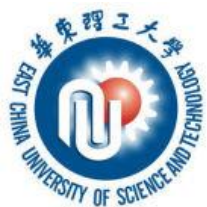


Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

18-10-2023

Lecture 6



IV.6 Effet Nucléaire Overhauser (N.O.E.)

En 1953, Albert W. Overhauser, propose que si le spin de résonance d'électrons conducteurs dans un métal est saturé, **les nuclei de ce métal seront polarisés de la même manière que si leur rapport gyromagnétique, γ , était celui du spin de l'électron.**

C'est donc le cas lors du **découplage large-bande du spectre carbone** (résonnance des protons est saturée).

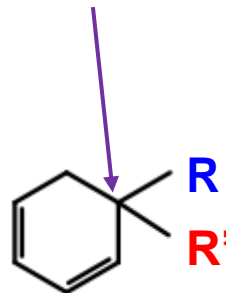
Le N.O.E. se manifeste **en amplifiant certains signaux.**

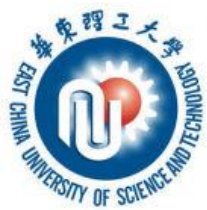
IV.6 Effet Nucléaire Overhauser (N.O.E.)

La principale voie de relaxation, pour un noyau ^{13}C , invoque donc **un transfert dipolaire de son énergie d'excitation vers les protons directement liés à lui** : cela veut dire que l'effet N.O.E. maximum s'opère sur les CH_3 , les CH_2 et les CH .

Il en résulte que tous les C quaternaires tendent à donner des signaux peu intenses.

Ceci permet de repérer assez facilement ce type de carbone comme tous les carbonyles, les **carbones ipso** des cycles aromatiques, le carbone d'un groupe *t*-butyle...





IV.6 Effet Nucléaire Overhauser (N.O.E.)

Ce qu'il faut retenir

Le N.O.E. tend à amplifier l'intensité des signaux pour les carbones portant des protons et à laisser les carbones quaternaires tels quels.

L'intensité des pics varie de $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH} > \text{C}$.

Il n'est donc pas possible de mesurer le nombre relatif de noyaux par simple intégration des aires des pics comme pour le proton.

L'intensité des pics est plus élevée que pour un spectre ^{13}C non découplé.



IV.4 Spectre « Off-résonance »

Les spectres ^{13}C totalement découplés du proton offrent des avantages essentiels par rapport aux spectres non découplés.

L'absence de multiplicité spectrale rend le spectre plus simple en apparence et apporte une meilleure sensibilité.

Par exemple, un méthyle qui devrait apparaître comme un quadruplet avec des raies d'intensité relative 1,3,3,1 va donner, à cause du découplage, un signal « d'intensité totale 8 »*.

On a une bien meilleure sensibilité mais on perd une information capitale, ... celle de la multiplicité !

* En fait, on n'intègre pas les pics de spectres $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ à cause de l'effet N.O.E.

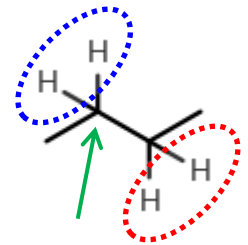
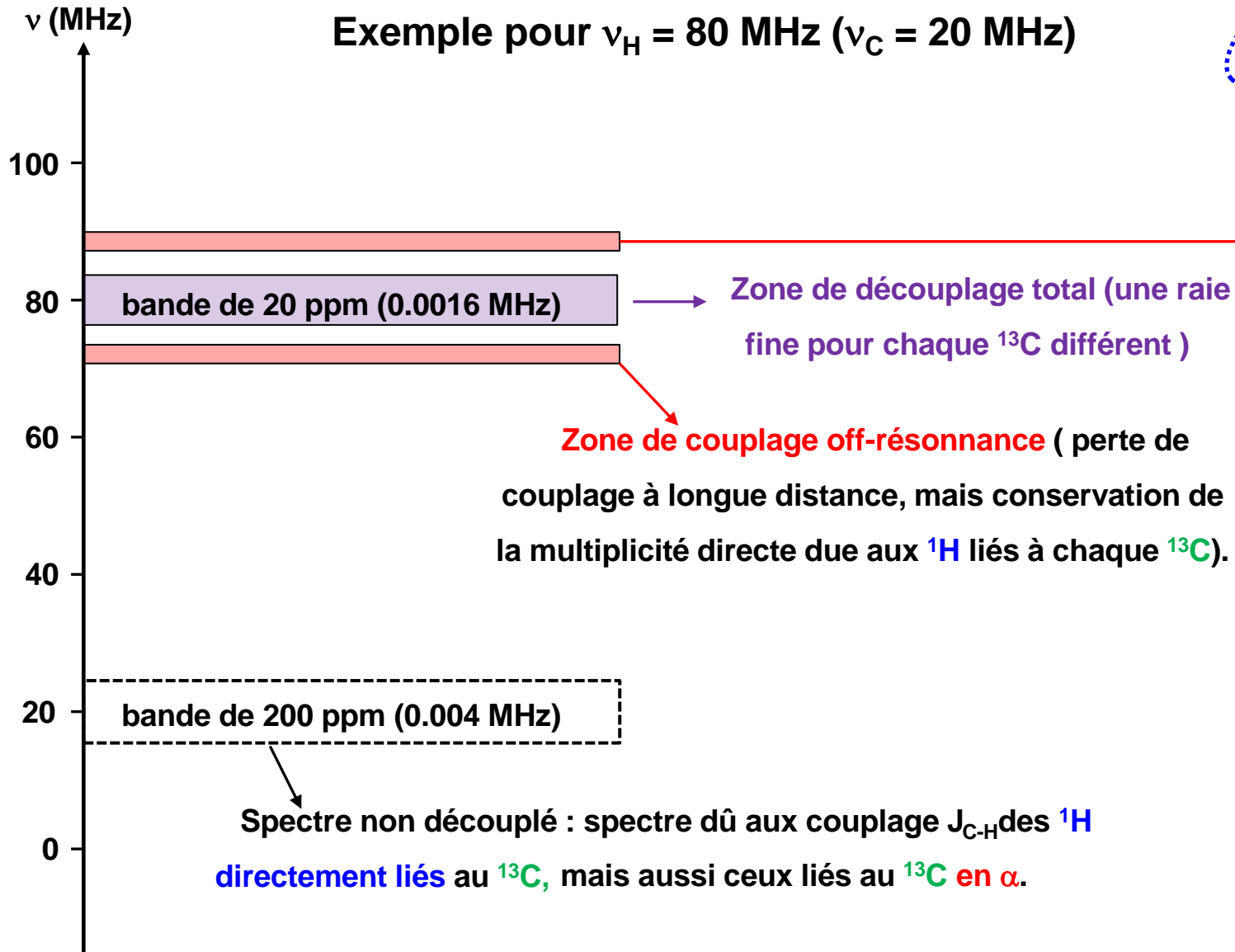
IV.4 Spectre « Off-resonance »

