

Programme Bioch'

I Intro

I Les protéides

- 1 Les acides aminés
- 2 La liaison peptidique / structure des protéines
- 3 Exemples

II Enzymologie

1 Bioénergétique

- 11 Sens d'une réaction chimique
- 111 Variation d'énergie associée à la réaction
- 112 Influence des concentrations
- 113 Réactions exothermiques et endothermiques
- 12 ATP
- 13 Réactions d'oxydo-réduction

2 Enzymes

21 Structure

211 Nature protéique

212 Co-facteur

22 Catalyse enzymatique

23 Niveaux de régulation

231 Contrôle transcriptionnel

232 Contrôle par modifications covalentes

233 Régulation allostérique

24 Classification des enzymes

241 Nomenclature

242 Classification

3 Principaux coenzymes et groupements prosthétiques

31 Coenzymes d'oxydo-réduction

311 NAD^+ et NADP^+ (peuvent être des protéines)

312 FMN et FAD (peuvent être des protéines)

313 Ubiquinone et Plastoquinone

314 Hèmes

32 Coenzyme de transfert de groupements

321 Biotine

322 Coenzyme A

323 Autres

III Les glucides (structure)

1 Monosaccharides (oses)

11 Structure

111 Généralité

112 Représentation de Fisher

113 Représentation cyclique de Haworth

114 Structure spatiale réelle des oses

12 Propriétés

121 Propriétés du carbonyle

122 Oses aux fonctions alcool

13 Principales réactions des oses dans les ϕ

131 Liées aux isoméries

132 Liées aux anomères

133 Liées aux dernier carbone

134 Liées aux groupement OH

14 Principaux oses et leurs dérivés

141 Pentoses et dérivés

142 Hexoses et dérivés

2 Les disaccharides

21 Les principaux disaccharides

22 Principales propriétés et réactions des disaccharides

3 Les polysaccharides

31 Le glycogène

32 L'amidon

33 La cellulose

34 La chitine

35 Autres exemples

4 Les hétéropolysaccharides

41 Hétéropolysaccharides simples

42 Peptidoglycane

43 Pictoglycane

44 Glycoprotéines

45 Glycolipides

IV Les glucides (métabolisme)

1 Métabolisme du glycogène et de l'amidon

-M Catabolisme

111 Digestif

112 Cellulaire : la glycogénolyse

12 Anabolisme du glycogène : glycogénogenèse

2 Métabolisme du glucose

21 Catabolisme = la glycolyse

22 Devenir du pyruvate

221 Décarboxylation oxydative

222 Fermentation

* Voie alcoolique

* Voie homolactique

* Voies diverses

223 Carboxylation

23 La voie des pentoses-phosphate

231 Séquence biochimique

232 Les différentes utilisations de cette voie

24 Anabolisme: néoglucogénèse

241 Séquence biochim

242 Bilan

243 Métabolites précurseurs

25 Cycle de Calvin

3 Métabolisme d'autres glucides

31 Fructose

311 Utilisation

312 Synthèse du lactose

V Les lipides (structure)

1 Acides gras

- 1 Structure

- 2 Nomenclature

- 3 Propriétés

- 4 Dérivés (prostaglandine)

2 Triglycérides

- 1 Structure

- 2 Rôles

- 3 Propriétés chimiques

3 Phospholipides

- 1 Glycérophospholipides

-- 1 Structure

-- 2 Propriétés

-- 3 Rôles

- 2 Sphingolipides

- 3 Organisation des phospholipides dans la mb.

4 Cérides

VI Les lipides (métabolisme)

1 Triglycérides et phospholipides

- 1 Triglycérides

-- 1 Catabolisme → lipolyse

-- 2 Anabolisme → lipogénèse

- 2 Glycérophospholipides

-- 1 Catabolisme

-- 2 Anabolisme

- 3 Sphingolipides

1

2

2 Acides gras

1

2

3 Les corps cétoniques

- 1 Anabolisme → céto-génèse

- 2 Catabolisme → céto-lyse

4 Cholestérol

- 1 Anabolisme

5 Isoprénoïdes

- 1 Terpènes et dérivés

- 2 Stéroïdes

VII Energie cellulaire

1 Cycle de Krebs

2 La chaîne respiratoire et les phosphorylations oxydatives

- 1 Chaîne respiratoire

- - 1 Organisation

3 Bilans comparés du catabolisme de différents types de molécules

3.1 Bilan du catabolisme d'un glucide: le glucose

3.2 Bilan du catabolisme d'un acide gras: le stéarate

3.3 Bilan du catabolisme d'un corps cétonique: l'acétoacétate

VIII Les protéides: métabolisme

1 Métabolisme des protéines

1.1 Catabolisme

1.1.1 Digestif

1.1.2 Cellulaire: la protéolyse

1.2 Anabolisme: la synthèse protéique

2 Métabolisme des acides aminés

2.1 Catabolisme

2.1.1 Enlèvement et élimination

2.1.2 Catabolisme du radical carboné

VIX Intégration métabolique

1 Après un repas

2 Jeûne de moins de 12h

3 Jeûne de moins d'une semaine

4 Jeûne de plus d'une semaine

5 En effort physique

5.1 Intense et bref

5.2 Modéré et endurance

I PROTEINES

* acide aminés (Pct acide COOH et amide NH₂)

- neutre (pas de Pct ionisable dans le radical)
- acide (Pct acide en + dans le radical)
- basique (Pct amide en + ds le R)

zwitterion
(pH isoélectrique)

* Principales réac' bio

- sur α-COOH : décarboxylation (→ CO₂)
- sur α-NH₂ : désamination oxydative (+ 1/2 O₂ → acide α cétonique + NH₃)
transamination (Pct NH₂ d'un AA passe sur un acide α cétonique)
- sur "les deux" : amidification* (→ liaison -C(=O)-NH- + H₂O)
- sur radical : estérification (substitution du noyau aromatique)
-SH (→ acide sulfonique -SO₃H)

* amidification donne

- Glutamine
- Asparagine
- peptides / protéines

* Structure

- 1^{ère} : séquence
- 2^{ème} : repli^{ent} 1^{er} repli^{ent} → hélice α, feuillet β, courbe β
- 3^{ème} : 2^e repli^{ent} qui fait la protéine globulaire ou fibrillaire
- 4^{ème} : (facultatif) protomères formant un oligomère

Dénaturation : réversible ou non, perte de la structure (dc de la Pct)

hétéroprotéine = apoprotéine + group^{ent} prostétique

II ENZY

* Bioénergétique

ΔG, variation d'enthalpie libre (ΔG₀ standard pH 7, 37°C)

ΔG₀ < -25 kJ.mol⁻¹ : @ énergétique, libère énergie dans le syst. → exergonique

0 < ΔG₀ < 25 kJ.mol⁻¹ : ≈ rien

0 < ΔG₀ : prise de l'énergie dans le système → endergonique

ΔE₀ : variation de potentiel standard entre 2 couples redox.

$$\Delta G_0' = -nF \Delta E_0'$$

$$\Delta G_0' = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

liaisons non covalentes : hydrogène, hydrophobe, électrostatique, dipole-dipole ...
liaisons covalentes : pont disulfure (2 Cys s'oxydent (perte 2H⁺) pour se lier)

* Enzymes

structure 3^{de} → site actif → de reconnaissance (att. sp.)
 catalytique (transition)

2 types → holoenzyme (100% aa)
 → hétéroenzyme (apoenzyme (aa) + co-facteur)

↳ ions (Mg²⁺...) ou co-enzyme libre
 ou co-enzyme liée (avec groupst prostétique)

2 fixations ezy-substrat → clef-serrure
 ajustement induit

⇒ Régulation de l'activité ezy → transcription (pour les ezy inducibles)

→ modif. covalente (pour les aa à Pct OH: sérine, thréonine, tyrosine)
 (de)phosphorylation par les kinases et phosphatases

→ allostérique (pour les oligomères, activateur/inhibiteur substrat ou @)

Coenzymes → liée par co → groupst prostétique → séjourné par ezy → changst de conformation induit
 → liée par -- → co substrat → régulière ailleurs

Prise en charge de H⁺ ou e⁻: NAD⁺, NADP⁺, FMN, FAD, CoQ, PQ, hèmes

Prise en charge de groupst: Biotine, CoA, THF, PP, PPT, B12

III GLUCIDES

aldose: -CHO

cétose: -CO-CH₂OH

série: → OH en bas à left → L
 → OH en bas à droite → D

nbre isomères: = 2ⁿ (n le nbre de C*)

CYCLES:	pyrane (6)	furanose (5)
aldose (1)	C ₁ -C ₅	C ₁ -C ₄
cétose (2)	C ₂ -C ₆	C ₂ -C ₅

(part oxydique)

Conventions → OH "à droite" en bas du cycle
 OH "à gauche" vers le haut

→ D alors CH₂OH en haut
 L alors CH₂OH en bas

C₁ configuration → chaise
 → bateau

fonctionnalité = Pct pseudo aldéhyde ou Pct pseudo cétonique

* fonc. carbonyle () peut faire d'un aldose ou glucose → un polyalcool

α → fonc. acétal du m^e côté que le OH définissent D ou L (ou 2 polyalcools épi-)

β → fonc. -OH du côté opposé à celui du OH définissant D ou L

* un ose peut réduire un métal (oxydation du cuivre)

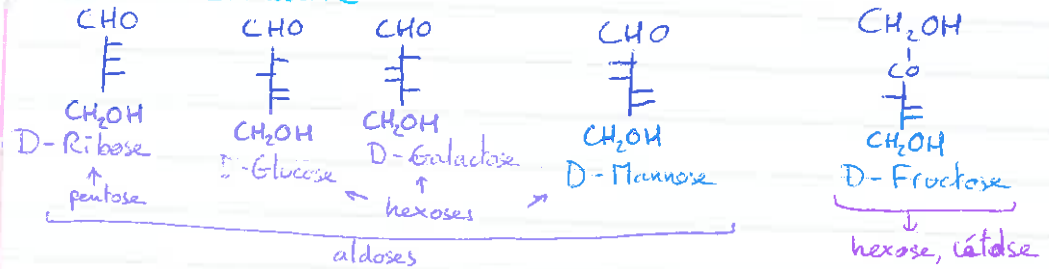
* un ose peut être oxydé de 3 façons → sur un C₁

→ acide aldonique
 → acide uronique
 → HIO₄ (avec au moins 3 OH consécutifs)

oses, main reactions

- sur le carbonyle
 - aldose + 2 H⁺ = polyalcool
 - cétose + 2 H⁺ = polyalcool (choix entre 2 épimères)
 - réduction d'un métal
 - oxydation de l'ose (sur C₁ a. aldonique, sur C₆ a. uronique, ~ division donnant un HCOOH)
- sur les alcools → estherifications → acides minéraux ou organiques (action acide)
 - alkylation (action alcool)
- liées aux isomères: isomérisation (α ↔ β) (mutarotase)
- liées aux anomères: α ↔ β (mutarotase)
- liées au dernier C: phosphorylation... (kinase)
- liées aux OH: liaisons O-osidique

→ Ceux à connaître



Rmq: • Le D-Ribose est souvent changé en 2 Désoxy-D-Ribose, et sous forme purane

Diholosides

liaison O-osidique entre deux -OH dont 1 au moins hémiacétalique

- Maltose = 2 glucopyranoses liés (α1 → 4)
- Lactose = D-Galactopyranose (β1 → 4) D-Glucopyranose
- Saccharose = D-Glucopyranose (α1 → β2) D-Fructofuranose
- Cellulose
- Tréhalose

- Pct réductrice (Pct hémiacétalique libre)
- hydrolyse (acide, non spécifique ou enzymatique, spécifique)

Polysaccharides

- Glucogène: chaîne glucose (α1-4) + ramifications rattachées par (α1-6)
 - Amidon
 - amylose = 1 seule chaîne α1-4
 - amylopectine = comme glucogène, mais ramif - nbreuses et + longues
 - Cellulose = chaîne de disaccharides (β glucosidase)
 - Chitine = chaîne de Glc-NAc (glucose N acétylé)
 - Pectine
 - Hémicellulose
- } α-glucosidase

Hétéropolysaccharides

- Simple** (Cyanidine diglucosique) : phénols, liaisons O-sidiques, hexoses
- Digitonine** :
- Muréides** : GlcNAc et MurNAc alternés ($\beta 1 \rightarrow 4$)
 - + chaînes latérales (de Glu, Ala, et Lys) liées \rightarrow à MurNAc
 - \rightarrow entre elles par des ponts peptidiques de 5 Gly (Lysosyme)
- Prothéoglycane** : beaucoup de chaîne glucidiques + qlqs chaînes protéiques
- Glycoprotéine** : 2 types de liaisons sucre-protéine :
 - O-glycosylation (Ser et Thr)
 - N-glycosylation (Asp)
- Glycolipides** : beaucoup de chaîne protéique + qlqs chaînes glucidiques
- Glycolipides** : beaucoup de chaîne lipidiques + qlqs chaînes glucidiques

Metabolisme glycogène

Catabolisme : production de glucose
 amidon / glycogène \rightarrow maltose \rightarrow glucose

GLYCOGENOLYSE

- $Glc_n \rightarrow Glc_{n-1} + Glc 1P$
- $Glc 1P \rightarrow Glc 6P$
- $Glc 6P \rightarrow Glc$

Anabolisme : production de glycogène

GLYCOGENOGENESE

- $Glc \rightarrow Glc 6P$
- $Glc 6P \rightarrow Glc 1P$

- $Glc 1P + UTP \rightarrow UDP + Glc + \text{pyrophosphate}$
- $UDP-Glc + Glc_n \rightarrow Glc_{n+1} + UDP$
- $Glc_{n+1} \rightarrow Glc_{n+1} \text{ branché}$

Catabolisme : dégradation de glucose

GLYCOLYSE

- $1 Glc + 2 ATP \rightarrow 2 GA3P$
- $1 GA3P \rightarrow 1 \text{ pyruvate} + NADH, H^+ + 2 ATP + H_2O$

Bilan : $1 Glc \rightarrow 2 \text{ pyruvate} + NADH, H^+ + 4 ATP$

LIPIDES

lipides (ac. gras, triglycérides, phospholipides, cécides, isoprènes) Pont 10 à 15% poids sec
 → insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques (alcool, benzène)

- Rôles :
- Pétrole (énergétique, hormonal)
 - structural (mb, transport des lipides)
 - isolants thermiques et électrique

amphiphiles



Ac. gras

R-COOH

R est une chaîne de C aliphatique à nb C imp.

↳ 2 à 38C mais en g^{al} entre 16 et 18C

* AG saturés : pas de dble liaison $C_n H_{2n} O_2$

* AG insaturés : dble(s) liaison

monosaturé AGM: $C_n H_{2n-2} O_2$

polyinsaturé AGPi: $C_n H_{2n-2p} O_2$ p: nb de dbles liaisons

⇒ isomérisation Z/E (cis/trans), - structure courbée

Nomenclature: AGs ac. hexadécanoïque soit 16:00

AGi cis,cis-3,12-octadécadiénoïque soit 18:2^Δ2
 ~ 18:3^Δ3

Point de fusion selon la longueur de la chaîne et le nb de dble liaison

Chimie → AG sont estérifiés par alcool et salifiés par base forte

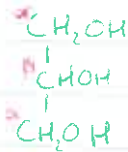
AGi peuvent subir hydrogénation halogénéation oxydation

Dérivé principal: prostaglandine (dérive de l'ac. arachidonique)

20C, dbles liaisons, 1 cycle à 5C → médiateur hormonal

Triglycérides

On a un glycérol



qui est estérifié par: 1 acide → monoglycéride en α ou β ou γ

2 acides → diglycéride en α et β ou α et γ

3 acides → triglycéride en α et β et γ

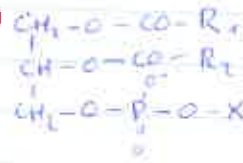
Les DG et TG sont homogènes ou hétérogènes (=mixtes)

Rôle des TG: main forme de réserves dans la cellule grasse.

Chimie: esterification, salification, hydrogénation, halogénéation, oxydation + saponification + hydrolyse

Phospholipides (Glycérol)

glycérol + 2 AGs + group phosphate + (m sur lui)



Propriétés: comme AG + oxydation par phospholipase

Rôle des glycérol@lip → constituant mb
 → 2nd messager

Phospholipides (Sphingolipides)

glycérol → sphingosine
glycérol → céramine → sphingolipide

ex: sphingomyéline

Le substituant en position 3.

Organisation en micelle, vésicule ou bicouche (stabilisée par des protéines rigidifiée par cholestérol)

Cérides

ester d'acide gras et d'alcool gras

Isoprenoïdes

↳ Terpènes (2 \times isoprène)

↳ Stéroïde le cholestérol et l'ergostérol sont des stérols

INTRODUCTION

1. Notions de base en biologie cellulaire

- 1.1. La cellule
- 1.2. La mitochondrie

2. Notions de base en chimie organique

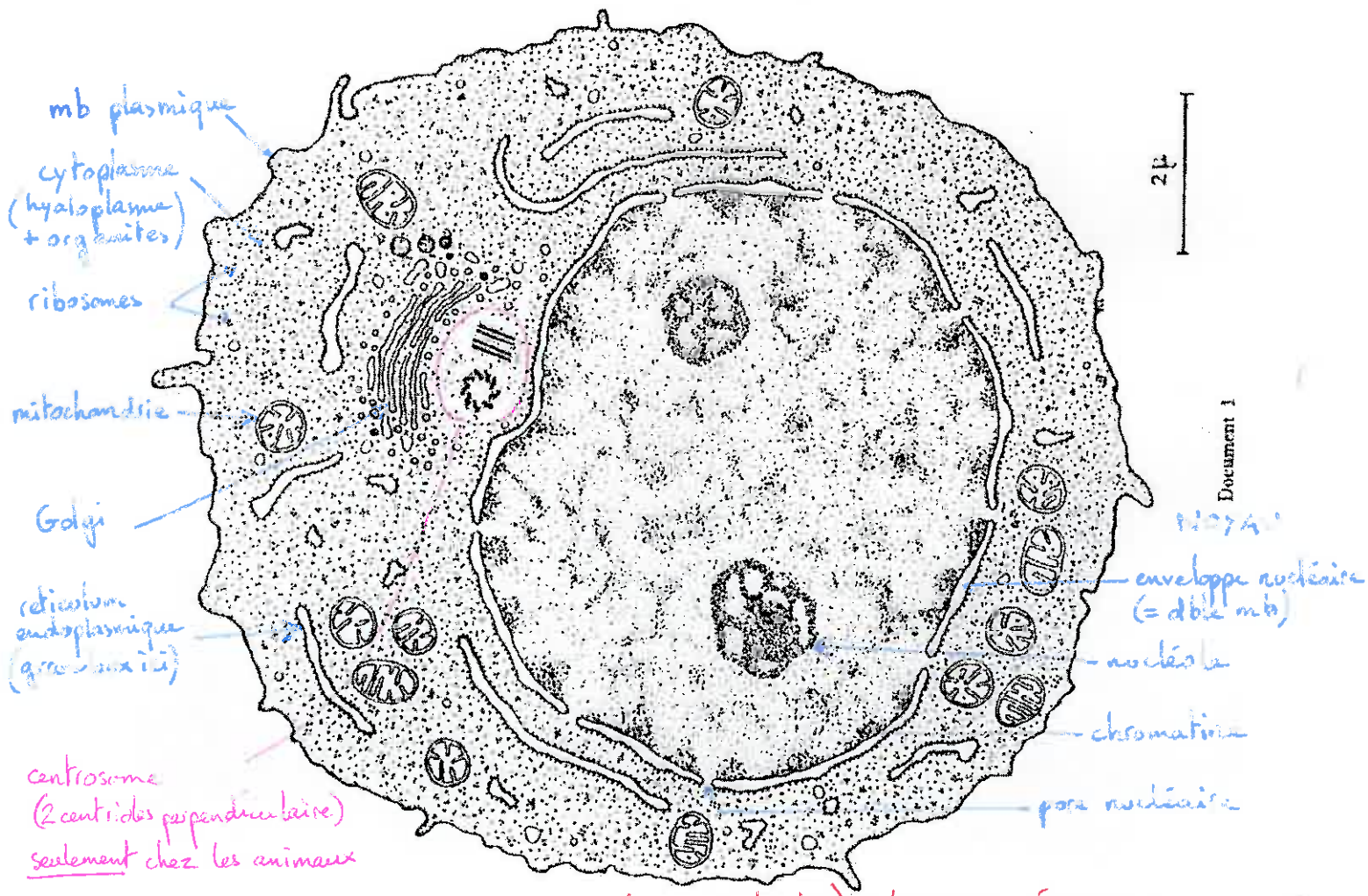
- 2.1. La liaison covalente
 - 2.1.1. *Caractéristiques*
 - 2.1.2. *Représentations*
- 2.2. Les liaisons faibles
 - 2.2.1. *Forces de van der Waals*
 - 2.2.2. *Liaison hydrogène*
 - 2.2.3. *Liaison ionique*
 - 2.2.4. *Interaction hydrophobe*
- 2.3. Principales notions
 - 2.3.1. *Polarité*
 - 2.3.2. *Hydrophilie / hydrophobie*
 - 2.3.3. *Acide / base*
 - 2.3.4. *Oxydation / réduction*
 - 2.3.5. *Carbone asymétrique*
- 2.4. Principales fonctions dans les molécules biologiques
 - 2.4.1. *Les fonctions*
 - 2.4.2. *Degrés d'oxydation du carbone*

3. La Biochimie

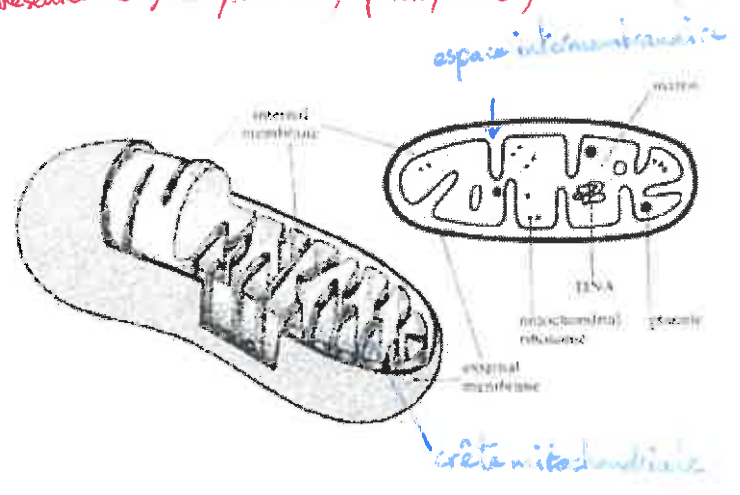
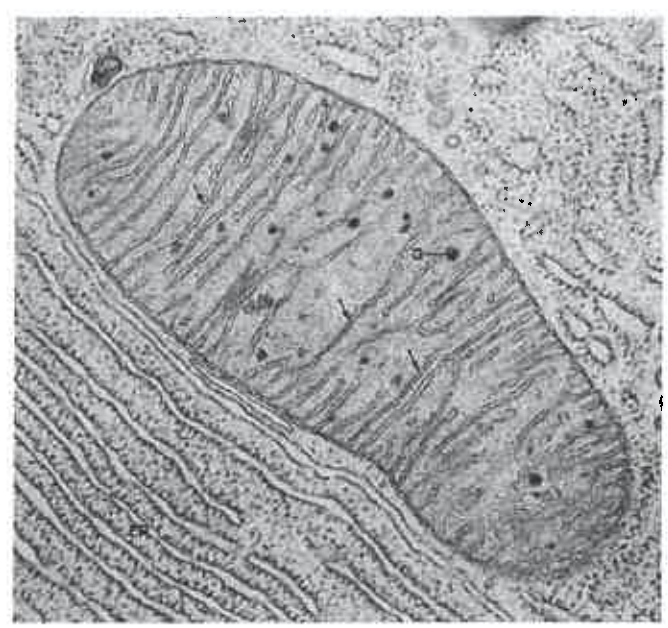
- 3.1. Les molécules biologiques
- 3.2. Le métabolisme

LISTE DES DOCUMENTS

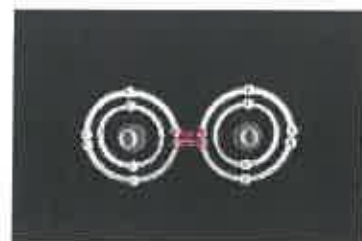
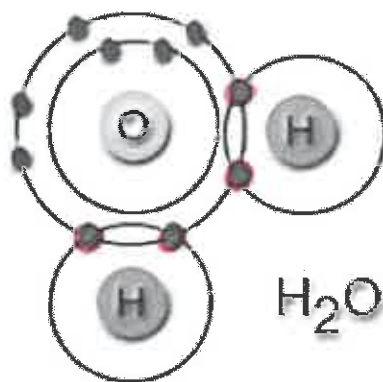
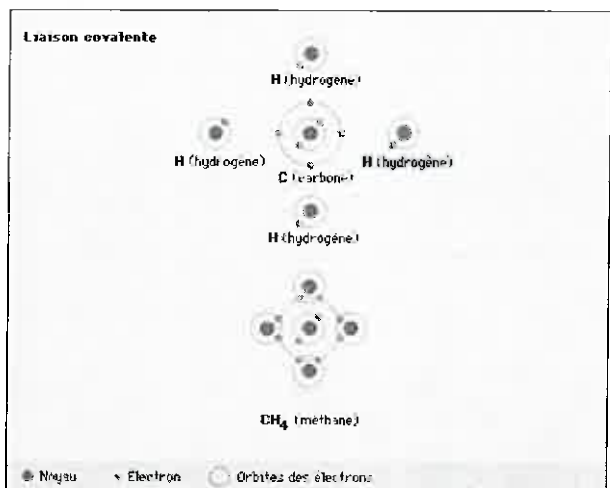
Document 1 : la cellule



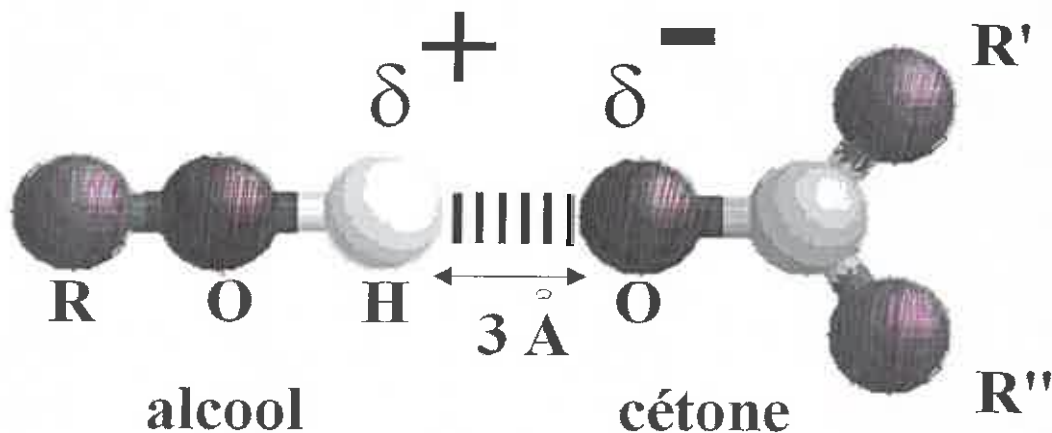
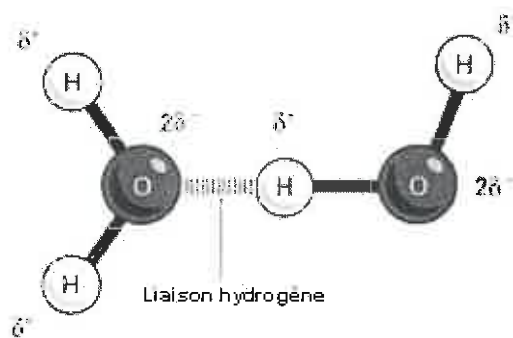
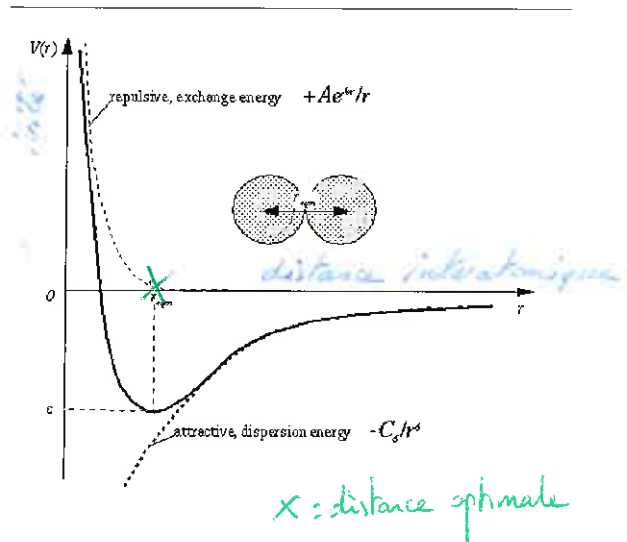
Document 2 : la mitochondrie



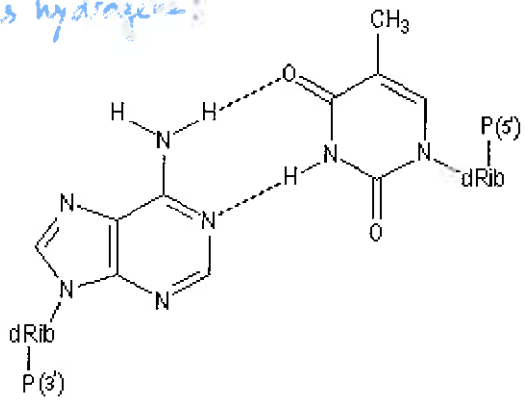
Document 3 : liaison covalente



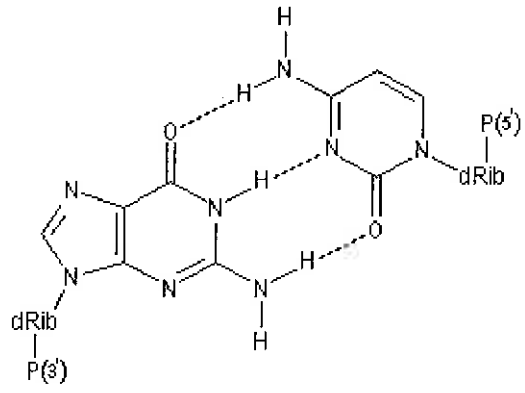
Document 4 : liaisons faibles



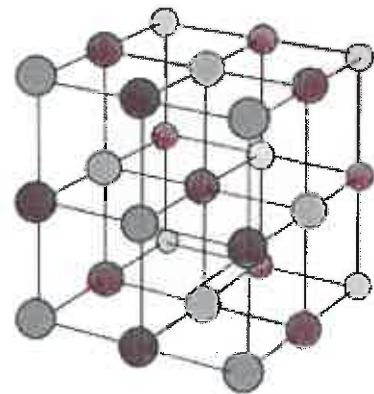
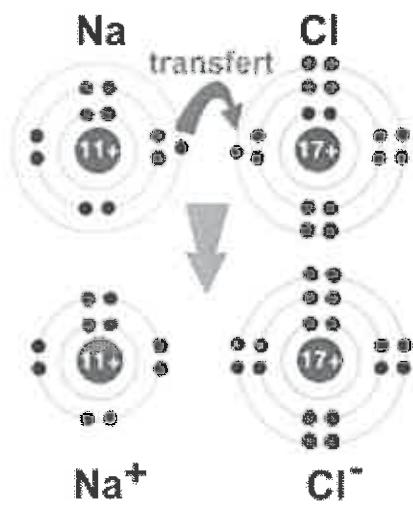
Liaisons hydrogène:



Paire A - T

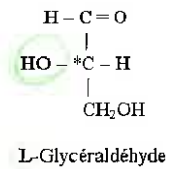
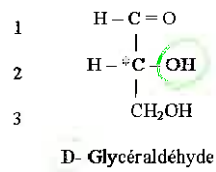
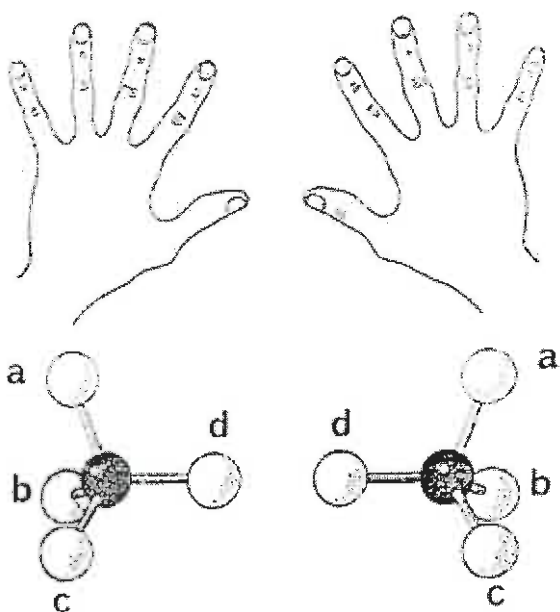


Paire G - C



réseau ionique

Document 5 : C asymétrique et chiralité



Un *C en C2

Introduction à la BIOCHIMIE

1 Notions de base de biologie cellulaire

1.1 Structure de la cellule

Rappels: la ϕ est l'unité de base du vivant : elle respire, se nourrit, se reproduit.
Volume ϕ délimité par la mb plasmique. Remplie de cytoplasme (= organelle hyaloplasma). Organelle très important: le ribosome.

ADN: acide désoxyribonucléique.

- ADN libre dans le cytoplasme $\rightarrow \phi$ procaryote (bactéries)
- ADN contenu dans un noyau $\rightarrow \phi$ eucaryote
- o êtres unicellulaires (bactéries, levures, microalgues, protozoaires)
- o êtres pluricellulaires (végétaux, métazoaires...)

On retient
3 Domaines $\left\{ \begin{array}{l} \text{archéobactéries} \\ \text{eubactéries} \\ \text{eucaryotes} \end{array} \right\}$ bactéries

Ultrastructure d'une ϕ animal, observable au microscope électronique

Le flux de la ϕ : mb nucléaire / REG / Golgi / vésicules d'exocytose.

La ϕ végétale n'a pas de centrosomes. En revanche elle possède:

- une paroi pecto-cellulosique
- des chloroplastes
- un vacuole (occupant jusqu'à 30% de la ϕ , remplie d'eau et d'éléments du milieu)

1.2 Structure de la mitochondrie

Mitochondrie ("centrale énergétique de la ϕ ")

du grec \rightarrow organelle cellulaire filamenteux

Forme allongée ou arrondie selon l'état de la ϕ (étirée \rightarrow fort métabolisme)

Enveloppe mitochondriale (double mb), crêtes, ribosomes mito', granule, ADNmt, matrice.

Organelle "semi autonome" \rightarrow multiplication indépendante

\rightarrow synthèse partielle des protéines mito'

Organelle énergétique \rightarrow contient de nbx enzymes énergétiques dans la matrice:

β -oxydation, cycle de Krebs.

\rightarrow à la surface de la mb interne, complexes formant la chaîne respiratoire (6 complexes dont le dernier est l'ATP synthase)

\rightarrow à la surface (interne et externe) protéines "navettes" permettant les échanges ϕ / mito'.

(la mito' est aussi impliquée dans l'apoptose)

REG \rightarrow protéine REL \rightarrow lipides

2 Notions de base en Chimie Organique

2.1 Liaison covalente (forte)

L'énergie nécessaire à la rupture de n liaisons covalentes est relativ^{nt} grande.

atome : noyau (neutrons + protons) + nuage électronique (en couches).
Les couches électroniques sont saturées à $2e^-$ en g^{al} (k à $2e^-$)

Les gaz rares ont déjà une couche externe saturée.

Le mode de liaison suit la règle de l'octet : pour saturer leurs couches,
les atomes engagent des liaisons.

(la j'ai arrêté de suivre pour écrire dans mon agenda
mais ya pas trop de scoop : alors l'oxygène engage 2 liaisons!)

La double liaison empêche les atomes de tourner autour d'eux-même

2.2 Liaisons faibles

2 types : intra et intermoléculaire (resp. dans une @ et entre 2 @)

Ces liaisons déterminent la forme d'une @ dans l'espace.

On peut les rompre avec peu d'énergie.

2.2.1 Forces de Van der Waals

Dûes au rapprochement de 2 atomes qui interagissent grâce à leur
fluctuation de charge : elles impliquent des atomes de charge différente.

→ 2 atomes trop proches se repoussent

Van der Waals limite donc les interactions @

2.2.2 Liaison hydrogène

Force de Van der Waals particulière.

L'eau liquide est due aux liaisons hydrogène : O^{2-} est lié à H^{+}

O est chargé négativ^{nt} car, étant + électronegatif, il attire à lui les e^- .

C'est ainsi que la double hélice d'ADN est maintenue.

On peut aussi avoir de liaisons hydrogène avec d'autres @ organiques.

Et dans les @ biochimiques sont solubles dans l'eau.

That's why H_2O est solvant universel.



2.2.3 Liaison ionique

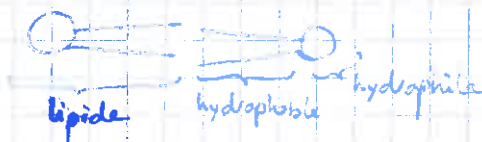
S'établissent dans les minéraux (Mg^{2+} , Na^{+} , ...) pour former des réseaux
ioniques, cristaux.

En l'absence de liaisons hydrogène (bit, sans eau), ces liaisons sont
très fortes.

2.2.4 Interactions hydrophobes

Se crée par le rapprochement de 2 group^{nt} hydrophobe proches occupant
la @ d'eau.

Représentation de @ lipides :



2.3 Principales notions

2.3.1 Polarité

⊗ polaire

⊙ apolaire

exemple

$R-NH_3^+$ vient de $R-NH_2$ (\rightarrow polaire)

$R-CH_2CH$
 $R-CH_3$ } (apolaires)

2.3.2 Hydrophilie / Hydrophobie

soluble ou non dans l'eau (\rightarrow capable d'engager une liaison hydrogène ou non)
Les hydrophobes sont solubles dans des solvants organiques (éther).
hydrophobe + eau = 2 phases non miscibles (eau + dense en g^{ml})

exemples d'hydrophobes : huiles, alcanes, acides (aromatiques), lipides

2.3.3 Acide / base

acide \rightarrow apte à céder un proton (H^+)

base \rightarrow apte à capter un proton H^+

Couples acido-basiques : l'acide et sa base conjuguée

Equation de dissociation : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Constante de dissociation : $K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Dans une solution tampon : $[HA] = [A^-]$ \rightarrow pour limiter les variations de pH

Utilité : les activités métaboliques se font svr à pH constant, l'organisme dispose donc de systèmes tampon

2.3.4 Oxydation / Réduction

En chimie, oxydation \rightarrow perte d'un e^-

En biochimie, oxydation \rightarrow perte de proton H^+

oxydation \neq réduction

Couple Red/Ox

Equation $ox \xrightarrow{red} Box + n e^-$ (général^{nt}, 2 "demi équations")

2.3.5 Carbone asymétrique

Carbone tétravalent. Il est asymétrique si il se lie à 4 group^{nt} différents.

(Pas asymétrique si double liaison)

Ce type d'asymétrie détermine des propriétés \rightarrow à la \otimes (optique not^{nt})
pouvoir rotatoire : faculté qu'à une \otimes à dévier le plan de la lumière polarisée.
lumière \rightarrow onde électromagnétique

les photons tournent dans tous les sens en se déplaçant.

On polarise la lumière en orientant les photons.

Cette orientation peut être déviée avec le pouvoir rotatoire.

une \otimes dextrogyre : angle de déviation α positif

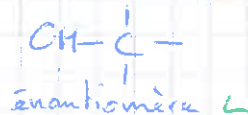
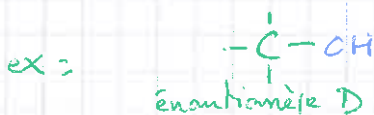
une \otimes lévogyre : α négatif.

Une \otimes est optiquement active si elle dévie l'orientation des photons.

isomérie optique = énantiomérie

énantiomère D : \rightarrow rot à droite

énantiomère L : \rightarrow rot à gauche



\rightarrow molécules chirales

2.4 Principales fonctions dans les molécules biologiques

↳ Sur-importantes: * aldéhyde (gr^{nt} carbonyle)

* cétone (gr^{nt} carbonyle)



* acide carboxylique (gr^{nt} carboxyle) $-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (ionisable dans l'eau)
 $\text{R}-\text{COOH}$

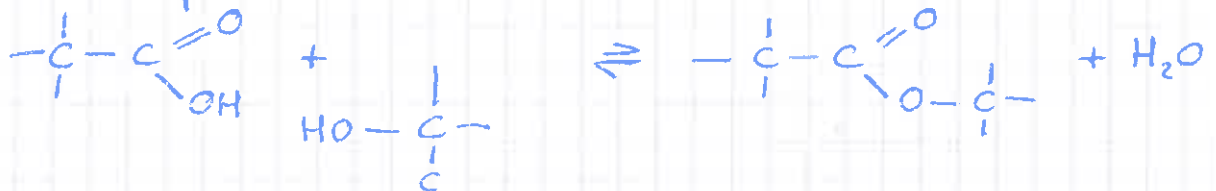
* alcool (gr^{nt})

... primaire: $\text{R}_1-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH} = -\text{CH}_2\text{OH}$

... secondaire: $\text{R}_1-\text{CHOH}-\text{R}_2$

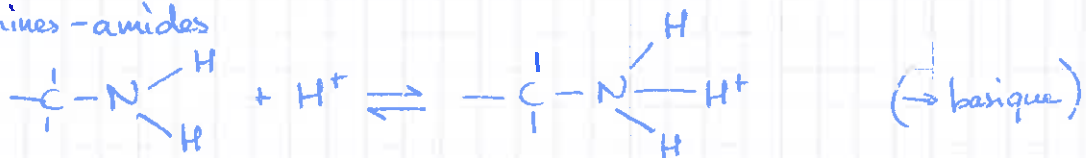
... tertiaire: $\text{R}_1-\text{COH}-\text{R}_2-\text{R}_3 = \text{R}_1-\underset{\text{R}_3}{\overset{\text{R}_2}{\text{C}}}-\text{OH}$

* ester formés par la combinaison d'un acide et d'un alcool



* composés C-N

amines-amides



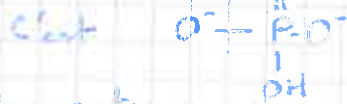
amides formés par combinaison d'un acide et d'une amine



purines et pyrimidine (azote en composés cycliques) \rightarrow bases azotées

* phosphates

Le phosphate inorganique est un état stable local à partir de l'acide phosphorique H_3PO_4 , on l'écrit P_i .

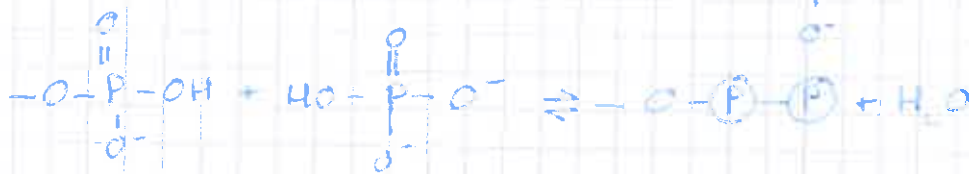
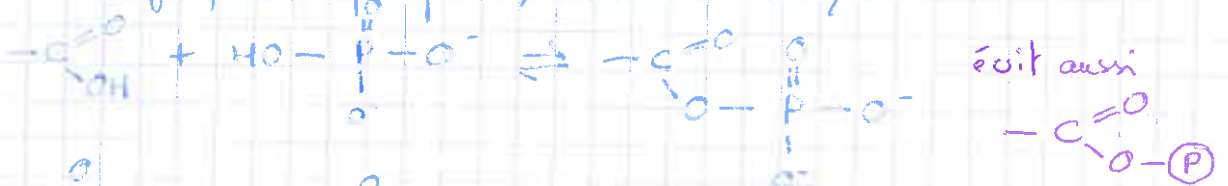


Des esters de phosphate peuvent se former entre un phosphate et un groupement hydroxyle libre.



ici, peut s'associer à un autre ester. Le P est un phospho di ester

La combinaison d'un phosphate et d'un groupement carboxyle ou de deux ou plusieurs groupements phosphate, donne un anhydride



* 242 Degrés d'oxydation du carbone

Plus un atome de carbone est lié à des atomes d'oxygènes, plus il est oxydé.

↔ Plus un atome de C est lié à des H, plus il est réduit.

La P_{et} alcool est la moins oxydé.

Puis vient l'

Et la P_{et} la + oxydé est la carboxylique.

La degré d'oxydation sert à numérotés les atomes de carbone; on commence par la numérotation dans une @ en commençant par le plus oxydé.

Plus une @ est réduite, plus elle est énergétique (car on oxyde on en tira de l'énergie)

3 La Biochimie

3-1 Les molécules biologiques

Les m biologiques sont des m organiques constituées d'un ou plus éléments: C, H et O. On retrouve aussi, souvent, N, P et S.

