

## TD n°2 : RMN $^1\text{H}$ : Paramètres influençant l'allure d'un spectre

Dans ce TD, on s'intéresse aux caractéristiques de la RMN  $^1\text{H}$  ainsi qu'aux paramètres susceptibles de modifier un spectre.

Sauf contre-indication, ces spectres ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  sur un spectromètre travaillant à la fréquence pour le proton de 300 MHz.

### Fréquence du spectromètre

On donne les spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'éthanol enregistrés à 10, 60, 200 et 300 MHz (figure 1). Qu'observe-t-on lorsqu'on augmente la fréquence du spectromètre ? Expliquez cet effet.

### Solvant, pH et substituants

a) On donne figure 2, les spectres de l'éthylamine enregistrés dans différents solvants :

a : propylamine pure dans  $\text{CDCl}_3$

b : propylamine hydrochlorée dans  $\text{DMSO}-d_6$

c : éthylamine hydrochlorée dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Identifiez les différents massifs et expliquez l'origine des différences observées en variant les conditions de mesure.

b) On substitue un proton du groupe  $\text{CH}_3$  de l'éthylamine par un atome de fluor.

Expliquez le spectre de la 2-fluoroéthylamine enregistré en présence de HCl dans le DMSO deutéré (spectre 3). Expliquez la forme des massifs observés, leurs déplacements chimiques. On précisera la nature des couplages observés et on calculera leur valeur. *On notera que le massif à 2.55 ppm est celui du solvant DMSO.*

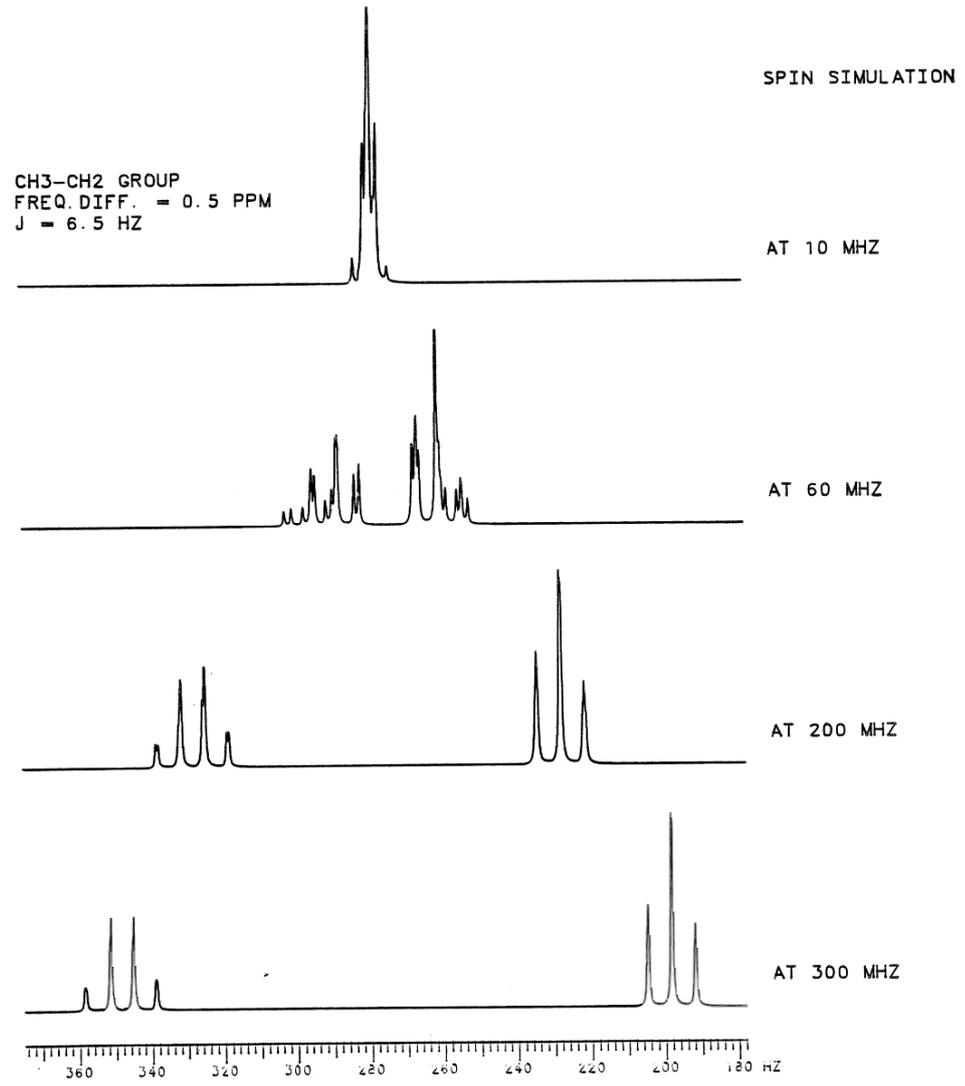
c) On réalise une solution de  $\text{NaBH}_4$  dans de l'eau lourde. La figure 4 présente le spectre RMN  $^1\text{H}$  mesuré à 400Mz, les intégrations sont données à coté de chaque raie. Expliquer le spectre. Quelle information peut-on en retirer ?