Actuellement, plusieurs techniques permettent d'obtenir cette information : la plus simple consiste à réaliser **un découplage avec une radiofréquence** qui n'est pas exactement celle des protons, mais **décalée de quelques centaines de Hz au-dessus ou au-dessous de la zone des 80 MHz** (dans le cas présent).

En raison de décalage par rapport à la bande de résonance exacte, ce découplage est dit « **Off-resonance** ».

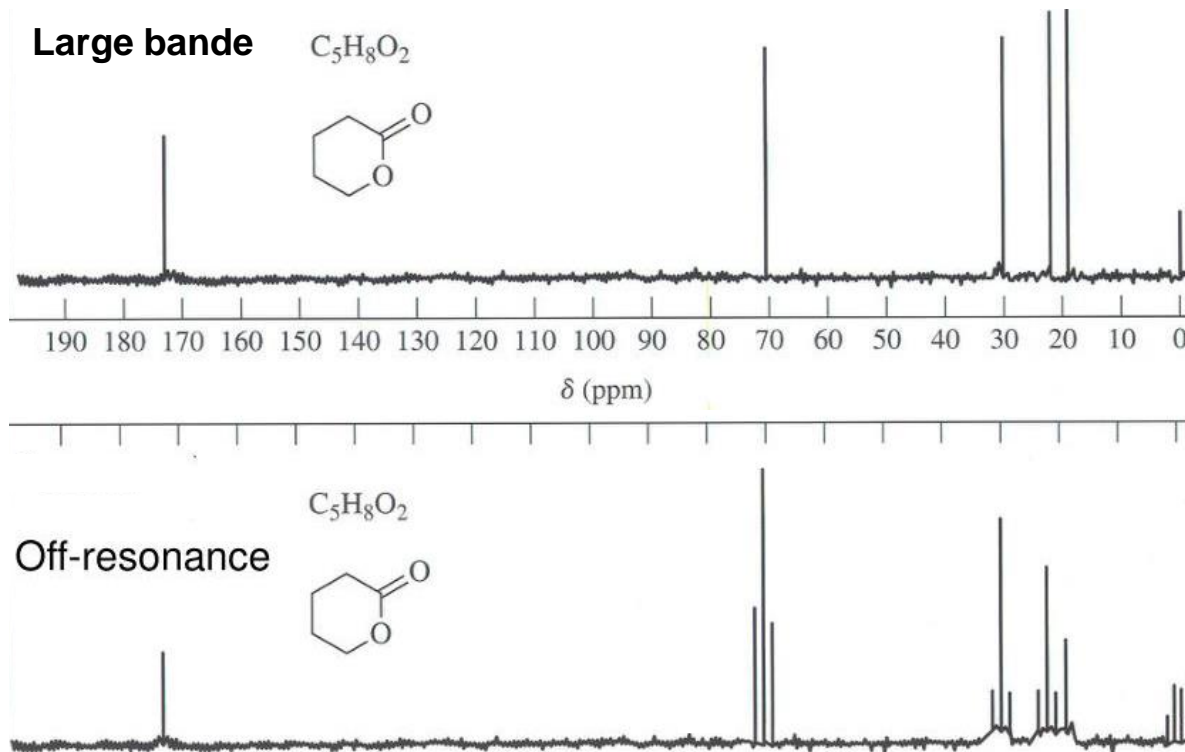
Il en résulte un **effondrement complet de la multiplicité initiale**. Il demeure donc, avec une intensité suffisante, les **couplages avec les protons directement liés au carbones**.

