

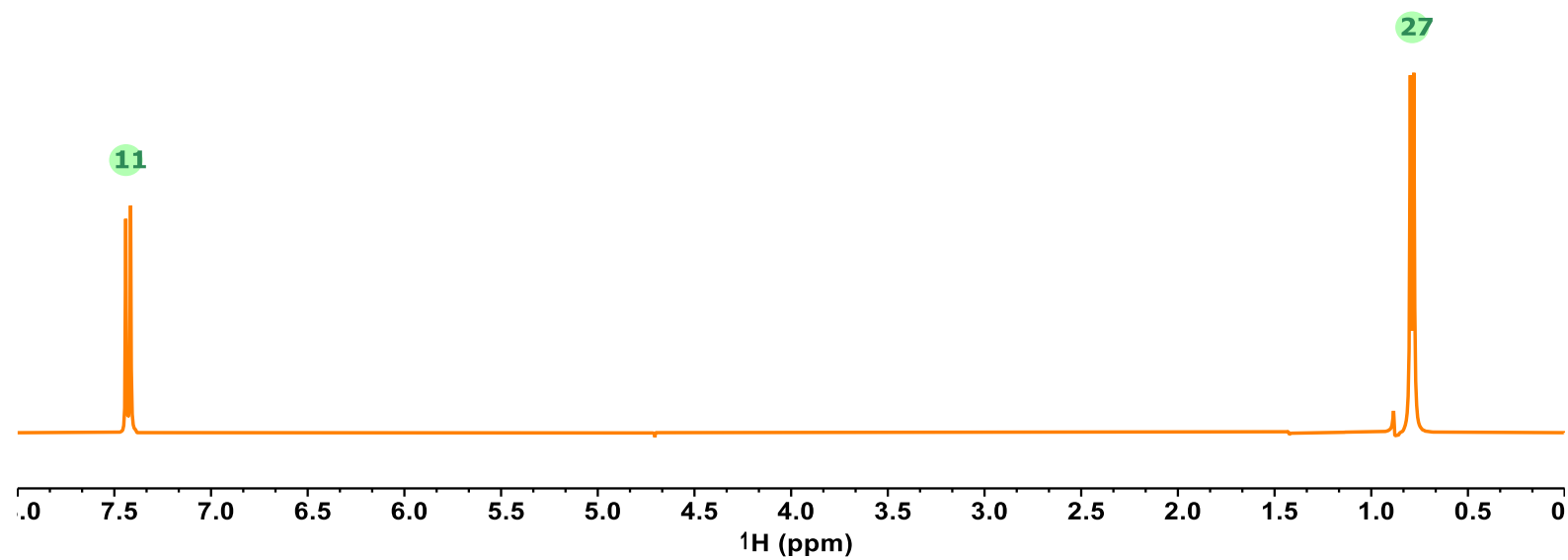
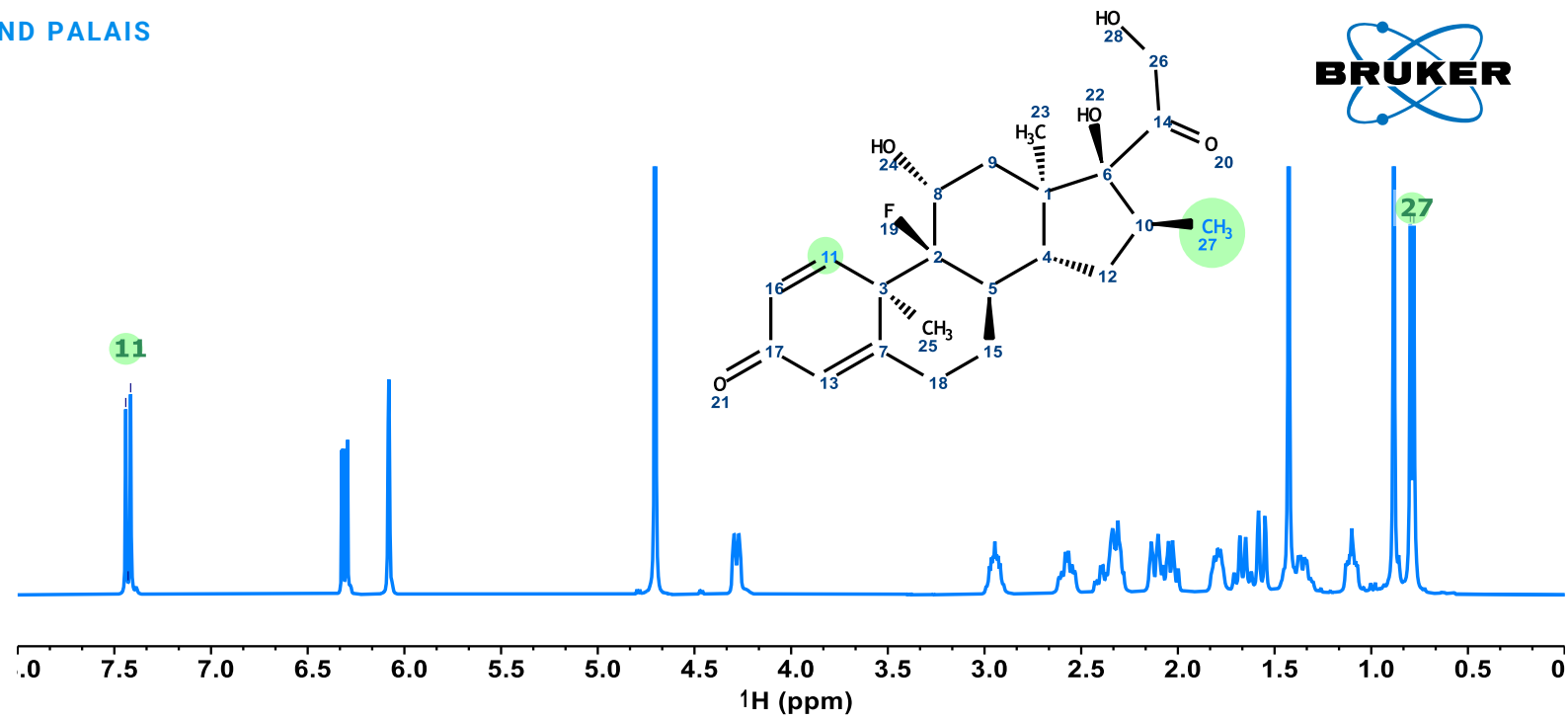
REUNION DES UTILISATEURS RMN BRUKER

Expériences Ultra-sélective

Jérôme Coutant

Excitation sélective

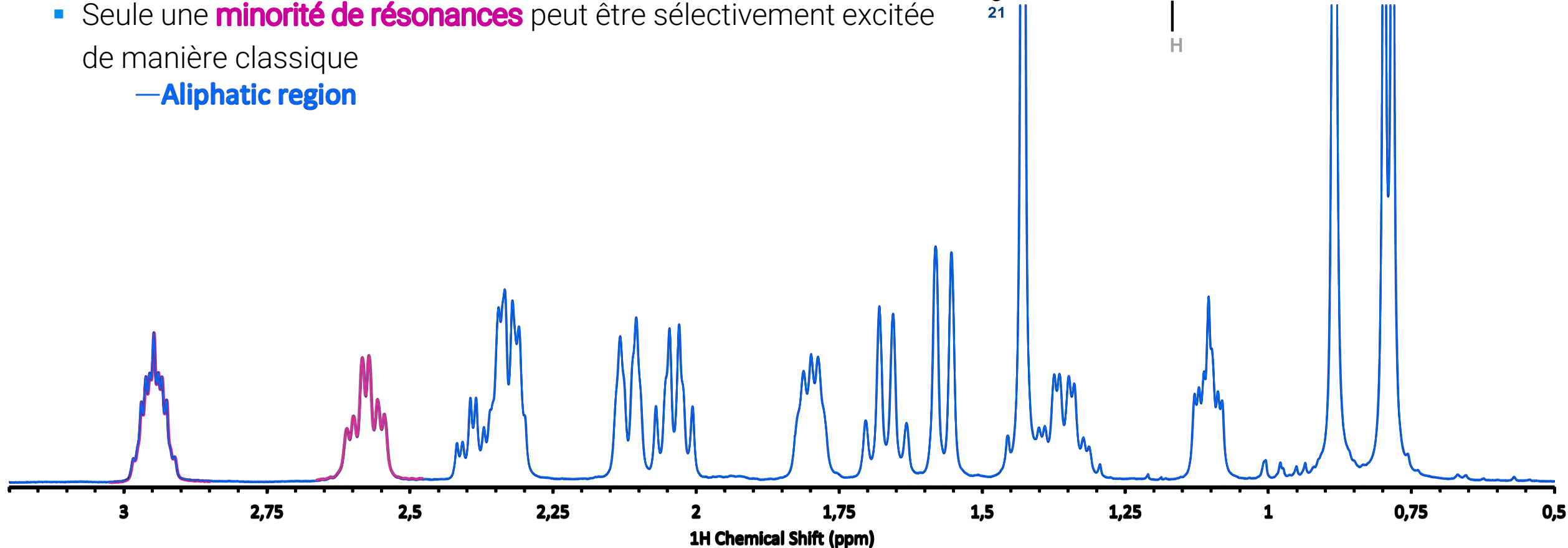
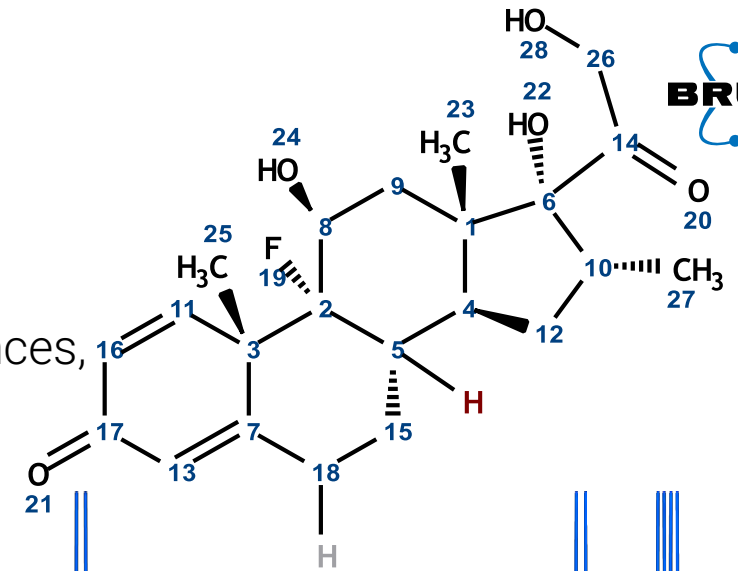
- L'excitation sélective est un outil fréquemment utilisé en RMN haute résolution





