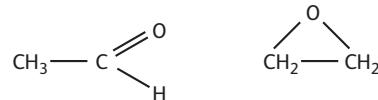


Remarque : d'autres noyaux peuvent aussi être étudiés, s'ils sont présents dans les molécules : le noyau de phosphore 31, de l'azote 15, du fluor 19, etc.

I Les informations d'un spectre de RMN (§2 du cours)

15. Identifier une molécule

- a. Il y a trois formules semi-développées correspondant à la formule brute C_2H_4O :



et $CH_2=CH-OH$.

- b. Le signal à 9,79 ppm correspond ici à un proton lié à un groupe carbonyle. La molécule étudiée est donc l'éthanal $CH_3-CH=O$.

16. Identifier les protons équivalents

- a. Le spectre présente un signal, donc tous les protons sont équivalents
- b. Les protons des deux groupes $-CH_3$ ont le même environnement chimique, donc sont bien équivalents.

17. Identifier les protons équivalents

- a. Le spectre comporte trois signaux : il y a donc trois groupes de protons équivalents dans la molécule, ce qui est cohérent avec la formule de la molécule :

CH_3-CH_2-OH

b. Le saut de la courbe d'intégration pour le signal vers 1 ppm est trois fois plus grand que celui pour le signal vers 5,5 ppm : le signal à 1 ppm correspond donc aux trois protons du groupe méthyle CH_3- et le signal à 5,5 ppm correspond au proton du groupe hydroxyle $-OH$. On en déduit que le troisième signal (vers 3,5 ppm) correspond aux deux protons de $-CH_2-$.

On vérifie que le saut correspondant au signal à 3,5 ppm est deux fois plus grand que celui à 5,5 ppm : le signal à 3,5 ppm correspond donc aux deux protons de $-CH_2-$.

18. Déterminer le nombre de voisins

- a. Le signal vers 1 ppm est un triplet, et celui vers 3,5 ppm est un quadruplet.

b. Les protons du triplet ont comme voisins $3 - 1 = 2$ protons équivalents entre eux, et les protons du quadruplet ont comme voisins à $4 - 1 = 3$ protons équivalents entre eux.

Ceci est cohérent avec la présence d'un groupe éthyle CH_3-CH_2- dans l'éthanol : les protons de CH_3- ont comme voisins les deux protons de $-CH_2-$, et les protons de $-CH_2-$ ont comme voisins les trois protons de CH_3- .

19. Tracer l'allure d'un spectre de RMN

- a. Les trois protons du signal à 1,15 ppm ont deux protons voisins : le signal à 1,15 ppm a donc $2 + 1 = 3$ pics, c'est un triplet.

EXERCICES ■ Appliquer le cours

I Qu'est-ce qu'un spectre de RMN ? (§1 du cours)

13. Comprendre le vocabulaire

La spectroscopie de RMN du proton utilise la résonance des noyaux d'atomes d'hydrogène 1 d'une molécule. Or un noyau d'atome d'hydrogène 1 est uniquement constitué d'un proton. Quand on parle de protons en RMN, on s'intéresse uniquement aux noyaux d'atomes d'hydrogène, et non aux protons des noyaux des autres atomes présents dans la molécule étudiée.

14. Choisir des noyaux pour la RMN

a. Deux noyaux isotopes peuvent avoir des propriétés magnétiques différentes : par exemple, un noyau d'atome de carbone 12 est inactif en RMN, tandis qu'un noyau d'atome de carbone 13 est actif.

b. C'est le noyau d'atome d'hydrogène 1H qui est le plus étudié en RMN par les chimistes organiciens :

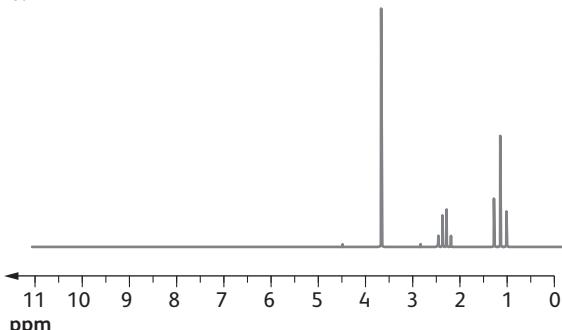
– il est sensible à la présence d'un champ magnétique ;
– cet isotope est très abondant naturellement par rapport aux autres isotopes de l'hydrogène ;
– il est très abondant dans les molécules organiques.

c. Les molécules organiques étant constituées majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène, l'étude en RMN de noyaux d'atomes de carbone pourrait apporter des informations sur les molécules organiques, à condition que les molécules aient des noyaux d'atomes de carbone magnétiquement actifs. Or l'élément carbone est constitué de 1,11 % de carbone 13 : les molécules organiques peuvent donc être étudiées en RMN du carbone 13.

Les trois protons du signal à 2,32 ppm ont trois protons voisins : le signal à 2,32 ppm a donc $3 + 1 = 4$ pics, c'est un quadruplet.

Le signal à 3,67 ppm correspond à des protons n'ayant pas de protons voisins : le signal à 3,67 ppm est donc un singulet.

b.



Pour que le spectre soit complet, il faut aussi tracer la courbe d'intégration.

Les signaux à 1,15 ppm et 3,67 ppm correspondent chacun à trois protons : les sauts correspondant dans la courbe d'intégration ont donc la même hauteur.

Le signal à 2,32 ppm correspond à deux protons : le saut de la coube d'intégration à 2,32 ppm est donc $\frac{3}{2} = 1,5$ fois plus petit que les deux autres sauts.

20. Utiliser un logiciel de simulation

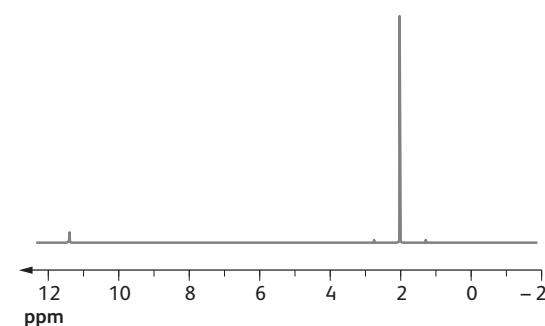
a. $\text{CH}_3-(\text{C=O})-\text{OH}$: pas de protons voisins, donc uniquement des singulets.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$: les protons de CH_3- ont deux voisins ; les protons de $-\text{CH}_2-$, qui ont eux-mêmes trois protons voisins ; les trois protons du groupe méthyle CH_3- . Le spectre de RMN du proton présentera donc un triplet et un quadruplet. Les protons des deux groupes méthyle liés à l'atome d'azote n'ont pas de proton voisin et donnent donc un singulet.

