



# Gemischtvalente Verbindungen als polarisierende Mittel für die dynamische Kern-Overhauser-Polarisation in Festkörpern\*\*

Andrei Gurinov, Benedikt Sieland, Andrey Kuzhelev, Hossam Elgabarty, Thomas D. Kühne, Thomas Prisner, Jan Paradies, Marc Baldus, Konstantin L. Ivanov<sup>†</sup> und Svetlana Pylaeva\*

Im memoriam Konstantin L. Ivanov

**Abstract:** Wir untersuchen eine neuartige Gruppe von Polarisationsmitteln – gemischtvalente Verbindungen – mittels theoretischer und experimenteller Methoden und demonstrieren ihre Leistungsfähigkeit in NMR-Experimenten mit Hochfeld-DNP (DNP = Dynamic Nuclear Polarization, dynamische Kernpolarisation) im festen Zustand. Diese gemischtvalenten Verbindungen stellen eine Gruppe von Molekülen dar, bei denen die molekulare Mobilität auch in Festkörpern erhalten bleibt. Folglich können solche Polarisationsmittel unter günstigen Bedingungen für die dynamische Kernpolarisationsbildung bei ultrahohen Magnetfeldern verwendet werden, um Overhauser-DNP-Experimente im Festkörper durchzuführen.

**D**ynamische Kernpolarisation (DNP) hat sich zu einer weit verbreiteten Methode zur Signalverbesserung in verschiedenen Kernspinresonanz (NMR)-Experimenten entwickelt.<sup>[1,2]</sup> DNP-NMR ermöglicht Anwendungen, die vorher für nicht machbar gehalten wurden: die Untersuchung der Struktur von Proteinen in menschlichen Zellen<sup>[3]</sup> über atomistische Untersuchungen von mesoporösen Materialien<sup>[4,5]</sup> bis hin zu klinischen Anwendungen der Auflösungs-DNP (Dissolution DNP).<sup>[6]</sup> Die Idee der DNP besteht darin, die Gleichgewichtspolarisation von Elektronenspins auf Kernspins zu übertragen. Dies erfolgt durch die Übertragung von Elektronenspinresonanz (EPR)-Übergängen von stabilen paramagnetischen Verbindungen, so genannte Polarisationsmit-

teln, die der Probe zugesetzt werden. Im Idealfall erreichen die NMR-Signalverstärkungen einen Wert, der dem Verhältnis  $\gamma_e/\gamma_N$  entspricht (wobei  $\gamma_e$  und  $\gamma_N$  die gyromagnetischen Verhältnisse von Elektronen und Kernen sind), das für Protonen einen Wert von 660 hat. Die maximal (oder die Annäherung daran) theoretisch zulässige Verstärkung ist immer noch eine große Herausforderung, insbesondere bei hohen Magnetfeldern, bei denen eine Abnahme der Polarisationsübertragungseffizienz zu erwarten ist.


Historisch gesehen war der Overhauser-Mechanismus der erste DNP-Mechanismus, der entdeckt wurde.<sup>[7]</sup> Dieser beruht auf einer Elektronen-Kern-Kreuzrelaxation und erfordert somit eine Änderung der Kopplung der EPR-Hyperfeinstruktur (HFC). In isolierenden Festkörpern wurde der Overhauser-Mechanismus als ineffizient erachtet. Deshalb werden bisher bei der Festkörper-DNP andere Mechanismen genutzt, die als Festkörper-Effekt,<sup>[8,9]</sup> Kreuz-Effekt<sup>[8,10,11]</sup> und thermische Durchmischung bekannt sind.<sup>[12]</sup> Überraschenderweise ist der Overhauser-Effekt in einigen Fällen auch in isolierenden Festkörpern wirksam,<sup>[13]</sup> und darüber hinaus steigt die Verstärkung mit dem magnetischen Feld an.<sup>[14]</sup> Im Fall des Overhauser-DNP können Mikrowellen die erlaubten NMR-Übergängen anregen, welche leichter zu sättigen sind und somit eine mögliche Lösung für das Problem der begrenzten verfügbaren Mikrowellenleistung bei hohen Frequenzen darstellen. Da Overhauser-DNP in Festkörpern ein effizienter Mechanismus bei hohen magnetischen Feldern ist,


