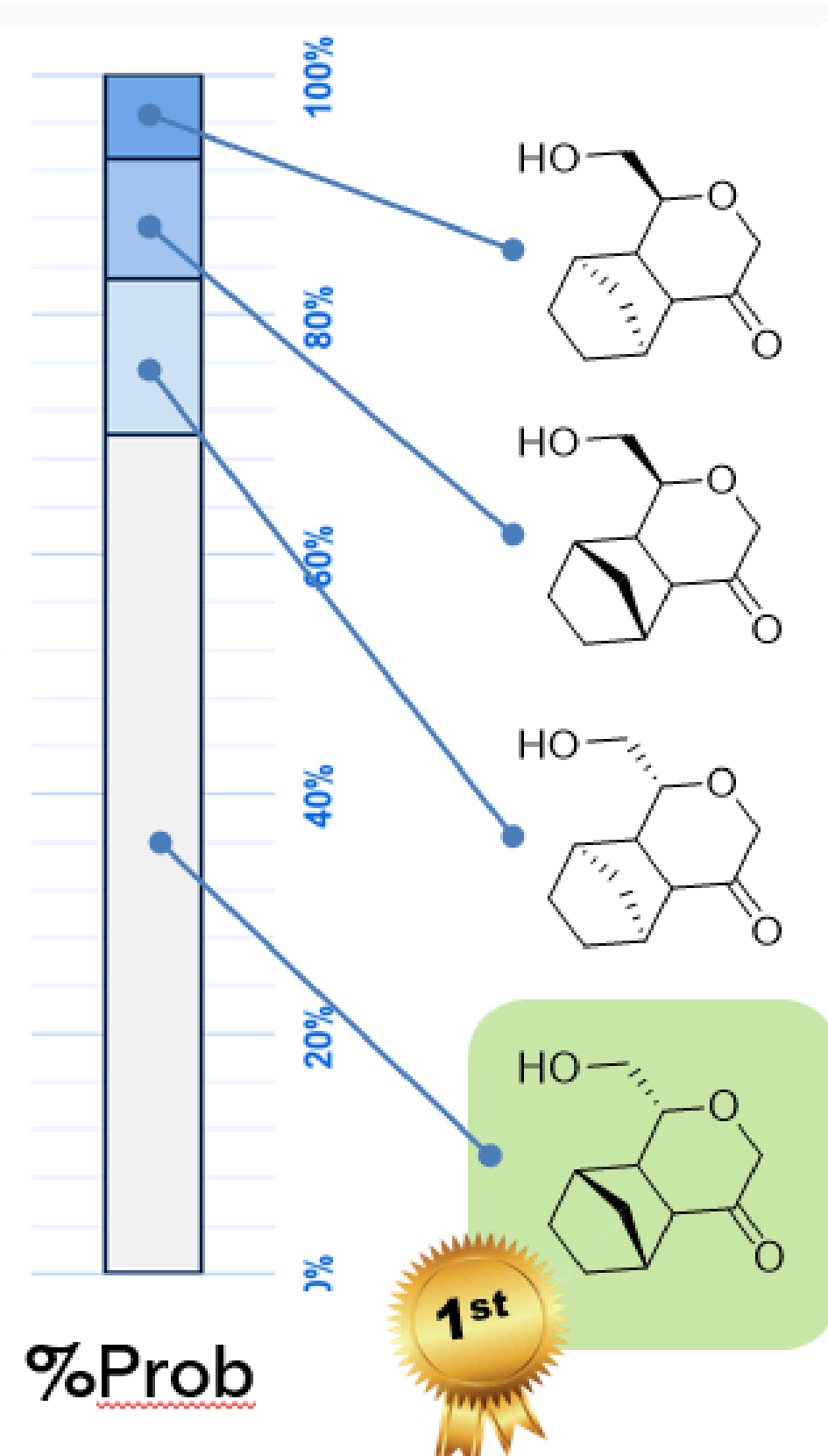
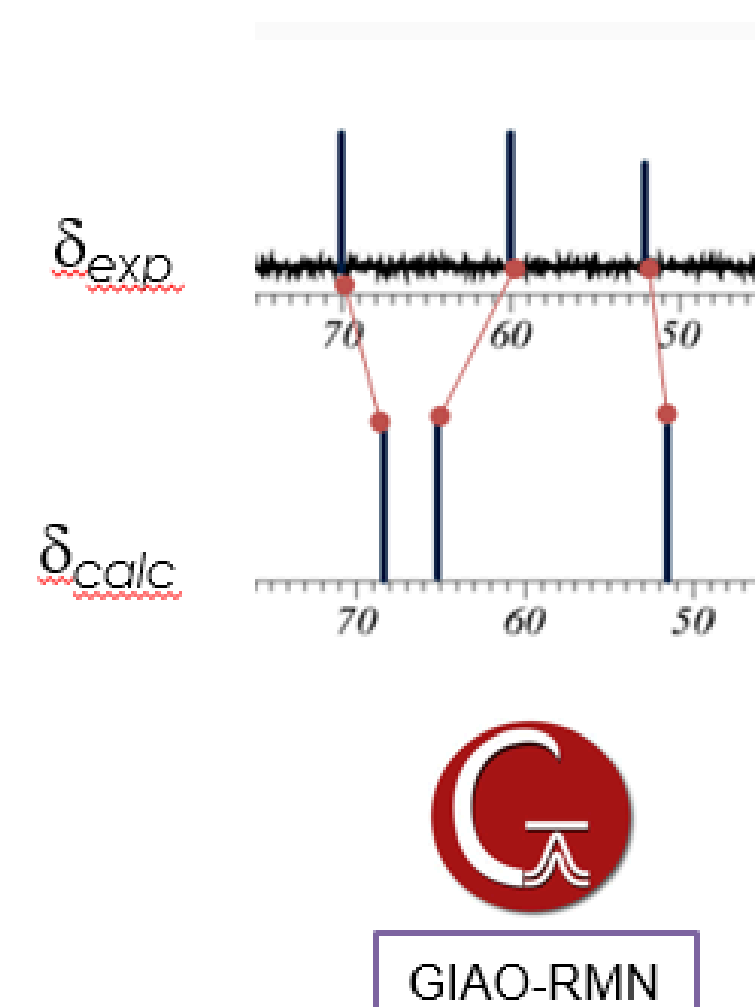
