

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Le Prix Nobel de Chimie 2016 a été attribué entre autres au français Jean-Pierre Sauvage pour ses travaux sur la conception et la synthèse de machines moléculaires. Les machines moléculaires sont des systèmes moléculaires dont on peut arriver à contrôler le mouvement. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux caténanes et à l'étude d'une machine moléculaire biologique, la *myosine V*.

Ce problème est constitué de cinq parties indépendantes :

Partie A : Première synthèse d'un caténane

Partie B : Synthèse des caténanes par Sauvage

Partie C : Synthèse des caténanes dissymétriques

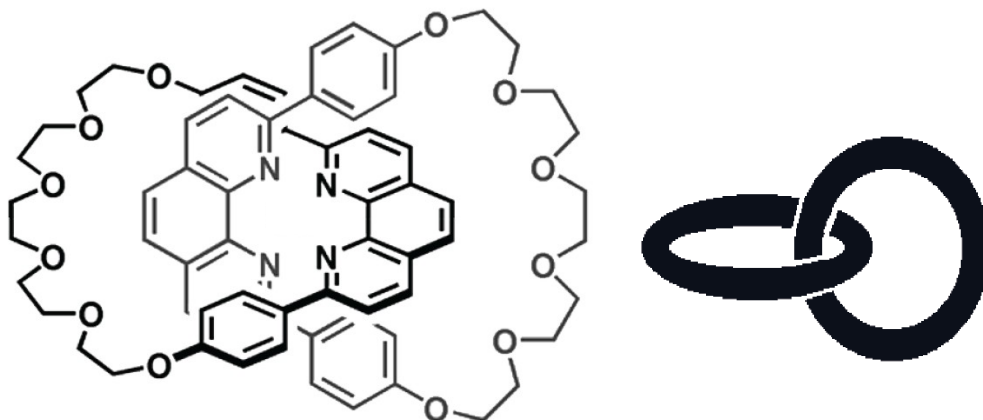
Partie D : Thermodynamique du moteur moléculaire

Partie E : Mécanique du mouvement de la *myosine V*

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Document n°1 : Les caténanes

Un caténane est une architecture moléculaire formée d'au moins deux macrocycles imbriqués l'un dans l'autre, formant une sorte de chaîne (en latin catena). Deux cycles imbriqués ne peuvent pas être séparés sans casser au moins une liaison covalente d'un des deux cycles.



Il y a deux approches de la synthèse d'un caténane.

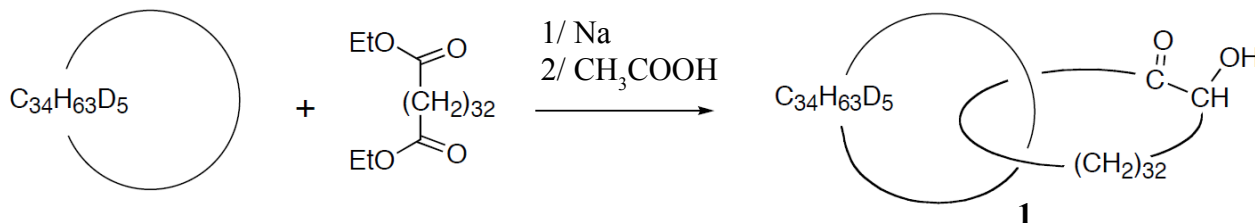
La première approche consiste à faire une réaction de cyclisation, avec l'espoir qu'un certain nombre de cycles se forment autour d'autres cycles, produisant ainsi le caténane escompté. Cette approche dite statistique a amené à la première synthèse d'un caténane, mais la méthode est peu efficace. De plus, elle nécessite de diluer fortement le cycle devant se fermer et de concentrer le cycle déjà formé. C'est pourquoi cette méthode est rarement utilisée.

La deuxième approche utilise une préorganisation supramoléculaire des précurseurs macrocycliques à l'aide de liaisons hydrogène ou d'une coordination avec un métal de transition ou encore à l'aide d'une interaction coulombienne. Ces interactions non-covalentes diminuent le coût entropique de l'association entre les cycles et aident à positionner les réactifs de façon à former le caténane voulu. Cette approche basée sur la reconnaissance entre des parties des molécules, permet d'atteindre des rendements de plus de 90 %, ce qui augmente le potentiel des caténanes dans plusieurs applications.

Les molécules étudiées contenant parfois des chaînes carbonées relativement longues, il est possible de représenter la chaîne carbonée par un trait courbe afin de faciliter l'écriture des molécules.

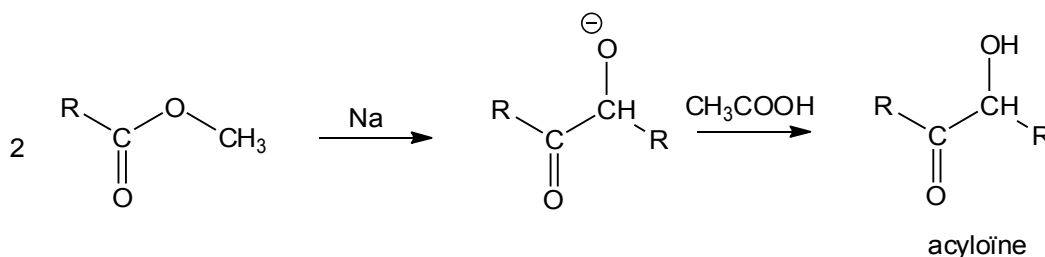
Partie A : Première synthèse d'un caténane

Les premiers caténanes ont été préparés accidentellement en 1960 par Wasserman qui a pu mettre en évidence la formation de traces du caténane **1**, selon la première approche développée dans le document 1 et décrite sur la figure 1. La formation repose sur une condensation acyloïne définie dans le document 2.



