

Numéro d'anonymat :

L'utilisation de téléphones portables, montres connectées,
tablettes connectées est strictement interdite.

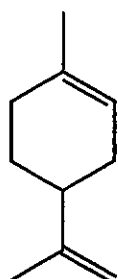
Les 5 exercices sont indépendants.

ATTENTION : la notation prendra en compte le soin apporté à la rédaction de la copie
(orthographe, grammaire, vocabulaire scientifique...).

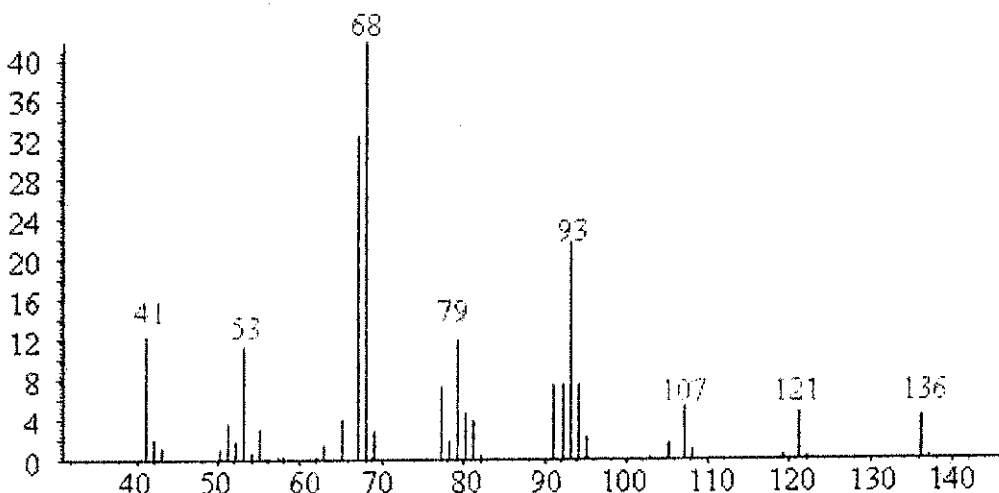
Exercice 1 : spectrométrie de masse

1) Interpréter les principales fragmentations (Rétro Diels-Alder,...) du spectre de masse du limonène, un hydrocarbure terpénique présent dans de nombreuses huiles essentielles.

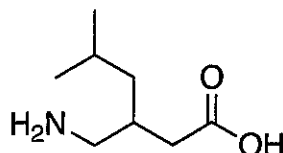
Limonène



$C_{10}H_{16}$
Masse exacte :
136,1252
Masse moyenne :
136,2380



2) **Spectrométrie de masse.** La prégabaline est un antiépileptique, utilisée dans le traitement des douleurs neuropathiques. Décrire, en détaillant le mécanisme, les principales fragmentations (Mac Lafferty...) attendues en spectrométrie de masse (mode d'ionisation EI).



Chemical Formula: $C_8H_{17}NO_2$
Exact Mass: 159,1259
Molecular Weight: 159,2290

Exercice 2 : questions de cours

Spectrométrie de masse :

- 1) Décrire brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse MALDI/TOF (expliquer le mode d'ionisation et le fonctionnement de l'analyseur).
- 2) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 3) Prévoir la partie terminale du spectre de masse d'un dérivé dichloré RCl_2 sachant que la masse molaire du chlore naturel est de 35,5 (Rappel : 2 isotopes, ^{35}Cl et ^{37}Cl).

RMN :

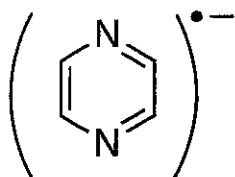
- 4) Donner la définition du déplacement chimique δ en ppm.
- 5) Donner la définition du temps de relaxation longitudinal T_1 (équation + graphe montrant l'évolution de M_z au cours du temps).

