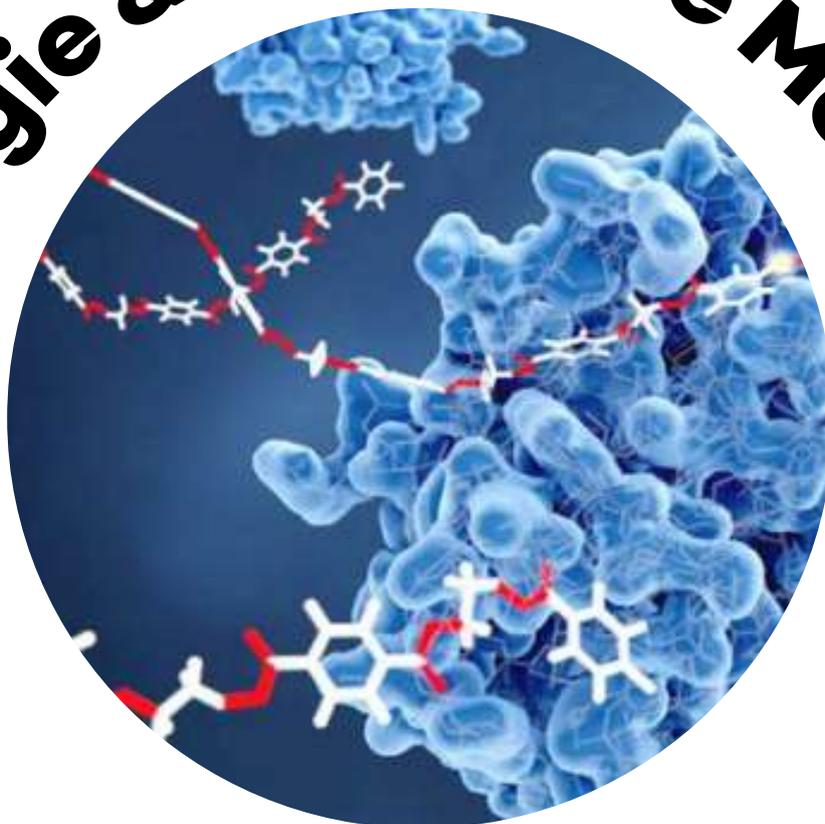


# Enzymologie & Biochimie Métabolique



SCIENCES DE LA  
VIE



**Shop**



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



**Etudier**



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



**Emploi**



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

# Bioénergétique

## A) Introduction

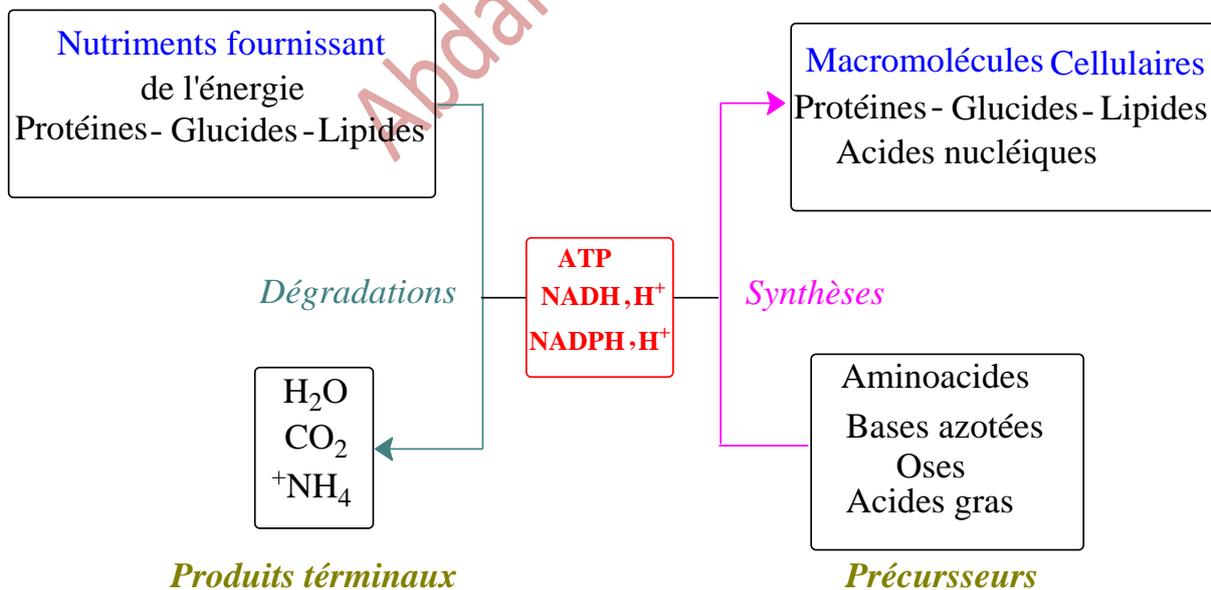
L'étude de l'ensemble des échanges énergétiques, quels qu'ils soient, dans la cellule vivante est du ressort de la bioénergétique. La cellule ne peut créer de l'énergie mais elle a la capacité de l'extraire, la transformer, l'utiliser et de l'échanger conformément aux principes de la thermodynamique.

En effet la cellule en tant que système ouvert, par sa faculté de biosynthèse elle crée de l'ordre.

La cellule est donc capable de deux types de transformations de la matière :

- Réactions de dégradation : catabolisme
- Réactions de synthèse : anabolisme

Les réactions cataboliques fournissent de l'énergie nécessaire aux réactions anaboliques, via des intermédiaires communs : des composés emmagasinant de l'énergie chimique (composés phosphorylés et équivalents réducteurs) essentiellement ATP, NADH, H<sup>+</sup>, NADPH, H<sup>+</sup>.



Représentation du lien entre réactions de dégradation et de synthèse

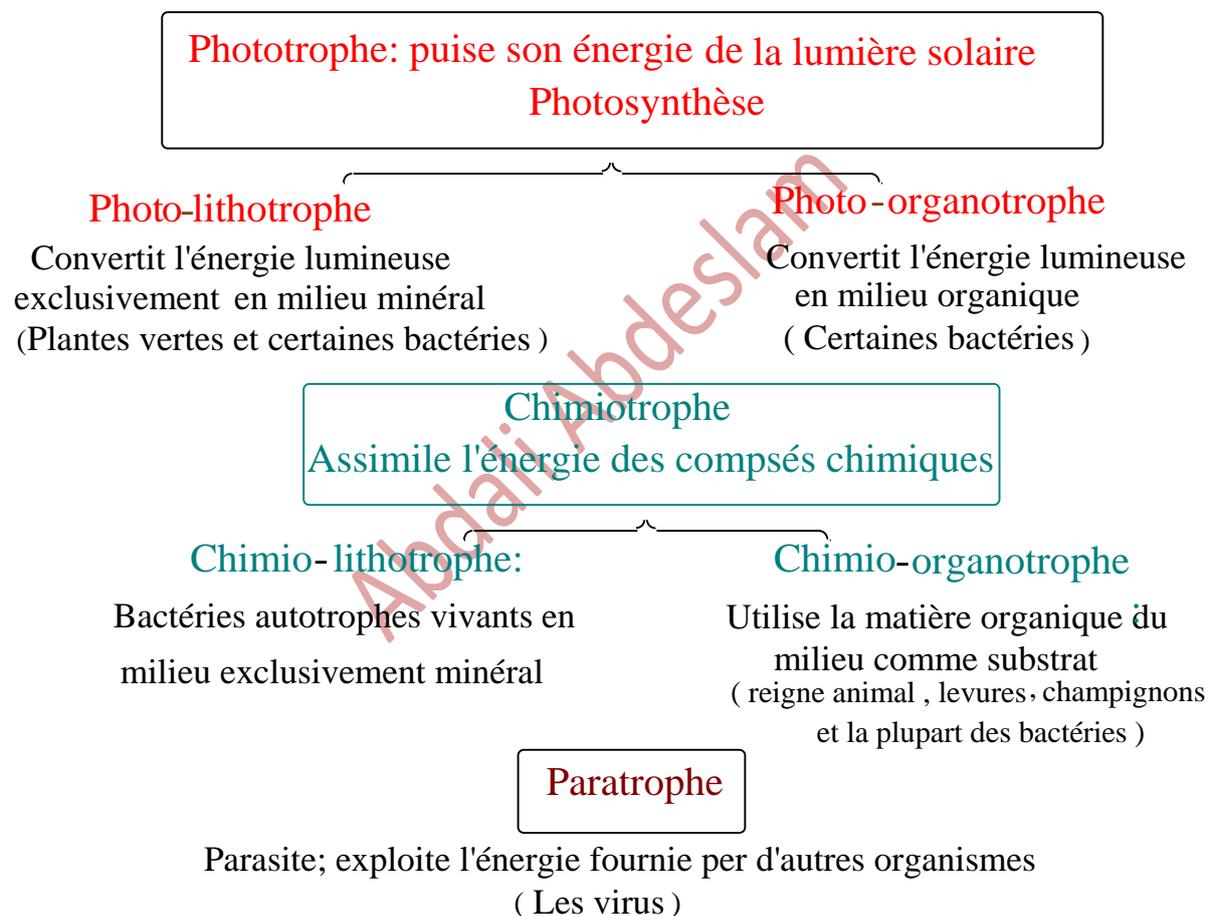
( Organotrophe )

L'ATP est la molécule énergétique principale qui sert dans le couplage entre les transformations endergoniques et exergoniques.

NAD<sup>+</sup>, NADP<sup>+</sup>, FAD, FMN sont dits équivalent réducteurs énergétiques, et intermédiaires puisqu'en fin de compte, en aérobie produisent de l'ATP.

Les réactions métaboliques obéissent aux lois dictées par la thermodynamique et la physico-chimie, elles sont agencées en chaînes séquentielles, harmonieusement élaborées grâce aux catalyseurs biologiques : les enzymes.

Les êtres vivants n'ont pas tous la même source d'énergie, selon le mode de vie dans lequel l'énergie est puisée on distingue trois types trophiques: *phototrophie, chimiotrophie et paratrophie.*



### **B) Quelques rappels thermodynamiques**

L'énergie contenue dans un composé organique soumis à une combustion totale, dans un calorimètre est l'enthalpie totale H.

H est la somme de deux fractions d'énergie : une fraction susceptible d'accomplir du travail est l'enthalpie libre G et une autre TS qui représente

l'énergie du désordre du système (énergie entropique S) d'où  $H = G + T S$ ,  
(que l'on s'exprime en terme ; H ou G, il s'agit d'une énergie, voir TD).

Seule la connaissance des variations de l'énergie de totale au cours d'une transformation est utile, elle permet de prédire l'évolution du système (faisabilité et sens de la transformation).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{où} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

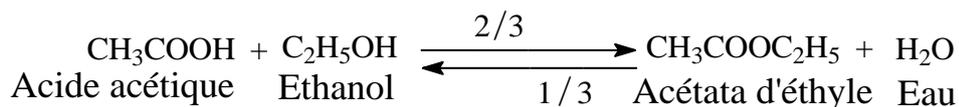
H, G et TS sont exprimés en calorie/mole, joule/mole, 1 calorie = 4,18 joules

Soit la réaction  $A \longrightarrow B$

- En terme de chaleur si  $\Delta H > 0$  il y a **absorption** de la chaleur, la réaction est **endothermique**, inversement  $\Delta H < 0$  la transformation est **exothermique**.
- $\Delta H$  ne peut prédire le sens de la réaction.
- Au contraire  **$\Delta G$  représente l'énergie maximum qui puisse être transformée en travail utile.**
- $\Delta G < 0$  : ( $\Delta G_B < \Delta G_A$ ) la réaction est **exergonique** et se fera aisément **de gauche vers la droite (réaction spontanée)**
- $\Delta G > 0$  : ( $\Delta G_B > \Delta G_A$ ) la réaction est **endergonique** et ne se fera vers la droite que si l'on **fournit de l'énergie** au système (**réaction non spontanée**).
- $\Delta G = 0$  la réaction **tend à l'équilibre**, peut se faire **sans consommation d'énergie (dans les 2 sens)**, voir ci-après.
- $\Delta S$  : l'entropie du système qui correspond à la fraction de l'énergie totale **non utilisable**. C'est la **mesure du désordre** introduit dans le système au cours du changement de son **état**.
- $\Delta S$  représente l'énergie emmagasinée sous forme de vibration, rotation, translation et phénomènes électroniques. Une énergie d'autant plus grande que le système est complexe.

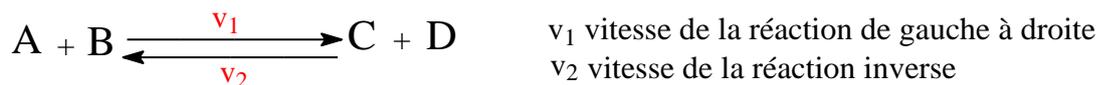
### C) Réaction réversible et Constante d'équilibre

Soit un mélange équimolaire d'acide acétique et d'alcool éthylique, la réaction continue à se faire jusqu'à ce que, près de 2/3 d'acide et d'alcool se soient transformés en acétate d'éthyle et eau. Inversement le mélange équimolaire d'acétate d'éthyle et d'eau favorise la réaction dans le sens inverse jusqu'à ce que, près de 1/3 des réactifs se soient transformés.



Quel que soit le mélange de départ on obtient le même mélange final (en proportion). La transformation arrive à un état d'équilibre, c'est une transformation réversible.

L'on généralise



Les composés A et B réagissent à la vitesse  $v_1$  pour former les produits C et D, dès que ces produits apparaissent, ils réagissent entre eux à  $v_2$  pour reformer A et B.

Quand  $v_1 = v_2$  c'est-à-dire qu'il disparaît autant de A et B qu'il s'en forme, de même pour C et D. C'est ***l'équilibre dynamique ou état stationnaire***. (***L'état stationnaire*** est tout ***autre*** quand il ***s'agit*** par exemple d'une ***séquence de réactions***  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$  telle une voie métabolique **pour laquelle l'état stationnaire qui n'est pas forcément un état d'équilibre**).

