

SPECTROSCOPIE

RMN

<http://ligodin.free.fr>

ligodin@free.fr

☺ I - Principe de la RMN du proton

☺ 1) Introduction

➡ La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique.

Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière soumise à un champ magnétique ; couplée à un ordinateur, elle fournit un spectre de RMN dont l'étude renseigne sur la nature de l'espèce étudiée. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Il existe différents types de RMN, selon le type de noyaux avec lequel va interagir l'onde : RMN de l'hydrogène 1 (dit du proton), RMN du carbone 13, RMN du phosphore 15 etc.

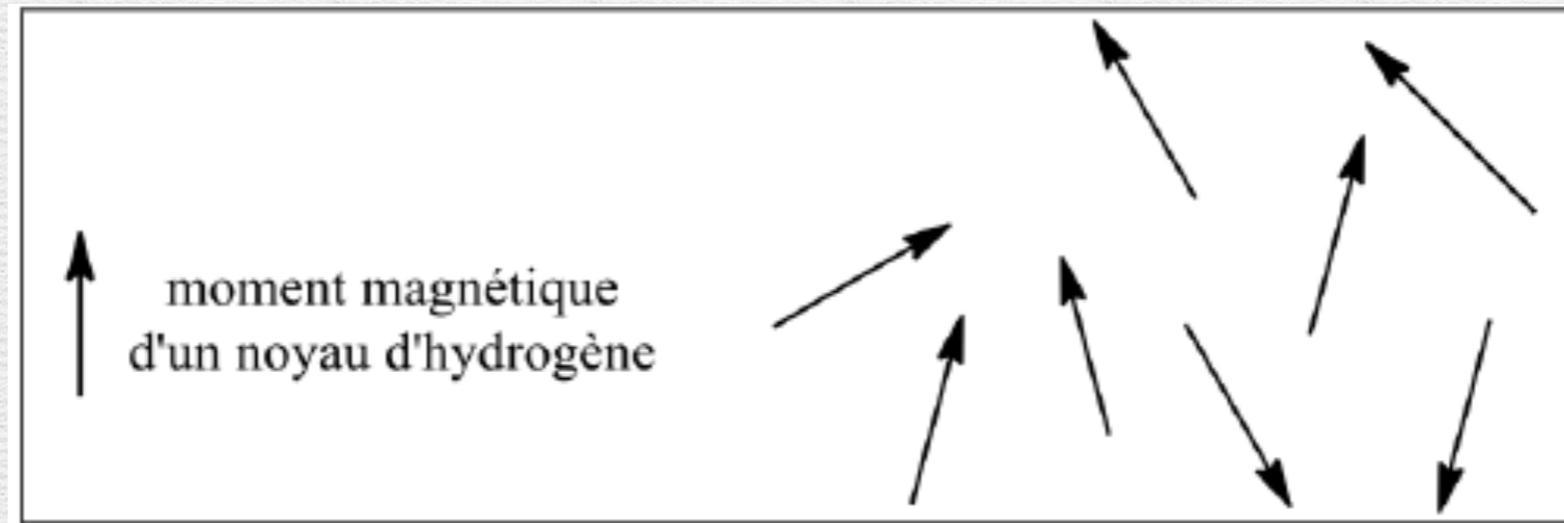
➡ La R.M.N. permet d'obtenir des informations sur la structure des composés organiques. L'étude des spectres R.M.N. complète celle des spectres U.V et I.R. La confrontation des trois donne le maximum de renseignements.

Cette spectroscopie, développée dans les années 1940 par PURCELL et BLOCH, s'appuie sur les propriétés magnétiques de certains noyaux possédant un moment magnétique de spin et utilise les transitions possibles entre les niveaux d'énergie magnétique qui apparaissent lorsque ces noyaux sont placés dans un champ magnétique.

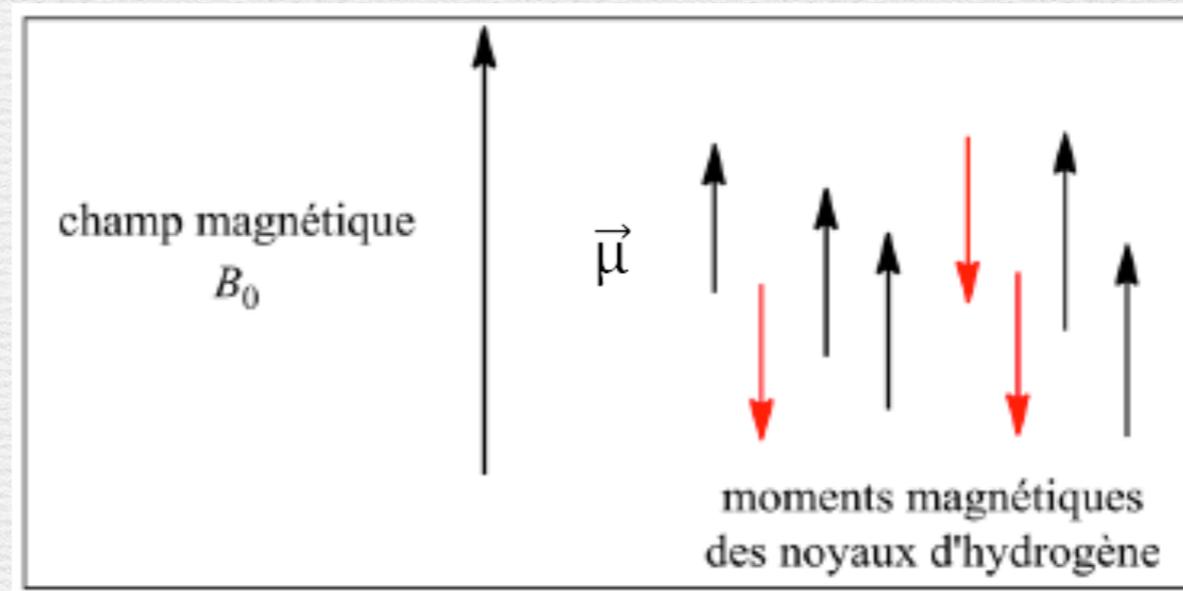
❧ 2) Propriétés magnétiques du noyau de l'atome d'hydrogène

➔ **Le proton se comporte comme un petit aimant : le noyau de l'atome d'hydrogène possède des propriétés magnétiques dues à une grandeur typiquement quantique appelé le spin. On peut représenter le noyau comme une toupie en rotation.**

Comme tout aimant, le proton possède un moment magnétique que l'on peut symboliser par un vecteur. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire :



➔ Lorsque l'on soumet ces protons à un champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux s'orientent. Deux orientations sont possibles : parallèlement au champ magnétique ou anti-parallèlement.



Ces deux orientations possèdent leur propre énergie E (on parle de levée de dégénérescence).

❧ 3) Moment magnétique nucléaire

➔ Certains noyaux, en général de nombre de masse impair (tels ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$, ...) se comportent magnétiquement comme de petits aimants.

On associe à leur mouvement de rotation propre un **moment magnétique nucléaire** $\vec{\mu}$

➔ Les noyaux “pair-pair” (Z et A pairs) ne possèdent pas de moment magnétique nucléaire. Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, au noyau de l’atome d’hydrogène.

➔ Considérons un **proton libre** placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B}_0

➔ On observe que deux orientations possibles.

On admettra, pour le proton que :

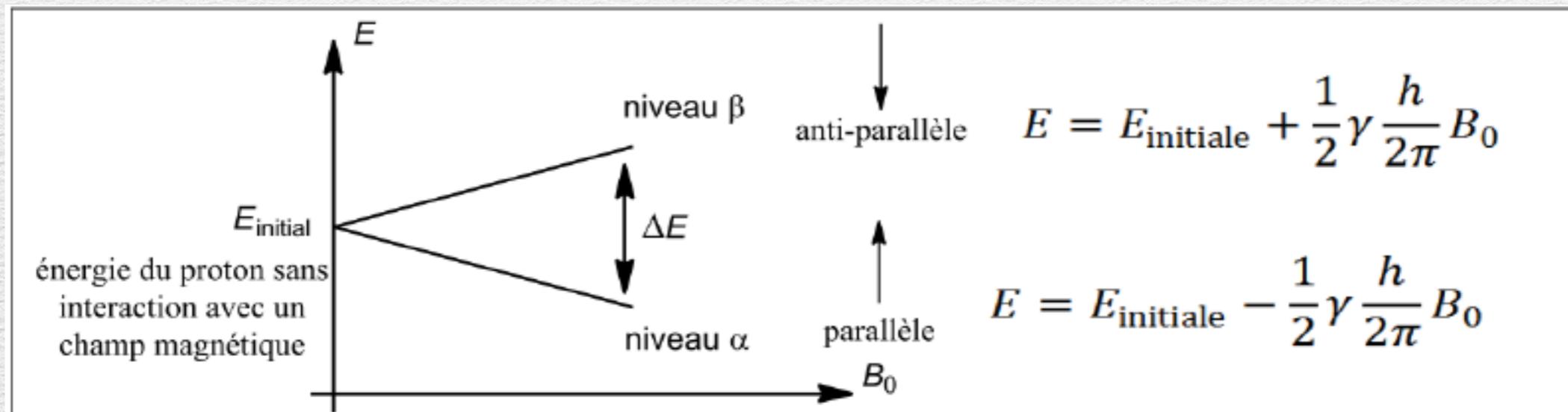
$$\mu_z = \pm \gamma \cdot \frac{h}{4\pi}$$

avec γ = rapport gyromagnétique caractéristique d’un type de noyau.

4) Énergie magnétique

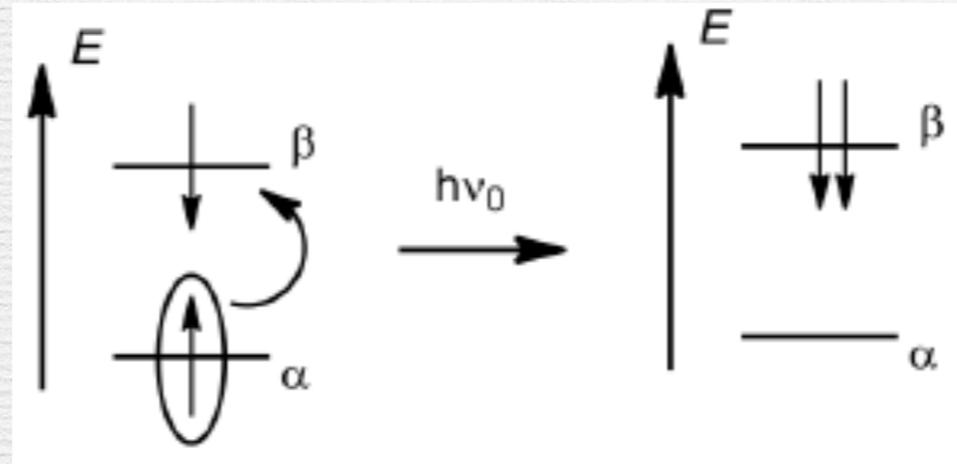
➔ Sachant que l’énergie d’un dipôle magnétique $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique \vec{B}_0 est donnée par :

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \mu_z \cdot B_0 \quad \Rightarrow \quad \text{On en déduit qu’il existe **deux états (niveaux) } \alpha \text{ et } \beta \text{ énergétiquement différents :}**$$



5) Le phénomène de résonance

➔ Si l'on envoie une onde électromagnétique de fréquence ν_0 sur un échantillon soumis à un champ magnétique, on peut effectuer une transition de spin : retournement du moment magnétique. Ce phénomène est appelé **phénomène de résonance**.



Il y aura absorption d'un photon de fréquence ν_0 si et seulement si $\Delta E = E_m(\beta) - E_m(\alpha) = h\nu_0$.
Ce qui donne une relation simple de proportionnalité entre ν_0 et B_0 .

Pour le proton, la constante gyromagnétique a pour valeur dans le S.I :

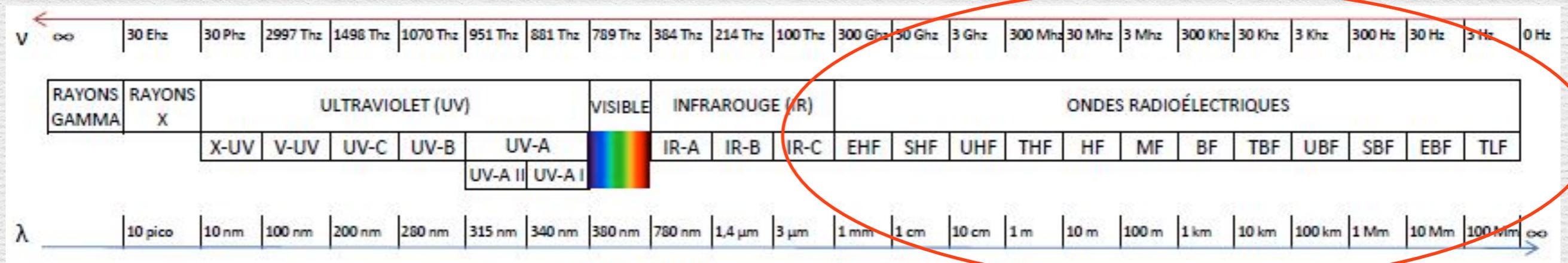
$$\gamma = 2,67522 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La fréquence étant exprimée en MHz, et la valeur du champ magnétique en tesla (T), on obtient :

➔ La fréquence d'absorption ou de résonance du proton libre est d'autant plus forte que le champ appliqué est fort, et réciproquement.

