

Examen de Résonance Magnétique Nucléaire du solide
UE NC 610

Cours de Christian BONHOMME
Jeudi 12 Décembre 2024

Pas de document. Calculatrice de type « Collège » autorisée
Durée conseillée : 1 heure
! Les questions sont largement indépendantes !

Il est conseillé de lire au préalable le tableau des caractéristiques RMN de certains noyaux,
proposé à la fin de l'énoncé

↘ D'après Goldberga *et coll.*, *Inorg. Chem.*, **2024** et Goldberga *et coll.*, *J. Phys. Chem. C*, **2022** ↙

■ **Partie I – RMN en phase solide 1D et 2D du ^{13}C et de ^{17}O : le cas de $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$**

Dans ces deux publications, les auteurs se proposent d'étudier la structure de l'oxalate de calcium monohydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) par RMN à l'état solide de l'oxygène-17 et du carbone-13. Par la suite, ce composé sera noté **COM**. Cette phase cristalline joue un rôle essentiel dans les calcifications pathologiques humaines et animales (chats, chiens...).

NB : dans la Partie I, seuls les groupements oxalates $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont détectés par RMN de ^{17}O (la mécanochimie permet cette sélectivité).

1. Pourquoi est-il intéressant d'étudier des composés enrichis en ^{13}C et ^{17}O ?
2. A quoi correspondent les trois formules planes (a), (b) et (c) présentées sur la **Figure 1** ?
3. Sur la **Figure 2**, des caractéristiques cristallographiques et RMN de ^{17}O MAS du composé **COM** sont présentées (champ magnétique utilisé : 18,8 T).
 - **3.1** Dans l'hypothèse d'un spectre ^{17}O « totalement résolu », à combien de résonances isotropes ^{17}O s'attend-on ?
 - **3.2** Commenter/interpréter le plus complètement possible les données présentées sur la **Figure 2a**.
 - **3.3** A quel type d'expérience a-t-on fait appel pour obtenir la carte 2D ^{17}O - ^{17}O présentée sur la **Figure 2b** ? Quelle est la finalité d'une telle expérience ?
 - **3.4** Sur la **Figure 2b** : à combien de « Hz » correspondent « 11 ppm » ?
 - **3.5** A quoi correspondent les spectres 1D présentés dans l'encadré vertical sur la **Figure 3** (sur la droite) ? Y-a-t-il accord avec les données cristallographiques associées au **COM** ?
 - **3.6** Sur la **Figure 3** : expliquer la forme de raie associée au spectre situé le *plus en haut* dans l'encadré.
4. Sur la **Figure 4**, le spectre de RMN de ^{17}O MAS du **COM**, obtenu pour un champ magnétique de 35,2 T est présenté. La simulation du spectre est également présentée.
 - **4.1** A quoi correspondent les résonances encadrées (en pointillés) ?
 - **4.2** Donner une interprétation du nombre de résonances observées dans l'encadré en pointillés.
 - **4.3** A quoi correspondent les autres résonances ?
 - **4.4** Quelle interaction particulière des noyaux ^{17}O met-on en évidence ici (**Figure 4**) ? (on justifiera la réponse).

■ Partie II – Corrélations homo- et hétéronucléaires ^{13}C - ^{13}C , ^{17}O - ^{13}C et ^1H - ^{13}C

5. Sur la **Figure 5**, le spectre ^{13}C CP MAS en abondance naturelle du **COM** (**5a**, *en bas*) est présenté.

→ **5.1** Le spectre de la **Figure 5b**, *en haut*, correspond à une (ou plusieurs) des formules présentées sur la **Figure 1**. Laquelle/lesquelles et pourquoi ?

→ **5.2** La **Figure 6** correspond à une expérience 2D de corrélation homonucléaire ^{13}C - ^{13}C MAS. Donner une interprétation des tâches de corrélation. Quelle(s) interaction(s) au niveau des noyaux ^{13}C est (sont) mise(s) en jeu ?

→ **5.3** En déduire une attribution des pics ^{13}C observés sur la **Figure 5a**, *en bas*.

6. La **Figure 7** correspond à une expérience 2D de corrélation hétéronucléaire ^{17}O - ^{13}C MAS.

→ **6.1** En vous aidant de la **Figure 2**, déterminer les familles des sites $^{17}\text{O}/^{13}\text{C}$ associées aux encadrés orange et bleu, respectivement.

→ **6.2** Pourquoi les flèches horizontales colorées sont-elles par paires ?

→ **6.3** En vous aidant de la **Figure 2**, quelle expérience hétéronucléaire ^1H - ^{13}C MAS vous permettrait de préciser les attributions en RMN ^{13}C ? On justifiera soigneusement la réponse. Donner les avantages d'une telle séquence.

Partie III – Les molécules H_2O dans la structure **COM**

NB : dans la Partie III, *seules les molécules H_2O sont détectées par RMN de ^{17}O* (une fois encore, la mécanochimie permet cette sélectivité).

→ **7.1** Rappeler brièvement les méthodes de RMN en phase solide permettant d'obtenir des spectres ^1H hautement résolus.

→ **7.2** La **Figure 8a** présente le spectre ^{17}O MAS du composé **COM** en fonction de la température T.

7.2.i Donner une interprétation la plus complète possible de la forme de raie obtenue à 0°C .

7.2.ii Dans l'hypothèse d'une « résolution infinie », combien attend-on de pics isotropes ^{17}O dans le cas de la structure **COM** ?

→ **7.3** La **Figure 8b** présente le spectre ^2H en condition statique du composé **COM** en fonction de la température T.

7.3.i Donner une interprétation la plus complète possible de la forme de raie obtenue à 0°C .

7.3.ii Dans l'hypothèse d'une « résolution infinie », combien attend-on de pics isotropes ^2H dans le cas de la structure **COM** ?

→ **7.4** Interpréter l'évolution en température des spectres ^{17}O (MAS) et ^2H (statique) du composé **COM**.

