

SESSION 2003

Filière PC (groupe PC)

Épreuve commune aux ENS de Paris et Lyon

Filières MP et PC (groupe I)

Épreuve commune aux ENS de Paris et Lyon

CHIMIE

Durée : 5 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Cette épreuve comporte deux problèmes : la **partie A** porte sur l'étude des dendrimères ; la **partie B** sur celle des nanoparticules. Elles sont largement indépendantes et peuvent être abordées dans l'ordre choisi par le candidat. Au sein de chaque problème, de nombreuses questions peuvent être traitées sans que les précédentes n'aient été complètement résolues. Le candidat trouvera les données nécessaires à la résolution des problèmes en annexe.

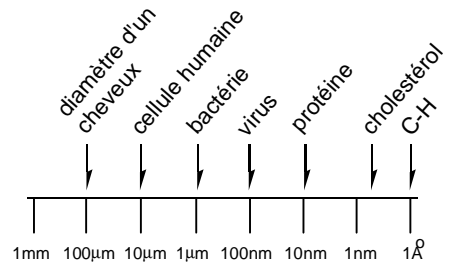
Prendre soin de justifier les réponses et de détailler les mécanismes demandés en précisant les étapes élémentaires.

Tournez la page S.V.P.

Partie A - Les dendrimères

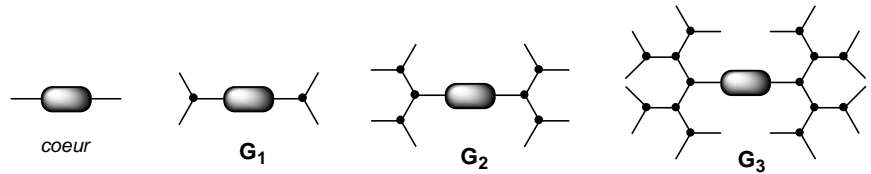
Introduction

Les dendrimères sont des macromolécules, construites selon un procédé itératif, pouvant être étendues par la création de nouvelles jonctions génération après génération. En ce sens, ils présentent une certaine analogie avec les polymères. Le terme « dendrimère » d'origine grecque est composé de deux parties : « dendron » (arbre) et « meros » (partie). Il traduit le caractère hautement ramifié et la forme sphérique de ces macromolécules. Leur architecture particulière est parfaitement contrôlée : ils comportent un noyau central (« cœur »), des branches de longueurs identiques reliant des points de ramification et des groupes fonctionnels souvent terminaux (« périphériques »). Leur diamètre est comparable à la taille des protéines. Les synthèses de dendrimères ont souvent pour but de préparer des systèmes biomimétiques avec des propriétés catalytiques, optiques ou de reconnaissance moléculaire particulières.

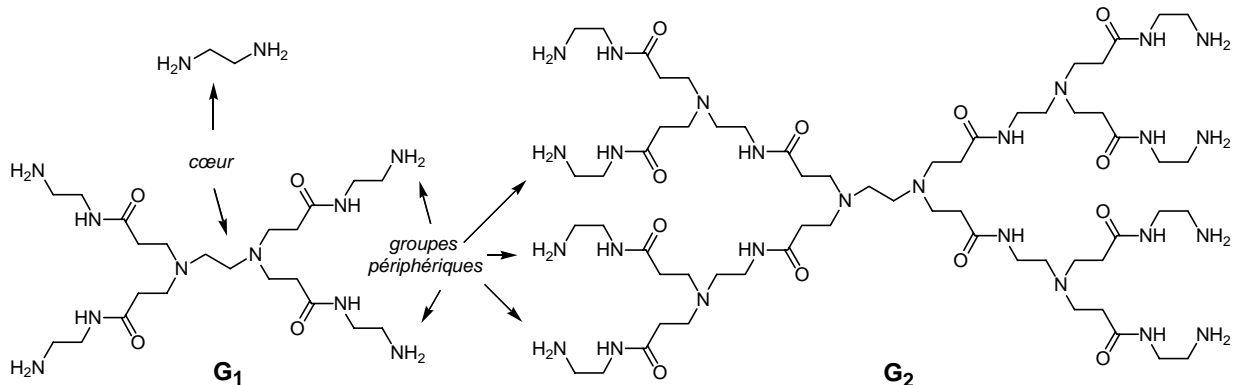


1 Groupes périphériques de dendrimères

Le schéma suivant illustre l'élaboration de dendrimères de tailles différentes selon leur « génération » n (G_n) :



1.1 Dans le cas des dendrimères poly(amidoamine) « PAMAM » le cœur est constitué d'un groupe $R_2N-CH_2CH_2-NR_2$:



- 1.1.1 Le nombre X de groupes périphériques NH_2 dépend de la génération n du dendrimère. Donner la relation qui relie X à n . Calculer X pour G_1 , G_4 et G_8 .
- 1.1.2 Pour un dendrimère on peut définir une unité structurale de base (appelée ici : « USB ») qui se répète au sein de sa structure. Donner cette unité dans le cas des dendrimères PAMAM.

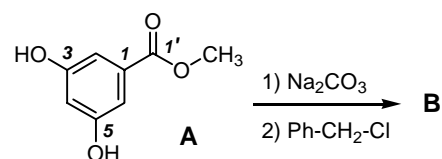
- 1.1.3 On peut écrire la masse molaire du dendrimère G_n sous la forme $M(G_n) = a.M(\text{cœur}) + b.M(\text{USB}) + c.M(2H)$. Exprimer a , b et c en fonction de n et calculer $M(G_1)$ et $M(G_4)$.
- 1.1.4 Les dendrimères PAMAM possèdent plusieurs sites basiques. Les identifier et discuter leur basicité relative.
- 1.1.5 On fait l'hypothèse que seuls les groupes NH_2 périphériques sont protonés et qu'ils le sont intégralement (comportement de base forte). Calculer le pH de chaque solution aqueuse contenant respectivement les dendrimères G_1 et G_8 avec une concentration de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$. (masse molaire de G_8 : $M(G_8) = 1,16 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 1.1.6 La valeur expérimentale du pH de la solution contenant $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ du dendrimère G_8 est 9,42. Calculer le pourcentage réel de protonation des groupes amino périphériques de G_8 .
- 1.2 Le tétrachloroaurate(III) de sodium ($NaAuCl_4$) a été ajouté à une solution méthanolique de G_8 ($0,01 \text{ g.L}^{-1}$). On fait l'hypothèse que seuls les groupes NH_2 (ligand monodentate) complexent $Au(III)$ et que le pourcentage de complexation est de 90 %. Par la suite, le complexe d'or a été réduit en or métallique par le tétrahydruroborate de sodium.
- 1.2.1 Ecrire l'équation chimique de la réaction rédox (potentiels rédox : voir annexe).
- 1.2.2 La réduction de $Au(III)$ se fait de telle manière que les atomes d'or initialement associés au même dendrimère G_8 forment lors de la réaction une seule particule purement métallique. En supposant qu'elle présente une forme sphérique et que l'or se trouve à l'état métallique massique, quelle est la masse d'une telle particule et quel est son diamètre ? (densité de l'or métallique = $19,32$)

Les particules métalliques à l'échelle nanométrique ($< 100 \text{ nm}$) ont un rapport surface/volume très élevé. En conséquence, la présence d'un grand nombre de sites de surface peut mener, par exemple, à une haute réactivité des nanoparticules en tant que catalyseurs dans des hydrogénations ou des réactions d'oxydations. L'étude de la synthèse, des propriétés chimiques et physico-chimiques de nanoparticules d'or fait l'objet de la **partie B** de cette épreuve.

2 Synthèse d'un précurseur de dendrimère chiral

L'intérêt pour les structures dendritiques chirales est lié à leur application potentielle comme support pour la catalyse asymétrique et la reconnaissance stéréosélective. Nous étudions ici la synthèse d'un précurseur chiral.

