

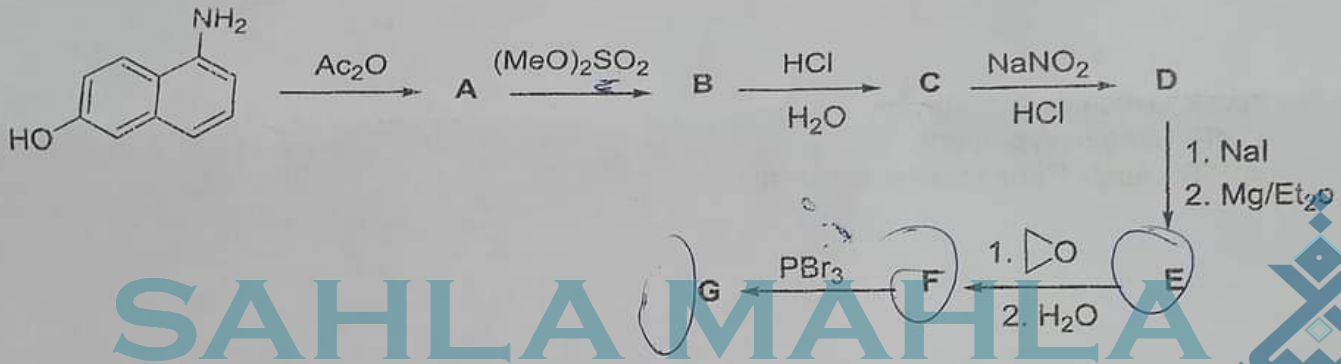


Le 04/02/2023

Concours d'accès à la formation de troisième cycle (Doctorat LMD)
Année Universitaire 2022/2023/Filière Chimie
Spécialité : Chimie Organique
Epreuve de spécialité : Stratégie en synthèse organique avancée (Durée 2h)

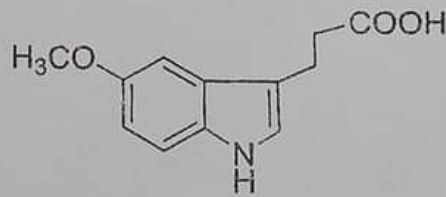
Exercice 1 (7 pts):

Identifiez dans l'enchaînement réactionnel suivant, les composés notés par les lettres A, B, C, D, E, F et G.



Exercice 2 (6pts):

Effectuer le découpage puis proposer une synthèse raisonnable pour la molécule suivante, en appliquant les réactions de Fisher et Mannich.



Exercice 3 (7 pts):

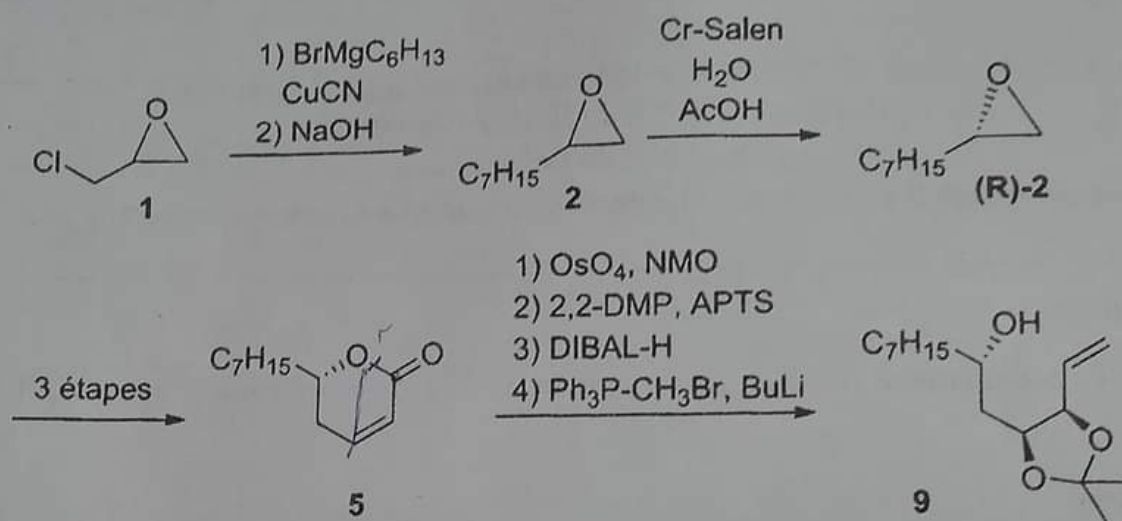
Pour la synthèse du composé 9, on utilise l'époxyde commercial 1. Celui-ci subit l'addition d'un cuprate, puis en présence de soude, l'époxyde 2 est obtenu.

