

## TD n°9 : Examen ICO février 2009

Ce TD correspond à l'examen ICO de février 2009. Il fait donc appel à une grande partie des notions présentées en RMN et Spectrométrie de masse dans le cadre d'ICO.

Le **sarin**, de formule brute  $C_4H_{10}FO_2P$ , est une substance inodore, incolore et volatile, de la famille des organophosphorés, extrêmement toxique pour l'homme et l'animal, même à très faible dose (0,01 mg/kg peuvent être fatals). On estime qu'il est environ 500 fois plus toxique que le cyanure. Il passe facilement la barrière des poumons et est absorbé par la peau d'où il passe directement dans le sang (neurotoxique). Il a été utilisé comme arme chimique, avant d'être considéré comme une arme de destruction massive par les Nations unies (résolution 687). À ce titre, sa production et sa conservation sont interdites depuis 1993. Les États devaient avoir détruit leurs stocks d'armes chimiques avant 2007.

Des spectroscopistes courageux ont réalisé des expériences de RMN et de spectroscopie de masse pour vous permettre d'établir la formule développée du gaz sarin.

La **figure 1** présente le spectre RMN  $^1H$  de ce composé mesuré sur un spectromètre travaillant à **300 MHz** dans  $CDCl_3$ . On a ajouté en insert des agrandissements des multiplets.

La **figure 2** présente le spectre RMN  $^{13}C$  découplé protons mesuré à **75 MHz** dans  $CDCl_3$ . On a ajouté en insert des agrandissements des multiplets.

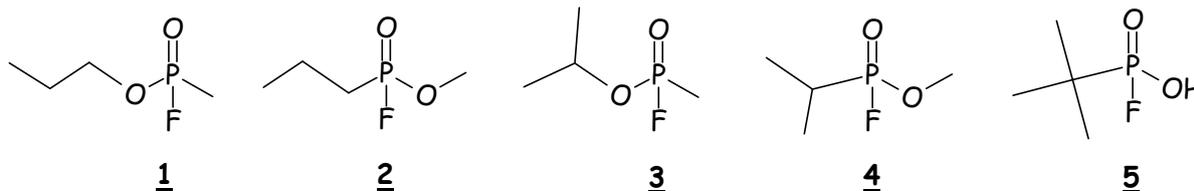
La **figure 3a** présente le spectre RMN  $^{31}P$  découplé protons. La **figure 3b** présente le spectre RMN  $^{31}P$  mesuré à **121.6 MHz** dans  $CDCl_3$ . On a ajouté en insert un agrandissement des multiplets.

La **figure 4** présente le spectre RMN  $^{19}F$  mesuré à **282.4 MHz** dans  $CDCl_3$ . On a ajouté en insert un agrandissement du multiplet.

La **figure 5** donne les spectres de fragmentation obtenus par spectrométrie de masse par impact électronique et par ionisation chimique (gaz réactif  $CH_4$ ).

### I - Etude du spectre $^1H$

1. Compléter le tableau I donné en annexe : déplacement chimique, intégration, forme du multiplet quand elle est claire, constante(s) de couplage. Sur la base de l'intégration, proposer une attribution :  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ .
2. Pour clarifier la structure du multiplet **3**, on fait un découplage homonucléaire sélectif en irradiant le multiplet **1**. On observe alors une simplification du multiplet **3** (doublet,  $J = 8\text{Hz}$ ) tandis que le multiplet **2** reste inchangé.
  - a. Expliquer comment on procède expérimentalement pour imposer ce découplage sélectif sur un intervalle de déplacement chimique de largeur inférieure à 0.05 ppm. Donner les valeurs des différents paramètres impliqués (fréquence et durée d'impulsion).
  - b. En utilisant ces informations, compléter le tableau I pour le multiplet **3**.
3. Choisir parmi les cinq formules développées suivantes, celle(s) qui correspond(ent) le mieux aux informations obtenues par la RMN  $^1H$ .



## II - Etude du spectre $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (RMN $^{13}\text{C}$ découplé $^1\text{H}$ )

Compléter le tableau II donné en annexe : déplacement chimique, forme du multiplet, constante(s) de couplage. On notera les deux informations suivantes :

- le spectre DEPT135 est identique au spectre de la figure 2
- le spectre non découplé proton fait apparaître les multiplets suivants (intégration entre parenthèses) :

72.75 ppm : doublet dédoublé (16)

23.81 ppm : quadruplet dédoublé dédoublé (32)

10.40 ppm : quadruplet dédoublé dédoublé (16)

Proposer une attribution (type de carbone) et indiquer la nature possible des couplages mis en jeu pour chaque multiplet.

