

POLY D'EXERCICES (RMN SV2)

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 .

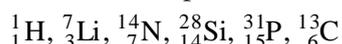
Exercice 2

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 $(26.7519, 4.1064 \text{ et } 28.5336) \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

- (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

- (1) Les noyaux suivants sont placés dans une induction magnétique de 2.3488T :



α - Donner leur fréquence de résonance

β - Calculer pour le proton le rapport entre les populations des deux niveaux d'énergie à 300K.

γ - Classer ces noyaux dans l'ordre croissant de leur sensibilité RMN.

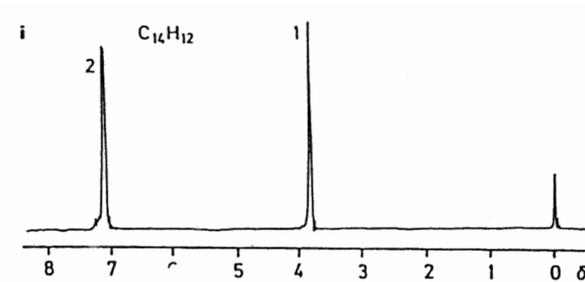
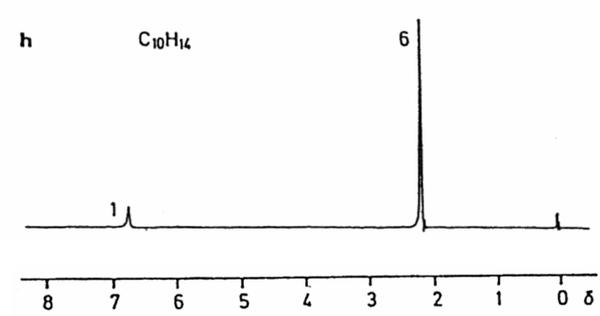
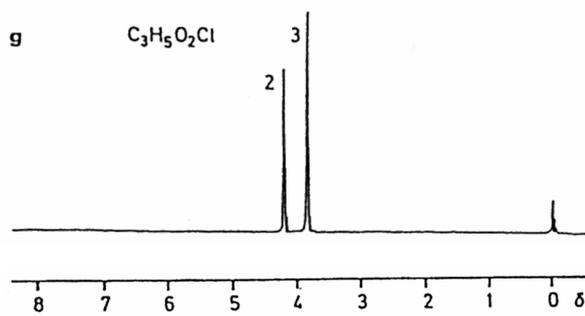
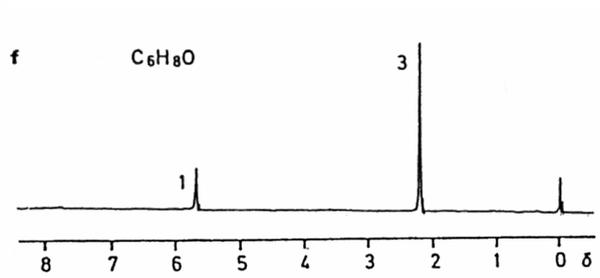
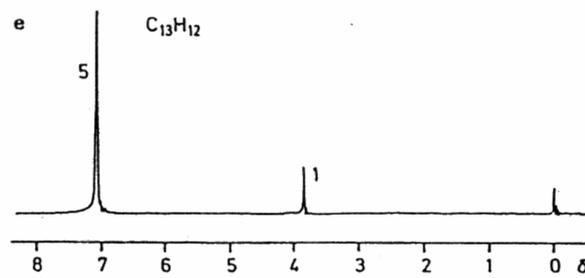
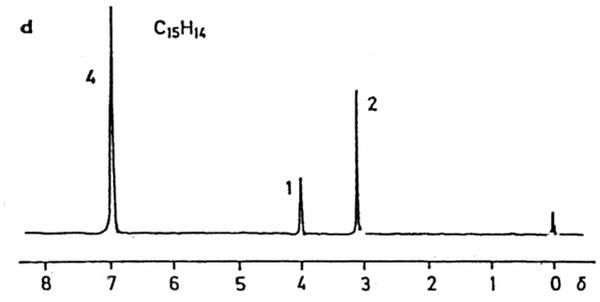
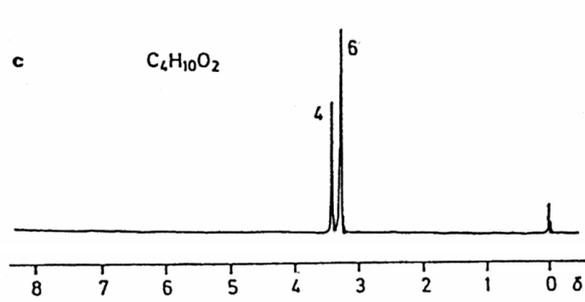
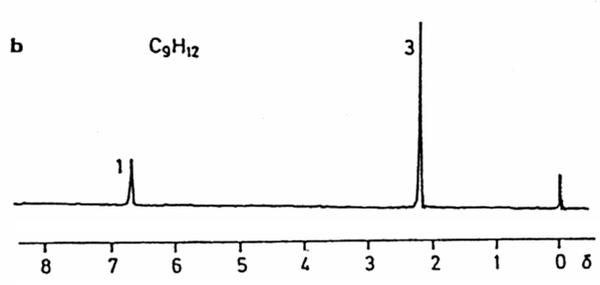
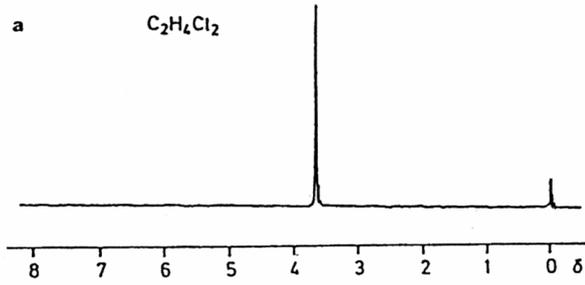
- (2) Tracer le diagramme d'énergie du noyau d'azote-14 en présence d'une induction magnétique sachant que son nombre de spin est 1.

