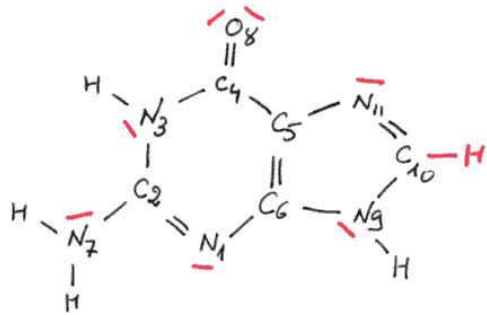


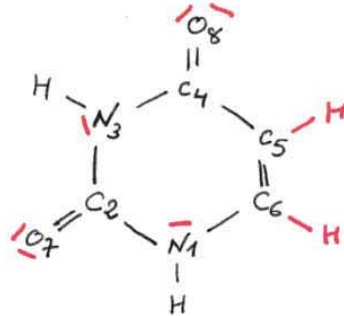
Examen de Chimie Structurale - Atomistique 2004

Filière SV1 - année

1- Formule de Lewis des bases Guanine et Uracile



Guanine

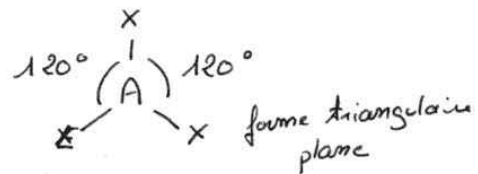
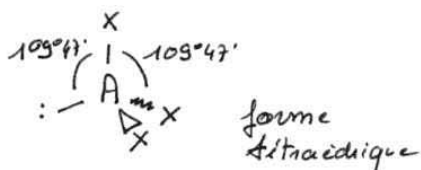


Uracile

2- Dans la base guanine, il y a deux familles différentes d'atome d'azote type VSEPR  $AX_3E$ :  $N_3, N_7$  et  $N_9$  (trois atomes et un doublet entourant l'azote)

$AX_2E$ :  $N_1$  et  $N_{11}$  (deux atomes et un doublet entourant l'azote)

Pour le type VSEPR  $AX_3E$ , on peut considérer que sa géométrie idéale est celle du grand type VSEPR  $AX_4$ : forme tétraédrique. L'atome d'azote est au centre du tétraèdre, les trois atomes et le doublet occupent les sommets du tétraèdre. Les angles  $\widehat{XAX}$  et  $\widehat{EAX}$  ont alors idéalement la valeur  $109^\circ 47'$ .



Pour le type VSEPR  $AX_2E$ , on peut considérer que sa géométrie idéale est celle du grand type VSEPR  $AX_3$ : forme triangulaire plane. L'atome d'azote est au centre du triangle, les deux atomes et le doublet occupent les sommets du triangle. Les angles  $\widehat{XAX}$  et  $\widehat{EAX}$  ont alors idéalement la valeur  $120^\circ$ .

### 3 - Hybridation des atomes de carbone et d'oxygène de la guanine

Tous les atomes de carbone sont impliqués dans des doubles liaisons. Ils possèdent donc nécessairement une orbitale p pure permettant de créer la liaison  $\pi$  dans laquelle ils sont impliqués. d'orbitale s de chacun des atomes de carbone peut donc se mélanger avec ses deux autres orbitales p pour créer des orbitales hybrides de type  $sp^2$ .

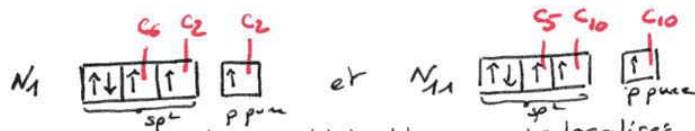
ou On peut également dire que les atomes de carbone sont de type VSEPR  $AX_3$ , qu'il y a trois directions de liaison "équivalentes" autour de chaque carbone, qu'il faut donc trois orbitales hybrides pour les représenter. Ces trois orbitales hybrides sont alors construites à partir du "mélange" d'une orbitale s et de deux orbitales p, pour créer des orbitales hybrides de type  $sp^2$ .

et de même type de raisonnement peut s'appliquer à l'atome d'oxygène

$\Rightarrow$  les atomes de carbone et l'atome d'oxygène sont hybridés  $sp^2$ .