2.1 Le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (**A**) (0,30 mol) a été mélangé à du carbonate de potassium anhydre (1,19 mol) dans le diméthylformamide. Puis du chlorure de benzyle (Ph-CH₂-Cl) (0,60 mol) a été ajouté. Après l'agitation du mélange à 80°C pendant 24 heures sous atmosphère inerte le produit **B** a été isolé avec un rendement de 94%.



2.1.1 Tout le chlorure de benzyle réagit quantitativement avec **A**. Donner la structure du produit majoritaire **B** obtenu, en tenant compte des quantités de réactifs de départ.

2.1.2 Pourquoi opère-t-on en milieu anhydre ?

2.1.3 Pourrait-on remplacer le carbonate de potassium par une quantité équivalente d'hydrure de sodium ? Commenter.

2.2 Le produit **B** (43 mmol) a ensuite été ajouté à une suspension de tétrahydroaluminat de lithium (80 mmol) dans l'éther anhydre à 0°C sous atmosphère inerte. Le mélange a été réchauffé à température ambiante et on a ajouté successivement de l'eau puis de l'acide sulfurique (5%). Après extraction de la phase aqueuse à l'éther, les phases organiques ont été réunies. L'évaporation du solvant donne le produit **C** (12,0 g). Le spectre de RMN ¹H du produit **C** révèle les signaux suivants :

δ / ppm	7,33-7,42	6,60	6,54	5,02	4,61	1,64
multiplicité	m	d	t	s	d	t
Constantes de couplage / Hz	--	2,2	2,2	--	8,8	8,8
intégration	10 H	2H	1 H	4 H	2 H	1 H

2.2.1 Donner la structure du produit **C**.

2.2.2 Détailler le mécanisme de la réaction.

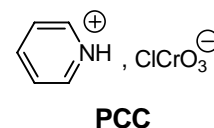
2.2.3 Que se passe-t-il pendant l'ajout de l'eau et de l'acide sulfurique ?

2.2.4 Calculer le rendement de la réaction.

2.2.5 Interpréter le spectre RMN ¹H du produit **C** (La numérotation des carbones doit s'inspirer de celle du composé **A**).

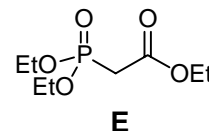
2.2.6 Quel autre type de spectroscopie pourrait-on utiliser pour distinguer les composés **B** et **C** et conclure quant à leur pureté ? Justifier.

2.3 Le composé **C** (47,6 mmol) a été ajouté à un mélange de chlorochromate de pyridinium (**PCC**) (71,4 mmol) et de tamis moléculaire (3 Å) dans le dichlorométhane. Le produit **D** a été obtenu avec un rendement de 94%. Par rapport au produit de départ **C** le spectre RMN ¹H de **D** montre un singulet supplémentaire à 9,88 ppm (l'intégration correspond à 1 H), et on constate la disparition des signaux à 1,64 et 4,61 ppm. En infrarouge on observe une bande d'absorption à 1680 cm⁻¹.



- 2.3.1 Dessiner la représentation de Lewis du dérivé de chrome en précisant sa géométrie et le degré d'oxydation de Cr.
- 2.3.2 Pourquoi ne peut on pas utiliser le dichromate de potassium dans l'acide sulfurique dilué à la place du **PCC** dans la réaction de **C** à **D**? Pourquoi utilise-t-on le **PCC** dans le dichlorométhane et jamais en milieu aqueux? Quelle est la fonction du tamis moléculaire dans le mélange réactionnel?
- 2.3.3 Donner la structure de **D**.
- 2.3.4 Cette réaction génère du chrome au degré d'oxydation III. Donner la réaction chimique équilibrée sans détailler les formules des composés du chrome (notation Cr(X) ou X est le degré d'oxydation).
- 2.3.5 A l'exception des méthodes spectroscopiques, comment pourrait-on encore identifier le produit **D**? Ecrire l'équation chimique correspondante (sans mécanisme).

2.4 Du sodium métallique (4,7 mmol) a été dissout dans l'éthanol anhydre sous atmosphère inerte. On ajoute à cette solution le triéthylphosphonoacétate **E** (3,1 mmol) puis, 20 minutes plus tard, le composé **D** (3,1 mmol). Après hydrolyse, l'alcène **F** a été isolé avec un rendement de 84 %. Son spectre de RMN ¹H montre les doublets des protons éthyléniques à 7,57 et à 6,36 ppm avec une constante de couplage de 15,9 Hz.



- 2.4.1 Quel produit s'est formé lors de la dissolution du sodium dans l'éthanol? Quel est l'intermédiaire réactionnel obtenu lors de l'ajout de **E**? Décrire sa réactivité.
- 2.4.2 L'addition de **E** sur le composé **D** mène à la formation d'un intermédiaire qui élimine (EtO)₂P(O)O⁻ afin de donner l'alcène **F**, produit similaire à celui obtenu par une réaction de Wittig. Donner la structure de **F** et proposer un mécanisme pour sa formation.
- 2.4.3 Un seul diastéréoisomère de **F** est formé lors de la création de la double liaison C=C. Déterminer lequel à l'aide des données spectroscopiques.
- 2.4.4 A l'aide des informations données en annexe calculer le déplacement chimique des protons éthyléniques du produit **F** et les comparer avec les valeurs expérimentales.
- 2.4.5 Proposer un mécanisme pour la synthèse du réactif **E** à partir de triéthoxyphosphite (P(OEt)₃) et de bromoéthanoate d'éthyle, en sachant que du bromoéthane est généré.

2.5 Lors d'une dihydroxylation asymétrique le composé **F** a été transformé en diol **H**. Le composé **F** (1,0 mmol) a été mis dans une solution contenant les réactifs suivants: hexacyanoferrate (III) de potassium (3,0 mmol) (K₃[Fe(CN)₆]), carbonate de potassium (3,0 mmol), dihydrate d'osmate (VI) de potassium (K₂[OsO₂(OH)₄]) (0,01 mmol) et (**DHQD**)₂**PHAL** (0,01 mmol) (voir annexe). A la fin de la réaction, du sulfite de sodium (12 mmol) a été ajouté au mélange réactionnel. Après purification, le produit **H** a pu être isolé sous forme d'un mélange d'énantiomères avec un

rendement de 83 %. L'analyse élémentaire confirme une formule brute de C₂₅H₂₆O₆. Dans le spectre de RMN ¹H de **H** on observe les signaux suivants :

δ / ppm	7,30-7,42	6,65	6,55	5,20	4,93	4,32	4,25	3,03	2,65	1,27
multiplicité	m	d	t	s	dd	dd	q	d	d	t
Constantes de couplage / Hz	--	2,2	2,2	--	5,7 2,8	7,4 2,8	7,2	5,7	7,4	7,2
intégration	10 H	2 H	1 H	4 H	1 H	1 H	2 H	1 H	1 H	3 H

La pureté énantiomérique a été déterminée par HPLC (chromatographie liquide à haute pression) : en utilisant une colonne chirale les deux énantiomères ont pu être séparés. L'analyse a montré un rapport des quantités d'énantiomères de 200.

- 2.5.1 Quel dérivé d'osmium est généralement utilisé pour les dihydroxylations d'alcènes ?
- 2.5.2 Ce dérivé d'osmium se forme in situ dans le mélange réactionnel décrit au dessus. Proposer une explication en tenant compte des quantités de réactifs utilisées.
- 2.5.3 Donner la formule semi-développée de **H**. Interpréter le spectre de RMN ¹H de la molécule.
- 2.5.4 Représenter tous les stéréoisomères possibles de **H** en précisant leurs relation de stéréoisomérisie ainsi que les configurations absolues des centres asymétriques.
- 2.5.5 La réaction est diastéréospécifique. Quels sont les stéréoisomères formés ? Proposer une explication en relation avec le mécanisme.
- 2.5.6 Le réactif chiral **(DHQD)₂PHAL**, un dérivé de phthalazine, induit la haute stéréosélectivité de la réaction. Une étude systématique de la dihydroxylation asymétrique d'une série d'alcènes a été effectuée préalablement. Utiliser les résultats (reproduits en annexe) pour en déduire la configuration absolue de l'énantiomère prédominant de **H**. Quel est le rôle de la molécule **(DHQD)₂PHAL** et de quelle manière intervient-elle dans le mécanisme de la réaction ?
- 2.5.7 Calculer l'excès énantiomérique (*ee*) de **H** à partir des résultats de l'HPLC.

$$\left(ee = \frac{|c_+ - c_-|}{c_+ + c_-} ; c_+ \text{ et } c_- : \text{concentrations des énantiomères} \right)$$

2.6 En présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluènesulfonique le composé **H** réagit avec le 2,2-diméthoxypropane pour donner le produit cyclique **I** (rdt. 96 %). En comparant les spectres RMN ¹H de **I** et **H**, on observe la disparition des signaux à 3,03 et 2,65 ppm et l'apparition de deux singulets à 1,56 (3H) et 1,52 (3H) ppm.

