

Kernspinpolarisation durch Orthodeuterium

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Arndt Limbacher

aus

Koblenz

Bonn 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2001 bis September 2004 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität unter der Betreuung von Prof. Dr. J. Bargon erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon

2. Referent: Prof. Dr. H. Wamhoff

Tag der Promotion: 28.10.2004

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

Melanie und meiner Familie



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Variablen	X
1. Einleitung	1
1.1. Die Kernresonanzspektroskopie	2
1.2. Parawasserstoff Induzierte Polarisation	2
1.3. Orthodeuterium Induzierte Polarisation	4
1.4. Katalyse	4
1.5. Ziel dieser Arbeit	5
2. Theorie	7
2.1. Eigenschaften von Wasserstoff	7
2.1.1. Allgemein	7
2.1.2. Die Kernspinoisomere	7
2.1.3. Quantenmechanische Beschreibung der Kernspinoisomere	8
2.1.4. Rotation	10
2.1.5. Die Gesamtwellenfunktion	10
2.1.6. Spinpaarungsenergie und Rotationsenergie	12
2.1.7. Der Anreicherungsgrad	12
2.1.8. Die Berechnung des Anreicherungsgrades	13
2.2. Die NMR-Spektroskopie	15
2.2.1. Physikalische Grundlagen	15
2.2.2. NMR mit Deuterium	16
2.3. ODIP und PHIP	17
2.3.1. Die Kernspinoisomere im Magnetfeld	17
2.3.2. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus durch Symmetriebruch	18
2.3.3. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus bei der Verwendung von Orthodeuterium – PASADENA-Bedingungen	22
2.3.4. Einschränkungen des Modells	24
2.3.5. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus bei der Verwendung von Orthodeuterium – ALTADENA-Bedingungen	25
2.3.6. Die Katalyse	26
2.3.7. Die theoretische Signalverstärkung	26
2.3.8. PHIP mit thermischen Wasserstoff	28
2.3.9. Anreicherung und Messung bei der Verwendung von Orthowasserstoff	29
3. Die Deuterierung verschiedener Substrate <i>in situ</i>	30
3.1. Der Katalysator	30
3.2. Die Substrate	31
3.2.1. Die Deuterierung von Acrylnitril mit Rh(dppb)(cod)BF ₄	32
3.2.2. Die Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethyl-ester	32
3.2.3. Die Intensität eines Antiphasensignals mit kleiner Kopplungs-konstante	34

3.2.4.	Die Deuterierung von Acrylsäureethylester	35
3.2.5.	Die Deuterierung von Diphenylbutadiin	36
4.	Experimentelle Aspekte von <i>in situ</i>-Deuterierungen	39
4.1.	Einleitung	39
4.2.	Die Optimierung der Parameter	39
4.2.1.	Die Aufnahme eines Spektrums <i>in situ</i>	39
4.2.2.	Hydrierzeit	40
4.2.3.	Posthydrierzeit	42
4.3.	Die Signalverstärkung	46
4.4.	Die Relaxationszeit des Polarisations signals	48
4.5.	Die Pulswinkelabhängigkeit des Polarisations signals unter <i>in situ</i> -Bedingungen	50
5.	ALTADENA-Experimente	52
5.1.	Die Deuterierung von Phenylacetylen unter ALTADENA-Bedingungen	52
5.2.	Die Deuterierung von Phenylacetylen-d unter ALTADENA-Bedingungen	52
5.3.	Die Deuterierung von Propiolsäuremethylester unter ALTADENA-Bedingungen	54
5.4.	Die ¹ H-Spektren der Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester	56
5.5.	Das ¹ H-Spektrum der Deuterierung von Acrylsäureethylester	59
5.6.	Polarisationstransfer-Rücktransfer-Mechanismus zu Erklärung der Signalform in spinpolarisiertem Acrylsäuremethylester	59
5.7.	Die Signalverstärkung des ALTADENA-Signals	60
5.8.	Relaxationszeiten	61
5.8.1.	Inversions-Erholungsmethode zur Bestimmung von T_1	62
5.8.2.	Messung der Relaxationszeiten von Styren und Acrylsäuremethylester	63
6.	Experimenteller Teil	68
6.1.	Das NMR-Spektrometer	68
6.2.	Die Probenvorbereitung	68
6.3.	Deuterium	68
6.4.	Die Anreicherung	68
6.5.	Reaktionsführung - PASADENA und ALTADENA	71
7.	Zusammenfassung und Ausblick	72
7.1.	Zusammenfassung der Ergebnisse	72
7.2.	Ausblick	74
	Literatur	75

Abkürzungen und Variablen

$\alpha, \beta, (\gamma)$	Eigenfunktionen des Protons (Deuterons)
ΔE	Energieunterschied
γ	gyromagnetisches Verhältnis
μ	magnetisches Moment
ν	Frequenz [Hz]
Ψ	(Gesamt-)Wellenfunktion
\vec{p}	Drehimpuls
φ	Pulswinkel
${}^1J_{\text{HH}}$	Proton-Proton Kopplungskonstante
I_G	Gesamtkernspin (eines Moleküls)
B_0	statisches Magnetfeld
B	Rotationskonstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Kernspinquantenzahl
J	Rotationsquantenzahl
k	Boltzmann-Konstante
m	Magnetquantenzahl
m_G	Magnetquantenzahl des Gesamtspins
ALTADENA	<i>Adiabatic Longitudinal Transfer After Dissociation Engenders Net Alignment</i>
CIDNP	Chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation (<i>Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization</i>)
FID	<i>Free Induction Decay</i>
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging</i>
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i>
ODIN	<i>Orthodeuterium Induced Nuclear Alignment</i>

ODIP	<i>Orthodeuterium Induced Polarization</i>
PASADENA	<i>Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment</i>
PHIP	<i>Polarized Hydrogen Induced Polarization</i>
S/N-Verhältnis	Signal-Rausch-Verhältnis (<i>signal to noise ratio</i>)
T ₁	longitudinale Relaxationszeit

1. Einleitung

Der Einsatz von kernspinpolarisiertem molekularem Wasserstoff¹ zur Erzeugung von Signalverstärkung in Kernresonanzspektren [1,2] ist eine Methode, die sich in den letzten Jahren zur Untersuchung von homogen-katalytischen Hydrierungen etabliert hat. Dabei erreicht man eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung, wodurch die Detektion von Intermediaten und Nebenprodukten ermöglicht wird, die mit herkömmlicher NMR-Analytik nicht zu erfassen sind [3,4]. Das Auftreten von Antiphase-Signalen erleichtert außerdem die Zuordnung der Signale und das Erfassen von Kopplungskonstanten. Man erhält eine Fülle von Informationen, die einen Einblick in den Verlauf der Reaktion erlauben, und kann so Rückschlüsse auf deren Mechanismus und Kinetik ziehen.

Zusätzlich kommt es bei der Anwendung der Methode oftmals zu Polarisations-transfer-Phänomenen. Dabei erfahren auch andere Kerne – sowohl Protonen als auch Heterokerne – als die übertragenen Protonen mit einer Signalverstärkung detektiert. Es können verschiedene Übertragungswege der Polarisation angenommen werden, die z.T. noch nicht vollständig verstanden sind. Beispielsweise wird es durch den Transfer von Polarisation möglich, ¹³C-Spektren mit nur einer einzigen Anregung zu erhalten [5–7]. Diese enorme Verstärkung weckt das Interesse an der Methode in Hinblick auf die Erzeugung magnetisch markierter Substanzen für den Einsatz in der Kernspintomographie. Gerade ¹³C ist interessant, da es nur mit der geringen natürlichen Häufigkeit von 1.1 % vorkommt. Zum einen ermöglicht dies eine Messung, in der kein Hintergrund auftritt, wodurch der Kontrast besonders gut wird. Zum anderen haben ¹³C-Kerne oftmals eine sehr lange Relaxationszeit, wodurch der Erhalt des Signals beim Transport in und durch den Körper gewährleistet werden kann [8].

Es wurde bereits theoretisch bewiesen und experimentell bestätigt, dass mit kernspinpolarisiertem Deuterium ebenfalls verstärkte Signale im D-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte zu erhalten sind [9]. Hieraus ergeben sich interessante Möglichkeiten bezüglich der Katalysatorforschung. Hydrierungen mit ¹H₂ bzw. D₂ können elegant verglichen werden und eventuell Unterschiede, z.B. Isotopeneffekte bei der Reaktionsgeschwindigkeit oder sogar bezüglich der Selektivität erkannt werden. Ein Nachweis eines Polarisationstransfers auf andere Kerne bei einer Deuterierung kann Hinweise auf Mechanismen dieses Phänomens liefern und der Forschung in dieser Richtung neue Ideen geben.

¹Der Begriff „Wasserstoff“ ist nach dem Sprachgebrauch mehrdeutig, da er sowohl das Molekül als auch das freie bzw. das gebundene Atom bezeichnet. Außerdem fallen die Isotope Deuterium und Tritium ebenfalls unter diesen Begriff. Der molekulare, aus zwei Protonen zusammengesetzte Wasserstoff hat das chemische Symbol ¹H₂. Näheres siehe 2.1.1..

1.1. Die Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie, NMR von *engl.: nuclear magnetic resonance*, ist eine sehr leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen. Sie ist daher eines der wichtigsten analytischen Hilfsmittel in der Chemie. In den letzten Jahren hat diese Methode eine beispiellose Entwicklung erfahren. Die NMR beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne, die einen Eigendrehimpuls, den Spin, aufweisen. Die Spins einer Probe richten sich im Magnetfeld aus, so dass es zu einer messbaren makroskopischen Magnetisierung kommt.

Der große Nachteil der NMR ist jedoch die geringe Empfindlichkeit. Im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden, z.B. der UV- oder der IR-Spektroskopie, ist die NMR aufgrund der sehr geringen Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand relativ unempfindlich. Der Besetzungsunterschied der beteiligten Energiezustände wird durch die Boltzmann-Verteilung (Gleichung (29)) beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht sind diese Energiezustände bei Raumtemperatur nahezu gleich besetzt. Die makroskopische Magnetisierung, die sich als Vektorsumme aller Kernspins der Probe ergibt, ist dementsprechend relativ gering. Aus diesem Grund ist in den letzten Jahrzehnten ein erheblicher Aufwand betrieben worden, um die Intensität der Kernresonanzspektren zu erhöhen. Da die Energieaufspaltung proportional zur Magnetfeldstärke ist, wurden als logische Konsequenz supraleitende Kryomagnete entwickelt, die mittlerweile eine Feldstärke von über 20.7 Tesla erreichen, was einer Protonenresonanzfrequenz von 900 MHz entspricht. Eine weitere Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu steigern, liegt darin, die Probenköpfe zu kühlen, um das elektronische Rauschen der Bauteile zu verringern. Hierbei erreicht man immerhin einen Zuwachs um den Faktor 4 im S/N-Verhältnis. Ein bedeutender Sprung in der NMR-Technologie war natürlich auch die Einführung der Fouriertransform-Spektroskopiemethode, bei der alle Frequenzen der Probe gleichzeitig angeregt werden. Dabei wird das Signal als Überlagerung aller Frequenzen aufgezeichnet und anschließend mit einem mathematischen Algorithmus, der Fouriertransformation, in die einzelnen Frequenzen zerlegt. Hierdurch erzielt man einen Zeitgewinn gegenüber der *continuous wave* Methode, die die Frequenzen (bzw. das Magnetfeld) für ein Spektrum sequentiell durchfährt. Durch Akkumulieren der Signale mehrerer Durchgänge kann man das S/N-Verhältnis steigern.

1.2. Parawasserstoff Induzierte Polarisation

Ein anderer vielversprechender Ansatz, die Empfindlichkeit einer spektroskopischen Methode zu steigern, besteht darin, eine von der Boltzmann-Verteilung abweichende

Besetzung der Energieniveaus zu erzeugen. Das Phänomen einer abweichenden Besetzung wird auch als Polarisation (bzw. als „Alignment“²) bezeichnet. Mittlerweile gibt es eine große Anzahl an Methoden, bei denen die Erzeugung von Polarisation eine wichtige Rolle spielt. Die zweifellos weitverbreitetste Anwendung dieser Art ist der LASER. Hier wird eine Überpopulation des höheren Energiezustandes durch optisches Pumpen erzeugt [10].

In der NMR führten Untersuchungen von Reaktionen, bei denen radikalische Intermediate entstehen, 1967 zur Entdeckung von Polarisationssignalen. Durch die ungepaarten Elektronen der Radikale wurde die Besetzung der Kernspinzustände beeinflusst, was zu verstärkten Absorptions- und Emissionslinien im Protonenspektrum führte. Dieser Effekt wird als CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization) bezeichnet [11, 12].

1986 wurde von C.R. Bowers und D.P. Weitekamp vorausgesagt, dass bei einer Hydrierung mit Parawasserstoff *in situ*³ unter bestimmten Bedingungen verstärkte Signale in Absorption und in Emission im ¹H-Spektrum auftreten [13]. Dieses Phänomen resultiert aus dem Symmetriebruch, den der Wasserstoff bei der Hydrierung erfährt. Parawasserstoff besitzt einen Gesamtkernspin von $I_G = 0$, dies entspricht einem Singulettzustand. Er kann durch Kühlung angereichert werden, da seine Kernspinzustände aufgrund der Symmetrie mit den Rotationszuständen verknüpft sind. Nach der Reaktion sind im Produkt bevorzugt solche Kernspinzustände der übertragenen Protonen besetzt, die einen Singulettanteil in ihrer Kernspinwellenfunktion besitzen. Es ergibt sich eine stark von der Boltzmann-Verteilung abweichende Besetzung, die eine Signalverstärkung zur Folge hat. Kurze Zeit später konnte die Vorhersage experimentell bestätigt werden [1, 14]. Der Effekt wurde als PASADENA⁴ bezeichnet. Ein Jahr später wurde auch der verwandte ALTADENA-Effekt⁵ vorgestellt, bei dem die Reaktion außerhalb des Magneten durchgeführt wird [15]. Es ergeben sich von PASADENA-Experimenten unterschiedliche Signalmuster. Als Oberbegriff bürgerte sich die Bezeichnung PHIP (Polarized Hydrogen Induced Polarization) ein. Mit Hilfe der PHIP-NMR-Spektroskopie wurden zahlreiche Untersuchungen vor allem im Bereich der Katalyse durchgeführt. Dabei konnten durch die beträchtliche Signalverstärkung auch Intermediate und solche Nebenprodukte detektiert werden, die sonst für die NMR nicht beobachtbar sind. Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt,

²Der Begriff Polarisation gilt in der NMR-Spektroskopie streng genommen nur für Spinsysteme, bei denen sich nach der Boltzmann-Statistik eine Spintemperatur definieren lässt. In Systemen mit mehr als zwei Energieniveaus ist das meistens nicht möglich, man spricht deshalb von „Alignment“ (Ausrichtung).

³lat.: am Orte

⁴Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment

⁵Adiabatic Longitudinal Transfer After Dissociation Engenders Net Alignment

dass Polarisation auch auf andere NMR-aktive Kerne im Molekül übertragen wird. So gelingt es unter anderem, ^{13}C -Spektren mit einer einzigen Aufnahme zu erhalten [5]. Daher ist die Methode nicht nur für Katalysatorforschung und Strukturaufklärung interessant, sondern auch im Hinblick auf die magnetische Markierung von Substanzen für MRI-Anwendungen [8].

1.3. Orthodeuterium Induzierte Polarisation

Molekularer Wasserstoff bildet zwei Spinisomere, Ortho- und Parawasserstoff. Das Auftreten von Spinisomeren ist jedoch nicht auf $^1\text{H}_2$ beschränkt, auch andere Moleküle mit der gleichen Symmetrie ($D_{\infty h}$) bilden Spinisomere⁶, z.B. N_2 , F_2 , Acetylen und D_2 , sofern sie isotopenrein sind. Im Falle des Deuteriummoleküls ist das Orthoisomer leichter zugänglich. Setzt man angereichertes Orthodeuterium unter den gleichen Bedingungen wie Parawasserstoff in einer Hydrierreaktion ein, so erhält man einen entsprechenden Effekt mit verstärkten Signalen in Emission und Absorption. Dieses Phänomen wurde von J. Natterer und T. Greve theoretisch behandelt und experimentell bestätigt [16, 17]. Es wurde zunächst ODIN (*Orthodeuterium Induced Nuclear Alignment*) genannt; um die Analogie zum PHIP-Effekt hervorzuheben, schlagen wir jedoch das Akronym ODIP (*Orthodeuterium Induced Polarization*) vor.

1.4. Katalyse

Die Katalyse chemischer Prozesse ist heute von immenser wirtschaftlicher Bedeutung. Katalysatoren ermöglichen es, Reaktionen und Prozesse bei wesentlich milderen Bedingungen zu führen und eine hohe Selektivität zu erreichen. Die Einsparung von Energie ist angesichts der weltpolitischen Lage ein hochaktuelles Thema, aber auch aus ökologischer Sicht ist eine Schonung der Ressourcen sinnvoll. Die Notwendigkeit, mit Energie und Rohstoffen maßvoll umzugehen, erfordert eine ständige Verbesserung der Produktion. Dabei spielen Katalysatoren eine große Rolle. Darüber hinaus können Synthesen durch den Einsatz von Katalysatoren – speziell homogenen Katalysatoren – hohe Selektivität erreichen. Dies ist gerade auf dem stark umkämpften

⁶Das Auftreten von Spinisomeren ist nicht durch die Symmetrie $D_{\infty h}$ verursacht, sondern durch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Auch in anderen Symmetrien tritt dieses Phänomen auf, so z.B. in *cis*-1,2-Dichlorethen, in welchem die Protonen durch Spiegelung an einer Spiegelebene vertauscht werden oder *trans*-1,2-Dichlorethen, in dem die Protonen durch eine Punktspiegelung vertauscht werden. Entscheidend für die Existenz von Spinisomerie in Molekülen ist, ob es einen Vertauschungsoperator gibt, der die Protonen vertauscht, ohne dass das Molekül sich verändert. Die Ununterscheidbarkeit betrifft natürlich nicht nur Protonen, sondern jedes Isotop jedes Atomkernes.

Markt der Pharmazeutika von großer Bedeutung und veranlasst die Pharmaindustrie dazu, Forschung und Entwicklung voranzutreiben.

Die PHIP-NMR-Spektroskopie ist eine gut geeignete Methode zur Untersuchung homogen katalysierter Hydrierreaktionen [18]. Auch die kolloidale Katalyse konnte bereits mit dem PHIP-Effekt untersucht werden [19, 20]. Umgekehrt ist für die PHIP- bzw. ODIP-NMR die Katalyse sehr wichtig, da bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um das Auftreten des Phänomens beobachten zu können. Die PHIP-NMR ist somit prädestiniert für die Forschung an Katalysatoren. Zahlreiche Ergebnisse hinsichtlich homogen katalysierter Hydrierungen wurden in den letzten Jahren mit Hilfe der PHIP-NMR erzielt [21–26].

Mit dem Blick auf die magnetische Markierung von Molekülen hat sich das Interesse von der Katalysatorforschung auf das spinpolarisierte Produkt hin verschoben. Dennoch ist die Verfügbarkeit eines geeigneten Katalysators wichtig. Für physiologische Anwendungen spielen z.B. die Abtrennbarkeit oder die Verträglichkeit eine große Rolle. Gerade beim Polarisationsstransfer ist eine sehr große Abhängigkeit der Effizienz von der Katalysechemie zu beobachten. Daher wird die Homogen-Katalyse auf diesem Gebiet immer ein wichtiges Thema bleiben.

1.5. Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit wird der experimentelle Nachweis erbracht, dass die Hydrierung mit angereichertem Orthodeuterium mit einigen Einschränkungen genauso eingesetzt werden kann wie mit angereichertem Parawasserstoff. Durch den Einsatz einer geeigneten Kühlanlage kann man unter entsprechenden Bedingungen eine große Anzahl von D-NMR-Spektren erzeugen, so dass PHIP und ODIP vergleichbar werden. Es sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede, besonders hinsichtlich Relaxationszeiten und Signalverstärkung, herausgestellt werden.

Für die verschiedenen Reaktionsführungen der Hydrierung mit $p\text{-}^1\text{H}_2$, *in situ* (PASADENA-Bedingungen) und außerhalb des Magneten mit schnellem Transfer ins Magnetfeld (ALTADENA-Bedingungen) wurden die analogen Fälle bei der Verwendung von $o\text{-D}_2$ durchgeführt. Es werden eine Reihe von *in situ*-Reaktionen vorgestellt. Außerdem wird erstmals ein System präsentiert, das (fast) reine ALTADENA-D-Spektren liefert.

Im Besonderen wird die Deuterierung von Propiolsäuremethylester besprochen, bei der nach einem Transfer von Polarisation auf ein Proton ein Rücktransfer vom Proton zurück auf die Deuteriumkerne erfolgt. Es liegt also ein System vor, in dem magnetische Information tatsächlich zwischengespeichert wird, die danach wieder freigesetzt

wird. Dieses System ist also im Hinblick auf die magnetische Markierung als Modellsystem interessant.

2. Theorie

2.1. Eigenschaften von Wasserstoff

2.1.1. Allgemein

Von Wasserstoff gibt es drei Isotope. In der Natur kommt zu 99.9855 % das Isotop ^1H vor. Außerdem gibt es die Isotope ^2H und ^3H , welche in der Natur zu 0.0145 % und 0.00005 % vorkommen. Das Isotop ^1H ist der denkbar einfachste Atomkern, er besteht lediglich aus einem Proton. ^2H besitzt zusätzlich ein Neutron im Kern. Dies hat zur Folge, dass seine Masse doppelt so groß ist wie die des ^1H . ^3H besitzt zwei Neutronen und ist dreimal so schwer. Wegen dieser prozentual außerordentlich großen Massendifferenz ist der Unterschied in den Eigenschaften zwischen den Isotopen bei Wasserstoff so gravierend wie bei keinem anderen Atom. Man unterscheidet daher zwischen „leichtem“, „schwerem“ und „superschwerem“ Wasserstoff [27] und trägt dem Rechnung, indem man die Isotope als Protium, Deuterium und Tritium⁷ bezeichnet und den schwereren Isotopen eigene Elementsymbole gibt, nämlich D für ^2H und T für ^3H .

Unter Standardbedingungen kommt Wasserstoff als zweiatomiges Gas vor. Zwei Atome kombinieren über eine Sigmabindung zu einem $^n\text{H}_2$ -Molekül. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit der Isotope liegt normalerweise molekularer Wasserstoff als $^1\text{H}_2$ vor⁸.

Protonen besitzen einen Spin von $I = \frac{1}{2}$. Deuterium hat, da das Neutron ebenfalls einen Spin von $I = \frac{1}{2}$ mitbringt, einen Kernspin von $I = 1$.

2.1.2. Die Kernspinisomere

Das Wasserstoffmolekül $^1\text{H}_2$ enthält zwei ^1H -Kerne. Die Wasserstoffatome sind jedoch ununterscheidbar (siehe 2.1.4.). Damit sind die Kernspins der einzelnen Kerne nicht mehr unabhängig zu betrachten; sie koppeln miteinander zum Gesamtspin I_G des Wasserstoffmoleküls. Die Spins der Kerne können sich parallel und antiparallel zueinander orientieren, so dass man zwei Kernspinisomere unterscheidet. Wasserstoff mit einer antiparallelen Ausrichtung der Kerne besitzt einen Gesamtspin von $I_G = 0$ und wird als Singulett- oder als Parawasserstoff ($p\text{-}^1\text{H}_2$) bezeichnet. Hierbei löschen sich die Kernspins wegen ihrer antiparallelen Ausrichtung gegenseitig aus. Bei paralleler Ausrichtung der Kerne ergibt sich ein Gesamtspin von $I_G = 1$, und man spricht von

⁷to proton, to deuteron, to triton (griech.) = das Erste, das Zweite, das Dritte

⁸Es sind alle Kombinationen zwischen den Isotopen möglich, d.h. $^1\text{H}_2$, D_2 , T_2 , HD , HT , DT

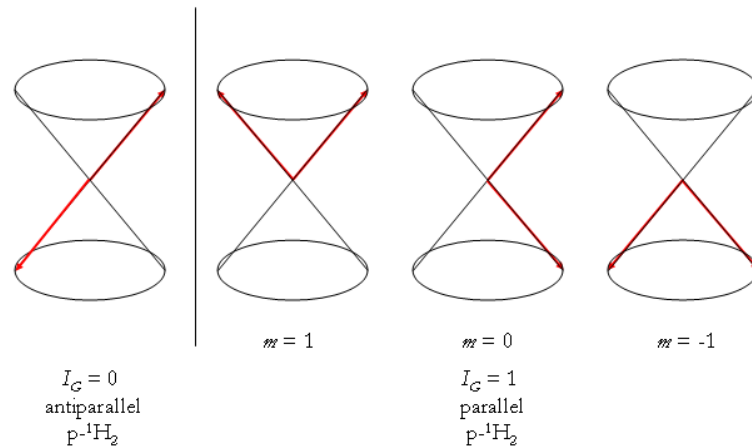


Abbildung 1: Para- und Orthowasserstoff im Vektormodell

Triplet- bzw. Orthowasserstoff ($o\text{-}^1\text{H}_2$). Die Kernspins kombinieren dabei zu einem Gesamtspin, das Molekül erhält eine Gesamtmagnetisierung.

Für das Deuteriummolekül D_2 verhält es sich ähnlich. Die Kerne sind ununterscheidbar, und die Spins koppeln zu einem Gesamtspin, der drei mögliche Werte $I_G = 2, 1$ und 0 annehmen kann. Dabei spricht man von Orthodeuterium ($o\text{-D}_2$), wenn das Kernspinisomer den Gesamtspin 0 oder 2 besitzt, im Falle $I_G = 1$ spricht man von Paradeuterium ($p\text{-D}_2$)⁹. Der Gesamtspin 0 entspricht einem Singulettzustand, 1 einem Triplettzustand und 2 einem Quintettzustand. Offensichtlich versagt hier die Vorstellung einer parallelen bzw. antiparallelen Ausrichtung der Kernspins zueinander, da der einzelne Deuteriumkern bereits drei Zustände besitzt. Für eine Beschreibung der Verhältnisse müssen andere Modelle herangezogen werden.

2.1.3. Quantenmechanische Beschreibung der Kernspinisomere

In der Quantenmechanik werden die Kernspins eines Protons mit den Eigenzuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$, entsprechend ihrer Ausrichtung in einem Magnetfeld, beschrieben. Im Wasserstoffmolekül kombinieren die zwei Kernspins miteinander, entsprechend werden ihre Eigenzustände kombiniert. Aus den zuvor 2×2 Zuständen der einzelnen Protonen erhält man 4 Funktionen, die den Kernspinzustand im Molekül beschreiben. Dabei erhält man die Eigenfunktionen

⁹D.h. jedes symmetrische Wasserstoffmolekül besitzt zwei weitere Erscheinungsformen, nämlich ein Para- und ein Orthoisomer. Damit erhält man unter Berücksichtigung, dass T den Spin $I = \frac{1}{2}$ besitzt, insgesamt 9 elementare Erscheinungsformen des Wasserstoff: $p\text{-}^1\text{H}_2$, $o\text{-}^1\text{H}_2$, $o\text{-D}_2$, $p\text{-D}_2$, $p\text{-T}_2$, $o\text{-T}_2$, HD, HT, DT (siehe Fußnote 8)

$$S_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle \quad (1)$$

für den Singulettzustand und

$$T_{+1} = |\alpha\alpha\rangle \quad (2)$$

$$T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\beta + \beta\alpha\rangle \quad (3)$$

$$T_{-1} = |\beta\beta\rangle \quad (4)$$

für die Triplettzustände. Die Gleichungen 1 und 3 stellen eine Linearkombination der Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ dar. Man spricht hier von einer Superposition der Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$.

Ein Deuteron hat drei Eigenzustände $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$. Bei der Kombination zu einem Deuteriummolekül entstehen 3 mal 3, also 9 Funktionen, die die Zustände im Molekül beschreiben. Die Quintettzustände ergeben sich zu:

$$Q_{+2} = |\alpha\alpha\rangle \quad (5)$$

$$Q_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\beta + \beta\alpha\rangle \quad (6)$$

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} |\alpha\gamma + 2\beta\beta + \gamma\alpha\rangle \quad (7)$$

$$Q_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\beta\gamma + \gamma\beta\rangle \quad (8)$$

$$Q_{-2} = |\gamma\gamma\rangle \quad (9)$$

die Triplettzustände zu:

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle \quad (10)$$

$$T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\gamma - \gamma\alpha\rangle \quad (11)$$

$$T_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\beta\gamma - \gamma\beta\rangle \quad (12)$$

und der Singulettzustand zu:

$$S_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} |\alpha\gamma - \beta\beta + \gamma\alpha\rangle \quad (13)$$

Durch den zusätzlichen Freiheitsgrad, den das Deuteron mitbringt, wird die Berechnung deutlich komplizierter. Es kommt zu unterschiedlichen Superpositionen, in denen die eingehenden Zustände unterschiedliche Gewichtung erfahren.

