

Résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C haute résolution en phase solide

TP Cesire

Mona Dentler,
Sabine Engelhardt et Laura Hilpert

Université Joseph Fourier, CEA Grenoble
7 décembre 2011

Le but de ce TP Cesire est de comprendre comment faire spectre des solides à l'aide d'une RMN. On le sait déjà très bien faire pour une solution, mais pour un solide il y a quelques problèmes. Un solide est inhomogène et il y a la force dipolaire qui dérange la mesure, car les atomes sont fortement couplés. En solution cette force se moyenne à zéro.

Comment alors obtenir un bon spectre d'un solide ? D'abord nous avons appris un peu de la théorie d'une RMN et surtout les solutions pour faire une RMN d'un solide pour ensuite les vérifier en mesurant.

Table des matières

1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	3
1.1 Fonctionnement d'une RMN	3
1.2 RMN d'une solution	3
1.3 Problématique d'un RMN d'un solide	4
1.4 Solutions	4
1.4.1 Découplage dipolaire	4
1.4.2 Rotation de l'angle magique	5
1.4.3 Polarisation croisée	5
2 Dispositif expérimental	6
2.1 Montage expérimental	6
2.2 Préliminaire	6
2.3 Influence des paramètres sur la mesure	7
2.3.1 Nombre de scans	7
2.3.2 Fréquence de la rotation	7
2.3.3 Temps de contact	7
2.3.4 Puissance des signaux	7
3 Glycerine	7
3.1 Rotation de l'angle magique	7
3.2 Temps de contact	9
3.3 Puissance de Hartmann-Hahn	11
4 Graines de salade	12
4.1 Condition liquide	13
4.2 CP/MAS	13
4.3 DEPT	14
4.4 2D-Spektrum	15
5 Cellulose	15
5.1 Spectre ^{13}C	15
5.2 Spectre H	16
5.3 Spin-diffusion	16
5.4 Inadequate	18
5.5 Hetcore	19
6 Conclusion	19

1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

1.1 Fonctionnement d'une RMN

La RMN use la résonance de spin des noyaux atomiques. L'échantillon est mis dans un champ magnétique B_0 externe pour avoir les moments magnétiques des atomes parallèle ou anti-parallèle au B_0 . Par conséquent le moment magnétique d'un atome tourne autour cette direction avec la fréquence de Larmor $\omega_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ avec γ le rapport gyromagnétique. ω_L est spécifique pour chaque matériel, à cause du moment angulaire de l'atome. Le champ magnétique est donc augmenté dans cette direction, mais cette augmentation est à peine mesurable, alors on use une autre méthode.

Une onde électro-magnétique (em) avec la fréquence ω_L en grandeur des ondes radio est envoyée à l'échantillon. Les moments magnétiques commencent à basculer car l'onde em leur donne l'énergie qui est nécessaire. Normalement on arrête l'onde quand les spins sont à 90° par rapport au B_0 . Dans cette direction on peut mesurer le champ magnétique M causé par les moments magnétiques qui est perpendiculaire au B_0 .

Si on arrête l'onde em les moments magnétiques se remettent en position originale. Cette relaxation est due à l'interaction spin-spin et à l'interaction de spin-atome. Le temps de relaxation est différent pour chaque matériel et en mesurant le changement de M on peut y déduire le temps de relaxation.

La sensibilité d'une RMN est

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \propto B_0$$

donc proportionnel à la grandeur de B_0 et antiproportionnel à la température de l'échantillon.

L'atome le plus simple de détecter est l'Hydrogène H. Cet atome a un moment magnétique très fort et donc il est facile à tourner par l'onde em.

1.2 RMN d'une solution

Avec ce dispositif on peut faire un spectre très précis d'une solution. Une solution est isotrope donc il n'y a pas des interactions qui dérangent la mesure. On obtient des spectres avec des pics très précis et grands.

1.3 Problématique d'un RMN d'un solide

Si on essaie de faire un spectre avec ce dispositif, on ne voit qu'un ou plusieurs signaux très large et de faible hauteur. Avec ce dispositif la distinction entre les atomes ou plutôt les raies du spectre des différents éléments n'est plus possible. Ce chevauchement est provoqué par le déplacement chimique causé par les électrons du cortège électronique d'un atome et par les interactions dipolaires. En plus un solide est anisotrope donc à chaque angle on trouve un autre ordre des atomes. Un autre problème c'est le couplage dipolaire entre les atomes qui provoque une relaxation assez vite qui est difficile à mesurer.

Le temps de mesure augmente car le ^{13}C n'est pas très sensible, par conséquent on a besoin d'une onde à plus longue pour basculer le moment magnétique du ^{13}C .

1.4 Solutions

Car nous avons fait des RMN du ^{13}C , nous présentons les solutions pour cet isotope. Il y a trois aspects différents :

1. Le découplage dipolaire pour éliminer les interactions dipolaires.
2. La rotation à l'angle magique pour éviter l'anisotropie.
3. La polarisation croisée pour augmenter la sensibilité du ^{13}C .