a) Donner des explications sur cette étape.

b) L'époxyde 2 subit un dédoublement cinétique dans les conditions décrites par Jacobsen. Expliquer ce qu'est un dédoublement (*resolution* en anglais) cinétique ? Connaissez-vous d'autres réactifs non organométalliques capables de dédoubler ?

c) Proposer une suite réactionnelle permettant de passer de l'époxyde 2-(R) à la lactone 5, en précisant les structures de 3 et 4.

d) La lactone 5 subit ensuite une suite réactionnelle pour se transformer en alcool 9. Donner les composés intermédiaires formés (6, 7 et 8) et une explication de cette transformation.



NMO: Oxyde de N-méthylmorpholine

DMP: Diméthoxypropane

APTS: Acide Para Toluene Sulfonique

المصدر الاول للطالب الجزائري





04/02/2023

Concours d'accès à la formation de troisième cycle (Doctorat LMD)

Année Universitaire 2022/2023

Filière Chimie

Epreuve commune : Techniques d'analyse physicochimique II (Durée : 1h30 mn)

Sujet 1

Exercice 1 : 6 points

Partie A On se propose de doser deux molécules (l'acide salicylique et l'acide parahydroxybenzoïque) dans un mélange.

On dispose de solutions étalons à 1 g.L^{-1} de chacun de ces acides.

On dilue au 1/100 dans HCl 0,1M les solutions étalons ainsi que la solution du mélange.

On enregistre le spectre UV de ces solutions diluées entre 230 et 320 nm dans des cuves de 1 cm.

A la longueur d'onde λ_1 , maximum d'absorption de l'acide salicylique, on note les absorbances A_{1S} de la solution d'acide salicylique : 0,271

A_{1P} de la solution d'acide parahydroxybenzoïque : 0,0

A_{1M} du mélange : 0,111

A la longueur d'onde λ_2 , maximum d'absorption de l'acide parahydroxybenzoïque, on note les absorbances

A_{2S} de la solution d'acide salicylique : 0,059

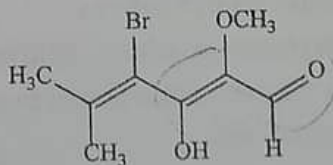
A_{2P} de la solution d'acide parahydroxybenzoïque : 1,061

A_{2M} du mélange : 0,866

1. Calculer les coefficients d'absorption spécifique de chacun des deux acides aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .
2. Calculer les concentrations de chacun des deux acides dans le mélange.

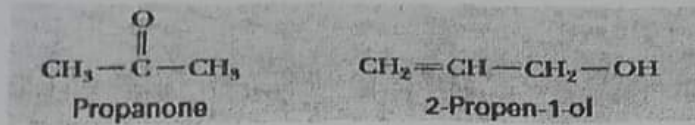
Partie B

Calculez λ_{max} de la molécule suivante :

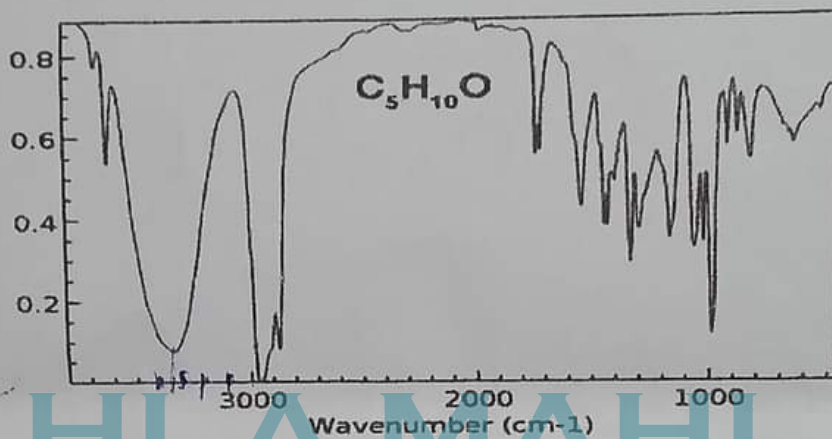
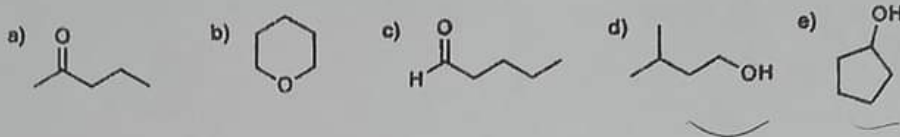


Exercice 2 : 4 points

1. La propanone et le 2-propène-1-ol sont des isomères constitutionnels.
Montrer comment distinguer ces deux isomères par spectroscopie IR.



