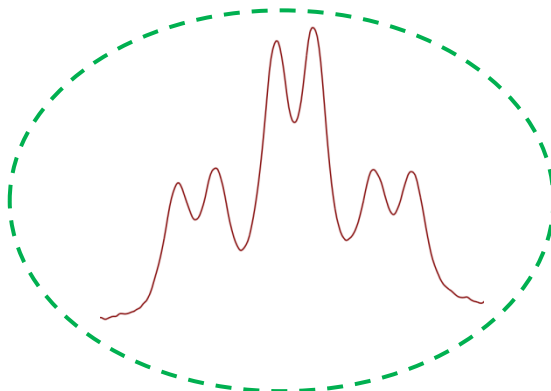
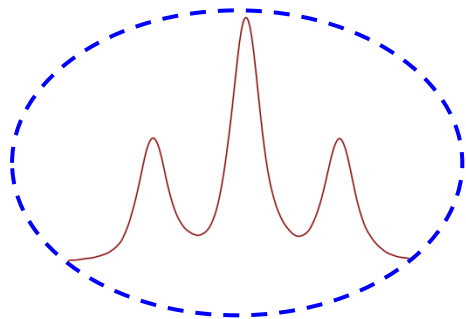
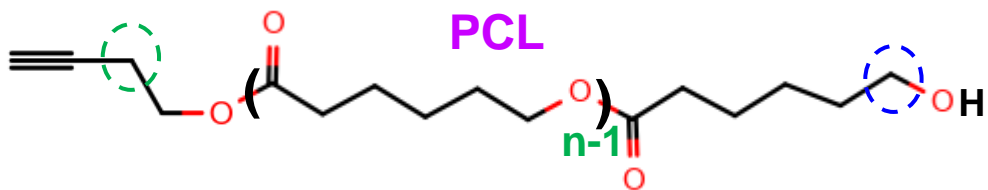


Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

11-10-2023

Lecture 5

RMN du ^1H



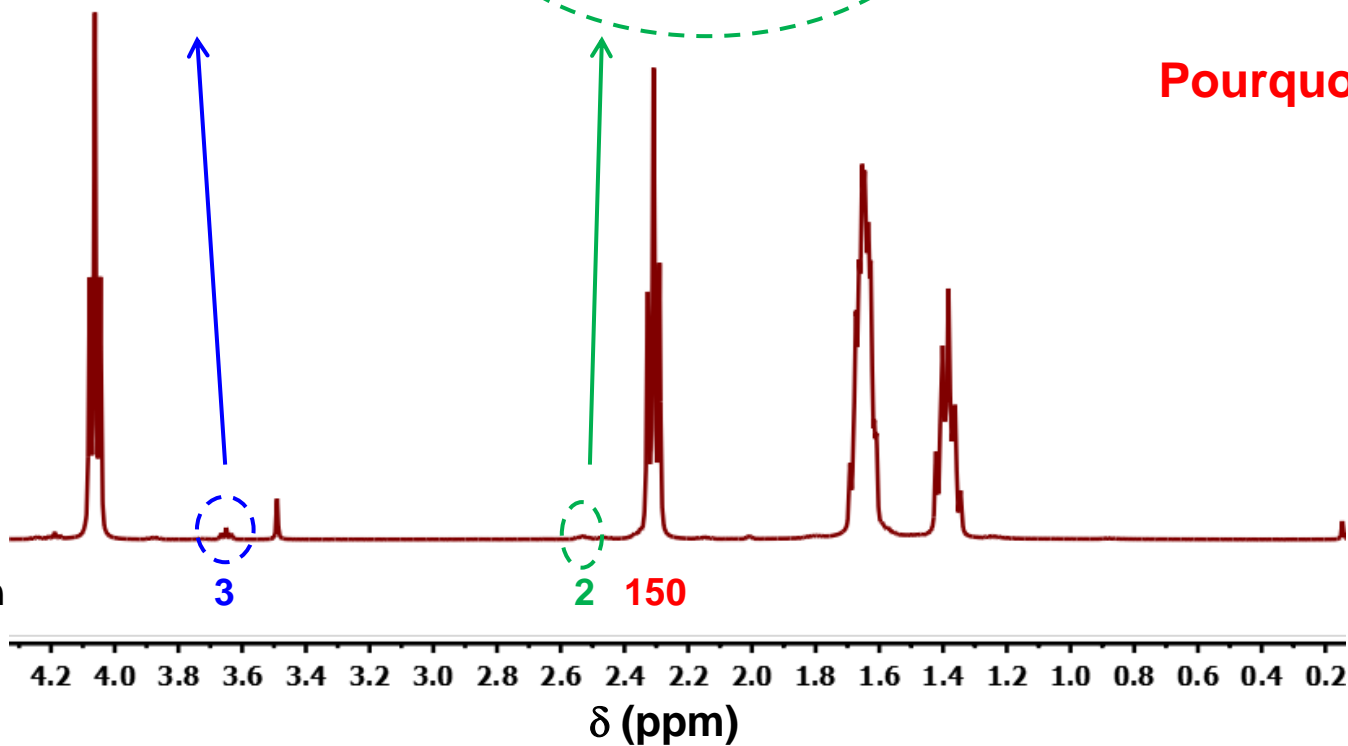
$$n = 150/3 = 50$$

$$n = 150/2 = 75$$

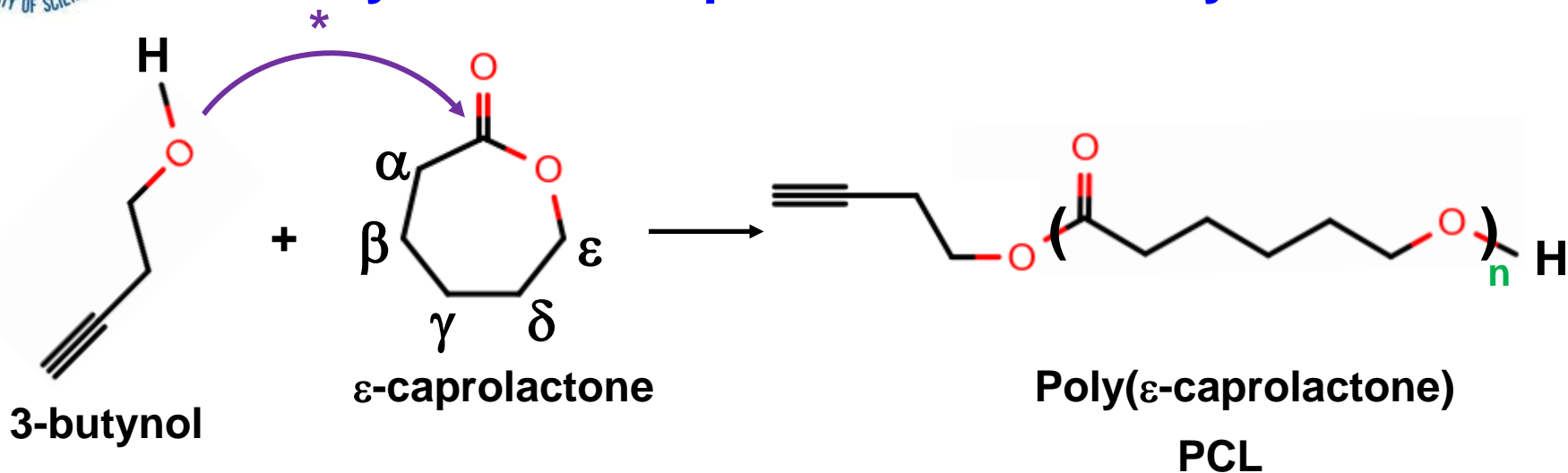
mais ... $75 \neq 50$!!!

Pourquoi ??

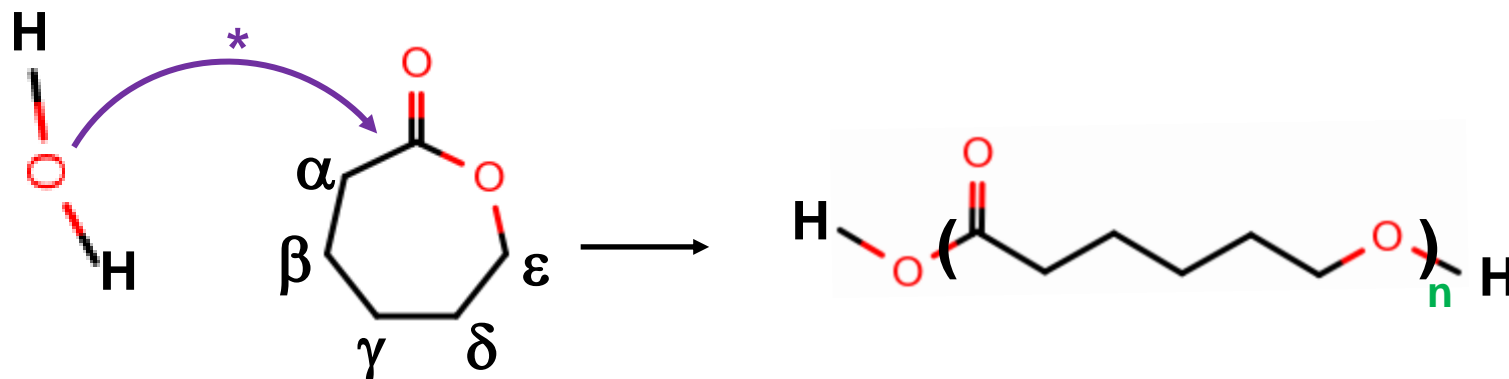
Intégration



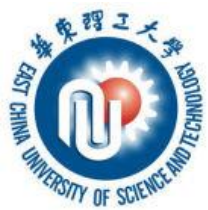
Polymérisation par ouverture de cycle



Si la réaction a lieu en présence de traces d'eau...



