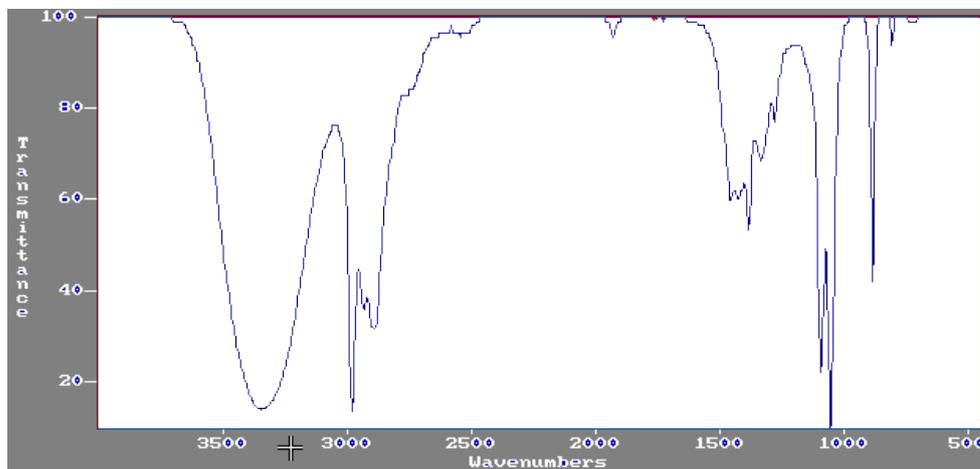


Série de TD n°08
(Résonnance magnétique nucléaire RMN)

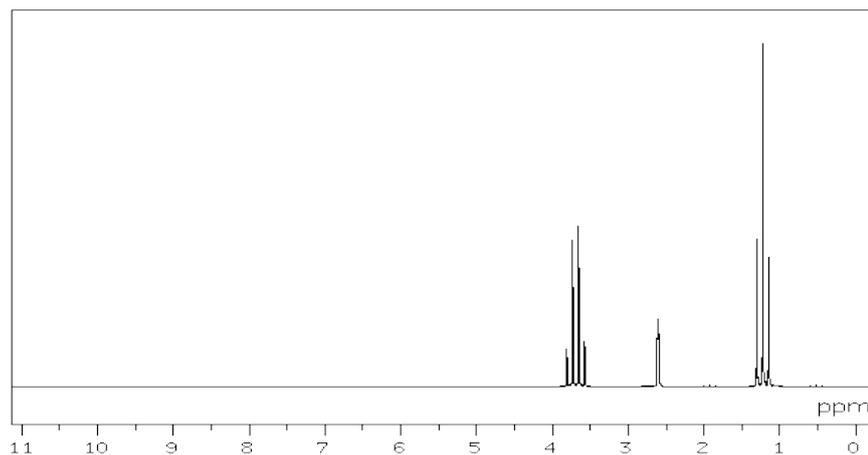
EXERCICE N°1 :

On considère une molécule de formule brute C_2H_6O .

Son spectre IR est le suivant:



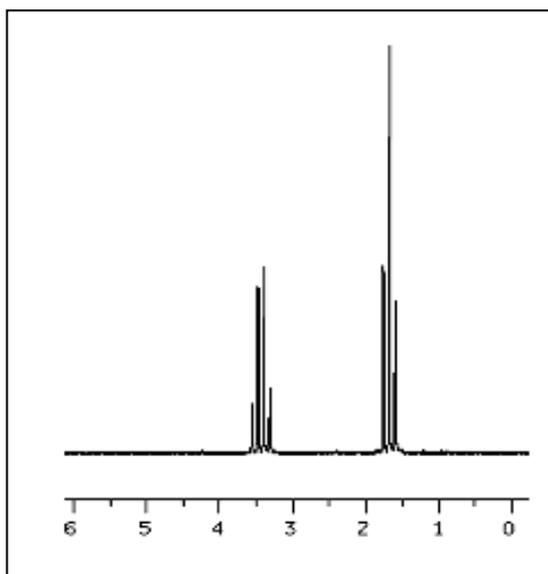
Son spectre RMN est le suivant:



Commentez les deux spectres et en déduire la formule semi-développée de cette molécule et son nom.