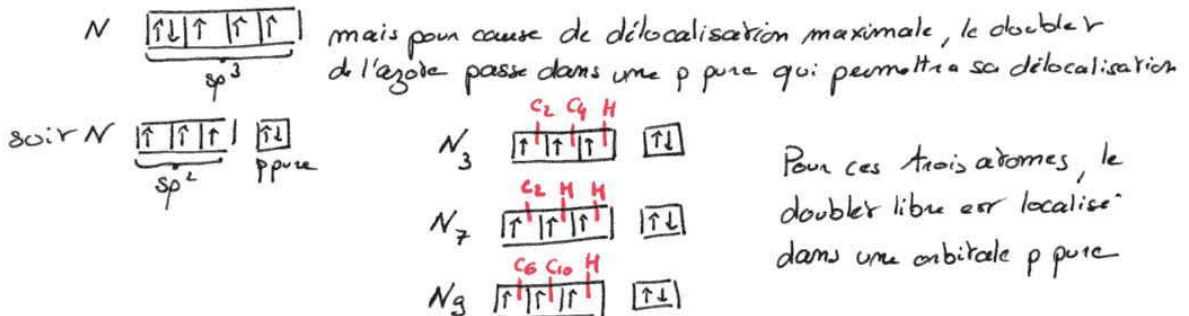
### 4 - Hybridation des atomes d'azote

\*  $N_1$  et  $N_{11}$  sont de type VSEPR  $AX_2E$ , sous type de  $AX_3$ . Ces atomes sont donc hybridés  $sp^2$ . On obtient le schéma de liaison suivant :



Pour ces deux atomes, les doublets libres sont localisés dans des orbitales de type  $sp^2$

\*  $N_3, N_7$  et  $N_9$  sont de type VSEPR  $AX_3E$ , sous type de  $AX_4$ . Ces atomes sont donc hybridés  $sp^3$ . On obtient le schéma de liaison général suivant :

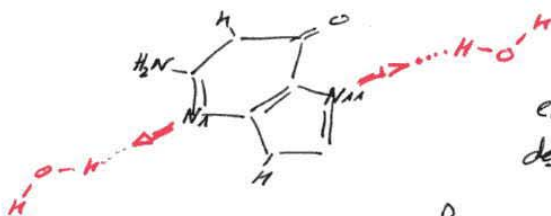


5 - Tous les atomes "lourds" sont impliqués dans le système  $\pi$  délocalisé:  
En effet, ils sont tous hybridés  $sp^2$  et proposent des électrons à la délocalisation, de plus, étant tous voisins, ils partagent leurs électrons  $\pi$  à travers des orbitales p pures de même symétrie.

Chaque atome impliqué dans une double liaison propose un électron à la délocalisation alors que chaque atome d'azote initialement hybridé  $sp^3$  et réhybridé  $sp^2$  propose 2 électrons à la délocalisation. Soit au total, on obtient ici 14 électrons.

Tous les atomes sont coplanaires. En effet, étant hybridés  $sp^2$ , ils sont tous de forme triangulaire plane, c'est-à-dire que leur environnement à chacun est plan. Les hydrogènes sont également dans le plan des atomes lourds.

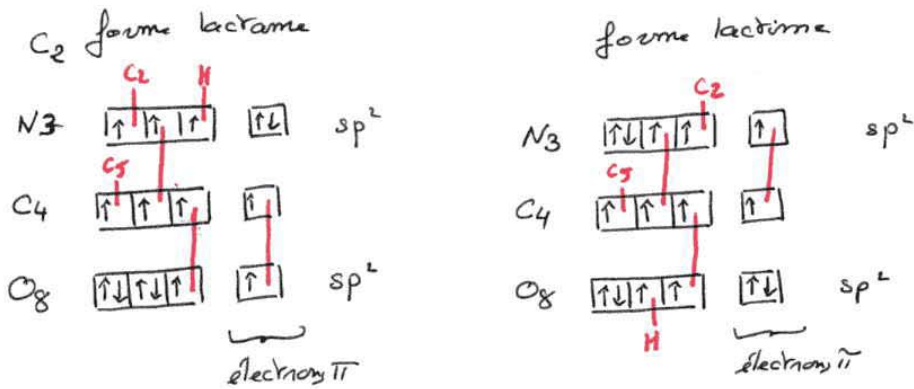
6 - des atomes d'azote de la guanine susceptibles de créer des liaisons hydrogène sont ceux dont le doublet libre n'est pas impliqué dans le système  $\pi$ : ceci est le cas pour  $N_1$  et  $N_{11}$ .



exemple de liaison hydrogène avec des molécules d'eau.

