

AVANCE Beginners Guide



Guide de l'utilisateur

Version Française 006



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.

Auteur et Traduction:

Bruker BioSpin END

© mercredi 8 janvier 2014 Bruker Corporation

T/N: Z31633F

DWG-Nr: 1344006

Si vous désirez une plus ample assistance technique sur le spectromètre AVANCE, n'hésitez pas à contacter votre distributeur BRUKER le plus proche ou à nous contacter directement à l'adresse suivante :

Bruker Corporation
am Silberstreifen
76287 Rheinstetten
L'Allemagne
Téléphone: +49 721 5161 6155
FAX:+49 721 5171 01
Email: nmr-support@bruker.de
Internet: www.bruker.com

Table des matières

1	Introduction.....	5
1.1	Dangers potentiels	5
1.2	Version logicielle et syntaxe des commandes.....	6
2	Sécurité	7
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
3	Introduction à la théorie et à la terminologie	9
3.1	Analyse du chloroforme par RMN	12
3.2	Composés de référence, hertz, ppm	13
3.3	Le déplacement chimique en RMN du proton	15
3.4	Le spectre proton du benzène.....	16
3.5	Le spectre proton de l'acétate de benzyle.....	17
3.6	Le spectre proton de l'éthylbenzène avec couplage spinspin	19
3.7	Le découplage.....	21
3.8	Le signal de précession libre (FID) et le spectre	23
4	Description du système	25
4.1	L'architecture du spectromètre AVANCE	26
4.1.1	Station de travail et connexions	26
4.2	La console.....	27
4.3	Liaison entre l'ordinateur hôte et le système IPSO	27
4.4	Aimant, système de compensation, HPPR et sonde.....	28
4.5	Aimant et Dewars	29
4.5.1	Le tube central.....	30
4.5.2	Dewar d'hélium.....	31
4.5.3	Réservoir d'azote	31
4.6	Introduction au système de verrouillage.....	31
4.7	La sonde.....	32
4.8	Sonde multinucléaire (large bande)	33
4.9	Changement de sonde	35
5	Procédures de base	37
5.1	Fenêtre TopSpin.....	37
5.1.1	Création d'un nouveau jeu de données.....	38
5.1.2	Préparation de l'échantillon	39
5.2	Introduction de l'échantillon muni du rotor dans l'aimant.....	41
5.3	Verrouillage du champ magnétique.....	41
5.4	Syntonisation : accord et adaptation de la sonde.....	42
5.4.1	Ajustement automatique d'une sonde équipée d'un module ATM	43

5.4.2	Ajustement manuel d'une sonde équipée d'un module ATM	43
5.5	Rotation de l'échantillon	46
5.6	La compensation de l'inhomogénéité magnétique	46
5.6.1	Routine de compensation par TopShim	46
5.7	Réglage des paramètres dépendant de la sonde/du solvant	47
5.8	Ajustement du gain du récepteur	47
5.9	Démarrage de l'acquisition	47
5.10	Traitement des données.....	48
6	Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence.....	49
6.1	Fréquence	49
6.2	Description numérique des fréquences émises, fréquences de base et fréquences décalées	49
7	L'échantillon.....	53
7.1	Choix du solvant.....	53
7.2	Le tube contenant l'échantillon.....	54
7.3	Manipulation des échantillons	55
8	La RMN du proton.....	57
8.1	Obtention du spectre proton.....	58
8.1.1	Optimisation de la largeur spectrale.....	60
8.2	Intégration	62
8.3	Impression du spectre	64
9	La RMN du carbone-13 avec découplage des protons	67
9.1	Obtention du spectre 13C	68
9.2	Saisie des pics	70
9.3	Impression du spectre.....	72
10	Dépannage de base.....	75
11	Contact	77
	Figures.....	79
	Tableaux	81
	Glossaire	83
	Index	85

1 Introduction

Le présent manuel a pour objectifs d'une part de décrire les composants de base du spectromètre Bruker et leurs fonctions, et d'autre part, de présenter les procédures d'acquisition des données RMN par le logiciel TopSpin. Ce manuel devrait permettre aux utilisateurs inexpérimentés de procéder à une série d'expériences de base de RMN 1D haute résolution (HR). L'anthranilate de menthyle servira d'exemple. La description portera tant sur l'observation du proton que sur celle du carbone-13 avec découplage des proton. Pour plus de facilité, on utilisera les jeux de paramètres standard fournis avec le logiciel TopSpin. Les explications détaillées fournies ici ont pour but de réduire au minimum le temps passé sur le spectromètre lui-même, en particulier si la formation compte un nombre relativement élevé d'étudiants de premier cycle. Dans ce cas, le traitement peut facilement être effectué sur une station de travail PC séparée grâce aux tutoriels fournis avec la documentation du spectromètre.

L'utilisation du présent 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 du carbone-13 tout en découplant les protons.
- des connaissances de base sur le fonctionnement des onglets et des boutons 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 du présent 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 et la manipulation du système. Nous espérons que l'utilisation du présent 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

Le présent manuel a été conçu pour la version 3.2 de TopSpin. Les procédures permettant d'entrer diverses commandes seront 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 avec consoles équipées de SGU ainsi que d'unités périphériques telles que le HPPR, les systèmes de compensation d'inhomogénéité magnétique (shims), la sonde de mesure et le clavier BSMS sont conformes à la Déclaration de conformité CE. Ceci inclut le niveau de rayonnement électromagnétique parasite pouvant être émis ainsi que les dangers électriques standard. Pour minimiser tout rayonnement électromagnétique de fuite, les portes de la console doivent être fermées et le panneau arrière installé.



Remarque : pour obtenir d'autres avis de sécurité pour les systèmes AVANCE, consulter le manuel *Informations générales relatives à la sécurité des systèmes AVANCE III* (P/N Z31836) fourni 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 molécules, et principalement des molécules organiques. Un composé typique peut être constitué, par exemple, d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Dans sa forme la plus simple, une expérience RMN comprend trois étapes :

1. introduction de l'échantillon dans un champ magnétique statique ;
2. excitation des noyaux de l'échantillon par une impulsion de radiofréquence (RF) ;
3. mesure de la fréquence du courant induit par l'échantillon lors de la relaxation des noyaux.

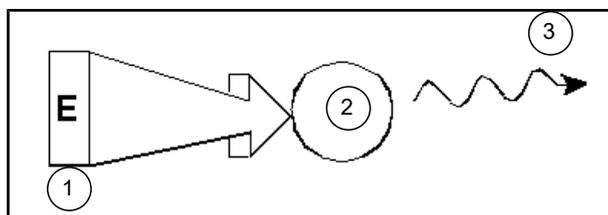


Figure 3.1: Excitation et réponse

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 absorbées 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, dans une large mesure, la valeur de la fréquence de résonance. Chaque isotope possède ainsi une « fréquence de résonance de base ». La fréquence de résonance de base des noyaux ^{13}C est donc différente de celle des noyaux ^1H , etc. Le tableau suivant répertorie les valeurs des fréquences de résonance de base - arrondies au MHz - de différents isotopes, offrant ainsi un aperçu de l'importance de ces variations :

Noyau	Actif en RMN	Fréquence de résonance de base	Abondance isotopique naturelle [%]
^1H	oui	500	99,98
^2H	oui	77	0,015
^3H	oui	533	traces

Noyau	Actif en RMN	Fréquence de résonance de base	Abondance isotopique naturelle [%]
^{12}C	non	---	98,89
^{13}C	oui	126	1,11
^{35}Cl	oui	49	75,77
^{37}Cl	oui	41	24,23

Tableau 3.1: Tableau des données des différents isotopes (fréquences indiquées pour un aimant de 11.7T)

2) Environnement chimique local :

Outre la fréquence de résonance de base, il faut également tenir compte de l'effet résultant de l'environnement chimique local dans lequel se trouve un isotope. La valeur précise de la fréquence de résonance d'un noyau ^1H dans un composé particulier dépendra des atomes auquel il est lié et aussi de ceux qui l'entourent. Le noyau est entouré d'électrons qui peuvent être considérés comme des charges électriques en mouvement avec des champs magnétiques associés. Ces électrons font office de source de blindage magnétique pour le noyau. L'étendue du blindage dépendra de l'environnement chimique local précis. L'importance des variations du champ local (qui entraînent une variation de la fréquence) dépendra 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, ^1H et ^{13}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.
^1H	6 kHz
^{13}C	30 kHz

Tableau 3.2: Variations de fréquence (indiquées pour un aimant 11.7 T)

Les signaux de RMN sont généralement représentés sous forme de spectre, leur analyse reposant sur les deux facteurs que sont la **fréquence** et l'**intensité**. En RMN, la variation de la fréquence est représentée selon l'axe horizontal, en augmentant de la droite vers la gauche.

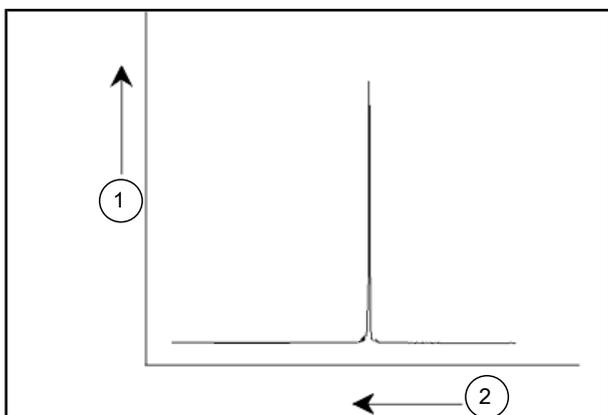


Figure 3.2: Spectre RMN

1.	Intensité
2.	Fréquence

Comme indiqué précédemment, la fréquence fournit des informations qualitatives quant à l'environnement chimique local. **L'intégrale (surface) d'un pic** 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 les noyaux sont tous 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 exécutées avec un aimant 11.7 T, les noyaux ^1H requièrent une fréquence porteuse d'env. 500 MHz, tandis que les noyaux ^{13}C requièrent une fréquence porteuse proche 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 plus d'un noyau est excité, 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 tous aux impulsions de radiofréquence, ils ne sont donc pas tous **actifs en RMN**. L'élément hydrogène possède trois isotopes que l'on trouve dans la nature : ^1H (hydrogène), ^2H (deutérium), et ^3H (tritium, radioactif !). L'abondance isotopique naturelle des deux premiers est de 99,985 % et 0,015 %, le troisième est présent à l'état de traces. 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 pour l'hydrogène, c'est l'isotope ^1H qui est observé puisque cet isotope est de loin le plus abondant. Parmi les isotopes du carbone se trouvant dans la nature, seul un isotope est actif en RMN : l'isotope le plus courant, ^{12}C (abondance isotopique naturelle de 98,89 %) est inactif. Par conséquent, l'analyse par RMN des composés organiques pour le carbone repose sur les signaux provenant de l'isotope ^{13}C dont l'abondance isotopique naturelle est de 1,11 % seulement. De toute évidence, l'analyse par RMN pour le carbone est plus difficile que celle de ^1H par exemple (d'autres facteurs affectent la sensibilité, ceux-ci seront traités ultérieurement dans le présent chapitre).

En se basant sur la brève introduction au principe de la RMN présentée ci-dessus, nous allons réfléchir à la façon dont cette technique pourrait être utilisée pour analyser la composition du chloroforme (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 ^1H , ^{13}C et ^{35}Cl .

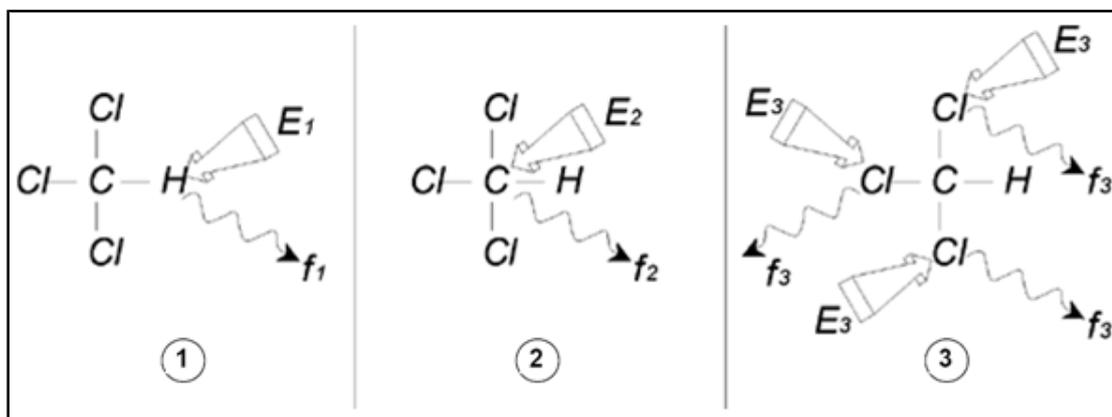


Figure 3.3: Analyse par RMN du CHCl_3

1.	Excitation E_1
2.	Excitation E_2
3.	Excitation E_3

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 ^1H , E_2 à la fréquence ^{13}C et E_3 à la fréquence ^{35}Cl . En supposant que les trois isotopes ont été excités correctement, l'échantillon induira des signaux à trois fréquences f_1 , f_2 et f_3 qui seront 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 se réfèrent à un aimant de 11.7 T et que tous les signaux ont été représentés sous forme de singulets, c.à.d. de pics individuels).

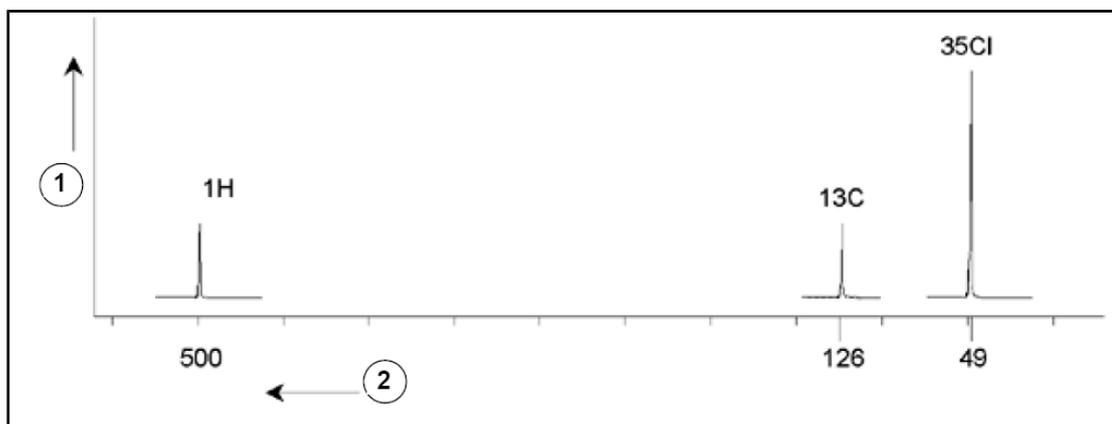


Figure 3.4: Signaux de RMN induits par CHCl_3

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 pourrait s'attendre à ce que les intensités des pics du chlore, de l'hydrogène et du carbone soit dans le rapport 3:1:1. Cependant, l'abondance isotopique naturelle de ces trois isotopes doit également être prise en compte, donnant ainsi un rapport de 227:100:1. L'utilisateur pourrait toutefois constater que les rapports d'intensité déterminés par l'expérience ne correspondent pas à

ces valeurs. Ce phénomène est dû à un critère inhérent à la technique de RMN: ainsi le proton est 63 fois plus sensible en RMN que le carbone-13. De ce fait, même si un échantillon contient exactement le même nombre de noyaux ^1H que de noyaux ^{13}C , l'intensité des signaux ^1H sera 63 fois supérieure à celle des signaux ^{13}C .

Avec un scénario tel que celui qui est décrit dans la figure ci-dessus, toutes les informations détaillées seraient perdues et il serait impossible de déterminer avec précision une fréquence particulière. On considérerait 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).

Autre complication: l'amplitude de l'échelle verticale. La variation de la sensibilité intrinsèque 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 fait, la résolution verticale du spectre serait très faible. (La résolution verticale, c'est-à-dire le rapport du signal au 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 ignorons ici les 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 plus d'une fréquence porteuse (expériences de découplage par exemple), nous n'observerons que les signaux d'un seul isotope. Cela simplifie considérablement 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 ^1H sur un spectre unique dépendra seulement du nombre d'atomes contribuant au signal.

Cela simplifie considérablement l'analyse du spectre en termes d'informations quantitatives. Avant de passer à une description plus détaillée de la RMN, le lecteur devra se familiariser avec le concept de la 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 mesurées en 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 ^1H et ^{13}C , on recommande, comme référence, le composé appelé tétraméthylsilane (TMS). En cas d'enregistrement d'un spectre ^1H ou ^{13}C , la présence du TMS donne lieu à un pic unique qui sera 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 parler d'un signal situé à 2,5 kHz au-dessus du pic TMS. Cela est préférable au fait de donner la fréquence absolue du signal, qui serait de l'ordre de 500,0025 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 dépend 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 simplifie 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.

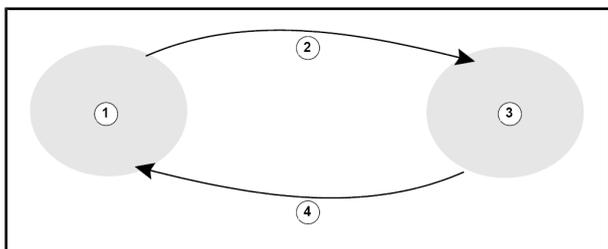


Figure 3.5: Conversion hertz ppm

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

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

Supposons qu'un signal ^1H ait été observé à 2,5 kHz au-dessus de TMS, la fréquence porteuse utilisée (SFO1) étant de 500 MHz. La fréquence de tout signal de RMN est directement proportionnelle à l'intensité du champ magnétique. Le même signal apparaîtrait 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 le même signal désormais indiqué en ppm.

Fréquence en hertz divisée par SFO1 = fréquence en ppm

Exemples :

$$2500 \text{ Hz} / 500 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$3000 \text{ Hz} / 600 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$2000 \text{ Hz} / 400 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

On peut désormais dire du signal ^1H qu'il se trouve à 5 ppm « au-dessus » du pic du TMS, indépendamment de la fréquence du spectromètre.

Les utilisateurs expérimentés travaillent toujours avec l'unité ppm. Dans les revues 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 ^1H sur un spectromètre de 500 MHz ne sera pas exactement de 500 MHz. La fréquence porteuse à utiliser dans un calcul ppm doit être la valeur exacte attribuée au paramètre SFO1. De même pour les spectromètres de 600 MHz et 400 MHz évoqués ci-dessus, la fréquence porteuse ^1H ne sera pas exactement de 600 MHz et de 400 MHz.

Il est à noter que la valeur ppm positive dénote 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 ^1H est l'isotope le plus couramment observé dans les expériences RMN, nous allons traiter cet élément plus en détail. Un noyau ^1H contient un seul proton. Un spectre dans lesquels ^1H est le noyau observé est normalement appelé spectre de RMN du proton, ou en raccourci, spectre 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 (C_6H_6). C'est pourquoi la fréquence induite fournit aux spectroscopistes des informations qualitatives sur l'environnement chimique local dans lequel se trouve le proton. Ceci constitue la base des applications de la RMN.

La variation d'une 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.

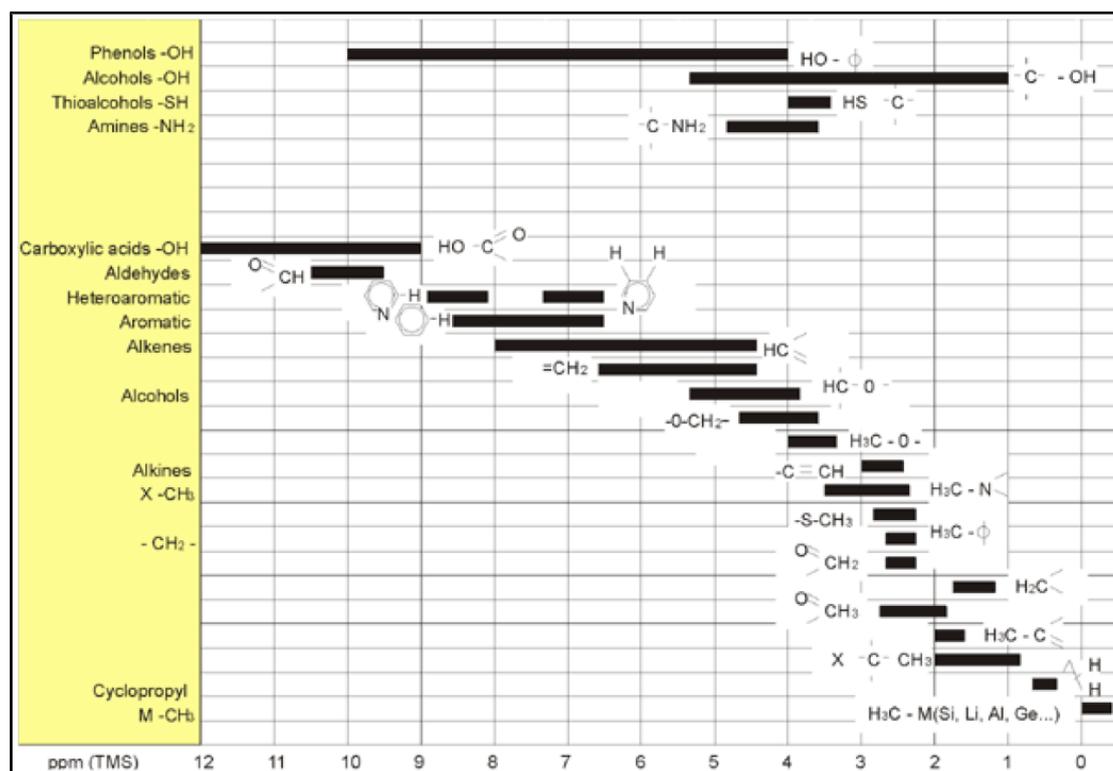


Figure 3.6: Déplacements chimiques ^1H dans les composés organiques

La figure ci-dessus illustre des déplacements chimiques typiques de protons dans des composés organiques.

