

**COMMENT LA SPECTROSCOPIE RMN PERMET-ELLE
D'IDENTIFIER DES MOLECULES ?**

Objectifs :

- *comprendre les relations entre la structure d'une molécule et son spectre RMN*
- *savoir relier un spectre RMN à une molécule*

1. EVOLUTION DU SPECTRE RMN AVEC LA NATURE DES SUBSTITUANTS ET LA GEOMETRIE DE LA MOLECULE

Dans un premier temps, on se propose de voir comment évolue le spectre RMN d'une molécule lorsque la nature des substituants portés par un atome de carbone est modifiée. On travaillera avec les molécules de 2,2-dichloroéthanol, 2-chloroéthanol et d'éthanol. Ensuite on s'intéressera au couplage des protons dans des isomères Z et E.

Compléter le tableau sur la feuille annexe à l'aide du site SDBS (voir notice jointe).

On s'intéresse à la nature et au déplacement chimique de chaque signal. A l'aide du tableau, répondre aux questions suivantes:

Signal du proton du groupe hydroxyle: est-il fondamentalement différent entre les 3 spectres?

1.1. Blindage des protons

Dans ce paragraphe, on s'intéresse au signal du groupe de protons placés sur l'atome de carbone non fonctionnel.

a) Indiquer ce qui se modifie (nature et/ou déplacement chimique) lorsqu'on passe du 2,2-dichloroéthanol au 2-chloroéthanol puis à l'éthanol?

b) Comment qualifier l'évolution du signal de ce groupe de protons: les protons sont-ils plus ou moins blindés lorsqu'on passe du 2,2-dichloroéthanol au 2-chloroéthanol puis à l'éthanol?

c) Comment expliquer ce blindage progressif du proton?

1.2. Couplage des protons

Le signal d'un proton voisin de n atomes d'hydrogène équivalents est un (n+1) uplet. On dit qu'il y a couplage entre les protons. La distance entre 2 pics d'un (n+1) uplet est appelée constante de couplage. Elle est notée J et s'exprime en hertz.

Si un groupe A de protons est couplé avec un groupe B de protons, alors l'écart entre les pics du groupe A doit être égal à l'écart entre les pics du groupe B. Cette vérification est indispensable pour valider l'interprétation du spectre RMN.

Dans ce paragraphe on s'intéresse au signal du groupe de protons portés par le carbone fonctionnel:

a) Indiquer ce qui se modifie (nature et/ou déplacement chimique) lorsqu'on passe du 2,2-dichloroéthanol au 2-chloroéthanol puis à l'éthanol?

b) Donner une raison aux modifications du signal:

Terminale S

c) Comment expliquer l'apparition d'un multiplet mal défini sur le spectre du 2-chloroéthanol?

d) Reprendre le spectre du 2,2-dichloroéthanol et cliquer sur l'icône *peak data* : il apparaît sur l'écran un tableau donnant les caractéristiques (position en Hz, en ppm et surface relative) de chaque pic.

Recopier le tableau ci-dessous:

Hz	ppm	Int. (surface relative)	Déduire le nombre de H correspondant à chaque « massif » en précisant la méthode de calcul.

i) Indiquer sur une formule semi-développée du 2,2-dichloroéthanol les groupes de protons qui sont couplés.

ii) Indiquer dans le tableau ci-dessus les pics appartenant au triplet ainsi que les pics appartenant au doublet.

iii) Vérifier que pour chaque multiplet les surfaces relatives de chaque pic sont bien celles données par le triangle de Pascal.

iv) A partir des valeurs du tableau, calculer de deux façons différentes, la valeur de la constante de couplage entre les deux groupes de protons. Les deux résultats sont-ils cohérents?

v) Indiquer la relation entre les deux positions d'un pic: celle indiquée en Hz et celle indiquée en ppm. Retrouver par le calcul la position en Hz d'un pic que l'on choisira dans le tableau précédent.

1.3. Couplage des protons dans les isomères Z et E

La constante de couplage entre deux protons dépend de la géométrie de la molécule. Ainsi la constante de couplage d'un isomère Z est différente de celle de l'isomère E.

Avec le logiciel *nmrdb.org* (voir notice jointe), faire afficher les spectres du Z-bromofluoroéthène et du E-bromofluoroéthène.