EXERCICE N°2 :

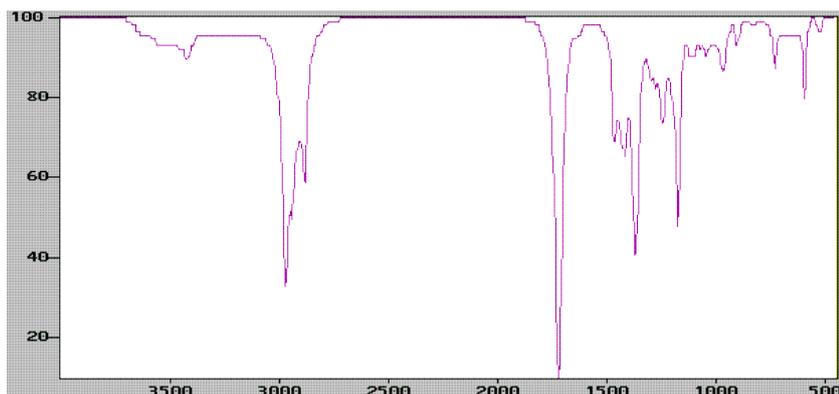
1. On considère le bromure d'éthyle de formule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$, identifier dans une formule semi-développée les protons équivalents (isochrones).
2. Dans le spectre RMN du H, donné ci-contre, donner le type, le déplacement chimique de chaque massif.
3. Donner la règle de multiplicité des signaux.
4. Attribuer à chaque famille un signal en expliquant la multiplicité des signaux observés et l'influence du Br sur la position de chaque pic par rapport à l'origine.



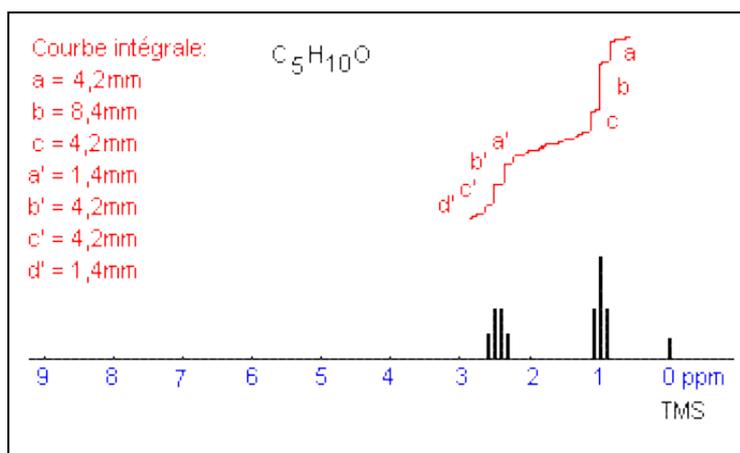
EXERCICE N°3 :

On considère une molécule de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

On examine son spectre IR:



Puis on examine son spectre RMN (reconstitué):

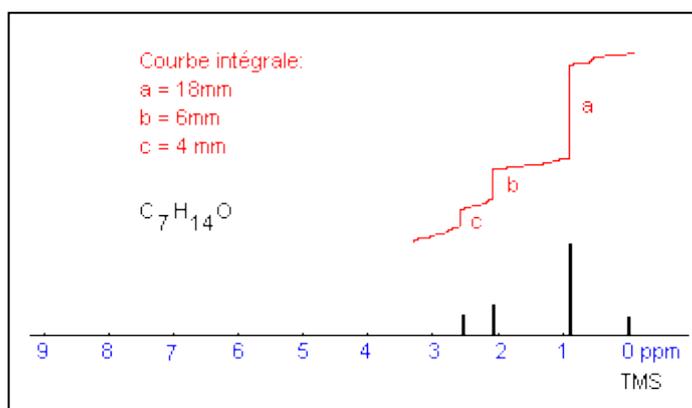


On souhaite en déduire sa formule semi-développée.

