

ECOLES NORMALES SUPERIEURES

CONCOURS D'ADMISSION 2023

JEUDI 20 AVRIL 2023

08h00 - 14h00

FILIERE PC - Epreuve n° 7

CHIMIE B (U)

Durée : 6 heures

***L'utilisation des calculatrices n'est pas
autorisée pour cette épreuve***

Le sujet comprend 25 pages numérotées de 1 à 25.

* * *

Début du sujet

Les parties 1 et 2 sont totalement indépendantes. Si au cours de l'épreuve un-e candidat-e repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il-elle le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il-elle est amené-e à prendre. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite du titre de chaque partie.

Les questions portant une étoile (*) demandent l'écriture d'un mécanisme réactionnel. Un soin particulier est attendu dans l'écriture de ces mécanismes; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R''... en précisant la simplification effectuée).

Des données pertinentes pour les différentes parties sont fournies en annexe à la fin du sujet.

1 Première partie : Synthèse stéréosélective de l'ingénol

Cette partie représente environ 50% du total des points.

L'ingénol **33** (représenté sur la figure 1), un diterpène, a été isolé pour la première fois de la plante *Euphorbia ingens* par Hecker et ses collaborateurs en 1968. L'architecture complexe de la molécule d'ingénol a été révélée par analyse d'un de ses cristaux à l'aide de rayons X. Celle-ci présente un certain nombre de caractéristiques notables, notamment quatre cycles (dont un cyclopropane), huit stéréocentres (cinq contigus, un quaternaire) dont un groupement hydroxyle quaternaire particulièrement encombré. Cependant, on peut dire que la caractéristique la plus unique de l'ingénol est son noyau trans-bicyclo[4.4.1]undécane : ce système cyclique ponté « in/out » crée une contrainte angulaire importante dans la molécule.

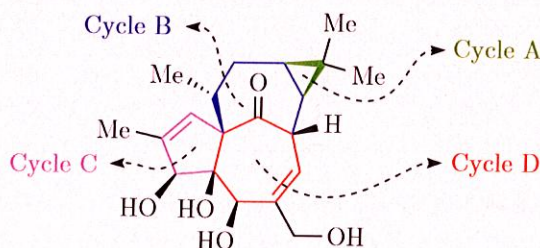


FIGURE 1 – Structure de l'ingénol **33**

- Q. 1.** Donner le descripteur stéréochimique du groupement hydroxyle quaternaire en justifiant votre réponse.
- Q. 2.** Quels sont les cycles impliqués dans le noyau trans-bicyclo[4.4.1]undécane? Expliquer simplement l'appellation « in/out » pour ce système cyclique.

1.1 Construction du cycle A

On s'intéresse dans cette partie du problème à la synthèse stéréosélective de l'ingénol réalisée par John L. Wood et ses collaborateurs en 2004, qui permet d'obtenir l'ingénol en 40 étapes à partir du composé **1** disponible commercialement. La première partie de la synthèse est présentée sur la figure 2.

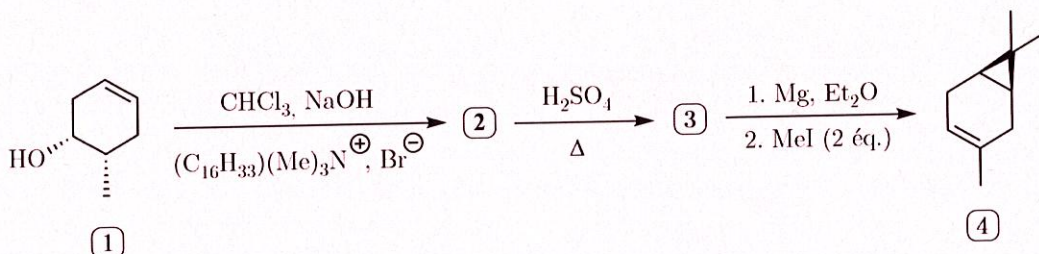


FIGURE 2 – Schéma réactionnel de construction du cycle A

Lors de la transformation **1** → **2**, une espèce appelée carbène, possédant un carbone porteur d'une lacune électronique et d'un doublet non liant, est formée intermédiairement. Ce carbène est obtenu en deux étapes élémentaires à partir du chloroforme CHCl_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH selon l'équation de réaction :



Q. 3. (*) Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du carbène CCl_2 . Quel est le rôle du sel d'ammonium quaternaire $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Me}_3\text{NBr}$?

Afin de comprendre la transformation mise en jeu ici et de déterminer la structure du composé **2**, on s'intéresse aux orbitales moléculaires des réactifs intervenant dans cette transformation. Le diagramme des orbitales moléculaires du dichlorocarbène CCl_2 est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment Cl_2 et le fragment C. Le diagramme résultant est donné sur la figure 3.

Q. 4. Donner l'allure de chacune des orbitales du fragment Cl_2 (on considérera que les orbitales σ_z et σ_z^* ne proviennent que des interactions entre les orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de chlore) et celles des orbitales du fragment C.

Q. 5. Indiquer la symétrie de chacune de ces orbitales de fragment par rapport aux plans (zOx) et (xOy). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant le symbole S pour symétrique et A pour antisymétrique. Conclure alors sur le nombre d'interactions orbitales à prendre en compte pour le construire le diagramme des orbitales moléculaires de CCl_2 . Préciser le nombre d'orbitales de fragments interagissant à chaque fois.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à 5 orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la figure 3.

Q. 6. Identifier à quelle OM du diagramme de la figure 3 correspond chacune des quatre OM représentées sur la figure 4.

Q. 7. Identifier l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) du dichlorocarbène, puis donner la représentation schématique de la HO et celle de la BV du réactif **1** que l'on modélisera par l'éthène.

Q. 8. Après avoir rappelé l'énoncé du théorème de Fukui, indiquer les interactions orbitales favorables à considérer lors de la réaction entre **1** et le dichlorocarbène CCl_2 . Dédurre de ces interactions la structure du composé **2**. D'où provient la stéréosélectivité de cette transformation ?

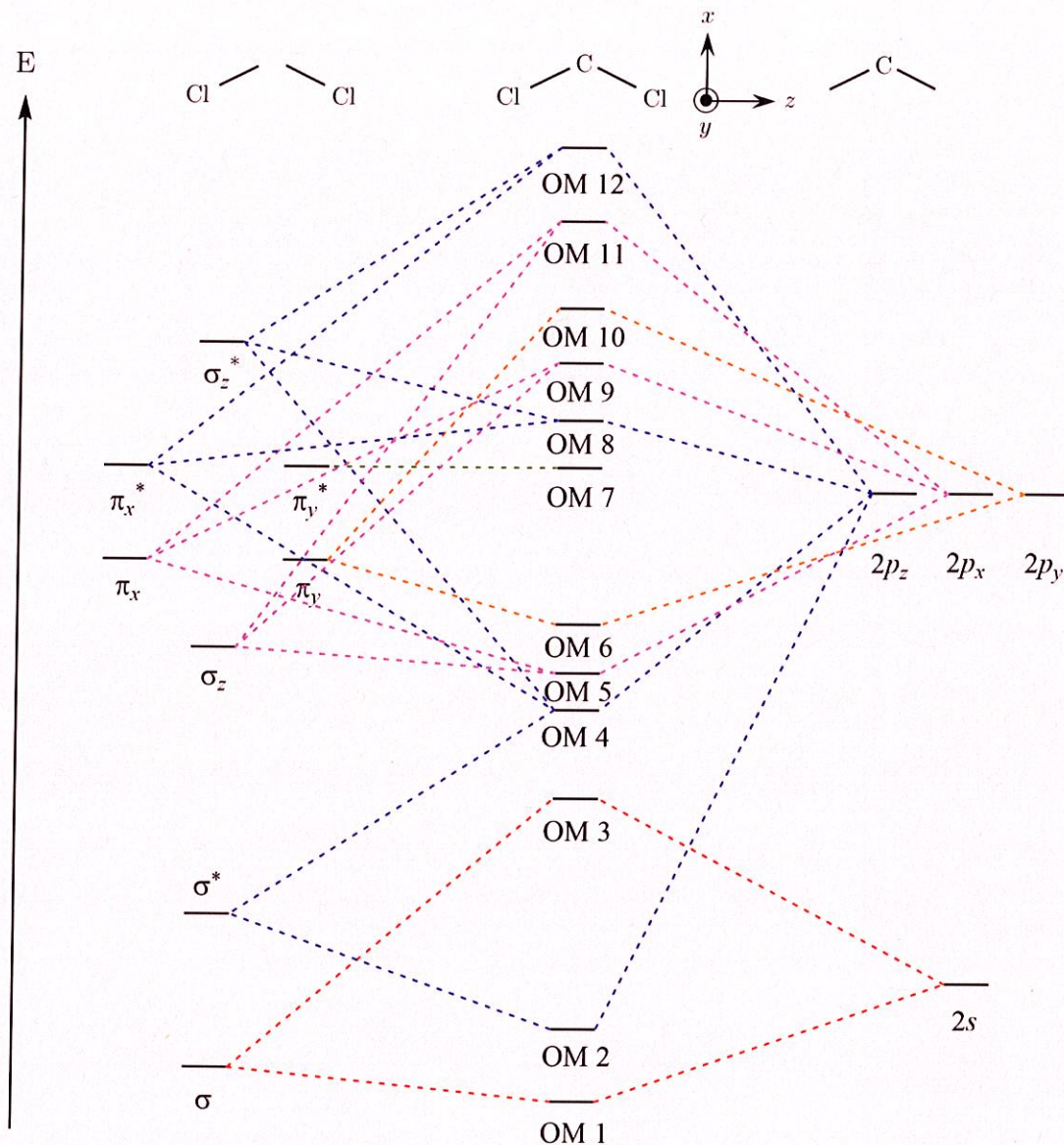


FIGURE 3 – Diagramme des orbitales moléculaires de valence de CCl_2

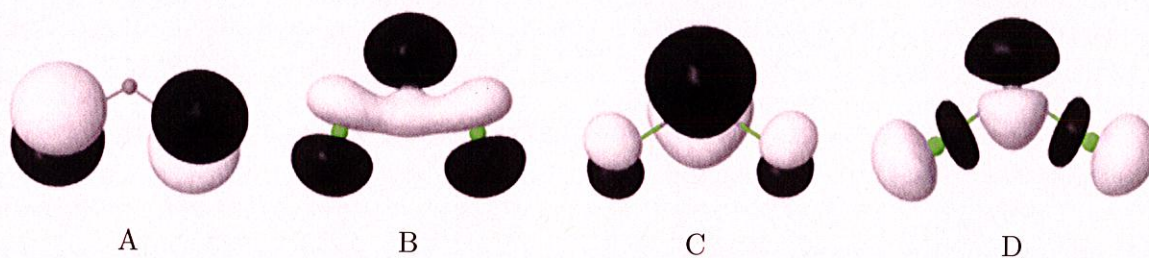


FIGURE 4 – Allure de quatre orbitales moléculaires de CCl_2

Q. 9. (*) Donner la structure du composé **3** ainsi que le mécanisme réactionnel conduisant à son obtention. Justifier la régiosélectivité. Quel est l'intérêt de chauffer fortement lors de cette transformation ?

