

Chapitre 3

Résonance

Magnétique Nucléaire

du carbone 13



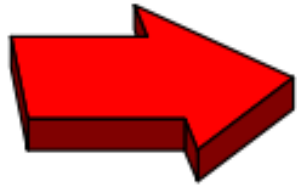
Introduction

RMN¹³C renseigne sur:

- Squelette carboné de la molécule;
- Hybridation des atomes de carbone;
- Sites réactifs de la molécule;

1. Noyau du carbone

Carbone



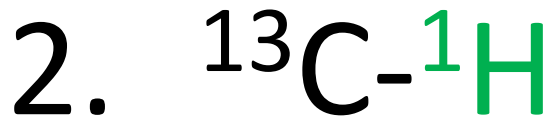
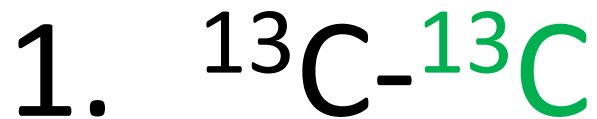
2 isotopes stables

	Abon. Nat.	I	RMN
^{12}C	98.9%	0	non
^{13}C	1.1%	1/2	oui

^{13}C : $I = 1/2$  moment magnétique nucléaire non nul.

2. Interaction spin-spin et multiplicité des signaux

- Deux cas envisageables:



2.1. ^{13}C - ^{13}C

- Vu que le ^{13}C présente environ 1.08 %, la probabilité de rencontrer deux atomes de ^{13}C adjacents dans une même molécule est faible.
- Le couplage spin–spin ^{13}C – ^{13}C n’a habituellement pas lieu.

2.2. ^{13}C - ^1H

- Le couplage spin–spin ^{13}C – ^1H peut survenir.

Remarque

- On peut prendre le balayage d'un spectre de manière à ce que le couplage figure ou non sur le tracé, selon les besoins.

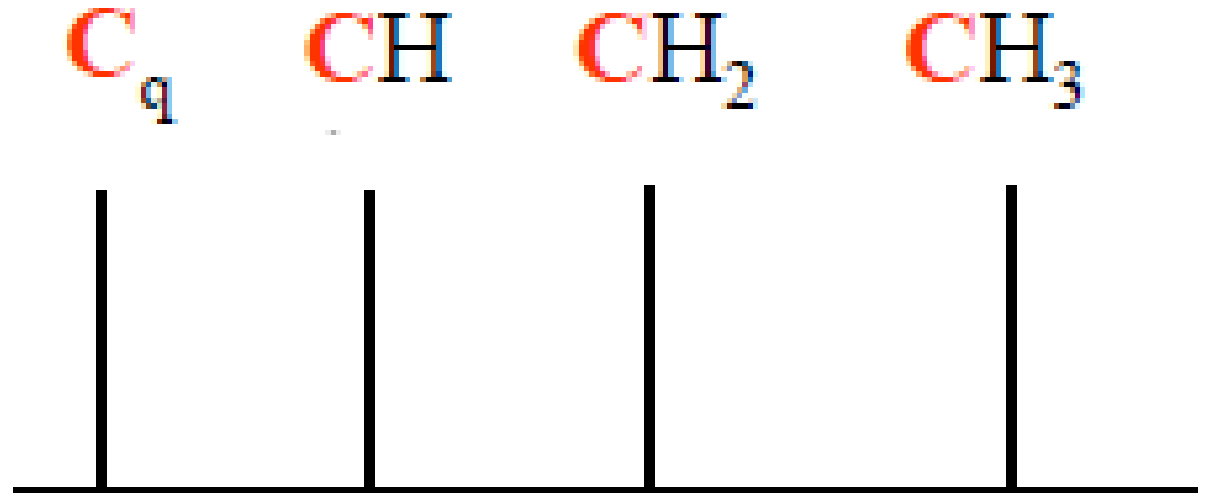
2.2.1. Sans couplage ^{13}C - ^1H

- Le spectre sans couplage ^1H (appelé **spectre avec découplage du proton**)
- Dans un spectre RMN ^{13}C avec découplage du proton, **chaque type d'atome de carbone est représenté par un singulet.**
- S'il y a moins de signaux dans le spectre que les atomes de carbone dans le composé, la molécule doit posséder une symétrie.

