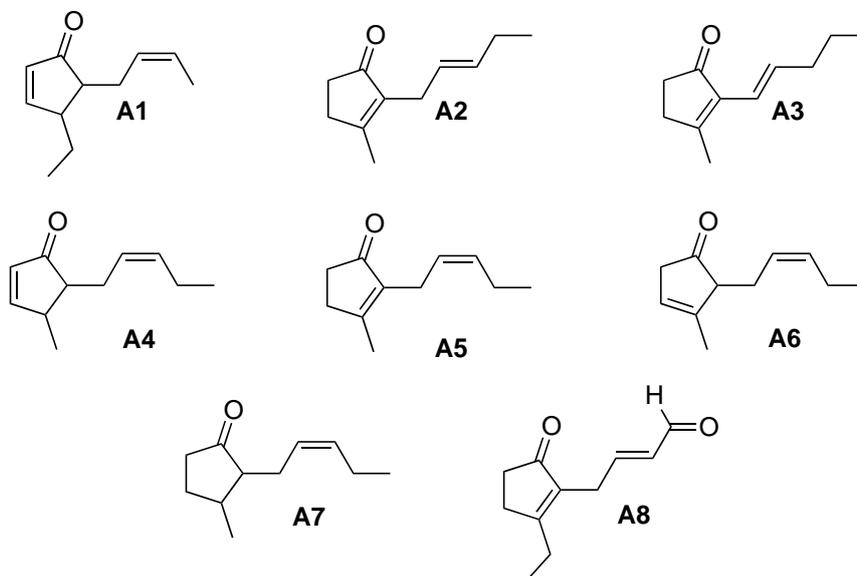


Partie I :

Analyse du composé A (C₁₁H₁₆O)

Nous disposons des données spectrales d'un composé **A** dont la formule développée, qui a été égarée, peut être l'une des neuf structures ci-dessous :



- 1) Calculer le nombre d'insaturations du composé **A**.
- 2) La **figure 1** présente le spectre de RMN ¹H du composé **A** enregistré dans CDCl₃ à 600 MHz. Remplir le **tableau I** donné en annexe.
- 3) La **figure 2** présente les spectre de RMN ¹³C et de Dept 135 et 90 du composé **A** enregistrés dans CDCl₃ à 150,9 MHz en imposant un découplage large bande sur les protons. Compléter le **tableau II**.
- 4) Parmi les structures proposés (**A1-A8**), quelles sont celles que vous pouvez éliminer de façon tout à fait évidente car non compatibles avec les données spectrales ? Justifiez votre réponse pour chaque formule éliminée.
- 5) Quel(s) renseignement(s) fourni(s) par le spectre de la **figure 1** devez-vous utiliser pour trouver précisément la formule de **A** ? Parmi les structures restantes, quelle est l'unique formule de **A** ?
- 6) Attribuer les bandes d'absorption IR observées sur la **figure 3** : de 2850 à 3000 cm⁻¹ ; à 1697 cm⁻¹ ; et à 1651 cm⁻¹. Compléter le **tableau III**.
- 7) A quoi correspondent les pics observés sur le spectre de masse par impact électronique (**figure 4**) à m/z = 164 ; m/z = 149 ; m/z = 135 ? Donner la structure du fragment dont la perte, à partir de **A**, est à l'origine du pic observé à m/z = 122. Compléter le **tableau IV**.

Figure 1: RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) et agrandissements du composé **A**.