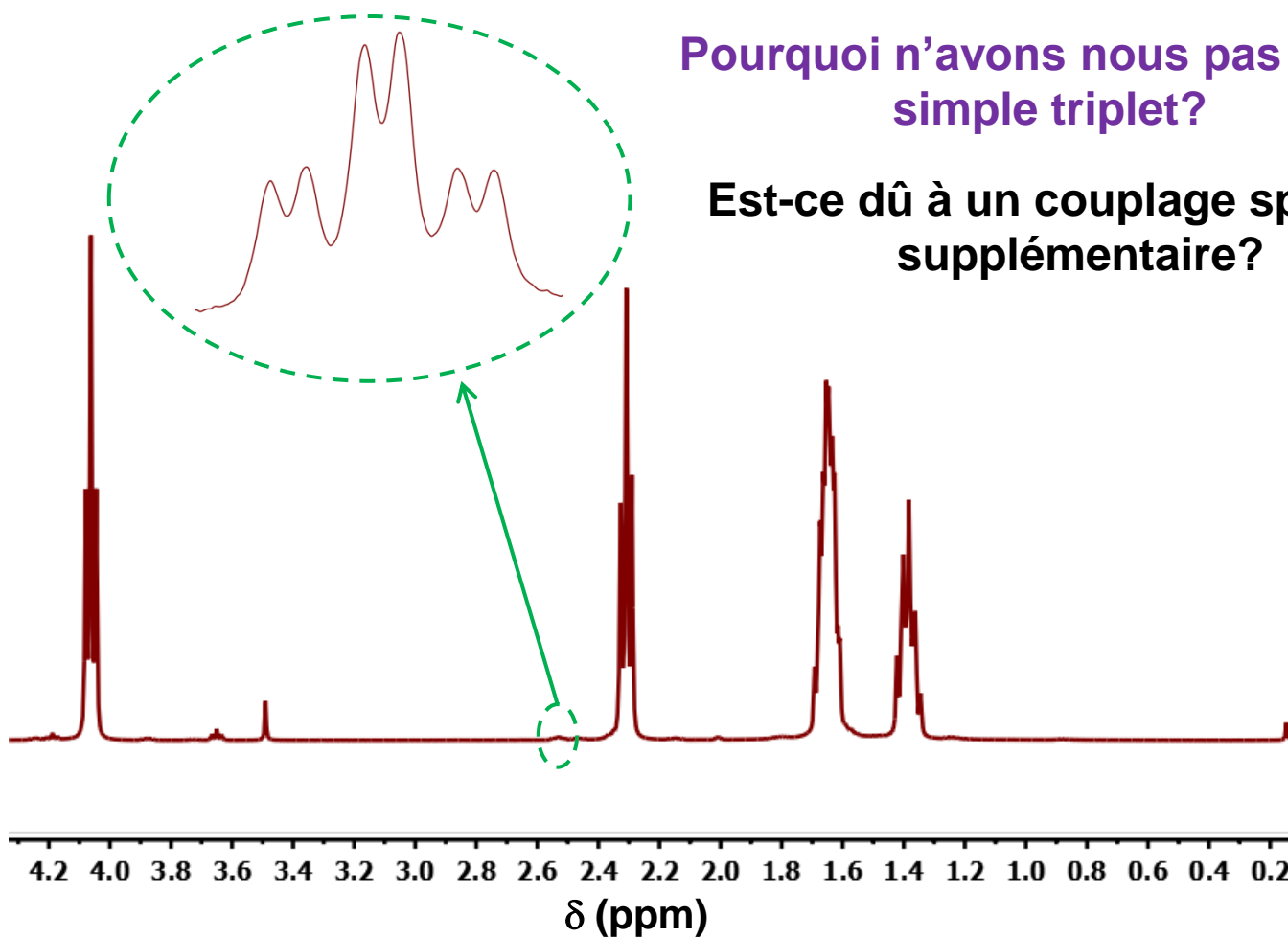
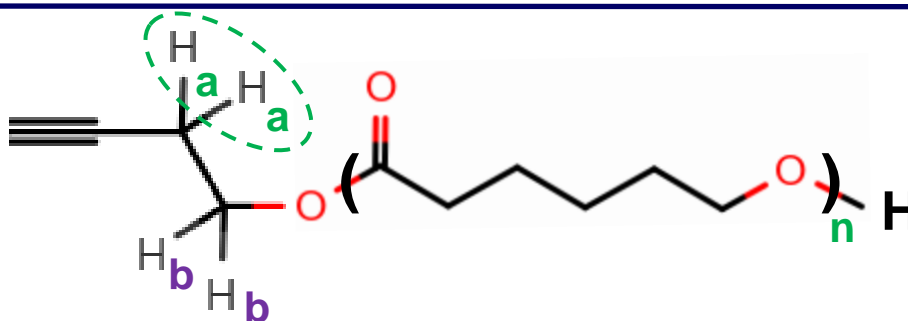
Certaines chaînes polymères n'ont donc pas de groupement alcyne.



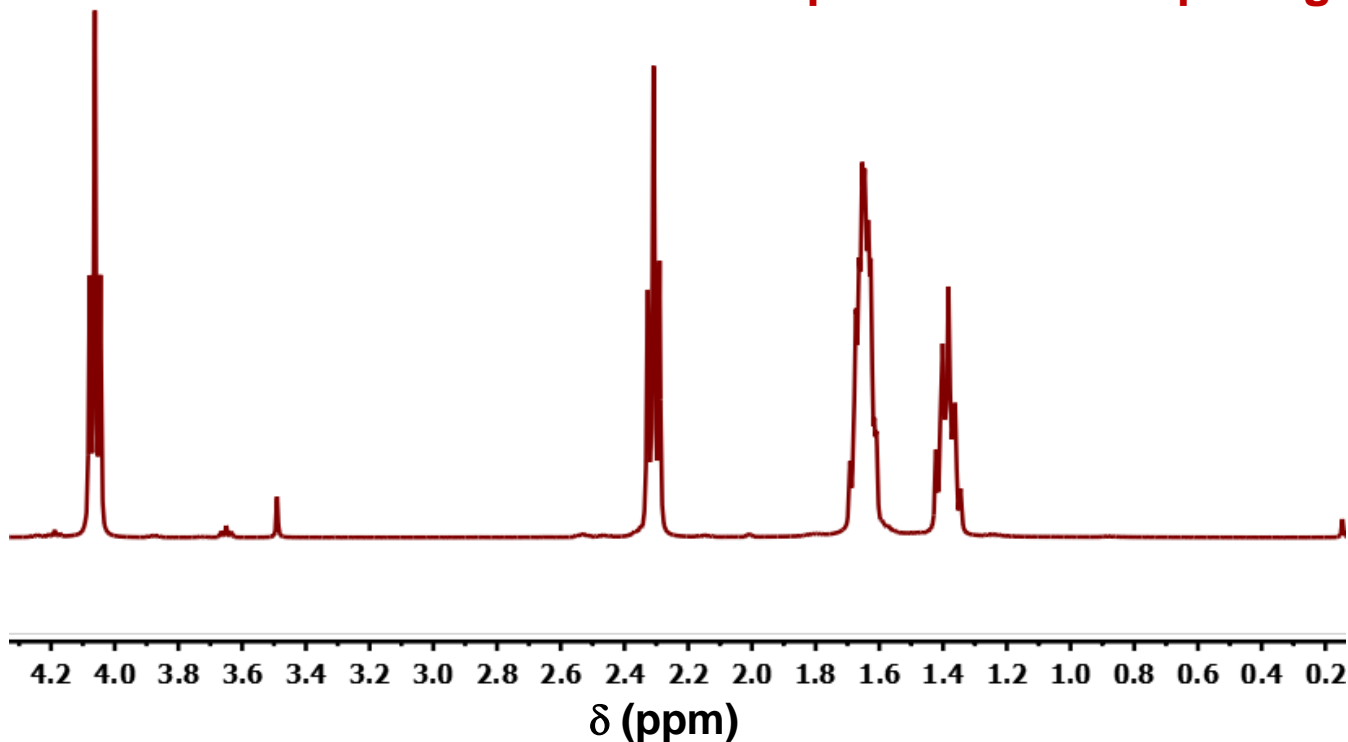
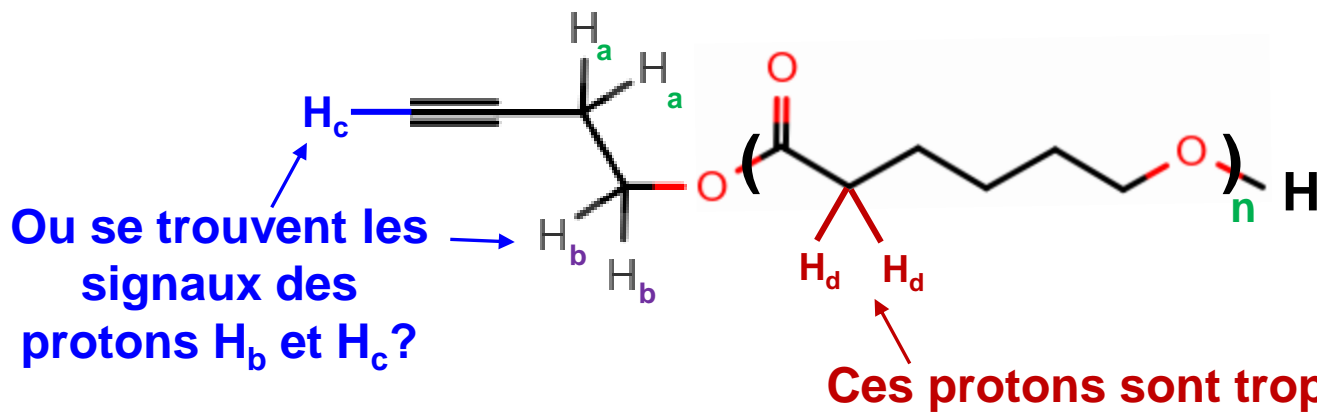
Quel est donc le degré de polymérisation
du PCL?

