

Intégration électronique des signaux d'absorption de résonance magnétique nucléaire

Autor(en): **Camponovo, G. / Marugg, B. / Wegmann, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738886>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Intégration électronique des signaux d'absorption de résonance magnétique nucléaire

par G. CAMPONOVO, B. MARUGG et L. WEGMANN

Section électronique de la Maison Trüb, Täuber & C^{ie} A.G., Zurich

Nous avons décrit précédemment [1] une méthode de bande latérale dans la spectrométrie à induction magnétique nucléaire de haute résolution qui améliore sensiblement le rapport signal-bruit et la stabilité du point zéro du signal par rapport à la méthode stationnaire; ceci nous amène à la possibilité de pouvoir effectuer l'intégration du spectre d'absorption avec la précision souhaitée. Le schéma de cette méthode est visible sur la figure 2 de la précédente publication; comme intégrateur, on se sert d'un intégrateur ordinaire de Miller ayant une constante de temps de 10^5 sec.

Nous expliquerons tout d'abord, sur un exemple simple, la méthode d'évaluation; nous donnerons ensuite deux exemples pratiques d'application.

La figure 1 montre, en haut, le spectre d'absorption protonique de l'isophorone. Il apparaît quatre raies qui doivent être identifiées, selon leur « chemical shift », avec les groupements atomiques suivants:

La petite raie extérieure à gauche, avec le groupement CH;

La raie suivante avec les deux groupements CH_2 (dont le « chemical shift » est par hasard presque le même, malgré une différence dans la combinaison);

La troisième raie avec le groupement CH_3 , placée auprès d'un C avec double liaison; et

La dernière raie avec les deux groupements CH_3 restants.

Le nombre de protons participants est donc de un pour la première raie, de quatre pour la deuxième, de trois pour la troisième et de six pour la dernière; la molécule possède en tout quatorze protons.

Dans la partie inférieure de la figure 1, est tracé le spectre intégré à l'aide de la méthode de bande latérale et d'un intégrateur électronique.

Il montre les quatre montées correspondant aux raies d'absorption. La montée totale correspond à quatorze protons et sera normalisée à ce chiffre. Sur l'échelle à droite de la figure, on voit que chacune des montées marque bien le nombre de protons.