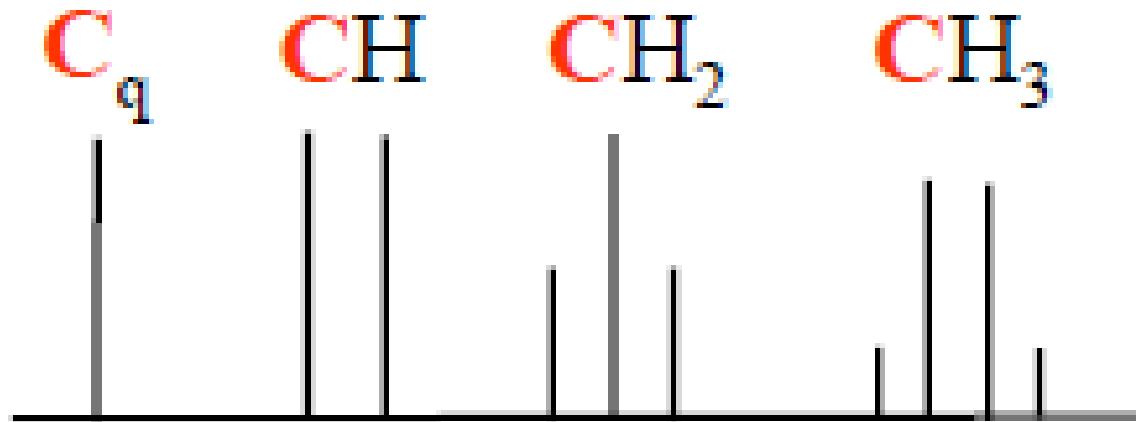
2.2.2. Avec couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

- Avec couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, la règle $(n + 1)$ s'applique.
- Le signal de chaque type de noyau de ^{13}C est scindé à cause des noyaux de ^1H qui leur sont directement liés (combien d'atomes d'hydrogène sont attachés à chaque atome de carbone).

Sans couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$



Avec couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$



3. Déplacement chimique (δ)

- Référence \rightarrow TMS = 0 ppm: tous les **atomes de carbone** méthyliques sont équivalents et produisent un signal bien défini.
- Echelle: 0 – 220 ppm (étendue)
- $\delta(^{13}\text{C})$ dépend de:

3.1.hybridation d'atome de carbone

- $\delta_{sp^2} > \delta_{sp} > \delta_{sp^3}$

3.2.Effet des substituants

3.2.1.Déblindage par les substituants alkyliques

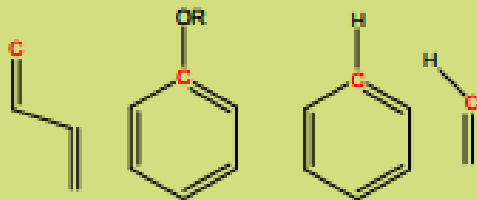
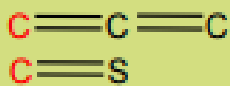
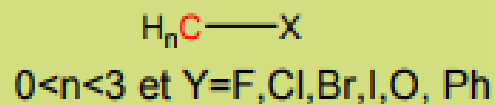
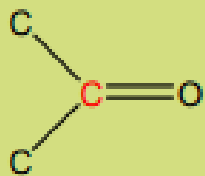
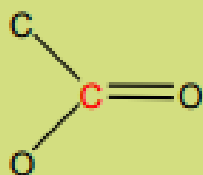
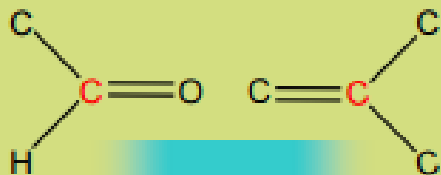
$$\delta C_{\text{quart}} > \delta C_{\text{tert}} > \delta C_{\text{sec}} > \delta C_{\text{pri}}$$

