

ECOLE NORMALE SUPERIEURE PARIS SACLAY

CONCOURS D'ADMISSION 2022

VENDREDI 18 MARS 2022

08h00 - 12h00

CCM CHIMIE

CHIMIE GENERALE

Durée : 4 heures

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

Les moteurs moléculaires

Ce sujet s'intéresse aux moteurs moléculaires de première génération élaborés par le professeur Feringa et ses équipes. Les premiers moteurs de ce type ont été mis en point en 1999 et ont été optimisés depuis pour permettre de plus en plus d'applications. Le professeur Feringa a reçu le prix Nobel en 2016 pour ses travaux sur les machines moléculaires.

Les deux parties du sujet sont largement indépendantes. De plus, chaque partie contient un grand nombre de questions indépendantes. Des annexes utiles à la résolution sont présentes en fin d'énoncé.

Partie 1 — Étude des moteurs de première génération

Les moteurs de première génération du groupe du professeur Feringa fonctionnent à l'aide de quatre intermédiaires clés qui peuvent passer de l'un à l'autre sous l'effet d'une irradiation UV ou d'un chauffage. La figure 1 montre les quatre structures des intermédiaires et les conditions opératoires qui permettent de faire fonctionner le moteur.

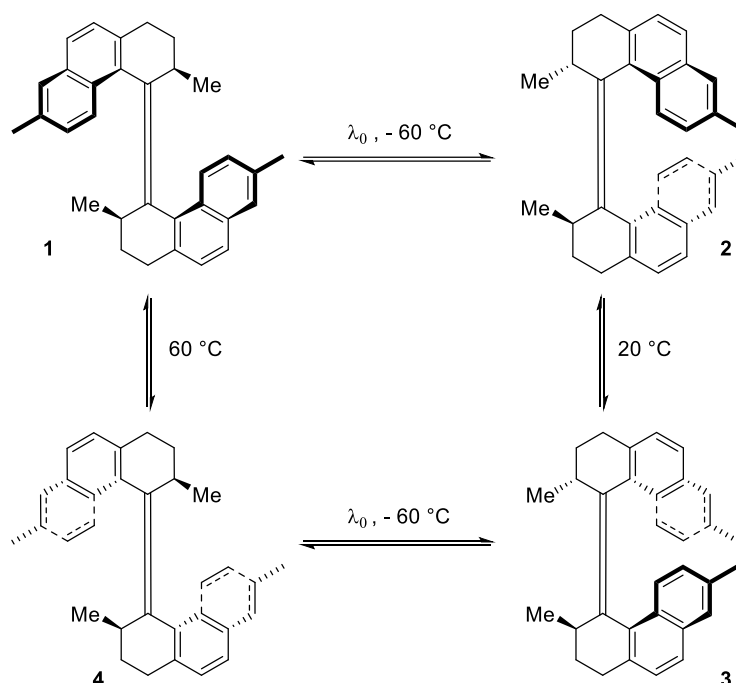


Figure 1 : Représentation des quatre phases du moteur, molécules 1 à 4, et des conditions permettant de passer de l'une à l'autre.

A. Étude structurale des 4 intermédiaires

Pour une molécule hélicoïdale, il existe une chiralité qui est décrite par les stéréodescripteurs M ou P. Pour déterminer le stéréodescripteur associé à une telle molécule, il convient de regarder la molécule selon l'axe de l'hélice. En suivant le mouvement de l'hélice, tout en s'éloignant de l'observateur, on obtient un sens de rotation horaire ou anti-horaire. On définit alors les stéréodescripteurs P (P pour plus) pour un sens horaire et M (M pour moins) pour un sens anti-horaire (Figure 2).

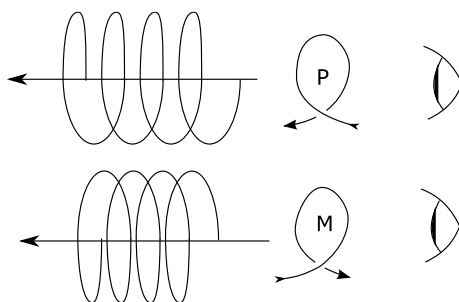


Figure 2 : Détermination des stéréodescripteurs associés à des hélices.

On peut considérer que les molécules **1** à **4** sont des doubles hélices pour lesquelles les deux hélices sont reliées par une double liaison. Ainsi, chacune de ces molécules contenant deux hélices, il convient de déterminer les deux stéréodescripteurs associés.

1. Pour la molécule **1**, donner les stéréodescripteurs associés à chaque hélice. On pourra ainsi noter la molécule **1** de la manière (W,X)-**1** ; W et X étant ici les stéréodescripteurs M ou P.
2. Identifier deux autres types d'éléments stéréogènes présents dans la molécule **1**.
3. En détaillant clairement la méthode, déterminer les stéréodescripteurs associés aux éléments précédents. Écrire alors le composé **1** en précisant cette fois la totalité des stéréodescripteurs. On pourra ainsi écrire la molécule **1** de la manière (U,V)-(W,X)-Y-**1** ; avec U et V les stéréodescripteurs associés aux atomes de carbone asymétriques et Y l'autre nouveau stéréodescripteur introduit à la question précédente.
4. En raisonnant par analogie, établir les notations similaires pour les molécules **2** à **4**.
5. Déterminer les relations de stéréoisomérisie qui existent entre les quatre formes **1** à **4**.

B. Étude du fonctionnement du moteur

Afin de caractériser les différentes réactions pour passer d'une phase du moteur à l'autre, les spectres UV-visible de l'ensemble des molécules **1** à **4** ont été enregistrés et sont présentés sur la figure ci-dessous.

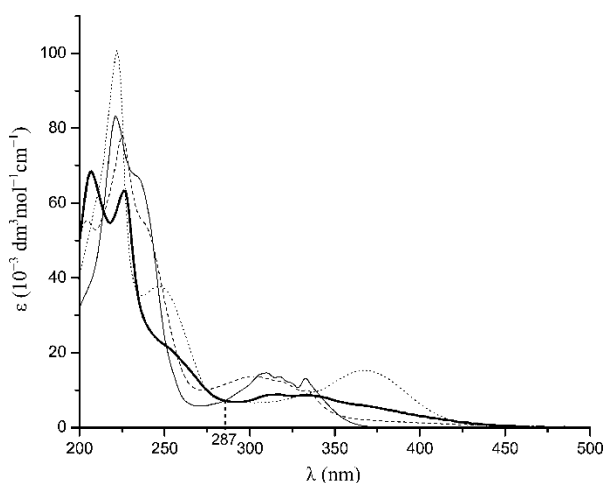


Figure 3 : Spectres UV-visible des molécules **1** (trait fin), **2** (trait gras), **3** (tirets) et **4** (points). Pour permettre une meilleure comparaison, les spectres sont tracés en coefficient d'absorption molaire et non en absorbance.