2.1.4. Rotation

Wie alle Eigenschaften, die durch die Quantenmechanik beschrieben werden, ist auch die Rotation gequantelt. In einem Molekül mit zwei gleichen Atomen wie $^1\text{H}_2$ sind die Atome ununterscheidbar, d.h. wenn beide Atome den Platz tauschen, ist dies für uns als Beobachter nicht zu erkennen. Wir können nicht sagen, links sei das Atom eins und rechts sei das Atom zwei. Die Größe aus der Quantenmechanik, die uns eine Vorstellung über das Molekül erlaubt, ist das Quadrat der Wellenfunktion. Es gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome an. Wenn man das Quadrat bildet, verliert man die Information über die Symmetrie der Wellenfunktion, da negative und positive Vorzeichen der Funktionen bei der Quadrierung zu einem positiven Vorzeichen führen. Ein Austausch der Atome ist zwar für uns nicht erkennbar, er führt aber zu einem Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion. Eine Operation, die einen solchen Austausch der Atome im Wasserstoffmolekül bewirkt, ist die Rotation. Dreht man das Molekül um $(2n-1)\cdot 180^\circ$ so haben die zwei Kerne ihren Platz getauscht. Bei einer Rotation um $2n\cdot 180^\circ$ wird das Molekül auf sich selbst abgebildet. Im einfachsten Falle rotiert das Molekül nicht, und es ändert sich nichts. Dies entspricht der Rotationsquantenzahl $J=0$. Dreht man es um 180° , d.h. Rotationsquantenzahl $J=1$, so wechselt das Vorzeichen der Wellenfunktion. $J=2$ bedeutet wieder keinen Wechsel des Vorzeichens, $J=3$ einen Wechsel usw. . . . Gerade Rotationsquantenzahlen bedeuten also eine symmetrische Rotationswellenfunktion, ungerade eine antisymmetrische.

2.1.5. Die Gesamtwellenfunktion

Für jedes Molekül kann man eine Gesamtwellenfunktion Ψ formulieren. Dabei gilt, dass Moleküle, die aus Elementarteilchen mit halbzahligen Spins, wie $^1\text{H}_2$, zusammengesetzt sind, eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion besitzen müssen. Elementarteilchen mit halbzahligen Spins werden als Fermionen bezeichnet. Aufgrund

der besonderen Symmetrie ($D_{\infty h}$) des Wasserstoffmoleküls sind die Rotationswellenfunktion und die Kernspinwellenfunktion miteinander verknüpft.

Die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls kann in einzelne Wellenfunktionen zerlegt werden. Diese beschreiben verschiedene Eigenschaften des Moleküls, z.B. vibratorische, elektronische und rotatorische Zustände.

$$\Psi_{Gesamt} = \Psi_{Translation} \cdot \Psi_{Elektronisch} \cdot \Psi_{Vibration} \cdot \Psi_{Rotation} \cdot \Psi_{Kernspin} \quad (14)$$

Bei Raumtemperatur und darunter sind Vibration und elektronische Zustände des Wasserstoffmoleküls vernachlässigbar, da sie nicht angeregt sind. Die einzigen relevanten Moden sind die Kernspinwellenfunktion $\Psi_{Kernspin}$ und die Rotationswellenfunktion $\Psi_{Rotation}$. Da nur diese beiden Funktionen zur Gesamtfunktion beitragen, gibt also das Vorzeichen der einen das der anderen Funktion vor. Diese Verknüpfung von $\Psi_{Kernspin}$ mit der $\Psi_{Rotation}$ gilt auch für das Deuteriummolekül. Das Deuteriumatom hat jedoch den Kernspin $I = 1$. Bei Elementarteilchen mit ganzzahligem Spin spricht man von Bosonen. D_2 stellt also ein Bosonensystem dar. Für ein solches System muss das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion positiv sein, die Symmetrie also entsprechend symmetrisch. Entsprechend ist die Verknüpfung der einzelnen Wellenfunktionen über das Vorzeichen der im Fermionen-System entgegengesetzt.

Um die Konsequenz dieser quantenmechanischen Vorgaben zu erkennen, muss man sich nun die Symmetrie der Kernspinwellenfunktion und der Rotationswellenfunktion von Wasserstoff für dessen Isotope ansehen. Für die Kernspinisomere des 1H -Wasserstoffs und des Deuteriums hat man die Bezeichnung ortho und para für bestimmte Kernspinquantenzahlen gewählt. Dabei steht der Begriff para für die antisymmetrischen Kernspinwellenfunktionen, ortho steht für die symmetrischen.

Durch Kombination der Wellenfunktionen von Rotation und Kernspin und Vergleich mit dem Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion kann man nun erkennen, ob eine Besetzung des Zustands möglich ist. Wenn man z.B. 1H_2 betrachtet, so stellt man fest, dass eine ungerade Rotationsquantenzahl nicht mit der para-Form verknüpft auftreten kann, da in diesem Fall zwei antisymmetrische Funktionen zu einer Gesamtfunktion mit positivem Vorzeichen kombinieren würden, was aber aufgrund des Fermionensystems nicht zulässig ist. Ebenso ist die Kombination aus gerader Rotationsquantenzahl und $o\text{-}^1H_2$ nicht möglich, da auch dann die resultierende Gesamtwellenfunktion gerade wäre. Für D_2 lassen sich die gleichen Überlegungen anstellen, wobei berücksichtigt wird, dass Ψ_{Gesamt} positiv sein muss. Hier ist also $o\text{-}D_2$ mit den geraden Rotationsquantenzahlen verknüpft, $p\text{-}D_2$ mit den ungeraden. Diese Kombinationen sind in Tabelle (1) zusammengefasst.

	p- ¹ H ₂	o- ¹ H ₂	p-D ₂	o-D ₂
<i>J</i> gerade	+	-	-	+
<i>J</i> ungerade	-	+	+	-

Tabelle 1: Kombinationen von $\Psi_{Rotation}$ und $\Psi_{Kernspin}$. Ein + bedeutet, dass das Kernspinisomer oben mit der Rotationsquantenzahl links existiert, ein -, dass die Kombination nicht möglich ist.

2.1.6. Spinpaarungsenergie und Rotationsenergie

Bei Raumtemperatur und darunter sind nur die Rotation und der Kernspin für eine Betrachtung des Moleküls von Bedeutung. Mit diesen beiden Phänomenen sind natürlich auch Energien verknüpft. Für die Rotationsenergie gilt

$$\Delta E_{Rotation} = h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1) \quad (15)$$

B ist die Rotationskonstante. Sie beträgt für Wasserstoff 60.9 cm^{-1} . Für den Übergang vom niedrigsten zum ersten angeregten Zustand ergibt sich damit eine Energie von 1.5 kJ/mol . Zwischen den Kernspinisomeren des ¹H₂ besteht ein Energieunterschied von

$$\Delta E_{Kernspin} = h \cdot \nu \quad (16)$$

ν ist hier die Kopplungskonstante ${}^1J_{\text{HH}} = 276 \text{ Hz}$. Damit ergibt sich eine Spinpaarungsenergie von $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ kJ/mol}$. Ein Vergleich der beiden Energien zeigt, dass die Rotationsenergie um den Faktor 10^{10} größer ist als die Spinpaarungsenergie. Der Energieunterschied zwischen den beiden Kernspinisomeren ist also aufgrund der Verknüpfung der Wellenfunktionen um den Betrag der Rotationsenergie vergrößert. Diese Überlegungen gelten auch für D₂. Die Rotationskonstante ist allerdings aufgrund der doppelten Masse des Moleküls nur halb so groß ($B = 30.45 \text{ cm}^{-1}$). Auch die Kopplungskonstante ${}^1J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ist kleiner. Der Energieunterschied liegt ebenfalls in der Größenordnung von 10^{10} . Die Verteilung der Moleküle kann für verschiedene Temperaturen durch die Boltzmann-Verteilung (siehe Abb.(2)) berechnet werden, wobei als Näherung die Spinpaarungsenergie vernachlässigt werden kann. Hieraus folgt, dass man ein Kernspinisomer – bei H₂ die para-Form, bei D₂ die ortho-Form – durch Kühlung anreichern kann.

2.1.7. Der Anreicherungsgrad

Bei Raumtemperatur und darüber entspricht die Verteilung der Moleküle auf die ortho- und die para-Form nach der Spinstatistik der Entartung der Kernspinzustän-

de, d.h. im $^1\text{H}_2$ ist das Verhältnis para/ortho 1:3 (siehe auch 2.3.8.). Im D_2 herrscht ein Verhältnis para/ortho von 1:2. Abbildung (2) zeigt die Verteilung von D_2 bei verschiedenen Temperaturen auf die Rotationszustände. Aus der Differenz der Summe der geraden und der ungeraden Zustände erhält man die Anreicherung eines Kernspinisomers (siehe 2.1.8.). So erhält man theoretisch bei 77 K eine Anreicherung von 70.6 % und bei 30 K 92.5 % o- D_2 . Dies entspricht einem Überschuss von 11.9 % bzw. 77.6 % o- D_2 gegenüber der Verteilung bei Raumtemperatur. Analog ergibt eine Anreicherung mit $^1\text{H}_2$ bei diesen Temperaturen 52 % bzw. 98 % p- $^1\text{H}_2$. Der Übergang vom Para- zum Orthoisomer ist quantenmechanisch nicht erlaubt, da es sich dabei um einen Wechsel der Symmetrie handelt. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei einer bestimmten Temperatur vollzieht sich daher nur sehr langsam. p- $^1\text{H}_2$ kann deshalb über Monate in Abwesenheit paramagnetischer Materialien gelagert werden, ohne dass eine nennenswerte Umwandlung zu beobachten ist. Auch o- D_2 ist zumindest für mehrere Stunden angereichert haltbar. Um jedoch eine Umwandlung in kurzer Zeit zu erreichen, muss deshalb ein Katalysator verwendet werden. Die Konversion wird durch paramagnetische Substanzen, an denen das Gas adsorbieren kann, beeinflusst. Auf der Oberfläche kann sich das thermische Gleichgewicht schnell einstellen, nach der Desorption kann hingegen das angereicherte Gas auch wieder bei Raumtemperatur gelagert werden. Ein geeigneter, billiger Katalysator ist Aktivkohle, da diese durch metallische Verunreinigungen paramagnetische Zentren an ihrer Oberfläche besitzt und zudem bei tiefen Temperaturen ausreichend Wasserstoff adsorbiert.

2.1.8. Die Berechnung des Anreicherungsgrades

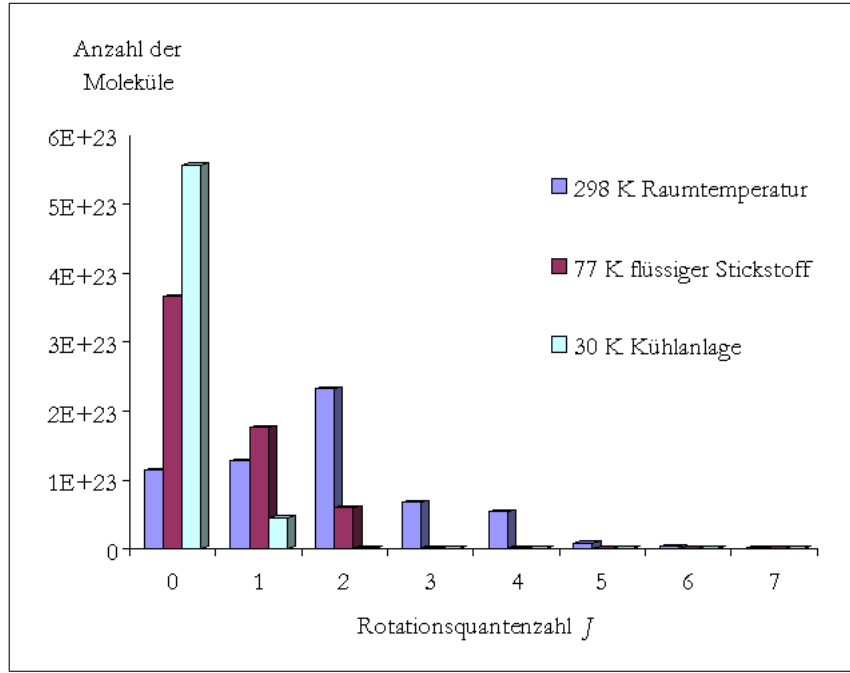
Zur Berechnung des Anreicherungsgrades muss man die Boltzmann-Verteilung auf die Rotationszustände bei der entsprechenden Temperatur berechnen. Dabei muss die Entartung der Zustände berücksichtigt werden. Für die Entartung der Kernspin-zustände gilt:

$$g_I = \sum_I (2I + 1) \quad (17)$$

Für die Entartung der Rotationszustände gilt:

$$g_J = (2J + 1) \quad (18)$$

Die Besetzung für einen Wert von J ergibt sich zu:

Abbildung 2: Die Besetzung der acht niedrigsten Rotationsniveaus von D_2

$$\sum_J (2I + 1)(2J + 1)e^{-\frac{\Delta E_{Rot}}{kT}} \quad (19)$$

Dieser Term muss noch auf eine Menge N_A bezogen werden. Dazu wird er durch die Zustandssumme

$$q = \sum_J g_I g_J e^{-\frac{\Delta E_{Rot}}{kT}} \quad (20)$$

dividiert und mit N_A multipliziert. Man erhält für die relative Anzahl an Zuständen n_J für einen Rotationszustand:

$$n_J = N_A \frac{\sum_J (2I + 1)(2J + 1)e^{-\frac{\Delta E_{Rot}}{kT}}}{q} \quad (21)$$

Die Berechnung dieses Ausdrucks für die ersten 8 Rotationsquantenzahlen $J = 0, 1, \dots, 7$ führt zur relativen Verteilung der Rotationsniveaus, wie sie in der Abbildung 2 für verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Um die resultierende Anreicherung eines Spinisomers zu ermitteln, addiert man jeweils gerade und ungerade Zustände miteinander. Das Ergebnis muss mit der Hochtemperaturverteilung der Zustände verglichen werden, d.h. der Anteil der Kernspinisomere, die entsprechend der Kernspinentartung para/ortho = 1:2 ergeben, muss herausgerechnet werden. Der übrige Teil repräsentiert die Anreicherung des o- D_2 .

2.2. Die NMR-Spektroskopie

2.2.1. Physikalische Grundlagen

Die Grundlage [28, 29] der Kernresonanzspektroskopie (englisch: nuclear magnetic resonance, NMR) bilden die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne. Wenn ein Atomkern einen Drehimpuls \vec{p} besitzt, ist dieser einem magnetischen Moment μ proportional. Die Proportionalitätskonstante ist das gyromagnetische Verhältnis γ .

$$\mu = \gamma \cdot \vec{p} \quad (22)$$

Nach der Quantentheorie ist der Drehimpuls gequantelt und mit einer Kernspinkquantenzahl I über die Gleichung

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (23)$$

verknüpft. Für einen Kern mit der Spinkquantenzahl I ergeben sich nach den Auswahlregeln der Quantenmechanik $2I+1$ Orientierungsmöglichkeiten in einem statischen Magnetfeld. Diese werden mit Hilfe der Orientierungsquantenzahl oder Magnetquantenzahl m beschrieben, wobei Spin- und Magnetquantenzahl über die Beziehung

$$m = +I, +I-1, +I-2, \dots -I+1, -I \quad (24)$$

zusammenhängen. In einem homogenen statischen Magnetfeld B_0 nimmt der Drehimpulsvektor \vec{p} bestimmte ausgewählte Winkel zum \vec{B}_0 -Vektor¹⁰ an. In diesen Stellungen beträgt die Komponente von \vec{p} in Feldrichtung

$$p_z = m \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (25)$$

Es ergeben sich insgesamt $(2I+1)$ Eigenzustände, die im Magnetfeld energetisch aufspalten. Ihre Energie beträgt

$$E_{m_s} = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (26)$$

Der Kern des Wasserstoffatoms besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$. Damit erhält man für den ^1H -Kern zwei Orientierungen im Magnetfeld, für die die Magnetquantenzahl die Werte $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ annimmt. Diese Zustände werden in der Quantenmechanik durch die Eigenzustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ beschrieben (Abschnitt 2.1.3.). Zwischen

¹⁰Verabredungsgemäß wird die Richtung des Magnetfeldvektors B_0 als z-Richtung des Bezugskordinatensystems gewählt, deswegen steht für alle Komponenten in Richtung des Magnetfeldes der Index z.

diesen zwei Orientierungen besteht eine Energiedifferenz von

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (27)$$

Mit zunehmender Feldstärke spalten diese Zustände immer weiter auf (Abbildung (3)). Liegt kein Magnetfeld an, sind die beiden Zustände entartet, d.h. energiegleich. Über den Zusammenhang

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (28)$$

mit Formel (27) erhält man die Resonanzfrequenz für Protonen in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Für ein Magnetfeld von 4.7 T ergibt so sich eine Resonanzfrequenz von 200 MHz. Übergänge zwischen den Kernspinniveaus liegen also im Bereich von Radiofrequenzen. Der Energieunterschied zwischen zwei Energieniveaus ist nicht sehr groß. Die Besetzung kann über die Boltzmann-Verteilung berechnet werden. Der Besetzungsunterschied berechnet sich nach

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (29)$$

Für Standardlaborbedingungen (25°C) erhält man einen Überschuss von $1.6 \cdot 10^{-5}$. Dieser Überschuss repräsentiert die Empfindlichkeit der NMR für eine Probe im thermischen Gleichgewicht.

2.2.2. NMR mit Deuterium

Der Deuteriumkern D hat einen Kernspin von $I=1$. Damit kann die Magnetquantenzahl m die Werte -1, 0 und 1 annehmen (Abbildung (3)). Es ergeben sich drei mögliche Einstellungen des Drehimpulsvektors zum Magnetfeld. Diese werden quantenmechanisch durch die Eigenfunktionen $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$ beschrieben. Das gyromagnetische Verhältnis von D ist um den Faktor 6.5 kleiner als das des ^1H . Daher findet man die Resonanzfrequenz von D bei einer Feldstärke von 4.7 T bei 30 MHz. Die resultierende Energieaufspaltung schlägt sich auch in einer ungünstigeren Boltzmann-Verteilung (Gleichung(29)) nieder, der Überschuss im niedrigen Energieniveau beträgt $2.5 \cdot 10^{-6}$. Die Kernresonanzspektroskopie mit D ist also aufgrund der Boltzmann-Verteilung um den Faktor 6.5 unempfindlicher als die NMR mit ^1H .¹¹

Das gyromagnetische Verhältnis wirkt sich auch auf die Kopplungskonstanten aus. Eine H-D-Kopplung wird um den Faktor 6.5 kleiner im Vergleich zur H-H-Kopplungs-

¹¹Das S/N-Verhältnis ist proportional zu $\gamma^{\frac{5}{2}}$.

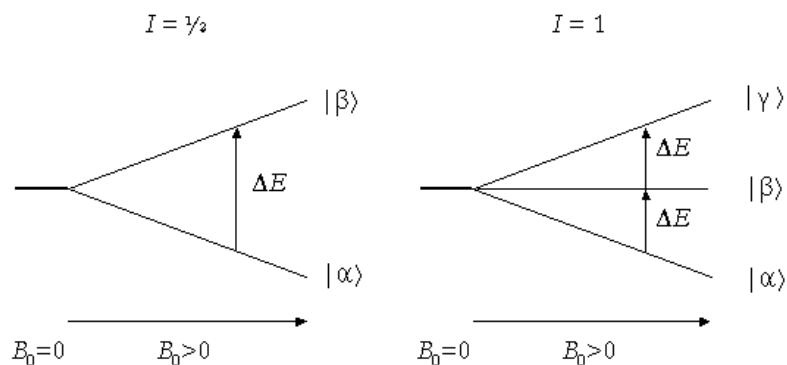


Abbildung 3: Energieniveauschema für Kerne der Kernspinzahlen $I = \frac{1}{2}$ und $I = 1$

konstante. Wird das zweite Proton auch gegen ein Deuteron ausgetauscht, wird die Kopplung nochmals um 6.5 kleiner, also insgesamt ca. 1/40tel der H-H-Kopplung.

So ist in einem AMX-Spinsystem, wie es z.B. in Styren, vorkommt die *trans*-Kopplung ungefähr ${}^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz. Bei Austausch eines H gegen D erhält man dann ca. ${}^3J_{\text{HD}} = 2.45$ Hz. Die *cis*-Kopplung verringert sich von in der Regel ${}^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz auf ca. ${}^3J_{\text{HD}} = 1.5$ Hz und die geminale Kopplung ${}^2J_{\text{HH}} = 3$ Hz auf ca. ${}^2J_{\text{HD}} = 0.5$ Hz. Die *cis*-Kopplung zwischen zwei Deuteronen beträgt demzufolge ${}^3J_{\text{DD}} = 0.25$ Hz. Die Kopplungen können z.T. gar nicht aufgelöst werden. Die Linienbreite der Signale hängt von der Homogenität des Magnetfeldes ab. Mit einem 4.7 T Magneten ist es schwierig, eine solche Homogenität zu erreichen, dass die Signale noch aufgelöst werden. Bei Polarisationspektren treten störende Effekte auf, Signale können sich gegenseitig zum großen Teil auslöschen, oder sie weisen scheinbar größere Kopplungskonstanten auf. Diese Phänomene werden im einzelnen bei der Vorstellung der Spektren noch einmal angesprochen.

Außerdem besitzt D ein Quadrupolmoment. Dieses führt dazu, dass die Relaxationszeiten wesentlich kürzer sind als die von H-Atomen in entsprechender Position. Typische Relaxationszeiten von D liegen im Bereich von 0.5–1 s.

2.3. ODIP und PHIP

2.3.1. Die Kernspinisomere im Magnetfeld

Bringt man ein Atom mit einem Kernspin in ein Magnetfeld, so spalten seine Kernspinzustände auf. Dies gilt auch für ein Molekül, in dem die Kernspinzustände zu

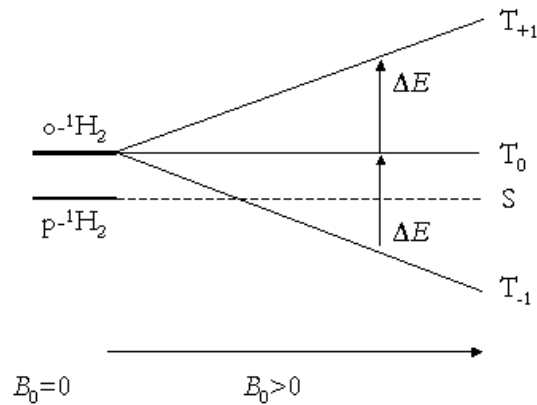


Abbildung 4: Die Aufspaltung von $p\text{-}^1\text{H}_2$ und $o\text{-}^1\text{H}_2$ im Magnetfeld

einem Gesamtkernspin verknüpft sind. Für $p\text{-}^1\text{H}_2$ mit einem Gesamtkernspin $I_G = 0$ existiert keine Gesamtmagnetisierung, also kommt es auch nicht zu einer Wechselwirkung mit dem Magnetfeld. $o\text{-}^1\text{H}_2$ mit seinem Gesamtkernspin von $I_G = 1$ spaltet in drei Energiezustände auf. Ebenso wie sich aus dem Kernspin I die Magnetquantenzahlen m ableiten lassen erhält man aus dem Gesamtspin I_G die Magnetquantenzahl des Gesamtspins m_G . Damit verhält sich $o\text{-}^1\text{H}_2$ im Magnetfeld genauso wie der Deuteriumkern.

Hieraus folgt, dass $p\text{-}^1\text{H}_2$ NMR-inaktiv ist. Obwohl das $p\text{-}^1\text{H}_2$ -Molekül zwei Protonen enthält, zeigt es kein Signal im ^1H -Spektrum. $o\text{-}^1\text{H}_2$ hingegen zeigt ein Signal bei ca. 4.5 ppm im ^1H -Spektrum, das von den zwei möglichen Übergängen herrührt. Übergänge zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand sind quantenmechanisch verboten und liefern daher kein Signal. In der NMR wird ein solches System als A_2 -System bezeichnet.

Abbildung 5 zeigt die Aufspaltung der Kernspinzustände des D_2 im Magnetfeld. Zusätzlich zum Singulett- und zum Triplettzustand existiert hier noch ein Quintettzustand, dessen Entartung im Magnetfeld aufgehoben wird. Daher zeigen in diesem Fall beide Kernspinisomere ein Signal im D-NMR-Spektrum bei ca. 4.5 ppm.

2.3.2. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus durch Symmetriebruch

Wird der molekulare Wasserstoff auf ein unsymmetrisches Molekül übertragen, so kommt es zum Symmetriebruch, und die einzelnen Kerne sind nicht mehr ununterscheidbar. Der Symmetriebruch macht also die Kopplung der einzelnen Kernspins zu einem Gesamtspin irrelevant. Die neu entstandenen Kernspinniveaus des

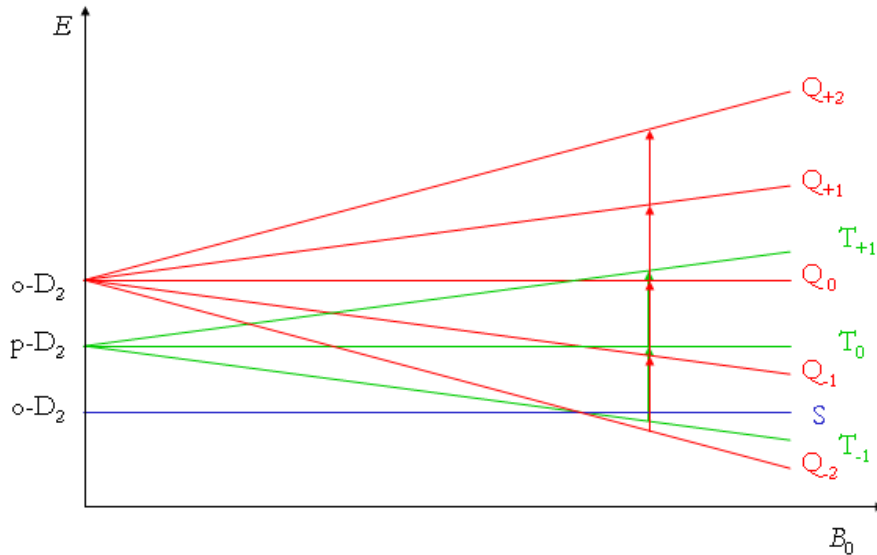


Abbildung 5: Die Aufspaltung der Kernspinzustände von o-D₂ und p-D₂ im Magnetfeld

unsymmetrischen Produktmoleküls gehen stattdessen aus den zuvor vorliegenden Kernspinniveaus des symmetrischen molekularen Wasserstoffs hervor. Dabei kommt es zu einer partiellen Mischung der ursprünglichen Niveaus. Mit der Superposition der Kernspinniveaus fällt auch das Verbot eines Überganges zwischen den Zuständen. Es liegen schließlich keine streng symmetrisch voneinander getrennten Energieniveaus mehr vor. Diese Überlegung gilt natürlich sowohl für ¹H wie für D. Damit erhält man also jetzt Übergänge, die zu Signalen im ¹H- bzw. D-Spektrum führen. Das resultierende Spinsystem in der NMR ist ein AX-System, in dem es vier bzw. zwölf Übergänge gibt. Abbildung 6 zeigt ein AX-Protonenspinsystem und das daraus resultierende ¹H-Spektrum. Die Besetzung der Zustände entspricht der Boltzmann-Verteilung.

Verwendet man angereicherten Parawasserstoff, also im Idealfall nur ein reines Kernspinnisomer, so erreicht man durch den Symmetriebruch eine selektive Besetzung bestimmter Kernspinniveaus im Produktmolekül. In 100 %igem p-¹H₂ ist nur der Singulettzustand besetzt. Nach dem Symmetriebruch werden nur die Kernspinniveaus des Produktes, die partiellen Singulettcharakter aufweisen, besetzt. Beim AX-Spinsystem sind dies die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$, die sich die Besetzung zu je 50 % teilen. Zustände, die nur aus Triplettzuständen hervorgehen, bleiben unbesetzt. Dies führt zu einer massiven Überpopulation der betreffenden Energieniveaus gegenüber dem thermischen Gleichgewicht, in dem die Energieniveaus nach Boltzmann besetzt werden. Eine beträchtliche Signalverstärkung gegenüber dem thermischen Spektrum ist die Folge.