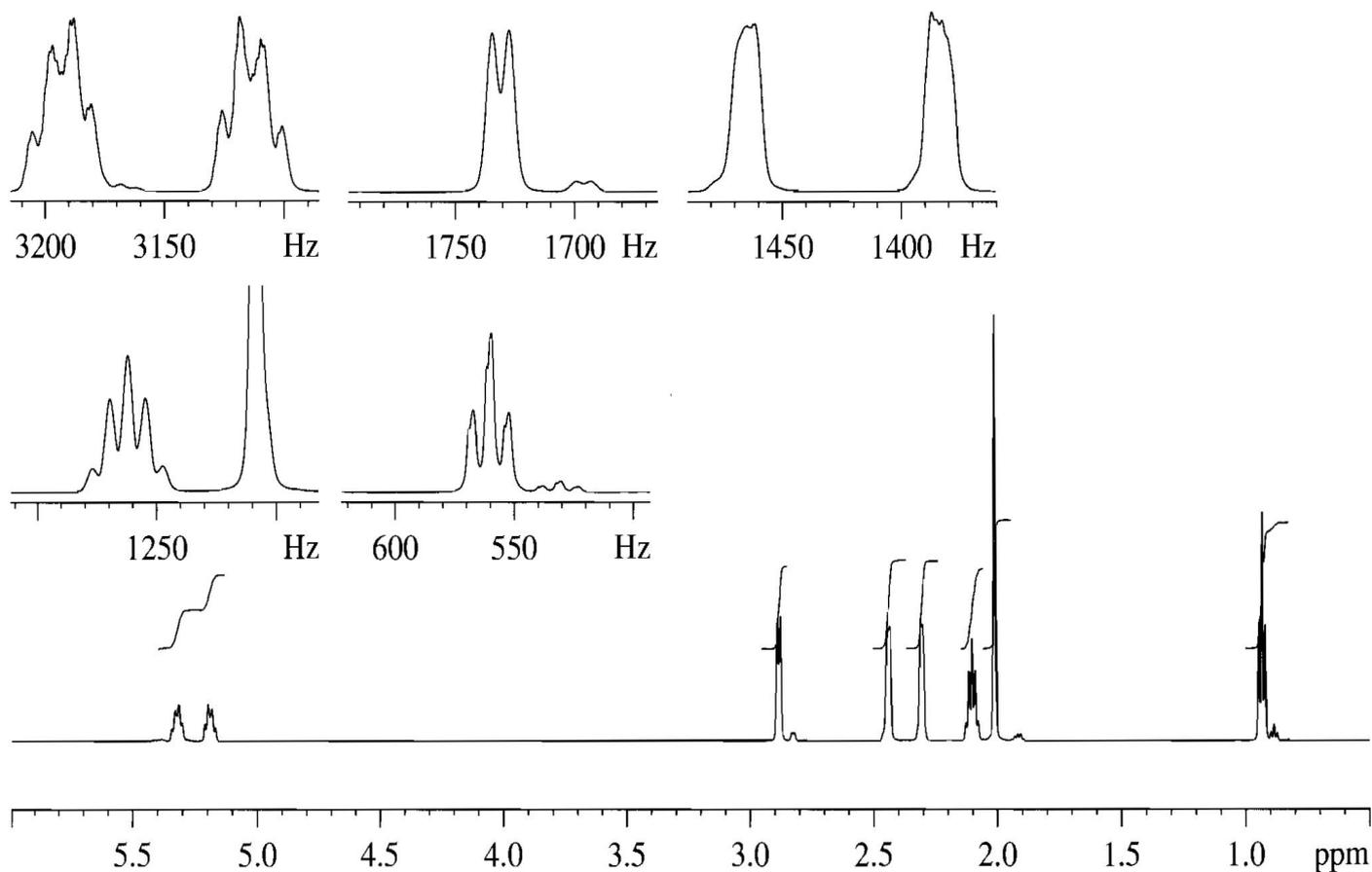


Figure 2: RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150,9 MHz, découplé ^1H) et Dept 135 et 90 du composé **A**.

