

Activité réalisée à l'aide de l'ouvrage *Entraînement TS (Hachette)*

I) RMN et spectre de RMN :

1) RMN :

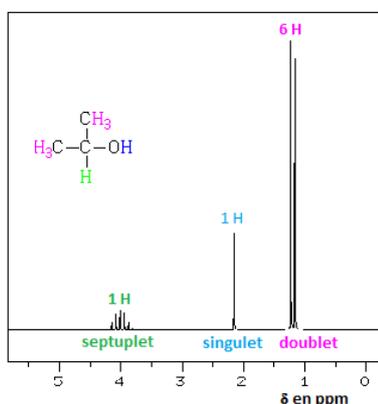
La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur certaines propriétés magnétiques des noyaux des atomes d'hydrogène des molécules.

Les molécules sont placées dans un champ magnétique variable et sont irradiées par des OEM (radio fréquences)

Remarque importante : on parlera ici de proton pour désigner un noyau d'atome d'hydrogène d'une molécule.

2) Exemple de spectre RMN :

Prenons l'exemple du spectre du propan-2-ol :



On distingue 3 signaux sur le spectre :

- chaque signal est quasi symétrique
- chaque signal traduit une absorption d'énergie par les protons de la molécule (résonance)
- chaque signal est caractérisé par sa position sur un axe orienté de droite à gauche, représentant le déplacement chimique δ , exprimé en ppm (parties par million)

N. B : Les valeurs des déplacements chimiques δ des différents groupes de protons sont données fiche 11C p.595 (+ fichier *Tables RMN*)

2.1 Déterminer le déplacement chimique δ correspondant à chaque signal du spectre du propan-2-ol.

Certains protons sont équivalents :

Dans une molécule, deux protons sont équivalents s'ils sont liés au même atome ou bien s'ils ont le même environnement.

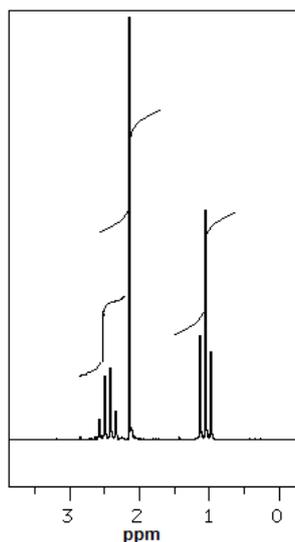
2.2

a) Déterminer les protons et groupes de protons équivalents de la molécule de propan-2-ol, ainsi que ceux qui ne sont pas équivalents.

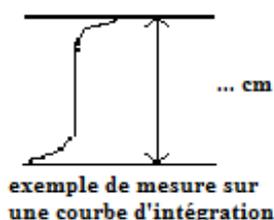
b) Relier les résultats précédents au nombre de signaux observés sur le spectre.

2.3 Pour ces deux molécules, déterminer si les groupes méthylène $-CH_2$ sont équivalents :

- a) 1,2-dichloroéthane b) 1-chloro-2-iodoéthane



3) Intégration du signal :



La surface de chacun des signaux est calculée ; elle est proportionnelle au nombre de protons correspondant à chaque signal. Elle est indiquée sur le spectre au moyen de la courbe d'intégration ou directement en nombre de proton(s) correspondant.

(Voir II - Application 1)

4) Multiplicité du signal :

▪ Dans un spectre de RMN, **un proton ou un groupe de protons ayant n protons équivalents voisins (c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins) est couplé avec ceux-ci et donne un signal constitué de (n+1) pics : c'est la règle du (n+1)uplet.**

Exemple :

dans la molécule de propan-2-ol, les 6 protons des groupes méthyle sont couplés avec l'**unique** proton du carbone central. Le signal représentant les protons des groupes méthyle sera un **doublet** ($1+1 = 2$) et celui représentant le proton du carbone central sera un **septuplet** ($6+1 = 7$).

- Les **protons équivalents ne se couplent pas** entre eux.
- Il n'y a pas de couplage avec les protons des **groupes -OH, -CO₂H, -NH₂, -NH** : le signal sera un **singulet**.

→ Ces deux derniers points se vérifient-ils sur le spectre du propan-2-ol ?

5) Finalité première de la RMN :

- Un spectre de RMN permet de déterminer la structure d'une molécule.

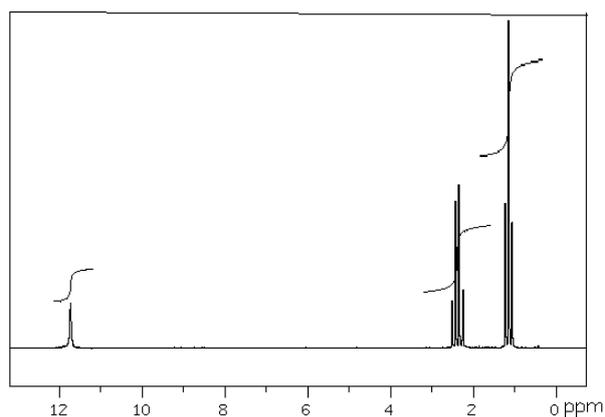
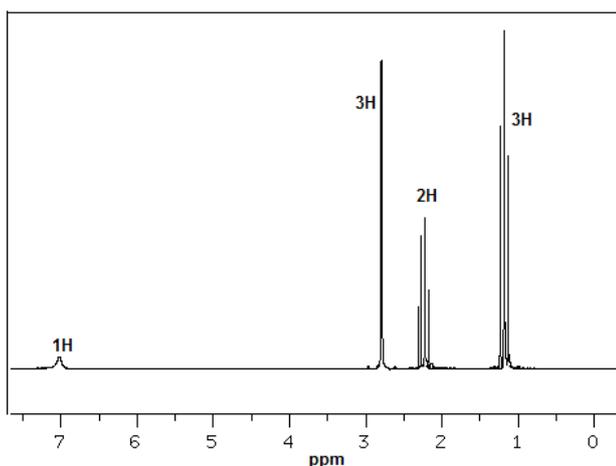
II) Analyse de spectres RMN :

