

# *Chapitre 3*

## Résonance

## Magnétique Nucléaire

## du carbone 13



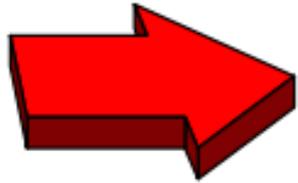
# Introduction

RMN<sup>13</sup>C 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**

	<b>Abon. Nat.</b>	<b>I</b>	<b>RMN</b>
<b><math>^{12}\text{C}</math></b>	98.9%	0	non
<b><math>^{13}\text{C}</math></b>	1.1%	1/2	oui

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

## 2. Interaction spin-spin et multiplicité des signaux

- Deux cas envisageables:



## 2.1. $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$

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

## 2.2. $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$

- Le couplage spin–spin  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$  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.

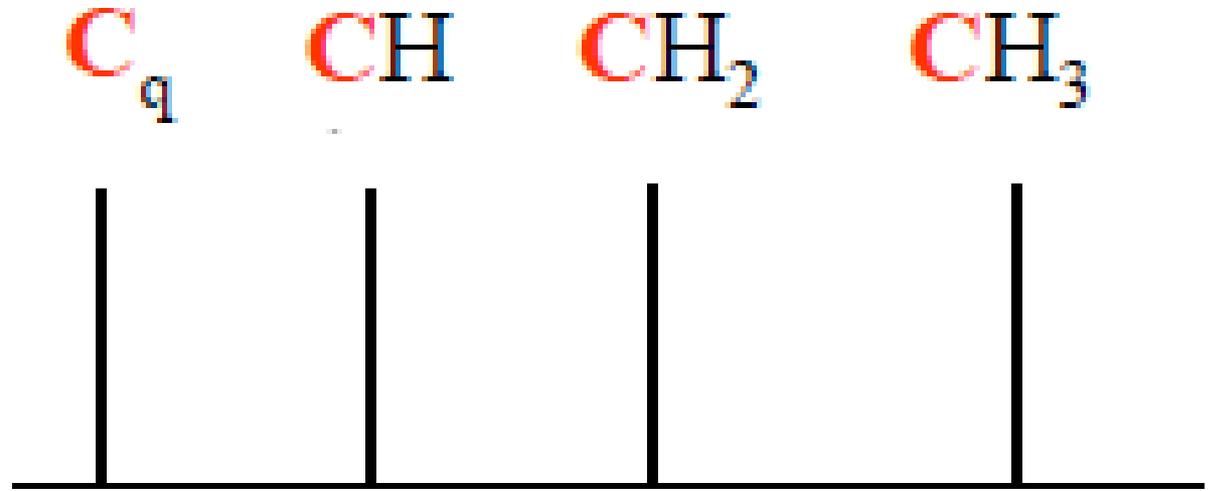
## 2.2.1. Sans couplage $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$

- Le spectre sans couplage  $^1\text{H}$  (appelé **spectre avec découplage du proton**)
- Dans un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  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.

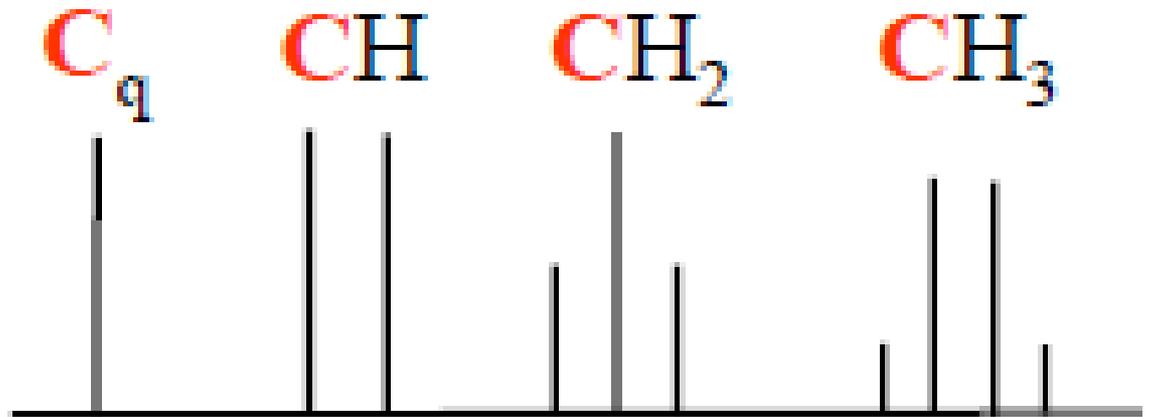
## 2.2.2. Avec couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