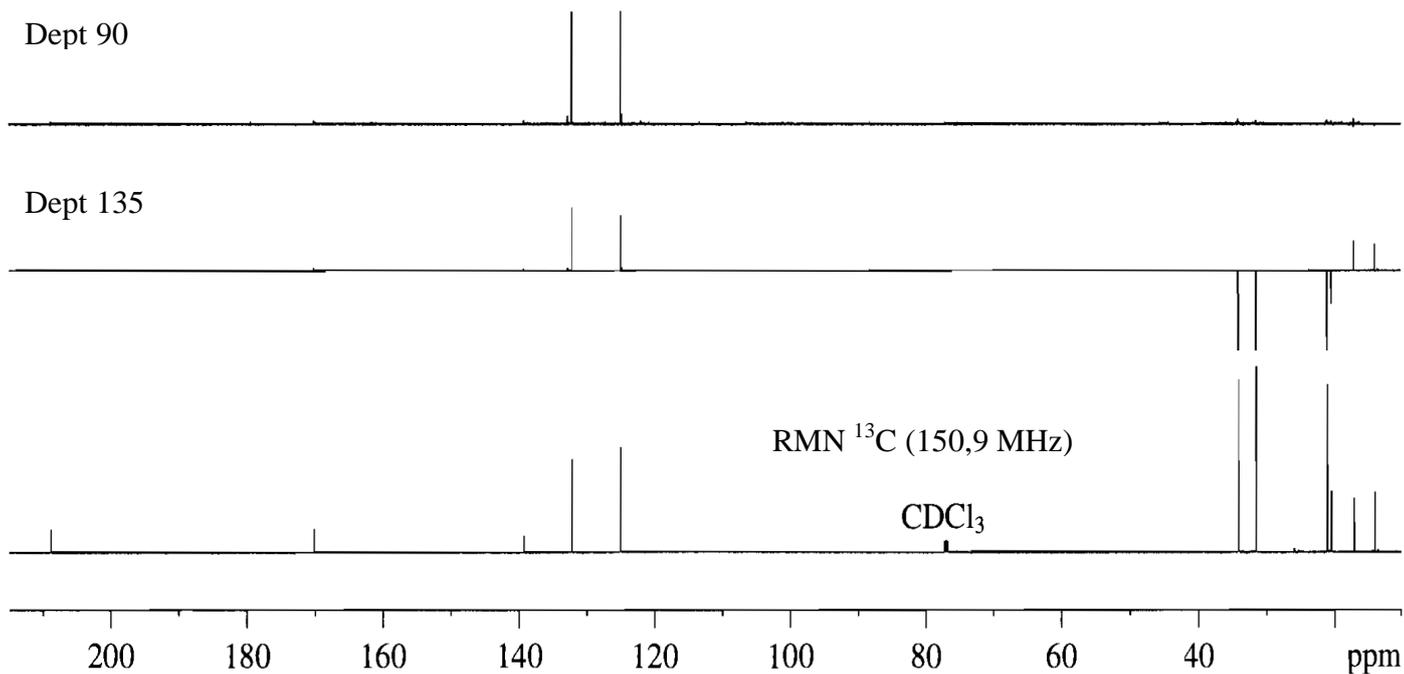


Figure 3: Spectre IR du composé **A**.

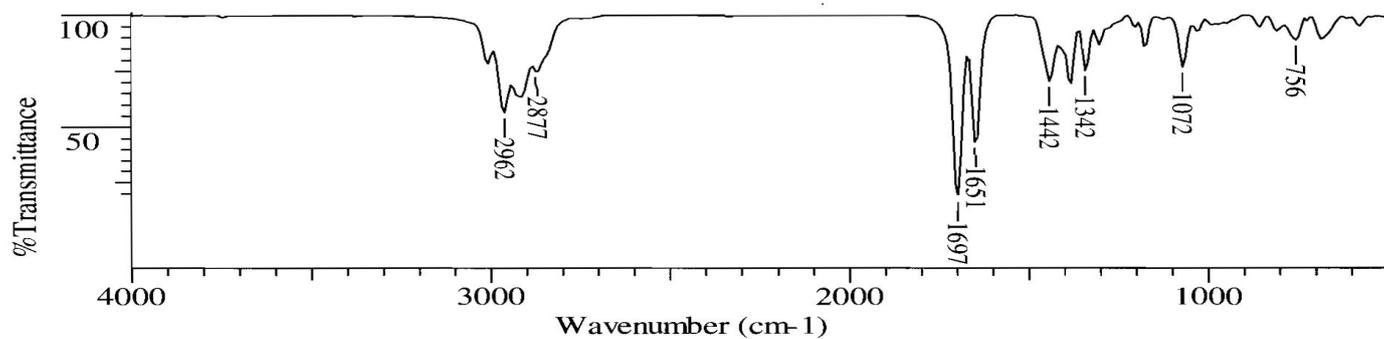
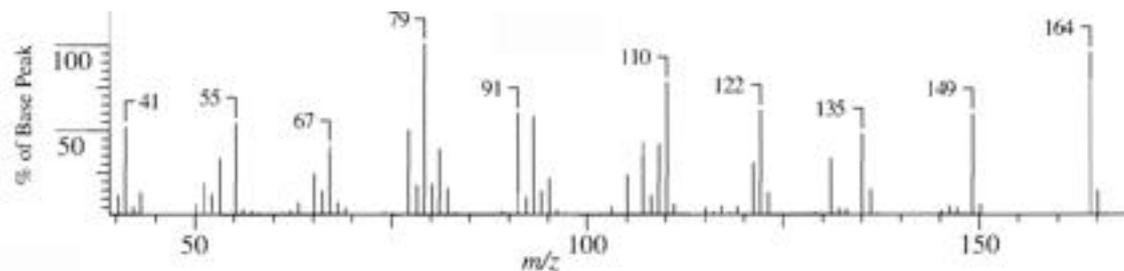
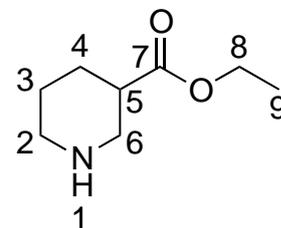