On donne les rapports gyromagnétiques suivants :

Noyau	${}^1\text{H}$	${}^7\text{Li}$	${}^{14}\text{N}$	${}^{29}\text{Si}$	${}^{31}\text{P}$	${}^{13}\text{C}$
γ ($10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	26.7519	10.3975	1.9338	-5.3188	10.84	6.72

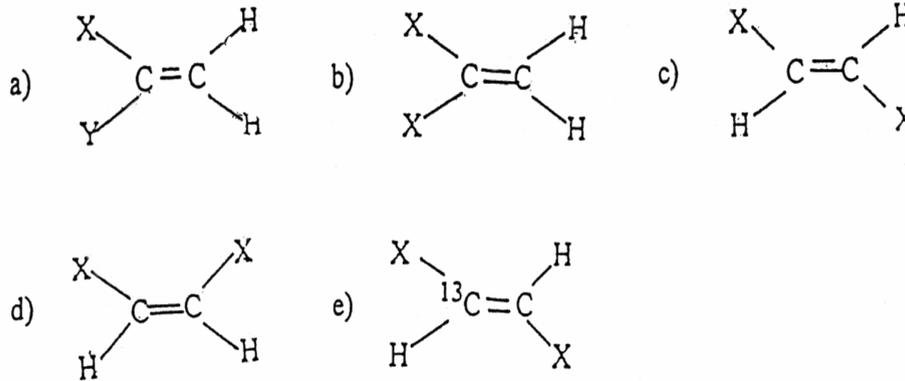
Exercice 4

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



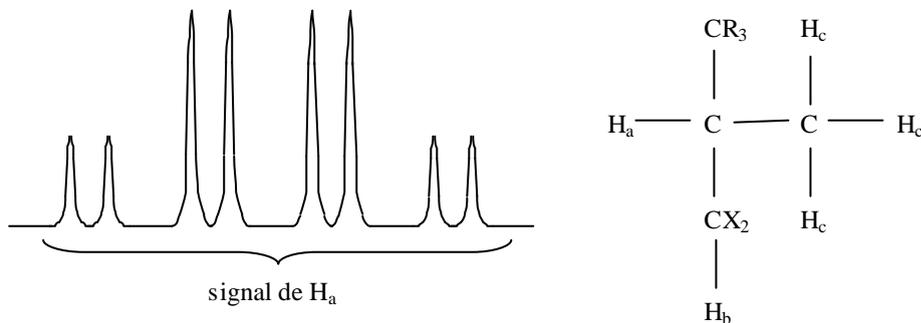
Exercice 5

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 6



Quelle est la conclusion correcte ? (expliquer)

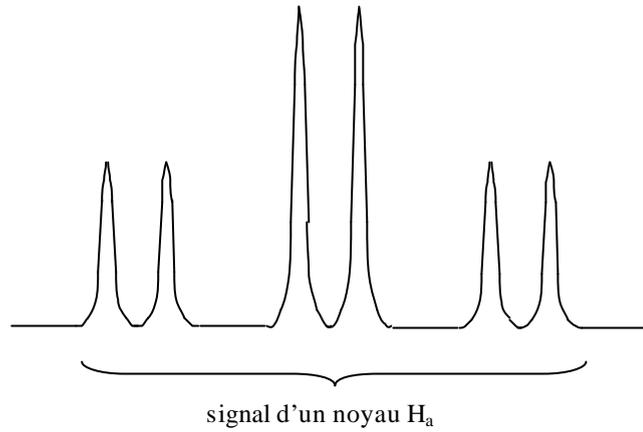
- $J_{ab} > J_{ac}$
- $J_{ab} = J_{ac}$
- $J_{ab} < J_{ac}$

Exercice 7

Dessiner le spectre d'un noyau H_a couplé avec trois autres noyaux de spin $1/2$ de telle façon que :

- $J_{ab} = 10\text{Hz}$
- $J_{ac} = 8\text{Hz}$
- $J_{ad} = 7\text{Hz}$

Exercice 8

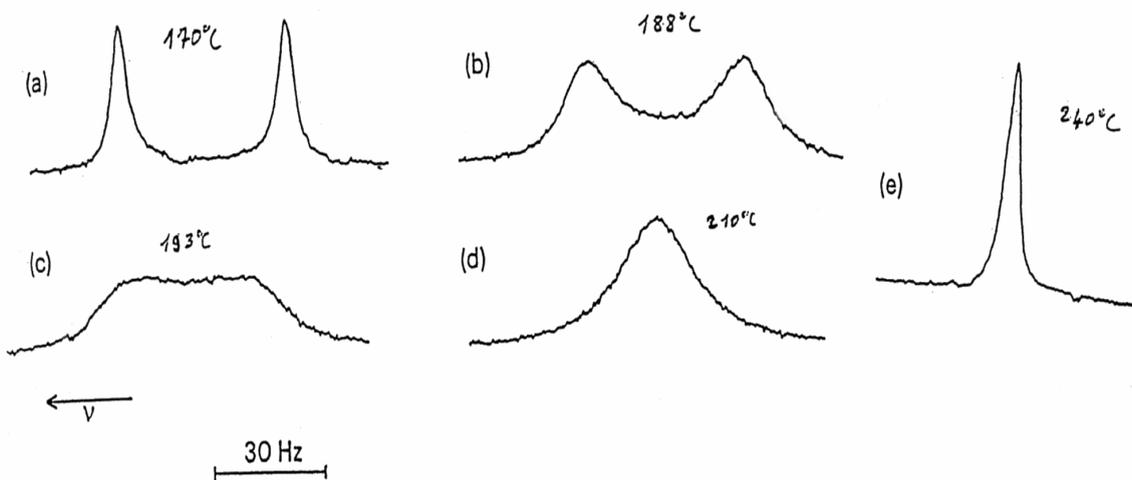


Le noyau H_a est en interaction avec des noyaux de spin $\frac{1}{2}$:

