

UNIVERSITÉ Paris-Est Créteil-Val de Marne

TRAVAUX DIRIGÉS DE BIOCHIMIE

L1S1

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2012-2013

C. LACOMBE

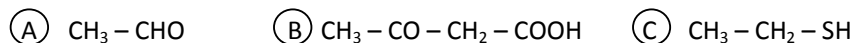
C. MORIN

Sommaire

Principales fonctions	p 1
Propriétés générales de l'eau	p 3
Techniques d'analyse	p7
Les oses : structure et propriétés	p 10
Les oligosaccharides et les polysaccharides	p 12
Les lipides	p 14
Les membranes	p 19
Révisions	p19

PRINCIPALES FONCTIONS

1 Parmi les composés A à E suivants :



Quels sont ceux qui possèdent les fonctions suivantes ?

1°) Fonction **alcool**

2°) Fonction **thiol**

3°) Fonction **amine**

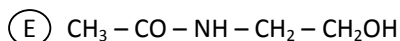
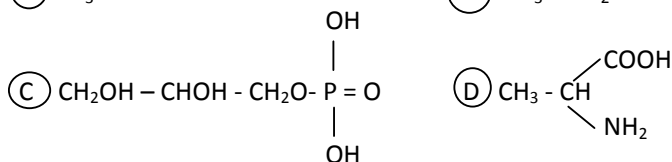
4°) Fonction **aldéhyde**

5°) Fonction **cétone**

6°) Fonction **carboxylique**

7°) Fonction **ester**

2 Parmi les composés A et E suivants :



Quels sont ceux qui possèdent les fonctions suivantes :

1°) Fonction **alcool**

2°) Fonction **alcool II**

3°) Fonction **amine**

4°) Fonction **cétone**

5°) Fonction **carboxylique**

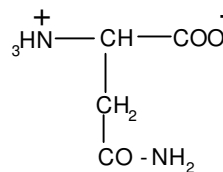
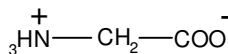
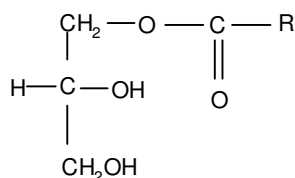
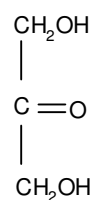
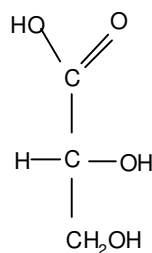
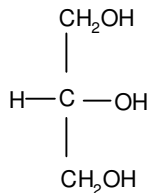
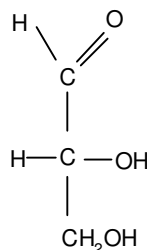
6°) Fonction **ester carbonique**

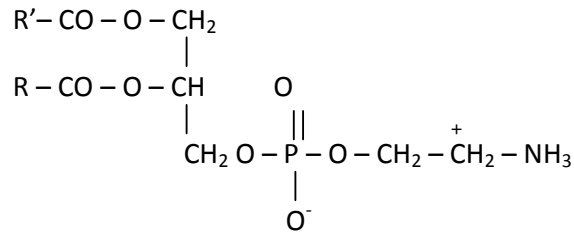
7°) Fonction **amide**

8°) Fonction **ester phosphorique**

3 Examen septembre 2004 (modifié)

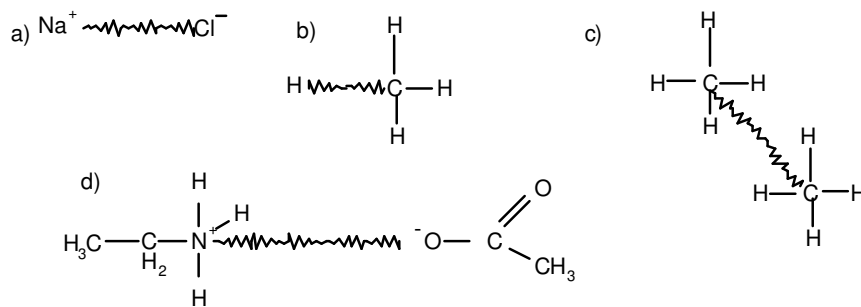
- Sur les molécules suivantes, indiquez les fonctions suivantes (vous pointerez une flèche sur la fonction et mettez la lettre correspondante),





- A : fonction aldéhyde
- B : fonction cétone
- C : fonction acide carboxylique
- D : fonction alcool primaire
- E : fonctions ester
- F : fonction amine
- G : fonction amide
- H : fonction alcool secondaire

4 Quel type de liaison est représenté par une ligne brisée dans les molécules suivantes ?



5 Indiquez les liaisons hydrogène qui peuvent se former entre les couples de molécules ci-dessous :

- a – méthanol (CH_3OH) et eau
- b – 2 molécules d'éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$)
- c – acétone ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$) et éthanolamine (${}_3\text{HN}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$)
- d – liaison amide ($-\text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_2$) et eau.

6 -Les parfums contiennent des composés odorants naturels ou synthétiques (10 à 20%) et un solvant volatil (80 à 90%) comme l'éthanol.

Pourquoi utiliser un solvant « volatil » ? Quels types de liaisons/interactions chimiques sont impliquées dans ce processus d'évaporation ?

-Parmi les molécules odorantes, les fonctions suivantes sont souvent présentes :

- Alcène
- Aldéhyde
- Cétone
- Ester

Représentez ces fonctions.

-Ces molécules (huiles essentielles) proviennent de plantes dont elles sont extraites en les immergeant dans un bain d'eau porté à ébullition. En s'évaporant, l'eau entraîne les huiles essentielles et se condense au contact du réfrigérant.

Quel(s) type(s) de liaison(s) ; d'interaction(s) sont impliquées dans l'extraction dans la vapeur d'eau ? dans la phase organique ?

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'EAU ET DOMAINES DE PRÉDOMINANCE

7 1- Calculer la concentration de l'eau pure.

2- Sachant que le pourcentage d'eau en poids dans 3 types de cellules est :

<i>E. coli</i>	70%
Feuille d'épinard	93%
Foie de rat	69%

Calculer la concentration moyenne en eau dans chacune de ces cellules et commenter le résultat.

8 La constitution ionique de quelques tissus liquides animaux est donnée ci-dessous. Quelles remarques avez-vous à faire ?