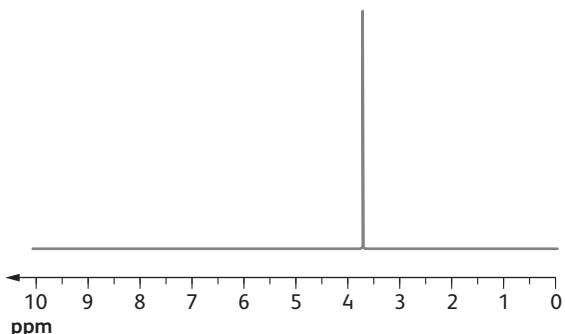
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$: tous les protons sont équivalents, on observera un unique singulet.

$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$: les six protons équivalents des deux groupes CH_3- ont un proton voisin ; celui de $-\text{CHCl}-$. De même, le proton de $-\text{CHCl}-$ a six protons équivalents entre eux comme voisins. Le spectre présentera donc deux multiplets.

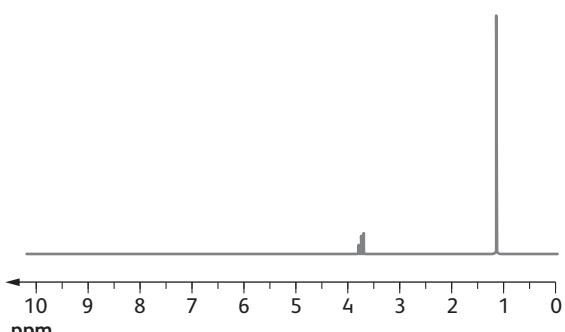
b. Le spectre de RMN de $\text{CH}_3-(\text{C=O})-\text{OH}$ présente bien seulement des singulets (deux) :



Le spectre de $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ comporte bien un seul singulet :



Le spectre de $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ présente bien deux multiplets (un doublet – peu visible sur le spectre ci-après – correspondant aux six protons équivalents des deux groupes méthyle, ayant pour voisin un seul proton, et un septuplet correspondant au proton sur l'atome de carbone en milieu de chaîne, ce proton ayant six protons voisins) :



21. Interpréter un texte de vulgarisation

Les indices auxquels Jean-Marie Lehn fait allusion sont :

- le nombre de signaux apparaissant sur le spectre
- le déplacement chimique des signaux (autrement dit leur position sur le spectre)
- la forme des signaux
- les hauteurs relatives des sauts de la courbe d'intégration.

EXERCICES S'entraîner

22. Exercice résolu dans le manuel

23. Application de l'exercice résolu

1. Les deux molécules comportent chacune quatre groupes de protons équivalents. Le nombre de signaux sur le spectre ne permet donc pas d'attribuer le spectre à l'une des deux molécules A ou B.

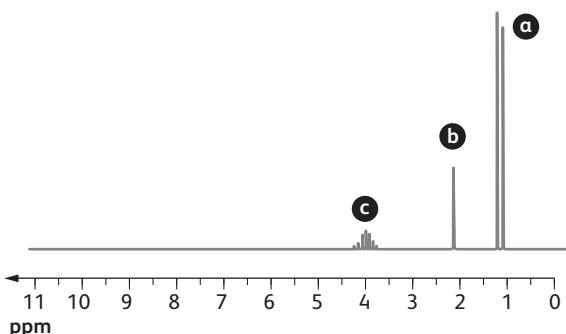
2. Dans la molécule A, les protons des deux groupes méthyle n'ont pas de proton voisin, ils correspondent donc à deux singulets sur le spectre. Les protons de chaque groupe $-\text{CH}_2-$ ont chacun deux protons voisins équivalents, et correspondent donc à deux triplets sur le spectre.

Dans la molécule *B*, on trouve l'association triplet-quadruplet correspondant au groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Les protons du groupe méthyle lié au carbonyle, n'ont pas de proton voisin, et donnent donc un singulet, de même que les protons du groupe $-\text{CH}_2-$ lié au carbonyle. Le spectre doit donc présenter deux singulets, un triplet et un quadruplet.

Le spectre donné dans cet exercice correspond donc à la molécule *A*.

24. Exercice résolu dans le manuel

25. Application de l'exercice résolu

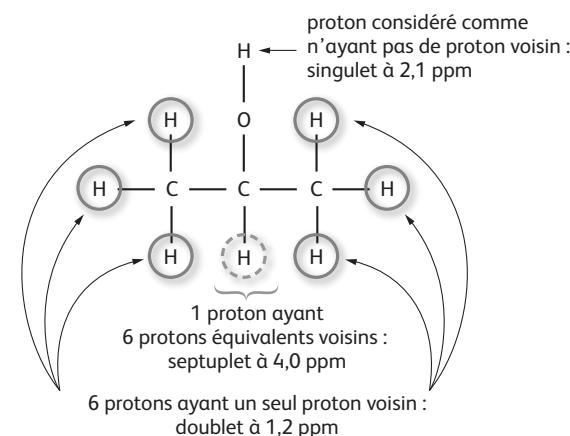


1. Le spectre fait apparaître trois signaux : la molécule contient trois types de protons. Cette information permet ici d'éliminer le propan-1-ol, qui a 4 types de protons : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

2. Analysons la multiplicité de chaque signal.

Le septuplet à 4,0 ppm correspond à un proton ayant pour voisins 6 protons équivalents, c'est le proton situé sur l'atome de carbone central du propan-2-ol.

Le doublet à 1,2 ppm correspond à 6 protons équivalents ayant un seul proton voisin : les 6 protons des groupes méthyle couplés au proton lié à l'atome de carbone central. Le singulet à 2,1 ppm correspond au proton du groupe hydroxyle : ce proton n'est pas considéré comme voisin des autres protons de la molécule lorsque le tube de mesure contient des traces d'eau (ce qui est presque toujours le cas).



Vérifions la cohérence des conclusions précédentes avec une table de déplacements chimiques.

Sur le spectre donné, le signal à 4,0 ppm (septuplet) correspond au proton situé sur le même atome de carbone que le groupe hydroxyle : on est bien dans la fourchette [3,1 ppm – 4,0 ppm] des protons liés à un atome de carbone, lui-même lié à un atome électronégatif.

Le signal à 2,1 ppm peut bien être celui du proton d'un groupe hydroxyle, et celui à 1,2 ppm correspond bien à des protons sur une chaîne carbonée linéaire.

3. Analysons à présent la courbe d'intégration.

On choisit le palier le plus petit (ici le **(c)**) et on calcule le rapport de la hauteur de chaque palier sur celle du plus petit : ici $\frac{h_a}{h_c} = 6$ et $\frac{h_b}{h_c} = 1$. Il y a donc le même nombre (noté *n*) de protons du type **(b)** et du type **(c)** et 6 fois plus de protons du type **(a)**.

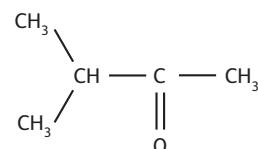
La molécule comportant 8 protons : $n + n + 6n = 8$, d'où $n = 1$.

La molécule a donc trois groupes de protons équivalents de 1, 1 et 6 protons, respectivement à 4,0 ppm, 2,1 ppm et 1,2 ppm : la molécule est du propan-2-ol et non du méthoxyéthane (contenant trois groupes de protons équivalents, de 3, 3 et 2 protons).

