



UNIVERSITÉ
BOURGOGNE
EUROPE

Licence de Chimie – Option B

Epreuve de Chimie Moléculaire et Structurale

Jeudi 23 mai 2025 – Durée 2 h

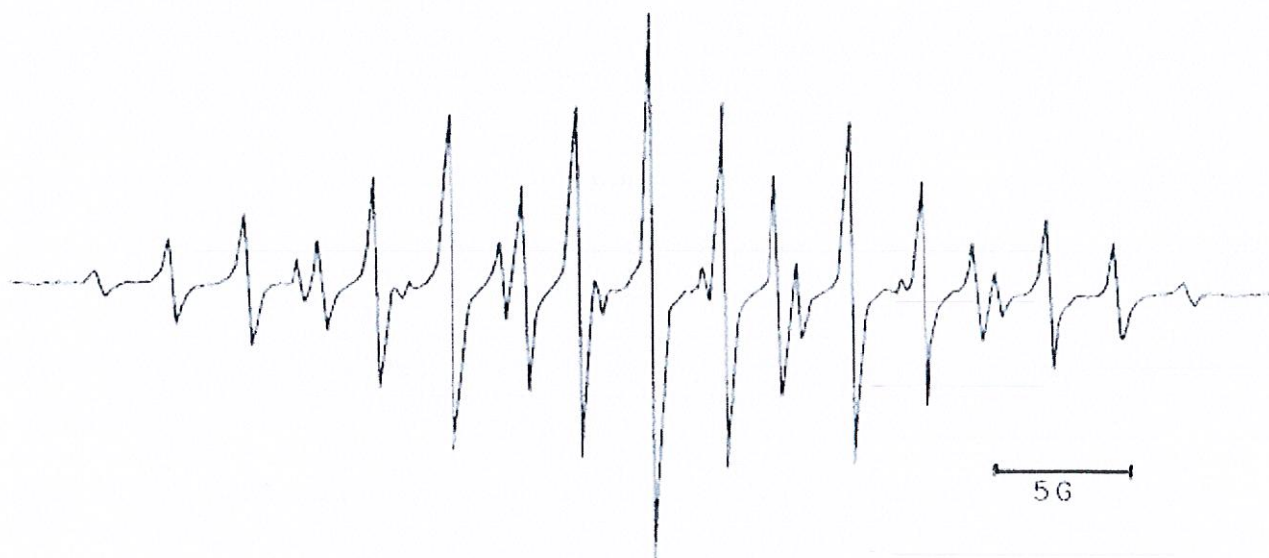
Téléphones interdits. Tables de spectroscopie autorisées. Les 6 exercices sont indépendants.
Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vous aider dans vos réponses.

NOM :

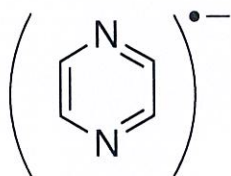
Prénom :

Exercice 1 :

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



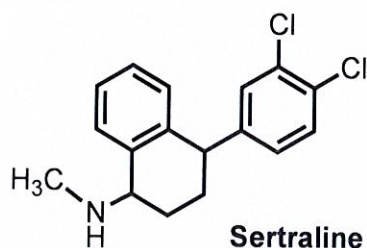
Données (spins nucléaires) : $I_H = \frac{1}{2}$, $I_N = 1$



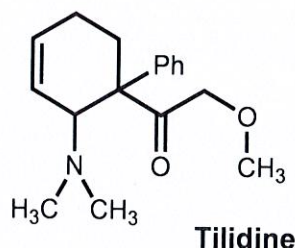
Pyrazine

- 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. Spectrométrie de masse. On s'intéresse aux spectres de masse (mode EI) de la **sertraline**, un antidépresseur et de la **tilidine**, un analgésique opioïde de synthèse :



