e3a POLYTECH

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE ET CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants, un de physique un de chimie.

- Tout résultat donné dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite.
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ou avec une unité fausse ne sont pas notés.

CHIMIE

Cette partie est constituée de deux problèmes indépendants : une étude de chimie générale autour du fer et une étude de chimie organique autour de la synthèse totale de la fumagilline.

Données

Numéro atomique : Fer : $Z = 26$

Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56$ g.mol^{-1}

Constante d'Avogrado : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Données RMN ^{1}H

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
(C**H**$_3$)Si (référence)	0	**H**C-C=O	2,2-2,7
-C-C**H**$_3$	0,8-1	**H**$_3$C-O-	3,5-5
-C**H**-CH=CH-	1,6-2,4	-C**H**=C**H**-	4,5-7
H-Cbenzénique	6,3-8,2	-C**H**O (aldéhyde)	9,5-9,9

Partie I - Autour du fer

Cette partie est constituée de trois sous-parties indépendantes.

Le fer est un élément chimique connu par l'Homme depuis des siècles. Il s'agit d'un métal de transition, utilisé pour fabriquer des outils durant l'âge de fer (1 000 av. J.-C.). Il est le constituant principal du noyau terrestre et représente le quatrième constituant de la croûte terrestre, qu'on retrouve sous forme d'oxydes (Fe_2O_3, Fe_3O_4).

Le fer est également un oligo-élément indispensable que l'on retrouve dans certains aliments et qui a de nombreuses fonctions biochimiques, notamment le transport et le stockage de O_2.

On s'intéressera ici aux différents degrés d'oxydation du fer, puis à la maille cristalline du fer métallique (variété allotropique α), puis enfin au rôle du fer dans le transport et le stockage du dioxygène.

I.1 - Généralités

Q1. Donner la configuration électronique du fer, en la justifiant.

Q2. Attribuer les domaines du diagramme E-pH (voir page suivante) en les justifiant. Les espèces considérées sont : $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$.

Q3. En déduire que le fer métallique n'est pas stable en présence d'eau. Donner l'équation de la transformation associée. Comment appelle-t-on ce phénomène ? Citer un moyen pour l'éviter.

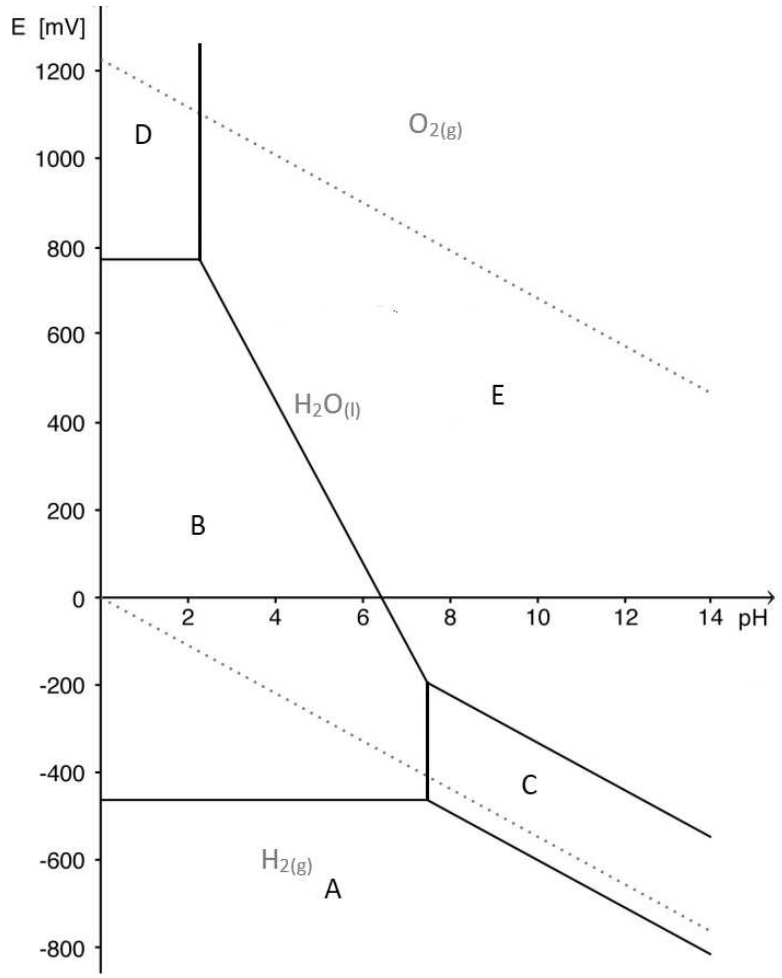


Diagramme E-pH du fer et de l'eau

I.2 - Le fer métallique : structure cristalline

À pression atmosphérique et température ambiante, le fer métallique cristallise dans le système cubique centré (c.c.). Le rayon du fer métallique est de 0,124 nm.

