

# COMPLÉMENTS DE RMN À L'USAGE DU CHIMISTE

Ce document a pour objectif de vous fournir quelques clefs d'interprétation des spectres RMN d'autres noyaux que le proton  $^1\text{H}$  et des spectres RMN 2D. Vous pourrez être amenés à rencontrer ces spectres dans le cadre d'un TIPE de chimie et en TP à l'X/ESPCI pour ce qui est du  $^{13}\text{C}$ .

- Pour les bases en RMN  $^1\text{H}$ , exigibles pour tout concours, on se référera au poly de révision de chimie organique (méthodes I, Partie 3 : analyse spectroscopique).
- Pour aller plus loin en RMN : R. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & sons.
- Pour des tables très complètes en RMN mais aussi en IR ou en UV : E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer.

## INTRODUCTION

De découverte relativement récente, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou RMN a connu dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle un essor tel qu'il est difficile d'imaginer aujourd'hui que la structure d'une nouvelle substance puisse être établie sans recours à l'une ou l'autre des multiples formes de cette technique.

Le phénomène de RMN a été observé pour la première fois en 1946 par deux scientifiques américains Bloch et Purcell, prix Nobel en 1952 pour cette découverte. L'application de la RMN à la chimie remonte au début des années cinquante ; elle est utilisée en routine dans les laboratoires de chimie organique depuis les années soixante. Depuis, son importance n'a fait que croître, grâce à l'apparition de nouvelles formes de RMN et à l'élargissement de son champ d'application, l'imagerie médicale (IRM) n'en est pas le moindre exemple.

## I. COMPLÉMENT DE RMN $^1\text{H}$

### I.1 ÉQUIVALENCE MAGNÉTIQUE

Les règles de couplage bien connues ne sont valables que pour des protons **magnétiquement équivalents**.

#### I.1.1 Définition

Pour être **magnétiquement équivalents** les protons d'un groupe doivent vérifier les deux conditions suivantes :

- **équivalence chimique**. Ils doivent posséder le **même environnement chimique**. Ils ont alors le même déplacement chimique, ils sont dits **isochrones** (ils résonnent à la même fréquence).
- **mêmes constantes de couplage** (voir définition plus loin) avec tout proton d'un autre groupe. Ils sont dits **isogames**.

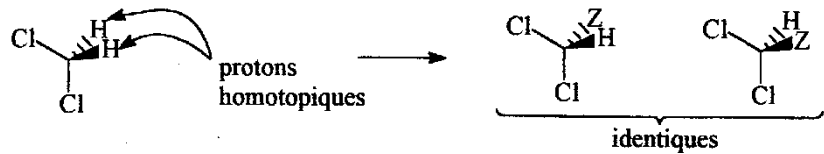
Dans la majorité des cas, des protons isochrones sont aussi isogames. C'est pour cela qu'on parle souvent d'« équivalence » sans autres précision.

### I.1.2 Homotopie, énantiotopie, diastéréotopie

Pour mettre en évidence ces relations remplaçons chacun de ces noyaux par un groupement fictif Z.

- Si cette opération conduit à deux molécules identiques les deux protons sont homotopiques.

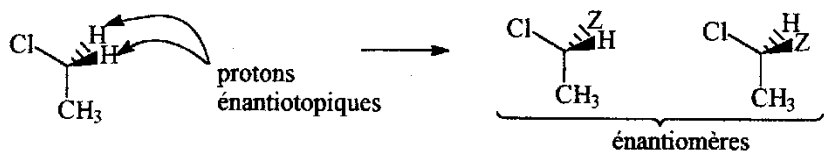
Exemple :



Des noyaux homotopiques sont toujours isochrones.

- Si l'on obtient deux énantiomères, les protons sont énantiotopiques.

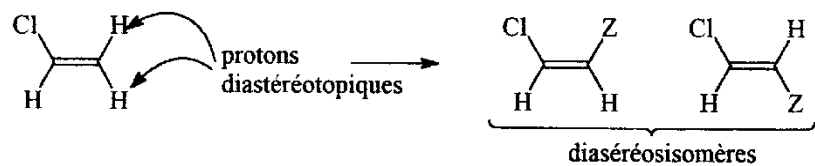
Exemple :



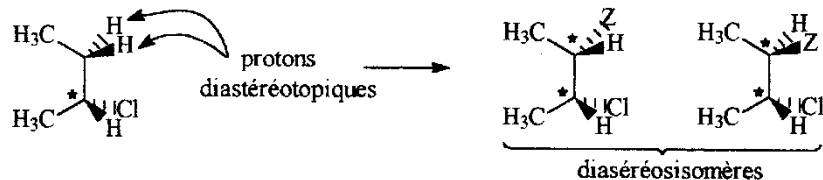
L'environnement de chaque proton est image de celui de l'autre dans un miroir. Dans un solvant achiral des noyaux énantiotopiques sont isochrones.

- Si l'on obtient deux diastéréoisomères, les protons sont diastéréotopiques.

Exemple 1 :



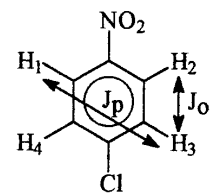
Exemple 2 :



des noyaux diastéréotopiques ne sont isochrones.

### I.1.3 Exemple de protons isochrones et anisogames

Envisageons l'exemple du 4-chloronitrobenzène. Les protons H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> ont le même déplacement chimique (ils ont le même environnement), mais sont couplés différemment avec un même proton d'un autre groupe. Ils présenteront le même signal mais celui-ci pourra être complexe. De telles situations sont très fréquentes pour les protons benzéniques.



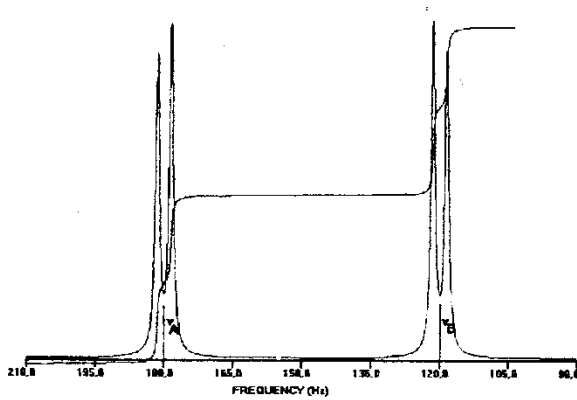
## I.2 ORDRE DES COUPLAGES

Les couplages peuvent se traduire par des spectres plus ou moins complexes. On distingue :

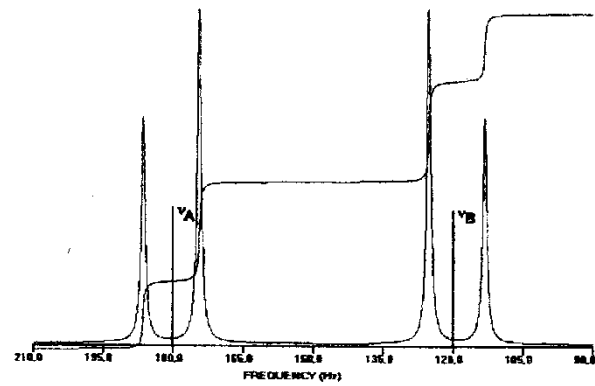
- les **couplages du premier ordre**, tels que ceux du type  $A_mX_p$ , qui se traduisent par des figures généralement simples à interpréter ;
- les **couplages d'ordre supérieur**, qui fournissent des spectres complexes dont l'étude n'est pas accessible aux débutants.