Abbildung 7 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen den Kernzuständen vor

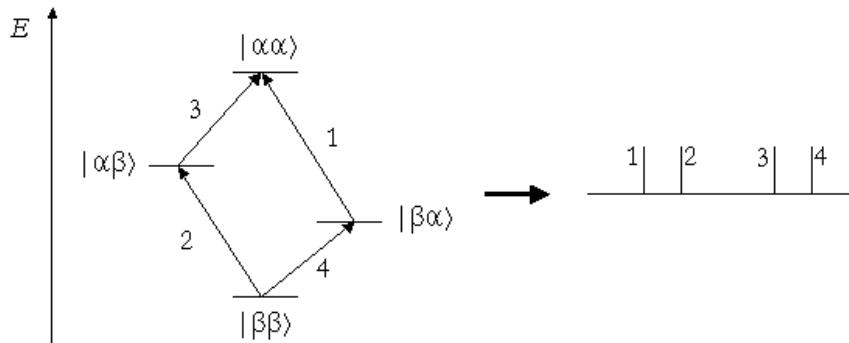


Abbildung 6: Ein AX-System im thermischen Gleichgewicht

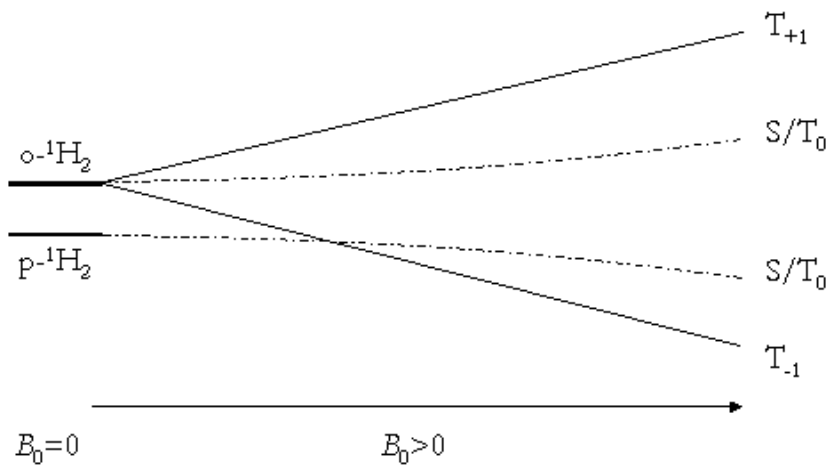


Abbildung 7: Die Zuordnung der Produktkernspinzustände nach dem Symmetriebruch in Abhängigkeit des Magnetfeldes

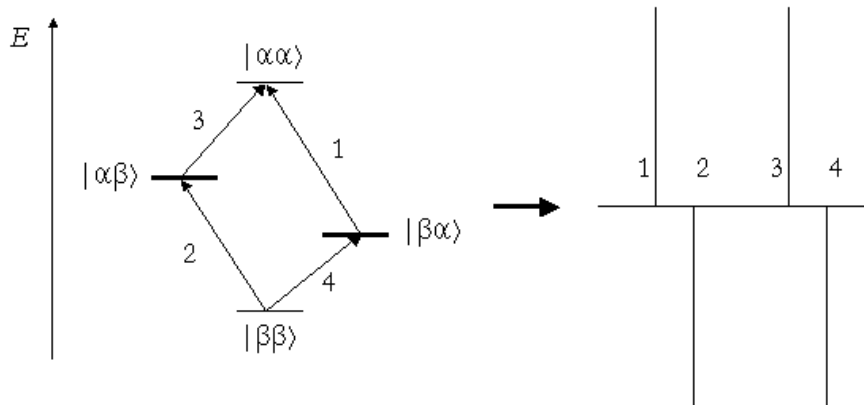


Abbildung 8: Die Besetzung der Energieniveaus nach einer Hydrierung im Magnetfeld

und nach dem Symmetriebruch. Die Zustände T_{+1} und T_{-1} korrelieren nach dem Symmetriebruch mit $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$. Die Superposition von S und T_0 zerfällt in die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$. Man spricht hier auch von der Mischung des Singulett- und des Triplettzustandes miteinander. Da bei Verwendung von $p\text{-}^1\text{H}_2$ nur der Singulettzustand vor dem Symmetriebruch besetzt ist, sind im Produkt nur die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ partiell besetzt. Das resultierende Besetzungsschema und das zugehörige Polarisationspektrum zeigt Abbildung 8. Es werden auch höherliegende Zustände überbesetzt, wodurch die verstärkten Signale nicht nur in Absorption (Übergänge 1 und 3), sondern auch in Emission (Übergänge 2 und 4) erscheinen.

Dieser Fall tritt ein, wenn der Symmetriebruch im Hochfeld des Magneten stattfindet. Man spricht hier von PASADENA-Bedingungen (siehe ⁴). Erfolgt die Übertragung des Wasserstoffs im schwachen Magnetfeld der Erde und die Probe wird anschließend zur Detektion in den Magneten verbracht, so ergibt sich ebenfalls eine selektive Besetzung von Kernspinniveaus, die Verteilung auf diese ist jedoch anders (Abbildung 9). Der Symmetriebruch führt ebenso zu einem Zerfall der Superposition des Singulettzustandes. Das Erdmagnetfeld hat jedoch nur eine Feldstärke von ca. 0.2 Gauss¹². Damit ist der Verschiebungsunterschied der Protonen im Vergleich zur Kopplungskonstante sehr klein, man spricht von einem stark gekoppelten System. Da sich das System nahezu in einem Nullfeld¹³ befindet, kann man annehmen, dass das Spinsystem des Produktes (das im Hochfeld ein AX-System bildet) näherungsweise ein A_2 -System bildet. Da zuvor nur der Singulettzustand des $p\text{-}^1\text{H}_2$ besetzt

¹²1 Tesla = 10000 Gauss

¹³Das Erdmagnetfeld ist streng genommen nicht vernachlässigbar, ein Nullfeld kann beispielsweise mit Helmholtz-Spulen erzeugt werden.

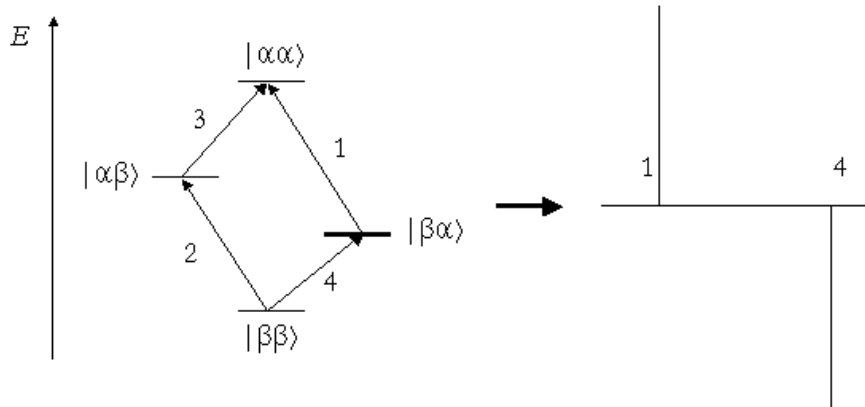


Abbildung 9: Die Besetzung der Energieniveaus und das resultierende Spektrum im ALTADENA-Fall

war, wird auch im Produkt nur der Singulettzustand besetzt. Wird die Probe adiabatisch¹⁴ in den Magneten überführt, so entwickelt sich mit zunehmender Feldstärke das AX-System (Abbildung 7). Dabei wird jedoch nur $|\beta\alpha\rangle$ besetzt. Infolgedessen ist nur ein Energieniveau besetzt, wodurch nur zwei Übergänge im Spektrum, einer in Absorption, einer in Emission stattfinden können (Abbildung 9).

2.3.3. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus bei der Verwendung von Orthodeuterium – PASADENA-Bedingungen

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Überlegungen gelten auch für die Übertragung eines Kernspinisomers von D_2 auf ein unsymmetrisches Molekül. Durch die größere Anzahl an Zuständen wird das Problem dabei deutlich komplizierter. Ein AX-System mit zwei Deuteronen zeigt zwei Signale, jedes dieser Signale spaltet dabei in ein Triplett mit der Intensitätsverteilung 1:1:1 auf. Insgesamt lassen sich jeder Linie im Spektrum zwei Übergänge zuordnen. Damit weist das Spektrum eines AX-Systems mit zwei Deuteronen insgesamt 12 Übergänge auf. Das Energieniveauschema ist in Abbildung 10 abgebildet.

Wird angereichertes $o\text{-D}_2$ benutzt, so ergibt sich wiederum eine selektive Besetzung der Zustände im Produkt. Da $o\text{-D}_2$ im Singulett- oder im Quintettzustand vorliegt, erfahren die Zustände, die aus diesen durch den Symmetriebruch hervorgehen, eine Überpopulation. Die Zuordnung der Zustände erfolgt wie folgt:

¹⁴Adiabatisch heißt, dass die Probe langsam in den neuen Zustand überführt wird, so dass sich dabei die Eigenzustände ohne Übergänge ändern. Nach dem Adiabatenprinzip erfolgen bei raschen Zustandsänderungen Quantensprünge, die zu einer Populationsänderung führen.

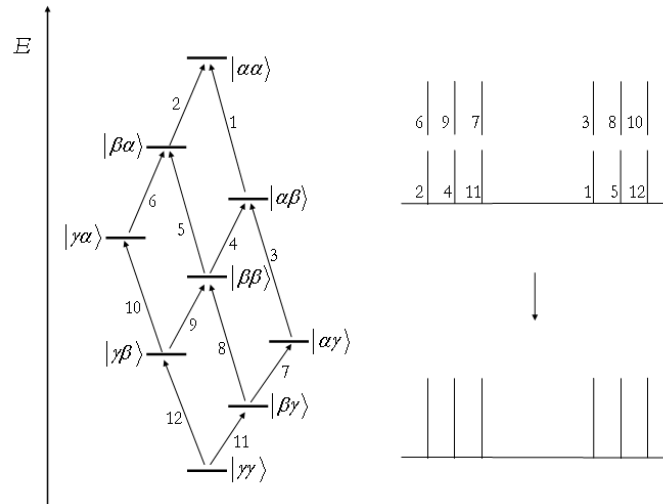


Abbildung 10: Das Energieniveauschema und die resultierenden Übergänge

$$|\alpha\alpha\rangle = |Q_2\rangle \quad (30)$$

$$|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |Q_1 + T_1\rangle \quad (31)$$

$$|\beta\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |Q_1 - T_1\rangle \quad (32)$$

$$|\alpha\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |S\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |T_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |Q_0\rangle \quad (33)$$

$$|\beta\beta\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |Q_0\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |S\rangle \quad (34)$$

$$|\alpha\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |S\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |T_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |Q_0\rangle \quad (35)$$

$$|\beta\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |Q_{-1} + T_{-1}\rangle \quad (36)$$

$$|\gamma\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |Q_{-1} - T_{-1}\rangle \quad (37)$$

$$|\gamma\gamma\rangle = |Q_{-2}\rangle \quad (38)$$

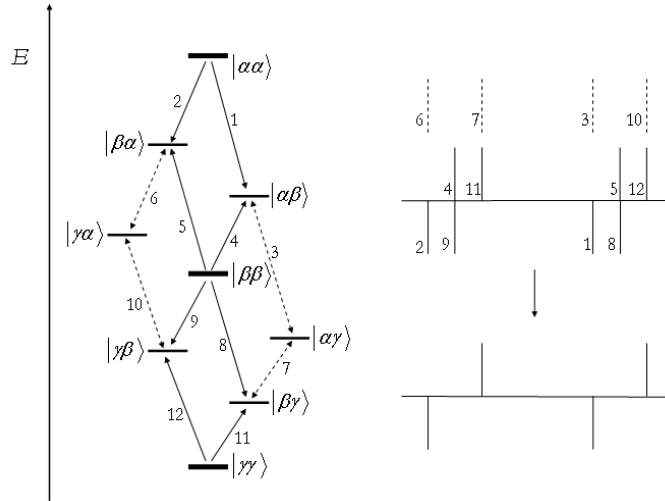


Abbildung 11: Die Besetzung der Energieniveaus nach einer *in situ* Hydrierung mit o-D₂ unter PASADENA-Bedingungen.

Für eine *in situ*-Deuterierung¹⁵ mit o-D₂ ergibt sich die Besetzung der Energieniveaus in Abbildung 11. Von den zwölf Übergängen sind vier in Verstärkung zu sehen, für jedes Deuteron ein Emissions-/Absorptionssignal. Auf die Verteilung der Population in den Energieniveaus wird in Abschnitt 2.3.7. eingegangen.

2.3.4. Einschränkungen des Modells

Die Betrachtung der Energieniveaus und die Ableitung der Spektren aus ihrer Population wird als Populations-Übergangs-Modell bezeichnet. Es gilt jedoch nur für kleine Pulswinkel. Bei größeren Pulswinkeln kommen Effekte hinzu, die hier nicht berücksichtigt werden, solche, die beispielsweise auf der Kopplung beruhen. Ein wichtiger Punkt ist die Entwicklung des Signals in Abhängigkeit vom Pulswinkel. Die Polarisations-signale eines PASADENA-Experimentes erreichen ihre maximale Intensität bei einem Pulswinkel von 45°. Bei 90° verschwindet das Signal und erreicht wieder maximale Intensität bei 135°, dabei ist die Phasenlage umgekehrt. Die übrigen Signale erreichen ihre maximale Intensität beim 90°-Puls. Die Polarisations-signale entwickeln sich also doppelt so schnell wie die thermischen Signale. Eine Erklärung liefert der Spinoperatorformalismus [30]. Der Dichteoperator für Parawasserstoff ergibt sich zu:

$$\sigma_{para} = I_1 I_2 \quad (39)$$

¹⁵Wenn man für den Fall der Verwendung von o-D₂ ein Akronym sucht, so muss man von OASADENA (Orthodeuterium And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) sprechen. Gewöhnlich wird, um den Vergleich mit p-¹H₂ herzustellen, von PASADENA-Bedingungen gesprochen.

Nach dem Symmetriebruch entwickelt sich der Dichteoperator unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Pulses aus y-Richtung mit dem Pulswinkel φ zu:

$$I_{1z}I_{2z} \xrightarrow{\varphi I_y} \cos^2\varphi I_{1z}I_{2z} + \cos\varphi\sin\varphi(I_{1z}I_{2x} + I_{1x}I_{2z}) + \sin^2\varphi I_{1x}I_{2x} \quad (40)$$

Nur der Term $\cos\varphi\sin\varphi(I_{1z}I_{2x} + I_{1x}I_{2z})$ entwickelt sich zu detektierbarer Magnetisierung. Da hier ein Produkt einer Sinus- und einer Cosinusfunktion vorliegt, erhält man eine maximale Intensität für einen Pulswinkel von $\varphi = \frac{\pi}{4}$. Weitere Ausführungen dazu finden sich in [17].

2.3.5. Selektive Besetzung von Kernspinniveaus bei der Verwendung von Orthodeuterium – ALTADENA-Bedingungen

Auch für die Übertragung des o-D₂ gibt es einen analogen Fall zu den p-¹H₂ ALTADENA-Bedingungen¹⁶. Wie bei p-¹H₂ weicht die Besetzung der Energieniveaus von der unter PASADENA-Bedingungen erhaltenen ab. Die Verteilung ist in Abbildung 12 dargestellt. Im resultierenden Spektrum sind nur noch 2 der 12 Übergänge zu beobachten, für ein Deuteron in Emission, für das andere in Absorption. Die übrigen Übergänge sind aufgrund der Gleichbesetzung der Energieniveaus entweder nicht detektierbar (Übergänge 1,3,5,7,9,11) oder sie löschen sich gegenseitig aus (Übergänge 2 und 6, bzw. 10 und 12). Die Besetzung der Zustände kommt ähnlich zustande wie im ALTADENA-Fall des p-¹H₂, d.h. beim adiabatischen Transfer ins Hochfeld werden die energetisch niedrigeren Zustände besetzt, die dem Singulett- bzw. den Quintettzuständen zuzuordnen sind. Betrachtet man die Zuordnung der Produktzustände zu den Eduktzuständen, so fällt auf, dass in Gleichung 34 sowohl Singulett- als auch Quintettanteil zu finden ist, das zugehörige Energieniveau aber nicht besetzt ist. Umgekehrt sollten nach Gleichung 33 und 35 die zugehörigen Energieniveaus nicht voll¹⁷ besetzt sein, da sie Triplettanteile besitzen. Dies ist damit zu erklären, dass beim adiabatischen Transfer Kreuzungen von bestimmten Zuständen vermieden werden.

Auch hier gilt wie schon für den Fall, dass mit p-¹H₂ hydriert wird, dass das Modell unvollständig ist. Bei langen Pulswinkeln kommen Kopplungsterme zum Tragen, die eine Abnahme der mittleren Linien (ν) der Signale und eine Zunahme der äußeren Linien ($\nu \pm 1$) verursachen. Eine vollständige mathematische Beschreibung für den Fall einer Hydrierung mit Orthodeuterium findet sich in [16].

¹⁶Die Bezeichnung ALTADENA passt auch bei der Verwendung von o-D₂

¹⁷Die Besetzung wird in Abschnitt 2.3.7. erklärt

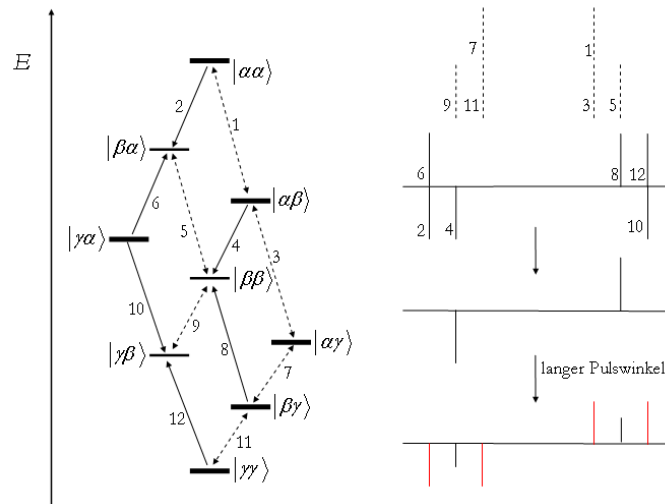


Abbildung 12: Die Besetzung der Energieniveaus nach dem Symmetriebruch unter ALTADENA-Bedingungen

2.3.6. Die Katalyse

Bisher wurde vereinfachend vorausgesetzt, dass der spinpolarisierte molekulare Wasserstoff unmittelbar auf ein unsymmetrisches Molekül übertragen wird. Praktisch erfolgt diese Übertragung durch eine homogen katalysierte Hydrierung. Die Reaktion muss daher gegenüber der Relaxation der Reaktionsprodukte schnell genug sein. Vor allem bei Hydrierungen mit $o\text{-D}_2$ spielt die Relaxation eine große Rolle. Läuft die Reaktion zu langsam ab, relaxieren die Deuteriumkerne bereits in den Intermediaten des Katalysezyklus, das entstehende Produkt ist dann nicht mehr polarisiert. Ferner muss die Übertragung der Wasserstoffatome durch den Katalysator paarweise erfolgen. Die Paarkorrelation zwischen den Atomen darf während der Reaktion nicht gebrochen werden. Deshalb funktioniert ein radikalischer oder ein hydridischer Hydriermechanismus nicht, da hier üblicherweise die Atome während der Reaktion ihre Paarkorrelation verlieren. In der Vergangenheit wurde eine Fülle von Katalysatoren bezüglich des PHIP-Effektes untersucht [31–36].

2.3.7. Die theoretische Signalverstärkung

Um die Signalverstärkung vorausszusagen, muss man den Anreicherungsgrad des Kernspinisomers, das man zur Hydrierung verwendet, kennen. Benutzt man reinen $p\text{-}^1\text{H}_2$, so ist die maximale Signalverstärkung der reziproke Wert der Boltzmann-Verteilung im thermischen Gleichgewicht¹⁸, also 61350. Dies gilt jedoch nur, wenn die gesamte

¹⁸Das liegt daran, dass man die Signalverstärkung auf das thermische Signal bezieht. Der Überschuss im unteren Energieniveau beträgt nach Gleichung 29 (Abschnitt 2.2.) $1.63 \cdot 10^{-5}$. Ist dieses Niveau

Population nur ein Energieniveau besetzt. Dies ist offensichtlich nur im ALTADENA-Fall gewährleistet, unter PASADENA-Bedingungen halbiert sich die Signalverstärkung, da die Population auf zwei Energieniveaus aufgeteilt wird.

Bildet man den reziproken Wert der Boltzmann-Verteilung für die Verteilung von Deuterium, so erhält man zunächst einen maximalen Wert von ca. 400000, also den Wert für Wasserstoff multipliziert mit 6.5, dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse von Proton und Deuteron. Dieser enorme Wert wird allerdings durch eine Verteilung auf mehr Energieniveaus, die es zu besetzen gilt, stark relativiert. So verteilt sich die Startpopulation im o-D₂ bereits auf sechs Energieniveaus, d.h. selbst wenn diese sechs Populationen unverändert ins Produkt überführt werden, so erhält man nur 1/6 der möglichen Verstärkung.

Für die Hydrierung im Magneten ergibt sich die Verteilung auf die Energieniveaus, wie sie in Abbildung 11 dargestellt ist. $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\gamma\gamma\rangle$ korrelieren mit einem Quintettzustand und werden zu je 1/6 besetzt. $|\beta\beta\rangle$ enthält Anteile von S und Q₀. Da jedoch auch Anteile davon in $|\alpha\gamma\rangle$ und $|\gamma\alpha\rangle$ zu finden sind, ist $|\beta\beta\rangle$ auch nur zu 1/6 besetzt. $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\gamma\rangle$ und $|\gamma\beta\rangle$ gehen jeweils aus der Mischung eines Quintett- und eines Triplettzustandes hervor, sie sind daher zu je 1/12 besetzt. Die übrige Population verteilt sich auf $|\alpha\gamma\rangle$ und $|\gamma\alpha\rangle$ aufgrund des Anteils an S, T₀ und Q₀ auch zu je 1/12. Die Verteilung ergibt, dass alle Übergänge zwischen jeweils zu 1/6 und 1/12 besetzten Zuständen erfolgen. Folglich ist die zu erwartende maximale theoretische Signalverstärkung $400000:12 \approx 33333$.

Im ALTADENA-Fall bleiben drei der Energieniveaus unbesetzt. Dies ergibt die Zuordnung der Zustände nach dem Symmetriebruch zu den Nullfeldzuständen. Dabei ist, wie zuvor erwähnt, der $|\beta\beta\rangle$ unbesetzt, obwohl er eine Superposition von S und Q₀ darstellt. Insgesamt bleiben von den 9 Zuständen 3 unbesetzt, die übrigen 6 sind zu je 1/6 besetzt. Die daraus folgende maximale Signalverstärkung beträgt also 1/6 von 400000, d.h. ca. 66666.

Nun ist aber der Anreicherungsgrad nicht 100%, sondern entsprechend der Anreicherungstemperatur (siehe 2.1.8.). Daraus folgt, dass die maximale theoretische Signalverstärkung entsprechend kleiner ist. Für 77 K ergibt sich für PASADENA-Bedingungen ein Wert von ca. 4000, unter ALTADENA-Bedingungen von ca. 8000. Die Werte für eine Anreicherung bei 30 K betragen ca. 25900, bzw. 51800.

Diese Signalverstärkungen sind rein theoretischer Natur. In der NMR spielt, wie bei jeder anderen spektroskopischen Methode auch, die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen eine große Rolle. Im thermischen Spektrum kommt es bei-

voll besetzt, so erhält man den Wert 1. Bezogen auf die Intensität des thermischen Signals erhält man also $1:1.63 \cdot 10^{-5} = 61350$

spielsweise im Falle eines stark gekoppelten¹⁹ Systems (AB-Spinsystem) zu einer Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge, die die äußeren Linien bilden. Während im AX-Spinsystem die Signale (nahezu) gleich groß sind, werden im AB-System die äußeren Linien kleiner (Dacheffekt). Dies wird aber im PHIP-Spektrum durch eine entsprechend größere Besetzung der betreffenden Niveaus wieder ausgeglichen [2], so dass die Intensitätsverhältnisse auch für ein AB-System 1:1:1:1 sind.

Die Kopplungskonstante ${}^nJ_{\text{DD}}$ zwischen zwei Deuteriumkernen ist nur 1/40 von ${}^nJ_{\text{HH}}$ aufgrund der gyromagnetischen Verhältnisse. Daher liegt in der D-NMR meistens ein AX-System vor, da dieser Wert stärker ins Gewicht fällt als der Unterschied in der Resonanzfrequenz, der nur um den Faktor 6.5 kleiner ist verglichen mit ${}^1\text{H}$.

Ein Punkt von großer praktischer Bedeutung ist die Relaxation des Systems in den thermischen Grundzustand. Sobald der Symmetriebruch erfolgt ist, setzt die Relaxation ein. Da Deuterium ein Quadrupolmoment hat, relaxiert das NMR-Signal sehr schnell. Außerdem ergeben sich gegenüber einem System, das aus dem thermischen Gleichgewicht durch einen Puls ausgelenkt wird, zusätzliche Relaxationswege. Beispielsweise erhöhen sämtliche Transferphänomene, wie der NOE²⁰ die Relaxationsgeschwindigkeit, da sie einen zusätzlichen Pfad darstellen, auf dem die Energie verteilt wird (Abschnitt 5.8.).

2.3.8. PHIP mit thermischen Wasserstoff

In thermischem molekularem Wasserstoff, d.h. in H_2 , der bei Raumtemperatur gelagert wird, oder in H_2 , der bei Raumtemperatur elektrolytisch erzeugt wird, gibt es bereits einen Überschuss an $p\text{-}^1\text{H}_2$. Die Verteilung auf die Para- und die Orthoform entspricht nur fast dem Grenzwert der Hochtemperaturverteilung von exakt 1:3. Der Überschuss von $p\text{-}^1\text{H}_2$ gegenüber dieser beträgt allerdings nur 0.12%. In der NMR lassen sich dennoch deutliche Polarisationsignale detektieren [37, 38]. Unter ALTADENA-Bedingungen wurden Verstärkungsfaktoren bis 29, unter PASADENA-Bedingungen bis 6 gemessen. Der theoretische Maximalwert beträgt 73.6. Hier erweist sich die NMR als sehr empfindliche Methode zur Bestimmung des para-Anteils, obwohl sie sonst als eher unempfindlich gilt. Der für Deuterium berechnete Überschuss an ortho-Isomer ist wesentlich geringer, und man erwartet keine Signalverstärkung. Es konnte aber gezeigt werden, dass die NMR-Spektroskopie auch hier sehr empfindlich

¹⁹Ein Spinsystem ist dann stark gekoppelt, wenn die Kopplungskonstante groß im Verhältnis zum Abstand der chemischen Verschiebung ist. Man sagt, das System sei schwach gekoppelt, wenn $\frac{\Delta\nu}{J} \geq 10$ gilt.

²⁰NOE = Nuclear Overhauser Effect

ist, selbst wenn man nur kleine Anreicherungsgrade an $o\text{-D}_2$ verwendet.

Routinemäßig wird der Anreicherungsgrad von $p\text{-}^1\text{H}_2$ in einer Anordnung zweier Wärmeleitfähigkeitsmesszellen gemessen, die über eine Wheatstone-Brücke abgeglichen werden [39]. Die NMR-Spektroskopie erreicht eine ähnliche Genauigkeit wie diese Methode [38]. Normalerweise ist jedoch der erforderliche Aufwand und somit der Kostenfaktor natürlich auf Seiten des Routineverfahrens.

2.3.9. Anreicherung und Messung bei der Verwendung von Orthowasserstoff

Um die anderen, energetisch ungünstigeren Kernspinoisomere, $o\text{-}^1\text{H}_2$ und $p\text{-D}_2$, zu erhalten, kann man kein thermisches Anreicherungsverfahren verwenden. Eine Zeit lang galt es sogar als prinzipiell unmöglich, sie anzureichern. Es besteht jedoch ein Unterschied im Adsorptionsverhalten zwischen den Kernspinoisomeren. Daher ist es gelungen, über mehrere Zyklen von Adsorption und Desorption von Wasserstoff an Aluminiumoxid $o\text{-}^1\text{H}_2$ anzureichern. Die Hydrierung mit $o\text{-}^1\text{H}_2$ führt zu den komplementären Polarisationsmustern im NMR-Spektrum [2, 40].

3. Die Deuterierung verschiedener Substrate *in situ*

3.1. Der Katalysator

Der Katalysator ist ein wichtiger Bestandteil der Experimente zur Erzeugung kernspinpolarisierter Moleküle durch Hydrierung mit angereicherten Spinisomeren. Besonders für die Deuterierungsexperimente wird ein Katalysator benötigt, der eine große Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht. Für die hier beschriebenen Experimente wurde der kationische Rhodiumkatalysator $\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})\text{BF}_4$

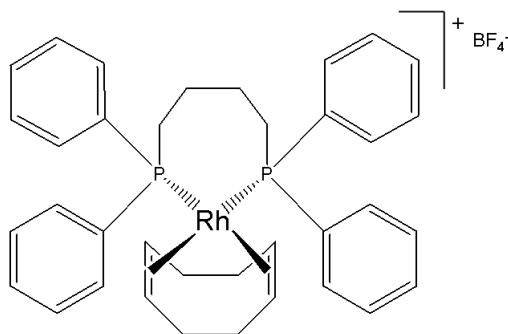


Abbildung 13: $\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})\text{BF}_4$

²¹ ausgewählt [41–44], der sich schon in anderen Arbeiten dieser Art bewährt hat [5, 37, 45, 46]. Er eignet sich sehr gut für die Hydrierung von C-C- Doppel- und Dreifachbindungen. Auf letztere überträgt er den Wasserstoff²² in *cis*-Stellung. Außerdem zeichnet er sich durch leichte Handhabbarkeit aus, da er als Feststoff an Luft stabil ist und selbst in nicht entgasten Lösemitteln für eine ausreichende Zeit²³ haltbar ist. Die Struktur des Katalysators ist in Abbildung 13 abgebildet. Der dargestellte Komplex ist allerdings nur ein Precursor. Wird Wasserstoff in die Lösung eingeleitet, so wird erst der Cyclooctadienligand hydriert und als Cyclooctan freigesetzt. Es entsteht ein solvatstabilisierter Rhodiumkomplex, die eigentliche katalytisch aktive Spezies. An den Komplex kann das Substrat koordinieren, wenn ein Solvensmolekül abdiffundiert. Dieser Komplex bindet Wasserstoff aus der Lösung und bildet einen Dihydridokomplex. Anschließend erfolgt die Übertragung des Wasserstoffs auf das Substrat. Unter Bildung des Produktes verlässt dieses den Komplex, der nun wiederum für einen weiteren Zyklus zur Verfügung steht [47].

²¹Rhodium(I)-[1,4-bis-(diphenylphosphino)-butan]-(1,5c-cyclooctadien)-tetrafluoroborat

²²Im Folgenden wird der jeweils verwendete molekulare Wasserstoff vereinfachend als „Wasserstoff“ bezeichnet, wie es dem sonst üblichen Sprachgebrauch in der Chemie entspricht. Analoges gilt für „Deuterium“ = D_2

²³Der Katalysator ist in Lösung relativ O_2 -empfindlich. In nicht entgastem Lösemittel hält der Katalysator ca. 30 min. bevor er durch Oxidation zerstört wird. Wenn nach der Probenvorbereitung die Experimente direkt durchgeführt werden, wird die Probe durch die Art der Reaktionsführung automatisch entgast, andernfalls muss das Lösemittel vor der Probenvorbereitung entgast werden. Der Katalysator ist dann einige Stunden verwendbar.