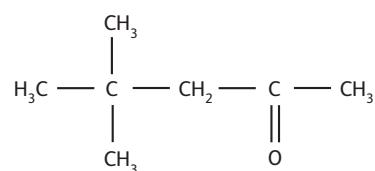
26. Apprendre à rédiger

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser, analyser.

a. 3-méthylbutan-2-one: 3 groupes de protons équivalents (6,1,3)



4,4-diméthylpentan-2-one: 3 groupes de protons équivalents (9,2,3)



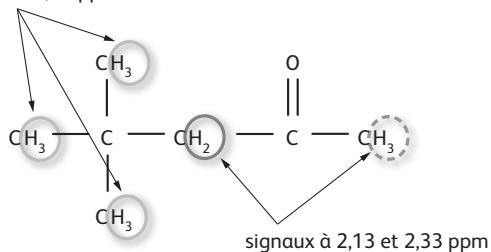
b. Dans la 4,4-diméthylpentan-2-one, aucun des protons n'a de protons voisins : le spectre de RMN de cette molécule ne doit présenter que des singulets.

Dans la 3-méthylbutanone, les 6 protons équivalents (deux groupes méthyle) ont un proton voisin et vont donc donner un doublet. Le proton du groupe CH a 6 protons voisins et va donc donner un septuplet. Enfin, les protons du méthyle lié au carbonyle n'ont pas de proton voisin et apparaissent donc sous forme d'un singulet.

c. Le spectre B ne présente que des singulets, il s'agit du spectre de la 4,4-diméthylpentan-2-one. Le spectre A est celui de la 3-méthylbutanone.

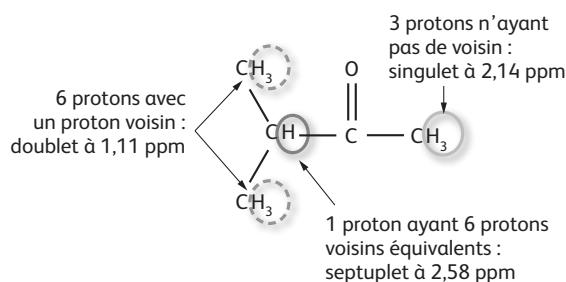
d. Spectre B (4,4-diméthylpentan-2-one) :

protons plus éloignés de l'atome d'oxygène que les autres protons de la molécule : signal à 1,02 ppm



Deux groupes de protons sont à même distance de l'atome d'oxygène ; les protons de $-\text{CH}_2-$ et les protons du groupe CH_3 – lié au carbonyle. Ils ont des déplacements chimiques voisins, de 2,13 ppm et 2,33 ppm, mais on ne peut attribuer sans information complémentaire chacun de ces deux signaux. Il faudrait disposer de la courbe d'intégration pour attribuer ces deux signaux. Les autres protons (9 protons équivalents entre eux) sont plus éloignés de l'atome d'oxygène, leur déplacement chimique est de 1,02 ppm.

Spectre A :



Le groupe de 6 protons équivalents est plus éloigné de l'atome d'oxygène que les autres groupes de protons de la molécule : ces 6 protons ont donc un déplacement chimique inférieur à celui des autres protons de la molécule.

27. Amines

> COMPÉTENCES : Réaliser, valider, communiquer.

a. Tous les protons de la N,N-diméthylméthanamine (triméthylamine) sont équivalents. En effet, les trois protons d'un même groupe méthyle CH_3- sont équivalents entre eux. De plus, un logiciel de modélisation moléculaire permet de voir que deux groupes méthyle sont symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan de symétrie de la molécule (contenant le 3^e groupe méthyle).

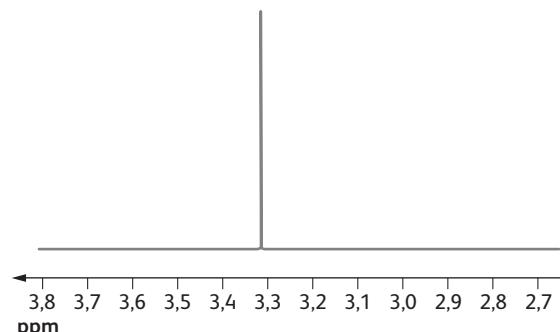
Par analogie, on en déduit que la N,N-diéthyléthanamine (triéthylamine) possède deux groupes de protons équivalents :

- l'un formé des 9 protons (notés [a]) appartenant aux trois groupes méthyle CH_3-
- l'autre formé des 6 protons (notés [b]) appartenant aux trois $-\text{CH}_2-$

b. Dans la triméthylamine, tous les protons sont équivalents entre eux : le spectre fera apparaître un seul signal (singulet).

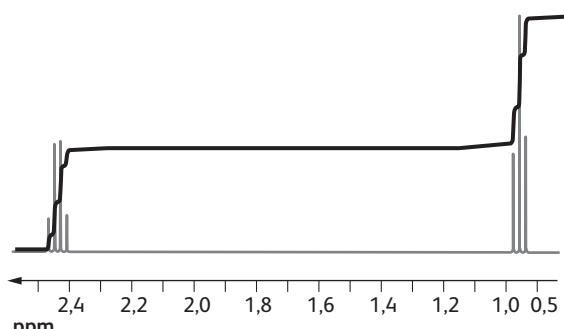
Dans la triéthylamine, chacun des 9 protons [a] a deux protons voisins : le signal attendu est un triplet. Chacun des 6 protons [b] a trois protons voisins : le signal attendu est un quadruplet.

c. Le spectre de la triméthylamine fait bien apparaître un seul singulet



Le spectre de la triéthylamine fait bien apparaître deux signaux, un triplet et un quadruplet. Le triplet correspond à 9 protons et le quadruplet à 6 protons, et le saut de la courbe d'intégration correspondant au triplet est

$\frac{9}{6} = 1,5$ fois plus grand que le saut correspondant au quadruplet.



d. Les 9 protons [a] (triplet) sont plus loin de l'atome d'azote (électronégatif) que les 6 protons [b] (quadruplet) : on observe bien sur le spectre que le quadruplet a un déplacement chimique plus grand que le triplet.

28. Identification d'une molécule

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

a. Le spectre présente trois signaux, la molécule correspondante a donc trois groupes de protons équivalents.

b. Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal à 1,2 ppm (triplet) est trois fois plus haut que celui à 8 ppm (singulet), et 1,5 fois plus haut que celui vers 4,3 ppm (quadruplet). Le triplet correspond donc à 3 protons, le quadruplet à 2 protons et le singulet à 1 proton.

c. Les 3 protons du triplet sont couplés à 2 protons, et les 2 protons du quadruplet sont couplés à 3 protons : on reconnaît le groupe CH_3-CH_2- .

- d. La molécule étudiée est l'acide propanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.
- e. Le spectre IR présente une bande vers 3000 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), et une bande vers 1700 cm^{-1} (liaison O-H).

