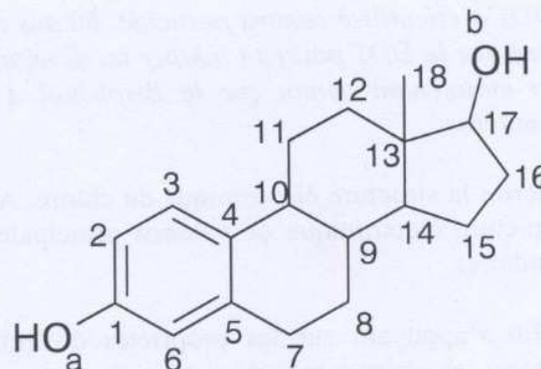


Documents autorisés : aucun document ni calculatrice autorisé
 (modèles moléculaires, pâte à modeler ou pommes de terre et allumettes autorisés)

Atomistique – Chimie Structurale

Le bisphénol A est un perturbateur endocrinien qui mime l'action des oestrogènes. Son action serait environ 1 000 fois inférieure à celle de l'estradiol, un œstrogène naturel (voir figure à droite) mais étant très présent dans notre environnement quotidien, il est à même de perturber notre régulation hormonale.

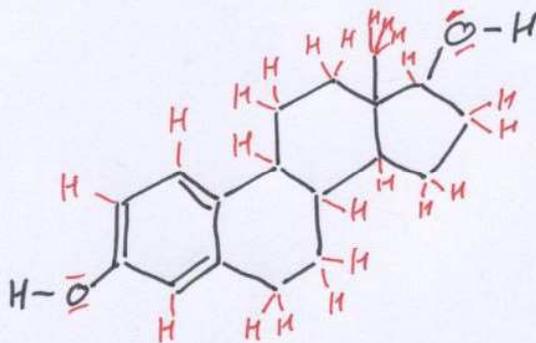
L'estradiol est une molécule qui dérive du métabolisme du cholestérol. Cette molécule est une hormone sexuelle qui est impliquée dans les métabolismes masculins et féminins et joue un rôle majeur dans le cycle de reproduction.



estradiol

Données. Numéro atomique : ${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{17}\text{Cl}$;
 Electronégativité : $\chi_{\text{H}} = 2,2$, $\chi_{\text{C}} = 2,5$, $\chi_{\text{O}} = 3,5$, $\chi_{\text{Cl}} = 3,2$.

1 – 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.



2 – Classifier les atomes de carbone, d'oxygène présents dans l'estradiol 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.

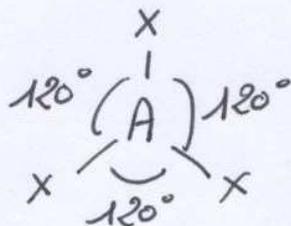
famille VSEPR AX_3 : $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_6$

AX_4 : C_7 à C_{18}

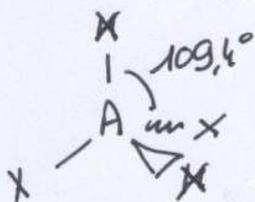
AX_2E_2 : O_a et O_b

Note : le type VSEPR de O_a sera modifié lorsque l'on considèrera la délocalisation maximale

type VSEPR AX_3 : c'est une figure de repulsion menant à une organisation trigonale plane



type VSEPR AX_4 et AX_2E_2 : le type VSEPR AX_2E_2 peut être idéalement représenté par le type AX_4 . Cette figure de repulsion mène à une organisation tétraédrique

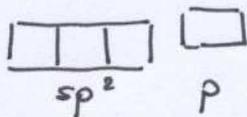


Note : dans le cas de AX_2E_2 , la présence des deux doublets mène à une figure de repulsion tétraédrique déformée.

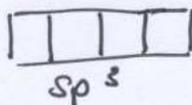
Pour la suite du sujet, on tiendra compte de la délocalisation maximale possible pour cette molécule:

3 - Déterminer l'hybridation de chacun des atomes de carbone de l'estradiol. Justifier.

- des atomes de carbone C_1 à C_6 sont impliqués dans des liaisons doubles et sont associés au type VSEPR AX_3 . Pour "explorer" ces trois directions équivalentes, il est nécessaire de créer trois orbitales hybridées équivalentes. Ces atomes sont hybridés sp^2 :

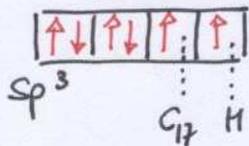


- des atomes de carbone C_7 et C_{18} ne sont impliqués que dans des liaisons simples et sont associés au type VSEPR AX_4 . Il est nécessaire de créer quatre orbitales hybridées équivalentes. Ces atomes sont hybridés sp^3 :

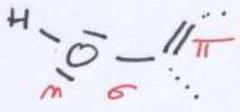


4 - Déterminer l'hybridation de chacun des atomes d'oxygène. Pour chacun des atomes d'oxygène, spécifier dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants). Justifier.

