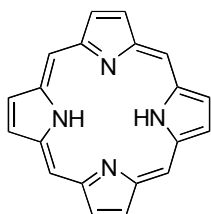


Devoir du samedi 6 avril 2019

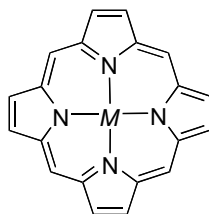
Hémoglobine et complexes du fer

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes.

L'hémoglobine, composé responsable du transport du dioxygène dans le sang, est une molécule constituée de quatre sous-unités globine. Le centre actif de chacune de celles-ci est le groupement « hème ». Il est constitué d'une porphyrine ligand d'un ion fer (II). La porphyrine (notée PH_2) est un macrocycle. Elle peut céder deux protons et devenir P^{2-} . C'est sous cette dernière forme que les porphyrines complexent des ions métalliques, habituellement chargés $2+$, pour former des complexes métalloporphyrine.



Porphyrine PH_2



Complexe métalloporphyrine MP

L'hémoglobine (notée Hb lorsqu'elle n'est liée à aucune molécule de dioxygène) possédant quatre sous-unités globine, peut fixer quatre molécules de dioxygène et former ainsi quatre complexes $Hb(O_2)$, $Hb(O_2)_2$, $Hb(O_2)_3$ et $Hb(O_2)_4$.

La molécule de myoglobine (notée Mb lorsqu'elle n'est pas liée à O_2) est analogue à une des sous-unités globine de l'hémoglobine. Elle peut donc fixer au plus une molécule de dioxygène pour donner le complexe $Mb(O_2)$. Elle est aussi présente dans le sang.

Dans ce problème, on se propose d'illustrer quelques propriétés de l'hémoglobine par analogie avec des complexes entre l'ion Fe^{2+} et des ligands azotés classiques de la chimie de coordination.

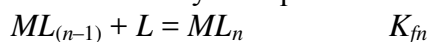
Notations et données utiles pour toute cette partie

Toutes les réactions seront considérées à 298 K.

On note β_n la constante thermodynamique de formation globale d'un complexe ML_n selon l'équation-bilan :



On note K_{fn} la constante thermodynamique de formation successive d'un complexe ML_n selon l'équation-bilan :



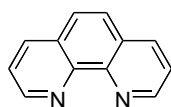
On note K_{dn} la constante thermodynamique de la réaction inverse de la précédente.

Tableau donnant les logarithmes décimaux (\log) des constantes globales de formation de quelques complexes du fer (II), à 298 K :

	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$
$M = Fe^{2+}$ et $L = en$	4,3	7,5	9,5	
$M = Fe^{2+}$ et $L = o-phen$	5,9	11,1	21,3	
$M = Fe^{2+}$ et $L = NH_3$		2,2		3,7
$M = Fe^{3+}$ et $L = o-phen$			14,3	

en : éthylènediamine = 1,2-diaminoéthane

o-phen : 1,10-phénanthroline



1,10-phénanthroline

La 1,10-phénanthroline est une monobase faible dans l'eau, son acide conjugué est noté $o-phenH^+$. On donne : $pK_A(o-phenH^+ / o-phen) = 4,8$.

1. Atomistique

1.1. Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. Donner la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental. Rappeler les règles qui permettent d'établir cette configuration.

1.2. Donner les configurations électroniques fondamentales des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

2. Le fer (II) et le ligand *o-phen*

On prépare une solution aqueuse (notée S) de $o\text{-phenH}^+$ (acide conjugué de $o\text{-phen}$) de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Déterminer le pH de la solution S .

2.2. On souhaite suivre par pH-métrie le dosage de $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution S par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2.1. Dessiner le montage expérimental pour réaliser ce dosage.

2.2.2. Dessiner l'allure de la courbe de dosage obtenue (pH en fonction du volume V de soude ajouté) en déterminant la valeur du volume équivalent et la valeur du pH pour $V = 5 \text{ mL}$ en justifiant.

2.3. On ajoute à 100 mL de solution S une quantité $n = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Fe^{2+} , sans variation de volume.

2.3.1. En admettant que le seul complexe éventuellement formé est $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$, écrire l'équation-bilan de la réaction se produisant lors de l'ajout des ions Fe^{2+} à la solution S contenant les ions $o\text{-phenH}^+$. Calculer la constante de réaction correspondante K' .

2.3.2. En déduire l'ordre de grandeur de la concentration résiduelle en $o\text{-phenH}^+$ et le pH de la solution à l'issue de la réaction.

3. Complexes successifs du fer (II)

3.1. Quelle est la relation entre K_{dn} et K_{fn} ?

3.2. Quelle est la relation entre β_n et les K_{di} pour i entier compris entre 1 et n ?

3.3. On s'intéresse ici aux complexes entre $M = \text{Fe}^{2+}$ et $L = en$ (éthylènediamine).

3.3.1. Calculer les valeurs numériques de $\text{p}K_{d1}$, $\text{p}K_{d2}$, $\text{p}K_{d3}$ pour ces complexes.

3.3.2. Tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec en en fonction de $\text{p}(en)$ (on note $\text{p}(X) = -\log [X]$).

3.3.3. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution d'éthylènediamine à une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de ces deux espèces)

3.4. On considère maintenant les complexes entre $M = \text{Fe}^{2+}$ et $L = o\text{-phen}$ ou $o\text{-ph}$ (1,10-phénanthroline, de formule indiquée précédemment).

3.4.1. Un calcul similaire à 3.3.1 fournit les valeurs de $\text{p}K_{d1} = 5,9$; $\text{p}K_{d2} = 5,2$ et $\text{p}K_{d3} = 10,2$

Peut-on tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec $o\text{-phen}$ en fonction de $\text{p}(o\text{-phen})$ comme à la question 3.3.2. ? Pourquoi ?

3.4.2. Tracer alors le diagramme de prédominance réel, faisant intervenir les espèces stables.

3.4.3. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution de 1,10-phénanthroline dans une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de BRÖNSTED de ces deux espèces)

3.5. Application au cas de la myoglobine et de l'hémoglobine

Grâce à un phénomène complexe lié à la déformation de l'hémoglobine lors de sa complexation par O_2 , les valeurs successives $\text{p}K_{di}$ dans le cas de $M = \text{Hb}$ et $L = \text{O}_2$ augmentent quand i varie de 1 à 4.

3.5.1. En raisonnant par analogie avec la question 3.4., prévoir quel est le complexe principalement formé par réaction entre l'hémoglobine et le dioxygène dans les poumons.

3.5.2. Dans les muscles (où la pression en dioxygène est environ 20 fois plus faible que dans les poumons), le dioxygène est transféré de l'hémoglobine à la myoglobine. Écrire l'équation-bilan de ce transfert de dioxygène de l'hémoglobine vers la myoglobine.