-H2)	0.49	0.50

Aufgrund von sehr ähnlichen Abständen können die Wasserstoff-Kerne der H2-Sorte nicht unterschieden werden. Die ENDOR-Signale von H1 sind in den X-Band ENDOR-Spektren zu erkennen, aber mit unzureichender Auflösung, so das keine sinnvolle Simulation und Interpretation dieser Signale erfolgen kann.

6.5 Einfluss des Lösungsmittels auf die EPR-Spektren

Das Cu^{2+}-Ion sollte in der Lage sein, die Koordination zu weiteren Ligand-Kernen zu ermöglichen, die nicht Bestandteil des Chelidamat-Liganden sind. Solche Untersuchungen sind insbesondere dann sinnvoll, wenn es möglich ist, die Kupfer-Komplexe in verschiedenen Umgebungen zu betrachten. Durch den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel kann die Solvenswechselwirkungen auf den g-Tensor untersucht werden. Die Untersuchung von Cu(II)-Chelidamat in verschiedenen Lösungsmitteln trägt zum Verständnis der Eigenschaften eines potentiellen Inhibitors und den Wechselwirkungen mit seiner Umgebung bei.

Die cw EPR- und Puls EPR-Experimente ermöglichen einen ersten Einblick in die Koordinationsgeometrie der Komplexierung des Cu^{2+}-Ions durch den Chelidamat-Liganden und die Koordination von Lösungsmittel-Molekülen. In Abbildung 6.40 sind die cw EPR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat, aufgenommen in den gefrorenen Lösungen von H_2O (Wasser), DMF (Dimethylformamid), MeOH (Methanol) und DMSO (Dimethylsulfoxid) im X-Band bei einer Temperatur von 10 K dargestellt. Das EPR-Spektrum des Cu(II)-Chelidamats Komplexes in DMF zeigt sehr gut aufgelöste Hyperfein-Kopplungen von Kupfer und Stickstoff, die im Kapitel 6.1 und 6.2 beschrieben sind. Hingegen zeigt das EPR-Spektrum von Cu(II)-Chelidamat in H_2O keine aufgelöste Hyperfein-Struktur. Der Kupfer-Komplex in H_2O neigt zur Aggregation, welche in einer dipolaren Verbreiterung der EPR-Linie resultiert. Die EPR-Spektren in DMSO und MeOH zeigen gut aufgelöste ($2I^{Cu} + 1 = 4$)-Linien im Niederfeld-Bereich ($g_{\|}$). Das koordinierte Cu^{2+}-Ion liefert für DMF, MeOH und DMSO ein axiales, anisotropes Spektrum mit $g_{zz} = g_{\|}$ und $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$. Für das EPR-Spektrum in H_2O konnte mit der cw EPR-Spektroskopie keine Bestimmung der g-Werte erfolgen.
Im cw EPR-Spektrum in MeOH sind ansatzweise Signale im Hochfeld-Bereich ($g_{\perp}$-Orientierung) zu erkennen, die eventuell durch den Stickstoff des Chelidamat-Liganden verursacht werden. Die Signalüberlappung im Bereich der senkrechten Orientierung $g_{\perp}$ erschwert eine präzisere Bestimmung der Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Kopplungstensoren. Die signifikanten Unterschiede in den g-Werten der untersuchten Komplexe sind auf unterschiedliche Solvenseigenschaften zurückzuführen, d.h. deren Lösungsmittel-Polarität und -Basizität und die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoff-Brücken.

Da die cw EPR-Spektren vom Cu(II)-Chelidamat Komplex in H_2O keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, wurde dieser Komplex mit der Puls EPR-Spektroskopie untersucht. Für den Cu(II)-Dipikolinat Komplex, ein Analogon des Cu(II)-Chelidamats, existieren in H_2O verschiedene Möglichkeiten der Komplexierung, die in Abbildung 1.2 auf Seite 3 dargestellt sind. Über die verschiedenen Strukturen ist in der Literatur [28,29,30,31,32,33,34] berichtet worden. Insbesondere ist hierbei wichtig, zwischen den Monomer- und den Dimer-Strukturen zu unterscheiden, da wahrscheinlich nur das Monomer an eine aktive Stelle des Proteins gebunden werden kann. Die Dimer-Struktur oder die überbrückten Kettenstrukturen sind dafür wahrscheinlich zu sperrig.
In Abbildung 6.41 sind Echo-detektierte Puls EPR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat dargestellt, die in einer gefrorenen H_2O-Lösung bei 10 K aufgenommen wurden. Diese Spek-

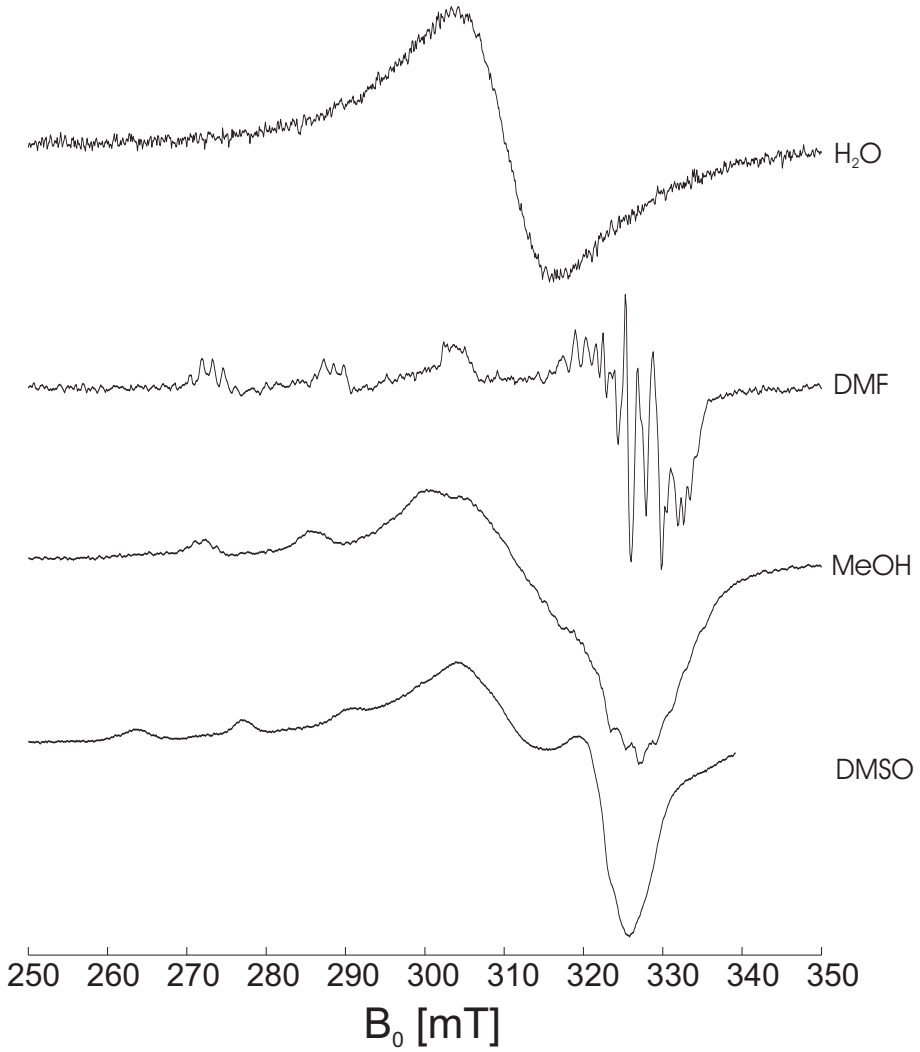

Abbildung 6.40: X-Band cw EPR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 10 K. Die cw EPR-Spektren wurden in gefrorenen Lösungen von H_2O, DMF, MeOH und DMSO gemessen.