Elles ont un squelette carboné associé à une ou plusieurs F chimiques \rightarrow m très réactives \rightarrow fabrication de matière ou d'énergie = métabolisme

3-2 Le métabolisme

Ensemble des réactions biochimiques se produisant dans une F .
Rassemble les réactions du catabolisme (dégradation \rightarrow énergie)
et de l'anabolisme (synthèse \rightarrow matière)

CHAPITRE 1 : LES PROTIDES (Protéines)

1. Les acides aminés

1.1. Généralités

1.2. Les acides aminés courants

1.3. Caractère amphotère

1.4. Principales réactions biologiques

1.4.1. Dues aux α -COOH et aux α -NH₂

1.4.2. Dues au résidu

2. La liaison peptidique

2. Structure des protéines

2.1. Structure primaire

2.2. Structure secondaire

2.3. Structure tertiaire

2.4. Structure quaternaire

2.5. Dénaturation des protéines

3. Exemples de peptides et protéines

3.1. Peptides hormonaux et antibiotiques

3.2. Une protéine fibreuse : le collagène

3.3. Une protéine globulaire : l'hémoglobine

3.4. Autres exemples de protéines globulaires

3.4.1. Cytochromes

3.4.2. Protéines à centre Fer / Soufre

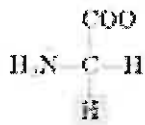
3.4.3. Les protéines transmembranaires

LISTE DES DOCUMENTS

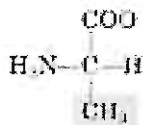
Document 1 : les 20 acides aminés courants

les vingt acides aminés

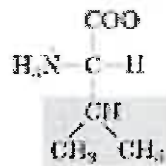
non polaires (hydrophobes)



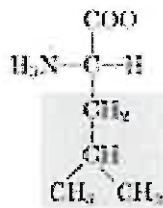
glycine



alanine



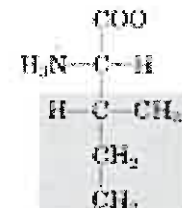
valine



leucine

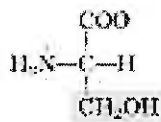


méthionine



isoleucine

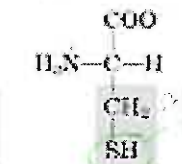
polaires mais non chargés



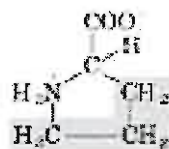
sérine



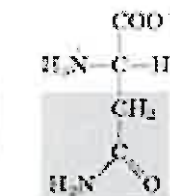
thréonine



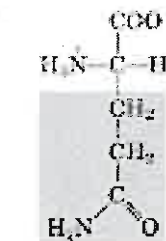
cystéine



proline

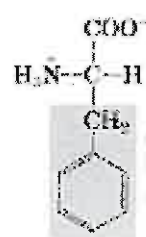


asparagine

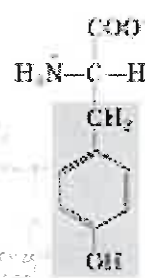


glutamine

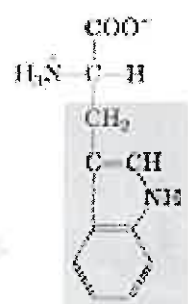
aromatiques



phénylalanine



tyrosine

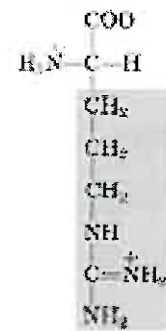


tryptophane

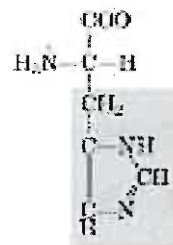
chargés positif (dit "basiques")



lysine

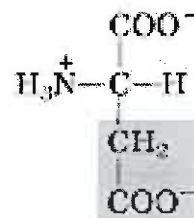


arginine

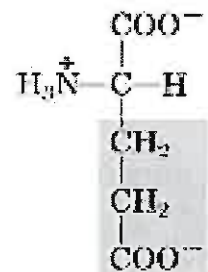


histidine

chargés négatif (dit "acide")

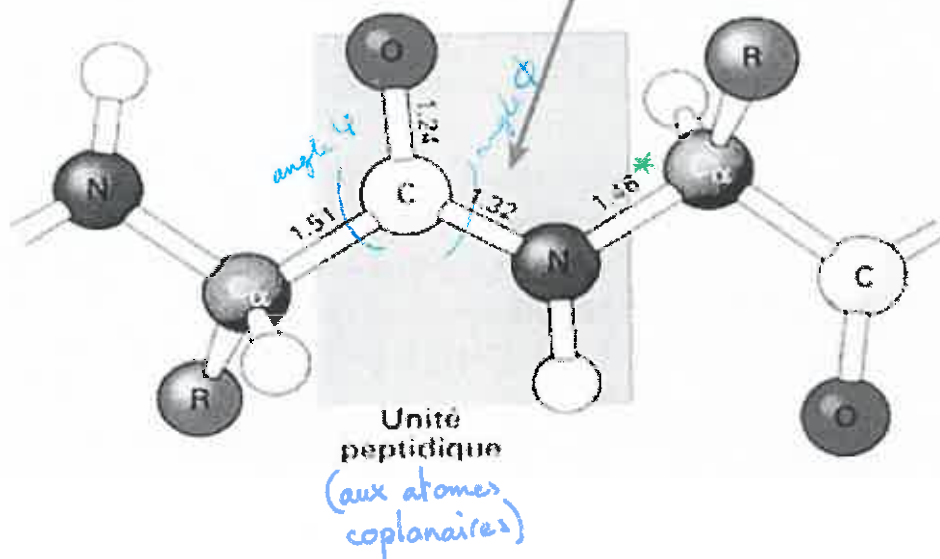
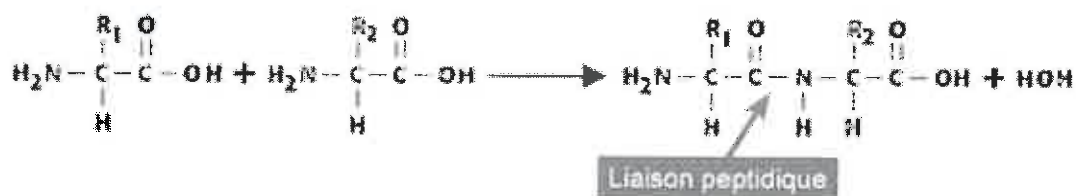
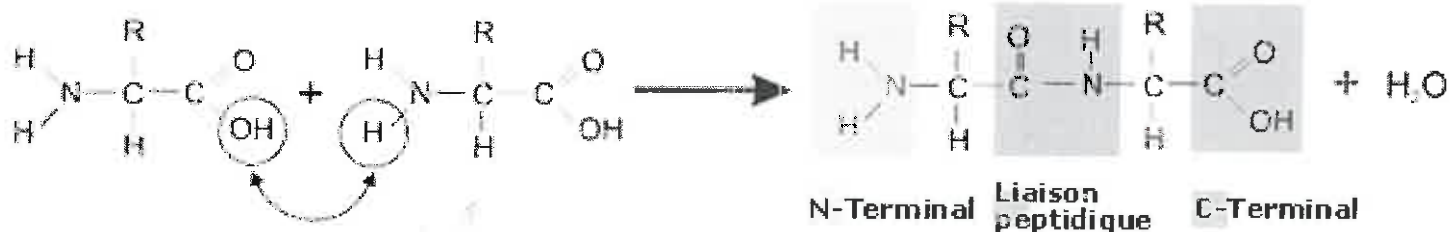


aspartate



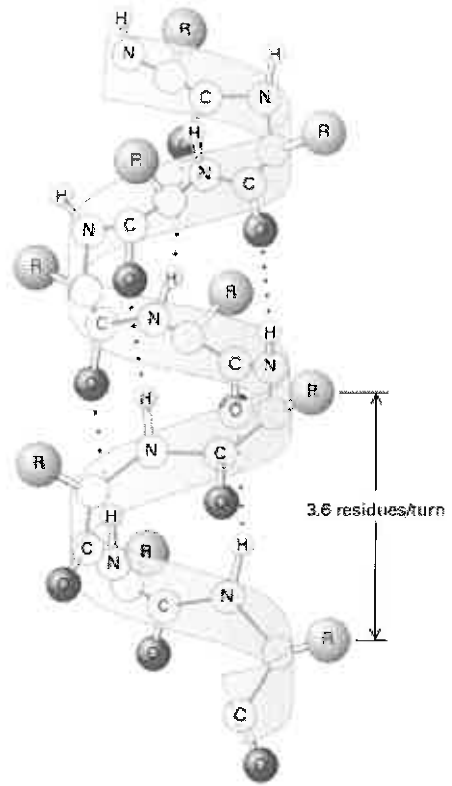
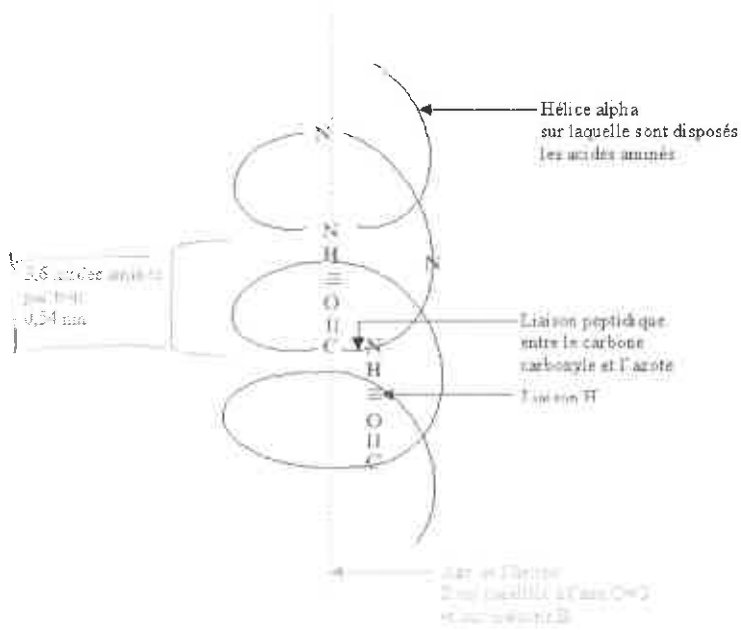
glutamate

Document 2 : la liaison peptidique



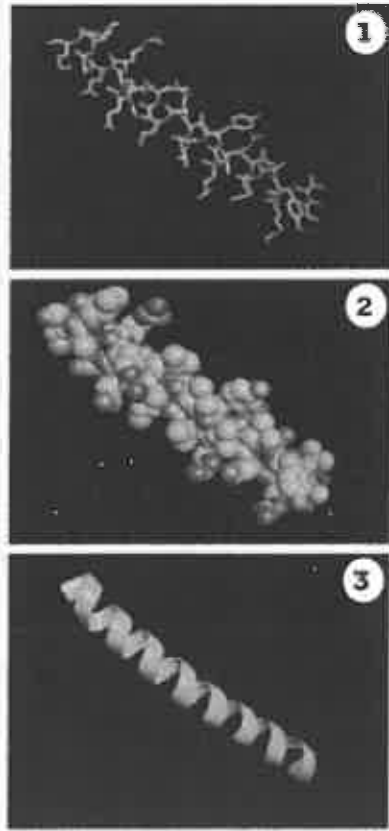
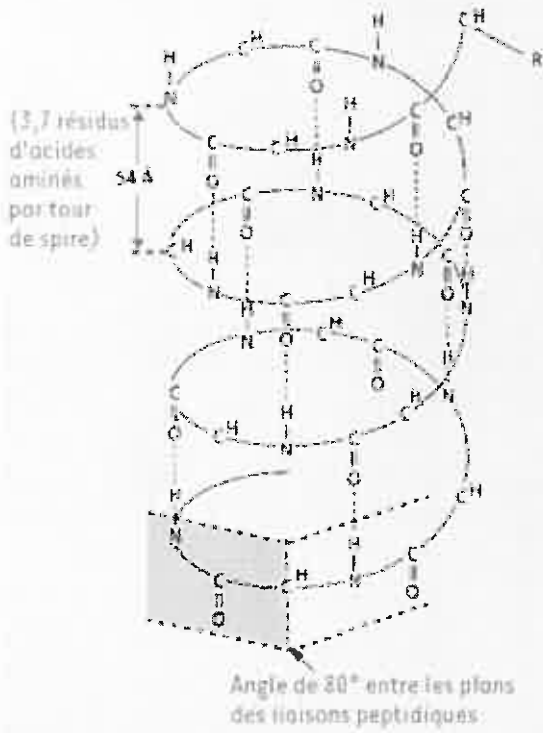
*distance entre atomes en Å

Document 3 : l'hélice α

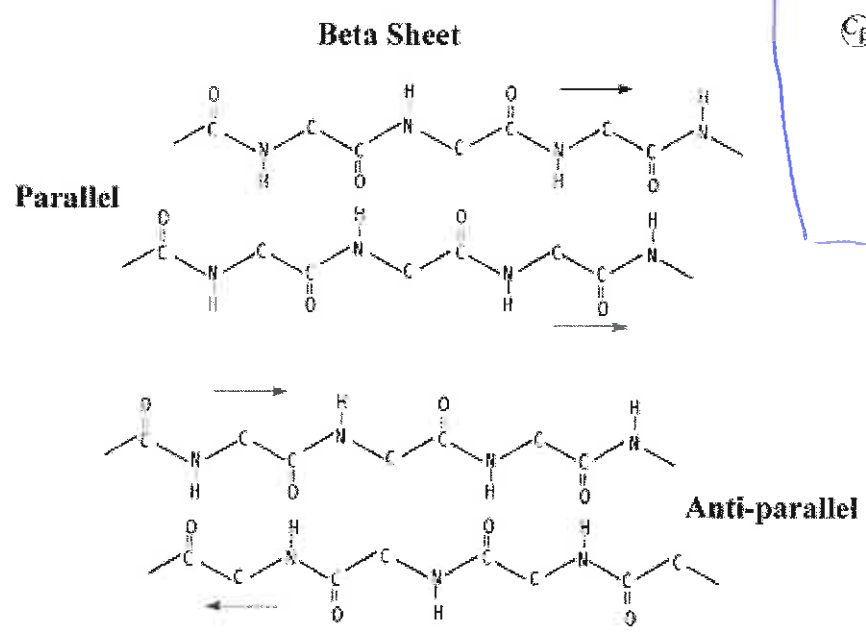
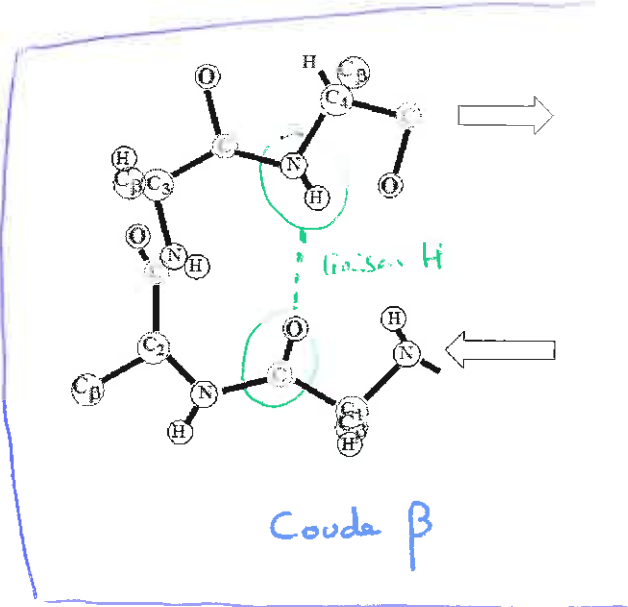
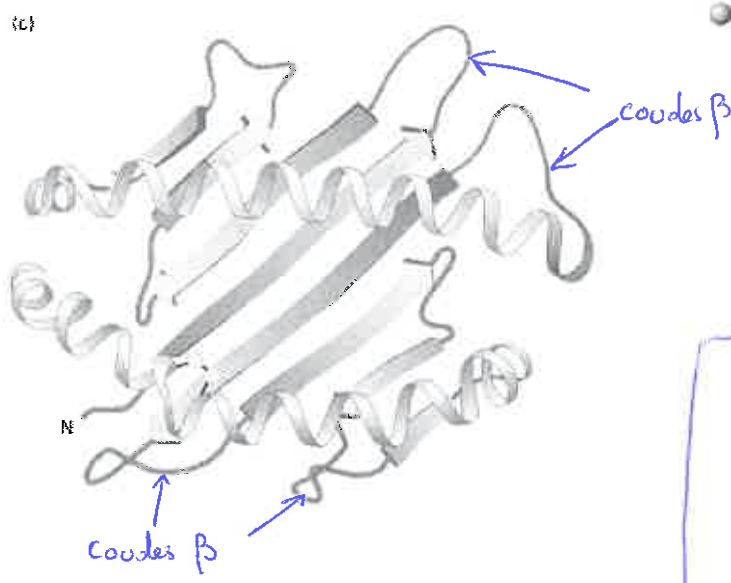
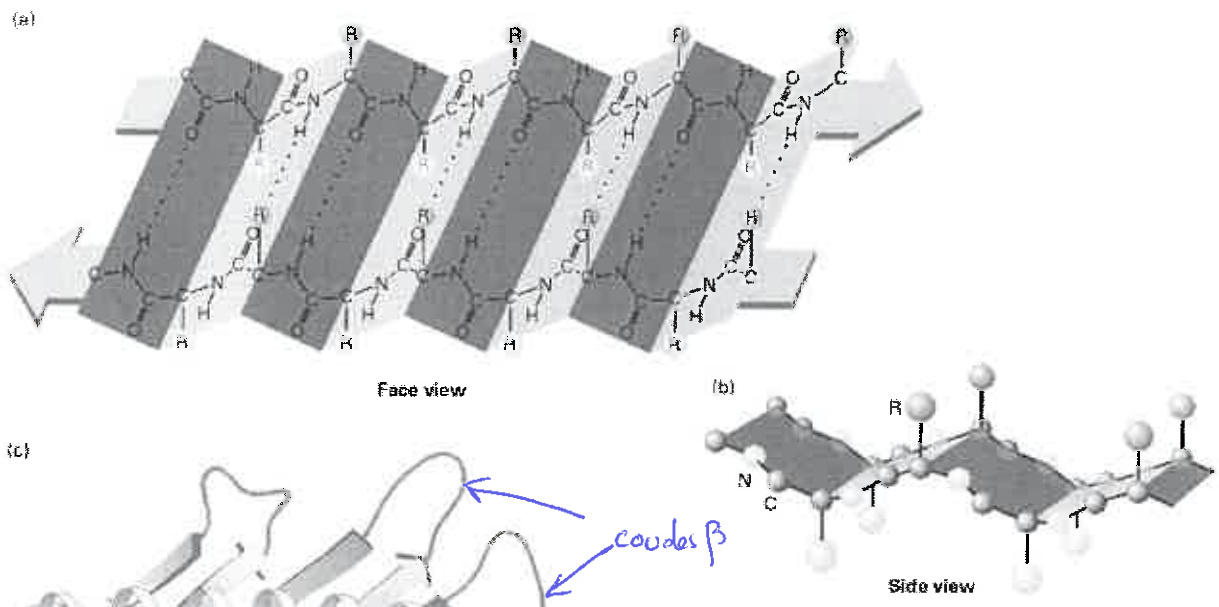


A

Hélice α



Document4 : feuillet β et coude β



Document 5 : structure tertiaire

La structure tertiaire

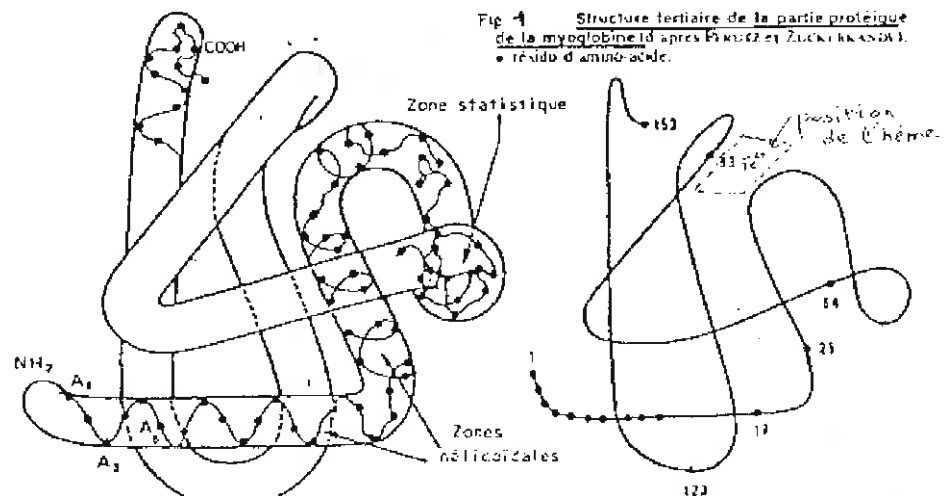
Elle n'est complètement connue que pour quelques protéines (fig. 4).

L'existence d'une structure protéique tertiaire a des conséquences importantes.

- Elle est à l'origine de l'architecture, de la forme, de la molécule de protéine dont la surface présente des saillies et des encoches d'aspect et de position définis.

- Les repliements de la chaîne peptidique aboutissent à une *structure compacte*, par suite du rapprochement des chaînes latérales, ne laissant de place qu'à très peu de molécules d'eau et constituant un milieu non aqueux.

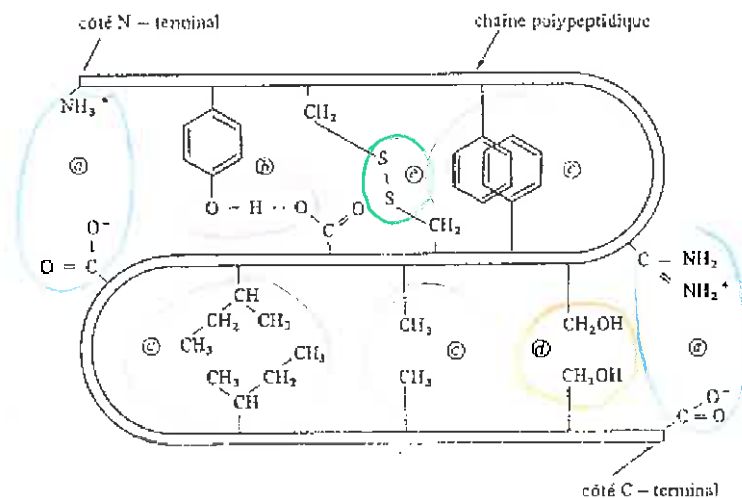
- La répartition des résidus d'acides aminés est très différente de celle que pouvait laisser prévoir la structure primaire. Des résidus éloignés dans la séquence peuvent se trouver voisins dans la structure tertiaire.



Structures secondaire et tertiaire
(la structure secondaire est incomplète pour ne pas surcharger la figure)

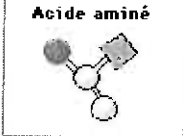
Schéma du plissement tertiaire

Représentation des différents types de liaisons non covalentes qui stabilisent la structure protéique: (a) interaction électrostatique; (b) pont hydrogène des groupements R; (c) interaction hydrophobe des chaînes latérales non polaires; (d) interaction dipôle-dipôle; (e) pont disulfure, seul lien covalent

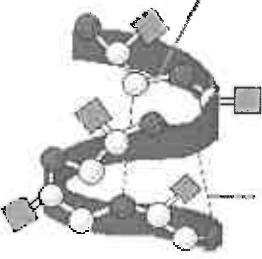


Document 6 : structure quaternaire

Acide aminé



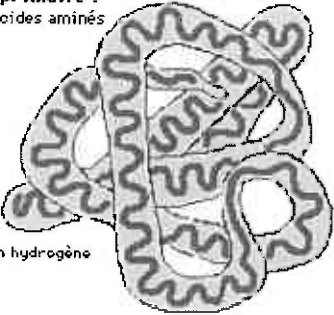
structure primaire : chaîne des acides aminés



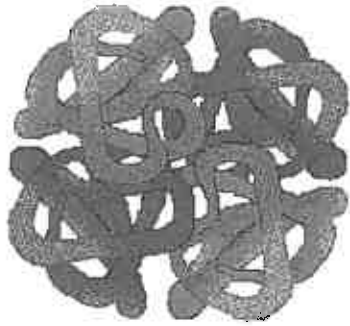
liaison hydrogène

Une protéine adopte sa **structure secondaire** lorsque des acides aminés voisins dans la chaîne (structure primaire) forment entre eux des liaisons hydrogène.

La **structure tertiaire**, à trois dimensions, de la protéine résulte de l'interaction entre les acides aminés en différents points de la structure



Lorsque deux ou plusieurs chaînes de structure tertiaire s'associent pour former une molécule de grande taille, la protéine a une **structure quaternaire**.

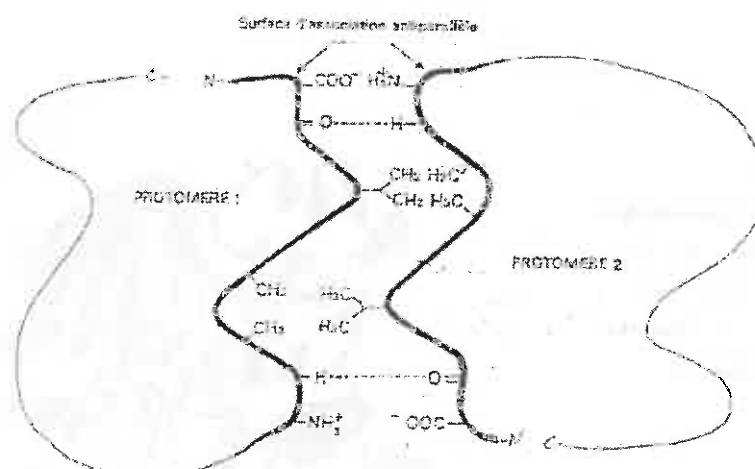


© Microsoft Corporation. Tous droits réservés. ne en spirale.

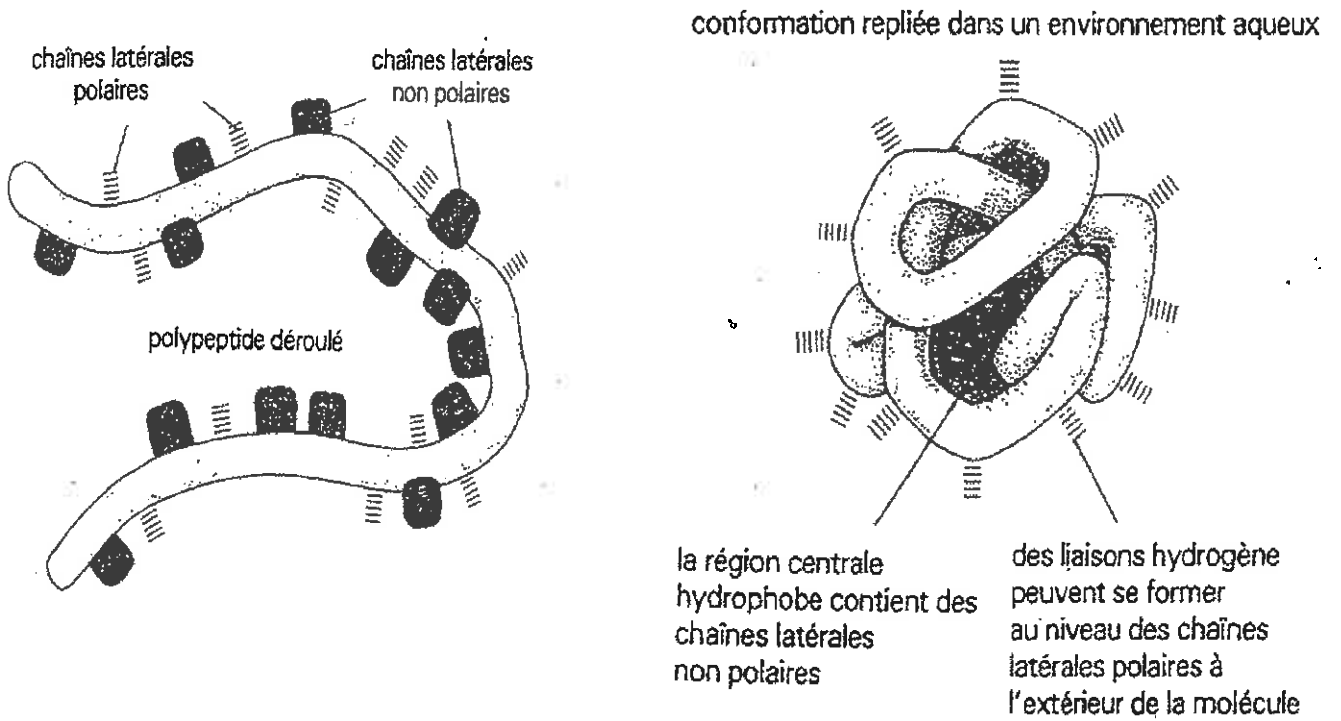
Moins connue au sein des élèves de lycéens

Protéine	PM	Classe par molécule
Hémoglobine (humaine)	64.500	4
Rubisco (chez les végétaux)	18.800	8
Insuline (bovine)	5.800	2
Lactate déshydrogénase (bovine)	141.000	4
Gyrateuse humaine	290.000	7
Chlorophylle a (végétale)	350.000	4
Pyruvate kinase	260.000	8 ou 10
RNA polymérase (E. coli)	400.000	5
Aspartate aminotransférase (E. coli)	310.000	12
Isomérase des pentoses (bovine)	1.000.000	28
Chlorophylle a (végétale)	200.000	12
Pyruvate déshydrogénase humaine	3.000.000	20

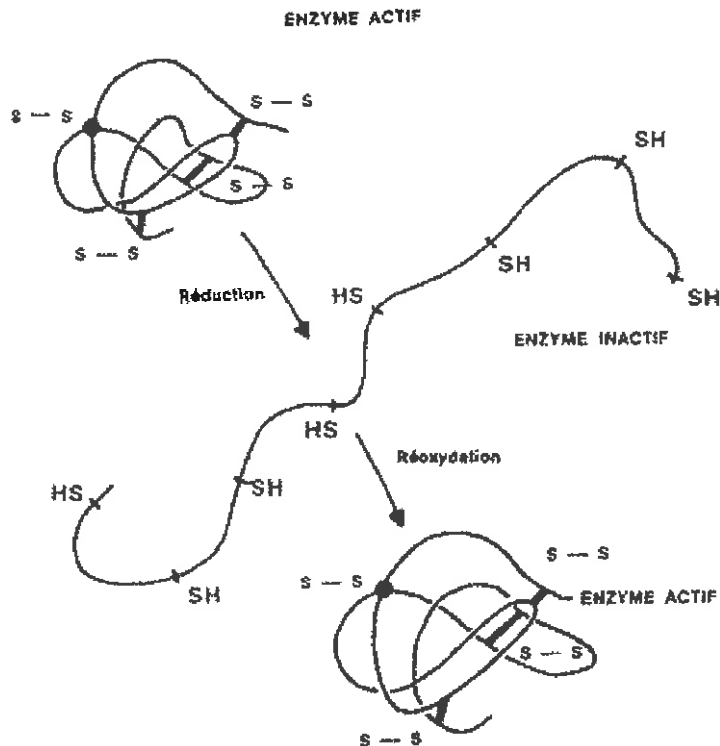
Fig 1-12. Association entre 2 protéines dans une protéine oligomérique.



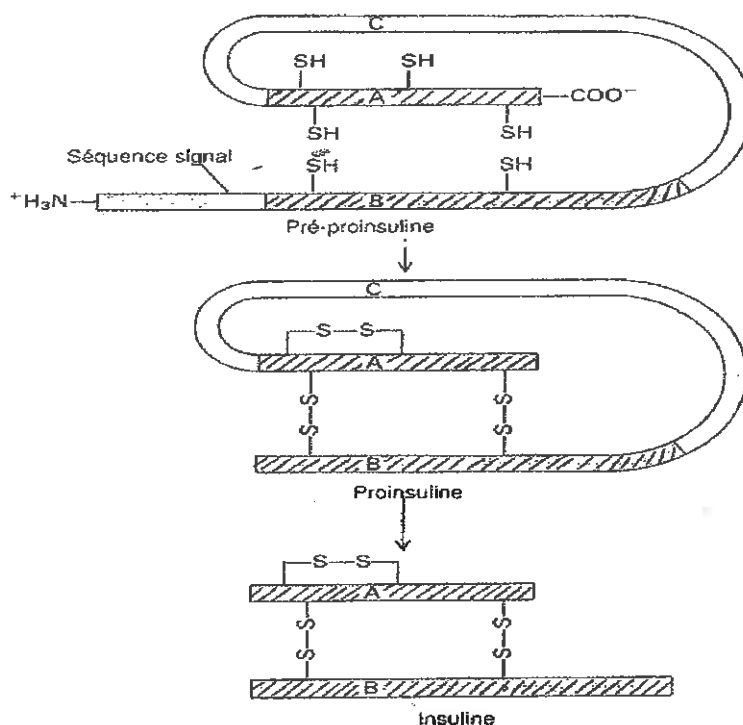
Document 5 bis : logique du repliement de la structure tertiaire



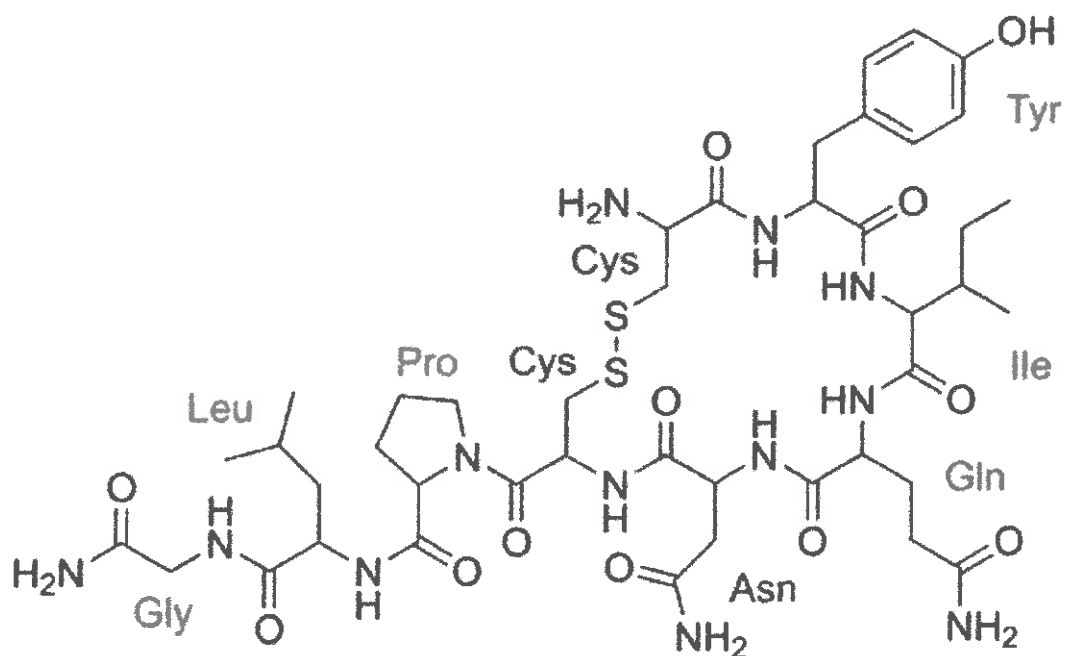
Document 7 : dénaturation et renaturation de la ribonucléase



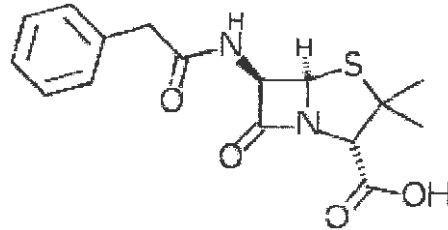
Document 8 : l'insuline et l'ocytocine, exemple d'hormones peptidiques



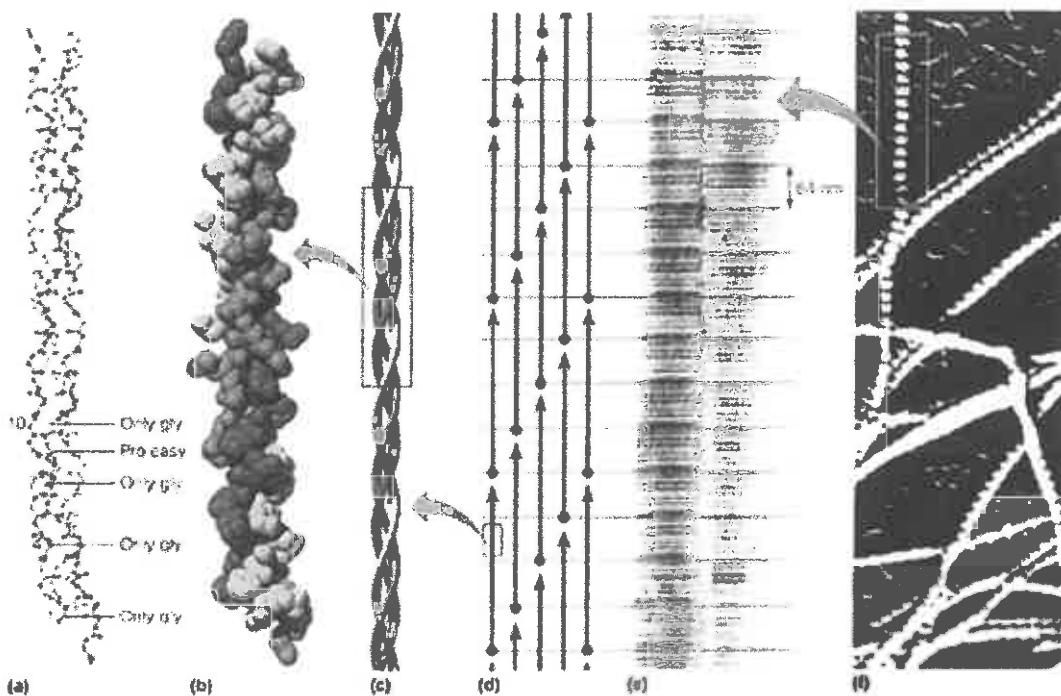
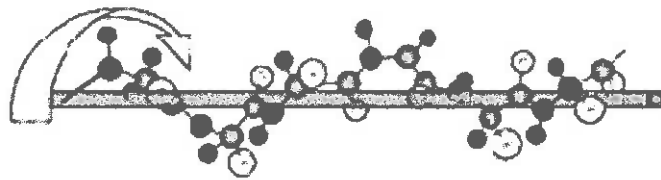
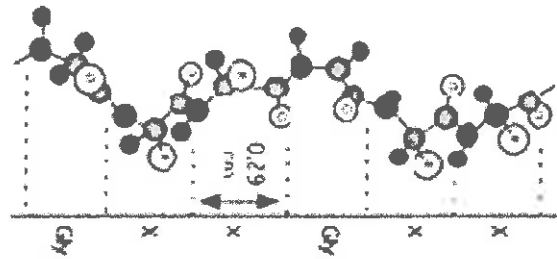
↳ Maturation de la pré-proinsuline en proinsuline et de celle-ci en insuline. La scission de la pré-proinsuline tout de suite après que s'achève la synthèse de sa chaîne de 108 acides aminés élimine 24 résidus (l'ensemble porte le nom de séquence-signal) de l'extrémité aminée de la molécule. Les 84 acides aminés restants constituent la proinsuline, une molécule dans laquelle les ponts disulfure sont tous correctement formés. Pendant que l'hormone est acheminée aux vésicules de sécrétion, 33 des résidus connectant les chaînes A et B sont excisés (chaîne C) pour donner l'insuline mature. D'après L. Stryer, 1988, *Biochemistry*, 3^e éd., W. H. Freeman and Company, p. 995.



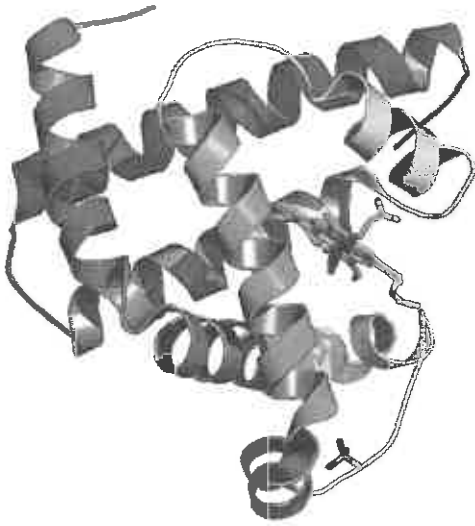
Document 9 : antibiotiques peptidiques, la Pénicilline G



Document 10 : le collagène



Document 11 : la myoglobine



Structure de la myoglobine, déduite des données de diffraction aux rayons X à résolution élevée (0.2 nm). [D'après R. E. Dickerson and H. Dowd (ed.), The Proteins, p. 64, Academic Press Inc., New York, 1964]

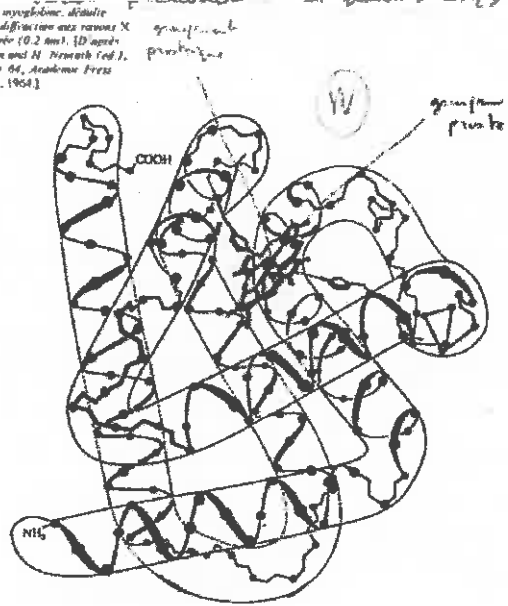
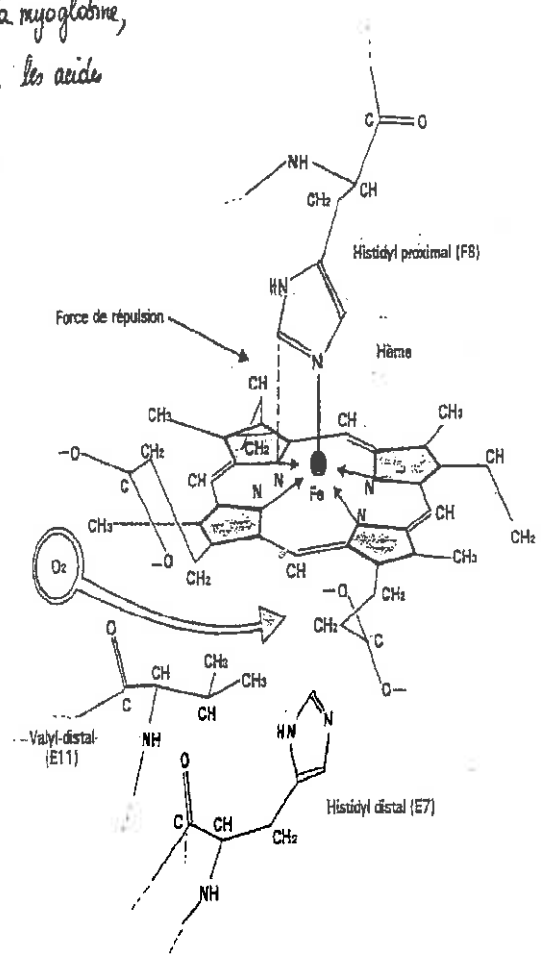
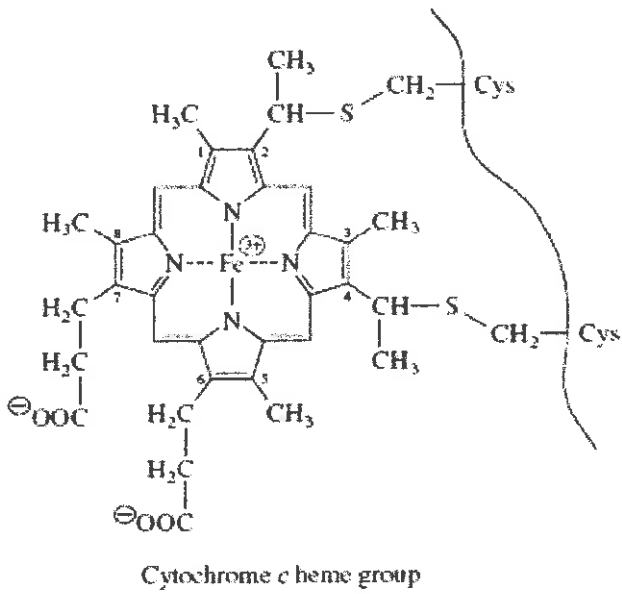
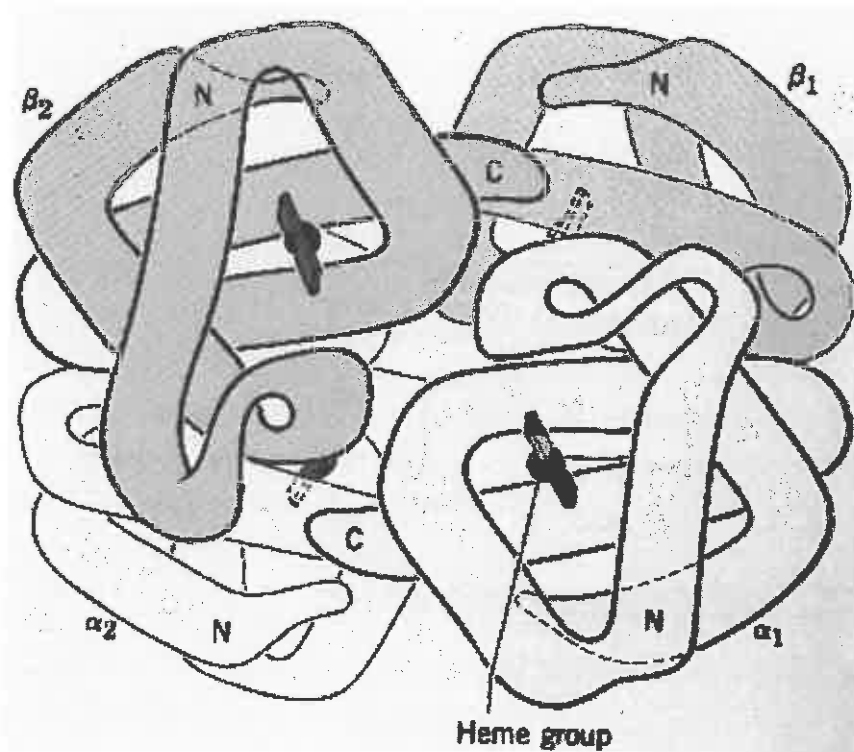


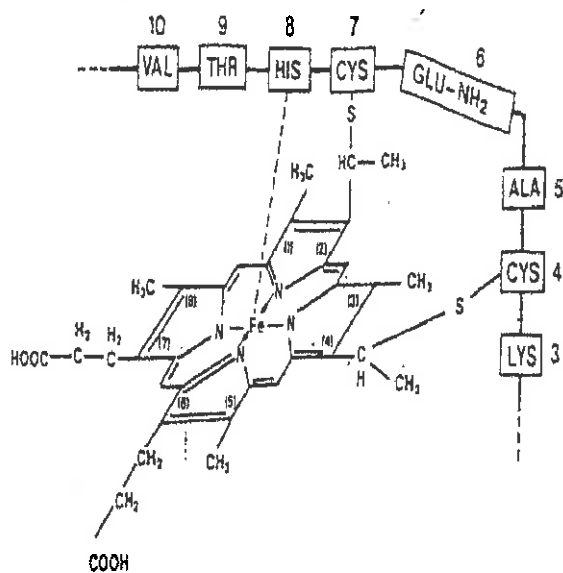
Fig 1-18. Dans la myoglobine, liens entre l'hème, les acides aminés et O₂.