**Remarque** : la vitesse est proportionnelle aux masses actives des réactants.

$$v_1 = k_1 [\text{A}][\text{B}] \text{ et } v_2 = k_2 [\text{C}][\text{D}] \quad \text{à l'équilibre } v_1 = v_2 \text{ et}$$

$$k_1 [\text{A}][\text{B}] = k_2 [\text{C}][\text{D}] \text{ d'où } \mathbf{K} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad k_1 \text{ et } k_2 \text{ sont des}$$

Constantes de vitesse.

**K est la Constante d'équilibre de la réaction qui correspond à la loi d'action des masses**

### **D) Relation entre constante d'équilibre et la variation de l'énergie libre**

Soit la réaction  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$  avec **a, b, c et d** = nombre de molécules qui réagissent de A, B, C, et D (coefficient d'activité).

$$\Delta G = \underbrace{-RT \ln K}_{1^{\text{er}} \text{ terme}} + \underbrace{RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}}_{2^{\text{ème}} \text{ terme}}$$

Le 1<sup>er</sup> terme :  $-RT \ln K$  est une constante pour une température donnée, il traduit un équilibre, où  $R =$  constante des gaz parfait = 1,987 calories /mole/degrés

$T =$  température ( $^{\circ}C$ ) : Kelvin =  $^{\circ}C + 273$ ,  $K$  Cte d'équilibre qu'on note  $K_{\text{éq}}$

Le 2<sup>ème</sup> terme : dépend des activités (nombre de molécules qui régissent) des réactants, elles même dépendent de certains facteurs comme la dissolution. Quand le rapport des activités tend vers l'unité ce 2<sup>ème</sup> terme tend à s'annuler.

A ce moment on appelle donc de variation d'énergie libre standard :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{éq}}$$

*Une constante, pour une température donnée, et donc la relation entre  $K_{\text{éq}}$  et  $\Delta G$  s'écrira :*  $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

*Conditions standardisées.*

- [concentration des réactants] = 1 M
  - $T = 298^{\circ}K$
  - $pH = 0$   $[H^+] = 1M$
- $$\left. \vphantom{\begin{matrix} - [concentration des réactants] = 1 M \\ - T = 298^{\circ}K \\ - pH = 0 \quad [H^+] = 1M \end{matrix}} \right\} \Delta G = \Delta G^{\circ}$$

*Conditions biochimiques*

- [concentration des réactants] = 1 M (au lieu des activités).
  - $pH = 7$   $[H^+] = 10^{-7} M$
  - $T = 25^{\circ}C$  ou  $37^{\circ}C$  (pour certains auteurs)
  - $P = 1 \text{ atm}$
- $$\left. \vphantom{\begin{matrix} - [concentration des réactants] = 1 M \text{ (au lieu des activités).} \\ - pH = 7 \quad [H^+] = 10^{-7} M \\ - T = 25^{\circ}C \text{ ou } 37^{\circ}C \text{ (pour certains auteurs)} \\ - P = 1 \text{ atm} \end{matrix}} \right\} \Delta G'^{\circ}$$

**En biologie on considère la température physiologique.**

$$\Delta G' = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G' = \Delta G'^{\circ} + RT \ln K$$

Avec  $\Delta G'^{\circ} = -RT \ln K_{\text{éq}}$

### ***Déterminations pratiques de $\Delta G$***

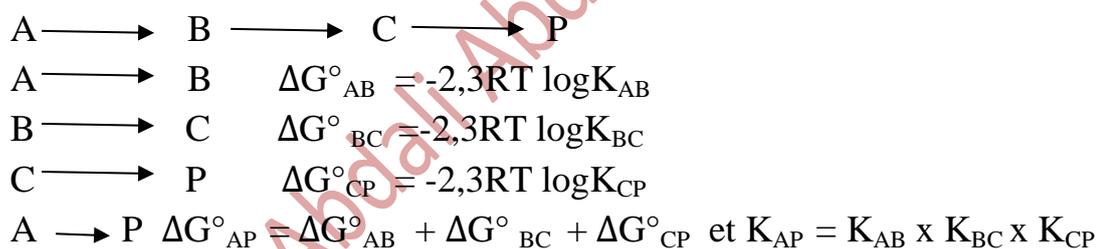
- Par dosage chimique à l'équilibre.
- A partir des données thermique  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  où  $T\Delta S$  peut être calculé d'après la chaleur spécifique.
- Par le potentiel d'oxydoréduction.

### ***Intérêts de la connaissance de $\Delta G$ . $\Delta G$ permet de :***

- prévoir si une transformation est spontanée et possible.
- Déterminer la constante d'équilibre.
- Calculer  $\Delta G$  des réactions séquentielles ayant un intermédiaire commun (loi de Hess).

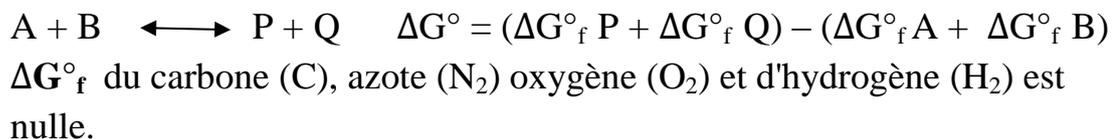
### ***Additivité des variations de l'énergie libre.***

Les voies métaboliques sont une série de réactions séquentielles, cela veut dire, dans la cellule il n'y a pas de réaction isolée. Le substrat d'un enzyme donne un produit, lequel devient un substrat d'un autre enzyme et ainsi de suite.

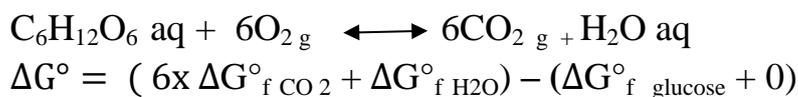


### ***Energie libre de formation: $\Delta G^\circ_f$***

Pour une réaction donnée  $\Delta G^\circ$  est la somme des  $\Delta G^\circ_f$  des produits moins la somme des  $\Delta G^\circ_f$  des réactants



Soit la combustion complète du glucose



Par un raisonnement similaire on peut déterminer la variation de la chaleur d'une réaction  $\Delta H$  à partir des  $\Delta H_f$  des réactants.

## **E) Signification de la liaison riche en énergie**

La dénomination liaison riche en énergie est issue des faits suivants :

- Le travail cellulaire ne parvient pas directement et immédiatement de l'énergie libre produite lors du catabolisme.
- L'énergie libre produite lors du catabolisme est recyclée dans des molécules spéciales : intermédiaires communs aux réactions endergoniques et exergoniques.
  - Les intermédiaires communs ont un potentiel énergétique élevé.
  - Le caractère énergétique des intermédiaires est lié fondamentalement à la présence d'un groupement phosphate.
  - Un composé est donc dit riche en énergie, si au cours de l'hydrolyse de sa liaison phosphate libère une énergie libre suffisamment élevée, tel le cas de l'ATP :



$$\Delta G^\circ = -7 \text{ à } -8 \text{ Kcal/mole .}$$

- Seuls les composés possédant une liaison phosphate, qui après hydrolyse fournit au moins à environ 5 Kcal / mole sont qualifiés de riche en énergie.
- Il existe des liaisons phosphate à  $\Delta G^\circ$  avoisinant 3 Kcal / mole et ne sont pas classées énergétiques. D'autres sont énergétiques, mais ne sont pas de type phosphate. Exemples :

La Liaison ester phosphate d'alcool (de type phosphate mais pauvre en énergie): glucose-6-phosphate, glycérol-3-phosphate, sont des composés phosphorylés ne pouvant faire l'objet d'intermédiaire énergétique.

La liaison thioester est riche en énergie  $\Delta G^\circ = -16 \text{ Kcal/mole}$  , mais elle n'est pas de type phosphate.

### ***Liaisons pauvres moyennes en énergie***

- Liaison ester  $\text{R-CO---OR}'$  ,  $\text{R---O---PO}_3\text{H}_2$   $\Delta G^\circ = -2 \text{ à } 4 \text{ Kcal/mole}$
- Liaison osidique  $\Delta G^\circ = -4,8 \text{ Kcal/mole}$
- Liaison peptidique  $\Delta G^\circ = -1 \text{ à } -3 \text{ Kcal/mole}$

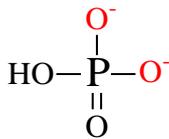
### ***Liaisons riches en énergie***

Le symbole ~ (squiggle) désigne la liaison riche en énergie.

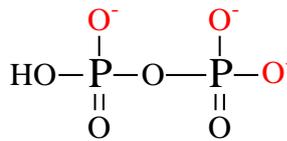
Ces liaisons sont hydrolysables facilement par opposition aux autres (notamment les covalentes). L'explication, du moins superficielle, de la libération de l'énergie, après la rupture de ce genre de liaisons repose essentiellement la structure moléculaire du composé mis en jeu.

La quantité d'énergie inhérente à la liaison  $\sim$  est issue de l'arrangement moléculaire global du composé qui la comporte, à défaut il n'y a pas d'explication formelle.

La rescousse, fait que l'on s'appuie sur la structure et le comportement d'ionique du pyrophosphate.



*Phosphate inorganique ( Pi )*



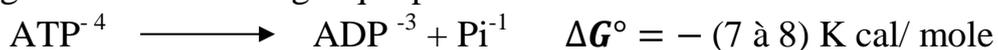
*Pyrophosphate ( PP )*

La molécule du pyrophosphate (PP) présente moins de structure résonnante que le phosphate inorganique (minéral ; Pi). PP possède dans sa globalité des liaisons et des groupements atomiques semblables ( $\text{O}^-$ ) ayant les mêmes charges, rapprochés les uns des autres, et c'est ce qui les amènent à se repousser. Pour maintenir la cohésion de la molécule de PP il faut beaucoup d'énergie ; une énergie facilement libérée aussitôt ces groupement sont séparés.

Exemple concret : ATP (voir les coenzymes).

A pH = 7 ATP a 4 groupements OH ionisés d'où  $\text{ATP}^{-4}$ . Les 4 OH rapprochés sont soumis à des contraintes de répulsion. L'ATP est structurellement organisé de telle sorte à maintenir une conformation cohérente, malgré toute contrainte électrostatique.

Quand l'ATP est hydrolysé, libérant un Pi une partie des contraintes électrostatiques est levée ; car l'ADP n'a que 3 charges négatives et se réarrange à un niveau énergétique plus bas.



Une transformation fortement exergonique et inversement.

D'où la liaison phosphate est riche en énergie : ( $\sim$ )

Il est à noter que la variation de l'énergie libre de l'ATP est en partie due à la neutralisation des groupements phosphate acides après hydrolyse, une raison pour laquelle  $\Delta G^\circ$  ATP varie avec le pH.

## **F ) Réactions couplées et intermédiaire commun**

La synthèse de molécules ayant un potentiel énergétique plus élevé que celui des précurseurs, n'est possible que si elle est accompagnée d'une hydrolyse qui libère de l'énergie.

*Le processus de couplage prend, donc place dans de telles situations.*

- **D'un point de vue thermodynamique** le couplage est une exigence.

Soit (1)  $A + B \rightleftharpoons C + D$  réaction faiblement endergonique.

(2)  $D + L \rightleftharpoons M + N$  réaction fortement exergonique

Somme (3)  $A + B + L \rightleftharpoons C + M + N$  réaction faiblement endergonique

**La réaction (2) exergonique apporte plus d'énergie que la réaction (1) endergonique en a besoin.**

- **De point de vue chimique** le couplage consiste à un transfert de groupement à potentiel élevé (riche en énergie) d'une espèce chimique à une autre via un intermédiaire commun.

L'intermédiaire est la molécule à groupement, surtout de type (~ phosphate) fournissant de l'énergie. Dans la sphère métabolique, il n'est pas forcément utilisé là où il est produit, ni immédiatement consommé après sa formation. En fait la cellule vivante fonctionne dans le sens d'emmagasiner une fraction de l'énergie libre n'ayant pas servie à accomplir un travail dans l'immédiat sous forme de molécules à potentiel d'énergie élevé. (Stockage temporaire d'énergie et économie).

Dans cette perspective on doit dire que le métabolisme cellulaire est complexe faisant intervenir des organites cellulaires différents, spécialisés, et compartimenté. Il s'agit donc d'une coopérativité fonctionnelle de plusieurs intervenants dans un ensemble complexe.

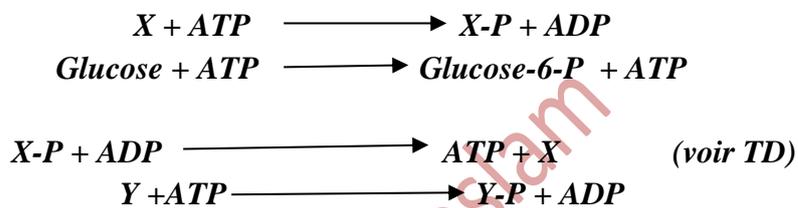
A titre d'exemple.

- les réactions de la glycolyse se passent dans le cytoplasme, celles du cycle de Krebs dans la matrice mitochondriale dont la membrane interne est le siège de la production de l'ATP.

- Le glutamate,  $\alpha$ -cétoglutarate sont des vecteurs du transfert de la fonction amine (foie, rein, muscle).

- Le passage des protons du stroma à l'espace intra-thylacoïdal pour activer l'ATP synthétase. etc ...

**La liaison phosphate de l'ATP est centrale dans le transfert de l'énergie ; un véritable intermédiaire énergétique entre les réactions métaboliques, et avec coopérativité de multiples cofacteurs.**



**Le transfert du groupement phosphate du composé X-P à Y-P se fait via de l'ATP.**

### Exemple de phénomène de couplage

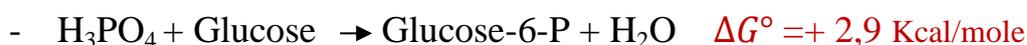
La synthèse du glycogène à partir du glucose in vivo est une transformation endergonique .



La réaction se fait en plusieurs étapes.



