

POLY D'EXERCICES (RMN MCP)

Exercice 1

On donne $\gamma_H = 2.67519 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ et $\gamma_C = 6.726 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

Un spectromètre est réglé pour observer le proton à la fréquence de 250MHz.

- (1) Calculer la valeur de l'induction B_0 correspondante.
- (2) Déterminer la fréquence ν_C de l'émetteur-récepteur ('sonde') utilisé pour observer la résonance du carbone-13 dans cette même induction B_0 .
- (3) Le noyau aluminium-27 résonne à 65.13MHz pour l'induction B_0 précédente. Calculer la nouvelle valeur à laquelle il faut régler l'induction B_0 pour pouvoir observer ce noyau en utilisant la sonde à fréquence constante ν_C .

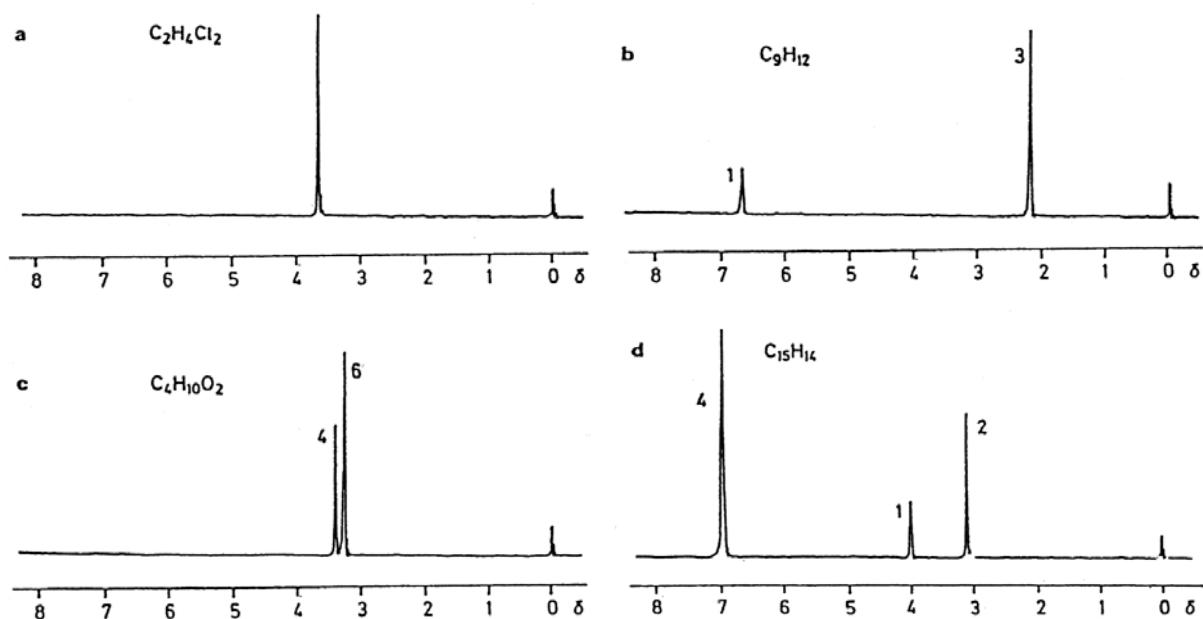
Exercice 2

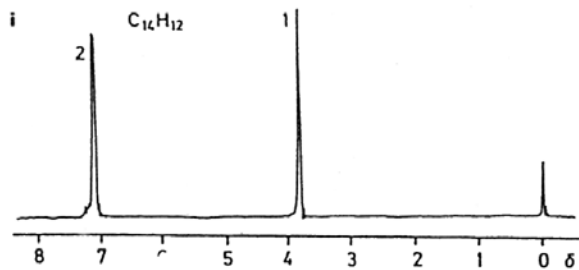
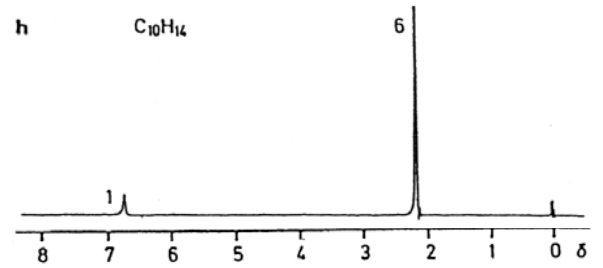
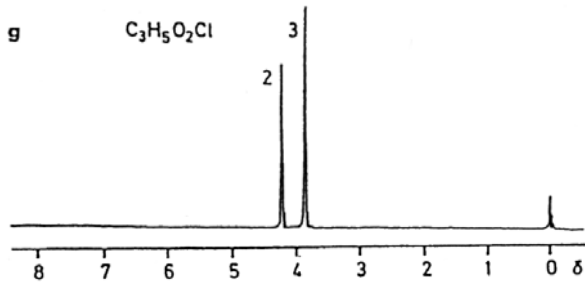
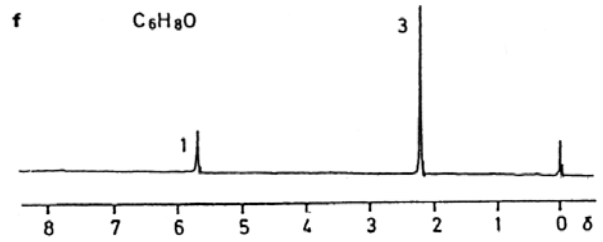
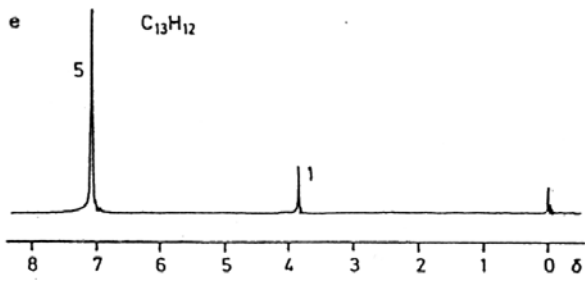
L'hydrogène a trois isotopes : H, D, T, de masses atomiques 1, 2 et 3 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de rapports gyromagnétiques ($26.7519, 4.1064$ et 28.5336) $\cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

- (1) Les nombres de spin de ces trois noyaux sont, soit $\frac{1}{2}$, soit 1. Préciser la valeur à attribuer à chacun d'entre eux.
- (2) Dans une induction B_0 , le proton a une fréquence de résonance de 90MHz. Trouver celles du deutéron et du triton.
- (3) Deux raies protoniques, l'une d'un composé échantillon E, l'autre d'une substance de référence R, sont distantes de 470Hz à la fréquence de travail de 90MHz. Quelle est la valeur du déplacement chimique δ en ppm de l'échantillon E par rapport à la référence R ?
- (4) Les substances E et R sont deutériées et observées en RMN du deutérium avec toujours la même induction B_0 . Peut-on prédire le déplacement chimique observé (en ppm et en Hz) ?
- (5) Même question avec des substances E et R tritiées.

Exercice 3

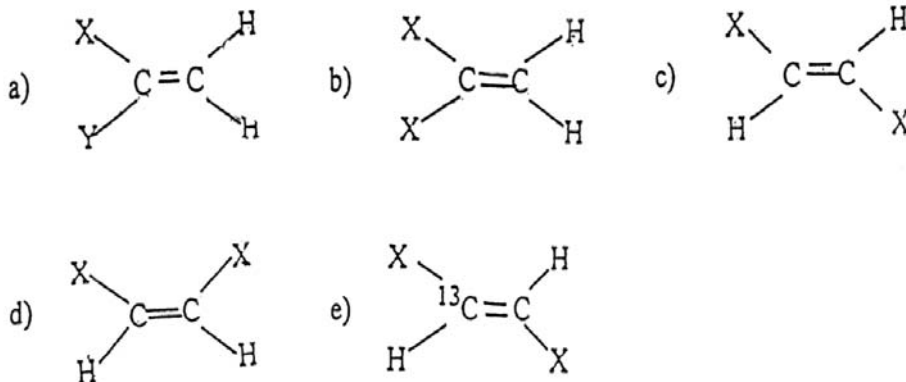
Déterminer les formules développées des molécules dont les spectres RMN sont présentés ci-dessous. Commenter les déplacements chimiques observés.





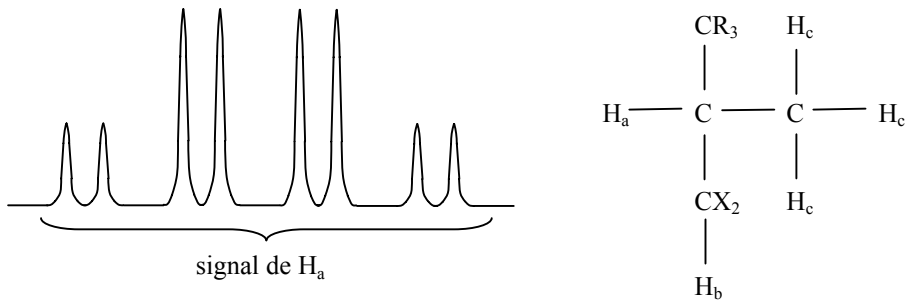
Exercice 4

Quelle est l'allure des spectres protoniques des composés ci-dessous (X et Y dépourvus de spin) ? Sauf indication contraire C indique un carbone 12.



Quelle est en réalité l'allure du spectre protonique d'un échantillon de molécule b) si l'on tient compte de l'abondance naturelle en ^{13}C ?

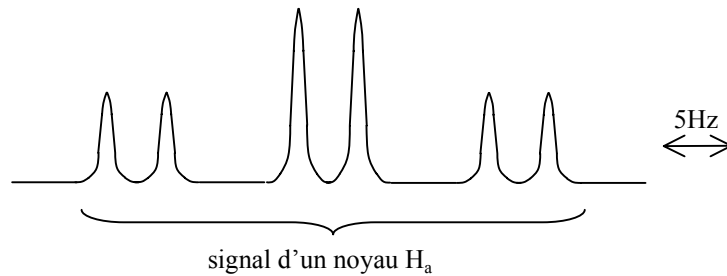
Exercice 5



Quelle est la conclusion correcte ? (expliquer)

- $J_{ab} > J_{ac}$
- $J_{ab} = J_{ac}$
- $J_{ab} < J_{ac}$

Exercice 6

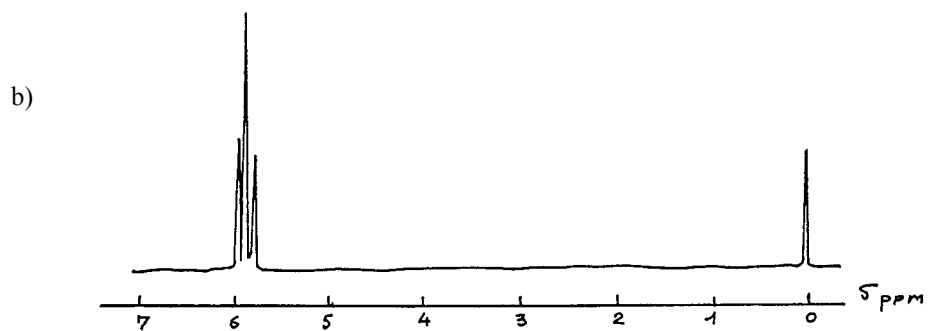
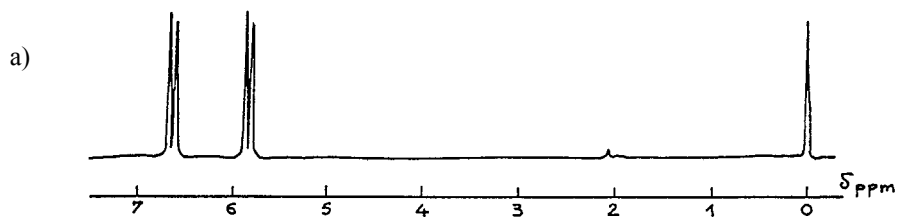


Le noyau H_a est en interaction avec des noyaux de spin $\frac{1}{2}$:

- Combien y a-t-il de noyaux en interaction avec H_a ?
- Quelle(s) est(sont) la(les) constante(s) de couplage correspondante(s) ?

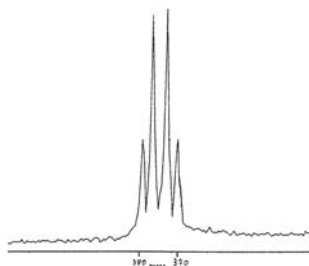
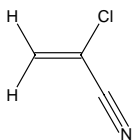
Exercice 7

Trouver les deux isomères de formule brute $C_2HF_2Cl_3$ dont les spectres figurent ci-dessous. Donner l'allure des spectres ^{19}F de ces deux isomères.



Exercice 8

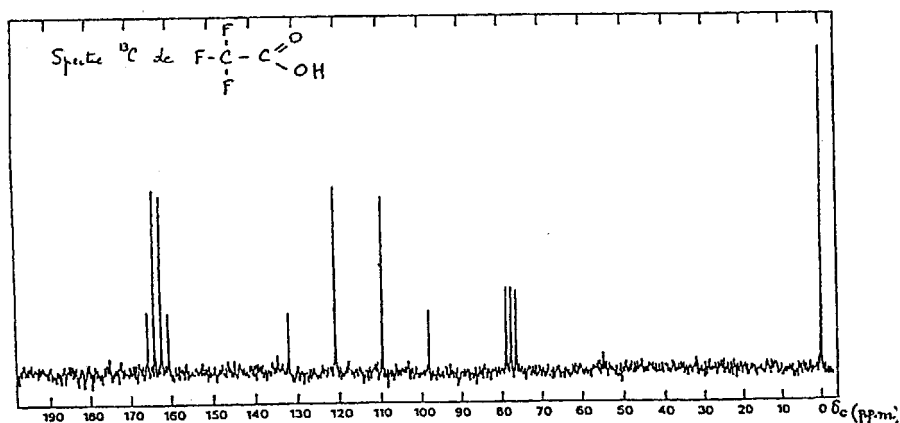
Interpréter le spectre ^1H du 2-chloroacrylonitrile obtenu à 60MHz. Donner les fréquences et les constantes de couplage. Les fréquences des pics sont respectivement de 369.7Hz, 372.4Hz, 376.8Hz et 379.5Hz.



Exercice 9

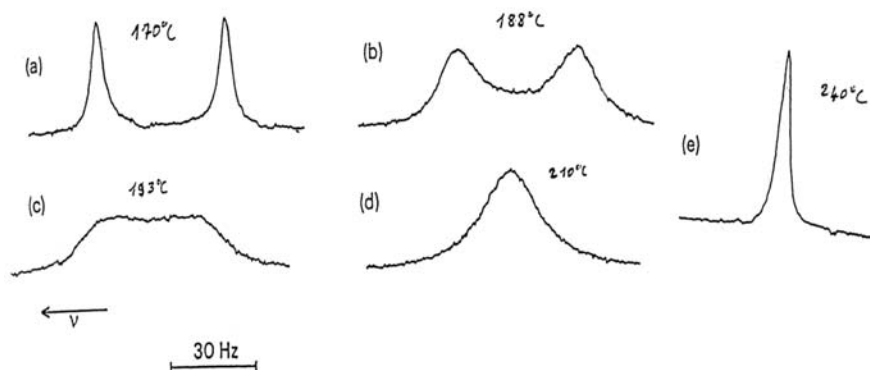
A la fréquence de 25,14 MHz, la figure ci-dessous représente le spectre du carbone-13, en abondance naturelle de l'acide trifluoroacétique en solution dans du chloroforme deutérié (CDCl_3), le TMS étant employé comme référence interne.

- Expliquer pourquoi le solvant (massif à 78 ppm) donne trois pics d'égale intensité. Quelle constante de couplage peut-on alors mesurer ?
- Interpréter le reste du spectre : mesurer les différents déplacements chimiques δ et les constantes de couplages $^1J_{^{13}\text{C-F}}$ et $^2J_{^{13}\text{C-F}}$.
- Ce spectre est enregistré sans découplage large-bande du proton. Néanmoins, aucun couplage carbone-13-proton n'est visible. Pourquoi ?
- Donner l'allure schématique du spectre observé en RMN du fluor-19 en tenant compte des différents isotopomères dus à la présence éventuelle du carbone-13.



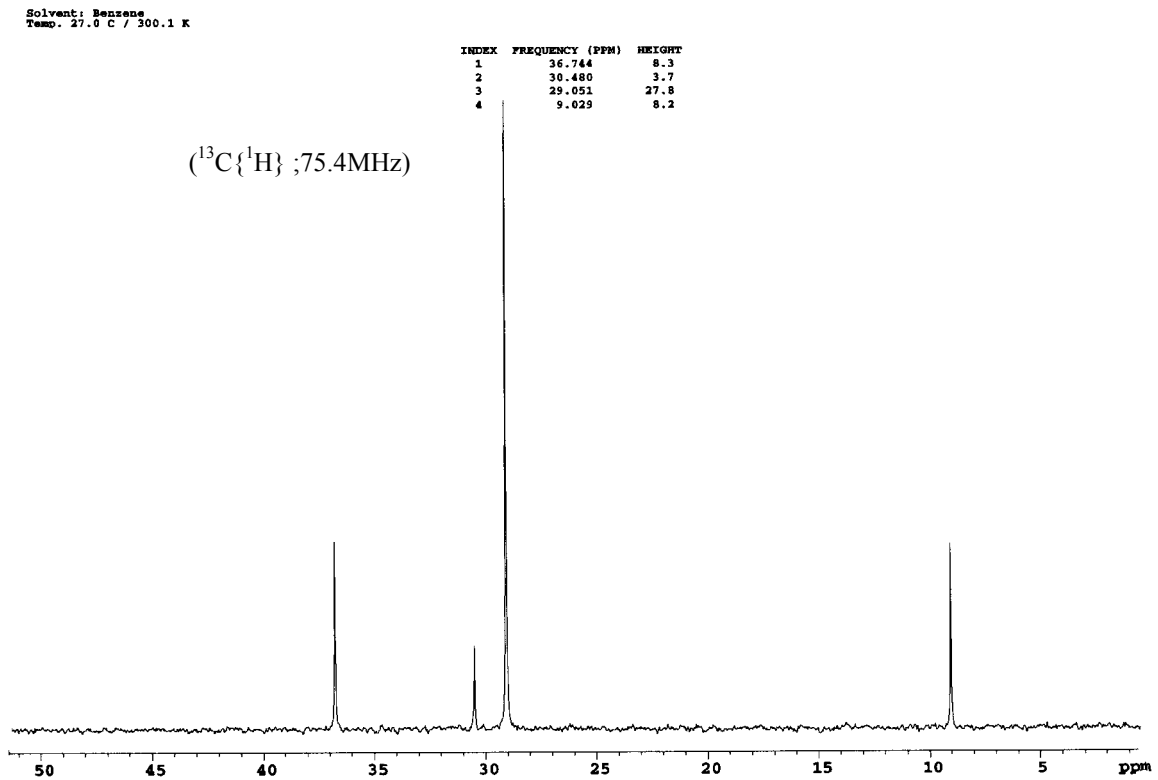
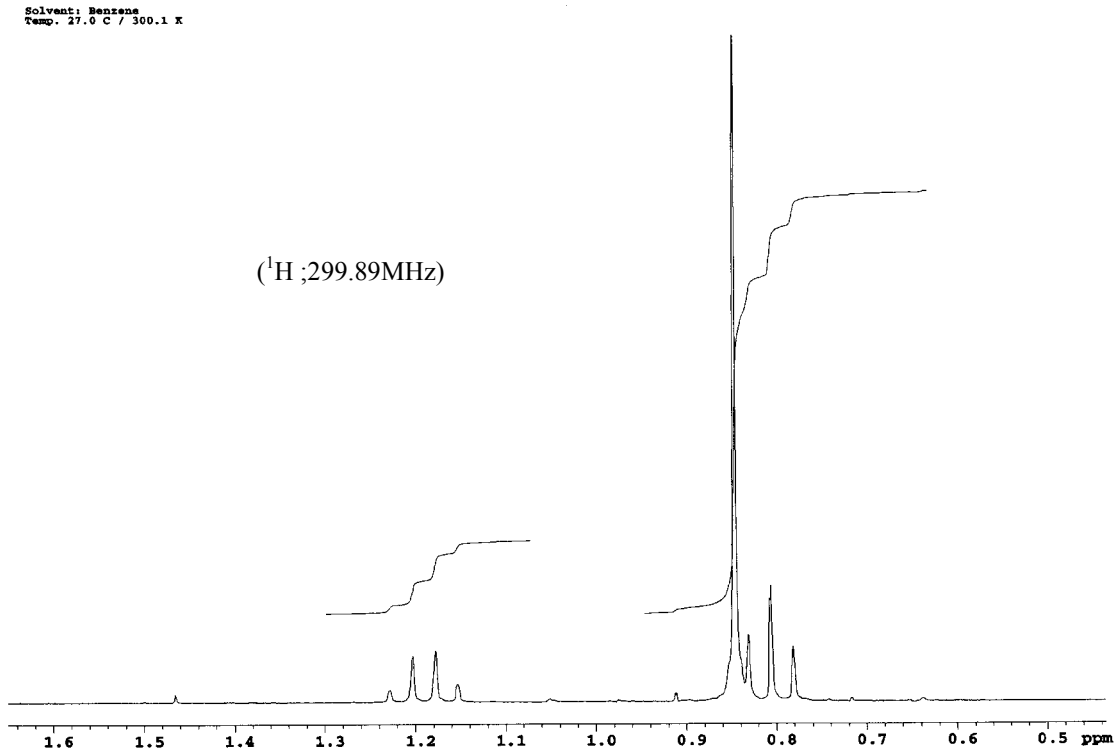
Exercice 10

Ci-dessous sont présentés les spectres ^1H obtenus à diverses températures pour le composé $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Interpréter.