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

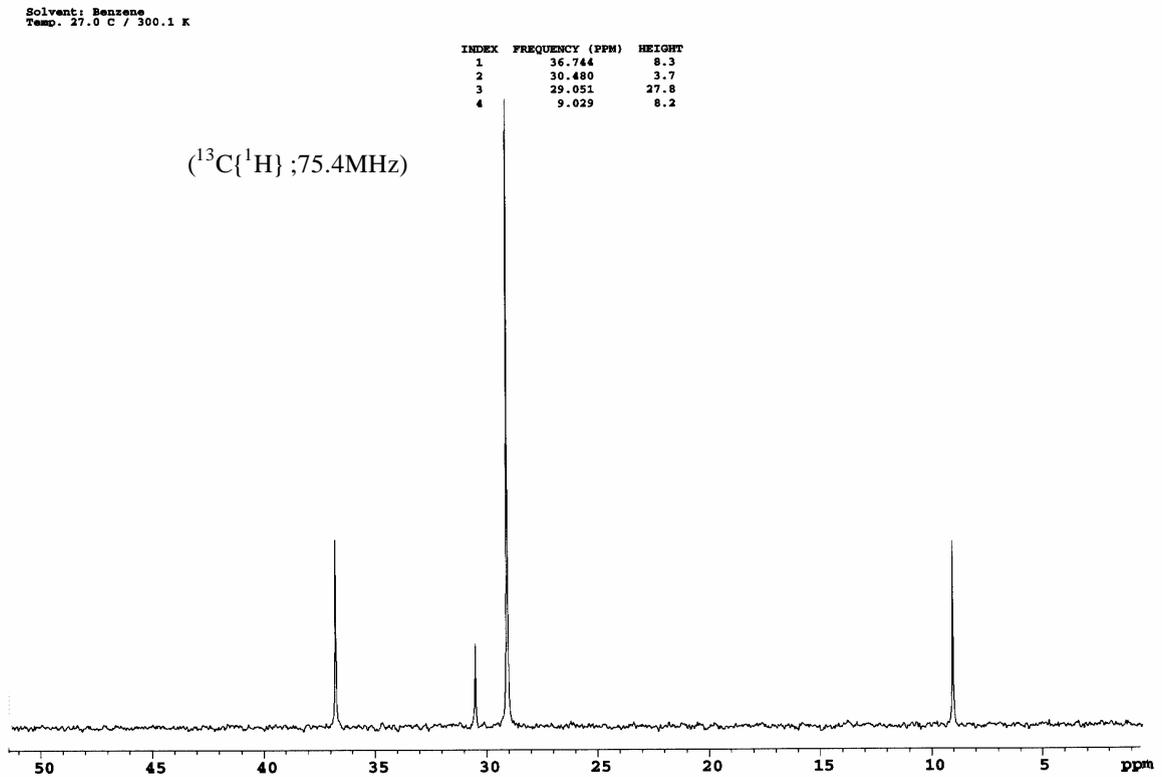
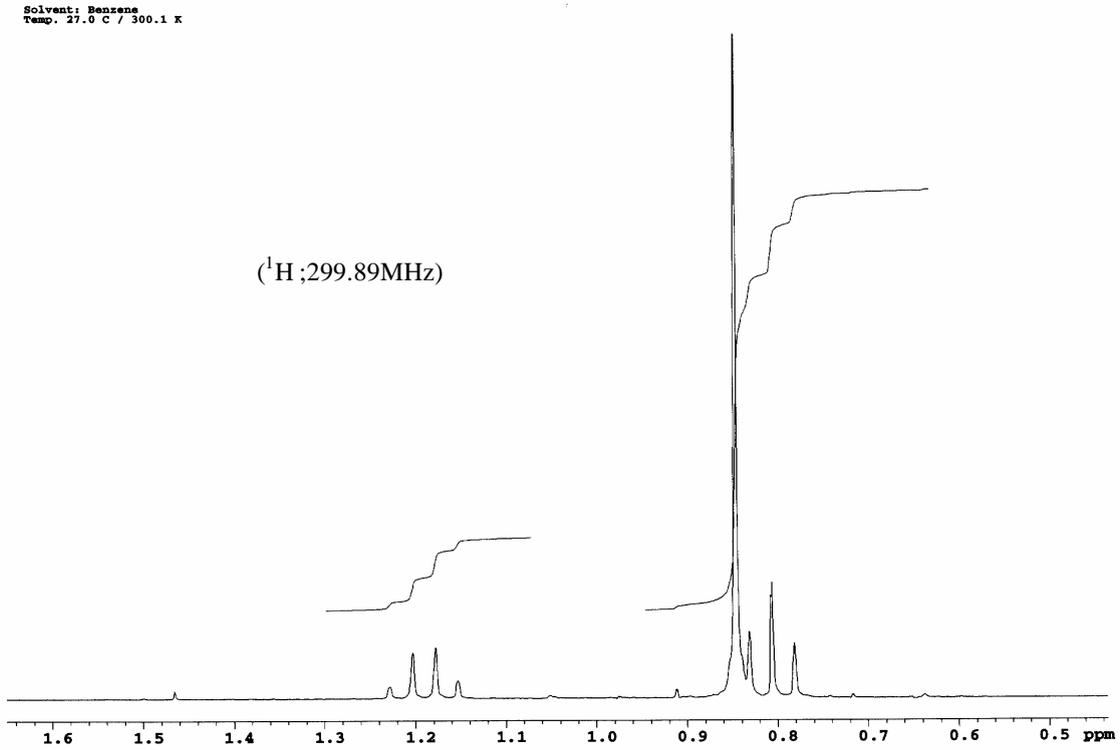
Exercice 9

Ci-dessous sont présentés les spectres 1H obtenus à diverses températures pour le composé $C_2H_6N_2O$. Interpréter.