Document n°2 : Condensation acyloïne

La condensation acyloïne est un couplage réductif entre deux esters, utilisant du sodium métallique, puis de l'acide éthanoïque, et menant à une acyloïne :



A1. Préciser le rôle joué par le sodium métallique Na. Indiquer la famille à laquelle il appartient et proposer un autre métal qui aurait pu jouer le même rôle.

A2. Nommer les fonctions présentes dans une acyloïne.

À partir de l'éthanoate de méthyle, on prépare l'acyloïne notée **2**.

A3. Représenter la formule topologique du réactif et celle de l'acyloïne **2**. Nommer l'acyloïne **2** en nomenclature IUPAC.

Les spectres infrarouges de l'éthanoate de méthyle et de l'acyloïne **2** présentent les bandes d'absorption suivantes (en cm^{-1}) :

éthanoate de méthyle : 3002 – 2957 – 1746

acyloïne **2** : 3466 – 2986 – 2938 – 1718

A4. À l'aide des données sur les spectres infrarouge, expliquer comment il est possible d'affirmer que la réaction voulue s'est bien déroulée.

Le spectre RMN ^1H de l'acyloïne **2** donne les résultats portés dans le tableau 1.

proton	déplacement chimique (ppm)	intégration	multiplicité
H _a	1,4	3	doublet
H _b	2,2	3	singulet
H _c	3,7	1	singulet
H _d	4,3	1	quadruplet

Tableau 1 : Signaux du spectre RMN ^1H du composé **2**

A5. Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H de l'acyloïne **2** et justifier leur multiplicité.

A6. Expliquer pourquoi le rendement en caténane **1** est extrêmement faible (expérimentalement inférieur à 1 %). Représenter les deux produits obtenus majoritairement lors de cette synthèse par condensation intra et intermoléculaire.

D'autres réactions, comme l'estérification, pourraient être mises à profit pour synthétiser des caténanes selon cette voie de synthèse de cyclisation intramoléculaire.

A7. Proposer des réactifs et un éventuel catalyseur qui permettraient d'obtenir par une réaction d'estérification un caténane avec un cycle de type $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{D}_5$ entrelacé avec un cycle à 34 atomes. Écrire ensuite le mécanisme de cette réaction (il n'est pas demandé de représenter le cycle $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{D}_5$).

Données utiles à la partie A :

Plage des nombres d'onde σ des vibrations d'élongation de la liaison C=O dans différentes fonctions :

fonction	anhydride d'acide	chlorure d'acyle	ester	aldéhyde et cétone	acide carboxylique	amide
σ (cm^{-1})	1800-1850 et 1740-1790	1790-1815	1735-1750	1700-1740	1700-1725	1650-1700

Partie B : Synthèse des caténanes par Sauvage

Dans les années 1980, Sauvage propose une nouvelle voie de synthèse des caténanes en développant la stratégie de l'effet template illustrant la deuxième approche décrite dans le document 1.

Il utilise un ion métallique (en général l'ion cuivreux Cu^+) pour complexer les deux ligands qui sont ensuite cyclisés. Le schéma de synthèse du caténane **3** est représenté sur la figure 2. L'ion cuivreux peut enfin être retiré par complexation compétitive.

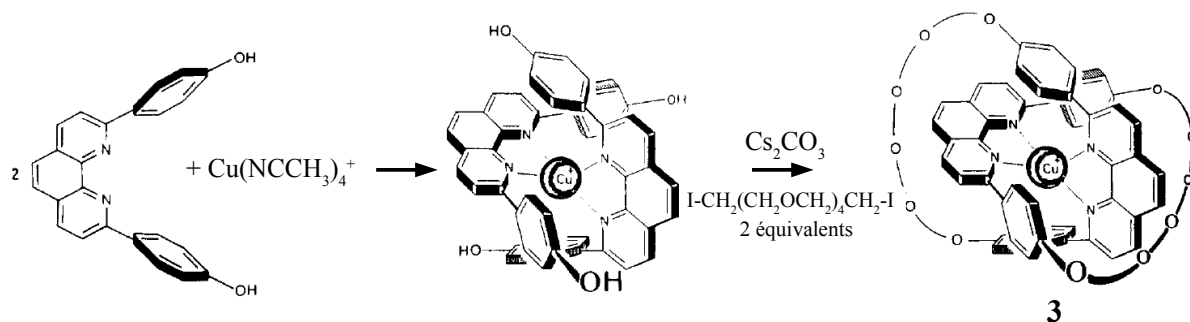
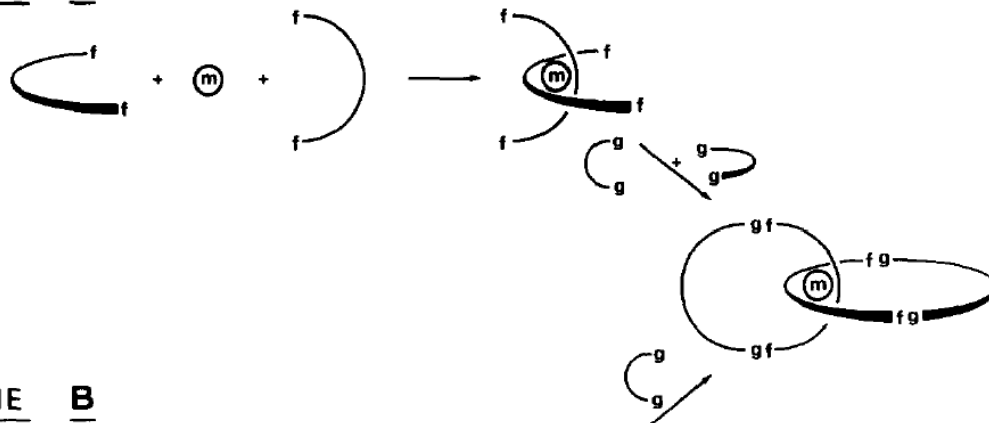