RMN du ^1H

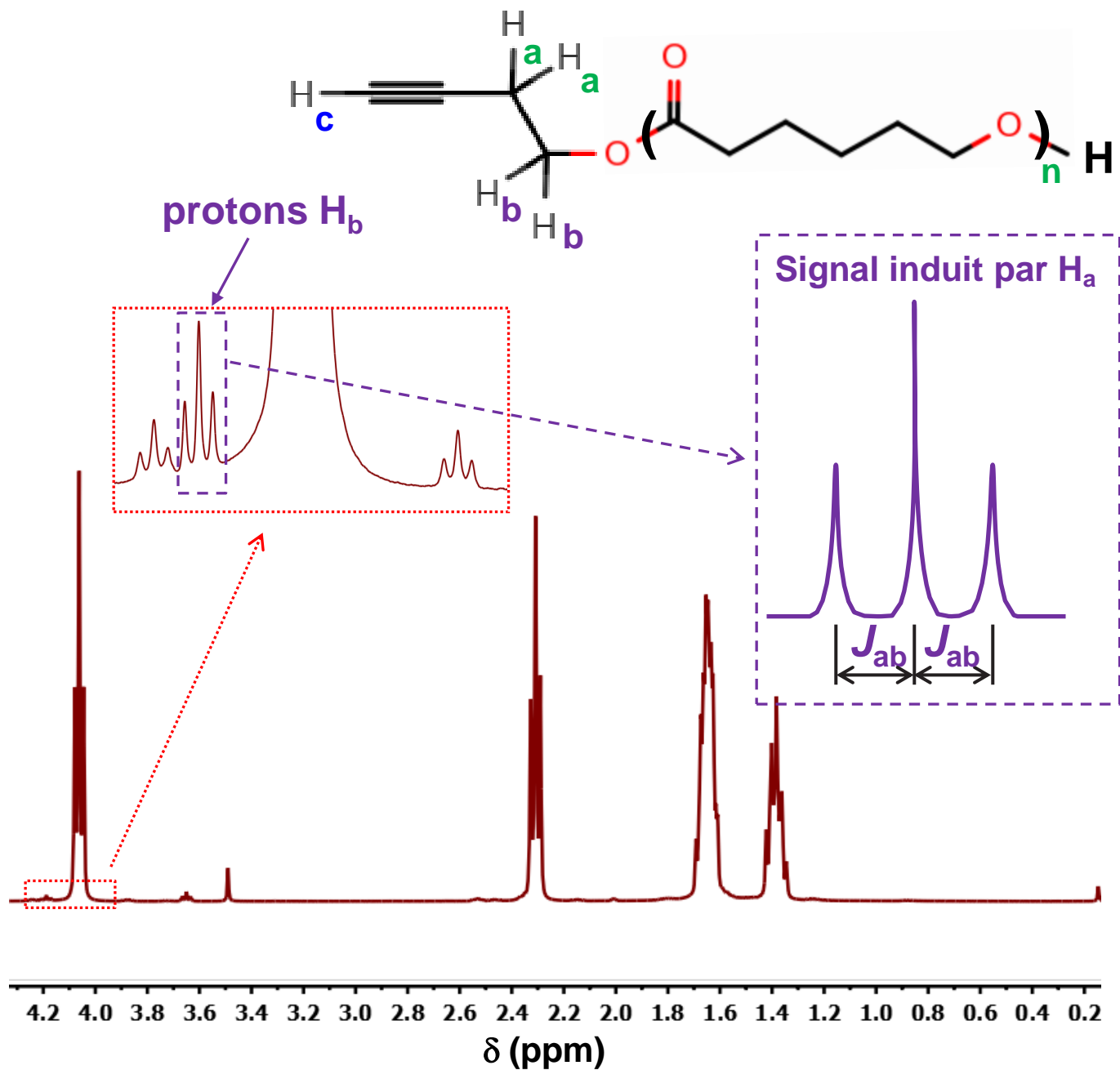
PCL



Il faut rechercher les protons voisins relativement proches



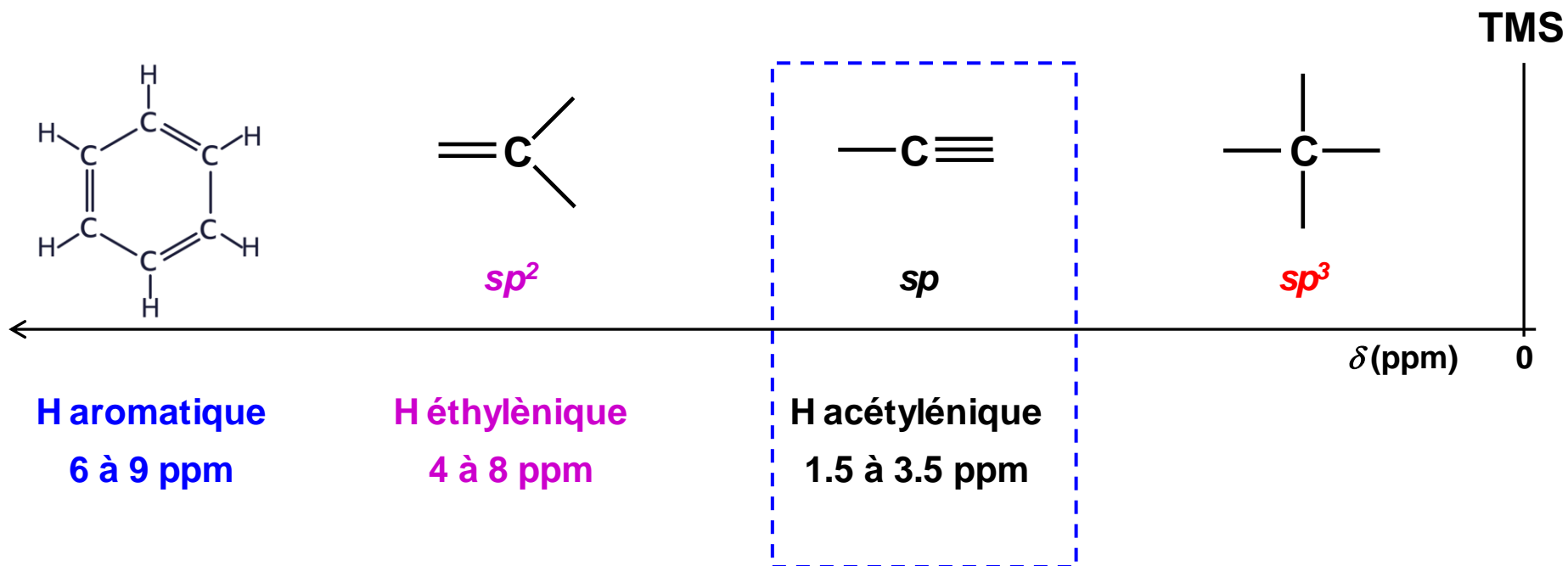
RMN du ^1H



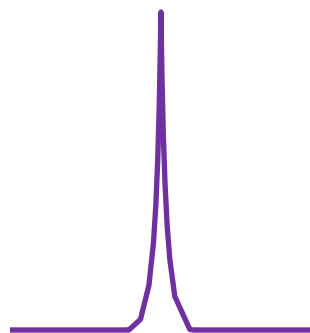
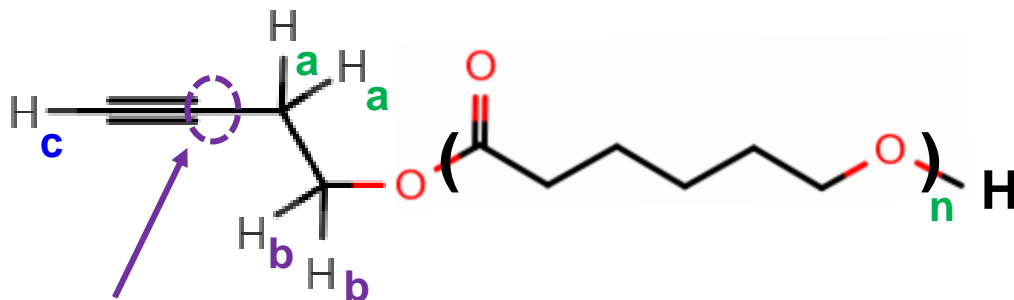
Pour le proton H_c

Hybridation sp (cours 3 / cours 4)

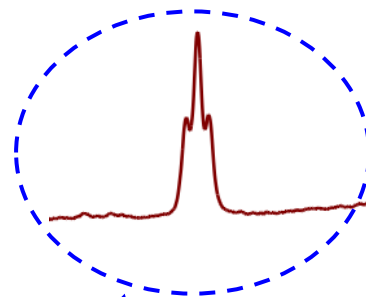
Dans le cas d'une hybridation sp , l'effet de déblindage est **masqué par les effets d'anisotropie**.