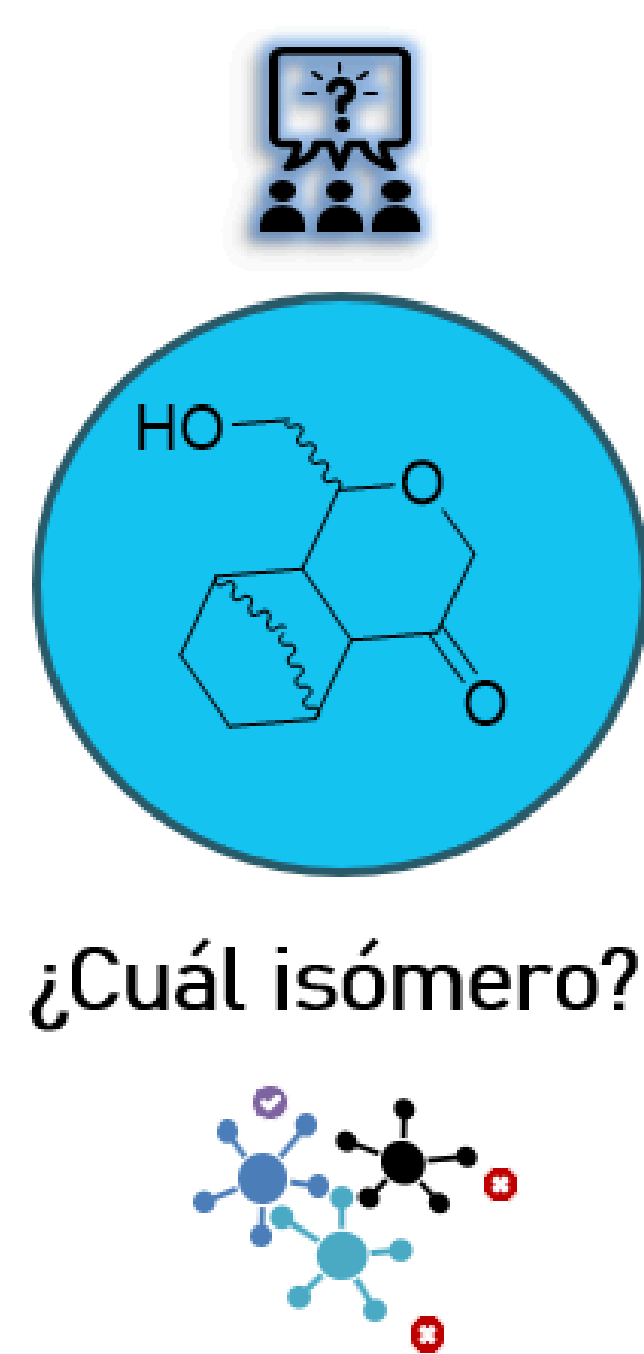


