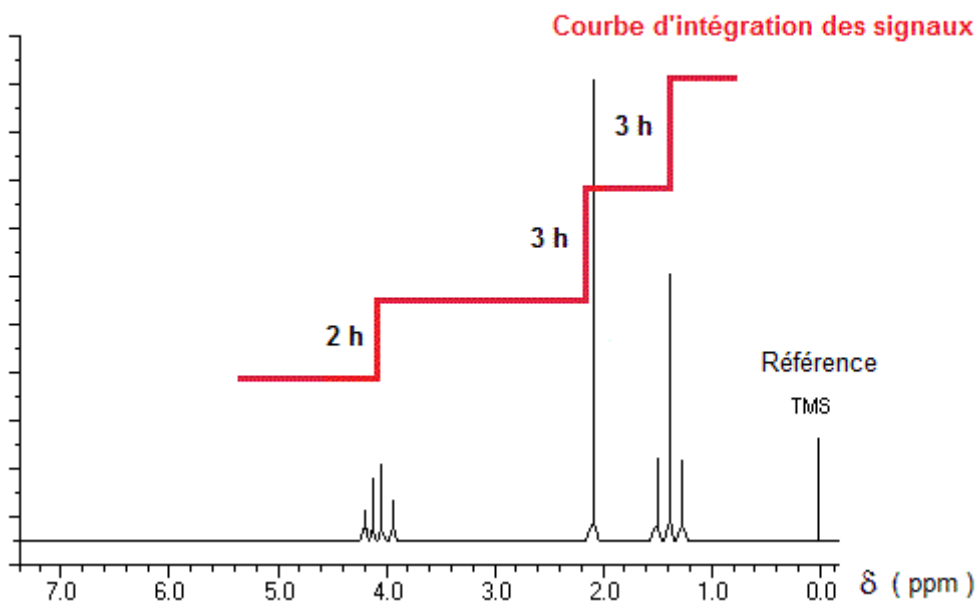


Exercices RMN

I. Spectre de l'éthanoate d'éthyle :

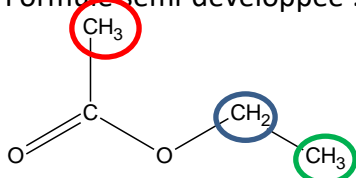
Spectre de RMN de l'éthanoate d'éthyle



1. Ecrire la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle.
2. Attribuer à chaque groupe de protons équivalents les différents pics du spectre de RMN de la molécule.

Réponse :

1. Formule semi-développée :



2. Interprétation du spectre :

Nombre total de protons H : 8
Intégration : 8 h ; 1 h correspond donc à 1H
Groupes de protons équivalents : 3

- ⇒ Signal $\delta=4,1$: concerne 2 H (intégration 2h) qui ont 3 voisins (multiplicité du signal =4)
Groupe – CH₂ qui a un groupe – CH₃ voisin
- ⇒ Signal $\delta = 2,1$: concerne 3 H (intégration 3h) sans voisin (multiplicité = 1)
Groupe – CH₃ sans voisin
- ⇒ Signal $\delta = 1,4$: concerne 3 H (intégration 3h) qui ont 2 voisins (multiplicité = 3 ; triplet)
Groupe – CH₃ qui a un groupe – CH₂ voisin

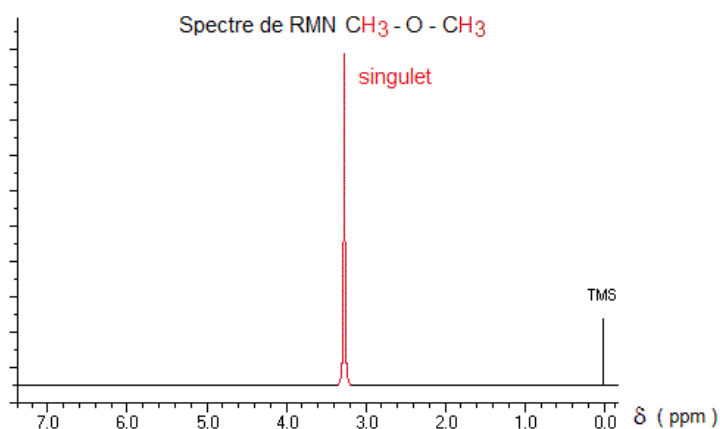
II. Spectre de RMN du méthoxyméthane

1. Combien de groupes protons équivalents comporte la molécule de méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$?
2. Préciser leur déplacement chimique δ à prendre parmi les valeurs figurant dans le tableau ci-dessous.

Proton	CH ₃ -C	CH ₃ -C-O	CH ₃ -C=C	CH ₃ -O-R	CH ₃ -CO-O-R	C-CH ₂ -C	C-CH ₂ -C-O	C-CH-C	C-CH ₂ -OH
Déplacement chimique δ (ppm)	0,9	1,4	1,6	3,3	2,0	1,3	1,9	1,5	3,6

Réponse :

