Devoir en temps libre nº 23

Biosynthèse de l'adrénaline à partir de la tyrosine

Dans les organismes vivants, l'adrénaline est synthétisée à partir de la tyrosine, selon la séquence suivante. Les noms au-dessus des flèches sont ceux des enzymes catalysant chacune des étapes.

- 1. À quel type de réaction correspond l'étape menant de la tyrosine à la L-DOPA? Présente-t-elle une sélectivité?
- 2. Même question pour l'étape menant de la L-DOPA à la dopamine.
- 3. Même question pour l'étape menant de la dopamine à la noradrénaline.

La dernière étape se fait en présence d'une molécule chargée de fournir des groupes méthyle; la SAM, acronyme de S-adénolsylméthionine, dont la structure est donnée ci-dessous.

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2\\ \text{NH}_2\\ \text{NH}_3\\ \text{OHOH} \end{array}$$

- 4. Sachant que le méthyle fourni par la SAM est celui lié au soufre, expliquer qui joue le rôle de site nucléophile et qui joue le rôle de site électrophile dans la dernière étape menant de la noradrénaline à l'adrénaline.
- 5. Quelle liaison est-elle rompue dans la SAM? Du point de vue de celle-ci, comment qualifier la réaction?

Devoir en temps libre nº 23

éléments de correction

- 1. La première étape est une substitution : un H sur le cycle aromatique est remplé par un groupe hydroxyle. La réaction est régiosélective, car le groupe hydroxyle est substitué uniquement sur le site en position *ortho* du groupe hydroxyle initial.
- 2. La seconde étape est une élimination d'une molécule de dioxyde de carbone CO₂.
- **3.** On peut voir la réaction comme une substitution d'un H par un groupe hydroxyle, mais aussi comme une oxydation puisqu'on passe d'un alcane à un alcool (groupe fonctionnel monovalent).
- 4. La réaction est une méthylation d'une amine. La liaison formée est une liaison C-N. Or l'azote de l'amine est un site nucléophile du fait du doublet non liant sur l'azote. Par conséquent, le carbone joue le rôle de site électrophile.
- 5. La liaison rompue dans la SAM est la liaison C-S. Le groupe du groupe méthyle CH_3 subit une substitution, puisque sur ce carbone, tout le groupe commençant par le soufre est remplacé par un groupe commençant par l'azote.

Pour l'autre partie de la SAM, le départ du groupe méthyle est une élimination.