

Biochimie structurale

I/ Glycogène :

- 1 - Quelle est la nature (du) ou (des) ose(s) constitutifs ?
- 2 - Décrire les différents types de liaisons osidiques rencontrées dans cette molécule
- 3 - Donner le nom et les caractéristiques spécifiques des enzymes digestives capables de dégrader le glycogène chez l'homme
- 4 - Dans quels tissus ou organes du corps humain trouve-t-on des quantités importantes de glycogène ?

II/ Le raffinose est un triholoside rencontré dans le règne végétal. Il s'agit d' α -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside.

- 1 - Ecrire la formule développée selon Haworth de ce triholoside.
- 2 - Quels sont les dérivés obtenus après méthylation et hydrolyse acide du raffinose ?
- 3 - Cet oligoside présente-t-il des propriétés réductrices ?
- 4 - quelles sont les enzymes qui peuvent dégrader ce sucre ?

II/ Par action de l'acide périodique, 100 mg d'amylose fournissent 0,0015 mmole d'acide formique. Quelle est la longueur approximative des chaînes d'amylose

IV/ 2 g d'un acide gras insaturé consomment 21,4 ml d'une solution d'iode 1 M.

- 1) Calculer la quantité d'iode consommée.
- 2) Calculer l'indice d'iode.
- 3) Calculer le nombre d'insaturation par mole d'acide gras.

Données : PM de l'acide gras = 280 g ; MA de I = 127.

V/ Exprimer en molarité les concentrations des solutions suivantes

- 1- Glucose (PM = 180 g/mol) à 36 % (p/v)
- 2- Na Cl (PM = 58,5 g/mol) à 0,9 % (p/v)
- 3- Protéine A de poids moléculaire (PM = 60 000 g/mol) d'une concentration de 48 µg /mL.

Nom :

Prénom :

N°Examen

I- Les glucides

Soit un tétraholoside composé de D-mannose, de galactose, de glucose et de D-fructose.

Interpréter les expériences suivantes réalisées sur ce tétraholoside.

- a- Il réagit avec la liqueur de FEHLING en donnant un précipité rouge brique.
- b- Sur une mole de cet oligoside, une α glucosidase libère une mole de glucose fortement lévogyre et une mole de triholoside.
- c- Ce triholoside, soumis à une oxydation par l'iode en milieu alcalin suivie d'une hydrolyse douce, donne un produit acide.
- d- On fait réagir la phénylhydrazine à chaud sur le triholoside puis on procède à une hydrolyse douce ; on identifie une glucosazone.
- e- Sur une autre mole de tétraholoside, l'action successive d'une α -glucosidase puis d'une β galactosidase libère une mole de glucose et une mole de D-galactose et un diholoside. Dédurre l'ordre d'enchaînement des quatre oses.
- f- Afin de déterminer la structure développée, on soumet celui-ci à une perméthylation suivie d'hydrolyse acide. On obtient les dérivés méthylés suivants :
 - 2, 3, 4, 6 tétra-o-méthyl - glucose
 - 2, 3, 4 tri-o-méthyl - galactose
 - 2, 3, 6 tri-o-méthyl - mannose
 - 1, 3, 6 tri-o-méthyl - fructose,

Quels renseignements apporte la perméthylation suivie d'hydrolyse acide?

D'après ces données, proposez une formule développée du tétraholoside et donnez sa nomenclature.

I- **Les lipides**

Calculez l'indice d'iode du trioléate de glycérol sachant que la masse molaire du glycérol est de 92, celle de l'acide oléique 282 et la masse atomique de l'iode est 127.

Exercice 1

Dans la composition totale des deux brins de l'ADN d'un gène, il a été dénombré 250 G et 200 T. L'ARNm transcrit à partir de ce gène comporte 150 C et 80 A.

- 1) Déduire la composition en C et A de ce gène. Justifier votre réponse.
- 2) Quelle est la composition totale de chacun des deux brins de ce gène ? Justifier.
- 3) Si 80% des paires de bases de ce gène sont dans la conformation B et 20% dans la conformation Z, quelle est la longueur de l'ADN formant ce gène ?
- 4) Sachant que 70% de la séquence de ce gène code pour une protéine P, quel est le PM de P ?