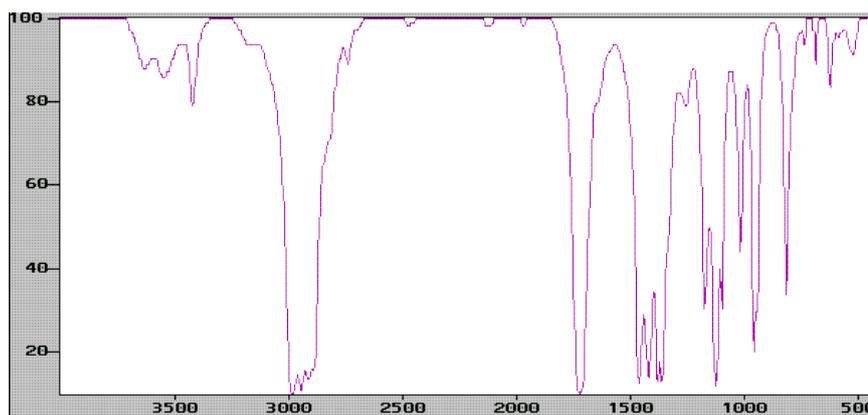
EXERCICE N°4 :

On considère la molécule de formule brute $C_7H_{14}O$

On examine son spectre IR



Puis on examine son spectre RMN (reconstitué):



Déduire sa formule semi-développée.

CORRYGE TYPE

METHODE D'ANALYSE D'UN SPECTRE DE RMN :

*Protons équivalents : dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont dis équivalents s'ils ont le même environnement chimique.

Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

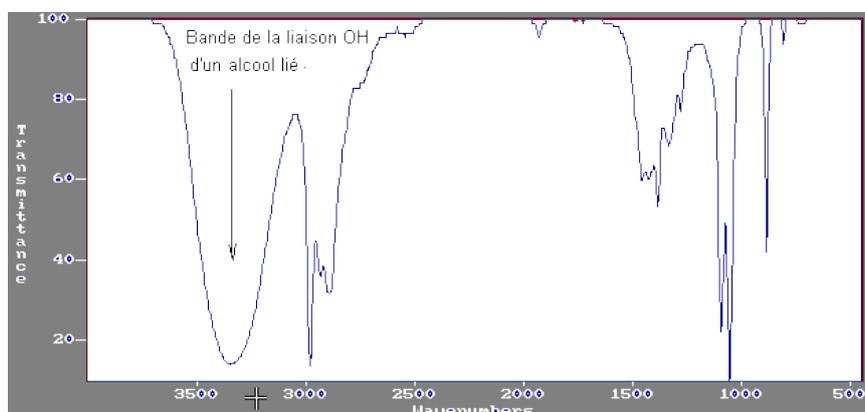
*Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.

*Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.

*Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.

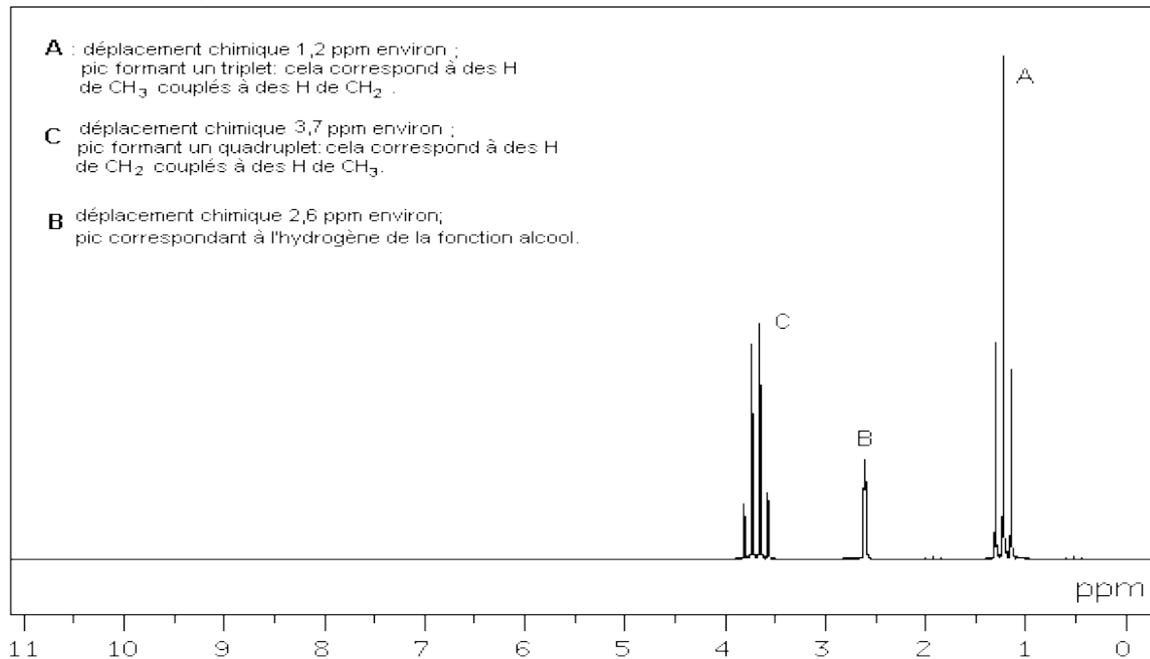
*Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.