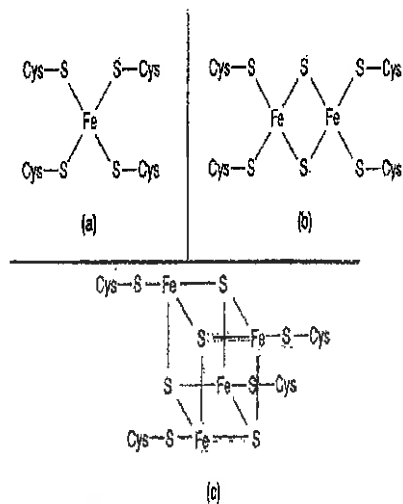
Document 12 : l'hémoglobine



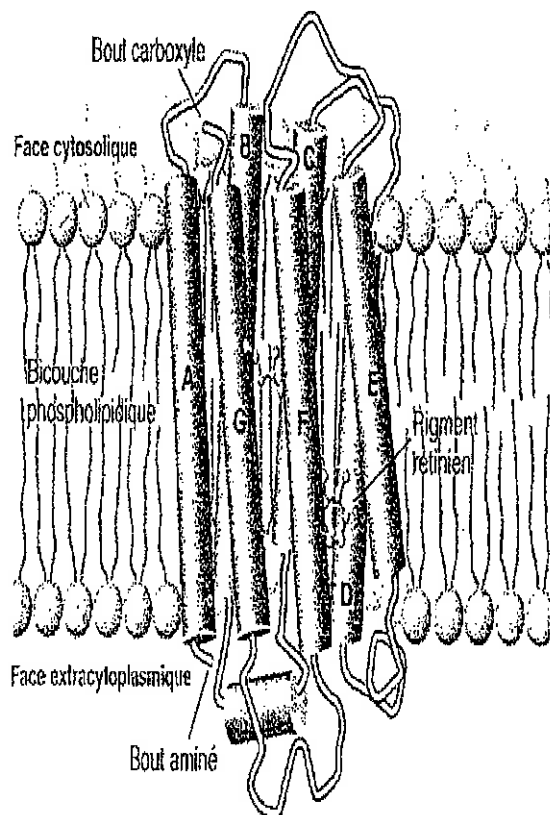
Document 13 : cytochrome c



Document 14 : protéines à centre Fer-Soufre



Document 15 : protéines transmembranaires



▲ FIGURE 14-13 Silhouette de la bactériorhodopsine, d'après les données tirées de la diffraction électronique de cristaux bidimensionnels de la protéine logée dans la membrane bactérienne. On a désigné les sept hélices α transmembranaires par les lettres A à G. Le pigment rétinien est lié par covalence à la lysine 216 de l'hélice G. On a respecté la disposition approximative de la protéine dans la bicouche phospholipidique. [D'après Henderson *et al.*, 1990, *J. Mol. Biol.* 213:899]

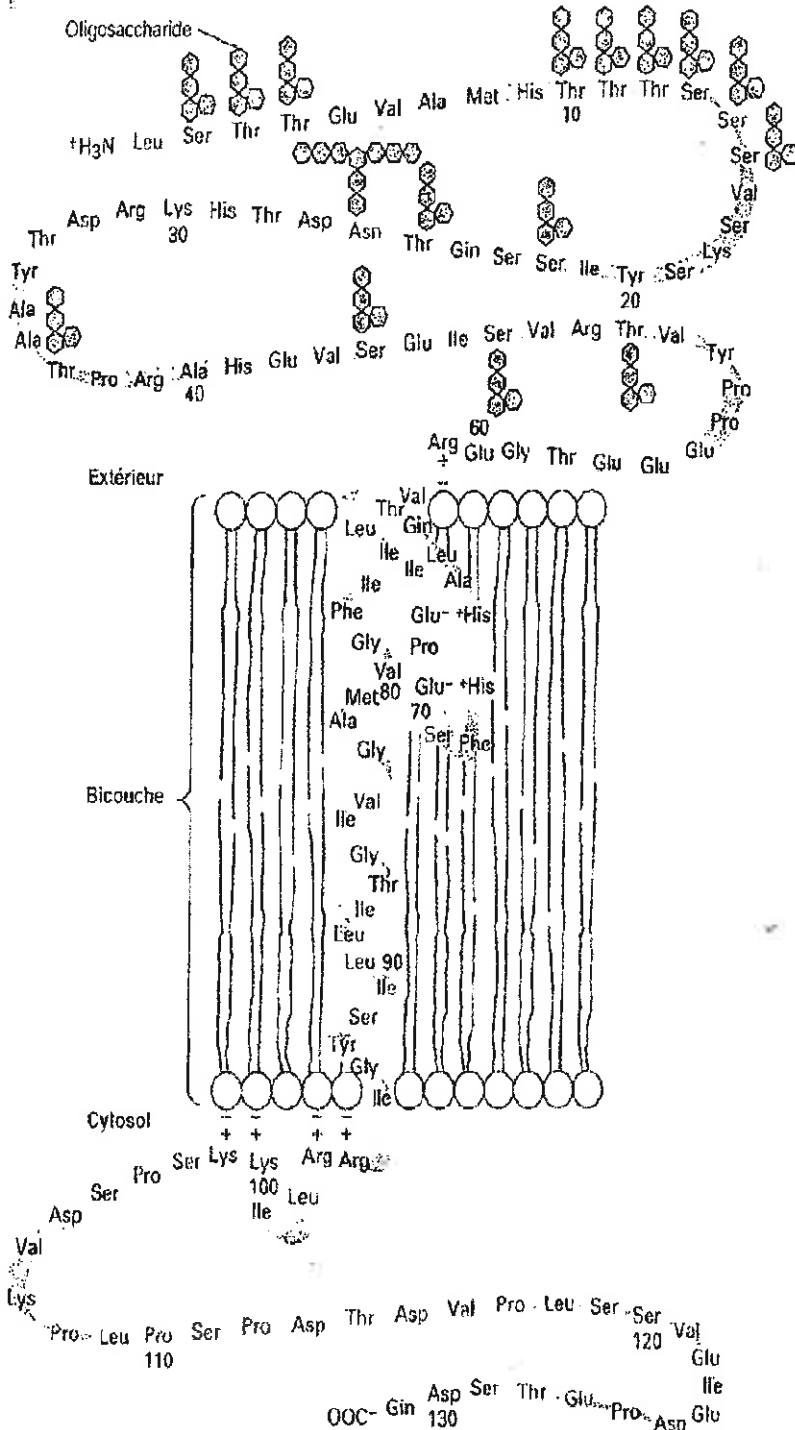
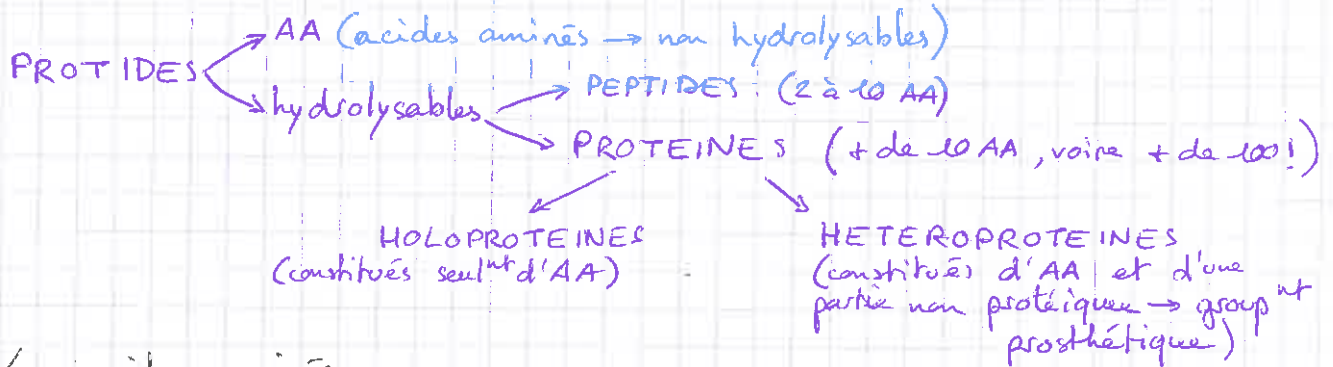


FIGURE 14-11 Séquence primaire et position, dans la membrane, de la glycophorine A de membranes d'érythrocytes ; c'est normalement un dimère, mais on en a représenté que le monomère. La suite des résidus 62 à 95 est enfouie dans la membrane, ses résidus 73 à 95 y formant une hélice α . Certains arguments plaident pour l'idée que les charges négatives des résidus de glutamate aux positions 70 et 72 forment des liaisons ioniques avec les résidus positifs des histidines 66 et 67, ce qui entraînerait la suite des résidus 62 à 72 dans le cœur hydrophobe de la bicouche. Les interactions ioniques indiquées entre les charges positives des résidus arginine et lysine et les charges négative des têtes phospholipidiques des faces cytosoliques et extracytosoliques de la membrane sont hypothétiques. Le segment amino-terminal des deux protomères de la molécule est extérieur à la cellule, leur segment carboxylo-terminal, intérieur ; tous deux sont riches en résidus chargés et en résidus polaires non chargés, ce qui rend ces domaines hydrosolubles. Le domaine extracytoplasmique porte 16 chaînes glucidiques liées par covalence, 15 à des résidus sérine ou thréonine et une, plus longue, à un résidu asparagine. Beaucoup d'autres protéines membranaires contiennent aussi des oligosaccharides liés par covalence et riches en groupes sialate chargés négativement. [Voir Marchesi *et al.*, 1976, *Ann. Rev. Biochem.* 45:667 ; Ross *et al.*, 1982, *J. Biol. Chem.* 257:4152]

CHAPITRE 1 : LES PROTIDES

Les protides, m° biologiques (donc C et O et H), possèdent tous un N.
Rôles dans la structure et dans la fonction (enzymes...), dans la défense (anticorps), et d'adhérence, de reconnaissance, de messagers...

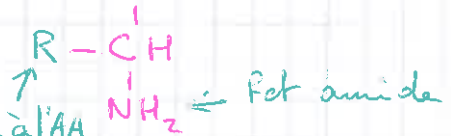


1 Les acides aminés

1.1 Généralités

Éléments de base des protides, non hydrolysables.
Parfois ils sont en coitaux (beaucoup ça fait une poudre)
La plupart sont solubles dans l'eau.

Les AA répondent tous à la formule :



(Numérotation à partir du C de la Pet acide)

Souvent, en bioch, on ne numérote pas les C, on les nomme avec une lettre grecque :

- le 1^{er} n'est pas nommé
- le 2nd est α
- le 3^e est β
- et en γ^{at} on ne va pas plus loin.

\rightarrow permet de distinguer formule et radical.

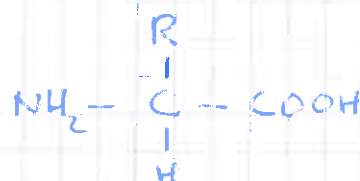
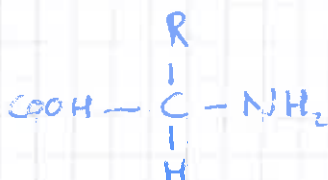
On parle ainsi d'acide α aminé.

À part la glycine ($\text{H}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{H}$), le carbone est asymétrique

Les AA sont donc optiquement actifs.

Pour chaque AA il y a 2 énantiomères : le D et le L.

Les AA naturels sont presque tous L (exception chez qd bactéries...)



forme D

\rightarrow 20 AA courants (\neq rares) classés en catégories.

12 Les 20 acides aminés courants

13

Les acides aminés sont amphotères.
amphotérie : capacité, selon le pH, à s'ioniser en + ou -.

→ l'acide aminé se charge en fct du pH de la solution dans laquelle on le plonge.

13.1 Cas des résidus non ionisables

(ex: Non polaires, aromatiques, polaires non-chargées...)

Pas de fct dissociable dans le radical. → acides aminés neutres

Les fct dissociables sont les "standards": NH_2 et COOH .

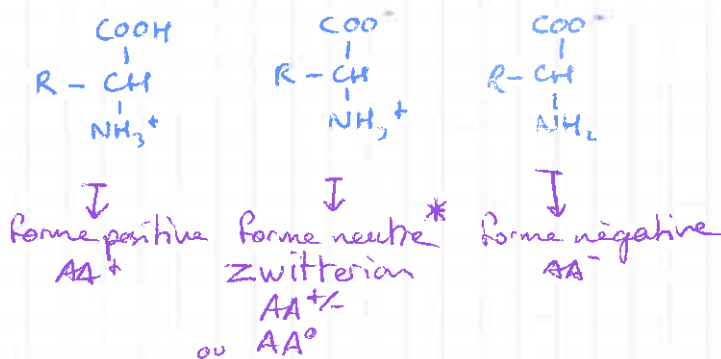
Le pK_A est la valeur de pH pour laquelle la fct est dissociée à moitié. (moitié ionisée).

Ici donc: $\text{pK}_A(\text{NH}_2) \approx 9$ et $\text{pK}_A(\text{COOH}) \approx 2$



→ Qd la fct est ds une solution dont $\text{pH} < \text{pK}_A \rightarrow$ protonisée

Donc:



pH_i : pH isoélectrique → pH pour lequel on a 100% de zwitterion
→ moyenne des 2 pK_A .

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}{2} \quad (\text{ici } 3,5)$$

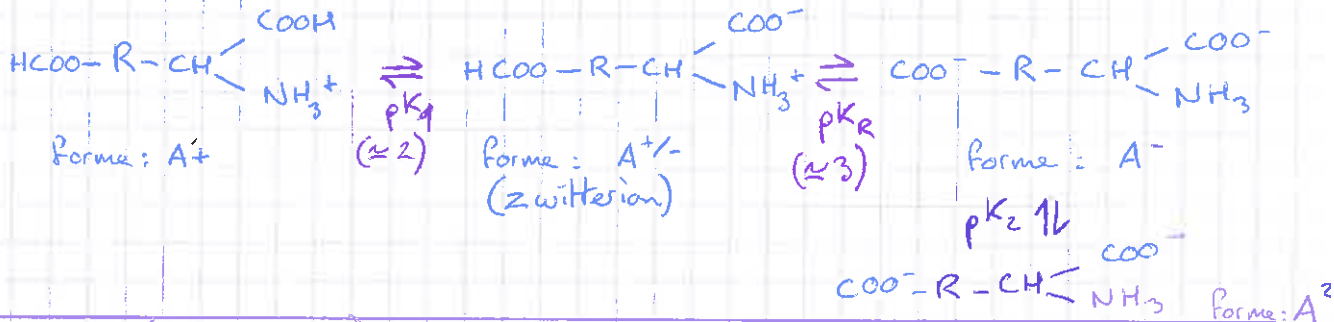
* neutre électriquement mais les 2 fct sont chargées.

132 Cas des résidus ionisables

Les acides aminés acides comportent dans leur radical une fonction acide COOH.
Les acides aminés basiques comportent dans leur radical une fonction amine NH₂.

Ces fonctions du radical ont aussi une constante de $\frac{1}{2}$ dissociation qu'on notera pK_R.

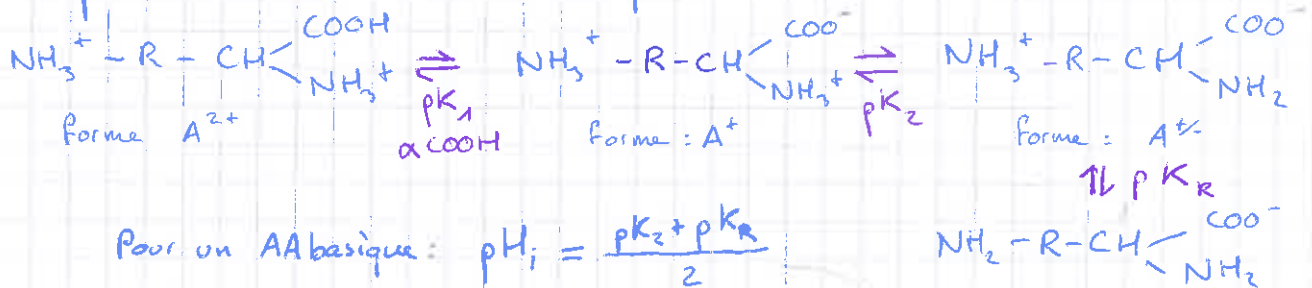
* exemple d'ionisation d'un AA acide:



Le pHi (isoélectrique) correspond à la moyenne des pK encadrant la forme zwitterion.

Ainsi, pour un AA acide: $pH_i = \frac{pK_1 + pK_R}{2}$ (le pHi du Glu est 3,2)
 soit "entre les 2 acides".

* exemple d'ionisation d'un AA basique:



Pour un AA basique: $pH_i = \frac{pK_2 + pK_R}{2}$

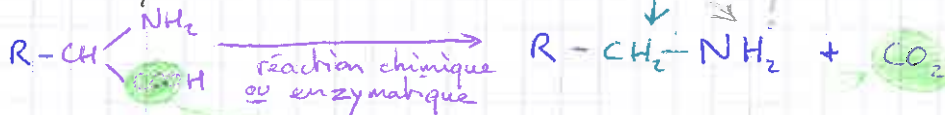
Un tel pHi est alcalin ($\approx 9,10$)

soit "entre les 2 bases".

14 Principales réactions biologiques

14.1 Dues aux α -COOH et α -NH₃⁺

- Decarboxylation α -COOH



Si la réaction est enzymatique, l'enzyme est la **décarboxylase**

ex • L'HDC (Histidine décarboxylase) décarboxyle l'histidine en CO₂ + histamine

(L'histamine est la \ominus libérée dans les réactions allergiques et donc responsable de démangeaisons, éternuements...)

- L'LDC (Lysine décarboxylase) décarboxyle la lysine en CO₂ + cadaverine

(la cadaverine est la \ominus responsable de la décomposition des cadavres)

• Désamination α NH₂

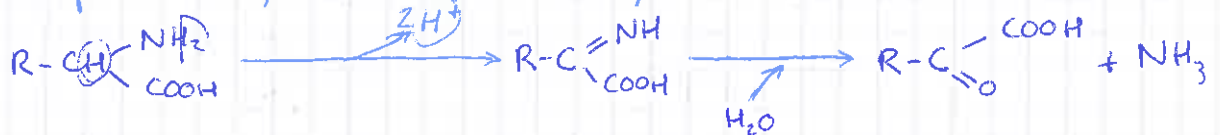
→ oxydative

Produit de l'ammoniac et de l'acide α cétonique



Les enzymes (responsables de) cette réaction sont les désaminases.

En plus détaillé, la désamination oxydative est:



→ Transamination

Processus où la fct amine d'un AA est transféré sur un acide α cétonique. On obtient alors un nouvel AA et un nouvel acide α cétonique.



La réaction est réversible.

Les enzymes catalysant cette réaction sont des transaminases

Au niveau médical, on peut mesurer leur quantité.

L'homme possède ≈ 10 transaminase qui lui permettent donc de fabriquer par ce biais 8 acides aminés sur les 20 (soit 40%).

Les autres AA ne peuvent pas être fabriqués par le corps humain, et doivent donc être apportés par l'alimentation. Ils sont les 12 acides aminés essentiels.

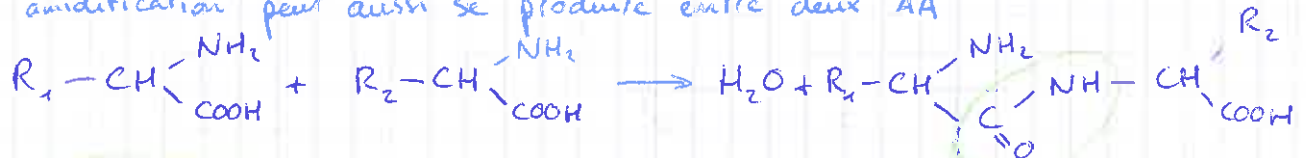
• Amidification

La fct amide est donc $R-C \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{=O} \end{matrix}$

La Glutamine et l'Asparagine sont les deux AA obtenus par l'amidification de l'acide glutamique et de l'acide aspartique



L'amidification peut aussi se produire entre deux AA



La liaison amide qui apparaît entre les 2 AA est la liaison peptidique qui sera à l'origine de la formation des peptides et protéines

142 Deux aux résidus

- Alcools

Des AA peuvent comporter des fct alcool dans leur radical.
Il peut donc y avoir

→ esterification

- Noyau aromatique

Un noyau aromatique dans un AA (tyrosine, phénylalanine, triptophane) est un cycle carboné qui peut être substitué (notamment celui de la tyrosine, alors à la base des hormones thyroïdiennes)

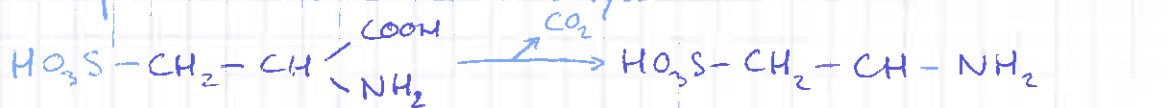
- Thiols (-SH)

Le group^{nt} thiol est caractérisé par un atome de soufre.

Il peut conduire à la formation d'un acide sulfonique (-SO₃H)

exemple de la systéine qui devient acide systéique:

Cet acide peut lui-même être décarboxylé



Ce qui donne la taurine (dans le Redbul)

2 La liaison peptidique (Form!)

Réaction d'amidification entre la fct carboxylique d'un premier AA et la fct amide d'un deuxième.

Production d'une (m) d'H₂O et d'une liaison peptidique between les 2 AA.
La rupture de la liaison peptidique est possible par hydrolyse chimique ou enzymatique (par les peptidases et protéases)

Convention: le 1^{er} AA de la chaîne est celui au N terminal, à la fct amine libre!
(donc l'AA C terminal est le dernier, à fct x carboxylique libre)

Les atomes de la liaison peptidique sont coplanaires.

La liaison peptidique est stable et 'fixe': les atomes ne peuvent pas tourner autour d'elle.

En revanche, les angles entre les liaisons peuvent varier (angles Φ et Ψ) et sont déterminants dans la conformation de la (m):

la conformation sera hélice α ou feuillet β .

4 niveaux d'organisation: primaire
secondaire
tertiaire
quaternaire

21 Structure primaire

C'est la séquence, soit l'ordre d'enchaînement des acides aminés qui découle de la séquence génétique en nucléotides.
Cet ordre d'enchaînement est physiquement... pas là : la protéine se replie

22 Structure secondaire

Elle correspond au premier repliement.

- Hélice α : les aa s'enroulent autour d'un axe (virtuel bien sûr)
distance "par tour de spire" : 3,6 aa ($\approx 0,54$ nm)
maintien : grâce aux liaisons hydrogènes H
radicaux : chaque radical est rejeté vers l'extérieur

Des acides aminés favorisent ou non la formation d'hélice α .

Ceux qui favorisent : aa petits et non chargés

Rmq : les radicaux sont souvent hydrophobes, et l'intérieur de l'hélice hydrophile.

Ceux qui ne favorisent pas : aa chargés

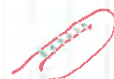
La proline est l'aa qui rompt une hélice α .

En moyenne, les hélices α mesurent ≈ 10 aa

- Feuillet β : c'est un feuillet plissé
maintien : liaisons H
origine : deux séquences de la chaîne d'aa qui se mettent en //
radicaux : rejetés vers l'extérieur, alternance dessus/dessous feuillet
sens : dans 95% des cas, les séquences sont anti-parallèles :



95% des cas



rares cas

- Coudes β : liaison entre Feuillet β
composition : 4 aa hydrophiles (polaires) pour entre en contact avec le milieu aqueux.
maintien : 1 liaison H

Rmq : d'autres types de coudes et de boucles assurent des chgmt de direction (entre hélice α et feuillet β par exemple)

3 Quelques exemples de peptides et protéines

31 Peptides hormonaux et antibiologiques

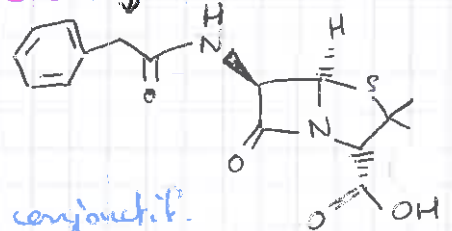
L'ocytocine est un peptide hormonal cyclique. Le cycle est dû à un pont disulfure. Cette hormone féminine déclenche l'accouchement et la production de lait. On l'appelle "hormone de l'amour" puisqu'elle active le désir chez les femmes.

L'insuline régule la glycémie.

Rappel: l'hormone est produite par les glandes endocrines

(Fabriquée dans les îlots β de Langerhans du pancréas.
(Au dessus de 1,5 g/L de sang, l'individu est en hyperglycémie.)
D'abord sous forme de préproinsuline, hormone inactive à 4 domaines, elle devient rapidement proinsuline avec la perte du peptide signal, et la création de ponts disulfure. Elle est stockée sous cette forme proinsuline. Enfin, lorsqu'elle doit être libérée, elle est excisée pour donner l'insuline mature.

Les antibiotiques sont des chimio -thérapeutiques, à l'origine produits par des micro-organismes mais maintenant aussi faits par synthèse. Ils servent contre les bactéries, mais sont inutiles contre les virus. La m la plus connue est peut-être la pénicilline G.



32 Protéines fibreuses

Le collagène est le principal constituant du tissu conjonctif.

Il est donc une protéine de remplissage et de soutien.

Il est fabriqué par les fibroblastes.

La fibre de collagène, caractérisée par une glycine dans les 3 résidus, s'enroule sur un axe.

Les fibres s'enroulent ensuite par 3 pour former le tropocollagène en triple hélice.

33 Protéines globulaires

La myoglobine se trouve dans les muscles où elle assure le transport de l'oxygène. Elle est une hétéroprotéine: elle est constituée d'une partie protéique, la globine et une partie non protéique, le group^e prostétique qui dans la myoglobine est l'hème.

L'hème a, en son centre, un atome de fer.

L'hémoglobine est un dimère de 4 sous-unités similaires deux à deux (on considère $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ et β_2). Chaque sous-unité est une hétéroprotéine à son tour avec atome de fer.

L'hémoglobine, qu'on trouve dans les globules rouges, transporte l'oxygène dans le sang (chaque protéine peut porter un O_2).

L'hème est responsable de la couleur rouge

hétéroprotéine \rightarrow partie protéique (globine) \rightarrow apoprotéine
 \rightarrow partie non protéique (hème dans la myoglobine) \rightarrow group^e prostétique

Ring = dans la viande hachée, il ne doit pas y avoir trop de collagène, on dose l'hydroxylproline, très présente dans le collagène

23 Structure tertiaire

C'est la configuration de conformation tridimensionnelle de la protéine, sa forme précise dans l'espace.

Deux aa éloignés par la séquence peuvent alors être proches dans l'espace. La structure tertiaire confère aux protéines leurs fonctions.

La mise en place de la structure tertiaire est due à de très nombreuses liaisons (souvent faibles, soit non-covalentes) entre les aa.

Liaisons : H (hydrogène), hydrophobes, électrostatiques (ioniques), dipola-dipole, covalente = pont disulfure avec 2 cystéines
(NB: 2 H⁺ libérés par cette formation) ⇒ oxydation

Résultats : protéines globulaires ou fibreuses

Protéines globulaires : en g^{aq} solubles
configuration en pelote

En milieu aqueux, on retrouvera bien sûr les radicaux hydrophiles en l'extérieur et les hydrophobes à l'intérieur, au cœur de la protéine. Des sillons et crevasses seront les parties fonctionnelles de la protéine, les sites catalytiques.

Division en domaines ou globules qui assurent chacun un rôle dans la protéine.

Protéines fibrillaires : en g^{aq}, protéines de structure
ex: kératine (constitue ongles et cheveux)
collagène (constituant du tissu conjonctif)

24 Structure quaternaire

C'est l'association (éventuelle) de sous unités : les protomères.

La protéine est alors un oligomère.

Les protomères sont toujours rattachés par liaisons faibles.

La structure oligomérique assure très souvent l'activation des fonctions biologiques.

25 Dénaturation

La dénaturation peut être définitive.

On peut dénaturer par chauffage ou pH → la protéine est irréversiblement dissociée.

La dénaturation peut être réversible : elle sert à réguler l'activité de protéines. Elle se joue alors sur les ponts disulfures par ré-ox.

kératine → en hélice α → cheveux bouclés
(riche en soufre) → en feuillet β → cheveux lisses

34 Protéines globulaires (encore mais pas les mêmes)

Le cytochrome est constitué d'un groupst protéique, un grst prostétique (la hème, l'hème)
Le cytochrome assure le transport d'e⁻ dans la chaîne respiratoire

Les protéines à centre Fer-Souffre: le Fer est lié aux soufres des cystéines.

Les protéines transmembranaires (traversent les mb biologiques) ont une organisation structurale particulière, à partie centrale très hydrophobe (elles sont constituées de petits aa non chargés) et à extrémités hydrophiles ou, des aa, polaires.

La partie centrale est une hélice α (radicaux hydrophobes hors chaîne) dont le cœur hydrophobe peut donc laisser passer des petites mol.

D'autre part on a, juste à la "sortie" de la mb, des aa chargés, qui interagissent avec l'eau.

Sur la partie externe, de nombreuses chaînes de sucre sur la protéine constituent le glycocalyx. Ces chaînes de polysaccharide sont liées à la Sérine ou à la Thréonine.

Ⓜ amphipatiques. La partie hydrophobe constitue par deux pôles hydrophobes.
protéine polytopique: traverse plusieurs fois la mb. (elles sont aussi amphipatiques)

Résumé des exemples:

oxytocine \rightarrow peptide hormonal chez les femmes

pénicilline G \rightarrow antibiotique le + connue

collagène \rightarrow protéine fibreuse faite par des fibroblastes

myoglobine \rightarrow hétéroprotéine globulaire (apoprotéine + grst prostétique)

hémoglobine \rightarrow oligomère

cytochrome \rightarrow hétéroprotéine globulaire

protéine fer-souffre \rightarrow protéine globulaire

protéine transmemb. anaire \rightarrow amphipatique

\rightarrow polytopique (elles sont aussi amphipatiques)

Cours de biochimie

1^{ère} Année

Chapitre II

ENZYMOLOGIE

N. LAURENT

Fig 2-1. Les molécules "riches en énergie"

(a) Energie libérée par l'hydrolyse de quelques molécules importantes en Biochimie

(b) Potentiels d'oxydo-réduction de quelques molécules importantes en Biochimie

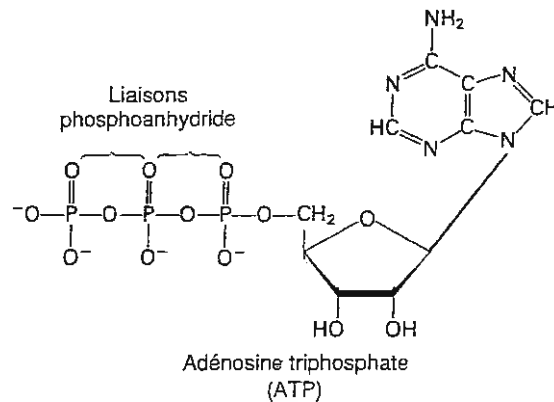
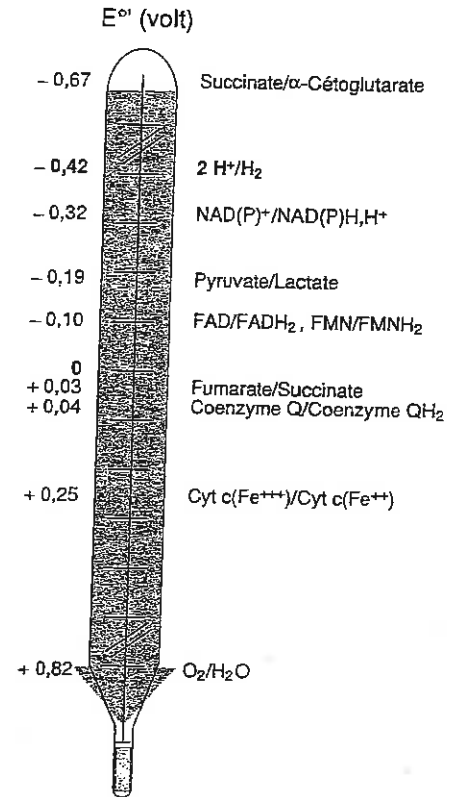
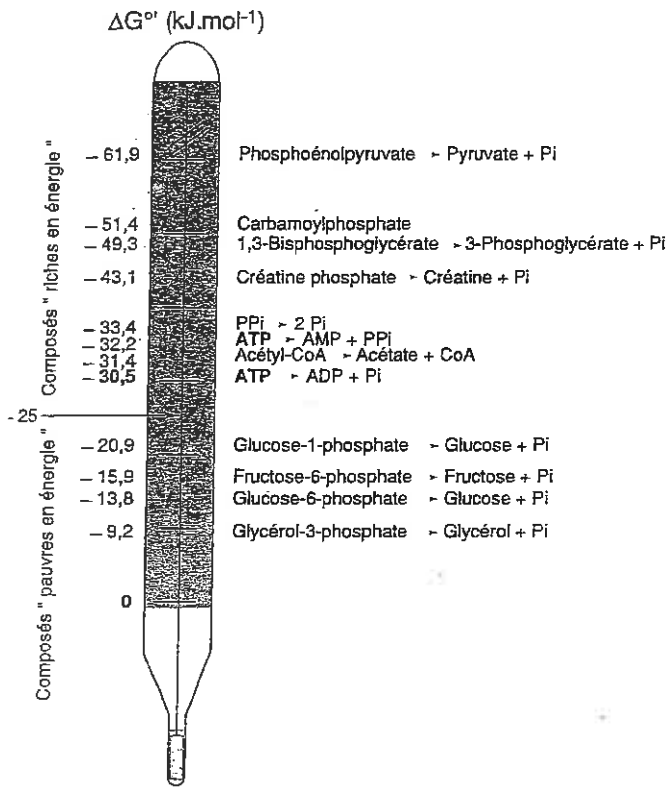
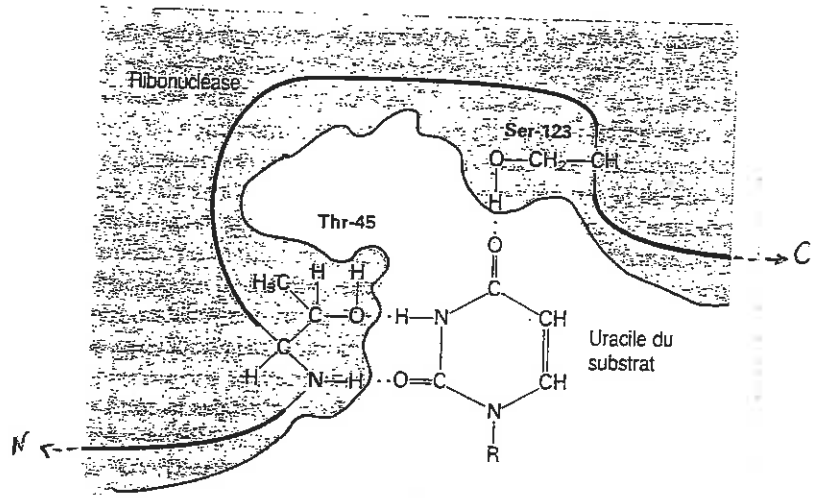


Fig. 2-2 : Structure de l'adénosine triphosphate : les trois groupes phosphorylé sont joints par deux liaisons phosphoanhydride (en rouge) d'énergie élevée.

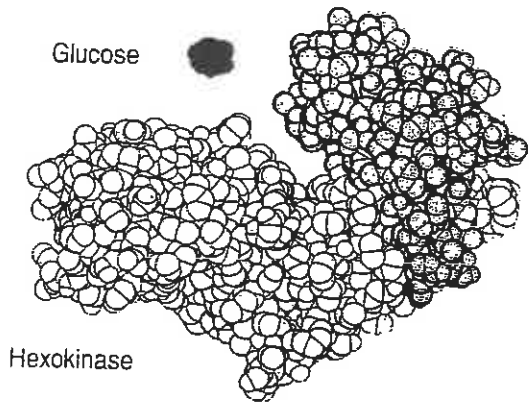
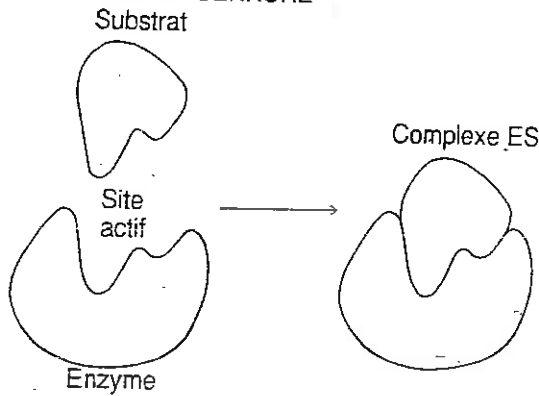
Fig 2-3. Fixation du substrat à son enzyme via certains acides aminés



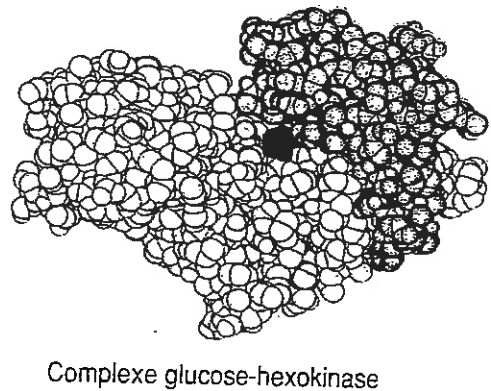
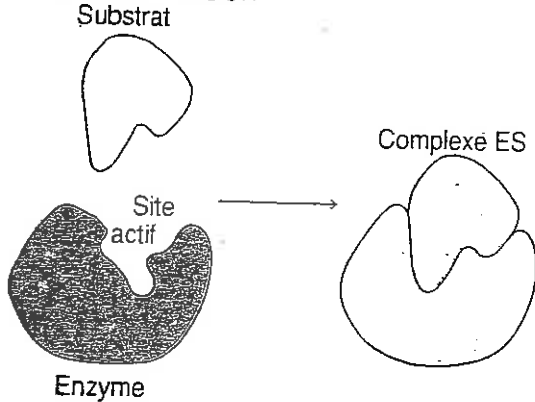
L'attachement spécifique d'un substrat à un enzyme met en jeu la formation de maintes liaisons non covalentes. Deux résidus d'acides aminés de la ribonucléase se fixent, ici, par trois liaisons hydrogène, à l'uracile, une partie de son substrat. Des composés dépourvus des deux groupes C=O et du groupe N-H dans l'orientation appropriée ne se fixeraient que lâchement ou pas du tout à l'enzyme. D'autres zones de l'enzyme, non représentées ici, fixent d'autres domaines du substrat, l'ARN, grâce à des liaisons hydrogène et à des interactions de van der Waals.

Fig 2-4. Deux modèles possibles de la fixation enzyme-substrat.

(a) «CLÉ-DANS SA SERRURE»



(b) AJUSTEMENT INDUIT

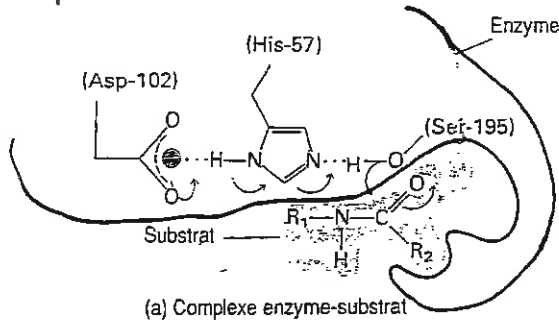


(c) La conformation de l'hexokinase se modifie profondément lors de la fixation du substrat, le glucose : les deux lobes de l'enzyme se rapprochent pour englober le substrat. Des molécules comme le ribose, un sucre à cinq carbones, peuvent aussi se lier à l'hexokinase grâce à la formation de liaisons hydrogène avec des groupes qui bordent la crevasse enzymatique liant le substrat, mais seul le glucose peut former toutes les liaisons indispensables à la transconformation de l'enzyme. Aimablement communiqué par Dr. Thomas A. Steitz.

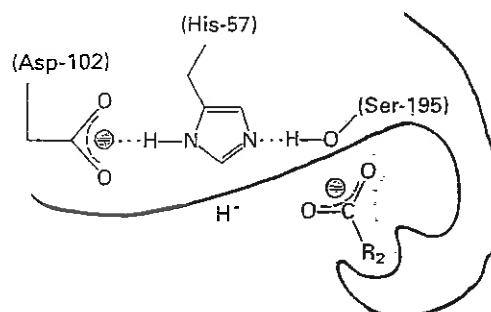
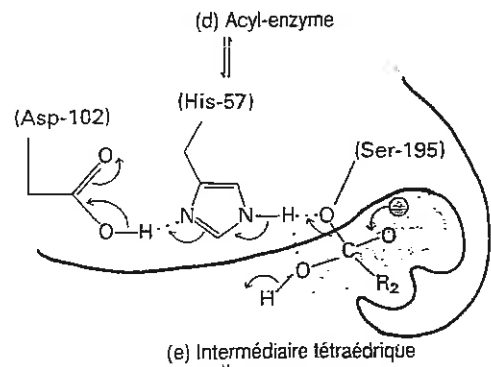
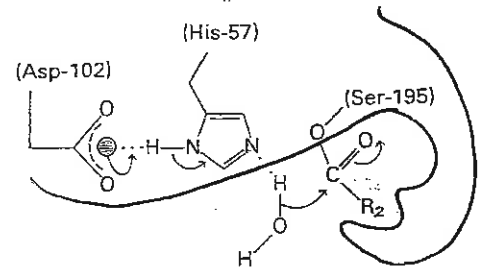
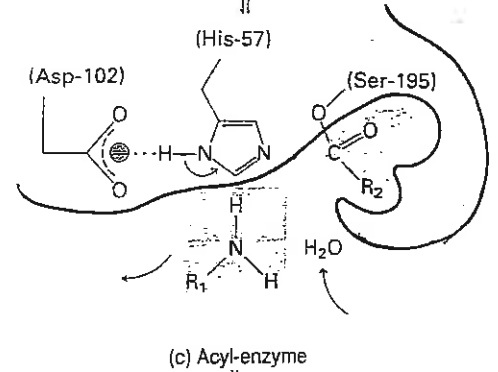
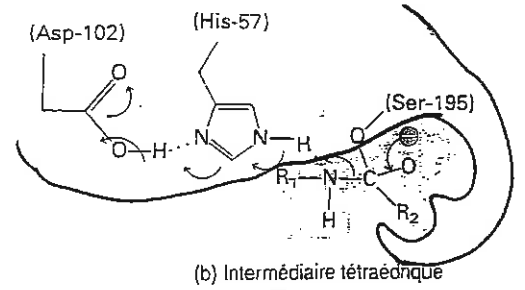
Deux mécanismes d'interaction d'un enzyme avec son substrat. (a) Dans le mode «clé dans la serrure», le substrat s'adapte immédiatement au site enzymatique de reconnaissance. (b) Au cas où la fixation dépend d'un ajustement induit, le substrat provoque dans l'enzyme une transconformation qui met le substrat lui-même en bonne place pour la catalyse.

Fig 2.5. La catalyse enzymatique.

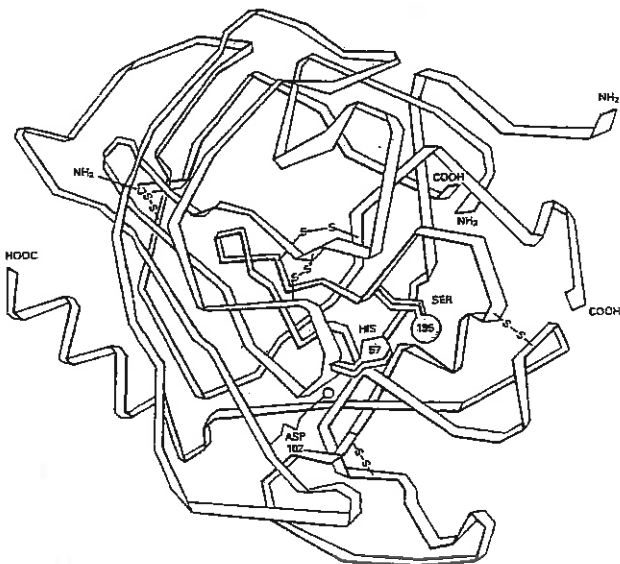
(a) Exemple d'interactions entre l'enzyme et le substrat pour permettre la réaction.