Q. 10. Expliquer le rôle du magnésium dans l'étape **3** \rightarrow **4**.

1.2 Construction du cycle B

L'installation du cycle A étant réalisée, la synthèse se poursuit selon le schéma réactionnel présenté sur la figure 5 afin de construire le cycle B en 5 étapes à partir du composé 4.

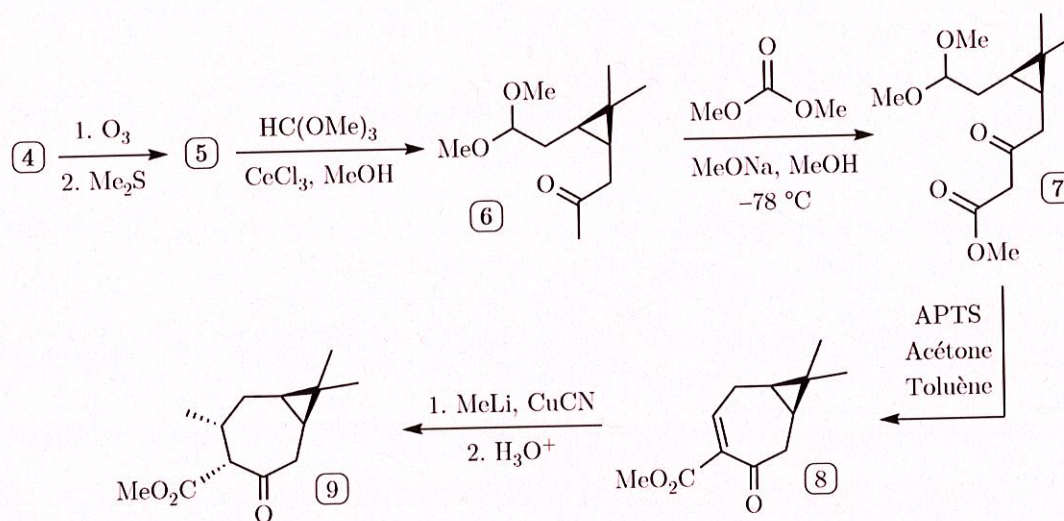


FIGURE 5 – Schéma réactionnel de construction du cycle B

- Q. 11.** Proposer une structure de Lewis pour l'ozone O₃ sachant qu'elle n'est pas cyclique. Est-ce une molécule polaire ?
- Q. 12.** Sachant que le spectre infrarouge du composé 5 présente une large bande de vibration autour de 1730 cm⁻¹, une bande autour de 2740 cm⁻¹ et pas de bande remarquable autour de 1650 cm⁻¹, proposer une structure pour le composé 5. À quelle transformation connue s'apparente cette étape ?
- Q. 13.** Quelle transformation réalise-t-on dans l'étape 5 → 6 ? Quel est le rôle du chlorure de cérium (III) CeCl₃ ? Pourquoi préfère-t-on ici cette méthode à la méthode usuelle de protection des fonctions carbonyles ?
- Q. 14.** (*) Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du composé 7. Commenter le choix de la base et la température du milieu réactionnel.
- Q. 15.** (*) On rappelle que l'APTS est l'acide paratoluènesulfonique. Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de 8. Quel est le rôle de l'acétone dans cette transformation ?
- Q. 16.** (*) Montrer que le composé 8 possède trois sites électrophiles. En déduire alors le mécanisme réactionnel pour l'obtention du composé 9 (on ne fera pas intervenir le composé CuCN). Justifier précisément la stéréosélectivité observée.

1.3 Construction du cycle C

Le cycle C est ensuite installé sur la molécule 9 par la séquence réactionnelle donnée sur la figure 6.

- Q. 17.** Proposer une séquence réactionnelle en plusieurs étapes permettant l'obtention du composé 10 à partir du composé 9. Vous préciserez pour chaque étape les conditions réactionnelles envisagées.
- Q. 18.** Donner la structure du composé 11. Par quoi aurait-on pu remplacer la pyridine ?

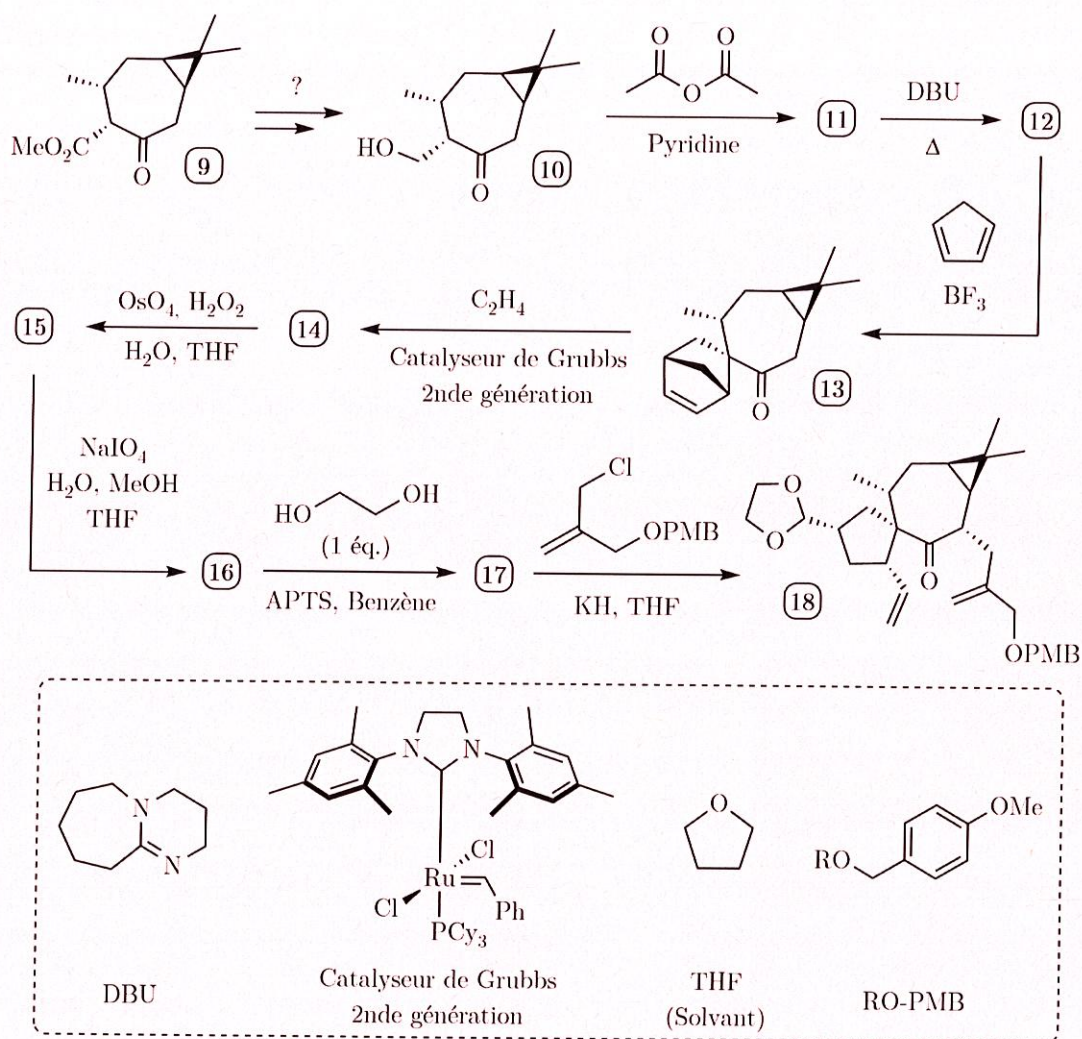


FIGURE 6 – Construction du cycle C et aménagement fonctionnel pour la formation du cycle D

Q. 19. (*) Le 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène (DBU) est une base de $pK_a = 11,5$. Quel est l'atome d'azote responsable de sa basicité? Donner alors la structure du composé **12** ainsi que le mécanisme réactionnel conduisant à son obtention.

La description du spectre RMN ^1H de **12** est la suivante : δ 6.07 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.06 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 2.69 (dd, $J = 13, 7.0$ Hz, 2H), 2.33 (m, 1H), 1.63 (m, 2H), 1.04 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.66 (td, $J = 9.0, 7.0$ Hz, 1H), 0.57 (td, $J = 9.0, 7.0$ Hz, 1H).

Q. 20. Attribuer chacun des signaux du spectre RMN au(x) proton(s) correspondant(s) de **12**. Quelle devrait théoriquement être la multiplicité du signal à 2,33 ppm ?

Q. 21. Comment s'appelle la transformation **12** \rightarrow **13**? Quel est le rôle de BF_3 ?

Q. 22. Donner la structure de tous les stéréoisomères de **13** qui auraient pu se former au cours de cette réaction. Justifier avec précision l'obtention majoritaire de **13** par rapport à ses stéréoisomères.

Q. 23. La transformation **13** \rightarrow **14** est une réaction de métathèse dont les caractéristiques sont décrites dans le document 1 en annexe. Donner la structure du composé **14**. Quel facteur thermodynamique favorise la réaction dans ce sens? Faut-il mieux travailler à haute pression en éthylène ou à basse pression pour maximiser le rendement de cette réaction ?