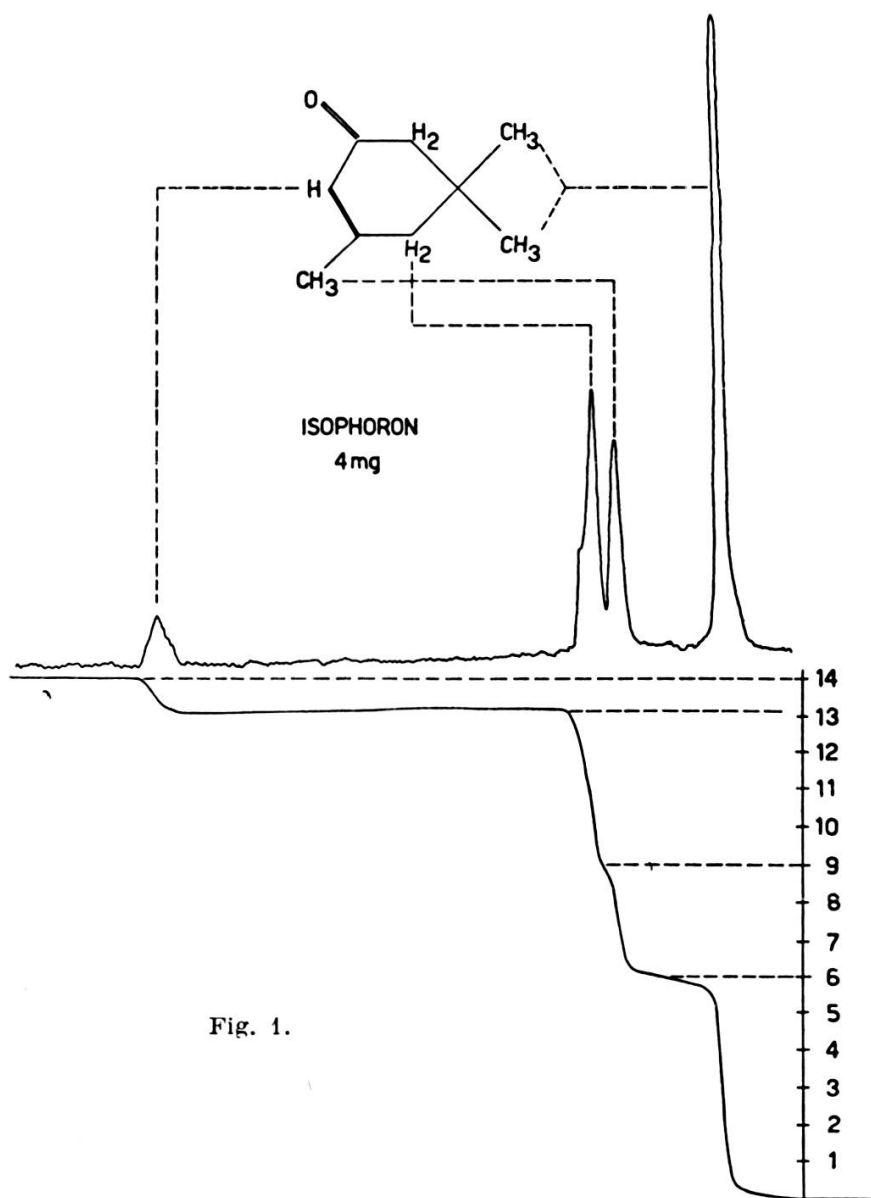
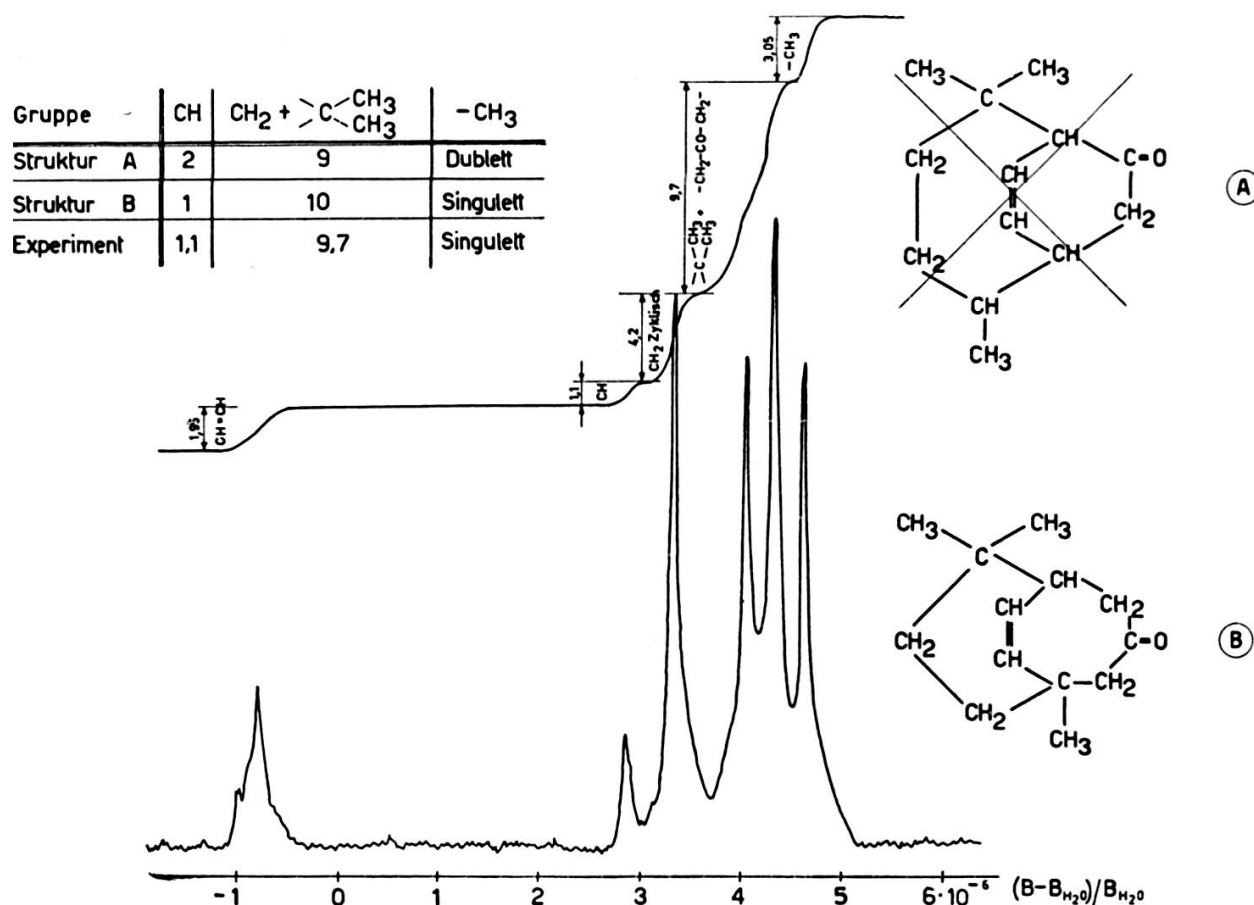


Fig. 1.