3.2. Die Substrate

Im Zuge der Forschung an Parawasserstoff Induzierter Polarisation ist eine große Reihe an Hydrierreaktionen untersucht worden. Um einen sinnvollen Einstieg in ODIP zu bekommen, wurden Experimente mit einigen bereits vielfach für derartige Untersuchungen herangezogenen Substraten durchgeführt. Dazu gehören die Hydrierung von Phenylacetylen zu Styren und von Propiolsäuremethylester zu Acrylsäuremethylester. Ferner wurde Diphenylbutadiin eingesetzt, das in den ersten Arbeiten zur Herstellung kernspinpolarisierter Moleküle gerne verwendet wurde, da das Hydrierprodukt 1,4-Diphenylbut-3-en-1-in ein AX-Spinsystem²⁴ bildet [2]. Außerdem wird die Hydrierung von Acrylsäureethylester und Acrylnitril vorgestellt. Bei einer Hydrierung mit Deuterium, also einer Deuterierung, erhält man die entsprechenden teildeutierten Produkte.

Im Nachfolgenden werden zunächst die Reaktionen vorgestellt und die zugehörigen PASADENA-Spektren besprochen. Die weiteren experimentellen Aspekte bezüglich der ODIP-NMR werden dann in den anschließenden Kapiteln – *in situ* Experimente (Kapitel 4,) und ALTADENA-Experimente (Kapitel 5,) – anhand der Reaktionen mit Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester besprochen.

In der NMR-Spektroskopie werden standardmäßig deuterierte Lösemittel eingesetzt, da man üblicherweise an den Protonenspektren interessiert ist. Die Verwendung gewöhnlicher Lösemittel würde bedeuten, dass das Spektrum von einem sehr großen, mitunter sehr breiten Signal des Lösemittels dominiert würde. Gerade in der Analytik, vor allem großer, z.T. biologisch relevanter Moleküle wie beispielsweise der Proteine stört dieses Signal die Auswertung und Strukturbestimmung. Mitunter ist es bei biologischen Proben aufgrund ihrer Herstellung gar nicht möglich, deuterierte Lösemittel, im allgemeinen schweres Wasser, bei der NMR-Messung zum Einsatz zu bringen. Daher gibt es auch ein reges Interesse an Verfahren, die das Lösemittelsignal unterdrücken. Mit dem Einsatz deuterierter Lösemittel umgeht man diese Schwierigkeiten.

Mit dem Deuterium in der Probe gewinnt man einen weiteren Vorteil. Durch Einstrahlen eines weiteren Radiofrequenzsignals auf dem Deuteriumkanal des Spektrometers, dem *lock*-Signal, kann man die Resonanzfrequenz des Spektrometers und damit die Konstanz des Magnetfeldes überprüfen und korrigieren; man spricht vom *field-frequency lock*.

Bei einer Messung eines Deuteriumsignals kann dieses *lock*-Signal natürlich nicht verwendet werden, da es die Deuteriumresonanzen sättigt und so die Messung stört.

²⁴Die Kopplung zu den Protonen des Ringes kann vernachlässigt werden.

Außerdem ist es zweckmäßig, die Proben in normalen Lösemitteln zu messen, da man sonst auf dem Deuteriumkanal das gleiche Problem hat wie oben für die Protonenresonanz beschrieben, nämlich die Dominanz des Lösemittelsignals. Durch den Wegfall des *field-frequency locks* wird jedoch das Shimmen der Probe erschwert, da üblicherweise das *lock*-signal als Indikator für die Homogenität des Magnetfeldes verwendet wird.

Die hier vorgestellten Spektren wurden alle in undeuterten Lösemitteln aufgenommen, es wurden lediglich 20 μl Aceton- d_6 als interner Standard zugegeben, um einen Bezugspunkt im D-Spektrum zu haben²⁵.

3.2.1. Die Deuterierung von Acrylnitril mit $\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})\text{BF}_4$

Da zu Beginn der Arbeit nur ein funktionierendes System bekannt war, nämlich die Hydrierung von Acrylnitril zu Propionitril, wurde dieses gewählt, um zu überprüfen, ob eine Anreicherung vorliegt und ob damit ein Polarisationspektrum erhältlich ist. Die Reaktion konnte nachvollzogen werden, es wurde jedoch der $\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})\text{BF}_4$ -Komplex als Katalysator eingesetzt. In diesem Falle ist das Edukt auch das Lösemittel. Wie auch mit dem Wilkinson-Katalysator [48] musste die Probenlösung dazu auf ca. 50°C erwärmt werden. Alle anderen Reaktionen mit $\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})\text{BF}_4$ können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Spektren sind bereits veröffentlicht und ähneln sehr denen der Deuterierung von Acrylsäureethylester (Abschnitt 3.2.4.).

3.2.2. Die Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester

Abbildung 14 zeigt die Synthese von Styren- d_2 bzw. Acrylsäuremethylester- d_2 . Die Proben wurden vorbereitet wie in Abschnitt 6.2. beschrieben. Die Hydrierung der Substrate läuft hinreichend schnell für die Experimente ab. Thermische Produktsignale können nach wenigen Minuten Hydrierzeit, sowohl für die Reaktion mit D_2 als auch mit H_2 , im ^1H - bzw. im D-NMR-Spektrum detektiert werden.

Abbildung 16 zeigt das D-Spektrum der Deuterierung von Phenylacetylen. Das Spektrum wurde durch ein sogenanntes Pulswinkelexperiment erhalten (vergleiche 4.5.). Dabei werden zwei Spektren aufgenommen, eines mit einem 45°Puls und eines mit einem 135°Puls. Die Spektren werden voneinander subtrahiert, dadurch werden thermische Signale eliminiert, während die Polarisationsignale aufgrund der Umkehrung der Phasenlage addiert werden. Im Styren- d_2 liegt ein AMX-Spinsystem mit zwei Deuteronen und einem Proton vor. Die Deuteronen werden in *cis*-Position zueinander übertragen und erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.20$ ppm

²⁵Die natürliche Häufigkeit von D ist zu gering um ein Signal zu liefern

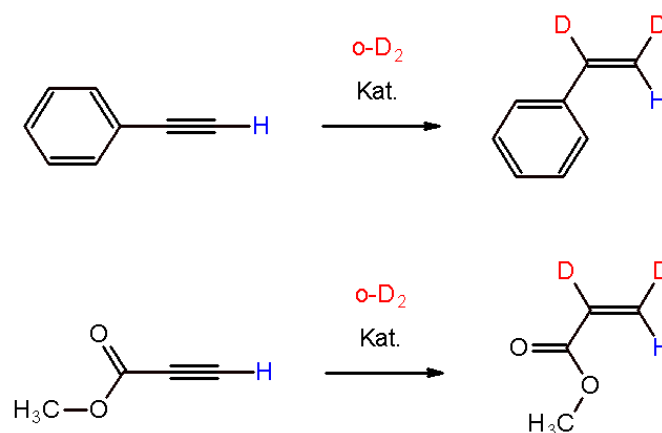
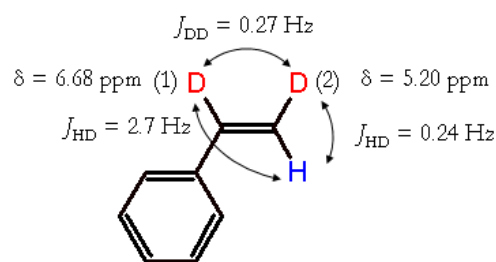


Abbildung 14: Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester

(Signal (1)) und 6.68 ppm (Signal(2)). Damit steht das Proton dem Deuteron (1) *trans* gegenüber, mit dem anderen koppelt es geminal. Daher ist das Signal (1) durch die relativ große *trans*-Kopplung aufgespalten, das andere erscheint nur etwas verbreitert, da die geminale Kopplung nicht aufgelöst ist. Die *cis*-Kopplung zwischen den Deuteronen ist durch die Polarisation gut erkennbar. Im thermischen Spektrum kann die J_{DD} -Kopplung nicht mehr aufgelöst werden. Im Polarisationspektrum ist es zusätzlich von Vorteil, dass innerhalb eines Signals die doppelte Kopplungskonstante erscheint, da nur die äußeren Linien in Polarisation vorkommen. Aus dem Spektrum lässt sich die Kopplungskonstante jedoch nicht unmittelbar ablesen, sie erscheint durch die Überlagerung von Emissions- und Absorptionslinie aufgeweitet im Vergleich zum wirklichen Wert. Daher erhält man nur scheinbare Werte, die sich für beide Signale leicht unterscheiden. Die scheinbaren Kopplungskonstanten sind in Abbildung 16 angegeben (dazu Abschnitt 3.2.3.).

In Abbildung 15 sind die Kopplungen und Verschiebungen im Styren- d_2 dargestellt. Die angegebenen Werte berechnet man aus den H-H-Kopplungen im undeuterten Styren durch Division durch 6.5 für die H-D-Kopplungen und durch 40 für die D-D-Kopplung.

Die Deuterierung von Propiolsäuremethylester führt zu einem vergleichbaren AMX-Spinsystem. Auch hier erscheinen die Kopplungskonstanten aufgeweitet. Das Signalmuster entspricht bis auf die deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale dem des Styren- d_2 . Das Signal

Abbildung 15: Die Kopplungen in Styren- d_2

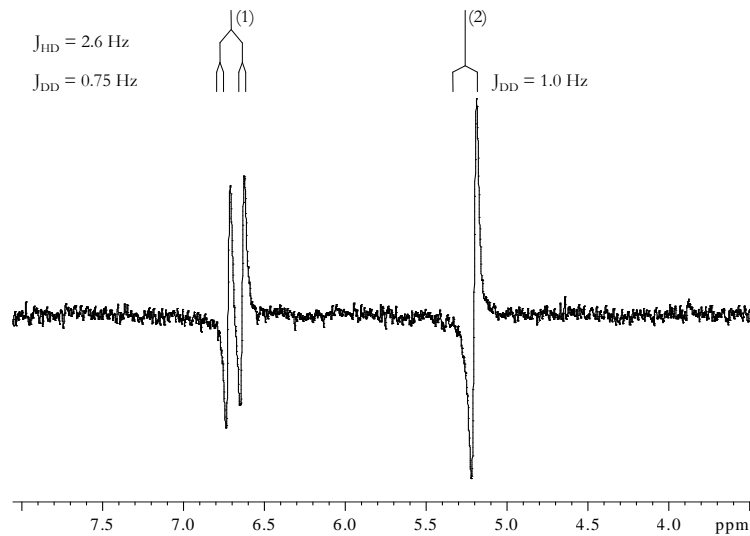


Abbildung 16: Styren-d₂

des Deuterons (1), das *trans* zum Proton steht, erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.15$ ppm, das Signal des geminalen Deuterons (2) bei 5.89 ppm. Das Spektrum wird in [38] vorgestellt und besprochen. Im gezeigten Ausschnitt des Spektrums lassen sich zusätzliche polarisierte Signale bei einer chemischen Verschiebung von 1.02 ppm und 2.23 ppm detektieren. Diese resultieren aus der Folgereaktion, in der der Acrylsäuremethylester-d₂ zu Propionsäuremethylester-d₄ weiter hydriert wird.

3.2.3. Die Intensität eines Antiphasensignals mit kleiner Kopplungskonstante

Die Polarisationspektren von Phenylacetylen und Propionsäuremethylester deuten auf ein typisches Problem in Zusammenhang mit Deuteriumspektren hin. Die Kopplungskonstante zwischen den Deuteronen liegt bei ca. 0.5 Hz. Daher lassen sich im thermischen Spektrum die einzelnen Linien der Signale nicht mehr auflösen. Im PASADENA-Spektrum erscheinen die Linien jedoch in Antiphase. Antiphasensignale sind immer auflösbar, jedoch ist die Intensität deutlich herabgesetzt, da sich die Linien gegenseitig teilweise auslöschen. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Abstand der Linien ist linear. Für die ODIP-Spektren bedeutet das einen großen Nachteil, da von vornherein ein großer Teil der erzielten Signalverstärkung wieder verloren geht. Ferner dominiert die

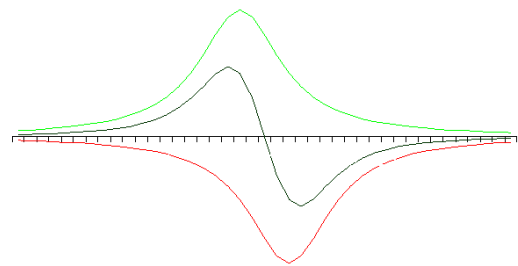


Abbildung 18: Auslöschung der Antiphasensignale

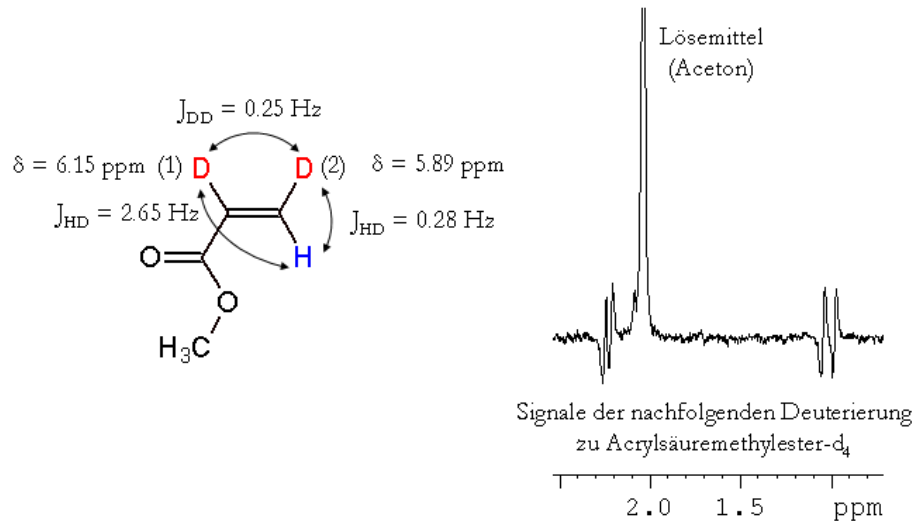


Abbildung 17: rechts: Die Kopplungen und chemischen Verschiebungen in Acrylsäuremethylester-d₂
links: Ausschnitt aus dem Spektrum

Linienbreite den Abstand der Intensitätsmaxima. Dieser ist immer größer als $1/\sqrt{3}$ der Linienbreite. Es kommt daher zu einer scheinbaren Aufweitung der Kopplungskonstante, die physikalische Information geht verloren. Ist die Auflösung nicht gut, z.B. direkt nach einer Hydrierung, dann vergrößert sich die Linienbreite zusätzlich. Dadurch wird der Bereich, in dem sich die beiden Signale überlagern, noch größer. Als Folge verringert sich die Signalintensität weiter, und die Intensitätsmaxima rücken auseinander.

3.2.4. Die Deuterierung von Acrylsäureethylester

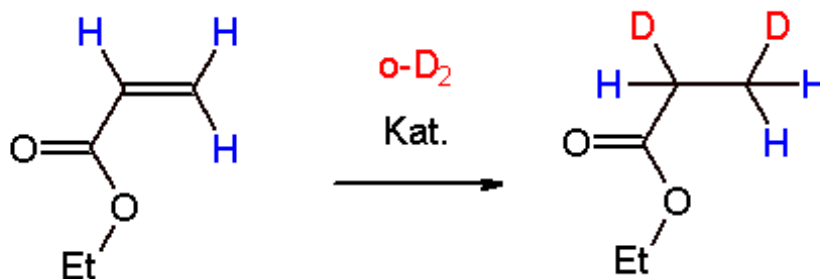


Abbildung 19: Die Reaktion von Acrylsäureethylester zu Propionsäureethylester-d₂

Hydriert man das Produkt der Reaktion aus dem vorigen Abschnitt, Acrylsäuremethylester-d₂, weiter, so erhält man Propionsäuremethylester-d₂. In Abbildung 17

sind bereits die Signale, die aus der Folgereaktion stammen, zu sehen. Die Reaktion wurde noch einmal separat durchgeführt. Aus Gründen der Verfügbarkeit wurde der Ethylester eingesetzt. Reaktionsgleichung und resultierendes Spektrum zeigen die Abbildungen 20 und 19. Da hier nicht deuteriertes Substrat eingesetzt wird, spalten die Signale in mehr Linien auf als bei der Deuterierung von Acrylsäuremethylester-d₂. Die Kopplung zu den Protonen ist noch aufgelöst, während die Kopplung zu Deuterium nur eine Signalverbreiterung bewirkt (Abbildung 17).

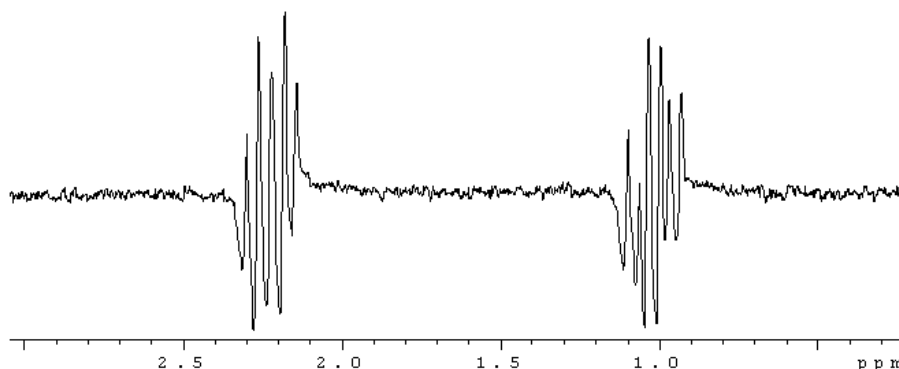


Abbildung 20: Das Polarisationspektrum von Propionsäureethylester

3.2.5. Die Deuterierung von Diphenylbutadiin

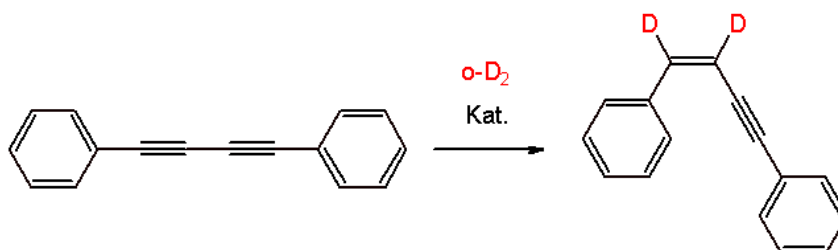


Abbildung 21: Die Deuterierung von Diphenylbutadiin

Um ein AX-System zu erhalten, muss man ein anderes Substrat auswählen. Ein Substrat, das bei der Untersuchung des PHIP-Effektes schon verwendet wurde, ist Diphenylbutadiin [2]. Die Reaktion von Deuterium mit Diphenylbutadiin ist in Abbildung 21 dargestellt. Bei der Reaktion entsteht zunächst das dargestellte Produkt. Eine weitere Hydrierung des Produktes, d.h. der verbleibenden Dreifachbindung bzw. der Doppelbindung erfolgt erst merklich, wenn die vorgestellte Reaktion bereits sehr weit fortgeschritten ist. Das zugehörige PASADENA-Spektrum zeigt Abbildung 22.

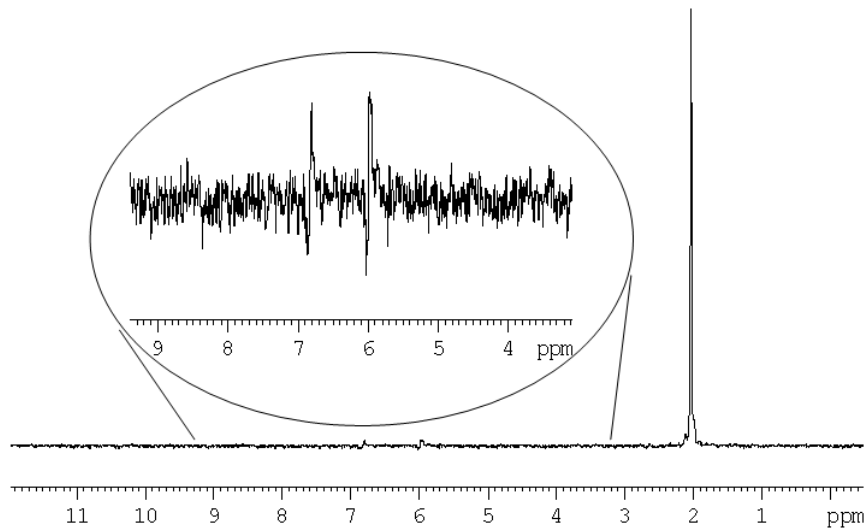


Abbildung 22: Das Polarisationspektrum der Deuterierung von Diphenylbutadiin

Die erhaltenen Signale sind sehr klein. Unter ALTADENA-Bedingungen konnten keine Signale detektiert werden.

Um die Ursache für die schwachen Signale zu erfahren, wurde die longitudinale Relaxationszeit der beiden Deuteronen im Produkt untersucht (vergl. Abschnitt 5.8.). Abbildung 23 zeigt die zugehörige Messung. Für das Deuteriumatom bei $\delta = 6.82$ erhält man eine Relaxationszeit von $T_1 = 0.18$ s, für das andere bei $\delta = 5.98$ ist $T_1 = 0.23$ s. Die Relaxationszeiten der beiden Signale sind ausgesprochen kurz. Das Polarisationsignal relaxiert in jedem Fall schneller als das thermische Signal (siehe Abschnitt 5.8.). Bei den zur Verfügung stehenden Messmethoden ist es sehr schwierig, die Zeit zwischen Hydrierung und Aufnahme so kurz zu gestalten, dass ein gutes Spektrum erhalten werden kann. Im Falle der Reaktionsführung außerhalb des Magneten braucht man ca. 3 Sekunden bis zur Aufnahme. In dieser Zeit ist das Signal bereits abgeklungen. Bei einer *in situ*-Reaktion muss eine Posthydrierzeit eingeschoben werden, da sonst die Auflösung aufgrund der Störung durch die Gasblasen massiv verringert wird. Daher sind nur noch sehr kleine Restsignale bei dieser Reaktionsführung detektierbar.

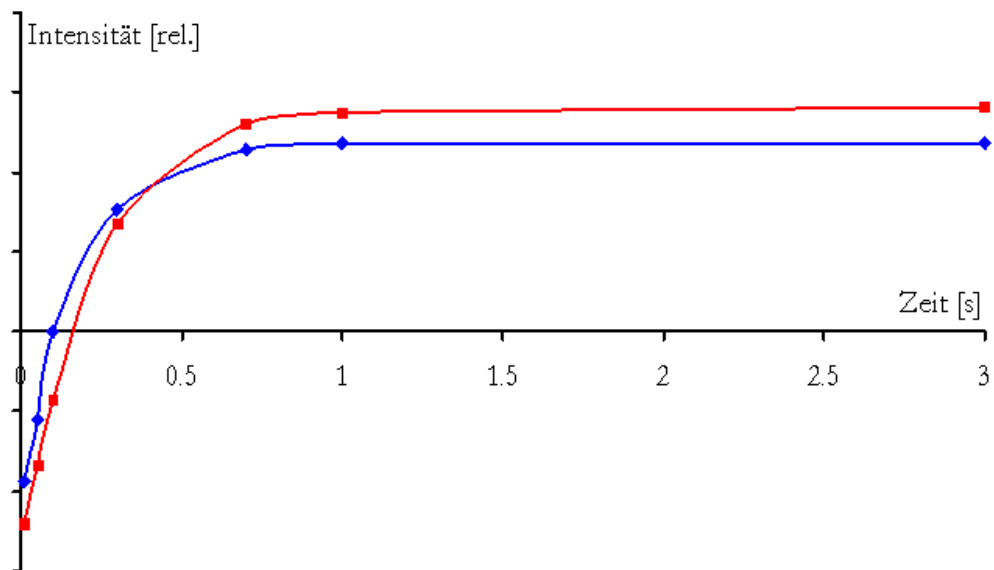


Abbildung 23: Die Messung der T_1 -Relaxationszeiten

4. Experimentelle Aspekte von *in situ*-Deuterierungen

4.1. Einleitung

Die Reaktionsführung im Magneten ist voll automatisiert und findet bei einem definierten Druck, nämlich dem Atmosphärendruck, statt. Daher kann man die Experimente unter reproduzierbaren Bedingungen durchführen. Das soll nicht bedeuten, dass die ALTADENA-Bedingungen nicht reproduzierbar sind. Die verwendete Prozedur der Hydrierung im Druckprobenröhrchen außerhalb des Magneten liefert durchaus reproduzierbare Ergebnisse, die jedoch nicht quantifizierbar sind. Druck, Dauer der Hydrierung, Durchmischung der Lösung, die Zeit, die zur Eingabe der Probe in den Magneten gebraucht wird und der effektive Wert des Magnetfeldes am Ort der Hydrierung sind nicht genau festzumachen. Bei der Reaktionsführung *in situ* können hingegen alle Parameter durch den Messrechner gesteuert werden.

4.2. Die Optimierung der Parameter

Nachdem verschiedene Experimente durchgeführt worden sind, um den ODIP-Effekt zu zeigen, gilt es, die Parameter, die zur Verfügung stehen, so einzustellen, dass optimale Signale erzielt werden. Wenn man das Ziel hat, die Hydrierreaktionen von $^1\text{H}_2$ und D_2 zu vergleichen, so müssen unter anderem die Grenzen, die durch die Methode gesetzt sind, erkannt werden. Sowohl die Hydrierung als auch die Relaxation unterliegen einer bestimmten Kinetik. Das detektierbare Signal ist eine Kombination aus beiden Phänomenen und weist daher eine bestimmte Charakteristik auf. In der PHIP-NMR-Spektroskopie wurden die kinetischen Aspekte in zahlreichen Untersuchungen theoretisch und praktisch behandelt. Es stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die Problematik zu untersuchen. Es ist nun die Frage zu klären, wie generell das beste Ergebnis erzielt werden kann und ob diese Verfahren zur kinetischen Analyse auch auf ODIP angewendet werden können.

4.2.1. Die Aufnahme eines Spektrums *in situ*

Abbildung 24 zeigt das einfachste Pulsprogramm, das man verwendet, um ein Spektrum unter PASADENA-Bedingungen aufzunehmen. Die Aufnahme ist darin eine feste Größe, der Pulswinkel (Abschnitt 4.5.) beträgt 45° . Es stehen also zwei Parameter zur Verfügung, die geändert werden können, nämlich die Hydrierzeit und die Posthydrierzeit.

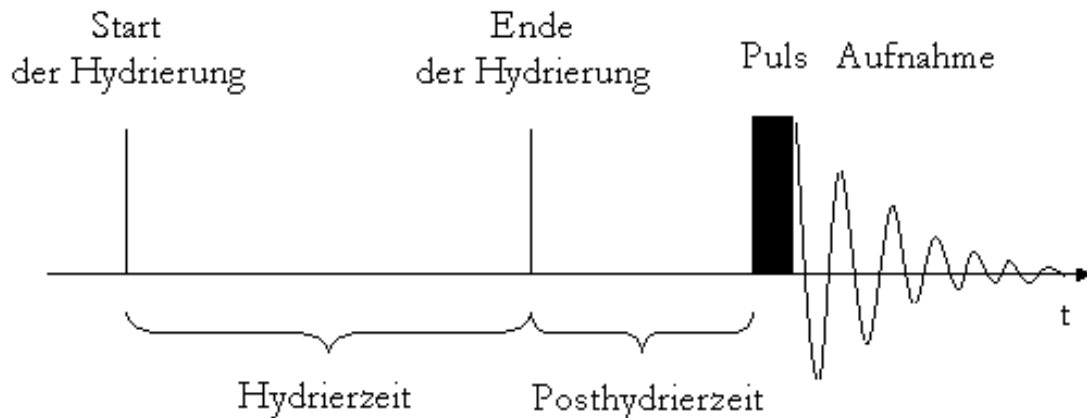


Abbildung 24: Ein einfaches Pulsprogramm zur Aufnahme von PASADENA-Spektren. Hydrierzeit und Posthydrierzeit werden durch den Messrechner gesteuert. Beim Start der Hydrierung wird die Kapillare in die Probenlösung gesenkt und der H_2 -Fluss eingeschaltet. Zum Akkumulieren von Spektren kann vor dem Start noch eine Wartezeit eingestellt werden. Beim Ende der Hydrierung wird der H_2 -Fluss unterbrochen und die Kapillare aus der Probe gezogen. Nach der Posthydrierzeit folgen der Detektionspuls (45° Puls) und die Spektrenaufnahme

4.2.2. Hydrierzeit

Zu Beginn eines Experiments muss der Katalysator-Precursor hydriert werden, damit die katalytisch aktive Spezies freigesetzt wird. Daher sind in den ersten Aufnahmen die Intensitäten der Polarisationsignale, die mit einer neuen Probe erzielt werden, noch nicht maximal.

Die Bildung des polarisierten Produktes und damit die Signalintensität hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der der Katalysator die Reaktion ermöglicht. Ist die Reaktion sehr langsam, so kann man keine verstärkten Signale im Produkt erhalten, da die Polarisation schon während der Reaktion relaxiert. Die Relaxation des spinpolarisierten Deuteriums setzt ein, sobald der Symmetriebruch erfolgt ist. Dies kann auch schon bei der Bildung des Katalysatorkomplexes geschehen. Die Intensität der Signale wird also durch zwei unabhängige Effekte bestimmt: die Bildung des Produkts und dessen Relaxation.