$C_{17}H_{17}Cl_2N$
Masse exacte : 305,0738
Masse moyenne : 306,2300

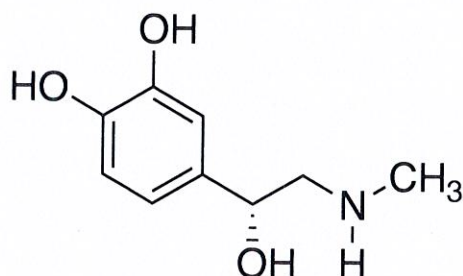


$C_{17}H_{23}NO_2$
Masse exacte : 273,1729
Masse moyenne : 273,3760

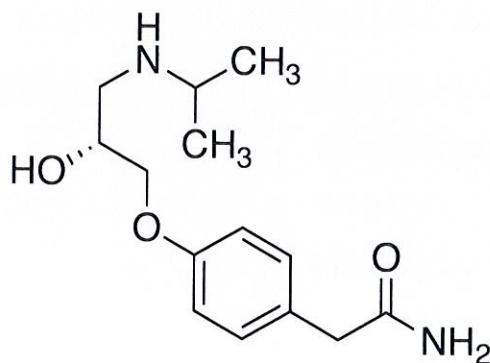
- 1) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 2) Pour ces deux principes actifs, **écrire les fragmentations privilégiées**.
 - 2a) Prévoir l'amas isotopique de la **sertraline**.
 - 2b) Dans le cas de la **tilidine**, expliquer le pic intense observé à $m/z = 97$.

Exercice 3. Prédire les spectres de RMN 1H des trois principes actifs représentés ci-dessous. Noter directement sur la structure chimique la multiplicité et l'intégration des signaux attendus, par exemple : (t, 3H, $^3J_{H-H}$), (dd, 1H, $^3J_{H-H}$ et $^4J_{H-H}$), (s, 3H)...

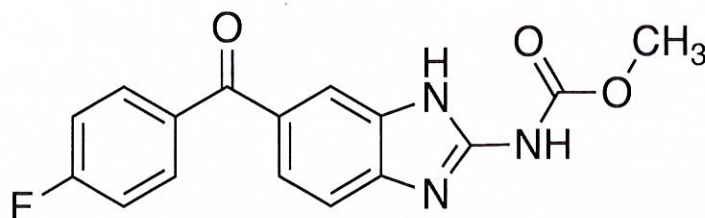
- 1) **L'adrénaline** est utilisée pour traiter en urgence une réaction allergique grave (anaphylaxie)



- 2) **L'aténolol** est utilisé pour traiter l'hypertension artérielle



3) Le **flubendazole** est utilisé pour traiter les parasites (vermifuge) chez l'homme



Exercice 4. Questions de cours

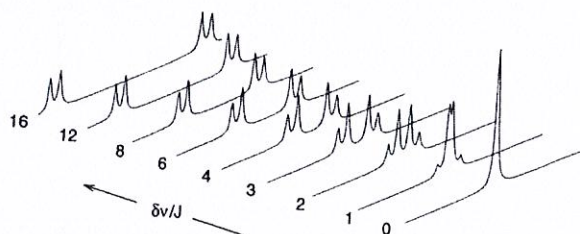
Spectrométrie de masse

1) Décrire brièvement le principe des modes d'ionisation ESI et MALDI. Quel mode choisir en fonction de quel(s) critère(s) ?

