

## I. Spectrométrie RMN du proton $^1\text{H}$

### 1. Introduction

La résonnance magnétique nucléaire RMN est une technique qui permet d'identifier la structure de composé, elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules.

La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de **spin nucléaire non nul**.

Exemples :

$^1\text{H}$  ( $A = 1, Z = 1$ ) abondance isotopique 99,98%

$^{19}\text{F}$  ( $A = 19, Z = 9$ ) abondance isotopique 100%

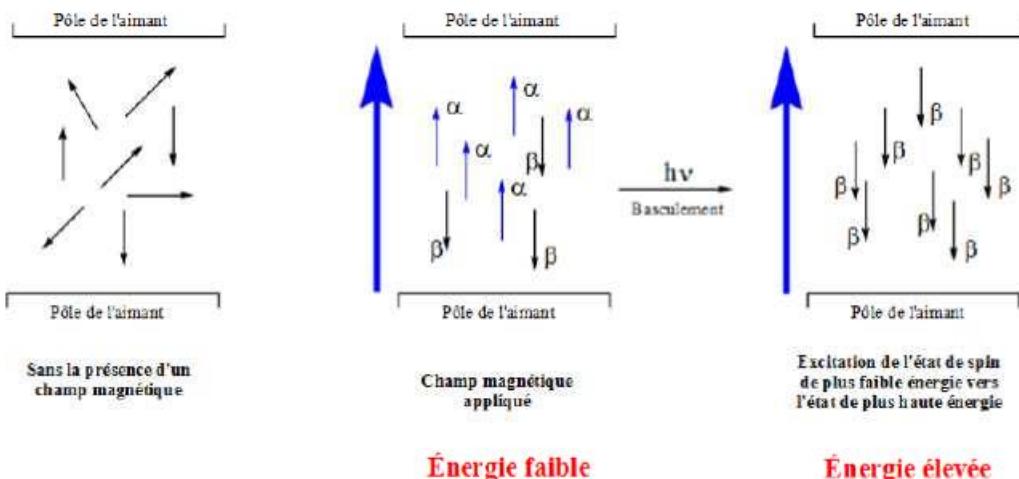
Ces deux noyaux ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée, ils sont facilement détectable en RMN.

Par contre  $^{13}\text{C}$  ( $A = 13, Z = 6$ ) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone.

Le  $^{12}\text{C}$  a un spin nucléaire  $I=0$  ne donne aucun signal en RMN.

### 2. Principe

Les noyaux possédant un spin se comportent comme des aimants : lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique  $H_0$ , ils peuvent s'orienter parallèlement // à  $H_0$  ou anti // à  $H_0$ .

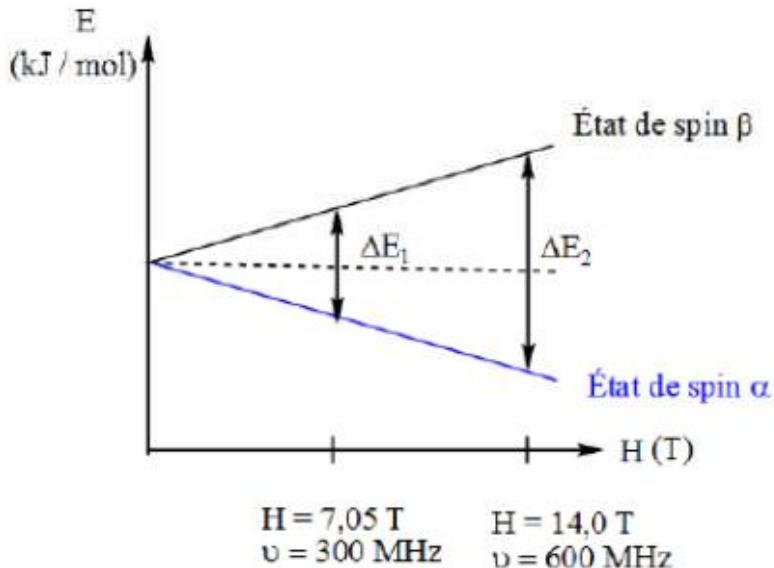


**Figure II.1.** Orientations des noyaux dans un champ magnétique appliqué et excitation des noyaux d'un état de spin d'énergie faible à celui d'une énergie élevée.

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

Le niveau  $\alpha$  de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le niveau  $\beta$  d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.



**Figure II.2.** Différence d'énergie entre les états de spin  $\alpha$  et  $\beta$  du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Le niveau  $\alpha$  est plus peuplé que le niveau  $\beta$ . Pour observer un signal, il faut peupler le niveau  $\beta$ . Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance.

Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

### 3. Déplacement chimique ( $\delta$ , ppm)

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, **on mesure le déplacement chimique**, Son unité est **la ppm** (partie par million).

Pour cela, on utilise **une référence** par rapport à laquelle les pics sont mesurés. La référence utilisée en RMN est le **TMS : tétra méthyle silane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ )**

Le TMS a plusieurs avantages :

- Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.
- Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.

- Inerte et volatil.

## Fréquence d'un noyau

La fréquence d'un noyau A,  $v_A$  est:

$$v_A = \frac{\gamma (1 - \sigma_A) B_0}{2\pi}$$

où:

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau,  
 $\sigma_A$  est la constante de blindage au noyau A et  
 $B_0$  est le champ magnétique principal.

## Déplacement chimique

Le déplacement chimique d'un noyau A,  $\delta_A$  (en ppm) est défini par rapport à une référence:

$$\delta_A = \frac{v_A - v_{\text{réf}}}{v_{\text{réf}}} \times 10^6$$

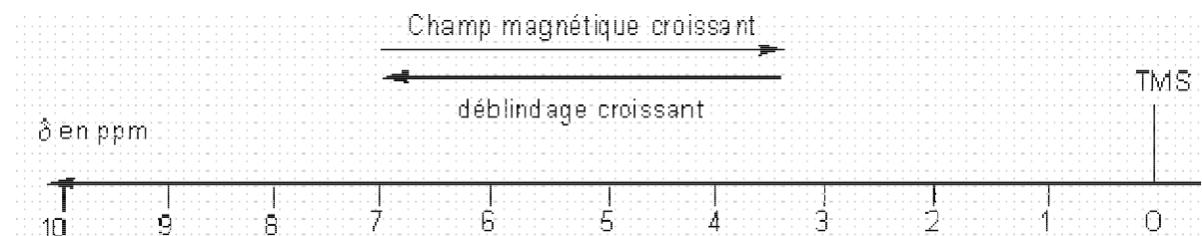
où:

$v_A$  (en Hz) est la fréquence du noyau A et  
 $v_{\text{réf}}$  (en Hz) est la fréquence de la référence.

#### 4. Blindage et déblindage

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

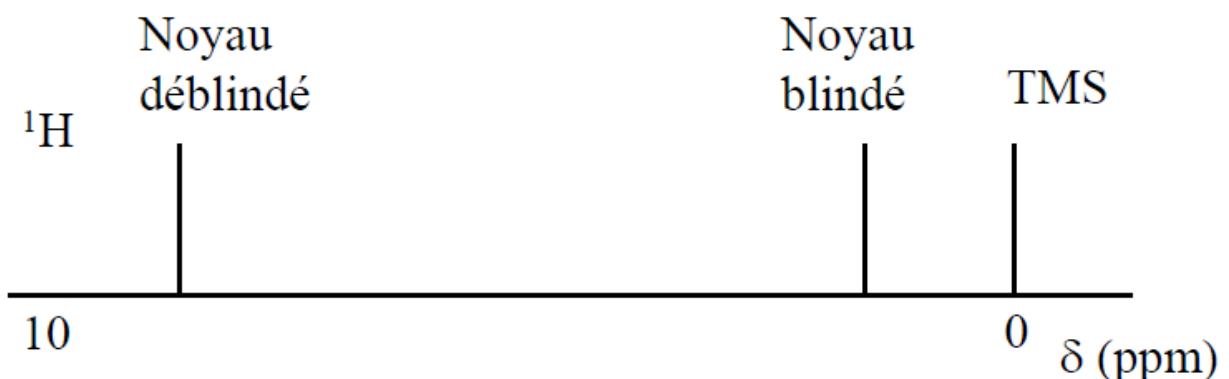
- S'opposer au champ extérieur : **le noyau est blindé**, le champ extérieur doit être **plus fort** pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers **la droite du spectre**.
- S'additionner au champ extérieur : **le noyau est déblindé**, il résonne vers les champs **faibles(gauche du spectre)**.



