LA RMN EN ARCHEOLOGIE ... correction

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 singulet ne correspond pas
4	La molécule d'acide 2-éthyl-3-méthyl-butanoïque a pour représentation topologique :	VRAI		Cours
5	L'acide pyruvique présente 4 protons équivalents.	FAUX	1	Deux groupes de protons équivalent C H 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 <u>hauteur relative</u> 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	1
				_
			CH₃-CH₂-	-OH

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	/
			CH ₃ – CH	OH I₂-C ^N O

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	, OH
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	CII
Doublet	0,8	6	6 protons équivalents avec 1 voisin	CH ₃
			H₃C, H₃C′	CH ₂ OH I - CH - C NO

L'octuplet nous amène donc à chercher une chaine ramifiée (condition pour avoir 7 voisins), le doublet correspond sans doute à deux groupements CH₃ 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 $\delta = 3.7$ ppm $\rightarrow 2$ carreaux; quadruplet à 3.3 ppm $\rightarrow 4$ carreaux;

triplet à 1,2 ppm → 6 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