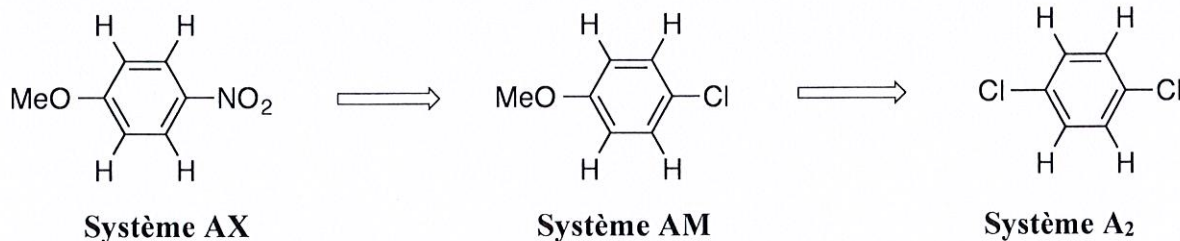
RMN

2) Mesure du **temps de relaxation longitudinal T_1** et principe de la technique d'inversion-récupération. Donner l'équation de la courbe montrant l'évolution de T_1 au cours du temps et la représenter sur un graphique.

3) **Couplages forts et effets de toit en RMN ^1H** . A partir de l'exemple de dérivés aromatiques disubstitués, expliquez l'évolution des spectres RMN ^1H ci-contre en tenant compte des constantes de couplage J et des différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$.

