

## 8. Spectroscopie RMN

### Exercice 1 : Electronégativité et déplacement chimique

- 1.1. Comment varie la densité électronique autour d'un proton lorsque l'électronégativité de l'atome dont il est voisin augmente ? Justifier.
- 1.2. Dans ce cas, comment varie son déplacement chimique ?

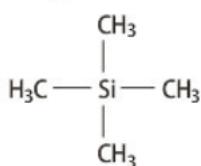
On considère les molécules suivantes :  $CH_3Br$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3I$  et  $CH_3F$

- 2.1. Classer les hétéroatomes (atomes différents du carbone et de l'hydrogène) de ces molécules du plus électronégatif au moins électronégatif. Justifier.
- 2.2. Le déplacement chimique des trois protons d'une même molécule est le même, mais varie d'une molécule à l'autre. Il vaut pour les différentes molécules : 2,15 ppm ; 2,70 ppm ; 3,00 ppm et 4,25 ppm. En justifiant, attribuer une valeur de déplacement chimique à chacune des quatre molécules.

### Exercice 2 : Déplacement chimique et référence

- 1.1. En analysant l'électronégativité des atomes de la molécule, expliquer pourquoi les protons du tétraméthylsilane présentent un blindage maximal.

*Donnée. Formule semi-développée du TMS :*



- 1.2. Comparer la fréquence de résonance de ses protons à celles des protons de la plupart des autres molécules.

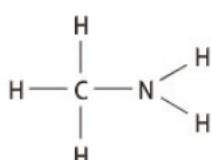
La relation permettant de calculer le déplacement chimique d'un proton est :

$$\delta_i = 10^6 \times \frac{\nu_i - \nu_{réf}}{\nu_0}$$

- 2.1. Préciser la signification et l'unité de chaque terme.
- 2.2. Que vaut le déplacement chimique des protons du tétraméthylsilane ?

### Exercice 3 : Méthanamine

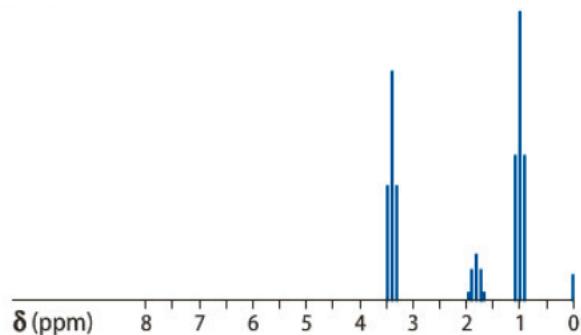
La méthanamine a pour formule développée :



1. Quels protons sont équivalents dans cette molécule ?
2. Combien y a-t-il de signaux sur son spectre RMN ?
3. Préciser la multiplicité des signaux engendrés par chaque groupe de protons équivalents.

#### Exercice 4 : Un bromopropane

Une molécule de formule brute  $C_3H_7Br$  a le spectre RMN ci-dessous.



1. Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?
2. En déduire sa formule développée.
3. Interpréter la multiplicité des signaux.

#### Exercice 5 : Protons équivalents et multiplicité des signaux

Une molécule de formule brute  $C_5H_{10}O$  a un spectre RMN qui présente un triplet et un quadruplet.

1. Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?
2. Combien de protons voisins possède chaque groupe de protons équivalents ?
3. En déduire la formule développée de la molécule.

#### Exercice 6 : Plusieurs formules développées

On considère deux molécules qui ont la même formule brute  $C_2H_3Br_3$ .

La courbe d'intégration du spectre RMN de la première présente un seul palier.

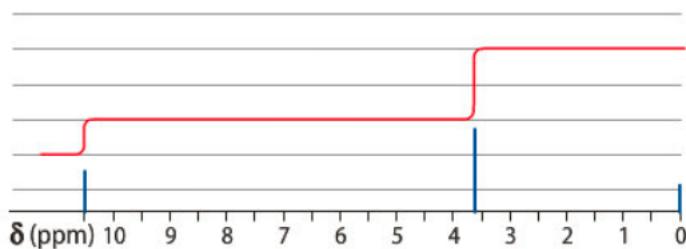
- 1.1. Combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?
- 1.2. En déduire la formule développée de cette molécule.

La courbe d'intégration du spectre RMN de la seconde présente deux paliers, un palier de hauteur 2 et un palier de hauteur 1.

- 2.1. Combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?
- 2.2. Combien y a-t-il de protons dans chaque groupe de protons équivalents ?
- 2.3. En déduire la formule développée de la molécule.

## Exercice 7 : Déplacement chimique et courbe d'intégration

Le spectre d'une molécule de formule brute  $C_2H_3O_2Cl$  est le suivant :



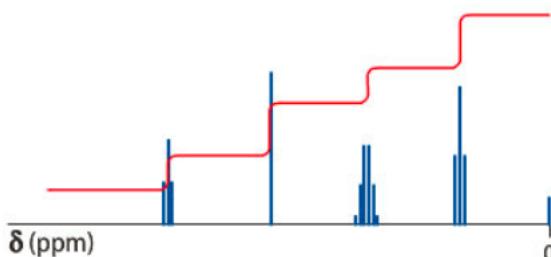
- Déterminer les groupes d'atomes caractéristiques présents dans cette molécule.
- Donner le nombre de groupes de protons équivalents, ainsi que le nombre de protons dans chaque groupe.
- Déterminer le nombre de protons voisins de chaque groupe.
- En déduire la formule développée de la molécule.

