



34^{ème} Olympiade Internationale de la Chimie

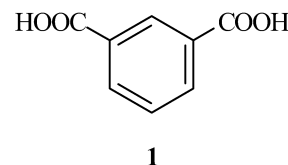
Seconde épreuve écrite

Problème 1 : synthèse d'un agent de contraste

Les agents de contraste sont utilisés en imagerie médicale par rayons X. Administrés par voie intra-veineuse, ils augmentent le contraste de l'image radiographique grâce à la présence de nombreux atomes d'iode, riches en électrons. Ces composés doivent être solubles dans l'eau et tolérés par l'organisme. Le squelette de base de nombre d'entre eux est celui du 1,3,5-triiodobenzène.

La synthèse envisagée dans ce problème est celle d'un composé dérivé du buckminsterfullerène. Elle s'inspire des travaux de Wilson et Wharton (*Tetrahedron Letters* **43** (2002) 561-564).

1. La mono-nitration de l'acide benzène-1,3-dicarboxylique **1** conduit à un produit **2** dont le spectre RMN ^1H présente deux signaux d'intégration relative 1/2 dans la zone des « protons aromatiques » située entre 6,5 et 8,5 ppm. Identifier le composé **2** et représenter sa structure la plus probable, en justifiant la réponse.
2. Quel réactif faut-il utiliser pour réaliser la transformation de **1** en **2** ?
3. La réaction est-elle plus facile ou plus difficile qu'avec le benzène ? Justifier brièvement la réponse.
4. Quelles considérations théoriques permettent de rendre compte de la régio-sélectivité observée ?
5. La réduction de **2** par l'étain, en présence d'acide chlorhydrique concentré, conduit à **3**. Après ajustement du pH, le composé **4** précipite et peut être isolé.

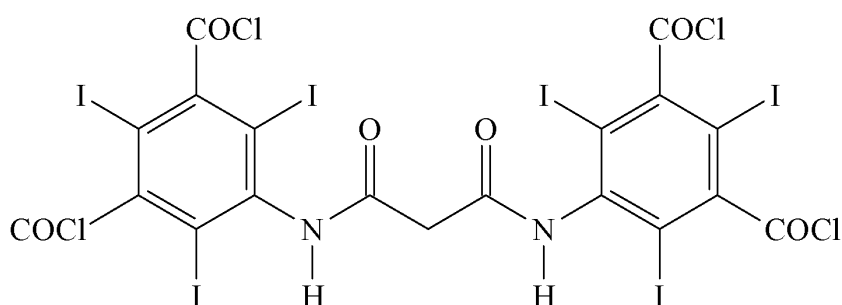


Sachant que l'étain est oxydé en ions SnCl_6^{2-} , écrire l'équation bilan de formation de **3**.

6. Quelle est la structure de **4** ? Pourquoi faut-il ajuster la valeur du pH pour faire précipiter **4** ? On indique que le $\text{p}K_a$ du couple $\text{ArNH}_3^+/\text{ArNH}_2$ est nettement inférieur à 4, Ar représentant le noyau benzénique substitué et que le $\text{p}K_a$ du couple $\text{ArCOOH}/\text{ArCOO}^-$ est de l'ordre de 4.
7. Le traitement de **4** par une solution aqueuse de KICl_2 conduit à la formation de l'acide 5-amino-2,4,6-triiodo-benzène-1,3-dicarboxylique **5**. Expliquer pourquoi l'ion ICl_2^- est un équivalent de l'ion I^+ .
8. Quelle est la nature de la réaction de formation de **5** ?
9. Pourquoi cette réaction est-elle relativement aisée ?