3.4 Le spectre proton du benzène

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

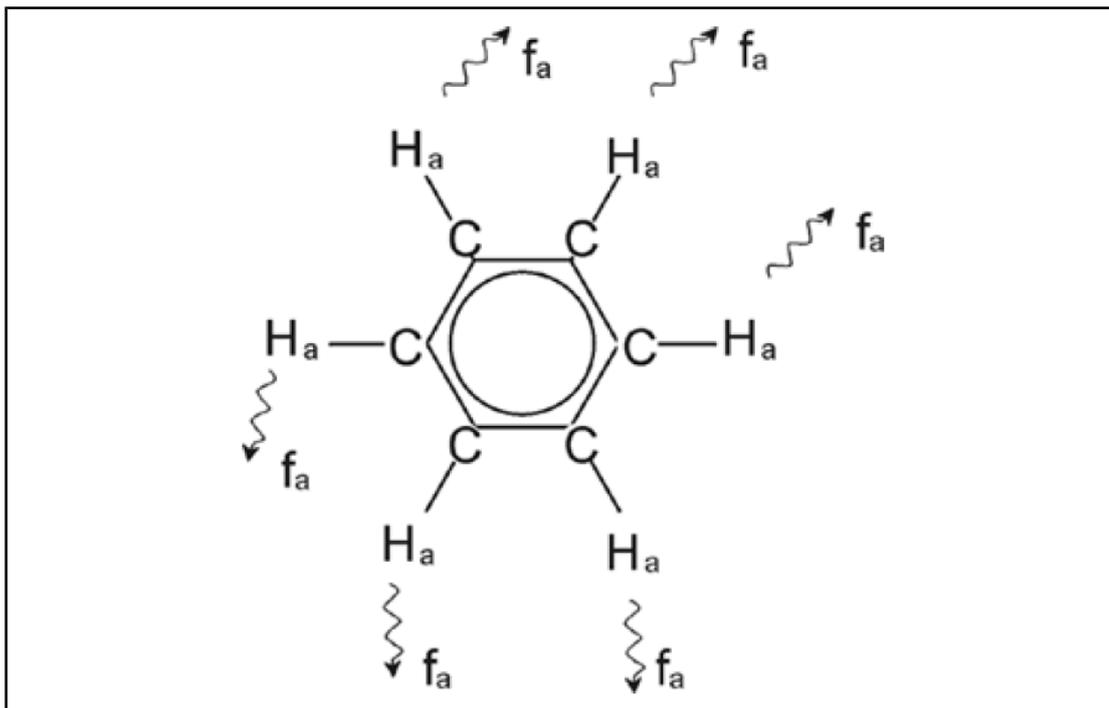


Figure 3.7: La molécule de benzène

Du fait de la symétrie de la molécule les six protons (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-d₆ et indique que le signal est situé à 7,5 ppm.

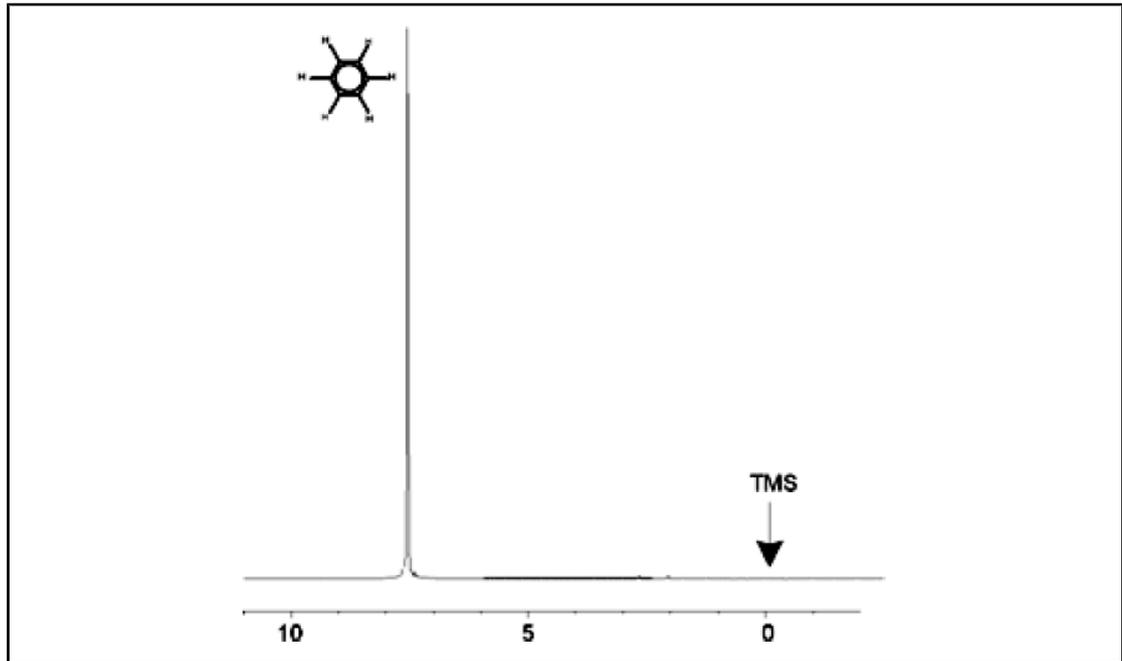


Figure 3.8: Spectre proton du benzène

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 :

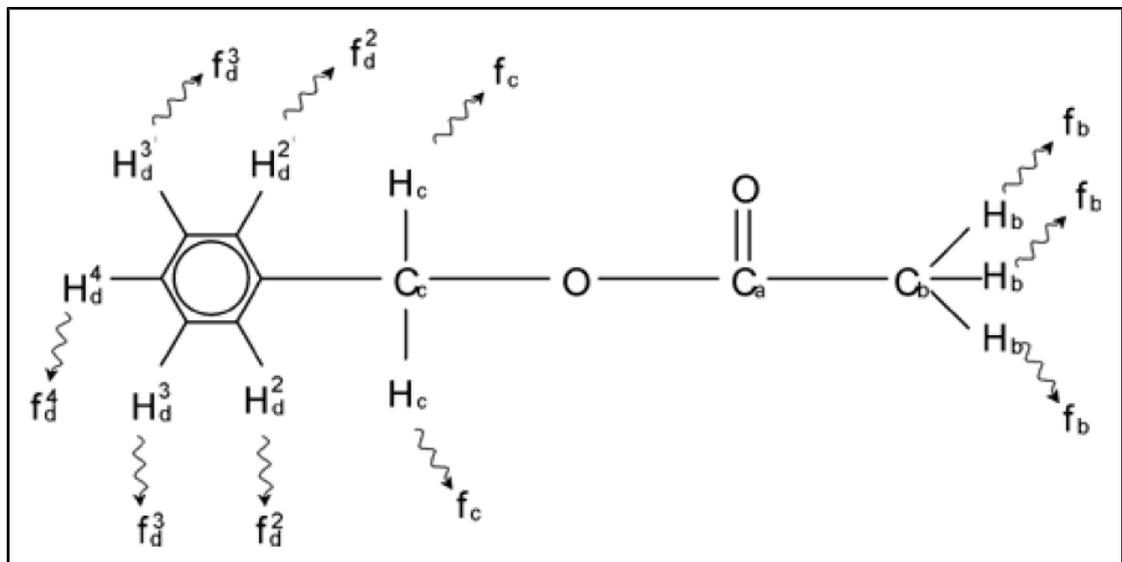


Figure 3.9: La molécule d'acétate de benzyle

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 des deux protons appelés H_c .

Les trois protons H_b sont liés au carbone C_b , lui-même relié à un autre atome de carbone C_a par une liaison simple. Les deux protons H_c sont liés à l'atome de carbone C_c , lui-même relié par une liaison simple au noyau benzénique et à un atome d'oxygène. Le troisième

groupe de protons est composé des cinq protons H_a du noyau benzénique. La figure ci-dessus illustre un spectre du 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_a 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 , la teneur isotopique naturelle et la sensibilité à la technique RMN sont donc identiques pour chaque pic. La surface relative des pics associés respectivement au noyau benzénique, au groupe CH_2 et au groupe CH_3 doit être dans le rapport 5:2:3, correspondant au nombre de protons contributeurs.

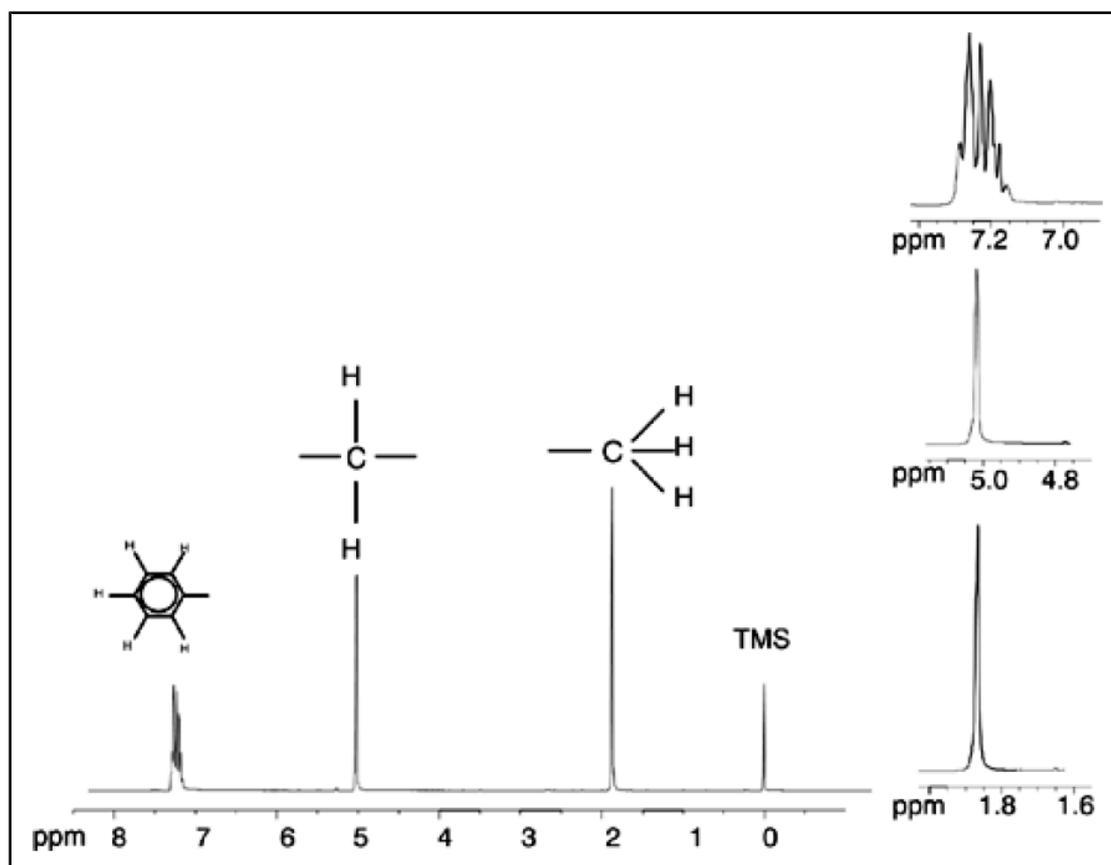


Figure 3.10: Spectre du proton d'acétate de benzyle

3.6 Le spectre proton de l'éthylbenzène avec couplage spinspin

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 "La 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.

La différence la plus manifeste 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 CH_3 est un **triplet** tandis que le signal induit par les protons CH_2 est un **quartet**. On notera également que les positions des signaux ne coïncident pas : les protons CH_3 dans l'acétate de benzyle induisent un signal à 1,85 ppm, tandis que ceux de l'éthylbenzène induisent un signal à 1,25 ppm. Ceci était prévisible puisque les deux groupes de protons CH_3 sont situés dans des environnements chimiques différents.

Cette démultiplication provient d'un effet appelé couplage spinspin. 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 spinspin devrait suffire ici.

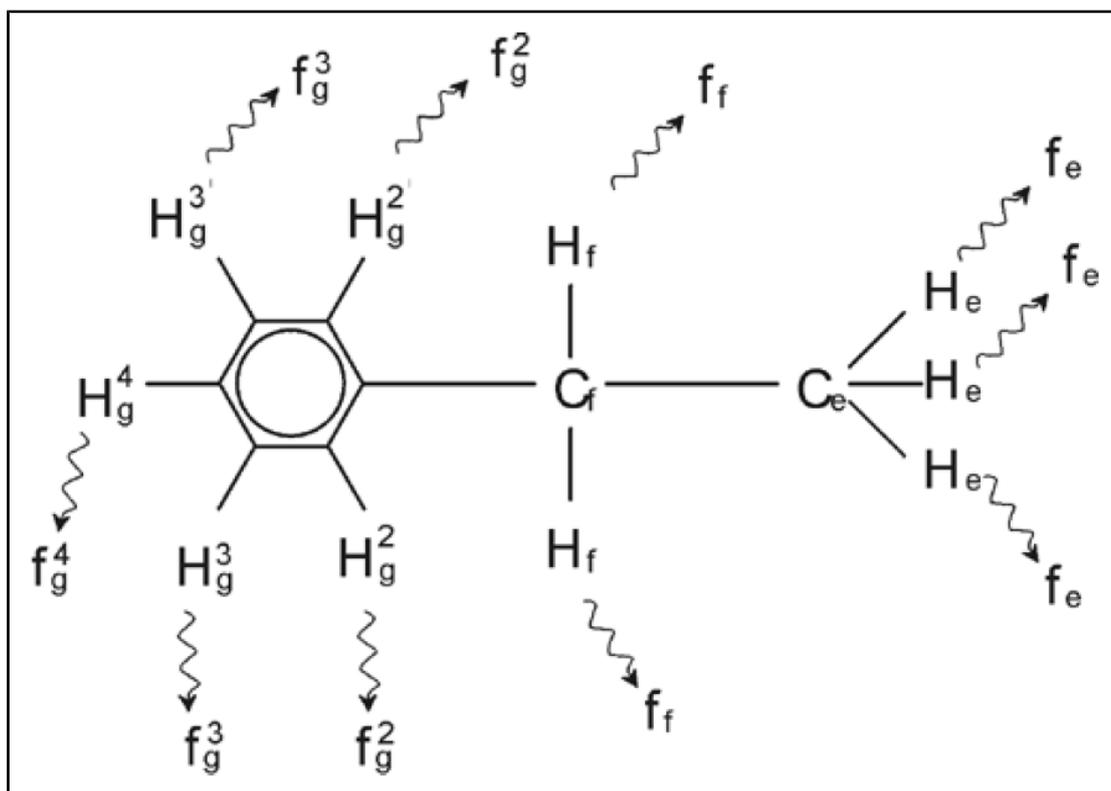


Figure 3.11: La molécule d'éthylbenzène

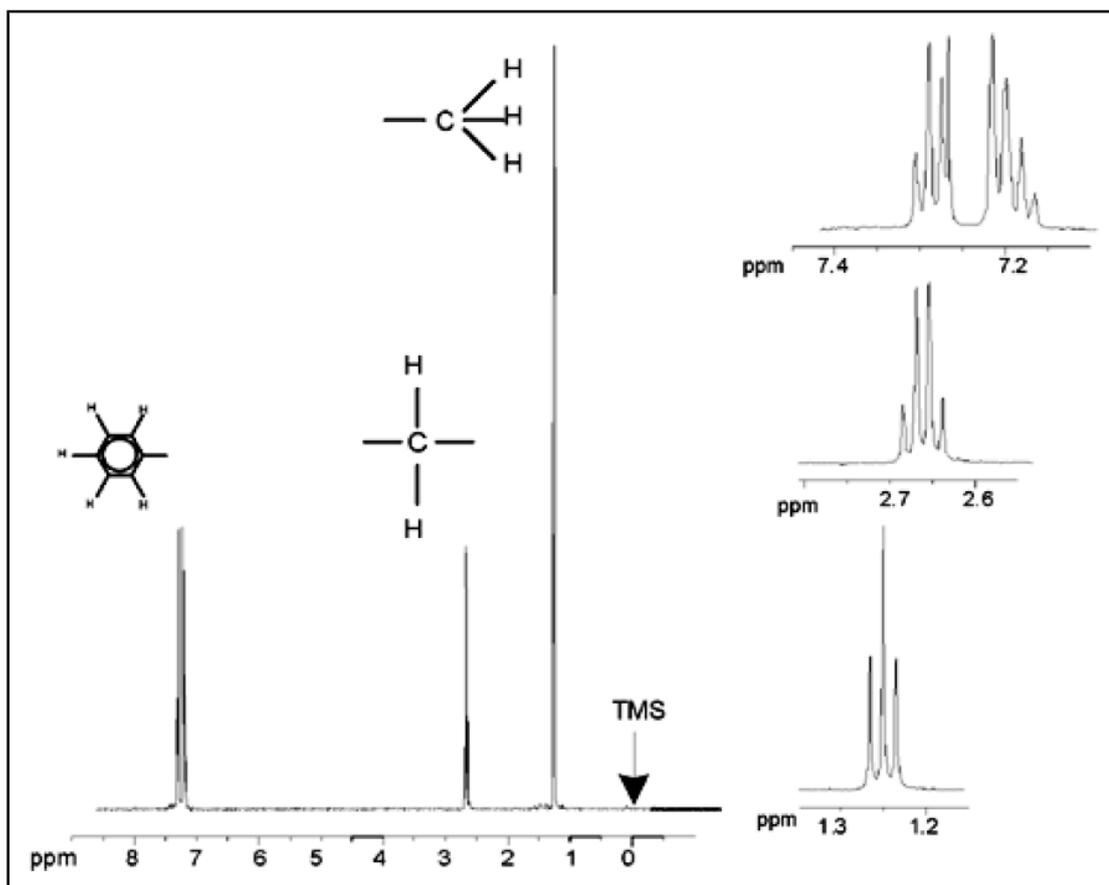


Figure 3.12: Spectre proton de l'éthylbenzène

La démultiplication des signaux de RMN dans la figure "Spectre de l'éthylbenzène" résulte d'une interaction magnétique entre protons voisins. Du fait de la rotation rapide des atomes autour des liaisons chimiques 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 les électrons des liaisons chimiques. 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 des moments magnétiques). 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 nonéquivalence chimique et du couplage spinspin. Pourquoi les protons CH_2 et CH_3 d'éthylbenzène interagissent-ils entre eux alors que les deux groupes de protons comparables d'acétate de benzyle ne le font pas ? 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 spinspin significatif.

3.7 Le découplage

Il est possible de supprimer l'effet du couplage spinspin 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". Tout se passe alors 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 moment magnétique de ces protons. Pour le spectre illustré dans la figure "Spectre proton de l'éthylbenzène", la fréquence de découplage serait de 1,25 ppm audessus 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 tandis que la figure "Spectre d'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 .