Calculer les valeurs des champs magnétiques à appliquer, pour les fréquences d'absorption suivantes : $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$ et 600 MHz :

➔ Cette fréquence dépend du champ magnétique appliqué. Selon les spectromètres RMN utilisés, la fréquence de résonance du proton ne sera donc pas la même. L'ordre de grandeur reste cependant le même : celui des fréquences des **ondes radios**.



Pour donner une indication sur la puissance d'un spectromètre RMN, on indique non pas le champ magnétique qu'il permet d'atteindre mais la fréquence de Larmor du proton correspondante.

❧ II - Spectre RMN - Déplacement chimique

❧ 1) Effet d'écran ou blindage

Nous avons raisonné jusque-là sur un proton libre. Il est évident que si tous les protons d'une molécule résonnaient pour la même valeur ν_0 , il n'y aurait pas d'intérêt en analyse.

En pratique, dans une molécule, les protons résonnent à des fréquences différentes de ν_0 , liées à leur environnement électronique, ce qui permet de relier ainsi le spectre RMN à la formule développée de la molécule.

Des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant des environnements électriques différents résonneront pour des valeurs de champ magnétique différentes et, inversement, des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant le même environnement électrique résonneront pour le même champ magnétique extérieur : ils seront dits **équivalents** ou **isochrones**.

↳ En pratique, on constate que l'absorption de chaque proton i **varie selon son environnement** dans la molécule.

En effet, le champ magnétique extérieur \vec{B}_0 est **localement modifié** par un champ magnétique induit \vec{b}_i dû aux nuages électroniques de l'atome et de ses voisins, qui d'après la loi de Lenz, **s'oppose à la cause qui lui a donné naissance**.

↳ Localement :
$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \vec{b}_i = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$$

σ_i est appelée **constante d'écran** ou **blindage** du proton i . Elle traduit la diminution de l'intensité totale du champ appliqué ; on dit que le proton i est blindé vis-à-vis de \vec{B}_0 de par l'écran exercé par le nuage électronique.

↳ **Le blindage est d'autant plus grand ($\sigma_i \nearrow$) que la densité électronique autour du noyau est élevée. Par contre, des substituants attracteurs ($\sigma_i \searrow$) déblindent.**

➔ Si l'on opère à **champ magnétique extérieur constant** ($B_0 = \text{cte}$), la fréquence de résonance est donc abaissée.

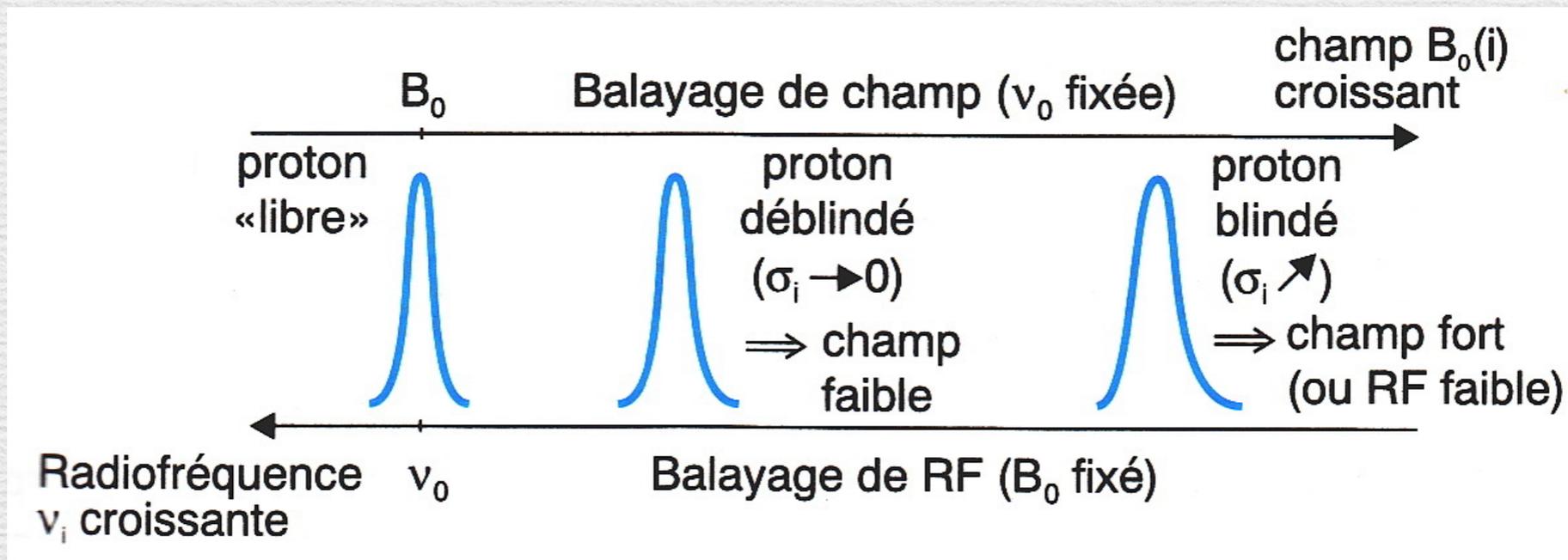
Exprimée la fréquence ν_i du proton i en fonction de ν_0 :

Pour $B_0 = 2,35 \text{ T}$ et $\nu_0 = 100 \text{ MHz}$, la diminution en fréquence observée $\nu_0 - \nu_i$ n'excède pas 1 MHz .

➔ Si l'on opère à radiofréquence de résonance constante ($\nu_0 = \text{cte}$), il faut alors exercer un champ extérieur supérieur à B_0 , noté $B_{0(i)}$, pour compenser le blindage du proton i :

$$B_0 = B_{0(i)} \cdot (1 - \sigma_i) \quad \text{donc la résonance aura lieu à la fréquence } \nu_0$$

➔ Nous pouvons retenir l'effet du blindage sur la résonance d'un proton grâce au schéma suivant :

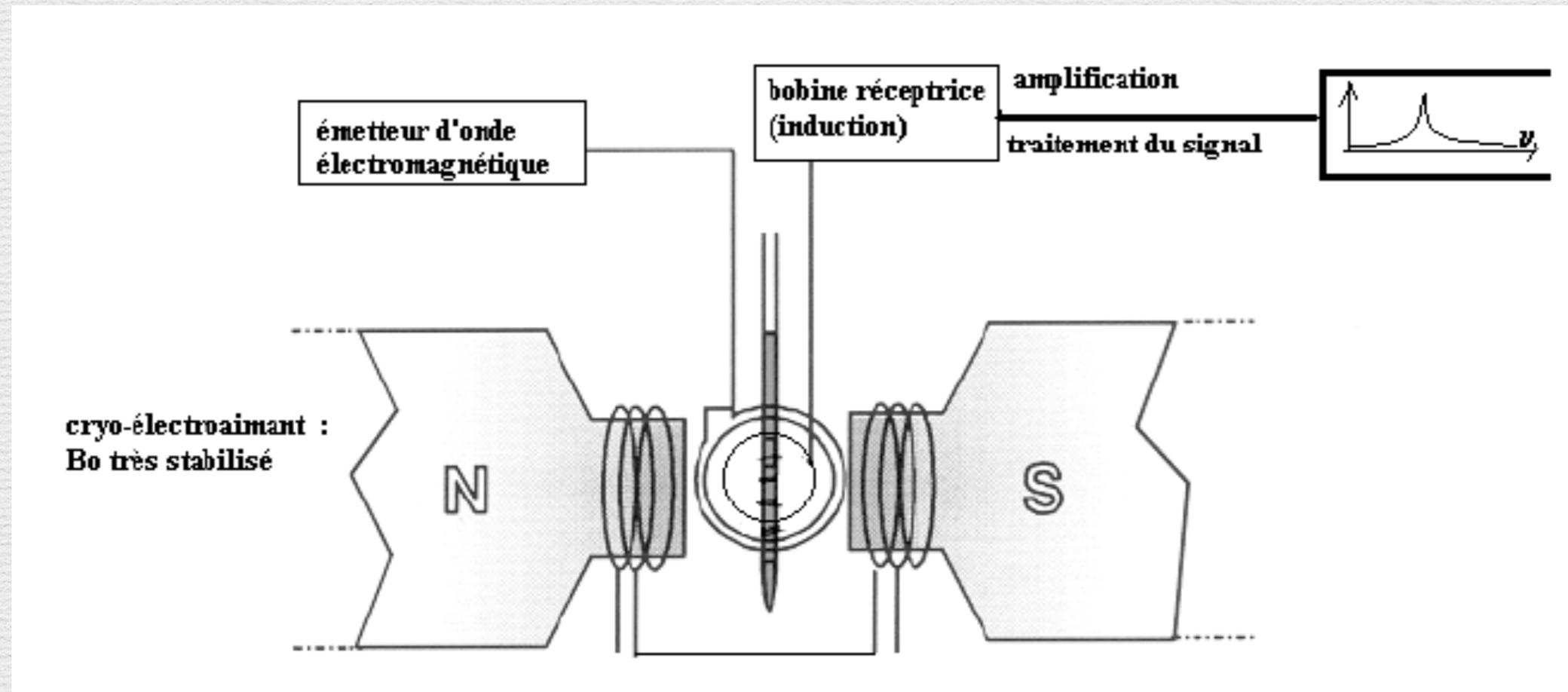


2) Description du spectromètre RMN

Pour observer la résonance d'un ensemble de spins, il y a à priori deux façons de procéder :

- **fixer la fréquence de l'onde électromagnétique d'irradiation** et faire varier le champ magnétique jusqu'à obtenir la résonance (en anglais : *field sweep method*.) Les premiers appareils de RMN appartenaient à cette catégorie. Ils ont pour cette raison été appelés appareils à "onde continue" (en anglais : *continuous wave (CW)*) ;
- **maintenir la valeur du champ magnétique à une valeur constante** et irradier l'échantillon avec une onde électromagnétique sur une plage de fréquence jusqu'à obtenir la résonance (en anglais : *frequency sweep method*) ;

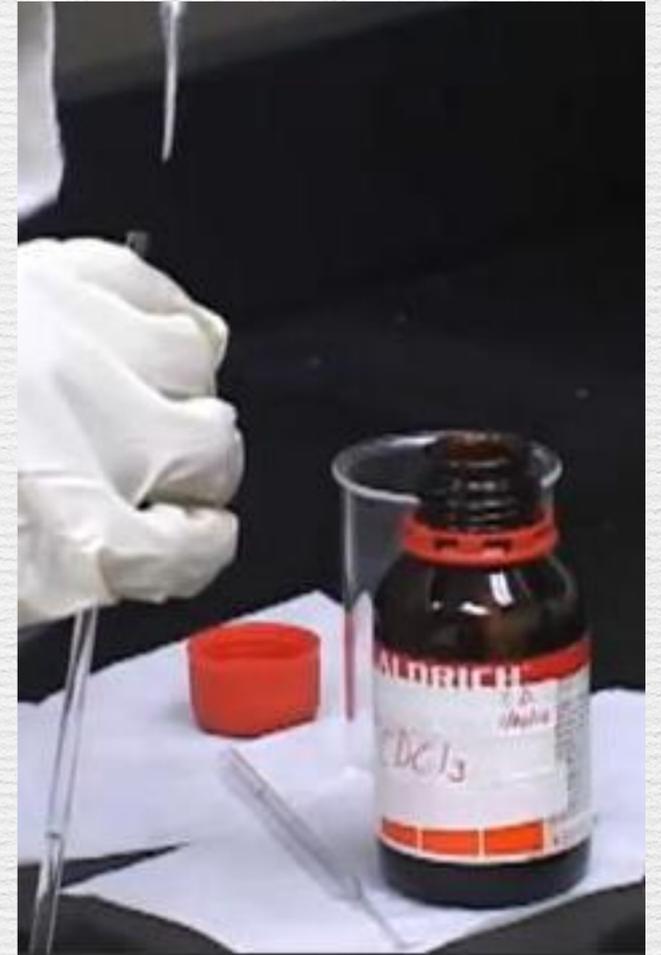
Le schéma ci-dessous décrit le principe d'un appareil appartenant à la première catégorie.



