



Doctoral Thesis

Spintopologie - Filtration in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie

Author(s):

Radloff, Christian

Publication Date:

1989

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000537856> →

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](#).

**SPINTOPOLOGIE – FILTRATION
IN DER HOCHAUFLÖSENDEN
NMR – SPEKTROSKOPIE**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

Vorgelegt von

CHRISTIAN RADLOFF

Dipl.Natw.ETH

geboren am 20.Februar 1960

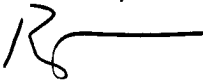
von Oberhallau (SH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R.R.Ernst, Referent

Prof. Dr. A.Bauder, Korreferent

///. //.



Zürich 1989

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind Pulssequenzen zur Spintopologie-Filtration systematisch untersucht worden. Die Diskussion beschränkt sich auf die NMR-Spektroskopie flüssiger Phasen, wo das skalare Kopplungsnetzwerk für die Spintopologie verantwortlich ist. Zur Beschreibung der Spintopologien und zu deren Klassifizierung wird die Terminologie der Graphentheorie beigezogen. Die Mathematik der Graphentheorie hat sich ausserdem als sehr nützlich erwiesen, die Korrelation Spintopologie-adaptierter Pulssequenzen mit Graphen zu verdeutlichen.

Nach einer Einordnung des Filter-Konzepts in das Schema bereits bestehender Filtertypen, wie Mehrquanten- und n-Spin-Filter, folgt eine Diskussion aller möglichen Pulssequenzen zur Spintopologie-Filtration. Es hat sich gezeigt, dass im wesentlichen Pulssequenzen mit Serien von bilinearen Rotationen Spintopologie-selektiv wirken. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den Zusammenhang adaptierter Pulssequenzen mit topologischen Eigenschaften, wie Durchmesser und Parität eines Graphen, zu verdeutlichen. Aufgrund allgemeiner Überlegungen, wie Spinsystem-selektive Pulssequenzen konstruiert werden können, ergeben sich drei experimentelle Realisierungsmöglichkeiten, die als T-, A- und TR-Filter eingeführt und abgekürzt werden.

Anhand eines Gemisches fünf verschiedener 4-Spinsysteme werden die vorgeschlagenen Pulssequenzen experimentell überprüft. Es zeigt sich, dass auch bei idealen Spinsystemen selten perfekte Selektivität erreicht werden kann. Umfangreiche Simulationen für 3-, 4- und 5-Spinsysteme bestätigen den experimentellen Befund. Besondere kritisch wird die Methode der Spintopologie-Filtration bei grosser Streuung der skalaren Kopplungskonstanten,

da der Effekt bilinearer Rotationen J -abhängig ist. Pulssequenzen, die diese Abhängigkeit kompensieren konnten nicht gefunden werden.

Nebst den idealisierten Testsystemen, sind vereinzelt Proben mit Aminosäuren als Beispiele für die Spintopologie-Filtration verwendet worden. Die Peptid- und Protein-Strukturaufklärung ist wohl das potentiell interessanteste Anwendungsgebiet für Spintopologie-Filter. Eingeschränkt sind die Möglichkeiten in dieser Richtung in erster Linie durch die Relaxation. Die relativ langen Pulssequenzen verunmöglichen eine Anwendung bei Molekülen mit kurzen Relaxationszeiten aus Empfindlichkeitsgründen. Die miteinbezogenen Beispiele demonstrieren deutlich die Möglichkeiten, - und die Grenzen - der Methode.

Die Untersuchungen zeigen, dass Spintopologie-Filter prinzipiell in der Lage sind, Spinsysteme basierend auf der Topologie des Kopplungsnetzwerkes zu trennen. Die Selektion ist aber in vielen Fällen unvollständig und abhängig von spezifischen Parameterwerten. Dies schränkt den Anwendungsbereich der Spintopologie-Filter ein. Es sind aber trotzdem Situationen denkbar, wo Filter dieser Art von praktischen Nutzen sein können.

Abstract

The present thesis is devoted to a systematic study of spin topology selective pulse sequences. Our discussion is restricted to NMR-spectroscopy of liquids, where the scalar coupling network establishes the spin topology. The description of spin topologies and their classification is performed within the framework of graph theory. In addition the mathematics of graph theory proved to be very useful in clarifying the correlation between spin topology adapted pulse sequences and graphs.

After linking the concept of spin topology filtration with the well known multiple quantum- and n -spin filters, a discussion of all feasible pulse sequences for topology selection follows. This concludes essentially, that pulse sequences consisting of a series of bilinear rotations lead to spin topology selection. Connections between adapted pulse sequences and topologically characteristic parameters, such as diameter and parity of graphs, are emphasised. From the general considerations of how to design spin topology selective pulse sequences three practical realisations emerge, which are introduced and abbreviated as T-, A- and TR-filters.

The suggested pulse sequences are tested experimentally on a mixture of five different 4-spin systems. It turns out, that even for idealized spin systems perfect selectivity is hard to achieve. Extensive simulations for 3-, 4- and 5-spin systems support the experimental findings. The method of spin topology filtration is especially crucial in the case of distributions of the scalar coupling constants, because the effects of bilinear rotations are J -dependent. Pulse sequences, which compensate for this dependence have not been found.

Apart from idealised test samples, experiments on mixtures of amino acids have been performed, to demonstrate the application of spin topology selection. Peptide- and protein-structure determination is probably the most challenging and useful application of spin topology selective pulse sequences. The possibilities in this direction are restricted mainly due to relaxation. The relatively long pulse sequences disable applications for molecules with short relaxation times because of sensitivity reasons. The included examples clearly demonstrate the possibilities – and the limits – of the method.

The investigations show, that principally spin topology filters are able to select spin systems, based on the topology of the coupling network. In many cases the selection is incomplete and depends on specific parameters. In certain situations, however, spin topology filters may have practical relevance.