tren sind im X-Band (9.716 GHz) und Q-Band (34.171 GHz) gemessen worden. Das EPR-Spektrum im X-Band zeigt keine Hyperfein-Struktur. Allerdings sind die Hyperfein-Aufspaltungen von Mangan(IV) zu beobachten, das sich in Spuren im Resonator befindet. Das EPR-Spektrum im Q-Band zeigt eine etwa vierfach bessere Auflösung der Hauptwerte des **g**-Tensors. Die Spektren im X- und Q-Band lassen sich mit einem **g**-Tensor axialer Symmetrie ($g_{\|} = 2.315$ und $g_{\perp} = 2.073$) simulieren. Im Echo-detektierten Q-Band Spektrum wird eine Kupfer Hyperfein-Aufspaltung im Niederfeld-Bereich ($g_{\|}$) beobachtet. Sie ist in Abbildung 6.41 (b) in einem vergrösserten Ausschnitt dargestellt. Das Spektrum in diesem Ausschnitt wurde durch eine erste Ableitung des Echo-detektierten Spektrums gebildet. Aus dieser Darstellung konnte die $A_{\|}$ Komponente der Hyperfein-Kopplung des

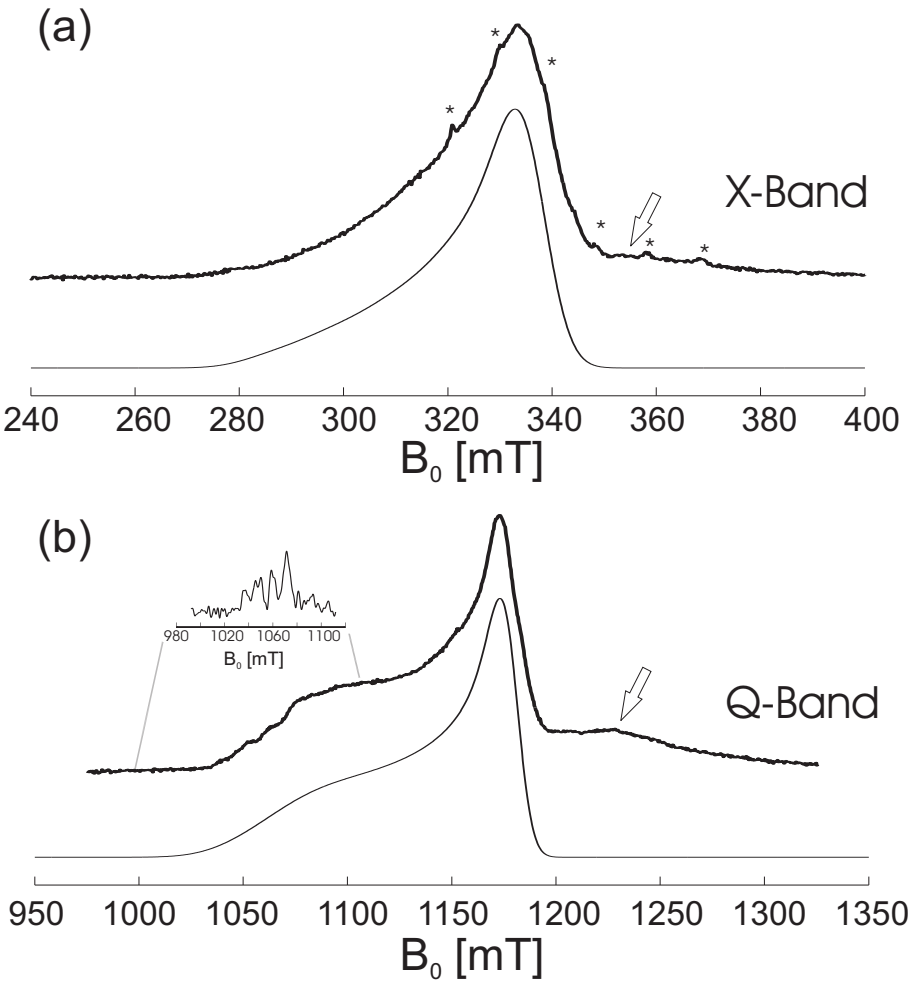

Abbildung 6.41: Multifrequenz Echo-detektierte Puls EPR-Spektren von Cu(II)-Chelidamat aufgenommen in einer gefrorenen H_2O-Lösung bei 10 K. a) X-Band (9.716 GHz), b) Q-Band (34.171 GHz). Die Signale, die in (a) und (b) durch einen Pfeil markiert sind, können nicht erklärt werden. Eventuell werden sie von einer zweiten Spezies verursacht. *Obere Linie*: Experiment; *Untere Linie*: Simulation. Unter (a) sind mit * die Hyperfein-Kopplungen von Mangan(II) gekennzeichnet, das sich in Spuren im Resonator befindet. Der Ausschnitt unter (b) stellt die erste Ableitung des Echo-detektierten Teils des EPR-Spektrums dar. Die vier Linien werden von der $A_{\|}$ Komponente der Hyperfein-Kopplung des Kupfer-Kerns verursacht.

Kupfer-Kerns abgeschätzt werden.
Zusammenhänge zwischen g-Werten, Hyperfein-Aufspaltungen und chemischer Koordination von quadratisch-planar koordinierten Kupfer-Verbindungen sind bereits in der Literatur [62] beschrieben worden. Dabei waren bei den untersuchten Kupfer-Proteinen und -Komplexen die Struktur und Koordination des Kupfer-Zentrums bereits bekannt. Ein Zusammenhang zwischen der Anzahl koordinierter Sauerstoff- und Stickstoff-Donoratome

und der EPR-Parameter $A_{\parallel}$ und $g_{\parallel}$ konnte für eine quadratisch-planare Koordination von Cu^{2+} mit Hilfe der EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Wie im Kapitel 6.1.2 beschrieben wurde, können für viele Kupfer-Proteine und -Komplexe die etablierten *Peisach-Blumberg* Diagramme [62] zur Bestimmung der Liganden-Koordination verwendet werden. Im folgenden werden die experimentell beobachteten EPR-Daten mit den in der Literatur berichteten verglichen und diskutiert.

In Tabelle 6.12 sind die $g_{\parallel}$ und $A_{\parallel}$ Werte von Cu(II)-Chelidamat in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefasst. Diese EPR-Daten wurden mit Hilfe numerischer Simulationen erhalten. Für das Cu(II)-Chelidamat in H_2O sind die EPR-Daten gezeigt, die aus der numerischen Simulation des Komplexes im X- und Q-Band mit demselben Parametersatz simuliert wurden. Für eine Koordination von einem Stickstoff und drei Sauerstoff

Tabelle 6.12: Vergleich der EPR-Parameter von Cu(II)-Chelidamat in H_2O, DMF, MeOH und DMSO, die durch eine numerische Simulation bestimmt wurden. Alle Hyperfein-Kopplungen sind dabei in MHz angegeben. Die Werte für $A_{\perp}$ wurden jeweils nur abgeschätzt, weil eine genaue Bestimmung aufgrund der unzureichende Auflösung in der $g_{\perp}$-Orientierung nicht möglich war.

