

**ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES  
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES**

**CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2021**

**FILIÈRE BCPST  
COMPOSITION DE CHIMIE**

Épreuve commune aux ENS de Lyon, Paris, Paris-Saclay et à l'ENPC

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

\*\*\*

Le sujet comprend 15 pages numérotées de 1 à 15

Ce sujet comporte trois parties, nommées A, B et C, indépendantes les unes des autres, reliées par un thème commun autour de la complexation de cations métalliques.

La partie A concerne l'utilisation des méthodes d'extraction de cations en solution aqueuse. La partie B s'intéresse plus particulièrement à la synthèse de ligands du cation fer (II). Enfin, la partie C traite de l'étude cinétique d'un mécanisme de complexation.

Afin de permettre la résolution de ces problèmes, des données et une aide au calcul figurent en fin d'énoncé.

Il est attendu des candidats des réponses justifiées de manière précise et concise.

\* \* \* \* \* Début de l'épreuve \* \* \* \* \*

## Partie A : Purification de l'eau par le chitosane

### 1. Extraction de cations

La chitine est l'un des polymères naturels les plus répandus dans le milieu naturel. Sa structure est représentée Figure 1. L'indice  $n$  figurant dans les représentations utilisées signifie que la partie entre crochets (que l'on désignera sous le nom de *motif*) est répétée  $n$  fois. La valeur de cet entier  $n$  n'est pas nécessairement la même pour toutes les chaînes d'une substance donnée et est typiquement, pour ce composé, comprise entre 200 et 1 500. Dans la suite de cet énoncé, on considérera  $n$  comme une valeur moyenne relative au système étudié.

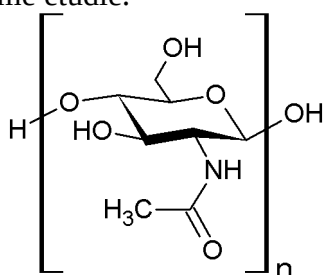


Figure 1 : structure de la chitine

Elle peut être transformée en chitosane, dont la structure est représentée Figure 2, par diverses transformations chimiques.

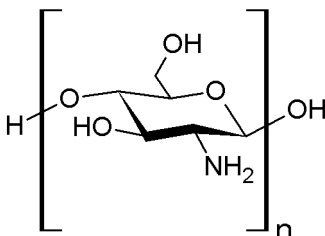


Figure 2 : structure du chitosane

Ce dernier composé peut être utilisé pour la purification de l'eau : des cations métalliques peuvent être retirés d'une solution aqueuse polluée par simple filtration à travers une membrane de chitosane.

1. Déterminer la masse molaire d'une chaîne de chitine en fonction de  $n$ . Procéder de la même manière pour une chaîne de chitosane.

2. Proposer des conditions expérimentales pour transformer la chitine en chitosane. Préciser le mécanisme de cette transformation.

Afin de caractériser le produit formé, on cherche à déterminer la proportion de fonctions amides **restantes** par rapport à la totalité des fonctions initialement présentes (cette proportion sera appelée *degré d'acétylation* dans le reste de cet énoncé et notée DA). Le degré d'acétylation peut être étudié selon le mode opératoire proposé ci-dessous.

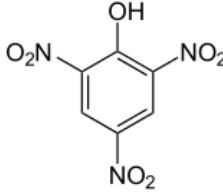
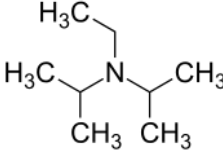
3. Par analogie avec la question 1, déterminer la masse molaire d'une chaîne de chitosane partiellement acétylée en fonction de  $n$  et de DA. On pourra dans un premier temps exprimer le nombre de fonctions amide et le nombre de fonctions amine dans une chaîne en fonction de  $n$  et de DA.

#### **Mode opératoire pour la détermination du degré d'acétylation d'un échantillon de polymère**

Une masse de polymère sec (entre 5 et 30 mg) est réduite en poudre fine. Elle est placée dans une pipette Pasteur maintenue verticalement, bouchée sur la partie inférieure par de la laine de verre, et sur la partie supérieure par un bouchon. La masse initiale de polymère ( $m_{\text{polymère}}$ ) est mesurée précisément par différence entre les masses du système pipette/laine/bouchon après et avant addition du polymère.

- Étape 1 : une solution de DIPEA dans le méthanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) est introduite dans la pipette et laissée pendant environ 15 minutes. Du méthanol est ensuite ajouté de manière à laver le polymère introduit.
- Étape 2 : une solution d'acide picrique dans le méthanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) est introduite dans la pipette et laissée pendant environ 6 heures. Du méthanol est ensuite ajouté de manière à laver le polymère introduit.
- Étape 3 : une solution de DIPEA dans le méthanol ( $\sim 0,5 \text{ mL}$  ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) est introduite dans la pipette et laissée pendant environ 30 minutes. Du méthanol ( $\sim 8 \text{ mL}$ ) est ensuite ajouté de manière à laver le polymère introduit.
- Étape 4 : les solutions méthanoliques récupérées lors de l'étape 3 sont réunies dans une fiole de 10,00 mL et du méthanol est ajouté pour remplir la fiole jusqu'au trait de jauge.
- Étape 5 : une analyse par spectroscopie UV-visible permet de déterminer le degré d'acétylation du polymère.