La précision atteinte dans la détermination du nombre de noyaux par la méthode décrite est de 1% sur la moyenne de trois spectres d'intégration, si les raies ne sont pas trop fines ou trop subdivisées. C'est pourquoi il est peut-être avantageux de travailler avec une résolution pas trop élevée et préférable de réunir certains groupements pour augmenter ainsi la pré-

cision de l'intégration. La surface de la raie ne sera pas modifiée par la diminution de la résolution (par exemple, par un passage plus rapide ou un arrêt de la rotation de l'échantillon).

La figure 2 montre un exemple d'emploi typique dans la recherche de structure chimique. Pour une substance, deux formules de structure pos-



sibles A et B sont données, entre lesquelles un choix doit être fait. Le spectre d'absorption à induction magnétique nucléaire protonique montre, avec une résolution pas trop élevée, six raies qui, selon le « chemical shift », doivent être identifiées comme suit :

- La première raie de gauche, aux deux groupements CH avec double liaison dans le cycle intérieur;
- La deuxième raie, aux groupements CH qui ne sont pas voisins du groupement CO (pour A, deux — pour B un groupement);
- La troisième raie, au groupement cyclique CH₂ du cycle extérieur;

La quatrième raie, aux deux groupements CH_3 se trouvant au même endroit;

La cinquième raie, aux groupements CH et CH_2 qui sont au voisinage immédiat du groupement CO , et

La dernière raie, au groupement séparé CH_3 .

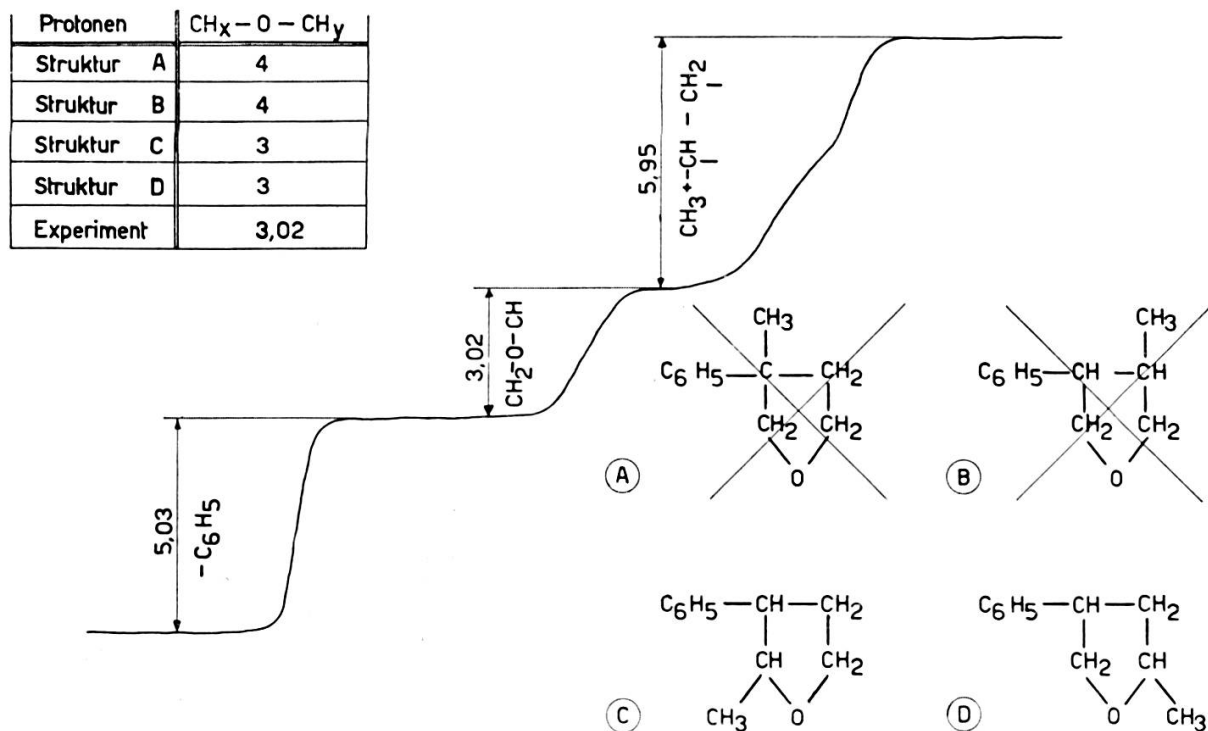


Fig. 3.

