

N° d'anonymat :

L1 : UE Biomolécules A - Examen de Biochimie

Durée : 1 heure 30

Mardi 19 Janvier 2010

Seules les calculatrices réglementaires sont autorisées

Cocher les bonnes réponses ou répondre en dessous du texte de la question

1- Citer les deux plus importantes utilisations de bioconversion enzymatique dans l'industrie.

2- Donner deux utilisations de l'amidon ou de ses dérivés dans l'industrie agro-alimentaire.

3- Ecrire la formule du β -L-tagatofuranose dans les représentations de Tollens et de Haworth, sachant que le tagatose est l'épimère en C-4 du fructose.

4- L'analyse par chromatographie sur couche mince des produits de l'hydrolyse d'un diholoside naturel par une α -D-glucopyranosidase ne donne qu'une seule tache, qui n'est pas celle du diholoside de départ. De quel(s) diholoside(s) peut-il s'agir ?

saccharose

maltose

isomaltose

cellobiose

lactose

Justifier la(les) réponse(s). *NB : Les formules ne sont pas demandées*

5- Parmi les propositions suivantes, cocher celles qui caractérisent la cellulose et/ou le glycogène :

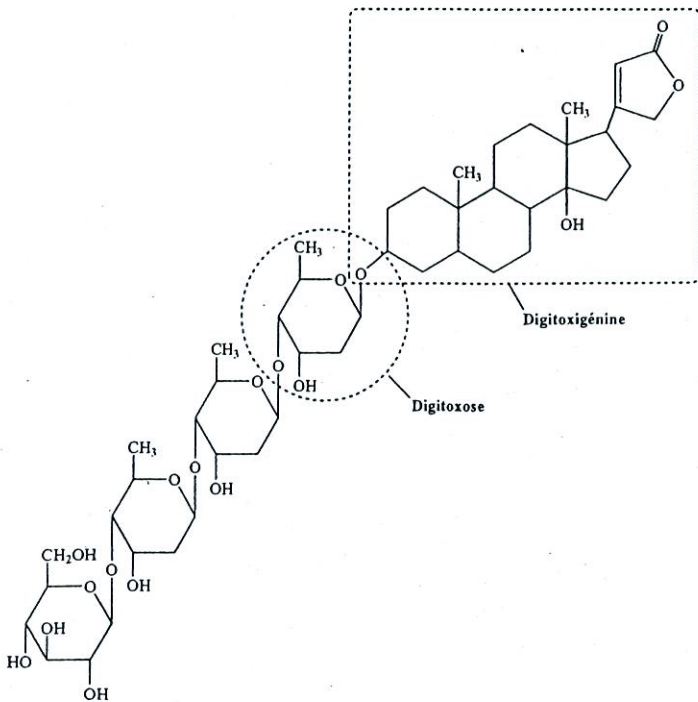
cellulose

- fibres
- hélices
- homopolyoside
- hétéropolyoside
- polyoside de structure
- polyoside de réserve
- linéaire
- ramifié
- liaisons α (1 \rightarrow 4)
- liaison β (1 \rightarrow 4)
- liaisons α (1 \rightarrow 6)
- liaison β (1 \rightarrow 6)

glycogène

- fibres
- hélices
- homopolyoside
- hétéropolyoside
- polyoside de structure
- polyoside de réserve
- linéaire
- ramifié
- liaisons α (1 \rightarrow 4)
- liaison β (1 \rightarrow 4)
- liaisons α (1 \rightarrow 6)
- liaison β (1 \rightarrow 6)

6- La digitaline est utilisée comme stimulant cardiaque. Son précurseur est isolé d'une plante, la digitale pourprée et possède la structure représentée ci-dessous.



a) Cette molécule est :

- un hétéropolyside VRAI FAUX
- un O-hétéroside VRAI FAUX

Justifier :

b) A quelle autre molécule ressemble la digitoxigénine ?

c) Le précurseur de la digitaline contient également :

- du glucose VRAI FAUX
- du galactose VRAI FAUX
- des pentoses VRAI FAUX
- des di-désoxyhexoses VRAI FAUX
- des 2,6-di-désoxyoses VRAI FAUX
- des 3,6-di-désoxyoses VRAI FAUX

Justifier en annotant la structure ci-contre.

d) Le précurseur de la digitaline peut être hydrolysé par une β -D-glucosidase. VRAI FAUX

Si la proposition est juste, indiquez sur la figure le(s) site(s) d'action de l'osidase.

e) Il possède une extrémité réductrice : VRAI FAUX

Justifier :

f) Il contient trois molécules de digitoxose. S'agit-il d'une molécule dérivée d'un aldose ou d'un cétose ?

A quelle série appartient ce dérivé d'ose ?

De quel anomère s'agit-il ?

7- L'action du diiode en milieu alcalin sur un diholoside inconnu A fournit le composé B. On obtient par hydrolyse acide de B de l'acide D-gluconique et un hexose.

a) Quel est le rôle joué par le diiode ?

b) Que s'est-il passé lors de l'hydrolyse acide ?

c) Que peut-on en déduire sur la structure du diholoside A ?

Le diholoside A est soumis à l'action de ICH_3/NaH puis à une hydrolyse acide par $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu d'hydrolyse contient du 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-galactose et un 3,4,6-tri-O-méthyl-hexose.

d) Quel est le nom de l'ose tri-O-méthylé ?

e) L'hydrolyse enzymatique du diholoside n'est possible qu'en présence d'une β -osidase. Laquelle ?

f) Donner les formules cycliques des composés suivants :

2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-galactose	3,4,6-tri-O-méthyl-hexose	Diholoside <u>A</u>

g) Nommer le diholoside A dans la nomenclature internationale.

8- Un ester de cholestérol est plus hydrophile que le cholestérol. VRAI FAUX

9- Cocher les propositions justes :

- la sphingomyéline est un glycérophospholipide
- Les lipides sont insolubles dans les solvants organiques
- Les acides gras sont des molécules amphiphiles
- La solubilité d'un acide gras diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne
- Pour un même nombre d'atomes de carbone, l'insaturation de la chaîne carbonée diminue le point de fusion

10- Un phospholipide

- est une molécule amphiphile VRAI FAUX
- est une molécule qui est nécessairement électriquement neutre à pH 7 VRAI FAUX
- peut être partiellement hydrolysé en un diester du glycérol VRAI FAUX
- forme spontanément, avec d'autres phospholipides, des micelles en présence d'eau VRAI FAUX
- participe à la constitution d'une membrane VRAI FAUX

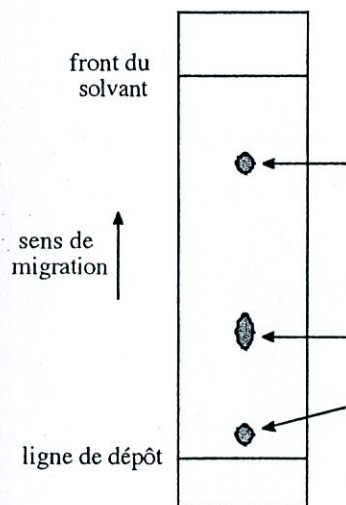
11- Cocher les propositions justes :

- Les micelles d'acides gras sont ionisées à pH 7
- Les micelles sont formées par les acides gras à forte concentration en milieu aqueux
- La CMC correspond à la concentration en molécules en dessous de laquelle elles s'organisent en micelles
- Les micelles formées présentent une couronne polaire

12- A l'aide d'un solvant hexane-éther-acide acétique (70/30/1), on sépare par chromatographie sur couche mince, sur une plaque de gel de silice, un mélange de lipides renfermant les composés suivants : monoacylglycérols (MAG), diacylglycérols (DAG) et triacylglycérols (TAG).

a) Donner le principe de cette méthode de séparation.

b) Légènder le schéma du chromatogramme obtenu et calculer la référence frontale de chacun des composés. Justifier l'ordre de migration des composés (formules chimiques souhaitées).



13- Vous répondrez à cette question sur la copie

Afin de caractériser un acide gras naturel, on a déterminé son indice d'acide : 220,5 et son indice d'iode : 101.

a) Donner la définition de ces indices. Quelles informations en déduit-on ? Faire les applications numériques.

NB : $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{I}_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$

b) Par oxydation avec du KMnO_4 concentré, on obtient un monoacide A et un diacide B. Ces composés sont saturés et linéaires. Il faut 8 mL de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour neutraliser 376 mg de B. Donner la formule brute de B et en déduire la formule semi-développée de l'acide gras de départ.

c) Quel volume de NaOH 1 mol.L^{-1} serait nécessaire pour neutraliser 650 mg de A ?

N° d'anonymat :

L1 : UE Biomolécules A - Examen de Biochimie**Durée : 1 heure 30****Mardi 15 Juin 2010****Seules les calculatrices réglementaires sont autorisées*****Cocher les bonnes réponses ou répondre en dessous du texte de la question***

1- Citer deux exemples de production, par biologie moléculaire, de protéines recombinantes.

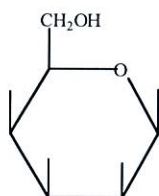
2- Les enzymes servent dans de nombreuses applications industrielles. Donner deux propriétés caractéristiques des enzymes qui justifient leur utilisation.

3- Cocher la case si les composés suivants sont des oses :



4- a- Ecrire la formule du composé A en représentation de Tollens.

composé A



b- Cocher la case qui correspond au nom de l'ose :

 altrose, épimère en C-3 du mannose

 talose, épimère en C-4 du mannose

 allose, épimère en C-3 du glucose

c- Nommer le composé A dans la nomenclature officielle :

5- Les aldoses peuvent être oxydés en acides aldoniques par le diiode en milieu alcalin selon la méthode de Willstätter et Schüdel. Cette méthode est utilisée pour déterminer la concentration d'une solution de D-glucose.

a- Dans un erlenmeyer, on introduit 25 mL d'une solution de diiode $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, puis 0,9 mL de la solution de glucose et 2 mL de $\text{NaOH } 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Ecrire les réactions chimiques.

b- Après 15 min à l'obscurité, on acidifie la solution par 3 mL d'acide sulfurique 3 mol.L⁻¹. Qu'observe-t-on ?

c- Ensuite, on titre le diiode restant par du thiosulfate dont on a déterminé précisément la concentration. Pour ce titrage, il faut ajouter $V_E = 13$ mL de thiosulfate 0,052 mol.L⁻¹. Parallèlement, on réalise un témoin en remplaçant la solution de glucose par de l'eau. On ajoute alors $V_T = 24$ mL de thiosulfate pour titrer le diiode. Ecrire la réaction entre le diiode et le thiosulfate.

d- Calculer la concentration de la solution de glucose. Rendre le résultat en g.L⁻¹.

6- Le lactose

a- Quelle est l'origine du lactose ?

b- Quel est son nom dans la nomenclature officielle ?

c- Ecrire la formule linéaire de chacune des molécules constituant le lactose, puis la structure du lactose.

d- Le lactose est-il réducteur ? Justifier.

7- Le glycogène

- C'est un hétéropolyoside car il est formé de chaînes linéaires constituées d'unités de D-glucose liées par des liaisons α (1-4) avec des branchements en α (1-6) : Vrai Faux
- Il possède autant d'extrémités réductrices que de branchements : Vrai Faux
- Il possède la même structure que l'amylopectine, mais il est beaucoup plus ramifié : Vrai Faux
- Après perméthylation suivie d'hydrolyse acide, il donne
 - du 2,3,4,6-tétra-*O*-méthyl-D-glucose : Vrai Faux
 - du 2,3-di-*O*-méthyl-D-glucose : Vrai Faux
 - du 2,3,4-tri-*O*-méthyl-D-glucose : Vrai Faux
 - du 1,2,3,6-tétra-*O*-méthyl-D-glucose : Vrai Faux

- 8- L'acide arachidonique est l'acide tout *cis*-5,8,11,14-eicosatétraénoïque. Parmi les propositions suivantes, cocher les réponses exactes :
- Il possède 20 atomes de carbone
 - C'est un acide gras insaturé
 - Il possède quatre doubles liaisons conjuguées
 - Il fait partie de la série oméga-3

9- Quelles caractéristiques structurales des acides gras peuvent être reliées à leur point de fusion ?