On donne les structures de deux espèces utilisées dans ce mode opératoire ainsi que les  $pK_a$  de deux couples acido-basiques les impliquant.

Acide picrique		$pK_a(\text{acide picrique/picrate}) = 0,38$
DIPEA		$pK_a(\text{DIPEA-H}^+/\text{DIPEA}) = 10,75$

4. Commenter la valeur du  $pK_a$  du couple impliquant l'acide picrique par rapport à celui du phénol (impliqué dans le couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$  de  $pK_a$  10,0).

5. Donner l'état de protonation des différentes fonctions du chitosane et de la chitine à l'issue de l'étape 2 du mode opératoire.

6. Identifier la nature de l'anion qui, pour assurer l'électroneutralité de l'échantillon, reste associé aux fonctions protonées à l'issue de l'étape 2 du mode opératoire.

7. En supposant que la DIPEA est présente en large excès lors de l'étape 3 du mode opératoire, préciser le contenu de la fiole jaugée à l'issue de l'étape 4 du mode opératoire.

Seul un composé possédant plusieurs liaisons doubles conjuguées absorbe suffisamment dans le domaine de longueurs d'onde étudié.

8. Identifier, en justifiant la réponse, le composé présent dans la fiole jaugée qui sera observable en spectroscopie UV-visible. Son coefficient d'absorption molaire sera noté  $\epsilon$  dans la suite de ce problème.

9. Exprimer la concentration en ce réactif présente dans la fiole jaugée en fonction de l'absorbance mesurée  $A$  lors de l'étape 5 du mode opératoire, de  $\epsilon$  et de toute autre grandeur pertinente.

10. Dédire des questions 3 et 9 une relation reliant le degré d'acétylation et  $A$  faisant intervenir  $m_{\text{polymère}}$ ,  $\epsilon$  et toute autre grandeur pertinente. Montrer, sans chercher une expression explicite, que cette relation permet d'obtenir DA par une mesure spectroscopique.

Un échantillon de chitine partiellement désacétylée a été utilisé pour purifier de l'eau provenant d'un site minier produisant du zinc, ainsi que d'autres métaux. Le degré d'acétylation de ce composé, déterminé selon le mode opératoire étudié ci-dessus, est de 10,7 %. Le pourcentage de cation retenu ( $p_{\text{retenu}}$ ) dans deux conditions de pH est reporté dans le tableau ci-dessous.

Cation	Concentration initiale en cation ( $\times 10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup> )	$p_{\text{retenu}}(\text{pH} = 5)$ (%)	$p_{\text{retenu}}(\text{pH} = 7)$ (%)
Fe <sup>2+</sup>	161,5	14,6	17,5
Co <sup>2+</sup>	0,47	2,47	4,2
Ni <sup>2+</sup>	1,15	11,3	20,8
Cu <sup>2+</sup>	15,4	19,3	41,9
Zn <sup>2+</sup>	1331	34,1	37

11. En examinant les concentrations des différents cations, commenter la possibilité de comparer l'évolution du pourcentage de cation retenu en fonction de la nature de l'ion.

12. Commenter et justifier l'évolution du pourcentage de cation retenu en fonction du pH.

## 2. Le cas du cation Fe<sup>2+</sup>

Le fer est une impureté fréquemment rencontrée dans ce type d'eaux. Cette partie s'intéresse aux différentes formes de cet élément rencontrées en solution.

13. Donner la configuration électronique du cation Fe<sup>2+</sup> en nommant et énonçant les règles utilisées.

Le diagramme potentiel-pH tracé à 25 °C pour une concentration totale en fer de 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> est représenté Figure 3.

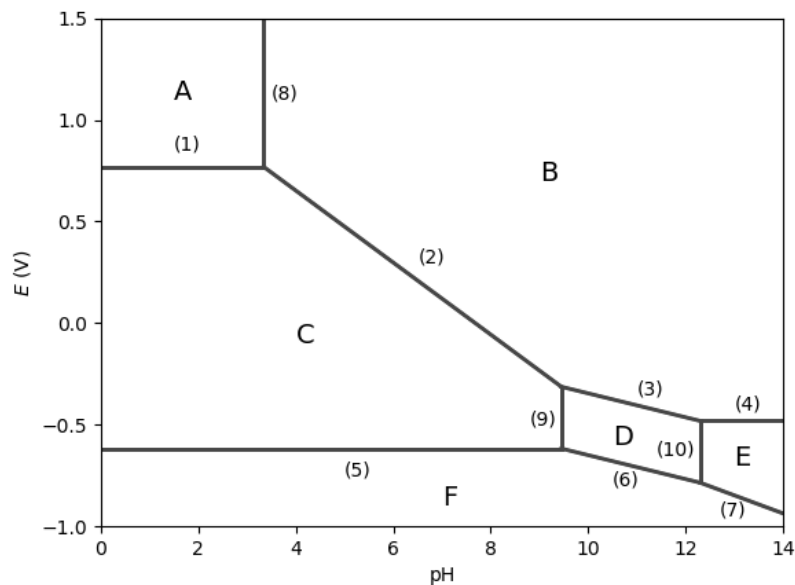


Figure 3 : diagramme E-pH du fer à 25 °C  
(convention de tracé : concentration totale en élément fer dans la solution :  $c_T = 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>)