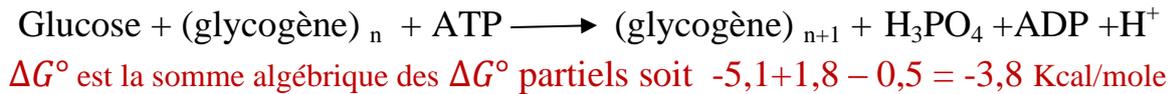
Une réaction d'activation du glucose en présence d'hexokinase : se fait en 2 étapes.



Bilan :  $\Delta G^\circ = -5,1 \text{ Kcal/mole}$



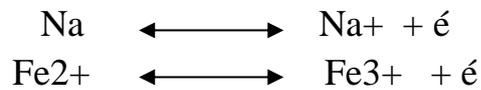
La réaction globale :



### G) Phénomène d'oxydoréduction

De point de vue électronique on définit ;

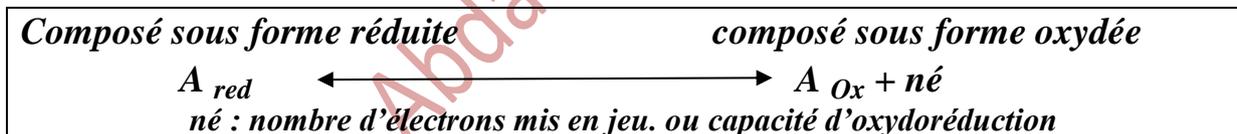
- **L'oxydation est la perte des électrons et La réduction est le gain d'électrons.** Un agent qui perd les électrons est un réducteur (donneur d'électrons). Un agent qui capte les électrons est un oxydant (accepteur d'é). Le passage du sodium métallique à l'ion sodium et du fer ferreux en fer ferrique sont des oxydations.



$\text{Fe}^{2+}$  et Na sont des réducteurs car ils cèdent un électron (donneurs d'é), alors que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont des oxydants (accepteurs d'é).

**Dans une réaction entre oxydant et réducteur, l'oxydant capte les électrons et se réduit, le réducteur cède les électrons et s'oxyde.**

- **Systeme oxydo-réducteur ou couple redox.**



Les agents réducteurs et oxydants agissent comme des paires conjuguées (paires redox).

L'équation générale d'une paire redox peut s'écrire :

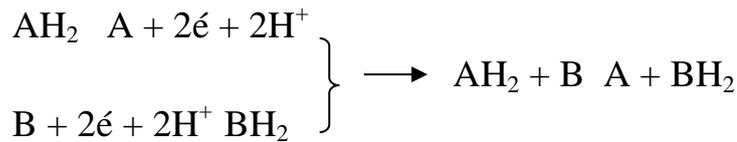


Dans la cellule 4 types d'échange (transfert) d'électrons sont possibles.

- Transfert direct sous forme d'é



- Transfert sous forme d'atome d'hydrogène

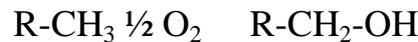


- Transfert sous forme d'ion hydrure (H<sup>-</sup>)

Cas de NADH ; transporteur transitoire d'un atome d'hydrogène à 2 é (ion hydrure)

- Transfert par combinaison direct d'un réductant organique avec O<sub>2</sub>.

Cas de l'oxydation d'un hydrocarbure en alcool.



R-CH<sub>3</sub> est le donneur et O<sub>2</sub> est l'accepteur d'é.

### Exemples de couples redox.

Forme oxydée	Forme réduite
2H <sup>+</sup> + 2é	H <sub>2</sub>
NAD <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2é	NADH + H <sup>+</sup>
Q + 2H <sup>+</sup> + 2é	QH <sub>2</sub>
FAD + 2H <sup>+</sup> + 2é	FADH <sub>2</sub>
Fumarate + 2H <sup>+</sup> + 2é	Succinate
Pyruvate + 2H <sup>+</sup> + 2é	Lactate

### Potentiel Redox E

La tendance d'un couple redox à céder n électrons est quantitativement est désignée par constante E : potentiel redox ou potentiel d'oxydoréduction.

Mesure de E

Soit un couple redox



E est donné par la relation de Nerst  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]}{[\text{A}_{\text{red}}]}$  où

$K = \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]}{[\text{A}_{\text{red}}]}$  Constante de dissociation  $R = 8,14 \text{ J/mole/}^\circ\text{K}$  constante des gaz parfaits.

T (°K) température.  $F = 96500 \text{ Coulombs}$  constante de Faraday

Quand  $[\text{forme oxydée}] = [\text{forme réduite}]$  à pH=0,  $K = 1$ , et  $E = E^\circ$

**$E^\circ$  est le potentiel standard ou de demi-réduction ou potentiel 50%**

Quand  **$E^\circ$**  est mesuré à pH=7 et à 37°C on désigne le potentiel standard par  **$E'^\circ$**

Soit une réaction mettant en jeu deux couples redox.  $A_{ox}/A_{red}$  et  $B_{ox}/B_{red}$



$A_{ox}/A_{red}$  caractérisé par  $K_A$  et  $E_A$  et  $B_{ox}/B_{red}$  par  $K_B$  et  $E_B$

$$K_{eq} = \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \cdot \frac{[B_{red}]}{[B_{ox}]}$$

Aussitôt que le mélange des deux systèmes est réalisé, la transformation continue à se faire jusqu'à ce que les systèmes atteignent le même potentiel.

$$E_B = E_A$$

**Pour une réaction redox on peut définir la différence de potentiel redox  $\Delta E^0$  :  $\Delta E^0 = E^0$  (accepteur) -  $E^0$  (donneur). Dans le cas de la réaction (2), on prend  $B_{ox} / B_{red}$  comme l'accepteur d'é.**

$$\Delta E^0 = E_{B'}^\circ - E_A^\circ$$

$$E_B - E_A = E_B^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{ox}]}{[B_{red}]} = E_A^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

$$E_B^\circ - E_A^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \frac{[B_{red}]}{[B_{ox}]} \right] = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad \text{Sachant que } \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \text{ d'où } \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$
--

Dans la réaction (2) lequel des deux couples redox est l'oxydant et lequel est le réducteur ?

**On admet : plus un couple redox a un potentiel de réduction standard bas, plus il a tendance à céder ses électrons. (voir mesure du potentiel redox)**

Si  $E^\circ (A_{ox}/A_{red}) < (B_{ox}/B_{red})$  alors  $A_{red}$  cède les électrons pour réduire  $B_{ox}$  en  $B_{red}$  et vice versa.

L'on généralise :

- $E^\circ$  de A est plus bas que  $E^\circ$  de B ; A réduira B.
- $E^\circ$  de A est plus élevé que  $E^\circ$  de B ; A oxydera B.

(FAD / FADH<sub>2</sub>):  $E^\circ = - 0, 06 \text{ V}$

(NAD<sup>+</sup> / NADH + H<sup>+</sup>):  $E^\circ = - 0, 32 \text{ V}$

NADH + H<sup>+</sup> + FAD  $\longrightarrow$  NAD<sup>+</sup> + FADH<sub>2</sub>: (FAD / FADH<sub>2</sub>)

**OXYDERA** (NAD<sup>+</sup> / NADH + H<sup>+</sup>)

$\Delta E^\circ$  est mesurable facilement, permet de déterminer et de connaître

- $K_{\text{éq}}$  et  $\Delta G^\circ$ .
- Sens de la réaction.
- Les systèmes capables d'en oxyder ou d'en réduire d'autres
- Prévoir l'ordre d'intervention des systèmes redox dans la catalyse enzymatique.

### Mesure du potentiel redox

La mesure du potentiel d'un couple redox est possible, contre une demi-pile à électrode de référence : électrode standard à hydrogène constituée de : **H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> / H<sub>2(g)</sub> / platine**. La réaction de la demi-pile se produit dès qu'on barbote de l'hydrogène



$E^\circ$  de cette électrode de référence est nulle dans les conditions où la pression de H<sub>2</sub> est égale à 1 bar et la concentration en H<sup>+</sup> est de 1 mole (pH = 0)

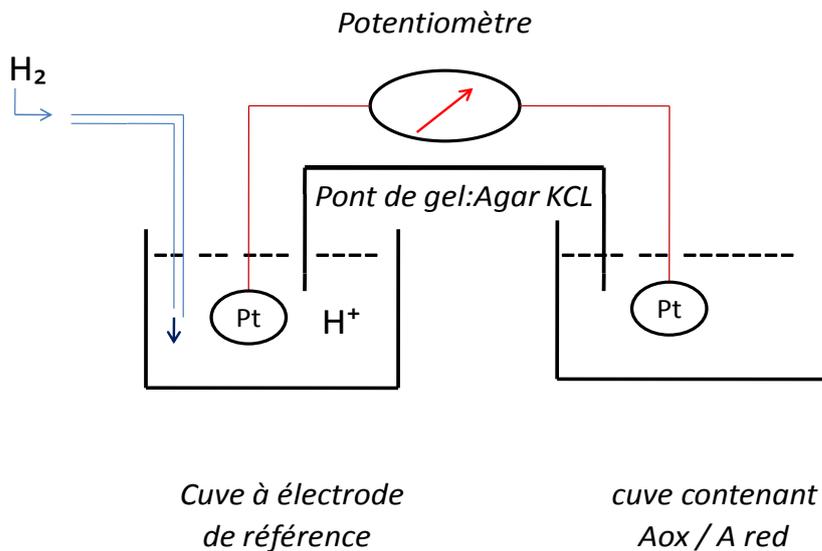
$$E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ volt.}$$

Système de mesure de  $E^\circ$  d'un couple redox.

- Deux cuves réunies par un pont : gel d'agar-KCl mettant en contact les deux cellules sans qu'il ait mélange (un mélange conducteur d'électricité).
- Deux électrodes en platine à la surface desquelles il n'y a pas de réaction chimique mais qui laissent passer les électrons.
- Des fils métalliques branchés sur un potentiomètre reliant les deux électrodes
- Le potentiel redox, est donc une mesure qui indique le degré auquel une substance peut oxyder ou réduire une autre substance. Le potentiel redox se mesure en volts (V).

- Une mesure de potentiel rédox positive indique que le composé est oxydant et inversement, il est réducteur.

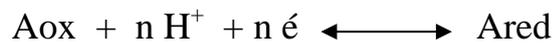
- Quand il s'agit de la mesure de  $\Delta E^\circ$  entre deux couples redox.  $A_{Ox} / A_{red}$  et  $B_{Ox} / B_{red}$  on met chacun des couples dans l'une des deux cuves et on effectue la mesure.



A partir de l'électrode de référence on détermine la différence de potentiel du système, la direction du courant, et on calcule  $E^\circ$  du couple redox mis en jeu.

### Influence du pH Sur le potentiel Redox

$E^\bullet$  désigne le potentiel de demi réduction quand  $[forme oxydée] = [forme réduite]$  et à  $pH = 0$ , autrement dit  $E^\circ$  représente le potentiel redox d'un système où tous les constituants sont pris dans des conditions standard sauf les protons, or l'activité de  $H^+$  influence beaucoup le potentiel redox des systèmes redox qui s'accompagnent d'échange de protons : cas des déshydrogénases.



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(A_{red})}{(A_{ox})(H^+)^n}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(A_{red})}{(A_{ox})} - RT \ln (H^+)^n \text{ à la demi réduction } (A_{red}) / (A_{ox}) = 1$$

$$RT \ln \frac{(A_{red})}{(A_{ox})} = 0 \text{ d'où } \Delta G'^{\circ} = \Delta G^\circ - nRT \ln (H^+)$$

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \text{ et } \Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ \quad \text{on déduit} \quad \Delta E'^\circ = \Delta E^\circ - \frac{2,3RT}{F} (\text{pH})$$

De même que le pH **l'ionisation** du réductant ou de l'oxydant influence le potentiel redox ; cas des réactions de déshydrogénation.

Soit un oxydant acide :  $\text{A}^{a-} + (a + n) \text{H}^+ + n \text{é} \rightleftharpoons \text{A red}$

Où  $a$  = nombre de protons d'ionisation échangés,  $n$  = nombre de protons mais de déshydrogénation ce qui est égal au nombre d'électrons échangés :

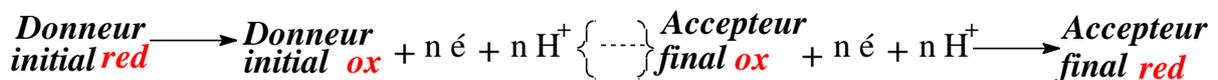
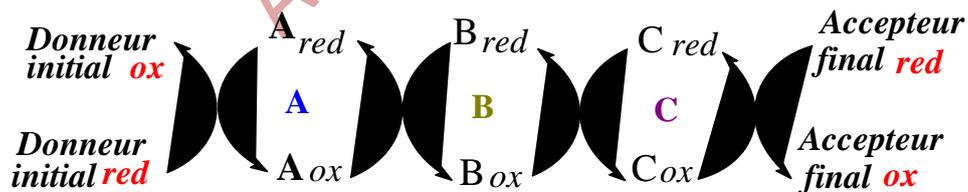
Cas des déshydrogénases à NADH,  $\text{H}^+$  par exemple (capture d'un proton, 2 électrons et libère d'un seul proton).

$$\Delta E'^\circ = \Delta E^\circ - \frac{2,3RT}{F} \left( \frac{a+n}{n} \right) \text{pH}.$$

### H) Transporteurs d'électrons

La caractéristique fondamentale d'une réaction biochimique est qu'elle se produit par étapes successives. Ainsi la combustion du glucose, par exemple, ne se fait pas en une seule étape, mais en une série de réactions séquentielles, et qui mettent un composé intermédiaire en commun.

Les dites réactions sériées sont équilibrées, spécifiquement catalysées, mettent en jeu chacune un faible échange d'énergie, et c'est ce que les rend facile et évite aux cellules le désagrément de la chaleur excessive lors des transformations.



*On prend la chaîne respiratoire mitochondriale comme exemple de transfert d'électrons (voir ci-après).*

### I) Naissance des liaisons énergie riches en énergie au cours des phénomènes d'oxydoréduction

Lors du catabolisme, l'énergie biologiquement utilisable est fournie par la création de liaisons riches en énergie incorporées dans de l'ATP essentiellement.

