
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 : L. BOIS, C. DESROCHES, C. DUMAS-VERDES, N. EILSTEIN,
G. LEFEVRE, A. JOOSTEN

Bilan

785 candidats se sont inscrits à l'épreuve de chimie, 644 se sont présentés. La moyenne des notes obtenues est de 9,00 sur 20 avec un écart type de 3,49. La note minimale est de 1,22 et la note maximale est de 19,70. Les excellentes copies ont correspondu à la résolution quasi complète de plus des trois quart du sujet, avec un traitement équilibré des deux parties.

Commentaires généraux

Le jury tient à indiquer que les sujets des ENS peuvent parfois apparaître déroutants et complexes aux candidats. L'idée est d'amener les candidats à réfléchir à des concepts originaux à l'aide des notions aux programmes apprises au cours de l'année et ceci avec le maximum de rigueur. Le jury encourage les candidats à ne pas se laisser décontenancer et à essayer au maximum de résoudre les problèmes posés.

L'épreuve était constituée de deux parties totalement indépendantes. La première partie portait sur une étude autour de l'élément cérium et de la méthanotrophie, étude de la synthèse et de la consommation de méthane par les organismes que l'on retrouve notamment au niveau du sol. Cette partie a été traitée par la plupart des candidats. En dehors des questions classiques, la difficulté résidait principalement dans le fait de poser correctement les premières équations, la suite se résolvait par raisonnement à partir des premiers principes. Plusieurs candidats ont très bien répondu à cette partie.

La seconde partie de ce sujet consistait en l'étude de la synthèse totale d'une molécule biologiquement active extraite d'un organisme marin : l'amphidinolide X. Si la majorité des candidats ont traité cette partie, le jury a remarqué avec une certaine surprise plusieurs copies où elle n'était du tout abordée. Il apparaît important au jury de mentionner que la chimie organique est partie prenante de la biologie, notamment à travers la biochimie ou la « chemical biology » et qu'il est dommage que certains fassent à priori l'impasse sur cette discipline.

Première partie

Comme indiqué dans le sujet, la première partie était articulée autour de trois sous-parties indépendantes et d'une dernière partie, ne pouvant être abordée indépendamment des parties B et C. La partie A s'intéressait aux propriétés physico-chimiques de l'élément cérium, tandis que la partie B présentait des aspects du métabolisme du méthane par des organismes utilisant des enzymes comprenant un ou plusieurs centres métalliques. La partie C se rapportait aux processus de

métabolisation d'acides organiques catalysés par des composés du cérium. Enfin la partie D était axée sur l'étude d'un document scientifique et nécessitait d'avoir abordé les parties B et C.

PARTIE A : Propriétés du cérium (Ce)

Globalement, dans cette partie, les concepts n'étaient pas toujours amenés clairement et précisément. Par exemple et de manière surprenante les règles de remplissage ont rarement été citées de manière rigoureuse. Beaucoup de candidats les ont, soit mal citées, soit de manière incomplète, particulièrement la règle de Klechkowski. Très peu d'étudiants savent ce qu'est un atome paramagnétique ou encore écrire une équation de désintégration. *A contrario* une proportion importante d'étudiants a gagné des points sur la notion d'isotope et la constante de vitesse. Il est à noter qu'une mauvaise interprétation des consignes a souvent été faite : « établir un résultat » signifie que l'on doit s'appuyer sur une démonstration ; asséner sans justification que $t_{1/2} = (\ln 2/k)$ ne rapporte donc aucun point lorsqu'il est demandé d'établir un lien entre constante de désintégration et temps de demi-vie.

PARTIE B : A propos de la méthanotrophie

Le jury a été très surpris du nombre d'erreurs et d'aberrations sur les structures de Lewis en particulier le non-respect de la règle de l'octet (azotes hypervalents entre autres). Globalement les questions d'oxydoréduction et de thermodynamique ont été bien traitées. La notion de force motrice ne semble néanmoins pas bien maîtrisée par l'ensemble des étudiants.

PARTIE C : Rôle du cérium dans la métabolisation d'acides carboxyliques en conditions aérobies

Le jury a été très surpris de voir autant d'équations non équilibrées que ce soit en charges ou en atomes. De manière générale assez peu d'étudiants ont réussi à proposer une définition convenable d'une dismutation. De fait peu de candidats ont réussi à écrire les équations autour de la dismutation de D^\bullet . Les étudiants ayant réussi cette partie ont alors gagné de précieux points permettant de faire la différence. La partie sur la dégradation de l'acide oxalique a été mieux traitée, en effet une proportion importante d'étudiants a réussi à écrire correctement les radicaux et la dimérisation de F^\bullet .