- 2.6.1 Donner la structure de **I** sans tenir compte de la stéréochimie.
- 2.6.2 Ecrire et équilibrer l'équation chimique. Quel est le nom du groupe fonctionnel formé pendant la réaction ?
- 2.6.3 Quel est le rôle de l'acide *para*-toluènesulfonique.

2.7 La réaction du composé **I** avec le tétrahydrualuminate de lithium dans l'éther anhydre mène après hydrolyse à la formation du produit **J** avec un rendement de 96 %. Le spectre IR de **J** fait apparaître une bande d'absorption large vers 3400 cm^{-1} ; la bande fine à 1750 cm^{-1} du produit de départ **I** a disparu.

2.7.1 Donner la formule semi développée plane du composé **J**.

2.7.2 Interpréter les données spectroscopiques.

2.8 Afin d'enlever les groupes benzyles (introduits au cours de la première étape), on effectue une hydrogénation catalytique du composé **J** avec du palladium sur charbon comme catalyseur. On obtient le produit déprotégé **K** (rdt. 100%) ainsi que du toluène. Le spectre de RMN ^1H dans l'acétone deutérée montre un singulet à 8.21 ppm (intégration : 2H) qui disparaît lors de l'ajout d'eau lourde (D_2O).

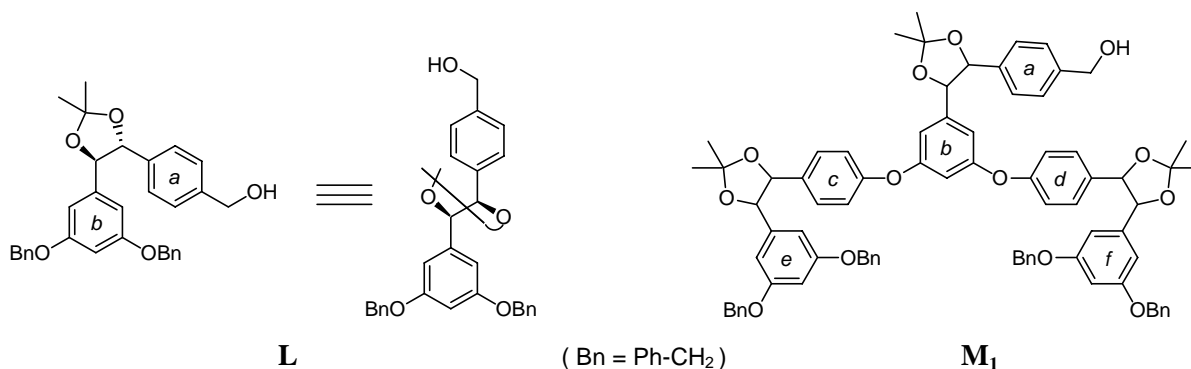
2.8.1 Donner la structure de **K**. Préciser cette fois la stéréochimie de l'énantiomère prépondérant.

2.8.2 La pureté énantiomérique de **K** est-elle susceptible d'avoir changé par rapport à celle de **H** ? Justifier.

2.8.3 Calculer le rendement total de la synthèse de **K** à partir du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle **A**.

3 Un dendrimère chiral de première génération.

3.1 Le précurseur chiral **L** (pureté énantiomérique (*ee*) de 97 %) a été utilisé pour la synthèse d'un dendron de première génération **M₁**. Dans le spectre RMN ^1H de **L** (en partie reproduit en annexe) on observe dans la région de 6,4 à 6,6 ppm les signaux des protons aromatiques du cycle *b*. Ces signaux bien isolés sont très utiles pour la caractérisation de **M₁**.



3.1.1 Interpréter le spectre de RMN ^1H de **M₁** (en partie reproduit en annexe).

3.1.2 Déterminer la configuration absolue des centres stéréogènes de **L**.

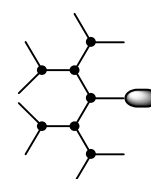
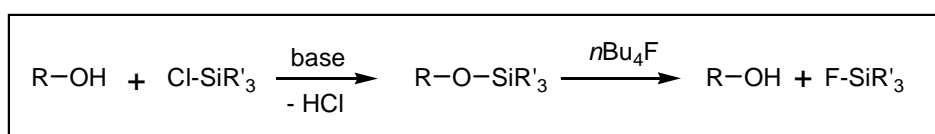
3.1.3 Combien de stéréoisomères de configuration possède théoriquement la molécule **M₁** ?

3.1.4 Combien de stéréoisomères de **M₁** sont formés lors d'une synthèse uniquement à partir du précurseur **L** ? Justifier ! Donner la structure du stéréoisomère prépondérant.

4 Synthèse convergente d'un dendron chiral

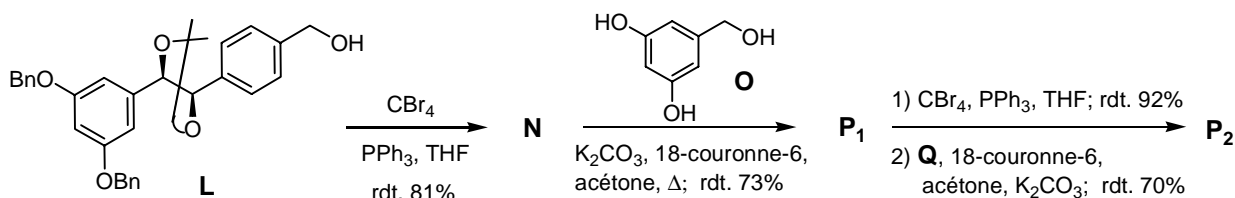
La construction d'un dendrimère peut débuter par le cœur. Elle progresse alors vers la périphérie par assemblage successif de sous-unités identiques. Ces dernières portent des fonctions réactives qui permettent de passer à la génération suivante. Ce mode de synthèse « divergente » a servi de base aux pionniers des dendrimères.

Inversement, la synthèse d'un dendrimère peut se faire par croissance convergente. Des structures dendritiques intermédiaires (« les dendrons ») sont préparées et ensuite accrochées sur un noyau central multifonctionnel susceptible d'en accueillir plusieurs. Ce type de synthèse implique en général l'introduction de groupes protecteurs (ex. éthers silylés, voir schéma suivant) et l'utilisation de groupes fonctionnels « masqués » (ex. alcool primaire : $R-CH_2OH \rightarrow R-CH_2Br$).



dendron

4.1 La bromation du précurseur **L** a été effectuée à l'aide des réactifs tétrabromométhane et triphénylphosphine (PPh_3) dans du tétrahydrofurane. Le bromure **N** est obtenu avec un rendement de 81 %. L'action de la triphénylphosphine sur le tétrabromométhane conduit à une espèce intermédiaire qui réagit avec l'alcool **L** en donnant le produit **N**, le tribromométhane et l'oxyde de triphénylphosphine ($Ph_3P=O$). Proposer un mécanisme pour la réaction. Justifier les étapes élémentaires.

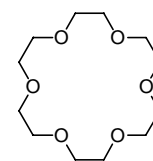


4.2 En faisant réagir le bromure **N** (2,58 mmol) avec l'alcool 3,5-dihydroxybenzyle **O** (1,29 mmol) en présence de carbonate de potassium (3,26 mmol) et de l'éther **18-couronne-6** (0,28 mmol) on a obtenu le dendron **P1**.