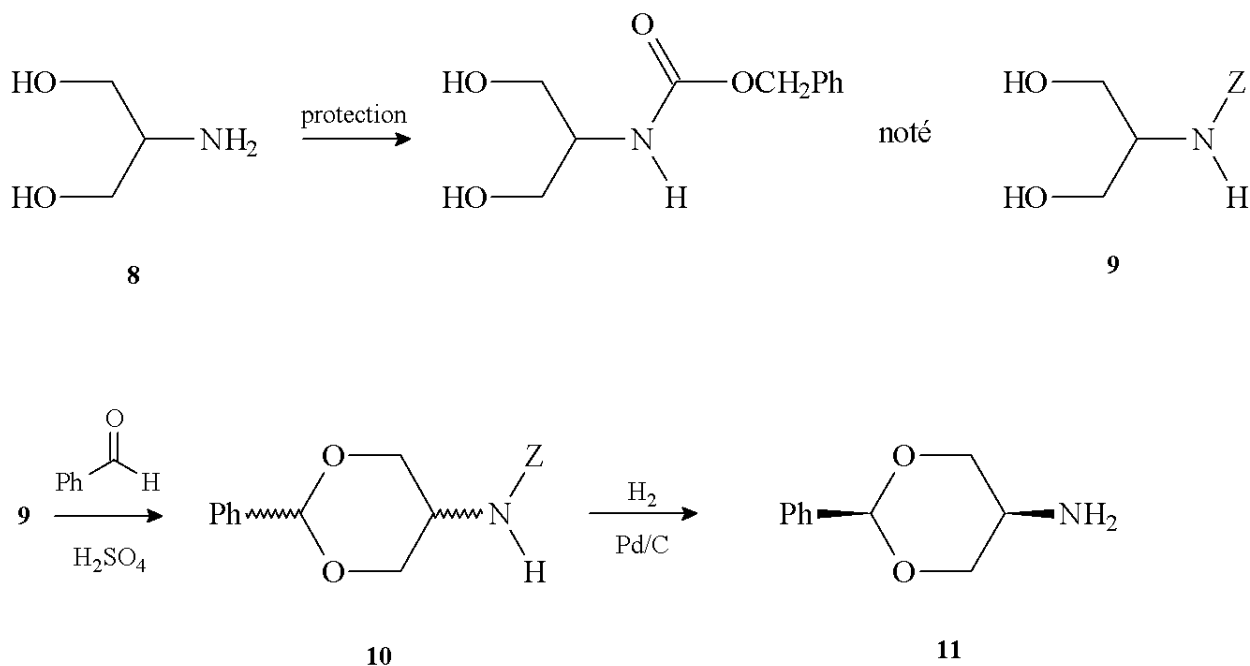
10. Le composé **5** est traité par deux équivalents molaires de chlorure de thionyle SOCl_2 . Écrire la structure du composé **6** obtenu, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_2\text{I}_3\text{Cl}_3$ et l'équation bilan de la réaction.
11. En solution dans le THF, le composé **6** est traité par $\frac{1}{2}$ équivalent molaire de $\text{H}_2\text{C}(\text{COCl})_2$ en présence de 2 équivalents molaires de pyridine, base moyenne engagée dans un couple de $\text{p}K_a$ voisin de 5. On isole après 6 heures de chauffage à reflux et avec un rendement de 88 % le composé **7** dont la structure est donnée ci-après.

Quelle est la nature de cette réaction ?



7

12. Expliquer pourquoi le composé **6** ne réagit pas sur lui-même par une réaction analogue.
13. Le groupe amino du diol **8** est protégé sous forme de *N*-benzylcarbamate **9** (dont la structure est précisée mais qui n'a pas besoin d'être connue pour la suite du raisonnement). Le composé **9** ainsi obtenu est traité par le benzaldéhyde en présence d'acide sulfurique (traces), en solution dans le toluène. Il se forme le composé **10** sous forme d'un mélange de deux isomères, où l'isomère de type *cis* est majoritaire (proportions *cis/trans* 4/1). Après séparation des isomères, recyclage de l'isomère *trans* et hydrogénation catalytique de l'isomère *cis*, le composé **11** est obtenu.

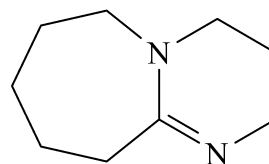


Le symbole  indique que la position dans l'espace du substituant n'est pas précisée.