➔ Le principe d'un **spectromètre RMN** est le suivant :

Le composé à étudier, préalablement mis en solution dans le deutérochloroforme CDCl_3 , est introduit à l'aide d'une pipette pasteur dans le tube d'analyse. Les avantages de CDCl_3 sont nombreux :

- très bon solvant de la plupart des composés organiques ;
- pas de signal en RMN du proton ;
- grande inertie chimique ;
- composé très volatil : ce qui permet de l'éliminer rapidement.



Un champ magnétique statique B_0 aussi *homogène et stable* que possible est appliqué à l'échantillon. Ce champ (par exemple : 14,1 T, à 600 MHz) est obtenu grâce à une bobine supra-conductrice plongée dans un cryostat rempli d'hélium liquide (- 269 °C)).

Le tube d'analyse est introduit au centre de l'électroaimant et soumis à une agitation rotative (positionnement statistique des diverses molécules).

➔ Soumis à l'irradiation d'un oscillateur radiofréquence (**émetteur d'onde em**), la résonance se traduit par un basculement des spins nucléaires entraînant un courant induit dans le détecteur (**bobine réceptrice**). Le signal est alors amplifié puis enregistré sous forme de pic.

❧ 3) La courbe d'absorption

➔ L'emploi d'un **composé de référence**, le tétraméthylsilane ou **TMS**, de formule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, préincorporé dans les solvants commerciaux, permet d'avoir un pic origine.

Les spectres ne sont pas gradués en fonction de la fréquence de résonance car elle dépend du champ magnétique appliqué B_0 , qui dépend de l'appareil utilisé.

Pour avoir des spectres universels, qui ne dépendent pas de l'appareil utilisé, on utilise le déplacement chimique, qui ne dépend pas de B_0 :

➔ On appelle **déplacement chimique**, δ_i , le rapport sans dimension, indépendant du champ ou de la RF :

$$\delta_i = 10^6 \cdot \frac{B_{0(i)} - B_{0(r)}}{B_0} = 10^6 \cdot \frac{\nu_i - \nu_r}{\nu_0}$$

δ_i s'exprime en ppm.

ν_0 : fréquence de résonance du proton isolé ;

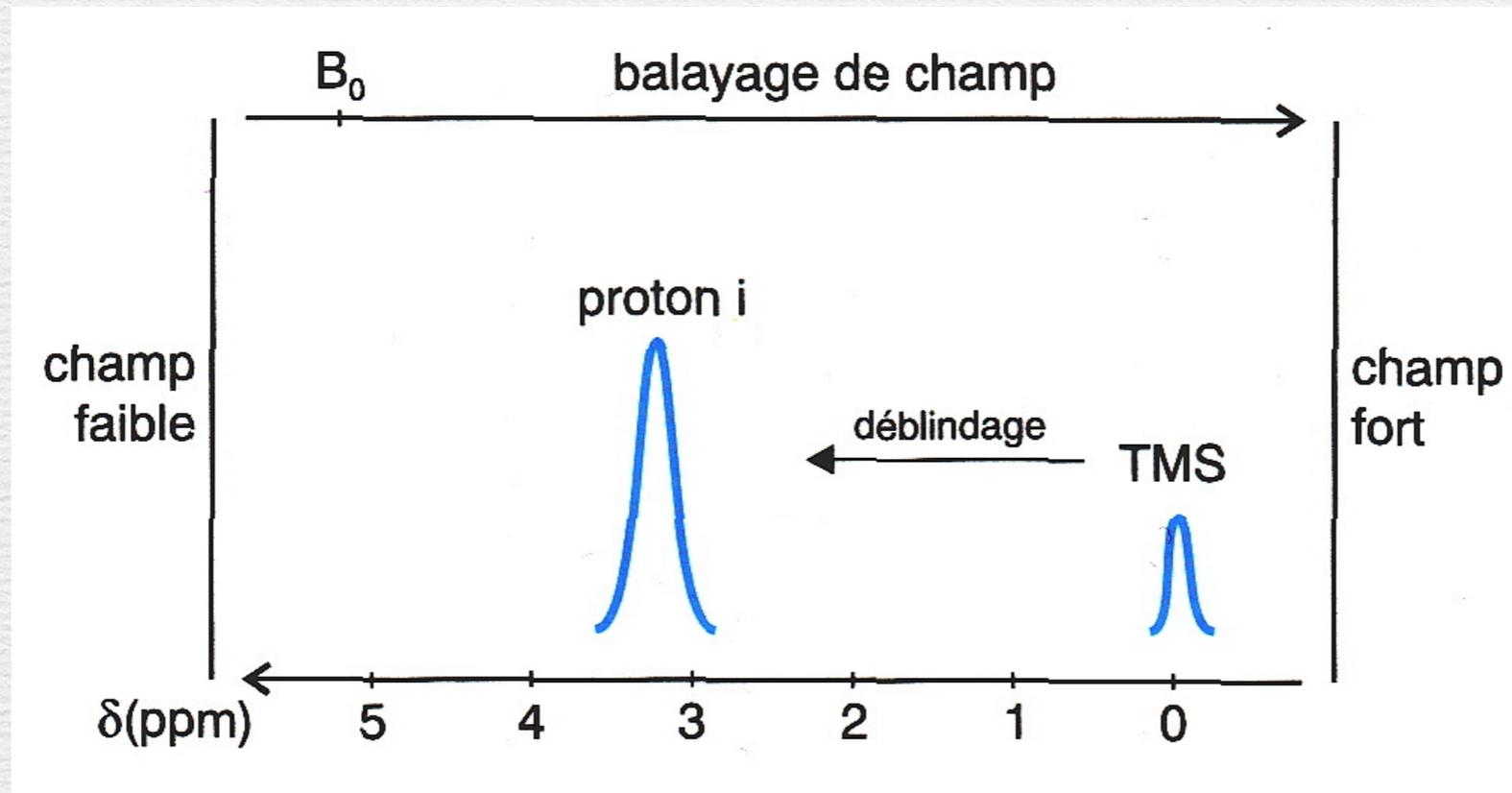
ν_i : fréquence de résonance du proton i dans la molécule ;

ν_r : fréquence de résonance du proton dans une molécule de référence (le TMS: tétraméthylsilane)

10^6 : facteur qui permet d'avoir des déplacements chimiques sans puissance de 10.

Les protons du TMS sont fortement blindés donc la plupart des protons des molécules classiques possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre. Il est volatil, donc facile à éliminer.

On obtient la courbe dite "courbe d'absorption" :



APPLICATION

On utilise un spectromètre à champ constant ($B_0 = 2,12 \text{ T}$) au lieu de RF constante (ν_0) et on balaye en RF ν_i à partir de $\nu_0 = 90 \text{ MHz}$. Pour CH_3Cl , on distingue un écart entre le pic origine et le pic des CH_3 de 330 Hz . Calculer δ_i :

4) Déplacements chimiques caractéristiques

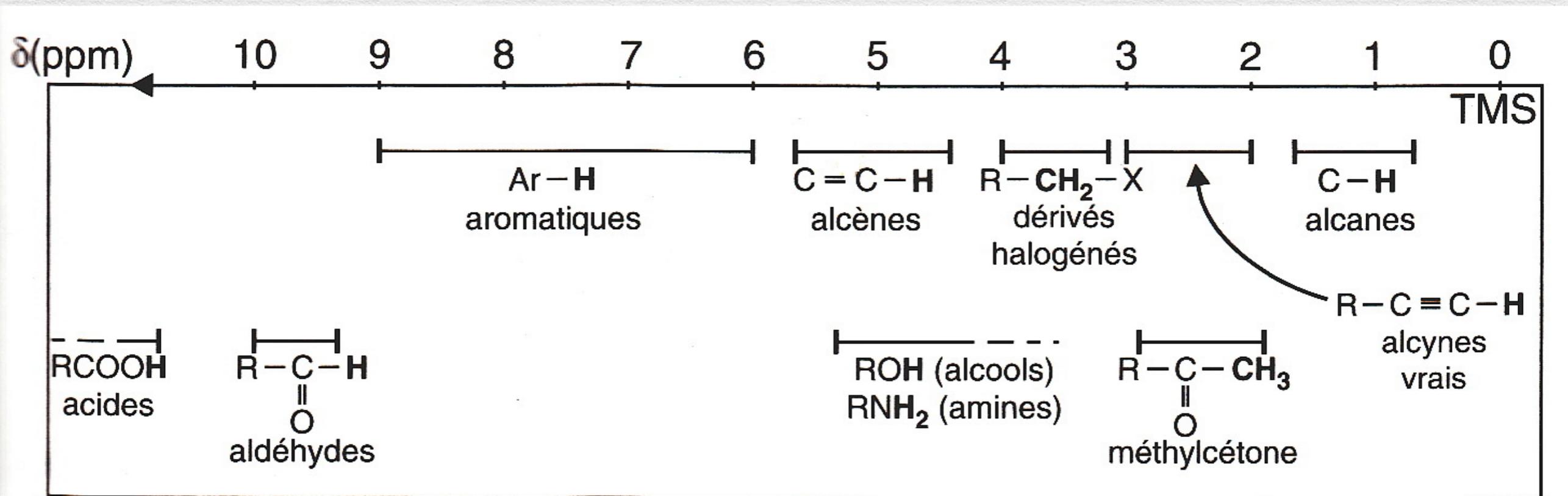
➔ Les δ_i sont caractéristiques des divers environnements du proton, donc de groupements classiques en chimie organique.

➔ Retenons que **deux protons équivalents** (même environnement) ont le même déplacement chimique.

Exemple : le propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

On compte 6H équivalents (les 2 méthyles symétriques) et 2H équivalents (le CH_2 central). On détectera donc deux signaux d'absorption.

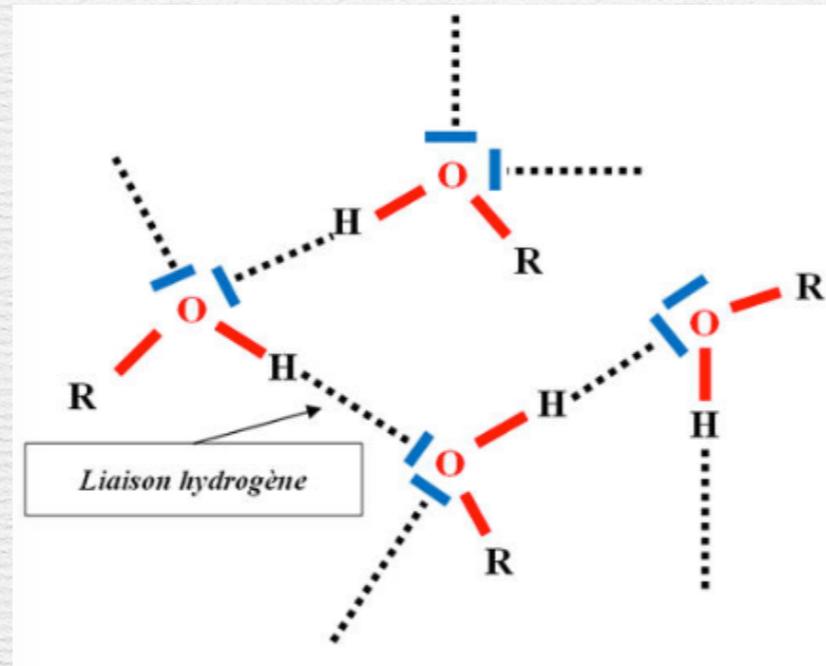
Voici quelques données RMN :



➔ On constate que :

- Les alcanes absorbent à champ fort (blindage important : liaisons covalentes) tandis que les protons voisins de groupements attracteurs absorbent à champ plus faible (déblindage) ;

- δ est sensible à l'influence du solvant et à la concentration de l'espèce notamment en raison de la formation de liaisons hydrogène : ainsi pour les alcools, un solvant protique comme l'eau crée des associations telles que :



Ces associations diminuent le blindage vis-à-vis du H hydroxylique.

δ peut varier de 1 (solution diluée anhydre) à 5 ppm (solution aqueuse).