Excitation sélective

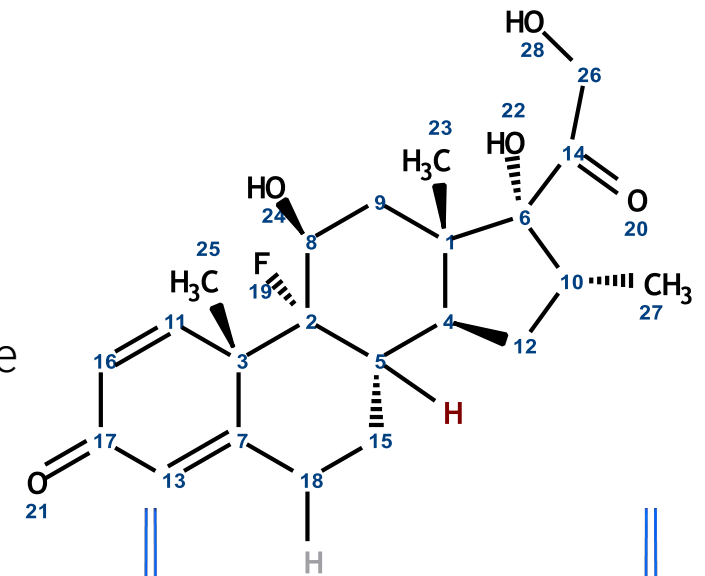
- Les spectres 1D ^1H présentent souvent un grand nombre de résonances, avec des recouvrements plus ou moins importants
- Seule une **minorité de résonances** peut être sélectivement excitée de manière classique
—Aliphatic region



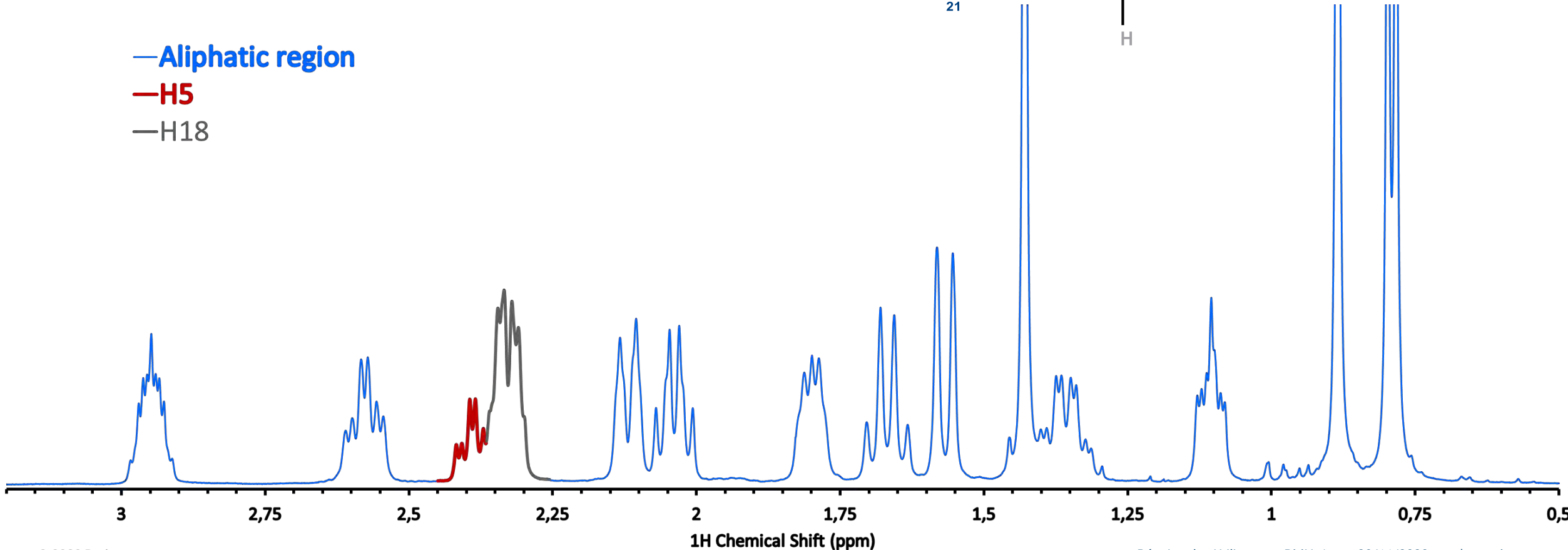


Excitation sélective

- Dans le cas où le degré de superposition est élevé, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'excitation sélective plus élaborées.

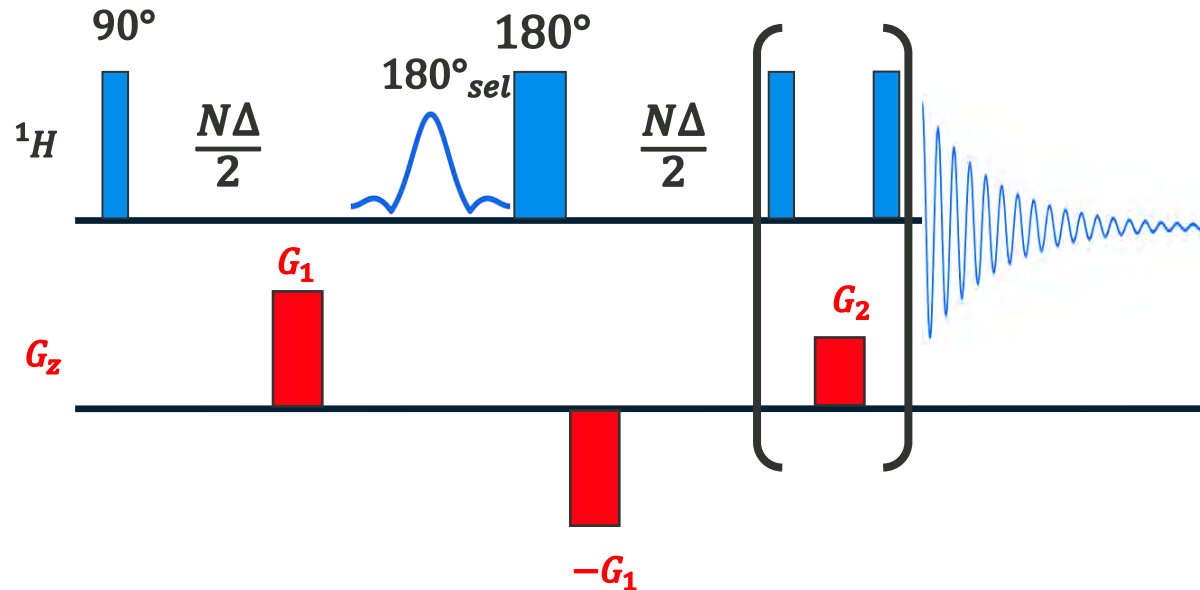


— Aliphatic region
 — H5
 — H18



Excitation sélective

- CSSF: « Chemical Shift Selective Filter »

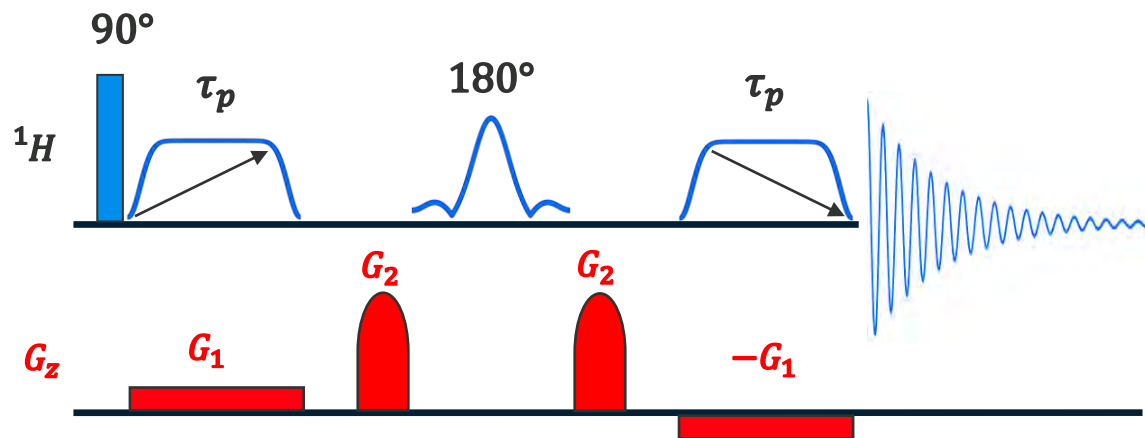


- Incrémentation graduelle de la période $N\Delta$
 - La séquence sera balayée NS fois le nombre d'incrément
 - Le signal à la résonance sera toujours en phase
 - Les signaux hors résonance seront déphasés
- La méthode CSSF n'est pas à balayage unique (« single scan method »)
- Plus l'intervalle incrémentable sera long, et meilleure sera la sélectivité du filtre