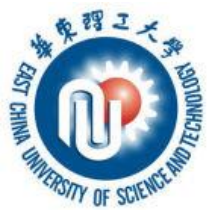
IV.4 Spectre « Off-résonance »



IV.4 Spectre « Off-resonance »

δ -valerolactone





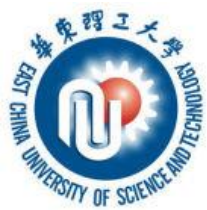
IV.5 Couplage au deutérium

Les solvants deutériés donnent des signaux divisés par couplage au deutérium aisément reconnaissables. Selon la règle $(2nI+1)$, la multiplicité est facilement calculable :

CDCl_3 ; $n = 1$; $I = 1$; 3 raies d'intensité 1,1,1.

CD_2Cl_2 ; $n = 2$; $I = 1$; 5 raies d'intensité 1,2,3,2,1.

CD_3XOCD_3 ; $n = 3$; $I = 1$; 7 raies d'intensité 1,3,6,7,6,3,1.

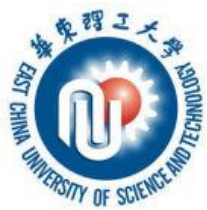


IV.7 Test « DEPT »

« Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer », c'est-à-dire
« **Augmentation du signal sans déformation par transfert de polarisation** » .

La DEPT implique un **transfert de polarisation des protons magnétiquement plus sensibles** vers les **atomes de ^{13}C qui le sont moins**, en amplifiant les signaux.

DEPT ^{13}C NMR utilise aussi **deux émetteurs radio fréquence** et s'appuie sur le fait qu'il est possible **de relié l'intensité d'un signal particulier** à une séquence de pulse donnée, en **fonction du nombre de protons liés aux carbones**.



IV.7 Test « DEPT »

Il faut donc acquérir plusieurs spectres.

Un spectre de **découplage à large bande**.

Un second spectre appelé **DEPT-90** dans lequel seuls les **carbones C-H** apparaissent.

Un spectre **DEPT-135** dans lequel les groupes **CH_3** et **CH** sont positifs alors que les **CH_2** sont négatifs, et les **carbones quaternaires** n'apparaissent pas.

Cette technique remplace souvent l'« off-résonance »

IV.7 Test « DEPT »

Découplage à large bande

DEPT-90

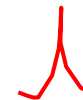
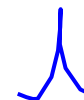
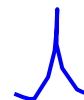
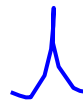
Un spectre DEPT-135

CH_3

CH_2

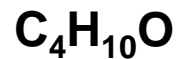
CH

C

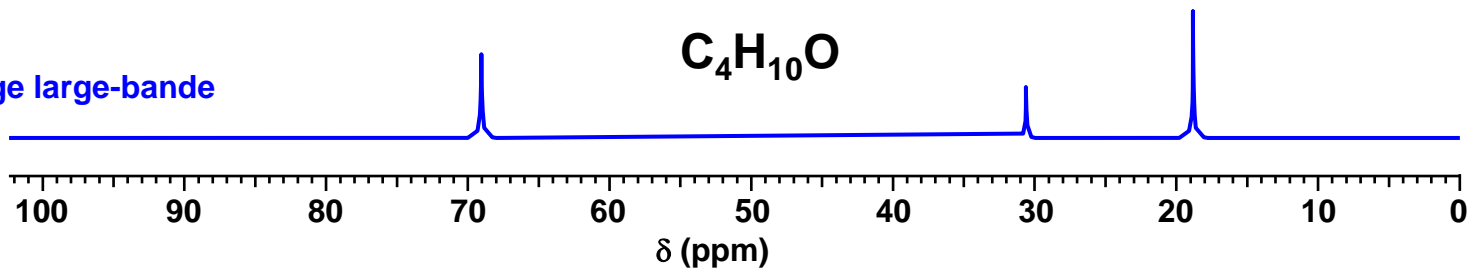


IV.7 Test « DEPT »

