



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Towards photo-CIDNP MAS NMR as a generally applicable enhancement method

Thamarath Surendran, S.

Citation

Thamarath Surendran, S. (2014, February 20). *Towards photo-CIDNP MAS NMR as a generally applicable enhancement method*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/23855>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/23855>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/23855> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Thamarath Surendran, Smitha

Title: Towards photo-CIDNP MAS NMR as a generally applicable enhancement method

Issue Date: 2014-02-20

Samenvatting

Vaste stof 'photochemicallyinduced dynamic polarisation' (photo-CIDNP) is één van dehyerpolarisatie technieken die leidt tot zowel een sterke toename in de gevoeligheid als ook in de selectiviteit van vaste stof NMR. In dit proefschrift worden verschillende nieuwe kwesties besproken betreffende de potentie van photo-CIDNP MAS NMR als hyperpolarisatie techniek: Het gebruik van medium sterke magnetische velden en de toepasbaarheid op hele cellen en niet-fotosynthetische systemen. De techniek is gebaseerd op het vaste stof photo-CIDNP effect dat voor het eerst werd waargenomen in 1994 door belichting van het reactiecentrum van purper bacterie *Rb. Sphaeroides* waaruit de chinonen waren verwijderd. Het werd met MAS NMR gedetecteerd als een sterke toename van de signaalintensiteit. Zoals blijkt uit de inleiding (hoofdstuk 1), is het vaste stof photo-CIDNP effect gebaseerd op verschillende mechanismen die de elektron spin correlatie van een licht-geïnduceerd radicaalpaar omzetten naar nucleaire polarisatie. De tot nu toe maximale versterking behaald met dit effect, een factor 10000, is waargenomen bij een magnetisch veld van 4,7 Tesla. In de loop der jaren heeft deze techniek bewezen uiterst doeltreffend te zijn voor het begrijpen van de elektronische structuren van fotosynthetische reactiecentra in verschillende soorten bacteriën en planten.

Het vaste stof photo-CIDNP effect van heliobacteriële (*Hb. mobilis*) cellen wordt analytisch toegepast in hoofdstuk 2. Het pigment in strikt anaerobische *Hb. mobilis* cellen (Braunstoff) wordt door een interactie met licht en borrelende zuurstof omgezet in een pigment dat zeer veel voorkomt in aerobe fotosynthese. De bacteriën veranderen hierdoor ook van kleur en worden groen (Grünstoff). Beide vormen van deze *Hb. mobilis* cellen zijn geanalyseerd met ^{15}N en ^{13}C Photo-CIDNP MAS NMR experimenten met hele cellen. De experimenten met ^{15}N en ^{13}C isotoop gelabelde *Hb. mobilis* cellen onthullen de identiteit van het radicaalpaar in beide vormen van *Hb. mobilis*. Tijdsopgeloste experimenten op uniform en selectief ^{15}N en ^{13}C gelabelde *Hb. mobilis* Braunstoff cellen laten een opmerkelijk grote

overeenkomst zien met eerder verkregen resultaten van experimenten met reactiecentra van *Rb. sphaeroides* R26. In Grünstoff is vroege mobiliteit van de triplet toestand waargenomen. De kleurverandering en verschillende spectrale patronen van Braunstoff en Grünstoff kunnen worden verklaard met de lichtgeïnduceerde chemische omzetting van de ‘accessory’ cofactoren. Dit onderzoek vergroot de mogelijkheden voor de toepassing van het vaste stof photo-CIDNP effect voor het bestuderen van natuurlijke systemen waarvoor eiwitzuivering onmogelijk is of die anderszins moeilijk zijnte onderzoeken.

De maximale versterking van het vaste stof photo-CIDNP signaal werd waargenomen bij een magneetveld van 4,7 Tesla in reactiecentra van *Rb. sphaeroides* WT en R26 waaruit de chinonen verwijderd zijn. De magneetveldafhankelijke experimenten van het vaste stof photo-CIDNP effect worden in hoofdstuk 3 uitgebreid naar lagere magneetvelden van 2,4 en 1,4 Tesla. WT en R26 reactiecentra van *Rb. sphaeroides* hebben verschillende versterkingspatronen in magnetische velden van minder dan 4,7 Tesla. De waargenomen matching curve van WT reactiecentra is in goede overeenstemming met de vaste stof photo-CIDNP theorie. In R26 reactiecentra wordt een maximale versterkingsfactor van ongeveer 80000 waargenomen bij een magnetische veldsterkte van rond de 1,4 Tesla. Dit is een zuivere bijdrage van het DR mechanisme en maakt het mogelijk om de elektron spin-dichtheidsverdeling van de donor triplet toestand in R26 reactiecentra te onderzoeken.

Tot nu toe werd het vaste stof photo-CIDNP effect beschouwd als een intrinsieke eigenschap van fotosynthetische reactiecentra. De eerste waarneming van het vaste stof photo-CIDNP effect in een ander eiwit, de blauwe licht fotoreceptor fototropine LOV1-C57S, wordt gepresenteerd in hoofdstuk 4. Magneetveldafhankelijk onderzoek naar dit eiwit wordt gepresenteerd in hoofdstuk 5. Hier wordt ook een ‘nauwere’ matching voorwaarde waargenomen dan geldt voor WT reactiecentra. Dit wordt toegeschreven aan een langere levensduur van het radicaalpaar. Aangenomen wordt dat een kortere levensduur van het radicaalpaar in fotosynthetische reactiecentra leidt tot bredere matching voorwaarden, waardoor het Photo-CIDNP effect hier relatief eenvoudig experimenteel kan worden waargenomen.

We hebben verschillende nieuwe zaken besproken omtrent de capaciteit van het photo-CIDNP MAS NMR als hyperpolarisatie techniek: De toepasbaarheid op cellen, het gebruik van verschillende magneetveldsterktes en de observatie van het photo-CIDNP effect in niet-fotosynthetische systemen. In hoofdstuk 6 wordt aangenomen dat het photo-CIDNP effect veelvuldig voorkomt in elektron transfer systemen met de juiste fysisch-chemische eigenschappen. Radicaalparen met een lange levensduur zullen leiden tot nauwe matching voorwaarden en dus is het nodig om nieuwe apparatuur zoals shuttlesystemen te gebruiken om in dit gebied te kunnen werken. Indien succesvol heeft photo-CIDNP MAS NMR een kans om een aantrekkelijke, algemeen toepasbare hyperpolarisatie methode te worden.

