

Corrigé exercice 19

SPECTRE RMN DU THYMOL

1) Il s'agit de convertir les déplacements chimiques en ppm en leur valeur de fréquence en Hz pour faire correspondre les deux abscisses.

Ainsi, en notant $\nu_0 = 600$ MHz la fréquence fondamentale de l'appareil et ν la fréquence d'un signal par rapport au TMS, le déplacement chimique est défini par :

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

D'où, de gauche à droite :

Doublet à $\nu \approx 4260$ Hz : signal à $\delta \approx 7,1$ ppm, donc **signal a**

Doublet à $\nu \approx 4050$ Hz : signal à $\delta \approx 6,8$ ppm, donc **signal b**

Singulet à $\nu \approx 3950$ Hz : signal à $\delta \approx 6,6$ ppm, donc **signal c**

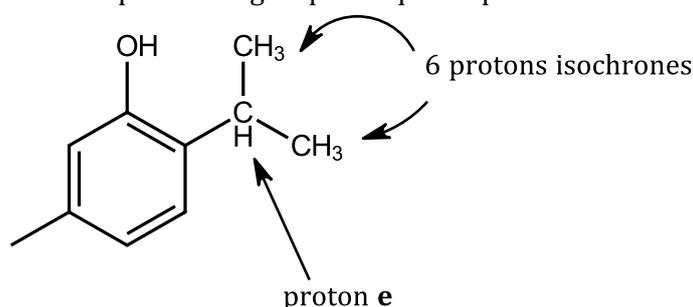
Doublet à $\nu \approx 2790$ Hz : signal à $\delta \approx 4,7$ ppm, donc **signal d**

Heptuplet à $\nu \approx 1910$ Hz : signal à $\delta \approx 3,2$ ppm, donc **signal e**

Singulet à $\nu \approx 1370$ Hz : signal à $\delta \approx 2,3$ ppm, donc **signal f**

Doublet à $\nu \approx 760$ Hz : signal à $\delta \approx 1,3$ ppm, donc **signal g**

2) Le signal **e** est un heptuplet. Cela révèle un couplage avec **6 protons isochrones**. Seules les deux groupes méthyles du groupe isopropyle possèdent 6 protons isochrones dans cette molécule. Le signal **e** est donc nécessairement dû au proton du groupe CH qui couple avec eux.



Le triangle de Pascal donne :

```
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1
```

Les intensités relatives des pics d'un heptuplet sont donc : 1/6/15/20/15/6/1

C'est bien ce que l'on semble observer sur le signal zoomé de **e** grâce aux hauteurs relatives des pics, mais il faudrait disposer des intégrations de chaque pic pour juger plus précisément.

3) Les 6 protons qui couplent avec **e** correspondent au signal **g**. En effet :

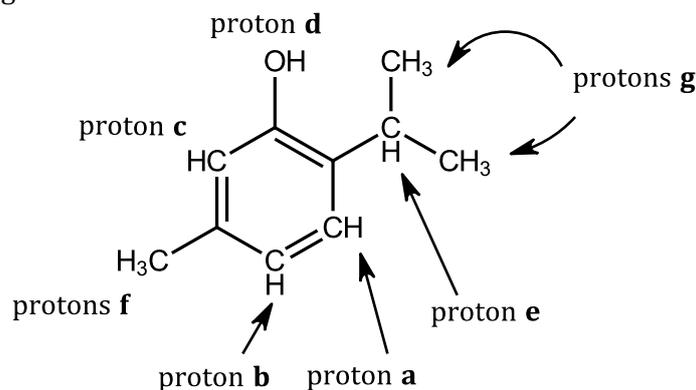
- ce sont les protons les moins déblindés de la molécule, car ils ne sont ni au pied du phényle, ni sur le O du groupe OH. Dans la table, on donne 0,8-1,5 ppm pour de tels protons, or $\approx 1,3$ ppm pour le signal **g** : cela correspond.

- l'intégration est approximativement 6 fois plus grande que le signal **e** qui correspondait à un unique proton. Le signal **g** correspond donc bien à 6 H isochrones.

- les protons couplent avec l'unique proton **e** : on attend donc un signal doublet, ce qui est

bien ce qu'on observe. De plus, on retrouve la même constante de couplage (écart entre deux pics successifs) ${}^3J \approx 7$ Hz que dans l'heptuplet du signal **e**. Les protons **e** et **g** sont donc bien couplés.

4) Attribution des signaux :

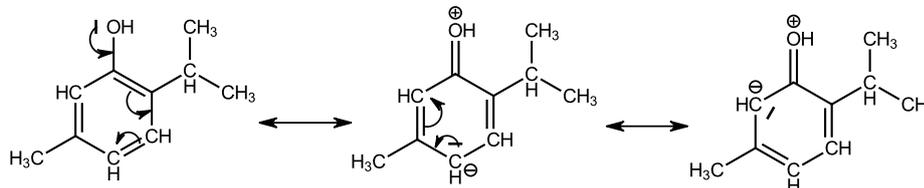


Justifications :

Le signal **f** se repère par son intégration 3H et par son déplacement chimique (la table indique 2,4-2,6 ppm au pied d'un phényle, on y est presque...). Le signal est un singulet, ce qui confirme qu'il n'y a pas de H sur le C voisin.

Les trois signaux **a**, **b**, **c**, d'intégration 1H chacun, correspondent aux trois protons aromatiques (déplacements chimiques dans l'intervalle indiqué dans la table : 6,5-8,0 ppm). Le signal **c** étant un singulet, il s'agit du proton isolé entre les substituants CH_3 et OH.

Les signaux **a** et **b** correspondent aux deux doublets de même constante de couplage ${}^3J \approx 8$ Hz car ils couplent l'un avec l'autre. On peut penser que **b** est légèrement blindé (tout comme **c**) en raison de la conjugaison des doublets pi du cycle avec le doublet non liant de O qui leur ajoute un peu de densité électronique :



Enfin, le signal singulet **d** d'intégration 1H ne peut correspondre qu'au proton du groupe OH, la table indique 4,0-8,0 ppm pour les phénols, cela correspond.

5) Avec un appareil à $\nu_0 = 100$ MHz, les déplacements chimiques de tous les signaux seraient identiques car les fréquences ν des signaux sont proportionnelles à ν_0 .

En revanche, les constantes de couplages sont indépendantes de l'appareil. Elles vaudraient toujours 7 ou 8 Hz. En ppm, cela représenterait donc un écart 6 fois plus grand entre les différents pics de chaque signal multiplet : **les multiplets seraient 6 fois plus étalés**. Les signaux les plus rapprochés (**b** ou **c** notamment) risqueraient alors de se chevaucher, ce qui compliquerait l'analyse.