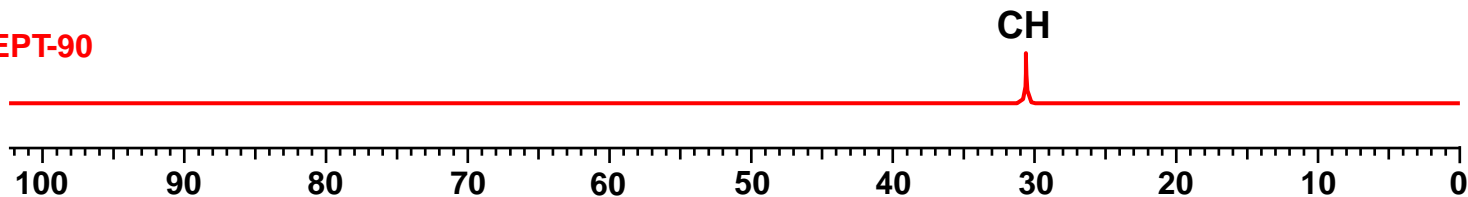
Exemple



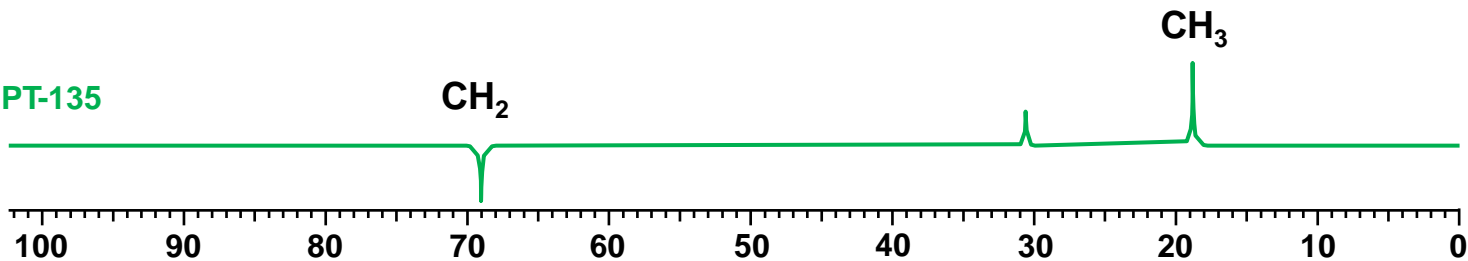
Découplage large-bande



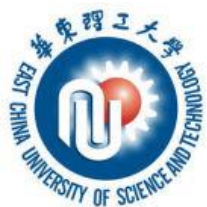
DEPT-90



DEPT-135



Le spectre sera élucidé un peu plus tard

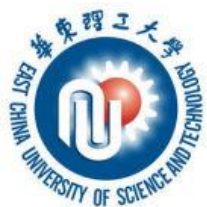


IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Méthode générale d'analyse des spectres RMN ^{13}C découplés

Compter le nombre de raies dans le spectre en découplage total ;
attention au bruit de fond ! **Repérer et éliminer les signaux dus au solvant** : il reste donc les raies des carbones non équivalents.

Utiliser une table de corrélation pour attribuer les signaux et les répartir dans les différentes zones

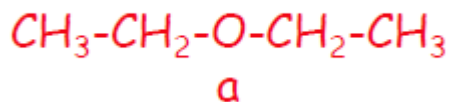


IV.8 Applications structurales et données de corrélations

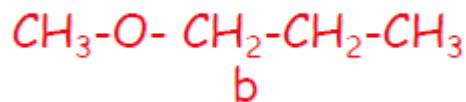
Première étape

Comptez le nombre de raies dans le spectre en découplage total ;
attention au bruit de fond ! **Repérer et éliminer les signaux dus au solvant** : il reste donc les raies des carbones non équivalents.

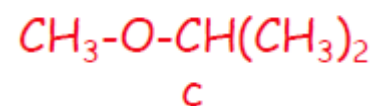
exemple 1 : 3 éthers isomères de formule $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: combien de signaux différents en RMN ^{13}C ?



2 raies



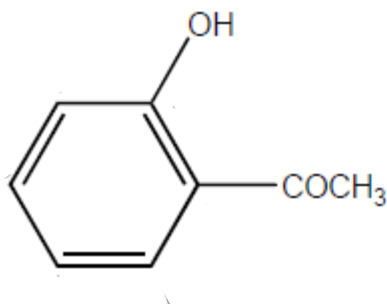
4 raies



3 raies

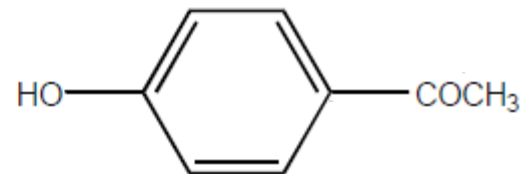
IV.8 Applications structurales et données de corrélations

exemple 2 : différencier l'**o.** et la **p.** hydroxy acétophénone.



