

# Notions de spectrométrie de masse et de spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ (2ème partie)

Cyril BARSU  
Laboratoire de Chimie  
Département des sciences de la matière

école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS LYON

# Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

## Couplage spin-spin

- Pas de couplage  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  (probabilité de 1/10000 d'avoir deux  $^{13}\text{C}$  voisins dans une molécule naturelle)
- Couplage  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  visible (alors qu'on ne voyait pas les couplages  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  en RMN du proton)

Valeurs des constantes de couplage  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  :

$$^1J_{\text{C-H}} = 100-160 \text{ Hz}$$

$$^2J_{\text{C-H}} = 5-30 \text{ Hz}$$

} Détermination de la substitution des carbones

Autres couplages :

$$^1J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}} = 150-400 \text{ Hz}$$

$$^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P(III)}} = 0-25 \text{ Hz}$$

école  
normale  
supérieure  
de lyon

# Exercice 6

## D'après 1999-A

### - Enoncé :

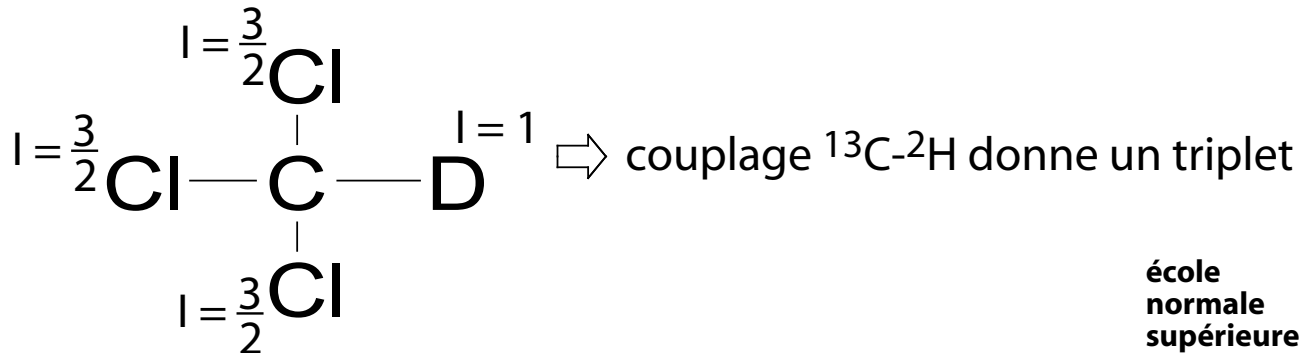
#### *Phénomènes de couplage*

Pourquoi n'observe-t-on généralement pas les couplages entre les noyaux de  $^{13}\text{C}$  ?  
Expliquer comment on doit opérer pour ne pas observer les couplages  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ .

#### *Applications*

Justifier le nombre et l'intensité des pics du signal correspondant au solvant  $\text{CDCl}_3$ .

Signal à  $\delta = 77$  ppm, triplet  $J = 32$  Hz



$\Rightarrow$  couplage  $^{13}\text{C}$ - $^{35}$  ou  $^{37}\text{Cl}$  non observé (sinon le signal serait beaucoup plus complexe)

école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS  
LYON

# Cas des noyaux de spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$

Distribution de charge électronique nucléaire non sphérique



Moment quadrupolaire électrique nucléaire intrinsèque non nul ( $Q \neq 0$ )

Intéraction entre  $Q$  et tout gradient de champ électrique ( $e_q \neq 0$ )



**Relaxation quadrupolaire : on ne voit pas les couplages**

# Cas des noyaux de spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$

Noyau  $I > \frac{1}{2}$   
 $Q \neq 0$

**Q grand** (#  $10^{-1} \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ )  
ex :  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$

**Q petit** (#  $10^{-3} \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ )  
ex :  $^2\text{H}$

pas de relaxation quadrupolaire

**on voit les couplages avec ce noyau**

Molécule de  
**"faible symétrie"**

$eq \neq 0$

relaxation quadrupolaire

**on ne voit pas les couplages  
avec ce noyau**

Molécule de  
**"haute symétrie"**  
(sphérique)