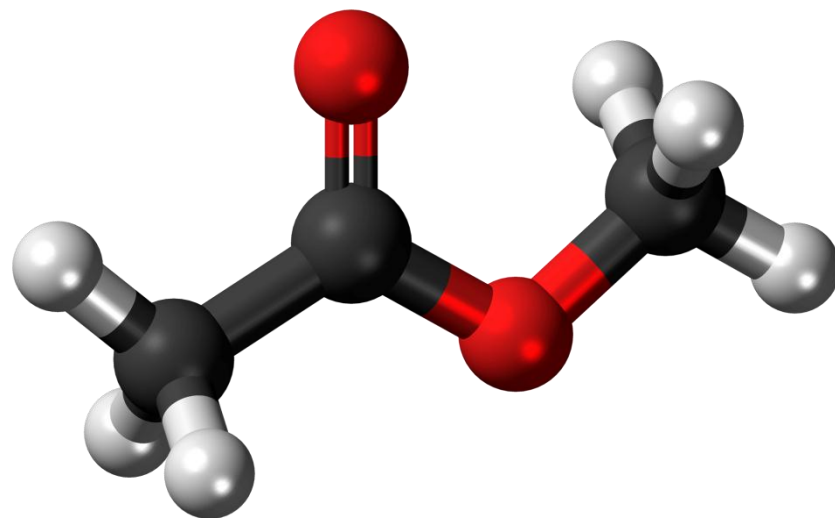
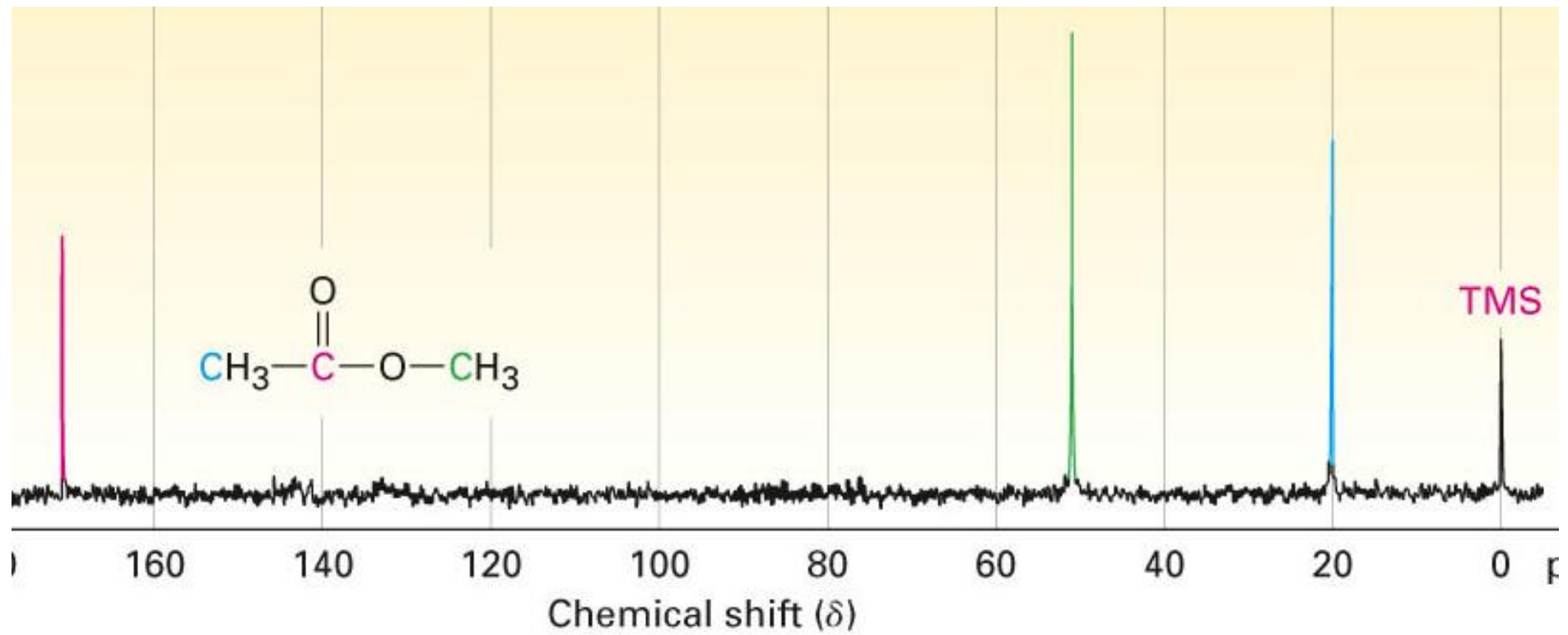
3.2.2.Déblindage par les substituants électronégatifs