La synthèse de l'ATP étant un processus endergonique, il y a généralement phosphorylation de l'ADP à partir du phosphate inorganique.

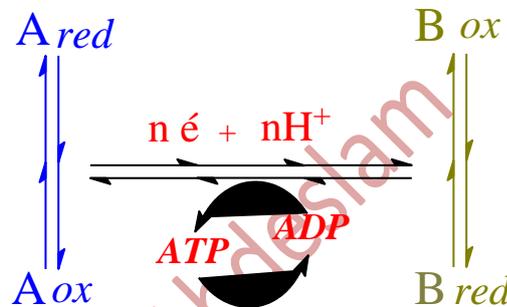


Cette réaction ne se produit que couplée à une autre réaction productrice d'énergie (exergonique), et au cours de laquelle interviennent des transferts d'électrons.

L'intervention des transferts d'électrons aura lieu au cours d'une :

- Transformation exergonique de substrat.
- Transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique.
- Transformation chimiosynthétisante.

Schématiquement on a affaire à une réaction du genre :



On doit noter que  $\Delta G^\circ$  très négative de l'oxydation doit couvrir  $\Delta G^\circ$  de la phosphorylation.

La formation de l'ATP se fait selon deux mécanismes :

- Phosphorylation au niveau du substrat.
- Phosphorylations couplées aux transferts des électrons le long d'une chaîne de transporteurs d'électrons ; un mécanisme commun aux organotrophes, phototrophes et lithotrophes.

### ***1°) Phosphorylation au niveau du substrat***

Le substrat est un composé intermédiaire formé lors du catabolisme de glucide, d'acide aminé ou d'acide gras...

La production d'ATP se fait, donc, par ce biais en deux étapes :

- Le substrat se lie à un groupement phosphate, et la liaison phosphate ainsi formée se transforme en liaison de type  $\sim P$ . Le substrat est donc phosphorylé et transporte la liaison phosphate ( $\sim P$ ) sur l'ADP qui devient ATP.

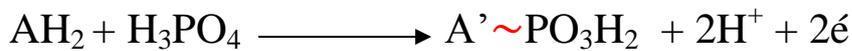
On pose le problème comme suit :



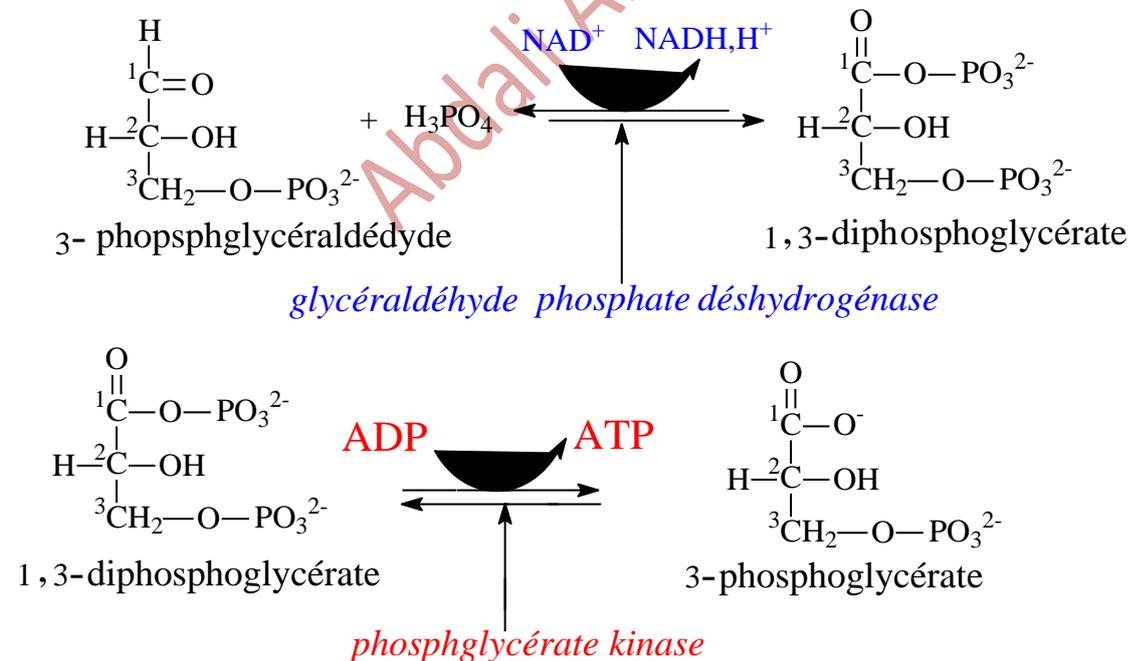
Les deux réactions sont couplées et catalysées par un complexe enzymatique (NAD oxydoréductase) qui oxyde le substrat, l'énergie d'oxydation est stockée dans la liaison phosphate. Le substrat se retrouve donc à un niveau énergétique élevé (phosphorylé), susceptible de libérer de l'énergie au profit de l'ADP.



Les principales réactions oxydatives de ce genre sont des réactions de déshydrogénation au cours desquelles interviennent des kinases spécifiques.



Exemple : la déshydrogénation du glycéraldéhyde au cours de la glycolyse.



## 2°) Phosphorylations couplées aux transferts des électrons le long d'une chaîne de transporteurs d'électrons.

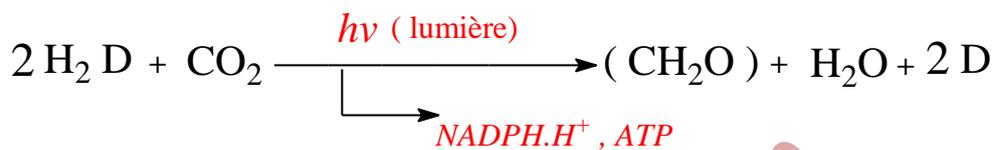
Le principe de la formation d'ATP est processus commun à toutes les cellules vivantes, basé sur le **potentiel électrochimique**. Mais la différence repose sur :

- La nature moléculaire des transporteurs d'électrons, et le contexte fonctionnel de la chaîne des transporteurs d'électrons où ils s'y engagent.
- Le donneur initial et l'accepteur final d'électrons.
- La source de l'énergie (activatrice) des électrons pour amorcer le processus du transfert d'électrons.

On cite sommairement :

- Cellules autotrophes chimiosynthétisantes, chez lesquelles l'accepteur final d'électrons est un composé minéral. Certaines transforment les nitrates en nitrites et d'autres les sulfates en sulfites par exemple.

- Cellules photosynthétisantes : l'énergie activatrice d'électrons est lumineuse, quant à l'origine des électrons, peut ne pas être la même.



Production d'équivalents réducteurs et d'ATP

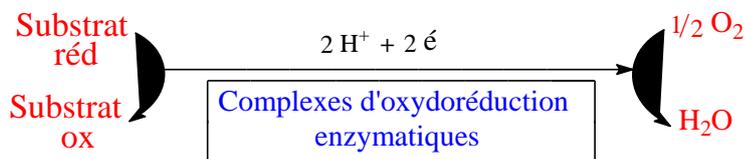
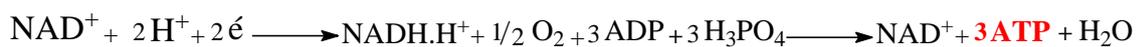
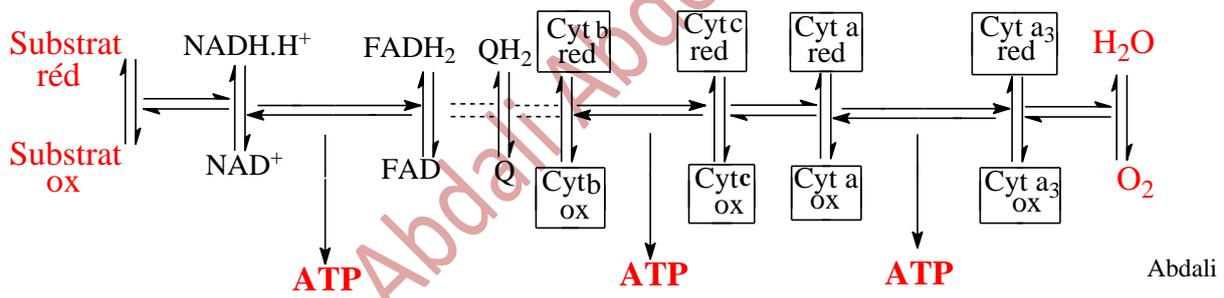
*Le donneur de H<sup>+</sup> et des électrons n'est pas le même selon les cellules*



Potentiel d'oxydoréduction des composants de la chaîne respiratoire à pH =7 et à 25 °C

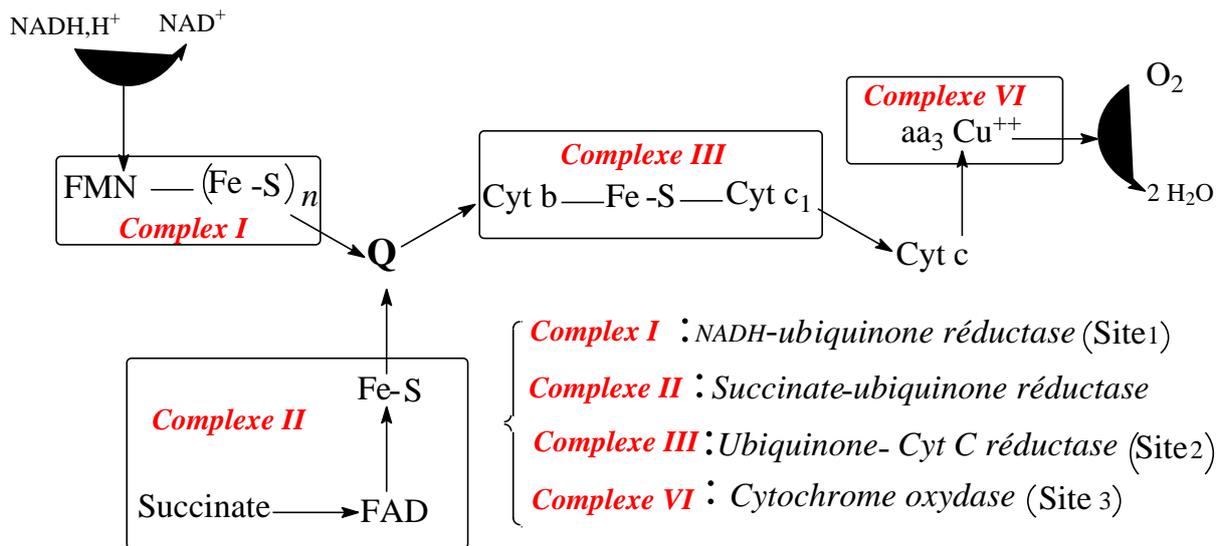
Composant	E°' (V)
$2\text{H}^+ + 2\text{é} \rightleftharpoons \text{H}_2$	- 0,41
$\text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{é} \rightleftharpoons \text{NADH} + \text{H}^+$	- 0,32
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{é} \rightleftharpoons \text{FADH}_2$	- 0,22
$\text{FMN} + 2\text{H}^+ + 2\text{é} \rightleftharpoons \text{FMNH}_2$	- 0,19
Protéines F-S (ox) $\rightleftharpoons$ Protéines F-S (red)	*
$\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{é} \rightleftharpoons \text{QH}_2$	+ 0,04
$2\text{Cyt}_b(\text{Fe}^{3+}) + 2\text{é} \rightleftharpoons 2\text{Cyt}_b(\text{Fe}^{2+})$	+ 0,07
$2\text{Cyt}_c(\text{Fe}^{3+}) + 2\text{é} \rightleftharpoons 2\text{Cyt}_c(\text{Fe}^{2+})$	+ 0,25
$2\text{Cyt}_a(\text{Fe}^{3+}) + 2\text{é} \rightleftharpoons 2\text{Cyt}_a(\text{Fe}^{2+})$	+ 0,29
$2\text{Cyt}_{a_3}(\text{Cu}^{2+}) + 2\text{é} \rightleftharpoons 2\text{Cyt}_{a_3}(\text{Cu})$	+ 0,55
$1/2\text{O}_2 + 2\text{é} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+ 0,82

\* ( voir TD)  
\*\* ( voir TD)



**Au niveau QH<sub>2</sub> / Q : le succinate, Acyl-CoA , glycérol-phosphate et déshydrogénases flaviniques s'y branche.**

La chaîne respiratoire comme schématisée ci-dessus est organisée en complexes fonctionnels : I, II ,III et VI. Les sites 1,2 et 3 correspondent à la production d'ATP (3ATP pour 1NADH, H<sup>+</sup> oxydé).



Abdali

### **J) Transformation d'énergie redox du transfert d'électrons en ATP et potentiel électrochimique transmembranaire**

La déshydrogénation de NADH, H<sup>+</sup> libère des H<sup>+</sup> et des électrons qui assurent le transport de l'énergie redox, via les cytochromes jusqu'à l'accepteur final. Ce transport est couplé à la production d'ATP. Si l'on prend le cas de la chaîne respiratoire mitochondriale, excepté certaines différences structurelles comparativement à d'autres systèmes du vivant, la formation de l'ATP obéit à une grandeur thermodynamique: le **potentiel électrochimique**.

Les protons H<sup>+</sup> quittent la matrice et s'accumulent dans l'espace intermembranaire de la mitochondrie, il en résulte une différence de pH de part et d'autre de la membrane interne ; du côté matriciel le pH est très basique et côté cytosolique il est très acide.

Deux composantes électrochimiques caractérisent la situation subséquente à la différence de la répartition des charges :

- (1) **Une composante électrique** (exprimé en Volt) est liée à la différence de charges au travers la membrane :  $\Delta\psi$  = potentiel de membrane.

- (2) **Une composante chimique**, liée à l'écart de [H<sup>+</sup>] au travers la membrane :  $\Delta \text{pH}$

$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{(\text{intérieur})} - \text{pH}_{(\text{extérieur})}$  : (Intérieur = matriciel chargé négativement et extérieur = inter membranaire chargé positivement).

