



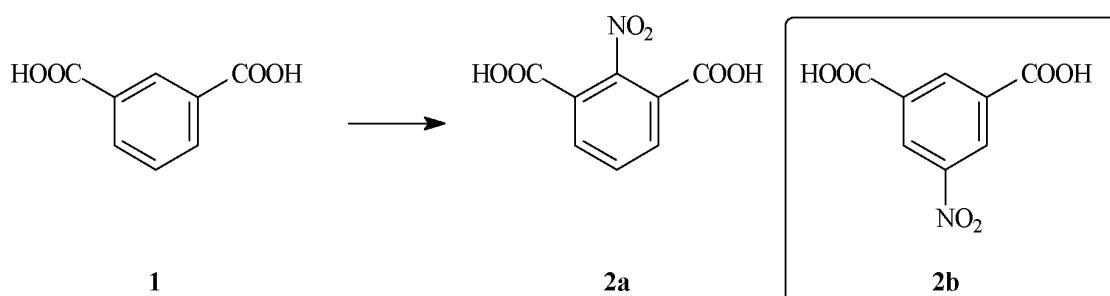
34^{ème} Olympiade Internationale de la Chimie

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.

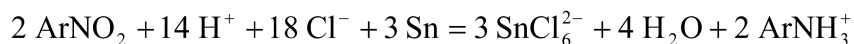
On peut utiliser un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, ou de l'acide nitrique fumant.

3.

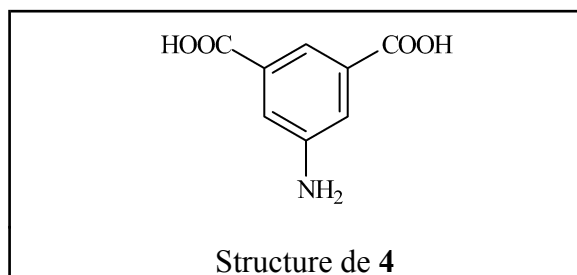
La réaction est plus difficile qu'avec le benzène car les deux groupes COOH sont désactivants : ils déstabilisent les intermédiaires de Wheland par leur effet inductif attracteur.

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.

4.



5.



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.

6.

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^+ .

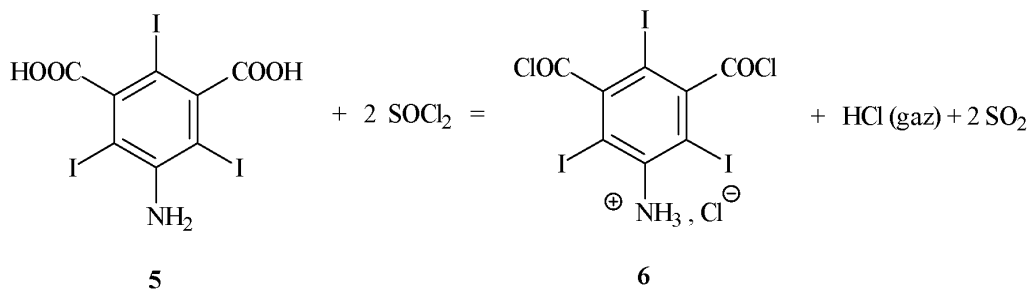
7.

C'est une substitution électrophile aromatique.

8.

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.

9.



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

10.

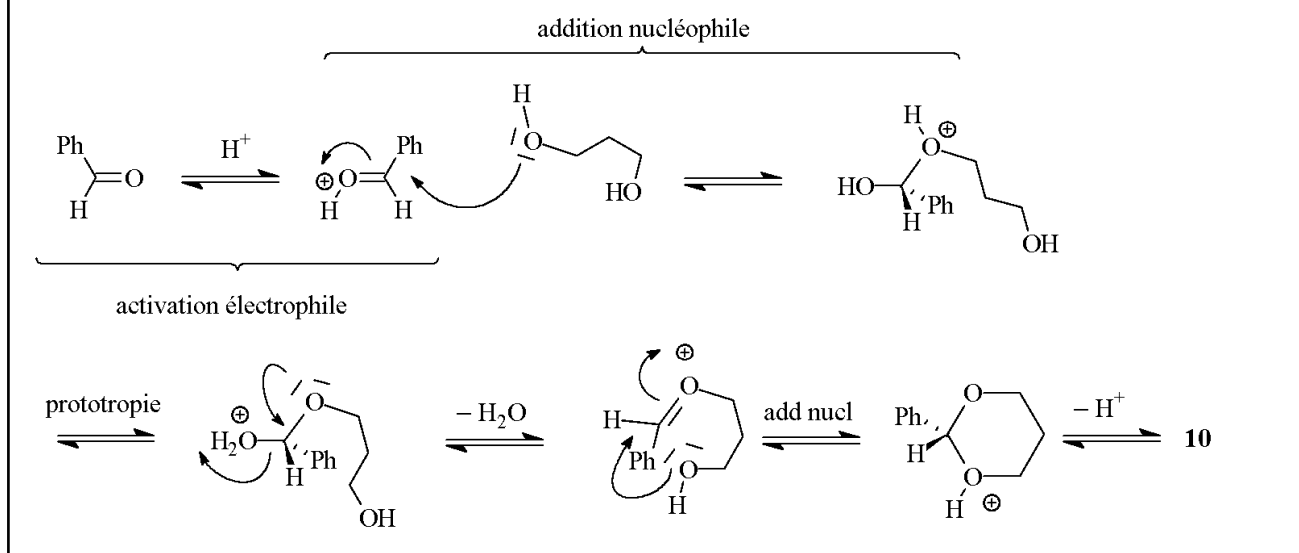
Réaction d'acylation d'une amine. L'amine est sous forme d'ion ammonium mais la pyridine déprotone l'ammonium, libérant l'amine et consommant un équivalent molaire de pyridine. Le second équivalent molaire de pyridine sert à déprotomer le diacide conjugué de l'amide formé.

