

TD 1 Acides Aminés -

Exercice 1:

Les pka des groupements α carboxyl et α amine de la L-alanine sont respectivement :

$$-pk_1 = 2,34 \quad -pk_2 = 9,69$$

- Ecrire les équilibre acido- basique puis calculer le point isoélectrique ou pHi de la L-alanine
- Ecrire la formule de l'alanine aux pH suivants: *pH=1; *pH=6; *pH=12

Exercice 2 :

L'acide aspartique comporte 3 groupements acido-basiques caractérisés par des pka de valeurs respectives 2,1; 3,8; et 9,8.

- Attribuer en justifiant chacun des pka à la fonction convenable et écrire les équilibres acide-base correspondants.
- Déduire l'espèce prédominante (présente à plus de 50%) dans chacun des domaines de pH délimités par les différents pka.

Exercice 4 :

Dans le but de séparer 5 acides aminés d'un mélange, on se propose d'utiliser une résine portant des groupements sulfonyles au préalable équilibrée par NaOH en solution. Le pH du tampon dans lequel sont solubilisés les acides aminés est de 3,80.

Acides Aminés	pHi
Asp	2.95 α
Cys	5
Tyr	5.65
Lys	9.75
Ser	5.68

- A pH=3,8, ces acides aminés sont-ils retenus sur la résine?
- Si une élution par une solution à pH croissant est pratiquée, quel sera l'ordre de sortie des acides aminés?

TD 2 - Protéines -

Exercice 1 :

Soit un Décapeptide **D** : L'hydrolyse acide suivie d'une analyse chromatographique a montré la présence d'acides aminés à fonction thiol, Lys, Arg, Leu, Glu, Asp, Tyr, Met.

- a) Le réactif de Sanger a permis d'identifier un acide aminé à fonction thiol
- b) La carboxypeptidase libère un acide aminé à fonction thiol
- c) L'action de la trypsine sur **D** a permis d'identifier 3 fragments :
 1. Un dipeptide avec une fonction thiol
 2. Un dipeptide avec une fonction thiol et un noyau indole
 3. Un hexapeptide **H** contenant un acide aminé basique à groupement guanidyle.
- d) Le traitement de **H** par BrCN libère deux tripeptides.
- e) Le traitement de **H** par FDNB libère un acide aminé apolaire
- f) Le traitement de **H** par le chymotrypsine libère un acide aminé à groupement guanidyle et un pentapeptide.
- g) Parmi les acides aminés acides, le plus acide est placé avant le moins acide.

Question 1 : Donner la séquence complète du décapeptide **D** avec une brève justification.

Question 2 : Ecrire la formule développée de l'hexapeptide **H**.

Question 3 : Ecrire les équilibres acido-basiques de l'hexapeptide **H** de pH=1,5 à pH=12 en utilisant une formule simplifiée et en déduire le pHi de **H**.

Acides Aminés	pk α -COOH	pk α -NH ₃ ⁺	pk Radical
Cys	1,7	10,7	8,3
• Asp	1,8	9,6	3,6
• Glu	2,1	9,7	4,3
• Arg	1,9	9,1	12,4
Lys	2,2	8,9	10,3
• Tyr	2,2	9,1	10,1
Trp	2,4	9,4	
• Leu	2,3	9,6	
• Met	2,3	9,2	
Ser	2,21	9,15	-

Question 4 : Le décapeptide **D** linéaire peut devenir cyclique avec deux possibilités de liaisons. Expliquer en justifiant votre réponse.

Exercice 2 : Rattrapage Février 2016

Soit un Hexapeptide **H** : L'hydrolyse acide suivie d'une analyse chromatographique a montré la présence des acides aminés suivants : Glx, Asx, Tyr, Lys, Arg, Ser.

- h) FDNB libère un acide aminé alcool non aromatique, conclusion ?
- i) La carboxypeptidase libère un acide aminé le plus basique, conclusion ?
- j) L'action de la trypsine sur **H** a permis d'identifier 2 fragments : Un dipeptide contenant la serine et un tétrapeptide, , conclusion ?
- k) Le traitement de **H** par la chymotrypsine libère
 - o un dipeptide contenant un acide aminé portant le groupement guanidyl et un acide aminé à 5 carbones avec une fonction amide
 - o un tétrapeptide **T**
 Conclusion ?
- l) **T** migre vers la cathode à pH = 6,5, conclusion ?
- m) Donner la structure développée de **T** à pH= 6,5.
- n) Donner la séquence de **H**.

