

# AVANCE NEO Beginners Guide

● Guide d'utilisation

Version 001



Tous droits réservés © par Bruker Corporation

Droit de reproduction : Il est interdit de reproduire, mémoriser dans un système de recherche automatique ou transmettre même partiellement, sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit, la présente publication sans l'autorisation préalable de l'éditeur. Les noms des produits mentionnés sont des marques ou des marques déposées par leur titulaire respectif.

© août 21, 2018 Bruker Corporation

Numéro du document : 10000061272

T/N: H171804F

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>5</b>
1.1	Dangers potentiels .....	5
1.2	Version logicielle et syntaxe des commandes .....	5
<b>2</b>	<b>Sécurité</b> .....	<b>7</b>
2.1	Sécurité magnétique .....	7
2.1.1	Sécurité cryogénique .....	7
2.2	Sécurité électrique .....	8
2.3	Sécurité chimique .....	8
2.4	Certification CE .....	8
<b>3</b>	<b>Introduction à la théorie et à la terminologie</b> .....	<b>9</b>
3.1	Analyse du chloroforme par RMN .....	11
3.2	Composés de référence, hertz, ppm.....	13
3.3	Le déplacement chimique en RMN du proton.....	14
3.4	Le spectre proton du benzène .....	15
3.5	Le spectre proton de l'acétate de benzyle .....	16
3.6	Le spectre proton de l'éthylbenzène avec couplage spinspin.....	18
3.7	Le découplage .....	20
3.8	Le signal de précession libre (FID) et le spectre.....	22
<b>4</b>	<b>Description du système</b> .....	<b>23</b>
4.1	L'architecture du spectromètre AVANCE.....	24
4.1.1	Station de travail et connexions .....	24
4.2	La console.....	24
4.3	Liaison entre l'ordinateur hôte et le système AQS.....	26
4.4	Aimant, système de compensation, HPPR et sonde .....	26
4.5	Aimant et Dewars.....	27
4.5.1	Le tube central .....	28
4.5.2	Dewar d'hélium .....	28
4.5.3	Réservoir d'azote .....	29
4.6	Introduction au système de verrouillage .....	29
4.7	La sonde .....	30
4.8	Sonde multinucléaire (large bande).....	32
4.9	iProbe.....	33
4.10	Changement de sonde.....	34
<b>5</b>	<b>Procédures de base</b> .....	<b>35</b>
5.1	Fenêtre TopSpin .....	35
5.1.1	Création d'un nouveau jeu de données .....	36
5.1.2	Préparation de l'échantillon.....	37
5.2	Introduction de l'échantillon muni du rotor dans l'aimant .....	38
5.3	Verrouillage du champ magnétique .....	39
5.4	Syntonisation : accord et adaptation de la sonde .....	40
5.4.1	Ajustement automatique d'une sonde équipée d'un module ATM.....	40

5.4.2	Ajustement manuel d'une sonde équipée d'un module ATM.....	41
5.5	Rotation de l'échantillon .....	43
5.6	La compensation de l'inhomogénéité magnétique.....	44
5.6.1	Routine de compensation par TopShim.....	44
5.7	Réglage des paramètres dépendant de la sonde/du solvant.....	44
5.8	Ajustement du gain du récepteur .....	45
5.9	Démarrage de l'acquisition .....	45
5.10	Traitement des données .....	45
<b>6</b>	<b>Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence.....</b>	<b>47</b>
6.1	Fréquence.....	47
6.2	Description numérique des fréquences émises, fréquences de base et fréquences décalées.....	47
<b>7</b>	<b>L'échantillon.....</b>	<b>51</b>
7.1	Choix du solvant .....	51
7.2	Le tube contenant l'échantillon .....	52
7.3	Manipulation des échantillons.....	53
<b>8</b>	<b>La RMN du proton .....</b>	<b>55</b>
8.1	Mise au point de l'expérience .....	55
8.2	Acquisition.....	59
8.3	Traitement.....	59
8.4	Intégration .....	61
8.5	Représentation graphique du spectre de RMN du proton 1D.....	63
8.6	Optimisation de la largeur spectrale .....	64
<b>9</b>	<b>RMN du <sup>13</sup>C avec découplage des protons .....</b>	<b>67</b>
9.1	Mise au point de l'expérience .....	68
9.2	Acquisition.....	70
9.3	Traitement.....	70
9.4	Localisation et enregistrement de la position des pics contenus dans le spectre.....	72
9.5	Représentation graphique du spectre de RMN du carbone 1D.....	73
<b>10</b>	<b>Contact .....</b>	<b>75</b>
	<b>Figures.....</b>	<b>77</b>
	<b>Tableaux .....</b>	<b>79</b>
	<b>Glossaire .....</b>	<b>81</b>
	<b>Index .....</b>	<b>83</b>

# 1 Introduction

Ce manuel a pour objectif de décrire les composants de base d'un spectromètre Bruker, leurs fonctions, ainsi que la façon dont ils sont gérés par le logiciel TopSpin pour l'acquisition des données RMN. Ce manuel devrait permettre aux utilisateurs inexpérimentés de procéder à une série d'expériences de base de RMN 1-D haute résolution (HR). L'anthranilate de méthyle servira d'exemple. Deux types d'expériences serviront d'exemples : l'observation du proton et l'observation du carbone avec découplage des protons. Pour plus de facilité, des jeux de paramètres standard fournis avec le progiciel TopSpin seront utilisés. Ceci limite ainsi le temps passé sur le spectromètre lui-même, surtout lorsque un grand nombre d'étudiants de premier cycle sont formés. Dans ce cas, le traitement peut facilement être exécuté sur une station de travail PC distincte grâce aux tutoriels fournis avec la documentation du spectromètre.

L'utilisation de ce manuel, conçu à des fins éducatives, implique que l'utilisateur possède :

- des connaissances de base sur le logiciel TopSpin.
- une ou plusieurs sondes capables de procéder à l'observation du proton et à celle avec découplage des protons.
- des connaissances de base sur le fonctionnement des onglets et des boutons de travail de la fenêtre TopSpin.

Malgré le soin apporté au présent manuel en vue de fournir une description pas à pas aussi détaillée que possible, il va de soi que les nouveaux utilisateurs auront des questions auxquelles seul un utilisateur plus expérimenté sera en mesure de répondre, le cas échéant. L'objectif de ce manuel consiste, dans la mesure du possible, à permettre aux utilisateurs de travailler en toute autonomie et d'acquérir des connaissances de base sur le fonctionnement du système. Nous espérons que l'utilisation de ce manuel permettra de réduire considérablement le temps consacré à la formation des nouveaux utilisateurs.

## 1.1 Dangers potentiels

---

Le chapitre Sécurité traite ce thème en détail. Cependant, il est nécessaire de présenter, à cette étape de l'introduction, les dangers potentiels impliqués par l'utilisation d'un spectromètre RMN. Bien que ce système soit très sophistiqué, il y a peu de risques de l'endommager. C'est pourquoi seuls les risques les plus importants seront décrits ici. Les dommages les plus probables survenant dans le cadre d'une utilisation normale sont les suivants :

- enlèvement d'un échantillon de l'aimant alors que le tube d'éjection est bouché.
- introduction d'un échantillon dans l'aimant sans avoir activé le système pneumatique.
- envoi de la puissance RF dans des câbles non connectés ou vers une sonde mal accordée ou adaptée.

Avant toute chose, il est conseillé aux nouveaux utilisateurs de prendre connaissance eux-mêmes de ces dangers potentiels. Les administrateurs du système s'assureront que tous les nouveaux utilisateurs ont compris les principes mentionnés ci-dessus.

## 1.2 Version logicielle et syntaxe des commandes

---

Ce manuel a été conçu pour la version 4.0 de TopSpin. Les procédures d'entrée des différentes commandes sont expliquées en détail tout au long du manuel.



## 2 Sécurité

En matière de sécurité, c'est la présence d'un aimant relativement puissant qui différencie les spectromètres RMN de la plupart des autres équipements de laboratoire. Aucune autre caractéristique de l'appareil n'est plus importante lors de la conception du laboratoire ou de la formation du personnel qui travaille dans ou à proximité du laboratoire. Si les procédures sont respectées, le travail réalisé à proximité d'aimants supraconducteurs offre une sécurité entière et ne présente aucun effet secondaire d'un point de vue médical. Cependant, toute négligence peut occasionner de graves accidents.

Le danger potentiel que représente l'aimant est dû à :

- la force d'attraction importante qu'il exerce sur les éléments ferromagnétiques.
- les volumes importants d'azote et hélium liquides.

### 2.1 Sécurité magnétique

---

Un champ magnétique entoure l'aimant dans toutes les directions. Ce champ (appelé champ résiduel) étant invisible, les responsables sont tenus de placer des pancartes d'avertissement aux endroits appropriés. Les objets contenant des matériaux ferromagnétiques, tels que le fer, l'acier, etc. sont attirés par l'aimant. Si un objet ferromagnétique est approché trop près de l'aimant, il risque d'être soudainement attiré avec une force surprenante. Cela risque d'endommager l'aimant ou de blesser toute personne se trouvant sur la trajectoire de l'objet !

Il est important que les personnes travaillant à proximité de l'aimant soient pleinement conscientes des dangers potentiels. De plus, il est essentiel que les personnes portant un stimulateur cardiaque ou des implants métalliques ne soient jamais autorisées à s'approcher de l'aimant.

L'intensité du champ résiduel chute de façon considérable dès que l'on s'éloigne de l'aimant, il est important de discuter des conditions de sécurité relatives aux aimants sur le site.

#### 2.1.1 Sécurité cryogénique

---

L'aimant renferme de grandes quantités d'hélium et d'azote liquides. Ces liquides, appelés cryogènes, servent à maintenir le cœur de l'aimant à une température très basse.

En raison de ces températures très basses, l'utilisateur doit toujours porter des **gants**, une **chemise à manches longues** ou une **blouse de laboratoire** ainsi que des **lunettes de sécurité** lors de la manipulation de cryogènes. Un contact direct avec ces liquides est susceptible d'occasionner des engelures. L'administrateur du système doit régulièrement vérifier et s'assurer que les gaz produits par évaporation s'échappent librement de l'aimant, c.à.d. que les soupapes d'évacuation ne sont pas bloquées. L'utilisateur ne doit en aucun cas tenter d'ajouter de l'hélium ou de l'azote dans l'aimant s'il n'a pas reçu de formation adéquate portant sur la procédure requise.

L'hélium et l'azote sont des gaz non toxiques. Cependant, en cas de transit (**quench**) de l'aimant, la pièce peut subitement se remplir des gaz produits par évaporation, et donc une ventilation adéquate doit toujours être garantie.

## 2.2 Sécurité électrique

---

La partie matérielle du spectromètre présente les mêmes dangers que n'importe quel autre appareil électrique ou pneumatique et doit être traitée en conséquence. Il ne faut retirer aucune des plaques de protection des différents modules. Ils sont destinés à protéger l'utilisateur et peuvent uniquement être ouverts par un personnel de maintenance qualifié. Le retrait du panneau principal situé à l'arrière de la console s'effectue au moyen de deux verrous. Cette action doit uniquement être exécutée par un personnel ayant reçu une formation adéquate. Il est à noter que, sauf s'ils sont déconnectés, les ventilateurs situés sur le panneau arrière continueront de fonctionner même en cas d'enlèvement du panneau.

## 2.3 Sécurité chimique

---

Les utilisateurs doivent être pleinement conscients des dangers associés aux échantillons avec lesquels ils travaillent. Les composés organiques peuvent être fortement inflammables, corrosifs, cancérigènes, etc.

## 2.4 Certification CE

---

Toutes les unités matérielles importantes intégrées dans les appareils AVANCE, ainsi que les unités périphériques telles que les préamplificateurs (HPPR), les systèmes de compensation d'inhomogénéité magnétique (shims) et la sonde de mesure sont conformes à la déclaration de conformité CE. Cette conformité inclut le niveau de rayonnement électromagnétique parasite susceptible d'être émis, ainsi que les dangers électriques standard. Pour limiter tout rayonnement électromagnétique de fuite, les portes de la console doivent être fermées, ainsi que le panneau installé à l'arrière.



**Remarque** : pour obtenir d'autres avis de sécurité pour les systèmes AVANCE, consulter le manuel *Informations générales relatives à la sécurité des systèmes AVANCE* (réf. Z31836) disponible sur le DVD BASH.

---

### 3 Introduction à la théorie et à la terminologie

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique destinée à l'analyse structurale des composés chimiques, principalement des molécules organiques. Un composé typique peut être constitué d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Sous sa forme la plus simple, une expérience de RMN est composée de trois étapes :

1. Introduction de l'échantillon dans un champ magnétique statique.
2. Excitation des spins nucléaires de l'échantillon par une impulsion de radiofréquence (RF).
3. Mesure de la fréquence de courant induit par l'échantillon.

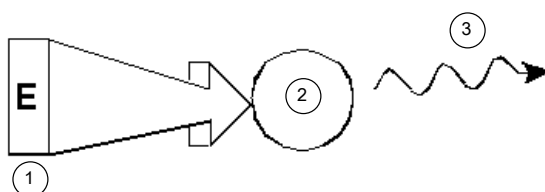


Figure 3.1: Excitation et réponse

1.	Impulsion d'excitation	2.	Noyau atomique
3.	Courant induit		

Les spectroscopistes sont en mesure de déduire des informations relatives aux liaisons et à la disposition des atomes dans la molécule à partir des fréquences mesurées. Les noyaux actifs en RMN présents dans l'échantillon résonnent à différentes fréquences, appelées **fréquences de résonance**. Il s'agit des fréquences émises par les noyaux quand ils sont excités par l'impulsion de radiofréquence. La valeur d'une fréquence de résonance dépend de deux facteurs :

#### 1) La nature isotopique du noyau :

Chaque isotope est composé de protons et de neutrons. La structure du noyau détermine grandement la valeur de la fréquence de résonance. Chaque isotope affiche ainsi une **fréquence de résonance de base**. La fréquence de résonance de base des noyaux  $^{13}\text{C}$  est donc différente de celle des noyaux  $^1\text{H}$ , etc. Le tableau suivant répertorie les valeurs des fréquences de résonance de base de différents isotopes, offrant ainsi un aperçu de l'importance de ces variations :

Noyau	Actif en RMN	Fréquence de résonance approximative [MHz]	Abondance naturelle [%]
$^1\text{H}$	oui	500	99,98
$^2\text{H}$	oui	77	0,015
$^3\text{H}$	oui	533	Traces (ca $10^{-18}$ )
$^{12}\text{C}$	non	---	98,89
$^{13}\text{C}$	oui	126	1,11
$^{35}\text{Cl}$	oui	49	75,77

Noyau	Actif en RMN	Fréquence de résonance approximative [MHz]	Abondance naturelle [%]
$^{37}\text{Cl}$	oui	41	24,23

Tableau 3.1: Tableau des données des différents isotopes (fréquences indiquées pour un aimant de 11,7 T)

## 2) Environnement chimique local :

Outre la fréquence de résonance, il faut également tenir compte de l'environnement chimique local dans lequel se trouve un isotope. La valeur précise de la fréquence de résonance d'un noyau  $^1\text{H}$  dans un composé particulier varie en fonction des atomes auxquels il est lié et aussi de ceux qui l'entourent. Le noyau est entouré d'électrons qui peuvent être considérés comme des charges électriques mobiles avec des champs magnétiques associés. Ces électrons sont à la base d'un phénomène appelé blindage magnétique pour le noyau. L'étendue de ce blindage varie en fonction de l'environnement chimique local. L'importance des variations du champ local magnétique (qui entraînent une variation de la fréquence) varie en fonction de l'isotope et de l'intensité du champ magnétique dans lequel l'échantillon est placé. Le tableau ci-dessous indique la variation de fréquence typique pour les deux noyaux les plus utilisés en RMN,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Il est évident que l'environnement chimique local a un faible impact sur la fréquence de résonance de base.

Noyau	Variation typique de la fréquence de résonance de base due à l'environnement chimique local.
$^1\text{H}$	6 kHz
$^{13}\text{C}$	30 kHz

Tableau 3.2: Variations de fréquence (indiquées pour un aimant de 11,7 T)

Les signaux de RMN sont généralement représentés sous la forme de spectre et analysés en fonction de deux facteurs, la **fréquence** et l'**intensité**. En RMN, la variation de la fréquence est représentée selon l'axe horizontal et augmente de la droite vers la gauche.

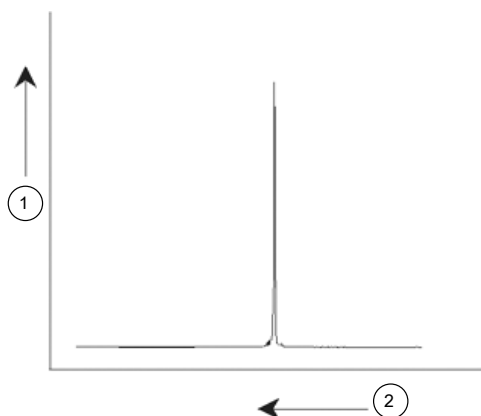


Figure 3.2: Spectre RMN

1.	Intensité
2.	Fréquence

Comme indiqué précédemment, la fréquence fournit des informations qualitatives sur l'environnement chimique local. L'**intensité intégrée** d'un signal est une **mesure de l'intensité du signal**. Elle est déterminée par l'intégration de la zone située sous le pic.

L'intégrale est directement proportionnelle au nombre de noyaux contribuant à un signal de fréquence donnée (si tous les noyaux sont également excités) et fournira, par conséquent, des informations quantitatives sur la structure moléculaire.

Pour exciter un noyau donné dans le cadre d'une expérience RMN, la fréquence de l'impulsion d'excitation doit correspondre à la fréquence de résonance du noyau. Cette fréquence est appelée la **fréquence porteuse**. Donc, si les expériences sont réalisées à l'aide d'un aimant de 11,7 T, les noyaux  $^1\text{H}$  requièrent une fréquence porteuse d'environ 500 MHz, tandis que les noyaux  $^{13}\text{C}$  requièrent une fréquence porteuse de 126 MHz. La fréquence porteuse est définie par le paramètre SFO1. Le noyau excité par cette fréquence porteuse est le **noyau observé**.

Il est à noter qu'il existe des expériences dans lesquelles plusieurs noyaux sont excités, par ex. lors du transfert de polarisation ou du découplage. Dans ce cas, il y a plus d'une fréquence porteuse, mais une seule fréquence d'observation.

Les **isotopes** ne répondent pas aux impulsions de radiofréquence. Autrement dit, ils ne sont pas tous **actifs en RMN**. L'élément hydrogène possède trois isotopes présents dans la nature et tous actifs en RMN :  $^1\text{H}$  (hydrogène),  $^2\text{H}$  (deutérium) et  $^3\text{H}$  (tritium, radioactif !). L'abondance naturelle de ces isotopes est, respectivement, de 99,98 %, 0,015 % et 0,005 %. Ils sont tous les trois actifs en RMN, bien qu'ils présentent une variation importante de fréquence de résonance, comme le montre le tableau 3.1. Dans le cadre de l'analyse d'un échantillon d'hydrogène, c'est l'isotope  $^1\text{H}$  qui est observé, car cet isotope est de loin le plus abondant. Parmi les isotopes du carbone présents dans la nature, un seul est actif en RMN : l'isotope le plus courant,  $^{12}\text{C}$ , (98,89 % d'abondance naturelle) est inactif. Par conséquent, l'analyse par RMN des composés organiques pour le carbone repose sur les signaux provenant de l'isotope  $^{13}\text{C}$ , dont l'abondance isotopique naturelle est de seulement 1,11 %. De toute évidence, l'analyse par RMN pour le carbone est plus difficile que, par exemple, celle de  $^1\text{H}$  (d'autres facteurs affectent la sensibilité, mais ils seront traités ultérieurement dans ce chapitre).

En se basant sur la brève introduction du principe de la RMN présentée ci-dessus, nous allons réfléchir à la façon dont cette technique peut être utilisée pour analyser la composition du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), ce qui constituera un bon exercice.

## 3.1 Analyse du chloroforme par RMN

Comme l'illustre la figure ci-dessous, il est possible de réaliser trois expériences séparées correspondant à chacun des isotopes observables les plus abondants :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{35}\text{Cl}$ .

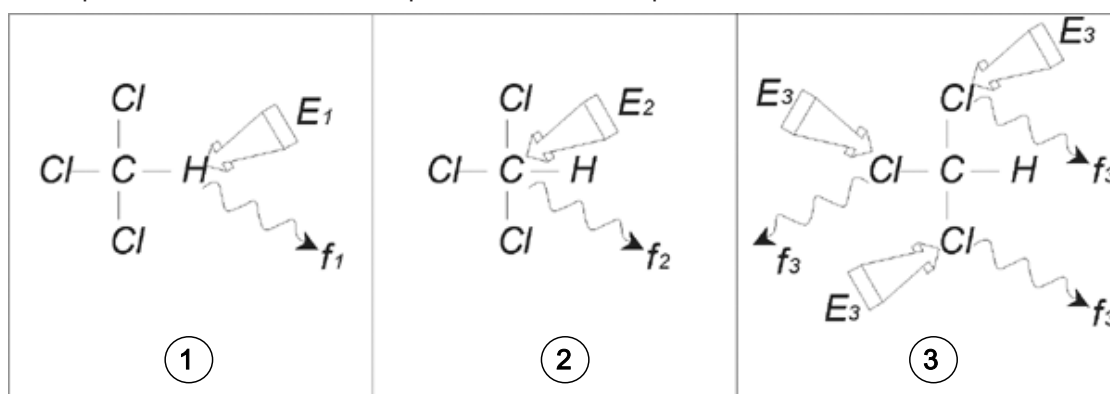


Figure 3.3: Analyse par RMN du  $\text{CHCl}_3$

1	Excitation E1
	Excitation E2
3	Excitation E3

Les trois impulsions d'excitation ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ) sont appliquées à l'échantillon aux fréquences porteuses appropriées.  $E_1$  correspond à la fréquence de résonance de  $^1\text{H}$ ,  $E_2$  à celle de  $^{13}\text{C}$  et  $E_3$  à celle de  $^{35}\text{Cl}$ . En supposant que les trois isotopes aient été correctement excités, l'échantillon induira des signaux à trois fréquences,  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$ , qui sont enregistrées dans trois spectres différents. Si les signaux étaient affichés dans un même diagramme, celui-ci ressemblerait au diagramme illustré dans la figure ci-dessous (noter que les fréquences font référence à un aimant de 11,7 T et que tous les signaux ont été représentés sous forme de singulets, autrement dit de pics individuels).

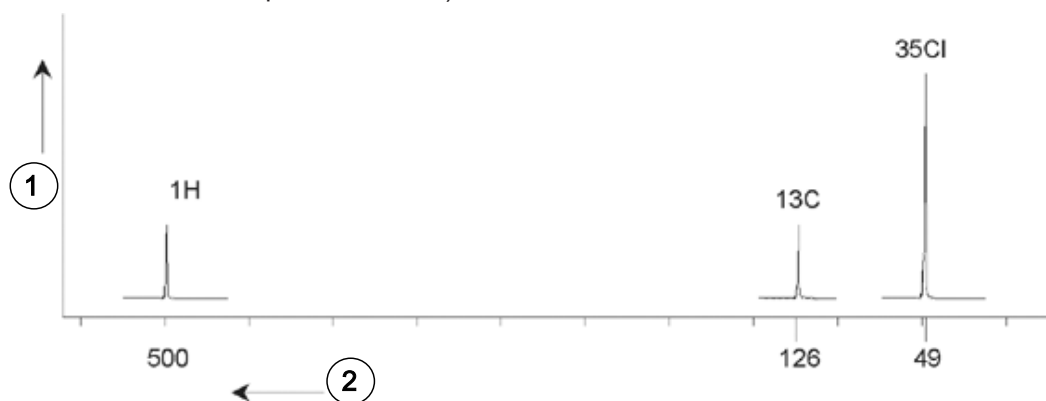


Figure 3.4: Signaux de RMN émis par  $\text{CHCl}_3$

1	Intensité
2	Fréquence (MHz)

Le spectre artificiel montre trois pics correspondant aux trois isotopes. En se basant sur les nombres relatifs de ces isotopes dans la molécule, on peut s'attendre à ce que les intensités des pics du chlore, de l'hydrogène et du carbone se situent dans le rapport 3:1:1. Cependant, l'abondance isotopique naturelle de ces trois isotopes doit également être prise en compte, ce qui génère un rapport de 227:100:1. L'utilisateur pourra toutefois constater que les rapports d'intensité déterminés expérimentalement ne correspondent pas à ces valeurs. Ce phénomène est dû à un critère inhérent à la technique de RMN, la sensibilité. Ainsi, l'isotope  $^1\text{H}$  est 63 fois plus sensible en RMN que l'isotope  $^{13}\text{C}$ . De ce fait, même si un échantillon contient exactement le même nombre de noyaux  $^1\text{H}$  que de noyaux  $^{13}\text{C}$ , l'intensité des signaux de  $^1\text{H}$  sera 63 fois supérieure à celle des signaux  $^{13}\text{C}$ .

Avec un tracé, comme celui présenté dans la figure ci-dessus, les détails sont perdus et il est impossible de déterminer précisément une fréquence particulière. On dit alors que le spectre affiche une résolution très faible (la résolution d'un spectre est une mesure portant sur la capacité du spectre à différencier deux signaux dont les fréquences sont proches).

L'énorme amplitude de l'échelle verticale pose un problème supplémentaire. La variation résultant de la sensibilité inhérente à la RMN, associée aux variations de l'abondance naturelle, rend souvent impossible la représentation de signaux provenant de différents isotopes sur un seul tracé. De ce fait, la résolution verticale du spectre est alors très faible (la résolution verticale, autrement dit, le rapport signal/bruit d'un spectre est une mesure de la sensibilité).

Si notre analyse du chloroforme est aussi compliquée, c'est parce que nous tentons de comparer les signaux provenant de trois isotopes différents sur un seul spectre (nous ne tenons pas compte ici des restrictions matérielles et électroniques). C'est pourquoi, dans la pratique, les expériences RMN portent toujours sur l'observation d'un seul isotope à la fois. Bien qu'il soit possible d'exciter plus d'un isotope simultanément, en utilisant plusieurs fréquences porteuses (par ex., expériences de découplage), nous n'observerons que les signaux d'un seul isotope. Cela simplifie grandement l'analyse du spectre.

Nous avons mentionné précédemment que les variations en termes de fréquence de résonance de base qui dépendaient de l'environnement chimique local avaient tendance à être relativement faibles. Il n'y aura donc pas de grande dispersion spectrale. Par ailleurs, l'abondance isotopique naturelle et la sensibilité intrinsèque seront toujours les mêmes pour un isotope donné. Par conséquent, l'intensité relative de deux signaux induits par l'isotope  $^1\text{H}$  sur un spectre unique dépendra uniquement du nombre d'atomes contribuant au signal. Cela simplifie grandement l'analyse du spectre en termes d'informations quantitatives. Avant de passer à une description plus détaillée de la RMN, le lecteur doit se familiariser avec le concept de mesure des déplacements chimiques en ppm (parties par million) par rapport à un signal de référence.