Lösungsmittel	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (^{63}Cu)	$A_{\perp}$ (^{63}Cu)
DMF	2.265	2.056	480	< 29
MeOH	2.280	2.070	460	< 30
DMSO	2.355	2.060	450	< 30
H_2O	2.315	2.073	380	< 20

Ligand-Kernen liefert das *Peisach-Blumberg* Diagramm die Werte $2.1 < g_{\parallel} < 2.4$ und $A_{\parallel}^{Cu} > 380.00$ MHz. Diese Daten sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von $A_{\parallel}^{Cu}$ und $g_{\parallel}$, die in Tabelle 6.12 zusammengefasst sind. In Abbildung 6.42 sind sie graphisch dargestellt. Die Komplexierung von Cu^{2+} in den untersuchten Komplexen erfolgt durch zwei Sauerstoff-Kerne und einen Stickstoff-Kern des Chelidamat-Liganden. Eine zusätzliche Koordination kommt durch einen Sauerstoff-Kern des jeweiligen Lösungsmittel-Moleküls von H_2O, DMF, MeOH und DMSO zustande. Die Stabilisierung des Komplexes durch eine Sauerstoff Koordination von Lösungsmittel-DMF-Molekülen konnte in dieser Arbeit durch ESEEM- und HYSCORE-Experimente in ^{14}N- und ^{15}N-DMF nachgewiesen werden. Eine Koordination über den Stickstoff-Kern von DMF kann ausgeschlossen werden (s. Kapitel 6.3). Wie in Abbildung 6.42 gezeigt, erlaubt das *Peisach-Blumberg* Diagramm die Annahme einer quadratisch-planaren Geometrie der untersuchten Cu(II)-Chelidamat Komplexe. Eine zusätzliche Koordination des Kupfer-Zentrums in axialer Position ist zu vermuten. Diese kann jedoch wahrscheinlich aufgrund der grossen Verteilung, die eine Signalverbreiterung verursacht, nicht beobachtet werden. In der Literatur ergaben die EPR-Untersuchungen an quadratisch-planaren Kupfer-Komplexen mit verschiedenen Lö-

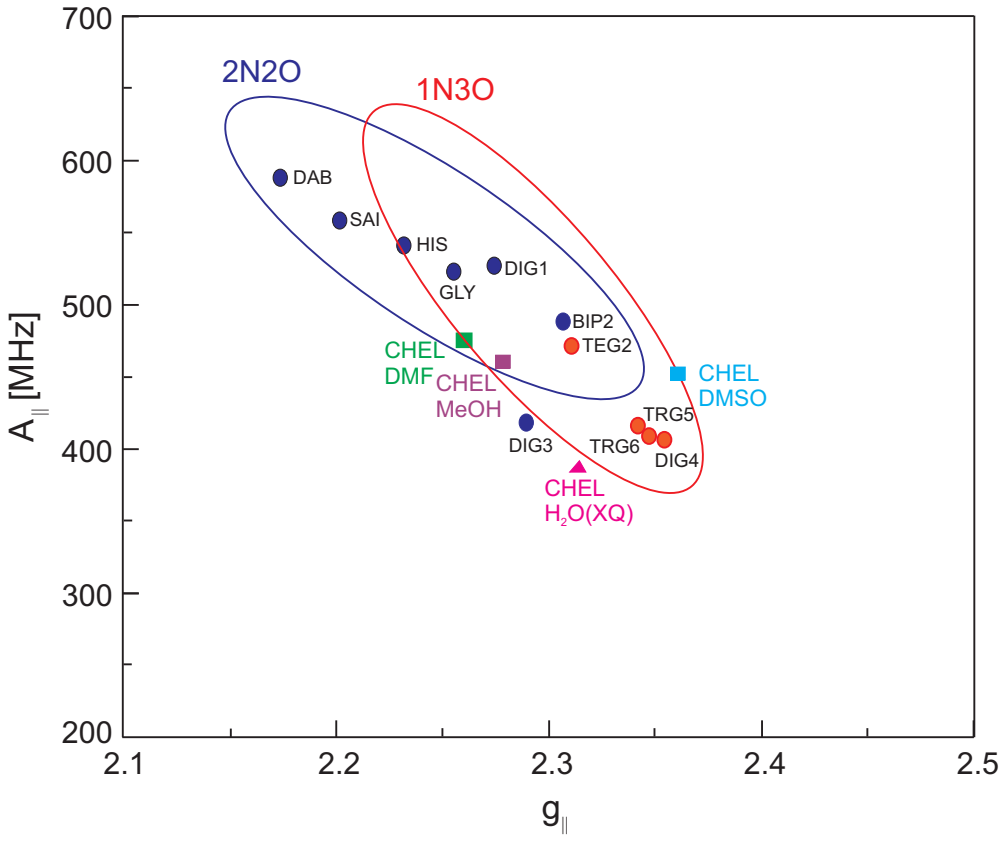

Abbildung 6.42: *Peisach-Blumberg* Auftragung von $A_{\parallel}$-Werten als Funktion von $g_{\parallel}$ für verschiedene Kupfer-Komplexe. Die EPR-Daten sind in der Tabelle 6.12 zusammengefasst. Der gekennzeichnete Bereich markiert eine Koordination mit einem Stickstoff- und drei Sauerstoff-Kernen 1N3O (rote Farbe) bzw. von zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoff-Kernen 2N2O (blaue Farbe). Alle anderen aufgetragenen Kupfer-Komplexe sind aus der Literatur [62] entnommen. CHEL-DMF (grün): Cu(II)-Chelidamat Komplex mit DMF; CHEL-MeOH (pink): Cu(II)-Chelidamat Komplex mit MeOH; CHEL-DMSO (türkis): Cu(II)-Chelidamat Komplex mit DMSO; CHEL-H_2O (magenta): Cu(II)-Chelidamat Komplex mit H_2O.

sungsmitteln wie z. B. DMSO, DMF und Pyridin, dass eine axiale Koordination eine Erhöhung des $g_{\parallel}$-Werts und einer Abnahme der $A_{\parallel}$-Komponente der Kupfer Hyperfein-Kopplung zur Folge hat [204,205,206,207,208,209,210,211]. Eine axiale Koordination kann auf eine Abschwächung der Metall-Ligand-Bindung zurückgeführt werden. Hierbei kann eine geringe orthorhombische Verzerrung in der äquatorialen Ebene des Komplexes in Erscheinung treten [205, 206]. Experimentell wird für die Cu(II)-Chelidamat Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Abbildung 6.40 und Tabelle 6.12) ebenfalls eine Zunahme von $g_{\parallel}$ und eine Abnahme von $A_{\parallel}$ beobachtet. Anhand der erhaltenen EPR-Spektren und numerischen Simulationen besitzt der Cu(II)-Komplex in H_2O (DMF) den grössten

(kleinsten) $g_{\|}$- und kleinsten (grössten) $A_{\|}$-Wert. Die EPR-Daten des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in DMF und in MeOH unterscheiden sich nicht signifikat. Aufgrund dessen liegt die Vermutung nahe, dass diese zwei Kupfer-Komplexe die gleiche quadratisch-planare Struktur besitzen. Hingegen besitzen Kupfer-Komplexe in DMSO und H_2O grössere $g_{\|}$-Werte und kleinere $A_{\|}$-Werte als der Kupfer-Komplex in DMF und MeOH. Aufgrund dieser experimentellen Beobachtung und den Vergleich mit der Literatur kann für den Cu(II)-Komplex in H_2O auf eine axiale Koordination der Lösungsmittel-Molekülen gefolgert werden. Für diesen Komplex und eine experimentell beobachtete axiale Symmetrie ergibt sich somit möglicherweise eine quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die erhaltenen EPR-Parameter des untersuchten Cu(II)-Chelidamat Komplexes in verschiedenen Lösungmitteln besitzen charakteristische Eigenschaften von tetragonalen Typ-2-Kupfer-Komplexen [58, 59, 60, 61]. Dazu gehören ein grosser Wert für $A_{\|}^{\mathrm{Cu}} > 380.00$ MHz und ein **g**-Tensor von axialer Symmetrie mit einem grossem $g_{\|}$-Wert. Wie in Abbildung 6.41 gezeigt, können die EPR-Spektren mit einem axialen **g**-Tensor simuliert werden. Diese Ergebnisse unterstützen ebenfalls eine quadratisch-planare Koordination des untersuchten Kupfer-Komplexes.
Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie war es möglich, einen ersten Einblick in die Koordination des Kupfer-Zentrums zu erhalten. Die Deutung der EPR-Daten des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in H_2O, DMF, MeOH und DMSO auf Basis des *Peisach-Blumberg*-Diagramms sind für eine Koordination des Kupfer-Ions durch einen Stickstoff-Kern und drei Sauerstoff-Kerne charakteristisch (s. Abbildung 6.42). Die experimentelle Beobachtung der Erhöhung des $g_{\|}$-Werts in verschiedenen Lösungsmitteln kann auf die unterschiedliche Anzahl koordinierter Lösungsmittel-Moleküle zurückgeführt werden. Das Cu(II)-Chelidamat in H_2O besitzt einen grösseren $g_{\|}$-Wert und eine kleinere Hyperfein-Kopplung $A_{\|}$ als in den Lösungsmittteln DMF, MeOH und DMSO.