**TD 3 - Glucides -
Module de Biochimie**

Exercice 1: Rappels sur les différentes isoméries

(isomérie de fonction, épimérie, diastéréoisomérie, énantiomérie, anomérie)

Indiquer dans quelle isomérie on se place dans les associations suivantes :

1- D-arabinose et L-arabinose

2- D-glucose et D-mannose

3- D-galactose et L-mannose

4- D-glucose et D-fructose

5- α -D-glucose et β -D-glucose

6- D-ribose et D-xylose

Exercice 2:

- a) Un diholoside est oxydé par le brome en milieu alcalin. Après hydrolyse acide puis chromatographie, on identifie de l'acide D-gluconique et un D-aldohexose.
Que pouvez-vous déduire de ces résultats ?
- b) Le diholoside est soumis à une méthylation complète suivie d'hydrolyse acide. On obtient 2 oses :
- un ose méthylyé en 2, 3 et 6
 - un ose méthylyé en 2, 3, 4 et 6.
- Quels renseignements supplémentaires apportent ces données ?
- c) Le diholoside est hydrolysé par une β -galactosidase.

Donner le nom en nomenclature internationale et la structure de ce diholoside. De quel sucre s'agit-il ?

Exercice 3:

Un pentasaccharide **P** sous l'action de l' α -D-mannosidase donne un saccharose et un trisaccharide. L'action d'une β -D-glucosidase sur **P** donne un lactose et un trisaccharide. Les liaisons avant et après mannopyranose sont de type (1-4).

- 1) Donner la formule développée du pentasaccharide **P** et sa nomenclature internationale
- 2) Combien de molécules de HIO_4 sont nécessaires pour oxyder **P** et combien de moles d'acides formiques et de formols sont formées ?
- 3) Le pentasaccharide **P** est-il réducteur ? justifier votre réponse.

TD 4 - Lipides

Exercice 1:

Une molécule de glycérol est estérifiée par les 3 acides gras suivants: $C_{15}H_{31}COOH$; $C_{17}H_{35}COOH$; $C_{17}H_{31}COOH$

Proposer un nom du triglycéride formé.

Exercice 2 :

L'oxydation par $KMnO_4$ concentré d'un acide gras conduit à la formation d'une mole d'acide caproïque (acide monocarboxylique en C6), trois moles d'acide malonique (diacide carboxylique en C3) et une mole d'un diacide carboxylique en C5.

Donner la formule et le nom de cet acide gras.

Exercice 3 :

Après extraction des membranes cellulaires à partir d'un tissu biologique, on isole 2 composés lipidiques F et G.

2.1 Composé F :

Ce composé traité à la phospholipase D libère un alcool aminé renfermant dans sa structure un ammonium quaternaire et un composé F' qui traité à la phospholipase A1 donne un acide gras de formule brute $C_{23}H_{47}COOH$ et un composé qui, incubé en présence de la phospholipase A2 donne l'acide gras $C_{19}H_{31}COOH$ et du glycérol-3-Phosphate.

a) Ecrire la structure développée de ce composé F et donner sa nomenclature.

b) Après hydrolyse alcaline forte du composé F et passage des produits d'hydrolyse dans un mélange eau/chloroforme.

Quel(s) composé(s) sera (seront) dans la phase chloroformique, et dans la phase aqueuse ?

c) Calculer l'indice d'iode des 2 acides gras libérés par le composé F après hydrolyse enzymatique (C=12, H=1, O=16, I=127). Justifier votre réponse.

d) quel est l'acide gras qui possède le point de fusion le plus bas ?

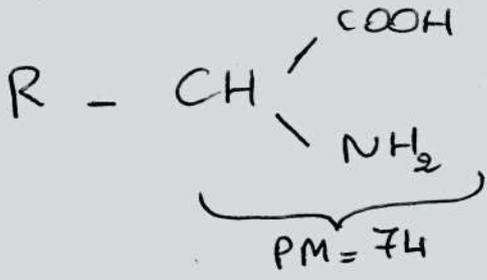
2.2- Composé G :

L'hydrolyse enzymatique de ce composé par la \square -glucosidase libère une fraction osidique et un céramide.