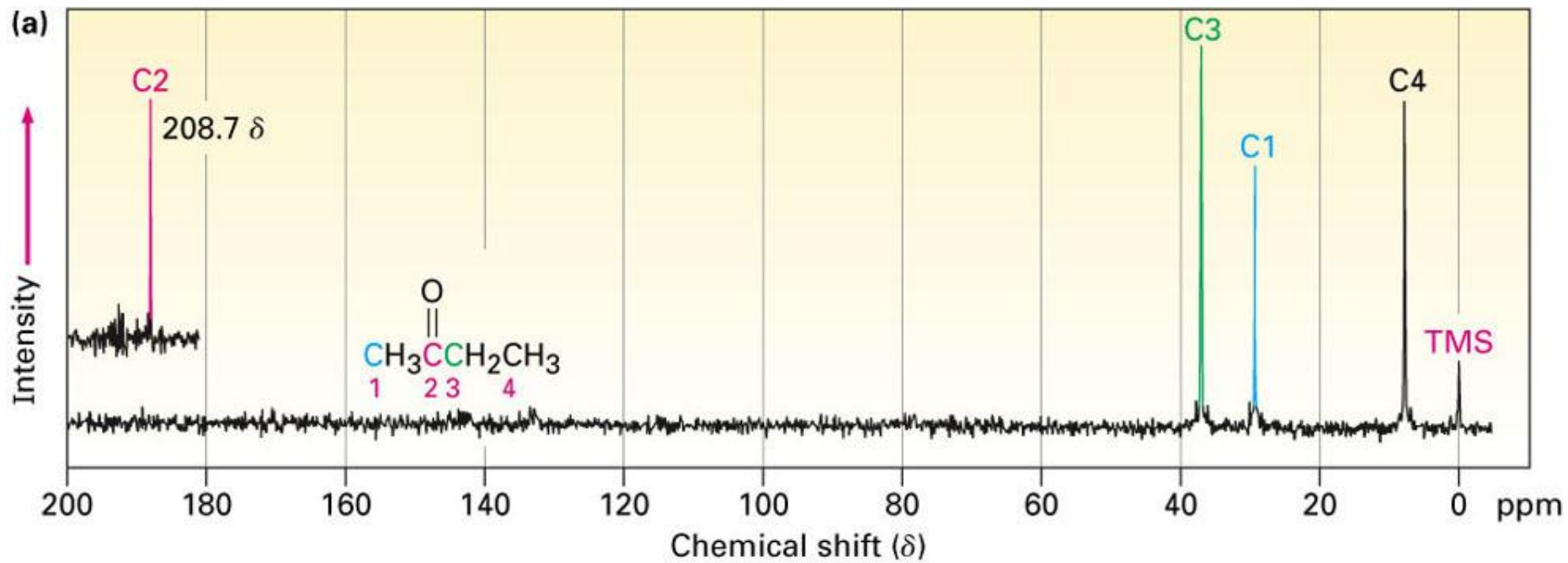
- CH_3F 75 ppm
- CH_3Cl 50 ppm
- CH_3Br 25 ppm
- CH_3I 10 ppm