Die Kinetik der Hydrierung hängt von den Konzentrationen von Substrat, Katalysator und Wasserstoff in der Lösung ab. Liegen Substrat und Katalysator im Überschuss vor, so kann man deren Konzentration als konstant ansehen und reduziert damit die kinetische Beschreibung auf die Konzentration des Wasserstoffs. Die Reaktionskinetik wird so auf eine Kinetik (pseudo-)erster Ordnung reduziert. Der Wasserstoff wird un-

ter PASADENA-Bedingungen bei Normaldruck und Raumtemperatur in die Lösung eingeleitet.

Seine Konzentration ist zum einen abhängig von der Löslichkeit im Lösemittel. Zum anderen wird die Konzentration des gelösten Wasserstoffs durch die chemische Reaktion wieder verringert. Zwischen den beiden Vorgängen Lösung und Reaktion stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, das die maximale Wasserstoffkonzentration in der Lösung festlegt. Ist die chemische Reaktion relativ langsam, so wird die maximale Konzentration von Wasserstoff in der Lösung durch die Sättigungskonzentration im Lösemittel begrenzt. Daraus folgt, dass sich bei hinreichend langer Wasserstoffzugabe eine konstante Konzentration von Wasserstoff in der Reaktionslösung einstellt. Dies bringt den Vorteil, dass für jedes Experiment konstante Bedingungen vorliegen, da jedesmal die gleichen (Start-)Konzentrationen vorliegen. Dieser Zustand wird als *steady state*²⁶ (Abbildung 25) bezeichnet.

Eine Hydrierzeit einzustellen, die länger dauert, als nötig ist, um den *steady state* zu erreichen, ist unsinnig. Dieser Zustand stellt nämlich ein dynamisches Gleichgewicht dar, das erst dann gestört wird, wenn die Wasserstoffzugabe unterbrochen wird. Derzeit ist es leider (noch) nicht möglich, **im** *steady state* zu messen²⁷. Er lässt sich jedoch problemlos einstellen und als Startpunkt für eine quantitative Analyse verwenden. Der *steady state* stellt zudem die Begrenzung der erreichbaren Signalintensität seitens der Katalysereaktion dar, da die maximal erreichbare Konzentration an spinpolarisiertem Produkt von der Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung abhängt.

Ziel der im Folgenden vorgestellten Messung ist es, die Hydrierzeit zu optimieren, also festzustellen, wie lange man mindestens $o\text{-D}_2$ einleiten muss, um maximale Signalintensität zu erhalten. Dazu wird eine Serie von Spektren unter PASADENA-Bedingungen aufgenommen, bei der die Hydrierzeit variiert wird. Die Ergebnisse für die Deuterierung der Substrate Phenylacetylen, Phenylacetylen-d und Phenylacetylen-d₆ in Aceton sind in den Abbildungen 26, 27 und 28 dargestellt. Die rote Linie gilt für das Signal bei 6.58 ppm, die blaue für 5.20 ppm (vergl. Abbildung 16). Der Verlauf der beiden Linien ist für beide Deuteronen erwartungsgemäß gleich. Die Posthydrierzeit für Phenylacetylen beträgt 1 s, für die beiden anderen Substrate 0.7 s. Aus den ersten beiden Graphen geht hervor, dass ab einer Hydrierzeit größer als eine Sekunde die maximale Signalintensität schon erreicht ist. Der dritte Graph zeigt eine ansteigende Intensität der Signale bis 3 s Hydrierzeit²⁸.

²⁶Der Begriff *steady state* kann sowohl auf die $^n\text{H}_2$ -Konzentration als auch auf die Konzentration an spinpolarisiertem Produkt bezogen werden. Für erstere bedeutet er ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Reaktion des $^n\text{H}_2$, für letztere ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Relaxation.

²⁷Aufgrund der Gaseinleitung zur Hydrierung wird eine NMR-Messung gestört (siehe 4.2.3.).

²⁸Die Werte für 30 s und 60 s Hydrierzeit wurden durch Gasblasen im Messbereich stark verfälscht.

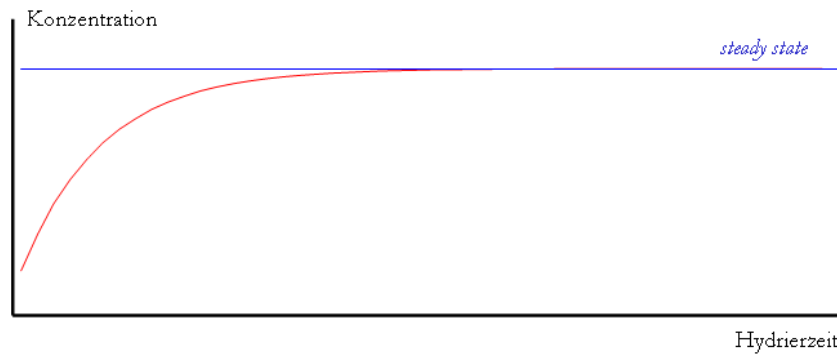


Abbildung 25: Die Abhängigkeit der Konzentration des spinpolarisiertem Produkts von der Hydrierzeit. Ausreichend lange Einleitung des H_2 in die Reaktionslösung bewirkt das Einstellen eines konstanten Wertes der Konzentration von spinpolarisierten Produkten, des sogenannten *steady state*.

Allgemein sind die Graphen als qualitative Abschätzung zu verstehen. Das Ziel der Messungen war es zunächst, maximale Intensitäten zu erreichen und nicht Aussagen über die Reaktionskinetik zu treffen. Dennoch lassen sich aus den Ergebnissen Einschätzungen ableiten, ob eine quantitative Analyse der Reaktionskinetik möglich ist.

Um hohe Signalintensitäten zu erreichen, ist es erforderlich, eine relativ kurze Posthydrierzeit (siehe 4.2.3.) zu wählen. Bei einer Wartezeit von 0.7 s erreicht man zwar sehr gute Signalintensität, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Gasblasen in einzelnen Experimenten langsamer ausperlen und die Auflösung der Messung beeinflussen. Dies kann zu starken Schwankungen der gemessenen Signale führen.²⁹ Die vorgestellten Graphen stehen repräsentativ für die Erfahrungen³⁰ hinsichtlich der Abhängigkeit der Signalintensität von der Hydrierzeit. Die Experimente wurden aufgrund dieser Ergebnisse mit einer Hydrierzeit von 10 s aufgenommen, da bei einer solchen Hydrierzeit der *steady state* auf jeden Fall schon erreicht ist.

4.2.3. Posthydrierzeit

Während der Wasserstoff durch die Probe perlt, ist es nicht möglich, ein (akzeptables) Spektrum aufzunehmen, da die Gasblasen Suszeptibilitätssprünge verursachen,

²⁹Die Intensitäten nehmen für ausreichend lange Hydrierzeiten einen konstanten Wert an (Abbildung 25). Nimmt man für die konstanten Werte eine Gerade an, so kann man einen Fehler für die Messung bestimmen. Die Standardabweichung der Werte in Abbildung 28 beträgt beispielsweise ca. 30 % der Signalintensität

³⁰Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Messungen durchgeführt, die hier nicht vorgestellt werden sollen. Die hier besprochenen Ergebnisse wurden auch in anderen Messungen qualitativ erzielt, eine Präsentation der Messungen bringt aber keine zusätzlichen Informationen.

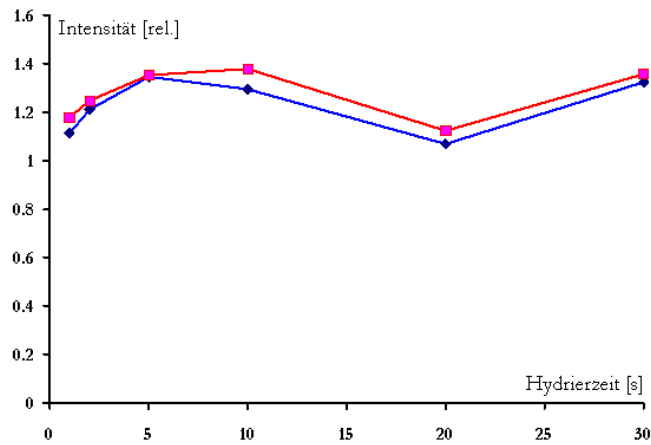


Abbildung 26: Phenylacetylen

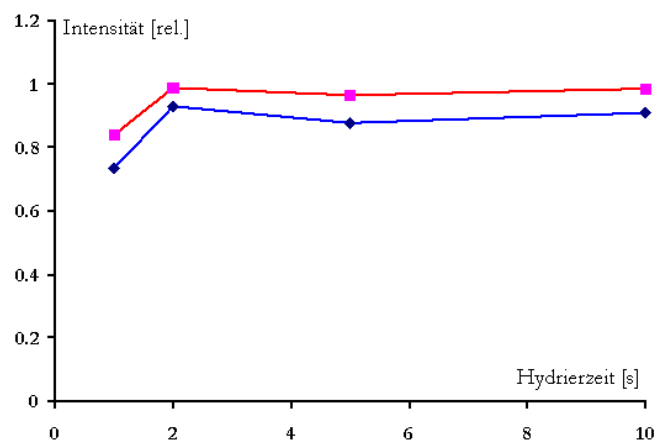
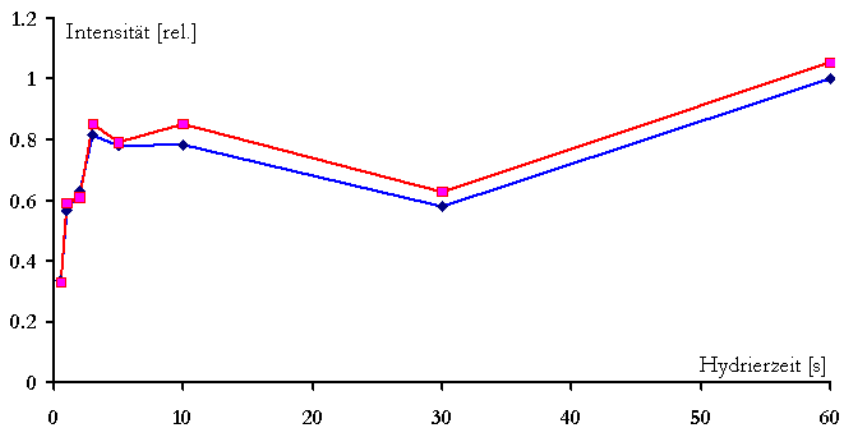


Abbildung 27: Phenylacetylen-d

Abbildung 28: Phenylacetylen-d₆

Auftragung der Intensität (rel. Einheiten) der Polarisationsignale gegen die Hydrierzeit (s) für die Reaktionen von Phenylacetylen, Phenylacetylen-d und Phenylacetylen-d₆ mit o-D₂ in CHCl₃

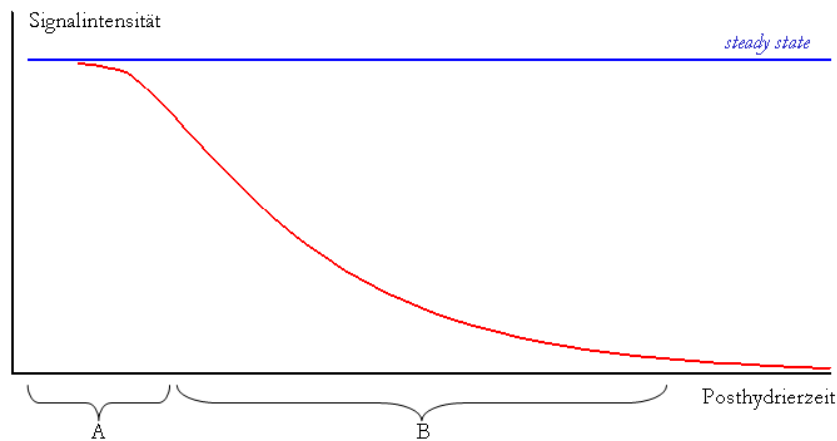


Abbildung 29: Abhängigkeit der Signalintensität der Polarisationsignale von der Posthydrolyzierzeit

die die Homogenität des Feldes in der Probe massiv stören. Nach Beendigung der Zugabe dauert es noch einen Moment, bis die Gasblasen ausgeperlt sind. Danach ist die Probe immer noch Störungen durch Konvektion unterworfen. Daher gibt es eine Zeitspanne nach Ende der Wasserstoffeinleitung, in der dadurch kein Spektrum aufgenommen werden kann. Wählt man die Hydrierzeit lange genug, um den *steady state* zu erreichen, so ist die Signalintensität nach dieser Zeitspanne maximal. Der Verlauf der Signalintensität, welche von der Konzentration des spinpolarisierten Produktes abhängt, ist in Abbildung 29 dargestellt. Nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung (Posthydrolyzierzeit = 0 s) setzt die Relaxation ein, es werden jedoch noch spinpolarisierte Moleküle durch die Reaktion nachgeliefert (Bereich A). Bei längerer Wartezeit wird der Verlauf der Konzentration an spinpolarisiertem Reaktionsprodukt und damit der Signalintensität durch die Relaxation dominiert (Bereich B).

Wählt man eine kürzere Hydrierzeit als nötig, um den *steady state* zu erreichen, so erhält man einen Kurvenverlauf wie in Abbildung 30 dargestellt. Aus dem vorderen Bereich der Kurve kann man Informationen über die Kinetik der Reaktion gewinnen, der hintere Teil zeigt die Charakteristik der Relaxation des Polarisationsignals. Die Untersuchung der Kinetik von Hydrierreaktionen mit Hilfe der Posthydrolyzierzeit ist als DYPAS bekannt [49, 50] und wurde schon vielfach bearbeitet.

Bei einer sehr schnellen Reaktion wird der vordere Teil der Kurve entsprechend zusammengedrängt und das Maximum zu kurzen Posthydrolyzierzeiten hin verschoben. Wenn man die Zeitspanne bedenkt, die man braucht, um das Spektrum aufnehmen zu können, so wird klar, dass bei sehr schnellen Reaktionen die Kinetik nicht mehr erfasst werden kann, da der betreffende Bereich im Kurvenverlauf aufgrund der Messmethode nicht mehr zugänglich ist. Umgekehrt bewirkt auch eine sehr effiziente Relaxation des

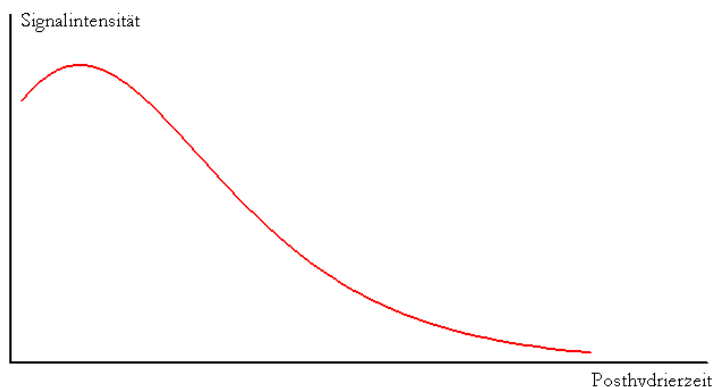


Abbildung 30: Abhängigkeit der Signalintensität von der Posthydrierzeit ohne Hydrierung in den *steady state*

Signals, dass der Bereich um das Maximum der Kurve nach kleineren Posthydrierzeiten hin verschoben und zusammengedrängt wird. Auch hier ist die Reaktionskinetik einer Analyse nicht zugänglich. In jedem Fall steht jedoch noch der Teil des Kurvenverlaufs zur Verfügung, der die Relaxation des Signals beinhaltet. Ist man an der Relaxationszeit interessiert, so ist es auch nicht notwendig, kürzer als bis zum Erreichen des *steady state* zu hydrieren, da man so die Signalintensität am besten ausnutzt.

Abbildung 31 zeigt den Verlauf der Signalintensität bei steigender Posthydrierzeit für Phenylacetylen-d. Die Hydrierzeit beträgt 10 s. Auch hier gilt die rote Linie für das Signal bei 6.58 ppm, die blaue für das bei 5.20 ppm. Die Kurven haben scheinbar denselben Verlauf wie die DYPAS-Kurve (Abbildung 30). Dies liegt jedoch nicht am Reaktionsverlauf wie beim DYPAS-Experiment, da die Hydrierzeit so lang ist, dass der *steady state* erreicht ist. Das Ansteigen der Kurve bis 0.7 s Posthydrierzeit ist durch die schlechte Qualität der Spektren bedingt, die aus der Störung der Probe durch die D₂-Einleitung herrührt. Man erreicht zwar maximale Signalintensität für 0.7 s Posthydrierzeit, das Signal ist jedoch nicht quantitativ nutzbar (siehe oben), wie auch z.B. Abbildung 28 zeigt.

Des Weiteren fallen die Kurven gemäß einer sehr schnellen Relaxation nach dem Maximum sehr stark ab. Bereits nach 2 s Wartezeit ist kein Signal mehr detektierbar. Für das Substrat Phenylacetylen zeigt sich das gleiche Ergebnis, die Kurvenverläufe unterscheiden sich nicht. Die Ergebnisse des Experiments mit Phenylacetylen-d₆ und Propiolsäuremethylester sind in den Abbildungen 32 und 33 vorgestellt.

Für Phenylacetylen-d₆ erhält man nach 1 s ein gutes Spektrum, für Propiolsäuremethylester nach 2 s³¹. Der Abfall des Signals ist für beide Substrate deutlich weniger

³¹Die Zeit bis zur Aufnahme eines Spektrums ist u.a. auch vom Lösemittel abhängig. Aceton schäumt

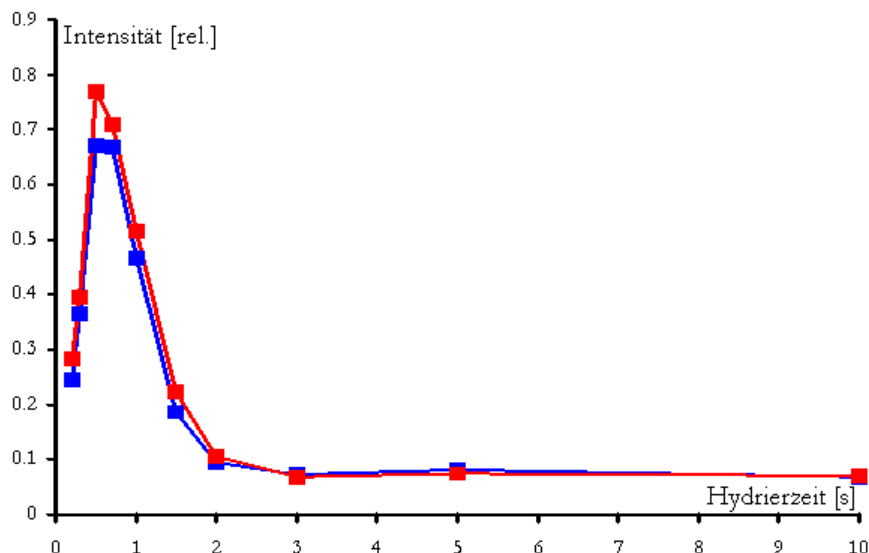


Abbildung 31: Die Signalintensität der Polarisationsignale bei der Hydrierung von Phenylacetylen-d mit $o\text{-D}_2$ in CHCl_3 in Abhängigkeit von der Posthydrierzeit.

stark als bei Phenylacetylen-d. Phenylacetylen- d_6 liefert nach ca. 5 s kein Signal mehr, Propiolsäuremethylester erst nach ca. 8 s.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass für die Reaktionen mit Phenylacetylen und seinen deuterierten Varianten keine Analyse bezüglich der Reaktionskinetik möglich ist. Für Propiolsäuremethylester kann die Möglichkeit aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber anhand der Erfahrungen mit dem System sehr schwierig. Um maximale Intensitäten für die Polarisationsignale zu erhalten, ist es notwendig, die Posthydrierzeit möglichst kurz zu halten, da die Relaxation die Intensität dominiert.

Hier wird der Unterschied zur PHIP-Methode deutlich, da die Posthydrierzeit bei der Verwendung von $p\text{-}^1\text{H}_2$ länger ausfallen darf und so die kinetische Analyse einer Reaktion ermöglicht.

4.3. Die Signalverstärkung

Allein aufgrund der berechneten Besetzung der Energiezustände ergibt sich für eine Anreicherung bei 30 K durch die Kernspinpolarisation eine Signalverstärkung von 25900 bei einer Hydrierung mit $o\text{-D}_2$ (vergl. Abschnitt 2.3.7.). Dieser Wert ist experimentell jedoch nicht zu erreichen. Der Hauptgrund dafür liegt in der sehr schnellen

aufgrund der geringeren Dichte stärker als CHCl_3 , wenn Deuterium hindurchgeleitet wird, und braucht dementsprechend länger, um wieder zur Ruhe zu kommen.

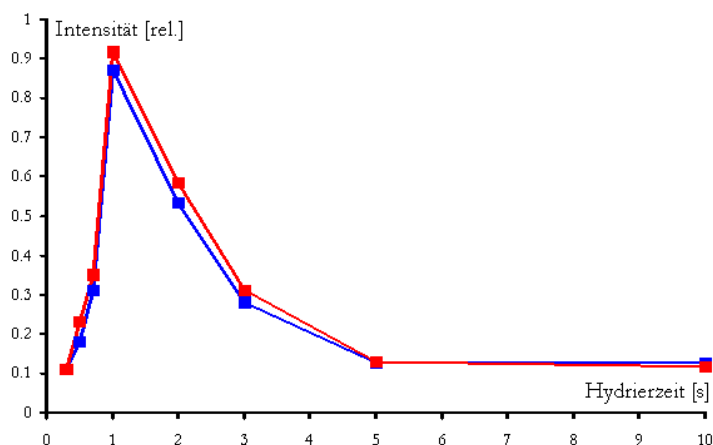


Abbildung 32: Auftragung der Intensität der Polarisationsignale gegen die Posthydrierzeit für die Reaktionen von Phenylacetylen- d_6 mit o - D_2 in $CHCl_3$

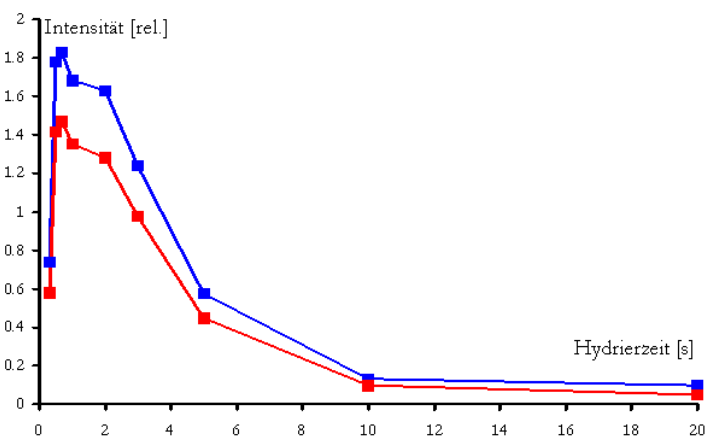


Abbildung 33: Auftragung der Intensität der Polarisationsignale gegen die Posthydrierzeit für die Reaktionen von Propiolsäuremethylester mit o - D_2 in Aceton

Relaxation der Deuteriumkerne. Da die Aufnahme erst gemacht werden kann, wenn die Lösung sich einigermaßen beruhigt hat, verliert man deshalb wertvolle Zehntelsekunden und damit viel Signalintensität (vergleiche 4.2.3.).

Außerdem überlagern sich die Polarisationsignale wegen der kleinen Kopplungskonstante der Deuterone untereinander zum Teil, so dass sie sich gegenseitig auslöschen. Auch hier verliert man Signalintensität. Während der Hydrierung wird die Probe empfindlich gestört. Bei der Durchführung von PHIP-Experimenten verliert das NMR-Gerät das *lock*-Signal während der Hydrierzeit. Die Posthydrierzeit dient hier nicht nur zur Beruhigung der Reaktionslösung, sondern auch zum Wiederherstellen des *lock*-Signals. Die Störung führt zu einer Abnahme der Homogenität des Magnetfeldes, d.h. also der Qualität des Shims. Dies bedeutet, dass die Auflösung

der Aufnahme schlechter wird. Im Falle von ODIP entfällt natürlich das *locken* auf Deuterium. Die schlechtere Auflösung führt zu einer Verbreiterung der Signallinien im Spektrum und damit zu einer zusätzlichen Verringerung der Intensität (siehe 3.2.3.). Die kleinen Kopplungskonstanten der Deuteronenspinsysteme sind eine Systemeigenschaft, die sich nicht umgehen lässt, während die Auflösung durch das Experiment (nicht nur durch das ODIP-, sondern auch durch ein normales NMR-Experiment) beschränkt ist.

Die Signalverstärkung erhält man, indem man die Intensität der Polarisations-signale mit der der thermischen Signale vergleicht. Zur Messung der Verstärkung nimmt man vor und nach einer Hydrierung ein thermisches Spektrum mit einem Pulswinkel von 45° auf. Die Differenz der Integrale über die thermischen Signale ergibt den Anteil thermischen Signals, der durch die Hydrierung neu entstanden ist. Zwischen den beiden Messungen führt man ein PASADENA-Experiment durch. Die Integration erfolgt zweckmäßig über eine *magnitude calculation*, da im regulären Spektrum über den negativen und den positiven Anteil des Signals integriert werden muss und dies nicht ganz einfach zu handhaben ist. Da bei einer *magnitude calculation* alle negativen Beträge einen positiven Beitrag zum Spektrum leisten, ist der Wert des Rauschens nun positiv. Daher muss das Integral um diesen Betrag korrigiert werden. Die erhaltenen Werte für polarisiertes und thermisches NMR-Signal können nun verglichen werden [37].

Für Propiolsäureethylester erhält man bei einer *in situ*-Hydrierung mit bei 30 K angereichertem D_2 eine Signalverstärkung für die Signale beider Deuteriumkerne ca. um den Faktor 100. Bei einer Anreicherungstemperatur von 77 K ist die Signalintensität wesentlich geringer. Es können jedoch noch Signalverstärkungen um den Faktor 15 erreicht werden. Phenylacetylen liefert vergleichbare Verstärkungsfaktoren für beide Anreicherungstemperaturen. Es ist also auch möglich, gute Ergebnisse zu erzielen, wenn keine spezielle Anreicherungsanlage zur Verfügung steht. Die Anreicherung von $o\text{-}D_2$ im mit flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr über Aktivkohle liefert qualitativ gute Ergebnisse.

4.4. Die Relaxationszeit des Polarisations-signals

Die Abhängigkeit der Signalintensität von der Posthydrierzeit ist hauptsächlich durch die Relaxation der Polarisations-signale bestimmt. Daher kann aus dem Kurvenverlauf eine Relaxationszeit T_{1Pol} ermittelt werden [51]. Der Verlauf der Signalintensität I ist gegeben durch

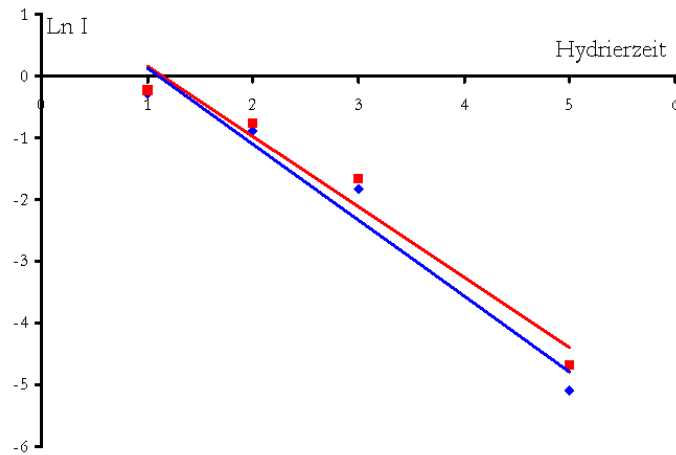


Abbildung 34: Bestimmung der Relaxationszeit des Polarisationsignals von Phenylacetylen-d₆

$$I = I_{max} \cdot e^{-\frac{t}{T_{1Pol}}} \quad (41)$$

Durch eine Auftragung des natürlichen Logarithmus der Werte I gegen die Zeit erhält man T_{1Pol} .

$$\ln(I) = \ln(I_{max}) - \frac{t}{T_{1Pol}} \quad (42)$$

Der Verlauf der Kurve in Abbildung 31 zeigt, dass nur Werte im Bereich zwischen 0.7 s und 2 s sinnvoll für eine Auswertung sind. Werte > 2 s entsprechen dem Rauschen, und der Bereich zwischen 0 und 0.7 s ist aufgrund der Messmethode nicht brauchbar. Bei Propiolsäuremethylester und bei Phenylacetylen-d₆ ist dieser Bereich entsprechend größer. Die Auftragung für das Substrat Phenylacetylen-d₆ ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Steigung für das Signal bei einer Verschiebung von 6.68 ppm beträgt 1.23, für das Signal bei 5.20 ppm 1.14. Damit erhält man als Relaxationszeiten für die einzelnen Polarisationsignale $T_{1Pol} = 0.8$ s bzw. $T_{1Pol} = 0.9$ s.

Die Werte für die weiteren Substrate sind in der Tabelle 2 angegeben.