Sachant que ce céramide comporte dans sa structure un acide gras de formule brute $C_{17}H_{31}COOH$,

Donner la structure développée du céramide.

TDI:



groubement ionisable
tendance de perd ou capté
une e- selon le PH

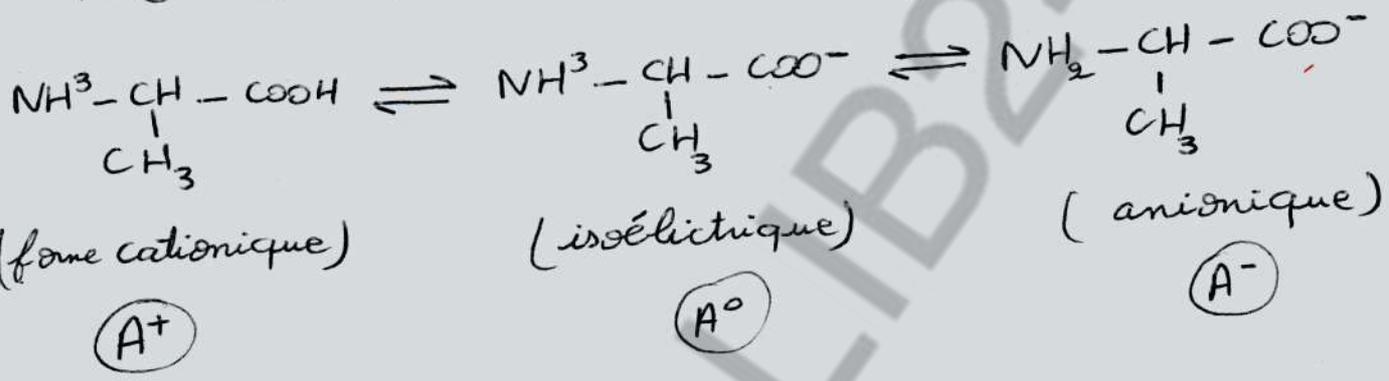
exercice 1:

alanine: R - CH₃

3 formes ioniques: forme acido-basique A⁻ A⁰ A⁺

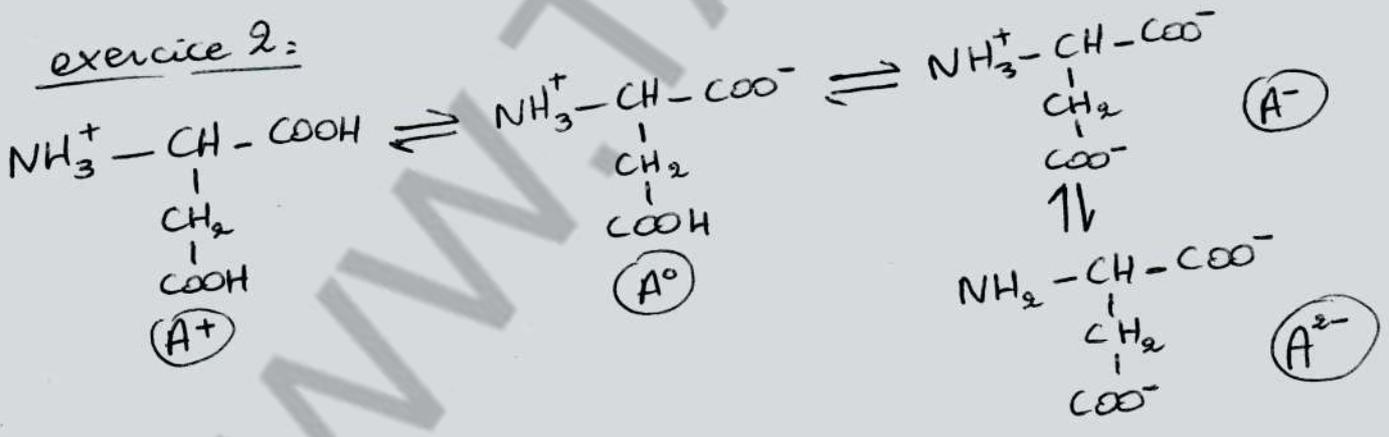
PK(COOH) = 2,34

PK(NH₂) = 9,69



→ PH_i = $\frac{2,34 + 9,69}{2} = 6,01$.

exercice 2:



PH_i = $\frac{3,8 + 2,1}{2} = 2,95$

$\text{pH} = 11,5 \Rightarrow 100\% \text{ Asp}^+$

$\text{pH} = \text{pK}_a = 2,1 \Rightarrow 50\% \text{ Asp}^+, 50\% \text{ Asp}^-$

$\text{pH} = \text{pK}_1 = 2,95 \Rightarrow 100\% \text{ Asp}^\pm$

$\text{pH} = \text{pK}_2 = 3,8 \Rightarrow 50\% \text{ Asp}^\pm, 50\% \text{ Asp}^-$

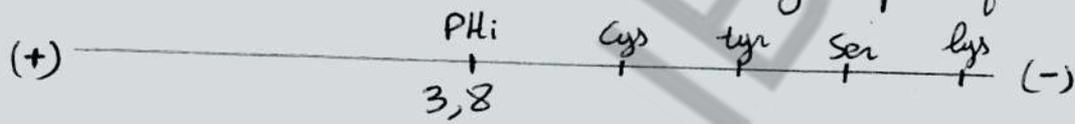
$\text{pH} = \text{pK}_3 = 9,8 \Rightarrow 50\% \text{ Asp}^-, 50\% \text{ Asp}^{2-}$

$\text{pH} = 11,5 \Rightarrow 100\% \text{ Asp}^{2-}$

- Acide aspartique est le plus acide de tous les acides
- Arginine est le plus basique de tous les bases
- Acide soufrée SH: fonction thiol
- tyrosine globalement phénol.

exercice 3:

au $\text{pH} = 3,8$ la résine fixe les AA chargée positif.



$\text{pH} < \text{pH}_i \Rightarrow$ Charge positif

$\text{pH} > \text{pH}_i \Rightarrow$ Charge négatif

$\text{pH} = \text{pH}_i \Rightarrow$ charge nulle

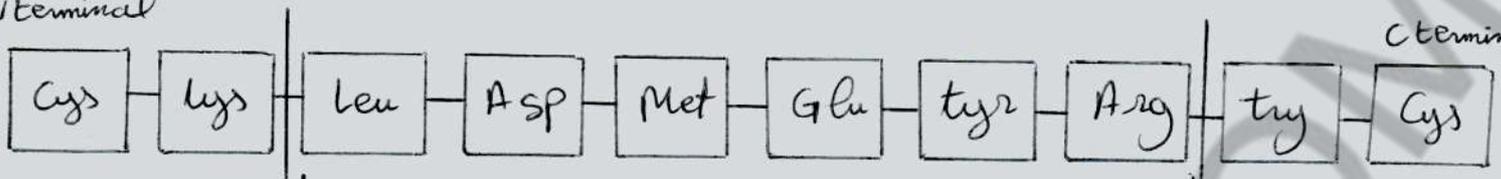
- La résine sulfurique: échangeur de cations(+)

TD 2 :

exercice 1 :

