

Corrigé exercice 8

SPECTRE RMN DE LA TÉTRALONE

1) La relation entre un écart de fréquence $\Delta\nu$ en Hz et sa valeur δ en ppm est :

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

... où ν_0 est la fréquence de fonctionnement de l'appareil, ici $\nu_0 = 300 \times 10^6$ Hz.

L'application numérique pour $\Delta\nu = 8$ Hz donne :

$$\delta = 0,03 \text{ ppm}$$

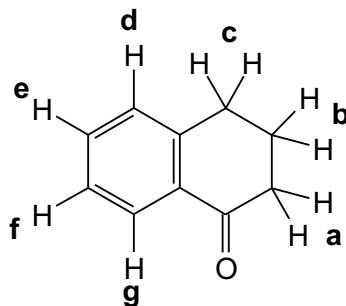
2) Le déplacement chimique d'un signal correspond à l'écart de fréquence $\Delta\nu$ entre la fréquence de résonance du TMS et celle des protons du signal considéré. Cet écart, dû au blindage ou déblindage par le cortège électronique, est proportionnel au champ magnétique appliqué, donc à la fréquence ν_0 de l'appareil. Par conséquent, $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ est indépendant de ν_0 .

Le déplacement chimique d'un signal est indépendant de la fréquence ν_0 de l'appareil.

3) Par contre, les écarts de fréquence entre les signaux d'un multiplet sont dus à la présence des protons voisins. Les constantes de couplage J sont indépendantes de ν_0 . Par conséquent, si on augmente ν_0 , on diminue l'élargissement en ppm des signaux dû au couplage.

Ainsi, lorsque des protons donnant des multiplets ont des déplacements chimiques proches, les signaux seront bien séparés avec ν_0 assez grands, alors que si ν_0 est trop faible, les signaux pourront se chevaucher, rendant l'interprétation du spectre plus difficile.

4) On écrit la structure de la tétralone et on nomme chaque H ou groupe de H isochrones :



Les protons d, e, f, g, donnent chacun un signal correspondant à une intégration de 1H, et correspondant au déplacement chimique classique des H sur les cycles aromatiques. Ce sont les quatre premières lignes du tableau.

On consulte les constantes de couplages fournies à la fin de l'énoncé. Par comparaison avec celles mesurées sur le spectre, on voit qu'une valeur de 8 Hz correspond à un couplage entre des H sur C adjacents (positions « ortho »), la valeur de 1 Hz correspond à un couplage entre H séparés d'une liaison supplémentaire (positions « méta »), et le couplage en positions « para » est négligeable.

Ainsi, le signal d donne un doublet (8 Hz) en couplant avec e, dédoublé par le couplage (1 Hz) avec f. De même, g donne un doublet dédoublé en couplant avec f et e. d et g sont donc les lignes 1 et 4 du tableau.

Le signal e est un doublet de doublets (apparaissant comme un triplet car $J = 8$ Hz avec d et f), dédoublé (1 Hz) par le couplage avec g.

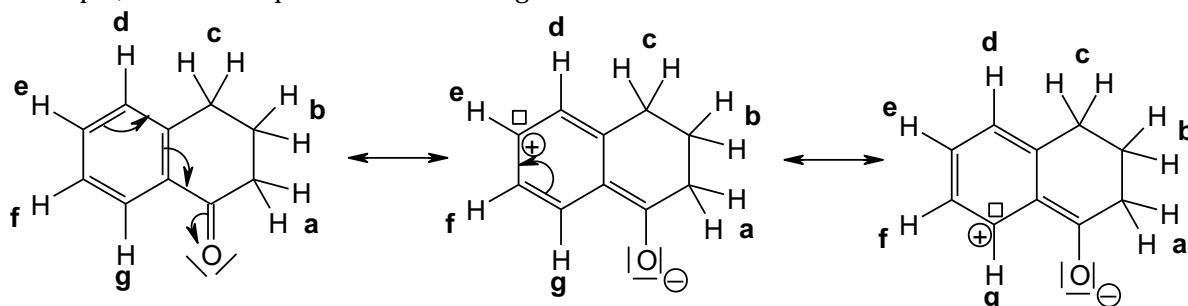
De même pour f, qui couple avec e et g, et un peu avec d.

e et f sont donc les lignes 2 et 3 du tableau.

Il reste à trancher les attributions de signaux entre d et g d'une part, e et f d'autre part.

On remarque pour cela qu'en écrivant les formules mésomères issues de la conjugaison des liaisons pi

du cycle avec la liaison double C = O, deux atomes de carbone sont davantage appauvris en densité électronique, ceux correspondant aux H e et g :



Les protons e et g sont donc davantage déblindés. Ils ont le déplacement chimique le plus important.

Conclusion :

$\delta = 8,02$ ppm : proton **g**
 $\delta = 7,45$ ppm : proton **e**
 $\delta = 7,28$ ppm : proton **f**
 $\delta = 7,25$ ppm : proton **d**

5) Il reste à attribuer les signaux du cycle de droite, intégrant chacun pour 2 protons et de déplacement chimique plus faible que les signaux précédents, correspondant donc aux CH₂ du cycle aliphatique.

Les protons a et c donnent lieu à des triplets, car ils couplent chacun avec les 2 protons b.

On peut penser, d'après la table des déplacements chimiques, que le signal à 2,94 ppm est dû aux protons au pied du groupe aromatique (c) alors que le signal à 2,65 ppm serait dû aux protons a, proches du groupe C = O, mais ce n'est pas certain.

Le signal situé entre 2,08 et 2,20 ppm est à attribuer aux protons b, les plus éloignés des groupes déblindants. La question porte alors sur l'allure du multiplet.

En théorie, les protons b couplent avec les deux protons c, ainsi qu'avec les deux protons a. Il s'agit d'un couplage AMX, donnant donc un triplet de triplets (soit 9 raies en principe).

Cependant, les constantes de couplages sont exactement les mêmes avec les deux types de protons (7 Hz). La situation a donc l'apparence d'un couplage avec 4 protons équivalents :

Entre 2,08 et 2,20 ppm, on observe donc un signal pour les protons b ayant l'apparence d'un quintuplet.