Passage de la molécule **1** à la molécule **2**

La transformation de **1** à **2** est une photoisomérisation, elle est rendue possible par une irradiation de l'échantillon à une longueur d'onde donnée λ_0 . Au bout d'un certain temps d'irradiation, un état photostationnaire (EPS) est atteint dans lequel les concentrations de **1** et **2** ne dépendent plus du temps.

On peut représenter simplement l'équilibre qui se met en place entre les deux espèces **1** et **2** en considérant les états excités obtenus par irradiation (Figure 4).

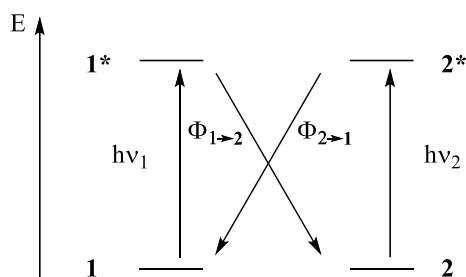


Figure 4 : États fondamentaux et excités mis en jeu lors de la réaction de photoisomérisation entre les molécules **1** et **2**. La notation * indique un état excité.

On définit $\Phi_{1 \rightarrow 2}$, le rendement quantique de la réaction d'isomérisation de **1** vers **2**, comme le rapport de la quantité de matière du composé **1** qui réagit par ce processus par unité de temps et du nombre de photon qui est absorbé par le composé **1** sur cette même unité de temps (noté I_1^{abs}).

Le rendement quantique $\Phi_{2 \rightarrow 1}$ est défini de manière symétrique pour la transformation de **2** vers **1**.

Considérons une lumière incidente, d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ_0 , qui arrive sur un échantillon contenant les espèces **1** et **2** placé dans une cuvette de longueur ℓ . Seules les espèces **1** et **2** absorbent dans le milieu et on notera ε_i et $[i]$ les coefficients d'absorption molaires et les concentrations respectives de ces deux espèces.

6. En explicitant la loi utilisée, exprimer l'absorbance A de l'échantillon en fonction de $[1]$, $[2]$, ε_1 , ε_2 et ℓ .

On note x_1 la proportion de l'absorbance totale de l'échantillon qui est due à la molécule **1**. On note de même x_2 la proportion de l'absorbance qui est due à la molécule **2**.

7. Exprimer x_1 et x_2 en fonction de $[1]$, $[2]$, ε_1 et ε_2 .

8. Exprimer l'intensité transmise I^{tr} après passage par l'échantillon en fonction de I_0 , $[1]$, $[2]$, ε_1 , ε_2 et ℓ .

9. En réalisant un bilan sur l'intensité lumineuse, exprimer I^{abs} l'intensité absorbée par l'échantillon en fonction de I_0 , $[1]$, $[2]$, ε_1 , ε_2 et ℓ .

On peut montrer que $I_1^{abs} = x_1 \times I^{abs}$ et $I_2^{abs} = x_2 \times I^{abs}$.

10. En déduire les expressions de I_1^{abs} et I_2^{abs} en fonction de I_0 , $[1]$, $[2]$, ε_1 , ε_2 et ℓ .

Considérons à présent les réactions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$ par voie photochimique. Ces réactions sont associées aux vitesses respectives $v_{1 \rightarrow 2}$ et $v_{2 \rightarrow 1}$. Le volume V de l'échantillon est considéré comme constant au cours de la transformation.

11. Exprimer la vitesse $v_{1 \rightarrow 2}$ en fonction de la variation de quantité de matière du composé **1** qui est due à ce processus par unité de temps $\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{1 \rightarrow 2}$ et du volume V . Faire de même pour $v_{2 \rightarrow 1}$ en fonction de $\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{2 \rightarrow 1}$ et du volume V .

12. En déduire l'expression des rendements quantiques $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ et $\Phi_{2 \rightarrow 1}$ en fonction de V et des vitesses respectives $v_{1 \rightarrow 2}$ et $v_{2 \rightarrow 1}$.

13. Établir les deux équations différentielles qui régissent les évolutions des concentrations respectives des espèces **1** et **2**.

Lorsque l'irradiation à la longueur d'onde λ_0 est maintenue, l'état photostationnaire (EPS) est obtenu. Dès lors, le rapport des concentrations $\frac{[1]_{EPS}}{[2]_{EPS}}$ est fixé.

14. Montrer que lorsque l'état photostationnaire est atteint, on peut écrire $\frac{[1]_{EPS}}{[2]_{EPS}} = \frac{\Phi_{2 \rightarrow 1} \times \epsilon_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2} \times \epsilon_1}$.

Une étude de l'échantillon lorsque l'état photostationnaire est atteint pour une irradiation à 287 nm permet d'établir les proportions des deux concentrations $[1]_{EPS} : [2]_{EPS}$ comme étant 85:15.

15. En vous appuyant sur la figure 3, calculer le rapport $\frac{\Phi_{2 \rightarrow 1}}{\Phi_{1 \rightarrow 2}}$.

Passage de la molécule 2 à la molécule 3

Les études structurales des molécules **2** et **3** montrent que le passage de l'une à l'autre est associé à un changement de conformation des deux cycles reliés par la double liaison centrale. La différence d'enthalpie libre entre les deux formes est de 46 kJ.mol⁻¹ à 20 °C. La figure ci-dessous montre les positions relatives des groupes méthyle (représentés en vert) portés par les cycles de part et d'autre de la double liaison centrale (représentée en rouge).

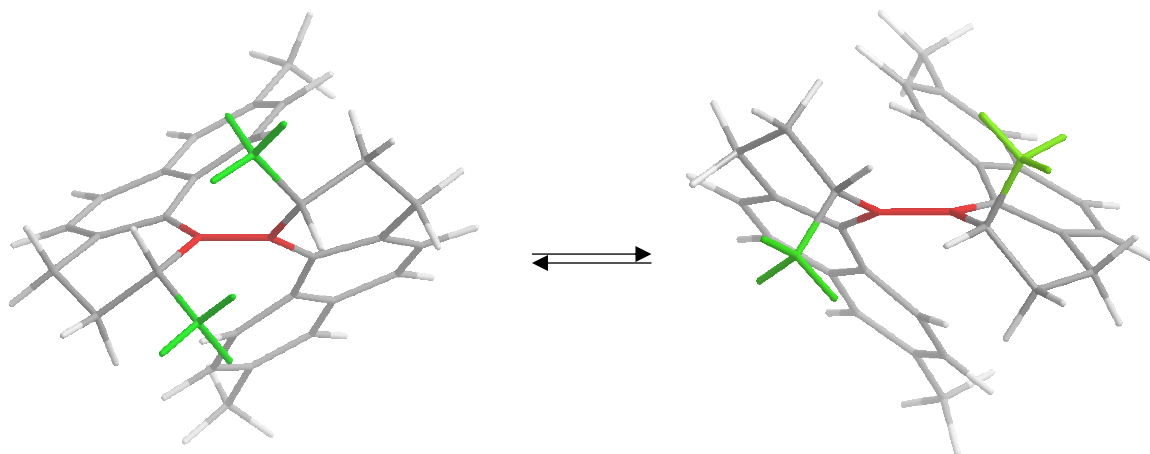


Figure 5 : Représentation dans l'espace des molécules **2** (à gauche) et **3** (à droite) en équilibre. Les groupes méthyle portés par les cycles reliés par la double liaison centrale sont représentés en vert tandis que la double liaison centrale est représentée en rouge.