Exercice 3 : RPE

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



Données (spins nucléaires) : $I_{\text{H}} = \frac{1}{2}$, $I_{\text{N}} = 1$

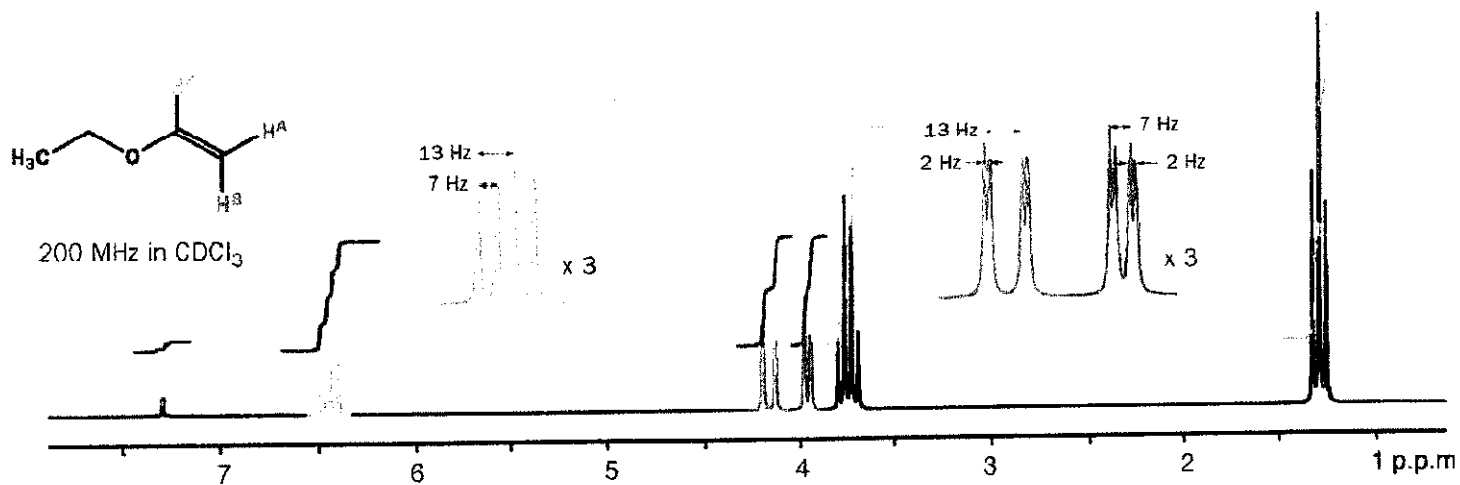


Pyrazine

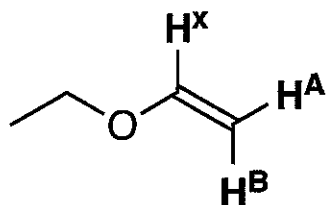
- 1) Schématiser le spectre RPE théorique de ce composé (diagramme en nid d'abeille).
- 2) Interpréter le spectre expérimental et calculer les constantes de couplage hyperfin.

Exercice 4 : RMN ^1H

Interpréter le spectre de RMN ^1H du composé représenté ci-dessous (en tenant compte des constantes de couplage en ^2J et ^3J que vous devez attribuer. Valeurs mesurées : 13 Hz, 7 Hz et 2 Hz). Spectre enregistré dans CDCl_3 . Le signal à $\delta = 7,27$ ppm correspond au signal du chloroforme (solvant).



Notation à utiliser :



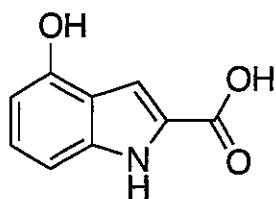
Formule : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Masse exacte : 72,0575
Masse moyenne : 72,1070

Exercice 5 : RMN ^1H et ^{13}C

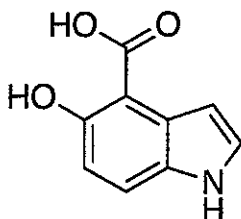
Les spectres de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) et de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) d'un composé organique X sont donnés ci-après. Trois structures notées A, B et C vous sont proposées.

Identifier, à partir de l'analyse détaillée de ces données de RMN (attribution de tous les sites protons et carbones) **la structure exacte du composé X en justifiant votre réponse**. Indiquer pour quelle(s) raison(s) les deux autres structures (non retenues) ne sont pas correctes d'un point de vue données RMN.

Composé A



Composé B



Composé C

