

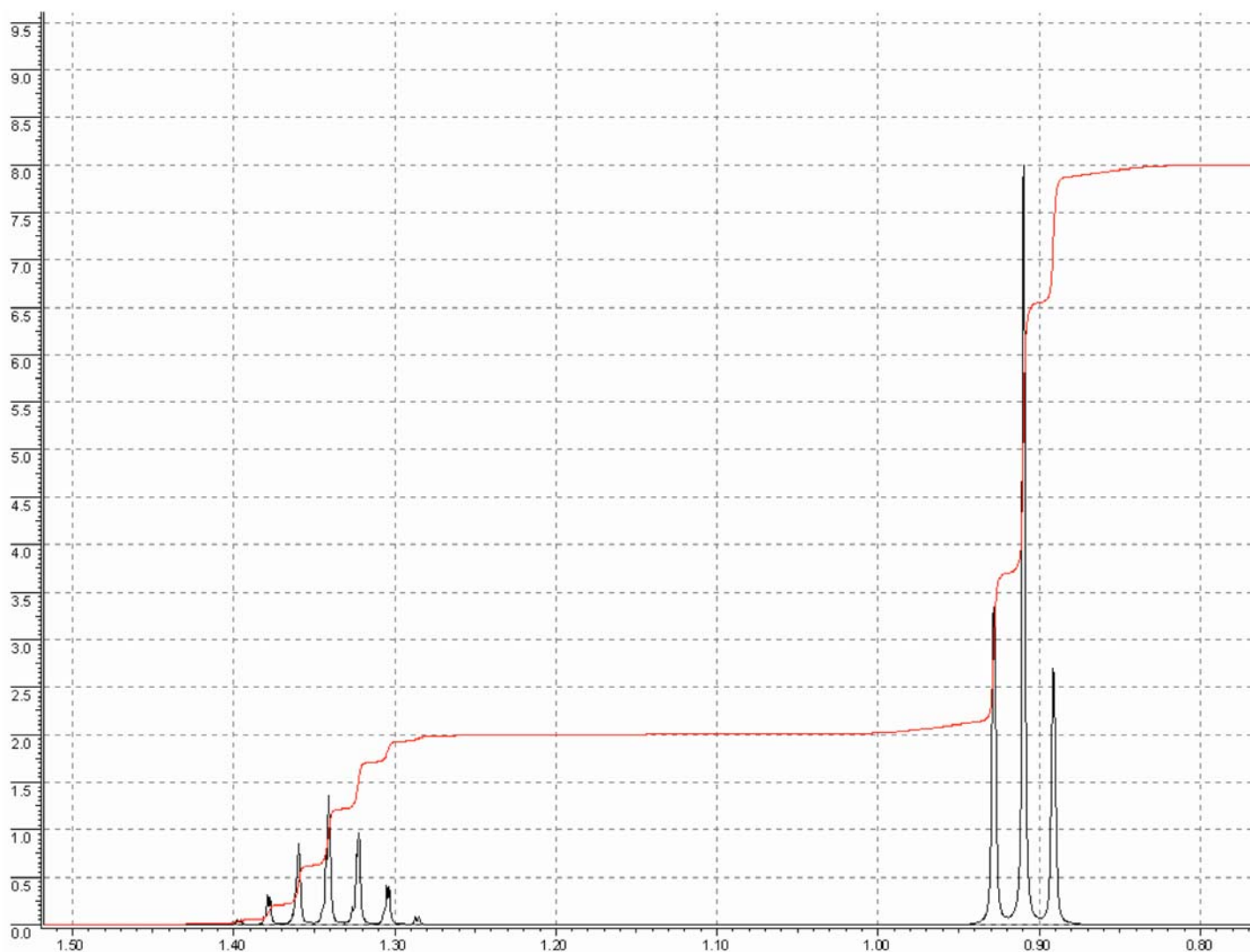
## Chapitre 7 – Spectres de RMN

### Corrigés des parcours en autonomie

#### Préparer l'évaluation — 18 — 20 — 23

#### 18 Utiliser un logiciel de simulation de spectres

a. et b. Spectre du propane  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  (remarque : les graduations sur l'axe des abscisses sont 0,80 ; 0,90 ; 1,00 ; 1,10 ; 1,20 ; 1,30 ; 1,40) :



On observe deux signaux, et il y a effectivement deux groupes de protons équivalents dans la molécule : les 6 protons des deux groupes méthyle  $\text{CH}_3\text{-}$  et les deux protons de  $\text{-CH}_2\text{-}$ .