4.2.1 En comparant les pK_a des groupes mis en jeu expliquer la chimiosélectivité de la réaction. (pK_a (acide): 15,9 (alcool aliphatique), 9,9 (phénol), 10,3 ($KHCO_3$))

4.2.2 Donner la structure de **P1**.

4.2.3 Comparer la solubilité de $KHCO_3$ à celle de l'éther couronne dans le solvant du milieu réactionnel. Sachant que l'éther **18-couronne-6** complexe les cations K^+ quel peut être son rôle dans la réaction ?



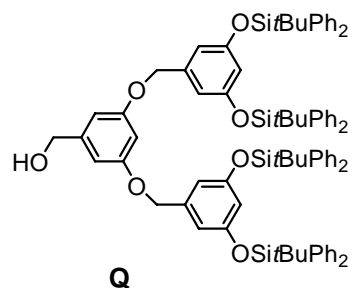
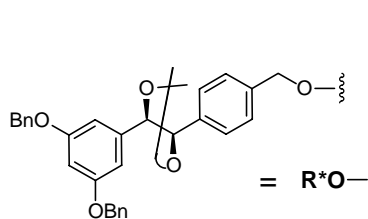
18-couronne-6

4.3 Après une nouvelle bromation de l'alcool primaire P_1 on a obtenu le dendron P_2 par la réaction du bromure avec le composé Q en présence de fluorure de potassium, de l'éther **18-couronne-6** et du carbonate de potassium.

4.3.1 Donner la structure de P_2 en utilisant l'abréviation « R^*O- » pour l'entité correspondant à la molécule L .

4.3.2 Combien de stéréoisomères possède théoriquement la molécule P_2 ?

4.3.3 A part la stéréochimie, quel problème concernant la pureté du dendron final rencontre-t-on inévitablement? Ce problème est-il plus important dans le cas d'une synthèse convergente ou dans le cas d'une synthèse divergente d'un dendron de taille comparable ?



Partie B – Les nanoparticules

Introduction

Les nanoparticules fonctionnalisées constituent une classe d'édifices présentant des propriétés physiques et chimiques originales. Ils représentent des systèmes intermédiaires entre les complexes moléculaires et les composés métalliques massiques. Des travaux récents ont permis de développer des méthodes de synthèse préparative, ouvrant la voie à de nombreuses études des propriétés et applications pouvant résulter de ces édifices. Nous nous proposons d'aborder certains aspects de leur développement : synthèses, caractérisations physico-chimiques, réactivités chimiques et propriétés physiques.

1 Du complexe moléculaire au métal

1.1 L'élément or

Indiquer la configuration électronique de l'élément or, aux nombres d'oxydation de 0 à +3.

Quel état d'oxydation paraît le plus stable ? Pour quelle raison ? Pourquoi dit-on que l'or est un *métal noble* ?

1.2 Complexes de coordination

Nous présentons ici des complexes de coordination, composés moléculaires comportant un atome d'or.

1.2.1 Quel est le nombre d'oxydation de l'or, dans le complexe chlorobis(triphénylphosphine)or $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$? Dans ce composé, les liaisons entre l'or et chaque ligand présentent un caractère majoritairement σ . Que cela signifie-t'il ?

1.2.2 Dans le cas de ce complexe, et si l'on néglige l'effet des autres doublets électroniques, quelle méthode peut-on appliquer afin de prédire la géométrie du complexe ? Rappeler la définition de cette méthode. Quelle est la géométrie prédite ?

1.2.3 Le composé acide tétrachloroaurique HAuCl_4 est un acide fort ($\text{pK}_a < 1$). Quel est le nombre d'oxydation de l'or ? Le complexe correspondant à la base conjuguée du composé présente une géométrie plan carré. Les ligands sont coplanaires et forment un carré, avec le métal en son centre. Représenter la structure de ce complexe et la comparer à celle du tétrachlorométhane. Commenter.

1.3 Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

Nous présentons ici des clusters, composés moléculaires définis, comportant un nombre élevé d'atome d'or.

1.3.1 Les clusters de cette famille présentent une disposition des atomes d'or selon un empilement compact. Combien d'empilements compacts sont possibles ? Représenter schématiquement ces empilements.

1.3.2 Nous allons étudier les principaux membres de cette famille. Nous considérons initialement l'état avec 1 seul atome d'or ($n=0$, correspondant au cas du complexe de coordination).

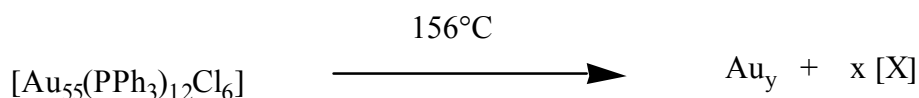
1.3.2.1 On reconstitue ensuite la structure du premier cluster de cette famille ($n=1$) en ajoutant une première couche d'atomes d'or, qui entoure complètement l'état précédent ($n=0$) avec une épaisseur correspondant, au maximum, à un atome d'or. La structure obtenue reproduit un empilement compact cubique à faces centrées. Représenter la structure formée par les atomes d'or, selon une vue perpendiculaire à un plan contenant des atome d'or. Combien a-t-on ajouté d'atomes ?

1.3.2.2 On reconstitue ensuite l'état correspondant à l'ajout d'une seconde couche d'or ($n=2$), selon le protocole décrit en 1.3.2.1, en générant le même type d'empilement. Représenter la structure des atomes d'or. Combien a-t-on ajouté d'atomes ?

1.3.2.3 Le nombre total d'atomes d'or dans chacun de ces clusters, comportant n couches, représente une suite caractéristique, intitulée *les nombres magiques*. Quels sont les premiers termes de cette suite (jusqu'à $n=3$) ? Indiquer la valeur du nombre magique en fonction de n .

1.3.3 Représenter la structure des atomes d'or du cluster $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$, selon un côté de l'édifice. Combien comporte-t-il d'atomes d'or de surface ? Combien présente-t-il de sites or de surface distincts ? Pour chacun, indiquer la coordinence de l'atome d'or. Quelle est la coordinence des atomes de cœur ? Proposer une répartition des ligands, à la surface du cluster, et représenter le cluster.

1.3.4 Ce cluster se décompose à haute température :



Sous quelle forme est libéré l'or Au_y ? Proposer une composition pour le complexe d'or(I) $[\text{X}]$? Compléter la stoechiométrie de la réaction. Comment est stabilisé l'ion $\text{Au}(\text{I})$? Commenter cette réaction.

1.4 Nanoparticules d'or

Nous présentons ici des nanoparticules, édifices macromoléculaires, comportant un nombre élevé d'atome d'or et définis par une distribution de structures.

1.4.1 La plus petite nanoparticule d'or caractérisée correspond à la formule $\text{Au}_{145}(\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_{50}$. Comment peut-on comparer ce composé aux clusters précédents ?

1.4.2 Les nanoparticules plus étendues conservent une structure compacte, cubique à faces centrées. Elles présentent une forme tronquée, globalement sphérique. On peut considérer que chaque atome d'or occupe un volume v_{Au} correspondant au volume de l'atome d'or dans le métal à structure

cubique à faces centrées. Le diamètre moyen des nanoparticules est évalué par microscopie électronique. Calculer le nombre moyen d'atomes d'or d'une nanoparticule, ainsi que le nombre moyen d'atomes d'or de surface, en fonction du diamètre moyen D observé pour un échantillon donné de nanoparticules. (v_{Au} donné ci-après)

Volume atomique de l'or cfc : $v_{Au} = 0,017 \text{ nm}^3$, ce volume est exprimé en tenant compte du vide interstitiel.

1.4.3 Calculer le rapport du nombre d'atomes de surface par rapport au nombre total d'atomes, en fonction du diamètre moyen des nanoparticules observées. Comment évolue ce rapport en fonction du diamètre ? Que cela signifie-t-il, si l'on considère les limites du domaine des nanoparticules (les plus petits et les plus grands diamètres) ?