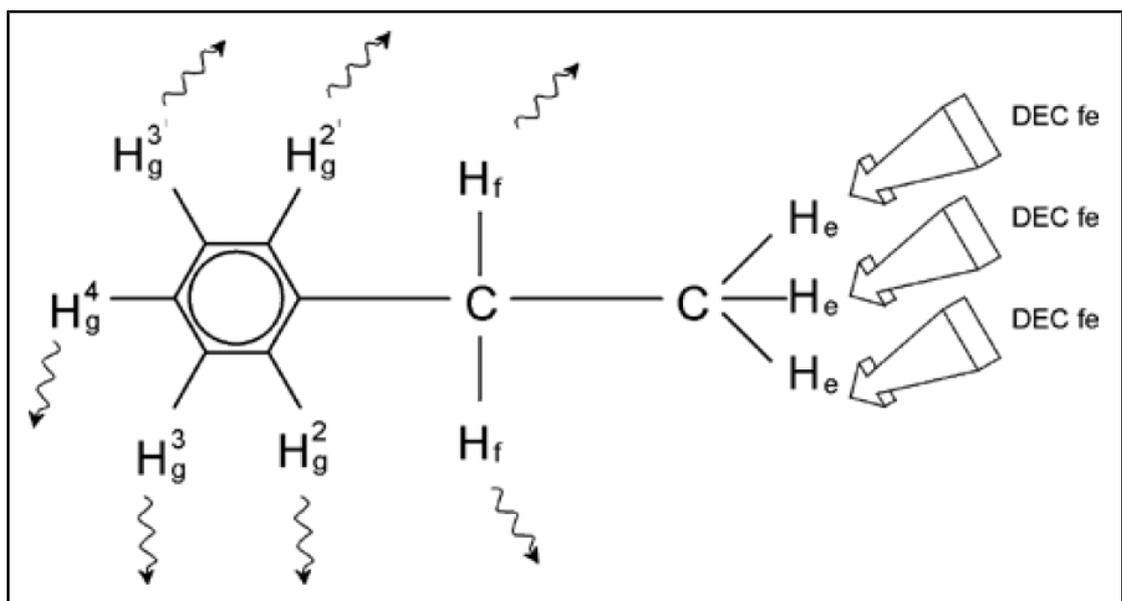


Figure 3.13: Expérience de découplage

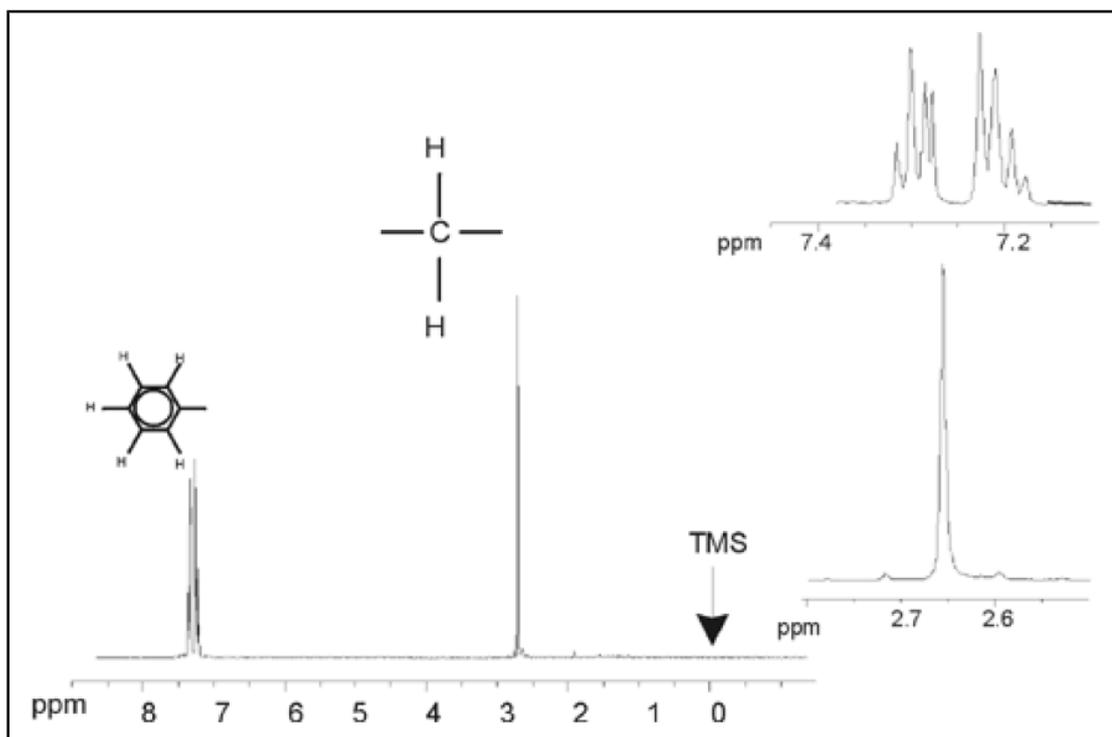


Figure 3.14: Spectre proton de l'éthylbenzène avec homodécouplage

L'expérience décrite ci-dessus est un exemple de découplage homonucléaire dans lequel le même isotope, à savoir ^1H , est observé et découplé. Il y a découplage hétéronucléaire quand l'isotope observé est différent de celui qui est découplé. Dans le chapitre [La RMN du carbone-13 avec découplage des protons \[p. 67\]](#) du présent manuel, une expérience de découplage hétéronucléaire dans laquelle le carbone-13 est observé et ^1H découplé est décrite. La gamme de spectromètres AVANCE équipée de cartes de générations de fréquences de type SGU permet de mener à bien des types d'expériences extrêmement complexes en fonction du nombre de canaux disponibles. Un spectromètre à 4 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. A l'heure actuelle, la limitation n'est pas tant due à la génération d'impulsions d'excitation et de découplage RF mais à la transmission de ces impulsions à l'échantillon via les sondes de mesure et, dans une certaine mesure, via les préamplificateurs. La configuration de l'aiguillage des signaux RF de l'expérience à exécuter s'effectue par la commande « edasp ».

Pour de plus amples informations, voir le manuel « Commandes et paramètres d'acquisition » (P/N 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.

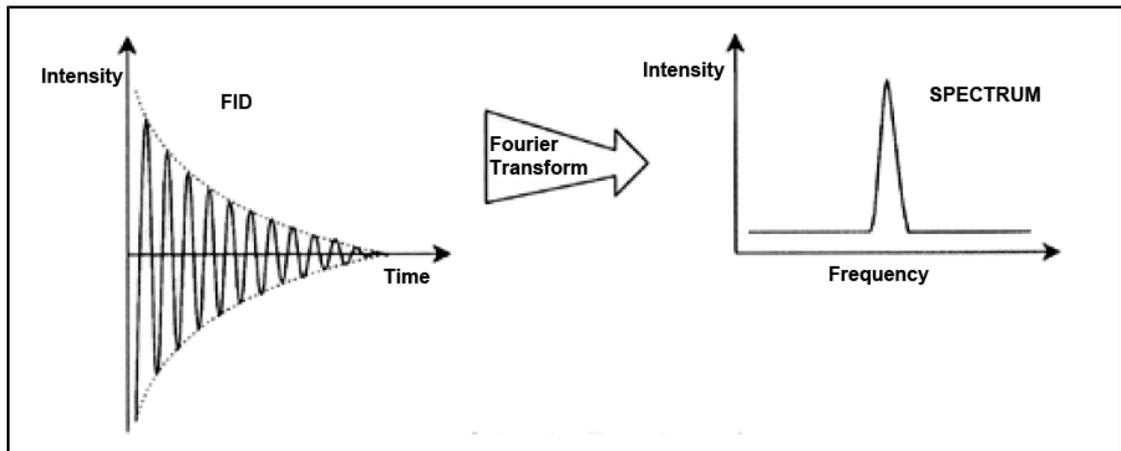


Figure 3.15: Transformation de Fourier

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.



Figure 4.1: Aimant, station de travail et console

4.1 L'architecture du spectromètre AVANCE

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

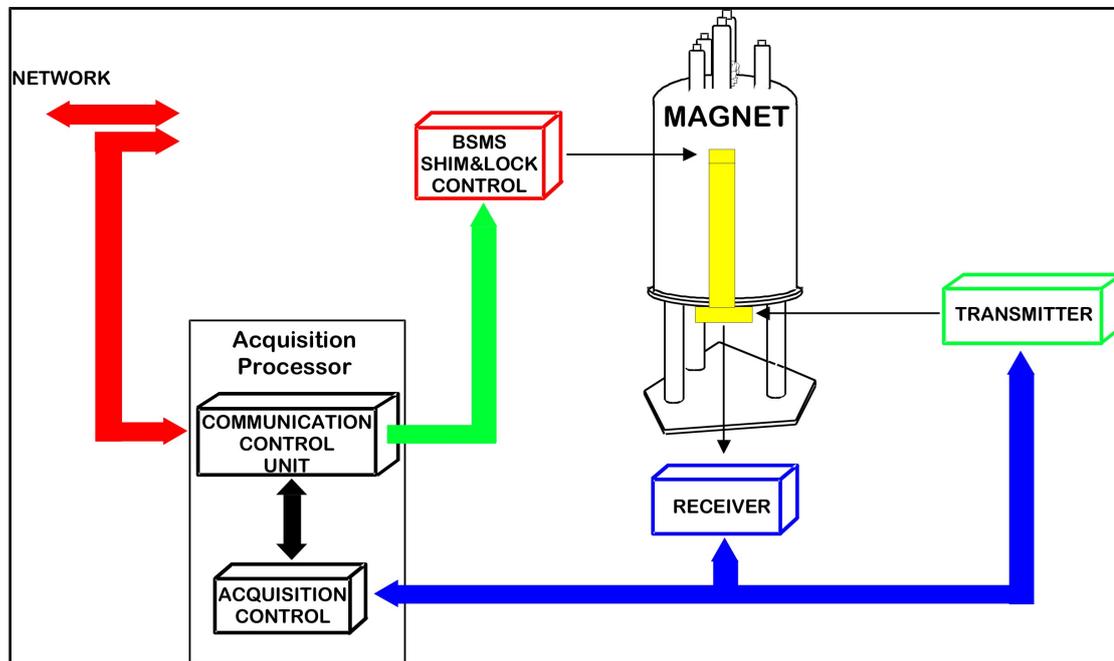


Figure 4.2: Architecture du spectromètre AVANCE

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 :

l'ordinateur hôte : il s'agit d'un PC qui exécute le logiciel TopSpin et se charge de l'analyse et du stockage des données. Toutes les opérations liées à l'acquisition des données sont commandées par un deuxième système informatique appelé [IPSO](#) (Intelligent Pulse Sequence Organizer : (Intelligent Pulse Sequence Organizer : gestionnaire de séquences d'impulsions intelligent) logé dans la console

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

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'**IPSO** (Intelligent Pulse Sequence Organizer), le système [BSMS](#) (Bruker Smart Magnet System : système intelligent de contrôle d'aimant Bruker), la [VTU](#) (Variable Temperature Unit : unité de contrôle de la température). Plusieurs amplificateurs en font également partie.

IPSO : 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. Une fois les données reçues et numérisées, les informations correspondantes sont transférées vers l'ordinateur de contrôle où elles seront traitées, puis stockées. La principale connexion avec l'ordinateur de contrôle s'effectue par une liaison Ethernet. Il est important de rappeler que l'IPSO a le contrôle total sur le fonctionnement du spectromètre pendant toute la durée d'une expérience. Ceci permet d'assurer un fonctionnement continu et de garantir ainsi l'intégrité de l'acquisition. La description détaillée de ces cartes dépasse le cadre du présent manuel.

BSMS : ce système, gérable par la commande `bsmsdisp` du logiciel, permet d'une part d'exploiter le système de verrouillage et de correction d'inhomogénéité magnétique, et d'autre part, de commander les actions d'insertion, d'éjection et de rotation de l'échantillon.

VTU : selon le modèle, la VTU se décline en version autonome séparée ou est incorporé au système BSMS. Elle a pour fonction de contrôler et maintenir constante la température de l'échantillon.

Amplificateurs, également connus sous le nom **d'émetteurs**. Ils génèrent les courants d'amplitude relativement élevée requise pour exciter l'échantillon RMN. Les amplificateurs sont soit internes (incorporés dans le module AQS), soit externes (modules autonomes séparés). 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** (également appelés amplificateurs ^1H ou amplificateurs proton) sont spécialement conçus pour amplifier les fréquences élevées associées à ^1H et ^{19}F .

Les **amplificateurs large bande** (également appelés amplificateurs X) sont conçus pour amplifier une large gamme de fréquences (à l'exception de celles de ^1H et ^{19}F).

4.3 Liaison entre l'ordinateur hôte et le système IPSO

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 de contrôle ou du système IPSO et doit être réinitialisée dès leur remise en marche. Cette procédure s'exécute automatiquement.

Voyez également

📖 Dépannage de base [► 75]

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 \[29\]](#)).

Le **système de compensation** d'inhomogénéité magnétique à température ambiante, 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 parce qu'elles ne sont pas refroidies par immersion dans un bain d'hélium liquide) sont générés par le 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 est appelée « **compensation** du champ magnétique de l'aimant ».

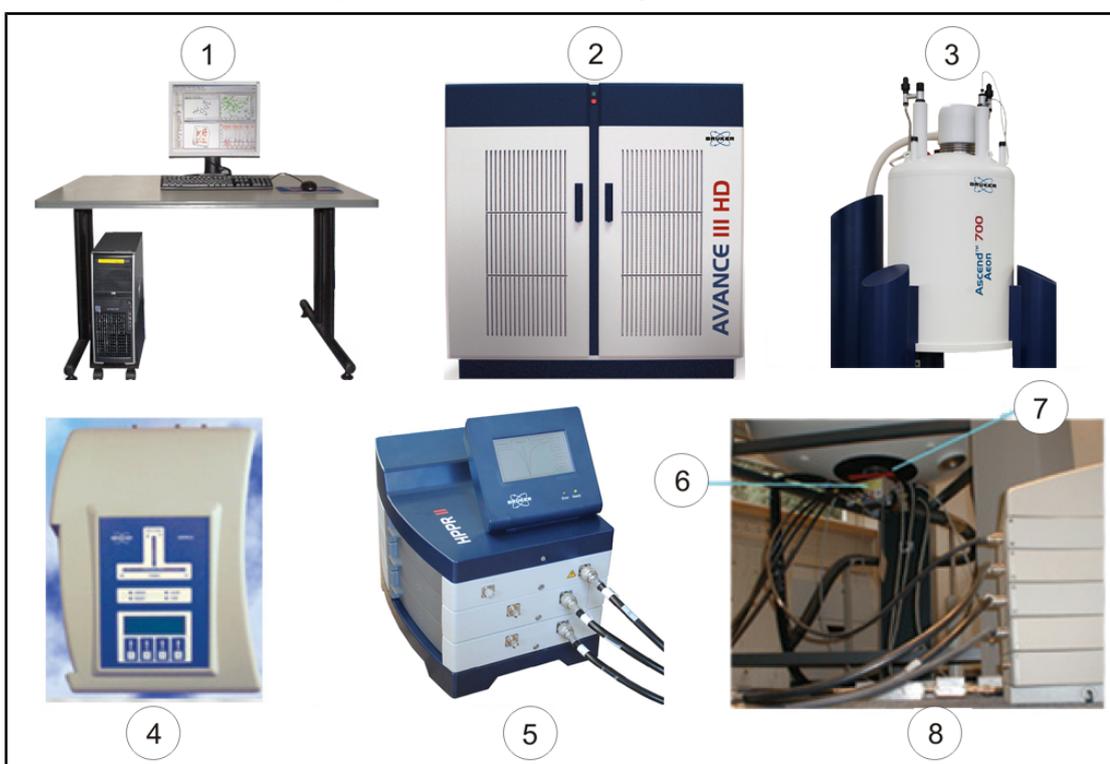


Figure 4.3: Photo de l'aimant, du système de compensation, de la sonde et du HPPR

1.	Station de contrôle	5.	HPPR/2 Module avec connexions à la sonde
2.	Console	6.	Sonde
3.	Aimant	7.	Système de compensation
4.	HPPR/2 Vue de dessus du module	8.	Sonde et système de compensation

Bien que le signal émis vers l'échantillon transite par le **HPPR** (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, les éventuelles pertes intervenant dans le câblage sont moins importantes. Le HPPR - 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 5 (**HPPR**) ou 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**, **XBB** et **2H** et un module de couverture.

La sonde est insérée dans le tube 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 protons. Plus le champ magnétique est intense, plus la fréquence des signaux induits par les protons est élevée. Si l'on utilise un aimant de 500 MHz (11.7 T) par exemple, cela signifie que les noyaux ¹H induiront des signaux d'une fréquence de l'ordre de 500 MHz. Les aimants Bruker sont disponibles dans une fourchette allant de 200 à 1000 MHz.

Les **aimants supraconducteurs** sont des **électroaimants**. 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. 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. 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.

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 - appelé dewar - d'azote qui réduit la température à 77,35 K (195,8 °C), puis un dewar d'hélium dans lequel la bobine supraconductrice est immergée. Ce réservoir est isolé thermiquement du réservoir d'azote par une deuxième enveloppe sous vide (voir figure ci-dessous).

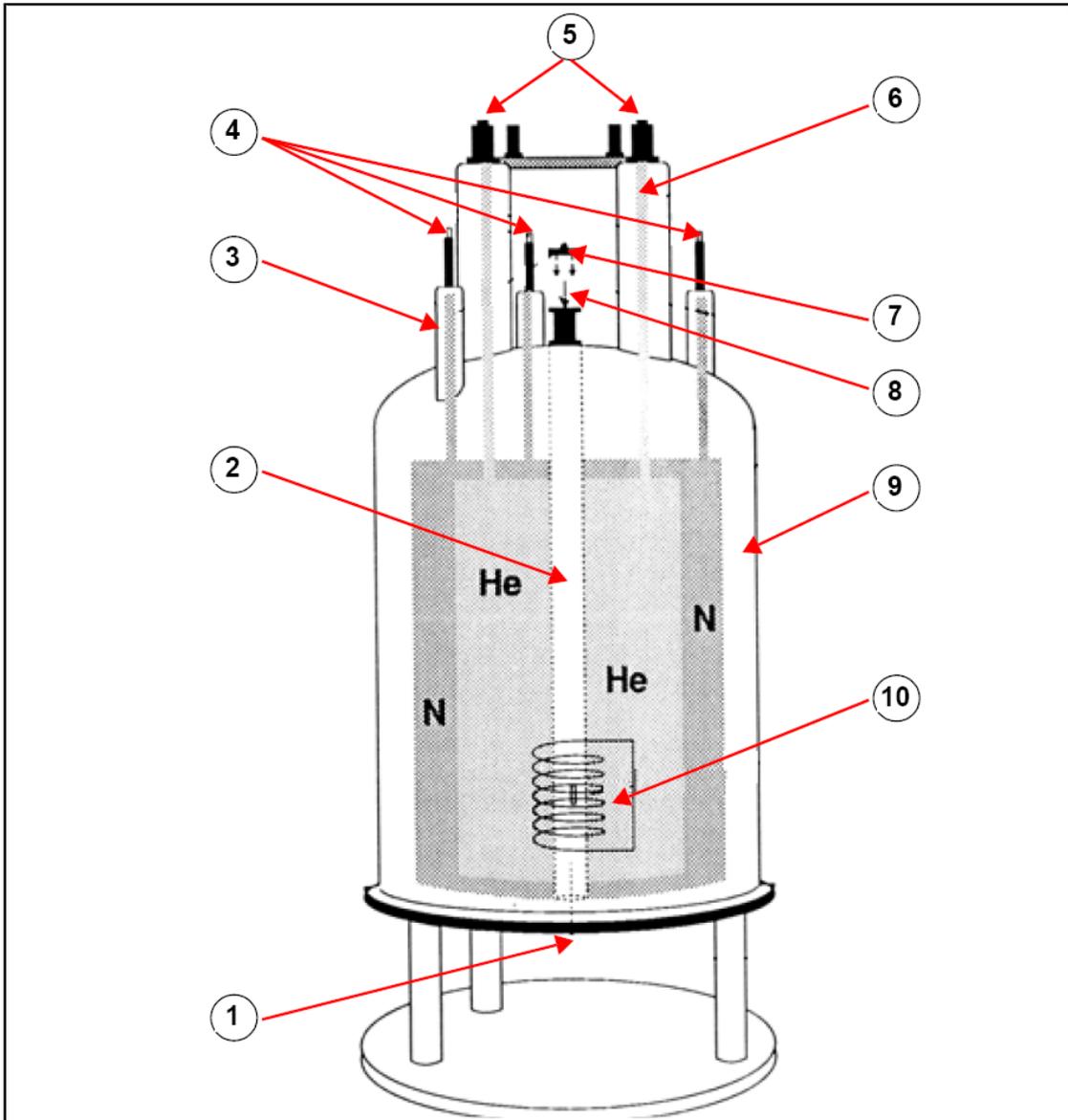


Figure 4.4: Aimant supraconducteur

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.	Bobine supraconductrice

4.5.1 Le tube central

Les réservoirs d'hélium et d'azote sont disposés de manière concentrique autour d'une 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 ou tube large. L'échantillon à analyser est introduit dans l'aimant par la partie supérieure du tube. La sonde de mesure qui accueille l'échantillon et transmet les signaux reçus et induit par l'échantillon, s'insère dans l'aimant 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 vanes qui commandent la libération des petites quantités d'hélium qui s'évaporent inévitablement.



Remarque : la manipulation des vanes 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-d6, benzène-d6, chloroforme-d et dmsod6. Afin d'illustrer quelques techniques de base de RMN, nous utiliserons, dans ce manuel, un échantillon d'antranilate de menthyle dans du dmsod6.

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 H0) 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. 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.

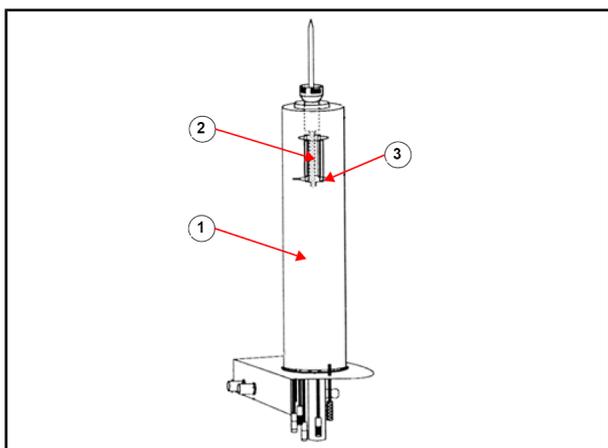


Figure 4.5: Positionnement de l'échantillon dans la sonde

1.	Sonde	3.	Bobine
2.	Volume utile d'échantillon		

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** ont été conçues pour l'observation de noyaux spécifiques, par ex. ^{13}C , tandis que les sondes multinucléaires (XBB ou large bande) peuvent être utilisées pour analyser une large gamme de noyaux. Le nombre et la conception des bobines 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 RF parviennent aux bobines par des connecteurs clairement étiquetés, situés à la base de la sonde. Le même câble est utilisé pour transporter le signal vers la sonde et depuis la sonde. Chaque sonde possède une bobine interne (dite **bobine d'observation**). Cette bobine est située à proximité directe de l'échantillon afin de maximiser 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 ce cas-ci, la bobine large bande est la bobine interne.