Q4. Dessiner en perspective cavalière la maille du fer métallique. Combien y a-t-il d'atomes de fer par maille ?

Q5. Déterminer le paramètre de maille, noté a.

Q6. À l'aide des données, calculer la masse volumique du fer métallique.

Q7. Calculer la compacité du fer métallique.

I.3 - Le fer dans le vivant

Chez les vertébrés, le transport et le stockage du dioxygène se fait par des protéines appelées métalloprotéines car elles contiennent des ions fer qui peuvent complexer le dioxygène. Ces protéines sont l'hémoglobine qui permet le transport du dioxygène dans le sang. Une protéine d'hémoglobine peut fixer quatre molécules de dioxygène.

La seconde protéine est la myoglobine qui stocke le dioxygène dans les muscles. Une protéine de myoglobine peut fixer une seule molécule de dioxygène.

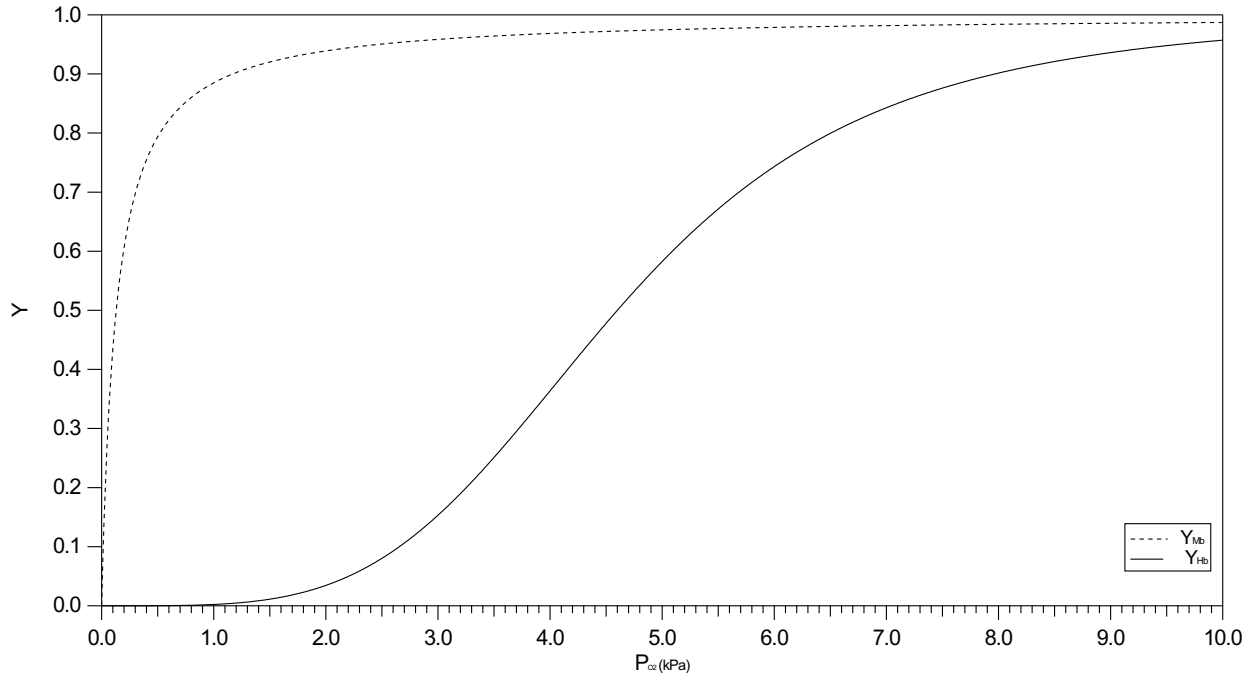
On considère l'équilibre général entre une protéine X et le dioxygène O_2 :

$$X_{(aq)} + nO_{2(g)} = X(O_2)_{n(aq)}$$

où n est appelé coefficient de Hill, et peut prendre des valeurs entières ou fractionnaires.