1.4.1 Découplage dipolaire

Le champ effectif pour le spin d'un atome est

$$B_{eff} = B_0 + B_{couplage}$$

avec $B_{couplage}$ le champ local autour d'un atome causé par les interactions dipolaires et scalaires entre les atomes. Par une onde à haute puissance les couplages entre H et ^{13}C sont éliminés car l'H est plus sensible que le ^{13}C et on se débarrasse de l'aimantation H de l'H. Le découplage est très important pendant le temps de mesure la relaxation de ^{13}C . On peut aussi appliquer une impulsion de 90° et ensuite changer la phase de l'onde par $\pi/2$ pour garder le moment magnétique perpendiculaire de l'H (spin-lock), alors le couplage dipolaire est éliminé.

1.4.2 Rotation de l'angle magique

On trouve pour l'aimantation

$$H_{\sigma} = \hbar H_0 \gamma I_z \left(\frac{1}{2} \sin(2\alpha) \text{tr}(\sigma) + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \sum_i \sigma_i \sin^2 \beta_i \cdot \cos(2(\omega_r t + \Phi_i)) \right)$$

$$H_{\sigma}(t) = \hbar H_0 \gamma I_z \left(\frac{1}{2} \sin(2\alpha) \sum_i \sigma_i \sin(2\beta_i) \cos(\omega_r t + \Phi_i) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sum_i \sigma_i \sin^2 \beta_i \cdot \cos(2(\omega_r t + \Phi_i)) \right)$$

Avec $\alpha = 54,7^\circ$ donc $3 \cos^2 \alpha - 1 = 0$ entre l'échantillon et B_0 on se débarrasse du second terme de la première équation. C'est à dire que les interactions dipolaires et quadrupolaire et l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique sont éliminés. Une rotation suffisamment vite élimine la dépendance du temps du deuxième équation. Avec une rotation trop lente il y a plusieurs raies avec une distance égale à la vitesse de la rotation. Le raie le plus grand n'doit pas être celui du vrai signal.

1.4.3 Polarisation croisée

Pour diminuer le temps de mesure on transmet les moments magnétiques des H aux ^{13}C . Une impulsion de 90° bascule le moment magnétique d'H et après le spin-lock le fixe pour un certain temps. Avec la condition de Hartman-Hahn

$$\omega_C = \omega_H$$

$$\Rightarrow \gamma_c H_C = \gamma_H H_H$$

le moment magnétique est transféré. Le temps de contact pendant laquelle on met la condition Hartman-Hahn doit être ni trop court ni trop long pour obtenir l'aimantation la plus grande pour le ^{13}C .

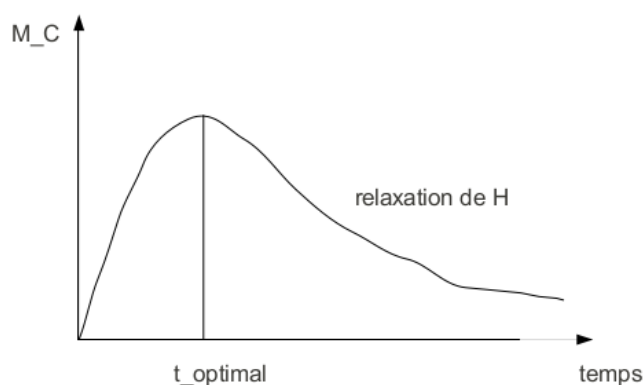


FIGURE 1: Aimantation de ^{13}C en fonction de la temps de contact

Après quelque temps l'H se relaxe et donc l'aimantation de ^{13}C se diminue car moins d'aimantation est transmise et le ^{13}C se relaxe à son tour.

2 Dispositif expérimental

2.1 Montage expérimental

Nous avons utilisé deux différents dispositifs expérimentaux, leur seule différence est que celui pour la mesure de la cellulose donne la possibilité des mesures plus précises.

Le dispositif se compose d'un électroaimant pour le champ magnétique extérieur dans lequel se trouve l'échantillon. L'échantillon est mis dans un petit rotor avec peu d'air pour ne pas déranger la mesure. Ce rotor est placé dans la bobine qui se trouve à l'intérieur refroidi du électroaimant. Cette bobine est émetteur et sonde des ondes radio en même temps.

On peut choisir la fréquence de la rotation et le reste de la mesure est dirigé par l'ordinateur. Les données sont directement transférées à l'ordinateur pour donner la possibilité d'y faire une transformation Fourier des données pour obtenir le spectre.

Le deuxième dispositif donne la possibilité de mesurer plus précisément à cause de deux choses :

- L'intérieur est plus froid, donc il y a moins de dérangement
- La rotation est plus vite, alors la structure est plus homogène

2.2 Préliminaire

Pour voir que l'échantillon est bien placé et le dispositif est bien calibré il faut d'abord faire un «wob». Ça veut dire qu'on regarde l'énergie absorbée en fonction de la fréquence. On connaît la fréquence des atomes de l'échantillon qu'on veut mesurer, ici nous avons utilisé la fréquence pour le ^{13}C et la fréquence pour le H. Cette fréquence envoyée sur l'échantillon est observée que le système absorbe l'énergie sauf à la fréquence où on veut mesurer.

Si on ne fait pas cela avant la mesure on peut avoir deux choses qu'on ne veut pas. Premièrement on ne voit rien pendant la mesure car la réponse, donc la fréquence de la réponse, est absorbée et deuxièmement ce qu'on veut surtout pas il y a la possibilité que l'énergie non absorbée détruit la sonde, parce qu'elle est trop grande.