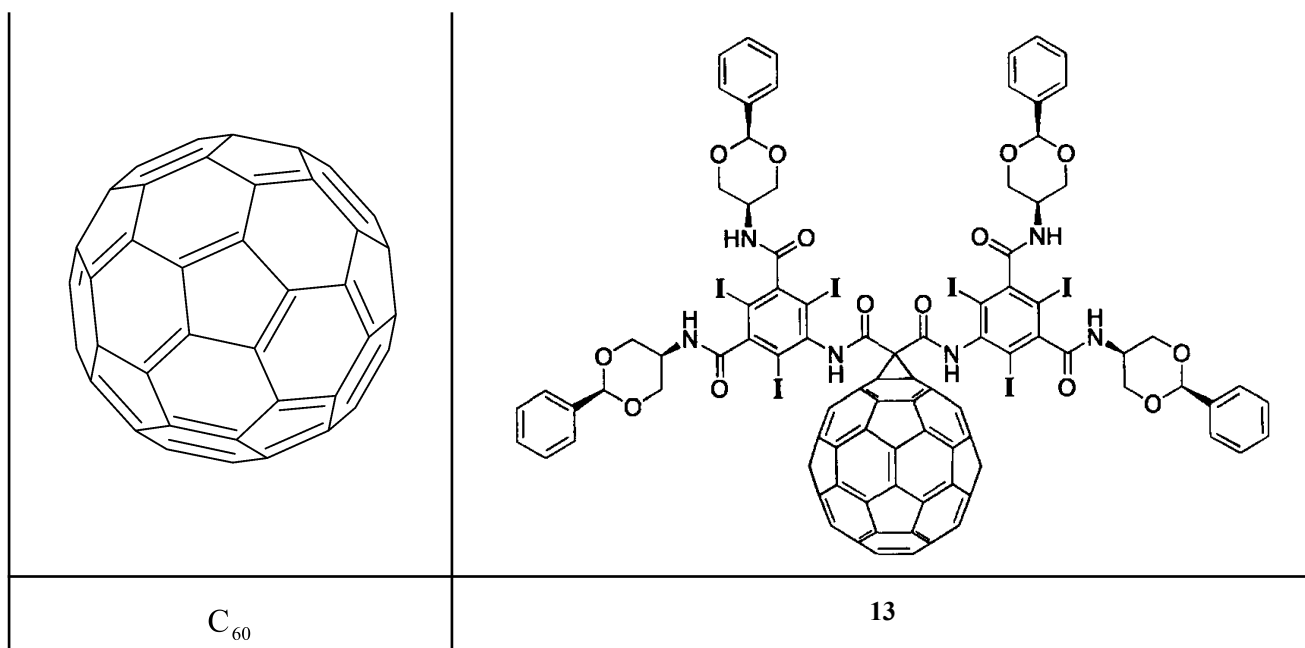
Quelle est la nature de la réaction de formation de **10** ? Proposer un mécanisme en expliquant le rôle de l'acide sulfurique.

14. Représenter dans l'espace les conformations privilégiées de **10** sous les configurations *cis* et *trans*. Ces composés sont-ils chiraux ? Quelle est la relation de stéréo-isomérie qui les lie ?
15. En envisageant une liaison hydrogène intra-moléculaire, proposer une interprétation de la stabilité plus grande du composé **10-cis** par rapport à **10-trans**.
16. Les composés **7** et **11** (4 équivalents molaires de **11**) sont mélangés en solution dans le *N,N*-diméthyléthanamide, en présence de 4 équivalents molaires de triéthylamine NEt_3 pour conduire à **12**. Donner la structure de **12**.
17. En solution dans un mélange toluène-pyridine, le composé **12** est opposé au buckminsterfullerène C_{60} en présence de DBU (1,8diazabicyclo[5,4,0]-undéc-7-ène) et de CBr_4 pour donner l'agent de contraste **13** représenté ci-après.

La DBU est une base dont la structure est dessinée sur le schéma. Quel est l'atome d'azote le plus basique dans cette structure ? Justifier la réponse.



DBU



Problème 2 : étude d'un cristal de fullerène

Les fullerènes ont été découverts dans les années 85. Leur identification a valu à H. Kroto l'obtention du prix Nobel de Chimie.

Ces composés dont le représentant le plus connu est le *footballène* de formule C_{60} [voir problème précédent], sont des assemblages d'atomes de carbone, particulièrement stables. En première approximation, ces molécules peuvent être considérées comme quasi sphériques. Le footballène cristallise, dans les conditions usuelles, dans une structure cubique faces centrées et cet exercice a pour objet l'étude de la structure solide.