Le saut du signal à 0,91 ppm est trois fois plus grand que celui du signal à 1,35 ppm. Le signal à 0,91 ppm correspond donc au groupe de 6 protons équivalents, et celui à 1,35 ppm au groupe de 2 protons équivalents.

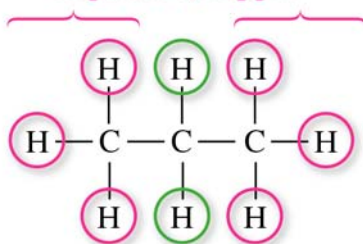
Le signal à 0,91 ppm, correspondant à 6 protons est un triplet : or, chacun de ces 6 protons a deux protons voisins (ceux de  $-\text{CH}-$ ) ; le signal correspondant doit bien présenter :

$$2 + 1 = 3 \text{ pics.}$$

Le signal à 1,35 ppm est un septuplet. Il correspond aux deux protons de  $-\text{CH}_2-$ , voisins des six protons des deux groupes méthyle, et le signal correspondant doit bien présenter :

$$6 + 1 = 7 \text{ pics.}$$

6 protons ayant 2 protons voisins :  
triplet à 0,91 ppm



2 protons ayant  
6 protons équivalents voisins :  
septuplet à 1,35 ppm

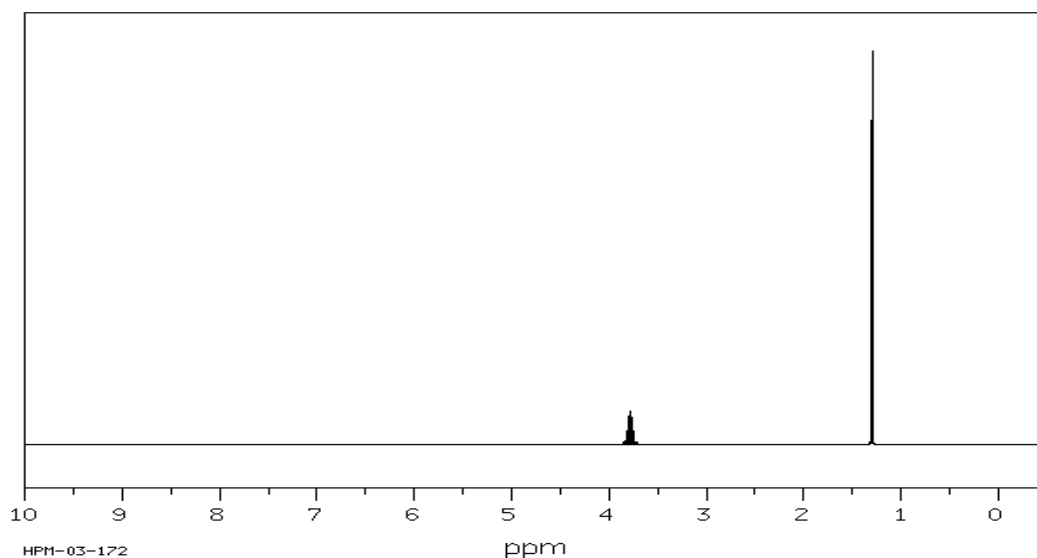
Spectre du 2-bromopropane  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$  :

On observe deux signaux, et il y a effectivement deux groupes de protons équivalents dans la molécule : les 6 protons des deux groupes méthyle  $\text{CH}_3-$  et le proton de  $-\text{CHBr}-$ .

Le saut du signal à 1,31 ppm est six fois plus grand que celui du signal à 3,78 ppm. Le signal à 1,31 ppm correspond donc au groupe de 6 protons équivalents, et celui à 3,78 ppm au proton de  $-\text{CHBr}-$ .