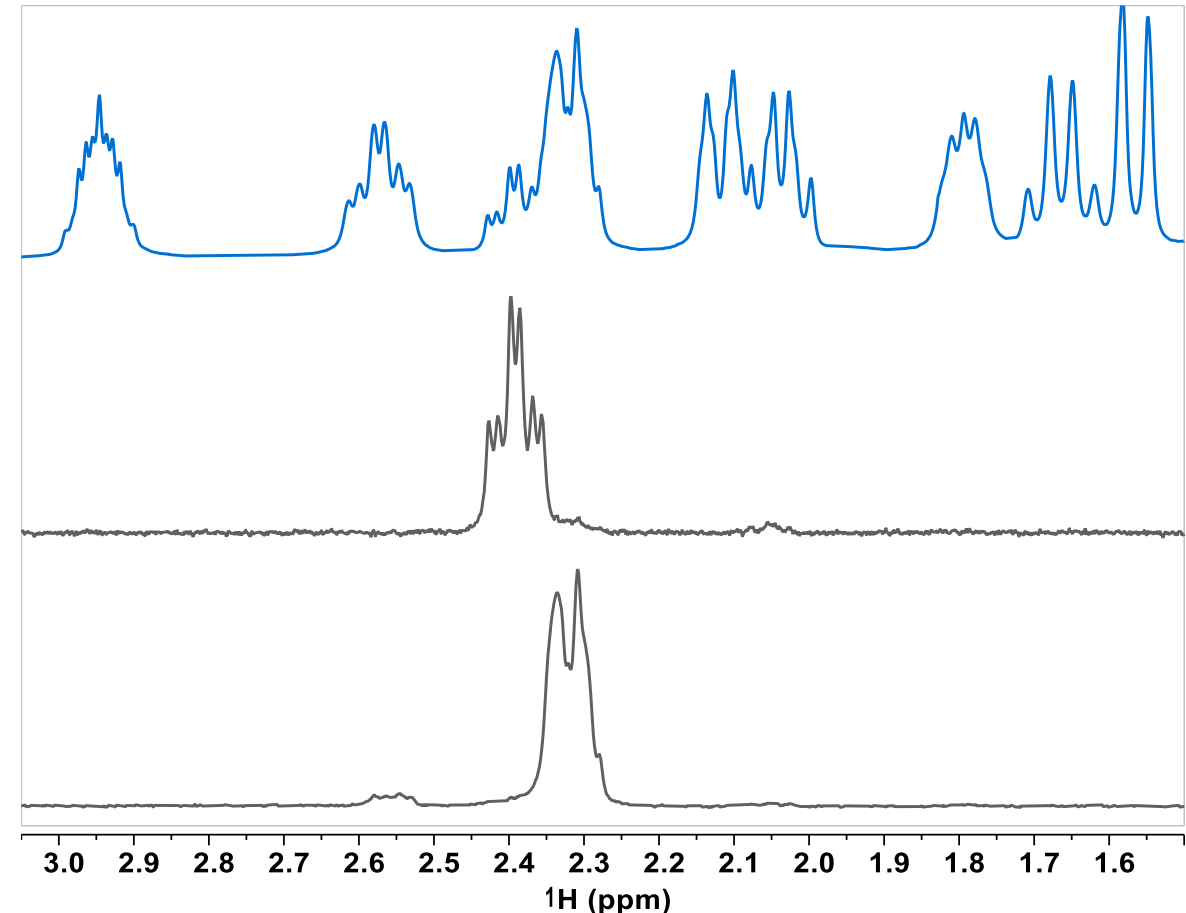
Robinson P.T et al., *J. Magn. Reson.*, 2004, 170, 97-103

GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- La méthode GEMSTONE est un nouvel outil permettant d'exciter sélectivement une résonance dans une région avec un degré élevé de superposition



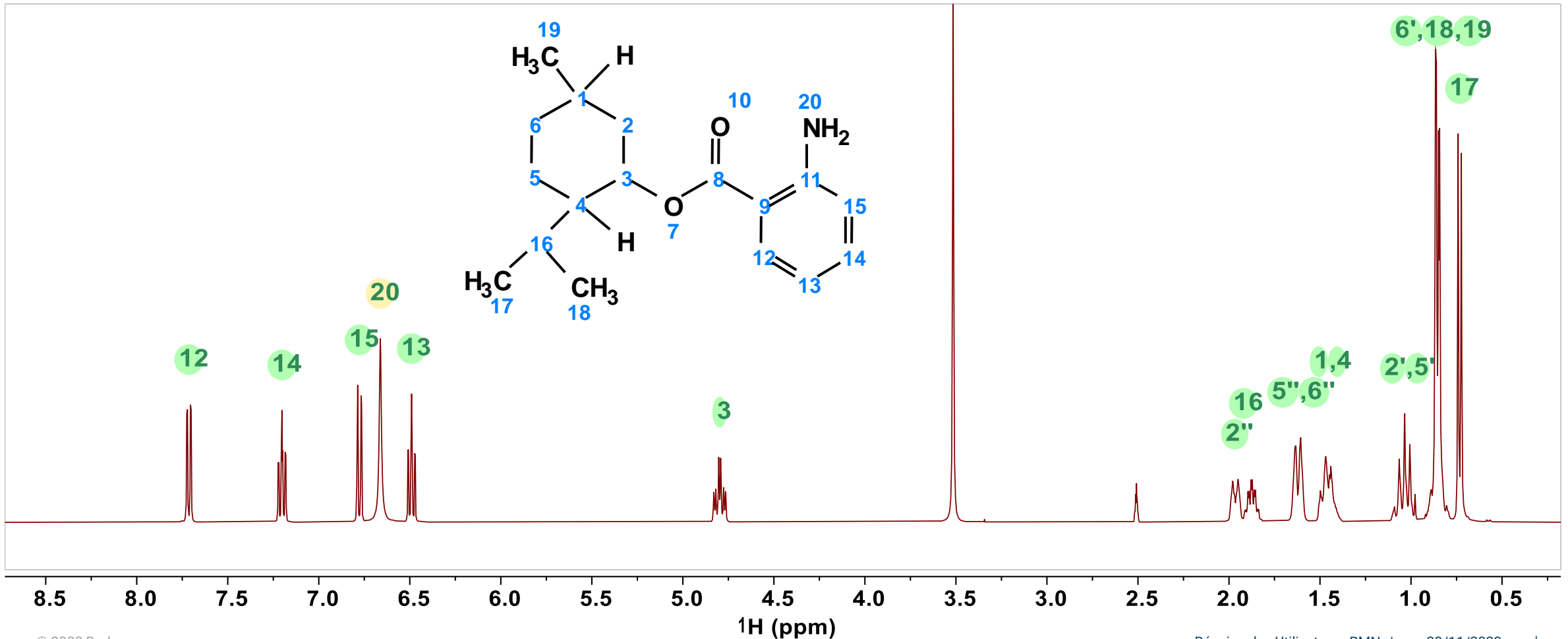
- La période d'évolution incrémentable est remplacée par un encodage spatial
- Acquisition en un seul balayage possible (NS scans)



Kiraly P., Kern N., Plesniak M.P., Nilsson M., Procter D.J., Morris G.M., Adams R.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60, 666-669