1.4.4 Quels sont les différents types de sites attendus à la surface d'une nanoparticule ? Quels effets cela peut-il avoir, au niveau des interactions avec des molécules de surface ?

1.4.5 Ces nanoparticules existent en présence de molécules de surfaces, de types polymères tensio-actifs (ioniques ou non-ioniques), sels (chlorure, acétate) ou ligands (amines, phosphines, thiols). Discuter de la stabilisation des atomes d'or, au sein des nanoparticules, en fonction de leur localisation.

1.4.6 Représenter sur un graphe les domaines correspondant aux différentes formes possibles de composés à base d'or, en précisant l'ordre de grandeur des dimensions principales.

2 Synthèse de nanoparticules fonctionnalisées

2.1 Préparation de nanoparticules Au / thiol et caractérisations

Les thiols sont des hydrocarbures présentant un groupement -SH

Mode opératoire :

A) A partir de l'acide tétrachloroaurique HAuCl_4 , on prépare 0,73 g de tétrachloroaurate de tétraoctylammonium dans 80 mL de toluène.

B) La phase organique est séparée, on y ajoute 0,73 g de dodécane-thiol RSH , sous agitation, et on maintient 10 min. à température ambiante. La solution se décolore, devenant jaune très pâle. Sous agitation vive, on additionne, en 10 s, 0,34 g de tétrahydroborate de sodium en solution dans 25 mL d'eau déionisée. La phase organique devient très foncée, le milieu est maintenu 3 h 30 sous agitation.

C) La phase organique est séparée, puis le solvant est éliminé en utilisant un évaporateur rotatif, à une température n'excédant pas 50°C . Le produit noir est mis en suspension dans 30 mL d'éthanol, récupéré sur un filtre en verre fritté, puis lavé avec 80 mL d'éthanol puis 150 mL d'acétone.

2.1.1 Calculer les équivalents molaires des réactifs employés. Décrire les différents types de réactions mises en jeu.

2.1.2 Quels sont les rôles joués par le thiol ?

2.1.3 Evaluation de l'effet de modifications des conditions opératoires :

Rapport molaire initial RSH / N(Oct) ₄ ,AuCl ₄	Rayon moyen des particules (nm)
4	0,94
1	1,0
0,5	1,2
0,33	1,4
0,25	1,7
0,12	2,2

L'étape de traitement par NaBH₄ est effectuée à température ambiante

Température de traitement par NaBH ₄ (°C)	Rayon moyen des particules (nm)
-78	0,76
0	0,89
25	0,96
60	0,98

Le rapport molaire initial RSH / N(Oct)₄,AuCl₄ est de 2

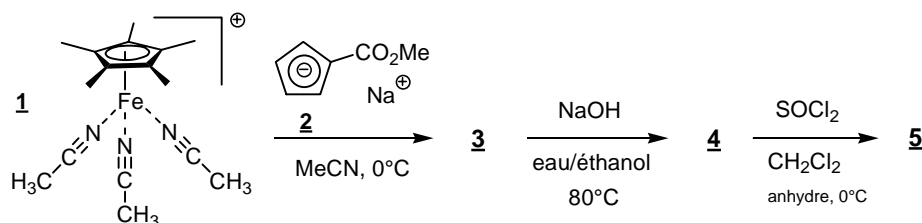
Proposer une interprétation qualitative rendant compte des effets observés. Proposer un schéma réactionnel décrivant le processus de préparation des nanoparticules Au / thiol.

2.1.4 La caractérisation des nanoparticules formées est basée, en particulier, sur la détermination de la composition moyenne des édifices. En considérant un arrangement compact cubique à faces centrées des atomes d'or et une forme sphérique, calculer le nombre moyen d'atomes d'or composant les nanoparticules, préparées selon le mode opératoire décrit en tête de question 2.1 et en utilisant les mêmes approximations que dans la question 1.4.2.

L'analyse élémentaire permet d'établir un rapport massique Au/S de 19,4 ; en déduire la formule brute moyenne des nanoparticules Au / thiol formées.

2.2 Préparation de groupements ferrocényles

Le composé sandwich ferrocényle **5** est préparé selon le schéma suivant :



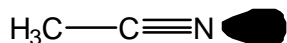
Le composé **6**, analogue au composé **5**, est préparé par ailleurs. Il comporte un ligand cyclopentadiényle Cp au lieu du ligand pentaméthylcyclopentadiényle Cp*.

2.2.1 L'anion cyclopentadiényle Cp est obtenu par déprotonation du cyclopentadiène. Comparer l'acidité du cyclopentadiène à celle du benzène, commenter.

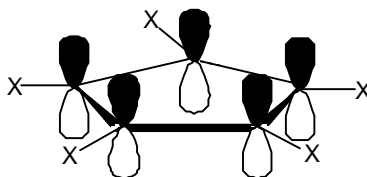
2.2.2 Dans le cas du composé **1**, préciser le nombre d'oxydation du fer.

2.2.3 Discuter qualitativement la nature des deux interactions majeures, intervenant entre un métal et ces ligands. Comparer les interactions entre le fer et l'acétonitrile, d'une part, et entre le fer et l'anion du pentaméthylcyclopentadiényle Cp*, d'autre part.

La représentation schématique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de l'acétonitrile est :



La représentation schématique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée des anions Cp⁻ (X=H) et Cp*⁻ (X=Me) est :



2.2.4 Préciser la structure des composés formés **3**, **4**, **5** et **6**. La première étape s'accompagne de la libération de 3 molécules d'acétonitrile. Les deux étapes suivantes correspondent à la transformation d'un des ligands. Commenter brièvement les réactions.

2.2.5 Les produits *sandwich* **5** et **6** présentent une géométrie de prisme droit à base pentagonale, si l'on considère les 10 carbones cycliques.

2.2.5.1 Représenter, dans l'espace, les orbitales *d* associées à un métal

2.2.5.2 Rappeler brièvement la théorie du champ cristallin

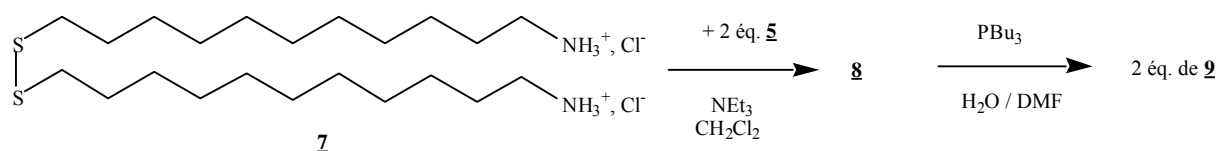
2.2.5.3 Représenter qualitativement les niveaux d'énergie associés aux orbitales *d* de l'ion fer dans les produits **5** et **6**, selon la théorie du champ cristallin.

2.2.5.4 En considérant le caractère de ligand à champ fort, de Cp et Cp*, proposer une distribution des électrons *d*. Commenter la stabilité particulière des composés formés.

2.2.6 Comparer qualitativement l'influence respective des ligands Cp et Cp*, sur les propriétés des composés formés **5** et **6**.

2.3 Préparation de thiols fonctionnalisés

Le thiol **9** est préparé selon le schéma suivant :



Le composé **10**, analogue au composé **9**, est préparé par ailleurs. Il comporte un ligand Cp cyclopentadiényle au lieu du ligand pentaméthylcyclopentadiényle Cp*, résultant de l'utilisation du réactif **6** en place de **5**.

2.3.1 Classer respectivement les pKa d'une amine tertiaire et d'une amine primaire, dans l'eau, expliquer. Proposer ensuite un classement de leur basicité respective, dans un solvant aprotique. Proposer une structure pour le composé **8** et préciser les étapes suivies.

2.3.2 La phosphine PBU_3 présente ici des propriétés réductrices. Dans les conditions de réaction, en quoi est transformée la phosphine ? Proposer une structure pour le composé **9** formé. Proposer un moyen spectroscopique permettant de suivre aisément l'avancement de la réaction.

