

Diss. ETH No. 14405

NEW MATCHED ESEEM EXPERIMENTS
AND APPLICATIONS IN
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

DISSERTATION

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE
ZÜRICH

presented by

LORENZ PATRICK LIESUM

Dipl. Chem. University of Freiburg i. Br.
born November 20, 1970
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Arthur SCHWEIGER, examiner
Prof. Dr. Richard R. ERNST, co-examiner

Zürich, 2001

Abstract

This present study comprises three loosely connected parts in the field of methodology, simulation and application in solid state electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.

Pulse matching has proven to be a versatile tool and provides a basis for a new family of cross-polarisation experiments in pulse EPR spectroscopy. The implementation of matched pulses in two-dimensional electron spin echo envelope modulation (ESEEM) experiments results in a drastic increase in intensity of peaks representing nuclear multiple quantum coherences. These peaks offer access to new information, as for instance the relative sign of hyperfine interactions and the multiplicity of nuclei. Moreover the relative orientation of hyperfine tensors can be derived from the ridge patterns from HYSCORE experiments.

A new matched HYSCORE pulse sequence, called SMART (*single matched resonance transfer*) HYSCORE, is introduced with only one microwave (mw) pulse for the generation and detection of nuclear coherence, which does not suffer from blind spots. The new sequence is applied to both ordered and disordered systems, and it is demonstrated how the resolution of weakly coupled nuclei can be increased.

Simulation programs of ESEEM experiments are indispensable for determining magnetic parameters from the experimental spectrum. Using the Gamma class library for C++ it is possible to write very efficient time-domain simulation programs for echo-detected pulse EPR experiments. By grouping sections of the time-invariant propagators, the initial density operator and

the detection operator can be redefined, and the simulation transforms to that of a free induction decay which can be evaluated very efficiently using the elements from GAMMA.

Complexes with rhodium or iridium centres in the low formal oxidation state (0) are rare. The new tropyliiden phosphane (tropp) ligand allows the easy synthesis of a series of d^9 -[M(tropp)^{ph}]₂ complexes (M=Co,Rh and Ir). A strictly homologous set of tetra-coordinated d^9 valence electron configured organometallic complexes is investigated using continuous wave (CW) and state-of-the-art pulse EPR techniques. New information on the geometric and electronic structure of all complexes could be extracted. In accord with their planar structures, cis- and trans-isomers were detected for [M(tropp)^{ph}]₂ (M= Rh(0), Ir(0)). A selective H/D substitution facilitated the assignment of proton hyperfine couplings and the determination of the distance to the paramagnetic centre.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst verschiedene Beiträge aus den Gebieten der Methodologie, der Spektrensimulation und der Anwendung in der gepulsten EPR Spektroskopie.

Pulse matching wird in der NMR seit etwa 15 Jahren in der Form von Kreuzpolarisationsexperimenten erfolgreich und häufig eingesetzt und hat sich in der gepulsten EPR ebenfalls als ausserordentlich nützlich und vielseitig erwiesen. Die Verwendung von gematchten Pulsen in zweidimensionalen (2D) Echomodulationsexperimenten (ESEEM) führt vor allem bei Kreuzpeaks, welche Korrelationen zwischen Multiquantenkohärenzen herstellen, zu einer deutlichen Signalverstärkung. Die Erzeugung, sowie die Detektion und der Transfer von Multiquantenkohärenzen wird analytisch für ein Dreispin-System untersucht. Multiquantensignale eröffnen den Zugang zu Informationen, wie etwa der Bestimmung des relativen Vorzeichens von Hyperfeinkopplungen und der Multiplizitäten von Kernen. Darüber hinaus lässt sich die relative Orientierung von Hyperfeinwechselwirkungstensoren aus der charakteristischen Form von Signalen in 2D Experimenten bestimmen.

SMART HYSCORE ist ein neues Kernkohärenztransferexperiment, bei der Kernkohärenzen alleine durch *einen* Mikrowellenpuls generiert und detektiert werden. Diese neue Sequenz zeichnet sich neben der Verstärkung von Multiquantenkohärenzen besonders durch die Abwesenheit von *blind spots* aus. Das Potential dieser neuen Pulssequenz wird anhand von geordneten und ungeordneten Systemen demonstriert.

Simulationsprogramme für ESEEM Experimente sind für eine Bestimmung der magnetischen Parameter aus den experimentellen Daten unverzichtbar. Die C++ Programmbibliothek GAMMA stellt Routinen bereit, die es erlauben, effektive echo-detektierte EPR-Experimente in der Zeit-Domäne zu simulieren. Durch Umgruppierungen von Propagatoren innerhalb zeitunabhängiger Abschnitte können Ausgangsdichtematrix und Detektions-Operator so definiert werden, dass das Signal in Form eines freien Induktionsabfalles (FID) in der Simulation detektiert wird. Hierfür stellt GAMMA sehr effiziente Routinen bereit, was zu einer Verkürzung der Rechenzeit um bis zu einem Faktor 600 führt.

Komplexe von Rhodium und Iridium in den formalen Oxidationsstufen (0) und (-I) sind als wichtige Intermediate beispielsweise in der katalytischen Hydroformulierung und der photochemischen Wasserzersetzung formuliert worden. Erstaunlicherweise sind solche Verbindungen jedoch trotz ihrer Bedeutung nur wenig untersucht worden.

Durch die Verwendung des Tropyriden-Phosphans 5-Diphenylphosphanyl-5H-dibenzo-[a,d]cyclohepten (tropp^{ph}) konnten erstmals stabile, d⁹-valenzkonfigurierte Komplexe des Typs $[M(\text{tropp}^{\text{ph}})_2]$ ($M = \text{Co}(0), \text{Rh}(0), \text{Ir}(0)$) isoliert und mit modernen EPR-Puls-Methoden untersucht werden. Für eine Zuordnung der Protonensignale wurden Messungen mit einem partiell deuterierten Liganden durchgeführt. Aus diesen Untersuchungen werden wichtige Rückschlüsse über die Struktur der Komplexe sowohl in Lösung als auch in fester Matrix sowie über die Elektronendichteverteilung der Übergangsmetallkomplexreihe gezogen.