### Noyau blindé vs noyau déblindé

Si  $\delta_A$  a une valeur élevée  $\Rightarrow$  noyau déblindé

Si  $\delta_A$  a une valeur faible  $\Rightarrow$  noyau blindé



#### 5. Facteurs influençant $\delta$

- **Effets électroniques :**

Un effet électronique **attracteur** déblinde les protons, le signal se déplace **vers les grands  $\delta$** .

Un effet électronique **donneur** blinde les protons, le signal se déplace vers **les faibles  $\delta$** .

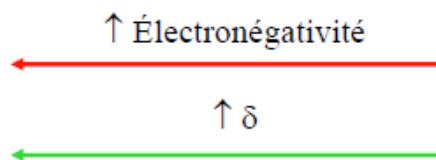
Exemple :  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$        $\delta$  (1,2 - 1,4 ppm)    R : groupement alkyl donneur.  
 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$        $\delta$  (3,1 - 3,7 ppm)    X : halogène attracteur.

- **Liaison hydrogène**

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent **sur un large domaine de  $\delta$  (OH entre 0,5 et 7,7 ppm)**.

## $\delta$ $^1\text{H}$ vs électronégativité

	CH <sub>3</sub> -F	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> -Br	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
Élément voisin	F	Cl	Br	I	H	Si
Électronégativité	4,0	3,1	2,8	2,5	2,1	1,8
Déplacement chimique (ppm)	4,26	3,05	2,68	2,16	0,23	0

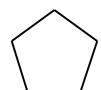


### 6. Hydrogènes équivalents

Les protons **chimiquement équivalents** présentent le **même signal** au **même déplacement chimique**.

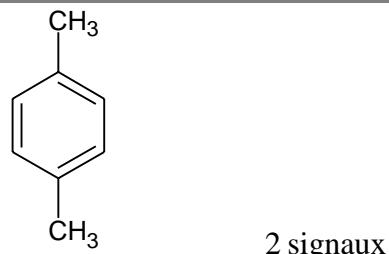
CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>      1 seul signal

CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>      2 signaux

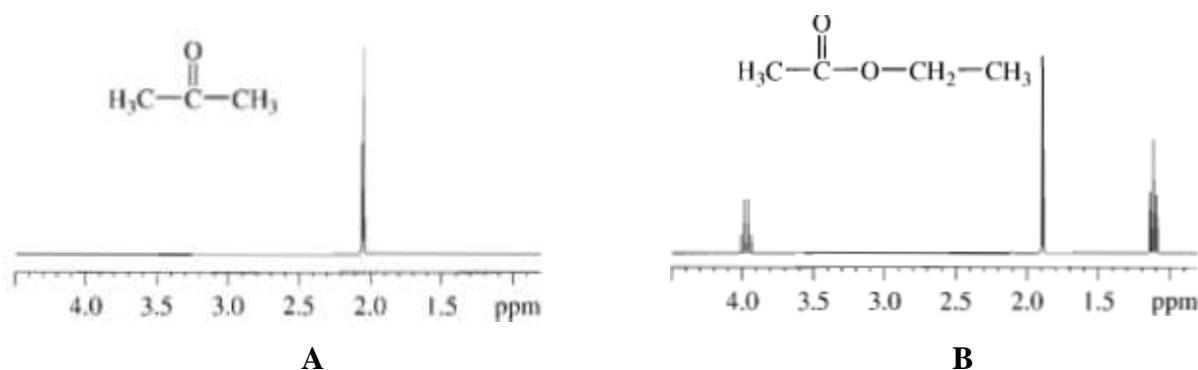


1 seul signal

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl      3 signaux



Exemple :



**Figure II.3** spectre RMN  $^1\text{H}$ : (a) acetone, (b) acetate d'éthyle.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

## 7. Intégration

L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause.

**En mesurant la surface** sous un pic et en la comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic.

Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique **qui trace une courbe d'intégration** au-dessus de chaque pic. **Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont proportionnelles aux surfaces sous les pics.**

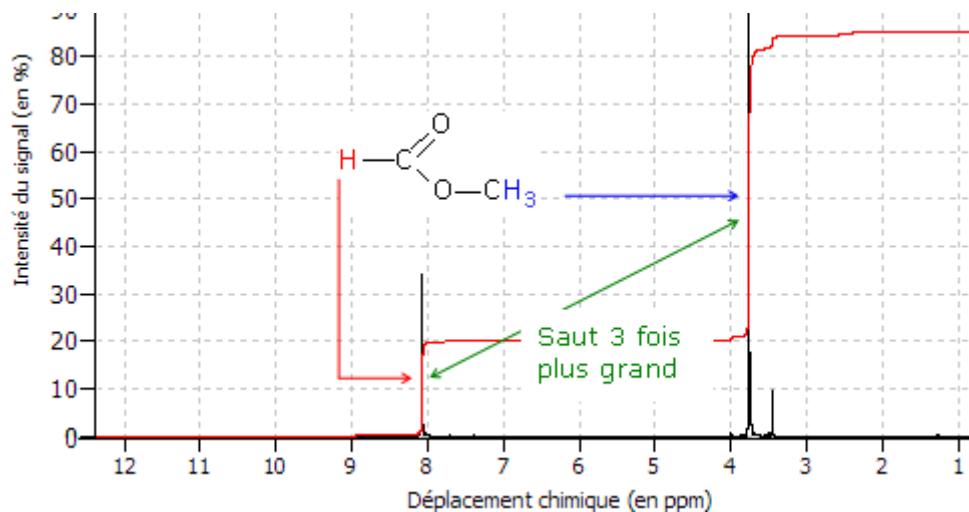
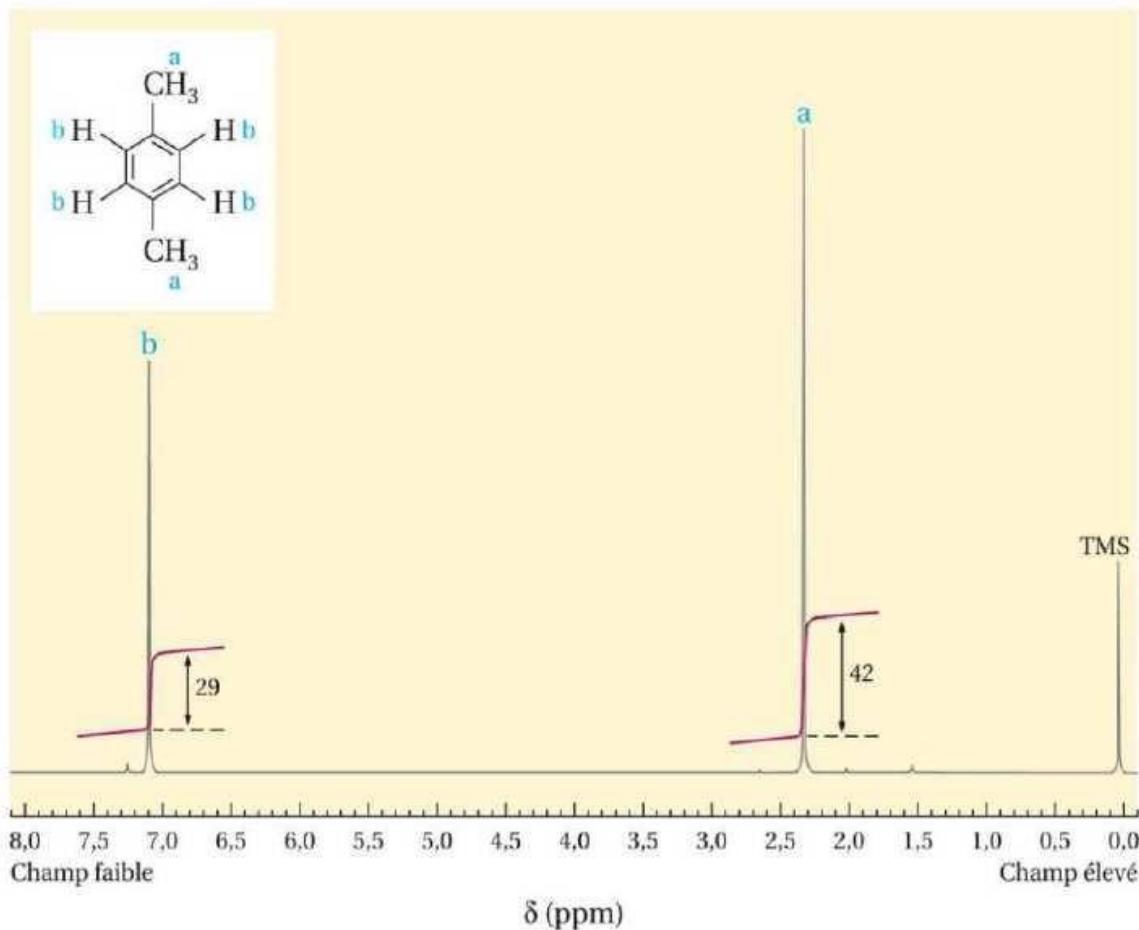