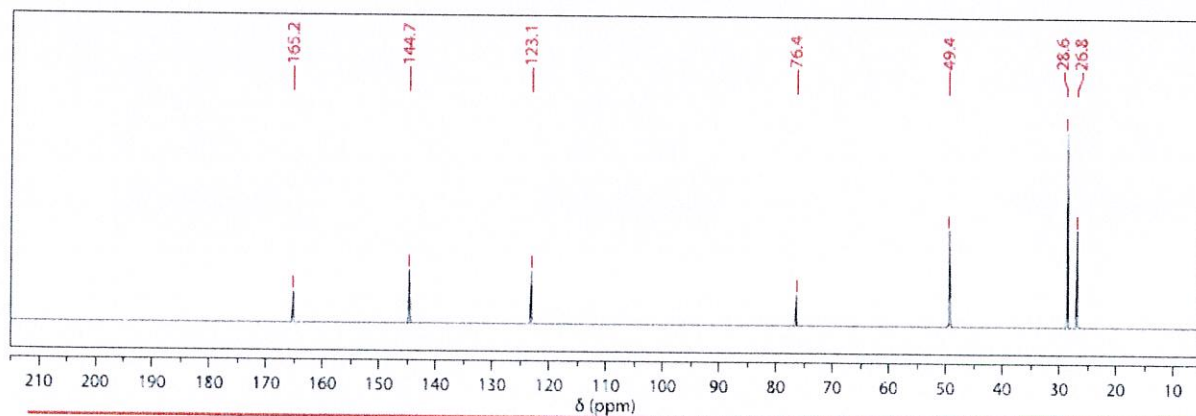
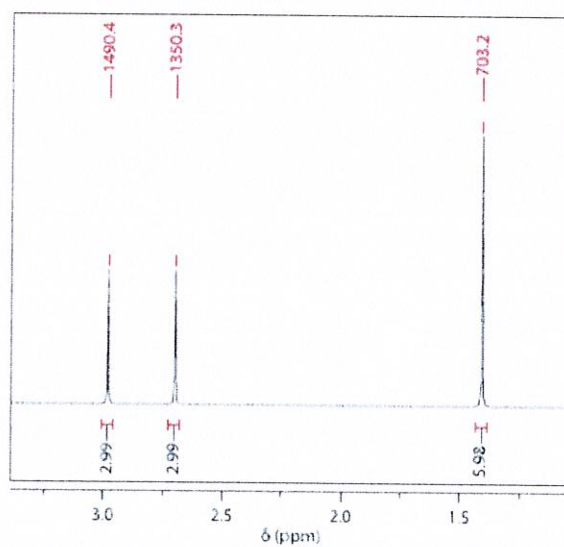
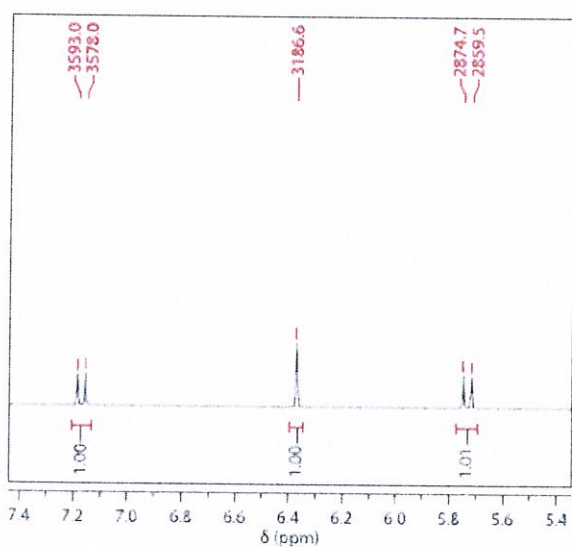
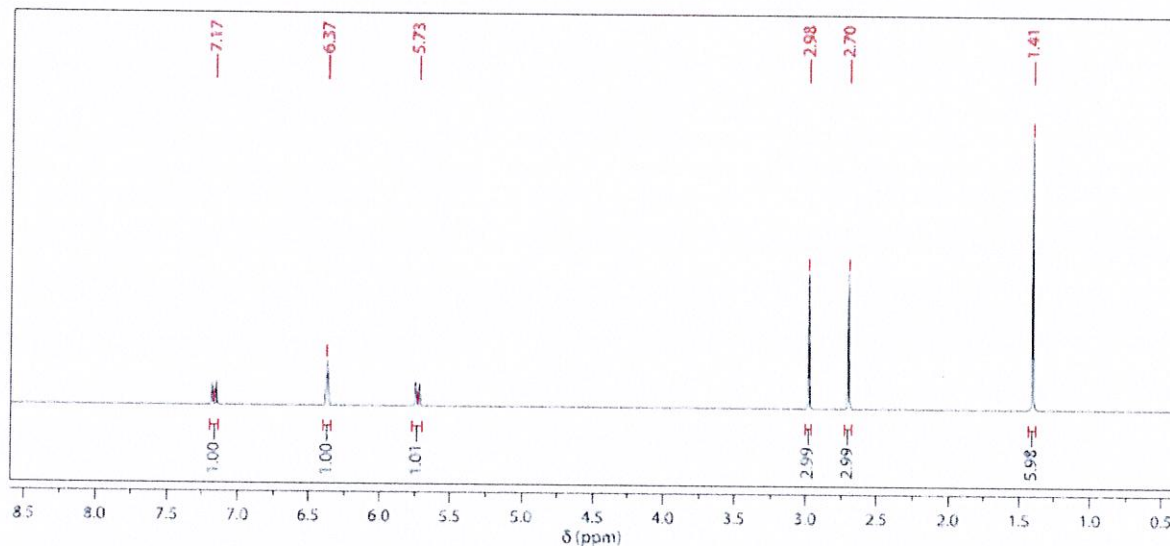
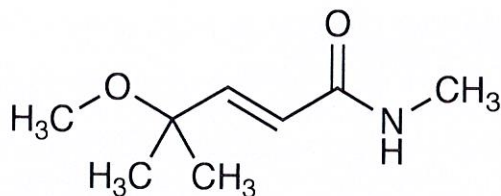


Zone des protons aromatiques, passage d'un système AX à un système AM, AB puis A_2