[\*] Dr. A. Gurinov, Prof. Dr. M. Baldus  
 NMR Spectroscopy group, Bijvoet Center for Biomolecular Research  
 Utrecht University  
 Padualaan 8, 3584CH, Utrecht (Niederlande)  
 B. Sieland, Prof. Dr. J. Paradies  
 Department of Chemistry, Paderborn University  
 Warburger Straße 100, Paderborn, 33098 (Deutschland)  
 Dr. A. Kuzhelev, Prof. Dr. T. Prisner  
 Goethe University Frankfurt am Main  
 Institute of Physical and Theoretical Chemistry  
 Center for Biomolecular Magnetic Resonance  
 Max von Laue Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)  
 Dr. H. Elgabarty, Prof. Dr. T. D. Kühne, Dr. S. Pylaeva  
 Dynamics of Condensed Matter and Center for Sustainable Systems  
 Design  
 Chair of Theoretical Chemistry, University of Paderborn  
 Warburger Straße 100, 33098, Paderborn (Deutschland)  
 E-Mail: svetlana.pylaeva@upb.de

Prof. Dr. K. L. Ivanov  
 International Tomography Center, Siberian Branch of the Russian  
 Academy of Sciences  
 Novosibirsk, 630090 (Russland),  
 und  
 Novosibirsk State University  
 Novosibirsk, 630090 (Russland)

[†] Verstorben.

[\*\*] Eine frühere Version dieses Manuskripts ist auf einem Preprint-Server hinterlegt worden (<http://arxiv.org/abs/2103.00997>).

 Hintergrundinformationen (Synthese, Probenherstellung, Simulationsergebnisse) und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202103215> zu finden.

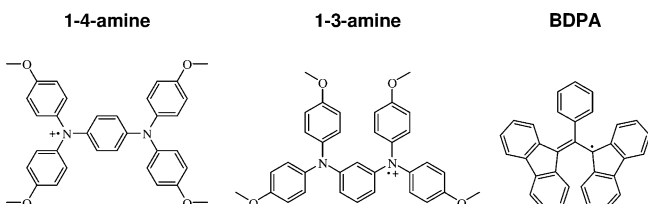
 © 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

um die NMR-Auflösung zu verbessern, sind die Untersuchung dieses Phänomens und die weitere Optimierung der Verstärkung von großem Interesse.

Bisher wurde Overhauser-DNP in isolierenden Festkörpern nur für ein einziges spezifisches Polarisationsmittel berichtet – das 1,3-Bis(diphenyl)-2-phenylallyl (BDPA)-Radikal.<sup>[13,14]</sup> Ab-initio-Berechnungen der elektronischen Struktur haben gezeigt, dass es sich bei diesem Radikal um eine gemischtvalente Verbindung handelt,<sup>[15]</sup> bei der die Elektronenspin-dichte spontan zwischen den beiden Seiten wechselt, was zu Schwankungen der HFC und folglich zur Kreuzrelaxation führt.<sup>[16,17]</sup> Laut moleküldynamischen Simulationen erreicht die spektrale Leistungsdichte der Fluktuationen ihr Maximum bei Frequenzen um 100–700 GHz, was günstige Bedingungen für die Elektron-Kern-Kreuzrelaxation bei hohen Feldern und damit für DNP-Verstärkung bietet.<sup>[17]</sup> Interessanterweise wurde ein ähnliches gemischtvalentes Verhalten bereits vor dem BDPA in einem Flavin-Derivat beobachtet.<sup>[18]</sup>

Das Ziel dieser Arbeit ist es, 1) die theoretische Vorhersage zu verifizieren, dass weitere gemischtvalente Verbindungen geeignete Polarisationsmittel für Overhauser-DNP sind, und möglicherweise 2) die Verstärkung durch Overhauser-DNP in Festkörpern bei hohen magnetischen Feldern zu verbessern. Dazu untersuchen wir hier zwei neue gemischtvalente Radikale, das  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,4-diamin (1-4-Amin)-Radikal und das  $N^1, N^1, N^3, N^3$ -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,3-diamin (1-3-Amin)-Radikal (Abbildung 1) und vergleichen ihre Leistung in DNP-Experimenten mit der des BDPA-Radikals. Basierend auf unseren früheren Arbeiten wurden diese Radikale aus einem theoretischen Screening einer größeren Anzahl potenzieller gemischtvalenter Kandidaten mittels elektronischer Struktur Berechnungen ausgewählt. Die vielversprechendsten Kandidaten wurden synthetisiert, und wir präsentieren hier die Daten einer EPR-Studie dieser neuen Radikale sowie die Ergebnisse der DNP-Experimente bei einem Magnetfeld von 18,8 Tesla. Unsere Ergebnisse zeigen in der Tat, dass gemischtvalente Verbindungen als Polarisationsmittel für DNP geeignet sind, und bekräftigen die Idee, dass Overhauser-DNP in Festkörpern auf die Übergänge zwischen „alternativen“ Valenzstrukturen zurückzuführen ist, die die erforderlichen Schwankungen von HFCs hervorrufen.