### Évolution d'un système AX vers AB puis A<sub>2</sub>

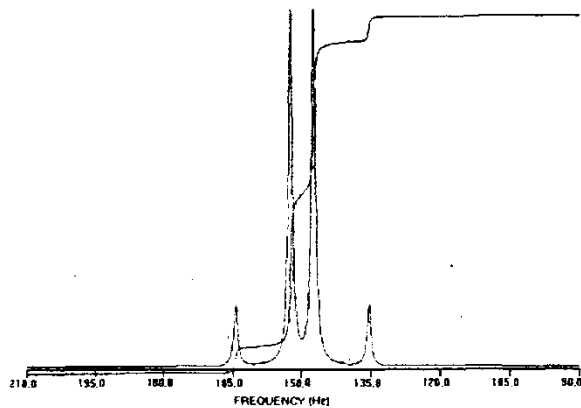
On a simulé sur ordinateur l'évolution du spectre d'un système de deux protons couplés en fonction du rapport  $\Delta\nu/J$ .



$\Delta\nu/J = 20$

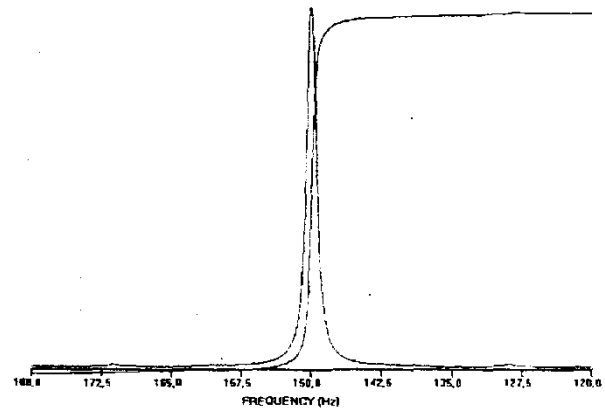


$\Delta\nu/J = 5$  Effet de toit



$\Delta\nu/J = 1$

Les deux raies latérales s'écartent et leur intensité diminue



$\Delta\nu/J = 0,2$

On comprend alors intuitivement que pour des protons magnétiquement équivalents ( $\Delta\nu/J = 0$ ) le signal soit constitué par un singulet. Le couplage entre protons magnétiquement équivalents existe mais n'apparaît pas.

Pour qu'un système soit du premier ordre il faut que la différence entre les fréquences de résonance  $\nu_A$  et  $\nu_X$  des protons H<sub>A</sub> et H<sub>X</sub> et  $J_{AX}$  vérifient la relation :

$$|\nu_A - \nu_X| \geq 7 \cdot J_{AX}$$

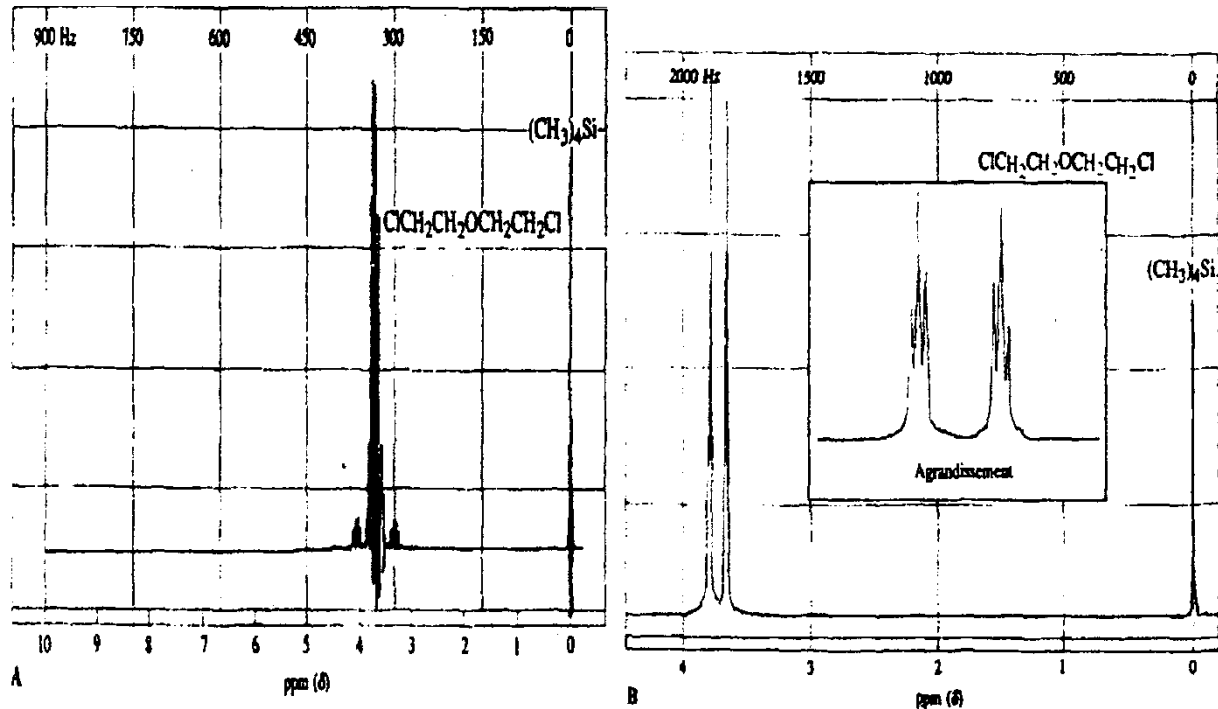
Ceci montre l'intérêt des spectromètres à champ  $B_0$  élevé :

$J$  est indépendant de  $B_0$  alors que les fréquences  $\nu$  lui sont proportionnelles. La condition  $|\Delta\nu| \geq 7 J_{AX}$  sera d'autant plus souvent satisfaite que  $B_0$  sera grand.

De plus, les pics d'un multiplet sont moins espacés si  $\nu_0$  est grand (dans l'échelle de déplacement chimique, l'écart  $J/\nu_0$  entre les pics diminue) le risque de chevauchement de signaux de protons non équivalents diminue.

Utiliser un appareil à champ, donc à fréquence, élevé facilite l'interprétation des spectres.

Exemple : Spectres de Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl à 90 MHz et 500 MHz



## II. ASPECT EXPÉRIMENTAL

Selon l'usage, un spectromètre est caractérisé par la valeur de la fréquence de résonance du proton, plutôt que par la valeur du champ  $B_0$  lui-même : par exemple, nous parlerons de spectres enregistrés avec « spectromètre à 400 MHz ».

### II.1 APPAREILLAGE

On retiendra qu'un spectromètre RMN comporte un puissant aimant capable de créer un champ magnétique intense et homogène, un émetteur et un récepteur de radiofréquences ainsi qu'un dispositif électronique de commande et de traitement du signal.

- Appareils à onde continue

Ce sont les appareils historiques. Le champ  $B_0$  est obtenu au moyen d'un électroaimant. Ces spectromètres fonctionnent généralement à fréquence  $\nu_0$  fixée, la résonance étant recherchée en modifiant légèrement la valeur de  $B_0$  grâce à un enroulement de quelques spires autour des pièces polaires de l'aimant principal. La sonde qui contient l'échantillon à étudier, placée dans le champ magnétique principal  $B_0$ , est entourée de deux bobines :

- l'une est reliée à un générateur qui crée le champ alternatif  $B$ .
- l'autre est reliée à un récepteur qui enregistre le courant produit par la résonance des noyaux : le basculement du spin (de la configuration  $\alpha$  vers la configuration  $\beta$ ) donne naissance à un petit courant électrique dans la bobine. Le signal électrique est envoyé à l'enregistreur.

