

DS n°7

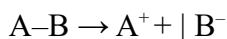
Problème n°1 : Autour du radical hydroxyle (CCINP PC 2016)**Présentation générale**

Le radical hydroxyle, HO•, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, HO–OH, ou à partir de molécules d'eau irradiées (**document 1**). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

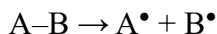
Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations A• et B•, le point « • » représente l'électron célibataire porté par chaque radical. Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Étant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

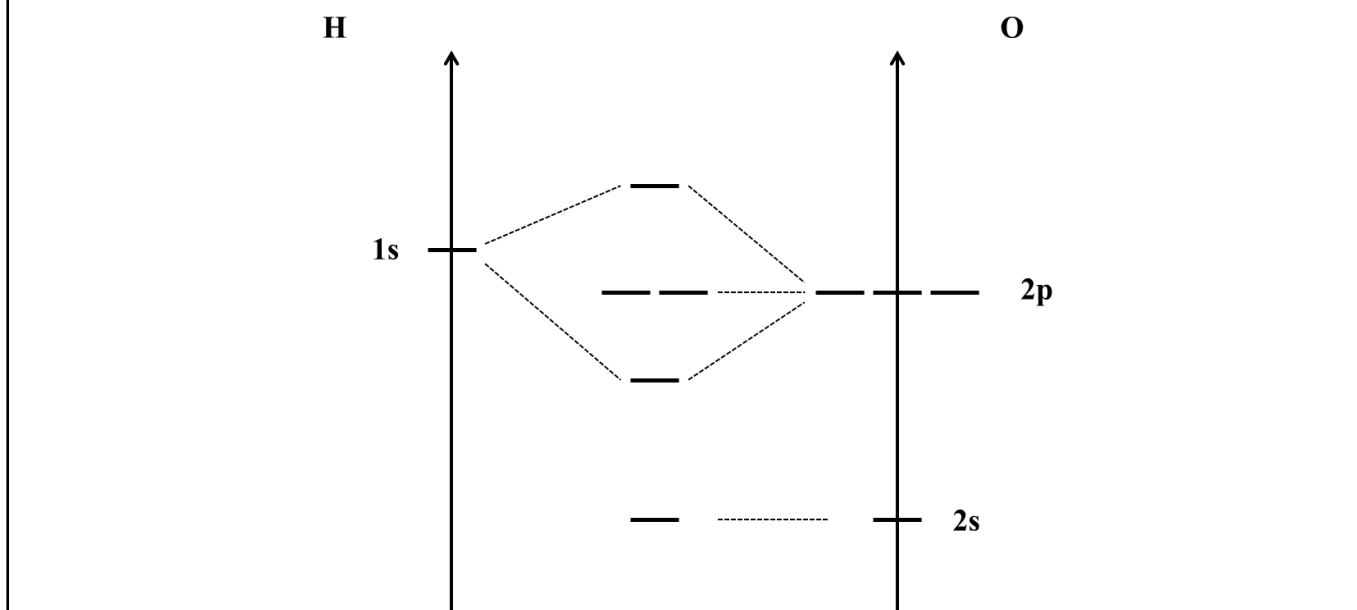
Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

On désire construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du radical hydroxyle, HO•, pour expliquer sa réactivité et prédire certaines de ses propriétés spectroscopiques.

Q1. Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

Q2. Représenter schématiquement ces orbitales de valence. Connaissant les énergies des orbitales atomiques (OA) des atomes H et O et en choisissant l'axe y comme axe internucléaire, préciser les OA de valence à combiner pour construire les OM du radical HO•. Justifier.

Q3. On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique HO• en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (**document 2**). Reproduire ce diagramme sur la copie. Identifier la symétrie σ ou π de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme. Donner alors la configuration électronique de HO•.

Document 2 - Diagramme d'orbitales moléculaires du radical HO•

Q4. Le moment dipolaire de HO• a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$). Commenter, à partir du diagramme d'énergie, la polarité de la liaison H–O. Dédurre également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

Q5. Calculer l'indice (l'ordre) de liaison de HO•. Ce radical est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ?

