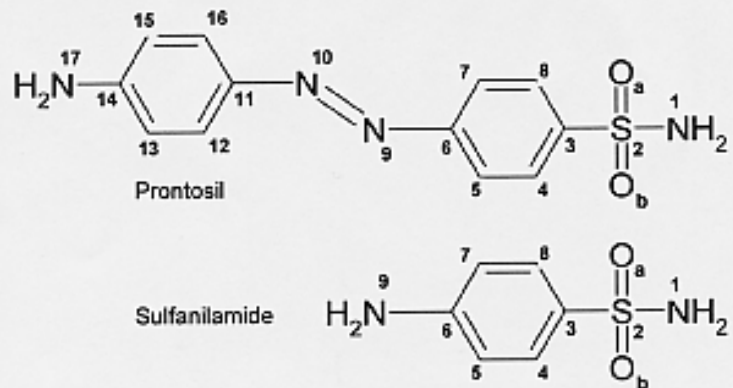


Aucun document autorisé. Calculatrice interdite.

Les sulfamides : composés antibactériens. Entre 1932 et 1935 il est découvert les propriétés antibactériennes d'un colorant, le prontosil. Une équipe française de l'institut Pasteur montre que le prontosil est dégradé en sulfanilamide dans l'organisme et que c'est cette molécule qui est le principe actif contre les bactéries. Les sulfamides deviennent ainsi les premiers antibiotiques synthétiques.



Dans la suite de ce sujet, nous nous intéresserons principalement au Prontosil.

1 a - A l'aide du formalisme des cases quantiques, écrire la configuration électronique de la couche de valence d'un atome de soufre dans ses différents états de valence. On rappelle : $Z(S) = 16$.

configuration électronique du soufre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 cœur valence

valence principale : • $\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow}$ valence = 2
 $3s^2 \quad 3p^4$

valences secondaires : • $\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow}$ valence = 4
 $3s^2 \quad 3p^3 \quad 3d^1$

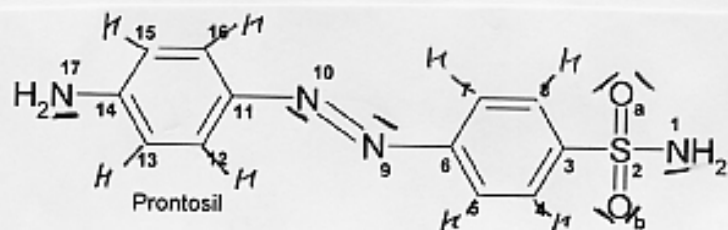
• $\boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow}$ valence = 6
 $3s^1 \quad 3p^3 \quad 3d^2$

b - Dans la molécule de Prontosil, donnez l'état de valence du soufre. Préciser sa forme VSEPR en donnant les angles idéaux.

d'atome de soufre est impliqué dans 4 liaisons σ et 2 liaisons π , il doit donc se trouver dans son état de valence 6.

La figure de répartition VSEPR autour du soufre est de type AX_4 , plus exactement AX_3YZ qui est un sous type de AX_4 . L'environnement autour de cet atome sera donc tétraédrique, plus exactement tétraèdre déformé. L'angle idéal entre deux liaisons vaut alors $109,47^\circ$ ($109^\circ 28'$).

2 - Sur votre copie, 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.



Dans la suite, on tiendra compte de la **délocalisation maximale possible pour cette molécule**:

3 - Dans un tableau clairement lisible, classer les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène du Prontosil en 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.

Rq1: Dans cette question, le groupement $-SO_2NH_2$ peut poser problème -
 - On ne considère pas de conjugaison entre ce groupe fonctionnel et le reste de la molécule.
 - des questions 1 et 3 étaient posées de telle façon à induire chez les étudiants le fait qu'il n'y avait pas de délocalisations entre NH_2 et O (sur le soufre).
 Si, malgré tout les étudiants le proposent, on ne peut pas le compter faux.

Rq2: la délocalisation maximale entraîne que N_9 , N_{10} et N_{17} sont impliqués dans les systèmes π .

Grand type VSEPR	AX ₄		AX ₃		
géométrie idéale	tétraédrique 		trigonale plane 		
sous types VSEPR	AX ₄	AX ₃ E	AX ₃	AX ₂ E	AXE ₂
	S (déjà vu en q 1 et 2)	N ₁ (voir Rq 1 ci-dessus)	C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ N ₇ (qui provient d'un AX ₃ E "hybride")	N ₉ , N ₁₀	O _a , O _b (voir éventuellement Rq 1 ci-dessus)

4 - Donnez les états d'hybridation des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de cette molécule en justifiant vos choix.