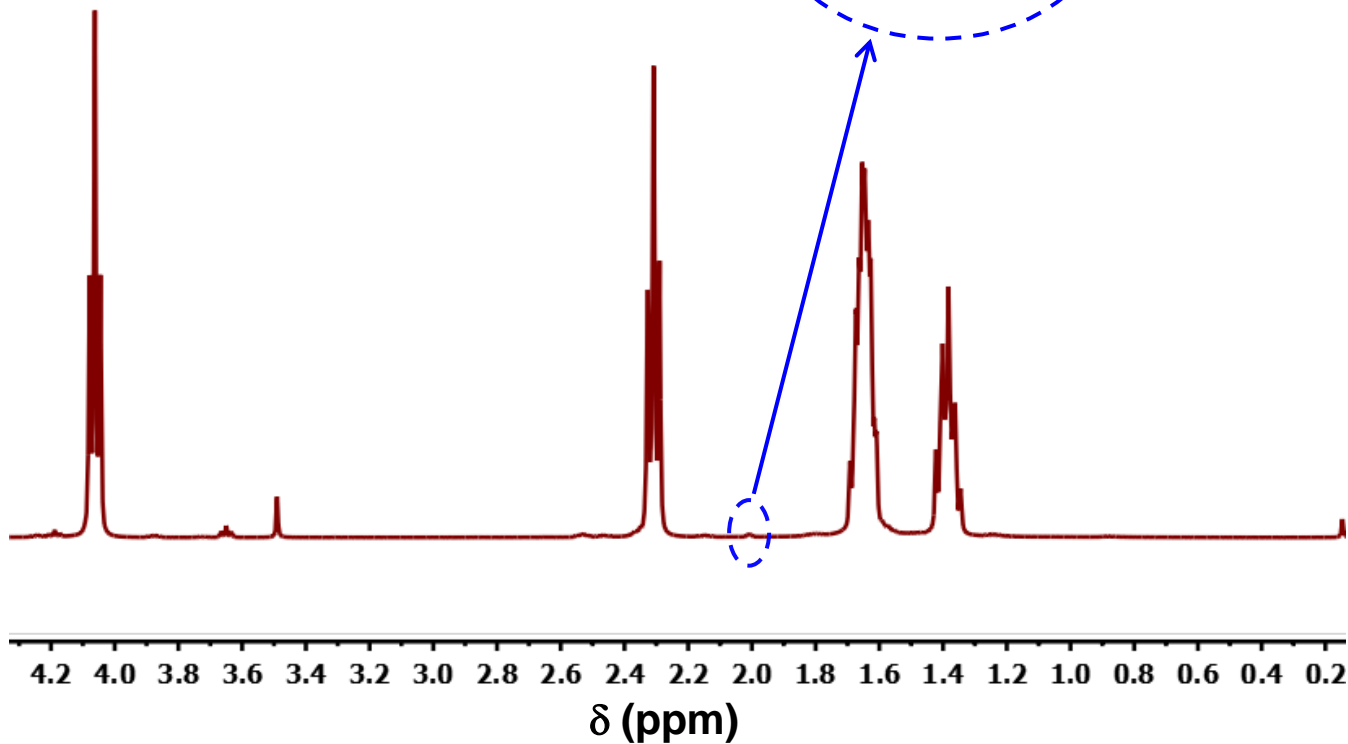
RMN du ^1H



Normalement on devrait avoir un singlet car pas de proton ici.



Pourquoi un triplet au lieu d'un singlet?



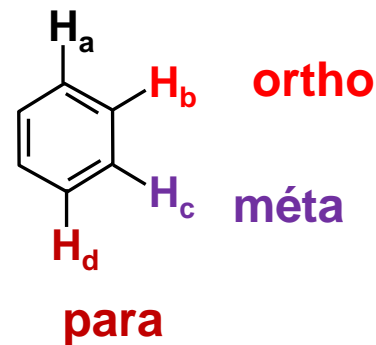
III.3 Couplage spin-spin

III.3.5 Composés aromatiques

J_{HaHb} : couplage ortho (3J), 7-10 Hz

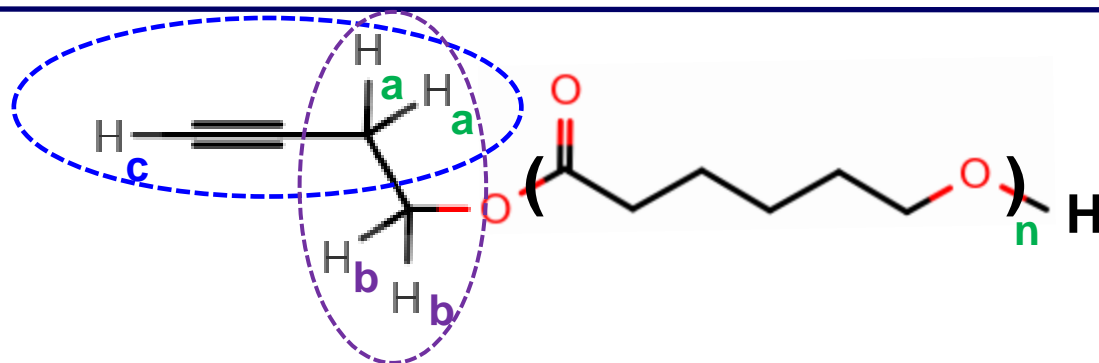
J_{HaHc} : couplage méta à longue distance (4J), 2-3 Hz

J_{HaHd} : couplage para à longue distance (5J), 0-1 Hz (généralement nul)



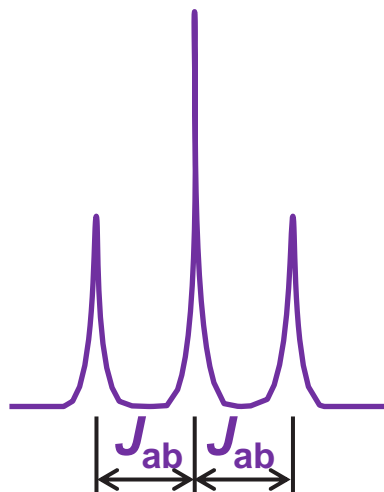
Couplage 4J aussi possible pour les alcynes

RMN du ^1H

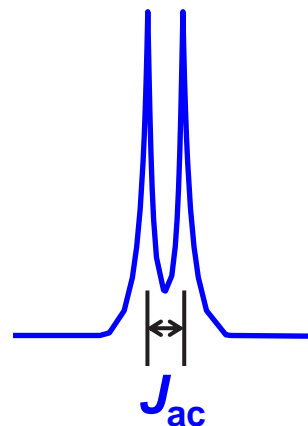


Nous avons donc $^4J_{ac}$ et $^3J_{ab}$, avec $^4J_{ac} < ^3J_{ab}$

Couplage 3J

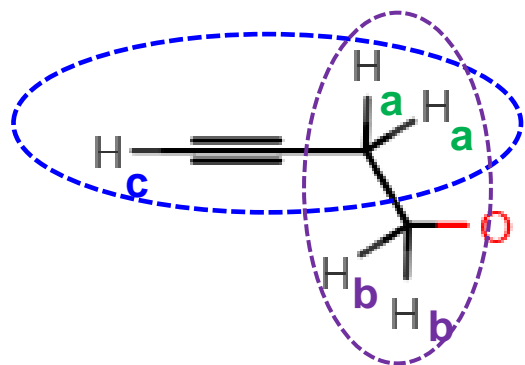


Couplage 4J

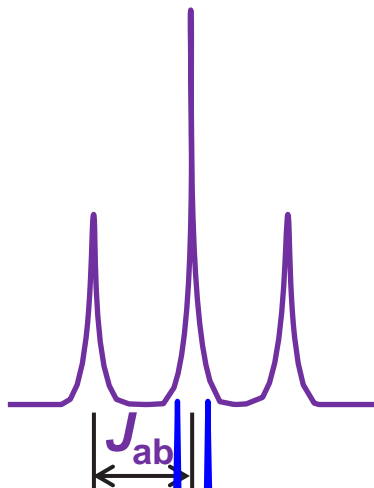


RMN du ^1H

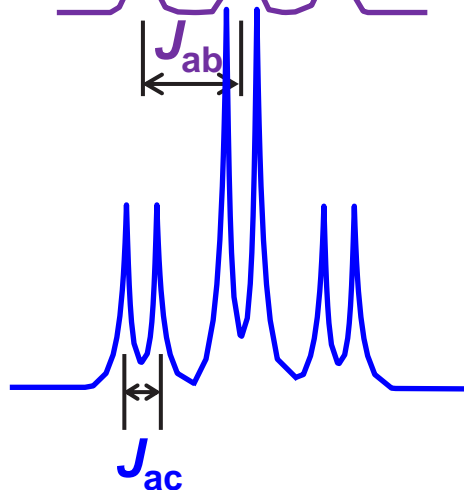
nous avons :



