

## TD $\chi$ 6 : Techniques spectroscopiques

### Relier cours et exercices

---

#### Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique.
- ▶ Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.

#### ... à appliquer dans ...

- ▶ Exercices n° 3 et 5
- ▶ Exercices n° 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10

### Tester sa connaissance du cours

---

#### Exercice n° 1 : Vrai ou faux ? 🕒 ★

Répondre par vrai ou faux et justifier la réponse.

1. Un spectre IR est surtout utilisé pour confirmer ou infirmer la présence d'un groupe fonctionnel.
2. L'IR permet de suivre l'avancement d'une réaction.
3. Le déplacement chimique d'un proton est généralement compris entre 0 et 12 ppm.
4. Un proton ayant trois protons voisins apparaît sous la forme d'un triplet.
5. Le déplacement chimique des protons aromatiques est d'environ 7 ppm.
6. Les protons mobiles ne sont pas particulièrement mis en évidence en RMN.
7. La RMN permet de mesurer quantitativement le nombre de protons contenus dans la molécule.

### Savoir appliquer son cours

---

#### Exercice n° 2 : Détermination par RMN 1 🕒 ★

Le spectre RMN d'un composé A de formule  $C_4H_{10}O_2$  est constitué de deux singulets, l'un pour 6H à 3,2 ppm et l'autre pour 4H à 3,5 ppm.

Identifier A.

#### Exercice n° 3 : Détermination par RMN 2 🕒 ★

Le spectre RMN d'un composé B de formule  $C_5H_{10}O_2$  est constitué d'un doublet (6H) à 1,1 ppm, d'un septuplet (1H) à 2,5 ppm et d'un singulet (3H) à 2,1 ppm. Le spectre IR fait apparaître une bande d'absorption à  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

Identifier B.

#### Exercice n° 4 : Détermination par RMN 3 🕒 ★

Le spectre RMN d'un composé C de formule  $C_4H_9Cl$  est constitué d'un doublet (6H) à 1,1 ppm, d'un doublet (2H) à 3,4 ppm et d'un nonuplet (1H) à 2,0 ppm.

Identifier C.

#### Exercice n° 5 : Détermination par RMN 4 🕒 ★

Le spectre RMN d'un composé D de formule  $C_8H_{12}O_4$  est constitué d'un triplet (3H) à 1,3 ppm, d'un quadruplet (2H) à 4,3 ppm et d'un singulet (1H) à 6,8 ppm.

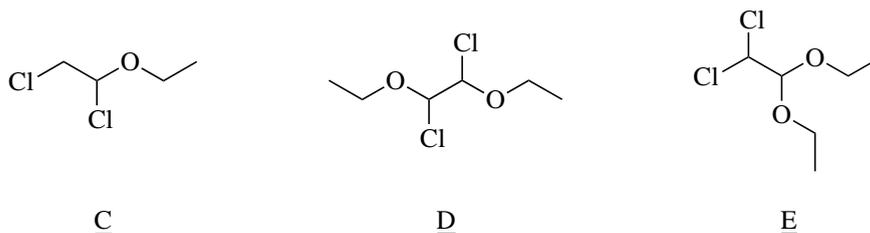
En IR, on remarque la présence de bandes fortes à  $1620$ ,  $1720$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  mais aucune bande vers  $2500$ ,  $3300 - 3600\text{ cm}^{-1}$ . Identifier D.

### S'entraîner

---

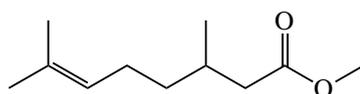
#### Exercice n° 6 : Attribution de spectre 🕒 ★★

Parmi les trois composés E, F et G ci-dessous, lequel présente le spectre RMN suivant : un triplet (6H) à 1,3 ppm, un quadruplet (4H) à 3,7 ppm, un doublet (1H) à 4,5 ppm et un doublet (1H) à 5,6 ppm ?

**Exercice n° 7** : Attribution de signaux RMN ☹️★★

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ester ci-dessous présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous.

Attribuer les signaux observés pour les différents protons notés  $\text{H}^a - \text{H}^i$ . Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.