Figure III.4 Spectre RMN du formiate de méthyle.

Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{Nombre d'hydrogènes associés à un pic} = \frac{(\text{Valeur de l'intégration du pic}) \times (\Sigma \text{ des hydrogènes})}{\Sigma \text{ des intégrations}}$$

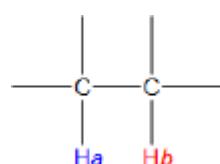


**Figure II.5** Spectre RMN du p-xylène.

## 8. Couplage spin-spin

Lorsqu'un noyau de  $^1\text{H}$  possède des noyaux  $^1\text{H}$  dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les  $^1\text{H}$  voisins.

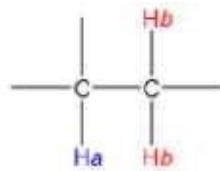
- Considérons le cas où  $^1\text{H}_a$  a un voisin non équivalent  $^1\text{H}_b$ :



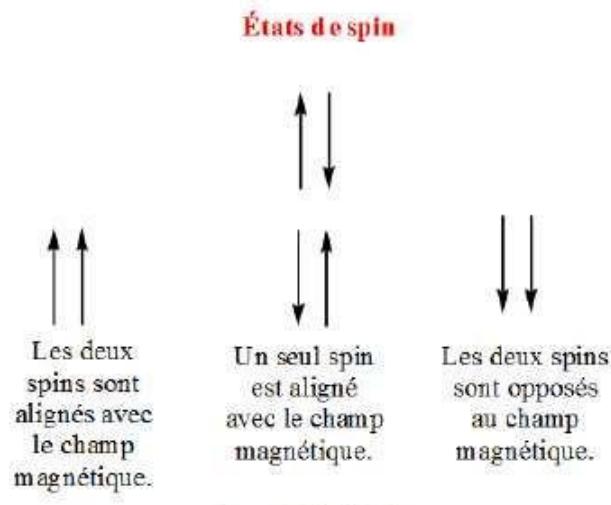
Le proton  $^1\text{H}_a$  est affecté par le champ magnétique local induit par  $^1\text{H}_b$  du à ses deux orientations.

Le proton  $^1\text{H}_a$  subit le champ magnétique  $H_0 \pm h_{\text{local}}$  : son signal sera scindé en deux pics égaux, **appelé doublet**.

- Considérons le cas où  $^1\text{H}_a$  a deux voisins équivalents  $^1\text{H}_b$ :



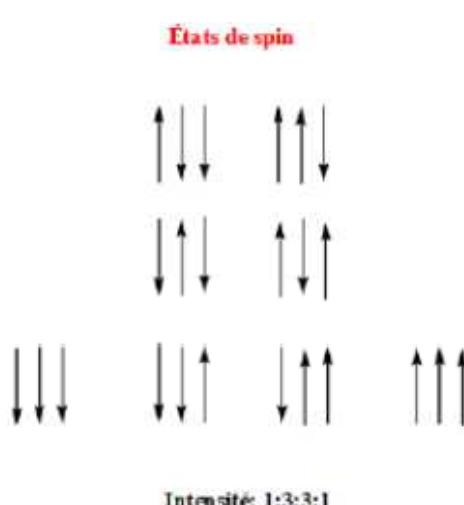
Les deux noyaux **H<sub>b</sub>** peuvent présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de  ${}^1\text{H}$  sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

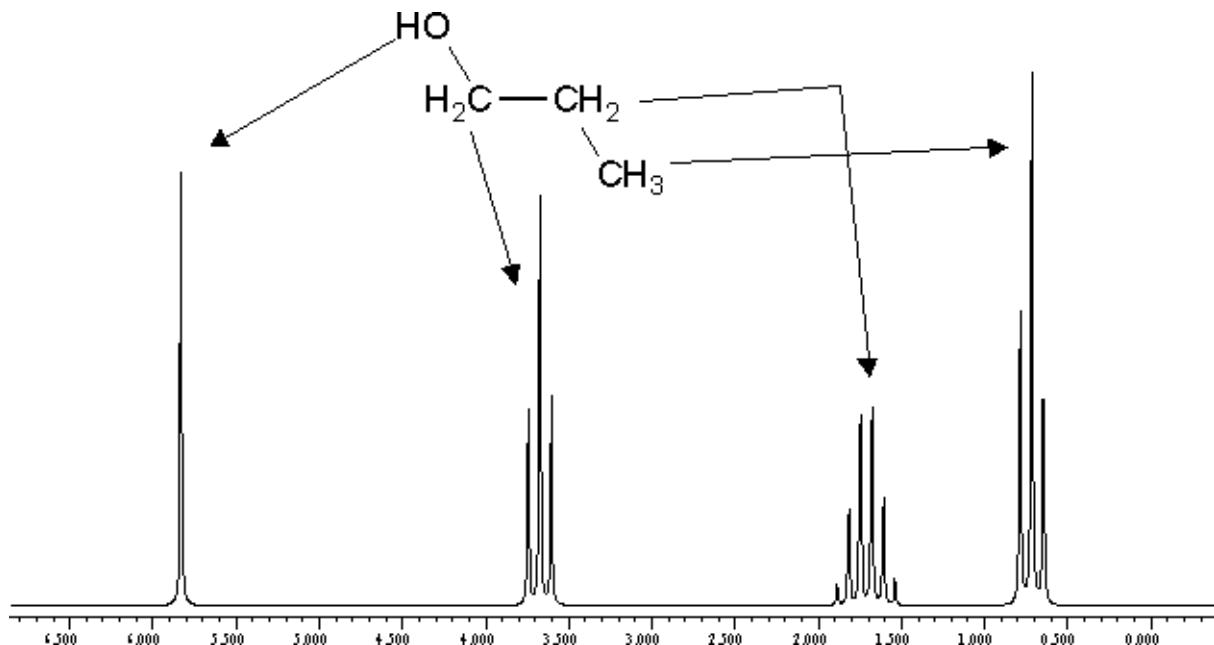
- Considérons le cas où  $^1\text{H}$  a trois voisins équivalents  $^1\text{H}$  :

Dans ce cas les deux noyaux  $H$  peuvent avoir les orientations suivantes :



Le signal de  $\mathbf{H}_a$  sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un **quadruplet**.