Pour les frontières entre deux espèces dans le même état physique, la convention de tracé des limites est l'égalité des quantités de matière des deux espèces prédominantes. Sur cette figure, les domaines sont repérés par des lettres, les frontières par des nombres entre parenthèses.

Données (à 25 °C) :

- $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$
- $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = -\log(K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}))) = 15,1$
- Les espèces présentes sur ce diagramme sont :  $\text{Fe}(\text{s})$ ,  $\text{HFeO}_2^-(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

14. Attribuer à chaque domaine du diagramme les différentes espèces du fer en utilisant les lettres A à F. Dans chaque cas, préciser s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

15. Déterminer, en effectuant une lecture graphique, la valeur du  $\text{p}K_s$  associé à l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

16. Établir l'équation de la frontière (2) du diagramme en utilisant les questions précédentes et les données de l'énoncé.

17. Montrer que les équations des frontières (3) et (6) sont indépendantes de  $c_T$ .

18. Établir, en effectuant une lecture graphique, l'équation de la frontière (10) en fonction de  $c_T$ .

19. Dédire des questions 17 et 18 une condition sur  $c_T$  afin d'observer le domaine E sur le diagramme ainsi représenté.

## Partie B : Préparation de décomplexants

Une fois un polymère utilisé pour purifier de l'eau polluée, des cations y restent fixés. Une manière de les retirer, afin de réutiliser le polymère, est de nettoyer le polymère par action d'un complexant fort. Dans cette partie, des voies de synthèse sont proposées pour préparer dans un premier temps des composés chélatants, dans un second temps des composés possédant une partie fluorescente dont la modulation, lors de la complexation, permet une détection des cations.

Un composé chélatant est défini comme étant un ligand assurant plusieurs liaisons avec le même cation métallique. Le nombre de liaisons potentiellement assurées par le ligand est appelé la denticité. On parle alors de ligand bidente pour une denticité de 2 et de ligand hexadente pour une denticité de 6.

Dans cette partie, des représentations réduites des molécules pourront être introduites pour les mécanismes si elles sont explicitement définies dans la copie ou dans l'énoncé.

### 1. Composés chélatants

Le MECAM (1,3,5-*N,N',N''*-tris(2,3-dihydroxybenzoyl)triaminométhylbenzène, représenté Figure 4) est une molécule pouvant jouer le rôle d'un ligand hexadente. Chaque groupement hydroxyle peut, après déprotonation, se lier à un cation métallique lors d'une réaction de complexation. Les numéros correspondent aux différents groupes d'atomes d'hydrogène de la molécule.

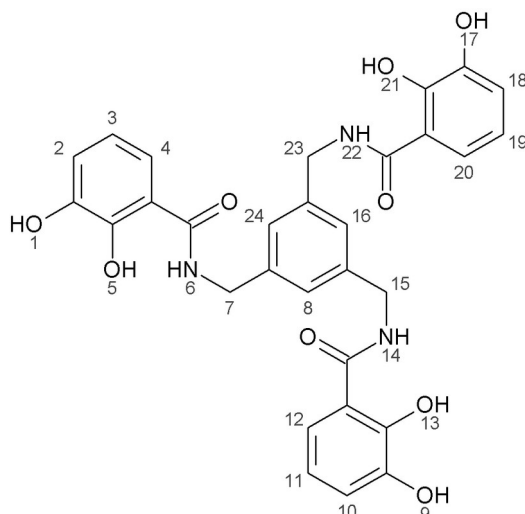
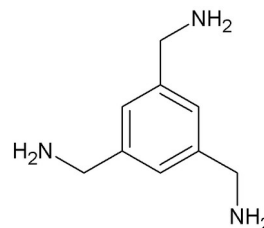
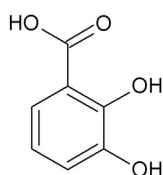


Figure 4 : structure du MECAM

20. Proposer une synthèse du MECAM comprenant au plus cinq étapes (sans compter d'éventuelles étapes d'hydrolyse) à partir, en particulier, des deux réactifs ci-dessous et de l'acétone (nom IUPAC : propanone). Détailler le mécanisme réactionnel impliqué dans la première transformation impliquant l'acétone, et donner les équations de réaction ajustées pour les autres transformations.



