

Fiche de présentation de la ressource

Classe : Terminale STL	Enseignement : Sciences physiques et chimiques en laboratoire
-------------------------------	--

THEME du programme : Chimie et développement durable	Sous-thème : Analyses physico-chimiques
--	---

APPRENDRE À ANALYSER UN SPECTRE DE RMN

Extrait du BOEN

NOTIONS ET CONTENUS	CAPACITES
Analyses qualitative et structurale	Relier un spectre de RMN à une molécule donnée.

Compétences transversales et attitudes

Comprendre, organiser des informations utiles

Type de ressource

Activité à destination des élèves

Résumé du contenu de la ressource :

A – DECOUVERTE : L'étude de spectres de RMN associés aux structures moléculaires pour comprendre ce qui relie la structure de la molécule aux spectres.

- 1. Déplacement chimique (δ) et environnement*
- 2. Protons équivalents et symétrie*
- 3. Courbe d'intégration*
- 4. Analyse du signal et multiplicité*
- 5. Etude complète*

B - APPROFONDISSEMENT : Des questions détaillées sur les exemples de la partie A afin de faciliter l'analyse.

C – BILAN : Les réponses aux questions et les définitions à retenir.

Mots clés de recherche : RMN, protons équivalents, multiplicité, déplacement chimique, courbe d'intégration.

Provenance : Mélanie Le Floc'h ; lefloch_melanie@yahoo.fr

ÉTUDE DE SPECTRES DE RMN

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique. Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière soumise à un champ magnétique ; couplée à un ordinateur, elle fournit un spectre de RMN dont l'étude renseigne sur la nature de l'espèce étudiée. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Il existe différents types de RMN, selon le type de noyaux avec lequel va interagir l'onde : RMN de l'hydrogène 1 (dit du proton), RMN du carbone 13, RMN du phosphore 15 etc.

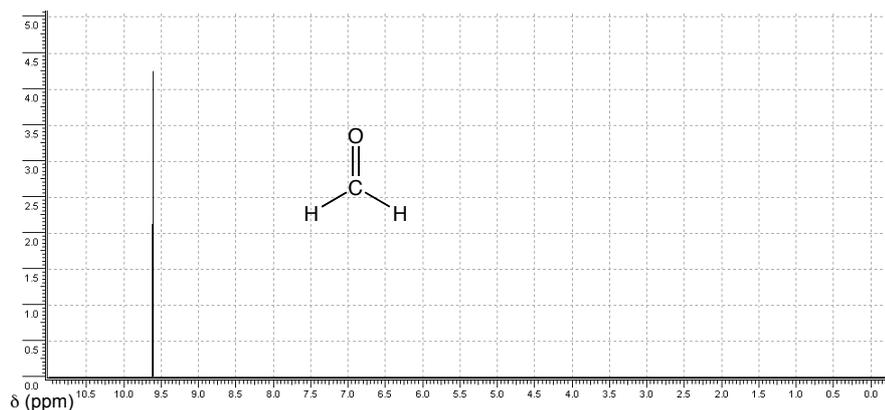
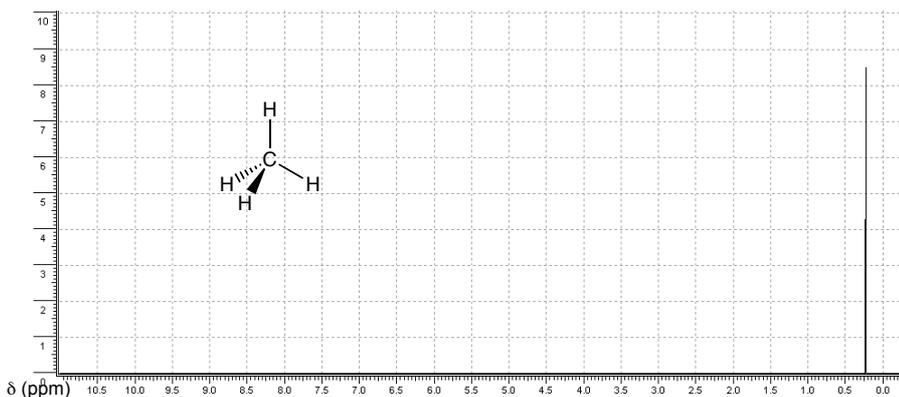
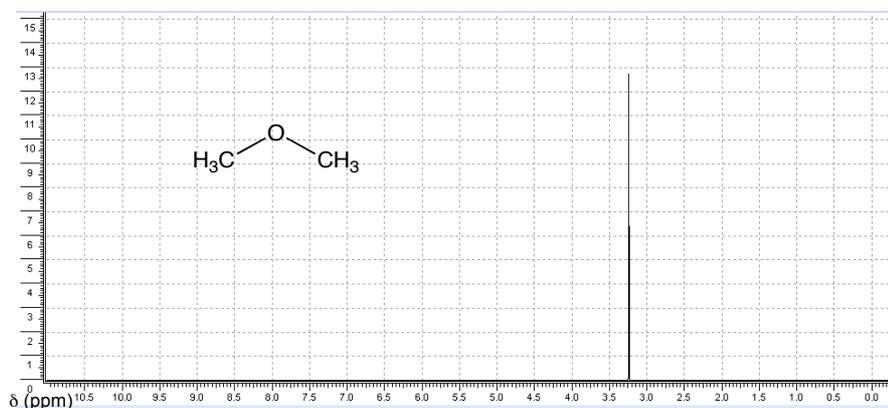
On s'intéresse ici à la RMN du proton. Essayons de voir comment le spectre de RMN du proton peut être relié à la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule.