Q. 24. Sachant que seule la double liaison la plus dégagée stériquement du composé **14** est réactive en présence de tétraoxyde d'osmium et d'eau oxygénée, donner la structure des composés **15**, **16** et **17**. Quel est le rôle de l'eau oxygénée ?

Q. 25. (*) Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **18** à partir de **17**. Justifier la stéréosélectivité observée.

1.4 Construction du cycle D et aménagement fonctionnel du cycle C pour l'introduction des groupements hydroxyles

L'aménagement fonctionnel étant réalisé, la molécule **18** est prête pour la réaction clef de cette synthèse permettant l'obtention efficace du cycle D. Quelques aménagements fonctionnels supplémentaires du cycle C sont aussi réalisés afin de préparer la fin de la synthèse. Ces étapes sont précisées sur la figure 7.

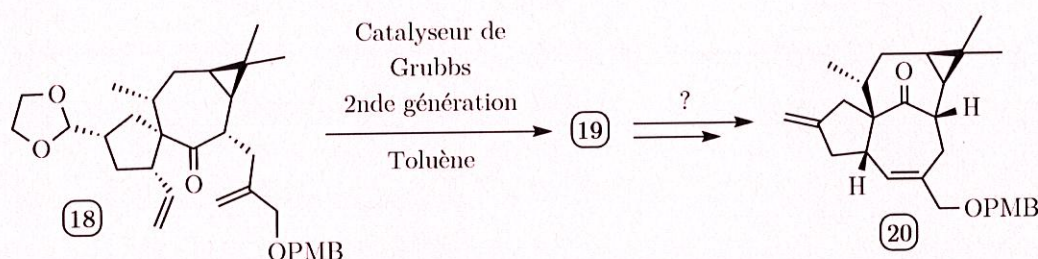


FIGURE 7 – Construction du cycle D et aménagement fonctionnel du cycle C

Q. 26. Donner la structure du composé **19**. Cette réaction a été réalisée par les auteurs dans des conditions de haute dilution. Proposer une explication.

Q. 27. Proposer une séquence réactionnelle en plusieurs étapes pour l'obtention du composé **20** à partir du composé **19**. On supposera pour cela que la cétone à l'intérieur du cycle B, du fait de son encombrement stérique particulièrement important, est insensible à des conditions de réduction.

1.5 Installation des fonctions oxygénées des cycles C et D

Tous les cycles de la molécule d'ingénol sont maintenant construits. Elle présente cependant de nombreuses fonctions oxygénées qui ne sont pas encore installées sur le squelette de la molécule **20**. L'objectif des réactions de cette partie est la mise en place de ces fonctions, d'autant plus compliquée qu'elles sont contigües sur la molécule. La synthèse se poursuit selon le schéma présenté en figure 8.

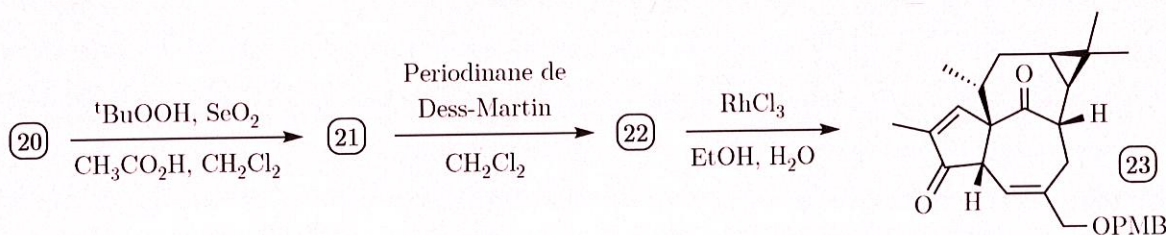


FIGURE 8 – Installation d'une première fonction oxygénée

Q. 28. Des informations sur l'oxydation allylique par les dérivés du sélénium sont proposées dans le document 2 en annexe. Recopier puis compléter le mécanisme réactionnel de cette réaction par les flèches mécanistiques manquantes.

Q. 29. Donner la structure du composé **21**. Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction.

Q. 30. Le périodinane de Dess-Martin est un oxydant classique utilisé en chimie organique. Sa structure ainsi que celle de son réducteur correspondant sont données sur la figure 9. Quelle est la géométrie autour de l'atome d'iode ? Le nombre d'oxydation de l'iode dans ce composé est de +V. Justifier ce résultat.

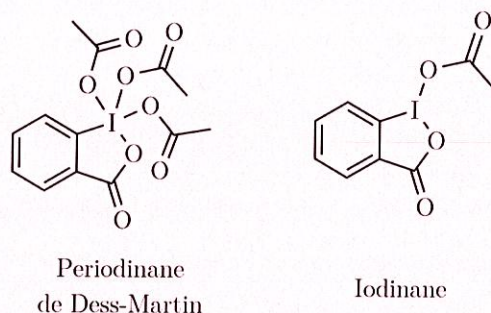


FIGURE 9 – Structure du périodinane de Dess-Martin et de son réducteur correspondant

Q. 31. Sachant que le spectre infrarouge de **22** ne laisse apparaître aucune bande large autour de 3500 cm^{-1} , en déduire alors sa structure. Donner l'équation équilibrée de la transformation de **21** en **22**.

Q. 32. La transformation réalisée lors de l'étape **22** \rightarrow **23** est une isomérisation de la fonction alcène catalysée par le complexe RhCl_3 . Quelle est la force motrice de cette réaction ?

L'objectif est maintenant d'oxyder la position en α de la cétone nouvellement formée afin d'obtenir le groupement hydroxyle correspondant. Cette transformation se déroule en une seule étape donnée sur la figure 10.

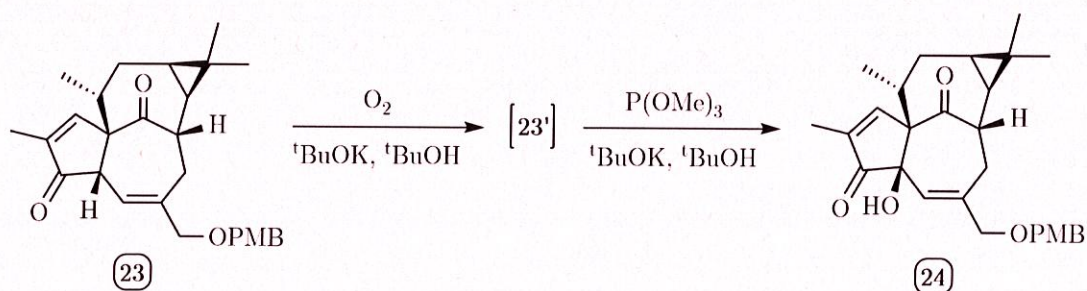


FIGURE 10 – Installation d'une fonction hydroxyle en α d'une cétone

Q. 33. (*) La transformation de **23** en **24** passe par un intermédiaire **23'** non isolé qui présente une fonction peroxyde ROOH . Proposer une structure pour l'intermédiaire **23'** ainsi qu'un mécanisme réactionnel pour sa formation à partir du composé **23**.

Q. 34. (*) La fonction peroxyde de **23'** est ensuite réduite par le phosphite de triméthyle $\text{P}(\text{OMe})_3$ pour donner l'alcool **24** et le triméthylphosphate $\text{O}=\text{P}(\text{OMe})_3$. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape.

Il ne reste maintenant plus qu'un groupe hydroxyle à installer sur la molécule **24**. Les conditions réactionnelles correspondantes sont proposées en figure 11. La molécule **25** est ensuite transformée en **26** par des étapes auxquelles on ne s'intéressera pas ici.

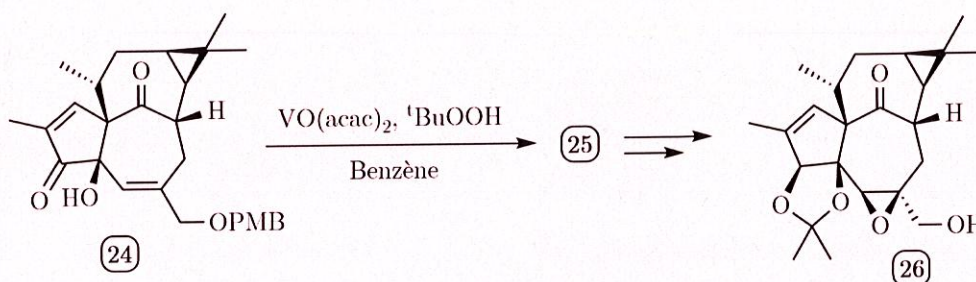


FIGURE 11 – Aménagement fonctionnel de la molécule **24**

Q. 35. Le ligand acétylacétonate, abrégé « acac », est la base conjuguée de la penta-2,4-dione. Représenter ce ligand et indiquer par combien de centres il peut se lier à un atome métallique.

Le cycle catalytique simplifié de la transformation **24** → **25** est proposé en figure 12.