EXERCICE N°1 :



La molécule est un alcool ; ce renseignement peut suffire (avec la formule brute C_2H_6O) à conclure qu'il s'agit de l'éthanol CH_3-CH_2-OH .

On analyse le spectre RMN:



- Règle de multiplicité (m) des signaux :

$m = n + 1$ avec n le nombre de protons voisins du (ou des) proton concerné

A : famille de 3 protons équivalents H du CH₃, couplés à 2 protons H voisins du CH₂

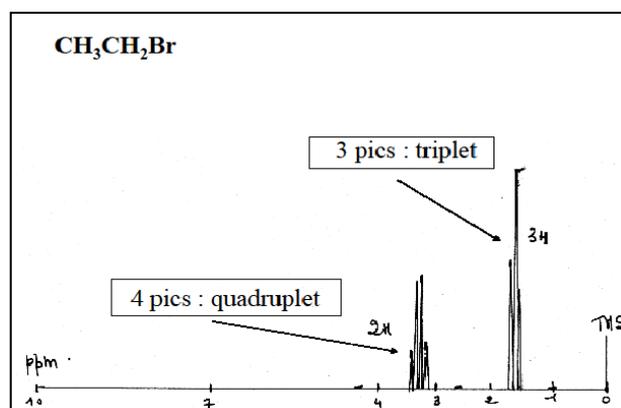
⇒ $m = 2 + 1 = 3$ → le signal est donc un triplet à 1,2 ppm.

C : famille de 2 protons équivalents H du CH₂, couplés à 3 protons H voisins du CH₃

⇒ $m = 3 + 1 = 4$ → le signal est donc un quadruplet à 3,7 ppm.

B : le signal est un singulet à 2.6 ppm correspondant à l'hydrogène de la fonction alcool.

EXERCICE N°2 :



1. $\text{H}_{3(\text{A})}\text{C}-\text{CH}_{2(\text{B})}-\text{Br}$
 A : 3 protons isochrones
 B : 2 protons isochrones

2.

δ (ppm)	Nature du signal
1,7	triplet
3,4	quadruplet

Les valeurs de déplacement chimique correspondent au milieu du massif.

3. Règle de multiplicité (m) des signaux :

$m = n + 1$ avec n le nombre de protons voisins du (ou des) proton concerné

4. A)

$\text{H}_{3(\text{A})}\text{C}-$: famille de 3 protons équivalents, couplés à 2 protons $\text{H}_{(\text{B})}$ voisins

$\Rightarrow m = 2 + 1 = 3 \rightarrow$ le signal est donc un triplet à 1,7 ppm.

$\text{H}_{2(\text{B})}\text{C}-$: famille de 2 protons équivalents, couplés à 3 protons $\text{H}_{(\text{A})}$ voisins

$\Rightarrow m = 3 + 1 = 4 \rightarrow$ le signal est donc un quadruplet à 3,4 ppm.

