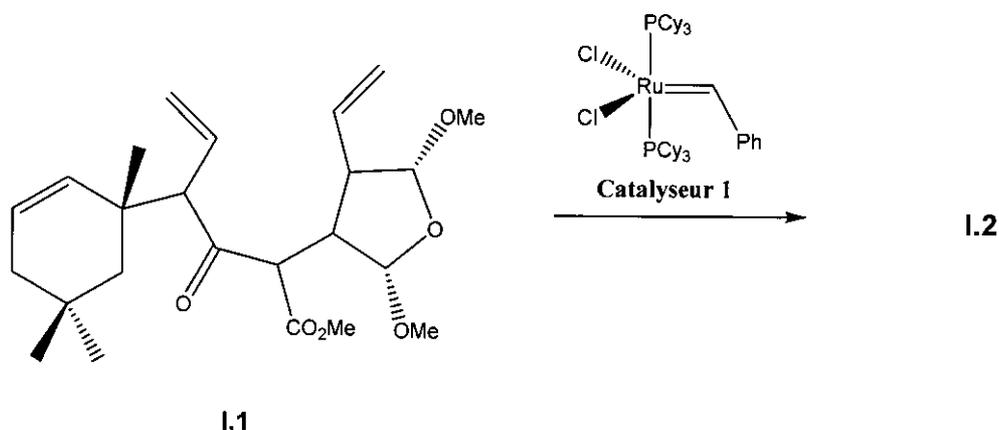


## Name Reactions

Session 2 2023-2024

**Exercice 1**

Voici une étape clé de la synthèse d'une molécule nommée Darwinolide, un produit naturel marin récemment découvert dans l'éponge antarctique *Dendrilla membranosa*, et qui a montré une activité prometteuse contre la formation de biofilm par la bactérie *Staphylococcus aureus* résistante à la méthicilline.

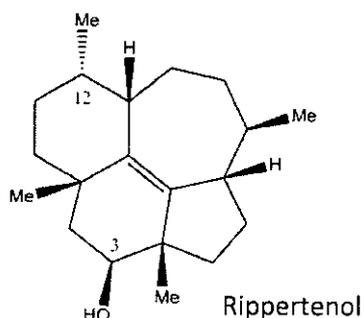


Le composé **I.1** est mis en réaction avec le **catalyseur 1**.

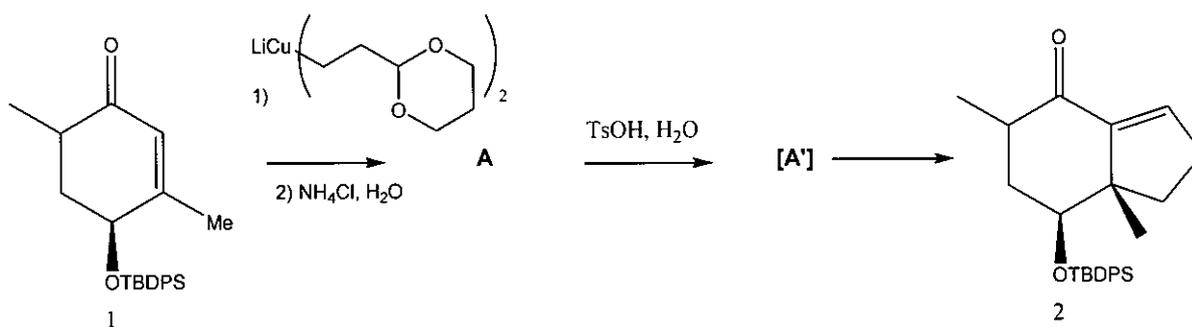
- 1) Comment se nomme le **catalyseur 1** ?
- 2) Donner la structure du produit **I.2**.
- 3) Sur un modèle simple, donnez le mécanisme de cette réaction.

**Exercice 2 Etude de la synthèse du rippertenol**

Le rippertenol est une molécule utilisée par les termites pour se défendre de leurs prédateurs. Cette molécule est un défi synthétique car elle présente un grand nombre de centres stéréogènes mais est dépourvue de groupe fonctionnel pouvant permettre de contrôler la formation d'une entité aussi complexe. Récemment le groupe de Snyder a proposé une synthèse totale et stéréocontrôlée de cette molécule et nous nous proposons ici d'en étudier quelques étapes (J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8850–88).



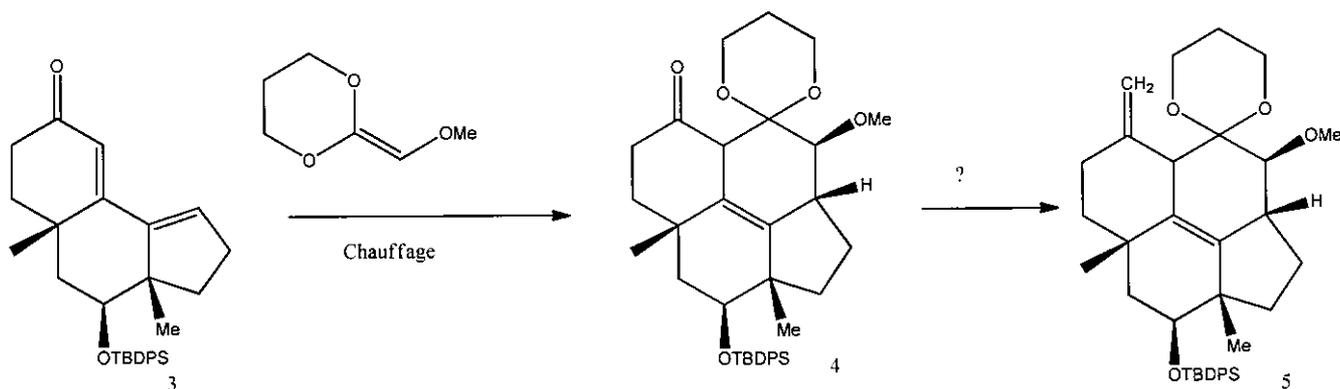
- 1) Le composé **1** réagit pour former **A**, de quelle type de réaction s'agit-il lors de la sous-étape 1)? Donnez la structure du composé **A** à la suite de la sous-étape 2).



- 2) Quelle est l'action de l'acide para-toluènesulfonique (TsOH) dans l'eau sur **A**? Expliquer quelle partie de **A** est transformée lors de cette étape. Quelle fonction retrouve-t-on donc dans l'intermédiaire **A'** à la suite de cette étape? Proposez une structure pour **A'**. Pouvez-vous proposer un mécanisme conduisant jusqu'à **2**?

Plusieurs étapes conduisent à **3** qui ne seront pas étudiées ici.

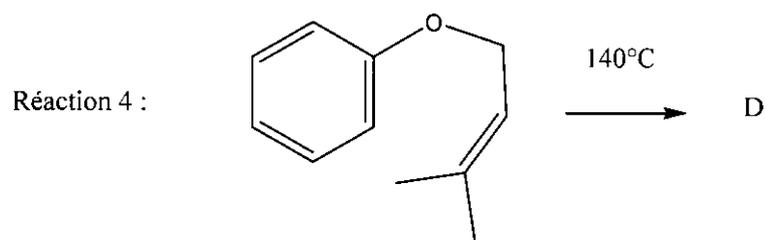
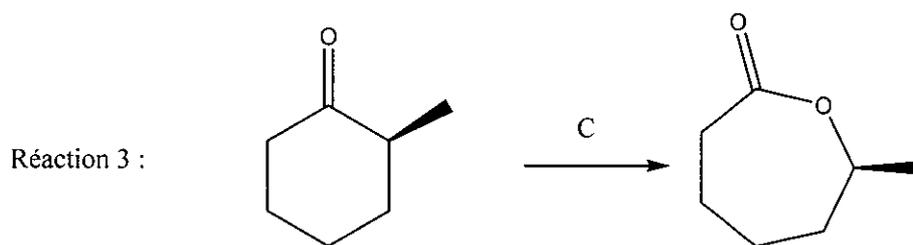
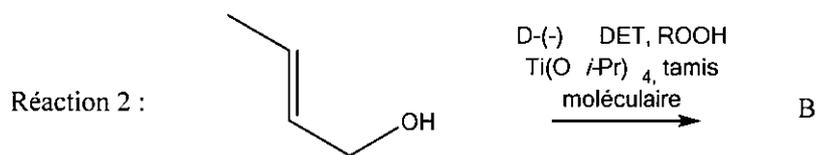
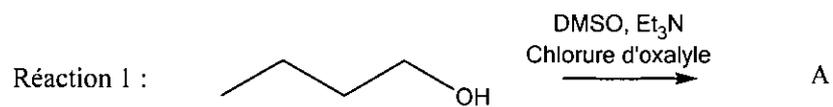
- 3) **3** est transformé en **4** par une réaction à nom. Laquelle?  
 4) Ecrire le mécanisme de cette réaction, vous pouvez utiliser un modèle simple pour écrire ce mécanisme si vous le désirez.



- 5) Donner les conditions de la réaction permettant de transformer **4** en **5**.  
 6) Quel est le nom de cette réaction? Quel est son mécanisme?  
 7) Proposer une synthèse de l'ylure de phosphore  $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}_2$  à partir d'iodométhane et de tout réactif nécessaire.

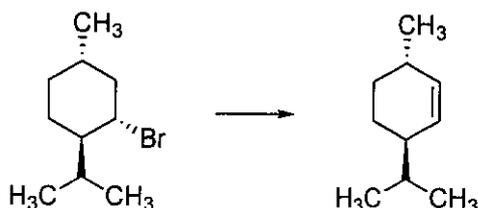
Enfin, d'autres étapes non demandées ici, conduisent au rippertenol.

C) **Exercice 3** Pour chaque réaction ci-dessous, donner son nom. Indiquer la structure de A, B, C, D.





I- La réaction suivante en milieu basique a lieu selon un mécanisme E2 et elle est extrêmement lente. Pourquoi ?



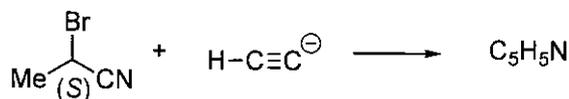
II- Le 3-méthyl-3-bromopent-1-ène traité par l'éthanoate de sodium dans des conditions de mécanisme SN1 mène à deux produits dont on indiquera les structures et les modes de formation. Attention, l'un des deux est issu du réarrangement du carbocation.

III- Le 4-chlorobutan-1-ol mène en milieu basique fort à un composé cyclique. Indiquer la structure de ce composé en précisant le mécanisme de sa formation.

IV- Dans les mêmes conditions expérimentales (T, concentration), le 1-bromobutane réagit beaucoup plus vite que le 2-bromobutane avec NaI dans l'acétone anhydre, mais le 2-bromobutane réagit plus vite que le 1-bromobutane dans le milieu EtOH/H<sup>+</sup>. Expliquez ce résultat.

V- Le pentan-2-ol ne réagit pas avec NaBr dans l'eau, mais donne du 2-bromopentane si on rajoute un peu d'acide bromhydrique dans la solution aqueuse. Expliquez.

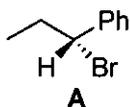
VI- Dans la transformation suivante, l'équation de vitesse est du type  $v = [RBr][HC\equiv C^-]$  et le produit final est de configuration S. Représenter l'intermédiaire réactionnel ainsi que la structure du produit final.