**Règle n+1** : lorsqu'un noyau  $^1\text{H}$  possède n  $^1\text{H}$  voisins, son signal sera scindé en n+1 pics.



**Figure III.6** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du propanol.

L'amplitude du couplage, ou le nombre de **hertz (Hz)** par lequel le signal est scindé est appelé **constante de couplage, symbolisée  $J$** . Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace. Ainsi le couplage de deux hydrogènes en *cis* sera différent de celui de deux hydrogènes en *trans* par exemple.

# Constantes de couplage $J$

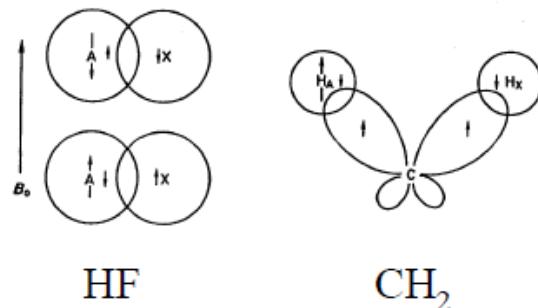
Couplage spin-spin

ou

Couplage scalaire

ou

Couplage hyperfin



Interaction spin-spin par  
l'intermédiaire des électrons de  
liaison

L'interaction spin-spin passe par les liens chimiques et est donc véhiculée par les électrons (contact de Fermi):

$$J_{AB} \propto \gamma_A \gamma_B |\Psi(0)|^2$$

où:  $J_{AB}$  = constante de couplage entre les noyaux A et B

$\gamma_A$  et  $\gamma_B$  = rapports gyromagnétiques des noyaux A et B

$|\Psi(0)|^2$  = densité électronique au noyau

⇒ Les constantes de couplage ne dépendent pas du champ magnétique  $B_0$

## Symboles pour $J$

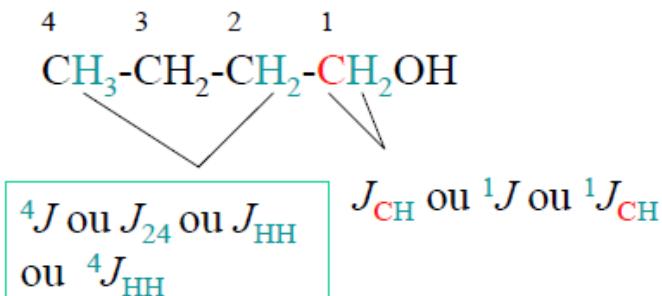
## Nombre de liens entre les noyaux

$n_J$

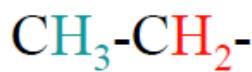
$$J_{\mathbf{AB}}$$

## Identification des noyaux

### Exemple:

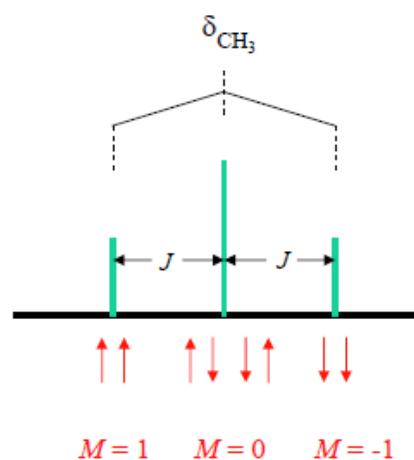


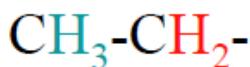
## Multiplicité de $J$



### Triplet avec intensité 1:2:1

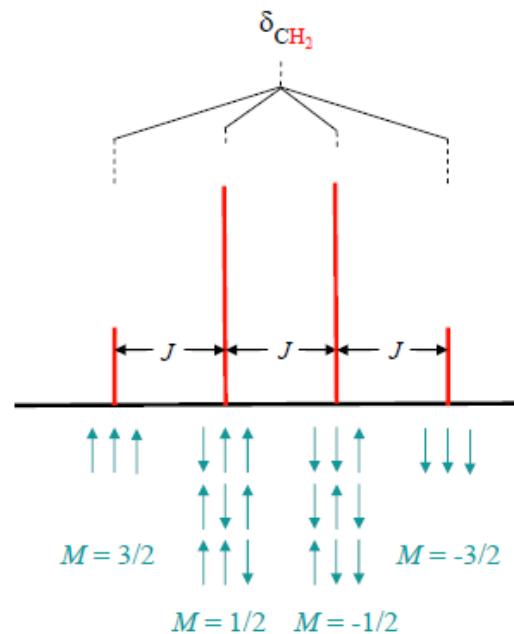
Les protons de  $\text{CH}_2$  et les protons de  $\text{CH}_3$  sont équivalents





Quadruplet avec intensité  
1:3:3:1

Règle du  $n + 1$  en RMN du  $^1\text{H}$   
où  $n$  est le nombre de protons  
voisins



Règle du  $n + 1$  où  $n$  est le nombre de protons voisins:

Pour le groupe  $\text{CH}_2$ : 3 protons voisins  $\Rightarrow n + 1 = 4$   
Donc quadruplet

Pour le groupe  $\text{CH}_3$ : 2 protons voisins  $\Rightarrow n + 1 = 3$   
Donc triplet

## Équivalence magnétique

Les déplacements chimiques  $\delta$  et les constantes de couplage  $J$  sont les mêmes pour des noyaux différents dans un même groupe.

Ex.  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

- Les trois protons du  $\text{CH}_3$  sont équivalents
- Les deux protons du  $\text{CH}_2$  sont équivalents
- Un seul signal pour les protons équivalents

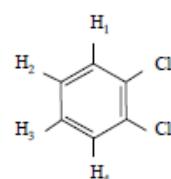
Les protons sur un même carbone sont habituellement équivalents dans des chaînes flexibles mais pas dans des molécules rigides (cycles).

## Équivalence chimique

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont les mêmes mais les constantes de couplage  $J$  sont différentes pour des noyaux différents.

Ex. dichlorobenzène

- $\delta_1 = \delta_4 \neq \delta_2 = \delta_3$
- $J_{12} \neq J_{13}$
- $J_{24} \neq J_{34}$



Produit un spectre complexe.

## Systèmes de spins $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

Un système de spins est un ensemble de protons couplés:

$\text{AX}$  - proton  $\text{A}$  couplé faiblement avec proton  $\text{X}$

$\text{AB}$  - proton  $\text{A}$  couplé fortement avec proton  $\text{B}$

$\text{ABX}$  - proton  $\text{A}$  couplé fortement avec proton  $\text{B}$

- proton  $\text{B}$  couplé faiblement avec proton  $\text{X}$

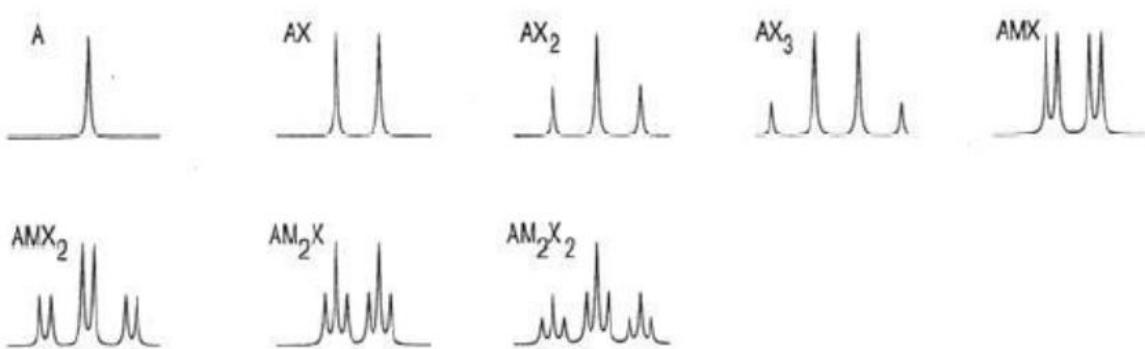
$\text{AMX}$  - proton  $\text{A}$  couplé faiblement avec proton  $\text{M}$

- proton  $\text{M}$  couplé faiblement avec proton  $\text{X}$

$\text{AX}_2$  - proton  $\text{A}$  couplé faiblement avec deux protons équivalents  $\text{X}$

$\text{AA}'\text{X}$  - proton  $\text{A}$  équivalent chimiquement au proton  $\text{A}'$  et couplés faiblement avec proton  $\text{X}$

etc...