29. Identification d'une molécule

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

a. La hauteur du saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons responsables du signal : le triplet correspond donc à $\frac{3}{2} = 1,5$ fois plus de protons que le quadruplet.

On note n le nombre de protons responsables du triplet et n' le nombre de protons responsables du quadruplet : $n = 1,5 n'$.

La formule brute de la molécule étant $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, on a aussi : $n + n' = 10$.

On en déduit : $1,5 n' + n' = 10$, soit $2,5 n' = 10$, soit $n' = 4$. Donc $n = 1,5 n' = 6$.

Le triplet correspond donc à 6 protons et le quadruplet à 4 protons.

b. Le triplet correspond à des protons ayant deux protons voisins, et le quadruplet correspond à des protons ayant trois protons voisins : on reconnaît l'association des deux signaux caractéristique du groupe éthyle CH_3-CH_2- .

Le triplet correspondant à 6 protons et le quadruplet correspondant à 4 protons, la cétone étudiée a vraisemblablement un plan de symétrie, et est donc l'éthoxyéthane : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Remarque : le signal correspondant aux protons des $-\text{CH}_2-$ (quadruplet à 3,4 ppm) a un déplacement chimique supérieur à celui du signal des protons des $-\text{CH}_3$ (triplet à 1,1 ppm), car les $-\text{CH}_2-$ sont plus proches de l'atome le plus électronégatif de la molécule, l'atome d'oxygène.

30. À qui appartiennent ces spectres ?

> COMPÉTENCES : Réaliser, analyser.

a. Les deux molécules étudiées sont le méthanol CH_3-OH , et le méthanal $\text{HC}=\text{O}$.

L'un des deux spectres fait apparaître un seul signal : la molécule correspondante contient un seul type de protons, il s'agit donc du méthanal (spectre A).

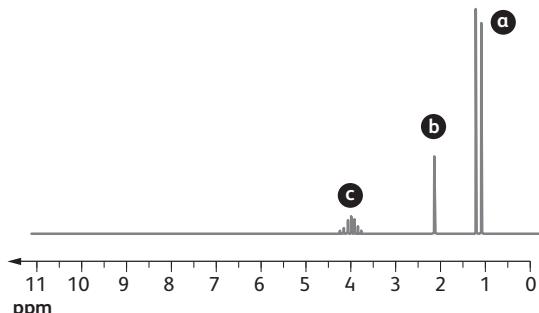
L'autre spectre comporte deux signaux, la molécule correspondante contient donc deux types de protons : c'est le cas du méthanol (spectre B) ; les trois protons, équivalents entre eux, du groupe méthyle CH_3- , et le proton du groupe hydroxyle.

Ces conclusions sont cohérentes avec la table simplifiée de déplacements chimiques : le proton du méthanal a un déplacement chimique de 9,60 ppm (spectre A), compris dans la fourchette [9,5 – 11 ppm] d'un proton lié à l'atome de carbone d'un groupe carbonyle.

Dans le spectre B, les deux déplacements chimiques (3,43 et 3,66 ppm) correspondent bien aux types de protons du méthanol : le proton de groupe hydroxyle (dans la fourchette [0,5 – 5,5 ppm]) et les protons du groupe méthyle, donc liés à un atome de carbone lui-même lié à un atome électronégatif (fourchette [3,1 – 4,0 ppm]).

31. ★ Composé de référence historique

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.



Le spectre de l'exemple étudié fait apparaître 3 signaux : la molécule contient trois types de protons. Cette information permet ici d'éliminer le propan-1-ol, qui a 4 types de protons : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Analysons à présent la courbe d'intégration.

On choisit le palier le plus petit (ici le (c)) et on calcule le rapport de la hauteur de chaque palier sur celle du plus petit : ici $\frac{h_a}{h_c} = 6$ et $\frac{h_b}{h_c} = 1$. Il y a donc le même nombre (noté n) de protons du type (b) et du type (c) et 6 fois plus de protons du type (a).

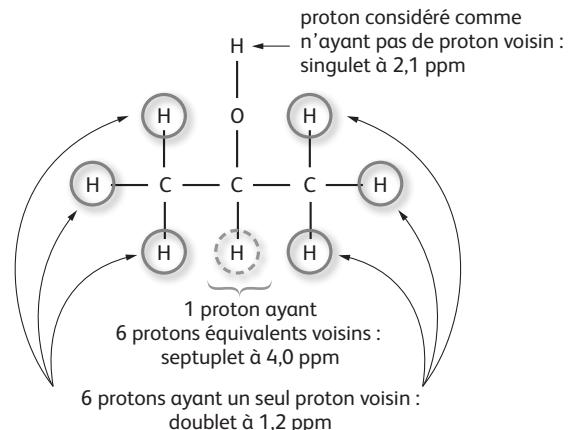
La molécule comportant 8 protons : $n + n + 6n = 8$, d'où $n = 1$.

La molécule a donc trois groupes de protons équivalents de 1, 1 et 6 protons, respectivement à 4,0 ppm, 2,1 ppm et 1,2 ppm : la molécule est du propan-2-ol et non du méthoxyéthane (contenant trois groupes de protons équivalents, de 3, 3 et 2 protons).

Analysons la multiplicité de chaque signal.

Le septuplet à 4,0 ppm correspond à un proton ayant pour voisins 6 protons équivalents, c'est le proton situé sur l'atome de carbone central du propan-2-ol.

Le doublet à 1,2 ppm correspond à 6 protons équivalents ayant un seul proton voisin : les 6 protons des groupes méthyle couplés au proton lié à l'atome de carbone central. Le singulet à 2,1 ppm correspond au proton du groupe hydroxyle : ce proton n'est pas considéré comme voisin des autres protons de la molécule lorsque le tube de mesure contient des traces d'eau (ce qui est presque toujours le cas).



Vérifions la cohérence des conclusions précédentes avec une table de déplacements chimiques.

Sur le spectre donné, le signal à 4,0 ppm (septuplet) correspond au proton situé sur le même atome de carbone que le groupe hydroxyle : on est bien dans la fourchette [3,1 ppm – 4,0 ppm] des protons sur un atome de carbone lié à un atome électronégatif.

Le signal à 2,1 ppm peut bien être celui du proton d'un groupe hydroxyle, et celui à 1,2 ppm correspond bien à des protons sur une chaîne carbonée linéaire.

32. ★ Réaction de Cannizzaro

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, valider.

a. Les spectres IR peuvent permettre d'identifier des groupes caractéristiques.

b. La bande vers 3200 cm^{-1} est caractéristique de la liaison O–H, et le spectre IR du produit A_1 ne présente pas d'autre bande caractéristique (au-dessus de 1500 cm^{-1}). Le groupe hydroxyle est donc vraisemblablement présent dans le produit A_1 .

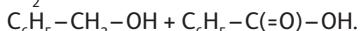
c. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ (le cycle aromatique n'est pas modifié).

d. Le spectre IR de A_2 présente une bande vers 3000 cm^{-1} (liaison OH) et une bande vers 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). La molécule A_2 est donc l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.