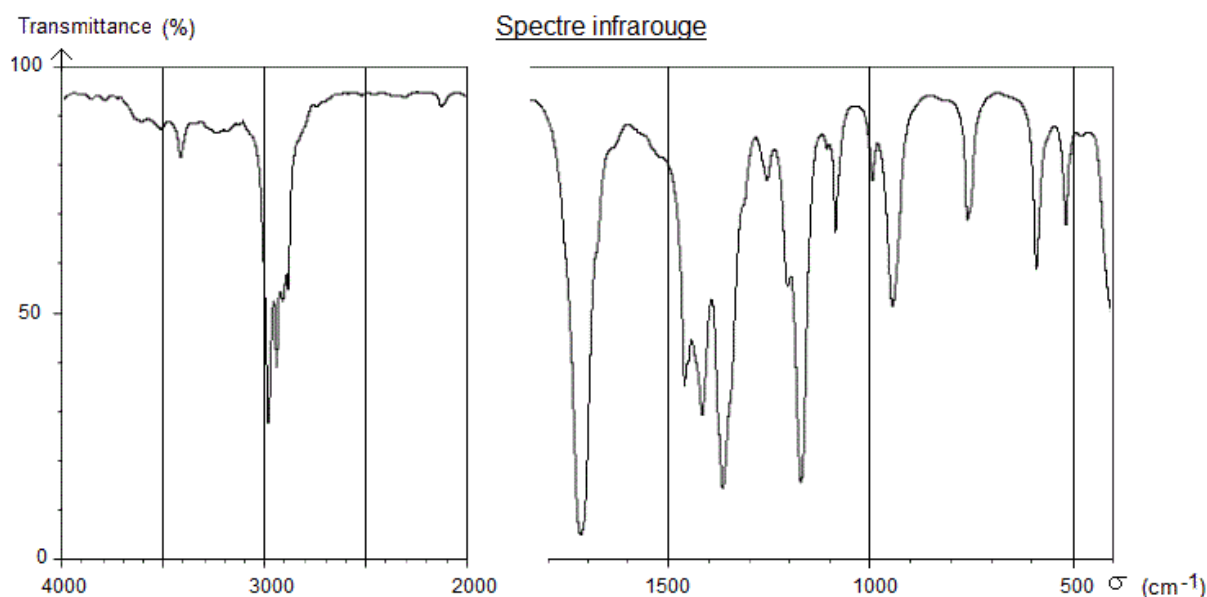
$\delta = 3,3$



III. Identifier une molécule

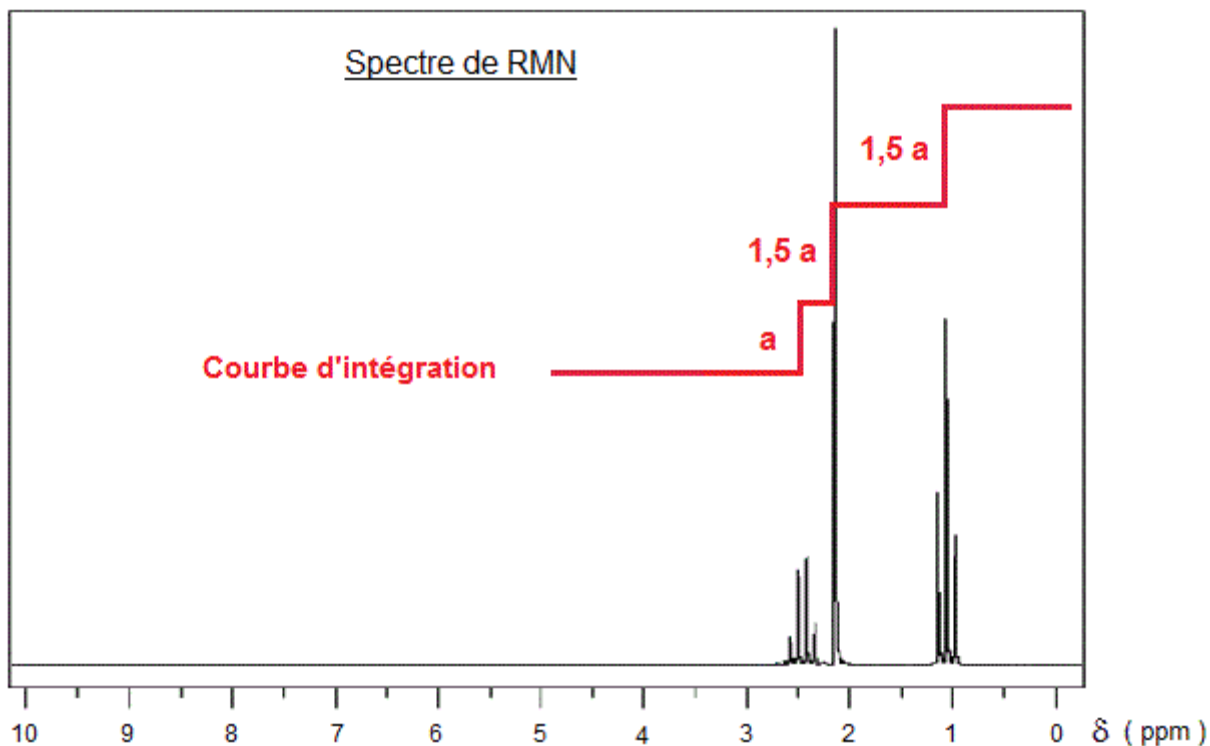
Une molécule organique a pour formule brute C₄H₈O.

- Donner les formules semi-développées possibles de cette molécule ayant un seul groupe caractéristique.
- Déterminer le groupe caractéristique en regardant le spectre infrarouge de cette molécule.



Liaison	O-H libre	O-H avec pont hydrogène	N-H	C _{tri} -H	C _{tétra} -H vibration longitudinale	C=O	C=C	C _{tétra} -H vibration angle	C-O	C _{tétra} -C _{tétra}
Nombre d'ondes $\sigma = 1/\lambda$ (cm ⁻¹)	3580 à 3650	3200 à 3400	3100 à 3500	3000 à 3100	2800 à 3000	1650 à 1750	1625 à 1685	1415 à 1470	1050 à 1450	1000 à 1250
Intensité	Forte, fine	Forte, large	Moyenne	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Forte	Forte	Forte

3. Analyser le spectre de RMN de cette molécule.

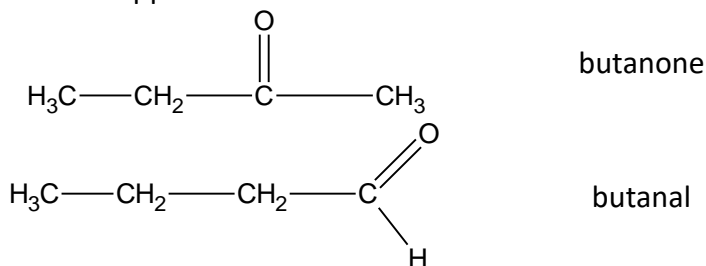


Proton	CH ₃ -C	CH ₃ -C-O	CH ₃ -CO-R	CH ₃ -OH	CH ₃ -CO-O-R	C-CH ₂ -C	C-CH ₂ -CO-R	C-CH-C	C-CH ₂ -O-H	C-CH ₂ -O-CO-R	C ₆ H ₆	-CO-OH	R-OH
Déplacement chimique δ (ppm)	0,9 - 1	1,4	2,2	3,4	2,0	1,3	2,4	1,5	3,6	4,1	7,2	8,5 - 13	0,5 - 5,5

4. Quelle est la molécule étudiée ?

Réponses :

1. Formules brutes semi-développées :



2. Interprétation du spectre IR :

Bande d'absorption à $\sigma = 1700\text{cm}^{-1}$; fine / forte : C = O

Le groupe caractéristique est le groupe carbonyle : il confirme nos formules semi-développées possible.

3. Interprétation du spectre RMN :

Nombre total d'H :

8

Intégration :

4a ; 0,5xa correspond à 1 H

Groupes de protons équivalents : 3

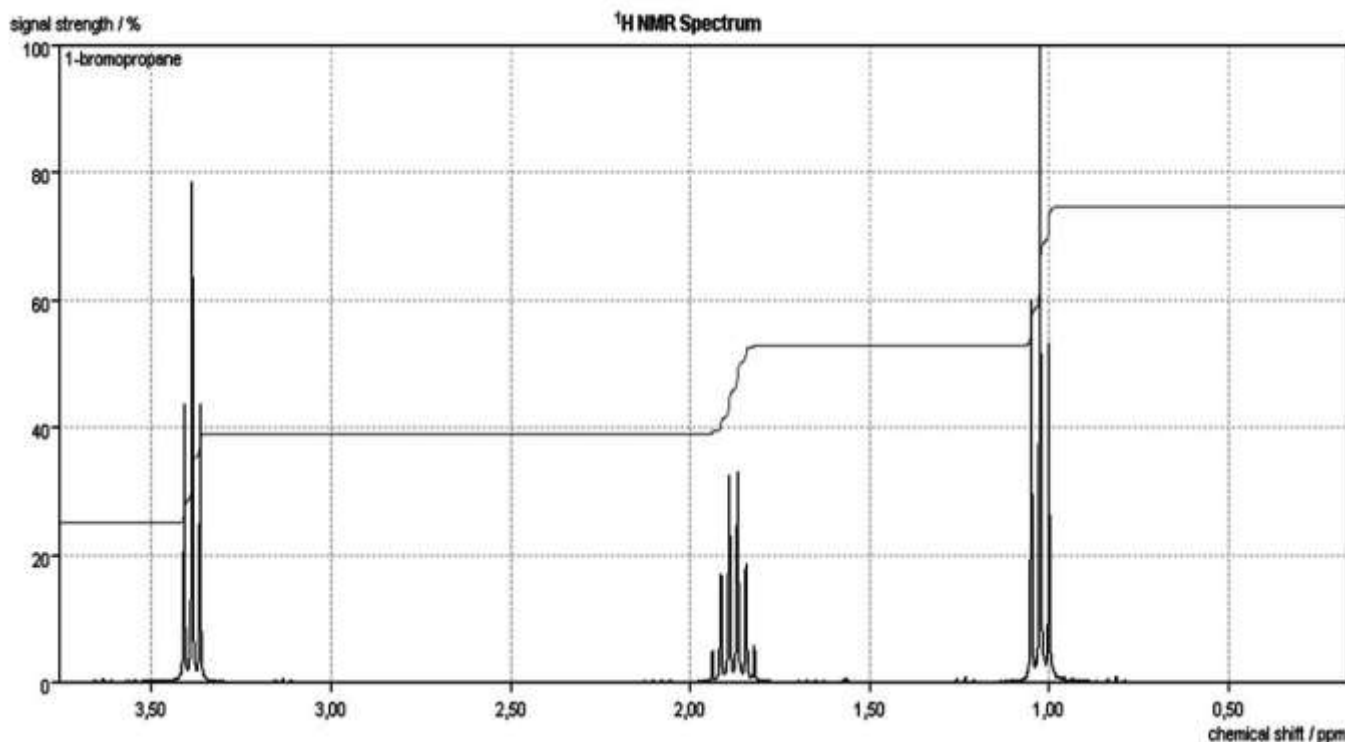
- ⇒ Signal $\delta = 2,5$: concerne 2 H (intégration 1xa) qui ont 3 voisins (multiplicité : quadruplet) groupe – CH₂ avec – CH₃ voisin
- ⇒ Signal $\delta = 2,2$: concerne 3 H (intégration 3xa) sans voisin (multiplicité : singulet) Groupe – CH₃ « isolé »
- ⇒ Signal $\delta = 1,0$: concerne 3 H (intégration 1,5xa) qui ont 2 voisins (triplet) Groupe – CH₃ avec – CH₂ voisin