La somme de (1) et (2) est  $\Delta\mu_H$ , (exprimé en Volt) : le potentiel électrochimique de  $H^+$ , qui détermine le sens du mouvement de l'ion au travers la membrane. ( Le terme  $\Delta\mu_H$  Peut être positif ou négatif selon le sens du mouvement de l'ion).

Pour donner au pH une dimension électrique on introduit un facteur de conversion de l'unité pH en Volt : Z

$$\Delta\mu_H = \Delta\psi + Z \Delta pH$$

Selon les cas  $\Delta\mu_H$  dirige la **diffusion** ou le **transport actif** au travers une membrane ; (mitochondrie , chloroplaste, et certaines bactéries).  $\Delta\mu_H$ : Une forme d'énergie utilisée pour la synthèse d'ATP par phosphorylation oxydative.

**L'on résonne en termes d'énergie libre utile :  $\Delta G0'$**

$$\Delta G0'_{\text{électrique}} = nF \Delta\psi \text{ (+ ou -)}$$

$$\Delta G0'_{\text{chimique}} = 2,3nRT \Delta pH \text{ (à savoir en exergonie ou endergonie).}$$

$$\Delta G0'_{\text{totale}} = \Delta G0'_{\text{chimique}} + \Delta G0'_{\text{électrique}}$$

**Par convention  $\Delta\psi$  est positif lorsque les ions passent de l'espace inter membranaire vers la matrice et vice versa.**

$$\Delta G0'_{\text{totale}} = nF \Delta\psi + 2,3nRT \Delta pH$$

**L'on divise par chaque membre de l'égalité nF**

$$\frac{\Delta G0'_{\text{totale}}}{nF} = \Delta\psi + \frac{2,3RT \Delta pH}{F} \text{ on pose } Z = \frac{2,3nRT}{F} \text{ l'on retrouve}$$

l'expression du gradient électrochimique  $H^+$   $\Delta\mu_H = \Delta\psi + Z \Delta pH$  qui correspond à **la force proton motrice**.

A 37°C,  $\Delta\mu_H = +$  ou  $-$  0,2 à 0,25 volts.

$$\Delta pH (\text{pH externe} - \text{pH interne}) = -1,14 \text{ unités pH}$$

$$\Delta\psi (\psi \text{ externe} - \psi \text{ interne}) = 0,14 \text{ volts}$$

$$\Delta G0'_{\text{totale}} = + 21,8 \text{ kJ /mole par } H^+ \text{ expulsé de la matrice). } \underline{\text{Voir TD}}$$

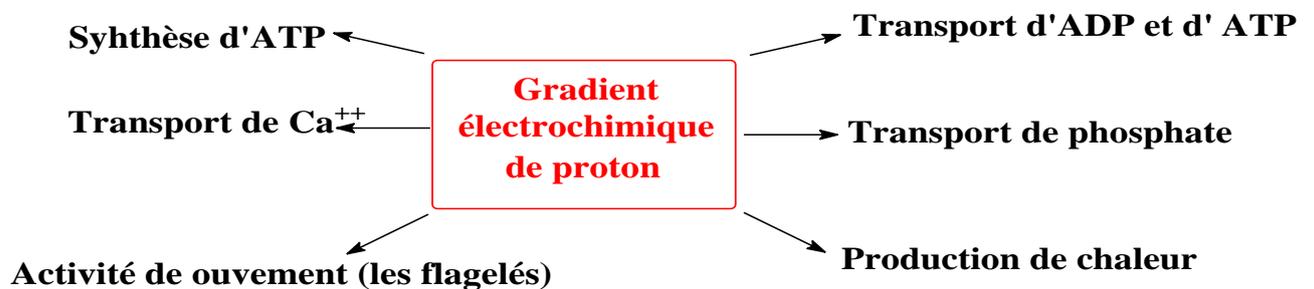
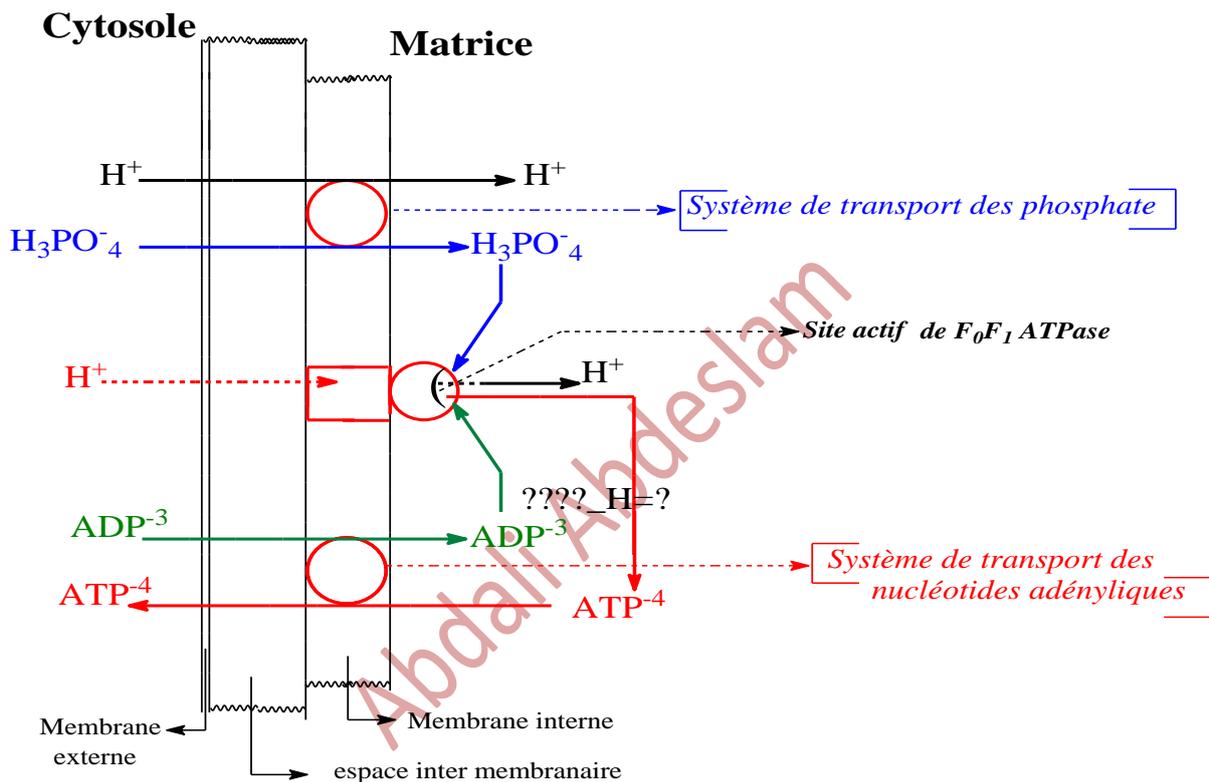
Le gradient transmembranaire  $H^+$  est donc la force électromotrice, et qui dirige le sens du passage de l'ion  $H^+$ . Une raison pour laquelle  $\Delta\mu_H$  peut avoir une valeur positive ou négative (sortie ou retour à la matrice).

La matrice se décharge de  $H^+$ , au cours de l'oxydation du substrat en libérant  $H^+$  qui diffuse contre le gradient électrochimique, d'où une accumulation des protons dans l'espace inter membranaire. En sens inverse le flux de protons est

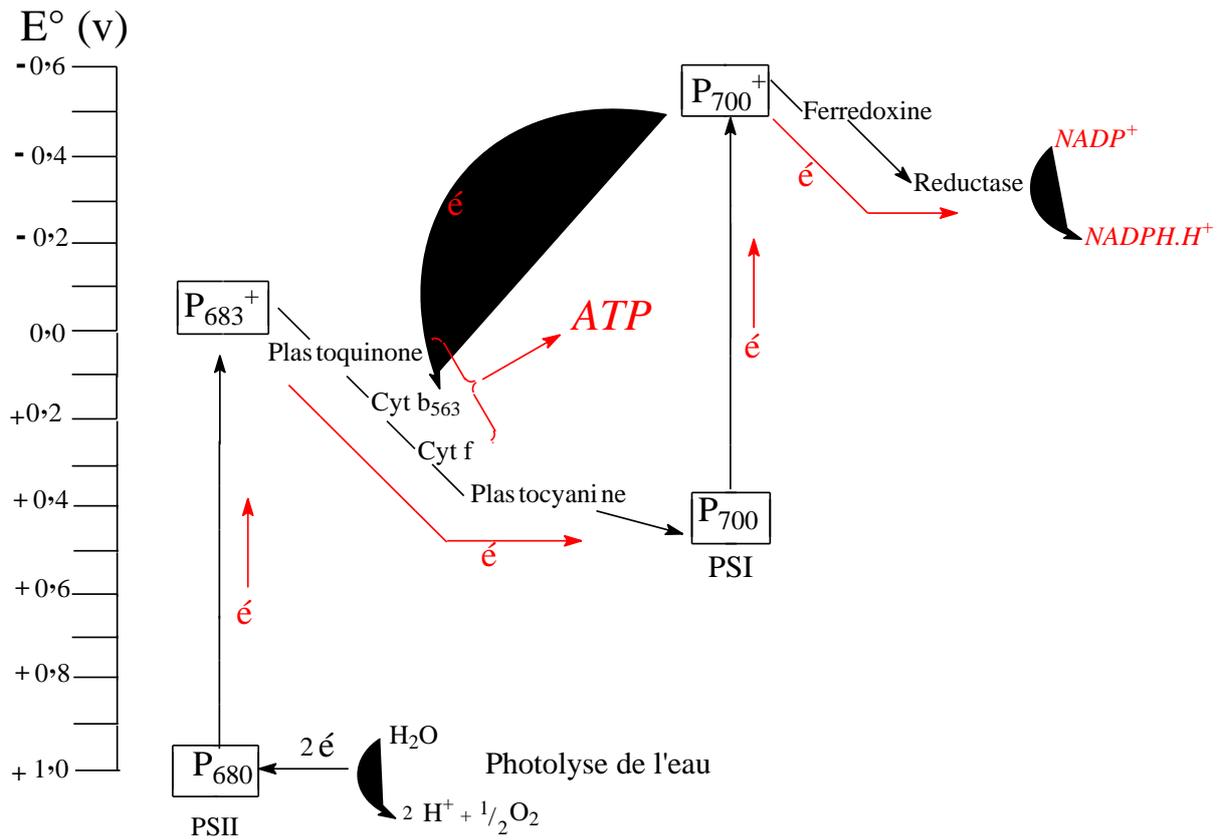
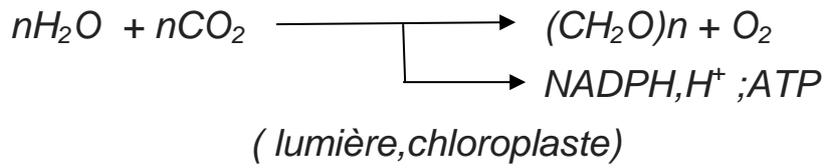
dans le sens du gradient électrochimique ( $H^+$  vont du compartiment le plus concentré en  $H^+$  vers le moindre) ce qui favorise la production d'ATP.

*Le retour de  $H^+$  vers la matrice (apport d'énergie) permet le transfert de l'énergie libre pour la création de la liaison  $\sim H_2PO_3$  (riche en énergie), via  $F_0F_1$  ATPase. Il s'agit à ce niveau d'un couplage chimoosmotique.*

Le schéma ci-dessous représente le rôle de la force proton motrice dans la formation d'ATP, sans exclure d'autres rôles dans les activités cellulaires.



**Annexe** : flux électronique induit par l'éclairement lors de la photosynthèse cas où

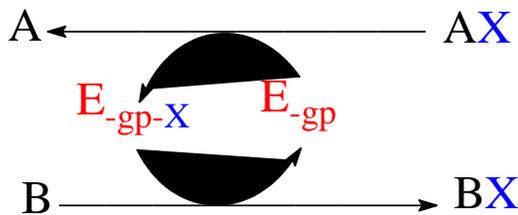


## Coenzymes d'oxydoréduction :

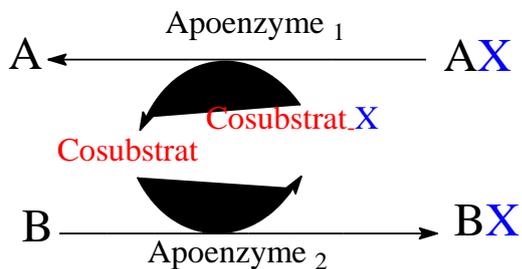
Oxygénases, réductases, hydroxylases et déshydrogénases, catalysent les réactions de transfert d'électrons, protons et groupes (amine, mono carbone, phosphate, hydroxyle) d'un substrat à un autre et exigent des cofacteurs .

Un enzyme d'un point de vue structurel est constitué de deux fractions ; l'une est protéique, dite apoenzyme. L'autre non protéique, de petite taille comparativement à l'apoenzyme, thermostable, appelée cofacteur. L'apoenzyme associé au cofacteur est l'holoenzyme

- Selon la façon dont les cofacteurs se lient aux enzymes, lors de la catalyse on distingue :
  - Les cosubstrats, cofacteurs **faiblement liés** aux enzymes par des liaisons d'hydrogènes, Van der Waals et ioniques).
  - Les groupements prosthétiques, cofacteurs **fortement liés** aux enzymes. par des liaisons covalentes.



X groupement à transférer de A à B  
 E-gp groupement prosthétique lié à l'enzyme  
 le transfert de X se fait en une seule réaction



Le cosubstrat interagit avec deux enzymes dans deux réactions différentes  
 D'abord il charge le groupement X dans la 1<sup>ère</sup> réaction puis le cède à B dans la 2<sup>ème</sup> réaction

- D'un point de vue dénomination, le terme cofacteur, des fois est réservé aux substances inorganiques (Cu., Mg, Co, Mn, Ca...). Les cosubstrats, et les groupements prosthétiques sont dénommés coenzymes.
- Certaines oxydoréductases agissent en tant que complexe multifonctionnel nécessitant plusieurs cofacteurs, comme par exemple le complexe multi-enzymes pyruvate déshydrogénase. Un complexe, qui intervient au carrefour de la glycolyse et le cycle de Krebs et sollicite 3 groupements prosthétiques : TPP, le lipoamide et FAD, et 2 cosubstrats : NAD<sup>+</sup>, coenzyme A et un ion métallique Mg<sup>2+</sup>. Dans la plupart des cas les cofacteurs organiques sont des vitamines ou des dérivés de vitamines.