¿Qué es DP4+?

Método probabilístico bayesiano que sirve para asistir la elucidación estructural mediante la correlación entre datos experimentales de RMN y datos calculados.

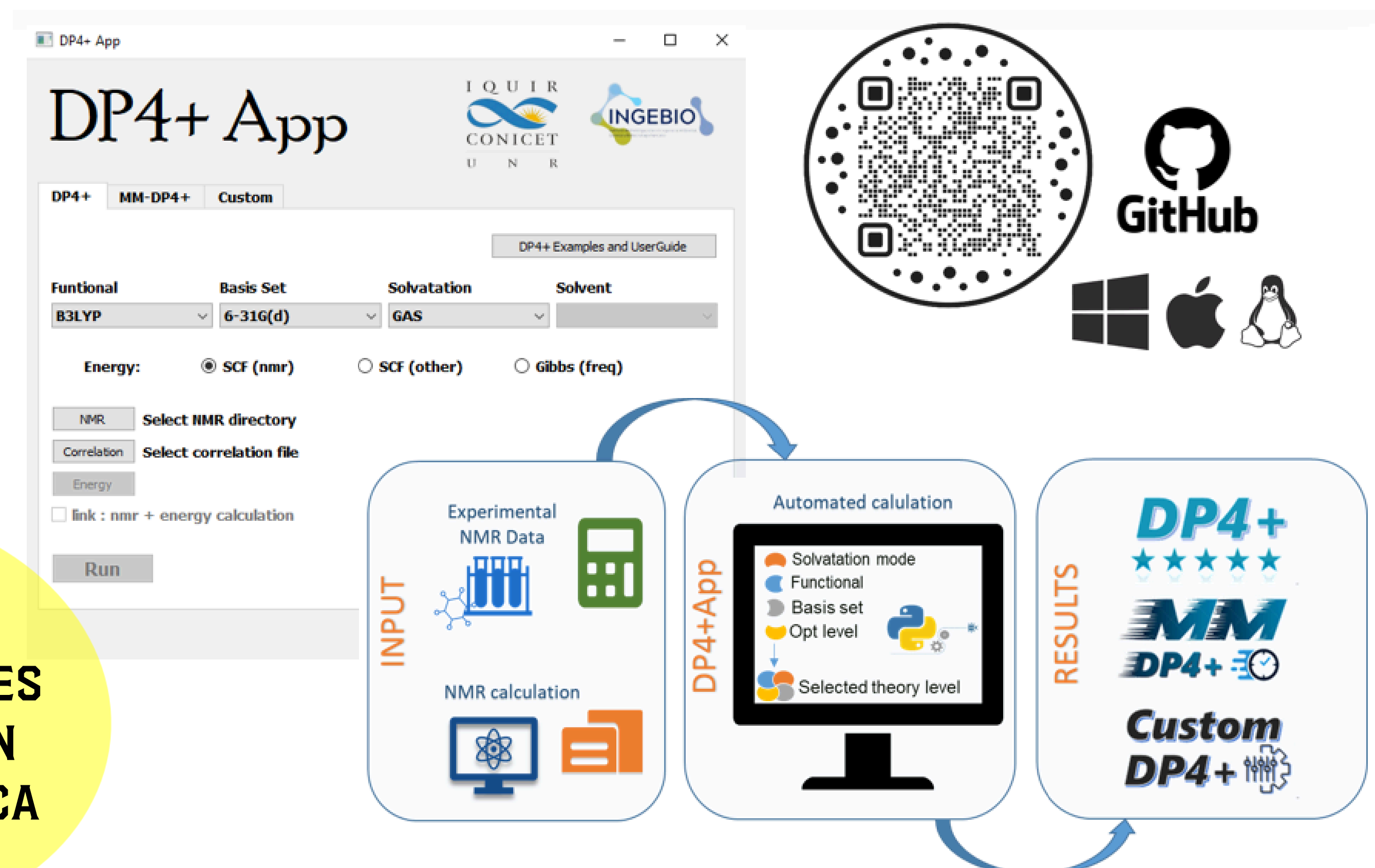
¿Cómo usarlo?