Die in diesem Kapitel durchgeführten EPR-Untersuchungen waren sinnvoll, da es möglich war, die Kupfer-Komplexe in verschiedenen Umgebungen zu betrachten. Diese Komplexe zeigten alle quadratisch-planare Koordination des Cu^{2+}-Ions. Daher ist davon aus zu gehen, dass diese Komplexe als Monomer vorliegen und das sie als solche für die biologische Untersuchungen (z. B. als potentielle Inhibitor) verwendet werden könnten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die strukturelle Charakterisierung des Cu(II)-Chelidamat Komplexes mit der Hochfeld EPR, klassischen cw EPR und modernen Puls EPR durchgeführt. Die Verwendung der EPR-Methodik war deshalb wichtig, da für den hier untersuchten paramagnetischen Komplex keine Röntgenstrukturdaten zur Verfügung standen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nur ungeordnete Systeme (gefrorene Lösungen) untersucht, da bis zum heutigen Zeitpunkt keine Einkristalle existieren.

Viele der Informationen, die die EPR-Spektroskopie über die Struktur und Bindung von paramagnetischem Kupfer-Zentren zur Verfügung stellt, wurden in dieser Arbeit durch die Analyse des **g**-Tensors, der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungen erhalten. Die Bestimmung dieser Spin-Hamilton-Parameter lieferte ein genaues Bild der elektronischen Struktur und der Geometrie des spintragenden Kupfer(II)-Zentrums und seiner Umgebung.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der **g**-Tensor mittels der Multifrequenz EPR-Spektroskopie untersucht. Die Orientierung des **g**-Tensors innerhalb des Moleküls und seine Hauptachsenwerte wurden bestimmt. Im Vergleich zum X-Band (9.7 GHz) zeigt die Hochfeld-EPR bei 180 GHz (G-Band) eine etwa zwanzigfach grössere Zeeman-Aufspaltung, die damit eine bessere Auflösung des **g**-Tensors ermöglicht. Basierend auf diesen Messungen konnte die axiale Symmetrie des **g**-Tensors mittels Hochfeld-EPR im G-Band eindeutig nachgewiesen werden. Eine Zuordnung der Orientierung der Hauptachsen des **g**-Tensors konnte ebenfalls vorgeschlagen werden. Der **g**-Tensor lässt direkte Rückschlüsse über die elektronische Struktur des Komplexes zu. Die Kenntnis dieses Spin-Hamilton-Parameters ist die Voraussetzung für die Analyse weiterer spektroskopischer EPR-Daten. In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurden ausserdem Kupfer und teilweise Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungen mit Multifrequenz cw EPR- und Puls Elektronenspinecho-Experimenten untersucht. Anhand eines charakteristischen Aufspaltungsmusters der Hyperfein-Kopplung in den cw EPR-Spektren konnte ein erster Hinweis einer direkten Koordination von Stickstoff-Kernen in der ersten Koordinationssphäre des Kupfer-Ions gewonnen werden. Somit ermöglichten diese Experimente einen Einblick in die Koordinationsgeometrie der Komplexierung des Cu^{2+}-Ions mit Chelidamsäure als Liganden.

Die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungen von Chelat-Liganden sind die Hauptinformationsquellen, um die elektronische und die geometrische Struktur des Cu(II)-Chelidamat Komplexes zu charakterisieren. Diese Wechselwirkungen sind jedoch gewöhnlich klein und in EPR Spektren nicht aufgelöst. Eine genaue Untersuchung der Komplexierung des spintragenden Kupfer(II)-Zentrums und seiner Umgebung wurde mit Puls ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Methoden durchgeführt. Zur Gewinnung verlässlicher und präziser Aussagen über die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung von

sowohl stark als auch schwach gekoppelten Kernen wurden orientierungs-selektive hochauflösende ENDOR- und HYSCORE-Experimente durchgeführt. Die ENDOR-Methoden sind für stark gekoppelte Kerne am besten geeignet. Dagegen konnten die ESEEM- und HYSCORE-Methoden am wirksamsten für schwach gekoppelte Hyperfein-Wechselwirkungen eingesetzt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden aufbauend auf den cw und Puls EPR-Untersuchungen die Kopplungen des Stickstoff-Kerns zum Kupfer-Ion mit der ENDOR-Methode bestimmt. Die orientierungs-selektiven ENDOR-Spektren ermöglichten nicht nur die Erhöhung der Auflösung der Spektren in der gefrorenen Lösung (ungeordneter Festkörper), sondern lieferten auch Informationen über die gegenseitige Orientierung von **g**-Tensor und Hyperfein- bzw. Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor. Durch die hochaufgelösten ENDOR-Spektren wurden wichtige Details über die Stickstoff Hyperfein-Kopplung erhalten. Mit Hilfe dieser Informationen war es möglich, die geometrische und elektronische Struktur des untersuchten Kupfer-Komplexes aufzuklären. Die Puls-ENDOR Spektroskopie von Isotopen-markierten ^{14}N- und ^{15}N-Kernen des untersuchten Kupfer-Komplexes ermöglichte die Identifizierung des koordinierten Stickstoff-Kerns des Cheldamat-Liganden. Es wurde gezeigt, dass die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung und deren Orientierung zum **g**-Tensor mittels der Multifrequenz Puls Davies-ENDOR Methode vollständig bestimmt werden konnten. Durch die Beobachtung von polarisierten Signalen in den Q-Band ENDOR-Spektren konnte das Vorzeichen der Stickstoff Hyperfein-Kopplung bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden erstmals Polarisations-Effekte in Q-Band Puls ENDOR-Spektren beobachtet.

In EPR-Spektren sind die Hyperfein-Kopplungen mit weiter entfernten bzw. indirekt gekoppelten Kernen nicht aufgelöst. Dadurch sind Informationen über diese Kopplungen nicht einfach zugänglich. ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie ermöglicht jedoch die Untersuchung dieser Wechselwirkungen.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden die Hyperfein-Wechselwirkungen innerhalb des untersuchten Moleküls mit ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Methoden analysiert. Durch die Kombination dieser Techniken gelang eine vollständige Bestimmung und Zuordnung der Hyperfein-Wechselwirkungen des indirekt bzw. schwach gekoppelten Stickstoff-Kerns des koordinierenden Lösungsmittels DMF. Aufgrund der verbesserten spektralen Auflösung in den 2D HYSCORE-Spektren konnten die in den 1D ESEEM (ENDOR)-Spektren überlappenden (anisotrop verbreiterten) Signale zugeordnet werden. So konnte durch orientierungs-selektive HYSCORE-Messungen sowohl der Stickstoff Hyperfein- als auch der Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor vollständig bestimmt wurden. Darüber hinaus konnte durch die Anwendung der HYSCORE-Technik gezeigt werden, dass das Lösungsmittel DMF über den Sauerstoff-Kern und nicht über den Stickstoff-Kern an das Kupfer-Ion koordiniert ist. Weiterhin konnte eine zusätzliche und bisher unbekannte starke Stickstoff Hyperfein-Kopplung mit der HYSCORE-Methode beobachtet werden. Diese Kopplung zeigte eine starke Anisotropie, die in den 1D ENDOR- und ESEEM-Spektren nicht beobachtet werden konnte. Dabei handelte sich um eine $\pi - \pi$-Wechselwirkung zwischen den benachbarten aromatischen Ringsystemen von Cu(II)-Chelidamat Komplexen. Durch eine gezielte Isotopen-Markierung von ^{14}N- und ^{15}N-Kernen konnte diese Hyperfein-Kopplung identifiziert werden.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurden die ^{1}H-Wasserstoff-Kern Hyperfein-Wechselwirkungen des Chelidamat-Liganden mit Multifrequenz Puls ENDOR-Methoden untersucht. In den Hochfeld-ENDOR-Spektren im W-Band wurden Polarisations-Effekte von ^{1}H-Signalen beobachtet. Hierbei wurde der Vorteil der Hochfeld-ENDOR-Spektroskopie ausgenutzt, um das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplung zu bestimmen. Die experimentell beobachteten Signale konnten zweifelsfrei den Wasserstoff-Kernen des Chelidamat-Liganden zugeordnet werden.