Figure 4: Spectre de masse par impact électronique du composé **A**



Partie II :

Elucidation structurale du nipécotate d'éthyle B



- Le nipécotate d'éthyle **B** est une pyrrolidine substituée en position 3 par un groupement carboxylate d'éthyle. On se propose d'étudier les données spectrales de ce composé. Les **Figures 5 à 8** présentent les données de RMN de **B**.
- 1)** En RMN ^1H dans CDCl_3 , **figure 5**, le signal à 1,39 ppm disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau lourde D_2O dans le tube de RMN. Quelle est la signification de ce phénomène ? Donner l'équation chimique justifiant le rôle de l'eau lourde.
- 2)** Dans le **tableau V** de l'annexe, préciser la nature (δ , allure, intégration) des principaux signaux de RMN ^1H attendus pour le composé **B**.
- 3)** Dans le **tableau VI** de l'annexe, indiquer le déplacement chimique en RMN ^{13}C (découplé du ^1H) des carbones du composé **B**.
- 4)** La **Figure 5** représente le spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de **B**, la **Figure 7** représente le spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de **B**, et les **figures 6 et 8** représentent les spectres de 2D de COSY H-H et Cosy C-H du composé **B**.
- 4a)** Représenter le composé **B** dans sa conformation la plus stable en faisant apparaître les protons.
- 4b)** En quoi cette représentation permet-elle de mieux comprendre la complexité du spectre de RMN ^1H de **B** ?
- 4c)** D'après cette représentation et en examinant les spectres expérimentaux du composé **B**, attribuer directement sur la **figure 5** redonnée en annexe les différents signaux de RMN ^1H .
- 4d)** D'après cette représentation et en examinant les spectres expérimentaux du composé **B**, attribuer directement sur la **figure 7** redonnée en annexe les différents signaux de RMN ^{13}C .

Figure 5: RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de **B**.