### Température

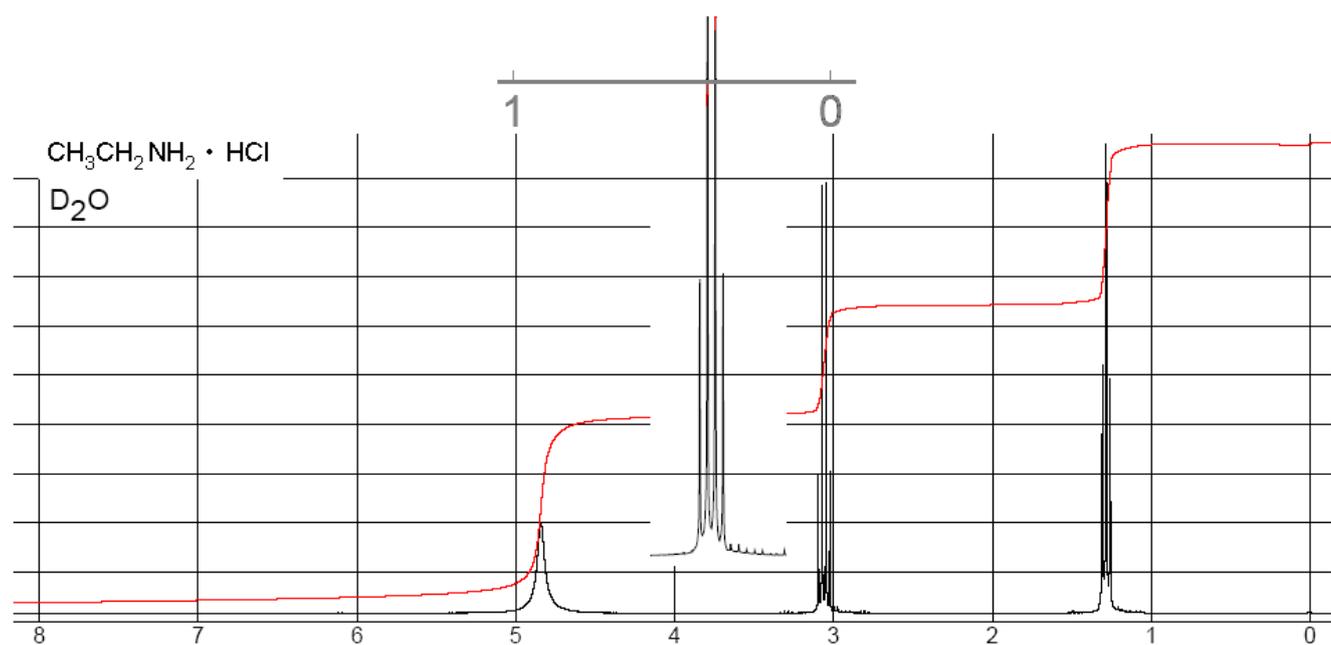
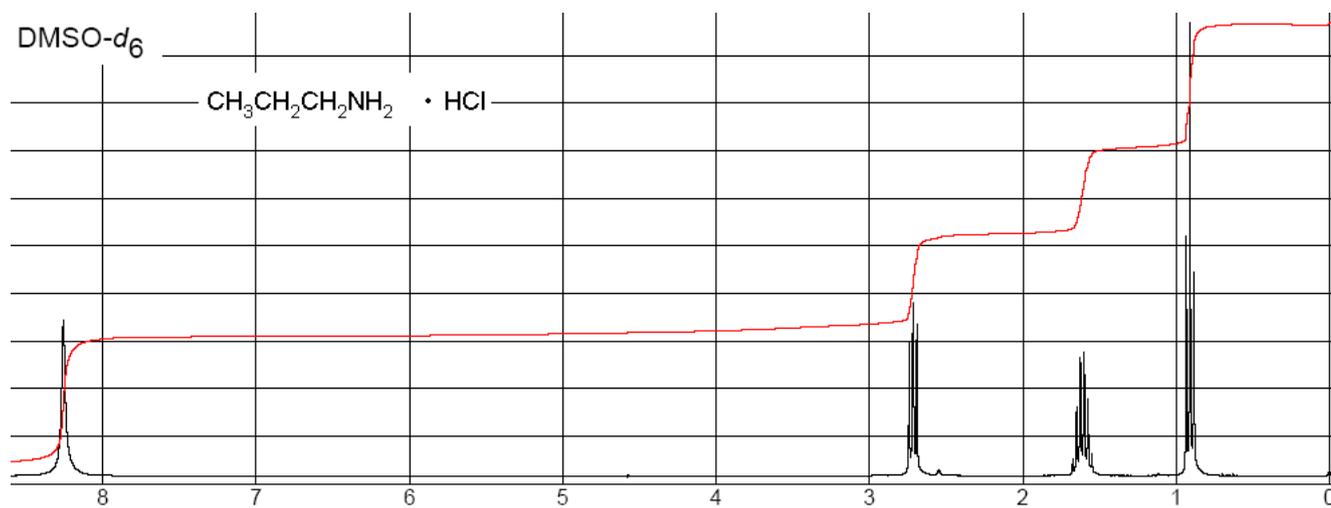
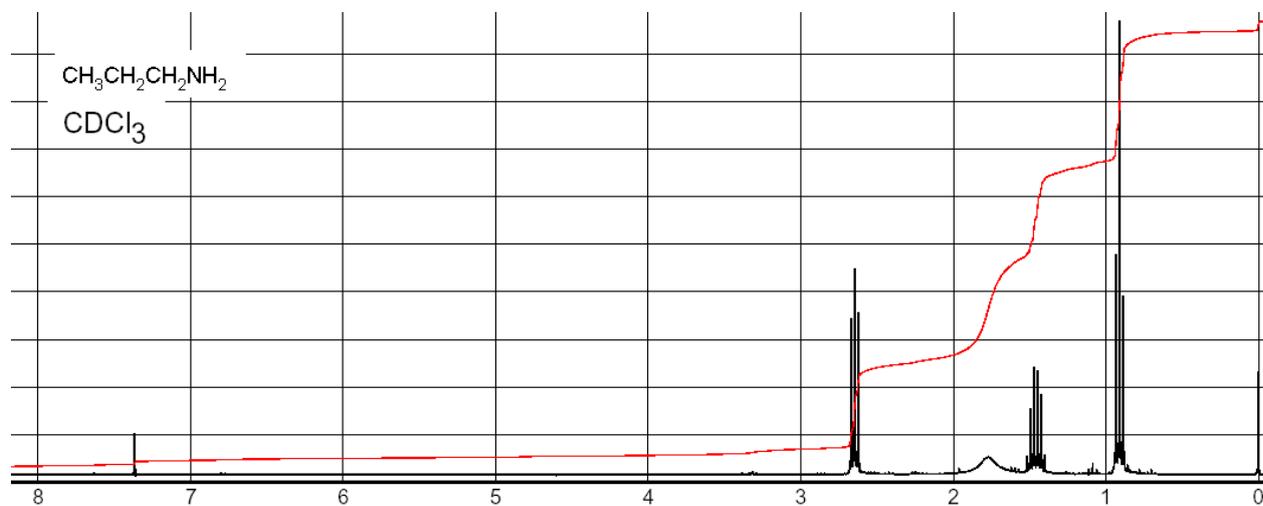
a) La figure 5 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  du méthanol enregistrés à différentes températures. Expliquez l'évolution observée pour les deux massifs en fonction de la température. Quels autres paramètres peut-on faire varier pour observer le même phénomène ?

b) La figure 7 présente le spectre de la N,N- diméthylacétamide. La figure 6 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  de cette molécule enregistrés en fonction de la température. Expliquer l'évolution du spectre et déterminer les grandeurs cinétiques auxquelles on peut accéder. Attribuez les raies visibles sur la figure 7.

