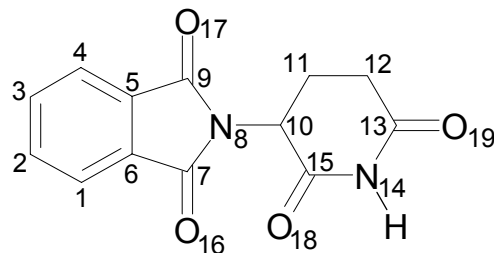


## Correction de l'examen d'atomistique de janvier 2005



1 – Ecrire la formule de Lewis d'un atome de carbone. Quand l'atome de carbone est l'atome central d'un ensemble de liaisons, quelles sont les différentes formes VSEPR qui peuvent lui être associées? Justifiez vos réponses.

L'atome de carbone possède six électrons sur sa couche de valence. Sa structure électronique est alors :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dans sa valence secondaire, la structure électronique du carbone s'écrit :  $1s^2 2s^1 2p^3$ .

En utilisant le formalisme de Lewis, le carbone peut alors s'écrire sous deux formes:



qui peut former deux liaisons simple ou une liaison double.

On obtient alors :  $\text{—}\underset{\cdot}{\text{C}}\text{—}$  qui est du type VSEPR AX2E (sous-type de AX3)

ou :  $\text{IC}=\text{}$  qui est du type VSEPR AXE (sous-type de AX2)



qui peut former quatre liaisons simples; une liaison double et deux simples; deux doubles; une triple et une simple.

On obtient alors :  $\begin{array}{c} | \\ \text{—C—} \\ | \end{array}$  qui est du type VSEPR AX4

ou :  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=} \\ \diagdown \end{array}$  qui est du type VSEPR AX3

ou :  $\text{=C=}$  qui est du type VSEPR AX2

ou :  $\text{—C}\equiv$  qui est du type VSEPR AX2

2 – Répondre aux mêmes questions pour les atomes d'azote et d'oxygène.

**Atome d'oxygène** :  $1s^2 2s^2 2p^4$ , soit  $\cdot\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$ , qui peut former :

- deux liaisons simples :  $\begin{array}{c} | \\ \text{—O—} \\ | \end{array}$  qui est du type VSEPR AX2E2 (sous-type de AX4)

- une liaison double :  $\text{IO}=\text{}$  qui est du type VSEPR AXE2 (sous-type de AX3)

**Atome d'azote** :  $1s^2 2s^2 2p^3$ , soit  $\cdot\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$ , qui peut former :

- trois liaisons simples :  $\begin{array}{c} | \\ \text{—N—} \\ | \end{array}$  qui est du type VSEPR AX3E (sous-type de AX4)

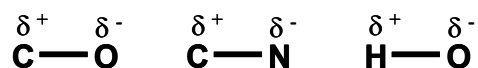
- une simple et une double :  $\text{—N}=\text{}$  qui est du type VSEPR AX2E (sous-type de AX3)

- une liaison triple :  $\text{IN}\equiv$  qui est du type VSEPR AXE (sous-type de AX2)

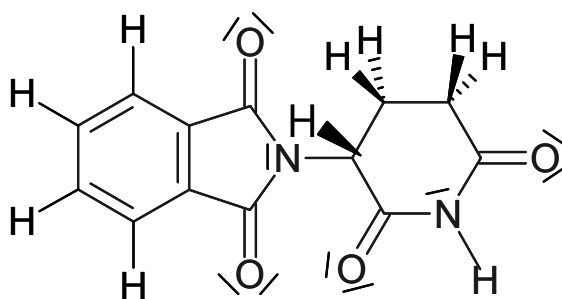
3 – En vous appuyant sur les données ci-dessus, indiquer lesquelles de ces liaisons sont polarisées dans cette molécule. Justifier.

La polarisation d'une liaison provient d'une différence de caractère électronégatif de deux atomes liés. Il est admis qu'une différence d'électronégativité de plus de 0,5 entre deux atomes impliqués dans une liaison génère la formation d'un dipôle : l'atome le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison, créant ainsi le pôle négatif de la liaison; l'atome le plus électropositif cède les électrons, créant ainsi le pôle positif.