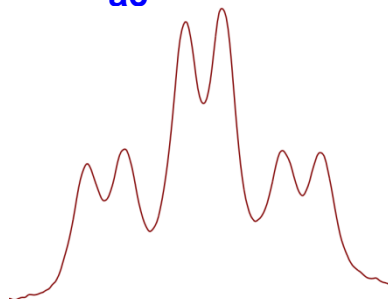
$$^4J_{ac} < ^3J_{ab}$$



Triplet dû à $^3J_{ab}$

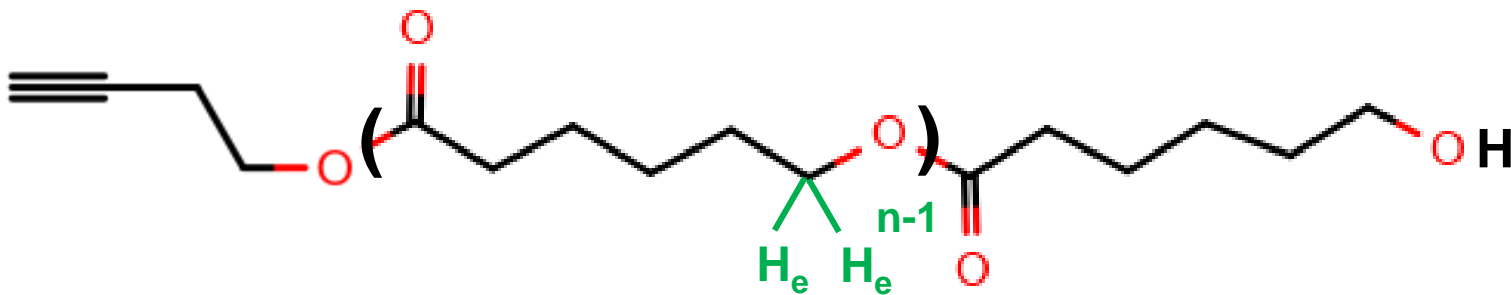


Chaque pic est
dédoublé à
cause de $^4J_{ac}$



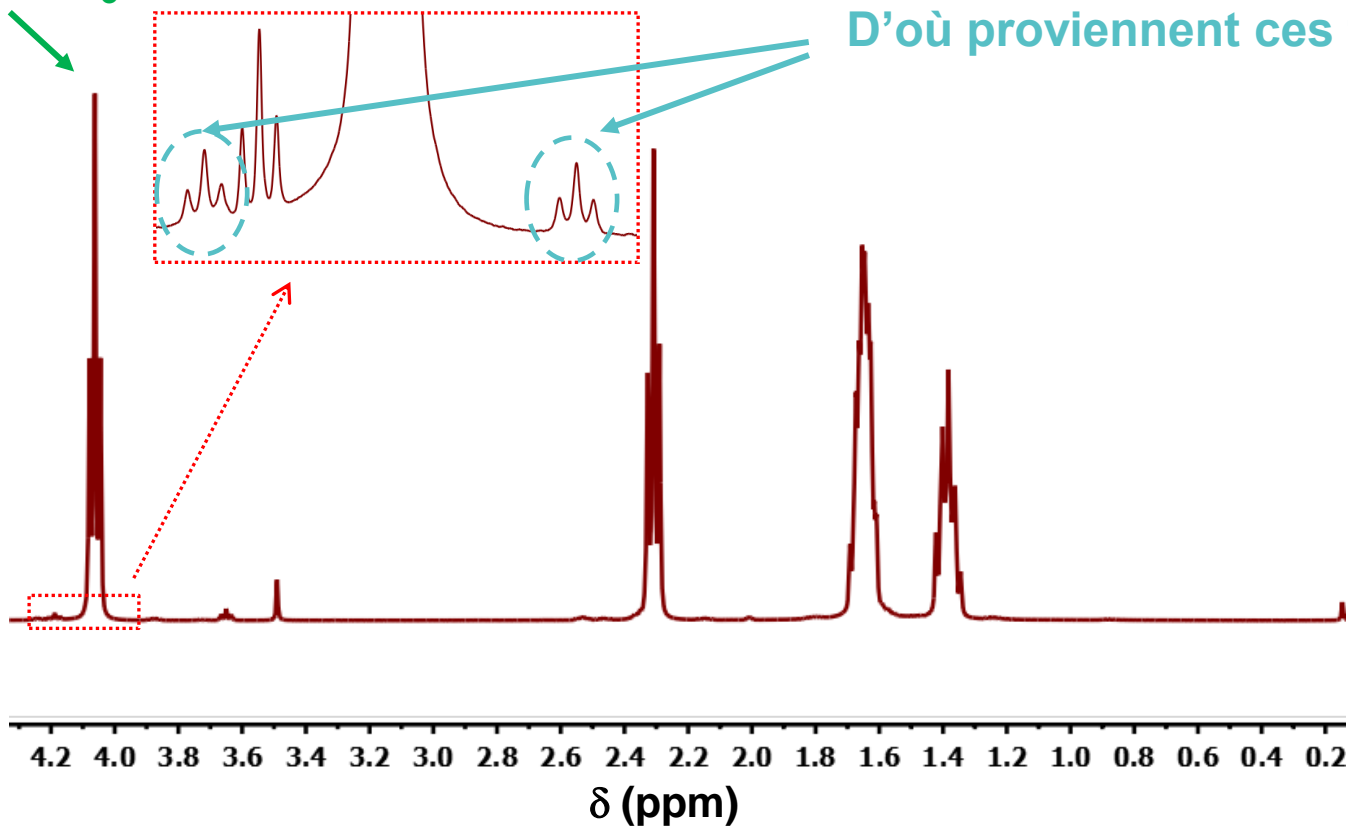
On retrouve bien
le signal
expérimental

RMN du ^1H

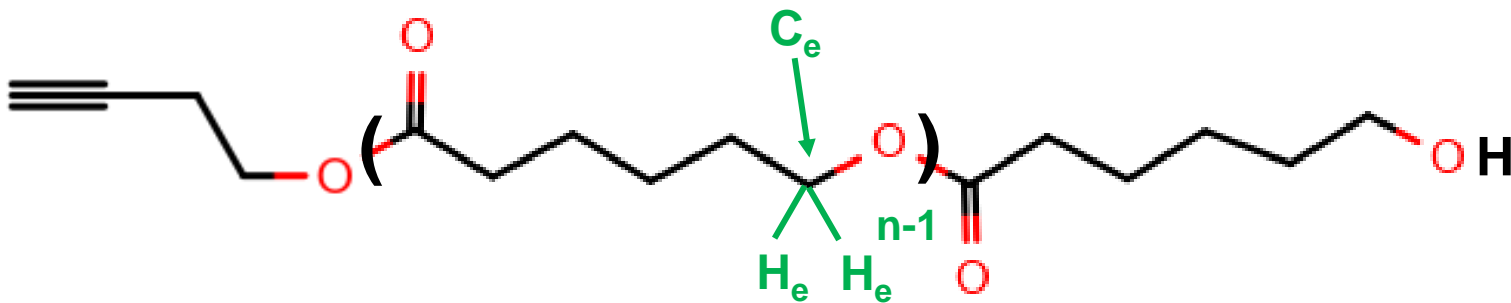


Pic protons H_e

D'où proviennent ces triplets?



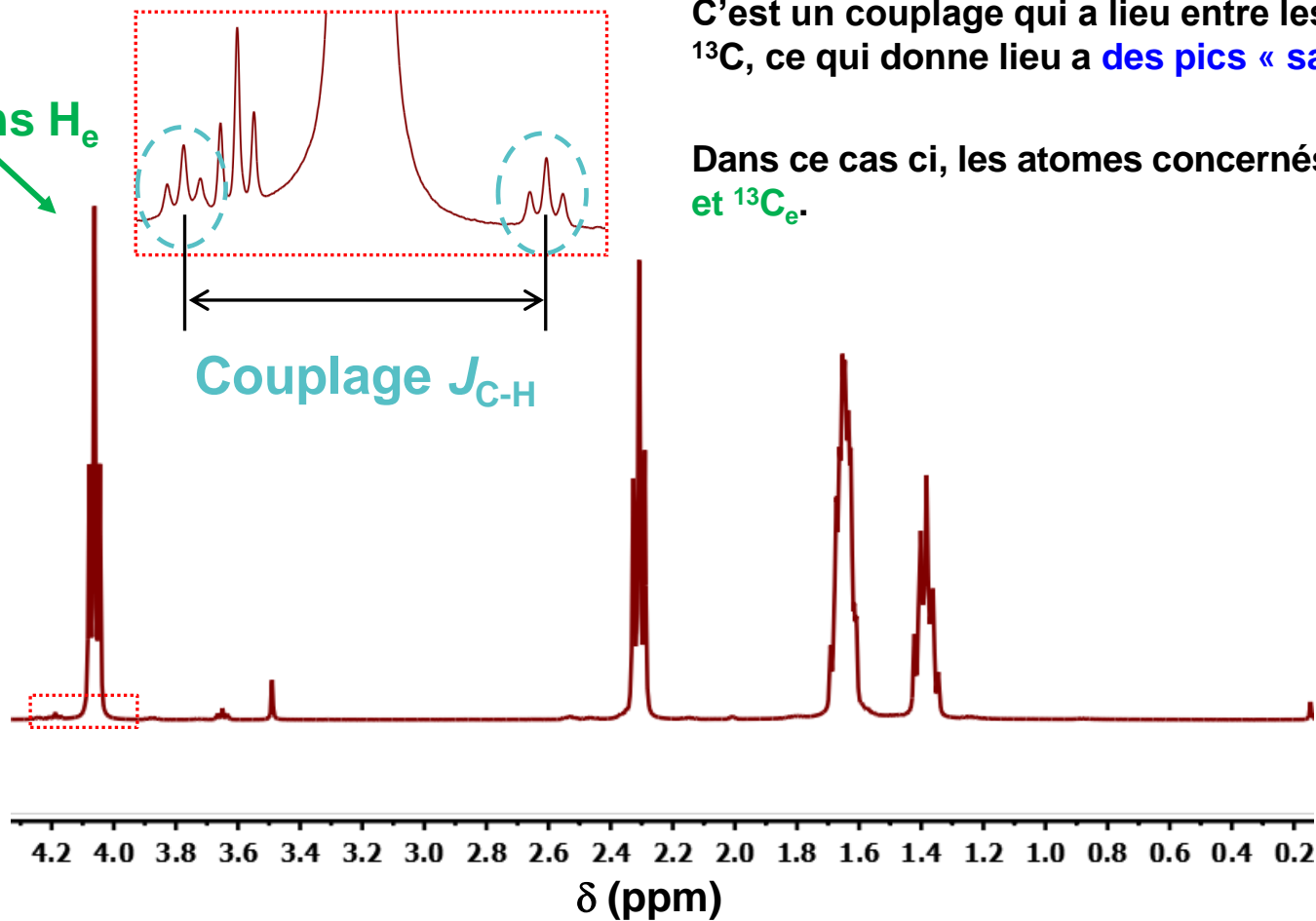
RMN du ^1H



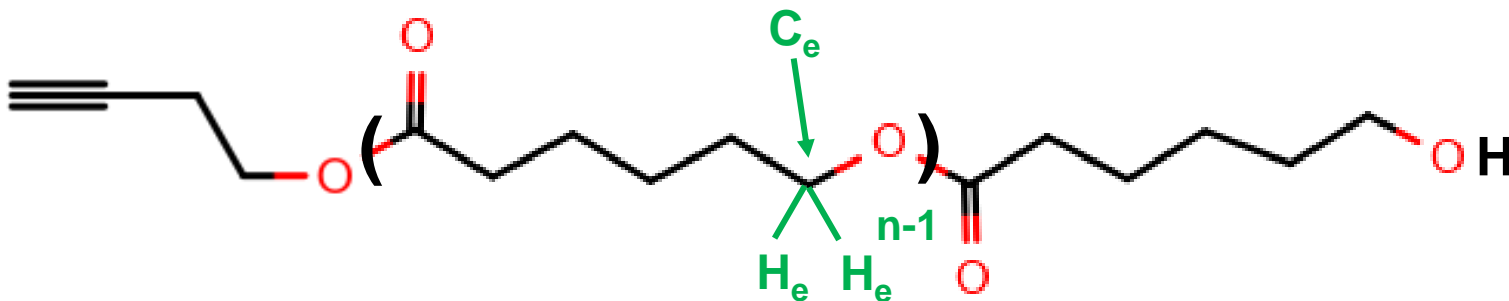
C'est un couplage qui a lieu entre les spins ^1H et ^{13}C , ce qui donne lieu à **des pics « satellites »**.

