



Doctoral Thesis

## Application of zero-quantum coherence and transitions in solid-state NMR

**Author(s):**

Köneke, Stephanie Gisela

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006199713> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19192

**Application of  
Zero-Quantum  
Coherence and Transitions  
in Solid-State NMR**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
STEPHANIE GISELA KÖNEKE  
Diplom Physikerin, University of Paderborn  
born October 30, 1980  
citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Beat H. Meier, examiner  
Prof. Roland Riek, co-examiner

2010

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit geht es um die Anwendung von Nullquanten-Kohärenz und Nullquanten-Übergängen in Festkörper NMR. Nullquanten-Kohärenz besitzt interessante Eigenschaften, die angewendet in zwei-dimensionalen Experimenten die Auflösung von Protein Spektren verbessern kann. Weiterhin spielen Nullquanten-Übergänge eine wichtige Rolle in dem Phänomen der Spindiffusion.

In Kapitel 3 geht es um die Anwendung von Nullquanten-Kohärenz in zwei-dimensionaler chemischer Verschiebungs- Korrelations-Spektroskopie. Nullquanten-Kohärenz ist unabhängig von magnetischen Feld Inhomogenitäten, was die Linienbreite erheblich reduzieren kann und somit die Auflösung in Protein Spektren verbessern kann. Die Antikorrelation der isotropen chemischen Verschiebungen der  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  Resonanzen in  $\alpha$  Helix und  $\beta$  Faltblatt, kann die spektrale Auflösung in der Nullquanten-Dimension, im Vergleich zu einer Einquanten-Dimension, erheblich verbessern. Nullquanten-Kohärenz kann durch verschiedene Methoden generiert werden. Eine davon beruht auf der Anwendung von symmetrie-basierende Pulssequenzen, die in dieser Arbeit benutzt wurde. Im Kapitel 3 wird die Erzeugung von Nullquanten-Kohärenz durch  $J$  Kopplungen und durch dipolare Kopplungen diskutiert. In beiden Fällen spielt die Entkopplung der Protonen eine zentrale Rolle für die Effizienz der Nullquantengenerierung. Weiterhin werden die Vorteile und Nachteile von Nullquanten-Einquanten Spektroskopie, im Vergleich zu Einquanten-Einquanten Spektroskopie, untersucht und die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Doppelquanten-Einquanten Spek-

roskopie diskutiert.

In Kapitel 4 geht es um Protonen getriebene Spindiffusion. Protonen getriebene Spindiffusion ist eine wichtige Technik in der Festkörper NMR um Distanzen in Biomolekülen zu bestimmen. Obwohl, Protonen getriebene Spindiffusion ein sehr wichtiges Experiment ist, ist der Polarisationstransfer, welcher diesem Experiment unterliegt, bisher nur sehr wenig verstanden. Ausgehend vom statischen Model, ist die Protonen getriebene Spindiffusions-Konstante abhängig von den dipolaren Kopplungen und Nullquantenlinienbreite. Im nicht statischen Fall, das heisst, wenn die Probe um den so genannten magischen Winkel rotiert wird, können die dipolaren Kopplungen durch erste Ordnungs-Hamiltonian Theorie beschrieben werden. Der Einfluss der Rotation auf die Nullquantenlinie ist hingegen nahezu unbekannt. In dieser Arbeit werden die wichtigsten Unterschiede zwischen statischer Protonen getriebener Spindiffusion und Protonen getriebener Spindiffusion, unter der Rotation um den magischen Winkel, herausgestellt. Dafür wird die Protonen getriebene Spindiffusions-Konstante an verschiedenen Zwei-Spinsystemen, Histidine und Valine Phenyl- alanine gemessen und mit numerischen Simulationen verglichen. Weiterhin wird die Nullquanten Linienform bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten gemessen und untersucht.