Les signaux mesurés sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  (mesuré dans un mélange  $\text{OS}(\text{CD}_3)_2/\text{D}_2\text{O}$ ) du MECAM sont reportés dans le tableau ci-dessous.

signal	$\delta$ (ppm)	multiplicité	intégration relative
A	4,5	singulet	2
B	6,7-7,6	multiplet	3
C	7,3	singulet	1

On rappelle que le  $\text{p}K_a$  d'un couple phénol/phénolate possède une valeur autour de 10.

21. Identifier des réactions acido-basiques qui peuvent se produire entre les fonctions alcool et les fonctions amide du MECAM et l'eau. Préciser le sens dans lequel ces transformations sont favorisées.

22. À partir de la question 21, préciser pourquoi certains atomes d'hydrogène présents sur le MECAM n'apparaissent pas sur le spectre enregistré.

23. Attribuer, en le justifiant, les différents signaux mesurés par RMN en associant à chaque signal le(s) numéro(s) du (des) groupe(s) d'atomes d'hydrogène.

## 2. Introduction de parties fluorescentes

De manière à mieux suivre la rétention des métaux, il est possible de greffer des parties fluorescentes aux composés chélatants. La transformation chimique qui associe la partie chélatante à la partie fluorescente est qualifiée de *couplage* entre les deux réactifs. Les molécules étudiées ci-dessous sont fluorescentes lorsqu'elles sont libres en solution, mais la fluorescence disparaît lors de la fixation sur un cation métallique, ce qui permet une détection simple de la complexation. La synthèse de deux ligands de ce type est présentée dans cette partie.

*Ligand A* : synthèse de la partie chélatante

La synthèse de la partie chélatante du complexe se fait selon les étapes présentées Figure 5.

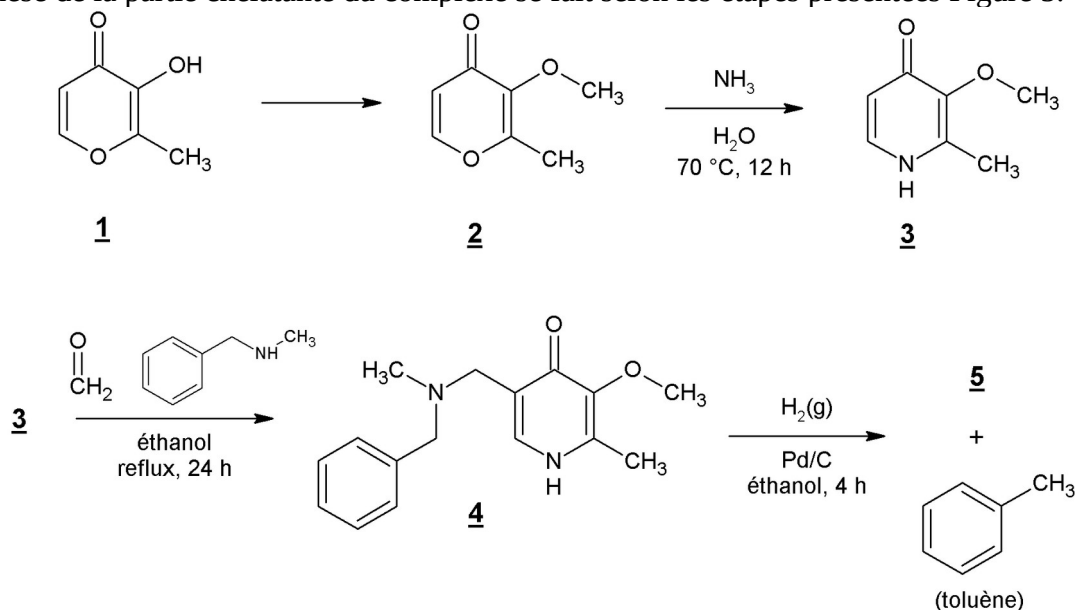


Figure 5 : synthèse de la partie chélatante d'un ligand fluorescent



24. Donner des conditions expérimentales permettant de convertir le réactif **1** en composé **2**. Détailler le mécanisme réactionnel.

La transformation du réactif **2** en composé **3** se fait par addition d'ammoniac en solution aqueuse.

25. Préciser, en le justifiant, les sites électrophiles de la molécule **2**. Proposer un mécanisme de formation de **3** dans les conditions proposées.

L'étape suivante permet la fonctionnalisation du cycle central du composé **3** par création d'une chaîne latérale.

26. Préciser, en le justifiant, les sites nucléophiles de la molécule **3**.

27. Montrer, en donnant le mécanisme impliqué, qu'une réaction préliminaire peut avoir lieu entre les deux composés ajoutés au réactif **3** lors de sa conversion en composé **4**, conduisant à un composé intermédiaire de formule brute  $C_9H_{12}N^+$ .

28. Montrer que le composé intermédiaire préparé à la question 27 possède un site fortement électrophile.

29. À partir des questions 26 et 28, proposer un mécanisme de formation du composé **4** dans les conditions utilisées.