Q6. Écrire la structure de Lewis de HO•. Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier.

Q7. Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO• en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV).

D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO• en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété à la question **Q3**, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.

Q8. La détection expérimentale du radical hydroxyle est difficile en phase gazeuse comme en phase condensée. Expliquer pourquoi l'observation d'une espèce radicalaire est difficile.

En solution aqueuse, il a été démontré, par spectrophotométrie d'absorption ultra-rapide (résolue en temps) que HO• possédait un maximum d'absorption à 234 nm. Dans le cas du radical hydroxyle, comment expliquer le décalage spectral observé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse condensée ?

Q9. Des expériences de RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) (**document 3**) réalisées à très basse température ont permis la détection des radicaux HO•. Expliquer brièvement pourquoi la RPE est une méthode adaptée à la détection des espèces radicalaires. Justifier de la nécessité de travailler à basse température.

Document 3 - La spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique)

La RPE utilise la propriété que possèdent certains électrons d'absorber puis de réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette propriété est analogue à celle des noyaux atomiques en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).

La spectroscopie RPE, qui a été développée à partir du milieu du 20^e siècle, constitue un puissant moyen de détection et de caractérisation des systèmes moléculaires paramagnétiques tels que les sels et les complexes de métaux de transition. Les informations fournies par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés ainsi que leur comportement dynamique.

Q10. Le radical hydroxyle, HO•, ainsi que le radical hydrosulfure (sulfanyle), HS•, ont été identifiés dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de leurs spectres électroniques et vibrationnels. Expliquer pourquoi ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires. L'existence du radical HO• peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à 3570 cm⁻¹.

Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

Partie II. Réactivité du radical hydroxyle en milieu biologique

Le dioxygène, O₂, composé indispensable aux organismes aérobies, subit *in vivo* une réduction tétravalente qui implique un échange global de quatre électrons et qui conduit à la formation d'eau. En réalité, ces quatre électrons ne sont pas échangés simultanément, mais lors de quatre étapes monoélectroniques successives :

- réduction de O₂ en anion radical superoxyde, O₂^{•-} ; (i)
- réduction de O₂^{•-} en peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ ; (ii)
- réduction de H₂O₂ en eau, H₂O, avec production de radical hydroxyle, HO• ; (iii)
- réduction de HO• en eau, H₂O. (iv)

La métabolisation de O₂ fait donc intervenir des espèces radicalaires très réactives : les radicaux hydroxyle et superoxyde, tout comme d'ailleurs leurs espèces acido-basiques conjuguées.

Q11. Écrire les quatre demi-équations électroniques (étapes (i) à (iv)) dans le sens de la réduction. En déduire la demi-équation de réduction globale (réaction (v)) impliquant le couple redox O₂/H₂O. On veillera à équilibrer l'ensemble des demi-équations redox à l'aide des ions H⁺ et des molécules H₂O.

Q12. Le potentiel redox standard, E°, est une grandeur qui caractérise tout couple redox. Quel pouvoir E° permet-il de quantifier ? Est-ce une grandeur thermodynamique intensive ou extensive ? Justifier en rappelant la définition de telles grandeurs.

Q13. En milieu biologique, les couples redox sont caractérisés par leurs potentiels standard apparents à $\text{pH} = 7$ (potentiels standard biologiques, notés E'° , **document 4**).

Déterminer l'expression du potentiel standard biologique E'°_v du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en fonction des potentiels standard biologiques (E'°_i à E'°_{iv}) des couples redox intervenant dans les réductions (i) à (iv). Calculer sa valeur à 298 K.

Document 4 - Potentiel standard apparent et potentiel standard biologique

Pour tout couple redox Ox/Red dont la demi-équation électronique fait intervenir des ions H^+ , on définit un potentiel standard apparent $E'^{\circ}_{\text{pH}} = f(E^{\circ}, \text{pH})$ qui traduit la variation du potentiel E avec le pH lorsque tous les constituants, autres que H^+ , ont une activité unité.

À $\text{pH} = 7$, le potentiel standard apparent, noté alors E'° , est appelé potentiel standard biologique.