### Déplacements chimiques en spectroscopie RMN

Environnement du proton	δ (ppm)
$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ H & \end{array}$	0,8 à 2
$\begin{array}{c}   \\ -C-O- \\   \\ H \end{array}$	3 à 4,1
$\begin{array}{c}   \\ -C-X \text{ (dérivé halogéné)} \\   \\ H \end{array}$	2,5 à 4
R-OH (alcool)	1 à 6
R-CHO (aldéhyde)	9,5 à 9,9
$\begin{array}{c}   \\ -C-C- \\   \\ H \quad O \\    \end{array}$	2 à 2,7
H-COO-R (ester)	8 à 8,5
R-CO <sub>2</sub> H (acide carboxylique)	10 à 13

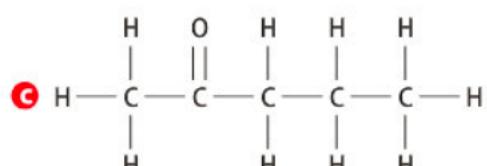
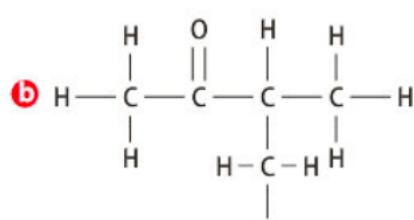
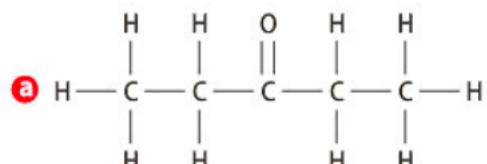
## Exercice 8 : Relier un spectre à une molécule

On considère une molécule de formule brute  $C_5H_{10}O$ . On donne son spectre RMN et la courbe d'intégration :



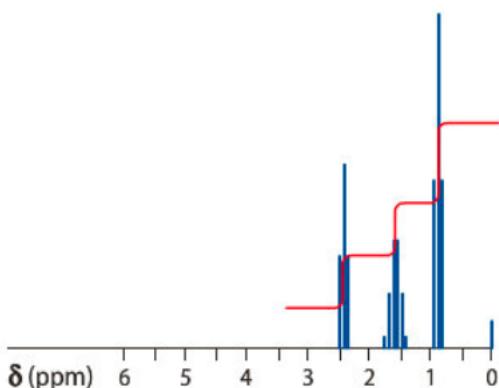
On voudrait savoir à laquelle des trois formules développées correspond ce spectre.

- Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?
- Combien y-a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des trois molécules ?
- En déduire la formule développée de la molécule correspondant à ce spectre.
- Attribuer chaque signal au groupe de protons équivalents correspondant. Justifier en interprétant la multiplicité des signaux et les valeurs du signal d'intégration.



## Exercice 9 : Identifier une formule développée

On considère une molécule de formule brute  $C_7H_{14}O$ . Son spectre RMN et courbe d'intégration sont donnés ci-dessous.

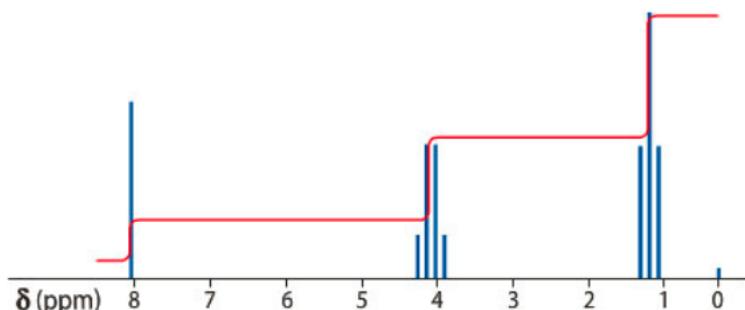


1. Sachant que cette molécule n'est pas un alcool, identifier le groupe d'atomes caractéristique contenant de l'oxygène qui se trouve dans cette molécule.
- 2.1. Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?
- 2.2. Combien de protons y a-t-il dans chaque groupe ?
- 2.3. D'après la multiplicité des signaux, quel est le nombre de protons voisins de chaque groupe de protons équivalents ?
3. En déduire la formule développée de la molécule.

## Exercice 10 : Quel est ce composé ?

Un composé a pour formule brute  $C_3H_6O_2$ . Sur son spectre infrarouge, on trouve une bande intense vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ , mais aucune bande entre  $2500$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$

Le spectre RMN de ce composé est le suivant :



1. A quoi correspond le singulet à 0 ppm ?
2. A quelle famille chimique appartient cette molécule ?
3. Quelle est sa formule semi-développée ?
4. Donner son nom.
5. Quelle serait l'allure du spectre RMN de l'éthanoate de méthyle ?