

## Composition de Chimie, Filière PC

Rapport de MM. Narcis AVARVARI et Mathieu PUCHEAULT, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux problèmes indépendants.

Le premier problème consistait en une étude des molécules fluorescentes avec des applications en biologie. La première partie du problème proposait une synthèse d'un dérivé de la fluorescéine, ainsi que d'une cyanine. Leurs propriétés optiques sont ensuite comparées, pour en déduire lesquelles de ces molécules sont les plus adaptées pour des applications en milieu biologique. Enfin, le greffage d'un dérivé fluorescent sur une protéine, qui nécessite plusieurs étapes, sera détaillé. Comme annoncé dans l'introduction du problème, aucune connaissance préalable sur le phénomène de fluorescence n'était nécessaire. En revanche une bonne connaissance des réactions classiques et mécanismes réactionnels était indispensable pour répondre à de nombreuses questions.

Le deuxième problème s'intéressait dans un premier temps à la synthèse d'un complexe de coordination du cobalt, suivie par une analyse de son spectre d'absorption UV-visible à travers une étude orbitale. Ensuite, à partir de données thermodynamiques, il était demandé de déterminer la formule du complexe, dont la réactivité en solution fait l'objet d'une étude cinétique. Les quatre parties de ce problème étaient indépendantes.

Encore une fois, nous avons trop souvent observé une mauvaise interprétation ou lecture de l'énoncé des exercices. Une méconnaissance du cours de base était flagrante chez bon nombre de candidats qui ne peuvent sérieusement prétendre obtenir une bonne note.

Très peu de candidats ont traité correctement plus de 90% de l'épreuve, deux copies furent remarquables et remarquées, gratifiées comme il se doit de la meilleure note possible et de nos félicitations. 10 copies ont en revanche été sanctionnées par une note inférieure à 2, éliminatoire.

Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	49	3,9 %
$4 \leq N < 8$	410	32,3 %
$8 \leq N < 12$	590	46,5 %
$12 \leq N < 16$	188	14,8 %
$16 \leq N \leq 20$	31	2,4 %
Total	1268	100 %
Nombre de copies : 1268		
Note moyenne 9,1		
Écart-type : 3,06		

## Premier problème

### Les molécules fluorescentes pour l'étude des phénomènes biologiques

La première partie de ce problème proposait de manière indépendante la synthèse de deux familles de molécules fluorescentes. Les dérivés de la fluorescéine nécessitaient une synthèse multi-étapes, mais la structure des intermédiaires clé pouvait être assez facilement déterminée à partir de données spectroscopiques. Quelques mécanismes réactionnels étaient demandés. Pour la synthèse des cyanines seulement la dernière étape était abordée. La deuxième partie consistait en une analyse des propriétés d'absorption de ces composés. Une lecture attentive des énoncés des questions était nécessaire. La troisième partie du problème proposait une stratégie allégée du greffage d'une molécule fluorescente sur une protéine, en faisant appel à la réactivité des azotures.

#### 1. Synthèses de molécules fluorescentes

##### 1.1. Un dérivé de la fluorescéine

*1.1.1.* Question de cours, bien traitée généralement (91%).

*1.1.2.a.* La lacune électronique sur le carbone explique le caractère électrophile du carbène (79%).

*1.1.2.b.* Question de cours concernant la réaction d'un électrophile avec un aromatique (51%).

*1.1.2.c.* L'instabilité de l'intermédiaire hydroxo explique la formation de l'aldéhyde (72%).

*1.1.3.* La seule difficulté d'interprétation concerne le déblindage provoquée par la liaison hydrogène intramoléculaire (52%).

*1.1.4.a.* Synthèse malonique dans laquelle la triéthylamine joue le rôle de base (45%).

*1.1.4.b.* Formation d'une structure très conjuguée (50%).

*1.1.4.c.* Hydrolyse acide des esters pour expliquer la formation de **4** (56%).