2.3 Influence des paramètres sur la mesure

2.3.1 Nombre de scans

La différence signal/ bruit est proportionnel à \sqrt{ns} , donc pour améliorer le résultat par deux il faut avoir un nombre de scans *nd* 4 fois plus grand.

2.3.2 Fréquence de la rotation

2.3.3 Temps de contact

2.3.4 Puissance des signaux

3 Glycerine

Nous avons fait ces expériences pour vérifier les différentes théories pour obtenir un beau spectre.

3.1 Rotation de l'angle magique

La première expérience était de changer la fréquence de la rotation de l'angle magique. On a dit que le solide semble plus homogène le plus vite il est tourné. Nous avons fait une mesure avec une rotation à 4 kHz, puis 3 kHz, 2 kHz, 1 kHz, 0,75 kHz, 0,5 kHz, 0,2 kHz et sans rotation. Dès la mesure de 0,75 kHz nous avons augmenté le nombre de scans de 4 à 16 pour obtenir un meilleur spectre.

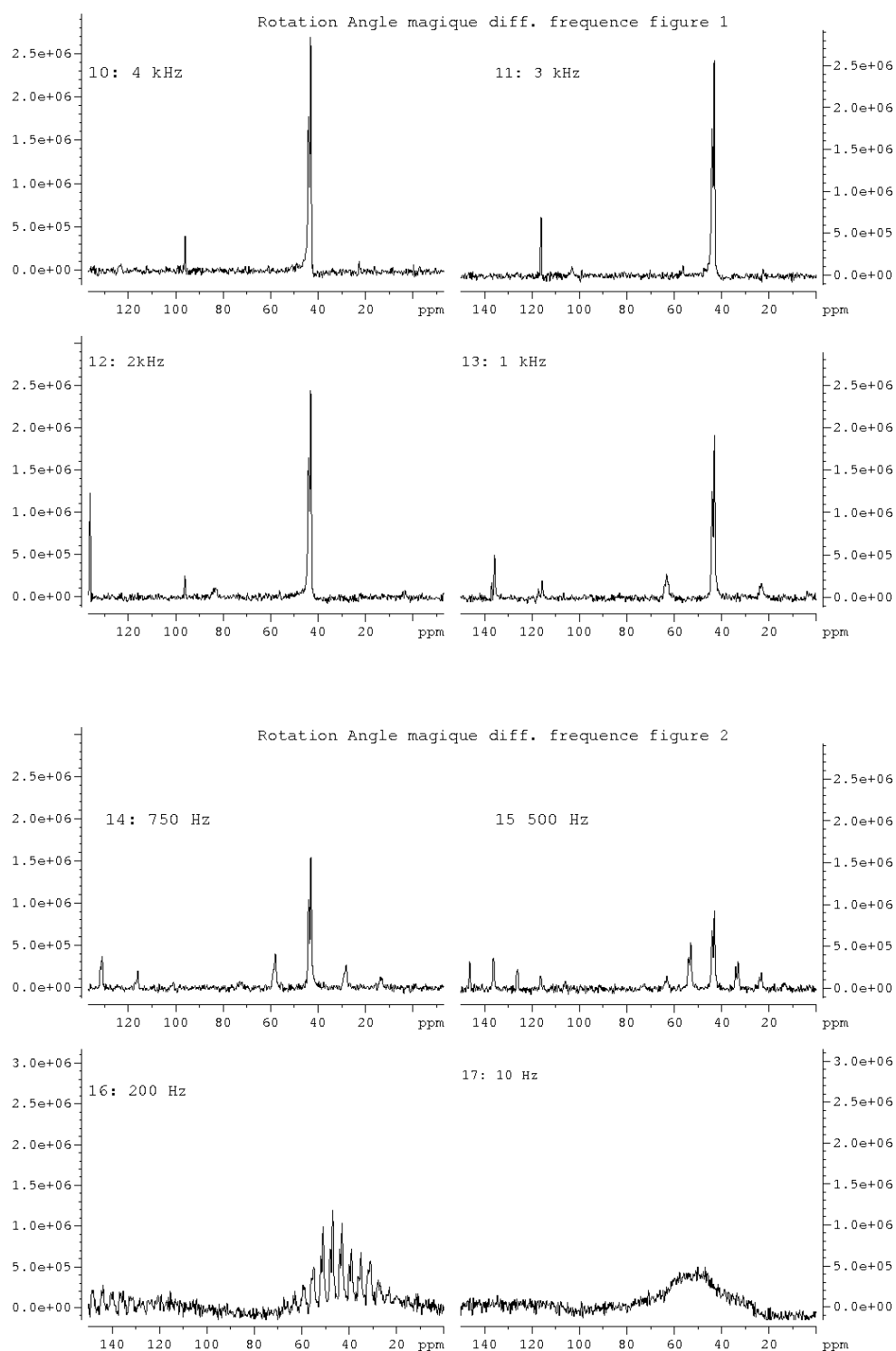


FIGURE 2: Les spectres pour les différents fréquences

Interprétation On voit bien dans les spectres de la figure 2 à la p. 8 que les signaux qu'on veut obtenir se diminuent proportionnellement à la fréquence de la rotation. C'est à cause du nombre de pics qui augmente. Le même nombre de signaux est détecté, mais ils sont distribués sur différents pics. Dans le premier spectre avec 4 kHz on ne voit que les deux pics fins assez grands de TODO welche genau? C et C. Dans le deuxième spectre on voit déjà plusieurs autres pics, les bandes rotationnelles. On sait que ce sont des bandes rotationnelles car la distance entre le signal vrai et ses bandes rotationnelles est $d = n \cdot f_{rot}$ avec f_{rot} la fréquence de la rotation de l'angle magique. Dans le dernier spectre on ne voit rien. Il n'y a qu'un pic très large avec le maximum même pas à la position correcte. Le deuxième pic, le plus petit, n'est plus vu.