Verbindungen wie BDPA sind als gemischtvalente Verbindungen bekannt. Solche Systeme werden auch als (Pseudo-)Jahn-Teller-Systeme bezeichnet,<sup>[15,19]</sup> bei denen elektronische und Schwingungsfreiheitsgrade gekoppelt sind.

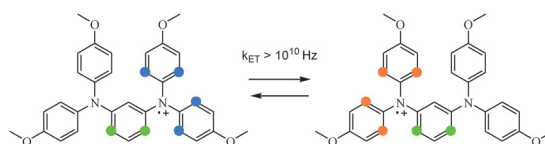


**Abbildung 1.** Untersuchte Radikale:  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,4-diamin (1-4-Amin),  $N^1, N^1, N^3, N^3$ -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,3-diamin (1-3-Amin) und 1,3-Bis(diphenyl)-2-phenylallyl (BDPA).

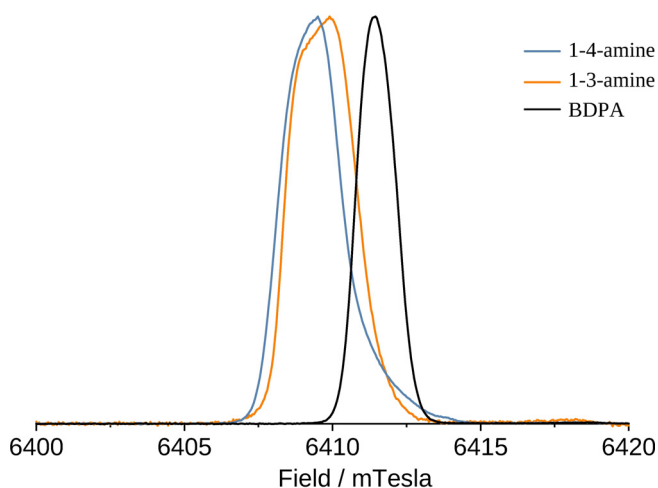
Nach einem Klassifizierungsschema von Robin und Day<sup>[20]</sup> gehört BDPA speziell zu den gemischtvalenten Verbindungen der Klasse II.<sup>[16]</sup> Solche Verbindungen haben einen lokalisierten elektronischen Zustand mit einer Barriere im Zentrum. Dementsprechend zeigen die beiden Valenzzustände eine Kopplungswechselwirkung von mittlerer Stärke. Die Wechselwirkung ist schwach genug, um einen Kollaps in einen symmetrischen Zustand zu verhindern, aber stark genug, um die Höhe der Energiebarriere in der Mitte zu überwinden. Im Allgemeinen erfolgt die Umwandlung zwischen den zwei Strukturen bei der Anregung: thermisch, wenn höhere Schwingungszustände besetzt werden, oder mittels Tunnelns durch die Barriere.<sup>[21,22]</sup> Es ist erwähnenswert, dass Änderungen des HFC-Musters mit der Temperatur oft verwendet werden, um die Elektronentransferrate in gemischtvalenten Verbindungen abzuschätzen.<sup>[15,23]</sup>