Ions		Pasma (mEq.L ⁻¹)	Fluide interstitiel (mEq.L ⁻¹)	Cellules musculaires (mEq.L ⁻¹)
Cations	Na ⁺	142,0	145,1	12,0
	K ⁺	4,3	4,4	150,0
	Ca ²⁺	2,5	2,4	4,0
	Mg ²⁺	1,1	1,1	34,0
Anions	Cl ⁻	104,9	117,4	4,0
	HCO ₃ ⁻	24,0	27,1	12,0
	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	2,0	2,3	40,0
	Protéines	14,0	0,0	54,0
	Acides organiques	5,9	6,2	90,0

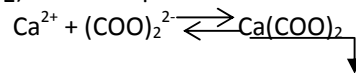
Composition en ions de différents compartiments corporels

Un équivalent (Eq) est le poids, en gramme, d'un élément qui s'équilibre avec 1 g de protons H⁺. Pour tout élément monovalent, une mole est donc égale à un équivalent. Pour les éléments divalents, l'équivalent correspond à la moitié de la mole (1 mole de Ca⁺⁺ = 2 Eq).

D'où : mEq.L⁻¹ = mmol.L⁻¹.valence⁻¹

9 1°) Un individu moyen élimine chaque jour 1,5 L d'urine contenant en tout 0,15 g de Ca²⁺. Quelle est la concentration en Ca²⁺ dans cette urine (M_{Ca} = 40) ?

2°) L'oxalate de calcium Ca(COO)₂ est un sel peu soluble :



Les concentrations maximales possibles des ions Ca²⁺ et (COO)₂²⁻ dans l'eau sont reliées par la relation :

$$[\text{Ca}^{2+}] [(\text{COO})_2^{2-}] = K_s = 10^{-8,6}$$

En déduire la concentration maximale d'oxalate compatible dans l'eau avec la concentration d'ion Ca²⁺ calculée ci-dessus. La concentration d'ion oxalate dans l'urine est de 100 μM. Que devrait-il se passer ?

3°) En fait, dans une solution à concentration ionique totale élevée, la constante K_s est modifiée. Soit K'_s la nouvelle valeur :

$$K'_s = \frac{K_s}{10^{-4}\sqrt{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i = concentration du constituant i

Z_i = charge du constituant i

Sachant que l'urine contient, outre les ions oxalate et calcium, les 3 ions majoritaires suivants : Na⁺, K⁺ et Cl⁻,

calculer la concentration maximale possible d'ions oxalate dans l'urine. Qu'en conclure ?
Les concentrations des principaux ions sont :

$$[\text{Na}^+] = 200 \text{ mM}, [\text{K}^+] = 75 \text{ mM}, [\text{Cl}^-] = 275 \text{ mM}$$

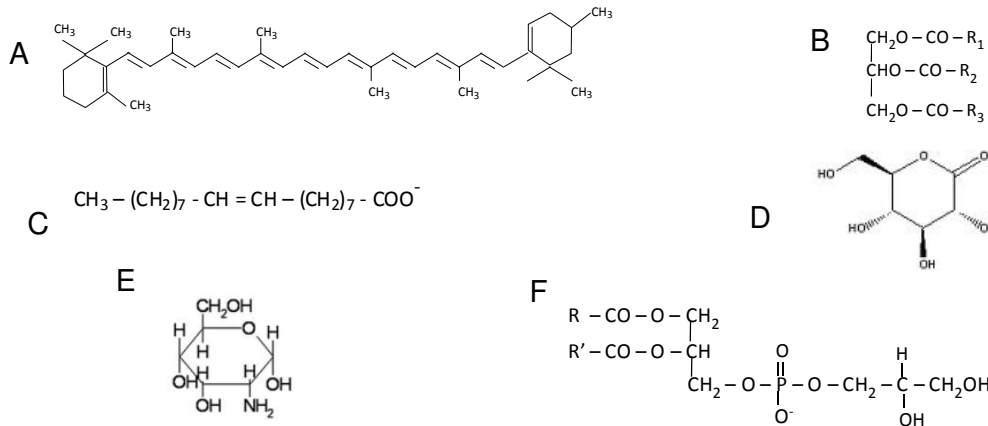
10 On considère les points d'ébullition des composés suivants :

H ₂ O	100°C
H ₂ S	-61°C
H ₂ Se	-41°C
H ₂ Te	0°C

Pourquoi est-il intéressant de comparer ces composés entre eux ? Quelle observation importante concernant l'eau peut être faite ? Comment l'interpréter ?

11 (janvier 2012)

a) Après avoir défini le terme « amphiphile », classez les molécules ci-dessous en fonction de leur caractère hydrophile ou hydrophobe ou amphiphile:



b) Parmi les molécules de la question ci-dessus, indiquez en les entourant précisément les fonctions :

A- Alcool primaire

D- Ester de phosphate

B- Alcool secondaire

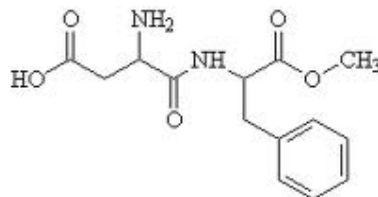
E- Amine

C- Acide carboxylique

F- Lactone

12 (novembre 2011)

1- Indiquez et nommez les 4 principales fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspartame ci-dessous :



- 2- Tracez le diagramme de prédominance de l'aspartame sachant que cette molécule possède deux pKa de 3.1 et 7.9.
- 3- Quel pH a une solution d'aspartame dans l'eau ? pourquoi ?

13 L'effet tampon

1°) Dans un litre d'eau très pure, on ajoute 10^{-3} mole d'acide lactique ($pK_A = 3,9$). Calculer le pH de la solution obtenue (acide lactique : $CH_3 - CHOH - COOH$).

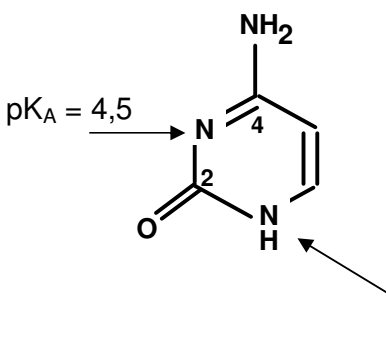
2°) On prépare une solution aqueuse contenant 0,1 mole par litre de PO_4HNa_2 et 0,1 mole par litre de PO_4H_2Na . Quel est le pH de cette solution, sachant que le couple PO_4H^-/PO_4H^{2-} a un $pK_A = 7,2$?

3°) Calculer la variation de pH qu'entraînera l'addition de 10^{-3} mole d'acide lactique :

- a) à un litre de la solution précédente
b) à 100 cm^3 de cette même solution.

La solution considérée possède-t-elle un bon pouvoir tampon ?

14 Mise en solution d'un diacide dans des solutions tampons



La cytosine est un composé de formule :

Ce composé présente 2 $pK_A = 4,45$ et $12,2$. Le premier correspond à la fixation d'un proton par l'azote 3, le deuxième à l'ionisation du groupe NH en position 1 du cycle.

- a) Donner, sans calculs, les domaines de prédominance de la cytosine dans des solutions acide-base.
b) Montrer qu'il existe un pH pour lequel la charge globale est nulle.