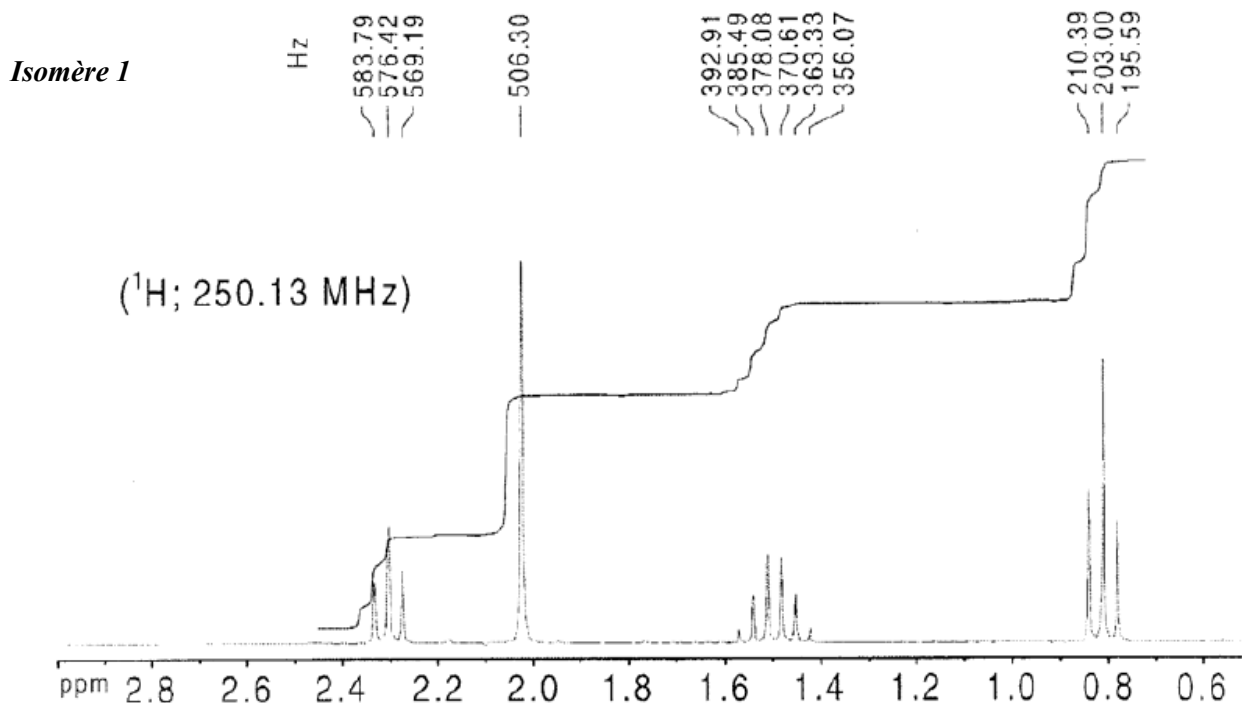
Décrire et expliquer les spectres obtenus.