2.3.3 Le composé disulfure **7** est obtenu par dimérisation d'un thiol.

2.3.3.1 Quelle est la configuration électronique du soufre ? Représenter la formule de Lewis d'un thiol RSH . Quelles sont les 2 réactivités majeures d'un thiol ?

2.3.3.2 Est-il possible de développer la synthèse de **9** en manipulant les intermédiaires sous forme de thiols ? A quelle stratégie de synthèse correspond le passage par le composé disulfure ?

3 Réactivités des nanoparticules Au / thiol

3.1 Fonctionnalisation de nanoparticules Au / thiol et caractérisations

Mode opératoire :

200 mg de nanoparticules Au / thiol, préparées selon le mode opératoire en tête de la question 2.1, sont dissoutes dans 100 mL de CH_2Cl_2 . La solution est dégazée sous azote et ajoutée à 201 mg de thiol fonctionnalisé **9**. Le milieu est agité 48 h à température ambiante.

Le solvant est éliminé en utilisant un évaporateur rotatif, à une température n'excédant pas 50°C . Le produit noir est mis en suspension dans 30 mL de méthanol, récupéré sur un filtre en verre fritté, puis lavé abondamment au méthanol, jusqu'à ce que les phases de lavage soient incolores.

Principales caractérisations des nanoparticules formées

- L'examen d'échantillons par microscopie électronique indique que le diamètre moyen des nanoparticules n'a pas évolué, suite à la réaction. Il conserve la valeur indiquée à la question 2.1.
- L'analyse élémentaire indique que le rapport Au/S n'a pas évolué suite à la réaction, il conserve la valeur indiquée à la question 2.1.
- l'étude par spectroscopie RMN permet d'évaluer les modifications des nanoparticules. Les spectres de RMN ^1H correspondant au thiol fonctionnalisé **9** (fig. 1) et à la nanoparticule transformée (fig. 2) sont reproduits en annexe.

3.1.1 Comparer les deux spectres présentés. Proposer une attribution pour les pics à $\delta=1,83$ et à $\delta=0,88$ de la figure 2. En quoi ces pics sont-ils particulièrement significatifs ?

3.1.2 Le rapport de surface des pics correspondant à $\delta=1,83$ et à $\delta=0,88$ a pu être évalué à $S_{1,83}/S_{0,88} = 1,6$. Proposer une structure moyenne pour les nanoparticules formées, représentant sa composition. A quel type de réaction correspond cette transformation ?

3.1.3 Proposer d'autres stratégies de fonctionnalisation de nanoparticules.

3.2 Effets sur la réactivité

Nous évaluons l'effet de modifications des conditions opératoires sur les produits formés. Cette étude est réalisée en transformant les nanoparticules utilisées comme substrat à la question 3.1, en employant le même mode opératoire, mais avec le thiol fonctionnalisé **10**. Le temps de réaction reste fixé et le milieu n'évolue plus en fin de réaction, dans chaque cas.

Rapport molaire initial 10 / thiol RSH fixé à la nanoparticule	Taux de réaction (%)
1 : 4	7
1 : 1	13
1,5 : 1	20
2 : 1	38
4 : 1	38

3.2.1 Compte tenu du réactif thiol fonctionnalisé employé, comment peut être défini et mesuré le taux de réaction ?

3.2.2 Quel phénomène est observé aux rapports molaires initiaux les plus élevés ?

3.2.3 Commenter le comportement observé. Quel type de contrôle est ici mis en évidence ?

Nous évaluons l'effet des réactifs thiols employés sur les produits formés. Cette étude est réalisée en transformant les nanoparticules utilisées comme substrat à la question 3.1, en employant le même mode opératoire, mais en variant le thiol fonctionnalisé. Le temps de réaction reste fixé et le milieu n'évolue plus en fin de réaction, dans chaque cas.

Le réactif **11** est analogue au réactif **10**, excepté qu'il comporte une chaîne à 6 carbones au lieu de 11.

Nature du réactif thiol fonctionnalisé utilisé	Rapport molaire initial 10 / thiol RSH fixé à la nanoparticule	Taux de réaction (%)
9	1,7 : 1	25
10	2 : 1	38
11	2 : 1	18

3.2.4 Comparer la réactivité des trois thiols fonctionnalisés. Indiquer quelle modification du réactif conduit à l'effet le plus marqué. Quel facteur de contrôle de la réaction est ici mis en évidence ?

3.2.5 Proposer une interprétation qualitative rendant compte des effets observés. Proposer un schéma pouvant représenter le mécanisme moléculaire de la réaction.

4 Un exemple d'application, basée sur les propriétés électrochimiques

4.1 Systèmes redox

Les nanoparticules fonctionnalisées, présentées en question 3, sont des systèmes redox quasi-réversibles. Lors des études potentiométriques, elles se présentent comme un couple redox unique, correspondant à la variation d'une unité du nombre d'oxydation de la fonction électroactive.

4.1.1 Quel est le couple redox mis en jeu, correspondant au potentiel standard du système libre E°_{libre} ? Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction.

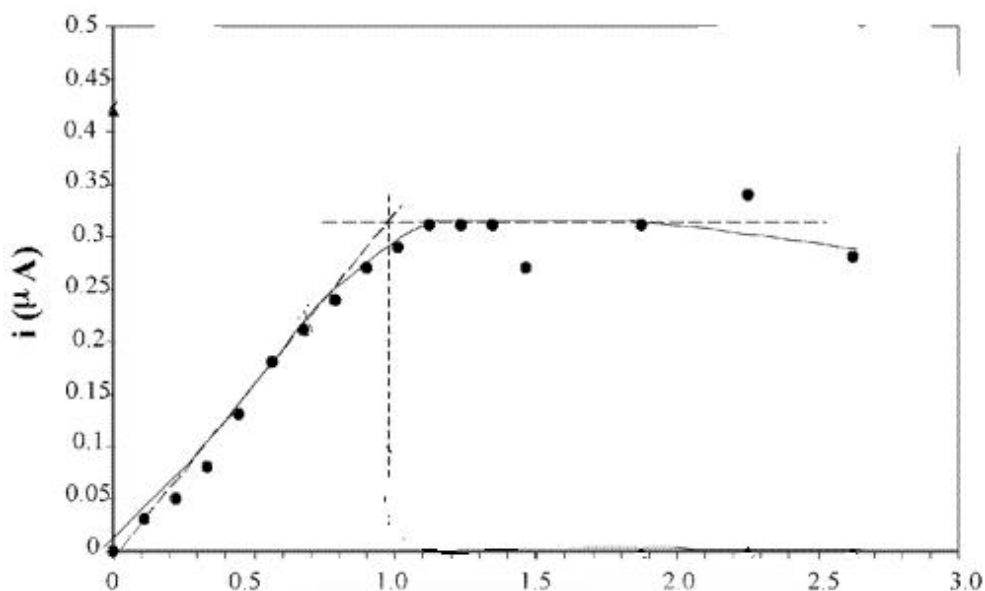
4.1.2 Pourquoi observe-t-on une seule réaction ? Dans le cas des nanoparticules préparées à la question 3.1, quel est le nombre d'électrons échangés ?

4.2 Interactions avec un sel de dihydrogénophosphate

En solution dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 et en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4^+ , PF_6^-), on mesure une variation du potentiel redox du système lorsque l'on ajoute du dihydrogénophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4^+ , H_2PO_4^-). Cette variation $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{libre}} - E^\circ_{+\text{sel}}$ ne dépend pas du taux de sel introduit dans le milieu.

4.2.1 A quel phénomène est lié cette modification du potentiel redox ?

En se plaçant à un potentiel électrique correspondant au potentiel d'oxydation du système nanoparticule fonctionnalisée + sel (NBu_4^+ , H_2PO_4^-), il est possible de mesurer le courant circulant dans le circuit d'électrolyse. Cette mesure d'intensité du courant est renouvelée à différents taux de sel dans le milieu :



Taux de sel (NBu_4^+ , H_2PO_4^-) introduit dans le milieu (en équivalents)

4.2.2 Commenter l'évolution du courant mesuré, en fonction de l'augmentation du taux de sel (NBu_4^+ , H_2PO_4^-).

4.2.3 Proposer une signification à l'unité relative utilisée dans le graphe. Représenter une interaction moléculaire pouvant rendre compte de cette correspondance. Préciser la nature des interactions.