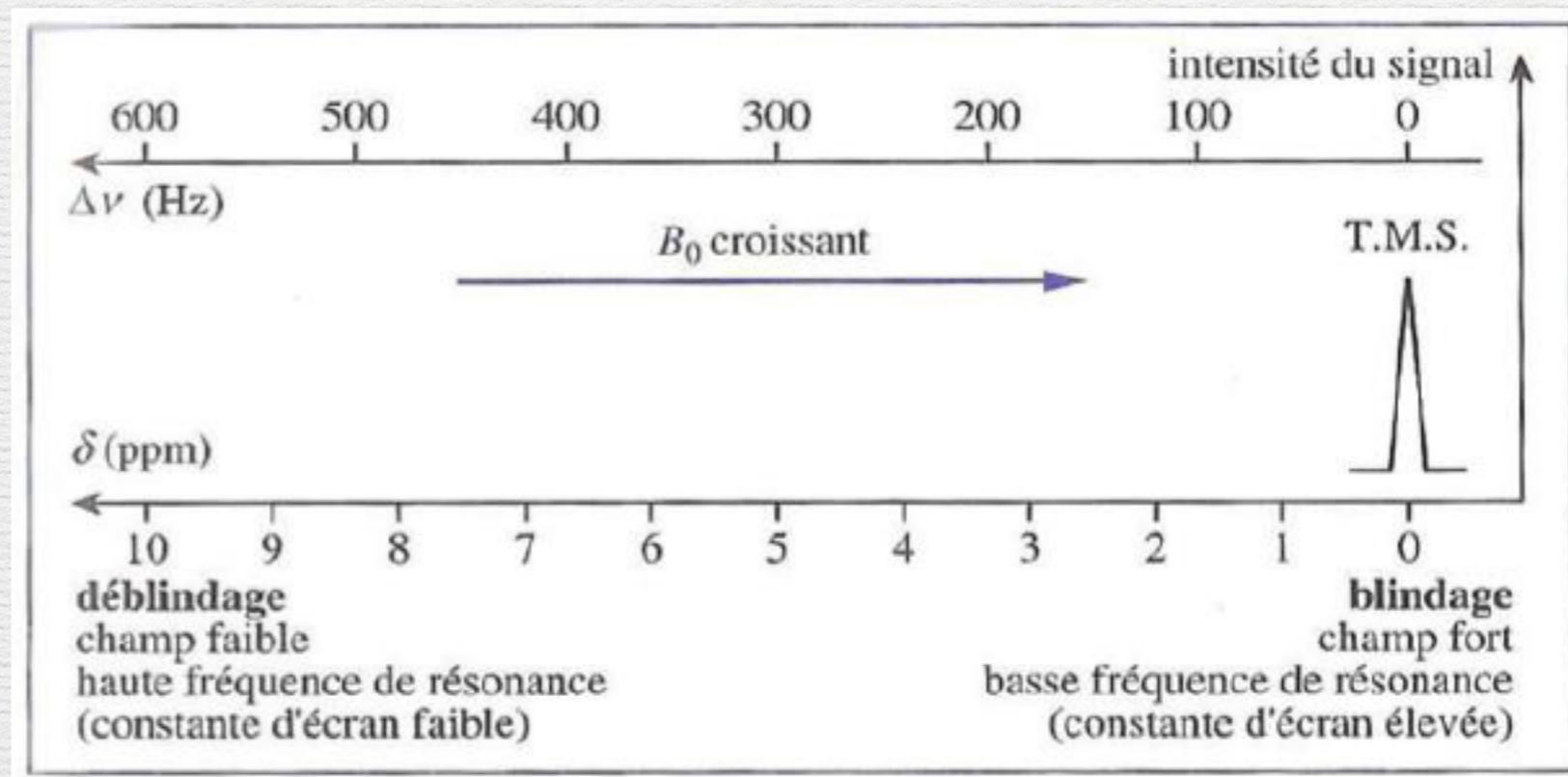
Les liaisons H se manifestent également dans l'alcool pur.

5) Influence des effets électroniques des substituants

➔ La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage, par l'intermédiaire de la constante d'écran :

- plus la densité électronique au voisinage du proton est importante, plus cette constante est grande et plus la fréquence de résonance est faible : le proton est blindé

- plus la densité électronique au voisinage du proton est faible, plus cette constante est petite et plus la fréquence de résonance est importante : le proton est déblindé.



- Influence de l'électronégativité

Plus le proton est à proximité (en terme de nombre de liaisons) d'un substituant à effet électronique attracteur, par exemple un substituant très électronégatif, plus il sera déblindé.

Voici un tableau présentant le déplacement chimique des molécules de type $\text{CH}_3\text{-X}$ pour des substituants X variables, ainsi que l'électronégativité de l'atome lié au carbone.

X	Li	TMS	CH_3	NH_2	OH
δ (ppm)	-1	0	0,8	2,36	3,38
électronégativité	1	1,8	2,5 (C)	3,0 (N)	3,5 (O)

En réalité pour expliquer certains déplacements chimiques il faut aussi tenir compte des effets mésomères attracteurs et donneurs des substituants. Exemples de substituants mésomères attracteurs :

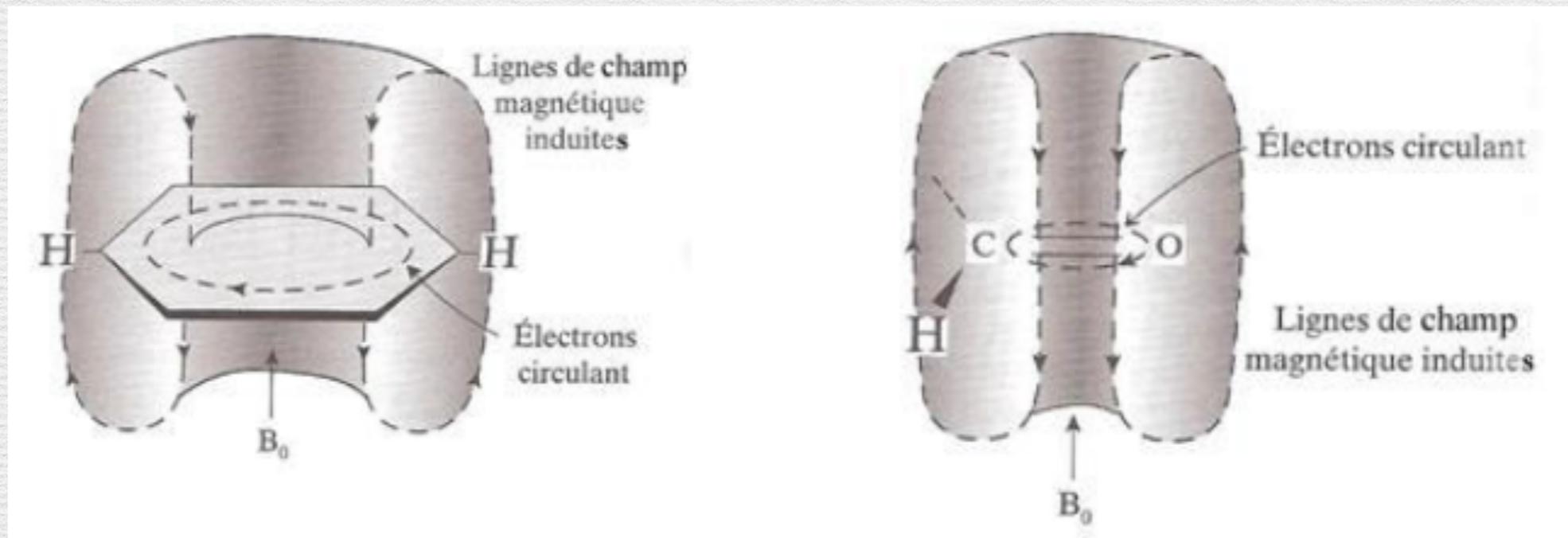
X	COOH	NO_2
δ (ppm)	2,08	4,33

- Influence de la circulation des électrons des liaisons multiples

Il existe un autre facteur de blindage ou de déblindage, qui peut expliquer les valeurs de déplacement chimique de certains protons.

En effet, les liaisons multiples, de par la circulation de leurs électrons induisent des lignes de champ magnétique. Les protons situés à proximité de ces lignes de champ verront leurs fréquences de résonance modifiées.

Il existe deux cas classiques qui sont : le proton de la fonction aldéhyde et les protons appartenant aux cycles aromatiques. Ils sont tous déblindés à cause de ces lignes de champ.



❧ 6) Notion de protons équivalents ou isochrones

Equivalence magnétique :

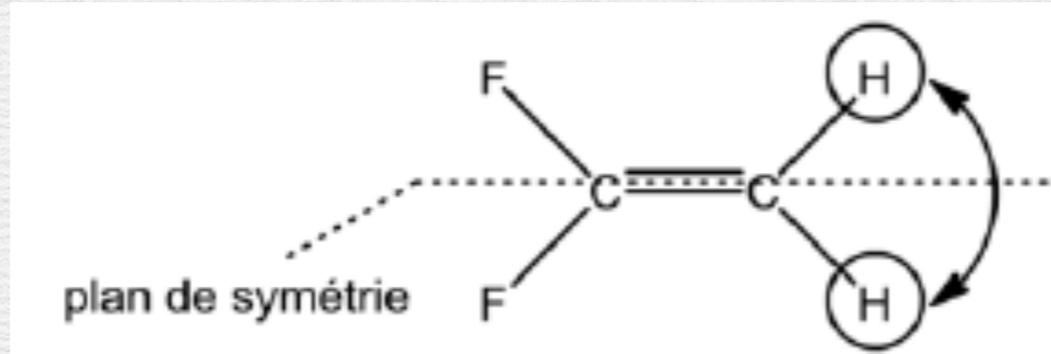
Deux hydrogènes sont dits magnétiquement équivalents s'ils résonnent rigoureusement à la même fréquence (même déplacement chimique).

Equivalence chimique :

Deux atomes d'hydrogène sont chimiquement équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Il faut qu'il existe une opération de symétrie qui permet de les échanger.

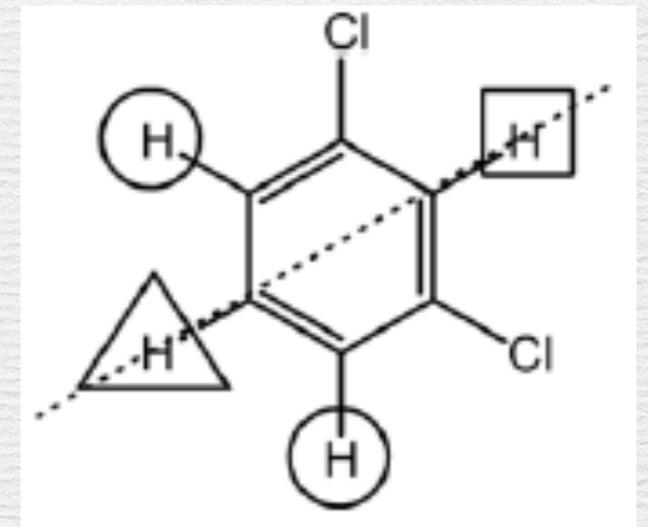
- *Symétrie moléculaire :*

Si une molécule possède un plan de symétrie, il est très facile d'identifier les atomes équivalents.

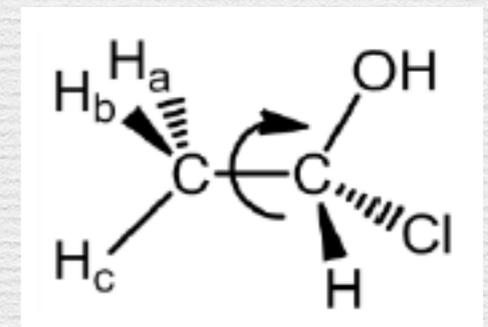


- *Symétrie moyenne liée à une rotation rapide autour des liaisons :*

Une molécule peut ne pas posséder de plan de symétrie et pourtant certains atomes d'hydrogène peuvent être chimiquement équivalents. Grâce à la rotation autour des liaisons simples certains atomes auront en moyenne le même environnement chimique.



L'exemple le plus simple est le cas du groupement CH_3 : Les atomes d'hydrogène d'un groupement CH_3 sont toujours chimiquement équivalents : la rotation autour de la liaison entraîne une infinité de conformations pour la molécule, chaque atome d'hydrogène en moyenne aura le même environnement que les autres.



- Cas particulier des groupements CH_2 :

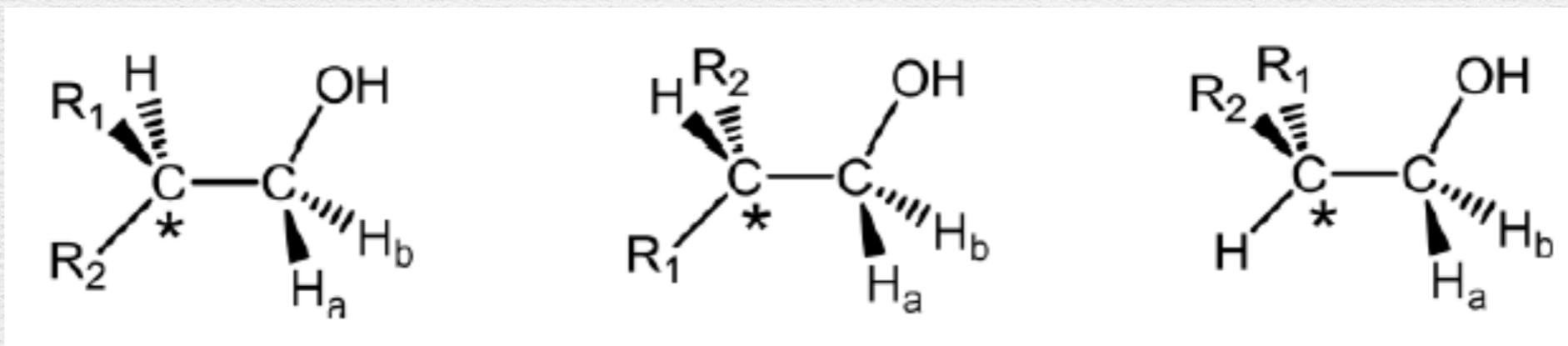
Les groupements CH_2 ne sont pas toujours équivalents.

