

## Correction des exercices RMN du proton

19, 22, 24, 34, 36, 39, 41 p107-113

### Ex 19 p 106

a. Dans un spectre de RMN, on lit généralement en abscisse **le déplacement chimique**  $\delta$  exprimé en « parties par million » (ppm).

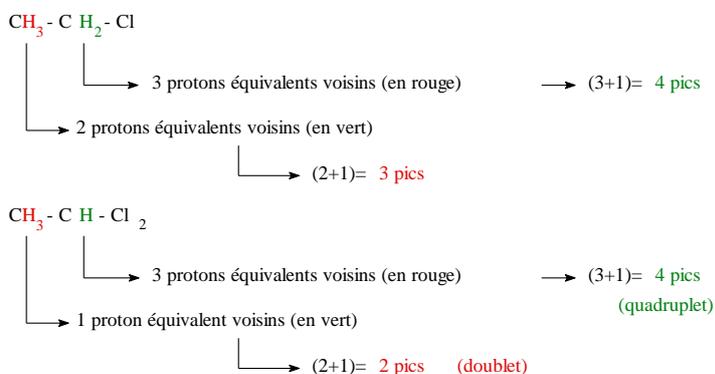
b. La courbe d'intégration permet de déterminer **le nombre de protons qui résonnent** (à la même fréquence).

La hauteur qui sépare deux paliers successifs de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons qui résonnent au déplacement chimique correspondant (protons équivalents).

c. La multiplicité d'un signal indique **le nombre de protons équivalents voisins**.

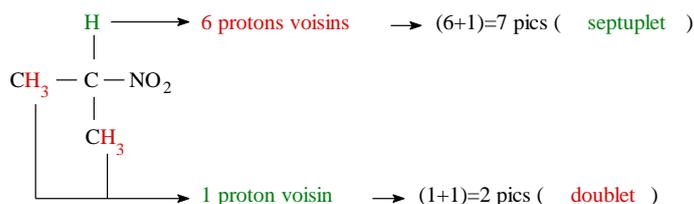
Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant  $n$  protons voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de  $(n+1)$  pics appelé multiplet.

d. Si le spectre d'une molécule présente un doublet et un quadruplet, cette molécule ne peut être que  **$\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$**  parmi les deux proposées.



### Ex 24 p 107

Molécule a :



On peut donc attribuer le spectre (II) à cette molécule a.

Molécule b :



Molécule c :



On peut donc attribuer le spectre (I) à cette molécule c.

Molécule d : 6 protons équivalents (molécule symétrique) : un seul pic (singulet)

### Ex 34 p 109

On étudie le spectre RMN d'un composé de formule brute :  $C_3H_9N$

Pour analyser ce spectre, on suit la méthode suivante :

- Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.

3 signaux différents : 3 groupes de protons équivalents (qui ont le même déplacement chimique)

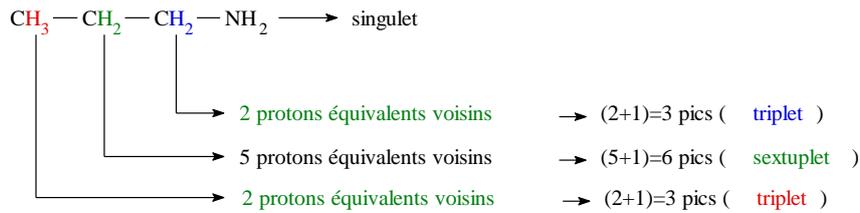
- Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.

On mesure la hauteur de chaque palier en prenant pour unité celle du palier le moins haut : On trouve ainsi les proportions : 6 / 2 / 1 (il y a bien 9 H au total dans la molécule)

| Etape 1 :<br>Signal | Etape 2 :<br>Intégration<br>Protons<br>équivalents<br>concernés | Etape 3 :<br>Multiplicité<br>(Nbre de pics) | Nombre de<br>protons<br>équivalents<br>voisin | Etape 4 :<br>Hydrogènes de<br>la molécule<br>concernés | Etape 5 :<br>Déplacement<br>chimique |
|---------------------|---|---|---|--|--------------------------------------|
| 1                   | 1H  | 7 pics                                      | 6   | CH   |                                      |
| 2                   | 6H  | doublet                                     | 1   | Les deux groupes<br>de CH3                             |                                      |
| 3                   | 2H  | singulet                                    | 0   | NH   |                                      |

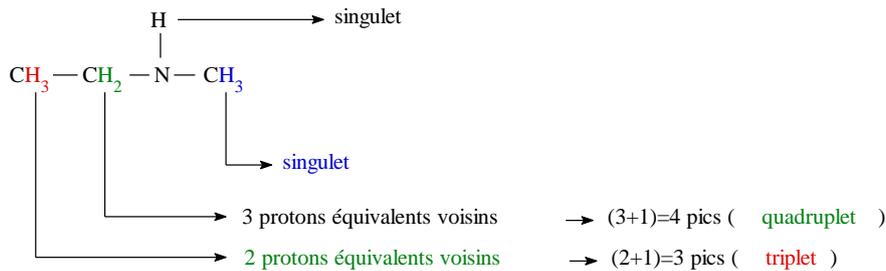
- *Propan-1-amine*

4 groupes de protons équivalent or sur le spectre 3 signaux => cette molécule ne correspond pas