## A -Cofacteurs transférant les protons et les électrons

$NAD^+ / NADH, H^+, NADP^+ / NADPH, H^+, FMN / FMNH_2, FAD / FADH_2, CoQ / CoQH_2, Cyt Fe^{3+} / Cyt Fe^{2+}$  et *Glutathion*.

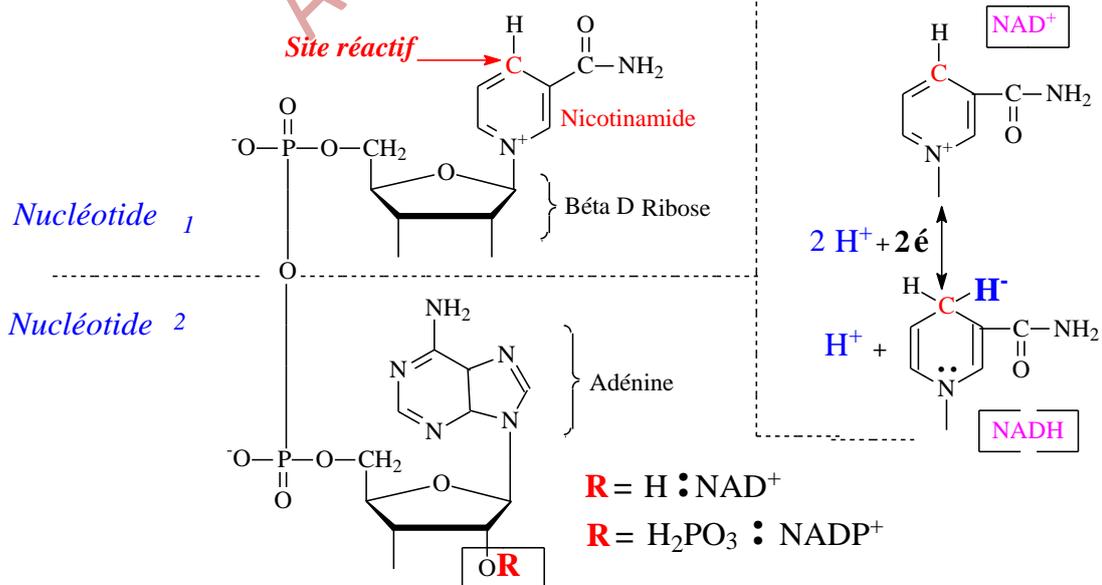
**1°)-  $NAD^+$**  (nicotinamide adénine dinucléotide) et  **$NADP^+$**  (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate) : **Figure A**

Le NADH diffère du NADPH en termes de composition structurale ; un phosphate est lié au ribose au niveau du carbone 2 'de NADPH alors que le NADH ne l'est pas. Le NADH participe à des réactions cataboliques, libèrent de l'énergie pour la récupérer sous forme d'ATP, tandis que le NADPH participe à des réactions anabolisantes, ayant besoin d'énergie. Le NADH est surtout connu pour son rôle dans la respiration cellulaire, le NADPH est particulièrement important dans la photosynthèse.

$NAD^+$  et  $NADP^+$  s'associent aux déshydrogénases et transportent un atome d'hydrogène et ion hydruure à partir du substrat  $RH_2$  en 5 étapes :

- 1 Enzyme +  $NAD(P)^+ \longrightarrow$  Enzyme- $NAD(P)^+$
- 2 Enzyme-  $NAD(P)^+ + RH_2 \longrightarrow$   $H_2R$ - Enzyme-  $NAD(P)^+$
- 3  $H_2R$ - Enzyme-  $NAD(P)^+ \longrightarrow$   $R$ -Enzyme-  $NAD(P)H, H^+$
- 4  $R$ -Enzyme-  $NAD(P)H, H^+ \longrightarrow$  Enzyme-  $NAD(P)H, H^+ + R$
- 5 Enzyme-  $NAD(P)H, H^+ \longrightarrow$  Enzyme +  $NAD(P)H, H^+$

L'écriture  $NAD(P)^+$  veut dire  $NADP^+$  ou  $NAD^+$  de même pour les formes réduites.

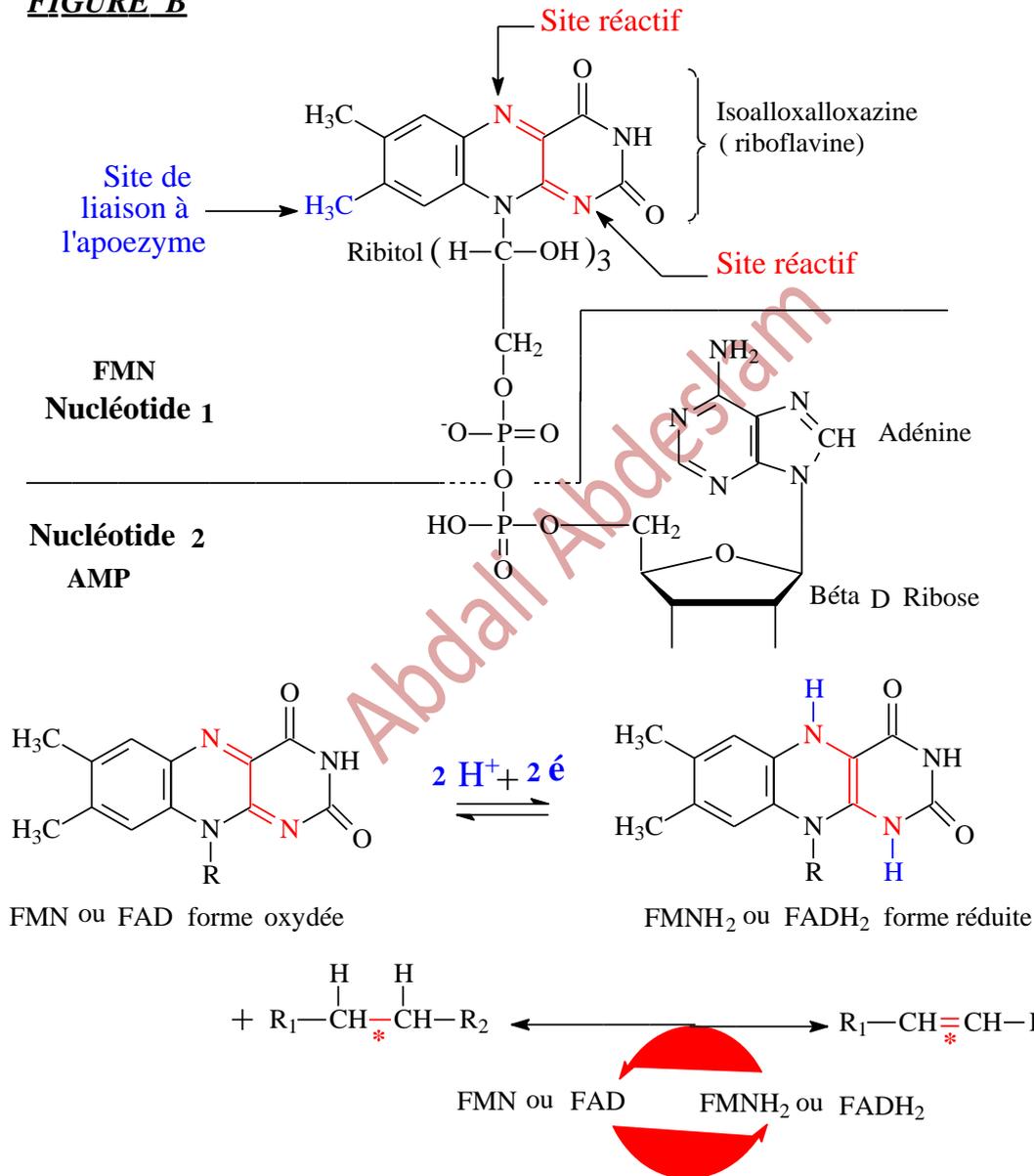


**2°)- FAD (flavine adénine dinucléotide) et FMN ( flavinemononucléotide ou riboflavine-5'-phosphate) :Figure B** sont des dérivés de la riboflavine (vitamine B<sub>2</sub>), hydrosolubles et cytosoliques. Ils agissent comme groupement prosthétique de plusieurs déshydrogénases, particulier celles qui créent des doubles liaisons entre deux carbones (β-oxydation ,cycle de Krebs). Dans la chaîne respiratoire FAD et FMN sont des accepteurs de H<sup>+</sup> et d'électrons.



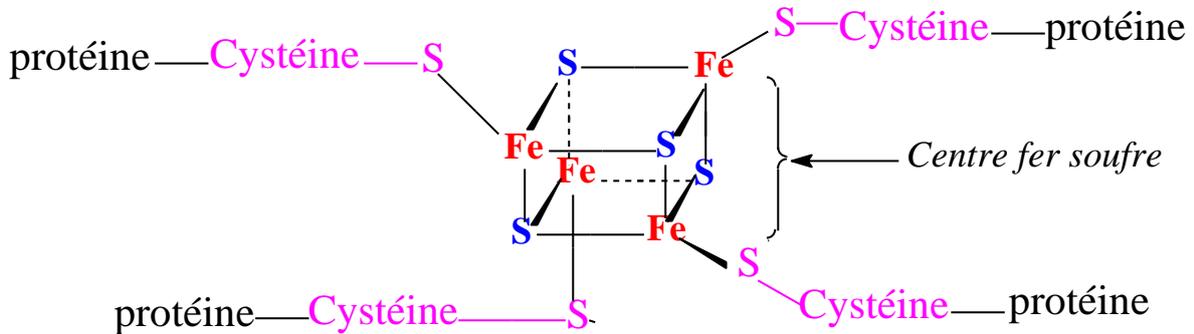
**Flavine Mononucléotide ( FMN ) , Flavine Adénine Dinucléotide ( FAD )**

**FIGURE B**



**3°)- Les protéines Fe-S.** Les protéines sont associées à un centre Fe-S tétraédrique qui contient autant d'atomes de Fer que de Soufre . Les atomes de Soufre servent à stabiliser le Fer, dans la structure par des liaisons de coordination. Chacun des atomes de Fe est lié par coordination à un groupe thiol de cystéine de la protéine. *L'activité oxydoréductrice* des protéines Fe-S consiste au passage de Fe<sup>3+</sup> à Fe<sup>2+</sup>.

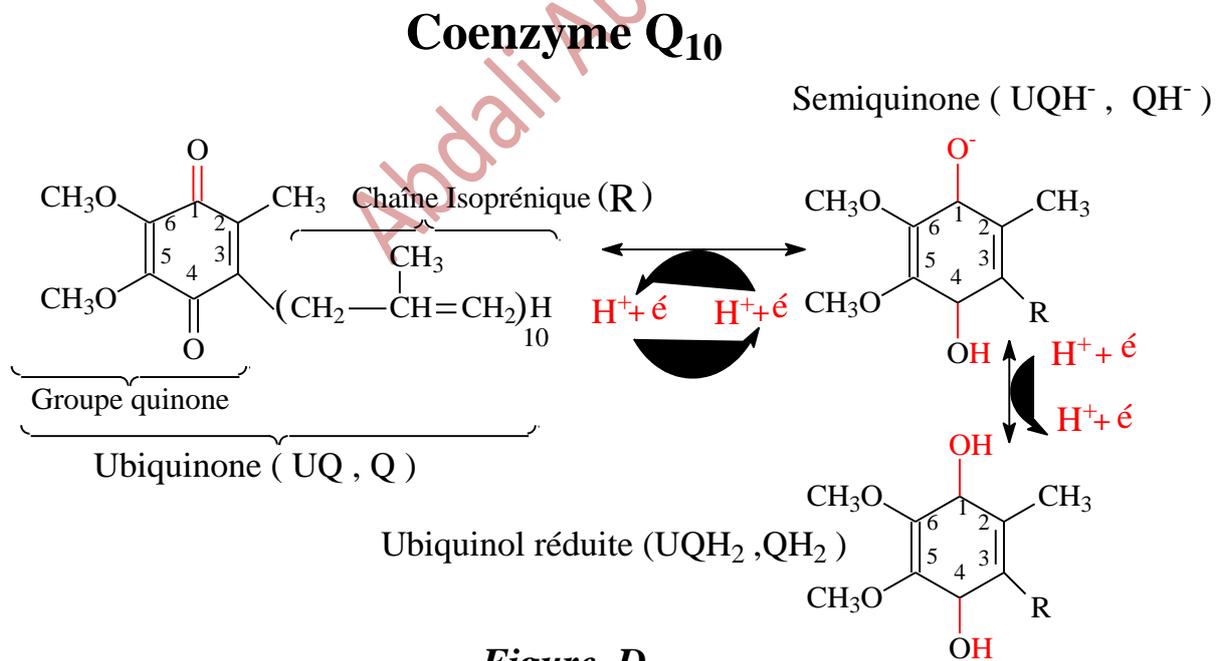
### Protéine fer soufre : Cas d'un centre 4Fe,4S



**Figure C**

### 4°)- Coenzyme Q (CoQ) : Figure D

Le Coenzyme Q (Q) ou Co ubiquinone (UQ), dont la forme réduite (COQH<sub>2</sub>, UQH<sub>2</sub>) est appelée ubiquinol. Il est constitué d'un groupe quinone et d'une chaîne (queue) isoprénique très hydrophobe et de taille variable selon les espèces (6 à 10 isoprènes)



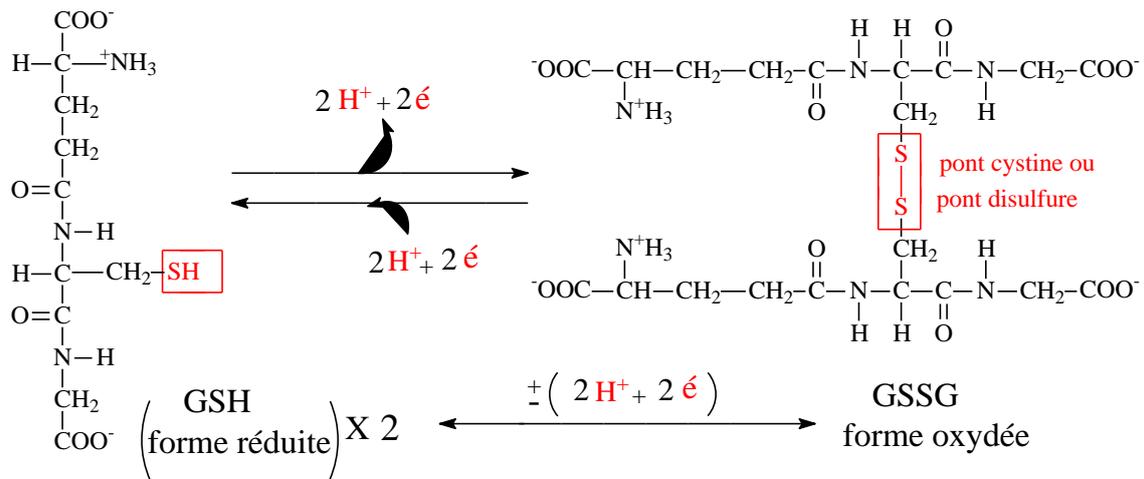
**Figure D**

C'est le groupe quinone du coenzyme qui s'implique dans le transfert des équivalents réducteurs (électrons), et peut se réduire partiellement en Q<sup>-</sup>(semi quinone).