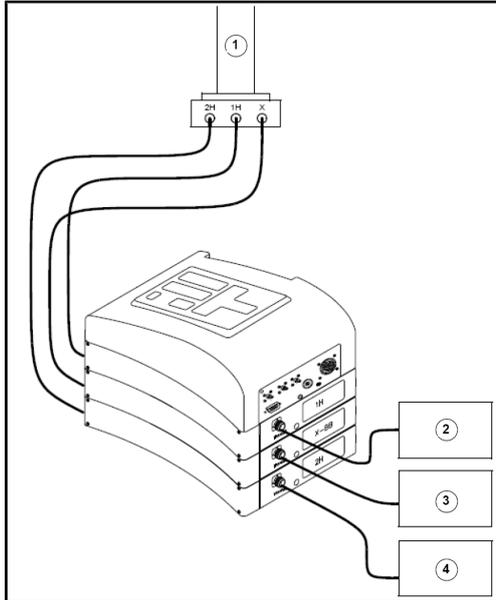


Figure 4.6: Câblage HPPR typique

1.	Sonde	3.	Amplificateur X
2.	Amplificateur proton	4.	Emetteur 2H BSMS

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 fréquence X s'étend de ^{15}N à ^{31}P et intègre ^{19}F .

Le connecteur BNC de gauche, repéré par le marquage ^2H (voir figure ci-dessous), est utilisé pour le signal de verrouillage. Les deux autres connecteurs sont réservés à ^1H et au noyau X et sont repérés par le marquage correspondant. Les câbles relient les connecteurs BNC ^1H , X et ^2H 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** intégrée à la sonde est utilisée en combinaison avec une **ligne de transfert air ou azote**. Un thermocouple qui fait office de thermomètre mesure la température de l'échantillon. Chacun de ces éléments dispose d'un connecteur facilement accessible, situé 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 et ajuste la puissance de l'élément chauffant afin de 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, du même côté que les connecteurs des éléments du contrôle de température.

Le boîtier noir situé sous la base de la sonde intègre les moteurs d'ajustement de l'accord et de l'adaptation. 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). Des noyaux différents sont excités par des fréquences différentes. L'accord implique un réglage des circuits 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 devrait être accordée et adaptée à chaque changement d'échantillon. 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](#) [42].

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

4.9 Changement de sonde

La procédure de changement de sonde est décrite ci-dessous. Les sondes sont des dispositifs fragiles et onéreux. Il faut donc consulter l'administrateur du système avant de procéder au changement de la 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 supérieure de la fenêtre TopSpin ou taper « stop » dans la ligne de commande.
2. Éteindre les dispositifs de **chauffage** ou de **refroidissement** du système par le biais de la fenêtre affichée par la commande « edte ». Laisser revenir la sonde à température ambiante si nécessaire. Ne pas éteindre le spectromètre !
3. Débrancher la connexion air/azote à la base de la sonde.
4. Oter le bouchon du tube central s'il y a lieu, puis ejecter l'échantillon éventuellement présent dans la sonde 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 (s'il y a lieu) 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, la ligne de transfert air/N₂ et toute autre connexion selon la procédure appropriée.
12. Réactiver le chauffage.

5 Procédures de base

Le présent chapitre est consacré aux opérations de base réalisées lors de chaque enregistrement d'un spectre. Le logiciel TopSpin possède une interface intuitive basée sur une série d'onglets affichant chacun un ruban spécifique 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 pos. 12 dans la figure Fenêtre TopSpin). Le ruban est constitué d'une série de boutons (voir pos 11 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.

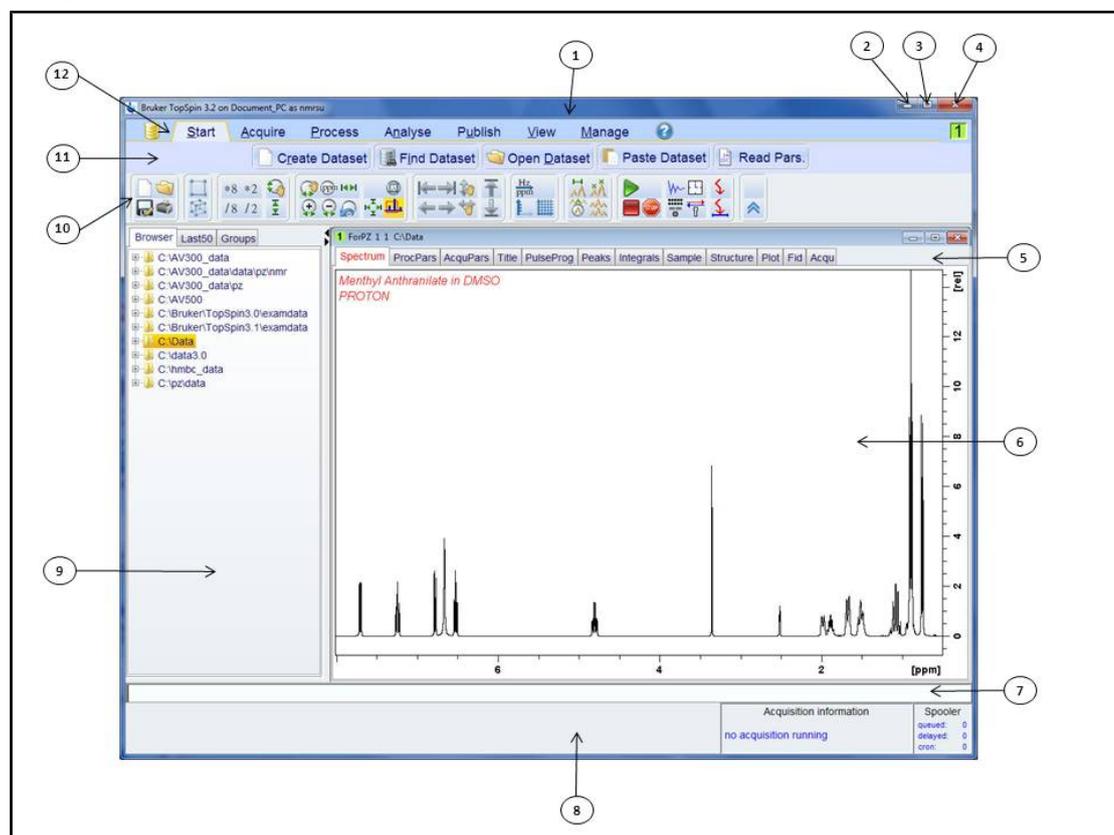


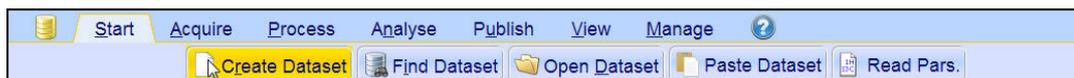
Figure 5.1: Fenêtre TopSpin

1.	Barre de titre	7.	Ligne de commande
2.	Bouton Minimiser	8.	Barre d'état
3.	Bouton Maximiser	9.	Fenêtre de navigation
4.	Bouton Fermer	10.	Barre d'outils
5.	Onglets des jeux de données	11.	Barre de boutons du ruban
6.	Fenêtre d'affichage des données	12.	Barre d'onglets

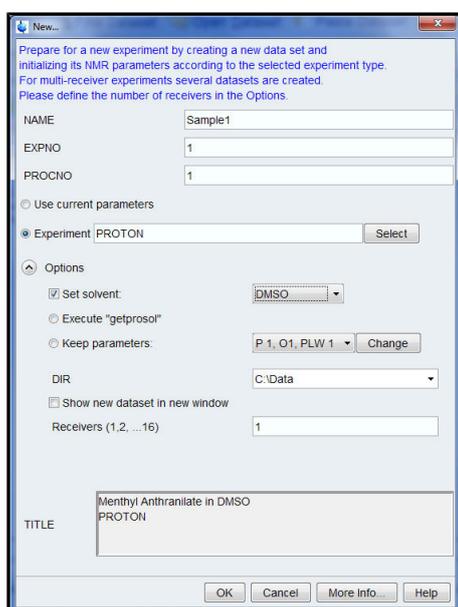
5.1.1 Création d'un nouveau jeu de données

L'utilisation régulière d'un spectromètre entraîne rapidement l'accumulation de volumes de données importants: Les utilisateurs peuvent stocker les données dans des dossiers auxquels ils pourront aisément accéder par la suite. 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. Le descripteur complet d'un jeu de données requiert l'utilisation de quatre paramètres : DIR, NAME, EXPNO, et PROCNO.

1. Cliquer sur l'onglet **Start** dans la barre des onglets du flux de travail.



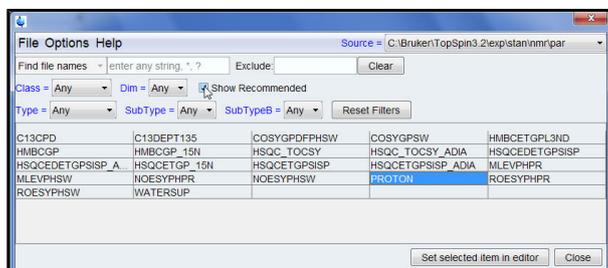
2. Cliquer sur le bouton **Create Dataset** dans la barre des boutons du flux de travail.



3. L'utilisateur peut désormais créer son propre jeu de données. Dans le champ NAME, il est possible d'entrer une chaîne de caractères. Pour les champs EXPNO et PROCNO, entrer un nombre entier, « 1 » par exemple.

4. Sélectionner l'expérience à exécuter en cliquant sur le bouton **Select** qui se trouve à droite de la liste des expériences.

5. Activer **Show Recommended** dans la fenêtre de sélection des expériences.



6. Sélectionner l'expérience (par ex. PROTON).

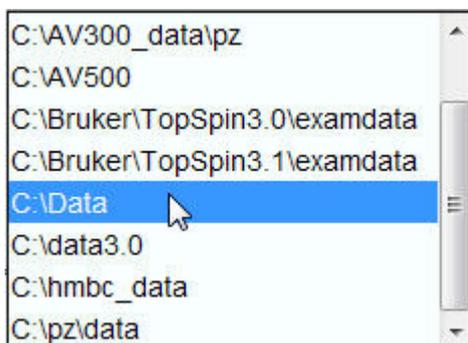
7. Dans la liste de sélection des expériences, cliquer sur l'option **Set selected item in editor**.

8. Sélectionner le solvant de l'échantillon à analyser en cliquant sur la **flèche descendante** affichée à droite de la liste des solvants.



9. Cliquer sur le solvant à sélectionner (par ex. DMSO).

10. Définir le chemin du dossier dans lequel le jeu de données sera enregistré sur le disque dur. Pour ce faire, cliquer sur la **flèche descendante** affichée à droite de la fenêtre DIR.



11. Sélectionner le chemin du dossier (par ex. C:\Data)

12. Entrer une description de l'échantillon dans le champ **Title** (facultatif).

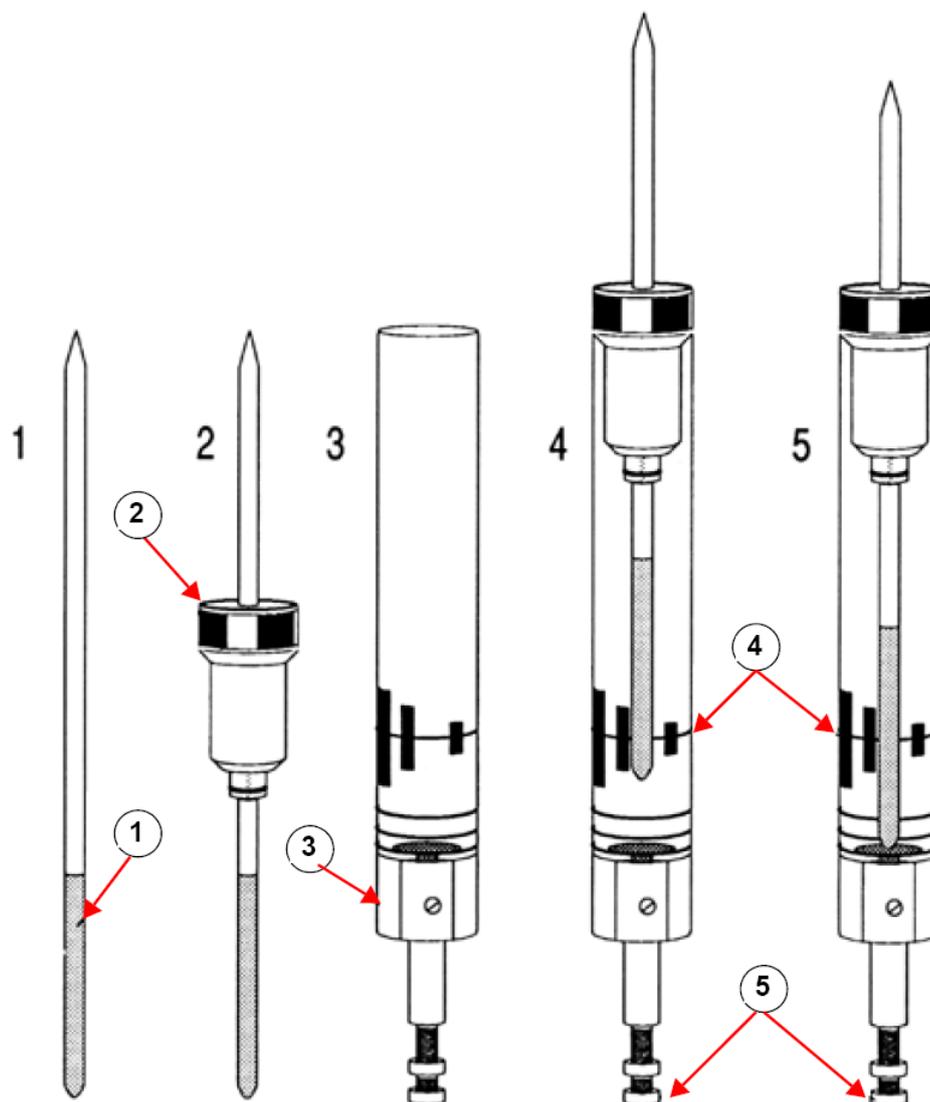
13. Cliquer sur le bouton **OK** dans la fenêtre New Data set.



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 suivant : DIR\NAME\EXPNO, où chaque EXPNO correspond à un jeu de données entièrement indépendant. Dans cet exemple, les données seront enregistrées sous **C:\Data\Sample1\1**. Ce chemin 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 et de bonne qualité.
- Filtrer la solution de l'échantillon si nécessaire.
- Utiliser le même volume d'échantillon ou la même hauteur de solution.
- Le volume de remplissage d'un tube de 5 mm correspond environ à 0,6 ml ou 5 cm.
- Le volume de remplissage d'un tube de 10 mm correspond environ à 4 ml ou 5 cm.
- Utiliser la jauge de profondeur pour ajuster la position du rotor sur le tube (1,8 cm pour les sondes ancienne génération, 2,0 cm pour les sondes nouvelle génération).



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.
- Essayer 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 à la partie supérieure du tube, vérifier qu'il y a de l'air (à l'oreille) et retirer l'échantillon qui peut s'élever jusqu'à la partie supérieure du tube.

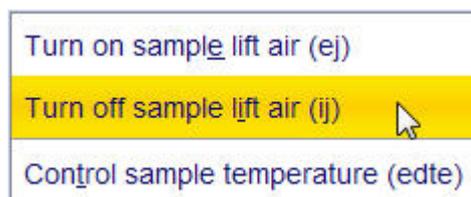
1. Cliquer sur l'onglet **Acquire**.



2. Cliquer sur la **flèche descendante** du bouton **Sample**.



3. Cliquer sur **Turn on sample lift air (ej)** pour sélectionner cette fonction.
4. Placer l'échantillon muni du rotor au sommet de l'orifice central de l'aimant.
5. Cliquer sur la **flèche descendante** associée au bouton **Sample**.



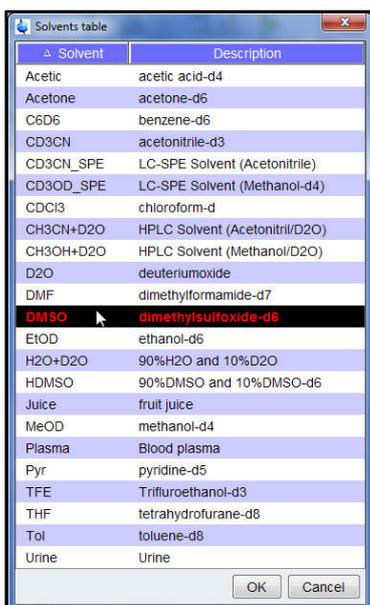
6. Cliquer sur **Turn off sample lift air (ij)** pour activer cette fonction.

5.3 Verrouillage du champ magnétique

Les solvants deutérés sont utilisés pour générer le signal qui est détecté et surveillé 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, par des valeurs appropriées au solvant. Des valeurs par défaut sont définies de manière à se rapprocher le plus possible de la réalité, le BSMS peut rapidement localiser et « se caler » sur le signal du solvant par un balayage de la fréquence ou du champ magnétique. Les paramètres qui dépendent du solvant sont répertoriés dans le tableau « edlock ».



1. Cliquer sur le bouton **Lock**.



2. Cliquer sur le solvant à sélectionner.
3. Cliquer sur le bouton **OK** dans la fenêtre du 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 figure ci-dessous). La hauteur de cette ligne est appelée niveau de verrouillage.

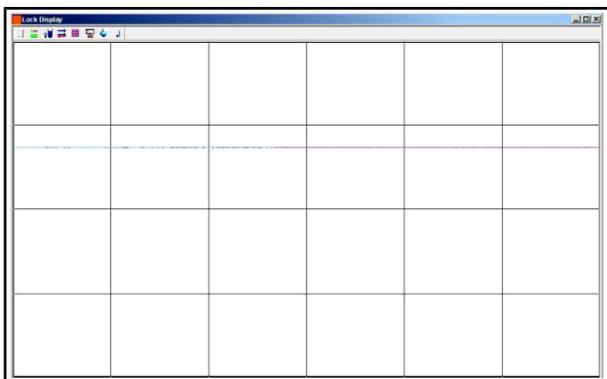


Figure 5.2: Aspect du signal de verrouillage après le verrouillage

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.

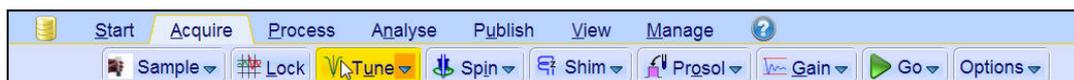
Pour les travaux de routine impliquant des solvants organiques et des sondes sélectives, les valeurs des fréquences émises présentent des variations minimales. Après l'ajustement initial de la sonde, il n'est donc pas nécessaire de procéder à un réajustement si la fréquence présente de légères variations. 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

Cliquer sur le bouton **Tune**.

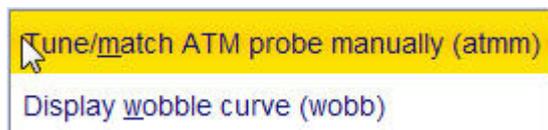


L'écran passe automatiquement en mode acquisition et affiche la courbe de syntonisation. L'accord et l'adaptation sont exécutés automatiquement. Si plusieurs fréquences sont utilisées comme dans le jeu de paramètres dans un paramètre C13CPD etc., ATMA commence par ajuster la fréquence la plus faible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

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



- Cliquer sur la **flèche descendante** du bouton **Tune**.



- Cliquer sur **Tune/match ATM probe manually (atmm)** pour activer cette option.



Remarque : la fenêtre d'accord/adaptation de la sonde ATMM (voir figure ci-dessous) ainsi qu'une fenêtre affichant la courbe de syntonisation s'ouvrent.