Kürzlich wurde mittels hochgenauer elektronischer Struktur-Methoden bestätigt, dass BDPA eine gemischtvalente Verbindung der Klasse II ist.<sup>[16]</sup> Neue Radikale wurden nach einer intensiven Literaturrecherche und mit einigen Voraussetzungen, nämlich eine schnelle Elektronenübertragung und ein schmales EPR-Signal, ausgesucht.<sup>[15,24,25]</sup> Für das 1-3-Amin wie auch das 1-4-Amin wurden gemischtvalente Eigenschaften nahe der Klasse-II/III-Grenze berichtet.<sup>[15,23,26]</sup> Berechnungen des  $g$ -Tensors ergaben für beide Radikale relativ schmale EPR-Signale im hohen Feld ( $g_{\text{aniso}}(1\text{-3-Amin}) = 0,0006$ ,  $g_{\text{aniso}}(1\text{-4-Amin}) = 0,0007$ ,  $g_{\text{aniso}}(\text{BDPA}) = 0,0003$ ,  $g_{\text{aniso}} = (g_{zz} - g_{xx})/g_{\text{iso}}$ ). In 1-3-Amin ist die Spindichte hauptsächlich auf einer Seite des Moleküls lokalisiert, was durch die Werte der isotropen HFC-Konstanten angezeigt wird (siehe Abbildung 2, eine vollständige Liste der HFC-Konstanten ist in der Supporting Information enthalten). DFT-Berechnungen von 1-4-Amin im Vakuum ergaben eine Klasse-III-Struktur, bei der die Spindichte über das gesamte Molekül delokalisiert ist.<sup>[27]</sup> CASSCF-Berechnungen deuten jedoch auf eine Klasse-II-Struktur hin. Darüber hinaus ist bekannt, dass Lösungsmittel- und Gegenioneneffekte die Klasse der gemischtvalenten Verbindungen beeinflussen: polare Lösungsmittel sowie kompaktere Gegenionen stabilisieren lokalisierte Klasse-II-Strukturen.

Die EPR-Spektren (6,4 Tesla) der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 3 zum Vergleich mit dem Spektrum von BDPA dargestellt. Beide Amine weisen nach  $g = 2,00359$  ein schmales EPR-Signal auf, welches wegen der Anisotropie des  $g$ -Tensors inhomogen verbreitert ist. Im Vergleich zu BDPA ist die Resonanz zum niedrigen Feld verschoben und das EPR-Signal fast doppelt so breit. Allerdings ist die EPR-Linienbreite (in der Frequenz gemessen) niedriger als die NMR-Frequenz  $\omega_N$  bei gleicher Feldstärke. Folglich werden



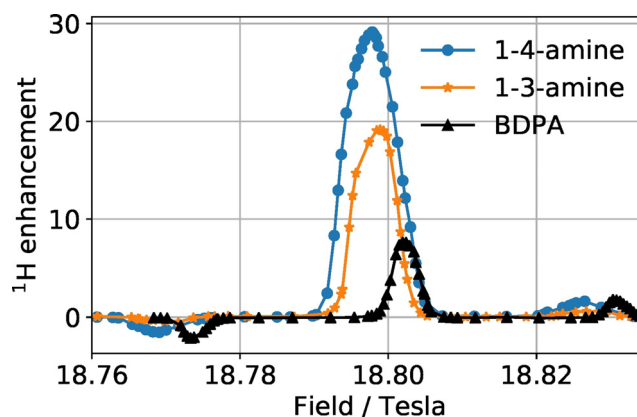
**Abbildung 2.** Änderungen in der Hyperfeinstruktur durch Elektronentransfer im 1-3-Diamin (BMK/EPR-III-Berechnung). Die Elektronentransferrate wurde von Uebe et al. abgeschätzt.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 3.** EPR-Spektren der in TCE gelösten Radikale bei 50 K, welche auf einem 180-GHz-EPR-Spektrometer gemessen wurden.

in DNP-Experimenten klar aufgelöste Beiträge des Festkörper-Effekts und des Overhauser-Effekts erwartet, so wie zuvor für BDPA.<sup>[13]</sup>

Abbildung 4 zeigt die bei einer konstanten Mikrowellenfrequenz von 527 GHz gemessene DNP-Verstärkung als Funktion des Magnetfeldes, das zwischen den DNP-Messungen in kleinen Schritten erhöht wurde. Wie erwartet sind einzelne Bestandteile in jedem Spektrum gut aufgelöst, wobei die äußeren Komponenten (negative Komponenten bei niedrigerem Feld und positive Komponenten bei höherem Feld) dem Festkörpereffekt und die zentrale Komponente dem Overhauser-DNP entsprechen. Die Messungen entsprechen einer qualitativen Übereinstimmung mit der BDPA-Studie.<sup>[13]</sup> Die neu vorgeschlagenen Radikale, 1-3-Amin und 1-4-Amin, zeigen dabei eine bessere Leistung, sowohl in Bezug auf die maximale Verstärkung (gefunden für die zentrale Komponente, die dem Overhauser-DNP entspricht) als auch in Bezug auf das Verhältnis der für die zentrale Komponente und die äußere Komponente ermittelten Verstärkung (was für die relative Effizienz von Overhauser-DNP und Festkörpereffekt steht). Die hier erreichten maximalen Signalverstärkungen sind für das 1-4-Amin etwa 30 und für das