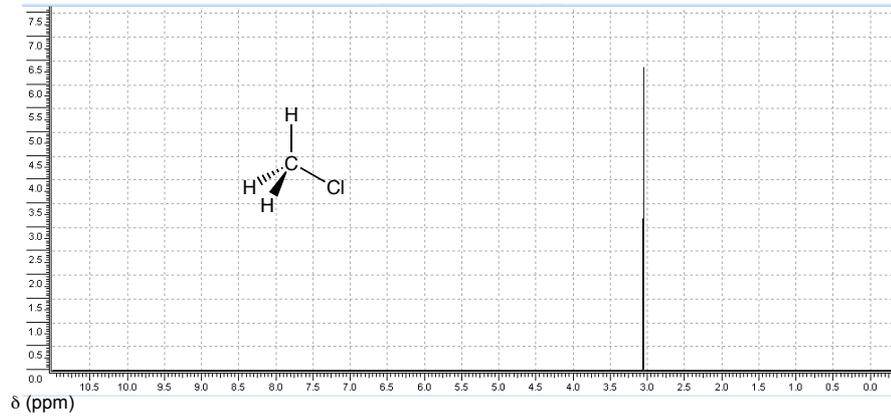
Tous les spectres présentés dans cette activité sont des simulations réalisées à l'aide du logiciel ChemSketch.

PARTIE A – DÉCOUVERTE

1. Déplacement chimique (δ) et environnement

Observer les spectres de RMN du proton des molécules de diméthyléther, de méthane, de méthanal et de chlorométhane :



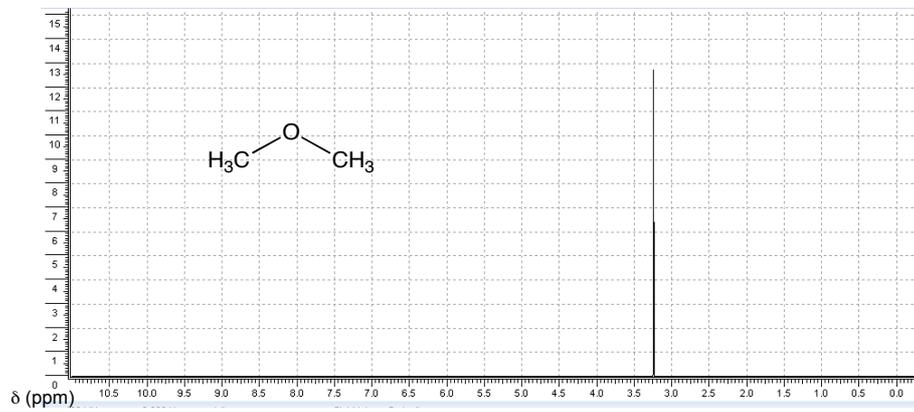


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces quatre molécules, expliquer les différences entre ces spectres.

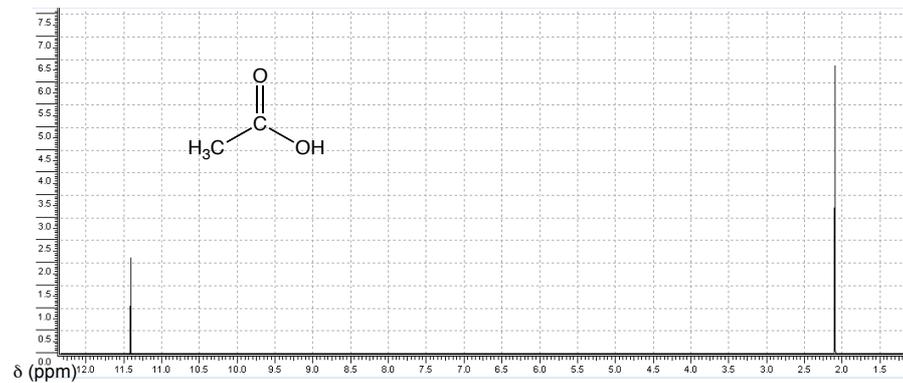
2. Protons équivalents et symétrie

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes :

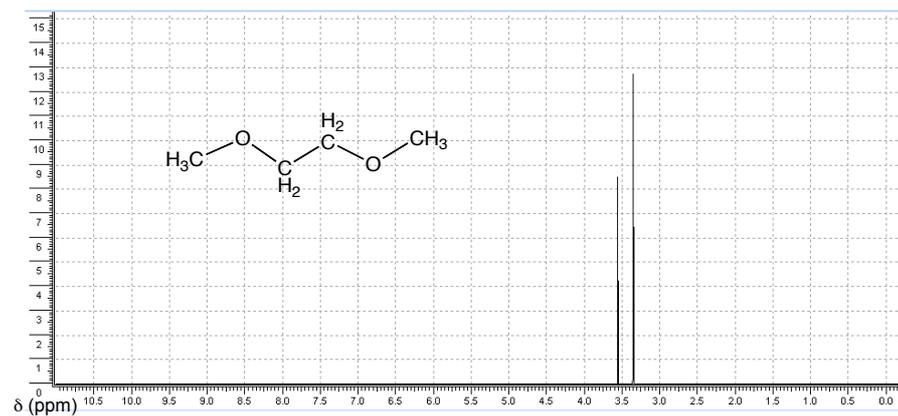
Diméthyléther



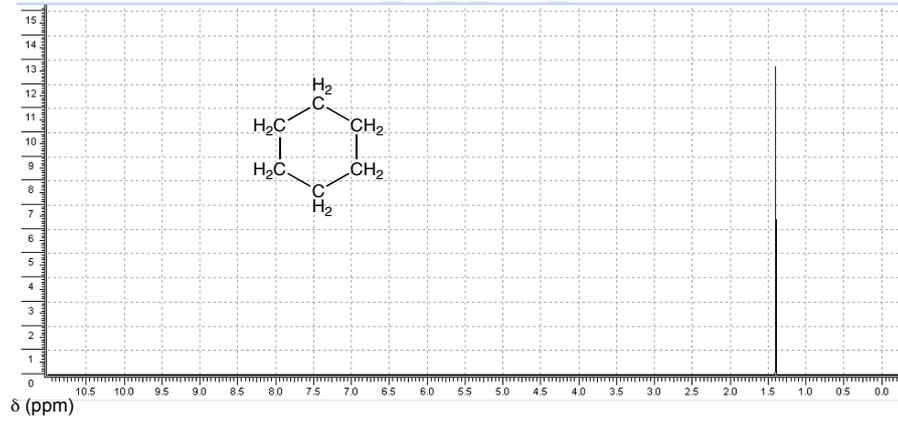
Acide éthanoïque



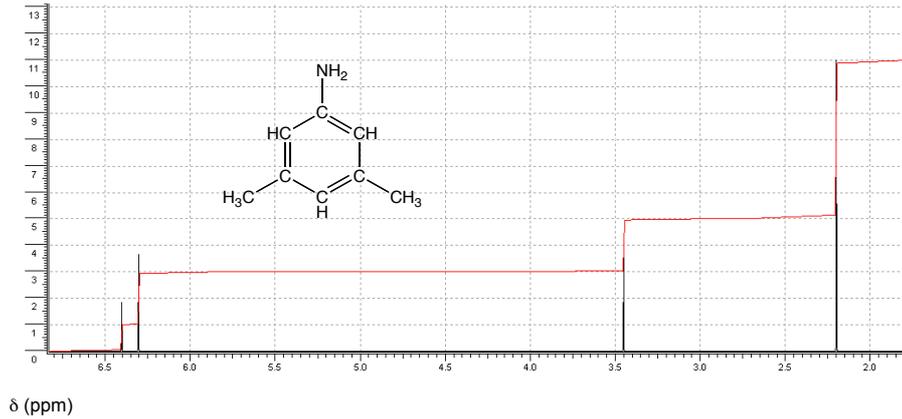
1,2-diméthoxyéthane



Cyclohexane



3,5-diméthylaniline

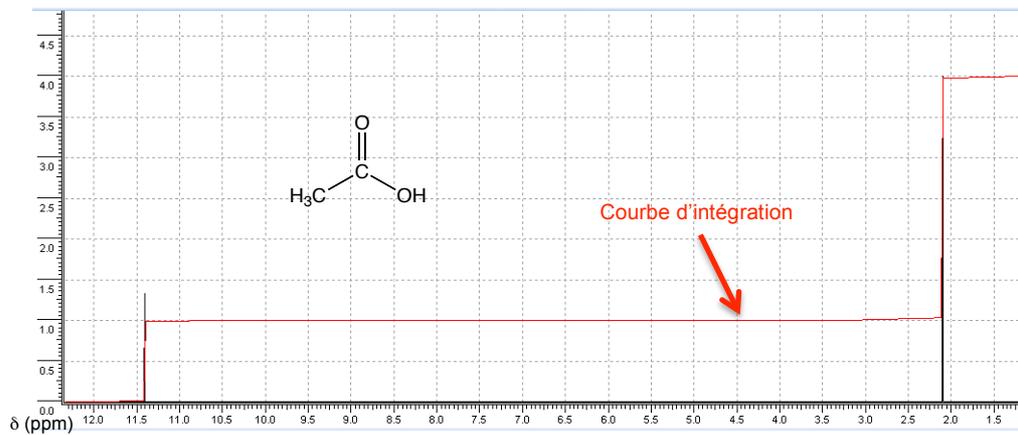


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces cinq molécules, expliquer les différences entre ces spectres.

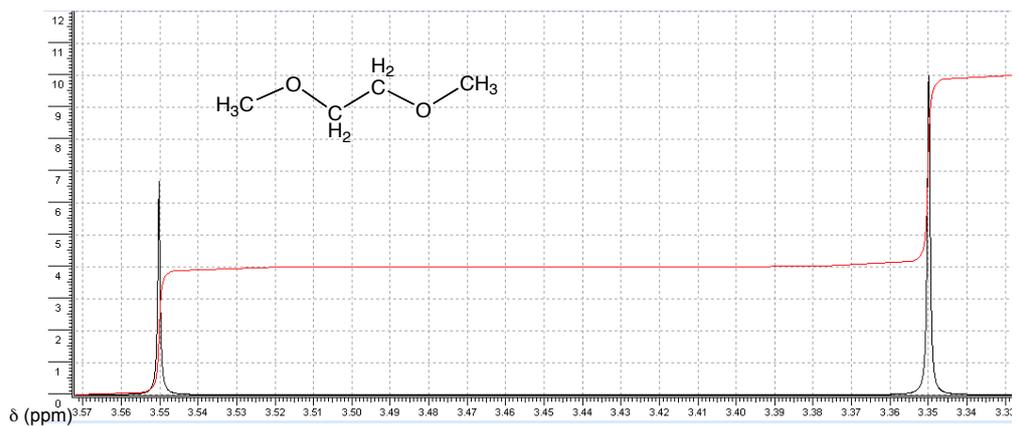
3. Courbe d'intégration

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes

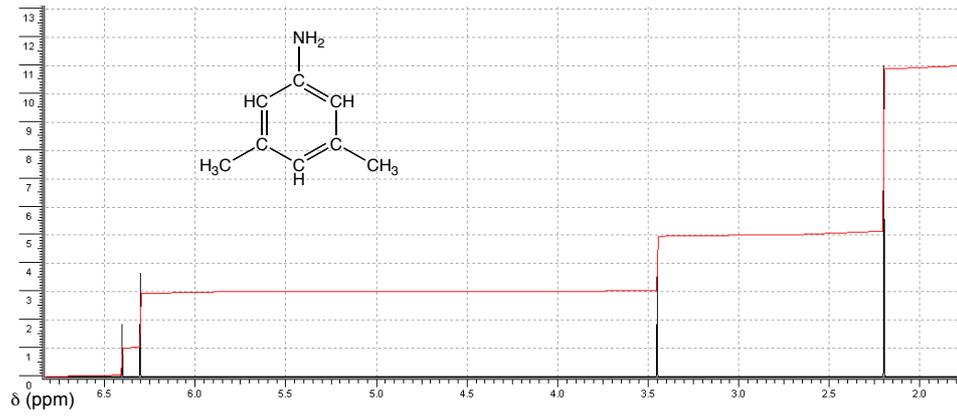
Acide éthanoïque



1,2-diméthoxyéthane



3,5-diméthylaniline

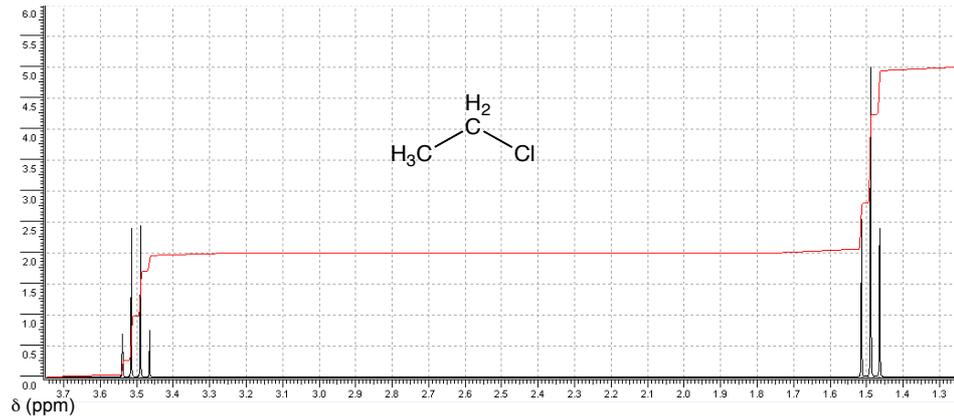


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces trois molécules, indiquer quelle information apporte la courbe d'intégration.

