

**Composition de Chimie, Filière PC
(XEULC)**

L'épreuve de Chimie A comporte deux problèmes indépendants. Le premier problème propose l'étude de l'effet de substituants sur la réactivité de molécules organiques. S'il a pour cadre général des concepts de la chimie organique, ce problème est largement basé sur l'étude et l'interprétation de données, et fait appel à de nombreuses notions de chimie générale, comme les équilibres acido-basiques, les équilibres d'oxydo-réduction, la cinétique chimique et la spectroscopie d'absorption UV-visible. Le deuxième problème porte sur la synthèse d'alcaloïdes par voie chimique et par voie biochimique. Il fait appel à de nombreuses notions de réactivité chimique et aux mécanismes associés, à la stéréochimie et à l'interprétation de données de RMN.

Le premier problème a vraisemblablement dérouté beaucoup de candidats. Certaines définitions de cours, comme la réaction associée à une constante d'acidité, ne sont sues que de façon trop vague. Les données présentées dans des graphiques et des tableaux, dont la plupart des questions proposaient l'interprétation, furent souvent succinctement ou maladroitement analysées et discutées. Certains candidats ne répondent qu'à une partie des questions et perdent ainsi de nombreux points, tandis que d'autres se lancent dans des discussions de plusieurs pages pour répondre à une sous-partie d'une seule question. Le jury tient à féliciter les candidats qui ont particulièrement réussi cette partie en utilisant, dans le contexte des données présentées, leurs connaissances de cours de façon efficace et rigoureuse. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats de porter une attention particulière à l'analyse de documents (graphiques, tableaux), de bien lire et de bien répondre à chacune des sous-parties de chaque question, et ce de façon efficace et concise, sans perdre de temps dans de longues discussions.

Pour le deuxième problème, nous rappelons aux candidats d'être particulièrement vigilants, dans l'écriture des mécanismes de réaction, aux flèches entre les étapes (étape équilibrée ou non), aux flèches de déplacements d'électrons et à l'utilisation des formules de Lewis. Même si nous notons que bon nombre de candidats connaissent parfaitement leurs mécanismes, des points sont encore perdus avec des écritures approximatives de certains desdits éléments, alors que le mécanisme semble bien connu. Certaines lacunes surprenantes se retrouvent dans un grand nombre de copies : par exemple, le calcul des nombres d'oxydation est très rarement réalisé avec succès. De même, l'écriture correcte de la structure d'un produit obtenu en fin de réaction quand le pH du milieu réactionnel est bien précisé n'est souvent pas au rendez-vous. Rappelons également qu'il est inutile d'écrire explicitement le mécanisme de réaction quand celui-ci n'est pas demandé, mais que toute réponse se doit d'être justifiée pour être prise en compte. Enfin, surtout en synthèse organique, avoir une vision d'ensemble de l'énoncé permet parfois d'être orienté

ou aidé dans le choix de la réponse. Nous encourageons les candidats à prendre le temps de lire, même brièvement, la globalité de l'énoncé avant de se lancer dans la résolution des questions.

Une majorité de candidats a choisi de commencer par le deuxième problème, n'abordant que succinctement, et parfois pas du tout, le premier problème. Le maximum des points a été attribué aux quelques très rares copies de candidats ayant abordé de façon convenable plus de la moitié de chaque problème, en moyenne ; la résolution exhaustive, avec une majorité de réponses correctes, du seul problème 2 (et à quelques occasions, du seul problème 1) n'a conduit qu'à des notes aux alentours de 12. Les meilleures copies font en général preuve d'une connaissance parfaite du cours, avec un bon sens chimique, et aussi une certaine capacité à traiter les questions de façon efficace et concise, conseils que nous ne pouvons que réitérer à l'intention des futurs candidats.

Les notes des candidats se répartissent selon les données du tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	85	6,89 %
$4 \leq N < 8$	489	39,66 %
$8 \leq N < 12$	498	40,39 %
$12 \leq N < 16$	134	10,87 %
$16 \leq N \leq 20$	27	2,19 %
Total	1233	100 %
Nombre de copies : 1233		
Note moyenne 8,44		
Écart-type : 3,25		

Premier problème

Les relations quantitatives entre structures moléculaires et propriétés physico-chimiques

Ce problème se compose de 4 sous-parties indépendantes. La première partie (Q1-Q9) est une introduction à l'approche de Hammett et propose son illustration sur la réactivité de benzoates d'éthyle substitués ; la deuxième partie (Q10-Q15) traite de l'acidité de phénols substitués ; la troisième partie (Q16-Q28) porte sur l'étude de la cinétique de formation de semicarbazones aromatiques, alors que la quatrième partie (Q29-Q40), globalement très peu abordée par les candidats, se concentre sur la réduction de molécules organiques aromatiques substituées dans le contexte de la théorie de Hammett.