Règle :

Deux hydrogènes d'un groupement CH_2 sont équivalents chimiquement sauf en présence d'un atome de carbone asymétrique.

Exemple : $\text{R}_1\text{R}_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{OH}$

En représentant les trois conformations décalées on s'aperçoit que même en les moyennant les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 n'ont pas le même environnement chimique. Ceci est dû au fait que le carbone de droite est lié à quatre groupements différents : il est asymétrique.



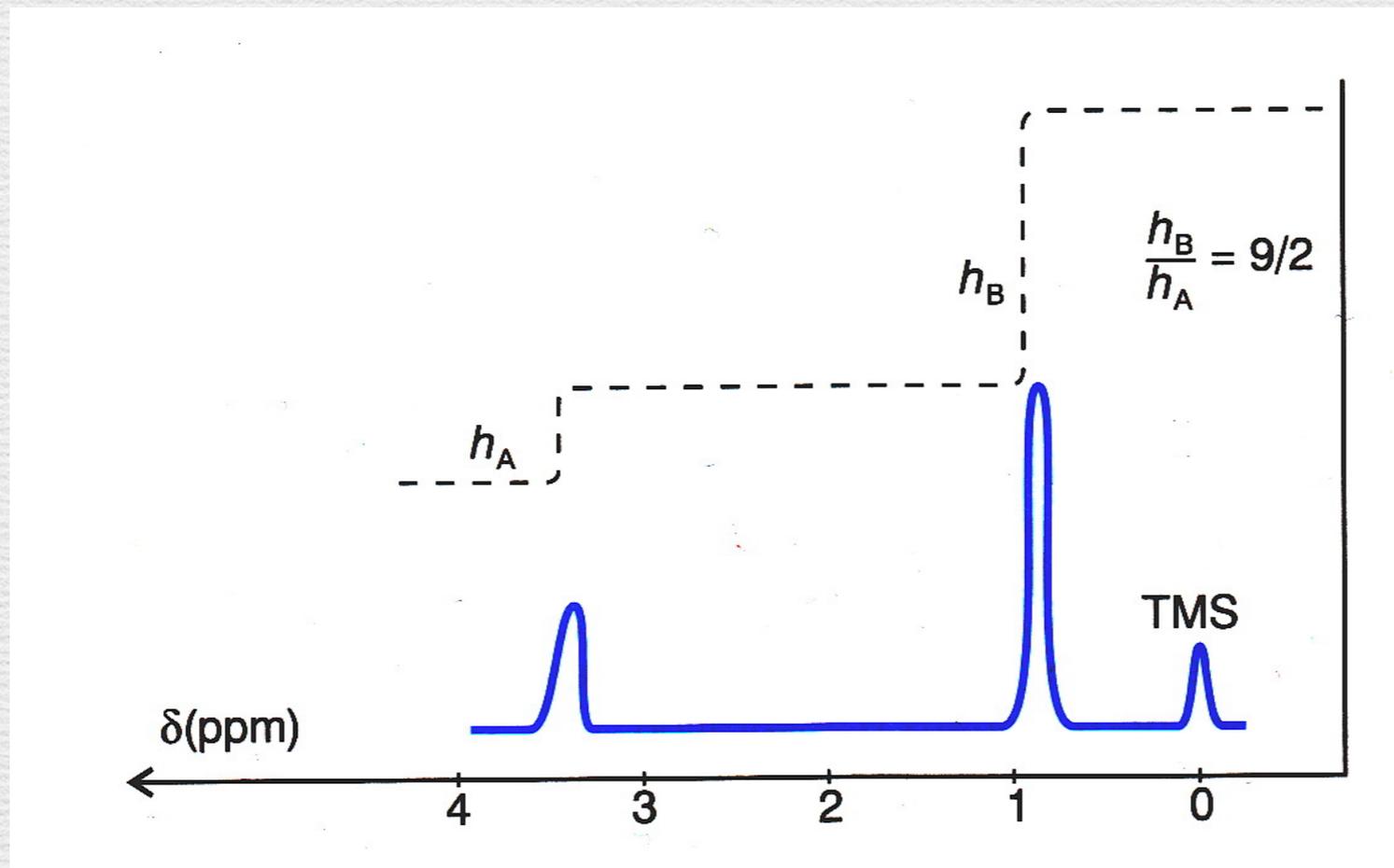
7) La courbe d'intégration

➔ Le signal est d'autant plus intense que le nombre n_i de protons équivalents du même type i est important :

L'aire sous le pic est proportionnelle à n_i

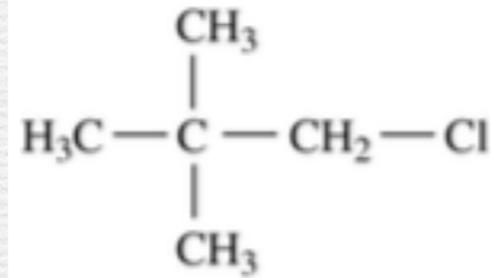
Le spectromètre RMN dispose d'un mode intégration qui lui permet de superposer à la courbe d'absorption la courbe intégrale transformant les surfaces en hauteurs.

Prenons l'exemple de $C_5H_{11}Cl$ (dans CCl_4) :



➔ Le spectre donne deux absorptions (δ_A et δ_B , avec δ_A correspondant à des protons plus déblindés, donc voisins de Cl attracteur). La courbe intégrale traduit la surface des pics en hauteurs telles que $h_B = 4,5h_A$, soit $h_B/h_A = 9/2$.

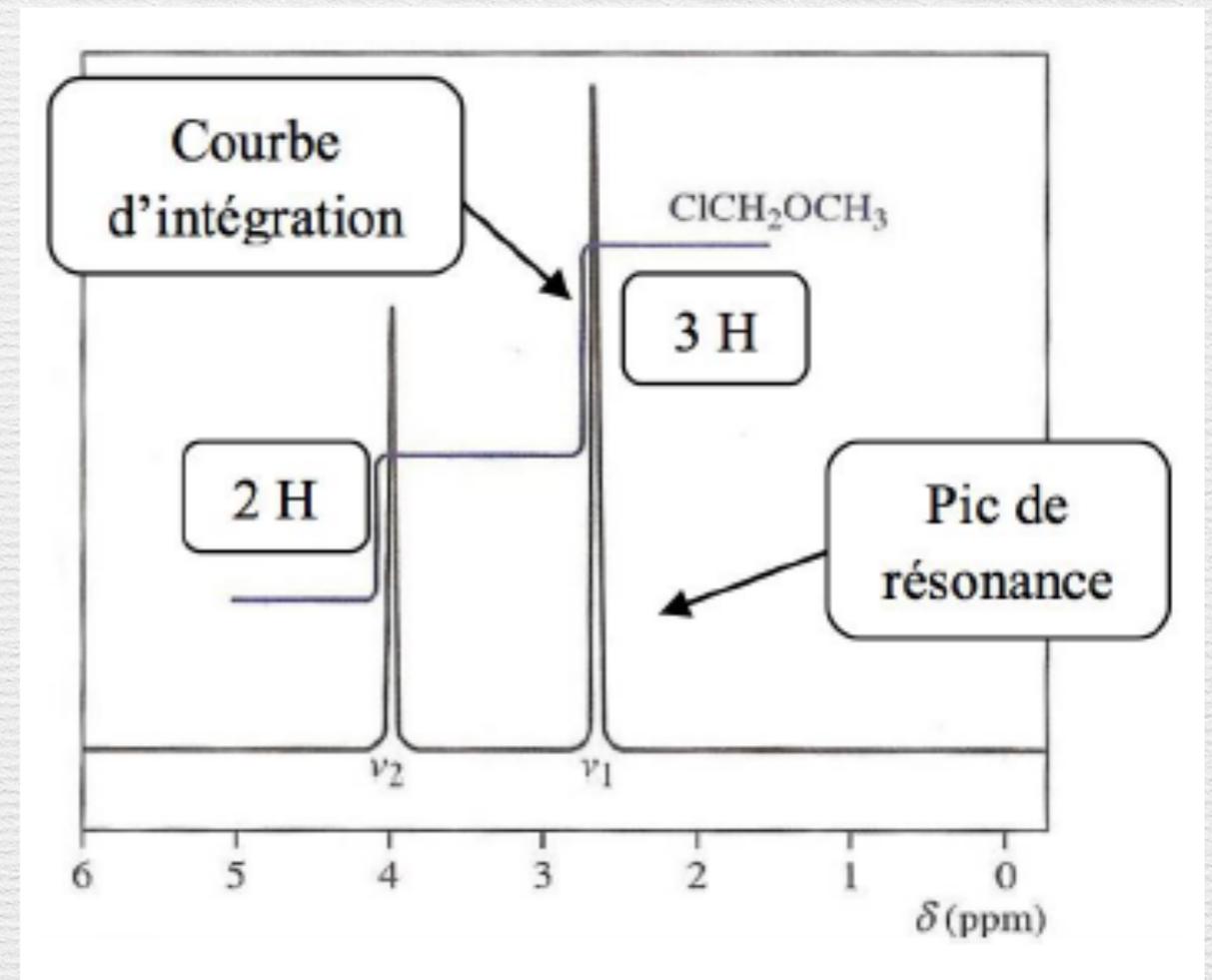
La formule semi-développée s'en déduit



Cette formule montre 9H équivalents (type alcanes) et 2H équivalents déblindés.

Autre exemple de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$:

Q/ Attribuer les pics aux déplacements chimiques $\delta_1 = 2,7$ ppm et $\delta_2 = 4,0$ ppm.



Remarques :

- Parfois les courbes d'intégration n'apparaissent pas et un chiffre indique le nombre de protons correspondant à chaque signal.
- Parfois les protons échangeables possèdent des pics d'intensité faible et l'intégration donne un résultat erroné (fonction alcool, amine, acide carboxylique, etc.).

III - Structure fine des signaux

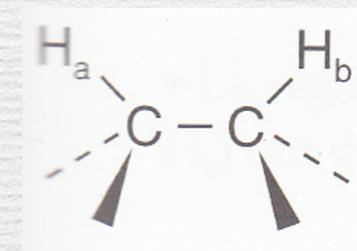
1) Le couplage spin-spin

➔ Dans la plupart des molécules, la résonance de protons équivalents produit non pas un pic unique à δ_i (ou **singulet**) mais un groupe de pics, centré sur δ_i et équidistants les uns des autres (**multiplet**).

Quel est l'origine de ce phénomène ?

**Le spin des hydrogènes voisins interagit avec le spin du noyau en résonance :
couplage spin-spin**

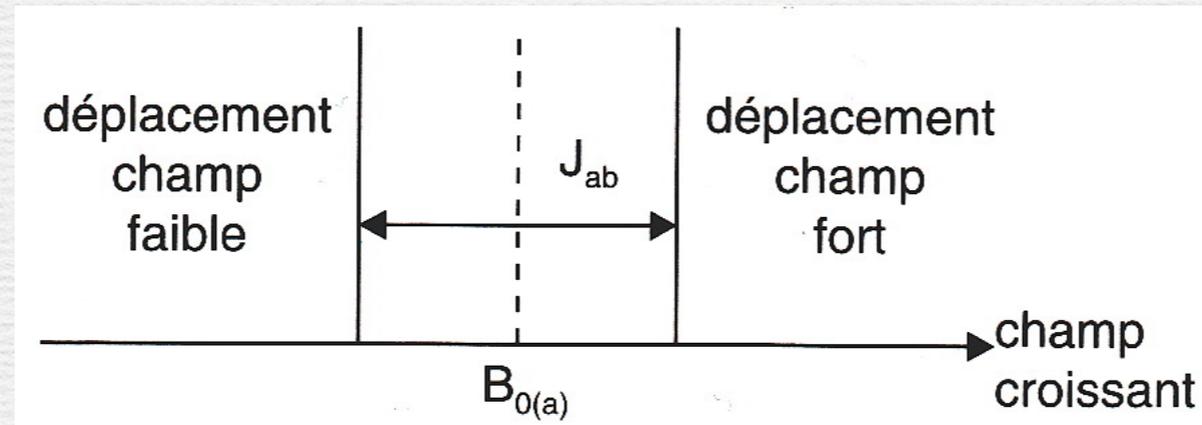
➔ Prenons l'exemple classique du couplage vicinal 1,1 :



Cette molécule est soumise à un champ magnétique de valeur B_0 variable, à RF fixée. La résonance de H_a se produirait en l'absence de couplage pour $B_{0(a)}$.