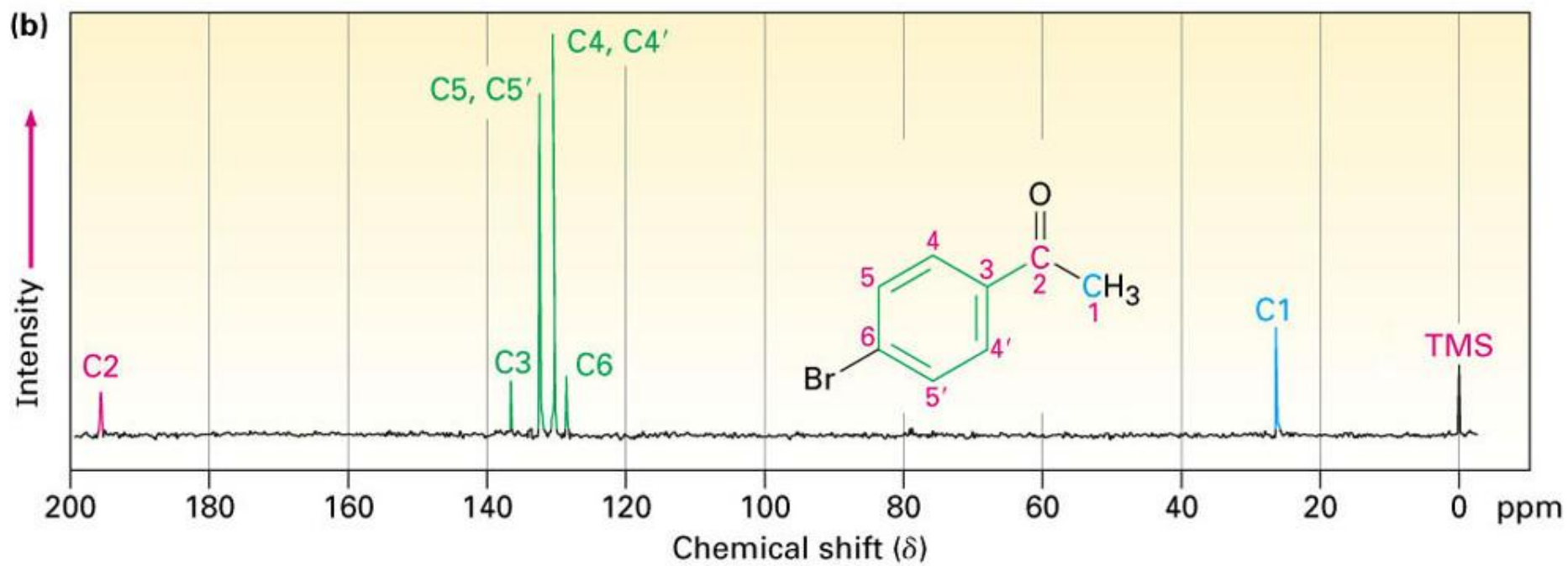
3.3. Densité électronique

- Le « ^{13}C » le plus positive (plus bas de la densité des électrons), présente le plus haut de déplacement chimique



