



Licence de Chimie, L3
Epreuve de Chimie Moléculaire et Structurale
2nde Session
Mercredi 21 juin 2023 – Durée 2 h

Les 5 exercices sont indépendants.

Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vos réponses.

La notation prendre en compte le soin apporté à la rédaction de la copie
(orthographe, grammaire, exactitude du vocabulaire, écriture...).

NOM :

Prénom :

Exercice 1

Spectrométrie de masse. Les étiquettes de 2 flacons ont été perdues, l'un contenant de la pentan-3-one et l'autre de la 3-méthylbutan-2-one.

Le spectre de masse du composé contenu dans le **flacon A** est caractérisé par les ions principaux à m/z (%) : 86 (20), 57 (100), 29 (95), 27 (45) et 15 (8).

Le spectre de masse du composé contenu dans le **flacon B** est caractérisé par les ions principaux à m/z (%) : 86 (10), 71 (2), 43 (100), 27 (15) et 15 (5).

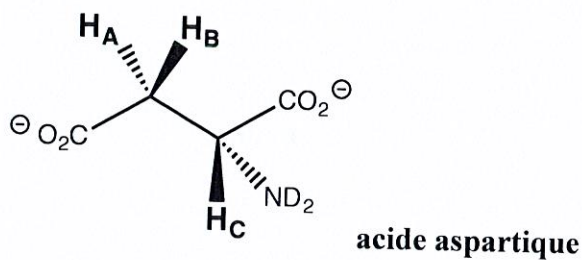
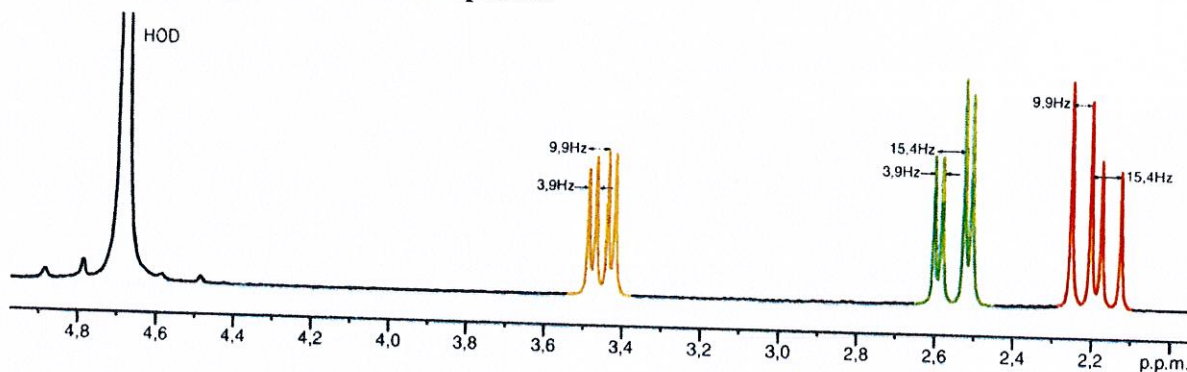
Attribuer aux flacons A et B la structure respective des composés qu'ils contiennent en JUSTIFIANT votre réponse (écriture des fragmentations)

Exercice 2

Questions de cours

- 1) Décrire brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse MALDI/TOF (mode d'ionisation et analyseur).
- 2) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 3) Prévoir la partie terminale et les intensités relatives du spectre de masse du dibromobenzène, de formule $C_6H_4Br_2$, sachant que la masse molaire du brome naturel est de $MW = 79,9$ (Rappel : le brome possède 2 isotopes : ^{79}Br et ^{81}Br).
- 4) Donner la définition exacte du déplacement chimique en ppm.