10- Quelles sont les différences entre une micelle et un liposome ?

11- Ecrire la structure chimique des produits formés par action d'une phospholipase A1 sur le 1-lauroyl-2-linoléoyl-*sn*-glycéro-3-phosphosérine.

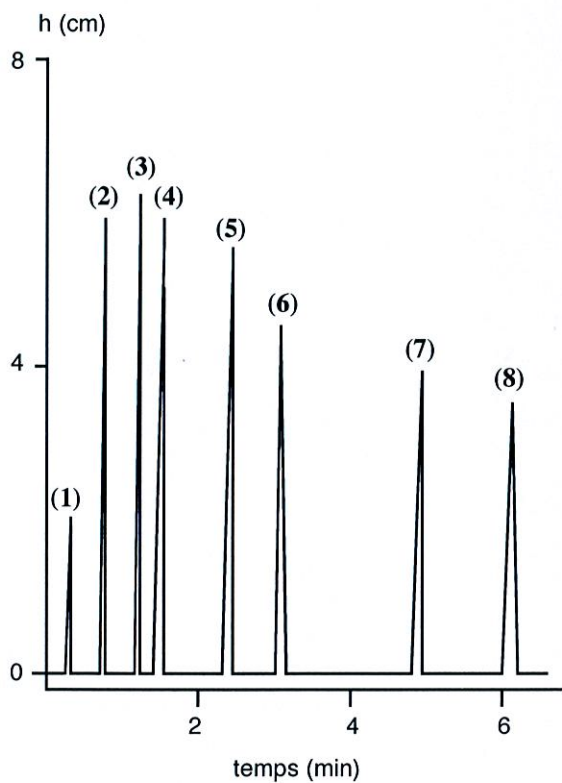
12- a- On sépare un mélange témoin d'esters d'acides monocarboxyliques à une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de silicone imprégnée d'acide phosphorique. La température est de 165°C , le gaz vecteur utilisé est l'azote. Donner le principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Le mélange témoin est constitué des esters d'acides suivants : acide acétique (C_2), acide butyrique (C_4), acide isobutyrique ($isoC_4$), acide caproïque (C_6), acide isocaproïque ($isoC_6$), acide propionique (C_3), acide valérique (C_5), acide isovalérique ($isoC_5$),

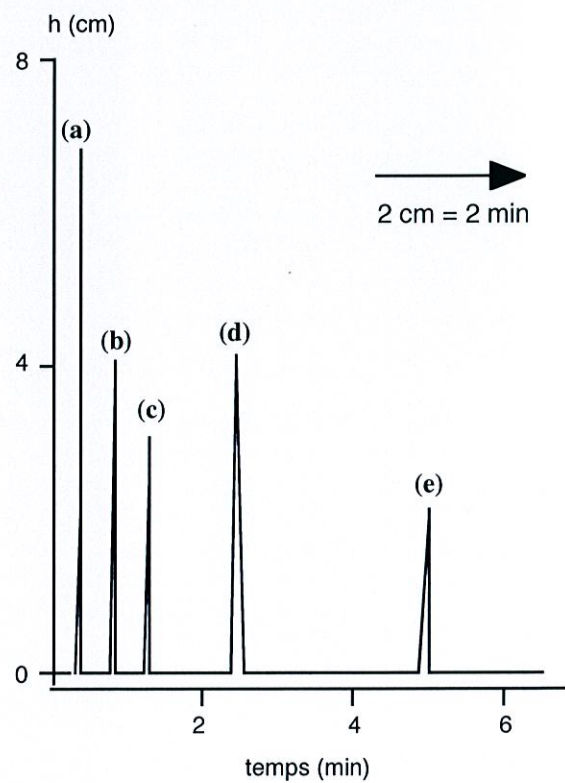
b- Sachant que le caractère hydrophobe croissant détermine l'ordre de sortie des acides gras et qu'un composé non ramifié sort avant son homologue ramifié, compléter le tableau ci-contre en :

- attribuant à chaque pic du chromatogramme du mélange témoin l'acide correspondant.
- déterminant le temps de rétention (t_R) et la hauteur du pic de chaque acide (h).

Pic	Acide	t_R (min)	h (cm)
(1)			
(2)			
(3)			
(4)			
(5)			
(6)			
(7)			
(8)			



Chromatogramme du mélange témoin



Chromatogramme du lisier

c- Le second chromatogramme correspond à un mélange d'acides obtenus lors d'une fermentation anaérobie de lisier. Indiquer, dans le tableau ci-contre, quels sont les acides présents dans ce milieu de fermentation.

d- Quelle est la concentration du composé (d) dans le lisier ?

NB : On admettra que, dans cette expérience, la concentration en acide est proportionnelle à la hauteur des pics.

Pic	Acide
(a)	
(b)	
(c)	
(d)	
(e)	

13- Répondre à cette question sur la copie

<p>Soit le composé A :</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CO-O-CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CH}_3 \end{array} $	<p>a- A quelle classe de lipides appartient ce composé ? Le nommer. b- Calculer son indice de saponification. c- Quel est son indice d'iode ? NB : $M(A) = 806 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(KOH) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(I_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$</p>
--	---

- Sujet d'examen de Biomolécules-B - Cours/TD/TP - 21/01/10 -
- Calculatrices non programmables autorisées -

QCM

- A rendre sur la fiche séparée (grille de réponse 40 questions). Ne répondez pas sur l'énoncé.
- Pour que la réponse soit prise en compte lors de la correction automatique, la case doit être pleinement noircie et non pas seulement cochée comme celles-ci :

Barème : Le point d'une question n'est accordé que si la/les réponse(s) juste(s) a/ont (toutes) été cochée(s).

Les questions 2, 3, 8, 11, 14, 17, 20, 28, 29 de ce QCM ont un coefficient double des autres (0,5 point/question ou 1 point/question).

Questionnaire A

1- Cocher la lettre inscrite sur votre questionnaire :

A B C D E

2- Quel est le pH d'une solution contenant 50% d'aspartate disodique ? (pKa : 2,1 ; 9,8 ; 3,9)

A 9.8 B 6.85 C 3.9 D 10 E 2.1

3- Quel est le pH d'une solution d'acide aspartique dont 80% des molécules sont sous forme Asp²⁻ ? (pKa : 2,1 ; 9,8 ; 3,9) :

A 10.1 B 6.85 C 2.1 D 10 C 10.4

4- Calculez le volume expérimental de soude (2.5 mole.L⁻¹) nécessaire pour passer de 100% d'acide aspartique à 100% d'aspartate disodique. On donne:

-le volume expérimental 5 mL

-la concentration de l'acide aminé 1 mole.L⁻¹.

A- 1 mL B - 0,01 L C - 0,05 L D- 10 mL E- 2 mL

5- Déterminez la ou les proposition(s) exacte(s).

La serine est un acide aminé

A- acide B - hydrophile C - hydroxylé D - hydrophobe E-aromatique

6- Déterminez la ou les proposition(s) exacte(s).

La phénylalanine est un acide aminé

A -acide B - hydrophile C - basique D - hydrophobe E - aromatique

8,9 mg d'alanine (pKa 2,3 et 9,7) sont dilués dans 5 ml d'eau.

7- Donnez la concentration (en mol.L⁻¹) de cette solution:

A- 20 mmole.L⁻¹ B- 200 mmole.L⁻¹ C - 10 mmole.L⁻¹ D- 2 mole.L⁻¹ E- 2 mmole.L⁻¹

8- Donnez le pH de cette solution.

A - pH = 5 B - pH = 6 C - pH = 9,7 D- pH = 6,5 E- pH = 7

9-Donnez le pH de cette même solution après l'ajout de 1 mL d'HCl 1M.

A - pH = 5 B - pH = 9,7 C - pH = 2,3 D - pH = 3 E - pH = 6

10- Qu'obtient-t-on après l'action de la trypsine sur le peptide suivant : Thr-Met-Tyr-Lys-Gly-Pro

- A Thr-Met-Tyr-Lys-Gly-Pro
- B Thr + Met-Tyr-Lys-Gly-Pro
- C Thr-Met + Tyr-Lys-Gly-Pro
- D Thr-Met-Tyr + Lys-Gly-Pro
- E Thr-Met-Tyr-Lys + Gly-Pro

11- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s) concernant le glutathion :

- A Le glutathion est un acide aminé rare (le 21^{ème})
- B Le glutathion est un agent réducteur
- C Le glutathion est un peptide qui possède un résidu cystéinyl
- D Le glutathion est un peptide cyclique
- E Deux acides aminés du glutathion sont liés par une liaison isopeptidique

12- Cochez la(es) proposition(s) exacte(s)

L'hydrolyse acide d'un peptide P libère de la Lysine, de la Glycine et de la Valine en quantité équimolaire

L'action de la chymotrypsine sur ce peptide libère deux dipeptides

L'action du DNFB sur le peptide P libère DNP-Gly

L'action de la carboxypeptidase B sur ce tétrapeptide libère un acide aminé

Quelle est la séquence de ce peptide :

- A Lys-Val-Trp-Gly
- B Lys-Trp-Val-Gly
- C Gly-Phe-Val-Lys
- D Gly-Trp-Val-Lys
- E Val-Phe-Lys-Gly

Problème - Les questions 13 à 16 sont liées à l'énoncé de ce problème

A l'aide des informations suivantes sur la protéine P23 :

Longueur de la séquence : 312 acides aminés

Masse moléculaire : 32995,50 Da

Coefficient d'extinction molaire à 280 nm (1cm) : 26740 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Point isoélectrique théorique : 6,22

Séquence :

MNKIIILIALSLFSSSIWAGTSAHALSQQGYTQTRYPIVLVHGLFGFDLAGMDYFHGIPQSLTRDGAQVYVAQVVSATNSSER
RGEQLLAQVESLLAVTGAKKVNLIHSHGGPTIRYVASVRPDLVASVTSIGGVHKGSAVADLVRGVIPSGSVSEQVAVGLTQGLV
ALIDLLSGGKAHPQDPLASLAALTTEGSLKFNQYYPEGVPTSACGEGAYQVNGVRYYSWSGAATVTNILDPSDVAMGLIGLVFN
EPNDGLVATCSTHLGKIVRDDYRMNHLDEINGLLGIHSLFETDPVTLYRQHANRLKQAGL

13- Donnez la valeur de l'absorbance lue à 280 nm lors d'un dosage spectrophotométrique d'une solution à 1mg/ml de P23 (longueur de la cuve = 1 cm).

- A 1,6
- B 0,16
- C 0,016
- D 0,32
- E 0,81

14- Calculez la masse de protéine qu'il faut dissoudre dans 100ml de tampon pour obtenir une solution à 10 μmole.L⁻¹ de P23 .

- A 32,99 mole
- B 19 mg
- C 198 mg
- D 19 mmole
- E 32,99 mg

15- Quel sera le comportement de cette protéine si elle est mise au contact d'une résine échangeuse d'anions dans un tampon de pH égale à 8,5 ?

- A On ne peut pas le prédire
- B Elle sera retenue
- C Elle ne sera pas retenue
- D Une partie de la protéine sera retenue, l'autre ne sera pas retenue
- E Elle sera dénaturée et ne pourra donc pas se fixer à la résine

16- Que libère l'action de la carboxypeptidase A sur la protéine P23 ?

- A De la méthionine
- B Un dipeptide
- C De la leucine
- D Rien
- E Deux protéines

17- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s).

- A La solubilité d'une protéine en milieu aqueux dépend de sa séquence en acide aminé
- B La solubilité d'une protéine en milieu aqueux dépend du pH du milieu et de son point isoélectrique
- C La dénaturation d'une protéine correspond à la rupture des liaisons intramoléculaires qui stabilisaient sa structure tertiaire
- D La dénaturation d'une protéine correspond à la rupture des liaisons peptidiques
- E Une dénaturation est un phénomène toujours irréversible

18- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s).