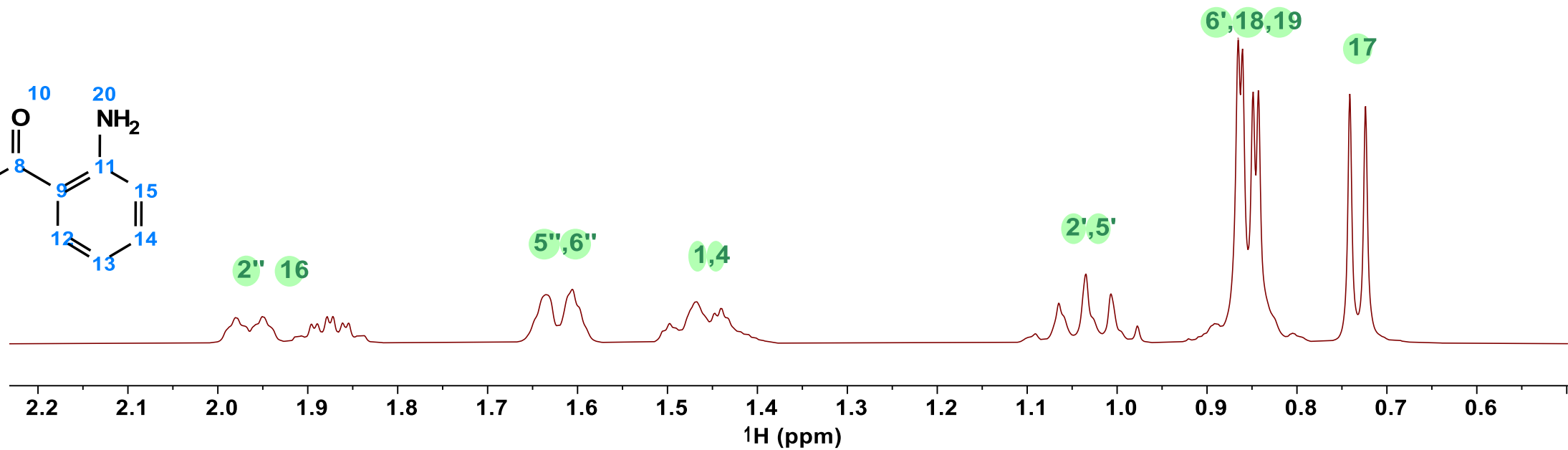
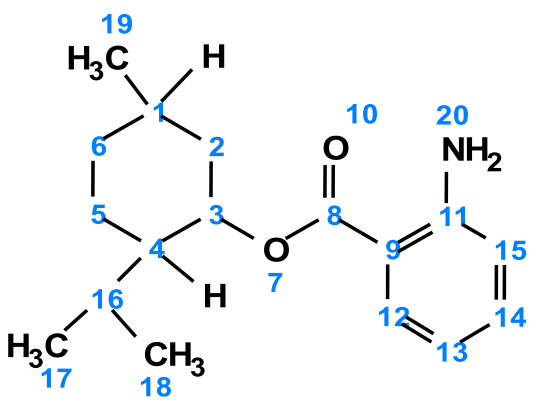
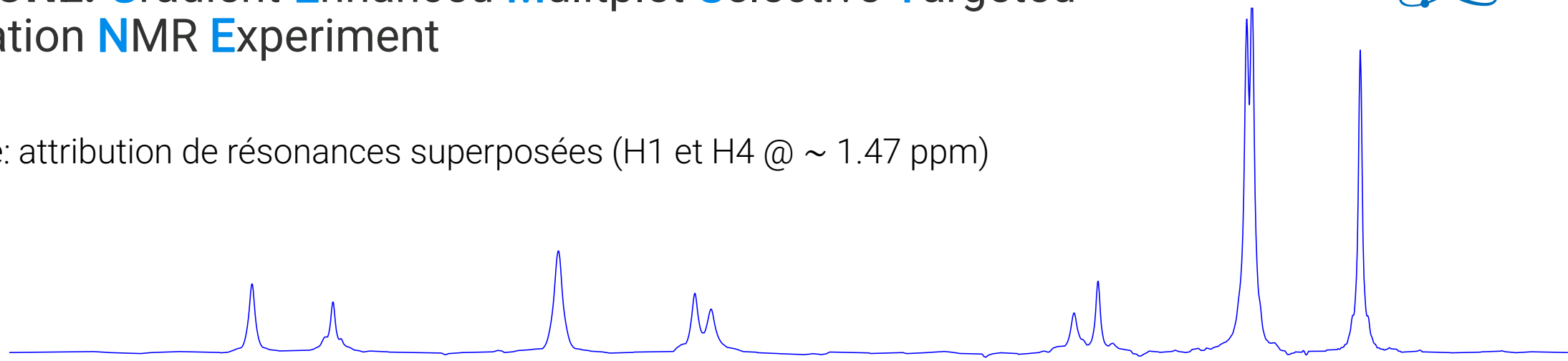
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées dans le spectre 1D 1H de l'antranilate de menthyle



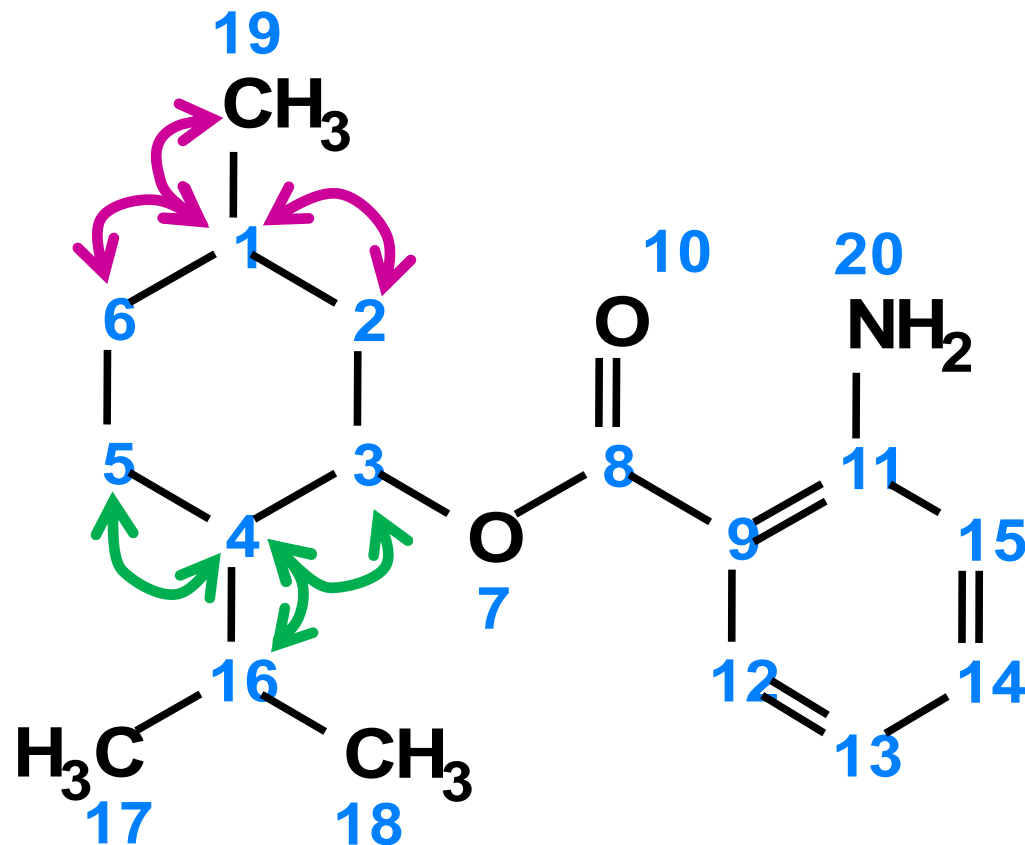
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)



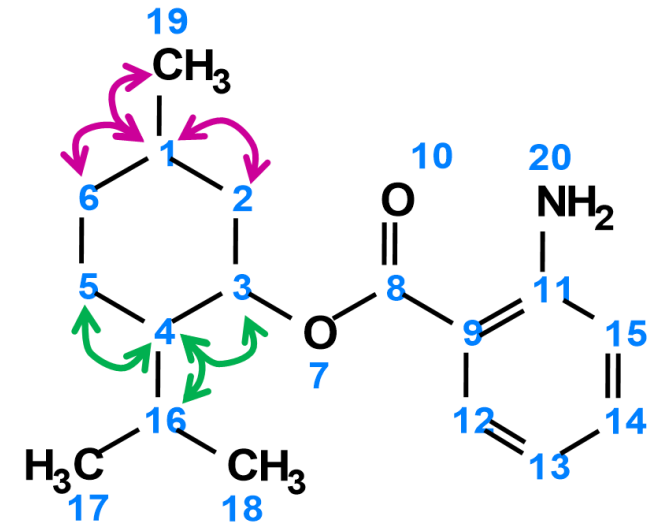
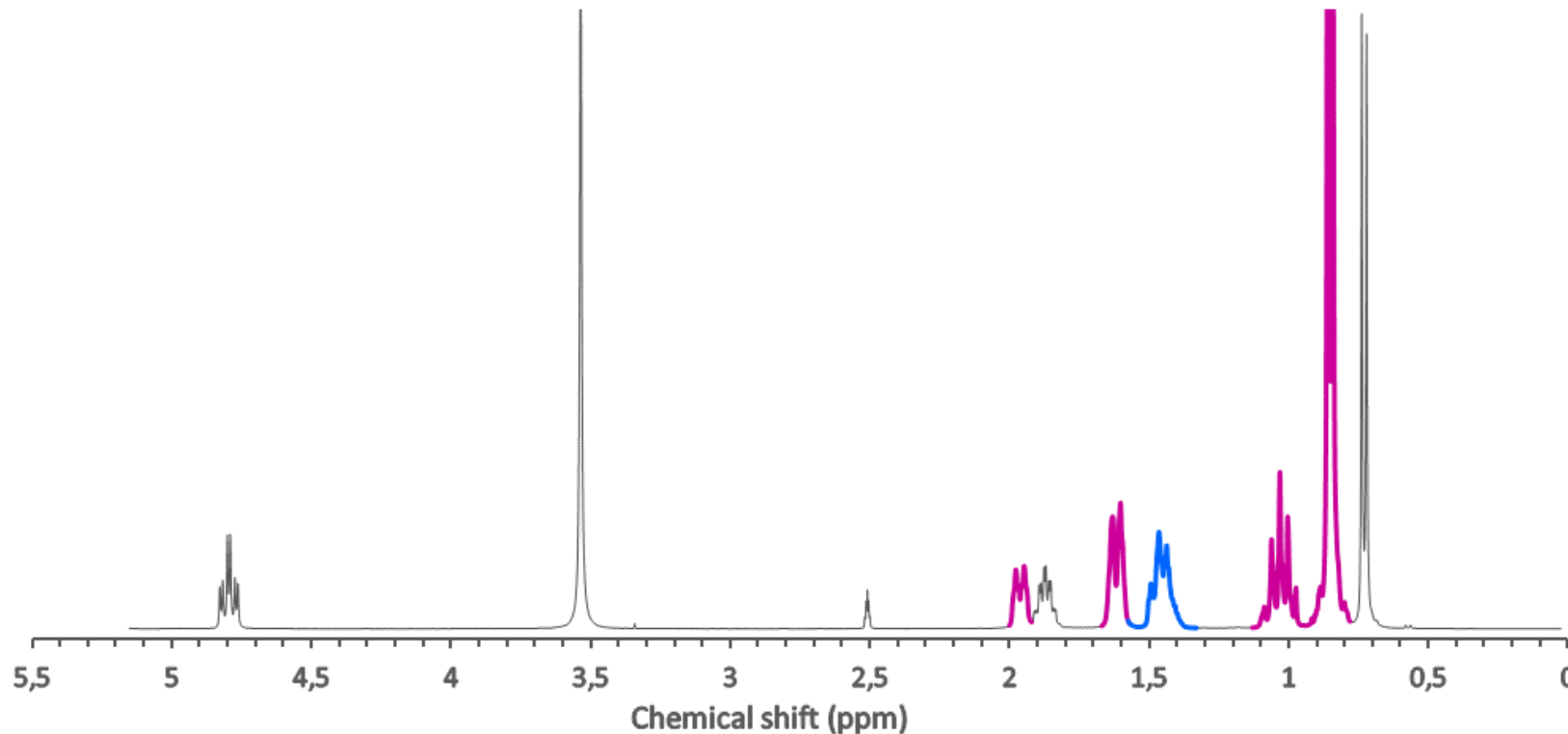
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)
- Une expérience sélective 1D TOCSY devrait fournir les corrélations suivantes à court temps de mélange :
 - Pour H1**
 - Pour H4**