Figure 2 : Schéma de synthèse du caténane **3** par effet template

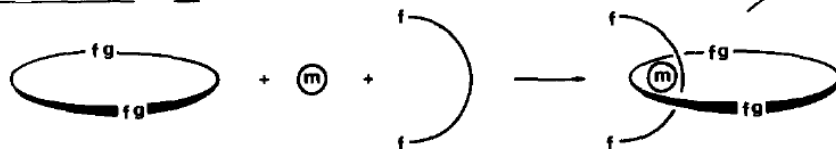
Deux stratégies de synthèses, A et B, sont schématisées dans le document 3.

Document 3 : Stratégies de synthèses des caténanes par effet template

STRATEGIE A



STRATEGIE B



f et g représentent des fonctions chimiques pouvant réagir entre elles pour former une fonction fg. Par exemple, f peut être une fonction alcool, g une fonction acide carboxylique et fg la fonction ester.

m représente un cation métallique.

B1. Indiquer la stratégie de synthèse A ou B suivie lors de la synthèse du caténane **3**. Préciser les fonctions f, g et fg mises en jeu.

Lors de la deuxième étape de la synthèse, on utilise du carbonate de césium Cs_2CO_3 en solution dans le DMF (diméthylformamide).

B2. Écrire la réaction de solubilisation du carbonate de césium.

On note s la solubilité du carbonate de césium Cs_2CO_3 dans le DMF à 25°C .

B3. Exprimer s en fonction du produit de solubilité K_s , puis calculer la solubilité en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La solubilité lue dans les tables pour le carbonate de sodium Na_2CO_3 dans le DMF à 25°C égale à 0,05 g pour 100 g de solvant.

B4. Exprimer cette solubilité en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

B5. Indiquer un intérêt à utiliser du carbonate de césium plutôt que du carbonate de sodium.

B6. Préciser la réactivité des ions carbonate CO_3^{2-} lors de la deuxième étape et justifier le choix de l'ion carbonate plutôt qu'une autre espèce pour réaliser la réaction.

B7. Nommer le chimiste ayant développé cette synthèse au 19^{ème} siècle. Écrire le mécanisme de la formation de la nouvelle fonction (le ligand sera noté Ph-OH et de composé diiodé R-CH₂-I).

B8. Expliquer l'intérêt de l'effet template d'un point de vue thermodynamique et d'un point de vue cinétique.

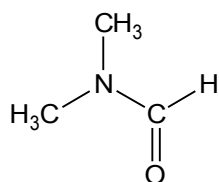
Données utiles à la partie B :

couple	R-OH / R-O ⁻	Ph-OH / Ph-O ⁻	CO ₂ / HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻
pK _a	16 à 18	10	6,4	10,3

élément	C	O	Na	Cs
masse molaire (g·mol ⁻¹)	12	16	23	132,9

DMF (diméthylformamide) :

densité $d = 0,94$



produit de solubilité K_s de Cs_2CO_3 dans DMF à 25°C :

$K_s = 0,20$

Partie C : Synthèse des caténanes dissymétriques

Sauvage a ensuite préparé des caténanes dissymétriques tels que le caténane **4**, pour lequel les deux anneaux entrelacés ne sont pas identiques, à partir des réactifs **5**, **6** et **7** représentés sur la figure 3. Chacune des molécules peut être schématisée pour faciliter la représentation des caténanes.