Mécanisme de l'hydrolyse d'une liaison peptidique par l' α -chymotrypsine. Les flèches rouges incurvées figurent le déplacement des électrons. (a) Le substrat est venu se fixer à l'enzyme de telle façon que la liaison à hydrolyser se place au voisinage de la sérine 195. La charge négative (en bleu) portée par l'oxygène de l'aspartate 102 induit un système de relais de charge qui s'amorce quand les atomes d'oxygène de Asp-102 immobilisent le proton de l'azote de His-57. Quand la charge négative atteint le second atome d'azote de His-57, l'azote ravit le proton au groupe hydroxyle de la sérine 195. L'oxygène O⁻ ainsi formé attaque le carbone du substrat fixé pour former un intermédiaire (b) dit tétraédrique parce que l'atome de carbone en question porte temporairement quatre liaisons simples. L'hydrogène capturé par le second atome d'azote de His-57 est alors cédé à l'azote du substrat. La rupture consécutive de la liaison C-N du substrat produit (c) R₁NH₂ et l'intermédiaire acyl-enzyme



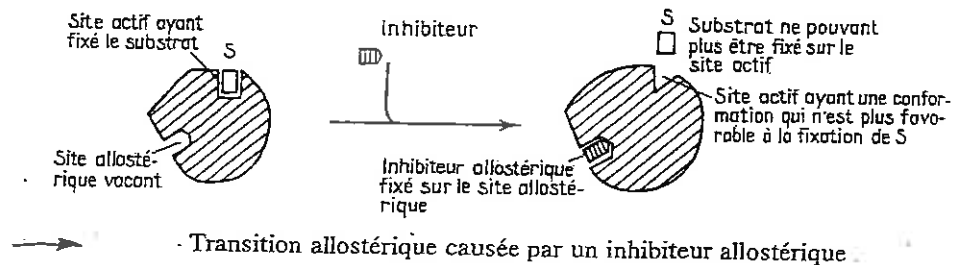
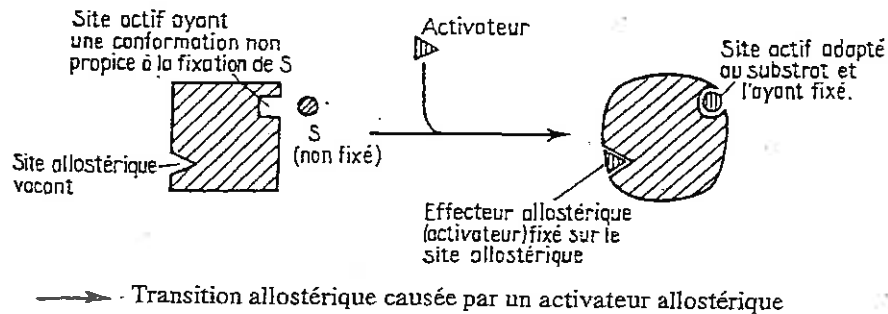
(b) Position des 3 acides aminés impliqués.



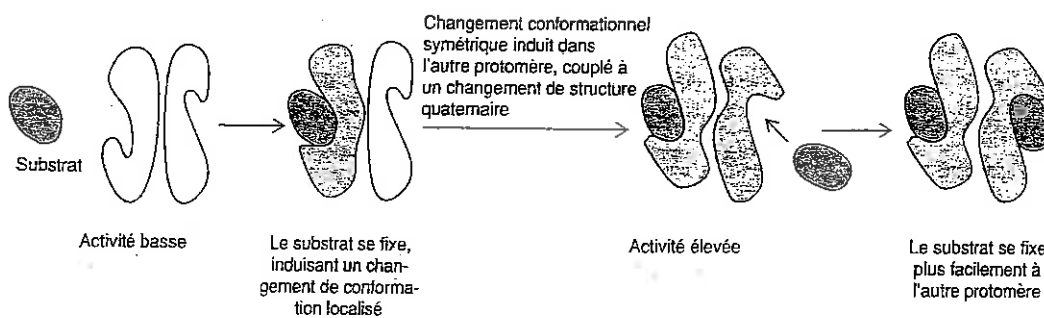
Modèle tridimensionnel de l' α -chymotrypsine, d'après les données de la cristallographie par les rayons X. On a indiqué la position des extrémités aminées et carboxyle des chaînes A, B et C ainsi que les ponts —S—S— et les trois résidus d'acides aminés du site actif (en rouge). D'après B. W. Matthews et al., 1967, Nature 214:652.

Fig 2-6. Les enzymes allostériques

(a). Rôle des activateurs et inhibiteurs dans le contrôle allostérique de l'activité d'une enzyme.



(b). Changement de conformation induit



Interaction coopérative entre des sites actifs (deux protomères identiques d'un enzyme hypothétique). La fixation de substrat à un protomère d'un enzyme oligomérique induit un changement de conformation dans le protomère adjacent, abaissant ainsi le K_m de ce dernier envers le substrat. C'est la raison pour

laquelle un minime changement de la concentration du substrat peut entraîner une accélération de la réaction bien plus importante que si les interactions coopératives entre les sites n'existaient pas.

Fig 2-7. La nomenclature des enzymes

Un point très important de discussion a été d'imposer ou non un nom systématique à côté du nom trivial : c'est le premier qui fut reconnu comme fondement de la classification, mais on reconnaît aussi un nom commun recommandé.

FONDEMENTS DE LA CLASSIFICATION

Un enzyme possède un numéro de code, précédé des lettres E.C. (Enzyme Commission), et comportant quatre chiffres séparés par des points.

NUMÉRO DE CODE

Le premier chiffre indique la classe à laquelle appartient l'enzyme. Tous les enzymes se répartissent en six classes qui sont :

1. les oxydoréductases,
2. les transférases,
3. les hydrolases,
4. les lyases,
5. les isomérases,
6. les ligases.

Le second chiffre indique la sous-classe. Ainsi, dans la classe 1, celle des oxydo-réductases, on distingue les sous-classes selon la nature du groupement chimique qui sert de donneur dans l'oxydo-réduction.

Exemples :

- sous-classe 1 : oxydoréductases agissant sur les groupements CH - OH ;
- sous-classe 4 : oxydoréductases agissant sur les groupements CH - NH₂.

Le troisième chiffre indique la sous-sous-classe. Ainsi, dans la sous-classe 1 de la classe 1, on distinguera les sous-sous-classes selon la nature chimique de l'accepteur d'oxydo-réduction. Exemples :

Classe 1 : oxydo-réductases

Sous-classe 1.1. : oxydo-réductases agissant sur le groupement CH-OH.

Sous-sous-classe 1.1.1. : avec le NAD⁺ ou le NADP⁺ comme accepteur.

Sous-sous-classe 1.1.2. : avec un cytochrome comme accepteur.

Sous-sous-classe 1.1.3. : avec l'oxygène comme accepteur.

Le quatrième chiffre indique le numéro d'ordre de l'enzyme dans la sous-sous-classe considérée.

NOM SYSTÉMATIQUE

Il indique clairement :

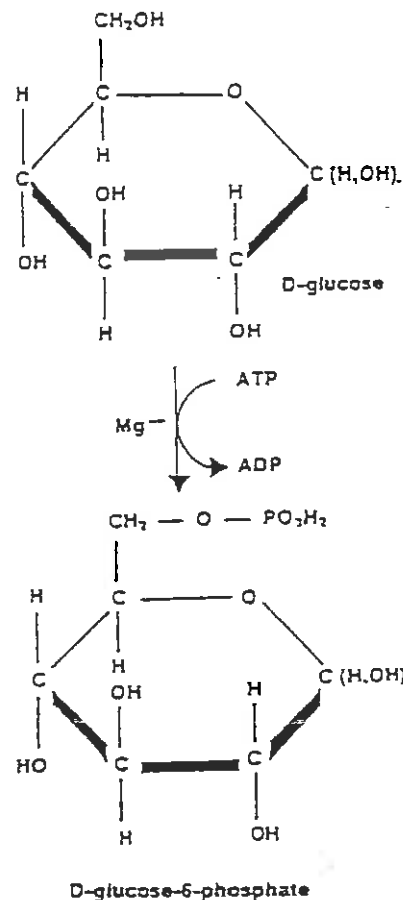
- la nature du donneur,
- la nature de l'accepteur,
- le type de réaction catalysée.

NOM COMMUN RECOMMANDÉ

C'est une appellation simple consacrée par l'usage.

EXEMPLE D'EMPLOI DE LA NOMENCLATURE

Soit la réaction de transfert d'un groupement phosphate, de l'ATP au D-glucose :



L'enzyme qui catalyse cette réaction est caractérisé par :

- son numéro d'ordre : 2.7.1.2
- son nom systématique : l'A.T.P. : D-glucose 6-phosphotransférase
- son nom commun : la glucokinase.

CLASSIFICATION DES ENZYMES

Le document de base est actuellement « Enzyme Nomenclature 1978 ».

En se limitant aux classes et sous-classes, la classification est la suivante :

1. OXYDO-REDUCTASES

- 1.1. Agissant sur les groupes CH-OH
- 1.2. Agissant sur les groupes aldéhydes et cétones
- 1.3. Agissant sur les groupes CH-CH
- 1.4. Agissant sur les groupes CH-NH₂

Figure 2-8 : Principaux co-enzymes

classe	nom	abréviation	type (1)	groupement fixé ou transféré	remarques
co-enzymes d'oxydo- réduction	Nicotinamide Adénine Dinucléotide	NAD ⁺	CS	2 e ⁻ + H ⁺	le 2ème H ⁺ est libre dans le cytoplasme
	Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate	NADP ⁺	CS	2 e ⁻ + H ⁺	
	Flavine Mono- Nucléotide	FMN	GP	2 e ⁻ + 2 H ⁺	
	Flavine Adénine Dinucléotide	FAD	GP	2 e ⁻ + 2 H ⁺	
	Ubiquinone	CoQ	CS	2 e ⁻ + 2 H ⁺	
	Plastoquinone	PQ	CS	2 e ⁻ + 2 H ⁺	cellules végétales seulement
	hèmes	-	GP	1 e ⁻	associés aux cytochromes
autres <i>(transfère de gr^{ps})</i>	biotine	-	GP	CO ₂	
	Coenzyme A	CoA	CS	acide gras	
	Acide TétraHydroFolique	THF	CS	groupements monocarbonés	
	Coenzyme B12	-	CEV	variable	
	Pyrophosphate de Thiamine	TPP	CEV	groupements dicarbonés	
	Phosphate de Pyridoxal	PP	GP	α-NH ₂ des acides aminés	

(1): GP = Groupement Prosthétique
 CEV = CoEnzyme Vrai
 CS = CoSubstrat

Fig 2-9. NAD et NADP

le proton ira là

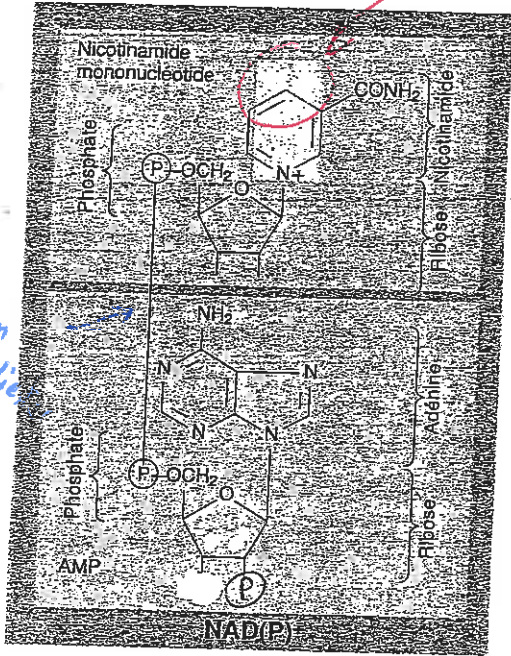


Fig 2-10. FMN et FAD

les protons s'accrocheront là

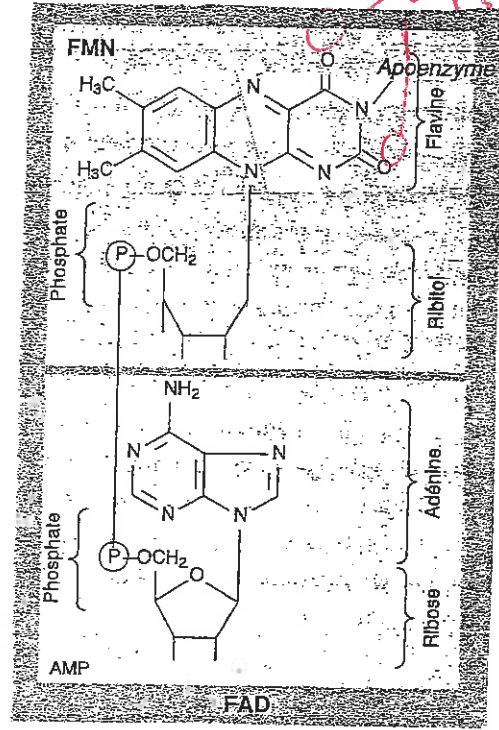


Fig 2-11.

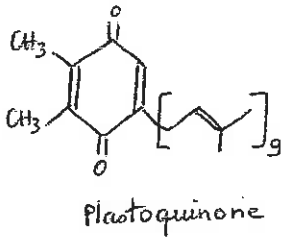
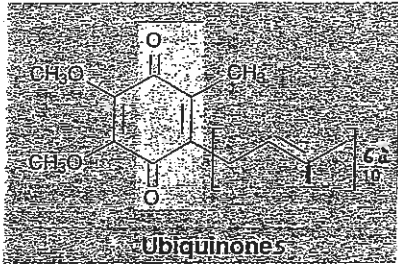


Fig 2-12.

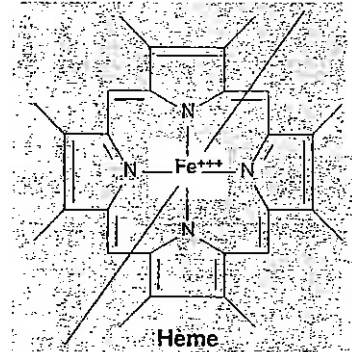


Fig 2-13.

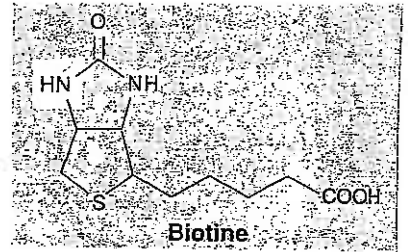


Fig 2-14.

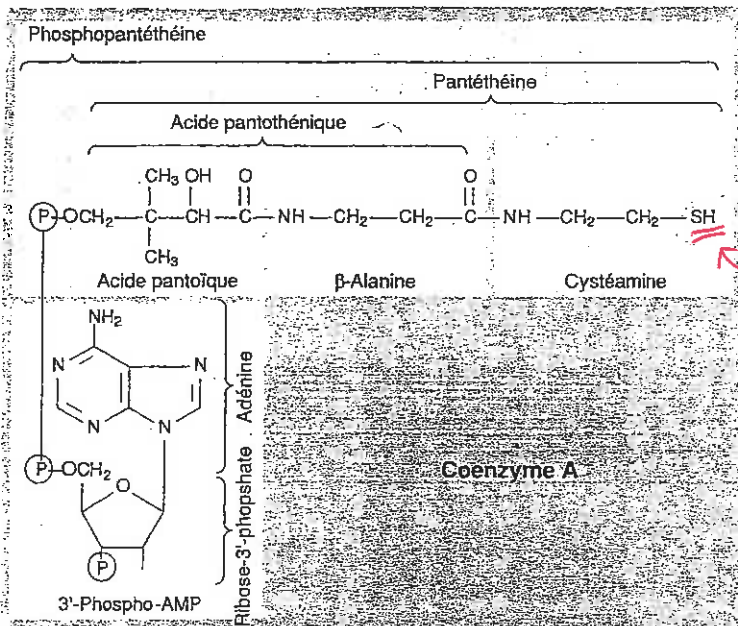


Fig 2-15

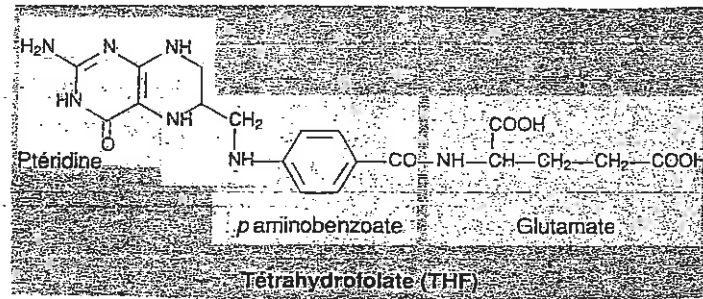


Fig 2-16

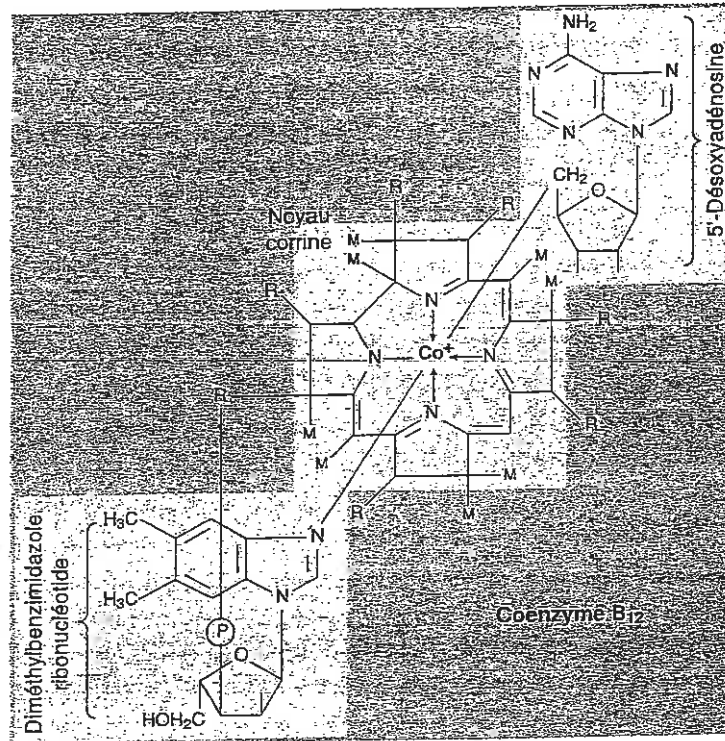


Fig 2-17

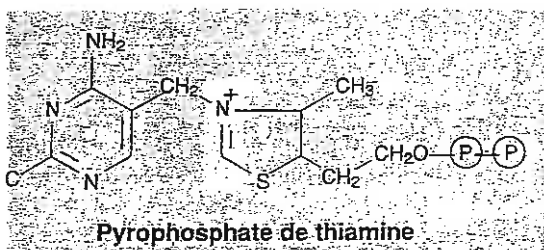
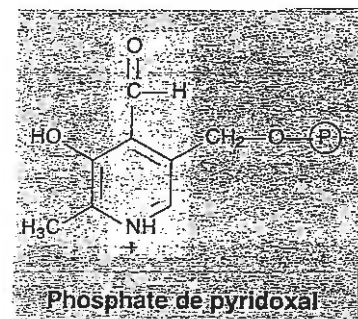


Fig 2-18



CHAPITRE 2 ENZYMOLOGIE

Introduction

enzyme = catalyseur biologique, permet d'accélérer fortement la vitesse d'une réaction biochimique, sans en changer le résultat.
Elle diminue l'énergie d'activation d'activation.
Accélération jusqu'à $\times 10^{12}$

1 Bioénergétique

Elle permet de voir 1 si une réaction est possible
2 dans quel sens elle va se faire

1.1 Sens d'une réaction chimique

1.1.1 Variation d'énergie associée à la réaction

la ϕ , pour survivre, a un besoin continu d'énergie.
Cette énergie est apportée par les différentes réactions de la ϕ .

On va définir un système comme étant la région où s'effectuent les réactions étudiées.

Les réactions d'un système peuvent puiser ou libérer de l'énergie.
Cette variation d'énergie est ΔG la variation d'enthalpie libre.
($\Delta G'_0$ dans les conditions physiologiques standards: pH 7, 37°C)

Si $\Delta G'_0 < 0$, la réaction libère de l'énergie dans le système (ϕ).
Si $\Delta G'_0 > 0$, la réaction puise de l'énergie dans le système (ϕ).

Si $\Delta G'_0 < -25 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la @ est énergétique (composés "riches en éner

NB: entre 0 et $-25 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on considère que la réaction ne libère pas d'énergie.

1.1.2 Influence des concentrations

Réaction: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

$$\Delta G'_0 = -RT \ln \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

R est des gaz pft
T température (CNTP: 37°C
soit 310 K)

1.1.3 Réactions Exergoniques et Endergoniques

exergonique \rightarrow libère de l'énergie $\Delta G'_0 < -25 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
elles sont thermodynamiquement favorisées

endergoniques $\rightarrow \Delta G'_0 > 0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
elles sont thermodynamiquement défavorisées
pour qu'elles aient lieu, il faudra leur fournir de l'énergie grâce aux couplages énergétiques des ϕ .

Les réactions exergoniques sont couplées aux réactions endergoniques.

Si $\Delta G'_0 = 0$, la réaction est à l'équilibre (le système est fermé)
ou à l'état stationnaire (le système est ouvert)

12 ATP

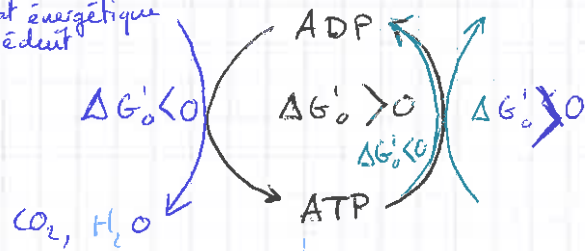
principale @ énergétique du vivant, l'adénosine triphosphate est un nucléotide (saccharose + base azotée + 3 g^{tr} phosphates). Les phosphates sont attachés par liaisons phosphoanhydrides, riches en énergie (souvent représentées par un tilde ~)

L'ATP est une @ à haut potentiel d'hydrolyse (est riche en énergie)

12.1 Utilisation de l'ATP

L'ATP, utilisé par hydrolyse, est en g^{al} capté avec une réaction exergonique.

Substrat énergétique réduct



FABRICATION D'ATP / UTILISATION D'ATP

ATP: 2 liaisons phospho-anhydrides, riches en énergie \rightarrow ATP, monnaie de change la cellule.

L'oxydation phosphoryse l'ADP en ATP.

L'ATP fournit l'énergie nécessaire à des réactions endergoniques (synthèse en g^{cal}) c'est le métabolisme.

à l'inverse, le catabolisme regroupe les réactions de production d'ATP soit stockage d'énergie.

13 Réactions d'oxydo-réduction

Elles consistent en des transfères d'électrons ... $\alpha_{red} \xrightleftharpoons[red]{oxy} \beta_{ox} + n e^-$
 $\alpha_{red} / \beta_{ox}$ forme le couple d'oxydo-réduction,
 il est caractérisé par E' , le potentiel d'oxydo-réduction
 (dans les conditions physiologiques, $E = E'_0$)

Dans la cellule, les réacⁿ d'oxyd se font par couplage.
 ex: avec $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyt } c (Fe^{3+}) \\ O_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cyt } c (Fe^{2+}) \\ H_2O \end{array} \right.$



En théorie, les réacⁿ d'oxydo-red sont réversibles.

Mais dans la ϕ non: les e^- sont toujours transférés du couple au E' le + petit au couple au E' le + grand.

$\Delta E'_0$ est la variation de potentiel standard entre 2 couples redox

Relation de Nertz:

$$\Delta G'_0 = -n F \Delta E'_0 \quad \text{avec } n \text{ le nombre d}'e^- \text{ échangés (en g}^{\text{cal}} = 2) \\ F \text{ la cste de Faraday} = 96500 \text{ C} \\ \Delta E'_0 > 0$$

\rightarrow on sait si la réaction est exergonique ou pas.

exemple: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyt } c \text{ avec } O_2 \\ \text{(chaîne respiratoire)} \end{array} \right.$

$$\Delta G'_0 = -2 F (0,82 - 0,25) = < -25 \rightarrow \text{exergonique}$$

l'énergie est récupérée sous forme d'ATP

2. Enzymes

2.1 Structure

2.1.1 Nature protéique

Toutes les ezy sont de nature protéique, donc formées d'une chaîne d'aa liés par liaisons peptidiques.

Rmq = en fait non, mais cette découverte est trop récente pour qu'on l'étudie

Formes de structures I^{re}, II^{re} et III^{re} : conformation tridimensionnelle conférant aux ezy leur fonctionnalité.

La structure tertiaire forme dans l'ezy des cavités et des sillons, qui forment le **sité actif** à 2 structures (petites, proportionnellement à l'ezy complète)

→ **sité de reconnaissance** (fixation spécifique du substrat sur l'ezy)
→ **sité catalytique** (sité où le substrat va être transformé en produit)

2 types → **holoenzymes** (100% d'aa)
→ **hétéroenzymes** (aa + co-facteurs)
apoenzyme

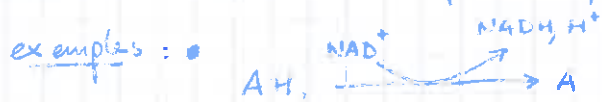
2.1.2 Co-facteurs

Ils sont de natures très variées et sont plus ou moins liés à l'ezy. Ils sont indispensables au fonct^{nt} de l'ezy.

* ions : Mg^{2+} est le plus courant...

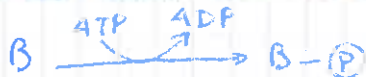
* co-enzymes : 2 types → libres (assurent le fonct^{nt} de leur group^{nt} et ne sont pas fixées de façon permanente à l'ezy)
→ liées (fixées de façon permanente et constante à l'ezy, elle est donc un group^{nt} prostétique)

Alors que l'ezy a le rôle principal de transformer les substrats, le coezy a un rôle d'"aide" : par exemple, il prend en charge un group^{nt}



ici, on a une ezy oxydo-réductase (pour le schéma à coté) et un co-enzyme NAD^+ qui récupère les H^+ et les e^-

• l'ATP est aussi un coezy de l'ezy kinase



Les substrats se fixent par l'établissement de liaisons non covalentes entre les substrats et les aa du site de reconnaissance. Très souvent, ce sont des liaisons hydrogènes.

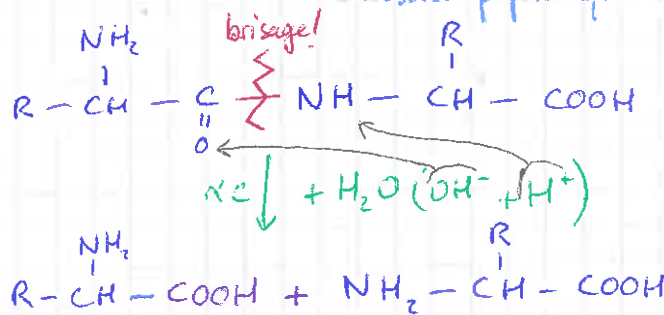
2 modèles de fixation ezy-substrat:

→ clé dans la serrure
→ ajustement induit → le substrat provoque une transformation (chgmt de forme) de l'ezy permettant sa fixation

22 Catalyse enzymatique

Réaction transformant le substrat en produit (au site catalytique, each oui.)

Exemple de l' α -chymotrypsine, ezy digestive de l'estomac qui hydrolyse des protéines par ~~rupture~~ ~~des~~ liaisons peptidiques



dans les schémas
Fig 2-5

Les Pequeux
sont les e⁻

les liaisons covalentes limitées dans le tps se existe bien.

23 Niveaux de régulation

23.1 Contrôle transcriptionnel

23-1

Principale enzyme de la transcription: ADN polymérase.

La transcription est régulée par des séquences activatrices et inhibitrices, en g^{al} en amont du gène.

Ces régions régulatrices régulent la transcription selon les besoins de la ♀ (donc, plus globalement, de l'organisme).

Dans la ♀ des facteurs interagissent avec des zones de régulation:

facteur "pas assez" → zone d'activation → transcription

facteur "trop" * → zone d'inhibition → pas de transcription

Ce type d'ezy, contrôlé à la transcription sont les enzymes inductibles, produites selon les besoins de la ♀.

les facteurs de transcription sont en g^{al} eux-mêmes activés par des messagers extérieurs.

* ou "inutile"

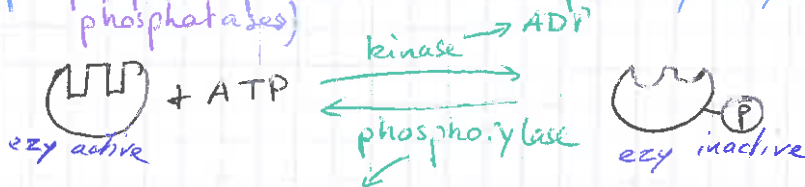
232 Contrôle par modifications covalentes

Régulation cytoplasmique : présence de l'enzyme, sous forme active ou inactive selon la création ou la rupture de liaisons covalentes. (phosphorylation / déphosphorylation : ajout / retrait de phosphate(s))

Ces (dé)phosphorylations ne peuvent se faire que sur les résidus d'aa avec une Pct OH (hydroxyle) donc : sérine, thréonine, tyrosine.

Ces aa subissent une
Pour ces transfo, il faut les **kinases** (ezy phosphorylantes).

Le group⁺ phosphate peut être éliminé par hydrolyse (dont ezy ici phosphatases)

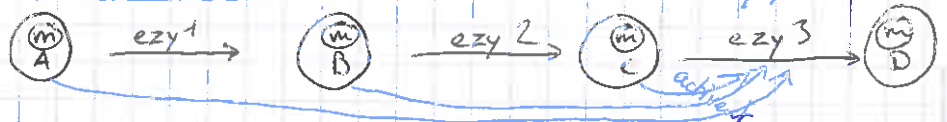


- La **pkA** (protéine kinase A) active l'enzyme par phosphorylation en utilisant de l'ATP (relâche ADP).
La pkA peut elle-même être activée ou inactivée.

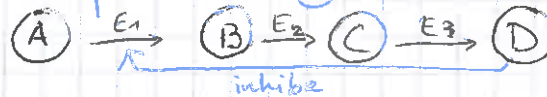
233 Régulation allostérique

Concerna surtout les ezy à structure quaternaire. (soit les oligomères, formés de plusieurs protomères).

2 systèmes → inhibiteurs/activateurs se fixant sur un site allostérique (l'activateur peut-être le substrat lui-même, ou encore une m de la chaîne de transformation de l'enzyme)

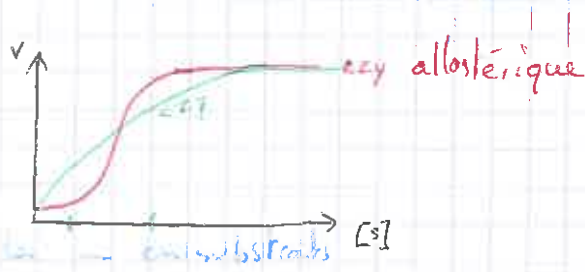


(l'inhibiteur peut être une m de fin de chaîne)



changement de conformation induit, dans une ezy à protomères identiques. La conformation est d'abord peu favorable à la fixation du substrat. Une premier substrat peut tout de même se fixer, entraînant un changement de conformation du protomère suivant, alors d'arrivera très vite à fixer un autre substrat.

Dans ce système, une faible concentration entraîne une accélération de la réaction.



* augmentation de la concentration en substrats [S]

24 La classification des enzymes

241 Nomenclature

3 façons de nommer une ezy

- numéro d'ordre 2712
- nom systématique ATP D-glucose 6-phosphotransférase
- nom commun glucokinase

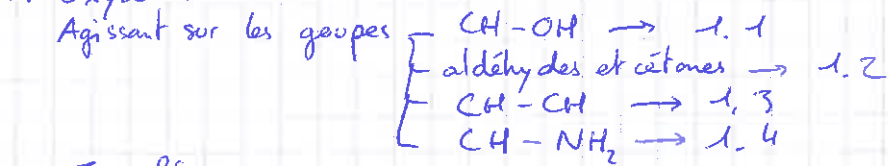
- Le numéro d'ordre est obtenu par l'"Enzyme Nomenclature 1978" *
- Le nom systématique indique la nature du donneur, la nature de l'accepteur et le type de réaction catalysée.
- Le nom commun, simple, consacré par l'usage.

242

* Classification

1 Oxydo-réductases

Agissant sur les groupes



2 Transférases

3 Hydrolases

4 Ligases

5 Isomérases

6 Ligases

Avec le numéro d'ordre EC, le problème c'est que 2 ezy d'espèces différentes à m^{ême} réaction ont le m^{ême} numéro d'ordre, alors qu'il y a des différences.

3 Principaux coenzymes et groupements prosthétiques

Toutes les coenzymes sont des facteurs (indispensables au fact^{nt} de l'ezy, sans pour autant intervenir dans la réacⁿ)

lié par covalence → groupement prosthétique } co-enzymes
lié ... autrement → co-substrat

Les gr^{nt} prosthétiques sont régénérés par l'ezy.
Les co-substrats sont régénérés ailleurs.

Les co-enzymes sont souvent d'origine vitaminique, nous ne pouvons pas les fabriquer dans notre corps.
Si ces co-enzymes ne sont pas apportés → carences.

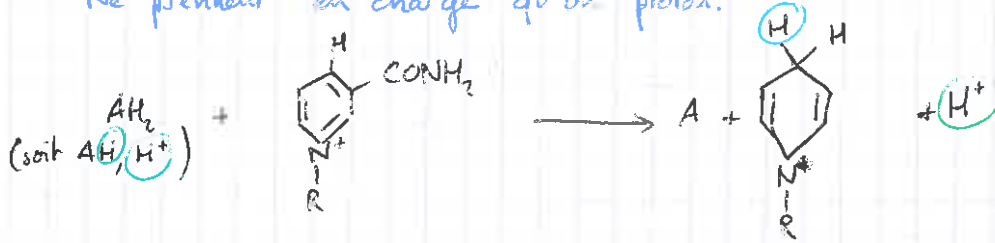
31 Coenzymes d'oxydo-réduction

(Toujours liés aux oxydo-réductases... of course).

Les coenzymes d'oxydo-réduct. prennent en charge les protons ou e⁻ pour la transformation faite par l'ezy.

311 Coenzymes NAD^+ et NADP^+

Nicotinamide Adénine Dinucléotide (Phosphate)
Ne prennent en charge qu'un proton.



Le NADP^+ se retrouve bip chez les végétaux et animaux (voie des pentoses phosphates).

312 FMN et FAD

Flavine Mono-Nucléotide
Flavine Adénine Dinucléotide
Prendent en charge 2 protons

$\text{FMN} =$ base azotée (Flavine) + sucre (Ribitol)
 $\text{FAD} = \text{FMN} +$ (Adénine) + (Ribose)

Rmq: • FMN, dans le foie, rôle important dans la détoxification
• FAD, dans le cycle de Krebs, oxyde les acides gras

313 Ubiquinone et Plastoquinone

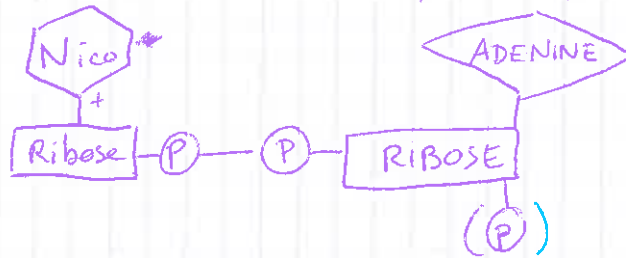
Ubiquinone = coenzyme Q = CoQ
Se retrouve dans la chaîne respiratoire.

314 Hèmes

Ne prend en charge qu'un e^- , lié surtout au cytochrome dans la chaîne resp.

Consigne : savoir les schémas de NAD^+ , NADP^+ , FMN et FAD.

ex NAD(P)^+



32 Coenzymes de transfert de groupements

321 Biotine

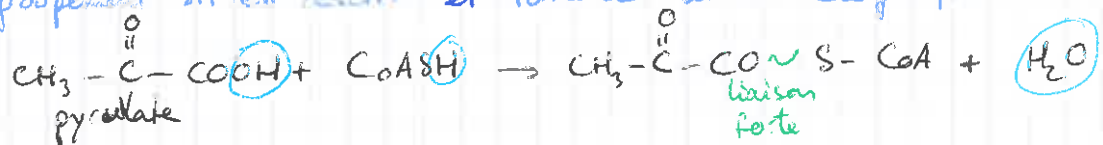
Assure le transfert de CO_2 .

Elle est associée à des décarboxylases
ou associée à des carboxylases.

322 Coenzyme A

CoA ou CoASH

Le groupement SH est réactif et forme des liaisons énergétiques



323 Autres

PPT → transfert de groupements dicarboxyles

PP → groupement prosthétique → transfert de groupements $\alpha\text{-NH}_2$ des acides
(déaminases et transaminases) vers un α cétonique

THF → co-substrat → transfert de groupements monocarboxyles

B_{12} → groupement coenzyme vraie

Cours de biochimie

1^{ère} Année

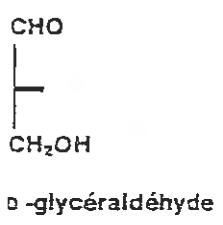
Chapitre III

GLUCIDES : Structure

N. LAURENT

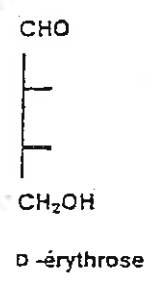
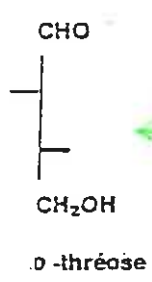
se

Triose



Lozes

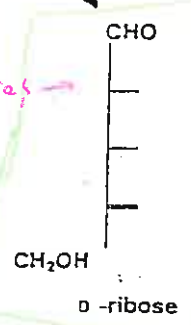
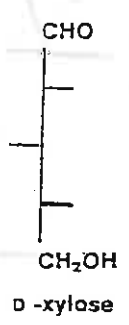
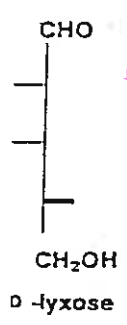
Tetrose



Handwritten note: "dans un en fait là ils sont tous diastéréoisomères (nem différents)" with arrows pointing to the tetrose structures.

pentose

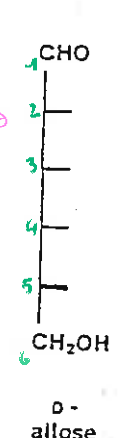
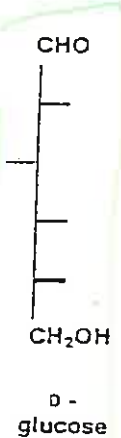
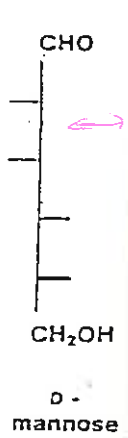
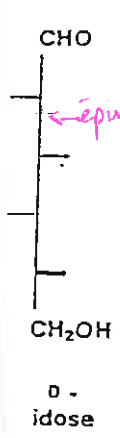
oses



Handwritten note: "épipimères" with arrows pointing to the arabinose and ribose structures.

hexoses

oses



Handwritten note: "épipimères" with arrows pointing to the idose and gulose structures.

Handwritten note: "épipimères" with arrows pointing to the mannose and glucose structures.

Handwritten note: "épipimères" with arrows pointing to the altrose and allose structures.

Fig 3-1. La série des D-aldoses

Fig 3-2. Série des D-cétoses

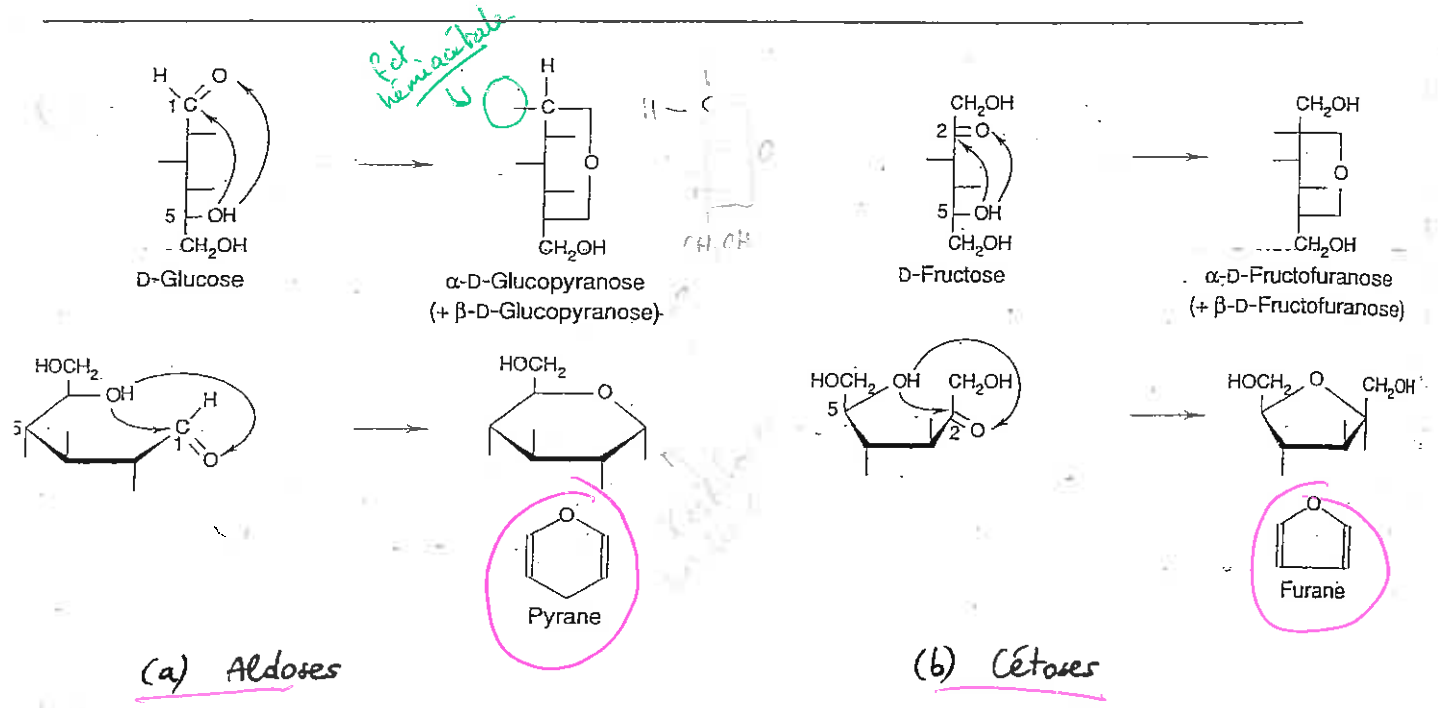
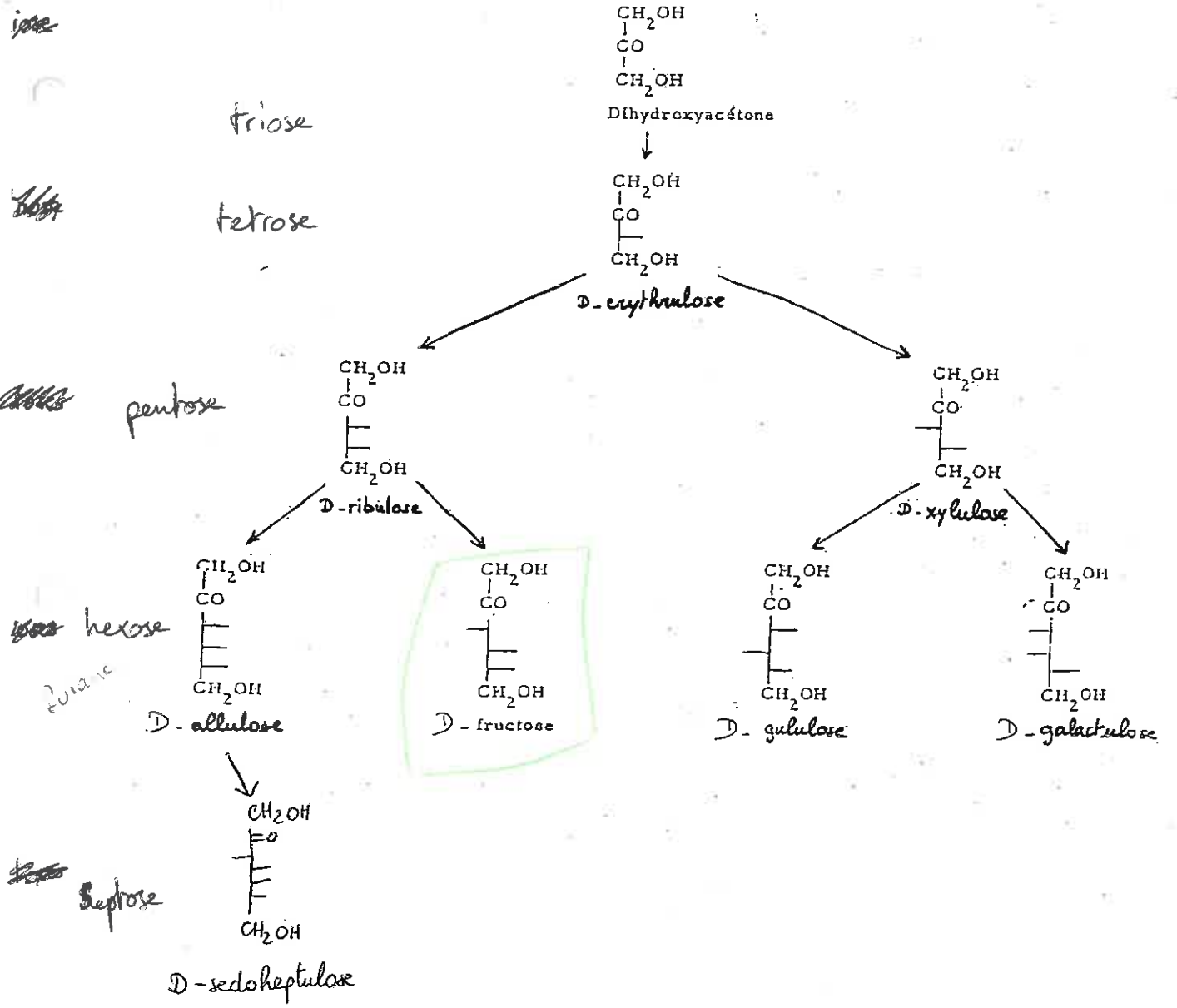
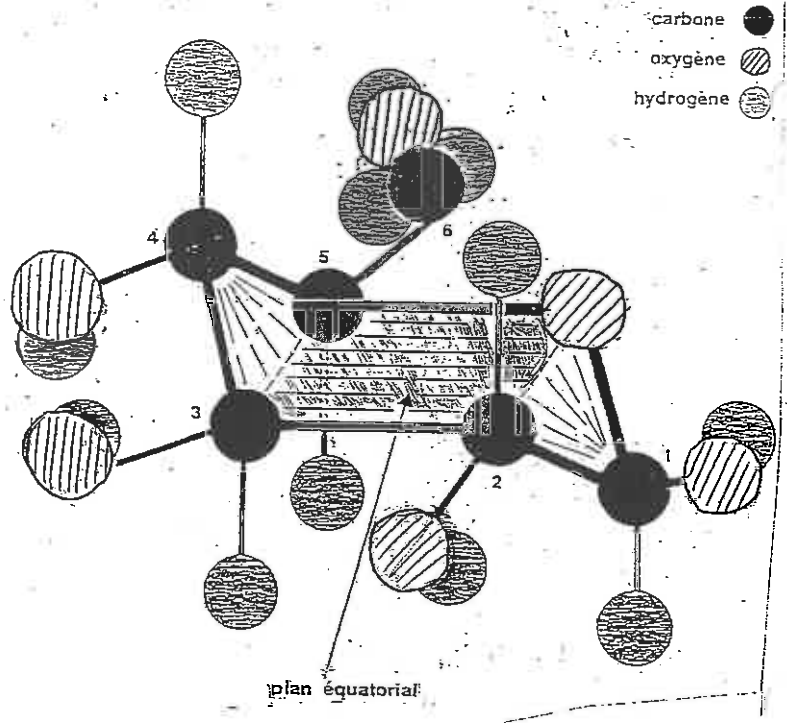


Fig 3-3. Cyclisation des hexoses

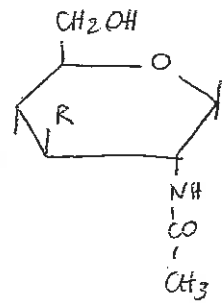
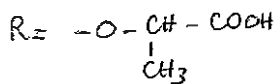
Fig 3-4. Configuration spatiale
du β -D-glucopyranose



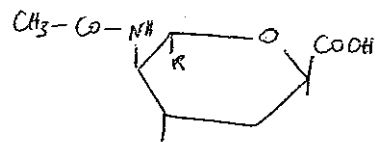
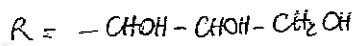
3-5. Quelques dérivés d'hexoses

a) N-acétylés.