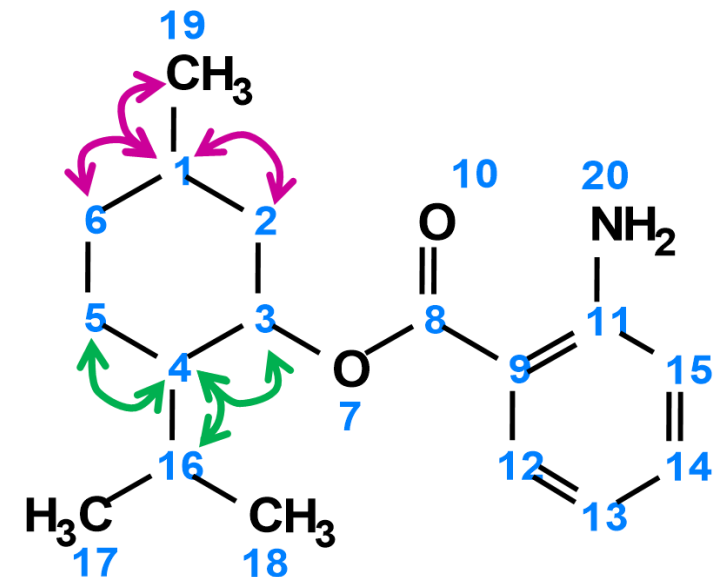
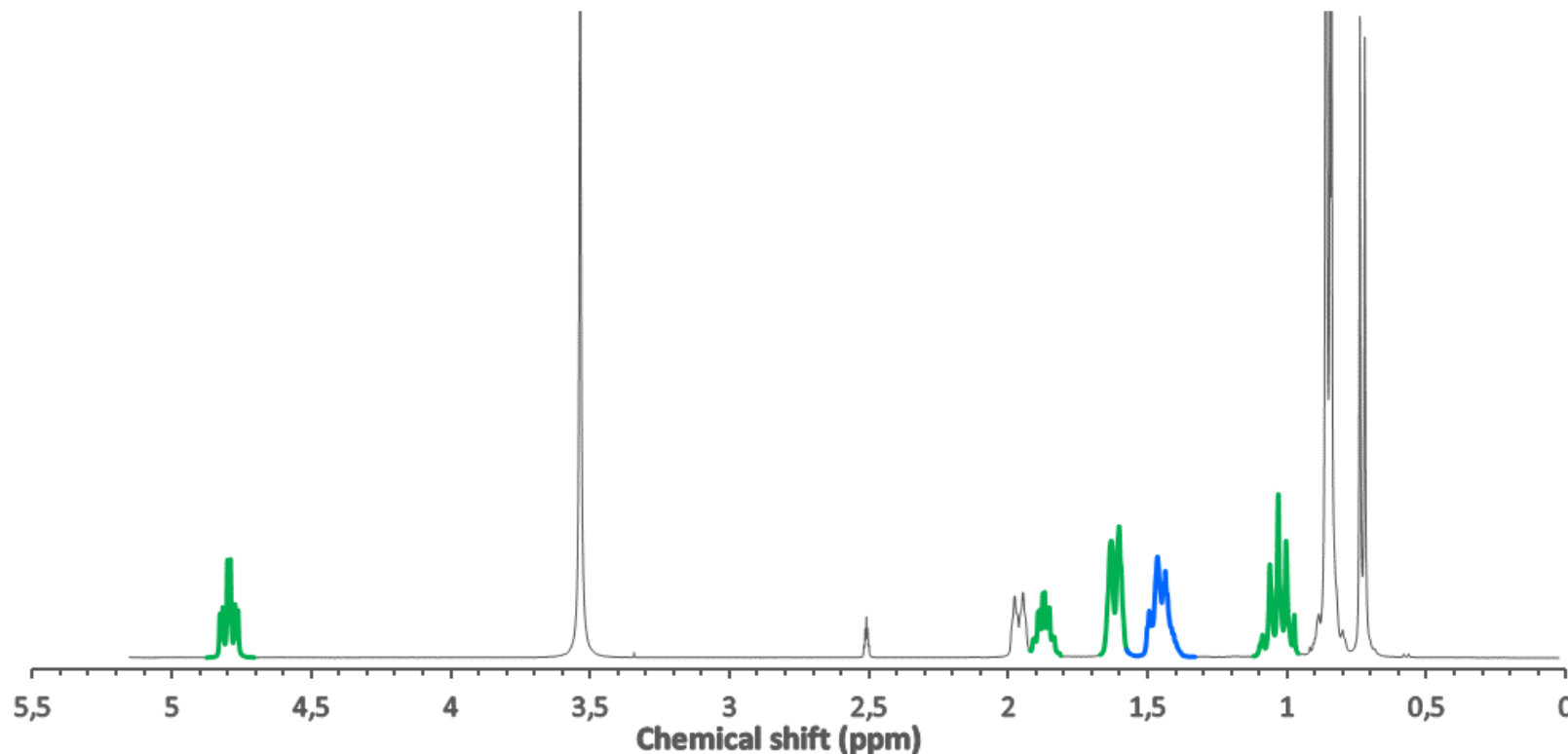
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)
- Une expérience sélective 1D TOCSY devrait fournir les corrélations suivantes à court temps de mélange :
 - Pour H1**



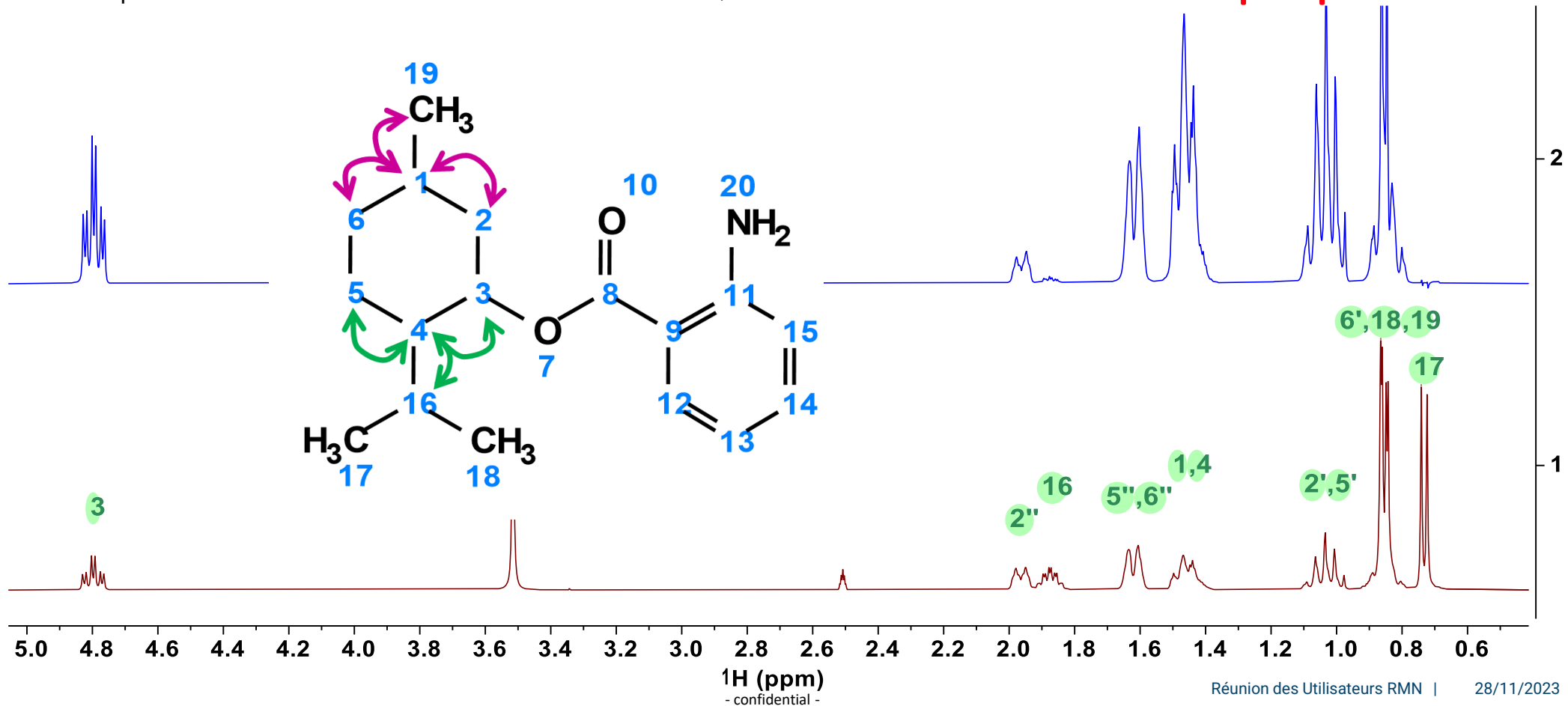
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)
- Une expérience sélective 1D TOCSY devrait fournir les corrélations suivantes à court temps de mélange :
 - Pour H4**



