

Contents

Summary	iii
Zusammenfassung	vii
Introduction	1
1 Theoretical bases	5
1.1 Types of interactions in NMR	6
1.2 Equilibrium density operator	11
1.3 Average Hamiltonian theory	12
1.4 Dipolar interaction and irreducible tensors	14
1.5 One pulse experiment	16
1.6 Magic Angle Spinning	17
1.7 Two-dimensional NMR spectroscopy	22
2 Multiple Quantum NMR	25
2.1 Basics definitions	26
2.2 Three pulse Experiment	28
2.3 General scheme of MQ experiment	31
2.3.1 Excitation and Reconversion	32
2.4 Static MQ experiment	33
2.4.1 Time reversal pulse sequences	34
2.4.1.1 Determining toggling-frame states for four pulse sequence	38
2.4.1.2 Eight pulse sequence	41
2.4.1.3 Thirty-two pulse sequence	42
2.4.2 Separation of MQ coherences	43
2.4.3 TPPI MQ experiment	45
2.4.4 Spin counting MQ experiment	47
2.5 MAS MQ experiment	48
2.5.1 Recoupling pulse sequences	50

2.5.1.1	DRAMA	51
2.5.1.2	BABA	54
2.5.1.3	C7	57
2.5.2	Two-dimensional MQ experiment	59
2.5.3	Spin counting MQ experiment	61
3	Measuring of Homonuclear Dipole-Dipole couplings	64
3.1	Single Quantum MAS experiment	65
3.2	DQ sideband pattern under MAS	68
3.2.1	DRAMA/BABA	70
3.2.2	C7/POST C7	75
3.3	DQ spectroscopy under MAS	78
3.3.1	DQ build-up curves	81
3.3.2	Residual dipolar couplings in natural rubber.	83
3.4	Spin counting under MAS	89
3.5	MQ coherences for static solids	91
3.5.1	DQ build-up curves of polybutadiene melt	93
3.5.2	Spin counting in polybutadiene rubber	97
4	Realization of MQ Experiment	100
4.1	Spectrometer	100
4.1.1	Requirements for MAS	100
4.2	Hypercomplex versus TPPI acquisition	101
4.3	Double quantum filtering	104
4.4	MQ phase cycling techniques	105
	Conclusions	108
	Appendix	111
	A. Irreducible tensors	111
	B. Wigner rotation matrices	113
	C. Intensity of the DQ coherence for two spins- $\frac{1}{2}$ coupled via dipolar coupling . .	114
	References	118
	Acknowledgements	123
	Curriculum vitae	125

Summary

One of the main interest in polymer science is to obtain information about the structure of the sample correlated with spatial distribution of the neighbouring nuclei. For determining distances between atoms and the orientation of their connecting vectors, measurement of the direct spin-spin interaction (dipolar coupling) can be used.

Nuclear magnetic resonance (NMR) has been used in this work to measure dipolar couplings in amorphous polymers. For this purpose multiple quantum (MQ) coherences excited by proper multiple r.f. pulse sequences are used. In this work MQ NMR methods based on protons ^1H have been chosen to accomplish it. Because the spin quantum number of ^1H is $\frac{1}{2}$, energy level system has to be formed with a certain number of spins to permit occurrence of MQ transitions. The efficiency of their excitation is the larger the stronger the coupling between the spins is. Thus, estimation and comparison of the intensities of the excited coherences can give information about the relative strength of the coupling. The main aim of this work was to compare high resolution MQ and double quantum (DQ) NMR techniques under fast *magic angle spinning* (MAS) with low resolution static MQ techniques with respect to elastomers and to determine the residual couplings in natural rubber.

In MQ spectroscopy which usually deals with a lot of r.f. pulses precise timing between them is one of the most important requirements. Usually NMR spectrometers can not provide ideal pulses with the rectangular shape as well as phase switching delays between them are of importance. The theoretical calculations presented in this work show that the influence of finite switching times between r.f. pulses to the zero-order average Hamiltonian for BABA r.f. pulse sequence is small if the delays between these pulses are smaller than $0.5\ \mu\text{s}$, which is nowadays in commercial spectrometers good fulfilled. Care has to be taken for proper design of the multiple-pulse sequences especially under fast MAS. The timing of the pulses has to be symmetric with respect to the rotor period. In addition

new phase cycling techniques to remove r.f. field inhomogeneities for MQ experiment as well as improvements of already existing techniques to select DQ coherence are presented. Detailed description of performing MQ experiments for static solids as well as for high resolution MAS is made in this work. Comparing of standard TPPI techniques with 'hypercomplex' methods in connection to DQ spectroscopy are detailed discussed which was up to now not reported. It is shown that 'hypercomplex' acquisition may be preferred for C7 based r.f. pulse sequences but on the other hand for BABA and DRAMA r.f. pulse sequences TPPI acquisition is preferred.

