

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No 11847

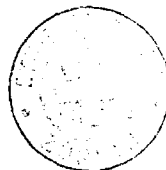
**Structural information from high-resolution
solid-state NMR:
Methodological improvements**

DISSERTATION
submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Marc Baldus

Diplom Physiker (TH Darmstadt)
born November 28, 1967
Bendorf / Rhein, Germany



0012

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Richard R. Ernst, examiner
Prof. Dr. Beat H. Meier, co-examiner

Zürich, 1996

Abstract

This work is concerned with the development and application of high-resolution solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques which are useful to obtain structural information in crystalline as well as amorphous materials. High resolution spectra in the solid state are usually achieved by rendering the system Hamiltonian time-dependent in the spatial and/or spin coordinates.

The first part of this thesis is therefore devoted to the introduction of concepts for the description of an explicitly time-dependent Hamiltonian. Whenever the resulting time-dependence can be described by a limited number of Fourier coefficients the Floquet formalism offers an elegant method to study the resulting time evolution. A concise description of a formalized quantum-mechanical Floquet theory will be introduced and used for the numerical simulation of periodic Hamiltonians in the object-oriented simulation environment GAMMA. Floquet data types are defined and used to describe single-axis and double-axis sample-spinning experiments in a quadrupolar spin system. For anhydrous disodium hydrogen phosphate it is demonstrated that the retrieved structural information can be used for a structure refinement when X-ray methods alone are not conclusive.

Part two discusses the problem of through-space polarization transfer under Magic Angle Spinning (MAS) conditions. For homonuclear polarization transfer in rotating solids the R/L-driven transfer concept is optimized for use in total through-space correlation spectroscopy (TOSSY). A method for efficient proton decoupling during the mixing time of a two-dimensional (2D) TOSSY experiment is introduced that allows one to study through-space correlation even in spin systems where a strongly coupled proton environment is present. For heteronuclear polarization transfer among rare-spin species, an adiabatic polarization transfer method is applied that is experimentally easy to implement and leads to considerably more efficient transfer than other pulse methods. Finally, the above mentioned homonuclear and heteronuclear through-space methods will be combined to obtain complementary structural information in an amino acid.

In the third part, methods will be discussed that allow for through-bond polarization transfer in rotating solids. Theoretical as well as experimental results will be presented that prove that scalar coupling constants larger than about 5 Hz can be observed even in systems with many coupled protons through the application of appropriate pulse schemes. Applied in 2D through-bond correlation spectroscopy (TOBSY), the observed connectivities can provide valuable complementary information to the TOSSY spectra of the spin system under study.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Anwendung von Techniken der hochauflösenden Festkörper NMR, mit denen strukturelle Information in kristallinen und amorphen Materialien zugänglich ist. Hochauflösung in der festen Phase kann normalerweise durch Einführung einer Zeitabhängigkeit des System Hamiltonians entweder in den räumlichen und/oder Spin Freiheitsgraden erreicht werden.

Der erste Teil dieser Dissertation ist deshalb der Einführung von Konzepten zur Beschreibung eines explizit zeit-abhängigen Hamiltonians gewidmet. Kann die Zeitabhängigkeit durch eine beschränkte Anzahl von Fourierkoeffizienten beschrieben werden, bietet der Floquet Formalismus eine elegante Methode um die resultierende Zeitentwicklung zu studieren. Die Beschreibung einer formalisierten, quantenmechanischen Floquet Theorie wird zur numerischen Simulation eines periodischen Hamiltonians in dem Simulationsprogram GAMMA verwendet. Die definierten Funktionen werden zur Beschreibung von einfach- und doppelt-rotierenden Experimenten an einem quadrupolaren Spinsystem benutzt. Am Beispiel von wasserfreiem Dinatrium-Hydrogenphosphat wird gezeigt, dass die ermittelte strukturelle Information zu einer verbesserten Strukturbestimmung führen kann wenn Röntgenbeugungsmethoden allein keine eindeutige Schlussfolgerung zulassen.