Le signal à 1,31 ppm, correspondant à 6 protons est un doublet : or, chacun de ces 6 protons a un seul proton voisin (celui de  $-\text{CHBr}-$ ) ; le signal correspondant doit bien présenter :

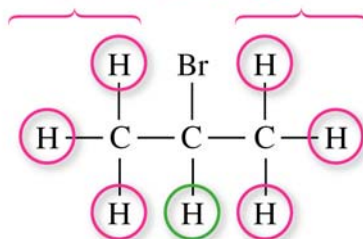
$$1 + 1 = 2 \text{ pics}$$



Le signal à 3,78 ppm est un septuplet. Il correspond au proton de  $-\text{CHBr}-$ , qui a pour voisins les six protons des deux groupes méthyle, et le signal correspondant doit bien présenter :

$$6 + 1 = 7 \text{ pics}$$

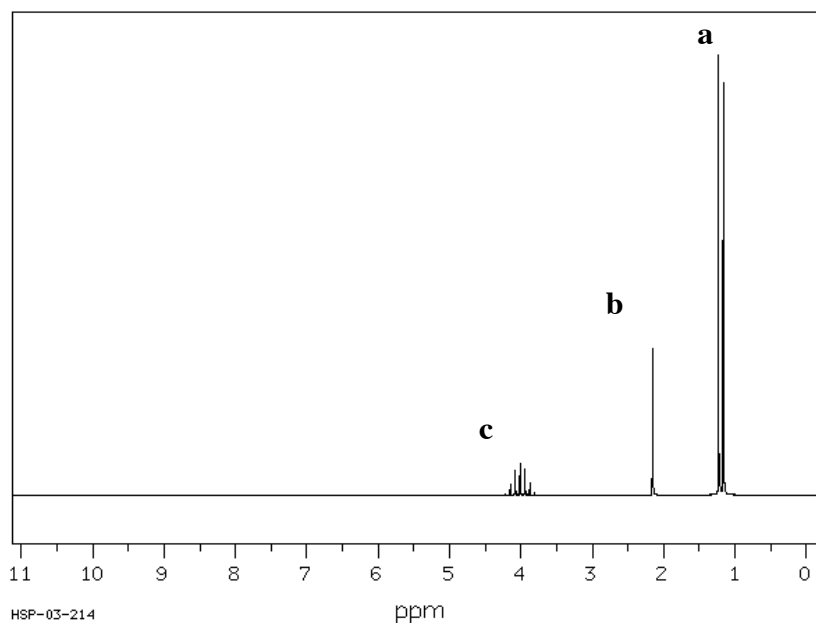
6 protons ayant un seul proton voisin :  
doublet à 1,31 ppm



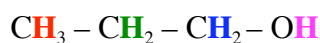
1 proton ayant  
6 protons équivalents voisins :  
septuplet à 3,78 ppm

On remarque que les déplacements chimiques des protons du 2-bromopropane sont plus élevés que ceux du propane : ceci est dû à la présence d'un atome de brome, plus électronégatif que ceux de carbone et d'hydrogène.

## 20 Relier un spectre à une molécule



Le spectre de l'exemple étudié fait apparaître 3 signaux : la molécule contient trois types de protons. Cette information permet ici d'éliminer le propan-1-ol, qui a 4 types de protons :



Analysons à présent la courbe d'intégration.

On choisit le palier le plus petit (ici le c) et on calcule le rapport de la hauteur de chaque palier sur celle du plus petit :

$$\frac{h_a}{h_c} = 6 \text{ et } \frac{h_b}{h_c} = 1$$

Il y a donc le même nombre (noté  $n$ ) de protons du type **b** et du type **c** et 6 fois plus de protons du type **a**.

