

Analyse spectrale

Spectres de RMN du proton

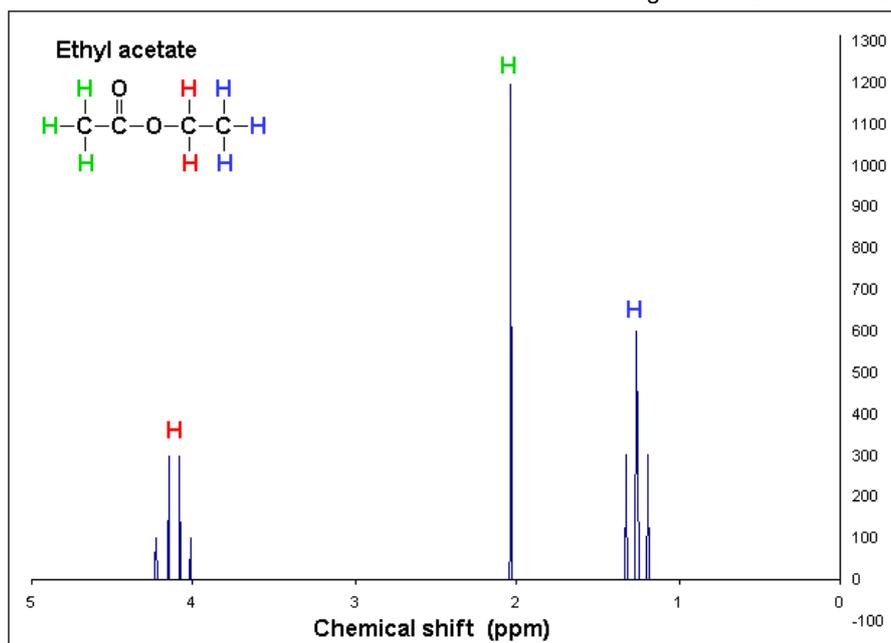
7 Extraits de sujets corrigés du bac S

© <http://labolycee.org>

La spectroscopie de RMN : un moyen de déterminer le squelette hydrogénéocarboné d'une molécule



Une image de Wikimedia Commons, la médiathèque libre.



Par 1H_NMR_Ethyl_Acetate_Coupling_shown.GIF: T.vanschaik derivative work: H Padleckas (d) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>)]

Les corrigés sont rédigés par les professeurs de l'association Labolycée.
Toute reproduction de ces corrigés sans l'autorisation de l'association est interdite.
Ces corrigés sont accessibles gratuitement et sans inscription sur <http://labolycee.org>

Contacts : <https://twitter.com/Labolycee> ; <https://www.facebook.com/labolycee/> ;
labolycee@labolycee.org

Les exercices de bac sont conçus à partir de la colonne Compétences exigibles.

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Spectres RMN du proton</p> <p>Identification de molécules organiques à l'aide :</p> <ul style="list-style-type: none">- du déplacement chimique ;- de l'intégration (https://youtu.be/0aQK0mV_lxA);- de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.	<ul style="list-style-type: none">• Relier un spectre RMN (https://youtu.be/QW6teisk3TY) simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.• Identifier les protons équivalents(https://youtu.be/htgkv3KKiPU). Relier la multiplicité (https://youtu.be/P5dhGo8QfVQ) du signal au nombre de voisins.• Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

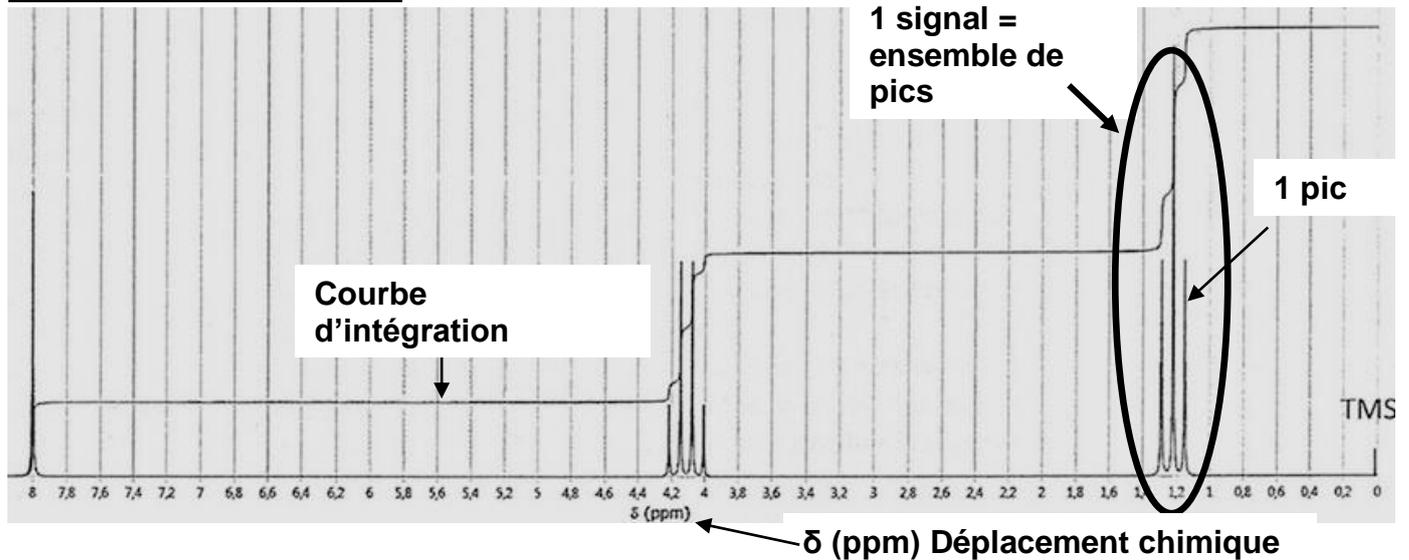
Les vidéos sont réalisées par le professeur Thierry Collet du site <http://exovideo.com/>

Identification d'une molécule organique par IR et RMN, film d'une durée de 10 min, réalisé par la fondation Maison de la Chimie et le CNDP : <https://youtu.be/swvc0fQL5RQ>

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire, ou RMN, permet d'obtenir des informations sur la **structure de la chaîne carbonée** d'une molécule, en particulier sur les atomes d'**hydrogène** (appelés **protons**) portés par celle-ci.

