

Épreuve écrite de Chimie Ulm 2017 (PC)

Durée : 6 heures

Membre du Jury : Anne-Sophie BERNARD, Valérie ALEZRA

---

Cette épreuve intéresse les élèves ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm.

315 candidats ont passé l'épreuve ; la moyenne est de 9,66/20 et l'écart-type de 3,72.

### **Remarques générales :**

Le sujet comportait deux parties indépendantes : la première partie s'intéressait à la synthèse totale de la (+)-gelsemine ; la seconde partie portait sur l'étude des couplages scalaires, du dihydrogène aux protéines. L'esprit de cette épreuve est d'étudier en profondeur quelques domaines de la chimie à l'aide des outils acquis en CPGE PC\*.

Les deux parties n'étaient pas de poids équivalents dans la notation ; la seconde partie à dominante chimie générale était plus difficile et plus longue, et représentait donc plus de points. L'importance de cette partie de chimie générale dans le sujet avait pour but à la fois de refléter l'équilibre des programmes de classes préparatoires et de valoriser des compétences indispensables dans le paysage de la chimie moderne. Nous soulignons combien il est important pour les candidats de ne pas se contenter d'aborder une seule partie. Toutes les meilleures copies ont ainsi traité de façon approfondie les deux parties.

### **Remarques spécifiques :**

#### Première partie : synthèse de la (+)-gelsemine

Cette partie avait pour objectif de faire réfléchir les candidats sur une synthèse totale énantiosélective. L'étape assurant l'énantiosélectivité était une réaction de Diels-Alder organocatalysée.

Dans un premier temps, cette étape était étudiée, d'abord sur un modèle, puis sur le composé utilisé pour la synthèse de la (+)-gelsemine. Cette partie faisait appel à la fois à des notions de Huckel pour expliquer les sélectivités de la réaction de Diels-Alder (régiosélectivité et stéréosélectivité), et à des notions de synthèse asymétrique.

Dans un second temps, la synthèse de la (+)-gelsemine était détaillée. Diverses réactions issues du programme de CPGE PC\* étaient ainsi abordées, telles que les réductions chimiosélectives, la réaction de Wittig, la réaction d'aldolisation, etc...

D'autres réactions étaient également abordées et leurs mécanismes demandés, et il était attendu des candidats de proposer quelque chose de cohérent par analogie avec les réactions du programme.

Cette partie chimie organique a été traitée par la plupart des candidats qui ont abordé la majorité des questions.

#### Partie 1.1 :

Le début de cette partie concernait les orbitales frontières. Il était très classique et a été globalement bien traité. Le mécanisme de la synthèse de l'oxazolidine n'a été que peu trouvé, alors qu'il est analogue à la formation d'un acétal. Le fait que l'azote est plus nucléophile que l'oxygène n'est manifestement pas maîtrisé et les prototropies sont souvent écrites sans l'utilisation de flèches courbes. L'emploi des formes mésomères dans un mécanisme est souvent délaissé ; par exemple, un carbocation en alpha d'un oxygène est rarement écrit stabilisé par l'existence d'une forme oxonium. L'écriture d'un mécanisme réactionnel se doit pourtant de respecter un formalisme rigoureux. De façon générale, le jury regrette que de nombreux candidats ne maîtrisent pas correctement les notions de diastéréosélectivité et d'énantiosélectivité. En particulier, le rapport de diastéréoisomères, lors d'une réaction diastéréosélective racémique ne peut en aucun cas être déterminé grâce à des pouvoirs rotatoires. L'impression du jury est que les candidats n'ont pas vraiment compris le fonctionnement de l'utilisation, dans ce cas, d'une oxazolidine comme organocatalyseur chiral.