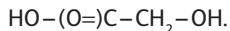
e. Le spectre RMN de A_2 présente un massif autour de 8 ppm, correspondant aux protons du cycle aromatique. Le singulet à 12 ppm correspond au proton du groupe carboxyle $-\text{COOH}$.

Le massif à 7,2 ppm dans le spectre de A_1 correspond aux protons du cycle aromatique. Le singulet à 2,5 ppm (1 proton) correspond au proton du groupe hydroxyle, et le singulet vers 4,5 ppm (2 protons) correspond aux protons du groupe $-\text{CH}_2-$.

f. $2 \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$



g. $\text{H}-(\text{C}=\text{O})-(\text{C}=\text{O})-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$



33. ★ Quand la spectroscopie IR ne suffit pas

> COMPÉTENCES : Réaliser, analyser.

a. Hexan-2-one : $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Hexan-3-one : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

b. Les deux spectres IR montrent une bande vers 3000 cm^{-1} , caractéristique des liaisons C–H impliquant des atomes de carbone tétraédriques, et une bande à 1750 cm^{-1} , caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

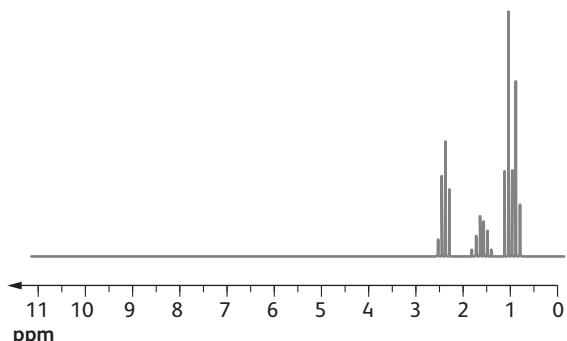
Seule la zone du spectre correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1500 cm^{-1} (c'est-à-dire l'empreinte digitale de la molécule) diffère légèrement, mais sans indication complémentaire (tables de spectres), on ne peut attribuer l'un ou l'autre des deux spectres IR à l'hexan-2-one ou à l'hexan-3-one.

c. Les groupes de protons équivalents n'ont pas le même nombre de protons voisins dans l'hexan-2-one et dans l'hexan-3-one, à cause de la position différente du groupe carbonyle dans les deux molécules.

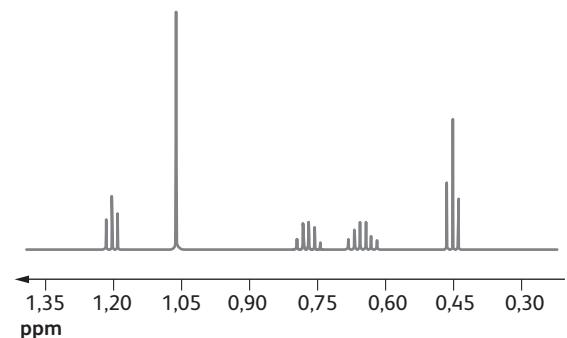
Dans l'hexan-3-one, on observe 5 groupes de protons équivalents, et chacun des protons a plusieurs protons voisins : tous les signaux seront donc des multiplets.

Dans l'hexan-2-one, il y a aussi 5 groupes de protons équivalents, mais l'un des groupes de protons (sur l'atome de carbone n°1 de la chaîne) n'a pas de protons voisins : son signal sera donc un singulet. Les autres signaux seront des multiplets.

d. Spectre de RMN du proton de l'hexan-3-one :



Spectre de RMN du proton de l'hexan-2-one :



e. On observe bien un singulet dans le spectre de l'hexan-2-one alors que le spectre de l'hexan-3-one ne comporte que des multiplets. On peut donc aisément attribuer l'un des deux spectres de RMN à l'hexan-2-one, et l'autre à l'hexan-3-one.

On remarque que le spectre de RMN de l'hexan-3-one ne fait pas apparaître distinctement 5 signaux : en effet, même si l'on compte 5 groupes de protons équivalents, des protons non équivalents ont des environnements chimiques très similaires, et donc des déplacements chimiques très voisins.

34. ★ In English Please

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser, analyser.

a. Le deutérium est un isotope de l'hydrogène : un noyau de deutérium comporte un proton et un neutron ($A = 2$; $Z = 1$). Son symbole usuel est D.

b. Si les molécules étudiées en RMN étaient dissoutes dans un solvant comportant des noyaux d'atomes d'hydrogène, le signal dû à ces protons sur le spectre serait beaucoup plus intense que les signaux dus aux protons de la molécule (les protons du solvant sont en effet beaucoup plus nombreux que ceux de l'espèce dissoute dans le solvant). Le signal des protons du solvant risquerait donc de masquer ceux des protons de la molécule étudiée.

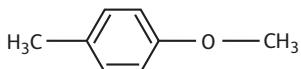
- c. La valeur du déplacement chimique du noyau de deutérium est très différente de celle des protons : le signal à 7,24 ppm n'est donc pas dû au noyau de deutérium du chloroforme deutéré, mais aux protons résiduels du solvant (parmi un grand nombre de molécules de CDCl_3 , il peut subsister quelques molécules de CHCl_3).
d. Les solvants deutérés sont difficiles à fabriquer et très chers, on en introduit donc le moins possible dans les tubes de RMN.

35. ★ Sésamol et méthylanisole

> COMPÉTENCES : Réaliser, valider, communiquer.

- a. Points communs : les deux spectres font apparaître deux singulets et un multiplet, le multiplet se situant vers 6,5 ou 7 ppm.

Déférence : la courbe d'intégration fait apparaître des sauts qui n'ont pas les mêmes hauteurs relatives : dans le spectre du sésamol, tous les sauts ont des hauteurs différentes, alors que dans celui de la méthylanisole, deux sauts ont même hauteur ; les déplacements chimiques des singulets sont différents dans les deux spectres.



Cette formule comporte deux groupes méthyle CH_3- , comportant chacun trois protons équivalents entre eux. La courbe d'intégration du spectre de RMN de cette molécule présentera donc deux sauts de même hauteur : il s'agit donc de la méthylanisole, et l'autre molécule est donc le sésamol.

Spectre de la méthylanisole : les protons du groupe méthyle lié à l'atome d'oxygène ont un déplacement chimique plus grand (3,8 ppm) que les protons de l'autre groupe méthyle (2,2 ppm).

Les quatre protons liés au cycle benzénique donnent un multiplet vers 7 ppm.

Spectre du sésamol :

Les trois protons liés au cycle benzénique donnent un multiplet vers 6,5 ppm.

Le singulet vers 5,9 ppm correspond à un saut deux fois plus grand que celui du singulet à 5,1 ppm. Donc 5,9 ppm correspond aux deux protons de $-\text{CH}_2-$ et 5,1 ppm au proton du groupe hydroxyle.

b. La spectroscopie IR aurait permis de différencier les deux molécules : on aurait vu dans le spectre IR du sésamol la bande caractéristique de la liaison O–H.