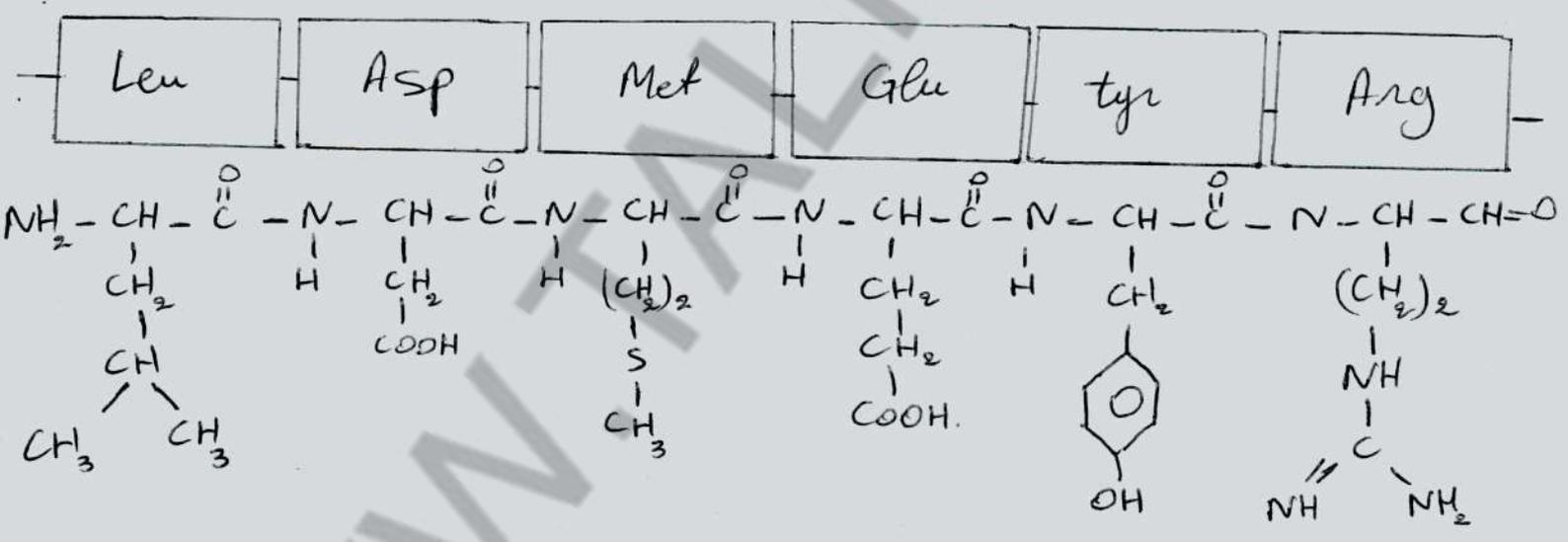
Nterminal

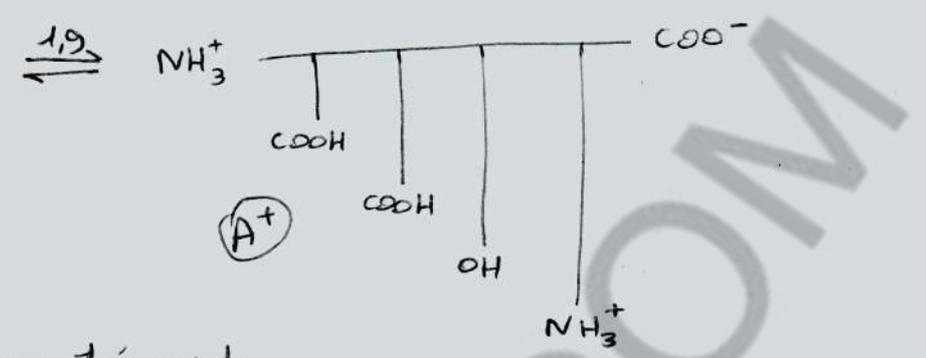
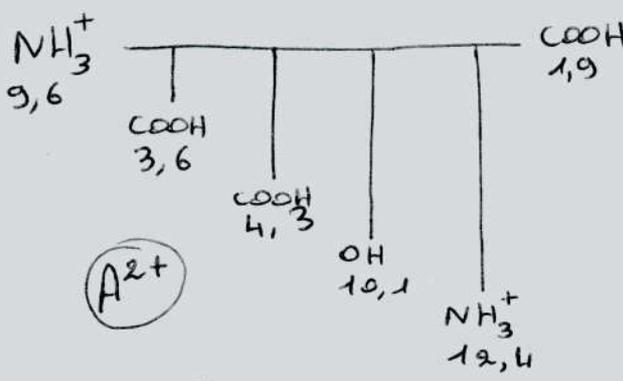
Cterminal



peptide H

- noyau indole indique la présence de triptophane qui a été dégradé à l'hydrolyse acide.
- Leu : position une de peptide H
- tyr : est en position 5 du fragment H
- Asp est le plus acide.