Les conformères les plus stables pour une molécule de cyclohexène sont des conformations de type « pseudo-chaîse » en équilibre l'une avec l'autre (Figure 6).

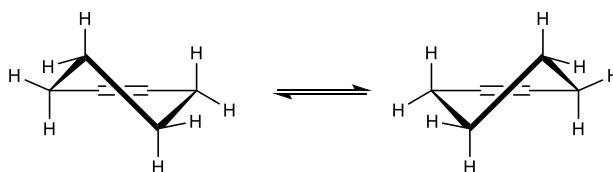


Figure 6 : Conformères de type pseudo-chaîse pour une molécule de cyclohexène.

16. Identifier les positions pseudo-axiales et pseudo-équatoriales sur un des conformères de type pseudo-chaîse de la figure 6.
17. Représenter dans les molécules **2** et **3** les conformations des cycles qui portent les groupes méthyle. Identifier si les groupes méthyle occupent les positions pseudo-axiales ou pseudo-équatoriales.
18. Expliquer pourquoi les changements structuraux sont en accord avec le fait que la transformation de **2** vers **3** est favorable thermodynamiquement.
19. Calculer la constante d'équilibre et les proportions relatives (exprimées en pourcentage) des composés **2** et **3** lorsque l'équilibre est atteint pour une réaction ayant lieu à 20 °C.

La cinétique de la transformation de **2** en **3** peut être étudiée en suivant l'évolution du spectre UV-visible de l'échantillon au cours du temps. Les courbes obtenues confirment une cinétique d'ordre 1 et permettent d'établir un temps de demi-réaction de 32 min pour une réaction à 20 °C.

20. Expliquer comment confirmer un ordre 1 par rapport au réactif **2** à partir d'un suivi d'absorbance au cours du temps. Détailler la méthode et les hypothèses qui peuvent s'avérer nécessaires. En explicitant le raisonnement et en s'appuyant sur la figure 3, proposer une longueur d'onde adaptée pour suivre l'absorbance de l'échantillon.
21. Calculer la constante de vitesse associée à cette transformation à 20 °C.

Dans la théorie du complexe activé, l'équation d'Eyring permet de relier la constante de vitesse k d'une réaction à l'enthalpie libre d'activation de la transformation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$.

$$k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}}$$

avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

L'enthalpie libre d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$ est reliée à l'enthalpie d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ et à l'entropie d'activation $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$ par la relation $\Delta_r G^{\circ\ddagger} = \Delta_r H^{\circ\ddagger} - T\Delta_r S^{\circ\ddagger}$.

En réalisant la réaction à différentes températures, il est possible de déterminer les paramètres d'activation de la réaction. La figure suivante donne ainsi le rapport $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$.

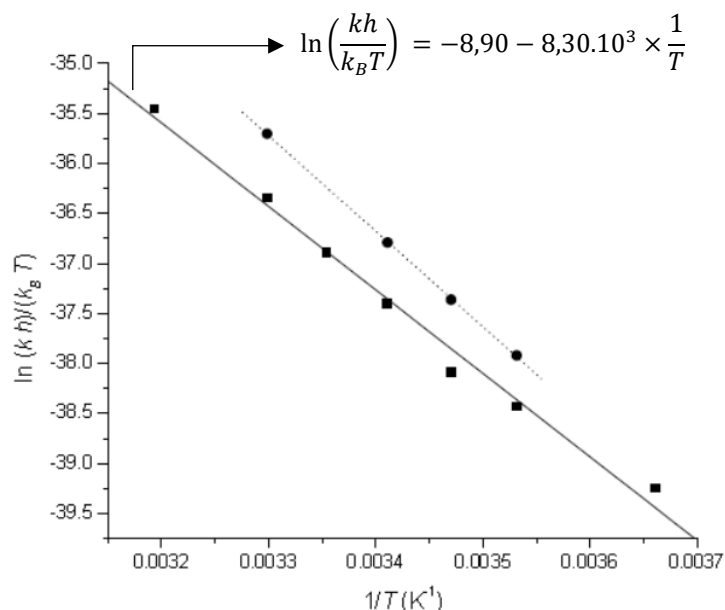


Figure 7 : Droite d'Eyring pour la réaction allant de **2** à **3** (trait plein et carrés) puis pour la réaction entre les molécules **2'** et **3'** (pointillés et ronds) pour lesquelles les groupes méthyle portés par les cycles reliés par la double liaison centrale sont remplacés par des groupes éthyle.

22. Déterminer l'enthalpie libre d'activation, l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation de la réaction de **2** vers **3** à partir de l'équation de la courbe présentée sur la figure 7.
23. Expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham et commenter sa pertinence dans le cas présent.
24. Commenter les signes de l'enthalpie libre d'activation et de l'enthalpie d'activation.

La seconde droite de la figure 7 correspond à un moteur moléculaire légèrement différent puisque le groupe méthyle qui est porté par cycle relié à la double liaison centrale est remplacé par un groupe éthyle.

25. Comparer les deux droites et commenter les observations en s'appuyant sur les différences de structures.
26. Représenter un diagramme d'enthalpie libre pour la transformation de **2** vers **3**. Nommer les différents états représentés sur le diagramme.
27. En faisant l'approximation que le remplacement du groupe méthyle par un groupe éthyle sur chacun des cycles reliés par la double liaison centrale ne modifie pas les niveaux d'enthalpie libre des états de départ et d'arrivée de la transformation, représenter un nouveau diagramme d'enthalpie libre qui permet de comparer les moteurs avec les groupes méthyle ou avec les groupes éthyle.

Fin de la rotation

La fin de la rotation est réalisée par une nouvelle photoisomérisation à la même longueur d'onde λ_0 menant à la molécule **4**, qui présente une certaine instabilité et qui évolue spontanément sous l'effet de la chaleur pour redonner la molécule **1** (Figure 1). Lorsqu'un échantillon contenant la molécule **1** est irradié en continu à une longueur d'onde λ_0 et à une température T_0 bien choisies, une rotation continue du moteur est observée. Le sens de rotation est unique et correspond à celui qui a été étudié dans cette partie.