Q14. Le radical HO^{\bullet} peut réagir sur lui-même à $\text{pH} = 7$ dans une réaction de dimérisation (« dismutation ») à 298 K. Écrire l'équation de cette réaction de dimérisation. Exprimer puis calculer à 298 K, la constante d'équilibre, K'° (définie à $\text{pH} = 7$), de cette réaction de dimérisation. La réaction est-elle quantitative ? Proposer une interprétation à partir de la structure électronique des espèces mises en jeu.

Q15. Exprimer à 298 K, selon la loi de Nernst, le potentiel redox, E_{iv} , du couple $\text{HO}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}$ en fonction des concentrations. En déduire l'expression du potentiel standard apparent $E'^{\circ}_{iv,\text{pH}}$ en fonction du pH , puis la valeur du potentiel standard E°_{iv} .

Q16. En milieu alcalin, HO^{\bullet} est transformé en sa base conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$. Écrire, dans le sens de la dissociation de l'acide, la réaction caractéristique du couple acido-basique $\text{HO}^{\bullet}/\text{O}^{\bullet-}$ en solution aqueuse. Justifier quantitativement qu'il est raisonnable de négliger *in vivo*, à 298 K et à $\text{pH} = 7$, la présence de $\text{O}^{\bullet-}$.

Q17. Le radical superoxyde, $\text{O}_2^{\bullet-}$, est impliqué *in vivo* dans des réactions relativement lentes. Sa nocivité est, en fait, attribuée à son acide conjugué HO_2^{\bullet} . Écrire, dans le sens de la dissociation de l'acide, la réaction caractéristique du couple acido-basique $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$. Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre standard de cette réaction, $\Delta_r G^{\circ}$. Retrouver, à cette température, la valeur du pK_a du couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$.

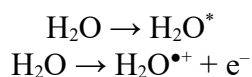
Q18. On suppose que l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^{\circ}$, ainsi que l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^{\circ}$, associées à la dissociation de l'acide HO_2^{\bullet} , ne varient pas avec la température dans la gamme des températures considérées. Calculer $\Delta_r S^{\circ}$, à 298 K, sachant qu'à cette même température $\Delta_r H^{\circ} = 454,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter le signe de $\Delta_r S^{\circ}$.

Q19. Écrire, dans le sens de la réduction, la demi-équation redox associée au couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réaction (vi)). Exprimer, à 298 K, le potentiel standard E°_{vi} du couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du potentiel standard E°_{ii} du couple $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{H}_2\text{O}_2$ et du pK_a du couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$. En déduire, à 298 K, la valeur du potentiel standard E°_{vi} sachant qu'à cette même température $E^{\circ}_{ii} = 1,77 \text{ V}$.

Q20. Exprimer, à 298 K, le potentiel standard apparent $E'^{\circ}_{vi,\text{pH}}$ du couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du pH . Calculer, à cette température, la valeur du potentiel standard biologique E'°_{vi} de ce couple. Montrer alors que le radical hydroxyle, HO^{\bullet} , demeure plus oxydant que les radicaux HO_2^{\bullet} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ dans les conditions standard apparentes à $\text{pH} = 7$.

Partie III. Génération du radical hydroxyle par radiolyse de l'eau

Un rayonnement ionisant est un rayonnement de forte énergie qui provoque l'excitation et l'ionisation (radiolyse) des molécules du milieu qu'il traverse. Ainsi, la pénétration de rayonnements γ issus d'une source radioactive de ^{60}Co ou d'un faisceau d'électrons issu d'un accélérateur de particules induit, dans l'eau ou dans les solutions aqueuses diluées, la formation de molécules d'eau excitées, H_2O^* , ou ionisées, $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$, selon :



Q21. Le cobalt est un élément chimique qui existe à l'état naturel sous la forme d'un seul isotope stable : l'isotope ^{59}Co . Cependant, de nombreux isotopes radioactifs artificiels du cobalt existent, dont l'isotope ^{60}Co qui est caractérisé par une période radioactive, ou temps de demi-vie, $T = 5,27$ ans. Préciser la différence qui existe entre les noyaux du ^{59}Co et du ^{60}Co . Sachant qu'une décroissance radioactive est un processus qui suit une cinétique de premier ordre, calculer la constante de vitesse de désintégration du ^{60}Co .