- B)

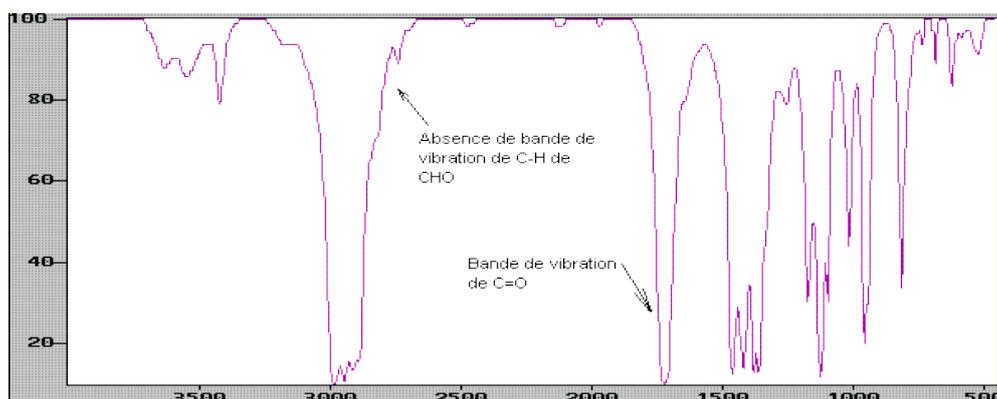
Le brome (Br) est un atome électronégatif et donc électroattracteur.

Les atomes de protons H portés par un atome de carbone C lui même lié à un atome électronégatif tel que le Br seront déblindés c'ad qu'ils auront une valeur élevée du déplacement chimique δ (ppm) et leur signal de résonance sera éloigné de l'origine, c'est le cas des $\text{H}_{2(\text{B})}$ dont le $\delta = 3.4$

Inversement, les H portés par un atome de carbone C lui même éloigné du Br, comme c'est le cas pour les $\text{H}_{3(\text{A})}$ seront blindés et auront une faible valeur du déplacement chimique δ (ppm) car l'effet électro attracteur diminue avec la distance. Leur pic de résonance est alors proche de l'origine avec un $\delta = 1.7\text{ppm}$.

EXERCICE N°3 :

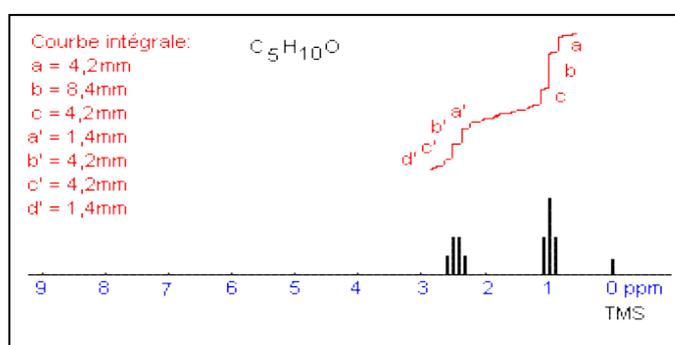
Spectre IR : on déduit que cette molécule porte une fonction cétone.



Spectre RMN : on distingue deux signaux correspondant à deux groupes de protons, l'un qui résonne à 1ppm environ et qui forme un triplet, l'autre qui résonne à 2,5ppm environ et qui forme un quadruplet.

Le premier correspond à des H éloignés de la fonction cétone, ils sont donc blindés et ont une faible valeur du déplacement chimique tandis que le second correspond à des H voisins de la fonction cétone, ils sont donc déblindés, ils se distinguent par une valeur plus élevée du déplacement chimique.

Le triplet veut dire que les protons qui résonnent à 1ppm sont couplés avec deux protons voisins, tandis que le quadruplet veut dire que les H qui résonnent à 2,5ppm sont couplés avec 3 H voisins. (règle de multiplicité des signaux $n = m+1$ voir exercice 2)



Courbe intégrale:

La somme des hauteurs des "marches" $a + b + c + a' + b' + c' + d'$ donne 28mm qui correspondent à 10H (déduit de la formule brute $C_5H_{10}O$) soit $10/28 = 0,357$ H par mm.

On en déduit que

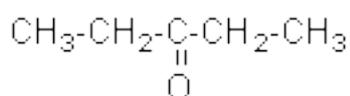
$a + b + c$ correspond à $(4.2 + 8.4 + 4.2 = 16.8)$ donc $16,8 \times 0,357 = 6H$

$a' + b' + c' + d'$ correspond à $(1.4 + 4.2 + 1.4 + 4.2 = 11.2)$ donc $11,2 \times 0,357 = 4H$

Il en résulte que le groupe de protons qui résonnent à 1ppm est formé de deux CH_3 - (pour obtenir 6 H) et celui des protons qui résonnent à 2,5ppm est formé de deux CH_2 - (pour obtenir 4H).