28. En détaillant le raisonnement et les hypothèses réalisées, proposer une longueur d'onde d'irradiation λ_0 et une température T_0 permettant de réaliser un cycle complet du moteur. Expliquer pourquoi le sens de rotation inverse du moteur n'est pas observé.

C. Synthèse du moteur **1**

La synthèse de la molécule **1** est décrite sur la figure suivante. Elle a pour point de départ la molécule de β -méthylnaphtalène **5** et l'anhydride succinique.

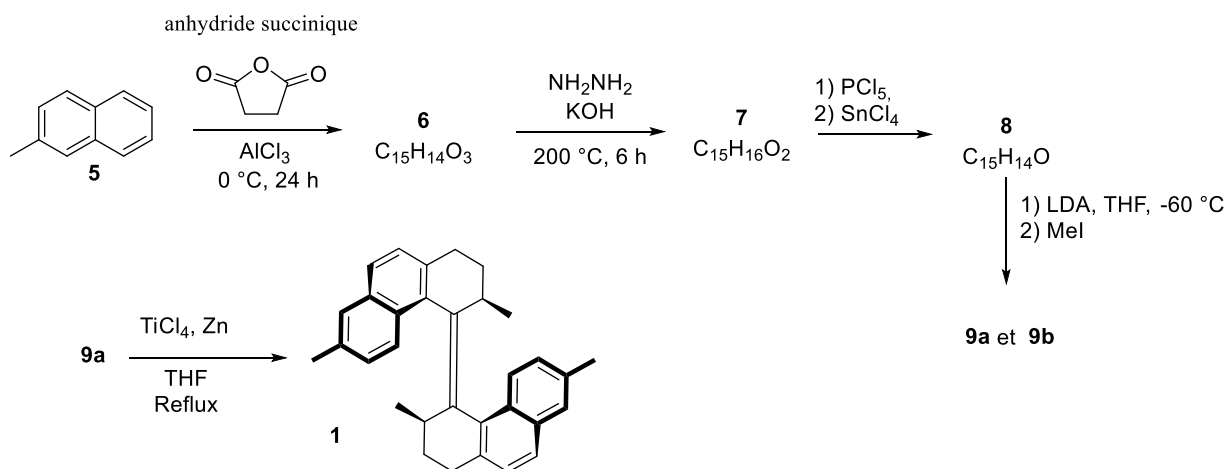


Figure 8 : Schéma de synthèse du moteur **1** à partir du β -méthylnaphtalène **5** et l'anhydride succinique.

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des représentations moléculaires et des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions portant un astérisque () après le numéro devront obligatoirement être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu.*

La signification des abréviations utilisées se trouve en annexe du sujet.

Le β -méthylnaphtalène **5** est placé en présence d'anhydride succinique et de chlorure d'aluminium pour mener au composé **6** de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ce dernier présente dans son spectre infra-rouge une large bande entre 2500 et 3500 cm^{-1} et deux bandes intenses autour de 1715 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} . Le spectre

RMN du proton de la molécule **6**, réalisé sur un appareil 300 MHz dans le chloroforme deutéré, contient les signaux suivants :

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2,55 (s, 3H), 2,85-2,90 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,44-3,48 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 7,38-7,41 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,65 (s, 1H), 7,79-7,82 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,85-7,88 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 8,00-8,03 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 8,47 (s, 1H).

Avec s = singulet ; d = doublet et t = triplet. Le proton du groupe O-H n'est pas présent sur le spectre.

29. Nommer la réaction mise en jeu ainsi que la classe de réaction à laquelle elle appartient.
30. (*) Indiquer le rôle du chlorure d'aluminium et détailler le mécanisme de la réaction en prenant le benzène comme réactif à la place de la molécule **5**.
31. Interpréter les signaux observés sur le spectre infra-rouge de la molécule **6** et indiquer les fonctions chimiques présentes sur celle-ci.

Lors de cette réaction, il est courant d'observer plusieurs produits régioisomères. Le composé **6** constitue le régioisomère majoritaire mais il est isolé avec un rendement faible de 43 % rendant compte de ces compétitions.

32. Indiquer sous quel type de contrôle se déroule cette réaction. Expliquer le cadre théorique et les approximations qu'il est alors possible de faire pour mener un raisonnement permettant de déterminer un potentiel produit majoritaire de la réaction.
33. Utiliser les signaux RMN de la molécule **6** pour déterminer sa structure. Indiquer clairement le raisonnement qui est mené et les attributions possibles pour les signaux observés. Lorsqu'il subsiste un doute sur l'attribution, indiquer l'ensemble des protons possibles.
34. En détaillant votre raisonnement, justifier l'obtention du composé **6** parmi les produits majoritaires.

Le composé **6** est mis à réagir avec de l'hydrazine (NH_2NH_2) et de la potasse (KOH) dans de l'éthylène glycol. Le tout est chauffé à 200 °C pendant 6 heures puis le composé **7** est isolé. Ce dernier présente dans son spectre infra-rouge une large bande entre 2500 et 3500 cm^{-1} ainsi qu'une bande intense autour de 1715 cm^{-1} .

35. Indiquer la structure du composé **7**.
36. (*) Proposer un mécanisme pour la transformation mise en jeu.

Le composé **7** est ensuite placé en présence de pentachlorure de phosphore pendant 2 heures puis du tétrachlorure d'étain est ajouté, ce qui déclenche la réaction de cyclisation menant au composé **8**. Le tétrachlorure d'étain présente la même réactivité que le trichlorure d'aluminium pour cette réaction. Le composé **8** comporte dans son spectre infra-rouge une bande autour de 1650 cm^{-1} . Le pentachlorure de phosphore est un agent chlorant qui a une réactivité similaire à celle du chlorure de thionyle (SOCl_2).

37. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout du pentachlorure de phosphore.
38. Donner la structure du composé intermédiaire obtenu lors de l'ajout de ce réactif sur le composé **7**. Préciser le nom de la fonction chimique formée.
39. Donner la structure du composé **8**.

Le composé **8** est solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) puis un équivalent de diisopropylamide de lithium (LDA) est ajouté. Au bout de 30 min, un équivalent d'iodométhane est introduit dans le milieu réactionnel. Après traitements, le composé **9** est isolé sous forme de deux stéréoisomères **9a** et **9b**.

40. Donner la structure de l'intermédiaire obtenu lors de l'ajout du diisopropylamide de lithium. Indiquer les $\text{p}K_a$ des couples mis en jeu dans cette réaction.
41. (*) Proposer un mécanisme pour le passage de **8** à **9**.
42. Expliquer pourquoi le composé **9** est obtenu sous forme de deux stéréoisomères.

La dernière étape n'est pas étudiée ici mais permet de couplage de deux molécules **9a** par une réaction de McMurry pour donner le moteur **1**. La réaction de McMurry permet de coupler deux fonctions cétone pour former une fonction alcène faisant ainsi la transformation inverse d'un clivage oxydant de la fonction alcène.