Conclusion Donc nous avons vu que c'est vrai quand diminuent les artefacts causés par le déplacement chimique du solide avec la rotation de l'angle magique.

3.2 Temps de contact

Le temps de contact c'est le temps pendant laquelle on transfère l'aimantation de 90° des atomes d'H aux atomes de C.

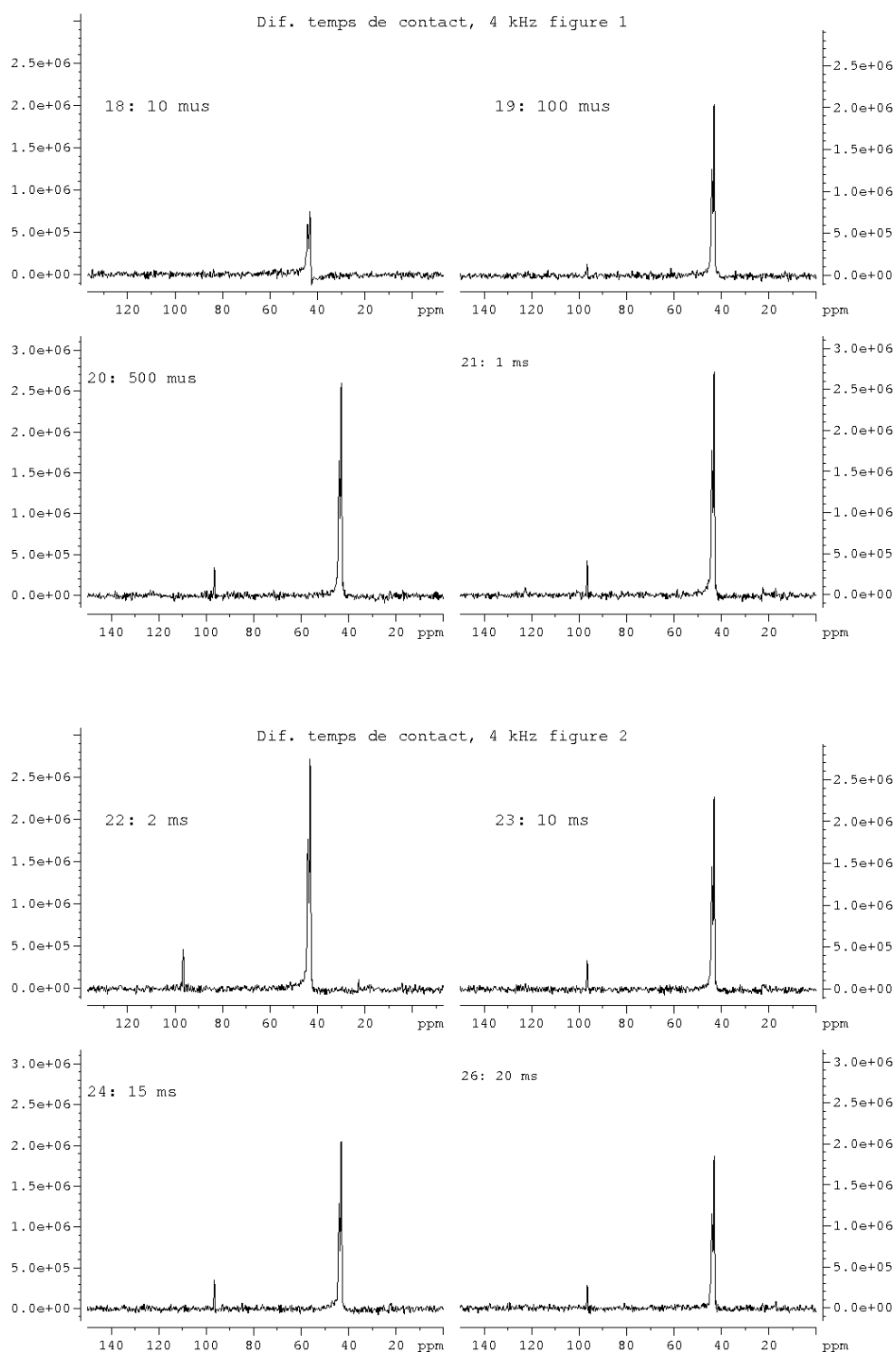
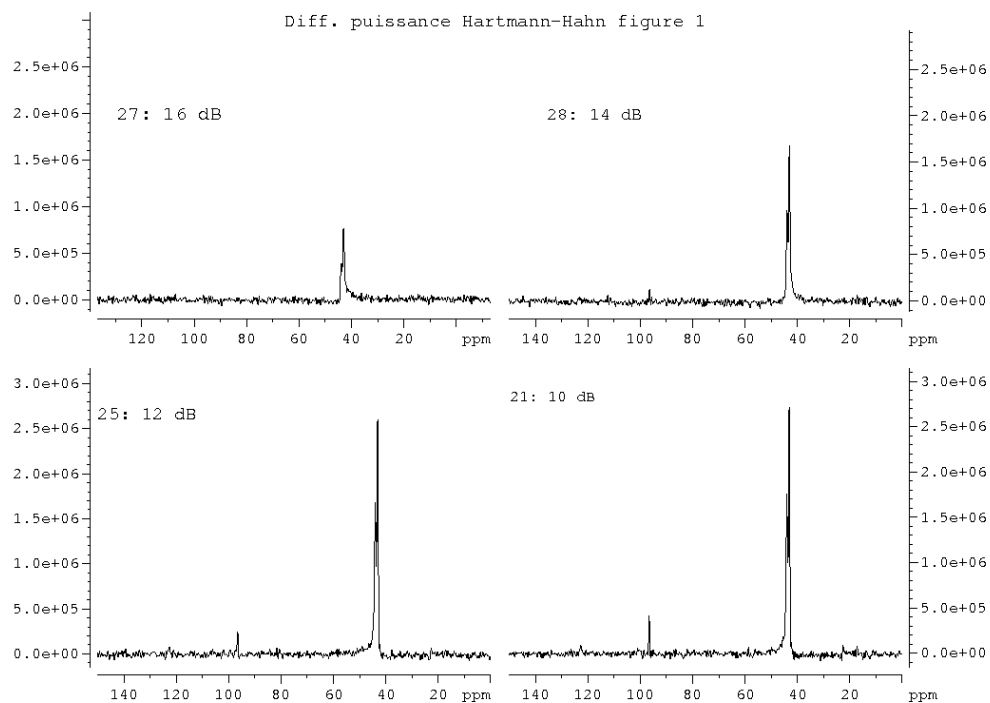