- *N-méthyl-éthanamine*

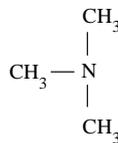
4 groupes de protons équivalent or sur le spectre 3 signaux => cette molécule ne correspond pas



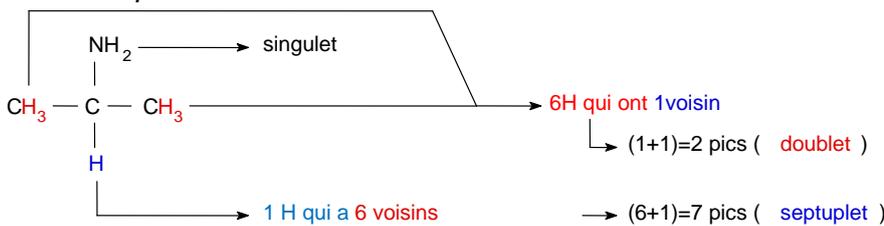
spectre ne doit comporter qu'un singulet...

- *N,N-diméthyl-méthanamine : triméthylamine*

9 H équivalent qui n'ont aucun voisins : allure du spectre : singulet comptant pour 9 H => cette molécule ne correspond pas



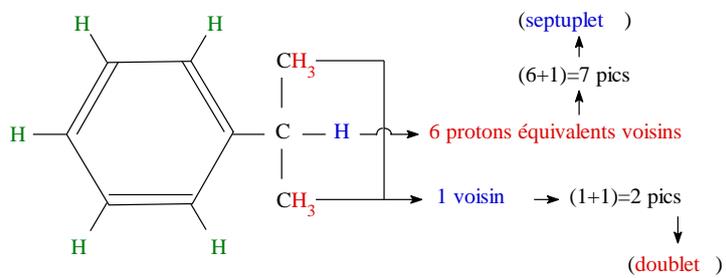
- *Propan-2-amine*



### Ex 36 p 110

- Les protons du benzène ou de ses dérivés notés Ar-H résonnent vers 7-8 ppm, valeur relativement élevée et donc facilement repérable sur le spectre. La proposition semble logique.
  - Le signal observé à 7,3 ppm est un singulet de grande taille. On peut supposer que ces protons sont équivalents et qu'ils sont donc au nombre de 5.

2. Supposons que le spectre étudié soit celui du 2-phénylpropane :



Les tables fournissent le déplacement chimique du proton « bleu » :

|             |            |
|-------------|------------|
| C - CH - Ar | 3,0<br>ppm |
|-------------|------------|

....ce qui permet d'identifier le septuplet situé aux alentours de 2,8 ppm.

Le composé peut donc bien être cette molécule de cumène.

### Ex 39 p 111

1.

$$\frac{70,6}{100} M(C_xH_yO_z) = x.M(C)$$

$$\frac{5,90}{100} M(C_xH_yO_z) = y.M(H)$$

$$\frac{23,5}{100} M(C_xH_yO_z) = z.M(O)$$

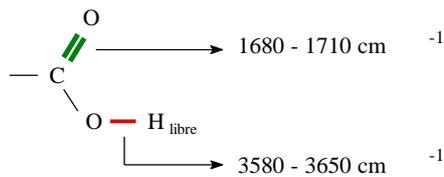
On trouve :  $C_8H_8O_2$

2. Dans la table page 595, on trouve :

|        |        |
|--------|--------|
| -CO-OH | 8,5-13 |
|--------|--------|

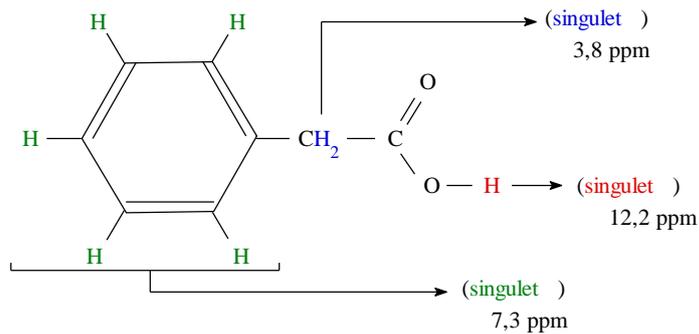
Ce signal peut être le signal émis par le proton appartenant au groupe carboxyle.

Le spectre infrarouge confirme cette hypothèse avec les deux pics suivants :



3. Dans la table page 595, on trouve :

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| - CO - $\text{CH}_2$ - Ar | 3,8     |
| Ar-H                      | 7,0-9,0 |



4. Le pic fin et intense observé à environ  $3600 \text{ cm}^{-1}$  correspond à **une liaison O-H dite « libre »**.

Le cas de la liaison O-H est détaillé dans le livre, **page 97, paragraphe 3.4**.

A l'état gazeux, cette liaison fournit une bande d'absorption *forte et fine vers  $3620 \text{ cm}^{-1}$* . Dans cette phase gazeuse, les distances intermoléculaires sont très élevées (les molécules occupant tout l'espace disponible) et on n'observe donc pas de liaisons hydrogène entre les différentes molécules  $C_8H_8O_2$ .

La liaison O-H est dite « libre ».