15 Mise en solution d'un acide aminé dans l'eau pure : Étude de la glycine H_2N-CH_2-COOH

En solution aqueuse, la glycine est un acide par la présence du groupe $COOH$ ($pK_1 = 2,4$) et une base par la présence du groupe NH_2 ($pK_2 = 9,6$).

a) Écrire, en fonction du pH, les espèces prédominantes en solution. Écrire également les équilibres acide-base correspondant aux deux pK.

b) Montrer qu'il existe un pH où la charge globale portée par les molécules de glycine est nulle (**point isoélectrique**).

c) Expliquer pourquoi la dissolution de la glycine dans l'eau pure conduit à un soluté de formule $^+H_3N-CH_2-COO^-$ et non. H_2N-CH_2-COOH .

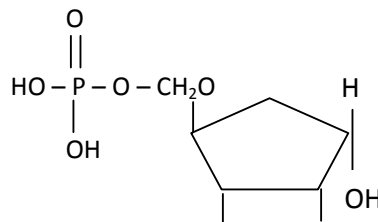
d) Calculer à ce pH le rapport des concentrations des formes : $^+H_3N-CH_2-COO^- / ^+H_3N-CH_2-COOH$ ainsi que celui des formes $^+H_3N-CH_2-COO^- / H_2N-CH_2-COO^-$.

16 Le pK_A de l'acide ascorbique (vitamine C) est 4,2 à $24^\circ C$. A quel pH le rapport des formes non protonnée/protonnée de l'acide ascorbique est-il égal à :

- a) 1:1 b) 1:10 c) 10:1 d) 1:3 ?

Quelle forme prédomine à pH physiologique ?

17 La dégradation cellulaire des glucides fait apparaître de nombreux sucres phosphorylés comme intermédiaires métaboliques. Les deux groupes OH ionisables du phosphate de l'ester monophosphate du ribose (ribose 5-phosphate) ont comme pK_A : 1,2 et 6,6. La forme entièrement protonnée de l' α -D ribose 5-phosphate est la suivante :



a) Écrire les différentes espèces ioniques formées lors du titrage de ce sucre phosphorylé quand on fait varier le pH de 0 à 10

b) Tracer la courbe de titrage du ribose 5-phosphate

c) Quelle est la forme ionique prédominante de ce composé à pH physiologique ?

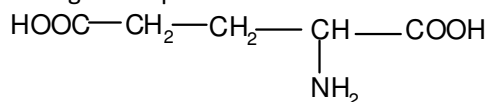
d) Le ribose 5-phosphate serait-il un bon tampon physiologique pour les cellules ?

18 Le point isoélectrique

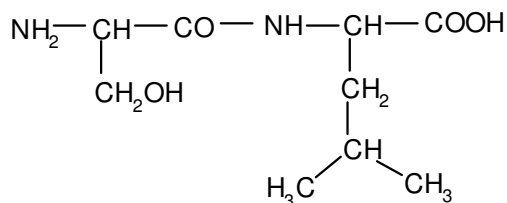
Quels sont, parmi les composés suivants, ceux qui ont un point isoélectrique :

- l'acide stéarique : $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$

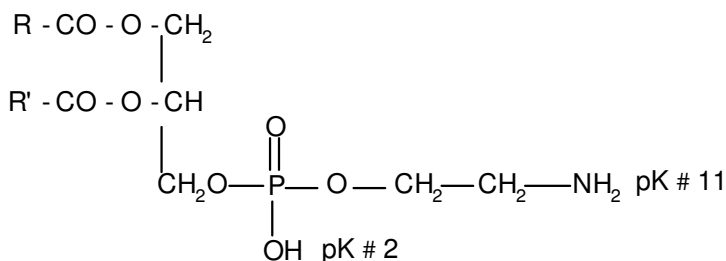
- l'acide glutamique : $pK = 2,2 ; 9,7 ; 4,2$



- la séryl-leucine :



- la phosphatidyl-éthanolamine :



Comment utiliser cette propriété pour séparer ces 4 molécules ?

19 Exercice de préparation à la première séance de TP :

1°) À partir d'une solution mère de glucose de concentration 1 g.L^{-1} , vous devez préparer une solution de concentration $0,02 \text{ g. L}^{-1}$ dans une fiole de 50 mL.

- Quel volume de la solution mère allez-vous prélever ?

2°) À partir de cette solution, vous allez réaliser une gamme étalon qui vous permettra de doser le glucose dans une solution de concentration inconnue. Dans cinq tubes à essai, vous prélèverez cinq volumes compris entre 0 et 2 mL de la solution $0,02 \text{ g. L}^{-1}$. Vous complèterez à 2 mL.

N°tube	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Volume prélevé (mL)	0	0,5	1	1,5	2
Concentration (mg.mL ⁻¹)					

- Quelle est la concentration dans chaque tube ?

3°) Après avoir réalisé une réaction colorimétrique (cf poly de TP*¹), vous mesurez l'absorbance de ces différents tubes :

N°tube	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Concentration (mg.mL ⁻¹)					
Absorbance	0	0,2	0,4	0,6	0,8

4°) Vous cherchez à déterminer maintenant la concentration de la solution X. Cette solution a une concentration comprise entre 1 et 2 mg.mL⁻¹. Vous allez faire une solution fille de cette solution dans les mêmes conditions que ci-dessus (dans une fiole de 50 mL). Puis vous faites 3 dilutions de X dans un volume final de 2 mL :

N°tube	X ₁	X ₂	X ₃
Volume prélevé (mL)	0,5	1	1,5

5°) L'absorbance a été mesurée pour ces 3 tubes

N°tube	X ₁	X ₂	X ₃
Absorbance	0,3	0,6	0,85
Concentration (mg.mL ⁻¹)			

Après avoir tracé une droite d'étalonnage avec les valeurs d'absorbance obtenues pour les tubes T₁ à T₅, vous déterminerez la concentration des tubes X₁ à X₃.

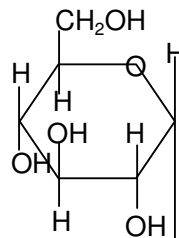
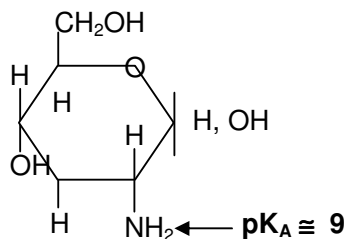
Quelle est la concentration de la solution X ?

¹ On rajoute 5 mL de réactif pour la réaction, contenant l'enzyme et le chromogène réduit. Pour simplifier les calculs, on ne tiendra pas compte de ces 5 mL.