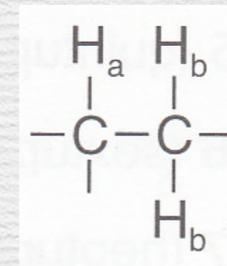
Mais le proton voisin H_b (en pratique, sur C adjacent, car au delà le couplage est négligeable) possède un spin nucléaire soit parallèle à \vec{B}_0 (renforcement du champ local ressenti par H_a , il faut donc une intensité moindre du champ pour la résonance), soit anti-parallèle à \vec{B}_0 (diminution du champ local \Rightarrow intensité requise plus forte).

➔ Ces deux environnements distincts équiprobables se traduisent par un **dédoublé** du pic d'absorption de H_a :



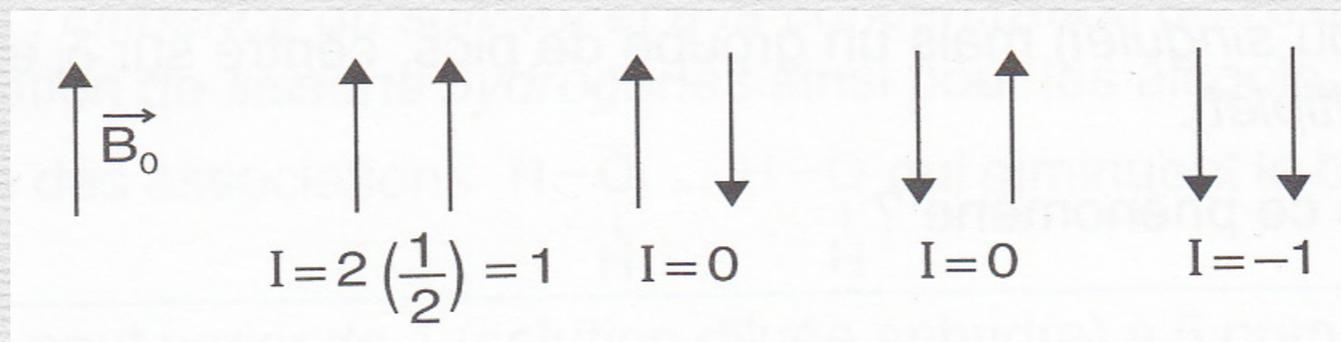
➔ La distance (en Hz) entre les deux pics constituant un **doublet** est dite **constante de couplage J**. Elle est de l'ordre de 6 à 10 Hz, indépendante du champ extérieur ou de la RF. Bien entendu, la résonance de H_b , de par l'influence de H_a , se traduit elle aussi par un doublet centré sur $B_{0(b)}$.

➔ Prenons l'exemple classique du couplage vicinal 2,1 :

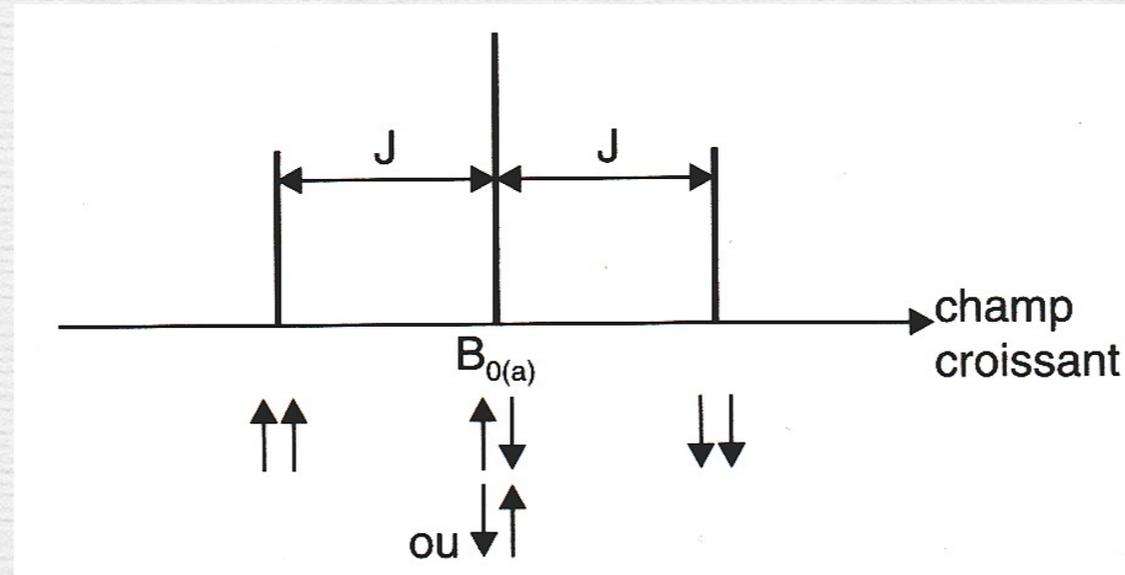


- Remarquons tout d'abord qu'il n'y a pas de couplage entre protons équivalents (car ils entrent en résonance simultanément). La résonance de H_b se traduit toujours par un doublet.

- Désormais le proton H_a possède deux protons voisins H_b qui peuvent avoir pour spin nucléaire :



- Remarquons que les deux hypothèses du centre sont équivalentes et ne provoquent pas de modification du champ local. On observe alors un **triplet** dans le rapport d'intensité 1, 2, 1 :



2) La règle des “n + 1”

➔ En répétant le raisonnement précédent, on pourrait établir la règle suivante dite des “n + 1” :

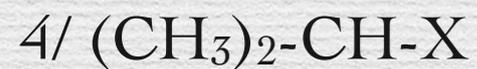
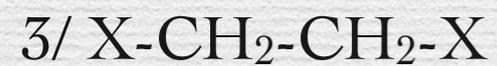
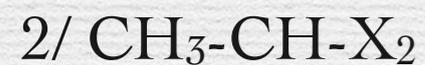
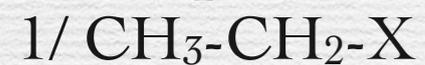
Un groupe de m protons équivalents avec n protons voisins qui ne leur sont pas équivalents mais qui sont équivalents entre eux, apparaît sous la forme d'un multiplet de (n + 1) pics dont la somme des aires est proportionnelle à m.

➔ Les intensités relatives de ces pics sont donnés par la règle du triangle de Pascal :

n H voisins	n + 1 pics	Intensités relatives
0	1 (singulet)	1
1	2 (doublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (quadruplet)	1 3 3 1
4	5 (quintuplet)	1 4 6 4 1
5	6 (sextuplet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (heptuplet)	1 6 15 20 15 6 1

APPLICATION

Préciser pour chaque structure le ou les groupes de pics observés ainsi que les intensités relatives de ces pics :



3) Cas plus complexes

➡ La règle précédente ne s'applique aisément que si les hydrogènes couplés (type H_a et H_b) ont des déplacements chimiques δ_a et δ_b nettement distincts.

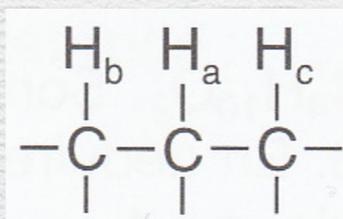
Le spectre est dit du 1^{er} ordre si :

$$\Delta\delta = |\delta_a - \delta_b| \gg J_{ab}$$

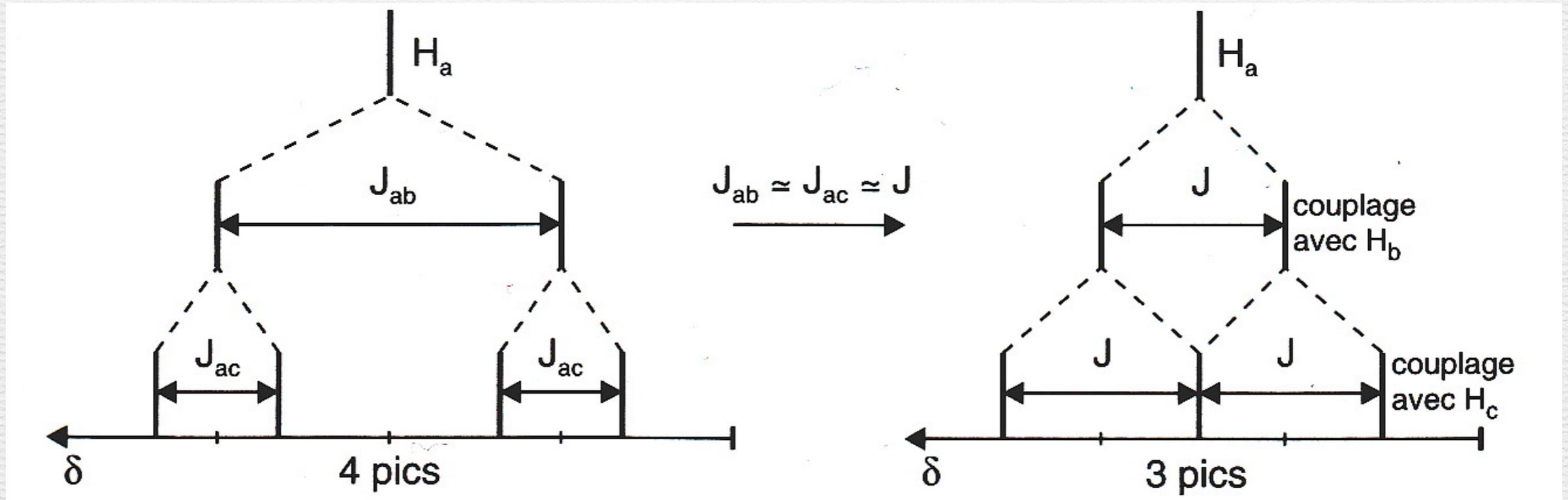
Lorsque cette condition n'est pas vérifiée, on assiste à des chevauchements des multiplets et le motif devient très complexe...

➡ En outre la règle des "n + 1" n'est plus applicable théoriquement lorsque H_a est couplé **simultanément** avec H_b et H_c voisins non équivalents.

Justifions-le sur l'exemple simple :



La résonance de H_a de par le couplage avec H_b donne naissance à un doublet (J_{ab}) lui-même scindé en deux doublets de par le couplage avec H_c (J_{ac}) :



On obtient en fait 4 pics.

Remarquons que si $J_{ab} \approx J_{ac} \approx J$, une dégénérescence de certaines résonances permet parfois par hasard de retrouver la règle "n + 1", cela est particulièrement vrai dans les chaînes alcaniques :

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ou $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ où l'on observe :

$3 + 2 + 1 = 6$: sextuplet dans le 1^{er} cas et $2 + 2 + 1 = 5$: quintuplet dans le 2nd cas.

Remarque importante : il ne faut néanmoins pas retenir comme un principe la règle des "n + 1" dans ces cas plus complexes !

☞ IV - Applications : analyse organique

☞ 1) Dépouillement d'un spectre RMN

➡ Pour élucider la structure d'un composé inconnu, le dépouillement d'un spectre RMN de la substance doit reposer sur :

- l'exploitation de la courbe d'intégration (détermination du nombre relatif de protons associés à chacun des signaux) ;
- l'étude des valeurs des déplacements chimiques, en particulier lorsqu'elles sont élevées ;
- l'analyse du type de signal observé (singulet ou multiplet) ;
- la détermination des valeurs des constantes de couplage.

☞ 2) Application de la RMN

➡ L'utilisation de la RMN permet avant tout de **déterminer la structure** de composés inconnus, mais son champ d'application est beaucoup plus vaste :

- **L'analyse conformationnelle** : il est possible de distinguer des conformères entre eux, en particulier dans le cas des molécules cycliques (étude des valeurs de constantes de couplage) ;
- **L'étude d'équilibres** : elle est rendue possible grâce aux courbes d'intégration ;
- **Le suivi de cinétiques** : la courbe d'intégration nous permet de suivre la concentration relative d'un produit au cours du temps.

☛ V - Spectroscopie RMN du carbone ^{13}C

➔ Cette spectroscopie est très importante pour déterminer les structures des squelettes carbonés des composés organiques.

➔ Le signal est dû au noyau de ^{13}C , dont l'abondance naturelle est faible : 1,1 %.
L'avantage est que **les spectres sont plus simples** !