4. Il s'agit de la butanone.

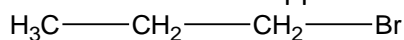
Rq : on peut lever l'ambiguïté avec la seule information de la présence du singulet d'intégration 3H dans le spectre RMN : en effet, seule la butanone contient un groupe –CH₃ « isolé »

IV. Le 1-bromopropane

Relier les informations données par le spectre à la structure de la molécule.



Formule semi-développée de la bromopropanone :



Nombre total d'H : 7

Intégration : 28mm correspond à 7 H ; 4mm correspond à 1H

Groupes de protons équivalents : 3

Interprétation du spectre :

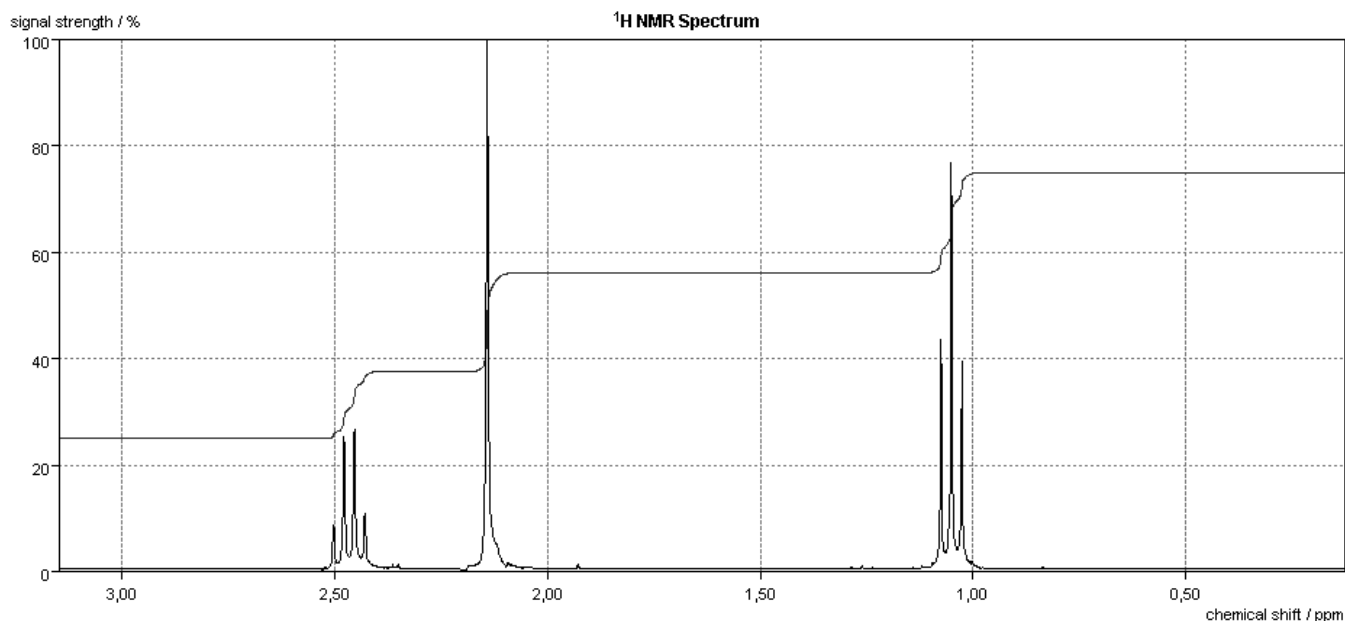
Déplacement δ du signal	Intégration	Multiplicité	Interprétation
3,4	8mm soit 2H	Triplet => 2 voisins	2 H à 2 voisins => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - Br
1,8	8mm soit 2H	Sextuplet => 5 voisins	2 H à 5 voisins (3+2) => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - Br
1,0	12mm soit 3H	Triplet => 2 voisins	3 H à 2 voisins => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - Br

V. Identification

Un laboratoire a réalisé le spectre de RMN d'une molécule (ci-après). Identifier la molécule parmi les quatre propositions suivantes :

- acide propanoïque
- butanone
- éthanoate de méthyle
- propanone

Justifier la démarche.



Réponses :

Formule semi-développée des molécules :

acide propanoïque	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	3C et 6H
butanone	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{---} \end{matrix}-\text{CH}_3$	4C et 8H
éthanoate de méthyle	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	3C et 6H
propanone	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{---} \end{matrix}-\text{CH}_3$	3C et 6H

Interprétation du spectre RMN :

- ⇒ 3 signaux donc 3 groupes de protons équivalents
On peut donc éliminer l'éthanoate de méthyle (2 groupes de protons équivalents seulement) et la propanone (1 groupe de protons équivalents seulement)
- ⇒ Les signaux à 2,8 et 1,2 correspondent à l'enchaînement $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ présents dans l'acide propanoïque et dans la butanone :

Déplacement δ du signal	Intégration	Multiplicité	Interprétation
--------------------------------	-------------	--------------	----------------

2,8	2	Quadruplet => 3 voisins	Concerne 2H à 3 voisins CH ₃ – CH ₂ –
1,2	3	Triplet => 2 voisins	concerne 3H à 2 voisins CH ₃ – CH ₂ –