MurNAc (= acide N-acétylmuramique)

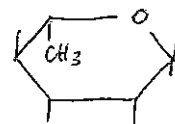


NeuNAc (= acide N-acétylneuraminique)
(série L)



désoxy

Rhamnose (= 6-désoxy-L-Tan)



Fucose (= 6-désoxy-L-Gal)

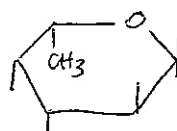
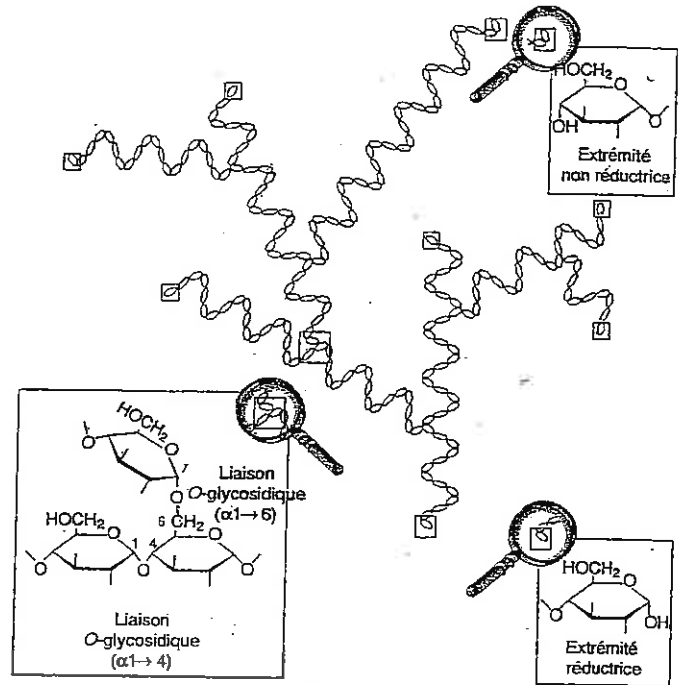


Figure 3-6 : Principaux disaccharides

	structure	origine
maltose	Glc-(α 1-4)-Glc	dégradation de l'amidon et du glycogène
lactose	Gal-(β 1-4)-Glc	lait
saccharose	Glc-(α 1-2)- β Fru	sève
cellobiose	Glc-(β 1-4)-Glc	dégradation de la cellulose
tréhalose	Glc-(α 1-1)- β Glc	Levures, Champignons, Insectes

Fig 3-7. Le glycogène

(a) Allure générale



(b) Détail des liaisons

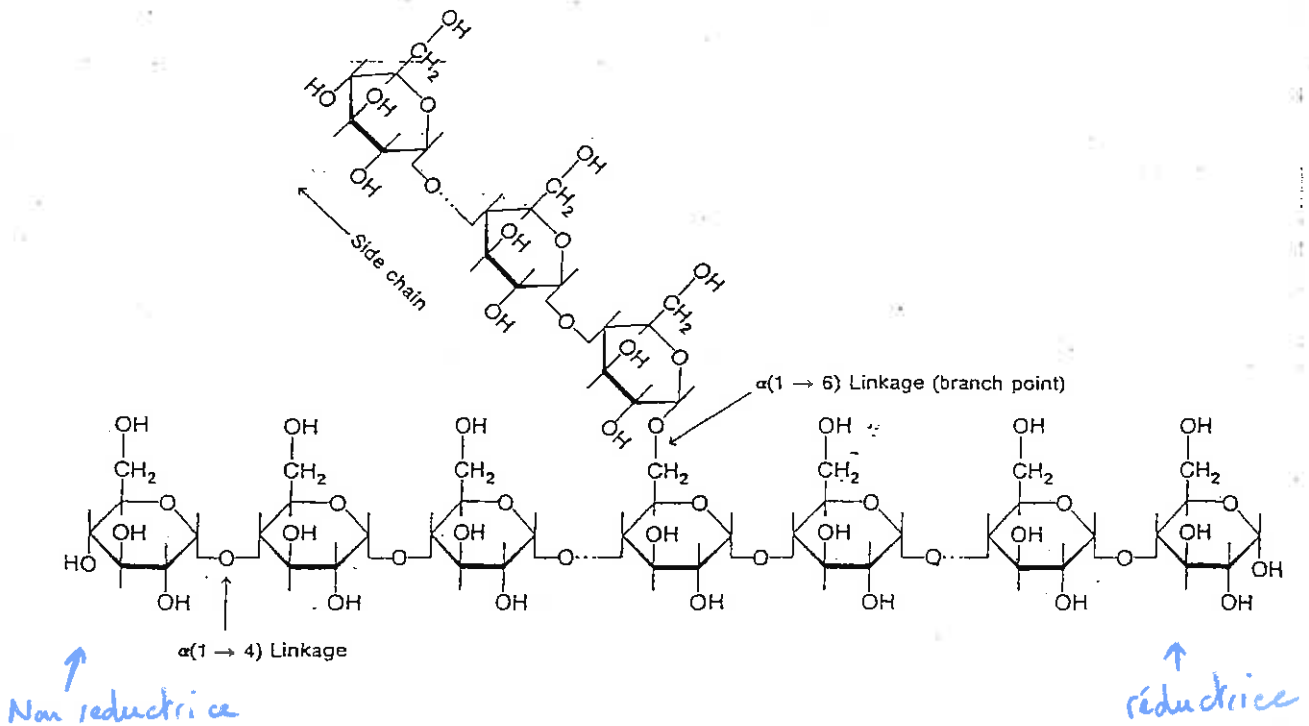
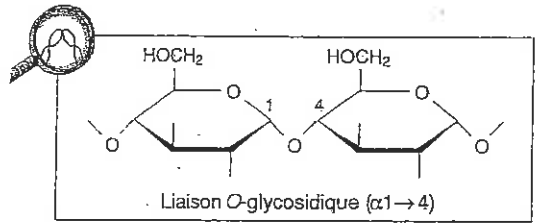


Fig 3-8. Structure de l'amylose

a) Détail de la liaison



b) Organisation hélicoïdale des monomères

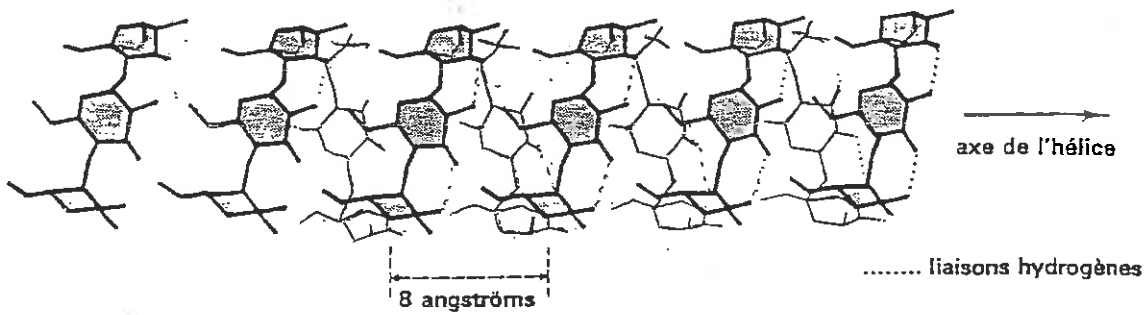
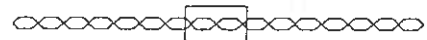
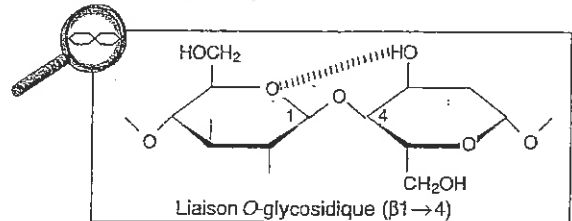


Fig 3-9. Structure de la cellulose

a) Détail de la liaison



b) Organisation parallèle des polymères dans une microfibrille

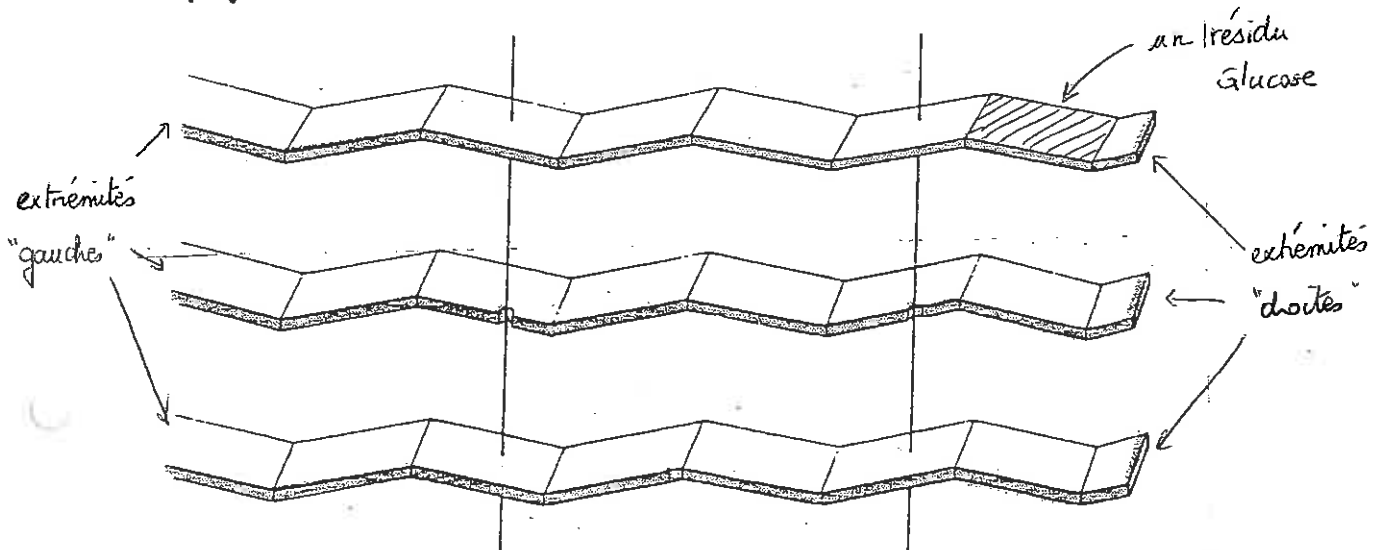


Fig 3-10. Structure de la chitine.

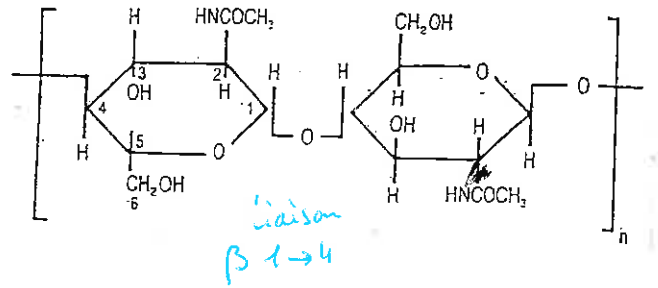
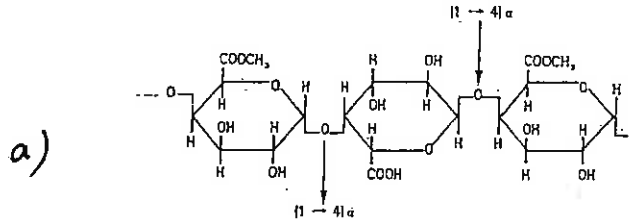


Fig 3-11. Deux exemples de pectines.



b)

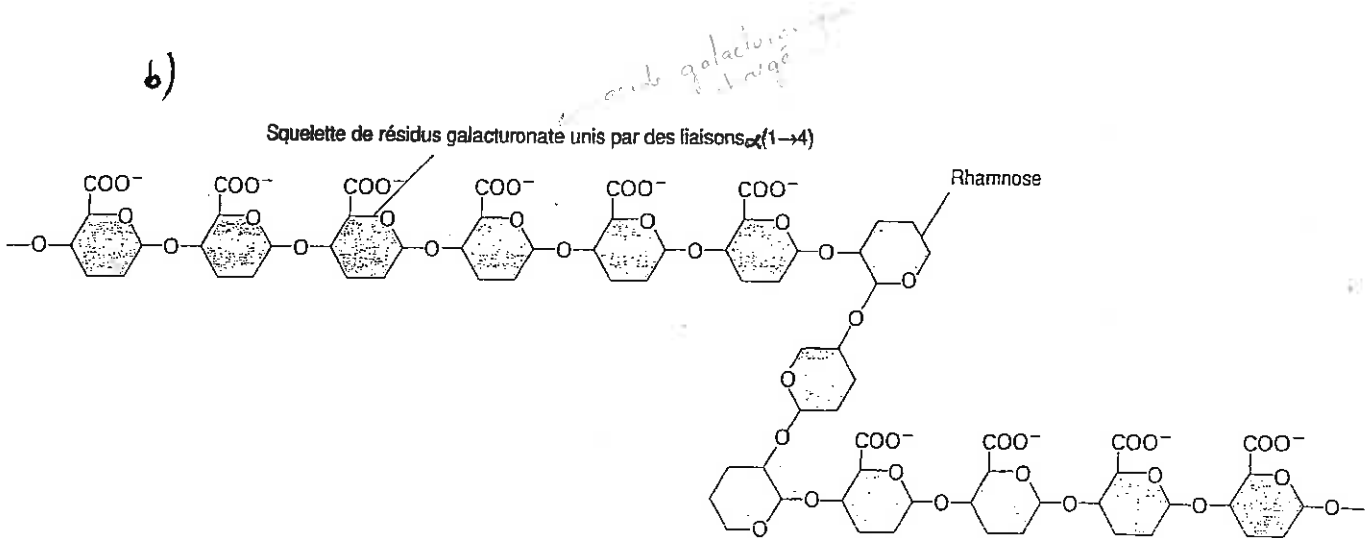


Fig 3-12. Structure de l'hemicellulose

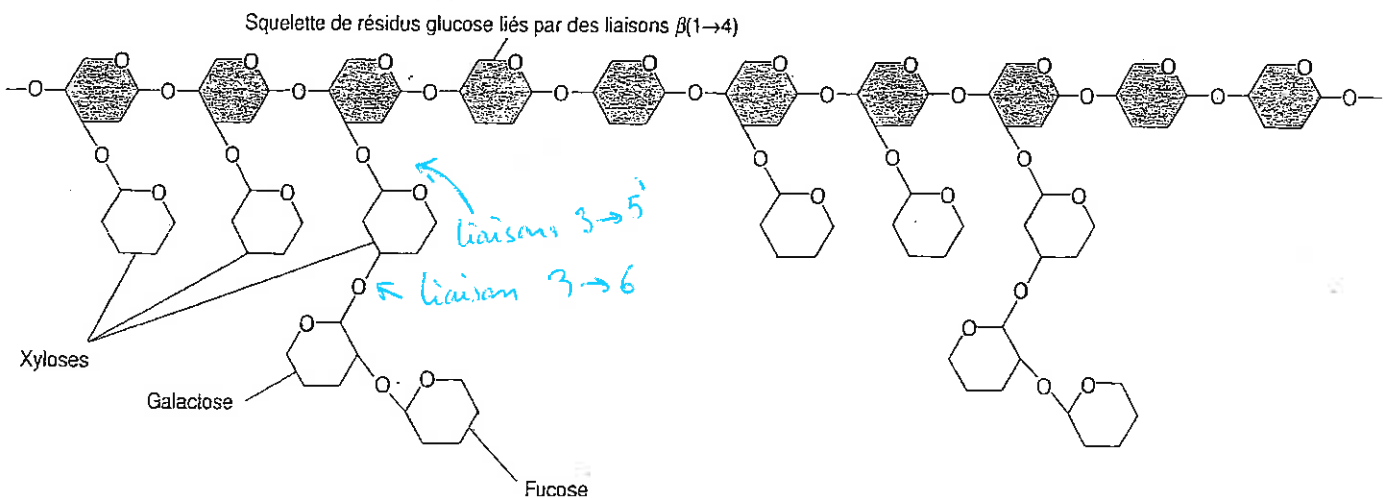
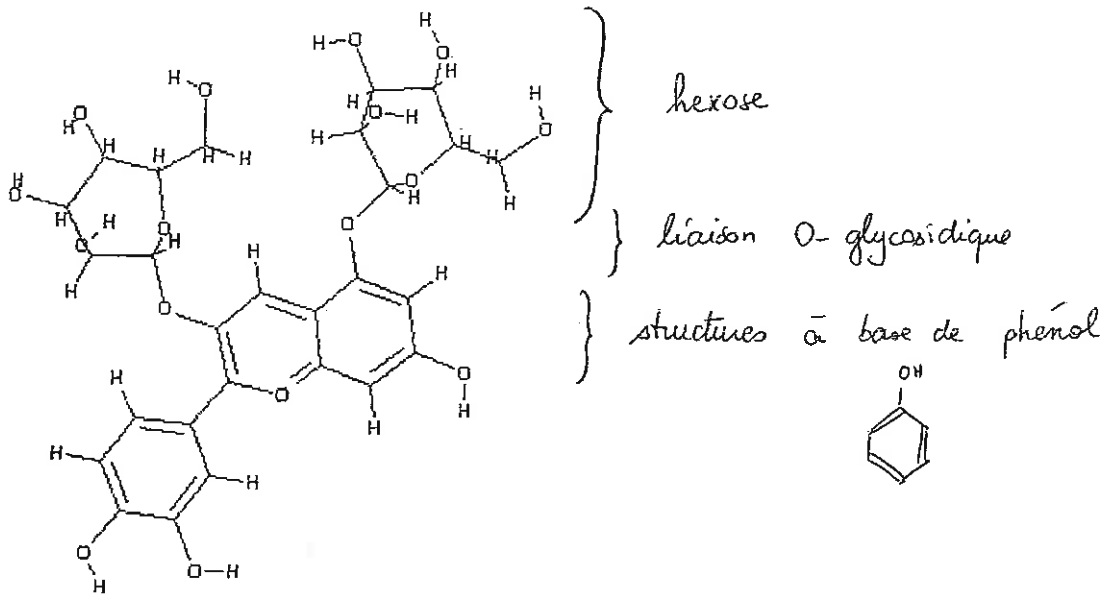


Fig 3-13 Deux exemples d'heteropolysaccharides simples.

a) Un pigment anthocyanique : la cyanidine diglucosique



b) La digitonine

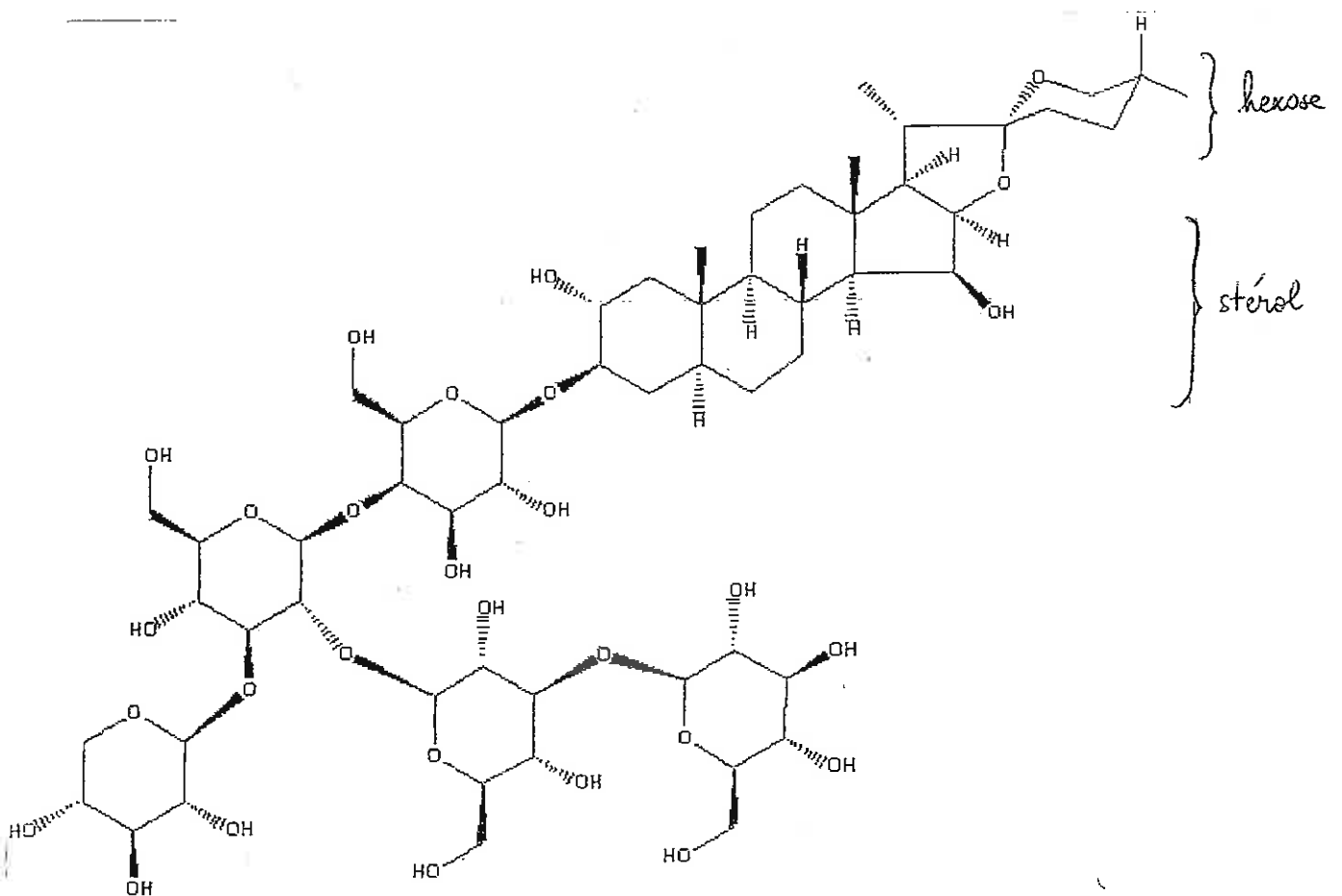
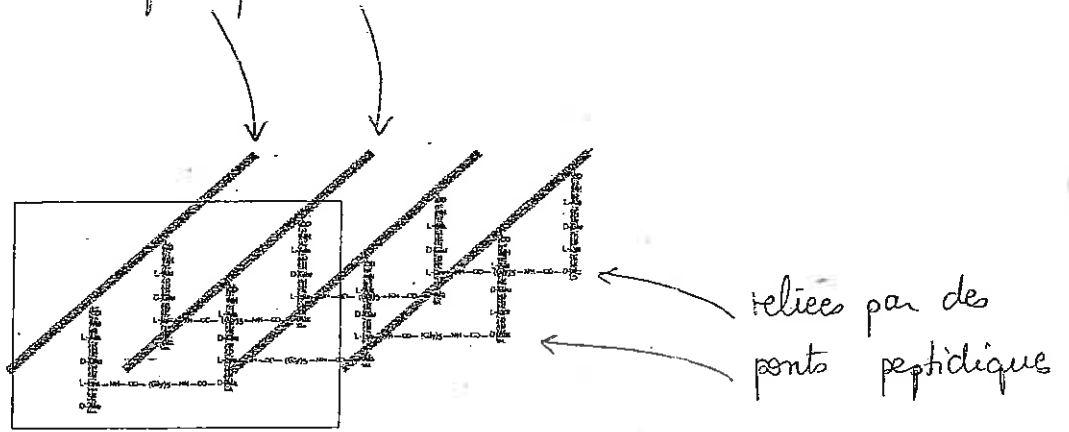


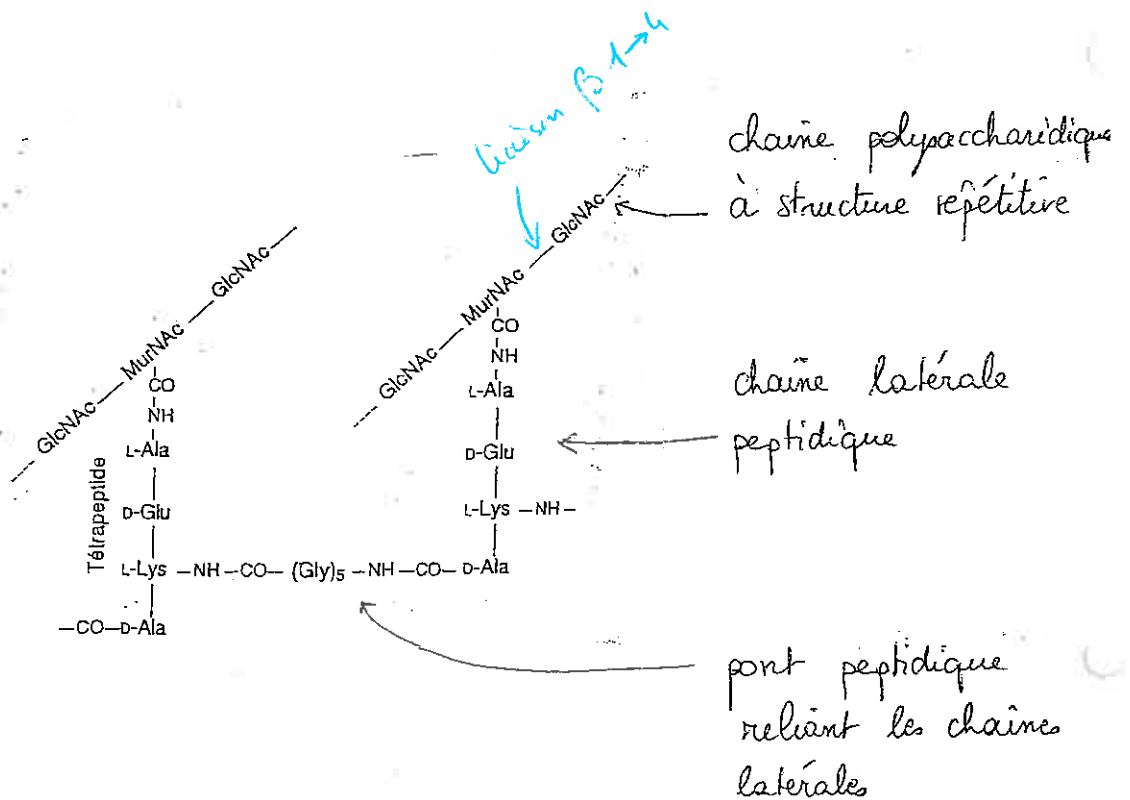
Fig 3-14. Structure de la muréine, peptidoglycane majeure de la paroi des cellules bactériennes

(a) Vue générale

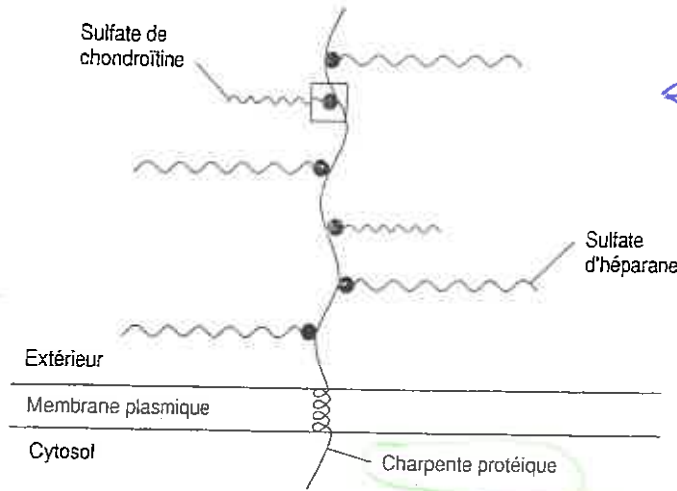
chaînes polysaccharidiques parallèles



(b) Détail de la structure

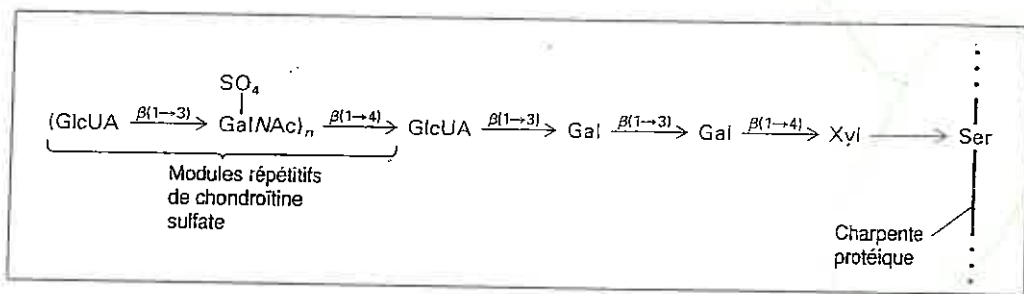


a)



← ça c'est dans les
d'hépatites de
souris

b)



Gal = galactose
Gal/NAC = N-acétylgalactosamine

GlcUA = glucuronate
Xyl = xylose

et réticulum
endo plasmique

Modèle d'un protéoglycane de la surface d'une cellule épithéliale mammaire de souris. (a) La chapente protéique (PM: 56.000) traverse la membrane plasmique. A son long domaine extracellulaire sont greffées 4 chaînes d'héparane sulfate composées d'environ 10 modules disaccharidiques et 2 chaînes de chondroïtine sulfate comportant près de 70 modules disaccharidiques. (b) Liaison du chondroïtine sulfate à la chapente protéique. Trois glucides caractéristiques unissent la chaîne de chondroïtine sulfate à un résidu sérine. La synthèse du polysaccharide

commence, probablement au niveau de l'appareil de Golgi, par le transfert d'un résidu xylose à la sérine ; il est suivi de l'addition chacun à leur tour, d'un résidu galactose, d'un résidu N-acétylgalactosamine et d'un résidu glucuronate. Les sucres déjà incorporés acquièrent aussi leurs groupes sulfate au niveau du Golgi. *Partie (a) d'après A. Rapraeger, M. Jalkanen & M. Bernfield 1987, in F. N. Wight & R. P. Mecham, eds, Biology of Proteoglycans Academic, p. 137.*

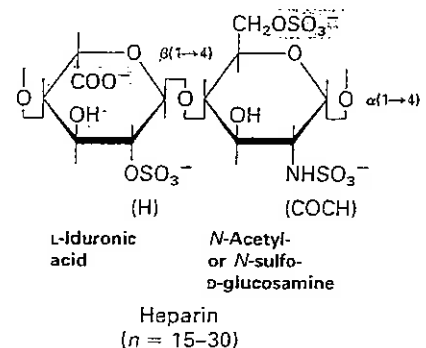
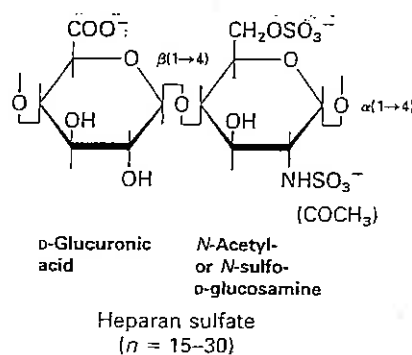
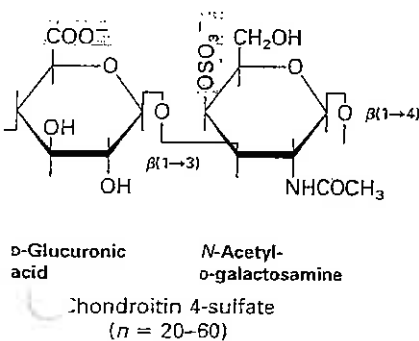
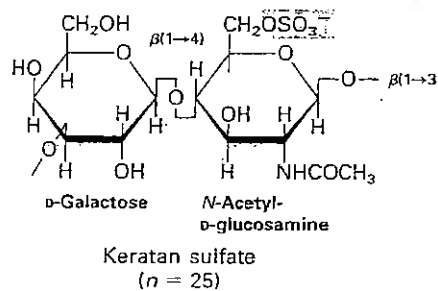
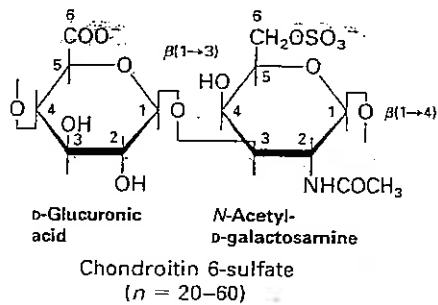
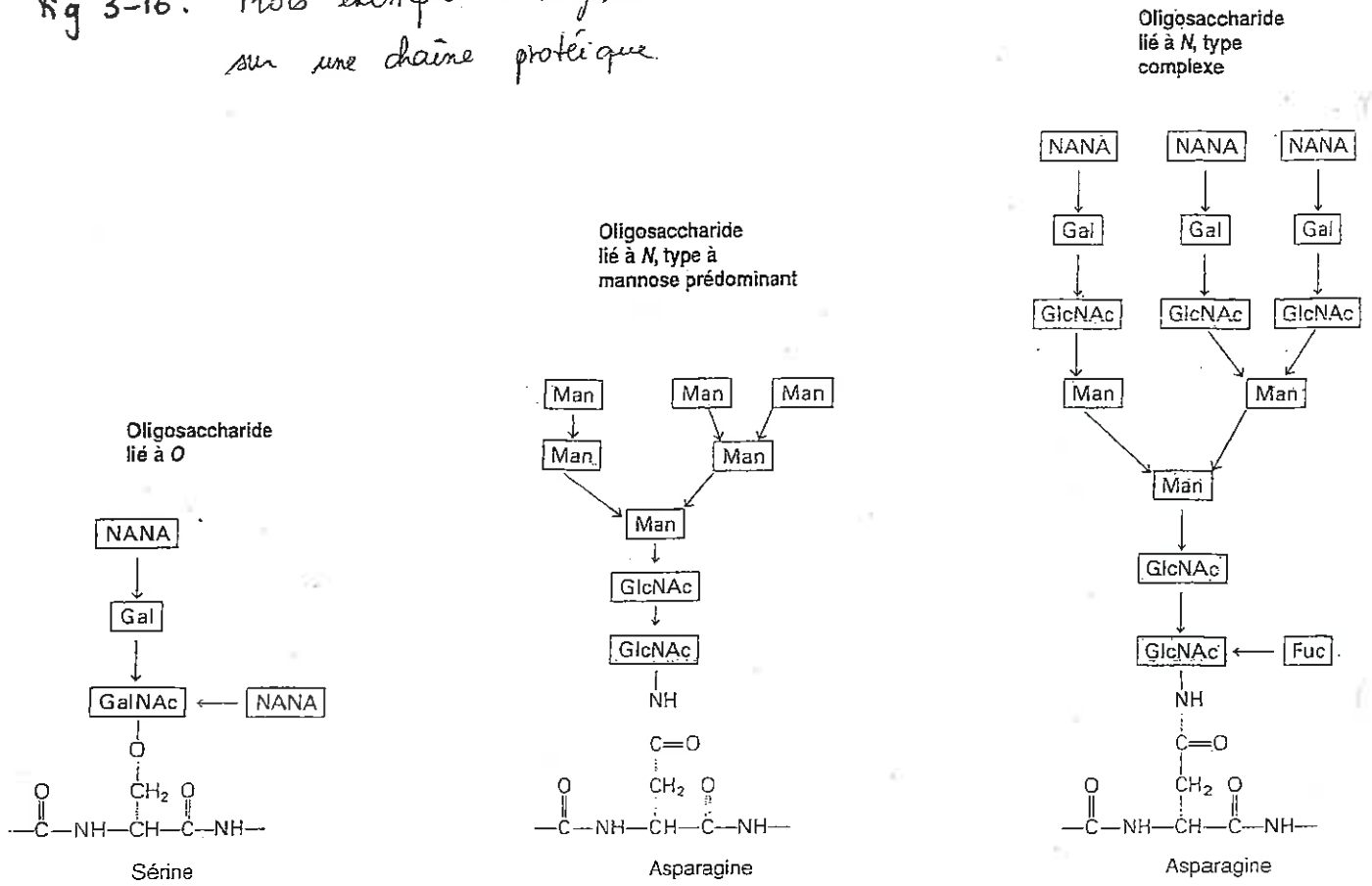


Fig 3-16. Trois exemples d'oligosaccharide sur une chaîne protéique.



NANA = N-acétylneuramate (sialate) = NeuNAc

Gal = Galactose

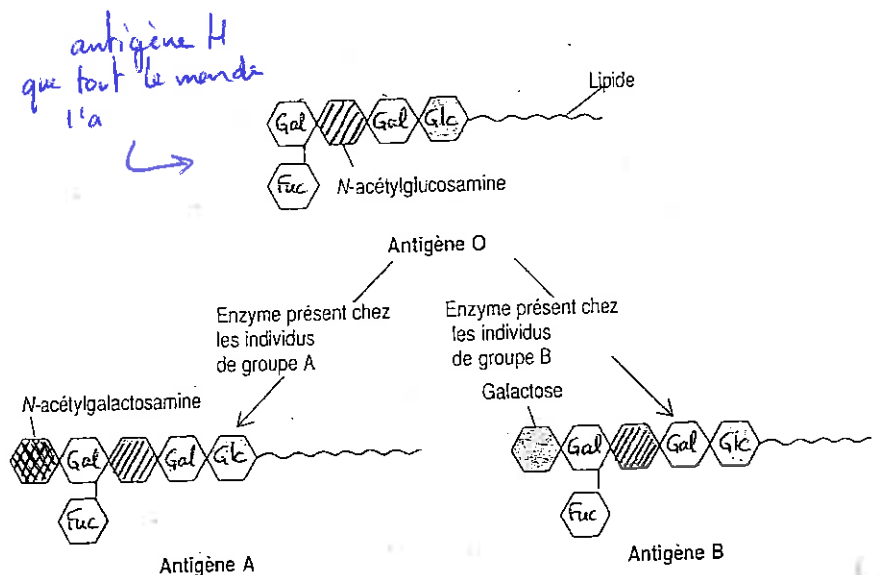
GlcNAc = N-acétylglucosamine

GalNAc = N-acétylgalactosamine

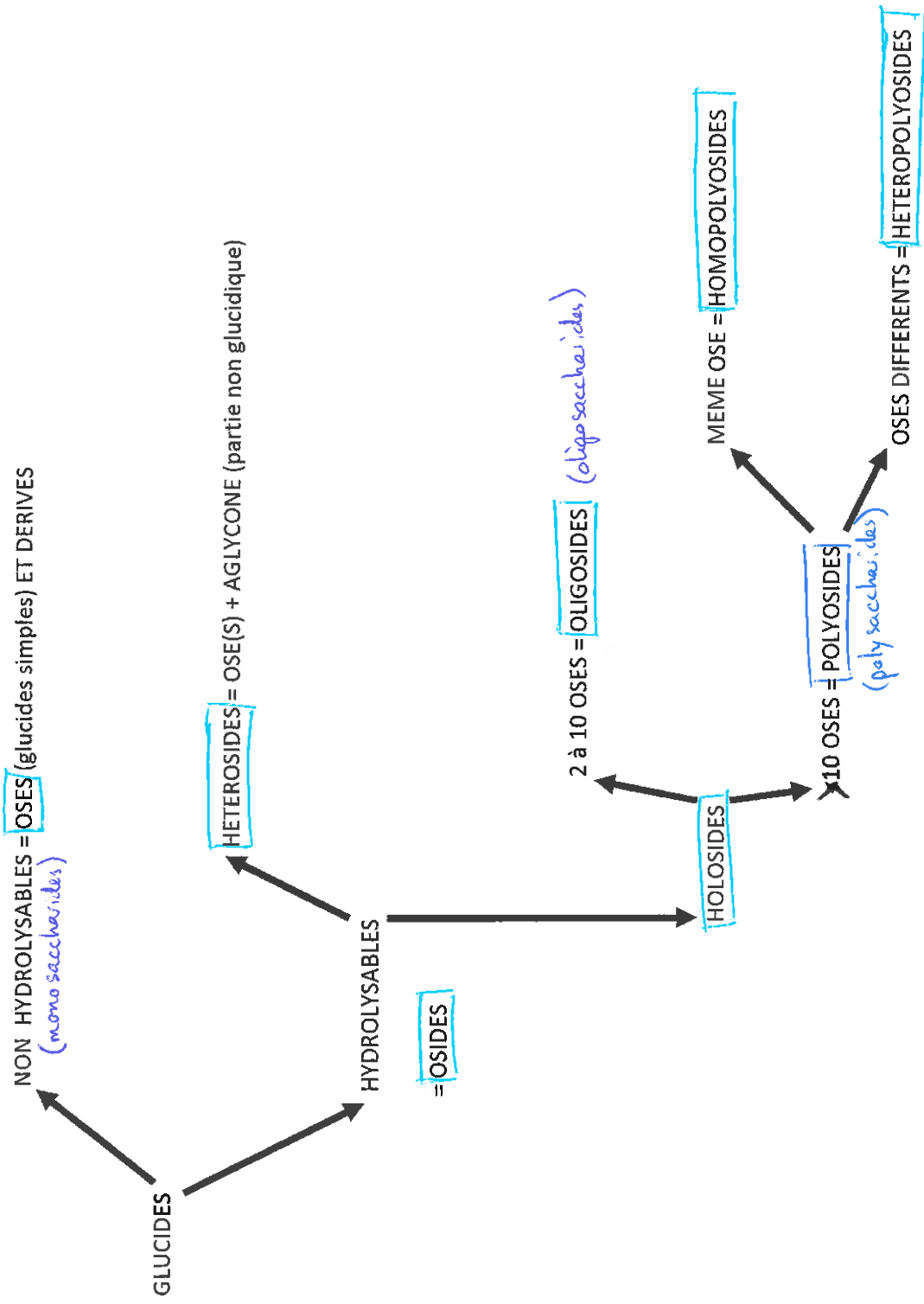
Man = Mannose

Fuc = Fucose

Fig 3-17. Structure des différents glycolipides responsables des groupes sanguins ABO



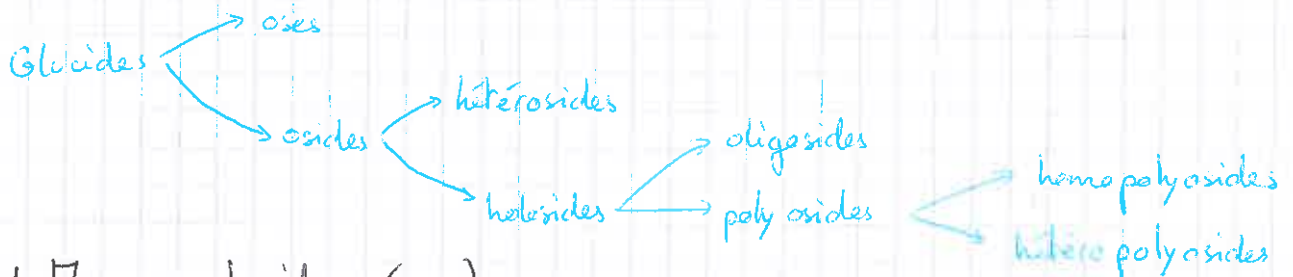
Document 1 : la classification des glucides



CHAPITRE 3: GLUCIDES

Les glucides sont un groupe biochimique varié dans lequel on retrouve principalement C, H et O, mais aussi N, P, S... éventuellement.
 Les glucides ont des rôles importants, fonctionnels (énergétique, antigénique*...) et structuraux (végétaux notamment, dont la paroi est constituée de glucides...) dans les tissus conjonctif de l'homme...*)

glucide: polyhydroxycétone ou polyhydroxyaldéide, ainsi que tous les dérivés de ces (m), et tous les polymères de ces (m)
 → squelette carboné avec fonctions hydroxyles (OH) avec une Fct cétone ou aldéide (≈ 3 à 6 C en g^{al})



1 Monosaccharides (oses)

1.1 Structure

1.1.1 Généralités

Ils sont des polyhydroxycétone ou polyhydroxyaldéides caractérisés par :
 - la longueur de la chaîne carbonée (en g^{al} 3 à 6 C)
 - la présence de Fct aldéide ou cétone
 (les autres carbones sont occupés par des alcools (OH))

La numérotation des C débute au C le plus oxydé (portant la Fct cétone ou aldéide)
 ainsi, chez les aldoses, le C portant l'aldéide est n°1
 chez les cétoses, le C portant la cétone est n°2

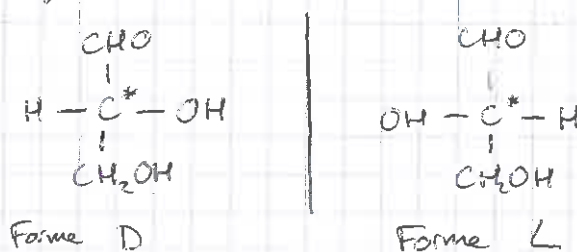
Dans les monosaccharose, avec des Fct alcool secondaires, on aura des C* donc des isomères (dont des isomères optiques permettant de distinguer des D et L)

→ Le seul ose à ne pas avoir de C* est le dihydroxyacétone

La série d'un ose est déterminée par la Fct OH portée soit

- en bas à gauche → série L
- en bas à droite → série D

ex : le glycéraldéide (qui est un triose)



* en poids sec, les glucides sont ≈ 5% du poids des animaux, ≈ 10% du poids des végétaux

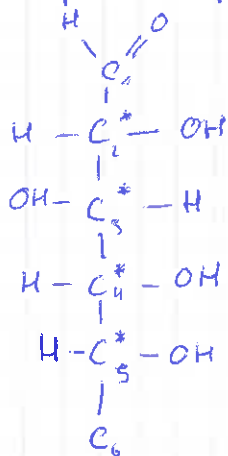
Connaître les isomères : $= 2^n$ avec n le nombre de C^*

exemple : un aldohexose (6C) possède $2^4 = 16$ isomères (dont 8 D et 8 L correspondants)

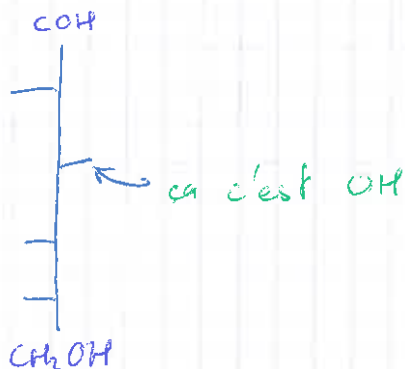
112 Représentation de Fisher

semi-développé, linéaire

On fait passer le plan de ... par le(s) C^*



D. glucose



L. glucose



D. Fructose

Les épimères sont des diastères ne différant que par la position d'une fonction alcool secondaire (sauf celle qui détermine D et L)

113 Représentation cyclique de Haworth

Les oses possèdent certaines caractéristiques des fonctions cétones et aldéhydes, mais pas toutes ! Donc, ces fonctions sont modifiées \rightarrow elles sont en fait sous forme d'hémiacétales.