Q22. Une microseconde après le passage d'un rayonnement ionisant dans une solution aqueuse diluée aérée (présence de dioxygène dissous), on observe, dans le milieu irradié, la distribution homogène des espèces radiolytiques suivantes : HO^\bullet , H^\bullet , H_2O_2 , H_2 et HO_2^\bullet . En vous aidant du **document 1**, proposer des processus (réactions) simples permettant d'expliquer la formation de l'ensemble de ces espèces radicalaires et moléculaires.

Q23. En radiolyse impulsionnelle (**document 5**), les espèces radiolytiques générées en solution aqueuse sont détectées au moyen de diverses techniques rapides. Expliquer pourquoi il n'est pas possible de détecter les radicaux HO^\bullet (produits par radiolyse impulsionnelle) à l'aide d'une Streak-Camera de type Hamamatsu C7700 (**document 6**).

Document 5 - La radiolyse impulsionnelle et la détection des radicaux hydroxyle

En radiolyse impulsionnelle, un faisceau d'électrons pulsé irradie en quelques nanosecondes, voire en quelques picosecondes, une solution aqueuse et génère dans le milieu les espèces radiolytiques. Ces espèces sont alors détectées au moyen de diverses techniques résolues en temps. C'est, par exemple, par spectrophotométrie d'absorption résolue en temps, à l'aide d'un oscilloscope rapide, que l'on a détecté le radical hydroxyle et démontré qu'il absorbait à 234 nm.

Document 6 - La Streak-Camera comme système de détection en radiolyse impulsionnelle

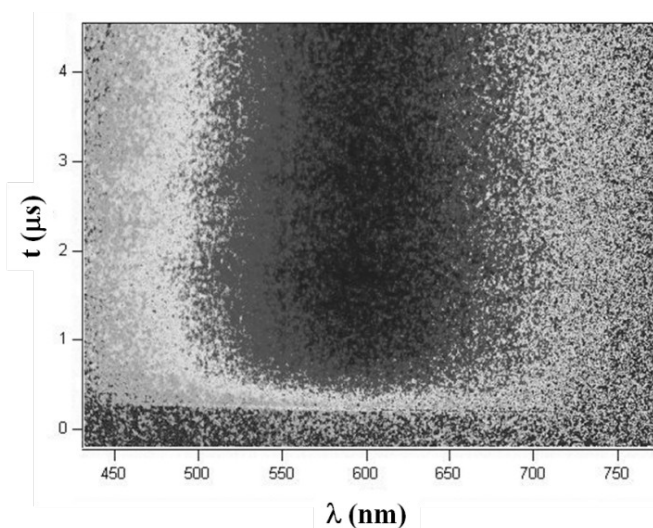
Depuis les années 1960 et les premières expériences de radiolyse impulsionnelle, les systèmes de détection n'ont cessé d'être améliorés. Grâce à leur très haute résolution temporelle, les caméras à balayage de fente (Streak-Cameras) sont utilisées pour suivre les phénomènes optiques ultra-rapides. En plus de leur haute résolution temporelle, ce sont les seuls détecteurs optiques permettant de capturer à la fois la forme temporelle et spectrale des signaux. Elles sont actuellement utilisées pour suivre l'évolution temporelle de l'absorbance d'espèces transitoires formées par radiolyse impulsionnelle à l'échelle de la picoseconde.

Le modèle C7700 de Streak-Camera, construit par Hamamatsu, possède les caractéristiques suivantes :

- domaine de temps : de 500 ps à 1 ms ;
- résolution temporelle : 3,7 ps ;
- domaine spectral : de 250 nm à 850 nm ;
- résolution en longueur d'onde : 1 nm ;
- résolution en absorbance : 0,5 %.

