

Exploitation de spectres RMN

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique.

Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et les protons de la matière soumise à un champ magnétique. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Le spectre RMN est utilisé pour identifier les formules développées des molécules en analysant leurs atomes d'hydrogène.

1. Description des spectres RMN :

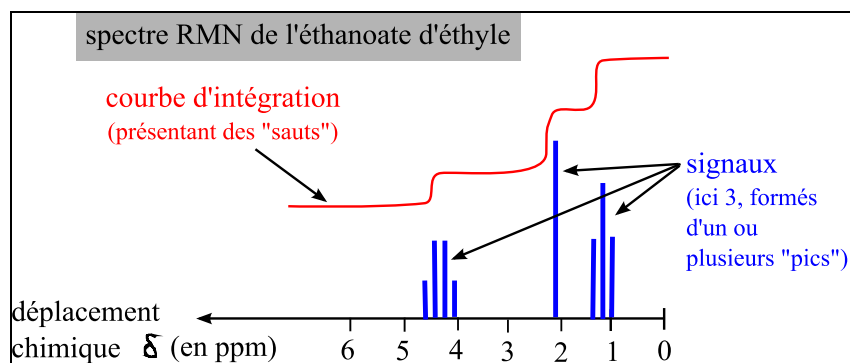
1.1. Vocabulaire :

Voici le spectre RMN de la molécule d'éthanoate d'éthyle :

L'axe des abscisses est orienté vers la gauche et représente le **déplacement chimique δ** en ppm (parties par million)

On retrouve les « **signaux** » composés d'un ou plusieurs « **pics** ».

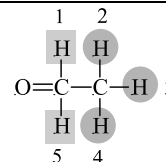
Enfin, une courbe présentant des « sauts » est dessinée : il s'agit de **la courbe d'intégration**.



1.2. Notion de protons équivalents :

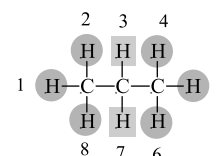
Des noyaux d'atomes d'hydrogène (appelés aussi protons) sont **équivalents** s'ils ont le même environnement chimique. (c'est-à-dire s'ils « voient » les mêmes groupes d'atomes.)

Exple : Pour le propanal, ci-contre : 2,3 et 4 sont équivalents. Mais ils ne sont pas équivalents avec 1 ou 5. (1 et 5 sont eux deux équivalents). Ils y a donc deux groupes de protons équivalents.

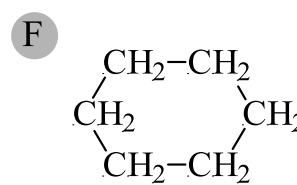
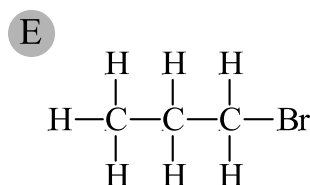
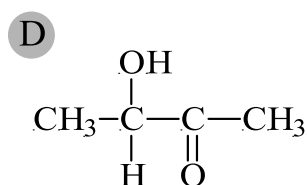
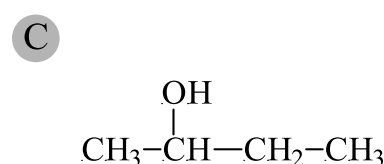
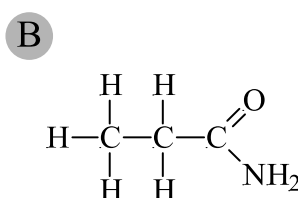
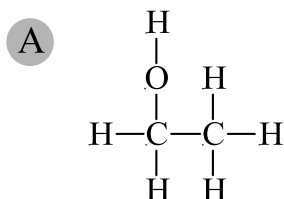


Remarque : Cas du propane : les H aux extrémités « voient » tous les mêmes groupes d'atomes : ils sont donc tous équivalents ! donc ici 1,2,4,5,6 et 8 sont équivalents entre eux.

3 et 7 sont équivalents entre eux donc il n'y a que deux groupes de protons équivalents.



- Sur les molécules suivantes, entourer d'une même couleur des protons équivalent. (Changer de couleur entre chaque groupe de protons équivalents.). **Nommer chaque groupe avec des lettres : a,b,c,d** Compléter la seconde colonne du tableau p 2 et 3.



1.3. Notion de protons voisins :

Des protons sont voisins s'ils sont séparés uniquement par trois liaisons (simples ou multiples) entre deux atomes de carbone.