Partie 2 — Utilisation des moteurs pour la synthèse asymétrique

Dans cette partie nous nous intéressons à une autre famille de moteurs créée par la même équipe. La structure des molécules est présentée sur la figure suivante. Le moteur étudié a la particularité de fonctionner sur trois états et non quatre comme l'exemple étudié à la partie précédente. Le quatrième état envisageable n'est pas stable et il évolue spontanément vers l'état suivant sans pouvoir être isolé.

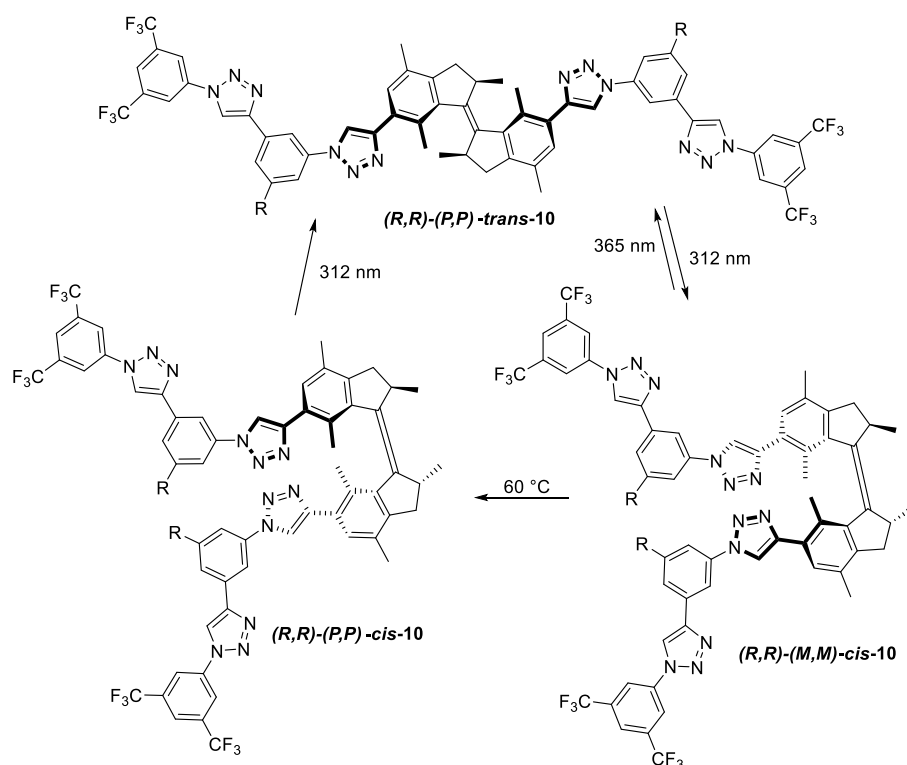


Figure 9 : Fonctionnement du moteur **10** qui comporte trois phases $(R,R)-(P,P)$ -*trans*-**10**, $(R,R)-(M,M)$ -*cis*-**10** et $(R,R)-(P,P)$ -*cis*-**10**.

Pour ce moteur, quatre versions ont été testées en faisant varier la nature des groupes R qui sont portés par certains cycles aromatiques. L'équipe a ainsi synthétisé les composés **10a**, **10b**, **10c** et **10d** pour lesquels les groupes R sont spécifiés ci-dessous :

Composé	Nature du groupe R
10a	R = H
10b	R = CF ₃
10c	R = CO ₂ Me
10d	R = $\equiv \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OMe}$

Ce moteur est utilisé pour catalyser une réaction de substitution nucléophile et, en particulier, pour permettre d'en contrôler le centre asymétrique créé. La réaction étudiée est définie sur la figure 10.

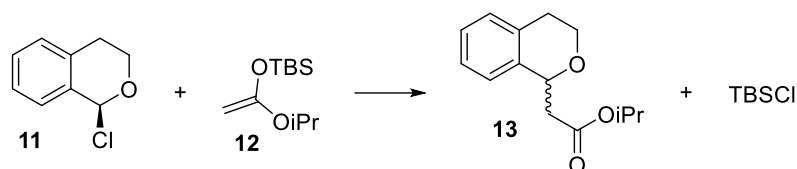


Figure 10 : Substitution nucléophile entre les composés **11** et **12** pour mener au composé **13**.

Lorsqu'aucun catalyseur n'est utilisé, le composé **13** est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. L'éther silylé **12** est un bon nucléophile lorsqu'une base de Lewis (comme un ion chlorure) vient l'activer.

43. Expliquer en quoi la présence d'un ion chlorure permet d'activer la nucléophilie du composé **12**. Préciser en particulier la nature du site nucléophile du composé **12**.

44. (*) Proposer un mécanisme pour la réaction qui soit en accord avec les résultats expérimentaux.

Plusieurs équipes de recherche travaillent à créer des catalyseurs permettant de catalyser des réactions comme celle présentée figure 10 et de les rendre énantiosélectives. Le rôle de l'ion chlorure étant central dans le mécanisme, une des voies étudiées pour catalyser la réaction est de stabiliser l'ion chlorure formé au cours de la réaction au sein d'un complexe organique. Afin que le catalyseur soit également responsable d'une énantiosélectivité, il est important que sa structure influe sur l'obtention d'un énantiomère privilégié par rapport à l'autre. Pour cela, l'équipe du professeur Jacobsen à Harvard a proposé un système menant à la réaction énantiosélective présentée sur la figure 11 en utilisant un catalyseur chiral permettant de stabiliser l'ion chlorure et d'obtenir une attaque sélective du nucléophile.