Q24. Les radicaux HO^\bullet , produits par radiolyse impulsionnelle en solution aqueuse, sont connus pour réagir quantitativement avec les ions carbonate, CO_3^{2-} , générant dans le milieu des radicaux anions $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Écrire l'équation de réaction correspondante.

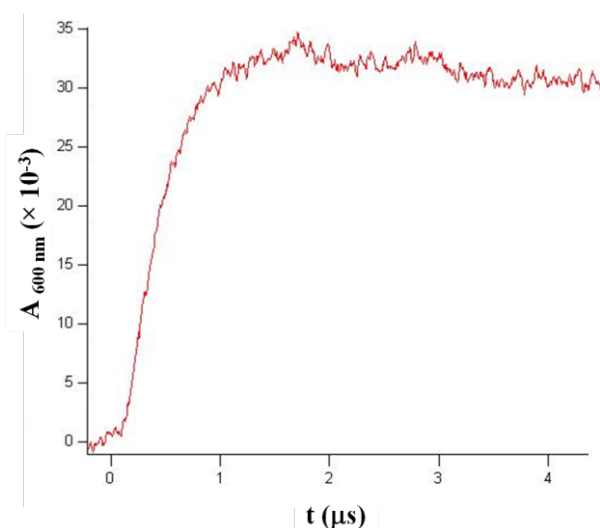
Q25. Les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$, formés par radiolyse impulsionnelle à partir du radical HO^\bullet , peuvent être détectés et leur réactivité peut être suivie grâce à la Streak-Camera C7700 (**documents 7, 8 et 9**). Sur le profil cinétique du **document 9**, la montée de l'absorbance de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ à 600 nm n'est pas immédiate après le pulse d'électrons et ce, malgré le temps de réponse rapide de la Streak-Camera. Expliquer pourquoi. Tracer (sans justification) l'allure du spectre d'absorption du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ enregistré 2 μs après le pulse d'électrons en y précisant la valeur de l'absorbance maximale ainsi que celle de la longueur d'onde d'absorption maximale.

Document 7 - Image 2D obtenue par Streak-Camera de l'évolution temporelle du spectre d'absorption du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ dans l'eau*

*Source : C. Coletta, J.L. Marignier et S. Remita, Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS, université Paris-Sud, communication privée.

Document 8 - Les signaux obtenus par la Streak-Camera

Lors d'une acquisition, les résultats collectés par une Streak-Camera sont sous forme d'une image 2D de résolution $1\,024 \times 1\,344$ pixels. L'image correspond alors à l'absorbance de la solution irradiée en fonction de la longueur d'onde (axe des abscisses) et du temps (axe des ordonnées). Les différents niveaux de gris de l'image correspondent aux différentes valeurs de l'absorbance. Les pixels les plus foncés correspondent aux absorbances les plus élevées. La Streak-Camera permet ainsi d'obtenir sur une seule image, en une seule acquisition, la cinétique aux différentes longueurs d'onde et le spectre d'absorption à différents temps après le pulse d'électrons.

Document 9 - Évolution temporelle de l'absorbance maximale de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ à 600 nm (figure extraite de l'image 2D du document 7)*

*Source : C. Coletta, J.L. Marignier et S. Remita, Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS, université Paris-Sud, communication privée.

Partie IV. Production du radical hydroxyle en photocatalyse

Les technologies photochimiques sont couramment utilisées lors du traitement des eaux et des effluents industriels. Elles permettent, en effet, la production du radical hydroxyle HO^\bullet , oxydant très puissant, qui est capable de dégrader les polluants les plus réfractaires.

Q26. La photocatalyse est une technologie basée sur l'activation d'un semi-conducteur, le catalyseur, à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. L'irradiation du catalyseur provoque, à sa surface, la décomposition de l'eau en radicaux HO^\bullet , capables d'oxyder les composés organiques présents dans le milieu. Néanmoins, l'activation des catalyseurs disponibles aujourd'hui sur le marché n'est possible que pour des photons de fortes énergies (dans l'UV). Expliquer brièvement pourquoi, en pratique, il serait souhaitable de pouvoir élargir la réponse spectrale des photocatalyseurs.