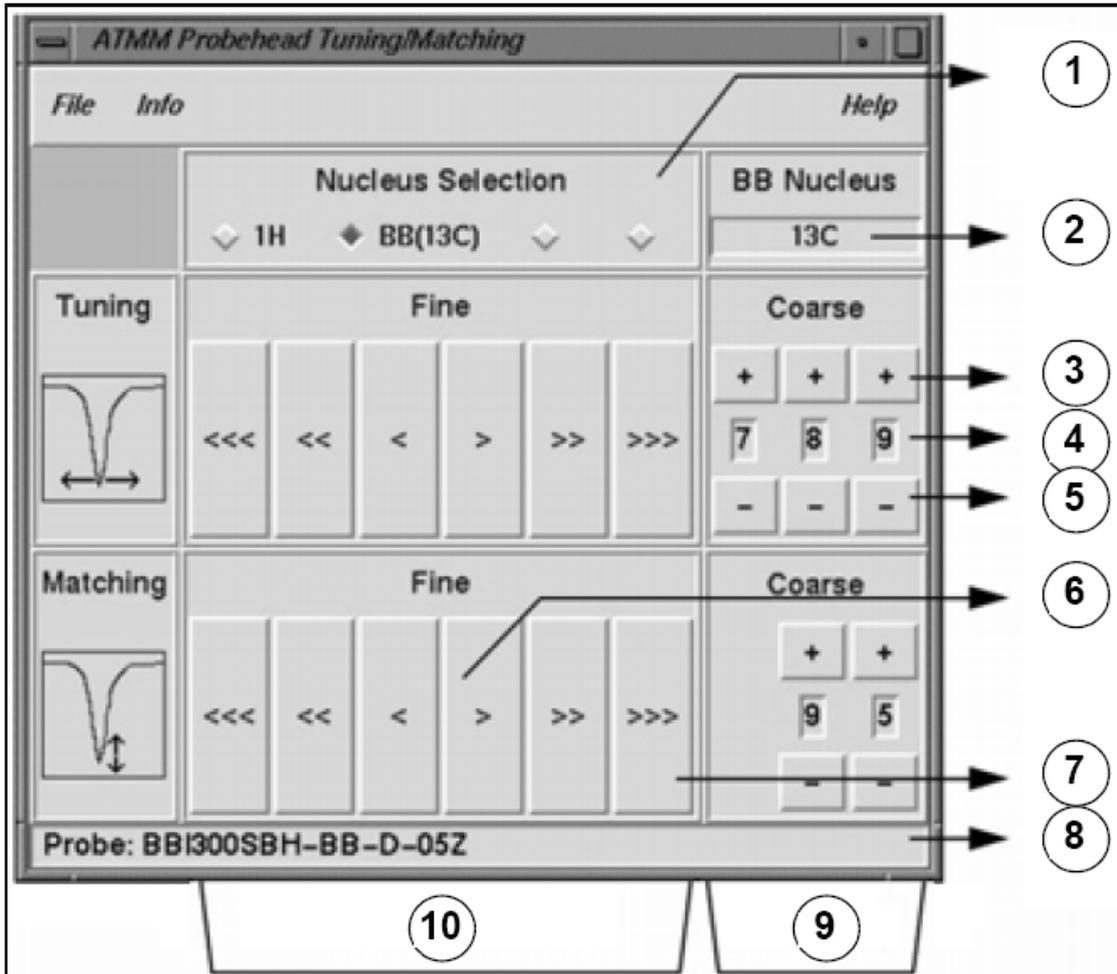


Figure 5.3: Fenêtre d'accord/d'adaptation de la sonde ATMM

1.	Fenêtre de sélection du noyau (seuls les canaux définis sont affichés).
2.	Noyau sélectionné sur le canal multinucléaire.
3.	Incrémentation de la valeur numérique.
4.	Valeur numérique correspondant au réglage actuel.
5.	Décrémentation de la valeur numérique.
6.	Bouton de variation lente (un bouton de couleur rouge et grisé indique qu'il n'y a plus de changement possible dans cette direction).
7.	Bouton de variation rapide.
8.	Type et code de la sonde.
9.	Accord et adaptation grossiers (canal multinucléaire d'une sonde large bande).
10.	Accord et adaptation fins (tous canaux).

Sélectionner un noyau adapté à l'expérience à réaliser, puis procéder au réglage en cliquant sur les boutons à flèches. Toujours commencer par l'adaptation, puis procéder à l'accord.

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 de 50 ohms dans le HPPR. La fréquence émise est centrée sur SFO1, SFO2, etc. mais balayée sur une plage définie

par la valeur du paramètre WBSW (voir ci-dessous). La courbe en résultant 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 (c.à.d. qu'elle touche l'axe de fréquence horizontale). 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.

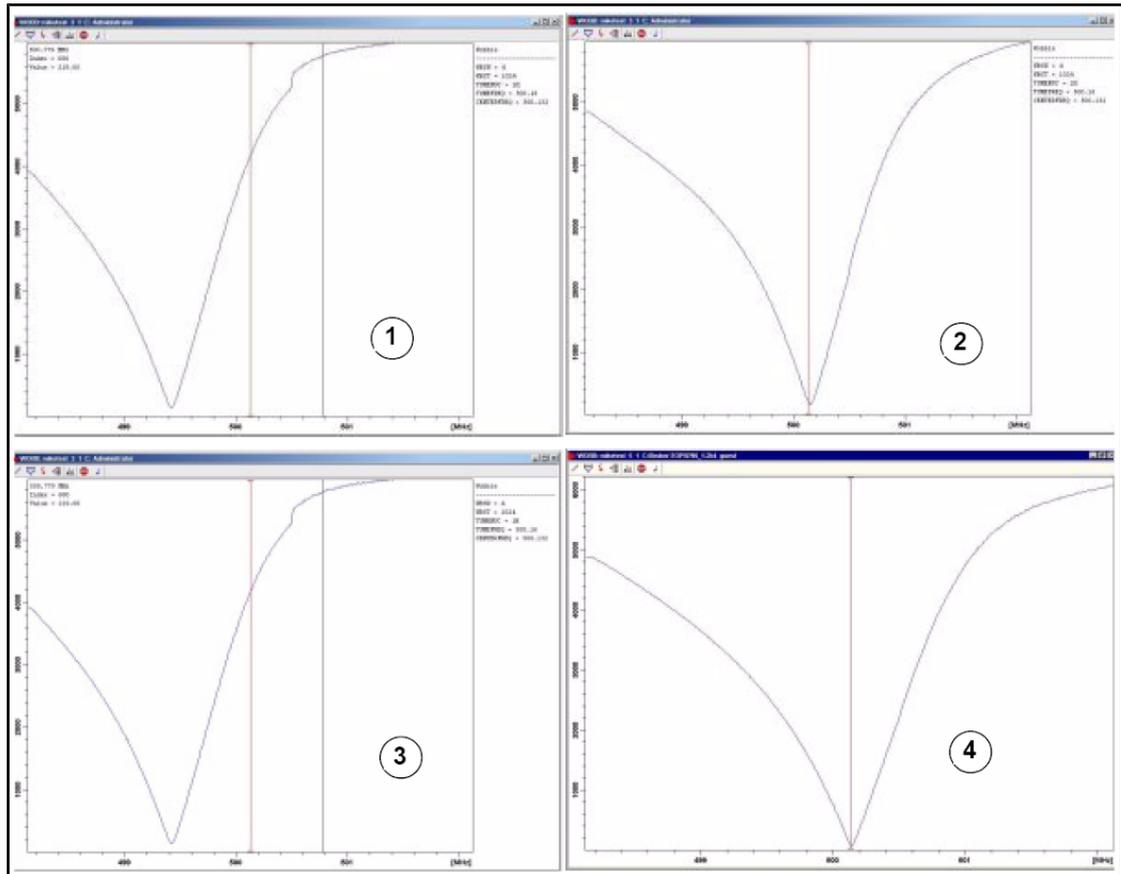


Figure 5.4: Exemples de courbes de syntonisation avec différents ajustements et adaptations

1.	Adaptation et accord 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

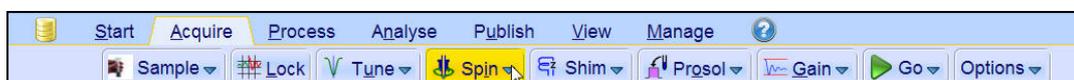
L'air comprimé a également pour fonction de faire tourner l'échantillon. La rotation de l'échantillon sert à moyenner certains défauts d'homogénéité du champ magnétique dans la zone de mesure.



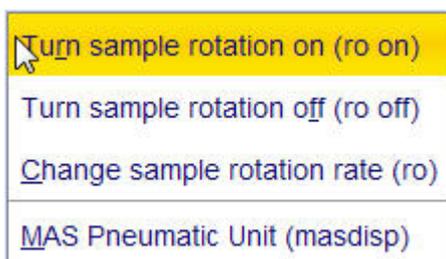
Remarque : il est recommandé de ne pas faire tourner l'échantillon lors d'expériences telles que 2D, 3D, SELECTIVE, NOEDIFF, T1, et de manière générale avec les sondes de type inverse.

Vitesses de rotation recommandée :

- 20 Hz pour une sonde de 5 mm
- 12 Hz pour une sonde de 10 mm



- Cliquer sur **Turn sample rotation on (ro on)** pour activer cette option.



- Cliquer sur **Turn sample rotation on (ro on)** pour sélectionner cette option.

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 à chaque changement d'échantillon. Elle implique des ajustements fins des éléments de compensation Z , Z^2 , Z^3 , Z^4 et Z^5 . 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 ce automatiquement.

La procédure TopShim est basée sur une technique d'imagerie utilisant un gradient de champ magnétique ("gradient shimming"); la définition d'un critère de qualité de la forme de raie finale garantit les meilleurs résultats dans toutes les situations..

TopShim utilise par défaut le signal de RMN du deutérium dans le cas de solvants deutérés; dans les autres cas (solvants majoritairement protonés tel que H₂O) la procédure se base sur le signal de RMN du proton.



- Cliquer sur le bouton **Shim**. La procédure decorection démarre immédiatement etrequiert de quelques dizaines de secondes à une minute.

5.7 Réglage des paramètres dépendant de la sonde/du solvant

es valeurs de durée d'impulsion de 900 en observation et en découplage et celle des niveaux de puissance associés peuvent être stockés pour tout noyau et pour n'importe quel canal RF (observation ou découplage) disponible. Ces valeurs qui ont été déterminées et mémorisées par l'installateur de l'appareil ou par l'administrateur sont automatiquement chargées en cliquant sur le bouton **Prosol**.



- Cliquer sur le bouton **Prosol**.

5.8 Ajustement du gain du récepteur

Le gain du récepteur 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, il suffit de cliquer sur le bouton **Gain**.



- Cliquer sur le bouton **Gain**. L'ajustement du gain du récepteur démarre immédiatement et dure de quelques secondes à quelques dizaines de secondes.

5.9 Démarrage de l'acquisition

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

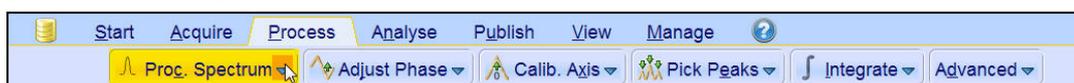


- Cliquer sur le bouton **Go**. Selon la procédure définie pour l'expérience sélectionnée, un nombre prédéfini de signaux est collecté successivement ("scans") et additionnés (à l'exception des deux ou quatre premiers qui ne sont pas conservés).

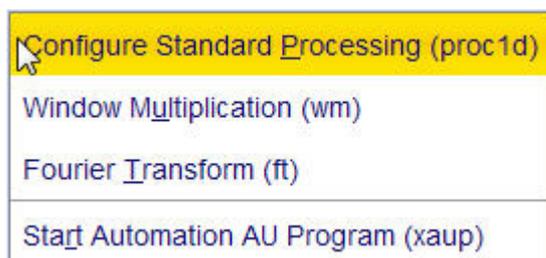
5.10 Traitement des données

Une transformation de Fourier est utilisée pour convertir le signal FID en spectre de RMN. Le nombre de points utilisés pour former le spectre en résultant est déterminé par le paramètre SI (taille). Le signal FID se transforme en un spectre constitué de SI points de données dans la partie réelle et de SI points de données dans la partie imaginaire. La valeur standard pour SI est la suivante : $SI = TD/2$. Si l'utilisateur a utilisé le jeu de paramètres « PROTON », il pourra aisément vérifier que $TD = 64K$ et $SI = 32K$ ($1K=1024$).

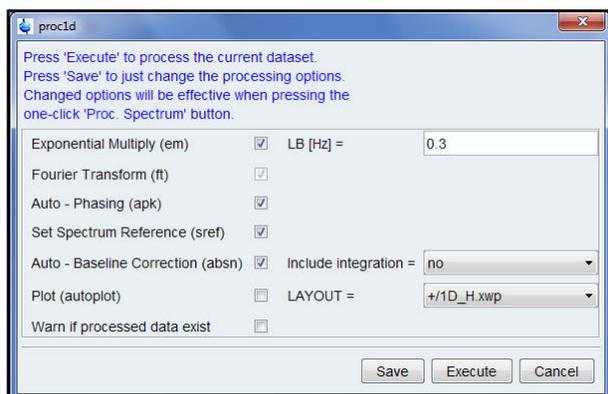
1. Cliquer sur l'onglet **Process**.



2. Cliquer sur la **flèche descendante** du bouton **Proc. Spectrum**.



3. Cliquer sur **Configure Standard Processing (proc1d)** pour sélectionner cette option.



4. Activer les options suivantes :

- **Exponential Multiply (em)**
- **Auto – Phasing (apk)**
- **Set Spectrum Reference (sref)**
- **Auto – Baseline Correction (absn)**

5. Cliquer sur **Execute** dans la fenêtre proc1d



Remarque : cliquer sur le bouton **Save** dans la fenêtre proc1d pour enregistrer les réglages de traitement.

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 du proton. 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 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.

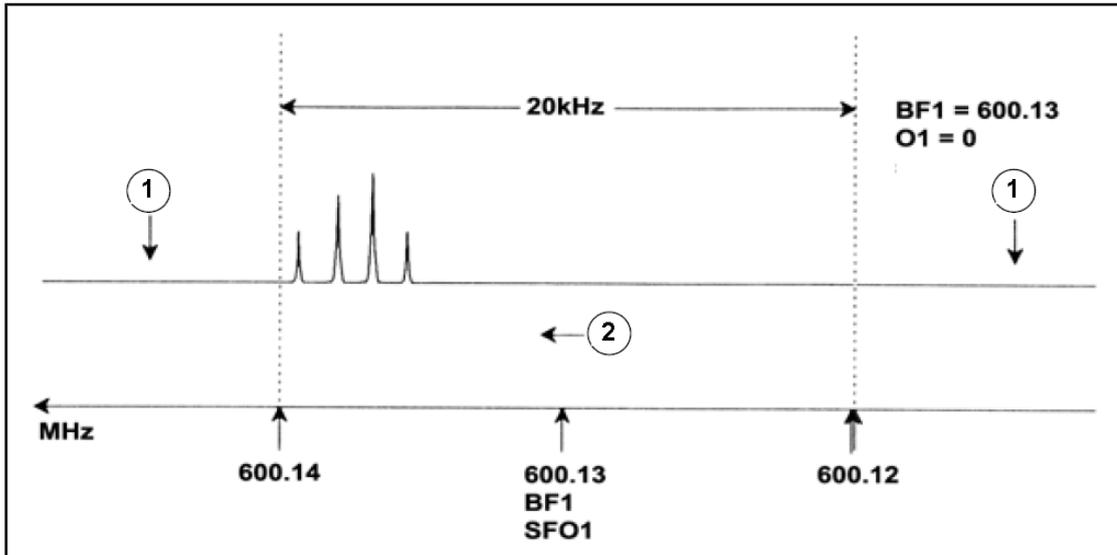


Figure 6.1: Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 0 Hz

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 largeur spectrale. De plus, il est possible que certains signaux aient une fréquence supérieure à 600,14 MHz. Mais comme ces signaux sont en dehors de la fenêtre spectrale, ils sont éliminés par filtrage et ne sont pas observés. Pour vérifier la présence de ce type de signaux, deux options sont disponibles :

- Augmenter la largeur spectrale afin d'inclure tout signal manquant. Cependant, ceci 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 attribuer une valeur à 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.

$$\Rightarrow \text{SFO1} = 600,138 = \text{BF1} + \text{O1}$$

$$\Rightarrow 600,138 = 600,13 + \text{O1}$$

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

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

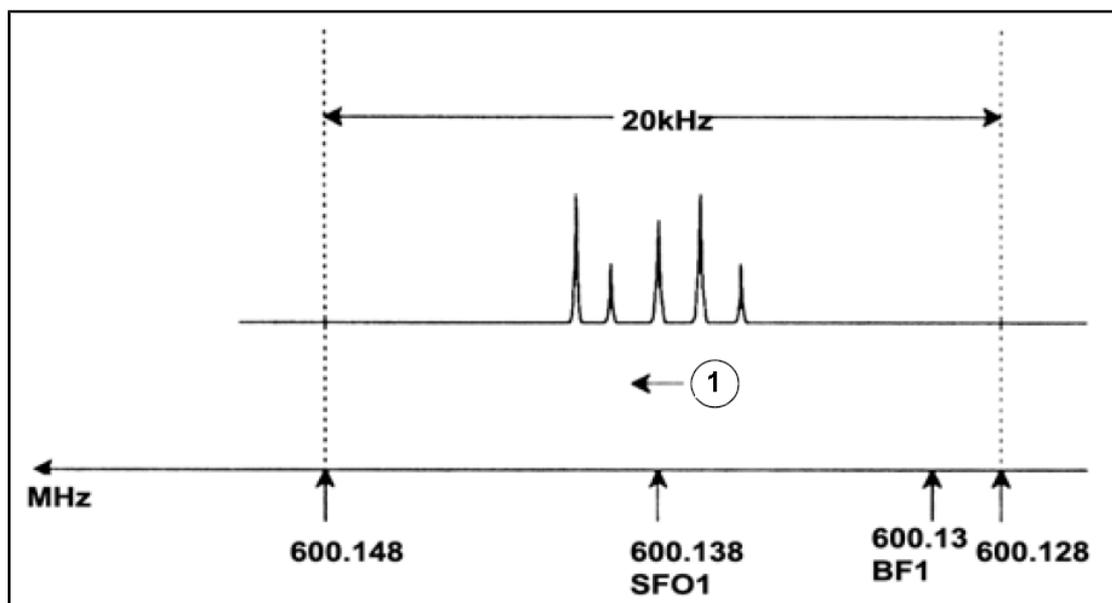


Figure 6.2: Spectre avec BF1 =600,13 MHz, O1= 8 kHz

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 d'augmenter le temps d'acquisition du signal.

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. Cela 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.

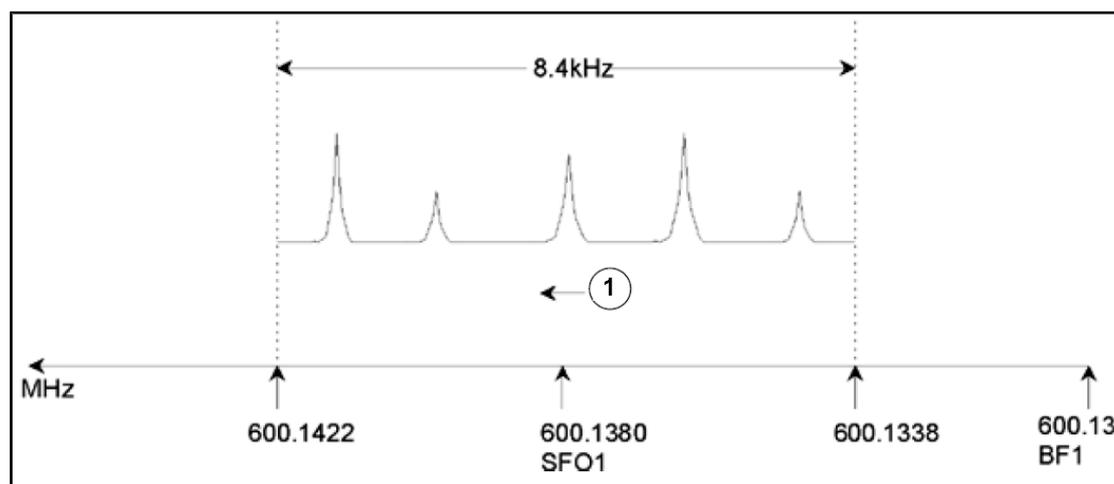


Figure 6.3: Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz, SWH = 8,4 kHz

1.	Fréquence		
----	-----------	--	--

Définition des paramètres concernant l'acquisition et la fréquence

Il faut noter que la valeur de SWH utilisée dans une expérience donnée est seulement déterminée par l'échantillon qui est analysé. La valeur de 14 ppm pour un spectre de proton permet de détecter la plupart des signaux induits par les protons.