Il n'y a aucun couplage carbone-carbone :

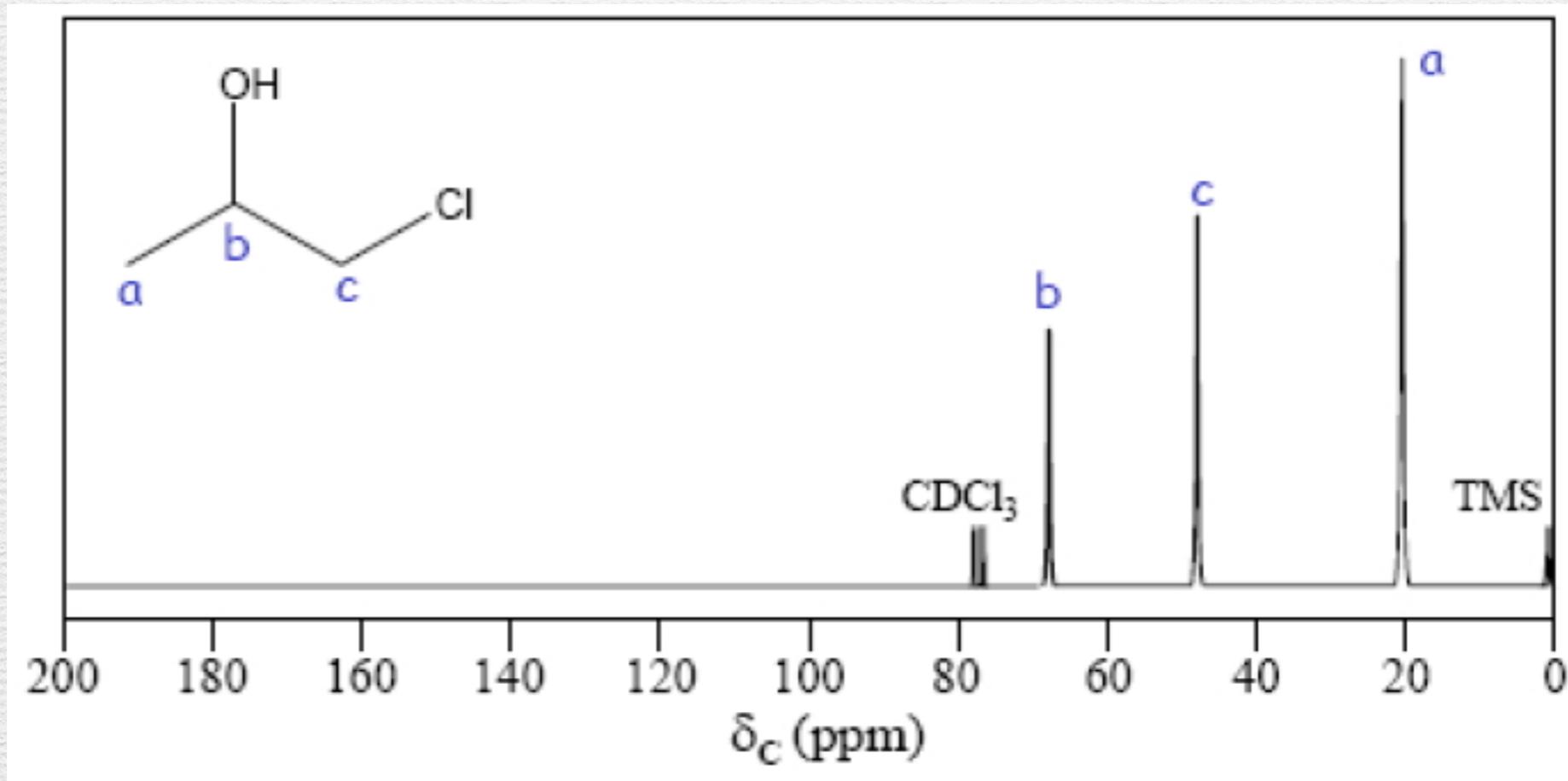
➔ Puisque l'abondance naturelle de ^{13}C est faible, il est peu probable d'en trouver deux à côté l'un de l'autre dans assez de molécules pour donner lieu aux couplages observables.

➔ Le ^{13}C peut se coupler au proton ^1H , mais la plupart des spectres de RMN du ^{13}C sont enregistrés avec découplage du proton en bande large.

➔ **les spectres sont plus simples : Il n'y a qu'un pic par C équivalent !**

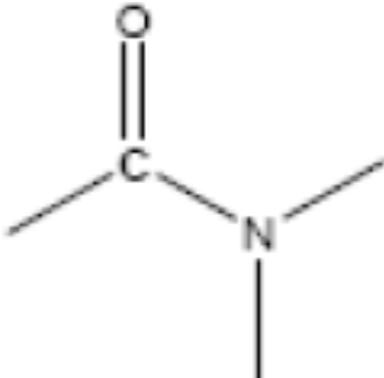
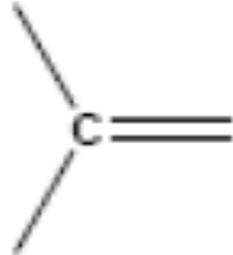
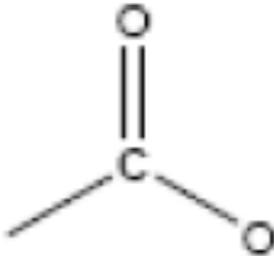
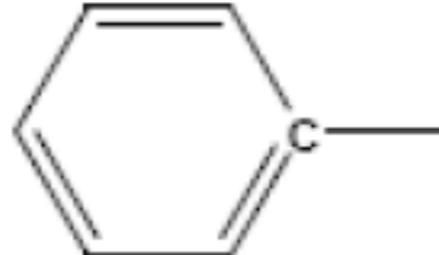
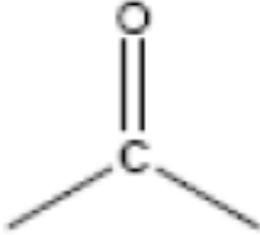
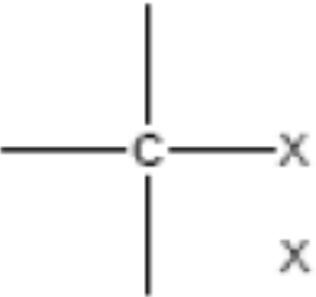
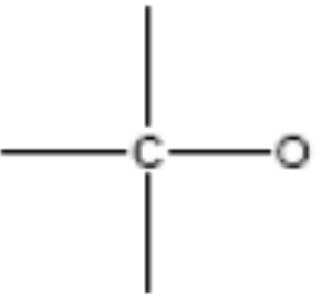
Déplacements chimiques en RMN ^{13}C :

- ➔ Comme pour la RMN du proton, ils sont rapportés par rapport au signal du TMS.
- ➔ Ils sont affectés par le blindage et le déblindage comme on a vu pour les protons.
- ➔ Exemple :



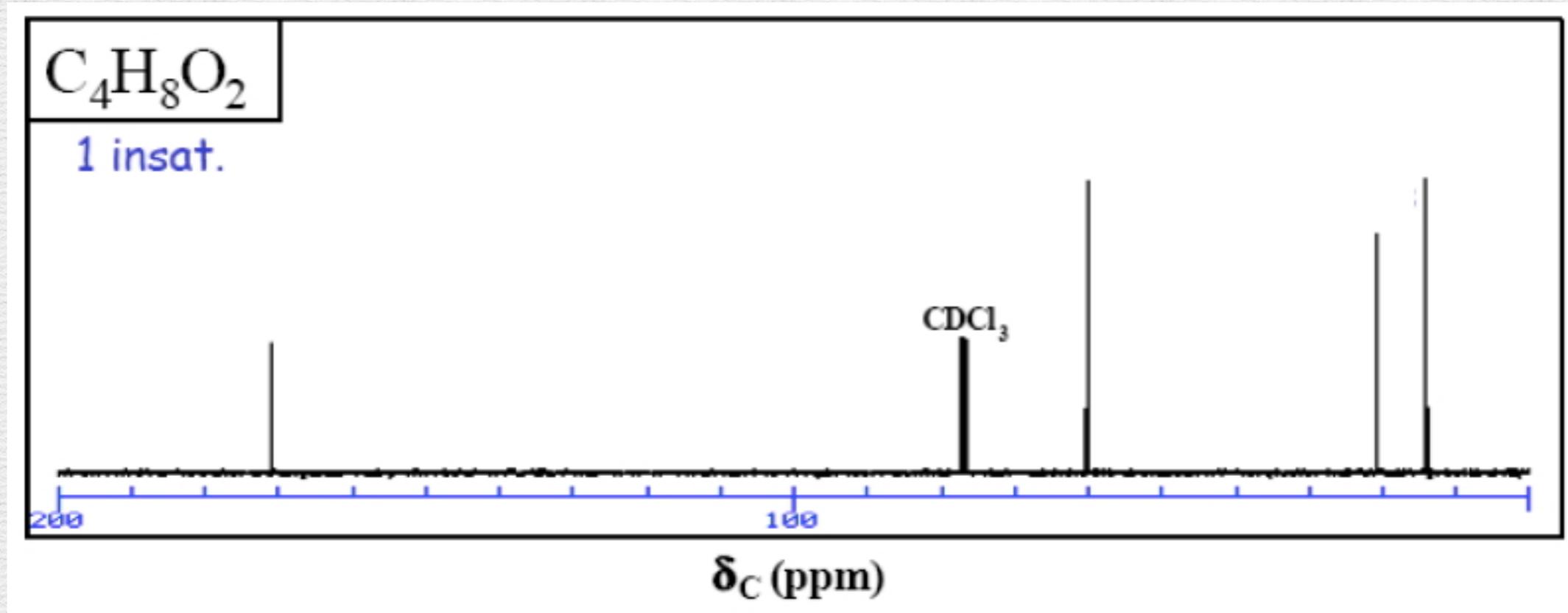
Extrait de table des valeurs de δ en RMN ^{13}C :

➔ Valeurs approximatives de δ_{C} pour certains groupes fonctionnels :

Type de C	δ (ppm)	Type de C	δ (ppm)	Type de C	δ (ppm)
RCH_3	0 – 40	$\text{—C}\equiv\equiv$	60 – 90		150 – 180
RCH_2R	10 – 50		100 – 170		160 – 185
RCHR_2	15 – 50		100 – 170		182 – 215
	10 – 65	$\text{—C}\equiv\text{N}$	120 – 130		
X = Cl, Br, NR_2					
	50 – 90				

Exemple du spectre RMN ¹³C :

Attribuer les pics de carbone aux carbones de la molécule : CH3-CH2-O-C(CH3)=O solvatoé dans le CDCl3

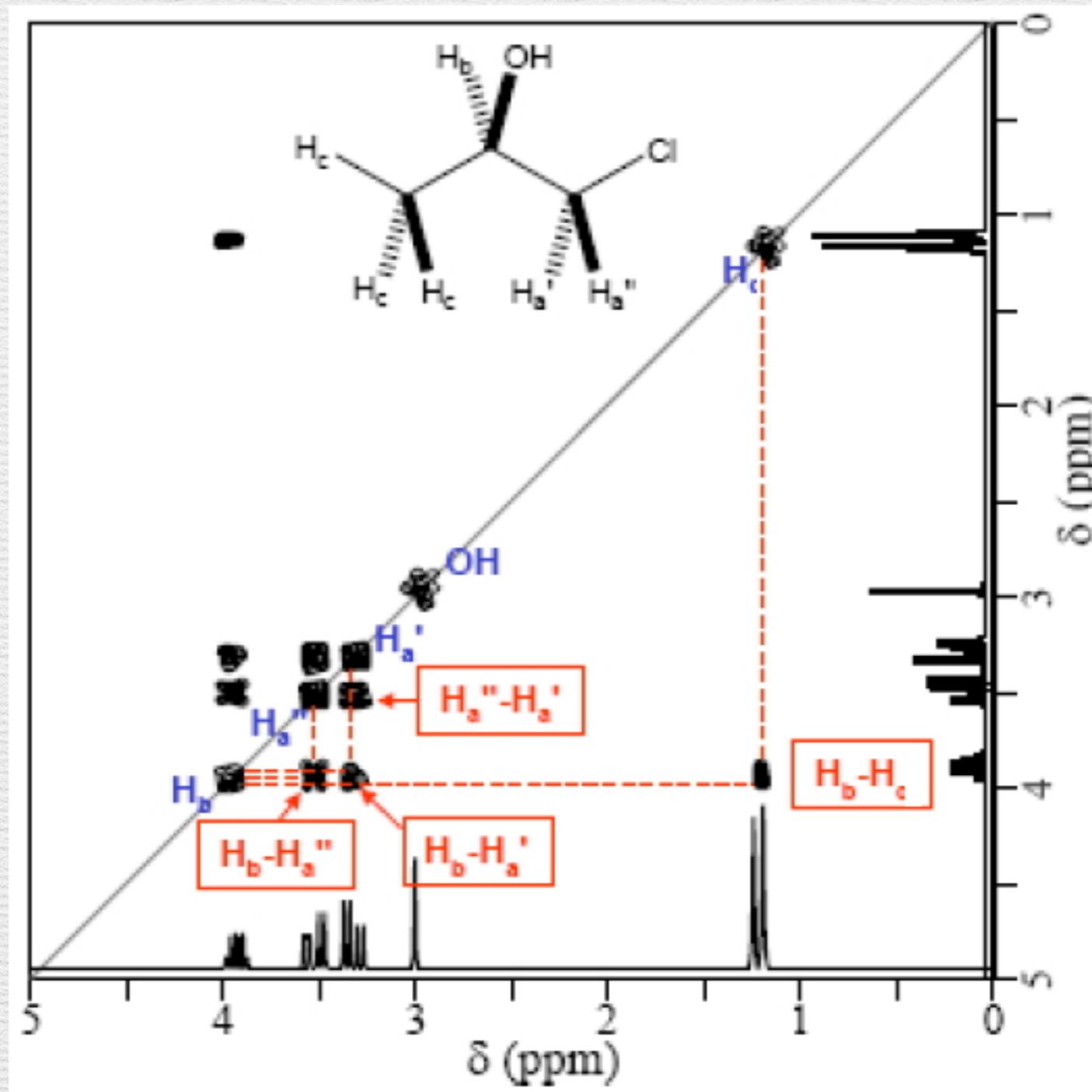


☛ VI - RMN bidimensionnelle (2D)