Q27. Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule CeO_2 , est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur puisqu'il absorbe fortement les radiations UV. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans CeO_2 . Justifier de la stabilité de ce nombre d'oxydation en explicitant la configuration électronique externe de l'atome de cérium. À quel bloc appartient le cérium ?

Q28. La cérine, CeO_2 , cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF_2) : les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier.

Q29. Calculer la masse volumique (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de cet oxyde sachant que la longueur, a , de l'arête de la maille vaut 0,541 nm.

Q30. Rappeler la condition de contact (de tangence) qui lie la longueur, a , de l'arête de la maille aux rayons ioniques, r^- et r^+ , des anions et des cations constitutifs de la cérine. Calculer r^+ sachant que r^- vaut 0,140 nm. Calculer la compacité du réseau dans lequel cristallise la cérine.

Données :**Numéros atomiques Z :**

Élément	H	O	S	Co	Ce
Z	1	8	16	27	58

Énergies des orbitales atomiques (OA) des éléments H et O, données en eV :

	H	O
1s	-13,6	-538,0
2s		-32,4
2p		-15,9

Potentils standard biologiques (E'°_{pH} à pH = 7), notés E'° , donnés en volts (V) à 298 K par rapport à l'électrode standard à hydrogène, ESH :

Réaction	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)
Couple redox	$O_2/O_2^{\bullet-}$	$O_2^{\bullet-}/H_2O_2$	$H_2O_2/H_2O, HO^{\bullet}$	HO^{\bullet}/H_2O	O_2/H_2O	HO_2^{\bullet}/H_2O_2
E'° (V)	-0,33	0,93	0,30	2,34		

pK_a à 298 K :

	$HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$	$HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$
pK _a	11,9	4,7

Enthalpies libres standard de formation en solution aqueuse, $\Delta_f G^{\circ}$ (kJ.mol⁻¹), à 298 K :

	H ⁺	$O_2^{\bullet-}$	HO_2^{\bullet}
$\Delta_f G^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	0	31,77	5,02

Masses molaires atomiques M (g.mol⁻¹) :

Élément	O	Ce
M (g.mol ⁻¹)	16,0	140,1

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s**Célérité de la lumière :** $c = 3 \times 10^8$ m.s⁻¹**Constante d'état des gaz parfaits :** $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹**Constante de Faraday :** $F = 96\,485$ C.mol⁻¹**Nombre d'Avogadro :** $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ $2,3 \times RT/F = 0,06$ V pour T = 298 K1 eV = $1,6 \times 10^{-19}$ J

Problème n°2 : E3A PC 2023

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 : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

Données RMN ^1H

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
$(\text{CH}_3)\text{Si}$ (référence)	0	HC-C=O	2,2-2,7
-C- CH₃	0,8-1	H₃C-O-	3,5-5
- CH-CH=CH-	1,6-2,4	- CH=CH-	4,5-7
H-C _{benzénique}	6,3-8,2	- CHO (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 : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

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.

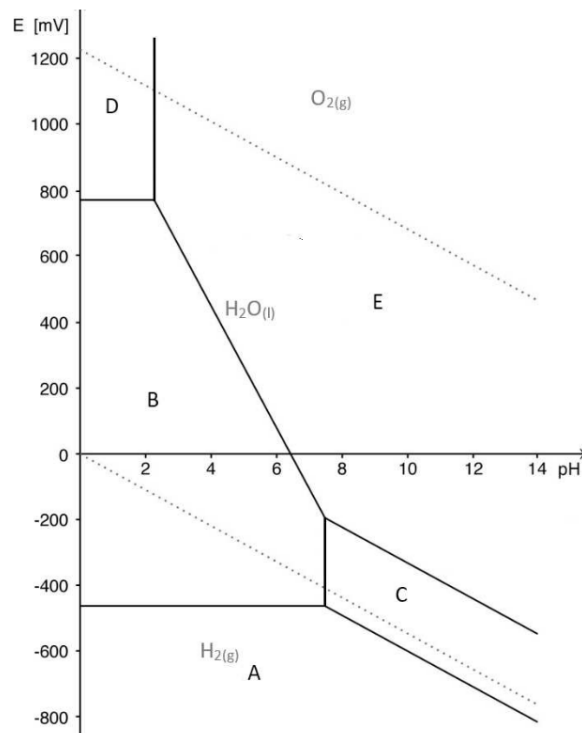


Diagramme E-pH du fer et de l'eau

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.