In systems where chemical shift anisotropy interactions can be neglected with comparison to the dipolar coupling strength ω_D , simple MAS methods are suitable for measuring dipolar couplings ([Got95]). The important information about it is comprised in the sideband intensities. Comparing intensities of the spinning sidebands the ratio between dipolar coupling and rotational frequency can be calculated if the spin- $\frac{1}{2}$ pair approximation is valid. Already existing theoretical approaches for calculating this ratio are extended for moderate spinning speeds where spinning angular frequency is much more close to the dipolar coupling strength ($\omega_r \simeq \omega_D$).

The r.f. pulse sequences POST C7, C7, BABA and DRAMA used in high resolution MQ MAS experiments were applied for elastomers. Their advantages and disadvantages are discussed. With the help of them residual dipolar couplings in Natural Rubber (NR) systems were measured. C7 ([Lee95]) as well as its modified version POST C7 ([Hoh98]) were found to be the most effective for elastomers. They provide unique selectivity of the dipolar couplings between protons in the same as well as between protons belonging to the different functional groups.

New low resolutions static DQ experiments were successfully applied on polymers. As a test sample polybutadiene melt was chosen. It was shown that static DQ experiments can be sometimes preferred besides higher resolution MAS experiments. They does not require high spinning speeds, therefore higher filling factors are possible. This has a consequence in improving signal to noise ratios. MAS, on the other hand, is limited to the size of the rotor which is necessarily small enough to obtain high spinning speeds.

A thirty-two r.f. pulse sequence was used to excite higher order coherences in high crosslinked polybutadiene rubber (PBR) under static conditions. Up to the 6-th order of coherence was clearly visible which was not up to now not realized on elastomers.

MQ as well as DQ spectroscopy are well established in modern NMR. They are not

restricted to use only for ^1H systems. They can be extended also to other spin- $\frac{1}{2}$ nuclei. Recently published experiment based on C7 r.f. pulse sequence shows that modified C7 ([Hon99]) can be used to achieve even higher selectivity in INADEQUATE experiment. This with connection to DQ techniques presented in this work might be used to measure connectivities between functional groups which were not distinguished to measure with classical DQ spectroscopy.

Zusammenfassung

Ein wichtiges Teilgebiet der Polymerforschung befasst sich mit der Untersuchung der molekularen Struktur und Beweglichkeit. Für die Bestimmung von Atomabständen sowie von Orientierungen bestimmter Molekülsegmente kann die dipolare Kopplung zwischen den Kernspins als Sonde dienen.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde die kernmagnetische Resonanz (NMR) zur Messung dipolarer Kopplungen in amorphen Polymeren eingesetzt. Zu diesem Zwecke wurden mittels geeigneter Impulsgruppen Multiquanten (MQ) - Kohärenzen im Protonenspinsystem angeregt. Da die Spinquantenzahl der Protonen $\frac{1}{2}$ beträgt, ist eine bestimmte Anzahl von gekoppelten Spins notwendig, damit ein komplexes Energieniveauschema vorliegt, in dem Multiquanten-Übergänge stattfinden können. Die Effizienz von deren Anregung ist um so größer, je stärker die Kopplung der Spins ist, so dass die Bestimmung und der Vergleich der Intensitäten der angeregten Kohärenzen Aussagen über die relative Stärke von Kopplungen und über die Größe von Clustern gekoppelter Spins gestattet. Das Ziel dieser Arbeit ist dabei zum einen der Vergleich von hochauflösenden MQ- und DQ- Verfahren unter MAS mit statischen MQ-Techniken hinsichtlich der Anwendung auf Elastomere, zum anderen die Bestimmung von dipolaren Rest-Kopplungen in Naturkautschuk.