1. Décrire clairement en une phrase la structure cubique faces centrées.
2. Représenter la maille cubique conventionnelle, soit en projection cotée, soit en perspective (chaque molécule de footballène sera représentée par une sphère). Le schéma doit être lisible... L'arête du cube, notée a , a pour longueur $a = 1,42 \text{ nm}$.
3. Quelle est la multiplicité de la maille ?
4. Quelle est la plus courte distance entre les centres de deux molécules ?
5. Définir la compacité de la structure. Montrer que la valeur maximale de la compacité d'une structure cubique faces centrées est $C = \pi\sqrt{2}/6$.
6. Les molécules de footballène peuvent être assimilées à des sphères de rayon $R = 0,5 \text{ nm}$. Le cristal est-il compact ?
7. Il est possible de définir dans le cristal des interstices tétraédriques. Indiquer pour une structure cubique faces centrées la position et le nombre de ces sites par molécule de footballène. Calculer la valeur maximale du rayon d'une sphère qui pourrait être insérée dans un tel site sans déformation du cristal.
8. De même, il est possible de définir dans le cristal des interstices octaédriques. Indiquer pour une structure cubique faces centrées la position et le nombre de ces sites par molécule de footballène. Calculer la valeur maximale du rayon d'une sphère qui pourrait être insérée dans un tel site sans déformation du cristal. Que pouvez-vous conclure de cette valeur ?
9. En exposant le solide C_{60} (sous forme de poudre) à une atmosphère de vapeur de potassium, on obtient un composé de formule K_3C_{60} . Quelle est la propriété chimique essentielle du potassium ? Que peut-on en déduire sur la nature de ce cristal ?
10. Ce composé possède la propriété d'être supraconducteur à une température inférieure à 19,6 K. Définir en une phrase la supraconductivité.
11. Quel est le taux d'occupation par le potassium des sites de la structure du footballène ?

FIN DE L'ÉPREUVE



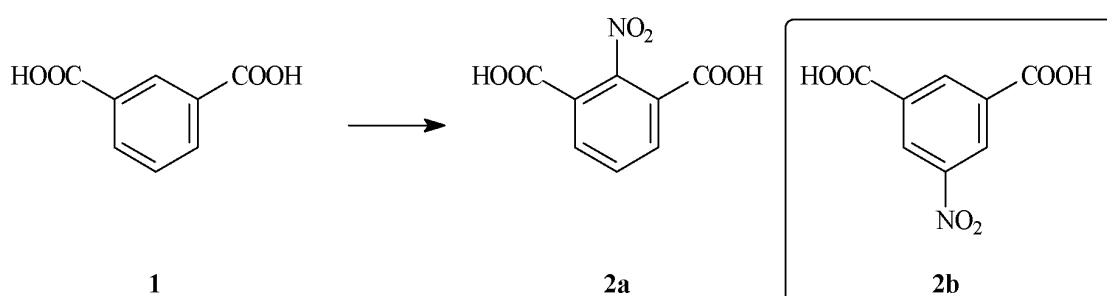
34^{ème} Olympiade Internationale de la Chimie

Seconde épreuve écrite : corrigé

Problème 1 : synthèse d'un agent de contraste

1.

*Il s'agit de la nitration d'un cycle benzénique di-substitué, donc il reste trois atomes d'hydrogène sur le cycle. Il y a deux massifs d'intégration 1//2 pour 3 protons donc la molécule est symétrique. Il y a deux possibilités représentées ci-dessous. Le composé **2a** est moins probable que le **2b**, la position 2 est bien moins accessible que la position 5. C'est donc vraisemblablement le composé **2b** qui est formé.*



NB : une analyse plus fine du spectre RMN révèle la présence d'un doublet d'intégration 2H et d'un triplet d'intégration 1H, avec une constante de couplage 4J de l'ordre de 2 Hz. Ceci correspond parfaitement à la structure 2b alors que la structure 2a fait apparaître les mêmes signaux mais avec une constante de couplage 3J de l'ordre de 7 Hz.

2.

On peut utiliser un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, ou de l'acide nitrique fumant.

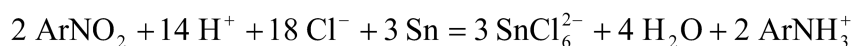
3.

La réaction est plus difficile qu'avec le benzène car les deux groupes COOH sont désactivants : ils déstabilisent les intermédiaires de Wheland par leur effet inductif attracteur.

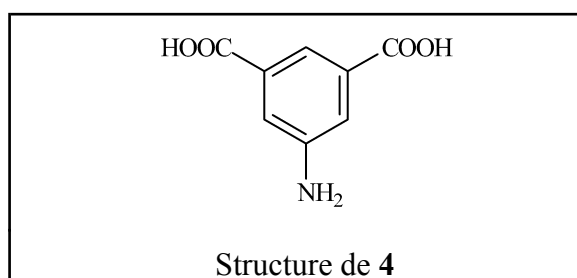
4.

