

Rapport de MM. Franck ARTZNER et Narcis AVARVARI, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux parties : la première relative à l'étude atomistique de l'oxygène et du molybdène, à la stabilité thermodynamique du système molybdène-eau et à l'étude cinétique et mécanistique de la production de l'oxygène singulet catalysée par du molybdate ; la deuxième partie proposait la caractérisation puis la synthèse de l'acide shikimique.

Le premier problème faisait appel à la connaissance de notions d'atomistique, des diagrammes potentiel-pH, de cinétique, avec en particulier l'approximation de l'état quasi-stationnaire, et de thermodynamique des équilibres en phase aqueuse, dont l'étude passait également par une analyse de spectres RMN.

Le deuxième problème nécessitait la connaissance des réactions classiques en chimie organique et surtout leur application dans la synthèse des produits naturels, ainsi que la maîtrise des outils liés à la stéréochimie des composés organiques et aux mécanismes réactionnels.

La plupart des candidats a essayé de traiter les deux parties avec plus ou moins de succès, mais seulement quelques-uns ont réussi à obtenir la note maximale pour le problème de chimie organique et pratiquement personne n'a réussi à résoudre complètement le premier problème. Malheureusement nous avons pu noter une baisse importante du niveau des copies par rapport à l'année précédente. Deux candidats seulement ont traité correctement plus de 85% de l'épreuve, ayant ainsi obtenu la note maximale de 20/20, et deux copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires.

La répartition des notes est la suivante :

$0 \leq N < 4$	3%
$4 \leq N < 8$	22%
$8 \leq N < 12$	41%
$12 \leq N < 16$	29%
$16 \leq N < 20$	5%

Le pourcentage de réponse correcte aux questions est indiqué entre parenthèses pour chaque question.

Premier problème

Étude d'une source chimique de dioxygène singulet : le système $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$

Ce problème comprend deux parties indépendantes. La première consiste en l'analyse électronique de l'atome et la molécule d'oxygène, ainsi que de l'élément molybdène, et dans l'étude des diagrammes potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix) du système molybdène-eau. La deuxième partie propose dans un premier temps une étude cinétique de la production de l'oxygène singulet, catalysée par l'ion molybdate, ensuite le mécanisme de ce processus doit être discuté en fonction des spectres RMN ^{95}Mo et du diagramme de prédo-

minance des différentes espèces. Cette deuxième partie a posé beaucoup plus de problèmes aux candidats que la première partie.

I. Étude atomistique et stabilité thermodynamique

1.a) Généralement ce premier point n'a pas posé de problème (83%).

1.b) Le formalisme de Lewis est bien connu par les candidats (87%).

1.c) Les configurations électroniques des états excités les plus probables de la molécule d'oxygène ont rarement été correctement indiquées (7%).

1.d) La majorité des candidats a indiqué qu'il s'agissait d'une réaction de cycloaddition de Diels-Alder, avec le mécanisme correspondant (69%).

2.a) La structure électronique du molybdène est bien connue (82%).

2.b) Le diagramme de Pourbaix potentiel-pH du système molybdène-eau a été bien expliqué au moins en partie par plus des trois quarts des candidats (82%). Il est quand même très agréable de trouver aussi dans certaines copies des justifications aux réponses données.

2.c) La lecture correcte des valeurs numériques sur le diagramme et le choix judicieux des couples redox n'ont été faits que par la moitié des candidats (51%). Parfois des erreurs grossières de calcul ont été trouvées dans les copies.

2.d) Cette question faisant appel à des notions de cours s'est avérée trop difficile pour deux tiers des candidats.

2.e) Seulement 23% des candidats ont donné la réaction redox correcte, impliquant le dégagement d'hydrogène. Pour la bonne réponse il suffisait de regarder attentivement le même diagramme dans la zone des potentiels très basiques.

II. Étude cinétique et mécanistique

1.a) La réaction de dismutation de l'eau oxygénée n'est visiblement pas très bien connue par les candidats (23%).

1.b) Même si la condition de l'état quasi-stationnaire en cinétique est assez bien connue, peu de candidats l'ont correctement appliquée pour trouver que la réaction n'admettait pas d'ordre simple. Généralement les mêmes candidats ont discuté les cas limite en fonction des constantes de vitesse (27%).

1.c) Une intégration de la relation trouvée précédemment a permis à un tiers des candidats de démontrer la relation et de trouver la constante β comme un rapport de deux constantes de vitesse.

1.d) Ce point a été correctement traité par seulement quelques candidats (moins de 1%). Sa principale difficulté consistait dans le choix de l'expression du rendement de

production de l'oxygène singulet par rapport à l'eau oxygénée consommée.

2.a) Cet exercice d'attribution de signaux RMN à différentes espèces a posé quand même des problèmes. Probablement beaucoup de candidats ont été impressionnés par le fait qu'il s'agissait de la RMN d'un noyau « exotique » (^{95}Mo), alors qu'il était stipulé dans le texte que le principe était le même que dans la RMN du proton (39%).

2.b) Il fallait bien faire attention qu'il s'agissait d'équilibres successifs, donc pour chaque équilibre une seule mole d'eau oxygénée entrainait en jeu (22%).

2.c) Très peu de candidats (1%) ont trouvé la valeur correcte pour la constante K_4 . Il fallait tenir compte dans le calcul de la consommation d'eau oxygénée dans les différents équilibres.