## Ex 41 p 112

### A. Utilisation des spectres du composé A de formule brute : $C_8H_{10}O$ :

1.

a. La table de spectroscopie infra-rouge fournit :

|             |     |              |            |          |
|-------------|-----|--------------|------------|----------|
| Aromatiques | C-H | 3080-3030    | élongation | moyenne  |
| Aromatiques | C=C | 1600 et 1500 | élongation | variable |

Ces absorptions ont bien lieu au sein du composé A puisque sur son spectre infrarouge, on observe :

- Une série de pics d'intensité moyenne autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$
- deux pics proches centrés sur  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

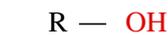
On peut donc envisager que le composé A soit un dérivé du benzène.

b. Le singulet observé au déplacement chimique de 7,4 ppm peut être interprété comme des protons (tous équivalents) appartenant au cycle benzénique.

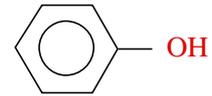
2. Les groupes **C=O** donnent une absorption intense dans la région  $1600-1820\text{ cm}^{-1}$ . Le pic est souvent le plus intense du spectre. Sa largeur est moyenne. On n'observe pas ce pic sur le spectre IR.

On peut donc formuler comme hypothèse que la fonction oxygénée de cette molécule est un groupe hydroxyle **-OH**. Le cours indique :

Il s'agit d'un alcool ou d'un phénol si on observe le pic **O-H** large dans la zone  $3300-3600\text{ cm}^{-1}$  confirmé par la présence d'un pic **C-O** entre  $1000\text{ et }1300\text{ cm}^{-1}$ .



alcools I, II, III



phénol

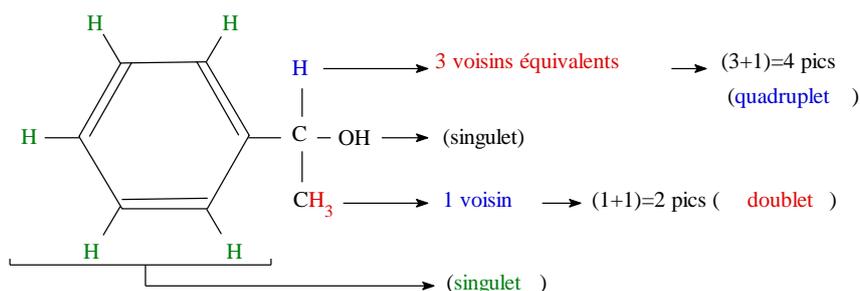
On observe bien un large pic dans la zone  $3300-3600\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un pic à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Conclusion : A est un composé oxygéné appartenant à la famille des **alcools**.

3. Analyse du spectre RMN du composé A :

4 signaux donc 4 groupes de protons équivalents.

| signaux   | 1                    | 2                          | 3               | 4                           |
|---|----------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Hauteur relative des paliers de la courbe d'intégration | 3                    | 1                          | 1               | 5                           |
| Type du signal  | doublet              | singulet                   | quadruplet      | singulet                    |
| Nombre de protons équivalents voisins                   | 1                    | 0                          | 3               | 0                           |
| Déplacement chimique (ppm)                              | 1,4                  | 2,4                        | 4,8             | 7,3                         |
| Type de proton  | 3 protons « rouges » | Proton du groupe hydroxyle | Proton « bleu » | Protons du cycle benzénique |



4.

a. L'alcool est secondaire. Son oxydation ménagée fournit donc une cétone : le spectre de ce nouveau composé doit donc faire apparaître une bande d'absorption intense correspondant au groupe **C=O**, dans la région  $1600-1820\text{ cm}^{-1}$ .

b. Pour vérifier à l'aide du spectre IR que l'oxydation ménagée de A en B est terminée et totale, on vérifie que le large pic dans la zone 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  lié au groupe hydroxyle O-H a disparu au profit de la bande C=O.

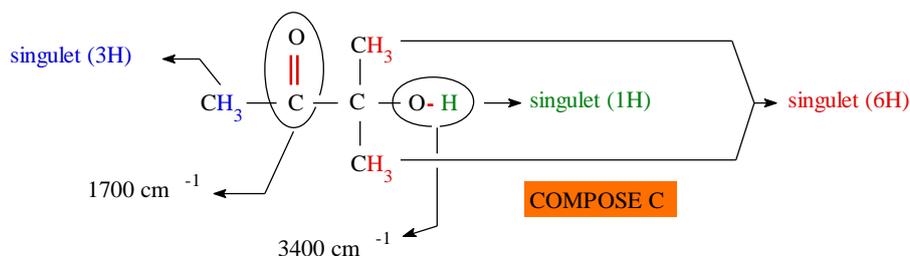
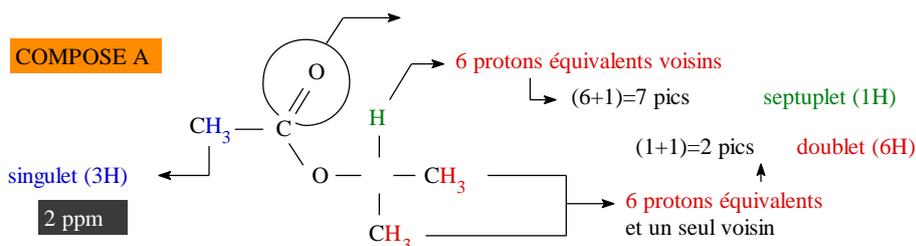
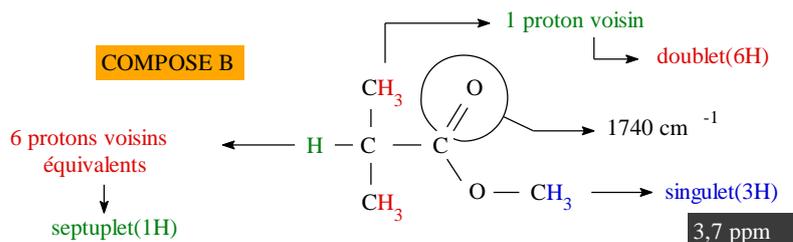
### B. Utilisation de données spectrales.