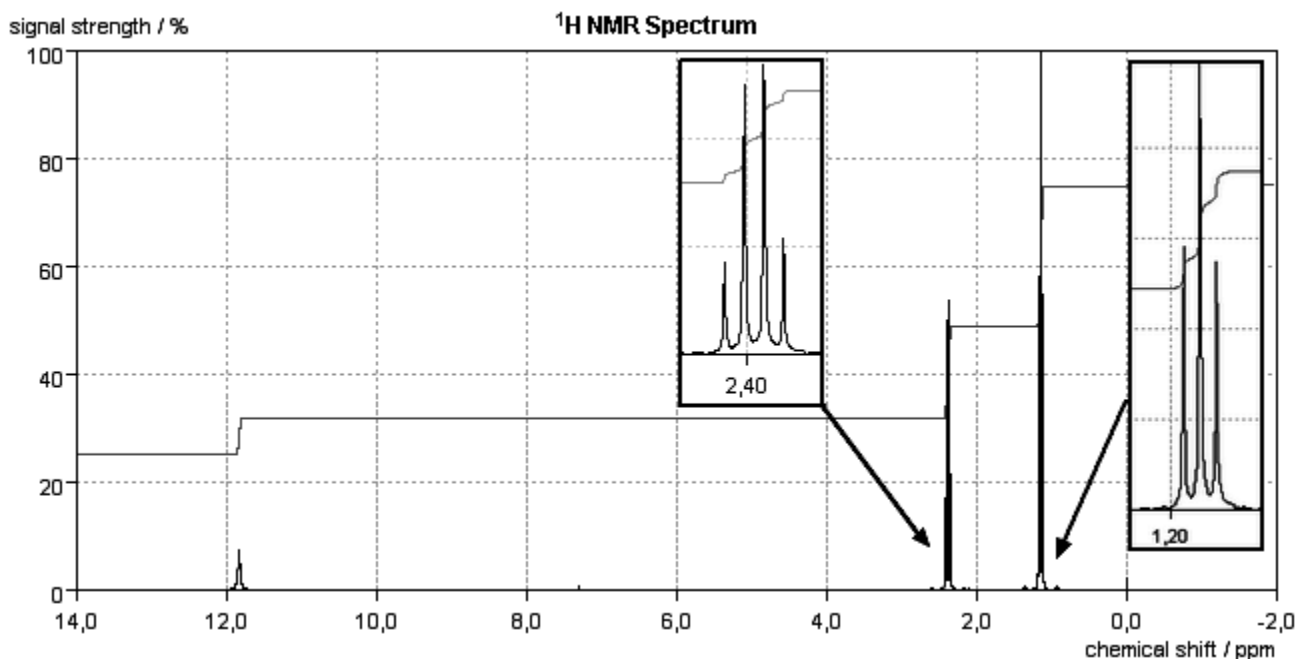
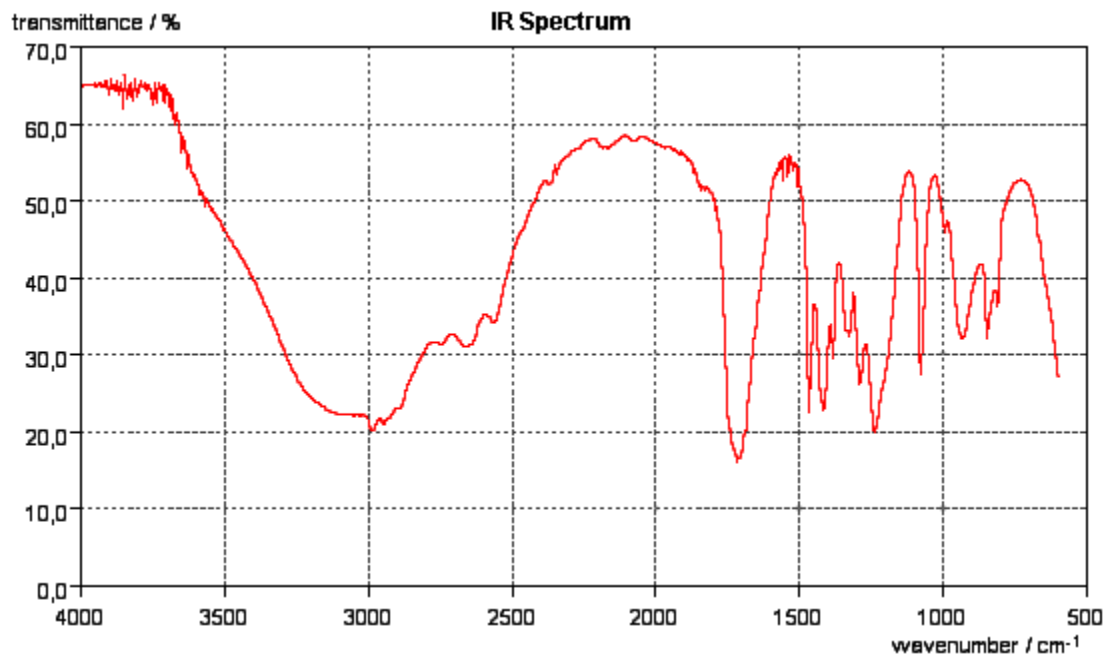
⇒ Signal $\delta = 2,3$: concerne 3 H (intégration identique à celle de $\delta=1,2$) sans voisin (singulet)
donc : groupe –CH₃ isolé

Seule la butanone présente un groupe – CH₃ isolé.

VI. Identification Bis

On considère une molécule de formule brute C₃H₆O₂. En utilisant les informations fournies par son spectre de RMN et son spectre IR, déterminer la formule développée de cette molécule, sachant que :

- la molécule ne comporte pas de cycle ;
- les deux atomes d'oxygène ne sont pas liés l'un avec l'autre ;
- la molécule ne possède pas de double liaison C=C.



Les deux signaux présentant une multiplicité supérieure à 1 sont « zoomés ». Le signal ayant un déplacement chimique de 11,9 ppm est un singulet.

Réponse

Interprétation du spectre IR :

Type de liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O – H	2500 – 3200	large	Moyenne à forte
C = O	1700	fine	Forte

Les groupes mis en évidence par le spectre IR sont les groupes :

- hydroxyle – OH et carbonyle – C=O
- ou carboxyle – COOH

Molécules possibles :

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HO} \\ \parallel \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	hydroxypropanone
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH} \end{array}$	hydroxy-2-propanal
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	hydroxy-3-propanal
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Acide propanoïque

Interprétation du spectre RMN

Nombre total d'H :

6

Intégration :

24mm correspond à 6 H ; 4mm correspond à 1H

Groupes de protons équivalents : 3

Déplacement δ du signal	Intégration	Multiplicité	Interprétation
11,9	4mm soit 1H	Singulet => sans voisin	Concerne 1 H à sans voisin => 1 H isolé (– OH ou – COOH)