Phenylacetylen	Phenylacetylen-d	Propiolsäuremethylester
0.4 s 6.68 ppm	0.2 s 6.68 ppm	2.2 s 6.15 ppm
0.4 s 5.20 ppm	0.3 s 5.20 ppm	2.0 s 5.89 ppm

Tabelle 2: Die Zusammenstellung der Relaxationszeiten

4.5. Die Pulswinkelabhängigkeit des Polarisationsignals unter *in situ*-Bedingungen

Die Abhängigkeit der Signalintensität vom Pulswinkel φ eines thermischen Signals kann mit dem Vektormodell einfach erklärt werden (Abbildung 35). Durch das Einstrahlen eines Hochfrequenzpulses aus Richtung der y -Achse wird eine Quermagnetisierung M_x erzeugt. Je nach Dauer und Intensität des Pulses wird die Magnetisierung um einen Winkel φ um die y -Achse gedreht. Die Projektion des Vektors auf die x -Achse ergibt den Betrag der Quermagnetisierung M_x . Das Signal ist zu diesem Betrag proportional. Ein Puls, der bei einer bestimmten Stärke so lange dauert, dass er die Magnetisierung vollständig in die x,y -Ebene dreht, wird als 90° -Puls bezeichnet. Das daraus resultierende Signal hat die höchste Intensität. Das Abklingen der Quermagnetisierung wird als FID aufgezeichnet. Aus diesem FID erhält man durch eine Fourier-Transformation das Spektrum.

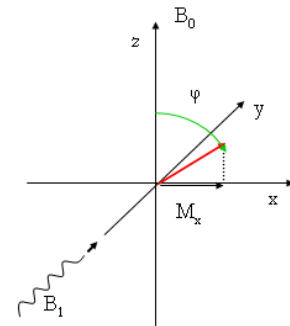


Abbildung 35: Pulswinkel des thermischen Signals

Rechnungen und Experimente haben gezeigt, dass die PASADENA-Signale ihre maximale Intensität bei einem Pulswinkel von 45° haben. Der Spinoperatorformalismus liefert eine Erklärung für diesen Sachverhalt (Abschnitt 2.3.4.). Eine anschauliche Erklärung dafür ist, dass der Teil des Spinsystems im Reaktionsprodukt, der aus dem $p\text{-}^1\text{H}_2$ stammte, sich nach der Übertragung noch immer wie ein Spinsystem mit Gesamtspin $I_G = 1$ verhält. Die Signalintensität ist auch vom Spin abhängig. Die Rabi-Frequenz, d.h. die Effizienz der Wechselwirkung eines Teilchens mit einem magnetischen Feld, ist proportional zu seinem gyromagnetischen Verhältnis. Die Rabi-Frequenz eines Systems mit einem Gesamtspin $I_G = 1$ entwickelt sich folglich doppelt so schnell wie die eines mit Spin- $\frac{1}{2}$. Dies gilt auch für Deuterium; hier ist nun ein Spinsystem mit Gesamtspin $I_G = 2$ vorhanden, das thermische System hat den Spin $I = 1$. Die Pulswinkelabhängigkeit für ein ODIP-Signal bei einer *in situ*-Deuterierung wurde in [9, 16] mathematisch vorausgesagt. Hier ergibt sich analog zu PHIP eine Proportionalität der Intensität zu $\cos\varphi\sin\varphi$, wodurch das Maximum bei einem Pulswinkel von 45° erwartet wird.

Da die *in situ*-ODIP-NMR-Methode nun gute Spektren liefert, kann die Abhängigkeit der Signale vom Pulswinkel experimentell überprüft werden. Abbildung 36 zeigt die Signale, die für verschiedene Pulswinkel in 15° -Schritten bei der Deuterierung von Propiolsäuremethylester aufgenommen wurden. Die größte Signalintensität

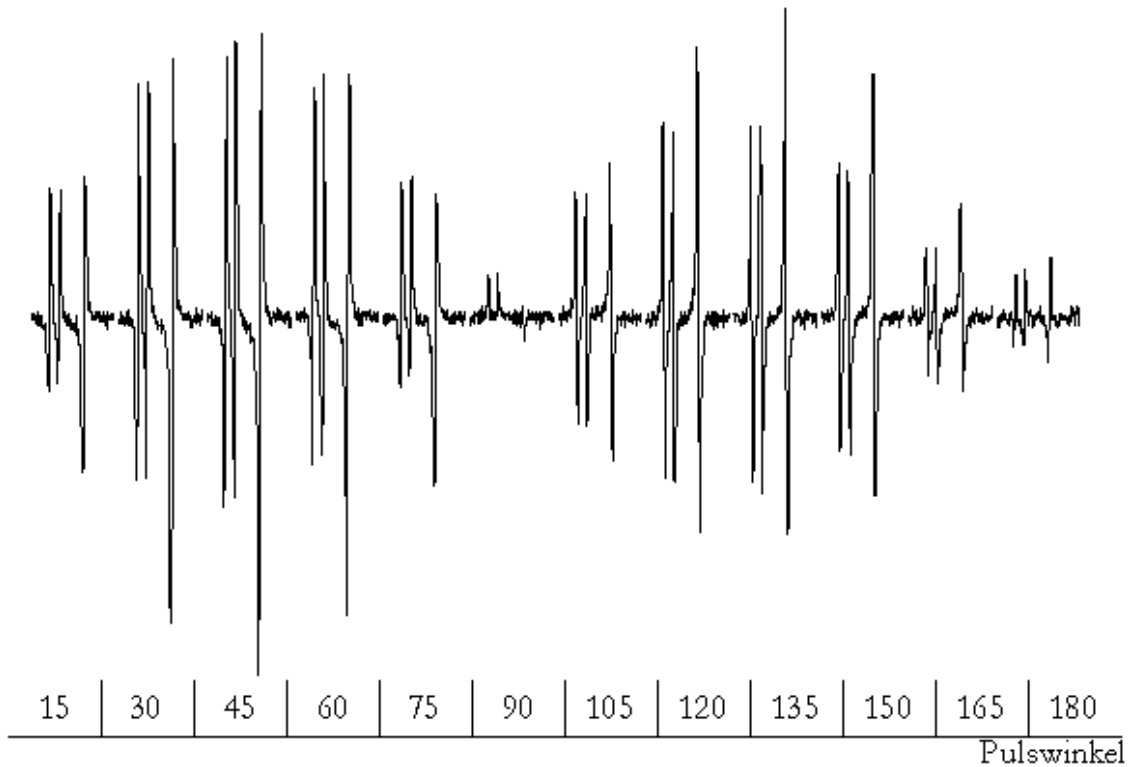


Abbildung 36: Die Pulswinkelabhängigkeit des Polarisationssignals

zeigt das Spektrum bei einem Pulswinkel von 45° . Die Signalform ist für alle Signale bis zum 90° -Puls gleich. Bei 90° zeigen die Intensitäten einen Nulldurchgang³² ($\sin 90^\circ \cdot \cos 90^\circ = 0$), danach steigen sie wieder an. Dabei ist nun erwartungsgemäß die Phasenlage der Signale invertiert, d.h. die Absorptionslinien erscheinen nun in Emission und umgekehrt ($\sin 135^\circ \cdot \cos 135^\circ = -\sin 45^\circ \cdot \cos 45^\circ$). Beim 135° -Puls wird erneut das Maximum erreicht, bei 180° wiederum das Minimum. Die Inversion der Phasenlage macht z.B. das Pulswinkelexperiment möglich, das für die Messung in Abschnitt 3.2.2 benutzt wird.

³²Das Auftreten kleiner Signale ist auf eine geringe Abweichung des eingestellten Pulses vom 90° -Puls zurückzuführen.

5. ALTADENA-Experimente

In diesem Teil der Arbeit sollen die Experimente vorgestellt werden, die unter ALTADENA-Bedingungen durchgeführt wurden, d.h. bei denen die Hydrierung außerhalb des Magneten stattfindet und die Probe anschließend schnell in den Magneten transferiert wird, um die Spektren aufzunehmen. Bisher wurde die Existenz der ALTADENA-Signale für die Deuterierung mit angereichertem $o\text{-D}_2$ nur theoretisch vorhergesagt, konnte aber nicht experimentell nachgewiesen werden. Für die nachfolgenden Experimente wurde D_2 verwendet, das bei 30 K angereichert wurde.

5.1. Die Deuterierung von Phenylacetylen unter ALTADENA-Bedingungen

Wird die Deuterierung von Phenylacetylen zu Styren- d_2 mit zu 77.6 % angereichertem $o\text{-D}_2$ außerhalb des Magneten im Druckprobenröhrchen durchgeführt und dieses schnell in den Magneten überführt, so liefert die sofortige Aufnahme das Spektrum in Abbildung 37. Es zeigt zwei Signale, eins in Emission und eins in Absorption, die sich den Deuteronen im Produkt erwartungsgemäß zuordnen lassen. Diese Signale bestätigen die Vorhersage aufgrund der theoretischen Betrachtung. Eine weitere Auflösung der einzelnen Linien der zwei Signale ist leider nicht möglich, so dass nicht erkennbar wird, wie stark die einzelnen Übergänge im Signal in Erscheinung treten (vergl. Abschnitt 2.3.5.). Das Spektrum wurde mit einem 90° -Puls aufgenommen. Zusätzlich wurde auf dem ^1H -Kanal breitbandig entkoppelt. Durch die Entkopplung wird erreicht, dass aus dem AMX-Spinsystem des Styren- d_2 das Proton quasi ausgeblendet wird und so ein AX-System entsteht.

5.2. Die Deuterierung von Phenylacetylen-d unter ALTADENA-Bedingungen

Wird der Versuch aus Abschnitt 5.1 mit Phenylacetylen-d durchgeführt, so erhält man das Spektrum in Abbildung 38.

Die Signale für die übertragenen Deuteronen erscheinen, wie erwartet, in Emissions- und in Absorption. Zusätzlich erscheint das dritte Deuteron durch einen NOE verstärkt in Absorption.

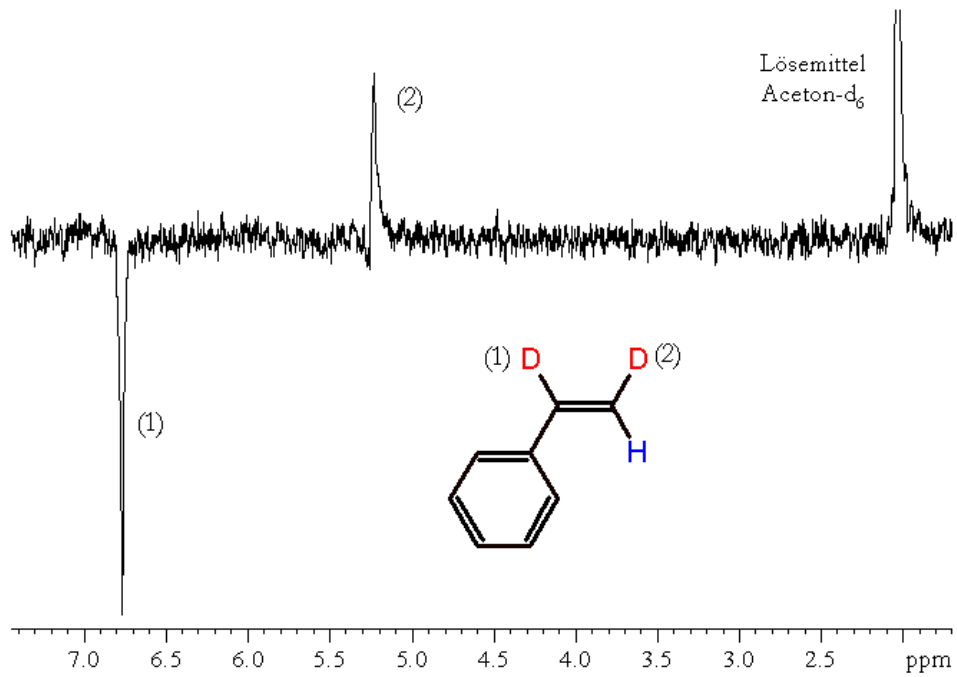


Abbildung 37: ALTADENA-Spektrum der Deuterierung von Phenylacetylen zu Styren-d₂

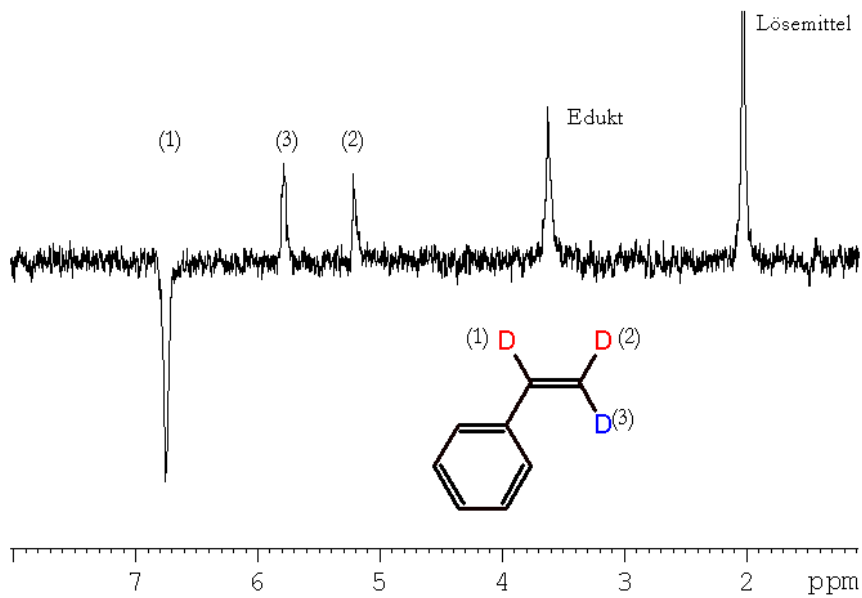


Abbildung 38: ALTADENA-Spektrum der Deuterierung von Phenylacetylen zu Styren-d₂

5.3. Die Deuterierung von Propiolsäuremethylester unter ALTADENA-Bedingungen

Die Deuterierung von Propiolsäuremethylester zu Acrylsäuremethylester-d₂ unter ALTADENA-Bedingungen liefert das Spektrum in Abbildung 40. Das Spektrum wurde ohne ¹H-Entkopplung mit einem 90°-Puls aufgenommen. Es entspricht nicht der theoretischen Voraussage (vergl. Abbildung 12).

Erwartet wurde ein Signalmuster wie in Abbildung 39 schematisch dargestellt, d.h. analog zum Spektrum von Styren-d₂ mit einer zusätzlichen Aufspaltung der Signale durch die Kopplung zum Proton, da bei der Aufnahme nicht entkoppelt wurde. Dabei hätte das rechte Signal aufgrund der kleinen Kopplung vermutlich nicht aufgelöst werden können.

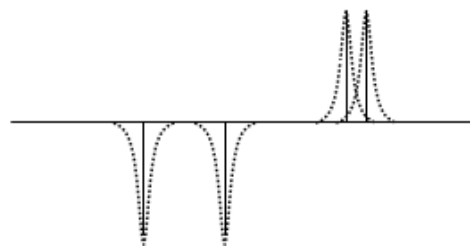


Abbildung 39: Erwartetes Spektrum

Das Spektrum zeigt stattdessen zwei Polarisations-signale, die jeweils die Kopplung zum Proton in Antiphase aufweisen. Deshalb erscheint das Deuteron bei 5.89 ppm mit wesentlich geringerer Intensität, da sich aufgrund der sehr kleinen geminalen Kopplung Absorptions- und Emissionsanteil größtenteils auslöschen (vergl. Abschnitt 3.2.3.). Außerdem ist die Reihenfolge umgekehrt im Vergleich zum Signal bei 6.15 ppm. Das Signal erscheint erst in Absorption, dann in Emission. Wird während der Akquisition auf dem ¹H-Kanal entkoppelt, so ist kein Polarisations-signal zu sehen. Dies ist für das beobachtete Signalmuster zu erwarten, da die Entkopplung den Absorptions- und den Emissionsanteil zur Deckung bringt, so dass sie sich vollständig aufheben. Auch bei einer Entkopplung sind keine Signale detektiert worden, die der theoretischen Voraussage entsprechen.

Auch im Falle des Phenylacetylen kann, wenn nicht entkoppelt wird, dieses Signalmuster beobachtet werden, jedoch überlagert von den eigentlichen ALTADENA-Signalen (Abbildung 42).

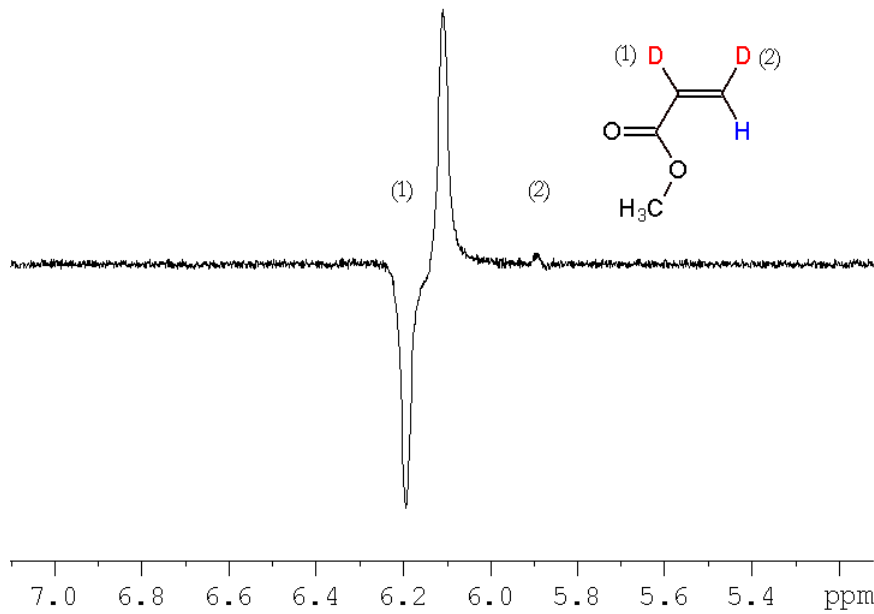


Abbildung 40: ALTADENA-Spektrum der Deuterierung von Propiolsäuremethylester zu Acrylsäuremethylester-d₂

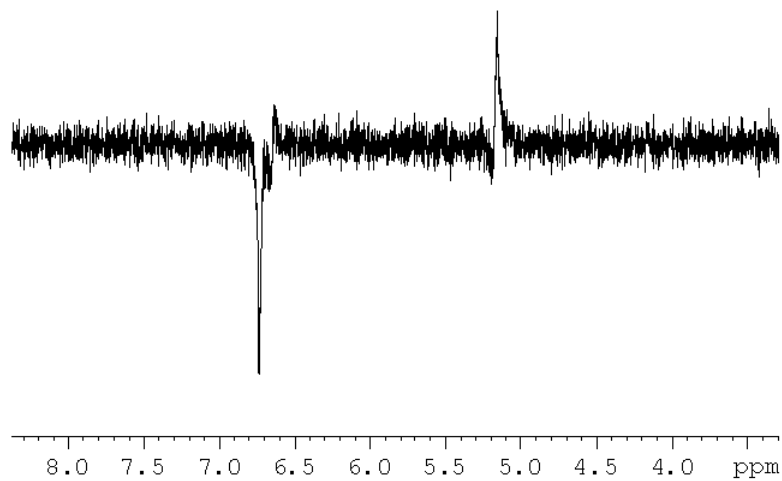


Abbildung 42: Die Deuterierung von Phenylacetylen unter ALTADENA-Bedingungen (keine ¹H-bb-Entkopplung)

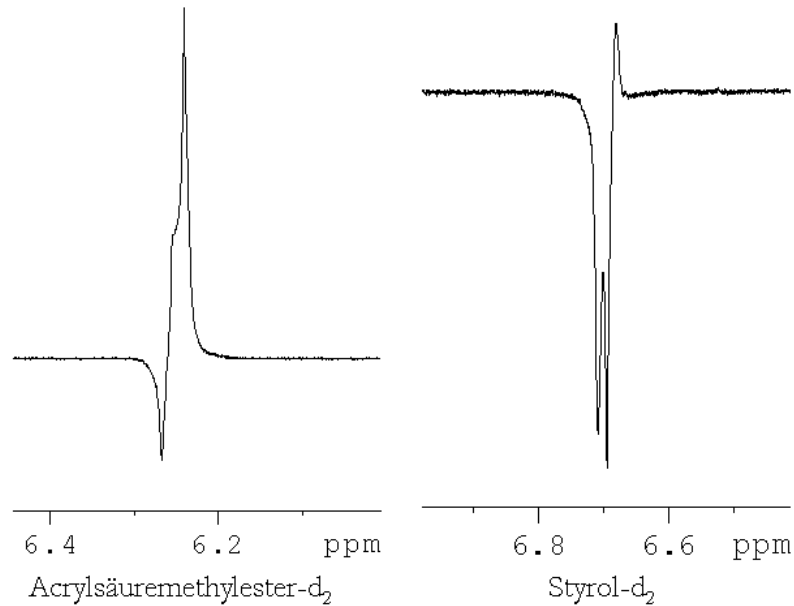


Abbildung 43: Die ^1H -Spektren der Deuterierung beider Substrate unter ALTADENA-Bedingungen

Bei dem Signal mit der Verschiebung 6.68 ppm (Spektrum Abbildung 42) sind normalerweise beide Linien in Emission zu sehen. Die rechte ist jedoch durch den Polarisierungseffekt, der vom Proton herrührt, deutlich abgeschwächt. Die linke Linie ist entsprechend verstärkt (Abbildung 41).

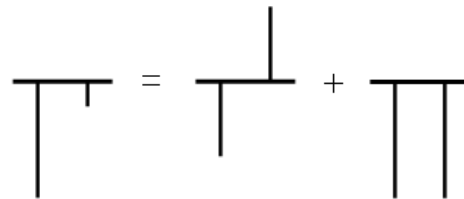


Abbildung 41: Überlagerung des ALTADENA-Signals

5.4. Die ^1H -Spektren der Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester

Die Aufspaltung des Polarisierungssignals mit der *trans*- J_{HH} -Kopplungskonstante und sein Verschwinden bei einer Entkopplung auf dem ^1H -Kanal weisen darauf hin, dass das Proton für dieses Phänomen verantwortlich ist. Daher wurde für beide Substrate – Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester – das ALTADENA-Experiment durchgeführt und dabei das Protonenspektrum aufgenommen. Die Spektren zeigt die Abbildung 43. Die Protonensignale der Vinylgruppe erscheinen in beiden Fällen mit einem charakteristischen Polarisierungsmuster.

Das Proton des Acrylsäuremethylester- d_2 zeigt ein unsymmetrisches Polarisations-

muster. Das thermische Spektrum des Protons im Produkt ist in Abbildung 45 gezeigt. Es zeigt ein Signal, das aus drei Linien mit der Intensitätsverteilung 1:1:1 besteht. Diese Aufspaltung des Protonensignals wird durch die *trans*- J_{HD} -Kopplungskonstante verursacht, die 2.65 Hz beträgt (Abbildung 17). Die geminale Kopplung ist zu klein, um aufgelöst werden zu können. Bei den Experimenten wurde festgestellt, dass es unter PASADENA-Bedingungen zu einem NOE kommt, der Polarisation auf das Proton transferiert. Dazu wurde eine Probe in einem Druckröhrchen mit ca. 2 bar Deuteriumdruck gemessen. Das Experiment wurde zunächst als ALTADENA-Experiment gestartet und zeigte anfänglich das Protonenspektrum wie in Abbildung 43. Nach 30 s jedoch ist der ALTADENA-Anteil der Signale relaxiert, und man erhält auf dem D-Kanal mit einem 45° -Puls ein *in situ*-Spektrum. Auf dem ^1H -Kanal erscheint das Protonensignal in Verstärkung (Abbildung 45).

Dies führt zu der Annahme, dass das Spektrum des Protons unter ALTADENA-Bedingungen von zwei Effekten herrührt: zum einen der NOE des PASADENA-Anteils und zum anderen der NOE des ALTADENA-Anteils. Dabei scheint die Höhe³³ der mittleren Linie dem PASADENA-Anteil zu entsprechen. Subtrahiert man diese Signalthöhe für alle drei Linien, so erhält man ein symmetrisches Polarisationsignal, das dem ALTADENA-Anteil entspricht (Abbildung 44).

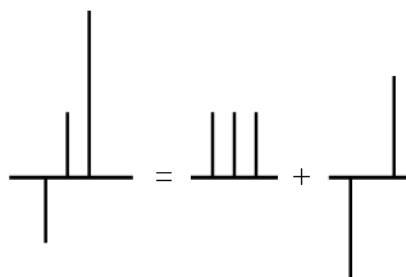


Abbildung 44: Die Zusammensetzung des Polarisationsignals

Das ^1H -ALTADENA-Spektrum zeigt auch die für Methylgruppe des Produktes ein starkes Polarisationsignal in Emission. Außerdem wird zusätzlich die Methylgruppe des Eduktes in verstärkter Absorption detektiert. Mehr Informationen dazu findet sich in [38].

Auch das Proton des Styren- d_2 zeigt ein unsymmetrisches Polarisationsmuster. Das unter PASADENA-Bedingungen aufgezeichnete Spektrum der Deuterierung von Phenylacetylen zeigt das Proton in Polarisation durch einen NOE (Abbildung 46). Das Signal erscheint hier jedoch in Emission. Daher lässt sich das rechte Signal in Abbildung 43 ebenfalls als eine Überlagerung zweier Signale deuten. Subtrahiert man hier den PASADENA-Anteil, so erhält man kein symmetrisches Signal.

³³Die unzureichende Auflösung des Spektrums erlaubt leider keine quantitative Auswertung

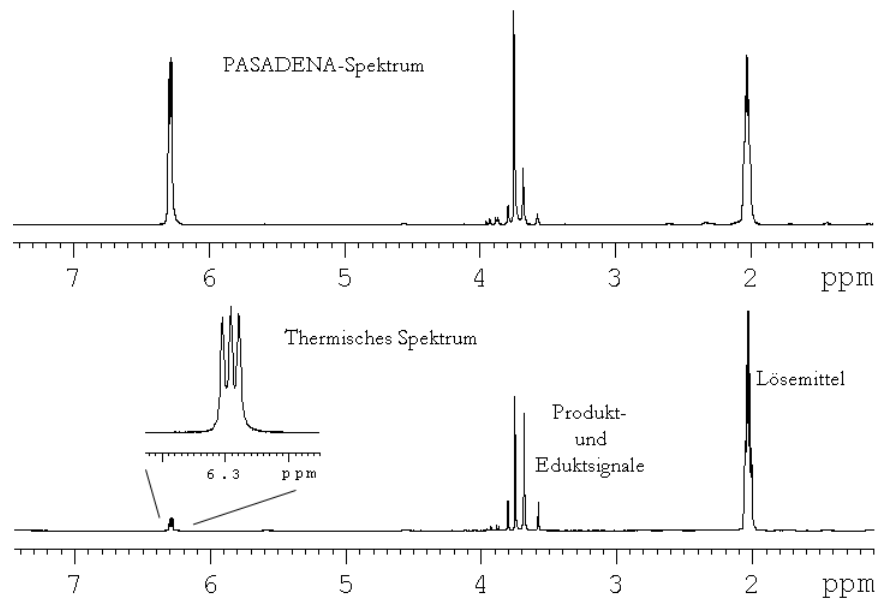


Abbildung 45: Vergleich der Signalintensität des Protons unter PASADENA- und thermischen Bedingungen.

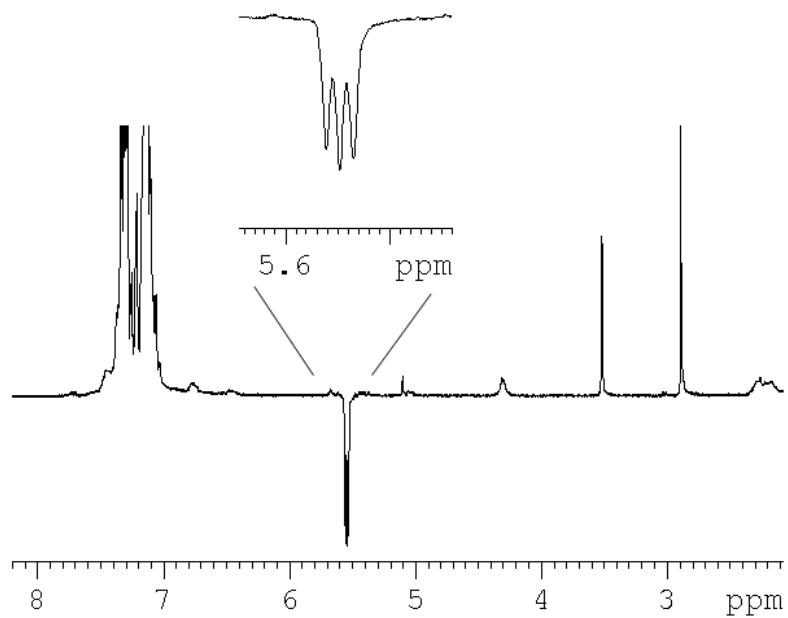
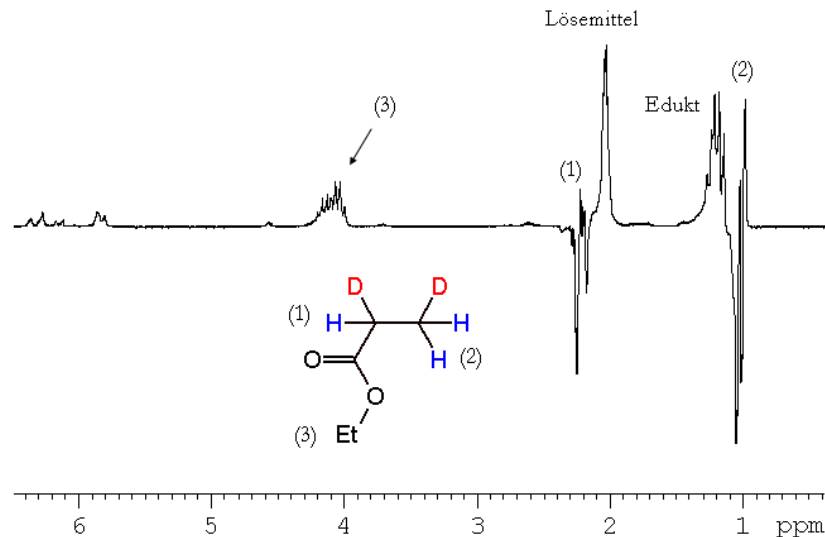


Abbildung 46: ^1H -Spektrum von Phenylacetylen bei einer Hydrierung unter PASADENA-Bedingungen

Abbildung 47: Das ^1H -Spektrum der Deuterierung von Acrylsäureethylester

5.5. Das ^1H -Spektrum der Deuterierung von Acrylsäureethylester

Auch bei der Verwendung von Acrylsäureethylester als Substrat kommt es unter ALTADENA-Bedingungen zu einer Übertragung von Polarisation auf die Protonen (Reaktion Abbildung 19). Abbildung 47 zeigt das Protonenspektrum. Die Protonen in Nachbarschaft zu den übertragenen Deuteronen sind stark polarisiert. Auch die Methylengruppe des Produktes, Propiolsäureethylester erscheint verstärkt.