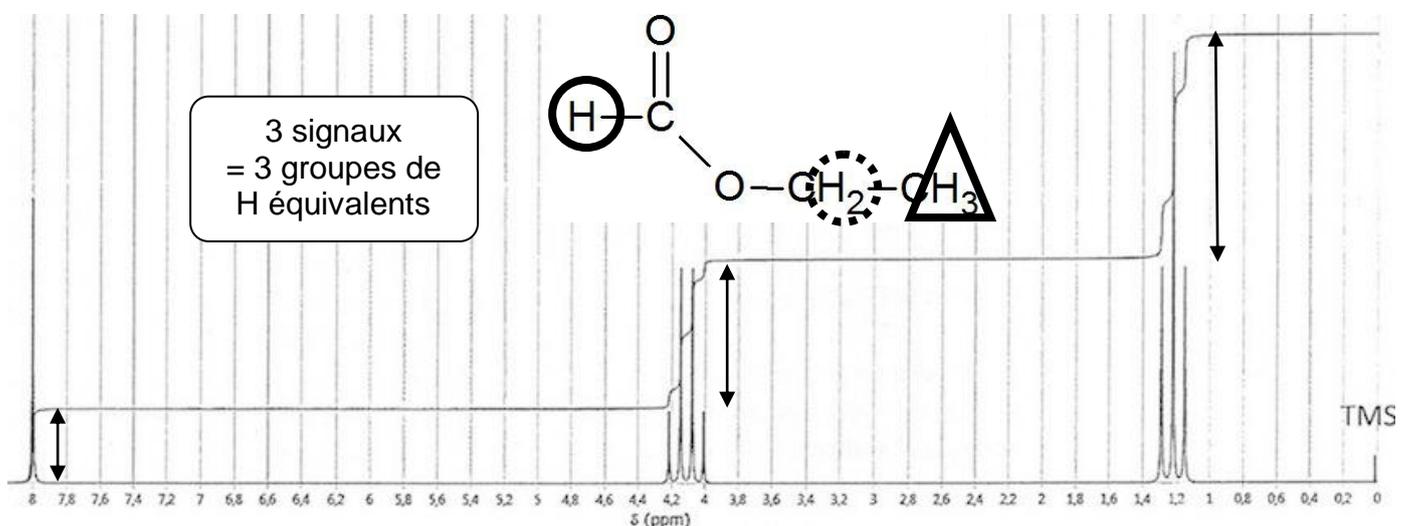
Les spectres sont obtenus en soumettant un échantillon à une **onde radiofréquence** puis en étudiant son interaction avec un **champ magnétique** très intense.

Allure d'un spectre RMN :



	Information apportée :
Nombre de signaux	Nombre de groupes de protons H équivalents (qui ont le même environnement chimique)
Multiplicité du signal = nombre de pics dans le signal	Nombre de protons H portés par les atomes de C voisins + 1 = nombre de pics C'est la règle du (n+1)uplet
Intégration	Nombre de protons H pour chaque signal (proportionnel à la hauteur du palier)
Valeur du déplacement chimique	Permet d'attribuer des groupes de H équivalents en cas d'ambiguïté (avec une table de valeurs)

Exemple de l'étude du spectre du méthanoate d'éthyle :



Déplacement chimique	Intégration	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Attribution
1,2 ppm	3 H	triplet	2	
4,1 ppm	2 H	quadruplet	3	
8,0 ppm	1 H	singulet	0	

Exercice II – L'estérification (8 points)

3. Extraction, purification et identification

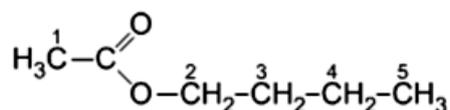
Le reste du mélange réactionnel contenu dans le ballon est versé dans une ampoule à décanter, puis lavé par différentes solutions aqueuses. On récupère la phase organique.

Des techniques de rectification et de purification, non décrites ici, permettent d'obtenir un **titre en ester** dans la phase organique finale, proche de **99%**.

L'analyse par spectroscopie RMN du proton d'un échantillon préparé selon le protocole précédent, permet d'accéder à sa formule développée.

ACCÈS CORRECTION

En analysant l'environnement chimique de chaque groupe de protons équivalents de la molécule, indiquer la multiplicité des signaux provenant des atomes d'hydrogène portés par les différents atomes de carbone.



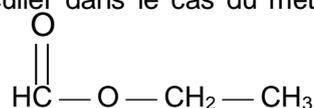
Formule semi-développée de l'éthanoate de butyle

EXERCICE II - D'UNE ODEUR ÂCRE À UNE ODEUR FRUITÉE (9 POINTS)

3. Identification d'esters

La distinction des esters par l'odeur peut être incertaine, en particulier dans le cas du méthanoate d'éthyle et de l'éthanoate de méthyle.

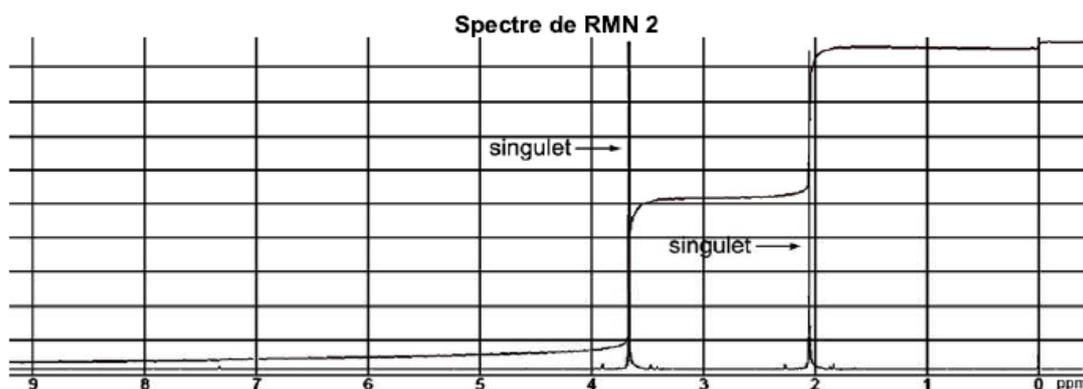
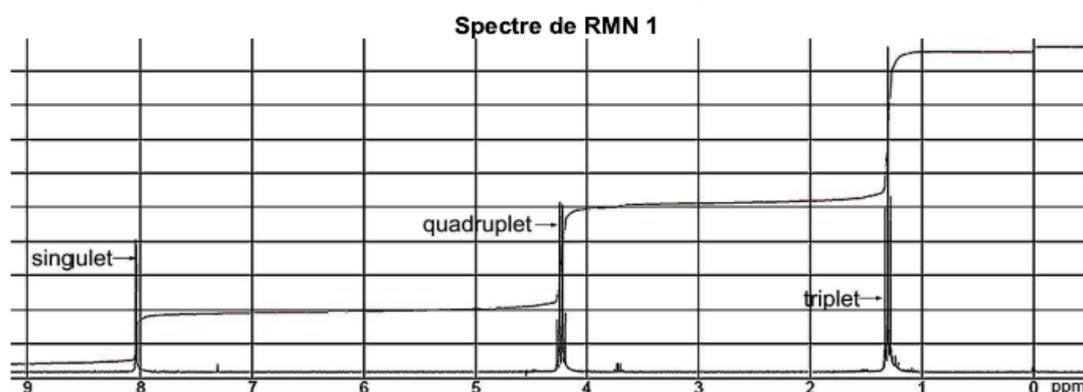
La formule semi-développée du méthanoate d'éthyle est :



3.1. Indiquer la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle.

3.3. Associer chacun des spectres du **document 3** à l'ester correspondant. Justifier.

Document 3. Spectres de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle et du méthanoate d'éthyle

