

Les 5 exercices sont indépendants.

Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vous aider dans 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 (Questions de cours) :

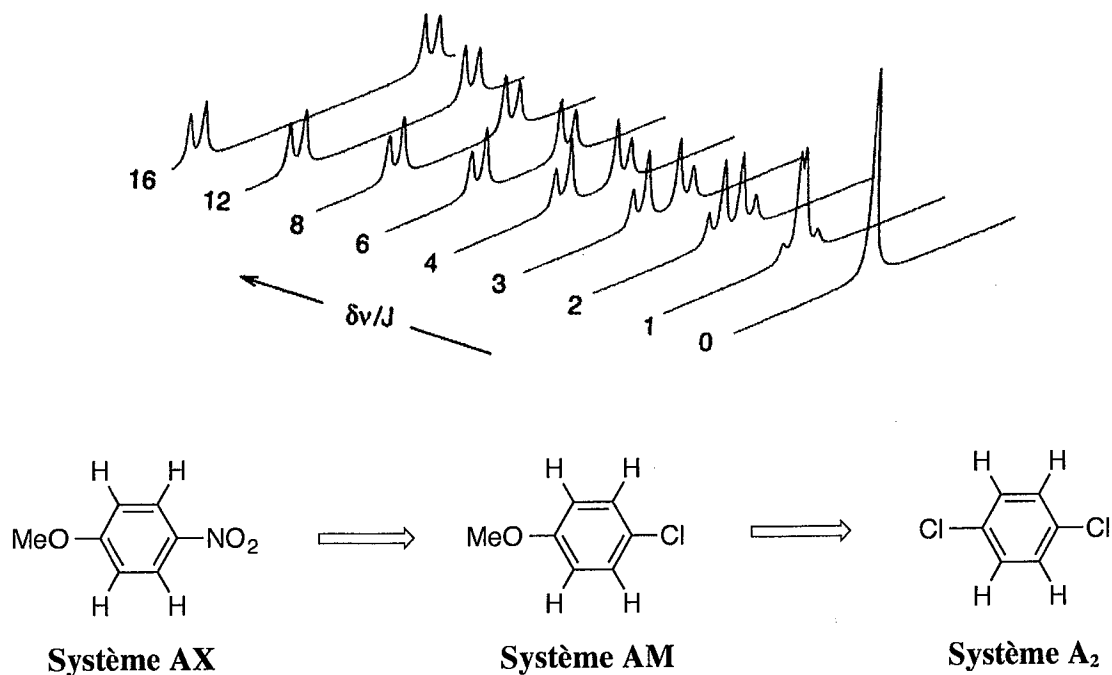
Spectrométrie de masse

- 1) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 2) Décrire brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse MALDI/TOF (mode d'ionisation et analyseur).

RMN

- 3) Donner la définition du déplacement chimique δ en ppm.
- 4) Couplages forts et effets de toit en RMN ^1H .

A partir de l'exemple des 3 dérivés aromatiques ci-dessous, expliquez et justifiez l'évolution des spectres RMN ^1H ci-contre (passage d'un système AX à un système AM, AB puis A_2).



Exercice 2

1) 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).

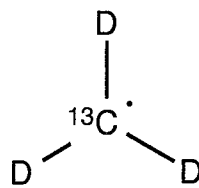
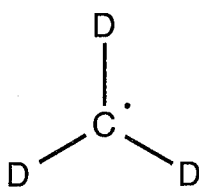
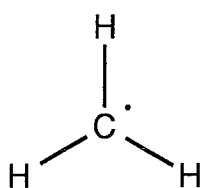
Attribuer aux flacons A et B la structure respective des composés qu'ils contiennent en **JUSTIFIANT** votre réponse par l'écriture des fragmentations.

2) Le spectre de masse de l'**heptan-2-one** ($C_7H_{14}O$, masse molaire = 114,1 $g \cdot mol^{-1}$) présente un pic majoritaire à $m/z = 58$. Expliquer la fragmentation privilégiée qui est observée en écrivant les fragmentations.

Exercice 3 : RPE

Schématiser les spectres RPE théoriques des 3 radicaux organiques représentés ci-dessous.

Expliquez les différences observées.