2.d) Seulement 2% des candidats ont répondu à cette question, qui n'était pas difficile à condition d'avoir trouvé les expressions pour les constantes successives.

3. Par comparaison des figures 4 et 5 on peut trouver facilement quelle est l'espèce molybdate active. Très peu (1%) de candidats sont arrivés à ce stade final du problème et y ont répondu correctement.

Deuxième problème

Caractérisation et synthèse de l'acide shikimique

Après une partie préliminaire commune, deux parties indépendantes font le cœur du problème qui s'intéresse à l'acide shikimique. La première partie est basée sur l'analyse de réactions chimiques permettant la « dégradation » chimique contrôlée de l'acide shikimique jusqu'à des molécules dont on connaît parfaitement la stéréochimie et les propriétés physiques. Cette approche historique permet de caractériser de manière univoque la structure chimique de l'acide shikimique. La deuxième partie est une synthèse du mélange racémique de l'acide shikimique faisant appel à des réactions chimiques classiques ou introduites dans la partie préliminaire.

I. Préliminaires

a) La coupure oxydante de deux diols par l'acide périodique a posé beaucoup de problèmes (34%).

b) Du formaldéhyde et un β -hydroxy-aldéhyde sont formés (53%).

c) Peu de candidat ont alors compris que la formation d'un acétal intermédiaire donnait les produits indiqués (35%).

d) La formation d'un acétal permet de protéger les diols (65%).

II. Caractérisation de l'acide shikimique

1.a) Un simple calcul donne le résultat (65%).

1.b) La réaction acide-base avec des hydrogènes acides a posé des problèmes inattendus (52%).

1.c) Les données spectroscopiques et la présence d'une fonction acide, indiquées dans l'énoncé, permettent grâce au nombre d'insaturation de trouver la présence de fonctions alcool et acide. (62%).

2.a) La présence d'une double liaison permet d'attribuer toutes les insaturations (67%).

2.b) Une analyse retro-synthétique indique que la fonction ester est par symétrie portée par la fonction acide centrale et que les deux autres fonctions proviennent de l'oxydation ménagée d'un dialdéhyde (64%).

2.c) L'utilisation des questions de la partie préliminaire indique que **C** est un trihydroxy ester cyclique (43%).

2.d) L'absence de tautomérie céto-énolique impose la position de la double liaison en β de la fonction ester, et ainsi la présence de trois carbones asymétriques (40%).

3.a) Cette simple question d'analyse structurale a posé d'immenses problèmes aux candidats. En observant que parmi les deux lactones envisageables, une seule portait une fonction 1, 2-diol réactive vis-à-vis de l'acide périodique, *G* est forcément l'autre lactone. La forme méso étant en contradiction avec l'observation de l'activité optique, deux possibilités pour *G* restent encore possible (8%).

3.b) Cette question n'a pas posé de problème aux candidats ayant résolu les questions précédentes (8%).

4) Trois réactions successives permettent de protéger les trois fonctions alcool et la fonction acide. Aucun candidat n'a noté la possibilité d'obtenir un mélange de deux isomères (34%).

5.a) La double liaison portée par **J** est oxydée en époxyde qui par hydrolyse fournit un diol de configuration trans (25%).

5.b) Le diol obtenu est coupé de manière oxydante par l'acide périodique pour former des fonctions aldéhyde et cétone, cette dernière donnant une fonction acide par décarboxylation oxydante (25%).

5.c) La réduction de la fonction aldéhyde en alcool aboutit à **O**. La configuration des trois carbones asymétriques de **O**, n'a pas été changée lors des étapes de dégradation et correspond donc à la configuration des carbones asymétriques de l'acide shikimique (5%).

III. Synthèse de l'acide shikimique

1.a) La réaction de Diels-Alder permet de former un cycle à 6 carbones de l'acide shikimique. Il faut noter que près d'un candidat sur deux ne connaît pas cette réaction (58%).

1.b) La stéréochimie de *P* résulte du mécanisme concerté de la réaction de Diels-Alder et de la stéréochimie du diène de départ (32%).

1.c) Les deux couples d'énantiomères sont diastéréoisomères et possèdent donc des propriétés physiques différentes. Cet aspect historique et simple de la synthèse de produits chiraux n'a été proposé que dans une minorité des copies (11%).

1.d) Le produit ayant les trois substituants du même côté du cycle est majoritaire (26%).

2.a) Des conditions classiques de préparation d'ester méthylique hydrolyserait les acétates en alcools (27%).

2.b) La dihydroxylation par OsO₄ entraîne la formation d'un diol *cis* qui pour des raisons d'encombrement stérique se fait sur la face opposée aux trois substituants du cycle (24%).

2.c) La fonction diol est protégée par cétalisation comme cela a été vu dans la partie préliminaire (28%).

3.a) L'hydrogène le plus acide situé sur le carbone portant la fonction ester est éliminé par la base, DBU, avec un départ simultané du groupement acétate pour former un alcène, et un sel d'acétate et d'ammonium de DBU (5%).

3.b) Une base nucléophile orienterait la réaction vers la substitution nucléophile (16%).

3.c) Après déprotection de la fonction diol, l'acétate est saponifié pour fournir l'acide shikimique (9%).

3.d) Tous les produits de départ étant achiraux la synthèse ne peut pas être énantio-sélective. Ceci a échappé à la grande majorité des candidats (4%).