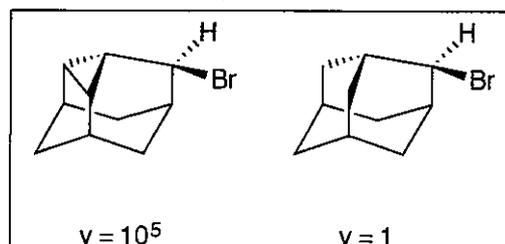
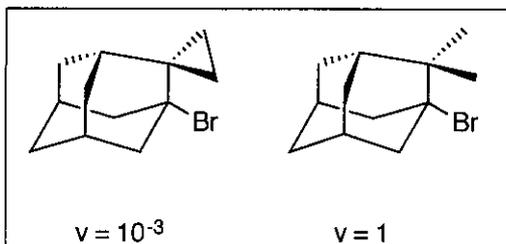
VII- L'hydrolyse de type SN1 du 1-chloro-2-méthylbutane fournit un alcool tertiaire majoritaire par rapport à l'alcool primaire attendu. Expliquez

VIII- Le (R)-2-bromo-1-phénylpropane A est un composé optiquement actif. Il réagit avec KCN en solution aqueuse pour donner un composé B et du KBr. La vitesse de cette réaction obéit à l'équation cinétique :  $v = [A][\text{CN}^-]$ . Représenter le composé B et justifier votre

réponse. Le composé **A** est d'autre part traité par du MeONa en solution diluée dans MeOH et conduit à un mélange de deux énantiomères *R* et *S* de proportions respectives 22.5 et 77.5%. Justifier ces observations et représenter ces deux molécules.



IX- Commentez les couples de réaction ci-dessous sachant que les vitesses de réaction d'acétolyse (action de l'acide acétique sur le composé) sont exprimées de façon relative.

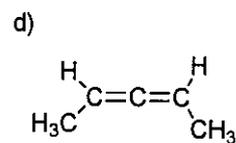
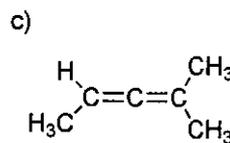
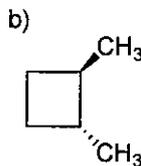
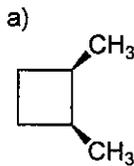


X- Le produit ci-dessous en présence de *t*BuOK conduit à une élimination de type E2. Représenter le produit attendu sachant que la réaction est sous contrôle cinétique. Expliquer.

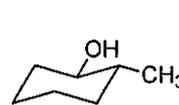
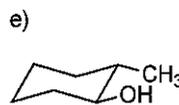
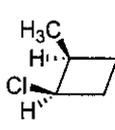
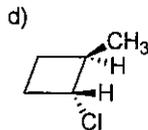
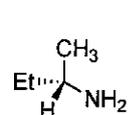
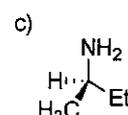
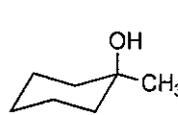
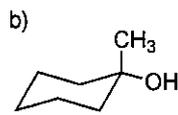
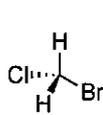
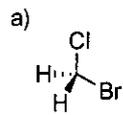


I- L'éphédrine est un composé naturel qui accroît fortement la tension artérielle et qui a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NHCH}_3)\text{-CHOH-C}_6\text{H}_5$ . Donner la représentation de Fischer de tous les stéréoisomères de ce composé en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques.

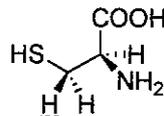
II- Indiquer si les molécules suivantes sont chirales :



III- Les paires de composés ci-dessous sont-elles énantiomères, conformères, diastéréoisomères ou identiques ?

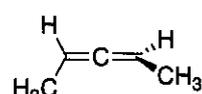
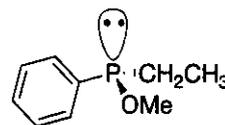
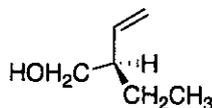
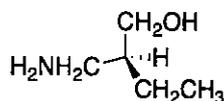
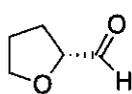


IV- La L-méthionine est un acide aminé dont la représentation spatiale est donnée ci-dessous.

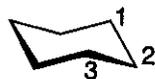


Quel est le lien qui unit les deux atomes d'hydrogène surlignés ? Comment appelle-t-on le carbone qui les porte ?

V- En justifiant, donner la configuration absolue des centres stéréogènes des molécules représentées ci-dessous :



VI- 1) Redessiner sur votre copie, le cyclohexane suivant :



Dans un premier temps, placer en positions 1 et 3, les groupements OH en position axiale et H en position équatoriale. Toutes les autres positions portent des atomes d'hydrogène.

2) Déterminer alors la stéréochimie des carbones 1 et 3. La molécule est-elle chirale ou non ? Justifier.

3) Représenter de nouveau la molécule obtenue en 1) et disposez sur le carbone 2, un groupement H en position équatoriale et un groupement Cl en position axiale. Déterminer la stéréochimie du carbone 2. Comment appelle-t-on ce carbone ?



Université Picardie Jules Verne - Amiens

Licence, L3

Examen de l'UE « Liaisons chimiques et Théorie orbitale »

Février 2024

Sans document – calculatrice autorisée

Annexes en fin d'examen

## Partie A : Diagramme d'Orbitales Moléculaires de molécules diatomiques

### I. La molécule CN

On donne les énergies en eV des orbitales de valence du carbone et de l'azote :

	C	N
2s	-29.4	-30.4
2p	-10.7	-12.9

- Donner la configuration électronique des atomes **C** et **N**. Indiquer, dans chaque cas, quels sont les électrons de valence.
- A l'aide de la théorie des orbitales moléculaires, tracer le diagramme d'OM de la molécule CN (les données d'électronégativité sont fournies en annexe).
- En déduire la configuration électronique des ions **CN<sup>+</sup>** et **CN<sup>-</sup>**.
- Quelles sont les entités parmi **CN**, **CN<sup>+</sup>** et **CN<sup>-</sup>** qui sont diamagnétiques ou paramagnétiques ?

## II- L'anion hydroxyde OH<sup>-</sup>

- 1) On s'intéresse au diagramme des niveaux d'énergie des OM de valence de l'**anion hydroxyde OH<sup>-</sup>**. Les énergies des OA décrivant les électrons de valence de H et de O valent :  $E_{1s}(H) = -13,6 \text{ eV}$  ;  $E_{2s}(O) = -32,4 \text{ eV}$  ;  $E_{2p}(O) = -15,9 \text{ eV}$ .

(Oxygène :  $Z = 8$  ; Hydrogène :  $Z = 1$ )

- 1.1) Indiquer quelles sont les OA de H et de O qui **peuvent interagir** pour construire les OM de OH<sup>-</sup>.
- 1.2) Expliquer pourquoi l'on peut **négliger l'interaction entre les OA de type s dans la construction du diagramme**.
- 1.3) Compte-tenu de cette approximation, construire le **diagramme d'énergie des OM de OH<sup>-</sup>**. On précisera la nature du recouvrement impliqué dans les OM d'OH<sup>-</sup>.
- 1.4) Donner le nombre d'électrons de valence d'OH<sup>-</sup> et établir, à partir de la lecture du diagramme d'OM, la **configuration électronique** de valence de cet ion moléculaire.
- 1.5) OH<sup>-</sup> est-il un ion **paramagnétique ou diamagnétique** ? Justifier.
- 1.6) Calculer l'**indice (ordre) de liaison** d'OH<sup>-</sup>.

## III- La molécule I<sub>2</sub>

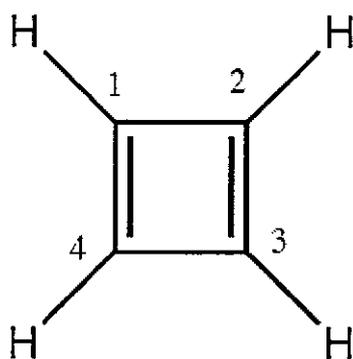
Le diagramme des orbitales moléculaires de I<sub>2</sub> est corrélé (soit **avec interaction s-p<sub>z</sub>**) (Iode :  $Z = 53$ ).

- 1) Quel critère déduisez-vous de cette information concernant la différence d'énergie entre les orbitales s et p de l'Iode ?
- 2) Après avoir indiqué la couche de valence de l'atome d'Iode, représenter le **diagramme d'OM** en y listant les noms des OM ainsi que le schéma correspondant.
- 3) Donner la **configuration électronique** de la molécule.
- 4) En déduire son **indice (ou ordre) de liaison**.
- 5) La molécule I<sub>2</sub> est-elle **diamagnétique ou paramagnétique** ?
- 6) La représentation de Lewis est-elle en accord avec cette description ?

## Partie B : Théorie de Hückel

### I- Formules de Coulson – Cyclobutadiène et 1,3 butadiène

- 1) Donner la formule de Coulson pour les **annulènes**.
- 2) Donner la formule de Coulson pour les **polyènes linéaires**.
- 3) On considère la molécule de **cyclobutadiène**.



Cyclobutadiène

- 3.1) Utiliser la formule de Coulson appropriée pour déterminer les niveaux énergétiques des orbitales  $\pi$  de chacune de ces molécules (*i.e.* énergie des orbitales moléculaires des électrons  $\pi$ ).
- 3.2) Tracer le diagramme énergétique correspondant aux divers niveaux énergétiques calculés préalablement et remplir ces niveaux avec les électrons correspondants. Indiquer l'**énergie totale associée**.
- 3.3) A-t-on affaire à un état **triplet** ou **singulet** ?
- 4) On considère à présent le polyène linéaire correspondant (constitué également de 4 atomes de carbone, comme le cyclobutadiène, *i.e.* le **1,3-butadiène**).
- 4.1) Utiliser la formule de Coulson appropriée pour déterminer les niveaux énergétiques des orbitales  $\pi$  de ce polyène linéaire.
- 4.2) Tracer le diagramme énergétique correspondant aux divers niveaux énergétiques calculés préalablement et remplir ces niveaux avec les électrons correspondants. Indiquer l'**énergie totale associée**.
- 4.3) A-t-on affaire à un état **triplet** ou **singulet** ?
- 5) Utiliser les informations obtenues à partir des questions précédentes pour conclure sur le caractère **aromatique** ou **antiaromatique** du cyclobutadiène.

6) On considère les deux espèces de type « **radical cation** » associées aux deux molécules précédentes (i.e. un électron en moins pour chacune des deux molécules). Pour chacune des deux espèces, tracer le diagramme énergétique correspondant aux divers niveaux énergétiques et effectuer le remplissage par les électrons appropriés. Quelle conclusion pouvez-vous en déduire concernant le caractère aromatique ou antiaromatique du radical cation associé au cyclobutadiène ? Justifier la réponse.

7) Donner l'écriture du déterminant séculaire de la molécule **cyclobutadiène**. (Remarque : la résolution n'est pas demandée).

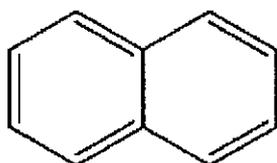
Rappel :

Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$

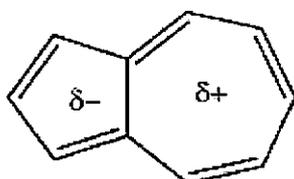
## II- Règle d'aromaticité de Hückel et effet bathochrome

1) Donner la règle d'aromaticité de Hückel.

