

# Spectres RMN du proton

## Exercices

### 3 Électronégativité et déplacement chimique

1. a. Comment varie la densité électronique autour d'un proton lorsque l'électronégativité de l'atome dont il est voisin augmente ? Justifier.

b. Dans ce cas, comment varie son déplacement chimique ?

2. On considère les molécules suivantes :  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{F}$ .

a. Classer les hétéroatomes (atomes différents du carbone et de l'hydrogène) de ces molécules du plus électronégatif au moins électronégatif. Justifier.

b. Le déplacement chimique des trois protons d'une même molécule est le même, mais varie d'une molécule à l'autre. Il vaut, pour les différentes molécules : 2,15 ppm ; 2,70 ppm ; 3,00 ppm et 4,25 ppm. En justifiant, attribuer une valeur de déplacement chimique à chacune des quatre molécules.

### 4 Déplacement chimique et référence

1. a. En analysant l'électronégativité des atomes de la molécule, expliquer pourquoi les protons du tétraméthylsilane présentent un blindage maximal.

b. Comparer la fréquence de résonance de ses protons à celles des protons de la plupart des autres molécules.

2. a. La relation permettant de calculer le déplacement chimique d'un proton est :

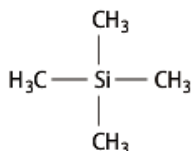
$$\delta_i = 10^6 \cdot \frac{\nu_i - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

Préciser la signification et l'unité de chaque terme.

b. Que vaut le déplacement chimique des protons du tétraméthylsilane ?

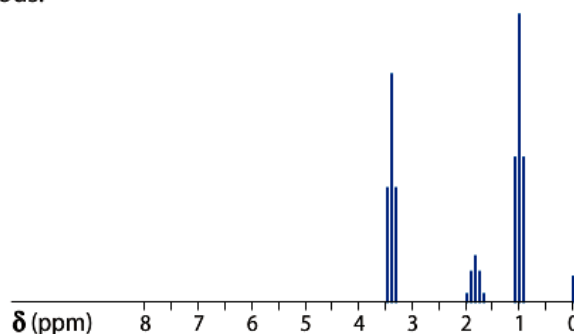
3. Représenter le spectre RMN d'une molécule dont les protons ont un déplacement chimique de 3,5 ppm. On représentera également le pic de la référence.

Donnée. Formule semi-développée du TMS :



### 10 Un bromopropane

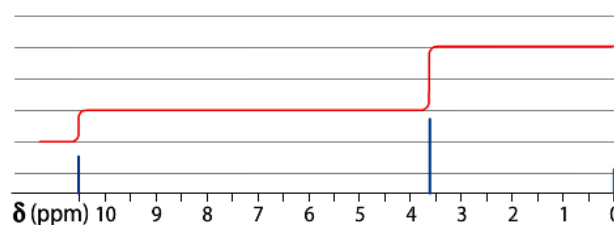
Une molécule de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  a le spectre RMN ci-dessous.



1. Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?
2. En déduire sa formule développée.
3. Interpréter la multiplicité des signaux.

### 16 Déplacement chimique et courbe d'intégration

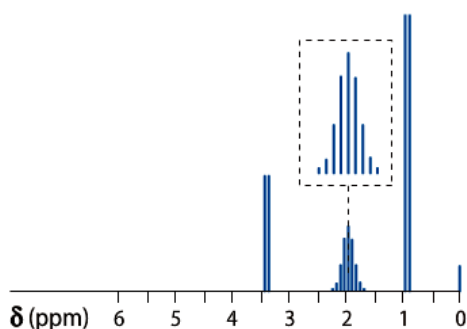
Le spectre d'une molécule de formule brute  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$  est le suivant :



1. Déterminer les groupes d'atomes caractéristiques présents dans cette molécule.
2. Donner le nombre de groupes de protons équivalents, ainsi que le nombre de protons dans chaque groupe.
3. Déterminer le nombre de protons voisins de chaque groupe.
4. En déduire la formule développée de la molécule.

## 23 Un bromobutane

On considère une molécule de bromobutane de formule brute  $C_4H_9Br$  et dont le spectre RMN est donné ci-dessous.



- En analysant les valeurs de déplacements chimiques des multiplets du spectre, identifier celui qui est généré par les protons voisins de l'atome de brome.
  - Combien ont-ils de protons voisins ? Justifier.
  - En déduire la formule développée de la molécule.
- Interpréter la position et la multiplicité des deux autres signaux du spectre.
  - Décrire l'allure de la courbe d'intégration de ce spectre. Justifier.
  - Vérifier votre réponse en utilisant le logiciel de simulation disponible à l'adresse : [www.nmrdb.org/predictor](http://www.nmrdb.org/predictor).

## 26 Autour des alcools

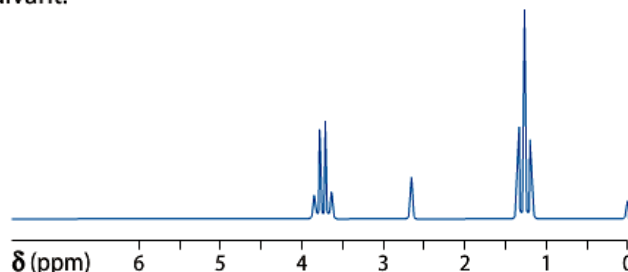
### 1. Un singlet singulier !

Les alcools possèdent le groupe hydroxyle, où un proton est lié à un atome d'oxygène très électronégatif. Ce proton établit des liaisons hydrogène avec les molécules d'alcool voisines et peut, dans certaines conditions, se déplacer entre ces molécules. Le déplacement du proton étant très rapide, il n'interagit pas avec les éventuels protons voisins. Ainsi, un tel proton sera souvent révélé sur un spectre RMN par un singlet, au lieu d'un multiplet.

- Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène.
- Dans le cas étudié, quels sont les deux atomes intervenant dans la liaison hydrogène ?
- Faire un schéma de deux molécules d'alcool reliées par une liaison hydrogène.

### 2. Cas de l'éthanol

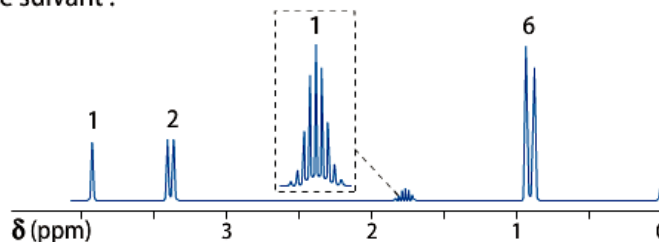
Le spectre RMN de l'éthanol, de formule brute  $C_2H_6O$ , est le suivant.



- Donner la formule développée de l'éthanol.
- Identifier le singlet du proton de la fonction alcool.
- Interpréter la multiplicité des pics présents.
- Tracer l'allure du signal d'intégration en la justifiant.
- Quelle serait l'allure du spectre si le proton de la fonction alcool ne se déplaçait pas sous l'effet de la liaison hydrogène ?

### 3. Une autre molécule oxygénée

Le spectre RMN d'une molécule de formule brute  $C_4H_{10}O$  est le suivant :



- En considérant les valeurs de déplacements chimiques du spectre, déterminer la nature des liaisons dans lesquelles l'atome d'oxygène peut être impliqué.
- En utilisant le texte précédent, identifier de quelle fonction oxygénée il s'agit.
- En exploitant la multiplicité des signaux et la hauteur des paliers de la courbe d'intégration, déterminer la formule développée de la molécule.
- Nommer cette molécule d'après la nomenclature officielle.