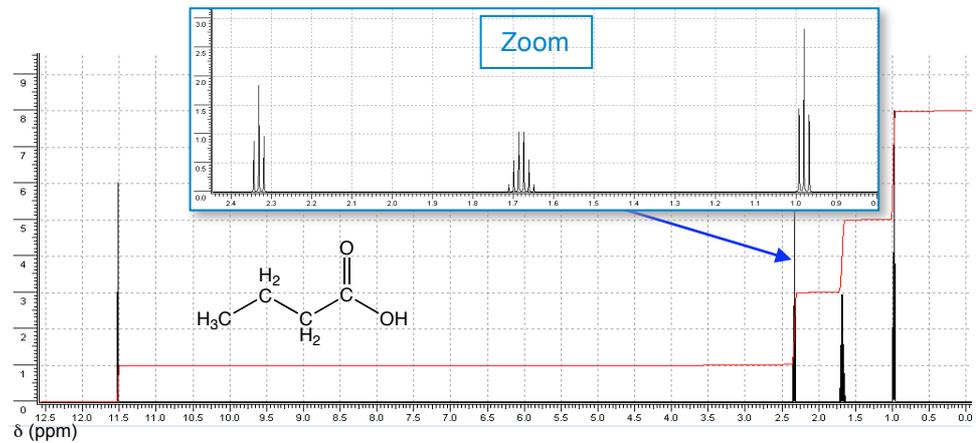
4. Analyse du signal et multiplicité

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes.

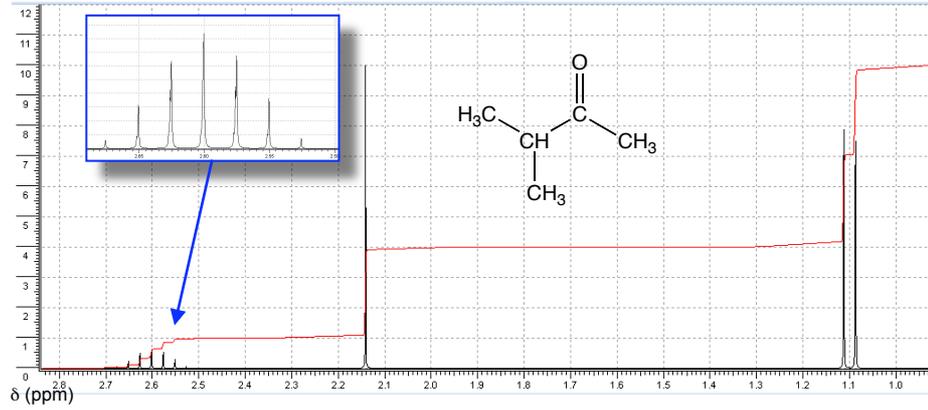
Chloroéthane



Acide butanoïque



3-méthylbutan-2-one



Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces trois molécules, indiquer quelle information apporte la multiplicité* du signal.

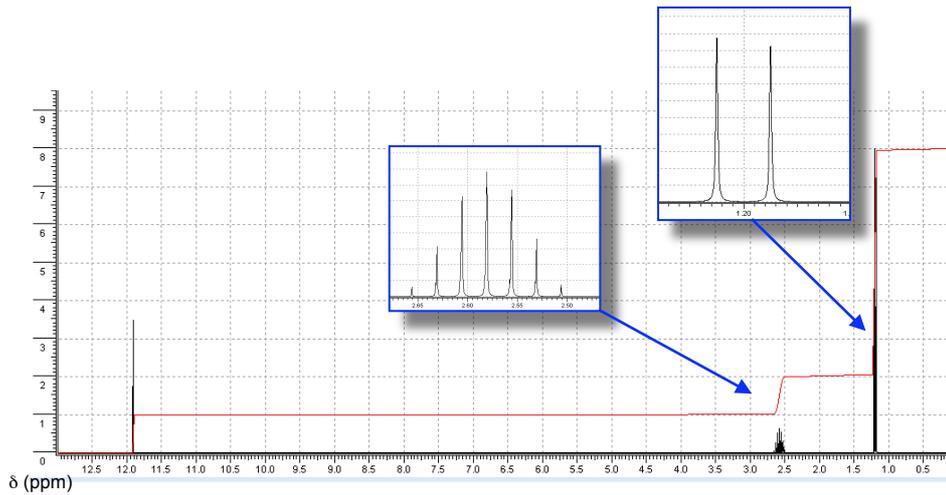
* La multiplicité d'un signal correspond au nombre de pics.

Multiplicité	Singulet	Doublet	Triplet	Quadruplet	Quintuplet	Sextuplet	Heptuplet
Nombre de pics du signal	1	2	3	4	5	6	7

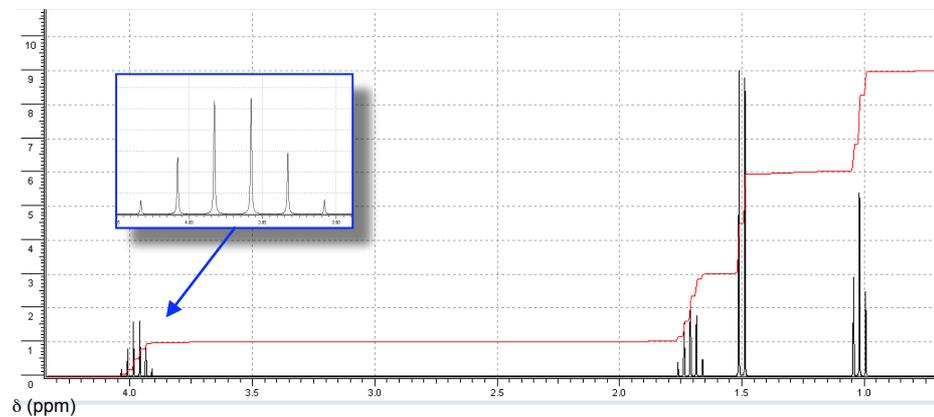
5. Étude complète

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes.