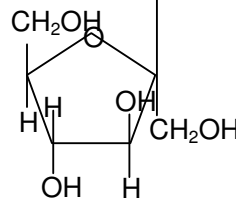
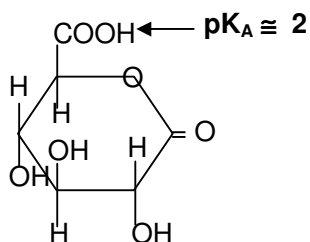
20 Electrophorèse

1°) On veut séparer par électrophorèse les trois composés suivants :

- 2-glucosamine
- saccharose



- acide glucarique



Après avoir donné les domaines de prédominance acide-base de chacun des composés, dessinez l'électrophorégramme obtenu si on réalise l'électrophorèse dans un tampon de pH 5. Indiquez où se trouvent l'anode et la cathode.

21 Electrophorèse (juillet 2009)

Soit un mélange constitué de trois glycérophospholipides :

- la phosphatidylcholine
- le phosphatidylglycérol
- la phosphatidyléthanolamine

1. Donnez les formules de ces trois composés* en mettant en évidence les liaisons caractéristiques
2. Quel est l'état d'ionisation à pH 7,0 de chacun de ces lipides ? Justifiez.
3. Une électrophorèse de ce mélange est réalisée à pH 7,0. Dessinez l'électrophorégramme obtenu en indiquant en toutes lettres ANODE et CATHODE. Justifiez le sens de migration observé pour chacun des lipides.

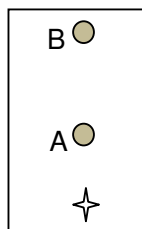
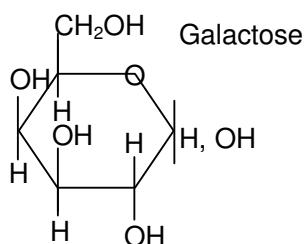
*Le glycérol : $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$

La sérine : $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} - \text{NH}_2$

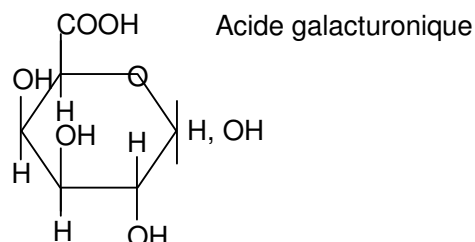
La choline : $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

22 Chromatographie de partage

On fait migrer du galactose et de l'acide galacturonique dans un système de chromatographie ascendante sur papier. La phase mobile est un solvant organique. Identifier les 2 taches A et B obtenues.



Dépôt du mélange



23 Chromatographie d'exclusion (juin 2002)

Afin de séparer et doser les constituants d'un mélange de protéines (hémoglobine et cytochrome C), on utilise la technique de chromatographie d'exclusion.

1°) Donner brièvement le principe de cette technique.

2°) Dans une première expérience, les deux protéines ci-dessus ont été mélangées à des protéines connues pour en évaluer le poids moléculaire. Le volume d'élution de chacune de ces protéines est relevé. On obtient le tableau suivant :

	Ovalbumine	Trypsine	Myoglobine	Hémoglobine	Lysozyme	Cytochrome C
PM	43 000	23 300	17 200		14 100	
logPM	4,63	4,37	4,23		4,15	
V (mL)	12	20,5	25	26	27,8	28,4

Tracer la courbe qui vous permettra de retrouver le PM de l'hémoglobine et du cytochrome C (On prendra 1 cm = 0,05 U log et 1 cm = 1 mL).

En déduire le PM de l'hémoglobine et du cytochrome C.

Pouvez-vous déterminer avec la même précision le PM de ces 2 protéines ? Pourquoi ?

Données : tableau de conversion log PM/PM

log	4,10	4,11	4,12	4,13	4,14	4,15	4,16	4,17	4,18
PM	12 600	12 900	13 200	13 500	13 800	14 100	14 500	14 800	15 100
log	4,19	4,20	4,21	4,22	4,23	4,24	4,25	4,26	4,27
PM	15 500	15 850	16 200	16 600	17 000	17 400	17 800	18 200	18 600
log	4,28	4,29	4,30	4,31	4,32	4,33	4,34	4,35	4,36
PM	19 000	19 500	20 000	20 400	20 900	21 400	21 900	22 400	22 900

3°) Pour doser le cytochrome C, une droite d'étalonnage est réalisée en mesurant l'absorption à 410 nm de solutions aqueuses de cytochrome C de concentrations variées. Les valeurs obtenues sont exprimées dans le tableau ci-dessous :

[Cyt C] mg.mL ⁻¹	0	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125
A ₄₁₀	0	0,06	0,15	0,3	0,45	0,6	0,75

Tracer la droite d'étalonnage correspondante en prenant 1 cm = 0,1 U.A et 1 cm = 0,01 mg.mL⁻¹

4°) Dans une deuxième expérience, le cytochrome C et l'hémoglobine ont été séparés par une autre chromatographie d'exclusion. La collecte s'est faite mL par mL dans un certain nombre de tubes à essai. L'absorbance de 3 tubes dans lesquels le cytochrome C doit se retrouver, Tx, Ty et Tz a été mesurée et a donné respectivement : 0,4 – 0,55 et 0,35.

Déduire graphiquement la concentration approximative en cytochrome C dans ces 3 tubes.