Exple : 1 et 2 sont voisins mais 1 et 3 ne le sont pas.



- Sur les molécules précédentes, pour chaque proton (ou groupe de protons) équivalent, indiquer le nombre de voisins. Compléter la 4^{ème} colonne du tableau

1.4. Signaux du spectres :

A chaque proton (ou groupe de protons) équivalent(s) correspond un signal.

Ce signal étant d'autant plus déplacé vers la gauche (les grandes valeurs de déplacement chimique) que l'atome d'hydrogène (ou le groupe) est proche d'un atome très électro-négatif (N, O, F, Cl, Br ...)

Les valeurs des déplacements chimiques des signaux (en fonction des voisins des hydrogènes) se trouvent dans des tables (voir celle du Nathan p 138)

- Compléter la 3^{ème} colonne du tableau.

1.5. Multiplicité des signaux du spectres :

Le signal correspondant un à proton (ou groupe de protons) équivalent(s) peut être multiple c'est-à-dire présenter plusieurs pics. Le nombre de pics est lié au nombre de voisins du proton (ou groupe de protons) équivalent(s).

Règle des (n+1)-uplets

Si un proton (ou groupe de protons) équivalent(s) possède n voisins, le signal correspondant présentera (n+1) pics.

S'il y a un pic, on parle de **singulet** ; deux pics : **duet** ; trois : **triplet** ; quatre : **quadruplet** etc....

- Compléter la 5^{ème} colonne du tableau

1.6. Courbe d'intégration :

La courbe d'intégration présente des paliers entre des signaux puis un saut au niveau des signaux.

La hauteur du saut de la courbe d'intégration au niveau d'un signal est proportionnelle au nombre de protons équivalents associés au signal.

Compléter la dernière colonne du tableau

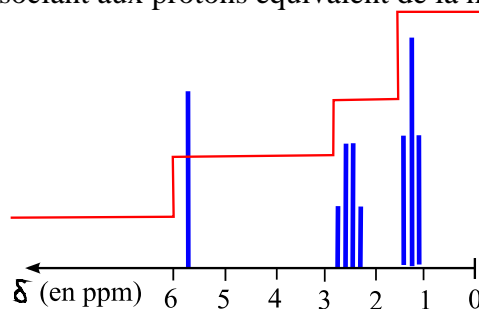
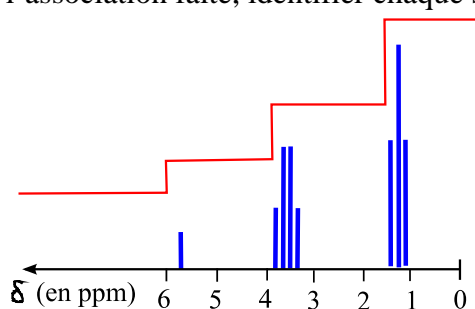
Molécule (nom)	Nombre de protons (ou groupes) équivalents	Nombre de signaux	Nombre de voisins pour chaque groupe de protons équivalent	Nombre de pics de chaque signal correspondant (+nom : duet etc...)	Hauteur du saut de la courbe correspondante (par rapport à un proton équiv seul)
A			Groupe a		
			Groupe b		
			Groupe		
				

Molécule (nom)	Nombre de protons (ou groupes) équivalents	Nombre de signaux	Nombre de voisins pour chaque groupe de protons équivalent	Nombre de pics de chaque signal correspondant (+nom : duet etc...)	Hauteur du saut de la courbe correspondante (par rapport à un proton équiv seul)
B					
C					
D 3-hydroxypropan-2-one					
E 1-bromopropane					
F cyclohexane					

2. Interprétation de spectres RMN (pour les molécules du paragraphe 1)

2.1. 1^{er} exemple :

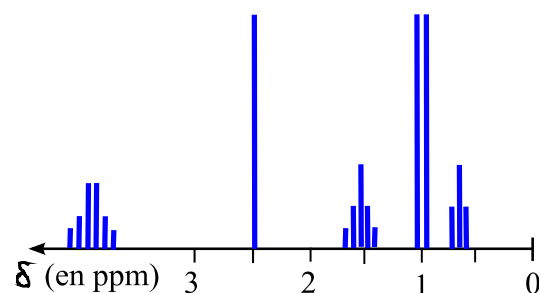
- Voici deux spectres de deux composés du tableau précédent. Justifier le fait qu'il s'agit des spectres de l'éthanol et du propanamide.
- Quelle information du spectre doit-on utiliser pour l'associer à la bonne molécule ?
- Une fois l'association faite, identifier chaque signal en l'associant aux protons équivalent de la molécule.



