

---

# Spectres RMN du proton

## Correction des exercices

---

### Exercice 3

1.

a. Si l'électronégativité de l'atome voisin du proton augmente, il attire davantage les électrons vers lui et la densité électronique autour du proton diminue.

b. Dans ce cas, le déplacement chimique du proton augmente car il est plus déblindé.

2.

a. Tous les hétéroatomes de ces molécules sont des halogènes. Quand on monte sur une même colonne dans la classification périodique, l'électronégativité augmente. Donc les éléments du plus au moins électronégatif sont : F - Cl - Br - I.

b. D'après 1. b., le déplacement chimique de CH<sub>3</sub>F vaut 4,25 ppm, celui de CH<sub>3</sub>Cl vaut 3,00 ppm, celui de CH<sub>3</sub>Br vaut 2,70 ppm et celui de CH<sub>3</sub>I vaut 2,15 ppm.

### Exercice 4

1.

a. La densité électronique autour des protons du TMS est très élevée car le silicium est moins électronégatif que le carbone.

b. La fréquence mettant en résonance les protons du TMS est donc plus faible que pour les autres molécules étudiées.

2.

a. On a  $\delta_i = 10^6((\nu_i - \nu_{\text{ref}})/\nu_0)$  avec  $\delta_i$  le déplacement chimique du proton considéré,  $\nu_i$  la fréquence mettant en résonance ce proton,  $\nu_{\text{ref}}$  la fréquence mettant en résonance les protons de la référence et  $\nu_0$  la fréquence du rayonnement envoyé sur l'échantillon.

b. Le déplacement chimique des protons du TMS vaut 0.

3. Le spectre présente deux pics : un à 0 ppm et l'autre à 3,5 ppm.

### Exercice 10

1. Le spectre présente trois multiplets, la molécule a donc trois groupes de protons équivalents.

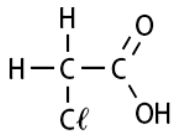
2. Sa formule développée est donc :

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & | & | & | & & \\ \text{H} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{Br} \\ & & | & | & | & & \\ & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$$

3. Les deux protons portés par l'atome de carbone qui porte l'atome de brome ont deux protons voisins (et le plus fort déplacement chimique car le brome est très électronégatif), ils sont donc représentés par un triplet. Les deux protons portés par l'atome de carbone central ont 5 protons voisins, ils sont donc représentés par un sextuplet, et les trois protons portés par l'atome de carbone extrême ont deux protons voisins, ils sont donc représentés par un triplet.

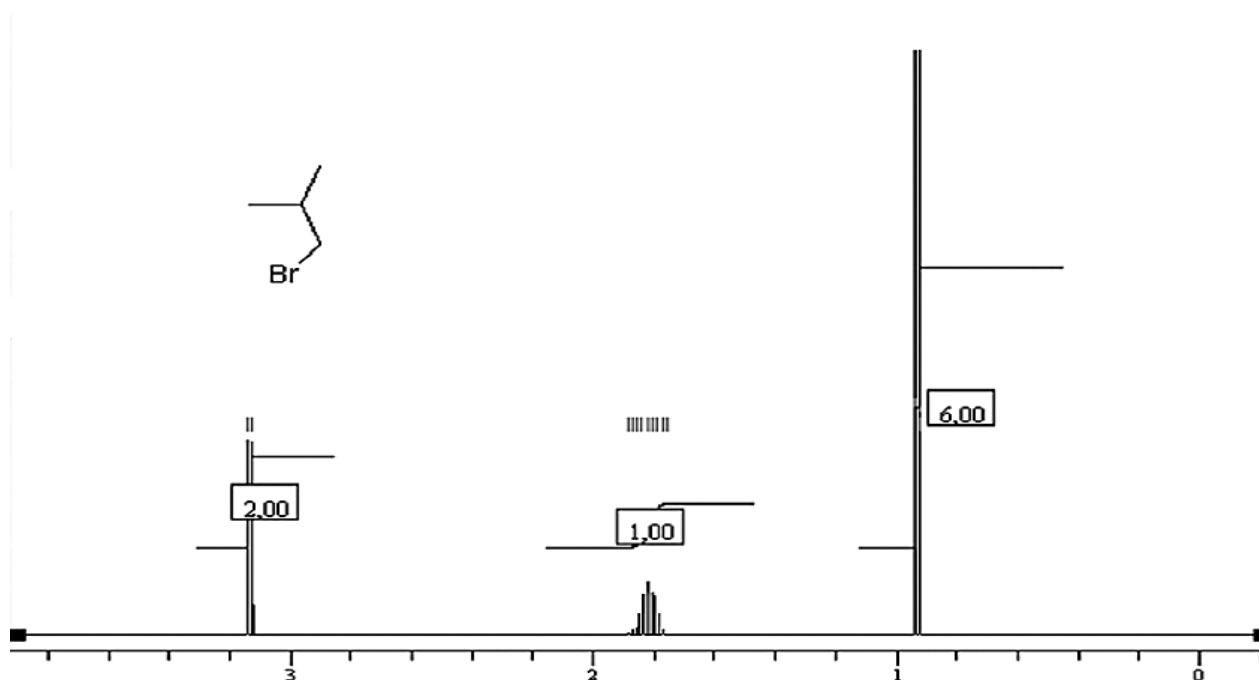
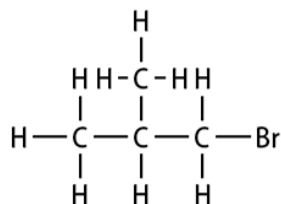
## Exercice 16