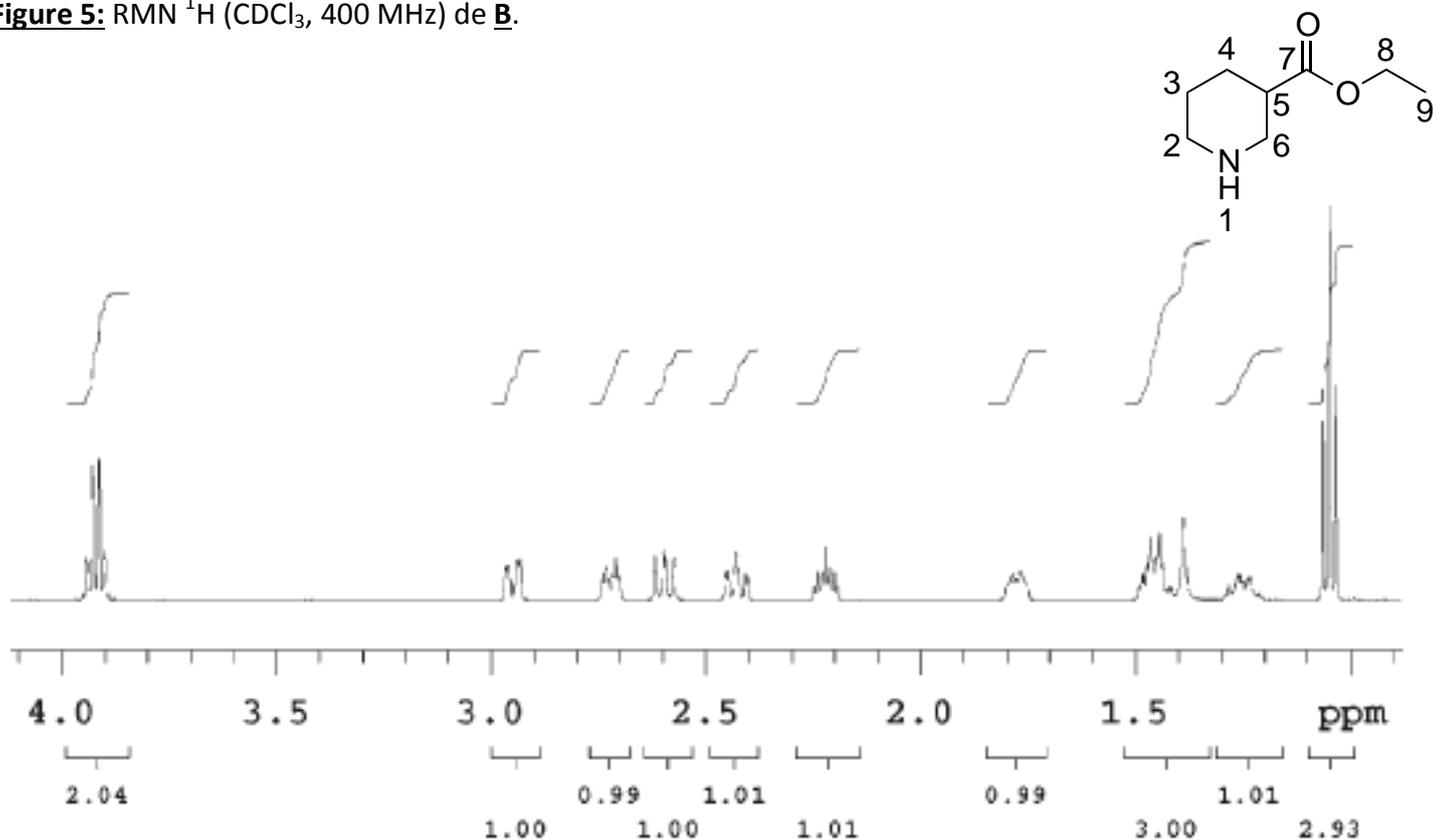


Figure 6: RMN COSY H-H (CDCl_3 , 400 MHz) de **B**.

