

➤ **But du TP** : Exploiter des spectres RMN pour déterminer la structure des molécules organiques.

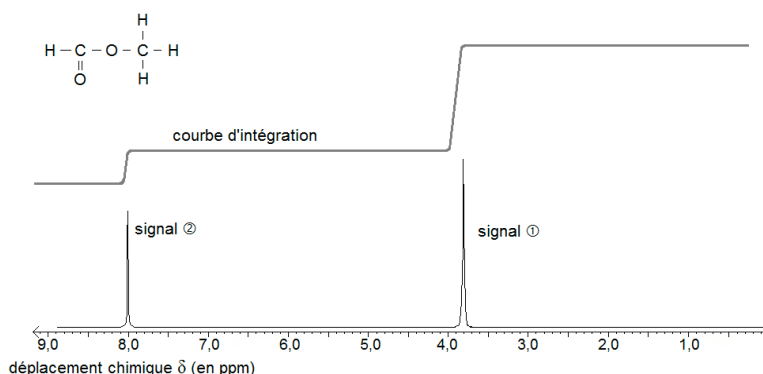
## I. Spectre RMN

### 1. Principe

- La fréquence de résonance du noyau d'un atome d'hydrogène dépend des autres atomes de la molécule. Cela se traduit par la présence de plusieurs signaux sur le spectre RMN (voir *doc.2*).
- Ainsi, la spectroscopie par RMN (Résonance magnétique nucléaire) permet d'étudier l'environnement chimique des atomes H dans une molécule. Lorsque celle-ci est placée dans un champ magnétique (voir *doc.1*), chaque atome H vibre à une fréquence  $\nu$  spécifique. Une sonde mesure cette fréquence de résonance, puis un logiciel la convertit en **déplacement chimique** noté  $\delta$  (grandeur caractéristique de chaque atome H et exprimée en ppm, partie par million).



doc.1 Spectromètre RMN



doc.2 Spectre RMN du méthanoate de méthyle

### 2. Etude du spectre du méthanoate de méthyle

- Ouvrir le logiciel *Specamp* présent sur le bureau de l'ordinateur.
- Choisir *Spectroscopie RMN / Charger un spectre RMN du proton*, puis charger le spectre du méthanoate de méthyle.
- Le spectre du *doc.2* indique deux courbes utilisant le même axe des abscisses (déplacement chimique  $\delta$ ) : les **signaux de résonance** des H ont un déplacement chimique qui dépend de leur environnement dans la molécule ;
- La **courbe d'intégration** possède des paliers dont la hauteur est proportionnelle au nombre d'H responsables du signal étudié.

2.1. Quelle est la particularité de l'orientation de l'axe des abscisses d'un spectre RMN ?

2.2. A quel domaine d'onde électromagnétique correspond la fréquence de résonance  $\nu_{\text{rés}} = 330$  MHz du signal ② ?

2.3. Mesurer la hauteur  $h_1$  du palier du signal ① et celle,  $h_2$ , du palier du signal ②. Calculer  $\frac{h_1}{h_2}$ .

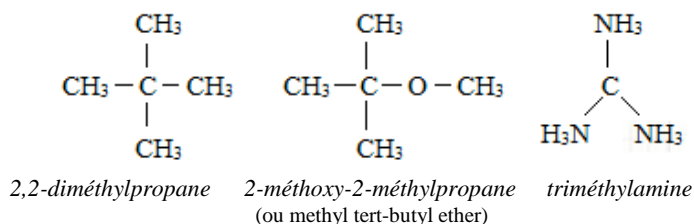
### 3. Exploitation du spectre

- D'après la formule développée de la molécule de méthanoate de méthyle, identifier les atomes d'H ayant le même environnement chimique et les entourer. Ces atomes sont appelés **atomes d'hydrogène équivalents**.
- Ce résultat est-il cohérent avec le nombre de signaux observés sur le spectre ?
- Utiliser la courbe d'intégration pour associer à chaque signal, le groupe d'atomes H équivalents correspondant.

### 4. Influence de l'environnement sur le déplacement chimique

- Le site en anglais <http://www.muhlenberg.edu/depts/chemistry/chem201woh/nmrexamples.html> permet de visualiser le spectre RMN de la plupart des molécules organiques.