Le traitement du composé **4** par du dihydrogène gazeux dans des conditions de catalyse hétérogène permet la formation du produit **5**. Un unique produit secondaire, le toluène, est également formé dans ces conditions.

Les signaux mesurés sur le spectre de RMN  $^1H$  (mesuré dans  $OS(CD_3)_2$ ) du composé **5** sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme dans le spectre précédent, certains signaux ne sont pas visibles. *Par conséquent, pour simplifier l'étude, les éventuels hydrogènes portés par des atomes d'azote ne seront pas pris en compte pour la question 31. Un singulet supplémentaire à 7,46 est observé mais ne sera pas étudié dans ce problème.*

signal	$\delta$ (ppm)	multiplicité	intégration relative
A	2,12	singulet	3
B	2,37	singulet	3
C	3,61	singulet	2
D	3,77	singulet	3
E	7,20	singulet	1

30. Donner la structure du composé **5** et écrire l'équation de réaction ajustée décrivant la transformation **4**  $\rightarrow$  **5**.

31. Reproduire la structure du composé **5** et attribuer, en le justifiant, les signaux A à E mesurés par RMN en reportant sur la structure la lettre correspondant au signal associé à chaque hydrogène. En cas d'ambiguïté pour certains signaux, indiquer les différentes possibilités raisonnables.

Ligand **A** : synthèse de la partie fluorescente et couplage des deux parties

La partie fluorescente est ensuite synthétisée, et couplée avec la molécule **5** préparée dans la sous-partie précédente en utilisant la stratégie de synthèse présentée Figure 6.

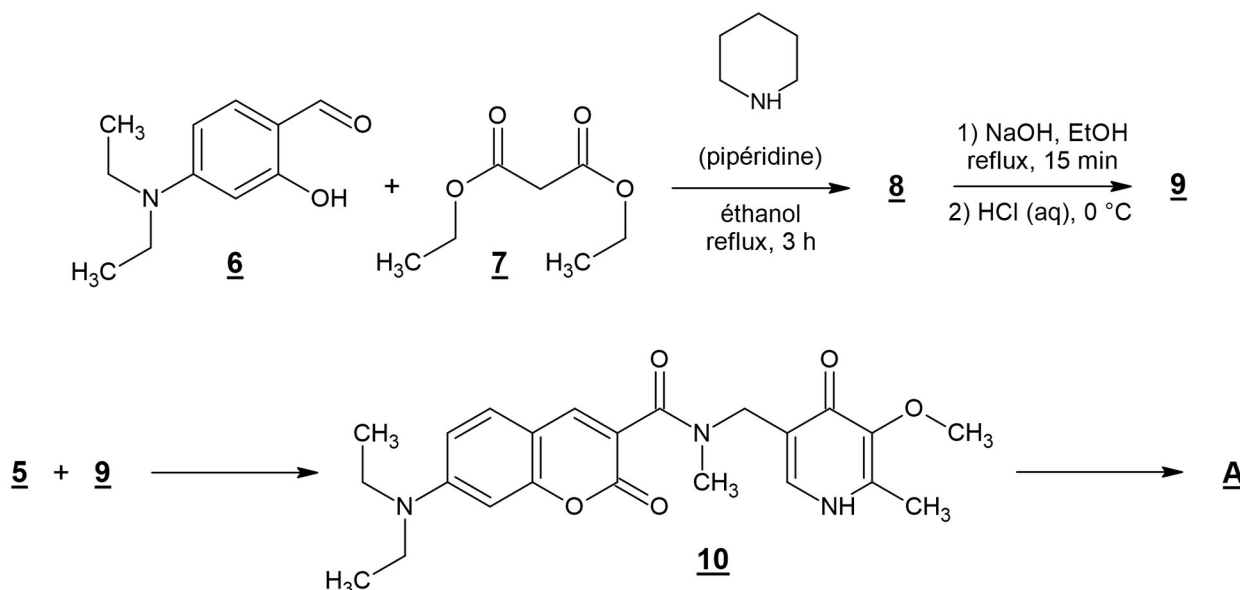


Figure 6 : synthèse de la partie fluorescente et couplage avec la partie chélatante

Les molécules **6** et **7** sont mises en présence de pipéridine dans de l'éthanol. Après un reflux d'une durée de 3 heures, un composé bicyclique **8** est obtenu et de l'eau est formée.

32. Déterminer la réactivité du composé **7** en présence de pipéridine. Donner le mécanisme de formation d'un intermédiaire monocyclique résultant de la réaction des composés **6** et **7** en présence de pipéridine, aboutissant à la libération d'une molécule d'eau.

33. Montrer qu'à partir de l'intermédiaire étudié dans la question 32, une réaction intramoléculaire aboutit à la formation du composé bicyclique **8** et donner le mécanisme réactionnel impliqué.

Le composé **8** est par la suite traité par de l'hydroxyde de sodium (10 % en masse dans l'éthanol) et porté à reflux pendant 15 minutes. De l'acide chlorhydrique est ensuite ajouté au brut réactionnel de manière à ce qu'il atteigne un pH de 2. Le composé **9** est alors obtenu par filtration.

