

## CORRIGE TYPE

## Structure finale validée par fragmentation : (5points)

Pour une molécule A: on peut calculer le nombre d'insaturations (ou degré d'insaturation, aussi appelé "indice de déficience en hydrogène") à l'aide de la formule :

$$C_xH_yO_zN_t : \Omega = x - y/2 + t/2 + 1$$

$$\text{Ici : } \Omega = 7 - (16/2) + 1 = 0 \dots\dots\dots (0,25)$$

Indice d'insaturation = 0 → La molécule est **complètement saturée** :

- Pas de double liaison, Pas de triple liaison, Pas de cycle. **un éther pas alcool**..... (0,25)

Prenons cette structure : nom IUPAC : **A 2-isopropoxybutane (isobutyl isopropyl éther)** c'est un éther dissymétrique et ramifié.  $A \Rightarrow CH_3-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)...$  **(0,5)** (M = 116 → OK → C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O)

**Ionisation** sur l'atome d'oxygène de l'éther

**Les mécanismes de fragmentation sont décrits en détail dans le cours**

**Tableau récapitulatif : principaux ions et mécanismes de fragmentation 6 Ions x 0,25.....(1,5points)**

| m/z | Fragment                                                                | Origine / Mécanisme de fragmentation                                                      |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 116 | Ion moléculaire M <sup>+</sup>                                          | Ionisation sur l'oxygène de l'éther ; Molécule intacte (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O) |
| 101 | M - 15 (perte CH <sub>3</sub> ·)                                        | <b>Rupture α</b>                                                                          |
| 73  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>        | <b>Rupture inductive</b> = perte de 42 = <b>propène</b>                                   |
| 56  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> = carbocation isopropyle | Rupture au niveau C-C du groupe butyle → formation d'un <b>ion tertiaire très stable</b>  |
| 45  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou similaire             | <b>Réarrangement H<sub>β</sub></b> voir le cour                                           |
| 43  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup> = propyle secondaire    | <b>Rupture inductive</b> voir le cour                                                     |
| 31  | CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                                          | <b>Réarrangement H<sub>β</sub></b> voir le cour                                           |

b) Règle appliquée à la molécule A..... **VOIR LE COUR**..... (0,5)

c) Oui, la règle est applicable à la molécule A, **VOIR LE COUR**. .... (0,5)

## II. (3 points)

**X ⇒ Brome (Br) (0,25)** : Br<sup>79</sup> et Br<sup>81</sup> (~50%) → Doublet M / M+2 **(0,25)** avec ratio ~1:1 n = 1. . **(0,25)**

→ Le composé (B) a pour **formule brute C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br** → **1 insaturation**, typique d'un ester (fonction C=O)

→ C'est un **ester (0,25)**

• B  $\Rightarrow$  Ethyl 3-bromopropanoate ... (0,5)

Récapitulatif : principaux ions et mécanismes 6 Ions x 0,25.....(1,5points)

Les mécanismes de fragmentation sont décrits en détail dans le cours

| m/z     | Fragment                                                          | Mécanisme résumé                                        |
|---------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 180/182 | Ion moléculaire ionisation sur l'oxygène du carbonyl C=O          | Doublet Br-79/Br-81                                     |
| 152/154 | M – 28 (perte C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) ionisation sur C=O  | Élimination d'éthylène Mc Lafferty avec RC              |
| 135/137 | M – 45                                                            | Rupture $\alpha$ Formation de l'ion acylium             |
| 107/109 | BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ionisation sur C=O | Rupture inductive                                       |
| 101     | ionisation sur le Br                                              | Rupture inductive                                       |
| 73      | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | Rupture $\alpha$ Fragment sans Br, stable par résonance |
| 29      | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ou CHO <sup>+</sup>  | Fragment basique sans info structurante                 |

III. C 4points  $\Rightarrow$  2,2-methyl butyl benzoate C  $\Rightarrow$  Ph-COO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ... (0,5)

$\Omega$  = 5 insaturation, typique d'un ester (Noyau aromatique présence de 39,

51,77 +fonction C=O  $\Rightarrow$  ph-C=O)

$\rightarrow$  Ester du PhCOO- avec C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

$\rightarrow$  Chaîne ramifiée, avec 2 hydrogènes en position  $\gamma$  sur le CH<sub>2</sub>

$\rightarrow$  Ionisation sur le noyau aromatique . (0,25)

$\rightarrow$  Ionisation sur le noyau aromatique C=O) . (0,25)

TABLEAU : Ions principaux et mécanismes de fragmentation 8 Ions x 0,25 et 1 MC RetM.....(3 points)

Les mécanismes de fragmentation sont décrits en détail dans le cours

| m/z | Ion                                   | Structure / Type         | Mécanisme de formation                   |
|-----|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|
| 198 | Ion moléculaire                       |                          | Molécule intacte                         |
| 105 | PhCO <sup>+</sup> Ionisation sur C=O) | Aromatique – pic de base | Clivage hétérolytique rupture benzylique |

| m/z | Ion                                                                   | Structure / Type | Mécanisme de formation                                      |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------|
| 122 | Ion McLafferty (avec rétention de charge sur C=O) Ionisation sur C=O) | $C_7H_6O_2^+$    | Réarrangement McLafferty : MC, <b>0,5</b>                   |
| 123 | Ion $M+1$                                                             | $C_7H_7O_2^+$    | Même que 122,                                               |
| 77  | Ionisation sur le noyau aromatique                                    | $C_6H_5^+$       | Rupture $\alpha$                                            |
| 70  | Fragment McLafferty (avec MC sur C=O) (chaîne alkyle)                 | $C_5H_{10}O^+$   | <b>0,5</b>                                                  |
| 51  | Ionisation sur le Fragment aromatique                                 | $C_4H_3^+$       | Fragmentation secondaire du noyau Ph-                       |
| 39  | sur le Petit carbocation hydrocarboné                                 | $C_3H_3^+$       | Fragmentation profonde (allyle ou propargyle <sup>+</sup> ) |

IV -QCM (Questions à Choix Multiples) .....(16x 0,25 = 4 points)

IV- 1 :C)

IV- 2 :B)

IV- 3 :B)

IV- 4 :B)

IV- 5 :B)

IV- 6 C)

IV- 7 C)

IV- 8 C)

IV- 9 A)

IV- 10 C)

IV- 11 C)

IV- 12B)

IV- 14 C)

IV- 15 C)

IV- 16 C)

V- Spectroscopie de RMN V-(4 points). .....(16x 0,25 = 4 points)

La solution complète est présentée dans le TD

V-I.

La solution complète est présentée dans le TD