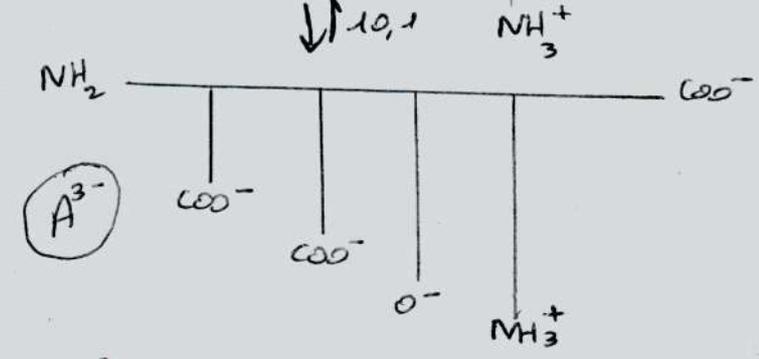
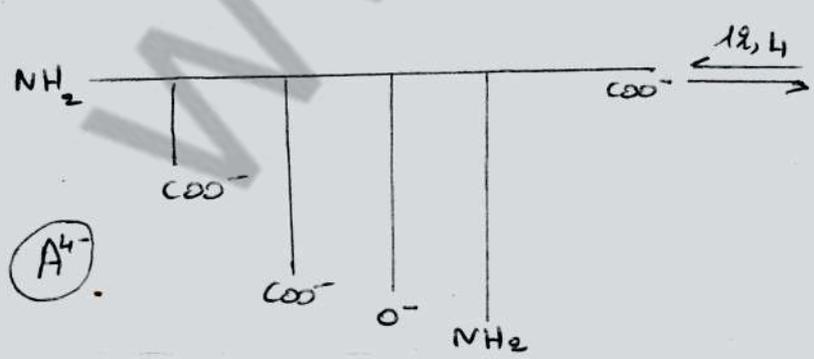
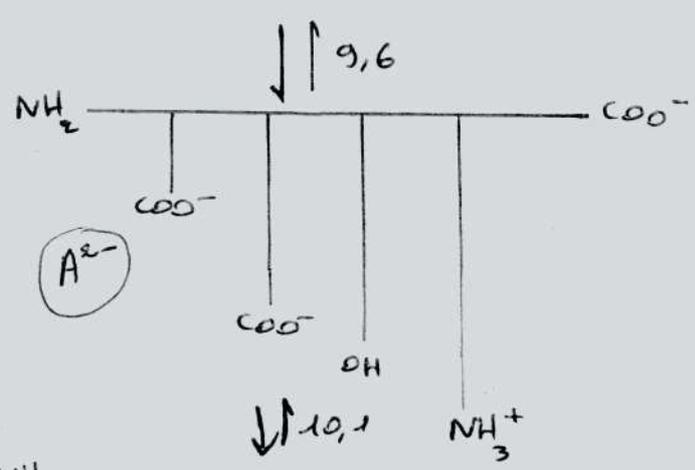
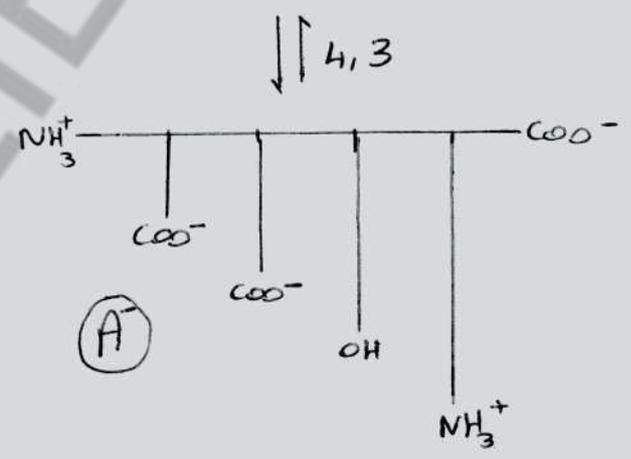
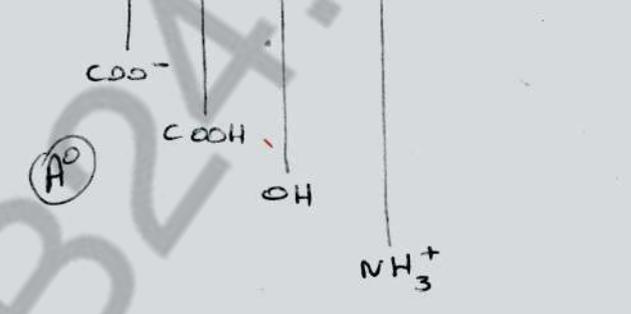




$\text{pH}_i = 3,5$
 pH_i est une valeur faible \Rightarrow Caractère acide
 car on a 2 acides aminés acides
 et un acide aminé basique.