Exemples de systèmes de spin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

L'intensité relative des pics dans un multiplet suit le triangle de Pascal ( $I = 1/2$ , proton):

- 1 singulet
- 1 1 doublet
- 1 2 1 triplet
- 1 3 3 1 quadruplet
- 1 4 6 4 1 quintuplet
- 1 5 10 10 5 1 sextuplet
- 1 6 15 20 15 6 1 septuplet  $\Leftrightarrow$  multiplet

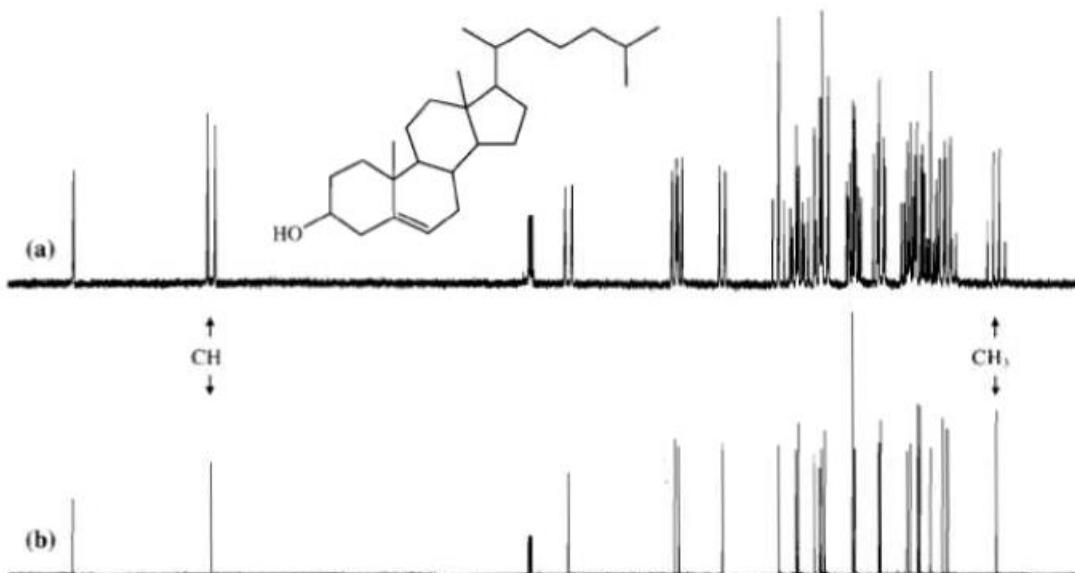
## II. Spectrométrie RMN du carbone $^{13}\text{C}$

### 1. Théorie

Le noyau  $^{12}\text{C}$  est magnétiquement inactif ( $I = 0$ ), mais le noyau  $^{13}\text{C}$  avec  $I=1/2$  est actif. Toutefois, comme l'abondance naturelle de  $^{13}\text{C}$  n'est que de 1,1% sa sensibilité en RMN est très faible. L'enregistrement des spectres nécessite des quantités de matière importantes et des temps d'acquisition assez longs.

L'avantage de la faible abondance de  $^{13}\text{C}$  est l'absence de couplage C-C. En effet, la probabilité pour que deux isotopes  $^{13}\text{C}$  se situent l'un près de l'autre est très faible.

Par contre, l'abondance de  $^1\text{H}$  (99,98%) fait qu'il y a couplage des  $^1\text{H}$  avec les  $^{13}\text{C}$ , les spectres  $^{13}\text{C}$  présentent ainsi des multiplets qui se chevauchent très difficile à interpréter (voir exemple du cholestérol). Pour contourner ce problème, des techniques de découplage sont mises au point.



**Figure II.7 :** (a) Spectre  $^{13}\text{C}$  couplé proton du cholestérol, (b) Spectre  $^{13}\text{C}$  découplé protondu cholestérol dans  $\text{CDCl}_3$  à 150,9 MHz.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

L'irradiation des protons sur une large gamme de fréquence élimine ces couplages, ce qui permet d'obtenir un spectre  $^{13}\text{C}$  composé uniquement **de singulets** (voir spectre du cholesterol découplé). **L'échelle des déplacements** chimique est bien plus importante que celle du proton  $^1\text{H}$ , elle s'étend sur environ **200 ppm**.

Les intensités des pics sur un spectre  $^{13}\text{C}$  ne sont pas corrélés au nombre d'atomes de carbone.

## 2. Interprétation d'un spectre $^{13}\text{C}$ simple :

On considère le spectre du diéthyphtalate  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (figure II.8).

La molécule est symétrique, le spectre  $^{13}\text{C}$  découplé consiste en 6 pics. En se basant sur les tables des déplacements chimiques, on peut facilement attribuer les pics comme indiqué sur le spectre.

Le spectre (b) couplé confirme cette attribution, il indique les couplages en  $^1\text{J}$ .

Le pic du  $\text{CH}_3$  est quadruplet ( $n+1 = 4$ ,  $n = 3\text{H}$ )

Le pic du  $\text{CH}_2$  est triplet ( $n+1 = 3$ ,  $n = 2\text{H}$ )

Le  $\text{C=O}$  est singulet (pas de H)

Les  $\text{C}^2$  et  $\text{C}^3$  sont doublets (1H).

