La RMN en archéologie

Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Sur le tableau de l'annexe, indiquer par une croix si chaque proposition est vraie ou fausse et préciser, le cas échéant, le numéro du document qui permet de choisir.

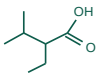
- Proposition 1 : **vraie** (connaissance du cours).
- Proposition 2 : **vraie** (règle des $(n+1)$-uplets, cours).
- Proposition 3 : **fausse**, documents 2 et 4. Le singulet à $\delta = 12{,}0$ ppm est dans le domaine des protons de $\mathrm{R{-}COOH}$ (10,5 – 12,5 ppm) ; le proton $\mathrm{R{-}OH}$ d'un alcool sort entre 0,7 et 5,5 ppm.
- Proposition 4 : **vraie**. Chaîne principale à 4 carbones portant le groupe carboxyle en C1, un groupe éthyle sur C2 et un groupe méthyle sur C3.
- Proposition 5 : **fausse**, document 1. L'acide pyruvique $\mathrm{CH_3{-}CO{-}COOH}$ compte 4 atomes d'hydrogène, répartis en deux groupes : les 3 H équivalents de $\mathrm{CH_3}$ et le H de COOH.

Vrai ; Vrai ; Faux (doc. 2 et 4) ; Vrai ; Faux (doc. 1)

PIÈGE
Proposition 5 : « 4 protons » ne veut pas dire « 4 protons équivalents ». Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique ; ils donnent alors un seul signal.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN figurait au programme de Terminale S ; elle ne fait plus partie du programme actuel de spécialité, qui conserve les spectroscopies infrarouge et UV-visible.

MÉTHODE
Pour vérifier une formule topologique : numéroter la chaîne la plus longue à partir du carbone du groupe carboxyle, puis situer chaque ramification et comparer avec le nom.

Propositions	Réponses	Document(s)
1. La hauteur de chaque saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents du signal.	Vrai ☒ Faux ☐	cours
2. Des protons équivalents ayant n protons voisins donnent un multiplet de (n+1) pics.	Vrai ☒ Faux ☐	cours
3. La substance n° 2 peut être de l'éthanol.	Vrai ☐ Faux ☒	2 et 4
4. L'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque a pour formule topologique : 	Vrai ☒ Faux ☐	cours
5. L'acide pyruvique présente 4 protons équivalents.	Vrai ☐ Faux ☒	1

1 · Annexe complétée (croix et numéros de documents en orange)

2 À partir de tous les documents et de vos connaissances, identifier quelle peut être la boisson présente dans la cruche, en justifiant clairement la démarche suivie.

Données utiles documents 1 à 5 ; sauts des courbes d'intégration lus en graduations de l'axe vertical

Démarche. Chaque spectre donne le nombre de groupes de protons équivalents (nombre de signaux), leurs proportions (sauts de la courbe d'intégration), le nombre de voisins (multiplicité) et la nature des protons (déplacement chimique, document 2). On cherche ensuite, dans le document 1, la molécule compatible.

Substance n° 1 (document 3). Trois signaux, sauts de 1, 2 et 3 graduations :

- singulet à 3,7 ppm, 1 H sans voisin : proton d'un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$;
- quadruplet à 3,3 ppm, 2 H ayant 3 voisins : groupe $-\mathrm{CH_2}-$ lié à un $\mathrm{CH_3}$;
- triplet à 1,2 ppm, 3 H ayant 2 voisins : groupe $\mathrm{CH_3}^-$ lié à un $\mathrm{CH_2}$.

Aucun signal au-delà de 10,5 ppm : ce n'est pas un acide carboxylique. La substance n° 1 est l'**éthanol** $\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}OH}$.

PIÈGE
La courbe d'intégration donne des proportions, pas des nombres absolus de protons : 1, 2, 3 peut aussi signifier 2, 4, 6. On retient la plus petite hypothèse puis on la confronte aux molécules du document 1.