2.2. 2nd exemple :

Voici le spectre du butan-2-ol.

- Associer chaque signal au groupe de protons équivalent associé.
- Dessiner l'allure de la courbe d'intégration.



2.3. 3^{ème} exemple :

Considérons la molécule de 3-hydroxypropan-2-one (molécule D).

Dessiner l'allure de son spectre RMN en utilisant la table de déplacement ci-dessous:

Hydrogène concerné	Déplacement en ppm	Taille relative du pic principal
CH ₃ (relié à CH)	1,4	moyenne
CH ₃ (relié à C=O)	2,2	grand
OH	3,7	Petit
CH (relié à OH)	4,3	petit

Dessiner également la courbe d'intégration.

2.4. 4^{ème} exemple :

Pour les deux dernières molécules, dessiner l'allure du spectre RMN avec la courbe d'intégration. Associer chaque signal au groupe de protons équivalents associés.

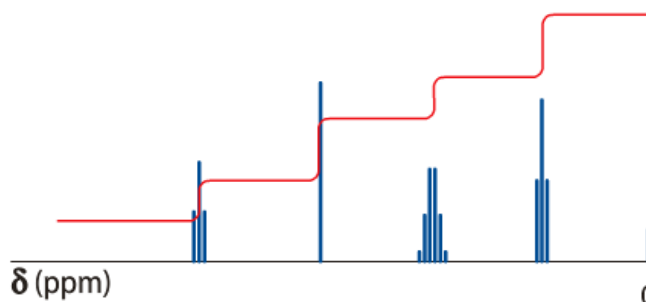
Données :

- Pour le cyclohexane, les protons liés au cycle résonnent à 1,4 ppm. Le pic a une grande taille.
- Pour le 1-bromopropane, penser que plus un groupe de protons équivalents est proche d'un atome électronégatif, plus son déplacement chimique sera important. Déplacements pour cette molécules : 1 ppm (grande taille) ; 1,8 ppm (taille moyenne); 3,4 ppm (grande taille).

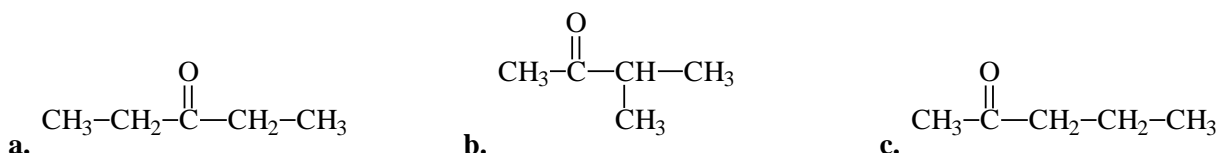
3. Recherche de formule semi-développée à partir d'un spectre

(d'après une activité du livre Bordas)

On considère une molécule de formule brute C₅H₁₀O. On donne son spectre RMN et la courbe d'intégration:



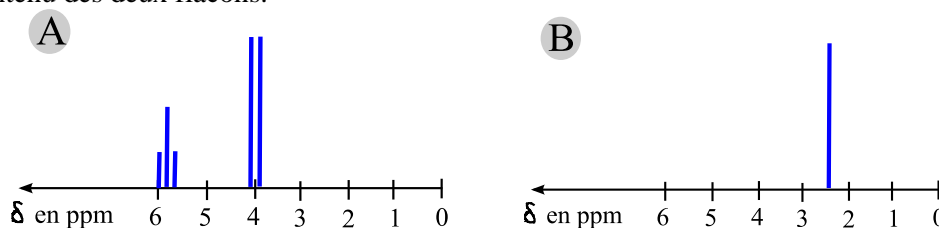
On voudrait savoir à laquelle des trois formules développées ci-dessous correspond ce spectre.



1. Nommer ces trois molécules et préciser leur fonction et leur groupe fonctionnel.
2. Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre?
3. Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des trois molécules a, b et c ?
4. En déduire la formule développée de la molécule correspondant à ce spectre.
5. Attribuer chaque signal au groupe de protons équivalents correspondant. Justifier en interprétant la multiplicité des signaux et les valeurs du signal d'intégration.

4. Interprétation d'un spectre pour identifier deux composés chlorés

Deux flacons A et B contiennent deux isomères de C₂H₃Cl₃. Afin d'associer chaque isomère à un flacon, on réalise le spectre RMN du contenu des deux flacons.