## III - Etude des spectres $^{31}\text{P}$ et $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

*On rappelle qu'il n'existe qu'un seul conformère de la molécule de sarin et qu'elle n'est pas ici enrichie en  $^{13}\text{C}$ .*

1. Pour le spectre **3a**, donner la forme du multiplet et calculer la constante de couplage.
2. Pour le spectre **3b**, donner la forme du multiplet et calculer les constantes de couplage.
3. Tous les noyaux sont-ils couplés au phosphore ? Sinon, expliquer pourquoi. Préciser alors la nature de chaque couplage calculé aux questions III.1 et III.2 (noyau impliqué) et indiquer les fragments chimiques liés au phosphore.

## IV - Etude du spectre $^{19}\text{F}$

1. Donner la forme du multiplet et calculer les constantes de couplage.

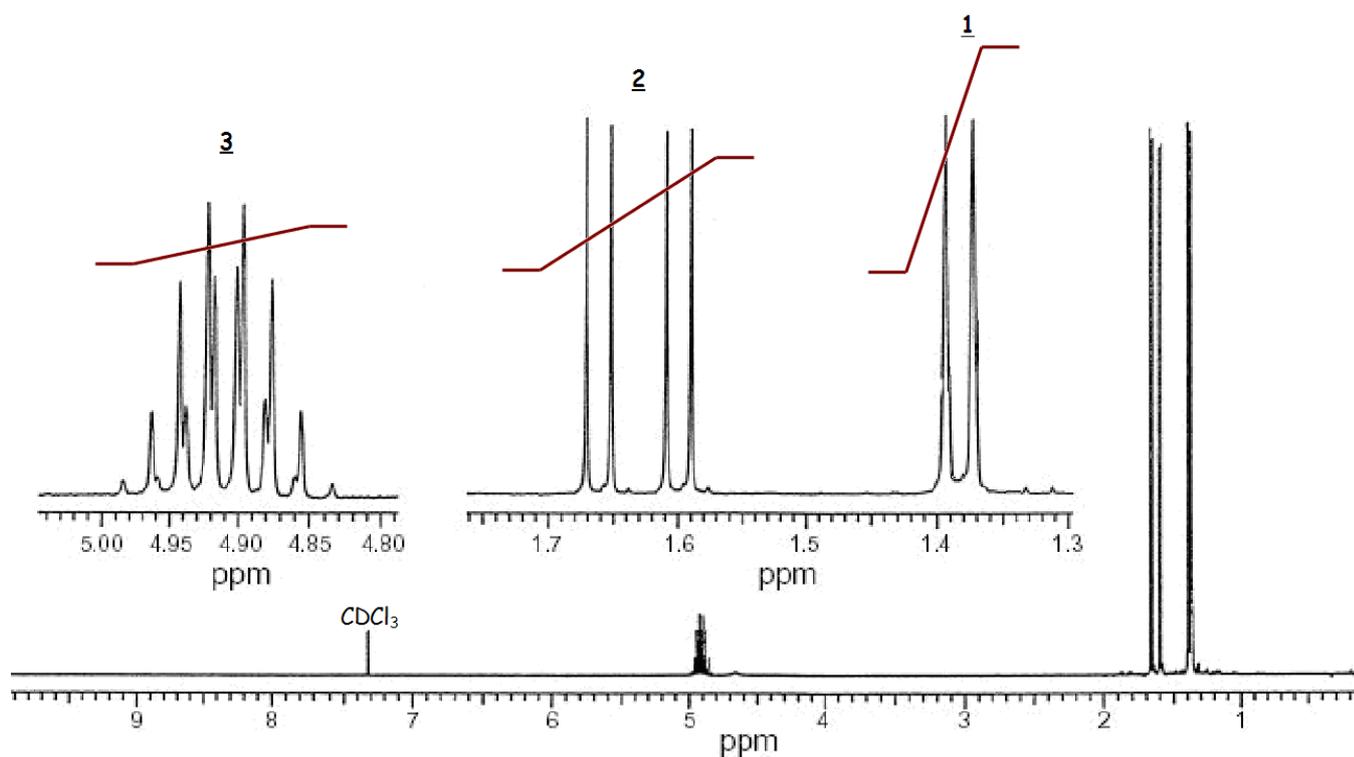
## V – Formule du sarin

1. Sur la base des informations obtenues par l'analyse des spectres RMN, donner la formule développée du sarin.
2. Préciser alors la nature de chaque couplage calculé pour le spectre RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

