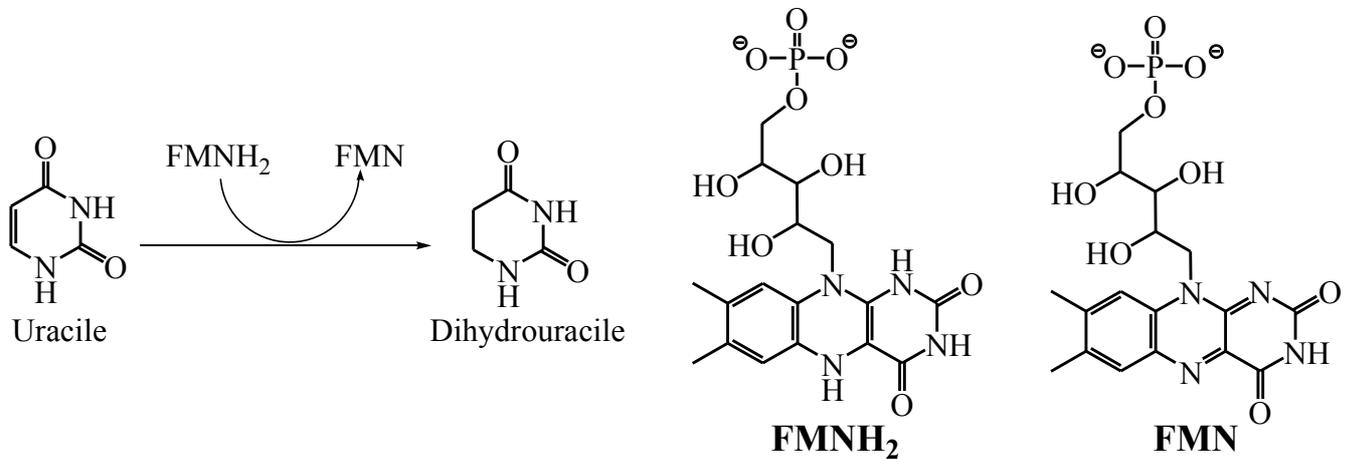


# Chimie Biologique TD7 – Annales

## Exercice 1 (CT 2014) :

Comme indiqué dans le schéma suivant, la transformation enzymatique de l'uracile (U) en dihydrouracile (DHU) implique le cofacteur FMNH<sub>2</sub> (Flavine mononucléotide) qui est converti en FMN (structures représentées ci-dessous).

En écrivant les différentes formes mésomères de l'uracile, identifiez les positions des sites électrophiles et nucléophiles. Puis, détaillez le mécanisme de cette réaction en précisant la nature de chaque étape. Vous pouvez considérer que l'enzyme apporte librement des sites basiques et/ou acides pour tous les échanges de protons nécessaires, que vous dessinerez également. On partira sur la base que -A-H et -B sont des sites neutres de l'enzyme, respectivement acides et basiques, qui donneront donc -A<sup>-</sup> et -BH<sup>+</sup>.



## Exercice 2 (CCI-1 2014) :

**Question 1 :** En milieu acide (présence d'ions H<sup>+</sup>), la réaction entre la forme oxydée du glutathion GSSG (couple GSSG/GSH) et le NADPH (couple NADP<sup>+</sup>/NADPH) donne lieu à la réaction globale d'oxydo-réduction suivante :

- $2 \text{ GSH} + \text{NADPH} \rightarrow \text{GSSG} + \text{NADP}^+ + 3\text{H}^+$
- $3 \text{ GSSG} + \text{NADP}^+ + 7\text{H}^+ \rightarrow 6 \text{ GSH} + \text{NADPH}$
- $3 \text{ NADP}^+ + 2 \text{ GSSG} + 7\text{H}^+ \rightarrow 4 \text{ GSH} + 3 \text{ NADPH}$
- $\text{GSSG} + \text{NADPH} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{GSH} + \text{NADP}^+$

**Questions 2 :** L'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est la fois oxydant et réducteur des 2 couples respectifs (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). On dit alors que ce type de composés est susceptible de se dismuter. Quelle est la réaction globale de dismutation mettant en jeu l'eau oxygénée :