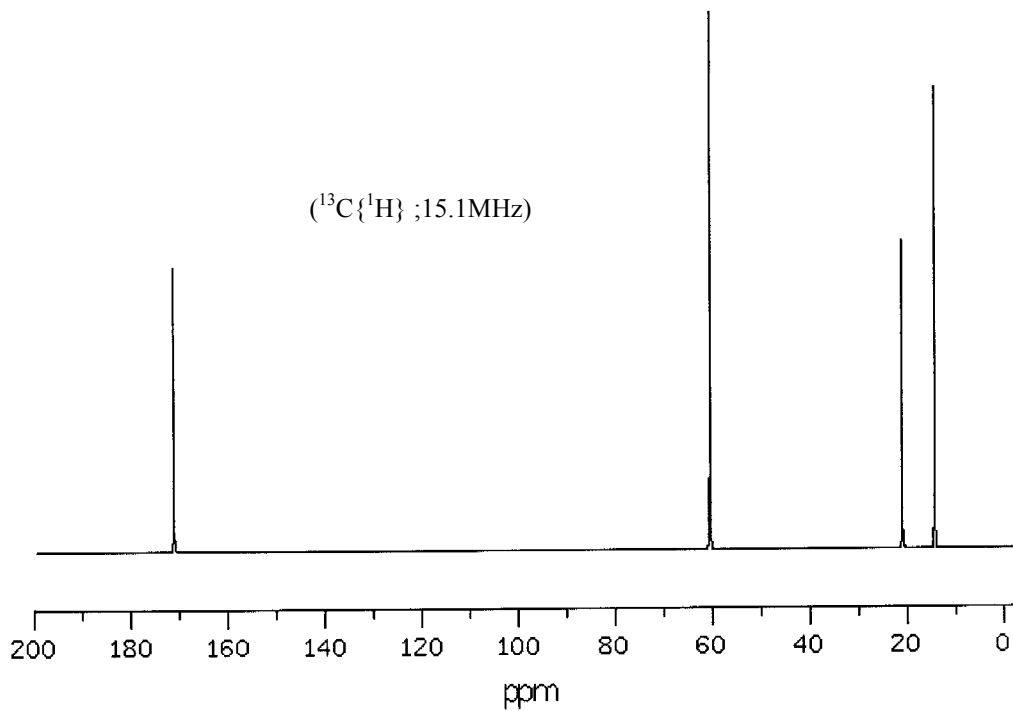
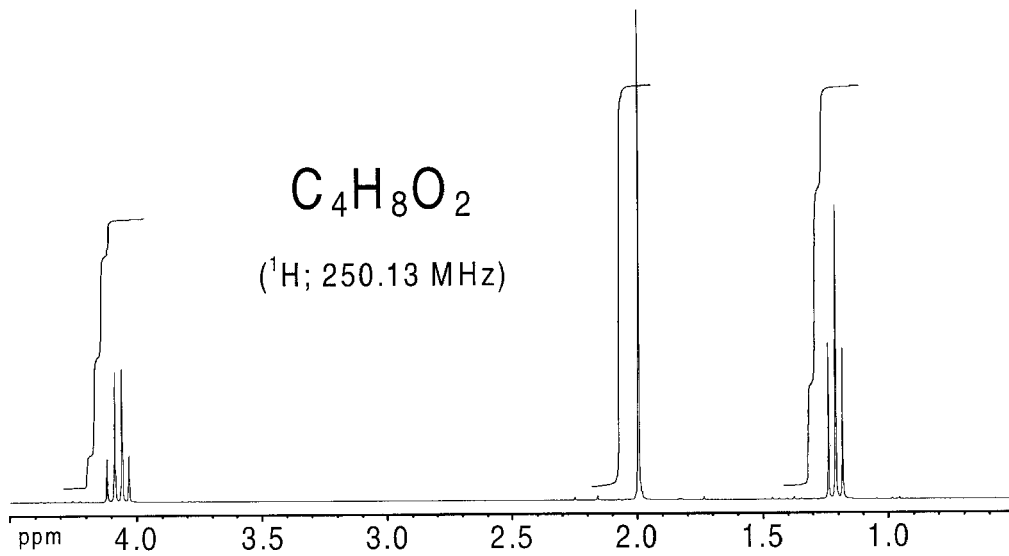
Exercice 11

Déterminer la structure du produit de formule brute C_6H_{14} , dont les spectres 1H et ^{13}C découplé du proton sont présentés ci-dessous.



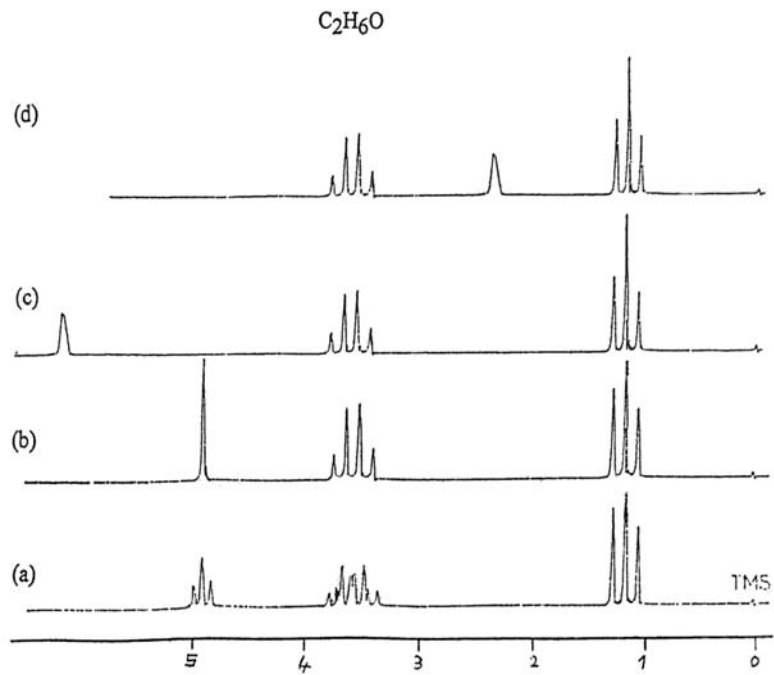
Exercice 12

Déterminer la structure du produit de formule brute $C_4H_8O_2$, dont les spectres 1H et ^{13}C découplé du proton sont présentés ci-dessous.



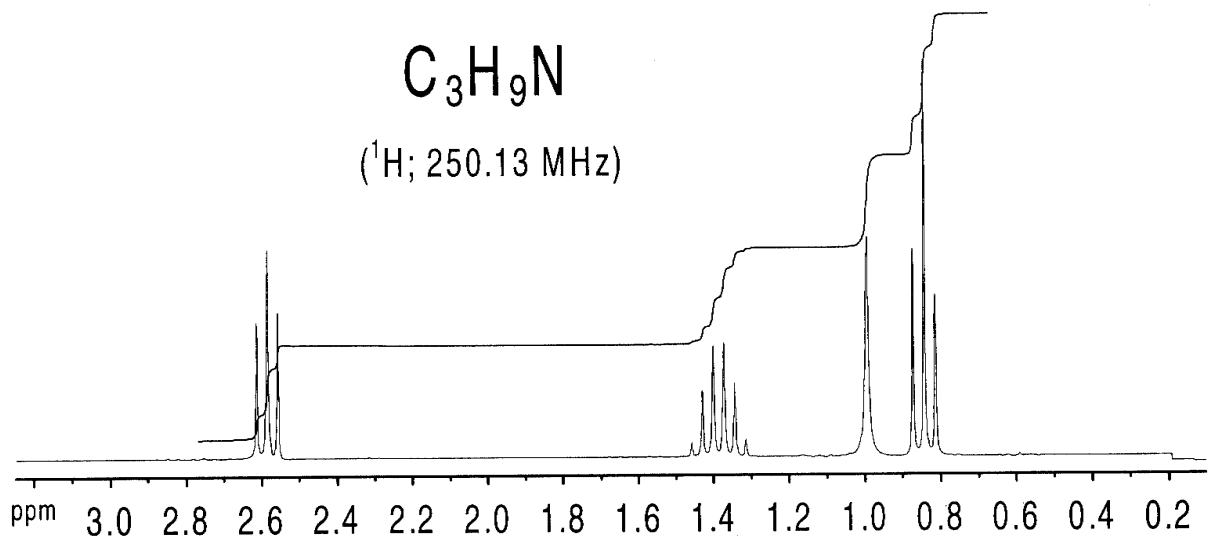
Exercice 13

Ci-dessous sont présentés quatre spectres ^1H du même composé : (a) produit pur, (b) en présence d'une trace de CF_3COOH , (c) en présence de 10% de CF_3COOH , (d) dilué dans CdCl_2 . Expliquer les différences observées.



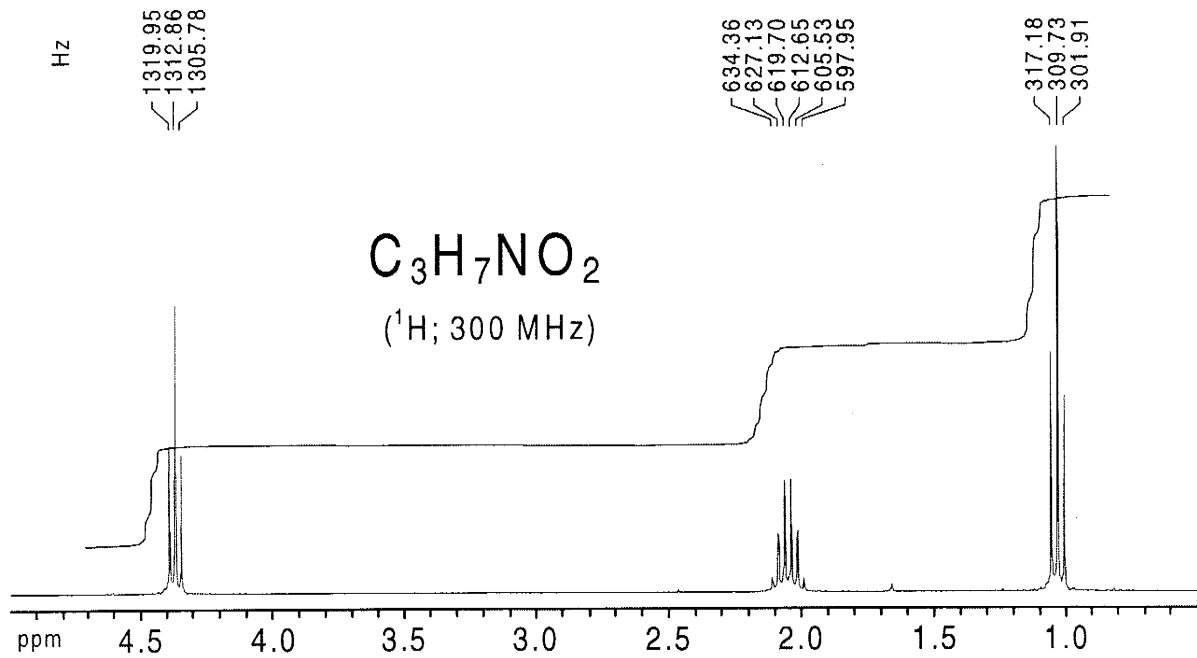
Exercice 14

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



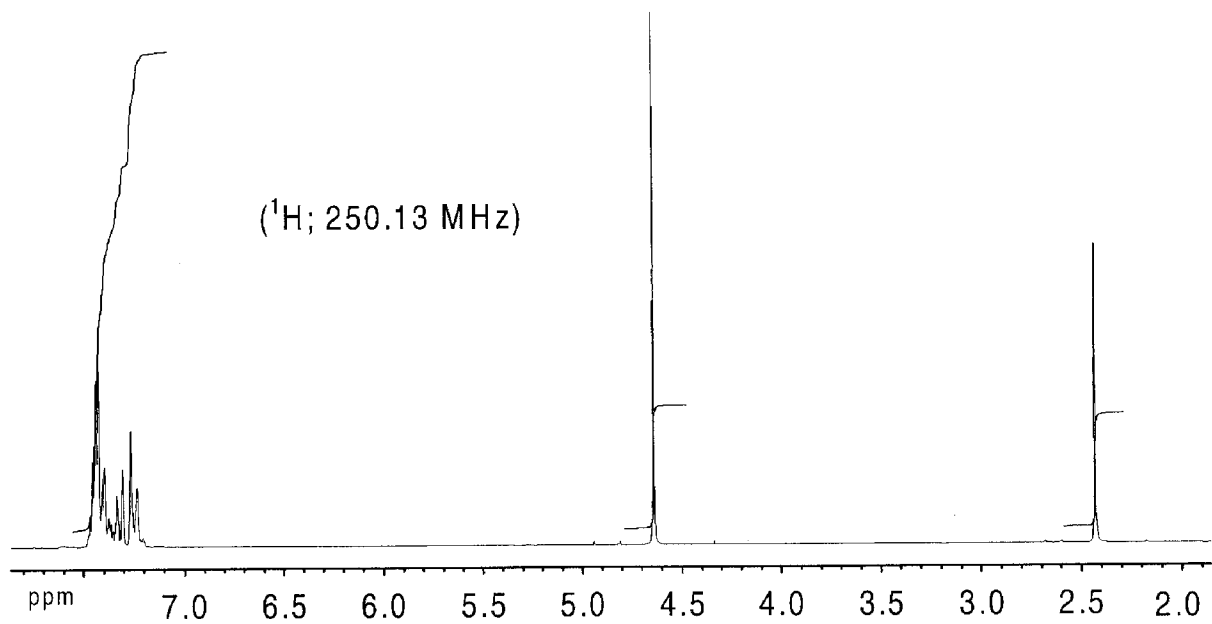
Exercice 15

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets, et mesurer les constantes de couplage.



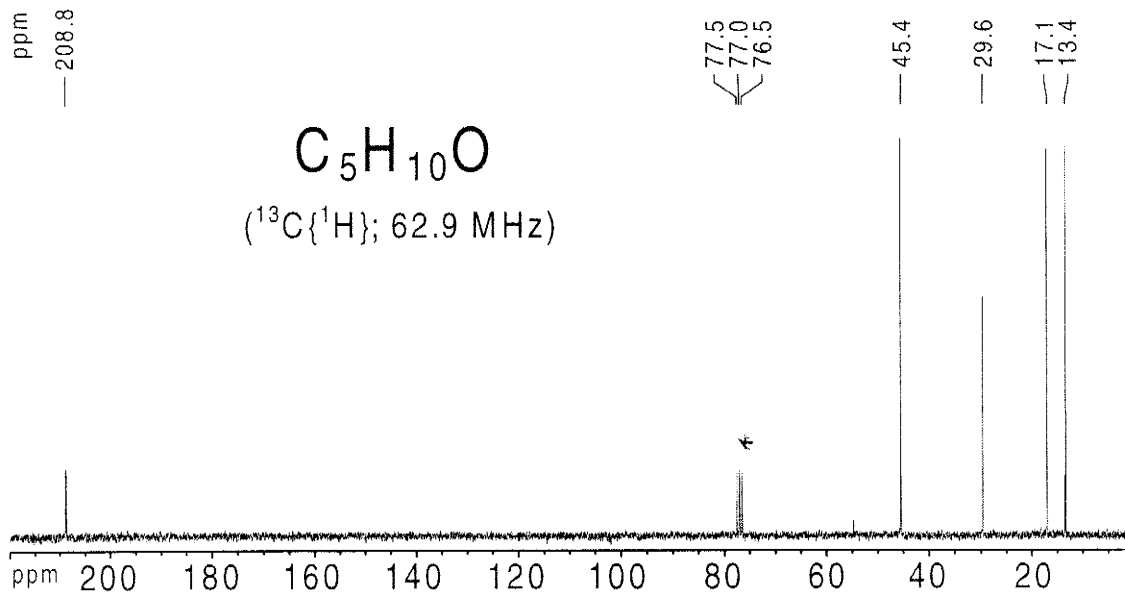
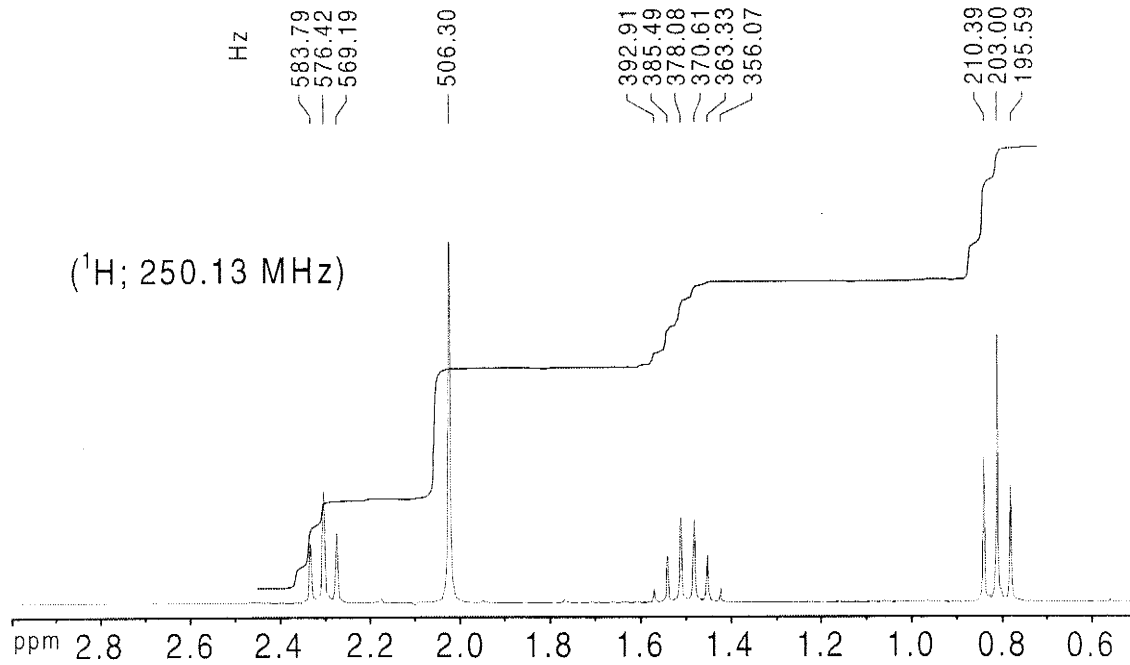
Exercice 16