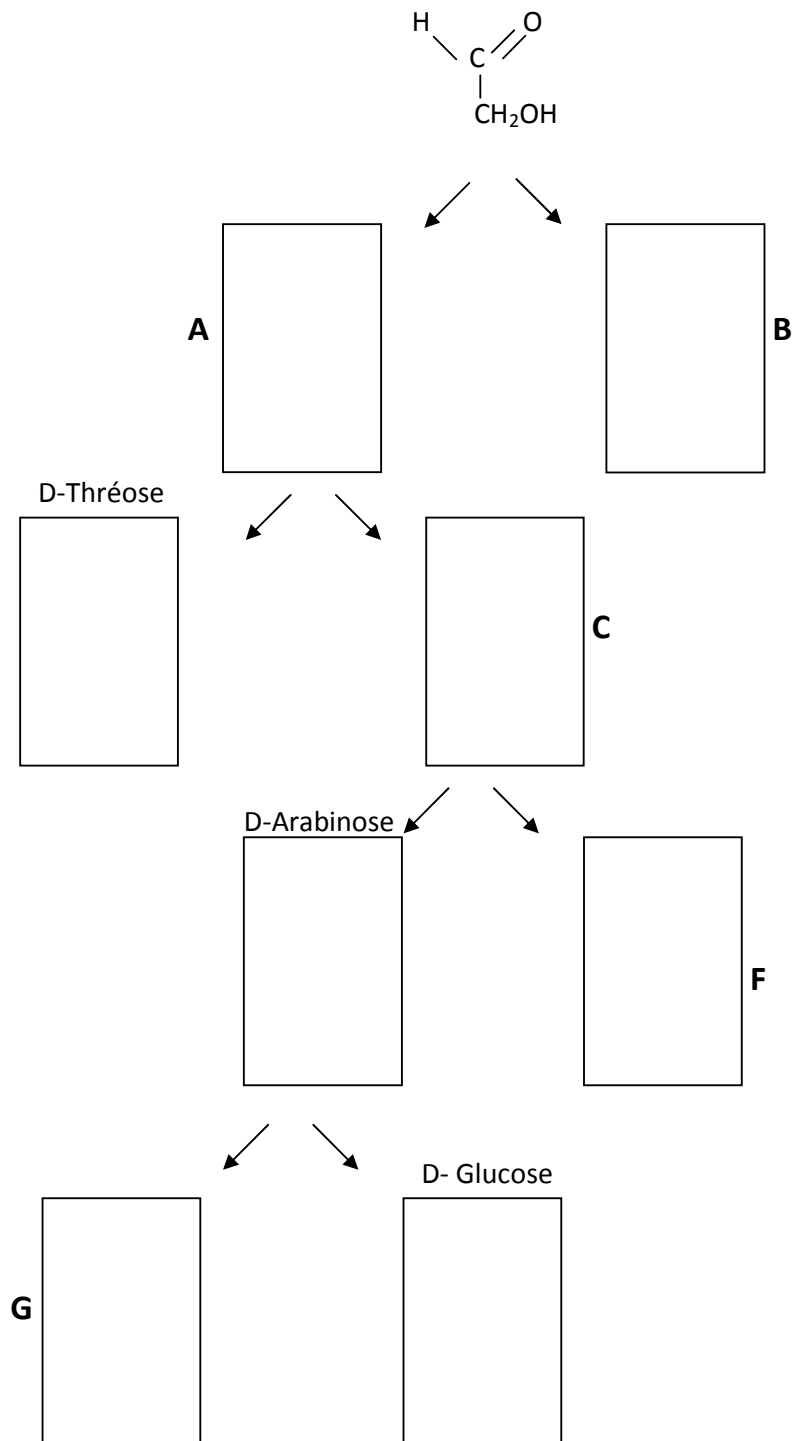
	Tx	Ty	Tz
A ₄₁₀	0,4	0,55	0,35
[CytC] (mg.mL ⁻¹)			
Quantité de Cyt C (mg)			

Quelle quantité de cytochrome C a-t-elle été récupérée dans l'ensemble de ces 3 tubes ?

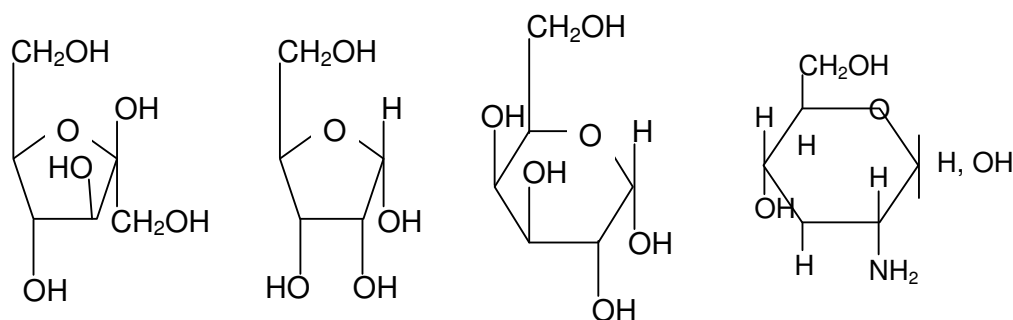
Calculer le rendement sachant qu'on a déposé 250 µg de cytochrome en haut de la colonne.

24 La filiation des oses

Indiquer le principe de la filiation dite de Killiani utilisée pour la classification des aldoses. Dans le tableau ci-joint, préciser les formules développées en représentation conventionnelle de Fischer de tous les sucres mentionnés par leur nom ou par une lettre et indiquer le nom des sucres A, B, C, F et G.



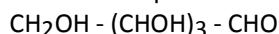
25 - Soit les quatre oses suivants :



1. Sont-ils des aldoses ou des cétooses ?
2. Font-ils partie de la série L ou de la série D ?
3. Sont-ils des anomères α ou β ?
4. Sont-ils sous la forme furanique ou pyranique ?
5. Donner leur nom systématique.

26 Étude des propriétés redox

1°) Écrire les formules linéaires possibles pour les D-aldopentoses :



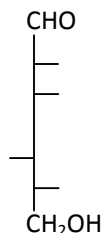
2°) Un des aldopentoses est le D-arabinose. Son oxydation par l'acide nitrique donne un acide (5C) optiquement actif. Parmi les D-aldopentoses écrits précédemment, lesquels pourraient être l'arabinose ?

3°) Par synthèse de Kiliani-Fischer sur le D-arabinose, on peut obtenir le D-glucose et le D-mannose. Que pouvez-vous en conclure quant aux configurations de ces 2 molécules ?

4°) L'oxydation du D-glucose et du D-mannose donne les acides tétrahydroxydicarboxyliques, acide glucarique et acide mannarique. Ces deux diacides sont optiquement actifs. Quelle est la configuration du D-arabinose ?

27 Stéréo isomérisie des oses

La réduction du D-sorbose, cétohexose d'origine naturelle, fournit un mélange de 2 hexaalcools dont l'un est identique à l'alcool provenant de la réduction du D-gulose (par action de H_2 en présence d'amalgame de sodium) et l'autre à l'alcool résultant de la réduction du D-Idose d'origine naturelle.



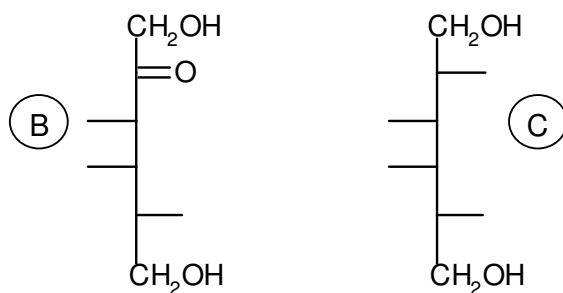
Sachant que la structure du D-gulose est :

1°) En déduire les structures du D-sorbose et D-Idose.

2°) L'action de HCN sur le D-xylose suivie d'une hydrolyse du dérivé obtenu et d'une réduction à 2 électrons (synthèse de Kiliani) aboutit à un mélange des 2 aldohexoses précédents. En déduire la structure du D-xylose.

28 Isomérisation

Par action d'une base sur un hexose A, on obtient en particulier le cétose B. La réduction de A conduit par ailleurs au polyol C.



1°) Dédurre la structure de A des 2 expériences ci-dessus.

