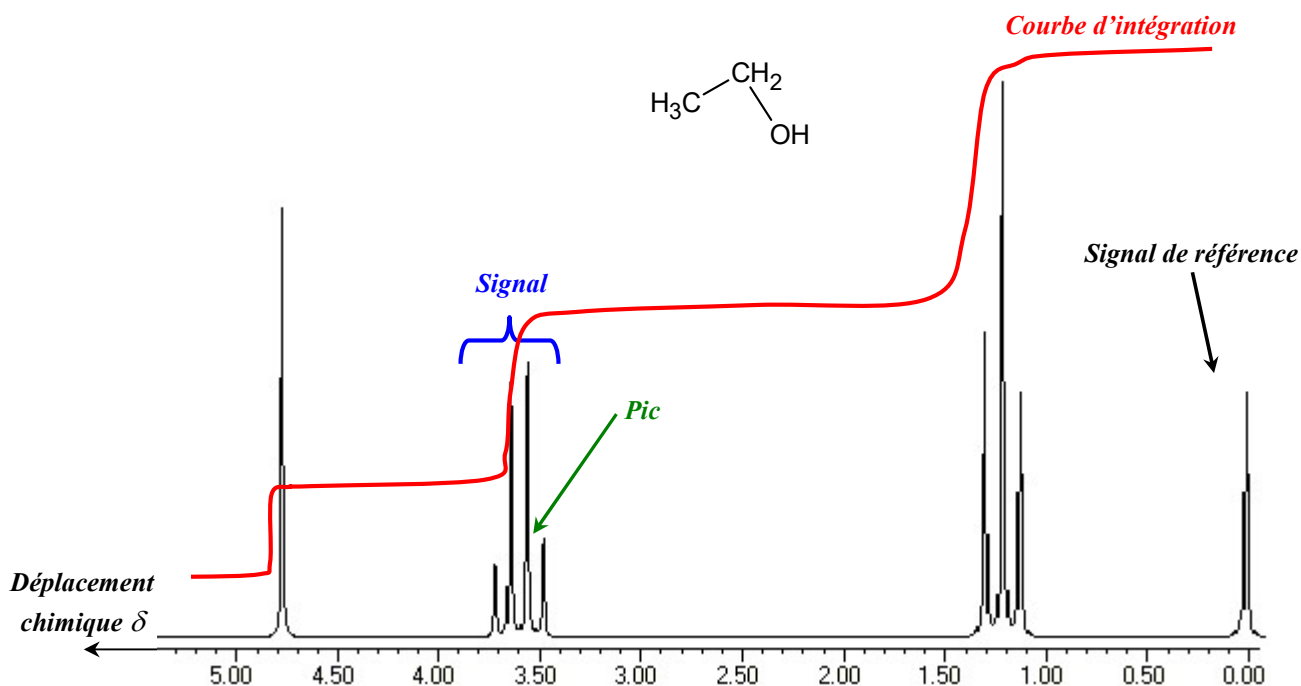


I. Spectroscopie RMN du proton1. Principe

- Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=swvc0fQL5RQ> (Maison de la Chimie)
- La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule ainsi que la nature et le nombre des atomes de leur environnement proche.
- L'appareil émet une onde électromagnétique qui interagit avec le noyau des atomes d'hydrogène donc avec le proton.
- L'échantillon est placé dans un champ magnétique B_0 . On envoie une onde électromagnétique qui fait entrer en résonance le proton qui vibre à une fréquence f . En retournant à son état initial le proton émet une onde électromagnétique de fréquence f qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