Justification (elle doit apparaître au moins une fois par type d'hybridation)

forme VSEPR AX_4 : nécessité de quatre directions équivalentes et donc de quatre orbitales "équivalentes" pour représenter la tétraèdre. \rightarrow mélange de 4 orbitales \rightarrow hybridation sp^3

AX_3 : nécessité de trois directions équivalentes et donc de trois orbitales "équivalentes" pour représenter la forme trigonale plane \rightarrow mélange de 3 orbitales \rightarrow hybridation sp^2

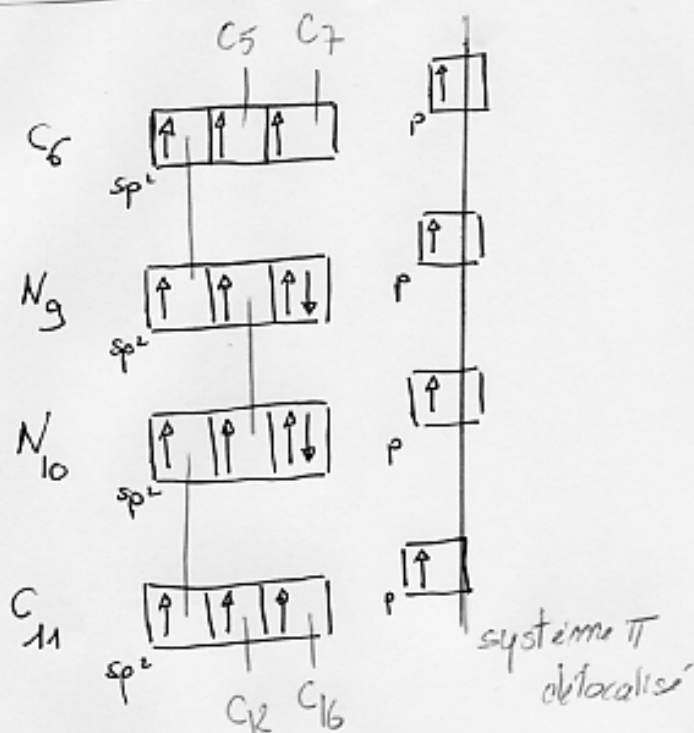
(Reste celui 1 p pour qui pourrait porter 1e⁻ π ou 1 doublet)

Rq: Des justifications moins précises mais justes dans leur raisonnement peuvent être comptés positivement (ex: implication dans une double liaison...)

- les atomes de carbone (de C_3 à C_{16}) sont tous hybridés sp^2
- les atomes d'azote N_9 , N_{10} et N_{12} (délocalisation max) sont hybridés sp^2
- les atomes d'oxygène O_2 et O_6 sont hybridés sp^2
- l'atome d'azote N_1 est hybridé sp^3 (voir éventuellement Rq1 question précédente)

Rq2: la délocalisation maximale implique que la double liaison $N_9 - N_{10}$ est conjuguée avec les cycles. (voir q 5)

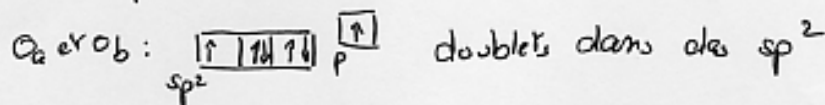
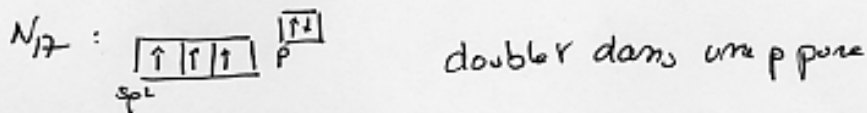
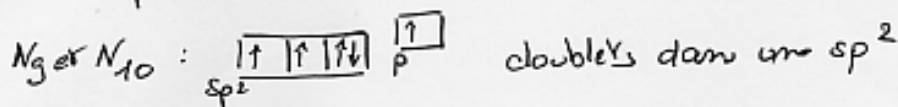
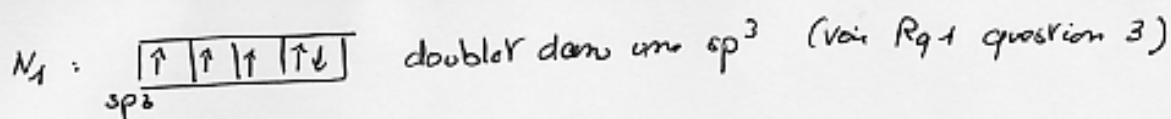
5 - En vous appuyant sur le formalisme des cases quantiques, indiquez le schéma de liaison entre les atomes d'azote N₉ et N₁₀ et les carbone C₆ et C₁₁. Quelle est la nature des orbitales mises en jeu dans les liaisons entre ces différents atomes ?