La molécule comportant 8 protons :

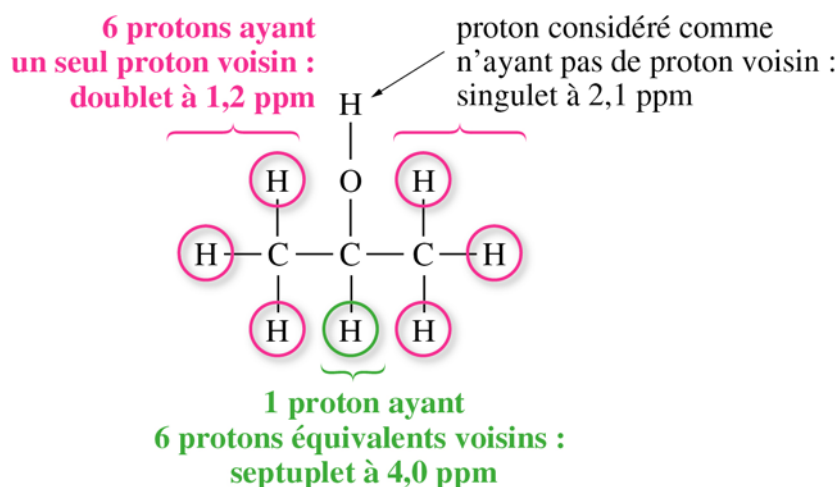
$$n + n + 6n = 8, \text{ d'où } n = 1$$

La molécule a donc trois groupes de protons équivalents de 1, 1 et 6 protons, respectivement à 4,0 ppm, 2,1 ppm et 1,2 ppm : la molécule est du propan-2-ol et non du méthoxyéthane (contenant trois groupes de protons équivalents, de 3, 3 et 2 protons).

Analysons la multiplicité de chaque signal.

Le septuplet à 4,0 ppm correspond à un proton ayant pour voisins 6 protons équivalents, c'est le proton situé sur l'atome de carbone central du propan-2-ol.

Le doublet à 1,2 ppm correspond à 6 protons équivalents ayant à un seul proton voisin : les 6 protons des groupes méthyle couplés au proton lié à l'atome de carbone central. Le singulet à 2,1 ppm correspond au proton du groupe hydroxyle : ce proton n'est pas considéré comme voisin des autres protons de la molécule lorsque le tube de mesure contient des traces d'eau (ce qui presque toujours le cas).

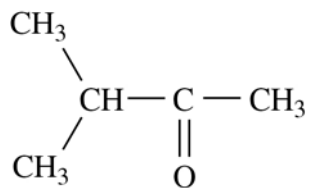


Vérifions la cohérence des conclusions précédentes avec une table de déplacements chimiques : sur le spectre donné, le signal à 4,0 ppm (septuplet) correspond au proton situé sur le même atome de carbone que le groupe hydroxyle : on est bien dans la fourchette [3,1 ppm - 4,0 ppm] des protons sur un atome de carbone lié à un atome électronégatif.

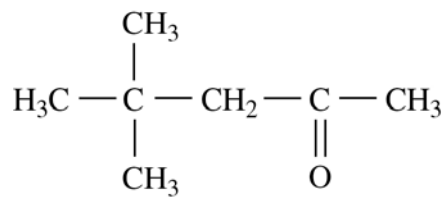
Le signal à 2,1 ppm peut bien être celui du proton d'un groupe hydroxyle, et celui à 1,2 ppm correspond bien à des protons sur une chaîne carbonée linéaire.