La fonction a réagit avec une fonction alcool, ce qui produit une **hémiacétalisation interne**. L'ose devient alors cyclique (cyclisation !)

\rightarrow représentation de Haworth

2 types de cycles \rightarrow pyrane

\rightarrow furane



\rightarrow Formation de pont oxydrique

La forme pyrane s'établit \rightarrow chez les aldoses entre C_1 et C_5
 \rightarrow chez les cétones entre C_2 et C_6

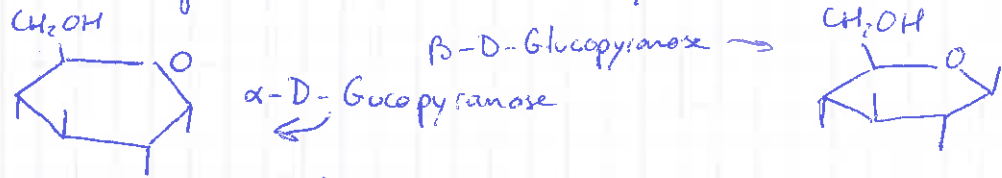
La forme furane \rightarrow chez les aldoses entre C_4 et C_5
 \rightarrow chez les cétones entre C_2 et C_3

Par écriture la forme Haworth à partir de Fisher, on peut passer par Tollens

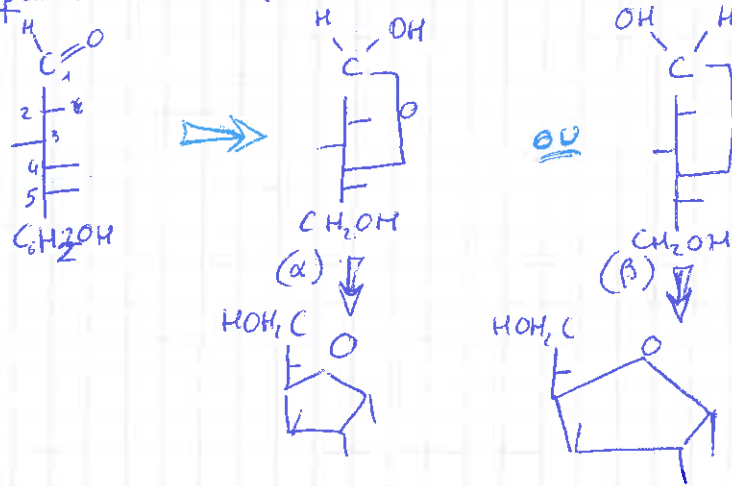
(exemple au photocopié) \rightarrow apparition d'un C^* DONC d'un isomère
 on parle spécifiquement d'anomérisation

$\alpha \rightarrow$ fonction acétale du même côté que la OH définissant D ou L
 $\beta \rightarrow$ fonction acétale de l'autre côté que la OH

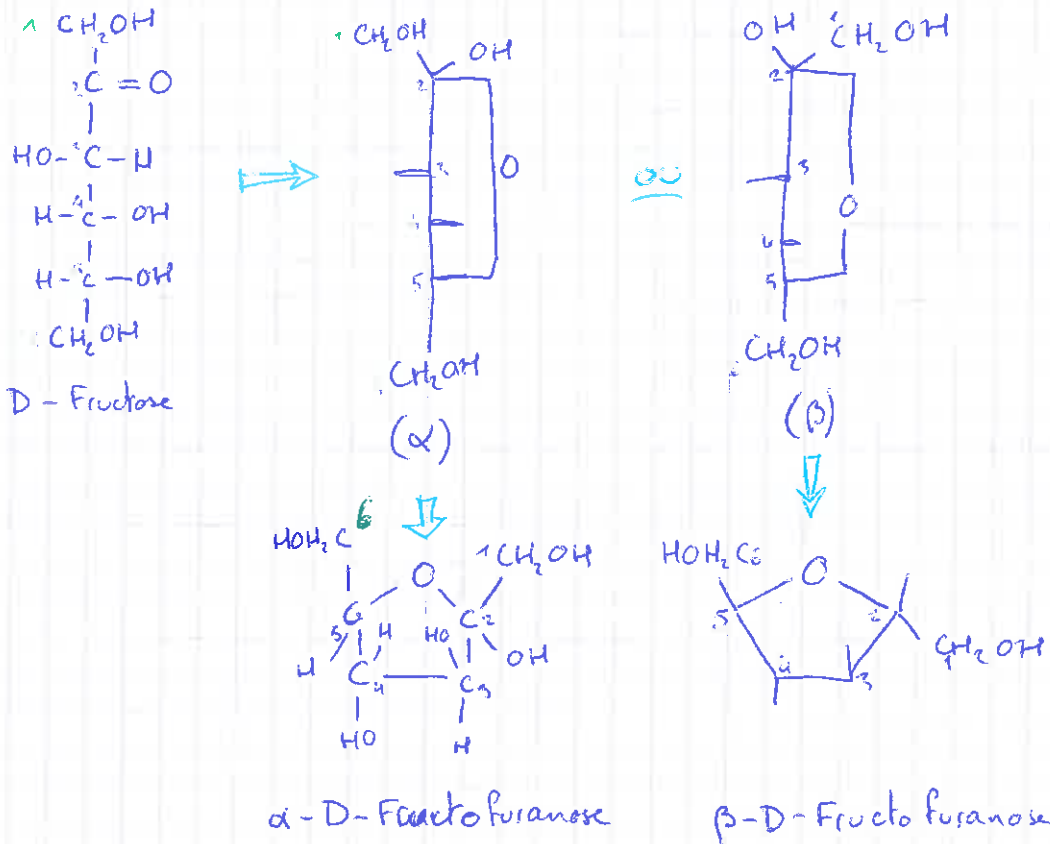
Numérotation à partir du O
 Placement du carbone surnuméraire à l'extérieur du cycle
 les OH à droite seront "en bas" du cycle (les H sont à l'opposé)
 les OH à gauche seront "en haut" du cycle



exemple de Purane (aldose)

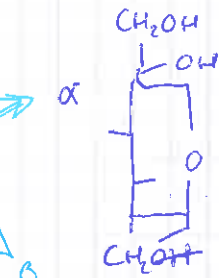
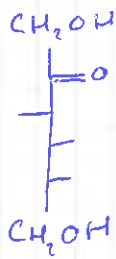


exemple de Purane (cétose)

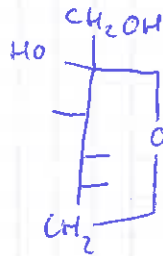


D → groupe dernier C en haut
 L → en bas

exemple de pyranose



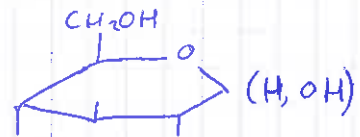
α -D-fructopyranose



β -D-fructopyranose

NB: si on nous demande d'écrire sans précision de l'anomère.
exemple = D-Glucopyranose

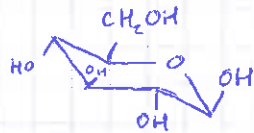
on note



Une fonction hémiacétalique peut être dite pseudo-aldéhyde ou pseudo-cétonique

114 Structure spatiale réelle des oses

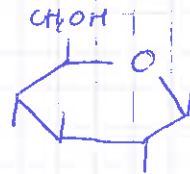
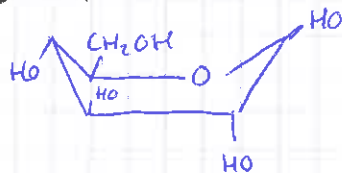
* Configuration chaise



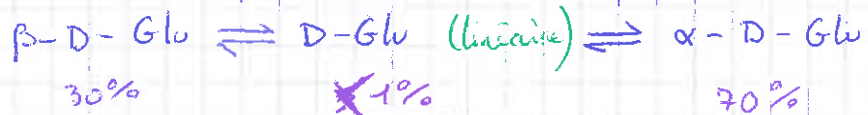
β -D-Glucopyranose

(Fig 3-9)

* Configuration bateau



Si on met en solution du D-Glu, il va s'établir un équilibre entre ses trois formes:

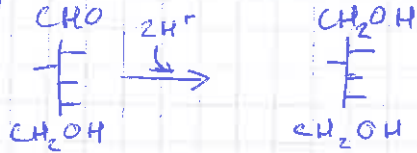


Cette répartition varie selon les oses, mais la forme linéaire est toujours < 1%

124 Propriétés

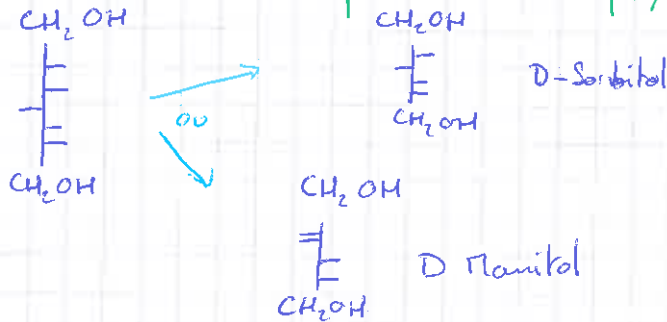
121 Propriétés du carbonyle (pseudo-aldéhyde ou pseudo cétonique)

① la fct carbonyle peut être réduite en alcool
 exemple du glucose aldose devient polyalcool



et pat! ça fait du D-Glucitol! (dit aussi D-Sorbitol)

exemple du fructose 1.ose peut devenir 2 polyalcools épipères

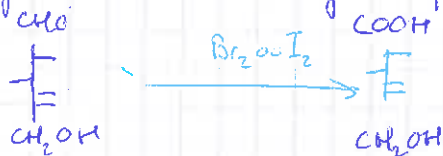


② Réductrices (de métal) de composé organique
 exemple le cuivre est réduit par les oses un précipité rouge d'oxyde de cuivre (Cu₂O)
 exemple 2 = le 3,5 DNS, @ organique peut être dosé par les oses

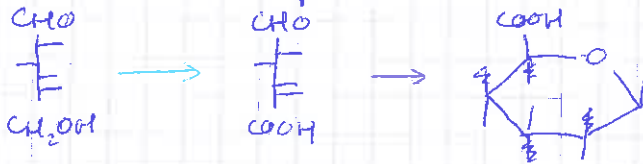
Δ les oses peuvent être oxydés de 3 façons

↳ oxydation* sur C₁ avec dibrome ou diiode → acide aldéonique

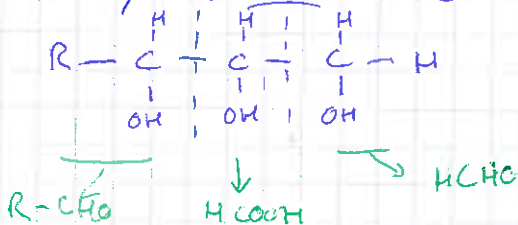
ex: glucose → acide gluconique



↳ oxydation d'un C₆ (protéger le C₁) → acide uranique

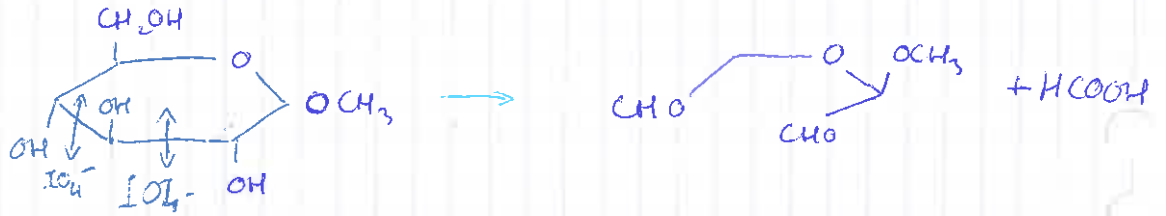


↳ Si il y a au moins 3 alcools secondaires qui se suivent, → HIO₄



* d'un aldose

Illustration

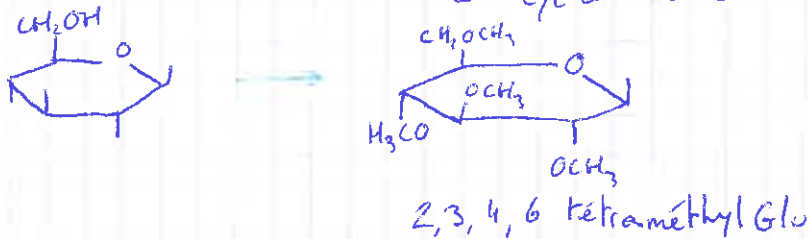


122 Lives auf Fettsäuren

↳ esterification (action acids):
- acides minéraux ($H_3PO_4 \rightarrow$ esters phosphoriques)
- acides organiques (\rightarrow esters organiques (glycolipides))

↳ esterification (action alcohols) = alkylation (MetOH entraîne la méthylation qui peut permettre de déterminer le cycle d'un ose)

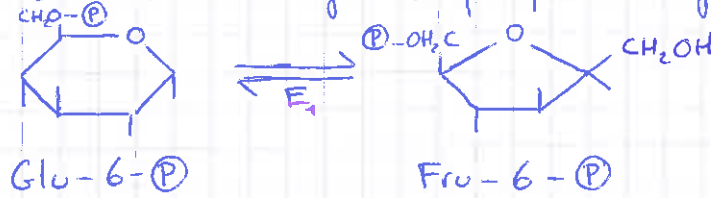
Illustration:



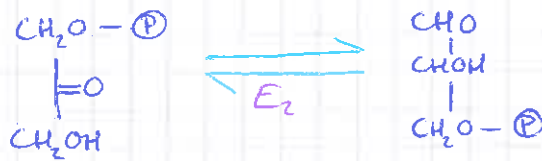
13 Principales réactions des monosaccharides dans les cf
131 Liées aux isoméries

Dans la cellule, il y a des isomérisations des oses.

exemple : isomérisation du glucose 6 phosphate en fructose 6 phosphate (réversible)



L'enzyme E_1 est une phosphohexose isomérase



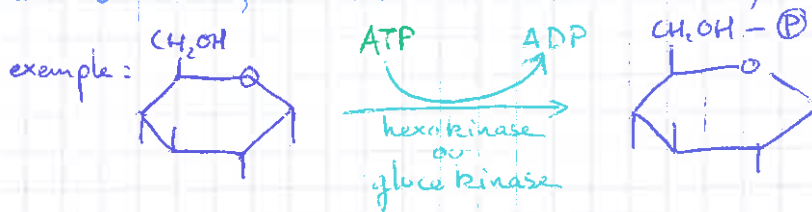
L'enzyme E_2 est une triose phosphate isomérase.

132 Liées aux anomères

Les mutarotases permettent de passer d'un anomère à un autre ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)

133 Liées au dernier carbone

Dans la cellule, au niveau du dernier carbone, on a surtout des phosphorylations



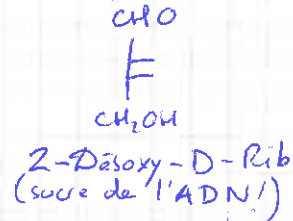
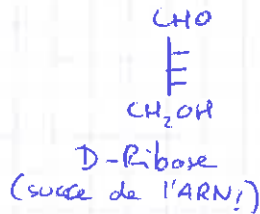
134 Liées aux groupements -OH

14 Principaux monosaccharides et leurs dérivés

2 principaux dérivés: $\left\{ \begin{array}{l} \text{N-acétylés: oses acétylés par l'azote} \\ \text{désoxyoses (désoses): élimination d'un fct OH} \end{array} \right.$

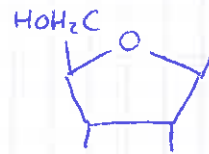
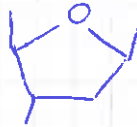
14.1 Pentoses et dérivés

Le dérivé le plus courant des **D-Ribose** est le **2-Désoxy-D-Ribose**



Le ribose est surtout sous forme furane β :

β -D-2-Désoxyribofuranose
(ADN)



β -D-Ribofuranose
(ARN)

14.2 Hexoses et dérivés

D-glucose, D-galactose, D-fructose, D-mannose sont les 4 principaux hexoses.

Il y a aussi le L-Arabinose (dans la cerise)

2 Les disaccharides

Dits aussi diholosides du groupe des oligosaccharides (ou oligosides)
Contenant 2 à 10 oses condensés.

Les oses peuvent se condenser par **liaison O-sidique** (oses liés par un O)
ose 1 - O - ose 2

L'ose 1 engage une -OH hémicétalique

L'ose 2 engage une -OH hémicétalique ou bien un -OH alcoolique

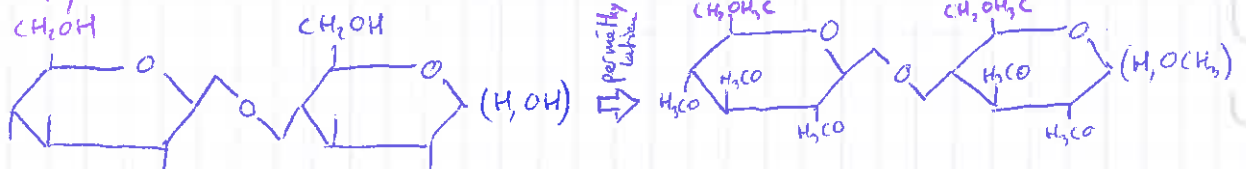


ANALYSE d'un oligosaccharide

1-Hydrolyse totale \rightarrow détermination des oses

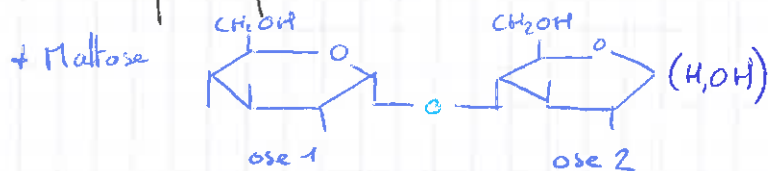
Il faut couper la **liaison O-sidique** et identifier les oses isolés

2-Perméthylation des alcools libres \rightarrow détermination des modes de liaisons



3 - Hydrolyse enzymatique → détermination de la configuration

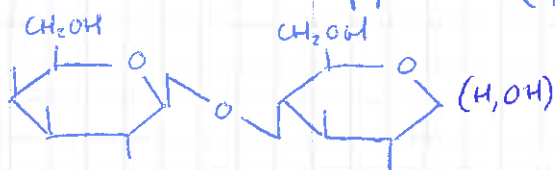
2.1 Les principaux dissaccharides



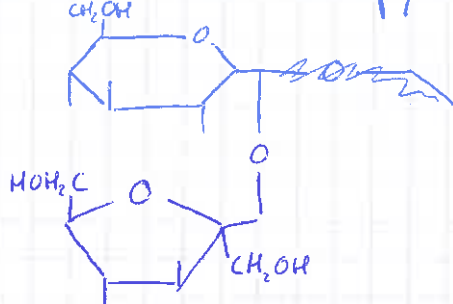
L'ose 1 est un α -D-Glucopyranose
 L'ose 2 est un D-Glucopyranose

ensembles, ils forment
 D-Glucopyranose (α -1→4)
 D-Glucopyranose

+ Le lactose : D-Galactopyranose (β 1→4) D-Glucopyranose



+ Saccharose : D-Glucopyranose (α 1→ β 2) D-Fructofuranose



+ Cellobiose

+ Tréhalose

2.2 Principales propriétés et réactions des dissaccharides

* Réductrice →

Les oligosac. réducteurs possèdent au moins une fct réductrice de libre
 (→ fct hémiacétalique)

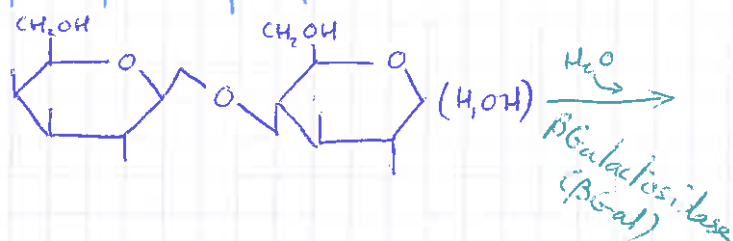
Les oligosac. non-réducteurs n'ont pas de fct réductrice (hémiacétalique)

exemple : le saccharose engage les liaisons des fct réductrices pour lier les glucoses. Il n'est donc pas réducteur.

* Hydrolyse



→ enzymatique, spécifique car elle reconnaît la config. anomérique.



sucre inverti = saccharose hydrolysé par invertase en glucose + fructose

3 Les polysaccharides

Formé de plusieurs oses, en grand nombre, facilement plusieurs milliers.

3.1 Le glycogène 100% glucoses! (glucosanes)

Principale réserve glucidique chez les animaux.

Réserve énergétique, stockée principalement dans le foie, mais aussi dans les muscles.

Le glycogène est constitué par glycogénogenèse

Avec l'augmentation de la glycémie, il y a production d'insuline dont l'une des fonctions est de former du glycogène.

Avec la baisse de la glycémie, il y a production de glucagon dont l'une des fonctions est l'activation de l'hydrolyse du glycogène.

Glycogène : \odot ramifié (chaînes latérales constituées de 10 à 15 résidus glucose liés par $(\alpha 1-6)$ à la chaîne principale)
les glucoses sont liés entre eux par $(\alpha 1-4)$

Ramifications nombreuses mais courtes.

3.2 L'amidon

Réserve glucidique chez les végétaux (dans les graines, tubercules...)

Dans notre alimentation, l'apporte de glucose se fait princip^{al} par l'amidon.

2 structures possibles

→ amylose : chaîne de glucoses liés par $\alpha 1-4$.
→ amylopectine : chaîne principale de glucoses liés par $\alpha 1-4$ + ramifications attachées à la principale par $\alpha 1-6$
(ramifications plus nombreuses mais plus longues par rapport au glucose)

L'amidon s'organise en hélices maintenues par liaisons hydrogène

3.3 La cellulose

Constituant majoritaire des parois végétales ("pectocellulosiques")

La cellulose est faite de disaccharide (2 glucides liés $\beta 1-4$).
S'organisent en strates forment des microfibrilles qui font des fibres

2 glucides \rightarrow disaccharide \rightarrow cellulose \rightarrow microfibrille \rightarrow fibre \rightarrow tissu végétal
+ d'autres + d'autres + d'autres + d'autres

Des extrémité

NB = les polysaccharides ont une extrémité sur deux réductrice
MAIS elle est négligeable dans le polysaccharide!

Enzymes : - du glycogène et de l'amidon \rightarrow α glucosidase
- de la cellulose \rightarrow β glucosidase

L'homme produit seul^{mt} de la α glucosidase (ne digère donc pas la cellulose).
Les herbivores digèrent la cellulose grâce à des microorganismes dans leur estomac.

34 La chitine

Elle est un polymère de Glc-NAC (glucose N acétylé)
Constituant des parois des champignons, des carapaces des crustacées



35 Autres exemples

Les glucose, amidon, cellulose et chitine sont les principaux polymères homogènes

• La pectine (celle dans les fruits, à pouvoir gélifiant, qu'on fait des confitures avec

On obtient un acide galacturonique méthyle (1 sur 2)

On peut avoir des rhamnoses reliant les chaînes d'acide galacturoniques.

• L'hémicellulose

constituée d'une chaîne de glucoses liés par β 1-6 + ramifications (3 glucoses ramifiés puis 2 non, 3 non)

4 Les hétéropolysaccharides

Constitués de différents oses, et en g^{al}, ils sont liés à des structures non-glucidiques.

4.1 Hétéropolysaccharides simples

* La cyanidine diglucosique avec base de phénols, liaisons osidique et hexose.

* La digitonine est un poison puissant avec chaîne lipidique de stérol

4.2 Peptidoglycane

Dit aussi muréine, il est le constituant majoritaire de la paroi de la plupart des bactéries.

- Constitution:
1. Des Glc NAC et MurNAC sont liés par $\beta 1 \rightarrow 4$ Ils forment des chaînes polysaccharidiques en s'alternant.
 2. Ces chaînes, au niveau du MurNAC, sont liées à des chaînes latérales peptidiques (formées de Glu, Ala et Lys)
 3. Ces chaînes latérales sont liées entre elles par un pont peptidique de 5 Gly. Les pont fait Lys—Ala.

L'enzyme de lyse de cette @ est la lysozyme qu'on peut trouver dans les larmes, la salive le blanc d'œuf. C'est cool parce que c'est contre les bactéries.

La pénicilline empêche la production de peptidoglycane (bactérie alors vulnérable)

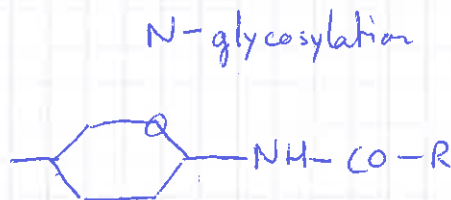
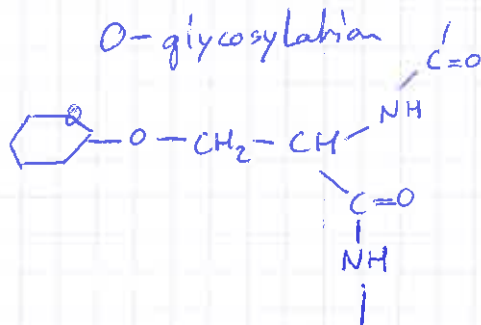
(Test Gram+, Gram-)

4.3 Protéoglycane

Parties protéique et glucidique: chaîne protéique + chaînes glucidiques

2 façon de lier sucre - protéine

- ↳ O-glycosylation (avec Ser et Thr) par beaucoup
- ↳ N-glycosylation (avec Asp) beaucoup



→ s'édifient au REG ou Golgi

MurNAC: acide N-acétyl muramique

4.4. Glycoprotéines

Constituées de chaînes protéiques sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques
↳ petites chaînes glucidiques → oligosaccharidiques (\neq poly) ↑
peu ↑
beaucoup
Présents sur les mb, mais aussi anticorps...

4.5 Glycolipides

Chaînes glucidiques petites sur fraction lipidique ↑
peu ↑
beaucoup

Essentiellement à la surface des mb, déterminants des groupes sanguins

Groupe sanguin: on a tous un antigène H

- ↳ soit il est pas changé → antigène O
- ↳ soit on a l'enzyme qui ajoute N-acétylgalactosamine → antigène A
- ↳ soit on a l'enzyme qui ajoute Galactose → antigène B
- ↳ soit on a les 2 enzymes

Cours de biochimie

1^{ère} Année

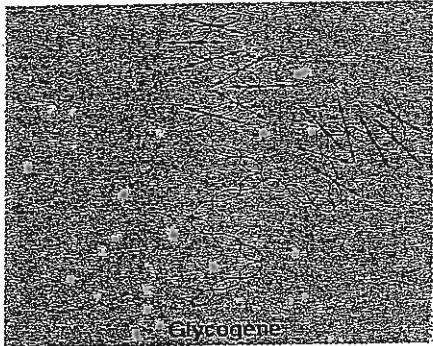
Chapitre IV

GLUCIDES : Métabolisme

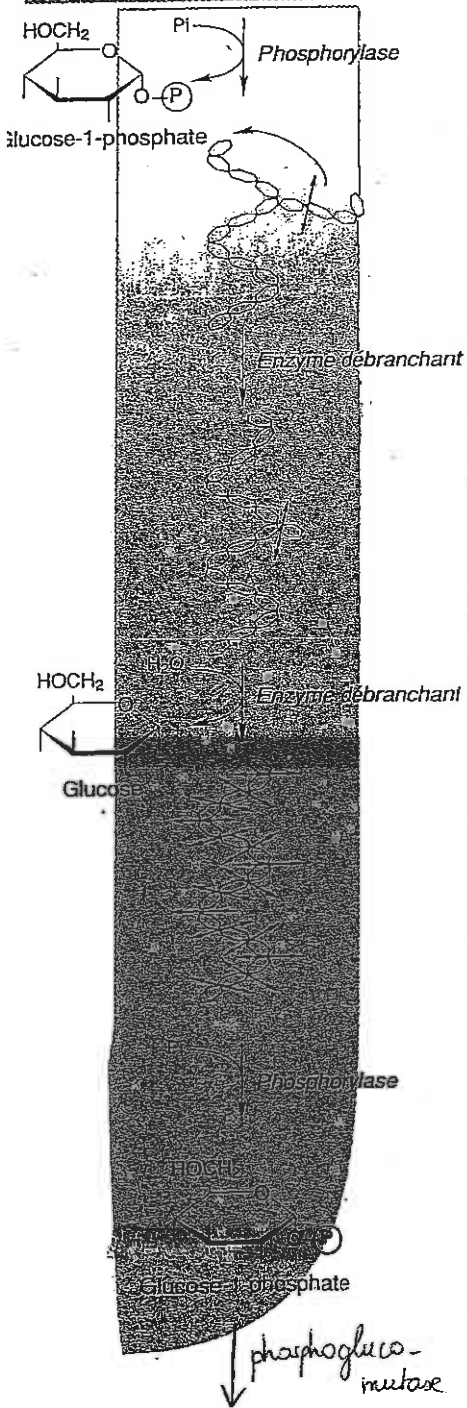
N. LAURENT

Fig 4-1 - Métabolisme du glycogène

(a) catabolisme cellulaire
= glycogénolyse
(dans le muscle)

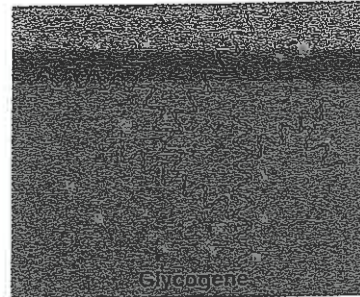


Glycogène

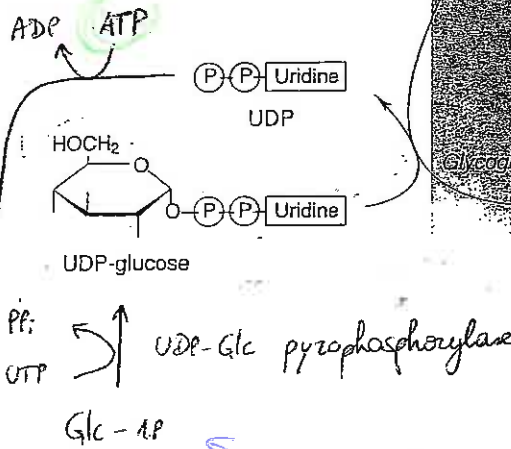
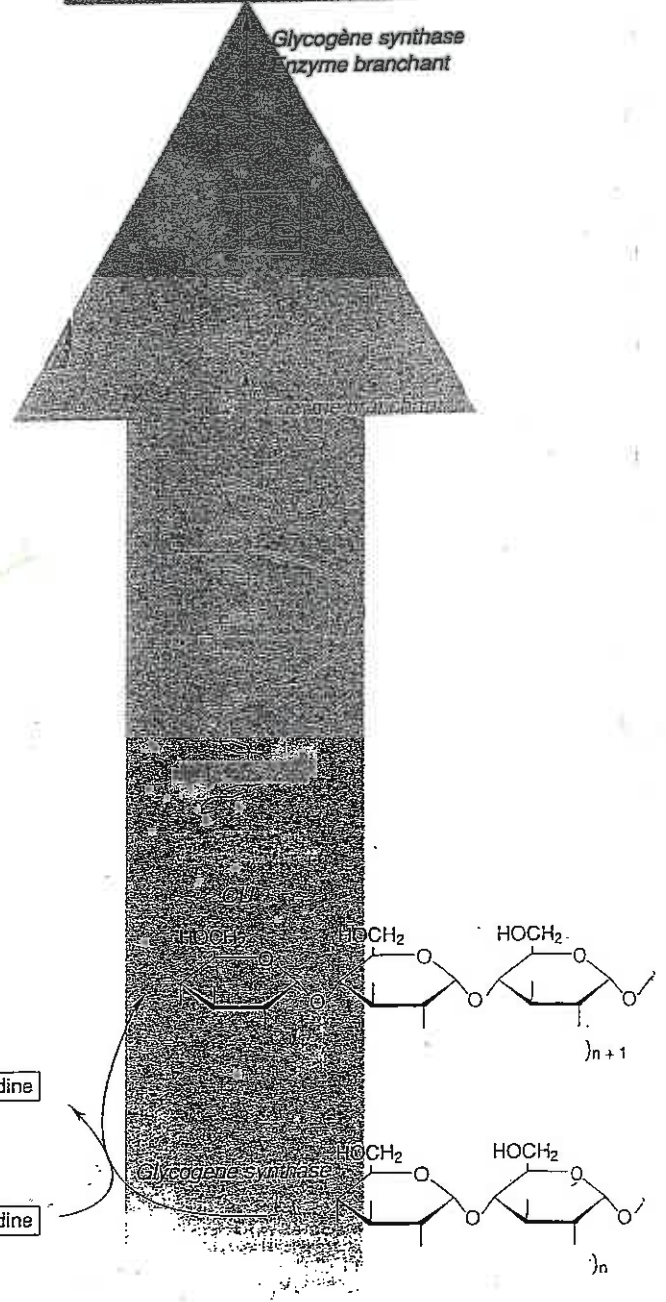


Glc-6P
prêt à être
glycolysé

(b) anabolisme
= glycogénogenèse



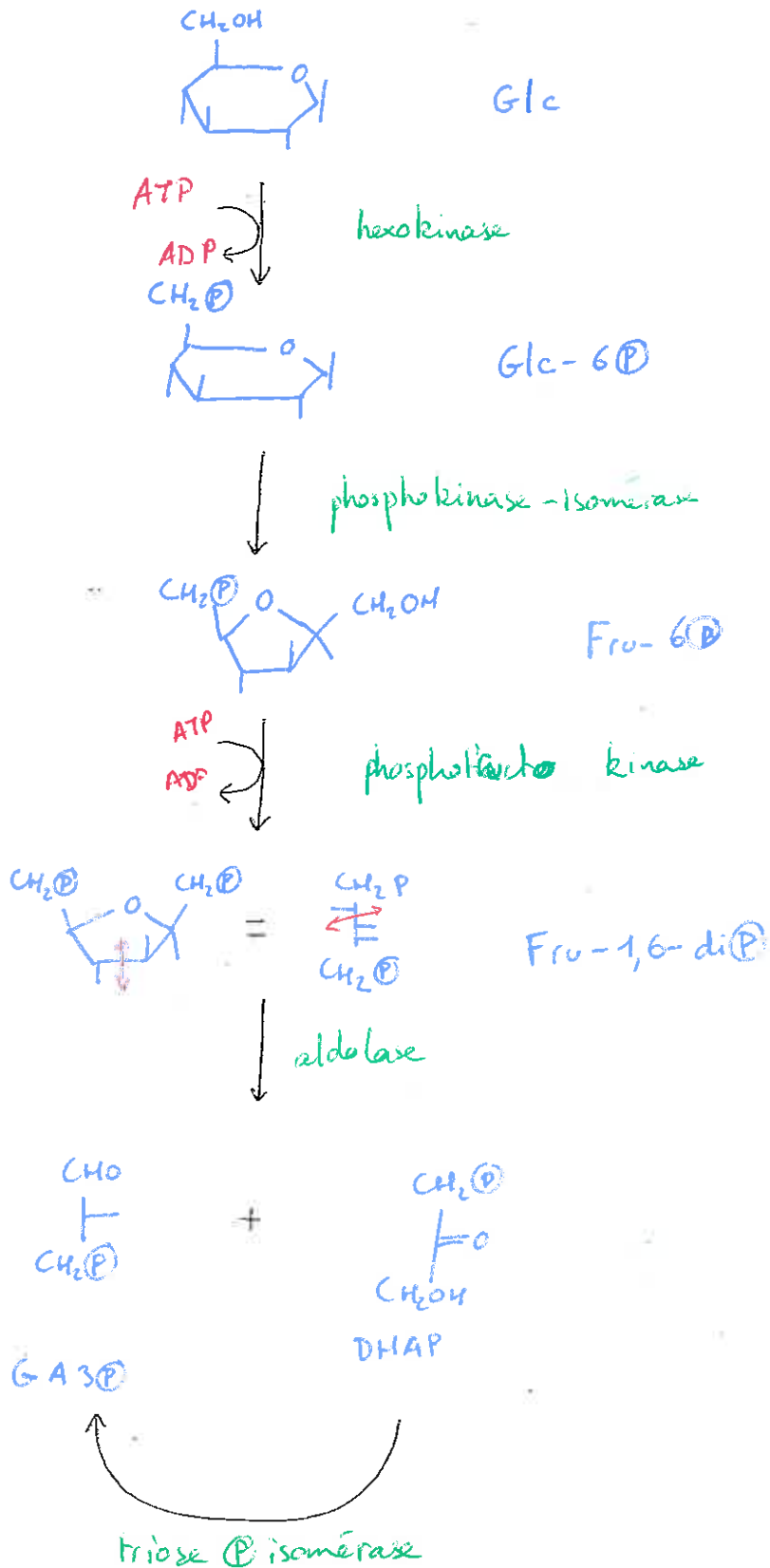
Glycogène



Glc-1P ← Glc-6P ← Glc

Fig 4-2 (a). Catabolisme du glucose = la glycolyse

1^{ère} phase



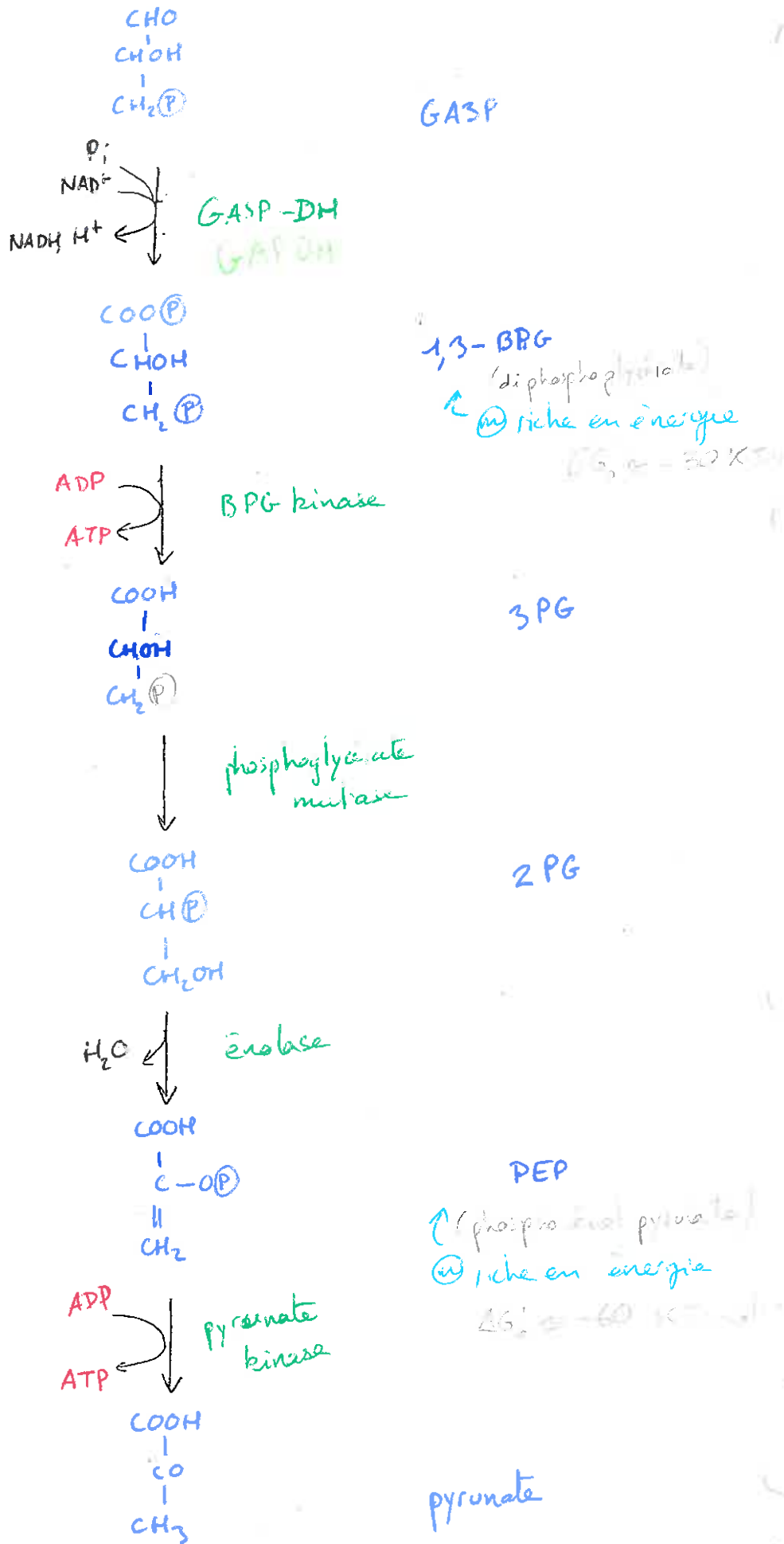
NB = la (m) DHAP ne peut pas être utilisée, elle est donc transformée en GA3P

Fig 4-2 (b)

