

8. RMN

Exercice 1

- 3** 1. a. Si l'électronégativité de l'atome voisin du proton augmente, il attire davantage les électrons vers lui et la densité électronique autour du proton diminue.
b. Dans ce cas, le déplacement chimique du proton augmente car il est plus déblindé.

2. a. Tous les hétéroatomes de ces molécules sont des halogènes. Quand on monte sur une même colonne dans la classification périodique, l'électronégativité augmente. Donc les éléments du plus au moins électronégatif sont : F – Cl – Br – I.

b. D'après 1. b., le déplacement chimique de CH_3F vaut 4,25 ppm, celui de CH_3Cl vaut 3,00 ppm, celui de CH_3Br vaut 2,70 ppm et celui de CH_3I vaut 2,15 ppm.

Exercice 2

4 1. a. La densité électronique autour des protons du TMS est très élevée car le silicium est moins électronégatif que le carbone.

b. La fréquence mettant en résonance les protons du TMS est donc plus faible que pour les autres molécules étudiées.

2. a. On a $\delta_i = 10^6((v_i - v_{\text{réf}})/v_0)$ avec δ_i le déplacement chimique du proton considéré, v_i la fréquence mettant en résonance ce proton, $v_{\text{réf}}$ la fréquence mettant en résonance les protons de la référence et v_0 la fréquence du rayonnement envoyé sur l'échantillon.

b. Le déplacement chimique des protons du TMS vaut 0.

3. Le spectre présente deux pics : un à 0 ppm et l'autre à 3,5 ppm.

Exercice 3

8 1. Les trois protons portés par l'atome de carbone sont équivalents. Les deux protons portés par l'atome d'azote sont équivalents, et non équivalents aux premiers.

2. Cette molécule possède deux groupes de protons équivalents, elle a donc deux signaux sur son spectre RMN.

3. Le groupe des trois protons portés par l'atome de carbone possèdent deux protons voisins, il génère donc un triplet. Le groupe des deux protons portés par l'atome d'azote possède trois protons voisins, il génère donc un quadruplet.

Exercice 4

10 1. Le spectre présente trois multiplets, la molécule a donc trois groupes de protons équivalents.

2. Sa formule développée est donc : $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{Br} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

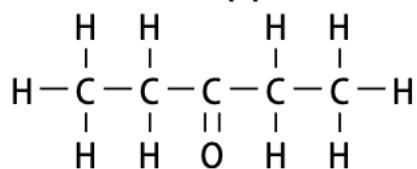
3. Les deux protons portés par l'atome de carbone qui porte l'atome de brome ont deux protons voisins (et le plus fort déplacement chimique car le brome est très électronégatif), ils sont donc représentés par un triplet. Les deux protons portés par l'atome de carbone central ont 5 protons voisins, ils sont donc représentés par un sextuplet, et les trois protons portés par l'atome de carbone extrême ont deux protons voisins, ils sont donc représentés par un triplet.

Exercice 5

11 1. Cette molécule contient deux groupes de protons équivalents.

2. Le groupe de protons qui donne le triplet possède deux protons voisins, et celui qui génère le quadruplet possède trois protons voisins.

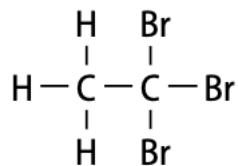
3. La molécule possède 10 protons, elle a donc une symétrie, sa formule développée est :



Exercice 6

15 1. a. Cette molécule possède un groupe de protons équivalents. Autrement dit, tous les protons de la molécule sont équivalents.

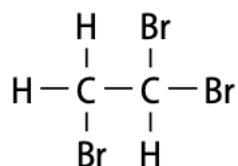
b. Cette molécule a donc pour formule développée :



2. a. Cette molécule possède deux groupes de protons équivalents car sa courbe d'intégration a deux paliers.

b. Les proportions des protons dans les groupes sont 2 : 1, avec un total de 3 protons dans la molécule, il y a donc un groupe de 2 protons équivalents et un groupe de 1 proton.

c. La formule développée de la molécule est donc :



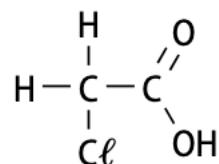
Exercice 7

16 1. Le déplacement chimique à 3,6 ppm indique la présence d'une fonction halogénée, ici, chloro ; le déplacement chimique à 10,5 ppm indique la présence d'une fonction acide carboxylique.