Les deux groupes COOH sont méta-orienteurs : ils déstabilisent moins l'intermédiaire de Wheland correspondant que les autres, car les 3 formules mésomères subsistent dans l'intermédiaire conduisant à 2 alors que deux des formules mésomères dans les deux autres n'ont pratiquement pas de poids statistique, puisqu'elles font apparaître une charge positive au pied d'un groupe attracteur.

5.



6.



4 est la base conjuguée de 3. En milieu acide, le composé ArNH_3^+ est soluble dans l'eau (les ions sont bien solvatés par l'eau, par liaison hydrogène notamment). La base conjuguée, composé moléculaire, ne l'est pas.

7.

Le degré d'oxydation de l'iode dans l'ion dichloroiodate(I) est égal à +1. Il s'agit donc d'un équivalent de l'ion I^+ .

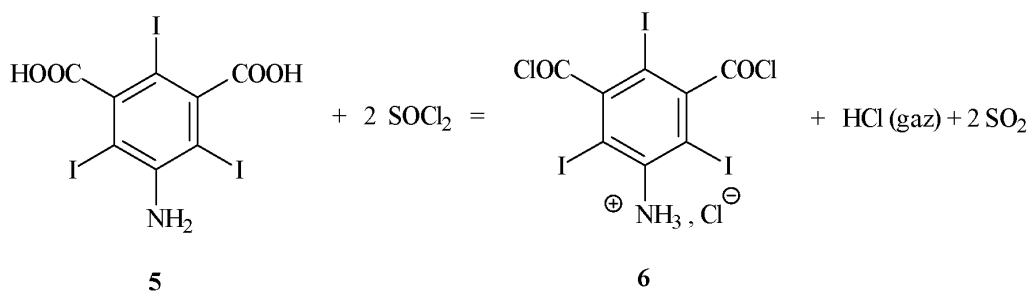
8.

C'est une substitution électrophile aromatique.

9.

Le groupe amino est activant, ortho et para orienteur. Son caractère activant est dû à la stabilisation de l'intermédiaire de Wheland correspondant, par la possibilité d'écriture d'une formule mésomère supplémentaire sans lacune électronique.

10.



Le groupe amino basique est incompatible avec le chlorure d'hydrogène.

11.

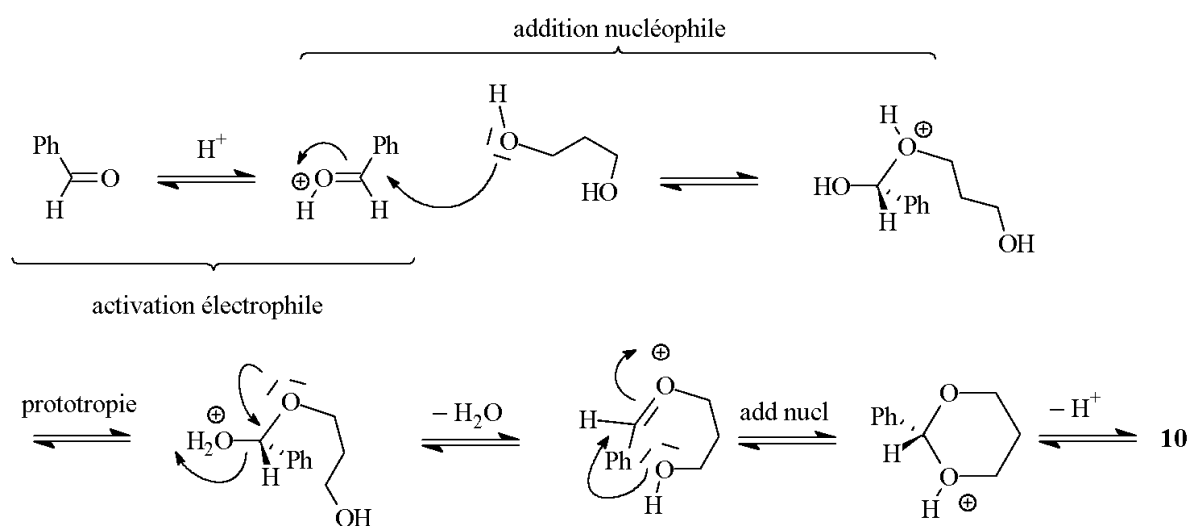
Réaction d'acylation d'une amine. L'amine est sous forme d'ion ammonium mais la pyridine déprotone l'ammonium, libérant l'amine et consommant un équivalent molaire de pyridine. Le second équivalent molaire de pyridine sert à déprotomer le diacide conjugué de l'amide formé.