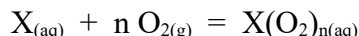
Q7. Calculer la compacité du fer métallique.

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 :



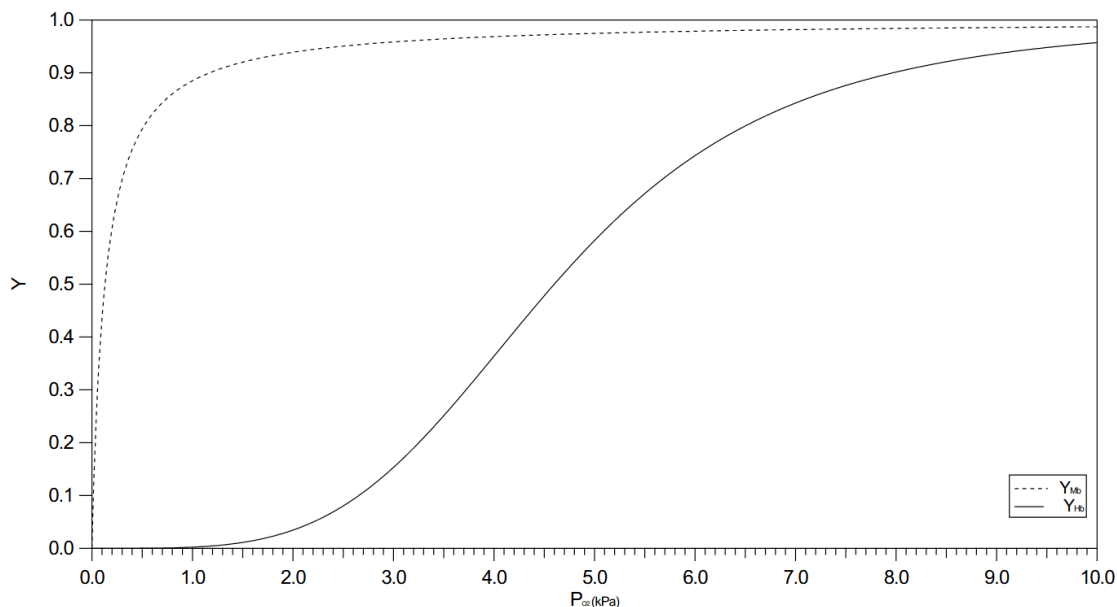
où n est appelé coefficient de Hill, et peut prendre des valeurs entières ou fractionnaires.

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, MbO₂ et de la pression partielle en dioxygène.

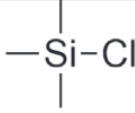
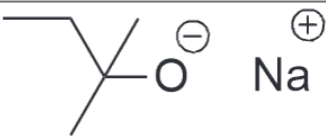
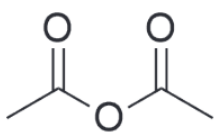
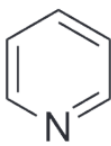
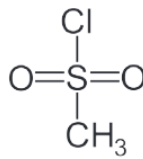
Q9. En déduire l'expression de Y en fonction de β_{Mb} , P_{O_2} et P° .

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.