## 3.2 Composés de référence, hertz, ppm

Il a déjà été mentionné que l'analyse des signaux de RMN se base sur les deux facteurs que sont l'intensité et la fréquence. Les fréquences absolues sont exprimées Hertz (Hz - cycles par seconde) ou en Mégahertz (MHz). Il serait d'autant plus simple d'établir une comparaison entre les signaux si les mesures de fréquence se basaient toutes sur une même référence. Pour la RMN de  $^1\text{H}$ , la référence recommandée est le composé appelé tétraméthylsilane (TMS). En cas d'enregistrement d'un spectre  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ , la présence du TMS donne lieu à un pic unique, facilement identifiable. On attribue la valeur de référence zéro à ce pic et les fréquences de tous les autres pics sont rapportées à la fréquence du TMS. Ainsi, nous pouvons alors parler d'un signal situé à 2,5 kHz *au-dessus* du pic TMS. Cette valeur est préférable à celle de la fréquence absolue du signal, qui serait de l'ordre de 500,1325 MHz.

Le fait d'établir une référence entre les signaux et le pic du TMS permet de réduire considérablement le nombre de chiffres requis pour décrire la fréquence d'un signal. Ceci peut être simplifié encore davantage si l'on utilise l'unité ppm à la place de l'unité Hertz. L'unité ppm représente les fréquences sous forme de fraction de la fréquence de résonance absolue, qui varie en fonction de l'intensité du champ magnétique. L'avantage de l'unité ppm réside dans le fait que les mesures de fréquence sont indépendantes de l'intensité du champ magnétique. Ceci simplifié considérablement la comparaison de spectres enregistrés sur différents spectromètres.

Les facteurs de conversion à utiliser lors du passage de l'unité Hertz à l'unité ppm, et inversement, sont affichés dans le diagramme ci-dessous.

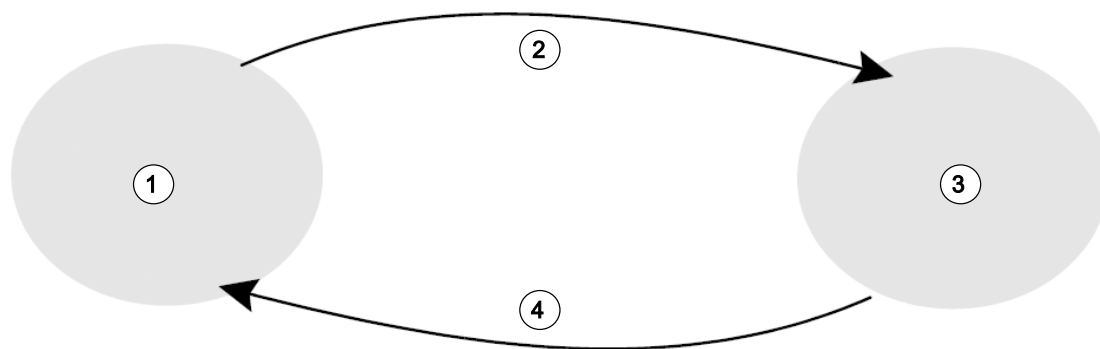


Figure 3.5: Conversion Hertz-ppm

1	Hertz	3	ppm
2	Diviser par la fréquence porteuse (SFO1) en MHz	4	Multiplier par la fréquence porteuse (SFO1) en MHz

Voici un exemple pratique qui permettra de mieux illustrer les avantages que représente l'utilisation de l'unité ppm.

Supposons qu'un signal  $^1\text{H}$  ait été observé à 2,5 kHz au-dessus de TMS, la fréquence porteuse utilisée (SF01) étant de 500 MHz. La fréquence de tout signal de RMN est directement proportionnelle à l'intensité du champ magnétique. Le même signal apparaîtra à 3,0 kHz au-dessus de TMS sur un spectromètre de 600 MHz et à 2,0 kHz au-dessus de TMS sur un spectromètre de 400 MHz. Une conversion unique ne constitue pas un inconvénient de taille, mais il faut l'effectuer à chaque fois : pour chaque pic, pour chaque système. Prenons maintenant le même signal mais exprimé en unités ppm.

Fréquence en Hertz divisée par SF01 = Fréquence en ppm

Exemples :

$$2\ 500\ \text{Hz} / 500\ \text{MHz} = 5\ \text{ppm}$$

$$3\ 000\ \text{Hz} / 600\ \text{MHz} = 5\ \text{ppm}$$

$$2\ 000\ \text{Hz} / 400\ \text{MHz} = 5\ \text{ppm}$$

On peut désormais dire du signal  $^1\text{H}$  qu'il se trouve à 5 ppm *au-dessus* (autrement dit, en champ faible) du pic du TMS, indépendamment de la fréquence du spectromètre.

Les utilisateurs expérimentés travaillent avec l'unité ppm. Dans les publications scientifiques, le spectre est toujours représenté avec une échelle horizontale graduée en ppm et non en Hertz.

Le lecteur doit tenir compte des simplifications mentionnées dans l'exemple ci-dessus. La valeur de la fréquence porteuse  $^1\text{H}$  sur un spectromètre de 500 MHz ne sera pas exactement de 500 MHz. La fréquence porteuse à utiliser dans un calcul en ppm doit être la valeur exacte attribuée au paramètre SF01. De même, pour les spectromètres de 600 MHz et 400 MHz évoqués ci-dessus, la fréquence porteuse  $^1\text{H}$  ne sera pas exactement de 600 MHz et 400 MHz, respectivement.

Il est à noter que la valeur ppm positive désigne une fréquence supérieure à celle du TMS et est parfois définie comme étant à *champ faible* par rapport au TMS.

### 3.3 Le déplacement chimique en RMN du proton

Étant donné que  $^1\text{H}$  est l'isotope le plus couramment observé dans les expériences RMN, nous allons maintenant l'aborder plus en détail. Un noyau  $^1\text{H}$  contient un seul proton. Un spectre dans lequel  $^1\text{H}$  est le noyau observé est normalement appelé spectre de RMN du proton.

Nous avons mentionné précédemment qu'un proton dans un aimant de 11,7 T possède une fréquence de résonance de base d'environ 500 MHz, mais que la fréquence de résonance précise dépend de l'environnement chimique local. Le proton d'une molécule de chloroforme résonne à une fréquence légèrement différente par rapport au proton d'une molécule de benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). C'est pourquoi la fréquence induite fournit aux spectroscopistes des informations qualitatives sur l'environnement chimique atomique local dans lequel se trouve le proton. Ceci constitue la base des applications de la RMN.

La variation de la fréquence de résonance précise est appelée *déplacement chimique*. La fréquence de résonance varie sous l'effet des atomes environnants et dépend en particulier de l'étendue du blindage magnétique des électrons locaux, mentionné précédemment. Le déplacement se mesure normalement en ppm, cette valeur est exprimée par rapport au signal du TMS dont la valeur de référence est 0 ppm.

Indépendamment du composé organique auquel ils sont liés, la plage des déplacements chimiques des protons ne dépasse qu'exceptionnellement 14 ppm. La figure ci-dessous illustre des déplacements chimiques typiques de protons dans des composés organiques.

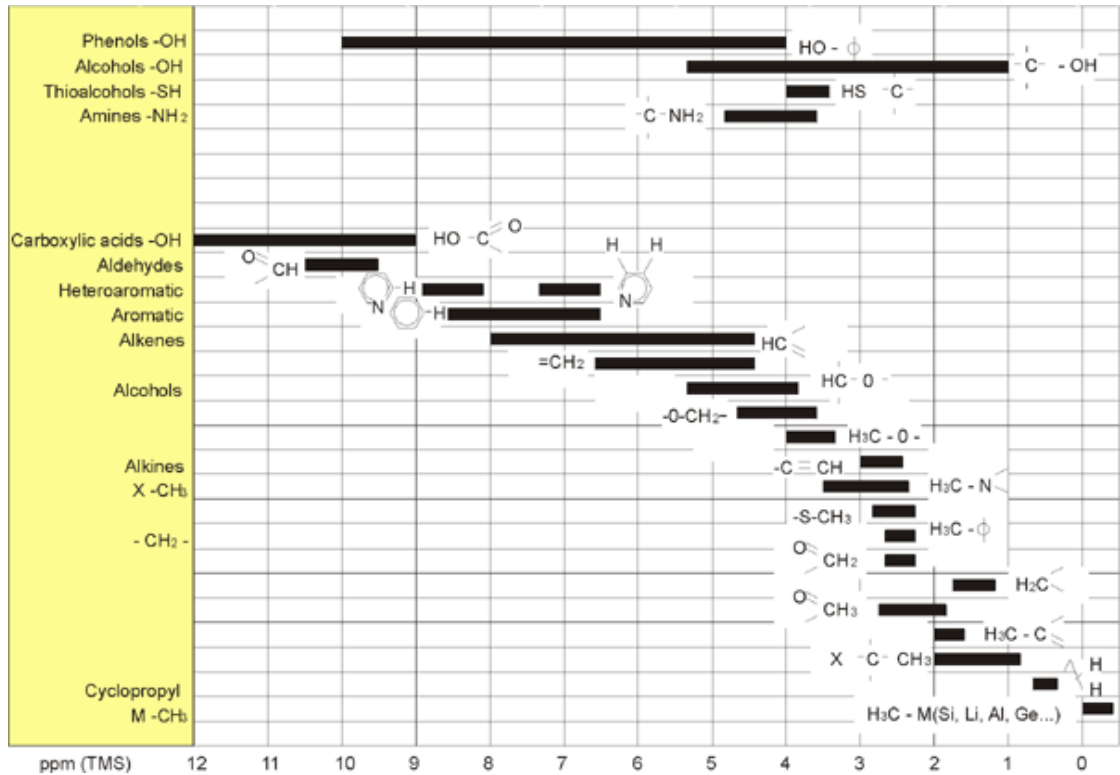


Figure 3.6: Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  dans les composés organiques

### 3.4 Le spectre proton du benzène

La figure suivante représente la structure de la molécule de benzène :

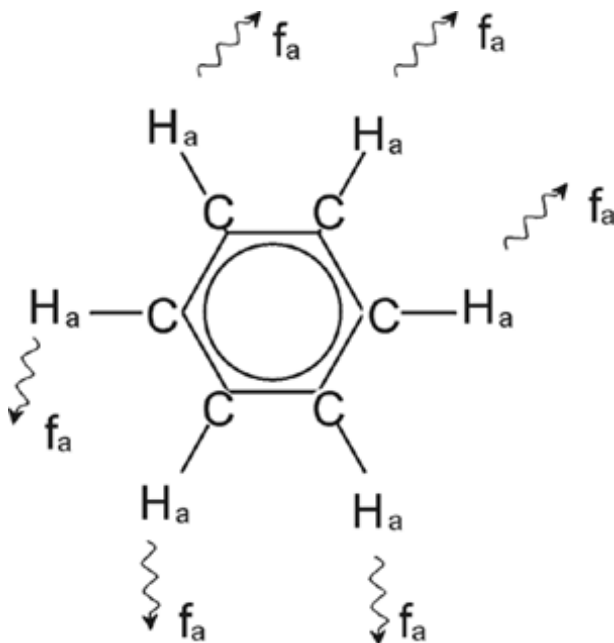


Figure 3.7: Molécule de benzène

Du fait de la symétrie de la molécule, les six protons (libellés  $H_a$ ) sont considérés comme étant identiques. Chacun est caractérisé par une liaison simple avec un atome de carbone. Chaque atome de carbone forme, à son tour, deux liaisons aromatiques avec les atomes de carbone les plus proches. Ainsi, les six protons qui sont tous dans un environnement chimique identique, sont dits *chimiquement équivalents*. Dans le cas présent, ils sont même dits *magnétiquement équivalents*. Ils résonneront tous à la même fréquence  $f_1$  sans présenter de forme de couplage. C'est pourquoi nous attendons un signal unique pour le benzène pur. La figure ci-dessous illustre un spectre du benzène dans de l'acétone -  $d_6$  et indique que le signal est située à 7,5 ppm.

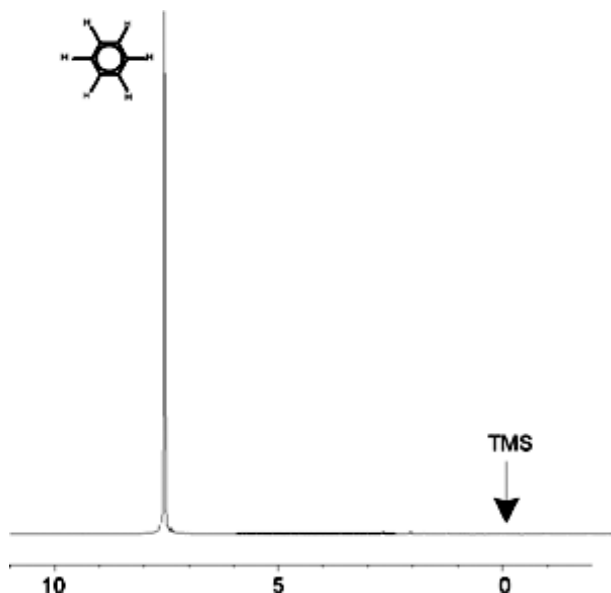


Figure 3.8: Spectre proton du benzène

## 3.5 Le spectre proton de l'acétate de benzyle

L'acétate de benzyle ( $C_6H_5 - CH_2 - O - CO - CH_3$ ) est une molécule organique un peu plus complexe, dont la structure est représentée ci-dessous :

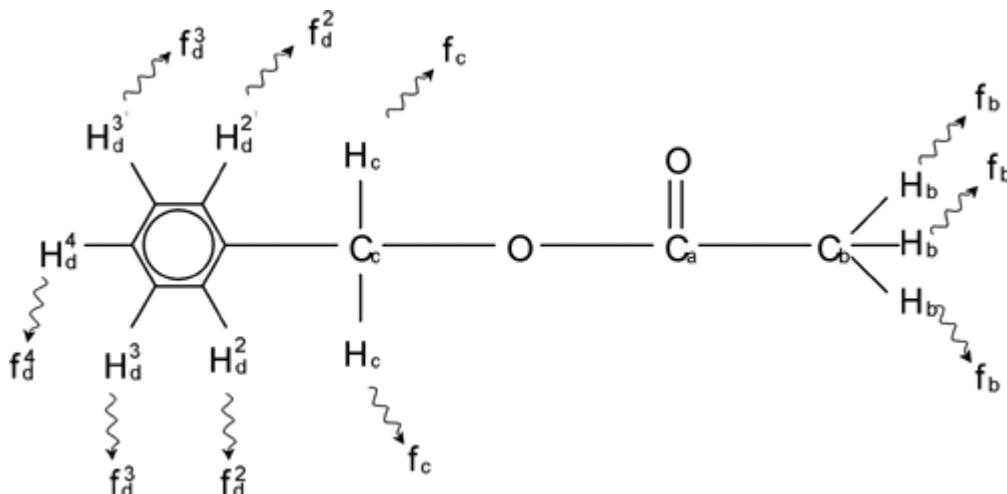


Figure 3.9: Acétate de benzyle

Nous distinguons trois groupes de protons différents qui ont été identifiés en conséquence. Par exemple, les trois protons appelés  $H_b$  se situent clairement dans un environnement chimique différent de celui des deux protons appelés  $H_c$ .

Les trois protons  $H_b$  sont liés à l'atome de carbone  $C_b$ , lui-même relié par une liaison simple à un autre atome de carbone  $C_a$ . Les deux protons  $H_c$  sont liés à l'atome de carbone  $C_c$  qui possède une liaison unique avec une molécule de benzène et un atome d'oxygène. Le troisième groupe de protons est composé de cinq protons  $H_d$  du noyau benzénique. La figure ci-dessous illustre un spectre proton de l'acétate de benzyle dans de l'acétone -  $d_6$ . Dans ce spectre, nous attendons trois signaux correspondant aux trois groupes de protons.

Il est à noter que la position des signaux induits par les protons du noyau benzénique s'est légèrement déplacée de 7,5 ppm (voir la figure Spectre proton du benzène) à environ 7,2 ppm (voir la figure ci-dessous).

Les protons du noyau benzénique ne sont plus magnétiquement équivalents et, dans une certaine mesure, ils ne sont plus chimiquement équivalents non plus. Ils ont été distingués en conséquence. La figure 3.10 montre clairement que le signal provenant des protons  $H_d$  est un multiplet. Nous reviendrons sur ce détail dans la prochaine section. Les trois pics illustrés dans cette figure sont caractérisés par des intensités différentes.

L'analyse quantitative du spectre est relativement simple, étant donné que tous les signaux sont induits par le même isotope  $^1H$ . L'abondance isotopique naturelle et la sensibilité inhérente à la technique RMN sont identiques pour chaque pic. La surface relative des pics associés respectivement au noyau benzénique, au groupe  $CH_2$  et au groupe  $CH_3$  doit se situer dans le rapport 5:2:3 correspondant au nombre de protons contributeurs.

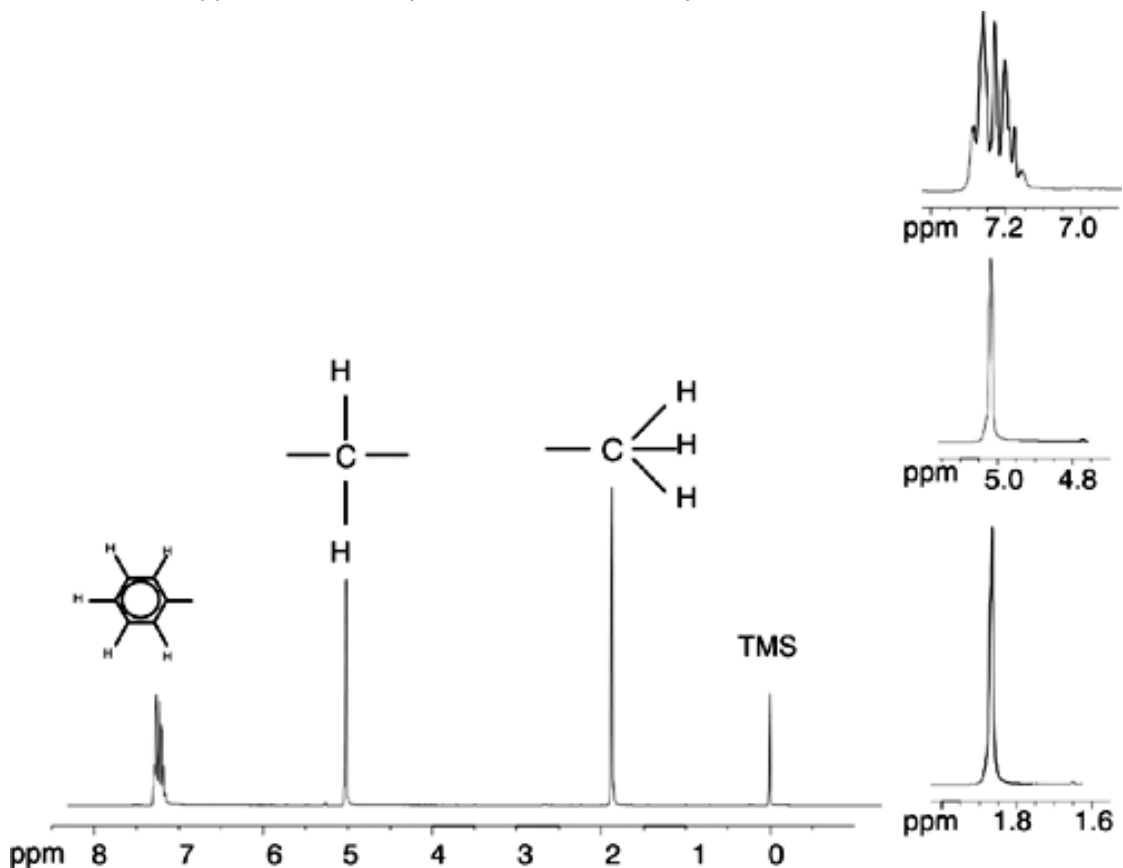


Figure 3.10: Spectre proton de l'acétate de benzyle

### 3.6 Le spectre proton de l'éthylbenzène avec couplage spin-spin

La description du spectre RMN du proton a donc été considérablement simplifiée du fait que tous les signaux, hormis ceux provenant du noyau benzénique, sont des singulets. La structure du composé organique éthylbenzène et le spectre proton correspondant sont respectivement illustrés dans la figure « Molécule d'éthylbenzène » et dans la figure « Spectre proton de l'éthylbenzène ». Comme précédemment, les protons ont été classés en trois groupes distincts, correspondant aux trois environnements chimiques de base.

La différence la plus évidente entre les signaux de ce spectre et ceux de l'acétate de benzyle réside dans la démultiplication des signaux (**multiplets**). Le signal induit par les protons  $\text{CH}_3$  est un **triplet**, tandis que celui induit par les protons  $\text{CH}_2$  est un **quadruplet**. On notera également que les positions des signaux ne coïncident pas : les protons  $\text{CH}_3$  dans l'acétate de benzyle induisent un signal à 1,85 ppm, tandis que ceux de l'éthylbenzène induisent un triplet à 1,25 ppm. Ceci était prévisible puisque les deux groupes de protons  $\text{CH}_3$  sont situés dans des environnements chimiques différents.

Cette démultiplication provient d'un effet appelé couplage spin-spin. Ce sujet dépassant le cadre du présent manuel, il ne sera pas traité ici. Il est donc conseillé au lecteur de se référer à un texte RMN standard pour obtenir de plus amples informations. En ce qui nous concerne, une brève description du couplage spin-spin devrait suffire.

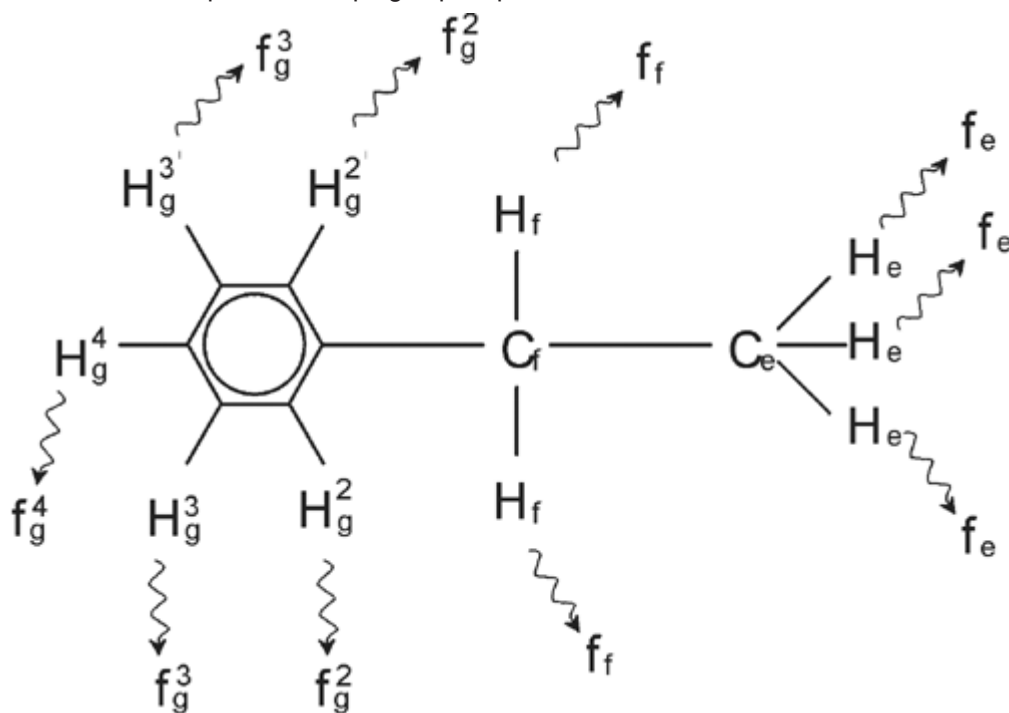


Figure 3.11: Molécule d'éthylbenzène

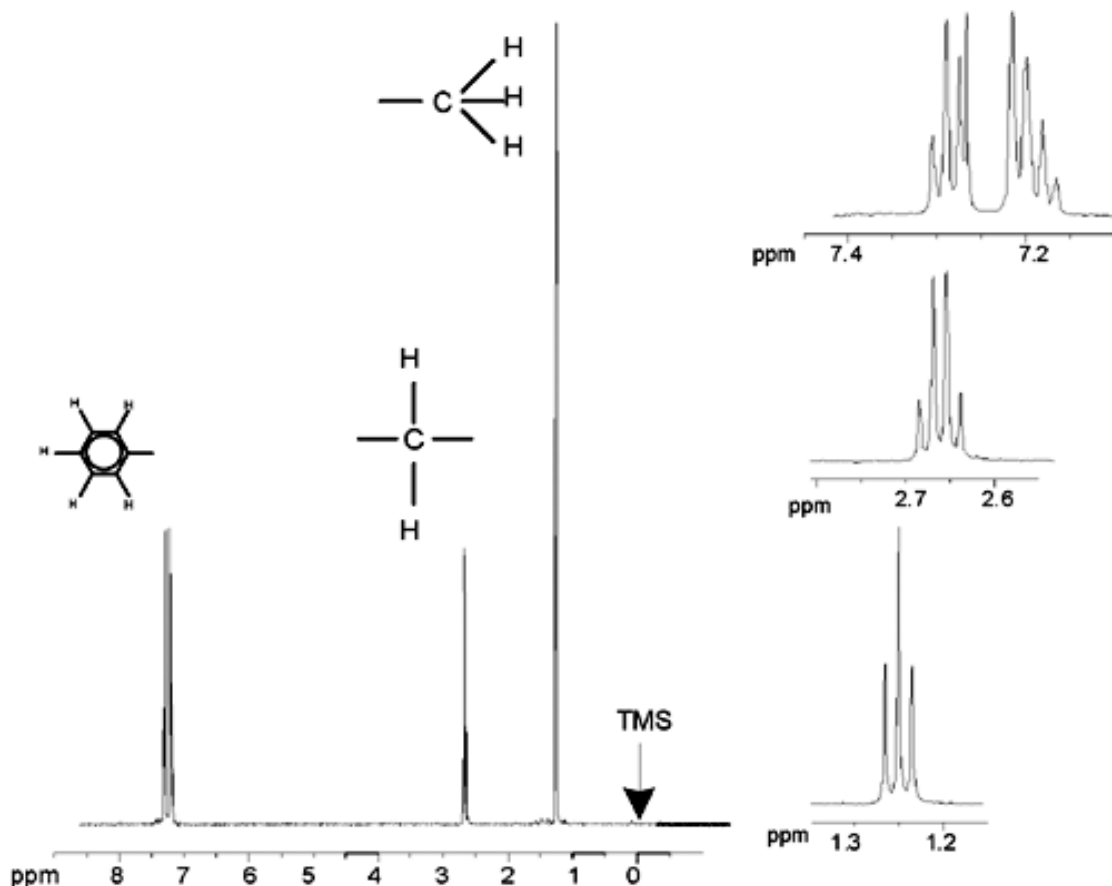


Figure 3.12: Spectre proton de l'éthylbenzène

La démultiplication des signaux RMN dans la figure « Molécule d'éthylbenzène » résulte d'une interaction magnétique entre protons voisins. Les deux protons  $H_f$  sont magnétiquement équivalents et n'interagissent pas entre eux. De même, les trois protons  $H_e$  sont magnétiquement équivalents et n'interagissent pas entre eux. Cependant, les deux protons  $H_f$  et les trois protons  $H_e$  se situent dans des environnements locaux différents et sont « couplés » les uns aux autres par leurs électrons de liaison. Le résultat net de ce couplage se traduit par une interaction mutuelle des deux groupes de protons, donnant lieu à une démultiplication des signaux de RMN.

Les deux protons  $H_f$  peuvent exister dans trois états magnétiques différents (résultat des différentes orientations du spin, d'où le terme de couplage spin-spin). Suite au couplage, les signaux de RMN induits par les protons  $H_e$  correspondent à trois fréquences possibles, d'où l'observation d'un triplet.