2°) L'action d'une base sur A conduit, en outre, à un autre composé. Préciser la nature de composé.

3°) Indiquer les différentes oxydations que pourra subir l'hexose A et donner, à chaque fois, le ou les produit(s) obtenu(s).

29 Liqueur de Fehling

On cherche à déterminer la quantité de glucose présente dans une boisson. Un test chimique à la liqueur de Fehling permettant de mettre en évidence la présence du glucose dans une boisson comme un jus d'orange est réalisé.

1) Décrire ce test

Une solution de glucose est préparée en dissolvant 360 mg de glucose dans 20 mL d'eau.

2) Quelle quantité de matière de ce sucre est présente dans cette solution ?

Cette solution de glucose est mélangée avec de la liqueur de Fehling contenant des ions Cu^{2+} . La liqueur bleue laisse place à un précipité rouge composé d'oxyde de cuivre Cu_2O . Un dérivé du glucose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ est aussi formé.

3) Sachant que, parmi les réactifs il y a des ions hydroxyde (HO^-), et que parmi les produits, de l'eau est présente, proposer une équation chimique.

4) Ecrire la réaction avec les formules développées de l'aldose et de son produit.

LES OLIGOSIDES ET LES POLYOSIDES

30 On se propose de déterminer la structure d'un oligoside obtenu après hydrolyse ménagée d'un extrait de paroi de *Salmonella typhimurium*. Dans ce but, on réalise diverses expériences dont les résultats sont donnés ci-dessous :

1°) L'action d'iodure de méthyle suivie d'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir en quantités stoechiométriques :

- du 2,3,4,6-tétraméthyl D-galactose
- du 2,6-diméthyl D-mannose
- du 2,4-diméthyl D-abéquose
- du 2,3-diméthyl 6-désoxy L-mannose

2°) L'hydrolyse par une α -galactosidase permet d'isoler du D-galactose et un trioside A.

3°) Une méthylation du trioside A, suivie d'hydrolyse en milieu acide conduit à l'obtention :

- du 2,4,6-triméthyl D-mannose

- du 2,4-diméthyl D-abéquose
 - du 2,3-diméthyl 6-désoxy L-mannose
- 4°) L'hydrolyse de l'oligoside initial par une β -mannosidase permet d'isoler un trioside B et du 6-désoxy L-mannose.

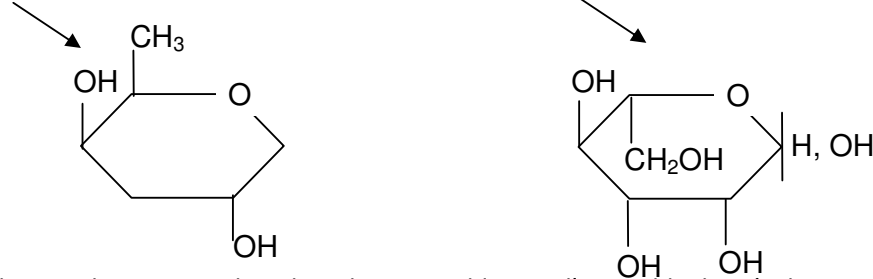
A-Pour chacune des expériences effectuées, on indiquera clairement :

- 1- le rôle de chaque réactif utilisé,
- 2- les formules des composés obtenus,
- 3- les conclusions que l'on peut tirer des résultats expérimentaux.

B-Donner la formule linéaire (en représentation de Fischer) de l'abéquose et du 6-désoxy L-mannose.

On rappelle que :

- le D-mannose est épimère en C2 du D-glucose
- le D-galactose est épimère en C4 du D-glucose
- l'abéquose est un 3,6-didésoxy D-hexose et le L-mannose ont pour structure :



C- On donnera la structure du polyside compatible avec l'ensemble des résultats.

D- Quel caractère biologique particulier cet oside présente-t-il ?

31 (Examen janvier 2002).

On se propose de déterminer la structure du Plantéose, oligosaccharide d'origine naturelle.

- 1°) Le Plantéose n'est pas réducteur. Conclusion ?
- 2°) La perméthylation du Plantéose suivie d'hydrolyse acide produit un mélange équimoléculaire de :
 - 2,3,4,6-tétraméthylglucose
 - 2,3,4,6-tétraméthylgalactose
 - 1,3,4-triméthylfructose.

Écrire les composés méthylés obtenus. Conclusion sur le Plantéose.

3°) L'action d'une α -galactosidase sur le Plantéose libère du saccharose et du galactose. Quelle est la formule développée du Plantéose compatible avec l'ensemble de ces résultats ? Quel est son nom systématique ?

32 L'étude d'un oligoside donne les résultats expérimentaux suivants :

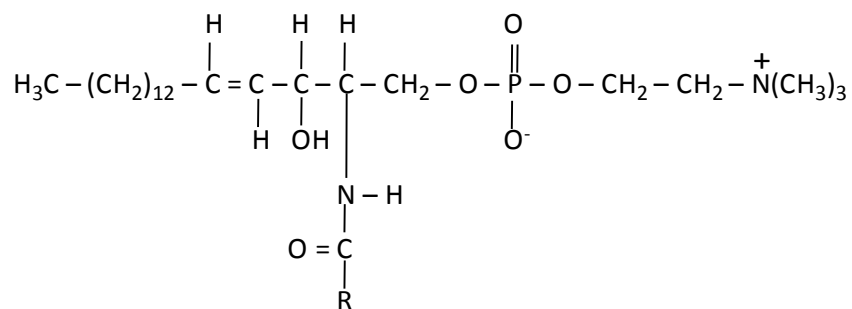
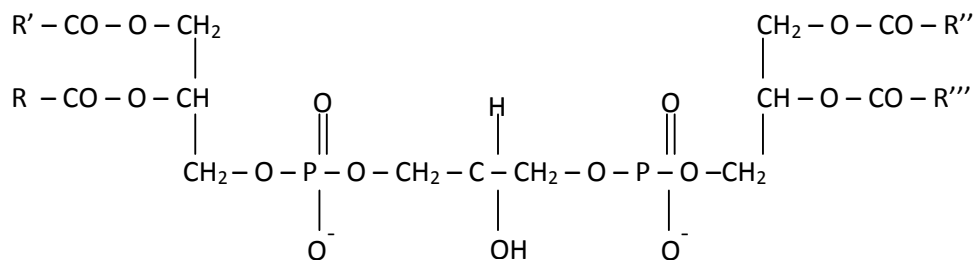
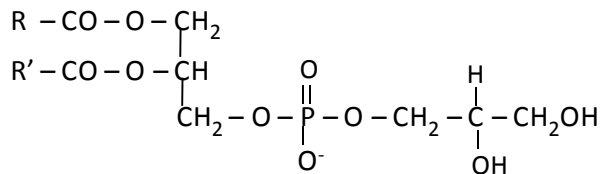
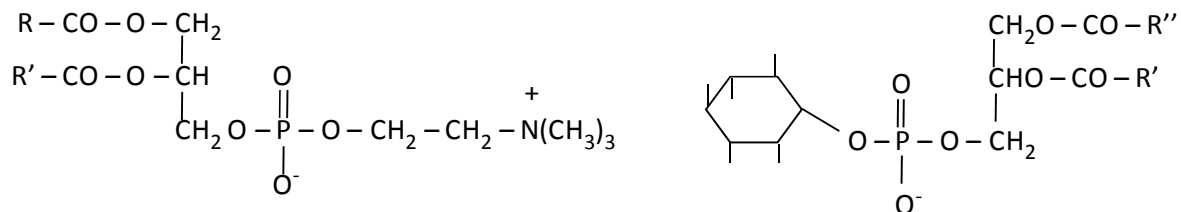
1°) L'analyse élémentaire et le poids moléculaire permettent d'écrire la formule brute : $C_{18}H_{32}O_{16}$.