- La queue permet le confinement du coenzyme Q dans la structure lipidique des membranes cellulaires sans qu'il soit ancré dans la membrane interne des mitochondries (Coenzyme mobile). Chez les mammifères la queue est de 10 unités isoprènes (CoQ<sub>10</sub>),



**Gluthation : L-glutaminyL-L-cystéinyl-L-glycine : GSH**

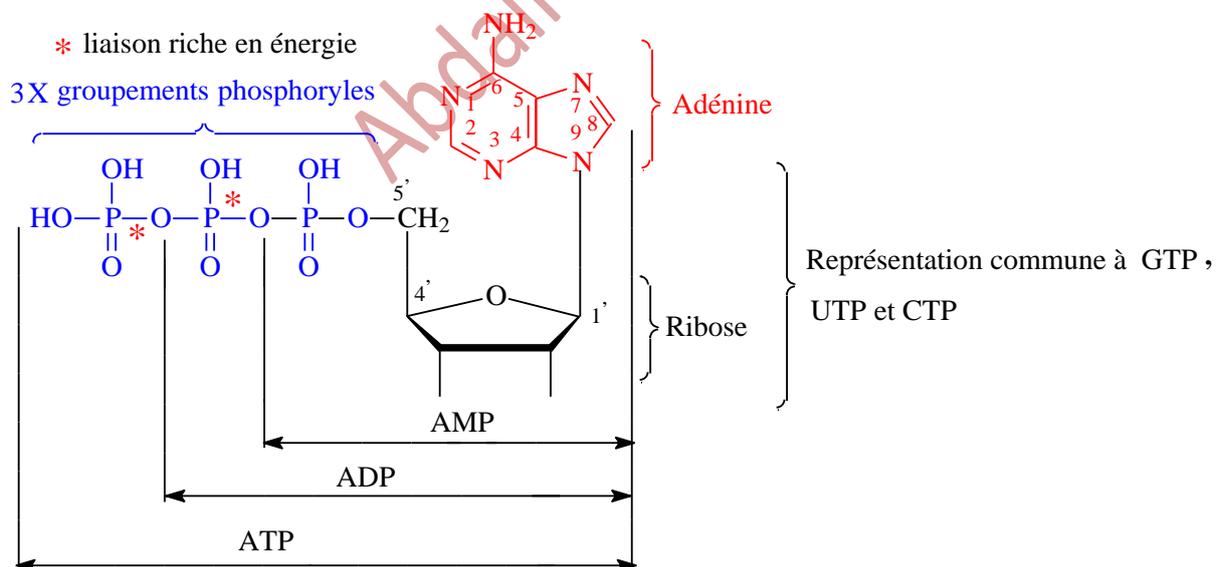


**Figure F**

Abdali

**B°) Les cofacteurs transporteurs de groupements autres que les protons et les électrons**

**ATP : Adénosine triphosphate**

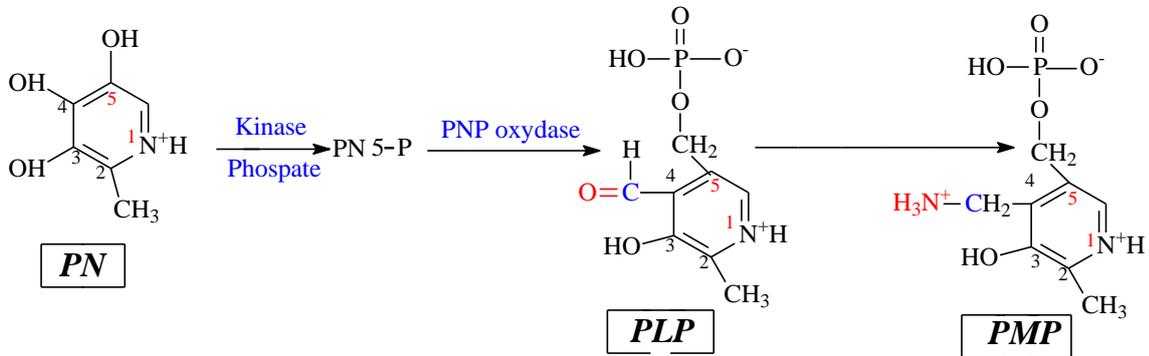


## Le pyridoxale phosphate un transporteur de groupe amine

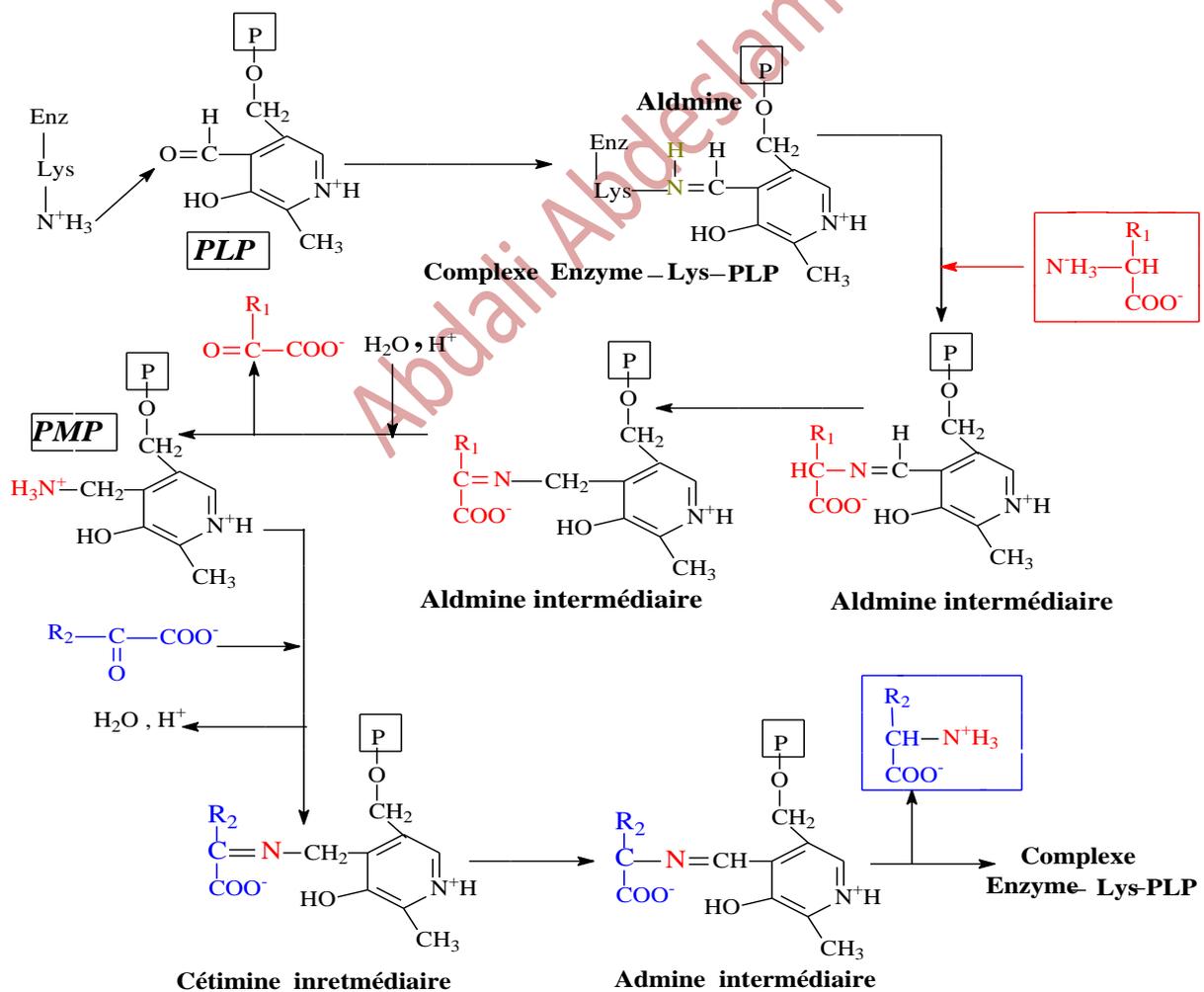
*Pyridoxine ( Vitamine B<sub>6</sub> )*

*Pyridoxal phosphate*

*Pyridoxamine phosphate*



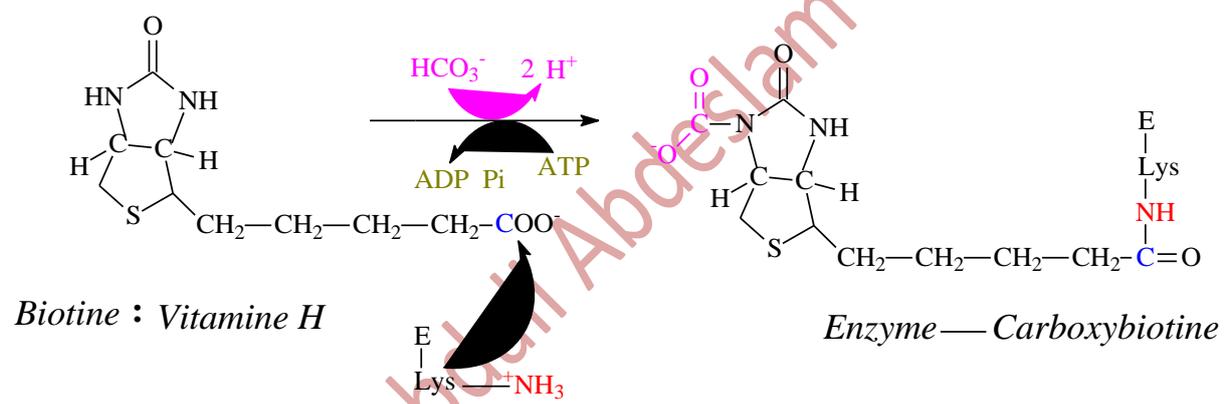
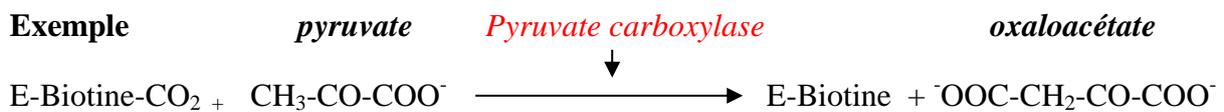
### Mode d'action du phosphate de pyridoxal



Abdali

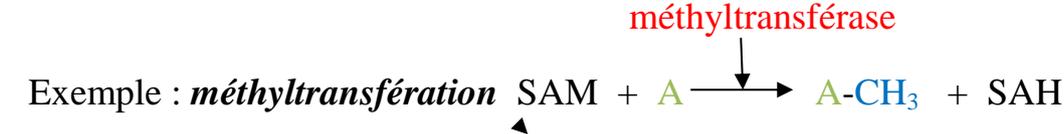
**La biotine : vitamine H.** Composée de 2 noyaux imidazine et une chaîne latérale qui se termine par un groupe carboxyle.

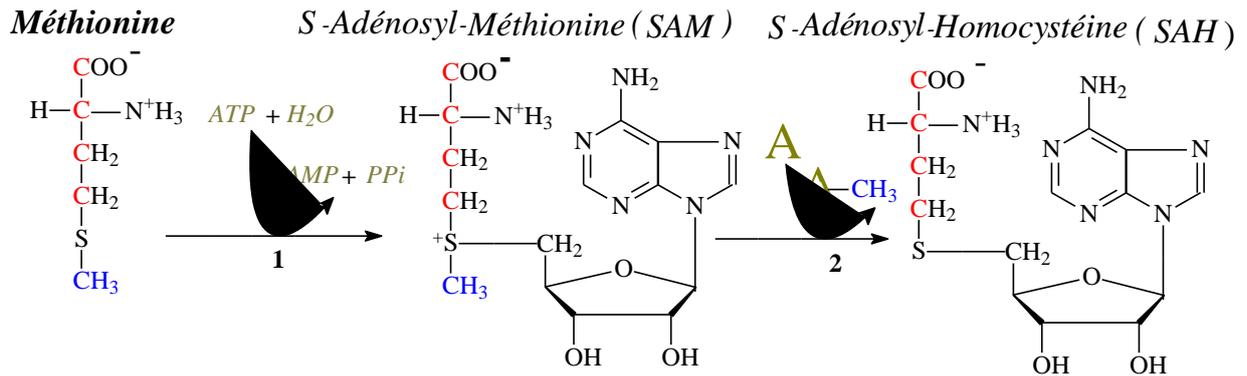
C'est un cofacteur qui transporte le CO<sub>2</sub> et fonctionne avec plusieurs carboxylases ; Acetyl-CoA carboxylase alpha, Acetyl-CoA carboxylase beta, Methylcrotonyl-CoA carboxylase, Propionyl-CoA carboxylase et Pyruvate carboxylase.



