

Chapitre III-2 RMN ^{13}C

Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)

Tandis que la spectroscopie RMN ^1H fournit des données sur la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule, la spectroscopie RMN ^{13}C nous renseigne sur le squelette carboné. L'isotope le plus abondant du carbone, soit le carbone 12, ne possède pas de spin nucléaire à l'inverse du carbone 13. Or, le carbone 13 ne constitue que 1,1 % des atomes de carbone trouvés dans la nature. Par ailleurs, la différence d'énergie entre les états de spin de haut et de bas niveau du ^{13}C est très petite. Pour ces deux raisons, les spectromètres RMN ^{13}C doivent être extrêmement sensibles. Heureusement, les spectromètres RMN-TF (à transformée de Fourier) à haut champ d'aujourd'hui sont assez puissants et sensibles ; c'est pourquoi la spectroscopie RMN ^{13}C est devenue une technique courante.

La résonance magnétique nucléaire, découverte par des physiciens, a été développée par des chimistes et elle est aujourd'hui mise en application par des biologistes et d'autres scientifiques. À ses débuts, nul ne pouvait soupçonner les bienfaits de ses applications. Son histoire démontre bien qu'il peut être très sage de s'engager en recherche fondamentale sans se préoccuper immédiatement des applications pratiques.

Les spectres du carbone 13 diffèrent des spectres du ^1H sur plusieurs points. Les déplacements chimiques (δ) en RMN ^{13}C sont plus étendus que ceux de la RMN ^1H . Ces déplacements sont mesurés à partir du même composé de référence, le TMS, dont tous les atomes de carbone méthyliques sont équivalents et produisent un signal bien défini. Les déplacements chimiques du ^{13}C sont aussi mesurés en unités de δ , mais ils apparaissent habituellement dans la région située environ de 0 ppm à 200 ppm vers les champs plus faibles par rapport au TMS (au lieu d'une plus petite région variant de 0 ppm à 13 ppm pour le ^1H). Grâce à cette gamme étendue de déplacements chimiques, les spectres ^{13}C sont moins complexes que les spectres ^1H .

Noyau	Spin	Abondance (%)
^1H	$1/2$	99,98
^2H	1	$1,5 \cdot 10^{-2}$
^7Li	$3/2$	92,58
^{11}B	$3/2$	80,42
^{13}C	$1/2$	1,108
^{15}N	$1/2$	0,37
^{17}O	$5/2$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
^{19}F	$1/2$	100
^{23}Na	$3/2$	100
^{27}Al	$5/2$	100
^{29}Si	$1/2$	4,7
^{31}P	$1/2$	100

Tableau I: Propriétés magnétiques de quelques noyaux usuels.

À cause de la rareté naturelle du ^{13}C , la probabilité de rencontrer deux atomes de ^{13}C adjacents dans une même molécule est faible. C'est la raison pour laquelle le couplage spin-spin ^{13}C – ^{13}C n'a habituellement pas lieu. Cet état de fait simplifie les spectres ^{13}C . En revanche, le couplage spin-spin ^{13}C – ^1H peut survenir. On peut prendre le balayage d'un spectre de manière à ce que le couplage figure ou non sur le tracé, selon les besoins.

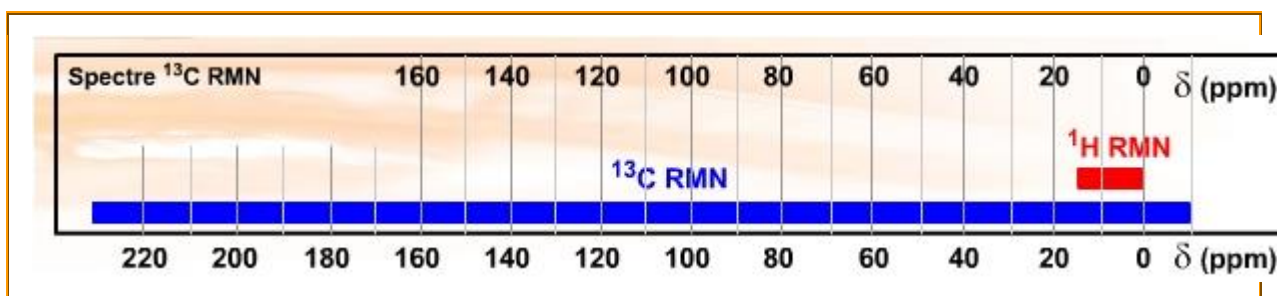
La figure 5.a présente le spectre RMN ^{13}C du butan-2-ol mesuré avec et sans couplage ^{13}C – ^1H . Le spectre sans couplage ^1H (appelé **spectre avec découplage du proton**) présente quatre singulets bien définis, un pour chacun des types d'atomes de carbone. Le signal de l'atome de carbone portant le groupe hydroxyle apparaît à des champs plus faibles ($\delta = 69,3$ ppm), et les signaux des deux atomes de carbone méthyliques sont bien séparés ($\delta = 10,8$ ppm et $22,9$ ppm). Dans le spectre avec couplage ^{13}C – ^1H , 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. Le signal des deux groupes CH_3 est un quadruplet (trois atomes d'hydrogène, par

conséquent, $n + 1 = 4$), l'atome de carbone du CH_2 donne un triplet et celui du CH un doublet.

Remarque : Dans un **spectre RMN ^{13}C avec découplage du proton**, chaque type d'atome de carbone est représenté par un singulet.

