



Doctoral Thesis

Zweidimensionale NMR Spektren Mustererkennung und automatisierte Analyse

Author(s):

Meier, Beat Urs

Publication Date:

1988

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000579748> →

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 Nr. 8631

ZWEIDIMENSIONALE NMR SPEKTREN: MUSTERERKENNUNG UND AUTOMATISIERTE ANALYSE

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
BEAT URS MEIER
Dipl. Natw. ETH
geboren am 25. August 1953
von Uitikon (ZH)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R.R. Ernst, Referent
Prof. Dr. O. Kübler, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1988

ZUSAMMENFASSUNG

Computeralgorithmen zur Analyse und Interpretation zweidimensionaler NMR Spektren werden beschrieben. Namentlich werden Spektren des COSY und E.COSY Typs diskutiert.

Das Analysenkonzept stützt sich auf die Extraktion spektraler Grundmerkmale in einem ersten Schritt und deren Analyse und Interpretation in einem zweiten Schritt. Globale und lokale Symmetrieelemente sowie Antiphasenkreuzpeakmuster sind dabei von primärem Interesse.

Ein neuer, allgemein einsetzbarer Algorithmus zur quantitativen Erfassung der Symmetrieeigenschaften von Kreuzpeakmultipletts wird vorgestellt. Der Symmetrieeerkennungsalgorithmus beruht auf irreduziblen Darstellungen von Punktgruppen. Die Symmetrieanalyse produziert aus einem Spektrum $S(w_1, w_2)$ eine Symmetriefunktion $M(w_1, w_2)$. Diese besitzt Maxima an Orten hoher Übereinstimmung der lokalen Symmetrieeigenschaften der Funktion $S(w_1, w_2)$ mit den Symmetrieeigenschaften einer ausgewählten Punktgruppe. Die Analyse der Symmetriefunktion $M(w_1, w_2)$ erlaubt die Bestimmung der chemischen Verschiebungszentren und der dominanten J Kopplungen, während die Antiphasenstruktur der Kreuzpeakmultipletts zur Bestimmung der aktiven Kopplung verwendet wird. Zur Konstruktion der Kopplungsnetzwerke werden die charakteristische Eigenschaften der Multipletts verwendet. Als Datenstrukturen werden binäre Bäume eingesetzt.

Lokal angewendete, zeitaufwendigere Algorithmen dienen zur Ueberprüfung und Präzisierung der erhaltenen Resultate. Es wurden Verfahren entwickelt, die bekannte Symmetrieeigenschaften der Kreuzpeakmultipletts zur schrittweisen Dekonvolution der Multiplettstruktur verwenden. In jedem Dekonvolutionsschritt wird die Kopplung zu einem passiven Spin eliminiert, bis nur noch das Kopplungsmuster der aktiv gekoppelten Spins vorhanden ist. Die Zusammengehörigkeit von Kreuzpeakmultipletts zu einem Spin kann durch die Korrelation von Kreuzpeakprojektionen verifiziert werden.

Die Algorithmen wurden anhand eines 300 MHz E.COSY Spektrums des zyklischen Dekapeptides Antamanid erfolgreich überprüft. Acht der zehn Spinsysteme wurden ohne Benutzerinteraktion identifiziert.

ABSTRACT

Computer algorithms are described for the analysis and interpretation of two-dimensional NMR correlation spectra. COSY and E.COSY type spectra are discussed.

The analysis concept is based on the extraction of spectral features in a first step and their analysis and interpretation in a second step. Global and local symmetry elements and antiphase cross peak patterns are of primary importance in this respect.

A new, generally applicable algorithm for quantitative detection of symmetry properties of cross peak multiplets is presented. The symmetry detection is based on irreducible representations of point groups. The symmetry scanning algorithm, applied to a spectrum $S(w_1, w_2)$, produces a symmetry map function $M(w_1, w_2)$ that exhibits maxima at positions, where the local symmetry properties of $S(w_1, w_2)$ match the symmetry properties of a selected point group. Analysis of the symmetry map function $M(w_1, w_2)$ allows the determination of chemical shift centers and dominant J splittings, while the antiphase structure of the cross peak multiplets is used to determine the active J coupling. For the construction of the coupling networks, characteristics of the multiplet patterns are used. The algorithm is implemented by using binary tree data structures.

Computing time intensive algorithms are locally applied for parameter refinement and verification of analysis results. A recursive multiplet deconvolution algorithm has been developed, that makes use of known symmetry properties of cross peaks. In every deconvolution step, a coupling to a passive spin is eliminated, until the deconvolution result consists of a pattern with the remaining active coupling. The match of cross peak multiplets to a spin system is verified by correlating cross peak projections.

The developed algorithms were tested by analyzing the 300 MHz E.COSY spectrum of the cyclic decapeptide antamanid. Eight of the ten spin systems were identified without user interaction.