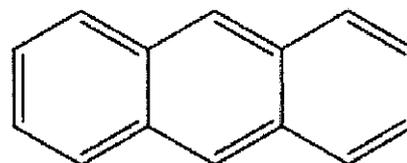
2) Pour chacun des composés suivants, indiquer s'ils sont **aromatiques** ou **antiaromatiques**. Justifier.



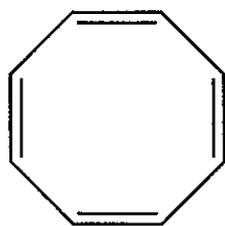
Naphtalène



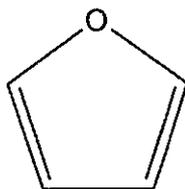
Azulène



Anthracène



cyclooctatetraene



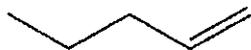
furane

3.1) Qu'appelle-t-on l'effet bathochrome ?

**3.2)** Pour la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de deux composés, on observe des longueurs d'onde de transitions égales à **184** et **217** nm. Donner l'attribution de chaque valeur à chacun des composés 1 et 2, présentés ci-dessous. Justifier la réponse.



**1**

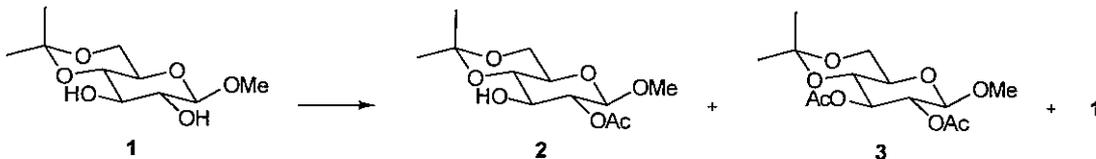


**2**



**Exercice 1. CCM et purification**

Le produit brut d'une réaction de protection des fonctions alcools d'un sucre est composé de produit de départ (1), d'un produit mono-protégé (2) et d'un produit totalement protégé (3).



Afin de séparer les produits obtenus lors de la réaction, on procède à une purification par colonne flash sur gel de silice. La phase mobile est composée d'un mélange 7/3 Cyclohexane /Acétate d'éthyle. Une étude préliminaire sur CCM de silice avec cet éluant permet d'obtenir les  $R_f$  suivants :

$$R_{f_a} = 0.3$$

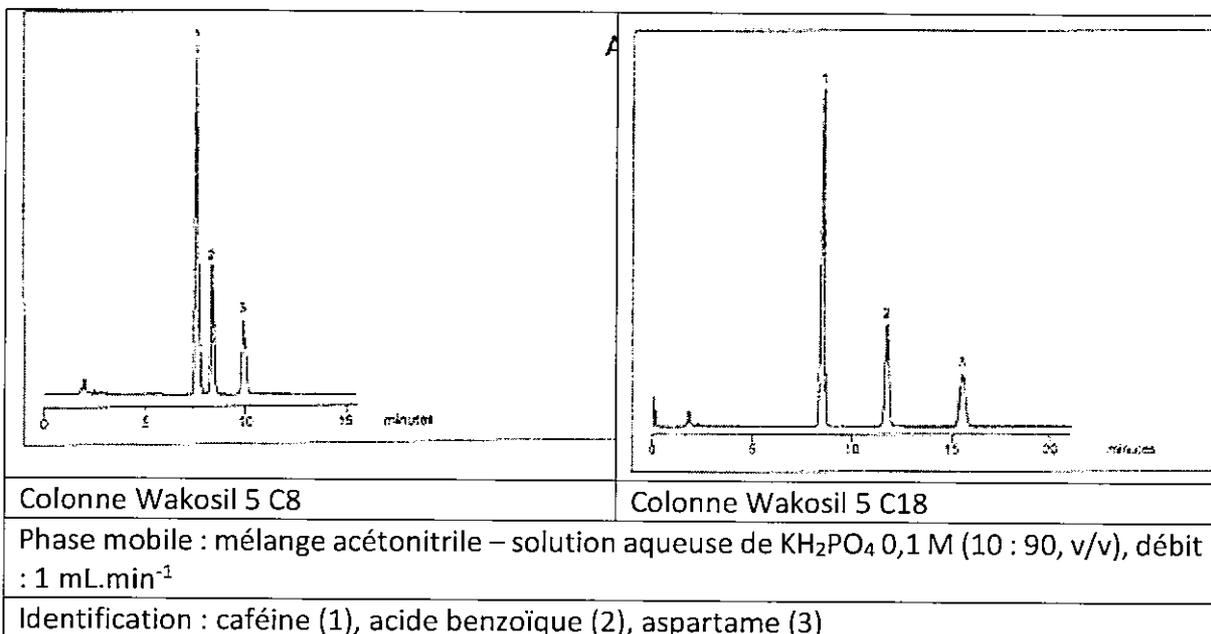
$$R_{f_b} = 0.1$$

$$R_{f_c} = 0.5$$

- 1- Représentez l'allure de la CCM.
- 2- En justifiant, attribuer chaque  $R_f$  au produit qui lui correspond.
- 3- Quelle serait l'influence d'une phase mobile 6/4 cyclohexane /Acétate d'éthyle sur la CCM?
- 4- L'éluant de CCM vous semble-t-il adapté à la bonne séparation par chromatographie sur gel de silice de tous les produits de ce mélange? Si oui, pourquoi? Si non, que proposez-vous?

**Exercice 2. HPLC**

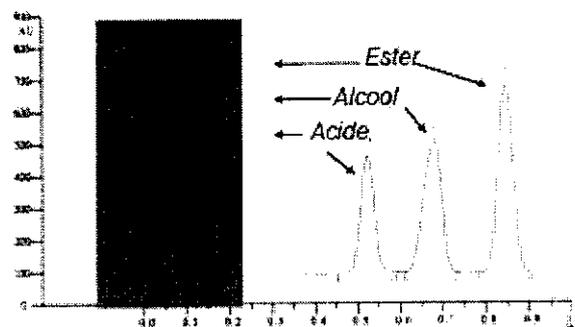
Les chromatogrammes A et B montrent la séparation d'additifs pour boissons sucrées obtenue en chromatographie en phase liquide.



- 1- Représenter le schéma de montage d'une chaîne HPLC, indiquer le nom et la fonction de chaque élément.
- 2- Les conditions utilisées correspondent-elles à une chromatographie de partage ou d'adsorption ?
- 3- S'agit-il d'une séparation en phase normale ou inverse ?
- 4- Quelles sont les hypothèses que vous pouvez faire quant à la polarité des composés ?
- 5- Préciser la nature des interactions principales développées entre les solutés et la phase stationnaire.
- 6- Expliquer les variations de temps de rétention observées entre les 2 chromatogrammes
- 7- Indiquer quelle serait l'influence d'une augmentation de la teneur en acétonitrile dans la phase mobile.
- 8- Quel peut-être le mode de détection pourrait être utilisé ?

### Exercice 3. Chromatographie sur Couche Mince

Voici le bilan d'une réaction d'estérification réalisée sur une plaque de silice greffée cyano-propyl.

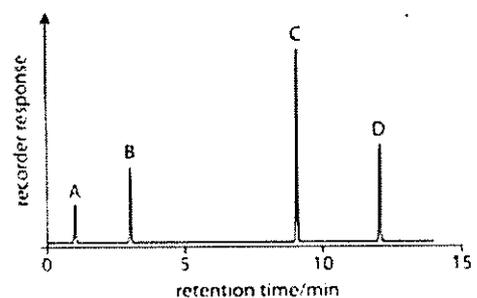


- 1- Représenter le schéma réactionnel général d'une réaction d'estérification.
- 2- De quel type de CCM s'agit-il ? Normale, inverse, adsorption, partage, polaire, apolaire ? Justifiez.
- 3- Lorsqu'on réalise une CCM sur une plaque d'aluminium recouverte de silice, se trouve-t-on en phase normale ou en phase inverse ?
- 4- Que pensez-vous du résultat obtenu sur la CCM ci-dessus en comparaison à ce qui aurait pu être obtenu sur une plaque de silice classique ?

### Exercice 4. Chromatographie gazeuse

L'analyse d'un mélange de butanal, éthanal, propanal et pentanal a été obtenu par chromatographie gazeuse. Soient les conditions d'analyse et le chromatogramme obtenu:

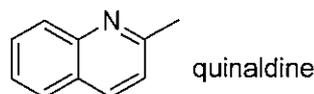
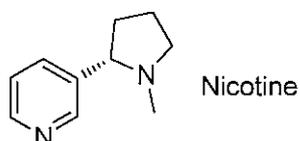
**Conditions:**  
 - **Column:** capillary C18  
 - **Dimensions:** l=50m,  $\phi=5$  mm  
 - **Mobile Phase:** nitrogen  
 - **Temperature:** 100°C  
 - **Injection:** splitless  
 - **Detection:** FID



- 1- D'après la phase stationnaire utilisée, justifiez l'ordre d'éluion pour ces quatre composés.
- 2- L'injecteur est en mode splitless pour cette analyse. Quel est le principe de ce mode d'injection ?
- 3- Proposer une méthode pour diminuer le temps d'analyse tout en conservant une bonne séparation.
- 4- Schématiser le détecteur et expliquez brièvement son fonctionnement

## Dosage de la nicotine par GC avec utilisation de la quinaldine

La **Nicotine**, alcaloïde toxique issu de la plante de tabac est utilisé comme psychotrope. Elle agit directement sur le système nerveux, en déclenchant la dépendance chez l'Homme. À forte dose, elle peut provoquer la mort par paralysie respiratoire. Il est donc important de déterminer la dose présente dans les différents e-liquides du commerce.



### Conditions chromatographiques

Système **Shimadzu - GC 2014**

Injecteur split/splitless: mode split, 250°C

Colonne capillaire: EC-5, longueur : 30 m, diamètre intérieur : 0,32 mm, épaisseur : 0,25 µm

Gaz vecteur : N<sub>2</sub>

Détection : FID, 250°C

Température du four : 60°C puis à 40°C/min jusqu'à 120°C/3min puis 40°C/min jusqu'à 220°C/10min

### Préparations des solutions filles

Numéro de fioles	I	II	III	IV	V
Solution mère de Quinaldine [0,2 g/L] (ml)	1	1	1	1	1
Solution mère de Nicotine [1 g/L] (ml)	0	1	2	3	4
Isopropanol (ml)	qsp à 10 ml				

1- Quel est l'intérêt de l'ajout de quinaldine ? Donner explicitement le nom la technique qui nécessite son utilisation.

2- Quelles sont les concentrations massiques des solutions filles ? Vous détaillerez votre calcul pour la solution I et vous ne donnerez que le résultat final pour les solutions II à V.