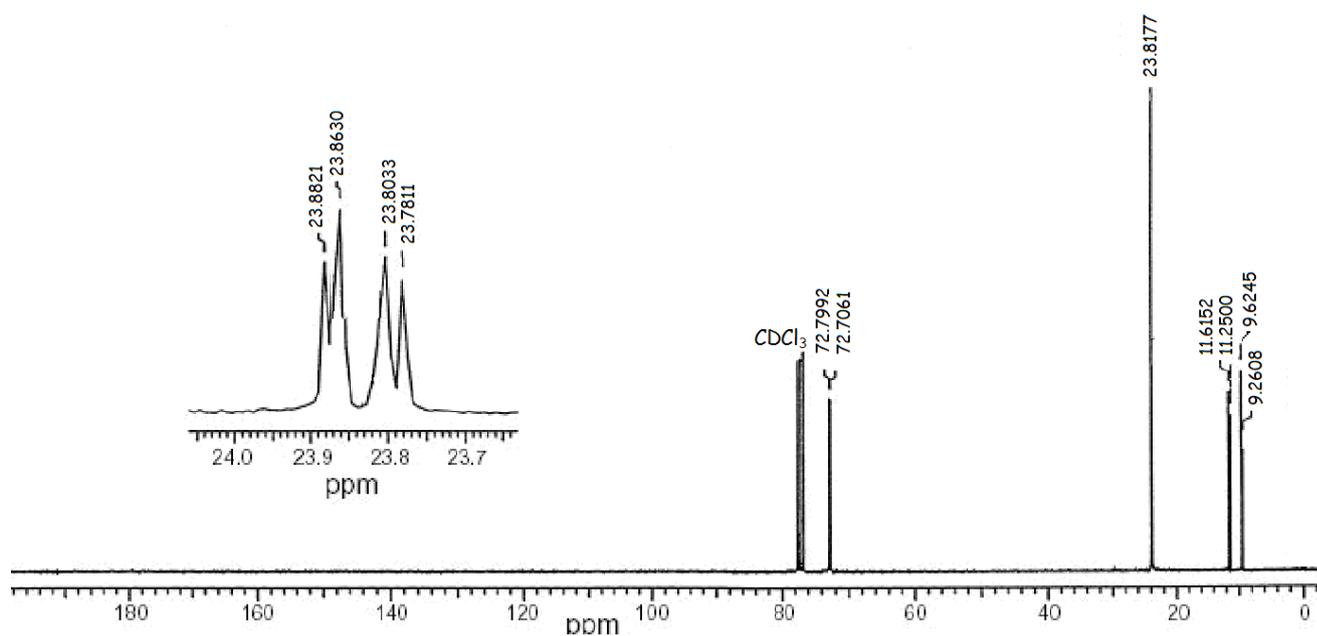
## VI - Etude des spectres de masse

1. Expliquer rapidement les principes de l'ionisation par impact électronique et de l'ionisation chimique ( $\text{CH}_4$  gaz). Quel renseignement apporte le pic à  $m/z$  141 en CI ?
2. Attribuer les pics  $m/z$  125,  $m/z$  98. On notera que le pic  $m/z$  98 correspond à un fragment obtenu par réarrangement de McLafferty.

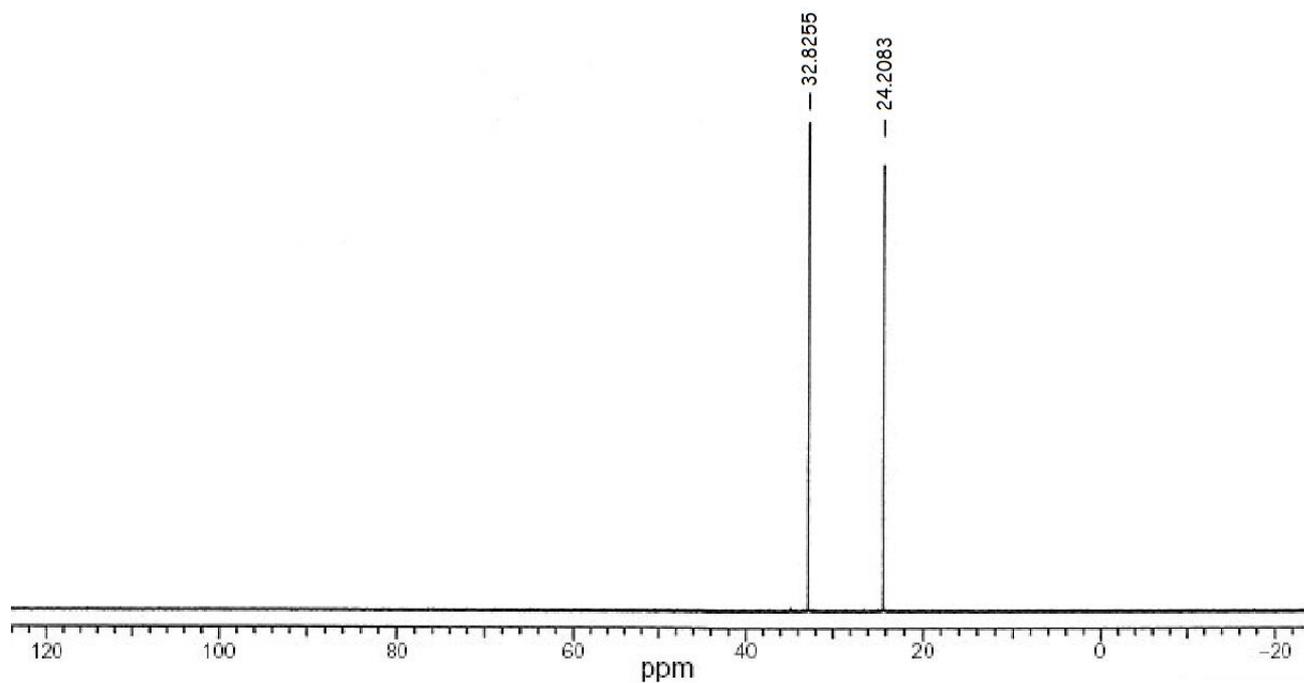
TD 9 Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  à 300MHz