FIN de l'ENONCE

DONNEES

Noyau	Spin	Abondance Nat. (%)	$ \gamma $ (u.a.)	Fréquence (MHz)	Champ B_0 (T)
^{13}C	1/2	1,1	6,7283		
^{17}O	5/2	0,037	3,6280		
^1H	1/2	≈ 100	26,7522	300	7
^2H	1	0,015	4,0128		

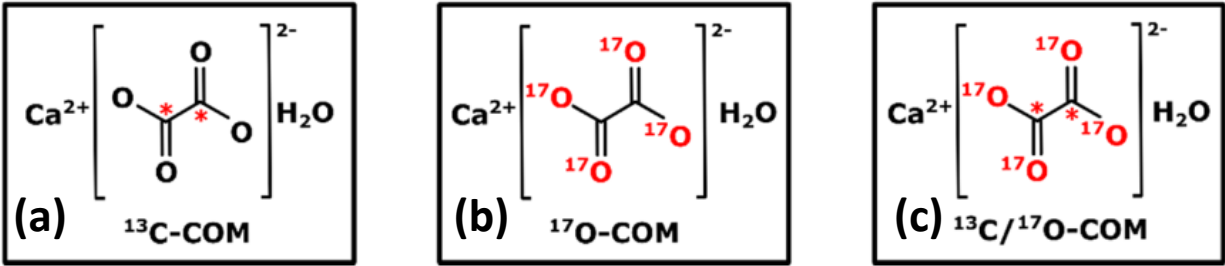


Figure 1. Formules planes relatives à la structure COM.

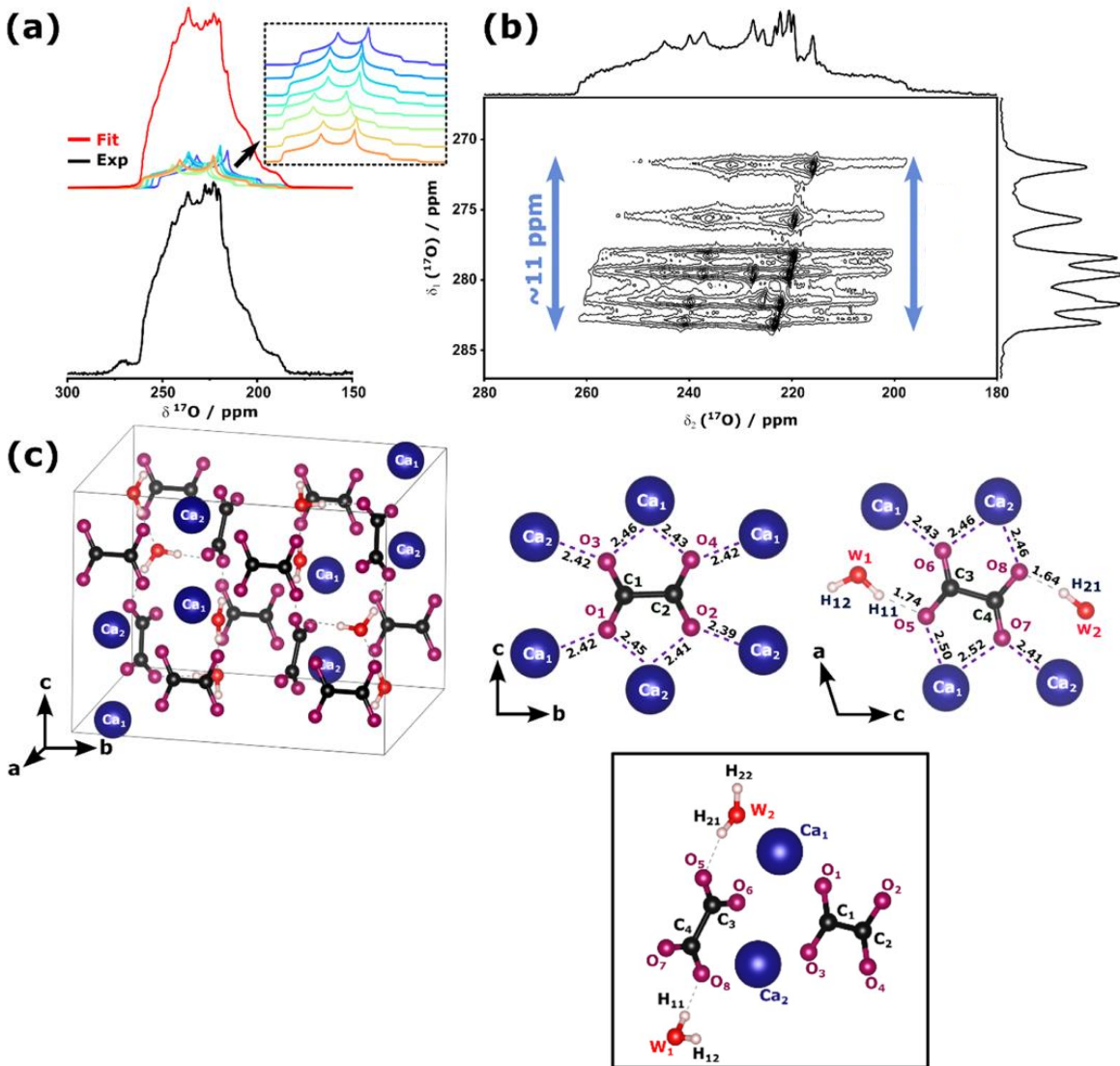


Figure 2. Données cristallographiques et RMN de ^{17}O MAS du composé COM.