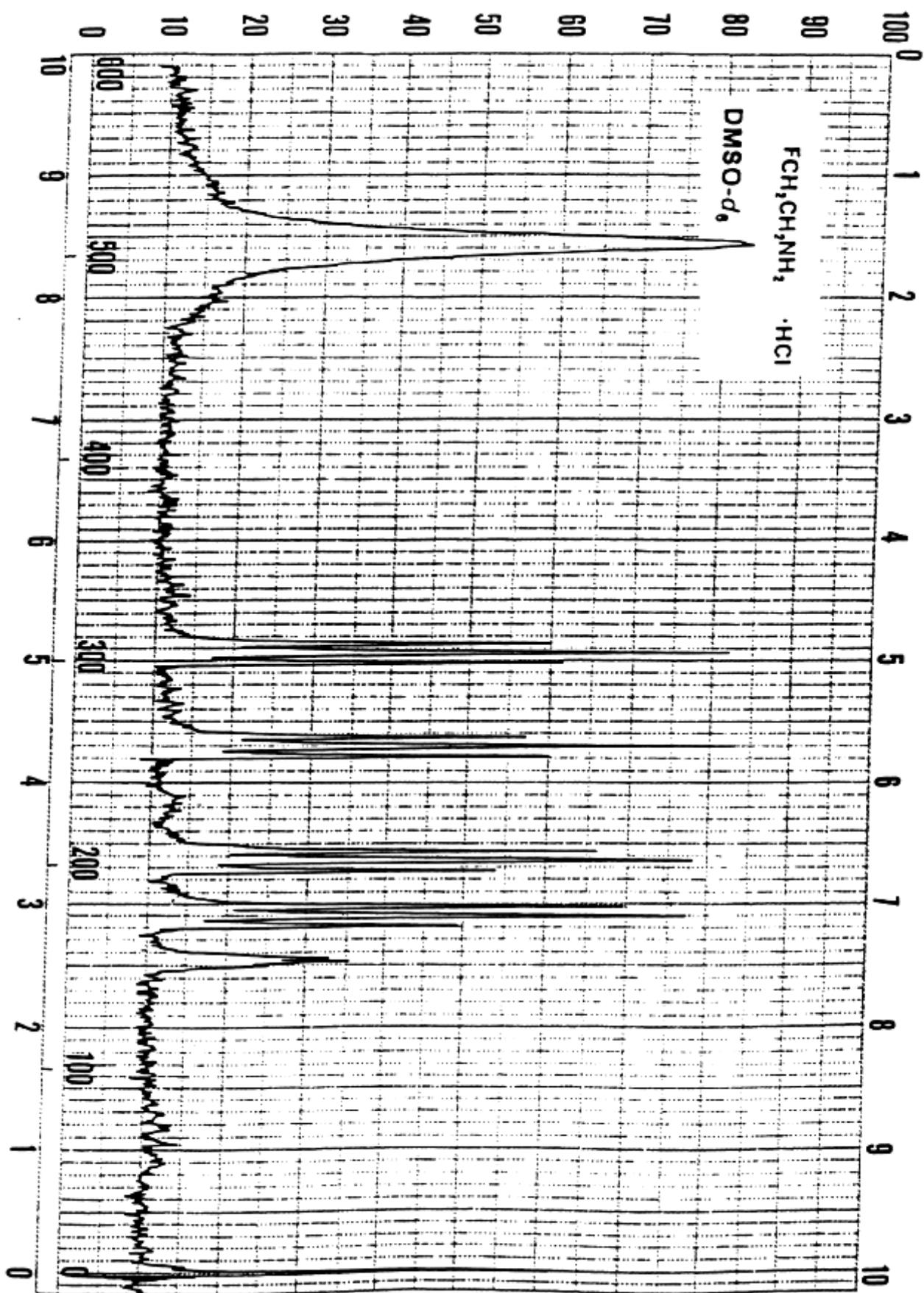
TD 3 Figure 1



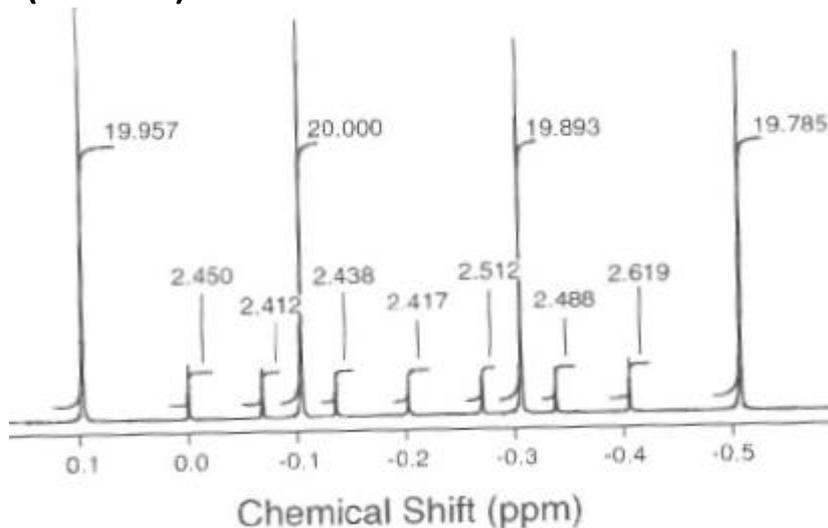
TD 3 Figure 2



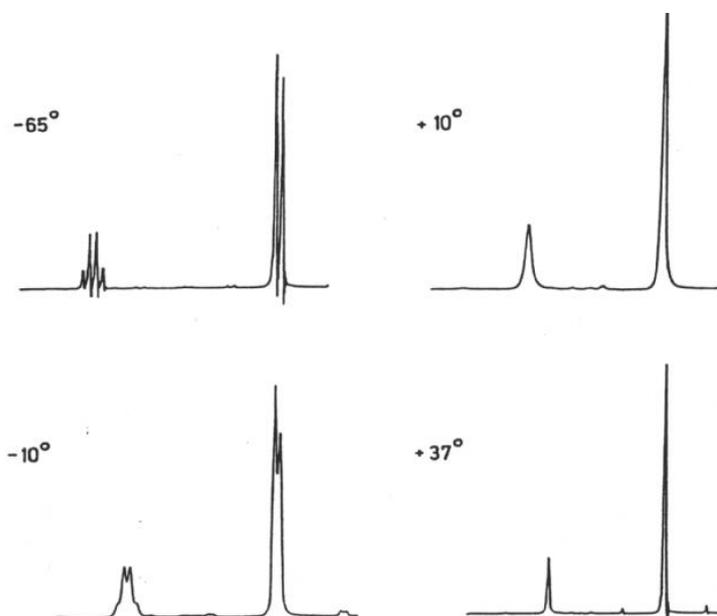
TD 3 Figure 3 (60 MHz)



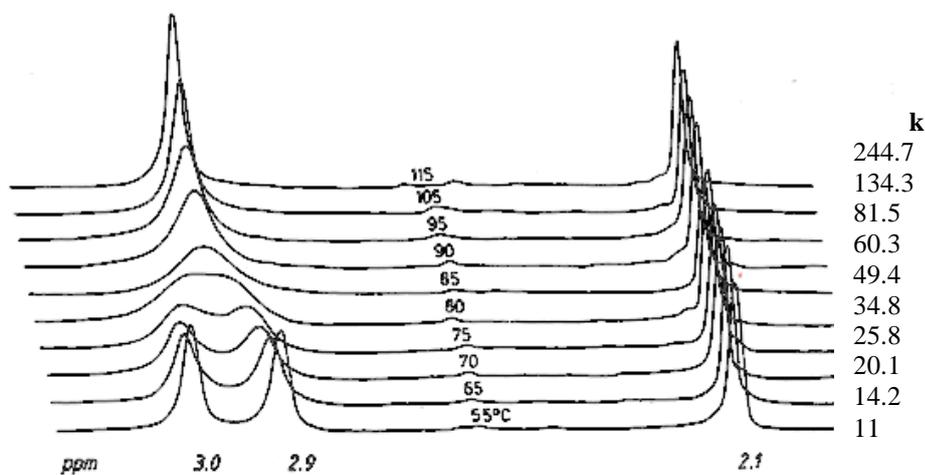
TD 3 Figure 4 (400 MHz)



TD 3 Figure 5



TD 3 Figure 6



Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la  $\text{N,N}'$ -diméthylacétamide en fonction de la température réalisés à 80 MHz dans du  $\text{DMSO-}d^6$ .

TD 3 Figure 7