- Avec couplage  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ , la règle  $(n + 1)$  s'applique.
- Le signal de chaque type de noyau de  $^{13}\text{C}$  est scindé à cause des noyaux de  $^1\text{H}$  **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 ( $\delta$ )

- 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

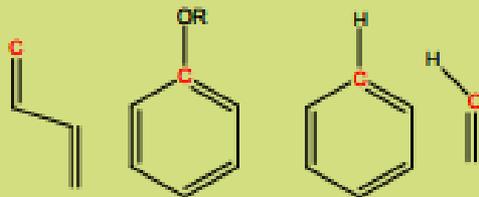
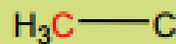
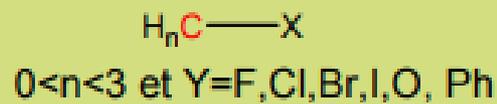
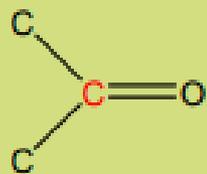
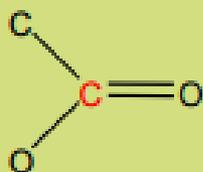
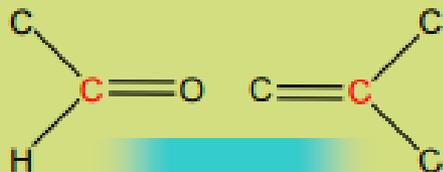
$$\delta C_{\text{quart}} > \delta C_{\text{tert}} > \delta C_{\text{sec}} > \delta C_{\text{pri}}$$