COMPRENDRE
Le proton de $-\mathrm{OH}$ ou de $-\mathrm{COOH}$ donne un singulet : il ne se couple pas avec les protons portés par les carbones voisins, et ceux-ci ne le comptent pas parmi leurs voisins.

MÉTHODE
Pour chaque spectre : compter les signaux, mesurer les sauts d'intégration, traduire la multiplicité en nombre de voisins ($n+1$ pics pour n voisins), puis situer les déplacements dans la table. Proposer la molécule, puis vérifier chaque signal.

Substance n° 2 (document 4). Trois signaux, sauts de 1, 2 et 3 graduations :

- singulet à 12,0 ppm, 1 H : proton d'un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$;
- quadruplet vers 2,4 ppm, 2 H ayant 3 voisins : $-\mathrm{CH_2}-$ voisin du groupe $\mathrm{C{=}O}$ (2,0 – 2,7 ppm) ;
- triplet à 1,0 ppm, 3 H ayant 2 voisins : $\mathrm{CH_3}^-$.

La substance n° 2 est l'**acide propanoïque** $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$.

Substance n° 3 (document 5). Six signaux, sauts de 0,5 ; 0,5 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 3,0 graduations, soit des proportions 1, 1, 1, 2, 3 et 6 (14 H au moins) :

- singulet à 11,5 ppm, 1 H : groupe $-\mathrm{COOH}$;
- quadruplet à 2,4 ppm, 1 H ayant 3 voisins, proche du $\mathrm{C{=}O}$;
- octuplet à 1,9 ppm, 1 H ayant 7 voisins ;
- quintuplet à 1,5 ppm, 2 H ayant 4 voisins ;
- triplet à 0,9 ppm, 3 H ayant 2 voisins ;
- doublet à 0,8 ppm, 6 H ayant 1 voisin : deux groupes $\mathrm{CH_3}$ portés par un même CH.

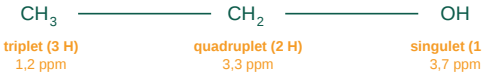
C'est un acide carboxylique à chaîne ramifiée. L'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque $\mathrm{(CH_3)_2CH-CH(C_2H_5)-COOH}$, de formule brute $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$, possède bien 14 H et les six groupes attendus : le H de C3 a $6+1=7$ voisins, le H de C2 en a $1+2=3$, le $\mathrm{CH_2}$ du groupe éthyle en a $3+1=4$. La substance n° 3 est l'**acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque**.

Synthèse. L'éthanol écarte le lait et l'eau. La bière contient de l'éthanol, mais ni l'acide propanoïque ni l'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque : d'après le document 1, seul le rhum réunit les trois espèces.

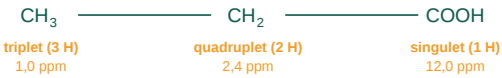
Regard critique. Trois substances seulement ont été isolées, alors que la boisson en contient d'autres (l'eau, par exemple) ; le document 1 ne cite que quelques espèces par boisson, et d'autres liquides pourraient contenir ces trois molécules. De plus, le quadruplet de l'éthanol sort à 3,3 ppm, légèrement en dessous du domaine 3,5 – 5,2 ppm annoncé pour $\mathrm{CH-O}$ dans le document 2 : ces domaines sont indicatifs. La conclusion est donc probable, pas certaine.

La cruche contenait très probablement du **rhum**.

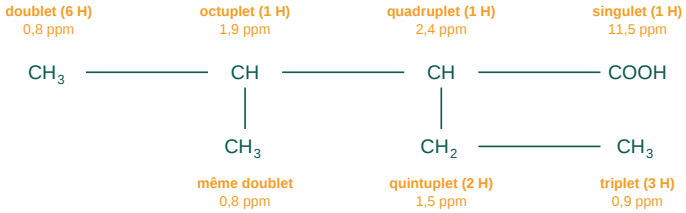
Substance n° 1 : éthanol



Substance n° 2 : acide propanoïque



Substance n° 3 : acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque



2 · Attribution des signaux des trois spectres