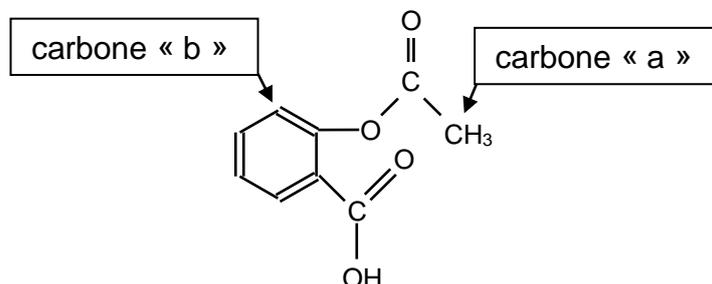


ACCÈS CORRECTION

2. Analyse spectrale des espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'aspirine

2.1. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

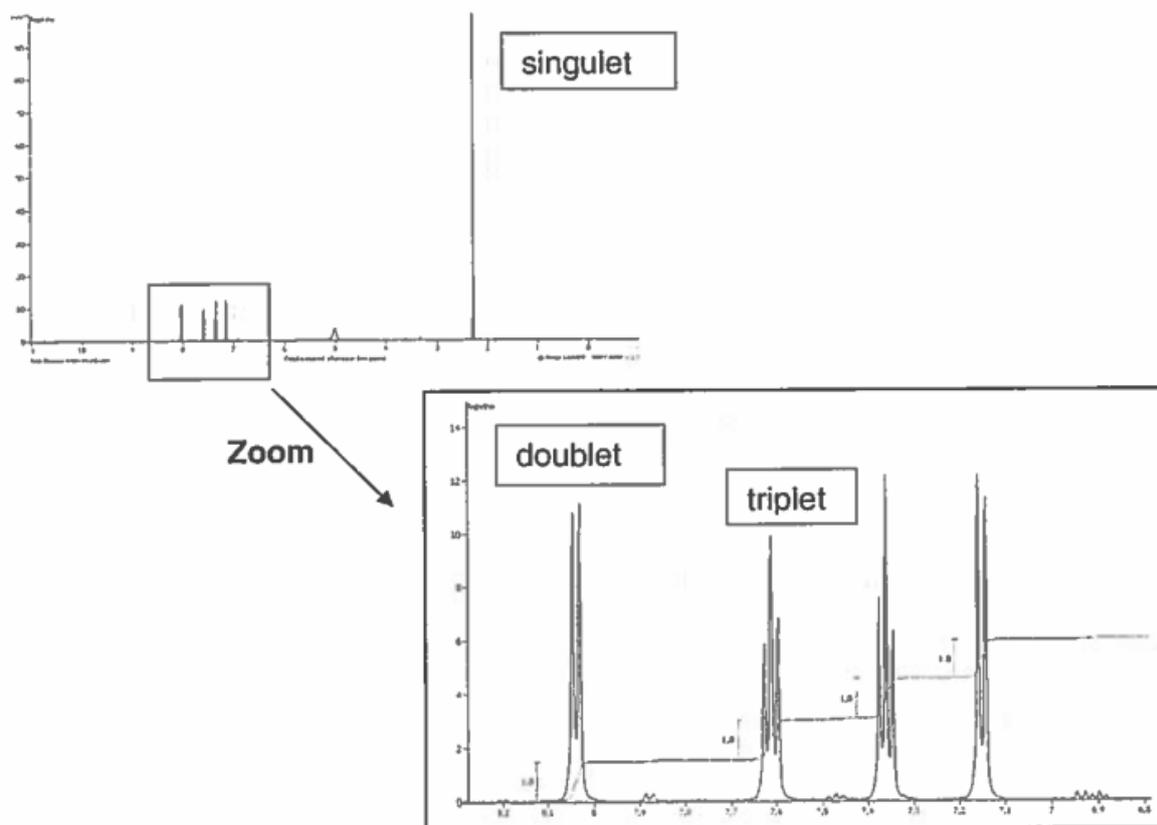
2.1.2. Deux carbone particuliers sont repérés par les lettres « a » et « b » dans la formule de la molécule d'aspirine reproduite ci-dessous :



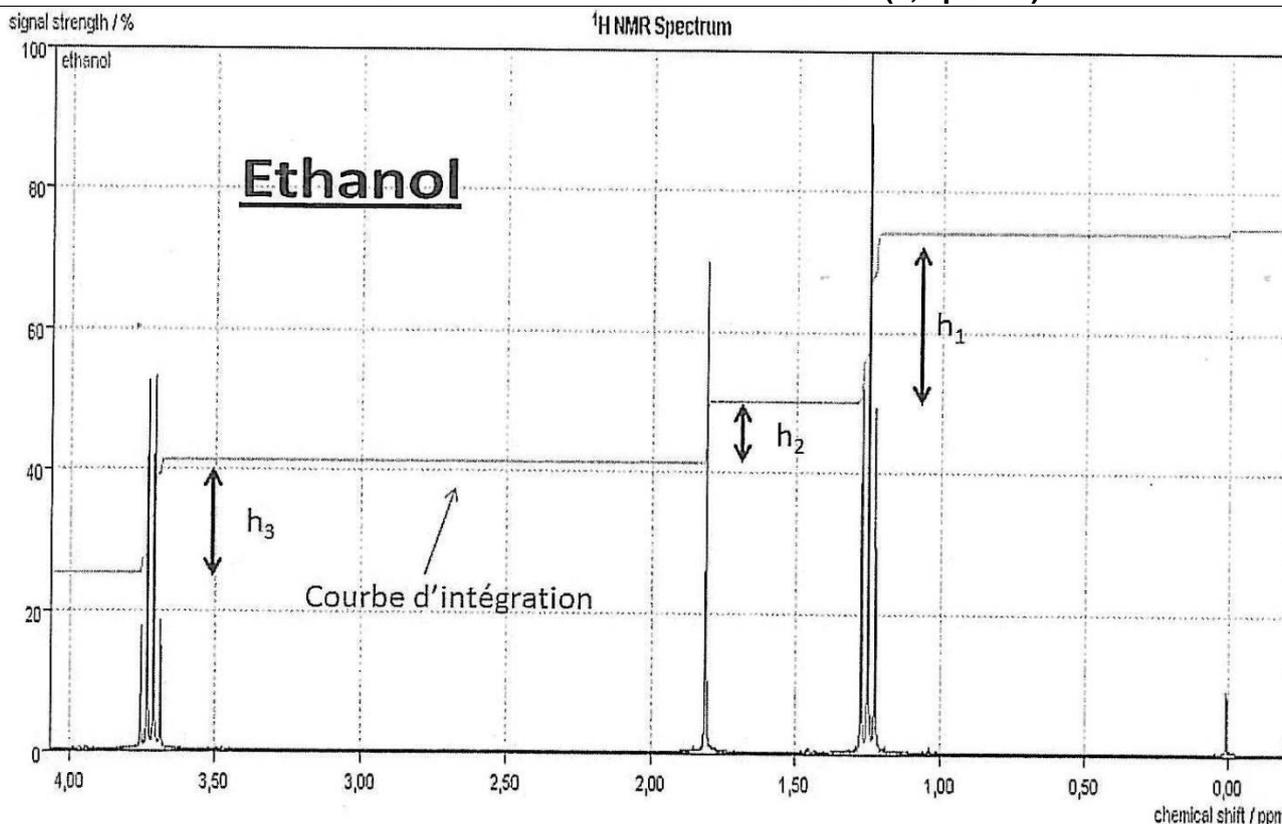
Expliquer pourquoi les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent au singulet du spectre RMN de la molécule d'aspirine reproduit dans le **document 2** ci-après.

Justifier de même que le doublet de ce spectre RMN correspond à l'atome d'hydrogène lié au carbone « b ».