Méthode :

- Pour attribuer son spectre de RMN à une molécule, il faut :
 - repérer dans la molécule les groupes de protons équivalents (le nombre de groupes est égale au nombre de signaux),
 - déterminer les protons qui sont couplés et en déduire la forme des signaux en appliquant la règle des (n+1)uplet,
 - déterminer le nombre de protons correspondant à chaque signal grâce à la courbe d'intégration,
 - attribuer son déplacement chimique à chaque groupe de protons de la molécule,
 - vérifier à l'aide de la table de données que les déplacements chimiques correspondent bien aux groupes caractéristiques.
- Lorsque des protons sont proches d'un groupe électro-négatif (C=O, -NH-, -NH₂, -OH, -O-), leur déplacement chimique peut-être supérieur à celui indiqué dans les tables de données.

Application 1 :

Le spectre de RMN d'une espèce de formule brute C₃H₆O₂ est donné ci-contre.
Cette espèce peut-elle être l'acide propanoïque ?



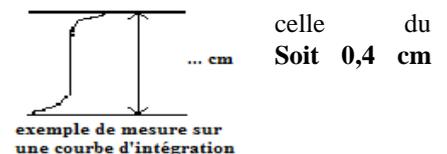
Application 2 :

Le spectre de RMN ci-contre peut-il être celui du N-méthylpropanamide ?

II) Analyse de spectres :

Application 1 :

- L'acide propanoïque a pour formule semi-développée : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
 - Il y a trois groupes de protons équivalents différents repérés en **magenta**, **bleu** et **vert** : le spectre de l'acide propanoïque comporte **trois signaux**.
 - Les protons repérés en **magenta** et en **bleu** sont couplés. Le signal représentant les protons du groupe **méthyle** doit donc être un **triplet** ($2+1=3$) et celui du groupe **méthylène** un **quadruplet** ($3+1=4$).
 - Le proton du groupe **carboxyle** ne se couple pas. Son signal est un **singulet**. Le spectre comporte **un singulet, un triplet et un quadruplet**.
 - La courbe d'intégration du singulet mesure 0,4 cm, celle du triplet 1,2 cm, et du quadruplet 0,8 cm. Donc les 6 protons de la molécule sont représentés par 2,4 cm. **par proton**.
- Le **singulet** représente donc **un proton** avec $\delta \approx 11,8$ ppm,
le **triplet** représente **trois protons** avec $\delta \approx 1,2$ ppm,
et le **quadruplet** représente **deux protons** avec $\delta \approx 2,2$ ppm.



- En regardant dans la table de données, on trouve que les déplacements chimiques sont :
- compris entre 8,5 ppm et 13 ppm pour $-\text{CO}-\text{OH}$,
- environ égal à 2,2 ppm pour $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOR}$,
- environ égal à 0,9 ppm pour CH_3-C

Le spectre est donc celui de l'acide propanoïque.

Application 2 :

- Le N-méthylpropanamide a pour formule semi-développée : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_3$
 - Il y a quatre groupes de protons équivalents différents repérés en **magenta**, **bleu**, **rouge** et **vert** : le spectre comporte **quatre signaux**.
 - Les protons repérés en **magenta** et en **vert** sont couplés. Le signal représentant les protons du groupe **méthyle** doit donc être un **triplet** ($2+1$) et celui du groupe **méthylène** un **quadruplet** ($3+1$).
 - Les protons du groupe **méthyle** et celui fixé sur l'azote ne sont pas couplés car le proton N-H ne se couple pas. Le signal du groupe **méthyle** est un **singulet**, celui du proton de l'azote est aussi un **singulet**.
 - Le spectre du N-méthylpropanamide comporte **deux singulets, un triplet et un quadruplet**, comme celui de l'espèce à découvrir.
 - Le **quadruplet** représente les **deux protons** du **groupe méthylène** avec $\delta = 2,2$ ppm ; le **triplet** qui représente **trois protons** est celui du groupe **méthyle** avec $\delta = 1,2$ ppm ; le **singulet** qui représente **trois protons** est celui du groupe **méthyle** porté par l'azote avec $\delta = 2,8$ ppm ; et enfin, le **singulet** qui représente **un proton** est celui du proton porté par l'azote avec $\delta = 7,0$ ppm.
 - En regardant dans la table de données, on trouve que les déplacements chimiques sont :
- entre 5 ppm et 8,5 ppm pour $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}$,
- environ égal à 2,3 ppm pour CH_3-N ,
- environ égal à 1,9 ppm pour $\text{CH}_2-\text{CO}-$
- environ égal à 0,9 ppm pour CH_3-C
- Il est normal que le déplacement chimique du groupe CH_3-N soit supérieur à celui donné dans les tables en raison de la présence du carbonyle $\text{C}=\text{O}$; de même celui du groupe $\text{CH}_2-\text{CO}-$ en raison de la présence de l'atome d'azote.

Le spectre est donc celui du N-méthylpropanamide.