95, rue du Dessous des Berges
75013 PARIS
http://www.etsl.fr

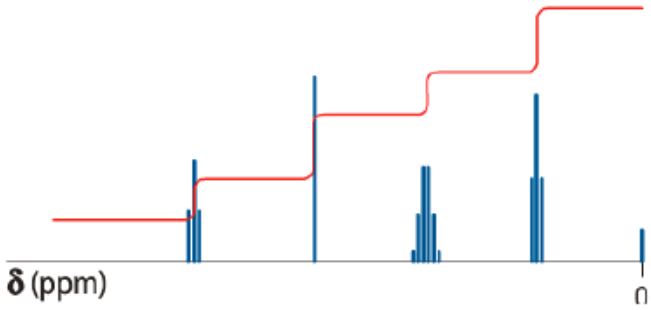
TD N° 4

ligodin@free.fr
http://ligodin.free.fr

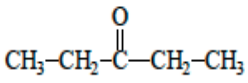
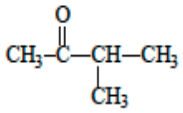
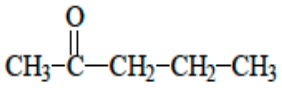
ANALYSE SPECTRALE – Spectroscopie RMN

Exercice 1 : Recherche de formule à partir d'un spectre

On considère une molécule de formule brute $C_5H_{10}O$.
On donne son spectre RMN et la courbe d'intégration :



On souhaite savoir à laquelle des trois formules développées ci-dessous correspond ce spectre.

		
a	***b***	***c***

1) Nommer ces trois molécules et préciser leur groupe fonctionnel.

2) Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ? Justifier.

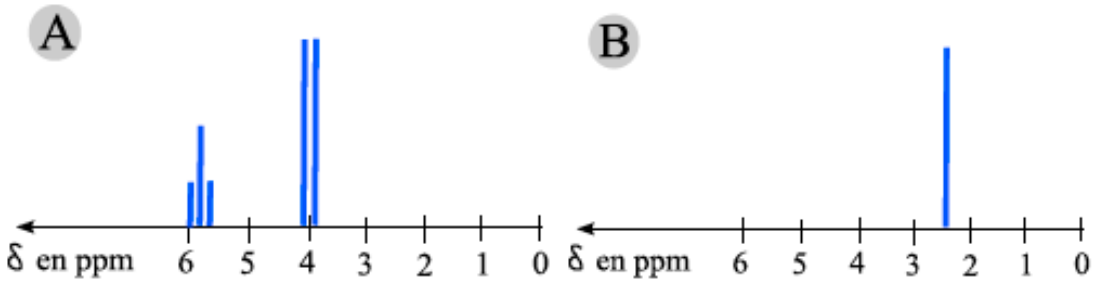
3) Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des trois molécules a, b et c ?

4) En déduire la formule développée de la molécule correspondant à ce spectre.

5) Attribuer chaque signal au groupe de protons équivalents correspondant. Justifier.

<u>Exercice 2</u> : interprétation d'un spectre pour identifier deux composés chlorés

Deux flacons A et B contiennent deux isomères de $C_2H_3Cl_3$. Afin d'associer chaque isomère à un flacon, on réalise le spectre RMN du contenu des deux flacons.



1) Dessiner la formule développée puis topologique des deux isomères.

2) Nommer ces isomères.

3) Analyser méthodiquement chaque spectre pour associer un isomère à son flacon.

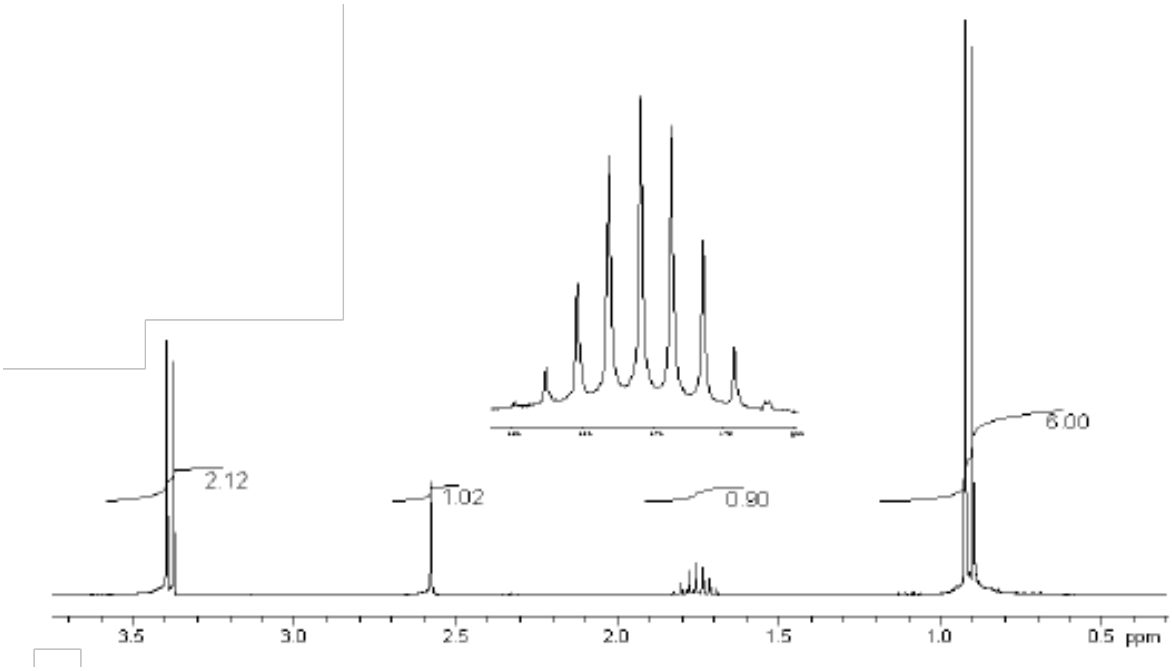
4) Dessiner l'allure de la courbe d'intégration pour le spectre A.