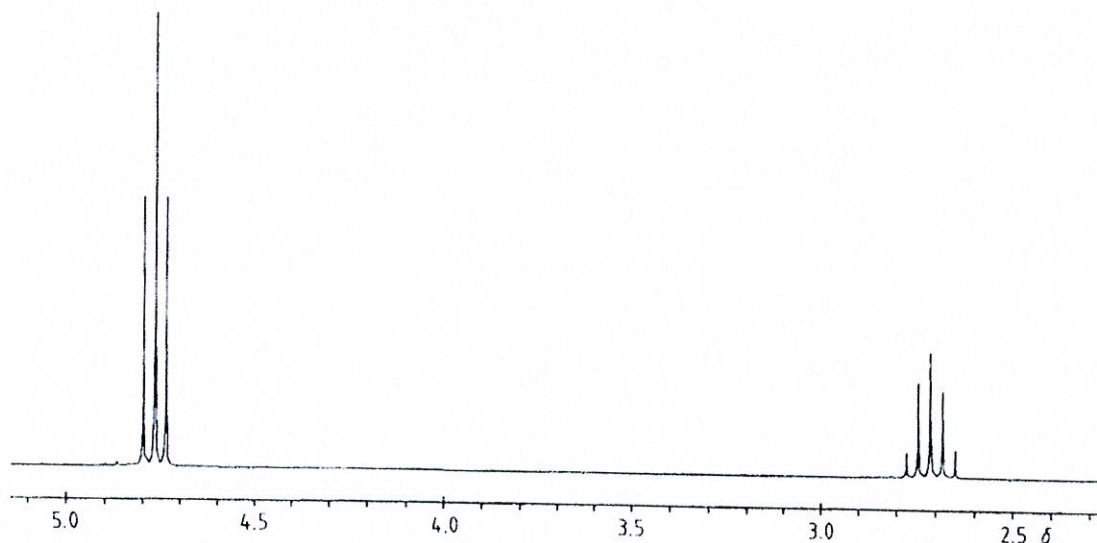
5) Trois constantes de couplage sont mesurées sur le spectre de RMN ^1H de l'acide aspartique $J = 15,4 \text{ Hz}$, $J' = 9,9 \text{ Hz}$ et $J'' = 3,9 \text{ Hz}$. Attribuer les 3 constantes de couplage aux protons H_A , H_B et H_C en justifiant votre réponse.



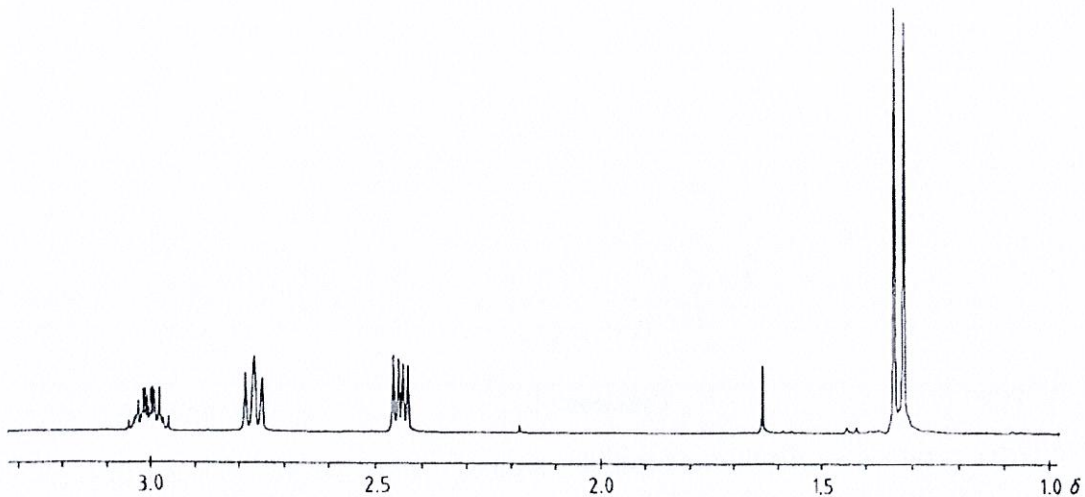
Exercice 3

Les spectres de RMN ^1H de deux isomères, hétérocycliques, **A** et **B** (de formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_1$) sont donnés ci-dessous. Proposer à partir de l'analyse détaillée de ces deux spectres de RMN (attribution de tous les sites protons,...) une ou des structure(s) probable(s) pour **A** et **B** en justifiant votre réponse.