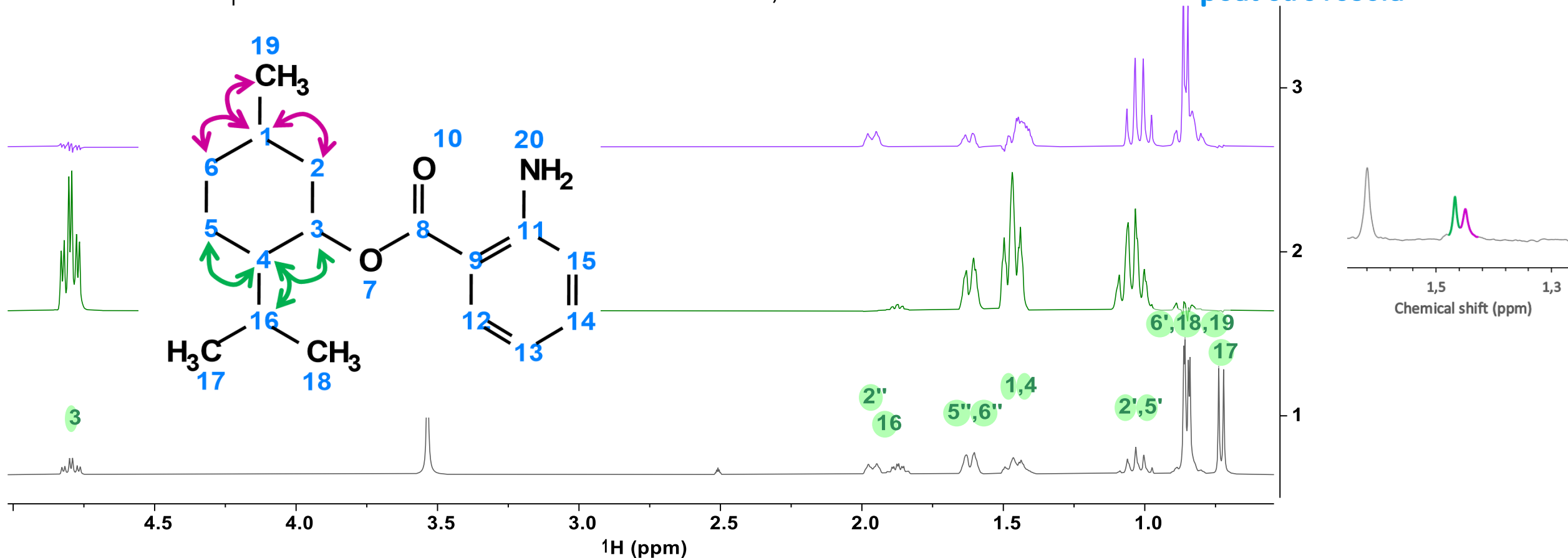
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)
- Avec une expérience 1D TOCSY sélective standard, le recouvrement de H1 et H4 **ne peut pas être résolu**



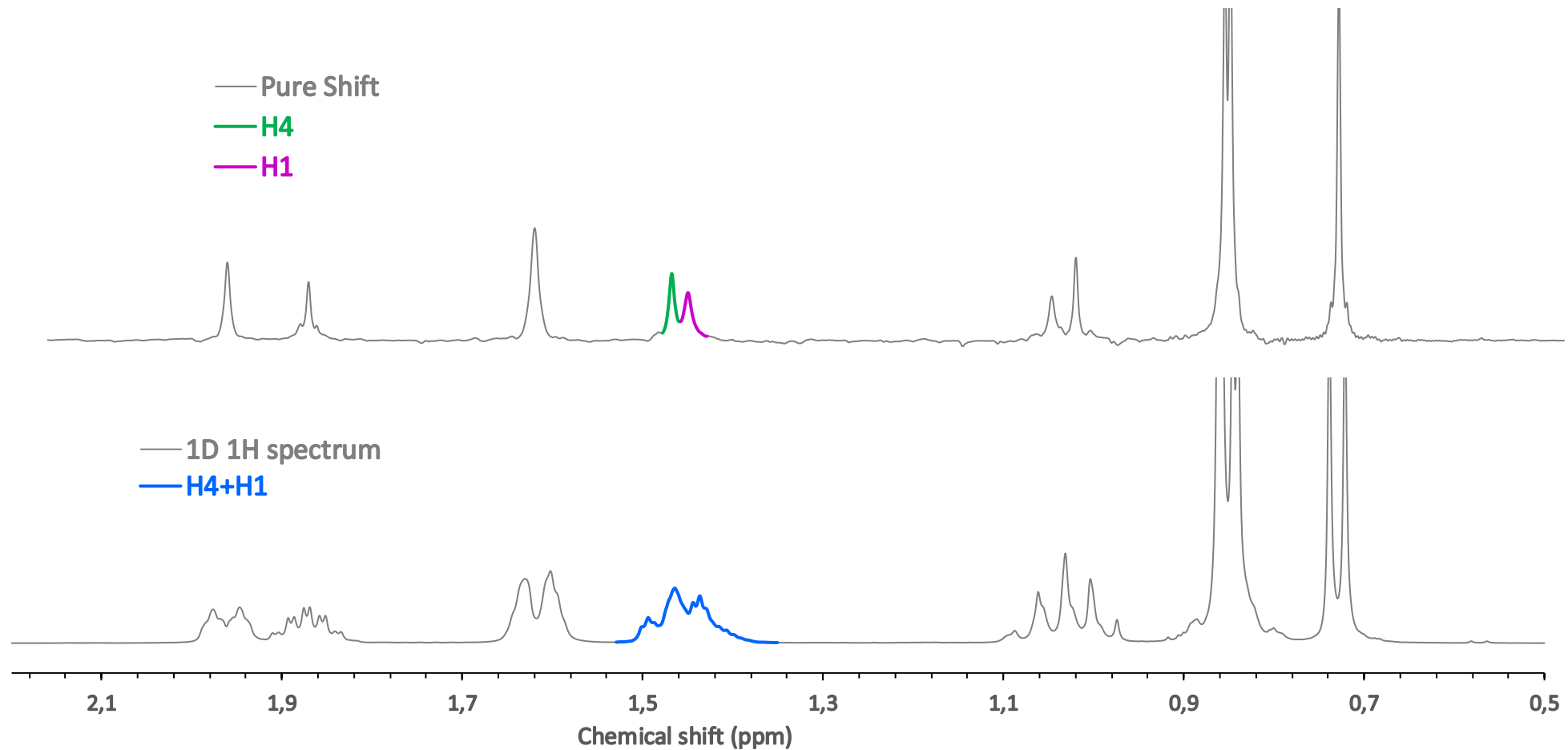
GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)
- Grâce à l'expérience GEMSTONE 1D TOCSY sélective, le recouvrement entre H1 et H4 **peut être résolu**



GEMSTONE: Gradient-Enhanced Multiplet-Selective Targeted-Observation NMR Experiment

- Exemple: attribution de résonances superposées (H1 et H4 @ ~ 1.47 ppm)



GEMSTONES

- Une amélioration significative de l'expérience GEMSTONE a été proposée récemment par Margherita Bazzoni de l'équipe de Jean-Nicolas Dumez à l'université de Nantes :
 - « Single-Scan Ultraselective NMR Experiments with Preserved Sensitivity »
 - Bazzoni M., Mishra R., Dumez J.-N., *Angew. Chem.Int. Ed.* 2023, e202314598
 - doi.org/10.1002/anie.202314599



