

42ème Olympiades Internationale de Chimie

Épreuve théorique 2

Cette épreuve se compose de deux parties totalement indépendantes.

La première, de chimie inorganique, s'intéresse à l'étude, en particulier cristallochimique, de composés de types perovskite. Son poids dans le barème sera de 1/3.

La seconde, de chimie organique, porte entre autres sur les composés aromatiques. Elle s'intéresse aux réactions de transfert d'acyles et comporte 2 parties comportant chacune des questions de tout niveaux : il est conseillé de tout aborder. Son poids dans le barème sera de 2/3

Les sous-sections sont indépendantes les unes des autres.

Une table de données de rmn est jointe au texte, en annexe.

Au sein de chaque partie, il est possible d'utiliser les résultats des questions précédentes même si ceux-ci n'ont pas été démontrés. Les calculatrices sont autorisées comme moyen de calcul, uniquement.

Nous comptons sur votre honnêteté !

Comme au concours international, les réponses seront fournies dans les cadres correspondants des feuilles réponses. Il est donc conseillé de réfléchir au brouillon et de proposer une rédaction la plus concise possible puisque toute réponse hors des cadres ne sera pas prise en compte.

Bon courage !

Les auteurs.

De la perovskite au stockage de l'énergie électrique

Ce problème explore la cristallographie d'oxydes mixtes de formule générale ABO_3 , exhibant une structure de type "perovskite". Nous verrons qu'il est possible, par distorsion ou par substitution du réseau cristallin, d'expliquer quelques propriétés physiques des céramiques correspondantes.

1. La structure de type "perovskite"

Il existe de nombreux oxydes mixtes de formule générale ABO_3 . Si les rayons ioniques des cations A^{x+} et B^{y+} sont comparables, la structure la plus répandue est celle de type "corindon" (alumine – oxyde d'aluminium – classique ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hexagonale compacte. En revanche, si ces rayons ioniques sont notablement différents (**nous prendrons systématiquement $r_A > r_B$**), la phase cristalline adopte une structure de type "perovskite", nom donné au titanate de calcium CaTiO_3 . Ces céramiques présentent des propriétés physiques aussi importantes que variées : piézoélectricité, ferro-élasticité, ferroélectricité ou anti-ferroélectricité, ferromagnétisme ou anti-ferromagnétisme...



Figure 1 : Monocristaux de perovskite CaTiO_3

On considère la structure perovskite "*idéale*". La maille élémentaire, cubique de paramètre a , peut être décrite de deux manières différentes :¹

- Description n°1 : un ion A^{x+} au centre de la maille, un ion B^{y+} à chaque sommet de la maille et un ion O^{2-} au milieu de chaque arête.
- Description n°2 : un ion A^{x+} à chaque sommet de la maille, un ion B^{y+} au centre de la maille et un ion O^{2-} au centre de chaque face.

Ces deux descriptions se déduisent l'une de l'autre par translation d'une demi-diagonale de cube du réseau.

Q 1.1 - Représenter la maille cubique en perspective cavalière, successivement dans les deux descriptions données.

Q 1.2 - Quelles sont les coordinences respectives des ions A^{x+} et B^{y+} ? Celle des ions O^{2-} est plus complexe, de type $[2 + 4]$ (2 ions B^{y+} plus proches voisins, 4 ions A^{x+} seconds plus proches voisins).

Si l'on se place dans le modèle des sphères dures, une structure "*idéale*" se traduit par la tangence des ions A^{x+} et O^{2-} d'une part, des ions B^{y+} et O^{2-} d'autre part.

¹ P. M. Woodward, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 32-43

Q 2.1 - Enoncer les deux égalités reliant les rayons ioniques et le paramètre de maille, puis montrer que :

$$r_A + r_O = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)$$

Q 2.2 - En considérant le cas limite où les ions O^{2-} sont juste tangents entre eux, calculer a , r_A et r_B en fonction de r_O . En déduire une valeur approchée de la compacité de la structure perovskite “idéale” dans cette situation, qui est la borne supérieure de la compacité de telles structures.