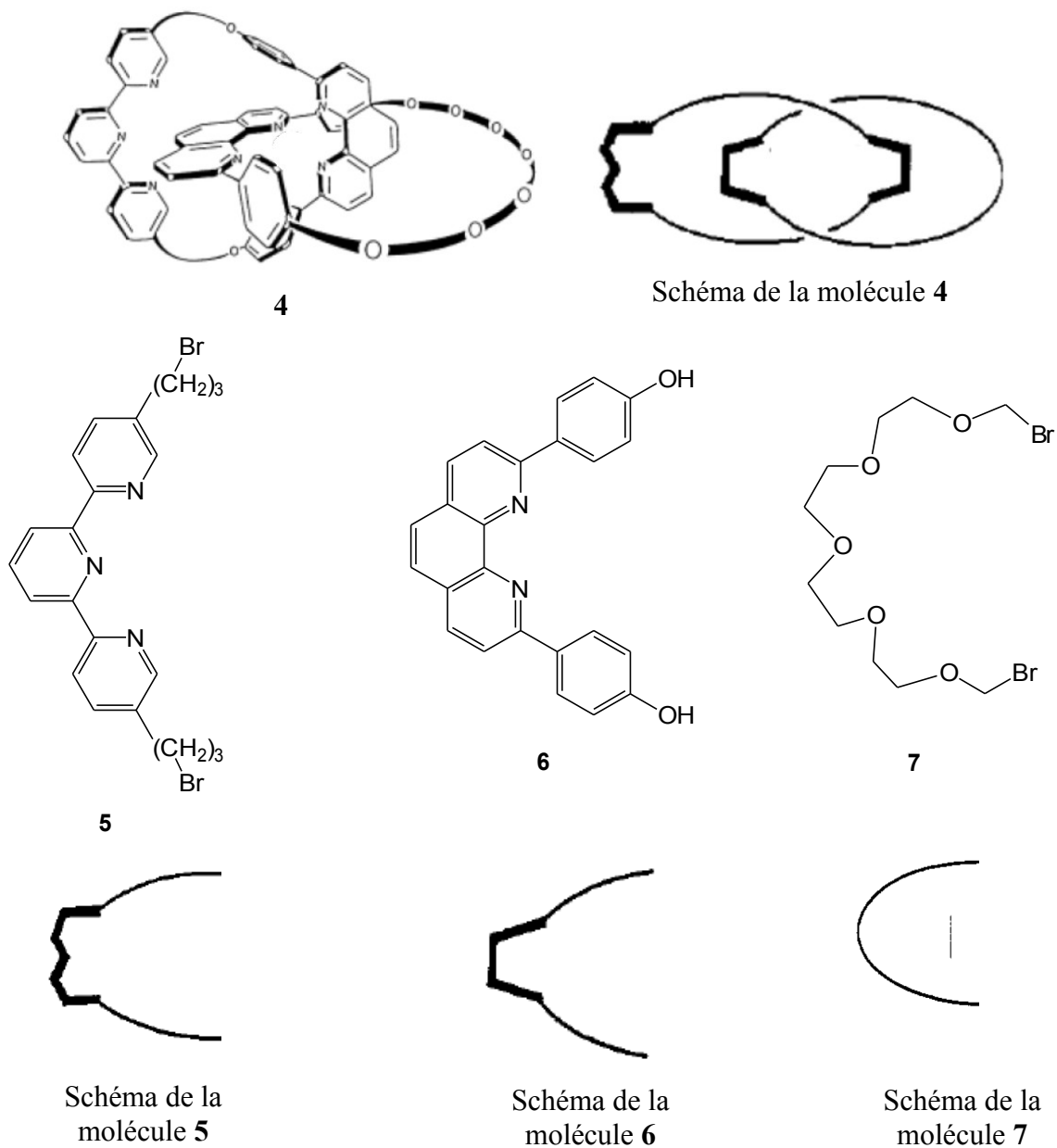


Figure 3 : Caténane dissymétrique **4** et réactifs (**5**, **6**, **7**) utilisés pour la synthèse de **4** ainsi que la représentation schématique de chacune des molécules

C1. Expliquer clairement quelle stratégie de synthèse A ou B du document 3, convient pour préparer un caténane dissymétrique.

L'équipe du professeur Sauvage a mis évidence la rotation possible d'un cycle par rapport à l'autre. La figure 4 met en évidence deux positions de l'un des cycles (cycle de gauche dans la représentation) autour du cuivre compris sous deux formes ioniques différentes ; la représentation schématique est également donnée.