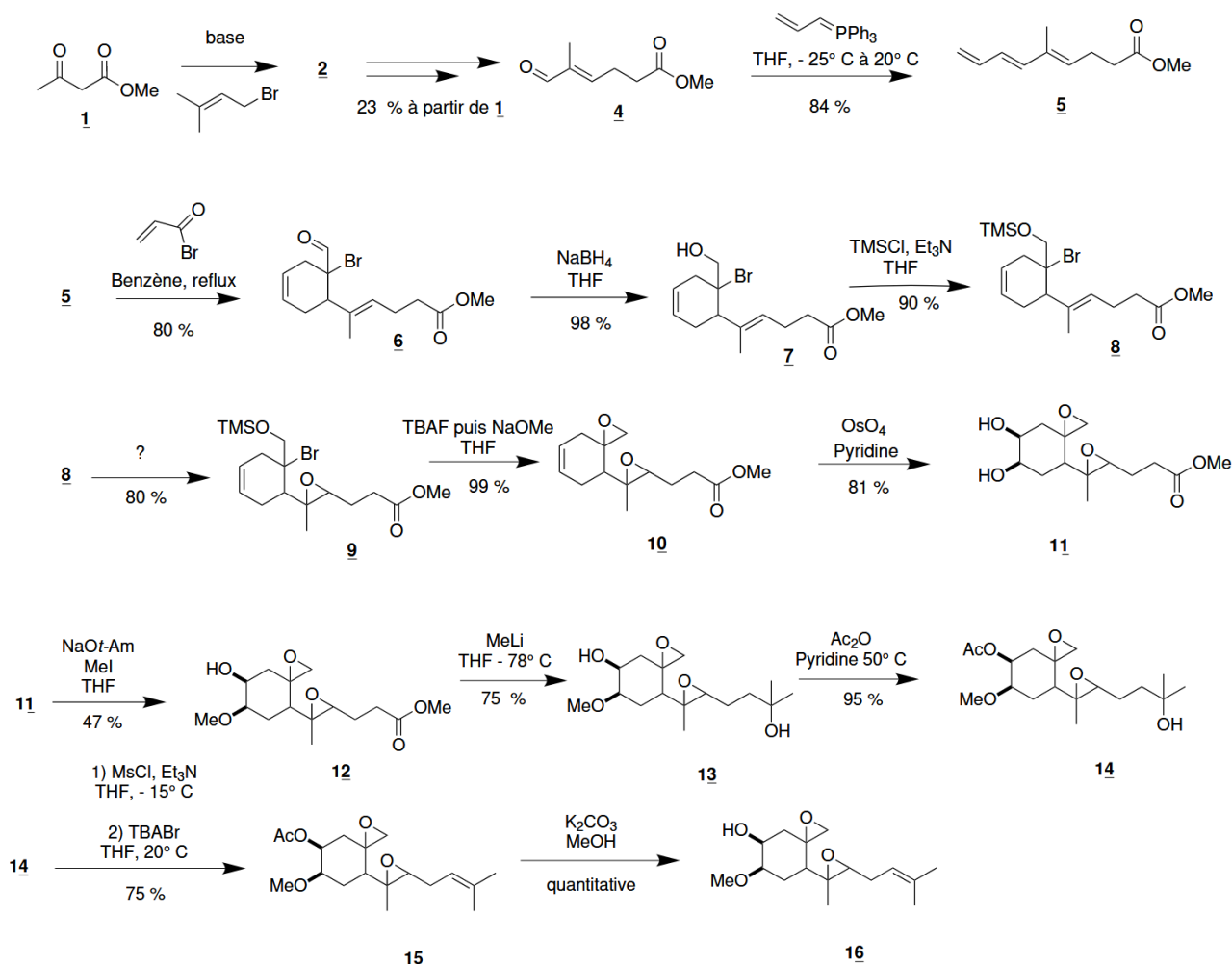
Étude de l'hémoglobine Hb**Q11.** Quelle est la valeur du coefficient de Hill n dans le cas de l'hémoglobine Hb ?En déduire l'équilibre de complexation de O_2 par l'hémoglobine et exprimer sa constante d'équilibre β_{Hb} .

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

Q12. Par lecture graphique, déterminer P_{50} dans le cas de la 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. (*J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549)

Chlorure de triméthylsilyle	TMSCl	
Triméthylsilyl-	-TMS	$-(SiMe_3)$
<i>tert</i> -amylate de sodium	NaOt-Am	
Anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique)	Ac ₂ O	
Pyridine	-	
Chlorure de méthanesulfonyle	MsCl	

Abréviations utiles à la résolution du problème



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 ^1H 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.