- Catabolisme du glucose = la glycolyse

2^{ème} phase

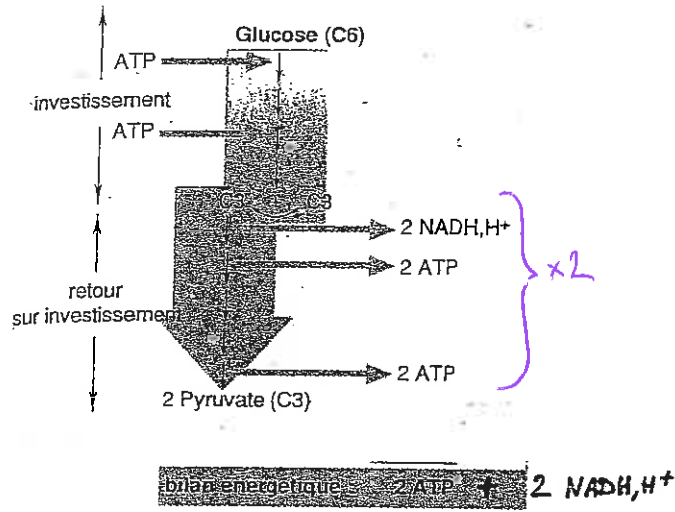
Phosphorylation au niveau du substrat (phosphorylation oxydative)



kinase = transfère de P

Fig 4-3. La glycolyse

(a) Bilan



(b) La glycolyse, source de molécules, précurseurs

(c) La glycolyse : points d'entrée d'autres glucides

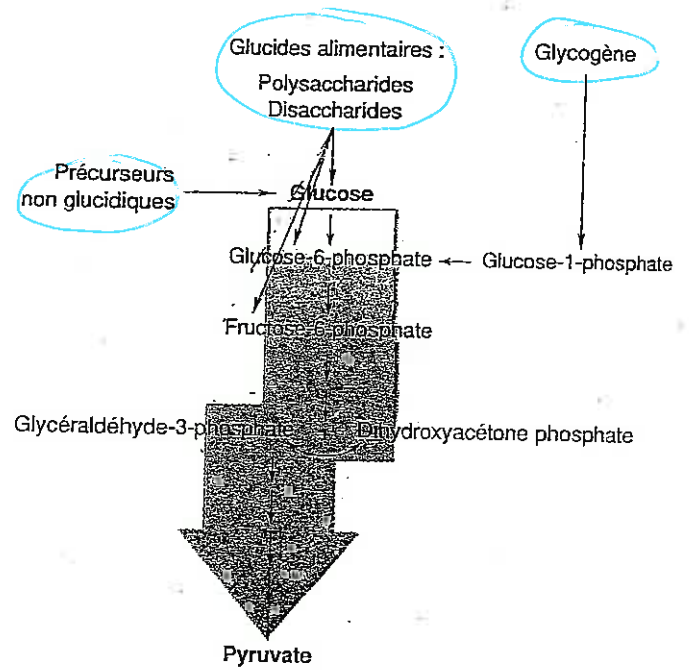
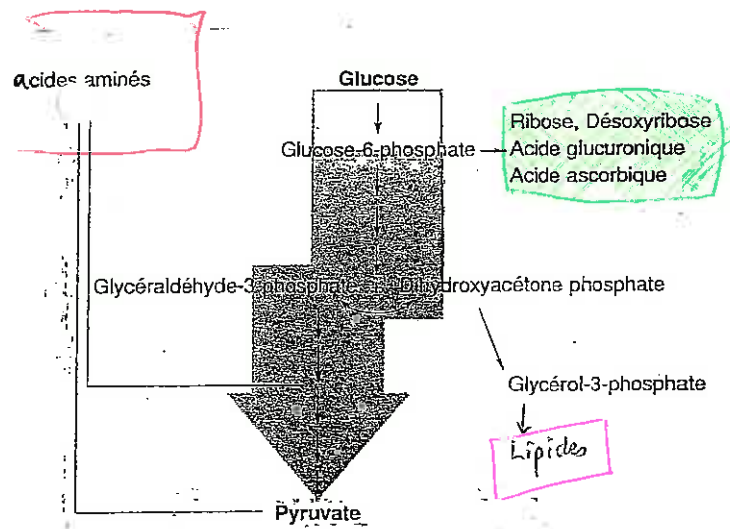
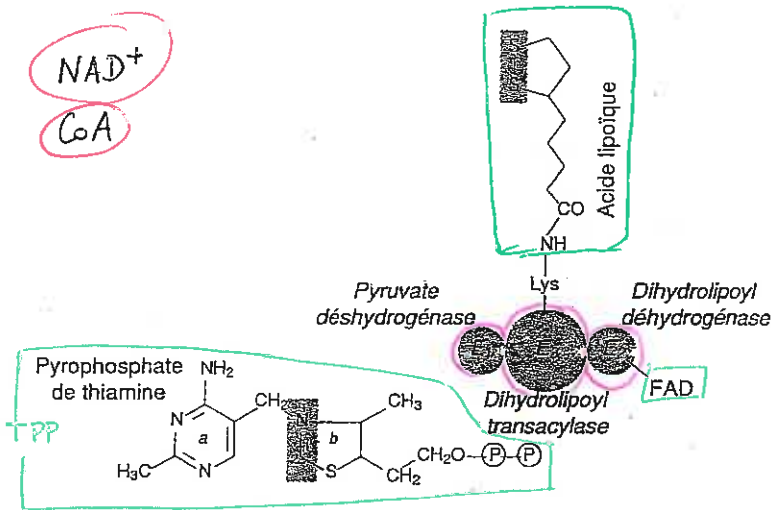
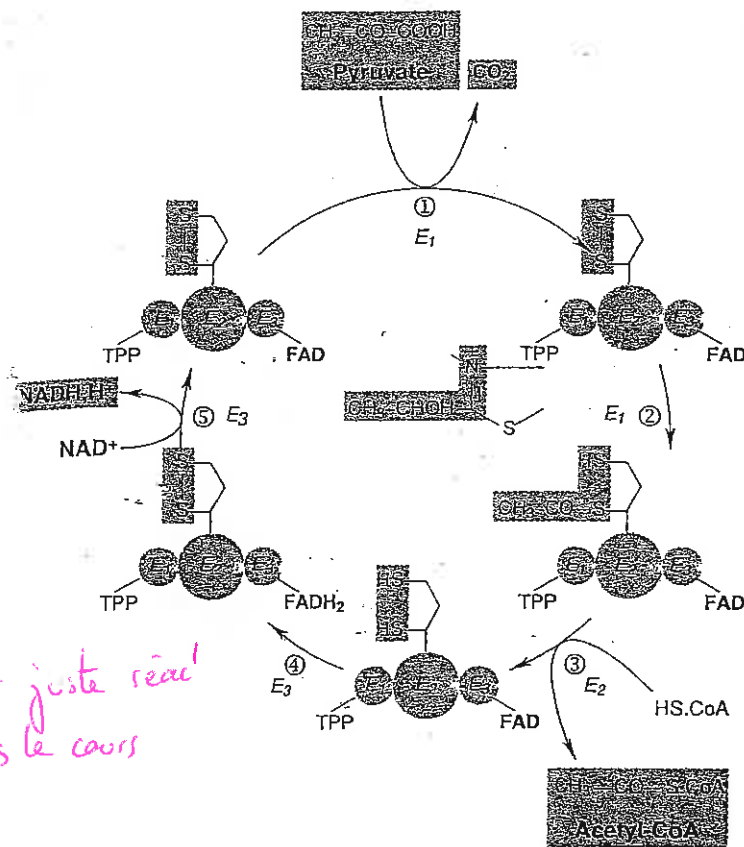


Fig 4-4. Le pyruvate déshydrogénase (PDH)

(a) Complexe multienzymatique, formé de 3 enzymes et 5 coenzymes
 (3 Co^{2+} prosthetiques)
 2 co-substrats



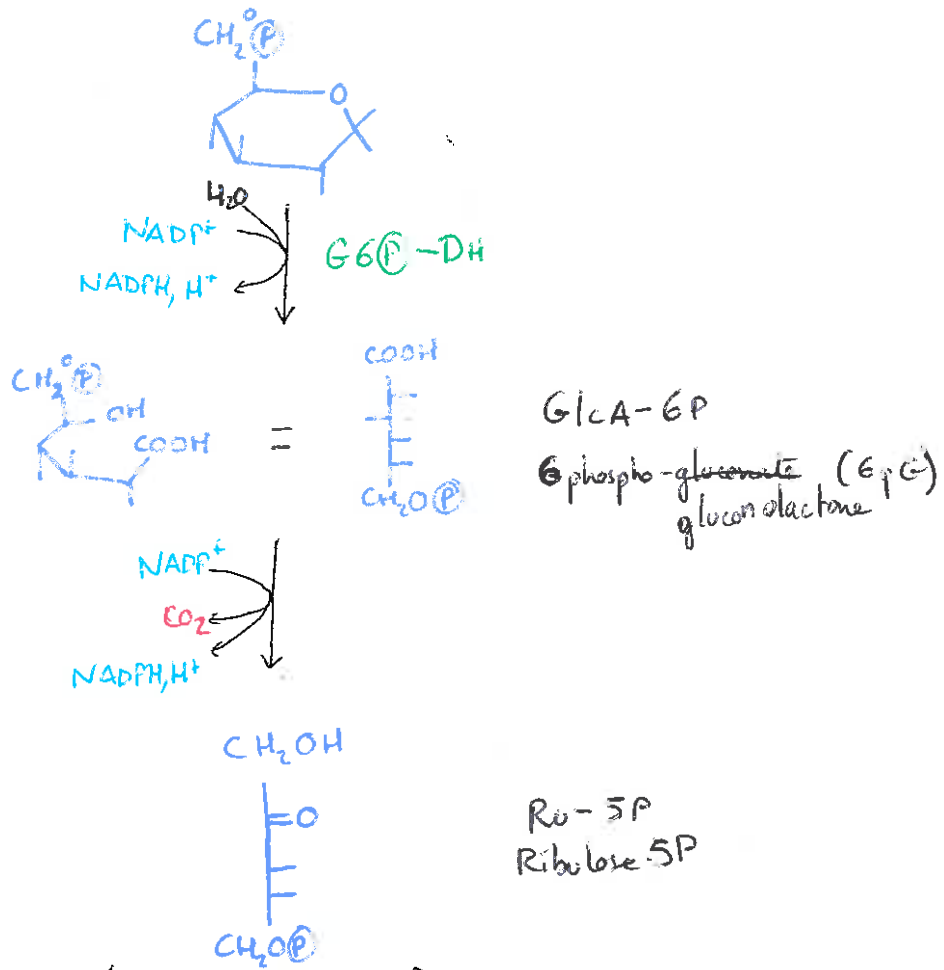
(b) Mécanisme réactionnel



(Retenir juste réactif dans le cours)

Fig 4-6 (a). La voie des pentoses-phosphate ou hexose 3 monophosphates

phase oxydative
①



phase d'isomérisation
②

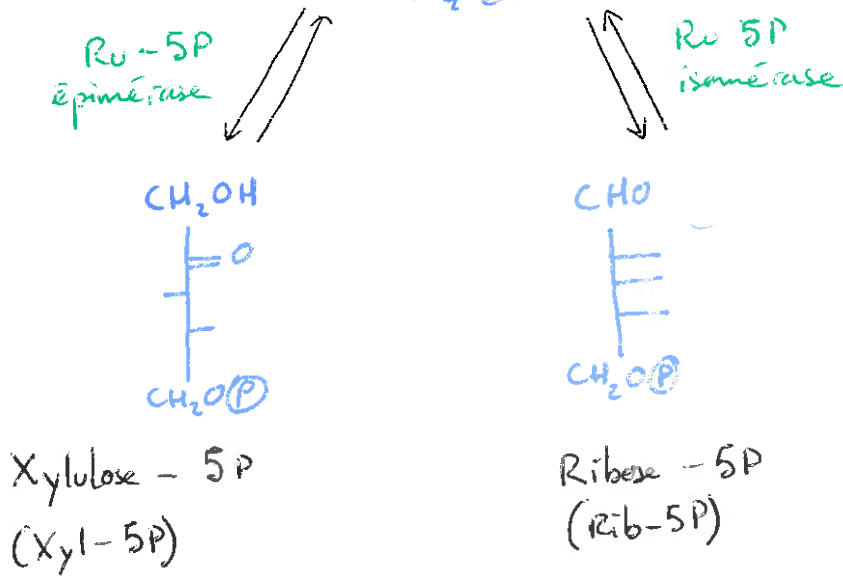
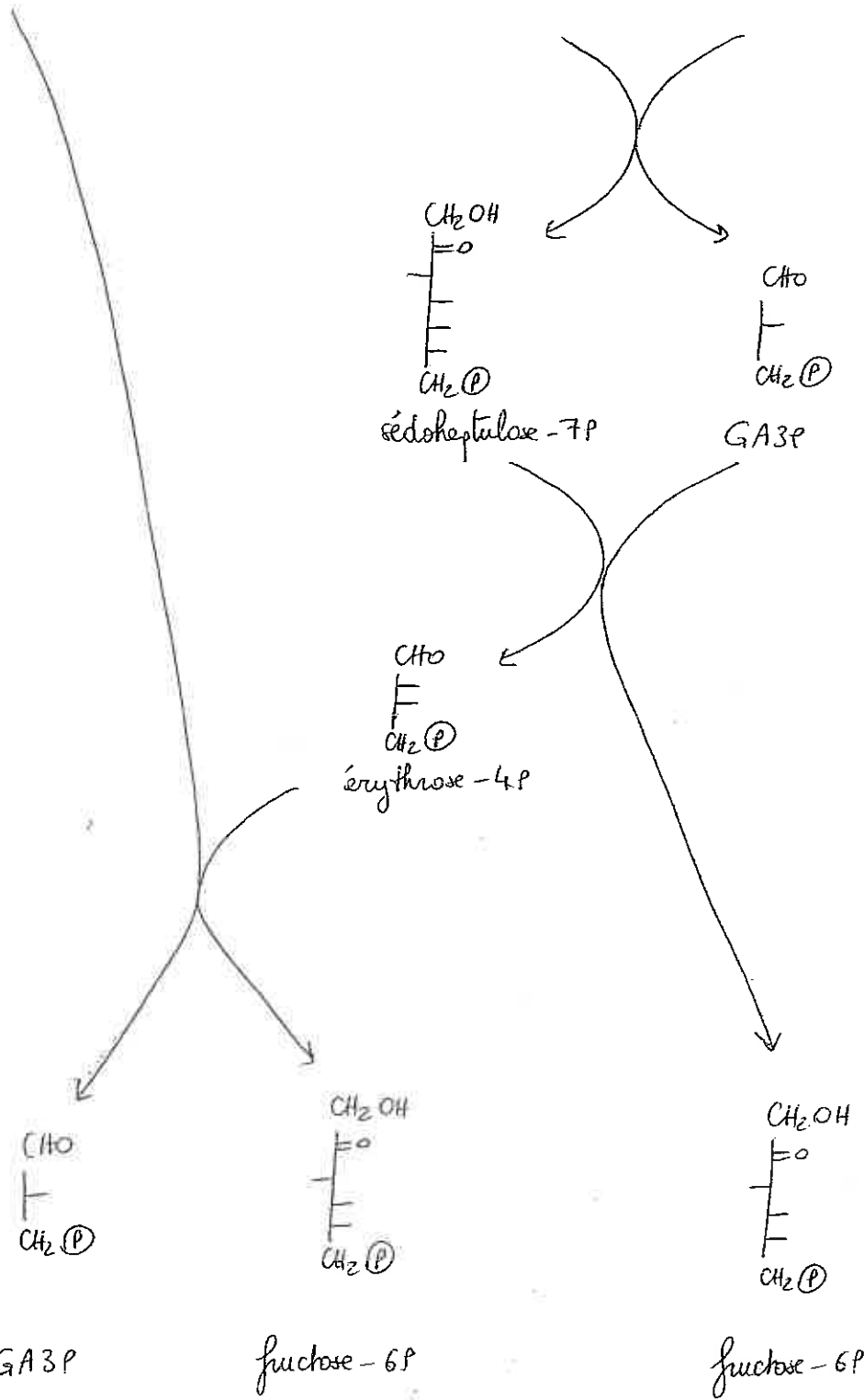
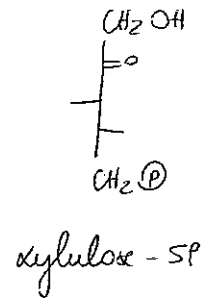
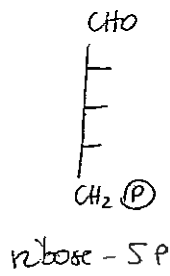
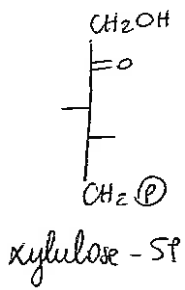


Fig 4-6 (b). La voie des pentoses-phosphate :

Phase de retour à la glycolyse

③



14-7. La néoglucogénèse

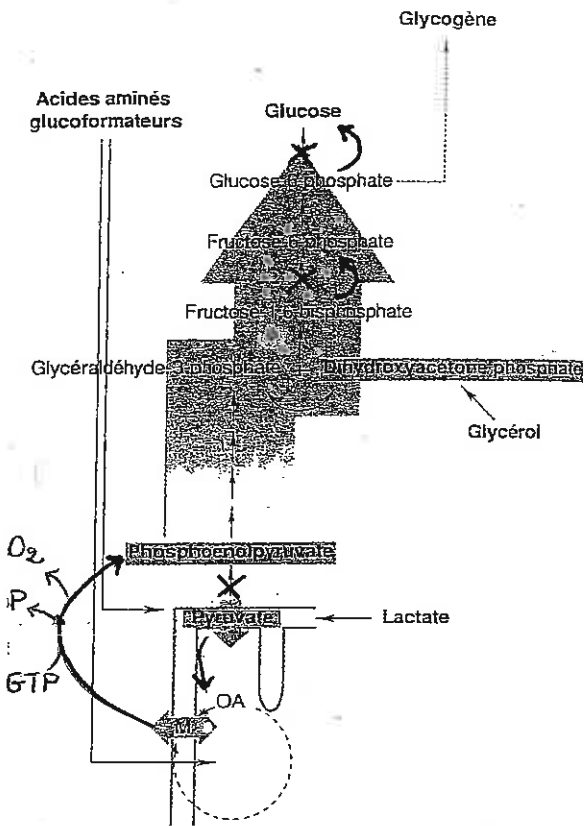


fig 4-5. La voie des pentoses-P

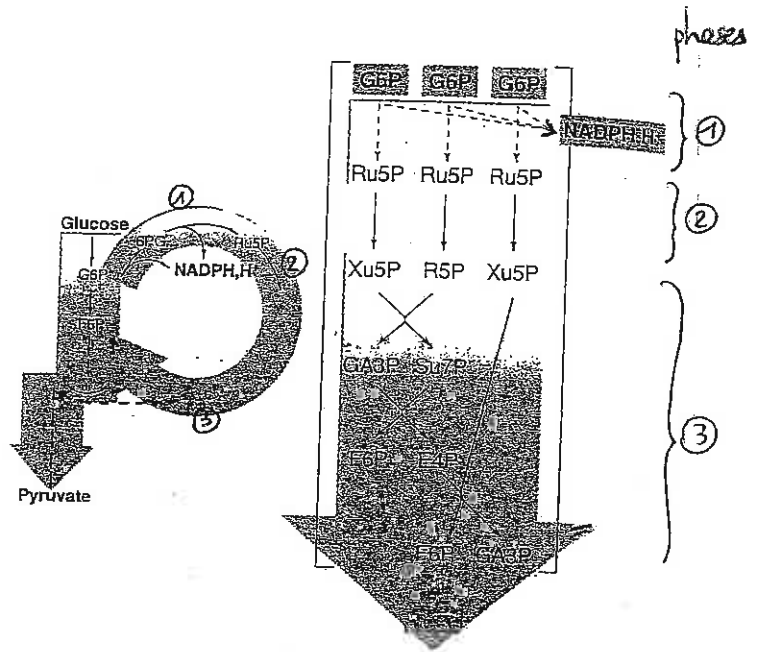


Fig 4-9. Le cycle de Calvin

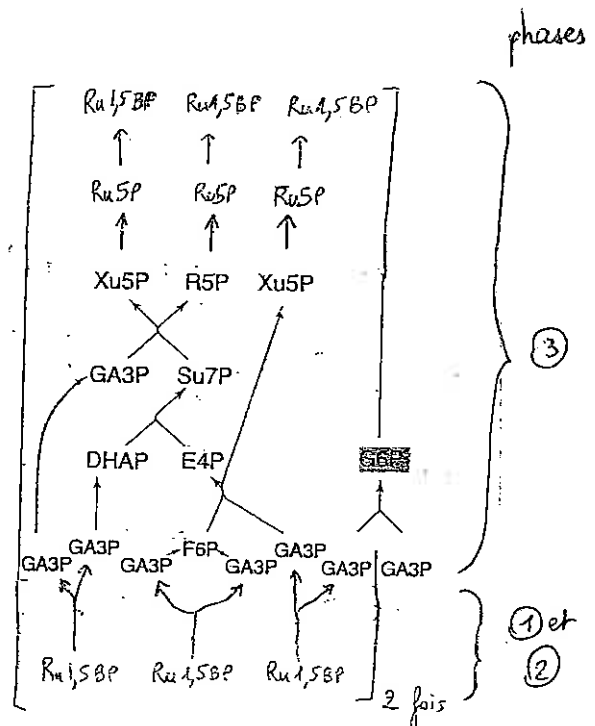
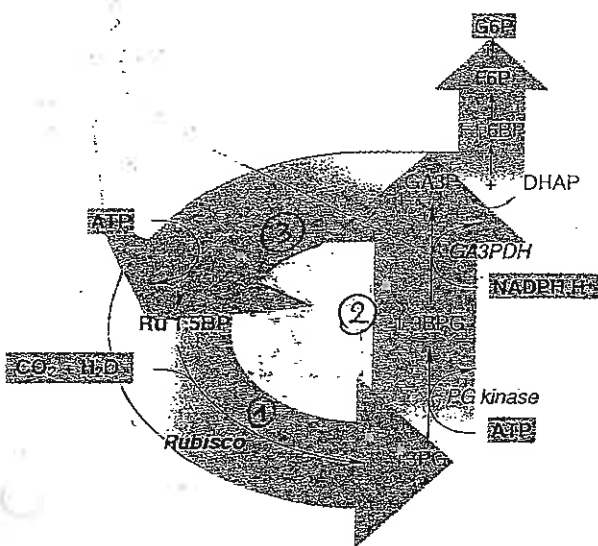
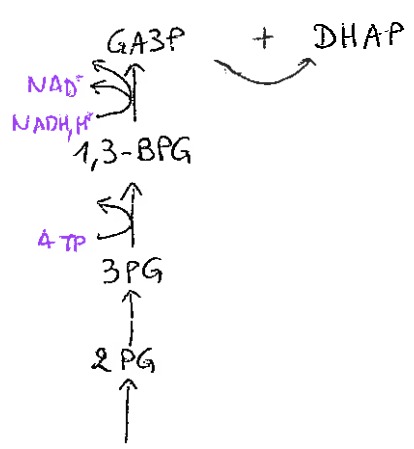
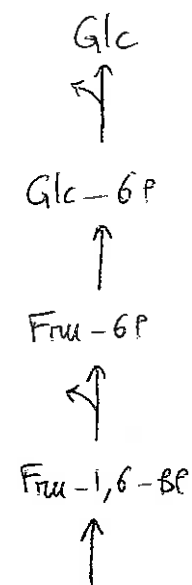


Fig 4-8. Anabolisme du glucose : la néoglucogénèse



inverse de la glycolyse

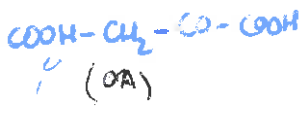
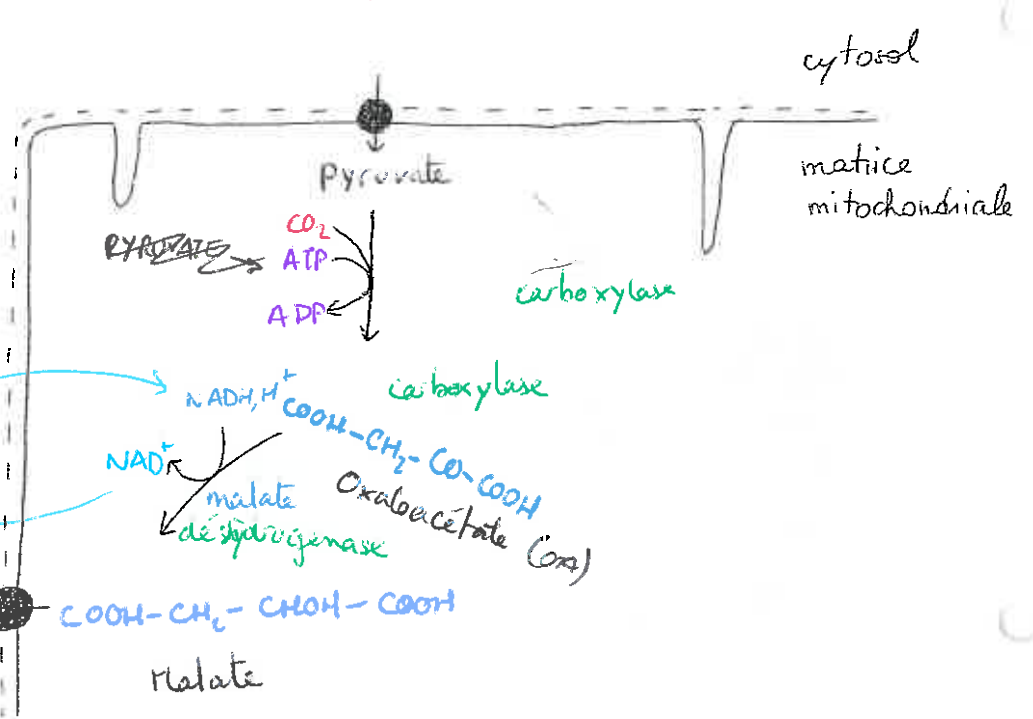
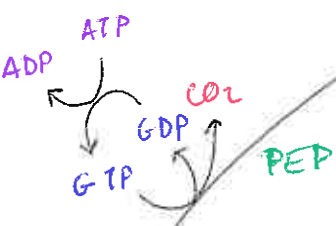
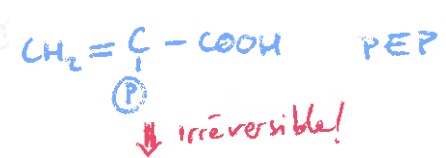


Fig 4-10(a). Le cycle de Calvin

1^{er} de fixation du CO₂ :

①

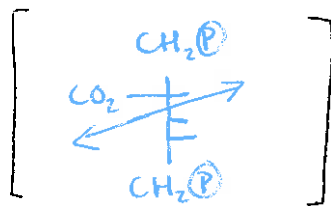


Ribulose-1,5-BP

Ru 1,5BP



Rubisco



intermédiaire réactionnel



Rubisco



3P-glycérates

3PG

2^e réduction :

②



phosphoglycérate kinase



1,3 BPG



GAP-DH



GAP

→ néoglucose
→ régénération pentose

Fig 4-10 (b) - Le cycle de Calvin

Phase de régénération du Ribulose-1,5-bisphosphate

③

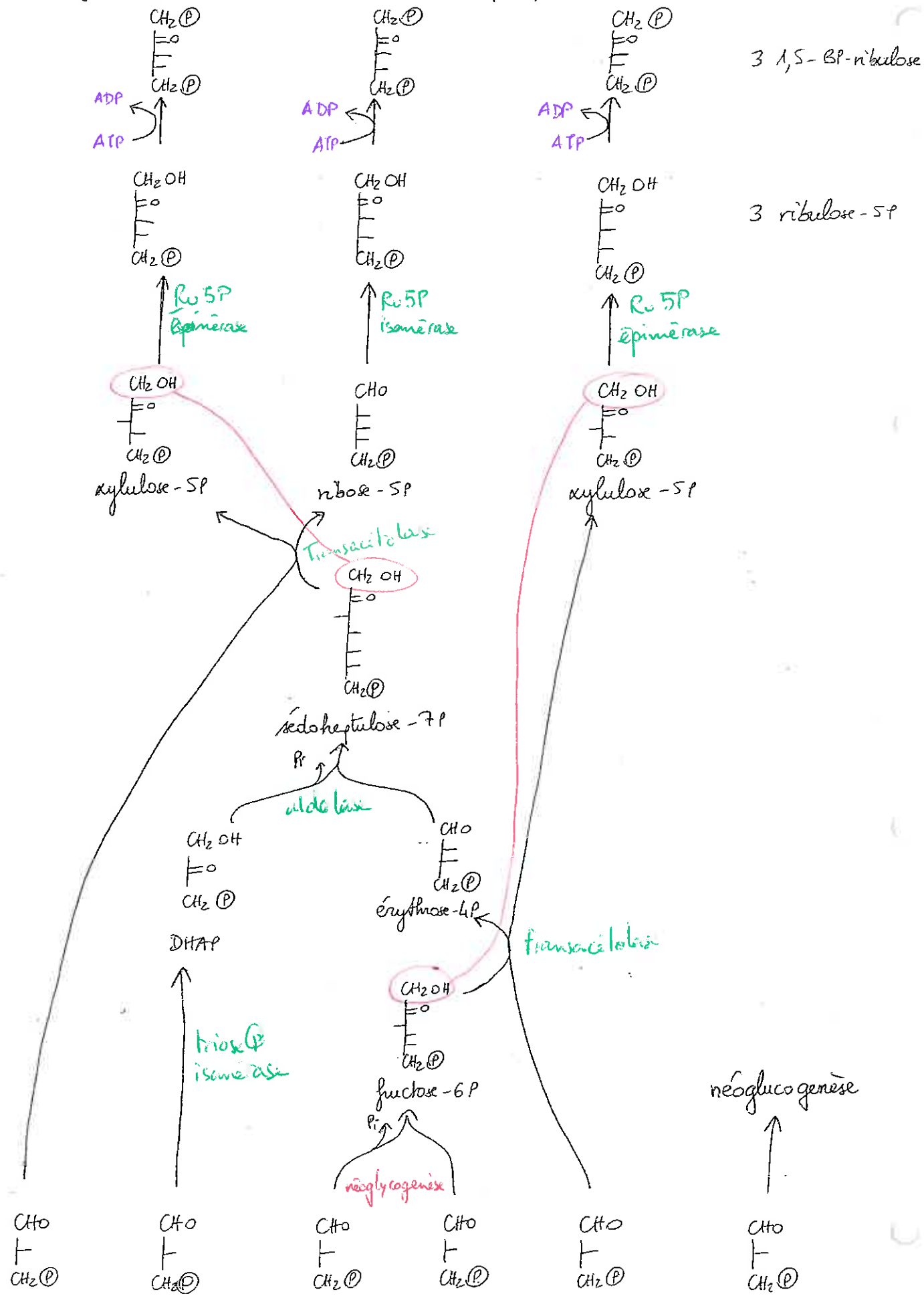
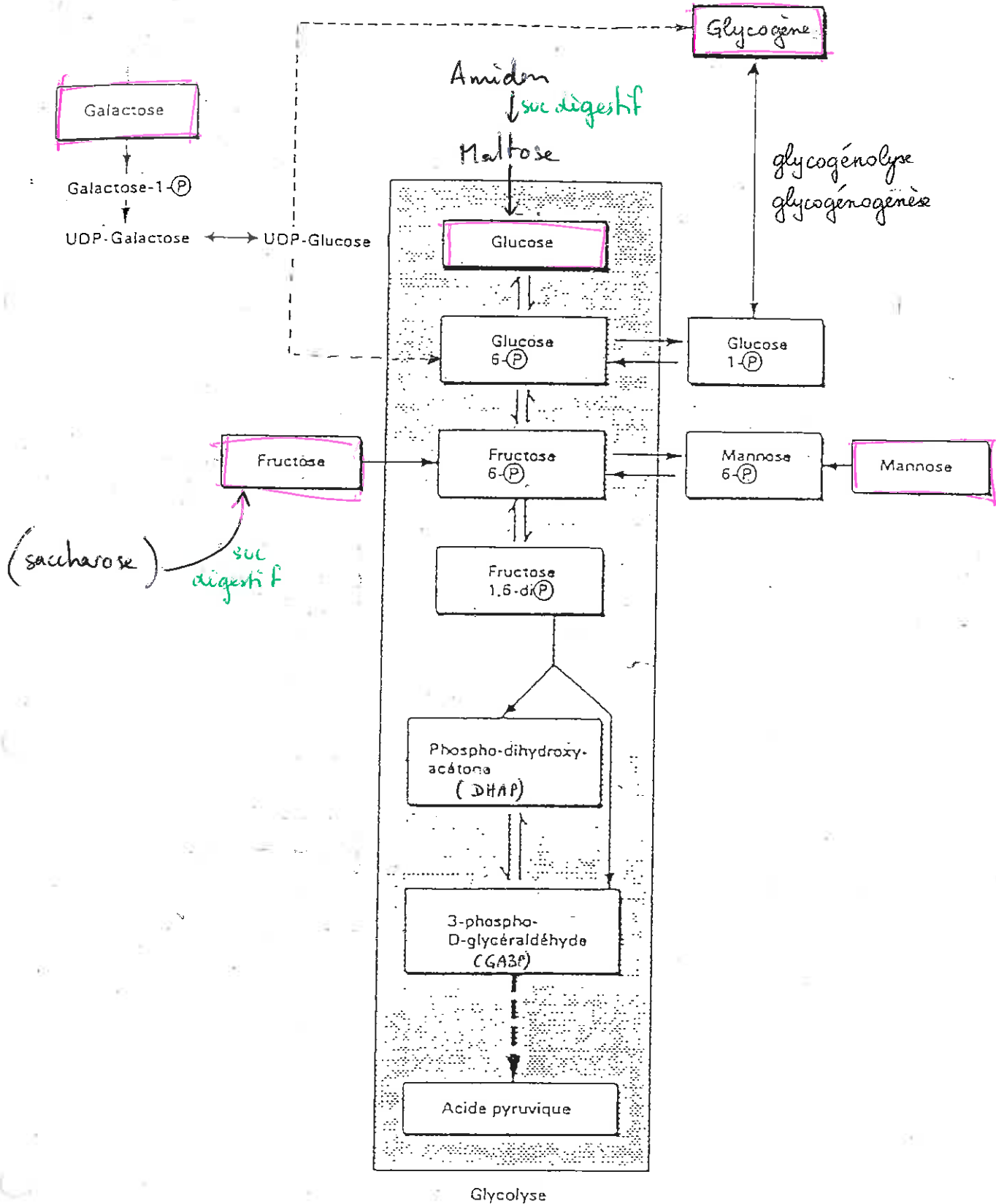
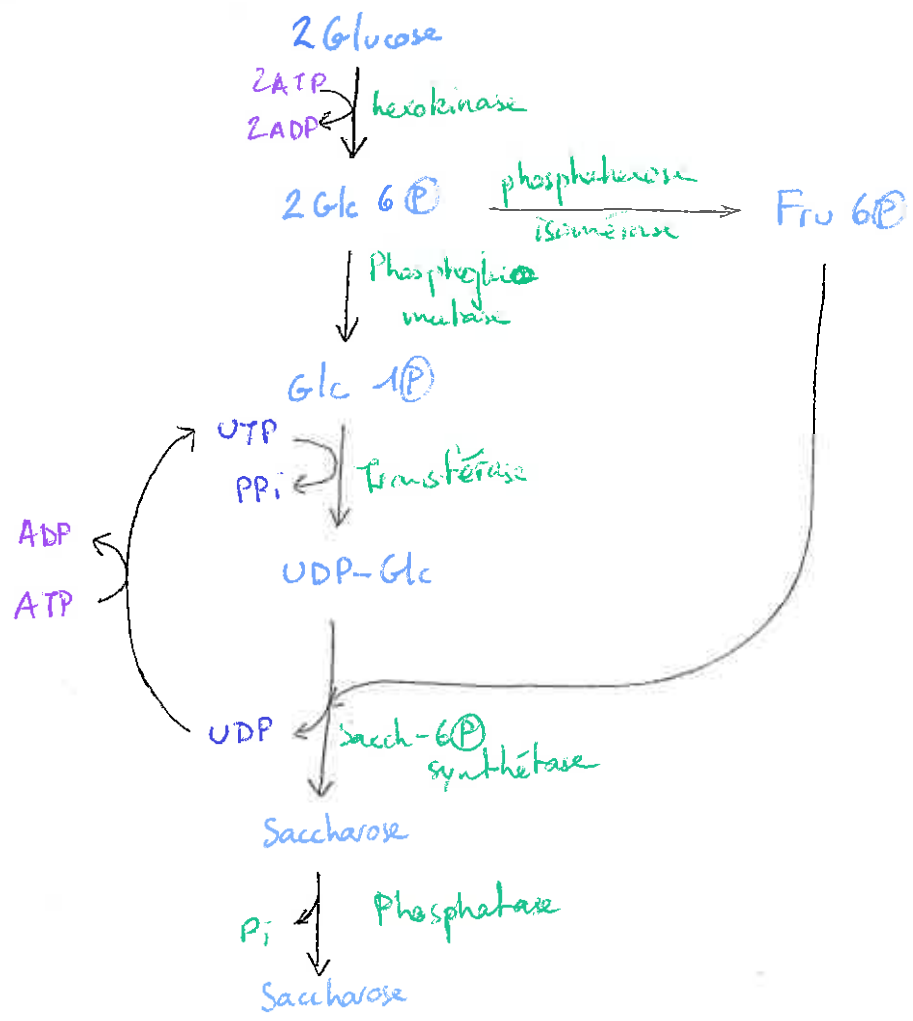


Fig 4-11. Liens entre la glycolyse et différents types de glucides.



g 4-12.

Synthèse du saccharose



g 4-13.

synthèse du lactose

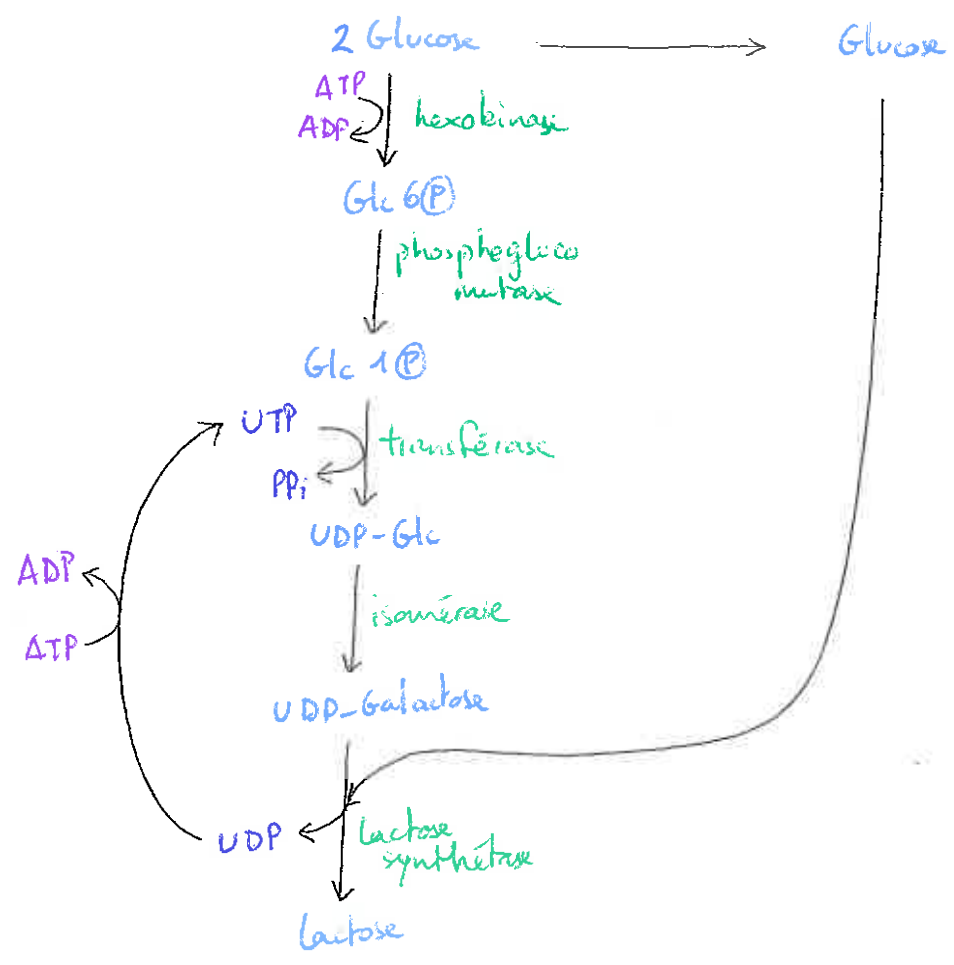


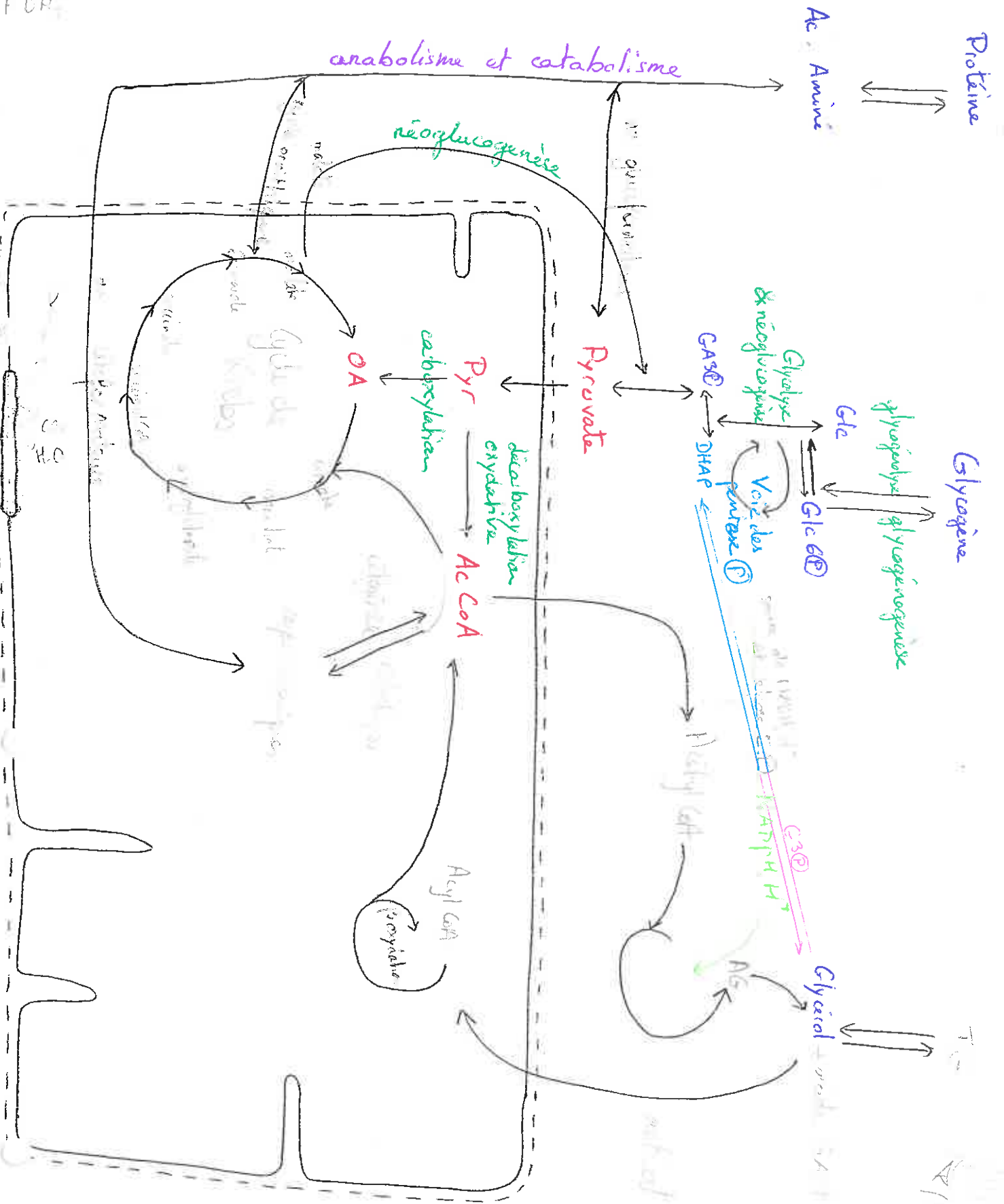
Fig 4-14. La carte du métabolisme cellulaire

note: le pyruvate est la plaque tournante des métabolismes

malheureusement - malheureusement: le glycérol est un lipide

NADH/H⁺
FADH₂

anabolisme et catabolisme



malheureusement - malheureusement: le glycérol est un lipide

CHAPITRE 4: GLUCIDES (métabolisme)

métabolisme = catabolisme ("découpe") + anabolisme (synthétise)

glucidique: produire de l'énergie

glucidique = stocker réserves

1. Métabolisme du glycogène et de l'amidon

Pour l'homme, le glycogène (un peu) et surtout l'amidon, sont apportés à l'organisme par l'alimentation

1.1 Catabolisme

1.1.1 Digestif

L'amidon et le glycogène sont des m trop grosses pour être absorbées. Elles sont découpées par les ezy α - et α -amylases pour donner du maltose (disaccharide), lui même digéré par les maltases en glucose.

Dans les entérocytes (ϕ de l'intestin grêle), la cell coat "attrape" les maltose, et le lyse avec ses maltases de la muerta.

Après un repas, la glycémie augmente (hyperglycémie). Donc production d'insuline (hormone hypoglycémisante) qui booste l'absorption du glucose across the organism (glucose dans le foie, dans les tissus adipeux...)

En hypoglycémie,

1.1.2 Cellulaire: la glyco-génalyse

La glyco-génalyse est la production de glucose par phosphorolyse du glycogène. Elle s'oppose à la glyco-génogenèse, mais comme la néoglucogenèse, elle est stimulée par le glucagon au niveau du foie et par l'adrénaline au niveau des muscles.

3 Etapes

- glycogène $[\text{Glc}_n]$ \rightarrow Glc_{n-1} + glucose 1-phosphate, ezy: glycogène phosphorylase
L'hydrolyse complète demande l'intervention d'une transférase et de l' α -glucosidase

Co-ezy: Phosphate de Pyridoxal (vitamine B6) qui agit par son group⁺ Phosphate au lieu du groupe aldéhydique habituel!
(utilisation de PP et pas d'ATP)

glucose 1-phosphate \rightarrow glucose 6-phosphate, ezy: phospho-glucosyl mutase dont le site actif est la Sérine-OH

glucose 6 phosphate \rightarrow glucose (sauf dans les muscles, qui utilisent direct le glucose 6 phosphate)

12 Anabolisme du glycogène = la glycogénogenèse

La glycogénogenèse est la voie métabolique qui permet, dans le foie, et les muscles, la synthèse de glycogène à partir du glucose. Son but principal est la mise en réserve du glucose issue d'une alimentation riche en glucides.