Acide 2-méthylpropanoïque



2-chlorobutane



Pour chaque spectre, étudier précisément chaque signal (déplacement chimique δ , intégration, multiplicité*) et le relier au(x) proton(s) correspondant(s) de la molécule étudiée.

PARTIE B – APPROFONDIR

1. Déplacement chimique (δ) et environnement

- Quelle est la grandeur représentée sur l'axe des abscisses ? Quelle est son unité ?
- Pour chaque spectre, relever la valeur de la grandeur en abscisse du signal pour les protons de la molécule.
- Quelle caractéristique reliée à la structure de la molécule pourrait expliquer cette variation de la grandeur en abscisse ?

2. Protons équivalents et symétrie

- Combien de signaux comporte chaque spectre ?
- Essayer de relier ce nombre à la structure de la molécule. *On rappelle que les signaux en RMN du proton sont caractéristiques des atomes d'hydrogène de la molécule.*
- Expliquer pourquoi le spectre de RMN de l'acide éthanoïque présente deux signaux alors que celui du cyclohexane en présente un seul.
- Repérer sur les molécules les types de symétries (centre, droite, plan) et dire quel est l'effet de cet élément de symétrie sur le nombre de signaux du spectre de RMN.

3. Courbe d'intégration

- Pour chaque spectre de RMN, analyser la courbe d'intégration et justifier son nom.
- Proposer une méthode permettant de relier chaque signal à un groupe de protons équivalents de la molécule correspondante à l'aide de cette courbe d'intégration.

4. Analyse du signal et multiplicité

- Pour chaque spectre, en vous aidant de la courbe d'intégration, relier chaque signal à un groupe de protons équivalents de la molécule.
- En vous appuyant toujours sur la structure de la molécule (étude des atomes d'hydrogène), proposer une cause à l'éclatement du signal en un multiplet. Vous pourrez, pour vous aider, comparer la structure des molécules étudiées au 2. et au 3.
- Étudier la nature du multiplet de chaque signal pour les spectres de RMN proposés ci-dessus et proposer une règle permettant de relier la multiplicité du signal d'un groupe de protons équivalents à son environnement dans la molécule.

PARTIE C – BILAN

1. Déplacement chimique (δ) et environnement

Diméthyléther : $\delta = 3,24$ ppm, Méthane : $\delta = 0,25$ ppm, Méthanal : $\delta = 9,60$ ppm, Chlorométhane : $\delta = 3,05$ ppm.

À retenir :

La grandeur en abscisse d'un spectre de RMN est le déplacement chimique δ dont l'unité est le ppm (partie par million).

Un groupe de protons sera caractérisé sur un spectre de RMN par un signal dont le déplacement chimique est caractéristique de l'environnement du groupe.

➤ Table de déplacements chimiques de quelques protons :

type de proton	δ en ppm
R_3CH	0,5 – 1,5
$>CH-C=O$	2,0 – 2,5
$>CH-N<$	2,5 – 3,5
$>CH-O-$	3,5 – 5,2
$-CH=C<$	4,5 – 6,5
PhH	6,5 – 8,0
$R-CH=O$	9,5 – 10,0
$R-COOH$	9,0 – 11,0

2. Protons équivalents et symétrie

Diméthyléther	1 signal, à $\delta = 3,24$ ppm
acide éthanoïque	2 signaux, à $\delta = 2,1$ ppm et $\delta = 11,40$ ppm
1,2-diméthoxyéthane	2 signaux, à $\delta = 3,55$ ppm et $3,35$ ppm
Cyclohexane	1 signal, à $\delta = 1,40$ ppm
3,5-diméthylaniline	4 signaux, à $\delta = 2,20$ ppm, $\delta = 3,45$ ppm, $\delta = 6,30$ ppm et $\delta = 6,40$ ppm

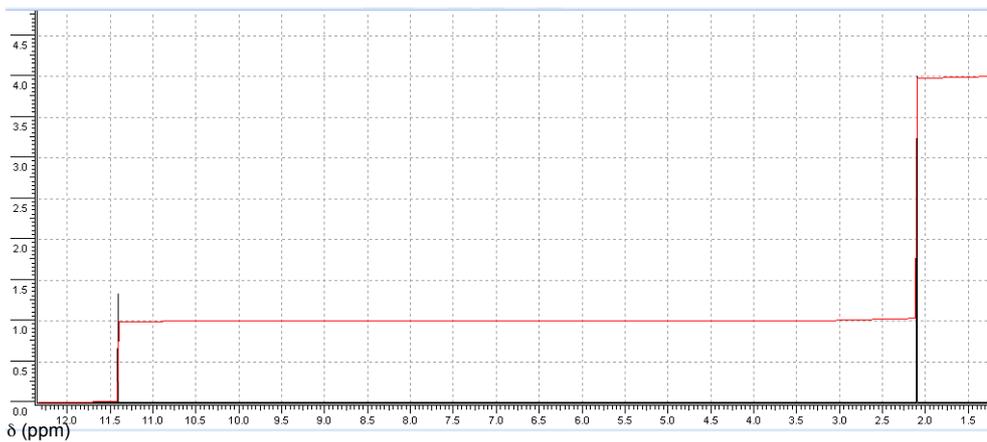
On remarque que le nombre de signaux correspond au nombre de groupes de protons ayant des environnements différents :

Le diméthyléther possède six protons répartis sur deux groupes de $-CH_3$ mais ceux-ci sont dits « équivalents » car ils possèdent le même environnement dans la molécule. Ils sont portés par un atome de carbone uniquement lié à un atome d'oxygène.	
L'acide éthanoïque possède deux groupes de protons, le proton de la fonction acide carboxylique et les 3 protons du groupe méthyle.	
Le 1,2-diméthoxyéthane possède 2 groupes de protons différents : les deux $-CH_2-$ et les deux $-CH_3$, son spectre de RMN possède 2 signaux.	
Le cyclohexane ne possède qu'un seul signal car tous les protons sont équivalents ; chaque $-CH_2-$ a le même environnement que ses voisins.	
La 3,5-diméthylaniline possède 4 groupes de protons différents :	

À retenir :

Dans une molécule, des protons sont dits « équivalents » s'ils ont le même environnement.