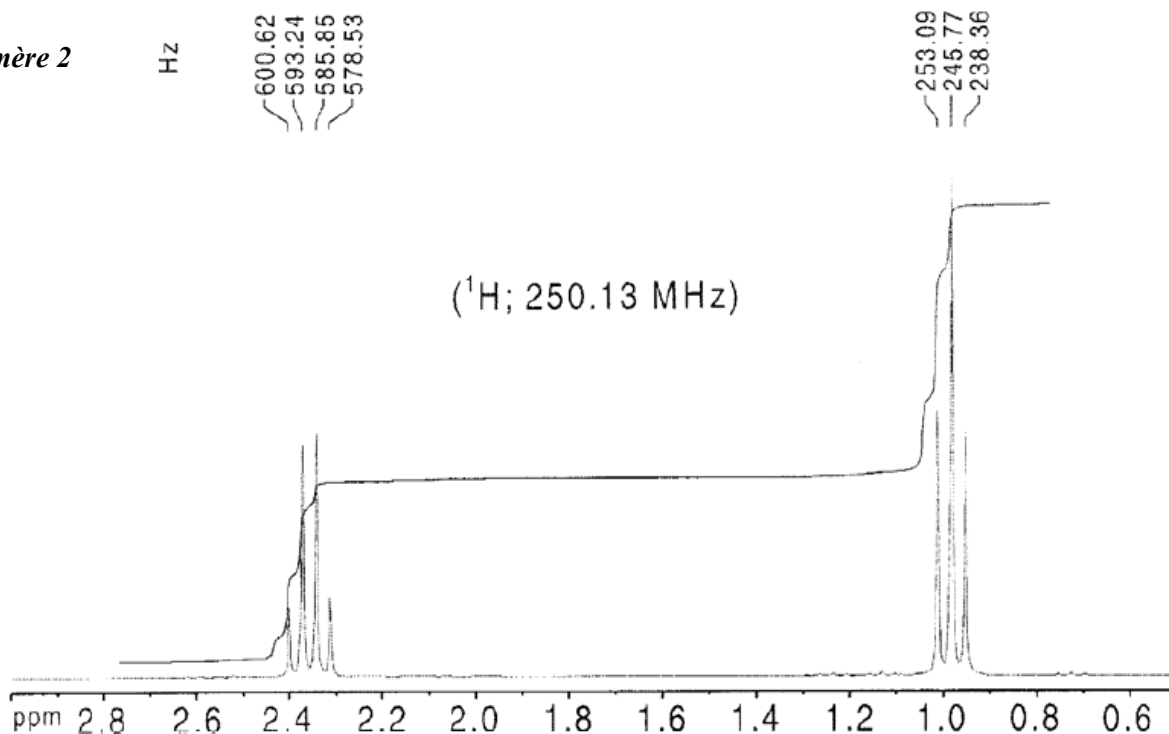
Comparer les valeurs de la constante de couplage entre les protons dans les deux isomères.

2. IDENTIFICATION DE MOLECULES GRACE A LEUR SPECTRE RMN

Il existe plusieurs molécules dont la formule brute est $C_5H_{10}O$. Le but de ce paragraphe est d'identifier deux isomères grâce à leur spectre RMN.

a) Pour chaque spectre RMN ci-dessous, identifier le nombre de protons responsables de chaque signal et préciser le nombre de voisins.





b) On suppose que l'on sait déjà que les isomères appartiennent à la famille des aldéhydes et des cétones. Recenser tous les aldéhydes et toutes les cétones de formule brute $C_5H_{10}O$. Pour chaque molécule, prédire la nature des signaux sur un spectre RMN du proton et indiquer à chaque fois le nombre d'atomes d'hydrogène concernés. Rassembler les réponses dans le tableau ci-dessous.

Formule semi-développée	Nom	Caractéristiques du spectre RMN du proton (nature des signaux, nombre de protons impliqués)

Terminale S

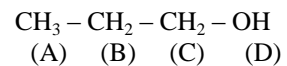
c) Conclure en identifiant les deux isomères. Dans la mesure du possible, valider les réponses en vérifiant les valeurs des constantes de couplage.

d) Après avoir identifié les deux isomères, consulter leur spectre IR sur le site *SDBS* et expliquer pourquoi la spectroscopie IR seule n'aurait pas permis de les identifier.

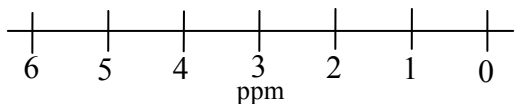
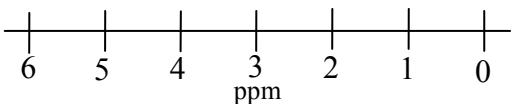
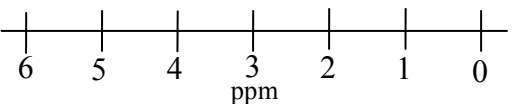
Terminale S

Dans le tableau on attribuera chaque signal à un groupe de protons en repérant les différents groupes de protons par des lettres.

Exemple:



Compléter les spectres relevés sur le logiciel par la courbe d'intégration que l'on indiquera en couleur.

Nom de la molécule	2,2-dichloroéthanol	2-chloroéthanol	éthanol
Formule semi-développée			
Spectre RMN			
Nature des signaux (singulet ou doublet ou ...)			