De même, le couplage des protons  $H_e$  produit la démultiplication du signal des protons  $H_f$ . Les trois protons  $H_e$  peuvent se combiner pour exister dans quatre états magnétiques différents. Par conséquent, les signaux induits par les protons  $H_f$  correspondent à quatre fréquences possibles ; le signal est donc démultiplié en quadruplet.

Les signaux induits par les protons de benzène ont également été démultipliés du fait de la non-équivalence chimique et du couplage spin-spin. Pourquoi les protons  $CH_2$  et  $CH_3$  d'éthylbenzène interagissent-ils entre eux alors que ce n'est pas le cas des deux groupes de protons comparables d'acétate de benzyle ? La réponse se trouve dans le nombre de liaisons séparant les deux groupes. Dans l'éthylbenzène, les deux groupes de protons sont reliés aux atomes de carbone adjacents et l'on peut s'attendre à ce qu'ils interagissent suffisamment entre eux. Dans l'acétate de benzyle, en revanche, les deux atomes de carbone  $C_c$  et  $C_b$  sont reliés via deux liaisons supplémentaires entre un atome d'oxygène et un autre atome de carbone. Par conséquent, les groupes de protons sont trop éloignés les uns des autres pour présenter un couplage spin-spin significatif.

## 3.7 Le découplage

Il est possible de supprimer les effets du couplage spin-spin en utilisant une technique appelée « découplage ». L'action du découplage revient à masquer la présence d'un groupe de protons donné, par ex. les protons  $H_e$  dans la figure « La molécule d'éthylbenzène ». Un spectre est acquis comme si les protons  $H_e$  étaient absents ! Pour ce faire, une séquence d'impulsions de découplage doit être appliquée à la fréquence de résonance  $f_e$  des protons  $H_e$ , provoquant ainsi un changement permanent de l'orientation du spin de ces protons. Pour le spectre illustré dans la figure « Spectre proton de l'éthylbenzène », la fréquence de découplage serait située à 1,25 ppm au-dessus du pic TMS.

Les impulsions de découplage sont plus longues et moins puissantes que les impulsions d'excitation. La figure « Expérience de découplage » ci-dessous illustre une expérience de découplage, alors que la figure « Spectre de l'éthylbenzène avec homodécouplage » illustre le spectre découplé. Le quadruplet  $CH_2$  s'est transformé en **singulet**. Les spectroscopistes parlent alors de coalescence du quadruplet en singulet. De plus, la surface située sous le singulet doit être égale à celle du quadruplet d'origine (comparer les hauteurs relatives des pics de  $CH_2$  et du noyau benzénique dans les deux figures). Le signal induit par le groupe  $CH_3$  à 1,25 ppm est éliminé par les impulsions de découplage et est donc absent du spectre découplé.

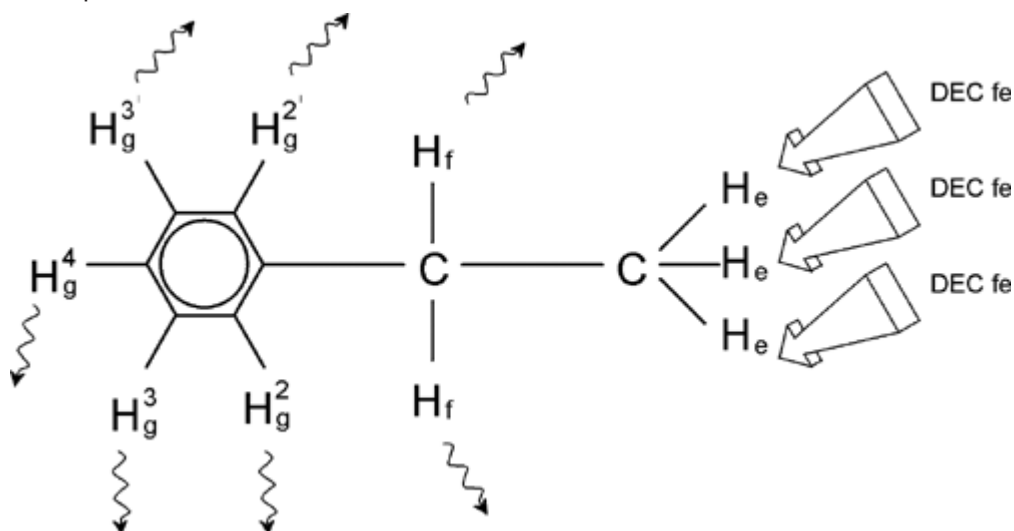


Figure 3.13: Expérience de découplage

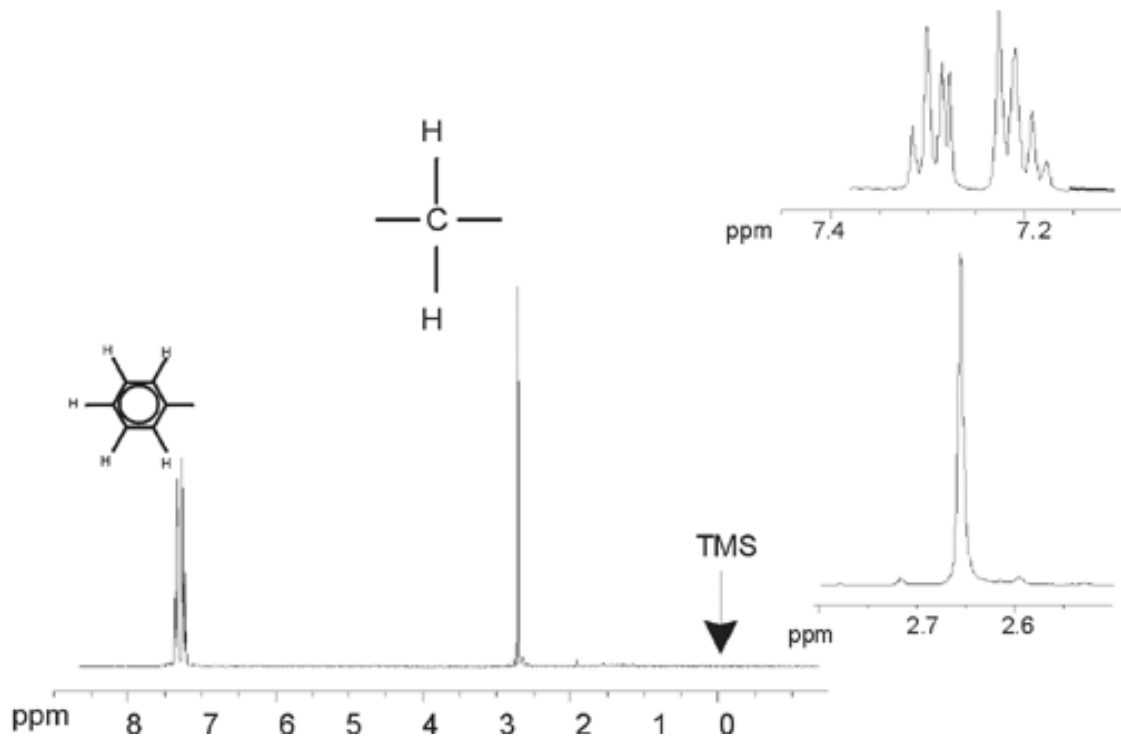


Figure 3.14: Spectre proton de l'éthylbenzène avec homodécouplage

L'expérience décrite ci-dessus est un exemple de découplage homonucléaire dans lequel le même isotope, à savoir  $^1\text{H}$ , est observé et découplé. On parle de découplage hétéronucléaire quand l'isotope observé est différent de celui qui est découplé. Dans le chapitre [RMN du  \$^{13}\text{C}\$  avec découplage des protons](#) [ 67 ] du présent manuel, une expérience de découplage hétéronucléaire dans laquelle le  $^{13}\text{C}$  (carbone-13) est observé et  $^1\text{H}$  découplé est décrite. Les spectromètres AVANCE peuvent mener à bien des types d'expériences extrêmement complexes en fonction du nombre de canaux disponibles. Un spectromètre à quatre canaux peut être utilisé pour observer un noyau et en découpler trois autres. Avec jusqu'à huit canaux indépendants, l'étendue des expériences possibles est presque illimitée. À l'heure actuelle, la limitation n'est pas tant due à la génération d'impulsions d'excitation et de découplage RF mais plutôt à la transmission de ces impulsions à l'échantillon via les sondes et, dans une certaine mesure, via les préamplificateurs. La configuration de l'aiguillage des signaux RF (communément appelée « routage » ou « routing ») de l'expérience à exécuter s'effectue par la commande « edasp ». Pour de plus amples informations, voir le manuel « Commandes et paramètres d'acquisition » (réf. H9775SA3).

## 3.8 Le signal de précession libre (FID) et le spectre

Les signaux induits par les atomes excités dans l'échantillon sont détectés par le spectromètre et traités par une transformation de Fourier par le logiciel de la station de traitement des données. On appelle le processus de détection des signaux de RMN une acquisition et on dit des données qu'elles sont acquises. Il faut distinguer les deux types de signaux : « FID » (espace temps) et « spectre » associé (espace fréquence).

Lors d'une acquisition, des données « brutes » sont acquises ; le signal détecté est appelé signal de précession libre (Free Induction Decay : signal induit par précession libre). La figure ci-dessous illustre un signal FID typique.

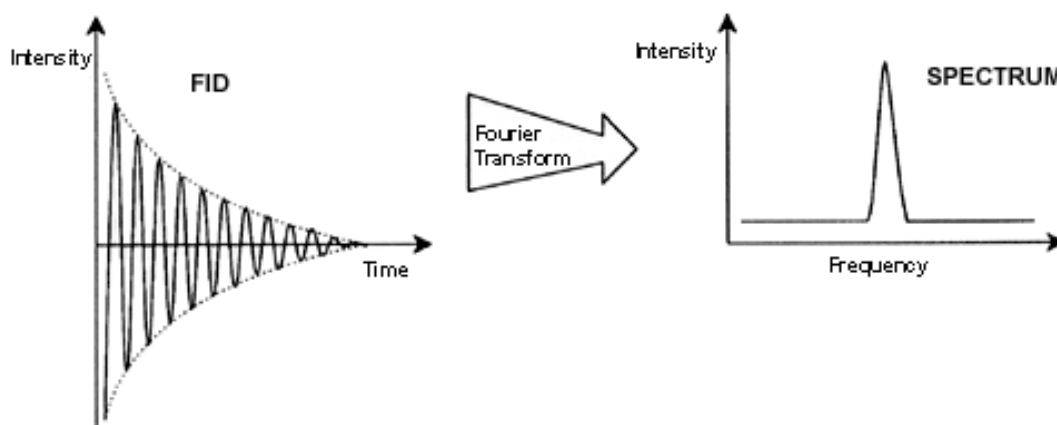


Figure 3.15: Transformation de Fourier

Avant d'analyser un signal FID, il faut le transformer dans l'espace fréquence. Pour ce faire, on applique le principe de la transformation de Fourier. Une **transformation de Fourier** est une opération mathématique qui convertit le signal FID en spectre de fréquences. Un **signal FID** est un signal dont l'intensité varie avec le temps tandis qu'un spectre montre la variation de l'intensité en fonction de la fréquence. La transformation de Fourier est la plus importante des opérations de traitement généralement exécutées sur des données brutes.

## 4 Description du système

Le spectromètre se compose des sous-unités suivantes :

- la **station de travail** comprenant l'ordinateur, l'écran et le clavier.
- la **console** intégrant le matériel électronique.
- l'**aimant** incluant le système de compensation et la sonde (« canon de shims »).



Figure 4.1: Console AVANCE NEO et aimant Ascend

## 4.1 L'architecture du spectromètre AVANCE

La figure ci-dessous illustre une représentation simplifiée de l'architecture d'un système AVANCE NEO. Pour de plus amples informations sur le système et le matériel AVANCE, consulter le manuel BASH (Bruker Advanced Service Handbook : manuel de service avancé Bruker).

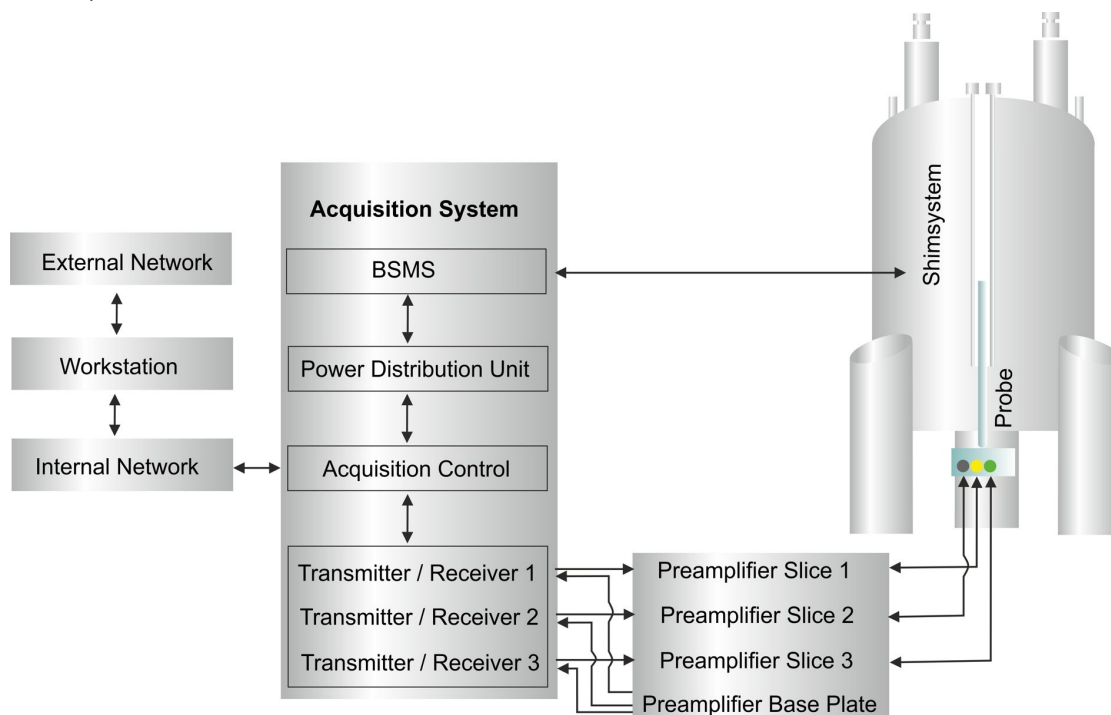


Figure 4.2: L'architecture du spectromètre AVANCE NEO

### 4.1.1 Station de travail et connexions

La station de travail commande tous les aspects du fonctionnement du spectromètre. La conception et l'exécution des expériences, ainsi que l'analyse des données, sont commandées par des instructions que l'opérateur saisit sur la station. Les sous-composants de la station de travail sont les suivants :

**Ordinateur hôte** : il s'agit d'un PC qui exécute le logiciel TopSpin et gère l'analyse et le stockage des données. Toutes les opérations liées à l'acquisition des données sont commandées par un deuxième système informatique appelé AQS, logé dans la console.

**Connexion Ethernet depuis l'ordinateur hôte vers le système AQS** : elle est utilisée pour le transfert des données et des instructions entre l'ordinateur hôte et le système AQS.

## 4.2 La console

Selon le système, ce module peut être de type NanoBay, OneBay ou TwoBay. Il accueille la majeure partie du matériel électronique associé à un spectromètre numérique moderne. Les principaux modules sont les suivants : l'**AQS**, le système **BSMS** (Bruker Smart Magnet System : système intelligent de contrôle d'aimant Bruker), ainsi que différents amplificateurs RF et amplificateurs de gradients (en cas de micro-imagerie ou diffusion).

**AQS** : ses différents composants servent à générer les impulsions radiofréquence utilisées pour exciter l'échantillon et à recevoir, amplifier et numériser les signaux de RMN provenant de l'échantillon. Pour chaque canal RF, un émetteur (**TRX 1200**) interprète le programme d'impulsions, le transforme en signaux RF et inclut un récepteur, un numériseur et un filtre numérique des données. Ceci signifie qu'une console AVANCE est un véritable système multi-récepteur, conçu pour être équipé d'autant de récepteurs qu'il y a de canaux d'excitation des impulsions. Les gradients de champ pulsé sont générés par une unité supplémentaire appelée **GTU** (Gradient and Timing Unit : unité de gradient et de synchronisation). Cette unité génère également des signaux électroniques en temps réel pour synchroniser les autres unités et recevoir les données de déclenchement (par ex., déclencheur du rotor MAS). La carte REF (référence) émet un signal d'horloge commun pour tous les canaux. Ainsi, toutes les fréquences de la chaîne RF sont dérivées d'un oscillateur quartz de haute précision afin de garantir la synchronisation globale et conserver un niveau de bruit aussi faible que possible. Le module AQS héberge également l'**EPU**. Cet ordinateur puissant embarqué dans la console gère le spectromètre AVANCE, envoie les informations du programme d'impulsions aux unités TRX et GTU, assure le contrôle des acquisitions et communique avec les stations de travail externes chargées du traitement des données. La dernière étape du filtrage numérique, ainsi que le cumul des données FID, s'effectuent dans l'unité EPU. Les informations sont ensuite transférées via une connexion Ethernet à un ordinateur hôte externe à des fins de traitement et de stockage. Il est important de souligner que l'EPU exerce un contrôle total sur le fonctionnement du spectromètre pendant toute la durée d'une expérience. Il garantit ainsi le fonctionnement ininterrompu de l'acquisition et son intégrité.

**BSMS** : ce système, gérable par la commande `bsmsdisp`, permet d'une part d'exploiter le système de verrouillage (le lock) et de correction d'inhomogénéité (les shims) et, d'autre part, de commander les actions d'injection/éjection et de rotation de l'échantillon. L'unité **BSVT** est également intégrée au système BSMS. Elle permet de contrôler la température de l'échantillon ou de la maintenir à une valeur constante. Par ailleurs, jusqu'à trois **GAB/3** peuvent être placés dans le module BSMS. Ils génèrent les gradients de champ pulsé pour les sondes à haute résolution et sont gérés par la **GTU**.

**Amplificateurs**, également appelés **émetteurs**. Des signaux d'une intensité relativement élevée sont souvent nécessaires pour exciter l'échantillon RMN, d'où la nécessité d'amplifier les signaux RF émis par les unités TRX. Les amplificateurs peuvent être internes (intégrés dans le module AQS) ou externes (unités autonomes distinctes). Les câbles reliant directement l'amplificateur au préamplificateur **HPPR** (High Performance Preamplifier : préamplificateur haute performance) guident le signal RF jusqu'à l'échantillon. Bien qu'une large gamme d'amplificateurs (y compris des amplificateurs dédiés à la RMN en phase solide) soit disponible, on distingue deux catégories principales :

Les **amplificateurs sélectifs**, par exemple, les amplificateurs sélectifs  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou  $^{31}\text{P}$  sont spécialement conçus pour amplifier les fréquences élevées associées à  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou  $^{31}\text{P}$ .

Les **amplificateurs large bande** (également appelés amplificateurs X) sont conçus pour amplifier une large gamme de fréquences. Ils servent à exciter les noyaux dits X ou hétéronoyaux (autrement dit, généralement tous les noyaux à l'exception du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ , voire parfois du  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$ ).

On notera que les nouveaux amplificateurs large bande couvrent  $^{19}\text{F}$  jusqu'à 600 MHz, ce qui simplifie l'utilisation des sondes SMART et BBFO, avec lesquelles la bobine X large bande peut être réglée jusqu'à  $^{19}\text{F}$ .

**PDU** : installée au dos de la console, l'unité de distribution de l'alimentation permet de contrôler l'alimentation du spectromètre. Une instruction logicielle émise par TopSpin permet de mettre sous/hors tension le système AVANCE. La PDU s'assure que toutes les unités sont mises sous/hors tension dans l'ordre approprié et que les unités à puissance élevée sont activées à des intervalles permettant de limiter l'afflux de courant de démarrage du système.

## 4.3 Liaison entre l'ordinateur hôte et le système AQS

Bien que cette liaison fonctionne en permanence et soit totalement invisible pour l'utilisateur pendant une session TopSpin typique, elle est interrompue à chaque arrêt de l'ordinateur hôte ou de la console et doit être rétablie dès leur remise en marche. Cette procédure s'exécute automatiquement.

## 4.4 Aimant, système de compensation, HPPR et sonde

L'aimant génère le champ **magnétique** requis par l'expérience RMN. Pour conserver un système supraconducteur, le noyau de l'aimant est refroidi à des températures très basses. Pour ce faire, on utilise de l'azote liquide et de l'hélium liquide (pour de plus amples informations, voir la section [Aimant et Dewars \[ 27\]](#)).

Le **système de compensation**, installé à l'extrémité inférieure de l'aimant, est constitué d'un ensemble de bobines conductrices (également appelées bobines de correction ou « shims ») utilisé pour minimiser l'inhomogénéité du champ. Les courants qui circulent dans ces bobines de compensation à température ambiante (nommées ainsi par comparaison aux « cryoshims », qui sont un ensemble de bobines refroidies par immersion dans un bain d'hélium liquide) sont générés par la BSMS. Il est possible de les ajuster depuis la fenêtre de contrôle du BSMS afin d'optimiser le signal de RMN, ce qui produit un effet essentiel sur la résolution et la sensibilité. L'action d'ajustement de ces courants dans les shims à température ambiante est appelée compensation du champ magnétique de l'aimant.

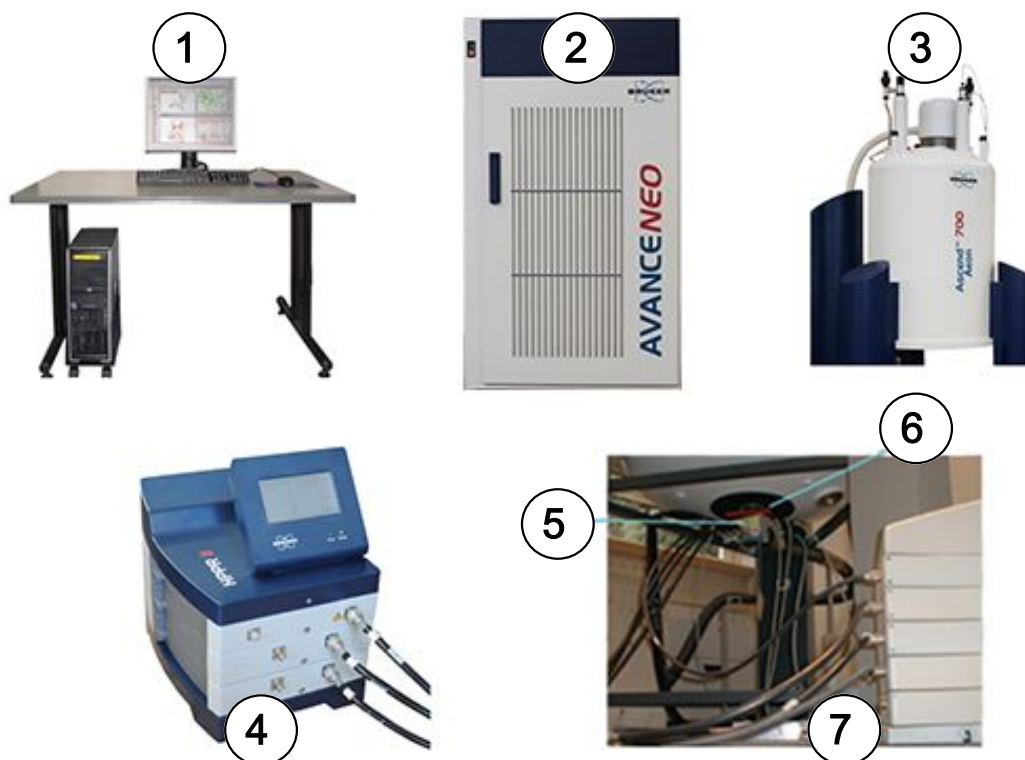


Figure 4.3: Photo de l'aimant, du système de compensation, de la sonde et du HPPR

1 Station de travail	5 Sonde
2 Console	6 Système de compensation
3 Aimant	7 Sonde et système de compensation
4 HPPR/2 Module de couverture 2 avec connexions à la sonde	

Bien que le signal émis vers l'échantillon transite par le **HPPR/2** (High Performance Preamplifier), le rôle principal de ce dernier est d'amplifier les signaux relativement faibles induits par l'échantillon. Il est installé à la base de l'aimant, ce qui permet d'amplifier le signal de RMN à la sortie de la sonde, minimisant ainsi toute perte le long du câble. Une fois le signal amplifié par le HPPR/2, les éventuelles pertes intervenant dans le câblage sont moins importantes. Le HPPR/2, qui transmet et reçoit également les signaux de verrouillage du deutérium (ou du fluor), est utilisé dans la routine de syntonisation. Il est possible de configurer jusqu'à 8 modules individuels (HPPR/2) (sans compter le module de couverture qui est toujours présent). La configuration la plus courante comprend trois modules individuels : **Proton**, **X-BB** et **2H** et un module de couverture.

La sonde est insérée dans le système de compensation, par la base de l'aimant. Elle est composée pour l'essentiel de bobines ayant pour fonction de transmettre les impulsions d'excitation à un échantillon et de capter le signal induit. La sonde transmet et reçoit également le signal de verrouillage.

## 4.5 Aimant et Dewars

Une large gamme d'aimants d'intensités variables est disponible. L'**intensité de l'aimant** est définie par rapport à la fréquence des signaux de RMN induits par les atomes d'hydrogène. Plus le champ magnétique est intense, plus la fréquence de résonance du proton (ou de l'hydrogène) est élevée. Par exemple, si l'on utilise un aimant de 500 MHz (11,7 T), par exemple, cela signifie que, lorsqu'un échantillon chimique est placé dans l'aimant pour analyse, les atomes  $^1\text{H}$  de l'échantillon induiront des signaux d'une fréquence très proches de 500 MHz. Les aimants Bruker sont disponibles dans une fourchette allant de 300 à 1 000 MHz.

Les **aimants supraconducteurs** sont des **électroaimants**, qui exploitent le fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique. Le **centre de l'aimant** est composé d'une longue bobine de fil conducteur ayant la forme d'un solénoïde. Au centre de la bobine règne un champ magnétique statique très intense (typiquement de 7 à 21 Teslas). L'échantillon à analyser est placé dans ce champ magnétique.

À de très basses températures, certains matériaux font preuve d'une propriété remarquable, la supraconductivité. Un fil supraconducteur transporte l'électricité sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une source d'énergie externe (par ex., une pile ou une alimentation secteur). Une fois qu'un courant circule dans une spire supraconductrice, il ne s'arrête plus (pas de perte de courant par Effet Joule). Les aimants Bruker sont basés sur ce type de circuit supraconducteur. La seule opération de maintenance requise par l'aimant consiste à veiller à ce que la bobine reste immergée dans de l'hélium liquide. Pour cela, des remplissages périodiques en fluides cryogéniques (hélium et azote liquides) sont nécessaires.

L'aimant comprend plusieurs parties. L'enveloppe extérieure de l'aimant est sous vide et les surfaces intérieures sont argentées (le principe est le même que celui d'une bouteille isotherme). Vient ensuite un réservoir (dewar) d'azote qui réduit la température à 77,35 K (-195,8 °C), puis un réservoir d'hélium dans lequel la bobine supraconductrice est immergée. Ce réservoir est isolé thermiquement du réservoir d'azote par une seconde enveloppe sous vide (voir la figure ci-dessous).