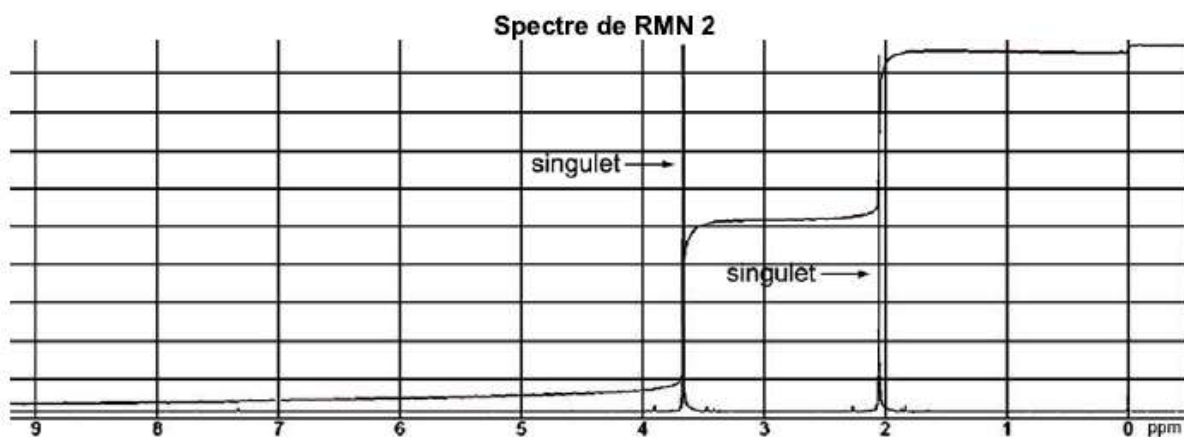
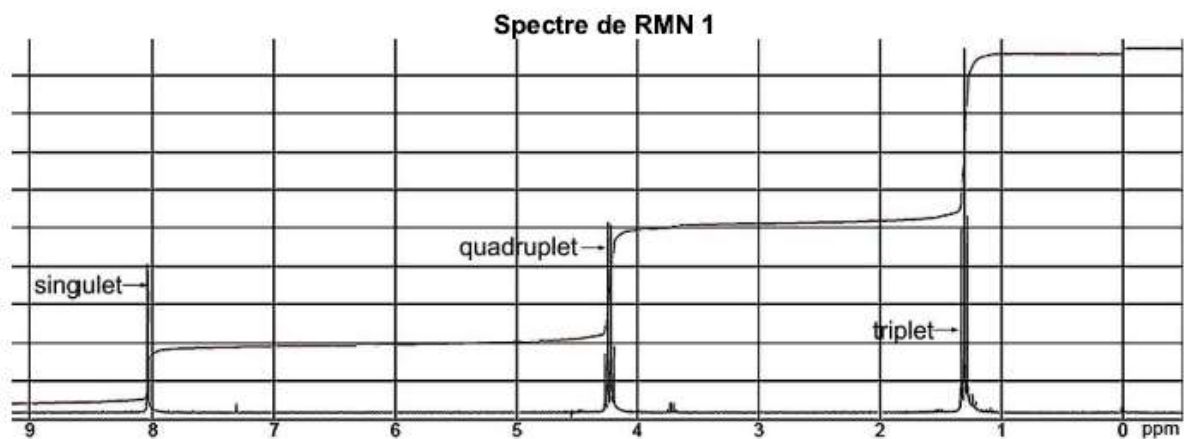
On peut éliminer l'hydroxypropane (dans laquelle 3 H sont isolés) et l'hydroxy-2-propanal (pas de H isolé)

Déplacement δ du signal	Intégration	Multiplicité	Interprétation
2,4	8mm soit 2H	quadruplet => 3 voisins	2 H à 3 voisins => CH ₃ - CH ₂ -
1,0	12mm soit 3H	Triplet => 2 voisins	3 H à 2 voisins => CH ₃ - CH ₂ -

Seule l'acide propanoïque contient 1H isolé et une chaîne - CH₂ – CH₃

VII. Attribution des spectres

Voici les spectres de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle et du méthanoate d'éthyle. Associer chacun des spectres à l'ester correspondant. Justifier.



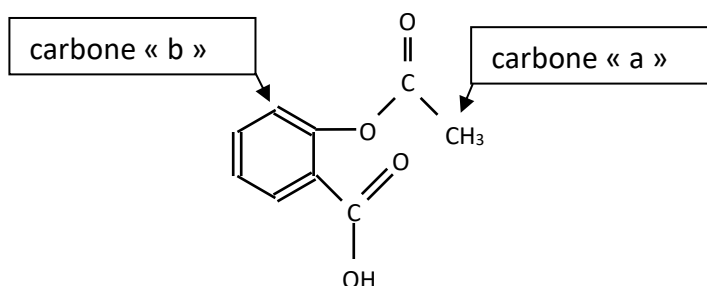
Réponse :

Formule semi-développée des molécules :

éthanoate de méthyle	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	Groupes de protons équivalents : 2 Signaux attendus : - 2 singulets (2 × 3H sans voisin)	RMN2
Méthanoate d'éthyle	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Groupes de protons équivalents : 3 Signaux attendus : - 1 singulet (1H sans voisin) - 1 quadruplet (2H à 3 voisins) - 1 triplet (3H à 2 voisins)	RMN1

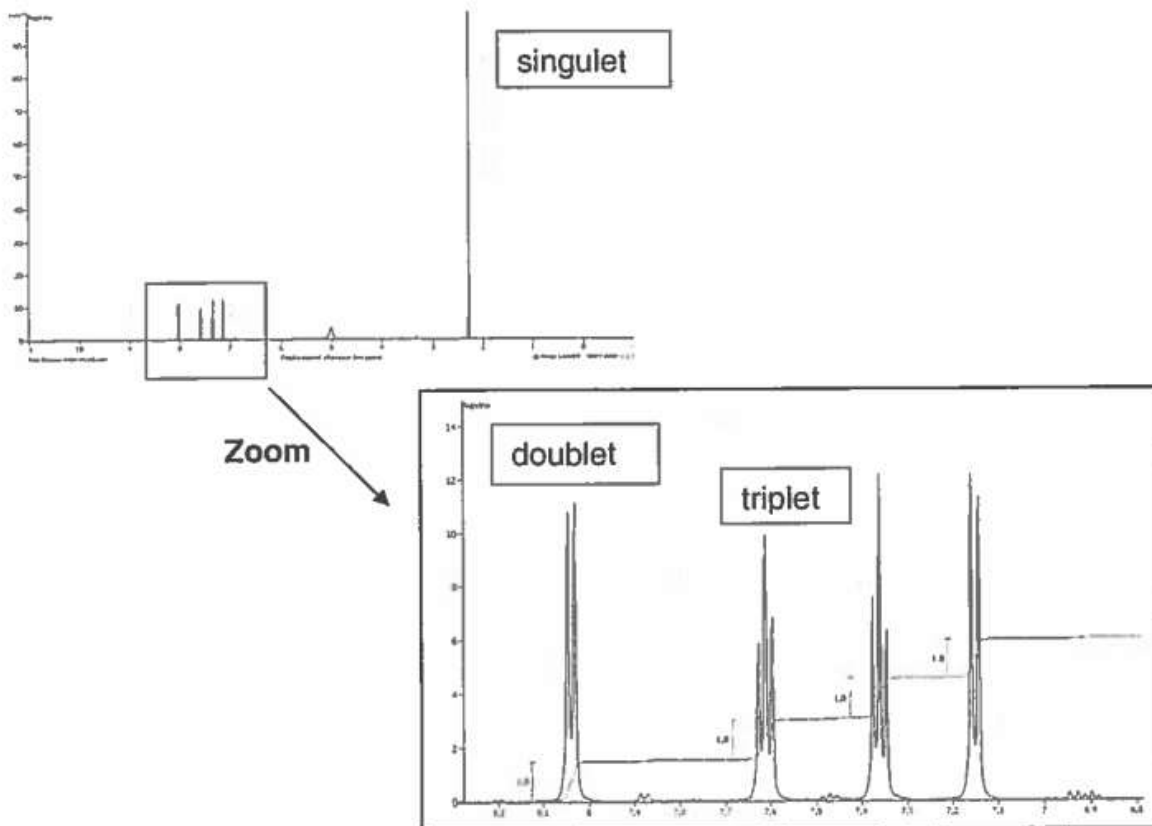
VIII. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

1. Recopier la formule de la molécule d'aspirine et identifier les deux groupes caractéristiques dans cette molécule. Les nommer.
2. Deux carbone particuliers sont repérés par les lettres « a » et « b » dans la formule de la molécule d'aspirine reproduite ci-dessous :



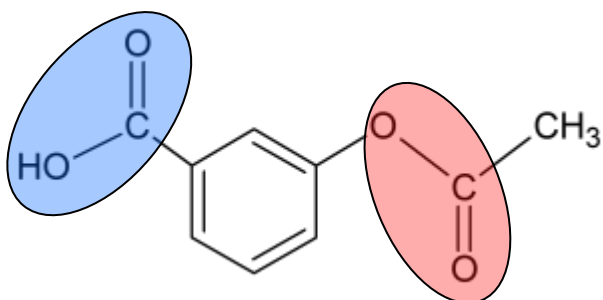
Expliquer pourquoi les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent au singulet du spectre RMN de la molécule d'aspirine reproduit dans le **document** ci-après.
 Justifier de même que le doublet de ce spectre RMN correspond à l'atome d'hydrogène lié au carbone « b ».