34. Donner la structure du composé **9** et préciser le mécanisme réactionnel conduisant à sa formation.

35. Préciser l'utilité du traitement par l'acide chlorhydrique. Justifier en particulier la valeur retenue pour le pH final.

Les réactifs **5** et **9** sont ensuite couplés en utilisant en particulier les propriétés de l'azote intégré lors de l'étape **3** → **4**.

36. Proposer une voie de synthèse permettant de coupler les composés **5** et **9**.

Le composé **10** ne complexe pas efficacement les cations métalliques. Une dernière transformation permet de le convertir en un ligand utile **A**. Les signaux mesurés sur les spectres de RMN  $^1\text{H}$

(mesurés dans  $\text{CDCl}_3$  pour **10** et dans  $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$  pour **A**) avant et après cette transformation sont donnés dans le tableau ci-dessous. Comme pour les spectres précédents, tous les protons n'apparaissent pas sur le spectre. En particulier, les éventuels protons portés par des amines, hydroxyles ou carboxyles ne sont pas visibles.

<b>10</b>		
$\delta$ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,12	triplet (6,6 Hz)	6
2,20	singulet	3
3,00	singulet	3
3,31	quadruplet (6,6 Hz)	4
3,70	singulet	3
4,48	singulet	2
6,25-6,55	multiplet	2
7,14	doublet (7,2 Hz)	1
7,63	singulet	2

Ligand <b>A</b>		
$\delta$ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,14	triplet (6,9 Hz)	6
2,54	singulet	3
3,01	singulet	3
3,47	quadruplet (6,9 Hz)	4
4,66	singulet	2
6,61-6,78	multiplet	2
7,54	doublet (8,9 Hz)	1
8,09	singulet	2

37. En comparant les données reportées dans les tableaux ci-dessus, préciser la nature de la transformation **10**  $\rightarrow$  **A**. Il n'est pas nécessaire d'attribuer tous les signaux, seuls ceux décrivant le(s) groupe(s) fonctionnel(s) affecté(s) par la transformation sont attendus. En déduire la structure du ligand **A**.

38. Préciser le rôle du (des) groupe(s) fonctionnel(s) affecté(s) par la transformation **10**  $\rightarrow$  **A** dans la stratégie de synthèse du ligand **A**.

39. Préciser le site de fixation d'un cation métallique (noté  $\text{M}^{n+}$ ) sur le ligand **A**. Donner la denticité de ce ligand dans le complexe formé. On rappelle que c'est la partie du ligand **A** issue du réactif **5** qui assure la complexation avec un cation métallique.

### Synthèse du ligand **B**

La synthèse de ce deuxième ligand s'effectue à partir de la partie fluorescente **11** et de la partie complexante **13**. La partie de la synthèse étudiée ici est le couplage entre ces deux réactifs pour aboutir à un ligand ayant, comme le ligand **A**, des propriétés de complexation des cations métalliques et de fluorescence. Les conditions expérimentales sont reportées Figure 7.

Afin de permettre ce couplage, le composé **11** est dissous dans du chloroforme avec de la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) et soumis à un reflux de 2,5 heures. Les composés **12** et **14** (dissous dans du dichlorométhane) sont ensuite additionnés goutte-à-goutte à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sous agitation vigoureuse pendant 45 minutes.

Les principales bandes présentes sur le spectre infrarouge du composé **14** sont situées à 3100, 2855, 1720, 1655, 1210 et  $940 \text{ cm}^{-1}$ .

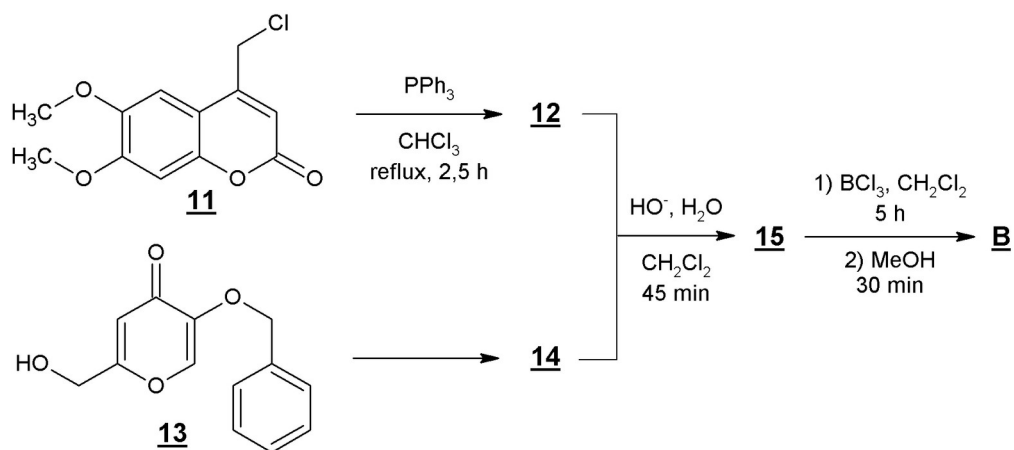


Figure 7 : synthèse du ligand **B**

40. Donner la structure de Lewis de la triphénylphosphine en faisant apparaître les éventuels doublets non-liants et/ou lacunes électroniques.

