

**EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC****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.

Les calculatrices sont interdites**Toute réponse devra être clairement justifiée.**

Le sujet est composé de deux parties indépendantes :

- la première étudie quelques propriétés physico-chimiques du calcium et de ses dérivés ;
- la deuxième présente la synthèse, à partir d'auxiliaires chiraux, de précurseurs de fragments de l'**amphidinol 3**.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Tous les documents et données utiles à la résolution du problème sont regroupés en fin de sujet.

Il est impératif de prendre connaissance et de lire attentivement les différents documents avant de répondre aux questions se reportant à ces derniers.

L'indication du document de référence est fournie en tête de question.

Partie A : autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A1 Atomistique

- A1.1** Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.
- A1.2** Ecrire la configuration électronique du calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique.

A2 Radioactivité et datation K-Ar (cf. document 1)

Soit un nucléide M, se décomposant selon un seul mode de désintégration nucléaire d'ordre 1, de constante de vitesse k et de période radioactive (ou temps de demi-vie) T . On notera $P_M(0)$ la population de ce nucléide M à la date $t = 0$ et $P_M(t)$ celle à la date t .

- A2.1** Etablir en fonction du temps t la loi d'évolution $P_M(t)$ de la population en nucléide M. En déduire la relation entre k et T .
- A2.2** En tenant compte des deux principaux modes de désintégration nucléaire du potassium ${}^{40}_{19}\text{K}$ présentés dans le document 1, établir l'équation différentielle portant sur la population $P_K(t)$. En déduire la loi d'évolution $P_K(t)$.
- A2.3** Etablir de même la loi d'évolution $P_{\text{Ar}}(t)$. Retrouver la relation (1), présentée dans le document 1, entre $P_K(t)$ et $P_{\text{Ar}}(t)$.
- A2.4** A partir de l'étude du rapport $\frac{P_K(0)}{P_K(t)}$, établir la relation (2) présentée dans le document 1 et permettant de dater un échantillon de roche. Estimer l'âge de la cendre volcanique de Okote.

A3 Cristallochimie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_α , de paramètre de maille a .

- A3.1** Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille a , sur un axe perpendiculaire à cette face.
- A3.2** Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α . Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium $R(\text{Ca})$.

- A3.3** Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α . Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.
- A3.4** Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques regroupées en fin de sujet (page 14).

A4 Diagramme de phases calcium-magnésium

Le diagramme de phases isobare ($P = 1,0$ bar) solide-liquide simplifié des mélanges calcium-magnésium est représenté à la figure 1. Ce diagramme fait apparaître une phase solide particulière notée C. La composition des mélanges est donnée en fraction massique en magnésium notée $w(\text{Mg})$.

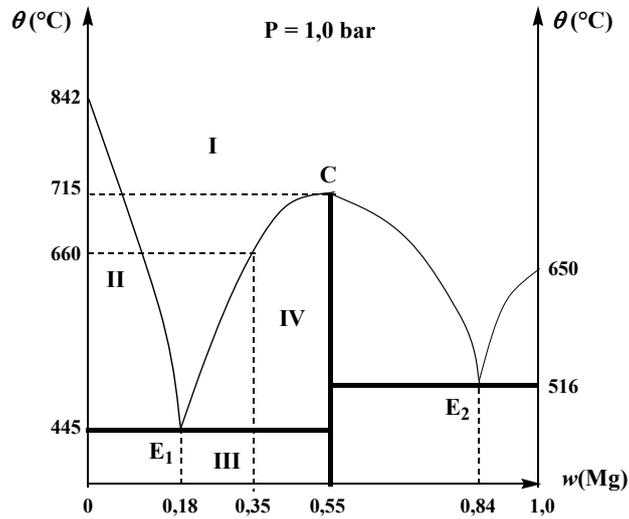
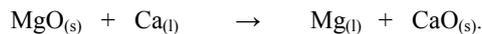


Figure 1 - Diagramme de phases isobare solide-liquide du calcium-magnésium ($P = 1,0$ bar)

- A4.1** Quel nom donne-t-on au solide C de fraction massique en magnésium $w(\text{Mg}) = 0,55$? Quelle est sa composition chimique ?
- A4.2** Indiquer la nature et la composition des différentes phases des domaines notés I à IV.
- A4.3** Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique, pour un refroidissement isobare de 900 °C à 300 °C, d'un mélange de fraction massique $w(\text{Mg}) = 0,35$. Préciser les valeurs de la température aux ruptures de pente et les phénomènes observés au cours de ce refroidissement. Justifier les pentes relatives des portions de cette courbe.