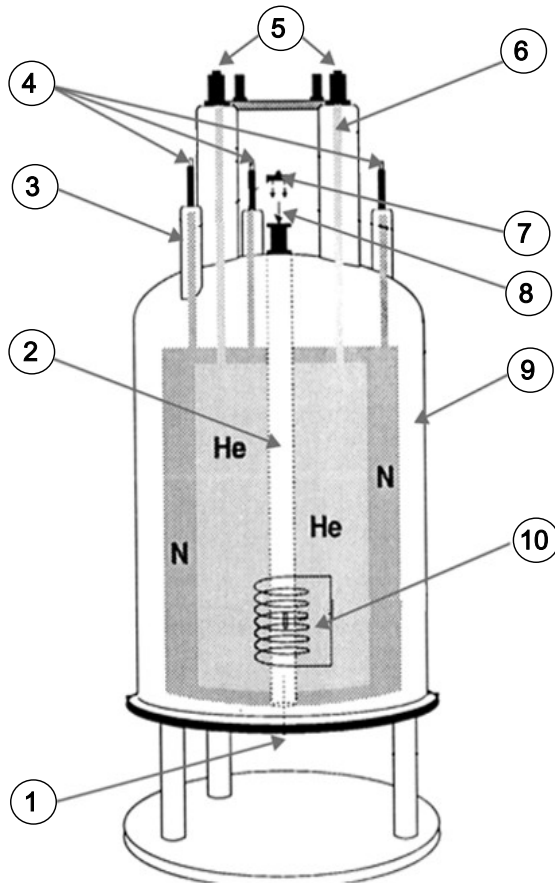


Figure 4.4: Aimant supraconducteur

1	Orifice d'introduction de la sonde	6	Dewar d'hélium
2	Tube central	7	Bouchon métallique
3	Dewar d'azote	8	Orifice d'introduction de l'échantillon
4	Orifices d'accès au dewar d'azote	9	Enveloppe sous vide
5	Orifices d'accès au dewar d'hélium	10	Aimant

## 4.5.1 Le tube central

Les réservoirs d'hélium et d'azote sont disposés de manière concentrique autour d'un cylindre creux appelé tube central de l'aimant. Normalement, un bouchon métallique ferme le haut de ce tube. Les aimants sont disponibles en version tube standard (54 mm) ou tube large (89 mm). Les échantillons à analyser sont introduits dans l'aimant par la partie supérieure du tube. Les sondes de mesure, qui accueillent l'échantillon et transmettent les signaux reçus et induits par l'échantillon, s'insèrent par la partie inférieure du tube.

## 4.5.2 Dewar d'hélium

Dans un aimant standard, le dewar d'hélium est muni de deux cheminées, qui sont plus hautes que l'aimant. L'accès au dewar d'hélium s'effectue via ces deux cheminées. L'une d'entre elles permet de remplir le dewar en hélium liquide et également d'introduire **la sonde de niveau d'hélium**. L'autre orifice est seulement utilisé lors de la montée ou descente en champ. Les cheminées d'hélium peuvent comporter différentes vannes qui commandent la libération des petites quantités d'hélium qui s'évaporent inévitablement.



**Remarque :** la manipulation des vannes et le remplissage de l'aimant en hélium liquide sont des opérations qui doivent uniquement être réalisées par une personne ayant reçu une formation appropriée.

### 4.5.3 Réservoir d'azote

Les trois cheminées les plus courtes qui s'élèvent audessus de l'aimant permettent d'accéder au dewar d'azote.

## 4.6 Introduction au système de verrouillage

La présente section a pour but d'apporter à l'utilisateur des notions de base sur le principe du système de verrouillage du champ magnétique. Les aspects pratiques, tels que la procédure requise pour verrouiller le champ magnétique, sont traités dans la section Asservissement du signal lock de l'échantillon.

L'objectif du système de verrouillage consiste à veiller à ce que l'intensité du champ magnétique entourant l'échantillon reste constante pendant l'expérience et que le champ ne soit pas modulé sous l'effet de perturbations extérieures. L'analyse par RMN implique une mesure de fréquence précise des signaux induits par l'échantillon. Les fréquences de ces signaux sont directement proportionnelles à l'intensité du champ magnétique. Par conséquent, si le champ magnétique varie, la fréquence varie aussi. L'utilisateur devra donc retenir que l'intensité du champ magnétique est toujours maintenue à la même valeur, c'est ce que l'on appelle le « **verrouillage** » du champ magnétique. Le **système** de verrouillage consiste pour l'essentiel en un spectromètre séparé (inclus dans le module BSMS) conçu pour observer le deutérium. Il est important de mentionner que les signaux induits par le deutérium sont normalement très éloignés des fréquences d'intérêt. Toutefois, si la fréquence du deutérium n'est pas appropriée, il est alors possible d'utiliser un **verrouillage fluor (19F)**. Nous ne traiterons ici que le verrouillage deutérium, qui est de loin le plus courant. Cependant, le lecteur notera que les principes de verrouillage deutérium et de verrouillage fluor sont identiques.

Dans une console AVANCE, c'est le BSMS qui intègre les éléments requis pour la réalisation du verrouillage ; un module deutérium séparé, logé dans le HPPR transmet et reçoit le signal de verrouillage. Il faut donc introduire des noyaux de deutérium dans les échantillons à analyser. Pour réaliser cette opération, il suffit de dissoudre l'échantillon dans un solvant deutéré. Un *solvant deutéré* est un solvant dans lequel un pourcentage élevé d'atomes d'hydrogène a été remplacé par du deutérium. Bien qu'il existe de nombreux solvants, les solvants deutérés généralement utilisés sont les suivants : acétone-d<sub>6</sub>, benzène-d<sub>6</sub>, chloroforme-d et dmsod<sub>6</sub>. Afin d'illustrer quelques techniques de base de RMN, nous utiliserons, dans ce manuel, un échantillon d'antranilate de menthyle dans du dmsod<sub>6</sub>.

La fréquence des signaux induits par le deutérium pour une intensité de champ magnétique donnée est connue de façon précise. Par conséquent, si l'intensité du champ magnétique est correcte, tout noyau de deutérium contenu dans l'échantillon induit un signal à cette fréquence exacte. Si l'intensité du champ magnétique varie, la fréquence du deutérium varie aussi. Le système de verrouillage utilise un récepteur (logé dans le module BSMS) pour mesurer cette fréquence de RMN du deutérium et procède aux ajustements nécessaires de l'intensité du champ magnétique.

Le récepteur du système de verrouillage est conçu de sorte qu'aucun ajustement du champ ne soit nécessaire quand l'intensité du champ est correcte (c.à.d. quand la fréquence de deutérium correcte est détectée). Cependant, si l'intensité du champ varie (dérive), un courant est modifié dans une bobine auxiliaire (la bobine H<sub>0</sub>) située dans le système de compensation d'inhomogénéité de l'aimant, ce qui a pour effet de ramener l'intensité du champ à la valeur correcte. La fréquence du deutérium est mesurée plusieurs milliers de fois par seconde. Tant que le système est verrouillé, l'utilisateur est sûr que le champ est maintenu à une intensité constante pendant l'acquisition.

## 4.7 La sonde

La sonde est conçue pour accueillir l'échantillon, émettre les signaux radiofréquence qui excitent les noyaux et réceptionner le courant induit. L'émission et la réception s'effectuent par le biais de bobines RF spécialement conçues à cet effet.

La sonde est introduite dans l'aimant par sa partie inférieure et se loge ensuite dans le tube contenant les bobines de compensation d'inhomogénéité à température ambiante. Les câbles coaxiaux transportent les signaux d'excitation en provenance des amplificateurs de la console vers la sonde et transmettent le signal de RMN de l'échantillon au récepteur. Les câbles traversent un ensemble de préamplificateurs (HPPR) situés au pied de l'aimant ou intégrés à la console, dans le cas des systèmes NanoBay. Les **préamplificateurs** servent à amplifier les signaux de RMN qui sont typiquement de très faible intensité.

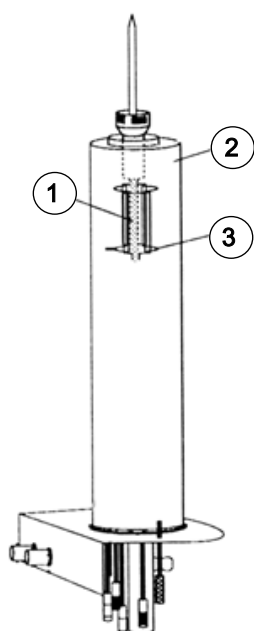


Figure 4.5: Positionnement de l'échantillon dans la sonde

1	Volume de l'échantillon	3	Bobines
2	Sonde		

Les sondes sont déclinées en différents diamètres et différents types. Le diamètre de la sonde correspond au diamètre maximum du tube contenant l'échantillon qu'elle peut accueillir, les diamètres les plus courants étant de 5 mm et 10 mm. Selon le type d'expérience à réaliser, on utilisera différents types de sondes. Les **sondes sélectives** sont conçues pour l'observation de noyaux spécifiques, par ex., <sup>13</sup>C, tandis que les sondes multinucléaires (X-BB ou large bande) peuvent être utilisées pour analyser une large gamme de noyaux. Le nombre et la conception des bobines internes permettent de distinguer physiquement un type de sonde d'un autre. Par ailleurs, le diamètre extérieur et la longueur de la sonde sont conçus conformément aux spécifications des différents aimants (canal large ou canal standard ; longueur différente du bas au centre du champ magnétique pour les aimants présentant une intensité de champ différente).

Les signaux entrent dans les bobines de la sonde et en sortent par des connecteurs clairement étiquetés, situés à la base de la sonde. Le même câble est utilisé pour transporter le signal d'émission des amplificateurs vers la sonde et les signaux de réception provenant de la tête de mesure vers le préamplificateur (HPPR). Chaque sonde possède une bobine interne (dite **bobine d'observation**). Cette bobine est située à proximité directe de l'échantillon afin d'optimiser la sensibilité. Le code couleur du connecteur BNC de la bobine interne obéit à une règle très simple : il a toujours la même couleur que la bandelette rectangulaire placée directement au-dessus des connecteurs BNC. La figure suivante illustre l'étiquetage d'une sonde multinucléaire. Dans le cas présent, la bobine large bande est la bobine interne.

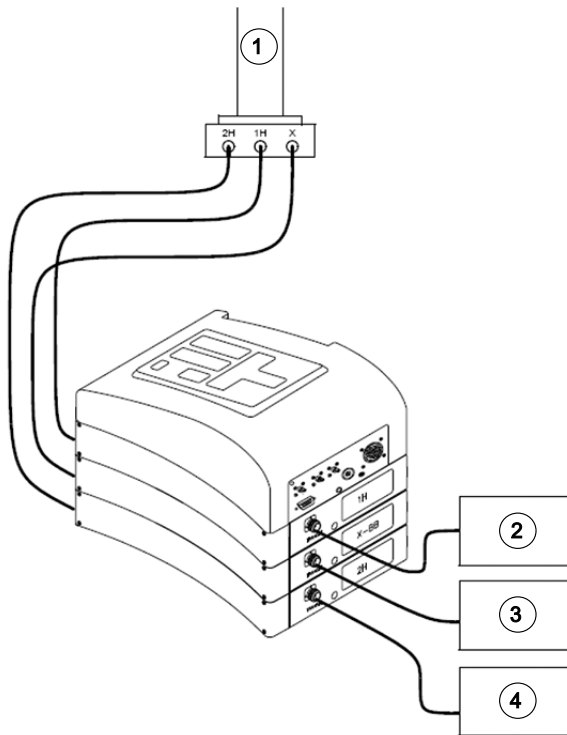


Figure 4.6: Câblage HPPR typique

1	Sonde	3	Connexion à l'amplificateur X
2	Connexion à l'amplificateur proton	4	Connexion à l'émetteur BSMS 2H

## 4.8 Sonde multinucléaire (large bande)

Le type de sonde décrit dans le présent exemple se rapporte à la sonde 5 mm BBO dite « Smart probe ». Comme son nom l'indique, cette sonde est conçue pour observer successivement différents noyaux lors de l'analyse d'un échantillon. La plage de fréquences X s'étend de  $^{15}\text{N}$  à  $^{31}\text{P}$  et intègre  $^{19}\text{F}$ .

Le connecteur BNC de gauche, repéré par le marquage  $^2\text{H}$  (voir la figure ci-dessous), est utilisé pour le signal de verrouillage. Les deux autres connecteurs sont réservés à  $^1\text{H}$  et au noyau X et sont repérés par le marquage correspondant. Les câbles relient les connecteurs BNC  $^1\text{H}$ , X et  $^2\text{H}$  aux préamplificateurs.



Figure 4.7: Exemple de sonde large bande

Les sondes sont conçues pour permettre le contrôle de la température de l'échantillon. Pour ce faire, une **résistance chauffante** est utilisée en combinaison avec une **ligne de transfert air ou azote (N<sub>2</sub>)**. Un **thermocouple** qui fait office de thermomètre mesure la température de l'échantillon. Chacun de ces éléments est facilement accessible et connecté à la base de la sonde. Le module de variation de la température (**VTU**) qui se trouve à l'intérieur de la console affiche en continu le résultat de la mesure du thermocouple et ajuste la puissance de l'élément chauffant de manière à maintenir constante la température requise.

La majorité des sondes haute résolution sont également équipées d'une bobine de gradient, dont le connecteur est placé à la base de la sonde.

Le boîtier noir situé sous la base de la sonde intègre les moteurs d'ajustement de l'accord et de l'adaptation (système ATMA - Automatic Tuning and MAtching). Ils permettent de procéder à des réglages fins de la sonde en vue d'optimiser ses performances. Lors de l'analyse d'un composé, celui-ci est excité par des signaux d'une fréquence définie (la fréquence de résonance). Des noyaux différents sont excités par des fréquences différentes. L'accord implique un réglage des circuits (RLC, ici principalement des capacités) à l'intérieur de la sonde de sorte qu'elle atteigne son point le plus sensible pour la fréquence d'intérêt. La sonde est également adaptée pour éviter autant que possible la réflexion des signaux d'excitation et du signal FID (perte de sensibilité). L'accord et l'adaptation sont des processus interactifs en ce sens qu'ils ne peuvent pas être effectués indépendamment l'un de l'autre.

La sonde doit être accordée et adaptée à chaque changement d'échantillon dans l'aimant. Chaque bobine de la sonde est accordée et adaptée séparément dans le cadre de la routine 'atma' ou 'atmm', décrite dans la section [Syntonisation : accord et adaptation de la sonde](#) [► 40].

Il faut reconnecter la sonde aux préamplificateurs après un changement de sonde.

## 4.9 iProbe

La nouvelle plateforme iProbe est une sonde SmartProbe™ de nouvelle génération conçue pour la détection RMN. Cette nouvelle architecture de sonde de RMN permet d'augmenter le signal par rapport au bruit et de réaliser un ajustement des signaux RF plus rapide et plus précis. Sa conception est également plus souple et facilite l'adaptation des sondes de RMN aux applications dédiées. Les premières sondes intégrées à cette plateforme incluent les sondes SmartProbe iProbes, disponibles désormais à partir de 400-600 MHz et offrant jusqu'à 10 % de sensibilité supplémentaires.



Figure 4.8: La plateforme Bruker iProbe

### 4.10 Changement de sonde

---

Si la sonde doit être changée, procéder comme indiqué ci-dessous. Les sondes sont des dispositifs fragiles et onéreux. Il faut donc consulter l'administrateur du système avant de procéder au changement de sonde. L'aimant et en particulier les courants de Foucault affectent considérablement le mouvement mécanique de la sonde. Quand l'utilisateur extrait la sonde de l'aimant, il doit donc s'attendre à la voir accélérer soudainement jusqu'à atteindre l'extrémité inférieure du tube central de l'aimant. Il doit également s'attendre à une certaine résistance quand il introduira la sonde dans l'aimant.

#### Procédure de changement de sonde :

1. Vérifier qu'aucune acquisition n'est en cours. Pour ce faire, cliquer sur le bouton STOP dans la barre d'outils de la fenêtre TopSpin ou taper « stop » dans la ligne de commande.
2. Éteindre les dispositifs de **chauffage** ou de **refroidissement** du système. Utiliser la commande 'edte' pour éteindre le dispositif de chauffage. Laisser la sonde revenir à température ambiante, si nécessaire. Ne pas éteindre le système lui-même !
3. Débrancher la connexion air/N<sub>2</sub> à la base de la sonde.
4. Après s'être assuré que le tube central de l'aimant n'est pas branché, retirer tout échantillon éventuellement présent dans l'aimant en activant le bouton **LIFT** de la fenêtre BSMS.
5. Désactiver le bouton LIFT.
6. Débrancher tous les câbles BNC à la base de la sonde.
7. Débrancher les câbles du thermocouple, de la résistance chauffante, de la bobine gradient et de la connexion PICS.
8. Desserrer les deux vis qui maintiennent la sonde en place au moyen du tournevis fourni.
9. Tirer la sonde vers le bas en la maintenant en position verticale et l'extraire.
10. Introduire la nouvelle sonde, puis la fixer au moyen des deux vis.
11. Rebrancher les câbles coaxiaux, le thermocouple, la résistance chauffante, lignes de refroidissement et toute autre connexion adaptées.
12. Réactiver le chauffage.

Un film détaillant cette procédure est disponible sur le site Web de Bruker [Sites Web](#).

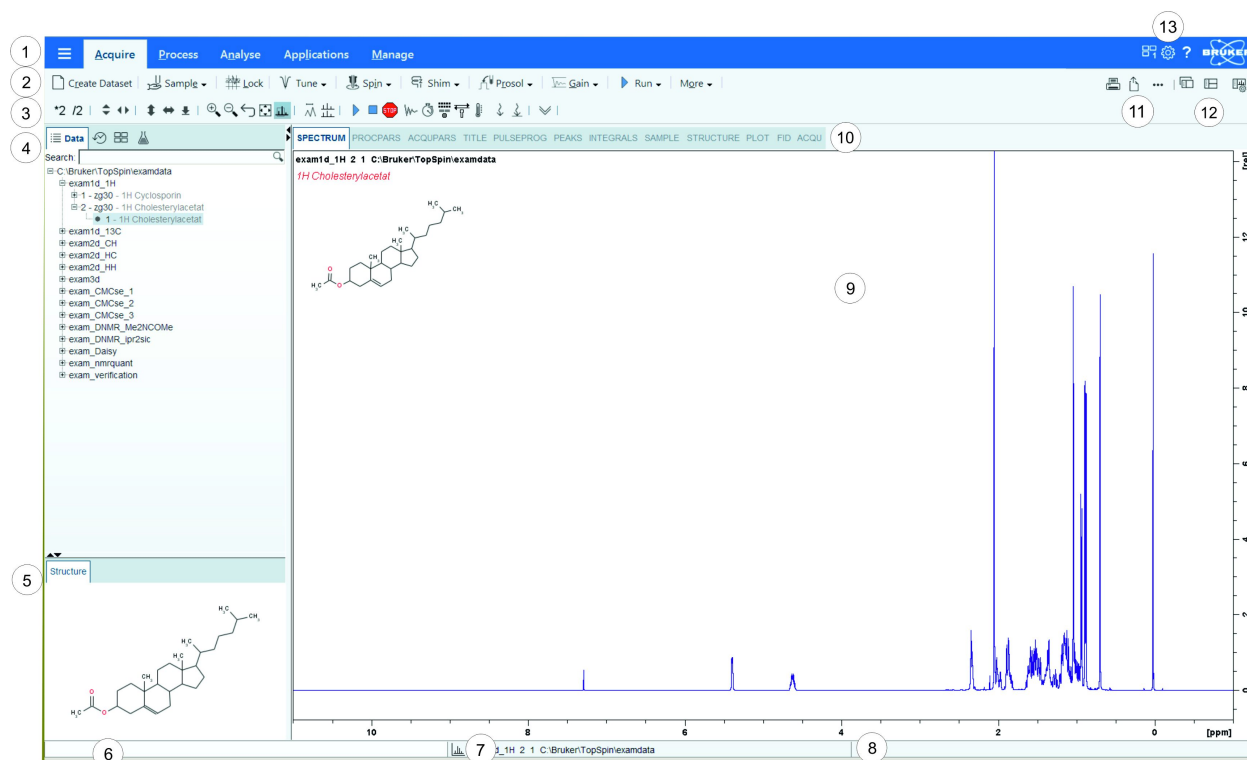
## 5 Procédures de base

Le présent chapitre est consacré aux opérations de base réalisées lors de chaque acquisition d'un spectre. Le logiciel TopSpin possède une interface intuitive qui guide l'utilisateur au cours des différentes étapes d'obtention du spectre. Toutes les opérations sont exécutées par le logiciel et peuvent être sélectionnées par un simple clic sur les onglets (voir la légende 1 dans la figure « Fenêtre TopSpin »), qui affichent un ruban constitué d'une série de boutons (voir la légende 2 dans la figure Fenêtre TopSpin).

Si le lecteur connaît déjà ces opérations, il peut ignorer le présent chapitre.

### 5.1 Fenêtre TopSpin

La figure ci-dessous présente la structure de base de la fenêtre TopSpin.



1	Barre de menus	8	Barre d'affichage d'état
2	Barre des boutons du ruban	9	Fenêtre d'affichage des données
3	Barre d'outils	10	Onglets de la fenêtre du jeu de données
4	Fenêtre de navigation et de recherche	11	Imprimer, exporter et publier
5	Fenêtre de structure	12	Options d'affichage
6	Ligne de commande	13	Changement de fenêtre, préférences de configuration et aide
7	Barre des données actuelles		

### 5.1.1 Création d'un nouveau jeu de données

L'utilisation régulière d'un spectromètre entraîne rapidement l'accumulation d'un volume de données important. Les utilisateurs peuvent stocker les données dans des dossiers auxquels ils pourront aisément accéder par la suite en les nommant de façon appropriée. Ceci est particulièrement important dans un environnement multi-utilisateurs. Lors de l'acquisition d'un ensemble de données, celui-ci est stocké dans ce que l'on appelle un **jeu de données**. Chaque jeu de données doit posséder un descripteur (identifiant) unique afin de pouvoir distinguer les différents jeux de données. La description complète d'un jeu de données requiert la connaissance de trois paramètres : NAME, EXPNO et Directory.

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire | Create Dataset** pour ouvrir la fenêtre Create New Dataset.

Create New Dataset - new

Prepare for a new experiment by creating a new data set and initializing its NMR parameters according to the selected experiment type.  
For multi-receiver experiments several datasets are created.  
Please define the number of receivers in the Options.

Dataset

NAME: Proton\_exp  
EXPNO: 1  
Directory: C:\Data  
 Open in new window

Parameters

Use current parameters  
 Read parameterset [Select]  
 Set solvent: DMSO  
Additional action:  
 Do nothing  
 Execute getprosol  
 Keep parameters: P 1, O1, PLW 1 [Change]

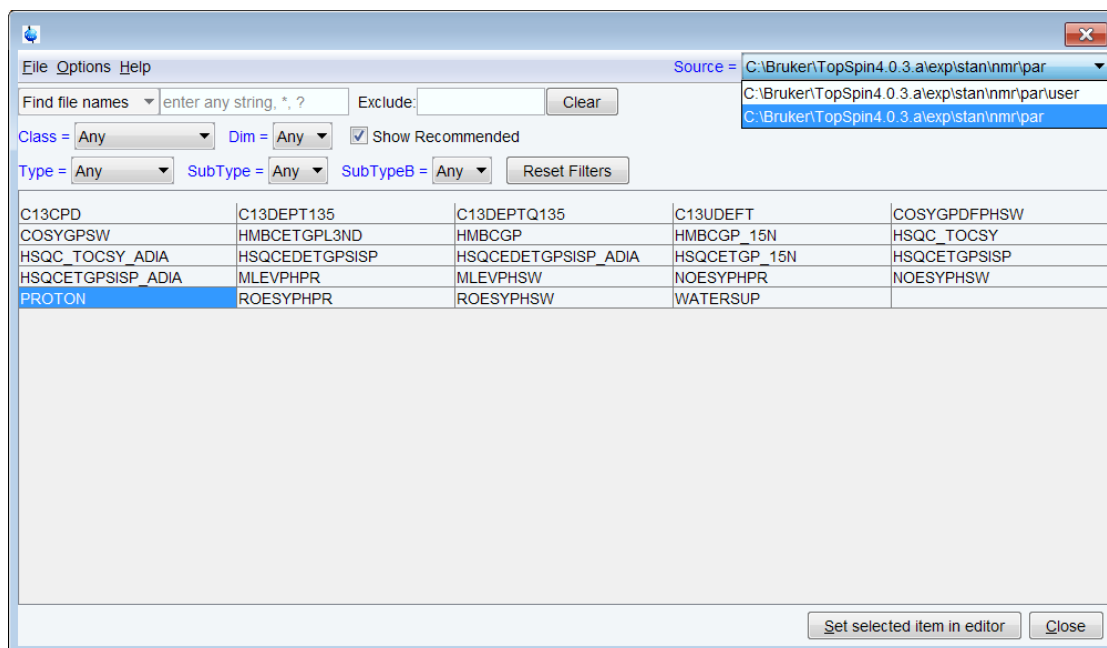
Advanced

Number of datasets (receivers): 1

Title  
Menthyl Anthranilate in DMSO  
Proton

OK Cancel More Info... Help

- L'utilisateur peut désormais créer son propre jeu de données. Dans le champ NAME, il est possible d'entrer un nom comportant jusqu'à 13 caractères. Pour le champ EXPNO, entrer « 1 » ou n'importe quel chiffre approprié. Sélectionner le chemin du répertoire (par exemple : C:\Data).
- Dans le groupe Parameter, cliquer sur **Read parameterset** et **Select** pour ouvrir la fenêtre rpar.



- Activer **Show Recommended** pour obtenir la liste des expériences sur les petites molécules les plus courantes.
- Vérifier que le répertoire source est de la forme :  
`<Topspin>\exp\stan\nmr\par`  
 et non pas :  
`<Topspin>\exp\stan\nmr\par\user`
- Sélectionner l'expérience (par ex., Proton) et cliquer sur **Set selected item in editor**.
- Dans la fenêtre Create New Dataset, cocher **Set solvent** et, dans la liste déroulante, sélectionner le solvant de l'échantillon, par ex. DMSO.
- Cliquer sur **OK**.



**Remarque :** le jeu de données qui vient d'être créé devient le jeu de données en cours d'utilisation. Les détails du descripteur seront enregistrés sur le disque dur, dans le dossier : DIR\NAME\EXPNO, où chaque EXPNO correspond à un jeu de données entièrement indépendant. Dans cet exemple, les données seront enregistrées sous **C:\Data\Proton\_exp 1**. Cette arborescence apparaîtra également dans la barre de titre de la fenêtre des données de TopSpin.

## 5.1.2 Préparation de l'échantillon

- Utiliser des tubes propres et secs.
- Utiliser des tubes d'échantillon de qualité moyenne à élevée.
- Toujours filtrer la solution de l'échantillon.
- Toujours utiliser le même volume d'échantillon ou la même hauteur de solution.
- Le volume de remplissage des tubes de 5 mm est de 0,6 ml ou 5 cm de hauteur.
- Le volume de remplissage des tubes de 10 mm est de 4 ml ou 5 cm de hauteur.
- Utiliser la jauge de profondeur pour ajuster la profondeur de l'échantillon.