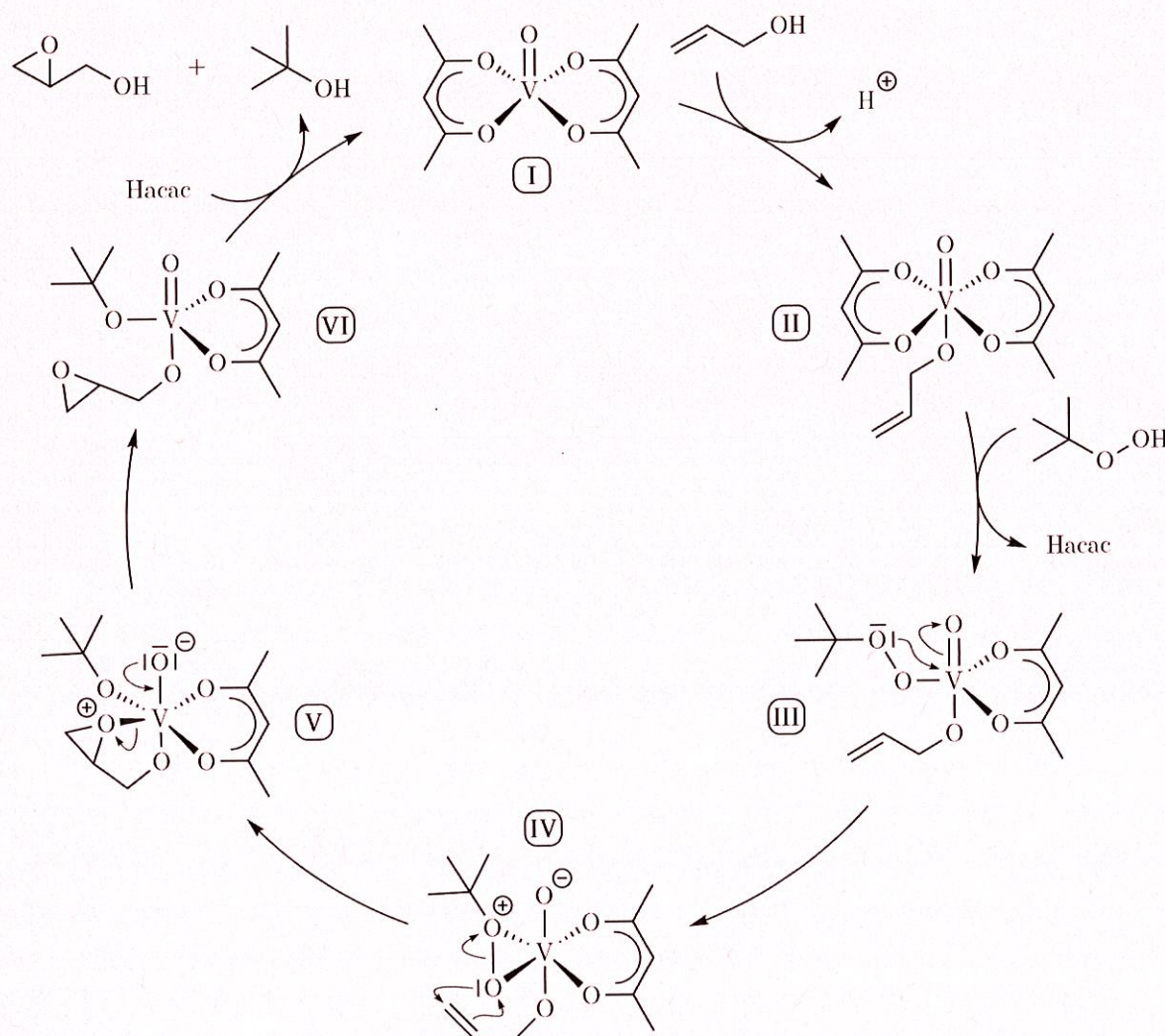


FIGURE 12 – Cycle catalytique de l'oxydation des alcènes par un complexe de vanadium

Q. 36. Sachant que dans le complexe I le vanadium est présent au nombre d'oxydation +IV, déterminer le nombre d'oxydation du vanadium dans chacun des autres complexes II, III, IV, V et VI.

Q. 37. Donner la structure du composé **25** en précisant sa stéréochimie. Expliquer d'où proviennent la chimiosélectivité et la stéréosélectivité observées lors de cette réaction.

1.6 Fin de la synthèse et obtention de l'ingénol

Les dernières étapes de finalisation de la synthèse de l'ingénol sont proposées sur les figures 13 et 14.

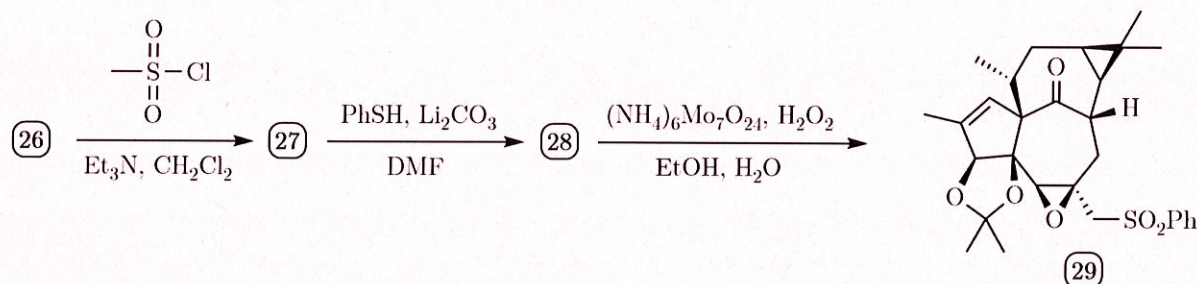


FIGURE 13 – Aménagement fonctionnel de l'alcool primaire

Q. 38. (*) Donner la structure des composés **27** et **28** ainsi que le mécanisme de leur formation. Quel est le rôle de Li_2CO_3 ?

Q. 39. La transformation de **28** en **29** est une réaction d'oxydation de la fonction sulfure RSR' en fonction sulfone $\text{RSO}_2\text{R}'$. Quels sont les rôles respectifs de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et de H_2O_2 ?

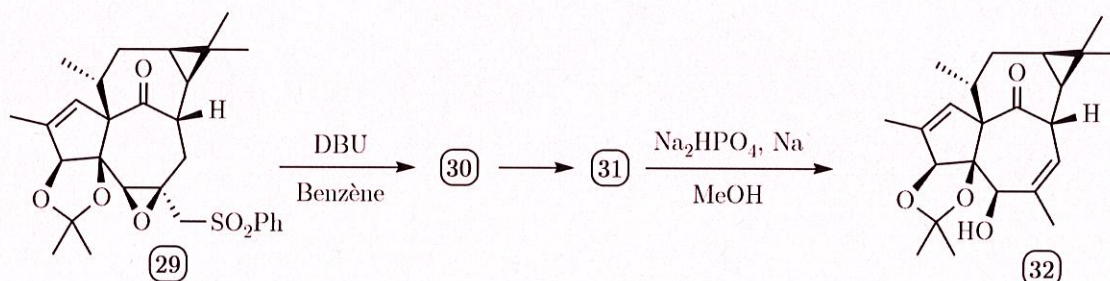


FIGURE 14 – Fin de la synthèse et obtention de l'ingénol

Q. 40. (*) Le traitement du composé **29** par le DBU, une base faible que l'on pourra modéliser par B| (sa structure est donnée sur la figure 6), permet d'obtenir un alcène **30** par un mécanisme $\text{E}_{1\text{cb}}$. Donner la structure de cet alcène **30** et proposer un mécanisme pour son obtention. Justifier la stabilité de la base conjuguée formée intermédiairement.

Q. 41. L'alcène **30** évolue ensuite spontanément vers un autre alcène **31**. Donner sa structure.

Q. 42. Quelles sont les propriétés du sodium solide $\text{Na}_{(s)}$? En déduire le type de réaction mise en jeu dans la formation de **32**. Quel est le rôle de Na_2HPO_4 ?

Q. 43. Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir l'ingénol **33** à partir du composé **32**.

2 Deuxième partie : Les *quantum dots*

Cette partie représente environ 50% du total des points.

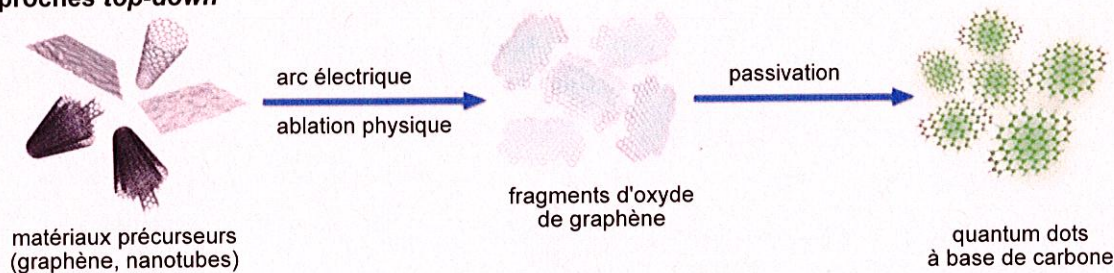
Une nanoparticule est un objet de dimensions inférieures à 100 nm dans les trois directions de l'espace. Massivement développées depuis le début du XXI^e siècle, la communauté scientifique leur porte un intérêt croissant. Les nanoparticules trouvent leurs applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, la médecine, l'énergie ou le photovoltaïque. Leur petite taille leur confère des propriétés particulières, distinctes d'un matériau en volume : ceci est dû aux effets quantiques de confinement spatial.

L'intérêt est porté ici sur une classe particulière de nanoparticules de semi-conducteurs appelées *quantum dots* en anglais, ce qui se traduit par « boîte quantique » ou « point quantique » en français. Cette nanostructure de semi-conducteur se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons dans les trois dispensions de l'espace. Le choix des matériaux a originellement été guidé par la possibilité de préparer des particules avec les propriétés optiques désirées. Les matériaux les plus utilisés pour les applications en sciences du vivant sont CdSe et CdTe.

2.1 Approches de synthèse

Les méthodes de synthèse des *quantum dots* sont classées en deux catégories : les approches top-down et les approches bottom-up, illustrées dans la figure 15 sur l'exemple de nanoparticules de carbone. Différents procédés, présentés sur les figures 16, 17 et 18, appartiennent à l'une ou l'autre de ces approches.

Approches top-down



Approches bottom-up

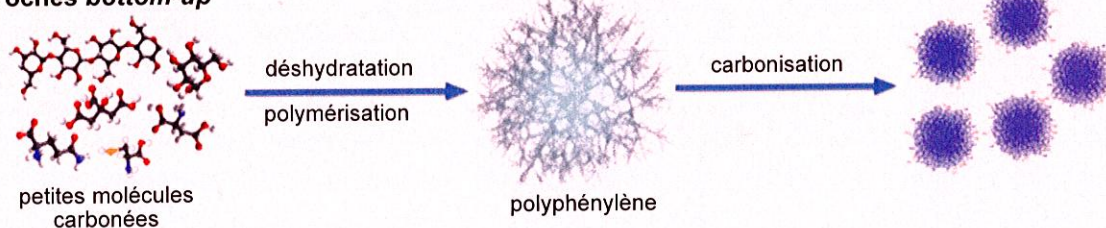


FIGURE 15 – Deux approches de synthèse des *quantum dots*
(source : Wang et al., *Current Pharmaceutical Design*, 2015, 21)

Q. 44. Présenter et illustrer les deux grands types d'approches de synthèse des *quantum dots*. Une réponse organisée sous forme de texte d'une vingtaine de lignes est attendue, mentionnant explicitement les figures 16, 17 et 18.