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

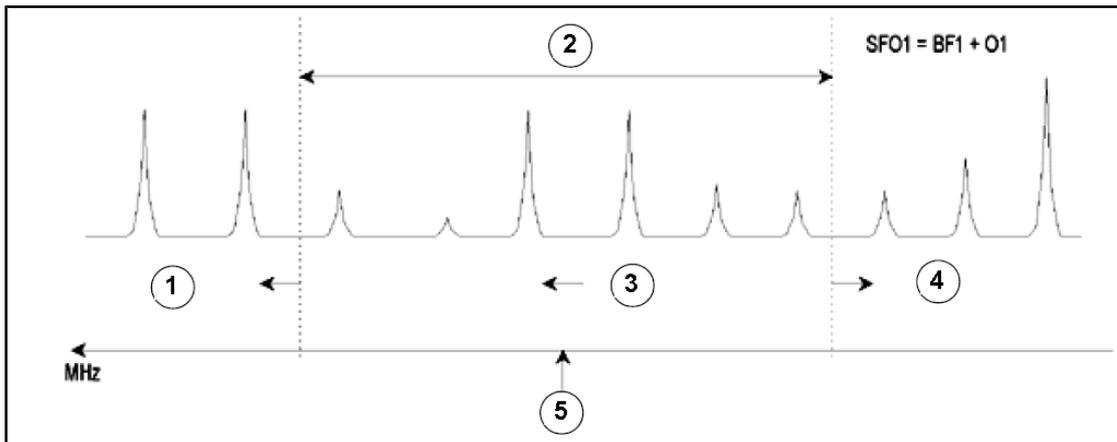


Figure 6.4: Interaction de SFO1, BF1 et O1

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

7 L'échantillon

L'analyse d'échantillons en phase **solide** produit des spectres composés de signaux larges et la structure fine qui intéresse le plus les spectroscopistes ne peut être résolue. Par conséquent, il faut généralement dissoudre les échantillons solides dans un solvant approprié avant de procéder à l'acquisition. Il en va de même pour les **échantillons liquides**. Dans les solvants organiques, il se peut que l'on ajoute une faible quantité de composé de référence. Cependant, il faut garder à l'esprit que l'échantillon doit être le plus pur possible pour obtenir les meilleurs résultats. Au mieux, les signaux d'**impuretés** compliqueront le spectre inutilement ; au pire, les signaux pertinents seront masqués. Une attention particulière doit être accordée afin de s'assurer que l'échantillon est exempt d'**impuretés magnétiques** car celles-ci entraînent un élargissement des pics et une dégradation de la résolution spectrale. Un filtrage 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 méticuleusement 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 adéquat. Puisque 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 constitué par du deutérium). Bien qu'il existe de nombreux solvants, les solvants deutérés généralement utilisés sont les suivants : chloroforme-d, dimethylsulfoxyde-d₆, benzène-d₆, acétone-d₆. 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. Cela maximise la totalité de l'échantillon dans le volume utile, ce qui augmente la sensibilité de l'expérience.
2. **Interférence 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 devraient pas se chevaucher avec les 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. Parmi les solvants RMN, certains sont également 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 siccatif ou en ajoutant un tamis moléculaire lors du stockage du solvant.

Le choix du solvant pour un échantillon particulier sera le meilleur compromis entre les avantages et les inconvénients que présente chaque solvant. Pour de plus amples détails sur les solvants spécifiques, une recherche par 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 moyenner 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.

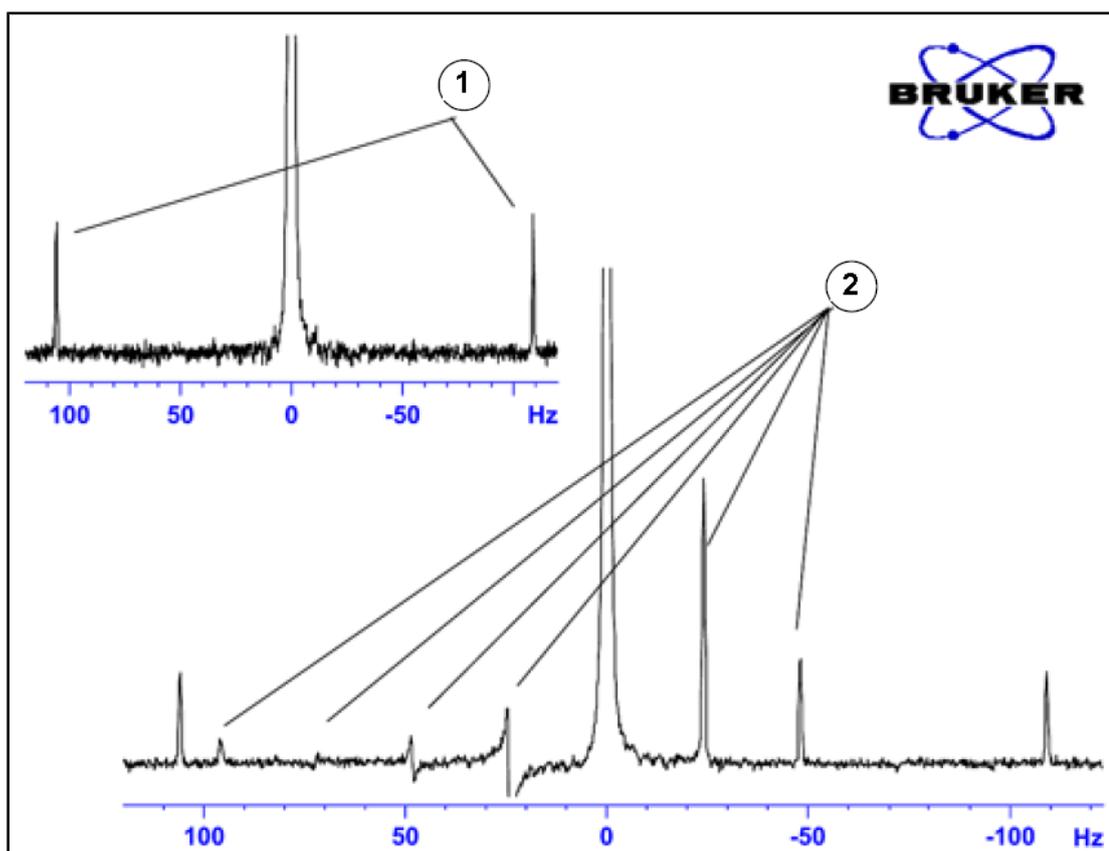


Figure 7.1: Spectre présentant des bandes latérales de rotation

1.	Satellites ^{13}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 devrait être filtrée lors du transfert dans le tube pour qu'elle soit exempte de poussières 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 :

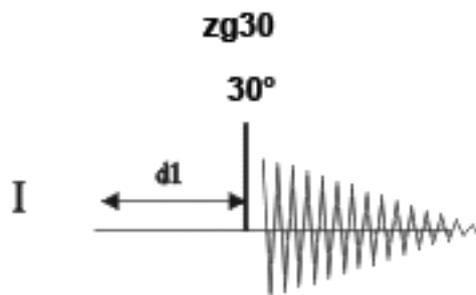
1. Pour un échantillon solide placé dans un tube de 5 mm, dissoudre jusqu'à 20 mg d'échantillon dans 0,6 ml du solvant choisi (pour des tubes de 10 mm, dissoudre jusqu'à 80 mg dans 2,5 ml). Pour les échantillons liquides en général, et en cas d'observation du proton, une solution à 20% en volume est adéquate.
2. Ajouter une petite quantité (~ 0,1 %) du composé de référence tétraméthylsilane (TMS). Veiller à ce que le signal du TMS soit inférieur ou égal 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 par le biais d'une pipette Pasteur contenant une petite pastille d'essuie-tout.
4. Filtrer 0,2 ml de solvant à travers le filtre se trouvant dans le tube. La solution ainsi obtenue doit présenter une hauteur de trois à quatre centimètres.
5. Fermer le tube avec un bouchon, sceller la partie supérieure avec du parafilm afin de réduire l'évaporation, puis étiqueter le tube au niveau de la partie supérieure. Vérifier impérativement 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 surgir en cas d'utilisation d'un filtre en laine de verre, en particulier si T_1 doit être mesuré.

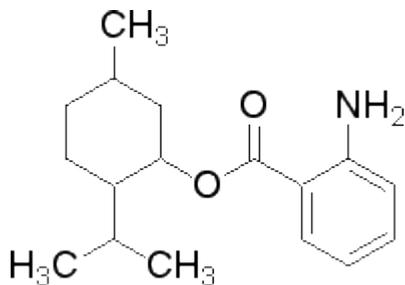
8 La RMN du proton

Le présent chapitre est consacré à l'acquisition et au traitement d'un spectre RMN ^1H 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 d_1 , 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° . Les deux paramètres, **D1** et **P1**, correspondent respectivement à la durée du délai de relaxation et à celle de l'impulsion RF 90° .



Les intervalles de temps décrits dans les diagrammes de séquence d'impulsion ne sont pas représentés à l'échelle. Par exemple, d_1 correspond spécifiquement à quelques secondes alors que p_1 a une durée de quelques microsecondes.

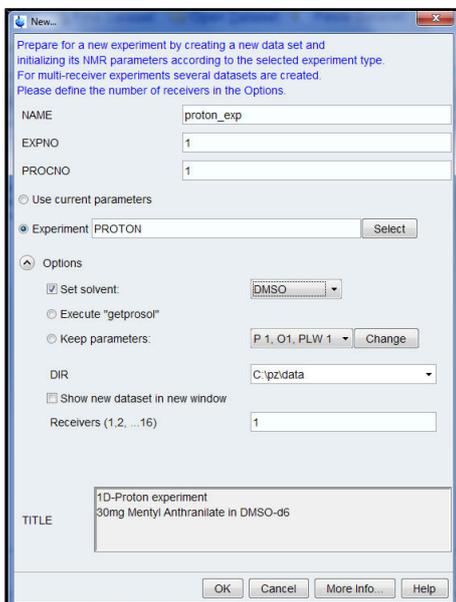
L'échantillon utilisé est le suivant : **30 mg d'antranilate de menthyle dans DMSO d_6** .



8.1 Obtention du spectre proton

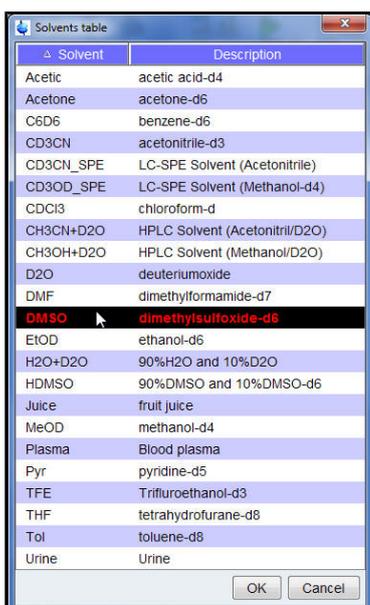
Les principales étapes sont décrites dans le chapitre **Procédures de base**. Elles sont résumées ci-après :

1. Création d'un nouveau jeu de données.



Remarque : le dossier DIR est spécifique aux données enregistrées. Il peut donc afficher des entrées différentes de celle qui est illustrée dans la figure ci-dessus. Cliquer sur la flèche descendante pour accéder à un dossier spécifique.

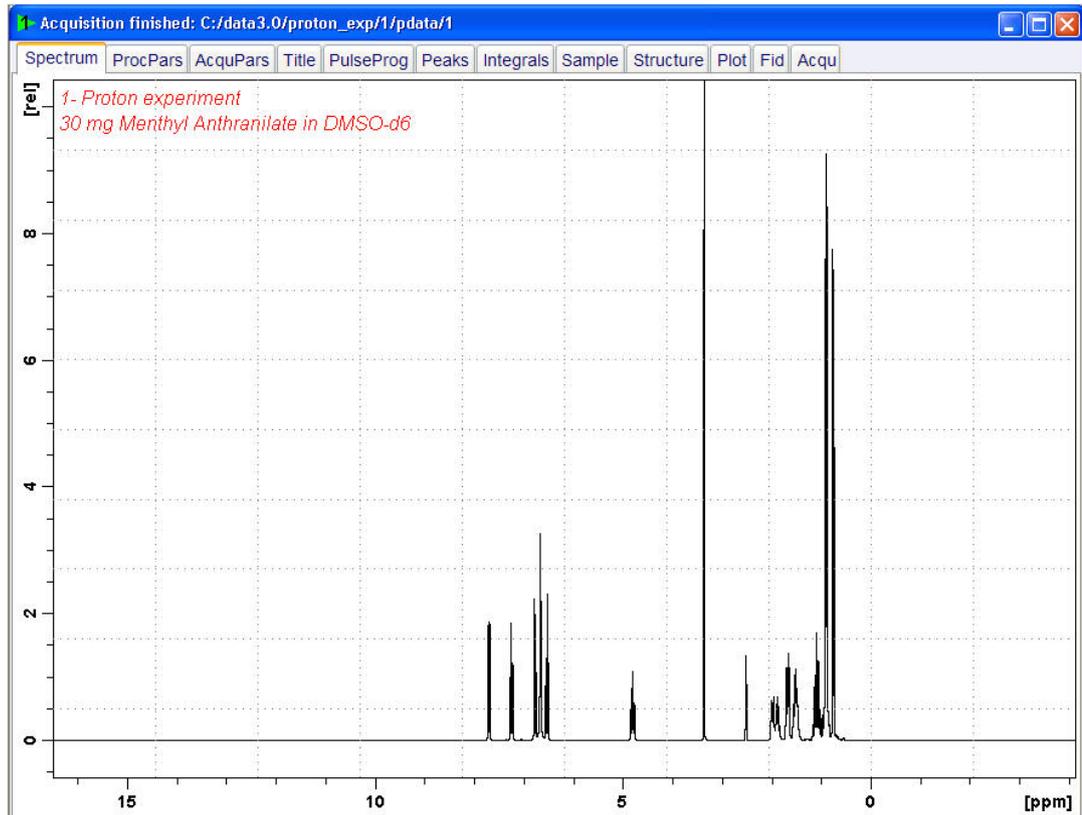
2. Préparation de l'échantillon.
3. Introduction de l'échantillon muni du rotor dans l'aimant.
4. Verrouillage du champ magnétique.





Remarque : Cliquer sur **DMSO** pour sélectionner le solvant de l'échantillon.

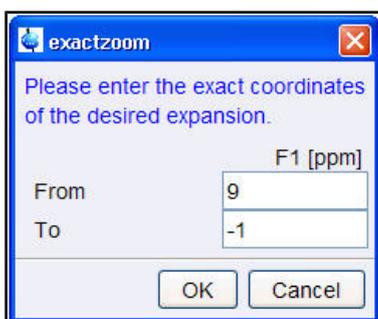
5. Ajustement et adaptation de la sonde.
6. Rotation de l'échantillon.
7. Compensation de l'inhomogénéité magnétique.
8. Réglage des paramètres dépendant de la sonde/du solvant.
9. Ajustement du gain du récepteur.
10. Démarrage de l'acquisition.
11. Traitement des données.



8.1.1 Optimisation de la largeur spectrale

L'optimisation de la largeur spectrale permet d'obtenir dans les meilleures conditions la résolution numérique souhaitée et une meilleure séparation des pics du spectre proton.

1. Cliquer sur le pictogramme **ppm (Exact zoom)** de la barre d'outils.

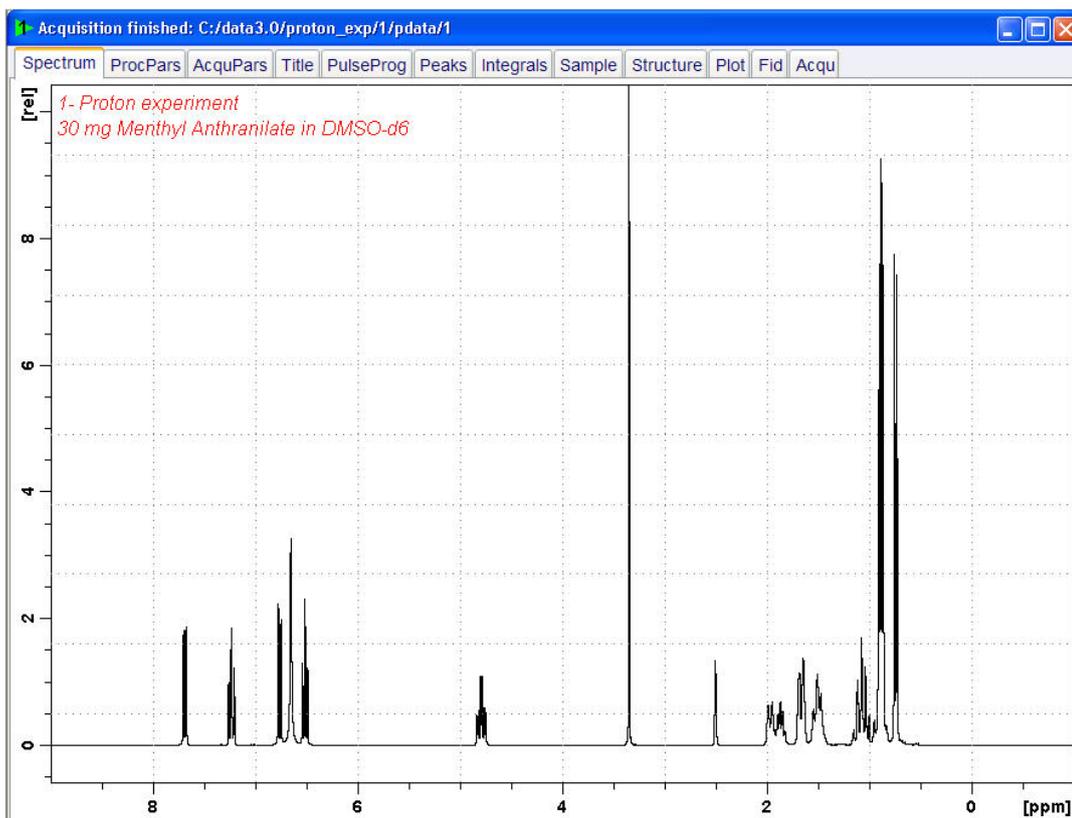


2. Entrer les valeurs F1 [ppm] suivantes :

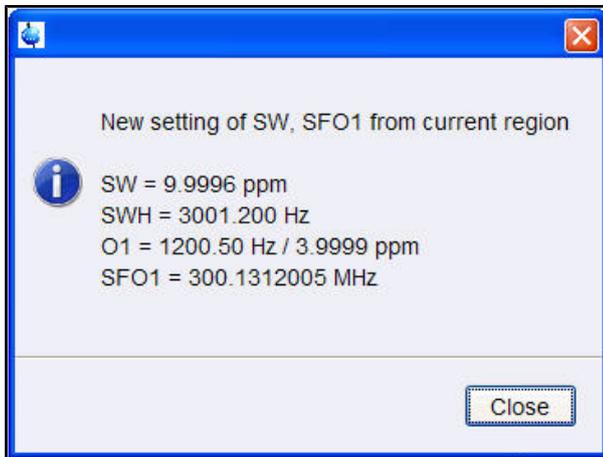
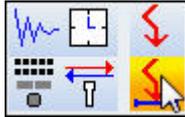
De = 9

À = -1

3. Cliquer sur le bouton **OK** de la fenêtre « ExactZoom ».



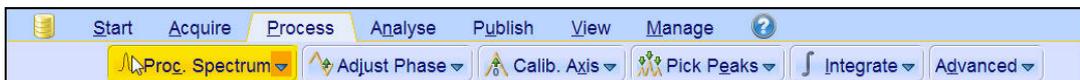
4. Cliquer sur le pictogramme **Set SW to current region, and SFO1 to center of region** dans la **barre d'outils**.



5. Cliquer sur le bouton **Close** dans la fenêtre « New setting of SW ».
6. Cliquer sur le pictogramme **Start acquisition** dans la barre d'outils.



7. Cliquer sur l'onglet **Process**.



8. Cliquer sur le bouton **Proc. Spectrum**.

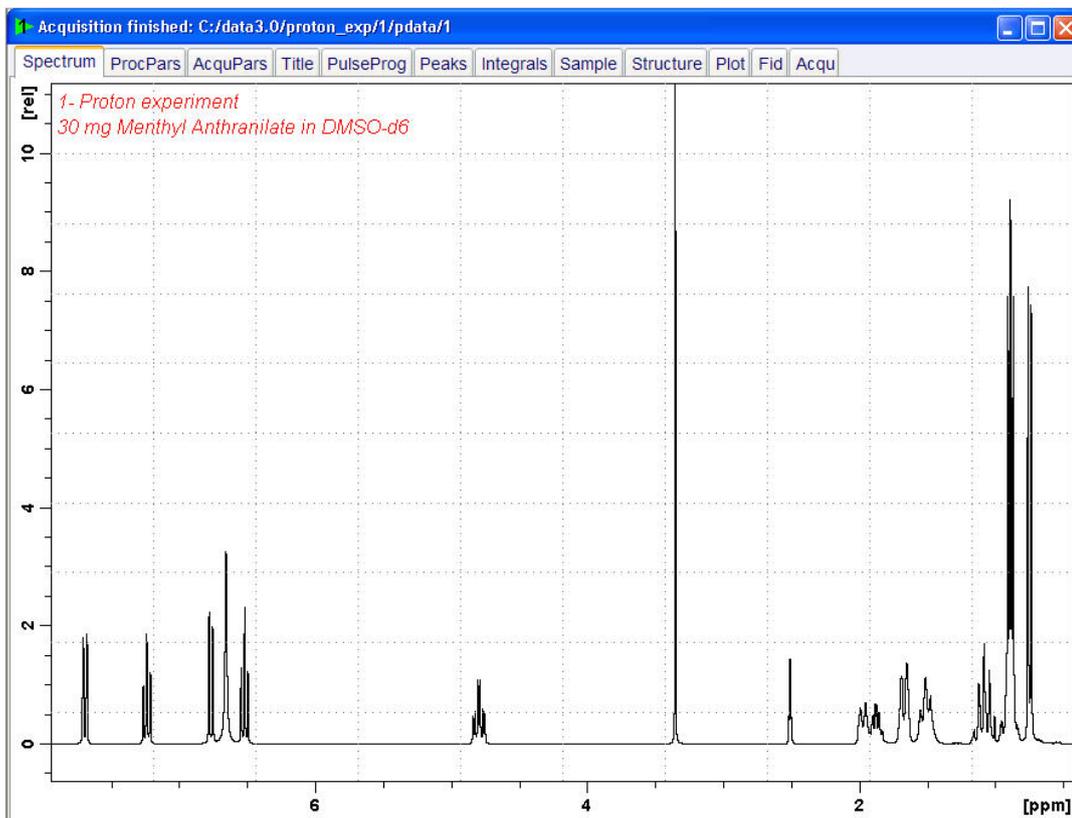


Remarque : cette fonction exécute les opérations de traitement enregistrés de la fenêtre proc1d.