Type de tube d'échantillon	Cryosondes	Sondes RT	Anciennes sondes RT
Tube d'échantillon standard de 5 mm à extrémité arrondie.	19 mm	20 mm	18 mm
Tube Shigemi Bruker.	17 mm	20 mm	18 mm

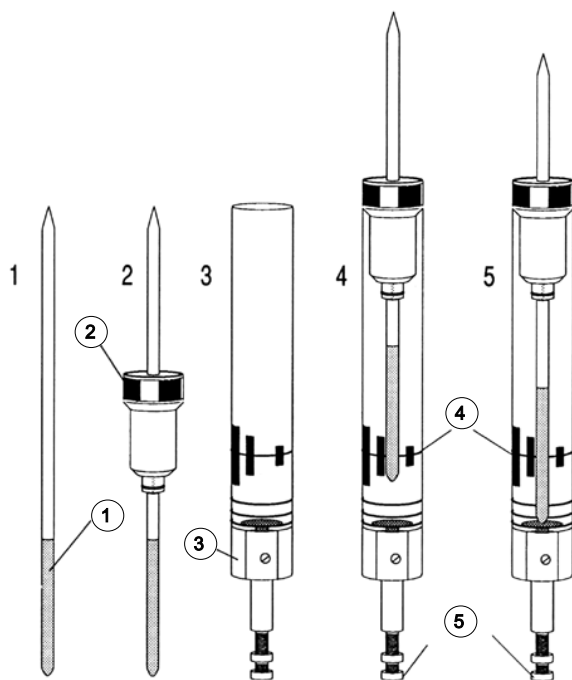


Figure 5.1: Introduction de l'échantillon dans le rotor

1	Échantillon	4.	Position centrale
2	Rotor	5.	Vis de réglage de la profondeur
3	Jauge de profondeur		

- Veiller à ce que le tube soit bien en place dans le rotor.
- Essuyer le tube porte-échantillons avant de l'introduire dans l'aimant.

## 5.2 Introduction de l'échantillon muni du rotor dans l'aimant

Les mouvements ascendants et descendants de l'échantillon sont commandés par un flux d'air comprimé. Avant de placer un échantillon sur la partie supérieure du tube, vérifier la présence d'air (à l'oreille) et retirer l'échantillon qui peut s'élever jusqu'à la partie supérieure du tube.

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire**.
- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Eject sample manually (ej)**. L'éjection pneumatique de l'échantillon est activée.



Attendre que la pression d'air d'éjection de l'échantillon soit activée et retirer l'échantillon qui peut se trouver dans l'aimant.

- Placer l'échantillon muni du rotor au sommet du tube central de l'aimant.
- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Insert sample manually (ij)**.

### 5.3 Verrouillage du champ magnétique

Les solvants deutérés sont utilisés pour générer le signal qui est détecté et asservi par le système de verrouillage. La fréquence et l'intensité de ce signal dépendent du solvant utilisé. La routine de verrouillage de TopSpin a pour caractéristique principale de définir des paramètres tels que la puissance de verrouillage, le gain et la fréquence, de façon à leur donner des valeurs appropriées au solvant utilisé. Des valeurs par défaut étant définies de manière à se rapprocher le plus possible de la réalité, la BSMS peut rapidement localiser et « se caler » sur le signal du solvant en effectuant un balayage de la fréquence ou du champ magnétique. Les paramètres qui dépendent du solvant sont répertoriés dans le tableau « edlock ».

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Lock**.
- Dans la liste du tableau Solvents, sélectionner **DMSO** et cliquer sur **OK**.

Solvent	Description
Acetic	acetic acid-d4
Acetone	acetone-d6
C6D6	benzene-d6
CD2Cl2	dichloromethane-d2
CD3CN	acetonitrile-d3
CD3CN_SPE	LC-SPE Solvent (Acetonitrile)
CD3OD_SPE	LC-SPE Solvent (Methanol-d4)
CDCl3	chloroform-d
CH3CN+D2O	HPLC Solvent (Acetonitril/D2O)
CH3OH+D2O	HPLC Solvent (Methanol/D2O)
D2O	deuteriumoxide
D2O_salt	deuteriumoxide with salt
Dioxane	dioxane-d8
DMF	N,N-dimethylformamide-d7
<b>DMSO</b>	<b>dimethylsulfoxide-d6</b>
EtOD	ethanol-d6
H2O+D2O	90%H2O and 10%D2O
H2O+D2O_salt	90%H2O and 10%D2O with salt
HDMSO	90%DMSO and 10%DMSO-d6
Juice	fruit juice
MeOD	methanol-d4
Plasma	blood plasma
Pyr	pyridine-d5
T_H2O+D2O+Me4NCl	(CD3)4NCl in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+NaAc	sodium acetate in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+Pivalate	pivalate-d9 in 90% H2O and 10% D2O, for NMR thermometer
T_MeOD	methanol-d4, for NMR thermometer
TFE	trifluoroethanol-d3
THF	tetrahydrofuran-d8
Tol	toluene-d8
Urine	urine

Lock nucleus: 2H

Figure 5.2: Tableau des solvants



**Remarque** : si le verrouillage a été exécuté, le signal doit prendre la forme d'une ligne horizontale plus ou moins bruitée (voir la figure ci-dessous). La hauteur de cette ligne correspond au niveau de verrouillage. La ligne elle-même présente la trace (ou le sommet) du signal deutérium du solvant.

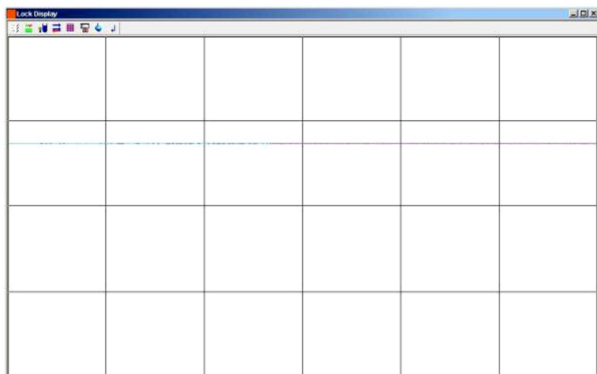


Figure 5.3: Aspect du signal de verrouillage après le verrouillage

### 5.4 Syntonisation : accord et adaptation de la sonde

La sensibilité d'une sonde varie en fonction de la fréquence du signal qui lui est transmis. Il existe aussi une fréquence à laquelle la sonde présente une sensibilité maximale. De plus, cette fréquence peut être ajustée sur une certaine plage par le biais de condensateurs à capacité variable intégrés dans le circuit de la sonde. L'accord implique l'**ajustement** du circuit de la sonde de sorte que la fréquence à laquelle la sonde présente une sensibilité maximale constitue la fréquence d'émission pertinente (SFO1, SFO2, etc.). Chaque bobine de la sonde doit être accordée et adaptée séparément. En cas de changement de sonde ou de modification notable de la fréquence d'émission, il peut être nécessaire de procéder à un nouvel ajustement.

Pour les travaux de routine impliquant des solvants organiques et des sondes sélectives, les valeurs des fréquences émises présentent des variations minimales. Après l'ajustement initial de la sonde, il n'est donc pas nécessaire de procéder à un réajustement si la fréquence présente de légères variations. Pour qu'un réajustement s'impose, la fréquence émise devrait présenter des modifications d'au moins 100 kHz. Dans le cas des sondes large bande, les fréquences varient toutefois considérablement en fonction du noyau, ce qui explique la nécessité de procéder à un ajustement de la sonde à chaque modification du noyau sélectionné. Chaque ajustement de la sonde implique l'optimisation de l'adaptation. L'**adaptation** doit garantir qu'un maximum de puissance entrant dans la sonde sera transmis jusqu'à la bobine qui se situe à proximité de la partie supérieure de la sonde. Cela se traduit par un minimum de puissance réfléchi par la sonde vers les amplificateurs, évitant ainsi une perte de puissance significative. L'opération d'ajustement de l'accord et d'adaptation se nomme syntonisation.



**Remarque** : Bruker propose deux types de réglage des condensateurs d'accord et d'adaptation, soit manuel, soit automatique dans le cas des sondes équipées de l'accessoire ATM (Automatic Tuning Module : module d'ajustement automatique). Les étapes suivantes décrivent chacune des deux options.

#### 5.4.1 Ajustement automatique d'une sonde équipée d'un module ATM

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Tune**.

L'écran passe automatiquement en mode acquisition et affiche la courbe de syntonisation. L'accord et l'adaptation sont exécutés automatiquement. Si plusieurs fréquences sont utilisées dans un jeu de paramètres comme C13CPD, etc., ATMA commence par ajuster la fréquence la plus faible et traite ensuite les fréquences par ordre croissant des valeurs.

### 5.4.2 Ajustement manuel d'une sonde équipée d'un module ATM

- Sur le bouton **Tune**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Tune/match ATM probe manually**.



**Remarque :** la fenêtre ATMM Probe Tuning/Matching (figure ci-dessous), ainsi qu'une fenêtre affichant la courbe de syntonisation, s'ouvrent.

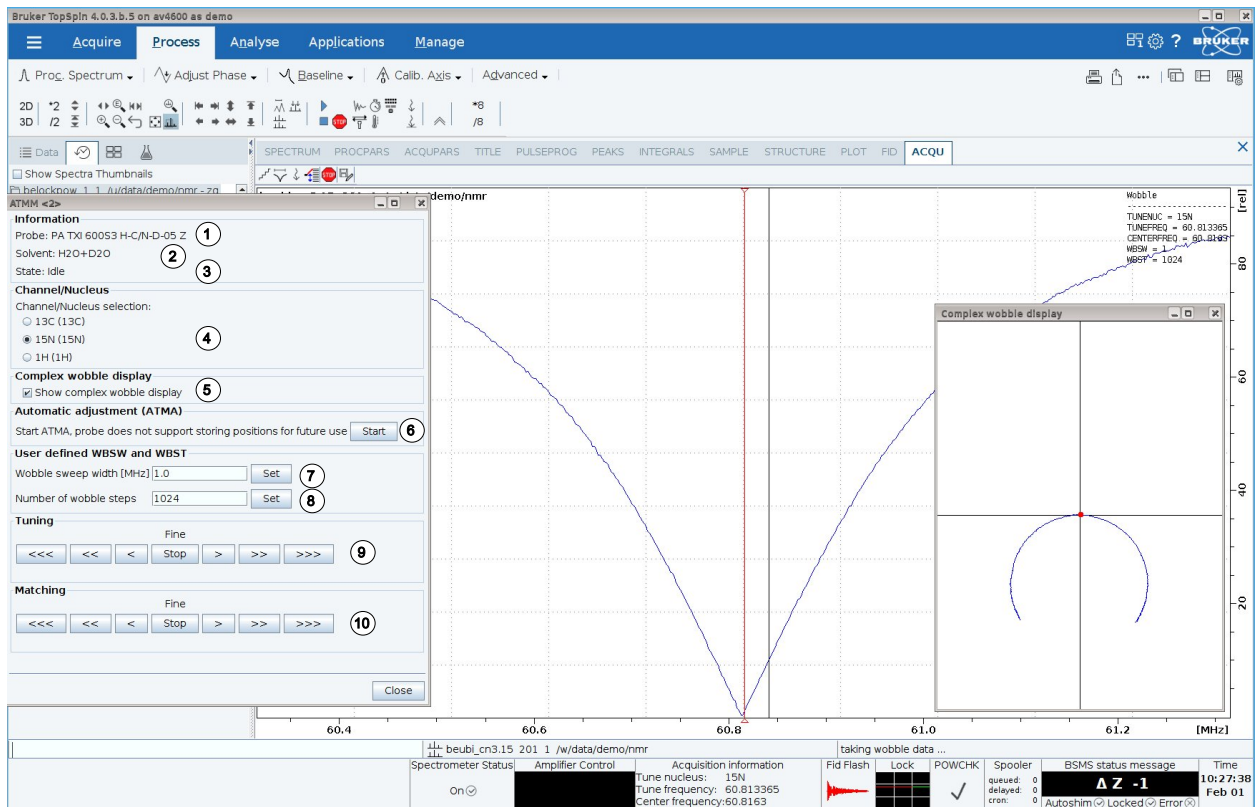


Figure 5.4: Fenêtre d'accord/adaptation de la sonde ATMM

1.	Type de sonde.
2.	Solvant utilisé.
3.	État actuel.
4.	Sélection du canal et du noyau étudié
5.	Cocher pour afficher une courbe de syntonisation en mode complexe.
6.	Cliquer pour démarrer ATMA et les positions optimales sont enregistrées pour une utilisation ultérieure.
7.	Largeur de balayage de la syntonisation définie par l'utilisateur.
8.	Nombre d'étapes de syntonisation défini par l'utilisateur.
9.	Boutons de déplacement et d'affichage de la courbe de syntonisation centrée.
10.	Boutons de réglage de la descente de la courbe de syntonisation à la position la plus basse.

- Dans la fenêtre de commande ATMM, cliquer sur les boutons **Tuning** pour déplacer et afficher la courbe de syntonisation centrée.
- Dans la fenêtre de commande ATMM, cliquer sur les boutons **Matching** pour régler la descente de la courbe de syntonisation sur la position la plus basse.

L'affichage de la courbe de syntonisation complexe est très pratique. Si le cercle portant le point rouge est trop grand ou trop petit, régler d'abord l'adaptation. Dès lors que le cercle se trouve au centre du système de coordonnées, placer le point rouge au centre en réglant l'accord. Cette courbe est conçue pour indiquer dans quel ordre ajuster l'accord et l'adaptation.

**Remarque** : les paramètres T/M seront enregistrés en cliquant sur le bouton **Start**.



---

Le réglage de l'accord et de l'adaptation se faisant de manière interactive, il est nécessaire de répéter toutes les étapes pour parvenir à un accord et une adaptation parfaits. Si plusieurs fréquences sont utilisées dans un jeu de paramètres comme C13CPD, utiliser les boutons d'option **Nucleus Selection** de la fenêtre de commande ATMM pour passer à un autre noyau et répéter l'accord et l'adaptation.

---

La routine de **syntonisation** envoie un signal de faible intensité à la sonde et compare l'impédance de la sonde et du câble à une valeur de référence 50 Ohms dans le préamplificateur (HPPR). La fréquence émise est centrée sur SFO1, SFO2, etc. mais, en réalité, elle couvre toute une plage de fréquences en mode balayage. Celle-ci est définie par la valeur du paramètre WBSW (voir ci-dessous). La courbe ainsi obtenue est la courbe de réponse habituelle d'un circuit de résonance. Il s'agit simplement d'une mesure de l'amplitude du signal réfléchi (axe vertical) en fonction de la fréquence (axe horizontal).

L'**adaptation** implique l'ajustement de la sonde de sorte que le minimum de la courbe de syntonisation soit à la base de l'écran (autrement dit, qu'elle touche l'axe de fréquence horizontal). Cela représente la réflexion minimale du signal émis.

L'**accord** doit garantir que ceci se produira à la fréquence d'émission située au centre de l'échelle horizontale. On remarque toutefois que les réglages de l'accord et de l'adaptation influent l'un sur l'autre, ce qui implique une procédure interactive. Quand le point minimal de la courbe de syntonisation est centré et se trouve à la base de l'écran, cela signifie que l'accord et l'adaptation de la sonde ont été réalisés de façon optimale.

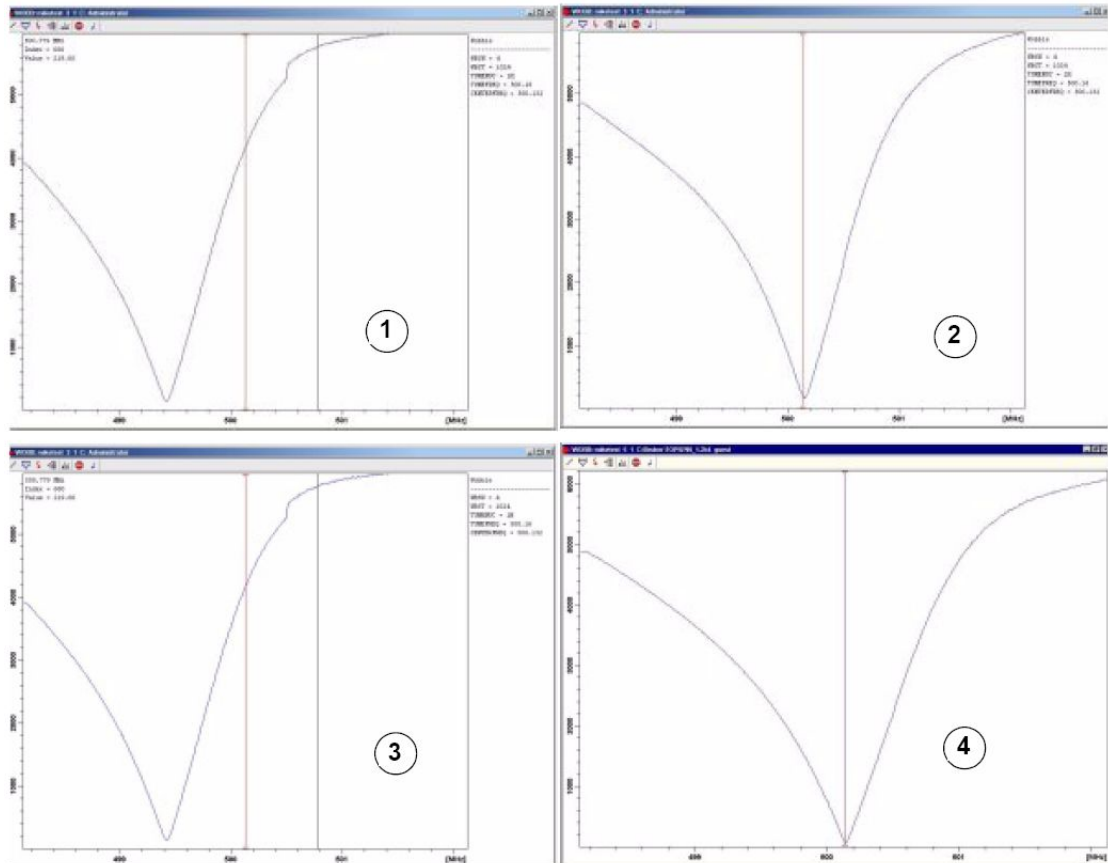


Figure 5.5: Exemples de courbe de syntonisation avec différents accords et adaptations

1.	Accord et adaptation incorrects.	3.	Adaptation correcte, accord incorrect.
2.	Adaptation incorrecte, accord correct.	4.	Adaptation et accord corrects.

Pour optimiser la sonde pour plusieurs noyaux (par ex., dans les expériences de découplage), il est possible de choisir le noyau suivant dans la fenêtre d'accord/adaptation de la sonde.

## 5.5 Rotation de l'échantillon

L'air comprimé a également pour fonction de faire tourner l'échantillon. La rotation de l'échantillon sert à moyenniser certains défauts d'homogénéité du champ magnétique au centre de l'aimant.



**Remarque :** il est recommandé de ne pas faire tourner l'échantillon lors d'expériences telles que 2-D, 3-D, SELECTIVE, NOEDIFF, T1 et, de manière générale, avec les sondes de type inverse.

### Vitesses de rotation recommandées :

- 20 Hz pour une sonde de 5 mm
- 12 Hz pour une sonde de 10 mm
  
- Sur le bouton **Spin**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Turn sample rotation on (ro on)**.

## 5.6 La compensation de l'inhomogénéité magnétique

---

La **compensation** de l'inhomogénéité magnétique ("shim") est une opération au cours de laquelle des corrections mineures du champ magnétique sont réalisées afin de le rendre le plus uniforme possible dans le volume occupé par l'échantillon. Une homogénéité accrue aura pour effet de fournir une meilleure résolution spectrale. Une nouvelle compensation est nécessaire après chaque changement de sonde ou d'échantillon. L'administrateur du système enregistre des valeurs de compensation appropriées (dans ce que l'on appelle des fichiers de compensation) pour chaque sonde, ce qui permet de réduire considérablement la durée de cette opération requise à chaque changement de sonde.

### 5.6.1 Routine de compensation par TopShim

---

La routine de compensation doit être exécutée au début de chaque session de RMN et à chaque changement d'échantillon dans l'aimant. La routine de compensation implique des ajustements fins des éléments de compensation Z, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup> et Z<sup>5</sup>. Les champs magnétiques les plus élevés peuvent nécessiter des éléments de compensation Z d'ordre supérieur. L'administrateur du système a programmé TopShim de sorte à obtenir la meilleure homogénéité pour chaque échantillon et de manière totalement automatique.

La procédure TopShim est basée sur une technique d'imagerie utilisant un gradient de champ magnétique. Le critère de qualité est défini ici par la forme de raie finale, ce qui permet de garantir les meilleurs résultats dans toutes les situations.

TopShim utilise la méthode de gradient de champ magnétique <sup>2</sup>H pour tous les solvants deutérés et, pour les autres solvants, surtout H<sub>2</sub>O, la méthode de gradient de champ magnétique <sup>1</sup>H.

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Shim**.

La procédure de compensation démarre immédiatement et dure moins d'une minute.

## 5.7 Réglage des paramètres dépendant de la sonde/du solvant

---

Des paramètres tels que les durées de l'impulsion 90<sup>0</sup>, par exemple, en mode observation ainsi qu'en mode découplage et celles de niveaux de puissance associés peuvent être stockées pour tout noyau et pour n'importe quel canal RF. Ces valeurs, qui ont été déterminées par l'installateur ou l'administrateur du système, sont automatiquement chargées en cliquant sur le bouton Prosol.

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Prosol**.

## 5.8 Ajustement du gain du récepteur

Le gain du récepteur (RG) est un paramètre très important qui sert à adapter l'amplitude du signal FID à la plage dynamique du récepteur. Pour régler le gain automatiquement, utiliser le bouton Gain (commande RGA).

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Gain**.

L'ajustement du gain du récepteur démarre immédiatement et dure moins d'une minute.

## 5.9 Démarrage de l'acquisition

On appelle acquisition le processus de détection des signaux de RMN et on dit des données qu'elles sont acquises. Lors d'une acquisition des données, des données « brutes » sont acquises ; le signal détecté est appelé signal de précession libre (Free Induction Decay : signal induit par précession libre). La taille du signal exprimée en nombre de points numériques est définie par le paramètre TD (domaine temporel).

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Run**.

Suivant l'expérience sélectionnée, le spectromètre procède à l'acquisition fictive d'un certain nombre de « dummy scans » définis à l'avance. Ceci permet au spectromètre d'atteindre un seuil de stabilité, thermique notamment, avant de débiter l'expérience proprement dite.

## 5.10 Traitement des données

Une transformation de Fourier est utilisée pour convertir le signal FID en spectre de RMN. Le nombre de points utilisés pour former le spectre obtenu est déterminé par le paramètre SI (taille). Le signal FID est transformé en un spectre constitué de points de données SI dans la partie réelle et de points de données SI dans la partie imaginaire. La valeur standard pour SI est  $SI = TD/2$ . Si l'utilisateur a utilisé le jeu de paramètres « PROTON », il pourra aisément vérifier que  $TD = 64K$  et  $SI = 32K$ .

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Process**.
- Sur le bouton **Proc Spectrum**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Configure Standard Processing (proc1d)**.

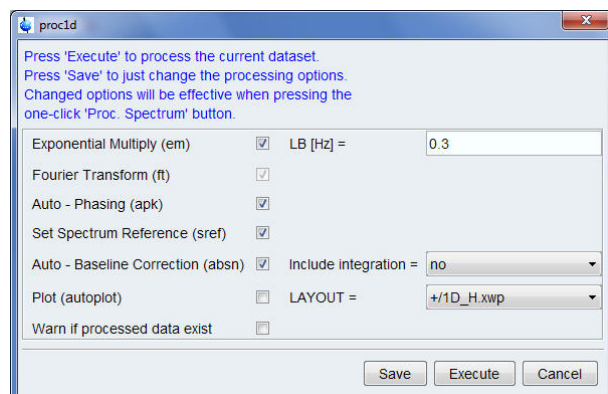


Figure 5.6: Fenêtre proc1d

- Dans la fenêtre proc1d, sélectionner les options suivantes :
  - Exponential Multiply (em)**
  - Auto – Phasing (apk)**
  - Set Spectrum Reference (sref)**
  - Auto – Baseline Correction (absn)**
- Dans la fenêtre proc1d, cliquer sur **Execute**.
- Dans la fenêtre proc1d, cliquer sur **Save** pour enregistrer les paramètres de traitement sélectionnés.

# 6 Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence

Le présent chapitre décrit deux des paramètres les plus importants requis pour l'observation d'un spectre par RMN. Avant d'affecter des valeurs à divers paramètres, il est important que l'utilisateur ait compris les concepts de jeux de données, car les groupes de paramètres y sont fortement liés.

## 6.1 Fréquence

---

Les fréquences des signaux émis sur les canaux un, deux et trois, etc. sont respectivement fournies par les valeurs des paramètres SFO1, SFO2 et SFO3, etc. Toutefois, ces fréquences ne peuvent pas être définies directement (il n'est pas possible de les activer avec la souris).

Les fréquences transmises sont commandées par la définition de décalages par rapport aux fréquences de base BF1, BF2 et BF3 etc.

Pour le canal d'observation :

- $SFO1 = BF1 + \text{décalage } (O1)$

La fréquence émise est automatiquement définie par l'utilisateur.

De même, pour les deux canaux de découplage :

- $SFO2 = BF2 + \text{décalage } (O2)$
- $SFO3 = BF3 + \text{décalage } (O3)$

En cas de sélection d'un noyau spécifique, la fréquence de base appropriée est définie automatiquement. Après la lecture d'un jeu de paramètres standard, la fréquence de base sera définie correctement et seules les valeurs de décalage devront être ajustées.

Noter que SFOX est le paramètre le plus pertinent car c'est la fréquence qui est réellement émise. Il faut également noter que les décalages peuvent être réglés sur zéro, auquel cas  $SFOX = BFX$ . De plus amples informations seront fournies dans la section suivante.

## 6.2 Description numérique des fréquences émises, fréquences de base et fréquences décalées

---

Prenons un spectromètre de 600 MHz destiné à l'observation de l'hydrogène. Le spectromètre est configuré de sorte à avoir une BF1 de 600,13 MHz (normalement, un spectromètre de 500 MHz a une BF1 de 500,13 MHz, un spectromètre de 400 MHz une BF1 de 400,13 MHz, etc.).

Si O1 est réglé sur zéro, alors :  $SFO1 = 600,13 + 0 = 600,13$  MHz

Ainsi, le centre du spectre se situerait à 600,13 MHz. Si SWH est réglé à 20 kHz, le spectre pourrait ressembler à la figure ci-dessous.

## Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence

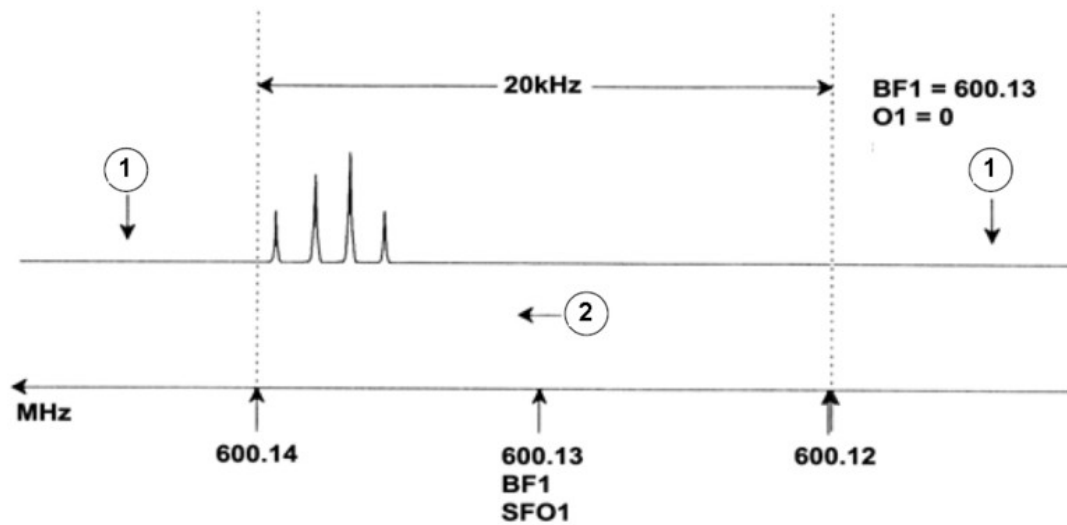


Figure 6.1: Spectre avec  $BF1 = 600,13$  MHz,  $O1 = 0$  Hz

1.	Signaux éliminés par filtrage	2.	Fréquence
----	-------------------------------	----	-----------

À partir de ce spectre hypothétique, il est clair que les signaux de RMN apparaissent tous dans la zone des fréquences élevées de la fenêtre spectrale. De plus, il est possible que certains signaux aient une fréquence supérieure à 600,14 MHz. De ce fait, ces signaux se situent hors de la fenêtre spectrale, ils seront éliminés par filtrage et ne seront donc pas détectés. Pour vérifier la présence de ce type de signaux, deux options sont disponibles :

- Augmenter la fenêtre spectrale de manière à inclure tout signal manquant. Cependant, cette option a l'inconvénient d'augmenter la résolution du signal FID (plus la valeur du FIDRES est faible, meilleure est la résolution).
- Laisser la largeur spectrale inchangée, mais modifier la valeur du paramètre O1 afin de décaler le centre de la fenêtre.

Dans notre exemple, les signaux détectés apparaissent tous dans la zone de 600,138 MHz et nous souhaitons centrer le spectre au niveau de cette fréquence.

$$\Rightarrow SFO1 = 600,138 = BF1 + O1$$

$$\Rightarrow 600,138 = 600,13 + O1$$

$$\Rightarrow O1 = 0,008 \text{ MHz} = 8 \text{ kHz}$$

C'est pourquoi, si O1, la fréquence décalée, est réglée sur 8 kHz, la fenêtre est décalée et ressemble à la figure ci-dessous.

## Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence

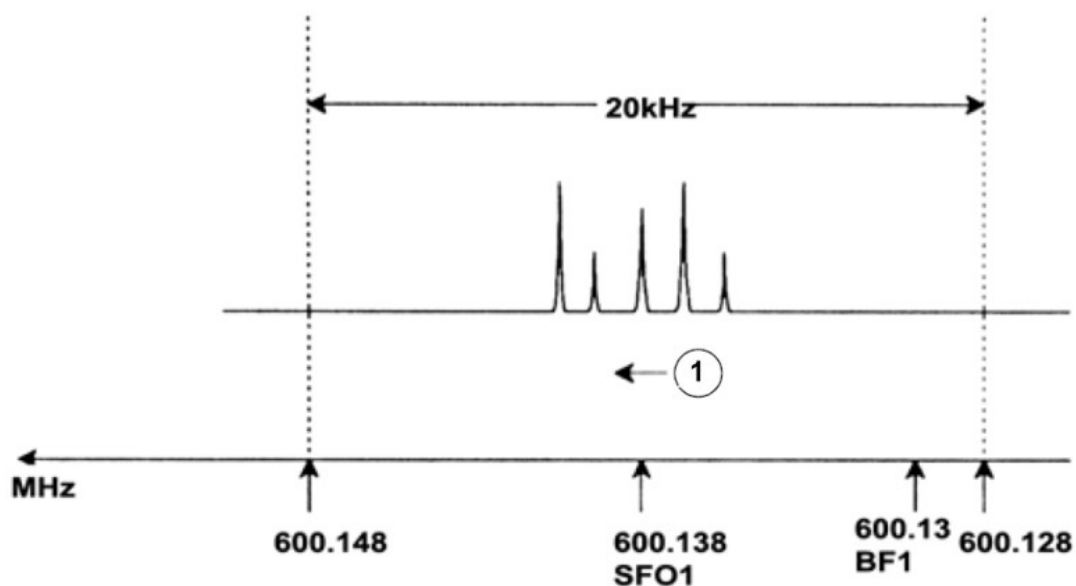


Figure 6.2: Spectre avec  $BF1 = 600,13$  MHz,  $O1 = 8$  kHz

1.	Fréquence		
----	-----------	--	--

Il apparaît enfin clairement dans la figure ci-dessus que les signaux de RMN induits par les protons de notre échantillon hypothétique n'occupent qu'une partie de la largeur spectrale. La largeur spectrale pourrait donc être réduite sans perte de données importantes. La réduction de la largeur spectrale SW a pour effet d'améliorer la résolution spectrale, mais aussi d'augmenter le temps d'acquisition du signal (paramètre AQ).

Dans le chapitre [Introduction à la théorie et à la terminologie \[ 9 \]](#), nous avons mentionné que les déplacements chimiques de protons dépassaient rarement 14 ppm. Ceci correspond à 8,4 kHz sur un spectromètre de 600 MHz. La figure ci-dessous représente le spectre hypothétique retracé à partir de la valeur affectée à SWH, réduite de 20 kHz à 8,4 kHz.

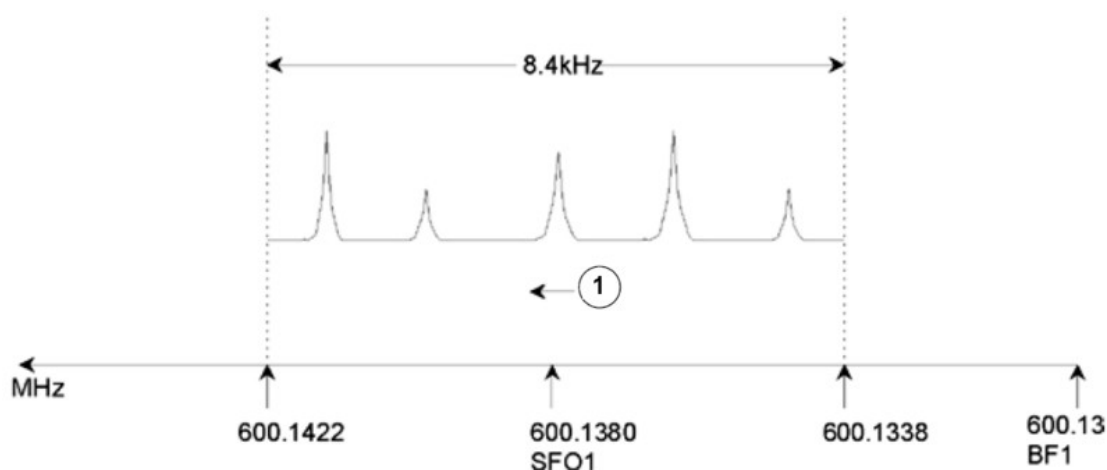


Figure 6.3: Spectre avec  $BF1 = 600,13$  MHz,  $O1 = 8$  kHz,  $SWH = 8,4$  kHz

1.	Fréquence		
----	-----------	--	--

## Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence

Il convient de noter que la valeur de SWH utilisée dans une expérience donnée est déterminée uniquement par l'échantillon qui est analysé et par la résolution spectrale requise. La valeur de 14 ppm pour le spectre de l'hydrogène permet de détecter la plupart des signaux induits par les protons. Toutefois, en cas d'étude détaillée d'un signal particulier, des valeurs nettement inférieures de SWH sont utilisées.

La figure ci-dessous illustre les principes généraux des interactions de SFO1, BF1 et O1 (ici avec un nouvel échantillon).

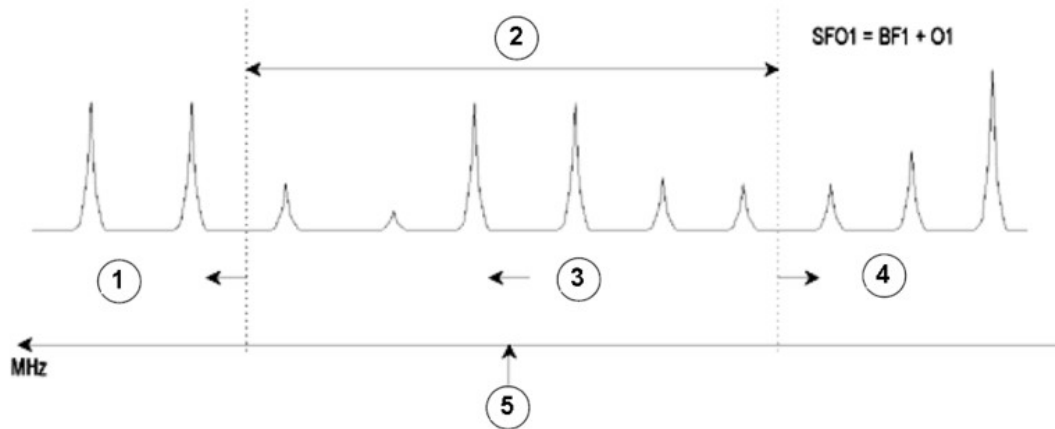


Figure 6.4: Interaction de SFO1, BF1 et O1

1.	Le réglage de O1 sur une valeur positive décale la fenêtre vers des fréquences plus élevées.
2.	SW détermine la largeur de la fenêtre.
3.	Fréquence.
4.	Le réglage de O1 sur une valeur négative décale la fenêtre vers des fréquences plus faibles.
5.	SFO1 est le centre du spectre.

# 7 L'échantillon

L'analyse d'un échantillon en phase **solide** à l'aide d'une technique de RMN produit des spectres composés de signaux larges et la structure fine, qui intéresse le plus les spectroscopistes, ne peut être résolue. Par conséquent, les échantillons solides doivent être dissous dans un solvant approprié avant de procéder à l'acquisition. Il en va de même pour les **échantillons liquides**. Dans les solvants organiques, on peut ajouter une faible quantité de composé de référence. Cependant, l'échantillon doit être le plus pur possible pour obtenir les meilleurs résultats. Au mieux, les signaux provenant d'**impuretés** contenues dans l'échantillon compliqueront le spectre inutilement ; au pire, les signaux pertinents seront masqués. Il convient de veiller à ce que l'échantillon soit exempt d'**impuretés magnétiques** (espèces paramagnétiques ou radicaux libres), car celles-ci entraînent un élargissement des pics et une dégradation de la résolution spectrale. Un filtrage de l'échantillon permet d'éliminer aisément les impuretés solides. Pour les échantillons dissous dans des **solvants organiques**, il est possible d'éliminer l'eau résiduelle dans une large mesure en séchant soigneusement l'échantillon avant de procéder à la dissolution.

## 7.1 Choix du solvant

---

Après purification et séchage de l'échantillon, l'étape suivante consiste à choisir un solvant adapté. Étant donné que le deutérium est le noyau de verrouillage le plus courant, l'échantillon est généralement dissous dans un solvant deutéré (un solvant deutéré est un solvant dans lequel une proportion élevée, de l'ordre de 99 %, des atomes d'hydrogène est constituée de deutérium). Bien qu'il existe de nombreux solvants, les **solvants deutérés** généralement utilisés sont les suivants : benzène-d<sub>6</sub>, acétone-d<sub>6</sub> et chloroforme-d. Les facteurs à prendre en considération lors du choix d'un solvant sont les suivants :

1. Solubilité : plus l'échantillon est soluble, meilleur est le solvant. Ceci maximise la quantité d'échantillon dans le volume utile, ce qui augmente la sensibilité de l'expérience. Une solubilité élevée est particulièrement importante si l'échantillon n'est disponible qu'en petites quantités.
2. Interférences des signaux du solvant avec ceux de l'échantillon : le solvant lui-même va inévitablement produire des signaux de RMN qui vont masquer des régions du spectre. Idéalement, ces « pics de solvant résiduel » ne doivent pas se superposer aux signaux de l'échantillon.
3. Dépendance de la température : pour les expériences qui se déroulent au-dessus ou en dessous de la température ambiante, les points de fusion et d'ébullition du solvant sont des facteurs importants. Par ailleurs, la solubilité de l'échantillon est susceptible de varier en fonction de la température.
4. Viscosité : plus la viscosité du solvant est faible, meilleure est la résolution du spectre.
5. Coût : pour les routines de RMN impliquant de nombreux échantillons à mesurer, le facteur coût du solvant joue un rôle important. En règle générale, le prix augmente avec le nombre d'atomes deutérés.
6. **Teneur en eau** : presque tous les solvants RMN contiennent des traces d'eau. Par ailleurs, beaucoup sont hygroscopiques (ils absorbent l'eau de l'atmosphère). Donc, plus leur durée de stockage est longue, plus ils contiennent d'eau. La présence d'un pic d'eau (HDO) aura pour effet de dégrader la qualité des spectres RMN. Il est possible de réduire considérablement le niveau de l'eau dans le solvant en le filtrant à travers un agent dessiccateur ou en ajoutant un tamis moléculaire lors du stockage du solvant.

Le choix du solvant pour un échantillon sera le résultat d'un compromis entre les avantages et les inconvénients que présente chaque solvant. Pour de plus amples détails sur des solvants spécifiques, une recherche sur Internet est conseillée.

## 7.2 Le tube contenant l'échantillon

Lors d'une analyse, le tube contenant l'échantillon peut être mis en rotation, selon le type de sonde ou d'expérience. La **rotation** de l'échantillon a pour effet de moyenniser les défauts d'homogénéité du champ dans les directions X et Y, améliorant ainsi la résolution spectrale. Cependant, la rotation risque de produire des **bandes latérales de rotation**. Il s'agit de signaux parasites (c.à.d. de pics) qui résultent de la modulation du champ magnétique à la fréquence de rotation. Ces pics apparaissent de part et d'autre de chaque pic effectif du spectre dont elles sont séparées d'une valeur égale à la vitesse de rotation. Ainsi, si la vitesse de rotation est de 20 tours/seconde (= 20 Hz), les bandes de rotation apparaissent à des fréquences de 20 Hz au-dessus ou en dessous des fréquences de résonance des signaux authentiques. Par ailleurs l'intensité des bandes latérales est proportionnelle à l'intensité du pic dont elles proviennent.

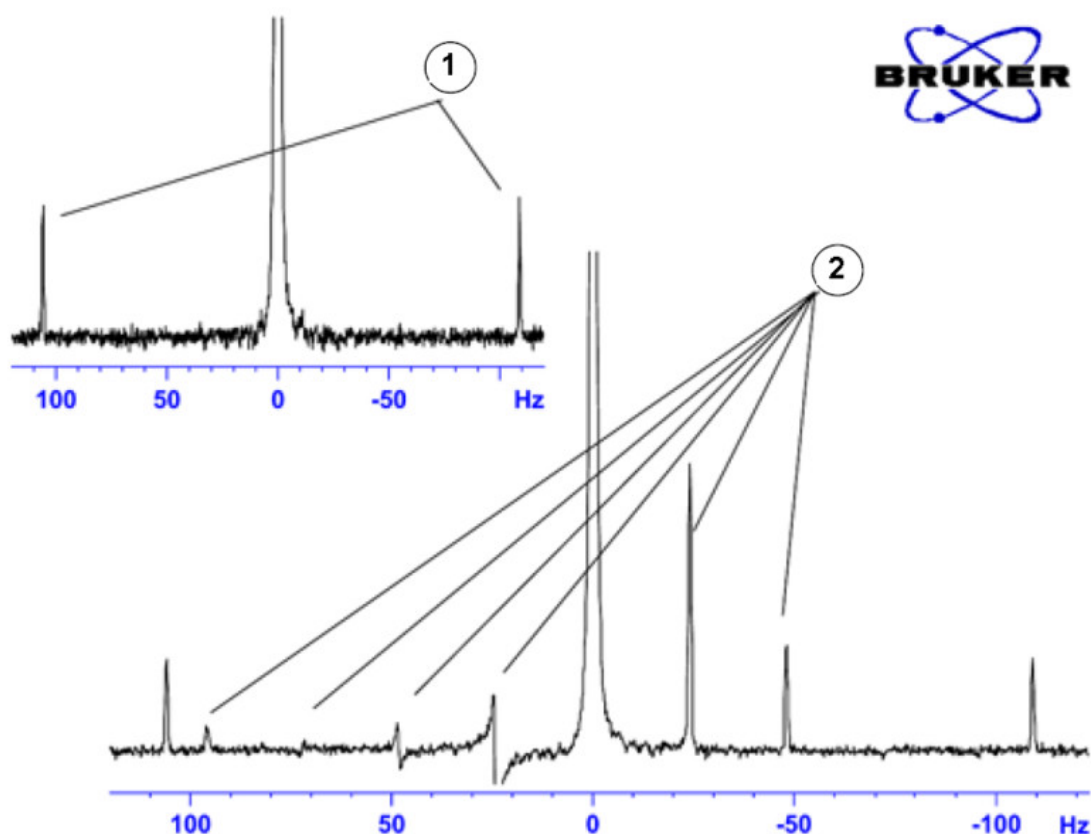


Figure 7.1: Spectre présentant des bandes latérales de rotation

1.	Satellites $^{13}\text{C}$	2.	Bandes latérales de rotation
----	----------------------------	----	------------------------------

Alors que la présence de bandes latérales de rotation est inévitable, leur intensité dépend souvent de la qualité du tube. Idéalement ce tube devrait présenter une parfaite symétrie cylindrique. Parfois, les grandes bandes latérales peuvent suggérer que la **symétrie du tube** n'est pas adéquate et qu'il serait peut-être bon d'opter pour des tubes présentant des spécifications supérieures (et coûtant donc plus cher).

Les tubes doivent toujours être propres et exempts de poussière et de rayures. Il ne faut pas nettoyer les tubes avec un goupillon pour tubes à essais. L'utilisateur ne doit pas partir du principe qu'un tube neuf est nécessairement propre. Les tubes doivent être lavés à l'acétone ou/et à l'eau distillée. En cas d'utilisation de détergent liquide, celui-ci sera rincé correctement et rapidement afin d'éviter une dégradation du tube. Les tubes peuvent également être nettoyés par ultrasons avec une solution appropriée. Si ces recommandations ne sont pas toutes respectées, les tubes doivent être immergés pendant deux jours maximum dans une

solution d'eau régale puis rincés méticuleusement avant d'être séchés. Les tubes de RMN peuvent être séchés dans un four mais ne doivent pas être chauffés à plus de 40 °C car ils risquent de se déformer. Pour un séchage optimal, faire passer de l'azote filtré à travers le tube.

### 7.3 Manipulation des échantillons

---

Conformément aux bonnes pratiques, la solution contenant l'échantillon à analyser doit être filtrée lors du transfert dans le tube afin qu'elle soit exempte de poussière ou de tout autre agent contaminant.



**Remarque** : le tube doit toujours être tenu par le haut !

---

Voici quelques procédures typiques de préparation d'un échantillon :

1. Pour un échantillon solide placé dans un tube de 5 mm, dissoudre jusqu'à 20 mg d'échantillon dans environ 0,6 cm<sup>3</sup> du solvant choisi (pour les tubes de 10 mm, dissoudre jusqu'à 80 mg dans 2,5 cm<sup>3</sup>). Pour les échantillons liquides, et en cas d'observation du proton, dissoudre 20 % d'échantillon dans 80 % de solvant deutéré.
2. Ajouter une petite quantité (~0,1 %) du composé de référence tétraméthylsilane (TMS). Veiller à ce que le signal du TMS soit inférieur au signal le plus intense de l'échantillon ou du solvant (sinon, le rapport signal-bruit est diminué en raison d'un gain trop faible du récepteur).
3. Filtrer la solution dans le tube porte-échantillon à l'aide d'une pipette Pasteur contenant une petite pastille d'essuie-tout.
4. Filtrer 0,2 cm<sup>3</sup> de solvant à travers le filtre se trouvant dans le tube. La hauteur de la solution ainsi obtenue doit être de trois à quatre centimètres.
5. Fermer le tube avec un bouchon, sceller la partie supérieure avec du parafilm pour limiter l'évaporation, puis étiqueter le tube au niveau de la partie supérieure. Vérifier que le bouchon, le parafilm et l'étiquette sont concentriques, sinon ils affecteront la rotation de l'échantillon de façon irrémédiable.



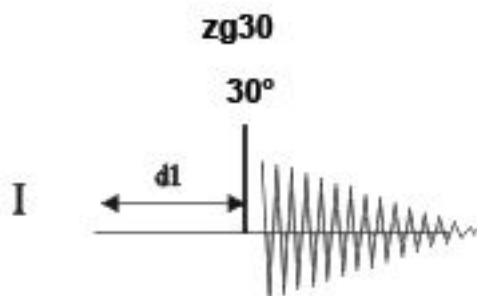
**Remarque** : quelques problèmes peuvent survenir en cas d'utilisation d'un filtre en fibre de verre, en particulier dans les mesures du temps de relaxation  $T_1$ .

---



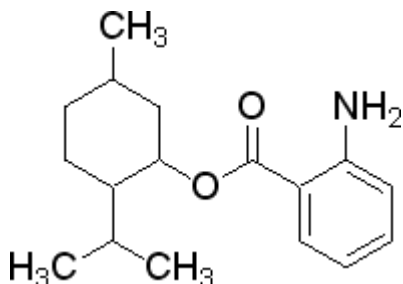
## 8 La RMN du proton

Le présent chapitre est consacré à l'acquisition et au traitement d'un spectre RMN  $^1\text{H}$  unidimensionnel à partir du jeu de paramètres standard **PROTON** de la bibliothèque BRUKER. La séquence d'impulsions **zg30** (voir figure ci-dessous) est constituée d'un délai de relaxation  $d1$ , de l'impulsion de radiofréquence (RF) et du temps d'acquisition pendant lequel le signal est enregistré. L'angle d'impulsion utilisé est de  $30^\circ$ . Les deux paramètres, **D1** et **P1**, correspondent respectivement à la durée du délai de relaxation et à celle de l'impulsion RF  $90^\circ$ .



Les intervalles de temps décrits dans les diagrammes de séquence d'impulsion ne sont pas représentés à l'échelle. Par exemple,  $d1$  correspond spécifiquement à quelques secondes alors que  $p1$  a une durée de quelques microsecondes.

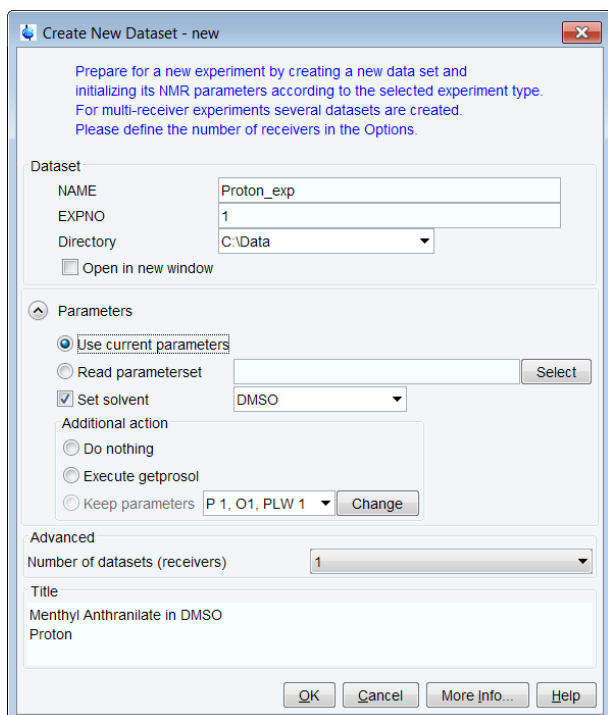
L'échantillon utilisé est le suivant : **30 mg d'anthranilate de menthyle dans DMSO $d_6$** .



### 8.1 Mise au point de l'expérience

#### Création d'un nouveau jeu de données

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire | Create Dataset** pour ouvrir la fenêtre Create New Dataset.



- Dans la fenêtre Create New Dataset, entrer ou sélectionner :  
NAME = **Proton\_exp**  
EXPNO = **1**  
Directory = par ex. *C:\Data*

---


**Directory**, **NAME** et **EXPNO** définissent l'emplacement de stockage du jeu de données de la nouvelle expérience sur l'ordinateur :

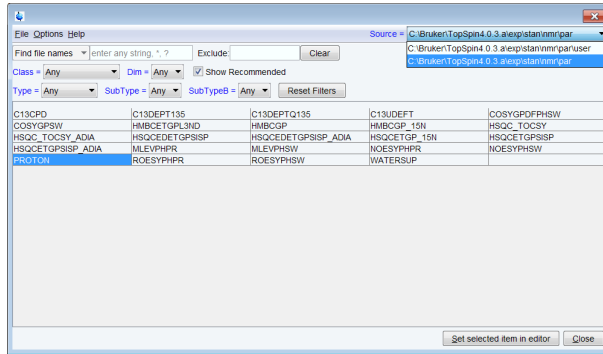
Directory/NAME/EXPNO/ Dans l'exemple : *C:\Data\proton\_exp\1*



**Directory** (répertoire) peut être sélectionné dans la liste déroulante ou un nouvel emplacement peut être saisi dans le champ de texte. **NAME** est un sous-répertoire de **Directory** et **EXPNO** est un sous-répertoire de **NAME**. **EXPNO** doit être un nombre entier positif. Il permet de stocker plusieurs jeux de données liés sous le même sous-répertoire **NAME**.

---

- Dans le groupe Parameters  Parameters cliquer sur **Read parameterset** et **Select** pour ouvrir la fenêtre rpar.



- Activer **Show Recommended** pour obtenir la liste des expériences sur les petites molécules les plus courantes.
- Vérifier que le répertoire source est  
`<TopSpin>\exp\stan\nmr\par`  
 et non  
`<TopSpin>\exp\stan\nmr\par\user`
- Dans le tableau, sélectionner l'expérience **PROTON** et cliquer sur **Set selected item in editor**.
- Dans la fenêtre Create New Dataset, cocher **Set solvent** et, dans la liste déroulante, sélectionner **DMSO**.
- Dans le champ TITLE, entrer un texte indiquant l'expérience, l'échantillon, le solvant et toute autre information utile. Les informations contenues dans le titre peuvent être utiles pour rechercher un jeu de données.
- Dans la fenêtre New Dataset, cliquer sur **OK**.
- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire**.

Pour procéder à l'acquisition d'un spectre, utiliser la barre des boutons du ruban, disponibles de gauche à droite (voir les étapes ci-dessous). Sinon, les commandes affichées entre parenthèses dans les différentes fenêtres contextuelles peuvent également être saisies dans la ligne de commande de TopSpin (par ex. **ej**, **ij**, **edte**, etc.).

- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Eject sample manually (ej)**.



Attendre que la pression d'air d'éjection de l'échantillon soit activée et retirer l'échantillon qui peut se trouver dans l'aimant.

## Chargement de l'échantillon

- Placer l'échantillon muni du rotor au sommet de l'aimant.
- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Insert sample manually (ij)**.



Attendre l'abaissement de l'échantillon sur la sonde et la désactivation de la pression d'air d'éjection. Un déclic peut retentir.

## Verrouillage du solvant

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Lock**.
- Dans la fenêtre du tableau Solvents, sélectionner le solvant, par ex. **DMSO**. Cliquer sur **OK**.