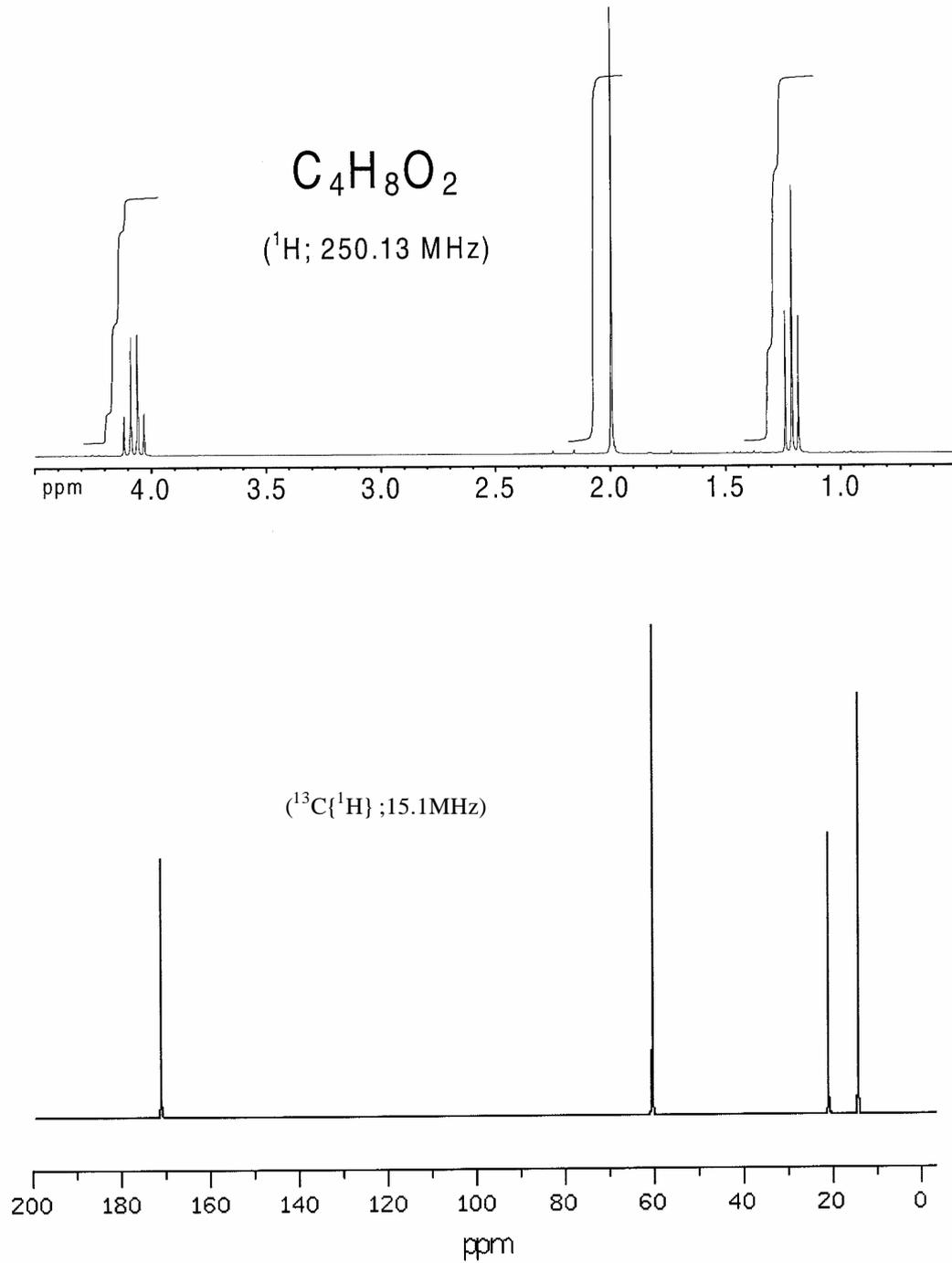
Exercice 10

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.



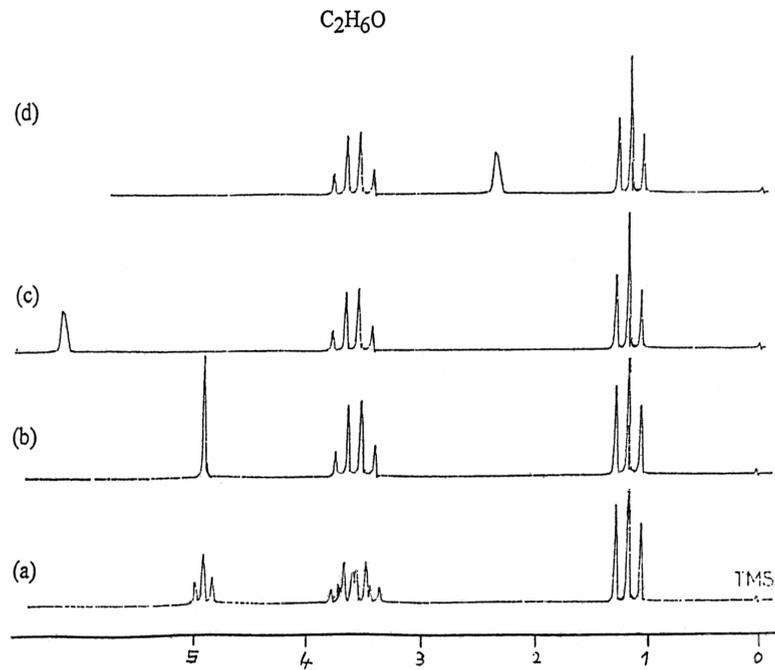
Exercice 11

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.



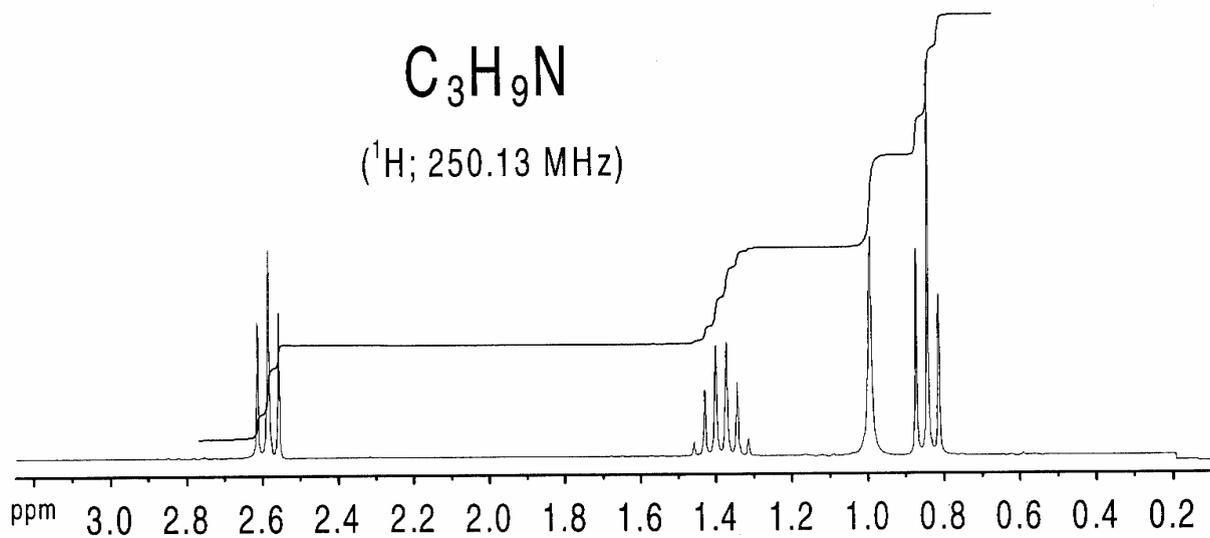
Exercice 12

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.