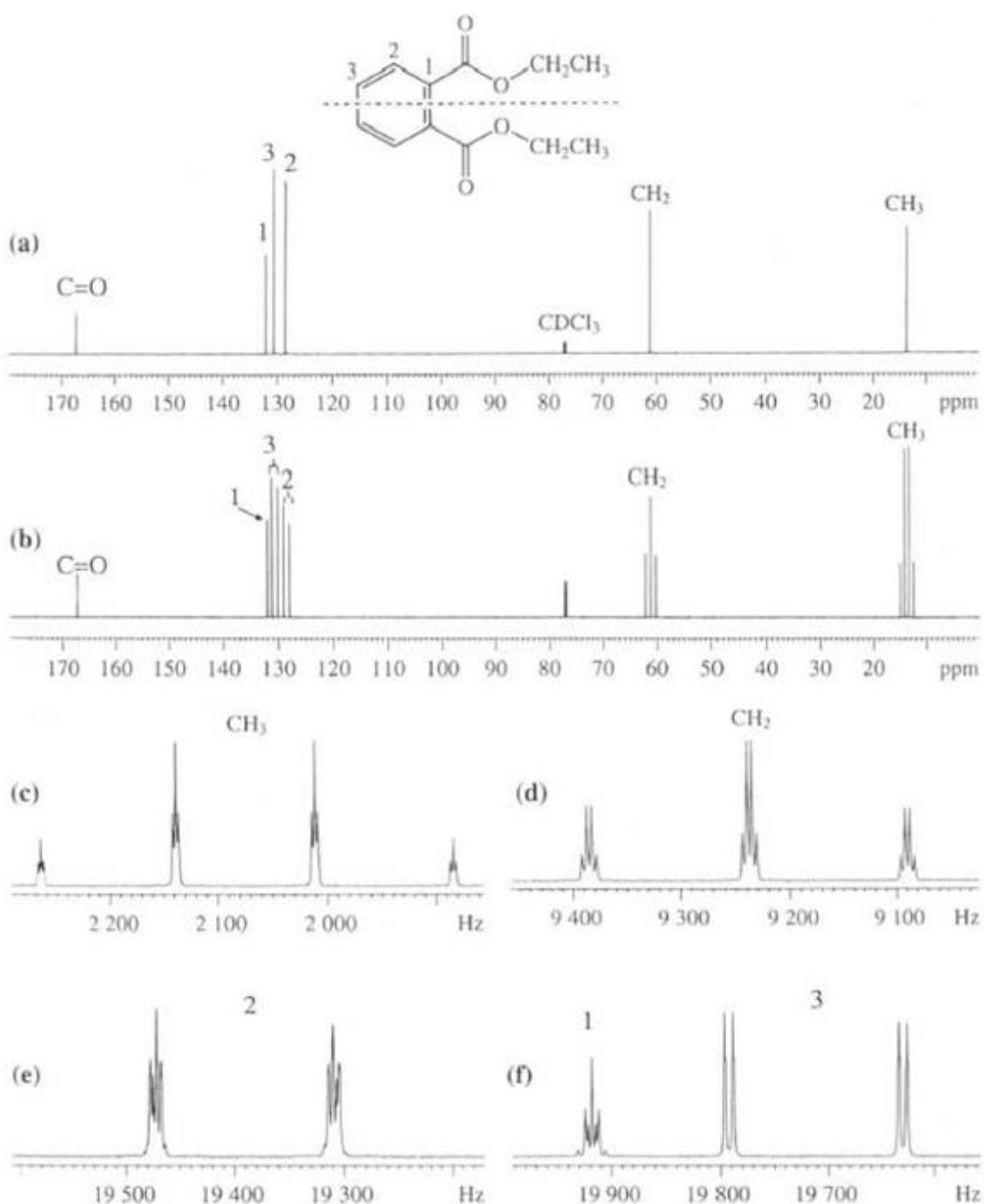
Examinons les agrandissements :

Figure C : chaque pic du quadruplet est triplet, ceci provient du couplage en  $^2\text{J}$  du  $^{13}\text{C}$  avec les H du  $\text{CH}_2$  voisin.

Figure d : chaque pic du triplet est quadruplet, couplage en  $^2\text{J}$  du  $^{13}\text{C}$  avec les H du  $\text{CH}_3$  voisin.

Figure e : chaque pic du doublet est divisé par les couplages en  $^2\text{J}$  et  $^3\text{J}$  des protons voisins.

Figure f : l'agrandissement du doublet du carbone 3 montre que chaque pic du doublet est doublet par les couplages en  $^2\text{J}$  et  $^3\text{J}$ . L'agrandissement du singulet du carbone 1 montre que le singulet n'est pas divisé par un couplage important puisqu'il ne porte pas de H.



**Figure II.8 :** (a) Diéthylphthalate, spectre  $^{13}\text{C}$  découpé à 150,9 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ , (b) spectre  $^{13}\text{C}$  couplé, (c-f) agrandissements du spectre  $^{13}\text{C}$  couplé.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

### 3. Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »

Le découplage des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  facilite la lecture du spectre en faisant apparaître uniquement des singulets. Cependant, le couplage  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  apporte souvent des informations précieuses à la détermination de la structure.

Plusieurs expériences qui permettent de faciliter l'interprétation des spectres  $^{13}\text{C}$  se sont développées, la plus utilisée actuellement est la DEPT :

Elle permet de déterminer le nombre de H lié à un carbone. Elle s'effectue avec un angle d'impulsion  $\theta$  variable :

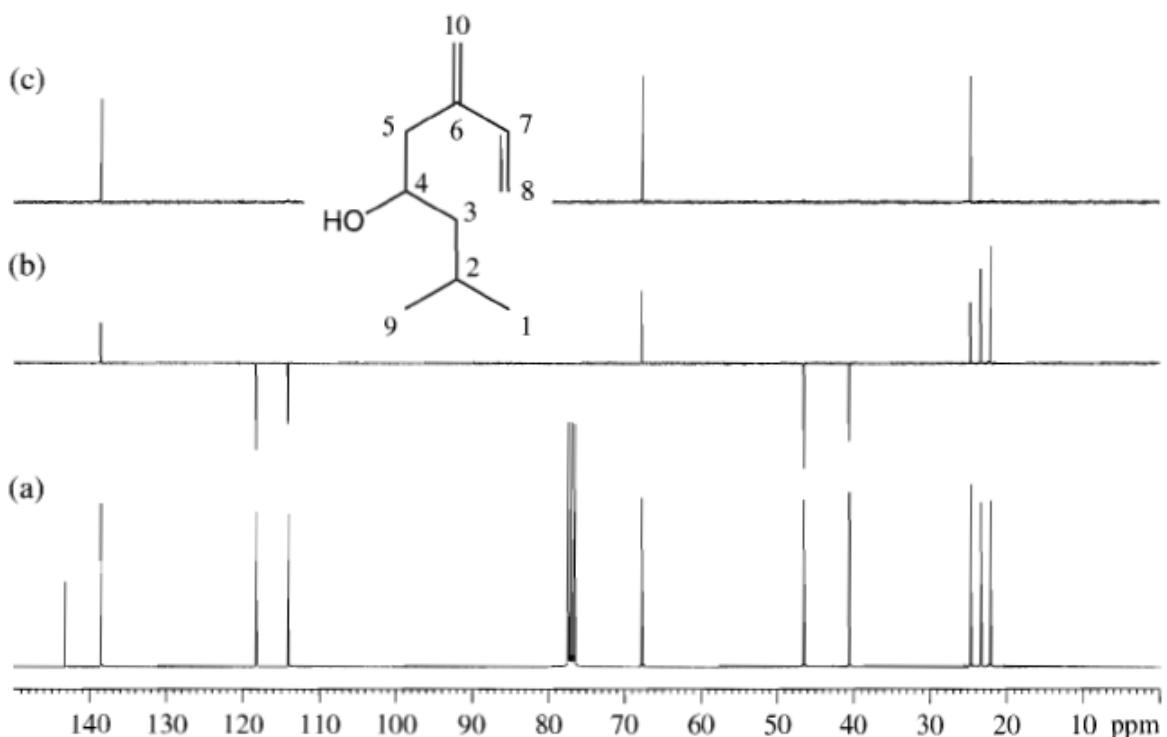
**$\theta = 135^\circ$  les  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}$  pointent vers le haut et les  $\text{CH}_2$  pointent vers le bas.**

**$\theta = 90^\circ$  seuls les  $\text{CH}$  sont détectés.**

**Les  $^{13}\text{C}$  quaternaires ne sont pas détectés dans le sous spectre DEPT.**

La comparaison du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découpé principal avec les sous spectres DEPT (90 et  $135^\circ$ ) permet d'indexer facilement tous les pics.

Exemple : Spectre de l'ipsenol.



**Figure III.9** : (a) Spectre  $^{13}\text{C}$  découpé de l'ipsénol dans  $\text{CDCl}_3$  à 75,5 MHz, (b) sous spectre DEPT  $135^\circ$ , (c) sous spectre DEPT  $90^\circ$ .

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

#### 4. Choix du solvant

En RMN  $^1\text{H}$ , on utilise les solvants deutérés et les appareils sont réglés de sorte à bloquer le signal du deutérium.