La réduction de l'oxyde de magnésium MgO par du calcium liquide peut être réalisée à haute température selon la transformation d'équation :



- A4.4** Est-il intéressant d'utiliser un excès de calcium pour obtenir du magnésium solide pur après refroidissement ? Justifier qualitativement votre réponse.

A5 Solubilité du carbonate de calcium (cf. document 2)

- A5.1** Les longueurs des liaisons CO de l'anion carbonate sont identiques. Interpréter ce résultat et prévoir la géométrie autour de l'atome central.
- A5.2** Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en mg.L^{-1} . Commenter.
- A5.3** Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
- A5.4** En tenant compte dans cette question des propriétés basiques des ions carbonate, exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.
- A5.5** En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

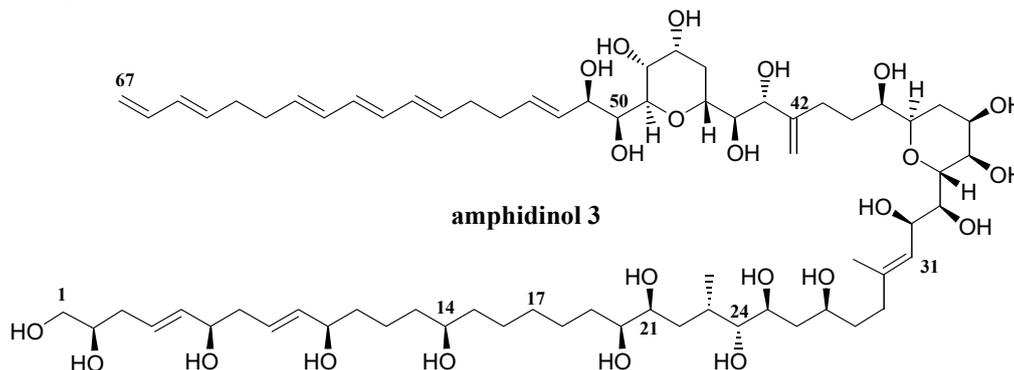
A6 Calcination du carbonate de calcium (cf. document 3)

- A6.1** Ecrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium présentée dans le document 3.
- A6.2** Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
- A6.3** Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1, page 14), l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.
- A6.4** Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?
- A6.5** Justifier, grâce aux informations fournies dans ce sujet et aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées ou calculables, que la température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K.
- A6.6** Commenter le texte, notamment les éléments en gras, du document 3, en écrivant les équations des transformations chimiques évoquées et en utilisant certaines grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1).

Partie B : synthèses de fragments de l'amphidinol 3

Il est recommandé d'utiliser, **uniquement** pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

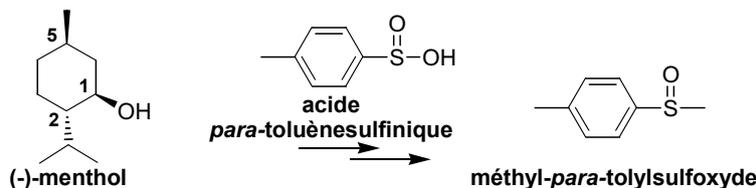
L'**amphidinol 3** présente une activité anti-fongique et hémolytique particulièrement intéressante :



Cette partie présente deux synthèses de précurseurs de fragments hydroxylés de l'**amphidinol 3** à partir de molécules chirales, le menthol d'origine naturelle et l'acide camphosulfonique.

B1 Synthèse à partir du (-)-menthol (cf. document 4)

Nous présentons dans cette sous-partie une synthèse d'un précurseur du fragment hydroxylé C17-C21 de l'**amphidinol 3**. Cette synthèse a pour réactif de départ le (-)-menthol extrait de la menthe poivrée. Le (-)-menthol est transformé en (+)-(*R*_s)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** à l'aide, entre autres, d'acide *para*-toluènesulfonique :



◆ Etude stéréochimique du (-)-menthol

B1.1 Représenter en perspective la conformation la plus stable du (-)-menthol.