Document 2 : spectre RMN de la molécule d'aspirine



EXERCICE II. LES DANGERS DE L'ALCOOL (7,5 points)



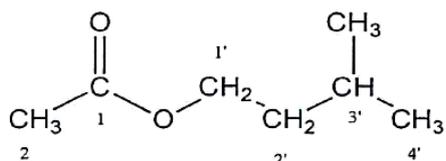
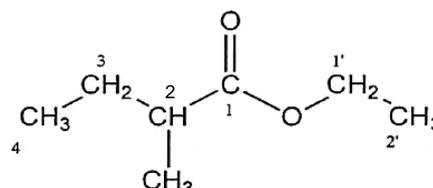
Document 3 : Spectre de RMN de l'éthanol

- 1.5. Le document 3 présente le spectre RMN de l'éthanol. En utilisant la courbe d'intégration, calculer les rapports h_1/h_2 et h_3/h_2 .
- 1.6. Utiliser les rapports calculés pour associer aux trois massifs du spectre, les groupes de protons équivalents de l'éthanol.
- 1.7. Le massif de pics situé au déplacement chimique 1,25 ppm se présente sous la forme d'un triplet. En utilisant la règle des (n+1)-uplets, justifier cette multiplicité en évoquant le nombre d'atomes d'hydrogène voisins.

ACCÈS CORRECTION

EXERCICE II – DES MOLÉCULES TÉMOINS DU MÛRISSEMENT DES POMMES (10 points)

Les molécules **A** et **B** présentent les formules semi-développées suivantes :

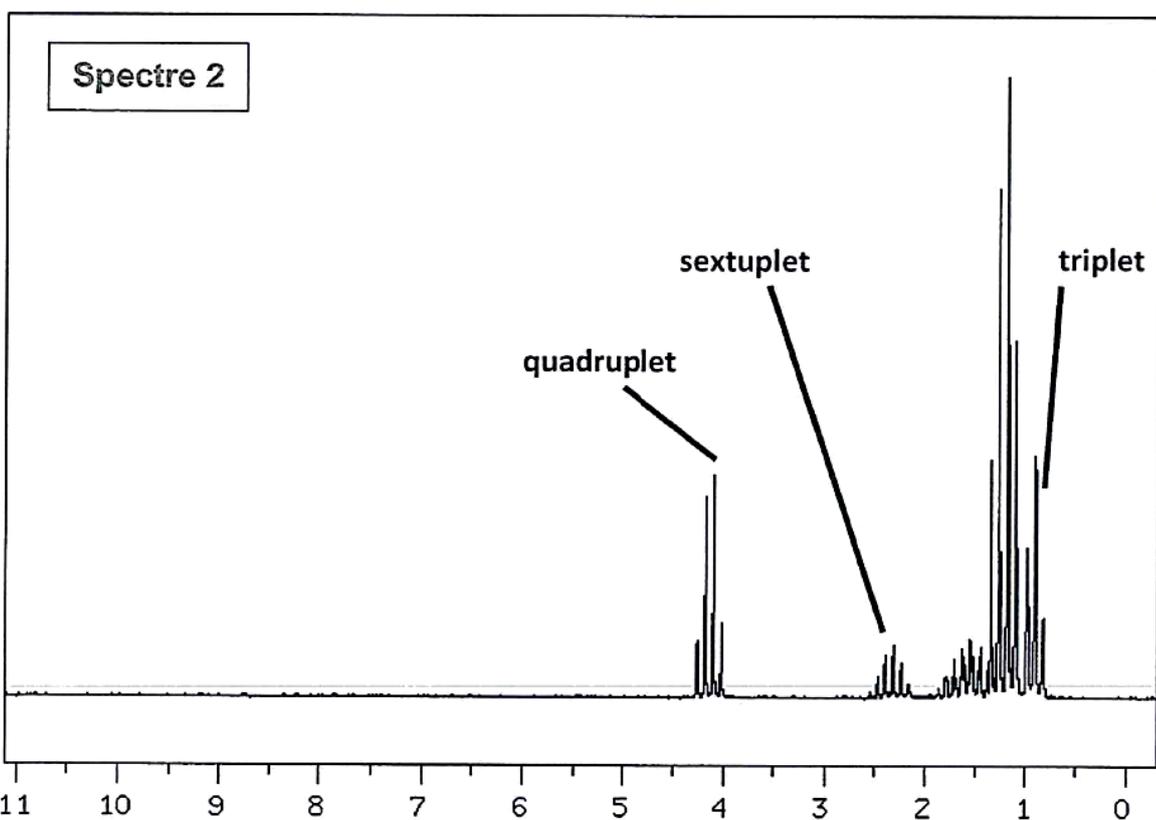
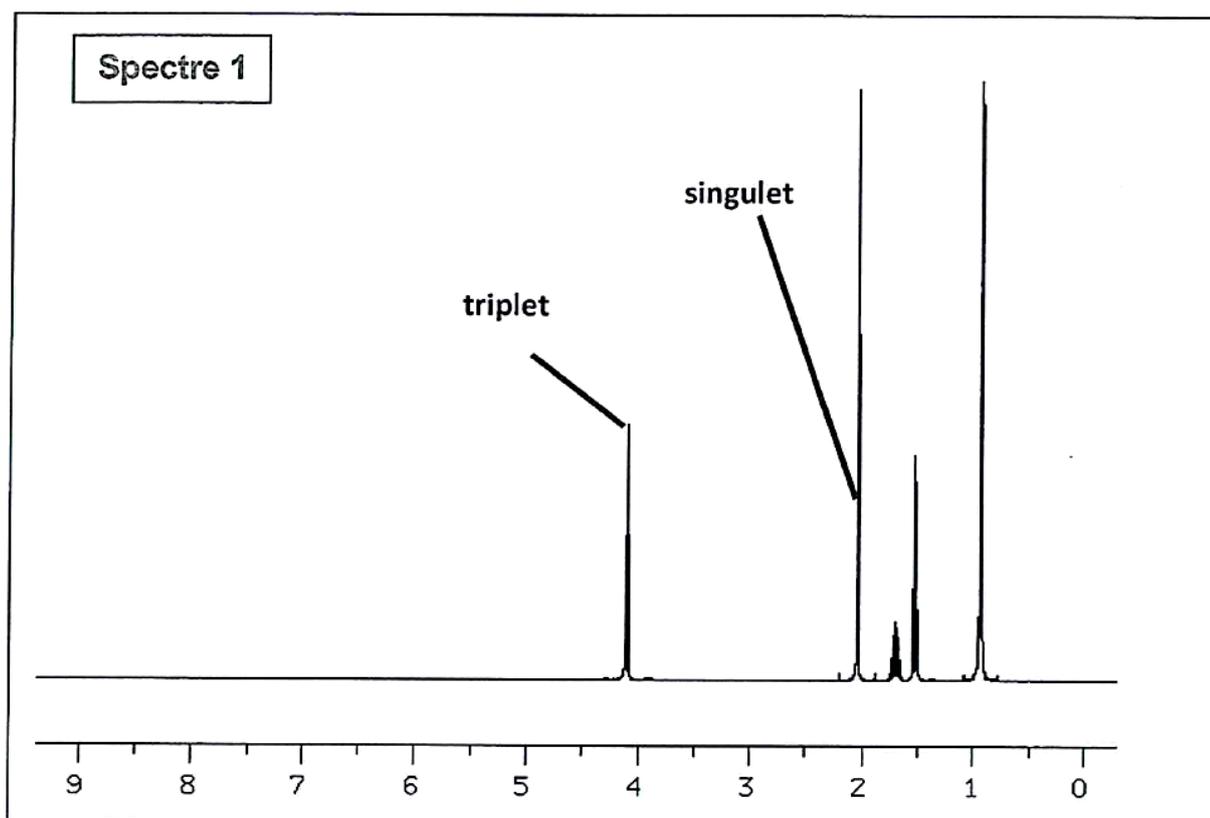
**A****B**3. Identification des molécules **A** et **B** à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ¹H.