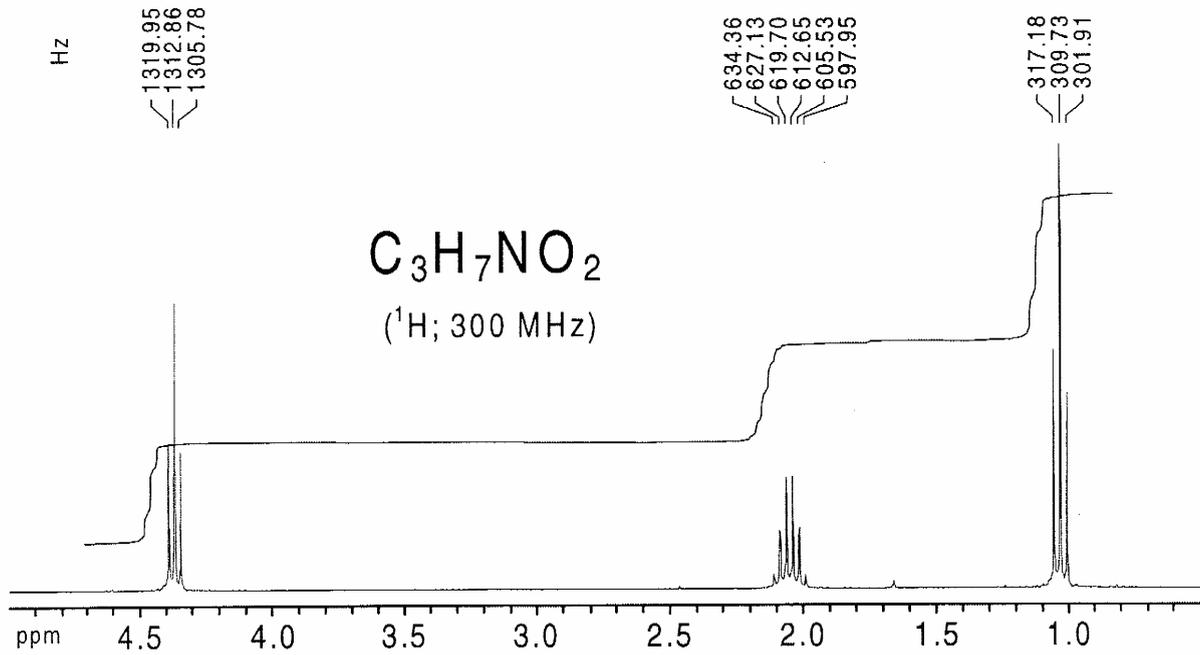
Exercice 13

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



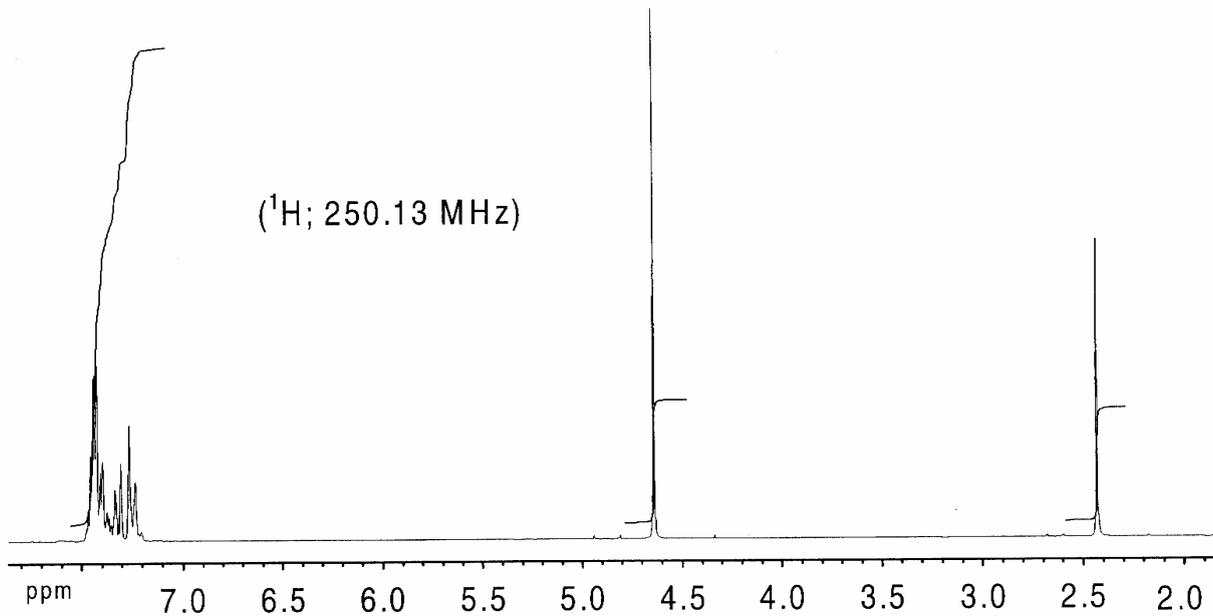
Exercice 14

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



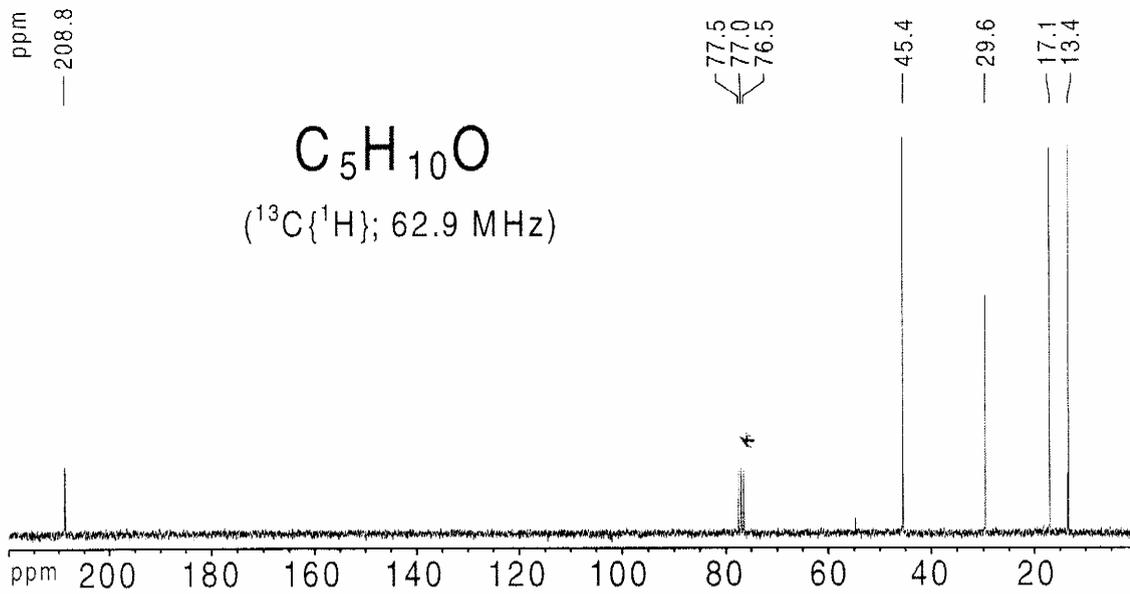
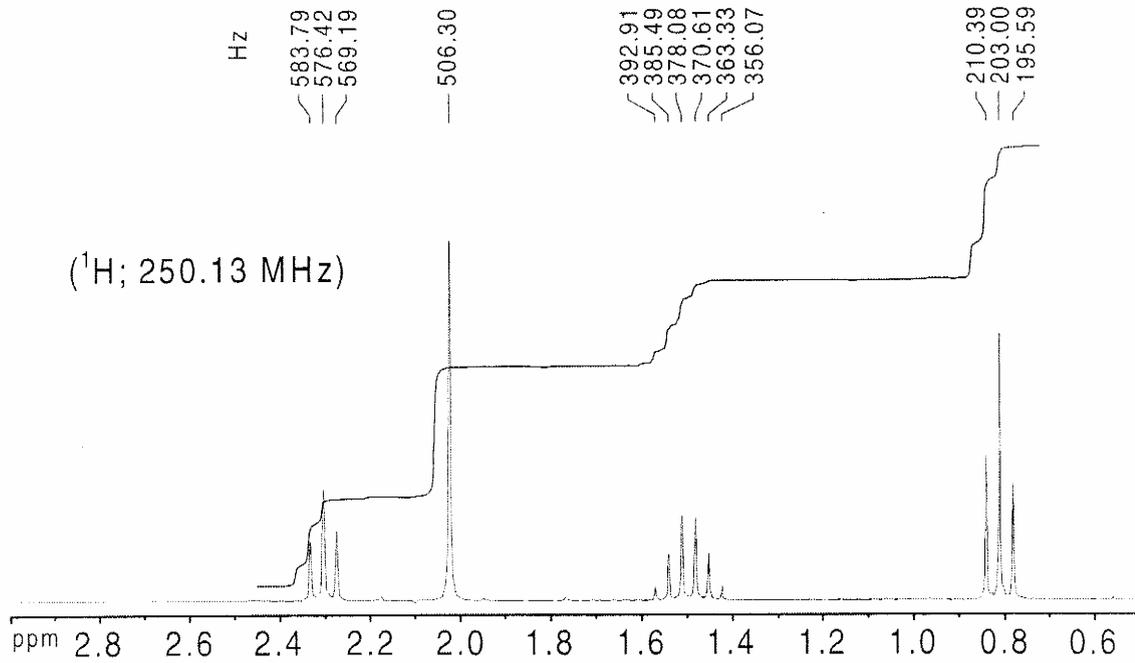