*1.1.4.d.* Possibilité d'estérification intramoléculaire pour former **4'**. Très peu de bonnes réponses (10%).

*1.1.4.e.* Une décarboxylation intramoléculaire permet d'expliquer la formation de **5** (50%).

*1.1.5.a.* Hydrogénation de la double liaison (83%).

1.1.5.b. Spectre facilement interprétable, mais certains candidats ont reconsidéré l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, alors que ce n'est pas le cas ici (73%).

1.1.6.a. Formation d'un cation acylium (84%).

1.1.6.b. Substitution aromatique électrophile (39%).

1.1.6.c. Activation par les groupements OH (35%).

1.1.6.d. Génération d'une autre espèce électrophile, suivie par une SEAr (63%).

1.1.6.e. Une tautomérie permet d'expliquer le réarrangement (77%).

1.1.6.f. Addition 1,4, suivie par une élimination d'eau. Très peu de candidats ont bien répondu à cette question (6%).

## 1.2. Cyanines

1.2.a. Une écriture des formes mésomères des bases conjuguées putatives conduit à la réponse (67%).

1.2.b. Deux attaques nucléophiles et des éliminations permettent la formation de **12** (36%).

1.2.c. Structure mésomère possible (60%).

## 2. Etude des propriétés optiques des cyanines

### 2.1. Propriétés d'absorption

2.1.1. Question de cours, généralement bien traitée (79%).

2.1.2. Comparaison directe entre les trois hydrocarbures et les trois cyanines (84%).

### 2.2. Caractéristiques requises pour une application en biologie

2.2.1. Une lecture attentive de l'énoncé aurait permis une réponse logique (54%).

2.2.2. Un compromis entre fenêtre spectrale et brillance est à rechercher (46%).

## 3. Application : les protéines fluorescentes

### 3.1. Greffage d'une molécule fluorescente sur une protéine

3.1.1. Question de cours, bien traitée (87%).

3.1.2. Question qui a posé beaucoup de difficultés (36%).

3.1.3. La réponse découlait directement de la question précédente (6%).

3.1.4.a. Question bien réussie (90%).

3.1.4.b. Le dégagement de diazote explique le caractère quantitatif (38%).

3.1.4.c. L'intermédiaire **15** a été correctement trouvé par la grande majorité des candidats ayant abordé cette question (77%).

3.1.5.a. Formation d'un imidate et de l'oxyde de phosphine (84%).

3.1.5.b. La même réaction que 3.1.5.a. en version intramoléculaire (75%).

3.1.5.c. Hydrolyse des imidates (17%).

### **3.2. La GFP : une protéine intrinsèquement fluorescente**

3.2.1. Mécanisme d'addition suivie par une élimination d'eau (56%).

3.2.2. Déshydrogénation afin d'obtenir un système conjugué étendu (33%).

3.2.3. Structure comportant un chromophore et un système conjugué étendu (32%).

## **Deuxième problème**

### **Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité d'un complexe de cobalt**

#### **1. Synthèse du complexe**

1.1. Question de cours (94%).

1.2. Question de cours. L'application numérique n'a pas posé de problème en général (52%).

1.3. Question de cours (68%).

1.4. Des réponses farfelues ont pu être avancées, mais en général les candidats ont bien répondu à cette question (47%).

1.5. Étrangement, la notion de protons équivalents semble méconnue par un grand nombre de candidat. Dès lors, il est bien difficile d'analyser correctement un spectre RMN (30%).

1.6. Pour de nombreux candidats il y a une équivalence stricte entre chiral et carbone

asymétrique. Ceux-ci ont donc proposés des structures particulièrement originales mais fausses (10%).

## 2. Caractérisation du complexe par U.V.

2.1. Question de cours. (52%).

2.2. Question de cours. L'énoncé demande trois conditions en détaillant les trois thèmes. Si certains, qui ne connaissaient pas leur cours, n'en ont donné que deux, certains plus hardis en ont écrit 4 voire 5, ce qui est évidemment trop pour être correct (47%).