Teil zwei diskutiert das Problem räumlichen Polarisationstransfers unter der Magisch-Winkel-Rotation (MAS). Zunächst wird dabei homonukleare Spindiffusion in rotierenden Festkörpern behandelt. Die R/L getriebene Transfermethode wird für die Anwendung in totaler, räumlicher Korrelationsspektroskopie (TOSSY) optimiert. Eine Methode zur effizienten Protonenentkopplung während der Mischzeit des 2D TOSSY Experiments wird eingeführt, die räumliche Korrelation in Systemen mit einer stark gekoppelten Protonenumgebung erlaubt. Adiabatischer Polarisationstransfer wird für die Untersuchung heteronuklearer Spin-Spin Korrelationen verwendet. Diese Methode ist experimentell einfach zu realisieren und führt zu einer deutlich höheren Transfereffizienz als andere Puls-schemen. Die Anwendung in einem 2D heteronuklearen Korrelationsexperiment (HETCOR) wird dargestellt. Die oben erwähnten Methoden werden schliesslich kombiniert um komplementäre, strukturelle Information in der Pulverprobe einer Aminosäure zu erhalten.

Im dritten Teil werden Methoden diskutiert, die die Untersuchung von Polarisationstransfer über chemische Bindungen hinweg unter MAS Bedingungen erlauben. Theoretische wie auch experimentelle Ergebnisse werden vorgestellt, die deutlich machen, dass unter Einsatz geeigneter Multipulssequenzen skalare

Kopplungen grösser als etwa 5 Hz beobachtet werden können. In einem zweidimensionalen Experiment (TOBSY) kann diese Methode wertvolle, zu TOSSY Spektren komplementäre, Information über das zu untersuchende Spinsystem liefern.

Samenvatting

Dit proefschrift houdt zich bezig met de ontwikkeling en toepassing van hoge resolutie vaste stof NMR technieken die structurele informatie van kristallijne en amorfe materialen toegankelijk maken. Hoge resolutie in de vaste fase wordt gewoonlijk mogelijk gemaakt door de introductie van een tijdsafhankelijkheid in de systeem Hamiltoniaan in de ruimtelijke ofwel spincoördinaten.

Het eerste deel van dit werk is daarom aan de introductie van methoden voor de beschrijving van expliciete tijdsafhankelijke Hamiltonianen gewijd. Als deze tijdsafhankelijkheid door een beperkt aantal Fourier coëfficiënten beschreven kan worden, dan biedt het Floquet formalisme een elegante methode om de resulterende tijdsevolutie te bestuderen. De beschrijving van een formele, quantummechanische Floquet theorie wordt gebruikt om de numerieke simulatie van periodieke Hamiltonianen in de simulatie-omgeving GAMMA mogelijk te maken. De ingebouwde functies van GAMMA worden gebruikt voor de beschrijving van een quadrupoolsysteem in experimenten waarbij het te meten monster rond één of twee assen geroteerd wordt. Aan de hand van een voorbeeld met watervrij dinatriumhydrogenphosphate wordt aangetoond, dat de verkregen structuurinformatie voor een betere structuurbepaling zorgt als Röntgenmethoden alléén geen duidelijke gevolgtrekkingen toelaten.

In het tweede deel wordt het probleem van ruimtelijke polarisatie-overdracht onder Magic Angle Spinning (MAS) besproken. Het concept van R/L-gedreven overdracht van polarisatie voor de toepassing in "total through-space correlation spectroscopy" (TOSSY) zal voor homonucleaire spindiffusie in roterende vaste stoffen geoptimaliseerd worden. Een methode voor efficiënte proton-ontkoppeling tijdens de mixing time van een 2D TOSSY-experiment wordt geïntroduceerd, welke een ruimtelijke correlatie in systemen met een sterk gekoppelde protonen-omgeving toestaat. Adiabatistische polarisatie-overdracht wordt voor onderzoek aan heteronucleaire spin-spin correlatie aanbevolen. Deze methode is experimenteel eenvoudig te realiseren en leidt tot een duidelijk hogere efficiëntie van de overdracht dan andere pulsschema's. De toepassing ervan in een 2D heteronucleair correlatie-experiment (HETCOR) wordt behandeld. Bovenstaande methoden worden ten slotte gecombineerd om aanvullende structuur informatie van een aminozuur te verkrijgen.

In het derde deel van dit proefschrift worden methoden besproken, die onderzoek naar polarisatie-overdracht via de chemische bindingen in de moleculen onder MAS condities mogelijk maken. Theoretische en experimentele resultaten worden gepresenteerd die duidelijk maken dat door de toepassing van geschikte multipulssequenties scalaire koppelingen van 5 Hz gemeten kun-

nen worden. In een 2D experiment (TOBSY) toegepast kan dit veel waardevolle, aanvullende informatie over het te onderzoeken spinsysteem geven.