



**Licence L3 Chimie
Epreuve de Chimie Moléculaire
et Structurale**

Mardi 21 mai 2023 – Durée 2 h

Téléphones interdits. Tables de spectroscopie autorisées. Les 6 exercices sont indépendants.
Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vous aider dans vos réponses.

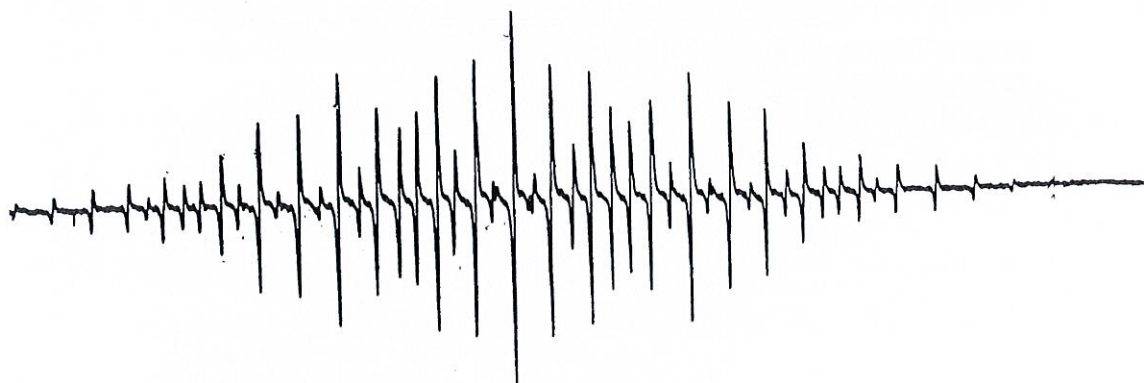
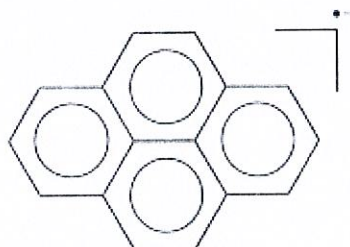
NOM :

Prénom :

Exercice 1 : RPE

Le spectre RPE de l'anion radical du pyrène est représenté ci-dessous (à 298 K) :

Anion radical Pyrène



10 gauss

Cf Annexe en page 6 pour un agrandissement.

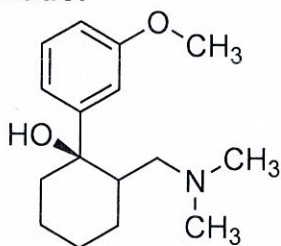
- 1) Schématiser le spectre RPE théorique de ce composé (diagramme en nid d'abeille).
- 2) Interpréter le spectre expérimental et calculer les constantes de couplage hyperfin.

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 du temps de relaxation longitudinal T_1 (équation + graphe montrant l'évolution de M_z au cours du temps).
- 3) On souhaite mesurer des constantes de couplage sur un spectre de RMN ^1H enregistré à 600 MHz, à 298 K et dans CDCl_3 .
 - a) Donner la définition du déplacement chimique δ en ppm.
 - b) Donner la conversion ppm / Hz sur l'appareil 600 MHz utilisé.

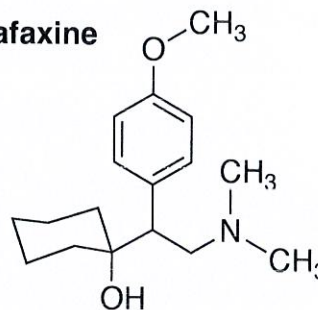
Exercice 3. Spectrométrie de masse. On s'intéresse aux spectres de masse (mode EI) du tramadol, un antalgique et de la venlafaxine, un antidépresseur :

Tramadol



Formule: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2$
Masse exacte: 263,1885
Masse moyenne: 263,3810