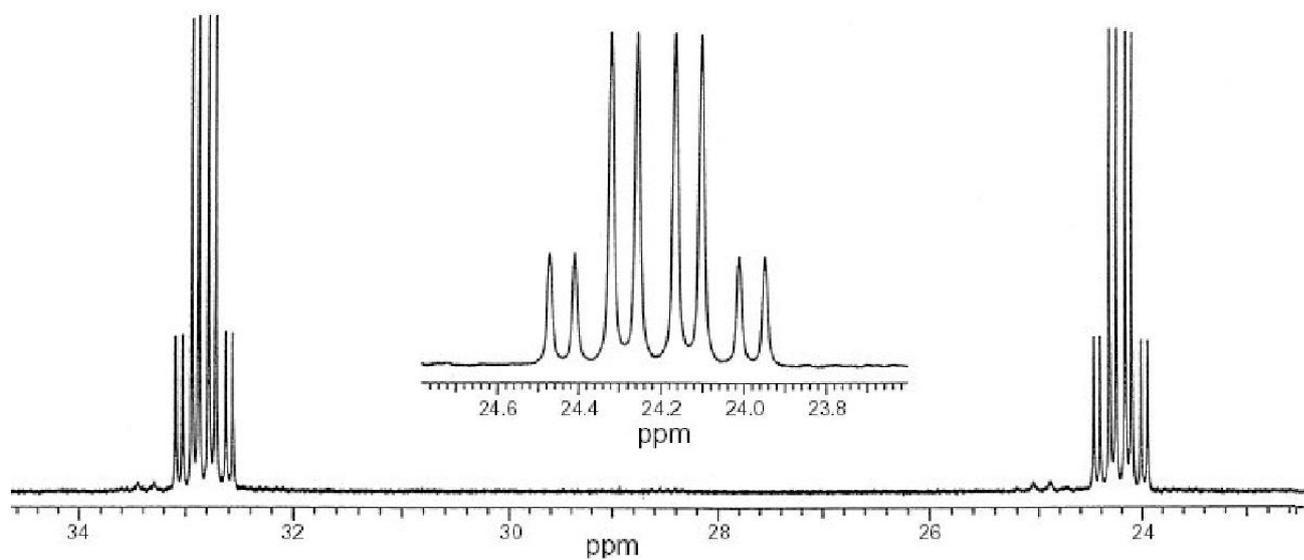
TD 9 Figure 2 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  à 75MHz