Données : $I_H = \frac{1}{2}$, $I_{^{13}C} = \frac{1}{2}$ et $I_D = 1$

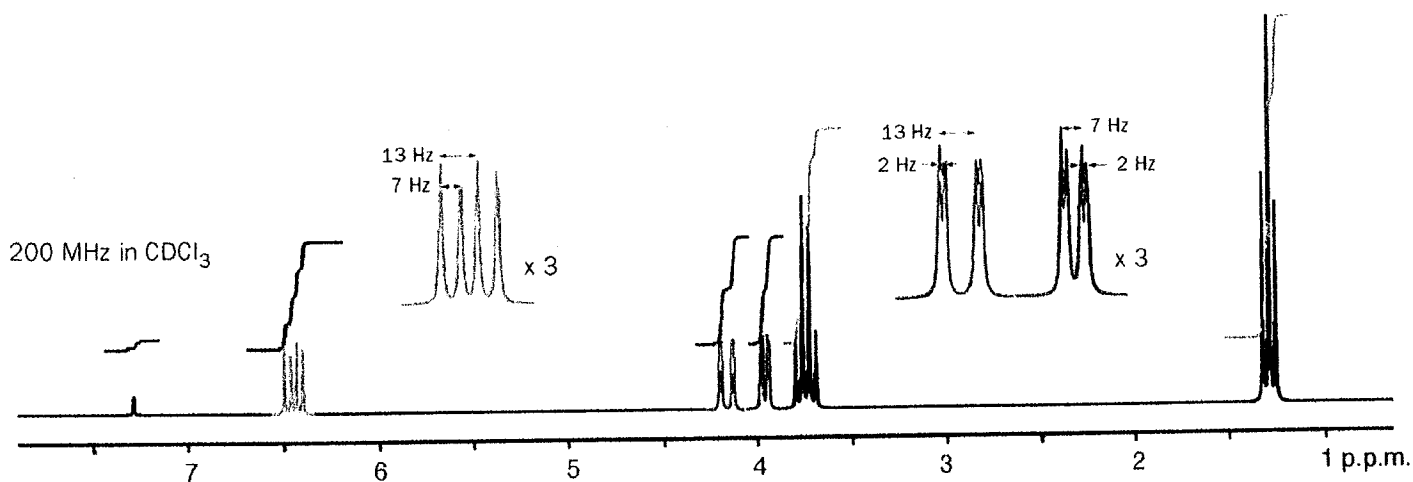
Exercice 4

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.

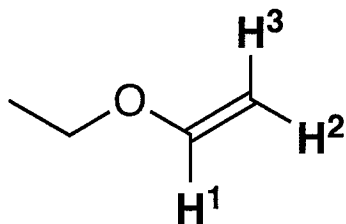
Valeurs mesurées : 13 Hz, 7 Hz et 2 Hz.

Spectre enregistré dans CDCl_3 .

Le signal à $\delta = 7,27$ ppm correspond au signal du chloroforme (solvant).



Notation à utiliser :



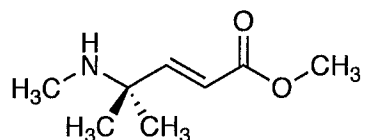
Formule : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Masse exacte : 72,0575
Masse moyenne : 72,1070

Exercice 5

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.

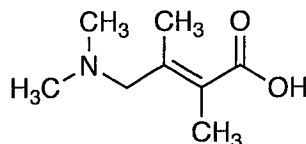
Identifier, à partir de l'analyse détaillée de ces données de RMN (attribution de tous les sites protons et carbones) la structure exacte du composé X en justifiant votre réponse. Indiquer pour quelle(s) raison(s) les deux autres structures (non retenues) ne sont pas correctes d'un point de vue des données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

Composé A



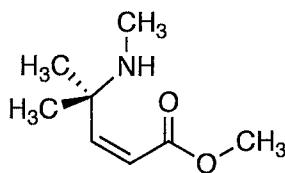
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$
Masse exacte : 157,1103
Masse moyenne : 157,2130

Composé B



$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$
Masse exacte : 157,1103
Masse moyenne : 157,2130

Composé C



$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$
Masse exacte : 157,1103
Masse moyenne : 157,2130