1. Composé – données spectrales IR :

|                        |     |           |            |       |
|------------------------|-----|-----------|------------|-------|
| Aldéhydes aliphatiques | C=O | 1740-1720 | élongation | forte |
|------------------------|-----|-----------|------------|-------|

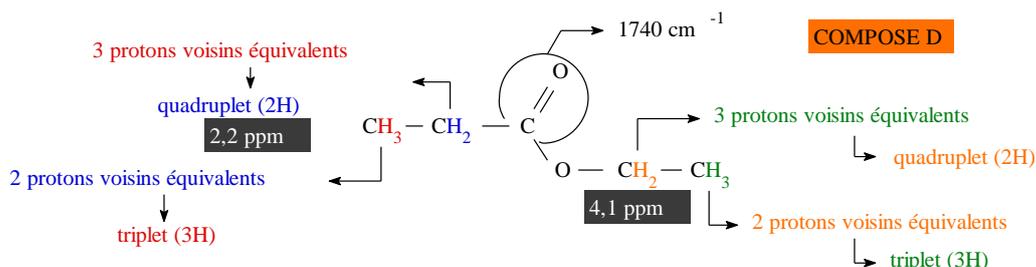
Données spectrales RMN :

|   |     |
|---|-----|
| $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$ | 2,0 |
| $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$ | 3,7 |



Données spectrales RMN :

|   |     |
|---|-----|
| C - $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$ | 2,2 |
| C - $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$ | 4,1 |

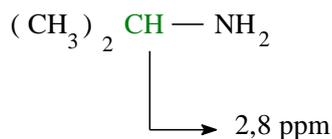
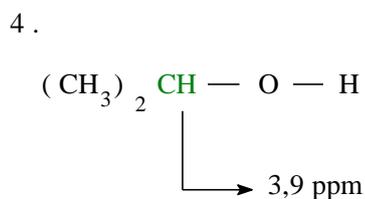
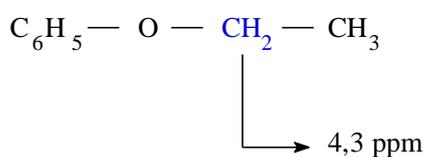
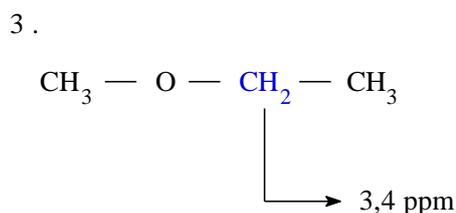
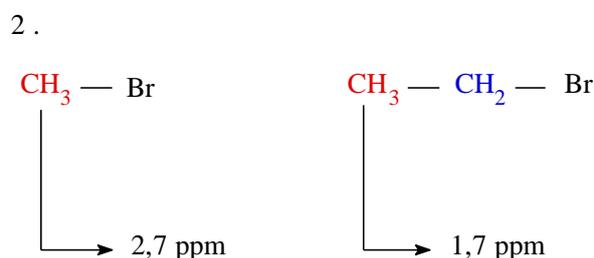
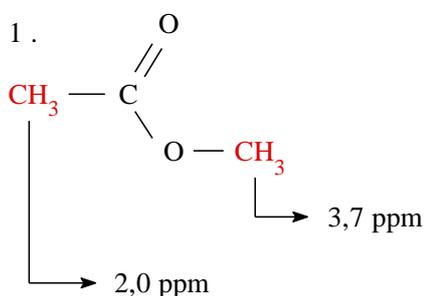


Attention : pour ce composé D, l'énoncé comporte une erreur !!! Les deux triplets sont affectés à un groupe de 3 protons équivalents et les quadruplets à un groupe de 2 protons équivalents... (et non l'inverse !)