#### Partie 1.2 :

Cette sous-partie débutait par une analyse RMN qui a été généralement bien réalisée. La suite du problème faisait intervenir des réactions du programme et des réactions plus complexes pour lesquelles les candidats étaient guidés par des formules brutes ou des composés donnés. On peut regretter que souvent les candidats proposent une structure pour un composé qui ne corresponde pas à la formule brute donnée. En ce qui concerne les réactions du programme, la réaction de Wittig paraît peu maîtrisée. La plupart des questions de cette sous-partie ont été abordées, les mêmes questions ont été réussies par la majorité des candidats, les questions plus dures comme les mécanismes de la fin du problème ont été beaucoup moins bien traitées. Il est dommage de voir parfois des erreurs grossières pour les structures de Lewis de l'ozone ou du chlorure de diéthylaluminium. A la fin de cette partie, on revenait sur l'énantiosélectivité et seuls quelques candidats ont été capable de proposer une synthèse de la (-)-gelsemine.

### Seconde partie : Couplage scalaire, du dihydrogène aux protéines

La seconde partie du sujet avait pour but de mobiliser un ensemble de connaissances en chimie-physique pour appréhender *in fine* des questions d'actualité en chimie biophysique. Le sujet proposait d'accompagner les candidats dans la construction d'un outil, la rationalisation des couplages scalaires spin-spin, à partir du programme PCSI-PC. Cet outil était ensuite exploité dans le contexte de la thermodynamique de macromolécules : les protéines.

Construite de manière très progressive, cette partie abordait des notions de chimie théorique, de RMN, jusqu'à des problématiques de conformation des acides aminés dans les protéines. Elle permettait de comprendre la courbe de Karplus et d'appréhender *in fine* des problèmes de thermodynamique des protéines.

Afin que l'ensemble de cette partie de chimie générale puisse être abordé sans blocage, des formules étaient régulièrement proposées au candidat. A noter qu'à l'exception d'une question de dénombrement, cette partie ne posait *a priori* aucune difficulté calculatoire. Il n'était question que d'équations du second ordre à une inconnue et de systèmes de deux ou trois équations à deux ou trois inconnues. Cette partie a été lue par la majorité des candidats mais seules quelques questions et toujours les mêmes ont été traitées. La troisième sous partie concernant le couplage scalaire spin-spin dans les protéines n'a été abordée que par les meilleures copies. Bien qu'originale, cette partie faisait surtout appel à du sens chimique et pouvait être traitée en quasi-totalité sans avoir résolu, ni même abordé, les parties précédentes.

#### Partie 2.1 :

Le début de cette sous-partie concernait le diagramme orbitalaire de la molécule HD et relevait du cours. Ce début a été globalement bien traité, hormis parfois la détermination de S et de  $\beta$ . Le jury regrette ici que la résolution d'un système de 2 équations linéaires à 2 inconnues ne soit pas maîtrisé. La suite de cette partie abordait d'autres problématiques telles que la matrice de densité de charge et d'ordre de liaison, le couplage de Fermi et l'effet Zeeman. Les réponses à ces questions ont été beaucoup moins pertinentes, les questions d'ordre qualitatif étant souvent assez décevantes.

#### Partie 2.2 :

Le début de cette sous-partie concernait le diagramme orbitalaire de l'éthane et la conformation de la molécule. Ceci a été traité par la majorité des candidats. En revanche, le lien entre la conformation et le diagramme orbitalaire n'a pas été compris. La suite de cette sous-partie permettait de redémontrer de façon qualitative la courbe de Karplus mais ceci n'a pas été compris et très peu abordé.

#### Partie 2.3 :

Cette partie a été très rarement traitée. Elle utilisait la relation de Karplus de la sous-partie précédente pour aborder des problèmes de conformations d'acides aminés dans des protéines. Seules les questions calculatoires (équations du second degré ou démonstrations mathématiques) ont été abordées, toute la partie concernant les micro-états étant laissée de côté. Les candidats sont ainsi passés à côté de la finalité du sujet.

De façon générale, le jury attend des candidats qu'ils améliorent le traitement des questions portant sur les analyses dimensionnelles et sur les applications numériques. Ces dernières ne sont pas souvent abordées et quand elles le sont, le résultat n'est pas analysé, ni mis en perspective. C'est pourtant un point essentiel pour tout scientifique. Enfin, les candidats devraient faire l'effort d'aborder les parties qualitatives faisant appel à un raisonnement fondé sur le sens chimique, le barème étant conçu pour mettre en valeur des réponses intelligentes à ces questions qui mettent en évidence les qualités recherchées par le jury.