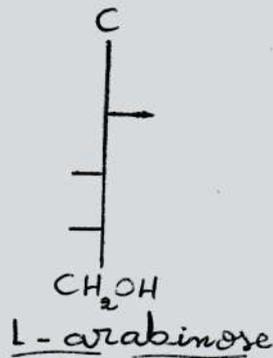
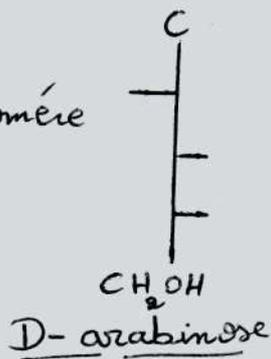
2) - la première possibilité
 le sulfure lié les deux
 cystéine extrême

- la deuxième possibilité
 liaison peptidique entre le
 N-terminal et le C-terminal
 avec l'élimination d'une
 molécule d'eau.

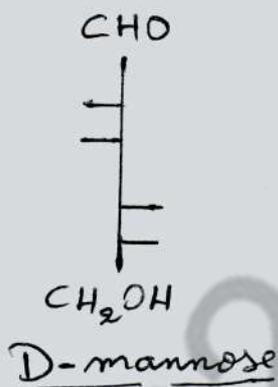
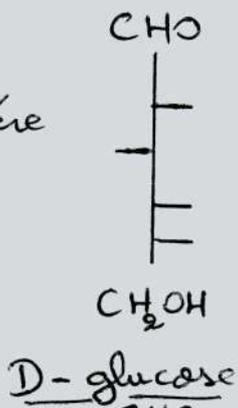


TD 3B

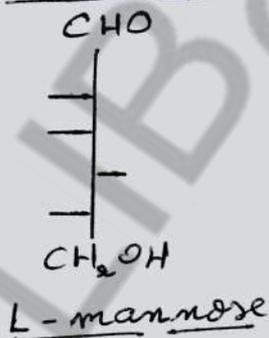
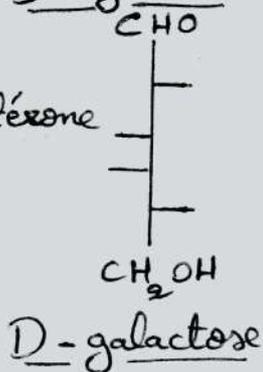
1 - énantiomère



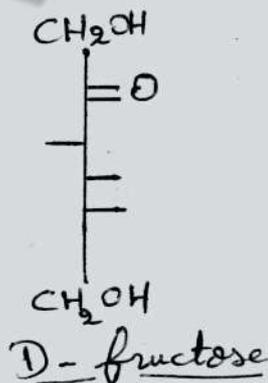
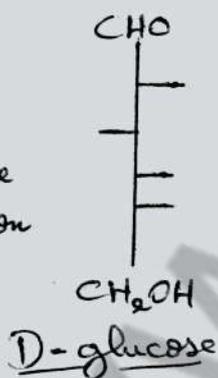
2 - épimère



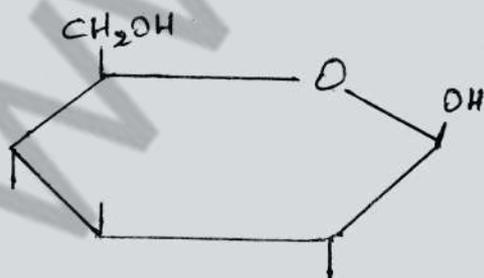
3 - diastéromère



4 - isomère de fonction



5 - anomère (α, β)



α-D glucopyranose

exercice 2:

diholoside \rightarrow Acide D-gluconique + aldohexose

pour que l'ose oxydée la fonction carbonique doit être libre

ose liée à la liaison $\xrightarrow{\text{liaison}} \text{ose fonction carbonique}$
osidique osidique libre

\rightarrow Après l'oxydation l'ose numéro 2 qui va nous donner acide gluconique : l'ose terminal D-glucose.