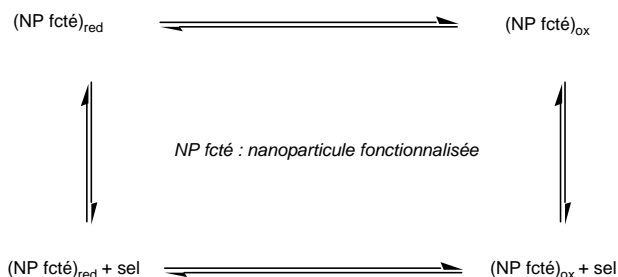
4.3 Thermodynamique du système électrochimique

La variation du potentiel redox du système dépend de la fonctionnalisation des nanoparticules. Le potentiel redox de différentes nanoparticules fonctionnalisées est mesuré, en absence de sel d'hydrogénophosphate (E°_{libre}) et en présence de sel (l'écart de potentiel est reporté ici, $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{libre}} - E^\circ_{+\text{sel}}$).

Nature du réactif thiol fonctionnalisé utilisé	Potentiel redox standard E°_{libre} (par rapport à Cp^*Fe)	Ecart de potentiel $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{libre}} - E^\circ_{+\text{sel}}$
9	0,365 V	+ 0,125 V
10	0,665 V	+ 0,220 V
12	0,750 V	+ 0,275 V

Le réactif thiol fonctionnalisé **12** est analogue au réactif **9**, il comporte un ligand acétylcyclopentadiényle Cp-C(O)Me au lieu du ligand pentaméthylcyclopentadiényle Cp^* .

4.3.1 Compléter et commenter le schéma réactionnel, ci-après, en précisant les différentes réactions ayant lieu. Pour simplifier la représentation, on se limite à l'échelle d'échange d'un seul électron.



4.3.2 Les interactions avec le sel sont-elles identiques avec la nanoparticule fonctionnalisée à l'état oxydé et avec celle qui est à l'état réduit ?

4.3.3 Calculer le rapport des constantes apparentes d'interaction avec le sel à l'état oxydé et à l'état réduit, pour chaque type de nanoparticules fonctionnalisées.

4.3.4 Comparer chacun des rapports à 1, commenter

4.3.5 Comparer les différents rapports obtenus entre eux, commenter en fonction de la nature des groupements présents.

4.4 Un bilan

4.4.1 Quels peuvent être les intérêts analytiques d'un tel système, au niveau des nanoparticules elles-mêmes et au niveau du milieu liquide ?

4.4.2 Citer une autre stratégie permettant de développer des édifices comportant un grand nombre de fonctions actives. Comparer ces deux stratégies.

Annexes

Annexe 1 : constantes

Nombre d'avogadro:	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday :	$F = e.N_A = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

Annexe 2 : masses atomiques

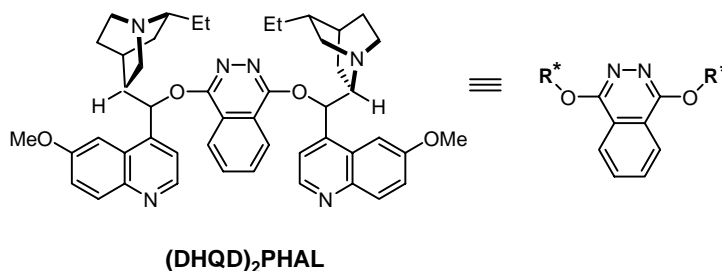
	H	B	C	N	O	Na	P	S	Cl	Cr	Fe	Br	Au
Z	1	5	6	7	8	11	15	16	17	24	26	35	79
M (g.mol ⁻¹)	1	10,8	12	14	16	23	31	32,1	35,5	52	55,9	79,9	197

Annexe 3 : potentiels rédox standards à 298 K

$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Au}(0)$	$E^\circ = +1,42 \text{ V}$
$\text{Au}^{3+} + 2 \text{e}^- = \text{Au}^+$	$E^\circ = +1,28 \text{ V}$
$\text{Au}^+ + 1 \text{e}^- = \text{Au}(0)$	$E^\circ = +1,68 \text{ V}$
$\text{AuCl}_4^- + 3 \text{e}^- = \text{Au}(0) + 4 \text{Cl}^-$	$E^\circ = +0,99 \text{ V}$
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Au}(0) + 3 \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = +1,45 \text{ V}$
$[\text{H}_2\text{BO}_3]^- + 5 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- = [\text{BH}_4]^- + 8 \text{OH}^-$	$E^\circ = -1,24 \text{ V}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 1 \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^\circ = +0,36 \text{ V}$
$[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = [\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$	$E^\circ < +0,3 \text{ V}$

Annexe 4 : Tableau : Excès énantiomérique des diols résultants de la dihydroxylation asymétrique d'alcènes en suivant le même mode opératoire que dans la réaction décrite en **partie A – 2.5.**

alcène	ee (%)	configuration
	97	R,R
	99	2S,3R
	97	2S,3R
	>99,5	R,R
	77	S
	94	R

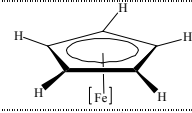
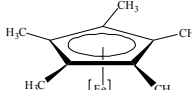


Annexe 5 : bandes d'absorption infrarouge

4.4.1.1.1 Type de liaison	vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool	valence	3200-3670	forte (large)
O-H acide carboxylique	valence	2500-3200	forte à moyenne (large)
C=O ester	valence	1700-1745 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	forte
C=O aldéhyde et cétone	valence	1650-1730	forte
C=O acide carboxylique	valence	1680-1710	forte
C=C	valence	1625-1685	moyenne

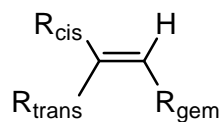
Annexe 6 : données de RMN ¹H

Déplacements chimiques moyens de protons (dans CDCl₃, référence tétraméthylsilane)

Type de proton	δ (ppm)	Type de proton (partie B de l'épreuve)	δ (ppm)
ROH (alcool)	0,7-5,5	R-CH ₂ -	1,25
ArOH (phenol)	4,5-7,1	R-CH ₃	0,85
CO-NH (amide)	6,0-8,5	Ar-CO-NH-CH ^a ₂ -CH ^b ₂ -	a : 3,35 ; b : 1,6
RCOOH (acide carboxylique)	10,5-12,5	HS- CH ^a ₂ -CH ^b ₂ -	a : 2,5 ; b : 1,6
ArH (aromatique)	6,5-8,2	R-S-S- CH ^a ₂ -CH ^b ₂ -	a : 2,7; b : 1,6
RCH=O (aldéhyde)	9,5-10,0		4-6
ArCH=O (benzaldéhyde)	9,7-10,5		1,5-2,5

Constantes des substituants (Z) pour les déplacements chimiques des éthylènes substitués (dans CCl₄):

Substituant R _x	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
-H	0	0	0
-Alkyle	0,44	-0,26	-0,29
-C=C	0,98	-0,04	-0,21
-C=O	1,10	1,13	0,81
-COOH	1,00	1,35	0,74
-COOR	0,84	1,15	0,56
-OR	1,18	-1,06	-1,28
-OCOR	2,09	-0,40	-0,67
-Aromatique	1,35	0,37	-0,10