Mittels Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie wurden für den Cu(II)-Chelidamat Komplex nach Geometrieoptimierung theoretische Daten mit den Daten aus den EPR-Messungen verglichen. Das optimierte Strukturmodell von Cu(II)-Chelidamat zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnen Werten. Die experimentell beobachtete Kollinearität zwischen dem **g**-Tensor-Hauptachsensystem und dem lokalen Stickstoff Hyperfein-Wechselwirkungtensor sowohl des Chelidamat-Moleküls als auch des DMF-Moleküls konnte durch DFT-Rechnung bestätigt werden. Die DFT-Rechnungen liefern Ergebnisse, die nur mit einem einzelnen stark gekoppelten Chelidamat-Stickstoff und schwach gekoppelten DMF-Stickstoff in Einklang stehen. Es konnte gezeigt werden, dass der Cu(II)-Chelidamat Komplex sowohl in gefrorener Lösung bei 10 K als auch in Flüssigkeit bei Raumtemperatur als Monomer vorliegt. Die Struktur bei Raumtemperatur wurde durch die Bestimmung des effektiven Volumens abgeleitet. Das Cu^{2+}-Ion wird in einer quadratisch-planaren Anordnung durch den Chelidamat-Liganden und ein DMF-Molekül koordiniert. Ausserdem sind die EPR-Daten des Cu(II)-Chelidamat Komplexes im Einklang mit empirischen Daten für eine quadratisch-planare Koordination. Die Komplexierung des Kupfer-Ions erfolgt durch eine zweifache Sauerstoff- und einfache Stickstoff-Koordination des Chelidamat-Liganden. Die verbleibende Koordinationsstelle wird durch den Sauerstoff-Kern des Lösungsmittels DMF eingenommen. Eine Abschätzung der Abstände der beobachteten schwach gekoppelten Wasserstoff-Kerne und des schwach gekoppelten Stickstoff-Kerns zum Kupfer-Ion wurde mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung durchgeführt. Die Zuordnung der gewonnenen Abstände erfolgte anhand eines Vergleichs mit dem Geometrie-optimierten Komplex aus einer DFT-Rechnung.

Das Cu^{2+}-Ion sollte die Koordination zu weiteren Kernen ermöglichen, die nicht Bestandteil des Chelidamat-Liganden sind. Der Einfluss der Solvenswechselwirkungen auf den **g**-Tensor konnte untersucht werden. Die $g_{\|}$- und $A_{\|}$-Komponenten reagieren besonders empfindlich auf Koordinationsänderungen. In der vorliegenden Arbeit konnte dies am Einfluss von Lösungsmitteln, die über einen Sauerstoff-Kern koordinieren, beobachtet werden. Unterschiede in den EPR-Daten ($g_{\|}$ und $A_{\|}$) aus numerischen Simulationen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in verschiedenen Lösungmitteln (DMSO, MeOH und H_2O) konnten auf veränderte Metall-Ligand-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die Cu(II)-Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden sich möglicherweise in der Anzahl koordinierender Lösungsmittel-Moleküle.

Die Verwendung von Multifrequenz EPR-, ENDOR- und HYSCORE-Spektroskopie in dieser Arbeit hat gezeigt, dass diese Methoden sehr nützlich und wirkungsvoll zur Strukturaufklärung des biologisch relevanten Kupfer-Ions und Chelidamat-Liganden eingesetzt werden könnten. Die Kombination der Multifrequenz EPR-Methoden mit computer-gestützten nummerischen Simulationen ermöglichten eine vollständige Aufklärung der Struk-

tur des Cu(II)-Chelidamat Komplexes im Lösungsmittel DMF. Die durchgeführten DFT-Rechnungen waren für die Unterstützung und Ergänzung der experimentellen Ergebnisse ebenfalls wichtig.

In dieser Arbeit erhaltene Ergebnisse bilden somit eine geeignete Grundlage für zukünftige Untersuchungen des Cu(II)-Chelidamat Komplexes in der Biochemie, organischen Chemie, Medizinchemie sowie in HIV Untersuchungen und Studien des DNA-Doppelstrangs. Ausserdem könnte die ^{14}N-Kopplung des Lösungsmittels DMF für Fragen bezüglich einer Koordination an ein katalytisch aktives Zentrum (z. B. Cu^{2+}) in einer unbekannten Kavität (z. B. Enzym-Tasche) genutzt werden. Des Weiteren könnte die Möglichkeit eines Einschlusses bzw. einer Koordination von Molekülen in einer katalytischen Kavität oder bei sterisch anspruchsvollen Substituenten in der direkten Nachbarschaft zum Metall-Ion überprüft werden.

Literaturverzeichnis

[1] Brill, A. *Transition metals in biochemistry.* Springer Verlag Heidelberg, 1977.

[2] Frausto Da Silva, J. J. R.; Williams, R. J. P. *The Biological Chemistry of the Elements : The Inorganic Chemistry of Life.* Oxford University Press, Oxford, 2001.

[3] Kaim, W.; Rall, J. *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 47.

[4] Solomon, E. I.; Szilagyi, R. K.; S., D. G.; Basumallick, L. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 419.

[5] Pickart, L. *Chem. Biochem. Amino Acids, pept., Proteins*, **1982**, *6*, 75.

[6] Kratz, F. M. *Complexes Cancer Chemother.*, **1993**, p 391.

[7] Marko, I. E.; Tsukazaki, M.; Giles, P. R.; Brown, S. M.; Urch, C. J. *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2297.

[8] Marko, I. E.; Tsukazaki, M.; Giles, P. R.; Brown, S. M.; Urch, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2208.

[9] Solomon, E. I.; Jones, P. M.; May, J. A. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2623.

[10] Reitz, J. B.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(11), 467.

[11] Solomon, E. I.; Chen, P.; Metz, M.; Lee, S.-K.; Palmer, A. E. *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 4702.

[12] Hinterding, K.; Alonso-Diaz, D.; Waldmann, H. *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 717.

[13] Krauss, G. *Biochemie der Regulation und Signaltransduktion.* Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

[14] Marks, F. *Protein Phosphorylation.* VCH, Weinheim, 1996.

[15] Sawyer, T. K. *Biopolymers*, **1998**, *47*, 243.

[16] Schmidt, B.; Jiricek, J.; Titz, A.; Ye, G.; Keykavous, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, *14*(16), 4203.

[17] Hall, A. K.; Harrowfield, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Acta Crystallogr. C*, **2000**, *56*, 407.

[18] Riegel, E. R.; Reinhard, M. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, *48*, 1334.

[19] Berl, V.; Hue, I.; Khoury, R. G.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2798.

[20] Ng, S. W. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *585*, 12.

[21] Nakatsuji, Y.; Bradshaw, J. S.; Tse, P.-K.; Arena, G.; Wilson, B. E.; Wilson, N. K.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M. *Chem. Commun.*, **1985**, p 749.