Les cristallographes ont justifié l’existence de cette structure perovskite pour une très large gamme de composés par l’introduction d’un facteur t dit facteur de tolérance de Goldschmidt,² tel que :

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)]$$

Q 3 - On donne dans le tableau 1 les rayons ioniques de cations en coordinence 6, 8 et 12. Expliquer sommairement, pour un cation donné, l’évolution des rayons ioniques selon la coordinence de ce cation.

Coordinence	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Sc ³⁺	Nd ³⁺	Mn ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺
6	100	118	74	98	53	60	69
8	112	126	87	110	66	74	81
12	135	144	/	112	/	/	/

Tableau 1 : Rayons ioniques de cations en pm (selon Shannon³, en fonction de leur coordinence (/ : coordinence non observée))

Q 4.1 - Calculer les facteurs de tolérance t pour les différents composés suivants : $CaTiO_3$, $SrSnO_3$, $SrMnO_3$ et $NdScO_3$. On prendra $r_O = 136$ pm.

Q 4.2 - Quand t s’écarte notablement de l’unité, le réseau cristallographique subit des distorsions quadratiques, puis orthorhombique. Que cela signifie-t-il en ce qui concerne la géométrie du réseau cristallographique ?

Q 4.3 - En se plaçant dans l’hypothèse où le réseau conserve approximativement une géométrie cubique, l’un des cations occupe une cavité trop grande pour lui. Duquel s’agit-il lorsque $t > 1$? lorsque $t < 1$?

2. Transitions de phase à basse température⁴ : exemple du manganate de strontium

Lorsque la différence des rayons ioniques de A^{x+} et B^{y+} est importante, on peut rencontrer, à “basse température”, des formes allotropiques des composés ABO_3 de structure hexagonale compacte (“hc”) de type corindon, que nous allons tenter de décrire. C’est le cas de $SrMnO_3$, qui contient des ions Sr^{2+} , Mn^{4+} et O^{2-} et adopte une structure “hc” jusqu’à 1300 K, température à laquelle une transition de phase conduit à une structure de type perovskite.

Dans le corindon Al_2O_3 , les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact dont 2/3 des sites octaédriques est occupé, de façon ordonnée, par les ions Al^{3+} . On donne à la figure 2 le schéma

² Victor Moritz Goldschmidt (1888 à Zurich, 1947 à Oslo) est l’un des fondateurs de la cristallographie moderne.

³ R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751

⁴ R. Soderberg, P. Ravindran, S. Stolen, T. Grande, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 144102

d'une maille "hc" multiple, constituée de trois mailles conventionnelles "hc", prismes droits à base losange.

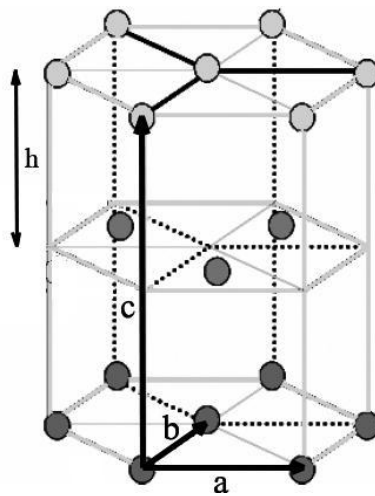


Figure 2 : Schéma de trois mailles conventionnelles du réseau hexagonal compact

Q 5 - Reproduire le schéma d'une maille conventionnelle "hc". Quelle est le nombre Z de motifs contenus dans cette maille ? Donner les coordonnées de ces Z motifs dans le repère (a, b, c) du réseau hc.

Q 6 -En remarquant que $a = b$, montrer que $c = 2h = 2a\sqrt{2/3}$.

Q 7 - Repérer les 6 sites octaédriques de la grande maille "hc" sur la figure 3. En déduire un schéma de la grande maille de SrMnO_3 dans sa structure de type corindon, notée h- SrMnO_3 , sachant que les ions Mn^{4+} et Sr^{2+} occupent des plans réticulaires distincts. Quelle est la coordinence respective des ions Sr^{2+} , Mn^{4+} et O^{2-} dans cette structure ?