Venlafaxine



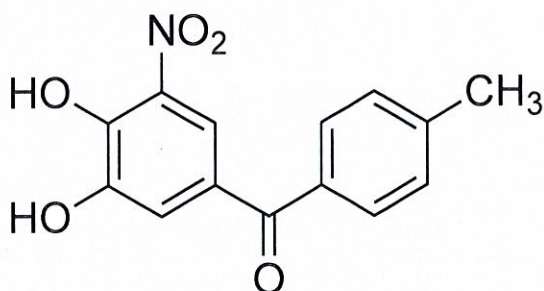
Formule: $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$
Masse exacte: 277,2042
Masse moyenne: 277,4080

- 1) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 2) Pour ces deux principes actifs, on observe **un pic à M-18 suivi d'un réarrangement**.
Ecrire les fragmentations privilégiées observées au sein de ces deux composés (perte de 18 puis réarrangement observé selon un même mécanisme).

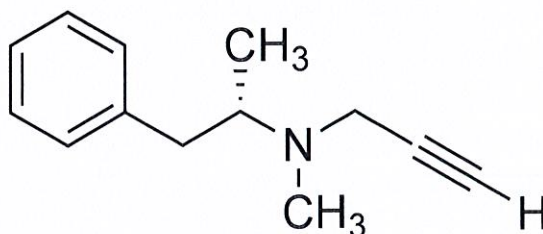
Exercice 4. Prédire les spectres RMN ^1H des trois médicaments ci-dessous.

Noter directement sur la structure chimique la multiplicité et l'intégration des signaux, par exemple (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$), (s, 3H) :

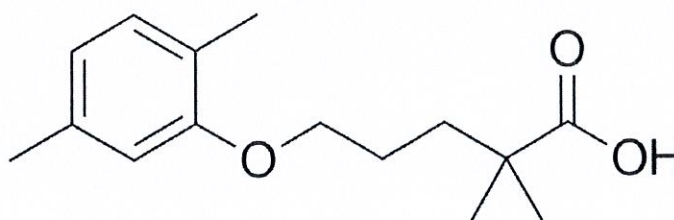
1) La **tolcapone** est utilisée pour traiter la maladie de Parkinson.



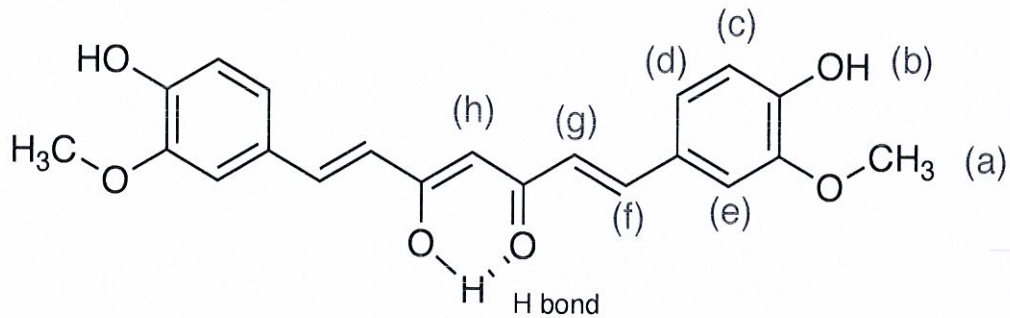
2) La **sélégiline** est utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson et des troubles dépressifs majeurs.