<u>Exercice 3</u> : À propos de l'isobutanol

L'isobutanol est le nom usuel du 2-méthylpropan-1-ol

1) Écrire la formule développée de l'isobutanol en utilisant son nom systématique.

2) Comment appelle-t-on la technique qui a permis d'obtenir le spectre reproduit dans le document ci-dessous ? Dans quel but est utilisée cette technique dans les laboratoires de chimie ?



3) Identifier les groupes de protons équivalents dans la molécule et montrer que ce décompte explique le nombre de signaux observé dans le spectre du document.

4) Renseigner le tableau ci-dessous :

Couleur de groupe	nombre de voisin	multiplicité	intégration	δ (ppm)
Vert				
Rouge				
Noir				
Bleu				

<u>Exercice 4</u> : (extrait BTS Chimiste 2015)

La 7β-hydroxy-épiandrostérone est une molécule naturellement présente dans l'organisme humain. Elle possède d'importantes propriétés anti-inflammatoires.
Cette molécule a tout d'abord été synthétisée par voie biologique à l'échelle du milligramme par transformation de l'épiandrostérone par *Rhizopus nigricans*, un champignon encore appelé moisissure du pain. Les quantités synthétisées ont permis les premières études de l'activité biologique de la molécule.
La voie biologique ne pouvant être employée pour une synthèse à l'échelle du gramme (obtention d'isomères de position et de stéréoisomères de la 7β-hydroxy-épiandrostérone, grandes quantités de solvants requises pour l'extraction, rendement maximal de 48 %), des voies de synthèse chimique de la 7β-hydroxy-épiandrostérone ont été développées afin de poursuivre les études sur son activité biologique.

