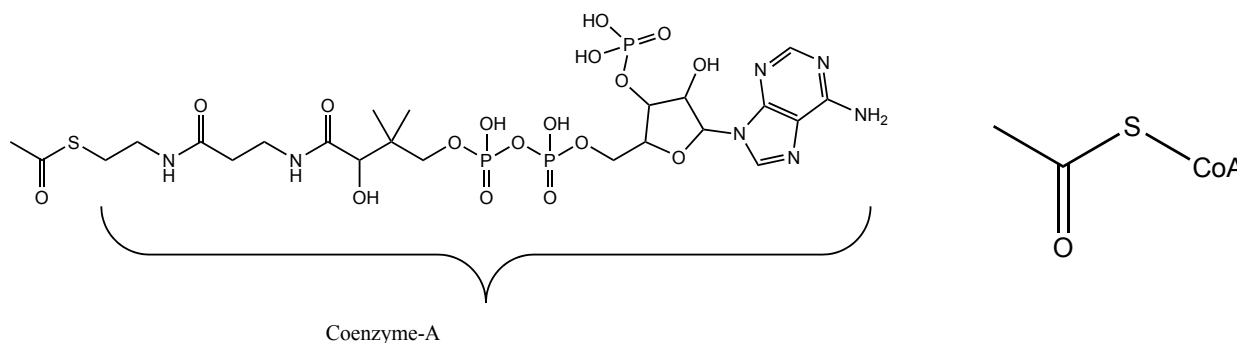


Le sujet comporte deux parties indépendantes qui peuvent être abordées dans n'importe quel ordre.

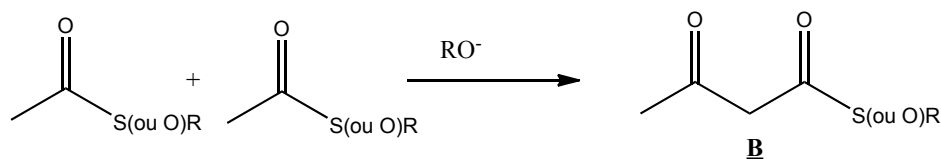
## Première partie — L'acétyl-coenzyme A

L'acétyl-coenzyme A est la forme activée de l'acide éthanoïque en milieu biologique. C'est un thioester dont les propriétés sont analogues à celles d'un ester.



### 1. Comparaison de réactivité ester – thioester

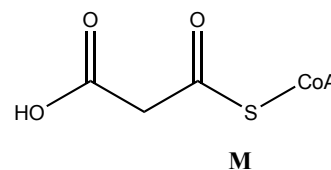
On envisage la réaction de condensation de deux esters (ou thioesters) en milieu basique :



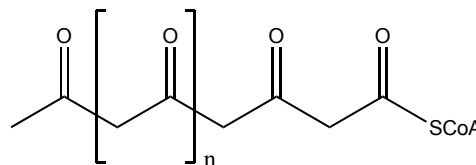
Proposer un mécanisme pour cette transformation dans le cas de l'ester. Comparer la réactivité ester/thioester pour chacune des étapes du mécanisme.

### 2. Biosynthèse des acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne (16 C pour l'acide palmitique). Une enzyme permet la carboxylation de l'acétyl-coA, formant ainsi la molécule **M** (malonyl-coenzyme A)



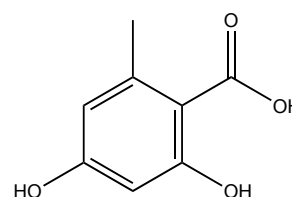
a. Une autre enzyme permet, à partir de **M** et d'acétyl-coA, l'obtention du composé **B** précédent avec dégagement de  $\text{CO}_2$ . Proposer un mécanisme pour cette transformation sachant que l'on part du carboxylate de **M**.