FIGURE 3: Les spectres pour les différents temps de contact

3.3 Puissance de Hartmann-Hahn



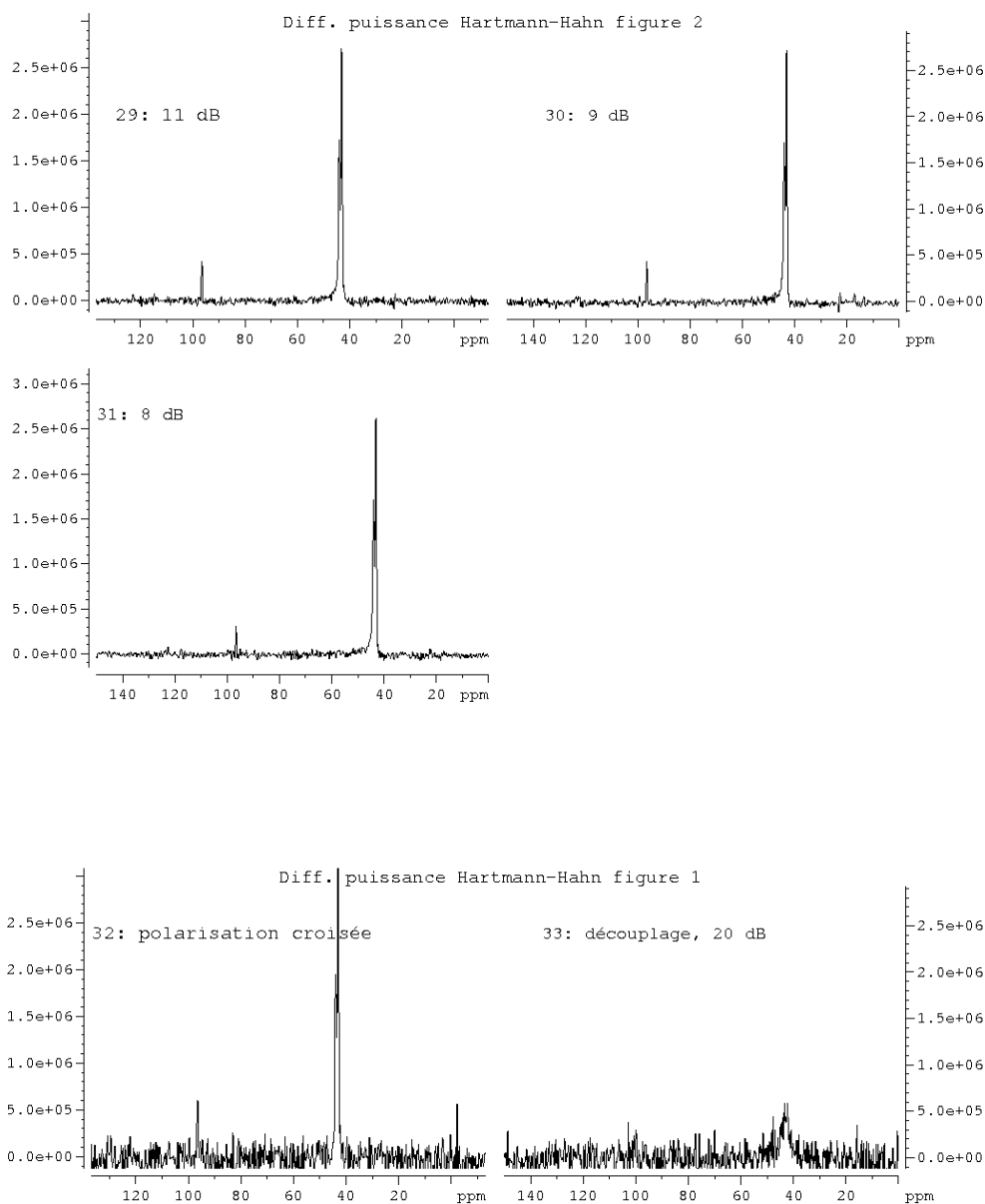


FIGURE 4: Les spectres pour les différents puissances

4 Graines de salade

Maintenant nous faisons des spectres des graines de salade. C'est particulièrement intéressant, parce qu'il y a autant le phase liquide que le phase solide dans le

graine. On obtient donc deux spectres différents pour l'expérience à condition liquide et à conditions adaptées aux échantillons solides.