Les structures A et B doivent se différencier dans la deuxième raie (CH) et dans la cinquième raie (CH-CO , $\text{CH}_2\text{-CO}$). Le tableau de la figure 2 donne le nombre de protons pour les structures A et B. Pour la raie CH il y a, en A, deux protons et en B, un proton. Pour la cinquième raie il y a, en A, trois protons (CH-CO-CH_2), en B, quatre protons ($\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2$). Comme le spectre intégré ne sépare pas très bien la quatrième et la cinquième raie, la quatrième s'y ajoute; pour la montée totale la structure A doit donc indiquer neuf protons et B dix protons. Le spectre intégré électroniquement est donné en haut de la figure 2. La substance possède en tout vingt protons; le spectre d'intégration normalisé à 20 donne, après mesure, pour la raie CH la valeur 1,1 et pour la quatrième plus la cinquième raie la valeur 9,7, vérifiant donc la formule de structure B.

Le spectre d'absorption lui-même donne une indication supplémentaire en faveur de B. Dans la structure B, le groupement séparé CH_3 est placé près d'un atome de carbone du cycle intérieur et ne peut ainsi montrer aucun effet de séparation: la sixième raie doit donc être un singulet, comme le montre le spectre. Dans la structure A, le groupement CH_3 est placé près d'un groupement CH ; pour le Spin $\frac{1}{2}$ de ce groupement, la raie CH_3 devrait être séparée en un doublet.

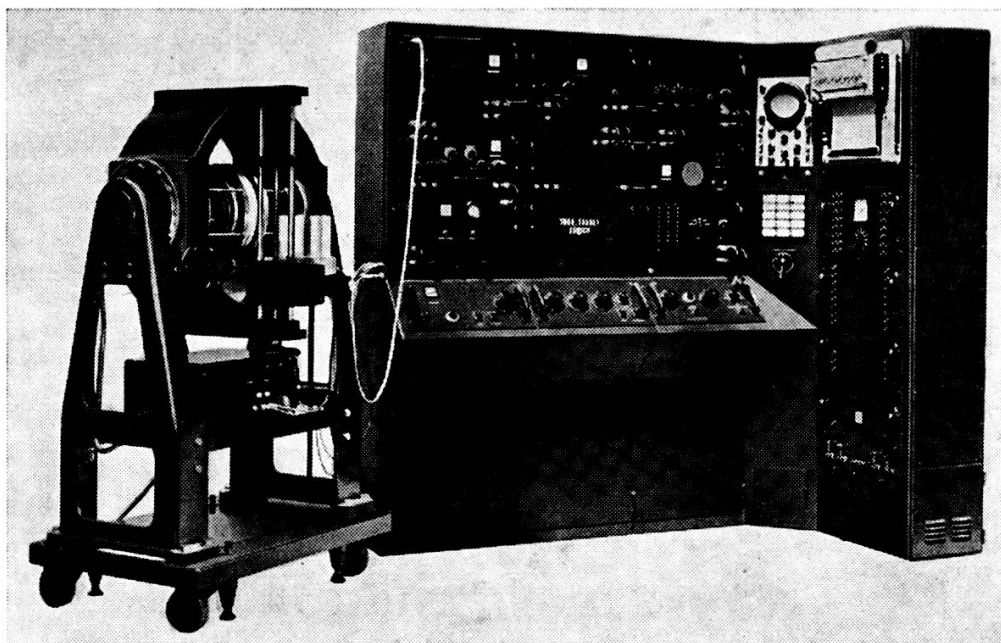


Fig. 4.

La figure 3 montre un autre exemple d'utilisation dans lequel on a à choisir entre deux types de formules de structure, A, B et C, D.

Comme le spectre d'absorption est fortement subdivisé, on peut y renoncer complètement, car le spectre intégré est très clair. Les trois montées bien distinctes correspondent au groupement C_6H_5 , aux groupements CH et CH_2 reliés à l'oxygène et aux autres groupements CH , CH_2 et CH_3 . La substance contient quatorze protons, le choix se fait à la montée au milieu à l'avantage des groupements de structure C, D, où A et B présentent chacun quatre protons ($\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$) alors que C et D ont seulement trois protons chacun ($\text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2$). La dernière montée correspond à six protons pour les groupements restants CH , CH_2 et CH_3 . La précision atteinte dans cet exemple est de 1%.

Les exemples indiqués montrent nettement les possibilités de la méthode de bande latérale avec intégration électronique.

L'installation peut être livrée comme complément au spectrographe à induction magnétique nucléaire Trüb, Täuber (fig. 4).

Nous remercions MM. Hs. H. Günthard et H. Primas pour les exemples d'application.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. WEGMANN, G. CAMPONOVO, Une technique de bande latérale dans la résonance magnétique nucléaire de haute résolution. *Arch. des Sciences*, 10, 1958.
-