

Rappel : le numéro d'anonymat est obligatoire.

Durée de l'épreuve : 2 h 00. Nombre de pages d'énoncé : 3, c.a.d. 2 feuilles recto-verso.

Aucun document supplémentaire autorisé.

---

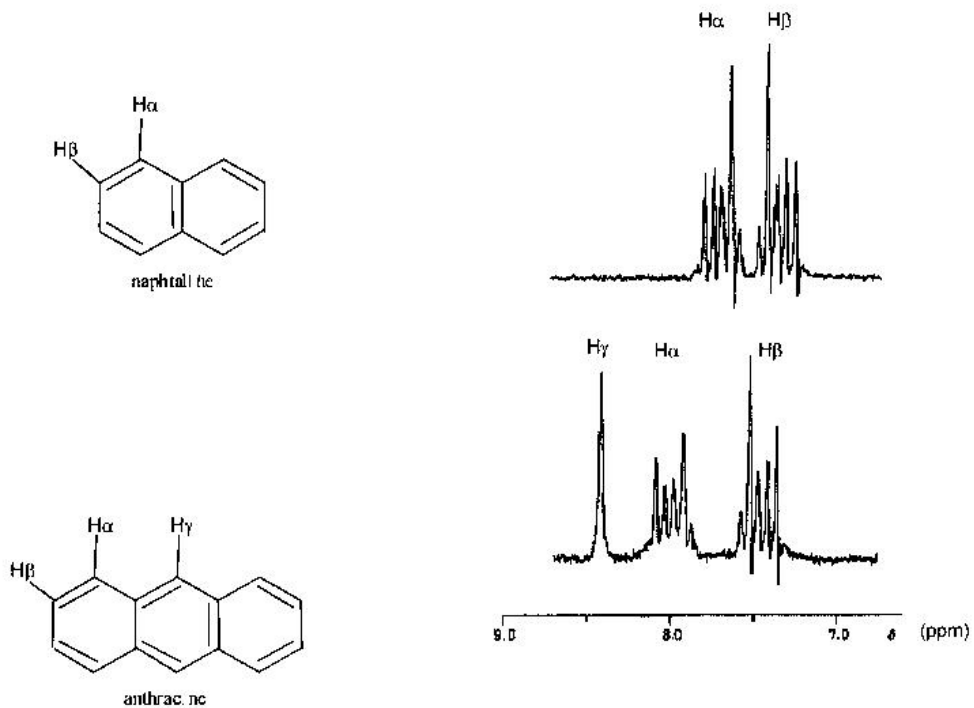
1. a) Représentez schématiquement le spectre  $^{13}\text{C}$  de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$  à l'abondance naturelle des isotopes (sans découpler sur la fréquence des  $^1\text{H}$ ). Expliquez l'allure des signaux.  
b) Identifiez les  $^{13}\text{C}$  soumis au déblindage et au blindage les plus forts. Expliquez.  
c) Quels sont les changements dans le spectre si vous découplez les  $^1\text{H}$ ? Expliquez.  
d) Indiquez brièvement les avantages et les inconvénients du découplage.
  
2. Dans un spectromètre à transformée de Fourier "400 MHz", on veut obtenir un spectre  $^1\text{H}$ . Au préalable, on réalise sur un échantillon-test une série de mesures à durée d'impulsion variable et on constate que le signal est maximal après une impulsion de durée égale à 5  $\mu\text{s}$ .  
a) Qu'obtiendrait-on après une impulsion de 10, 15, 20  $\mu\text{s}$ ?  
b) Quelle sont :  $\alpha$ ) la fréquence du champ radio-fréquence  $B_1$  appliqué pour produire l'impulsion ?  $\beta$ ) la fréquence de nutation de l'aimantation du système autour de  $B_1$  dans le référentiel tournant ?  $\gamma$ ) l'amplitude du champ  $B_1$  appliqué ?  
c) Avec ce champ  $B_1$ , sur quelle plage de fréquences une impulsion est-elle efficace ? Permet-elle a priori d'exciter uniformément le spectre  $^1\text{H}$  d'un échantillon quelconque?
  