Conclusion:

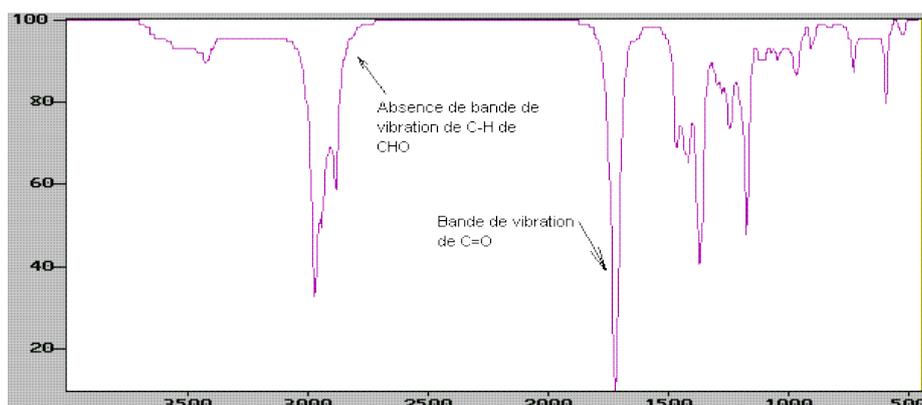
En regroupant ces renseignements on trouve que la molécule de formule brute $C_5H_{10}O$ a comme formule semi-développée:



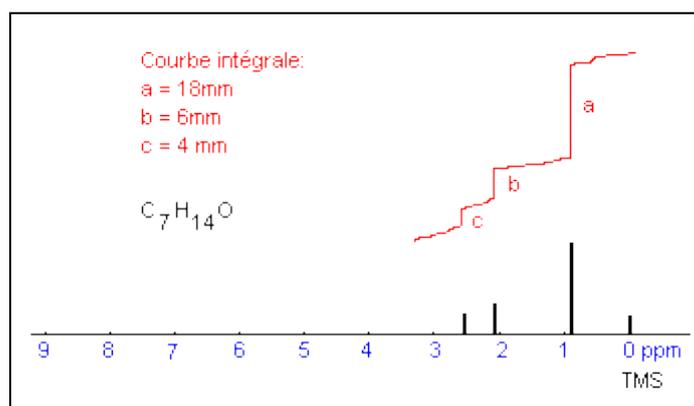
C'est le pentan-3-one.

EXERCICE N°4 :

Spectre IR : on déduit que cette molécule porte une fonction cétone.



Spectre RMN :



Courbe intégrale :

La somme des hauteurs des "marches" $a + b + c$ ($18 + 6 + 4 = 28$) donne 28mm qui correspondent à 14H (déduit de la formule brute $C_7H_{14}O$) soit $14/28 = 0,5H$ par mm.

On en déduit que

a correspond à $18 \times 0,5 = 9H$

b correspond à $6 \times 0,5 = 3H$

c correspond à $4 \times 0,5 = 2H$

Signaux RMN:

Les 9 protons qui résonnent à 0,9 ppm correspondent à 3 $-CH_3$ ayant le même environnement chimique loin de la fonction cétone, ils sont dis blindés d'où la faible valeur du déplacement chimique de 0,9 ppm.

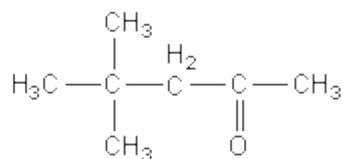
Les 3 protons qui résonnent à 2,1 ppm correspondent à 1 $-CH_3$ voisin de la fonction cétone.

Les 2 protons qui résonnent à 2,6 ppm correspondent à 1 $-CH_2$ voisin de la fonction cétone.

Ces deux derniers groupes de protons sont dis déblindés.

Conclusion:

En regroupant ces renseignements on trouve que la molécule de formule brute $C_7H_{14}O$ a comme formule semi-développée:



C'est la 4,4-diméthylpentan-2-one.