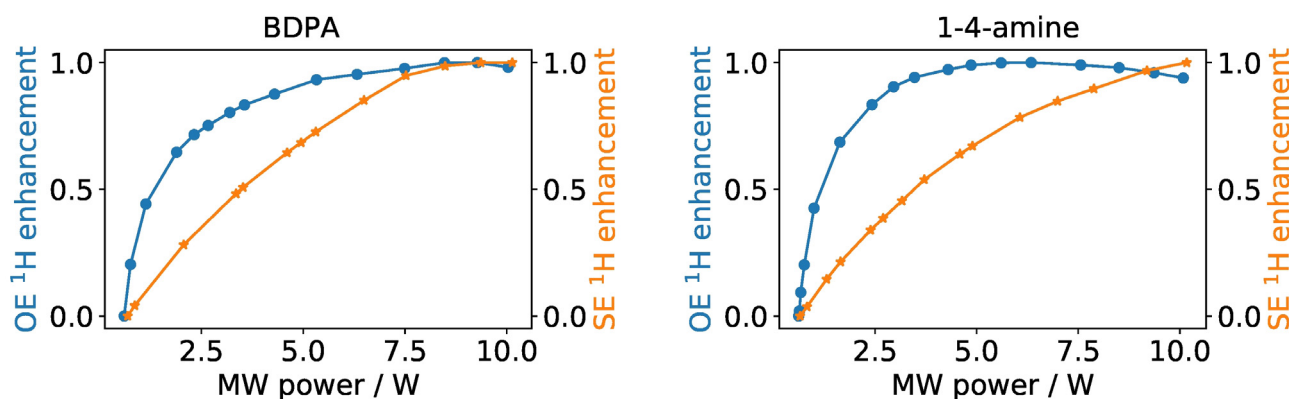


**Abbildung 4.** Feldprofil für die verwendeten Radikale, die bei 100 K in TCE (90D:10H)-Matrix unter 8-kHz-MAS gemessen wurden. Details zur Probenvorbereitung sind in der SI zu finden.

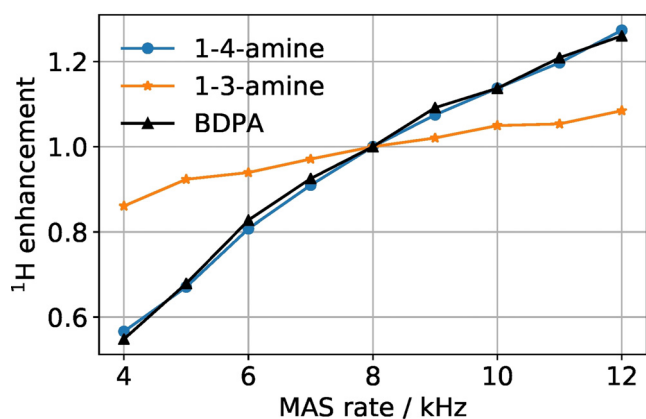
1-3-Amin 20, während für BDPA eine maximale Verstärkung von 8 unter gleichen Bedingungen bestimmt wurde.

Um einen zusätzlichen Einblick in den DNP-Prozess zu erhalten, haben wir auch die Abhängigkeit der Verstärkung von der Mikrowellenleistung der zentralen Komponente und einer der äußeren Komponenten gemessen. Für diesen Fall sind Unterschiede in den Abhängigkeiten zu erwarten, weil im ersten Fall auf den „erlaubten“ EPR-Übergang bestrahlt wird, im zweiten Fall hingegen „verbotene“ EPR-Übergänge angeregt werden. Deshalb erwarten wir, dass bei verschiedenen Mikrowellenstärken unterschiedliche Übergänge gesättigt werden. Tatsächlich trifft dies für beide Radikale in dieser Studie zu (Abbildung 5). Bemerkenswerterweise ist das Maximum der Verstärkung für den zentralen Übergang bei 3,5 Watt, während für die verbotenen Übergänge die Verstärkung auch bis zu der höchsten einstellbaren Leistung kontinuierlich steigt. Im Gegensatz zum Festkörpereffekt skaliert die durch den Overhauser-Effekt hervorgerufene Verstärkung gut mit der Mikrowellenleistung. Schließlich untersuchten wir auch die MAS-Abhängigkeit für die neuen Radikale (Abbildung 6), die ein ähnliches Verhalten wie bei früheren Overhauser-Effekt-DNP-Studien zeigten.<sup>[28]</sup>