2. Il y a deux groupes de protons équivalents car deux signaux et deux paliers dans la courbe d'intégration, avec un proton dans le groupe qui résonne à 10,5 ppm et deux protons dans le groupe qui résonne à 3,6 ppm.

3. Les signaux sont des singulets, tous les groupes de protons équivalents n'ont aucun proton voisin.

4. Cette molécule a pour formule :



Exercice 8

18 1. Le spectre révèle 4 groupes de protons équivalents.

2. La molécule **a** comporte 2 groupes de protons équivalents : un de 6 protons qui a 2 protons voisins, et un de 4 protons qui a 3 protons voisins. La molécule **b** comporte 3 groupes de protons équivalents : un de 3 protons qui n'a pas de proton voisin, un de 1 proton qui a 6 protons voisins, et un de 6 protons qui a un proton voisin. La molécule **c** comporte 4 groupes de protons équivalents : un de 3 protons qui n'a pas de proton voisin, un de 2 protons qui a 2 protons voisins, un autre de deux protons qui a 5 protons voisins, et un de 3 protons qui a 2 protons voisins.

3. Le spectre est donc celui de la molécule **c**.

4. Le singulet de hauteur 3 correspond au groupe de 3 protons porté par l'atome de carbone n° 1 (lié au carbone fonctionnel), il n'a aucun proton voisin. Le sextuplet de hauteur 2 correspond au groupe de 2 protons portés par l'atome de carbone n° 4 qui a 5 protons voisins. Le triplet de hauteur 2 correspond au groupe de 2 protons porté par l'atome de carbone n° 3 qui a 2 protons voisins, et le triplet de hauteur 3 correspond au groupe de 3 protons porté par l'atome de carbone n° 5 qui a 2 protons voisins.

Exercice 9

19 1. Les seules fonctions oxygénées qui génèrent un déplacement chimique inférieur à 3 sont les fonctions alcool et cétone. Cette molécule n'étant pas un alcool, c'est donc une fonction cétone que contient la molécule.

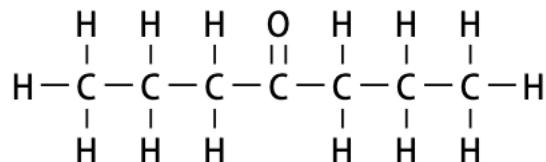
2. a. et b. La molécule possède 3 groupes de protons équivalents dans les proportions 2/2/3 avec un total de 14 protons, soit 6 protons dans un groupe et 4 protons dans chacun des deux autres.

c. $\delta = 0,9$ ppm : groupe de 6 protons voisins de 2 protons (triplet).

$\delta = 1,6$ ppm : groupe de 4 protons voisins de 5 protons (sextuplet).

$\delta = 2,4$ ppm : groupe de 4 protons voisins de 2 protons (triplet).

3. Cette molécule a pour formule :



Exercice 10

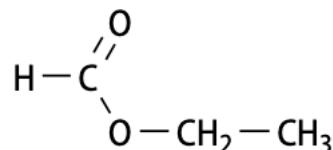
10 1. Le singulet à 0 ppm correspond à la référence, le TMS.

2. La bande à 1740 cm^{-1} est caractéristique des esters.

3. Le spectre présente :

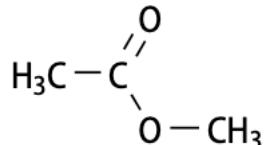
- un singulet à 8 ppm correspondant au proton d'un ester H-COO-R ;
 - un quadruplet à 4,1 ppm correspondant à un groupe $-\text{CH}_2$ lié à O ;
 - un triplet à 1,2 ppm correspondant à un groupe $-\text{CH}_3$;

La molécule a donc pour formule semi-développée :



4. Il s'agit du méthanoate d'éthyle.

5. L'éthanoate de méthyle a pour formule :



Son spectre RMN présente deux singulets de même hauteur entre 2-2,7 ppm et 3-4,1 ppm.