5.6. Polarisations-transfer-Rücktransfer-Mechanismus zu Erklärung der Signalform in spinpolarisiertem Acrylsäuremethylester

Durch die Übertragung von $o\text{-D}_2$ auf das Edukt wird nicht nur das übertragene Deuterionensystem, sondern auch das Proton durch einen starken NOE polarisiert. Das Polarisationsignal, das bei der Deuterierung von Propiolsäuremethylester (und auch von Phenylacetylen, wenn auch in geringerem Maße) erhalten wird, ist offensichtlich durch Anwesenheit des Protons verursacht. Es spaltet mit der Kopplungskonstante $trans\text{-}J_{\text{HD}}$ auf und verschwindet bei Entkopplung auf dem ^1H -Kanal.

Zwischen den T_1 -Relaxationszeiten der Protonen und der Deuteronen besteht ein großer Unterschied. Relaxationszeiten von Protonen liegen normalerweise im Bereich von 5-15 s, während sie bei Deuteronen im Bereich von 0.5-1.5 s liegen. Deshalb ist

es möglich, dass das Proton im Produkt-AMX-Spinsystem als Zwischenspeicher der Polarisation wirkt. Die Polarisation wird durch den NOE auf das Proton übertragen. Durch die wesentlich schnellere Relaxation der Deuteronen geht aber deren Polarisation verloren. Das Proton ist dann aufgrund der langsameren Relaxation immer noch polarisiert und gibt diese Polarisation nun seinerseits weiter an die Kerne ab, die sich in seiner Nähe befinden. Dies sind im AMX-System des Produktes die beiden Deuteronen, die nun erneut durch das Proton über einen NOE polarisiert werden.

Zu den Relaxationszeiten finden sich weitere Ausführungen in Abschnitt 5.8..

5.7. Die Signalverstärkung des ALTADENA-Signals

Die für ALTADENA-Signale berechnete theoretische Signalverstärkung beträgt (Abschnitt 2.3.7.) 51800 für bei 30 K angereichertes D₂. Wie schon im Falle der *in situ*-Deuterierung ist dieser Wert im Experiment aufgrund der schnellen Relaxation nicht erreichbar, da die Zeit zwischen Deuterierung und Messung ca. 3 s beträgt. Der Nachteil der Überlagerung von Emissions- und Absorptionslinien entfällt jedoch, da die Signale jeweils als reine Emissions- oder Absorptionssignale auftreten. Dennoch sind im Experiment keine großen Signalverstärkungen erzielt worden. Für die Deuterierung von Phenylacetylen unter ALTADENA-Bedingungen liegt die Signalverstärkung um Bereich von ca. 50.³⁴ Bei 77 K angereichertes D₂ führt zu Signalverstärkungen in der Größenordnung von 5. Die Bestimmung der Signalverstärkung des Acrylsäuremethylester-d₂ entfällt, da keine ALTADENA-Signale auftreten. Es wurde jedoch die Signalverstärkung des Rücktransfersignals bei 6.15 ppm bestimmt. Es ist etwa um den Faktor 1000 verstärkt³⁵.

³⁴Da der Auslass für das angereicherte Gas bei den Experimenten zur Bestimmung der Signalverstärkung durch Eis z.T. verstopft war, konnten nur Drücke um ca. 1.2 bar in der Probe eingestellt werden

³⁵Die Experimente haben gezeigt, dass die Verstärkung der Signale in hohem Maße druckabhängig sind, d.h. dass die Signalintensität stark von den Umsatzraten der Reaktion abhängt. Dies ist auch bei PHIP-Experimenten zu beobachten und erschwert z.B. die Untersuchung von Polarisationstransferexperimenten [52].

5.8. Relaxationszeiten

Zur Aufnahme eines NMR-Signals wird die Magnetisierung aus der Richtung des Magnetfeldes in die x,y-Ebene gedreht. Durch die Bewegung der Magnetisierung in dieser Ebene wird ein Signal in der Spule induziert. Dabei klingt das Signal ab, man erhält den freien Induktionszerfall. Dieser Zerfallsprozess verläuft exponentiell mit einer Zeitkonstante T_2^* . Der Zerfall hat verschiedene Ursachen, unter anderem die unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen bei verschiedenen chemischen Verschiebungen oder lokale Feldinhomogenitäten. Der Anteil der Relaxation, der durch letztere verursacht wird, wird als transversale oder Spin-Spin Relaxation bezeichnet. Sie verläuft mit einer Zeitkonstante T_2 und ist ein Entropieeffekt. Sie kann durch spezielle Messverfahren, z.B. mit der Spin-Echo-Methode, ermittelt werden.

Ist die Magnetisierung aus der z-Richtung ausgelenkt, so baut sie sich in diese Richtung mit einer Zeitkonstante T_1 wieder auf (vergleiche Formel 44, nächster Abschnitt). Auch dieser Vorgang verläuft exponentiell. Es gilt, dass nach einer Zeit von $5 \cdot T_1$ ca. 99 % der Magnetisierung wieder aufgebaut sind. Diese Zeitkonstante T_1 gilt für sogenannte thermische Systeme, die durch einen elektromagnetischen Puls aus der Boltzmann-Verteilung ausgelenkt wurden. Man bezeichnet die T_1 -Relaxation auch als longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter Relaxation. Während es sich bei der transversalen Relaxation um einen Entropieeffekt handelt, bedeutet die longitudinale Relaxation die Wiederherstellung der Boltzmann-Verteilung, also einen Energieeffekt.

Die Hauptursache für die Relaxation eines Spinsystems ist das Auftreten fluktuierender magnetischer Wechselfelder. Die Spin-Gitter Relaxation wird durch verschiedene Mechanismen mit individuellen Zeitkonstanten T_1 verursacht [53]:

- Quadrupolare Relaxation T_{1Q}
- Dipol-Dipol Relaxation T_{1DD}
- Relaxation durch chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) T_{1CSA}
- Spin-Rotations Relaxation T_{1SR}

Aus diesen Relaxationszeiten setzt sich die longitudinale Relaxationszeit T_1 wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1Q}} + \frac{1}{T_{1DD}} + \frac{1}{T_{1CSA}} + \frac{1}{T_{1SR}} \quad (43)$$

Für Kerne mit Spin $\frac{1}{2}$ gilt normalerweise folgende Reihenfolge hinsichtlich der Bedeutung der Relaxationsmechanismen auf die Relaxationsgeschwindigkeit:

Dipol-Dipol > CSA > Spin-Rotation

Im Falle eines Kerns mit Spin 1 kommt noch die effiziente quadrupolare Relaxation hinzu:

$$\text{quadrupolar} \gg \text{Dipol-Dipol} > \text{CSA} > \text{Spin-Rotation}$$

Bei einem polarisierten Spinsystem kommen zusätzliche Wege der Relaxation hinzu. Beispielsweise werden beim Auftreten eines NOE³⁶ zusätzliche Relaxationskanäle ermöglicht, da mehr Energie über w_0 - und w_2 -Übergänge verteilt werden kann (man spricht auch von Kreuzrelaxation). Außerdem kann über die skalare Kopplung Energie (Polarisation) auf andere Kerne übertragen werden. Daher ist die Relaxation eines polarisierten Spinsystems schneller als die desselben Spinsystems, wenn es durch einen Puls aus seinem thermischen Grundzustand ausgelenkt wird. Die schnellere Relaxation eines polarisierten Systems wird im Folgenden mit T_{1Pol} bezeichnet. Logischerweise kann T_{1Pol} nicht größer werden als T_1 ³⁷. Daher kann bei einer Betrachtung eines polarisierten Spinsystems, das mit T_{1Pol} relaxiert, durchaus die Relaxationszeit T_1 desselben Systems herangezogen werden. Ist diese Relaxationszeit sehr kurz, so relaxiert dasselbe System, wenn es polarisiert ist, mindestens genauso schnell. Eine kurze T_1 -Zeit ist eine Erklärung dafür, dass Polarisationssignale sehr schwach oder gar nicht detektierbar sind, wie z.B. im Falle der Deuterierung von Diphenylbutadiin (vergleiche Abschnitt 3.2.5.).

5.8.1. Inversions-Erholungsmethode zur Bestimmung von T_1

Die gängige Methode zur Bestimmung von longitudinalen Relaxationszeiten ist die Inversions-Erholungsmethode (engl. *inversion recovery*). Die Pulsfolge und die Auswirkung auf die Magnetisierung sind in Abbildung 48 dargestellt. Mit einem 180° Puls wird die Magnetisierung invertiert. Anschließend wartet man eine Zeit t . In dieser Zeit relaxiert die Magnetisierung. Danach setzt man einen 90° Puls und nimmt ein Spektrum auf. Wenn das System vollständig relaxiert ist (ca. $5 T_1$), wiederholt man den Vorgang mit einer anderen Wartezeit. Für $t = 0$ erhält man ein Emissionssignal, das der maximalen Intensität entspricht. Für sehr große t erhält man das normale thermische Absorptionsspektrum in maximaler Intensität. Der Kurvenverlauf wird beschrieben durch:

³⁶Der NOE ist ein dipolarer Mechanismus. Genau genommen ändert sich beim Auftreten eines NOE T_{1DD}

³⁷Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Relaxationszeit bestimmter Spinsysteme erheblich verlängert werden [54, 55].

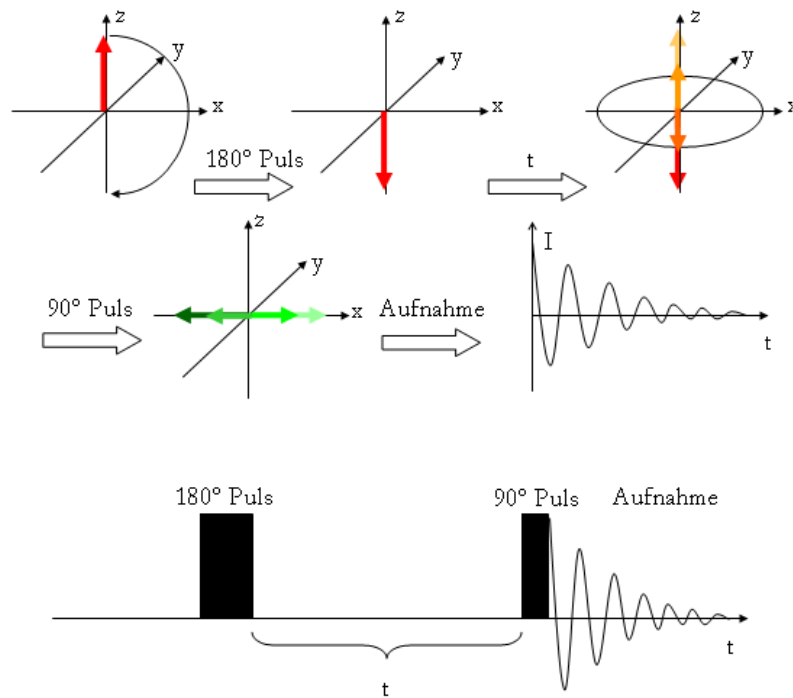


Abbildung 48: Die Inversions-Erholungsmethode

$$I(t) = I_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (44)$$

5.8.2. Messung der Relaxationszeiten von Styren und Acrylsäuremethylester

Für die Produkte der Deuterierungen, hier Styren-d₂ und Acrylsäuremethylester-d₂, wurden mit der Inversions-Erholungsmethode die Relaxationszeiten der Deuteronen und des Protons des AMX-Spinsystems ermittelt. Dazu wurden die Reaktionslösungen nach Durchführung von Deuterierungsexperimenten verwendet. Die Relaxationszeiten wurden einmal in deuteriertem und einmal in undeuteriertem Aceton bestimmt. T_1 von Styren-d₂ wurde zusätzlich in deuteriertem und undeuteriertem Chloroform gemessen, es ergab sich jedoch kein signifikanter Unterschied in den Relaxationszeiten im Vergleich zu Aceton als Lösemittel. Des Weiteren wurden die T_1 -Zeiten von Styren und Acrylsäureethylester³⁸ bestimmt, um den Vergleich mit den deuterierten Spinsystemen zu ermöglichen. Dabei wurde die Probe mit Katalysator versetzt und mit angereichertem Deuterium entgast, um vergleichbare Bedingungen einzustellen. Die Abbildungen 50 und 49 zeigen die Relaxationskurven für die Deuteronen und das Proton von Acrylsäuremethylester-d₂. Die übrigen Ergebnisse sind in Abbildung 51

³⁸Aus Gründen der Verfügbarkeit konnte kein Acrylsäureethylester eingesetzt werden.

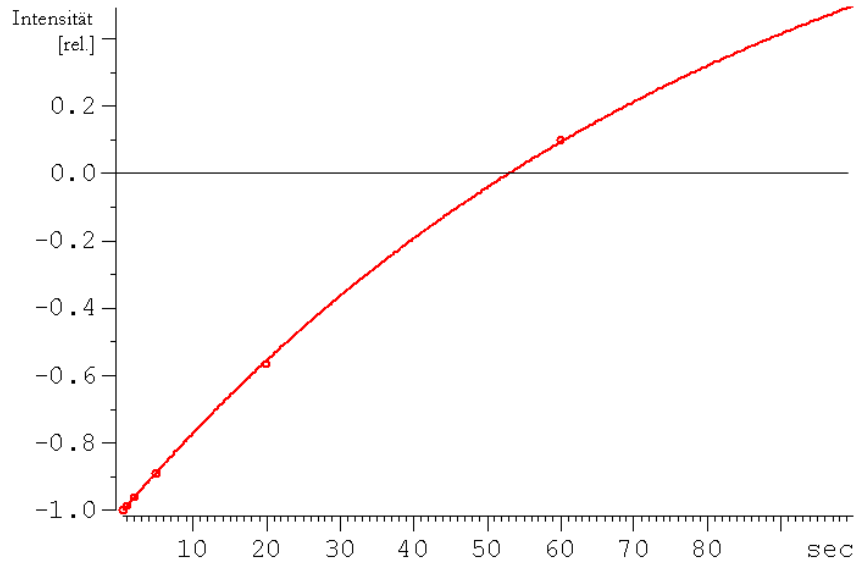


Abbildung 49: Die Relaxationskurve des Vinylprotons in Acrylsäuremethylester-d₂

zusammengefasst.

Innerhalb der vier nicht deuterierten Moleküle fällt auf, dass immer das Vinylproton, das geminal zum Phenylrest bzw. zur Estergruppe steht, die längste Relaxationszeit hat, das Proton in *trans*-Stellung dagegen die kürzeste. Für zwei Deuteronen in geminaler und in *trans*-Stellung zum Rest gilt dieser Unterschied ebenfalls. Da jedoch die Absolutwerte der T_1 -Zeiten des Deuteriums um den Faktor 10 kleiner sind, fällt der Unterschied nicht mehr so stark ins Gewicht (siehe unten). Interessant ist, dass Acrylsäureethylester ein Proton besitzt, das im deuterierten Lösemittel eine T_1 -Zeit von 49 s hat. Dies ist für Protonen überaus lang. Generell sind die Relaxationszeiten des Styrens deutlich kürzer als die des Acrylsäureethylesters. Dies ist auch im Vergleich der deuterierten Moleküle zu beobachten.

Für die Relaxationszeiten der Protonen gilt, dass sie im undeuterierten Lösemittel um ungefähr 50 % kürzer sind. Dieser Trend besteht sowohl für Styren als auch für Acrylsäuremethylester und gilt sowohl in den deuterierten wie auch in den undeuterierten Molekülen. Die Relaxationszeiten der Deuteronen hingegen sind von der Wahl des Lösemittels nahezu unabhängig. Für diesen Unterschied ist das Quadrupolmoment des Deuteriums verantwortlich. In Kernen mit einem Spin $> \frac{1}{2}$ ist die quadrupolare Relaxation der Haupteffekt, der für die Rückkehr in den thermischen Gleichgewichtszustand verantwortlich ist. Die quadrupolare Relaxation ist sehr effizient, so dass die Relaxationszeiten sehr klein sind. Die Dipol-Dipol-Relaxation fällt hier nicht ins Gewicht. Bei der Relaxation der Protonen spielt sie jedoch eine bedeu-

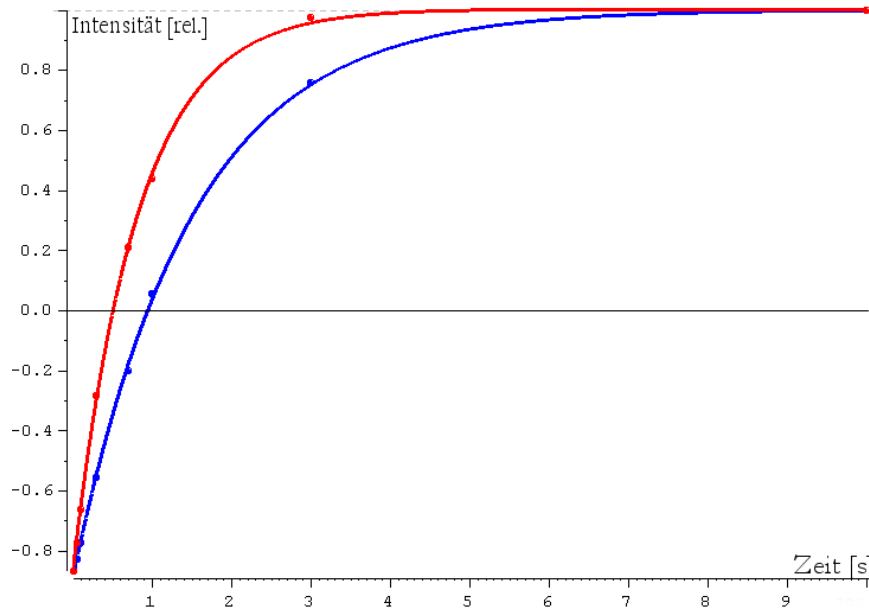


Abbildung 50: Die Relaxationskurve der Deuteronen in Acrylsäuremethylester-d₂

tende Rolle. Dies erklärt die Abnahme der Relaxationszeit im undeuterten Lösemittel gegenüber dem deuterierten: Protonen sind im Vergleich zu den Deuteronen starke magnetische Dipole. Die Anwesenheit der Protonen im Lösemittel erhöht also die Konzentration starker magnetischer Dipole und damit die Möglichkeiten für eine dipolare Relaxation [53].

Die Substitution zweier Protonen durch zwei Deuteronen hat große Auswirkungen auf die Relaxationszeit des dritten Protons im Molekül. Seine Relaxationszeit verlängert sich um das Drei- bis Vierfache. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch die Verringerung der dipolaren Relaxation erklären. Insbesondere fällt die T_1 -Zeit des Protons im Acrylsäuremethylester-d₂ auf: sie beträgt >86 s. Auch im undeuterten Lösemittel ist die Relaxationszeit mit >37 s noch bemerkenswert lang. Normalerweise haben Protonen Relaxationszeiten im Bereich von 5-15 s. Auch die Relaxationszeit des Protons im Styren-d₂ ist mit $T_1 = 32$ s relativ lang.

Das ALTADENA-Experiment liefert im Falle der Deuterierung des Phenylacetylen die theoretisch vorhergesagten Spektren. Bei der Verwendung von Propiolsäuremethylester als Edukt hingegen werden ausschließlich die Rücktransfersignale detektiert. Das Fehlen der reinen ALTADENA-Signale im letzteren Fall legt die Vermutung nahe, dass die D-Signale des Acrylsäuremethylester-d₂ schneller relaxieren und deshalb nicht detektiert werden können.

Die Relaxationszeiten der beiden Deuteronen des Styren-d₂ und des Acrylsäuremethylester-d₂ liegen in derselben Größenordnung. Die T_1 -Zeit der Deuteronen des

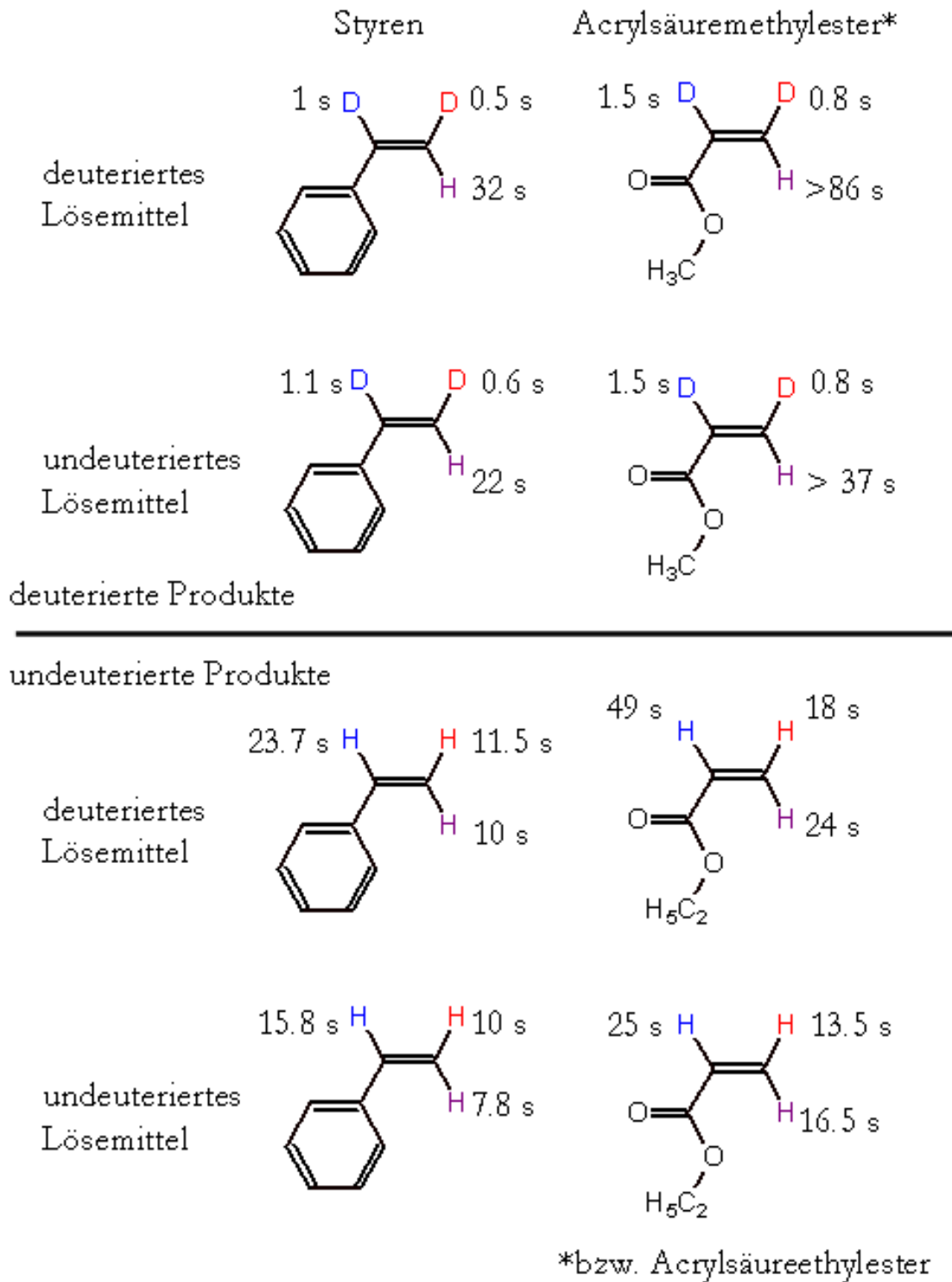


Abbildung 51: Übersicht über die Relaxationszeiten

Styren-d₂ beträgt 1 s bzw. 0.5 s. Die Werte der T_1 -Zeit der Deuteronen des Acrylsäuremethylester-d₂ sind ca. 50 % größer und betragen 1.5 s bzw. 0.8 s. Dieses Ergebnis ist zunächst erstaunlich, da es der zuvor geäußerten Vermutung widerspricht. Offenbar enthält die „thermische“ Relaxationszeit in diesem Falle keine Information, die geeignet ist, das Fehlen der ALTADENA-Signale zu erklären. Die thermische T_1 -Zeit bildet nur den Grenzwert für T_{1Pol} . Daher ist es möglich, dass im polarisierten Spinsystem des Acrylsäuremethylester-d₂ die Relaxationszeit T_{1Pol} , z.B. durch einen wesentlich effizienteren NOE, deutlich kürzer ist als im Styren-d₂. Der Intensitätsunterschied der Rücktransfersignale stützt diese Annahme. Das Rücktransfersignal des Produkts der Deuterierung von Propiolsäuremethylester ist sehr groß, während es beim polarisierten Produkt der Deuterierung von Phenylacetylen deutlich schwächer detektiert wird. Hier ist das ALTADENA-Signal merklich größer. Außerdem besitzt das Proton des Acrylsäuremethylester-d₂ eine beachtlich lange T_1 -Zeit (siehe oben). Daher ist es wahrscheinlich in der Lage, die Polarisation wesentlich länger zu speichern als das Proton im Styren-d₂.

Beim Vergleich der Werte der thermischen Relaxationszeit T_1 mit den Abschätzungen der Werte der Relaxationszeit der polarisierten Signale T_{1Pol} (Tabelle 2 Abschnitt 4.4) stellt man fest, dass die T_{1Pol} für beide Deuteronen deutlich länger ist als T_1 (2.2 s bzw. 2.0 s für T_{1Pol} gegenüber 1.5 s und 0.8 s für T_1). Dies kann aber nach den Erläuterungen aus Abschnitt 5.8 nicht korrekt sein. Aufgrund der Genauigkeit der Messung ist anzunehmen, dass die Bestimmung von T_{1Pol} fehlerhaft ist.

6. Experimenteller Teil

6.1. Das NMR-Spektrometer

Alle Experimente wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ Avance DRX 200 aufgenommen. Zur Aufnahme der Deuteriumspektren muss der *lock*-Verstärker verwendet werden, da der Breitbandverstärker in diesem Frequenzbereich durch einen Filter geschützt ist, um nicht vom *lock*-Signal beeinflusst zu werden.

6.2. Die Probenvorbereitung

Zur Herstellung der Probe werden ca. 4 mg Katalysator eingewogen und in ein Standard-NMR-Röhrchen, bzw. ein Druckprobenröhrchen gefüllt. Anschließend wird das Lösemittel zugegeben. Um die Auflösung zu beschleunigen, kann ein Ultraschallbad verwendet werden. 20 μl Substrat (und im Falle der Verwendung undeuterierter Lösemittel 20 μl Aceton- d_6 als interner Standard) werden der Lösung hinzugegeben und kurz zur Vermischung geschüttelt.

6.3. Deuterium

Das Deuterium D_2 wurde einer Druckgasflasche entnommen. Alternativ konnte es mit einem Wasserstoffgenerator der Firma DBS (PG-H2 160) aus D_2O elektrolytisch hergestellt werden. Da mit der Anlage zuvor molekularer Wasserstoff $^1\text{H}_2$ hergestellt wurde und das dafür verwendete H_2O nicht vollständig aus der Anlage entfernt wurde, enthielt das gewonnene D_2 deutliche Anteile an H_2 und HD.

6.4. Die Anreicherung

Für die Anreicherung eines Kernspinisomers können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Die herkömmliche Methode ist die Kühlung des Gases in einem U-Rohr mit flüssigem Stickstoff. Dazu wird ein mit Aktivkohle gefülltes U-Rohr in einen mit flüssigen Stickstoff befüllten Dewar getaucht. Das U-Rohr kann über eine Zuleitung mit $^1\text{H}_2$ oder mit D_2 aus der Gasflasche befüllt werden. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass aufgrund des Druckes der Flasche ein Druck von bis zu 5 bar³⁹ eingestellt werden kann. Dies ist von Nutzen, wenn man ALTADENA-Experimente im Druckprobenröhrchen durchführt.

³⁹Bis zu diesem Druck können die Druckprobenröhrchen belastet werden.