Spectre RMN de la molécule d'aspirine



Réponses

1. Formule développée de l'aspirine :



Groupes présents :

- - COOH : groupe carboxyle
Classe fonctionnelle des acides carboxyliques
- - COO - : groupe « ester »
Classe fonctionnelle des ester

2. Les 3H liés au carbone (a) n'ont pas de voisin : le signal qui leurs correspond est bien un singulet
 Le H lié au carbone B n'a qu'1 seul voisin : sur le noyau benzénique, tous les carbone sont trigonaux ; ils partagent :
- 1 liaison double avec 1 C voisin
 - 1 liaison simple avec l'autre C voisin
 - 1 liaison simple avec 1 H (ou 1 O pour 2 des C du cycle pour le cas de l'aspirine)

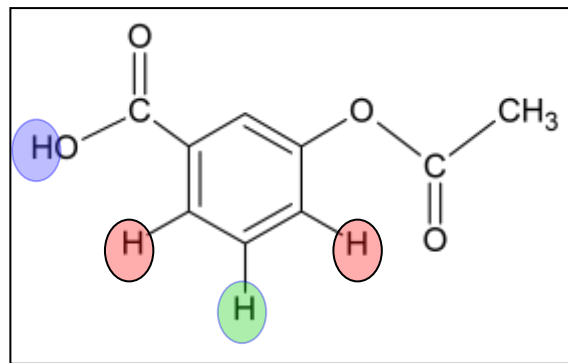
On constate par ailleurs que la courbe d'intégration augmente pour chaque signal de la même hauteur : chaque signal ne correspond donc qu'à 1 seul H (sauf pour le singulet concernant - CH₃)

On a bien :

2 doublets (1 pour chacun des H rouges)

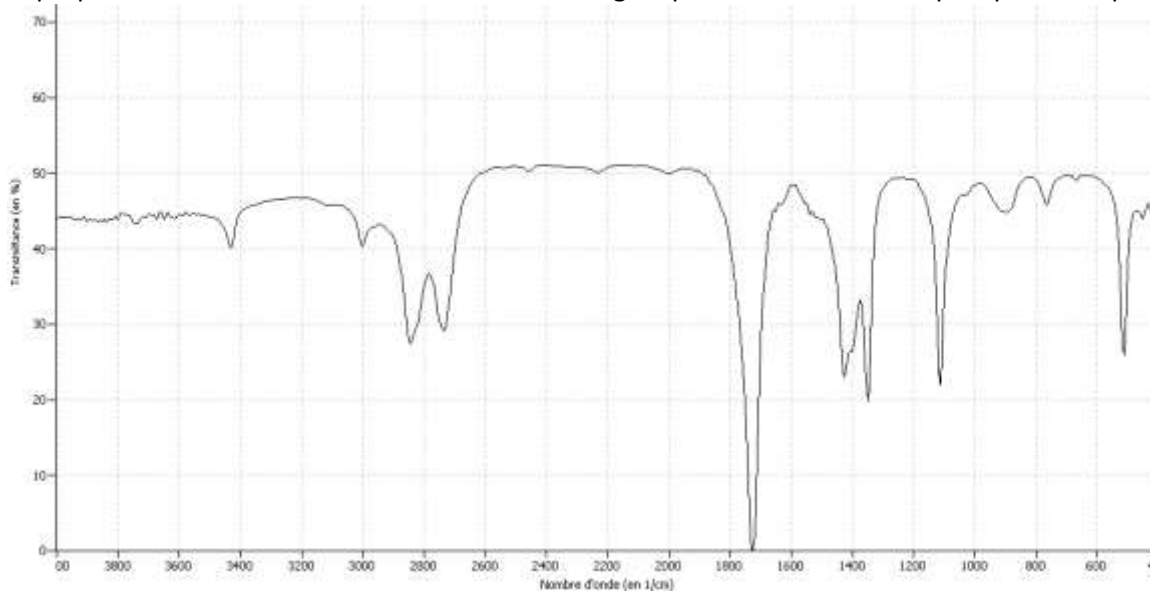
1 triplet pour H vert

1 singulet pour H bleu



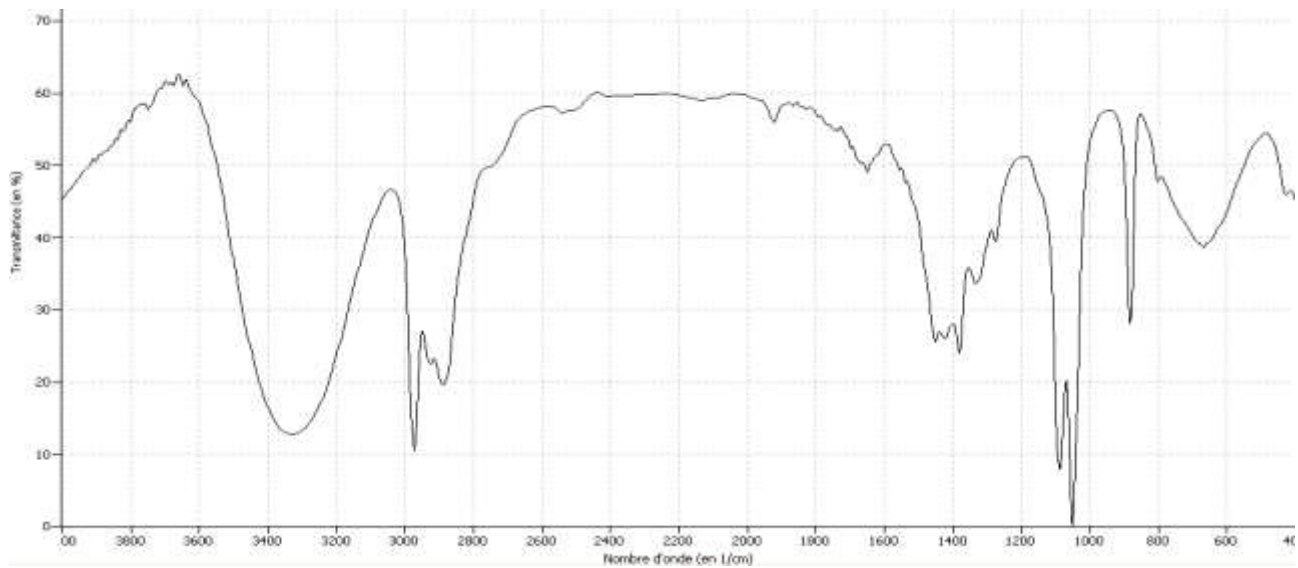
IX. Ethanol et éthanal

On se propose d'étudier la structure et les fonctions organiques de ces molécules par spectroscopie.