4.1 Condition liquide

L'expérience à conditions liquide montre le spectre suivant :

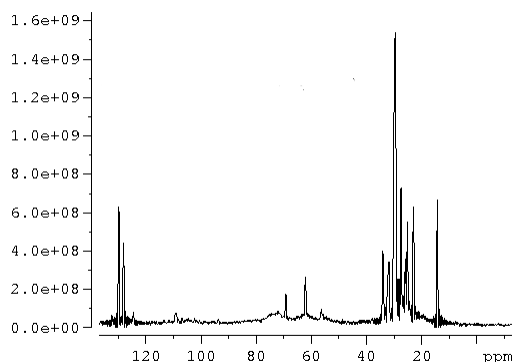


FIGURE 5: graine de salade : condition liquide

Le phase liquide se compose principalement des lipides et peut-être aussi de l'eau.

4.2 CP/MAS

Pour obtenir un bon spectre d'un échantillon solide il faut -comme expliqué plus haut- appliquer quelques conditions spéciales. D'abord nous avons appliqué les conditions CP/MAS ça veut dire avec la polarisation croisée et la rotation en angle magique. La séquence de impulsions et le résultat sont donnés ci-dessous.

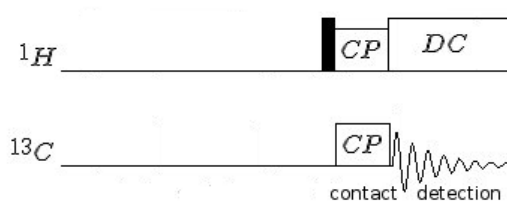


FIGURE 6: séquence de réalisation de ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage dans des conditions CP/MAS

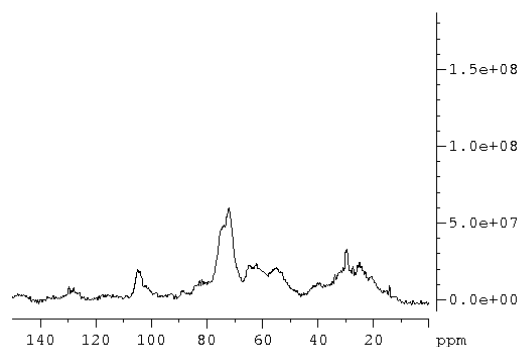


FIGURE 7: graine de salade : CP/MAS

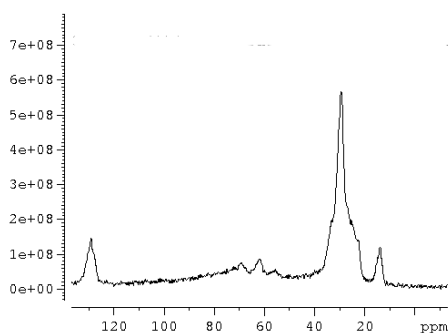


FIGURE 8: graine de salade : sans rotation en angle magique

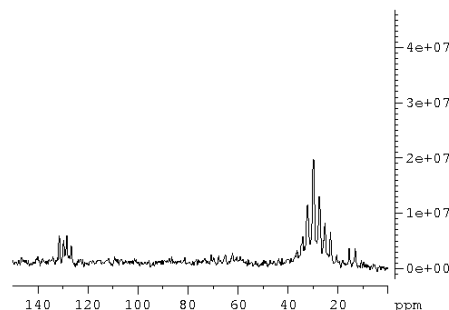


FIGURE 9: graine de salade : sans découplage

4.3 DEPT

Dans l'expérience DEPT on transfère la polarisation des protons liés directement au carbone dans ce-là. Avec ça on peut distinguer entre des carbones avec 1,2,3 ou 4 protons liés directement, c'est-à-dire on va voir les groupes C-H₃, C-H₂ et C-H₁. Pour arriver à ça, on utilise la séquence suivante, l'aspect le plus important c'est flip angle.

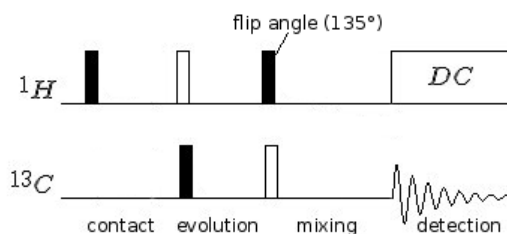


FIGURE 10: sequence DEPT

4.4 2D-Spektrum

On peut aussi appliquer cette technique à 2D (la technique 2D sera expliquée ci-dessous), le C-H1 va faire deux pics, le C-H2 trois pics, mais versé à le bas, C-H3 va faire quatre pics.