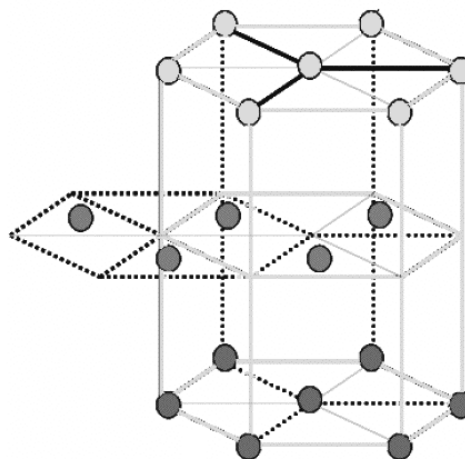


Figure 3 : Maille multiple du réseau hexagonal compact et sites octaédriques

Q 8 - Pour h- SrMnO_3 , des mesures expérimentales conduisent aux valeurs suivantes des paramètres de maille à $T = 298 \text{ K}$: $a = b = 305 \text{ pm}$ et $c = 502 \text{ pm}$. Ces valeurs sont-elles en accord avec l'équation de la question 6 ? Calculer, à l'aide de données du tableau 1, le volume de la grande maille du réseau "hc", la compacité de la structure de h- SrMnO_3 et sa masse volumique.

Données : $M(\text{Sr}) = 87,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

3. Les cuprates de baryum et de terres rares : des supraconducteurs révolutionnaires

Les cuprates de baryum et de terres rares (scandium, yttrium et lanthanides) sont les premières céramiques supraconductrices à une température supérieure à 77 K, température de vaporisation de l'azote liquide, découvertes en 1986 par Bednorz et Müller (prix Nobel de Physique en 1987).⁵

Les cuprates de baryum et d'yttrium, de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, présentent des propriétés supraconductrices pour des températures inférieures à 95 K. La structure parfaite ABO_3 correspondrait à la stoechiométrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, par substitution du tiers des ions Ba^{2+} par des ions Y^{3+} en ce qui concerne le cation A^{x+} . Cependant, ceci impliquerait l'existence d'un ion Cu^{3+} et de deux ions Cu^{4+} par motif $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$. Or, le degré d'oxydation +IV n'étant pas facilement accessible pour le cuivre, sa présence est naturellement évitée grâce à l'apparition d'un déficit du réseau en ions O^{2-} , donnant à ces matériaux une composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, avec $0 \leq x \leq 1$.

On considère 3 mailles élémentaires de type perovskite dans la description n°1, numérotées 1, 2 et 3, empilées selon une direction dite verticale (Oz), avec substitution du cation Ba^{2+} central de la maille n°2 par un cation Y^{3+} . Ces trois mailles constituent une maille dite "composée", dont on considère les sites suivants :

- Sites α : milieu des arêtes horizontales de la maille composée (base supérieure) ;
- Sites α : milieu des arêtes horizontales de la maille composée (base inférieure) ;
- Sites β : sommets de la maille composée ;
- Sites γ : milieu des arêtes verticales de la maille n°1 et de la maille n°3 ;
- Sites δ : milieu des arêtes verticales de la maille n°2 ;
- Sites ϵ : milieu des arêtes horizontales de la maille n°2 ;
- Sites ϕ : sommets de la maille n°2.

Considérons successivement les cas limites $x = 0$, puis $x = 1$, pour lesquelles la structure hypothétique montre une stricte périodicité spatiale (ce qui n'est plus le cas pour les céramiques réelles).

Cas limite $x = 0$

Q 9 - Quels sont les deux degrés d'oxydation du cuivre représentés dans le réseau de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$? On les notera par la suite Cu^{n+} et $\text{Cu}^{(n+1)+}$.

La maille élémentaire de ce réseau cristallin est constituée d'une maille composée du type précédemment décrit, dans laquelle les ions O^{2-} occupant les sites δ , deux sites α opposés et deux sites α' opposés font place à des lacunes. Les ions Cu^{n+} sont localisés sur les sites ϕ , alors que les ions $\text{Cu}^{(n+1)+}$ occupent les sites β .

Q 10 - Représenter la maille composée correspondant à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dans la description donnée ci-dessus.