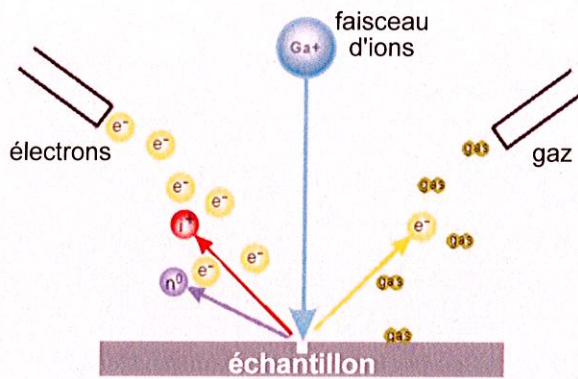


FIGURE 16 – Sonde ionique focalisée
(source : Reyntjens et al., *J. Micromech. Microeng.*, 2000, 10, 181–188)

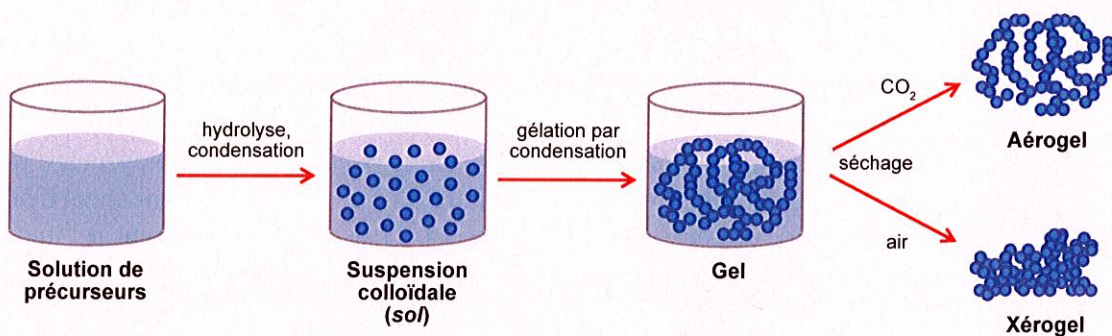


FIGURE 17 – Procédé sol-gel. Les sphères bleues correspondent à des agrégats.
(source : Tao et al., *Catalysts*, 2018, 8, 212)

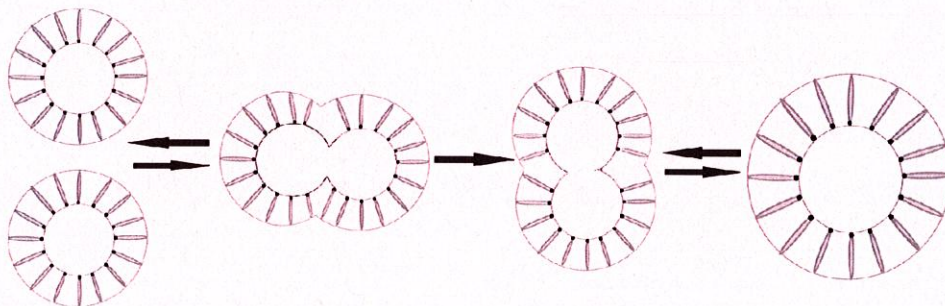


FIGURE 18 – Synthèse par micro-émulsions. Les bâtonnets correspondent à des molécules de tensioactif. (source : Hussain et al., *Microemulsion Route for the Synthesis of Nano-Structured Catalytic Materials*)

2.2 Propriétés de luminescence

Les propriétés optiques des *quantum dots* sont contrôlées par la nature du matériau, la taille des particules et la distribution de taille. On s'intéresse ici à la synthèse de nanoparticules de CdTe à 165°C. Des spectres d'absorption (figure 19a) et d'émission (figure 19b) sont enregistrés après dilution de 0,5 mL du milieu réactionnel dans 3,0 mL de toluène pour diverses durées de synthèse (5 min, 6,5 min, 12,5 min, etc.).

Q. 45. Quelle est la nature des transitions observées sur un spectre UV-visible ? Représenter ces transitions sur un axe d'énergie potentielle.

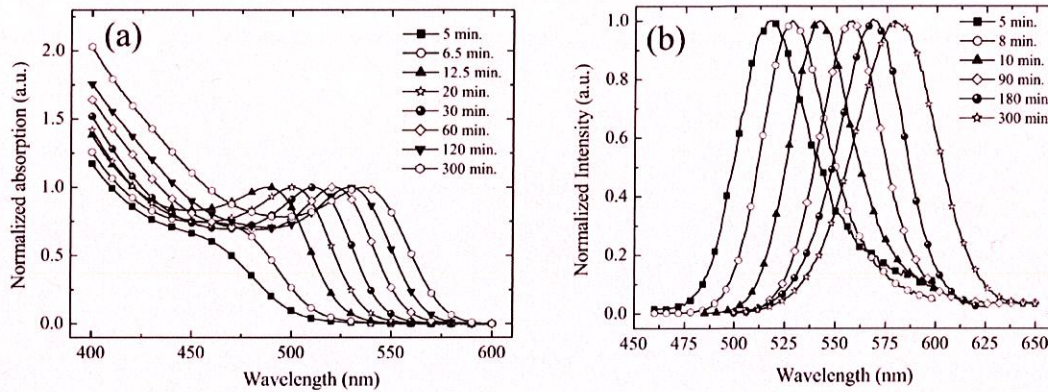


FIGURE 19 – (a) Spectre d'absorption ; (b) Spectres d'émission *quantum dots* de CdTe en fonction de la durée de croissance
(source : Wuister et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1253–1258)

Q. 46. Sur la figure 19, quel est l'ordre de grandeur du décalage en fréquence entre les maxima d'absorption et d'émission pour un temps de réaction de 300 min ? Comparer avec les ordres de grandeurs classiquement observés en spectroscopie infrarouge et expliquer le décalage observé en complétant l'axe d'énergie de la question précédente.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de diamètre des *quantum dots* de CdTe en fonction du temps de réaction :

temps (min)	5	6,5	12,5	20	30	60	120	300
diamètre (nm)	2,1	2,2	2,3	2,4	2,45	2,55	2,6	2,65

TABLEAU 1 – Évolution du diamètre des *quantum dots* en fonction du temps.

Q. 47. À l'aide des informations de la figure 19a et du tableau 1, établir une relation numérique affine entre le maximum d'absorption et le diamètre de la particule.

Q. 48. Après deux semaines de conservation des *quantum dots* de CdTe à température ambiante, on observe un décalage vers le bleu des maxima d'absorption. Proposer une interprétation.

2.3 *Quantum dots* en chimie analytique : quantification du glucose

Le diabète est une maladie due à un dysfonctionnement du pancréas, organe de traitement du sucre, et qui affecte 150 millions de personnes dans le monde. Diabétique ou non, le glucose est l'analyte le plus fréquemment testé lors des bilans sanguins. Les sondes glucose constituent à elle seules 85% du marché des sondes biologiques. Un type de sonde exploite les propriétés de luminescence des *quantum dots*, associées à la capacité de reconnaissance spécifique d'une biomolécule, la glucose oxydase (GOD).

Assemblage du matériau nanocomposite

Une méthode très répandue est l'assemblage électrostatique couche par couche. Développé par Decher, il consiste à déposer successivement des espèces de charges opposées sur un substrat (figure 20). Il possède l'avantage d'être simple, économique, universel et respectueux de l'environnement. Les propriétés optiques, électriques et électrochimiques du film sont ainsi guidées par l'architecture des couches.

La sonde de glucose est constituée d'un assemblage multicouche dont la formule brute est $(\text{PAH}/\text{CdTe})_x(\text{PAH}/\text{PSS})_3(\text{PAH}/\text{GOD})_y$. Celui-ci est déposé sur un substrat de quartz ou de verre. Le processus d'assemblage est schématisé figure 21 et décrit dans ce paragraphe. Les couches PAH/CdTe sont formées par immersion successive pendant 10 min dans une solution

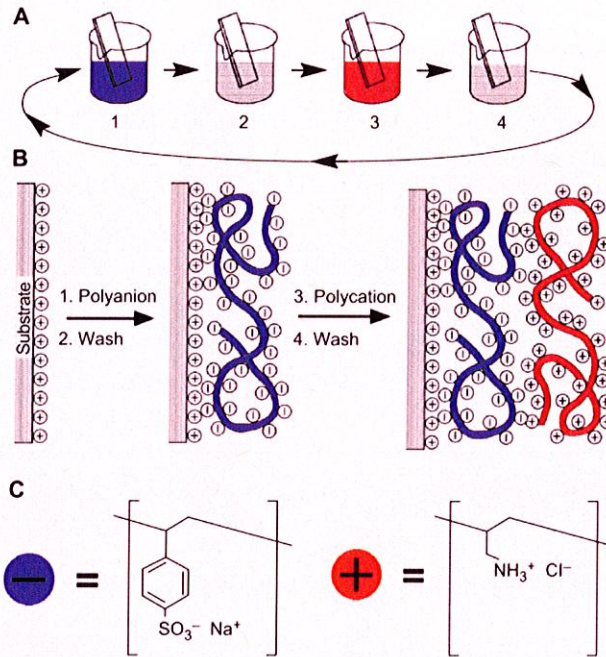


FIGURE 20 – Principe de la technique d'assemblage couche par couche.

1. Polyanion ; 2. Rinçage ; 3. Polycation ; 4. Rinçage.

(source : Richardson et al., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 14828-14867)

de PAH (*polyallylamine hydrochloride*) à 1 mg.L^{-1} en tampon PBS (*phosphate buffered saline*, NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7,4) et dans une solution de CdTe préparée à partir de $\text{Cd}(\text{ClO})_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ dans l'acide mercaptopropionique (MPA) à pH = 11,2. Entre chaque bicouche, l'échantillon est rincé puis séché sous N_2 . Le processus est répété jusqu'à obtention d'un film stable. Les trois bicouches intermédiaires sont formées par immersion successive pendant 10 min dans la solution de PAH précédemment décrite et dans une solution de PSS (*polystyrenesulfonate*) en tampon PBS. Les couches PAH/GOD sont obtenues par immersion alternée dans la solution de PAH et dans une solution de GOD également en tampon PBS.