On donne : ADN₁ : un tour d'hélice contient 10 pb et fait 3,4 nm ; ADN₂ : un tour d'hélice contient 12 pb et fait 4,5 nm ; le PM moyen d'un acide aminé est 120.

Exercice 2

A- Donner l'équation de la réaction d'oxydation :

- 1- Du D-glucose par l'iode en milieu alcalin.
- 2- Du D-glucose par l'acide nitrique (HNO₃) concentré à chaud, après avoir bloqué le carbone hémiacétalique par réaction avec l'alcool méthylique (sous forme de méthylglucoside).
- 3- Du D-glucose par l'acide nitrique concentré à chaud.
- 4- Du D-fructose par l'acide nitrique concentré à chaud.

B- On donne un polyoside de poids moléculaire moyen de 100 000. L'hydrolyse acide de ce polymère aboutit à la formation de D-glucose exclusivement. La méthylation totale, suivie d'hydrolyse acide conduit à la formation de près de 100% de 2, 3, 6-o-triméthylglucopyranose et à une très faible quantité (environ 1/100 000) de 2, 3, 4, 6-o-tetraméthylglucopyranose.

L' α et la β -amylase sont sans action sur ce polyoside.

- 1) S'agit-il d'un polyoside linéaire ou ramifié ? Justifier votre réponse.
- 2) Préciser de quel composé pourrait-il s'agir et donner sa structure ?

120

Les Glucides

Le Turanose est un sucre réducteur que l'on ne rencontre pratiquement que dans les miels, il est présent en faible quantité, de 0 à 3 % suivant l'origine du miel. La quantification du Turanose dans le miel permet de définir si un miel a été additionné de sirop de sucre.

Ce dioside est insensible à l'oxydation par l'iode en milieu alcalin. Mais après réduction suivie d'hydrolyse acide puis chromatographie, on identifie un D-aldohexose, du D-sorbitol et du D-mannitol.

1) Que peut-on déduire de ces résultats ?

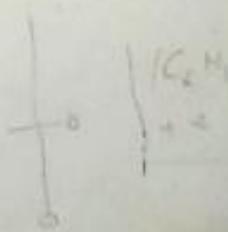
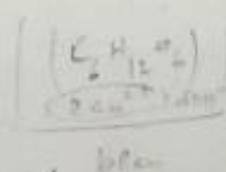
Le dioside est soumis à une perméthylation suivie d'hydrolyse acide, on obtient :

- Un ose méthylié en 1, 4 et 6
- Un ose méthylié en 2, 3, 4 et 6.

2) Quels renseignements supplémentaires apportent ces données ?

Le dioside est hydrolysé par une α glucosidase.

3) Donner la formule de ce dioside et le nom en nomenclature internationale.



Les lipides

1) Ecrire la formule et donner la classe des lipides suivants :

- a- 1-palmityl-2- linoléyl -3- stearyl -glycérol
- b- l'acide phosphatidique

4

Les Glucides

I- Du β méthyl-D- fructofuranoside a été fraîchement préparé. Ecrire sa formule. Après hydrolyse acide et au bout d'un certain temps, il apparait dans le milieu, entre autres composés, du β -D-fructopyranose, pourquoi? Donner les formules des différents produits obtenus.

II- La perméthylation suivie d'hydrolyse acide d'un diholoside réducteur donne, après chromatographie, deux tâches différentes.

L'une correspond à un dérivé 2, 3, 4 triméthyl D-hexose,

L'autre correspond à un dérivé 2, 3, 4 triméthyl D-pentose.

1- Déterminer la nature des cycles de ces oses. Justifier.

Le pentose, par synthèse de Kiliani-Fischer, ne provient pas de du D- thréose mais du D- érythrose.

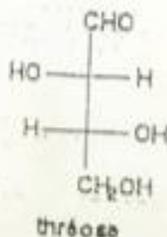
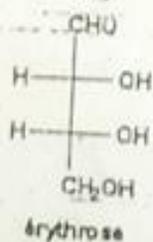
Ce même pentose conduit par la même synthèse à deux D-hexoses dont aucun n'est le glucose ni la mannose.

2- Déterminer le pentose. Justifiez.