Q 11 - Quelle est la coordinence de chacun des cations Cu^{n+} , $\text{Cu}^{(n+1)+}$, Ba^{2+} et Y^{3+} ?

Cas limite $x = 1$ (ces questions ne sont à traiter que si toutes les questions du sujet de chimie organique ont été résolues)

Q 12 - Quels sont les deux degrés d'oxydation du cuivre représentés dans le réseau de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$? On les notera par la suite Cu^{m+} et $\text{Cu}^{(m+1)+}$.

⁵ On pourra consulter :

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/bednorz-muller-lecture.pdf

La maille élémentaire de ce réseau cristallin est constituée d'une maille composée du type précédemment décrit, dans laquelle les ions O^{2-} occupant les sites δ , α et α' font place à des lacunes. Les ions $Cu^{(m+1)+}$ sont localisés sur les sites φ , alors que les ions Cu^{m+} occupent les sites β .

Q 13 - Représenter la maille composée correspondant à $YBa_2Cu_3O_6$ dans la description donnée ci-dessus.

Q 14 - Quelle est la coordinence de chacun des cations Cu^{m+} , $Cu^{(m+1)+}$, Ba^{2+} et Y^{3+} ? Quel type de géométrie observe-t-on autour des ions cuivre ?

Autour des réactions de transfert d'acyles

Les sous-parties de ce problème sont totalement indépendantes.

On rappelle en préliminaire qu'un groupe acyle a la formule $R - (C=O) -$

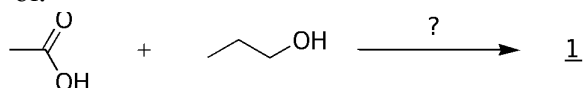
Le problème s'intéresse à diverses méthodes pour déplacer ce groupe par des voies inter- ou intramoléculaires.

Le numéro de certaines questions est suivi d'un $\diamond$: il est conseillé de ne s'y attarder qu'après avoir traité l'intégralité des problèmes de chimie organique et de cristallographie. Leur poids dans le barème est relativement faible.

A. Transferts d'acyles en série aliphatique

Transestérification : généralités

1. Donner les conditions pour former efficacement un ester à partir de l'acide acétique (ou acide éthanoïque) et du propan-1-ol.



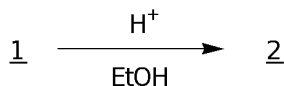
2. Donner la structure du produit 1 formé par cette réaction.

3. Préciser le mécanisme détaillé de la réaction dans les conditions choisies.

4. Préciser les limitations de cette transformation.

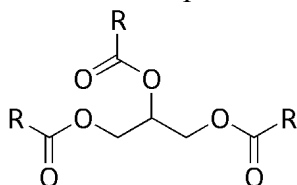
5. $\diamond$ Donner le nom d'une autre méthode *générale* (la réaction d'un acide carboxylique avec du diazométhane est donc exclue) d'estérification et préciser *rapidement* son (ses) avantages(s) par rapport à la méthode précédente.

6. En utilisant les réponses aux questions 3 et 4, donner le produit 2 obtenu par dissolution à chaud du produit 1 dans l'éthanol en présence d'un acide de Brønsted.



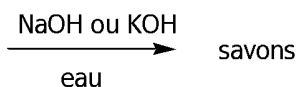
Transestérification : valorisation industrielle de triglycérides

Les triglycérides sont la principale source de lipides des êtres humains. Ils ont naturellement très présents dans les graisses animales et végétales. Ils sont utilisés dans des domaines aussi variés que la production d'agrocarburants et la décaféination du café. Leur structure chimique est représentée ci-dessous (R est en général une chaîne linéaire comportant 15, 17 ou 19 atomes de carbone).



Cette sous-section porte sur la préparation de savons et la production d'agrocarburants.

7. Donner l'équation ajustée de la réaction permettant la production d'un savon à partir d'un triglycéride et d'hydroxyde alcalin.

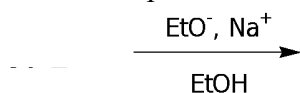


8. Donner le nom de cette transformation.

9. Rappeler le mécanisme de cette transformation, sur l'exemple générique d'un ester méthylique RCOOMe (Me représente le groupe méthyle CH₃).