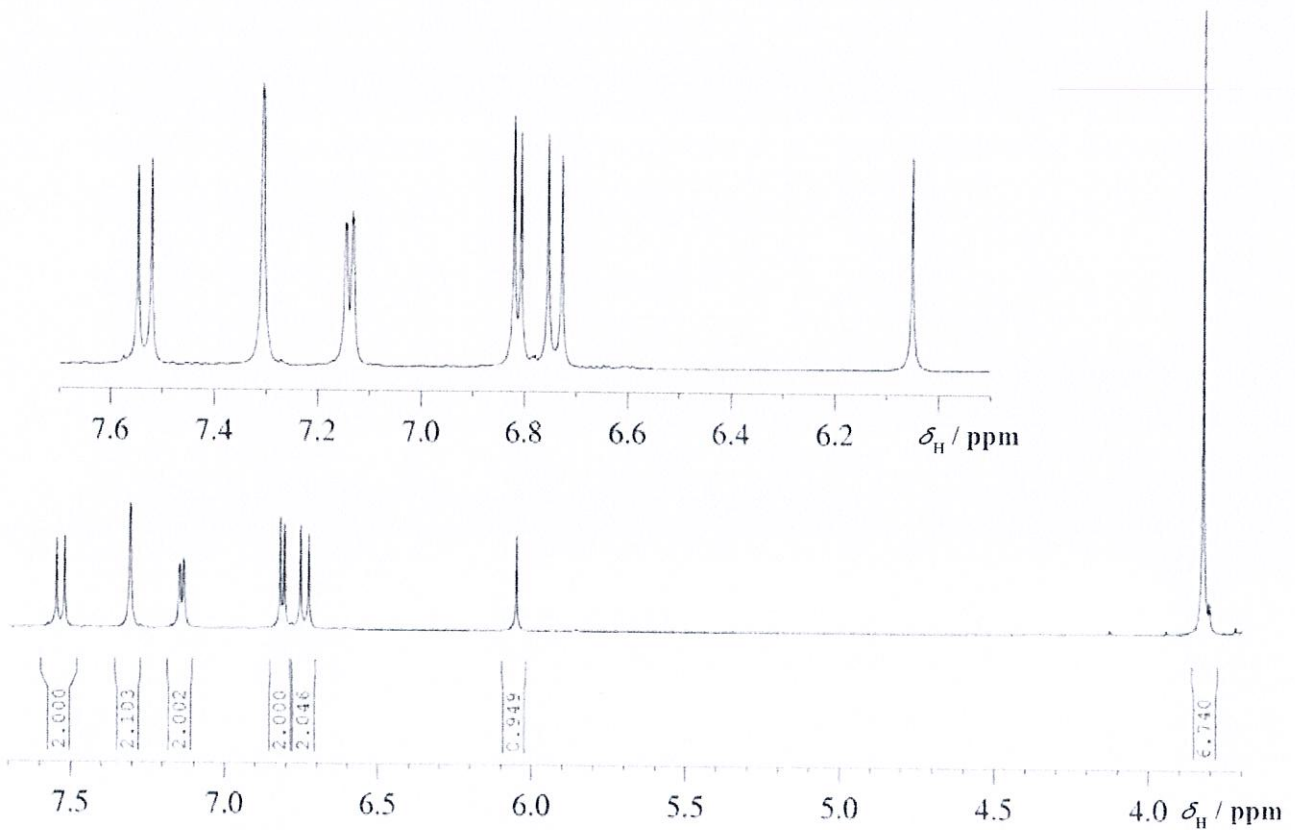
3) Le **gemfibrozil** est utilisé pour traiter les taux élevés de cholestérol et de triglycérides chez les personnes souffrant de pancréatite.



Exercice 5. Le spectre RMN ^1H de la curcumine (un composé appartenant à la famille du gingembre, utilisé en tant qu'arôme alimentaire et colorant alimentaire...) est présenté ci-dessous. La présence d'une liaison Hydrogène stabilise la forme céto-énolique, ce qui entraîne une pseudo-symétrie C_2 de la molécule, **que vous devez prendre en compte pour l'analyse du spectre RMN.** À noter : le signal singulet (s, 2H) pour les deux -OH notés (b) n'est pas visible.