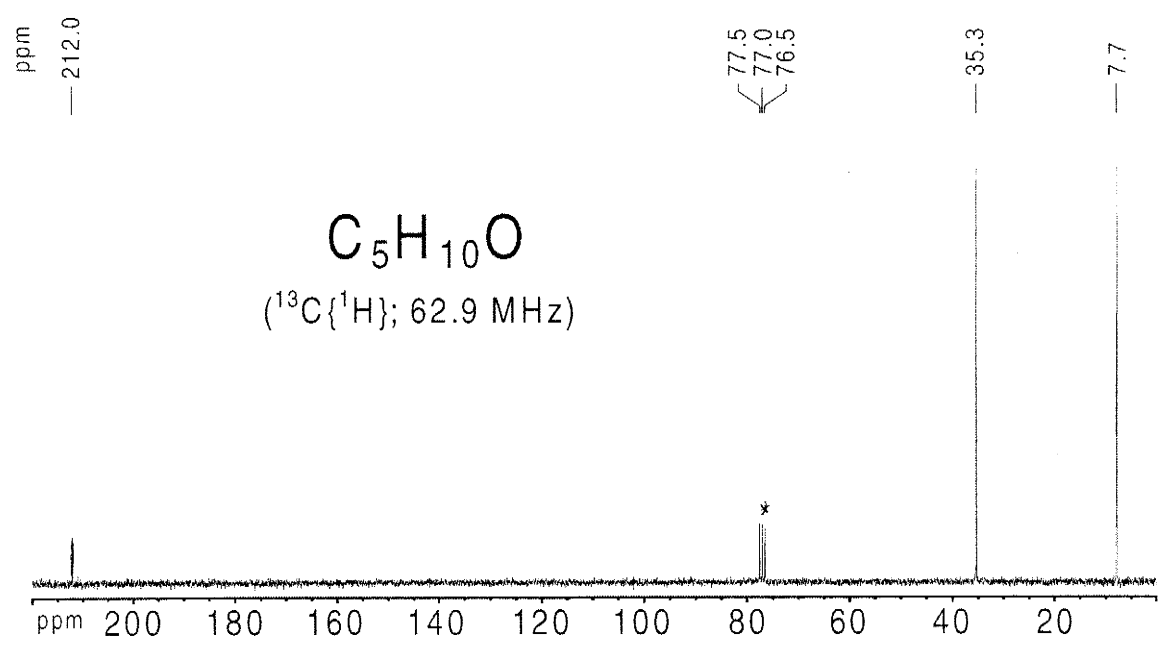
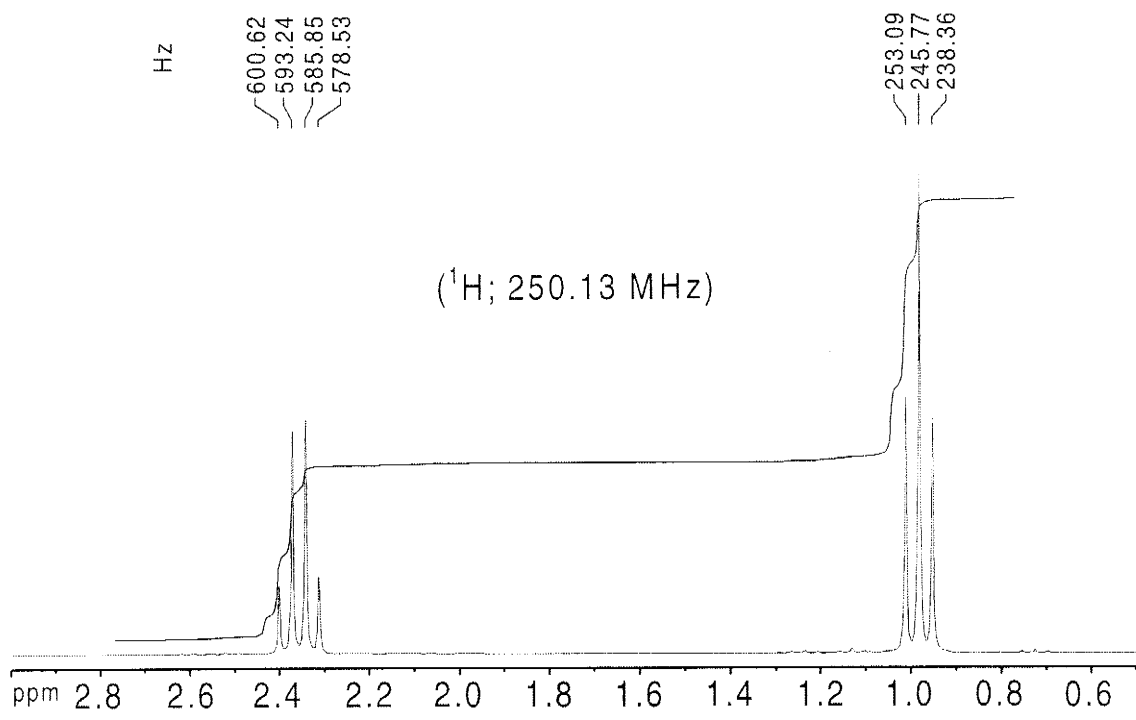
Après photo-chlorination du toluène, on obtient un mélange de produits. A l'aide du spectre RMN 1H , déterminer quels sont ces deux composants, et dans quelles proportions ils sont présents.



Exercice 17

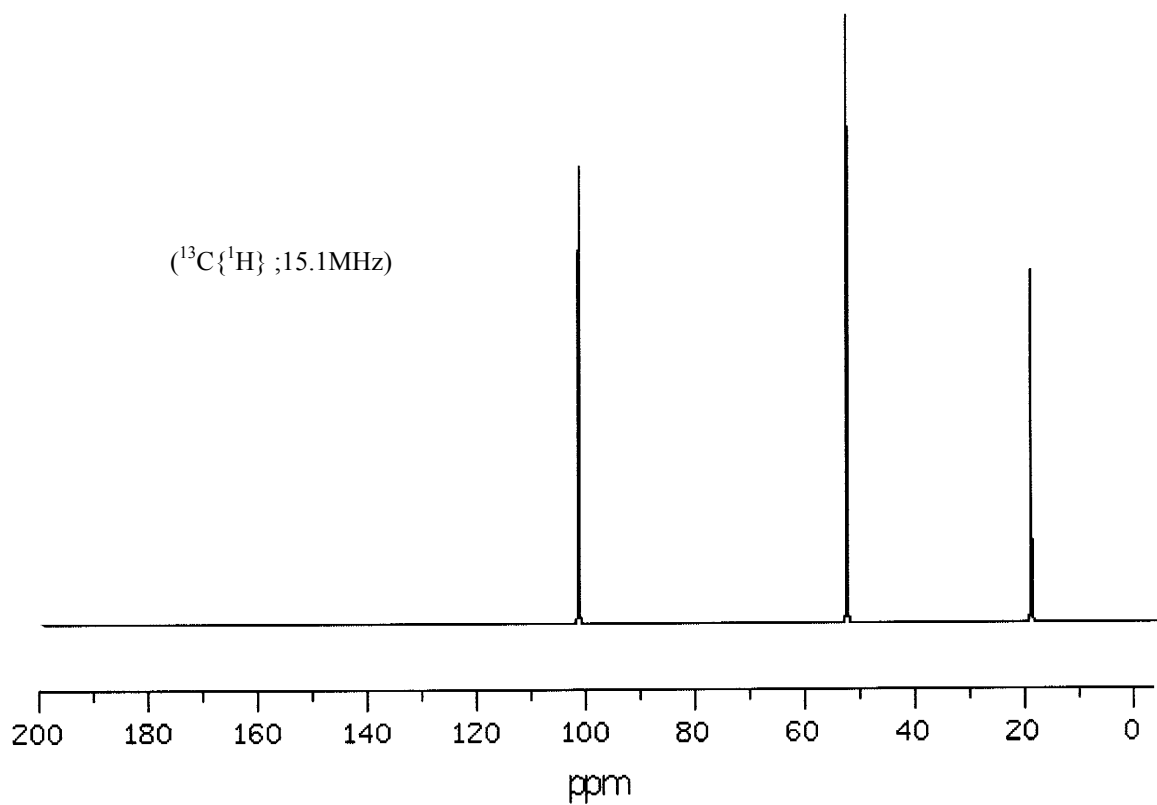
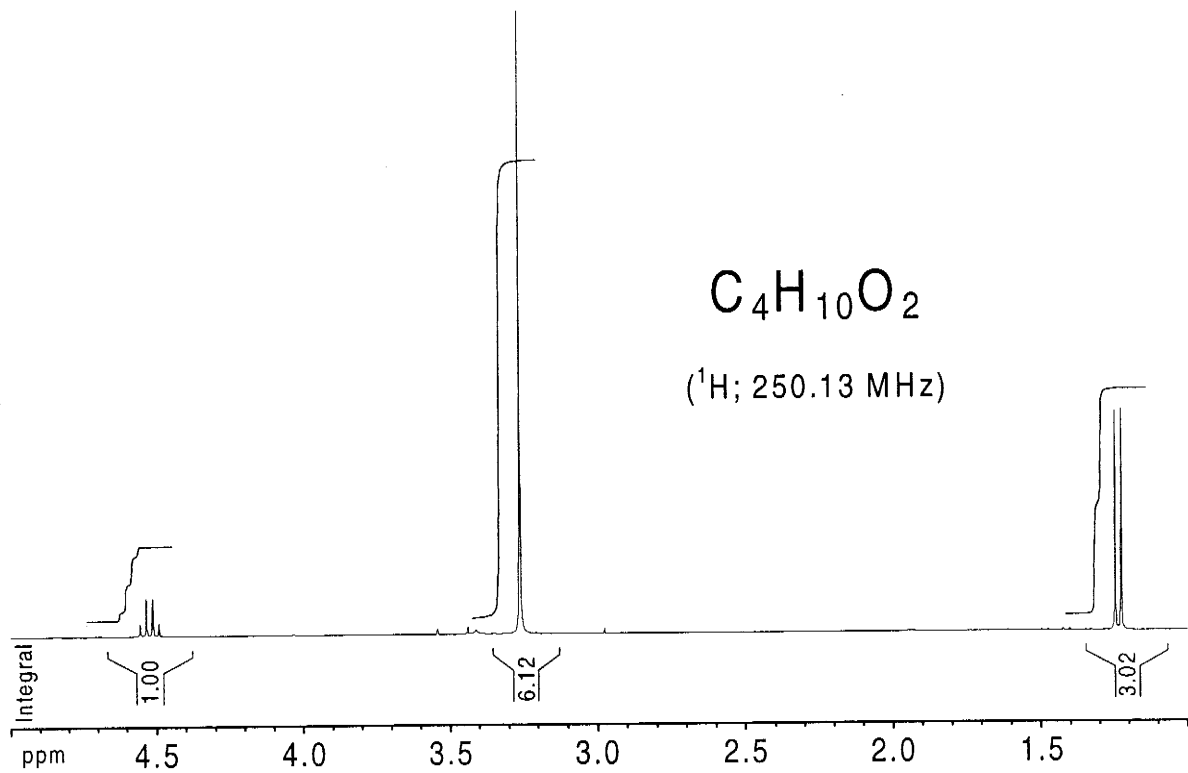
Déterminer la structure de ces deux isomères.





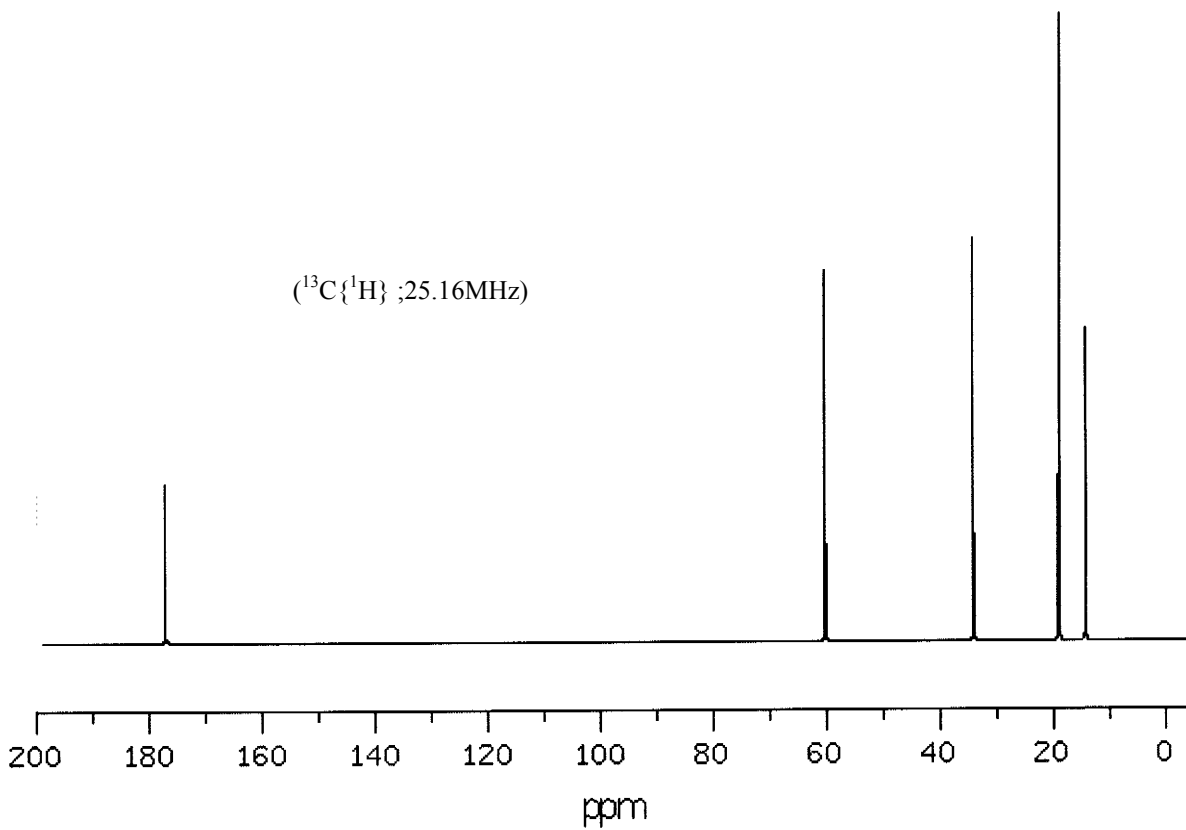
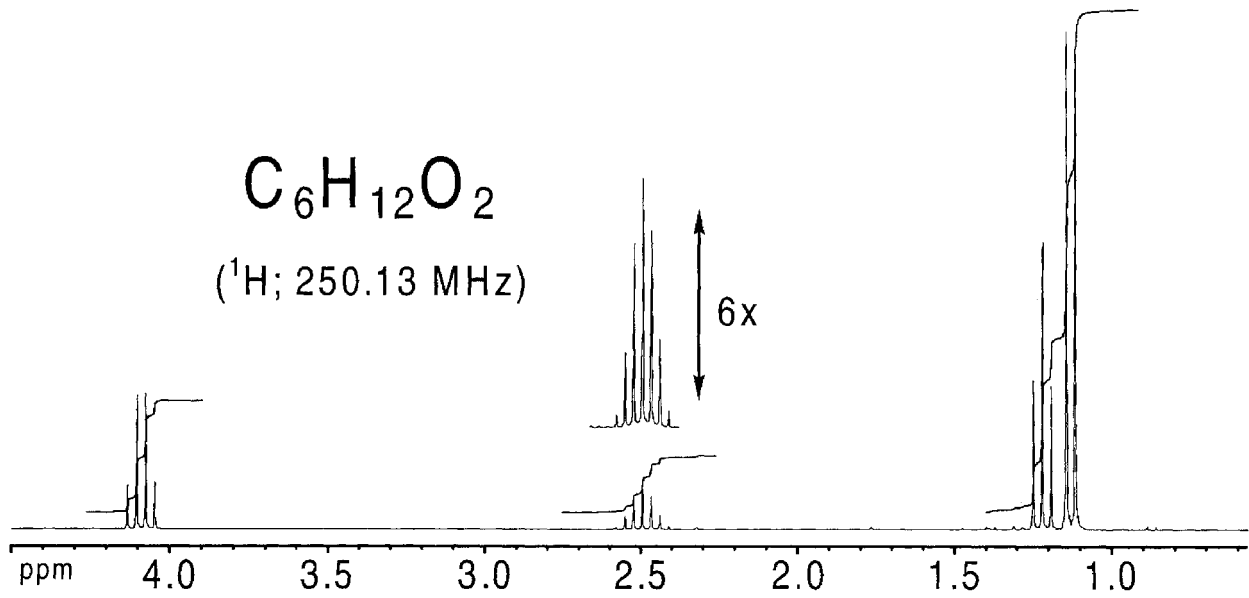
Exercice 18

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



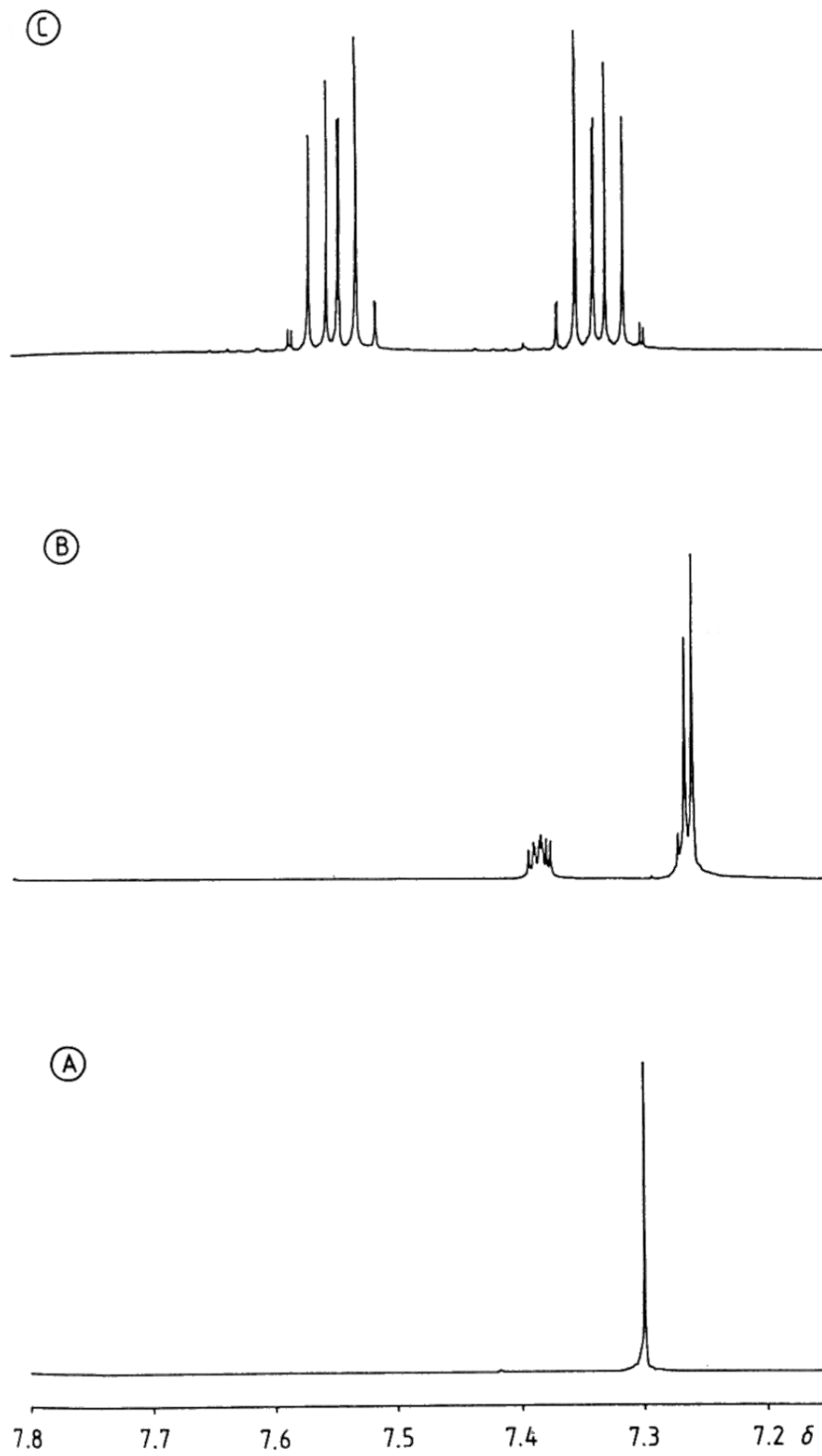
Exercice 19

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



Exercice 20

Déterminer les trois isomères du benzène dichloré :



Exercice 21

Ci-dessous sont présentés les spectres 1D de la molécule de sarin de formule brute $C_4H_{10}O_2PF$.