## Exercices corrigés RMN du proton en classe

21,22,23,32,33,38,43 p 107-114

### Ex 21 p 106

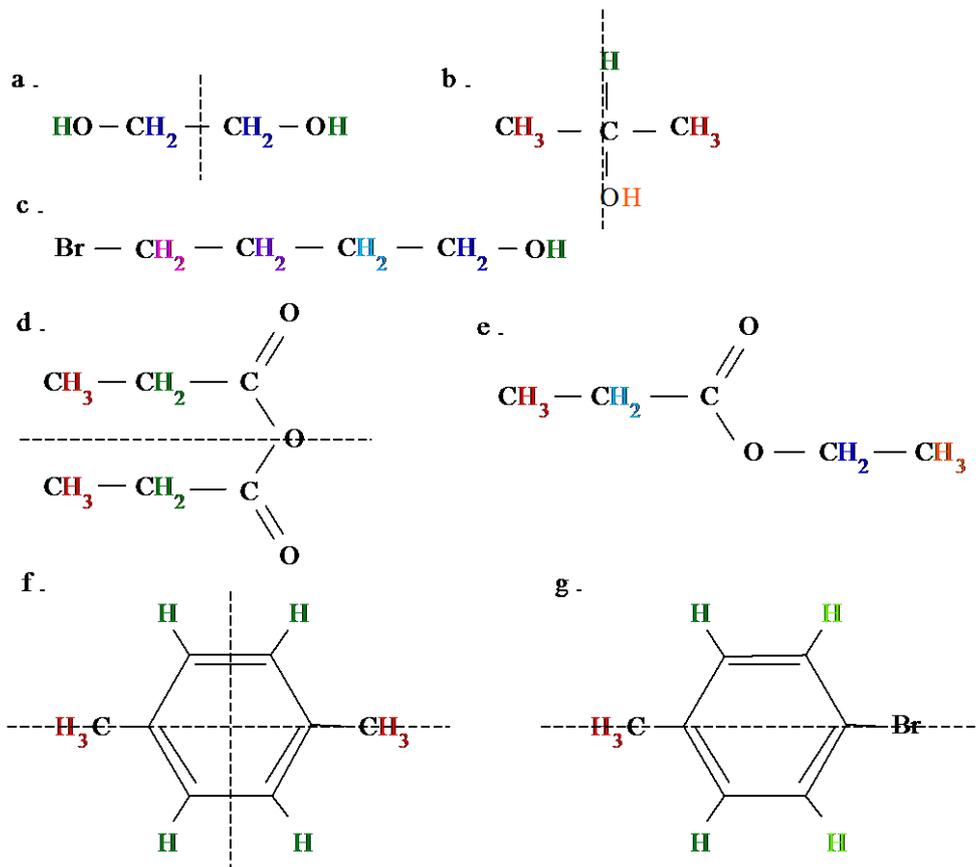


### Ex 22 p 107

1. Des protons équivalents résonnent pour la même valeur de déplacement chimique  $\delta$ .

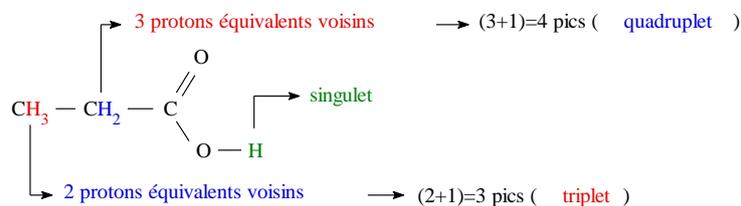
- Des atomes d'hydrogène liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples sont équivalents.
- Des atomes d'hydrogène liés à des atomes différents sont équivalents s'il existe entre eux une relation de symétrie simple.

On représente avec une couleur particulière, les différents groupes de protons équivalents :

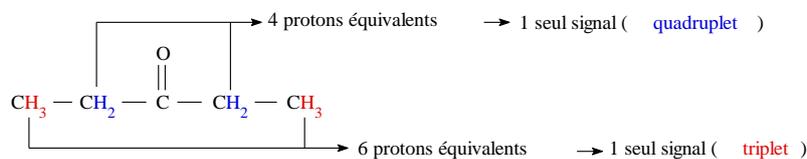


2. Règle des (n+1)-uplets : un proton ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons équivalents voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de (n+1) pics.

a. **3 signaux** différents (un singulet, 1 triplet et un quadruplet) :



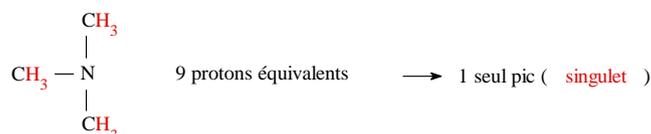
b. **2 signaux** différents (un triplet et un quadruplet) :



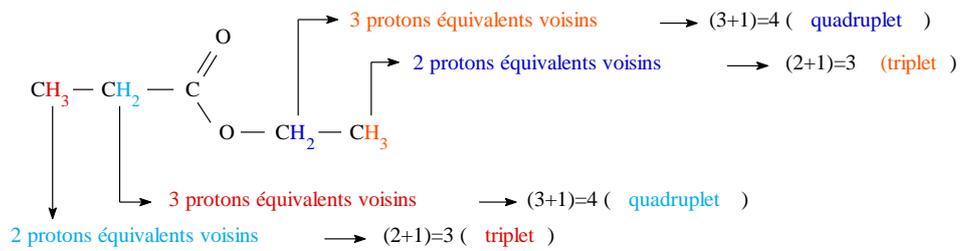
c. **2 signaux** différents (deux triplets) :



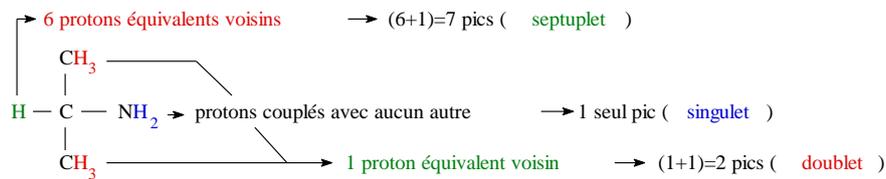
d. **1 seul signal** :



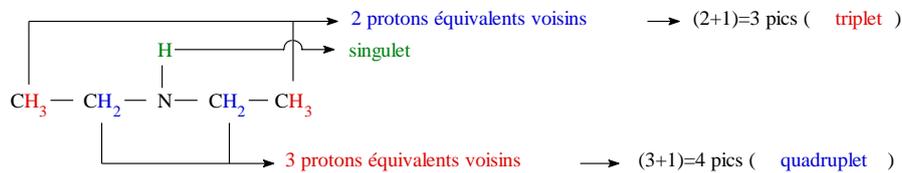
e. 4 signaux différents et multiples (deux triplets et deux quadruplets) :