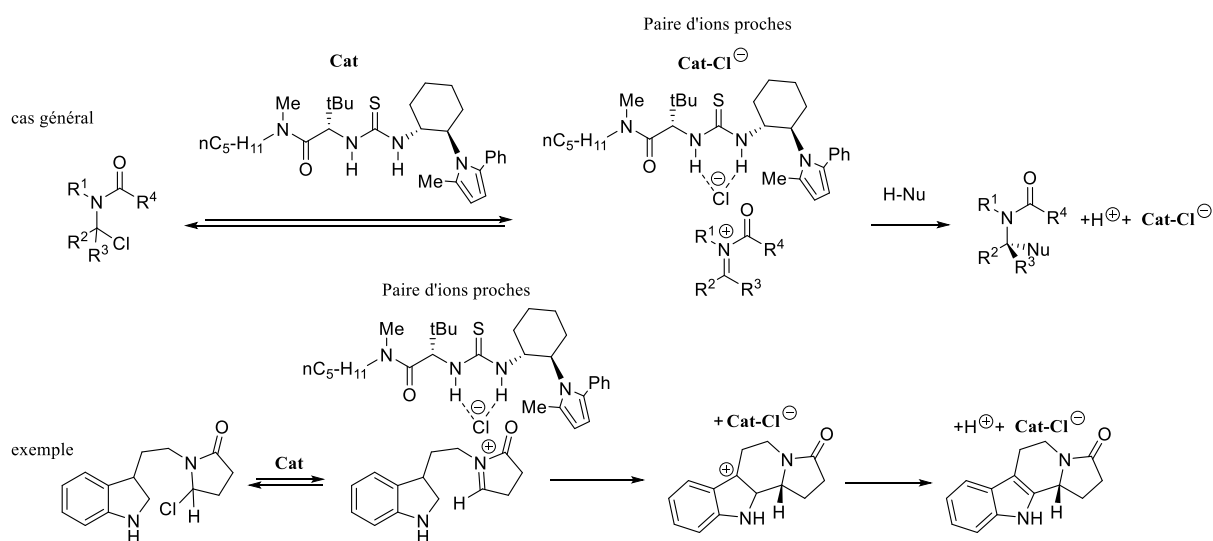


Figure 11 : Fonctionnement de la catalyse asymétrique d'une réaction de substitution nucléophile par utilisation du catalyseur (**Cat**) de l'équipe du professeur Jacobsen. Un cas général est présenté en haut de la figure, tandis qu'un exemple concret est présenté sur le bas. H-Nu représente un nucléophile générique.

45. Expliquer pourquoi, dans un solvant organique, l'ion chlorure est stabilisé lorsqu'il est sous forme d'un complexe organique.

46. Expliquer en quoi stabiliser l'ion chlorure en le complexant permet de catalyser la réaction précédente.

47. Commenter l'obtention d'une paire d'ions proches dans un solvant organique. Indiquer quel paramètre physico-chimique du solvant intervient dans le caractère dissocié ou non de la paire d'ions.

48. Expliquer en quoi l'obtention d'une paire d'ions proches permet d'obtenir la sélectivité observée pour cette réaction.

À partir de ces premiers travaux, d'autres équipes ont travaillé sur des molécules capables de complexer les ions chlorure. Parmi elles, on peut par exemple citer les travaux du professeur Flood de l'université de l'Illinois. La figure suivante montre comment les structures que son équipe a mises au point permettent de complexer des ions chlorure en établissant des liaisons hydrogène avec des motifs triazole représentés en rouge dans la figure 12.

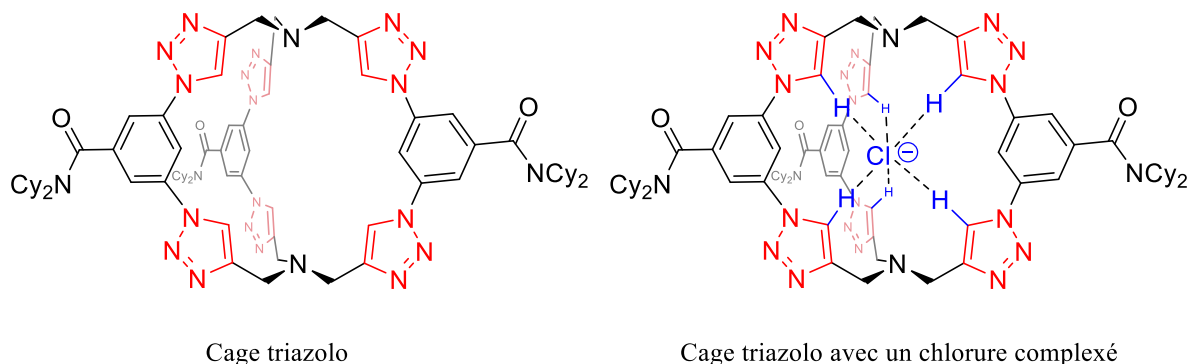
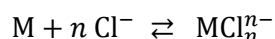


Figure 12 : Structure de la cage triazolo développée par l'équipe du professeur Flood (à gauche) et structure du complexe que celle-ci réalise avec un ion chlorure (à droite). Le substituant Cy est un substituant cyclohexyle.

49. Donner des exemples courants de liaisons hydrogène et caractériser les structures généralement impliquées dans l'établissement de telles liaisons.
50. Proposer une explication au fait qu'une liaison hydrogène puisse exister entre la liaison C-H du groupe triazole et l'ion chlorure.

Afin de caractériser les complexes qui sont formés, c'est-à-dire d'en déterminer la constante de complexation et la stœchiométrie, il est courant de réaliser une courbe de Job. Cette méthode peut être utilisée avec différentes techniques d'analyse mais elle est particulièrement aisée lorsque la molécule organique complexante et le complexe formé ont des propriétés d'absorption permettant d'utiliser la spectrophotométrie UV-visible.

Considérons une réaction de complexation entre une molécule complexante noté M et n ions chlorure.



Il est nécessaire de faire l'hypothèse qu'un seul complexe est associé à la réaction précédente et que sa stœchiométrie correspond donc à un seul entier n. On note K la constante de complexation. Les mesures d'absorbance sont faites à une longueur d'onde donnée et on note alors ε_M et $\varepsilon_{\text{MCl}_n}$, les coefficients d'absorption molaires des deux espèces à la longueur d'onde de mesure. Les ions chlorure n'absorbent pas dans les conditions de l'expérience.

Une collection d'échantillons est préparée pour lesquels la concentration totale $C_0 = [\text{M}]_0 + [\text{Cl}^-]_0$ est fixée. $[\text{M}]_0$ et $[\text{Cl}^-]_0$ étant les concentrations en complexant et en ions chlorure à l'instant de la préparation de l'échantillon, c'est-à-dire avant toute réaction de complexation.

On définit pour chaque échantillon $x = \frac{[\text{Cl}^-]_0}{C_0}$ et A l'absorbance mesurée. On définit également A_0 l'absorbance qui serait obtenue pour un échantillon de même concentration $[\text{M}]_0$ mais sans ajout d'ions chlorure.

51. Pour un échantillon donné, détailler l'expression de $\frac{\Delta A}{\ell} = \frac{A - A_0}{\ell}$ en fonction de ε_M , $\varepsilon_{\text{MCl}_n}$ et ξ l'avancement en concentration de la réaction de complexation.

Le tracé de la fonction $\frac{\Delta A}{\ell} = f(x)$ mène à l'obtention d'une courbe qui admet un maximum pour une valeur particulière de x , que l'on note x_{max} .

52. Établir la relation suivante : $\xi = \frac{K(C_0(1-x)-\xi)(C_0x-n\xi)^n}{(C^0)^n}$, avec $C^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

53. À l'aide des deux questions précédentes, déterminer l'expression de x_{\max} en fonction de l'entier n.