b) - la perméthylation $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$

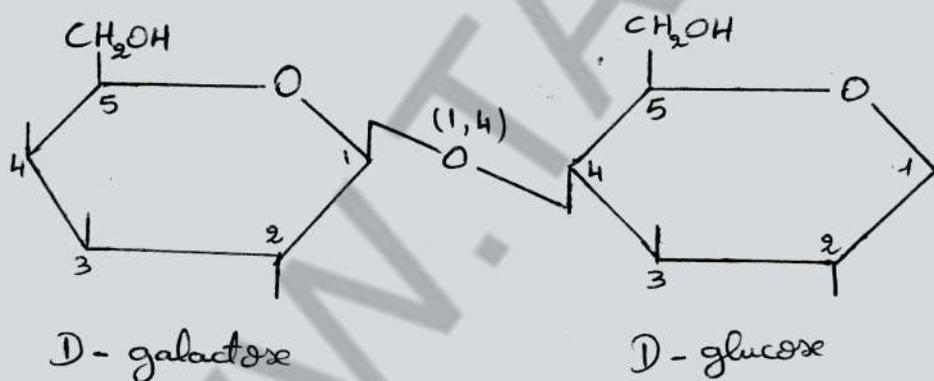
\hookrightarrow ose méthylié en 2, 3, 6 \rightarrow Carbone non méthylié 1, 4, 5

\hookrightarrow ose méthylié en 2, 3, 4, et 6 \rightarrow Carbone non méthylié 1, 5

la perméthylation nous permet de connaître les carbones qui entre dans la liaison osidique.

\rightarrow la liaison osidique est fait entre le C_1 et le C_4

c) - l'hydrolyse est fait par une β -galactosidase.



Le CH_3 porte par le carbone anomérique est couper par l'hydrolyse acide car il est faible (liaison pseudo osidique).

\rightarrow β D galactopyranosyl(1,4) D-glucopyranose

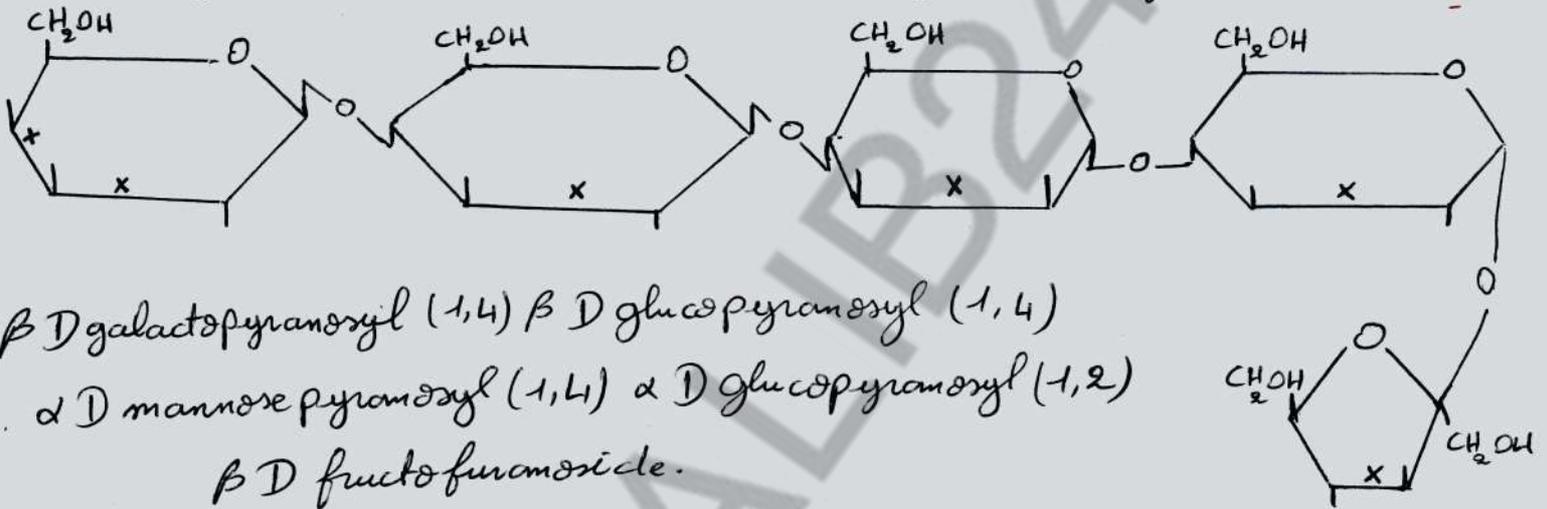
exercice 3:

Un pentasaccharide $\xrightarrow{\alpha \text{ D mannosidase}}$ saccharose + trisaccharide

$\searrow \beta \text{ D glucosidase}$ lactose + trisaccharide

1 - ose₁ - ose₂ - mannose \neq saccharose

2 - D galactose - D glucose - D mannose - D glucose - D fructose ^(α_1, β_2)



\rightarrow le pentasaccharide est non réducteur.