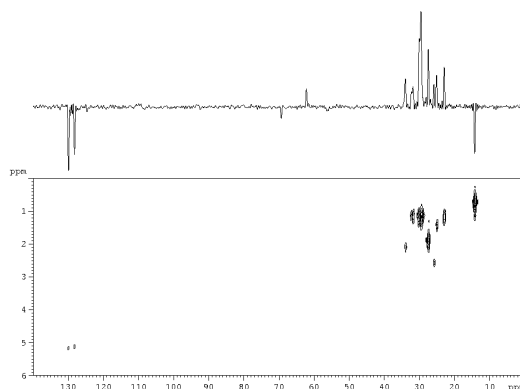


FIGURE 11: DEPT 2D

5 Cellulose

5.1 Spectre ^{13}C

La première étape à comprendre la structure de la cellulose, c'est faire un 1D spectre de le carbone. On trouve que le C1 et le C6 sont définis passablement, mais les autres carbones pas.

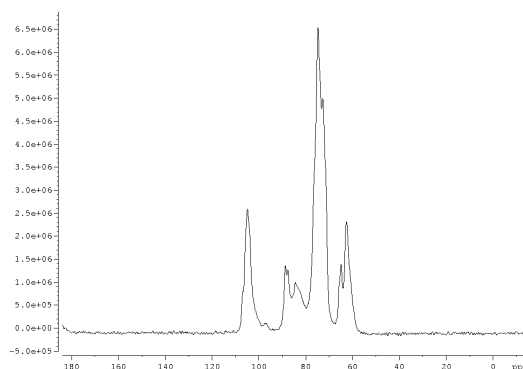


FIGURE 12: spectre du ^{13}C , les pics en centre ne sont pas défini. On va arriver une mieux definition avec des methodes differentes suivantes

5.2 Spectre H

Puis on faire le spectre de l'H. On observe juste un vrai pic qui est une superposition des pics different de l'H, mais encore des bandes rotationelles aux multiples de la fréquence de la rotation. Le pic très fort, c'est l'eau liquide dans l'échantillon.

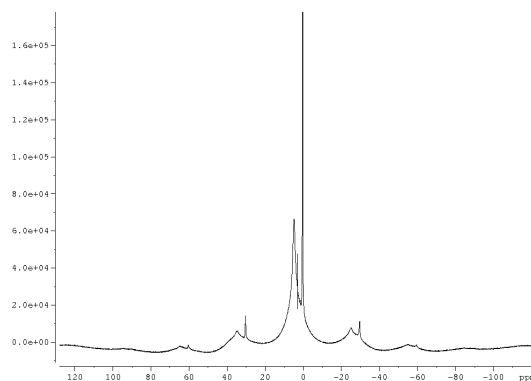
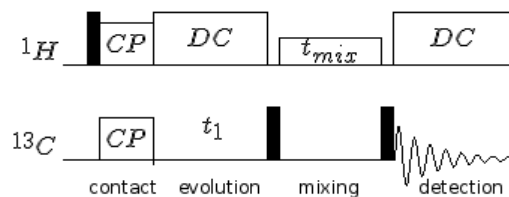
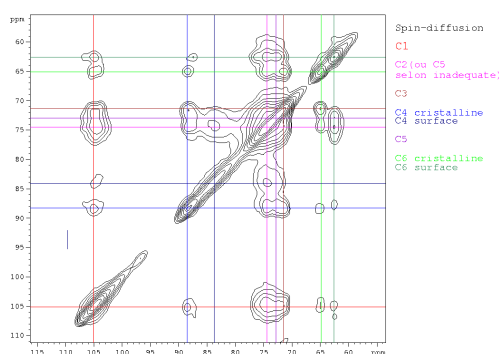


FIGURE 13: spectre H avec un atefact et un pic d'eau liquide

5.3 Spin-diffusion

Comme montré ci-dessus les 1D spectres ne propose pas toujours une bonne definition des pics. Pour améliorer la definition tout de même on ajout une autre dimension. Le deuxieme dimension découle de un temps virtuel t_1 . Ce temps, c'est le temps qu'on attend après le spin transfert entre les protons et carbones. Ceux-là sont decouplés mais le moment magnetique de le carbone se tourne avec le frequence Lamor. Parce que le detector enregistre seulement la part de le moment magnetique dans une direction particulière l'amplitude de l'aimantation est modulée sinusoïdale. Après on laisse des carbones commuter l'aimmation et finalement detect le signal. Au bout du compte il faut faire une deuxieme transformation fourier pour reobtenir le temps t_1 qui est codé dans l'amplitude de le signal.