+1100 CITAS
EN APLICACIONES
DE ASIGNACIÓN
ESTEREOQUÍMICA

LIMITACIONES

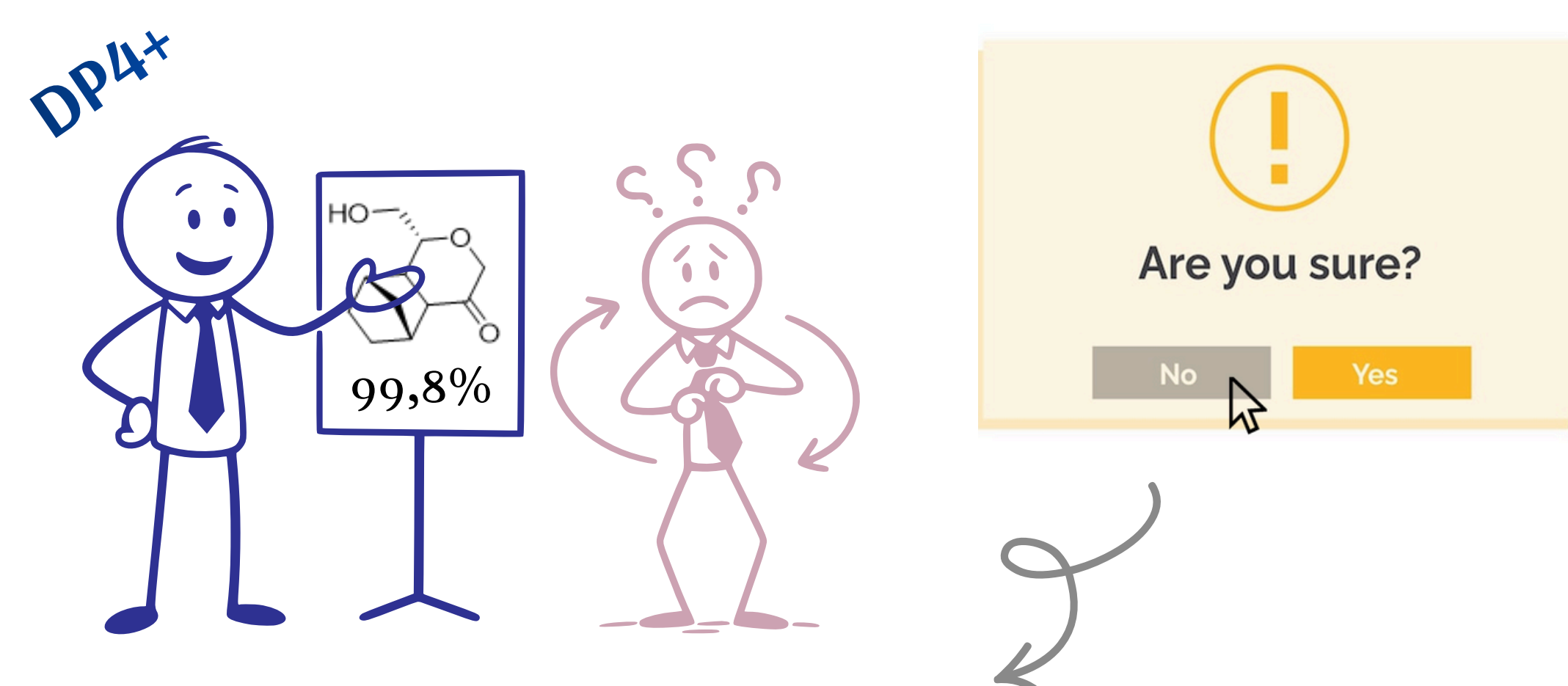
- Método relativo: dificultad cuando los isómeros son muy similares
- Errores metodológicos: sensibilidad a la elección de nivel de teoría de los cálculos
- Estructuras problemáticas: sistemas flexibles y funcionalizados son difíciles de predecir



Franco, B. A., Luciano, E. R., Sarotti, A. M. & Zanardi, M. M. J. Nat. Prod., 2023, 86, 2360–2367.