11.

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.

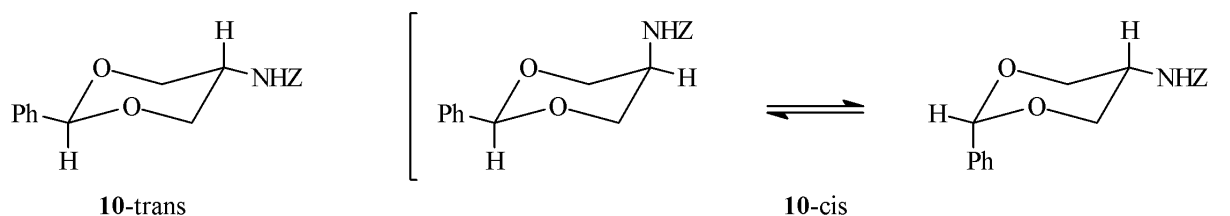
12.

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



13.

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

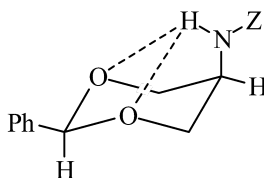


Ces deux composés sont achiraux par suite de la présence d'un plan de symétrie diamétral.

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

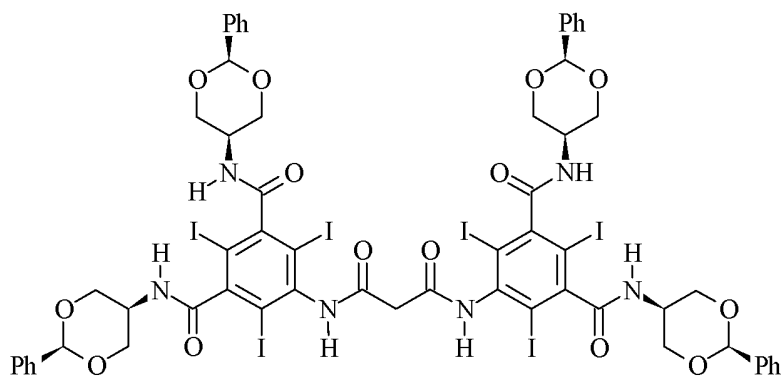
14.

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.



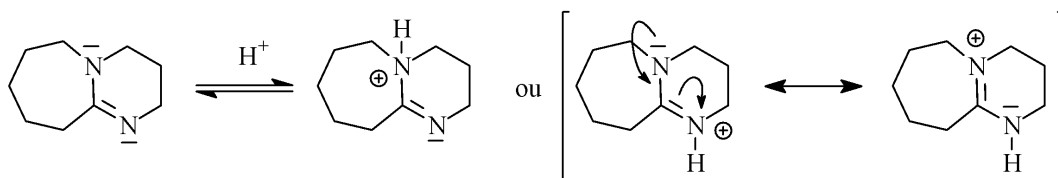
15.

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

**12**

16.

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.

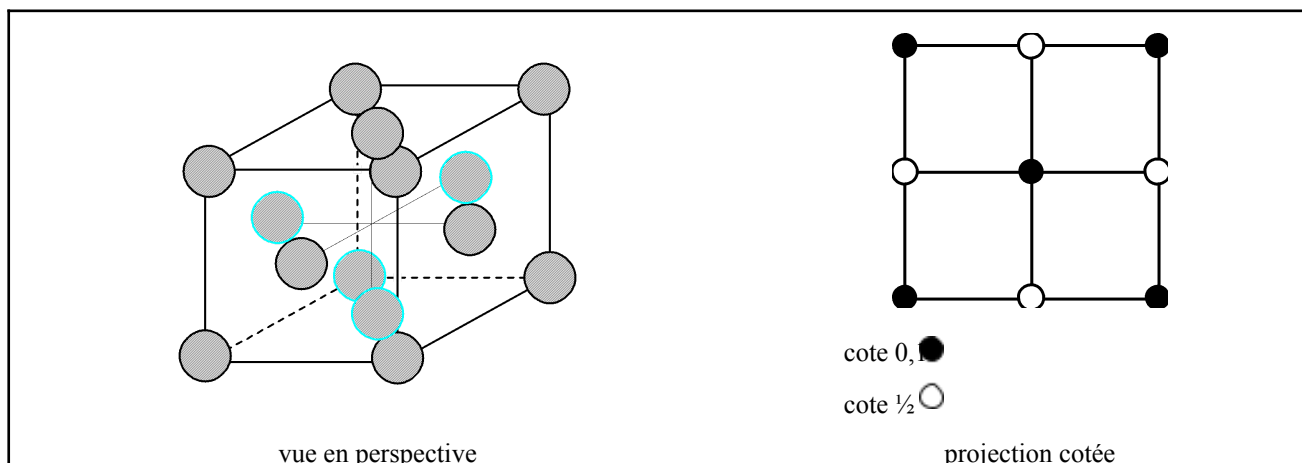


Problème 2 : étude d'un cristal de fullerène

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.