On note β_X la constante de l'équilibre précédent pour une protéine X.
On définit la fraction de saturation d'une protéine en dioxygène, notée Y. Il s'agit du rapport entre les sites contenant du dioxygène fixé et tous les sites de fixation de O_2 possibles.
Lorsque la moitié des protéines (myoglobine ou hémoglobine) est oxygénée, on a $Y = 0{,}5$ et on note la pression partielle en dioxygène P_{50}.

Les variations de Y en fonction de P_{O_2} pour la myoglobine (Mb), en traits pointillés, et l'hémoglobine (Hb), en traits pleins, sont données ci-dessous.



Étude de la myoglobine Mb

Q8. Écrire l'équilibre dans le cas de la myoglobine et exprimer β_{Mb} en fonction notamment des concentrations en Mb, MbO_2 et de la pression partielle en dioxygène.

Q9. En déduire l'expression de Y en fonction de β_{Mb}, P_{O_2} et P°.

Q10. Par lecture graphique, déterminer P_{50} dans le cas de la myoglobine. En déduire une expression de β_{Mb} en fonction de P_{50}, puis une valeur numérique de cette constante. Commenter.

Étude de l'hémoglobine Hb

Q11. Quelle est la valeur du coefficient de Hill n dans le cas de l'hémoglobine Hb ?
En déduire l'équilibre de complexation de O_2 par l'hémoglobine et exprimer sa constante d'équilibre β_{Hb}.

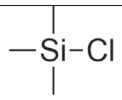
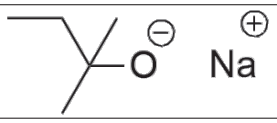
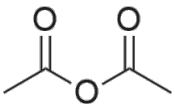
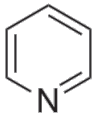
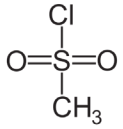
Dans le cas de l'hémoglobine, on trouve l'expression suivante de Y_{Hb} : $Y_{Hb} = \dfrac{P_{O_2}^4}{P_{O_2}^4 + \frac{P^{\circ 4}}{\beta_{Hb}}}$.

Q12. Par lecture graphique, déterminer P_{50} das le cas de l'hémoglobine. En déduire une expression de β_{Hb} en fonction de P_{50}, puis une valeur numérique de cette constante. Commenter.

Partie II - Synthèse totale de la fumagilline

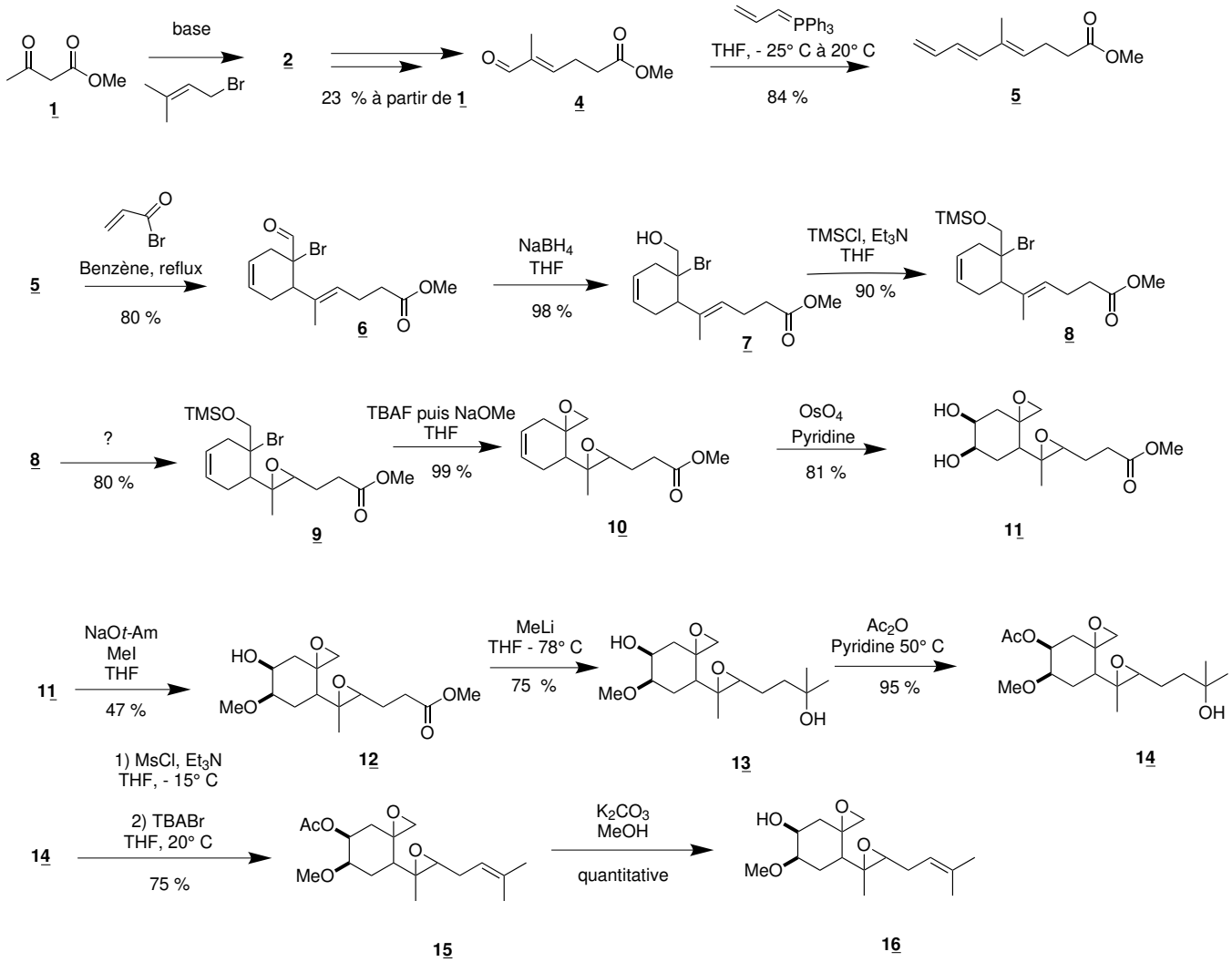
La fumagilline est une molécule utilisée comme agent antimicrobien. Elle a été isolée pour la première fois en 1949 à partir du champignon *Aspergillus fumigatus*.