- A l'hélice α est une structure tertiaire des protéines
- B l'association d'un brin β et d'une hélice α se nomme un feuillet β
- C la structure tertiaire d'une protéine dépend de sa séquence primaire
- D il n'y a que les ponts di-sulfures intra-chaîne qui sont impliqués dans l'acquisition de la structure tertiaire d'une protéine
- E il n'y a que les ponts di-sulfures intra-chaîne qui sont impliqués dans l'acquisition de la structure quaternaire d'une protéine

19- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s) :

- A on utilise comme support d'électrophorèse des protéines un gel d'agarose
- B on utilise comme support d'électrophorèse des protéines un gel de polyacrylamide
- C la séparation des protéines dans un gel SDS-PAGE se fait sur le critère de la taille
- D Lors d'une électrophorèse SDS-PAGE de protéines, l'ensemble des protéines migre vers la cathode
- E Lors d'une électrophorèse SDS-PAGE de protéines, l'ensemble des protéines migre vers l'anode

20- La carboxyméthyl-cellulose (CM-cellulose) est un support échangeur de cations. Elle est obtenue en substituant la cellulose par des groupements carboxyméthyles ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$).

Quelle est la proportion de groupements carboxyméthyles chargés négativement à pH 9.

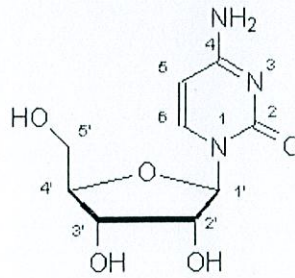
- A 1,19 % de groupement chargé
- B 1,09 % de groupement chargé
- C 98 % de groupement chargé
- D 99,89 % de groupement chargé
- E 99,99 % de groupement chargé

21- Lors d'une électrophorèse d'ADN réalisé en gel d'agarose dans un tampon basique, les fragments :

- A sont séparés en fonction de leur masse
- B sont séparés en fonction de leur charge
- C migrent tous vers l'anode
- D sont séparés en fonction de leur forme
- E migrent tous vers la cathode

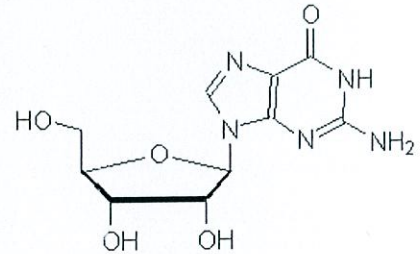
22- Cette molécule est :

- A un nucléoside
- B acide aminé
- C une base purique
- D un phosphodiester
- E un nucléotide



23- Cette molécule est:

- A la phénylalanine
- B un acide aminé
- C un nucléoside
- D un nucléotide
- E une base



24- Cochez les propositions exactes parmi les 5 phrases suivantes :

- A La transcription précède la traduction dans le processus de synthèse des protéines
- B Le code génétique est lu sous forme de codon
- C la stabilité de la double hélice est assurée par des interactions covalentes facilement déplacées par une élévation de la température
- D dans la double hélice d'ADN les bases A et G sont toujours présentes dans les mêmes proportions
- E L'épissage est une étape de la traduction

25- Cochez les propositions exactes :

- A Les bases puriques sont constituées de deux cycles
- B L'Adénine est une base pyrimidique
- C La cytosine est une base pyrimidique
- D La Thymine est une base pyrimidique
- E L'Uracile est une base purique

26- Si on ajoute 3 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution tampon obtenue en mélangeant 100mL de CH_3COOH à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et 400mL de CH_3COONa à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, quel est le pH final du mélange ? Donnée : $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,75$

- A : 2,4 B : 4,2 C : 4,7 D : 4,8 E : 5,3

27- On mélange des volumes identiques d'une solution de chlorure de potassium KCl à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Que vaut la force ionique de la solution finale ?

- A : 0,35M B : 0,50M C : 0,60M D : 0,70M E : 1,4M

28- Quel est le pH d'une solution d'acide formique HCOOH de concentration initiale égale à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$? Donnée : $\text{pKa}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)=3,8$

- A : 1,5 B : 2,3 C : 2,7 D : 2,8 E : 4,2

29- Quel volume d'eau faut-il ajouter à 5mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour préparer une solution à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?

- A : 120mL B : 245mL C : 250mL D : 495mL E : 500mL

30- Parmi les composés suivants, lesquels sont solubles dans l'eau ?

- A : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ B : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ C : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ D : C_8H_{18} E : CH_3NH_2

31- Cochez la(es) réponse(s) juste(s).

Les enzymes peuvent être :

- A- des glucides
- B- des lipides
- C- des acides aminés
- D- des acides nucléiques
- E- des médicaments

32- Le terme « enzyme » a été utilisé pour la première fois :

- A- au début du XVI^e siècle
- B- à la fin du XVII^e siècle
- C- au début du XVIII^e siècle
- D- à la fin du XIX^e siècle
- E- au début du XX^e siècle

BCH 1002 C

Sujet d'examen de Biomolécules-B - Cours/TD/TP - Session de juin 2010
- Calculatrices non-programmables autorisées -

QCM (20 points)

- A rendre sur la fiche séparée (grille de réponse aux 40 questions). Ne répondez pas sur l'énoncé.

- Pour que la réponse soit prise en compte lors de la correction automatique, la case doit être pleinement noircie ■ et non pas seulement cochée comme celle-ci: □

- Le point d'une question n'est accordé que si la(s) réponse(s) juste(s) alont (toutes) été cochée(s).

Indiquez votre nom et votre prénom sur la grille, codez votre numéro d'étudiant et notez votre numéro d'étudiant en chiffre dans le cadre réservé à cet effet.

Questionnaire D

1- Cochez la lettre inscrite sur votre questionnaire

A B C D E

2- Combien de fonction(s) ionisable(s) possède la sérine ?

A Aucune B 1 C 2 D 3 E 4

3- Quels acides aminés absorbent dans l'UV ?

A Aucun B la phénylalanine C la tyrosine D l'histidine E la proline

4- Cochez l'(es) affirmation(s) juste(s) :

A La ninhydrine est utilisée pour révéler les acides aminés
B Le pHi de l'acide glutamique est inférieur à celui de la lysine
C La valeur du pHi d'un acide aminé dépend du pH du tampon dans lequel il est en solution
D Le tryptophane est un acide aminé aromatique
E La sélénocystéine est un acide aminé rare

Dans la figure ci-dessous les acides aminés entrant dans la composition des protéines sont regroupés en classes (de a à i), à quoi correspondent ces classes ?

5- La classe a correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A Très polaire
- B De très petite taille
- C Chargés négativement
- D Chargés positivement
- E Non-polaires

6- La classe b correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A hydroxylées
- B aminées
- C soufrées
- D aromatiques
- E Non-polaires

7- La classe c correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A aromatiques
- B aliphatiques
- C Chargés négativement
- D Chargés positivement
- E amidés

8- La classe d correspond aux acides aminés à chaîne latérale

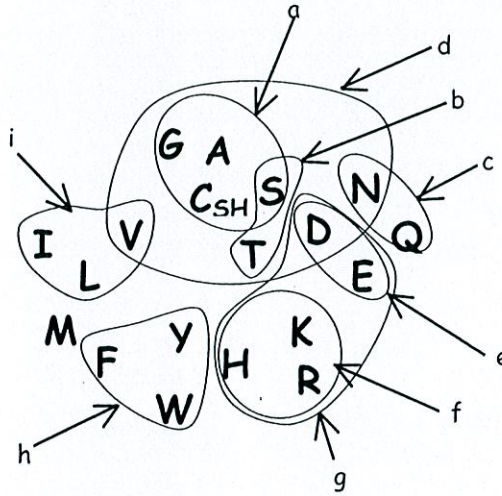
- A aromatiques
- B aliphatiques
- C De petite taille
- D De grande taille
- E chargés

9- La classe e correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A aromatiques
- B aliphatiques
- C Chargés négativement
- D Chargés positivement
- E amidés

10- La classe f correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A aromatiques
- B aliphatiques
- C Chargés négativement
- D Chargés positivement
- E amidés



11- La classe g correspond aux acides aminés à chaîne latérale

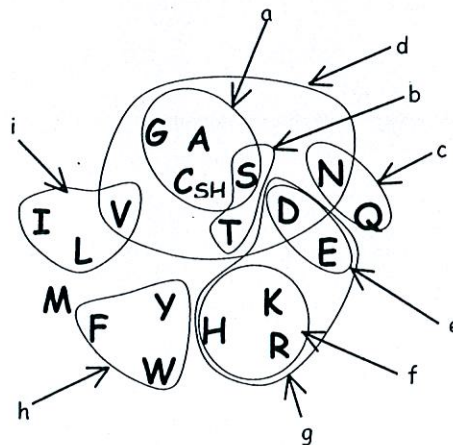
- A- aromatiques
- B- aliphatiques
- C- Chargés négativement
- D- Chargés positivement
- E- amidés

12- La classe h correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A- aromatiques
- B- aliphatiques
- C- Chargés négativement
- D- Chargés positivement
- E- amidés

13- La classe i correspond aux acides aminés à chaîne latérale

- A- aromatiques
- B- aliphatiques
- C- Chargés négativement
- D- Chargés positivement
- E- amidés



14- La protéine NS4A du virus de l'hépatite C contient 53 acides aminés.

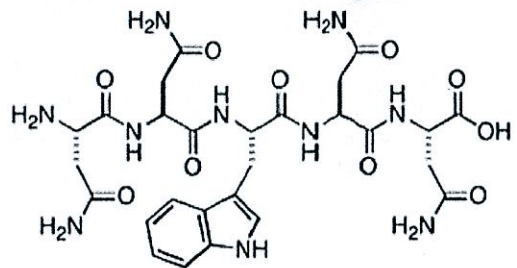
- A- La masse moléculaire de cette protéine est 60Da
- B- La masse moléculaire de cette protéine est 600Da
- C- La masse moléculaire de cette protéine est 6000Da
- D- La masse moléculaire de cette protéine est 60000Da
- E- La masse moléculaire de cette protéine est 600000Da

15- La séquence de cette protéine peut être divisée en 3 domaines, le domaine Nterminal est organisé en hélice α et a pour séquence :WVVLVGGVLAAYL.

- A- L'hélice est amphipathique
- B- Les chaînes latérales sont polaires, cette hélice peut donc être transmembranaire
- C- Les chaînes latérales sont non-polaires, cette hélice peut donc être transmembranaire
- D- Les acides aminés sont, assez régulièrement, alternativement polaires et non polaires
- E- Les acides aminés ont tous une chaîne latérale de grande taille

16- Le facteur EDF (extracellular death factor) est un peptide, sécrété par des bactéries *Escherichia coli*, impliqué dans un des mécanismes de communication entre cellules. La structure de ce facteur est :

- A- La séquence du peptide est Ser-Ser-His-Ser-Ser
- B- La séquence du peptide est Gln-Gln-Trp-Gln-Gln
- C- La séquence du peptide est Asn-Asn-Trp-Asn-Asn
- D- La séquence du peptide est Asn-Asn-His-Asn-Asn
- E- La séquence du peptide est Met-Met-Trp-Met-Met

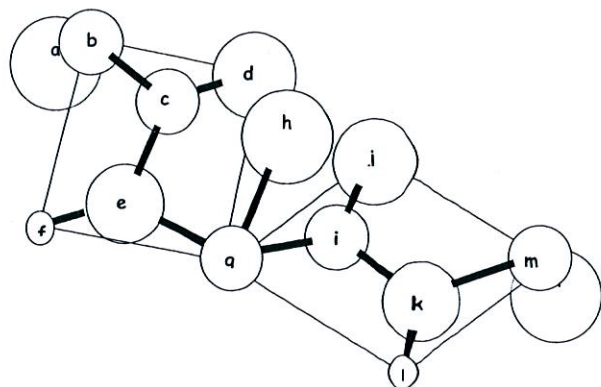


17- Cochez les propositions vraies

- A- Les hélices α sont des structures périodiques stabilisées par des liaisons hydrogène
- B- Dans une hélice α le carbonyle du résidu n est lié à l'hydrogène amide du résidu $n+4$
- C- Les hélices α sont des structures périodiques stabilisées par des liaisons hydrophobes
- D- Dans une hélice α les chaînes latérales sont projetées alternativement à l'extérieur et à l'intérieur de l'hélice
- E- Une hélice α est stabilisée par un pont disulfure entre le résidu n et le résidu $n+4$

18- Le schéma ci-dessous représente deux liaisons peptidiques contiguës.