Objetivos

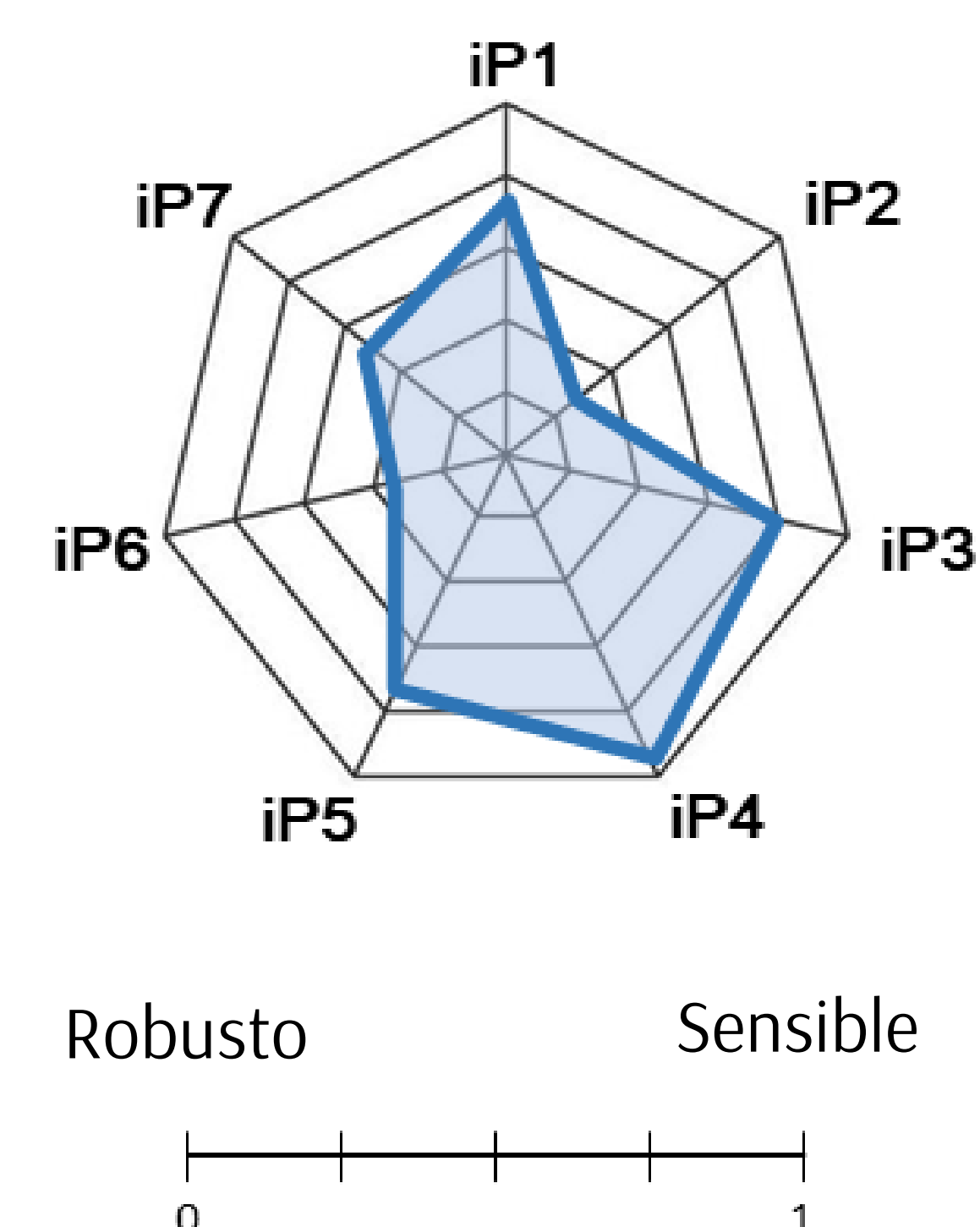
Desarrollar un nuevo enfoque complementario a DP4+ diseñado para explicar cómo cambian los resultados frente a distintas perturbaciones que simulan fuentes realistas de incertidumbre.