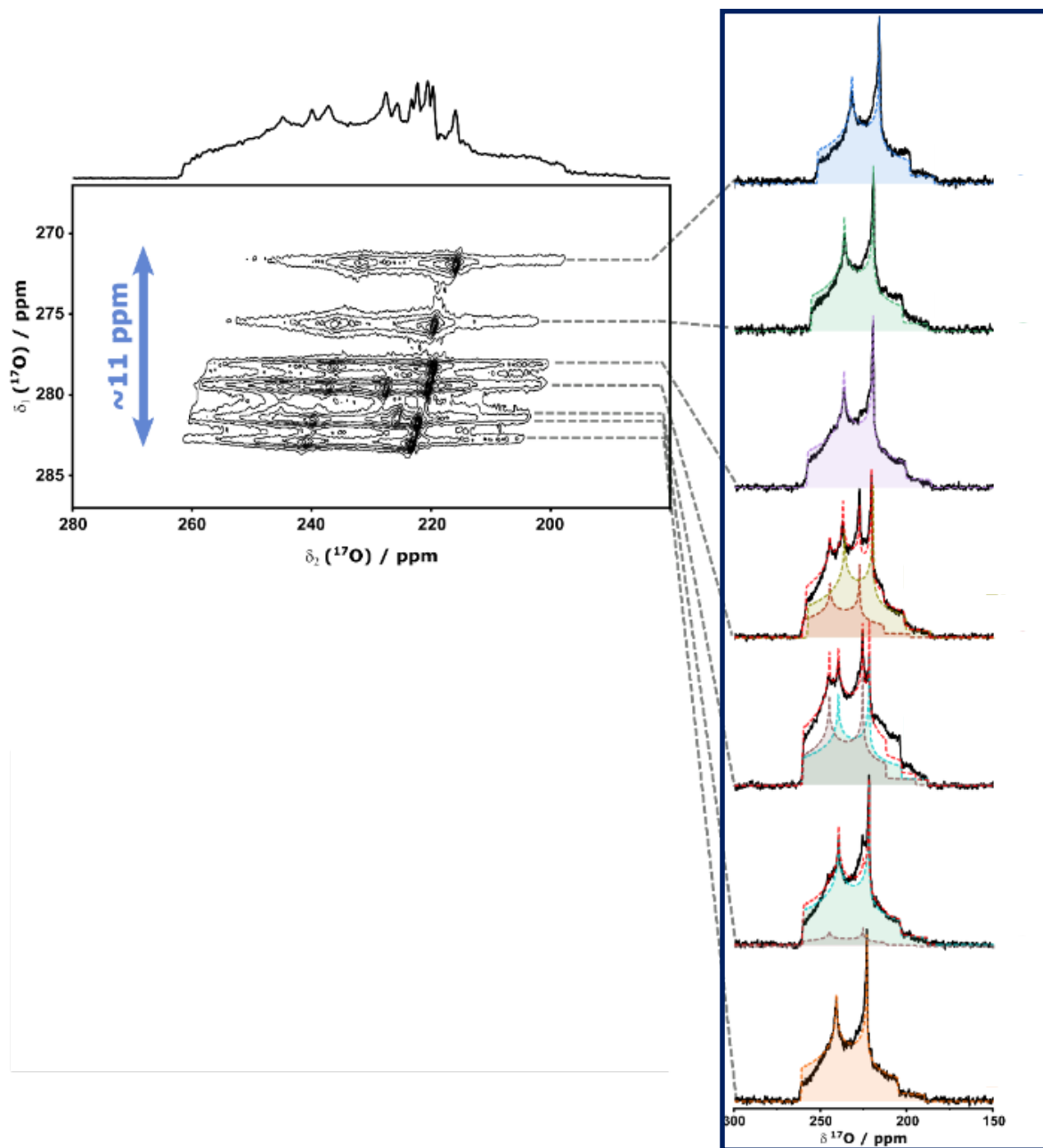


Figure 3. Complément de la **Figure 2b** pour le composé **COM**.

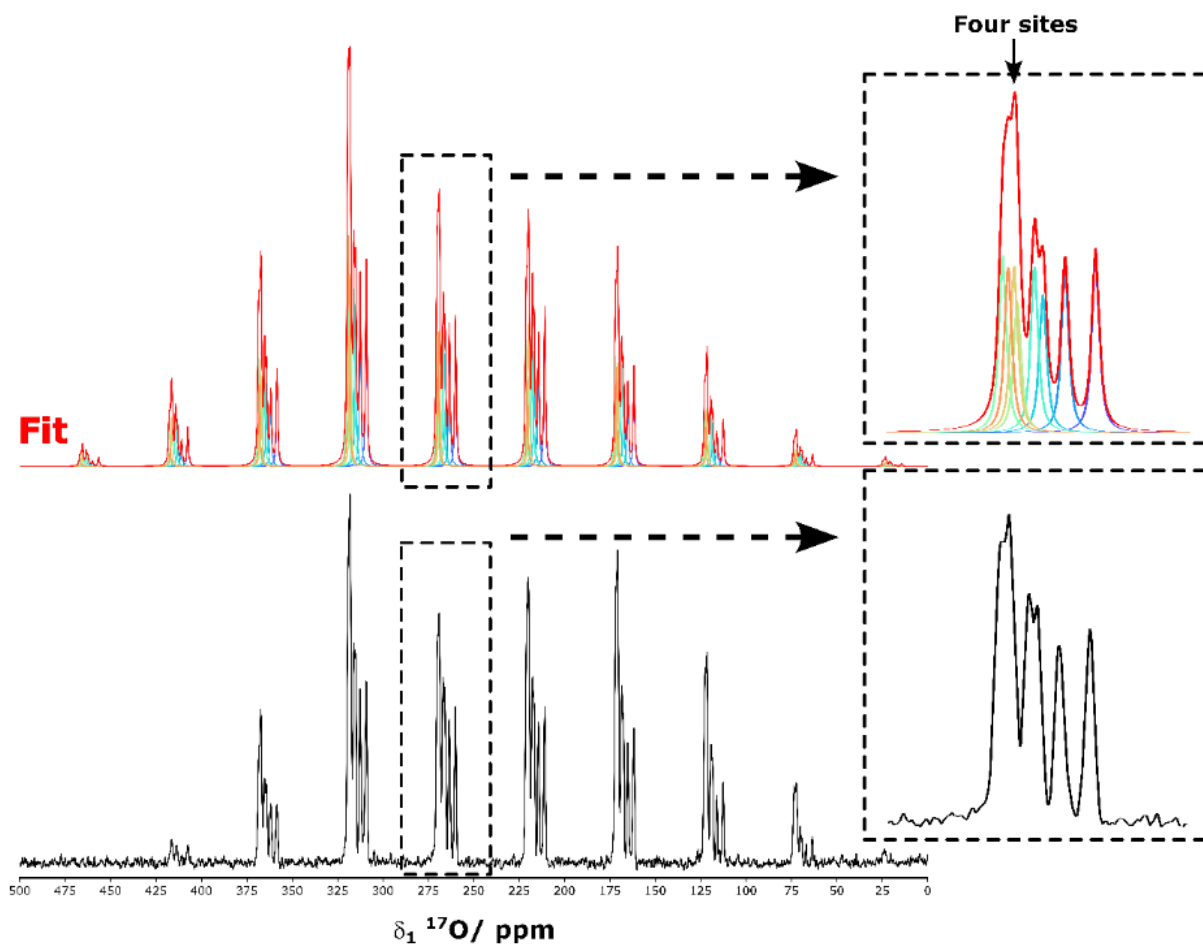


Figure 4. Spectre de RMN de l' ^{17}O MAS du composé **COM** obtenu à un champ magnétique de 35,2 T.