2. Molécule inconnue de formule moléculaire $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Laquelle de ces cinq molécules est-elle la plus susceptible d'être ?



Exercice 3 : 10 points

Un composé organique nommé A présente les spectres ci-dessous de différentes analyses spectroscopiques: (Figure 1 (Spectre IR, Figure 2 (Spectre de masse (EI), Figure 3 (Spectre RMN ^1H), et figure 4 (Spectre RMN ^{13}C).

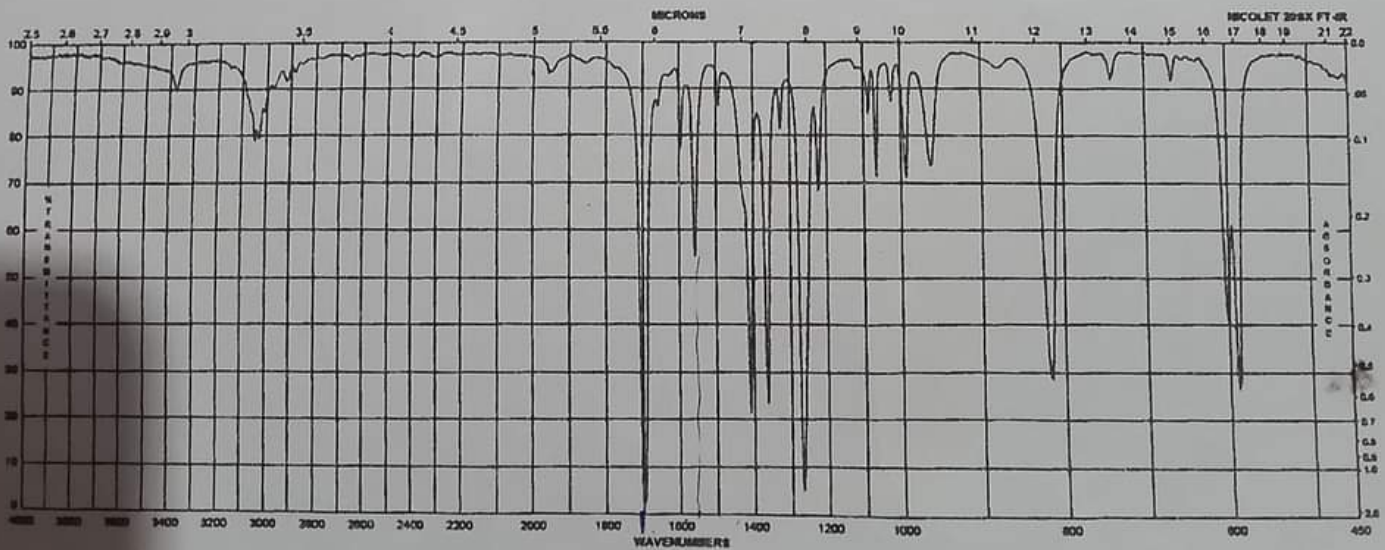


Figure 1 : Spectre IR du produit A

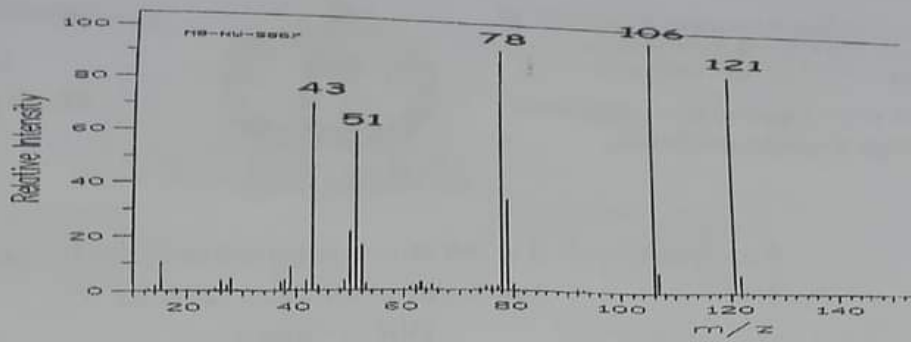


Figure 2 : Spectre de masse du produit A (impact électronique EI)