Desarrollo → 7 pruebas de sensibilidad

Prueba	Objetivo
1 Reordenamiento de señales	Contemplar posibles errores en la correlación de δ_{exp} y δ_{calc}
2 Variación de parámetros estadísticos [μ, σ, v]	Evaluar el impacto de los parámetros utilizados, derivados del nivel de teoría elegido
3 Remoción secuencial de núcleos	Identificar núcleos críticos cuya ausencia altera la elucidación
4 Perturbación experimental	Evaluar el efecto de errores significativos en los δ_{exp} y posibles outliers
5 Perturbación energética aleatoria	Analizar la sensibilidad frente a cambios aleatorios en la energía de los conformeros
6 Promedio de diferentes ensambles	Estimar la estabilidad frente a la selección de distintos ensambles conformacionales
7 Cut-off energético y promedio uniforme	Analizar sesgos energéticos dados por conformaciones dominantes

$$iP_j = \left| \frac{P_0 - P_j}{P_0} \right| \quad 0 < iP_j < 1$$



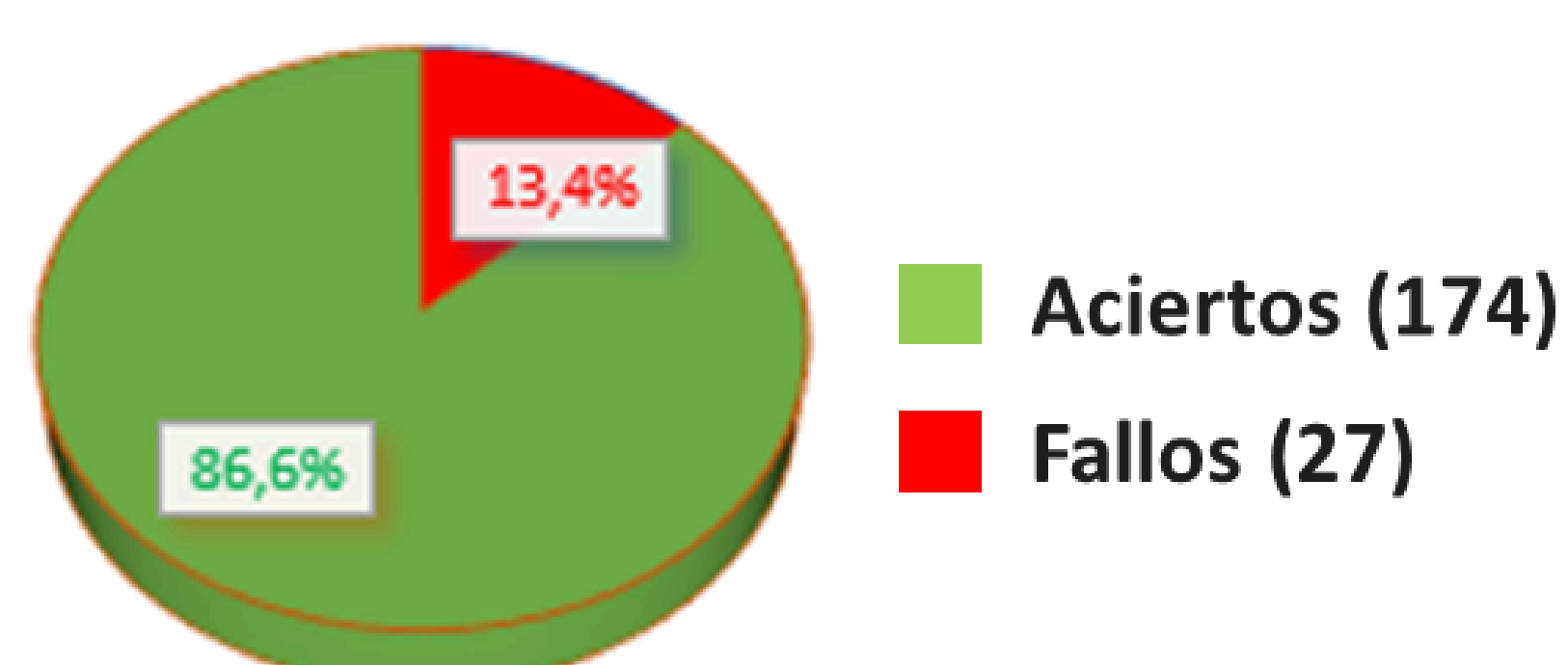
$$iP_M = \frac{1}{7} \sum_{j=1}^7 iP_j$$