3. Soit un système de spins  $1/2$  AX couplés.  
a) Représentez son diagramme de niveaux d'énergie ( $i=1, 2, 3, \dots$ ). Indiquer la distribution de spins  $P_i$  et les transitions  $I_A$  et  $I_X$  dans le schéma.  
b) Quel est le changement des populations conséquent à une irradiation sélective très longue de la transition  $I_{A1}$  ?  
c) Pour observer les intensités des autres transitions après cette irradiation quelle démarche sera nécessaire ?

d) Quelles sont les intensités qu'on observe ?

e) On inverse la population  $I_{A1}$  par une impulsion  $180^\circ$  sélective. Après excitation de toutes les transitions quelle serait leur intensité respective ?

f) Quels pourraient être les avantages de ces manipulations sélectives de transition si A et X étaient des atomes de nature différents (p.ex.  $A=^1\text{H}$ ,  $X=^{13}\text{C}$ ) ?

4. Sans entrer dans le détail des spectres, justifiez les déplacements chimiques relatifs des  $^1\text{H}$  de type  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  du naphthalène et de l'anthracène.



5. a) Expliquer la différence principale entre la RMN en solution et la RMN dans un solide.

b) Comment est-ce qu'on peut utiliser la RMN du solide pour extraire des informations structurales sur les protéines membranaires ?

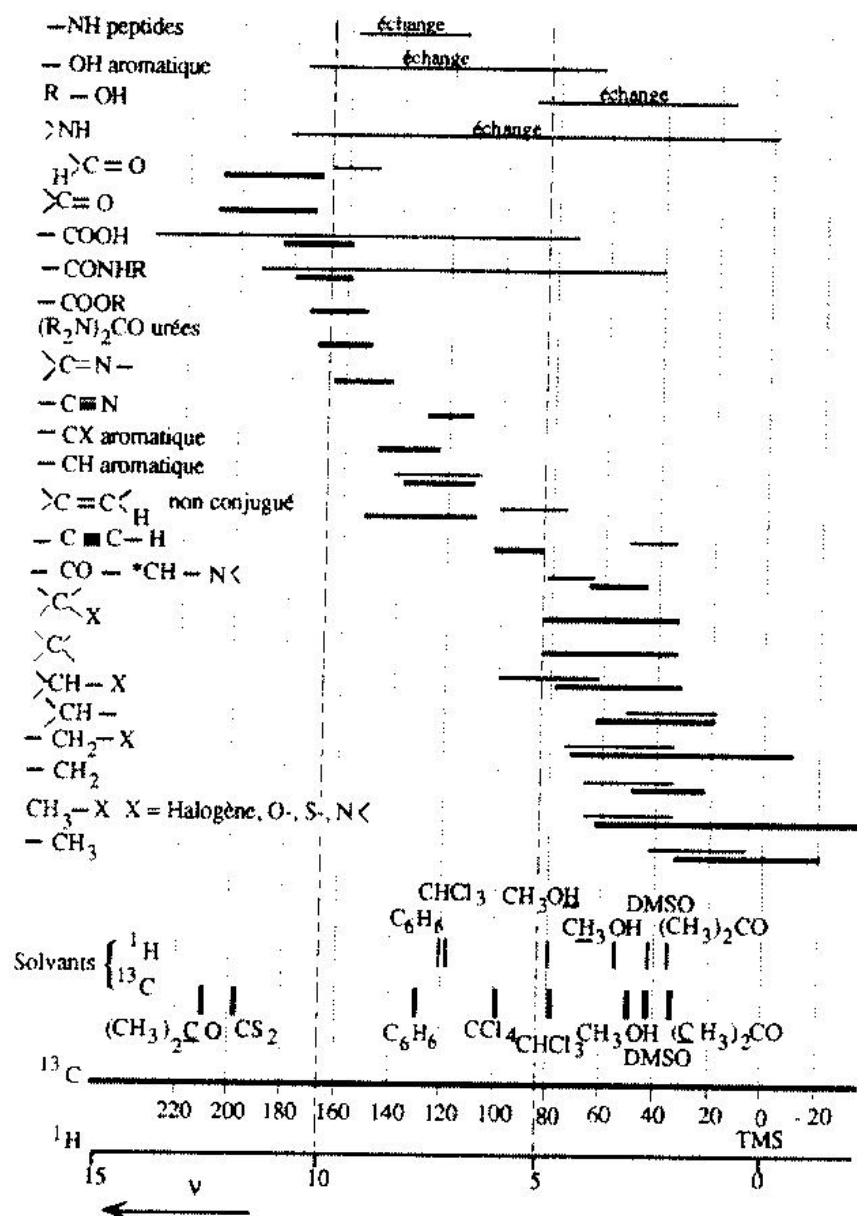


Figure 1-9. Comparaison des gammes de déplacement chimique du proton et du carbone-13 — en gras.