Nature des orbitales

- liaison σ C₆.N₉ : sp³ sur les deux atomes
- liaison σ N₉.N₁₀ :
- liaison σ N₁₀.C₁₁ :
- liaison π N₉.N₁₀ : p pures sur les deux atomes
- π delocalise C₆.N₉.N₁₀.C₁₁ : p pures sur les quatre atomes

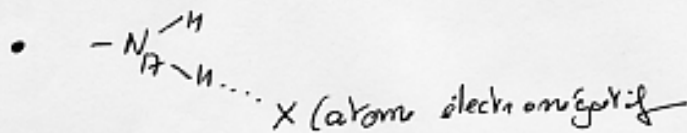
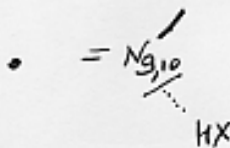
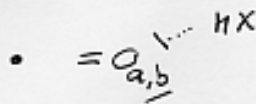
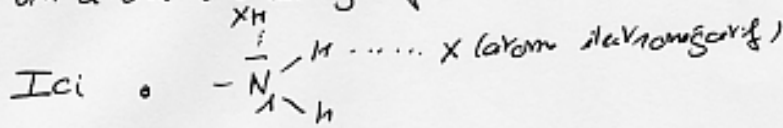
6 - Pour chacun des atomes d'azote et d'oxygène, spécifier dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants). Justifier.



de justification sur la base de ces représentations par cases quantiques peut être suffisante

7 - Quels atomes de cette molécule sont susceptibles de former des liaisons hydrogène intermoléculaires ? Entre N₁₀ et N₁₇, quel est l'atome le plus basique ? Justifier vos réponses.

Une liaison hydrogène implique un atome d'hydrogène lié à un atome plus électro-négatif que lui et un doublet libre porté par un atome électro-négatif.



La basicité consiste en la capacité à capter un proton. L'atome N₁₀ porte un doublet accessible et peut "facilement" capter un proton. L'atome N₁₇ voit son doublet impliqué dans la délocalisation, doit re-changer d'hybridation pour capter un proton.

N₁₀ est plus basique que N₁₇

8 - Combien existe-t-il de systèmes π dans cette molécule ? Sur quels atomes se délocalise(nt) le(s) système(s) π ? Décompter le nombre d'électrons présents dans ce(s) système(s) π délocalisé(s). Quels sont les atomes qui sont coplanaires ? Justifier vos réponses.

Rq : toujours le même pb avec le groupement -SO₂NH₂ - Reste souple sur la notation.

Ce qui est attendu :

- 2 liaisons π peu et indépendantes : s₂ O_a
et s₂ O_b

- 1 système π complètement délocalisé sur les atomes de carbone et N_{9,10,17}

Nombre d'électrons π :

2 entre S_2O_2

2 entre S_2O_2

16 sur le système délocalisé (avec le doublet de N_A)

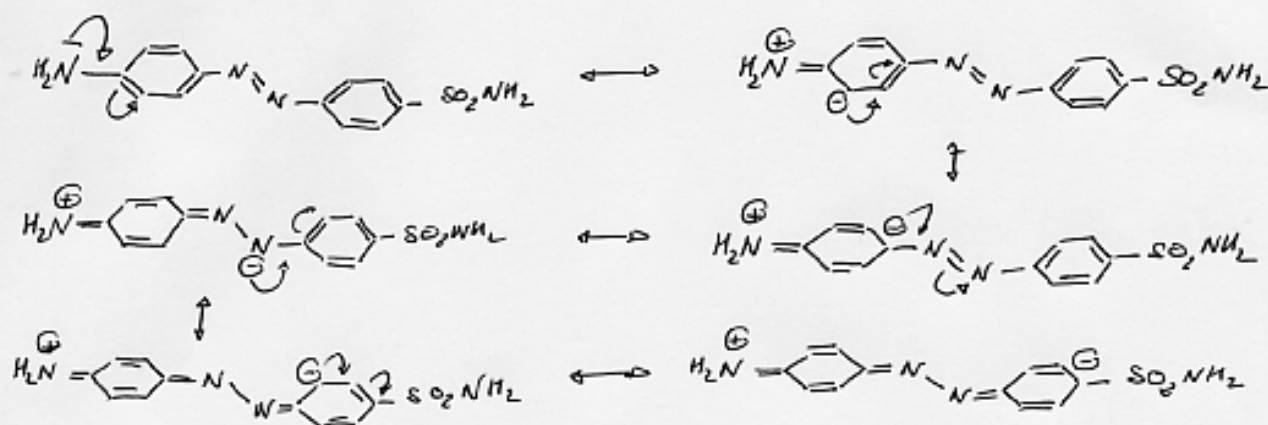
Total 20 $e^- \pi$ sur 3 systèmes.

atomes coplanaires:

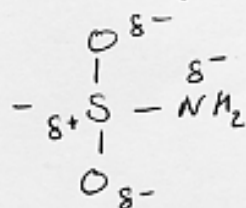
tout ceux de S_2 à N_A y compris les atomes d'hydrogène liés à ces atomes lourds.

9 - Ecrire les différentes formes mésomères possible du Prontosil. On donne les électronégativités suivantes: $\chi_S = 2,6$; $\chi_N = 3,1$, $\chi_O = 3,5$. Quelle charge porte alors le soufre? Pouvez-vous avancer des éléments d'explication à la dégradation du Prontosil en Sulfanilamide?

Formes Mésomères:



Effet inductif:



la charge portée par le soufre est positive

la conjugaison des effets mésomère et inductif entraîne la stabilisation de la dernière forme mésomère et donc l'existence de formes mettant en avant une liaison simple entre les deux azote N_5 et N_{10}
 \rightarrow rupture de liaison plus aisé.