$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution
1,1	3H	d	$\text{H}^a$
1,0-1,2	3H	m	$\text{H}^b$
1,6	6H	s	$\text{H}^c$
2,2	2H	d	$\text{H}^d$
2,3	2H	m	$\text{H}^e$
3,3	3H	s	$\text{H}^f$
5,1	1H	t	$\text{H}^i$

**Exercice n° 8** : Structure inconnue ☹️★★

Un composé H de formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  a une masse molaire de  $86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En IR, il absorbe vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$  et son spectre RMN a l'allure suivante : un triplet (3H) vers 1 ppm, un sextuplet (2H) vers 2,0 ppm, un singulet (3H) vers 2,5 ppm et un triplet (2H) vers 3 ou 3,5 ppm.

Quelle est la formule topologique du composé H ?

**Exercice n° 9** : Détermination structurale ☹️★★★★

Déterminer la structure des composés I, J et K dont les données spectrales sont indiquées ci-dessous.

- I de formule  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ . Son spectre RMN présente un massif intégrant pour 5H à 7,2 ppm, deux doublets à 5,0 et 6,0 ppm et un singulet (3H) à 3,7 ppm.  
Par ailleurs, son spectre IR ne présente aucune bande d'absorption entre  $3200$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ni vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .
- J de formule  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  dont le spectre RMN fait apparaître un signal (5H) à 7,3 ppm, un singulet (2H) à 1,6 ppm, un quadruplet à 4,1 ppm et un doublet à 1,3 ppm.
- K de formule  $\text{C}_9\text{H}_{10}$  : son spectre RMN présente un signal (4H) à 7,2 ppm, un triplet à 2,9 ppm et un quintuplet (2H) à 2,0 ppm.

**Exercice n° 10** : Croisement des données ☹️★★★★

La microanalyse d'un composé L permet de déterminer ses pourcentages massiques en C, H et N : ils valent respectivement 78,8 ; 11,0 et 10,2. Sa masse molaire vaut approximativement  $140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Déterminer sa formule brute grâce aux données spectrales ci-dessous :

- Le spectre RMN de H se compose d'un singulet (2H) à 5,7 ppm, d'un triplet (2H) à 3,6 ppm ( $J = 7,5 \text{ Hz}$ ), d'un singulet (6H) à 2,2 ppm, d'un sextuplet (2H) à 1,6 ppm ( $J = 7,5 \text{ Hz}$ ) et d'un triplet (3H) à 1,2 ppm ( $J = 7,5 \text{ Hz}$ ).  
Par ailleurs, l'introduction de  $\text{D}_2\text{O}$  lors de l'enregistrement du spectre ne modifie pas l'aspect des signaux.
- Son spectre IR ne présente aucune bande d'absorption au-delà de  $3100 \text{ cm}^{-1}$ .

## Corrections

### 😊 | Correction de l'exercice n° 1 « Vrai ou faux ? »:

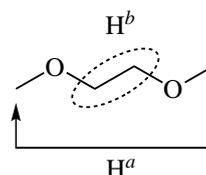
- Vrai. On se contente d'étudier les bandes caractéristiques des principaux groupes fonctionnels : C=C, C=O, O-H, N-H ...
- Vrai. Si l'on effectue l'addition d'un composé sur une liaison C=O par exemple, celle-ci (et donc sa bande caractéristique en IR) va disparaître au cours de la réaction. Une autre bande (dans notre cas O-H) va apparaître.
- Vrai dans les cas courants. Il existe des protons dont  $\delta < 0$ .
- Faux. Il apparaît sous la forme d'un quadruplet si les trois voisins sont équivalents.
- Vrai. C'est une des valeurs caractéristiques dont il est bon de connaître l'ordre de grandeur. Comme celui du proton de l'aldéhyde ( $\approx 10$  ppm), des protons éthyléniques ( $\approx 5,5$  ppm) et du proton de l'acide carboxylique ( $\approx 12$  ppm).
- Faux. La liaison Z-H est fragile et vibre autour de sa position d'équilibre avec une amplitude importante. L'environnement électronique varie suffisamment pour que des fréquences de résonance différentes soient mesurées : le pic s'élargit. De plus, l'introduction de D<sub>2</sub>O permet de repérer rapidement les protons qui sont mobiles.
- Vrai. La courbe d'intégration permet de connaître le nombre de protons associés à chaque signal.

### 😊 | Correction de l'exercice n° 2 « Détermination par RMN 1 »:

Calculons le nombre d'insaturations :  $I = \frac{1}{2} (2 \times 4 + 2 - 10) = 0$ .