Solvent	Description
Acetic	acetic acid-d4
Acetone	acetone-d6
C6D6	benzene-d6
CD2Cl2	dichloromethane-d2
CD3CN	acetonitrile-d3
CD3CN_SPE	LC-SPE Solvent (Acetonitrile)
CD3OD_SPE	LC-SPE Solvent (Methanol-d4)
CDCl3	chloroform-d
CH3CN+D2O	HPLC Solvent (Acetonitril/D2O)
CH3OH+D2O	HPLC Solvent (Methanol/D2O)
D2O	deuteriumoxide
D2O_salt	deuteriumoxide with salt
Dioxane	dioxane-d8
DMF	N,N-dimethylformamide-d7
<b>DMSO</b>	<b>dimethylsulfoxide-d6</b>
EtOD	ethanol-d6
H2O+D2O	90%H2O and 10%D2O
H2O+D2O_salt	90%H2O and 10%D2O with salt
HDMSO	90%DMSO and 10%DMSO-d6
Juice	fruit juice
MeOD	methanol-d4
Plasma	blood plasma
Pyr	pyridine-d5
T_H2O+D2O+Me4NCl	(CD3)4NCl in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+NaAc	sodium acetate in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+Pivalate	pivalate-d9 in 90% H2O and 10% D2O, for NMR thermometer
T_MeOD	methanol-d4, for NMR thermometer
TFE	trifluoroethanol-d3
THF	tetrahydrofuran-d8
Tol	toluene-d8
Urine	urine

Lock nucleus: 2H

## Accord et adaptation de la sonde

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Tune**.

Cette action permet de procéder à un **atma (automatic tuning and matching : accord et adaptation automatiques)** et nécessite une sonde équipée d'un module d'accord automatique. Pour plus d'options, cliquer sur la **flèche déroulante** du bouton **Tune**.

**Rotation de l'échantillon (facultatif)**

- Sur le bouton **Spin**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Turn sample rotation on (ro on)**.



La rotation peut être **DÉSACTIVÉE** pour les sondes comme **BBI, TXI, TBI**, ainsi que pour les sondes à faible diamètre (3 mm et 1,7 mm)

**Compensation de l'inhomogénéité magnétique**

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Shim**.

Cette action permet d'exécuter la commande **topshim**. La procédure de compensation démarre immédiatement : elle dure moins d'une minute. Sur le bouton **Shim**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

**Chargement des paramètres prosol**

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Prosol**.

Cette action permet de charger les largeurs d'impulsions et les niveaux de puissance dans le jeu de paramètres.

## 8.2 Acquisition

**Définition du gain du récepteur**

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Gain**.

ou

- Sur le bouton **Gain**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour ajuster manuellement le gain du récepteur.

**Démarrage de l'acquisition des données**

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Run**.

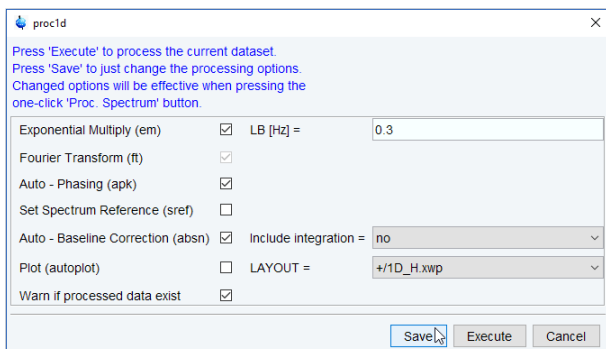
ou

- Sur le bouton **Run**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

## 8.3 Traitement

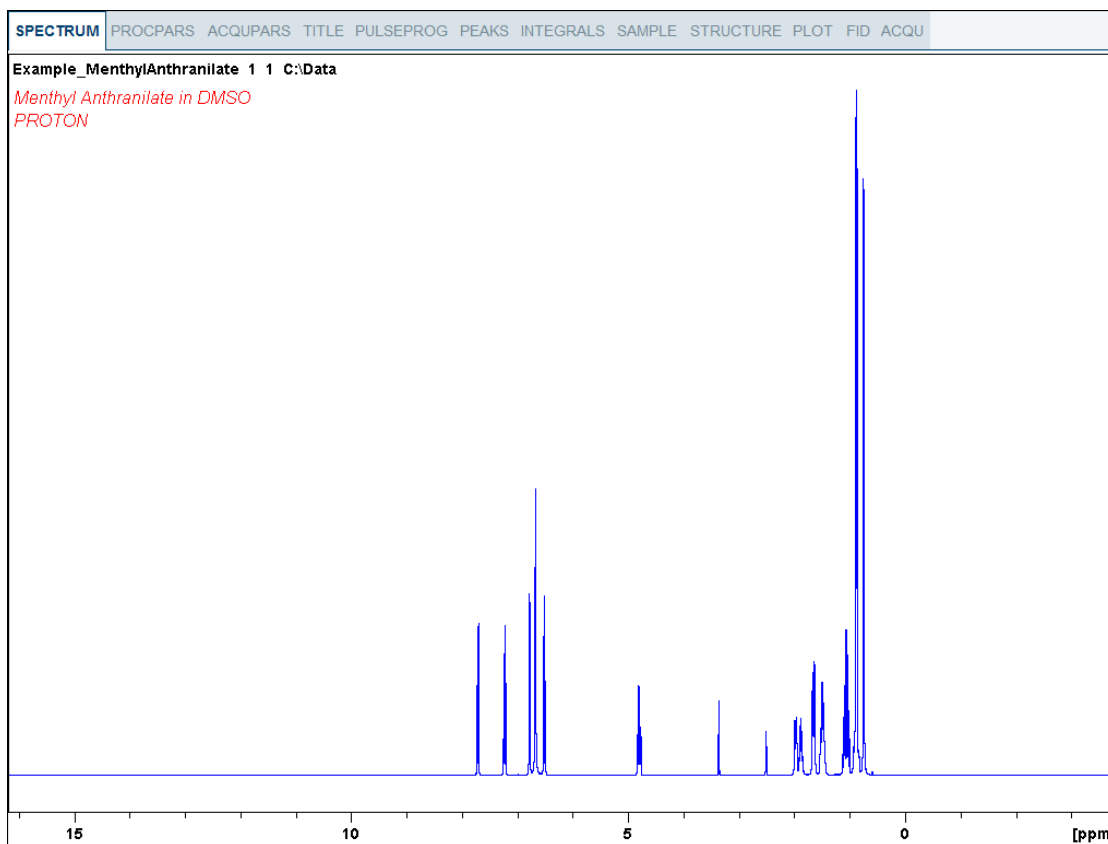
- Une fois l'acquisition terminée, cliquer sur **Process** dans la barre de menus.
- Sur le bouton **Proc Spectrum**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Configure Standard Processing (proc1d)**.
- Dans la fenêtre **proc1d**, activer les options suivantes :
  - Exponential Multiply (em)

- Auto - Phasing (apk)
- Auto - Baseline Correction (absn)



- Si le TMS est ajouté comme référence à l'échantillon, activer l'option **Set Spectrum Reference (sref)**.
- Dans la fenêtre proc1d, cliquer sur **Execute**, puis sur **Save** pour enregistrer les paramètres de traitement sélectionnés.

Désormais, tous les futurs jeux de données peuvent être traités en fonction des actions définies d'un clic sur **Proc Spectrum**.

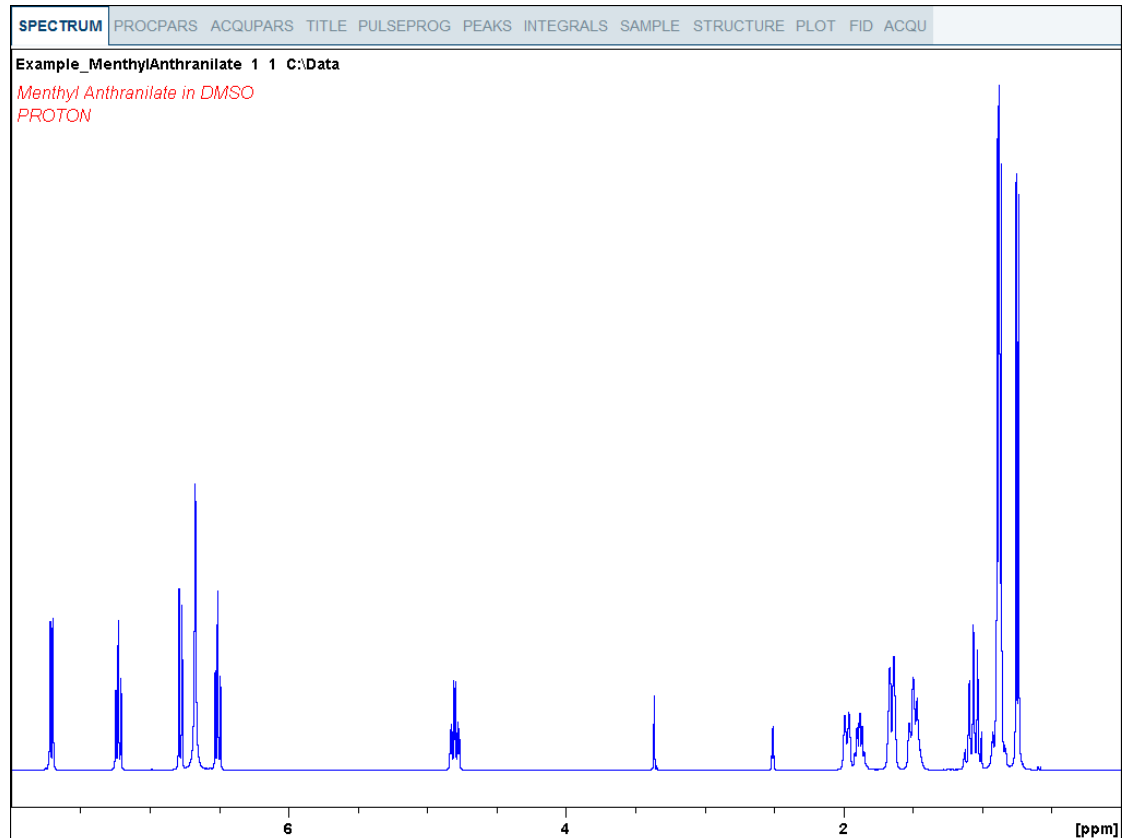


## 8.4 Intégration

Pour analyser quantitativement un signal de proton observé, les valeurs des intégrales des pics sont comparées entre elles. Il est ainsi courant d'intégrer un spectre proton afin de comptabiliser le nombre de protons dans la molécule analysée.

Pour obtenir des résultats d'intégration quantitatifs plus précis, consulter le manuel **Quantitative NMR** (RMN quantitative).

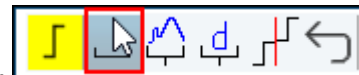
- Développer le spectre de manière à inclure tous les pics.



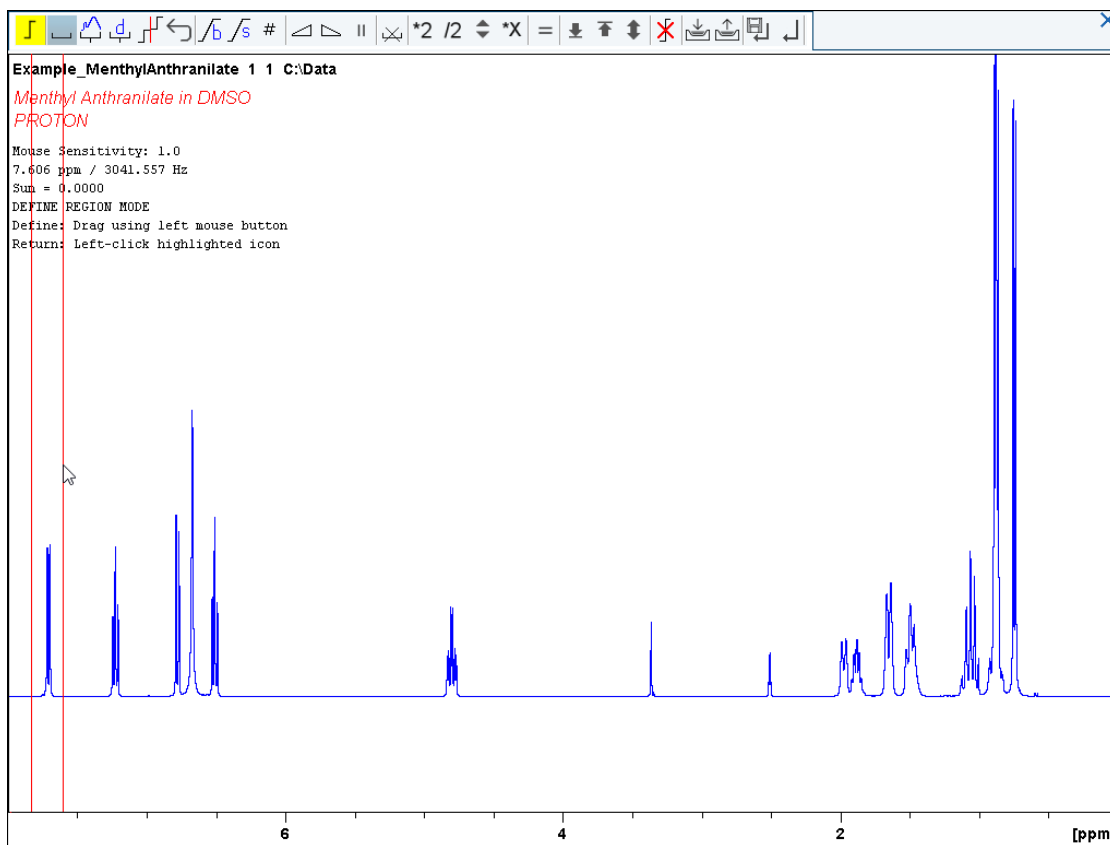
- Dans le menu, cliquer sur **Analyse | Integrate**.

Le mode Integration manuel est ainsi activé. La barre des onglets du **jeu de données** est remplacée par la barre d'**outils d'intégration**.

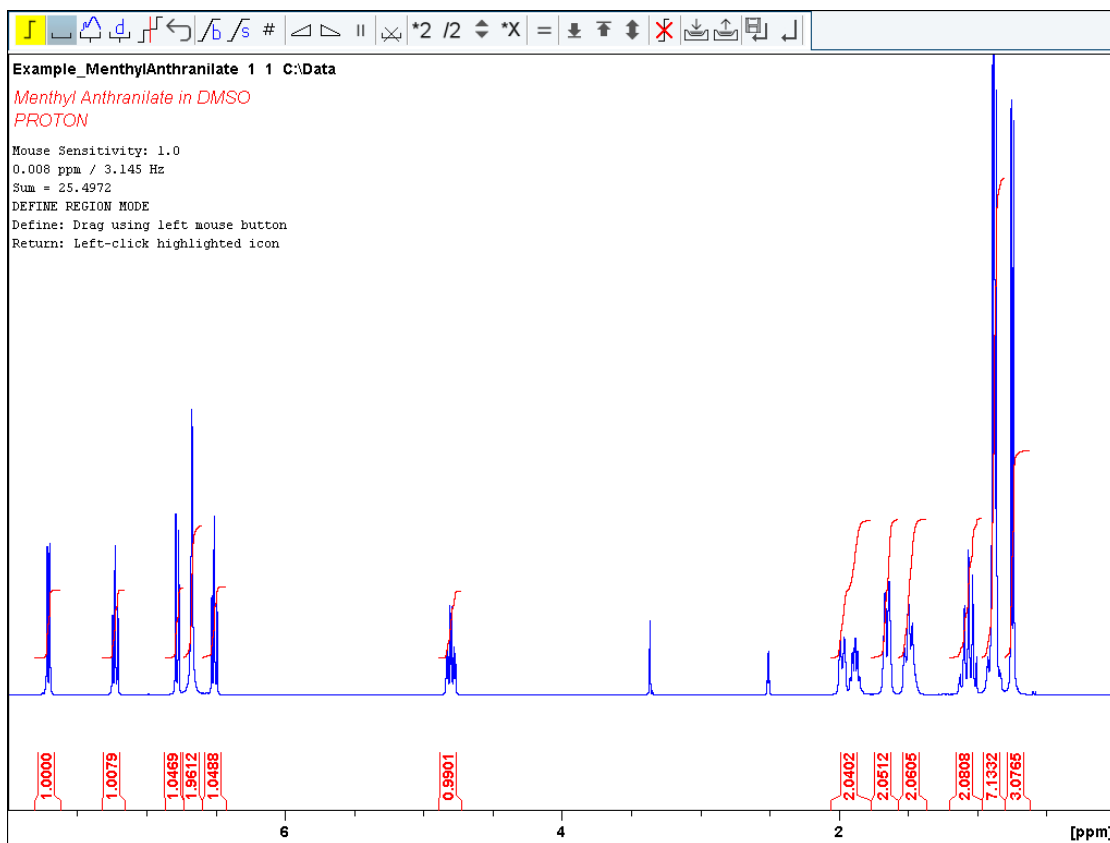
- Sélectionner l'icône **Define new region using cursor**.
- Placer la ligne du curseur à gauche du premier pic à intégrer. Cliquer sur le bouton gauche de la souris et, tout en le maintenant enfoncé, faire glisser la ligne du curseur sur la droite du pic, puis relâcher le bouton de la souris.




# La RMN du proton



- Répéter la dernière étape pour tous les pics d'intérêt.





- Dans la barre d'outils d'intégration, cliquer sur **Return, save region** pour enregistrer les régions d'intégration. 

## 8.5 Représentation graphique du spectre de RMN du proton 1D



- Développer le spectre de manière à inclure tous les pics.
- Dans la barre d'outils, cliquer sur l'icône **Retain expansion and scale**.



Le spectre peut être imprimé tel qu'il est affiché dans l'onglet SPECTRUM. Pour ce faire, cliquer sur **Print active window** .

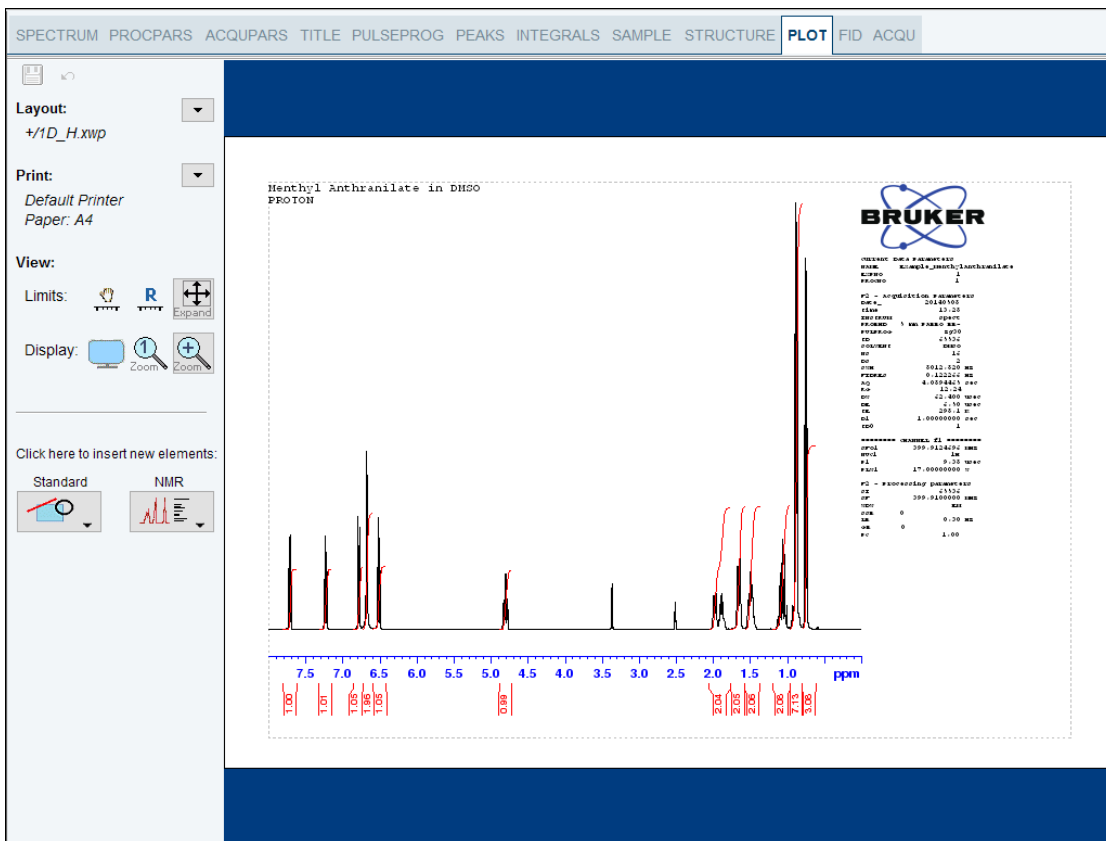
Le spectre peut également être imprimé selon une disposition prédéfinie. Pour ce faire, cliquer sur **Export active data or plot window as PDF** .

D'autres options sont disponibles avec le bouton **Show more Publish Options** de la barre

de menus  et l'éditeur Switch to plot . Il est également possible de passer à l'éditeur de tracé interactif. Pour ce faire, cliquer sur l'onglet **Plot** dans la barre d'onglets de la fenêtre du jeu de données (voir la figure ci-dessous).



Pour plus de détails sur l'utilisation de l'éditeur de tracé et la modification des dispositions, consulter le manuel **Data Publishing** (Publication de données) dans le menu d'aide . Cliquer sur **Help | Manuals | Automation and Data Publishing | Data Publishing**.

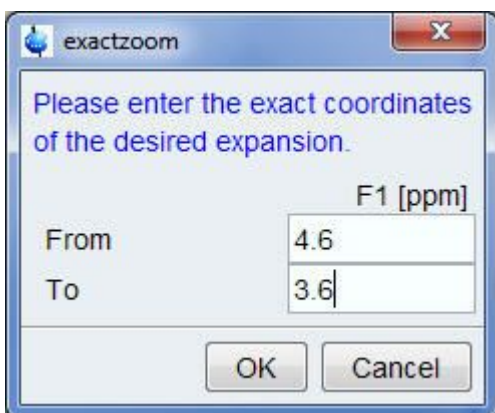


## 8.6 Optimisation de la largeur spectrale

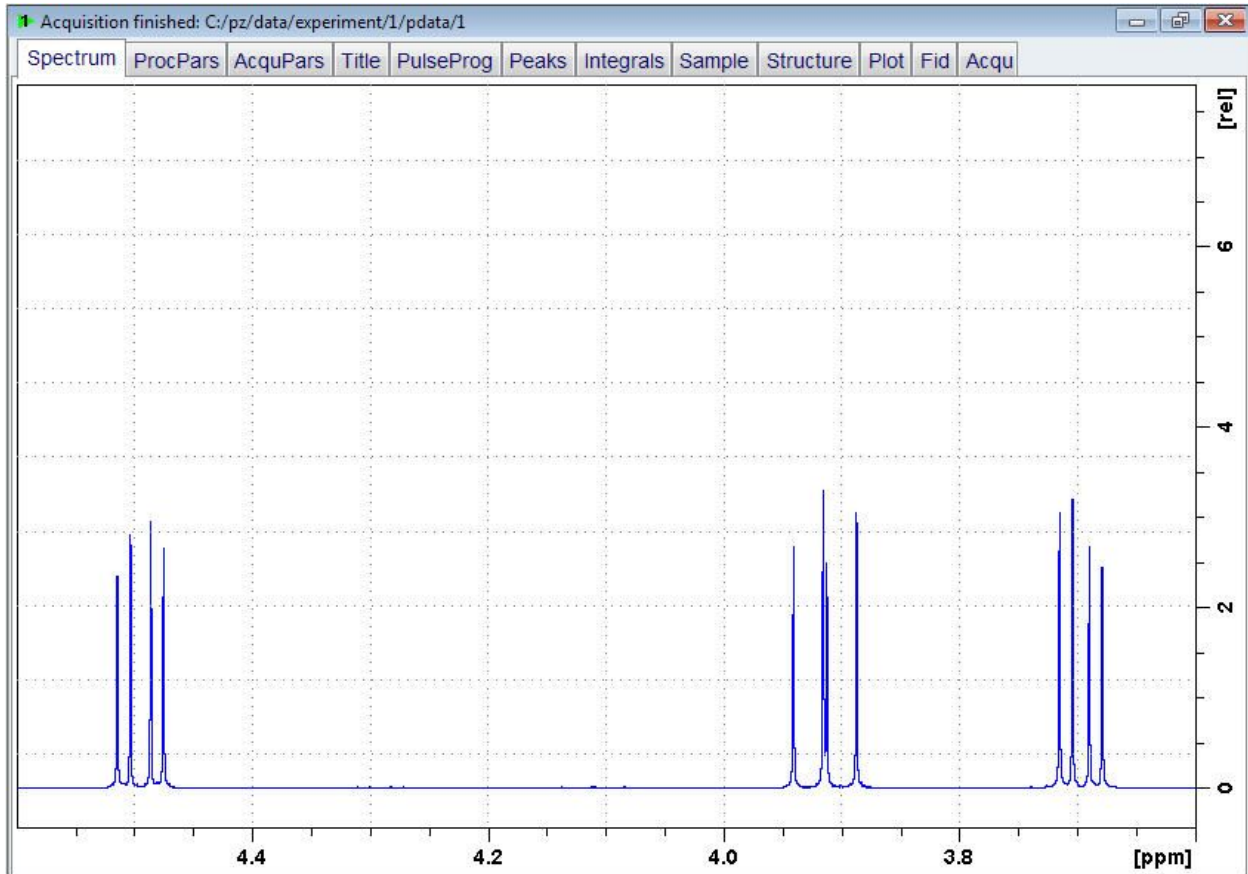
L'optimisation de la fenêtre d'acquisition permet de bénéficier d'une meilleure résolution et de séparer les pics dans le spectre proton.



- Dans la barre d'outils, cliquer sur **Exact Zoom**.
- Entrer les valeurs F1 [ppm] suivantes :  
From = 4,6  
To = 3,6



- Dans la fenêtre exactzoom, cliquer sur **OK**.



- Dans la barre d'outils, cliquer sur **Set sw to current region** et **SFO1 to center of region**.



- Dans la fenêtre New setting of SW, cliquer sur **Close**.
- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Run**.
- Dans la barre de menus, cliquer sur **Process**.
- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Proc Spectrum**.

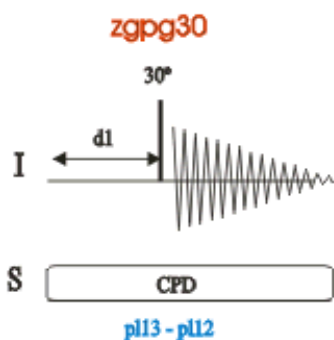


**Remarque** : cette action permet d'exécuter les paramètres de traitement enregistrés de la fenêtre proc1d.



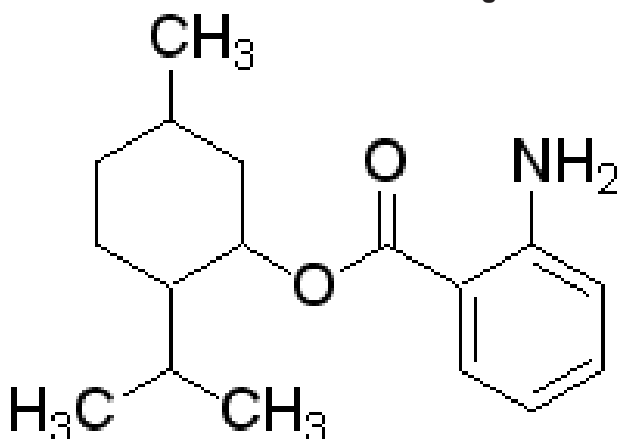
## 9 RMN du $^{13}\text{C}$ avec découplage des protons

Ce chapitre est consacré à l'acquisition et au traitement d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  unidimensionnel découplé du  $^1\text{H}$ . Le jeu de paramètres standard Bruker **C13CPD** inclut la séquence d'impulsions **zpgpg30**, illustrée dans la figure ci-dessous. Le canal  $^{13}\text{C}$  comprend les éléments suivant : délai de relaxation, impulsion RF et temps d'acquisition au cours duquel le signal est enregistré. L'angle d'impulsion utilisé est de  $30^\circ$ . Les deux paramètres, **d1** et **p1**, correspondent respectivement à la durée du délai de relaxation et à celle de l'impulsion RF de  $90^\circ$ . Le canal  $^1\text{H}$  est constitué de deux impulsions de découplage, programmées en deux parties. La première, destinée à générer l'effet NOE pendant le délai de relaxation, peut être de plus faible puissance que la seconde qui a pour but de découpler effectivement les protons pendant l'acquisition. Ceci a pour effet d'éviter tout phénomène d'échauffement RF, en particulier dans le cas d'échantillons constitués de solutions salines ou de sondes pour lesquels une puissance de découplage trop élevée serait problématique.