On donne en **ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE** deux spectres RMN du proton ¹H correspondant aux molécules **A** et **B**.

3.1. Noter dans les tableaux donnés en **ANNEXE 3 À RENDRE AVEC LA COPIE** la multiplicité des hydrogènes proches des groupements -COO- des molécules **A** et **B**.

3.2. Associer alors les spectres 1 et 2 aux molécules **A** et **B**.

ANNEXE 2



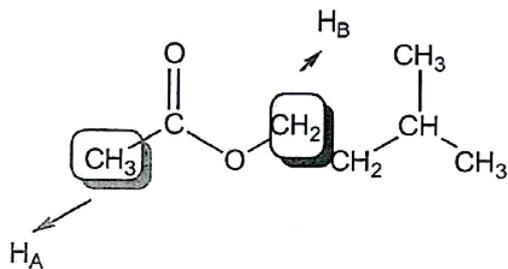
Données de RMN du proton ^1H : ordre de grandeur de déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

$-\text{CH}_2-\text{COOR}$: 2,4

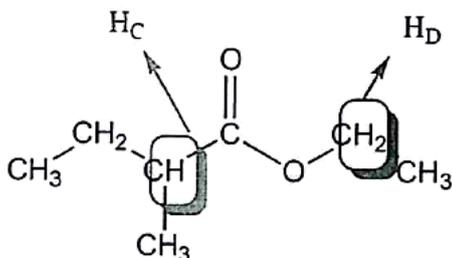
$-\text{CH}-\text{COOR}$: 2,4 – 2,7

$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$: 4,0 – 4,5

$-\text{CH}-\text{OCOR}$: 4,8

Molécule A :

Hydrogène	Multiplicité
H _A	
H _B	

Molécule B :

Hydrogène	Multiplicité
H _C	
H _D	

Extrait 6 Bac S 2015 Antilles Guyane

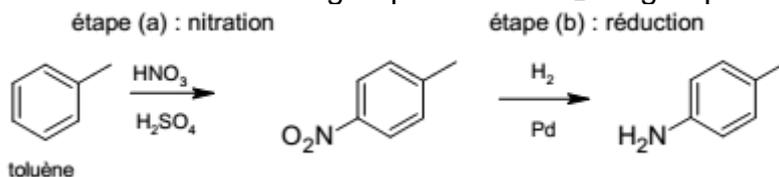
<http://labolycee.org>**EXERCICE II. SYNTHÈSE D'UN ANESTHÉSIQUE : LA BENZOCAÏNE (9 points)****4. Identification du produit formé**

4.2. Vérifier, à l'aide du spectre RMN du produit obtenu, que l'étape d'estérification de la benzocaïne s'est bien déroulée.

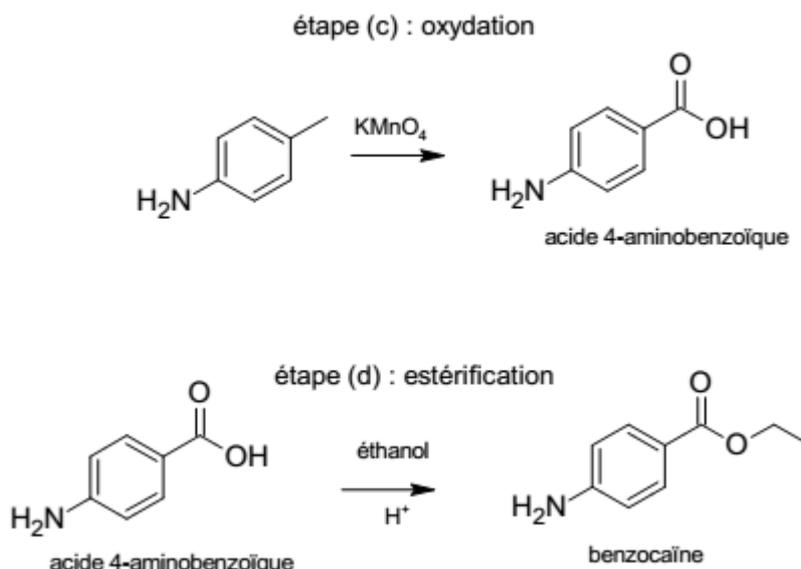
Document 1 : La synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne est préparée à partir du toluène en plusieurs étapes.

La première étape débute par une nitration du toluène, suivie par une hydrogénation catalytique en présence de palladium afin de réduire le groupe nitro $-\text{NO}_2$ en groupe $-\text{NH}_2$.



On procède ensuite à une oxydation sélective, par du permanganate de potassium, pour obtenir l'acide 4-aminobenzoïque, suivie d'une estérification pour obtenir la benzocaïne.



Adapté d'un ouvrage universitaire de chimie organique (J. Clayden & al. Chimie organique)

Document 3 : Analyse du produit obtenu

Spectre RMN du produit obtenu

Déplacements chimiques et intégration des signaux :

- 7,8 ppm pour 2H
- 6,6 ppm pour 2H
- 4,3 pour 2H
- 4,1 pour 2H correspondant à NH₂
- 1,3 pour 3H

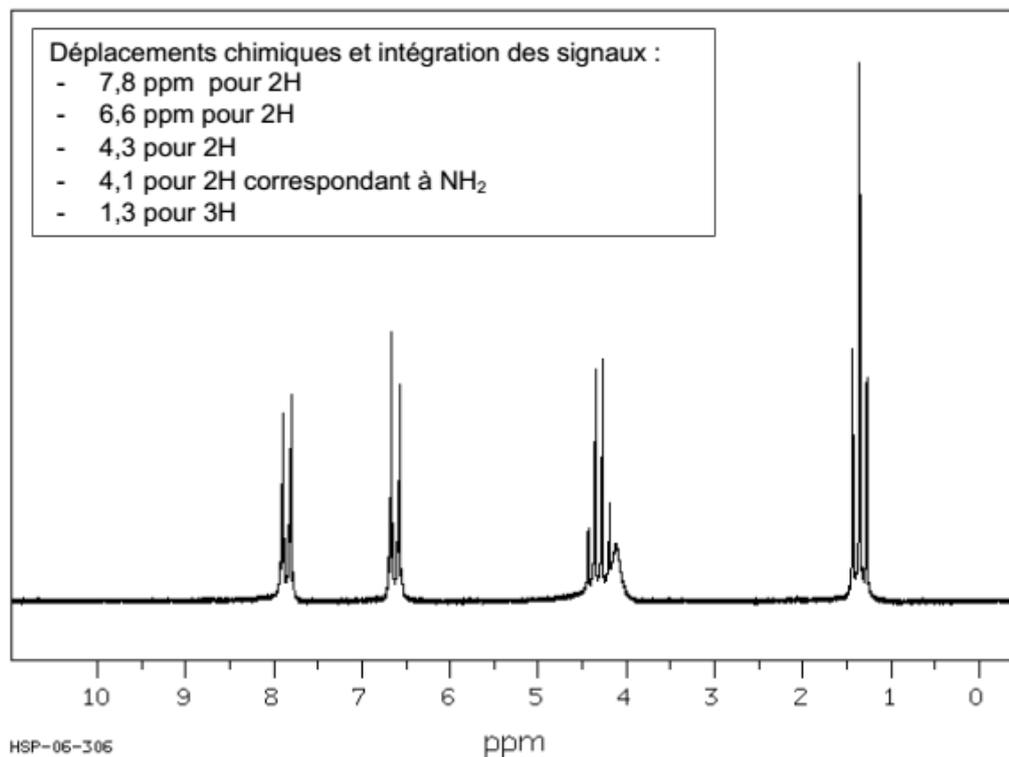
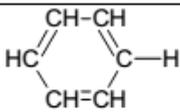