- L'atome d'oxygène O_b est entouré de deux doubles de liaison (vers C_{17} et H) et de deux doublets libres. Etant de type VSEPR AX_2E_2 , il est nécessaire de créer quatre orbitales hybrides pour représenter ces quatre directions équivalentes - O_b est hybride sp^3



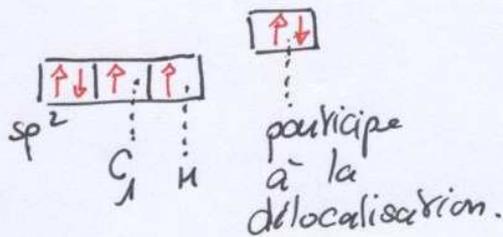
Les deux doublets libres de O_b sont localisés dans des orbitales hybrides sp^3 .

- L'atome d'oxygène O_a est lié à un cycle π délocalisé:  On retrouve l'enchaînement $m \sigma \pi$. Un des doublets de O_a peut se délocaliser.

Un des deux doublets libres de O_a doit donc être localisé dans une orbitale p pure qui permettra cette délocalisation.

Puisqu'une orbitale p pure est utilisée pour un doublet, elle n'est plus disponible pour l'hybridation.

L'atome d'oxygène O_a qui aurait dû être hybride sp^3 sera finalement hybride sp^2 pour tenir compte de cette délocalisation.

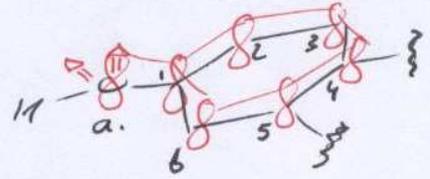


Un doublet est localisé dans une orbitale p pure et participe à la délocalisation.

Un doublet est localisé dans une orbitale sp^2 .

5 - 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? Justifiez vos réponses.

- Il existe un seul système π dans cette molécule - Il implique les liaisons doubles de C_1 à C_6 et le doublet libre de O_a localisé dans l'orbitale p pure -



- 6 électrons sont apportés par les atomes de carbone (3 doubles liaisons) et 2 électrons sont apportés par O_a : 8 électrons sont présents dans le système π .

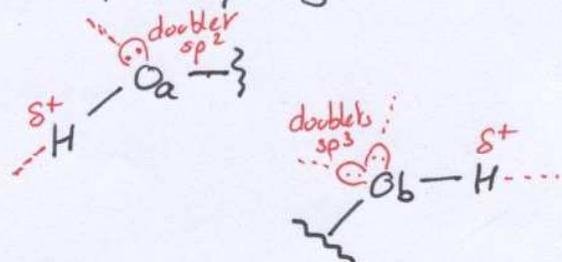
- les 7 atomes impliqués dans le système π sont coplanaires: O_a et C_1 à C_6
- ces 7 atomes sont hybridés sp^2 et sont donc associés à une organisation trigonale plane: les atomes liés à ces 7 atomes sont donc également dans le même plan: $H_{de}O_a$, les H des carbones de C_1 à C_6 et C_7 et C_{10}

6 - Quels atomes de cette molécule sont susceptibles de former des liaisons hydrogène intermoléculaires? Justifier votre réponse. Ne pas hésiter à utiliser des schémas pour expliciter vos réponses.

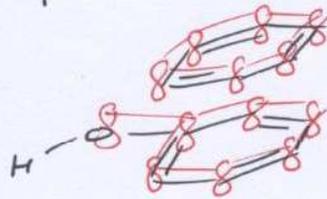
Cette molécule peut former d'autres interactions intermoléculaires de « faible énergie »: lesquelles et avec quel type de molécule partenaire?

Une liaison hydrogène implique un atome électro-négatif (δ^-) et un atome d'hydrogène lié à un atome électro-négatif (et donc porteur d'une charge δ^+) - des liaisons O_aH et O_bH sont polarisées ($\Delta\chi = \chi_o - \chi_H = 1,3 > 0,5$), les hydrogènes sont porteurs d'une charge δ^+ .

O_a , O_b et $H_{de}O_a$, $H_{de}O_b$ sont donc susceptibles de former des liaisons hydrogène intermoléculaires

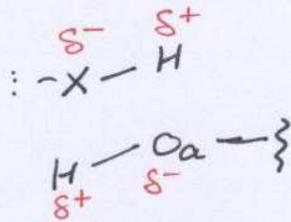


- des liaisons ou groupements "non polarisés" peuvent être impliqués dans des interactions faibles dites "de Van der Waals". Parmi celles-ci, l'interaction de type $\pi-\pi$ (ou π -stacking) est la plus stabilisante. Le système π de l'estradiol peut être impliqué dans une telle interaction :

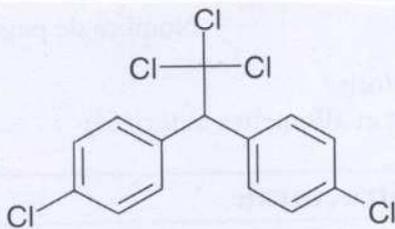


exemple d'une interaction de type $\pi-\pi$

- Des interactions dipôle-dipôle peuvent également être envisagées, impliquant les liaisons $C-H$ et $O-H$