Les déplacements chimiques en RMN du ^{13}C

Après une pratique suffisante de la RMN du proton, lorsque l'on découvre la RMN du ^{13}C , on ne peut qu'être étonné de l'étendu du domaine des déplacements chimiques.



Alors que le domaine de résonance de la RMN du proton est de 15 ppm environ (pour les molécules organiques), les déplacements chimiques du ^{13}C couvrent une échelle nettement plus importante d'environ 250 ppm dans le domaine de la chimie organique et qui peut atteindre 600 ppm pour l'ensemble des aspects chimiques du carbone.

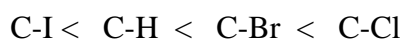
Interprétation des spectres:

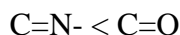
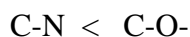
Un tableau de déplacements chimiques correspondant aux différentes situations dans lesquelles peut se trouver un atome de carbone est donné en annexe. Comme en RMN de ^1H , ils sont comptés négativement vers les champs faibles (ce qui correspond à un déblindage), c'est à dire vers la gauche du TMS.

Les déplacements chimiques sont surtout affectés par l'état d'hybridation :

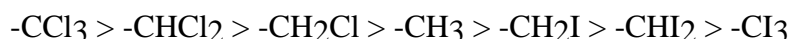
- sp^3 : entre + 20 et + 100 ppm/TMS
- sp : entre + 70 et +130 ppm
- sp^2 : entre + 120 et + 240 ppm

Les substituants électroattracteurs, ainsi que les *groupes alkyle* provoquent un déplacement vers les champs faibles de la résonance du carbone adjacent:





L'encombrement croissant, dû à l'accumulation de groupes alkyle ou d'hétéroatomes électronégatifs augment les déplacements vers les champs faibles:



Le domaine dans lequel on peut observer les absorptions des noyaux de ¹³C appartenant à des molécules organiques se situe principalement à champ faible (0 à - 250 ppm) par rapport au TMS. Il peut être divisé en grandes régions de la manière suivante:

- de + 250 à + 160 ppm: correspond aux atomes de carbone des groupes carbonyle: aldéhydes, cétones, acides, esters, amides, anhydrides et chlorures d'acide

- de + 160 à + 100ppm: correspond aux atomes de carbone appartenant à des systèmes éthyléniques, aromatiques, hétéroaromatiques ou à une fonction nitrile

- de + 100 à + 70 ppm: correspond aux carbones acétyléniques

- de + 70 à 0 ppm: correspond à l'ensemble des carbones saturés. Ce domaine peut être étendu vers les champs faibles si l'un des substituants est l'oxygène.

Les spectres en off-résonance et les spectres de RMN du proton, ainsi que les autres techniques spectroscopiques (IR, masse, UV) sont souvent très utiles pour permettre (ou pour confirmer) les attributions faites en RMN de ¹³C.

Transfert de polarisation (DEPT)

Principe : transférer les propriétés magnétiques des protons aux carbones liés à ces protons (→ observation des carbones avec une sensibilité proche de ¹H)

Type de spectre	Résultats
Spectre total ¹³ C	Tous les carbones
DEPT 45°	Carbones protonés (pas de C quaternaire)
DEPT 90°	CH seule
DEPT 135°	CH ₂ (-), CH (+) et CH ₃ (+)

Spectre ^{13}C carbone et le dept:

carbone: Les déplacements chimiques des carbones varient entre 0 et 200ppm. On peut noter quelques différences entre l'analyse des spectres de carbone et ceux du proton.

Tout d'abord, du fait de la très faible abondance naturelle du carbone 13 (1,1 %), les couplages ^{13}C - ^{13}C ne sont pas observés. Il n'y a ainsi pas de multiplicité, et donc que des singulets. Par ailleurs, l'intégrales des pics n'est plus directement proportionnelle au nombre de carbones.

regroupent en quatre catégories : primaire, secondaire, tertiaires et quaternaire. Sur le spectre DEPT, leurs signaux n'apparaissent pas de la même façon.

Les carbones primaires " $-\text{CH}_3-$ " et tertiaires " $-\text{CH}-$ " sont positifs (en intensité).

Les carbones secondaires " $-\text{CH}_2-$ " sont négatifs (en intensité).

Les carbones quaternaires " $-\text{C}-$ " n'apparaissent pas sur le spectre.

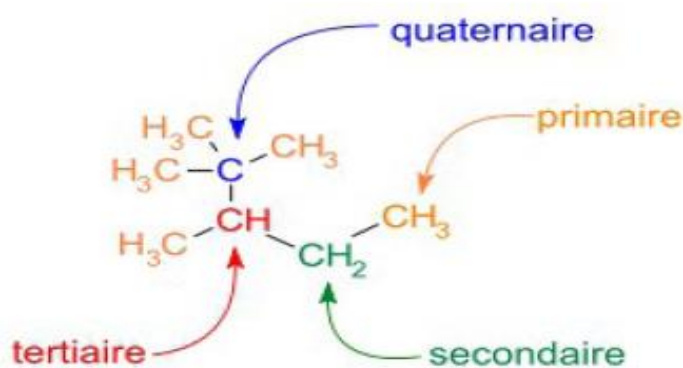


Figure .a Spectre RMN ^{13}C du butan-2-ol avec (en haut) et sans (en bas) couplage ^{13}C – ^1H . Les valeurs de δ sont affichées dans le spectre du bas. Le solvant utilisé est le CDCl_3 .