Communications

Angewandte
International Edition
Chemie
www.angewandte.org



NMR Spectroscopy

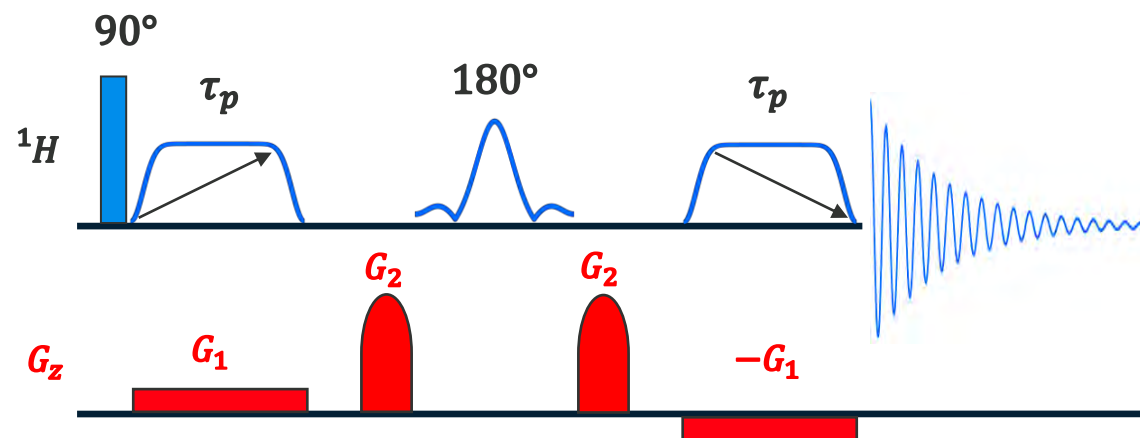
How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314598
doi.org/10.1002/anie.202314598

Single-Scan Ultraselective NMR Experiments with Preserved Sensitivity

*Margherita Bazzoni, Rituraj Mishra, and Jean-Nicolas Dumez**

GEMSTONES

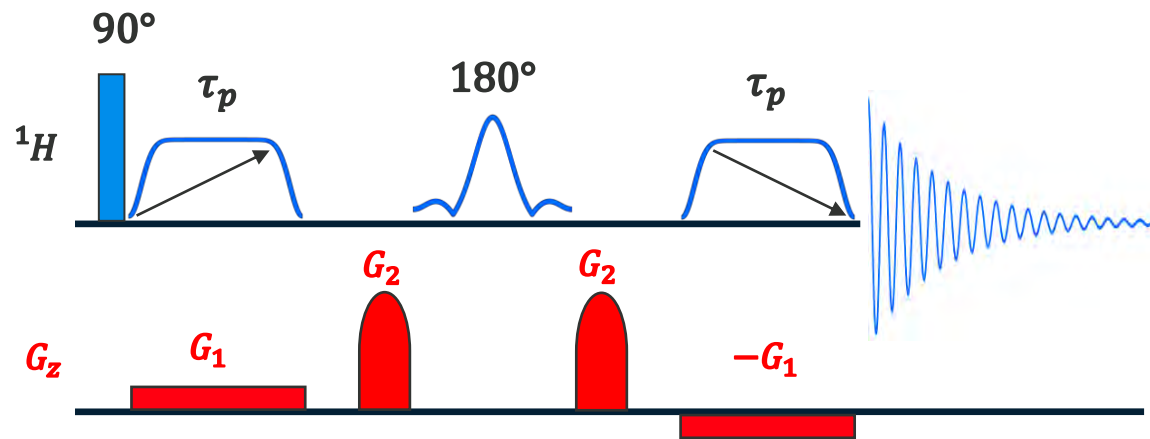
- La sélectivité produite par la séquence GEMSTONE dépend de la durée totale des impulsions à balayage en fréquence
 - Augmenter τ_p pour améliorer la sélectivité
 - Problème : plus τ_p sera long, plus la perte en sensibilité due au phénomène de diffusion s'exerçant pendant l'application des impulsions sera grande



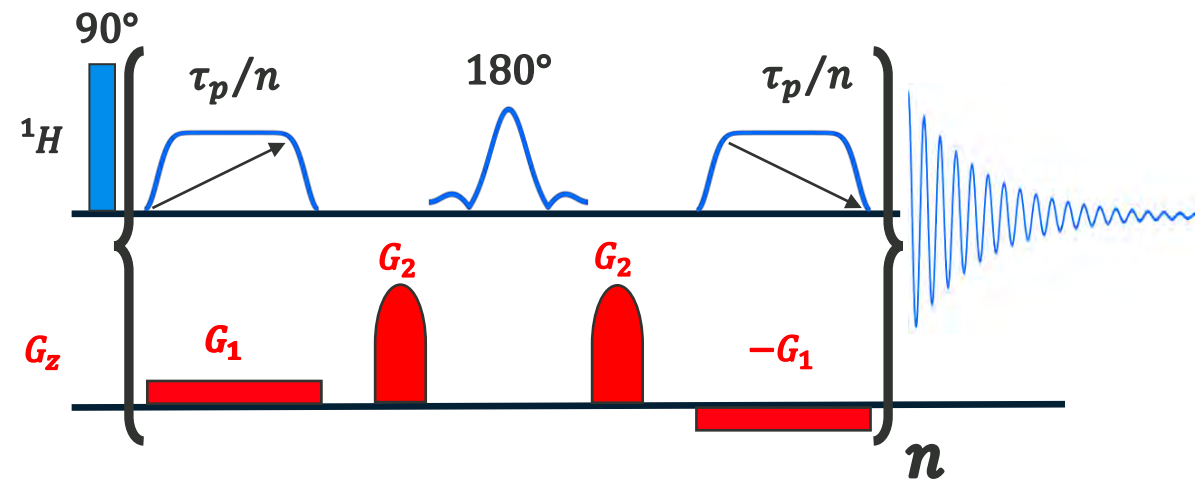
GEMSTONES

- Dans la séquence GEMSTONES, le balayage en fréquence est réalisé par le biais d'impulsions plus courtes, ce qui minimise les pertes en sensibilité, notamment lorsqu'une très haute sélectivité est requise.

GEMSTONE



GEMSTONES



GEMSTONES : Exemple

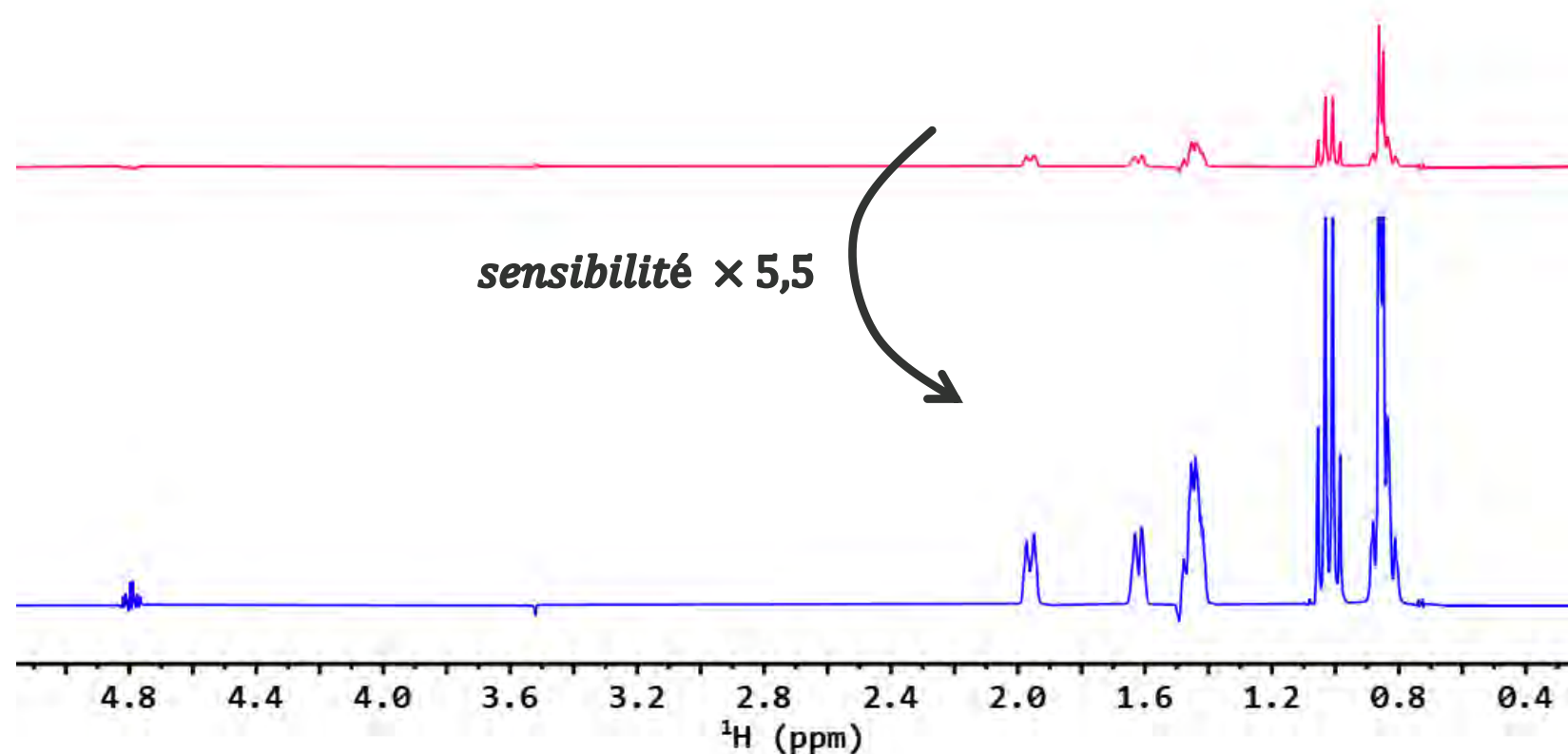
- Dans la séquence GEMSTONES, le balayage en fréquence est réalisé par le biais d'impulsions plus courtes, ce qui minimise les pertes en sensibilité, notamment lorsqu'une très haute sélectivité est requise.