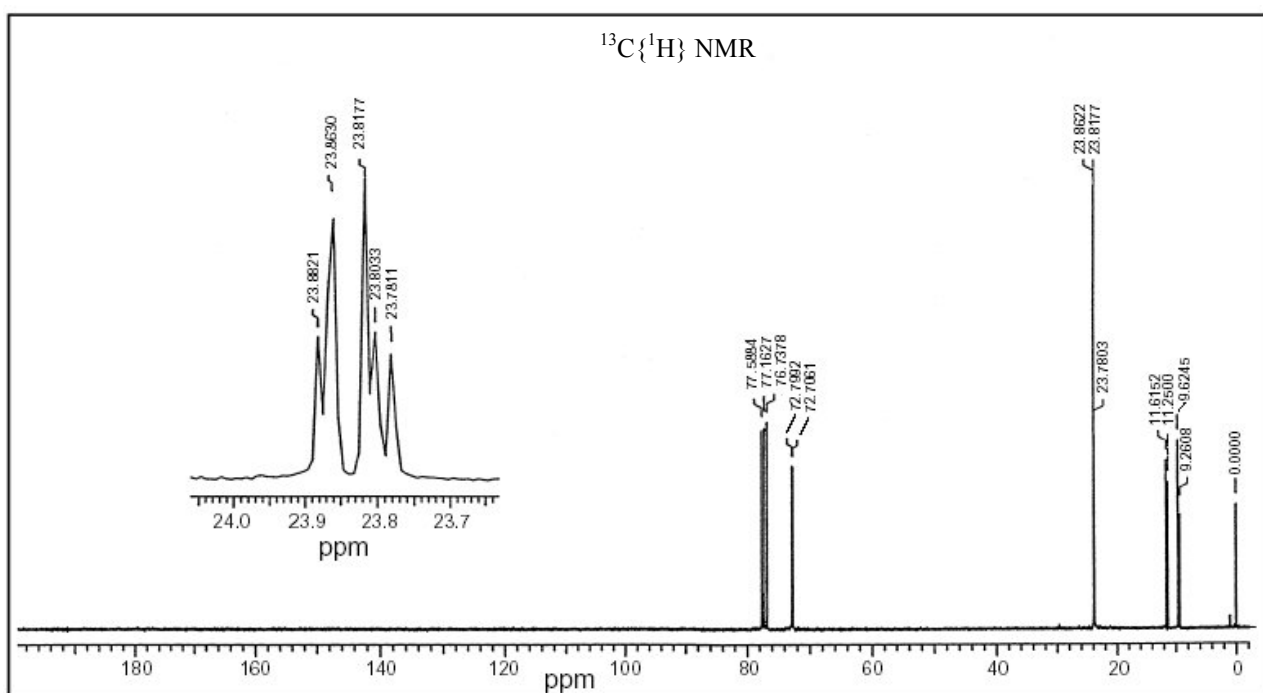
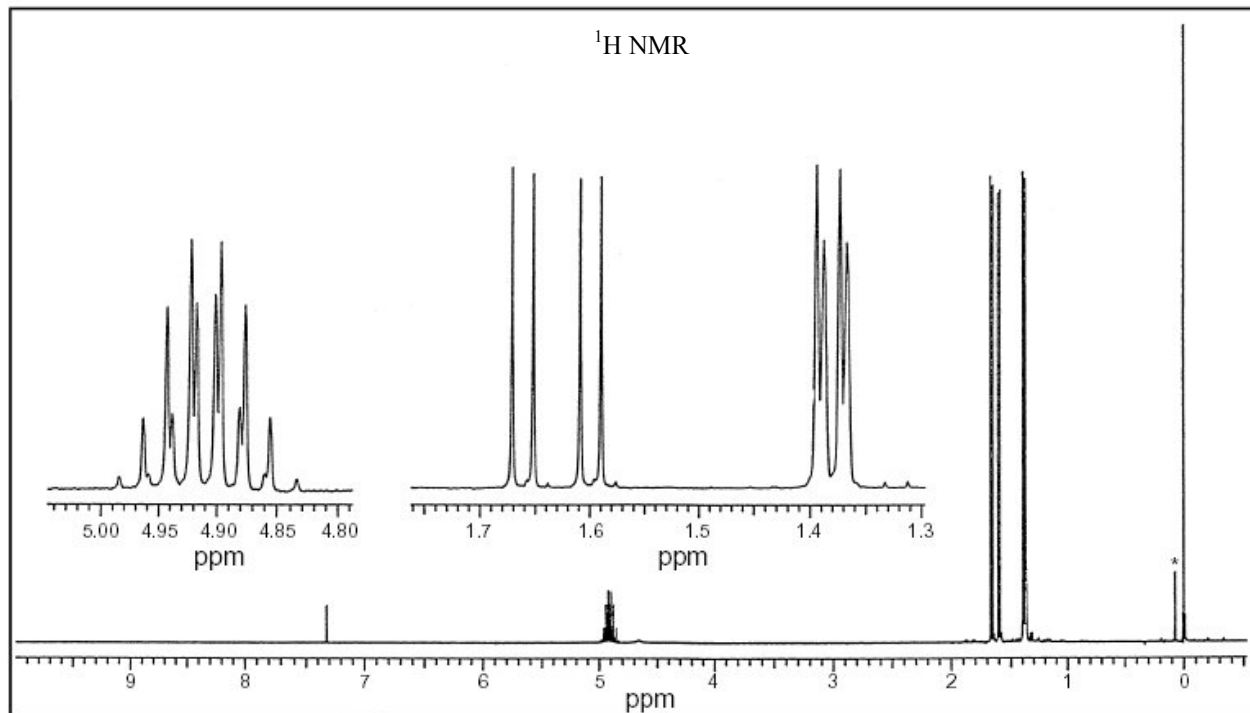
- 1) Quelles sont les fréquences de résonance des noyaux observables dans cette molécule ?
- 2) Déterminer la structure de la molécule.
- 3) Expliquer l'allure des multiplets obtenus pour chaque noyau, mesurer les constantes de couplage correspondantes.

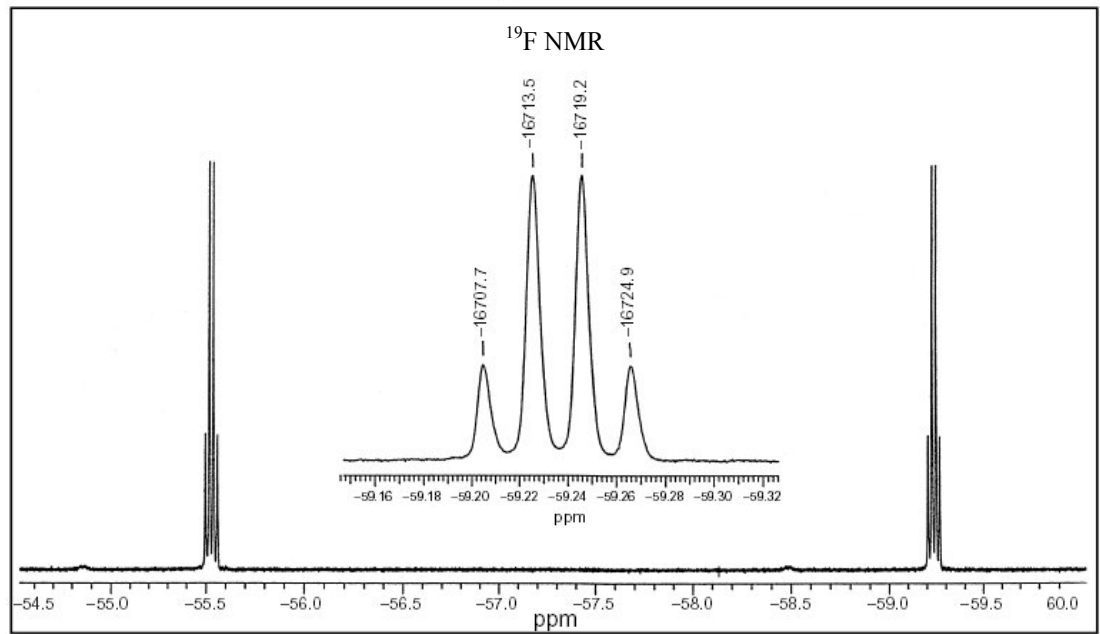
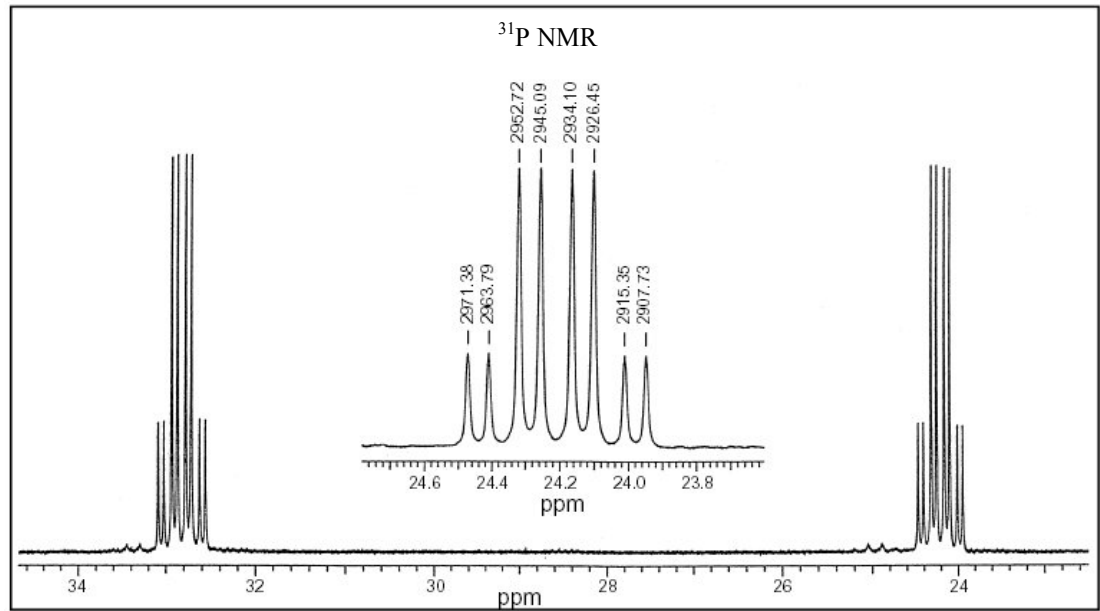
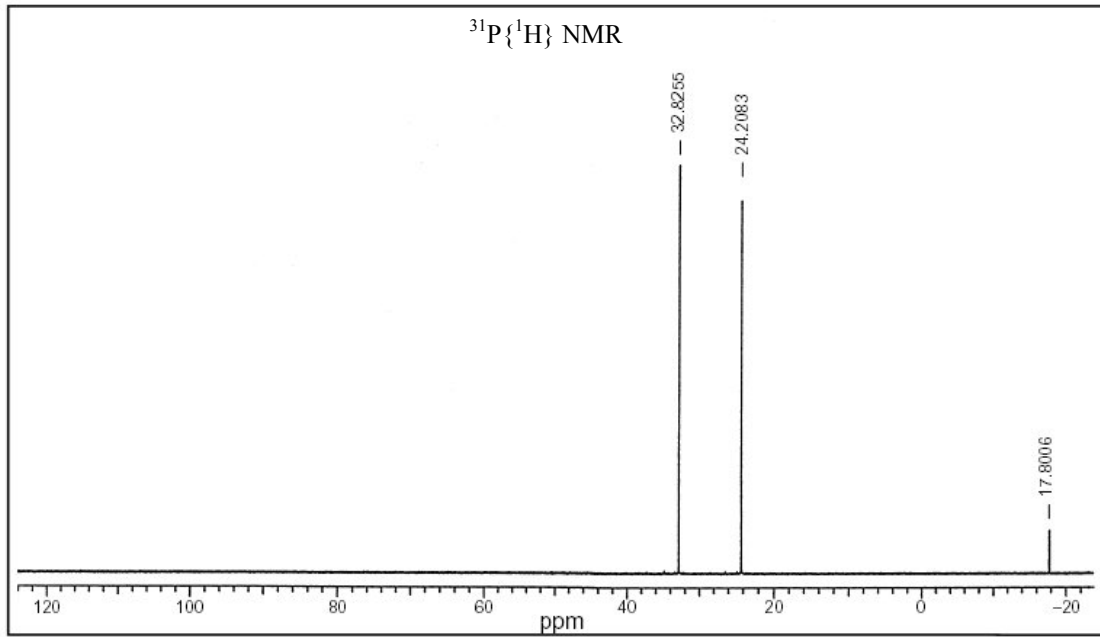
Conditions expérimentales :

Solvant : $CDCl_3$

1H res. Freq. : 300MHz

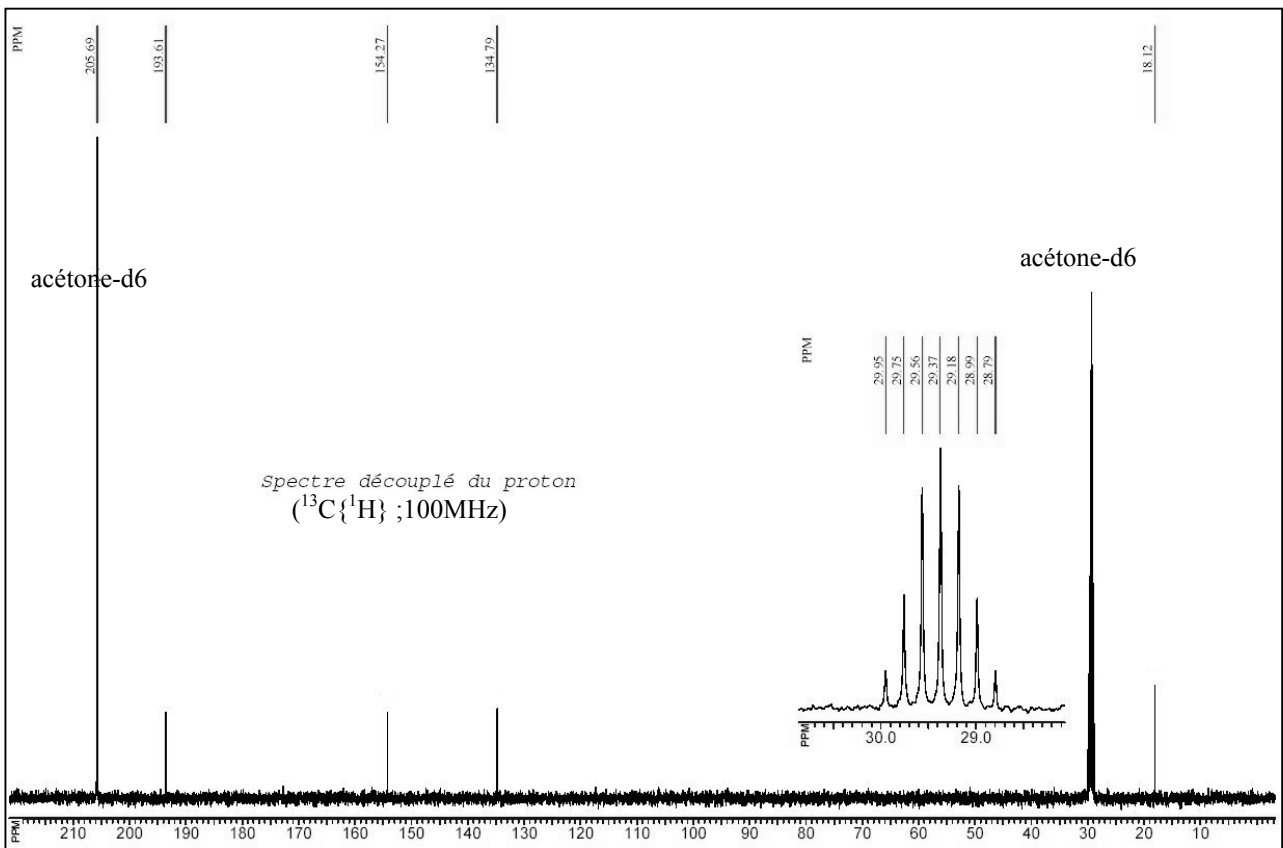
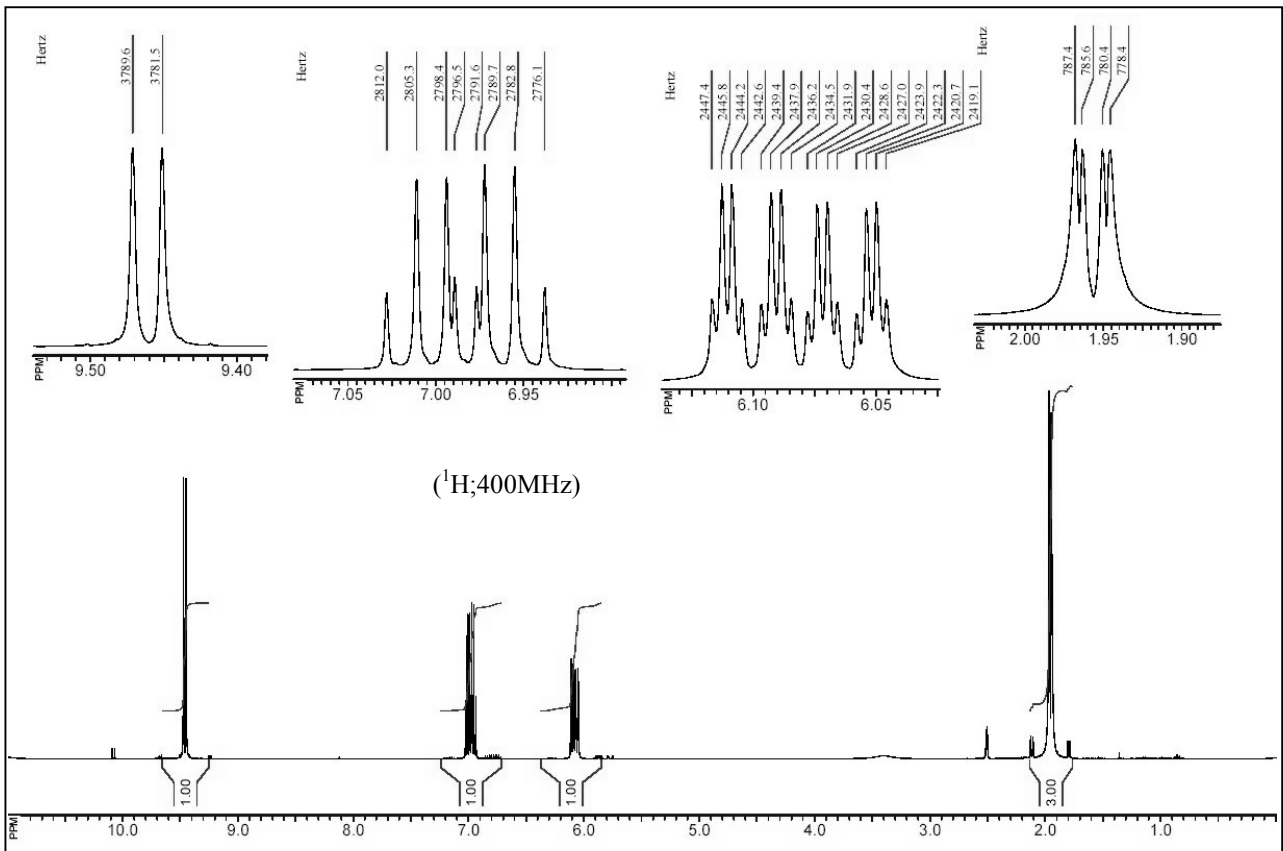
Temp. : 24°C