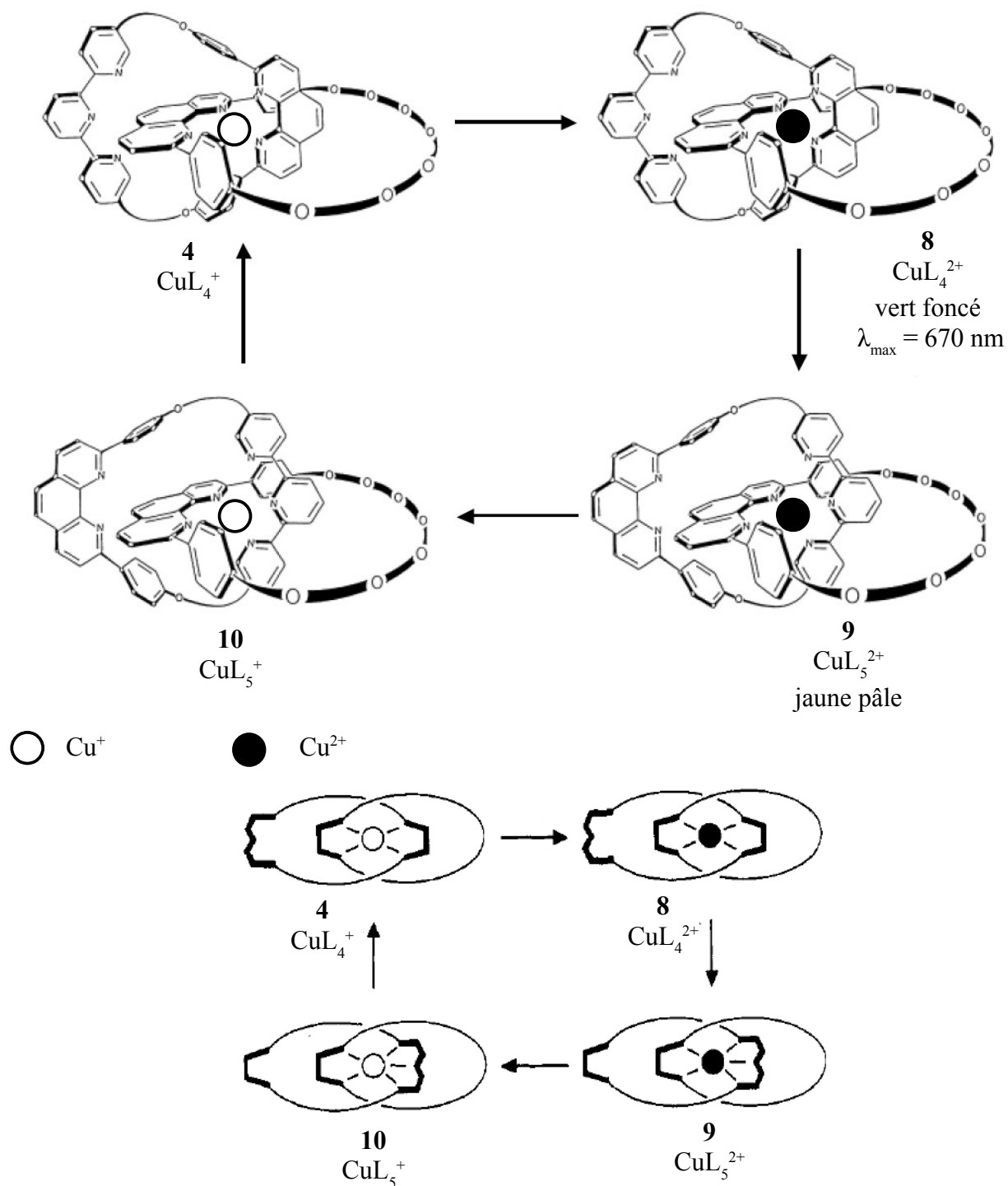


Figure 4 : Les différentes étapes de la rotation d'un cycle d'un caténane

C2. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental. En réalité, la configuration de valence est $4s^1 3d^{10}$, indiquer la règle qui n'est pas suivie. Écrire la configuration électronique des ions cuivreux Cu^+ et cuivrique Cu^{2+} .

C3. Les ligands **5** et **6** sont polydentés. Justifier ce terme en indiquant les sites de coordination de chacun des ligands.

Les ions cuivreux Cu^+ réalisent des complexes tétracoordinés stables tandis que les ions cuivrique Cu^{2+} réalisent des complexes pentacoordinés stables.

C4. En représentant les ligands de manière schématique, représenter l'environnement autour des cations métalliques des complexes **8** et **9** d'après le modèle VSEPR et nommer leur géométrie.

C5. Parmi les termes suivants : oxydation, réduction, échange de ligands, indiquer la nature des réactions $4 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$, $9 \rightarrow 10$ et $10 \rightarrow 4$.

C6. Le passage de **4** à **8** est réalisée par du dibrome Br_2 . Écrire l'équation de cette réaction en notant **4** et **8** CuL_4^+ et CuL_4^{2+} respectivement.

Le passage de **8** à **9** dure quelques jours, il peut donc être suivi au cours du temps. L'étude cinétique montre que cette réaction est d'ordre 1 et la constante de vitesse k est estimée à $2 \times 10^{-5} s^{-1}$.

C7. Indiquer comment le suivi cinétique peut être réalisé.

C8. Exprimer la concentration de **8** notée $[8]$ en fonction du temps.

C9. Exprimer en fonction de la constante de vitesse le temps de demi-vie $t_{1/2}$, puis le calculer.

C10. Calculer le temps au bout duquel 99 % du complexe **8** a subi la rotation. Indiquer comment il serait possible de diminuer ce temps.

Données utiles à la partie C :

numéro atomique $Z(Cu) = 29$

potentiels standard à 298 K et à $pH = 0$: $E^\circ(Br_2/Br^-) = 1,09 V$

Qu'est ce qu'un moteur moléculaire ?

Les protéines dites *moteurs* transforment l'énergie chimique en travail mécanique, qui sera utilisé, par exemple, pour se déplacer et transporter du matériel intracellulaire. Cette caractéristique leur a valu l'appellation de *moteurs*, par analogie avec les moteurs macroscopiques qui convertissent les différentes énergies (chimique, thermique, électrique...) en travail.

Dans la pratique, les moteurs moléculaires utilisent l'énergie dégagée par la réaction d'hydrolyse de l'adénosine triphosphate (ATP) pour la transformer en travail mécanique. Cette énergie d'environ 0,5 eV est vingt fois supérieure à l'énergie thermique des molécules environnantes.

Quelle est la structure d'un moteur moléculaire ?

C'est une myosine, la *myosine V*, que nous avons choisi de décortiquer pour illustrer comment fonctionnent les protéines moteurs.

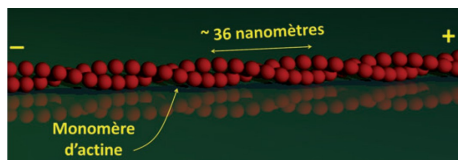


Figure a : L'actine est une protéine globulaire d'environ 5 nm de taille. En présence d'ATP, l'actine polymérise et forme des filaments d'actine hélicoïdaux. Ces filaments ont plusieurs caractéristiques remarquables :

1. Leur longueur, pouvant atteindre plusieurs micromètres, est très grande comparée à leur diamètre (environ 10 nm).
2. Les monomères d'actine ont une polarisation structurale naturelle qui confère une directionnalité au filament. Cette asymétrie, représentée dans la figure par les symboles « - » et « + », détermine la direction du mouvement des myosines.