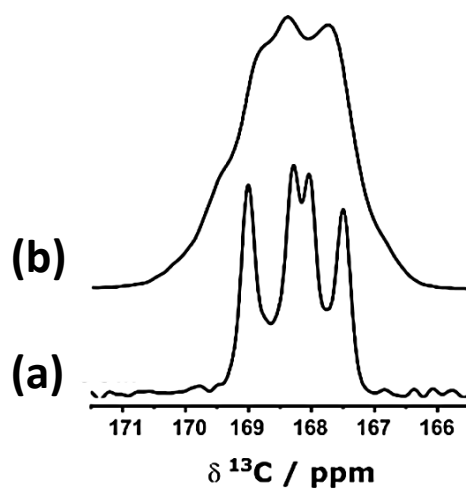


Figure 5. Spectres de RMN ^{13}C CP MAS du composé **COM**.

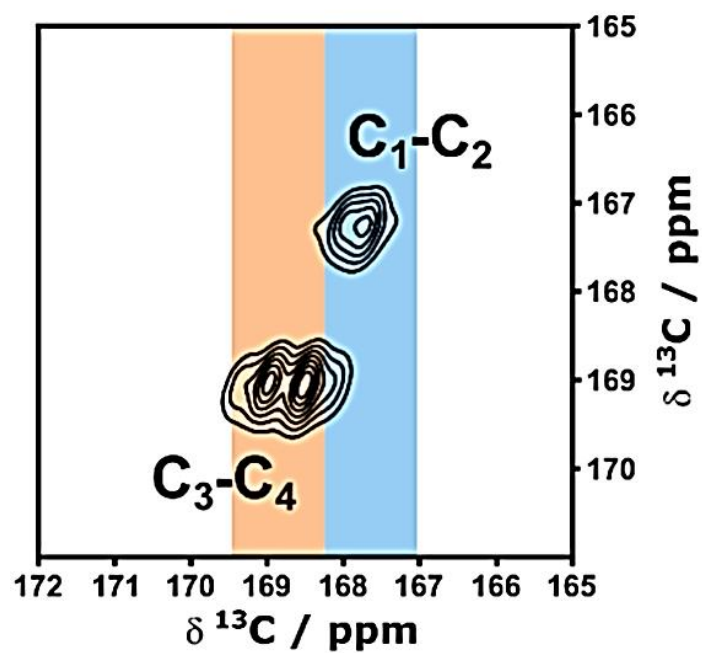


Figure 6. Corrélation 2D homonucléaire ^{13}C - ^{13}C MAS du composé COM.

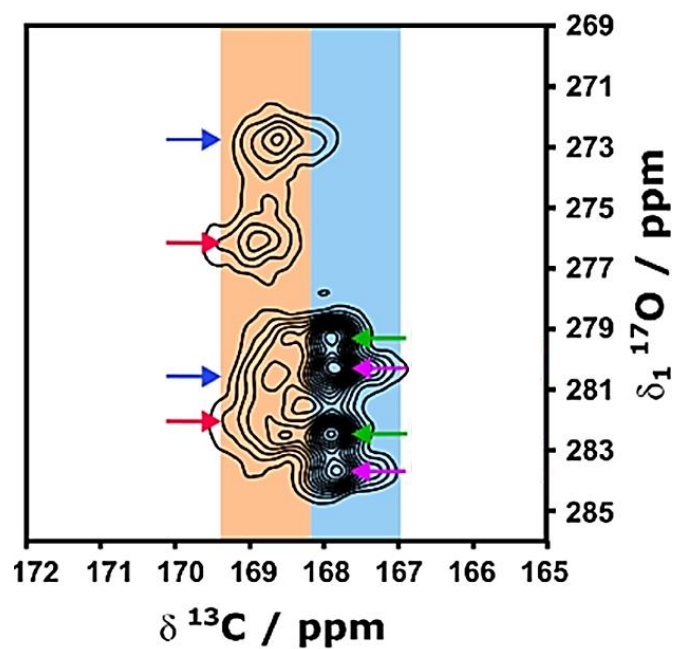


Figure 7. Corrélation 2D hétéronucléaire ^{17}O - ^{13}C MAS du composé COM.