41. Donner la structure du composé **12** en détaillant le mécanisme réactionnel conduisant à sa formation. Justifier la molécularité de l'étape cinétiquement déterminante.

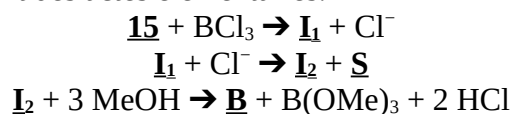
42. Donner, en la justifiant, la structure du produit **14**, qui sera ultérieurement couplé avec le composé **12**, et une méthode pour le préparer (un réactif particulier n'est pas exigé, mais la nature des réactifs et les conditions expérimentales appropriées sont attendues).

43. Donner la structure du produit **15**. Préciser le rôle de l'hydroxyde de sodium dans cette transformation. Préciser pourquoi l'agitation doit être vigoureuse.

La transformation permettant la conversion **15** → **B** a un bilan proche de celui de l'étape **4** → **5**.

44. Expliquer pourquoi les conditions utilisées lors de l'étape **4** → **5** ne sont pas utilisables ici.

Le mécanisme de formation du produit **B** (de formule brute  $C_{18}H_{14}O_7$ ) fait intervenir deux intermédiaires réactionnels selon le schéma suivant. Les notations **I<sub>k</sub>** et **S** symbolisent respectivement des intermédiaires réactionnels et un produit secondaire. Les deux premières étapes seront considérées comme étant des actes élémentaires.



45. Donner une structure de Lewis de  $\text{BCl}_3$  en faisant apparaître les éventuels doublets non-liants et/ou lacunes électroniques, et en déduire son principal mode de réactivité.

46. Donner la structure de l'intermédiaire **I<sub>1</sub>**.

47. Donner le mécanisme de la transformation de l'intermédiaire **I<sub>1</sub>** en intermédiaire **I<sub>2</sub>**. Donner la structure du produit **S**.

48. Donner la structure du produit **B** ainsi que l'équation ajustée de sa formation à partir du produit **15**.

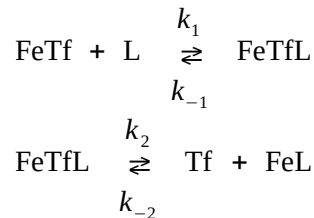
## Partie C : Cinétique de décomplexation

La cinétique de décomplexation sur un polymère est un phénomène très complexe en raison du grand nombre d'étapes élémentaires à prendre en considération.

Dans cette partie, un modèle très simple, d'inspiration biologique, sera présenté : la décomplexation du fer à partir d'une protéine pouvant capter un cation  $\text{Fe}^{3+}$ . La transférine, qui sera notée Tf, est une protéine assurant le transport de fer dans le sérum. On s'intéressera à la décomplexation du fer par un ligand hexadente, noté L, tel que ceux synthétisés dans la partie B. La résolution de la partie B n'est pas nécessaire pour aborder cette partie.

### 1. Modèle mécanistique à deux étapes

Une première proposition pour le mécanisme de décomplexation dans le cas où la transférine ne complexe qu'un seul cation fer est :



49. Écrire la loi de conservation de la quantité de protéine Tf. La somme des concentrations impliquées sera notée  $[\text{Transf}]_{\text{tot}}$ .

La vitesse de décomplexation est définie comme la vitesse d'apparition de la transférine libre. Dans la suite de cette partie, on supposera que la deuxième étape du mécanisme proposé est irréversible, c'est-à-dire que l'on supposera que  $k_{-2}$  est nulle.

50. Exprimer la vitesse de décomplexation et, en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à FeTfL, montrer que l'équation différentielle suivante est vérifiée.

$$\frac{d([\text{Tf}] - [\text{Transf}]_{\text{tot}})}{dt} + \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_1 [\text{L}] + k_2 + k_{-1}} ([\text{Tf}] - [\text{Transf}]_{\text{tot}}) = 0$$

51. Donner, s'il existe, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.

52. Résoudre cette équation différentielle dans le cas où la concentration initiale en ligand L (notée  $[\text{L}]_0$ ) est très supérieure à la concentration initiale en fer.

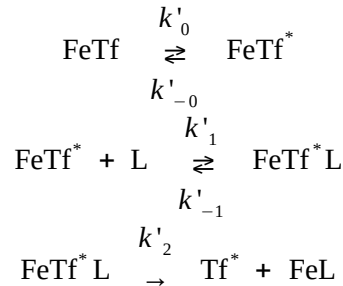
Expérimentalement, on constate que la vitesse initiale de cette réaction ne dépend pas de la concentration initiale en ligand L.

53. À partir de l'équation différentielle établie question 50, donner l'expression de la vitesse initiale de décomplexation.