Dans ce cas ci, les atomes concernés sont $^1\text{H}_e$ et $^{13}\text{C}_e$.

Pic protons H_e

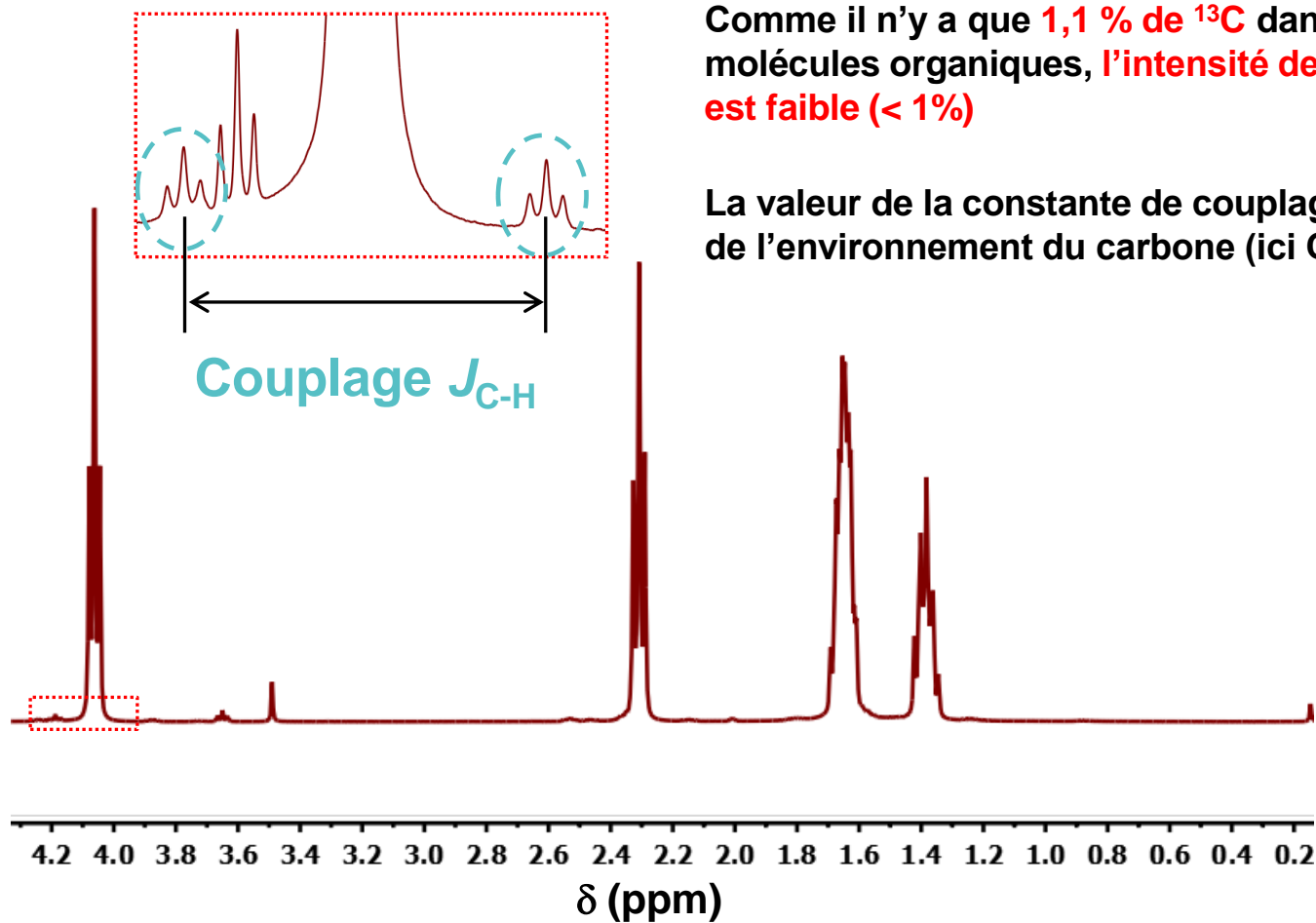


RMN du ^1H



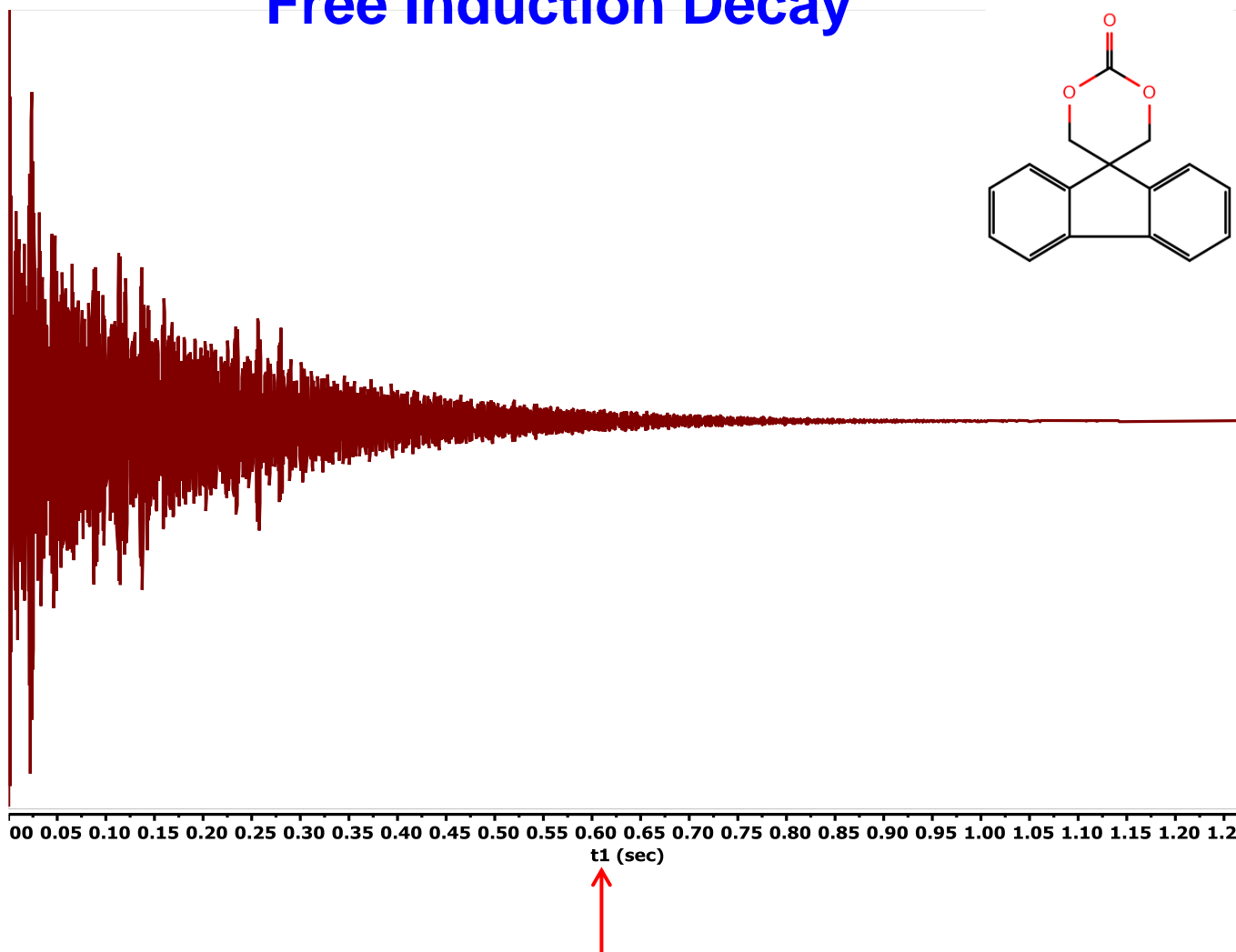
Comme il n'y a que **1,1 % de ^{13}C** dans les molécules organiques, **l'intensité de ces pics est faible (< 1%)**

La valeur de la constante de couplage dépend de l'environnement du carbone (ici C-O).