**23 Cétones**

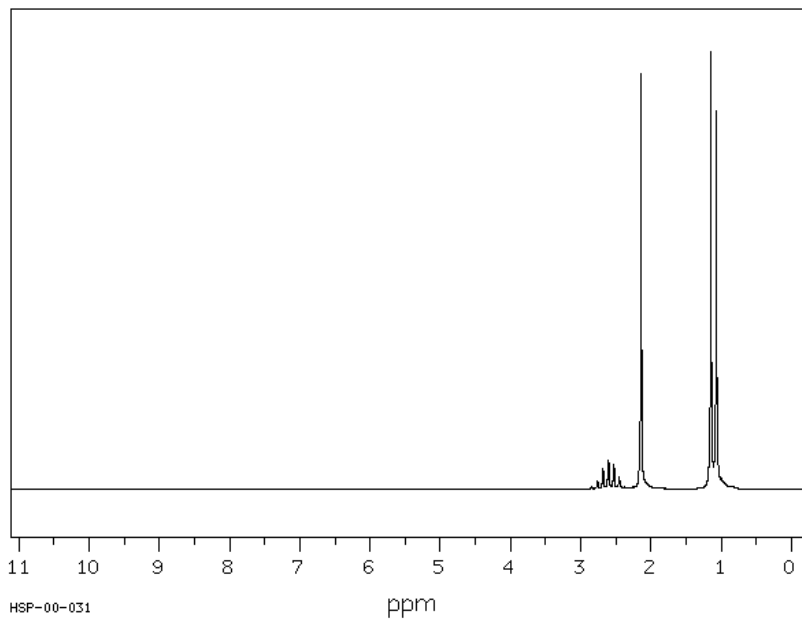
a. 3-méthylbutan-2-one



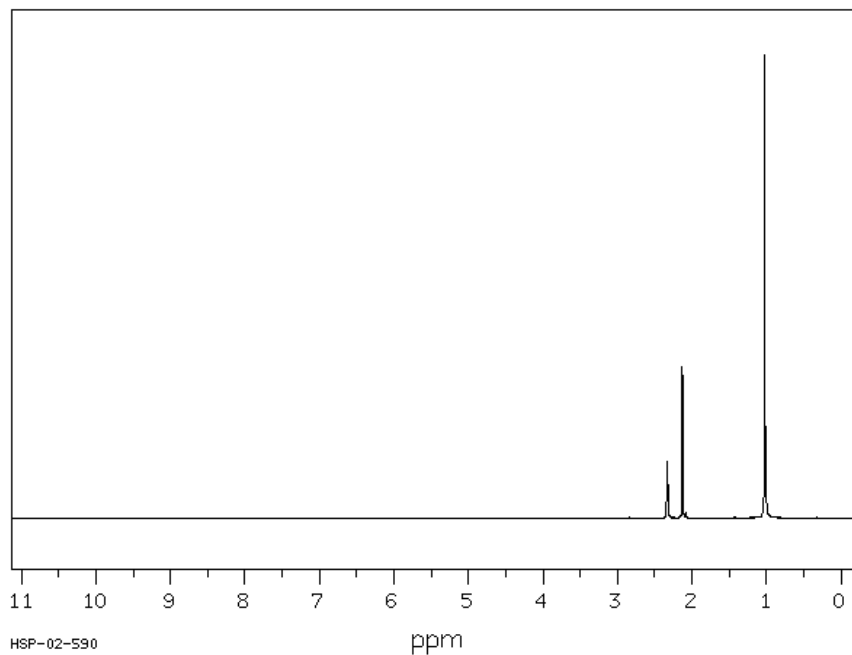
4,4-diméthylpentan-2-one



b. Spectre A :



Spectre B :

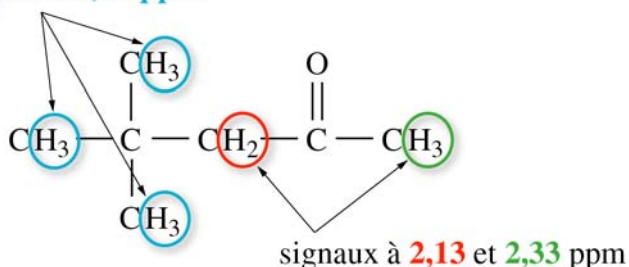


c. Dans la 4,4-diméthylpentan-2-one, aucun des protons n'a de protons voisins : le spectre de RMN de cette molécule ne doit présenter que des singulets, c'est donc le spectre B.

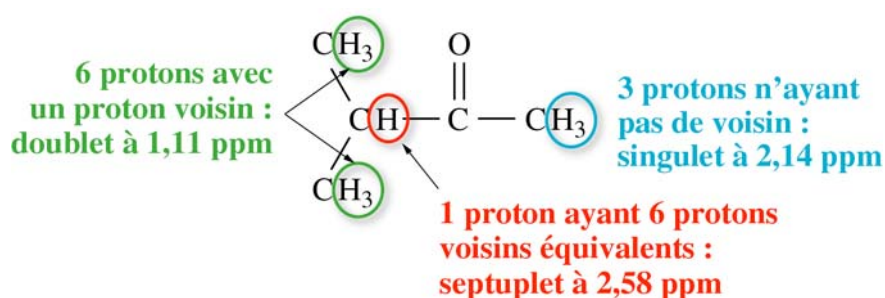
On en déduit que le spectre A est celui de la 3-méthylbutanone.