8 carbones différents

8 raies



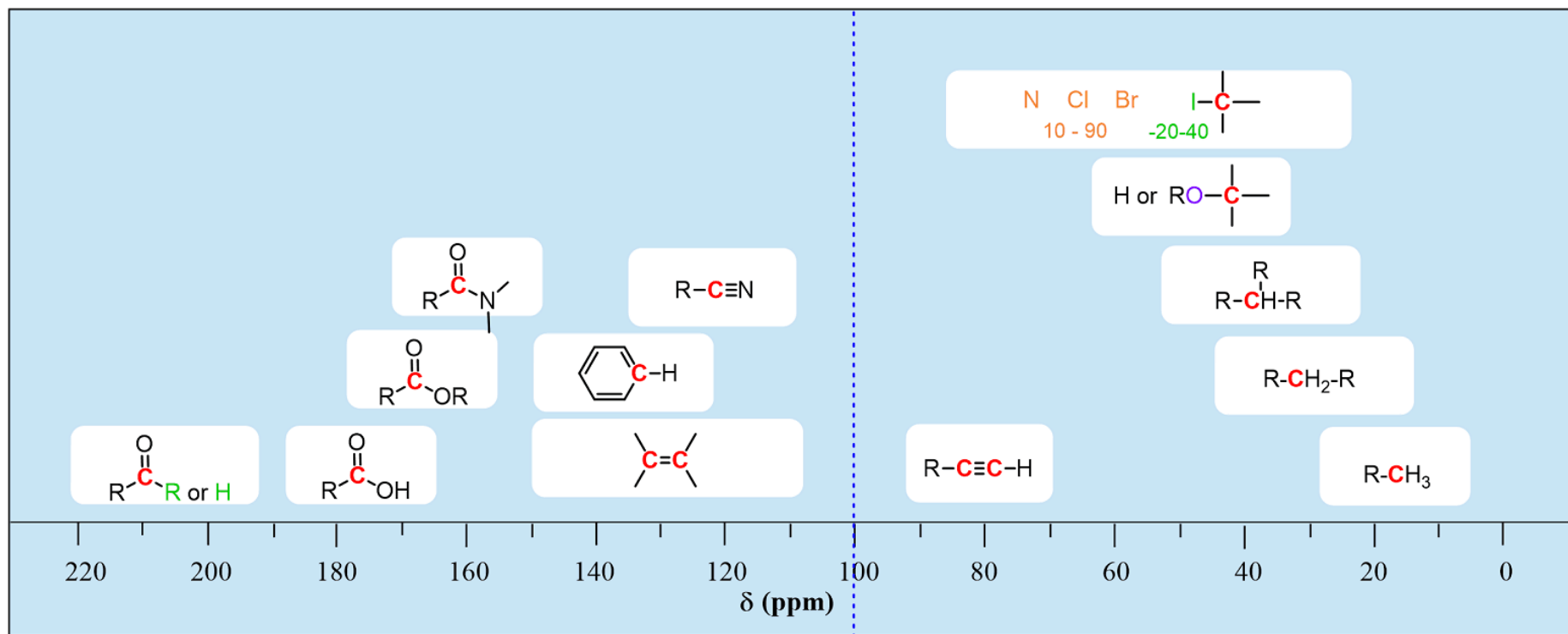
6 carbones différents

6 raies

IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Seconde étape

Utilisez les tables de corrélations pour repérer les déplacements chimiques




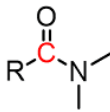
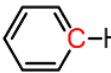
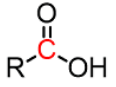
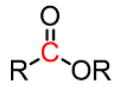


Carbones insaturés (sp^2)

Carbones saturés (sp^3):
région 0-80 ppm

IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Les carbones directement liés à un hétéroatome O, N, S, P, ... résonnent dans des domaines plus étroits.

Approximate Values of Chemical Shifts for ^{13}C NMR

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	* $\text{I}-\text{C}$	-20 - 40		100 - 150		155 - 185
$\text{R}-\text{CH}_3$	8 - 30	$\text{Br}-\text{C}$	25 - 65		110 - 170		165 - 185
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	15 - 55	$\text{Cl}-\text{C}$	35 - 80	$\text{C}=\text{N}$	150 - 170		165 - 185
R_3CH	20 - 60	$\text{O}-\text{C}$	40 - 80	$\text{C}\equiv\text{N}$	110 - 140		190 - 220
R_4C	30 - 50	$\text{N}-\text{C}$	30 - 65				190 - 220

Il existe de nombreuses exceptions qui s'expliquent par l'influence d'effets stériques et électroniques : on trouve des valeurs extrêmes comme $\delta_{\text{Cl}_4} = -293 \text{ ppm}$!!!



IV.8 Applications structurales et données de corrélations

carbones sp^2 : ce sont essentiellement les carbones aromatiques et oléfiniques qui résonnent dans des domaines qui se chevauchent mutuellement :

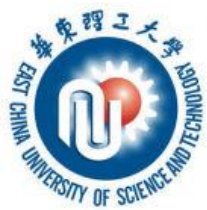
de **80 à 150 ppm**, les **$\text{C}=\text{C}$ oléfiniques**.

de **110 à 140 ppm**, les **C aromatiques**.

plus loin, vers les champs faibles, on trouve les carbonyles répartis en deux groupes faciles à différencier :

160–190 ppm ; acides et dérivés : anhydrides, esters, amides, carbamates, lactones, lactames ...

190 – 220 ppm ; aldéhydes et cétones.