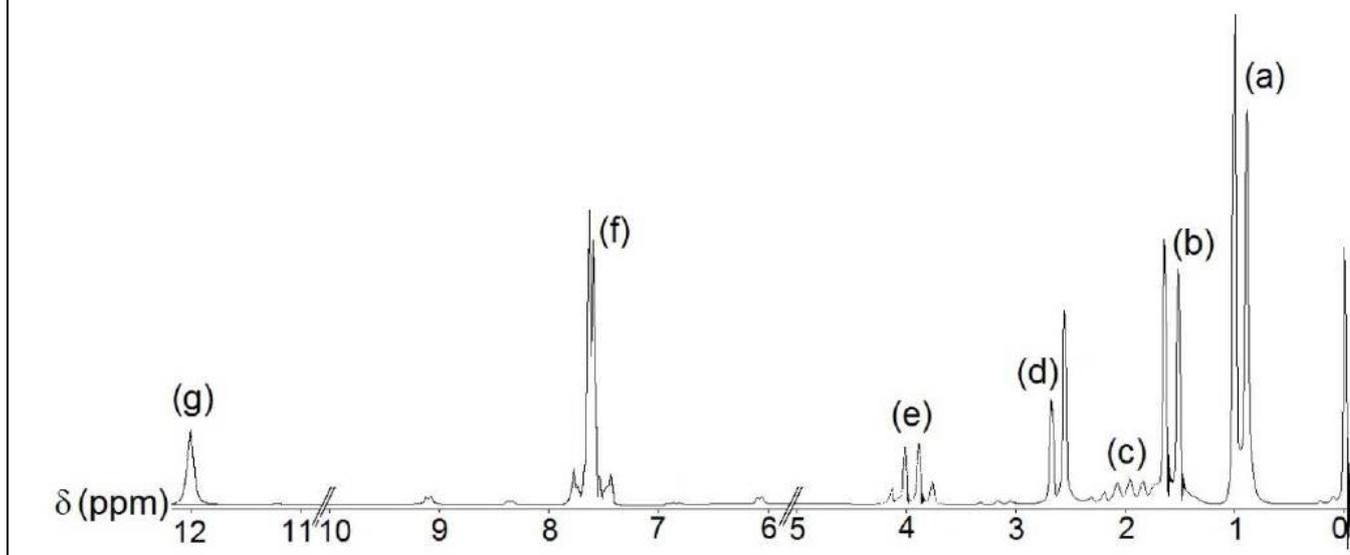
Table simplifiée de déplacements chimiques en RMN du proton :

Environnement des H	Déplacement chimique du proton (ppm)
R-H	0,7 - 2,0
	7,0 - 9,0
R-NH-	0,6 - 5,0
R-OH	1,0 - 5,2
C=C-H	4,5 - 6,0
R-O-C(R')-H	3,1 - 4,0
R-CO-O-CH- (esters)	3,7 - 4,8
R-CO-CH- (cétones)	2,2 - 2,7

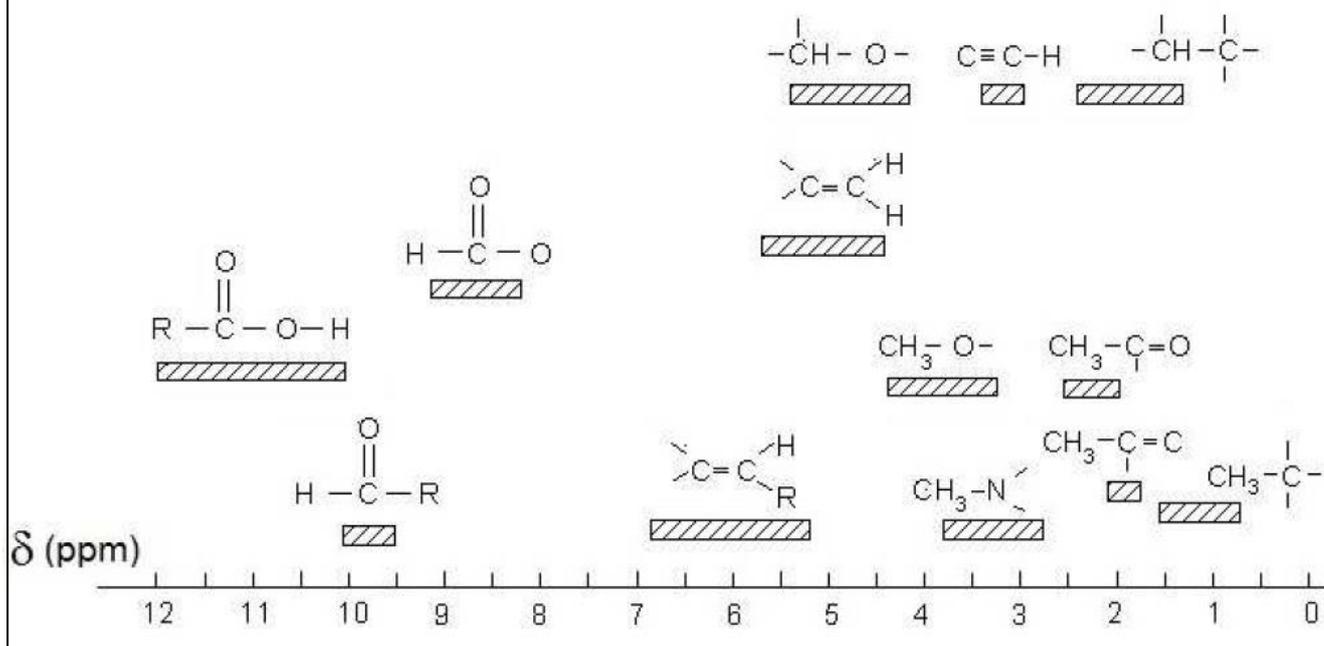
ACCÈS CORRECTION

Spectre RMN de l'ibuprofène

L'aire du doublet (a) est environ six fois supérieure à celle du singulet (g), c'est-à-dire que le saut de la courbe d'intégration est six fois plus grand pour (a) que pour (g).