2°) Après hydrolyse chlorhydrique, une chromatographie de partage permet de mettre en évidence du D-glucose et du D-fructose.

3°) L'incubation prolongée avec une β D-fructosidase laisse comme résidu un diholoside réducteur. Après perméthylation suivie d'hydrolyse chlorhydrique de ce diholoside, on caractérise par chromatographie deux oses méthylés, le triméthyl 2,3,4-glucose et le tétraméthyl 2,3,4,6-glucose.

4°) L'incubation prolongée avec une β D-glucosidase laisse comme résidu un diholoside non réducteur. Quelle est la formule développée et la nomenclature exacte de l'oligoside étudié ?

33 A partir d'un extrait de plantes, on a isolé un glucide G sur lequel on réalise les expériences suivantes :



36 On dispose d'un mélange de distéaryl-phosphatidyléthanolamine et de stéaryl-1 oléyl-2 phosphatidylcholine à la même concentration c.

1°) Écrire la formule de ces 2 composés.

[on rappelle : éthanolamine = $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{NH}_3^+$ et choline = $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$]

2°) On réalise une hydrolyse totale en milieu basique de ce mélange. Donner la composition du mélange obtenu (nature de ces composés et concentration).

3°) On dispose d'enzymes qui ont les spécificités suivantes

- la phospholipase A hydrolyse l'ester carboxylique d'alcool primaire
- la phospholipase B hydrolyse l'ester carboxylique d'alcool secondaire
- la phospholipase C hydrolyse l'ester phosphorique impliquant le glycérol
- la phospholipase D hydrolyse l'autre ester phosphorique
- une enzyme E hydrolyse les fonctions anhydrides d'acides mixtes (carboxylique et phosphorique)

phosphorique)

- a) Donner la composition de mélange obtenu par l'action de chacune de ces enzymes.
 b) Donner la composition du mélange obtenu par action du mélange de toutes ces enzymes.

37 Par chromatographie de partage sur plaque de silicagel à l'aide d'un mélange de solvants (hexane, éther éthylique, acide acétique 80 V/20 V/1V), on sépare dans l'ordre de migration croissante les lipides suivants :

- phosphatidylcholine
- diacylglycérol
- acide palmitique
- triacylglycérol
- β -carotène
- paraffine en C₂₉.

Justifier, par les interactions entre le support chromatographique, les molécules de lipides et le solvant, cet ordre de migration.

38 Le tableau suivant rapporte les informations obtenues après saponification sur un échantillon de phosphatidylsérine, purifié à partir de plaquettes sanguines humaines. Identifiez les deux espèces moléculaires majeures constituant les phosphatidyl-sérines de cet échantillon.

Acides gras totaux	Moles (%)	Acides gras obtenus après action de la phospholipase A2 sur les phosphatidyl-sérines	
			Moles (%)
16:0	1,5	16:0	0,2
16:1	0,7	16:1	1,5
18:0	44,9	18:0	2,1
18:1	26,7	18:1	50,0
20:0	1,6	20:0	0,1
20:4	22,6	20:4	45,2

Données : on rappelle que la phospholipase A₂ catalyse l'hydrolyse des esters carboxyliques d'alcool secondaire.

39 Contrairement aux vitamines hydrosolubles qui doivent faire partie de notre alimentation quotidienne, les vitamines liposolubles peuvent être stockées dans l'organisme pendant plusieurs mois. Pourquoi ?

40 Pendant la préparation de la sauce béarnaise, les jaunes d'œufs sont incorporés dans le beurre fondu pour stabiliser la sauce et empêcher la séparation en deux phases. Sachant que la molécule du jaune d'œuf qui a un effet stabilisateur est la lécithine (phosphatidylcholine), suggérez comment elle agit.

41 La plupart des hormones, comme les hormones peptidiques, agissent en se fixant sur des récepteurs présents à la surface des cellules. Les hormones stéroïdes, quant à elles, se fixent sur des récepteurs cytosoliques. Expliquez cette différence.

42 Les acides carboxyliques peuvent être séparés les uns des autres par chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne de silicone imbibée d'acide phosphorique. Le mode opératoire est le suivant :

a) Préparation de l'échantillon

A 10 mL de solution, on ajoute quelques gouttes de soude. On évapore afin d'obtenir 1 mL de solution. On ajoute alors 8 mL d'éther et 1 mL d'acide sulfurique. Après agitation et décantation, on élimine la phase aqueuse.

b) Réglage du chromatographe

Le four du chromatographe est réglé à 165 °C. Le gaz vecteur est de l'azote au débit de 80 L.mn⁻¹. Le détecteur est à ionisation de flamme. Le volume d'injection est de 1 µL. L'enregistreur est réglé à 10 mm.mn⁻¹. Dans ces conditions, les composés sortent dans l'ordre de leur masse molaire croissante qui est aussi l'ordre de leur hydrophobie. À égalité de masse molaire, les composés les plus ramifiés sortent en premier. La hauteur du pic est proportionnelle à leur concentration.