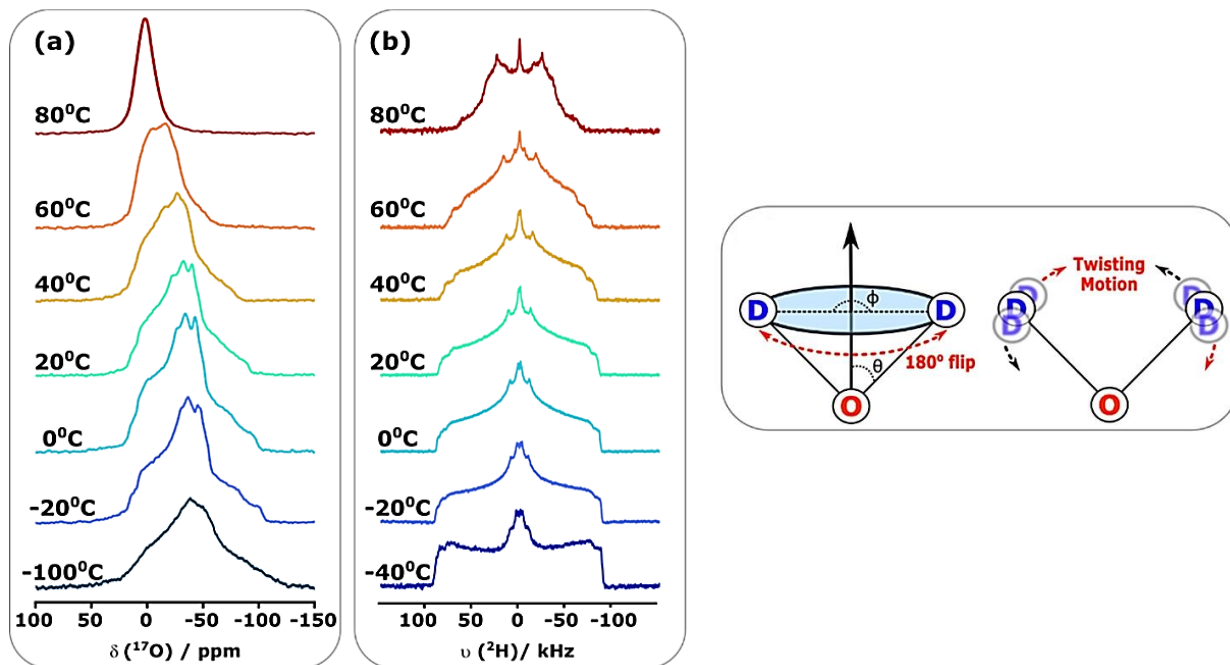


Figure 8. Spectres de RMN ^{17}O en condition MAS **(a)** et ^2H en condition statique **(b)**, à température variable, des molécules H_2O du composé **COM**.

Examen de Résonance Magnétique Nucléaire

UE NC 610

Cours de Christian BONHOMME

Jeudi 7 décembre 2023

Pas de document. Calculatrice de type « Collège » autorisée

Durée conseillée : 1 heure

! Les questions sont largement indépendantes !

Il est conseillé de lire au préalable le tableau des caractéristiques RMN de certains noyaux, proposé à la fin de l'énoncé

Les melilites : d'après Corti et coll.,

J. Am. Chem. Soc., 2023

Les structures de la famille des *melilites* présentent d'excellentes propriétés de conduction ionique. Les propriétés de transports sont très intéressantes même à température modérée. On se propose de les étudier ici à l'aide de techniques de RMN en phase solide.

A- RMN de l'oxygène-17 en phase solide.

Sur la **Figure 1** sont représentés plusieurs spectres de RMN en phase solide de l' ^{17}O de la phase $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$ (qui correspond à une phase parente de la *melilite*, $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$). Les poudres sont étudiées à l'aide de rotors en zircon (ZrO₂), en rotation à l'angle magique.

1. Dans les formules ci-dessus, a quoi correspond la notation ... $^{17}\text{O}_7$ et ... $^{17}\text{O}_{7,27}$?

2-1. Expliquer l'ensemble des variations observées entre les spectres **a**, **c**, et **e**. Toutes les réponses seront justifiées.

2-2. On rappelle que les bandes de rotation sont repérées par le symbole \star . Quelle est l'origine physique de celles-ci ?

2-3. Dans le spectre **a**, quelle est la fréquence de rotation MAS ?

2-4. Serait-il intéressant de faire une expérience à une fréquence de rotation MAS \gg 60 kHz (comme dans le spectre **c**) ?

2-5. A quoi correspond le signal (de faible intensité) noté $\#$? Quelle information peut-on extraire de l'intensité de ce signal ?

3-1. A quelle séquence de RMN en phase solide correspond la carte bidimensionnelle présentée sur la **Figure 1g** ? Donner brièvement le principe et l'application majeure de cette séquence. D'autres séquences de RMN peuvent-elles jouer le même rôle ?

3-2. Quelles informations peut-on extraire de la carte 2D en **g** ?

3-3. En quoi ces informations aident-elles l'expérimentateur lors de la simulation des spectres MAS (**a**, **c**, **e**) représentées en pointillées ?

4. Les mêmes expériences sont répétées dans le cas du composé : $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$ (voir **Figure 2**). Expliquer les différences observées avec les spectres présentés sur la **Figure 1** correspondants à $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$.

5. Pourquoi est-il intéressant d'effectuer des expériences MAS à température variable de manière générale ?

6. Sur la **Figure 3** sont présentés les spectres de RMN en phase solide de l' ^{17}O MAS à température variable (à 20 T) des phases $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$ (**a**) et $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$ (**b**).

6-1. Commenter les différences observées entre les spectres **a** et **b**.

6-2. Ces spectres permettent de conclure quant à une propriété remarquable de $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$ par rapport à $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$. Laquelle ? La réponse sera justifiée.

B- RMN en phase solide du gallium-71 et du strontium-87 en phase solide.

Sur la **Figure 4** sont représentés le spectre ^{71}Ga MAS de $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$ (**d**) et des calculs *ab initio* de constantes quadripolaires C_Q (en MHz) pour les différents sites Ga présents dans la structure (**b**) (les calculs *ab initio* sont fondés sur des méthodes de DFT qu'il n'est pas nécessaire de connaître ici).

1. Rappeler la définition de C_Q , ainsi que les informations apportées par cette constante pour un noyau quadripolaire donné.
2. Pourquoi le nombre de calculs pour les différents sites Ga est-il si important ?
3. En quoi ces calculs sont-ils une aide précieuse pour la simulation du spectre expérimental **d** ? (la simulation est représentée en pointillés).
4. La RMN du ^{87}Sr est mise en oeuvre en mode *statique* uniquement. A votre avis, pourquoi ?
5. A priori, quelles sont les interactions RMN qui vont dominer les spectres ^{87}Sr ?