B1.2 Que signifie le symbole (-) ? Déterminer les descripteurs stéréochimiques (*R* ou *S*) de chacun des atomes de carbone asymétriques du (-)-menthol.

◆ Préparation du (+)-(*R*_s)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**

L'acide *para*-toluènesulfonique, représenté ci-dessus, est traité par du chlorure de thionyle SOCl₂ dans le toluène de façon analogue à un acide carboxylique. Le composé **2** alors obtenu, de formule brute C₇H₇SOCl, mis en solution dans l'éther en présence de pyridine (C₅H₅N) et de (-)-menthol, conduit au *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. On obtient un mélange de deux stéréoisomères du composé **3**. L'un de ces stéréoisomères, le (-)-(*S*_s)-*para*-toluènesulfinate de menthyle, cristallise dans la propanone, l'autre stéréoisomère y est soluble.

- B1.3** Représenter, en convention spatiale de Cram à l'aide du document 4, le (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** dont la formule topologique plane a été précédemment donnée. Justifier l'existence d'un fort moment dipolaire dans ce composé **1**.
- B1.4** Représenter la formule topologique plane du composé **2**.
- B1.5** Représenter la formule topologique plane du *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. Par analogie avec la réactivité des chlorures d'acyle, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **3** à partir de **2**. On rappelle que l'ordre de grandeur du pK_a du couple pyridinium/pyridine est de 5, ceux des alcools/alcoolate généralement de 16 à 18.
- B1.6** Pourquoi l'un des stéréoisomères de **3** cristallise-t-il dans la propanone alors que l'autre y est soluble ?
- B1.7** Quel réactif, de l'iodométhane ou de l'iodure de méthylmagnésium, pourrait être retenu pour transformer **3** en (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** ? Justifier votre réponse en raisonnant par analogie avec des réactions connues mettant en jeu ces réactifs.

♦ **Transformation du (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1****

La γ -butyrolactone, ester cyclique de formule brute C₄H₆O₂, est saponifiée, à température ambiante, à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. On isole un solide ionique **4**, de formule C₄H₇O₃Na, dont le spectre RMN ¹H, réalisé dans l'eau deutérée D₂O, présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	constante de couplage en Hz	intégration
H _a	1,8	multiplet		2 H
H _b	2,5	triplet	7,5	2 H
H _c	3,8	triplet	6,1	2 H

Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, deux bandes larges centrées vers 3 320 cm⁻¹ et 2 950 cm⁻¹ ainsi qu'une bande vers 1 560 cm⁻¹.

- B1.8** Représenter la formule topologique du solide ionique **4**. On rappelle que l'ordre de grandeur des valeurs de pK_a des acides carboxyliques est généralement de l'ordre de 4 à 5.
- B1.9** Quel est le proton de **4** dont le signal n'est pas observé en RMN ¹H dans un solvant tel que D₂O ? Ecrire l'équation de la transformation chimique à l'origine de ce résultat expérimental.
- B1.10** Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées. Expliquer pourquoi la bande à 1 560 cm⁻¹ est observée à un si faible nombre d'onde.
- B1.11** Attribuer l'ensemble des signaux observés en RMN ¹H aux différents protons notés H_a, H_b et H_c du composé **4**. Justifier la multiplicité des signaux observés pour les protons H_b et H_c.

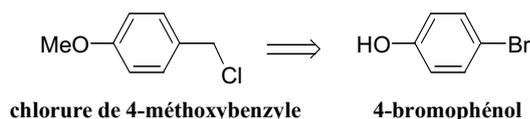
Le solide ionique **4**, mis en solution dans le diméthylformamide [DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$], est traité par l'iodométhane. On obtient le composé **5**, non isolé, qui après ajout d'hydrure de sodium (NaH) et observation d'un dégagement gazeux, est transformé en **6** par le chlorure de 4-méthoxybenzyle. Ces deux derniers composés sont représentés ci-après :



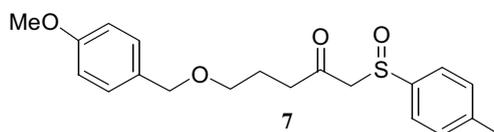
B1.12 Représenter la formule topologique du composé **5**. Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **4** en **5** et le nommer.