Spectre RMN ^1H (90 MHz) de **A** :



Spectre RMN ^1H (90 MHz) de **B** :



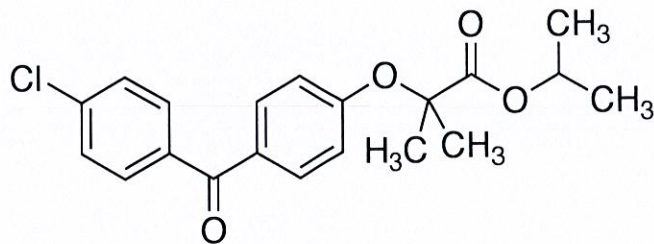
Remarque : le signal à 1,62 ppm correspond à une trace de solvant.

Exercice 4

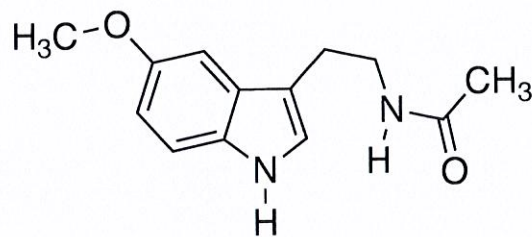
On s'intéresse aux spectres RMN ^1H de 3 principes actifs.

Mentionner directement sur les 3 structures représentées ci-dessous la **multiplicité** et l'**intégration des signaux attendus** en RMN ^1H , *exemple* : (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$), (s, 6H)...

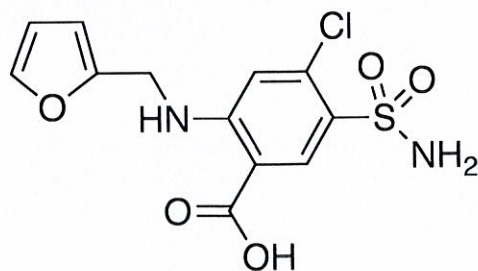
1) Le **fénofibrate** est indiqué dans le traitement de l'excès de cholestérol et des triglycérides.



2) La **mélatonine** est une hormone associée au cycle veille-sommeil.



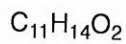
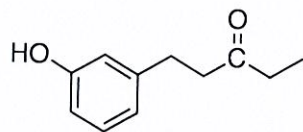
3) Le **furosémide** est un diurétique puissant utilisé pour traiter l'œdème (rétention d'eau) chez les patients en insuffisance cardiaque ou qui présentent une maladie rénale.



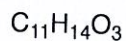
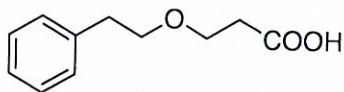
Exercice 5

RMN ^1H et ^{13}C

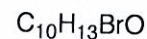
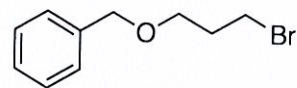
A quel composé **A**, **B** ou **C** appartiennent les spectres RMN ^1H et ^{13}C ci-après ?