$eq = 0$

pas de relaxation quadrupolaire

**on voit les couplages avec ce noyau**

ex :  $\text{NH}_4^+$  : triplet en RMN  $^1\text{H}$

école  
normale  
supérieure  
de lyon

**ENS** LYON

# Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

## Intérêt du découplage $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$

- **Simplification** du spectre
- **Augmentation** de l'intensité des signaux  
toute l'intensité est collectée en **singulet** et non plus en multiplet  
**transfert de polarisation** (effet nOe : nuclear Overhauser effect)

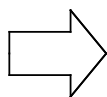
Notation des spectres découplés :



# Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

## Autres techniques de double résonance

	$I > 0$	$I < 0$	
J-MOD	C(II), C(IV)	C(I), C(III)	
DEPT (distorsion enhancement by polarisation transfert)	C(I), C(III)	C(II)	⇒ C(IV) pas visibles



**Donne accès à la parité des carbonnes**

école  
normale  
supérieure  
de lyon

**ENS** LYON

# Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

## Intensité des signaux

Dépend de deux facteurs :

- **Temps de relaxation** : les  $T_1$  sont très différents pour les  $^{13}\text{C}$ , ils dépendent de la parité et de l'environnement (très longs, en particulier, pour les carbones IV)
- **Transfert de polarisation (effet nOe)** : augmentation de l'intensité avec le nombre de protons substitués

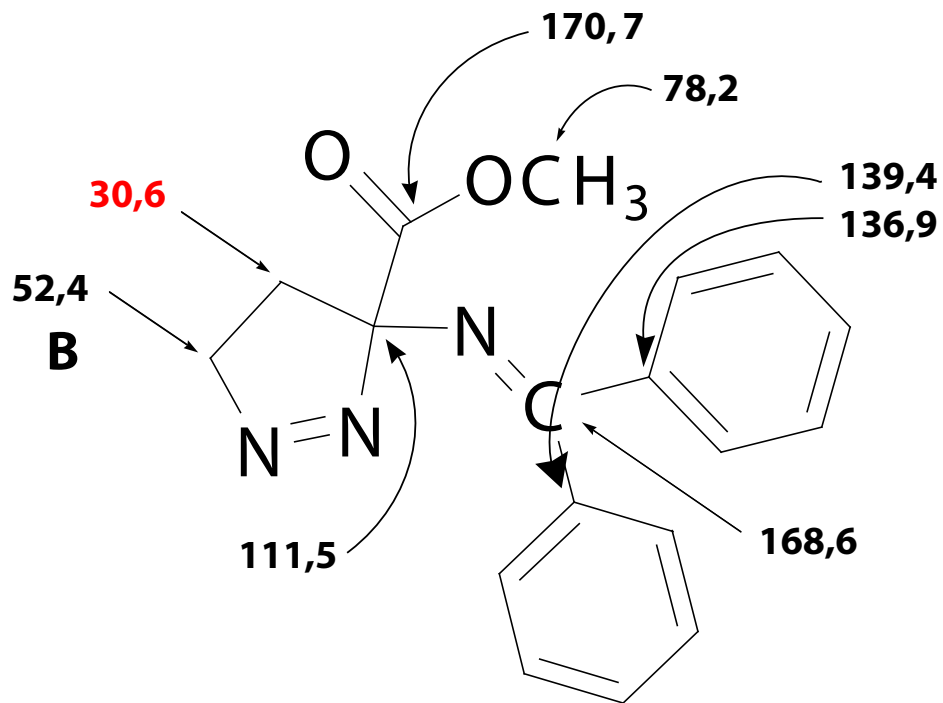
⇒ **Les spectres  $^{13}\text{C}$  ne sont pas intégrables**  
**(Les C(IV) sont moins intenses)**



# Exercice 7

D'après 2000-C

- Solution :



école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS  
LYON

# Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

## Exemples : méthodologie

### - Différents spectres :

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  : donne les déplacements chimiques des noyaux

DEPT, J-MOD : donne la parité des carbones

### - Présentation des données :

Nature du spectre, fréquence du spectromètre, solvant, température

Tableau

$\delta$	(Intégration)	Multiplicité	J	Attribution	Justification