- Des protons portés par le même atome de carbone à géométrie tétraédrique ont le même environnement et seront caractérisés par le même signal sur le spectre de RMN.
- Deux protons portés par des atomes de carbone différents peuvent être équivalents si la molécule présente un élément de symétrie (plan, axe, centre) qui relie ces deux protons.

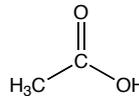
3. Courbe d'intégration

à $\delta = 11,4$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_1 = 2$ carreaux;
à $\delta = 2,1$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_2 = 6$ carreaux.

On peut remarquer que h_2 est 3 fois plus grand que h_1 .

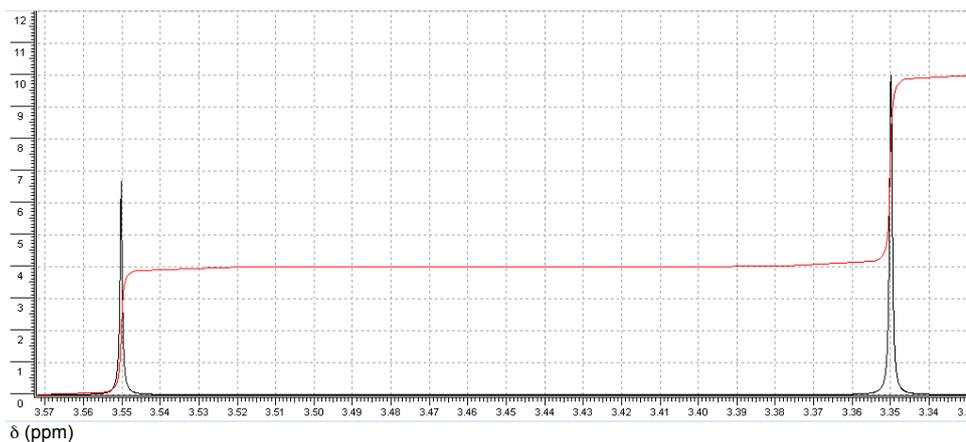
De plus, d'après les valeurs des déplacements chimiques, on sait que le signal à $\delta = 11,4$ ppm caractérise le proton de la fonction acide carboxylique et que le signal à $\delta = 2,1$ ppm correspond aux trois protons du groupe méthyle.

3H à $\delta = 2,10$ ppm, $h_2 = 6$ carreaux



1H à $\delta = 11,40$ ppm, $h_1 = 2$ carreaux

Pour ce spectre RMN, la courbe d'intégration est donc tracée avec une échelle : 2 carreaux \leftrightarrow 1 H.

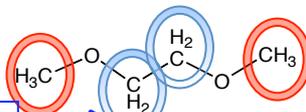


à $\delta = 3,55$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_1 = 4$ carreaux ;
à $\delta = 3,35$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_2 = 6$ carreaux.

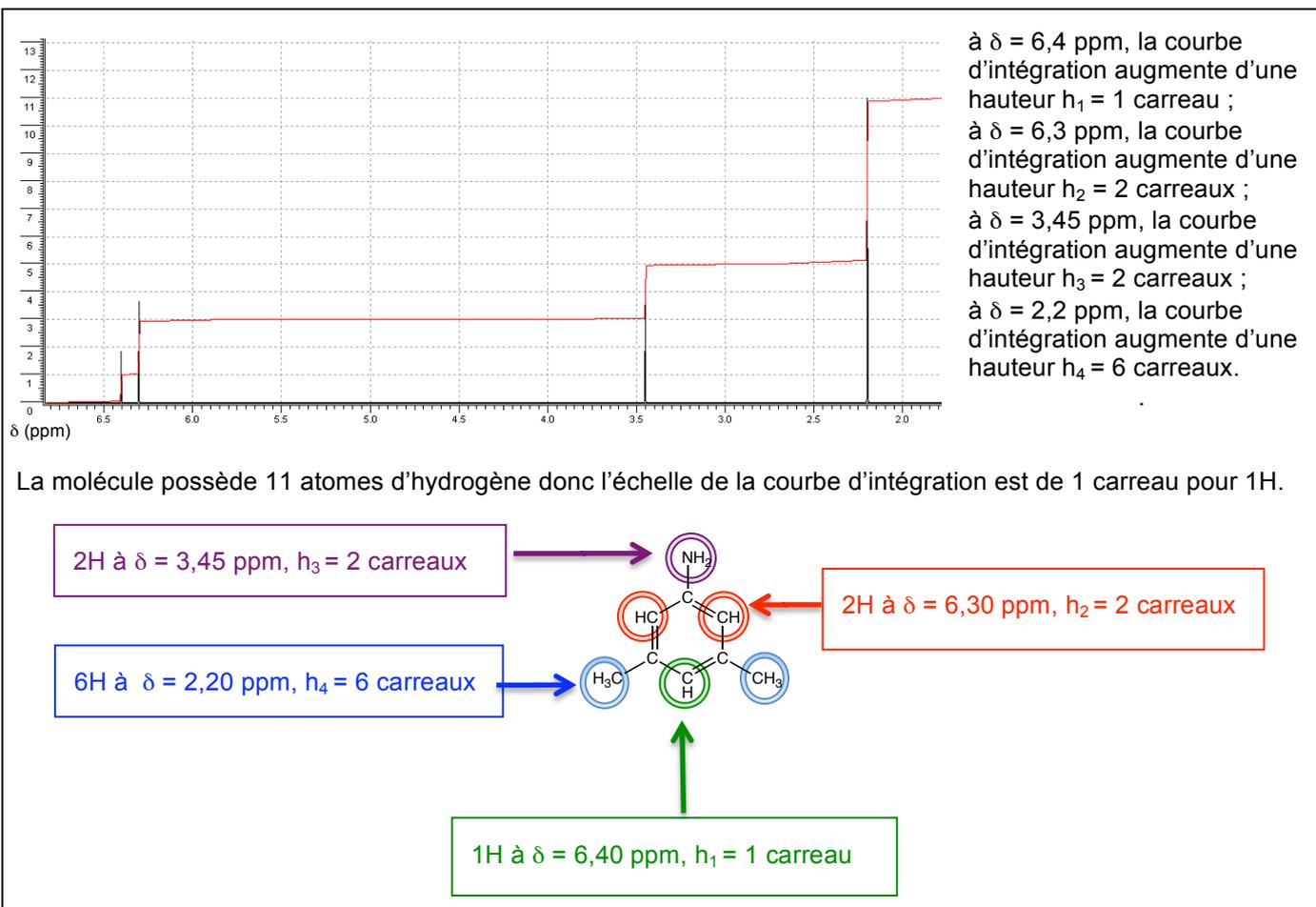
Le 1,2-diméthoxyéthane possède un groupe de six protons équivalents (2 CH_3) et un autre groupe de quatre protons équivalents (2 $-\text{CH}_2-$).