### Analyse en GC des solutions filles (V injecté = 5 µL)

Numéro des fioles	I	II	III	IV	V
S nicotine	0	1040711	376838	580690	794553
S quinaldine	52044	297236	52249	52140	52153

3- A partir des résultats obtenus en GC, et en indiquant dans un tableau les valeurs que vous utiliserez, tracez la droite de calibration  $S_{\text{nicotine}}/S_{\text{quinaldine}} = f([\text{nicotine}])$

(Question page suivante)

### Dosage d'un e-liquide

Dans une fiole de 10 mL, 1 mL de la solution mère de quinaldine et 1 mL de e-liquide sont ajoutés. Le volume est ajusté à 10 mL avec de l'isopropanol.

Cette solution est injectée 3 fois en HPLC

Injections	1	2	3
S nicotine	841090	826547	829216
S quinaldine	68067	65222	65431

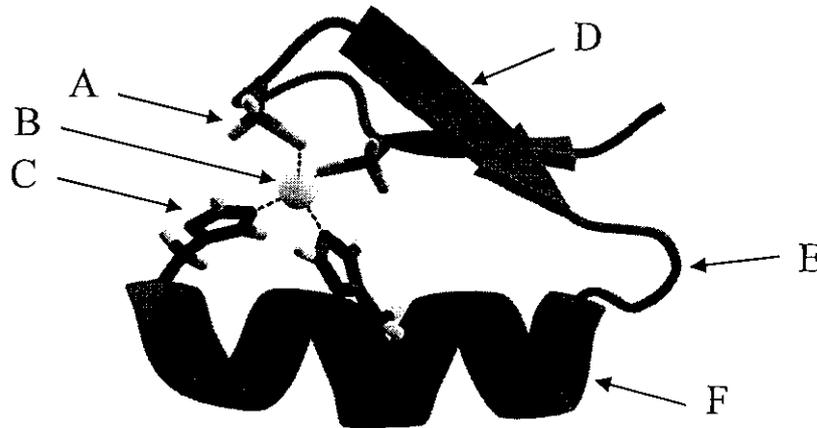
4- Par lecture graphique uniquement (sans calculatrice ni équation de droite), déterminer quelle quantité de nicotine contient le e-liquide ?

### L3 SVT-BioPC et chimie-biologie - Biologie moléculaire - 1<sup>ère</sup> session 2023-24

Durée = 2 h      Calculatrices et traducteurs non autorisés - Téléphones éteints et rangés

1°/ Que font les DNA methyltransferases chez les eucaryotes ? Quelles sont les conséquences de leur activité ?

2°/ Quelle est la structure représentée sur ce schéma ? Dans quel type de molécules la trouvez-t-on ? Indiquer sur votre copie le nom des éléments A à F.



3°/ Qu'est-ce que le splicing alternatif et quelles peuvent être ses conséquences ?

4°/ Comment agissent les micro RNA ?

5°/ Que savez-vous des travaux de Svante Pääbo, prix Nobel de physiologie ou médecine en 2022 ? Quelles sont les implications de ses découvertes dans le domaine de la santé ?

6°/ On souhaite faire produire l'interleukine 9 (IL9) humaine à *E. coli*. On dispose pour cela du cDNA *IL9* (fig. 1) et du plasmide pQE31 (fig. 2).

a) Définir les séquences de deux amorces pour l'amplification par PCR de la séquence codant IL9 et son clonage dans les sites *Bam*HI et *Hind*III du plasmide pQE31, en phase avec l'ATG présent dans le vecteur. Vous indiquerez le numéro du dernier nucléotide et le  $T_m$  de chaque amorce.

b) Indiquer la séquence des 20 premiers acides aminés de la protéine qui sera synthétisée. Quelle est l'utilité des 6 histidines juxtaposées ?

c) Comment pourrait-on optimiser la synthèse de cette protéine humaine dans *E. coli* ?

d) Quelle est la longueur de la région 5'-UTR ? Le codon initiateur du mRNA IL9 est-il fort ? Pourquoi ?

7°/ On dispose de solutions mères de Tris à 1 M, d'EDTA à 0.5 M, de NaCl à 5 M et de CTAB à 10%. Quel volume de chaque solution va-t-on ajouter à quel volume d'eau pour préparer 100 ml de solution SE de composition suivante : Tris 50 mM, EDTA 20 mM, NaCl 1.4 M, CTAB 2%.

```

1 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 60
AAGCGAGCTCCAGTCCGCTGTC AAGTTGCTTCTGGCCATGGTCCCTACCTCTGCTCTGCT
                               M V L T S A L L
61 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 120
CCTGTGCTCCGTTGGCAGGCCAGGGGTGTTCCAACCTTGGCGGGGATTCTGGACATCAACTT
L C S V A G Q G C P T L A G I L D I N F
121 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 180
CCTCATCAACAAGATGCAGGAAGATCCAGCTTCCAAGTGCCACTGCAGTGCTAATGTGAC
L I N K M Q E D P A S K C H C S A N V T
181 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 240
CAGTTGTCTCTGTTTGGGCATTCCTCTGACAACCTGCACCAGACCATGCTTCAGTGAGAG
S C L C L G I P S D N C T R P C F S E R
241 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 300
ACTGTCTCAGATGACCAATACCACCATGCAAACAAGATACCCACTGATTTTCAGTCGGGT
L S Q M T N T T M Q T R Y P L I F S R V
301 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 360
GAAAAAATCAGTTGAAGTACTAAAGAACAACAAGTGTCCATATTTTTCTGTGAAACAGCC
K K S V E V L K N N K C P Y F S C E Q P
361 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 420
ATGCAACCAAACCACGGCAGGCAACGCGCTGACATTTCTGAAGAGTCTTCTGGAAATTTT
C N Q T T A G N A L T F L K S L L E I F
421 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 480
CCAGAAAGAAAAGATGAGAGGGATGAGAGGCAAGATATGAAGATGAAATATTATTATCC
Q K E K M R G M R G K I *
481 -----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+ 540
TATTTATTAAATTTAAAACCTTTCTCTTTAAGTTGCTACAATTTAAAAATCAAGTAAGA

```

Figure 1 : Séquences du cDNA et de la protéine IL9.

BamHI HindIII

ATG AGA GGA TCG CAT CAC CAT CAC CAT CAC ACG GAT CC.....(7 sites).....AAGCTT

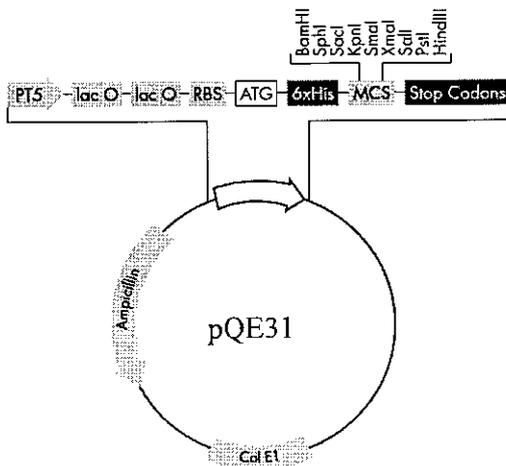


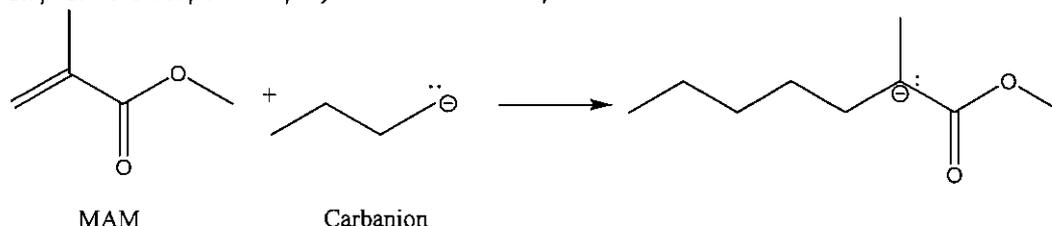
Figure 2 : Le plasmide pQE31. La séquence à partir de l'ATG est indiquée au-dessus de la carte.

The Standard Genetic Code

	T			C			A			G		
T	TTT	Phe	F	TCT	Ser	S	TAT	Tyr	Y	TGT	Cys	C
	TTC			TCC			TAC			TGC		
	TTA	Leu	L	TCA			TAA	STOP		TGA	STOP	
	TTG			TCG			TAG			TGG	Trp	W
C	CTT	Leu	L	CCT	Pro	P	CAT	His	H	CGT	Arg	R
	CTC			CCC			CAC			CGC		
	CTA			CCA			CAA	Gln	Q	CGA		
	CTG			CCG			CAG			CGG		
A	ATT	Ile	I	ACT	Thr	T	AAT	Asn	N	AGT	Ser	S
	ATC			ACC			AAC			AGC		
	ATA			ACA			AAA	Lys	K	AGA	Arg	R
	ATG	Met	M	ACG			AAG			AGG		
G	GTT	Val	V	GCT	Ala	A	GAT	Asp	D	GGT	Gly	G
	GTC			GCC			GAC			GGC		
	GTA			GCA			GAA	Glu	E	GGA		
	GTG			GCG			GAG			GGG		

Exercice 1 Etude de la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle (MAM)

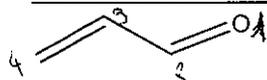
La première étape de la polymérisation anionique est la suivante :



- 1) En écrivant des formules mésomères de MAM, mettre en évidence les différents sites électrophiles de cette molécule.
- 2) Quel réactif agit en nucléophile et quel réactif est électrophile ici ?

Dans l'hypothèse où on peut appliquer l'approximation des orbitales frontières à la réaction d'amorçage présentée ci-dessus, et sachant que l'on peut modéliser les orbitales moléculaires du méthacrylate de méthyle par celles de l'acroléine (voir les données ci-dessous), nous allons étudier la régiosélectivité de cette réaction. Nous rappelons que  $\beta < 0$ .

Données orbitales du système  $\pi$  de l'acroléine



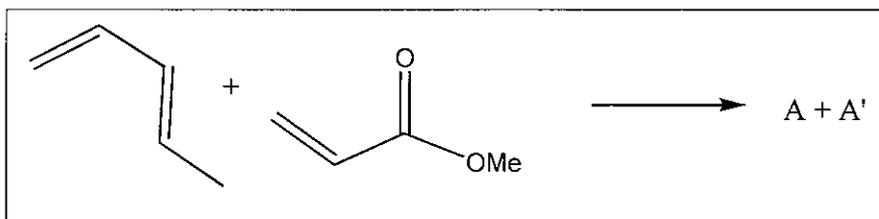
Chaque orbitale s'écrit

$$\psi_i = \sum_{r=1}^4 c_r \phi_r$$

Energie	O1	C2	C3	C4
$E4 = \alpha - 1,55 \beta$	0,25	-0,60	0,65	-0,42
$E3 = \alpha - 0,38 \beta$	0,44	-0,56	-0,25	0,66 ✓
$E2 = \alpha + 0,99 \beta$	-0,58	-0,3	0,48	0,58
$E1 = \alpha + 1,91 \beta$	0,66	0,58	0,42	0,22

- 3) Sachant que l'acroléine possède 4 électrons  $\pi$ , représenter le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'acroléine et positionner les électrons.
- 4) De quelle(s) fonction(s) proviennent les 4 électrons  $\pi$  selon vous ?
- 5) Identifier les orbitales frontières et donner leur nom.
- 6) Dans la réaction d'amorçage indiquée ci-dessus, quelle orbitale de l'acroléine en tant que modèle de MAM est impliquée ?
- 7) Justifier la régiosélectivité de la première étape de la polymérisation.
- 8) En gardant la même régiosélectivité, donner la formule générale du polymère PMAM.