8.2 Intégration

Pour réaliser une analyse quantitative du spectre, les surfaces ou intégrales des pics sont comparées les unes aux autres. Il est courant d'intégrer un spectre de RMN du proton pour comptabiliser le nombre de protons dans la molécule analysée.

1. Afficher le spectre de manière à inclure tous les pics.



2. Cliquer sur le bouton **Integrate**.

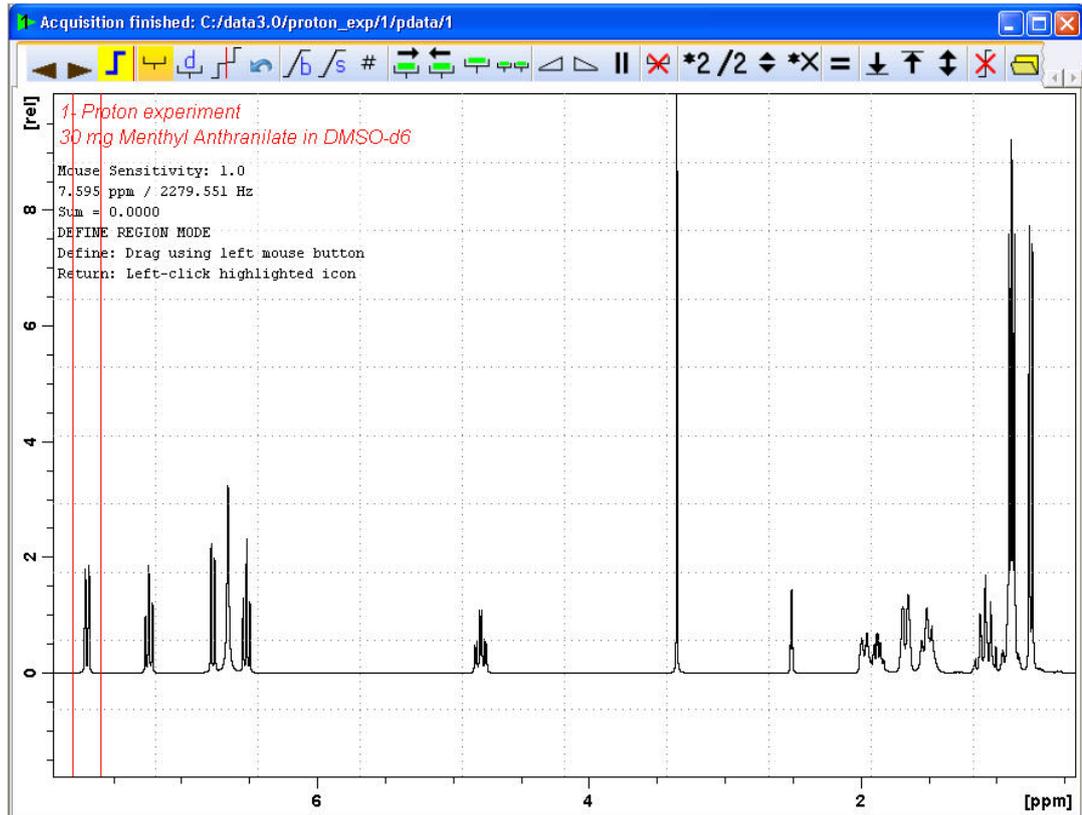


Remarque : l'utilisateur accède au mode d'intégration manuel. D'autres options sont disponibles. Pour les visualiser, cliquer sur la flèche descendante, associée au bouton «Integrate ».

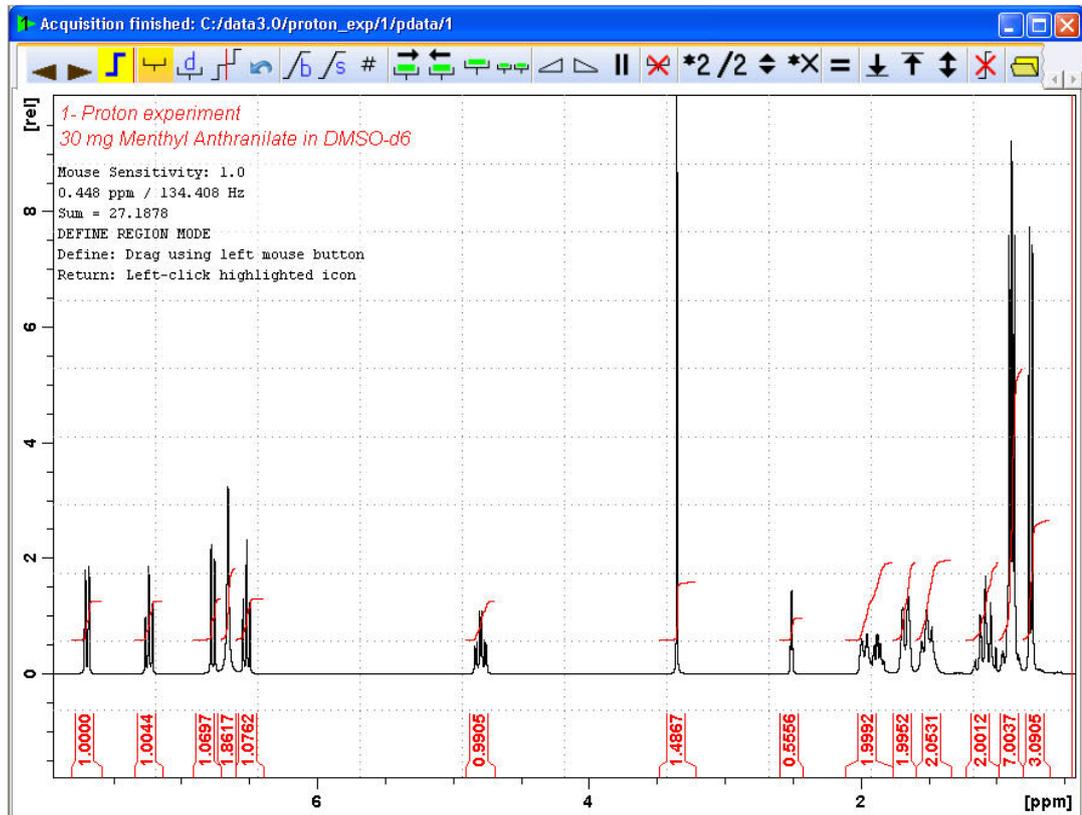
Les onglets du jeu de données sont remplacés par la barre d'outils d'intégration :



3. Positionner le curseur de la souris à gauche du premier pic à intégrer, puis tout en maintenant le bouton de la souris enfoncé, déplacer le curseur à droite du pic ; relâcher le bouton de la souris pour créer l'intégrale.



4. Répéter l'étape 3 pour les autres pics.



5. Cliquer sur le pictogramme **Return**, **save region** de la barre d'outils d'intégration.



8.3 Impression du spectre

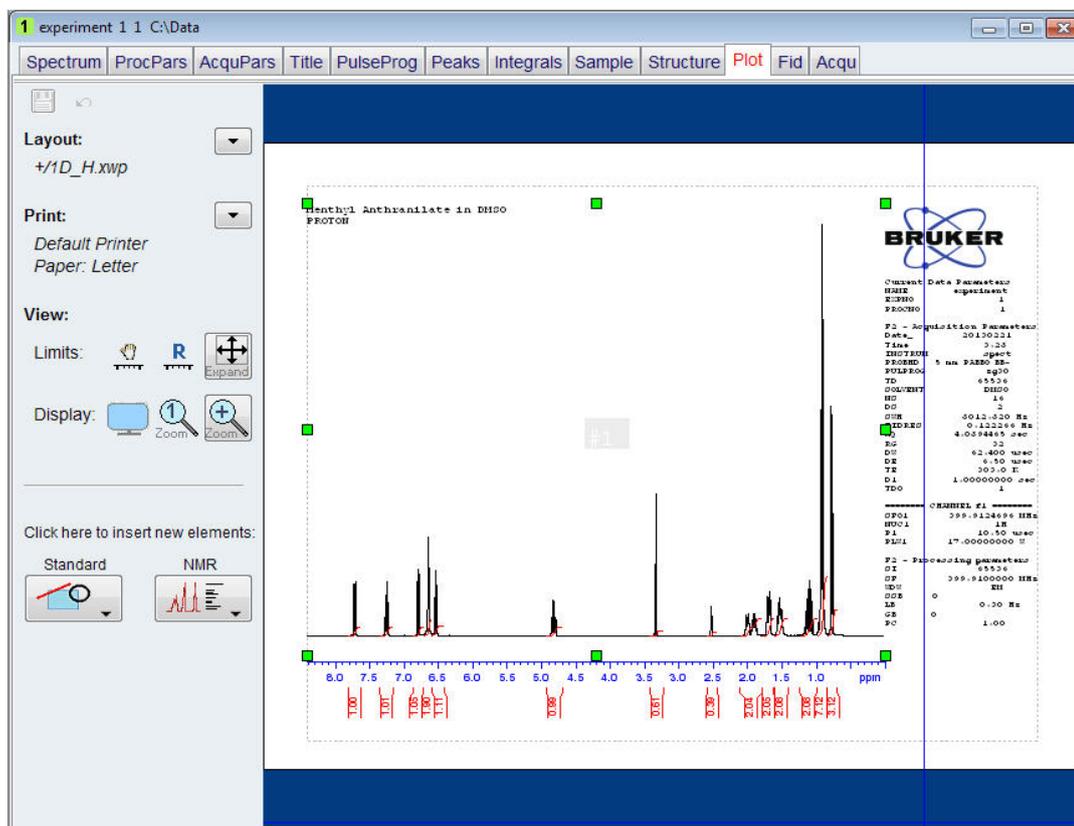
1. Afficher le spectre de manière à inclure tous les pics.
2. Cliquer sur le pictogramme **Retain expansion and scale** dans la barre d'outils.



3. Cliquer sur l'onglet **Publish**.

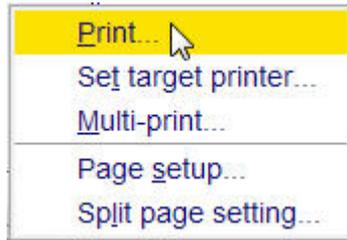


4. Cliquer sur le bouton **Plot Layout**.



Remarque : les outils figurant dans la partie gauche de l'écran permettent de procéder à des modifications si nécessaire.

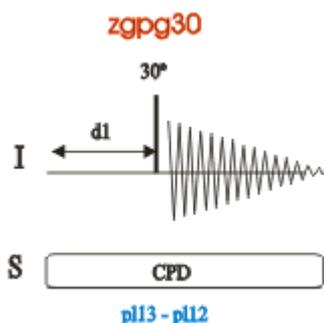
5. Cliquer sur la **flèche descendante** dans la section **Print** de la fenêtre Plot Layout.



6. Cliquer sur l'option **Print** pour la sélectionner.

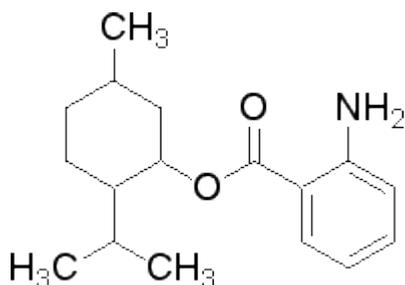
9 La RMN du carbone-13 avec découplage des protons

Le présent chapitre est consacré à l'acquisition et au traitement d'un spectre RMN ^{13}C unidimensionnel. Le jeu de paramètres standard Bruker **C13CPD** inclut la séquence d'impulsion **zgpg30**, illustrée dans la figure ci-dessous. Le canal ^{13}C (I) comprend les éléments suivants : délai de relaxation, impulsion RF et temps d'acquisition au cours duquel le signal est enregistré. L'angle d'impulsion employé est de 30° . Les deux paramètres, **D1** et **P1**, correspondent aux durées respectives du délai de relaxation et de l'impulsion RF d'angle 90° . Le canal ^1H (S) est constitué d'une irradiation continue programmée 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 salins en phase aqueuse pour lesquels une puissance de découplage trop élevée serait problématique.



Les intervalles de temps décrits dans les diagrammes de la séquence d'impulsion ne sont pas représentés à l'échelle. Par exemple, **d1** représente typiquement une durée de quelques secondes et **p1** une durée de quelques microsecondes.

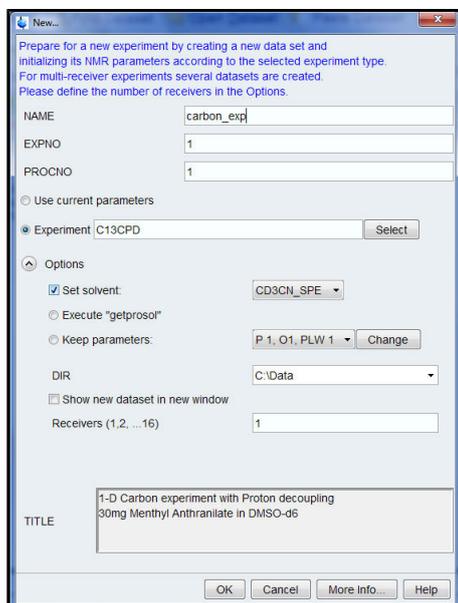
L'échantillon utilisé est le suivant : **30 mg d'antranilate de menthyle dans DMSO-d6**.



9.1 Obtention du spectre 13C

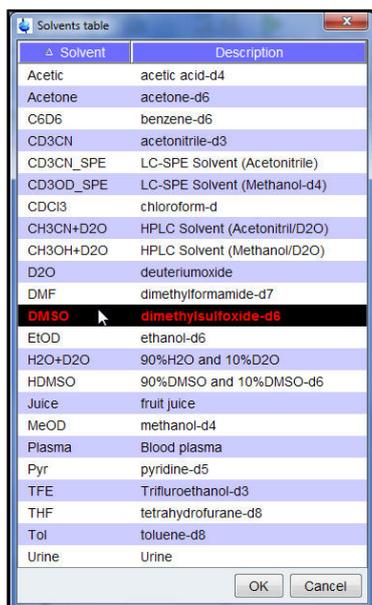
Les principales étapes sont décrites dans le chapitre [Procédures de base \[p. 37\]](#). Elles sont décrites ci-après :

1. Création d'un nouveau jeu de données.



Remarque : le dossier (DIR) est spécifique aux données enregistrées. Il peut donc afficher des entrées différentes de celle qui est illustrée dans la figure ci-dessus. Cliquer sur la flèche descendante pour accéder à un dossier spécifique.

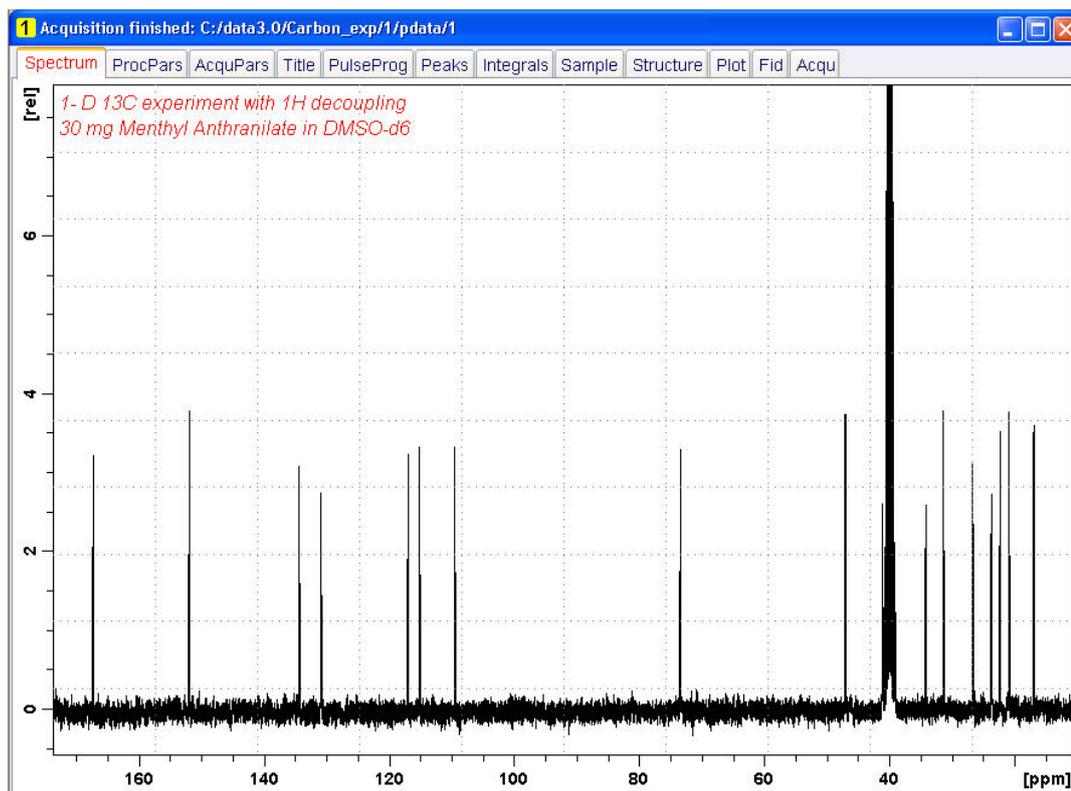
2. Préparation de l'échantillon.
3. Introduction de l'échantillon muni du rotor dans l'aimant.
4. Verrouillage du champ magnétique.

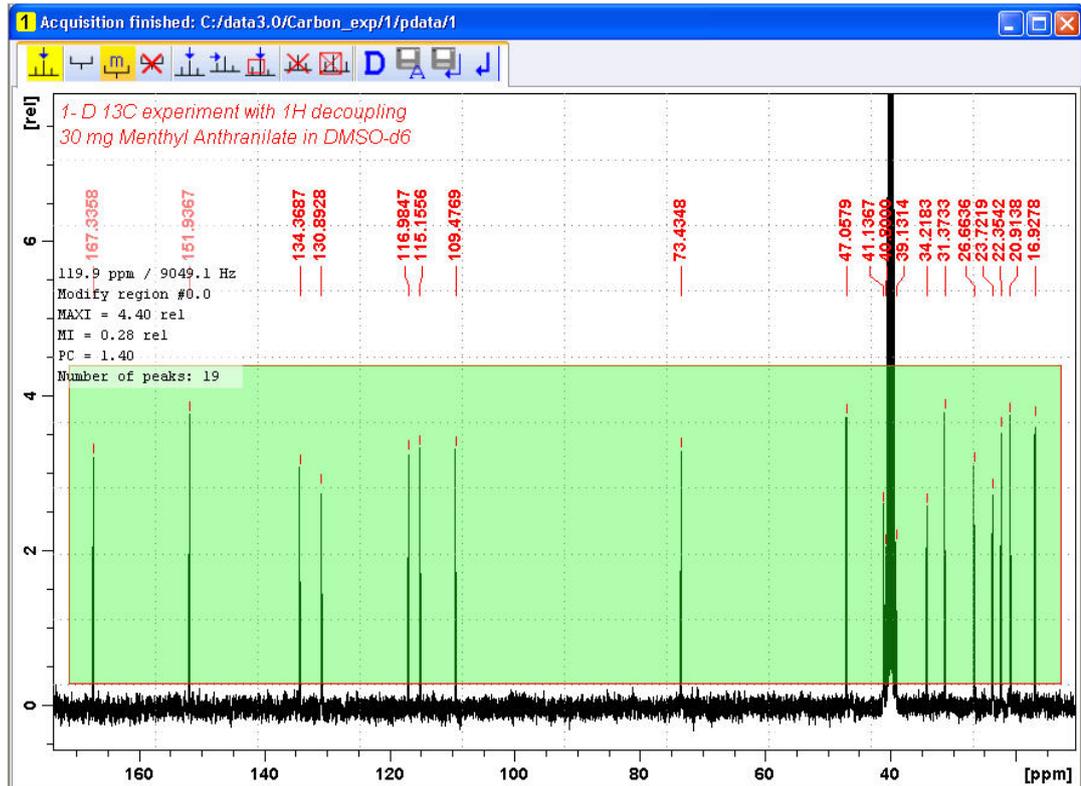




Remarque : Cliquer sur **DMSO** pour sélectionner ce solvant dans le tableau des solvants.