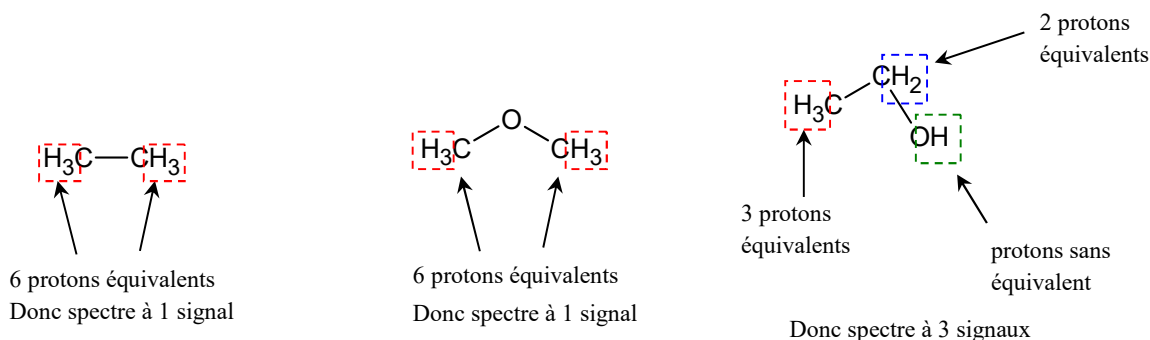
2. Présentation du spectre RMN

- Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, formés eux-mêmes de pics fins
- L'axe des abscisses est orienté vers la gauche et représente le **déplacement chimique noté δ** (delta).
- L'unité de δ est le ppm (parties par million). Il n'y a pas toujours de grandeur associée à l'axe vertical.
- Le signal de référence à $\delta = 0$ ppm correspond aux protons du TMS (tétraméthylsilane)



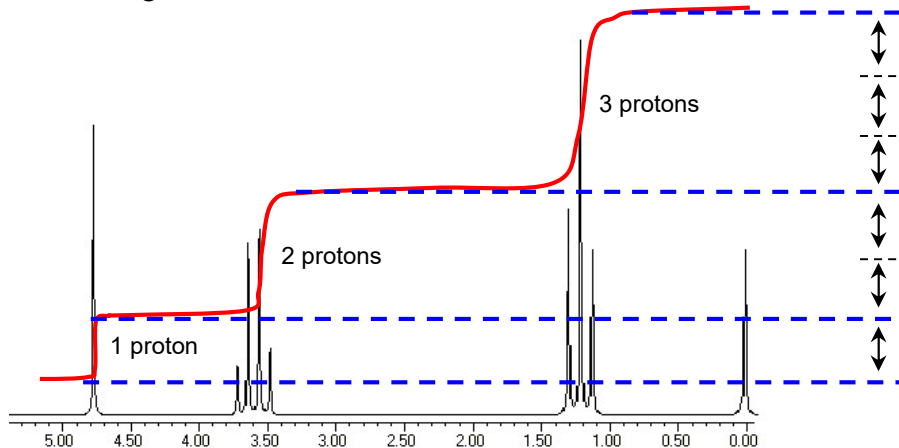
↑ Figure 1 : Spectre de RMN de l'éthanol

- Chaque **série de pics** (= **signal**) correspond à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dit de même **environnement chimique**. On parle alors de **protons équivalents** qui ont le même déplacement chimique sur le spectre
 - Les protons portés par un même atome de carbone sont équivalents
 - Si la molécule présente une symétrie, les protons sont équivalents
- Exemple : http://tsti2la.free.fr/spectroscopie_RMN.swf