On a réalisé un mélange des acides gras suivants à concentration de 10⁻² M (étalonnage) :

Acide acétique CH₃ - COOH

Acide butyrique CH₃ - (CH₂)₂ - COOH

Acide isobutyrique CH₃ - CH - COOH
 |
 CH₃

Acide caproïque CH₃ - (CH₂)₄ - COOH

Acide isocaproïque CH₃ - CH - (CH₂)₂ - COOH
 |
 CH₃

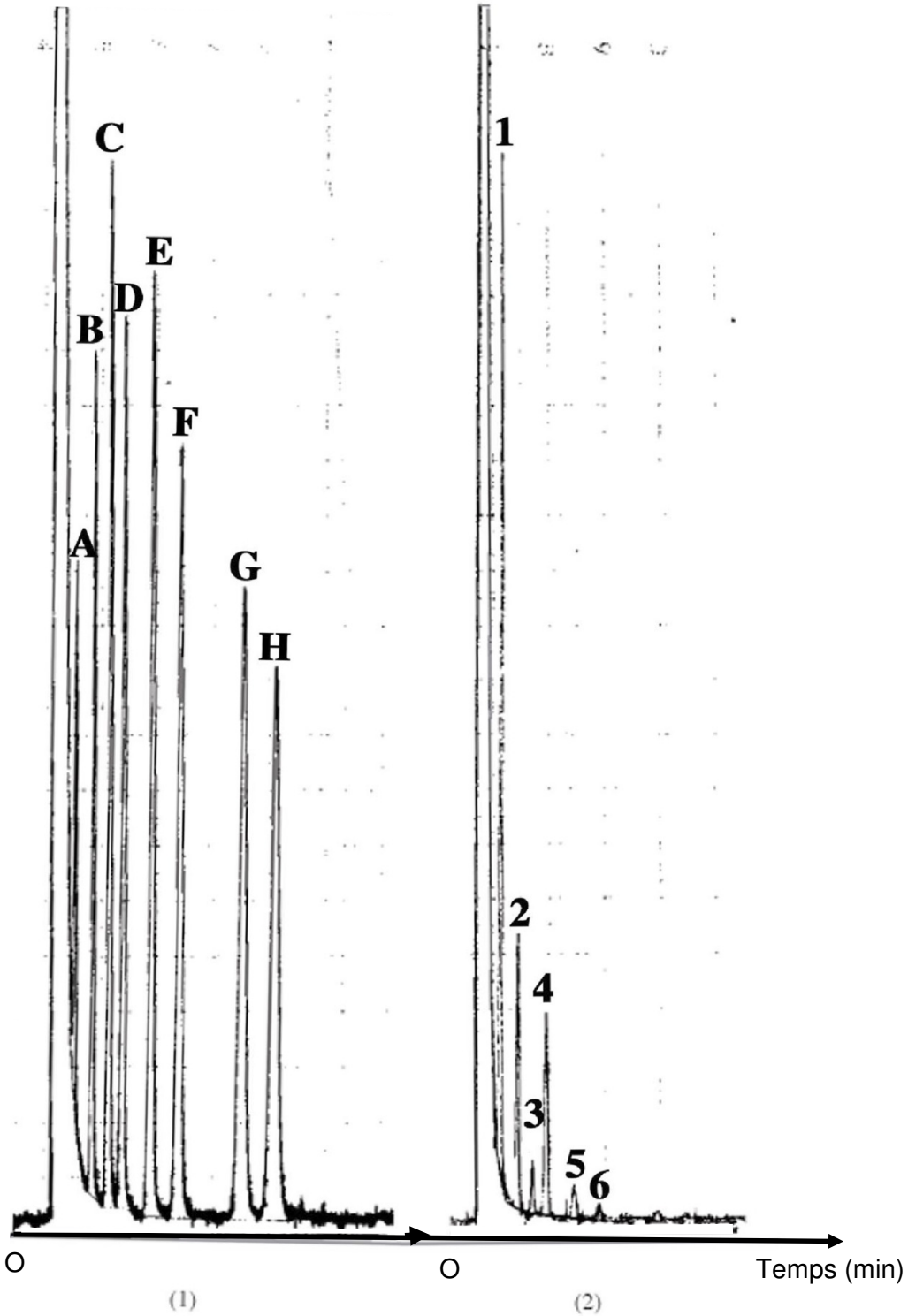
Acide isovalérique CH₃ - CH - CH₂ - COOH
 |
 CH₃

Acide propionique CH₃ - CH₂ - COOH

Acide valérique CH₃ - (CH₂)₃ - COOH

Le chromatogramme obtenu (1) est donné page suivante. Affecter chaque pic à l'acide correspondant et calculer le temps de rétention.

Par fermentation de lisier bovin en milieu anaérobie, on a obtenu un mélange d'acide gras. En analysant le chromatogramme obtenu (2), préciser la nature et la concentration des acides gras présents.



LES MEMBRANES

43 - Combien de molécules de phospholipides occupent une région de $1\mu\text{m}^2$ d'une bicouche phospholipidique membranaire ? On considère qu'une molécule de phospholipide occupe 70 \AA^2 de cette région ?

44 - La conductance d'une membrane (bicouche lipidique) contenant un antibiotique de transport décroît brutalement quand la température passe de 40°C à 36°C . On observe, en revanche, peu de changement de conductance de la même membrane contenant un antibiotique formateur de canal. Pourquoi ?

Révisions

45 - exercice DS janvier 2012

Exercices :

Les glucides

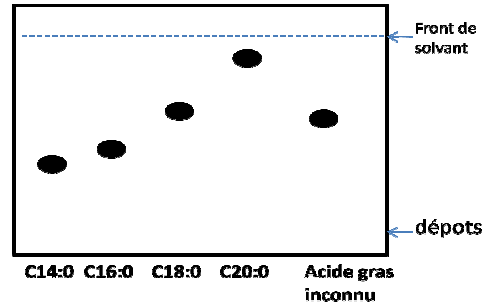
- 1- Le traitement du globotriaosylcéramide par une α -glucosidase permet de libérer un trisaccharide réducteur et un céramide. Conclusions ?
- 2- Le trisaccharide est perméthylé puis subit une hydrolyse acide. Trois oses méthylés sont alors obtenus : le 2,3,4,6-tétraméthylgalactose ; le 2,3,6-triméthylglucose et le 2,3,6-triméthylgalactose.
Dessinez ces oses. Quelles sont vos conclusions ?
- 3- Le trisaccharide est soumis à l'action d'une α -galactosidase qui permet d'obtenir un galactose et un disaccharide réducteur.
Quelles sont vos conclusions ? Comment vérifieriez-vous votre hypothèse ?
- 4- Une étude réalisée sur le globotriaosylcéramide montre qu'il ne possède pas de pouvoir réducteur.
Dessiner la structure complète de ce trisaccharide et indiquez le carbone impliqué dans sa liaison avec le céramide.

Les lipides

- 5- Le globotriaosylcéramide est traité par une céramidase qui libère un acide gras dont l'indice d'iode est égal à zéro. Conclusions ?
- 6- Cet acide gras est soumis à chromatographie de partage en présence de plusieurs molécules de références :
Principe de cette technique ?

7- Conclusions sur cette chromatographie de partage ?

Nom de l'acide gras mis en évidence?



8- À partir de tous ces résultats sur l'étude de la partie glucidique et de la partie lipidique du globotriaosylcéramide quelles conclusions pouvez-vous faire sur sa structure générale ?