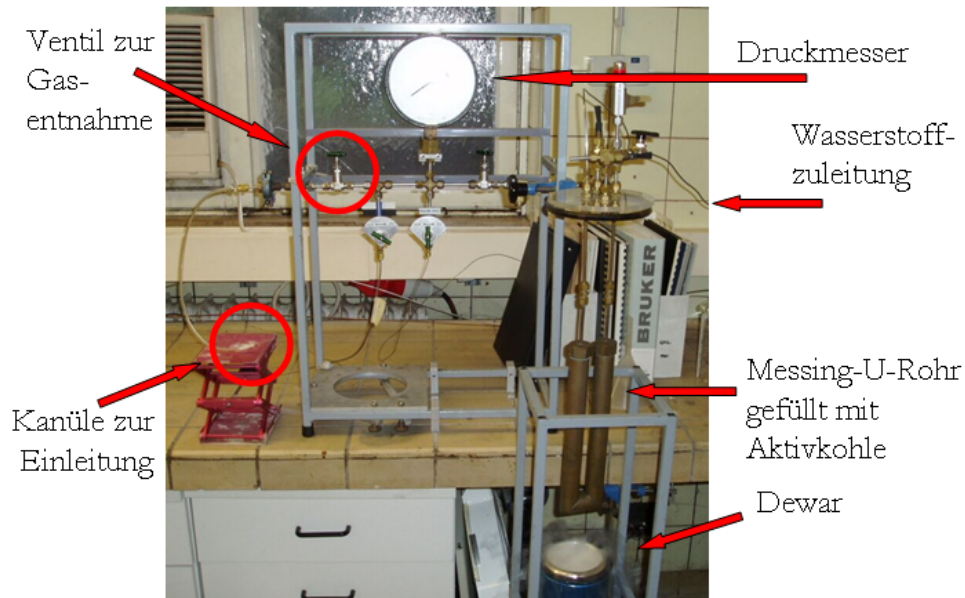


Abbildung 52: Die U-Rohr Apparatur

Das Gas kann über ein Ventil abgenommen werden und über eine Kapillare durch ein Septum ins Druckprobenröhrchen eingegeben werden (ALTADENA). Alternativ kann das Gas durch eine Stahlkapillare zum Magneten geleitet werden (PASADENA).

Um tiefere Temperaturen zu erreichen, werden die Gase mit einer dafür angefertigten Kühlanlage angereichert. Dazu wird das Gas vorher durch eine Kühlfalle geführt, um eventuelle Feuchtigkeit durch Ausfrieren zu entfernen. Anschließend wird das Gas in die Anlage eingeleitet, wo es bis auf 30 K abgekühlt wird. Die Apparatur besteht aus einem Kryostaten Modell CS2/9 der Firma Edwards und einer Anreicherungsanlage der Firma Oxford, die eigens für diesen Zweck konstruiert wurde. Der wassergekühlte Kryostat komprimiert Helium auf einen Druck von 16.5 bar und führt es der Anreicherungsanlage zu. Dort wird das Helium expandiert, wodurch der Kühleffekt erzielt wird. Die Anlage kann in einem Temperaturbereich von 10-300 K arbeiten. Die Anreicherung erfolgt in einer Aktivkohlezelle, die als Kapillarsystem um den Heliumkühlfinger der Anlage angebracht ist. Dabei darf der Druck des zugeführten Gases 2.5 bar nicht übersteigen. Die Entnahme des angereicherten Gases erfolgt wie bei der Anreicherung mit flüssigem Stickstoff im U-Rohr beschrieben.

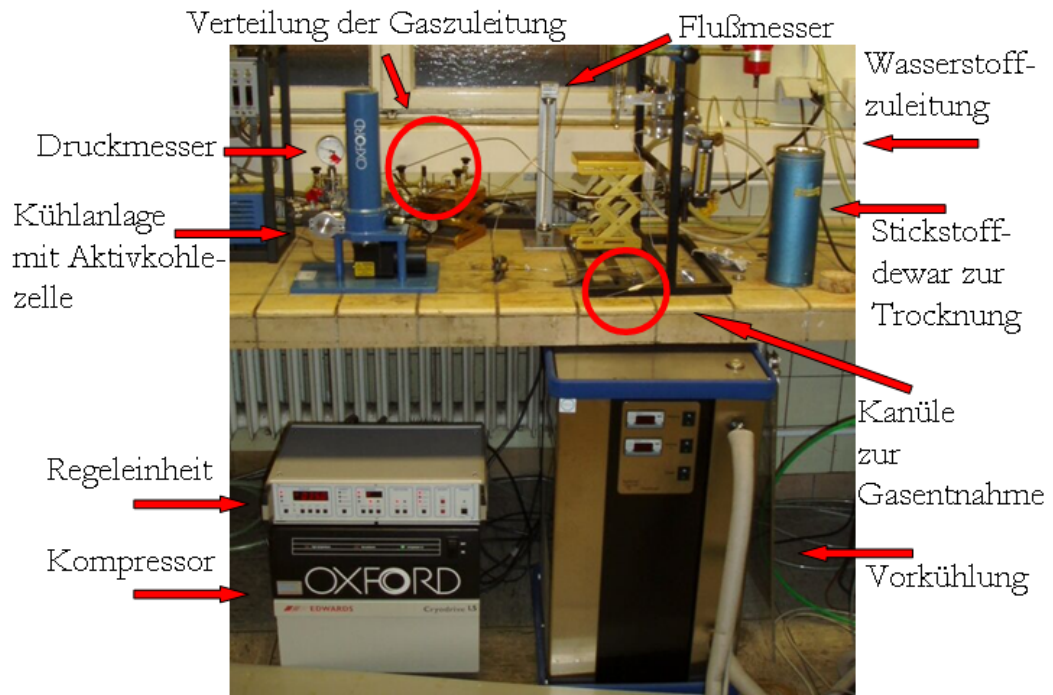


Abbildung 53: Die Oxford-Anreicherungsanlage

6.5. Reaktionsführung - PASADENA und ALTADENA

ALTADENA

Für das Experiment wird ein Druckröhrchen verwendet, das mit einem teflonbeschichteten Septum in einer Schraubkappe verschlossen wird. Das angereicherte Gas wird durch eine Kanüle in das Druckröhrchen eingeleitet (Abbildung 54), in dem die vorbereitete Probe vorliegt. Dabei wird der Raum über der Probe mehrmals mit Gas gespült. Das Röhrchen wird schon zuvor in den Spinner eingesetzt. Das Probenröhrchen wird anschließend heftig geschüttelt, um die Reaktion zu starten. Anschließend wird es schnell⁴⁰ in den Magneten verbracht und die Akquisition gestartet.

PASADENA

Um die Reaktion *in situ* durchzuführen, wird das angereicherte Gas über eine Glaskapillare, die mit einem Magnetmotor in ein konventionelles Probenröhrchen gesenkt und herausgenommen werden kann, in die Probenlösung eingeleitet. Der Gasstrom wird durch ein Magnetventil geöffnet bzw. unterbrochen. Magnetventil und Magnetmotor können mit dem Messrechner angesteuert werden. Dadurch können Hydrierzeit und Posthydrierzeit durch das Pulsprogramm kontrolliert werden. Da das Gas nur in die Lösung eingeperlt wird, findet die Reaktion bei Umgebungsdruck statt.

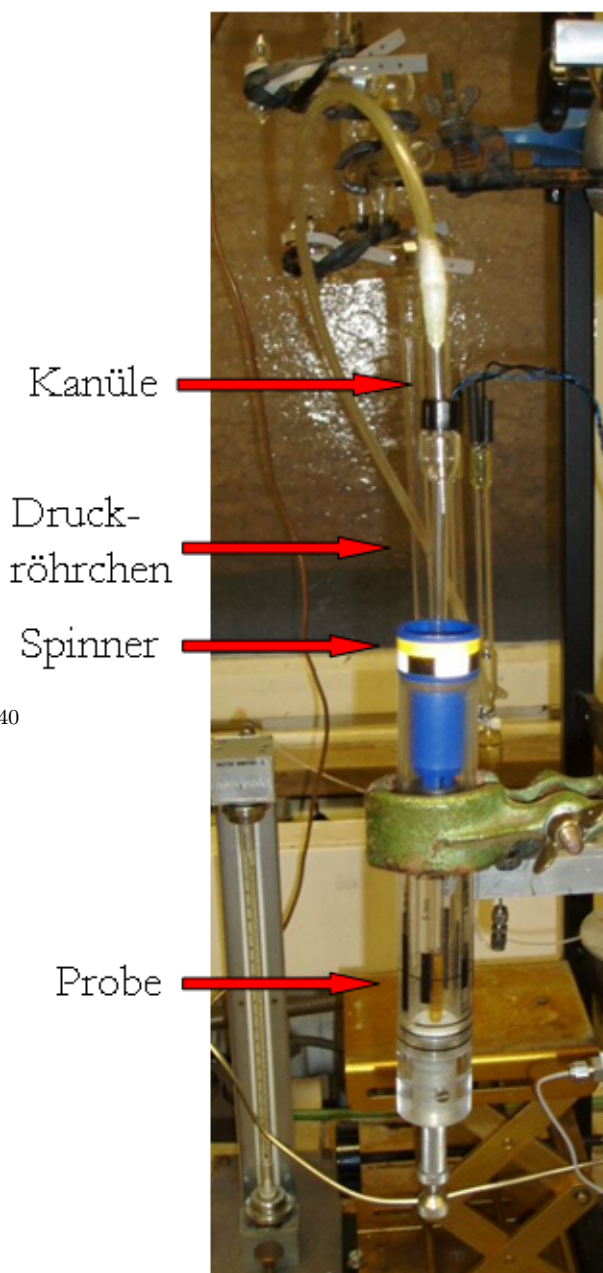


Abbildung 54: Druckröhrchen

⁴⁰Zweckmäßig schaltet man den Luftstrom, der Probenröhrchen und Spinner aus dem Magneten hebt, schon vor dem Schütteln aus.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden kernspinpolarisierte Moleküle durch die homogen katalysierte Hydrierung von Substraten mit ortho-angereichertem Deuterium hergestellt. Im NMR-Spektrum zeigen diese Moleküle verstärkte Signale in Emission und in Absorption. Dabei unterscheiden sich die Signalmuster je nachdem, ob die Reaktion *in situ*, d.h. im Magnetfeld des Spektrometers, oder im Erdmagnetfeld durchgeführt wird. Die Deuterierung *in situ* war schon zuvor experimentell erfolgt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Messungen relativ einfach mit dem experimentellen Aufbau durchgeführt werden können, der auch für die PHIP-NMR benutzt wird. Dabei ist es von Vorteil, dass eine Kühlanlage zur Verfügung stand, mit der Gase in Gegenwart von Aktivkohle auf bis zu 30 K⁴¹ gekühlt werden können. Die Anreicherung von Deuterium bei dieser Temperatur ergibt einen Überschuss von 77.6% o-D₂. Es konnten Signalverstärkungen um den Faktor 100 bei dieser Anreicherung erzielt werden. Es wurde außerdem festgestellt, dass sich mit geringeren Anreicherungsgraden ebenfalls qualitativ gute Ergebnisse erzielen lassen. So wurde mit Deuterium, das bei 77 K angereichert wurde, noch eine Signalverstärkung von ca. 15 erreicht. Daher ist eine Kühlanlage nicht zwingend notwendig, die Anreicherung kann auch mit einem in flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr mit Aktivkohle erfolgen.

Es konnte also gezeigt werden, dass ODIP-NMR eine Messmethode darstellt, die durchaus in einem gewissen Rahmen standardmäßig wie die PHIP-Methode einsetzbar ist.

Mit den Substraten Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die die Grenzen der ODIP-NMR verdeutlichen. Die größte Einschränkung wird durch die effiziente quadrupolare Relaxation der Deuteronen verursacht. Die Polarisations-signale relaxieren sehr schnell, so dass die Zeit, in der ein gutes Spektrum erzielt werden kann, sehr kurz ist. Die Aufnahme muss möglichst direkt nach Herstellung der spinpolarisierten Moleküle erfolgen, um maximale Intensitäten zu gewinnen. Daher muss z.T. ein Kompromiss zwischen Auflösung des Spektrums (die durch die Messmethode verringert wird) und Signalintensität gemacht werden. Die effiziente Relaxation verhindert auch eine Erfassung und Auswertung der Reaktionskinetik. Während in der PHIP-NMR durch Variation der Posthydrierzeit

⁴¹Tiefere Temperaturen sind mit der Kühlanlage prinzipiell möglich. D₂ kondensiert unter Normaldruck bei 26 K. Da in der Anlage ein Druck von ca. 2 bar herrscht, liegt die Kondensationstemperatur noch höher. Es wurde eine Temperatur von 30 K eingestellt, bei der noch keine Kondensation erfolgt.

die Einflüsse der Reaktionskinetik auf die Signalintensität erkennbar sind, wird bei ODIP nur die Relaxation beobachtet.

Für eine Deuterierung außerhalb des Magneten, d.h. unter ALTADENA-Bedingungen, wurde bereits eine theoretische Voraussage über das Auftreten von Polarisationsignalen gemacht. Diese konnten erstmals bei der Deuterierung von Phenylacetylen experimentell nachgewiesen werden. Dabei wurden Signalverstärkungen um den Faktor 50 festgestellt.

Bei Experimenten mit Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester unter ALTADENA-Bedingungen wurde das Auftreten von Signalen in Polarisation entdeckt, die nicht mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmen. Es wird angenommen, dass sie durch einen Polarisations-Transfer-Rücktransfer-Mechanismus verursacht werden. Die Polarisation wird im AMX-Produktspinsystem durch einen starken NOE von den Deuteronen auf das Proton übertragen. Die Deuteronen relaxieren schnell aufgrund ihres Quadrupolmoments. Anschließend überträgt das Proton die Polarisation zurück auf die Deuteronen, die im D-Spektrum in Polarisation detektiert werden. Interessant ist die Signalverstärkung, die für dieses Rücktransfersignal bestimmt wurde, sie beträgt ca. 1000 im Falle der Deuterierung von Propiolsäuremethylester.

Das Proton ist also in der Lage, Polarisation zu speichern und an andere Kerne quasi dosiert wieder abzugeben. Ein ähnlicher Fall wird in [56] vorgestellt. Hier fungiert $p\text{-}^1\text{H}_2$ als Initiator der Polarisation. Diese wird auf ^{13}C übertragen und von dort an Deuterium weitergegeben.

Des Weiteren wurden unter PASADENA- und ALTADENA-Bedingungen Polarisations-signale auf dem Protonenkanal gefunden, die z.T. beachtliche Intensitäten aufweisen.

Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden die longitudinalen Relaxationszeiten der Produkte der Deuterierung von Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester – Styren- d_2 bzw. Acrylsäuremethylester- d_2 – bestimmt. Die Messungen wurden im deuterierten und im nicht deuterierten Lösemittel durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch die nicht deuterierten Substanzen gemessen. Es konnte der Einfluss des Lösemittels auf die Relaxationszeiten der Protonen deutlich gemacht werden. Die Relaxation der Deuteronen hingegen ist durch das Quadrupolmoment dominiert und daher unabhängig vom Lösemittel.

Ferner zeigte sich, dass der Austausch zweier Protonen im Molekül die Relaxationszeiten des dritten Protons deutlich verlängert. Im deuterierten Lösemittel konnte eine T_1 -Zeit von >86 s für das Vinylproton in Acrylsäuremethylester- d_2 gemessen werden, gegenüber 24 s im undeuterierten Acrylsäuremethylester. Dies unterstützt natürlich die Zwischenspeicherung von Polarisation und damit den Transfer-Rücktransfer-

Mechanismus.

Eine Erklärung für das Fehlen der ALTADENA-Signale bei der Deuterierung von Phenylacetylen konnte die Bestimmung der Relaxationszeiten nicht liefern.

Es wurden auch Versuche gemacht, Polarisation durch ODIP auf dem ^{13}C -Kanal zu detektieren, es konnten aber keine Signale beobachtet werden.

7.2. Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, dass ODIP gut anwendbar ist. Damit ist die Untersuchung von homogen katalysierten Deuterierungen prinzipiell möglich. Es bleibt abzuwarten, ob die Methode bezüglich der Katalyse einen Vorteil bringt, da die PHIP-NMR besser zu handhaben ist und durch die langsamere Relaxation die Reaktionskinetik fassbar ist. Die hohen Kosten für D_2 stellen ebenfalls einen großen Nachteil dar.

Dennoch birgt die ODIP-NMR einige interessante Aspekte, besonders im Hinblick auf die magnetische Markierung von Molekülen für die MRI. Die Betrachtung der Relaxationszeiten hat gezeigt, dass in Anwesenheit von Deuteronen die T_1 -Zeit von Protonen durch die Verringerung der dipolaren Relaxation stark verlängert werden kann. Dies ist interessant, wenn nach einer Möglichkeit gesucht wird, die magnetische Markierung eines Moleküls zu konservieren. Magnetisch markierte Moleküle sollen in der MRI eingesetzt werden. Dazu müssen sie außerhalb des Körpers hergestellt werden, um dann in den Körper verbracht zu werden. Dort brauchen sie ca. 20 s, um sich zu verteilen. Daher ist es erforderlich, die Polarisation lange zu speichern.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass mit ODIP eine Übertragung von Polarisation auf andere Kerne, zumindest auf ^1H , möglich ist. Daher kann die Verwendung von ODIP zwei Probleme der Herstellung magnetisch markierter Substanzen beheben: zum einen das Erzeugen der Polarisation und zum anderen deren Konservierung durch Minimierung der Relaxation.

Literatur

- [1] EISENSCHMID, T.C., R.U. KIRSS, P.P. DEUTSCH, S.I. HOMMELTOFT, R. EISENBERG, J. BARGON, R.G. LAWLER und A.L. BALCH: *Parahydrogen Induced Polarization in Hydrogenation Reactions*. J. Am. Chem. Soc., 109:8089–8091, 1987.
- [2] BARGON, J., J. KANDELS und K. WOELK: *Ortho- and Parahydrogen Induced Nuclear Spin Polarization*. Z. Phys. Chem., 180:65–93, 1993.
- [3] BARGON, J., J. KANDELS, P. KATING, A. THOMAS und K. WOELK: *NMR-Detection of Intermediates During Homogeneous Hydrogenation of Dienes Using Parahydrogen*. Tetrahedron Lett., 31:5721–5724, 1990.
- [4] GIERNOTH, R., P. HÜBLER und J. BARGON: *Intermediate product-catalyst complexes in the homogeneous hydrogenation of styrene derivatives with parahydrogen and cationic Rh-I catalysts*. Angew. Chem., 110:2649–2651, 1998.
- [5] STEPHAN, M., O. KOHLMANN, H.G. NIESEN, A. EICHHORN und J. BARGON: *¹³C PHIP NMR spectra and polarization transfer during the homogeneous hydrogenation of alkynes with parahydrogen*. Magn. Reson. Chem., 40:157–160, 2002.
- [6] BARKEMEYER, J., M. HAAKE und J. BARGON: *Hetero-NMR Enhancement via Parahydrogen Labeling*. J. Am. Chem. Soc., 117:2927–2928, 1995.
- [7] DUCKETT, S.B., C.L. NEWELL und R. EISENBERG: *More than INEPT: Parahydrogen and INEPT+ Give Unprecepted Resonance Enhancement to ¹³C by Direct ¹H Polarization Transfer*. J. Am. Chem. Soc., 115:1156–1157, 1993.
- [8] GOLMAN, K., O. AXELSSON, H. JOHANNESON, S. MANSSON, C. OLOFSSON und J.S. PETERSSON: *Parahydrogen-induced polarization in imaging: Subsecond C-13 angiography*. Mag. Res. Med., 46 (1):1–5, 2001.
- [9] NATTERER, J., T. GREVE und J. BARGON: *Orthodeuterium induced polarization*. Chem. Phys. Lett., 293:455–460, 1998.
- [10] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1990.
- [11] BARGON, J., H.FISCHER und U. JOHNSEN: *Kernresonanz-Emissionslinien während rascher Radikalreaktionen*. Z. Naturforsch., 22a:1551–1555, 1967.

- [12] BARGON, J. und H.FISCHER: *Chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation*. Z. Naturforsch., 22a:1556, 1967.
- [13] BOWERS, C. R. und D. P. WEITEKAMP: *Transformation of Symmetrization Order to Nuclear-Spin Magnetization by Chemical Reaction and Nuclear Magnetic Resonance*. Phys. Rev. Lett., 57:2645–2648, 1986.
- [14] BOWERS, C. R. und D. P. WEITEKAMP: *Parahydrogen and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment*. J. Am. Chem. Soc., 109:5541–5542, 1987.
- [15] PRAVICA, M.G. und D.P. WEITEKAMP: *Net NMR Alignment by Adiabatic Transport of Parahydrogen Addition Products to High Magnetic Field*. Chem. Phys. Lett., 145:255–258, 1987.
- [16] GREVE, T.: *Berechnung und Nachweis von Kernspinpolarisation durch Symmetriebruch von Parawasserstoff und Orthodeuterium*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1996.
- [17] NATTERER, J.: *NMR with Spin Polarized Molecules - Theory and Applications*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1997.
- [18] BARGON, J.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Band 2, Developments, Kapitel Parahydrogen labeling as a new analytical method in homogeneous catalysis, Seiten 672–683. VCH, Weinheim, 1996.
- [19] EICHHORN, A., A. KOCH und J. BARGON: *In situ PHIP NMR - a new tool to investigate hydrogenation mediated by colloidal catalysts*. J. Mol. Catal. A, 1-3:3204, 2001.
- [20] EICHHORN, A.: *Quantifizierung konkurrierender Hydriermechanismen mit der PHIP-NMR-Spektroskopie und Untersuchungen der Hydrierung durch polymerstabilisierte Übergangsmetall-Kolloide*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [21] HARTHUN, A., J. BARGON und R. SELKE: *In situ NMR study of the Rhodium(I)-Catalyzed Hydrogenation of the Allene 1-Methoxy-propa-1,2-diene Using Parahydrogen*. Tetrahedron Lett., 35:7755–7758, 1994.
- [22] HARTHUN, A., J. BARKEMEYER, R. SELKE und J. BARGON: *The Use of in situ NMR Spectroscopy as Tool for Chiral Synthesis*. Tetrahedron Lett., 36:7423–7426, 1995.

- [23] HARTHUN, A., R. SELKE und J. BARGON: *Nachweis einer paarweisen, reversiblen Wasserstoffübertragung auf α, β -ungesättigte Carbonsäurederivate mit Rhodium(I)-Katalysatoren durch In situ NMR-Spektroskopie und Parawasserstoff*. Angew. Chem., 108:2666–2669, 1996.
- [24] SLEIGH, C.J., S.B. DUCKETT und B.A. MESSERLE: *NMR studies on ligand exchange at $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ by para-Hydrogen induced polarisation*. Chem. Commun., Seiten 2395–2396, 1996.
- [25] CHINN, M.S. und R. EISENBERG: *Rates of Catalytic Hydrogenation Estimated Spectroscopically through Enhanced Resonances*. J. Am. Chem. Soc., 114:1908–1909, 1992.
- [26] DUCKETT, S.B. und C.J. SLEIGH: *Applications of the parahydrogen phenomenon: A chemical perspective*. Prog. Nucl. Mag. Res. Sp., 34:71–92, 1999.
- [27] HOLLEMANN, F. und E. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 91-100. Auflage, 1984.
- [28] HESSE, M., H. MEIER und B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. überarb. Auflage, 1995.
- [29] GÜNTHER, H.: *NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1992.
- [30] KESSLER, H., M. GEHRKE und C. GRIESINGER: *Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Grundlagen und Übersicht über die Experimente*. Angew. Chem., 100:507–554, 1988.
- [31] DUCKETT, S.B., C.L. NEWELL und R. EISENBERG: *Observation of New Intermediates in Hydrogenation Catalyzed by Wilkinson's Catalyst, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, Using Parahydrogen-Induced Polarization*. J. Am. Chem. Soc., 116:10548–10556, 1994.
- [32] THOMAS, A., M. HAAKE, F.W. GREVELS und J. BARGON: *In Situ NMR Investigations of Photocatalyzed Hydrogenations with Parahydrogen in the Presence of Metal Carbonyl Compounds of Group 6*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33:755–757, 1994.
- [33] NIESSEN, H.G., D. SCHLEYER, S. WIEMANN, J. BARGON, S. STEINES und B. DRIESSEN-HÖLSCHER: *In situ PHIP-NMR studies during the stereoselektive*

- hydrogenation of sorbic acid with a [Cp*Ru]⁺ catalyst.* Magn. Reson. Chem., 38:747–750, 2000.
- [34] LIMBACHER, A.: *Synthese und Eigenschaften von Rutheniumkatalysatoren des Typs [Cp*Ru(Ligand)]Tf.* Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2000.
- [35] KLAGES, S., A.B. PERMIN, V.S. PETROSYAN und J. BARGON: *Parahydrogen induced polarization in the Pt(I)-mediated hydrogenation of alkynes and alkenes.* J. Organomet. Chem., 545/546:201–205, 1997.
- [36] KIRRS, R.U., T.C. EISENSCHMID und R. EISENBERG: *Para Hydrogen Induced Polarization in Hydrogenation Reactions Catalyzed by Ruthenium-Phosphine Complexes.* J. Am. Chem. Soc., 110:8564–8566, 1998.
- [37] JONISCHKEIT, T. und K. WOELK: *Hydrogen induced polarization-nuclear-spin hyperpolarization in catalytic hydrogenations without the enrichment of para- or orthohydrogen.* Adv. Synth. and Cat., 346 (8):960–969, 2004.
- [38] JONISCHKEIT, T. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2004, in Vorbereitung.
- [39] FARKAS, A.: *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen.* University Press, Cambridge, 1935.
- [40] BARGON, J., J. KANDELS und K. WOELK: *NMR Study of Nuclear Spin Polarization during Chemical Reactions with Ortho Hydrogen.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29:58–59, 1990.
- [41] SCHROCK, R.R. und J.A. OSBORN: *Preparation and Properties of Some Cationic Complexes of Rhodium(I) and Rhodium(III).* J. Am. Chem. Soc., 93:2397–2406, 1971.
- [42] SCHROCK, R.R. und J.A. OSBORN: *Catalytic Hydrogenation Using Cationic Rhodium Complexes. I. Evolution of the Catalytic System and the Hydrogenation of Olefins.* J. Am. Chem. Soc., 98:2134–2143, 1976.
- [43] SCHROCK, R.R. und J.A. OSBORN: *Catalytic Hydrogenation Using Cationic Rhodium Complexes. II. The selective Hydrogenation of Alkynes to Cis Olefins.* J. Am. Chem. Soc., 98:2143–2147, 1976.

- [44] SCHROCK, R.R. und J.A. OSBORN: *Catalytic Hydrogenation Using Cationic Rhodium Complexes. III. The selective Hydrogenation of Dienes to Monoenes*. J. Am. Chem. Soc., 98:4450–4455, 1976.
- [45] WILDSCHÜTZ, S.: *Quantitative Untersuchung zur enantioselektiven Hydrierung von β -Aminosäuren-Precursoren*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2000.
- [46] BOMMERICH, U.: *Untersuchungen zur homogen katalysierten, stereoselektiven Hydrierung von Dehydroamino-Phosphon- und -Phosphinsäurederivaten*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [47] HALPERN, J.: *Mechanistic Aspects of Homogeneous Catalysis*. Trans. Am. Crystallogr. Assoc., 14:59–70, 1978.
- [48] YOUNG, J. F., F. H. JARDINE, J. A. OSBORN und G. WILKINSON: *Hydride Intermediates in Homogeneous Hydrogenation Reactions of Olefins and Acetylenes using Rhodium Catalysts*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., Seiten 131–132, 1965.
- [49] HÜBLER, P., R. GIERNOTH, G. KÜMMERLE und J. BARGON: *Investigating the Kinetics of Homogeneous Hydrogenation Reactions Using PHIP NMR Spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., 121:5311–5318, 1999.
- [50] WILDSCHÜTZ, S., P. HÜBLER und J. BARGON: *A time-resolved PHIP-NMR method applied to the asymmetric homogeneous hydrogenation of beta-dehydroamino acids*. Chem. Phys. Chem., 73:328–331, 2001.
- [51] WOELK, K.: *Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an chemischen Reaktionen mit spinpolarisiertem Wasserstoff*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1988.
- [52] BOMMERICH, U. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2004, in Vorbereitung.
- [53] LEVITT, M.H.: *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 1. Auflage, 2002.
- [54] CARRAVETTA, M., O.G. JOHANNESSEN und M.H. LEVITT MH: *Beyond the T-1 limit: Singlet nuclear spin states in low magnetic fields*. Phys. Rev. Lett., 92 (15), 2004.

- [55] CARRAVETTA, M. und M.H. LEVITT: *Long-lived nuclear spin states in high-field solution NMR*. J. Am. Chem. Soc., 126 (20):6228–6229, 2004.
- [56] CANET, D., S. AIME, R. GOBETTO und F. REINERI: *Hyperpolarization transfer from parahydrogen to deuterium via carbon-13*. J. Chem. Phys., 119 (17):8890–8896, 2003.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in meiner Zeit als Doktorand begleitet und unterstützt haben.

Besonders bedanke ich mich bei:

- Herrn Prof. Dr. J. Bargon für die Betreuung und Ermöglichung dieser Arbeit. Seine sympathische Art und Hilfsbereitschaft haben stets eine gute Atmosphäre geschaffen, in der man gut arbeiten und sich auch sonst wohlfühlen konnte.
- Herrn Prof. Dr. H. Wamhoff für die freundliche Übernahme des Korreferates.
- Thorsten Jonischkeit und Ute Bommerich für das kritische und zügige Durchsehen der Arbeit und die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.
- meiner Mutter für das Auffinden des einen oder anderen Rechtschreibfehlers in dieser Arbeit.
- allen Mitgliedern der NMR-Gruppe und Prof. Dr. K. Woelk für ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung.
- I. Technau, B. Missura, W. Wendler und R. Fligg für ihre ständige Hilfsbereitschaft.
- R. Fligg, ohne den kein einziges Gerät – weder NMR noch Computer noch sonstwas – funktioniert.
- F.J. Hünerbein für das Auffinden einer Deuteriumquelle.
- allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Abteilung für das angenehme Klima und eine sehr schöne Zeit.
- meiner Familie für ihre Unterstützung.
- Prof. Dr. D. Hänssgen für die freundliche Unterstützung und Beratung und die Ermöglichung der Arbeit in seinem Labor.
- Melanie, dass sie stets für mich da war.