3. Courbe d'intégration

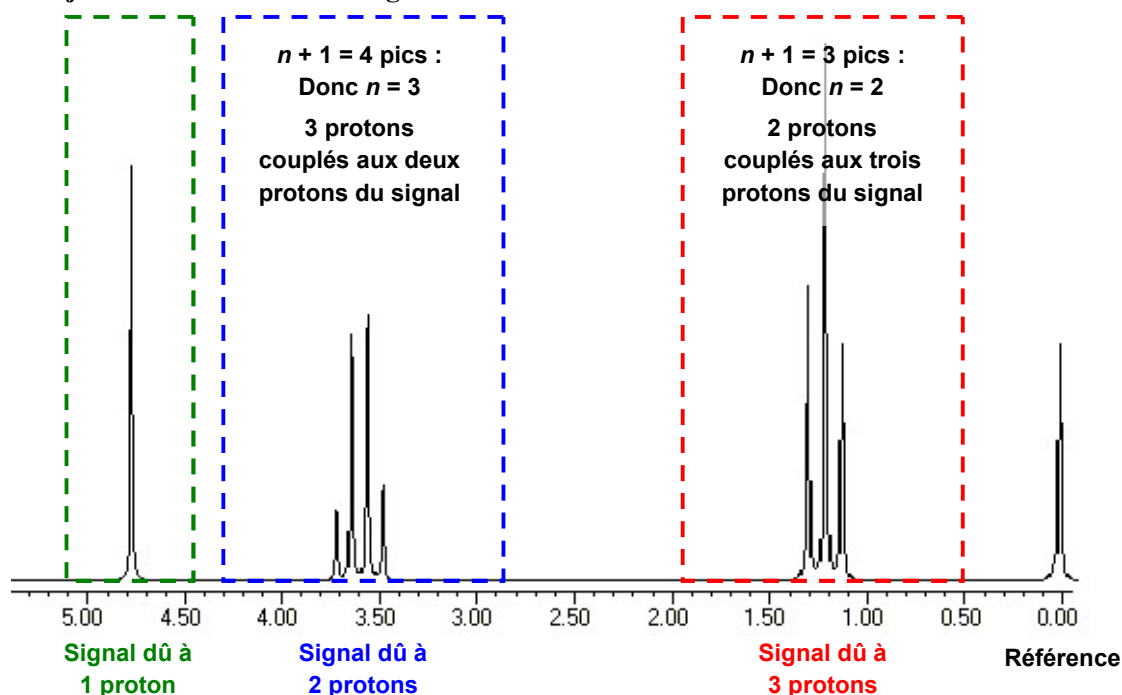
- Les spectres de RMN sont souvent accompagnés d'une courbe supplémentaire appelée **courbe d'intégration**.
- La hauteur séparant deux paliers successifs de la courbe d'intégration indique le nombre de protons équivalents responsables du signal dans la molécule.



↑ Figure 2 : Utilité de la courbe d'intégration

4. Multiplicité des signaux

- Un signal de résonance peut comporter un pic (**singulet**) ou plusieurs pics (**multiplet**). Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre protons voisins non équivalents. On parle alors de **couplage**.
- Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins qui ne leur sont pas équivalents, présentent un signal de résonance avec $n + 1$ pics.
- **A noter : Les protons des groupes hydroxyle, carboxyle et amine ne peuvent se coupler. Ils apparaissent toujours sous la forme de singulet.**

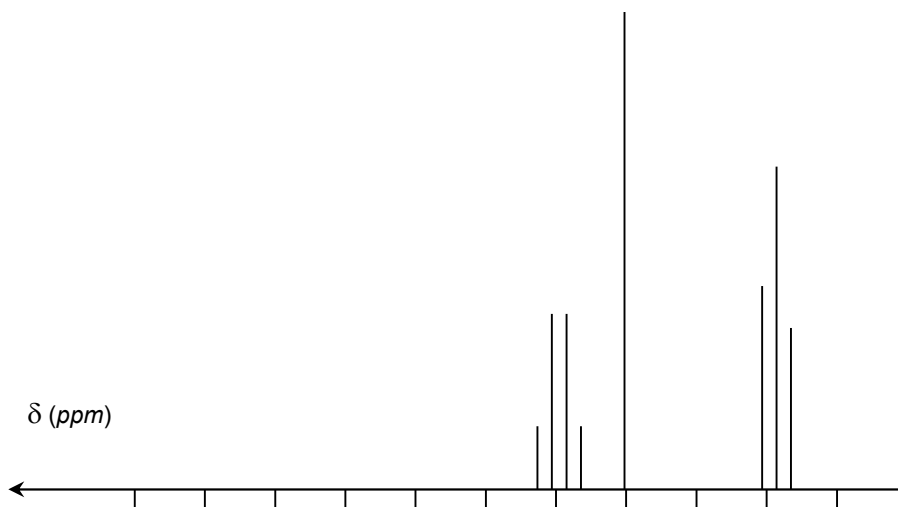


↑ Figure 3 : Couplages entre protons « voisins » $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