Ici, dans la structure, toutes les liaisons CN, CO et NH seront polarisées selon :



4 – Compléter, si possible avec un crayon d'une autre couleur, la formule semi-développée de cette molécule afin d'obtenir sa formule de Lewis complète.

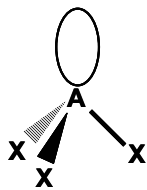
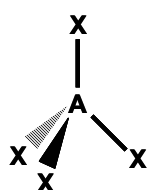


5 – Classifier les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène en différentes familles VSEPR distinctes. Donner la géométrie VSEPR idéale autour de l'atome central pour chacune de ces familles, en indiquant la valeur théorique des angles.

Famille VSEPR AX4 : C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>

Famille VSEPR AX3E : N<sub>8</sub>, N<sub>14</sub>

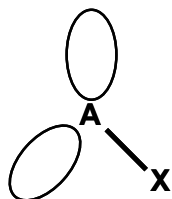
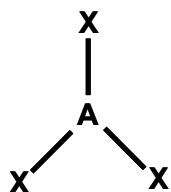
(AX3E est un sous-type de AX4)



Pour ces familles AX4 et AX3E, la géométrie idéale autour de A est tétraédrique. L'angle idéal est alors de 109°47'.

Famille VSEPR AX3 : C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>15</sub>

Famille VSEPR AXE2 : O<sub>16</sub>, O<sub>17</sub>, O<sub>18</sub>, O<sub>19</sub> (AXE2 est un sous-type de AX3)



Pour ces familles AX3 et AXE2, la géométrie idéale autour de A est trigonale plane. L'angle idéal est alors de 120°.

6 – Déterminer l'hybridation de chacun des atomes de carbone de la thalidomide. Justifier.

Quatre directions de liaison "équivalentes" entourent les atomes associés à une forme VSEPR AX4. Il est alors nécessaire que les orbitales atomiques de ces atomes s'hybrident pour former quatre orbitales équivalentes. Il faut donc former des orbitales hybrides  $sp^3$ , basées sur les orbitales atomiques 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub> des atomes centraux.

**Atomes hybridés  $sp^3$**  : C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>

Trois directions de liaison "équivalentes" entourent les atomes associés à une forme VSEPR AX3. Il est alors nécessaire que les orbitales atomiques de ces atomes s'hybrident pour former trois orbitales équivalentes. Il faut donc former des orbitales hybrides  $sp^2$ , basées sur l'orbitale atomique 2s et deux orbitales 2p des atomes centraux.

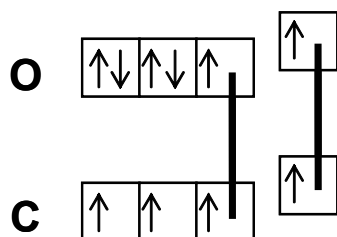
**Atomes hybridés  $sp^2$**  : C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>15</sub>

7 – Déterminer l'hybridation de chacun des atomes d'azote et d'oxygène. Pour chacun des atomes d'azote, spécifier également dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants). Justifier.

Atomes d'oxygène:

L'hybridation des atomes de forme VSEPR AXE2 est la même que celle des atomes AX3 :  $sp^2$ .

**Atomes hybridés  $sp^2$**  : O<sub>16</sub>, O<sub>17</sub>, O<sub>18</sub>, O<sub>19</sub>



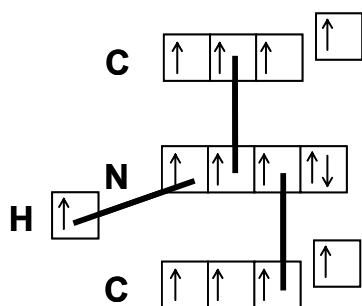
L'atome d'oxygène est impliqué dans une liaison double. Ses électrons de valence célibataires sont impliqués dans cette liaison. Les deux doublets de l'oxygène sont donc localisés dans des orbitales de type  $sp^2$ .

Seul l'électron de l'orbitale p pure participe au système  $\pi$ .