<http://www.sciences-edu.net>

Document 2a : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1

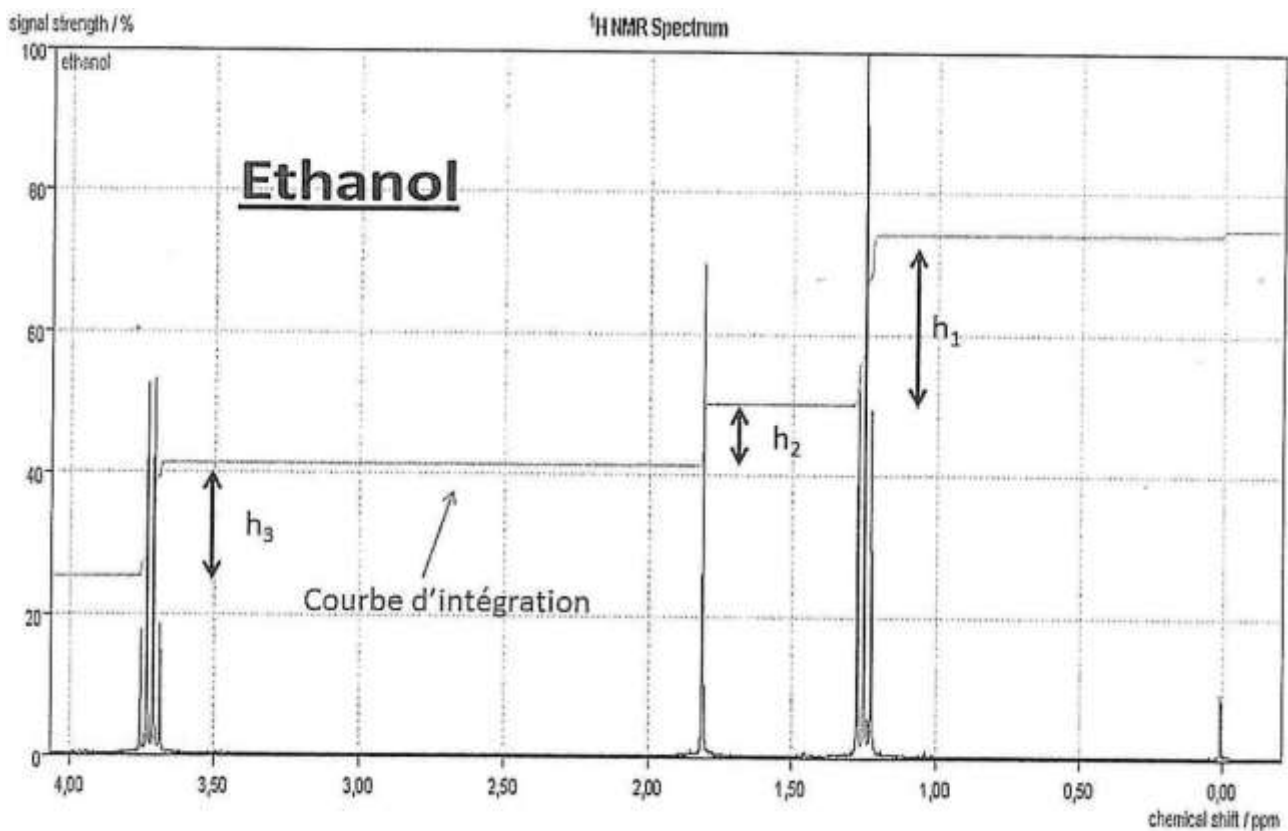


<http://www.sciences-edu.net>

Document 2b : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2

Liaison	C - C	C - O	C = O (carbonyle)	C - H	O - H
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

Document 2c : Table de données pour la spectroscopie IR



Document 3 : Spectre de RMN de l'éthanol

1. Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée ces deux molécules et encadrer leurs fonctions caractéristiques.
2. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ? À quelle famille appartient cette molécule ?
3. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ? À quelle famille appartient cette molécule ?
4. En utilisant les données spectroscopiques du document 2, associer chaque spectre infrarouge (IR) à la molécule correspondante en justifiant.
5. Le document 3 présente le spectre RMN de l'éthanol. En utilisant la courbe d'intégration, calculer les rapports h_1/h_2 et h_3/h_2 .
6. Utiliser les rapports calculés pour associer aux trois massifs du spectre, les groupes de protons équivalents de l'éthanol.
7. Le massif de pics situé au déplacement chimique 1,25 ppm se présente sous la forme d'un triplet. En utilisant la règle des (n+1)-uplets, justifier cette multiplicité en évoquant le nombre d'atomes d'hydrogène voisins.

Réponse :

Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Groupe hydroxyle – OH Famille des alcools	
Ethanal	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Groupe carbonyle – C=O Famille des aldéhydes	

4. Interprétation des spectres IR :

Liaison	C - C	C - O	C = O (carbonyle)	C - H	O - H
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700
IR 2a			Oui	Oui	
IR 2b				Oui	Oui

Conclusion :

Le spectre IR 2a correspond à l'éthanal (présence du groupe carbonyle)

Le spectre IR 2b correspond à l'éthanol (présence du groupe hydroxyle)

5. Rapport :

$$h_3/h_2 = 1,5/0,5 = 3$$

$$h_1/h_2 = 1,0/0,5 = 2$$

6. L'éthanol contient 6 protons : On en conclut que

le signal à $\delta=3,7\text{ppm}$ d'intégration h_1 correspond à 1 H

le signal à $\delta=1,8\text{ppm}$ d'intégration h_2 correspond à 2 H

le signal à $\delta=1,25\text{ppm}$ d'intégration h_3 correspond à 3 H

7. 1 triplet correspond à 2 H voisins.

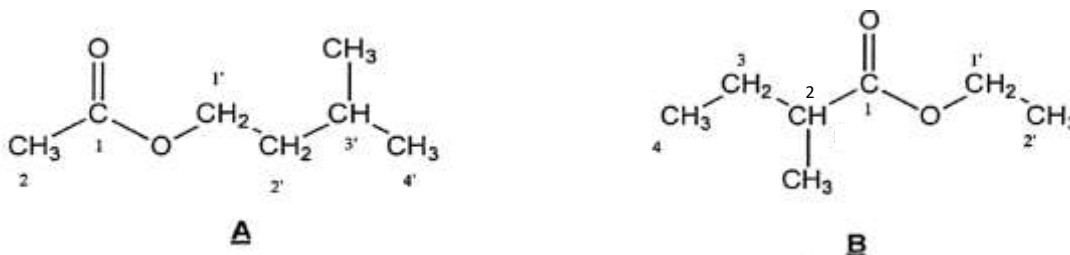
On a donc 3 H (résultat de l'intégration) qui ont 2 voisins (règle des (n+1)-uplets) :



X. Murissement des pommes

Lorsque des pommes mûrissent, leurs membranes cellulaires s'oxydent, engendrant la dégradation des acides gras à longues chaînes qu'elles contiennent. Il en résulte la formation de deux molécules **A** et **B** représentées ci-dessous. Ces deux espèces chimiques, dont les concentrations augmentent lors du mûrissement des pommes, ont la propriété de masquer la saveur caractéristique du fruit non mûr.

Les molécules **A** et **B** présentent les formules semi-développées suivantes :



Propriétés des molécules A et B.