2.3.a. Il fallait appliquer systématiquement les conditions précédentes. La réponse était alors évidente (66%).

2.3.b. Même question que 2.3.a, même méthode, même résultat (39%).

2.4.a. Question similaire aux précédentes. Les candidats qui n'ont pas été effarouchés ont appliqué méthodiquement les règles à chaque cas, et l'ont en général bien fait (25%).

2.4.b. Question similaire aux précédentes. La tâche n'était pas ardue mais nécessitait de la méthode et d'avoir bien intégré les notions de symétrie et d'antisymétrie. Peu de candidats ont répondu correctement (15%).

2.4.c. Parmi le peu de candidat ayant répondu à la question précédente, à notre désarroi, seuls quelques un ont réussi à obtenir un semblant de diagramme d'orbitale moléculaire (5%).

2.5. et 2.6. Etant donné le faible nombre de candidat ayant tenté de répondre à ces questions, il n'est pas étonnant que peu aient réussi. Cependant la compréhension de la construction et de l'utilisation d'un diagramme d'OM est fondamentale. Elle ne repose que sur quelques règles simples et de la logique. Il est dommage de constater que les candidats n'y portent qu'un intérêt restreint, alors que cela permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes physico-chimiques.

2.5.a. Il fallait écrire ce qui était détaillé dans l'énoncé (3%).

2.5.b. Il fallait ensuite mettre le bon nombre d'électrons (2%).

2.5.c. Il fallait enfin regarder les transitions électroniques possibles sur le diagramme rempli (2%).

2.6.a. Il fallait comparer la symétrie des orbitales et la symétrie de la déformation (2%).

2.6.b. idem 2.6.a (2%).

2.6.c. idem 2.5.c (1%).

2.6.d. Il fallait comparer l'expérience et les résultats théoriques des questions 2.5.c. et 2.6.c (1%).

### 3. Analyse du composé obtenu

3.1. Définition de la variance. Question de cours, un nombre incroyable de définitions inexactes et de formules arrangées ont été avancées (27%).

3.2. Le dosage acido basique de HCl par NaOH semble inconnu de certains candidats. C'est assez désespérant. La valeur de  $a/(a + b)$  se déduisait directement de l'équation de dosage (44%).

3.3. Il était possible de se placer à  $x = 1,5$ ; la réponse en découlait rapidement (6%).

3.4. Question de cours appliquée à un cas particulier. L'application numérique n'a pas posé de problème en général, il était possible de faire certains arrondis pour aboutir rapidement à un ordre de grandeur pertinent (7%).

3.5. Il est bon d'argumenter un minimum les propositions qui peuvent être faites (18%).

3.6. Question de cours (14%).

3.7. Il fallait comparer avec les valeurs données dans l'énoncé. Le problème n'était ici pas forcément évident à poser correctement, cependant certains candidats l'ont bien fait (3%).

### 4. Etude de la réactivité du complexe

Exercice simple, d'application directe du cours. Cependant de nombreux candidats ne l'ont pas abordé. Nous espérons que cela est lié au fait qu'il soit situé à la fin de l'épreuve et non à une méconnaissance du cours de première année de CPGE.

4.1. Question de cours (47%).

4.2. Réponse déduite de la question précédente (29%).

4.3. Tracé de la formule de la question 4.2 (20%).

4.4. Il fallait comparer 4.3. et l'énoncé, sans subtilité (18%).

- 4.5. Re-question de cours (idem 4.1) avec une équation de plus (24%).
- 4.6. Re-réponse déduite de la question précédente (idem 4.2.) (18%).
- 4.7. Re-comparaison entre le tracé de la formule trouvée en 4.6. et l'énoncé (14%).
- 4.8.  $k_2$  était obtenue directement à partir des données de l'énoncé (15%).
- 4.9. La formule obtenue en 4.6, écrite en séparant les variables du tableau donnait la réponse immédiatement (7%).