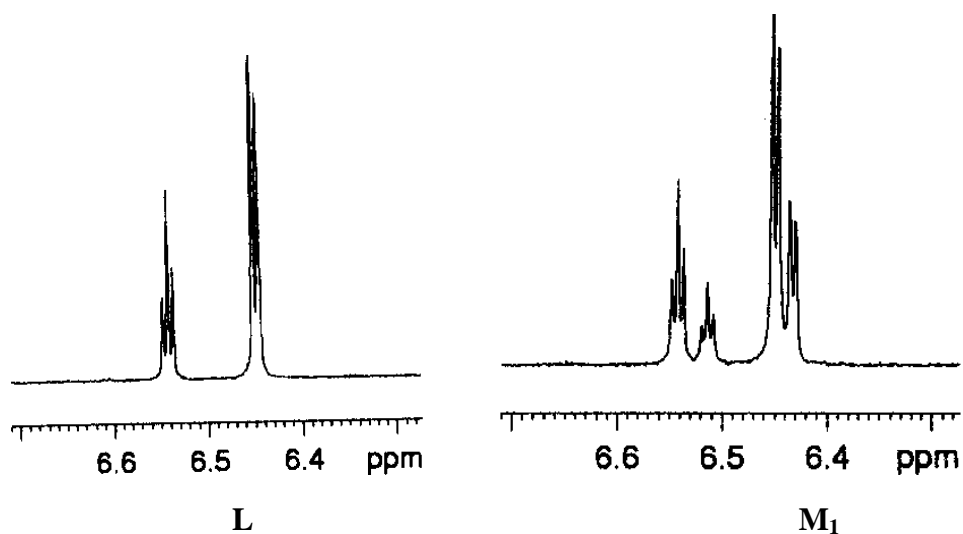
$$\delta_H = 5,25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

Constantes de couplage entre protons:

Type							
J _{ab} (Hz)	0-30	6-8 (0-1)	4-10 (pas d'échange)	12-18	6-12	0-3	J _{ortho} 6-10 J _{meta} 1-3 J _{para} 0-1
J _{ab} (Hz) typique	12-15	7 (0)	5	17	10	0-2	9 3 0

Annexe 7 : Spectres RMN ¹H (dans CDCl₃, référence tétraméthylsilane)

Partie A : Spectres de RMN ¹H (270 MHz) de **L** (intégrations = 1 :2) et **M₁** (intégrations = 2 :1 :4 :2) :



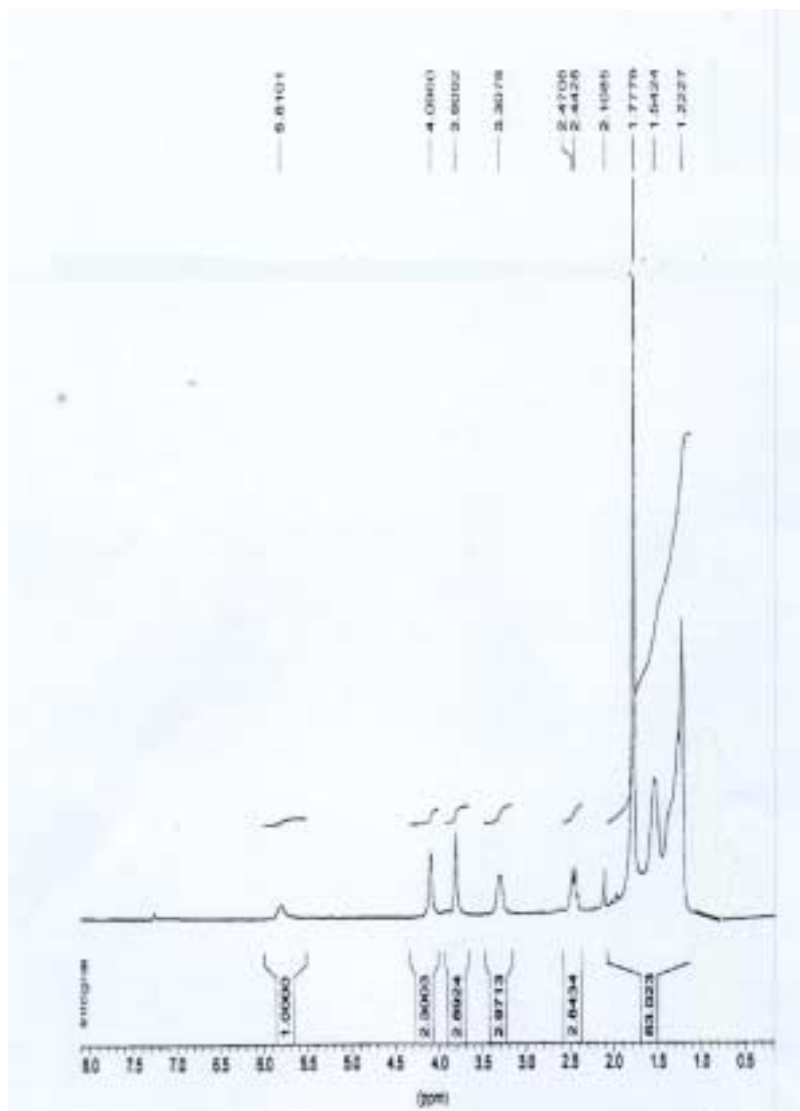


Fig. 1 (Partie B) : Spectre RMN ^1H du thiol fonctionnalisé **9**.

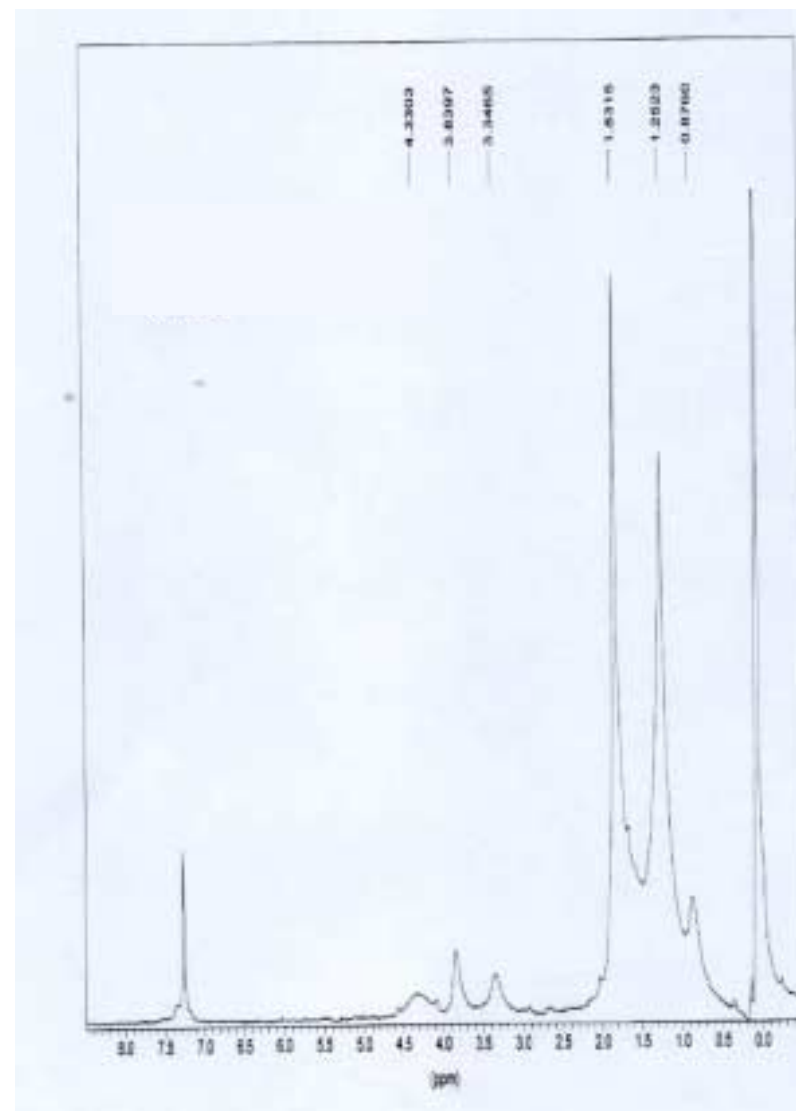


Fig. 2 (Partie B) : Spectre RMN ^1H du produit nanoparticule fonctionnalisé, suite à la réaction avec **9**.