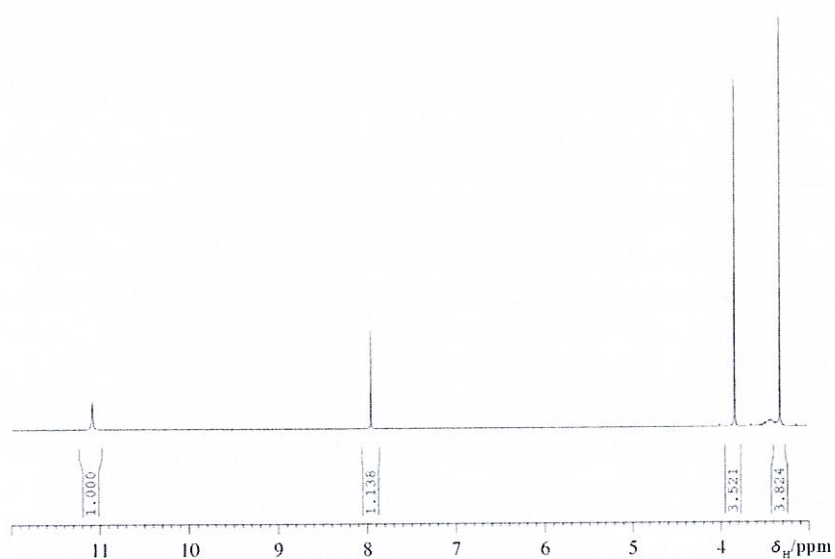
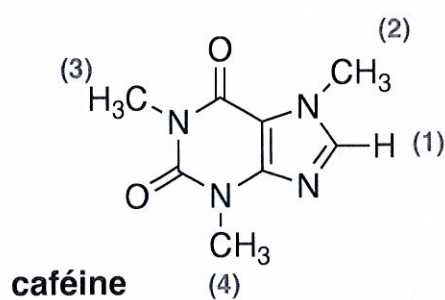
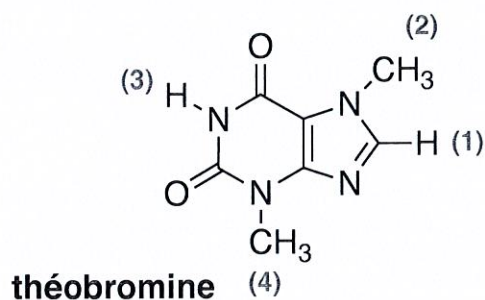


Interprétez le spectre RMN ^1H et justifiez votre réponse (vous devez expliquer les différentes constantes de couplage).

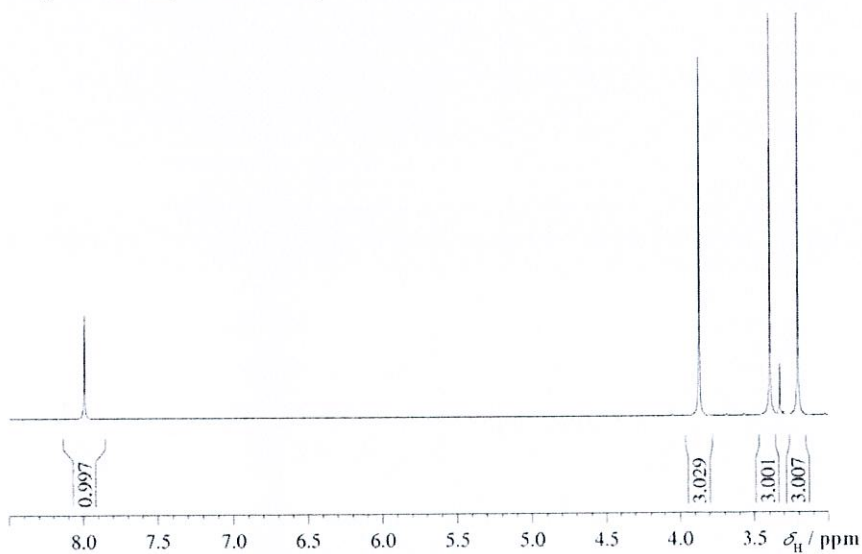


Spectre RMN ^1H (DMSO-d_6 , 600 MHz)

Exercice 6. Les spectres de RMN ^1H de la théobromine et de la caféine sont donnés ci-dessous. Identifiez quel spectre de RMN ^1H appartient à la théobromine et quel spectre appartient à la caféine et attribuez ensuite tous les signaux. Justifiez votre réponse en expliquant vos attributions.



Spectre RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) attribué à :



Spectre RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) attribué à :