1. Dessiner la formule développée puis topologique des deux isomères. Il est rappelé que la valence du chlore est 1.
2. Nommer ces isomères (les « chlore » sont représentés par « chloro » que l'on place avant le nom de l'alcane en précisant la position, comme pour les ramifications méthyl, propyl...)
3. Analyser chaque spectre et chaque molécule pour associer un isomère à son flacon.
4. Dessiner l'allure de la courbe d'intégration pour le spectre A.

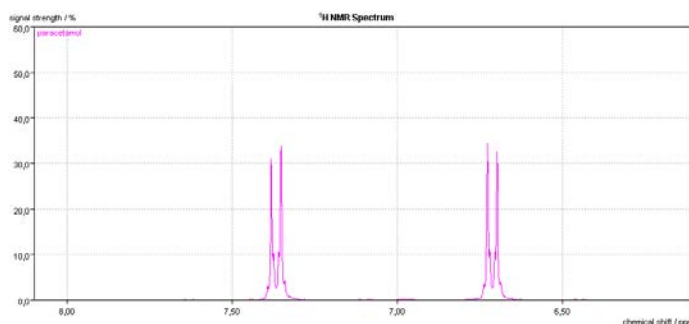
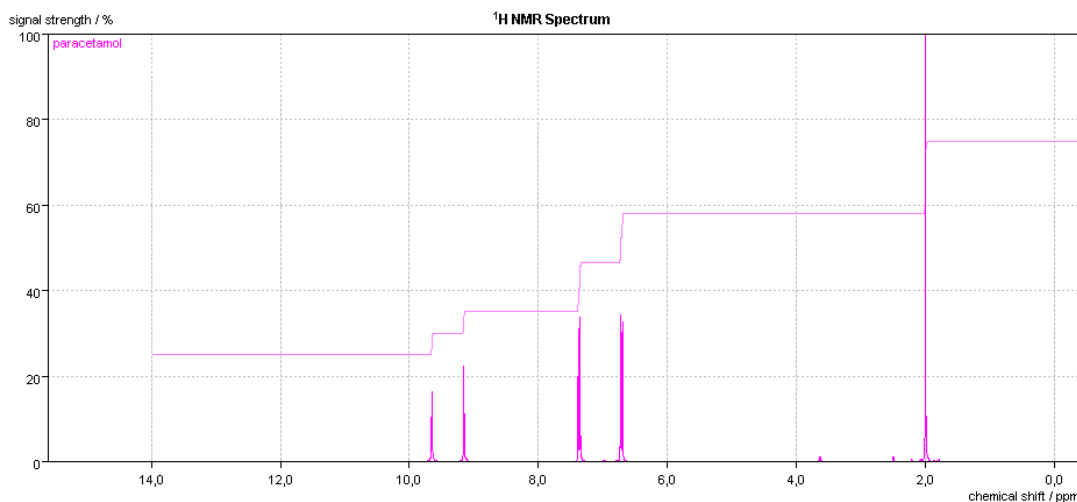
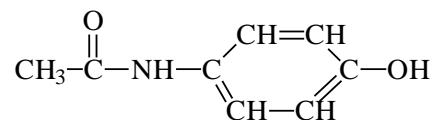
5. Application à une molécule complexe : interprétation du spectre RMN du paracétamol :

1. Identifier les protons équivalents sur la molécule de paracétamol. Les nommer a,b,c,d...

Est-ce cohérent par rapport au spectre ?

2. Pour chaque groupe de protons équivalents, déterminer le nombre de pics du signal correspondant. Est-ce cohérent par rapport au spectre ?

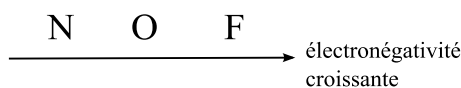
3. A l'aide de la table de déplacement et en raisonnant sur le fait que plus H est proche d'un atome électro-négatif (ou d'un ensemble), plus le déplacement est grand, associer les signaux du spectre à chaque groupe de protons équivalent. On pourra également interpréter la courbe d'intégration.



SPECTRE RMN du paracétamol et « zoom » sur la zone 6-8 ppm

Type de proton	δ /ppm
R-CH ₃	0,8 – 1,2
R-CH ₂ -R	1,2 – 1,4
R-CH ₂ -OH	3,3 – 3,4
R-CO-CH ₃	2,1 -2,6
R-CO-NH-	9,5 -9,6

Extrait d'une table de déplacement



Electro-négativité des atomes