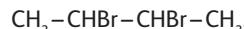
36. ★★ Halogénoalcanes

> COMPÉTENCES : Réaliser, valider, communiquer.

- a. Le spectre RMN du proton d'un halogénoalcane A de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ présente deux signaux, à 1,8 et 3,8 ppm. La courbe d'intégration présente un palier de 3 cm pour le signal à 1,8 ppm, et un palier de 1 cm pour l'autre signal.

Il y a deux types de protons, et trois fois plus d'un des types de protons que de l'autre. Sur 8 protons, 6 correspondent donc au saut de 3 cm (à 1,8 ppm), et 2 correspondent au saut de 1 cm (à 3,8 ppm).

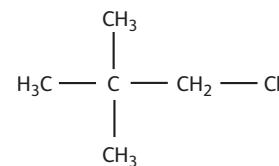
La formule de la molécule est donc :



Le spectre RMN du proton d'un halogénoalcane B de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ présente deux signaux, à 1,1 et 3,3 ppm. La courbe d'intégration présente un palier de 1 cm pour le signal à 3,3 ppm, et un palier de 4,5 cm pour l'autre signal.

D'après la courbe d'intégration, il y a 4,5 fois plus de protons à 1,1 ppm que de protons à 3,3 ppm. Le signal à 1,1 ppm correspond à 9 protons, et celui à 3,3 ppm à 2 protons.

La formule de B est :



b. Spectre A : Les deux protons des $-\text{CHBr}-$ sont bien plus proches de l'atome le plus électronégatif de la molécule (brome) que les 6 autres : ils sont donc à 3,8 ppm, tandis que les 6 protons des deux groupes CH_3- sont à 1,8 ppm.

Spectre B : Les deux protons de $-\text{CH}_2-$ (3,3 ppm) sont plus proches de l'atome de chlore (électronégatif) que les autres protons (1,1 ppm).

c. Spectre A : les deux protons $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$ sont voisins mais non couplés (car équivalents) ; à 3,8 ppm, on attend un quadruplet (chacun des deux protons a trois protons voisins, ceux d'un CH_3-), et à 1,8 ppm, on attend un doublet (protons ayant un seul proton voisin, celui de $-\text{CHBr}-$)

Spectre B : aucun proton n'a de proton voisin, donc les deux signaux sont des singulets.

37. ★★ RMN en champ terrestre

> COMPÉTENCES : S'approprier, communiquer.

- a. Caractère portable et peu onéreux des instruments utilisant la RMN en champ terrestre, pratiques pour être utilisés sur le terrain pour utilisation sur le terrain. Mais les signaux détectés sont faibles, donc nécessité d'un capteur adapté.

b. Acronyme anglais EFNMR : Earth Field Nuclear Magnetic Resonance.

c. Exemples d'applications : travaux à des fins archéologiques (fouilles sous-marines par exemple) ou à des fins scientifiques (étude de la glace en Antarctique).

d. Le champ magnétique.

38. ★★ S'auto-évaluer

- a. Les spectres de A et de B sont différents : les produits de réaction A et B sont donc différents. Ce sont deux isomères de même formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$: le 1-bromopropane et le 2-bromopropane, de formules semi-développées respectives $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$.

b. Le spectre de la molécule A fait apparaître deux signaux : un septuplet et un doublet.

C'est le 2-bromopropane qui comporte deux groupes de protons équivalents :

– les 6 protons des deux groupes méthyle CH_3- , ayant un unique proton voisin (du groupe $-\text{CHBr}-$) ; le signal correspondant est donc un doublet.

– le proton du groupe $-\text{CHBr}-$ a 6 protons voisins équivalents entre eux, son signal est donc un septuplet. Ce signal est à un déplacement chimique plus élevé (vers 4 ppm) que le doublet, car le proton de $-\text{CHBr}-$ est plus proche de l'atome de brome (électronégatif) que les 6 autres protons.

Le spectre de la molécule B est celui du 1-bromopropane $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (3 groupes de protons équivalents). On observe deux triplets (les protons de $\text{CH}_2\text{Br}-$ et ceux de CH_3- ont comme voisins les deux protons du $-\text{CH}_2-$). Le triplet à 3,6 ppm correspond aux protons de $\text{CH}_2\text{Br}-$, plus proches de l'atome de brome que ceux de CH_3- (triplet vers 1 ppm).

Les protons de $-\text{CH}_2-$ donnent lieu à un multiplet plus complexe (vers 1,7 ppm), car ils ont comme voisins deux types de protons différents.

39. ★★ Courses aux hauts champs

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

a. Travailler à haut champ pour l'étude des protéines améliore la résolution des spectres : « on augmente la largeur de raie » (cf. Rapport du Sénat du document 2).

b. La phrase soulignée est fausse : on voit que les spectres A et B font apparaître des signaux ayant les mêmes valeurs de déplacements chimiques. (voir activité 1).

c. Travailler à haut champ pour l'étude des protéines améliore la résolution des spectres et permet donc de mieux voir la structure fine des signaux (cf. Rapport du Sénat du document 2). Cette amélioration de la qualité des spectres avec un champ magnétique plus intense est illustrée par le document 1. Le spectre B a été obtenu avec un spectromètre créant un champ magnétique plus grand que le spectre A : sa résolution est meilleure, le triplet et le quadruplet sont bien identifiables, ce qui n'est pas le cas sur le spectre A.

Le document 3 apporte une information complémentaire sur l'intérêt d'utiliser un champ magnétique le plus intense possible : on peut ainsi diminuer, voire éviter des superpositions entre les signaux de différents protons (dans une « grosse » molécule comme une protéine) qui auraient des déplacements chimiques voisins. C'est ce qui apparaît sur le spectre d'une protéine : l'ensemble des nombreux signaux forme une continuité.

« Le "prix à payer" dans cette évolution vers des champs d'intensité plus élevée, c'est la qualité de ceux-ci. Il ne sert en effet à rien d'augmenter le champ magnétique si l'on perd de son homogénéité. » (Rapport du Sénat). Il existe des spectroscopies de RMN dites à 2 dimensions, et même à 3 dimensions, plus adaptées à l'étude des protéines, et qui permettent de mettre en évidence des interactions entre des noyaux différents (et des espèces différentes) (cf. document 2 et l'exemple de spectre de RMN 2D).

EXERCICES Objectif BAC

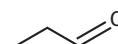
Les fiches-guides permettant d'évaluer ces exercices par compétences sont disponibles sur le site : sirius.nathan.fr/sirius2017

40. DÉPARTEMENT DES ISOMÈRES PAR SPECTROSCOPIE

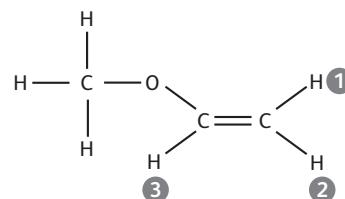
> COMPÉTENCES : Connaitre, s'approprier, analyser, valider.

1. Les deux formules topologiques données correspondent à la même formule brute : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Les deux molécules A et B sont donc bien isomères.