Im letzten Kapitel geht es wieder um spektrale Auflösung. Im Gegensatz zu Kapitel 3 wird hier versucht die spektrale Auflösung durch lange  $t_1$  Zeiten und hohe Entkopplungsfelder zu verbessern. Da viele Proteine sehr Temperatur sensitiv sind, werden Proteinspektren in der Regel mit relativ kurzen Evolutionszeiten und Entkopplungsfeldstärken um 100 kHz aufgenommen. Typische Linienbreiten in einem mikrokristallinen Protein liegen zwischen 70 und 90 Hz. In den letzten Jahren wurden grosse Fortschritte im Bereich der Kristallisation von Proteinen gemacht. In Proteinen, die gut kristallisiert sind, sollten Linienbreiten weit unter 70 Hz möglich sein. In diesem Kapitel wird ein Protokoll etabliert, dass die Anwendung von hohen Entkopplungsfeldern und langen Evolution-

szeiten ermöglicht. Die Anwendung dieses Protokolls wird an einem zweidimensionalen  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  Korrelationsspektrum, aufgenommen an Ubiquitin, diskutiert. Weiterhin wird die Anwendung von sogenannten Spin-State Selektionsschemas diskutiert um die Auflösung zu verbessern.

# Chapter 1

## Abstract

In this thesis the application of zero-quantum coherence and transitions in solid-state NMR under magic-angle spinning is considered. Zero-quantum coherence has interesting properties, like being independent of magnetic-field inhomogeneities, which could lead to a reduction of line width in a zero-quantum dimension compared to single-quantum dimension. For some transitions in proteins it might also be expected that a higher resolution is achieved in the  $^{13}\text{C}$  zero-quantum spectrum, compared to single-quantum, because of the well-known anti-correlation of the isotropic chemical shift for some spin pairs, e.g.  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_\beta$ , with secondary structure ( $\alpha$ -helix and  $\beta$ -sheet). Based on this properties, the recording of zero-quantum dimensions may be useful in the context of resonance assignment of proteins.

In Chapter 3 the generation and detection of zero-quantum coherence in two-dimensional chemical-shift correlation spectroscopy is investigated and the application to peptides and proteins is described. The generation of zero-quantum coherence can either be based on isotropic  $J$  couplings or on dipolar couplings. Both methods are discussed and implementations using symmetry-based pulse sequences are described. In either case the decoupling of abundant proton spins plays a crucial role for the efficiency of the zero-quantum generation and generation. The advantages

and disadvantages of zero-quantum single-quantum over single-quantum single-quantum correlation spectroscopy are explored, and similarities and differences with double-quantum single-quantum correlation spectroscopy are discussed.

The line width of the zero-quantum line enters the calculations of the spin-diffusion rate-constant in static proton-driven spin-diffusion experiments. Proton-driven spin-diffusion under magic-angle spinning (MAS) is an important technique in solid-state NMR to obtain distance restraints in biomolecules. Despite the fact that the proton-driven spin-diffusion experiment is such an important experiment, the polarization-transfer process is poorly understood. Starting from the static model, it is assumed that the spin-diffusion rate-constant depends on the dipolar coupling and the zero-quantum line width. The influence of MAS to the dipolar-coupling can be described by first-order average Hamiltonian theory. The influence of MAS to the zero-quantum line is contrary not fully understood.

In Chapter 4 the polarization-transfer process under MAS conditions is considered. The differences between static spin-diffusion and spin-diffusion under MAS are pointed out. Proton-driven spin-diffusion rate-constants, measured on different two-spin model compounds, histidine and valine-phenylalanine are discussed and compared with numerical simulations. Furthermore, the behavior of the zero-quantum line shape under MAS is considered by experimental measurements.

In Chapter 5 a protocol for the application of long evolution times and high proton decoupling fields on proteins is investigated. A  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  correlation experiment, recorded on microcrystalline ubiquitin, is shown and line widths as narrow as 13 Hz are found. In this context, the application of spin-state selection schemes are discussed.