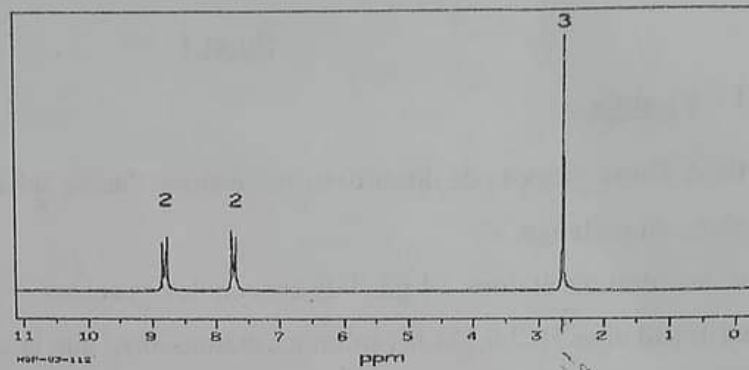


Figure 3 : Spectre RMN ^1H du produit A

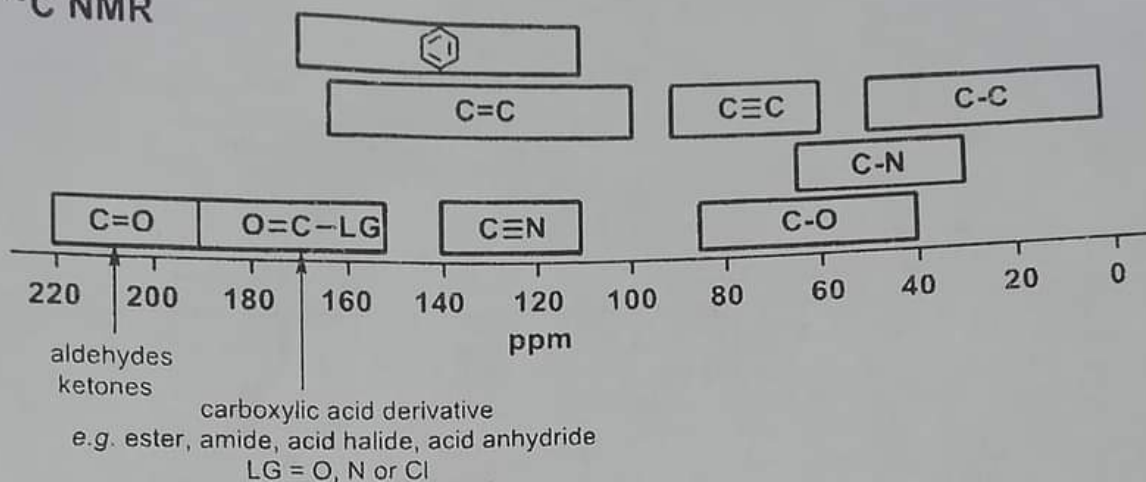


Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C du produit A

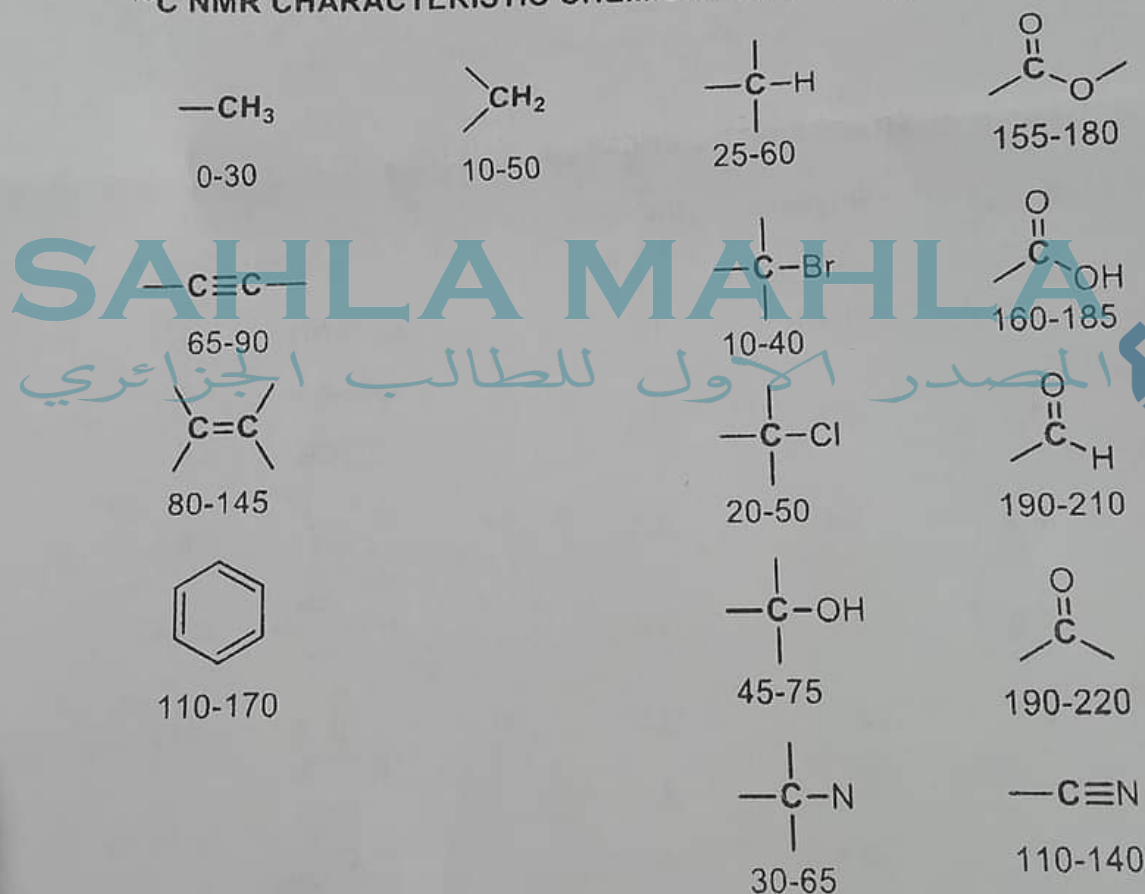
Questions :

- Interpréter le spectre Infra rouge, en déterminant les fonctions possibles de la molécule A.
- Qu'indique la valeur 121 observée sur le spectre de masse du produit A ?
- Interprétez les signaux observés sur le spectre RMN ^1H ? discuter la multiplicité ?
- Interprétez les signaux observés sur le spectre RMN ^{13}C ?
- En combinant les différentes interprétations :
 - Donner les différents fragments possibles de la molécule A et proposer sa structure probable ?