Sélection d'isotopes magnétiquement actifs

noyau	spin	abond. nat. (%)	fréquence (MHz) à 11,6 T
^1H	1/2	99,9	500,00
^{17}O	5/2	0,037	67,80
^{71}Ga	3/2	39,6	152,91
^{87}Sr	9/2	7,0	21,74

FIN de l'ENONCE

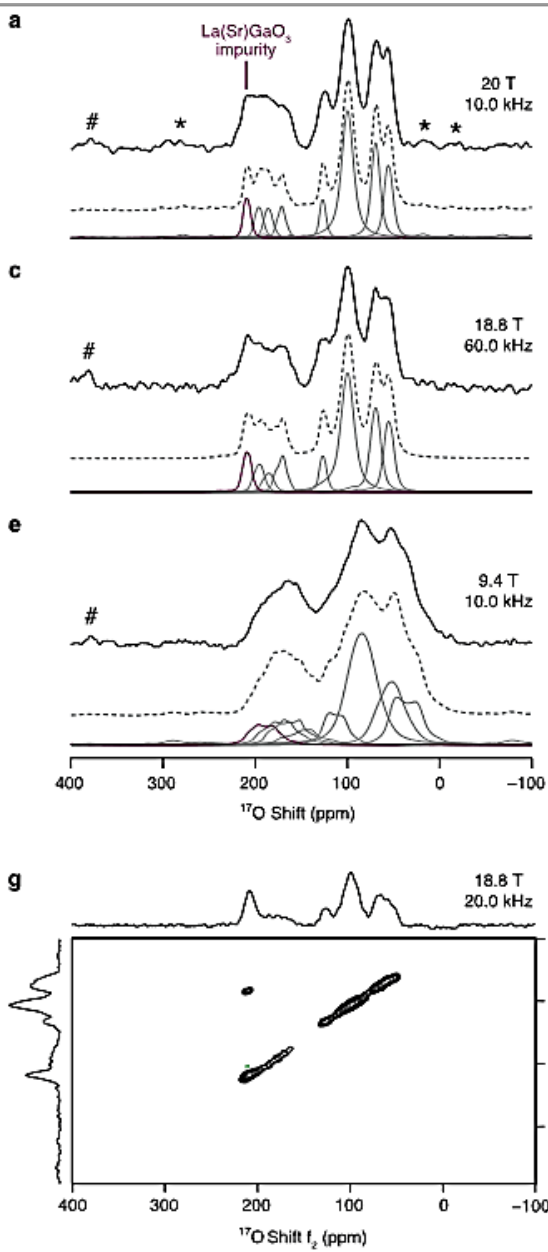


Fig 1. Spectres RMN ^{17}O de $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$

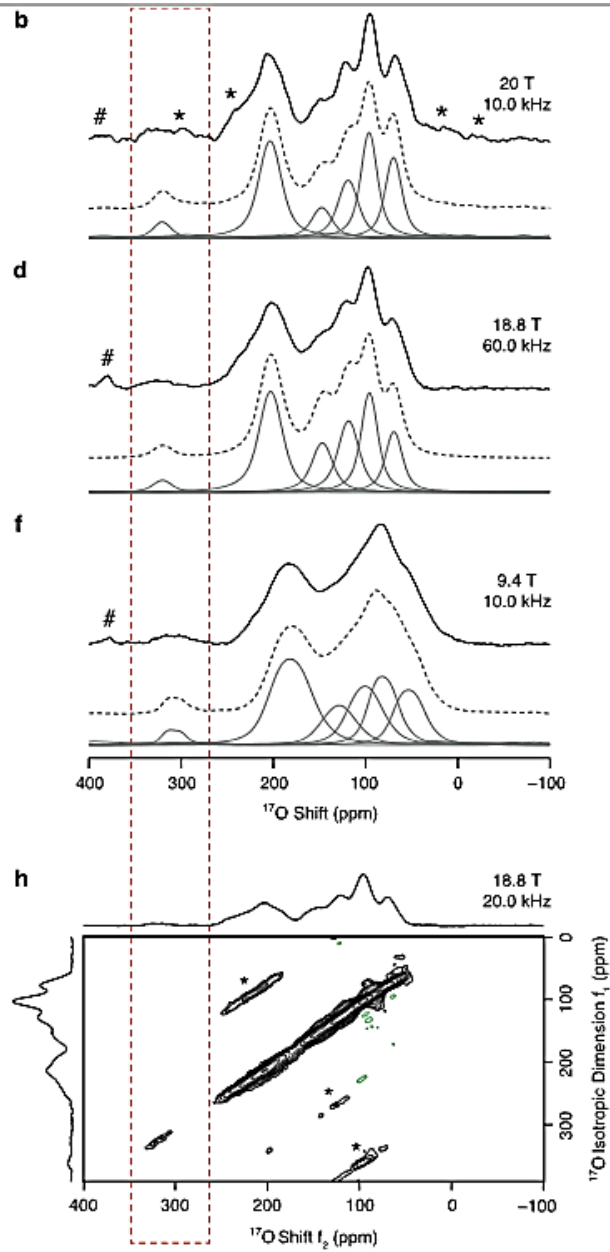


Fig 2. Spectres RMN ^{17}O de $\text{La}_{1.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$