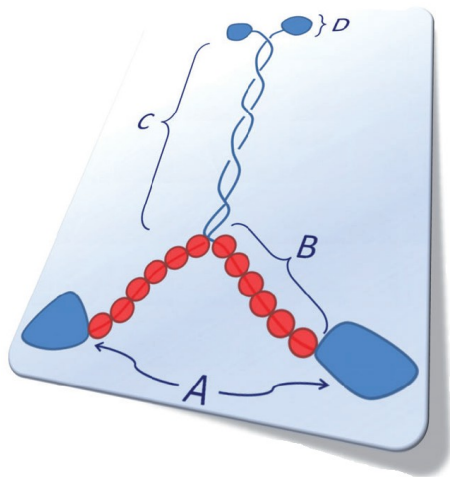


Figure b : La myosine V est constituée de deux sous-unités identiques. Chaque sous-unité possède : une tête motrice (A), un bras de levier (B), une structure permettant la dimérisation (C) et une queue (D).

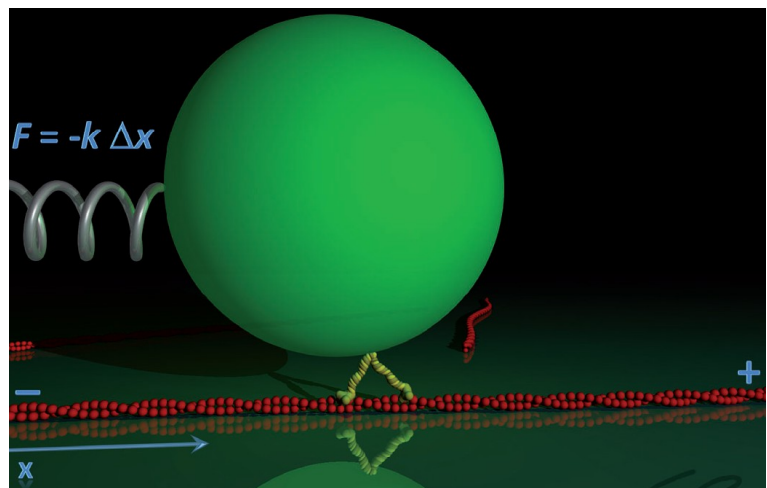


Figure c : La myosine V (en jaune) se déplace le long d'un filament d'actine (en rouge) et tire un matériel, symbolisé artificiellement par une microbille de polystyrène (verte). Les pinces optiques agissant comme un ressort, exercent une force sur la bille de polystyrène. De cette manière, **elles opposent une force contrôlée** à l'avancement du moteur.

Comparable à une locomotive, la *myosine V* convoie le matériel intracellulaire (vésicules, organelles, autres protéines...) en se déplaçant le long des filaments d'actine (voir figures a, b et c).

Comment marche la *myosine V* ?

La ruse a été trouvée en 1983 par M. Sheetz et J. Spudich, qui ont attaché une bille microscopique (100 nm à 1 μm de diamètre) au moteur *myosine V* (figure c).

Suffisamment grande pour être vue au microscope optique, la bille indique la position du moteur.

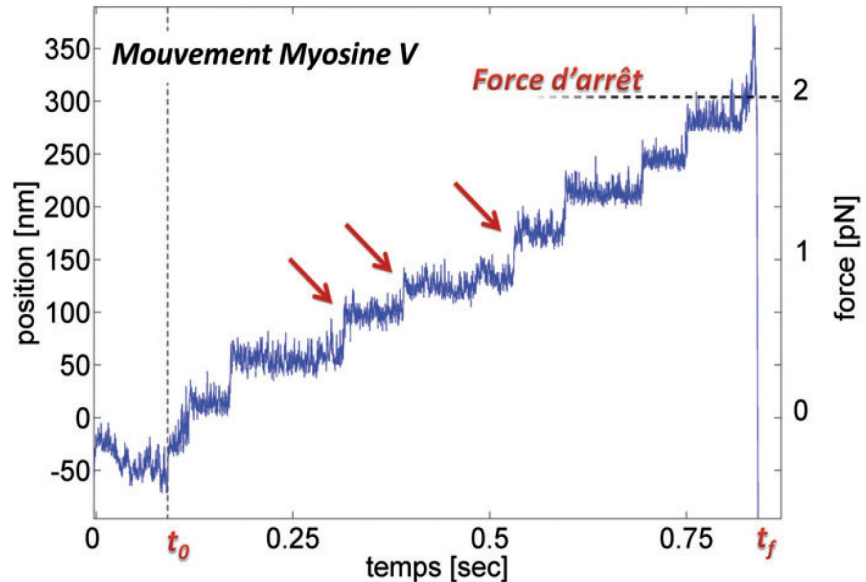
Cette nouvelle approche expérimentale a été ensuite couplée à la technique des pinces optiques afin de suivre le mouvement.

Figure d : Mouvement de la *myosine V*

Échelle horizontale :
1,0 cm \leftrightarrow 0,10 s

Échelle verticale gauche :
1,0 cm \leftrightarrow 75 nm

Échelle verticale droite :
1,0 cm \leftrightarrow 0,50 pN



La *myosine V* se déplace contre la force exercée par le piège optique, en faisant des pas de 36 nm indiqués par des flèches sur la figure d qui représente la position en fonction du temps d'une bille attachée à une *myosine V*. La force maximale développée par cette *myosine V* est de 2 pN, au-delà de laquelle le moteur se décroche du filament d'actine.