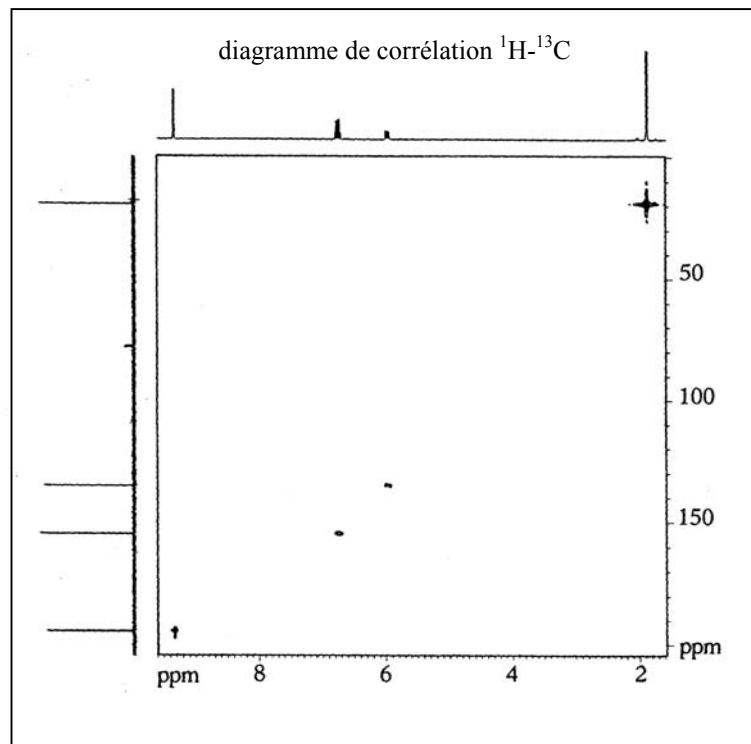
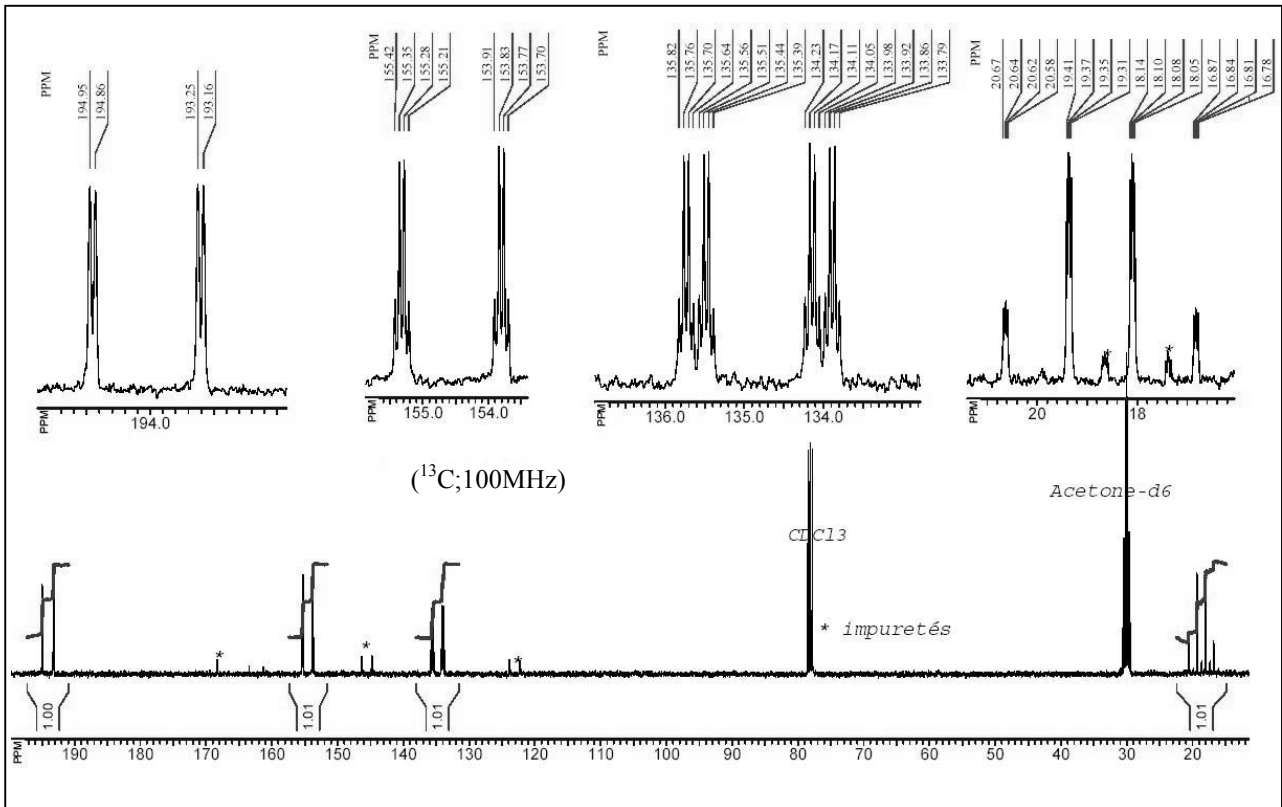


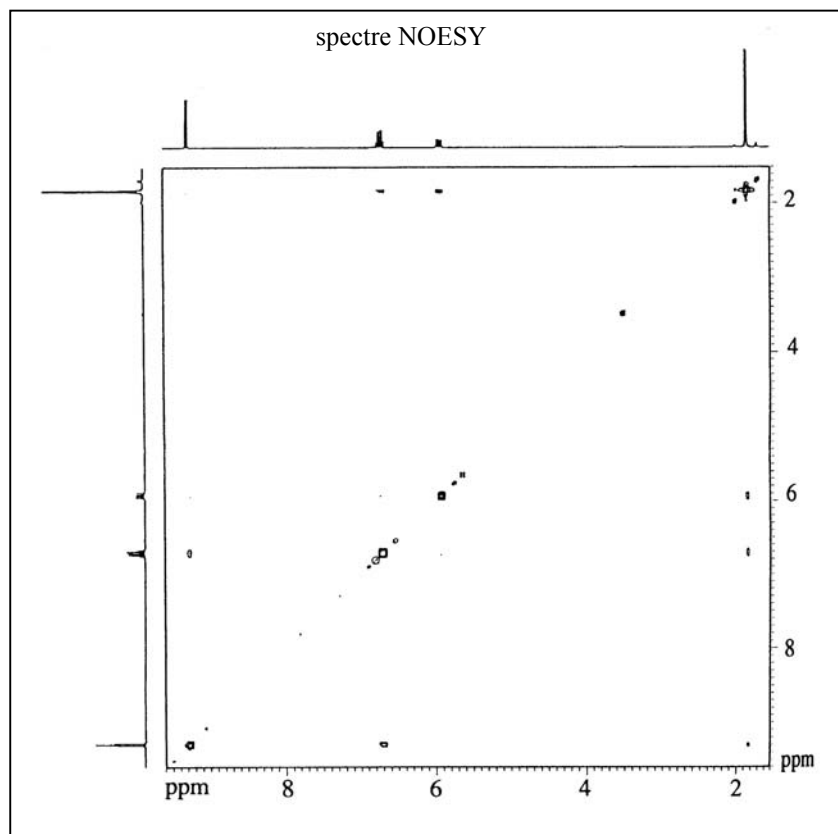
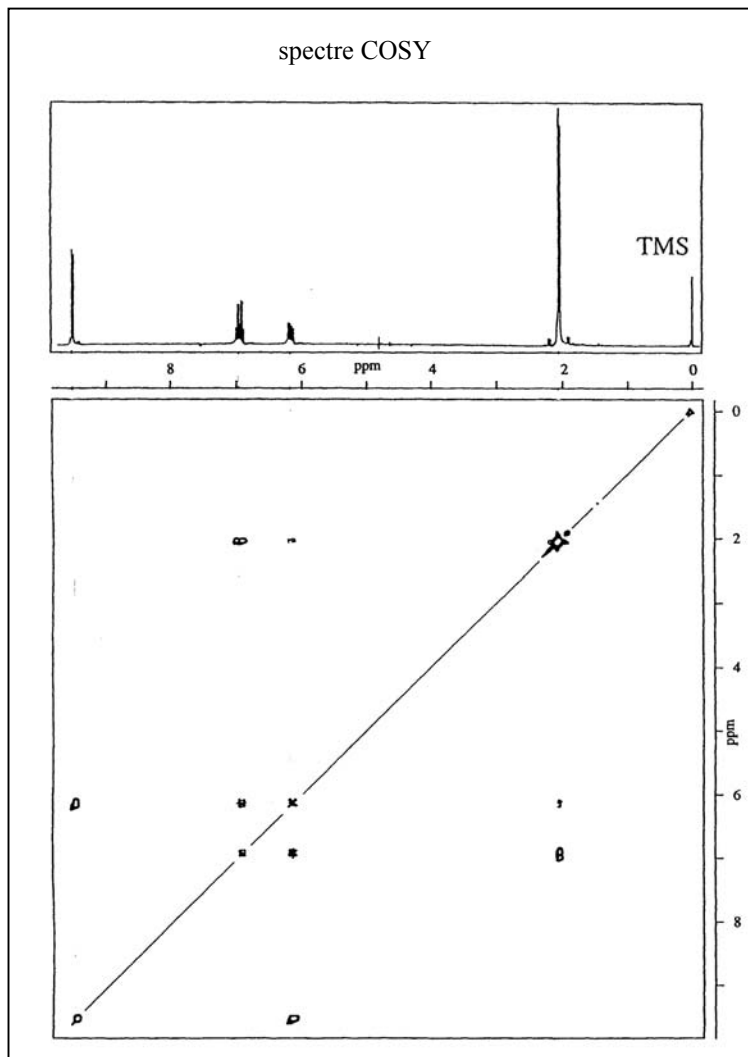


Exercice 22

Déterminer la structure du composé de formule brute C_4H_6O . Expliquer l'allure des multiplets, et mesurer les constantes de couplage.

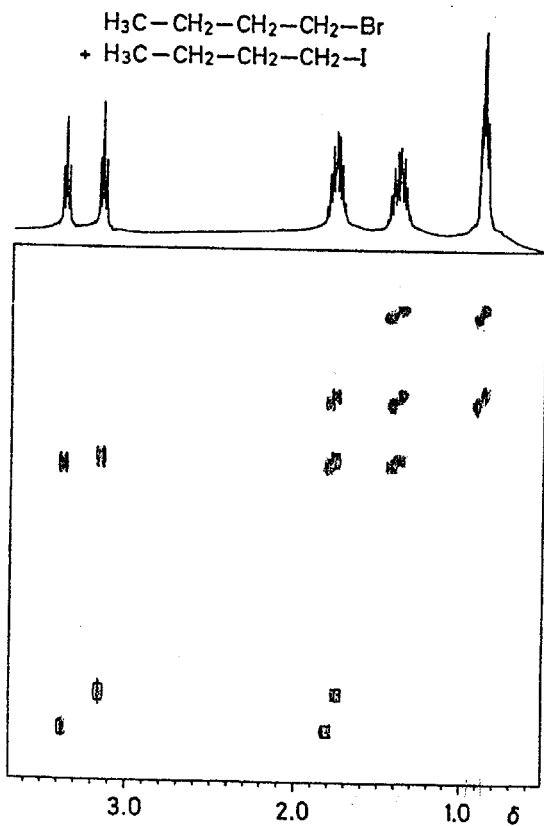






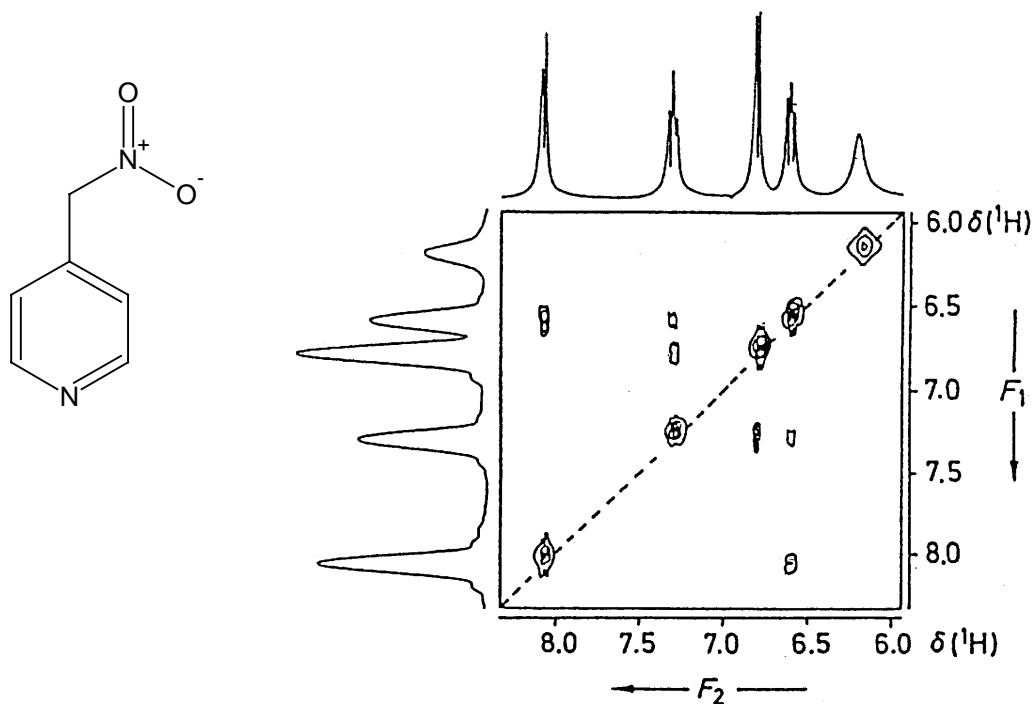
Exercice 23

Interpréter la carte COSY ^1H - ^1H ci-dessous obtenue à 400MHz pour mélange quasiment équimolaire de bromure de n-butyle et d'iodure de n-butyle.



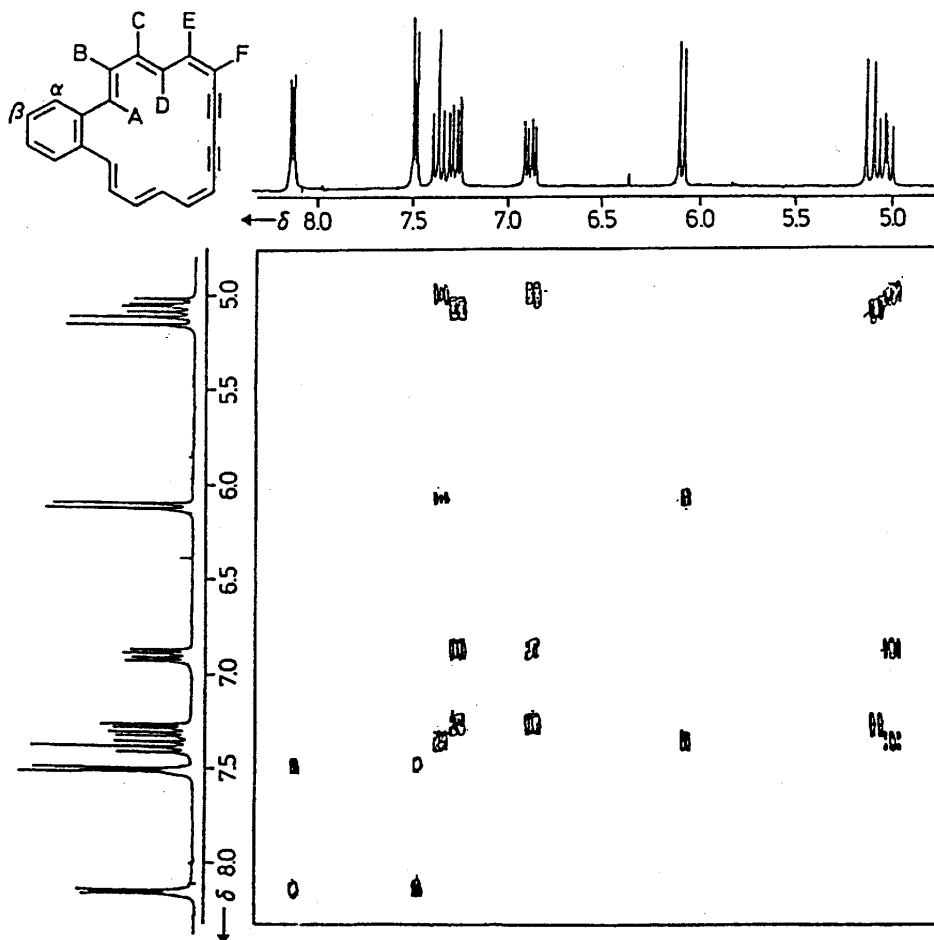
Exercice 24

Interpréter le spectre COSY ^1H - ^1H ci-dessous, correspondant à la molécule de formule brute $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$.



Exercice 25

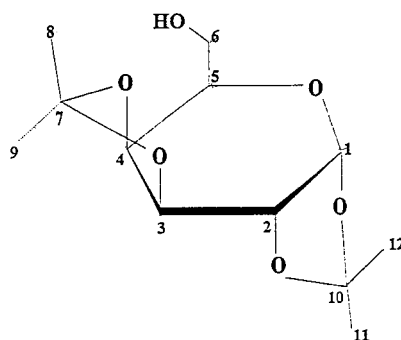
Interpréter le spectre COSY ^1H - ^1H ci-dessous, correspondant au 9,11-dihydrobenzoannulène-18.

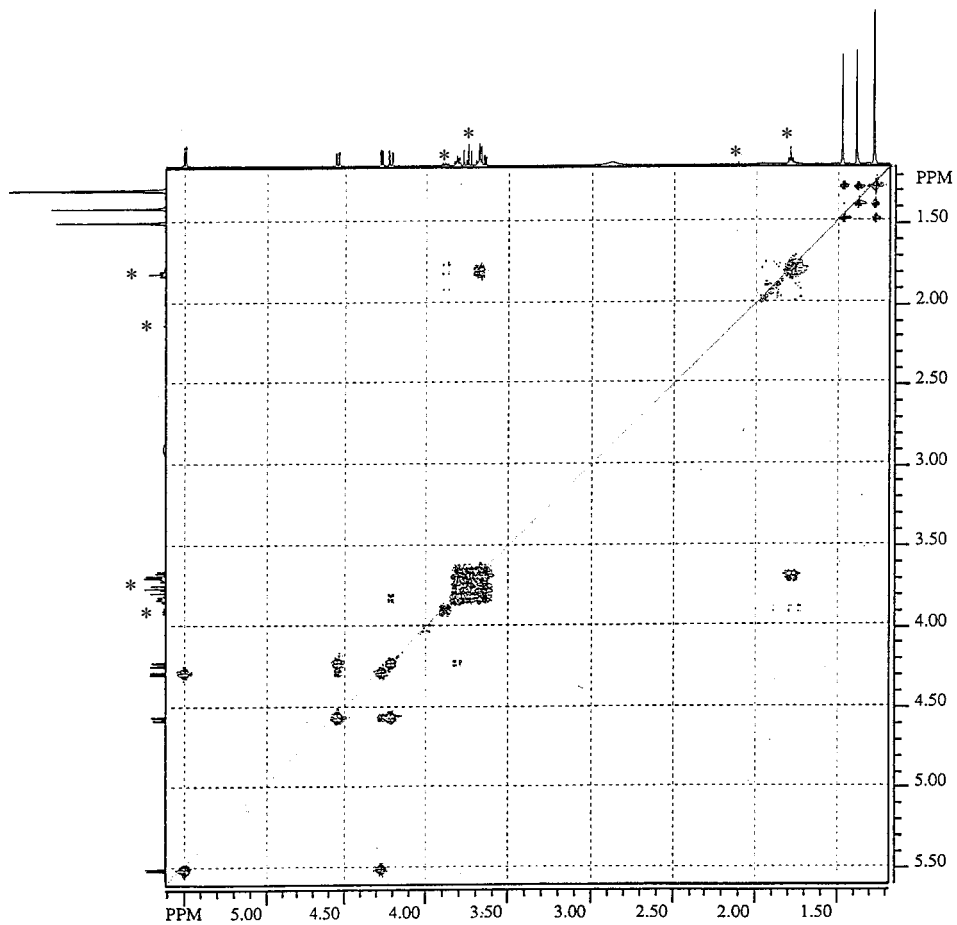
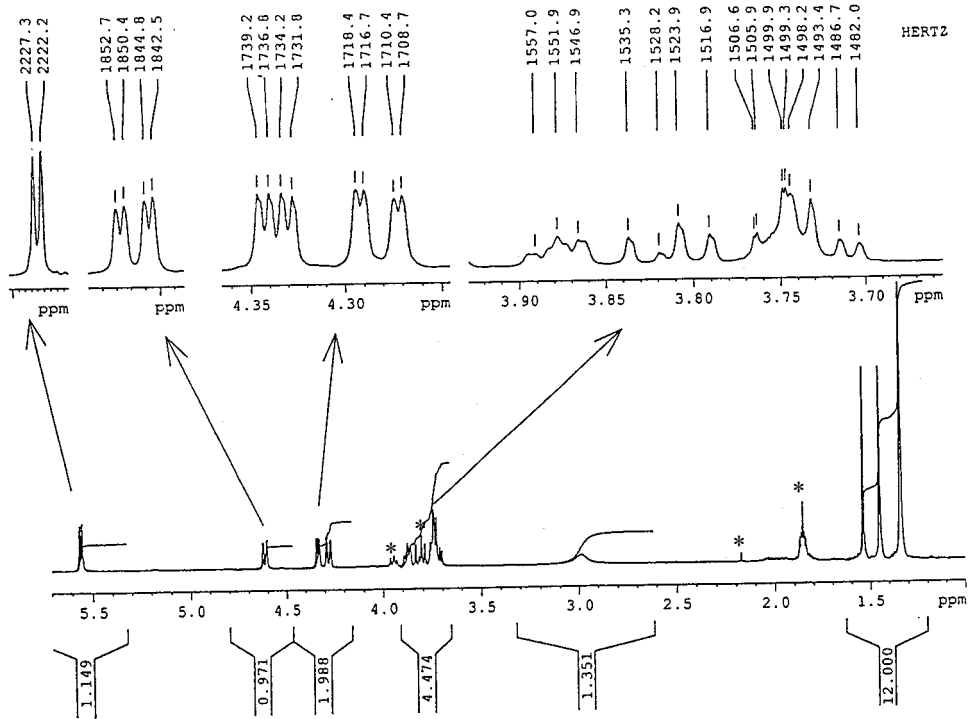


Exercice 26

Les figures suivantes présentent la carte COSY ^1H - ^1H et le spectre protonique à 400MHz du composé 1,2,3,4 di-O-isopropylidènegalactopyranose dilué dans CDCl_3 . Les régions marquées d'un astérisque contiennent des pics dus à des impuretés.