[22] Boger, D. L.; Hong, J.; Hikota, M.; Ishida, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2471.

[23] Fessmann, T.; Kilburn, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1993.

[24] Bridger, G. J.; Skerlj, R. T.; Padmanabhan, S.; Martellucci, S. A.; Henson, G. W.; Struyf, S.; Witvrouw, M.; Schols, D.; Clercq, E. D. *J. Med. Chem. 1999, 42(19), 3971-3981.*, **1999**, *42*(19), 3971.

[25] Searcey, M.; MeClean, S.; Madden, B.; McGown, A. T.; Wakelin, L. P. G. *Anti-Cancer Drug Des.*, **1998**, *13*, 837.

[26] Kurosaki, H.; Sharma, R. K.; Aoki, S.; Inoue, T.; Okamato, Y.; Sugiura, Y.; Doi, M.; Ishida, T.; Otsuka, M.; M., G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, p 441.

[27] Smith, R. M.; Martell, A. E. *In Critical Stability Constants Constants*, volume 1. Plenum, New York, 1975.

[28] Faucherre, J.; Petitfaux, C.; Charlier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, p 1091.

[29] Koman, M.; Moncol, J.; Hudecova, D.; Dudova, B.; Melnik, M.; Korabik, M.; Mrozinski, J. *Polish J. Chem.*, **2001**, *75*, 957.

[30] Mao, L.; Wang, Y.; Qi, Y.; Cao, M.; Hu, C. *J. Mol. Struct.*, **2004**, *688*, 197.

[31] Mojumdar, S. C.; Melnik, M.; Jona, E. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2000**, *53*, 149.

[32] Murtha, D. P.; Walton, R. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1974**, *8*(3), 279.

[33] Sileo, E. E.; Quinteros-Rivero, M. F.; Rivero, B. E.; Rigotti, G.; Blesa, M. A. *Solid State Ionics*, **1994**, *73*, 153.

[34] Sorensen, J. A.; Thompson, L. C.; Glass, G. E. *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 1087.

[35] Sarchet, C.; Loiseleur, H.; Thomas-David, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, p 2657.

[36] Blake, A. J.; Felloni, M.; Hubberstey, P.; Wilson, C.; Schröder, M. *Acta Cryst. E*, **2002**, *58*, m43.

[37] Sarchet, C.; Loiseleur, H. *Acta Cryst. B*, **1973**, *29*, 1345.

[38] Okabe, N.; Oya, N. *Acta Cryst. C*, **2000**, *56*, 305.

[39] Du Preez, J. G. H.; Van Brecht, B. J. A. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, p 253.

[40] Schweiger, A. *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 223.

[41] Pilbrow, J. *Transition ion electron paramagnetic resonance*. Clarendo Press, Oxford, 1990.

[42] Mabbs, F. E.; Collison, D. C. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Compunds*. Elsevier, Amsterdam, 1992.

[43] Basosi, R.; Antholine, W. E.; Hyde, J. S. *Multifrequency ESR of Copper Biophysical Applications in Biological Magnetic Resonance*, volume 13. Plenum Press, New York, 1993.

[44] Hanson, G. R.; Brunette, A. A.; McDonell, A. C.; Murray, K. S.; Wedd, A. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1953.

[45] Lebedev, Y. S. *Appl. Magn. Reson.*, **1994**, *7*, 339.

[46] Brunell, L. *Appl. Magn. Reson.*, **1996**, *11*, 417.

[47] Reijerse, E. J.; van Dam, P. J.; Klaassen, A. A. K.; Hagen, W. R.; van Bentum, P. J. M.; Smith, G. M. *Appl. Magn. Reson.*, **1998**, *14*, 153.

[48] Zavoisky, E. K. *Paramagnetic Absorption in Orthogonal and Parallel Fields for Salts, Solutions and Metals*. PhD thesis, Kazan University, 1944.

[49] Abragam, A.; Pryce, M. H. L. *Proc. Roy. Soc. London A*, **1951**, *205*, 135.

[50] Poole, C. P. J. *Electron Spin Resonance*. Dover Publications, Inc., New York, second edition, 1983.

[51] Poole, C.; Farach, H. *Theory of magnetic resonance*. Wiley & Sons, 1987.

[52] Jeschke, G. *Einführung in der EPR-Spektroskopie*. (Vorlesungsskript), Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1998.

[53] Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1983.

[54] Krishnamoorthy, G.; Prabhananda, B. *J. Magn. Res.*, **1978**, *30*, 273.

[55] Munzarova, M.; Kubàcek, P.; Kaupp, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11900.

[56] Froncisz, W.; Hyde, J. S. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*(7), 3123.

[57] Hyde, J. S.; Froncisz, W. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1982**, *11*, 391.

[58] Solomon, E. I.; Hare, J. W.; Gray, H. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1976**, *73*, 1389.

[59] Solomon, E. I.; Gewirth, A. A.; Westmoreland, T. D. *In Advanced EPR.* Number 865. Elsevier, Amsterdam, 1989.

[60] Brown, T. G.; Hoffman, B. M. *Mol. Phys.*, **1980**, *39*(5), 1073.

[61] Brown, T. G.; Petersen, J. L.; Lozos, G. P.; Anderson, J. R.; Hoffman, B. M. *Inorg. Chem*, **1977**, *16*(6), 1563.

[62] Peisach, J.; Blumberg, W. E. *Arch. Biochem. Biophys.*, **1974**, *165*, 691.

[63] Schweiger, A. *Appl. Magn. Reson.*, **1993**, *5*, 229.

[64] Schweiger, A. *In Advanced EPR.* Elsevier, Amsterdam,, 1989.

[65] Schweiger, A. *Pure and Appl. Chem.*, **1992**, *64*(6), 809.

[66] Schweiger, A.; Jeschke, G. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance.* Oxford University Press, New York, 2001.

[67] Van Doorslaer, S.; Schweiger, A. *Naturwissenschaften*, **2000**, *87*, 245.

[68] Kirmse, R.; Stach, J. *ESR-Spektroskopie - Anwendungen in der Chemie.* Akademie-Verlag, Berlin, 1985.

[69] Weil, J.; Bolton, J.; Wertz, J. *Electron Paramagnetic Resonance.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

[70] Atherton, N. *Principles of Electron Spin Resonance.* Ellis Horwood Ltd, New York, 1993.

[71] Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions.* Clarendon Press, Oxford, 1987.

[72] Sakurai, J. J. *Modern quantum mechanics.* Addison-Wesley, Reading, 1994.

[73] Hahn, E. *Phys. Rev.*, **1950**, *80*, 580.

[74] Feher, G. *Phys. Rev.*, **1956**, *103*, 834.

[75] Mims, W. B. *Proc. R. Soc. A*, **1965**, *283*, 452.

[76] Davies, E. R. *Phys. Lett. A*, **1974**, *47*, 1.

[77] Flanagan, H. L.; Singel, D. J. *J. Chem. Phys.*, **1087**, *87*, 5606.

[78] Dikanov, S.; Tsvetkov, Y. *Electron spin echo modulation (ESEEM) spectroscopy.* CRC press, 1992.

[79] Dinse, K.-P. *In Advanced EPR.* Elsevier, Amsterdam, 1989.

[80] Gemperle, C.; Schweiger, A. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 1481.

[81] Thomann, H.; Bernardo, M. *In Biological Magnetic Resonance, EMR of Paramagnetic Molecules*, volume 13. Plenum, New York, 1993.

[82] Schweiger, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 177.

[83] Mims, W. B. *Phys. Rev. B*, **1972**, *5*, 2409.

[84] Rowan, L. G.; Hahn, E. L.; Mims, W. B. *Phys. Rev. A*, **1965**, *61*, 137.

[85] Bakhuijsen, R.; de Beer, R.; Bovee, W. M. M. J.; van Ormondt, D. *J. Magn. Reson.*, **1985**, *61*, 465.