Dans un premier temps l'agitation thermique fait fluctuer la bille dans le piège, puis, à l'instant t_0 , la *myosine V* entre en contact avec le filament d'actine et commence à avancer. Tirée par la *myosine V*, la bille s'échappe progressivement du piège. La courbe représentée sur la figure d fournit deux caractéristiques du moteur : sa vitesse et son pas. Sa vitesse moyenne est d'environ 400 nm/s, ce qui correspond à un déplacement de plusieurs fois la taille du moteur, quelques dizaines de nanomètres, en une seconde.

La *myosine V* avance par pas rapides de 36 nm, suivis par de longues pauses. Les 36 nm correspondent exactement au pas de l'hélice du filament d'actine et indiquent que cette myosine se déplace d'un mouvement rectiligne ; les deux têtes sont toujours alignées avec le filament d'actine, comme cela est représenté dans la figure c. Après chaque saut, le moteur s'arrête pendant plusieurs dizaines de millisecondes.

Pour terminer, il ne faut pas oublier que dans son mouvement la bille s'échappe progressivement du piège optique, qui agit sur la bille tel un ressort (figure c). De fait, plus la bille s'éloigne du centre de la pince optique, plus la force de rappel augmente. La valeur de cette force, exprimée en picoNewton (10^{-12} N), est représentée sur l'échelle de droite de la figure d, en fonction de la position du moteur. Malgré une force de rappel qui augmente pas après pas, la cadence du moteur reste constante... jusqu'à la *force d'arrêt* $F_{\max} = 2$ pN. Une fois cette force atteinte, à l'instant t_f , le moteur préfère se détacher du filament plutôt qu'avancer plus loin. Cette valeur de 2 pN peut être utilisée pour estimer le travail fourni par la *myosine V*, car à chaque cycle le moteur parcourt une distance $\ell = 36$ nm et développe une force maximale $F_{\max} = 2$ pN. Le travail W fourni est alors de l'ordre de $F_{\max} \times \ell = 72$ pN.nm ($7,2 \cdot 10^{-20}$ joules en S.I.). Cette valeur, minuscule dans un monde macroscopique, doit être comparée à l'énergie libérée par l'hydrolyse d'une molécule d'ATP : $\Delta G_{\text{ATP}} = 80$ pN.nm. Ceci signifie que la partie d'énergie chimique disponible qui est convertie en travail mécanique est égale au rapport $W/\Delta G_{\text{ATP}}$, soit 90%. Un tel rendement est bien supérieur à celui d'un moteur thermique macroscopique, qui en général est limité à environ 30%.

Partie D : Thermodynamique du moteur moléculaire

Dans le document 4 on peut lire que la réaction d'hydrolyse de l'adénosine triphosphate (ATP) dégage une énergie de 0,5 eV. Une énergie de quelques eV est typique de l'énergie des transitions au sein de l'atome.

La quantification de l'énergie est représentée par des niveaux.

Le diagramme des premiers niveaux d'énergie de l'atome de sodium est représenté sur la figure 5.

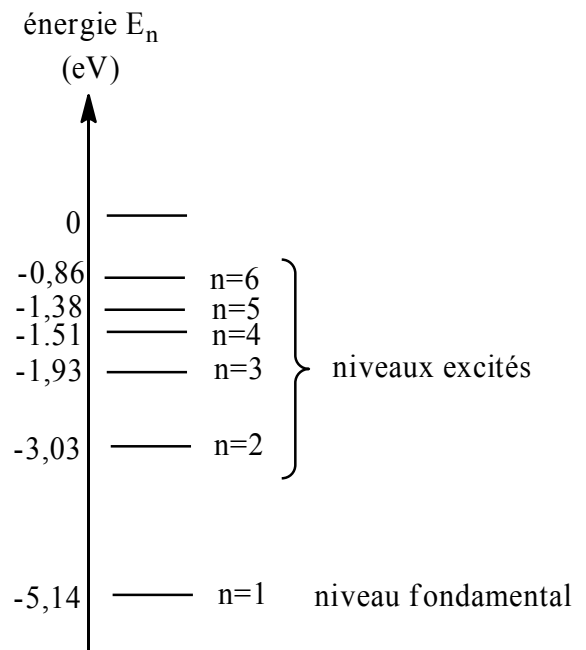


Figure 5 : Premiers niveaux d'énergie de l'atome de sodium

D1. Préciser le nom des particules de l'atome responsable de ces transitions entre niveaux d'énergie.

D2. Déterminer la valeur de l'énergie de première d'ionisation de l'atome de sodium.

Lorsque des vapeurs de sodium sont excitées dans un tube à décharge, une lumière jaune intense est émise. Cette radiation est de longueur d'onde $\lambda = 589$ nm.

D3. Déterminer l'énergie, en eV, associée à la radiation de longueur d'onde $\lambda = 589$ nm.

D4. Préciser les valeurs énergétiques des niveaux mis en cause pour cette lumière jaune.

L'énergie thermique d'une molécule est donnée par la relation : $E_T = \frac{3}{2} kT$.

Dans cette relation k est la constante de Boltzmann et T est la température en kelvin.