- Appareils à onde pulsée

Le champ  $B_0$  est maintenu constant. Un émetteur HF de forte puissance envoie une impulsion très brève (typiquement 10  $\mu$ s) de champ magnétique contenant toutes les fréquences du domaine à étudier. Le retour à l'équilibre (relaxation) de l'échantillon s'accompagne de l'émission de radiofréquences ; ce signal est la superposition des fréquences caractéristiques des différents types de protons ; il est enregistré sur une durée de quelques secondes. Le traitement mathématique de ce signal amplitude-temps par la transformation de Fourier fournit le spectre (amplitude-fréquence). La mesure est rapide, on peut la répéter (accumulation) afin d'améliorer la sensibilité (faute de quoi l'utilisation d'isotopes peu abondants comme le  $^{13}\text{C}$  serait impossible). Cette technique a engendré de nombreux développements (RMN multidimensionnelles ....)

On a vu plus haut l'intérêt de travailler à fréquence élevée donc à champ élevé. A très basse température certains métaux ne présentent plus de résistance électrique : ils deviennent supraconducteurs ; ils peuvent ainsi être parcourus sans échauffement par effet Joule, par des courants très intenses. L'utilisation de tels matériaux pour réaliser des bobines permet d'obtenir des champs magnétiques de plusieurs teslas. On emploie, par exemple des alliages de niobium et de zirconium refroidis à 4 K dans l'hélium liquide. On trouve sur le marché des appareils fonctionnant à des fréquences comprises entre 200 et 1000 MHz.

## II.2 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

L'échantillon à analyser est généralement dissous dans un solvant inerte (trichlorodéutériométhane ou chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , hexadéutérobenzène ou benzène deutéré  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ...). La sonde est un long tube en verre cylindrique (20 cm) de faible diamètre (5 mm), soumis à une rotation qui assure l'homogénéité du champ dans le milieu.

## II. RMN $^{13}\text{C}$ VS RMN $^1\text{H}$

### II.1 INTERACTION SPIN CHAMP MAGNÉTIQUE POUR UN NOYAU ATOMIQUE

Comme l'électron, les neutrons et les protons possèdent un **moment cinétique de spin**. Ainsi, de nombreux noyaux atomiques possèdent un moment cinétique intrinsèque ou de spin, noté  $\vec{L}$ . Ce vecteur obéit aux mêmes règles que le vecteur moment cinétique de spin de l'électron :

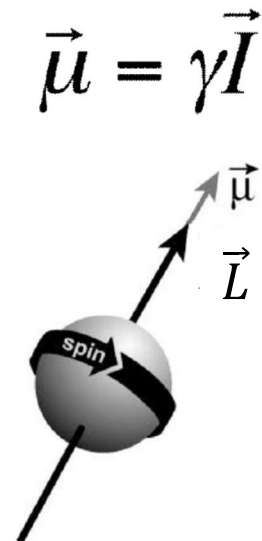
- $\|\vec{L}\| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  (constante de Planck réduite) et  $I = \text{spin}$ , entier ou demi-entier
- $L_z = m_l \hbar$  avec  $m_l = \text{nombre quantique de spin}$  tel que  $-I \leq m_l \leq I$  par saut de 1 unité

La valeur de  $I$  dépend du nombre pair ou impair de protons et de neutrons. Tous les noyaux de  $A$  et de  $Z$  pairs (tels que  $^{12}_6\text{C}$  ou  $^{16}_8\text{O}$ ) ont un spin nucléaire  $S$  nul. Ainsi, les isotopes d'un même atome n'ont pas le même spin  $I$ .

Seuls les noyaux de **spin I non nul** peuvent être étudiés en RMN car ils possèdent un moment cinétique de spin non nul et donc un **moment magnétique nucléaire**  $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$ ,  $\gamma$  est le **rapport gyromagnétique**, propriété intrinsèque du noyau.

**Tableau 1 : Caractéristiques des principaux noyaux**

Noyau	Spin I	Abondance naturelle (%)	$\nu$ obs. (MHz) ( $B_0=2.3488$ T)	Rapport gyromagnétique $\gamma$ [ $10^7$ rad T <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<sup>1</sup> H	1/2	99,98	100	26.7519
<sup>2</sup> H	1	0,016	15.3	4.1066
<sup>10</sup> B	3	19,58	10.7	2.8746
<sup>11</sup> B	3/2	80,42	32.0	8.5843
<sup>12</sup> C	0	98,9	–	–
<sup>13</sup> C	1/2	1,108	25.1	6.7283
<sup>14</sup> N	1	99,63	7.2	1.9338
<sup>15</sup> N	1/2	0,37	10.1	-2.712
<sup>16</sup> O	0	99,96	–	–
<sup>17</sup> O	5/2	0,037	13.6	-3.6279
<sup>19</sup> F	1/2	100	97.1	25.181
<sup>29</sup> Si	1/2	4,70	19.9	-5.3188
<sup>31</sup> P	1/2	100	40.4	10.841



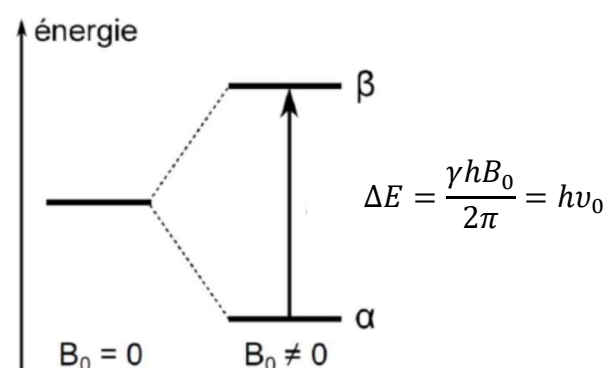
Le carbone <sup>13</sup>C comme le proton <sup>1</sup>H possèdent un **spin nucléaire I égal à 1/2**. En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  (porté par l'axe Oz), l'énergie du noyau vaut  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma L_z B_0 = -\gamma m_I \hbar B_0$ .

Le noyau ne peut donc prendre que deux états de spin (notés  $\alpha$  et  $\beta$ ) :

- Pour  $m_I = +1/2$ , état noté  $\alpha$ ,  $E_\alpha = +\frac{\gamma \hbar B_0}{2} = +\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}$
- Pour  $m_I = -1/2$ , état noté  $\beta$ ,  $E_\beta = -\frac{\gamma \hbar B_0}{2} = -\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}$

Les deux états n'ont donc pas la même énergie et la différence d'énergie est égale à  $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / (2\pi)$ .

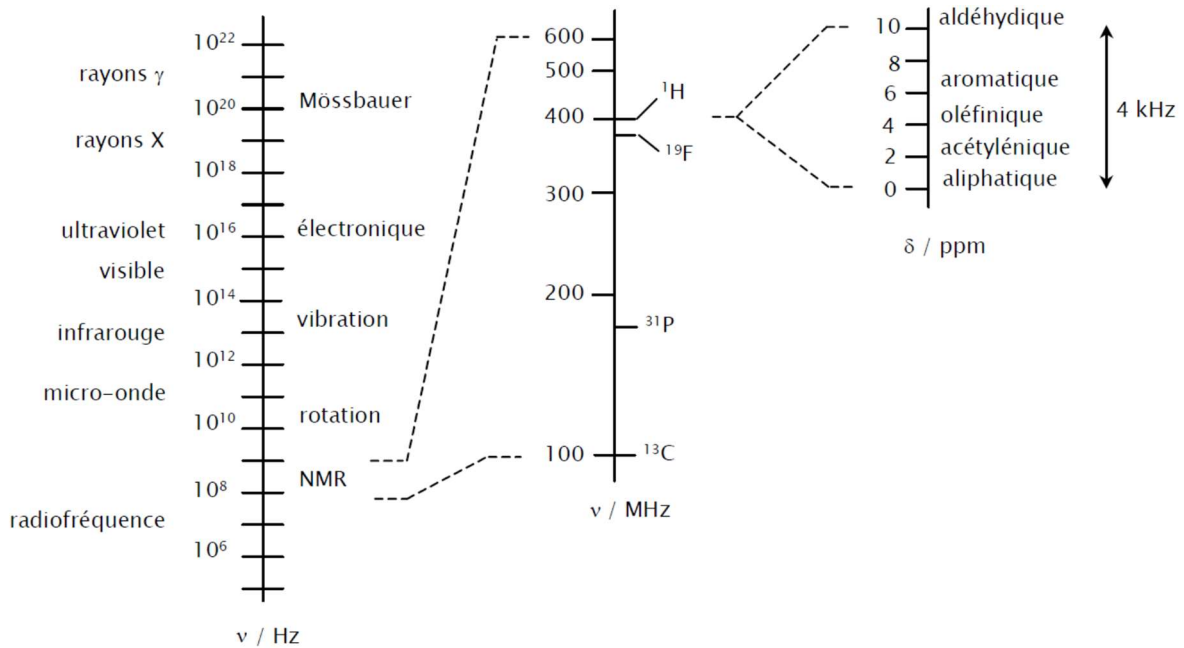
Lorsqu'un photon d'énergie  $\Delta E = h\nu_0 = \gamma \hbar B_0 / (2\pi)$  est absorbé, il y a transition entre le niveau  $\alpha$  et le niveau  $\beta$ . On parle de **résonance magnétique nucléaire**.  $\nu_0$  est la **fréquence de résonance**, proportionnelle à la valeur du champ magnétique  $B_0$ .