 - Expliquer les pics de la fragmentation observés sur le spectre du masse à 106 et 78 (donner le mécanisme de la fragmentation) .

¹³C NMR

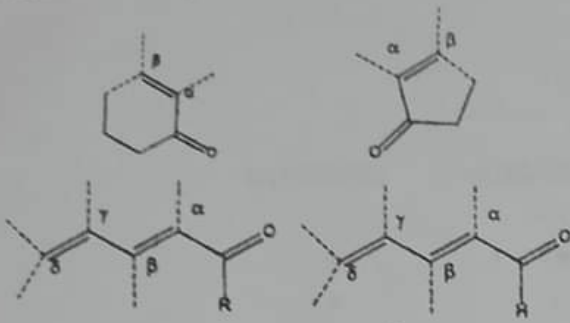


¹³C NMR CHARACTERISTIC CHEMICAL SHIFTS / ppm



Règles de Woodward, Fieser et Scott

1-Cétones et Aldéhydes Insaturés

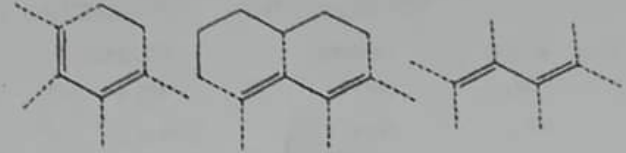


- Cétone α - β ...insaturée acyclique ou un cycle à 6 C, $\lambda_{\text{base}} = 215 \text{ nm}$.
- Aldéhyde α - β .. insaturé $\lambda_{\text{base}} = 210 \text{ nm}$.
- Cétone α - β .. insaturée sur un cycle à 5 C..... $\lambda_{\text{base}} = 205 \text{ nm}$.
- Acides et esters α - β .. insaturée $\lambda_{\text{base}} = 195 \text{ nm}$.