PARTIE D : Analyse de documents et conclusion

Cette partie a été traitée de façons très variables par les candidats. En effet certains n'ont pas abordé cette question. Pour ceux qui l'ont traitée, les réponses ont souvent été courtes et n'ont que très rarement été mises en parallèle avec les questions précédentes. Le jury a tout de même noté quelques très bonnes analyses de ce document et tiens à féliciter les étudiants qui les ont proposées.

Deuxième partie

Comme indiqué précédemment cette partie traitait de la synthèse totale d'un composé naturel issu d'un organisme marin : l'amphidinolide X. Cette partie était découpée en cinq sous-parties correspondant premièrement à l'analyse stéréochimique de l'amphidinolide X, suivie de trois sous-parties traitant de la synthèse des différents blocs permettant d'accéder à la molécule finale, enfin la dernière sous-partie traitait de l'assemblage final de la molécule. De manière générale, le jury a noté de gros problèmes concernant la représentation de Cram des molécules et plus particulièrement lors des opérations de rotation des molécules qui ont parfois été effectuées sans modification de l'orientation des substituants des centres stéréogènes !

PARTIE A : Analyse stéréochimique de l'amphidinolide X

Cette partie qui avait pour vocation de permettre de rentrer dans le sujet a globalement été bien traitée par la majorité des candidats. La détermination du nombre des centres stéréogènes et l'attribution des descripteurs R, S a été correctement effectuée.

PARTIE B : Synthèse du fragment A

Cette partie est apparue comme étant déjà particulièrement discriminante. Le jury a pu noter de nombreuses difficultés dans l'identification des intermédiaires et dans l'écriture des mécanismes. L'écriture de la structure de Lewis de $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ a posé problème pour de nombreux étudiants. La différence de nucléophilie entre un alcool et une amine est souvent non connue, sachant qu'il était possible de retrouver le site réactif par analyse des composés suivants. Une mauvaise lecture de l'énoncé a parfois été observée : « I » désigne un atome d'iode (par exemple pour le composé 4) et non un doublet non liant ! La question concernant l'écriture des équations REDOX relatives au chlorochromate de pyridinium a été bien traitée dans l'ensemble. Les analyses IR et RMN ont correctement effectuée. Par contre, encore une fois, attribuer en justifiant l'attribution des pics signifie que l'on doit justifier le déplacement et la multiplicité des signaux ; une attribution sans justification n'apporte aucun point.

PARTIE C : Synthèse du fragment B

La réaction d'acétalisation ainsi que son mécanisme semblent bien maîtrisés. La relation de diastéréoisomérisation entre 15a et 15b a été souvent proposée, par contre il est très surprenant de voir que quasi aucune copie n'a proposé une chromatographie sur gel de silice pour la séparation des diastéréoisomères, quand bien même cette méthode reste la méthode de choix dans un laboratoire pour séparer deux composés. Concernant l'étude documentaire, si plusieurs étudiants ont indiqué que le dégagement gazeux correspondait à du dihydrogène, extrêmement peu de copie ont donné le rôle de l'iodure de tétrabutylammonium et le mécanisme correspondant. Quelques copies ont réussi à décrire la méthylation de l'alcyne terminal.

PARTIE D : Synthèse du fragment C

Cette partie a été discriminante, avec des étudiants qui écrivent de beaux mécanismes et d'autres qui écrivent des molécules trop rapidement et avec beaucoup d'erreurs. La description des conditions opératoires pour la synthèse des organomagnésiens a été faite correctement. La relation d'isomérisation entre les deux allènes a été mal traitée, souvent sans justification. Peu d'étudiants ont tenu compte de la stéréochimie pour l'étape avec le *N*-bromosuccinimide puis pour l'ouverture par le *N,N*-diméthylformamide, stéréochimie qui était par ailleurs indiquée dans les molécules suivantes. Plusieurs candidats ont par ailleurs ensuite bien traité l'hydrolyse de cet intermédiaire. La chimie radicalaire a souvent été bien abordée.

PARTIE E : Assemblage des fragments

Quelques étudiants ont proposé des conditions justes pour l'obtention du chlorure d'acyle 26. La différence de nucléophilie entre la 4-diméthylaminopyridine et la pyridine a été très rarement justifiée correctement. La dernière réaction faisant intervenir un couplage de Suzuki a assez souvent été traitée de manière satisfaisante.

En conclusion, il apparaît que la partie de chimie générale a été la mieux maîtrisée, notamment les parties A et B. La partie chimie organique a été moins bien traitée. Le jury tient enfin à féliciter les quelques candidats qui ont fait preuve d'une très bonne maîtrise du cours mais aussi d'une

analyse de questions plus délicates, démontrant leur capacité à entrer dans les sujets et à les exploiter, ce qui leur a valu d'excellentes notes.