Document 4

Déplacements chimiques δ en ppm (partie par million)

1.3.2. Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène de la **figure 4 de l'annexe ci-après**, entourer le ou les atomes d'hydrogène associés au signal (g) du spectre RMN.

Justifier votre réponse à l'aide du document 4.

1.3.3. Le signal (g) est un signal singulet. Expliquer pourquoi.

1.3.4. Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène de la **figure 5 de l'annexe ci-après**, entourer le ou les atomes d'hydrogène associés au signal (a) du spectre RMN.

Justifier votre réponse.

1.3.5. Le signal (a) est un doublet. Justifier cette multiplicité.

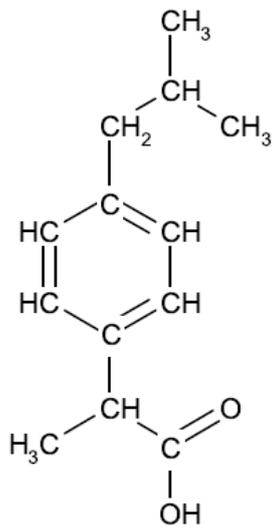


Figure 4 (question 1.3.2.)

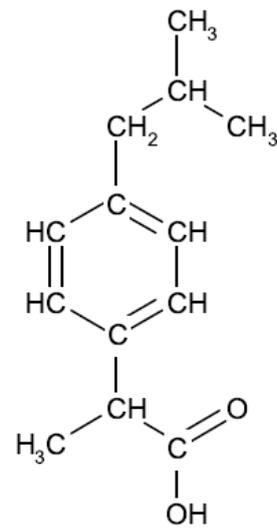


Figure 5 (question 1.3.4.)

3. Extraction, purification et identification.**(5x0,25 pts)**

On applique la règle des (n+1)uplet où n représente le nombre d'atomes d'hydrogène voisins.

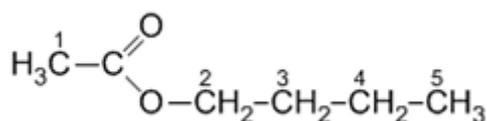
Les protons portés par l'atome de carbone 1 n'ont pas d'atomes d'hydrogène voisins. Le signal correspondant est un singulet.

Les protons portés par l'atome de carbone 2 ont deux atomes d'hydrogène voisins. Le signal correspondant est un triplet.

Les protons portés par l'atome de carbone 3 ont quatre atomes d'hydrogène voisins. Le signal correspondant est un quintuplet.

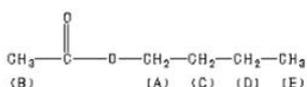
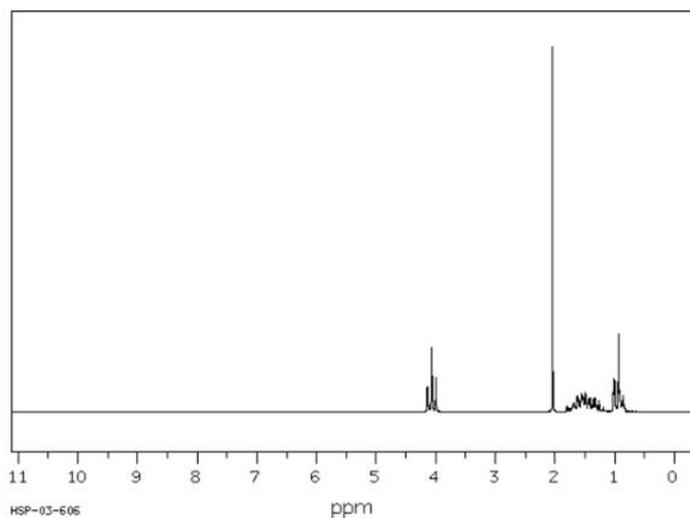
Les protons portés par l'atome de carbone 4 ont cinq atomes d'hydrogène voisins. Le signal correspondant est un hexuplet.

Les protons portés par l'atome de carbone 5 ont deux atomes d'hydrogène voisins. Le signal correspondant est un triplet.

Remarque :

Voici le spectre de RMN réel de cette molécule.

butyl acetate



Assign.	Shift (ppm)
A	4.062
B	2.038
C	1.60
D	1.39
E	0.943

On y trouve effectivement le triplet pour le carbone n°2 à 4,06 ppm et le singulet à 2,04 ppm pour le carbone n°1, voire le triplet à 1,0 ppm pour le carbone n°5 ; par contre on a un massif autour de 1,5 ppm qui ne correspond ni à un quintuplet ni à un hexuplet.

Pour les professeurs « Autoformation à la Résonance Magnétique Nucléaire du proton »

http://www.unice.fr/cdiac/cours/rmn_web/c_rmn.htm

Extrait 2 Correction

[RETOUR ÉNONCÉ](#)

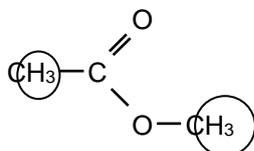
3. Identification des esters.

3.1. Molécule d'éthanoate de méthyle :

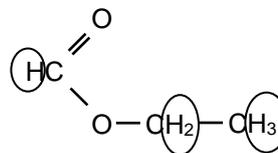
3.3. La molécule d'éthanoate de méthyle présente deux groupes d'atomes d'hydrogène équivalents, donc son spectre présente deux signaux alors que la molécule de méthanoate d'éthyle présente trois groupes d'atomes d'hydrogène équivalents, soit trois signaux.

Le spectre de RMN 1 correspond au méthanoate d'éthyle et le spectre de RMN 2 à l'éthanoate de méthyle.

éthanoate de méthyle



méthanoate d'éthyle



Extrait 3 Correction

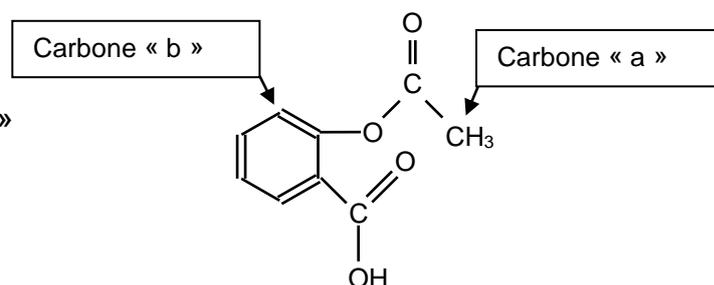
[RETOUR ÉNONCÉ](#)

2. Analyse spectrale des espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'aspirine

2.1. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

2.1.2. Carbone « a »

(0,25 pt) Le carbone voisin du carbone « a » ne possède pas d'atomes d'hydrogène, donc les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent à un singulet.



Carbone « b »

(0,25 pt) Le carbone « b » a deux carbones voisins, l'un porteur d'un atome d'hydrogène, l'autre n'en portant pas donc l'hydrogène du carbone « b » correspond à un doublet.

Extrait 4 Correction

[RETOUR ÉNONCÉ](#)

1.5. Sur le document 3, on mesure $h_1 = 2,0$ cm, $h_2 = 0,7$ cm, $h_3 = 1,3$ cm.

$$\frac{h_1}{h_2} = 2,9 \quad \frac{h_3}{h_2} = 1,9$$

Si l'on ne conserve qu'un seul chiffre significatif, on obtient $\frac{h_1}{h_2} = 3$ et $\frac{h_3}{h_2} = 2$.

