

---

## EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS - LYON - CACHAN

*Coefficients* : PARIS option biologie : 4 / option géologie : 3  
LYON option biologie : 3 / option sciences de la terre : 2  
CACHAN : 5

**MEMBRES DE JURYS : S. ABRY, S. CALMETTES, C. DUMAS-VERDES, A. GIROIR-FENDLER, E. ISHOW, B. VAUZEILLES**

---

Bilan :

Sur 800 candidats inscrits, 528 se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 8,51 sur 20 avec un écart type de 3,51. Les copies se sont réparties de la manière suivante : 63 copies inférieures à 5 (12 %), 271 copies comprises entre 5 et 10 (51 %), 163 copies comprises entre 10 et 15 (31 %) et 28 copies supérieures ou égales à 15 (6 %). La meilleure note a été de 18,34 et la note minimale de 0,16.

Commentaires généraux

L'épreuve était constituée de trois parties indépendantes. La première traitait de cinétique enzymatique, la deuxième développait la synthèse de deux molécules bioactives, la (+)-muconine et l'apratoxine. Ces synthèses constituaient elles-mêmes deux sous-parties indépendantes. Enfin, la troisième partie était consacrée à l'étude par spectroscopies UV-Visible et Mössbauer de l'enzyme méthane mono-oxygénase MMO, capable de réaliser l'oxydation du méthane en méthanol. Les parties concernant la chimie générale (I et III) et la partie traitant de chimie organique (II) étaient quasi équivalentes en terme de points. L'obtention de bonnes notes a été accessible à ceux qui ont traité avec succès une partie (chimie organique ou générale) et abordé correctement l'autre.

Partie I : cinétique enzymatique

Cette première partie commençait avec l'étude du schéma réactionnel simple constitué par un substrat S, une enzyme E, le complexe enzyme-substrat ES formé et le produit P obtenu. L'équation de Michaelis-Menten, habituellement utilisée pour décrire ce système, a pu être re-démontrée par la majorité des candidats. Aux yeux du jury, cette partie était considérée comme très proche du cours et ne devant pas présenter de difficultés majeures. En réalité, l'introduction simple d'un inhibiteur semble avoir perturbé un certain nombre de candidats, qui, s'ils sont parfois capables de « réciter » la définition de ce qu'est un inhibiteur, n'ont pas toujours su appliquer leurs connaissances au sujet, et ont simplement donné de mémoire l'allure des courbes  $1/v = f(1/[S])$  correspondantes. Une confusion récurrente a été relevée entre les cas d'un inhibiteur incompétitif (traité dans le sujet), et non compétitif (non demandé), et entre K constante d'équilibre et k constante de vitesse. Nombre de candidats confondent loi de Vant'Hoff et loi d'Arrhénius. Quant aux unités des paramètres de la loi de Bouguer-Beer-Lambert, elles ont souvent été l'objet de propositions très fantaisistes... Ce dernier point avait déjà été signalé dans le rapport du jury de la session précédente ; nous encourageons donc fortement les

candidats à lire les recommandations formulées par le jury afin d'asseoir leurs connaissances pour une meilleure réussite de l'épreuve de chimie.

L'étude de l'influence du pH et de la température sur le fonctionnement d'une enzyme a été peu traitée par les candidats. En particulier les applications numériques demandées n'ont pratiquement jamais été fournies, alors qu'un simple ordre de grandeur avancé aurait pu contenter le jury. Attention aux résultats incohérents, comme le fait d'énoncer une température comprise entre 47,5 et 50 °C, pour finalement encadrer un 20°C !

## Partie II : synthèse organique de deux molécules bioactives

Cette partie était elle-même constituée de deux sous-parties indépendantes. En général, elle a été mieux traitée par la plupart des candidats. Les mécanismes introduits dans le sujet ont été plutôt bien compris et correctement ré-utilisés par les candidats ayant traité ces questions. Cependant, rares sont les candidats à avoir pris le soin de représenter la stéréochimie des molécules obtenues lors de la synthèse multi-étapes.

Quelques remarques concernant la synthèse de la (+)-muconine. La détermination des configurations absolues de carbones asymétriques a été en général bien menée. La représentation de Lewis de la triphénylphosphine  $\text{PPh}_3$  a pu être pour le moins farfelue. Peu de candidats ont vu l'analogie réactionnelle entre un anhydride d'acide et le  $\text{Boc}_2\text{O}$  leur permettant de proposer un mécanisme de type estérification pour mener à un alcool protégé. Certaines réactions sont au contraire très bien connues par la majorité des candidats, telles l'ozonolyse en milieu réducteur ou oxydant, ou bien la réaction d'un organomagnésien sur un groupement époxyde. Le mécanisme très classique d'acétalisation en milieu acide a plutôt été correctement traité, le jury s'étant toutefois montré sévère sur son écriture, en particulier l'absence de double flèche désignant des étapes équilibrées, ou bien la non régénération du proton ont été sanctionnées. La réaction de saponification de lactone, à l'instar de celle d'un ester, a dérouter un certain nombre de candidats.

Dans la partie concernant la synthèse de l'apratoxine, l'attribution des signaux en spectroscopie IR et RMN du proton a été plutôt bien menée par l'ensemble des candidats. La démarche de protection / déprotection chimiosélective d'alcools n'a pas toujours été bien raisonnée. Toutefois, il est à noter que de très bonnes copies sont allées pratiquement jusqu'au bout des synthèses !

## Partie III : modélisation de l'enzyme MMO

Cette troisième et dernière partie a été peu abordée par la majorité des candidats. L'introduction à la technique de spectroscopie Mössbauer, certes un peu longue car détaillée, ne devait pourtant pas effrayer le candidat. Ceux qui s'y sont lancés ont par ailleurs plutôt bien progressé dans le cheminement du problème. Le début ne présentait guère de difficulté, les données concernant Mössbauer étant toutes fournies par l'énoncé. Les questions portant sur les configurations électroniques du fer aux degrés d'oxydation 0, +II et +III ont parfois donné lieu à des réponses surprenantes, certains candidats ajoutant des électrons lors de l'oxydation du fer ! La suite constituait une sorte de « jeu de piste » dont le but était de déterminer la nature de la coordination des deux atomes de fer présents dans la MMO modélisée. Peu de candidats s'y sont risqués, et certains ont éliminé d'office la forme juste. La question la plus difficile a semblé être celle portant sur l'irréversibilité de l'oxydation de la forme  $\text{MMOH}_{\text{red}}$ . Le barbotage d'argon était en effet destiné à faire diminuer la quantité de dioxygène dans le milieu et à entraîner un relargage du dioxygène par  $\text{MMOH}_p$  par déplacement de l'équilibre dioxygène-dissous / dioxygène-gaz et a fortiori une réduction de la  $\text{MMOH}_p$ . Cette réaction retour n'étant pas observée, cela signifiait que la coordination du dioxygène au sein de la  $\text{MMOH}_p$  devait être assez

« perturbante », voire irréversible. Le rôle de l'argon a été très peu compris, la plupart des candidats lui prêtant des propriétés réductrices, voire acides !

Le jury tient enfin à féliciter les quelques candidats qui ont fait preuve non seulement d'une très bonne maîtrise du cours mais également d'une bonne prise de risque pour les questions plus délicates, ce qui leur a valu d'excellentes notes.