

# Chimie

## Présentation du sujet

Le sujet de cette année présente le procédé Wacker, la réaction de Heck (prix Nobel 2010) et une synthèse présentant une étape d'oxydation chimio-sélective (réaction de Wacker-Tsuji), trois réactions importantes qui utilisent des complexes du palladium comme catalyseurs.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde années des classes préparatoires (architecture de la matière condensée, transformations chimiques en solution aqueuse, orbitales moléculaires, cycles catalytiques...).

Le sujet comporte à la fois des questions « simples » (questions d'application directe du cours), des études nécessitant davantage de réflexion (questions « complexes » et plus ouvertes) et des problématiques directement liés au domaine expérimental. Il permet de valoriser la réflexion des candidats plutôt que leur technicité calculatoire. Plusieurs approches documentaires (extrait du site de Wikipédia sur les caractéristiques du palladium, de revue et d'ouvrages spécialisés sur la formation de liaisons carbone-carbone) permettent d'évaluer les capacités des candidats à analyser, ainsi qu'à synthétiser l'information.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et analyser l'influence de quelques paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu lors de procédés industriels ou de synthèses au laboratoire. Ainsi sont décrites et analysées les conditions dans lesquelles est réalisé le procédé Wacker en termes de « chimie durable », la mise en œuvre des opérations de lavage et de purification lors d'une synthèse organique, la détermination du rendement d'obtention du produit recherché ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs utilisés et des conditions expérimentales dans une stratégie de synthèse. Par exemple, est étudiée l'influence de la structure du réactif — symétrique ou pas, bifonctionnel ou pas — sur la nécessité de réaliser des étapes de protection-déprotection ;
- utiliser des modèles théoriques permettant d'analyser la réactivité des substrats ou d'écrire quelques mécanismes réactionnels ; le diagramme d'orbitales moléculaires permet ainsi d'analyser la stabilité et la réactivité d'un complexe du palladium vis-à-vis de substrats électrophiles, l'étude des interactions orbitalaires doit permettre de comprendre la modification de la réactivité d'un alcène par coordination ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés : analyser la chimiosélectivité d'une transformation, nommer les étapes d'un cycle catalytique par exemple.

## Analyse globale des résultats

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question.

La description et l'analyse des techniques ou résultats expérimentaux ne sont pas menées avec une rigueur suffisante. Trop peu de candidats sont capables d'expliquer précisément l'intérêt des opérations de lavage (le rôle du chlorure de sodium dans l'opération de relargage, la nature des bases

neutralisées par l'acide chlorhydrique) ou de proposer une technique de purification alternative à la chromatographie sur colonne (par exemple, la distillation fractionnée).

Les valeurs numériques ne sont pas suffisamment commentées ; écrire que la masse volumique évaluée ne correspond pas à la valeur tabulée ne peut constituer une réponse satisfaisante. Il serait souhaitable d'effectuer une analyse critique du modèle utilisé et/ou de remettre en cause la valeur donnée dans la ressource documentaire. De même, le commentaire des quantités relatives de réactifs utilisées (l'excès de DBU notamment) est tout aussi important que le calcul lui-même dans la détermination du rendement.

La mise en œuvre et les applications des modèles sont souvent bien conduites. Nombre de candidats sont capables de mener une réflexion complète à partir d'un modèle (la méthode des fragments par exemple) et d'écrire les mécanismes réactionnels avec la rigueur exigée (les mécanismes d'élimination ou d'addition par exemple). De même, les connaissances sont acquises : la plupart des candidats est capable d'illustrer, sur des exemples concrets, des réactions qui permettent de créer des liaisons carbone-carbone ou d'utiliser, à bon escient, le réactif de Wittig ou un composé organomagnésien.

L'analyse critique des documents fournis est en revanche beaucoup trop superficielle, voire absente.

## Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

### I Le palladium métallique

La position du palladium dans la classification est très souvent justifiée. La masse volumique est aussi très souvent bien évaluée. La valeur trouvée est en revanche trop peu analysée.

L'analyse du document extrait de Wikipédia est très souvent beaucoup trop succincte. Une analyse critique détaillée doit par exemple conduire le candidat à commenter l'absence de rigueur du vocabulaire : la notion de « groupe » est ici assez floue puisqu'elle associe à la fois des éléments situés dans la même colonne que le palladium (Ni, Pt), sur la même ligne (Ru, Rh, Pd) ou dans ni l'une, ni l'autre (Os, Ir) ! De même la notion de « couches électroniques périphériques » fait appel à la fois aux orbitales 5s et aux orbitales 4d.

La « configuration atypique du palladium » doit aussi être analysée au regard de la position du palladium dans la classification périodique qui a été déterminée dans la partie A. De même, l'analyse des « états d'oxydation usuels » qui sont données doit être menée avec rigueur, soin et méthode. Si le signe positif est parfaitement logique au regard du caractère métallique de l'élément, certaines valeurs citées le sont beaucoup moins.

### II Le procédé Wacker

L'équation de la réaction modélisant la transformation réalisée est très souvent erronée, catalyseur ou co-catalyseur y figurant à tort.

La justification quantitative de l'instabilité du cuivre (I) en solution aqueuse n'est pas toujours correcte.

Le diagramme E-pCl est très rarement exploité.

Les orbitales des fragments diatomique ou plan carré sont bien représentées.

L'exploitation du diagramme énergétique est en revanche souvent incomplète.

### III La formation de liaisons carbone-carbone et la réaction de Heck

L'indispensable protection de l'aldéhyde avant de transformer le groupe ester par action du composé organomagnésien n'est pas toujours effectuée. De même, la trop faible économie d'atomes réalisée n'est pas toujours justifiée comme cela était attendue.

La confrontation des extraits de l'ouvrage *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition* et de l'article de *L'Actualité Chimique* n'est pas toujours suffisante, d'une part en raison de structures associées aux nomenclatures trop souvent erronées, et d'autre part en raison de la non prise en compte du caractère basique de la triéthylamine.

Les schémas, illustrant les interactions orbitales entre l'alcène et le métal, sont rarement complets, les phénomènes simultanés de donation et de rétro-donation étant rarement mis en évidence.

### IV Une application du palladium en synthèse : l'oxydation de Wacker-Tsuji

Le passage de la décalone au nakamurol est bien étudié : le type de réactif (nucléophile/électrophile) est correctement précisé, les mécanismes réactionnels sont bien écrits, les caractéristiques structurales du DBU bien analysées. L'approche expérimentale est en revanche beaucoup moins bien traitée : les opérations de lavage et de purification sont justifiées trop succinctement, le spectre RMN est analysé de manière incomplète, les quantités réactionnelles utilisées sont rarement commentées.

La partie B correspondant à la synthèse de la décalone est beaucoup moins bien traitée et moins souvent abordée. Cette dernière partie du sujet était certes volontairement très peu guidée, et ceci a manifestement gêné beaucoup de candidats. Les problèmes de sélectivité (régiosélectivité de formation des énolates, stéréosélectivité) n'ont pas été relevés, l'activation ou la protection des fonctions n'ont que très rarement été évoquées ou justifiées.

## Conclusion

Le jury se réjouit qu'un nombre important de candidats démontre un degré de préparation très sérieux et il apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

Le jury souhaite encourager la pratique de l'analyse critique des résultats établis et celle de la transposition à un problème nouveau des connaissances et capacités acquises pendant les deux années de préparation.