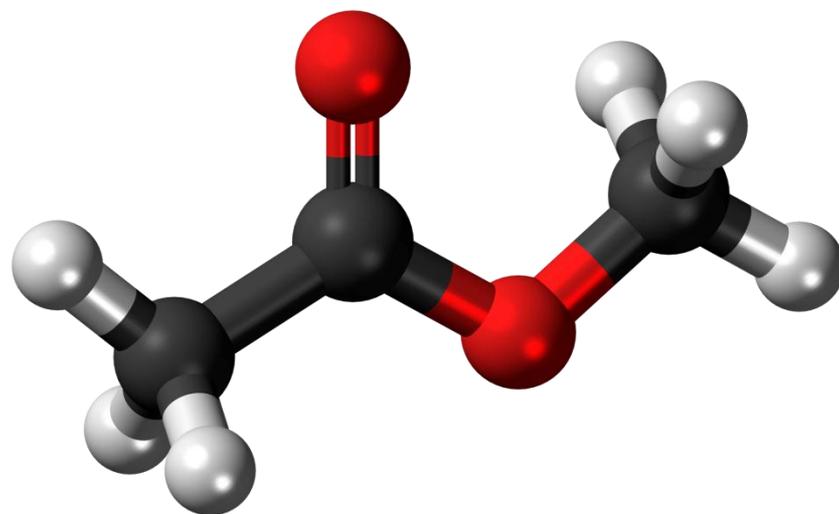
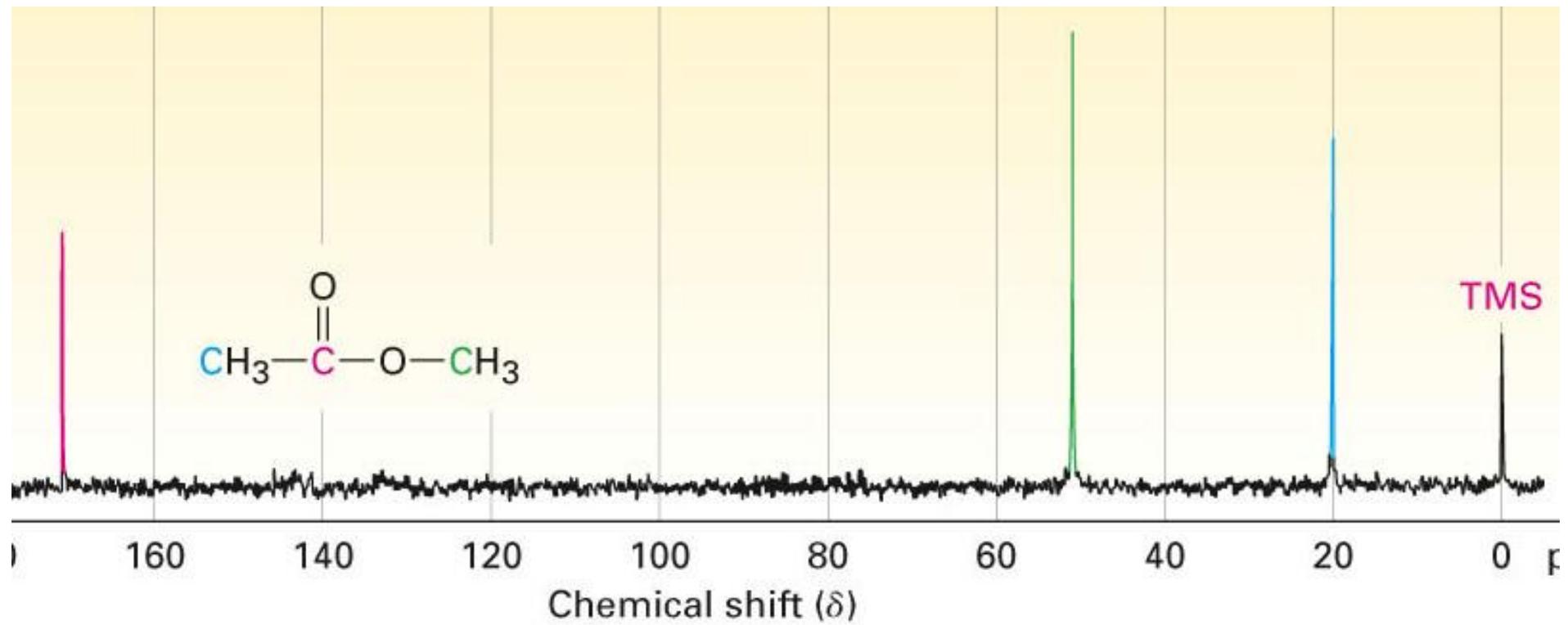
### 3.2.2.Déblindage par les substituants électronégatifs

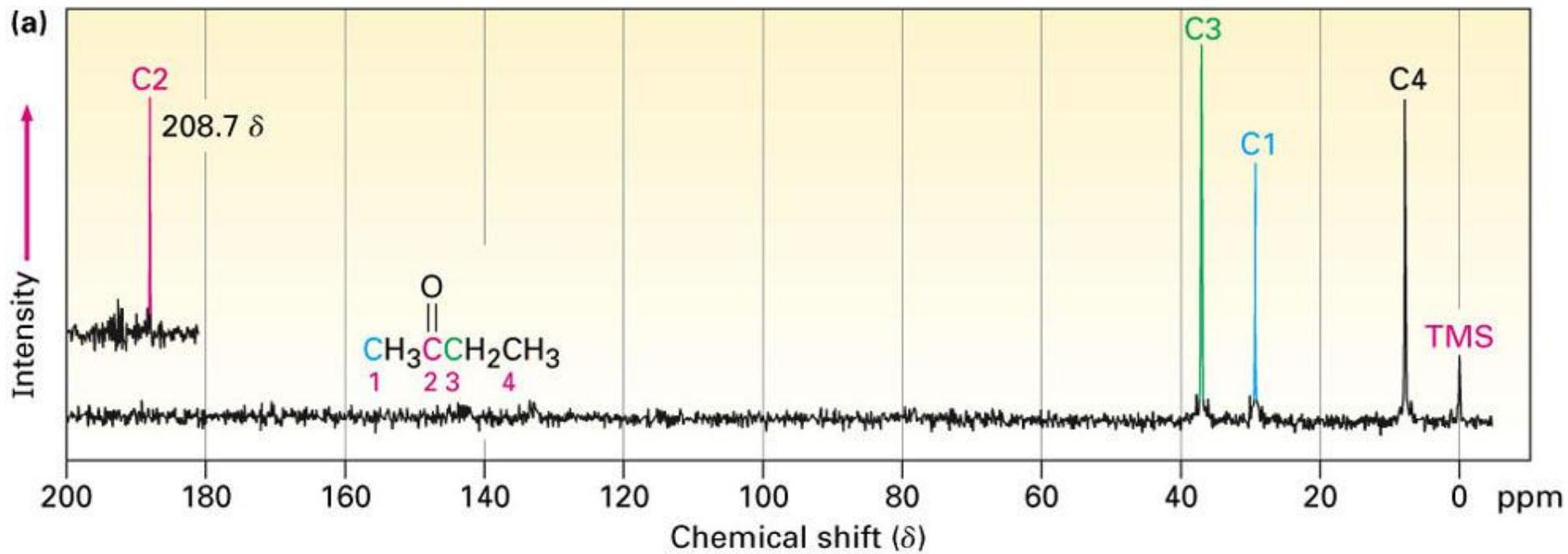
- $\text{CH}_3\text{F}$       75 ppm
- $\text{CH}_3\text{Cl}$       50 ppm
- $\text{CH}_3\text{Br}$       25 ppm
- $\text{CH}_3\text{I}$       10 ppm