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
3,2	6H	s	$2 \times 3H^a$ équivalents sans voisin et proches de O
3,5	4H	s	$2 \times 2H^b$ équivalents sans voisin et proches de O

L'analyse du spectre RMN fait entrevoir une symétrie dans la structure : il n'y a que deux types de protons équivalents. A est donc le 1,2-diméthoxyéthane.

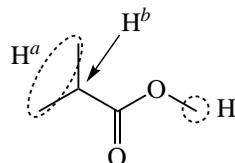


### 😊 | Correction de l'exercice n° 3 « Détermination par RMN 2 »:

Comme précédemment, calculons le nombre d'insaturations :  $I = \frac{1}{2} (2 \times 4 + 2 - 8) = 1$ . D'après le spectre IR, on peut confirmer la présence d'une liaison C=O (ester).

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
1,1	6H	d	$3H^a$ équivalents peu déblindés avec 1H voisin
2,1	1H	sept.	$1H^b$ assez déblindé ayant 6H voisins
2,5	3H	s	$3H^c$ équivalents sans voisin et déblindés

Le spectre RMN montre clairement qu'il y a un enchaînement  $(CH_3)_2CH^b$  proche d'une double liaison C=O ( $\delta = 2,1$  ppm). L'autre atome d'oxygène est proche du groupe méthyle. B est le 2-méthylpropanoate de méthyle.

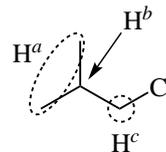


### 😊 | Correction de l'exercice n° 4 « Détermination par RMN 3 »:

Le nombre d'insaturations vaut :  $I = \frac{1}{2} (2 \times 4 + 2 - 9 - 1) = 0$ .

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
1,1	6H	d	$2 \times 3H^a$ équivalents peu déblindés avec 1H voisin
2,0	1H	nonu.	$1H^b$ ayant 8H voisins (6+2)
3,4	2H	d	$2H^c$ équivalents déblindés, ayant 1H voisin

Nous retrouvons un enchaînement similaire au cas précédent :  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^b-\text{CH}_2^c$ , ce dernier étant proche de l'atome de chlore ( $\delta = 3,4$  ppm) : C est le 1-chloro-2-méthylpropane (chlorure d'isobutyle).

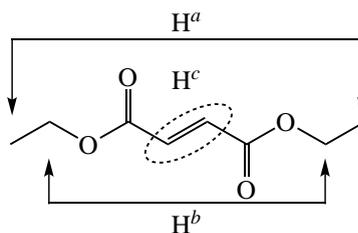


### Correction de l'exercice n° 5 « Détermination par RMN 4 » :

Le nombre d'insaturations vaut :  $I = \frac{1}{2}(2 \times 8 + 2 - 12) = 3$ . Le spectre IR nous guide vers des liaisons C=O (ester conjugué) et C=C conjuguée.

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
1,3	3H	t	$3\text{H}^a$ équivalents peu déblindés avec 2H voisins
4,3	2H	q	$2\text{H}^b$ équivalents déblindés (proche O) avec 2H voisins
6,8	1H	s	$1\text{H}^c$ très déblindés, C=C conjuguée

Le groupe éthyle apparaît immédiatement sur le spectre RMN, relié à un atome d'oxygène ( $\delta = 4$  ppm). Mais ce qui frappe avant tout, c'est qu'il semble manquer des protons ! D'après la courbe d'intégration, il n'y en aurait que 6 ! Rappelons-nous que la courbe d'intégration ne donne que des rapports de nombres de protons et nous déduisons que la structure est présente deux fois : il y a un plan de symétrie. Les derniers protons sont très déblindés : protons éthyléniques très proches de C=O : D est le butènedioate de diéthyle.

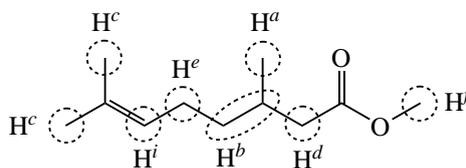


### Correction de l'exercice n° 6 « Attribution de spectre » :

Dans les données RMN, on reconnaît le signal caractéristique du groupe éthyle (quadruplet 2H + triplet 3H). Il y en a manifestement deux : on peut donc exclure E. F présente un plan de symétrie : les deux protons reliés à Cl et O sont équivalents et doivent apparaître sous la forme d'un singulet. Or, le spectre de RMN présente deux doublets : c'est donc G. Le doublet à 5,6 ppm (très déblindé) correspond au proton situé au pied des chlores, celui à 4,5 ppm au proton situé au pied des oxygènes.