1. Le déplacement chimique à 3,6 ppm indique la présence d'une fonction halogénée, ici, chloro ; le déplacement chimique a 10,5 ppm indique la présence d'une fonction acide carboxylique. (voir table)
2. Il y a deux groupes de protons équivalents car deux signaux et deux paliers dans la courbe d'intégration, avec un proton dans le groupe qui résonne a 10,5 ppm et deux protons dans le groupe qui résonne a 3,6 ppm.
3. Les signaux sont des singulets, tous les groupes de protons équivalents n'ont aucun proton voisin.
4. Cette molécule a pour formule :



## Exercice 23

1.
  - a. Les deux premiers multiplets ont un déplacement chimique inférieur a 4 ppm, le multiplet généré par les protons voisins de l'atome de brome est donc le doublet qui se trouve a 3,4 ppm, qui est bien compris entre 2,5 et 4 ppm.
  - b. Il s'agit d'un doublet, ils ont donc un proton voisin.
  - c. La molécule a donc pour formule développée :
2.
  - a. Le groupe de 9 pics provient du proton voisin des deux considérés précédemment qui a 8 protons voisins. Ce proton est proche (sans être voisin) de l'atome de brome, et est donc plus déblindé que les 6 derniers protons. Ces 6 protons ont 1 proton voisin et génèrent donc un doublet a faible déplacement chimique.
  - b. La molécule possède 3 groupes de protons équivalents, la courbe d'intégration aura donc 3 paliers : un palier de hauteur 2 a 3,2 ppm, un autre de hauteur 1 a 1,9 ppm et un dernier de hauteur 6 a 0,9 ppm.
  - c. Après avoir dessiné la molécule, on trouve une courbe d'intégration qui correspond a la réponse donnée.



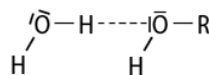
## Exercice 26

1.

a. Une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (oxygène, azote ou fluor) et un autre atome électronégatif (oxygène, azote ou fluor).

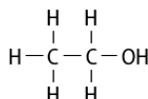
b. Les deux atomes intervenant dans la liaison hydrogène sont le proton de la fonction alcool d'une molécule avec l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'alcool.

c. La liaison hydrogène se schématise comme suit :



2.

a. L'éthanol a pour formule développée :



b. Le proton de la fonction alcool est représenté par le singulet à 2,8 ppm.

c. Les deux protons équivalents voisins de l'atome d'oxygène sont plus déblindés que les autres (l'oxygène est un élément très électronégatif), et ils ont 3 protons voisins car ils ne « voient » pas le proton de la fonction alcool. Ils sont donc représentés par un quadruplet à déplacement chimique plus élevé que les autres, ici à 3,7 ppm environ. Les trois derniers protons sont équivalents et ont 2 protons voisins, ils sont donc représentés par un triplet à faible déplacement chimique, ici à 1,3 ppm environ.

d. Le spectre d'intégration comporte 3 paliers : un de hauteur 2 à 3,7 ppm pour les deux protons du carbone portant la fonction alcool, un palier de hauteur 1 à 3,7 ppm pour le proton de la fonction alcool, et un palier de hauteur 3 pour les trois protons restants.

e. Si le proton de la fonction alcool ne se déplaçait pas sous l'effet de liaison hydrogène, on aurait un quintuplet au lieu du quadruplet et un triplet au lieu du singulet.

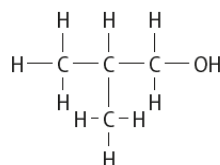
3.

a. D'après les valeurs de déplacements chimiques, l'atome d'oxygène peut être impliqué soit dans un enchaînement C–O–C, soit dans une fonction alcool.

b. Si la molécule contenait la fonction cétone, il y aurait seulement 9 atomes d'hydrogène dans la molécule, ce qui contredit la formule brute. S'il s'agissait d'un enchaînement C–O–C, tous les protons auraient des protons voisins, il n'y aurait que des pics de multiplicité supérieure ou égale à 2. D'après le texte de l'exercice précédent, le proton de la fonction alcool peut être mis en évidence par un singulet d'amplitude 1, ce qu'on trouve bien sur le spectre. Il s'agit donc d'un alcool.

c. Le groupe de 9 pics et de hauteur 1 montre l'existence d'un groupe de protons contenant un unique proton et voisin de 8 protons. C'est un proton impliqué dans une structure de la forme  $-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}(-\text{CH}_3)_2$ .

La molécule a donc pour formule développée :



d. Cette molécule est le 2-méthylpropan-1-ol.