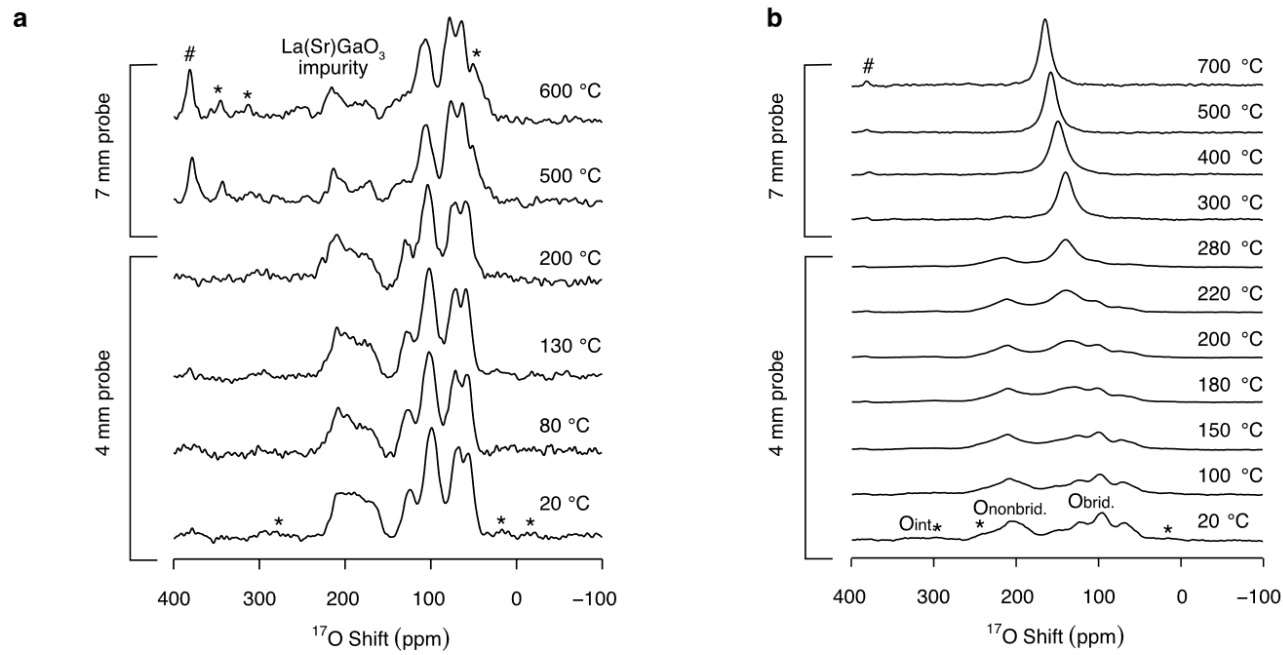


Figure 3. Spectres RMN ^{17}O MAS à température variable de $\text{LaSrGa}_3^{17}\text{O}_7$ **(a)** et de $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3^{17}\text{O}_{7,27}$ **(b)**

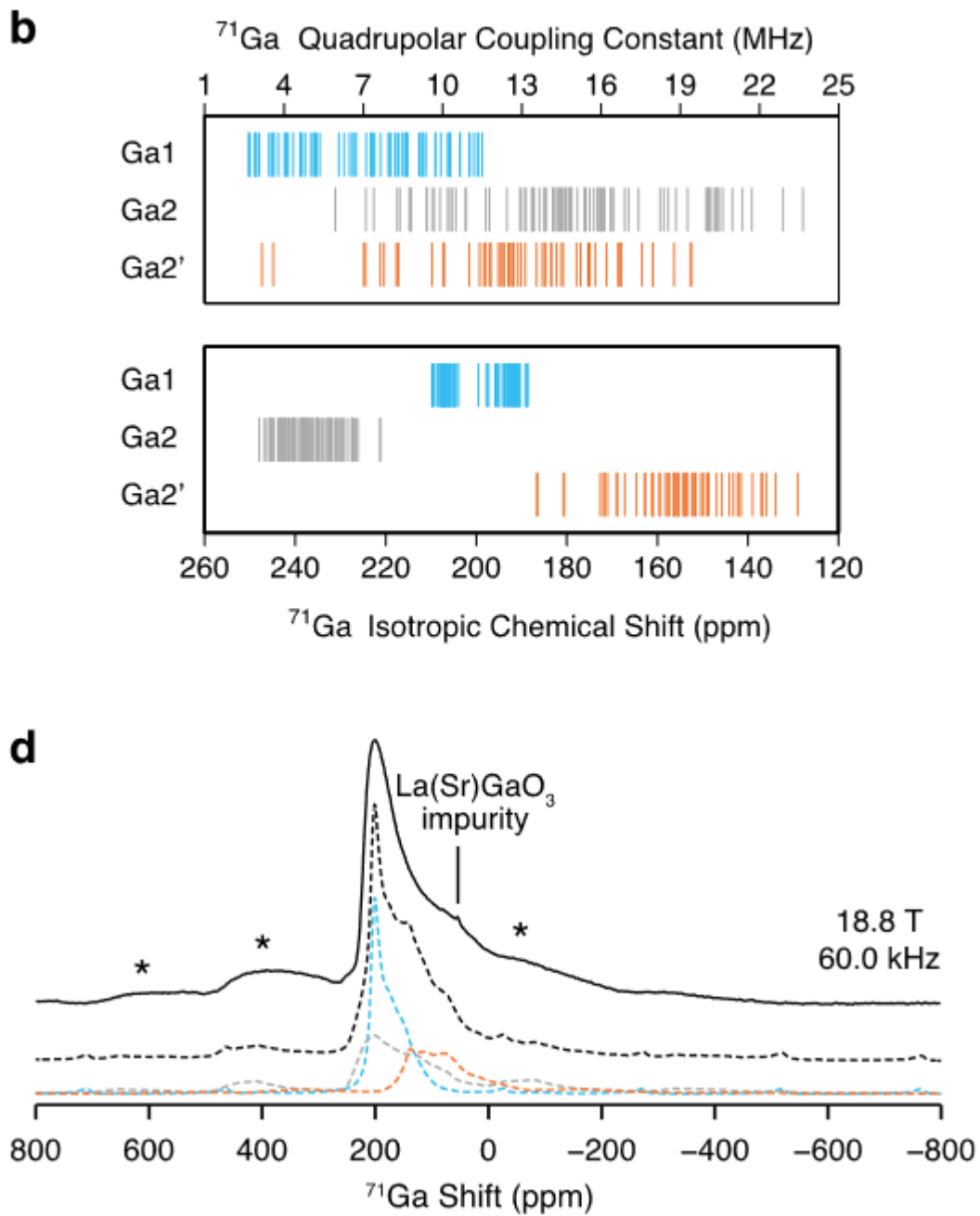


Figure 4. Spectre RMN ^{71}Ga MAS de $\text{La}_{1.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Ga}_{3.17}\text{O}_{7.27}$ (**d**) et calculs *ab initio* de C_Q pour les différents sites Ga de la structure (**b**)

Cours de Christian BONHOMME
Jeudi 16 décembre 2021

Pas de document. Calculatrice de type « Collège » autorisée
Durée : 1 heure
! Les questions sont largement indépendantes !

Following Leroy *et al.*, *Magnetic Resonance*, 2021 & CB *et al.*, *Chem. Commun.*, 2018.

I- Preliminary question.

1) Currently, ^1H solid state NMR is performed at the highest magnetic fields (B_0) available (above 1 GHz) and using the fastest MAS rotation frequencies (above 110 kHz). Explain precisely why.