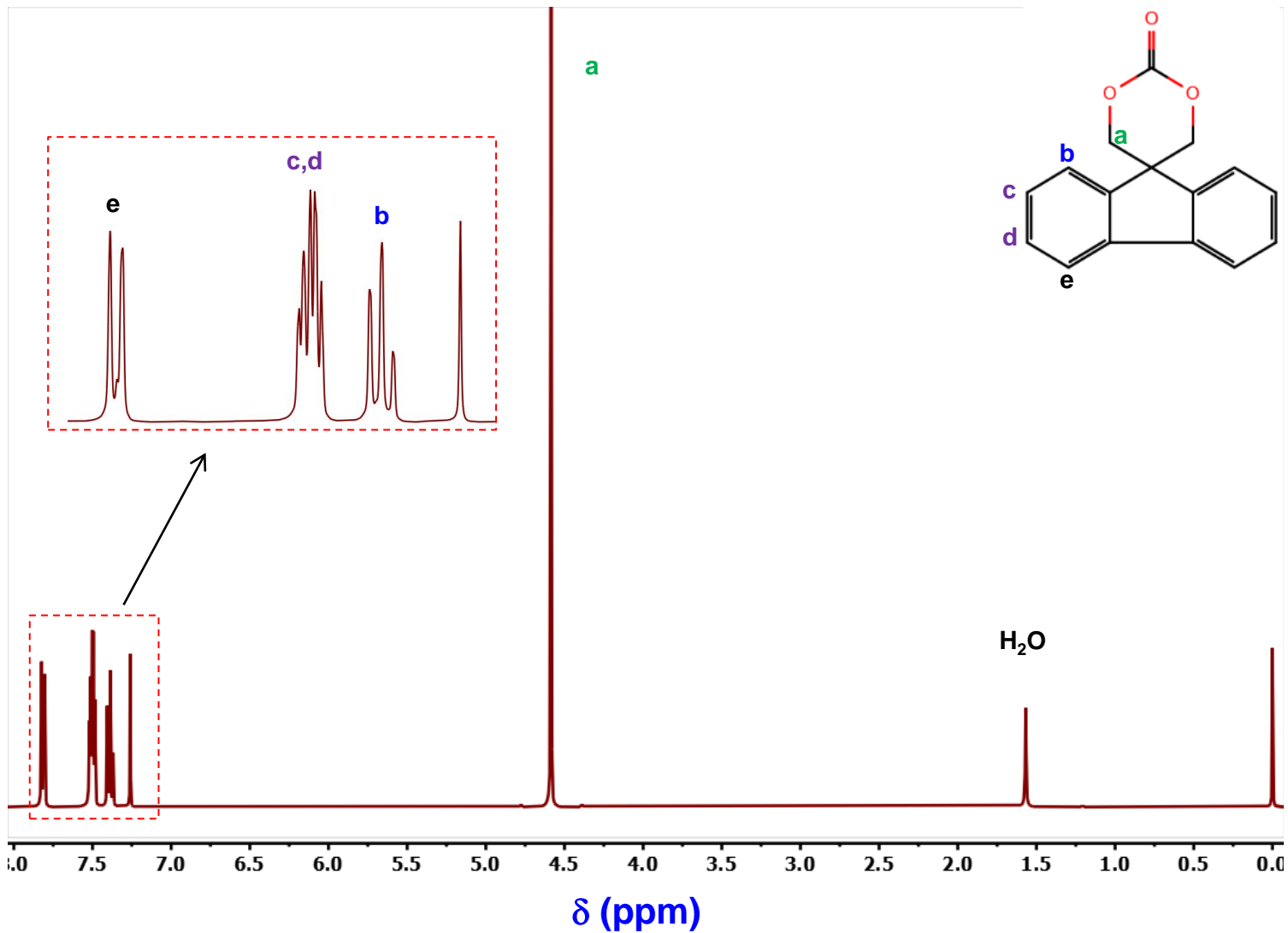
Exemple de spectre FID

Free Induction Decay

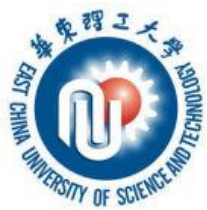


Notez que c'est une échelle en temps. Le spectre RMN tel qu'on le connaît est obtenue via une transformée de Fourier

Spectre obtenu après la transformée de Fourier



RMN du ^{13}C



Pour la RMN du ^{13}C , les signaux sont moins intenses que pour la RMN du ^1H .

Il n'y a que 1,1 % de ^{13}C dans les molécules organiques et il n'est pas pensable de synthétiser systématiquement des échantillons enrichis en ^{13}C .

La valeur du **rapport gyromagnétique** du ^{13}C est $\frac{1}{4}$ de celle du ^1H :

Question

En quoi ce second point influence l'intensité du signal RMN?

Les valeurs du **rapport gyromagnétique** du ^{13}C est celle du ^1H sont:

$$\gamma_{\text{C}} = 0,6728 \cdot 10^8 \text{ (rad.T}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{) pour } ^{13}\text{C}$$

$$\gamma_{\text{H}} = 2.67 \cdot 10^8 \text{ (rad.T}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{) pour } ^1\text{H}$$

Dans un champ de **1,9 Tesla**, quelle valeur à la fréquence de précession du ^1H et celle du ^{13}C ?

$$\Delta E = h\nu = \frac{g_I \mu_N}{2\pi h} B_0 = \gamma \hbar B_0$$

$$\nu_{\text{H}} = 80 \text{ MHz}$$

$$\nu_{\text{C}} = 20 \text{ MHz}$$

Cela diminue donc forcément la différence entre les populations de spins dans chaque niveau (répartition de Boltzmann). En effet :

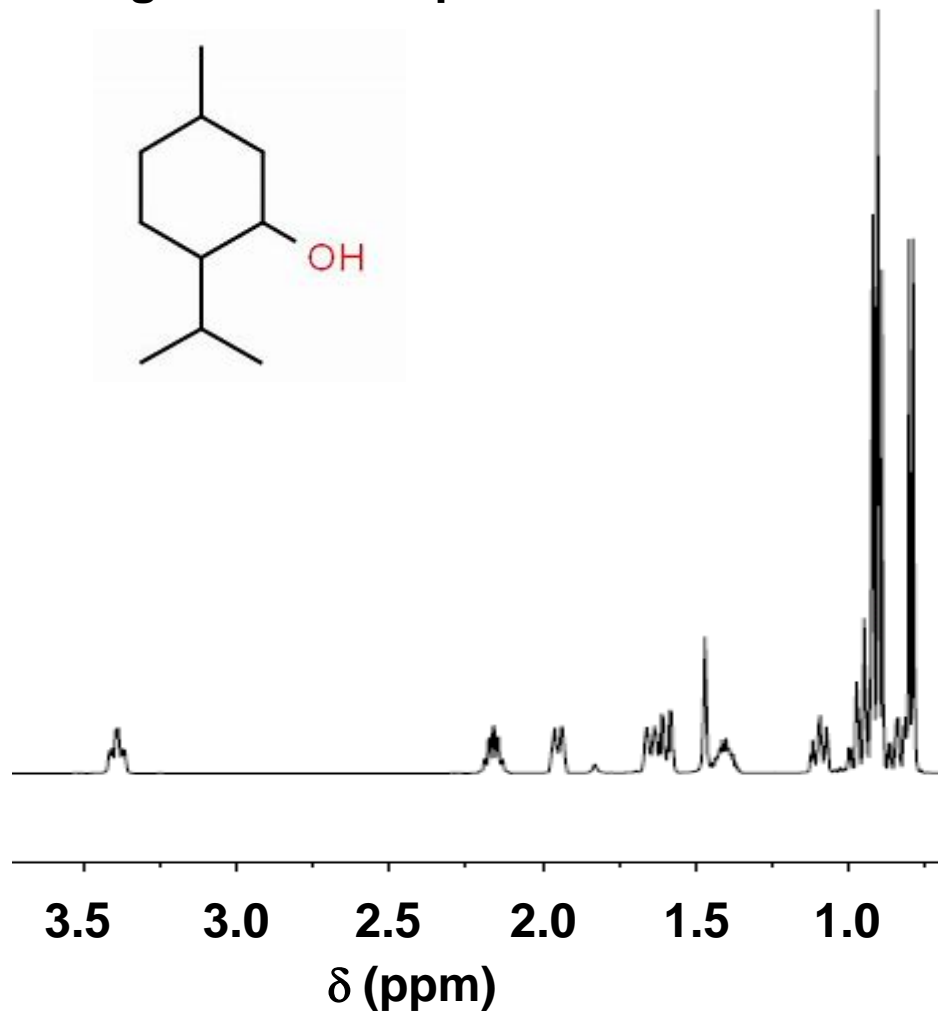
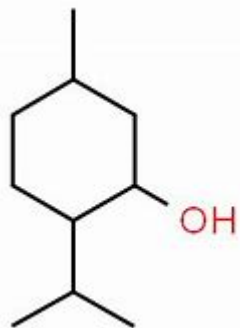
$$N_{\beta} / N_{\alpha} = e^{(-\Delta E / kT)}$$

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = e^{(-\gamma \hbar B_0 / kT)}$$

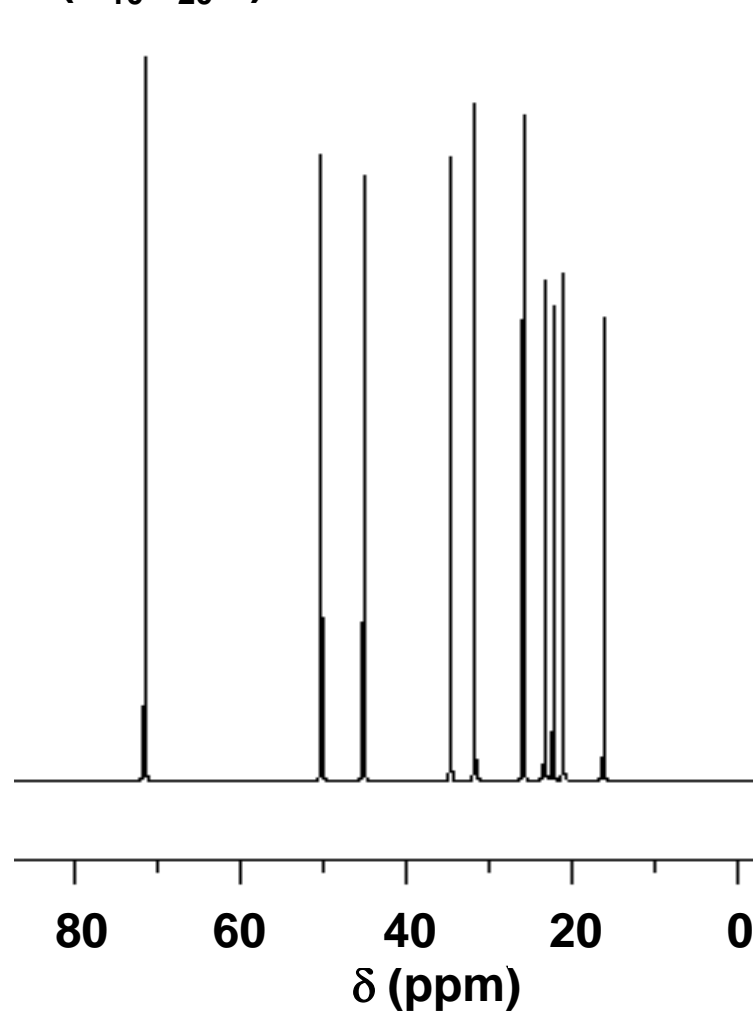
$$[N_{\alpha} / N_{\beta}]_{\text{H}} = 1.000013$$

$$[N_{\alpha} / N_{\beta}]_{\text{C}} = 1.000003$$

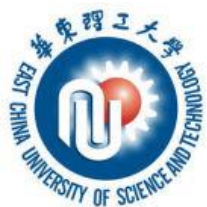
Regardons les spectres ^1H et ^{13}C du menthol ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$)



^1H RMN



$^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ RMN

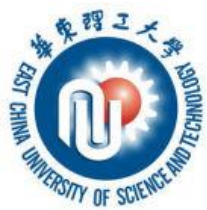


IV.1 Résolution

Chacun des 10 signaux figurant dans le spectre correspond à un signal de résonance d'un carbone du menthol ; on peut se faire deux réflexions évidentes :

Le spectre ^{13}C est beaucoup plus simple et beaucoup mieux résolu que le spectre ^1H .