II. Applications

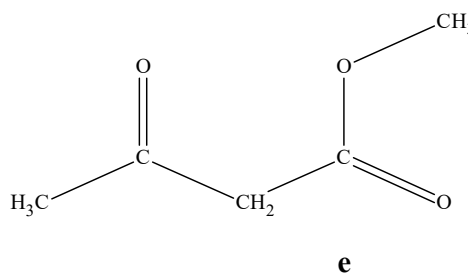
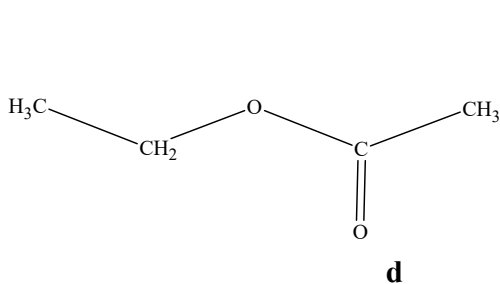
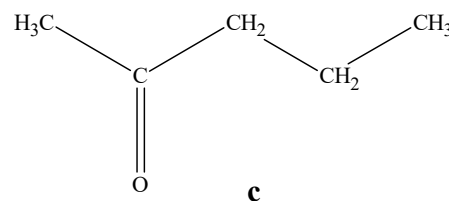
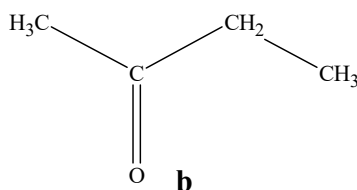
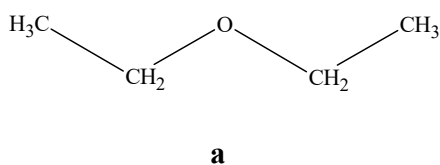
1. Spectre RMN de la butanone

- 1.1. Donner la formule semi-développée de cette molécule
- 1.2. D'après la formule, combien de groupes de protons équivalents trouve-t-on dans cette molécule ?
- 1.3. Attribuer à chacun des trois signaux de ce spectre le groupe de protons équivalents qui en est responsable.
- 1.4. Représenter sur ce spectre l'allure de la courbe d'intégration.