IV.8 Applications structurales et données de corrélations

carbones sp^2 (suite)

130 – 150 ppm ; cas particulier des imines (ou bases de Schiff).

carbones sp : la zone de résonance est assez étroite et on y trouve :

les alcynes, de 70 à 100 ppm.

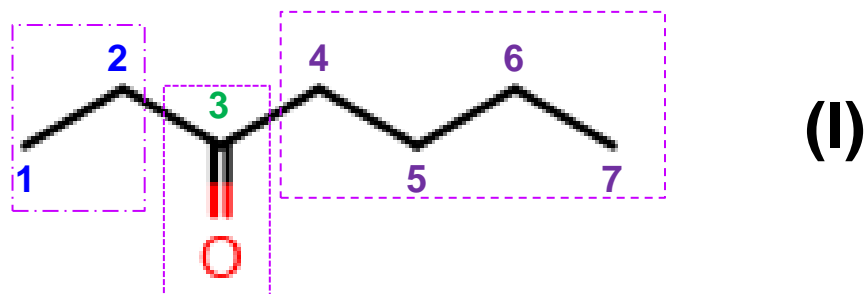
Les nitriles, de 115 à 125 ppm.

Les isonitriles, de 155 à 160 ppm.

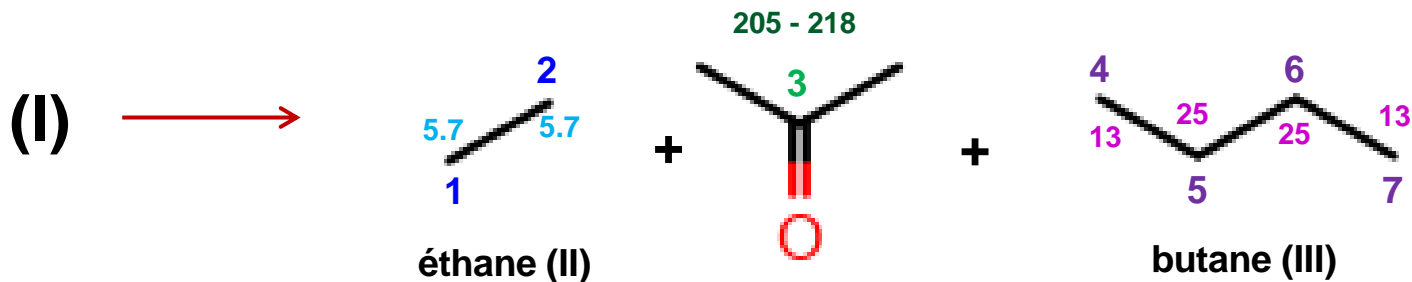
IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Utilisation des tables de corrélation

Prédire les $\delta^{13}\text{C}$ des carbones de l'heptan-3-one (I)



il suffit de couper la molécule en **trois fragments**, de noter les δ connus pour le butane et l'éthane, puis de prévoir l'influence d'un carbonyle sur des carbones d'alcane.



RMN du ^{13}C

Estimation des effets de substituants sur le déplacement chimiques pour les alcanes substitués.



Substituant (X)	S_α	S_β	S_γ	S_δ
- D	- 0.4	- 0.12	- 0.02	-
- CH ₃	9.1	9.4	- 2.5	0.3
- CH = CH ₂	22.3	6.9	- 2.2	0.2
- C \equiv CH	4.5	5.5	- 3.5	-
- C ₆ H ₅	22.3	8.6	- 2.3	0.2
- CHO	31.9	0.7	- 2.3	-
- COCH ₃	30.9	2.3	- 0.9	2.7
- COOH	20.8	2.7	- 2.3	1.0
- CN	3.6	2.0	- 3.1	- 0.5
- NH ₂	28.6	11.5	- 4.9	0.3
- NO ₂	64.5	3.1	- 4.7	- 1.0

RMN du ^{13}C

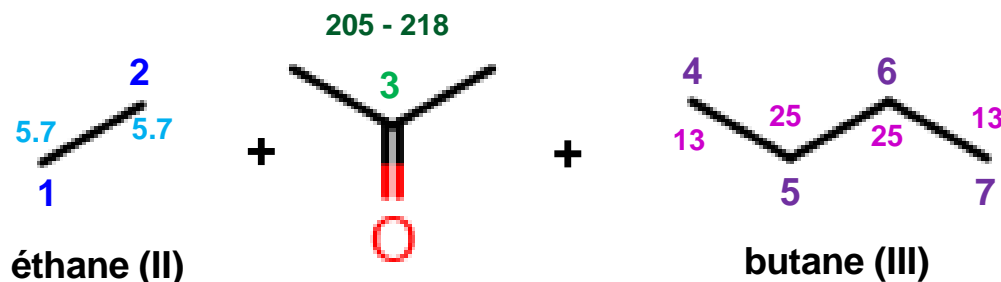
Estimation des effets de substituants sur le déplacement chimiques pour les alcanes substitués.