Die MQ-Spektroskopie, die normalerweise eine Vielzahl von Impulsen verwendet, erfordert eine genaue Einhaltung der vorgesehenen Impulslängen und der Abstände. Reale Impulse weichen jedoch mehr oder weniger von der idealen Rechteckform ab. Hinzu kommt, dass das Schalten der Phasen eine zusätzliche Verzögerung erzeugen kann. Theoretische Berechnungen in dieser Arbeit zeigen, dass der Einfluss von endlichen Schaltzeiten zwischen den HF-Impulsen einer BABA-Impulsfolge auf den gemittelten Hamilton-Operator sehr klein ist, wenn die Impulsabstände kleiner als 0,5 s sind. Diese Bedingung kann mit den heutigen Spektrometern meist erfüllt werden. Es sollte aber darauf geachtet werden, dass die unter schnellem MAS verwendeten Impulsfolgen symmetrisch

bezüglich einer Rotationsperiode aufgebaut sind. Darüberhinaus werden neue Phasenzyklen vorgestellt, mit deren Hilfe der Einfluss der Inhomogenitäten der HF-Impulse auf die MQ-Experimente reduziert und gleichzeitig die Doppelquanten-Selektion verbessert werden kann. Detailliert wird die Ausführung von MQ-Experimenten beschrieben, die sowohl statisch als auch unter MAS-Bedingungen ausgeführt wurden. Die Selektion der DQ-Kohärenzen entweder mit Standard-TPPI (Time-Proportional Phase Incrementation)-Verfahren oder durch Erzeugung hyperkomplexer Datensätze wird detailliert beschrieben. Beide Möglichkeiten wurden erstmalig miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die hyperkomplexe Datenaufnahme bei auf C7 basierenden Impulsfolgen bevorzugt werden sollte, während bei BABA- und DRAMA-Impulsfolgen die TPPI-Methode günstiger ist.

In Stoffsystemen, bei denen die Anisotropie der chemischen Verschiebung gegenüber der dipolaren Kopplung vernachlässigbar ist, sind einfache MAS-Experimente ausreichend um diese Kopplungen zu bestimmen ([Got95]). Die Information hierüber ist in den Seitenbandintensitäten enthalten. Aus deren gegenseitigem Verhältnis kann man unter der Voraussetzung der Zwei-Spin-Näherung den Quotienten von dipolarer Kopplung und Rotationsfrequenz bestimmen. Bereits hierfür existierende theoretische Ansätze wurden erweitert, um sie für den Fall, dass Rotationsfrequenz und dipolare Kopplung nahe beieinander liegen ($\omega_r \simeq \omega_D$), anwenden zu können.

Die Impulsfolgen C7, POST C7, BABA und DRAMA wurden als hochauflösende MQ-Experimente auf Elastomere angewandt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren werden hier diskutiert. Mit deren Hilfe wurden dipolare Rest-Kopplungen in Naturkautschuk bestimmt. Dabei erwiesen sich C7 ([Lee95]) und deren modifizierte Variante POST-C7 ([Hoh98]) bezüglich der Selektivität der Kopplungen sowohl zwischen den Protonen der gleichen Atomgruppe als auch zwischen denen verschiedener Gruppen als die geeignetsten Methoden.

Neuere statische DQ-Experimente wurden erfolgreich auf Polymere angewandt. Als Testsubstanz ist dabei eine Polybutadien-Schmelze verwendet worden. Es zeigte sich, dass die statischen Experimente in manchen Fällen den MAS-Verfahren überleben sind trotz des höheren Auflösungsvermögens der zuletztgenannten. Die statischen Verfahren ermöglichen größere Substanzmengen, wodurch sich ein günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. MAS-Proben sind demgegenüber auf die Größe der Rotoren-Innenräume beschränkt, die umso kleiner sein werden, je höher die angestrebte Rotationsfrequenz ist.

Mit einer Impulsfolge, die aus Zyklen zu je 32 Impulsen besteht, konnten unter

statischen Bedingungen auch Kohärenzen höherer Ordnung in vernetztem Polybutadien-Kautschuk (PBR) angeregt werden. Dabei gelang es, auch die 6. Ordnung noch klar sichtbar zu machen, was bisher in Elastomeren nicht bekannt war.

MQ- und speziell DQ-Experimente können auch auf andere Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne angewandt werden. Jüngst veröffentlichte Experimente auf der Basis von C7 ([Hon99]) zeigen, dass man in Verbindung mit INADEQUATE eine höhere Selektivität erreichen kann. Dies könnte eine Möglichkeit sein, um die Konnektivitäten zwischen solchen Gruppen zu bestimmen, deren Resonanzen mit den bisherigen DQ-Verfahren nicht voneinander getrennt werden konnten.