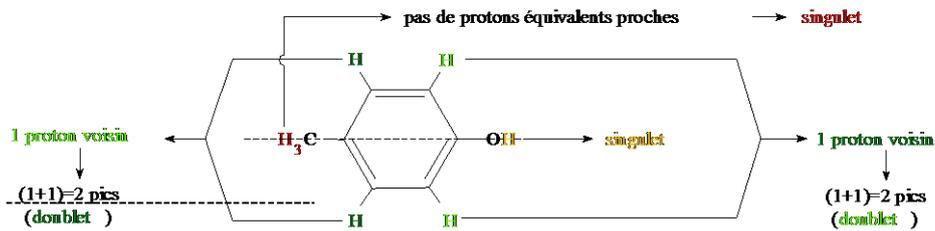
f. 3 signaux différents (un singulet, un doublet et un septuplet) :



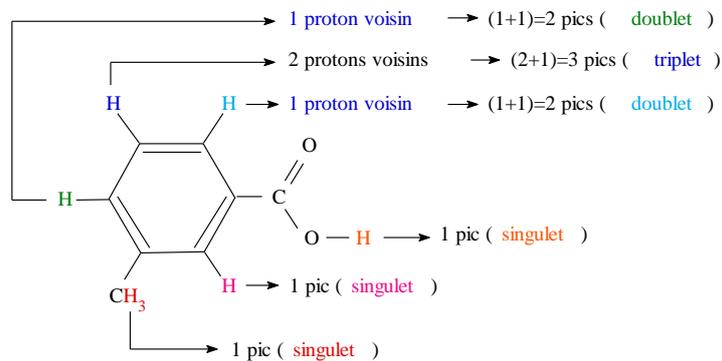
g. 3 signaux différents (1 singulet, 1 triplet et 1 quadruplet) :



h. 4 signaux différents (2 singulets, deux doublets) :



i. 6 signaux différents (3 singulets, deux doublets et un triplet) :



**Ex 23 p 107**

1.

a. 2 protons équivalents voisins : le signal est un triplet ( $2+1=3$  pics)

b. Pas de proches voisins : le signal est un singulet (1 pic)

c. 1 proton voisin : le signal est un doublet ( $1+1=2$  pics)

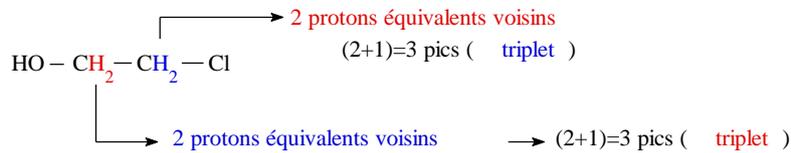
2.

a. 3 protons équivalents voisins : le signal est un quadruplet ( $3+1=4$  pics)

b. 1 proton voisin : le signal est un doublet ( $1+1=2$  pics)

c. Les 4 protons sont équivalents et n'ont pas de proches voisins : le signal est un singulet (1 pic)

d.



3.

a. 6 protons équivalents voisins : le signal est un septuplet ( $6+1=7$  pics)

b. 9 protons équivalents voisins : le signal est un decuplet ( $9+1=10$  pics)

c. Pas de proches voisins : le signal est un singulet (1 pic)

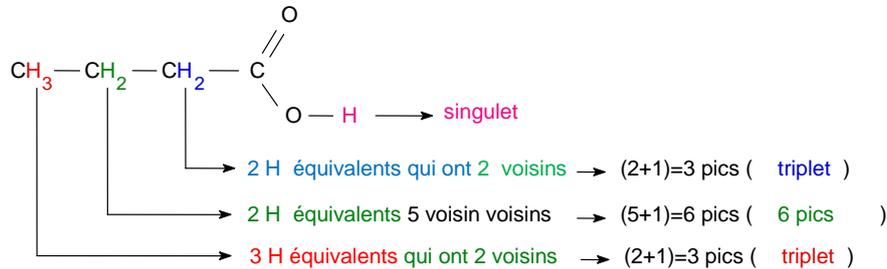
d. 3 protons équivalents voisins : le signal est un quadruplet ( $3+1=4$  pics)

## Ex 32 p 109

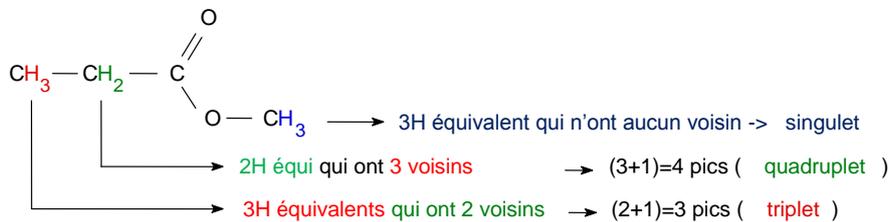
1. Pourquoi le composé A ne peut-il être l'acide butanoïque ?

La molécule d'acide butanoïque contient 4 groupes de protons équivalents (entourés) or le spectre n'a que 3 signaux (un singulet, un triplet et un quadruplet).. Ce n'est donc pas le spectre de l'acide butanoïque.