Une fois qu'il est démontré qu'une molécule a des propriétés complexantes vis-à-vis de l'ion chlorure, il faut en étudier les propriétés en tant que catalyseur et identifier si elle permet d'induire une énantiosélectivité sur une réaction donnée.

L'équipe du professeur Feringa a récemment démontré qu'en utilisant un moteur, dont l'hélicité est contrôlée selon la phase du moteur utilisé, il est possible de créer un catalyseur énantiosélectif pour lequel la sélectivité peut être modifiée par un stimulus extérieur. Le stimulus active le moteur, et permet de passer à une autre phase présentant une sélectivité différente. Pour cette étude, le moteur **10** (et ses déclinaisons **10a**, **10b**, **10c** et **10d**) précédemment présenté a été sélectionné. À des fins de comparaison, le moteur **14** présenté sur la figure suivante a également été préparé.

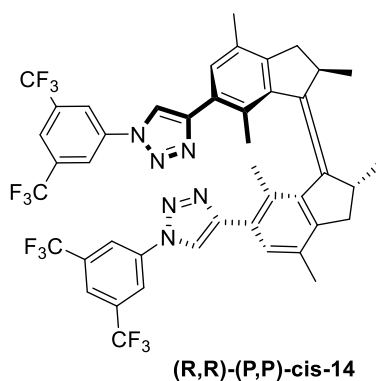


Figure 13 : Structure du moteur *(R,R)-(P,P)-cis-14*.

Une série d'expériences a été réalisée pour étudier le système, son fonctionnement et ses conditions optimales, ces expériences sont présentées par la suite.

L'ordre de présentation des expériences est arbitraire et il est nécessaire d'en recouper les interprétations entre elles pour construire un raisonnement complet. L'analyse des documents suivants permet de répondre aux questions 54 et 55.

Début des documents

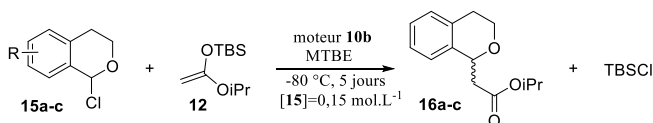
Expérience 1 :

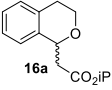
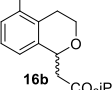
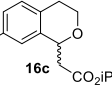
Une série de réactions de substitution est réalisée en faisant varier la molécule de départ (**15a**, **15b** et **15c**) et la nature du moteur qui est utilisé *(R,R)-(P,P)-trans-10b*,

(R,R)-(M,M)-cis-10b et *(R,R)-(P,P)-cis-10b*. Les produits obtenus sont présentés dans le tableau suivant. Les résultats sont détaillés selon le moteur utilisé, puis le taux de conversion est présenté, suivi des proportions

des deux énantiomères, toujours présentées sous la forme *S*:*R*. Pour chaque produit, les excès énantiomériques sont calculés pour les

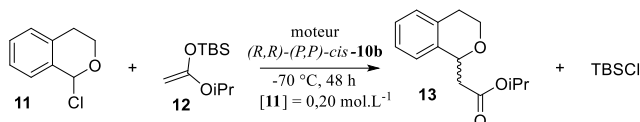
composés obtenus avec les moteurs *(R,R)-(M,M)-cis-10b* et *(R,R)-(P,P)-cis-10b*. La valeur absolue de la différence de ces deux excès énantiomériques permet alors de calculer la grandeur Δee qui est présentée dans le tableau.



 16a	 16b	 16c
<i>(P,P)-trans-10b</i> : 48 % ; 49 :519 <i>(M,M)-cis-10b</i> : 47 % ; 26 :74 <i>(P,P)-cis-10b</i> : 90 % ; 90 :10 $\Delta ee = 128 \%$	<i>(P,P)-trans-10b</i> : 53 % ; 50 :50 <i>(M,M)-cis-10b</i> : 41 % ; 35 :65 <i>(P,P)-cis-10b</i> : 81 % ; 86 :14 $\Delta ee = 102 \%$	<i>(P,P)-trans-10b</i> : 58 % ; 50 :50 <i>(M,M)-cis-10b</i> : 45 % ; 20 :80 <i>(P,P)-cis-10b</i> : 82 % ; 91 :9 $\Delta ee = 142 \%$

Expérience 2 :

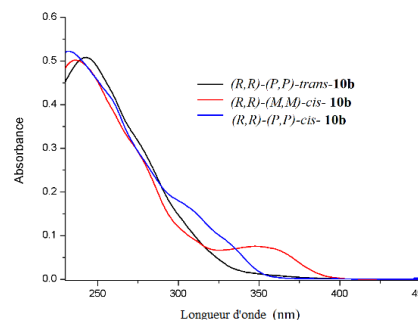
Une série d'expériences de réactions de substitution est menée en utilisant le moteur **11** et en faisant varier la nature du solvant de la réaction. Pour chacune des expériences, le taux de conversion est mesuré et les proportions des deux énantiomères du composé **13** sont mesurées. Les proportions sont toutes données de la manière *S*:*R* dans le tableau ci-contre.



Entrée	Solvant	Conversion (%)	Proportions d'énantiomères
1	MTBE	71	86 : 14
2	THF	20	50 : 50
3	Et ₂ O	32	64 : 36
4	tAmylOMe	81	85 : 15
5	CH ₂ Cl ₂	32	54 : 46
6	Toluène	30	78 : 22

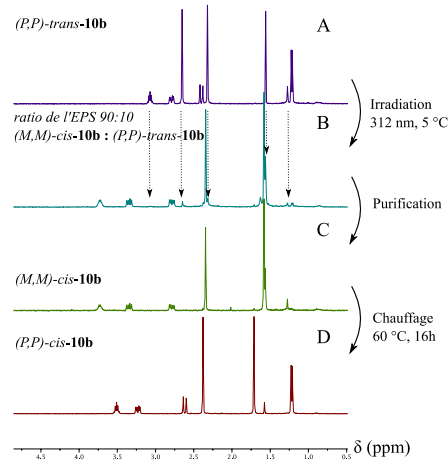
Expérience 3 :

Les spectres d'absorption des trois composés *(R,R)*-*(P,P)*-*trans*-**10b**, *(R,R)*-*(M,M)*-*cis*-**10b** et *(R,R)*-*(P,P)*-*cis*-**10b** en solution dans le THF à 10 °C et aux mêmes concentrations sont enregistrés pour des longueurs d'onde entre 200 et 450 nm. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure ci-contre.