Substituant (X)	S_α	S_β	S_γ	S_δ
- OH (prim.)	48.3	10.2	- 5.8	0.3
- OH (sec.)	44.5	9.7	- 3.3	0.2
- OH (tert.)	39.7	7.3	- 1.8	0.3
- OR	58.0	8.1	- 4.7	1.4
- OCOCH ₃	51.1	7.1	- 4.8	1.1
- SH	11.1	11.8	- 2.9	0.7
- F	70.1	7.8	- 6.8	-
- Cl	31.2	10.5	- 4.6	0.1
- Br	20.0	10.6	- 3.1	0.1
- I	-6.0	11.3	- 1.0	0.2

IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Utilisation des tables de corrélation

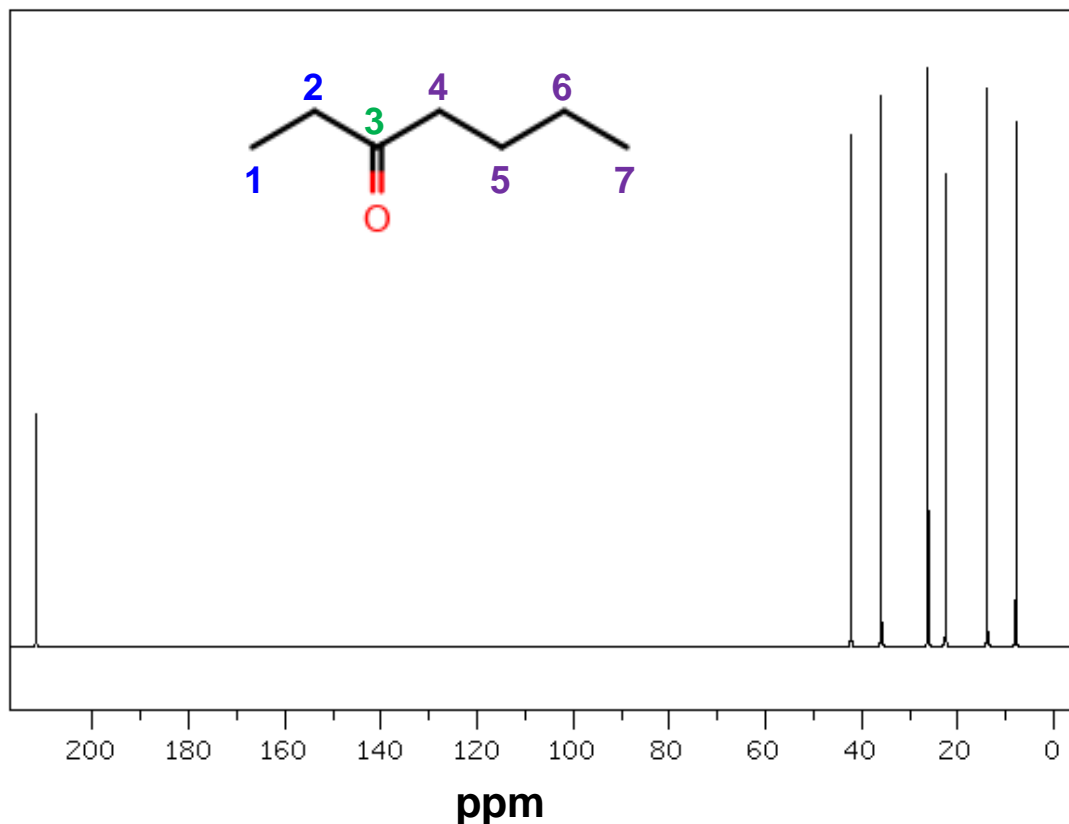


- C1 : on prend la valeur de base de l'éthane et on lui applique un β shift (S_β) de 2.3 ; $\delta = 5.7 + 2.3 = 8$ ppm.
- C2 : on a un α -shift (S_α) de 30,9 ; $\delta = 5.7 + 30.9 = 36.6$ ppm.
- C4 : valeur de base du butane ; $\delta = 13 + 30.9 = 43.9$ ppm.
- C5 : $\delta = 25 + 2.3 (S_\beta) = 27.3$ ppm.
- C6 : $\delta = 25 - 0.9 (S_\gamma) = 24.1$ ppm.
- C7 : $\delta = 13 + 2.7 (S_\delta) = 15.7$ ppm.

IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Utilisation des tables de corrélation