### Correction de l'exercice n° 7 « Attribution de signaux RMN » :



Les protons  $\text{H}^i$  apparaissent sous la forme d'un doublet car ils ont deux  $\text{H}^e$  voisins. Quant aux protons  $\text{H}^a$ , leur signal est un doublet car il y a un proton  $\text{H}^b$  voisin.

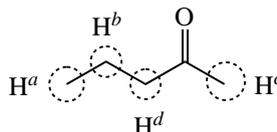


### Correction de l'exercice n° 8 « Structure inconnue » :

Le calcul de  $I$  montre que H possède une insaturation. D'après le spectre IR, il y a une liaison C=O (cétone) dans la structure. Le spectre RMN nous renseigne sur le nombre de protons ( $10=y$ ), répartis en 4 signaux : il y a donc 4 carbones différents portant des hydrogènes. Nous avons donc sans doute  $x = 5$  carbones et au moins 1 oxygène. La masse molaire en l'état vaut  $12 \times 5 + 10 + 16 = 86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le compte est bon :  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

$\delta$ (ppm)	int.	mult.	attribution, remarques
1,0	3H	t	$3\text{H}^a$ équivalents peu déblindés avec 2H voisins
2,0	2H	sext.	$2\text{H}^b$ équivalents avec 5H voisins (3+2)
2,5	3H	s	$3\text{H}^c$ isolés : groupe méthyle, déblindés donc proche C=O
3-3,5	2H	d	$2\text{H}^c$ très déblindés (proches C=O), avec 2H voisins

Analysons le spectre de RMN : un groupe méthyle se matérialise d'un côté de la fonction cétone, et de l'autre, on reconnaît le groupe propyle  $\text{CH}^a-\text{CH}_2^b-\text{CH}_2^d$ .  $\underline{\text{H}}$  est donc la méthylpropylcétone ou pentan-2-one.

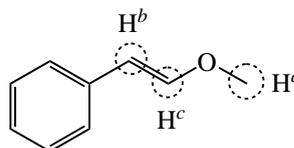


### 😊 | Correction de l'exercice n° 9 « Détermination structurale » :

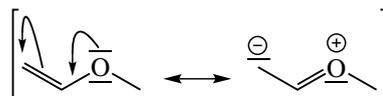
- Commençons par  $\underline{\text{I}}$  : il possède  $\frac{1}{2}(2 \times 9 + 2 - 10) = 5$  insaturations. Il faut penser au cycle benzénique (confirmé en RMN). Il reste une insaturation à déterminer, c'est vraisemblablement une liaison  $\text{C}=\text{C}$ . En effet, l'IR infirme la présence d'alcool (entre  $3200$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ) et de carbonyle ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ). On peut donc penser à un étheroxyde et à un alcène (éther d'énol).

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
3,7	3H	s	$3\text{H}^a$ déblindés car O : groupe méthoxy
5,0	1H	d	$1\text{H}^b$ très déblindé : sur $\text{C}=\text{C}$ avec 1H voisin
6,0	1H	d	$1\text{H}^c$ très déblindés : sur $\text{C}=\text{C}$ avec 1H voisin
7,2	5H	m	5H aromatiques : benzène monosubstitué

Outre la confirmation de la présence d'un cycle benzénique, le spectre de RMN révèle la présence d'un groupe méthyle et de deux protons éthyléniques vicinaux.  $\underline{\text{I}}$  est le 1-méthoxy-2-phényléthène.



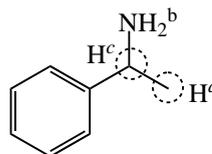
Comment attribuer les protons  $\text{H}^a$  et  $\text{H}^b$  ? Regardons la forme mésomère ci-dessous qui montre que  $\text{H}^b$  est en réalité un peu blindé. Il sort bel et bien à un déplacement chimique plus faible que  $\text{H}^a$ .



- Passons à  $\underline{\text{J}}$  qui comporte  $\frac{1}{2}(2 \times 8 + 2 - 11 + 1) = 4$  insaturations. Comme le spectre RMN fait apparaître des protons donc le déplacement chimique est proche de 7 ppm, on peut entériner la présence d'un noyau benzénique.

