

Université Louis Pasteur - Faculté de Chimie

M1S1 - Chimie Biologique - M. Rohmer

27 janvier 2008 (durée: 2 h)

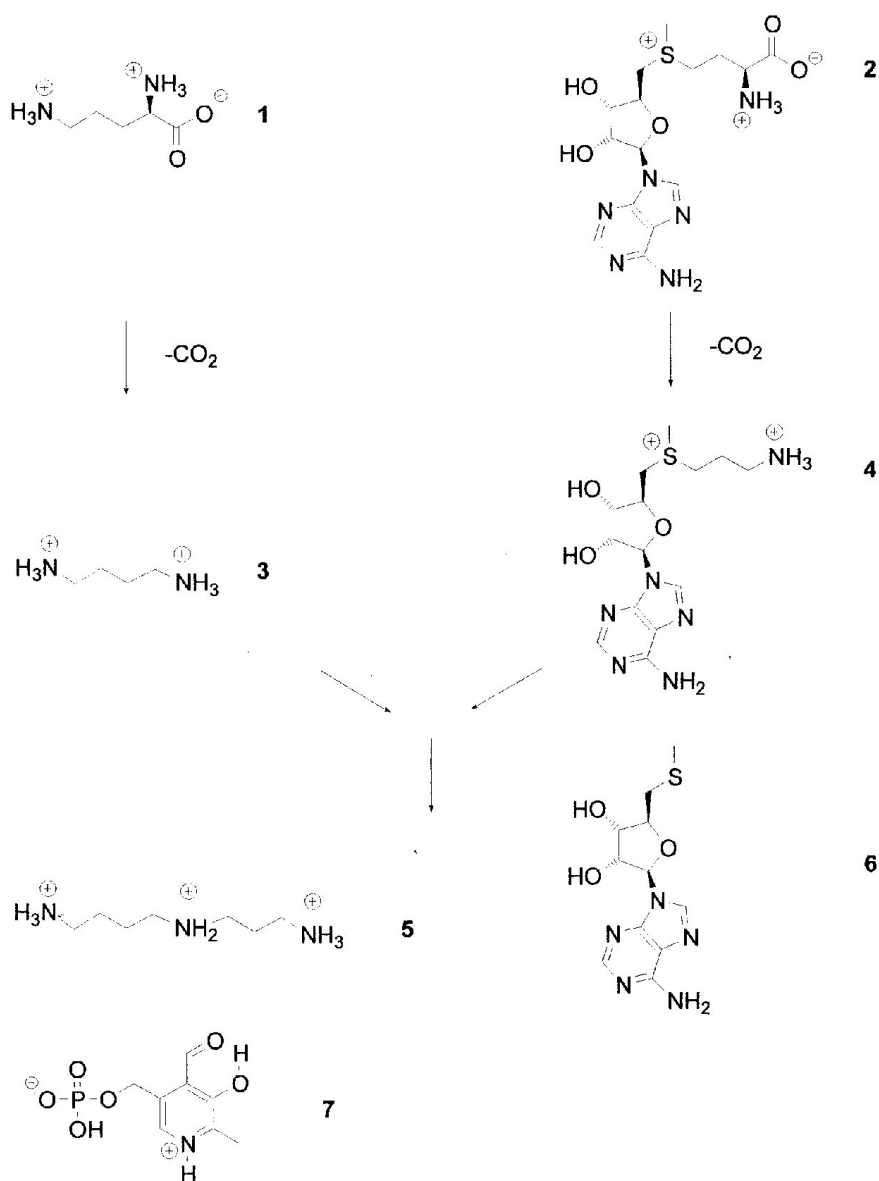
25101 2h - 1h40

Toutes les questions sont indépendantes. Dans tous les cas, justifiez vos réponses.

Question 1 (6 points)

La biosynthèse de la spermidine **5** se fait à partir de l'ornitine **1** et de la S-adénosylméthionine **2**. Ces deux α -aminoacides sont décarboxylés par deux enzymes à phosphate de pyridoxal **7** conduisant respectivement à la putrescine **3** et à la S-adénosylméthioninamine **4**. Une réaction de couplage entre ces deux dernières amines conduit à la spermidine **5**.

Proposez un mécanisme raisonnable pour l'une des deux décarboxylations ainsi que pour la réaction de couplage.

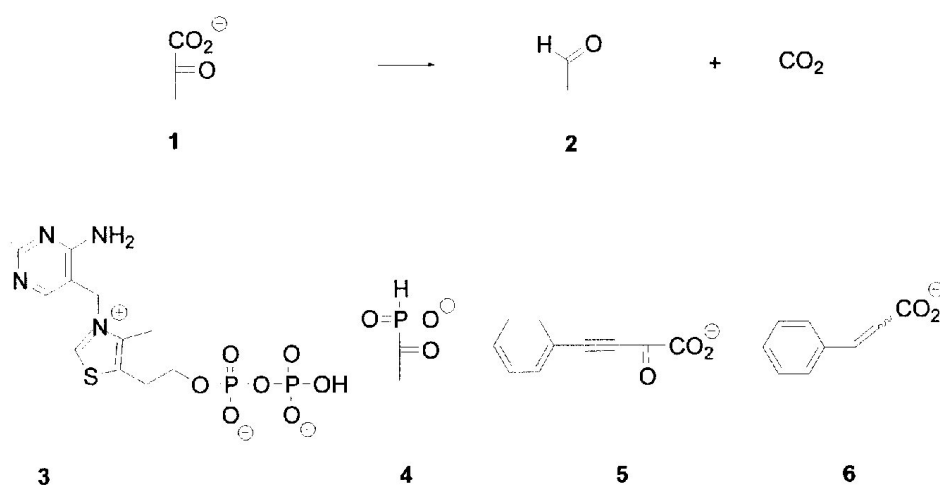


Tournez la page SVP

Question 2 (8 points)

La pyruvate décarboxylase et la pyruvate déshydrogénase sont toutes deux des enzymes à diphosphate de thiamine 3. Elles catalysent la décarboxylation de l'acide pyruvique 1 en acétaldéhyde 2.

- Proposez un mécanisme pour cette décarboxylation de l'acide pyruvique.
- Indiquez pourquoi l'acétylphosphinate 4 est un puissant inhibiteur réversible des pyruvate déshydrogénases.
- L'acide 3-oxo-4-phényl-3-butynoïque 5 est transformé par la pyruvate décarboxylase de la levure de bière en un mélange des acides *cis*- et *trans*-cinnamiques 6. De plus, il induit une inhibition irréversible lente de cette enzyme. Proposez une interprétation à ces observations.

**Question 3** (6 points)

La glucose 6-phosphate isomérase transforme le glucose 6-phosphate 1 en fructose 6-phosphate 2. Cette enzyme n'utilise pas de cofacteur ; Proposez un mécanisme raisonnable pour cette réaction enzymatique d'isomérisation et indiquez pourquoi l'acide hydroxamique 3 est un inhibiteur réversible pour cette enzyme.