10. Quelle est la différence de nature entre les savons obtenus sous l'effet de la potasse (KOH) et de la soude (NaOH) ?

Un agrocarburant de synthèse (composé de d'esters) peut être obtenu en faisant réagir le triglycéride avec une solution d'éthanolate dans l'éthanol parfaitement anhydre.



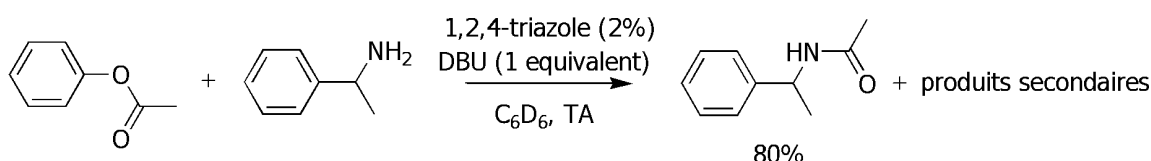
11. Proposer une méthode pour préparer l'éthanolate de sodium dans l'éthanol.

12. Donner le mécanisme de la transformation schématisée ci-dessus (on raisonnera sur l'exemple générique d'un ester méthylique RCOOMe). Quel produit secondaire est alors formé ?

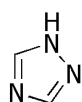
13. Pourquoi le milieu doit-il être parfaitement anhydre ?

Transfert d'acyle catalysé par le triazole

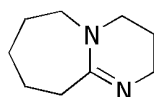
Intéressons-nous à la transformation suivante, sur la base des travaux de l'équipe de Vladimir BIRMAN⁶ de l'université de Washington (États-Unis).



Le 1,2,4-triazole (engagé dans deux couples acidobasiques de pK_a = 2,2 et 10,3) y joue le rôle de catalyseur et le DBU est une base supposée non nucléophile de pK_a = 12).



1,2,4-triazole



DBU (Ddiazabicyclo[2.2.1]hept-5-ène)

14. Quel est l'intérêt de faire la réaction dans un solvant deutéré au lieu du benzène simple ?

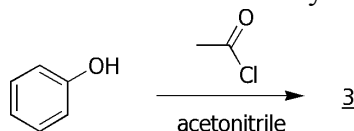
⁶ X. Yang, V. B. Birman, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1499

15. Commenter la stabilité du cycle à cinq atomes du triazole.
 16. Le triazole est la base conjuguée d'un acide relativement fort ($pK_a = 2,2$). Comment est-il possible de rendre compte d'une si forte acidité pour l'acide conjugué du triazole ?
 17. Quel atome d'azote est le plus basique dans le DBU ? Justifier la non-nucléophilie de cette molécule.
- On rappelle qu'une amine a une réactivité semblable à celle d'un alcool vis à vis des électrophiles avec, toutefois, une réactivité nucléophile plus importante.
18. Proposer un mécanisme pour la transformation non catalysée (donc en l'absence de triazole, mais en présence de DBU).
 19. Si l'on considère la transformation dans les conditions catalysées, quelle est la première réaction qui peut se produire ? Quelle est alors l'espèce la plus nucléophile dans le milieu ?
 20. En déduire le rôle du triazole.
 21. Donner le mécanisme complet de la réaction catalysée.
 22. Justifier le terme de catalyseur appliqué au triazole.

B. Transferts d'acyles en série aromatique

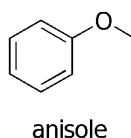
Autour du réarrangement de Fries⁷

Considérons la réaction du phénol avec le chlorure d'éthanoyle.



Un produit **3** est obtenu dont le spectre de RMN ^1H (90 MHz) dans CDCl_3 est :
 $\delta = 7,38$ (2H, m) ; $7,23$ (1H, m) ; $7,08$ (2H, m) ; $2,30$ (3H, s)

23. Donner la structure de **3**.
24. Donner le mécanisme de formation de ce produit.
25. Attribuer précisément les signaux du spectre de RMN, en justifiant la réponse.
26. Proposer une voie de synthèse de l'anisole à partir du phénol.