12.

Le groupe amino est bloqué sous forme ammonium au fur et à mesure que l'avancement de la réaction de formation de **6** augmente. Il n'est donc pas disponible pour une réaction d'acylation.

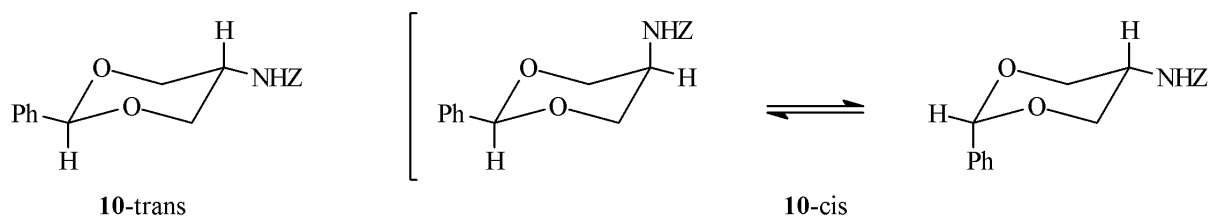
13.

Il s'agit de la formation d'un acétal. L'acide sulfurique permet la formation d'un meilleur électrophile. Le mécanisme est le suivant :



14.

La conformation privilégiée d'un cycle à 6 chaînons est de type chaise, où les substituants volumineux sont en position équatoriale.

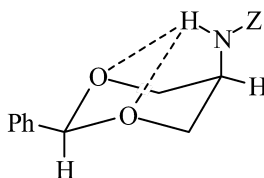


Ces deux composés sont achiraux par suite de la présence d'un plan de symétrie diamétral.

Les composés **10-cis** et **10-trans** sont diastéréoisomères.

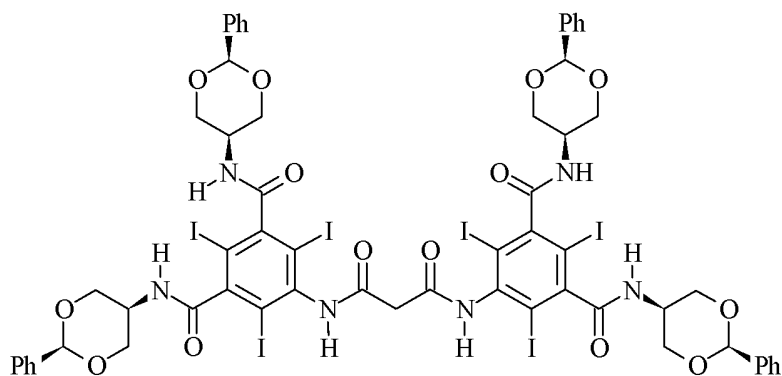
15.

Dans la conformation chaise où le groupe NHZ est en position axiale, une liaison hydrogène intra-moléculaire stabilisante est envisageable, comme le montre le schéma ci-dessous.



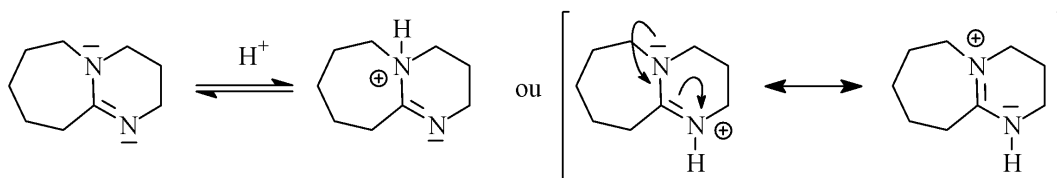
16.

Il s'agit ici encore d'une réaction d'acylation d'amine. Le composé **12** est le suivant :

**12**

17.

La DBU peut donner deux acides par protonation. Celui de droite possède une charge positive délocalisée donc est plus stable que celui de gauche. Cette stabilité de l'acide conjugué DBUH⁺ confère à la DBU son caractère fortement basique.