La **différence d'énergie  $\Delta E$** , et par conséquent la **fréquence de résonance  $\nu_0$** , est directement liée à la valeur du **champ magnétique extérieur  $B_0$**  et au **rapport gyromagnétique  $\gamma$**  du noyau considéré.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Ex : pour un champ magnétique typique  $B_0$  de 9,4 T (environ 5 fois celui de la Terre) et pour le proton <sup>1</sup>H, cette fréquence vaut 400 MHz, ce qui correspond à la gamme des **ondes radio**. Pour le carbone <sup>13</sup>C, la fréquence sera de 100Mz. En effet, chaque noyau ayant un rapport gyromagnétique qui lui est propre, différentes fréquences doivent être utilisées pour les faire résonner.



**figure 2.** Spectre électromagnétique. Les régions agrandies montrent les fréquences RMN des noyaux dans un champ magnétique extérieur de 9.4T et les déplacements chimiques caractéristiques du proton  $^1\text{H}$  (en parties par million, ppm)

Les fréquences de résonance des différents noyaux sont séparées de plusieurs MHz, il y a donc peu de chances que le spectre RMN d'un noyau interfère avec celui d'un autre noyau.

## II.2 ANALYSE D'UN SPECTRE RMN

### II.2.1 Équivalence chimique

Comme les protons  $^1\text{H}$ , lorsque des  $^{13}\text{C}$  possèdent le **même environnement chimique**, ils résonnent à la même fréquence et sont dits **chimiquement équivalents**.

Deux carbones sont **chimiquement équivalents** (ou **isochrones**), s'ils sont **échangeables par une opération de symétrie** ou une **rotation autour d'un axe** laissant la molécule inchangée. Ils ont alors le **même déplacement chimique**.

### II.2.2 Intensité des raies

Pour le proton  $^1\text{H}$  comme pour le carbone  $^{13}\text{C}$ , le rapport des populations des deux niveaux ( $+\frac{1}{2}$ , plus bas en énergie noté  $\alpha$ , et  $-\frac{1}{2}$ , plus haut en énergie et noté  $\beta$ ) vaut :

Population

●●●●●  $|\beta\rangle$

●●●●●  $|\alpha\rangle$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/k_B T}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

**L'intensité** des raies est **proportionnelle** au rapport  $N_\alpha/N_\beta$

Ex : pour le proton  $^1\text{H}$ , dans un champ de 9,4 T, à 298 K, la quantité  $\Delta E/(k_B T) = 6,4 \cdot 10^{-5}$ , donnant un rapport  $N_\alpha/N_\beta = 1,00006$ .

Une bonne **résolution** (ie la qualité) d'un spectre RMN nécessite donc :

- Une **abondance isotopique élevée** ;
- Un **rapport gyromagnétique  $\gamma$  élevé** ;
- Un **champ magnétique  $B_0$  élevé** (d'où la course aux appareils de haute fréquence  $\nu_0$  mais qui coûtent très chers : record mondial à 1200 MHz, sept appareils dans le monde...)

Le proton  $^1\text{H}$  est donc le candidat idéal pour la RMN (abondance isotopique quasi-égale à 1,  $\gamma$  élevé). Le **carbone  $^{13}\text{C}$  cumule deux handicaps** : abondance isotopique **faible (1 %)** et  $\gamma$  **quatre fois inférieur** à celui du proton  $^1\text{H}$ .

Dans le cas du  $^{13}\text{C}$ , ces handicaps sont compensés par :

- L'introduction d'une **plus grande quantité** de produit ( $\approx 50$  mg contre  $\approx 10$  mg pour le proton  $^1\text{H}$  réaliser un spectre) ;
- Un **plus grand nombre d'accumulations** (= nombre de scans NS). Le spectre obtenu correspond à la moyenne des NS spectres réalisés. (NS  $\approx 64$  contre NS  $\approx 4$  pour le proton  $^1\text{H}$ ). L'inconvénient est que **l'acquisition du spectre est plus longue** ( $\approx 30$  min contre  $\approx 5$  min pour un proton  $^1\text{H}$ )

L'augmentation du nombre de scan permet également d'**améliorer le rapport signal/bruit (S/N)** qui est proportionnel à  $\sqrt{NS}$ .

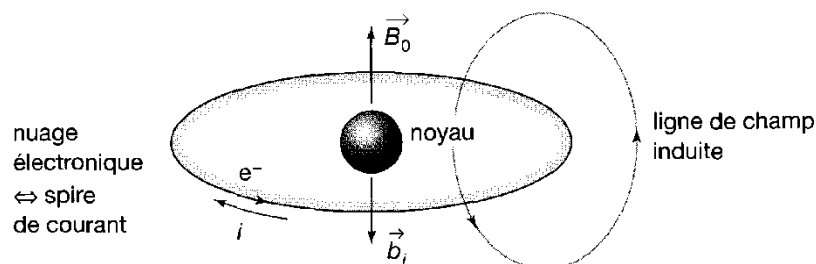
Contrairement au proton  $^1\text{H}$ , les **intensités** des signaux  $^{13}\text{C}$  ne sont **pas corrélées au nombre de carbone**. On constate néanmoins en général :

- Une intensité **plus grande** pour un signal correspondant à **plusieurs carbones équivalents** ;
- Une intensité **plus petite** pour un signal correspondant à un **carbone ne portant pas d'hydrogène**.

### II.2.3 Déplacement chimique

Seul un  $^{13}\text{C}$  isolé dans le vide serait effectivement soumis au champ  $\vec{B}_0$ . Au sein d'une même molécule, tous les  $^{13}\text{C}$  ne résonnent pas à la même fréquence  $\nu_0$ . En effet, **l'environnement électronique** modifie le champ magnétique local ressenti par un  $^{13}\text{C}$  donné.

L'établissement d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  modifie le mouvement des électrons, il provoque une circulation électronique dans un plan perpendiculaire à sa direction.





Ce courant induit lui-même, selon la loi de Lenz un champ magnétique local  $\vec{b}_1$  **opposé et proportionnel** à  $\vec{B}_0$  si bien que le  $^{13}\text{C}$   $i$  ne subira qu'un champ réellement ressenti  $\vec{B}_1 = \vec{B}_0 + \vec{b}_1 = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$  où  $\sigma_i$  est une constante d'écran appelée **constante de blindage** caractéristique de l'environnement électronique du  $^{13}\text{C}$  considéré. Il résonne à la fréquence  $\nu_i = \nu_0(1 - \sigma_i)$ .