Wir haben neuartige gemischtvalente Radikale experimentell beobachtet, die eine Hyperpolarisation basierend auf



**Abbildung 5.** Normierte  $^1\text{H}$ -DNP-Verstärkung als Funktion der MW-Leistung für verschiedene Komponenten des Feldprofils: für BDPA (links) und 1-4-Amin (rechts). Die Daten für 1-3-Amin sind in Abbildung S2 in der SI dargestellt.



**Abbildung 6.** Normierte Signalverstärkung als Funktion der MAS-Frequenz für die untersuchten Radikale.

dem Overhauser-Mechanismus in isolierenden Festkörpern induzieren. Unsere Ergebnisse basieren auf einer Reihe von sich ergänzenden Methoden: Computersimulationen, Hochfeld-EPR- und DNP-Messungen. Wir planen, die Untersuchung von gemischtvalenten polarisierenden Mitteln fortzusetzen, mit besonderem Fokus auf deren Stabilität unter physiologischen (d. h. wässrigen Lösungen, höheren Temperaturen) Bedingungen, sowohl experimentell als auch theoretisch.

### Experimentelles

Rechnergestützte Methoden. Die DFT-Berechnungen wurden mit Gaussian16 durchgeführt.<sup>[29]</sup> Die Geometrieoptimierung wurde auf dem BMK/TZVPP-Level durchgeführt,<sup>[30,31]</sup> gefolgt von Berechnungen der magnetischen Eigenschaften auf dem BMK/EPR-III-Level.<sup>[32]</sup> Alle Berechnungen basieren auf der Verwendung ultrafeiner Konvergenz und Integralbehandlung. CASSCF-Berechnungen wurden in ORCA auf dem CASSCF(3,3)/def2-TZVP-Level der Theorie durchgeführt.<sup>[31,33]</sup>

Details zu den Synthesen und Probenvorbereitung sind im Anhang aufgeführt. Echo-detektierte EPR-Spektren wurden mit einem selbstkonstruierten G-Band-EPR-Spektrometer (180 GHz, 6,4 T) gemessen.<sup>[34]</sup> EPR-Spektren wurden in einer 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE)-Matrix mit einer Radikal-Konzentration von 0,1–0,5 mM aufgenommen. G-Band-echodetektierte EPR-Spektren wurden bei 50 K mit einer Pulslänge von 44 ns und 70 ns für  $\pi/2$ - bzw.  $\pi$ -Pulse aufgenommen; die Verzögerung zwischen den Pulsen betrug 200 ns. Um die Werte des  $g$ -Faktors von Nitroxiden zu bestimmen, haben wir eine  $^{55}\text{Mn}^{2+}$ -Standardprobe ( $g(\text{Mn}^{2+}) = 2,00101$ ) zusammen mit der untersuchten Probe in den Resonator gegeben. Die  $g$ -Tensor-Parameter aller untersuchten Radikale wurden aus der Simulation der G-Band-EPR-Spektren mit dem Programm EasySpin<sup>[35]</sup> unter Verwendung der Funktion pepper im entsprechenden Festkörpersystem erhalten.

DNP-Experimente wurden an einem 800-MHz/527-GHz-NMR/DNP-Spektrometer (Bruker BioSpin) durchgeführt, das mit einer Sweep-Spule ausgestattet war, die es erlaubte, das  $B_0$ -Magnetfeld im Bereich von 45 mT zu variieren. Die MAS-Frequenz betrug 8 kHz, wenn nicht anders angegeben. Die DNP-Verstärkung wurde durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ -Signale von TCE mit und ohne MW-Bestrahlung unter Verwendung einer rotorsynchronisierten Hahn-Echo-Pulsfolge nach einer Reihe von Sättigungspulsen ermittelt. Die DNP-Aufbauzeiten  $T_B$  sowie die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  für die untersuchten Radikale wurden mit der gleichen Pulsfolge unter