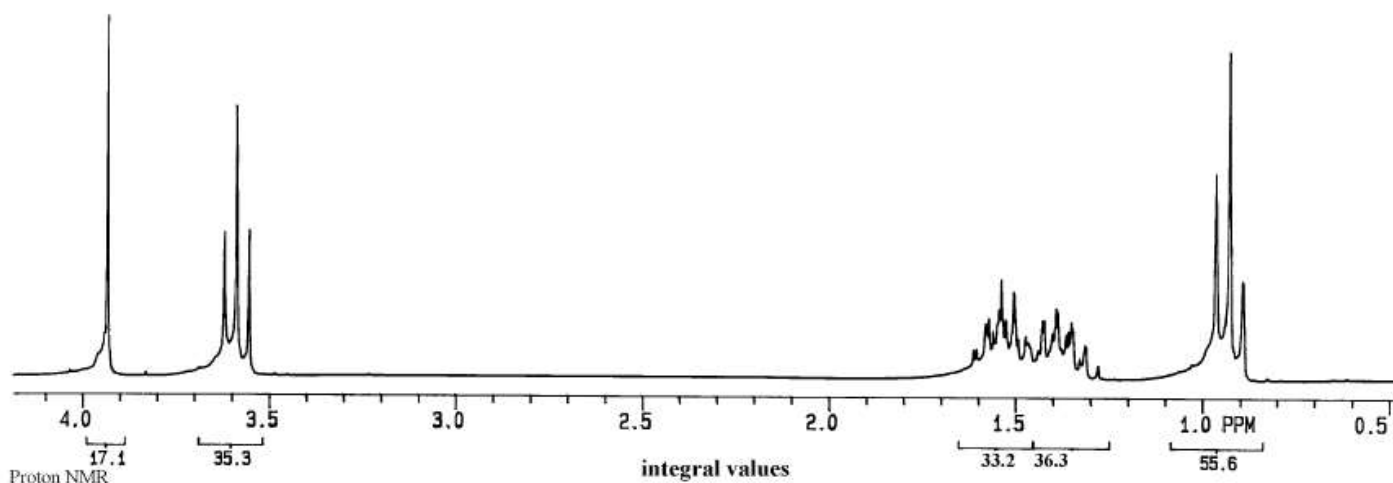
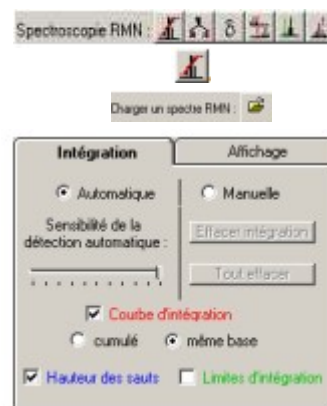
2. Attribution de spectres

- Attribuer chaque spectre **de la page 5** à une molécule. Le déplacement chimique a tendance à augmenter si les protons ont à proximité des éléments électro-négatifs



3. De l'alcool sur l'étagère

- Dans le laboratoire, les produits chimiques sont rangés par famille.
 - Dans une rangée, il est indiqué alcools de formule brute $C_4H_{10}O$, mais les flacons sont dépourvus d'étiquettes. Le préparateur se doute que les différents flacons ne contiennent pas tous le même alcool. Pour identifier l'alcool présent dans chaque flacon, il réalise différents spectres RMN. Par interprétation des spectres obtenus, préparer les étiquettes que le préparateur devra placer sur chaque flacon. Sur chaque étiquette seront indiqués : le « nom » du flacon (la lettre A, B, C ou D) ainsi que le nom et la formule topologique de l'alcool qu'il contient.
 - Les spectres des contenus des flacons A, B et C seront visionnés en utilisant le logiciel Specamp (sur le Bureau).
 - Une fois le logiciel ouvert, dans le bandeau supérieur, sélectionner l'icône ci-contre
 - Dans la partie droite de la fenêtre, cliquer sur Charger un spectre RMN, puis dans la boîte de dialogue qui s'affiche choisir le sous-dossier SpectreRMN.
 - Choisir également les réglages ci-contre :
- Le spectre du flacon D est donné ci-dessous



3.1. Ecrire les formules semi-développées des 4 alcools isomères possibles pour $C_4H_{10}O$.

➤ Appeler le professeur pour vérification

3.2. A partir de ces formules, prévoir le nombre de signaux attendus en entourant avec des couleurs distinctes les groupes de protons équivalents (leur attribuer une lettre minuscule a, b, ...).

➤ Appeler le professeur pour vérification

3.3. A chaque fois que c'est possible, en procédant par élimination, identifier les spectres des molécules en argumentant clairement sur la base des prévisions et observations des spectres mis à disposition et vérifier si besoin :

- La multiplicité éventuelle du signal
- Les sauts de la courbe d'intégration
- La valeur relative du déplacement chimique entre les différents groupes de protons équivalents

3.4. Conclure en représentant les étiquettes selon le modèle ci-contre :

Flacon X
Nom :
Formule topologique :