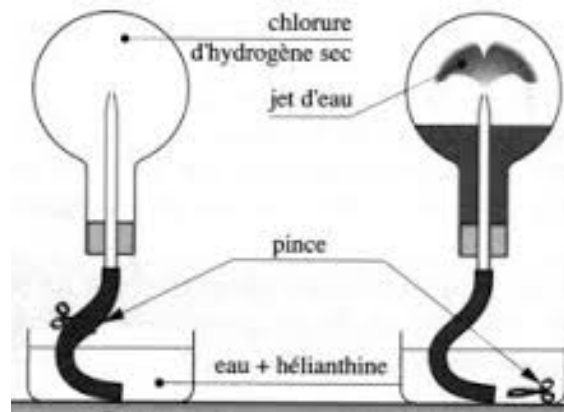
b. Montrer que ce processus peut ainsi se répéter conduisant à un polycéto-thioester à chaîne droite.

« Dame Nature » fait ça toute seule...comment ferions-nous, nous, pour transformer ce polycéto-thioester en acide gras ?

c. Lors des étapes précédentes, le tricéto-thioester (thioester en  $\text{C}_8$ ) joue un rôle dans la biosynthèse de polycétones aromatiques. Comment expliquer son passage en l'acide orsellinique représenté ci-contre ?



## Deuxième partie — Interpréter le plus complètement possible l'expérience du jet d'eau



Le cristalliseur contient de l'eau et quelques gouttes d'hélianthine ; la solution est jaune. Le ballon a été préalablement rempli de chlorure d'hydrogène gazeux.

On enlève la pince du tuyau en caoutchouc ; on observe alors un jet spectaculaire dans le ballon qui, en retombant, remplit en partie le ballon de liquide coloré en rouge.

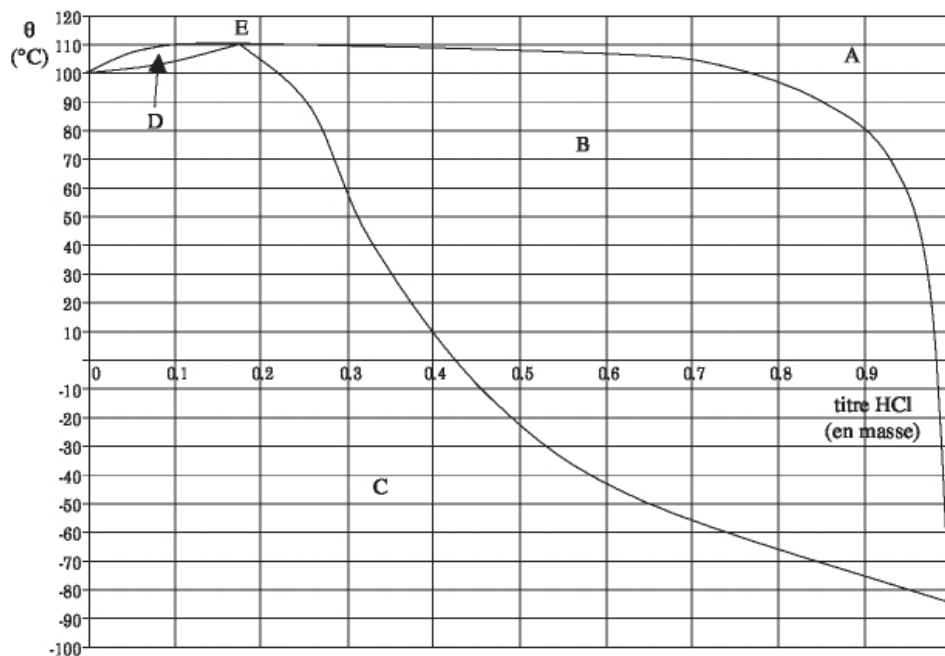
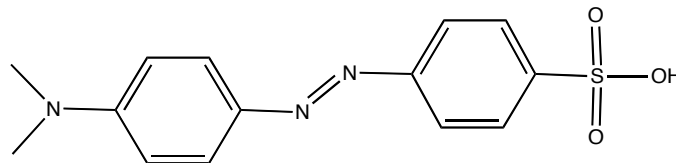


Diagramme binaire isobare eau/chlorure d'hydrogène (HCl)



Hélianthine sous forme acide (couple  $R - \text{SO}_3\text{H} / R - \text{SO}_3^-$  :  $pK_a$  proche de 3,2)