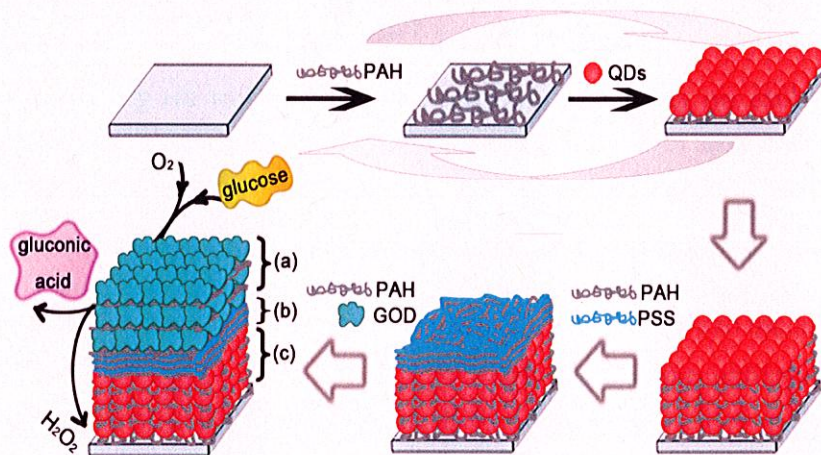


FIGURE 21 – Assemblage de la sonde de glucose $(\text{PAH}/\text{CdTe})_{12}(\text{PAH}/\text{PSS})_3(\text{PAH}/\text{GOD})_3$

(source : Li et al., *Langmuir*, **2009**, 25(11), 6580-6586)

Q. 49. Quelle sont les compositions chimiques du quartz et du verre ? Pourquoi choisir l'un ou l'autre de ces substrats ?

Q. 50. Expliciter le rôle de chacune des trois couches. Préciser la couche interne et la couche externe.

Q. 51. Expliquer comment préparer 1,0 L de solution de tampon PBS à pH = 7,4 à partir de Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4 .

Q. 52. Quelle est la forme prédominante du PAH (resp. du PSS) en tampon PBS?

Q. 53. On définit le point isoélectrique pI d'une protéine comme le pH pour lequel la charge globale de cette molécule est nulle : $\text{pI}(\text{GOD}) = 4,2$. Quel est l'état d'ionocité de la solution de *quantum dots* (et respectivement de GOD) utilisée pour l'assemblage?

Q. 54. Sur quel type d'interaction repose le processus d'assemblage couche par couche? Représenter le courbe d'énergie potentielle au début de l'adsorption d'un électrolyte. Expliquer comment elle est modifiée au cours de l'adsorption.

Reconnaissance du glucose

En solution neutre, le glucose est sous forme cyclique : 36,4% de α -D-glucopyranose et 63,6% de β -D-glucopyranose (figures 22 et 23). La GOD se lie spécifiquement au β -D-glucopyranose et n'agit pas sur le α -D-glucopyranose. La glucose oxydase (GOD) est une enzyme oxydo-réductase qui catalyse l'oxydation du glucose en D-glucono- δ -lactone en présence d'un cofacteur FAD (*Flavine Adenosine Dinucleotide*) qui joue le rôle d'accepteur d'électrons et se réduit en FADH_2 avant d'être ré-oxydé en FAD par le dioxygène de l'air, générant H_2O_2 . La gluconolactone s'hydrolyse ensuite en acide gluconique.

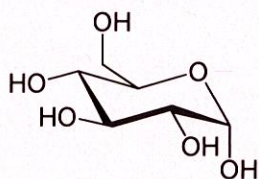


FIGURE 22 – α -D-glucopyranose

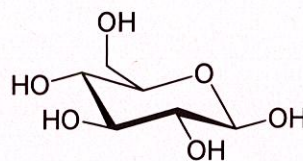


FIGURE 23 – β -D-glucopyranose

Q. 55. Quelle(s) fonction(s) chimique(s) possède le glucose cyclique? Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les formes α et β ? Proposer une technique expérimentale permettant de déterminer les proportions de chacune des formes présentes dans un mélange.

Q. 56. Quelle est l'influence de l'action de la GOD sur l'équilibre entre les formes α et β du glucose? Proposer une analogie avec une réaction connue et un dispositif expérimental.

Q. 57. Écrire la demi-équation d'oxydation du glucose en gluconolactone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. Proposer une structure pour la gluconolactone sachant qu'il s'agit d'un ester cyclique.

Q. 58. Proposer une équation puis un mécanisme d'hydrolyse de la gluconolactone en précisant les conditions réactionnelles.

Q. 59. Proposer des équations de réaction décrivant les différentes étapes du processus global étudié dans cette sous-partie en tenant compte du cofacteur FAD.

Détection du glucose

Q. 60. À l'aide de la figure 24 et de la partie 2.2, estimer la taille des nanoparticules de CdTe utilisées dans les sondes biologiques de glucose. Quelles sont les limites de cette méthode?

Q. 61. Proposer une explication d'une dizaine de lignes maximum au principe de détection du glucose à partir des propriétés de luminescence des *quantum dots* CdTe. Vous vous appuyerez notamment sur les figures 21 et 25 et vos réponses à la question 54.

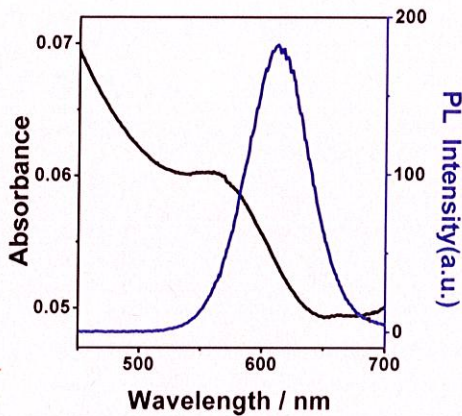


FIGURE 24 – Spectre d’absorption UV-visible (noir) et d’émission (bleu) d’une solution de MPA-CdTe

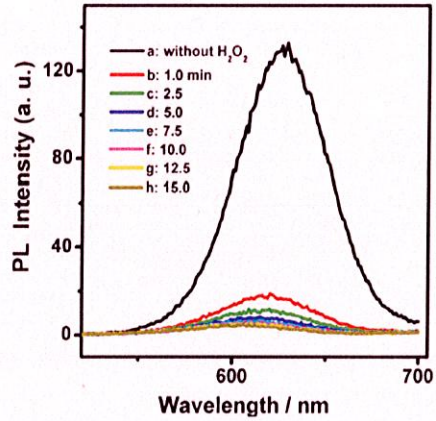


FIGURE 25 – Modifications du spectre d’émission des 12 bicouches PAH/CdTe en l’absence (a) et en présence (b-h) de 0,2 mmol.L⁻¹ de H₂O₂

(source : Li et al., *Langmuir*, 2009, 25(11), 6580-6586)

La réaction qui se produit en surface de la sonde est une réaction catalysée. Si les mécanismes de la catalyse enzymatique sont souvent complexes, un modèle simple a été proposé par Leonor Michaelis et Maud Menten en 1913. Ce modèle fait intervenir un complexe *ES* entre l’enzyme *E* et le substrat *S*. Le pré-équilibre entre ces espèces est supposé rapide.

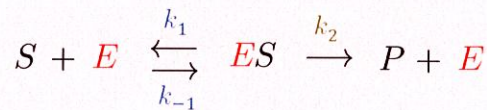


FIGURE 26 – Schéma de la catalyse selon le modèle de Michaelis–Menten

- Q. 62.** Identifier l’enzyme et le substrat dans la situation d’étude.
- Q. 63.** Exprimer la vitesse d’apparition du produit *P* en fonction des constantes de vitesse, de $[E]$ et de $[S]$.
- Q. 64.** Mettre l’expression de la vitesse initiale sous la forme $v_0 = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$. Exprimer v_{\max} et K_M en fonction de $[E]_0$ et des constantes de vitesse.
- Q. 65.** En assimilant v_{\max} au taux d’inhibition Q_m , estimer la valeur numérique de la constante de Michaelis K_M à l’aide des données de la figure 27.
- Q. 66.** Lors des expériences de contraste, la production de H₂O₂ est responsable de l’inhibition de fluorescence dans l’assemblage multicouches. La sensibilité et la zone de linéarité de la sonde dépendent du nombre de couches de chaque nature. Des échantillons variant le nombre de couches de *quantum dots* et GOD ont été préparés. Les courbes cinétiques correspondantes sont tracées pour une concentration de 4 mmol.L⁻¹ de glucose sur la figure 28. Interpréter les résultats de la figure 28.

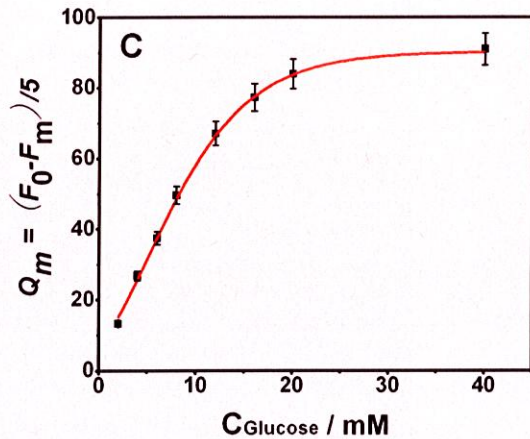


FIGURE 27 – Taux d’inhibition en fonction de la concentration en glucose
 source : Li et al., *Langmuir*, **2009**, 25(11), 6580-6586

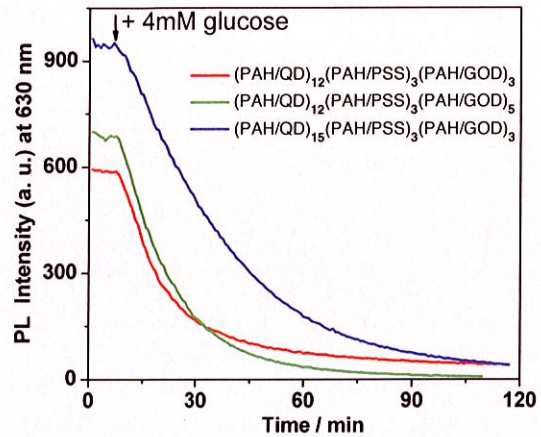


FIGURE 28 – Évolution temporelle de l’intensité de fluorescence de sondes de glucose pour différentes compositions de l’assemblage multi-couches

2.4 Étude d’un composé binaire CdS-CdTe

Structures limites

Le tellure de cadmium CdTe et le sulfure de cadmium CdS sont des composés binaires respectivement de structure cubique (blende) et hexagonale (wurtzite). Ces structures sont définies par analogie avec le sulfure de zinc ZnS, qui cristallise selon deux systèmes distincts :

- blende : cubique à faces centrées pour le zinc avec occupation d’un site tétraédrique sur deux par le soufre ;
- wurtzite : hexagonale compacte ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$) où les coordonnées $(x y z)$ des ions zinc sont $(0 0 0)$ — et par translation $(1 0 0)$, $(0 1 0)$, $(0 0 1)$, $(0 1 1)$, $(1 0 1)$, $(1 1 0)$, $(1 1 1)$ — et $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$; et les coordonnées des ions soufre sont $(0 0 \frac{5}{8})$ — et par translation $(1 0 \frac{5}{8})$, $(0 1 \frac{5}{8})$, $(1 1 \frac{5}{8})$ — et $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$. Une représentation est donnée sur la figure 29.