Les incréments :

- Double liaison conjuguée supplémentaire.....+30 nm
- Par reste alcoyle ou de cycle ou alkyle :
 - En α +10 nm
 - En β +12 nm
 - En γ ou plus loin.....+18 nm
- Groupements auxochromes
 - OH
 - En α +35 nm
 - En β +30 nm
 - En γ +50 nm
 - OAcétyl..... En α, β ou δ +6 nm
 - OCH₃..... En α +35 nm
 - En β +31 nm
 - En γ +17 nm
 - En δ +31 nm
 - SR (β).....+85 nm
 - NR₂ (β).....+95 nm
 - Cl..... En α +15 nm
 - En β +12 nm
 - En α +25 nm
 - Br..... En β +30 nm
 - Double liaison exocyclique+5 nm
 - Supplément pour l'homoannularité d'un diène +39 nm

2-Diènes conjugués



Absorption de base du diène :

- Hétéroannulaire ou aliphatique.....214 nm
- Homoannulaire.....253 nm

Incréments

- Reste alkyl ou portion de cycle+5 nm
- Double liaison exocyclique+5 nm
- Double liaison supplémentaire conjuguée.....+30 nm
- O-R+6 nm
- Br, Cl+5 nm
- NR₂.....+60 nm
- S-R.....+30 nm
- OCO-méthyl ou OCO-phényle+0 nm

3 Dérivés carbonyles conjugués au benzène



Absorption de base :

- X = alcoyle ou cycle246 nm
- X = H250 nm
- X = OH ou OR230 nm

Incréments pour un substituant R' sur un cycle

R'	para	Ortho ou meta
alcoyle ou cycle	10	3
OH ou O-Me ou O-cycle	25	7
O'	78	m 20 / O 11
Cl	10	0
Br	15	2
NH ₂	58	13
NHCOCH ₃	45	20
NHCH ₃	73	-
N(CH ₃) ₂	85	20

INFRA-RED GROUP ABSORPTION FREQUENCIES

		TYPE OF VIBRATION	FREQUENCY (cm ⁻¹)	WAVELENGTH (μ)	INTENSITY (1)	
C-H	Alkanes	(stretch)	3000-2850	3.33-3.51	s	
		-CH ₃	(bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m
		-CH ₂ -	(bend)	1465	6.83	m
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	3.23-3.33	m	
		(bend)	1700-1000	5.88-10.0	s	
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	3.17-3.28	s	
		(out-of-plane bend)	1000-700	10.0-14.3	s	
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s	
	Aldehyde		2900-2800	3.45-3.57	w	
			2800-2700	3.57-3.70	w	
C-C	Alkane	not usually useful			m-w	
C=C	Alkene		1680-1600	5.95-6.25	m-w	
	Aromatic		1600-1400	6.25-7.14	m-w	
C≡C	Alkyne		2250-2100	4.44-4.76	s	
C=O	Aldehyde		1740-1720	5.75-5.81	s	
			1725-1705	5.80-5.87	s	
	Ketone		1725-1705	5.80-5.88	s	
	Carboxylic acid		1725-1700	5.71-5.78	s	
	Ester		1750-1730	5.88-6.10	s	
	Amide		1700-1640	ca. 5.52	s	
	Anhydride		ca. 1810	ca. 5.68	s	
			ca. 1760	5.55	s	
Acyl chloride		1800	5.55	s		
C-O	Alcohols, Ethers, Esters		1300-1000	7.69-10.0	s	
	Carboxylic acids		3650-3600	2.74-2.78	m	
O-H	Alcohols, Phenols	Free	3650-3600	2.74-2.78	m	
		H-Bonded	3400-3200	2.94-3.12	m	
	Carboxylic acids (2)		3300-2500	3.03-4.00	m	
			ca. 3500	ca. 2.86	m	
N-H	Primary and secondary amines		ca. 3500	ca. 2.86	m	
C≡N	Nitriles		2260-2240	4.42-4.46	s	
N=O	Nitro (R-NO ₂)		1600-1500	6.25-6.67	s	
			1400-1300	7.14-7.69	s	
C-X	Fluoride		1400-1000	7.14-10.0	s	
	Chloride		800-600	12.5-16.7	s	
	Bromide, Iodide		<600	>16.7	s	

(1) s = strong, m = medium and w = weak

(2) note that the -OH absorption of solid carboxylic acids which run as a nujol mull can be difficult to see as they maybe very broad