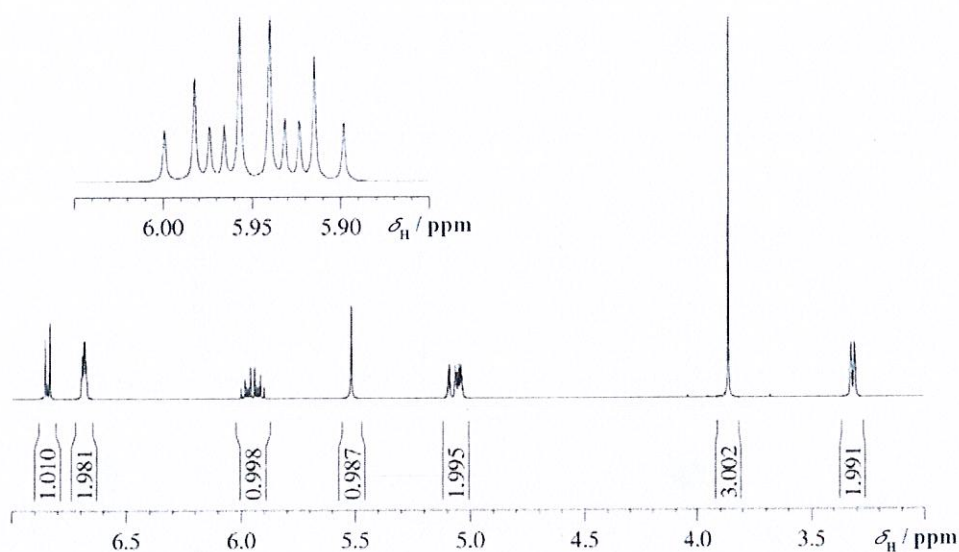
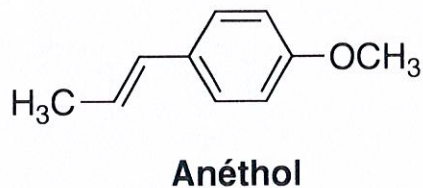
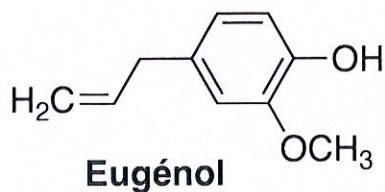
Exercice 5. Analyser les spectres de RMN ^1H et RMN ^{13}C du composé représenté ci-contre.

Spectre enregistré dans CDCl_3 (500 MHz pour ^1H et 125 MHz pour ^{13}C). Faire les attributions directement sur les spectres RMN.

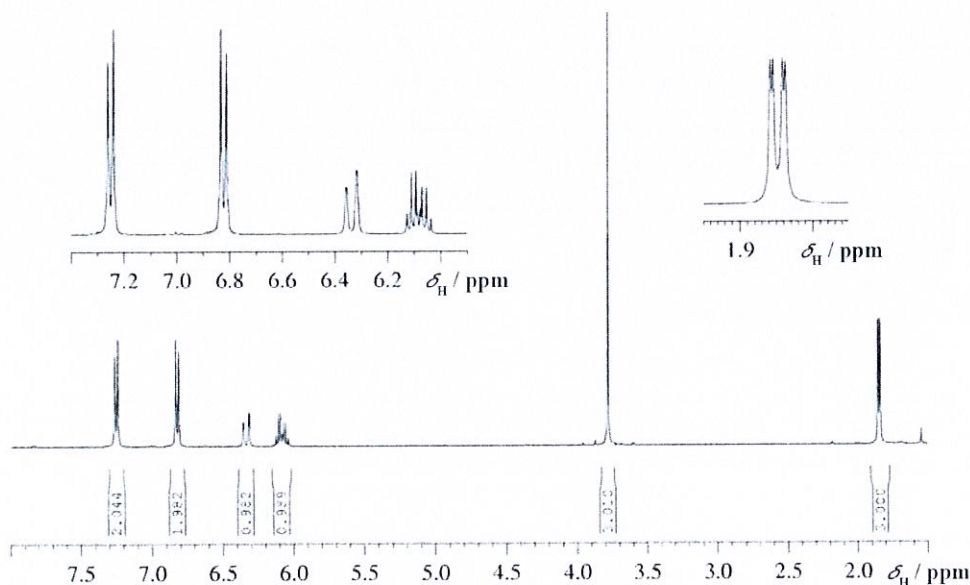


Exercice 6. AU CHOIX, traiter l'un des 2 exercices 6A ou 6B :