P1.1. Les réponses sont très souvent incomplètes (moins de 3 exemples, oubli d'effets dans les exemples) : le maximum des points a très rarement été attribué.

P1.2. Il est préoccupant de trouver de si nombreuses copies indiquant que l'on travaille en conditions basiques, pour écrire juste en-dessous une hydrolyse ayant notamment comme produits un acide carboxylique... Le reste de la question, en particulier la lecture graphique, a été bien traité.

P1.3. Un classement des substituants par effets croissants (+I+M, +I-M, etc.), et selon leur famille (*p*, *m* et *o*), était attendu. Le jury salue l'effort de synthèse de plusieurs candidats.

P1.4. Il est attendu des candidats d'être précis quand ils suggèrent une méthode expérimentale : il ne suffisait évidemment pas de parler de mesure de pKa et/ou de titration pour avoir des points à cette question. La comparaison entre *meta* et *para* est plutôt bien abordée, mais peu de copies vont au bout du raisonnement en comparant la stabilité des bases conjuguées avec les formes mésomères adéquates.

P1.5. Trop de candidats oublient que l'atome d'azote ne peut pas dépasser la règle de l'octet et/ou se lancent dans des discussions fantaisistes. Peu de copies ont discuté la faiblesse de l'effet mésomère avec le substituant alkylammonium.

P1.6. La nature des paramètres est correctement identifiée pour une bonne moitié des copies ayant abordé la question, mais elle n'est que trop rarement correctement justifiée, et souvent de façon très vague.

P1.7. Les calculs demandés sont souvent bien réalisés, même si on note encore quelques erreurs d'étourderie. Pour la discussion sur les halogènes, un minimum d'explications était attendu (il ne suffisait pas de dire dans quel sens les paramètres variaient).

P1.8. Pour choisir parmi les différentes possibilités de substituant, on pouvait procéder par élimination, à partir des effets (déduits du signe de σ' et σ''), et par rapport aux valeurs du tableau, soit directement, soit à partir de substituants aux effets ou à la structure analogues. Très peu de candidats ont réussi cette question.

P1.9. La plupart des candidats ont bien attribué les axes, mais ont trop souvent oublié de discuter les différents domaines ainsi définis.

P1.10. On ne peut qu'être surpris d'entendre parler, pour une large majorité de candidats, de « très mauvaise corrélation » avec un coefficient de détermination de 0,983 et un tel alignement de points expérimentaux. Les meilleures copies ne s'y sont d'ailleurs pas trompées en général.

P1.11. Question traitée de façon très hétérogène : parfois correctement, en écrivant et en discutant la stabilité des bases conjuguées et les effets mésomères, ce qui a été valorisé ; parfois trop superficiellement, et dans trop de copies, de façon totalement erronée en concluant de $\rho > 1$ que le phénol était plus acide que l'acide benzoïque.

P1.12. Peu de copies proposent l'hypothèse d'additivité des effets qui menait après calcul à une valeur très proche de 7,75. Étrangement, la plupart des copies ayant abordé cette question font l'hypothèse d'une valeur moyenne des effets, ce qui conduit à un résultat très différent.

P1.13. Question bien traitée quand elle a été abordée, et quelques copies proposent une

explication satisfaisante quant à la réactivité particulière des groupements en « *ortho* » due à des interactions intramoléculaires.

P1.14. Question sans difficulté particulière abordée par quelques copies, et rarement avec succès. On attendait des candidats de remarquer que ces points ne se situaient pas sur la droite de la Figure 4 et d'en proposer une explication.

P1.15. Peu traitée ; l'écriture du DMSO est plutôt bien maîtrisée même si on retrouve quelques formules plutôt exotiques. Il nous apparaît utile pour les candidats de connaître les formules de Lewis de quelques solvants usuels.