- A- Les carbones α correspondent aux atomes d et m
- B- d et j sont des atomes d'oxygène
- C- e et n sont des atomes d'oxygène
- D- Les carbones α correspondent aux atomes b, g et m
- E- e et n sont des atomes d'azote



19- La carboxyméthyl-cellulose (CM-cellulose) est un support échangeur de cations. Elle est obtenue en substituant la cellulose par des groupements carboxyméthyles (-CH₂-COOH). Quelle est la proportion de groupements carboxyméthyles chargés négativement à pH 4,76 (le pKa du groupement carboxyméthyle est 4,76).

- A 100% de groupement chargé
- B 75% de groupement chargé
- C 50% de groupement chargé
- D 25 % de groupement chargé
- E 0 % de groupement chargé

20- Quelle est la proportion de groupements carboxyméthyles chargés négativement à pH 9.

- A 1,19 % de groupement chargé
- B 1,09 % de groupement chargé
- C 98 % de groupement chargé
- D 99,89 % de groupement chargé
- E 99,99 % de groupement chargé

Problème 1 - Structure quaternaire des protéines - Les questions 21, 22 et 23 sont liées à l'énoncé de ce problème

La protéine I a été purifiée à homogénéité. La détermination de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion donne 60 kDa. La même chromatographie réalisée en condition dénaturante (urée 6M) donne une espèce à 30 kDa. Lorsque la chromatographie est répétée une troisième fois en présence d'urée 6M et de β -mercaptoéthanol, une seule espèce moléculaire de 15 kDa est obtenue.

21- La protéine I est :

- A Monomérique
- B Hétérodimérique
- C Homotétramérique
- D Homodimérique
- E Hétérotétramérique

22- La protéine I est :

- A constituée d'une seule chaîne polypeptidique
- B de 4 chaînes polypeptidique distinctes de tailles identiques liées uniquement par des liaisons de faibles énergie (non covalentes)
- C de 4 chaînes polypeptidique distinctes de tailles identiques liées uniquement par des ponts di-sulfure
- D de 8 chaînes polypeptidique distinctes de tailles identiques liées uniquement par des liaisons de faibles énergie (non covalentes)
- E de 4 chaînes polypeptidique distinctes de tailles identiques liées à la fois par des ponts di-sulfure et par des liaisons de faibles énergie (non covalente)

23- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s).

- A Une protéine hétéro-trimérique est composée de 3 sous-unités identiques
- B Une protéine oligomérique peut être composée de plusieurs polypeptides de nature différente
- C Une protéine hétéro-dimérique est composée de 2 sous-unités identiques
- D Une protéine homo-pentamérique est composée de 5 sous-unités identiques
- E La triple hélice de collagène est une protéine monomérique

24- Cochez la(es) proposition(s) exacte(s)

L'hydrolyse acide d'un peptide P libère de la Lysine, de la Glycine et de la valine en quantité équimolaire

L'action de la chymotrypsine sur ce peptide libère deux dipeptides

L'action du DNFB sur le peptide P libère DNP-Gly

L'action de la carboxypeptidase B sur ce tétrapeptide libère un acide aminé

Quel était la séquence de ce peptide :

- A Lys-Val-Trp-Gly
- B Lys-Trp-Val-Gly
- C Gly-Phe-Val-Lys
- D Gly-Trp-Val-Lys
- E Val-Phe-Lys-Gly

25- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s) :

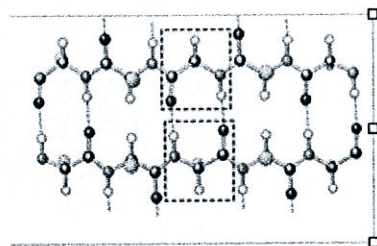
- A Les hélices α sont stabilisées par des liaisons hydrogène
- B Les feuillets β sont stabilisés par des liaisons hydrogène
- C Les chaînes latérales des acides aminés organisés en hélices α sont projetées à l'extérieur de la structure
- D Les hélices α s'associent pour former des feuillets β
- E Les coudes sont stabilisés par la formation d'une liaison hydrogène entre 2 acides aminés du coude.

26- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s) :

- A on utilise comme support d'électrophorèse des protéines un gel d'agarose
- B on utilise comme support d'électrophorèse des protéines un gel de polyacrylamide
- C la séparation des protéines dans un gel SDS-PAGE se fait sur le critère de la taille
- D lors d'une électrophorèse SDS-PAGE de protéines, l'ensemble des protéines migre vers la cathode
- E lors d'une électrophorèse SDS-PAGE de protéines, l'ensemble des protéines migre vers l'anode

27- Cochez la/les réponse(s) juste(s) :

- A Ces acides aminés sont organisés au sein d'une hélice alpha
- B Ces acides aminés sont organisés au sein d'un feuillet beta antiparallèle
- C Ces acides aminés sont organisés au sein d'un coude
- D Ces acides aminés sont organisés au sein d'un feuillet beta parallèle
- E Ces acides aminés sont organisés au sein d'un Kringle



28- Ce nucléotide

- A- Est une uridine
- B- Est un dihydro-uridylylate
- C- Est un uridylylate
- D- Est un thymylylate
- E- Est présent dans les ARNt

29- Les ARN de transfert :

- A- Possèdent certaines bases modifiées après leur synthèse
- B- Sont les ARN les plus abondants dans une cellule
- C- Possèdent une structure secondaire caractéristique
- D- Sont synthétisés à partir de leur extrémité 5'
- E- Jouent un rôle dans la transcription

30- Au cours de la réplication :

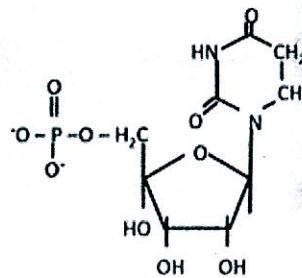
- A- La croissance de la chaîne se fait toujours dans le sens 5' → 3'
- B- Les 2 brins de l'ADN se séparent grâce à des topoisomérases
- C- Les précurseurs sont les désoxyribonucléotides pour un brin et les ribonucléotides pour l'autre
- D- Il y a un épissage de l'ADN néoformé
- E- La synthèse est continue pour un brin et discontinue pour l'autre

31- Les minisatellites et microsatellites sont

- A- Utilisés pour établir la carte génétique d'un individu
- B- Utilisés pour tracer la présence d'un OGM dans un produit alimentaire
- C- Codent pour des petits ARNs
- D- Sont des séquences répétées trouvées au niveau des centromères
- E- Sont présents sur l'ADN mitochondrial

32- L'ADN peut être dénaturé par

- A- La soude
- B- L'alcool
- C- L'acide
- D- Une topoisomérase
- E- Une hélicase



33- Concernant cette séquence oligonucléotidique : pdCpdCpdApdCpdTpdG

- A- Cette séquence est phosphorylée à son extrémité 5'
- B- Cette séquence est phosphorylée à son extrémité 3'
- C- Ce polynucléotide peut s'hybrider à la séquence : pCpApGpUpGpG
- D- Il y a plus de bases puriques que de bases pyrimidiques dans cette séquence
- E- Ce polynucléotide est un ADN

34- Lors d'une électrophorèse d'ADN réalisée en gel d'agarose dans un tampon basique, les fragments :

- A- sont séparés en fonction de leur masse
- B- sont séparés en fonction de leur charge
- C- migrent tous vers l'anode
- D- sont séparés en fonction de leur forme
- E- migrent tous vers la cathode

35- Cochez les propositions exactes.

- A- Le nucléosome est une structure dans laquelle on trouve des polynucléotides associés à des protéines
- B- La dénaturation de l'ADN provoque un déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'ADN dans l'UV
- C- La dénaturation de l'ADN provoque une augmentation de l'intensité d'absorption de l'ADN dans l'UV
- D- L'ADN polymérase synthétise l'ADN dans le sens 3' vers 5'
- E- L'ADN polymérase synthétise l'ADN dans le sens 5' vers 3'

36- Cochez le(s) proposition(s) exacte(s).

- A- On retrouve les quatre mêmes bases au niveau des ARN et des ADN
- B- Les purines sont constituées de deux cycles
- C- La cytosine est une base purique
- D- Dans un nucléotide, la base est liée au sucre via une liaison N-osidique
- E- Dans un ARNm, les nucléotides sont liés par des liaisons phosphodiester entre les carbones 5' et 3'.

37- Quels volumes de solution d'acétate de sodium CH_3COONa à 0,030M et de solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,030M faut-il mélanger pour obtenir un litre tampon de pH=5,5 ? Données : $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$

- A $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 680 \text{ mL}$ et $V_{\text{HCl}} = 20 \text{ mL}$
- B $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 580 \text{ mL}$ et $V_{\text{HCl}} = 220 \text{ mL}$
- C $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 600 \text{ mL}$ et $V_{\text{HCl}} = 200 \text{ mL}$
- D $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 880 \text{ mL}$ et $V_{\text{HCl}} = 120 \text{ mL}$
- E $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 980 \text{ mL}$ et $V_{\text{HCl}} = 220 \text{ mL}$

38- La densité d'une solution d'acide sulfurique, à 95% en poids d' H_2SO_4 , est de 1,84. Quelle est la concentration molaire de cette solution ? Masse molaire de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g.mol}^{-1}$

- A : $1,78.10^{-2}\text{M}$ B : $1,88.10^{-2}\text{M}$ C : 17,84M D : 18,77M E : 18,98M

39- On mélange 50 cm^3 d'une solution de nitrate de sodium NaNO_3 0,800 M avec 50 cm^3 d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,500 M. Quelle est la force ionique de la solution obtenue ?

- A : 0,65M B : 1,15M C : 1,55M D : 2,05M E : 2,30M

40- Cochez la(es) réponse(s) juste(s).

Les enzymes peuvent être :

- A- des glucides
- B- des lipides
- C- des acides aminés
- D- des acides nucléiques
- E- des médicaments

N° d'anonymat :

L1 : UE Biomolécules A - Examen de Biochimie

Durée : 1 heure 30

Mardi 19 Janvier 2010

Seules les calculatrices réglementaires sont autorisées

Cocher les bonnes réponses ou répondre en dessous du texte de la question

1- Citer les deux plus importantes utilisations de bioconversion enzymatique dans l'industrie.

2- Donner deux utilisations de l'amidon ou de ses dérivés dans l'industrie agro-alimentaire.