2. Le propanal est un aldéhyde dont la chaîne carbonée est constituée d'un enchaînement de trois atomes de carbone. La formule semi-développée du propanal est donc $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$, soit, en formule topologique :



3. Le propanal contient trois groupes de protons équivalents : l'un formé par les trois protons du groupe méthyle CH_3- , un autre formé par les deux protons de $-\text{CH}_2-$, et un autre formé par le proton lié à l'atome de carbone du groupe carbonyle.



Les trois protons du groupe méthyle sont équivalents du fait de la libre rotation autour de la liaison simple $\text{C}-\text{O}$. Les protons ① et ② ne sont pas équivalents du fait de l'impossibilité de la rotation autour de la double liaison $\text{C}=\text{C}$: le proton ① est donc spatialement plus proche de l'atome d'oxygène de la molécule que le proton ②.

Le spectre de RMN de la molécule A fait apparaître trois signaux : la molécule A comporte donc trois groupes de protons équivalents.

Le spectre de RMN de la molécule B fait apparaître quatre signaux : la molécule B comporte donc quatre groupes de protons équivalents.

L'isomère A est donc le propanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$, tandis que la formule semi-développée de l'isomère B est : $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

4. a. Dans le propanal (isomère A), tous les protons ont des protons voisins : les 3 protons du méthyle $-\text{CH}_3$ ont 2 protons voisins (ceux de $-\text{CH}_2-$) et donnent donc un triplet ; le proton lié à l'atome de carbone du groupe carbonyle a aussi 2 protons voisins (ceux de $-\text{CH}_2-$) et donne donc un triplet. Enfin, les protons de $-\text{CH}_2-$ ont deux types de voisins : les 3 protons du groupe méthyle et le proton lié à l'atome de carbone du carbonyle ; on observe un massif.

Tous les signaux du spectre de RMN de A sont donc bien des multiplets.

Dans la molécule B, les trois protons du groupe méthyle n'ont pas de protons voisins et donnent donc un singulet, bien visible sur le spectre (vers 3,2 ppm).

b. Le signal à 9,8 ppm dans le spectre de RMN de A correspond à un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone d'un groupe carbonyle. Ce signal permet immédiatement de conclure que A est le propanal.

5. Dans le spectre IR, on observe une bande fine et intense vers 1750 cm^{-1} , caractéristique d'une double liaison C=O. Ce spectre IR correspond donc au propanal : A. La spectroscopie IR est donc tout aussi efficace que la spectroscopie de RMN du proton pour distinguer les deux isomères étudiés ici.

41. RÉSOLUTION DE PROBLÈME

La règle des ($n + 1$)-plets

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, valider.

Analyse du document 3

On voit qu'il y a quatre situations différentes, mais seulement trois bilans différents.

Pour les noyaux d'atomes d'hydrogène H_c , trois fréquences de résonance, et donc trois valeurs de déplacement chimique peuvent être mesurées, l'une de ces trois valeurs étant deux fois plus probable que les autres. Cette modélisation donne un résultat cohérent avec le spectre expérimental : le signal des protons H_c est bien un triplet, et le saut de la courbe d'intégration pour le pic central est bien deux fois plus haut que les deux autres. Remplissons un tableau analogue à celui du document 3, mais pour un proton ayant trois protons voisins. C'est le cas des atomes d'hydrogène H_b .

1 ^{er} noyau d'atome d'hydrogène voisin des atomes d'hydrogène H_b	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓
2 ^e noyau d'atome d'hydrogène voisin des atomes d'hydrogène H_b	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↓	↓
3 ^e noyau d'atome d'hydrogène voisin des atomes d'hydrogène H_b	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Bilan	↑↑↑	↑↑↓	↑↓↑	↑↓↓	↓↑↑	↓↑↓	↓↓↑	↓↓↓

Dans ce cas, huit situations différentes sont possibles, mais il y a seulement quatre bilans différents.

On doit donc observer quatre fréquences de résonance, et donc quatre valeurs de déplacement chimique différentes, les deux valeurs intermédiaires étant trois fois plus probables que les deux valeurs extrêmes : on observe bien un quadruplet, et le saut de la courbe d'intégration correspondant à chacun des deux pics centraux est bien trois fois plus grand que celui de chacun des deux pics extrêmes.

Analyse du document 4

Si les protons H_e et H_f sont des environnements chimiquement semblables, on peut considérer qu'ils jouent le rôle

de petits champs magnétiques de même intensité, et la modélisation du document 2 reste valable : on observera un triplet. La règle des ($n + 1$)-plets s'applique.

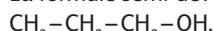
Pour modéliser le fait que le proton H_e et le proton H_f sont dans des environnements chimiques différents, on va choisir deux flèches de longueurs différentes.

noyau d'atome d'hydrogène H_e	↑	↑	↓	↓
noyau d'atome d'hydrogène H_f	↓	↑	↑	↓
Bilan	↑↓	↑↑	↑↓	↓↓

Ici, on a quatre situations différentes équiprobables, donc quatre valeurs de déplacement chimique. Le signal comportera donc quatre pics de hauteurs voisines (le saut de la courbe d'intégration sera le même pour chaque pic). On ne peut le qualifier de quadruplet.

Cas du propan-1-ol

La formule semi-développée du propan-1-ol est :

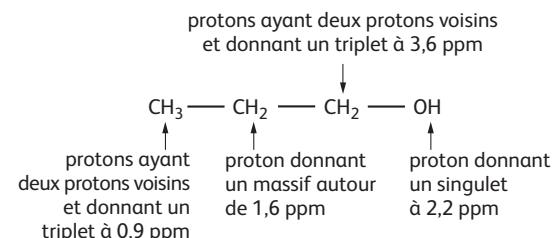


Le seul proton qui n'a pas de protons voisins est celui du groupe hydroxyle : le signal correspondant est le singulet à 2,2 ppm.

Les trois protons du groupe méthyle CH_3- ont deux protons voisins : ces trois protons donnent donc un triplet. Le saut de la courbe d'intégration correspondant à ces trois protons doit être trois fois plus grand que celui correspondant au signal du proton du groupe hydroxyle : c'est donc, d'après la courbe d'intégration, le triplet à 0,9 ppm qui correspond aux trois protons du groupe méthyle.

L'autre triplet, à 3,6 ppm, correspond aux deux protons liés à l'atome de carbone lié au groupe hydroxyle : ces protons sont couplés à deux autres protons. Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal de ces deux protons, à 3,6 ppm est bien deux fois plus grand que le saut correspondant au proton du groupe hydroxyle à 2,2 ppm.

On en déduit l'attribution du quatrième signal, qui correspond aux protons situés sur l'atome de carbone central de la chaîne carbonée.



Les protons situés sur l'atome de carbone central de la chaîne carbonée (et donnant le massif autour de 1,6 ppm) ont au total cinq protons voisins, avec deux types de protons voisins différents : ceux du groupe méthyle et ceux du $-\text{CH}_2-$ voisin (donnant le triplet à 3,6 ppm). Si l'on considère qu'on est dans le cas où les deux types de protons voisins sont dans des environnements chimiques semblables, on s'attend à observer un sextuplet (règle des ($n + 1$)-plets).