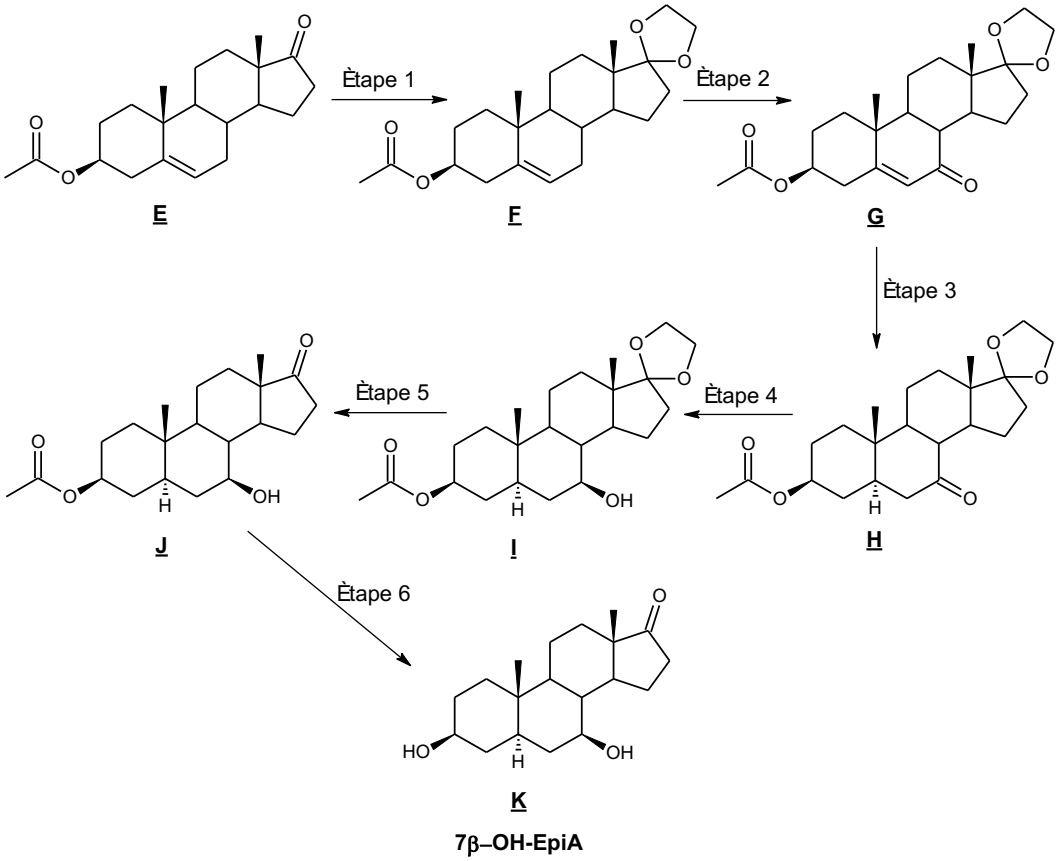


figure 1

Une équipe française a mis au point une synthèse selon le schéma de synthèse et les conditions expérimentales indiqués sur la *figure 1*. Afin de simplifier les représentations, les configurations de certains atomes de carbone asymétriques, dont la configuration n'est pas modifiée lors de la synthèse, n'ont pas été représentées sur cette figure.

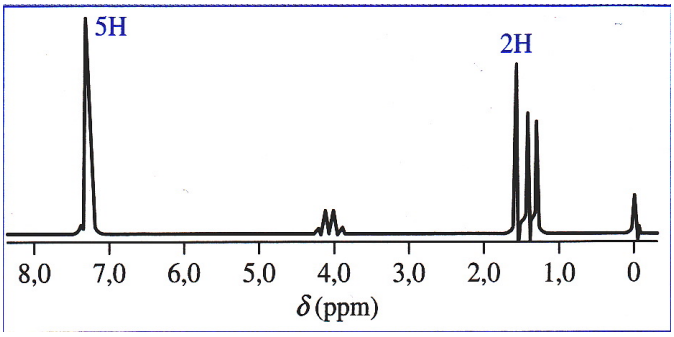
Le spectre infrarouge de la molécule **J** présente une bande autour de 3450 cm^{-1} et deux bandes à 1735 et 1725 cm^{-1}.

1) Préciser les vibrations correspondant à ces différentes bandes d'absorption.

2) Citer deux changements observés en RMN (^{13}C) lors de la transformation **J→K**.

Exercice 5 :

Le document ci-dessous représente le spectre RMN d'un composé E de formule $C_8H_{11}N$.



1) Après avoir déterminé le nombre d'insaturations de E et analysé chaque signal du spectre, proposer une structure possible pour ce composé.

2) Quelles bandes d'absorptions caractéristiques présente le spectre IR de E ?

Remarque : Si l'on connaît la formule brute du composé, le nombre d'insaturation n_i est donné par la relation :

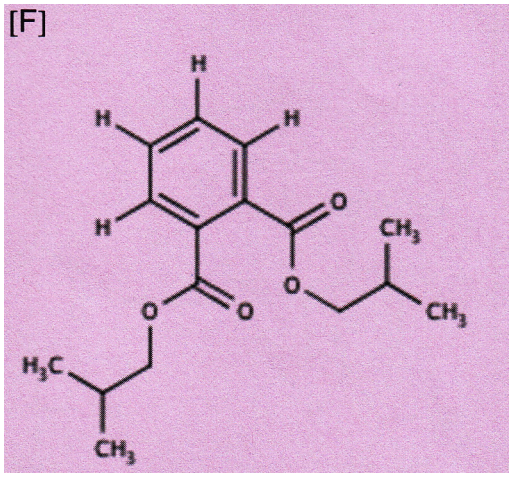
$$n_i = \frac{2.n^{IV} + n^{III} - n^{I} + 2}{2}$$

Dans cette relation :
n^{IV} est le nombre d'atomes tétravalents (C, ...)
n^{III} est le nombre d'atomes trivalents (N, ...)
n^{I} est le nombre d'atomes monovalents (H, Cl, Br ...)

Si l'on ne connaît pas la formule brute, il faut utiliser les données de la spectrométrie de masse qui permet la détermination de la masse molaire M du composé. La formule brute s'en déduit connaissant la composition centésimale et M.

Exercice 6 : (extrait BTS chimiste 2017)

Les données relatives au spectre RMN ^1H du phtalate synthétisé F sont fournies dans le tableau ci-dessous.
Valider la structure obtenue pour F en complétant le tableau.



δ / ppm	intégration (nombre de protons)	Multiplicité du signal	Nombre de protons voisins (si possible)	Type de proton présents dans F
7,5	4	Multiplet		
4,0	4	Doublet		
2,0	2	Multiplet		
0,9	12	Doublet		