B1.13 Indiquer la nature du gaz formé lors de la transformation de **5** en **6**. Quel est le rôle de l'hydrure de sodium ? Aurait-on pu utiliser à sa place de l'hydroxyde de sodium ?

B1.14 Proposer une suite de transformations chimiques pour préparer le chlorure de 4-méthoxybenzyle à partir de 4-bromophénol. Préciser les réactifs et solvants pour chacune de ces transformations chimiques :



Le (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**, en solution dans le THF, est traité à basse température par du diisopropylamide de lithium (LDA). A cette solution est ajouté le composé **6**. Après hydrolyse et traitement usuel, on isole le composé solide **7** dont une représentation plane est donnée ci-dessous :



B1.15 En raisonnant par analogie avec la réactivité des composés carbonylés, indiquer les protons à caractère acide du (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**. Justifier leur acidité.

B1.16 Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir des composés **6** et **1**. Dessiner une représentation spatiale de **7** en convention de Cram.

Le composé **7**, traité dans l'éthanol par l'hydrure de diisobutylaluminium [(DIBAL-H), $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al-H}$], conduit à un mélange de deux stéréoisomères **8**. La comparaison des spectres IR des composés **7** et **8** montre la disparition, lors de cette transformation, d'une bande à $1\,711\text{ cm}^{-1}$ au profit d'une bande large vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$ alors qu'une bande intense persiste à $1\,030\text{ cm}^{-1}$.

B1.17 Représenter la formule topologique plane du composé **8** en analysant les données IR.

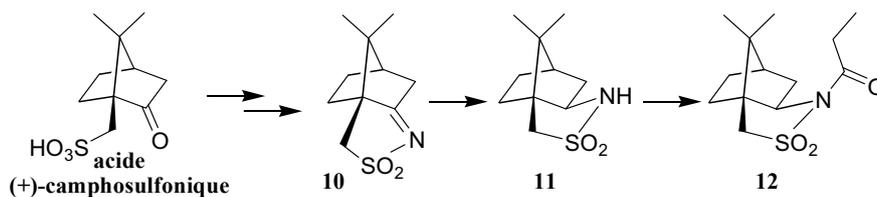
Le sulfoxyde **8** est transformé en aldéhyde **9**, précurseur du fragment C17-C21 de l'**amphidinol 3**, selon un réarrangement de Pummerer présenté dans le document 4, page 12.

B1.18 Représenter la formule topologique plane de l'aldéhyde **9**.

B2 Synthèse à partir de l'acide (+)-camphosulfonique

L'acide (+)-camphosulfonique, représenté ci-après, est obtenu par sulfonation du camphre, produit naturel isolé du camphrier. Il s'agit d'un acide très soluble dans l'eau et dans divers solvants organiques.

On étudie dans cette sous-partie une synthèse d'un alcool précurseur du fragment C14-C24 de l'**amphidinol 3** à partir de l'acide (+)-camphosulfonique. Cet acide est transformé, selon une suite d'étapes non étudiées, en sulfonimine **10**. Seules sont étudiées les transformations de la sulfonimine **10** en sultame **11** et de **11** en **12** :

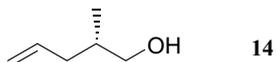


◆ Transformation de l'acide (+)-camphosulfonique

B2.1 Proposer, par analogie avec des réactions connues réalisées sur des composés à doubles liaisons, des conditions opératoires pour transformer **10** en **11**.

B2.2 La transformation de **11** en **12** est réalisée en présence d'hydrure de sodium et d'un réactif organique de structure à préciser. Représenter la formule topologique de ce réactif organique. Le nommer.

L'action du LDA sur **12**, suivie de l'addition de 1-bromoprop-2-ène, conduit au composé **13**. Ce dernier est ensuite transformé en alcool **14** représenté ci-après :



B2.3 Représenter la formule topologique plane du composé **13**.

B2.4 Quel a été l'intérêt, dans cette synthèse de l'alcool **14**, de partir de l'acide (+)-camphosulfonique ?

◆ Etude de la réaction de métathèse et construction d'orbitales moléculaires d'un carbène métallique (cf. document 5, page 13)

L'alcool **14** est transformé selon une réaction de métathèse en fragment C14-C24, représenté ci-après, de l'**amphidinol 3** :

