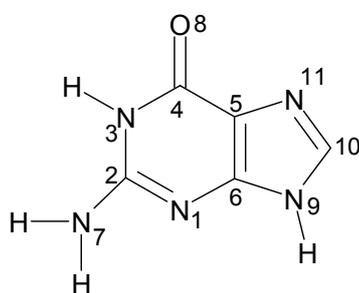


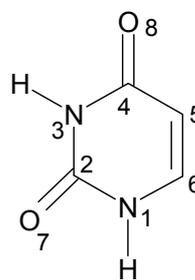
**Aucun document autorisé**

Les PNA sont des chaînes polyamides substituées par des bases puriques et pyrimidiques, dont la structure spatiale mime celle de l'ADN (voir schéma dessiné en partie B). Elles sont constituées de trois parties : le squelette, le bras et une base. Dans un premier temps, nous allons étudier les propriétés structurales de deux bases.

**A - Etude des bases nucléiques :** Nous nous intéresserons ici aux deux bases Guanine et Uracile (pour information, ces bases sont reliées au bras par l'azote N9 dans le cas de la guanine et N1 dans le cas de l'uracile, par substitution des atomes d'hydrogène).



**Guanine**



**Uracile**

1 - Compléter les formules semi-développées de ces bases afin d'obtenir des formules de Lewis complètes. Pour cela, rajouter les atomes d'hydrogène et les doublets libres manquants, si possible avec un crayon d'une autre couleur.

2 - Classer les atomes d'azote de la **guanine** en deux 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.

Pour la suite du sujet, on tiendra compte de *la délocalisation maximale possible dans toutes les molécules rencontrées* :

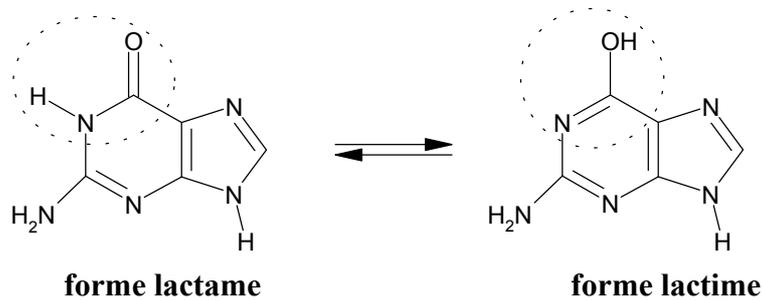
3 - Déterminer l'hybridation de chacun des atomes de carbone et de l'atome d'oxygène de la **guanine**. Justifier.

4 - Déterminer l'hybridation de chacun des atomes d'azote de la **guanine**. Justifier précisément votre réponse. Pour chacun des atomes d'azote, spécifier également dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants).

5 - Toujours concernant la **guanine**, sur quels atomes se délocalise le système  $\pi$  ? Décompter le nombre d'électrons présents dans ce système  $\pi$  délocalisé. Quels sont les atomes qui sont coplanaires ?

6 - Quels sont les atomes d'azote de la **guanine** qui sont susceptibles de créer des liaisons hydrogène avec d'autres molécules ? Justifier votre réponse à l'aide de schéma indiquant clairement la direction des doublets impliqués dans ces liaisons hydrogène.

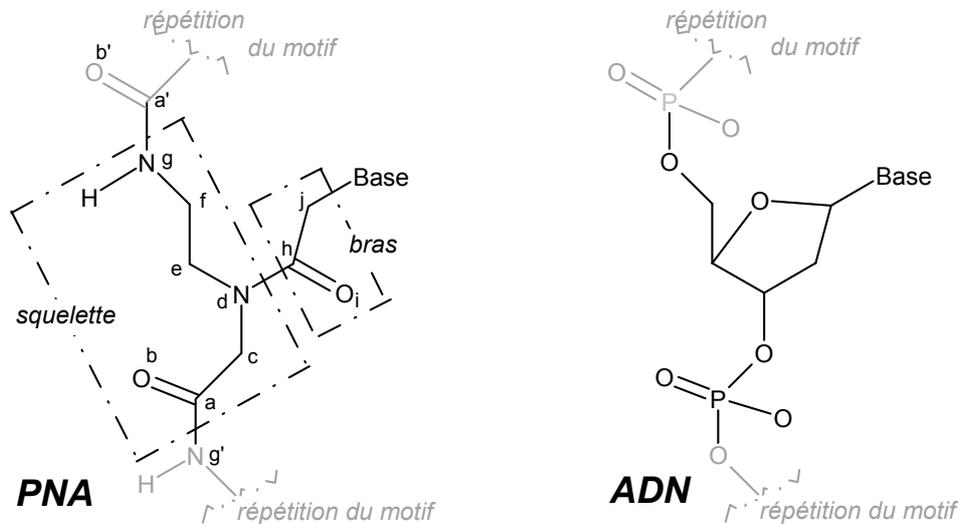
7 – La base **guanine** (forme lactame) peut subir naturellement une réaction de tautomérisation pour donner une forme appelée lactime, selon le schéma ci-dessous :



Décrire à l'aide des cases quantiques des orbitales de valence le schéma de liaison des atomes d'azote N<sub>3</sub> et d'oxygène O<sub>8</sub>. Certains atomes ont-ils changé d'hybridation ? Le nombre d'électrons π a-t-il été modifié lors de cette réaction ? Justifier vos réponses. Sous sa forme lactime, dans quelles orbitales se trouvent maintenant les doublets libres de ces trois atomes ? Justifier.

8 – Ecrire de telles réactions de tautomérisation pour la base **uracile**.

**B – Etude du squelette PNA :** ci-dessous sont représentés les enchaînements des PNA et de l'ADN. Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement au PNA



9 – Dans le cas du squelette et du bras PNA uniquement, compléter la formule semi-développée afin d'obtenir la formule de Lewis complète. Faire un schéma clair, il pourra être utilisé pour la question suivante.

10 – Indiquez sur le schéma précédent s'il existe des systèmes π dans ce squelette et quels sont les atomes qui sont impliqués. Indiquer alors autour de quelles liaisons les rotations sont empêchées.

11 - Des tests biologiques ont montré que les PNA étaient susceptibles d'interagir fortement avec des brins d'ADN (ou d'ARN). Pouvez-vous apporter une explication à ce phénomène?