2) The pulse scheme corresponding to the so-called DUMBO sequence is presented in Figure 1. The DUMBO sequence is usually implemented when performing ^1H solid state NMR. P1 (in yellow) corresponds to a 90° pulse on the ^1H channel. COUNT corresponds to the repetition of the [...] block. This sequence belongs to a particular class of NMR sequences. Which one? What is its main purpose?

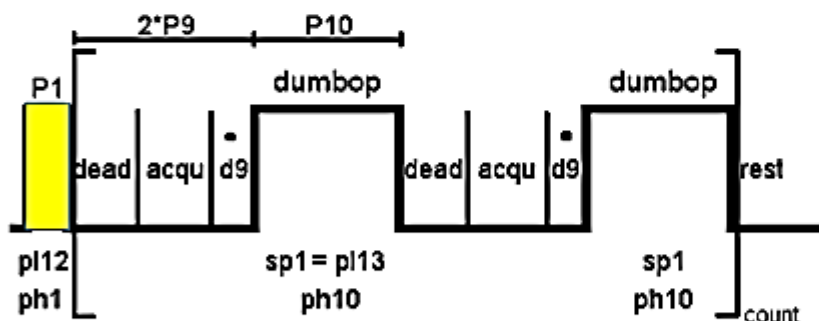
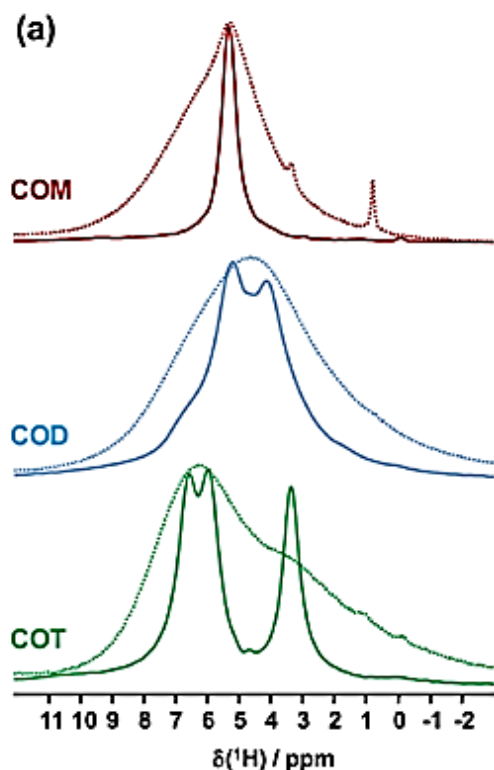


Figure 1: DUMBO pulse sequence. The initial P1 pulse (in yellow) corresponds to a 90° pulse on the ^1H channel.

II- ^1H DUMBO MAS NMR spectra of hydrated calcium oxalates.

1) Three hydrated calcium oxalate, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, were analyzed by ^1H MAS and DUMBO MAS NMR spectroscopy at room temperature: calcium oxalate monohydrate (or COM, $n = 1$); calcium oxalate dihydrate (or COD, $n = 2$); calcium oxalate trihydrate (or COT, $n = 3$). The spectra are presented in Figure 2. From a structural point of view, COT is characterized by 6 inequivalent proton positions, whereas COM is characterized by 4 inequivalent proton positions. COD exhibits a zeolitic structure: some disordered water molecules are present in the channels of the COD structure.



1) To which experiment correspond the dashed lines in Figure 2 (justify)?

2) Comment the spectra of COM and COT in view of the structural data. Try to reconcile experimental and structural data.

3) The spectrum of COD singularizes itself from those of COM and COT. Explain precisely why.

Figure 2: ^1H MAS and DUMBO MAS NMR spectra for COM, COD and COT.

III- ^{43}Ca MAS NMR spectra of COM, CaC_2O_4 , H_2O .

1) ^{43}Ca is a “difficult” nucleus in terms of sensitivity as its natural abundance is 0.14% and its γ can be considered as very low ($I = 7/2$). Nevertheless, natural abundance ^{43}Ca NMR spectroscopy can be implemented under optimal instrumental and experimental conditions. What are these conditions?

2) Two natural abundance ^{43}Ca MAS NMR spectra of COM are presented in Figure 3:

a) Explain the observed shapes.

b) A unique parameter has been modified from (a) to (b): *which one?*



Figure 3: Natural abundance ^{43}Ca MAS NMR spectra of COM, CaC_2O_4 , H_2O .

IV- CP MAS NMR for quadrupolar nuclei.

- 1) CP MAS experiment in solid state NMR: *why and how* (briefly)?
- 2) DAS experiment in solid state NMR: *why and how* (briefly)?
- 3) The pairs of DAS angles can be extracted from Figure 4. *Give some of the DAS pairs.*
- 4) One angle doesn't belong to any DAS pair: *which one? Why is it an intrinsic drawback of the DAS technique?*
- 5) In the 90's, one could read in the NMR literature: "The best DAS pair to use in a CP MAS experiment from ^1H to a quadrupolar nucleus is: $\{0.00^\circ, 63.43^\circ\}$ ". *Explain precisely why.*

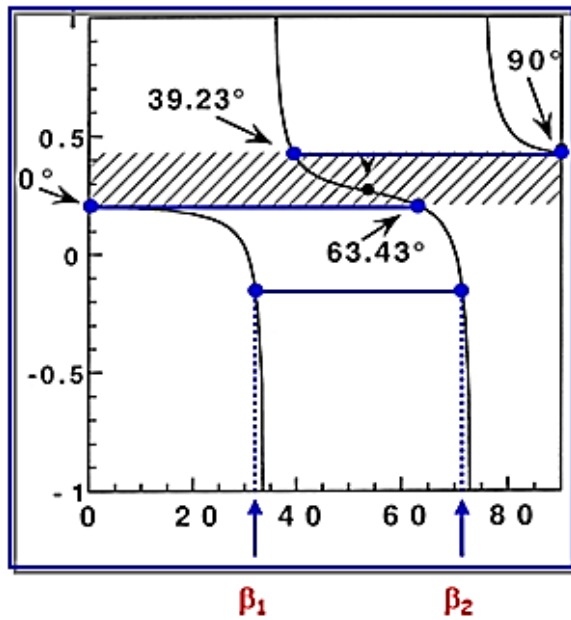


Figure 4: DAS pair angles.

- END -