Un pic relatif au solvant est quand même observé, il est du à l'impureté de  $^1\text{H}$  présente dans le solvant deutéré. Par exemple dans le cas de  $\text{CDCl}_3$ , un pic est observé à 7,26 ppm, il est du à l'impureté  $\text{CHCl}_3$  présente dans  $\text{CDCl}_3$ .

En RMN  $^{13}\text{C}$ , on utilise en général  $\text{CDCl}_3$  qui donne un triplet à 77 ppm. Ce triplet est du au couplage de  $^{13}\text{C}$  avec  $^2\text{D}$ :

Pour  $^2\text{D}$ :  $I = 1$  donc  $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$  triplet.

La présence d'impureté de  $^1\text{H}$  dans le solvant est sans importance dans ce cas vu que le spectre  $^{13}\text{C}$  est découplé.

Dans le cas du diméthylsulfoxyde deutéré  $\text{O=S}(\text{CD}_3)_2$ :

**En RMN  $^{13}\text{C}$ :**  $2nI + 1 = 2 \times 3 \times 1 + 1 = 7$  septuplet qui apparaît à 39,7 ppm.

**En RMN  $^1\text{H}$ :** l'impureté  $^1\text{H}$  présente est couplée avec les 2 noyaux de  $^2\text{D}$ :

$2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$  quintuplet qui apparaît à 2,49 ppm.

### III. Appareillage :

Un spectromètre de R.M.N. est constitué d'un électro-aimant à l'origine de  $B_0$ . L'élévation de température nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide.

Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1,409 ; 2,115 ; 5,872 et 11,743 correspondant respectivement à 60, 90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton. On utilise d'ailleurs très souvent cette grandeur, la fréquence, pour caractériser l'appareil. Dans ces appareils à onde continue, la fréquence est fixée par l'émetteur et on fait un balayage en faisant varier très légèrement le champ  $B_0$  à l'aide d'un variateur de champ pour obtenir la résonance.

Mais un besoin de sensibilité et de résolution plus élevées ont conduit à la production d'appareils de fréquence allant de 200 à 500 et même 600 MHz. Pour tous les appareils de fréquence supérieure à 100 MHz, on utilise des cryoaimants.

♦ Le spectromètre est aussi équipé d'un émetteur-récepteur de radiofréquence : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif. Le tube contenant l'échantillon est placé

dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « spinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.

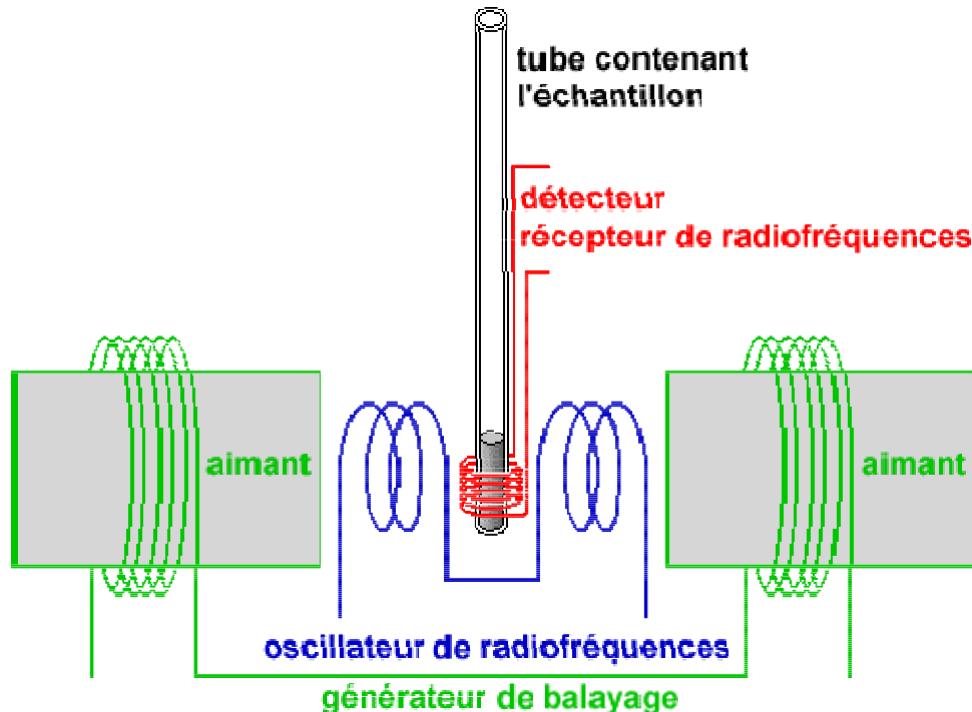
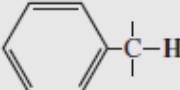
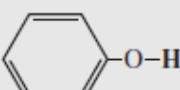
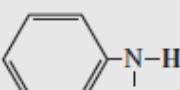


Figure III.10 : Schéma d'un spectromètre RMN.

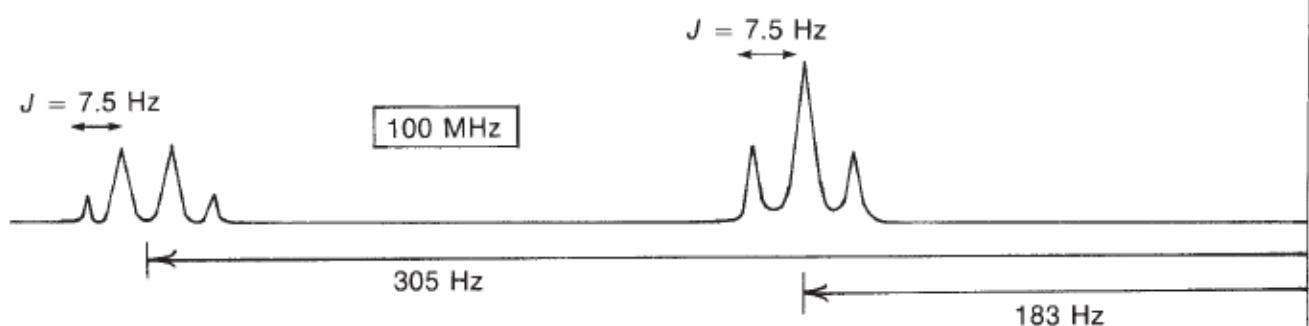
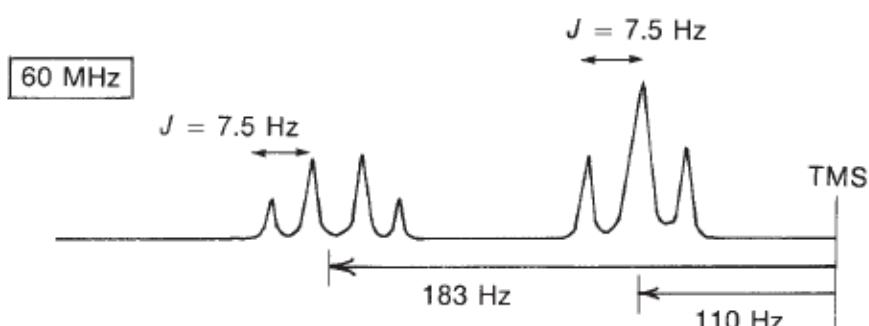
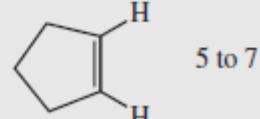
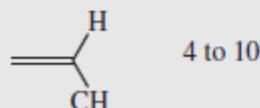
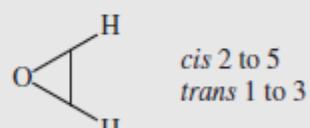
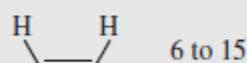
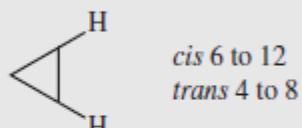
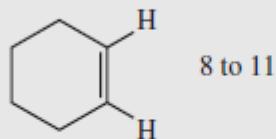
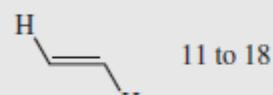
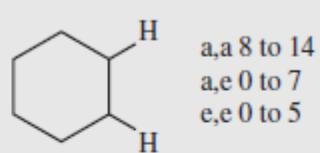
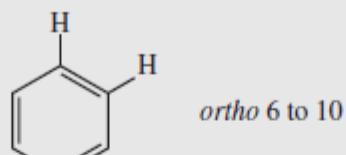
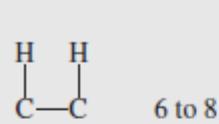
APPROXIMATE CHEMICAL SHIFT RANGES (PPM) FOR SELECTED TYPES OF PROTONS<sup>a</sup>