P1.16. Les réactivités nucléophiles/électrophiles sont dans l'ensemble bien maîtrisées. La nucléophilie du carbone final de la semi-carbazide est souvent correctement justifiée à l'aide de l'écriture des formes mésomères possibles.

P1.17. Question de cours traitée par la plupart des copies ayant abordé le premier problème, mais de trop nombreuses erreurs d'étourderie dans l'écriture de k_{obs} (en particulier l'oubli de l'indice 0 pour la semi-carbazide) ont coûté des points à certains candidats.

P1.18. La loi de Beer-Lambert est plutôt bien connue. Le calcul est souvent abordé, et quand il l'est, la réponse trouvée est en général celle attendue.

P1.19. Question triviale en ayant bien traité la question précédente.

P1.20. Il ne suffisait pas de dire que l'absorbance variait linéairement en échelle logarithmique. Il s'agissait de bien démontrer le lien entre la quantité tracée et la concentration pour justifier correctement l'ordre 1, ce qui a été brillamment mené à bout dans quelques copies. On regrettera néanmoins de trop nombreuses valeurs de la constante de vitesse données sans unité.

P1.21. Question très peu abordée. Il convenait d'interpréter proprement le graphique de la Figure 9 en tenant compte des effets électroniques des substituants. Peu de copies ont réussi à trouver le coefficient de réaction pourtant explicitement donné sur le graphique

P1.22. Question rarement abordée malgré l'indication numérique de l'énoncé qui pouvait guider les étudiants dans la résolution de cette question.

P1.23./24. Questions corrélées qui sont très souvent abordées avec succès par les candidats, qui ont pour la plupart bien identifié les réactions mises en jeu.

P1.25. Il s'agissait de discuter quelle étape était la plus sensible aux effets électroniques sur le cycle, ce qui donné lieu à quelques bonnes réponses.

P1.26. Question rarement traitée, mais on a plaisir à trouver quelques bons raisonnements qui ont été valorisés.

P1.27./28. L'écriture de la vitesse de réaction à considérer est plutôt bien identifiée. Par contre, celle de l'AEQS sur $[4 - iR]$ est souvent incomplète et conduit donc à des résultats faux. La question a globalement été peu abordée, et aucune copie n'est arrivée à la réponse attendue. Néanmoins, chaque étape du raisonnement a été valorisée.

P1.29. Plusieurs réponses ont été acceptées dans les rares cas où la question a été traitée ; on trouve plaisir à constater quelques bonnes discussions.

P1.30. Il s'agissait de raisonner à partir de la Figure 11 et de la proximité du substituant avec les groupes concernés. Question peu traitée mais, le cas échéant, avec succès.

P1.31. Question très proche du cours peu abordée, et très souvent de façon incorrecte.

P1.32./33. Bien traitées quand abordées. Les formes radicalaires ont posé des problèmes à beaucoup de candidats (la règle de l'octet a très souvent été oubliée dans l'écriture de ces espèces).

P1.34. Il s'agissait de raisonner par rapport aux deux formes écrites dans les questions précédentes.

P1.35. Pour estimer les valeurs de ρ , il fallait utiliser l'expression trouvée en P1.31 et lire la pente par lecture graphique sur la Figure 12. On trouvait alors deux valeurs positives dont il convenait de discuter le signe et les valeurs absolues. Quasiment jamais traitée (même constat pour les questions suivantes).

P1.36. On pouvait raisonner par rapport à la P1.34.

P1.37. La forme supplémentaire correspondait à la réduction du substituant lui-même, ce qui explique la mauvaise corrélation avec les autres substituants non réactifs (question suivante).

P1.38. Il suffisait de déduire les valeurs par lecture graphique sur la Figure 12.

P1.39. On pouvait proposer un substituant « équivalent » Z chargé. De la valeur de E_0 déduite de P1.38, on pouvait estimer un sigma correspondant, très négatif.

P1.40. Dans cette question quasiment pas abordée, il s'agissait de résumer et de mettre brièvement en perspective les observations faites au fil du traitement de l'énoncé. Quelques très bonnes copies ont réussi à proposer des réflexions pertinentes.

Deuxième problème

Alcaloïdes – Biosynthèse et synthèse totale

Ce problème se compose de trois sous-parties indépendantes. Il traite de la synthèse de quelques alcaloïdes issus du métabolisme de la lysine, que ce soit par voie biosynthétique

dont les premières étapes sont étudiées (Première partie), ou par voie chimique, en s'intéressant à la synthèse totale de deux composés de cette famille, l'allosédamine (Deuxième partie) et la fawcettimine (Troisième partie).