La première synthèse totale du fumagillol, un intermédiaire clé pour la synthèse de la fumagilline, fut publiée par Elias James Corey en 1972, selon le schéma décrit à la page suivante. [1]

Chlorure de triméthylsilyle	TMSCl	
Triméthylsilyl-	-TMS	
tert-amylate de sodium	NaO*t*-Am	
Anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique)	Ac_2O	
Pyridine	-	
Chlorure de méthanesulfonyle	MsCl	

Abréviations utiles à la résolution du problème

1. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549.



Q13. Quelle est l'espèce formée par réaction de la molécule **1** avec une base forte ? On écrira ses différentes formes mésomères.

Le spectre RMN ^{1}H simulé de la molécule **2** présente les signaux suivants :

- doublet de quadruplet à 1,70 ppm (3H) ;
- doublet de quadruplet à 1,82 ppm (3H) ;
- singulet à 2,31 ppm (3H) ;
- multiplet entre 2,46 et 2,71 ppm (2H) ;
- triplet à 3,22 ppm (1H) ;
- singulet à 3,68 ppm (3H) ;

- multiplet à 5,20 ppm (1H).

Q14. Donner la structure de la molécule **2** et attribuer les différents signaux du spectre RMN.

Q15. Quel est le nom de la réaction de formation de la molécule **6** ?

Q16. Quel est le rôle de $NaBH_4$ dans la transformation de **6** en **7** ? Aurait-on pu utiliser un autre réactif tel que $LiAlH_4$ pour cette étape ?

Q17. Quel est le rôle de l'étape de formation de **8** ?

Q18. Proposer un réactif pour la transformation de **8** en **9**.

Q19. La réaction de transformation de **10** en **11** est une *syn*-dihydroxylation. Au vu de la structure de **11**, que signifie ce terme ?

Q20. Proposer un mécanisme pour la transformation de **11** en **12**. Quel est le nom de cette réaction ?

Q21. Par analogie de la réactivité d'un organolithien (MeLi) avec celle d'un organomagnésien, proposer un mécanisme pour la transformation de **12** en **13**.

Q22. Proposer un mécanisme pour la transformation de **13** en **14**. Quel est le rôle de la pyridine ?

Q23. Donner la structure de la molécule **14'** issue de la réaction de **14** avec le chlorure de méthanesulfonyle (MsCl). Au vu de la structure de **15**, quel est le rôle de cette étape ? Quel autre produit **15'** aurait-on pu obtenir ? On précise que TBABr joue ici le rôle de base, que l'on notera B|.

Q24. Calculer le rendement global de la synthèse.

FIN