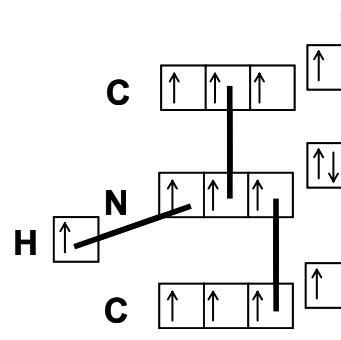
Atomes d'azote:

L'hybridation des atomes de forme VSEPR AX3E est la même que celle des atomes AX4 :  $sp^3$ .

**Mais atomes ré-hybridés en  $sp^2$**  pour cause de délocalisation maximale: N<sub>8</sub>, N<sub>14</sub>



Initialement, l'atome d'azote est hybridé  $sp^3$ . Il participe à trois liaisons sigma. Son doublet libre est localisé dans une orbitale  $sp^3$ .



L'azote partage son doublet libre avec le système  $\pi$  contiguë. L'atome d'azote se réhybride et le doublet libre est localisé dans une orbitale p pure.

8 – Combien existe-t-il de systèmes  $\pi$  dans cette molécule? Sur quels atomes se délocalise(nt) le(s) système(s)  $\pi$ ? Décompter le nombre d'électrons présents dans ce(s) système(s)  $\pi$  délocalisé(s). Quels sont les atomes qui sont coplanaires? La rotation entre  $N_8$  et  $C_{10}$  est-elle libre, empêchée ou impossible? Justifiez vos réponses.

Deux systèmes  $\pi$  existent dans cette molécule. Le premier se délocalise sur les atomes :

-  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, N_8, C_9, O_{16}, O_{17}$

le second sur les atomes :

-  $N_{14}, C_{13}, C_{15}, O_{18}, O_{19}$

Dans le premier système  $\pi$ , chaque atome de carbone apporte un électron, chaque atome d'oxygène apporte un électron (voir réponse précédente) et l'atome d'azote  $N_8$  apporte les deux électrons de son doublet. 12 électrons sont délocalisés dans ce premier système  $\pi$ . Tous ces atomes sont coplanaires, y compris les atomes d'hydrogène liés aux carbones  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ , et l'atome de carbone  $C_{10}$  (il fait partie d'une des trois directions équivalentes autour de l'atome d'azote  $N_8$  réhybridé en  $sp^2$ )

Dans le second système  $\pi$ , chaque atome de carbone apporte un électron, chaque atome d'oxygène apporte un électron (voir réponse précédente) et l'atome d'azote  $N_{14}$  apporte les deux électrons de son doublet. 6 électrons sont délocalisés dans ce système  $\pi$ . Tous ces atomes sont coplanaires, y compris l'atome d'hydrogène lié à l'azote  $N_{14}$ , et les atomes de carbone  $C_{10}$  et  $C_{12}$  (ils font partie d'une des trois directions équivalentes autour des atomes de carbone  $C_{13}$  et  $C_{15}$ ).

La rotation entre  $N_8$  et  $C_{10}$  est libre : l'atome  $C_{10}$  n'est impliqué dans aucun des deux systèmes  $\pi$ .

9 – Indiquer quelle partie de la thalidomide est la plus susceptible de s'insérer entre deux bases de l'ADN. Justifiez votre réponse.

Le cycle délocalisé le plus important (constitué des atomes :  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, N_8, C_9, O_{16}, O_{17}$ ) de la thalidomide proposera la meilleure interaction avec les bases de l'ADN, qui sont constituées de plusieurs cycles délocalisés.

10 – Définir les interactions mises en jeu dans ce processus d'intercalation. Donner un ordre de grandeur des énergies correspondant à ces interactions.

Il s'agit d'interactions faibles. Le mode d'interaction impliqué est de type  $\pi$ -stacking. Par extension des valeurs données en cours, on peut supposer que l'interaction de la thalidomide avec une des deux bases ADN entre lesquelles cette molécule s'insère vaut de 30 à 50 kcal/mol (soit deux fois plus lorsque les deux bases sont considérées). La structure de l'ADN comportant une thalidomide intercalée est donc très stable et peut expliquer les modifications fonctionnelles du brin d'ADN.