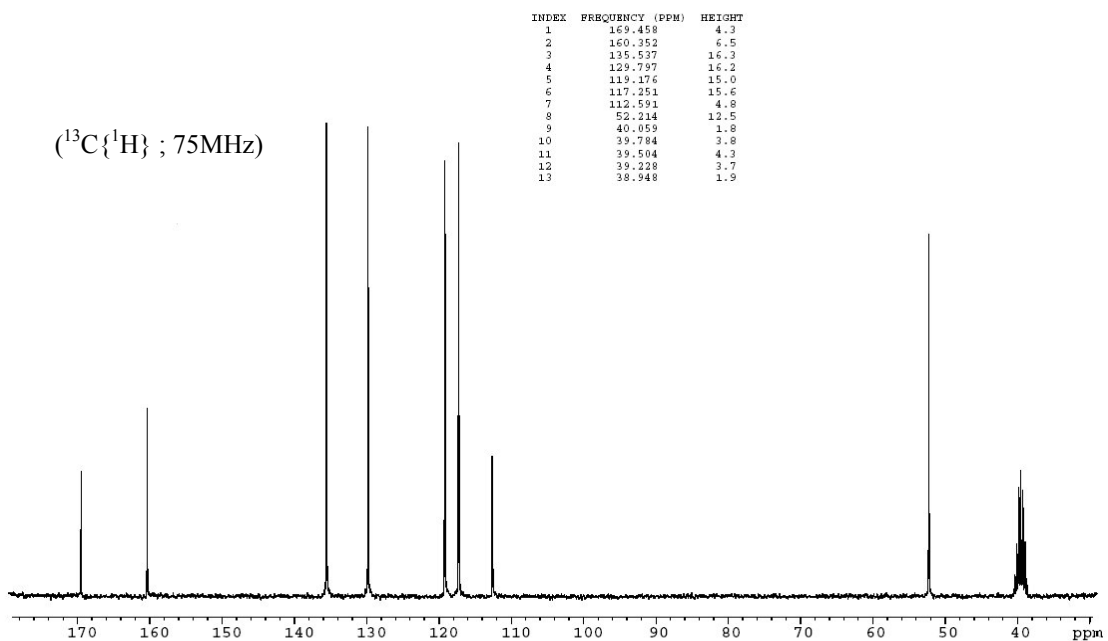
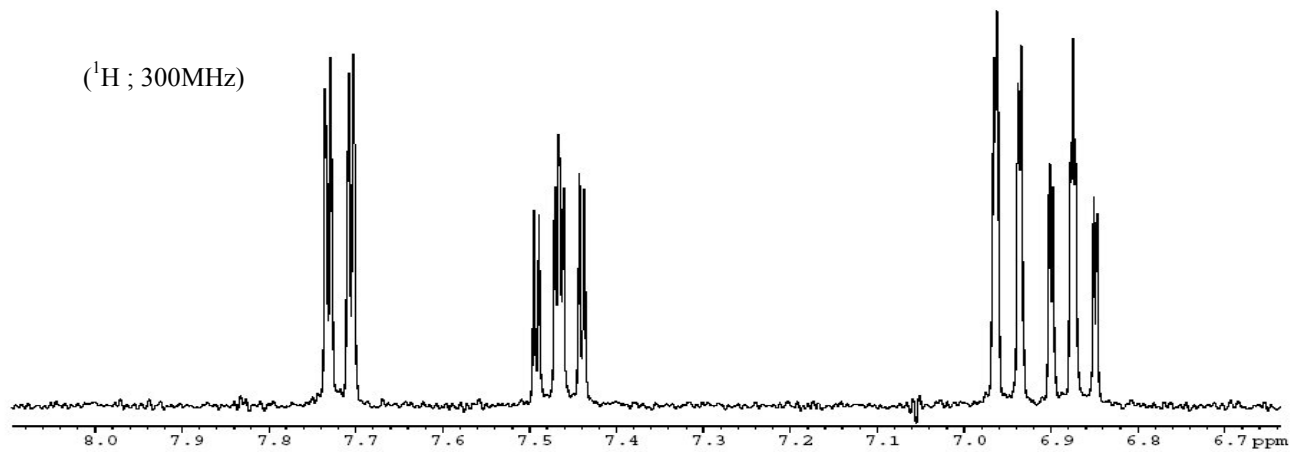
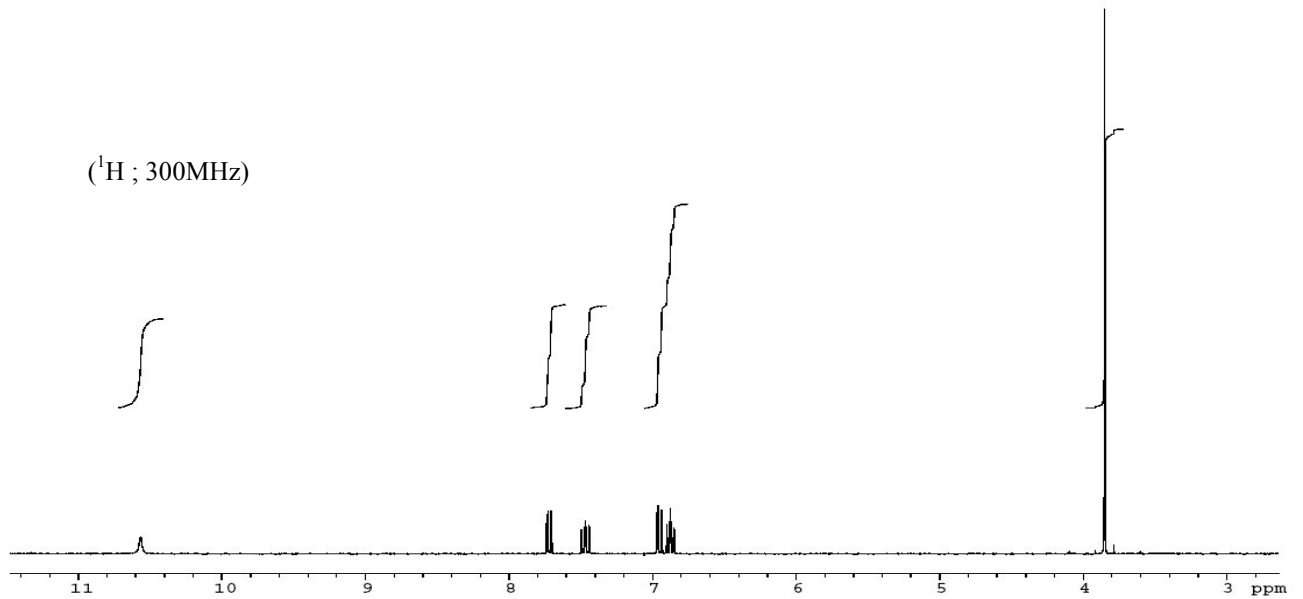
Interpréter le spectre et la carte COSY en indiquant clairement la démarche suivie.



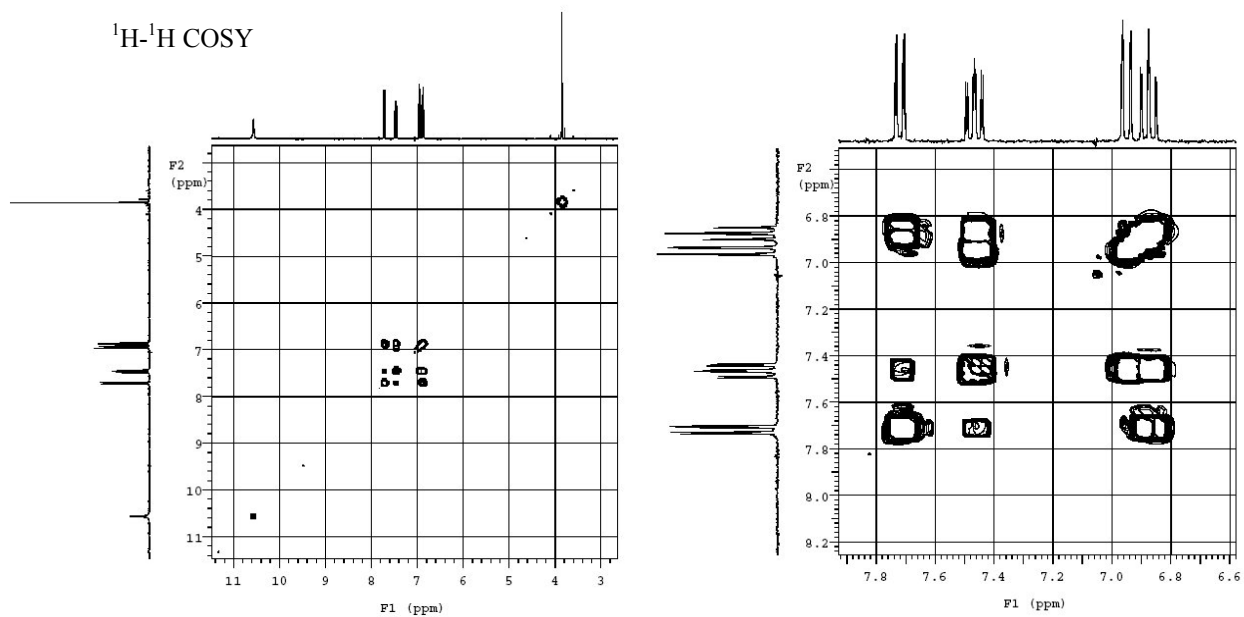


Exercice 27

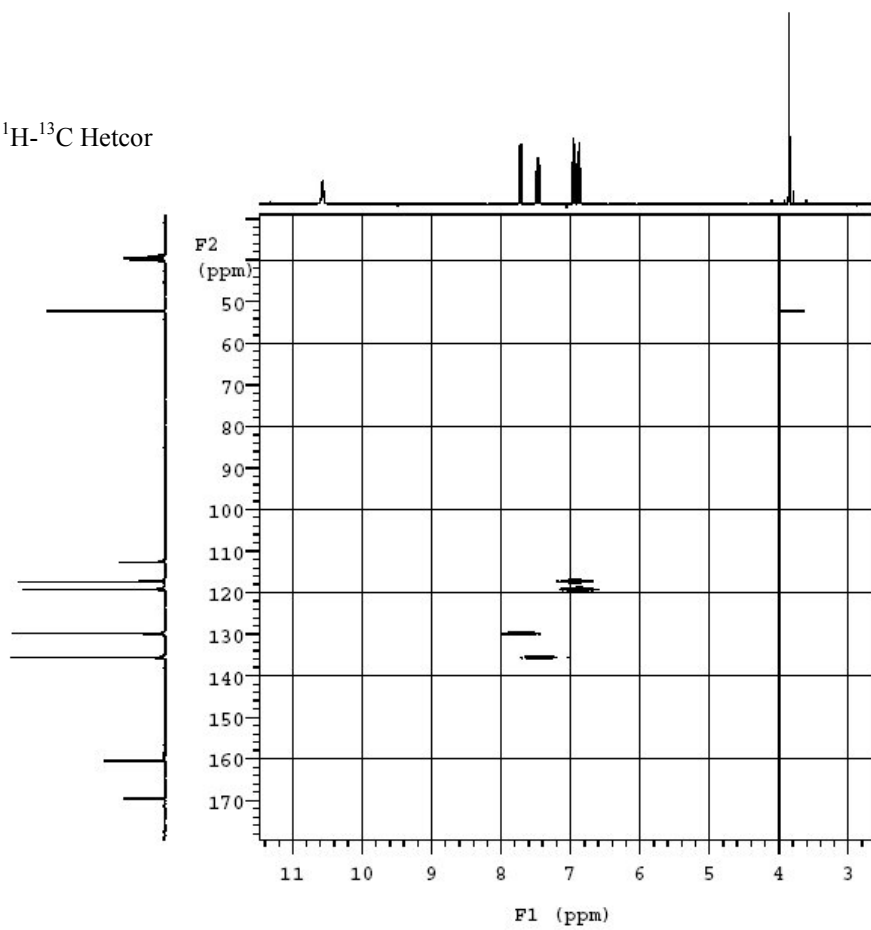
Déterminer la structure du composé de formule brute $C_8H_8O_3$. Expliquer l'allure des multiplets, et mesurer les constantes de couplage.



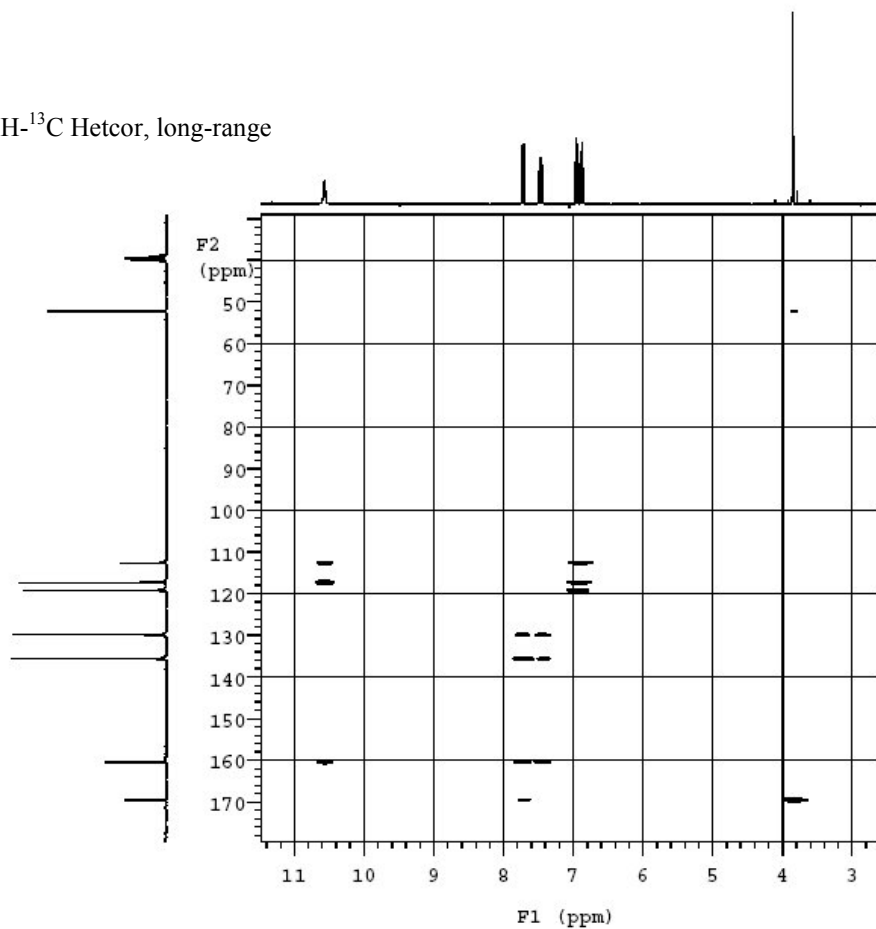
^1H - ^1H COSY



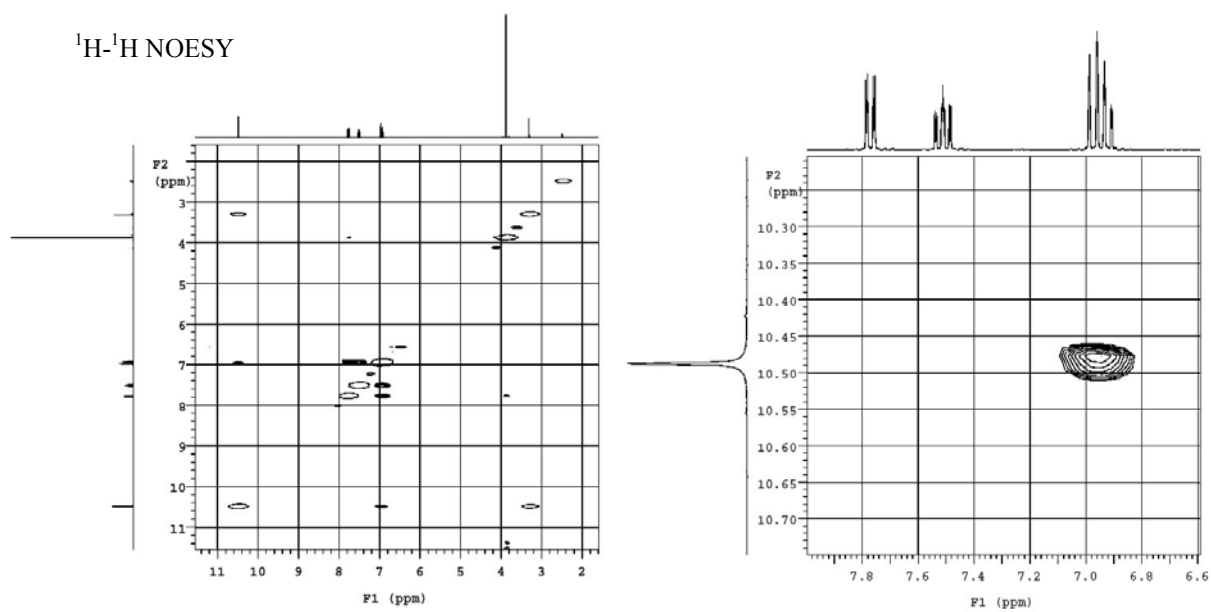
^1H - ^{13}C Hetcor



^1H - ^{13}C Hetcor, long-range



^1H - ^1H NOESY

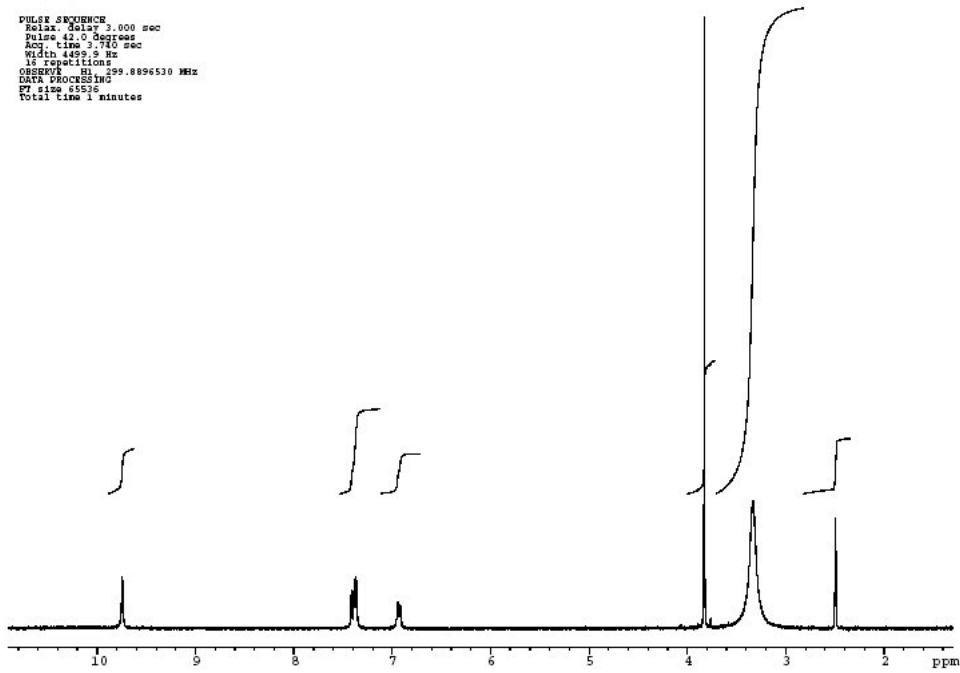


Exercice 28

Déterminer la structure du composé de formule brute $C_8H_8O_3$.