Remarque: les doublets sont dans le plan défini par les atomes (voir question 4)

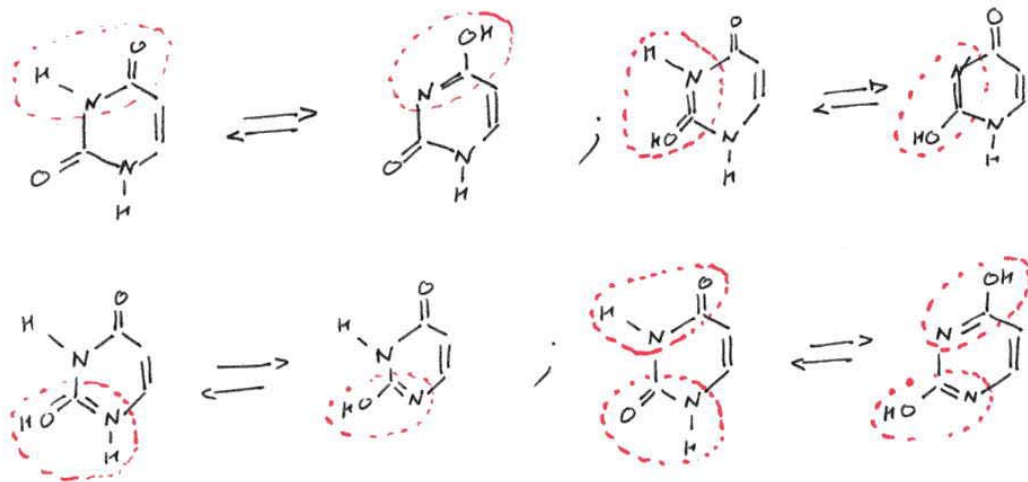
7 -



Ni N<sub>3</sub>, ni O<sub>8</sub> n'a change d'hybridation; seuls leurs modes de liaison a évolué. le nombre d'électrons π n'a pas été modifié (voir schéma ci-dessus). Dans la forme lactame, N<sub>3</sub> propose 2e<sup>-</sup> a la délocalisation et O<sub>8</sub> 1 seul; dans la forme lactime, N<sub>3</sub> propose 1e<sup>-</sup> a la délocalisation et O<sub>8</sub>, 2e<sup>-</sup>.

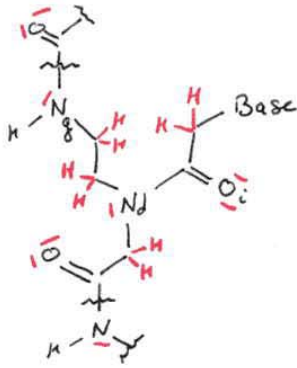
le doublet de N<sub>3</sub> appartient a une orbitale de type sp<sup>2</sup>. Pour O<sub>8</sub>, un doublet est localisé dans une orbitale sp<sup>2</sup>, l'autre dans une orbitale p pure

8 - On peut écrire trois réactions de tautomérisation pour la base uracile.



## B - Etude du squelette PNA

9 - forme de Lewis



10 - Systèmes  $\pi$

Systèmes  $\pi$  :  $N_3'CaOb$   
 $NdChO_i$   
 $N_3'Ca'Ob'$

des rotations sont empêchées autour des liaisons •  $ChNd$

- $CaN_3'$
- $Ca'N_3'$

11 - des PNA et les ADN peuvent interagir grâce à leurs bases. En effet, des liaisons hydrogènes peuvent être créées entre la base du PNA et celle de l'ADN.

Il est également possible que le PNA s'enroule autour de l'ADN comme un deuxième brin, créant ainsi une double hélice très stable.