Le spectre de cette molécule doit contenir 4 signaux (un singulet, deux triplets et un sextuplet)



• Molécule de propanoate de méthyle :



• Molécule d'éthanoate d'éthyle :



Pour différencier les deux molécules, il faut comparer les déplacements chimiques de chacun des signaux.

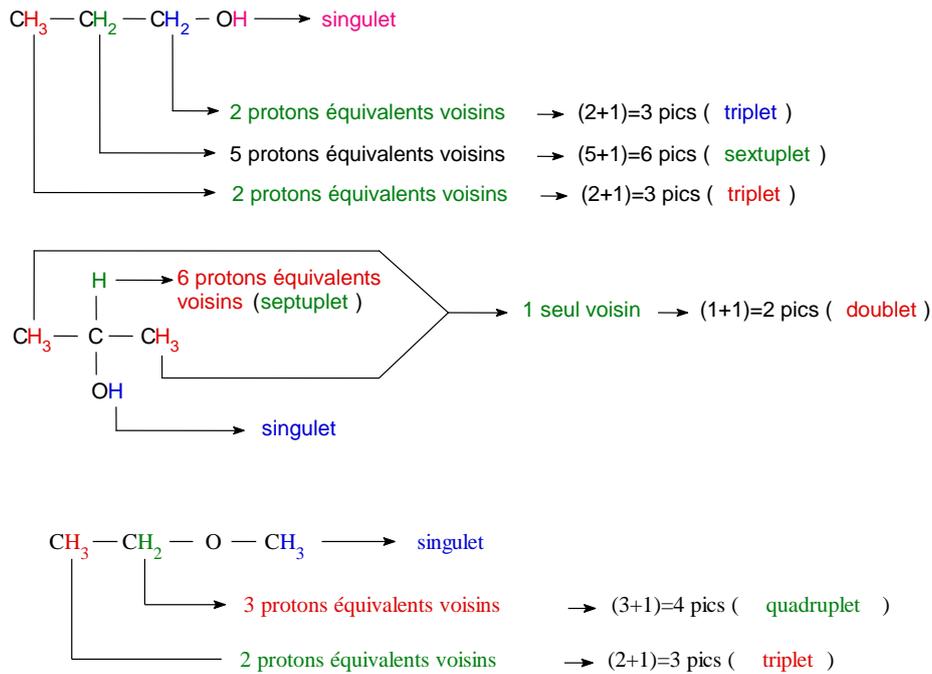
La table du livre page 595 dit que le groupe méthyle responsable du singulet du spectre du propanoate de méthyle a pour déplacement chimique 3,7 ppm.

Elle dit aussi que le groupe éthyle responsable du singulet du spectre de l'éthanoate d'éthyle a pour déplacement chimique 2,0 ppm.

En comparant avec le spectre de l'énoncé, on identifie ainsi le **propanoate de méthyle**.

## Ex 33 p 109

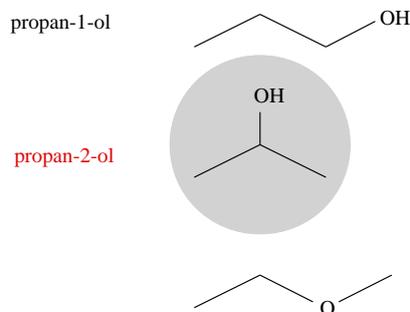
1.



Le propan-1-ol contient 4 groupes de protons équivalents donc son spectre devrait contenir 4 signaux :  
 Le spectre ne correspond donc pas à celui de cette molécule

| Etape 1 :<br><b>Signal</b> | Etape 2 :<br><b>Intégration<br/>Protons<br/>équivalents<br/>concernés</b> | Etape 3 :<br><b>Multiplicité<br/>(Nbre de pics)</b> | Nombre de<br><b>protons<br/>équivalents<br/>voisin</b> | Etape 4 :<br><b>Hydrogènes de<br/>la molécule<br/>concernés</b> | Etape 5 :<br><b>Déplacement<br/>chimique</b> |
|----------------------------|---|---|--|---|--|
| 1                          | 1   | 7 pics  | 6  | CH  | ≈ 5, 8 ppm                                   |
| 3                          | 6   | doublet   | 1  | Les 2 -CH <sub>3</sub>  | ≈ 2,8 - 3,1 ppm                              |
| 2                          | 1   | singulet  | 0  | -OH   | ≈ 1,4 - 1.6 ppm                              |

Sans ambiguïté, on en conclut que le composé A est le propan-2-ol : formule  
 (la 2<sup>ème</sup> molécule citée ci-dessus, qui correspond à celle entourée en gris ci-dessus).



b. Le propan-2-ol est un alcool secondaire.

3.

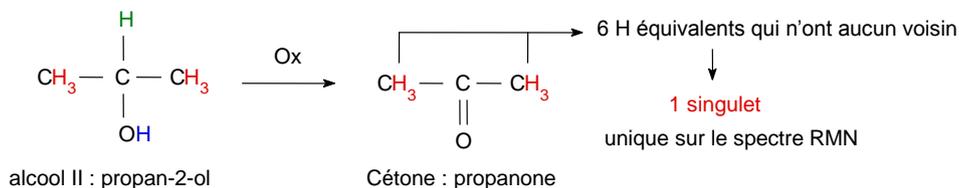
a. L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une **cétone** nommée **propanone**.

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire donne :

- si l'oxydant est en défaut, un aldéhyde.
- Si l'oxydant est en excès, on obtient directement un acide carboxylique.