Dans le spectre ^1H , l'échelle n'est que de 4 ppm (320 Hz) alors qu'elle est de 70 ppm (1400 Hz) en ^{13}C ; ceci veut dire que les différences de δ dans un spectre ^{13}C sont environ 20 fois plus importantes que dans le spectre ^1H .



IV.2 Multiplicité

^{13}C et ^1H ont tous les deux un nombre quantique de spin identique $I = \frac{1}{2}$, si bien qu'on peut s'attendre à voir dans les spectres les effets de couplage ^{13}C - ^{13}C et ^{13}C - ^1H .

En raison de la faible abondance naturelle du ^{13}C , il n'est pas statistiquement possible de trouver deux ^{13}C voisins dans la même molécule et **le couplage (^{13}C - ^{13}C) n'est jamais observé.**

Par contre, les **couplages résultant de l'interaction ^{13}C - ^1H sont observables dans les spectres ^{13}C** , ce qui les rend souvent très complexes.

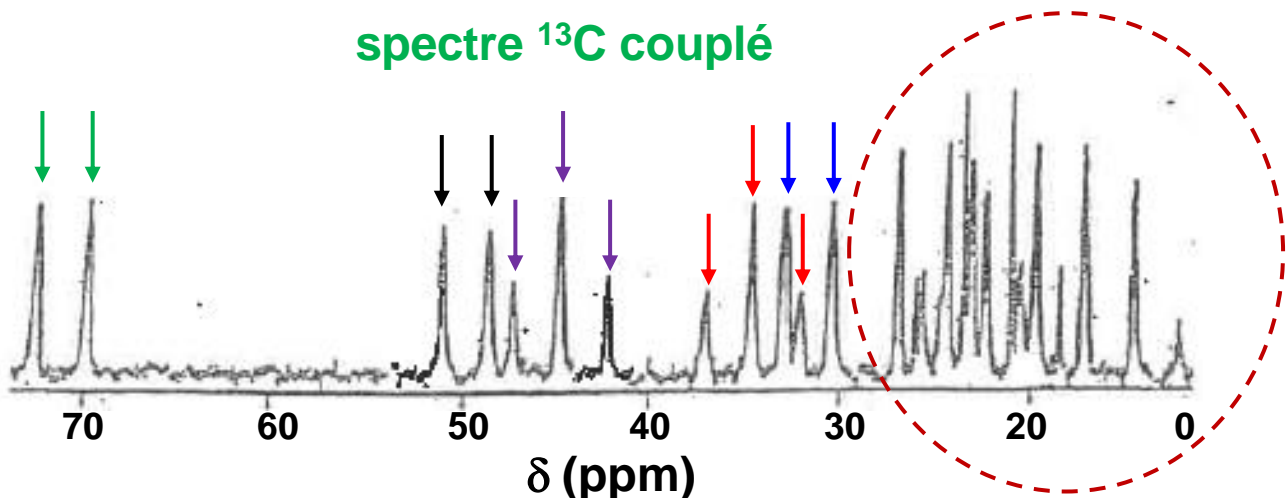
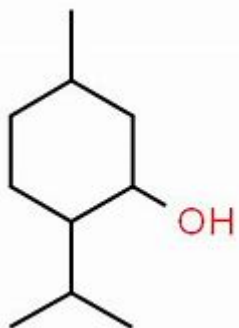
IV.2 Multiplicité

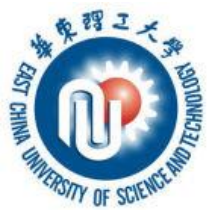
Pour l'exemple du menthol : dans le cas de signaux isolés, **comme dans la partie 30-70 ppm**, on peut déduire le nombre de protons fixés au carbone. On distingue ainsi :

- un doublet à 32 ppm
- un triplet à 35 ppm
- un triplet à 45 ppm
- un doublet à 50 ppm
- un doublet à 70 ppm

Partie complexe du spectre ^{13}C couplé

spectre ^{13}C couplé





IV.3 Découplage à large bande

Ceci est un découplage hétéronucléaire. Comme on ne désire pas découpler un type de proton particulier, on irradie tous les protons simultanément en envoyant un signal intense autour de 80 MHz avec une fenêtre assez large.

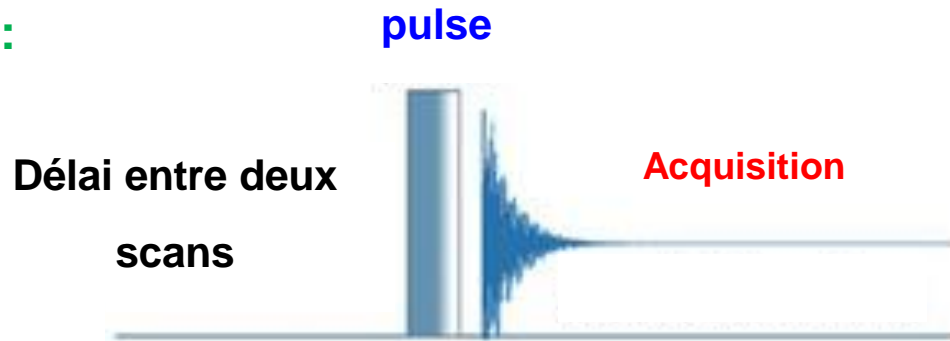
On obtient ainsi une saturation de la résonance des protons ($N_\alpha = N_\beta$)

Comme la fenêtre de fréquence d'irradiation est large, on parle de spectre découplé du proton (découplage total)

On utilise alors la notation $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ pour identifier un spectre ^{13}C découplé du proton.

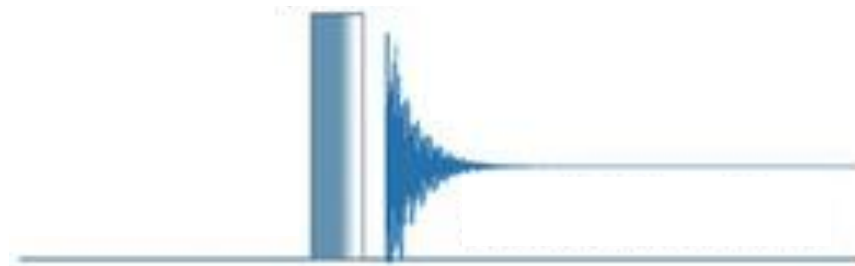
IV.3 Découplage à large bande

Petit rappel:



On superpose une **seconde irradiation** à la fréquence moyenne de **résonance du proton**.

Séquence pour le ^{13}C :

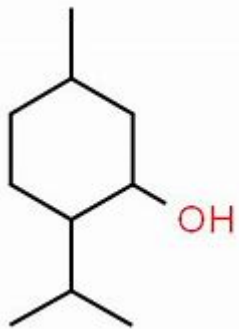
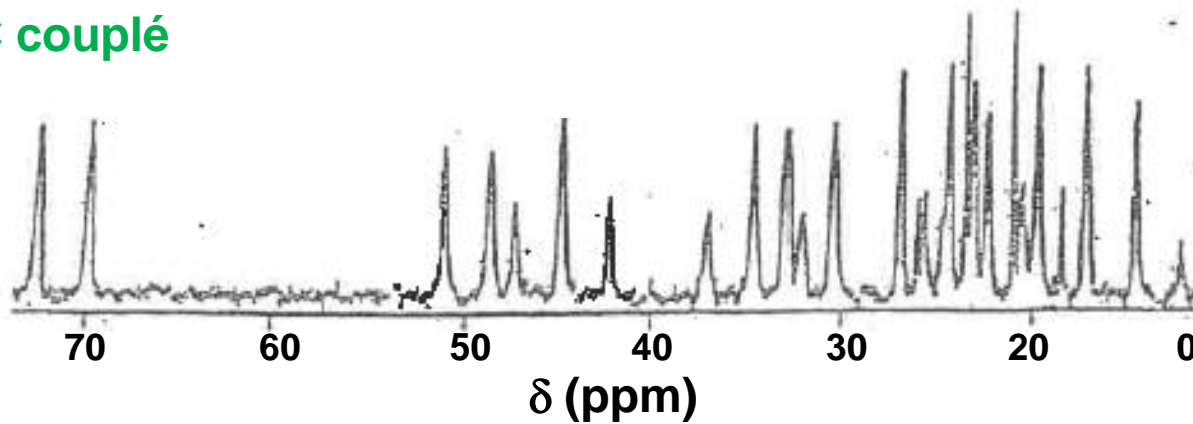


Séquence pour le ^1H :

Découpleur

IV.3 Découplage à large bande

spectre ^{13}C couplé



$^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ RMN