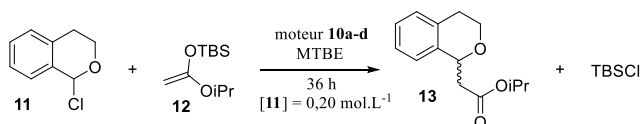
Expérience 4 :

Le spectre RMN du moteur *(R,R)*-*(P,P)*-*trans*-**10b** est enregistré et présenté (spectre A) sur la figure ci-contre. Dans toute la figure, les stéréodescripteurs *(R,R)* sont omis par souci de simplification. Ce composé est irradié à 312 nm et 5 °C jusqu'à l'état photostationnaire (EPS), puis un nouveau spectre RMN est enregistré (spectre B). Le ratio de l'état photostationnaire est mesuré à 90 : 10 en faveur du composé *(M,M)*-*cis*-**10b**. Une purification par chromatographie est réalisée puis le spectre du composé *(M,M)*-*cis*-**10b** obtenu est enregistré (spectre C). Ce composé est enfin chauffé à 60 °C pendant 16 h pour donner le composé *(P,P)*-*cis*-**10b** dont le spectre RMN est enregistré (spectre D).



Expérience 5 :

Une série de réactions de substitution est menée en faisant varier la nature du moteur qui est utilisé et des paramètres expérimentaux comme la température, la concentration en composé **11** et le temps de réaction. Pour chacune des expériences, le taux de conversion est mesuré et les proportions des deux énantiomères du composé **13** sont mesurées. Les proportions sont toutes données de la manière *S*:*R* dans le tableau ci-contre.



Entrée	Moteur	T [°C]	Conversion (%)	Proportions d'énantiomères
1	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 14	-70	20	50 : 50
2	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10a	-70	17	81 : 19
3	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10b	-70	65	86 : 14
4	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10c	-70	31	84 : 16
5	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10d	-70	47	80 : 20
6	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10b	-80	46	88 : 12
7*	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10b	-80	40	90 : 10
8**	<i>(R,R)</i> - <i>(P,P)</i> - <i>cis</i> - 10b	-80	91	90 : 10

* [11] = 0,15 mol.L⁻¹

† temps de réaction = 5 jours

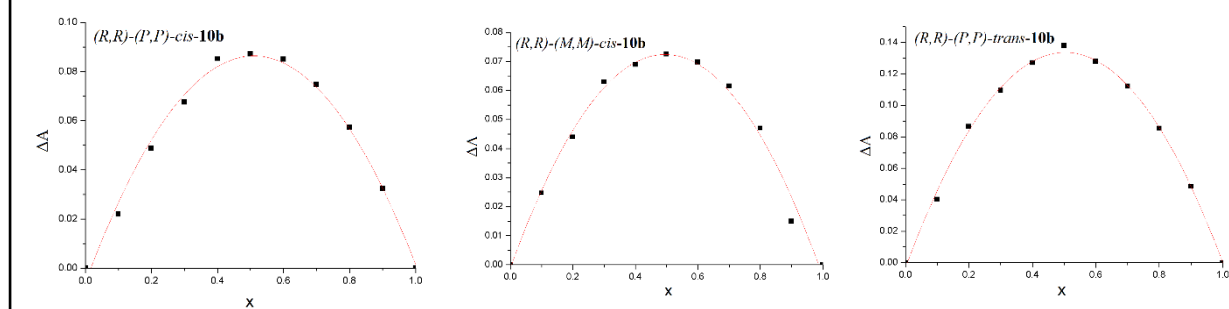
Expérience 6 :

Une série d'expériences est menée pour étudier la cinétique de la réaction thermique qui permet de passer du composé $(R,R)-(M,M)$ -cis-**10b** au composé $(R,R)-(P,P)$ -cis-**10b**. Pour cela, le moteur $(R,R)-(P,P)$ -trans-**10b** en solution dans le THF est irradié à 312 nm jusqu'à atteindre l'état photostationnaire, puis le mélange est chauffé tandis que l'absorbance de l'échantillon à 360 nm est mesurée au cours du temps. Les expériences sont menées à différentes températures pour permettre la détermination des paramètres d'activation. En supposant l'approximation d'Ellingham valable entre -80 °C et 60 °C, les enthalpies libre d'activation sont extrapolées sur cette gamme de température. Les temps de demi-réaction correspondants sont calculés pour différentes températures et sont présentés dans le tableau ci-contre.

T (°C)	$t_{1/2}$
-80	$7,89 \cdot 10^7$ ans
-70	$4,6 \cdot 10^6$ ans
-40	388 ans
-20	8,63 ans
0	121 j
20	7,8 j
40	15 h
60	1,72 h

Expérience 7 :

Les propriétés complexantes des composés $(R,R)-(P,P)$ -cis-**10b**, $(R,R)-(M,M)$ -cis-**10b** et $(R,R)-(P,P)$ -trans-**10b** sont étudiées. Pour chacun d'entre eux, une courbe de Job est tracée en prenant comme concentration totale $C_0 = [\mathbf{10b}]_0 + [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela, 11 échantillons sont préparés pour lesquels la valeur de $x = \frac{[\text{Cl}^-]_0}{C_0}$ varie de 0 à 1. Pour chaque échantillon, l'absorbance A est mesurée pour une longueur d'onde de 300 nm. Les fonctions $\Delta A = A - A_0 = f(x)$ sont tracées pour chaque composé et présentées ci-dessous.



Fin des documents

54. Commenter en quelques lignes chacune des expériences présentées en détaillant les informations qu'elle amène pour la compréhension du système étudié.
55. Recouper les expériences entre elles et en extraire une analyse détaillée du système présenté.

Cette question exige la mise en place d'un raisonnement scientifique structuré et clairement explicite avec des hypothèses et des conclusions lorsqu'elles existent. Les réponses gagneront à être argumentées et agrémentées de schémas appropriés pour illustrer les propos.

Expliquer, entre autres, comment les auteurs utilisent ces expériences pour :


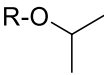
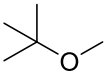
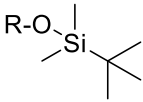
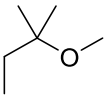
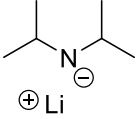
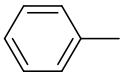
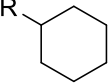
- montrer que leur moteur permet la catalyse asymétrique de la réaction de substitution ;
- optimiser les conditions opératoires ;
- comparer les systèmes et conclure sur leur efficacité et/ou leur sélectivité ;
- rationaliser les sélectivités par l'interprétation des interactions mises en jeu au cours des réactions.

Cette question demande un temps de traitement important et est naturellement associée à un nombre de points important dans le barème du sujet.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXES

Structures de quelques molécules organiques

THF		R-OiPr	
MTBE		R-OTBS	
t-amylOMe		LDA	
Toluène		R-Cy	

Constante des gaz parfaits

$$R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Définition de l'excès énantiomérique

Pour un échantillon contenant deux énantiomères *A* et *B* de concentrations respectives [*A*] et [*B*], l'excès énantiomérique, exprimé en pourcentage, est défini par $ee = \frac{|[A]-[B]|}{[A]+[B]} \times 100$.