Exercice 15

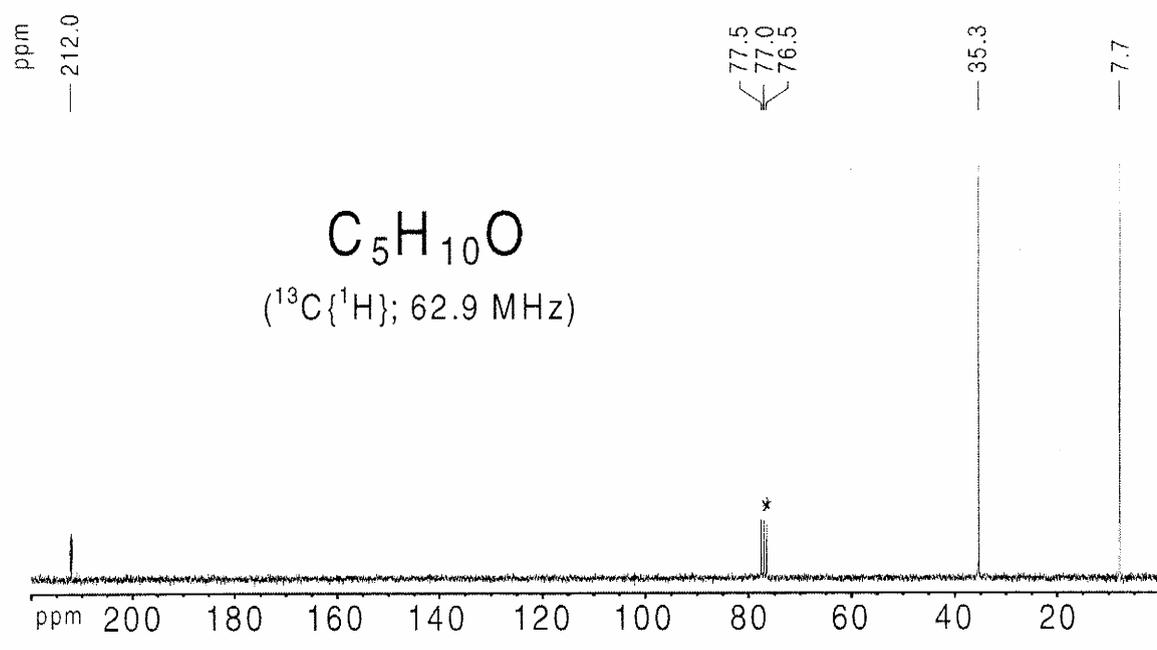
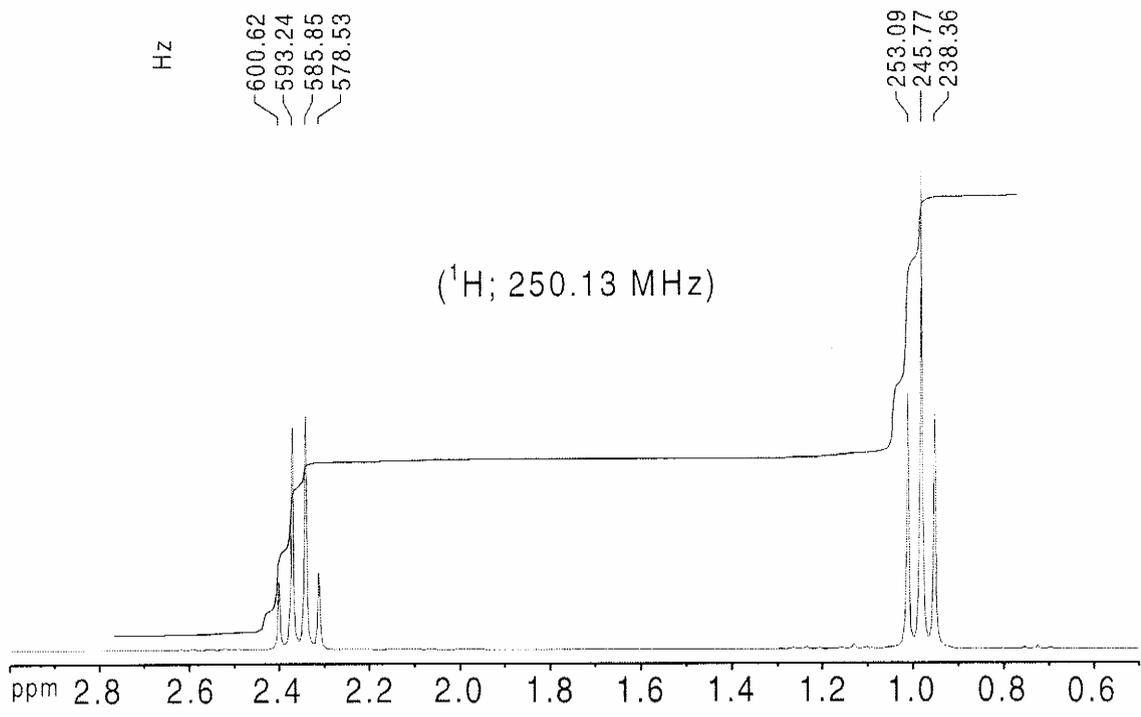
Après photo-chlorination du toluène, on obtient un mélange de produits. A l'aide du spectre RMN 1H , déterminer quels sont ces deux composants, et dans quelles proportions ils sont présents.