[86] Singel, D. J. *In Advanced EPR.* Elsevier, Amsterdam,, 1989.

[87] Clarkson, R. B.; Timken, M. D.; Brown, D. R.; Crookham, H. C.; Belford, R. L. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *163*, 277.

[88] Stoll, S.; Calle, C.; Mitrikas, G.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.*, **2005**, *177*, 93.

[89] Bodenhausen, G.; Kogler, H.; Ernst, R. R. *J. Magn. Reson.*, **1984**, *58*, 370.

[90] Gemperle, C. *Neue Elektronenspinecho-Experimente.* PhD thesis, ETH Zürich, Nr.9192, 1990.

[91] Gemperle, C.; Aebli, G.; Schweiger, A.; Ernst, R. *J. Magn. Res.*, **1990**, *88*, 24.

[92] Höfer, P.; Grupp, A.; Nebenführ, M.; Mehring, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *132*, 279.

[93] Höfer, P. *J. Magn. Reson. A*, **1994**, *111*, 77.

[94] Shane, J.; Höfer, P.; Reijerse, E.; de Boer, E. *J. Magn. Res.*, **1992**, *99*, 596.

[95] Hubrich, M.; Jeschke, G.; Schweiger, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2172.

[96] Tyryshkin, A. M.; Dikanov, S. A.; Goldfarb, D. *J. Magn. Reson. A*, **1993**, *105*, 271.

[97] Mims, W. B. *Phys. Rev. B*, **1972**, *6*, 3534.

[98] Vinck, E.; Van Doorslaer, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 5324.

[99] Liesum, L.; Schweiger, A. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 9478.

[100] Jeschke, G.; Rakhmatullin, R.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.*, **1998**, *131*, 261.

[101] Jeschke, G.; Schweiger, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 2199.

[102] Jeschke, G.; Schweiger, A. *Mol. Phys.*, **1996**, *88*, 355.

[103] Höfer, P.; Heilig, R.; Maier, D.; Prisecaru, I.; Schmalbein, D. *Bruker Report*, **2003**, (152/153), 37.

[104] Burghaus, O.; Rohrer, M.; Götzinger, T.; Plato, M.; Möbius, K. *Meas. Sci. Technol*, **1992**, *3*, 765.

[105] Rohrer, M.; Brugmann, O.; Kinzer, B.; Prisner, T. F. *Appl. Magn. Reson.*, **2001**, *21*, 257.

[106] *The Mathworks, Inc., Natick, MA, USA, http://www.mathworks.com.*

[107] Centre for Magnetic Resonance - The University of Queensland, BRUKER BIOSPIN GmbH. *XSophe v1.1.3*, 07.05.2003.

[108] Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **1960**, *33*, 1094.

[109] Wilson, R.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 154.

[110] Wilson, R.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 4440.

[111] Atkins, P. W.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 169.

[112] Stoll, S. *Spectral Simulations in Solid-State EPR.* PhD thesis, ETH Zürich, 2003.

[113] Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.*, **2005**, *177*, 390.

[114] Belford, G.; Belford, R.; Burkhalter, J. *J. Magn. Reson.*, **1973**, *11*, 251.

[115] http://www.esr.ethz.ch.

[116] Madi, Z. L.; Van Doorslaer, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.*, **2002**, *154*, 181.

[117] Siegbahn, P. E. M. *In: Advances in Chemical Physics*, volume XCIII. Wiley and Sons Inc., New York, 1996.

[118] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemists Guide to Density Functional Theory.* WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2000.

[119] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.

[120] Ziegler, T. *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 743.

[121] Koch, W.; Hertweg, R. H. *In: Encyclopedia of Computational Chemistry.* Wiley and Sons Inc., New York, 1998.

[122] Munzarova, M.; Kaupp, M. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*(48), 9966.

[123] Bauschlicher Jr., C. *In: Encyclopedia of Computational Chemistry.* Wiley and Sons Inc., New York, 1998.

[124] Jonas, V.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 8474.

[125] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.

[126] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822.

[127] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 2155.

[128] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 9173.

[129] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

[130] *Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*

[131] Ramić, E.; Eichel, R.-A.; Dinse, K.-P.; Titz, A.; Schmidt, B. a. a, 2005.

[132] McConnell, H. C. *J. Chem. Phys.*, **1956**, *25*, 709.

[133] Knapp, C.; Weiden, N.; Dinse, K.-P. *Magn. Reson. Chem.*, **2005**, *43*, 199.

[134] Iannuzzi, M.; Rieger, P. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 2895.

[135] Iannuzzi, M.; Kubiak, C.; Rieger, P. *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, 541.

[136] Neiman, R.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*(1), 156.

[137] Griffin, M.; Muys, A.; Noble, C.; Wang, D.; Eldershaw, C.; Gates, K.; K., B.; G.R., H. *Mol. Phys. Rep.*, **1999**, *26*, 60.

[138] Ovchinnikov, I. V.; Konstantinov, V. N. *J. Magn. Reson.*, **1978**, *32*, 179.

[139] Eichel, R.-A.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.*, **2001**, *152*, 276.

[140] Möbius, K. *In Biological Magnetic Resonance*, volume 13. Plenum Press, New York, 1993.

[141] Coremans, J. W. A.; Poluektov, O. G.; Groenen, E. J. J.; Canters, G. W.; Nar, H.; Messerschmidt, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12141.

[142] Arieli, D.; Vaughan, D. E. W.; Strohmaier, K. G.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6028.

[143] Manikandan, P.; Carmieli, R.; Shane, T.; Kalb, A. J.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3488.

[144] Thomann, H.; Bernando, M. *Methods Enzymol.*, **1993**, *227*, 118.

[145] Schweiger, A. *Structure and Bonding*, volume 51. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

[146] Gurbiel, R. J.; Fann, Y.-C.; Surerus, K. K.; Werst, M. M.; Musser, S. M.; Doan, P. E.; Chan, S. I.; Fee, J. A.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*(23), 10888.

[147] Roberts, J. E.; Brown, T. G.; Hoffman, B. M.; Peisach, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*(2), 825.

[148] Roberts, J. E.; Cline, J. F.; Lum, V.; Freeman, H.; Gray, H. B.; J., P.; Reinhammar, B.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5324.

[149] Hoffman, B. M.; Roberts, J. E.; Swanson, M.; Speck, S. H.; Margoiash, E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1980**, *77*(3), 1452.

[150] Luecken, E. A. C. *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*. Academic Press London, 1969.

[151] Iwaizumi, M.; Kudo, T.; Kita, S. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1546.

[152] Scholl, H.-J.; Hüttermann, J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 9684.

[153] Miyamoto, R.; Ohba, Y.; Iwaizumi, M. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3138.

[154] Yokoi, H.; Addison, A. *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1341.

[155] Reijerse, E. J.; van Aerle, A. J. M.; Keijzers, C. P.; Böttcher, R.; Kirmse, R.; Stach, J. *J. Magn. Reson.*, **1986**, *67*, 114.

[156] Van Camp, H. L.; Sands, R. H.; Fee, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 2098.

[157] Kirmse, R.; Abram, U.; Böttcher, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *90*, 9.

[158] Böttcher, R.; Kirmse, R.; Stach, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *112*, 460.

[159] Yokoi, H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1982**, *108*, 1278.

[160] Hsieh, Y.-N.; Rubenacker, G. V.; Cheng, C. P.; Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1384.

[161] Rist, G. H.; Hyde, J. *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 4532.

[162] Guibe, L.; Lucken, E. A. C. *Mol. Phys.*, **1966**, *10*(3), 273.

[163] Rist, G. H.; Hyde, J. S. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*(9), 4633.

[164] Bennebroek, M. T.; Arnold, A.; Poluektov, O. G.; Baranov, P.; Schmidt, J. *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11276.

[165] Bennebroek, M. T.; Schmidt, J. *J. Magn. Reson.*, **1997**, *128*, 199.