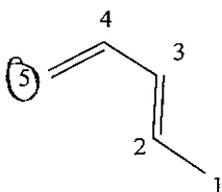
## Exercice 2 Cycloaddition 4 + 2



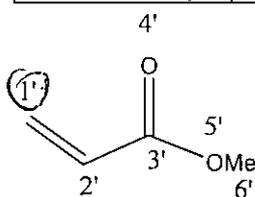
- 1) Quel est le nom de cette réaction ?
- 2) Combien d'électrons sont impliqués ?
- 3) Ecrire le mécanisme.
- 4) Quels sont les deux régioisomères A et A' qui peuvent être obtenus ?

Cette réaction est sous contrôle orbitalaire. Les données des orbitales moléculaires des deux réactifs sont fournies (Attention Rappel  $\beta < 0$ ).

- 5) Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires. Indiquer les orbitales frontières et donner leur nom sachant que le 4-méthylbut-1,3-diène présente 6  $e^- \pi$  et l'ester 8  $e^- \pi$  dans les modèles de Huckel.
- 6) Quelle est l'interaction orbitale majoritaire ? Par quel OF, chaque réactif va-t-il réagir ?
- 7) La réaction est-elle à demande normale ou inverse ? Justifier
- 8) En prenant en compte les coefficients de l'OM appropriée, indiquer la régiosélectivité prévisible et le produit majoritaire A ou A' attendu ? Justifier votre réponse.

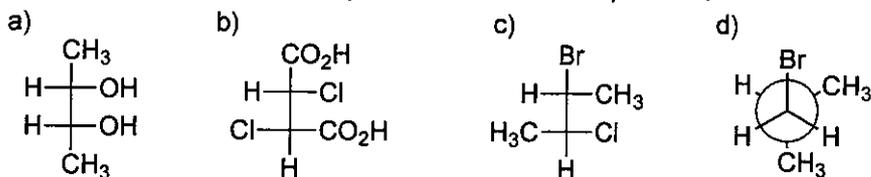


Energies	C1	C2	C3	C4	C5
$E1 = \alpha + 2,286 \beta$	0,8977	0,3668	0,2102	0,1137	0,0497
$E2 = \alpha + 1,530 \beta$	-0,3165	0,2126	0,5468	0,6240	0,4078
$E3 = \alpha + 0,509 \beta$	0,2500	-0,5326	-0,4458	0,3058	0,6014
$E4 = \alpha - 0,686 \beta$	0,1598	-0,6134	0,3091	0,4012	-0,5845
$E5 = \alpha - 1,638 \beta$	-0,0771	0,4005	-0,6021	0,5859	-0,3576

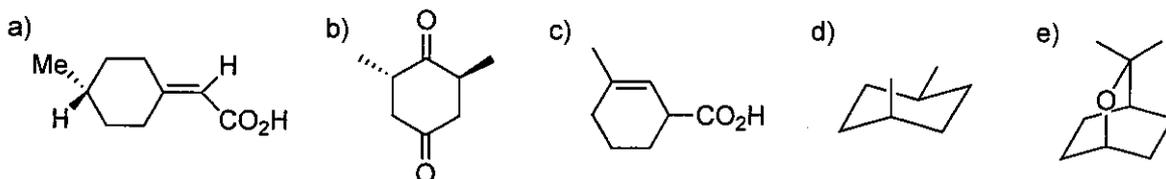


Energies	C1'	C2'	C3'	O4'	O5'	C6'
$E1 = \alpha + 2,767 \beta$	0,0497	0,1374	0,3306	0,1870	0,7378	0,5386
$E2 = \alpha + 1,930 \beta$	-0,1653	-0,3190	-0,4502	-0,4843	-0,0820	0,6535
$E3 = \alpha + 1,336 \beta$	0,1915	0,2559	0,1504	0,4474	-0,6280	0,5297
$E4 = \alpha + 1,000 \beta$	-0,5774	-0,5774	-0,0000	0,5774	0,0000	-0,0000
$E5 = \alpha - 0,436 \beta$	-0,6670	0,2907	0,5403	-0,3763	-0,1874	0,0431
$E6 = \alpha - 1,597 \beta$	0,3940	-0,6293	0,6111	-0,2353	-0,1393	0,0217

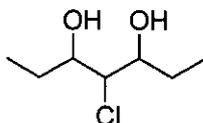
I- Identifier les éléments de symétrie (plan, centre, axe de symétrie).



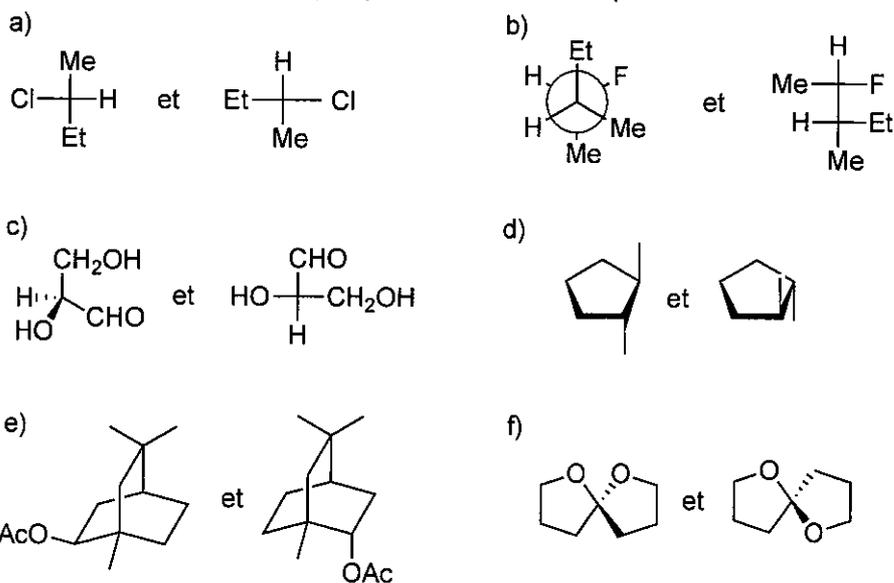
II- Parmi ces molécules, lesquelles sont chirales ?



III- Identifier le nombre de stéréoisomères dans la molécule ci-dessous. Parmi ces composés, l'un d'entre eux présente-t-il un carbone pseudo-asymétrique ?

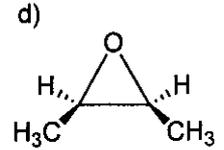
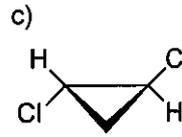
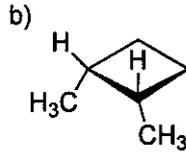
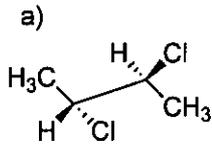


IV- Quelle est la relation stéréochimique qui unit chacune des paires suivantes ?



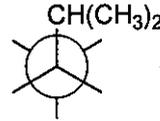
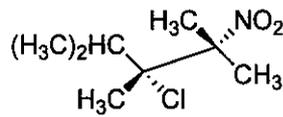
V-

VI- Est-ce que l'une de ces molécules est de configuration méso ?

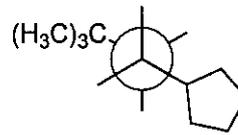
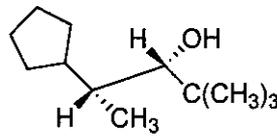


VII- Compléter les projections de Newman suivantes :

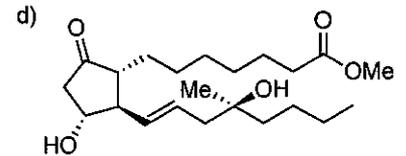
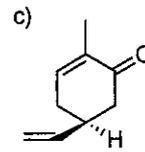
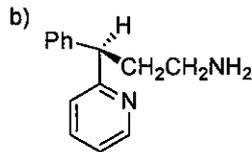
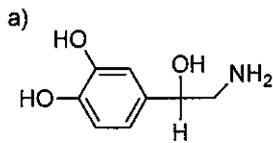
a)



b)

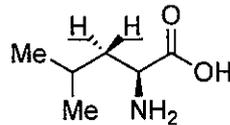


VIII- Donner les configurations absolues (*R*) ou (*S*) des centres chiraux présents sur les molécules suivantes :

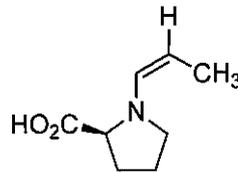
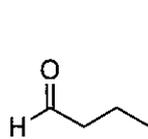


IX- Quelle est la relation qui unit les deux atomes d'hydrogène soulignés. Comment appelle-t-on l'atome de carbone qui leur est associé ?

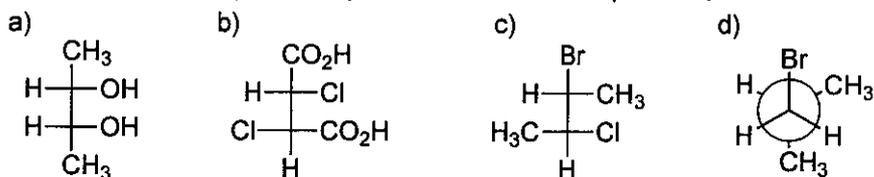
Même question pour les deux groupements  $\text{CH}_3$ .



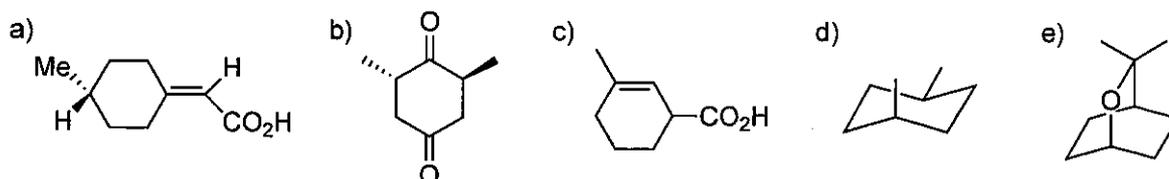
X- Identifier les faces *Si* et *Re* sur ces deux molécules.



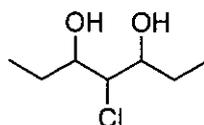
I- Identifier les éléments de symétrie (plan, centre, axe de symétrie).



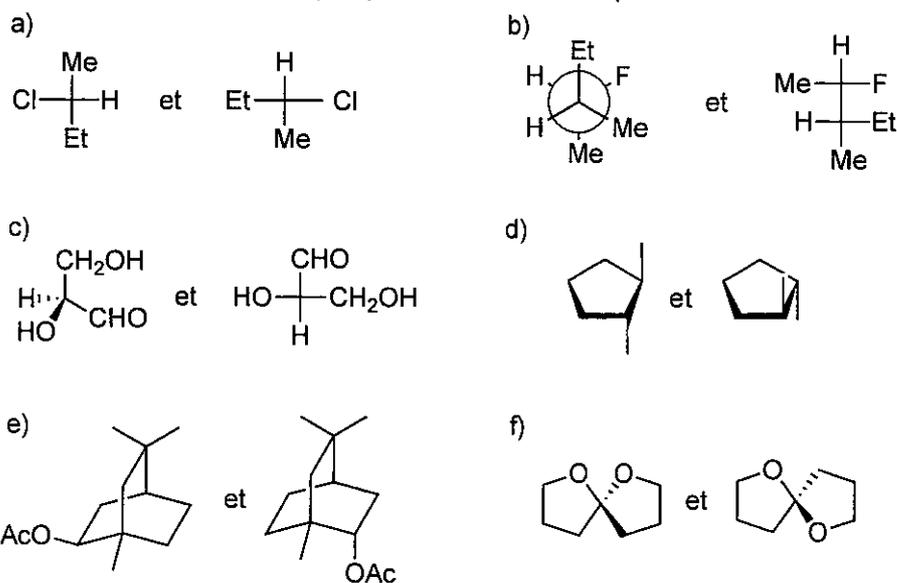
II- Parmi ces molécules, lesquelles sont chirales ?