GEMSTONE-TOCSY

- Durée d'encodage : 400 ms
- Durée d'une impulsion : 200 ms

GEMSTONES-TOCSY

- Durée d'encodage : 400 ms
- $n = 2$
- Durée d'une impulsion : 100 ms



GEMSTONES : Mise en œuvre dans TopSpin

- Récupérer la séquence auprès des auteurs
 - Margherita Bazzoni : Margherita.Bazzoni@univ-nantes.fr
 - Jean-Nicolas Dumez : jean-nicolas.dumez@univ-nantes.fr

COMMUNICATION

Single-Scan Ultrasensitive NMR Experiments with Preserved Sensitivity

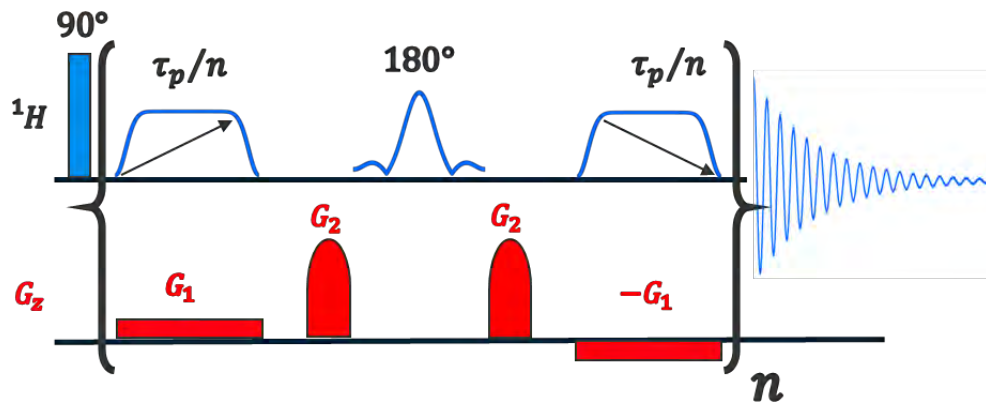
Margherita Bazzoni, Rituraj Mishra and Jean-Nicolas Dumez*

[a] Dr. M. Bazzoni, Dr. R. Mishra, Dr. J.-N. Dumez
Nantes Université, CNRS, CEISAM UMR6230
2 chemin de la Houssinière, Nantes, France
E-mail: jean-nicolas.dumez@univ-nantes.fr

[a] Dr. M. Bazzoni, Dr. R. Mishra, Dr. J.-N. Dumez
Nantes Université, CNRS, CEISAM UMR6230
2 chemin de la Houssinière, Nantes, France
E-mail: jean-nicolas.dumez@univ-nantes.fr

GEMSTONES : Mise en œuvre dans TopSpin

- Régler les paramètres liés aux impulsions à balayage de fréquence

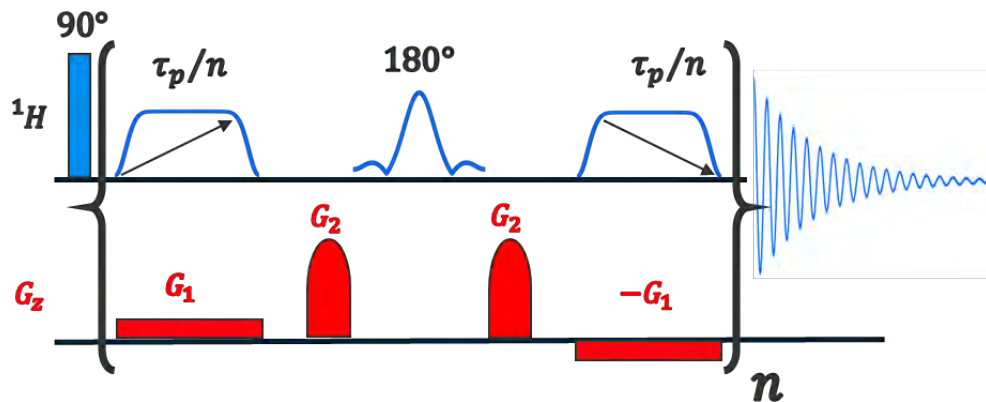


- CNST49
- CNST50
- CNST51
- CNST52

CNST49	<input type="text" value="2.0000000"/>	Number of repetitions in multi-encoding
CNST50	<input type="text" value="100.0000000"/>	Band-width of the band-selective RSNOB pulse [Hz]
CNST51	<input type="text" value="2500.0000000"/>	Sweep-width of the adiabatic pulse [Hz]
CNST52	<input type="text" value="100.0000000"/>	Duration of the adiabatic pulse [t1max/2: 50-250 ms]
D1 [sec]	<input type="text" value="1.000000000"/>	Relaxation delay; 1-5 * T1
D9 [sec]	<input type="text" value="0.020000000"/>	TOCSY mixing time
D16 [sec]	<input type="text" value="0.000200000"/>	Delay for homospoil/gradient recovery
D17 [sec]	<input type="text" value="0.000200000"/>	Adjustable delay surrounding the encoding pulses

GEMSTONES : Mise en œuvre dans TopSpin

- Réglage de la fréquence de la porteuse

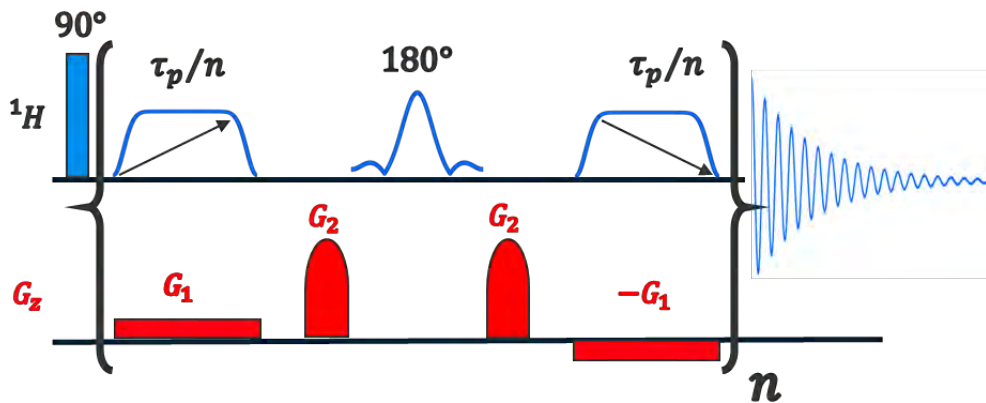


Channel f1			
SFO1 [MHz]	<input type="text" value="500.1607235"/>	Frequency of ch. 1	
O1 [Hz, ppm]	<input type="text" value="723.53"/>	<input type="text" value="1.447"/>	Frequency of ch. 1

- Régler le paramètre O1 sur la fréquence de résonance devant être excitée sélectivement
- Utiliser les expériences de type « pure shift » pour trouver la bonne valeur de la fréquence

GEMSTONES : Mise en œuvre dans TopSpin

- Réglage des puissances et durée d'impulsions



- Utiliser le module « wavemaker » pour régler automatiquement les paramètres des impulsions modulées
 - “wvm -a” dans la ligne de commande de TopSpin

P12 [μsec]	18500.000	F1 channel - 180 degree shaped pulse	
P32 [μsec]	20000.000	F1 channel - 180 degree shaped pulse (adiabatic) [20 msec]	
P41 [μsec]	100000.000	Adiabatic pulse	
P42 [μsec]	100000.000	Reverse sweep adiabatic pulse	
PLW1 [W, dB]	28.518	-14.55	F1 channel - power level for pulse (default)
PLW10 [W, dB]	2.079	-3.18	F1 channel - power level for TOCSY-spinlock
SPNAM 2	kp_CSSF_a.wvm	... E	File name for SP2
SPOAL2	0.500		Phase alignment of freq. offset in SP2
SPOFFS2 [Hz]	0		Offset frequency for SP2
SPW2 [W, -dBW]	0.00047952	33.19	F1 channel - shaped pulse
SPNAM 29	Crp60,20,20,10	... E	File name for SP29
SPOAL29	0.500		Phase alignment of freq. offset in SP29
spoffs29 [Hz]	0		spoffs29=0
SPW29 [W, -dBW]	0.071469	11.46	F1 channel - shaped pulse (adiabatic)
SPNAM 41	kp_CSSF_bb1.wvm	... E	File name for SP41
SPOAL41	0.500		Phase alignment of freq. offset in SP41
SPOFFS41 [Hz]	0		Offset frequency for SP41
SPW41 [W, -dBW]	0.0013103	28.83	wvm:kp_CSSF_bb1:f1 wurst-80(cnst51 Hz, cnst52 ms; L2H, Q=11) ss=5.0us;
SPNAM 42	kp_CSSF_bb2.wvm	... E	File name for SP42



Remerciements

- Margherita BAZZONI
- Jean-Nicolas DUMEZ
- Université de Nantes, CNRS, CEISAM UMR6230

Thank you!

Jérôme Coutant

jerome.coutant@bruker.com