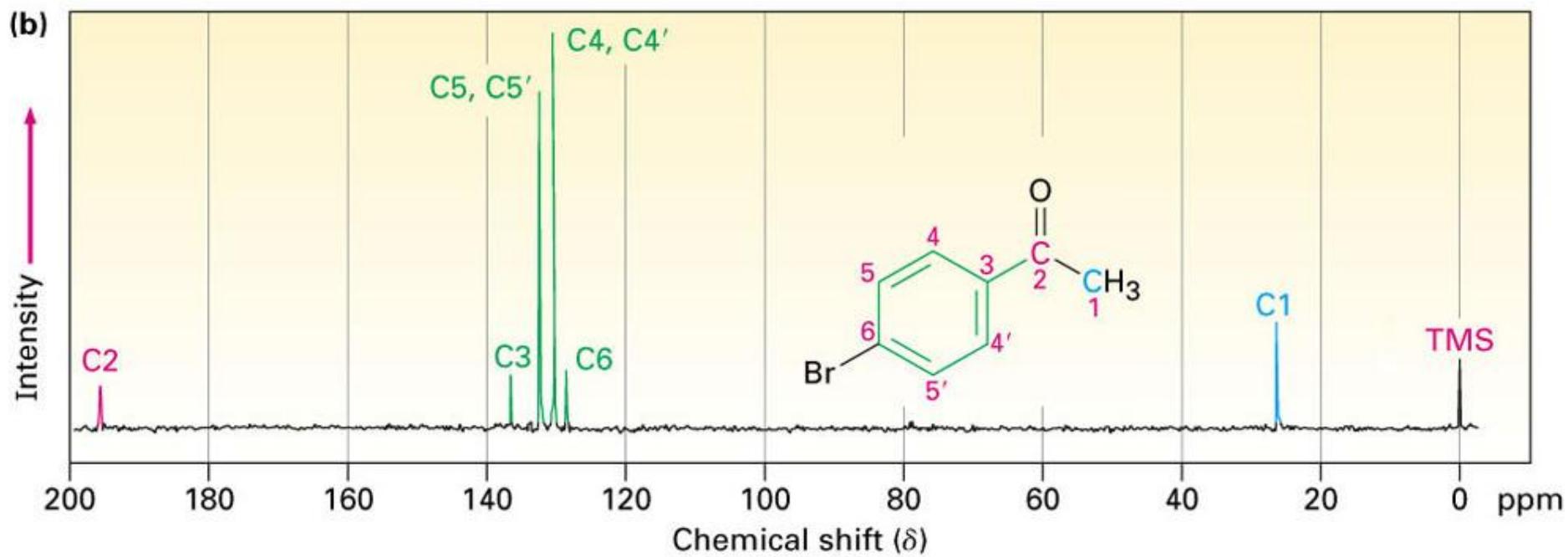
## 3.3.Densité électronique

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



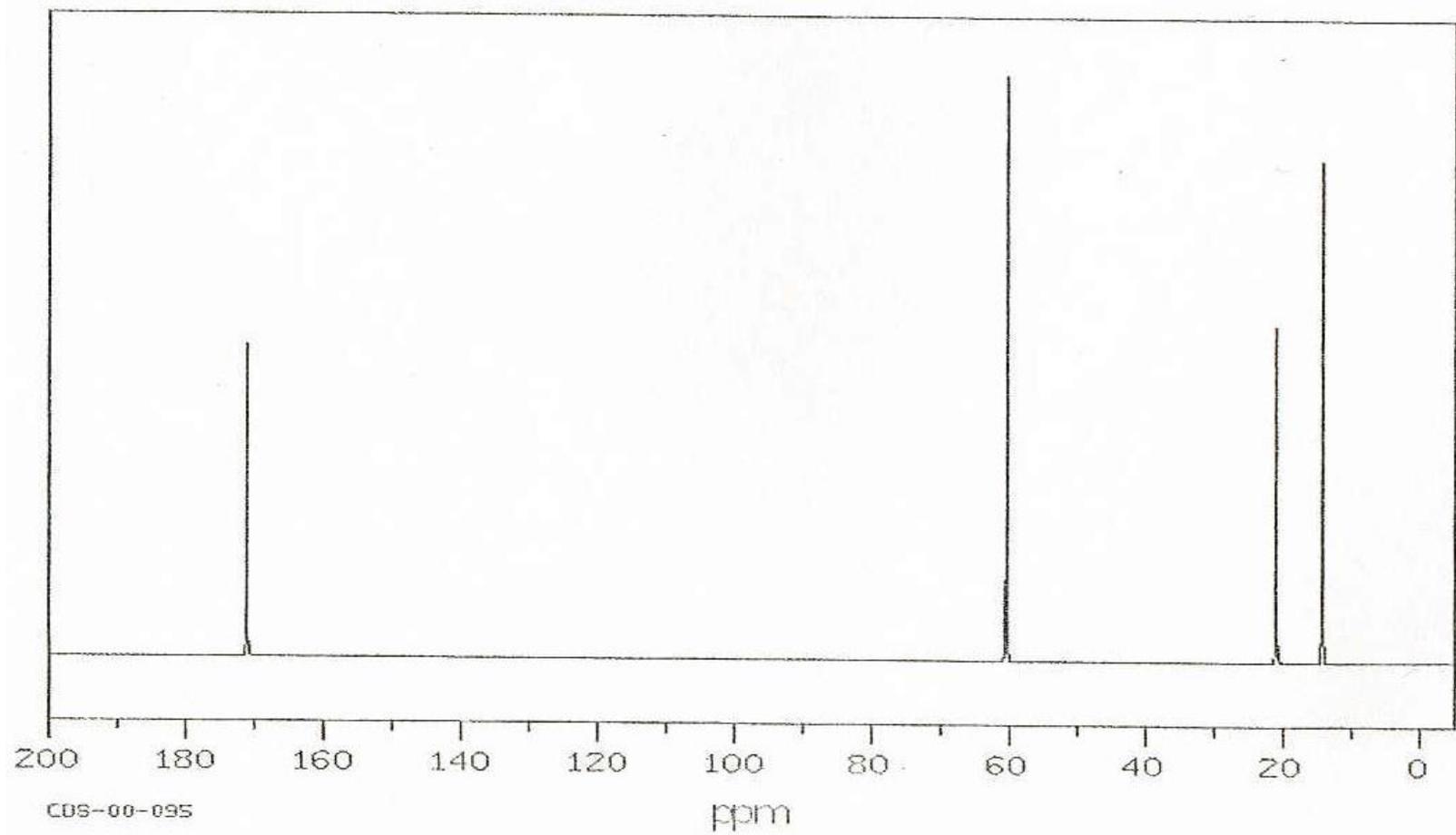




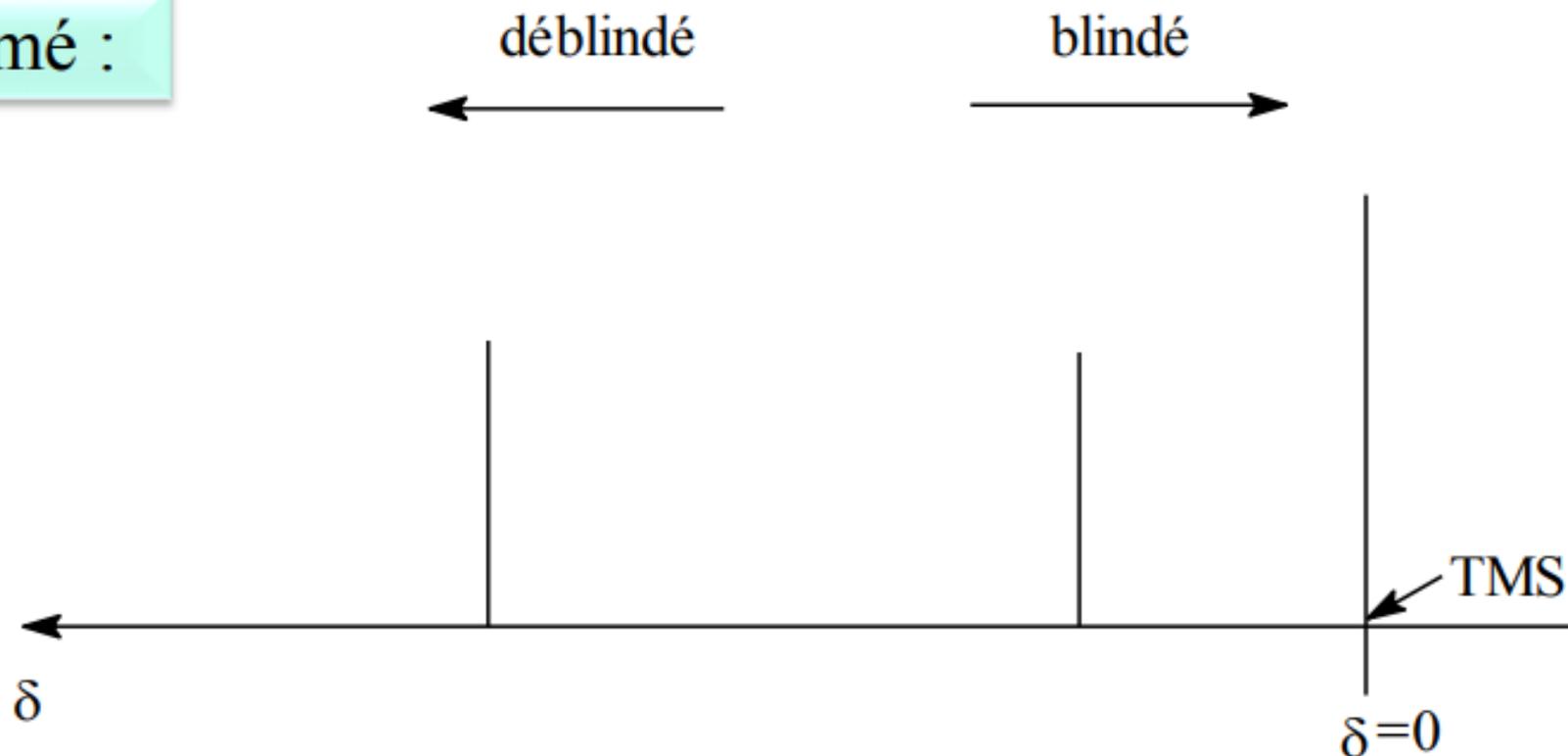


## 4. Allure d'un spectre RMN C

- 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  $\delta$  (en parties par million : ppm), l'axe étant orienté de droite à gauche.



En résumé :



Pour le TMS  $\delta = 0$ .

**Dans la pratique  $\delta$  est compris entre 0 et 14.**

**Un environnement attracteur déblindé :  $\delta$  élevé.**

**Un environnement donneur blinde :  $\delta$  petit.**