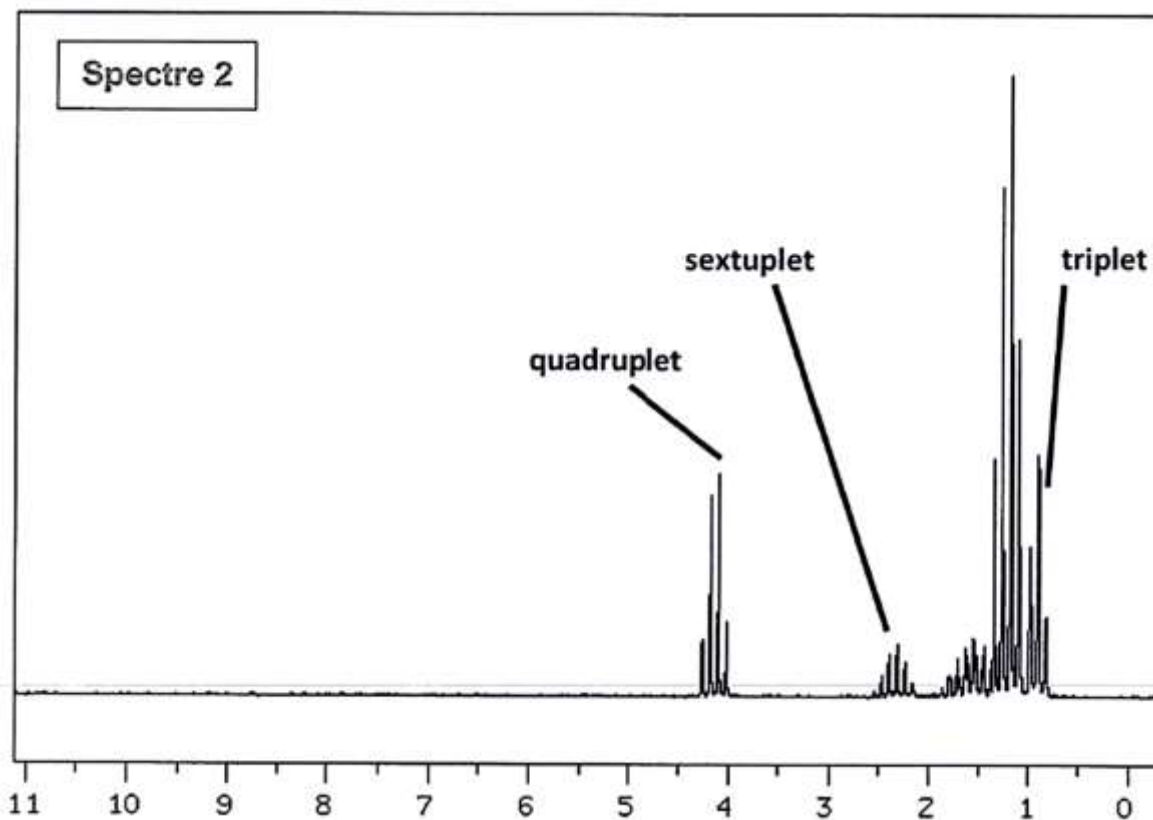
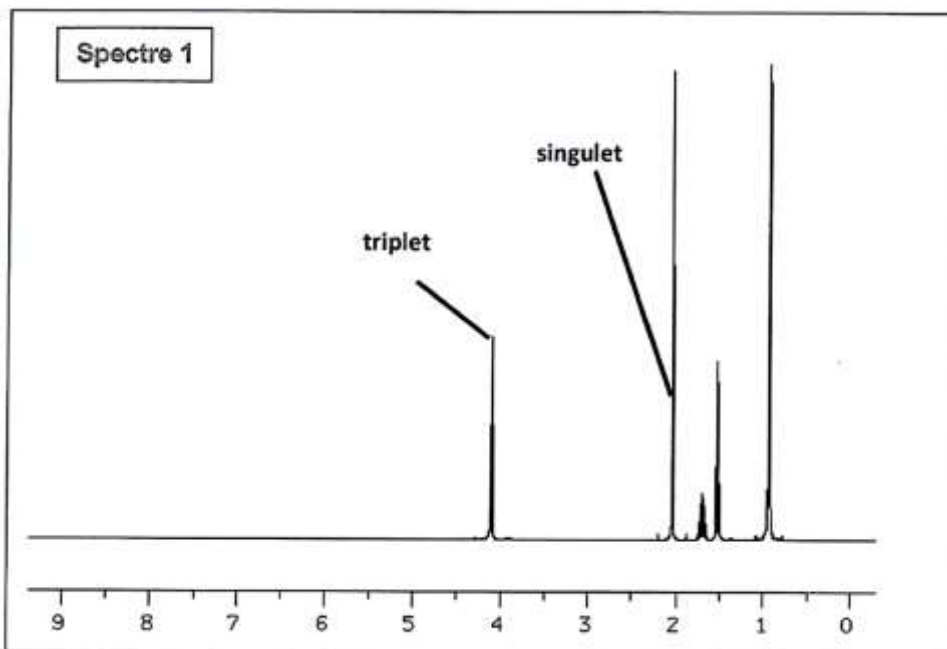
1. Donner le nom de la fonction chimique présente dans les deux molécules A et B.
2. Parmi les molécules A et B, l'une se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier.
3. Préciser la formule brute des composés A et B. En déduire par quelle relation les molécules A et B sont liées.

Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ^1H .

On donne deux spectres RMN du proton ^1H correspondant aux molécules A et B.

4. Noter dans les tableaux la multiplicité des hydrogènes proches des groupements $-\text{COO}-$ des molécules A et B.
5. Associer alors les spectres 1 et 2 aux molécules A et B.

<u>Molécule A :</u>		<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Hydrogène</th> <th style="width: 50%;">Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">H_A</td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">H_B</td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> </tbody> </table>	Hydrogène	Multiplicité	H _A		H _B	
Hydrogène	Multiplicité							
H _A								
H _B								
<u>Molécule B :</u>		<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Hydrogène</th> <th style="width: 50%;">Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">H_C</td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">H_D</td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> </tbody> </table>	Hydrogène	Multiplicité	H _C		H _D	
Hydrogène	Multiplicité							
H _C								
H _D								



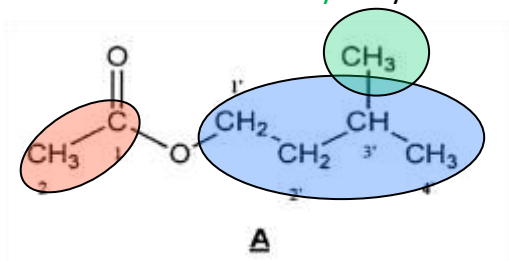
Données de RMN du proton ^1H : ordre de grandeur de déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

$-\text{CH}_2-\text{COOR}$: 2,4	$-\text{CH}-\text{COOR}$: 2,4 – 2,7	$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$: 4,0 – 4,5	$-\text{CH}-\text{OCOR}$: 4,8
----------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------

Réponse :

1. Les deux molécules appartiennent à la classe fonctionnelle des ester.

2. A : éthanoate de 3-méthylbutyle



Le groupe méthyle se situe bien sur le 3^{ème} carbone de la chaîne secondaire.

3. Formules brutes identiques pour les 2 composés : $C_7H_{14}O_2$; il s'agit d'isomères (de position)

4. Identification :

<p>Molécule A :</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Hydrogène</th> <th>Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H_A</td> <td>Singulet (sans voisin)</td> </tr> <tr> <td>H_B</td> <td>Triplet (2 voisins)</td> </tr> </tbody> </table>	Hydrogène	Multiplicité	H_A	Singulet (sans voisin)	H_B	Triplet (2 voisins)
Hydrogène	Multiplicité							
H_A	Singulet (sans voisin)							
H_B	Triplet (2 voisins)							
<p>Molécule B :</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Hydrogène</th> <th>Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H_C</td> <td>Sextuplet (3+2 voisins)</td> </tr> <tr> <td>H_D</td> <td>Quadruplet (3 voisins)</td> </tr> </tbody> </table>	Hydrogène	Multiplicité	H_C	Sextuplet (3+2 voisins)	H_D	Quadruplet (3 voisins)
Hydrogène	Multiplicité							
H_C	Sextuplet (3+2 voisins)							
H_D	Quadruplet (3 voisins)							

5. Seul le spectre 1 présente un singulet : le spectre 1 est relatif à la molécule A.

Seul le spectre 2 présente 1 sextuplet et 1 quadruplet : le spectre 2 est relatif à la molécule B.