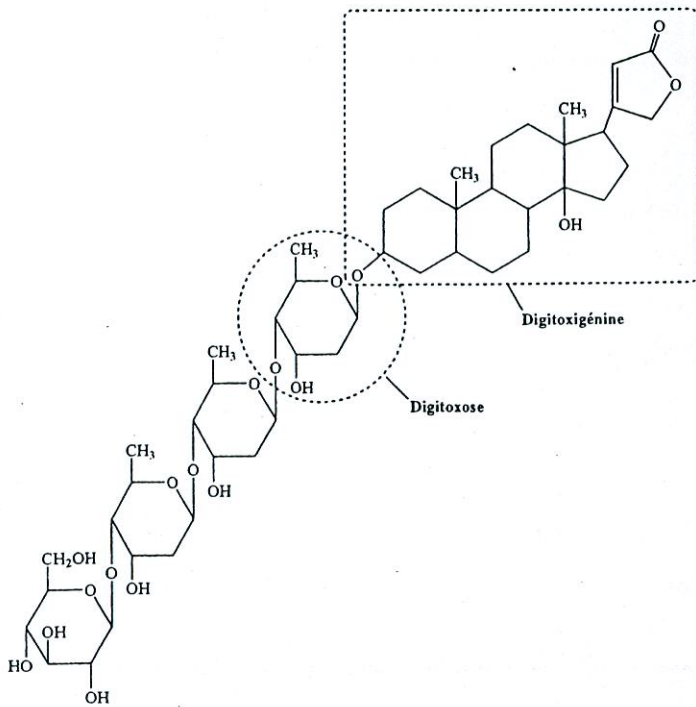
3- Ecrire la formule du β -L-tagatofuranose dans les représentations de Tollens et de Haworth, sachant que le tagatose est l'épimère en C-4 du fructose.4- L'analyse par chromatographie sur couche mince des produits de l'hydrolyse d'un diholoside naturel par une α -D-glucopyranosidase ne donne qu'une seule tache, qui n'est pas celle du diholoside de départ. De quel(s) diholoside(s) peut-il s'agir ? saccharose maltose isomaltose cellobiose lactose

Justifier la(les) réponse(s). NB : Les formules ne sont pas demandées

5- Parmi les propositions suivantes, cocher celles qui caractérisent la cellulose et/ou le glycogène :

- | | | | |
|-----------|--|-----------|--|
| cellulose | <input type="checkbox"/> fibres | glycogène | <input type="checkbox"/> fibres |
| | <input type="checkbox"/> hélices | | <input type="checkbox"/> hélices |
| | <input type="checkbox"/> homopolyside | | <input type="checkbox"/> homopolyside |
| | <input type="checkbox"/> hétéropolyside | | <input type="checkbox"/> hétéropolyside |
| | <input type="checkbox"/> polyside de structure | | <input type="checkbox"/> polyside de structure |
| | <input type="checkbox"/> polyside de réserve | | <input type="checkbox"/> polyside de réserve |
| | <input type="checkbox"/> linéaire | | <input type="checkbox"/> linéaire |
| | <input type="checkbox"/> ramifié | | <input type="checkbox"/> ramifié |
| | <input type="checkbox"/> liaisons α (1 \rightarrow 4) | | <input type="checkbox"/> liaisons α (1 \rightarrow 4) |
| | <input type="checkbox"/> liaison β (1 \rightarrow 4) | | <input type="checkbox"/> liaison β (1 \rightarrow 4) |
| | <input type="checkbox"/> liaisons α (1 \rightarrow 6) | | <input type="checkbox"/> liaisons α (1 \rightarrow 6) |
| | <input type="checkbox"/> liaison β (1 \rightarrow 6) | | <input type="checkbox"/> liaison β (1 \rightarrow 6) |

6- La digitaline est utilisée comme stimulant cardiaque. Son précurseur est isolé d'une plante, la digitale pourprée et possède la structure représentée ci-dessous.



a) Cette molécule est :

- un hétéropolyoside VRAI FAUX
 - un O-hétéroside VRAI FAUX

Justifier :

b) A quelle autre molécule ressemble la digitoxigénine ?

c) Le précurseur de la digitaline contient également :

- du glucose VRAI FAUX
 - du galactose VRAI FAUX
 - des pentoses VRAI FAUX
 - des di-désoxyhexoses VRAI FAUX
 - des 2,6-di-désoxyoses VRAI FAUX
 - des 3,6-di-désoxyoses VRAI FAUX

Justifier en annotant la structure ci-contre.

d) Le précurseur de la digitaline peut être hydrolysé par une β -D-glucosidase. VRAI FAUX
 Si la proposition est juste, indiquez sur la figure le(s) site(s) d'action de l'osidase.

e) Il possède une extrémité réductrice : VRAI FAUX

Justifier :

f) Il contient trois molécules de digitoxose. S'agit-il d'une molécule dérivée d'un aldose ou d'un cétose ?

A quelle série appartient ce dérivé d'ose ?

De quel anomère s'agit-il ?

7- L'action du diiode en milieu alcalin sur un diholoside inconnu A fournit le composé B. On obtient par hydrolyse acide de B de l'acide D-gluconique et un hexose.

a) Quel est le rôle joué par le diiode ?

b) Que s'est-il passé lors de l'hydrolyse acide ?

c) Que peut-on en déduire sur la structure du diholoside A ?

Le diholoside A est soumis à l'action de ICH_3/NaH puis à une hydrolyse acide par $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu d'hydrolyse contient du 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-galactose et un 3,4,6-tri-O-méthyl-hexose.

d) Quel est le nom de l'ose tri-O-méthylé ?

e) L'hydrolyse enzymatique du diholoside n'est possible qu'en présence d'une β -osidase. Laquelle ?

f) Donner les formules cycliques des composés suivants :

2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-galactose	3,4,6-tri-O-méthyl-hexose	Diholoside <u>A</u>

g) Nommer le diholoside A dans la nomenclature internationale.

8- Un ester de cholestérol est plus hydrophile que le cholestérol. VRAI FAUX

9- Cocher les propositions justes :

- la sphingomyéline est un glycérophospholipide
- Les lipides sont insolubles dans les solvants organiques
- Les acides gras sont des molécules amphiphiles
- La solubilité d'un acide gras diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne
- Pour un même nombre d'atomes de carbone, l'insaturation de la chaîne carbonée diminue le point de fusion

10- Un phospholipide

- est une molécule amphiphile VRAI FAUX
- est une molécule qui est nécessairement électriquement neutre à pH 7 VRAI FAUX
- peut être partiellement hydrolysé en un diester du glycérol VRAI FAUX
- forme spontanément, avec d'autres phospholipides, des micelles en présence d'eau VRAI FAUX
- participe à la constitution d'une membrane VRAI FAUX

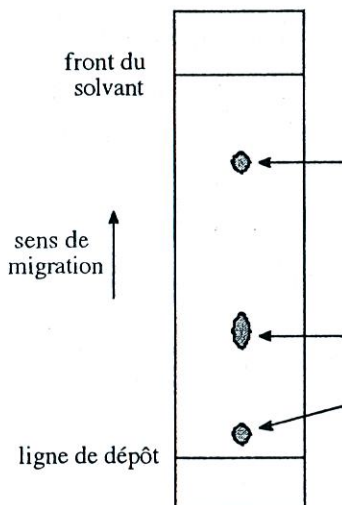
11- Cocher les propositions justes :

- Les micelles d'acides gras sont ionisées à pH 7
- Les micelles sont formées par les acides gras à forte concentration en milieu aqueux
- La CMC correspond à la concentration en molécules en dessous de laquelle elles s'organisent en micelles
- Les micelles formées présentent une couronne polaire

12- A l'aide d'un solvant hexane-éther-acide acétique (70/30/1), on sépare par chromatographie sur couche mince, sur une plaque de gel de silice, un mélange de lipides renfermant les composés suivants : monoacylglycérols (MAG), diacylglycérols (DAG) et triacylglycérols (TAG).

a) Donner le principe de cette méthode de séparation.

b) Légender le schéma du chromatogramme obtenu et calculer la référence frontale de chacun des composés. Justifier l'ordre de migration des composés (formules chimiques souhaitées).



13- Vous répondrez à cette question sur la copie

Afin de caractériser un acide gras naturel, on a déterminé son indice d'acide : 220,5 et son indice d'iode : 101.

a) Donner la définition de ces indices. Quelles informations en déduit-on ? Faire les applications numériques.

NB : $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{I}_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$

b) Par oxydation avec du KMnO_4 concentré, on obtient un monoacide A et un diacide B. Ces composés sont saturés et linéaires. Il faut 8 mL de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour neutraliser 376 mg de B. Donner la formule brute de B et en déduire la formule semi-développée de l'acide gras de départ.

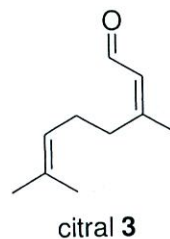
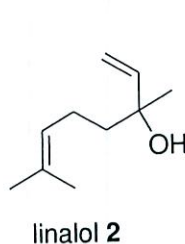
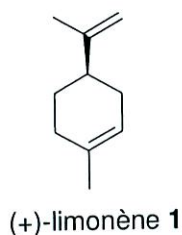
c) Quel volume de NaOH 1 mol.L^{-1} serait nécessaire pour neutraliser 650 mg de A ?

Durée 1h 30

19 janvier 2010

Répondre sur ces feuilles. Tous documents et calculatrice sont interdits.

I L'huile extraite du citron vert présente des arômes caractérisés par différentes molécules terpéniques dont trois exemples sont présentés ci-dessous, (+)-limonène 1, linalol 2 et citral 3.



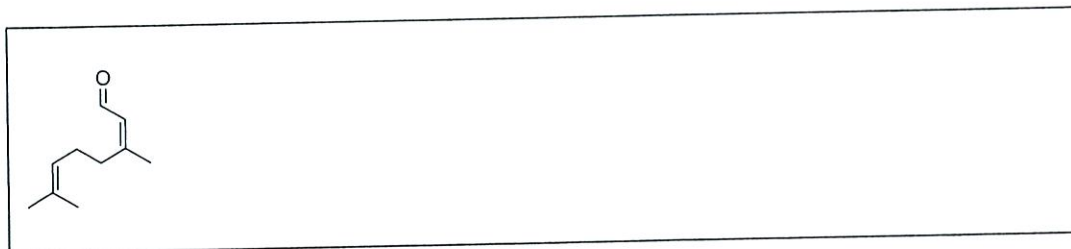
a) Parmi ces molécules, quelles sont (ou quelle est) celles qui sont chirales, justifier votre choix :

Molécules chirales

justification :

b) Donner la nomenclature complète du linalol

c) Pour le citral ci-dessous, indiquer s'il y a lieu la stéréochimie des doubles liaisons carbone-carbone.



d) Que signifie le terme (+) dans le nom du (+)-Limonène ?

e) Donner en précisant **la séquence décroissante** des substituants la configuration absolue du carbone stéréogène du (+)-limonène.

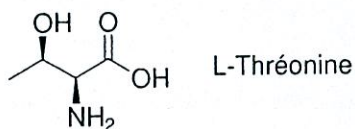
II

a) Dessiner selon les conventions de Fisher et de Cram la L-Valine
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

Fisher

Cram

b) Soit la thréonine représentée ci-dessous :

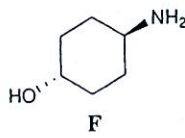
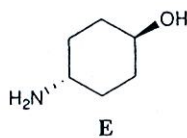
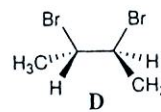
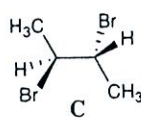
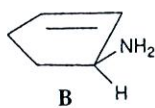
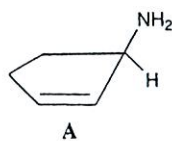


Dessiner cette molécule selon la convention de Fisher. Déterminer la (les) configuration(s) du ou des centres stéréogènes en justifiant votre (vos) réponse(s).

Fisher

Configuration(s)

III Soit les paires de structures A à F ci-dessous :

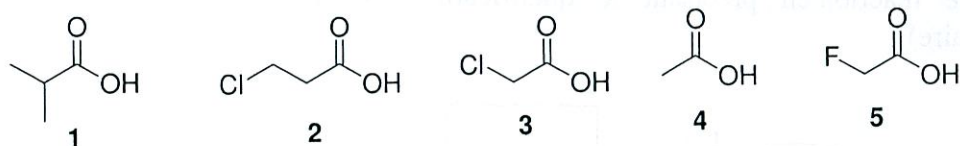


Identifier la relation qui existe, dans chaque paire (A/B, C/D et E/F), entre les deux structures (énantiomères, diastéréomères, identiques ou conformères).