⁷ K. Fries, G. Finck, *Chem. Ber.* **1908**, 41, 4271

27. Que faut-il modifier dans les conditions de la réaction aboutissant au produit 3 pour impliquer l'anisole dans une réaction d'acylation de Friedel-Crafts ?

28. Détailler le mécanisme de cette transformation.

29. Justifier *en donnant explicitement toutes les hypothèses du raisonnement* la régiosélectivité de cette étape.

Si on place le produit 3 dans les conditions de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts *en l'absence de chlorure d'acyle*, deux nouveaux produits 4 et 5 apparaissent dont le majoritaire (4) a pour spectre de RMN ^1H :

$\delta = 12,3$ (1H, s) ; 7,71 (1H, m) ; 7,44 (1H, m) ; 6,96 (1H, m) ; 6,89 (1H, m) ; 2,61 (3H, s)

On précise que si le spectre est réalisé dans D_2O , le signal à 12,3 ppm disparaît.

30. Donner la structure de 4 et détailler son spectre RMN.

31. Proposer un mécanisme de formation pour 4.

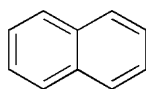
32. Donner la structure de 5.

33. $\diamond$ Préciser l'influence du solvant sur les proportions relatives de 4 et de 5.

Renversabilité de la réaction de Friedel-Crafts

Note préliminaire : les phénomènes dont il est question dans cette partie ont été choisis pour leur originalité et reposent sur les travaux de l'équipe de M. Miura⁸ de l'université d'Osaka (Japon). **Il doit être bien compris qu'il s'agit d'exceptions et non du cas général** : ces observations ne sont donc pas réutilisables sauf dans les cas particuliers dont il est question ici.

Contrairement à l'alkylation de Friedel-Crafts (voir épreuve de 2009), l'acylation est en général considérée comme étant non renversable.

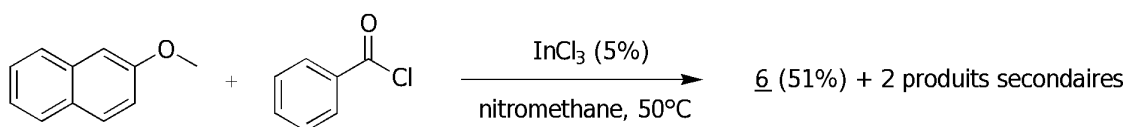


naphatalene

34. Donner une troisième réaction de substitution électrophile aromatique renversable ainsi que ses conditions opératoires.

35. Justifier *en donnant explicitement toutes les hypothèses du raisonnement* la régiosélectivité d'une réaction d'acylation de Friedel-Crafts sur le naphthalène.

On implique le 2-méthoxynaphtalène dans la transformation suivante (le nitrométhane joue le rôle de solvant) :



⁸ S. Pivsa-Art, K. Okuro, M. Miura, S. Murata, M. Noruma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 1703

36. Donner le rôle du chlorure d'indium(III) en notant bien que les autres éléments de la colonne de l'indium sont le bore, l'aluminium, le gallium et le thallium.

37. Donner, en vous appuyant sur les résultats de la question 35, le produit 6 largement majoritaire dans cette transformation.

Si on chauffe en présence de chlorure d'indium(III) le produit 6 à 160°C dans le nitrométhane, on obtient (avec d'autres produits de dégradation qu'on ne cherchera pas à détailler) du 2-méthoxynaphtalène et deux autres produits qui s'avèrent être les produits secondaires de la réaction précédente (on les notera 7 (majoritaire) et 8 (minoritaire)).

38. Comment ces données montrent-elles, dans ce cas, que l'acylation est une réaction renversable ?

39. Donner les structures de 7 et de 8 sans chercher pour le moment à les discriminer.

40. En adaptant le raisonnement de la question 37, proposer une structure pour 7 et expliquer pourquoi un troisième produit secondaire dont on aurait pu prévoir la formation ne l'est pas.

41. ♦ Les spectres de RMN des composés 7 et 8 permettent-ils facilement de distinguer les deux produits ? Justifier.

* * *