4.1. Chercher le spectre RMN des trois molécules ci-contre :



4.2. Reprendre les 3 questions de la partie 3. pour ces 3 spectres.

4.3. D'après l'allure des spectres, quelle est l'influence de la présence d'un atome électronégatif sur le déplacement chimique d'un H situé à proximité de celui-ci ?

Rappel : Électronégativité  $\chi$  des principaux atomes :  $\chi_O = 3,4$  ;  $\chi_N = 3,0$  ;  $\chi_C = 2,5$  ;  $\chi_H = 2,2$

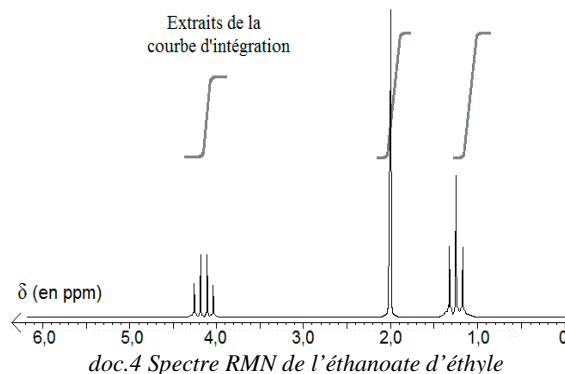
## II. Multiplicité d'un signal sur un spectre RMN

- Essayons de comprendre comment la forme des signaux peut donner des informations sur l'environnement des atomes d'hydrogène responsables d'un signal.

### 1. Etude du spectre de l'éthanoate d'éthyle

- L'éthanoate d'éthyle  $C_4H_8O_2$  est utilisé comme solvant en chimie organique. Son spectre RMN (voir doc.4 ou ethyl acetate) permet de distinguer 3 groupes d'atomes H équivalents.

- 1.1. Écrire la formule développée de l'éthanoate d'éthyle. Y entourer les 3 groupes d'atomes H équivalents.
- 1.2. D'après la courbe d'intégration, attribuer le signal à 4,0 ppm à l'un des groupes d'atomes.
- 1.3. Le signal à 1,3 ppm est formé de trois pics : il s'agit d'un **triplet**. Proposer un nom aux deux autres signaux.
- 1.4. Des atomes d'H séparés par **trois liaisons** sont dits **voisins**. Identifier les atomes d'H voisins présents dans 2 groupes équivalents.
- 1.5. Lorsqu'un atome H n'a pas d'atomes d'H voisins, son signal est un singulet. En déduire le groupe d'atomes H équivalents responsables du pic à 2,0 ppm. De même pour celui à 1,3 ppm.



doc.5 Modélisation de la structure 3D de l'hémoglobine humaine.

## III. Application à la structure d'une molécule

- Le chimiste organicien doit, entre autre, déterminer précisément la formule semi-développée des molécules qu'il synthétise. Pour cela, il doit croiser diverses informations telles que :
  - La **formule brute** qui donne le nombre d'atomes de chaque type ;
  - Le **spectre infrarouge** qui indique les groupes caractéristiques présents ;
  - Le **spectre RMN** qui renseigne sur l'environnement des atomes au sein de la molécule.

### 1. Exemple

- Au cours d'une réaction, une molécule possédant 4 atomes C, 8 d'hydrogène et 1 d'oxygène a été synthétisée. À l'aide des spectres IR et RMN page 3, déterminer la formule brute, la structure et le nom de cette molécule.

Bandes d'absorption IR des groupes caractéristiques		
Liaison	Nombre d'ondes $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$-O-H$	3 200 à 3 650	F
$N-H$	3 100 à 3 500	M
$C_{tri}-H$ alcène	3 000 à 3 100	M
$C_{tri}-H$ aldéhyde	2 700 à 2 900	M
$-C_{tét}-H$	2 800 à 3 000	F
$C=O$	1 650 à 1 750	F
$C=C$	1 625 à 1 685	M
$-C_{tét}-H$	1 415 à 1 470	F
$-C-O-$	1 000 à 1 250	F

### 2. Autres exemples

- S'il vous reste du temps, testez vos capacités en cliquant sur l'icône ci-dessus : À vous de jouer !