Couple A/B :
Couple C/D :
Couple E/F :

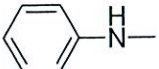
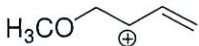

IV Effets électroniques :

Classer par ordre d'acidité décroissante ces différents acides, en justifiant précisément votre choix

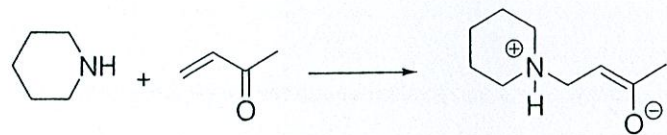
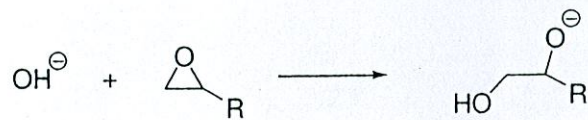


Classement :
Justification :

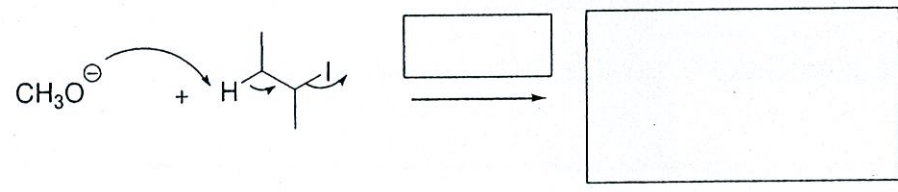
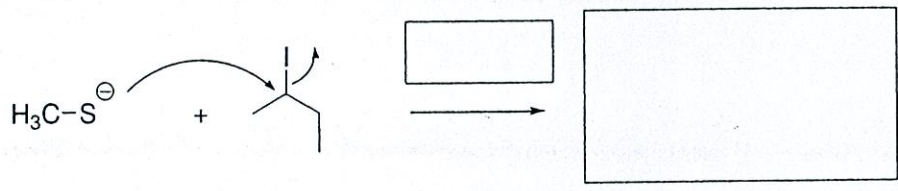
V Ecrire la (les) forme(s) mésomère(s) des entités suivantes si elle(s) existe(nt)

VI a) Compléter les schémas réactionnels ci-dessous en rajoutant les flèches symbolisant le mouvement des électrons.



b) Compléter les deux schémas réactionnels ci-dessous en donnant la structure des composés obtenus par les mouvements d'électrons suivants et indiquer sur la flèche le type de réaction en précisant le qualificatif adéquat (nucléophile, électrophile, radicalaire).



L1 UE Biomolécules A
Examen de Chimie Organique
juin 2010

Numéro de feuille d'examen à reporter
 ci-contre :

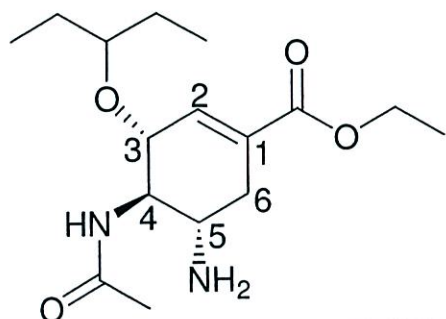
Durée 1h 30

15 juin 2010

- I II III IV
 V VI VII

Répondre sur ces feuilles. Tous documents et calculatrice sont interdits.

I Le Tamiflu® est un médicament anti-grippal commercialisé par les Laboratoires Roche dont la structure est la suivante:



Quelles sont les fonctions présentes dans la molécule?

Quel est le nombre de carbones hybridés :

sp³ :

sp² :

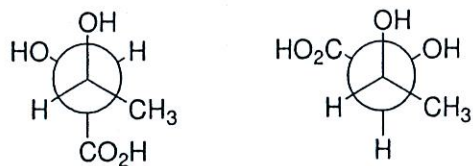
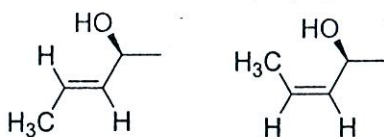
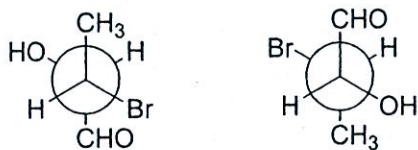
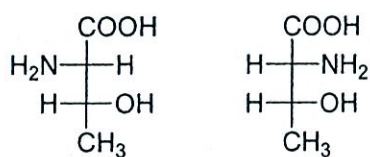
sp :

Donnez la configuration absolue de tous les centres stéréogènes en précisant la séquence de priorité des substituants par ordre décroissant.

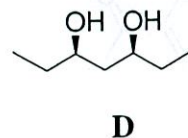
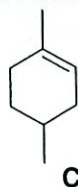
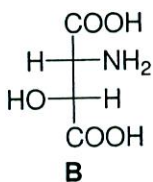
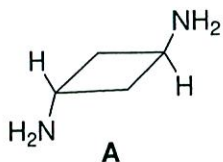
Parmi les 2 fonctions comportant un azote, quelle est la plus basique? Justifier.

II Donner la formule topologique de l'acide 4-bromo-5-hydroxy-5-méthylhex-2-énoïque :

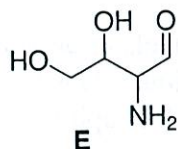
III Considérez les couples de molécules suivants : Identifiez la relation qui existe, dans chaque paire, entre les deux structures (conformères, énantiomères, diastéréoisomères ou identiques).



IV Les molécules suivantes sont elles chirales ou achirales ? Justifiez.

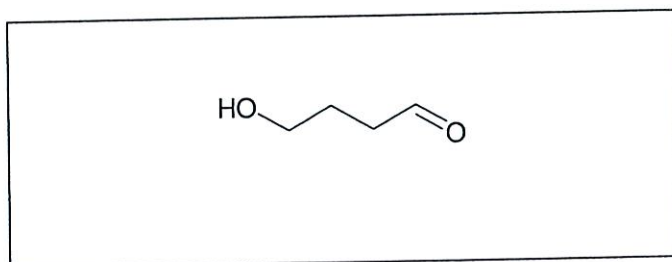


V Soit la molécule **E** suivante :

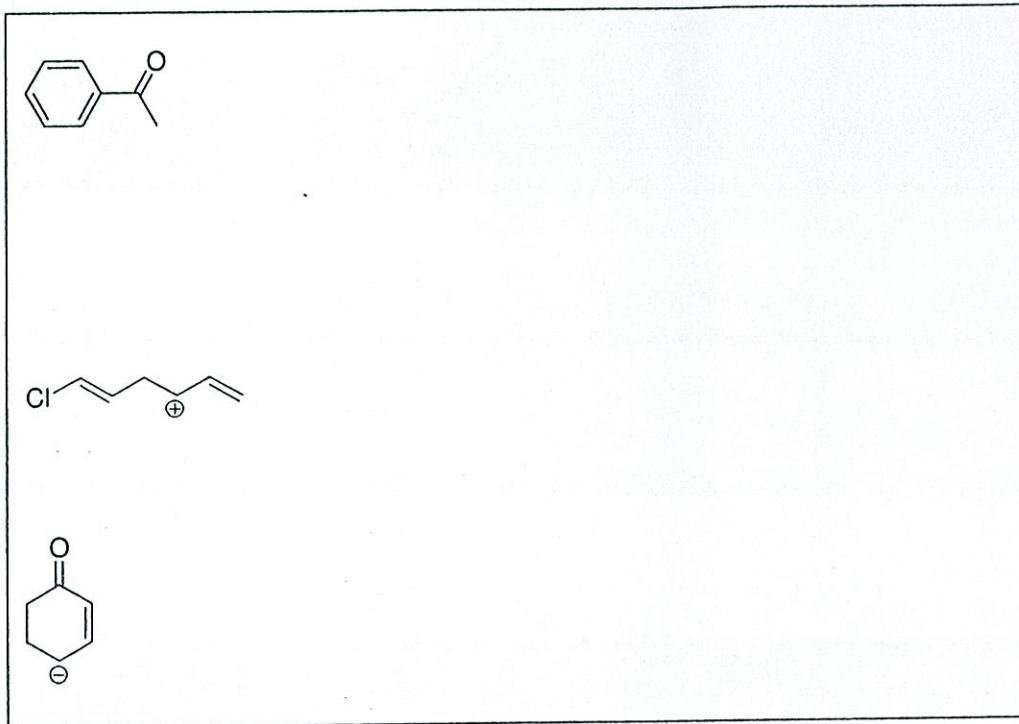


- Donner son nom en nomenclature officielle :
- Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration :
- Représenter ces stéréoisomères en projection de Fisher ci-dessous :

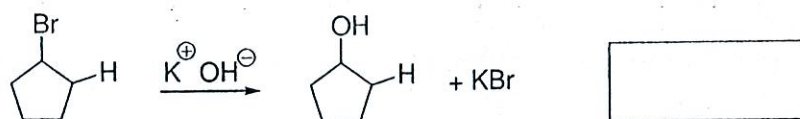
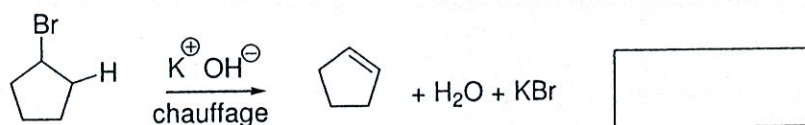
d) Parmi les projections de Fisher ci-dessus entourer celle qui correspond à la molécule de configuration 2S, 3R et en donner la représentation correspondante de Cram en complétant la structure ci-dessous.



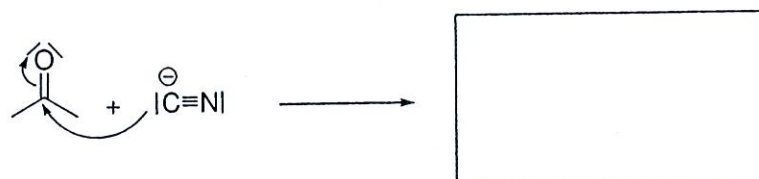
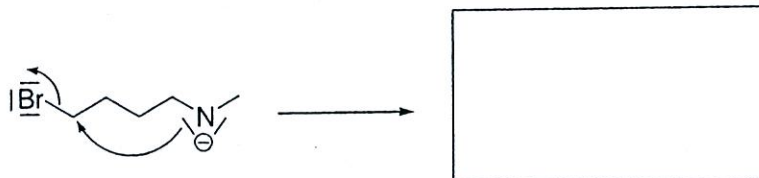
VI Ecrire la (les) forme(s) mésomère(s) des entités suivantes si elle(s) existe(nt)



VII a) Compléter les schémas réactionnels ci-dessous en rajoutant les flèches symbolisant le mouvement des électrons et indiquer dans le cadre le type de réaction en précisant le qualificatif adéquat (nucléophile, électrophile, radicalaire).



b) Compléter les deux schémas réactionnels ci-dessous en donnant la structure des composés obtenus par les mouvements d'électrons suivants (en plaçant les doublets non liants dans les produits obtenus) :



REPONDEZ A CHACUNE DES QUESTIONS

I- Dosage d'acides aminés

Pour réaliser une **gamme étalon** d'alanine, on mélange de 0 à 1 mL d'une solution d'alanine à $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et 1 mL d'une solution de ninhydrine dans un volume final de 2 mL. Les absorbances mesurées à 570 nm sont données dans le tableau ci-contre :

mL Ala	Abs 570nm
0	0.17
0.2	0.3
0.4	0.43
0.6	0.56
0.8	0.69
1	0.82

1- Tracez la **gamme étalon** en fonction de la quantité d'alanine en μmoles

On dose en parallèle 2 échantillons de concentration inconnue (0.2 mL d'échantillon + 1 mL de solution de ninhydrine, volume final 2 mL). Les absorbances mesurées pour chaque échantillon sont donnés dans le tableau ci-contre :

	Abs 570 nm
Echantillon 1	0.791
Echantillon 2	0.556

2- Quelle est la concentration des échantillons 1 et 2 ? Sachant que le volume de chaque échantillon est 100mL, quelle est la quantité d'acide aminé dans chacun d'entre eux ?

II- Une protéine P est purifiée par chromatographie d'affinité, un collecteur permet de récupérer en sortie de colonne des fractions de 2 mL. On utilise la méthode du biuret pour mesurer la quantité de protéine récupérée, le dosage est réalisé sur un volume de 0.2 mL prélevé dans chacune des 18 fractions récupérées lors du passage du tampon d'éluion (Pour toutes les fractions on utilise : 0.2 mL de fraction, 1.3 mL de tampon d'éluion, 2 mL de réactif du Biuret).

Une gamme étalon est réalisée en parallèle avec une protéine standard à $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, les conditions utilisées et les absorbances lues à 540 nm sont données dans le tableau ci-dessous.