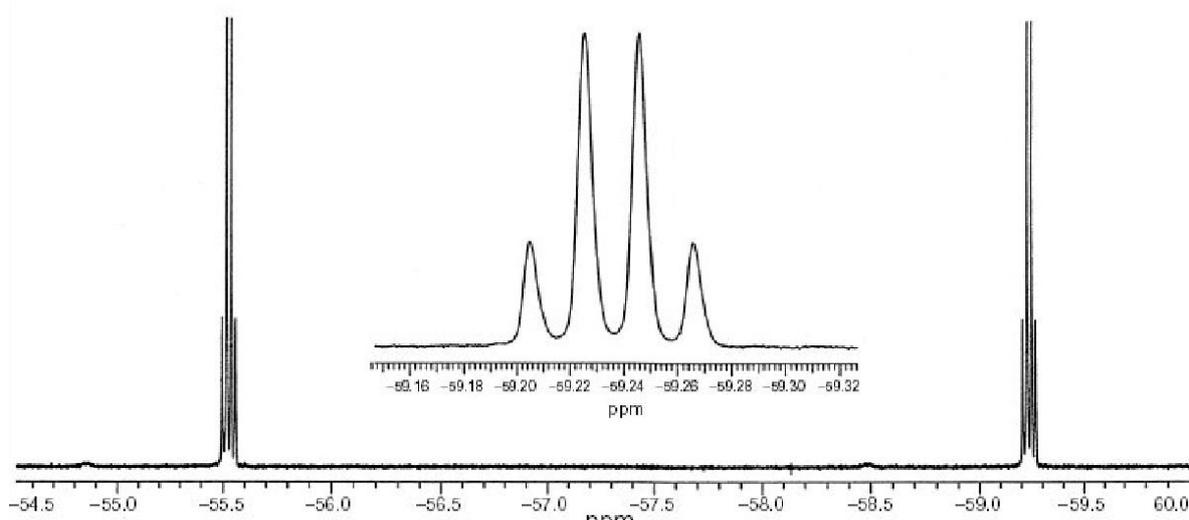
**TD 9 Figure 3a** : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  découplé  $^1\text{H}$  du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  à 121.6MHz



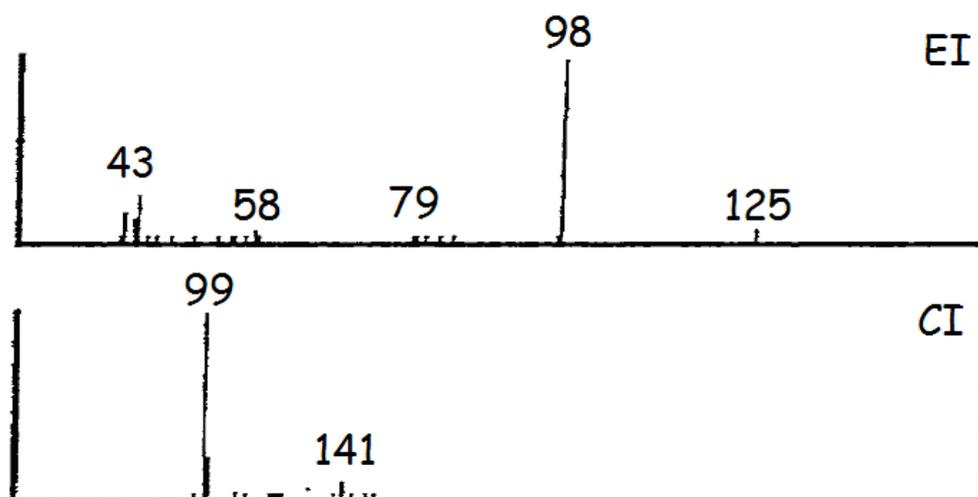
**TD 9 Figure 3b** : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  à 121.6MHz



TD 9 Figure 4 : Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  à 282.4MHz



TD 9 Figure 5 : Spectres de fragmentation obtenus par spectrométrie de masse par impact électronique (EI) et par ionisation chimique (CI) sur le sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$



Informations complémentaires :

Noyau	Abondance naturelle (%)	<i>I</i>	Rapport gyromagnétique ( $10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
$^1\text{H}$	99.99	$\frac{1}{2}$	26.75
$^2\text{H}$	0.015	1	4.11
$^{13}\text{C}$	1.108	$\frac{1}{2}$	6.73
$^{14}\text{N}$	99.63	1	1.93
$^{15}\text{N}$	0.37	$\frac{1}{2}$	-2.71
$^{17}\text{O}$	0.037	$\frac{5}{2}$	-3.63
$^{19}\text{F}$	100.0	$\frac{1}{2}$	25.18
$^{31}\text{P}$	100.0	$\frac{1}{2}$	10.84
$^{35}\text{Cl}$	75.5	$\frac{3}{2}$	2.62

**Tableau I** : spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré à 300 MHz du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  (figure 1)

	$\delta$ (ppm)	intégration	forme du multiplet	constantes de couplage	proposition d'attribution
<u>1</u>					
<u>2</u>					
<u>3</u>					

**Tableau II** : spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  enregistré à 75 MHz du sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  (figure 2)

$\delta$ (ppm)	intégration du spectre non découplé	forme du multiplet	constantes de couplage	proposition d'attribution