On peut donc en déduire l'attribution des groupes de protons pour chaque signal, avec une échelle de : 1 carreau pour 1 H pour la courbe d'intégration.

4H à $\delta = 3,55$ ppm, $h_1 = 4$ carreaux



6H à $\delta = 3,35$ ppm, $h_2 = 6$ carreaux

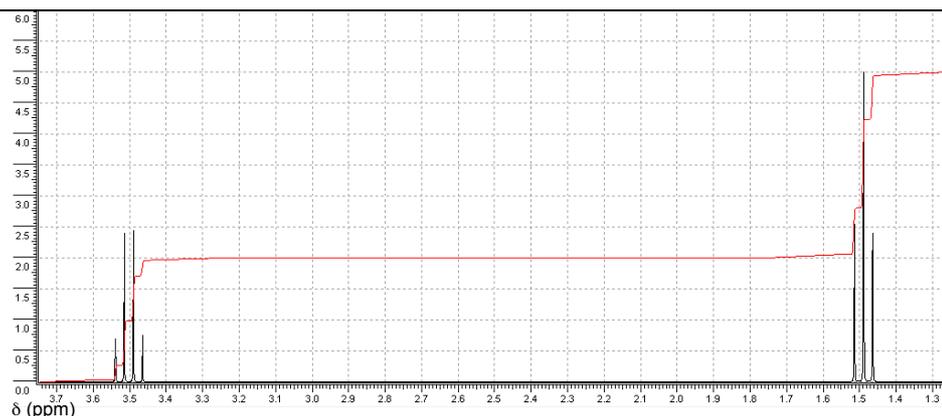


À retenir :

Pour compléter l'analyse du spectre de RMN, celui-ci peut contenir une courbe d'intégration.

Pour chaque signal, cette courbe augmente d'une hauteur proportionnelle au nombre de protons associés à ce signal.

4. Analyse du signal et multiplicité



à $\delta = 3,5$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_1 = 4$ carreaux ;
à $\delta = 1,5$ ppm, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur $h_2 = 6$ carreaux.

La molécule possède 5 atomes d'hydrogène donc l'échelle de la courbe d'intégration est de 2 carreaux pour 1H.

On en conclut que le premier signal, à $\delta = 3,5$ ppm (2H) représente les 2 atomes d'hydrogène $-\text{CH}_2-$ tandis que le signal à $\delta = 1,5$ ppm (3H) représente les 3 atomes d'hydrogène $-\text{CH}_3$.

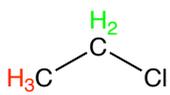
Si on compare les spectres de RMN du 2. et du 3. on remarque que les signaux sont dédoublés lorsque les groupes de protons possèdent dans leur environnement proche (sur le carbone adjacent de celui qui les porte) des protons. Si le groupe de protons équivalents n'a pas de protons « voisins », son signal ne sera pas dédoublé et on verra un seul pic.

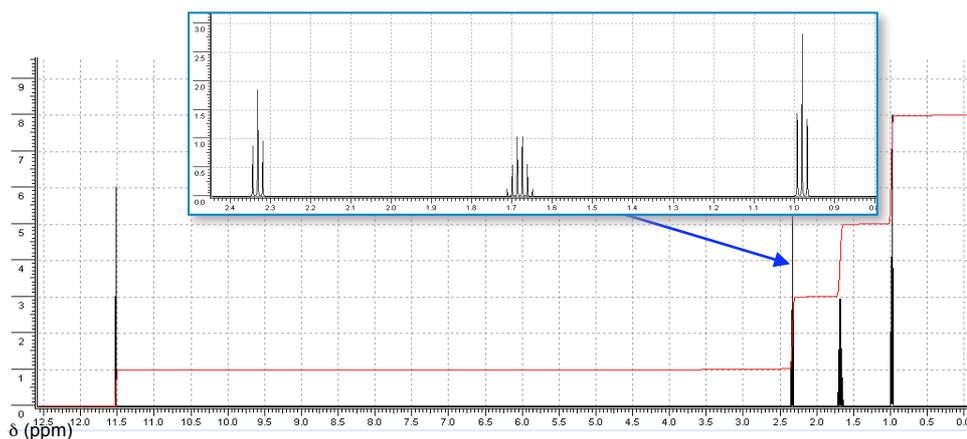
Dans le cas du chloroéthane, le signal à $\delta = 3,5$ ppm, intégrant pour les 2 protons du groupe $-\text{CH}_2-$ apparaît comme un quadruplet (4 pics) or ce groupe de protons possède 3 atomes d'hydrogène sur le carbone adjacent.

Le signal à $\delta = 1,5$ ppm, intégrant pour les 3 protons du groupe $-\text{CH}_3$ apparaît comme un triplet (3 pics) or ce groupe de protons possède 2 atomes d'hydrogène sur le carbone adjacent.

On remarque que la multiplicité est liée au nombre de protons voisins ; le signal est représenté par un nombre de pics correspondant au nombre de protons voisins + 1.