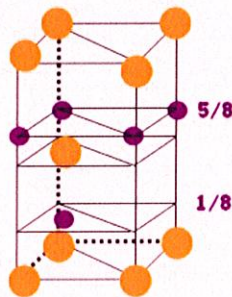


FIGURE 29 – Représentation d’une maille wurtzite.

Les sphères oranges sont les anions, les sphères violettes sont les cations.

- Q. 67.** Représenter une maille de CdTe et justifier la stœchiométrie.
- Q. 68.** Proposer une description de la maille de CdTe non plus avec le cadmium (ou le zinc) mais le tellure ou le soufre aux sommets.
- Q. 69.** Lister les coordonnées des atomes qui constituent le motif de la structure blende. Une description analogue à celle fournie pour la structure wurtzite dans l’énoncé est attendue.
- Q. 70.** Les structures blende et wurtzite sont dites compactes. Justifier cette dénomination par un calcul. On donne l’expression du volume de la maille hexagonale $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^3$.

Q. 71. Indiquer la coordinnence du cadmium (zinc) dans chacune de ces deux structures. Commenter la stabilisation résultante par rapport à l'ion libre.

Q. 72. À quelle catégorie de solides cristallins appartiennent CdTe et CdS ?

Diffusion du soufre dans CdTe

Une interface CdTe – CdS peut-être obtenue par diffusion de soufre en poudre dans CdTe ou bien par mélange de poudres de CdTe et CdS. On obtient alors un composé ternaire CdS_xTe_{1-x} où $0 \leq x \leq 1$.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse optique d'un échantillon solide. Elle consiste à produire des interférences entre les plans réticulaires au sein desquels sont organisés les atomes de la structure (Figure 30). Le résultat de l'analyse est traduit par un diffractogramme représentant l'intensité en fonction de l'angle θ d'incidence du rayonnement (plus fréquemment, l'angle double 2θ). La figure 31 présente le diffractogramme de l'échantillon CdS_xTe_{1-x} pour différentes compositions x .

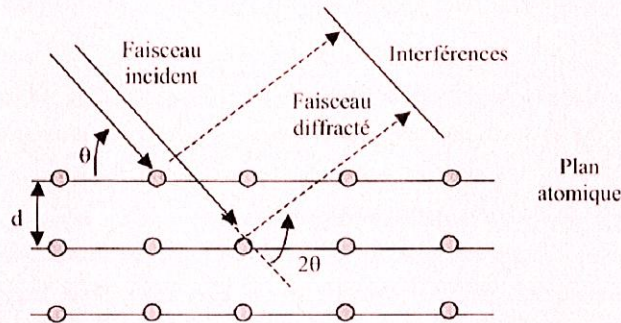


FIGURE 30 – Schématisation du principe de la diffraction des rayons X

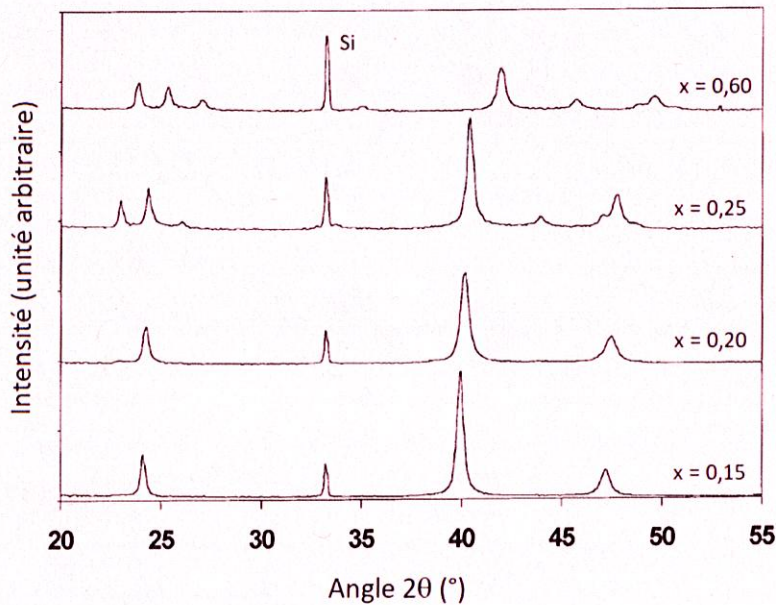


FIGURE 31 – Diffractogramme de CdS_xTe_{1-x} recuit à 1000 °C pour des compositions $x = 0,15$; $x = 0,20$, $x = 0,25$ et $x = 0,60$. Le pic noté Si à $2\theta = 33^\circ$ est dû au support en silicium et ne provient pas de l'échantillon. (source : D.W. Lane et al., *Journal of Crystal Growth*, **1999**, 197, 743-748)

Q. 73. À partir du diffractogramme de la figure 31, proposer une stœchiométrie limite discriminant entre les deux types de structures limites étudiés à la partie précédente.

Q. 74. Quelle est la condition sur la distance d entre les plans réticulaires d'une structure pour que ceux-ci puissent être imagés par diffraction des rayons X avec un rayonnement de longueur d'onde λ ? Relier l'angle d'incidence θ à la distance inter-réticulaire d et la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Vous vous appuyerez sur un schéma.

Diagramme binaire

La figure 32 présente le diagramme binaire isobare solide-liquide de CdS et Te pour des températures comprises entre 700 °C et 1600 °C. L'abscisse x représente la fraction molaire en CdS.

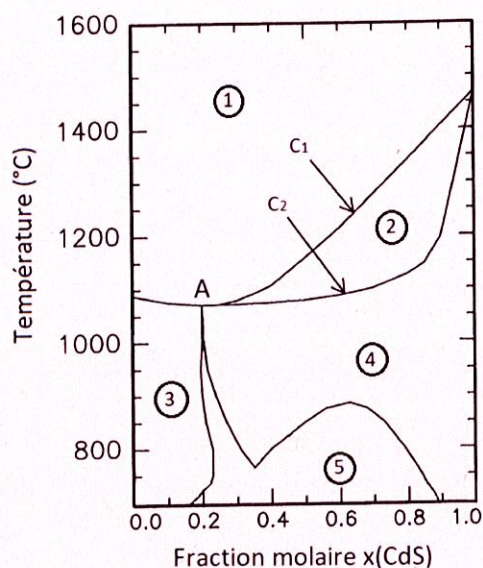


FIGURE 32 – Diagramme binaire CdS-Te

(source : D.W. Lane et al., *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197, 743-748)

Q. 75. Les domaines 1 à 4 sont dans l'ordre attribués aux espèces suivantes : (1) liquide (mélange de CdS et Te), (2) mélange liquide + solide, (3) CdS (zinc), (4) CdS (blende). On ne s'intéresse pas au domaine 5. Justifier l'attribution des domaines 1 à 4 aux différentes phases.

Q. 76. Commenter la fraction molaire x_A au point A à l'aide de la composition du solide. À quelle composition massique w_A correspond-elle?

Q. 77. Par analogie avec les diagrammes binaires liquide-vapeur, représenter la courbe de refroidissement de 1500 °C à 1000 °C pour les compositions $x = 0,1$; $x = x_A$ et $x = 0,7$.

On se propose dans la suite d'établir l'équation d'une portion de courbe du diagramme binaire, traduisant un équilibre solide-liquide pour le tellure.

Q. 78. Exprimer les potentiels chimiques du tellure en phase solide $\mu_{\text{Te}(s)}$ et en phase liquide $\mu_{\text{Te}(\ell)}$ en fonction notamment des potentiels chimiques des corps purs $\mu_{\text{Te}(s)}^*$ et $\mu_{\text{Te}(\ell)}^*$ et des activités $a_{\text{Te}(s)}$ et $a_{\text{Te}(\ell)}$. Traduire l'équilibre $\text{Te}_{(s)} = \text{Te}_{(\ell)}$ par une relation sur les potentiels chimiques.

Q. 79. La relation de Gibbs-Helmholtz ainsi que la définition de la capacité thermique isobare d'un corps pur sont rappelées en annexe. Par intégration entre la température de fusion T_{fus} et une température courante T , exprimer $\frac{\mu^*(T)}{T}$.

Q. 80. En reliant μ^* , H^* et S^* , modifier la relation précédente pour faire apparaître l'entropie molaire du corps pur S^* .

Q. 81. Exprimer la différence $\mu_{\text{Te}(\ell)}^* - \mu_{\text{Te}(s)}^*$ et faire apparaître l'enthalpie de fusion $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Te}}$ et $\Delta_{\text{fus}}C_{P,\text{Te}}$.

Q. 82. Retrouver l'équation de Schröder-van Laar :

$$\ln \left(\frac{x_{\text{Te}(\ell)}}{x_{\text{Te}(s)}} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Te}}}{RT_{\text{fus,Te}}} \left[1 - \frac{T_{\text{fus,Te}}}{T} \right] - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_{P,\text{Te}}}{R} \left[1 - \frac{T_{\text{fus,Te}}}{T} - \ln \left(\frac{T}{T_{\text{fus,Te}}} \right) \right]$$

Comment est-elle modifiée si le solide est un corps pur ?