Plus  $\sigma_i$  est **grand**, plus le  $^{13}\text{C}$  est dit **blindé** ; plus  $\sigma_i$  est **petit**, plus le  $^{13}\text{C}$  est dit **déblindé**.

Pour tracer l'intensité du signal enregistré en fonction d'une grandeur indépendante de  $B_0$  (qui varie d'un spectromètre à un autre), on définit le **déplacement chimique** du  $^{13}\text{C}$   $i$ ,  $\delta_i$ , sans dimension et exprimé en **parties par million** (ppm).

$\delta_i = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{TMS}}{\nu_0} = 10^6 (\sigma_{TMS} - \sigma_i)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\nu_i</math> : fréquence de résonance du <math>^{13}\text{C}</math> <math>i</math> ;</li> <li>- <math>\nu_0</math> : fréquence de résonance du <math>^{13}\text{C}</math> isolé dans le vide (soumis à <math>B_0</math>) ;</li> <li>- <math>\nu_{TMS}</math> : fréquence de résonance du tétraméthylsilane (TMS, <math>(\text{CH}_3)_4\text{Si}</math>) choisi comme composé de référence.</li> </ul>
--	--

Le **déplacement chimique** d'un  $^{13}\text{C}$  est **indépendant** de  $B_0$  et, donc, **de la fréquence**  $\nu_0$  de l'appareil MAIS plus  $B_0$  est grand, meilleure est la résolution, donc plus des  $^{13}\text{C}$  de  $\delta_C$  proches seront facilement distingués.

- Paramètres d'influence

On observe les mêmes tendances que pour la RMN  $^1\text{H}$  :

- un  $^{13}\text{C}$  à proximité d'un **atome électro-négatif** (N, O, Cl, ...) possède un **déplacement chimique**  $\delta_i$  **élevé**.
- un  $^{13}\text{C}$  à proximité d'un **groupe électro-attracteur** ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , ...) possède un **déplacement chimique**  $\delta_i$  **élevé**.
- un  $^{13}\text{C}$  situé au sein de certaines insaturations (cycle aromatique,  $^{-13}\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $^{-13}\text{C}(=\text{O})-\text{Z}$ ,  $^{-13}\text{C}\equiv\text{N}$ , ...) possède un **déplacement chimique**  $\delta_i$  **élevé**.

## II.2.4 Couplage scalaire

Il existe des couplages scalaires pour les noyaux de spins  $\frac{1}{2}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et le deutérium  $^2\text{D}$  ( $I = 1$ ) s'ils sont assez proches. Il n'y a pas de couplage avec les noyaux de spin nucléaire nul ( $I = 0$ ) donc non actif en RMN comme  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$ ).

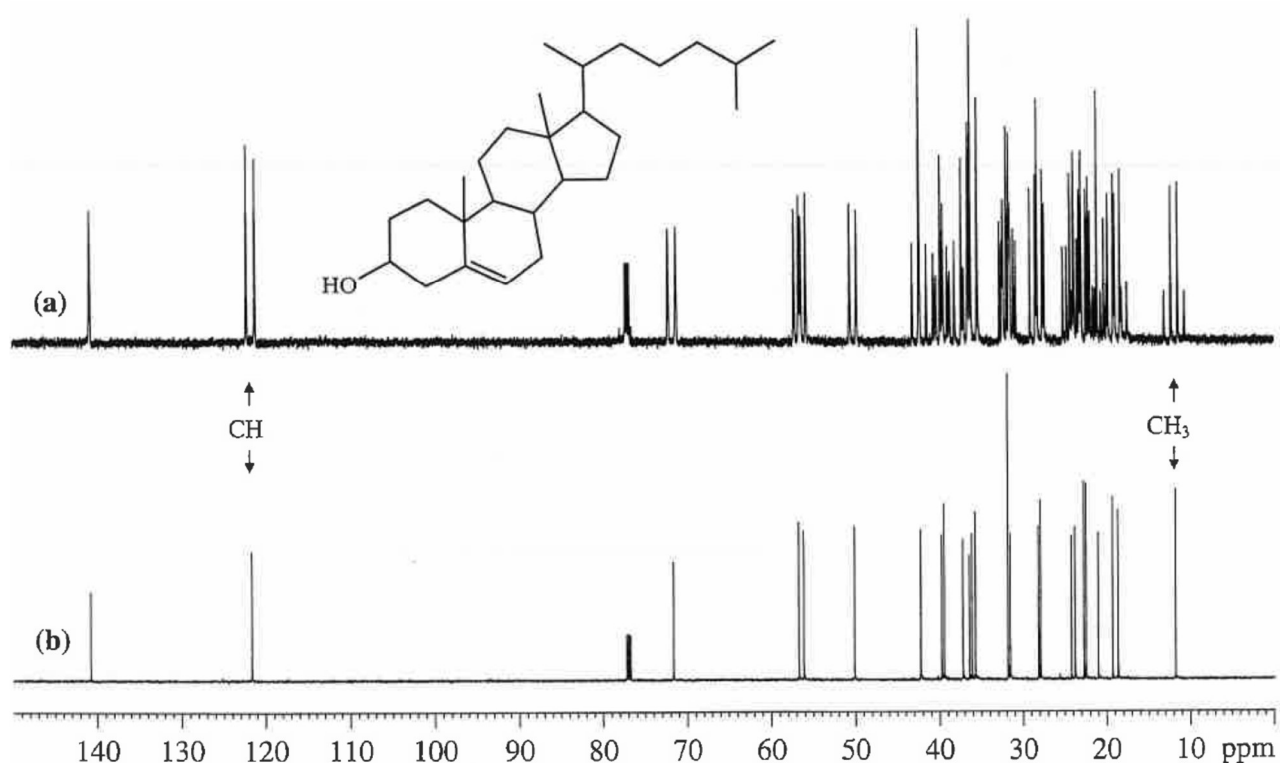
- Cas des couplages C–C

Seuls les **couplages**  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  peuvent être observés. À cause de la faible abondance du  $^{13}\text{C}$ , il est peu probable d'avoir deux  $^{13}\text{C}$  adjacents. Ainsi, aucun **couplage C–C n'est observé** sur un spectre  $^{13}\text{C}$  en pratique.

- Cas des couplages C–H

Seuls les **couplages**  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  peuvent être observés et les constantes de couplage sont **relativement grandes** ( $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}} \approx 125$  à  $200$  Hz) rendant les spectres  $^{13}\text{C}$  peu lisibles à cause de multiplets complexes se chevauchant.

En pratique, l'utilisation d'une technique appelée **découplage du proton en bande large** permet de supprimer complètement le couplage  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ .



**FIGURE 4.1** (a) Spectre  $^{13}\text{C}$  couplé proton du cholestérol. (b) Spectre  $^{13}\text{C}$  découplé proton du cholestérol. Dans  $\text{CDCl}_3$  à 150,9 MHz.

- Bilan pour le  $^{13}\text{C}$  :

Dans le **spectre  $^{13}\text{C}$  classique**, tous les pics sont des **singulets**, à moins que la molécule ne contienne d'autres noyaux magnétiquement actifs comme  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  ou  $^2\text{D}$ . Comme  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$  ont un spin  $\frac{1}{2}$ , les règles de couplage avec le  $^{13}\text{C}$  suivent la règle du  $(p+1)$ -uplet comme pour le proton  $^1\text{H}$ .

Le cas du deuterium  $^2\text{D}$  ( $I = 1$ ) est évoqué dans le paragraphe « signal du solvant ».

### II.2.5 Signal du solvant

- RMN  $^1\text{H}$

L'échantillon à analyser est dissous dans un **solvant deutéré** ( $\text{CDCl}_3$ , Acétone deutérée, DMSO deutéré, ...) et le pic  $^1\text{H}$  du **tétraméthylsilane** (TMS) sert de **référence interne**.