- ☛ Ce sont des techniques de couplage spin-spin très puissantes pour déterminer la connectivité des atomes dans une molécule.
- ☛ Elle comporte deux spectres unidimensionnels habituels, un sur chaque axe x et y, ainsi qu'un ensemble de **pics de corrélation** dans le champ x-y.
- ☛ On distingue la corrélation ^1H - ^1H (COSY) et la corrélation ^{13}C - ^1H (HETCOR)

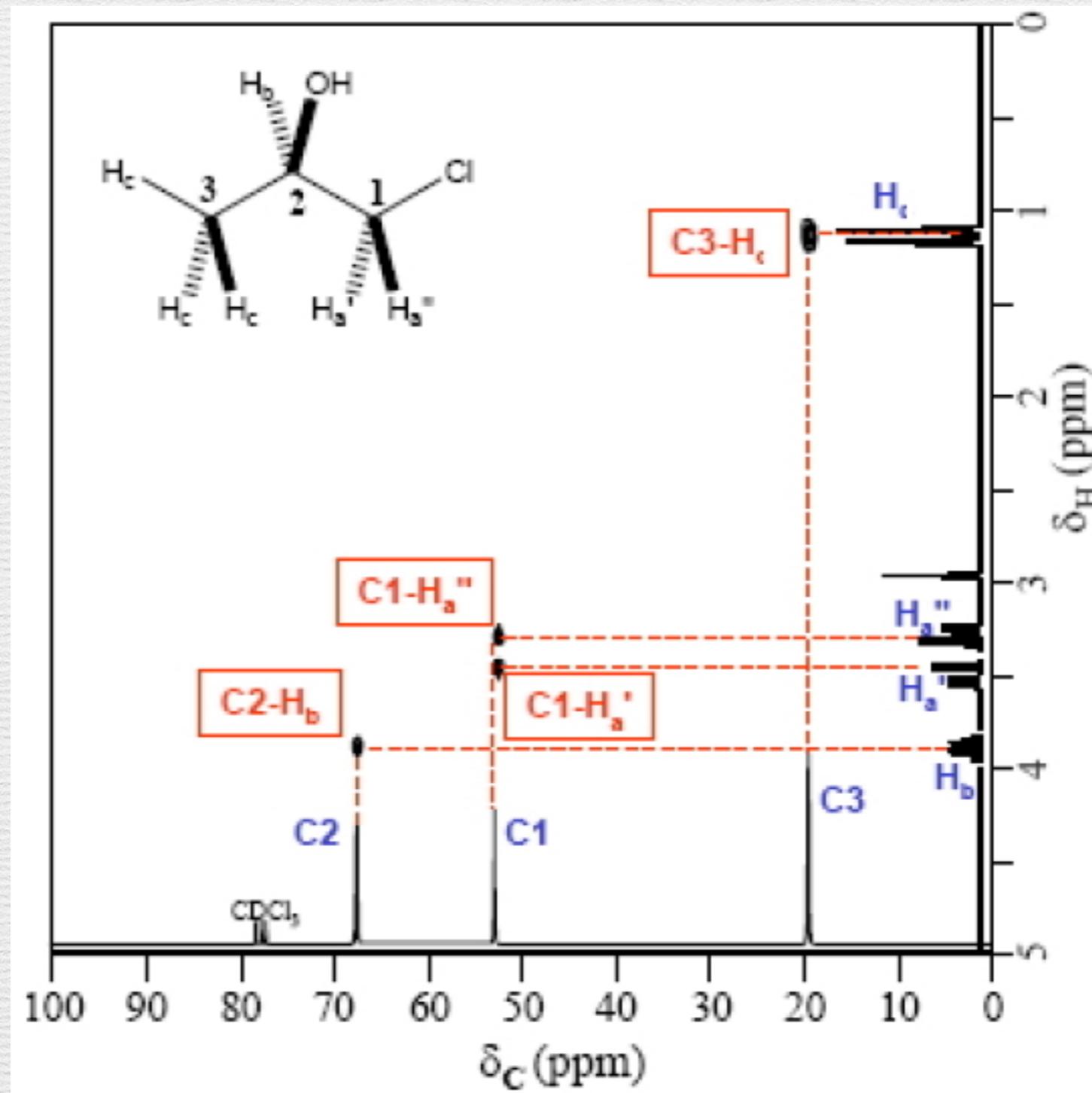
1) Corrélation homonucléaire ^1H - ^1H (COSY : COrrelation SpectroscopY)

- ➔ On retrouve les informations fournies par les spectres ^1H sur chaque axe et sur la diagonale.
- ➔ Les **pics croisés hors de la diagonale** donnent l'information sur le couplage : **cela permet de voir quels H sont couplés à quels H.**



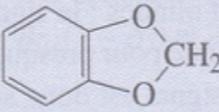
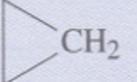
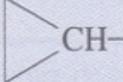
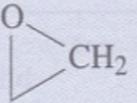
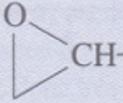
2) Corrélation hétéronucléaire ^{13}C - ^1H (HETCOR : HETeronuclear CORrelation)

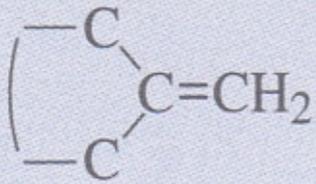
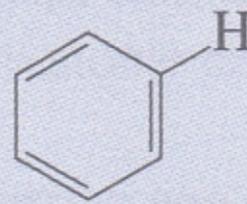
- ➔ On retrouve les informations fournies par le spectre ^1H sur l'axe y et le spectre ^{13}C sur l'axe x.
- ➔ Les **pics de corrélation** donnent l'information sur la connectivité : cela permet de voir quels H sont rattachés à quels C.



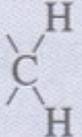
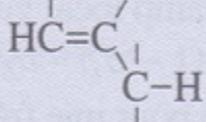
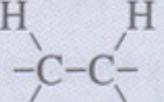
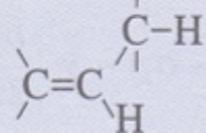
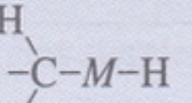
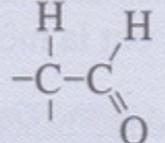
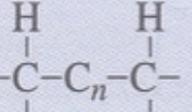
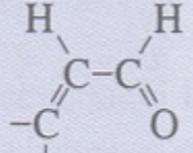
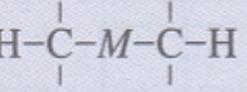
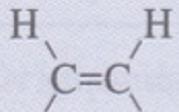
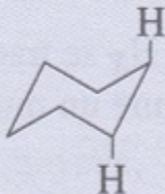
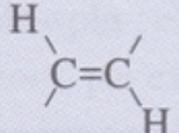
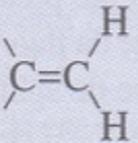
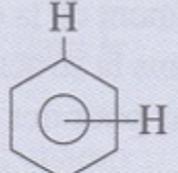
➔ Déplacement chimique des protons des groupes méthyle (CH₃), méthylène (CH₂) et méthyne (CH), dans l'échelle δ (en ppm).

Le TMS (Me₄Si) étant pris comme référence.

CH ₃ -		-CH ₂ -		-CH<	
proton	δ	proton	δ	proton	δ
CH ₃ -C	0,9	-C-CH ₂ -C (cyclique)	1,3 1,5	-C-CHC (en tête de pont)	1,5 2,2
CH ₃ C-C-C=C	1,1	-C-CH ₂ -C-C=C	1,7		
CH ₃ -C-O	1,4	-C-CH ₂ -C-O	1,9	-C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	-C-CH ₂ -C=C	2,3		
CH ₃ -Ar	2,3	-C-CH ₂ -Ar	2,7	-CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,2	-C-CH ₂ -CO-R	2,4	-C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	-C-CH ₂ -CO-O-R	2,2		
CH ₃ -CO-O-R	2,0	-C-CH ₂ -O-R	3,4		
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	-C-CH ₂ -O-H	3,6		
CH ₃ -CO-N-R	2,0	-C-CH ₂ -O-Ar	4,3		
CH ₃ -O-R	3,3	-C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	-C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -OH	3,4	-C-CH ₂ -N	2,5	-C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -O-Ar	3,8	-C-CH ₂ -S	2,4		
CH ₃ -O-CO-R	3,7	-C-CH ₂ -NO ₂	4,4	-C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -N	2,3	-C-CH ₂ -C-NO ₂	2,1	-C-CH-N	2,8
CH ₃ N [⊕]	3,3	-C-CH ₂ -C=C-CO	2,4		
CH ₃ S	2,1	-C=C(CH ₂)-CO	2,4		
			5,9		
CH ₃ -C-NO ₂	1,6			-C-CH-NO ₂	4,7
CH ₃ -C=C-CO	2,0	-C-CH ₂ -Cl	3,4	-C-CH-Cl	4,0
-C=C(CH ₃)-CO	1,8	-C-CH ₂ -C-Cl	1,7	-C-CH-C-Cl	1,6
		-C-CH ₂ -Br	3,3	-C-CH-Br	3,6
		-C-CH ₂ -C-Br	1,7	-C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -Cl	3,0	-C-CH ₂ -I	3,1	-C-CH-I	4,2
CH ₃ -C-Cl	1,5	-C-CH ₂ -C-I	1,8	-C-CH-C-I	1,9
		-C-CH ₂ -CN	2,3	-C-CH-CN	2,7
CH ₃ -Br	2,7	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		
CH ₃ -C-Br	1,7		0,3		0,7
CH ₃ -I	2,2		2,6		3,1
CH ₃ -C-I	1,9				
CH ₃ -CN	2,0				

proton	δ	proton	δ
	4,6	-CO-OH	8,5 ~ 13
-C=CH ₂	5,3	C=C-OH	11 ~ 17
-C=CH-	5,1		7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,7 ~ 5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,2 ~ 7,1
Ar-H	9,0 ~ 7,0	R-NH-	0,6 ~ 5
-C=CH-CO	5,9	Ar-NH-	2,9 ~ 4,7
-CH=C-CO	6,8	R-CO-NH-	5 ~ 8,5
R-CHO	9,9		
Ar-CHO	9,9		
H-CO-O-	8,0	CHCl ₃	7,2
H-CO-N	8,0	H ₂ O	≈ 5,0

Doc. Déplacement chimique des protons présents dans les principaux groupes fonctionnels.

molécule	J_{AX}	molécule	J_{AX}
	12 - 15 Hz		0 - 2 Hz
	2 - 10 Hz		4 - 10 Hz
 (M : O, S, N)	5 - 7 Hz		1 - 3 Hz
	0 Hz		6 - 8 Hz
 (M : O, S, N)	0 Hz		2 - 7 Hz
	6 - 14 Hz		5 - 14 Hz
	13- 18 Hz		3 - 5 Hz
	1 - 3 Hz		J_{ortho} : 7 - 10 Hz $J_{méta}$: 2 - 3 Hz J_{para} : 1 Hz

Doc. Quelques valeurs de constantes de couplage J_{AX} .