$\text{R}-\text{CH}_3$	0.7 – 1.3	$\text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$	2.2 – 2.9	
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1.2 – 1.4			
$\text{R}_3\text{CH}$	1.4 – 1.7	$\text{R}-\text{S}-\text{C}-\text{H}$	2.0 – 3.0	
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	1.6 – 2.6	$\text{I}-\text{C}-\text{H}$	2.0 – 4.0	
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}, \text{H}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$	2.1 – 2.4	$\text{Br}-\text{C}-\text{H}$	2.7 – 4.1	
$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}, \text{HO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$	2.1 – 2.5	$\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$	3.1 – 4.1	
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	2.1 – 3.0	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{S}}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$	ca. 3.0	
	2.3 – 2.7	$\text{RO}-\text{C}-\text{H}, \text{HO}-\text{C}-\text{H}$	3.2 – 3.8	
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7 – 2.7	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$	3.5 – 4.8	
$\text{R}-\text{S}-\text{H}$	var	1.0 – 4.0 <sup>b</sup>	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{H}$	4.1 – 4.3
$\text{R}-\text{N}-\text{H}$	var	0.5 – 4.0 <sup>b</sup>	$\text{F}-\text{C}-\text{H}$	4.2 – 4.8
$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	var	0.5 – 5.0 <sup>b</sup>		
	var	4.0 – 7.0 <sup>b</sup>	$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.5 – 6.5
	var	3.0 – 5.0 <sup>b</sup>		6.5 – 8.0
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N}-\text{H}$	var	5.0 – 9.0 <sup>b</sup>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	9.0 – 10.0
			$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$	11.0 – 12.0

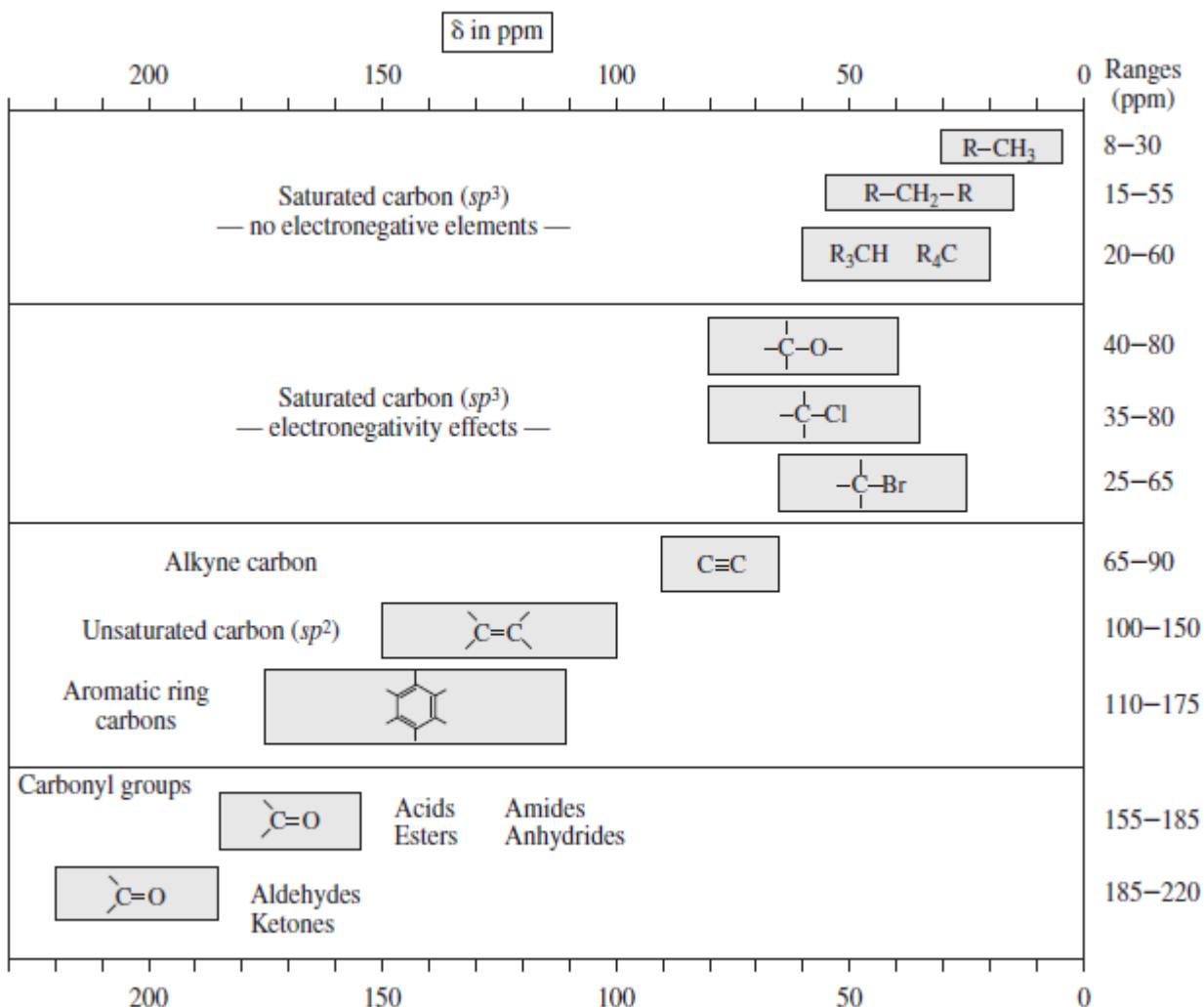
<sup>a</sup>For those hydrogens shown as  $-\overset{\text{l}}{\text{C}}-\text{H}$ , if that hydrogen is part of a methyl group ( $\text{CH}_3$ ) the shift is generally at the low end of the range given, if the hydrogen is in a methylene group ( $-\text{CH}_2-$ ) the shift is intermediate, and if the hydrogen is in a methine group ( $-\text{CH}-$ ), the shift is typically at the high end of the range given.

<sup>b</sup>The chemical shift of these groups is variable, depending not only on the chemical environment in the molecule, but also on concentration, temperature, and solvent.

SOME REPRESENTATIVE  $^3J$  COUPLING CONSTANTS AND THEIR APPROXIMATE VALUES (HZ)



Les constantes de couplage ne dépendent pas de champs magnétiques

APPROXIMATE  $^{13}\text{C}$  CHEMICAL SHIFT RANGES (ppm) FOR SELECTED TYPES OF CARBON

$\text{R}-\text{CH}_3$	8-30	$\text{C}\equiv\text{C}$	65-90
$\text{R}_2\text{CH}_2$	15-55	$\text{C}=\text{C}$	100-150
$\text{R}_3\text{CH}$	20-60	$\text{C}\equiv\text{N}$	110-140
$\text{C}-\text{I}$	0-40		110-175
$\text{C}-\text{Br}$	25-65		
$\text{C}-\text{N}$	30-65	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ , $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	155-185
$\text{C}-\text{Cl}$	35-80	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	155-185
$\text{C}-\text{O}$	40-80	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ , $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	185-220