Exercice 16

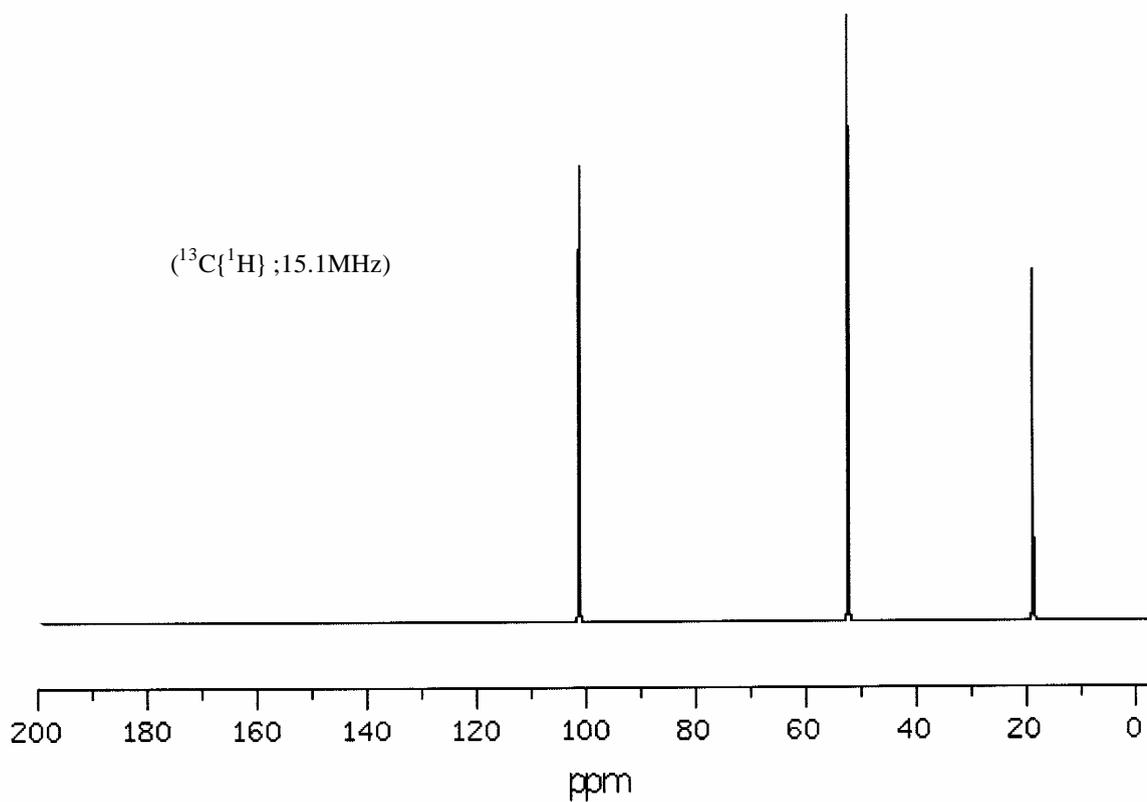
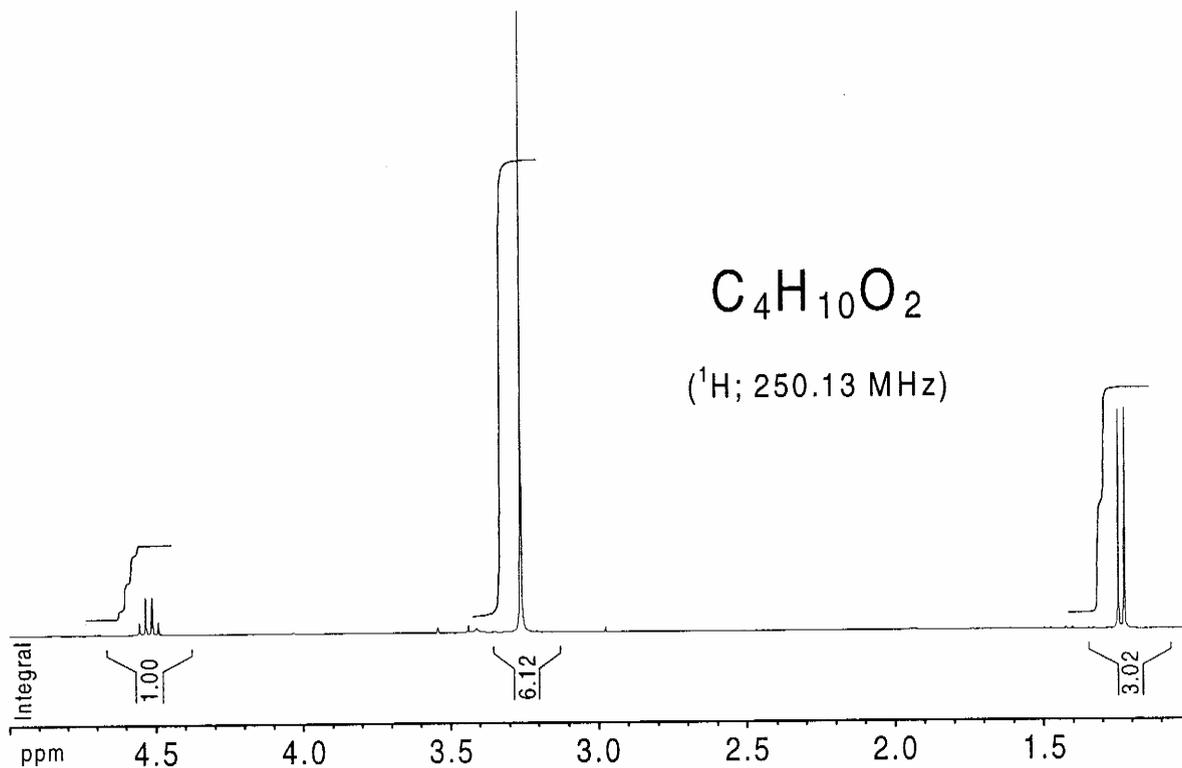
Déterminer la structure de ces deux isomères.