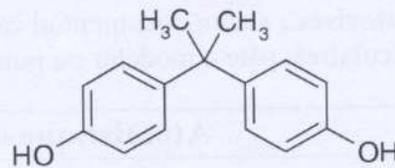


exemple d'une interaction dipôle-dipôle



DDT

Le DDT a été utilisé comme pesticide. 60 ans après les premières études épidémiologiques, il a été montré que le DDT pourrait inhiber un développement normal des organes reproducteurs féminins. Il est maintenant connu que le Bisphénol A perturbe, entre autres, le cycle reproducteur des mammifères.



Bisphénol A

7 - Ecrire la structure électronique du chlore. A l'aide du formalisme des cases quantiques, préciser la structure électronique de valence principale de cet atome et indiquer ses éventuelles valences secondaires.

structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = 10 [Ne] 3s^2 3p^5$

valence principale : $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 3s^2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline 3p^5 \\ \hline \end{array} \quad (\text{valence } 1)$

valences secondaires :

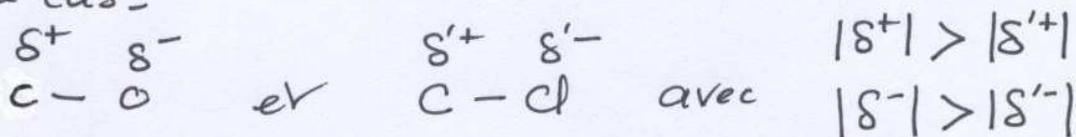
$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \\ \hline \end{array}$	(valence 3)
$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	(valence 5)
$\begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	(valence 7)

8 - En s'appuyant sur les propriétés d'électronégativité des atomes d'oxygène et de chlore, comparer les phénomènes de polarisation lorsque ces atomes sont impliqués dans une liaison simple avec un atome de carbone. Justifier.

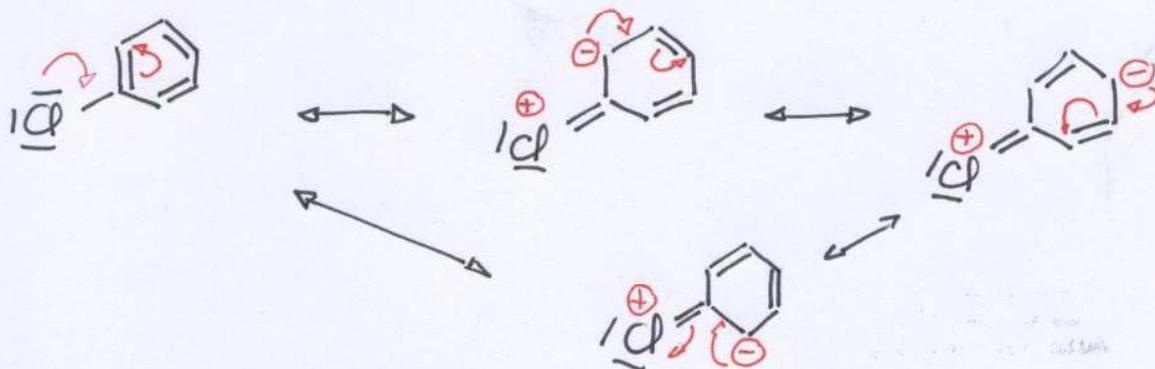
On a $\chi_{Cl} - \chi_C = 0,7 > 0,5$ (liaison polarisée)

et $\chi_O - \chi_C = 1,0 > 0,5$ (liaison polarisée)

la différence d'électronégativité est plus forte lorsque l'oxygène est impliqué: les charges partielles portées par le C et le O seront donc plus importantes que dans l'autre cas.



9 - Soient les fragments : Clc1ccccc1 et Oc1ccccc1, écrire les formes mésomères de l'un d'entre eux et préciser le nombre d'électrons impliqués dans le système π . Comparer les effets inducteurs et mésomères de ces deux fragments.



Il y a 8 électrons π dans le système.

10 - Ces deux molécules, à un niveau ou à un autre, jouent un rôle perturbateur dans le cycle reproducteur. Que pourrait-on imaginer comme propriété importante, structurale ou électronique, concernant les récepteurs biologiques perturbés par ces molécules ?

Ces deux molécules agissent à la place de l'œstradiol au niveau des récepteurs biologiques (protéine/enzyme) -

des fragments de la question 9 sont communs (ou plutôt présentent des propriétés communes) aux molécules d'œstradiol et de DDT ou de bisphénol A. On peut donc penser que c'est cette partie des molécules qui interagit avec le récepteur -

Ces interactions pourraient se faire à l'aide :

- de liaisons hydrogène
- d'interaction dipole-dipole
- d'interaction $\pi - \pi$