54. En déduire que l'on peut rejeter cette hypothèse de mécanisme.

## 2. Modèle mécanistique à trois étapes

Une proposition alternative de mécanisme tient compte de la structure de la protéine Tf. Une poche enzymatique contient le site sur lequel l'ion fer est fixé. Cette poche peut être en position ouverte, la protéine est alors notée Tf\*, ou fermée, la protéine est alors notée Tf. Cela conduit à la proposition de mécanisme ci-dessous, dans lequel la première étape est cinétiquement déterminante.



Dans ce mécanisme, les constantes cinétiques correspondant à celles de la première proposition (c'est-à-dire celles qui présentent les mêmes indices) ont des valeurs semblables.

Par une méthode similaire à celle de la question 50, on montre que l'équation différentielle qui régit ce système s'écrit sous la forme :

$$\frac{d([\text{Tf}^*] - [\text{Transf}]_{\text{tot}})}{dt} + \underbrace{\frac{k'_0 k'_1 k'_2 [\text{L}]}{k'_1 k'_2 [\text{L}] + k'_{-0} (k'_2 + k'_{-1})}}_{= k_{\text{app}}} ([\text{Tf}^*] - [\text{Transf}]_{\text{tot}}) = 0$$

55. Montrer que, sous une ou plusieurs condition(s) à expliciter portant sur les constantes de vitesse, la grandeur  $k_{\text{app}}$  est constante.

56. En utilisant la (les) condition(s) établie(s) à la question 55, donner l'expression de  $[\text{Tf}^*]$  en fonction du temps.

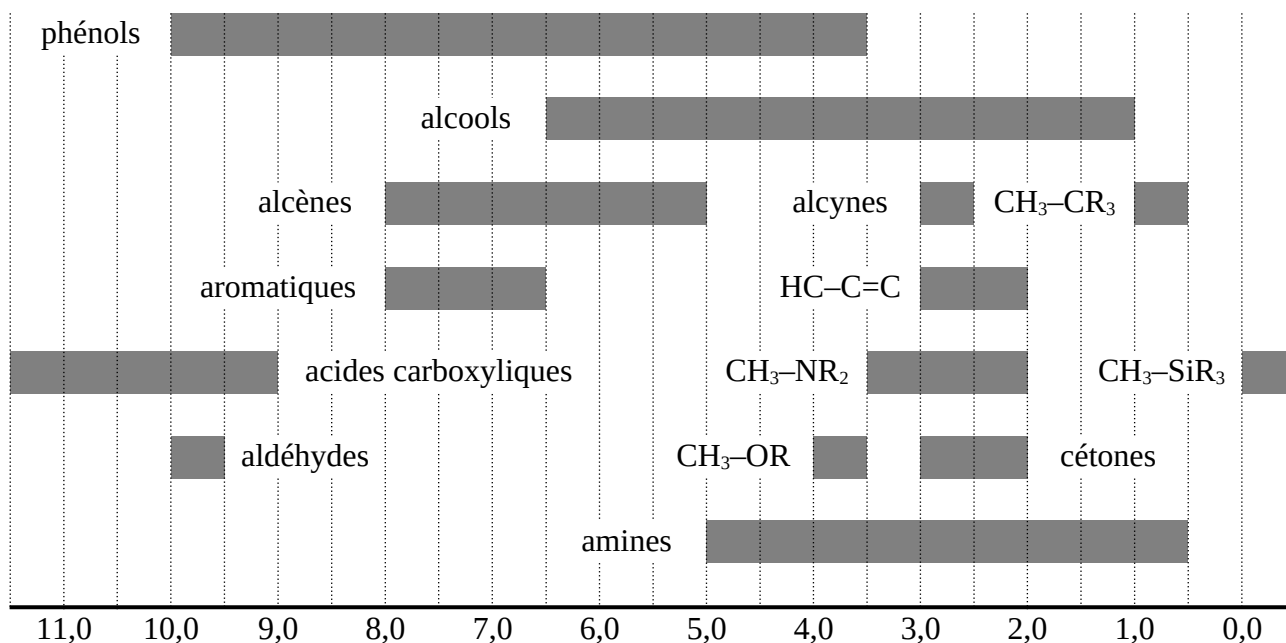
57. Montrer que, sous cette (ces) même(s) condition(s), le mécanisme à trois étapes est compatible avec l'observation expérimentale sur la vitesse initiale (partie 1).

\*\*\*\*\* Fin de l'épreuve \*\*\*\*\*

## Données

### 1. Tables de données de RMN $^1\text{H}$

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du TMS)



### 2. Données de spectroscopie infrarouge

Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde $\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
O—H	3200-3600
C—H	2850-3100
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C—O	1100-1300

### 3. Tableau périodique des éléments (numéro atomique et symbole)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

### 4. Masses molaires

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$$

### 5. Aide au calcul

à 298 K,  $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10 <sup>x</sup>	1,26	1,58	2,00	2,51	3,16	3,98	5,01	6,31	7,94