D5. Vérifier que pour une température de 37°C l'ordre de grandeur de l'énergie thermique est bien dans le rapport avec la valeur d'énergie citée dans le document 4.

Le rendement du moteur moléculaire est annoncé avec une valeur de 90 %. « Un tel rendement est bien supérieur à celui d'un moteur thermique macroscopique, qui en général est limité à environ 30%. »

D6. Donner le nombre minimal de sources thermiques nécessaires pour qu'un moteur thermique fonctionne.

D7. Il existe un théorème qui permet d'exprimer le rendement maximal d'un moteur thermique. Préciser le nom de ce théorème et donner son énoncé.

D8. Dessiner dans un diagramme pression en ordonnées et volume en abscisses, les transformations thermodynamiques modélisées pour décrire le fonctionnement cyclique de ce moteur.

D9. Écrire les deux principes de la thermodynamique pour un cycle thermodynamique de ce moteur.

D10. Définir le rendement d'un moteur thermique comme le rapport de deux grandeurs énergétiques puis retrouver le rendement du moteur énoncé à la question **D7**.

D11. Citer le type de moteurs, généralement de haut rendement, pour lesquels ce théorème ne s'applique pas.

Données utiles à la partie D :

constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

constante de Boltzmann : $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

conversion électron volt en joule : $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

Partie E : Mécanique du mouvement de la *myosine V*

La *myosine V* est assimilée à un point matériel de masse m se déplaçant sur le filament d'actine représenté par un axe Ox . La *myosine V* possède une vitesse initiale v_0 dans le sens de l'axe Ox (Figure c). À la date $t = 0$, la *myosine V* se situe à l'origine du repère $x = 0$. On considère qu'elle est soumise à la seule force de rappel de la pince optique de valeur algébrique $-kx$. Le mouvement de la *myosine V* est étudié dans le référentiel, supposé galiléen, du filament d'actine.

E1. Donner la définition d'un référentiel galiléen. Justifier que le filament puisse être considéré comme un référentiel galiléen.

E2. L'équation différentielle du mouvement de la *myosine V* s'écrit $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$ dont la solution est de la forme $x(t) = A \cos(\omega t + \phi)$. Montrer quelle doit être l'expression de la pulsation ω pour que cette solution convienne.

E3. Établir complètement la solution de cette équation $x(t)$ en utilisant les conditions initiales du mouvement pour trouver A et ϕ .

La courbe de la figure d du document 4 montre que le mouvement ne correspond pas à cette solution.

E4. Estimer, en le justifiant, la vitesse initiale de la *myosine V*, à la date t_0 d'après cette courbe.

E5. La détermination de la vitesse moyenne entre t_0 et t_f peut se faire en modélisant la courbe de la figure d du document 4. Préciser en quelques lignes la méthode employée et vérifier que l'on retrouve la vitesse moyenne v_{moyenne} de la *myosine V* annoncée dans le document.

E6. Une force motrice F_m agit sur la *myosine V*. Donner la valeur numérique de cette force motrice. Citer la loi de Newton qui permet d'expliquer cette propulsion.

E7. On souhaite estimer la durée ΔT de la phase initiale du mouvement (entre l'instant où la *myosine* V se fixe sur le filament d'actine et celui où elle termine son premier pas). On considérera que la force de rappel de la pince optique est négligeable pendant cette durée puisque x est proche de zéro. Déterminer la durée ΔT à 10^{-2} s près, par lecture de la courbe de mouvement sur la figure d du document 4.

E8. Déterminer la vitesse moyenne $\langle v \rangle$ sur cet intervalle de durée ΔT , en utilisant la valeur du pas donnée sur le document 4, comme valeur du déplacement.

E9. On s'intéresse au travail W fourni par cette force motrice. Rappeler la valeur numérique donnée dans le dernier paragraphe du document 4, de ce travail.

E10. Énoncer le théorème de l'énergie cinétique.

E11. Si on modélise la vitesse sur cet intervalle par la courbe représentée sur la figure 6, exprimer alors l'accélération communiquée au système sur cet intervalle de temps ΔT

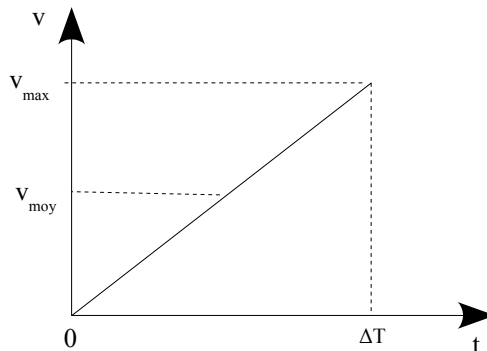


Figure 6 : Modélisation de l'évolution de la vitesse lors de la phase initiale du mouvement

E12. En déduire la masse m du système étudié.

E13. On cherche désormais à déterminer la masse du système par les indications du document 4. Si le cargo artificiel est une microbille de polystyrène de rayon $R = 0,5 \mu\text{m}$, de masse volumique $\rho = 10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et si ce cargo constitue l'essentiel de la masse m_c du système en mouvement, déterminer la valeur de cette masse m_c .

E14. Par comparaison des résultats obtenus lors des questions **E12** et **E13**, commenter la valeur du travail moteur développé lors du premier mouvement.

Donnée utile à la partie E :

volume V_{boule} d'une boule de rayon R : $V_{\text{boule}} = \frac{4}{3} \pi R^3$

FIN DE L'ÉPREUVE