P2.1. Deux possibilités de mécanisme ont été acceptées dans cette question : soit en commençant par l'activation du carbonyle, qui a été proposée par la plupart des candidats, soit en commençant par l'attaque de l'amine suivie de la protonation du carbonyle, trouvée plus rarement. Quelques propositions fantaisistes ont aussi été relevées, mais dans l'ensemble cette question a été très bien traitée. Attention néanmoins aux points déjà soulevés concernant l'écriture des mécanismes en chimie organique (flèches, sens de déplacement des électrons, etc.).

P2.2. La plupart des copies proposent des réponses satisfaisantes. Néanmoins, trop de candidats se perdent dans des détails inutiles et de longues discussions sur les phénomènes mis en jeu, à l'aide, parfois, de multiples schémas de diagrammes binaires. Pour ce type de question de cours, une réponse claire et concise en quelques lignes permettait d'obtenir les points.

P2.3. Toute configuration absolue doit être justifiée, à l'aide d'un arbre ou d'un ordre de priorité sur la molécule. Toutes les réponses non justifiées n'ont pas été prises en compte. Le produit de la condensation est en général bien identifié (il suffisait d'adapter le mécanisme du schéma 2), même si certaines copies effectuent la condensation au niveau du phosphate... Par contre, alors que cela était clairement précisé, il est assez surprenant de ne trouver quasiment aucune bonne réponse quant à la forme présente à pH=7. Il n'était pas attendu des candidats de discuter la protonation du cycle et du phosphate de [5], mais au moins de constater que la lysine ayant réagi contenait deux groupes dont les pKa étaient donnés dans l'énoncé et qu'il fallait remettre ces valeurs dans le contexte de ses connaissances.

P2.4. Question correctement abordée dans l'ensemble, même si quelques candidats ne font pas apparaître de carbanion suite à la décarboxylation.

P2.5. Le mécanisme n'était pas attendu ; une phrase ou deux d'explications sont par contre toujours bienvenues. Pour trouver le bon site de protonation, on pouvait s'aider des produits attendus qui étaient mentionnés. Bien traité.

P2.6. On entendait par « une étape », la réaction directe entre deux molécules seulement ([7] et une molécule d'eau) : il ne s'agissait pas de faire figurer plusieurs transferts d'électrons simultanés. La question a posé problème à de nombreux candidats.

P2.7. Le calcul des nombres d'oxydation du carbone est à revoir, car rares sont les copies à le faire correctement. On pouvait aussi très bien écrire la demi-équation d'oxydo-réduction à partir des formules brutes. La plupart des candidats ont à juste titre proposé la cyclisation rapide de [3] qui empêchait la deuxième oxydation de se produire.

P2.8. Plusieurs justifications du groupe carbonyle impliqué ont été acceptées ; malheu-

reusement, celui-ci n'a été identifié avec succès que par environ la moitié des candidats ayant abordé la question.

P2.9. Plutôt bien traitée, la définition de la tautomérie semble bien maîtrisée.

P2.10. Un certain nombre de candidats parlent de « retro-imination » ou de « réaction inverse du Schéma 2 », ce qui ne convient pas.

P2.11. Très peu de copies font le bon raisonnement : il fallait voir que le passage par la cadavérine faisait perdre toute régiosélectivité.

P2.12. Question traitée de façon très approximative. On pouvait raisonner par analogie avec l'addition électrophile des halogénures d'hydrogène sur les alcènes, et à partir de la structure de [17] avec fixation de l'iode. Par contre, les candidats proposant la déprotonation de Boc par Br^- qui agirait en tant que base ont été sanctionnés, tout comme ceux qui n'ont pas fourni d'explication à la formation du 2-méthylpropène. Pour ce genre de questions, le jury recommande aux candidats d'analyser l'ensemble des données de l'énoncé et de les remettre dans le contexte de leurs connaissances afin d'émettre des propositions raisonnables.