FIGURE 14: sequence de réalisation de 2D - ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experimentFIGURE 15: proton driven spin-diffusion : ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experiment

Dans le spectre ^{13}C en 1D nous avons vu des pics différents de le carbone dans le cellulose. On avait un pic à gauche dont on peut dire c'est le C1 et aussi un pic à droite dont on peut dire c'est le C6, mais pour les pics en centre on ne peut pas définir. A cause de cela nous avons fait une mesure en deux dimensions pour identifier les autres pics. Les pics en diagonale sont les vraies C et les petits crosspeaks à côté de la diagonale montrent les interactions avec les C proches à cause de l'interaction dipolaire. Premièrement nous savions que le premier pic en diagonal chez 105 ppm c'est le C1 et le dernier pic en diagonal chez 62,5 ppm c'est le C6. Alors nous avons fait des traits horizontaux et verticaux en les deux pics pour voir mieux avec quels ils interagissent et pour chaque C que nous avons trouvé nous avons fait les traits de nouveau. Nous savons qu'il y a un C6 cristalline et un C6 surface pour le C6 et à cause de cela (wir hatten das doch aus einem Dokument abgelesen) nous pouvons dire que C6 surface est chez 22,5 ppm et le C6 cristalline est chez 65 ppm. A la prochaine on doit voir avec quel le C6 et le C1 peuvent interagir. Pour le C1 on a 5 crosspeak et on a une très grande crosspeak alors c'est probable l'interaction avec C5 et C2 parce qu'ils sont les plus proches. Il faut que ces réflexions fassent pour chaque pic en diagonal. En plus nous avaient aussi la

mesure inadequate et avec ca mesure nous pouvaients dire tour à tour quels sont les C en diagonal.

5.4 Inadequate

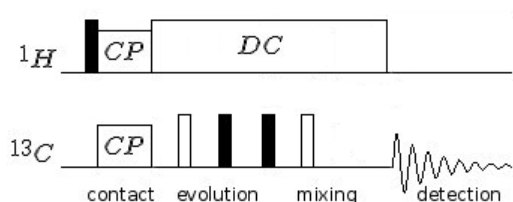


FIGURE 16: sequence de réalisation de ^{13}C - ^{13}C J-couplage experiment

Chez la mesure inadequate nous n'avons pas l'interaction dipolaire mais le J couplage. C'est à dire que les crosspeaks qu'on peut voir sont interactions entre deux C qui ont une relation directe. Alors le C1 a seulement une crosspeak et il a deux relations directes, une relation avec C2 et une autre relation avec C5. Nous avons cette information de la structure de cellulose. A cause de ces informations nous n'étions pas vraiment sûrs si chez la position 74,5 ppm c'est C5 ou C2. On sait que le C6 a seulement une relation directe avec le C5 alors on peut dire que le C5 surface est environ 72,1 ppm et le C5 cristalline est environ 74,9 ppm. On peut voir que le C5 cristalline et le C2 sont très proches alors il est très difficile de différencier entre les deux. Nous avons comparé la mesure inadequate avec la mesure spin diffusion et nous avons trouvé les autres C.

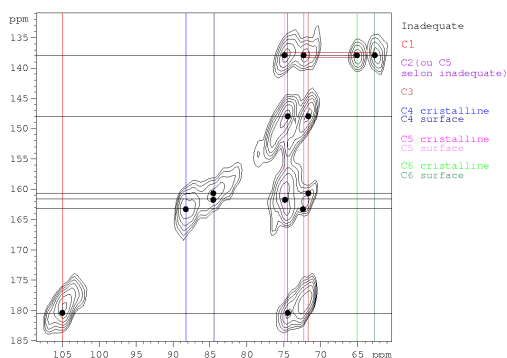


FIGURE 17: 2D-INADEQUATE : ^{13}C - ^{13}C J-couplage

5.5 Hetcore

TODO abgeschnitten Spinning sidebands, noch da fehler wegen zu kurz gemessen = Signal abgeschnitten ???

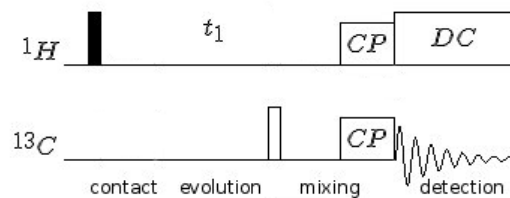


FIGURE 18: sequence de réalisation de ^1H - ^{13}C couplage transfert experiment

Maintenant nous savons où sont les différents C. En plus nous voulons savoir où les H sont exactement parce que chez la mesure en 1 dimension nous avons reçu seulement un très large pic pur les H. A cause de cela nous avons fait une mesure avec un couplage H-C en 2 dimensions aussi. Nous avons tracé des traits vertical chez les positions des différents pics et aussi des traits horizontals par des pics communs des différents C. On peut dire que le plus grand pic chez la position de C1 c'est le H1 et parce qu'il y a aussi deux grands pics chez le C6 surface et le C6 cristalline on peut dire c'est le H6. Nous pouvaients voir aussi deux différents pics chez le C4 cristalline et le C4 surface donc nous pouvons dire c'est le H4, mais chez le C2, C3 et le C5 il y a seulement un grand pic et à cause de cela nous ne pouvaients pas dire exactement où sont le H2, H3 et le H5.

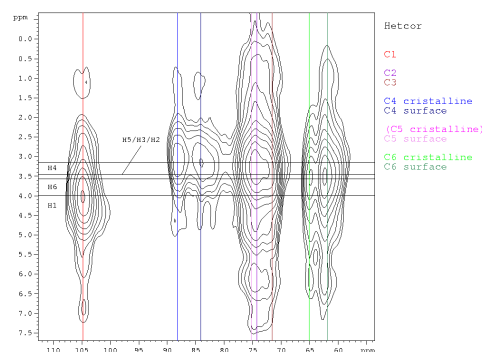


FIGURE 19: 2D-HETCOR : H - ^{13}C couplage

6 Conclusion