III- Identifier le nombre de stéréoisomères dans la molécule ci-dessous. Parmi ces composés, l'un d'entre eux présente-t-il un carbone pseudo-asymétrique ?

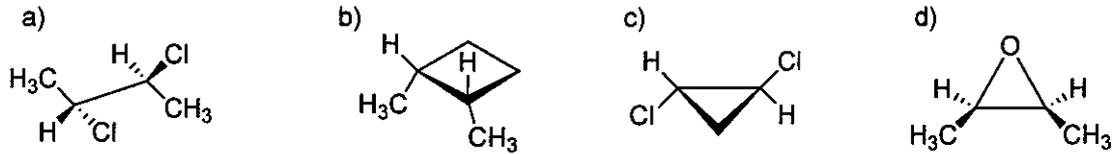


IV- Quelle est la relation stéréochimique qui unit chacune des paires suivantes ?

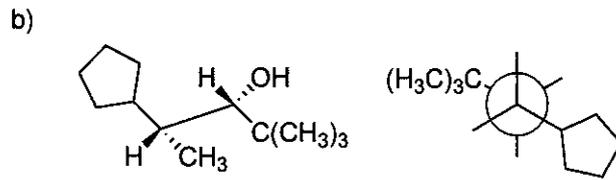
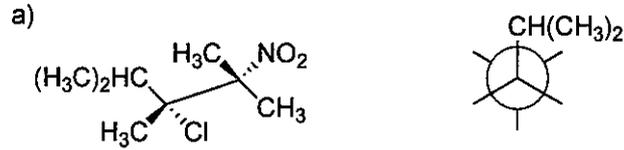


V-

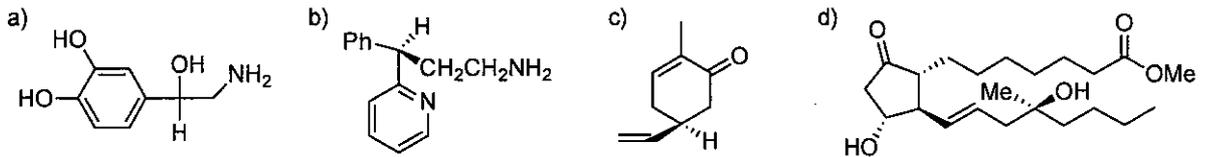
VI- Est-ce que l'une de ces molécules est de configuration méso ?



VII- Compléter les projections de Newman suivantes :

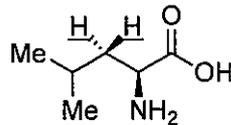


VIII- Donner les configurations absolues (*R*) ou (*S*) des centres chiraux présents sur les molécules suivantes :

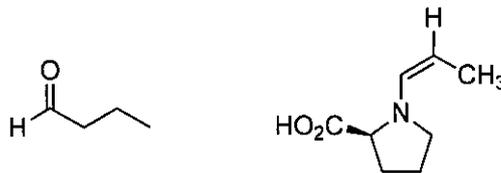


IX- Quelle est la relation qui unit les deux atomes d'hydrogène soulignés. Comment appelle-t-on l'atome de carbone qui leur est associé ?

Même question pour les deux groupements  $\text{CH}_3$ .



X- Identifier les faces *Si* et *Re* sur ces deux molécules.



Epreuve de Métabolisme Protéique et Lipidique

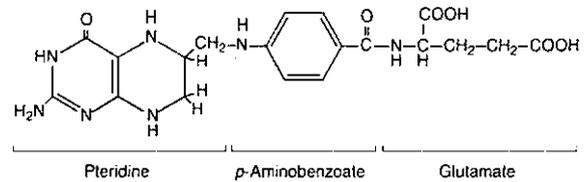
Première session - année 2023 / 2024

Durée: 2 h Polycopiés et notes de cours personnelles autorisés

**A: La biosynthèse du tétrahydrofolate**

Le tétrahydrofolate est un co-facteur important dans un bon nombre de réactions enzymatiques. Les animaux supérieurs ont perdu la capacité de le synthétiser et ont besoin de prendre des folates (tétrahydrofolate, dihydrofolate ou acide folique) avec leur nourriture. Pour l'homme, on l'appelle aussi vitamine B9.

La molécule est composée de trois éléments, un glutamate, un *p*-aminobenzoate et une ptéridine dont nous allons regarder les biosynthèses puis leur assemblage pour former le tétrahydrofolate.



Glutamate :

- 1) Ecrire la réaction de formation de glutamate par la glutamate déshydrogénase (structures et noms des métabolites, co-facteurs, nom de l'enzyme).

Acide *p*-aminobenzoïque :

- 2) L'acide *p*-aminobenzoïque  est formé à partir de chorismate. Nommer la voie de synthèse du chorismate et donner le bilan de sa synthèse à partir d'intermédiaires de la glycolyse et de la voie des pentoses phosphates.

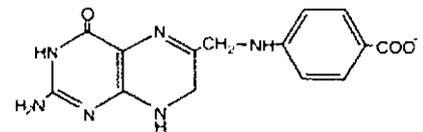
- 3) Le chorismate est transformé en aminodésoxychorismate par l'aminodésoxychorismate synthase. Elle transfère une amine sur la fonction hydroxyle du chorismate. Le donneur est le groupe amide d'une glutamine. Ecrire la réaction (structures et noms des métabolites, co-facteurs, nom de l'enzyme).

- 4) L'aminodésoxychorismate est transformé en acide *p*-aminobenzoïque par l'aminodésoxychorismate lyase. Ecrire la réaction (structures et noms des métabolites, co-facteurs, nom de l'enzyme).

- 5) Tirer le bilan de la formation de l'acide *p*-aminobenzoïque.

Ptéridine et tétrahydrofolate :

- 6) La partie ptéridine est formée à partir de GTP. Sa condensation avec l'acide *p*-aminobenzoïque donne du dihydroptéroate. Celui-ci grâce à la dihydrofolate synthétase va former une liaison peptidique (ou amide) entre son carboxyle et l'amine du glutamate ce qui donne du dihydrofolate. Ecrire la réaction qui nécessite l'hydrolyse d'un ATP (structures et noms des métabolites, co-facteurs, nom de l'enzyme).



- 7) Enfin, le dihydrofolate est transformé en tétrahydrofolate par la dihydrofolate réductase NADPH-dépendante. Ecrire la réaction (structures et noms des métabolites, co-facteurs, nom de l'enzyme).

**B: Cyclage de TAG dans des adipocytes**

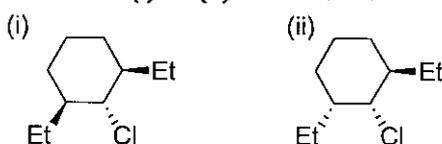
Dans certaines circonstances particulières, des adipocytes humains peuvent contenir une glycérol kinase fonctionnelle. Dans ce cas, on peut parfois observer un cyclage des TAG, c'est-à-dire l'hydrolyse d'un TAG en glycérol et acides gras puis sa re-synthèse.

- 1) Faire un schéma simplifié (sans dessiner les structures moléculaires) de ce processus.
- 2) Tirer le bilan d'un cycle et le commenter.
- 3) Comparer ce bilan au contenu énergétique approximatif (ordre de grandeur en équivalents ATP) d'un tripalmitylglycérol (palmitate = C16:0).

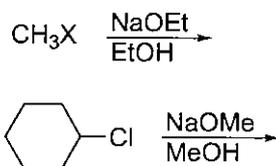


I- 1) A partir des réactifs (i) et (ii) ci-dessous, représenter les produits obtenus selon un mécanisme E2 et leur(s) mécanisme(s) associé(s).

2) Quel est le produit le plus réactif (i) ou (ii) ? Justifier.



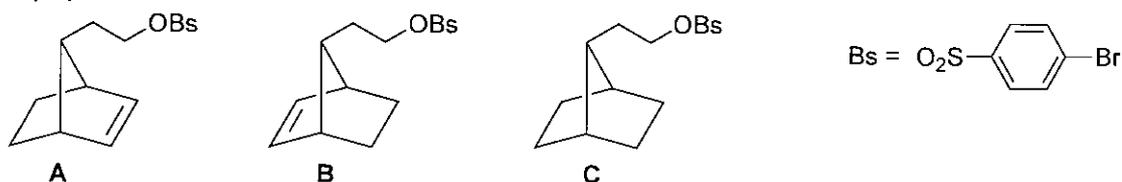
II- Représenter les produits obtenus. Donner le mécanisme ( $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1, E2) pour chacune des réactions suivantes. Justifier.



III- Expliquer dans chacune de ces réactions, quel est le substrat le plus réactif :

- Réaction de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  ou  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  avec NaCN dans le DMSO.
- Réaction du 1-bromo-2-méthylpentane ou du 1-bromohexane avec NaI dans l'acétone.
- Réaction du bromopentane ou du bromocyclopentane avec  $\text{NaN}_3$  dans de l'éthanol aqueux.
- Solvolysse du 1-chloro-2,2-diméthylpropane ou du chlorure de *tert*-butyle dans EtOH.

IV- Le composé A réagit plus vite que les composés B et C dans une réaction d'acétolyse. Expliquer.

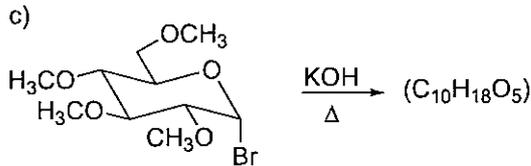
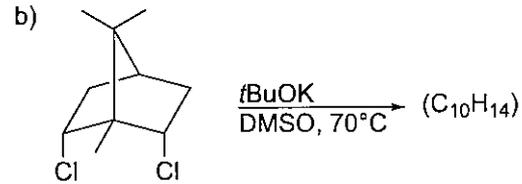
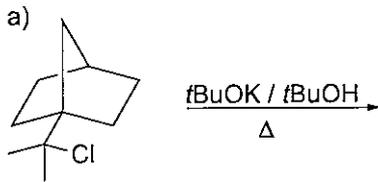


V- Représenter tous les isomères de structure du chloroalcane de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ .

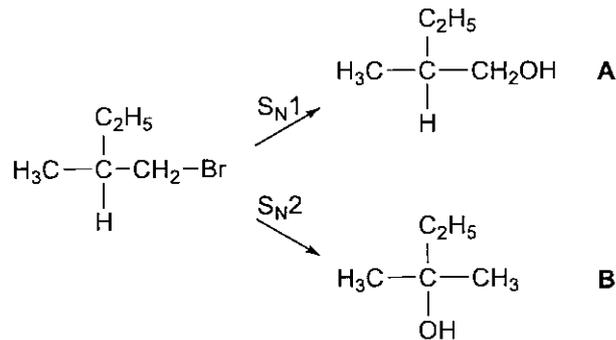
- Quel isomère réagira le plus vite dans une  $S_N1$  ?
- Quel isomère est incapable de réagir dans un mécanisme E2 ?
- Quel(s) isomère(s) conduira(ont) exclusivement à un seul alcène dans une élimination E2 ?
- Par quel isomère, la réaction d'élimination E2 conduira à deux alcènes qui ne sont pas des isomères de constitution ?

5) Quel isomère conduit à un mélange de plusieurs alcènes dans une élimination E2 ?

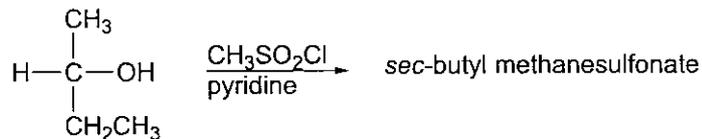
VI- Prédire le produit majoritairement formé dans chacun des cas suivants.



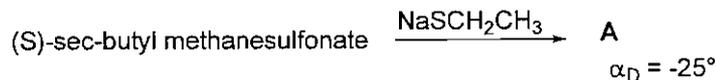
VII- Le composé suivant en présence de  $\text{HO}^-$  peut conduire à deux composés **A** et **B**. Pour une certaine concentration en  $\text{HO}^-$ , on obtient  $[\text{A}] = 2 [\text{B}]$ . Quel sera ce ratio de  $[\text{A}]$  et de  $[\text{B}]$  si la concentration en  $\text{HO}^-$  est doublée ?



VIII- 1) Dessiner la projection de Fisher du produit formé à partir du (S)-(+)-butan-2-ol.

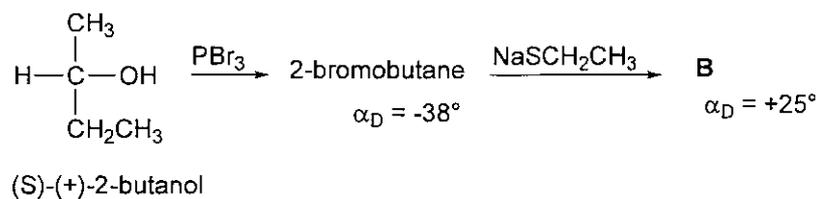


2) La réaction du (S)-sec-butyl methanesulfonate avec  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_3$  conduit à **A**. Représenter **A** en projection de Fisher ainsi que son mécanisme d'obtention et sa configuration absolue.

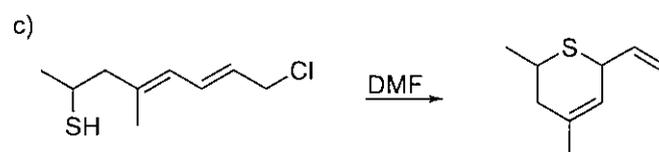
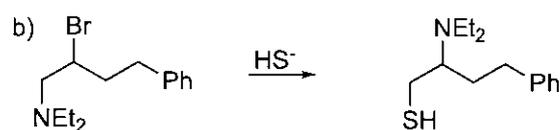
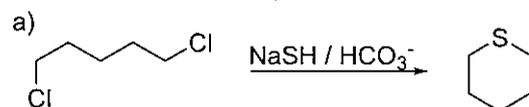


3) La réaction du (S)-(+)-butan-2-ol avec  $\text{PBr}_3$  puis  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_3$  conduit à **B**. Donner la structure de **B**. Est-ce que la réaction du 2-butanol avec  $\text{PBr}_3$  conduit à une rétention ou une inversion de configuration ?

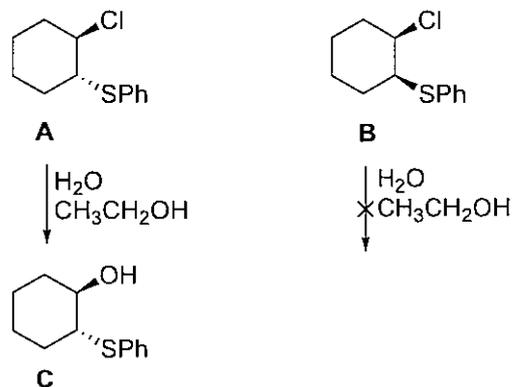
Donner la relation de stéréochimie entre **A** et **B**.



IX- Donner le mécanisme de formation des produits suivants.



d) le composé A réagit plus rapidement que le *cis*-isomère B.







UFR des Sciences - UPJV  
Licence SVT - Chimie-Biologie L3S5

**Epreuve de Microbiologie Générale**  
Première session (Janvier 2024)

**DOCUMENTS INTERDITS - CALCULATRICE AUTORISÉE**

- Remarques :

- Toutes les réponses devront être justifiées.
- Une attention particulière sera portée au soin et à la présentation de la copie.
- Une copie illisible ou indéchiffrable sera sanctionnée.
- Le barème n'est donné qu'à titre indicatif.

**Exercice 1 :** Étude du pouvoir pathogène de *Yersinia pestis*.

Le pouvoir pathogène de *Yersinia pestis* est dû à 2 types de toxines mortelles : une toxine protéique à localisation cytoplasmique et non sécrétée par la bactérie et une toxine lipopolysaccharidique. On procède aux expériences suivantes :

- On prélève un échantillon de la culture à un temps  $t$ , on filtre (taille des pores du filtre =  $0,2 \mu\text{m}$ ) et on injecte le filtrat à des rats.
- On prélève un échantillon de la culture à un temps  $t$ , on lyse les bactéries, on filtre (taille des pores du filtre =  $0,2 \mu\text{m}$ ) et on injecte le filtrat à un deuxième lot de rats.
- On prélève un échantillon de la culture à un temps  $t$ , on réalise un extrait de paroi purifié et on injecte cet extrait à un troisième lot de rats.

**1.1 -** Quel est le résultat obtenu pour chaque expérience ? Justifier en vous aidant de schémas clairs pour chaque expérience. **(3 points)**

**1.2 -** Quel est le résultat de la coloration de Gram sur *Yersinia pestis* ? Justifier en détaillant chaque étape de la coloration : quel réactif ? quelle durée ? quel résultat ? **(2 points)**

**1.3 -** Effectuer un schéma clair et détaillé de la paroi de *Yersinia pestis*. **(2 points)**

**1.4 -** Un médecin propose de traiter un patient infecté par *Yersinia pestis* avec un médicament à base de lysozyme et papaïne. Quel est le rôle de ces 2 molécules ? Est-ce un traitement pertinent ? Justifier. **(3 points)**

**Exercice 2 : (6 points)**

**2.1 -** Réalisez un graphique du  $\ln N$  en fonction du temps sur le papier millimétré joint (feuille à rendre avec la copie d'examen). avec des points toutes les 25 min à partir des informations suivantes :

$N$  = nombre de bactéries/mL ;

Inoculum =  $7,5 \cdot 10^5$  bactéries/mL ;

Pendant 25 min il n'y a pas de croissance ;

$G = 0,833$  h ;

Biomasse finale =  $3,0 \cdot 10^6$  bactéries/mL

Temps total de culture = 3h20.

Détaillez toutes les étapes de votre démarche.

**2.2 -** Nommez les différentes phases dans l'ordre chronologique et donnez leur durée.

**2.3 -** Calculez le nombre de générations pendant la durée de la culture.

### **Exercice 3 : (2 points)**

Un aliment a été contaminé par une colonie de 8300 bactéries.

**3.1** - Après 7 générations, quel sera le nombre de bactéries présentes dans l'aliment, sachant que le temps de génération est de 45 min ?

**3.2** - Combien de temps faudra-t-il pour atteindre cette biomasse ?

**3.3** - Calculer le taux de croissance ?

### **Exercice 4 : (2 points)**

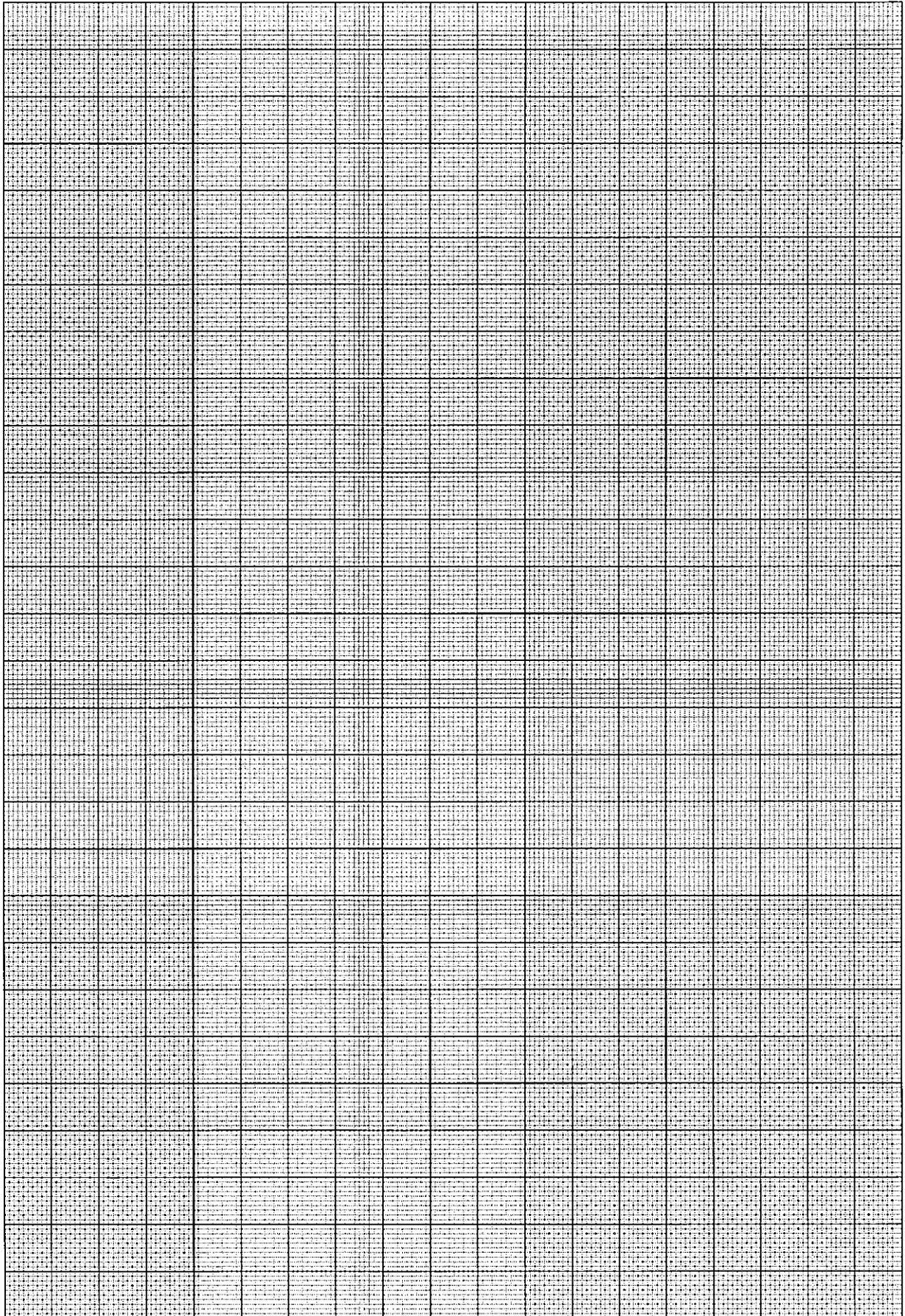
Après broyage d'un gramme de yaourt dans neuf millilitres d'eau stérile, un étudiant effectue une série de dilutions au dixième en eau physiologique et ensemence des boîtes de Petri avec 0,2 mL de chaque dilution. Il obtient les résultats suivants :

Dilution du yaourt	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Nombre de colonies par boîte	Non comptable	Non comptable	Non comptable	770	85	8
	Non comptable	Non comptable	Non comptable	1140	120	9
	Non comptable	Non comptable	Non comptable	1080	95	11

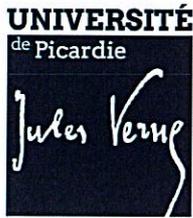
À l'aide de ces résultats, calculez la concentration cellulaire du yaourt en bactéries/g. Détailler la démarche suivie.