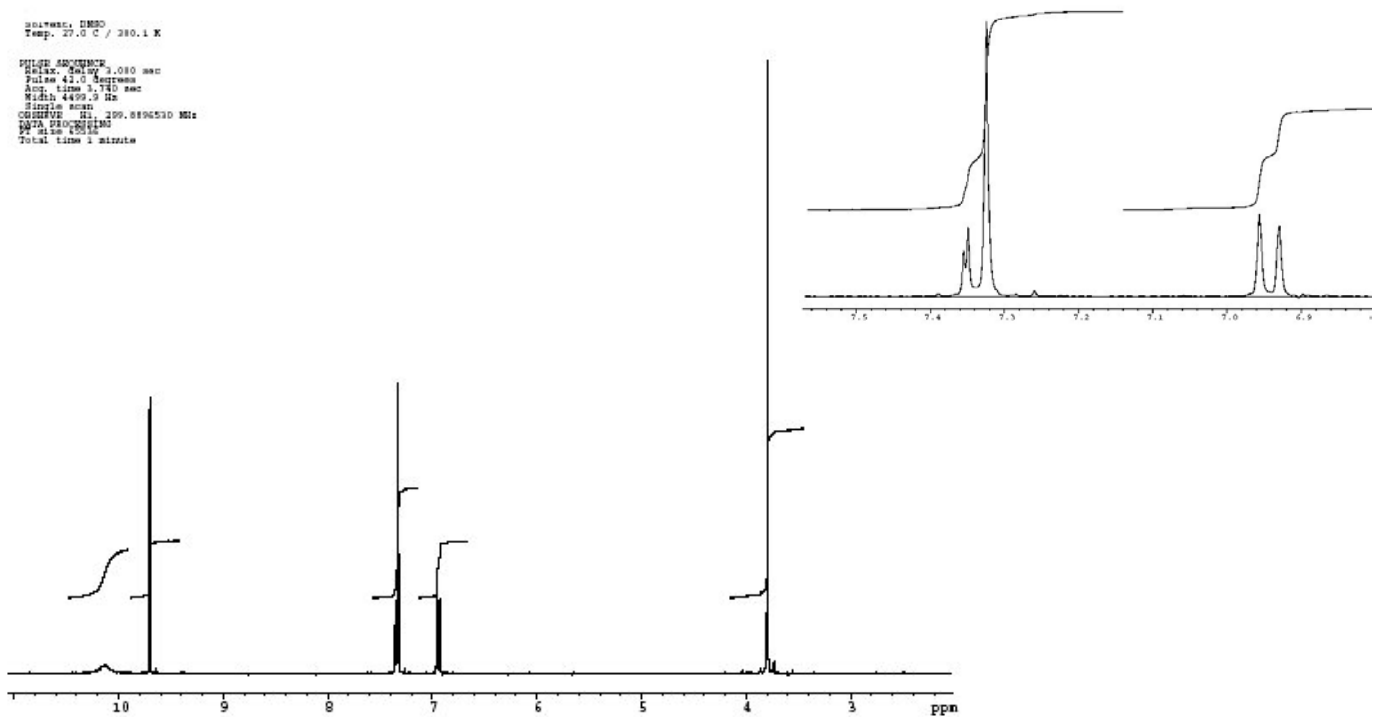
Solvent: DMSO
Temp: 27.0 C / 300.1 K

PULSE SEQUENCE
Relax: delay 3.000 sec
Pulse: 42.0 degrees
Acq. time 3.740 sec
Width 4499.5 Hz
15 repetitions
OBSERVED: HI: 299.8896530 MHz
DATA PROCESSING
F2 size 65536
Total time 1 minutes

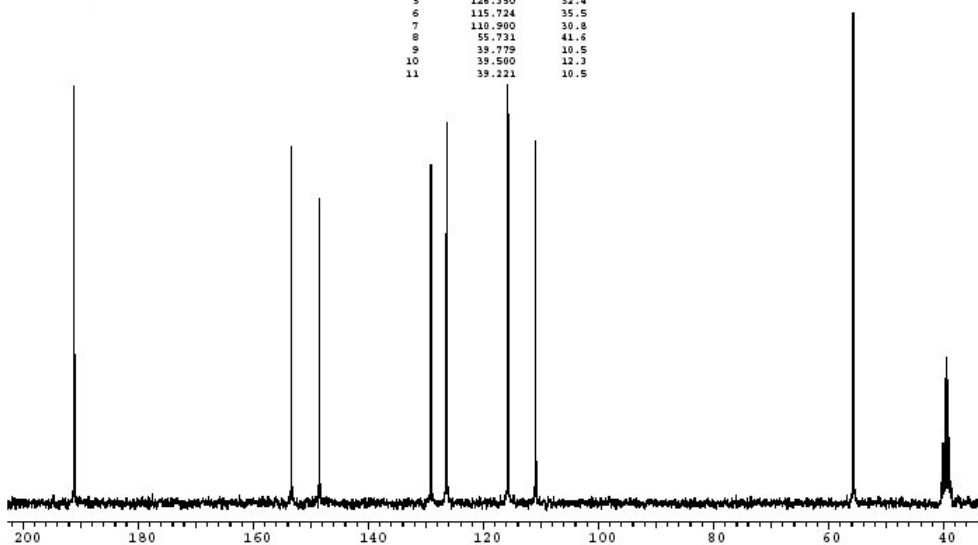


Solvent: DMSO
Temp: 27.0 C / 300.1 K

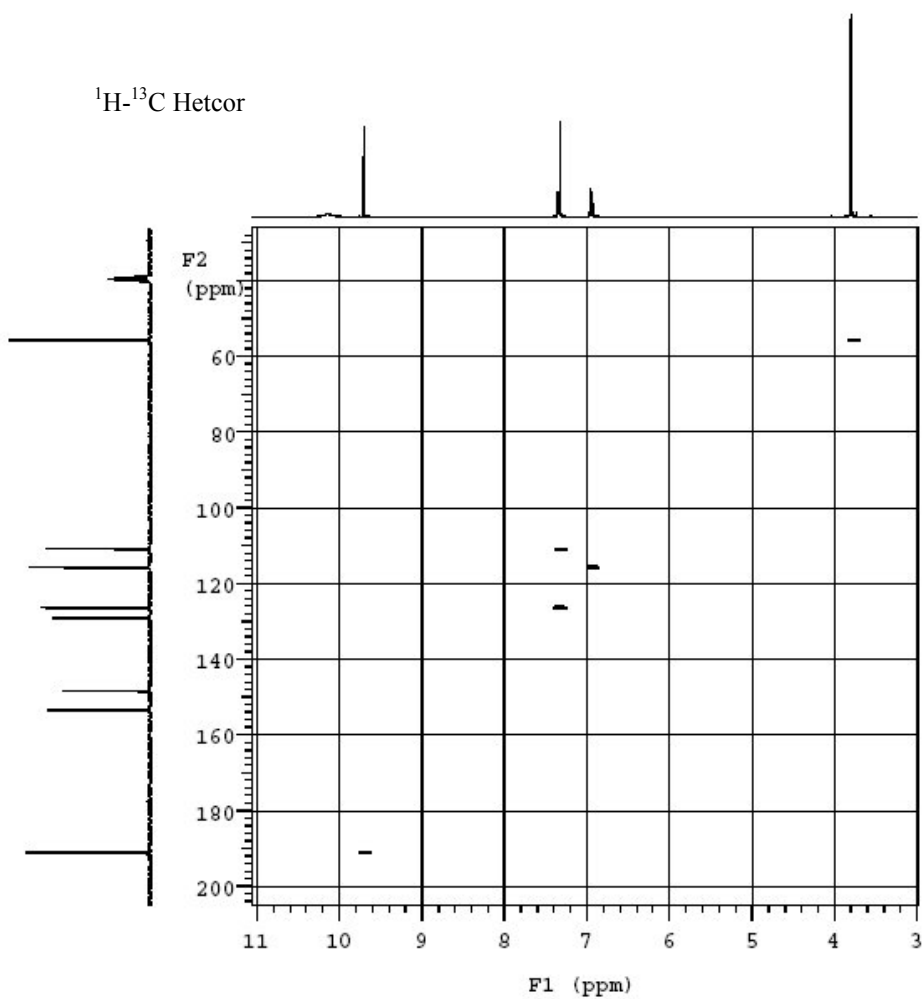
PULSE SEQUENCE
Relax: delay 3.080 sec
Pulse: 42.0 degrees
Acq. time 3.740 sec
Width 4499.5 Hz
Single scan
OBSERVED: HI: 299.8896530 MHz
DATA PROCESSING
F2 size 65536
Total time 1 minutes

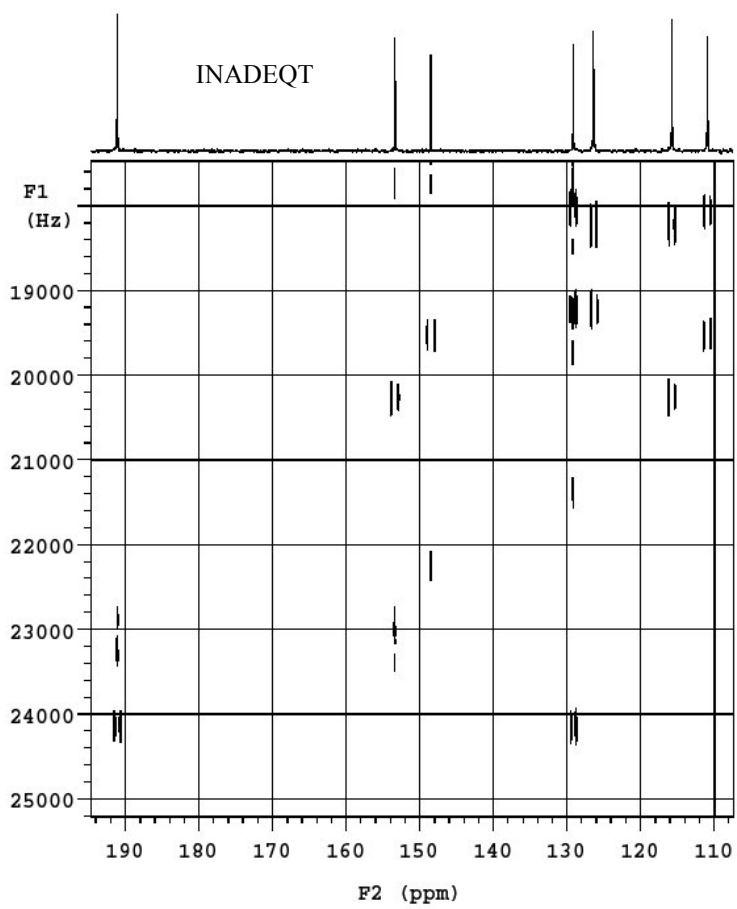
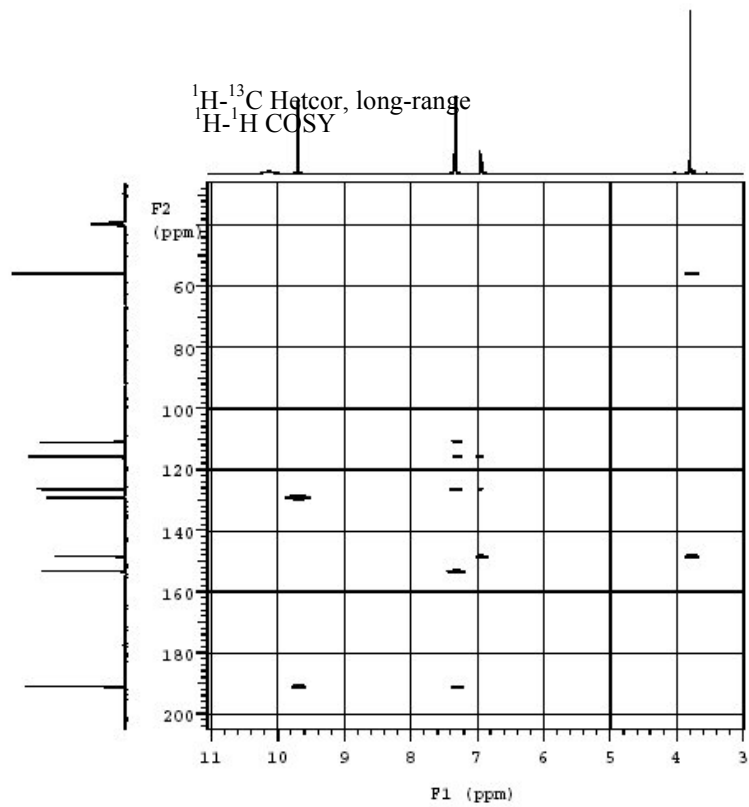


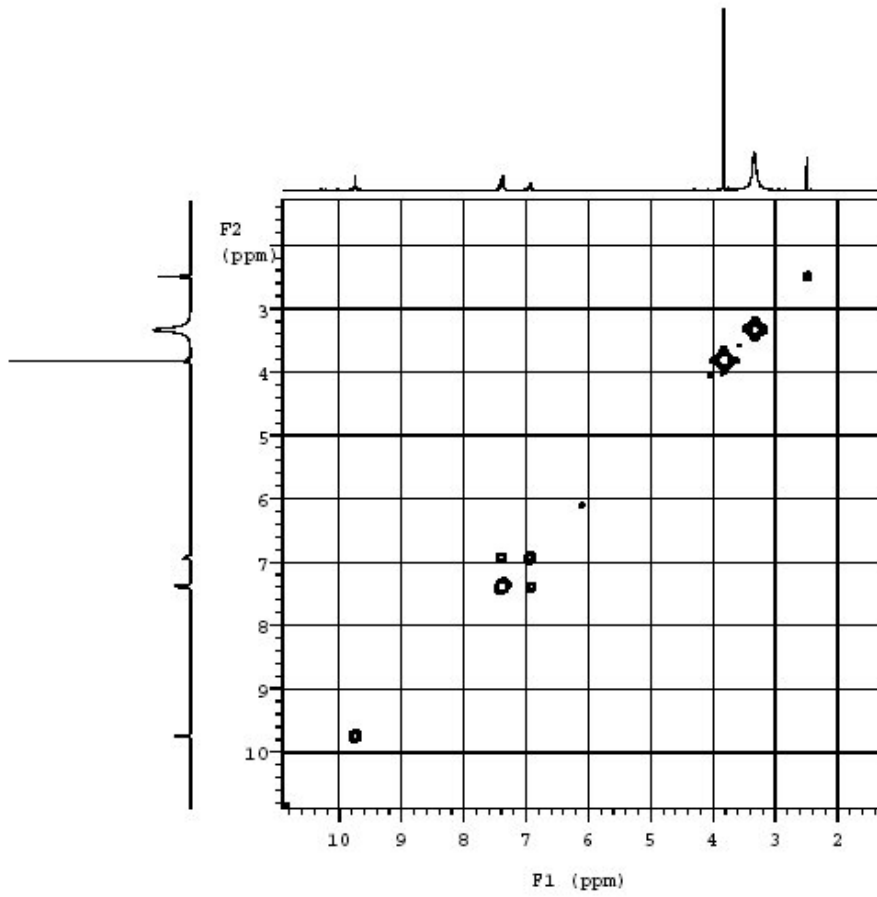
INDEX	FREQUENCY (PPM)	HEIGHT
1	191.069	36.7
2	153.342	30.3
3	148.453	25.8
4	129.114	28.8
5	126.350	32.4
6	115.724	35.5
7	110.900	30.8
8	55.731	41.4
9	39.779	10.5
10	39.500	12.3
11	39.221	10.5