L'oxydation par Fehling en milieu alcalin de ce diholoside suivie d'hydrolyse acide, libère l'acide D- gluconique.

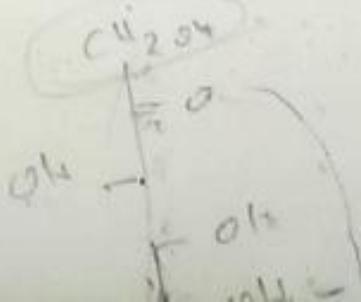
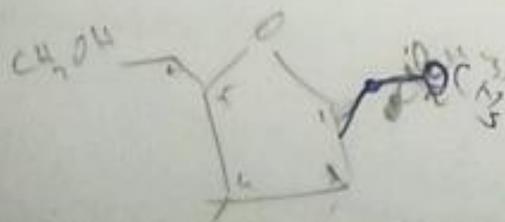
3- Donner la formule et la nomenclature scientifique de ce diholoside sachant que les α osidases ne l'hydrolysent pas.

Rappel



Les Lipides

1- Quelle est la formule développée et le nom d'un triglycéride homogène du glycérol avec un acide gras saturé. L'indice de saponification de cet acide gras saturé est de $I_s = 218,72$ (PM KOH = 56).



3- La réduction de ce diholoside suivie d'hydrolyse acide, ne libère que du galactitol. Donner la formule et le nom scientifique de ce diholoside sachant que les β osidases ne l'hydrolysent pas.

Lipides :

Donner la structure et l'indice d'iode (PM d'I₂ = 254) des acides gras suivants :

Acide stéarique (PM 284)

Acide oléique (PM 282)

Acide linoléique (PM 280)

EXAMEN DE BIOCHIMIE STRUCTURALE

Nom :

Prénom :

Les glucides

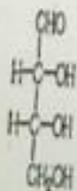
Un diholoside réducteur donne, après perméthylation suivie d'hydrolyse acide et chromatographie, deux taches différentes :

L'une correspond à un dérivé 2, 3, 5 tri-méthyl -pentose,
L'autre correspond à un dérivé 2, 3, 4 tri-méthyl D-hexose.

1- Interpréter ces résultats. Justifiez

La pentose provient du D- Erythrose par synthèse de Kiliani-Fischer. Ce même pentose conduit par la même synthèse au D-glucose et au D-mannose.

2- Déterminer le pentose. Justifiez.



D-Erythrose

Exercice 2

L'étude d'un pentapeptide P donne les résultats suivants :

- a) L'hydrolyse acide totale (HAT) de P donne la composition suivante : Ala, Arg, Cys, Lys, Gly.
- b) L'action du phénylthiocyanate (PITC) sur le pentapeptide donne le PTH-Gly.
- c) L'action de la trypsine donne un tripeptide et un dipeptide. Le tripeptide contient un acide aminé dépourvu de centre chiral. Le dipeptide contient un acide aminé responsable de l'établissement des ponts disulfures au sein des protéines.

1) Comment est réalisée l'hydrolyse acide totale (HAT) d'un peptide et dans quel but ?
 on prépare un solution (HAT) et on ajoute un peptide
 on laisse th. dans pour hydrolyser et dégrader les
 liaisons covalentes peptidique

2) Citer deux des inconvénients de cette hydrolyse acide.
 - transformation de amino acids into Aspartic Gly acid Asp
 - Amide cleavage
 - détruite certaines liaisons Amides Amines

3) Quels sont les acides aminés :
 - aromatiques : Tyrosine, Phénylalanine, Tryptophane
 - basiques : Lysine, Arginine, Histidine

4) A partir des expériences précédentes, déterminer la ou les séquences possibles de P. Justifier votre réponse à chaque étape de votre raisonnement.

Handwritten notes and diagrams for question 4:

PTC (Phenylthiocyanate) détache Gly. Joint NH₂

Trypsine détache entre Arg / Lys

Ala, Ma, Arg

Gly = Non chiral

Chemical structures showing the attachment of a phenylthiocarbonyl group to the N-terminus of a peptide chain.

5) On avait omis de préciser que l'hydrolyse acide du tripeptide obtenu en c) a libéré, entre autre, une Arg. Quelle précision apporte ce résultat concernant la séquence de P ? Justifier la réponse.