Numéro des tubes	1	2	3	4	5	6	7	8
Protéine standard (mL)	0	0.2	0.5	0.7	1	1.3	1.5	
Eau distillée (mL)	1.5	1.3	1	0.8	0.5	0.2	0	
Tampon d'éluion (mL)								1.5
Réactif du Biuret (mL)	2	2	2	2	2	2	2	2
Absorbance	0.010	0.040	0.085	0.115	0.160	0.205	0.235	0.06

Le tableau ci-dessous vous donne les absorbances lues pour quelques unes des fractions collectées.

Fraction N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abs lue	0.060	0.081	0.142	0.185	0.219	0.195	0.157	0.093	0.062

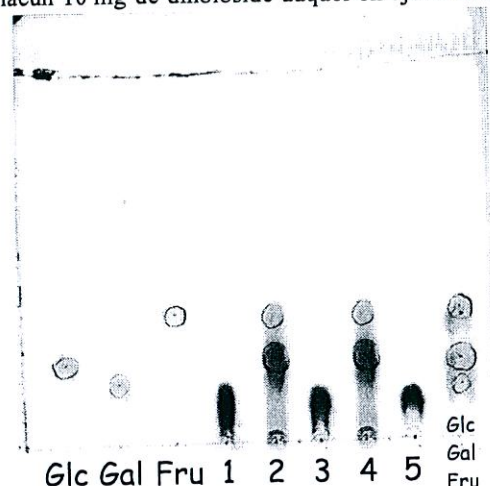
Les fractions numérotées 3 à 7 sont rassemblées, calculez la quantité de protéine récupérée et la concentration de la solution (expliquez vos calculs).

III- Pour déterminer la structure d'un diholoside, on prépare 5 tubes contenant chacun 10 mg de diholoside auquel on ajoute une osidase spécifique.

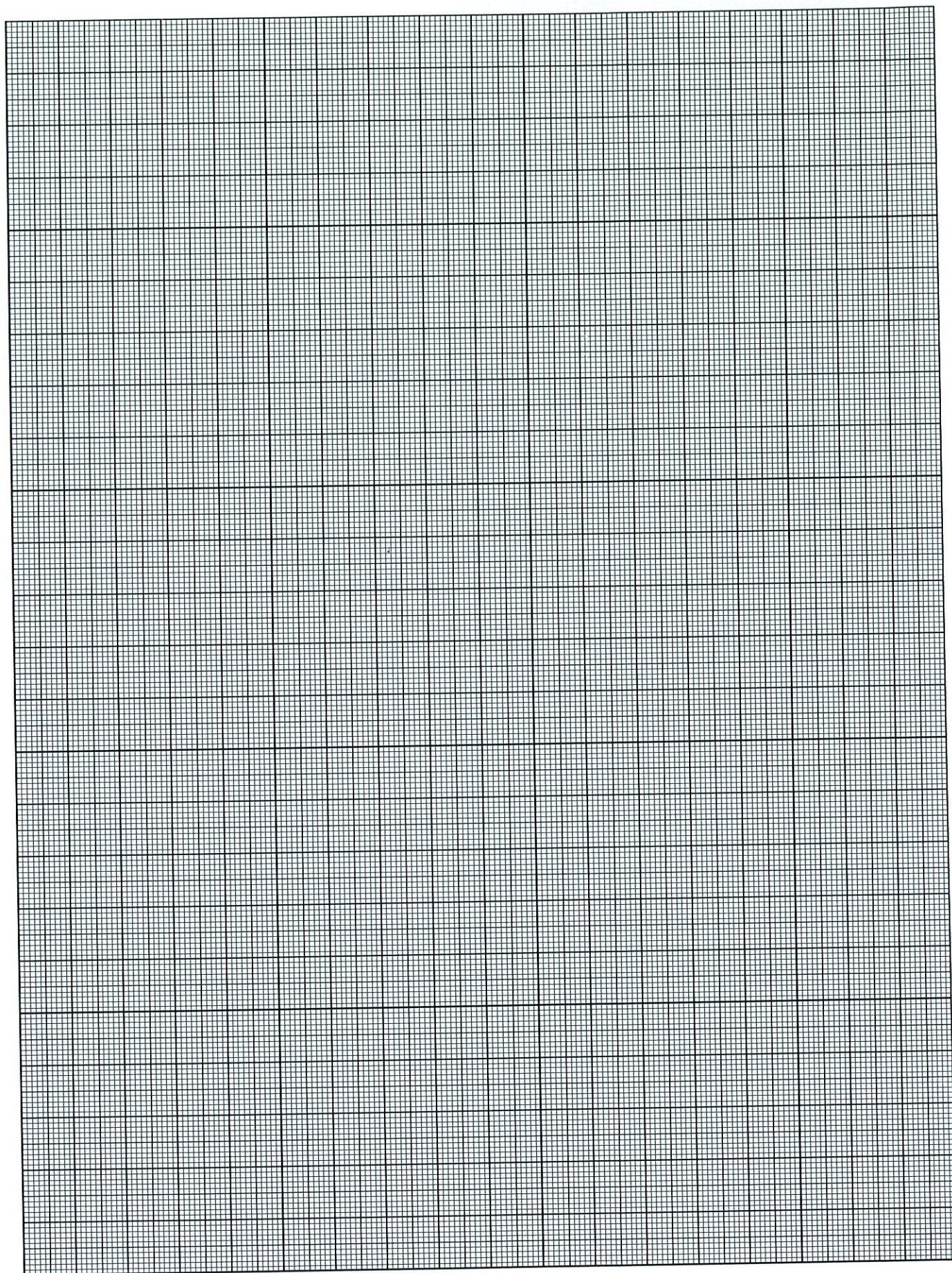
- 1 : pas d'enzyme
- 2 : β -D-fructosidase
- 3 : β -D-glucosidase
- 4 : α -D-glucosidase
- 5 : β -D-galactosidase

Les hydrolysats sont ensuite analysés par chromatographie sur couche mince révélée avec un réactif des sucres, glucose, fructose et galactose sont utilisés comme témoins.

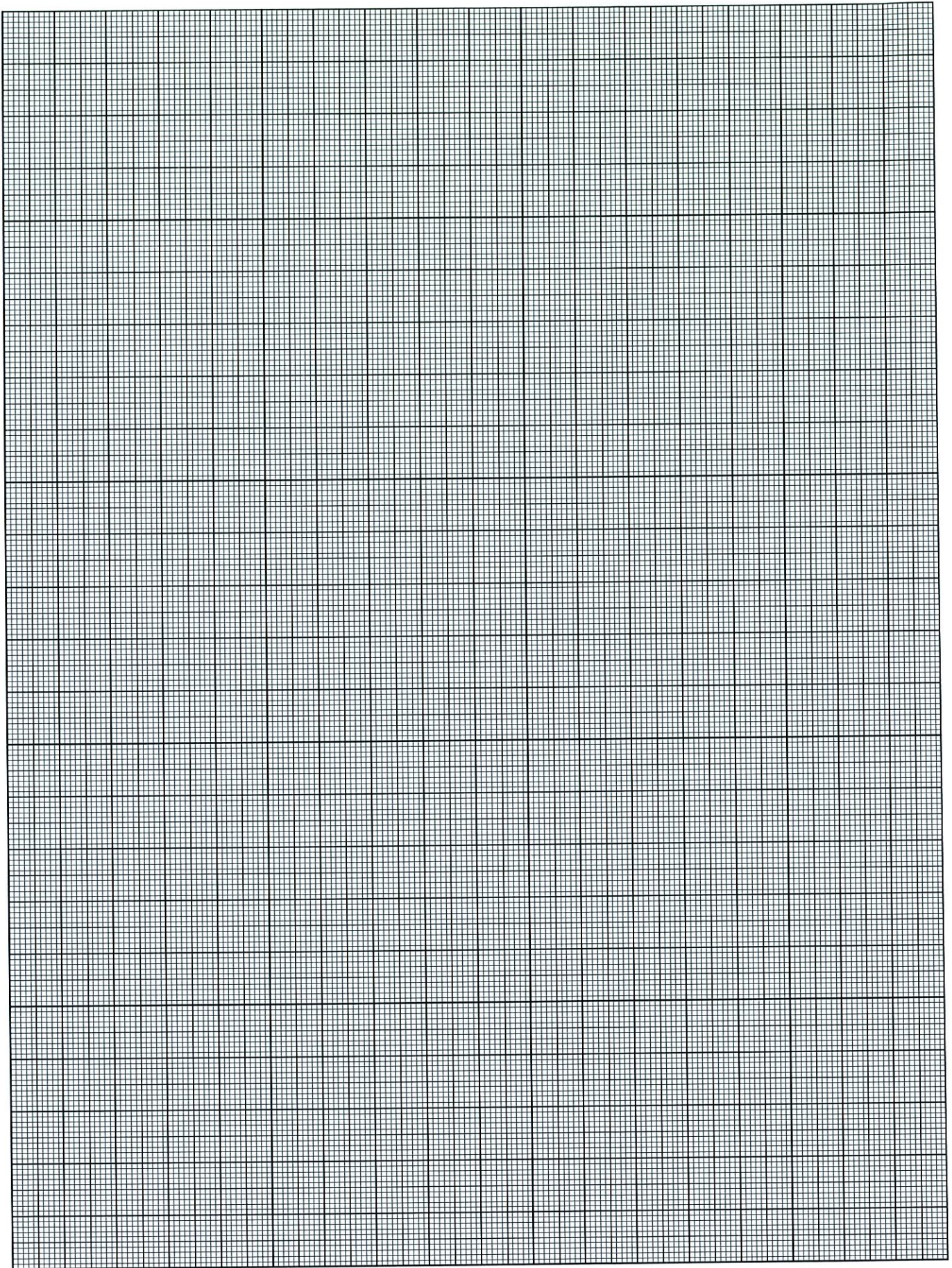
Analysez ces résultats et donnez la structure développée de ce diholoside. Le diholoside est-il réducteur ? (justifiez votre réponse).



N° Anonymat :



N° Anonymat :



Les calculatrices graphiques sont interdites. Répondez aux 2 questions.

Justifiez vos réponses : les équations non-démonstrées ne seront pas prises en compte.

BCH 2008 L

ENZYMOLOGIE

Les protéines kinases sont des enzymes qui catalysent le transfert du groupement γ -phosphoryle de l'ATP sur un acide aminé de la protéine cible. Le génome humain possède environ 500 gènes codant des protéines kinases qui jouent un rôle central dans la régulation d'un très grand nombre de mécanismes biologiques. Dans une majorité des cas de leucémie myéloïde chronique, une translocation entre les chromosomes 9 et 22 permet l'expression d'une protéine de fusion : Bcr-Abl, qui possède une activité kinase dérégulée. Le Gleevec (aussi appelé STI-571 ou imatinib mesylate) est un inhibiteur de cette protéine Bcr-Abl très largement utilisé dans le traitement de la leucémie myéloïde chronique.

