

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

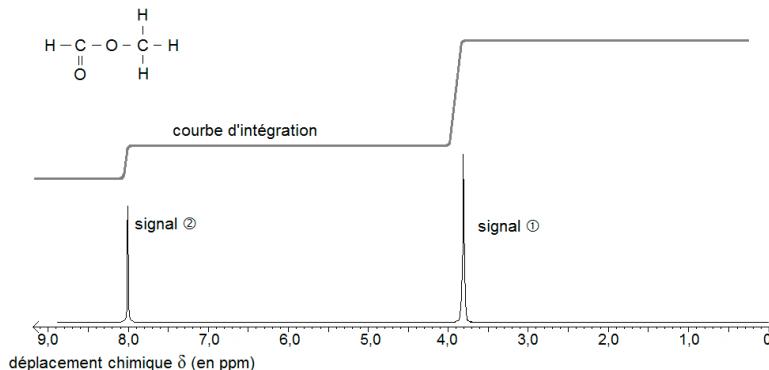
I. Spectre RMN

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 ν spécifique. Une sonde mesure cette fréquence de résonance, puis un logiciel la convertit en **déplacement chimique** noté δ (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 δ) : 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 $\nu_{\text{rés}} = 330 \text{ MHz}$ 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 $\frac{h_1}{h_2}$.

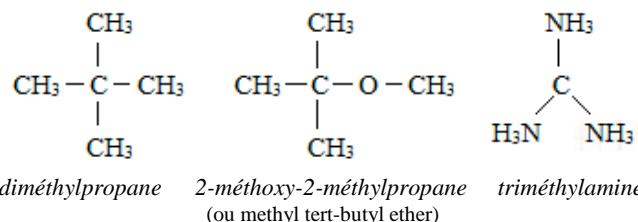
3. Exploitation du spectre

- 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 ?

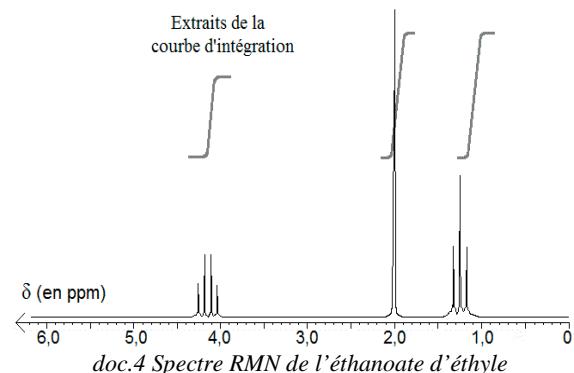
Rappel : Électronégativité χ des principaux atomes : $\chi_O = 3,4$; $\chi_N = 3,0$; $\chi_C = 2,5$; $\chi_H = 2,2$

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.

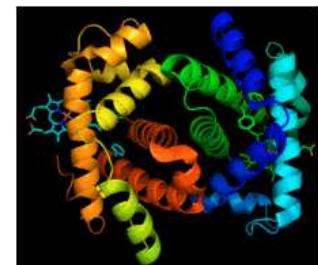
1. Etude du spectre de l'éthanoate d'éthyle

- 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.
- Écrire la formule développée de l'éthanoate d'éthyle. Y entourer les 3 groupes d'atomes H équivalents.
- D'après la courbe d'intégration, attribuer le signal à 4,0 ppm à l'un des groupes d'atomes.
- Le signal à 1,3 ppm est formé de trois pics : il s'agit d'un *triplet*. Proposer un nom aux deux autres signaux.
- Des atomes d'H séparés par *trois liaisons* sont dits *voisins*. Identifier les atomes d'H voisins présents dans 2 groupes équivalents.
- 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.



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.



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

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 σ (cm^{-1}) | 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 !