[166] Manikandan, P.; Epel, B.; Goldfarb, D. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 781.

[167] Epel, B.; Slutter, C. S.; Neese, F.; Kroneck, P. M. H.; Zumft, W. G.; Pecht, I.; Farver, O.; Lu, Y.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8152.

[168] Goldfarb, D.; Strohmaier, K. G.; Vaughan, D. E. W.; Thomann, H.; Poluektov, O. G.; Schmidt, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4665.

[169] Epel, B.; Manikandan, P.; Kroneck, P. M. H.; Goldfarb, D. *Appl. Magn. Reson.*

[170] Bennati, M.; Weiden, N.; Dinse, K.-P.; Hedderich, R. *J. Am. Chem.Soc.*, **2004**, *126*, 8378.

[171] Epel, B.; Poeppl, A.; Manikandan, P.; Vega, S.; Goldfarb, D. *J. Magn. Reson.*, **2001**, *148*, 388.

[172] Kurreck, H.; Kirste, B.; Lubitz, W. *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution, Chap. 3.* VCH, Weinheim, 1988.

[173] Telser, J.; Horng, Y.-C.; Becker, D. F.; Hoffman, B. M.; Ragsdale, S. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 182.

[174] Astashkin, A. V.; Dikanov, S. A.; Tsvetkov, Y. D. *J. Struct. Chem.*, **1985**, *26*, 363.

[175] Dikanov, S. A.; Tyryshkin, A. M.; Hüttermann, J.; Bogumil, R.; Witzel, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4976.

[176] Deligiannakis, Y.; Louloudi, M.; Hadjiliadis, N. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *204*, 1.

[177] Mims, W. B.; Peisach, J. *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 4921.

[178] Dikanov, S. A.; Xun, L.; Karpiel, A. B.; Tyryshkin, A. M.; Bowman, M. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8408.

[179] Dikanov, S. A.; Davydov, R. M.; Graslund, A.; Bowman, M. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6797.

[180] Kofman, V.; Farver, O.; Pecht, I.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1201.

[181] van Dam, P. J.; Reijerse, E. J.; Hagen, W. R. *Eur. J. Biochem.*, **1997**, *248*, 355.

[182] Kofman, V.; Shane, J. J.; Dikanov, S. A.; Bowman, M. K.; Libman, J.; Shanzer, A.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12771.

[183] Benetis, N. P.; Dikanov, S. A. *J. Magn. Reson.*, **2005**, *175*, 124.

[184] Deligiannakis, Y.; Rutherford, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4471.

[185] Reijerse, E. J.; Keijzers, C. P. *J. Magn. Reson.*, **1987**, *71*, 83.

[186] Dikanov, S. A.; Samoilova, R. I.; Smieja, J. A.; Bowman, M. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10579.

[187] Buy, C.; Matsui, T.; Andrianambinintsoa, S.; Sigalat, C.; Girault, G.; Zimmermann, J.-L. *Biochemistry*, **1996**, *35*, 14281.

[188] Reijerse, E. J.; Tyryshkin, A. M.; Dikanov, S. A. *J. Magn. Reson.*, **1998**, *131*, 295.

[189] Shane, J. J.; van der Heijden, P. A. A. W.; Reijerse, E. J.; de Boer, E. *Appl. Magn. Reson.*, **1994**, *6*, 427.

[190] Mims, W. B.; Peisach, J. *In Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry.* Elsevier, Amsterdam, 1989.

[191] Ashby, C. I. H.; Cheng, C. P.; Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6057.

[192] Jiang, F.; McCracken, J.; Peisach, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9035.

[193] McCracken, J.; Pember, S.; Benkovic, S. J.; Villafranca, J. J.; Miller, R. J.; Peisach, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1069.

[194] Gerfen, G. J.; Singel, D. J. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 4127.

[195] Jiang, F.; Conry, R. R.; Bubacco, L.; Tyeklar, Z.; Jacobson, R. R.; Karlin, K. D.; Peisach, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*(2093).

[196] Colaneri, M. J.; Peisach, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6308.

[197] Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, C. F.; Macrae, C. F.; Mitchell, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1991**, *31*, 187.

[198] *ConQuest - Program for Searching and Retrieving Information from the Cambridge Structural Database (CSD) v1.7, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge, UK, CSD Version 5.26 (2004).*

[199] *Private Kommunikation (Prof. Dr. S. van Doorslaer).*

[200] Zhou, G.-W.; Guo, G.-C.; Liu, B.; Wang, M.-S.; Cai, L.-C.; Huang, J.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**, *25*(5), 676.

[201] Ji, S.-J.; Hong, Y.; Lang, J.-P. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2002**, *21*(1), 26.

[202] Kim, J. C.; Lough, A. J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*(1), 169.

[203] Astashkin, A. V.; Kawamori, A. *J. Magn. Reson.*, **1998**, *135*, 406.

[204] Yordanov, N. D. *In Advances in Solution Chemistry.* Plenum Press, New York, 1981.

[205] Yordanov, N. D.; Shopov, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, p 883.

[206] Yordanov, N. D. *J. Mol. Struct.*, **1978**, *47*, 107.

[207] Yordanov, N. D.; Shopov, D. *Inorganica Chimica Acta*, **1971**, *5*, 679.

[208] Graddon, D. P. *Coord. Chem. Rev.*, **1969**, *4*, 1.

[209] Kuska, H. A.; Rogers, M. T.; Drullinger, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 109.

[210] Falk, K. E.; Ivanova, E.; Roos, B.; Vänngard, T. *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 556.

[211] Yokoi, H.; Isobe, T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1966**, *39*, 2054.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Elvir Ramić
Adresse:	Schepp Allee 21
	64295 Darmstadt
Geburtsdatum:	02. 12. 1974
Geburtsort:	Jajce (Bosnien und Herzegowina)
Familienstand:	verheiratet, ein Kind
Stastsangehörigkeit:	bosnisch-herzegowinisch

Schulbildung

09/1981–06/1985	Grundschule 'Nemanja Vlatković' in Šipovo (Bosnien und Herzegowina)
09/1985–06/1989	Hauptschule 'Nemanja Vlatković' in Šipovo (Bosnien und Herzegowina)
09/1989–07/1993	Ausbildung zum Chemischen Techniker-Analytiker am Mittelschulzentrum in Jajce (Bosnien und Herzegowina)

Berufserfahrung

02/1994–02/2002	unterschiedliche berufliche Tätigkeiten (Fa. Wilhelm Klein GmbH, Fa. Haag GmbH, Fa. Brauereiausschank Grohe)
12/2002–01/2006	Wissenschaftliche Mitarbeiter am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

Studium

04/1996–01/1997	Studienkolleg für ausländische Studierende in Darmstadt, mathematisch/naturwissenschaftlicher Studienbereich
04/1997–03/1999	Grundstudium an der Technischen Universität Darmstadt, Fachrichtung Chemie, Vordiplom

04/1999–02/2002	Hauptstudium mit dem Schwerpunkt Biochemie
03/2002–09/2002	Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Biochemie in Arbeitsgruppe Prof. Dr. N. A. Dencher zum Thema: *'Funktionsuntersuchungen des membranintegralen Komplexes CF_O der Chloroplasten-ATP-Synthase aus Spinacia oleracea L.'*
12/2002–01/2006	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie in Arbeitsgruppe Prof. Dr. K.-P. Dinse zum Thema: *'Strukturelle Charakterisierung des Kupfer(II)-Chelidamat-Komplexes mit Multifrequenz EPR, ENDOR und HYSCORE Spektroskopie'*

Darmstadt, Februar 2006

Elvir Ramić
Schepp Allee 21
64295 Darmstadt

Darmstadt, 14. 02. 2006

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Elvir Ramić

Elvir Ramić
Schepp Allee 21
64295 Darmstadt

Darmstadt, den 14. 02. 2006

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Elvir Ramić