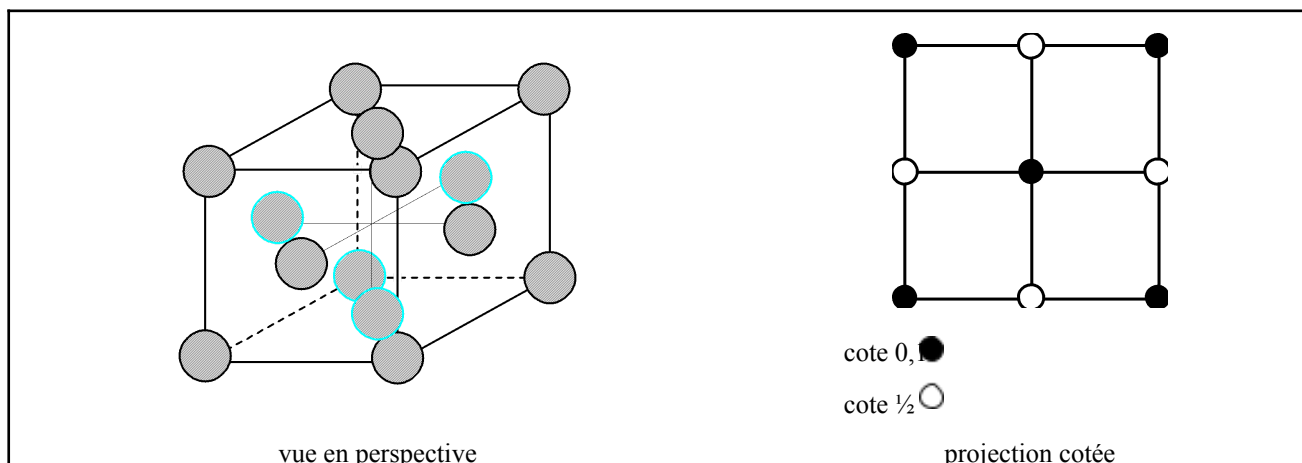


Problème 2 : étude d'un cristal de fullerène

1.

Les molécules occupent les sommets d'un cube ainsi que le centre des faces du cube.

2.



3.

La maille conventionnelle contient $8 \times 1/8 = 1$ motif sommet et $6 \times 1/2 = 3$ motifs « centre de face ». La multiplicité de la maille est donc égale à 4.

4.

La plus courte distance entre les centres de deux molécules est $a\sqrt{2}/2$.

5.

La compacité de la structure est le taux d'occupation de l'espace, autrement dit le rapport du volume occupé par les motifs au volume de la maille égal à a^3 .

Le mode de construction de la structure la plus compacte implique la tangence des sphères le long d'une diagonale de face (plus courte distance entre les centres des sphères), ce qui permet d'écrire la relation $4R = a\sqrt{2}$ entre le paramètre de maille et le rayon R des sphères. Il vient alors :

$$C = \frac{V_{\text{motifs}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{1}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$$

6.

On a pratiquement $4R = a\sqrt{2}$ donc le cristal est compact.

7.

Les interstices tétraédriques sont situés aux centres des 8 petits cubes en lesquels il est possible de découper la maille conventionnelle. Il y a par conséquent 2 sites tétraédriques par molécule de fullerène.

Le rayon maximal R_T d'une impureté insérée dans un tel site est défini par la condition de contact :

$$R_T + R = a \frac{\sqrt{3}}{4} \quad \text{Si la structure est de compacité maximale : } R_T = R \cdot (\sqrt{1,5} - 1)$$

8.

Les interstices octaédriques sont situés au centre de la maille conventionnelle et au milieu des arêtes. Il y a par conséquent 4 sites octaédriques par molécule de fullerène.

Le rayon maximal R_O d'une impureté insérée dans un tel site est défini par la condition de contact :

$$R_O + R = \frac{a}{2} \quad \text{Si la structure est de compacité maximale : } R_O = R \cdot (\sqrt{2} - 1)$$

Cette valeur est très grande comparée à la taille moyenne des atomes et, par conséquent, un cristal de fullerène peut accueillir pratiquement n'importe quel atome.

9.

Le potassium est un métal alcalin, c'est donc un composé extrêmement réducteur, qui tend à se transformer en ions K^+ .

Par conséquent le cristal sera a priori de type ionique.

10.

La supraconductivité est l'absence totale de résistance au passage d'un courant électrique.

11.

Les ions potassium occupent la totalité des sites de la structure.