

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Biowissenschaften / Chemie / Mathematik / Physik

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr.-ing. Björn Corzilius

Ihr Name: Florian Taube

(e-mail: florian.taube@uni-rostock.de)

Site-specific methods for investigating molecular dynamics and interatomic distances using DNP-enhanced solid-state-NMR

Deutsche Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht drei zentrale Forschungsfelder innerhalb der dynamischen Kernspinpolarisations (DNP)-verstärkten magic-angle spinning (MAS) – Kernspinresonanz (NMR), mit dem Ziel, die praktische Anwendbarkeit der Methode im biomolekularen Kontext zu erweitern und ein vertieftes Verständnis der zugrunde liegenden magnetischen Wechselwirkungen und dynamischen Prozesse zu gewinnen. Die ersten beiden Teile befassen sich mit dem solid-effect (SE) als DNP-Mechanismus. Zunächst wird die abstandsabhängige Effizienz des SE untersucht, wobei Peptide als Modellsysteme dienen. Im zweiten Teil wird Europium als potenzielles Polarisationsmittel evaluiert. Ein geeigneter Komplex konnte identifiziert werden, und trotz moderater Verstärkungen ermöglichten kombinierte Elektronenspinresonanz (EPR)- und DNP-Messungen eine umfassende Charakterisierung seiner Eigenschaften. Der dritte Teil widmet sich der Weiterentwicklung der ortsspezifischen Methode SCREAM-DNP. Dabei werden neue dynamische Quellen wie Prolin untersucht, der Einsatz seltener Kerne wie ^{77}Se demonstriert sowie ein physikalisch fundiertes Modell auf Basis der Solomon-Gleichungen eingeführt, das SCREAM-DNP erstmals für Abstandsmessungen nutzbar macht.

Englisch Zusammenfassung

This work investigates three central research areas within dynamic nuclear polarization (DNP)-enhanced magic angle spinning (MAS) – nuclear magnetic resonance (NMR), with the aim of expanding the practical applicability of the method in a biomolecular context and gaining a deeper understanding of the underlying magnetic interactions and dynamic processes. The first two parts deal with the solid-effect (SE) as a DNP mechanism. First, the distance-dependent efficiency of SE is investigated, using specific peptides as model systems. In the second part, europium is evaluated as a potential polarizing agent. A suitable complex was identified, and despite moderate enhancements, combined electron paramagnetic resonance (EPR) and DNP measurements enabled a comprehensive characterization of its properties. The third part is devoted to the further development of the site-specific SCREAM-DNP method. New dynamic sources such as proline are investigated, the use of rare nuclei such as ^{77}Se is demonstrated, and a physically based model based on the Solomon equations is introduced, which makes SCREAM-DNP usable for distance measurements for the first time.