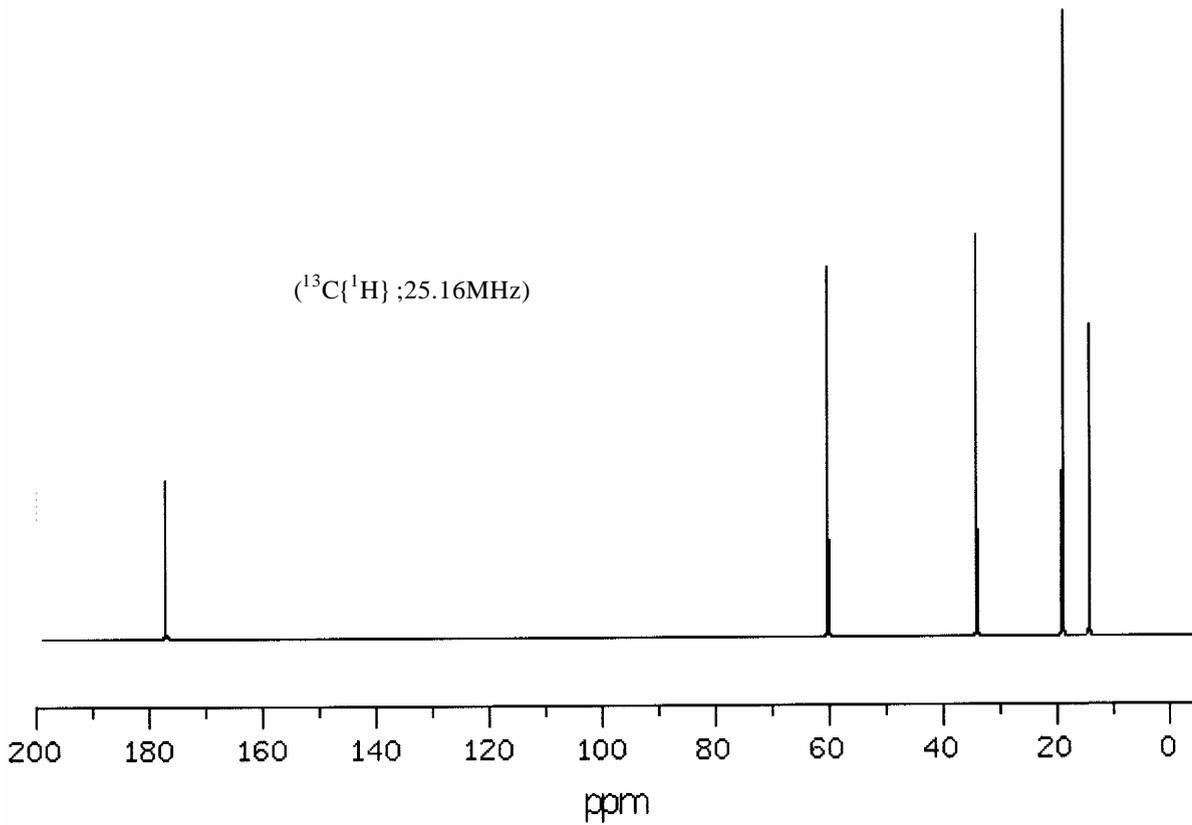
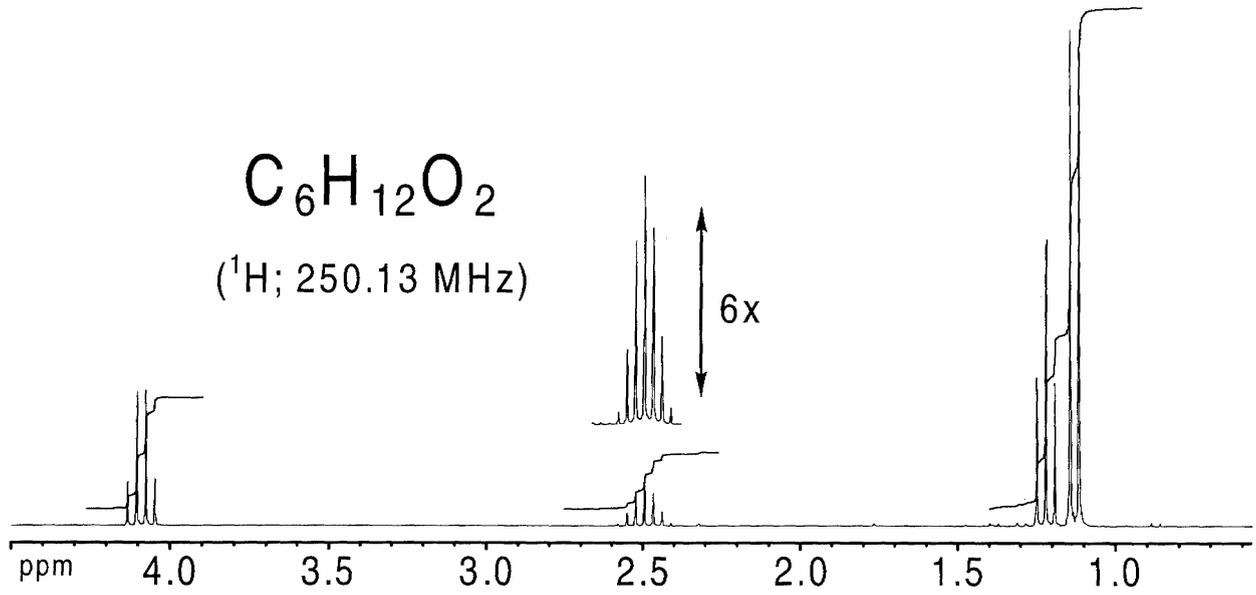
Exercice 17

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



Exercice 18

Déterminer la structure. Expliquer l'allure des multiplets.



Exercice 19

Déterminer les trois isomères du benzène dichloré :