Prédire les $\delta^{13}\text{C}$ des carbones de l'heptan-3-one

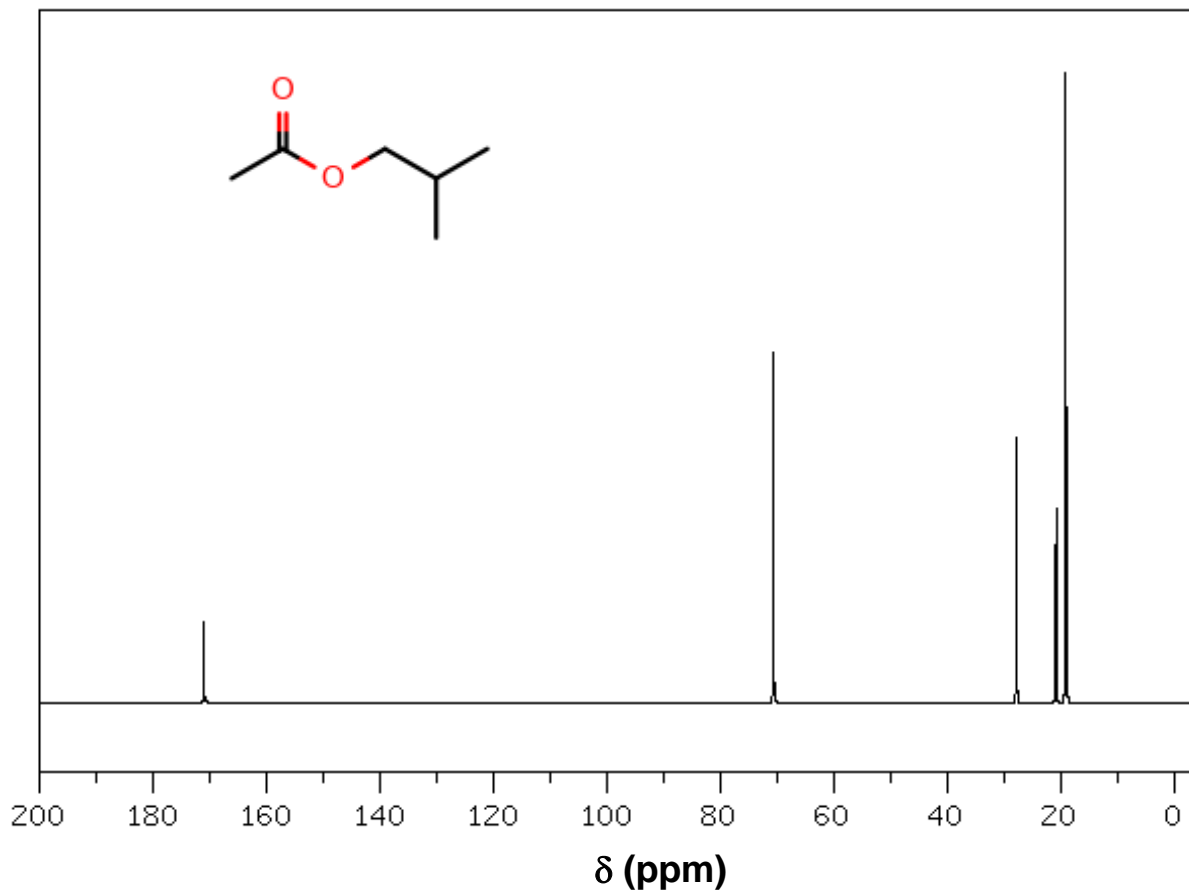


Carbone	δ (prédit)	δ (expérimental)
1	8	7.88
2	36.6	35.9
3	205-218	211.75
4	43.9	42.19
5	27.3	26.18
6	24.1	22.49
7	15.7	13.88

IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Autre exemple:

Acétate d'isobutyle



IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Utilisation des tables de corrélation

Estimation des déplacement chimiques de l'acétate d'isobutyle :

δC_1 : acétates $\delta(\text{CH}_3) = 20\text{-}22$ ppm.

δC_{3-5} : isobutane, δC_3 et $\text{C}_5 = 24$ et $\delta \text{C}_4 = 25$

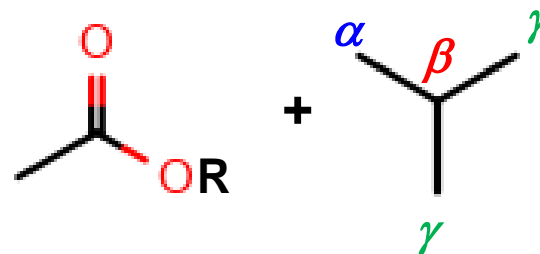
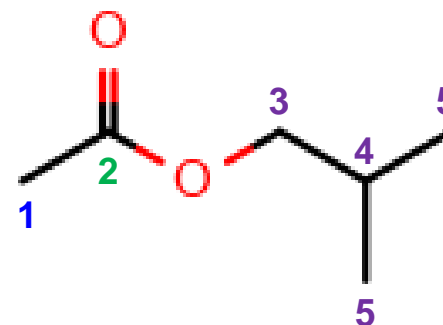
δC_2 : aliphatic esters, $\delta(\text{C}=\text{O}) = 169\text{-}176$

pour C_3 à C_5 , on applique un shift correspondant à OCOCH_3 en α , β et γ .

• (S_α) $\delta \text{C}_3 = 24 + 51.1 = 75.1$ ppm

• (S_β) $\delta \text{C}_4 = 25 + 7.1 = 32.1$ ppm

• (S_γ) $\delta \text{C}_5 = 24 - 4.8 = 19.2$ ppm



IV.8 Applications structurales et données de corrélations

Utilisation des tables de corrélation

Prédire les $\delta^{13}\text{C}$ des carbones de l'heptan-3-one