Numéro d'étudiant :

(Papier millimétré à glisser dans la copie d'examen)







**S5 – EC Régulateurs de la physiologie des plantes**  
**Janvier 2024**  
**1<sup>ère</sup> Session**

**Sujet : Catherine RAYON / Jean-Marc DOMON (1h)**

**Exercice 1 (10 points) :**

Afin de déterminer l'effet des gibbérellines et de l'acide abscissique (ABA) sur la germination des graines, 4 litres de milieu de culture Murashige & Skoog ont été confectionnés. A ce milieu, a été ajoutée une solution de gibbérellines à  $10\mu\text{M}$ . Sachant que la solution mère est de  $100\text{ mM}$ , déterminer le volume ( $\mu\text{L}$ ) de gibbérellines apporté à ce milieu.

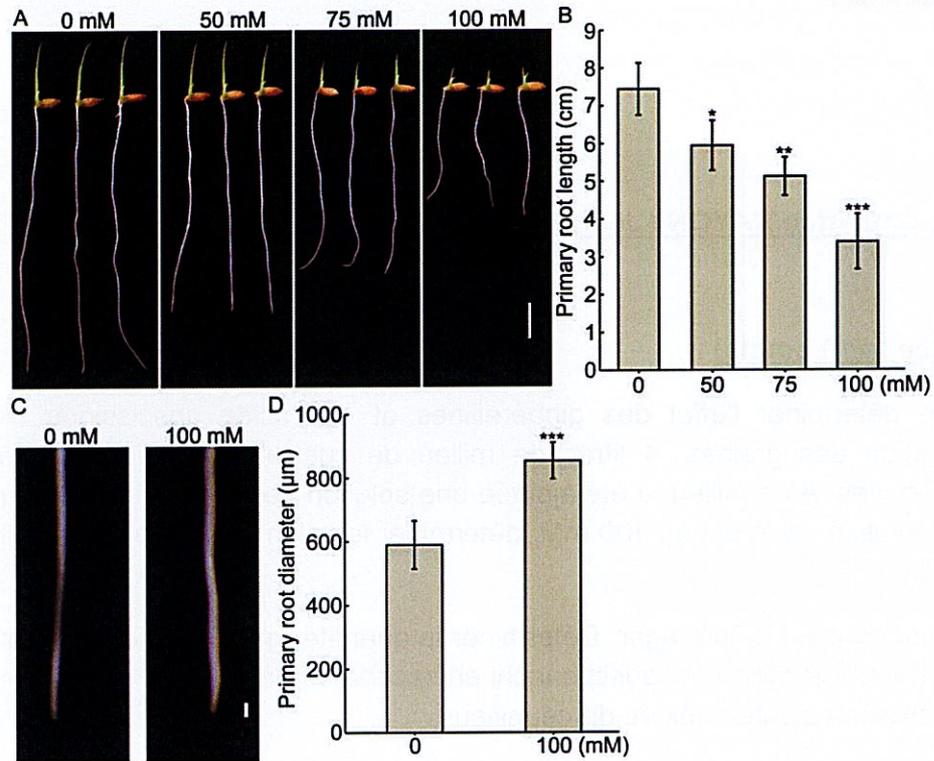
Ce milieu contient  $0,75\%$  agar. Déterminer la quantité (g) d'agar pesée pour réaliser les 4L de milieu. Ce milieu est aussi enrichi en saccharose à  $1\%$ . Déterminer la quantité (g) de saccharose ajoutée aux 4L de ce milieu.

Les plantules germées ont ensuite été transférées au bout de 2 semaines sur un milieu ABA à  $100\mu\text{M}$ . Sachant que la masse molaire est de  $264,32\text{ g/mol}$ , quelle sera la quantité d'ABA à peser (mg) pour préparer  $100\text{ mL}$  de solution mère à  $1\text{mM}$  ?

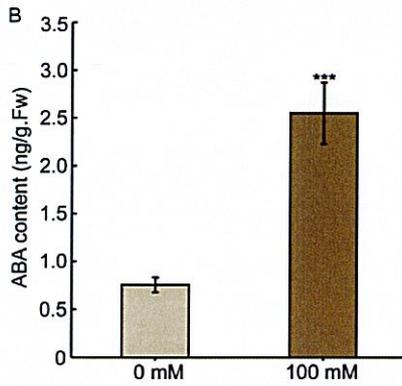
Déterminer à partir de cette solution mère, le volume (mL) d'ABA à ajouter à  $2\text{L}$  de milieu de culture pour obtenir une solution finale à  $100\mu\text{M}$ .

**Exercice 2 (10 points) :**

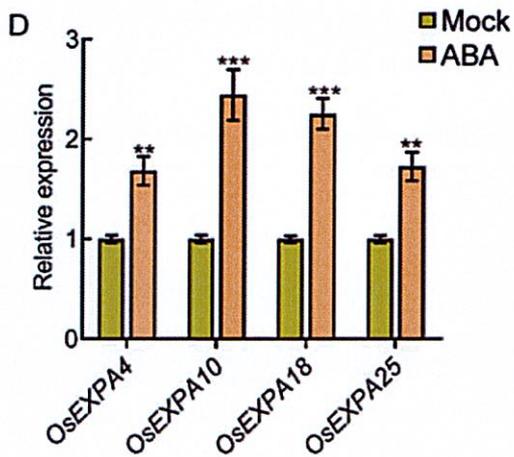
Des plantules de riz ont été soumises à un stress salin et différents paramètres ont été mesurés (Huang et al., 2021 ; <https://doi.org/10.3390/ijms221910892>). Quelques résultats vous sont présentés ci-dessous.



**Figure 1 :** (A) Effet du stress salin (NaCl) sur la croissance racinaire chez le riz. (B) Effet du stress salin sur la croissance de la racine primaire des plantules de riz. (C) Morphologie racinaire des plantules exposées à 100 mM de NaCl ; (D) Diamètre de la racine primaire chez des plantules exposées au stress salin. \* statistiquement significatif. Plus le nombre d'étoiles augmente, plus c'est significatif.



**Figure 2** : Teneur en acide Abscissique dans la racine primaire chez des plantules de riz âgées de 4 jours et exposées au stress salin (100 mM NaCl) ou en condition non stressée (0 mM). \* statistiquement significatif. Plus le nombre d'étoiles augmente, plus cela est significatif.



**Figure 3** : Effet de l'ABA sur l'expression des gènes codant les expansines, protéines pariétales, chez des racines de plantules âgées de 4 jours et exposées à 1 $\mu$ M d'ABA pendant 3h. Mock : contrôle ; \* statistiquement significatif. Plus le nombre d'étoiles augmente, plus cela est significatif.

1) Vous analyserez tous les documents.

2) Vous ferez un schéma bilan expliquant la relation stress salin, ABA et expansines (paroi) et leur implication dans la croissance racinaire.

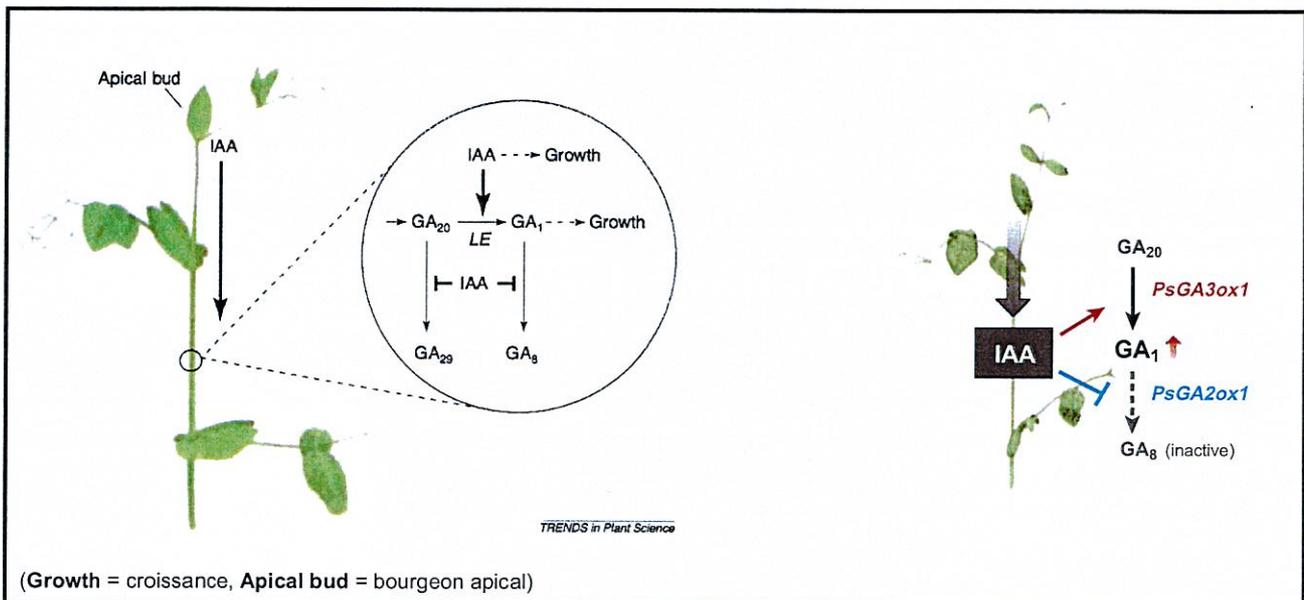


**L3S5 - Module régulateurs de la physiologie des plantes**  
Epreuve théorique - Session 1 - janvier 2024

1/ Gibbérellines et germination des graines (15 points).

NB : Des schémas clairs et soigneusement légendés sont recommandés

2/ Décrivez et interprétez le schéma ci-dessous (3 points).



3/ La tomate Flavr Savr® a été la première plante génétiquement modifiée autorisée pour la consommation humaine et à être commercialisée en 1994 aux USA. Ces tomates avaient été génétiquement modifiées par un groupe de chercheurs afin de retarder leur mûrissement et d'allonger leur temps de conservation. Comment selon-vous, ces tomates ont-elles pu être modifiées ? (2 points).