Veränderung der Relaxationszeit gemessen. Während die  $T_1$ -Zeiten für alle Radikale mit 35 s praktisch gleich waren, lagen die  $T_B$  für 1-3-Amin und 1-4-Amin bei 36 bzw. 44 s.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch iNEXT-Discovery, Förderkennzeichen 871037, finanziert durch das Horizon 2020 Programm der Europäischen Kommission. Svetlana Pylaeva dankt Prof. Matvey Fedin und Dr. Yury Lebedev für anregende Diskussionen über EPR-Experimente und organische Synthese. HE dankt der DFG für die Finanzierung seiner befristeten Stelle als Principal Investigator (eigene Stelle). TDK bedankt sich für die Förderung durch den ERC im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der EU (Grant Agreement Nr. 716142). Wir danken für die Bereitstellung von Supercomputerzeit durch das Paderborner Zentrum für Paralleles Rechnen (PC2). JP dankt der DFG für die Förderung (PA1562-14/1). Die DNP-Experimente wurden vom niederländischen Forschungsrat unterstützt (NWO-Stipendien 700.11.344 und 700.58.102 an MB). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Festkörper-DNP · Gemischtvalente Verbindungen · Moleküldynamik · Overhauser-Effekt

- [1] T. Maly, G. T. Debelouchina, V. S. Bajaj, K.-N. Hu, C. G. Joo, Mak-M. L. Jurkauskas, J. R. Sirigiri, P. C. A. van der Wel, J. Herzfeld, R. J. Temkin, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 052211.
- [2] B. Corzilius, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2020**, *71*, 143–170.
- [3] S. Narasimhan, S. Scherpe, A. Lucini Paioni, J. van der Zwan, G. E. Folkers, H. Ova, M. Baldus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12969–12973; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13103–13107.
- [4] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, A. Lesage, C. Copéret, L. Emsley, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1942–1951.
- [5] T. Kobayashi, F. A. Perras, I. I. Slowing, A. D. Sadow, M. Pruski, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7055–7062.
- [6] J. H. Ardenkjaer-Larsen, *J. Magn. Reson.* **2016**, *264*, 3–12.
- [7] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411–415.
- [8] C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 164–165.
- [9] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2010**, *207*, 176–189.
- [10] C. F. Hwang, D. A. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 1011–1014.
- [11] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2012**, *214*, 29–41.
- [12] A. Abragam, M. Goldman, *Rep. Prog. Phys.* **1978**, *41*, 395–467.
- [13] T. V. Can, M. A. Caporini, F. Mentink-Vigier, B. Corzilius, J. J. Walsh, M. Rosay, W. E. Maas, M. Baldus, S. Vega, T. M. Swager, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064202.
- [14] M. Lelli, S. R. Chaudhari, D. Gajan, G. Casano, A. J. Rossini, O. Ouari, P. Tordo, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14558–14561.

- [15] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326–392; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 334–404.
- [16] S. Pylaeva, P. Marx, G. Singh, T. D. Kühne, M. Roemelt, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 867–874.
- [17] S. Pylaeva, K. L. Ivanov, M. Baldus, D. Sebastiani, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2137–2142.
- [18] T. Maly, D. Cui, R. G. Griffin, A.-F. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7055–7065.
- [19] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1351–1390.
- [20] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, pp. 247–422.
- [21] A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7339–7346.
- [22] P. Fuerderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275–2281.
- [23] M. Uebe, A. Ito, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1692–1696.
- [24] J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138–5178.
- [25] M. Parthey, M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5067–5088.
- [26] C. Lambert, S. Amthor, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474–6486.
- [27] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292–16302.
- [28] S. R. Chaudhari, D. Wisser, A. C. Pinon, P. Berruyer, D. Gajan, P. Tordo, O. Ouari, C. Reiter, F. Engelke, C. Copéret, M. Lelli, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10609–10612.
- [29] M. J. Frisch, et al., Gaussian 16 Revision, C.01. 2016, Gaussian Inc. Wallingford, CT.
- [30] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405–3416.
- [31] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [32] D. P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [33] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [34] M. Rohrer, O. Brüggemann, B. Kinzer, T. Prisner, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 257–274.
- [35] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.

Manuskript erhalten: 4. März 2021

Akzeptierte Fassung online: 28. April 2021

Endgültige Fassung online: 7. Juni 2021