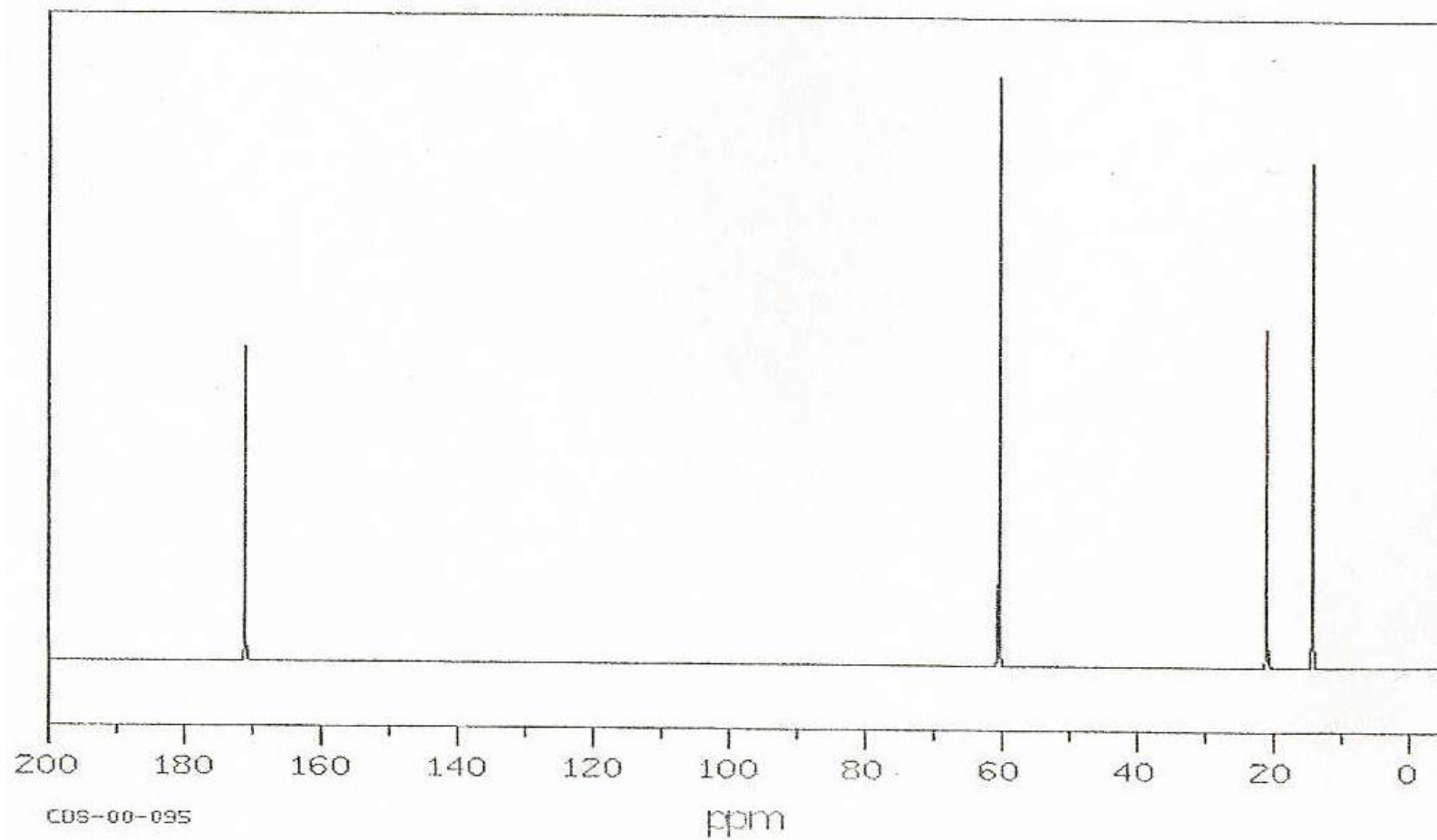




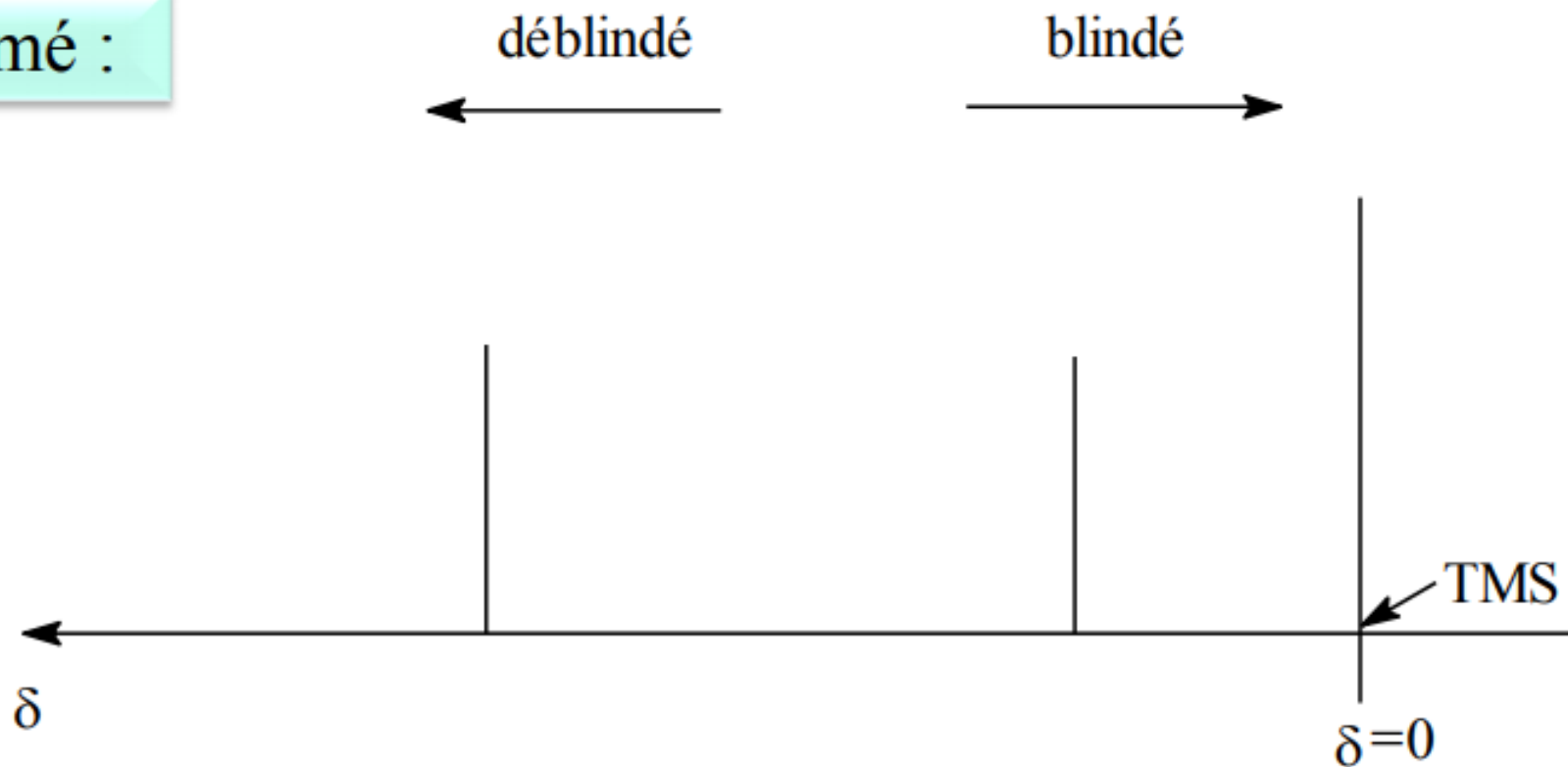


4. Allure d'un spectre RMN C

- Un spectre de RMNC représente un certain nombre de signaux très fins, simples ou multiples.
- En ordonnée : intensité du signal RMN (en unités arbitraires).
- En abscisse : une grandeur liée à la fréquence de résonance du carbone 13, appelée déplacement chimique δ (en parties par million : ppm), l'axe étant orienté de droite à gauche.



En résumé :



Pour le TMS $\delta = 0$.

Dans la pratique δ est compris entre 0 et 14.

Un environnement attracteur déblindé : δ élevé.

Un environnement donneur blinde : δ petit.