1.6. Le massif associé à h_1 correspond à un nombre « x » d'atomes d'hydrogène trois fois supérieur à celui « y » du massif associé à h_2 . Donc $x = 3y$.

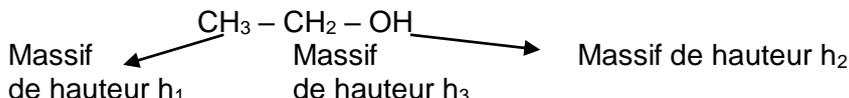
Et celui associé à h_3 correspond à un nombre « z » d'atomes d'hydrogène double à celui « y » du massif associé à h_2 . Donc $z = 2y$.

La molécule d'éthanol comporte 6 atomes d'hydrogène, donc $x + y + z = 6$.

$$3y + y + 2y = 6$$

On en déduit que $y = 1$.

Finalement $x = 3$ et $z = 2$.



Massif de hauteur h_1

$\delta = 1,25$ ppm

Massif de hauteur h_3

Massif de hauteur h_2

1.7. Les 3 atomes d'hydrogène dont le déplacement vaut 1,25 ppm possèdent 2 atomes d'hydrogène voisins, ainsi la règle des (n+1)-uplets permet de comprendre que ce massif est un triplet.

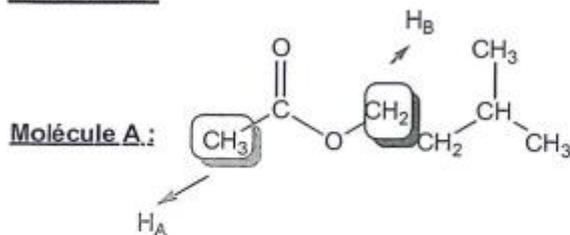
Extrait 5 Correction

[RETOUR ÉNONCÉ](#)

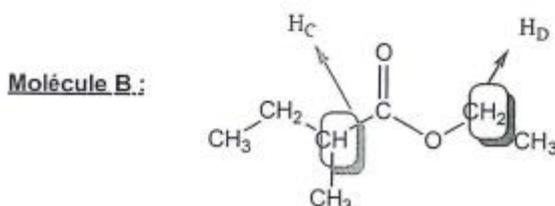
3. Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ^1H .

3.1. (0,5 pt) La multiplicité des signaux dépend du nombre n d'atomes hydrogène portés par les atomes de carbone voisins. Le nombre de pics dans un signal est égal à $n+1$.

ANNEXE 3



Hydrogène	Multiplicité
H_A	Singulet
H_B	Triplet



Hydrogène	Multiplicité
H_C	Hexuplet = Sextuplet
H_D	Quadruplet

3.2. (0,25 pt) Le spectre 1 présente un singulet or aucun atome H de la molécule B ne donne de singulet. Ce spectre 1 correspond à la molécule A.

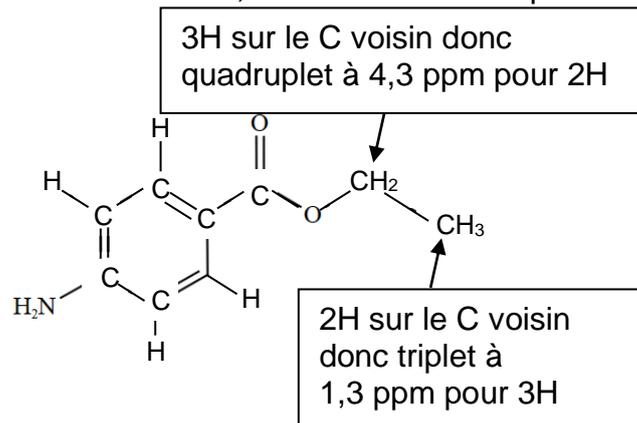
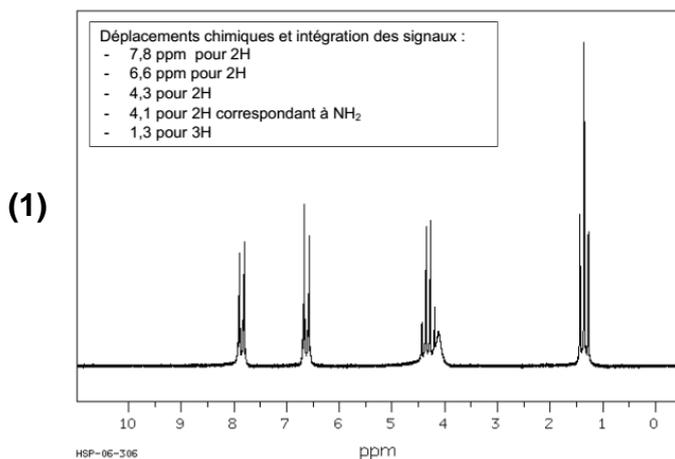
Le spectre 2 présente un sextuplet de déplacement chimique $\delta \approx 2,4$ ppm qui correspond aux H_C et qui est en conformité avec le tableau de données ($\text{CH}-\text{COOR}$).

La molécule B correspond au spectre 2.

Extrait 6 Correction

[RETOUR ÉNONCÉ](#)

4.2. Si l'estérification de l'acide 4-aminobenzoïque s'est bien déroulée, on doit obtenir le spectre de RMN de la benzocaïne.



Les signaux caractéristiques du groupe éthyle de l'ester sont présents et permettent de conclure que l'estérification s'est bien déroulée.

1.3.2. (0,5 pt) Le signal (g) est un singulet ayant un déplacement à 12 ppm, ce qui caractérise l'hydrogène du groupement OH du groupe carboxyle.

1.3.3. (0,25 pt)

L'hydrogène d'un groupe hydroxyle n'est pas couplé avec d'autres H, le pic correspondant sera donc un singulet.

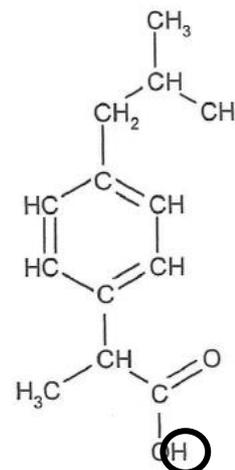


Figure 4 (question 1.3.2)

1.3.4. (1pt) Le signal (a) a un déplacement d'environ 1 ppm, ce qui correspond à des hydrogène d'un groupement CH₃; de plus l'intégration indique six fois plus d'atomes d'hydrogène que pour le pic (g), il s'agit donc des deux groupements CH₃ présents dans la molécule.

Remarque : Ce méthyle ne doit pas être pris en compte l'intégration indiquerait trois fois plus d'atomes hydrogène que pour le pic (g)

1.3.5. (0,25 pt) Le carbone voisin des deux groupements CH₃ est porteur d'un seul hydrogène, le spectre RMN montrera un doublet conformément à la règle du (n+1)-uplet.

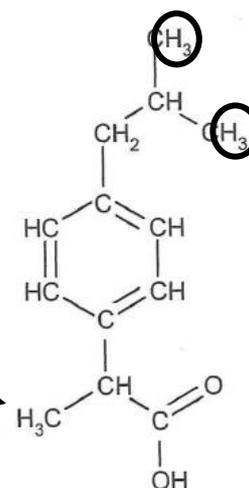


Figure 5 (question 1.3.4)