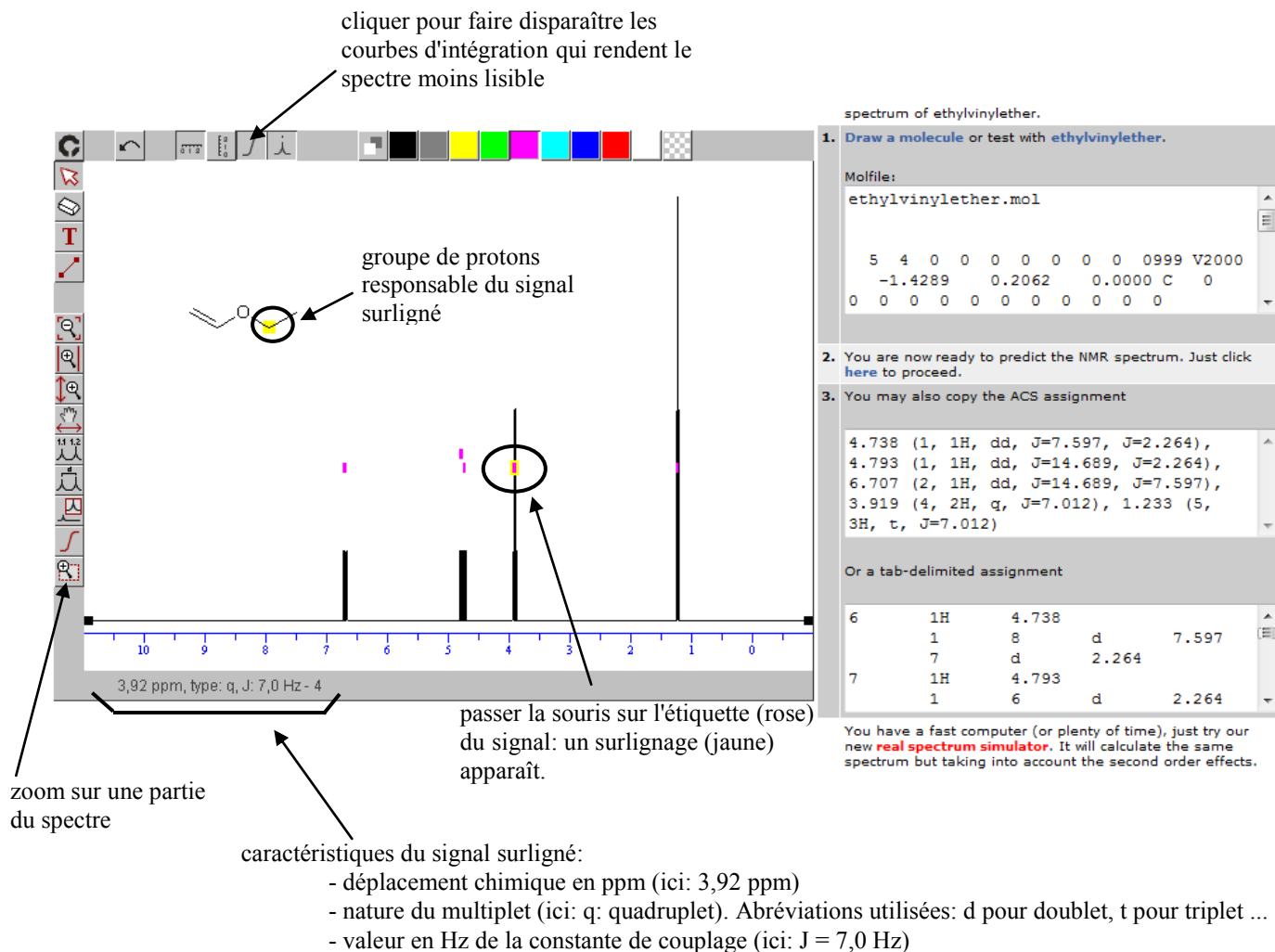
Site SDBS

Ce site permet d'accéder à une bibliothèque de spectres RMN.
Se connecter sur le site http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi

Accepter les conditions d'utilisation du logiciel (*I agree the disclaimer and use SDBS*) en bas de la page.
Indiquer le nom de la molécule dont on désire voir le spectre RMN (Attention, le logiciel est en anglais, ne pas indiquer les accents sur les noms) puis cliquer sur *Search* en bas de page.
Si plusieurs molécules s'affichent, choisir celle qu'on désire et demander le spectre RMN du proton (HNMR).
Le spectre s'affiche: les signaux sont attribués et des valeurs précises des déplacements chimiques sont indiquées.
En cliquant sur l'icône *peak data*, on obtient des explications détaillées sur chaque pic du spectre (position en Hz, en ppm et surface relative).