En pratique, il n'est pas nécessaire d'ajouter du TMS à l'échantillon car le solvant contient toujours un peu de **solvant non deutéré résiduel** dont le signal caractéristique « résiduel » est **connu et tabulé**. Celui-ci permet de positionner le « 0 » associé au TMS.

*Remarque : cette petite quantité de solvant non deutéré résiduel donne un signal assez faible qui n'écrase pas le reste du spectre. Si on réalisait le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le solvant non deutéré, on n'observerait que le spectre du solvant...*

Ex : le solvant le plus courant en RMN est le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$  qui contient une petite quantité de chloroforme  $\text{CHCl}_3$ . Le signal « résiduel » est à 7,26 ppm en référence TMS.

- RMN  $^{13}\text{C}$

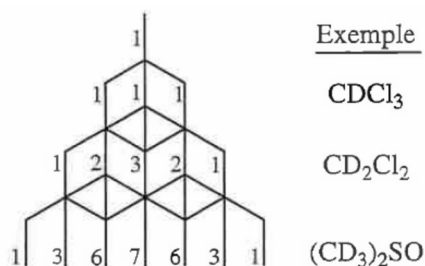
Comme pour le proton  $^1\text{H}$ , l'échantillon à analyser est dissous dans un solvant deutéré ( $\text{CDCl}_3$ , Acétone deutérée, DMSO deutéré, ...) et le pic  $^{13}\text{C}$  du tétraméthylsilane (TMS) sert de référence interne.

En pratique, il n'est pas nécessaire d'ajouter du TMS à l'échantillon car **les  $^{13}\text{C}$  du solvant résonnent en RMN  $^{13}\text{C}$  selon un signal caractéristique connu et tabulé.** Celui-ci permet de positionner le « 0 » associé au TMS.

Ex : pour le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , le signal est à 77 ppm en référence TMS.

Remarque n°1 : en raison de la faible abondance isotopique du  $^{13}\text{C}$ , le signal du solvant n'écrase pas le reste du spectre.

Remarque n°2 : le signal du solvant dans le cas du chloroforme deutéré est un triplet (1 : 1 : 1) car le deutérium a un spin nucléaire  $I = 1$ . Les règles de couplage suivent la règle du  $(2I+1)$ -uplet soit  $(2p+1)$ -uplet ici. Dans le cas du DMSO deutéré, on observe un septuplet (1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1).

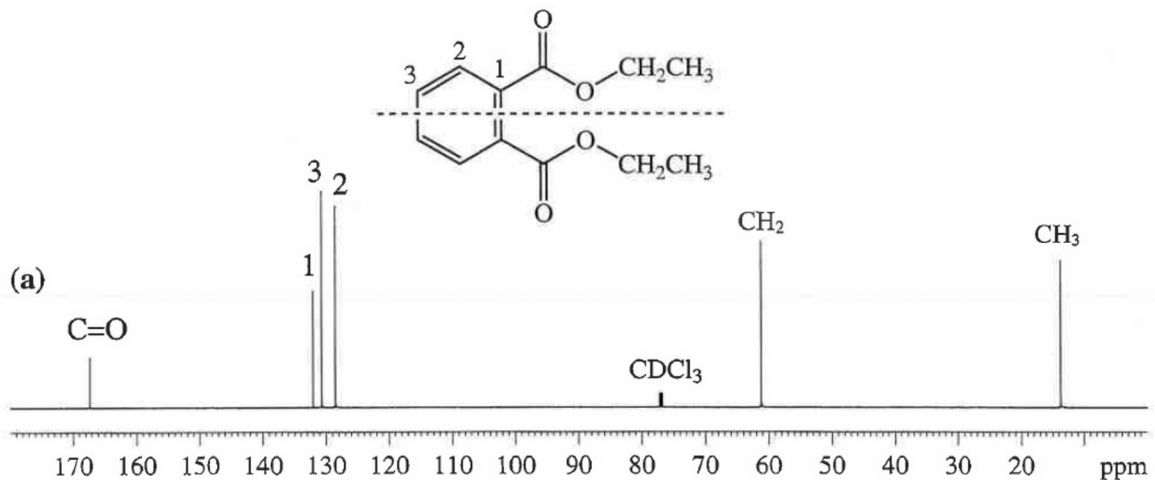


## II.3 TABLES RMN $^{13}\text{C}$

### Domaines de déplacements chimiques de divers $^{13}\text{C}$

Type de carbone	$\delta$ en ppm	Type de carbone	$\delta$ en ppm
$\text{RCH}_3$	5-35	$\text{CHCl}_3$	77
$\text{R}_2\text{CH}_2$	15-50	$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	20-70
$\text{R}_3\text{CH}$	30-60	$\text{RCH}_2\text{OH}$ et $\text{RCH}_2\text{OR}'$	50-90
$\text{R}_4\text{C}$	25-40	$\text{RNO}_2$	60-80
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150	$\text{RC}\equiv\text{N}$	110-130
$\text{RC}\equiv\text{CR}'$	50-95	$\text{RCONH}_2$	150-170
aromatique	110-175	$\text{RCOCl}$ et $\text{RCO-O-COR}$	150-170
$\text{RCH}_2\text{I}$	10-40	$\text{RCO}_2\text{R}'$	150-180
$\text{RCH}_2\text{Br}$	20-40	$\text{RCO}_2\text{H}$	160-190
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	25-90	$\text{RCHO}$ et $\text{RCOR}'$	190-220

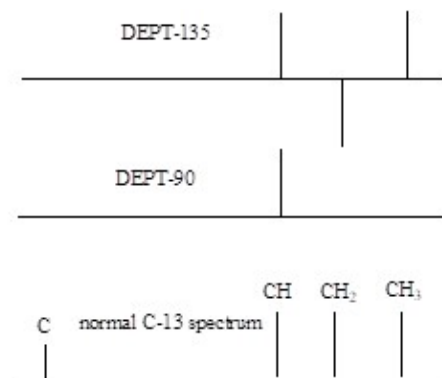
## II.4 EXEMPLE DE SPECTRE $^{13}\text{C}$ : DIÉTHYLPHthalATE DANS $\text{CDCl}_3$