L'effet inhibiteur de cette molécule a été testé *in vitro* sur la protéine kinase purifiée en mesurant la vitesse de phosphorylation d'un peptide. Les vitesses, exprimées en unités arbitraires, ont été mesurées avec des concentrations en ATP variant de 1 à 100 $\mu\text{moles.L}^{-1}$. Les résultats obtenus avec les deux enzymes sont analysés graphiquement en utilisant la représentation $\frac{[ATP]}{v} = f([ATP])$, figure 1a :

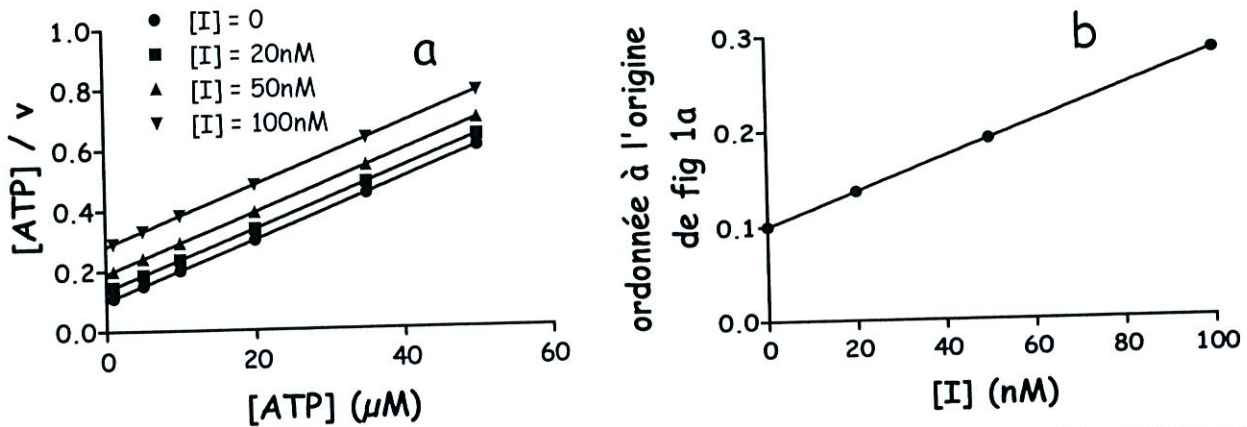


Figure 1a: variation de la vitesse de la réaction catalysée par Bcr-Abl avec la concentration en ATP, les vitesses sont en unités arbitraires. Les vitesses ont été mesurées en absence et en présence de Gleevec™ aux concentrations indiquées sur la figure (l'équation des droites est donnée ci-dessous).
 Figure 1b: les ordonnées à l'origine des droites de la figure 1a sont représentées en fonction de la concentration de l'inhibiteur ($y = 0.1 + 0.0018x$).

Pour $[I] = 0$, $y = 0.1 + 0.01x$; pour $[I] = 20 \text{ nM}$, $y = 0.14 + 0.01x$; pour $[I] = 50 \text{ nM}$, $y = 0.19 + 0.01x$; pour $[I] = 100 \text{ nM}$, $y = 0.28 + 0.01x$.

Utilisez cette représentation pour déterminer la valeur de K_M et de V_m (expliquez précisément votre démarche).

Quels sont les paramètres enzymatiques qui paraissent affectés par l'inhibiteur ?

Proposez un modèle pouvant expliquer l'effet de l'inhibiteur (par modèle on entend un schéma du type $E+S \rightarrow E+P$).

Déterminez l'équation de vitesse correspondant au mécanisme que vous proposez et vérifiez que votre modèle correspond bien aux résultats expérimentaux.

A quels paramètres correspondent l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite (équation) figure 1b ?

Utilisez cette représentation pour déterminer la valeur de K_i

Pour comparer l'efficacité inhibitrice de nouvelles molécules, on détermine souvent une valeur d' IC_{50} , la concentration en inhibiteur permettant de diminuer de 50% la vitesse de réaction dans des conditions bien définies, notamment pour une concentration en substrat précise.

Quelle est la relation entre K_i et IC_{50} dans le cas étudié ici ?

BIOENERGETIQUE & METABOLISME

1) La valeur de la constante d'équilibre de la réaction de formation de l'ATP à partir de l'ADP et du Pi est $4,432 \cdot 10^{-6}$ à 25°C. Celle de l'hydrolyse du phosphoenolpyruvate (PEP) en pyruvate et Pi est $7,135 \cdot 10^{10}$. Donner l'équation de la réaction couplée et calculer la variation d'énergie libre standard du couplage de l'hydrolyse du PEP à la formation de l'ATP.

On donne $R = 8.31 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$

2) Quelle est l'enzyme principale responsable de la régulation de la glycolyse ?

Ecrire la réaction catalysée par cette enzyme (les structures des composés ne sont pas demandées). Vous préciserez si cette réaction est réversible ou non in vivo.

Citer 2 activateurs et 2 inhibiteurs de cette enzyme.

3) Ecrire l'équation globale de la synthèse du glucose à partir de Pyruvate.

En terme d'énergie, que consomme la gluconéogenèse par rapport à ce que rapporte la voie antagoniste, la glycolyse ?

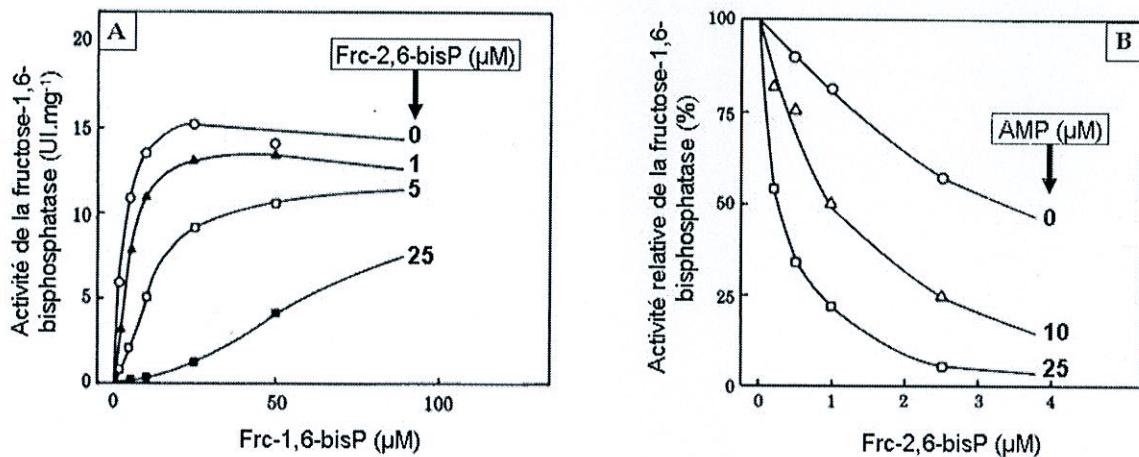
UNIVERSITE LYON I - LICENCE SCIENCES ET TECHNIQUES - Mention BIOCHIMIE
 UE BIOCHIMIE MÉTABOLIQUE 2 - Examen Ecrit 1^e session - 11 Janvier 2010

Durée 2h00

Aucun document n'est autorisé. Tous les sujets font partie de l'examen.

Epreuve de M. Abousalham (à traiter sur une copie séparée) – Durée 1h

1- La fructose-1,6-bisphosphatase 1 est une enzyme allostérique qui catalyse la déphosphorylation du fructose-1,6-bisphosphate (Frc-1,6-bisP). Sur la figure A est reportée l'activité de la fructose-1,6-bisphosphatase en fonction du substrat et en présence de concentration croissante du fructose-2,6-bisphosphate (Frc-2,6-bisP) (0, 1, 5 et 25 μM). La figure B montre l'activité relative de la fructose-1,6-bisphosphatase 1 en fonction du Frc-2,6-bisP et en présence de concentration croissante de l'AMP (0, 10 et 25 μM). L'activité est mesurée en présence de 10 μM du Frc-1,6-bisP. (D'après E. Van Schaftingen and H.-G. Hers Proc. Nati. Acad. Sci. USA Vol. 78, No. 5, p. 2861-2863, 198).



- Commentez les résultats obtenus sur les figures A et B. Précisez la réaction catalysée par la fructose-1,6-bisphosphatase avec les formules des substrats et produits. Décrivez le rôle du Frc-2,6-bisP et de l'AMP dans la régulation de la fructose-1,6-bisphosphatase.

- Décrivez la réaction inverse dans le sens de formation du fructose-1,6-bisphosphate, en précisant l'enzyme.

- Expliquez en détail comment le niveau du fructose-2,6-bisphosphate est régulé dans le foie dans le cas de concentrations élevées (après un repas) et faibles (à jeun) de glucose dans le sang.

2- Expliquez brièvement le mécanisme de découplage des oxydations phosphorylantes hormono-dépendant dans le tissu adipeux brun.

3- La sérine hydroxyméthyl transférase catalyse la conversion de la sérine en glycine en présence du pyridoxal-phosphate et d'un autre coenzyme. Précisez la nature et le rôle de ce dernier coenzyme. (Sa formule n'est pas demandée).

Numéro d'anonymat :

Rendre cette feuille avec votre copie

**Epreuve de Mme Marcandier (à traiter sur une copie séparée) 11 Janvier 2010
Durée 1h**

La lisibilité des schémas et la présentation seront prises en compte dans la notation.

Q 1 – Répondre directement sur cette feuille.

Indiquez, par une ou plusieurs croix dans le tableau ci-dessous, dans quel(s) compartiment(s) cellulaire(s) se déroulent les voies métaboliques mentionnées :

	Cytosol	Matrice mitochondriale	Autre(s) compartiment(s) à préciser
Voie des pentoses-phosphates			
Dégradation du glycogène			
Synthèse des acides gras			
Cycle de Krebs			
Cycle de l'urée			
Phase photoindépendante de la photosynthèse			

Q 2 – Répondre directement sur cette feuille.

Pour synthétiser 3 moles de glucose, le cycle de Calvin utilise :

_____ moles de CO₂,
_____ moles d'ATP,
_____ moles de NADPH+H⁺,
_____ moles de NADH+H⁺ .

Q 3 - Faites un schéma du carrefour métabolique du glucose-6-phosphate (Glc-6P).

Au centre du schéma, dessinez la formule détaillée de cette molécule.

Nommez les voies métaboliques.

Dans chaque cas, indiquez (sur le schéma) la dernière réaction conduisant au Glc-6P ou la première réaction l'utilisant comme substrat. (Seuls les noms des molécules / co-enzymes, co-substrats / enzymes sont demandés).

Vous indiquerez sur le schéma à quels besoins métaboliques répondent chacune de ces orientations. Aucun commentaire complémentaire n'est demandé.

Q 4 – La phase lumineuse de la photosynthèse

Présentez sous forme d'un schéma fonctionnel détaillé, la phase lumineuse de la photosynthèse.

Ce schéma aura pour structure générale une vision membranaire du phénomène.

En une dizaine de lignes, vous mettrez en évidence les événements majeurs. (Un effort de précision et de synthèse est demandé).

Examen d'enzymologie 2 (BCH3004L)**29 janvier 2010****Durée de l'examen : 1h**

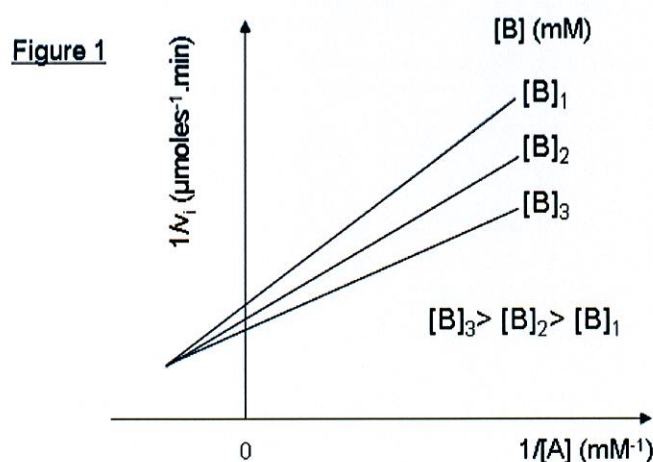
Un soin particulier devra être apporté à la rédaction et aux représentations. La clarté des explications sera également prise en compte.

1. La citrate synthase catalyse la réaction :



Où A=Oxaloacétate, B=AcétylCoA, P=Citrate et Q=CoA

Une étude a été réalisée en présence des deux substrats. La figure 1 suivante correspond à la représentation de l'un des graphes primaires $1/v_i = f(1/[A])$. v_i est la vitesse initiale de l'enzyme en absence de produit.



- Quels mécanismes cinétiques peuvent être impliqués ?
- Comment peut-on s'en assurer ?
- Donnez les modèles correspondant à ces mécanismes (On entend par modèle le schéma du type $E+S \rightarrow E+P$).
- Démontrer et déterminez l'expression des coordonnées du point d'intersection des différentes droites sur la figure 1.
- A partir des données de la figure 1 expliquez comment vous pouvez montrer que les sites de fixation de l'oxaloacétate et de l'acétylCoA sur l'enzyme sont dépendants ou indépendants.