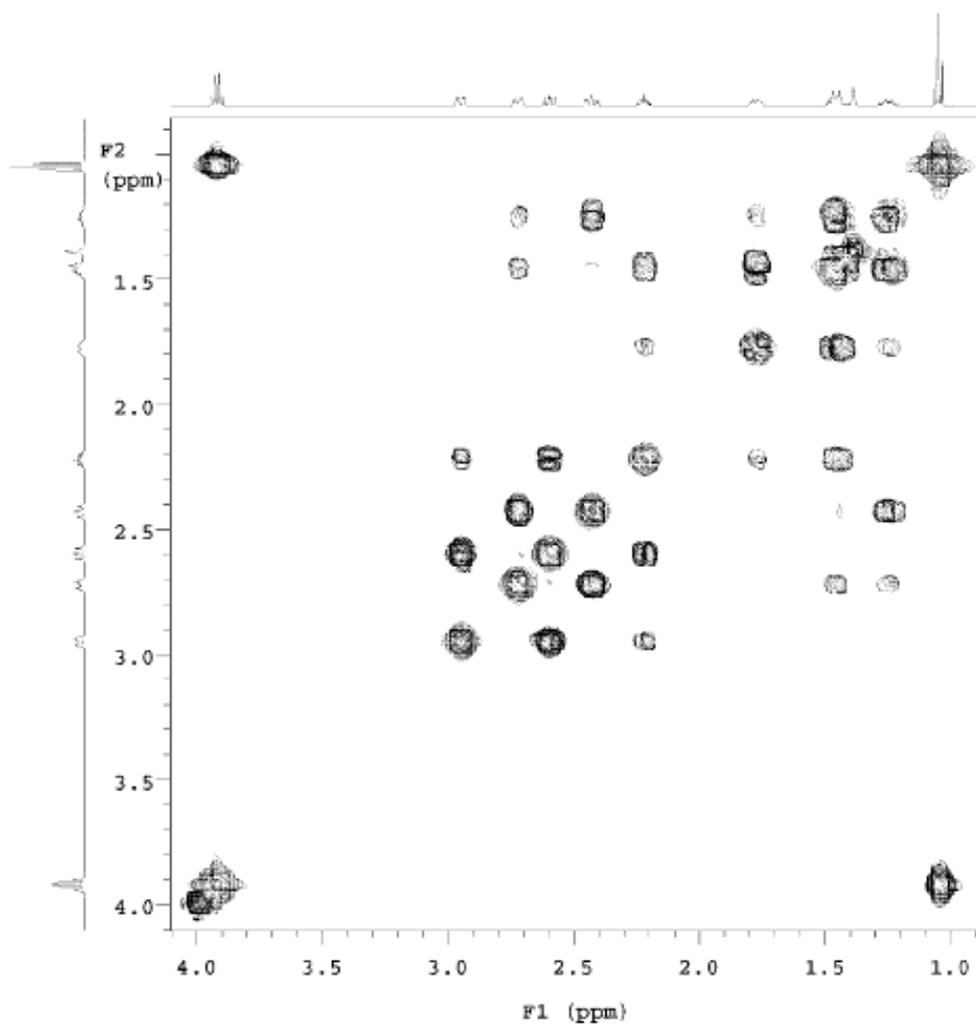


Figure 7: RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, découplé ^1H) de **B**.

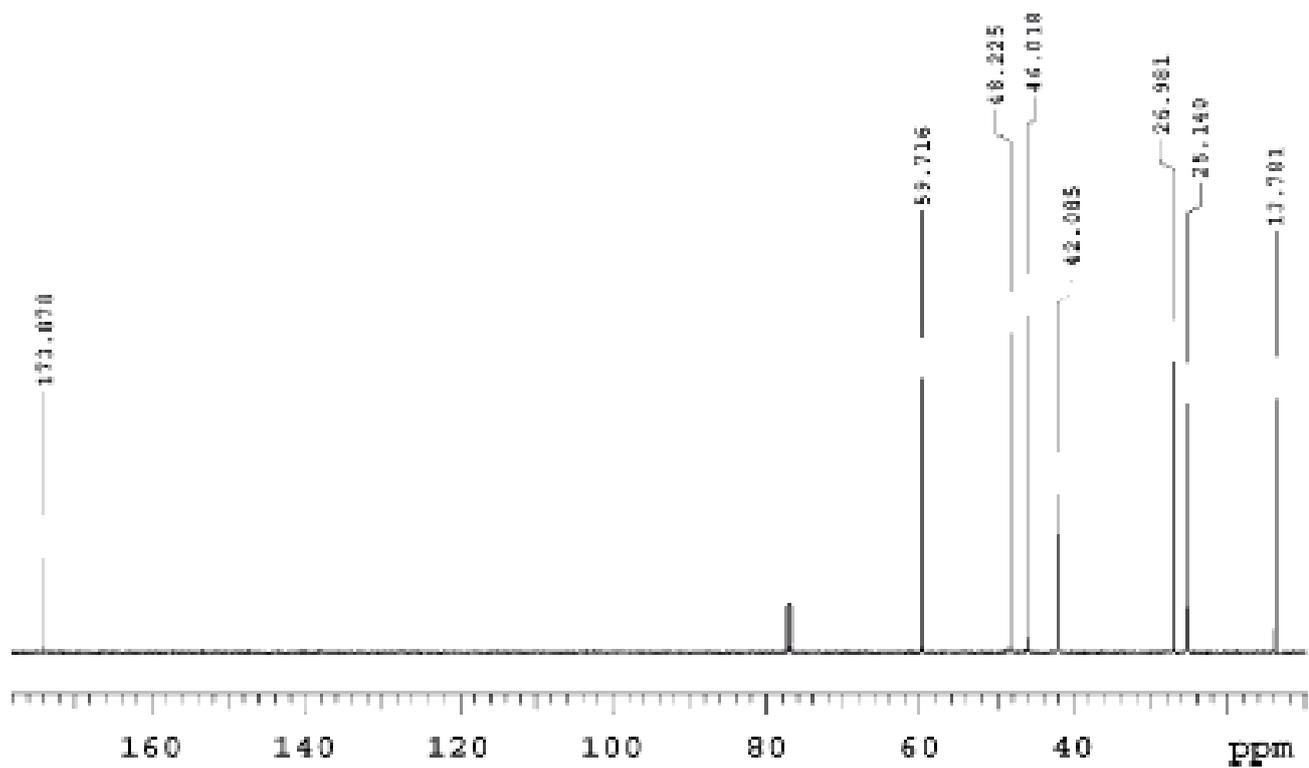


Figure 8: RMN COSY C-H (CDCl_3) de **B**.

