



## Correction de l'exercice n° 1 :

Vrai ou faux ?

1. Vrai. On se contente d'étudier les bandes caractéristiques des principales liaisons : C=C, C=O, O-H, N-H ...
2. 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.
3. Vrai dans les cas courants. Il existe des protons dont  $\delta < 0$ .
4. Faux. Il apparaît sous la forme d'un quadruplet si les trois voisins sont équivalents.
5. 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).
6. 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.
7. Vrai. La courbe d'intégration permet de connaître le nombre de protons associés à chaque signal.



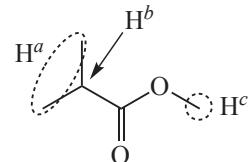
## Correction de l'exercice n° 2 :

Détermination de la structure de A

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 <sup>a</sup> équivalents peu déblindés avec 1H voisin
2,1	1H	sept.	1H <sup>b</sup> assez déblindé ayant 6H voisins
2,5	3H	s	3H <sup>c</sup> équivalents sans voisin et déblindés

Le spectre RMN montre clairement qu'il y a un enchaînement (CH<sub>3</sub><sup>a</sup>)<sub>2</sub>CH<sup>b</sup> proche d'une double liaison C=O ( $\delta = 2,1$  ppm). L'autre atome d'oxygène est proche du groupe méthyle. A est le 2-méthylpropanoate de méthyle.



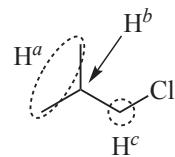
## Correction de l'exercice n° 3 :

Détermination de la structure de B

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 × 3H <sup>a</sup> équivalents peu déblindés avec 1H voisin
2,0	1H	nonu.	1H <sup>b</sup> ayant 8H voisins (6+2)
3,4	2H	d	2H <sup>c</sup> équivalents déblindés, ayant 1H voisin

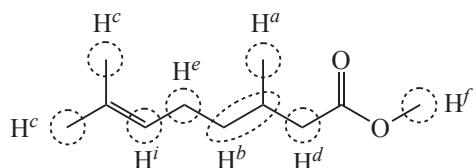
Nous retrouvons un enchaînement similaire au cas précédent : (CH<sub>3</sub><sup>a</sup>)<sub>2</sub>CH<sup>b</sup>-CH<sub>2</sub><sup>c</sup>, ce dernier étant proche de l'atome de chlore ( $\delta = 3,4$  ppm) : B est le 1-chloro-2-méthylpropane (chlorure d'isobutyle).





## Correction de l'exercice n° 4 :

Attribuer les signaux à une structure donnée



Les protons H<sup>i</sup> apparaissent sous la forme d'un doublet car ils ont deux H<sup>e</sup> voisins.  
Quant aux protons H<sup>a</sup>, leur signal est un doublet car il y a un proton H<sup>b</sup> voisin.



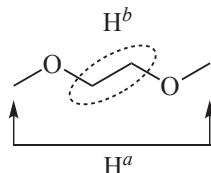
## Correction de l'exercice n° 6 :

Détermination de la structure de F

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× 3H <sup>a</sup> équivalents sans voisin et proches de O
3,5	4H	s	2× 2H <sup>b</sup> 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. F est donc le 1,2-diméthoxyéthane.



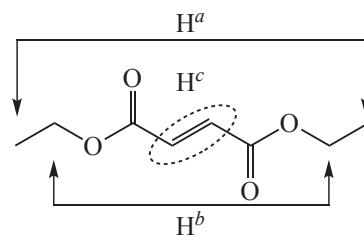
## Correction de l'exercice n° 7 :

Détermination de la structure de H

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	3H <sup>a</sup> équivalents peu déblindés avec 2H voisins
4,3	2H	q	2H <sup>b</sup> équivalents déblindés (proche O) avec 2H voisins
6,8	1H	s	1H <sup>c</sup> 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 : H est le butènedioate de diéthyle.



## TD – Méthodes spectroscopiques

**Exercice n° 1 :** Vrai ou faux ?

1. Un spectre IR est surtout utilisé pour confirmer ou infirmer la présence d'une liaison caractéristique.
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.

**Exercice n° 2 :** Détermination de la structure de A

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

**Exercice n° 3 :** Détermination de la structure de B

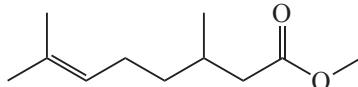
Le spectre RMN d'un composé B de formule  $C_4H_9Cl$  est constitué d'un doublet (6H) à 1,1 ppm, d'un doublet (2H) à 3,4 ppm et d'un nonuplet (1H) à 2,0 ppm.

Identifier B.

**Exercice n° 4 :** Attribuer les signaux à une structure donnée

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

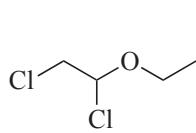
Attribuer les signaux observés pour les différents protons notés  $H^a$  -  $H^i$ . Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.



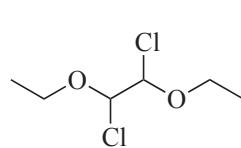
$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution
1,1	3H	d	$H^a$
1,0-1,2	3H	m	$H^b$
1,6	6H	s	$H^c$
2,2	2H	d	$H^d$
2,3	2H	m	$H^e$
3,3	3H	s	$H^f$
5,1	1H	t	$H^i$

**Exercice n° 5 :** Associer un spectre à une structure

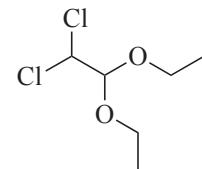
Parmi les trois composés C, D et E ci-dessous, lequel présente le spectre RMN suivant : un triplet (6H) à 1,3 ppm, un quadruplet (4H) à 3,7 ppm, un doublet (1H) à 4,5 ppm et un doublet (1H) à 5,6 ppm ?



C



D



E

**Exercice n° 6 :** Détermination de la structure de F

Le spectre RMN d'un composé F 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 F.

**Exercice n° 7 :** Détermination de la structure de H

Le spectre RMN d'un composé H 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 H.