Or ici le massif est plus complexe qu'un sextuplet, cette modélisation ne convient donc pas.

En effet, si l'on observe la molécule, on voit bien que les deux types de protons voisins n'ont pas le même environnement chimique, ceux donnant le triplet à 3,6 ppm étant beaucoup plus proches d'un atome électronegatif – celui d'oxygène – que ceux donnant le triplet à 0,9 ppm.

Pour modéliser cette situation, on s'intéresse d'abord au couplage avec les deux protons donnant le triplet à 3,6 ppm. On obtient 3 valeurs de champ magnétique résultant, l'une étant deux fois plus probable que les deux autres (cf. document 3).

À chacune de ces résultantes on peut associer une autre valeur de champ magnétique, due au couplage avec les 3 protons donnant le triplet à 0,9 ppm : il y a à chaque fois 4 valeurs possibles (les deux valeurs intermédiaires étant trois fois plus probables que les extrêmes). Le massif présente $3 \times 4 = 12$ pics. C'est ce qu'on observerait si les valeurs du champ magnétique correspondant aux deux groupes de protons étaient plus éloignées.

On est donc dans une situation intermédiaire entre le sextuplet et le signal à 12 pics.

42. LA SPECTROSCOPIE PAR RÉSONNANCE MAGNÉTIQUE

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

1. a. Spectre de RMN du proton de la choline

La choline comporte quatre groupes de protons équivalents. Cependant, on repère seulement trois signaux sur son spectre de RMN. Il est probable que le signal du proton du groupe hydroxyle (souvent aplati et peu intense) n'apparaisse pas sur ce spectre.

Les 9 protons appartenant aux trois groupes méthyle $-\text{CH}_3$ sont équivalents et donnent le signal à 3,2 ppm : c'est en effet ce signal qui correspond au plus grand nombre de protons d'après la courbe d'intégration.

Le saut à 3,2 ppm est environ 4,5 fois plus grand que chacun des deux autres sauts de la courbe d'intégration, à 3,5 ppm et 4,0 ppm.

Chacun des signaux à 3,5 ppm et 4,0 ppm correspondent donc à 4,5 fois moins de protons que le signal à 3,2 ppm (9 protons) : chacun des signaux à 3,5 et 4,0 ppm correspond donc aux deux protons de l'un des deux groupes $-\text{CH}_2-$ de la choline, mais il est difficile de les attribuer plus précisément.

Spectre de RMN du proton du lactate

Le spectre fait apparaître deux signaux : un doublet à 1,3 ppm, et un quadruplet à 4,2 ppm. D'après la courbe d'intégration, le signal à 1,3 ppm correspond à trois fois plus de protons que le signal à 4,2 ppm.

Or, sur la formule semi-développée du lactate, il apparaît trois groupes de protons équivalents : les trois protons **(a)** du groupe méthyle, le proton **(b)** lié au carbone central de la chaîne carbonée (à trois atomes de carbone) et le proton **(c)** lié au groupe hydroxyle. Les protons **(a)** et **(b)** sont voisins : les protons **(a)** apparaissent sous la forme d'un doublet (ils sont voisins du proton **(b)**) et le proton **(b)**

apparaît sous forme d'un quadruplet (il a pour voisins les trois protons **(a)**).

Comme dans le spectre de la choline, le proton du groupe hydroxyle n'apparaît pas sur ce spectre. On remarque aussi que les protons **(a)** ont un déplacement chimique bien inférieur à celui du proton **(b)**, plus proche des atomes électronegatifs (d'oxygène) de la molécule.

Spectre de RMN de la créatine

D'après la courbe d'intégration, le signal à 3,0 ppm correspond donc à 1,5 fois plus de protons que le signal à 4,0 ppm.

On en déduit que sur ce spectre, les protons directement liés à un atome d'azote n'apparaissent pas. Le signal à 3,0 ppm (singulet) correspond aux trois protons du groupe méthyle, et le signal à 4,0 ppm correspond aux deux protons du groupe $-\text{CH}_2-$.

b. La plupart des atomes d'hydrogène du cholestérol sont sur une chaîne carbonée analogue à celle d'un alcane, et éloignés d'atomes électronegatifs. La table simplifiée de valeurs de déplacement chimique indique l'intervalle [0,8 ppm – 2,5 ppm] pour ce type de protons, et on observe effectivement que la majorité des signaux du cholestérol appartient à cet intervalle.

On repère également un autre signal ayant un déplacement chimique caractéristique : le triplet à 5,2 ppm correspond à un proton lié à une double liaison C=C. Et dans, le cholestérol, il y a effectivement un (et un seul) atome d'hydrogène lié à la double liaison C=C (et cet atome d'hydrogène a bien deux atomes d'hydrogène voisins).

2. a. Sur le spectre du cerveau sain obtenu par SRM, chacune des espèces étudiées est repérée par un seul signal.

b. Spectre de la choline

Il fait apparaître trois signaux, mais l'un des trois correspond à beaucoup plus de protons que les autres (cf. courbe d'intégration) : le signal correspondant est donc beaucoup plus grand que les deux autres, et c'est lui qui est repéré sur un spectre du cerveau (à 3,2 ppm).

Spectre du lactate

C'est là encore le signal le plus grand (1,3 ppm) qui est repéré sur le spectre du cerveau.

Spectre de la créatine

C'est le signal le plus grand (à 3,0 ppm) qui est étudié dans le spectre du cerveau. Néanmoins, on peut aussi repérer le signal à 4,0 ppm, mais les médecins ne n'y intéressent pas.

c. Les lipides sont repérés par un massif vers 1,3 ppm. Le cholestérol présente bien un massif important autour de ce déplacement chimique, et c'est vraisemblablement le cas pour d'autres lipides.

d. Dans le spectre SRM du cerveau sain comme dans celui du cerveau atteint d'une tumeur, on observe un signal pour la créatine (3,0 ppm) et un signal pour la choline (3,2 ppm).

Dans le cerveau sain, le signal de la créatine est légèrement plus grand que celui de la choline, alors que dans le cerveau atteint, le signal de la choline est beaucoup plus grand. Or, d'après le document, la créatine sert de référence, sa concentration variant peu lors d'une pathologie, alors que la présence de la choline en concentration supérieure à la normale peut traduire « la prolifération de cellules membranaires dans le cas d'une tumeur ».

Cette comparaison des deux spectres confirme donc le diagnostic médical de suspicion de processus tumoral dans le cas du spectre du document 3.

e. La SRM est une technique non invasive (pas de prélèvement) et non douloureuse, contrairement à la biopsie. Elle ne nécessite pas d'anesthésie.

Par rapport à l'IRM, la SRM peut apporter des informations complémentaires ; si une tumeur a été détectée par IRM, la SRM peut permettre d'avoir des précisions sur la nature de cette tumeur.