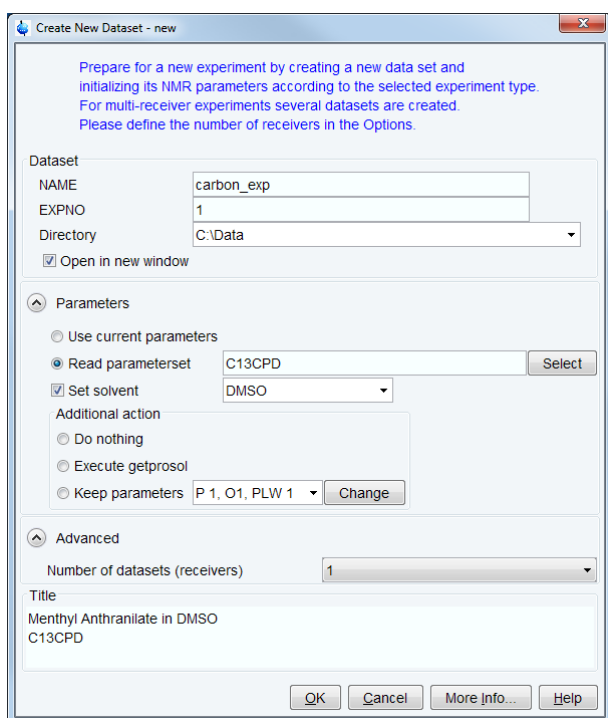
Les intervalles de temps décrits dans les diagrammes de séquences d'impulsions ne sont pas représentés à l'échelle. Par exemple, **d1** correspond généralement à quelques secondes, alors que **p1** a une durée de quelques microsecondes.

L'échantillon utilisé est le suivant : **30 mg d'antranilate de menthyle dans DMSO-d6**.



## 9.1 Mise au point de l'expérience

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire** | **Create Dataset** pour ouvrir la fenêtre Create New Dataset.
- Dans la fenêtre New Dataset, entrer ou sélectionner :  
 NAME = **carbon\_exp**  
 EXPNO = 1  
 Directory = par ex. *C:\Data*
- Dans le groupe Parameters  **Parameters** cliquer sur **Read parameterset** et sélectionner l'expérience **C13CPD**
- Dans la fenêtre Create New Dataset, cocher **Set solvent** et, dans la liste déroulante, sélectionner **DMSO**.



- Dans le champ TITLE, entrer un texte indiquant l'expérience, l'échantillon, le solvant et toute autre information utile. Les informations contenues dans le titre peuvent être utiles pour rechercher un jeu de données.
- Dans la fenêtre New Dataset, cliquer sur **OK**.
- Dans la fenêtre Dataset, sélectionner l'onglet **AcquPars**.
- Apporter la modification suivante :  
 NS = **128**
- Dans la barre de menus, cliquer sur **Acquire**.



Pour procéder à l'acquisition d'un spectre, utiliser les boutons de la barre du ruban, disponibles de gauche à droite.

- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Eject sample manually (ej)**. L'éjection pneumatique de l'échantillon est activée.



Attendre que la pression d'air d'éjection de l'échantillon soit activée, puis retirer l'échantillon qui peut se trouver dans l'aimant.

- Placer l'échantillon muni du rotor au sommet du tube central de l'aimant.
- Sur le bouton **Sample**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Insert sample manually (ij)**.



Attendre l'abaissement de l'échantillon sur la sonde et la désactivation de la pression d'air d'éjection. Un dé clic peut retentir.

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Lock**.
- Dans la liste du tableau Solvents, sélectionner **DMSO** et cliquer sur **OK**.

Δ Solvent	Description
Acetic	acetic acid-d4
Acetone	acetone-d6
C6D6	benzene-d6
CD2Cl2	dichloromethane-d2
CD3CN	acetonitrile-d3
CD3CN_SPE	LC-SPE Solvent (Acetonitrile)
CD3OD_SPE	LC-SPE Solvent (Methanol-d4)
CDCl3	chloroform-d
CH3CN+D2O	HPLC Solvent (Acetonitril/D2O)
CH3OH+D2O	HPLC Solvent (Methanol/D2O)
D2O	deuteriumoxide
D2O_salt	deuteriumoxide with salt
Dioxane	dioxane-d8
DMF	N,N-dimethylformamide-d7
<b>DMSO</b>	<b>dimethylsulfoxide-d6</b>
EtOD	ethanol-d6
H2O+D2O	90%H2O and 10%D2O
H2O+D2O_salt	90%H2O and 10%D2O with salt
HDMSO	90%DMSO and 10%DMSO-d6
Juice	fruit juice
MeOD	methanol-d4
Plasma	blood plasma
Pyr	pyridine-d5
T_H2O+D2O+Me4NCl	(CD3)4NCl in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+NaAc	sodium acetate in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+Pivalate	pivalate-d9 in 90% H2O and 10% D2O, for NMR thermometer
T_MeOD	methanol-d4, for NMR thermometer
TFE	trifluoroethanol-d3
THF	tetrahydrofuran-d8
Tol	toluene-d8
Urine	urine

Lock nucleus: 2H

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Tune**.



Cette action permet de procéder à un **atma** (automatic tuning and matching : accord et adaptation automatiques) et nécessite une sonde équipée d'un module d'accord et d'adaptation automatique. L'accord démarre toujours à la fréquence la plus faible, dans le cas présent le carbone, puis passe aux fréquences supérieures, dans le cas présent le proton. Sur le bouton **Tune**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

- Sur le bouton **Spin**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Turn sample rotation on (ro on)**.



La rotation peut être désactivée pour les sondes comme **BBI, TXI, TBI**, ainsi que pour les sondes de faible diamètre (3 mm ou 1,7 mm).

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Shim**.

Cette action permet d'exécuter la commande **topshim**. Sur le bouton **Shim**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Prosol**.

Cette action permet de charger les largeurs d'impulsions et les niveaux de puissance dans le jeu de paramètres.

## 9.2 Acquisition

- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Gain**.

ou

- Sur le bouton **Gain**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour ajuster manuellement le gain du récepteur.
- Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Run**.

ou

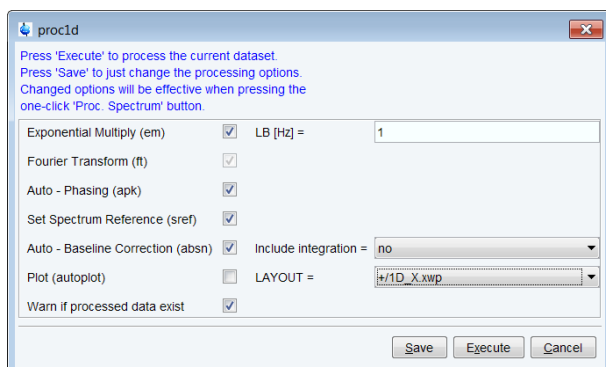
- Sur le bouton **Run**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

## 9.3 Traitement

Une fois l'acquisition terminée :

- Dans la barre de menus, cliquer sur **Process**.
- Sur le bouton **Proc Spectrum**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.
- Dans la liste, sélectionner **Configure Standard Processing (proc1d)**.
- Dans la fenêtre proc1d, sélectionner les options suivantes :
  - Exponential Multiply (em)
  - Auto - Phasing (apk)

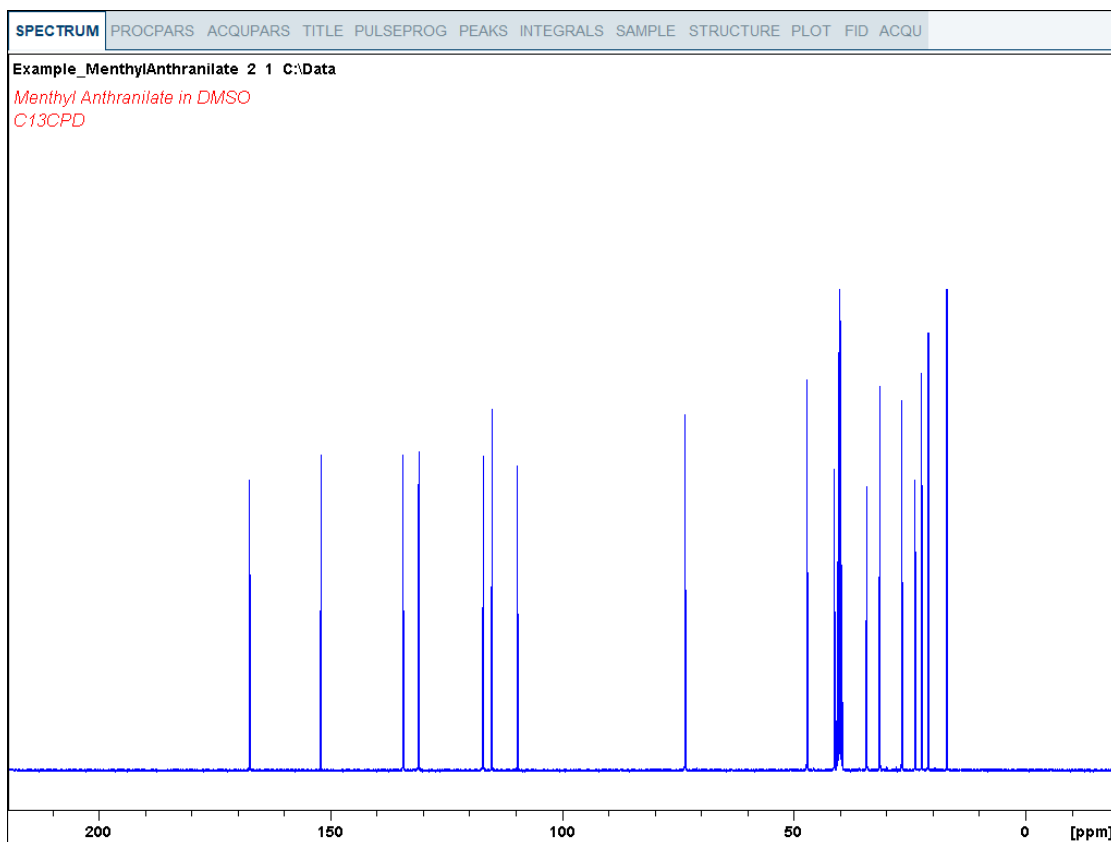
Set Spectrum Reference (sref)  
Auto - Baseline Correction (absn)



- Dans la fenêtre proc1d, cliquer sur **Execute**.
- Dans la fenêtre proc1d, cliquer sur **Save** pour enregistrer les paramètres de traitement sélectionnés.

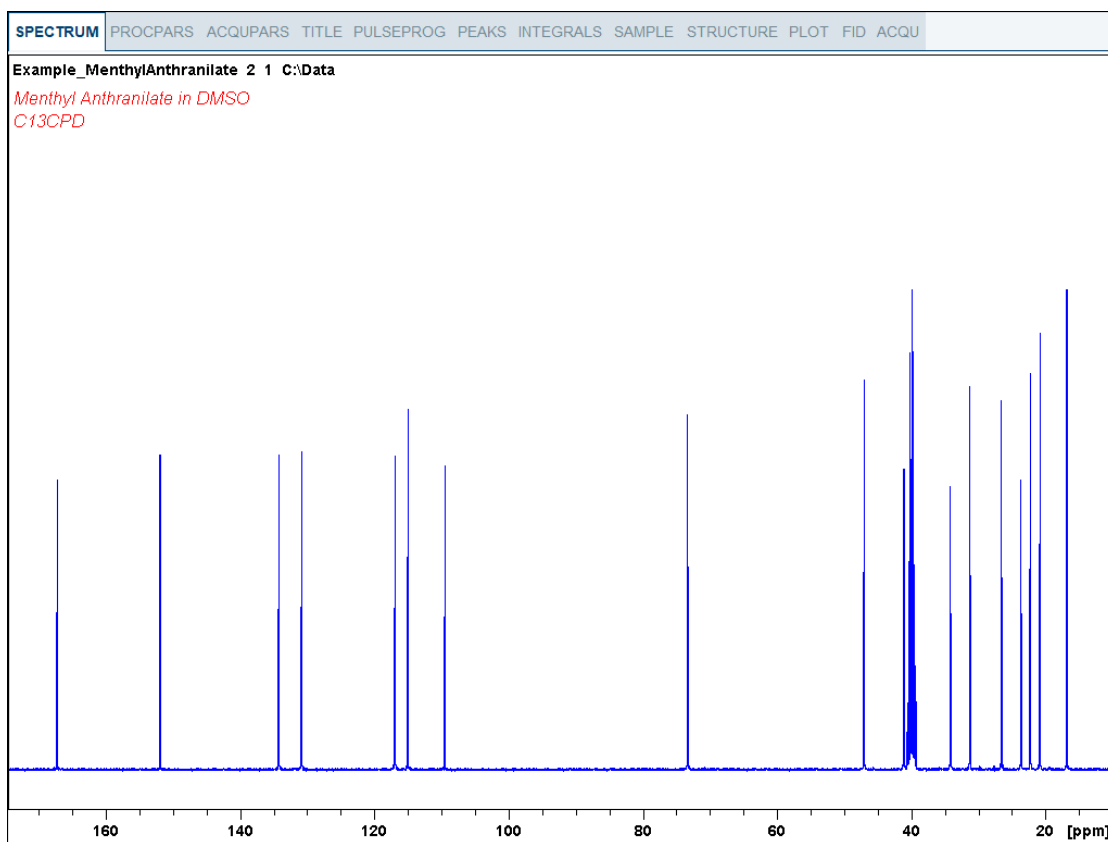


Désormais, tous les futurs jeux de données peuvent être traités en fonction des actions définies d'un clic sur **Proc Spectrum**.



## 9.4 Localisation et enregistrement de la position des pics contenus dans le spectre

- Développer le spectre de manière à inclure tous les pics.



- Dans la barre de menus, cliquer sur **Analyse**.
  - Dans la barre de boutons du ruban, cliquer sur **Pick Peaks**.
- ou
- Sur le bouton **Pick Peaks**, cliquer sur la **flèche déroulante** pour afficher davantage d'options.

Le mode de saisie manuelle des pics est ainsi activé.

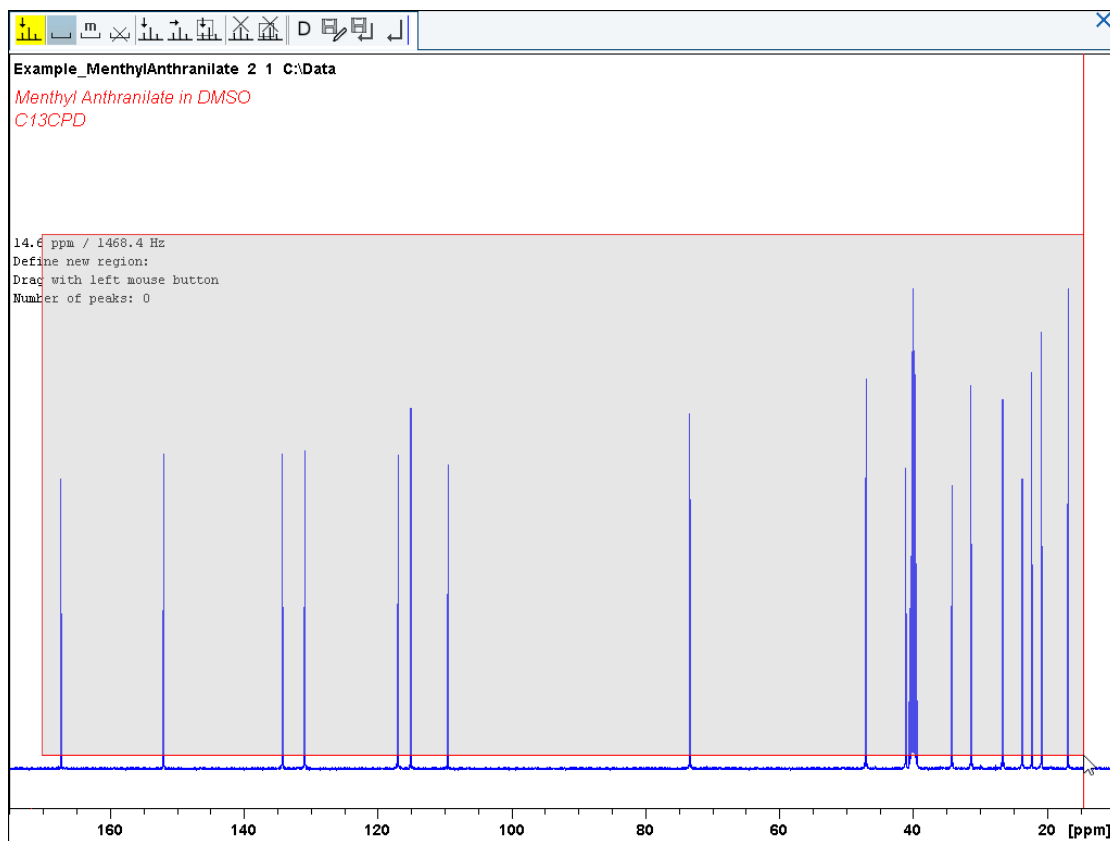
Les onglets du **jeu de données** sont remplacés par la barre d'outils de **saisie des pics**.



Le bouton **Define new peak picking range** est activé par défaut.

- Cliquer sur le bouton gauche de la souris et, tout en le maintenant enfoncé, faire glisser la ligne du curseur de la gauche vers le côté droit du spectre, en traçant un rectangle.

 Le bouton **Modify existing peak picking range** permet de relever le bas et/ou d'abaisser le sommet du rectangle de saisie des pics de manière à exclure le bruit ou le solvant.



- Dans la barre d'outils de saisie des pics, cliquer sur **Return, save region** pour enregistrer

les valeurs des pics.



- Pour afficher les libellés de saisie des pics, faire un clic droit sur la fenêtre du spectre et sélectionner **Spectra Display Preferences**. Dans les composants du spectre, activer **Peak labelset** et **Peak annotations**. Cliquer sur **Apply** et **Close**.

## 9.5 Représentation graphique du spectre de RMN du carbone 1D

- Développer le spectre de manière à inclure tous les pics.
- Dans la barre d'outils, cliquer sur l'icône **Retain expansion and scale**.



- Dans la barre de menus, cliquer sur **Show more Publishing Options**.



- Sélectionner **Switch to plot editor** (tracé).





# 10 Contact

**Fabricant :**

Bruker BioSpin RMN  
Silberstreifen  
D-76287 Rheinstetten  
Allemagne  
Tél.: +49 721-5161-6155  
<http://www.bruker.com>  
WEEE DE43181702

**Services d'assistance RMN**

N'hésitez pas à contacter nos centres de service RMN.

Bruker BioSpin RMN met à votre disposition des services d'assistance afin que nos spécialistes puissent répondre le plus rapidement possible à vos demandes de services, questions relatives aux applications, besoins logiciels ou techniques.

Veillez sélectionner le centre de service ou service d'assistance RMN répertorié dans la liste qui vous est mise à disposition sous :

<http://www.bruker.com/service/information-communication/helpdesk.html>



# Figures

Figure 3.1:	Excitation et réponse .....	9
Figure 3.2:	Spectre RMN .....	10
Figure 3.3:	Analyse par RMN du CHCl <sub>3</sub> .....	11
Figure 3.4:	Signaux de RMN émis par CHCl <sub>3</sub> .....	12
Figure 3.5:	Conversion Hertz-ppm.....	13
Figure 3.6:	Déplacements chimiques <sup>1</sup> H dans les composés organiques .....	15
Figure 3.7:	Molécule de benzène.....	15
Figure 3.8:	Spectre proton du benzène .....	16
Figure 3.9:	Acétate de benzyle .....	16
Figure 3.10:	Spectre proton de l'acétate de benzyle .....	17
Figure 3.11:	Molécule d'éthylbenzène .....	18
Figure 3.12:	Spectre proton de l'éthylbenzène .....	19
Figure 3.13:	Expérience de découplage .....	20
Figure 3.14:	Spectre proton de l'éthylbenzène avec homodécouplage .....	21
Figure 3.15:	Transformation de Fourier .....	22
Figure 4.1:	Console AVANCE NEO et aimant Ascend .....	23
Figure 4.2:	L'architecture du spectromètre AVANCE NEO.....	24
Figure 4.3:	Photo de l'aimant, du système de compensation, de la sonde et du HPPR.....	26
Figure 4.4:	Aimant supraconducteur.....	28
Figure 4.5:	Positionnement de l'échantillon dans la sonde.....	30
Figure 4.6:	Câblage HPPR typique.....	31
Figure 4.7:	Exemple de sonde large bande .....	32
Figure 4.8:	La plateforme Bruker iProbe.....	33
Figure 5.1:	Introduction de l'échantillon dans le rotor .....	38
Figure 5.2:	Tableau des solvants.....	39
Figure 5.3:	Aspect du signal de verrouillage après le verrouillage .....	40
Figure 5.4:	Fenêtre d'accord/adaptation de la sonde ATMM.....	41
Figure 5.5:	Exemples de courbe de syntonisation avec différents accords et adaptations .....	43
Figure 5.6:	Fenêtre proc1d .....	45
Figure 6.1:	Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 0 Hz .....	48
Figure 6.2:	Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz .....	49
Figure 6.3:	Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz, SWH = 8,4 kHz.....	49
Figure 6.4:	Interaction de SFO1, BF1 et O1 .....	50
Figure 7.1:	Spectre présentant des bandes latérales de rotation .....	52



# Tableaux

Tableau 3.1: Tableau des données des différents isotopes (fréquences indiquées pour un aimant de 11,7 T).....	9
Tableau 3.2: Variations de fréquence (indiquées pour un aimant de 11,7 T).....	10



# Glossaire

## AQS

---

Système d'acquisition

## BSMS

---

Le BSMS (Smart Magnet control System) permet de gérer par ordinateur diverses fonctions associées à l'aimant, au champ magnétique et à l'échantillon.

## BSVT

---

Système intelligent de variation de la température Bruker

## Déplacement chimique

---

Variation de la fréquence de résonance due à l'environnement chimique du noyau.

## EPU

---

Unité de traitement intégrée

## GAB/3

---

Carte d'amplificateur de gradient 3

## GTU

---

Unité de gradient et de synchronisation

## HPPR

---

High Performance Preamplifier

## Solvant deutéré

---

Un solvant deutéré est un solvant dans lequel un pourcentage élevé d'atomes d'hydrogène a été remplacé par du deutérium. Bien qu'il existe de nombreux solvants, les solvants deutérés les plus couramment utilisés sont les suivants : acétone-d<sub>6</sub>, benzène-d<sub>6</sub>, chloroforme-d<sub>3</sub> et DMSO-d<sub>6</sub>.



# Index

## A

Accord .....	42
Actifs en RMN.....	11
Adaptation .....	42
Aimant .....	23
Description du système .....	27
Aimants supraconducteurs .....	27
Amplificateurs .....	25
AQS .....	24
AVANCE NEO .....	24
Azote liquide	
Azote liquide .....	7

## B

Bandes latérales de rotation.....	52
BASH.....	24
BF1 .....	47
Blindage magnétique.....	10
Bobine d'observation	
I.....	31
Bobines RF.....	30
Bruker Smart Magnet System : système intelligent de contrôle d'aimant Bruker .....	24
BSMS .....	24

## C

CE	
Déclaration de conformité .....	8
Centre de l'aimant .....	27
Champs parasites .....	7
Chimiquement équivalent.....	16
Compensation .....	44
Connexion Ethernet.....	24
Console .....	23
couplage spin-spin	
les effets du .....	20

## D

Déclaration de conformité .....	8
Découplage hétéronucléaire .....	21
Déplacement chimique .....	14
Dérive .....	29

## E

Échantillons liquides .....	51
edlock .....	39
Électroaimants.....	27
Emetteurs .....	25

EXPNO .....	36
-------------	----

## F

FID	
Définition .....	22
Fréquence .....	10
Fréquence de résonance .....	32
Fréquence porteuse .....	11
Fréquences absolues .....	13
Fréquences de résonance.....	9

## H

Helium	
Hélium liquide.....	7
Hertz	
Conversion .....	13
High Performance Preamplifier : préamplificateur haute performance .....	25
HPPR .....	25, 29

## I

Implants métalliques.....	7
Impulsions de découplage.....	20
Impuretés .....	51
Impuretés magnétiques .....	51
Intensité.....	10
d'un signal .....	10
Intensité du signal	
mesure de .....	10
Intensité intégrée.....	10
Isotopes .....	11
Isotype	
Fréquence de résonance de base.....	9

## J

Jeu de données.....	36
---------------------	----

## L

Large bande	
Amplificateurs.....	25
bobine.....	31
Ligne de transfert N2 .....	32

## M

Magnet	
Sécurité .....	7
Magnétiquement équivalent .....	16
Module de variation de la température .....	32
Multiplets .....	18

## N

NAME .....	36
Noyau observé .....	11

## O

Ordinateur hôte .....	24
-----------------------	----

## P

Parafilm .....	53
Paramètre:SFO1 .....	11
PDU .....	25
Points de données SI .....	45
Préamplificateurs.....	30

## Q

Quadruplet.....	18
Quench de l'aimant.....	7

## R

Résolution spectrale.....	44
Rotation .....	52

## S

Sécurité .....	7
Champs magnétiques .....	7
Chimie .....	8
Sécurité chimique.....	8
Sécurité électrique.....	8
sélectifs	
Amplificateurs.....	25
sélectives	
Sondes .....	30
SFO1 .....	47
Singulet .....	20
Solide .....	51
Solvant deutéré .....	29
Solvants organiques.....	51
Sonde .....	30
Changement de sonde.....	34
Sonde de niveau d'hélium .....	28
Sonde QNP .....	32
Sondes	
Bobine d'observation.....	31
Bobine large bande .....	31
Résistance chauffante.....	32
Sélectives .....	30
Spectre de RMN du proton.....	14
Station de travail.....	23, 24
Stimulateurs cardiaques.....	7
symétrie du tube.....	52
Système de verrouillage	
Objectif .....	29
Récepteur.....	29

## T

TD.....	45
Température de l'échantillon .....	32
Thermocouple .....	32
TopShim .....	44
Transformation de Fourier .....	45
Triplet .....	18
Tubes .....	52

## U

Unité de distribution de l'alimentation.....	25
--	----

## V

Verrouillage de l'échantillon.....	29
Verrouillage fluor .....	29
VTU .....	32





**Bruker Corporation**

[info@bruker.com](mailto:info@bruker.com)  
[www.bruker.com](http://www.bruker.com)

Order No: H171804F