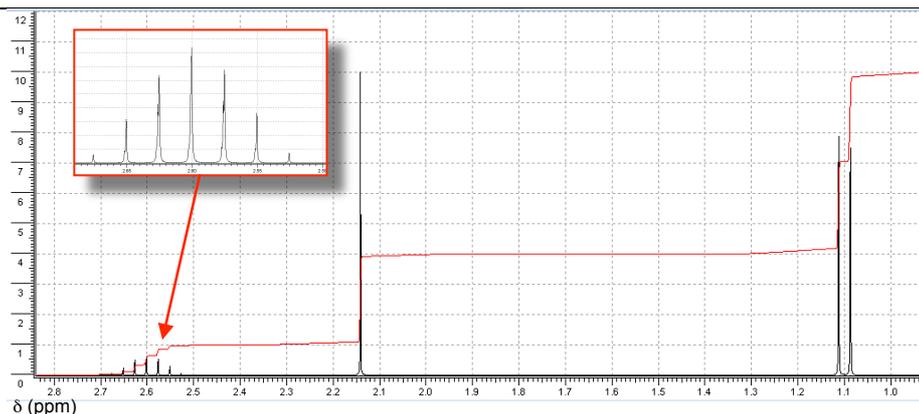
On peut résumer ceci dans un tableau :

	δ en ppm	Nombre de H	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
		3,50	2	Quadruplet (4 pics)	3 (4 - 1)
	1,50	3	Triplet (3 pics)	2 (3 - 1)	$-\text{CH}_3$



La molécule possède 8 protons et la courbe d'intégration augmente de 8 carreaux. L'échelle est de 1H \leftrightarrow 1 carreau.

	δ en ppm	Nombre de H	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
	11,50	1	Singulet	0	-OH
	2,30	2	Triplet	2	-CH ₂ -
	1,70	2	Sextuplet	5 (3 + 2)	-CH ₂ -
	1,00	3	Triplet	2	-CH ₃



La molécule possède 10 protons et la courbe d'intégration augmente de 10 carreaux. L'échelle est de 1H \leftrightarrow 1 carreau.

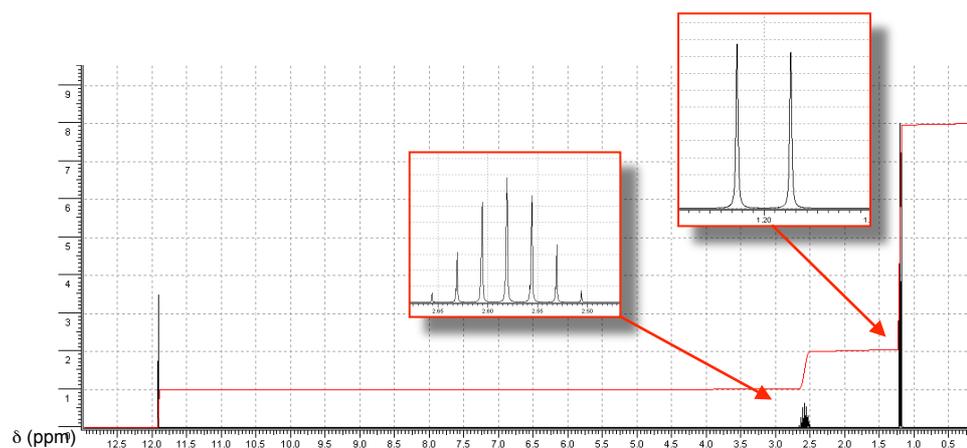
	δ en ppm	Nombre de H	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
	2,60	1	Heptuplet	6 (2 x 3)	-CH-
	2,15	3	Singulet	0	-CH ₃
	1,10	6	Doublet	1	2 x -CH ₃

À retenir :

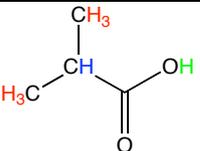
Pour un groupe de protons équivalents, l'allure du signal dépend du nombre de protons qui sont directement voisins, c'est-à-dire positionnés sur l'atome de carbone voisin de l'atome porteur du groupe étudié.

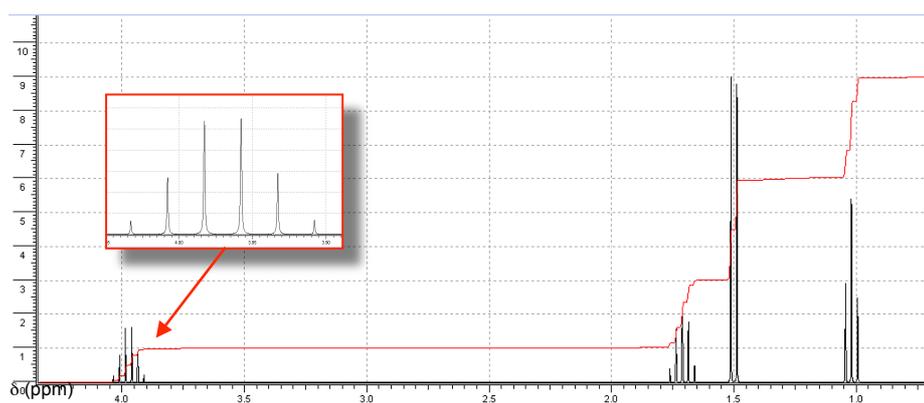
La multiplicité du signal suit la règle des N+1, N étant le nombre de protons porté par l'(les) atome(s) de carbone adjacent(s) au carbone qui porte les protons dont on étudie le signal.

5. Étude complète

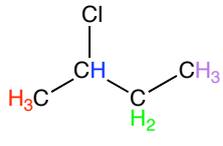


La molécule possède 8 protons et la courbe d'intégration augmente de 8 carreaux.
L'échelle est de 1H \leftrightarrow 1 carreau.

	δ en ppm	Nombre de H	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
	11,90	1	Singulet	0	-OH
	2,60	1	Heptuplet	6 (2 x 3)	-CH-
	1,20	6	Doublet	1	2 x -CH ₃



La molécule possède 9 protons et la courbe d'intégration augmente de 9 carreaux.
L'échelle est de 1H \leftrightarrow 1 carreau.

	δ en ppm	Nombre de H	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
	3,90	1	Sextuplet	5 (2 + 3)	-CH-
	1,70	2	Quintuplet	4 (1 + 3)	-CH ₂ -
	1,50	3	Doublet	1	-CH ₃
	1,10	3	Triplet	2	-CH ₃