Logiciel nmrd.org

Ce logiciel prédit le spectre RMN d'une molécule à partir de sa structure.
Se connecter sur le site <http://www.nmrd.org/>.
Choisir la rubrique *NMR Predictor*.
Il faut d'abord dessiner la molécule, son spectre RMN apparaît ensuite.
Pour dessiner la molécule, cliquer sur *Draw a molecule*. Une fenêtre apparaît en haut à gauche de l'écran. A l'aide des outils en bordure de l'écran, dessiner l'écriture topologique de la molécule puis cliquer sur l'icône *Submit the molecule*.
Le spectre apparaît dans la fenêtre principale.
Utiliser zoom (*2D Zoom*) en bordure du spectre pour mieux le lire.
Lorsqu'on passe la souris sur un signal, le proton ou groupe de protons responsables du signal est indiqué dans la formule de la molécule. De même lorsqu'on passe la souris sur l'étiquette d'un signal, ses caractéristiques s'affichent en bas du spectre.



Annexe

Informations sur le nombre d'insaturations dans une molécule

Un alcane sans cycle a pour formule générale : C_nH_{2n+2}

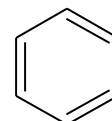
Un alcène sans cycle a pour formule générale : C_nH_{2n}

Un alcane avec cycle a pour formule générale : C_nH_{2n} comme un alcène !

Une insaturation peut donc provenir :

- soit d'une liaison multiple
- soit d'un cycle

Exemple : le benzène de formule brute C_6H_6 et de formule semi-développée :



A donc **4 insaturations** : **une** due au cycle et **trois** dues au 3 double liaisons

L'alcane non cyclique correspondant aurait donc pour formule C_6H_{14} et l'on voit que les insaturations se traduisent par un nombre d'hydrogène pour un même nombre de carbone inférieur à l'alcane non cyclique correspondant (composé saturé)

Comment déterminer le nombre d'insaturations dans un composé à partir de la formule brute ?

- 1) On regarde la valence des différents atomes $v_C = 4$ $v_H = 1$ et $v_O = 2$
- 2) On calcule le **nombre de liaisons possibles de tous les atomes** de la molécule (en n'oubliant pas de diviser par 2 puisqu'une liaison est associée à deux atomes) soit :

$$n_{\text{liaisons poss}} = \frac{1}{2} \sum_x n_X \cdot v_X$$

- 3) On calcule le **nombre de liaisons simples possibles** (nombre d'intervalle entre n points) entre tous les atomes qui correspond au nombre d'atomes - 1 soit :

$$n_{\text{liaisons simples poss}} = \sum_x n_X - 1$$

- 4) le nombre d'insaturations vaut $n_{\text{insat}} = n_{\text{liaisons poss}} - n_{\text{liaisons simples poss}}$

Exemple1 : le benzène C_6H_6 $n_C = 6$ $v_C = 4$ $n_H = 6$ $v_H = 1$ $n_x = 12$

$$\Rightarrow n_{\text{liaisons poss}} = \frac{1}{2} \sum_x n_X \cdot v_X = \frac{1}{2} (6 \times 4 + 6 \times 1) = 15$$

$$n_{\text{liaisons simples poss}} = \sum_x n_X - 1 = 12 - 1 = 11$$

donc $n_{\text{insat}} = n_{\text{liaisons poss}} - n_{\text{liaisons simples poss}} = 15 - 11 = 4$ **insaturations**

Exemple1 : le composé $C_5H_{10}O$ $n_C = 5$ $v_C = 4$ $n_H = 10$ $v_H = 1$ $n_O = 1$ $v_O = 2$ $n_x = 16$

(TP 2. IDENTIFICATION DE MOLECULES GRACE A LEUR SPECTRE RMN)

$$\Rightarrow n_{\text{liaisons poss}} = \frac{1}{2} \sum_x n_X \cdot v_X = \frac{1}{2} (5 \times 4 + 10 \times 1 + 1 \times 2) = 16$$

$$n_{\text{liaisons simples poss}} = \sum_x n_X - 1 = 16 - 1 = 15$$

donc $n_{\text{insat}} = n_{\text{liaisons poss}} - n_{\text{liaisons simples poss}} = 16 - 15 = 1$ **insaturation**

Donc ce composé correspond à soit un alcool avec un cycle, soit un énol, soit un aldéhyde ou une cétone. Le TP n'envisage que le cas des aldéhydes et cétones.