Resultados

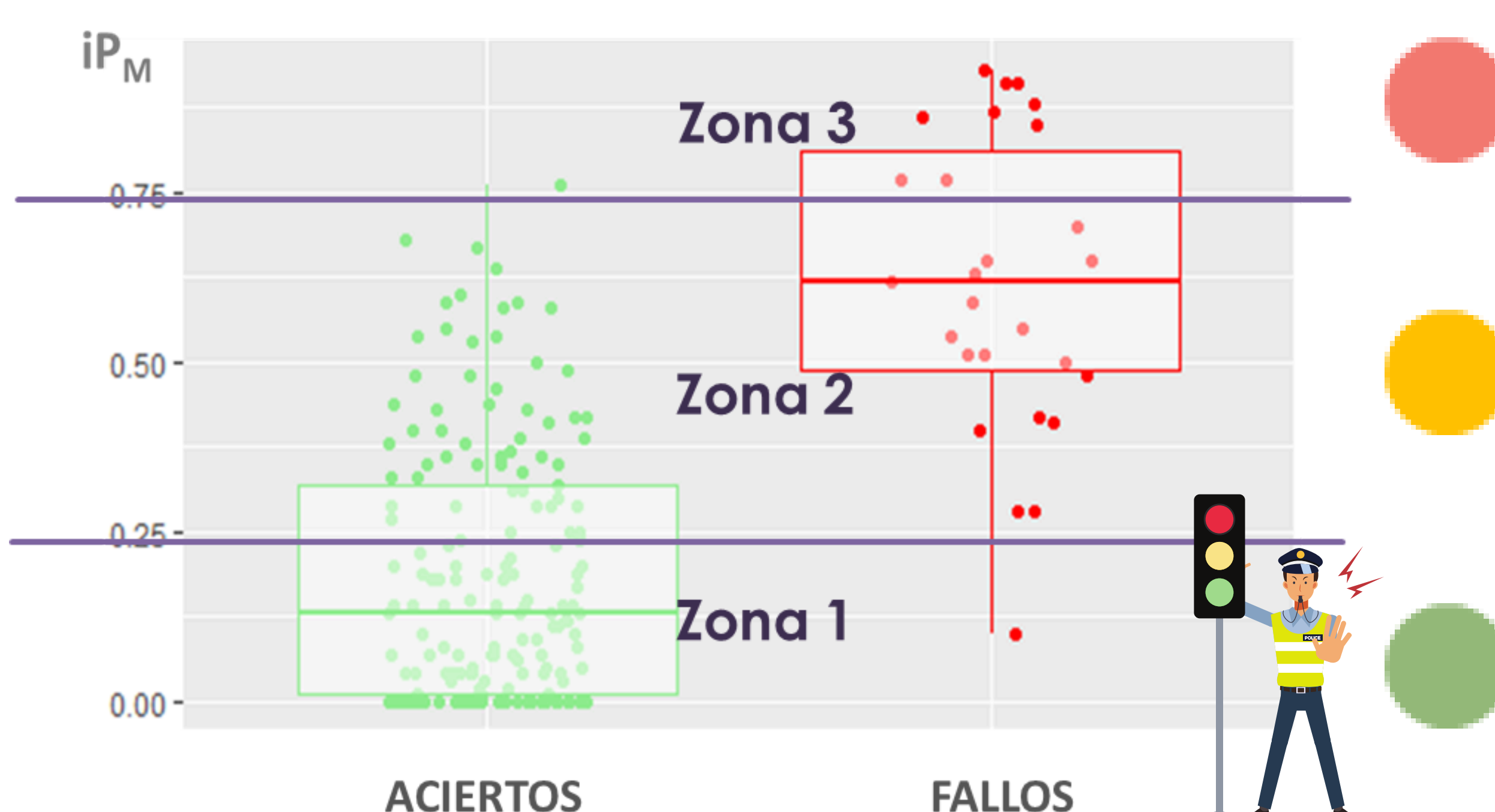
Elección del set de prueba:

- 201 compuestos de variedad
- Inclusión de compuestos problemáticos

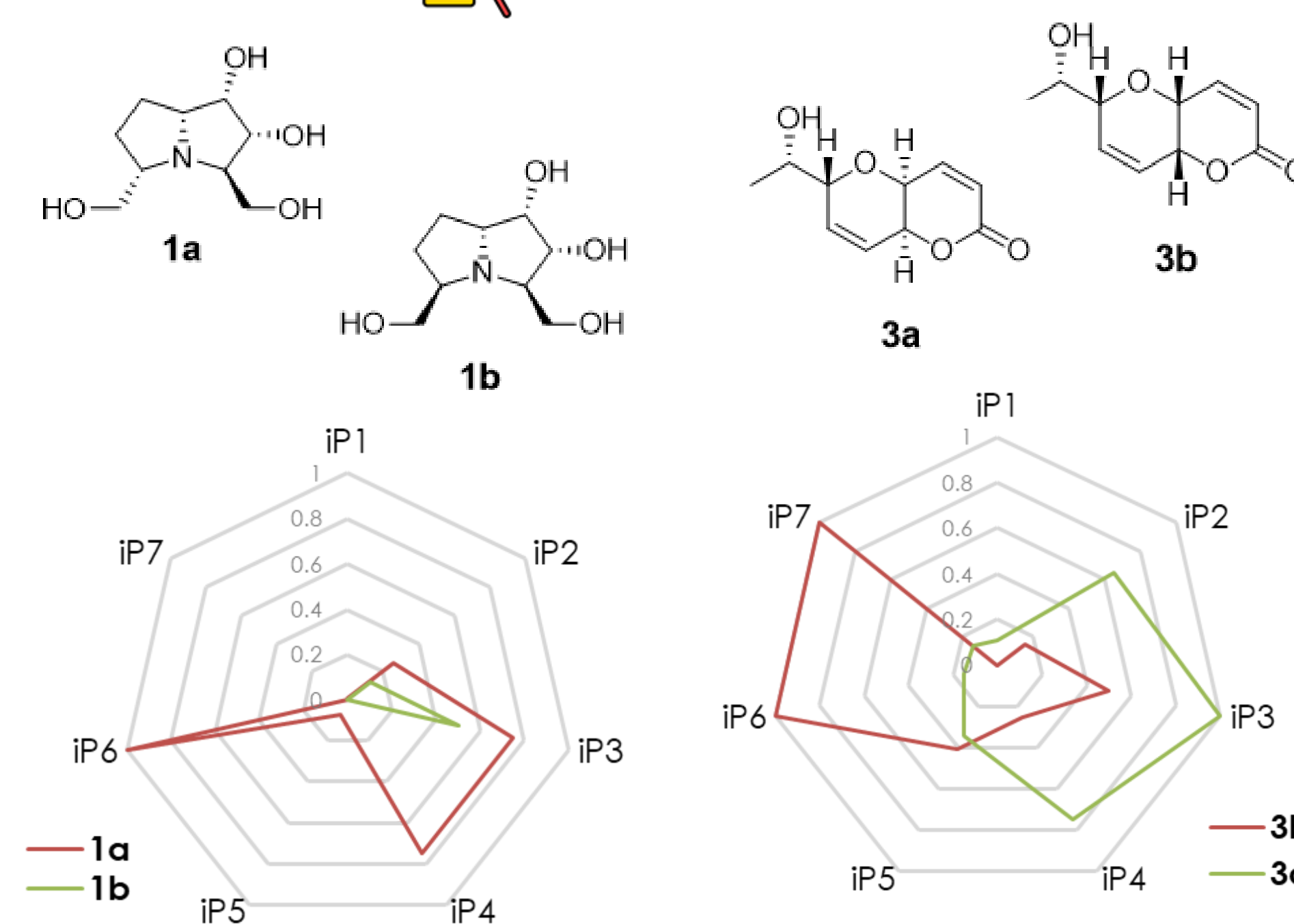
DP4+ performance



Distribución de iP_M



CASE STUDY



Conclusiones

- Se demostró el potencial de la nueva herramienta Insight-DP4+ como complemento analítico.
- El estudio de un conjunto diverso de 201 compuestos ha permitido establecer una correlación entre la robustez de un compuesto (bajo valor de iP_M) y una alta confianza en la asignación.
- Una sensibilidad moderada-alta no alcanza para invalidar una asignación estructural predicha por DP4+, pero sí señala una dependencia significativa de dicho resultado con la calidad de los datos de entrada.

Sitio web