Composé A

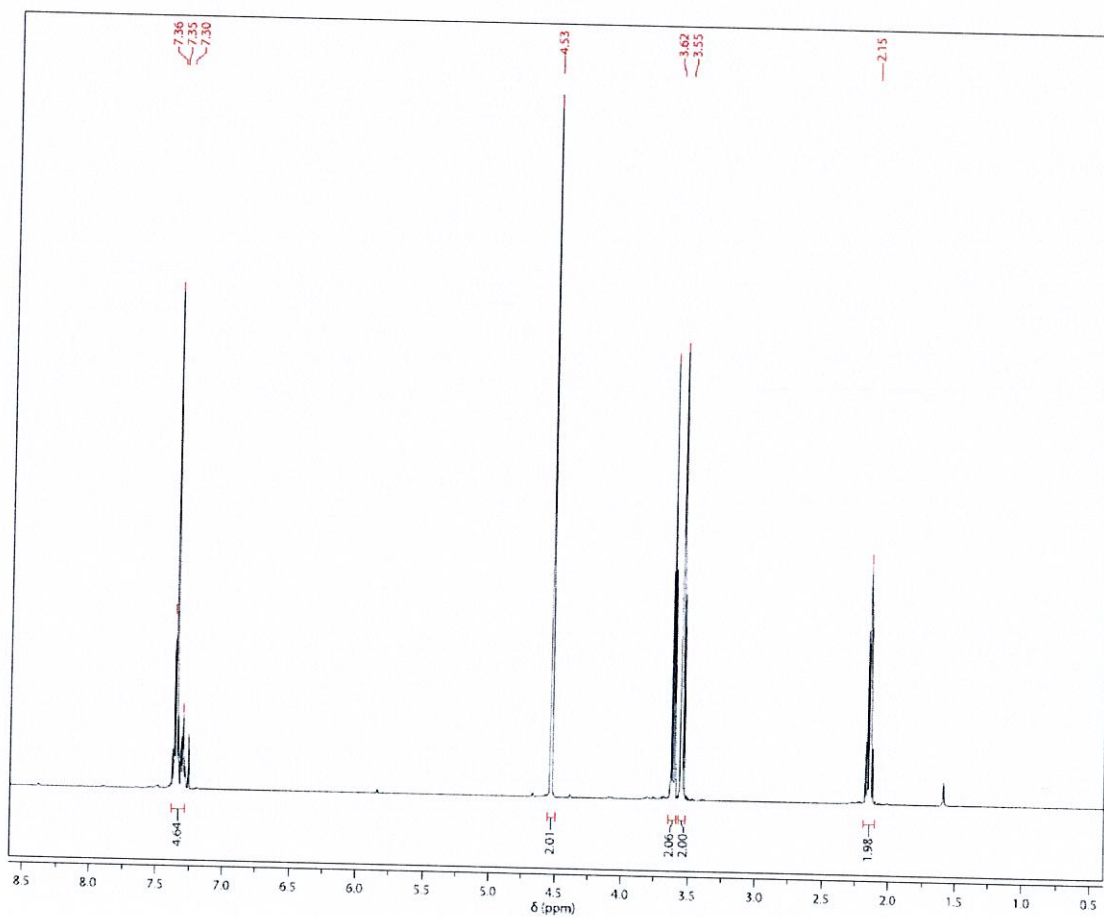


Composé B

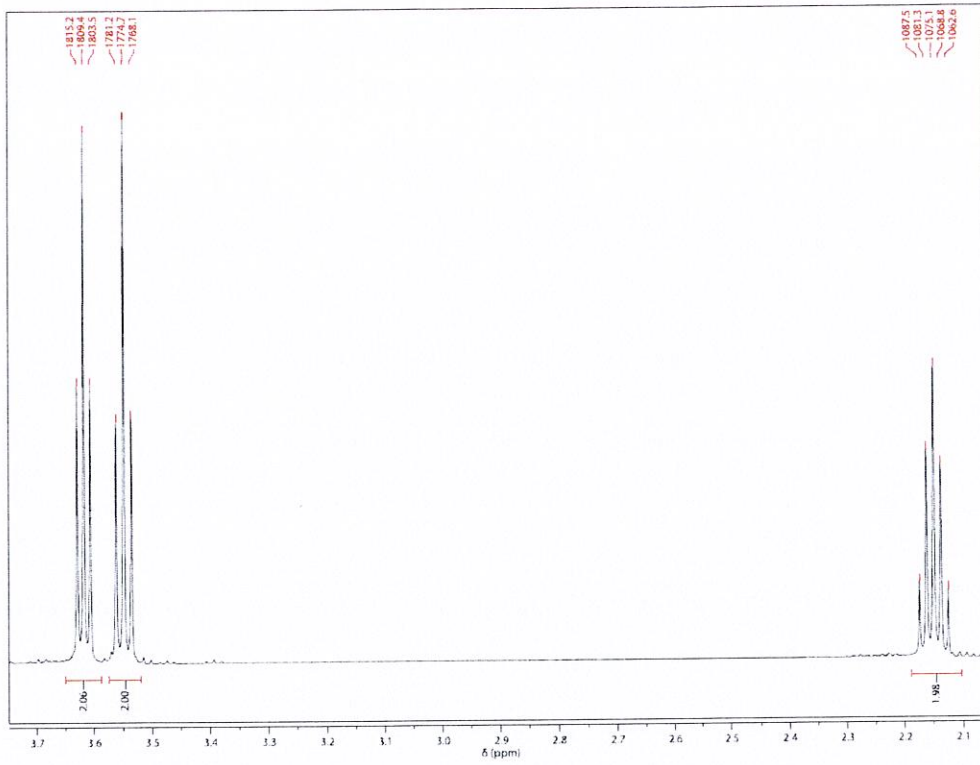


Composé C

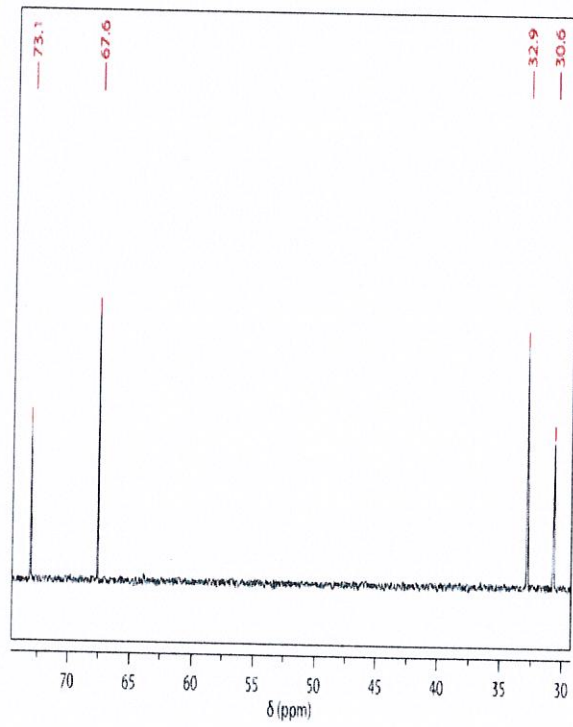
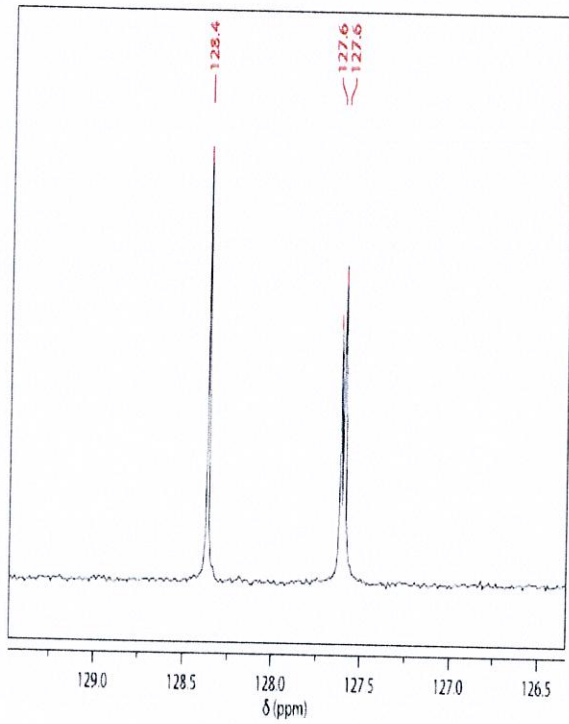
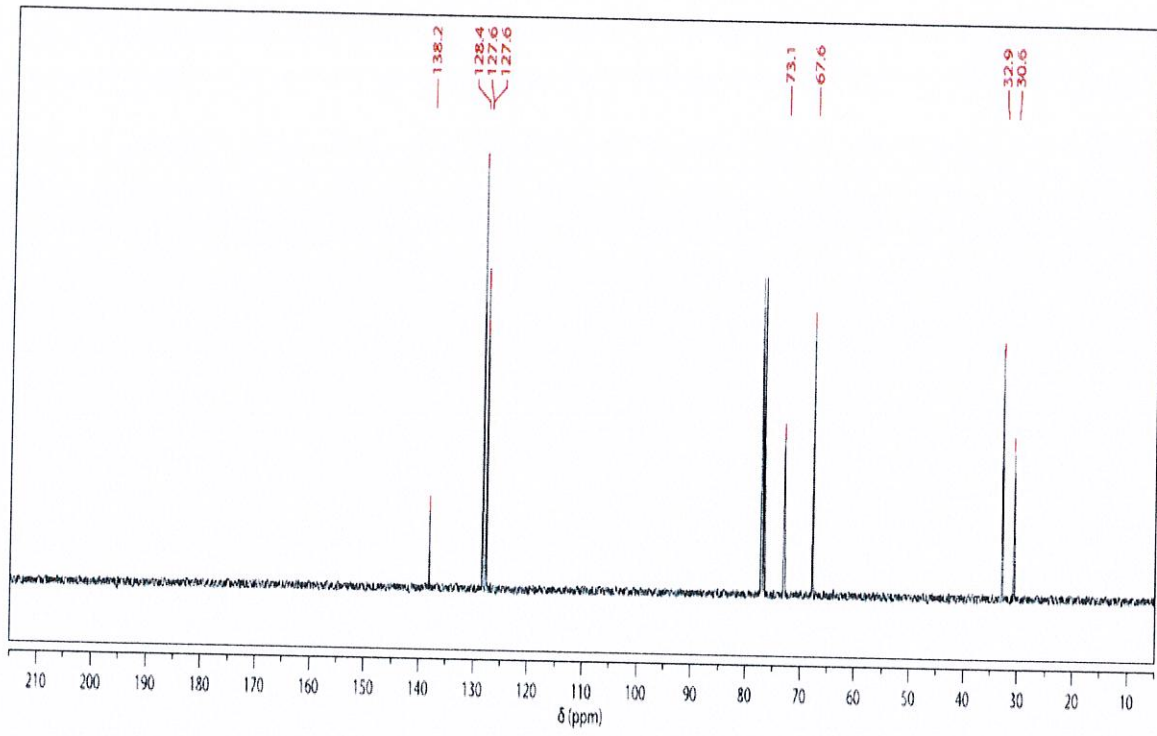
Justifier votre réponse en attribuant tous les signaux, en tenant compte de l'intégration et de la multiplicité.



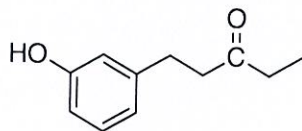
Spectre RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3)



Zoom du spectre RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3)

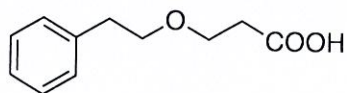


Spectre RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3)



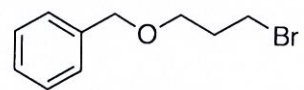
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$

Composé A



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$

Composé B



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$

Composé C