**S-adénosylméthionie : SAM.**

*Fixe et transporte* le groupement méthyle (-CH<sub>3</sub>) jusqu'à l'*accepteur approprié* A ; (acide nucléique, protéine, nicotinamide), dans les réactions de *transméthylation*, *transsulfuration*, et *aminopropylation*.





(Voir la dégradation de la méthionine)

1 méthyladénosyltransférase

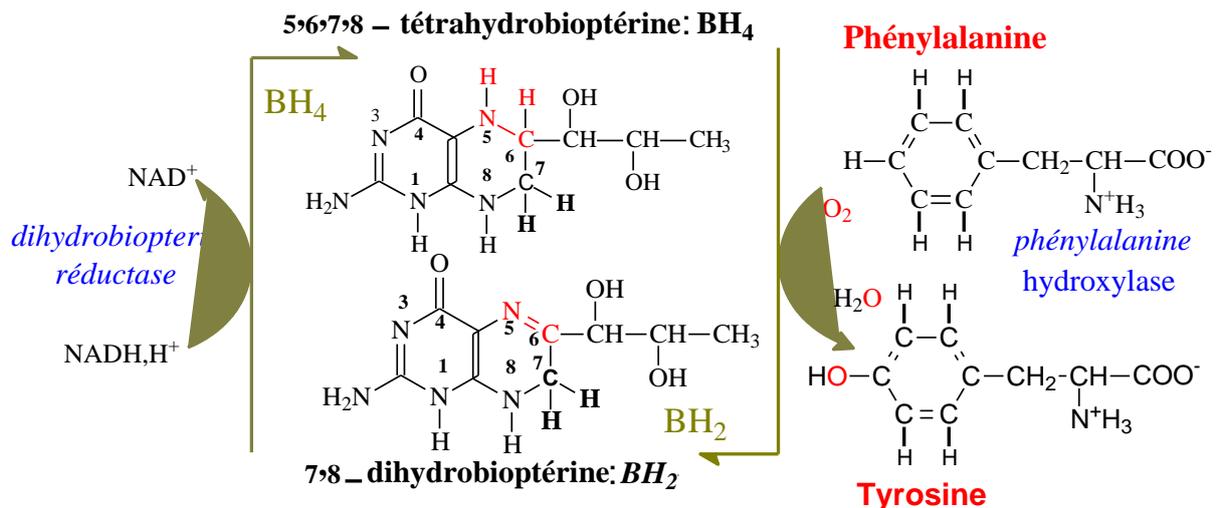
2 méthyltransférase

### Tétrahydrobioptérine : BH<sub>4</sub>/BH<sub>2</sub>

La tétrahydrobioptérine est un cofacteur de la tryptophane 5-hydroxylase 1, de la tyrosine 3-monoxygénase et de la phénylalanine hydroxylase. Enzymes essentiels à la formation des neurotransmetteurs, dopamine, noradrénaline et adrénaline. Le déficit de l'enzyme dihydropteridine réductase provoque une phénylcétonurie, elle est présente dans toutes les cellules ou tissus d'animaux supérieurs. D'autre part, la plupart des bactéries, des champignons et des plantes ne synthétisent pas la tétrahydrobioptérine.

Cas de la phénylalanine hydroxylase,





### Conversion de la Phénylalanine en tyrosine

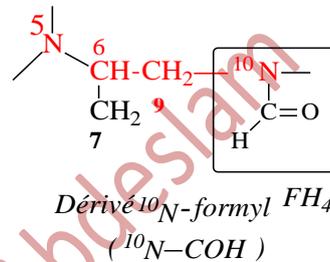
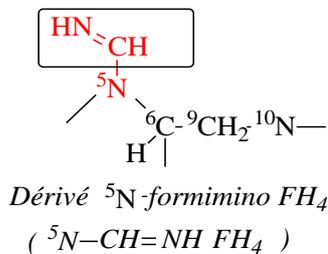
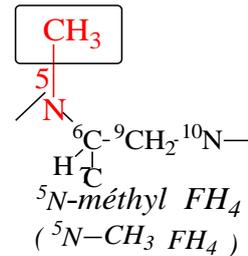
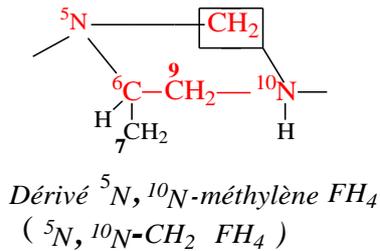
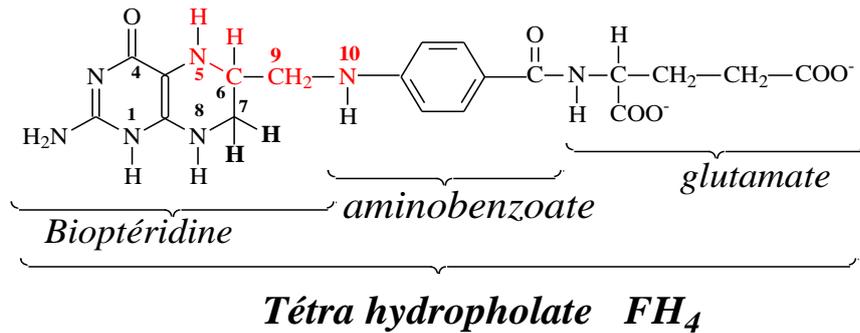
Abdali

### Tétrahydrofolate : THF<sub>4</sub> ou FH<sub>4</sub>

Transporteur de groupes mono carboné autre que le CO<sub>2</sub> :

**Méthyle (-CH<sub>3</sub>), méthylène (-CH<sub>2</sub>), formimino (-CH=NH), formyle (-N-COH)**

Le **THF<sub>4</sub>** comprend **trois groupes fonctionnels**: une tétrabioptéridine, un aminobenzoate et une queue d'acide glutamique (queue peut être poly glutaminique). Tous les **dérivés** du THF mentionnés ci-dessus **servent de cofacteur** dans différentes voies métaboliques, ou **comme moyen de transporter** et de **fixer** les groupes à un carbone, **activés, et** qui sont des **sous-produits de réactions de dégradation** (utilité fondamentale pour les enzymes de biosynthèse)



Abdali

## Coenzyme A

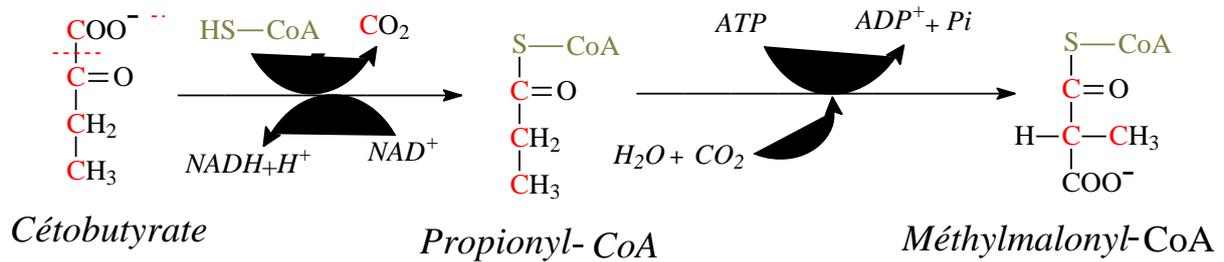
La réactivité du CoenzymeA revient à la **fonction thiol (-SH)**, qui **fixe** un groupe **acyle** pour former un **thioester** de haut potentiel énergétique :  $R-CO \sim SCoA$ . Un processus très important dans la  **$\beta$  oxydation** et le métabolisme de **certaines aminoacides**, notamment les dits **branchés** (formation du valéryl-CoA, propionyl-CoA, malonyl-CoA)



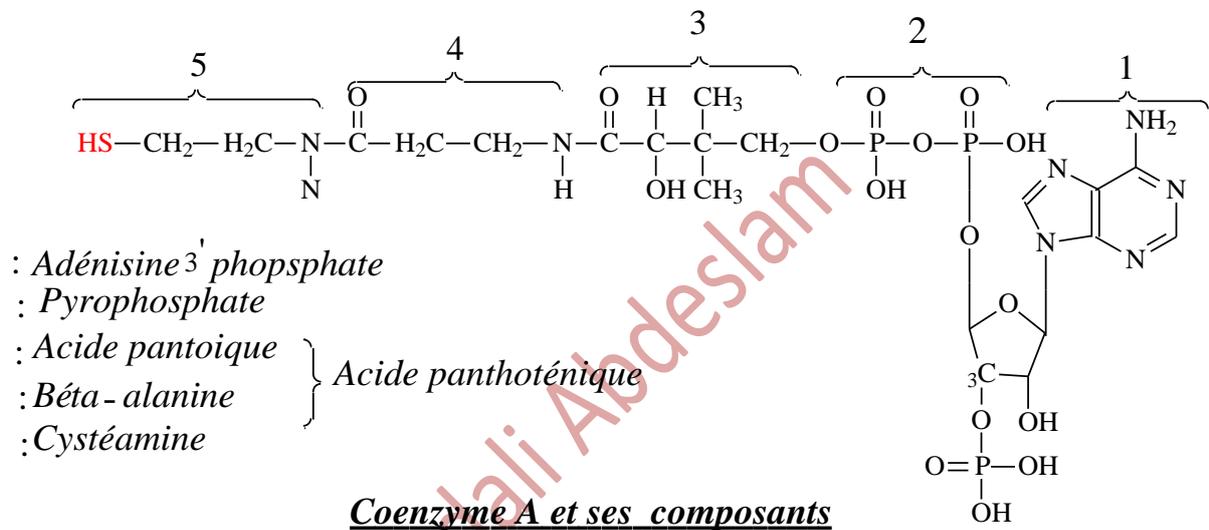
En effet, il s'agit d'une '**énergétisation**' (**activation**) du substrat

CoenzymeA est le cofacteur des enzymes carboxylantes ou décarboxylantes (selon les cas).

Exemple : deux réactions de la séquence dégradative de la méthionine : 7  
Cétobutyrate déshydrogénase et 8 propionyl-CoA carboxylase.



Abdali

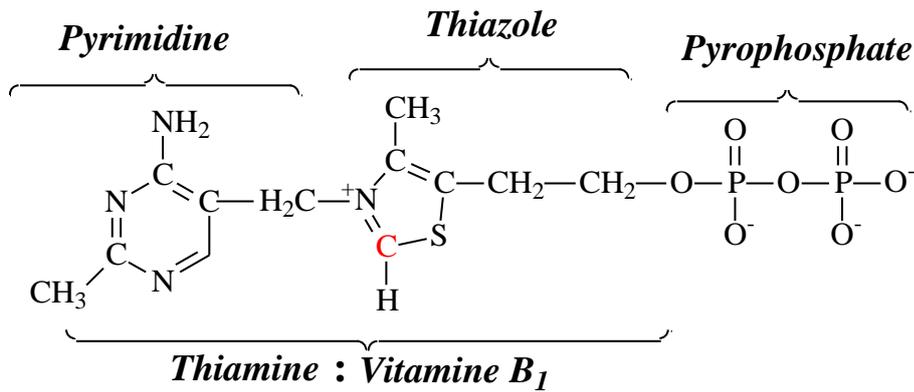


Abdali

### **Thiamine pyrophosphate : TPP.**

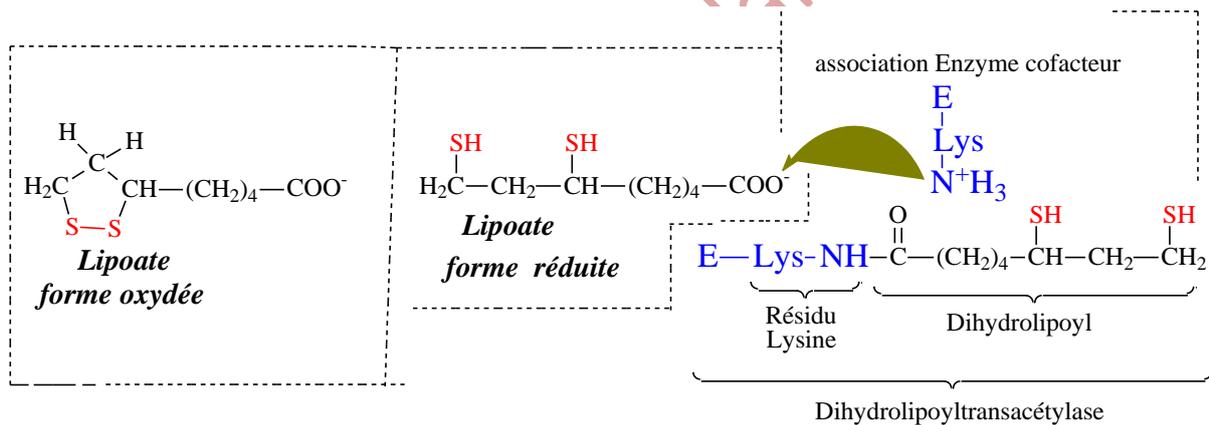
*Un Coenzyme* qui prend en charge les groupes R-CO (aldéhyde) d'un substrat et le porte sur un autre substrat ou sur un autre coenzyme. C'est un coenzyme lié par covalence à l'apoenzyme et intervient dans les réaction de décarboxylation, sous forme de complexe multi enzymatiques tels : la pyruvate déshydrogénase et l' $\alpha$ -cétoglutarate déshydrogénase. Le noyau thiazole est actif par carbone 2.

## **Thiamine pyrophosphate: TPP**



### Le lipoate

Le lipoate est un groupement prosthétique de la dihydrolipoyltranse acétylase. C'est un transporteur d'atome d'hydrogène de la pyruvate déshydrogénase à la dihydrolipoyldéshydrogénase, et du groupement acétylé au HS-CoA.



# Bon courage



## LIENS UTILES 🙌

### Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