$\delta$ (ppm)	int.	mult.	attribution, remarques
1,3		d	$\text{H}^a$ peu déblindés ayant 1H voisin
1,6	2H	s	$2\text{H}^b$ équivalents non couplés : groupe amino $\text{NH}_2$
4,1		q	$\text{H}^c$ très déblindé (proche de N), ayant 3H voisins
7,3	5H	m	5H aromatiques : benzène monosubstitué

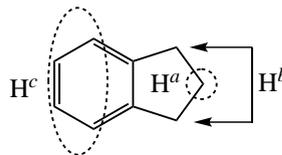
Les deux signaux dont les intégrations ne sont pas donnés correspondent forcément à un enchaînement  $\text{CH}_3-\text{CH}^c$ . Ce dernier carbone tétraédrique est donc relié au cycle benzénique... et à l'azote puisque nous avons épuisé tous les atomes de carbone !  $\underline{\text{J}}$  est la 1-phényléthan-1-amine.



- Et enfin  $\underline{\text{K}}$  :  $\frac{1}{2}(2 \times 9 + 2 - 10) = 5$  insaturations. Comme précédemment, nous penchons très vite pour un noyau benzénique disubstitué.

$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution, remarques
2,0	2H	quint.	$2\text{H}^a$ avec 4H voisins
2,9	4H	t	$4\text{H}^b$ équivalents avec 2H voisins
7,2	4H	m	4H aromatiques : benzène disubstitué

Les deux autres signaux font apparaître un enchaînement  $-\text{CH}_2^b-\text{CH}_2^a-\text{CH}_2^b-$  : il y a forcément un plan de symétrie dans la molécule passant par le carbone portant  $\text{H}^a$ .



### Correction de l'exercice n° 10 « Croisement de données » :

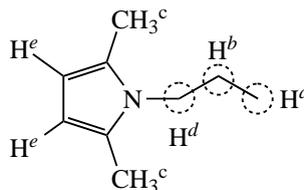
Déterminons la formule brute  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$  de  $\underline{\text{L}}$  de masse molaire :  $M = 12x + y + 14z \approx 140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$\frac{12x}{140} \approx 0,788 \Leftrightarrow x \approx 9 \quad ; \quad \frac{y}{140} \approx 0,11 \Leftrightarrow y \approx 15 \quad \text{et} \quad \frac{14z}{140} \approx 0,102 \Leftrightarrow z \approx 1$$

Vérifions :  $M = 12 \times 9 + 15 + 14 = 137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Donc  $\underline{\text{L}}$  a pour formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ . Il comporte  $\frac{1}{2}(2 \times 9 + 2 - 15 + 1) = 3$  insaturations, insuffisant pour envisager un noyau benzénique. Le spectre IR ne fait pas apparaître de bande au-delà de : l'azote ne porte pas de proton, l'amine doit être tertiaire. Ceci est confirmé par les données RMN (pas d'influence de  $\text{D}_2\text{O}$ ).

$\delta$ (ppm)	int.	mult.	$J$ (Hz)	attribution, remarques
1,2	3H	t	7,5	$3\text{H}^a$ équivalents peu déblindés avec 2H voisins
1,6	2H	sext.	7,5	$2\text{H}^b$ équivalents avec 5H voisins (3+2)
2,2	6H	s		$2 \times 3\text{H}^c$ équivalents déblindés sans voisin
3,6	2H	t	7,5	$2\text{H}^d$ équivalents assez déblindés (proche N) avec 2H voisins
5,7	2H	s		$3\text{H}^e$ équivalents très déblindés C=C sans voisin

Le tableau ci-dessus met en évidence l'existence d'un enchaînement  $\text{CH}_3^c-\text{CH}_2^d-\text{CH}_2^b-\text{N}$  : un groupe propyle relié à l'azote. Ce dernier est, nous l'avons dit plus haut, également relié à deux atomes de carbone. Le reste de la structure doit présenter une symétrie (il n'y a que deux singulets affichant un nombre de protons pair) et comporter trois insaturations.  $\underline{\text{L}}$  est le N-propyl-1,4-diméthylpyrrole.



Comment avons-nous exclu le N-propyl-2,3-diméthylpyrrole ? Dans les deux cas, les protons  $\text{H}^e$  sont situés sur le pyrrole qui est un noyau aromatique : on peut donc s'attendre à un déplacement chimique élevé (pas loin de 7 ppm) pour ces protons. Or,  $\delta$  n'est « que » de 5,7 ppm : ils sont blindés. Les formes mésomères ci-dessous montrent que c'est le cas pour l'isomère 1,4-diméthyl mais pas pour le 2,3-diméthyl :