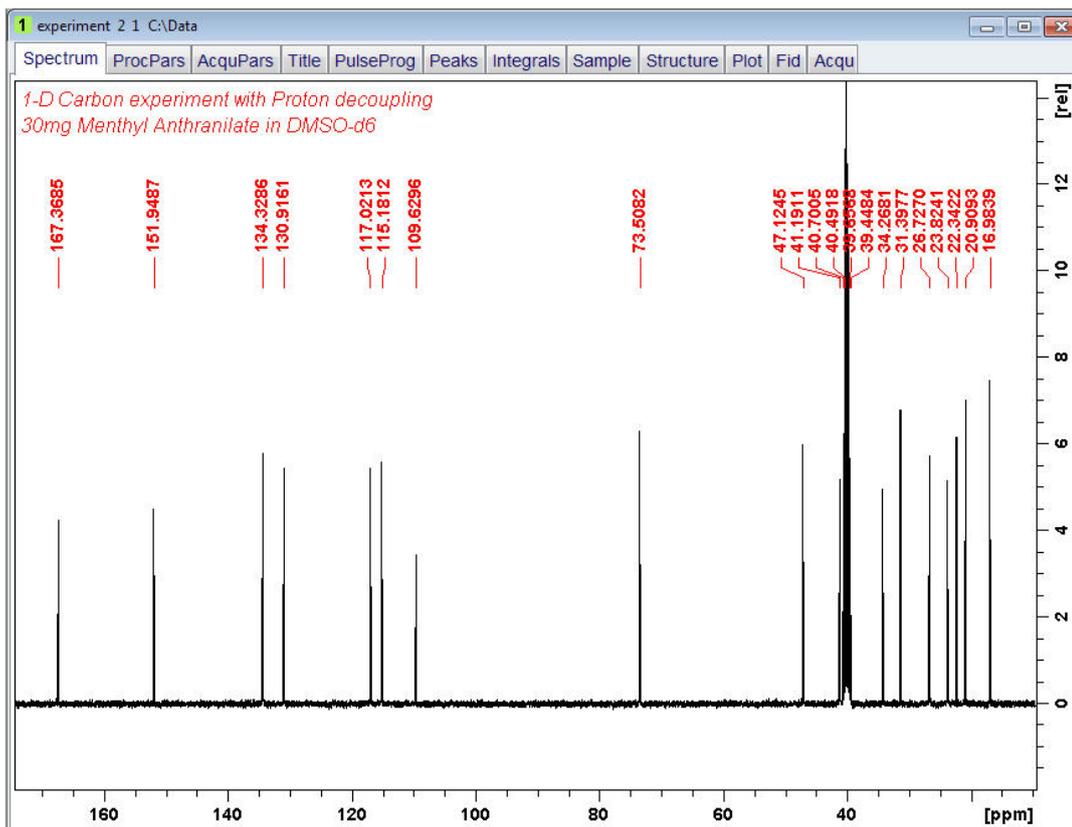
5. Accord et adaptation de la sonde.
6. Mise en rotation de l'échantillon.
7. Compensation de l'inhomogénéité magnétique.
8. Ajustement des paramètres dépendant de la sonde et du solvant.
9. Ajustement du gain du récepteur.
10. Démarrage de l'acquisition.
11. Traitement des données.





5. Cliquer sur la bordure inférieure du cadre, puis la déplacer au moyen de la souris de manière à la positionner le bord au-dessus du niveau de bruit afin de définir l'intensité minimale des pics à saisir.
6. Cliquer sur la bordure supérieure du cadre, puis la déplacer au moyen de la souris de manière à exclure du cadre les pics non désirés, par ex. les pics de solvant, afin de définir l'intensité maximale des pics à saisir.
7. Cliquer sur le pictogramme **Return, save region**.





9.3 Impression du spectre

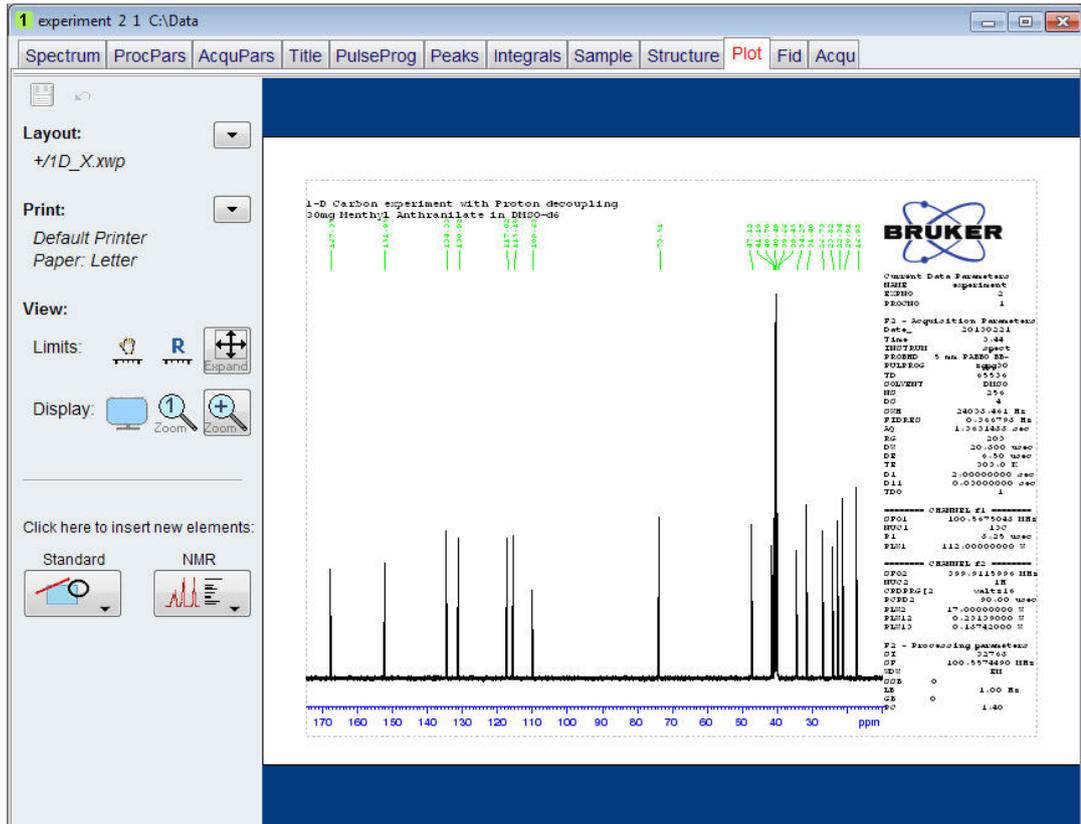
1. Afficher le spectre de manière à inclure tous les pics.
2. Cliquer sur le pictogramme **Retain expansion and scale** dans la barre d'outils.



3. Cliquer sur l'onglet **Publish** dans la barre des onglets du flux de travail.

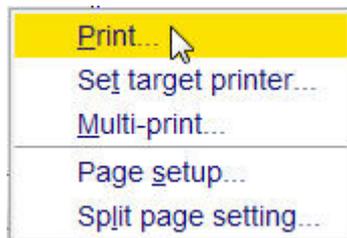


4. Cliquer sur le bouton **Plot Layout**.



Remarque : les outils figurant dans la partie gauche de l'écran permettent de procéder à des modifications si nécessaire.

5. Cliquer sur la **flèche descendante** dans la section **Print** de la fenêtre Plot Layout.



6. Cliquer sur l'option Print pour la sélectionner.

10 Dépannage de base

Dans un guide destiné aux débutants, il est impossible de décrire un niveau avancé de dépannage. Toutefois, tous les utilisateurs devraient au moins être capables d'exécuter une procédure complète de mise sous tension et hors tension du système.

En cas de problème informatique, ces opérations doivent être connues car c'est le PC qui commande le serveur DHCP (qui est responsable des adresses réseau et de la plupart des cartes) et le système d'exploitation de l'IPSO.



Remarque : l'administrateur du système doit avoir montré aux utilisateurs de l'appareil comment exécuter une mise sous tension et une mise hors tension complètes.

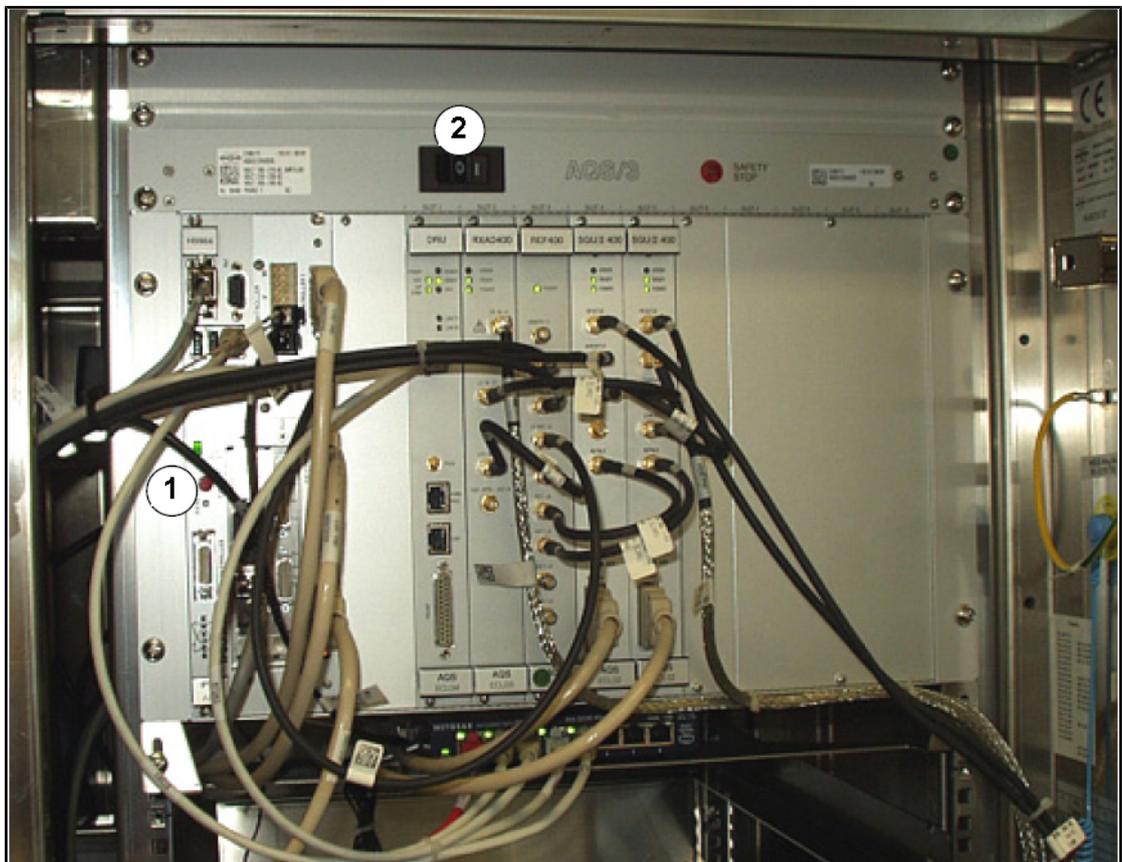


Figure 10.1: Emplacement des interrupteurs principaux pour AQS et IPSO

1.	Interrupteur principal IPSO	2.	Interrupteur principal AQS
----	-----------------------------	----	----------------------------

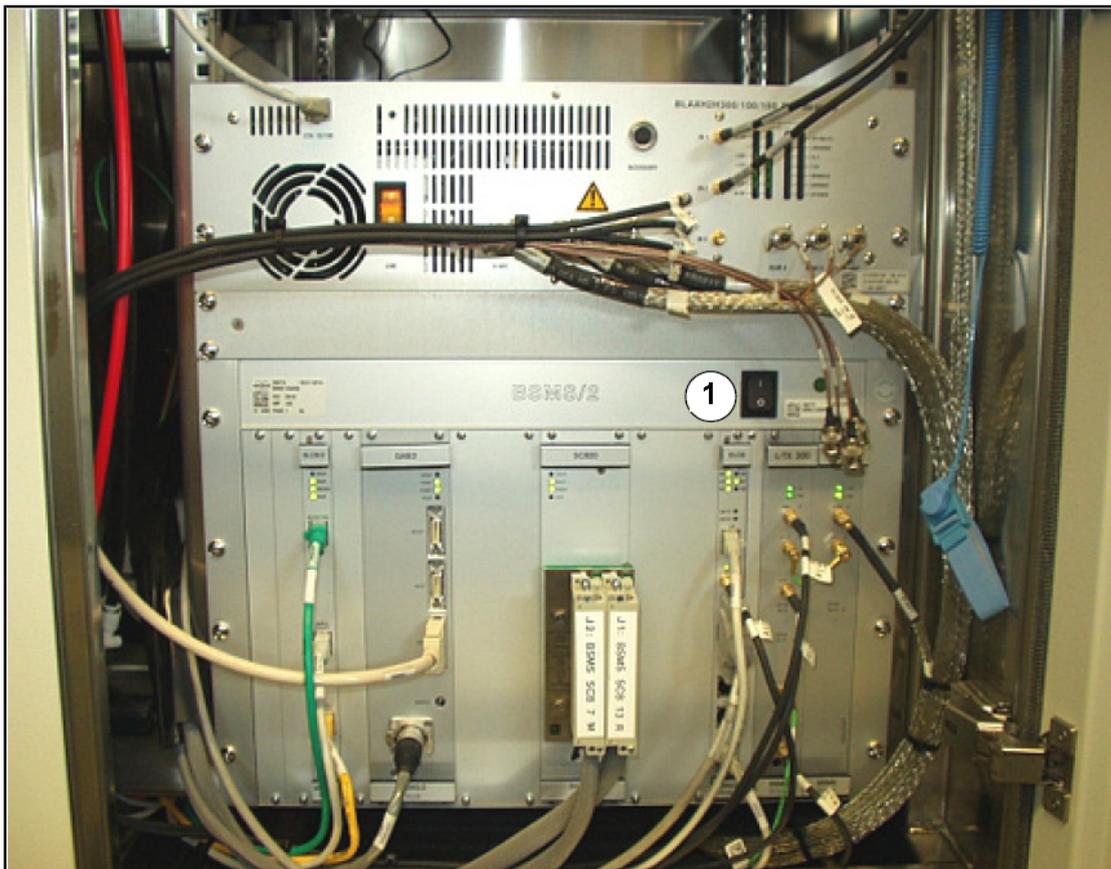


Figure 10.2: Emplacement de l'interrupteur principal BSMS

1.	Interrupteur principal BSMS		
----	-----------------------------	--	--

11 Contact

Fabricant :

Bruker BioSpin NMR
am Silberstreifen
D-76287 Rheinstetten
Allemagne
Tél. : +49 721-5161-0
<http://www.bruker-biospin.com>

Services d'assistance RMN

N'hésitez pas à contacter nos centres de service RMN. Bruker BioSpin NMR 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. Veuillez sélectionner le centre de service ou service d'assistance RMN répertorié dans la liste qui vous est mise à disposition sous :

http://www.bruker-biospin.com/hotlines_nmr.html

Figures

Figure 3.1	Excitation et réponse.....	9
Figure 3.2	Spectre RMN.....	10
Figure 3.3	Analyse par RMN du CHCl ₃	12
Figure 3.4	Signaux de RMN induits par CHCl ₃	12
Figure 3.5	Conversion hertz ppm	14
Figure 3.6	Déplacements chimiques 1H dans les composés organiques.....	15
Figure 3.7	La molécule de benzène	16
Figure 3.8	Spectre proton du benzène.....	17
Figure 3.9	La molécule d'acétate de benzyle.....	17
Figure 3.10	Spectre du proton d'acétate de benzyle.....	18
Figure 3.11	La molécule d'éthylbenzène.....	19
Figure 3.12	Spectre proton de l'éthylbenzène.....	20
Figure 3.13	Expérience de découplage.....	21
Figure 3.14	Spectre proton de l'éthylbenzène avec homodécouplage	22
Figure 3.15	Transformation de Fourier.....	23
Figure 4.1	Aimant, station de travail et console	25
Figure 4.2	Architecture du spectromètre AVANCE	26
Figure 4.3	Photo de l'aimant, du système de compensation, de la sonde et du HPPR	28
Figure 4.4	Aimant supraconducteur	30
Figure 4.5	Positionnement de l'échantillon dans la sonde	32
Figure 4.6	Câblage HPPR typique	33
Figure 4.7	Exemple de sonde large bande	34
Figure 5.1	Fenêtre TopSpin	37
Figure 5.2	Aspect du signal de verrouillage après le verrouillage.....	42
Figure 5.3	Fenêtre d'accord/d'adaptation de la sonde ATMM.....	44
Figure 5.4	Exemples de courbese syntonisation avec différents ajustements et adaptations	45
Figure 6.1	Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 0 Hz.....	50
Figure 6.2	Spectre avec BF1 =600,13 MHz, O1= 8 kHz.....	51
Figure 6.3	Spectre avec BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz, SWH = 8,4 kHz	51
Figure 6.4	Interaction de SFO1, BF1 et O1.....	52
Figure 7.1	Spectre présentant des bandes latérales de rotation.....	54
Figure 10.1	Emplacement des interrupteurs principaux pour AQS et IPSO	75
Figure 10.2	Emplacement de l'interrupteur principal BSMS.....	76

Tableaux

Tableau 3.1 Tableau des données des différents isotopes (fréquences indiquées pour un aimant de 11.7T).....	9
Tableau 3.2 Variations de fréquence (indiquées pour un aimant 11.7 T)	10

Glossaire

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.

Déplacement chimique

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

HPPR

High Performance Preamplifier

IPSO

Intelligent Pulse Sequence Organizer

ppm

parts per million

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-d₆, benzène-d₆, chloroforme-d₃ et DMSO-d₆.

VTU

Variable Temperature Unit

Index

A

Abondance isotopique naturelle	12
Accord	45
Actifs en RMN.....	11
Adaptation	45
Aimant	28
Description du système	29
Aimants supraconducteurs.....	29
Amplificateurs	27
Large bande	27
Sélectif.....	27
Azote liquide	
Azote liquide.....	7

B

Bandes latérales de rotation.....	54
BF1	49
Blindage magnétique.....	10
Bobine d'observation	33
Bobines RF	32
Broadband	
Bobine	33
Bruker Smart Magnet System	27
BSMS	27, 28

C

CE	
Déclaration de conformité	8
Champs parasites.....	7
Chimiquement équivalents	16
Compensation	28, 46
Comprenant l'ordinateur	25
Connexion Ethernet.....	26
Console	25

D

Déclaration de conformité.....	8
Déplacement chimique	15
Dérive	32
DIR	38

E

Échantillons liquides	53
edlock	41
Électroaimants.....	29
EXPNO	38

F

FID.....	34
Définition	23
Fréquence	10
Fréquence de résonance.....	34
Fréquence porteuse	11
Fréquences absolues	13
Fréquences de résonance.....	9

H

Helium	
Hélium liquide	7
Hertz	
Conversion	14
Hétérodécouplage	22
HPPR.....	27, 28, 31
HPPR/2.....	29

I

Implants métalliques.....	7
Impulsions de découplage.....	21
Impuretés.....	53
Impuretés magnétiques	53
Intelligent Pulse Sequence Organizer	27
Intensité	10
d'un signal	11
Intensité intégrée	11
IPSO	26, 27, 75
Isotope	
Fréquence de résonance de base.....	9
Isotopes	11

J

Jeu de données	38
----------------------	----

L

ligne de transfert air ou azote	34
---------------------------------------	----

M

Magnet	
Sécurité	7
Magnétiquement équivalents.....	16
Multiplets	19

N

NAME	38
Noyau observé	11

O

Ordinateur hôte.....	26
----------------------	----

P

Parafilm	55
Points de données SI	48
ppm.....	13
Préamplificateurs.....	32
Probes	
Large bande	33
PROCNO.....	38

Q

Quartet.....	19
Quench de l'aimant.....	7

R

Résolution horizontale d'un spectre	13
Résolution spectrale	46
Rotation	54

S

Sécurité	7
Champs magnétiques	7
Chimie	8
Sécurité chimique	8
Sécurité électrique.....	8
Selective	
Sondes	32
Sensibilité	13
Serveur DHCP	75
SFO1	49
Signal strength	
Mesure de	11
Singulet.....	21
Singulets.....	12
Smart Probe	33
Solides	53
Solvant deutéré	31
Solvants deutérés.....	53
Solvants organiques.....	53
Solvent	
Facteurs de sélection	53
Solvents	
Dépendance de la température.....	53
Solubilité.....	53
Teneur en eau	53
Viscosité	53
Sonde	32
Sonde de niveau d'hélium	31
Sondes	
Bobine d'observation	33
Changement de sonde	35
Résistance chauffant.....	34
Sélectives	32
Spectres du proton	15
spin-spin coupling	
Les effets de	21
Station de travail.....	26
Stimulateurs cardiaques	7
symétrie du tube	54
Système d'aimant	25
Système de compensation	28
Système de verrouillage	
Objectif	31
Récepteur	32

T

TD.....	48
TopShim	46
Transformation de Fourier	48
Transmetteurs	27
Triplet.....	19
Tubes.....	54

U

USER..... 38

V

Variable Temperature Unit 27

Verrouillage de l'échantillon..... 31

Verrouillage fluor 31

VTU 27, 34





Bruker Corporation

info@bruker.com
www.bruker.com

Order No: Z31633F