On souhaite à présent modéliser numériquement l'équation de Schröder-van Laar sous sa forme simplifiée :

$$T = \left(\frac{1}{T_{\text{fus,Te}}} - \frac{R}{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Te}}} \ln(x_{\text{Te}}) \right)^{-1}$$

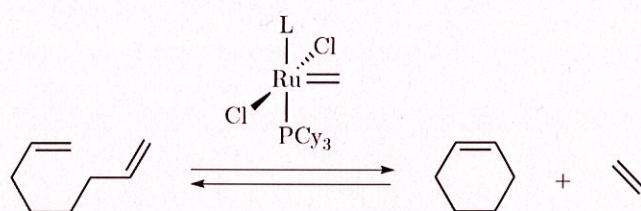
Q. 83. Quelle(s) hypothèse(s) sont nécessaire(s) pour d'obtenir la forme simplifiée de l'équation de Schröder-van Laar ?

Q. 84. Écrire un code Python permettant de tracer la portion de courbe C_1 du diagramme binaire de la figure 32 en fonction de x_{CdS} , correspondant à la région $x_{\text{A}} < x_{\text{CdS}} < 1$, à partir de l'équation de Schröder-van Laar. Un rappel de certaines commandes dans le langage Python est disponible en annexe.

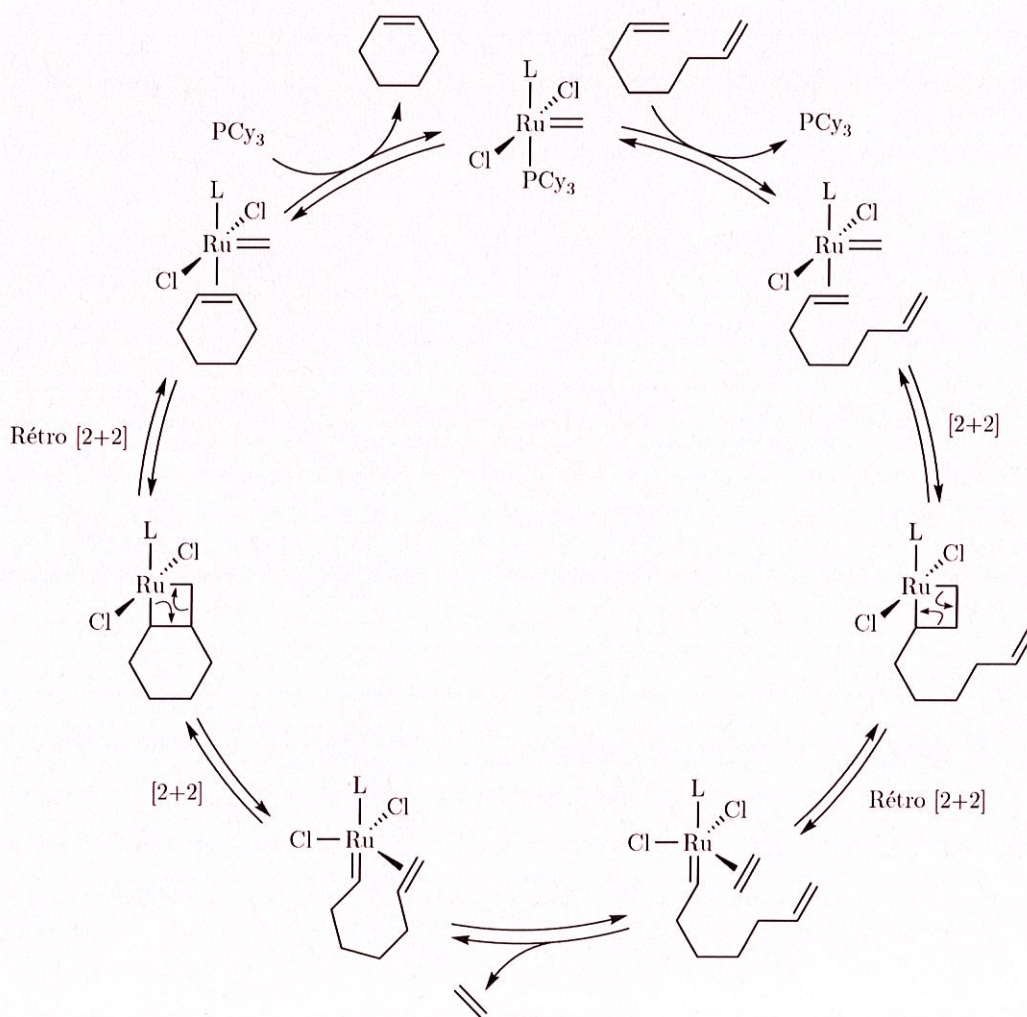
Annexe

Document 1 - La réaction de métathèse

Parmi les processus de formation de liaison carbone-carbone, les réactions de métathèse ont notamment suscité une attention particulière. Réalisées en présence de catalyseurs métalliques extrêmement spécifiques, ces réactions ont révolutionné, en les raccourcissant considérablement, bon nombre de schémas de synthèse totale et de macrocycles d'importance biologique et pharmacologique. Bien que les réactions de métathèse puissent permettre l'obtention de polymères ou de molécules acycliques, on les utilise très largement dans les réactions de fermetures de cycles (RCM : *ring closing metathesis*) ou d'ouverture de cycle (ROM : *ring opening metathesis*), donnant généralement lieu à de meilleurs rendements. Le schéma général de cette réaction est présenté ci-dessous sur l'exemple de l'octa-1,7-diène, en présence d'un catalyseur au ruthénium (L est un ligand modulable pour influencer les propriétés du catalyseur) :

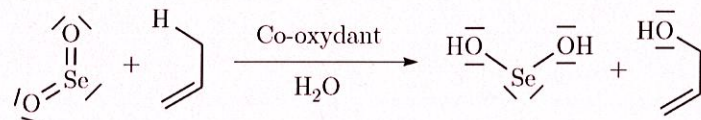


Le cycle catalytique de cette transformation est le suivant :

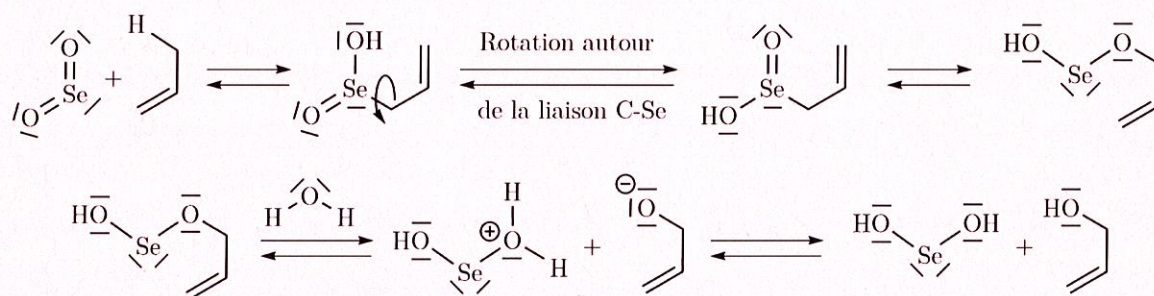


Document 2 - Oxydation allylique par le dioxyde de sélénium

Le dioxyde de sélénium SeO_2 est un réactif utilisé en synthèse organique notamment pour oxyder les positions allyliques. Cette réaction est réalisée en général en présence d'un co-oxydant et d'eau. On obtient un alcool allylique selon le schéma réactionnel :



Cette réaction est particulièrement sensible à la gêne stérique, la position allylique la plus dégagée sera favorisée pour l'oxydation. Les intermédiaires réactionnels du mécanisme de cette transformation sont proposés ci-dessous :



Constantes fondamentales :

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Grandeurs chimiques :

	MPA	PSS	PAH
pK_a	4,3	< 0	8,5

- $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$
- $T_{\text{fus}}(\text{Te}) = 449 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Te}) = 17,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{Te}_{(s)}) = 25,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{Te}_{(l)}) = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relation de Gibbs–Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^*}{T}\right)\right)_P = -\frac{\Delta H^*}{T^2}$$

Capacité thermique isobare du corps pur :

$$C_P^* = \left(\frac{\partial H^*}{\partial T}\right)_P$$

Élément	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Rayon covalent (pm)	Électronégativité
H	1,0		
Li	6,9		0,98
C	12,0		2,55
O	16,0		3,44
Na	23,0		
P	31,0		
S	32,1	105	2,58
Cd	112,4	144	1,69
Te	127,6	138	2,10
I	126,9		2,66

Annexe Python

On donne ci-dessous l'exemple d'utilisation des bibliothèques mathématique **numpy** et de tracé **matplotlib** dans Python. On rappelle que la fonction logarithme népérien est codée par la commande **log** dans le programme Python.

1 Initialiser

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

2 Préparer

```
X = np.linspace(0, 4*np.pi, 1000)
Y = np.sin(X)
```

3 Tracer

```
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(X, Y)
fig.show()
```

4 Observer

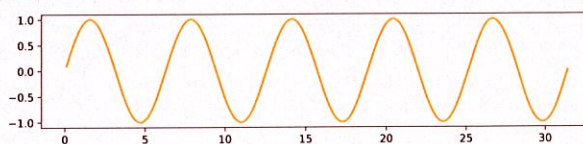


Table infrarouge

liaison	nature	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O-H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N-H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N-H amide	élongation	3100-3500	forte
C _{di} -H	élongation	≈3300	forte
C _{tri} -H	élongation	3030-3100	moyenne
C _{tri} -H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C _{tet} -H	élongation	2850-2970	forte
C _{tri} -H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C≡C ; C≡N	élongation	2100-2250	forte à moyenne (large)
C=O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C=O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte ; 2 bandes
C=O ester	élongation	1700-1740	forte
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C=O acide	élongation	1680-1710	forte
C=C	élongation	1625-1685	forte
C=C aromatique	élongation	1450-1600	moyenne ; 3 ou 4 bandes
N=O	élongation	1510-1580	forte ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C-N	élongation	1020-1220	forte ou moyenne
C _{tet} -Cl	élongation	600-800	forte
C _{tet} -Br	élongation	500-750	forte
C _{tet} -I	élongation	≈500	forte

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H :

