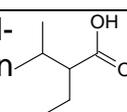


EXERCICE III - LA RMN EN ARCHÉOLOGIE (5 points)

Diaporama de correction réalisé par M.Cordier à voir sur <http://youtu.be/IQ6i7Chzh4g>

1. Question préalable

	Propositions		Doc	Justification non demandé
1	La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.	VRAI		Cours
2	Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.	VRAI		Cours
3	La substance n°2 peut être de l'éthanol.	FAUX	2 4	Le déplacement chimique du singlet ne correspond pas
4	La molécule d'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque a pour représentation topologique : 	VRAI		Cours
5	L'acide pyruvique présente 4 protons équivalents.	FAUX	1	Deux groupes de protons équivalent CH ₃ et O-H

2. Analyse et synthèse de documents

On cherche à identifier la boisson contenue dans la cruche. On va donc s'appuyer sur les spectres RMN pour identifier certaines des molécules présentes.

Remarque :

Dans les tableaux d'analyse des spectres RMN, « h » correspond à la hauteur relative du palier de la courbe d'intégration. (voir si besoin le rappel en fin de corrigé).

→ Analyse du spectre RMN de la substance n°1 : (Doc 3) : On constate la présence de 3 signaux.

Signal	δ(ppm)	h	Interprétation
Singulet	3,7	1	1 proton sans voisin appartenant à un groupe hydroxyle R-OH
Quadruplet	3,3	2	2 protons équivalents avec 3 voisins
Triplet	1,2	3	3 protons équivalents avec 2 voisins

On cherche donc une molécule relativement simple possédant un groupe hydroxyle et seulement 2 autres groupes de protons équivalents.

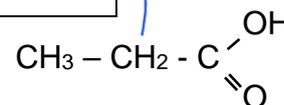
Or parmi toutes les molécules proposées dans le doc 1 seul **l'éthanol** peut donner un tel spectre.



→ Analyse du spectre RMN de la substance n°2 : (Doc 4) : On constate la présence de 3 signaux.

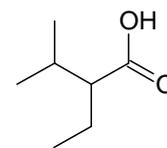
Signal	δ(ppm)	h	Interprétation
Singulet	12,0	1	1 proton sans voisin appartenant à un groupe carboxyle -COOH
Quadruplet	2,3	2	2 protons équivalents avec 3 voisins
Triplet	1,0	3	3 protons équivalents avec 2 voisins

Or parmi les molécules proposées dans le doc 1 seul **l'acide propanoïque** peut donner un tel spectre.

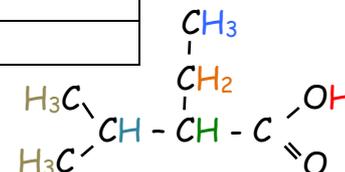


→ Analyse du spectre RMN de la substance n°3 : (Doc 5) : On dénombre 6 signaux.

Signal	δ (ppm)	h	Interprétation
Singulet	11,5	1	1 proton sans voisin appartenant à un groupe carboxyle - COOH
Quadruplet	2,4	1	1 proton avec 3 voisins
Octuplet	1,9	1	1 proton avec 7 voisins
Quintuplet	1,5	2	2 protons équivalents avec 4 voisins
Triplet	0,9	3	3 protons équivalents avec 2 voisins
Doublet	0,8	6	6 protons équivalents avec 1 voisin



L'octuplet nous amène donc à chercher une chaîne ramifiée (condition pour avoir 7 voisins), le doublet correspond sans doute à deux groupements CH_3 liés à un CH , et la molécule doit de plus comporter un groupement carboxyle.



Or parmi les molécules du doc 1 seul l'**acide 2-éthyl-3-méthyl-butanoïque** semble correspondre

→ Au final avec la présence identifiée d'éthanol, d'acide propanoïque et d'acide 2-éthyl-3-méthyl-butanoïque, la boisson contenue dans la cruche était très probablement du **rhum**.

→ Toutefois il reste possible que d'autres boissons que le rhum puissent posséder des molécules donnant les spectres obtenus. De plus seules trois molécules ont pu être isolées par distillation fractionnée et analysées par spectroscopie RMN, or le rhum en contient beaucoup plus. Donc des analyses complémentaires semblent nécessaires.

Rappel sur les hauteurs relatives de la courbe d'intégration et leur interprétation :

Pour trouver h des signaux d'un spectre on mesure (en carreaux ou en cm) la hauteur « des sauts » de la courbe d'intégration puis on les compare entre eux.

Par exemple pour le spectre de la substance 1 :

singulet à $\delta = 3,7 \text{ ppm} \rightarrow 2 \text{ carreaux} ;$

quadruplet à $3,3 \text{ ppm} \rightarrow 4 \text{ carreaux} ;$

triplet à $1,2 \text{ ppm} \rightarrow 6 \text{ carreaux}$

donc les hauteurs relatives sont respectivement $h = 1, h = 2$ et $h = 3$.

Attention : h ne donne pas directement le nombre de protons mais les proportions de protons équivalents dans la molécule

Pour l'exemple du spectre de la substance 1 il aurait été plus rigoureux d'écrire :

Signal	δ (ppm)	h	Interprétation
Singulet	12,0	1	x proton équivalent sans voisin appartenant à un groupe carboxyle - COOH
Quadruplet	2,3	2	$2x$ protons équivalents avec 3 voisins
Triplet	1,0	3	$3x$ protons équivalents avec 2 voisins

Puis de chercher des molécules pouvant correspondre avec $x = 1$ puis $x = 2, \dots$

Dans la correction proposée, et pour les 3 spectres, seule l'hypothèse $x = 1$ a été explorée.

Grille pour auto-évaluation :

Compétences	Capacités /Attendus	Critères de réussite / Observables
S'approprier	Connaissance des spectres RMN	Les réponses 1, 2, 3 et 5 au QCM sont correctes
	Connaissance de la nomenclature	La réponse 4 au QCM est correcte (pour l'acide 2-éthyl-3-méthyl-butanoïque) Les formules planes (dév. ou semi-dév. ou topologique) de l'éthanol et de l'acide propanoïque sont indiquées
	Les informations des spectres RMN sont correctement extraites	Le nombre de signaux est correctement lié au nombre de groupes de protons équivalents
		La nature des signaux (singulet, doublet, ...) est correctement lié au nombre de voisins Les déplacements chimiques sont correctement exploités
		Les courbes d'intégrations sont correctement exploitées (hauteur relative, proportions)
Analyser	Les molécules du doc. 1 sont correctement reliées aux spectres	La substance 1 est identifiée comme étant probablement de l'éthanol
		La substance 2 est identifiée comme étant probablement de l'acide propanoïque
		La substance 3 est identifiée comme étant probablement de l'acide 2-éthyl-3-méthyl-butanoïque
		Le lien entre la structure de ces molécules et les spectres RMN est fait.
Valider	Réponse au problème posé	Le rhum est identifié comme la boisson contenue dans la cruche puisque les trois molécules identifiées font partie de sa composition.
	Critique	Une critique de la réponse apportée est présente.
Communiquer	Rédaction d'une argumentation	Les réponses sont rédigées (phrases verbales, compréhensible, concises,...)
		Utilisation correcte de connecteurs logiques (or, donc, de plus, ...)
		Le vocabulaire spécifique du cours et des documents est respecté

Remarque pour les professeurs :

Spectres réels (http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) :

Éthanol : triplet à 1,23 ppm / singulet à 2,61 ppm / quadruplet à 3,69 ppm

Acide propanoïque : triplet à 1,16 ppm / quadruplet à 2,38 ppm / singulet à 11,73 ppm