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une cétone.

Un alcool tertiaire ne peut être oxydé de façon ménagée



Plan de symétrie donc les 2 groupes de 3H sont équivalents

Allure du spectre :

- Nombre de signaux (= nbre de groupes de H équivalents)
- Multiplicité de chaque signal et intégration (nombre de H concerné par les voisins)

### Ex 38 p 111

Analyse du spectre du composé A de formule brute :  $C_8H_{11}N$

- Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.

4 signaux différents : 4 groupes de protons équivalents (qui ont le même déplacement chimique)

- Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.

Dans cet exercice, la courbe d'intégration n'est pas donnée. Par contre, l'intégration relative à chaque signal est précisée en haut de chaque signal.

Signal 1 : à 1,4 ppm : 3 protons  
Signal 2 : à 1,6 ppm : 2 protons  
Signal 3 : à 4,1 ppm : 1 proton  
Signal 4 : à 7,3 ppm : 5 protons

- Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.

Signal 1 : c'est un **doublet** : les 3 protons équivalents qui sont responsables de ce signal ont donc 1 proton voisin.

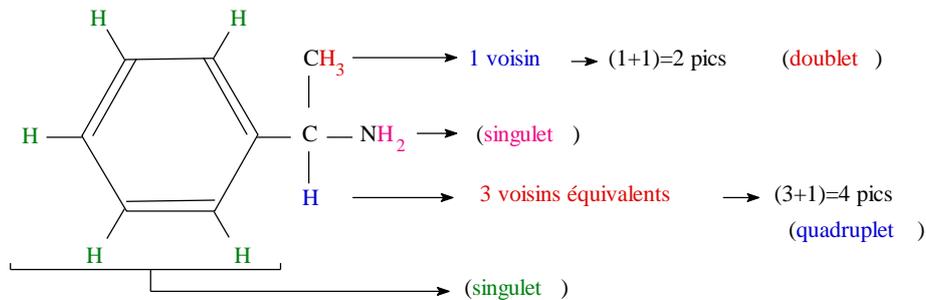
Signal 2 : c'est un **singulet** : les 2 protons équivalents qui sont responsables de ce signal n'ont donc aucun proton voisin.

Signal 3 : c'est un **quadruplet** : le proton qui est responsable de ce signal a donc 3 protons équivalents voisins.

Signal 4 : c'est un **singulet** : les 5 protons équivalents qui sont responsables de ce signal n'ont donc aucun proton voisin.

La table page 595 indique que le signal 4 provient des 5 protons d'un cycle benzénique :

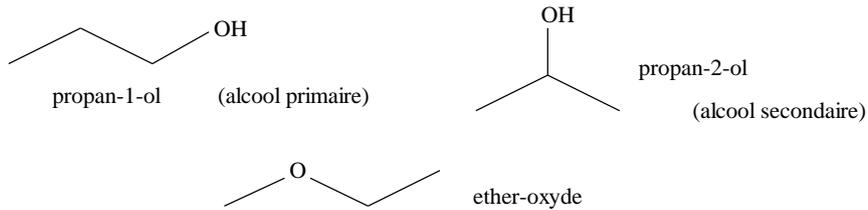
|      |         |
|------|---------|
| Ar-H | 7,0-9,0 |
|------|---------|



### Ex 43 p 114

Composé A : alcool de formule brute  $C_3H_8O$

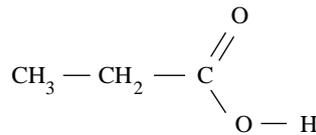
1.a.b.



2.a.b. Pour cette réponse, se référer à l'encadré de cours (rappels 1èreS) de l'ex 33 p 109

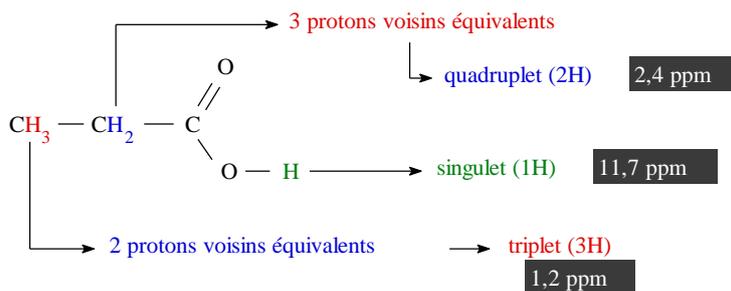
Le composé B peut être un acide carboxylique (dans le cas où A est le propan-1-ol) ou une cétone (dans le cas où A est le propan-2-ol)

- 3.
- a. Analyse du spectre IR :
- pic intense à  $1720\text{ cm}^{-1}$  : double liaison  $C=O$
  - Bande très large centrée sur  $3000\text{ cm}^{-1}$  : chevauchement des bandes  $O-H$  et  $C_{\text{tét}}-H$ , caractéristique de acides carboxyliques en solution concentrée.
- b. L'alcool qui est oxydé est l'alcool primaire propan-1-ol : son oxydation ménagée, avec oxydant en excès, fournit l'acide propanoïque.
- c.



4. Analyse du spectre RMN :

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| -CO-OH                           | 8,5-13 |
| C - CH <sub>2</sub> - CO - O - R | 2,2    |
| CH <sub>3</sub> - C - C =        | 1,1    |



5. Le composé B est bien l'acide propanoïque.