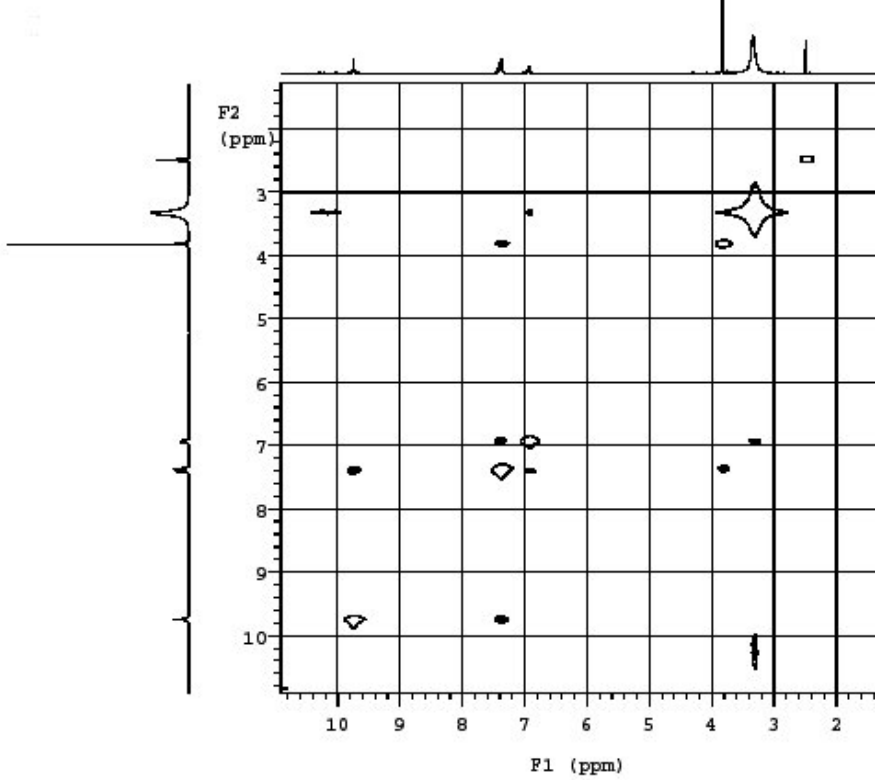
¹H-¹³C Hetcor





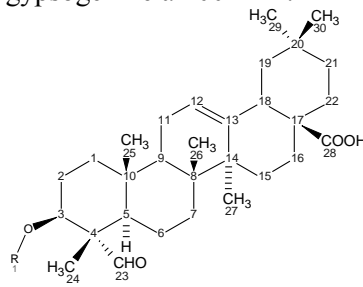


^1H - ^1H NOESY

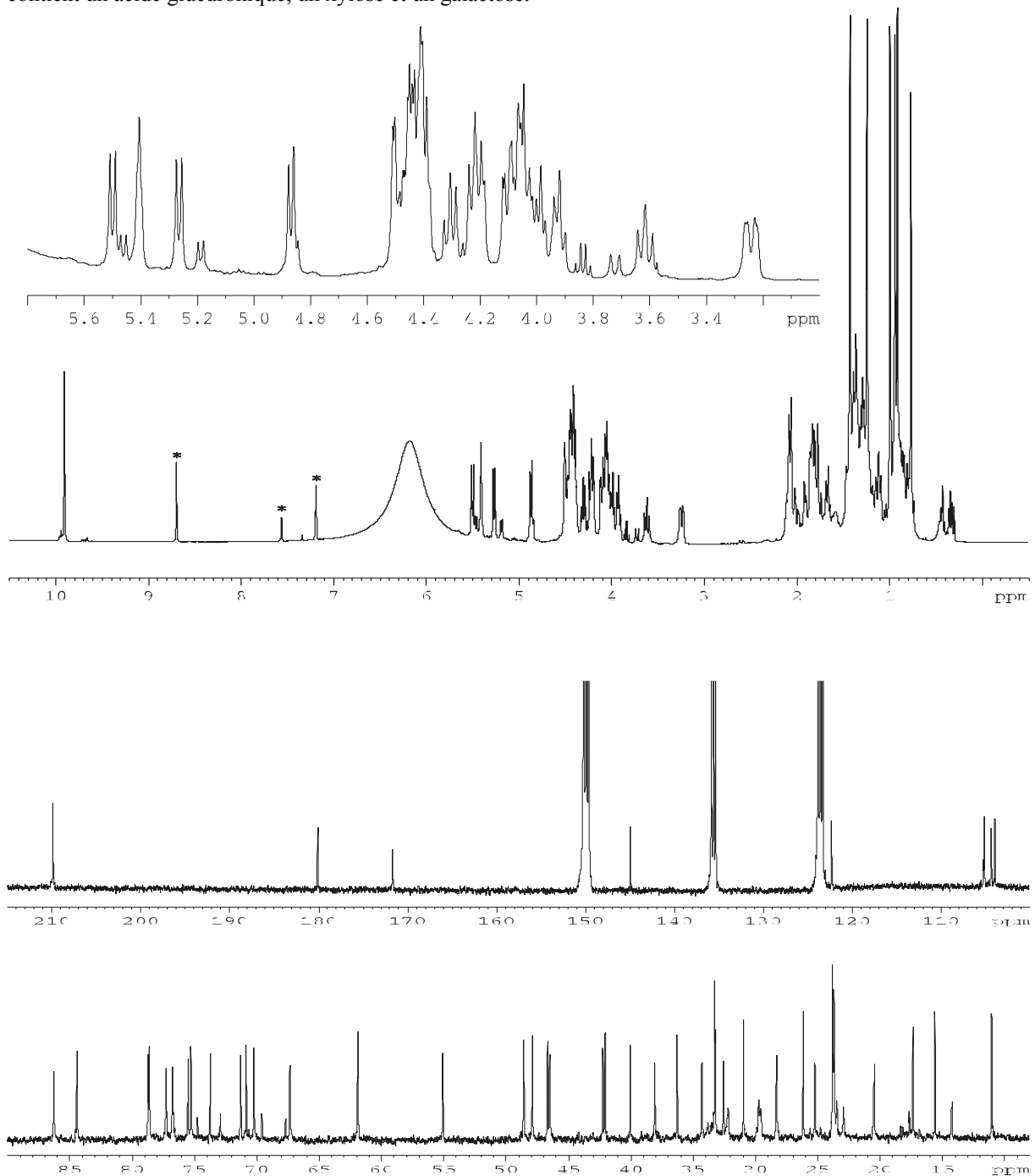


Exercice 29

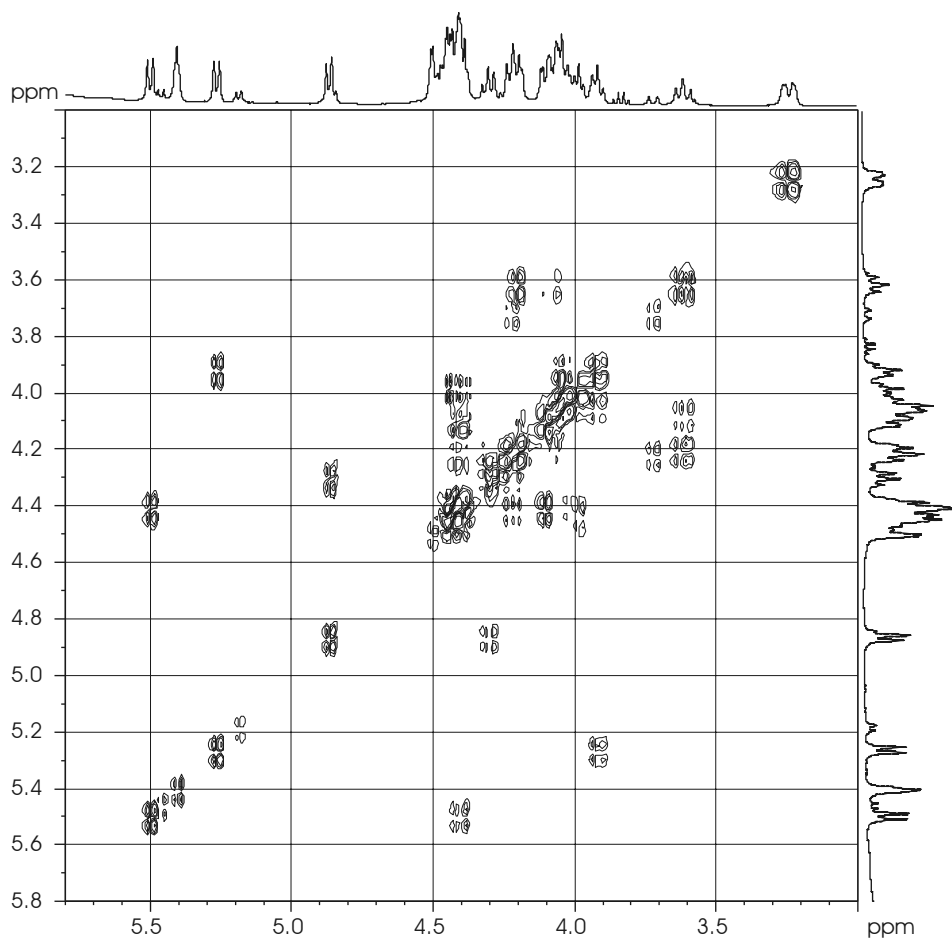
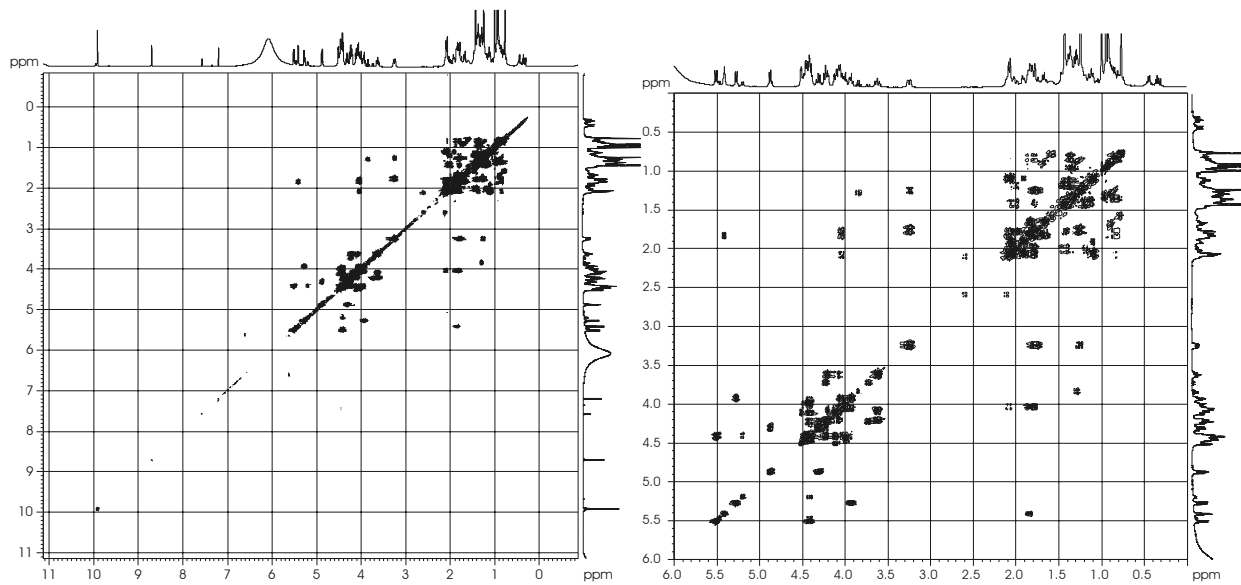
Ci-dessous figurent les spectres d'une gypsogénine à 400MHz:



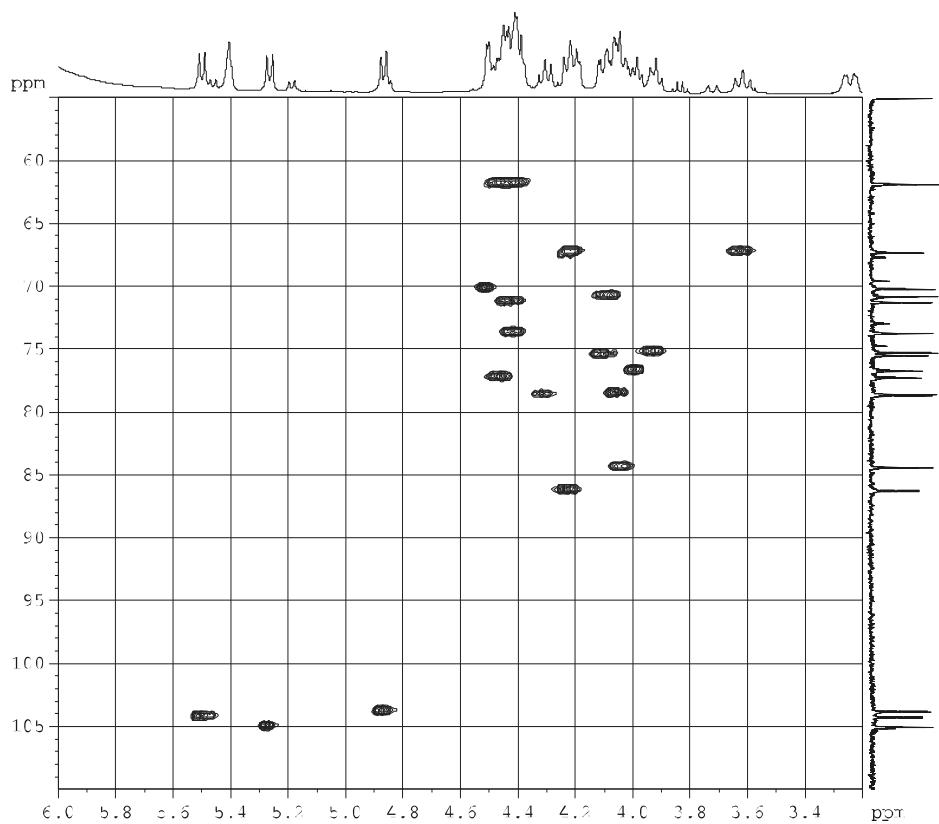
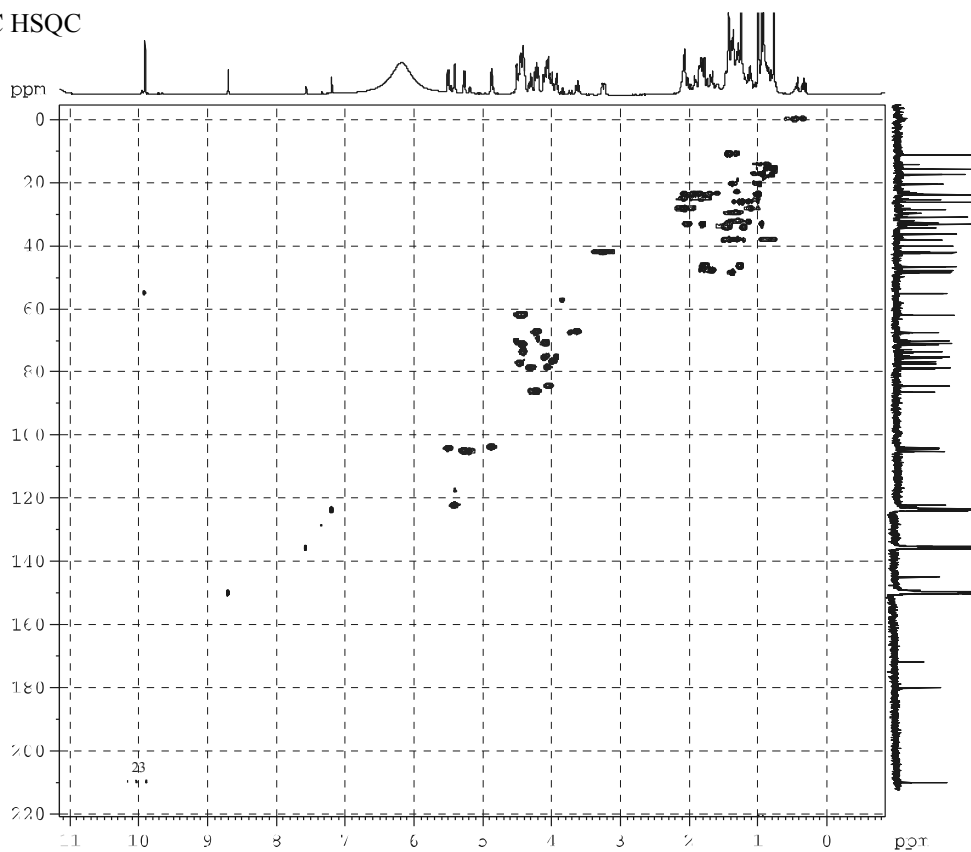
Interpréter la partie du spectre RMN correspondant aux sucres (motif R de la molécule), sachant que la molécule contient un acide glucuronique, un xylose et un galactose.



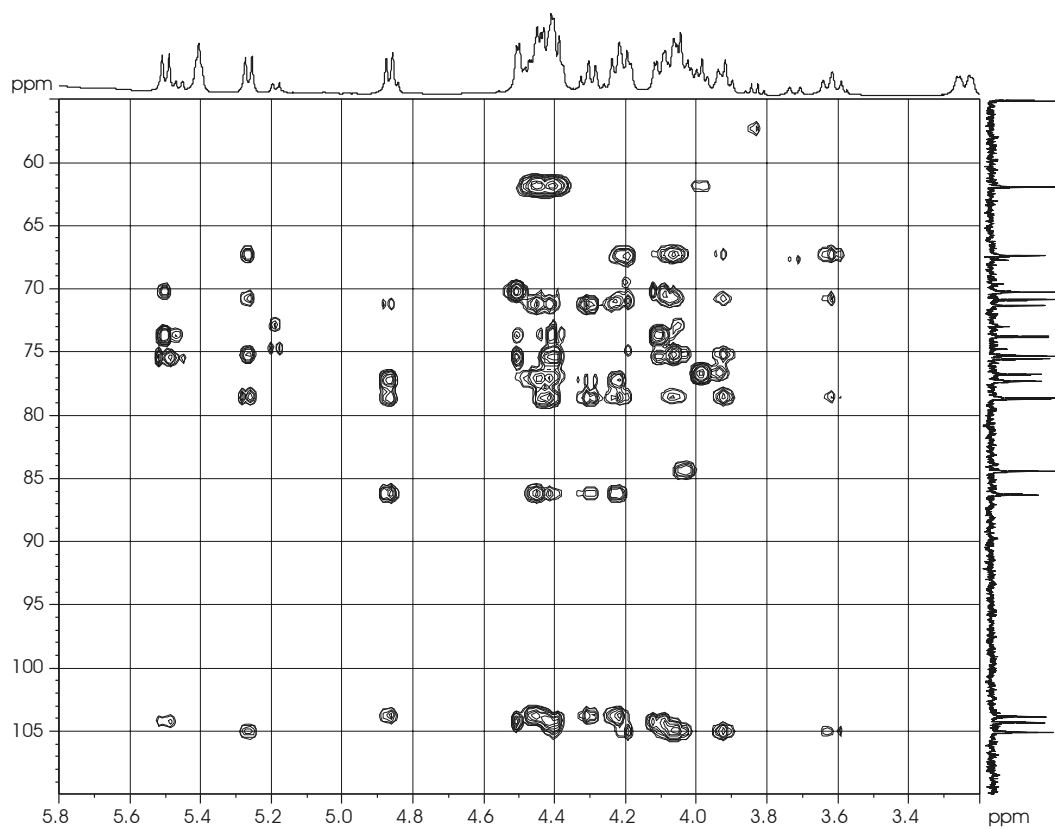
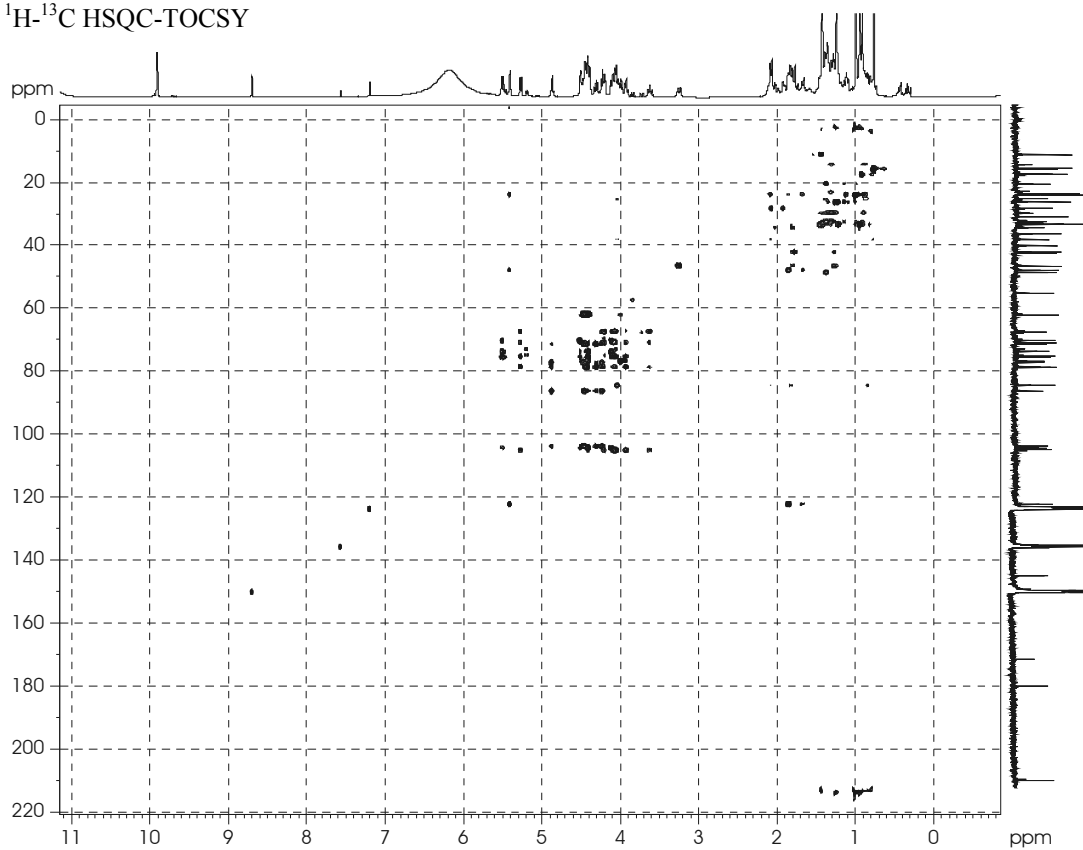
^1H - ^1H COSY



^1H - ^{13}C HSQC



^1H - ^{13}C HSQC-TOCSY



^1H - ^{13}C HMBC