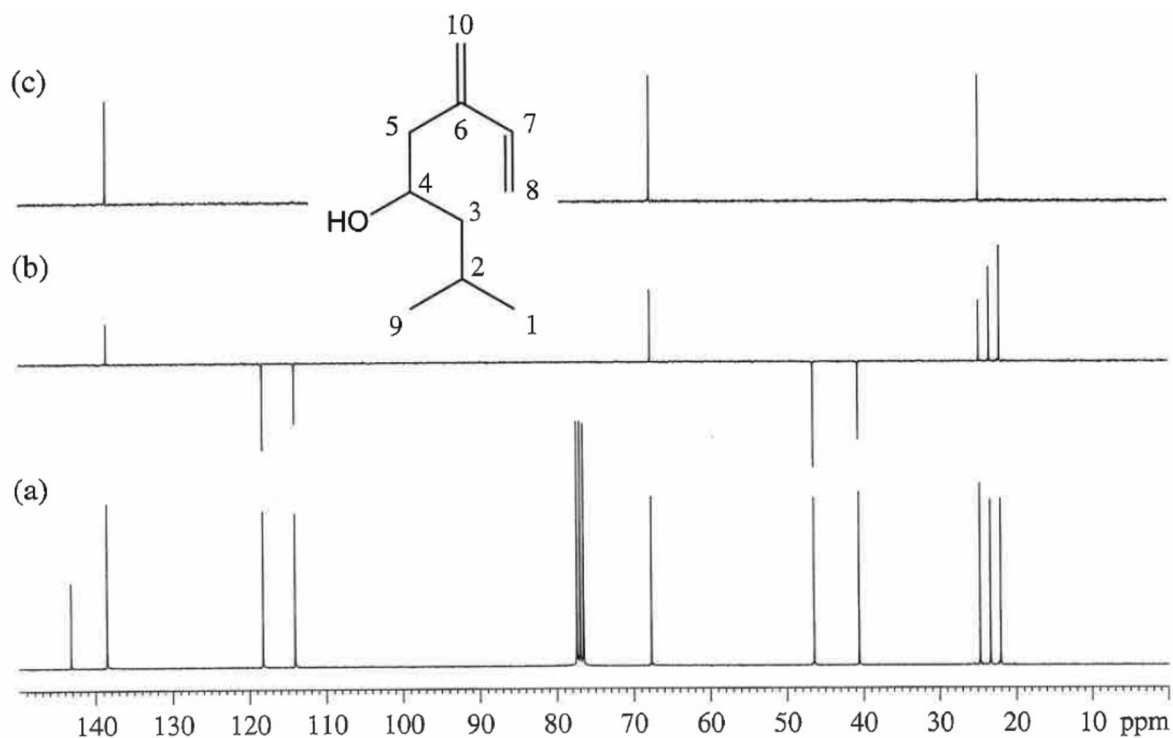
## II.5 DEPT

Un spectre  $^{13}\text{C}$  classique ne faisant apparaître en général que des singulets sans courbe d'intégration, une autre expérience de RMN, la **DEPT** (Distorsion Enhancement by Polarization Transfer), est souvent réalisée pour compenser cette perte d'information. Ainsi les **signaux des CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et des carbones quaternaires (liés à aucun H) sont différenciés**.

- Un spectre **DEPT 135** fait apparaître les signaux des **CH et CH<sub>3</sub> d'un côté du plan** défini par la ligne de base, et les signaux des **CH<sub>2</sub> de l'autre côté du plan** ;
- Un spectre DEPT 90 ne fait apparaître des signaux que pour des carbones liés à un seul atome d'hydrogène : CH ;



Quelle que soit la séquence DEPT (90 ou 135), aucun signal n'apparaît pour un carbone quaternaire.



### III. RMN 2D

#### III.1 PRINCIPE

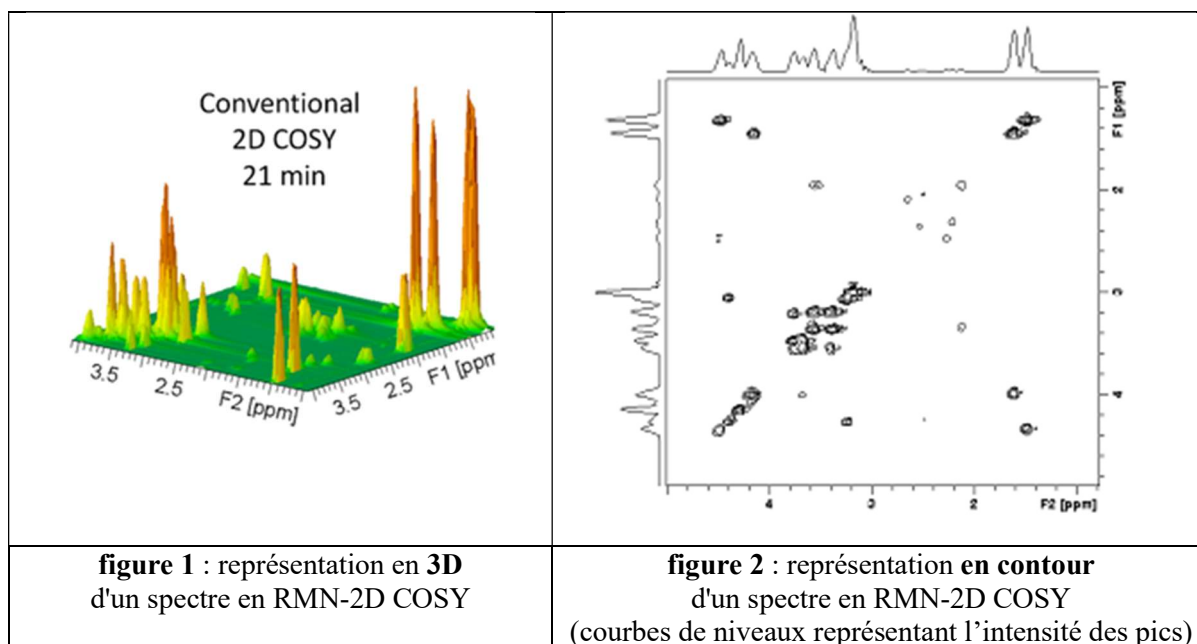
Soit deux noyaux couplés en RMN A et X.

- La RMN 1D donne la position et l'intensité des pics de résonance pour le noyau de type A ainsi que les couplages à courtes distances avec des noyaux X ;
- **La RMN 2D** (RMN bidimensionnelle) permet de **mettre en évidence les couplages (appelés corrélation)** plus complexes existant entre le noyau A et le noyau X. Ces spectres sont donc particulièrement utiles dès que les molécules étudiées sont complexes (nombreux noyaux couplés entre eux, couplages à longue distance entre noyaux etc....)

Il existe deux représentations possibles des spectres :

- soit sous forme d'un spectre 3D avec deux axes correspondants aux déplacements chimiques et le troisième représentant l'intensité des pics (figure 1) ;
- soit un tracé en contour (figure 2) correspondant à la projection en 2D du spectre 3D.

Un **signal** obtenu (aussi appelé **pic de corrélation**) sur ces spectres **traduit l'existence d'un couplage entre noyaux**.



On peut obtenir des spectres de **corrélation homonucléaire ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ )** ou **hétéronucléaire ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ )** :

