

8. Spectroscopie RMN

Exercice 1 : Électronégativité 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 ?

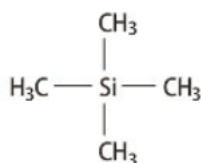
On considère les molécules suivantes : CH_3Br , CH_3Cl , CH_3I et CH_3F

- 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.

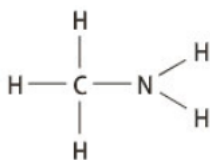
La relation permettant de calculer le déplacement chimique d'un proton est :

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

- 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

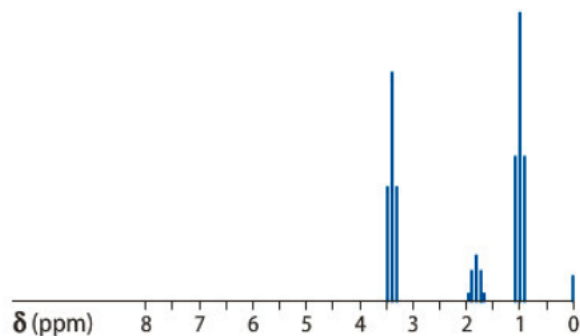
La méthanamine a pour formule développée :



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.

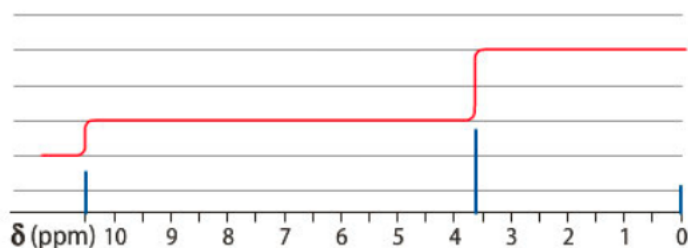
- 1.1. Combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?
- 1.2. En déduire la formule développée de cette molécule.

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 :



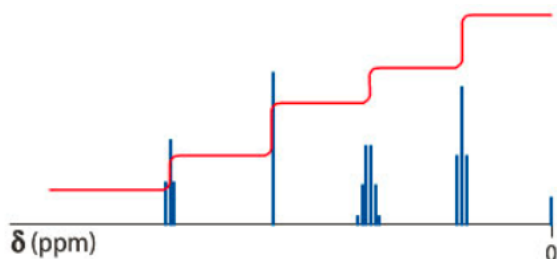
1. Déterminer les groupes d'atomes caractéristiques présents dans cette molécule.
2. Donner le nombre de groupes de protons équivalents, ainsi que le nombre de protons dans chaque groupe.
3. Déterminer le nombre de protons voisins de chaque groupe.
4. En déduire la formule développée de la molécule.

► Déplacements chimiques en spectroscopie RMN

Environnement du proton	δ (ppm)
	0,8 à 2
	3 à 4,1
	2,5 à 4
R-OH (alcool)	1 à 6
R-CHO (aldéhyde)	9,5 à 9,9
	2 à 2,7
H-COO-R (ester)	8 à 8,5
R-CO2H (acide carboxylique)	10 à 13

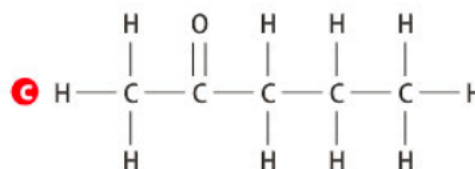
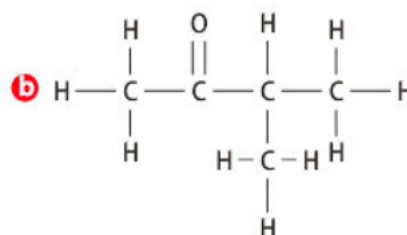
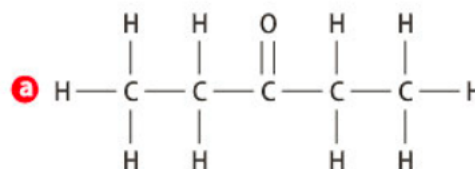
Exercice 8 : Relier un spectre à une molécule

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



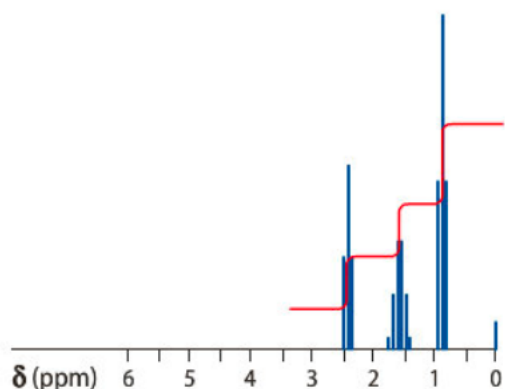
On voudrait savoir à laquelle des trois formules développées correspond ce spectre.

1. Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?
2. Combien y-a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des trois molécules ?
3. En déduire la formule développée de la molécule correspondant à ce spectre.
4. 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.

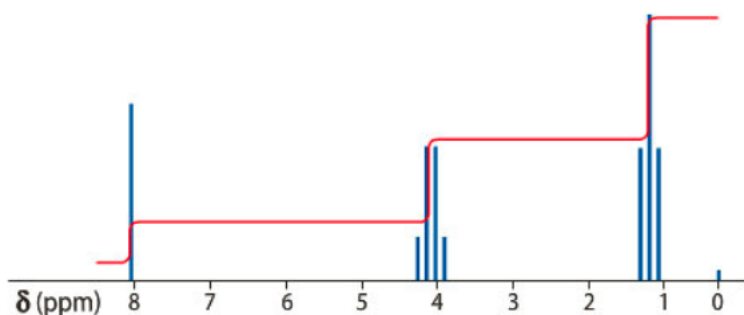


1. Sachant que cette molécule n'est pas un alcool, identifier le groupe d'atomes caractéristique contenant de l'oxygène qui se trouve dans cette molécule.
- 2.1. Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?
- 2.2. Combien de protons y a-t-il dans chaque groupe ?
- 2.3. D'après la multiplicité 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 cm^{-1} , mais aucune bande entre 2500 et 3300 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 ?