Choix #1. Exercice 6A. Les spectres RMN ^1H de l'**eugénol** et de l'**anéthol** sont donnés ci-dessous. Identifiez chaque spectre RMN (quel spectre appartient à l'eugénol et quel spectre appartient à l'anéthol) et **attribuez ensuite tous les signaux. Argumentez et expliquez.**



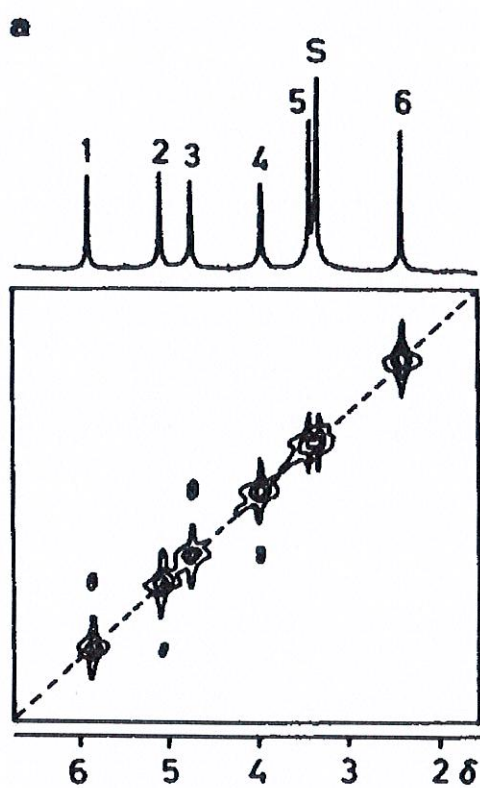
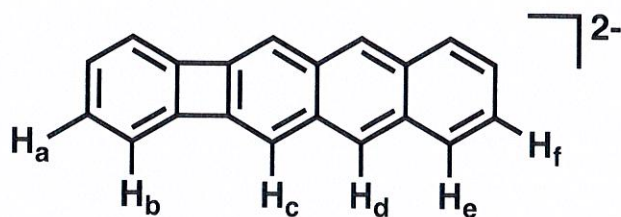
Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) attribué à :



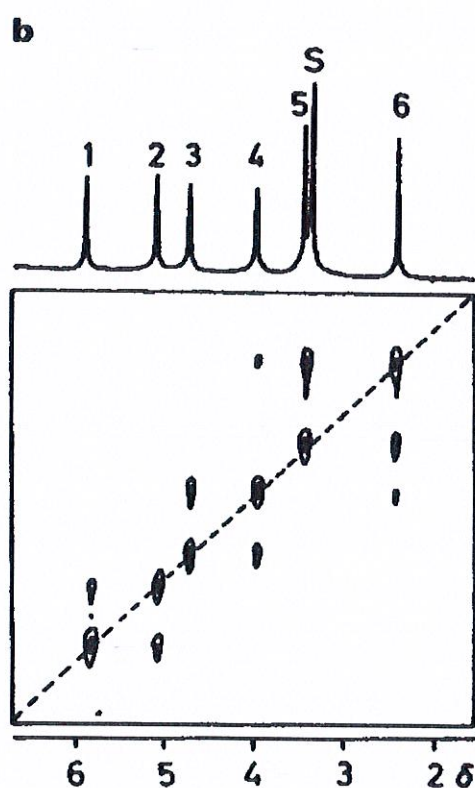
Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) attribué à :

Choix #2. Exercice 6B. Analyser les spectres COSY-90 et COSY-LR du dianion du naphotobiphénylène. Spectre enregistré dans CDCl_3 à 300 MHz.

Attribuer les signaux RMN 1-6 aux protons H_a - H_f .



a) Spectre COSY-90
couplages $^3J_{\text{H-H}}$ uniquement



b) Spectre COSY-Long Range (LR)
couplages $^3J_{\text{H-H}} + ^4J_{\text{H-H}}$