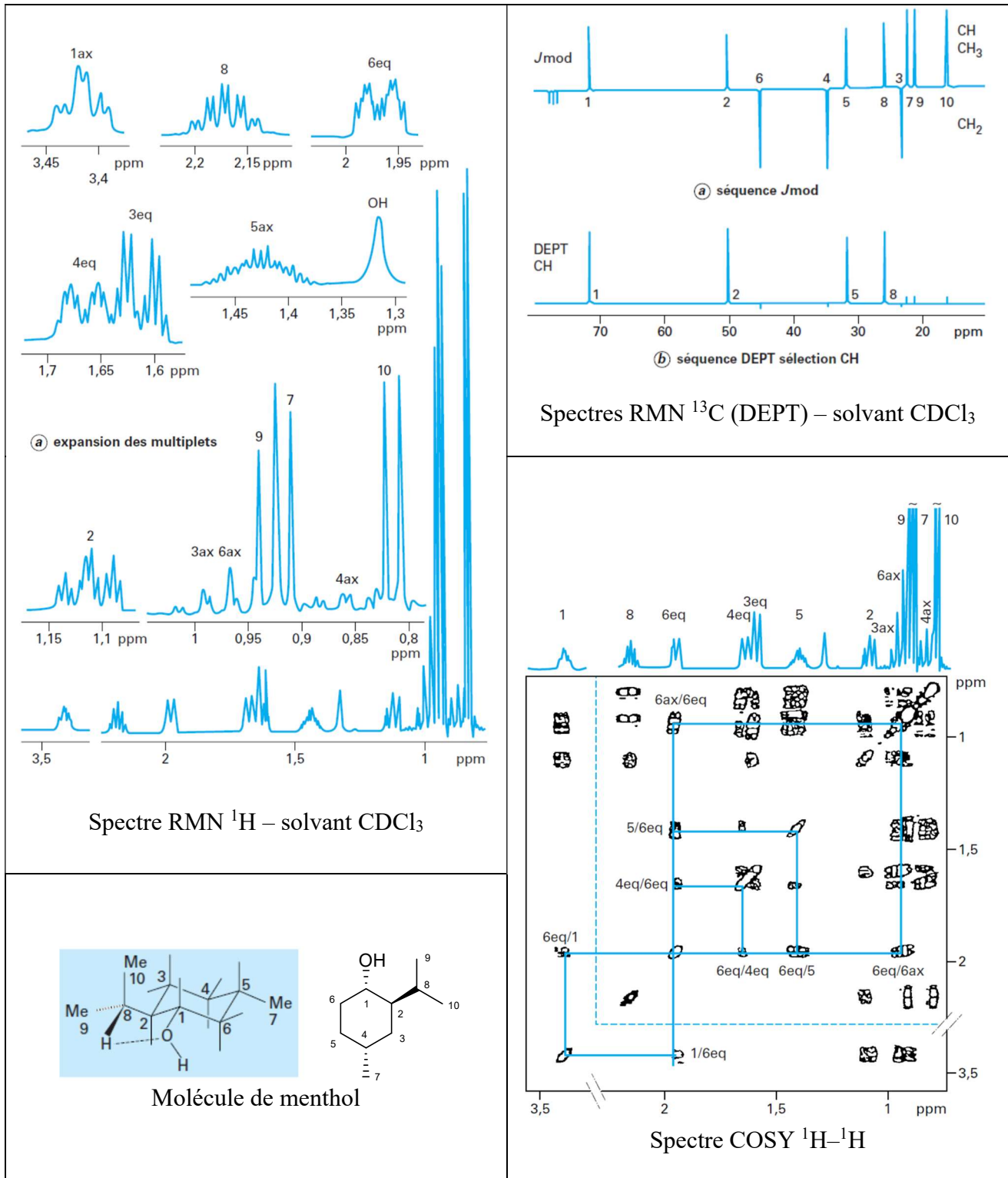
- la séquence **COSY** (COrrélation SpectroscopY) permet de mettre en évidence les couplages entre protons ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) ;
- les séquences **HETCOR** (HETeronuclear COrrélation), **HSQC** (Heteronuclear Single Quantum Correlation) et **HMBC** (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) mettent en évidence les couplages entre carbones 13 et protons ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ) notamment.

D'autres séquences de RMN-2D existent (TOCSY, NOESY, INADEQUATE, HMQC...) mettant en évidence des couplages entre noyaux éloignés de plusieurs liaisons, entre noyaux de  $^{13}\text{C}$ ...

### III.2 EXEMPLES

#### III.2.1 COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

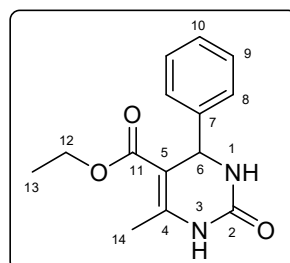
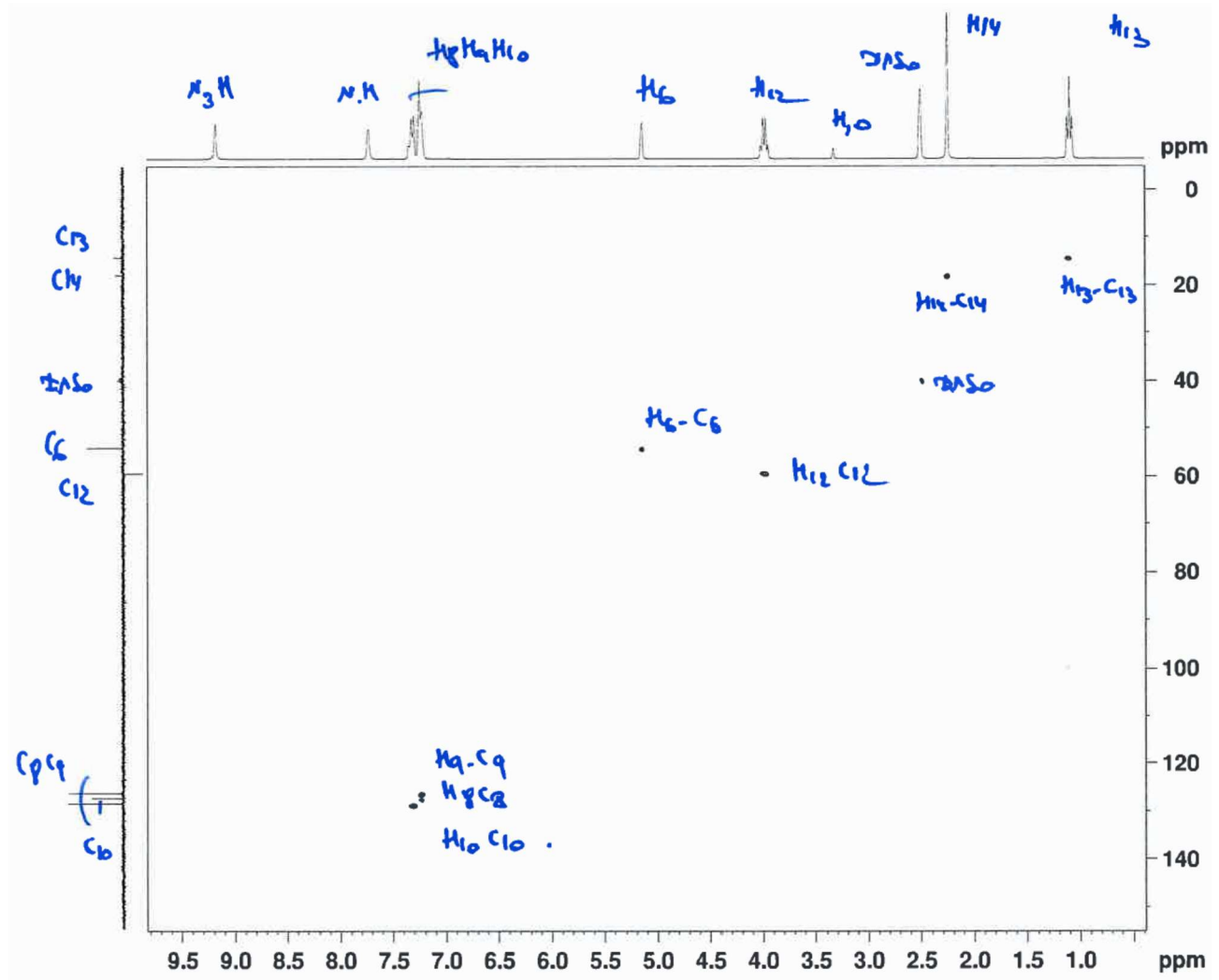
La diagonale comporte en général les signaux qui seraient obtenus dans l'expérience 1D. Les signaux hors diagonale apparaissent si les 2 noyaux sont couplés. Il est possible d'utiliser les couplages  $^2J$ ,  $^3J$  voire les couplages plus faibles  $^nJ$ , même non détectés en RMN 1D.



### III.2.2 HSQC

Chaque signal détecte une corrélation entre 2 noyaux de nature différente résultant du couplage scalaire  $^1J_{H-C}$ .

Sur le spectre suivant, en abscisse est représenté le spectre RMN  $^1H$ , en ordonnée le spectre RMN  $^{13}C$ . Le solvant est le DMSO deutéré.



### III.2.3 HMBC

Chaque signal détecte une corrélation entre 2 noyaux de nature différente résultant du couplage scalaire longue distance  $^2J_{H-C}$ ,  $^3J_{H-C}$  voire  $^4J_{H-C}$ .

Sur le spectre suivant, en abscisse est représenté le spectre RMN  $^1H$ , en ordonnée le spectre RMN  $^{13}C$ . Le solvant est le DMSO deutéré.