P2.13./14. De très nombreuses erreurs dans l'interprétation des données de RMN, mais un nombre significatif de bonnes copies proposent un raisonnement tout à fait qualitatif et arrivent au bon résultat. On peut conseiller aux futurs candidats de raisonner, dans ce genre de question, par étape et/ou par élimination, en regardant successivement le nombre de 1H couplés, le déblindage, et les constantes de couplage. Rappelons également que toute attribution non justifiée, même si elle est correcte, n'est récompensée que par un nombre minimal de points.

P2.15. Trop de mauvaises réponses pour cette question de cours sur la formation d'un époxyde à partir d'un alcène.

P2.16. Bien traitée. Il faut néanmoins bien penser à préciser quel groupe est ainsi protégé.

P2.17. L'organomagnésien est en général bien trouvé, il convient toutefois d'être particulièrement vigilant au nombre d'atomes de carbone.

P2.18. Bien abordée et bien traitée. On trouve parfois des formules de Lewis du substituant MeSO_2 assez fantaisistes.

P2.19. Beaucoup de bonnes réponses qui proposaient une séquence en trois étapes.

P2.20. Les déprotections sont en général bien identifiées, la nécessité de se placer à $\text{pH} = 10$ l'est moins, et peu de candidats pensent à justifier la formation de CO_2 et de 2-méthylpropène.

P2.21. Comme pour la question 2.19, on a plaisir à trouver de nombreuses copies propo-

sant une séquence cohérente de réactions.

P2.22. La métathèse est souvent abordée, même si la nature de [27] est rarement justifiée en détails, ce qui a mené à une distribution partielle de points.

P2.23. Aucune bonne réponse n'a été relevée. On pouvait regarder en particulier la stabilité du sous-produit issu de la déprotection.

P2.24. L'élimination est globalement bien identifiée par les copies ayant abordé la question, mais trop de copies proposent une substitution nucléophile très improbable avec un tel alcoolate encombré.

P2.25. La réaction de Diels-Alder est bien reconnue. L'espèce réagissante appauvrie en électrons obtenue à partir de l'acétal n'a jamais été identifiée.

P2.26. Compte tenu des proportions en produits indiquées dans le schéma 7, on attendait plutôt des candidats de réfléchir sur la régiosélectivité plutôt que sur le produit résultant d'une approche de l'autre côté, qui aurait mené à un mélange racémique.

P2.27. Question unanimement abordée et bien traitée par la grande majorité des copies, les deux réponses principales possibles ayant été prises en compte.

P2.28. Le mécanisme de formation de l'énone est plutôt bien connu, et un nombre conséquent de candidats ont identifié la structure correspondant aux données de RMN avec succès. Il s'agissait de raisonner principalement par rapport au nombre d'insaturations et au déplacement chimique de 2,28 ppm du méthyle terminal.

P2.29. Bien traitée dans l'ensemble.

P2.30. Un faible nombre de candidats proposent la formation de l'anion engendré à partir de [39]. Certaines copies ont proposé l'addition de l'amidure sur la cétone ; cela est incorrect.

P2.31. La réactivité des énonés est bien connue.

P2.32. Même si la plupart des réponses sont incomplètes, les différentes étapes sont plutôt bien reconnues et discutées. La réactivité du DBU est elle-aussi bien abordée dans les meilleures copies.

P2.33. La réduction d'un ester cyclique (lactone) a semble-t-il posé beaucoup de problèmes aux candidats. Souvent, la molécule [44] n'est pas recopiée correctement. La relation entre le nombre d'hydrures nécessaires et le nombre d'équivalents de LiAlH_4 a elle aussi posé problème. Les meilleures copies sont néanmoins arrivées aux bons résultats.

P2.34. Bien traitée pour les rares candidats ayant abordé cette fin de problème. Il s'agissait d'identifier une substitution nucléophile intramoléculaire.

P2.35. Très bien traitée dans l'ensemble, de nombreuses réponses ayant été acceptées pour la formation des alcools à partir des esters.

P2.36. Le jury a eu plaisir à trouver de nombreuses bonnes réponses, souvent bien justifiées. Attention toutefois à l'écriture du substituant NO_2 chargé respectant la règle de l'octet pour l'azote.

P2.37. Question très rarement abordée, mais l'énol intermédiaire a été reconnu par quelques copies.

P2.38. Comme à la fin de la première partie, les candidats ont des difficultés à analyser la stéréosélectivité de ce genre de synthèse totale. Très peu de bonnes réponses parmi les copies où cette ultime question a été traitée.