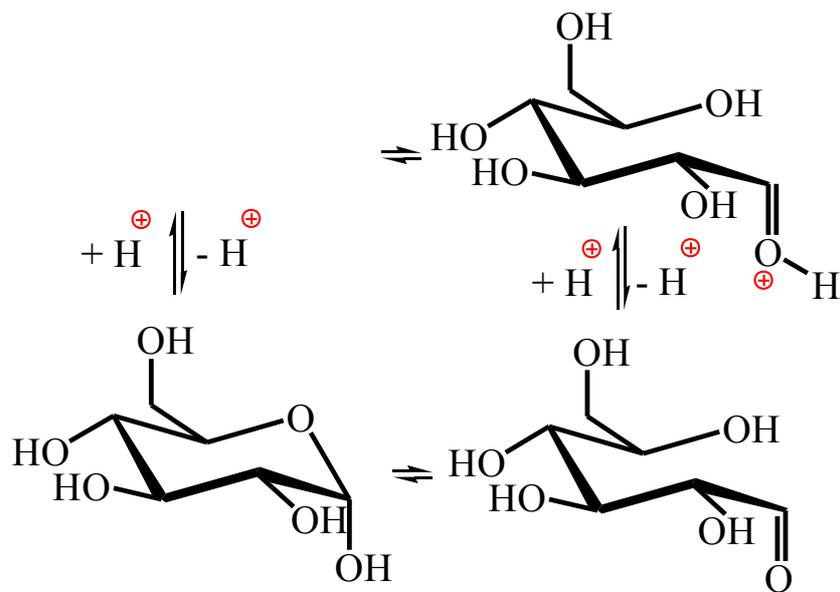
- $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + 6\text{H}^+$
- $4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$

**Exercice 3 (CCI-2 2014) :**

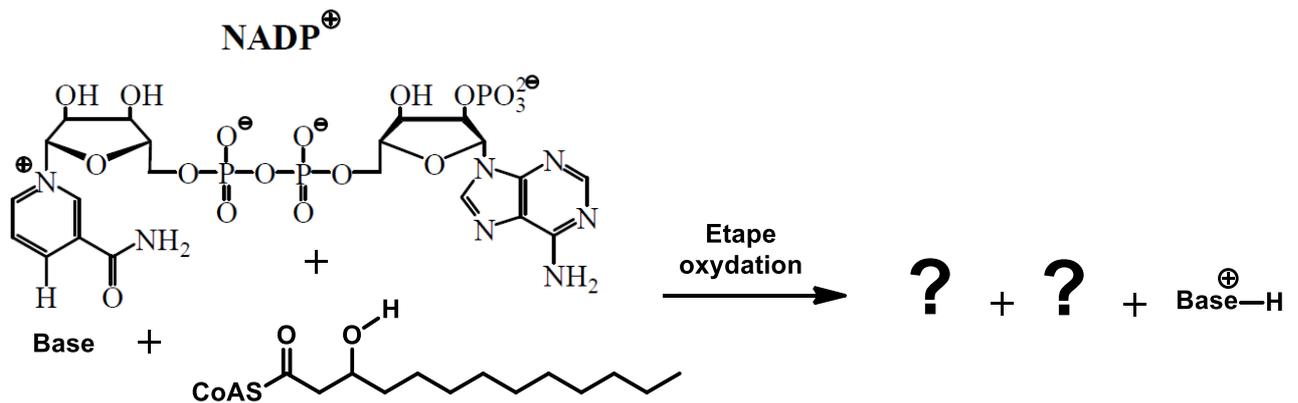
**Question 1 :** Complétez le schéma ci-dessous montrant les équilibres entre les formes ouvertes et fermées du glucose. Pour cela, rajoutez **en couleur** directement sur l'énoncé :

\*Sur la structure en haut à droite : les doublets et les charges éventuelles.

\*Dans la partie vide en haut à gauche : la structure manquante, avec les flèches réactionnelles montrant les mouvements d'électrons permettant de passer à la forme à droite, ainsi que les doublets d'électrons impliqués dans ces mouvements.

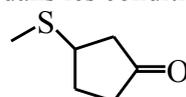


**Question 2 :** Complétez le mécanisme de la réaction ci-dessous en rajoutant **en couleur** directement sur l'énoncé : les doublets non liants et les charges éventuelles, ainsi que les flèches réactionnelles montrant les mouvements d'électrons. Dessinez à côté de chaque point d'interrogation le produit obtenu.



**Question 3 :**

La cyclopent-2-énone ( C1=CC(=O)CC1 ) réagit avec le méthanthiol (CH3SH) dans les conditions d'addition conjuguée de type Michael pour donner la 3-méthylthiocyclopentanone :



En écrivant les formes limites de résonance de la cyclopent-2-énone, indiquez les centres électrophiles et nucléophiles et suggérez un mécanisme qui explique cette réaction.

***Exercice 4 (CT-Session2 2014) :***

**Question 1 :** Compléter le schéma ci-dessous avec les doublets, les charges et les flèches mécanistiques

***Mécanisme d'une  $\beta$ -D-glycoside hydrolase***