d. Le spectre B ne présente que des singulets, car aucun des protons n'a de proton voisin. Deux groupes de protons sont à même distance de l'atome d'oxygène (les protons de  $-\text{CH}_2-$  et les protons du groupe  $\text{CH}_3-$  lié au carbonyle : ils ont des déplacements chimiques voisins, de 2,13 ppm et 2,33 ppm, mais on ne peut attribuer sans information complémentaire chacun de ces deux signaux. Il faudrait disposer de la courbe d'intégration pour attribuer ces deux signaux. Les autres protons (9 protons équivalents entre eux) sont plus éloignés de l'atome d'oxygène, leur déplacement chimique est de 1,02 ppm.

protons plus éloignés de l'atome d'oxygène  
que les autres protons de la molécule :  
signal à 1,02 ppm



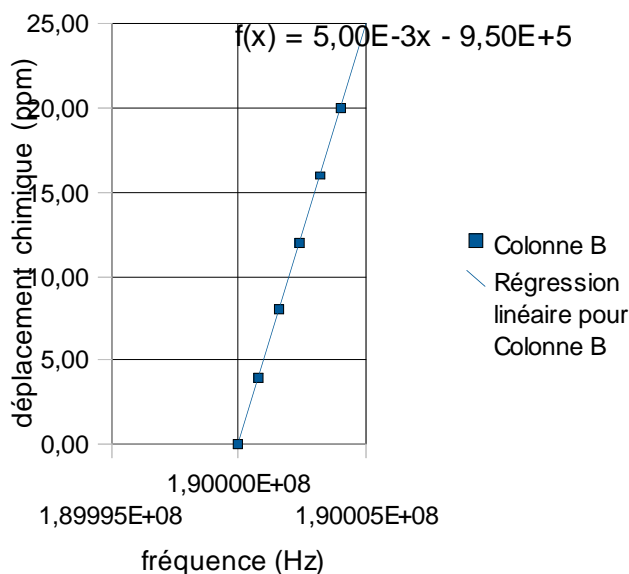
Interprétation de la multiplicité des signaux du spectre A : le groupe de 6 protons équivalents est plus éloigné de l'atome d'oxygène que les autres groupes de protons de la molécule : ces 6 protons ont donc un déplacement chimique inférieur à celui des autres protons de la molécule.



Approfondir — 28 — 34 — 35

**28** Intérêt du déplacement chimique

**1. a.** En utilisant un tableur et sa fonction « courbe de tendance », on trace la fonction  $\delta = f(\nu)$ .



**b.** L'unité du coefficient directeur est celle d'un déplacement chimique divisé par une fréquence, soit  $\text{ppm}\cdot\text{Hz}^{-1}$ . On en déduit la relation :

$$\delta = a \times \nu + b, \text{ avec } a = 5,00 \times 10^{-3} \text{ ppm}\cdot\text{Hz}^{-1} \text{ et } b = -9,5 \times 10^5 \text{ ppm}$$

Calculons :

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{200 \times 10^6} = 5,00 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}$$

soit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu} &= 5,00 \times 10^{-9} \times 10^6 \text{ ppm}\cdot\text{Hz}^{-1} \\ &= 5,00 \times 10^{-3} \text{ ppm}\cdot\text{Hz}^{-1} \\ &= a \end{aligned}$$

On remarque que la valeur du coefficient directeur de la droite est donc l'inverse de la valeur de la fréquence indiquée sur le spectromètre, multipliée par  $10^6$  (autrement dit, c'est l'inverse de la fréquence du spectromètre, en  $\text{ppm}\cdot\text{Hz}^{-1}$ )

**2. a.** Les deux signaux apparaissent aux mêmes déplacements chimiques, indiqués sur l'axe des abscisses. L'écart entre les signaux est repéré par une double flèche en Hz, et non en ppm, alors qu'en toute rigueur, vu que l'axe est en ppm, cet écart devrait aussi être indiqué en ppm.

Mais la fréquence de résonance et le déplacement chimique sont liés par une relation simple (*cf.* question précédente) : c'est donc l'écart entre les fréquences de résonance des deux signaux qui est donné.

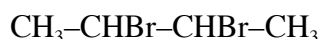
**b.** Le déplacement chimique ne dépend pas du spectromètre utilisé, contrairement à la fréquence de résonance. Mettre le déplacement chimique en abscisses des spectres permet de comparer aisément des spectres effectués sur des appareils différents.

### 34 Halogénoalcane

a. Le spectre RMN du proton d'un halogénoalcane A de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> présente deux signaux, à 1,8 et 3,8 ppm. La courbe d'intégration présente un palier de 3 cm pour le signal à 1,8 ppm, et un palier de 1 cm pour l'autre signal.

Il y a deux types de protons, et trois fois plus de l'un des types de protons que de l'autre. Sur 8 protons, 6 correspondent donc au saut de 3 cm (à 1,8 ppm), et 2 correspondent au saut de 1 cm (à 3,8 ppm).

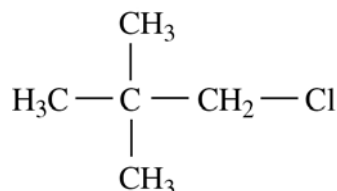
La formule de la molécule est donc :



Le spectre RMN du proton d'un halogénoalcane B de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl présente deux signaux, à 1,1 et 3,3 ppm. La courbe d'intégration présente un palier de 1 cm pour le signal à 3,3 ppm, et un palier de 4,5 cm pour l'autre signal.

D'après la courbe d'intégration, il y a 4,5 fois plus de protons à 1,1 ppm que de protons à 3,3 ppm. Le signal à 1,1 ppm correspond à 9 protons, et celui à 3,3 ppm à 2 protons.

La formule de B est :



b. Spectre A : les deux protons des -CHBr- sont bien plus proches de l'atome le plus électro-négatif de la molécule (brome) que les 6 autres : ils sont donc à 3,8 ppm, tandis que les 6 protons des deux groupes CH<sub>3</sub>- sont à 1,8 ppm.

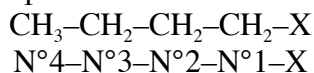
Spectre B : les deux protons de -CH<sub>2</sub>- (3,3 ppm) sont plus proches de l'atome de chlore (électro-négatif) que les autres protons (1,1 ppm).

c. Spectre A : les deux protons -CHBr-CHBr- sont voisins mais non couplés (car équivalents) ; à 3,8 ppm, on attend un quadruplet (chacun des deux protons a trois protons voisins, ceux d'un CH<sub>3</sub>-), et à 1,8 ppm, on attend un doublet (protons ayant un seul proton voisin, celui de -CHBr-)

Spectre B : aucun proton n'a de proton voisin, donc les deux signaux sont des singulets.

### 35 Variations du déplacement chimique

a. Il manque l'abscisse, qui correspond au numéro du carbone dans la chaîne carbonée :



La chaîne carbonée est numérotée à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'halogène.

b. Ce graphique permet d'étudier l'influence sur le déplacement chimique de protons :

- de l'électro-négativité d'un atome voisin ;

- de la plus ou moins grande proximité d'un même atome électro-négatif voisin.

c. Dans cette question, on fixe la nature de l'atome électro-négatif et on étudie l'influence de sa position sur le déplacement chimique de protons voisins.

Dans chacune des quatre molécules, le déplacement chimique diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'atome d'halogène : les protons liés à l'atome de carbone N°1 ont un déplacement chimique plus grand que ceux liés à l'atome de carbone N°2, eux-mêmes ayant un déplacement chimique plus grand que les protons liés à l'atome de carbone N°3 ...



Cependant, cette diminution de déplacement chimique est beaucoup moins marquée quand on s'éloigne de l'atome d'halogène.

**d.** On fixe la position des protons étudiés.

Pour les protons situés sur l'atome de carbone N°1, plus l'atome d'halogène est électro-négatif, plus le déplacement chimique est grand.

Pour les protons situés sur l'atome de carbone N°2, ce n'est plus vrai. On peut juste observer que le déplacement chimique varie peu selon l'électro-négativité de l'atome d'halogène.

Même chose pour les protons situés sur les atomes de carbone N°3 et N°4.