Le mécanisme qui aboutit à la synthèse du glycogène à partir d'un nombre important

5 étapes:

Activation
du glucose

synthèse
facultatif

- 1 Action ezy de la glucokinase (in foie) ou de l'hexokinase (in muscle)
 $\text{glucose} \rightarrow \text{glucose 6 phosphate}$
- 2 Action ezy de la phosphoglucomutase
 $\text{glucose 6 phosphate} \rightarrow \text{glucose 1 phosphate}$
- 3 Action ezy de l'UDP-glucose-pyrophosphorylase
 $\text{glucose 1 phosphate} + \text{UTP} \rightarrow \text{UDP-glucose} + \text{pyrophosphate}^*$
- 4 Action ezy de la glycogène synthase ou synthétase
 $\text{UDP-glucose} + \text{glycogène}_n \rightarrow \text{glycogène}_{n+1} + \text{UDP}$
- 5 Action ezy de la glycosyl-4,6-transférase
 $\text{glycogène}_n \rightarrow \text{glycogène ramifié}$

*L'UDP doit être re-transformé en UTP avec de l'ATP:



\rightarrow Fig. 4-1: dans le foie, réac supplémentaire: $\text{Glc-6-P} \rightarrow \text{P} + \text{Glc}$

Bilan: Glycogénogenèse consomme de l'énergie (2 ATP par glucose)

UDP = uridine diphosphate

2 Métabolisme du glucose

2.1 Catabolisme: la glycolyse

Pour dégrader le glucose, en 2 phases (activation)
Se fait dans le cytoplasme, processus anaérobie



Bilan



Verte, jaune, bleu, pour les réactions au niveau de glucose, du produit, 2 ATP

EXAM'S PROGRAM

Les réac' de cette glycolyse sont réversibles sauf:

- la 1^{ère}
- la dernière

ces deux réac' permettent la régulation de la glycolyse, notamment par excès de substrat ou de produit.

La glycolyse peut se faire à partir de glycogène, saccharose, fructose, et m à partir de précurseurs non glucidiques.

La glycolyse peut aussi générer des aa (des 8 non essentiels), avec le pyruvate, et même des lipides

Enfin, la glycolyse peut produire du ribose et du désoxyribose, de l'acide gluconique, de l'acide ascorbique (vitamine C)

2.2 Devenir du pyruvate

Selon de nombreux paramètres, notamment le * comportement de la \neq par rapport à l'oxygène, le pyruvate sera transformé.

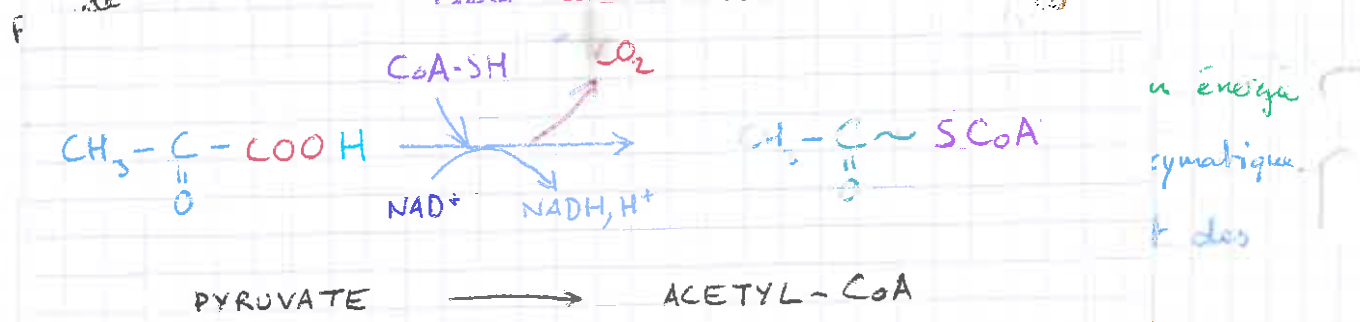
anaérobie stricte $\text{O}_2 \rightarrow$ oxydative

anaérobie stricte \rightarrow fermentative

AAF \rightarrow oxydative / 1 fermentative / selon présence d'O
présence \rightarrow oxydative
absence \rightarrow + fermentation

* \neq peut être

221. Décarboxylation oxydative CO_2 Acetyl-CoA



222 Fermentation

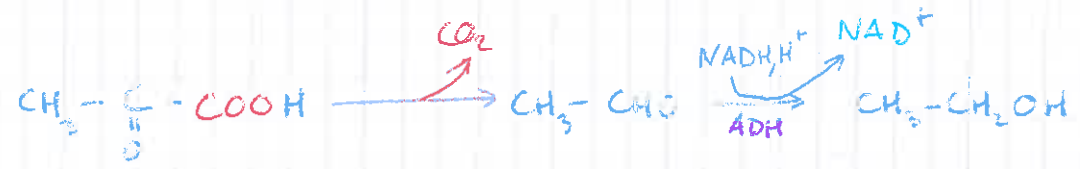
Pour les anaérobies (favorable pour les aérobie pendant un temps très court) et AAF \rightarrow pas de génération d'énergie

Les voies fermentaires servent à RECYCLER le NADH, H^+ de la glycolyse

* Voie alcoolique (chez les levures)

exemple: *Saccharomyces cerevisiae*, levure de boulanger

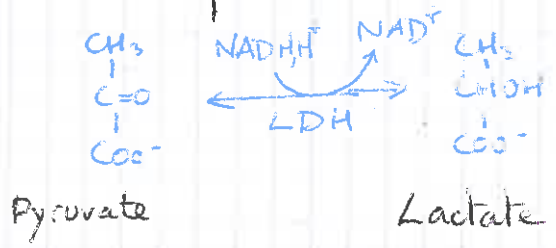
C'est la voie de production de pain, vin, bière...



ADH: alcool déshydrogénase

Les fermentations sont cytoplasmiques.

* Voie homolactique



LDH: Lactate Déshydrogénase

Ce processus permet la fabrication du yaourt et du fromage.
 Form
 L'acide lactique fait baisser le pH du lait et désorganise les caséines qui "précipitent en masse" et PAF! magiques!

C'est aussi dans du porc car une réaction animale lorsque l'irrigation est privée d'oxygène.

* Voies diverses: acides mixtes

butyrique (engendre la Butyrate, dans le beurre, par bon) à cause de bactéries "néfastes"

propionique (engendre du Propionate, dans le gruyère)

223 Carboxylation

Permet de fabriquer l'oxaloacétate, précurseur de aa.



Pyruvate

Oxaloacétate

PC = pyruvate carboxylase

23 La voie des pentoses - phosphate

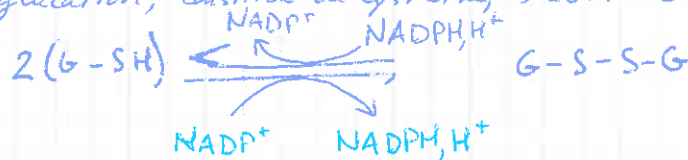
23.1 Séquence bioch

Utilise le glucose 6 phosphate pour faire d'autres glucides

3 étapes $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxydative} \\ \text{isomérisation} \\ \text{retour à la glycolyse} \end{array} \right.$ (détails \rightarrow cf poly)

23.2 Les différentes utilisations de cette voie

Essentiellement \rightarrow production de NADPH, H^+ qui participe, en association avec le glutathion à la régulation du pH \neq .
Le glutathion, constitué de cystéine, s'écrit G-SH



NB: le NADPH, H^+ intervient \rightarrow ds la photosynthèse des \neq végétales
 \rightarrow ds la détoxification

production de ribose pour les ADN et ARN

24 Anabolisme : néoglucogenèse

24.1 Séquence bioch

24.2 Bilan

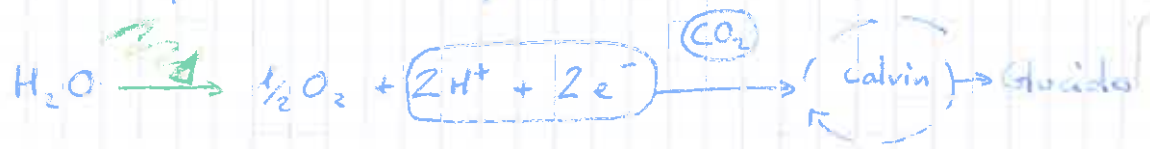
~~24.3~~ Très énergivore, consomme:

24.3 Métabolites précurseurs

Ils peuvent être \rightarrow des lipides (acides gras, des triglycérides...)
 \bullet des aa (fabrication d'oxaloacétate)

25 Le cycle de Calvin

Permet de fabriquer des sucres à partir de lumière



Bilan

(6+3) ATP + 6 NADPH, H⁺ consommés

3 Métabolisme des autres glucides

3.1 Fructose

3.1.1 Utilisation du fructose apporté par l'alimentation
Apporté directement (fruits, miel)
ou par le saccharose

3.1.2 Synthèse du lactose

Cours de biochimie

1^{ère} Année

Chapitre V

LIPIDES : Structure

N. LAURENT

Fig 5-1. Modèles compacts de l'acide stéarique (a) et de l'acide linoléique (b).

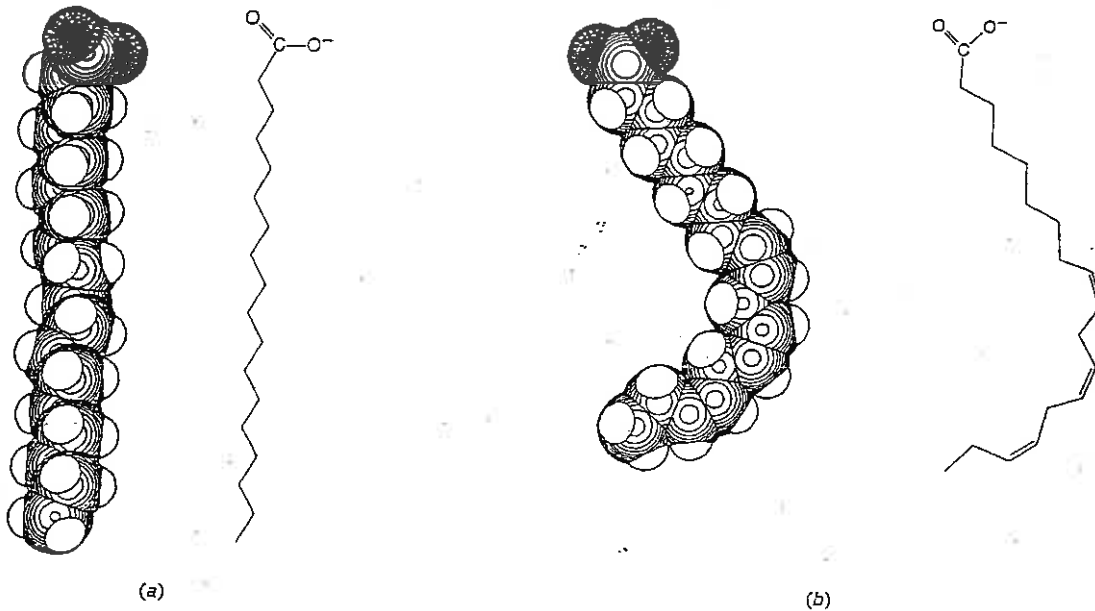


Fig 5-2.

— COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES PRINCIPALES HUILES

Il ne s'agit que de valeurs moyennes exprimées en %. Des différences importantes peuvent exister pour un même type d'huile : ', ', ''' représentent le nombre de doubles liaisons (une, deux, trois respectivement). (D'après Astra-Calvé - Mémento des acides gras).

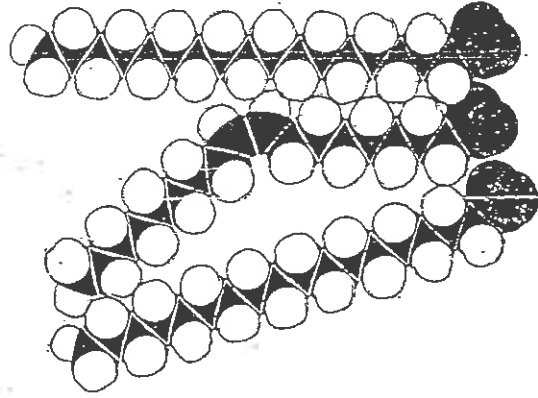
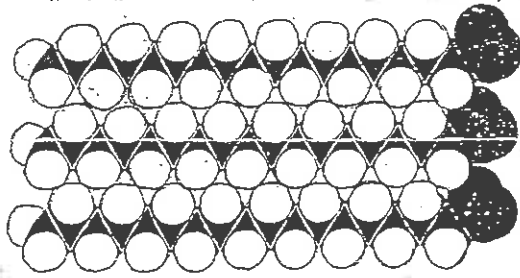
		Butyrique	Caproïque	Caprylique	Caprique	Laurique	Myristique	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linoléique	Arachidique	Erucique
Acides gras saturés		C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18				C20	
Acides gras insaturés										C18'	C18''	C18'''		C22'
Huiles fluides	Arachide							10	4	60	20		2	1
	Colza (nouveau)							6	2	55	23	10		1
	Maïs							12	2	29	55	2		
	Noix							8,5	2	19,5	58	12		
	Soja							11	5	24	53	7		
	Pépin raisin							8	4,5	17	70	0,5		
	Tournesol							6,5	5	20	68	0,5		
	Olive							10	2	78	6	2		
Huiles concrètes	Coprah			6	6	47	17	9	3	10	22			
	Palme						1	47	5	37	10			
	Palmeiste			3	3	44	17	10	3	17	3			
Grasses animales	Saindoux						3	27	20	42	5		1	
	Beurre	3	1	1	3	4	12	28	10	25	4	1	2	

Fig 5-3. Les acides gras les plus fréquents ou les plus importants

Common Name	Systematic Name	Structure	Abbreviation
Saturated fatty acids			
Myristic acid	n-Tetradecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14:0
Palmitic acid	n-Hexadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
Stearic acid	n-Octadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
Arachidic acid	n-Eicosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	20:0
Behenic acid	n-Docosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	22:0
Lignoceric acid	n-Tetracosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	24:0
Cerotic	n-Hexacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	26:0
Unsaturated fatty acids			
Palmitoleic acid	cis-9-Hexadecenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	16:1 ^{A9}
Oleic acid	cis-9-Octadecenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	18:1 ^{A9}
Vaccenic acid	cis-11-Octadecenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	18:1 ^{A11}
Linoleic acid	cis,cis-9,12-Octadecadienoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	18:2 ^{A9,12}
α-Linolenic acid	All-cis-9,12,15-Octadecatrienoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	18:3 ^{A9,12,15}
Arachidonic acid	All-cis-5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	20:4 ^{A5,8,11,14}
Some unusual fatty acids			
	All-cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$	22:6 ^{A4,7,10,13,16,19}
Lactobacillic acid	2,4,6,8-Tetramethyldecanoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$	
An α-mycolic acid		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$	

Fig 5-4. Influence de la présence de doubles liaisons (a) et de la longueur de la chaîne aliphatique (b) sur la température de fusion.

(a)



A. 3 molécules de stéarate
(C18, saturé)

⇒ temp. de fusion plus élevée

B. 1 molécule d'oléate
(C18, non saturé) entre deux molécules de stéarate

⇒ temp. de fusion plus basse

(b)

Formules brutes	Nom systématique	Nom commun	Point de fusion
C ₄ H ₈ O ₂	n-butanoïque	butyrique	- 7° C
C ₆ H ₁₂ O ₂	n-hexanoïque	caproïque	- 3° C
C ₈ H ₁₆ O ₂	n-octanoïque	caprylique	+ 16° C
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	n-décanoïque	caprique	+ 31° C
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	n-dodécanoïque	laurique	+ 44° C
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	n-tétradécanoïque	myristique	+ 54° C
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	n-hexadécanoïque	palmitique	+ 63° C
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	n-octadécanoïque	stéarique	+ 69° C
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	n-eicosanoïque	arachidique	+ 75° C
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	n-docosanoïque	béhénique	+ 80° C
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	n-tétracosanoïque	lignocérique	+ 84° C
C ₂₆ H ₅₂ O ₂	n-hexacosanoïque	cérotique	+ 87° C
C ₂₈ H ₅₆ O ₂	n-octacosanoïque	montanique	+ 91° C
C ₃₀ H ₆₀ O ₂	n-triacontanoïque	mélissique	+ 93° C
C ₃₂ H ₆₄ O ₂	n-dotriacontanoïque	laccéroïque	+ 96° C

Acides gras saturés naturels.

NR de liaisons

Les à 18C :

- stéarique
- oléique
- lindéique
- linoléique

nb liaisons	T° fusion
0	68,5°C
1	16°C
2	-5°C
3	-11°C

Fig 5-5. Deux exemples de dérivés de l'acide arachidonique.

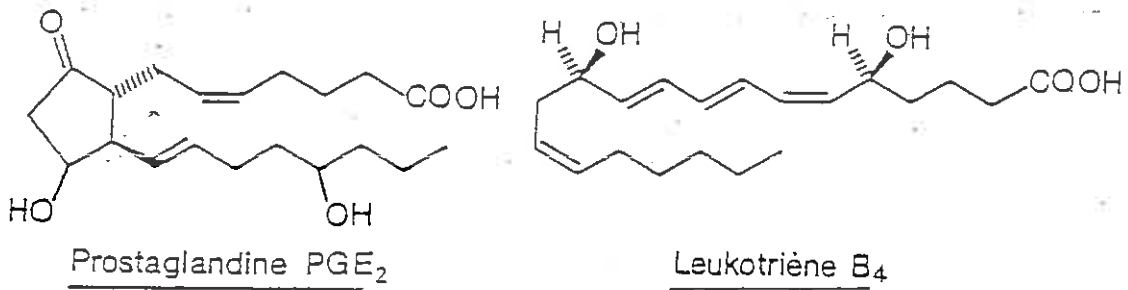
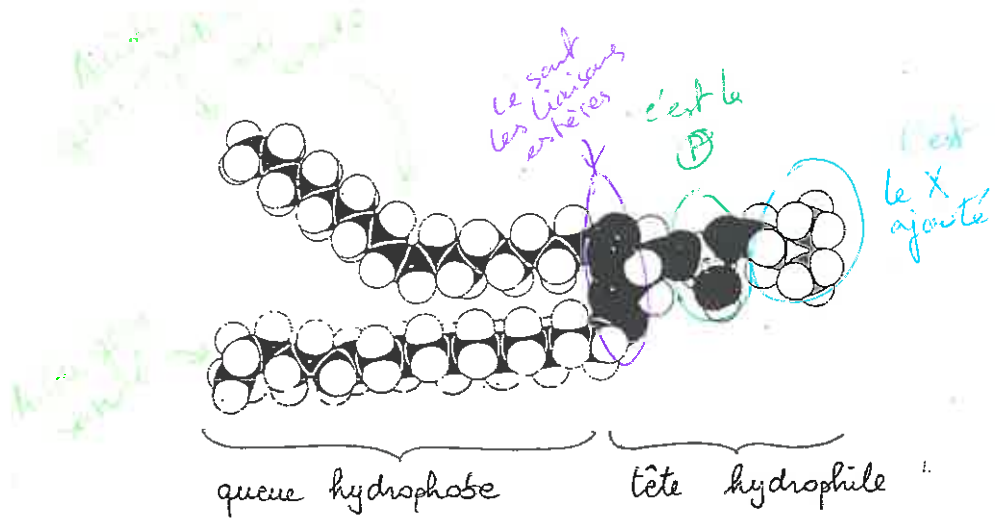


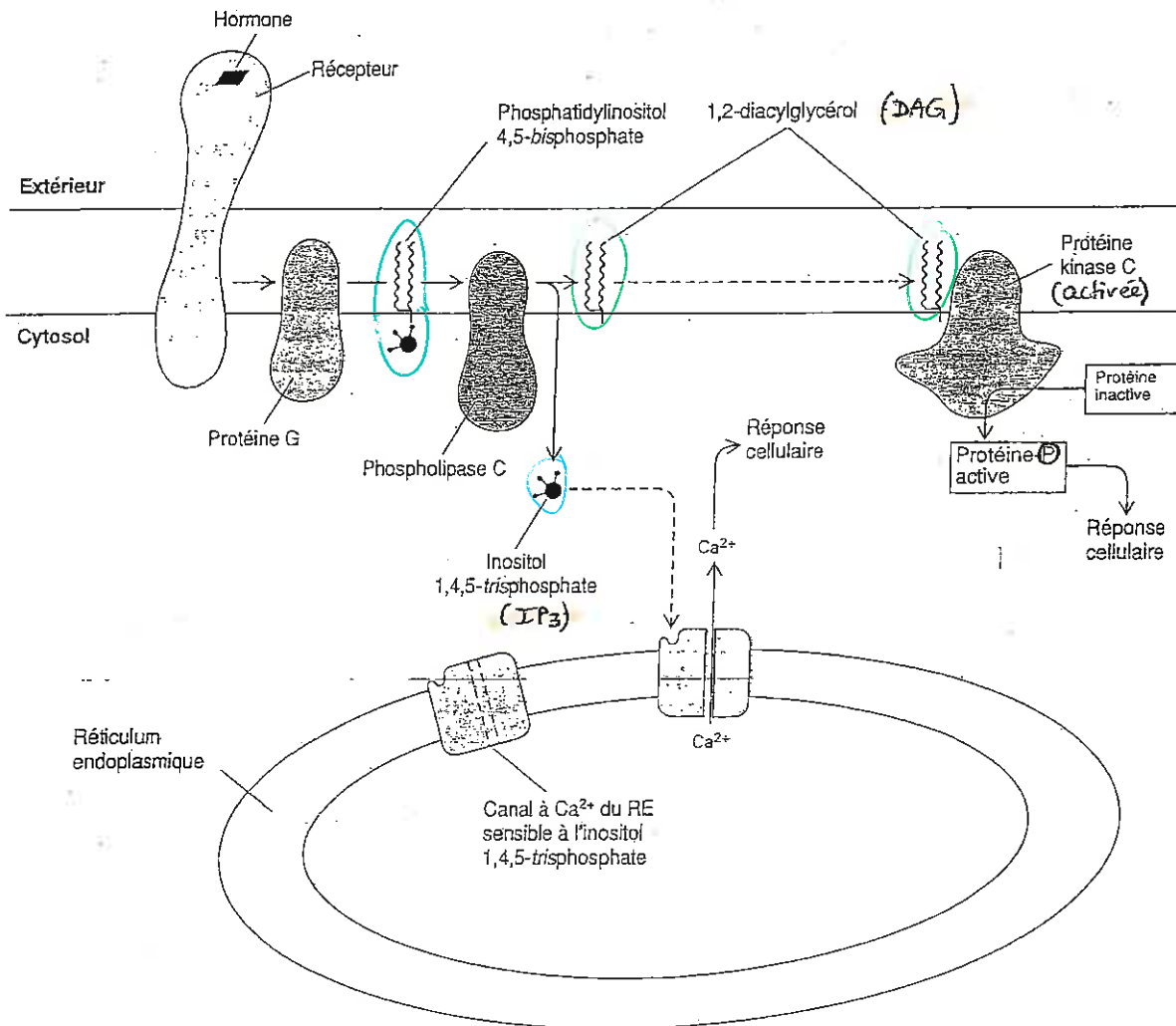
Fig 5-6. Les 6 familles de glycérophospholipides

alcool		phospholipides	
éthanolamine	: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	+glycérol	phosphatidyléthanolamines (PE) (ou céphaline)
choline	: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3$	+glycérol	phosphatidylcholines (PC) (ou lécithines)
serine	: $\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}$	+glycérol	phosphatidylsérines (PS)
inositol	:	+glycérol	phosphatidylinositols (PI)
glycérol	: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$	+glycérol	phosphatidylglycérols (PG)
phosphatidylglycérol	:	+glycérol	cardiolipines (CL)

Fig 5-7. Structure dans l'espace d'un glycéro phospholipide



5-8. Origine des seconds messagers DAG et IP_3 .

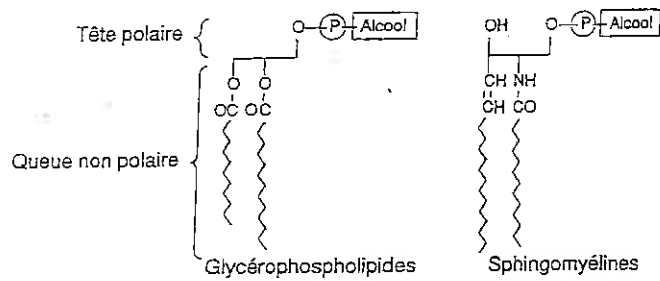


Messagers secondaires du signal transmis par la voie des lipides phospholipidiques. La liaison d'une hormone à son récepteur déclenche l'activation d'une protéine G qui va, de son côté, activer la phospholipase C. Cet enzyme clive le phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate en inositol 1,4,5-trisphosphate et 1,2-diacylglycérol. L'inositol 1,4,5-trisphosphate se diffuse dans le cytosol et atteint les membranes du réticulum

endoplasmique de la lumière duquel il provoque la libération de Ca^{2+} ; le 1,2-diacylglycérol reste ancré à la membrane, où, de concert avec Ca^{2+} , il induit l'activation de la protéine kinase C. Une fois activée, celle-ci phosphoryle plusieurs enzymes et récepteurs cellulaires dont elle modifie l'activité. D'après M. J. Berridge, 1985, Scientific American 253:147.

Fig 5-11. Caractéristiques communes à tous les phospholipides

(a) Amphiphilie



(b) Encombrement stérique

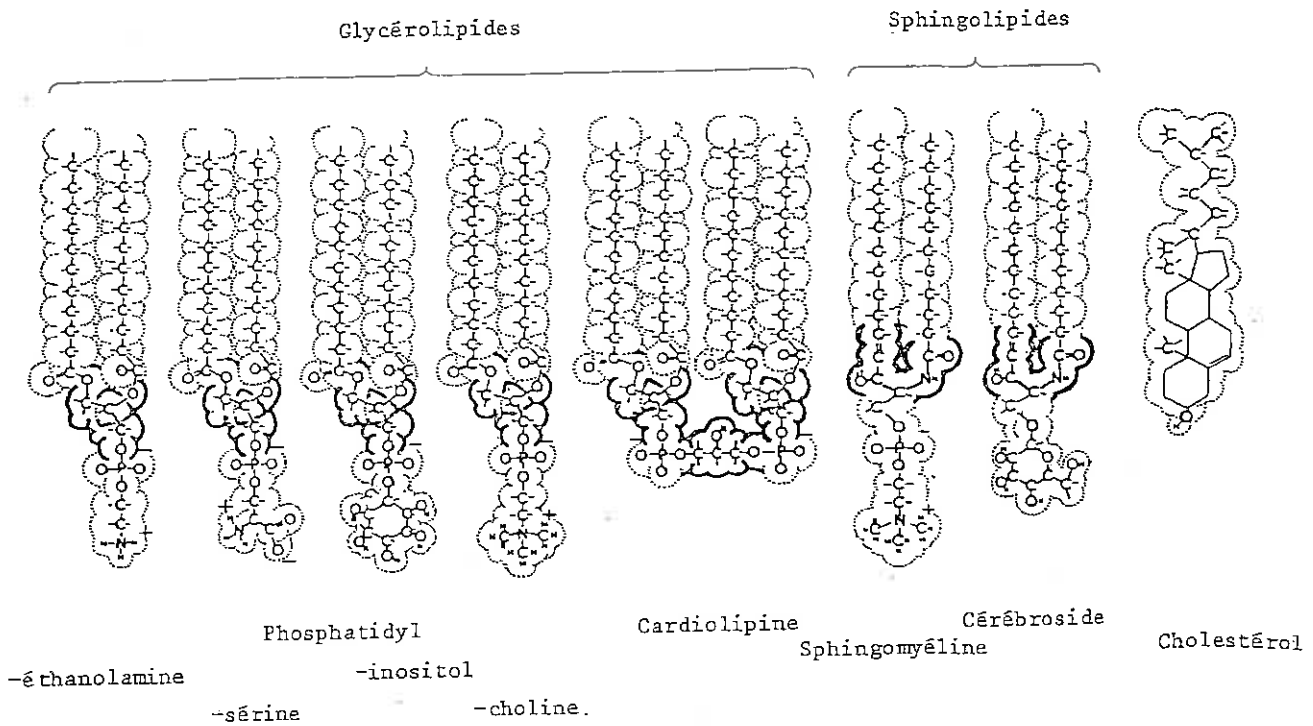


Fig 5-12. Organisation de molécules amphiphiles en milieu aqueux

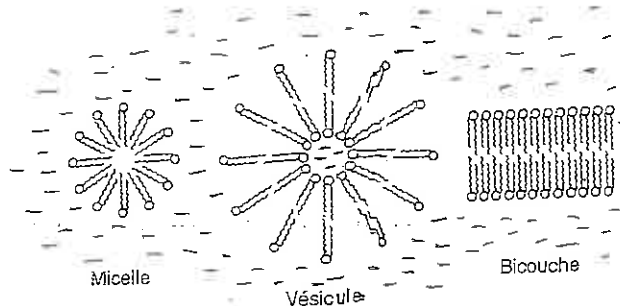


Fig 5-13. Organisation de phospholipides en bicouche.

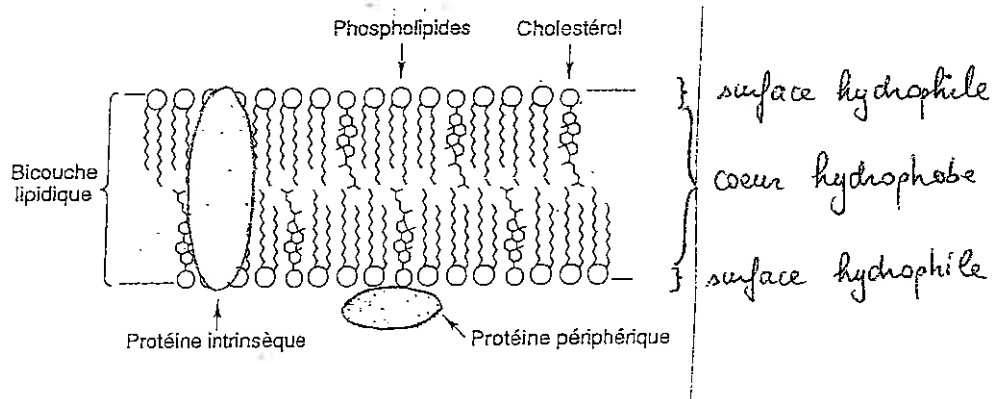
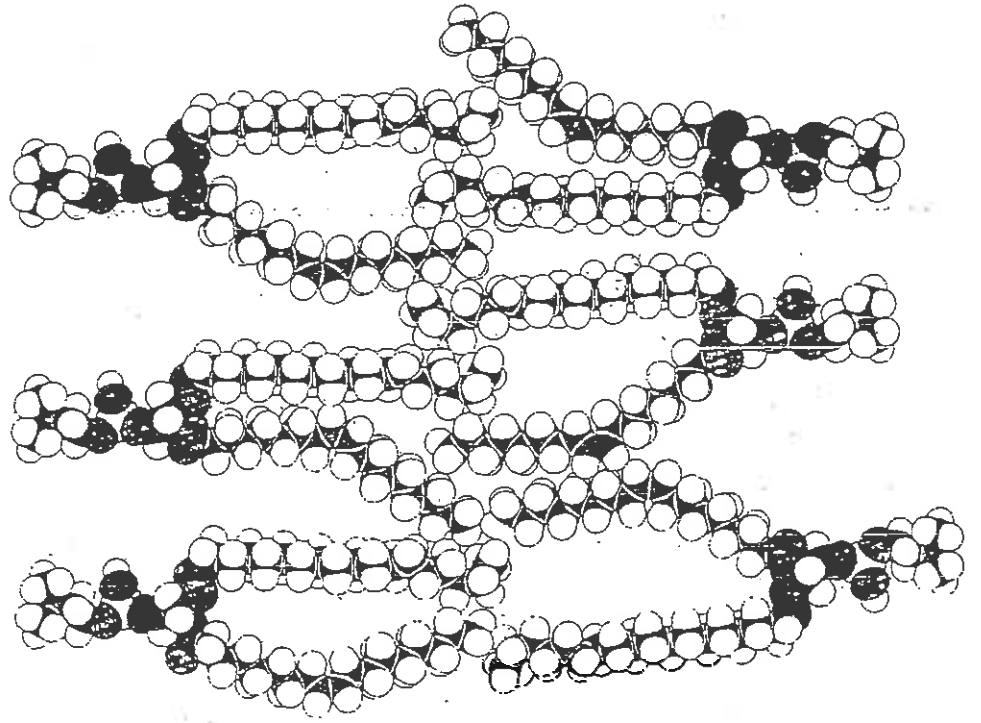


Fig 5-14 Proportions des différents phospholipides dans les membranes biologiques.

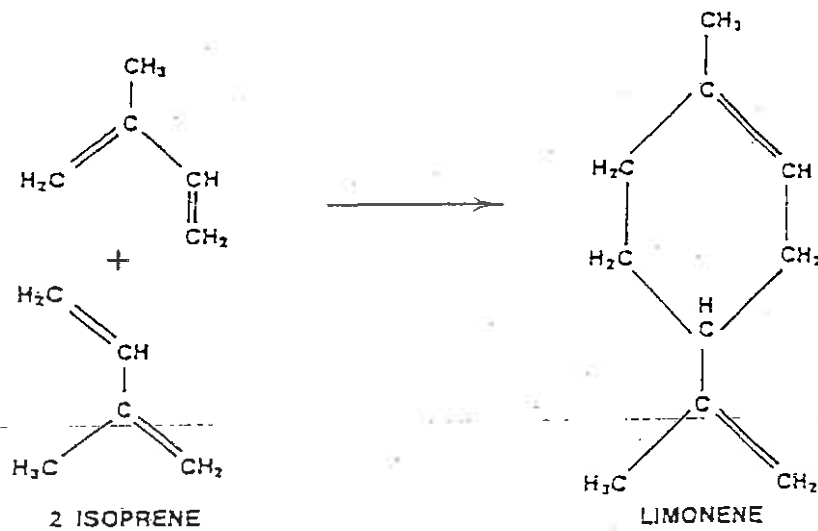
Lipid Composition (lipid per cent)

Source	Cholesterol	PG	SM	PE	PI	PS	PG	CL DPG	PA	Glycolipids
Rat liver (foie de rat)										
Cytoplasmic membrane	30.0	18	14.0	11	4.0	9.0	—	—	1	—
Endoplasmic reticulum (rough)	6.0	55	3.0	16	8.0	3.0	—	—	—	—
Endoplasmic reticulum (smooth)	10.0	55	12.0	21	6.7	—	—	1.9	—	—
Mitochondria (inner)	3.0	45	2.5	25	6.0	1.0	2.0	18.0	0.7	—
Mitochondria (outer)	5.0	50	5.0	23	13.0	2.0	2.5	3.5	1.3	—
Nuclear membrane	10.0	55	3.0	20	7.0	3.0	—	—	1.0	—
Golgi	7.5	40	10.0	15	6.0	3.5	—	—	—	—
Lysosomes	14.0	25	24.0	13	7.0	—	—	5.0	—	—
Rat brain										
Myelin	22.0	11	6.0	14	—	7.0	—	—	—	21
Synaptosome	20.0	24	3.5	20	2.0	8.0	—	—	1.0	—
Rat erythrocyte	24.0	31	8.5	15	2.2	7.0	—	—	0.1	3
Rat rod cell (outer segment)	3.0	41	—	37	2.0	13.0	—	—	—	—
E. coli cytoplasmic membrane	0	0	—	80	—	—	15.0	5.0	—	—
Bacillus megaterium cytoplasmic membrane	0	0	—	69	—	—	30.0	1.0	—	Trace

PC = phosphatidylcholine; SM = sphingomyelin; PE = phosphatidylethanolamine;
 PI = phosphatidylinositol; PS = phosphatidylserine; PG = phosphatidylglycerol;
 DPG = diphosphatidylglycerol (cardiolipin); PA = phosphatidic acid.

Fig 5-15: Deux exemples de molécules monoterpènes (C₁₀).

1) Limonène



Citronellol

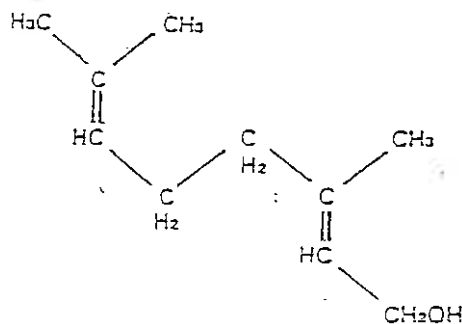
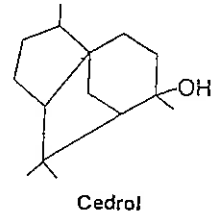
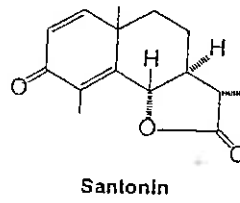
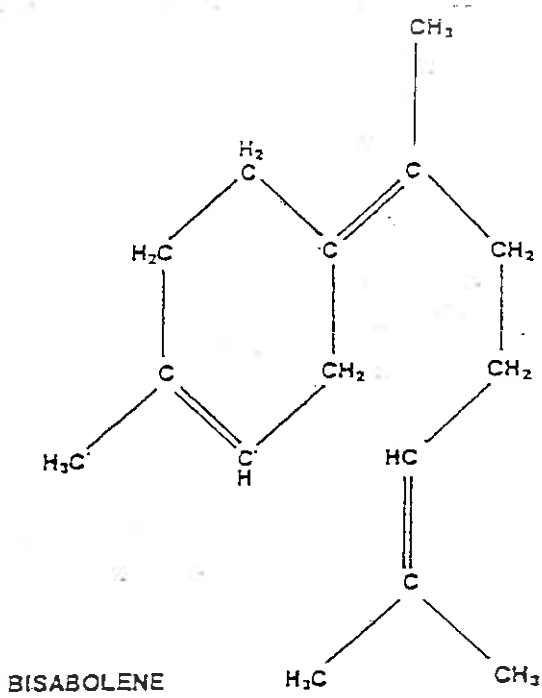


Fig 5-16. Quelques exemples de sesquiterpènes (C₁₅).

(a) Chez les Végétaux :



(b) Chez les Insectes :

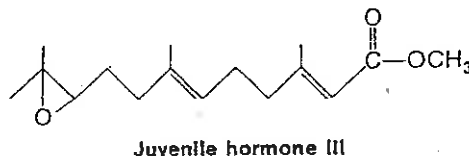
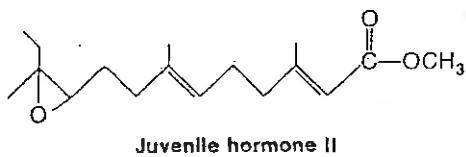
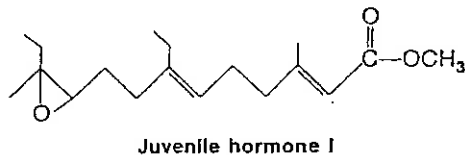
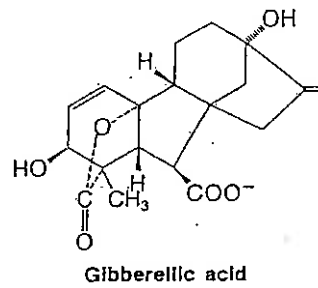
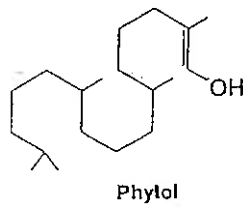
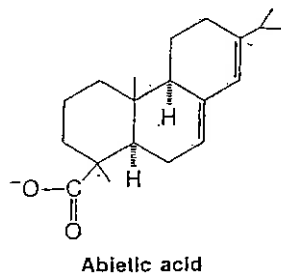
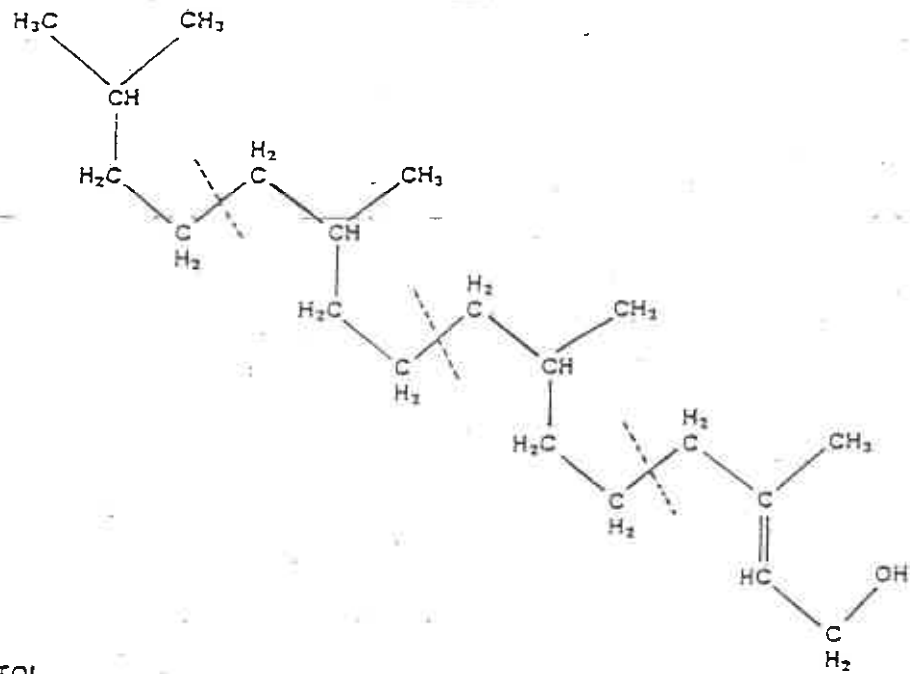


Fig 5-17. Quelques exemples de diterpènes (C₂₀).



Les chlorophylles a et b :

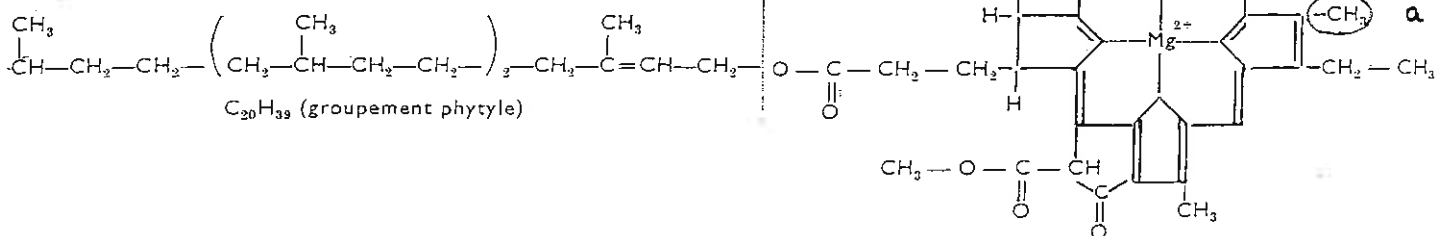


Fig 5-18. Quelques exemples de tétraterpènes (C₄₀)

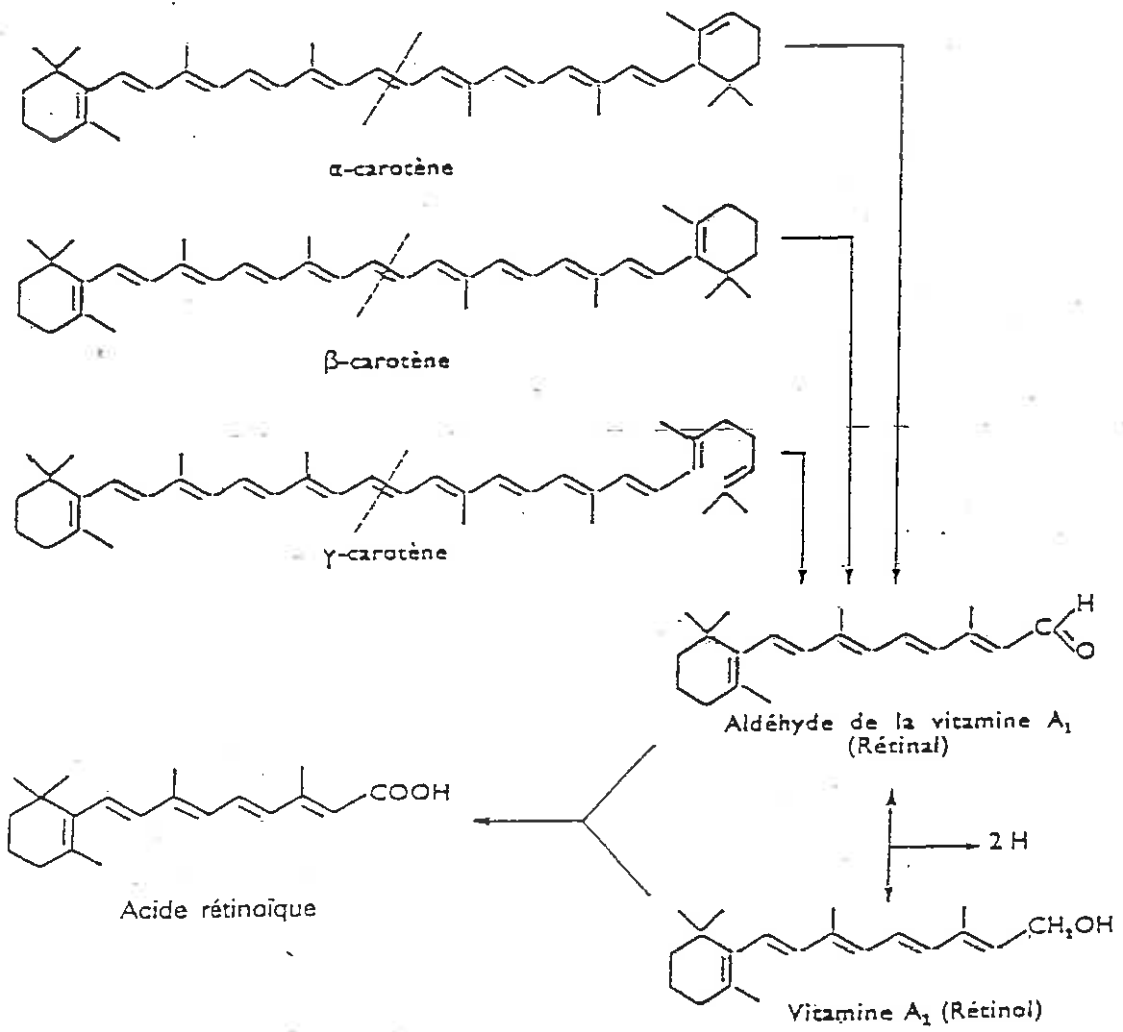
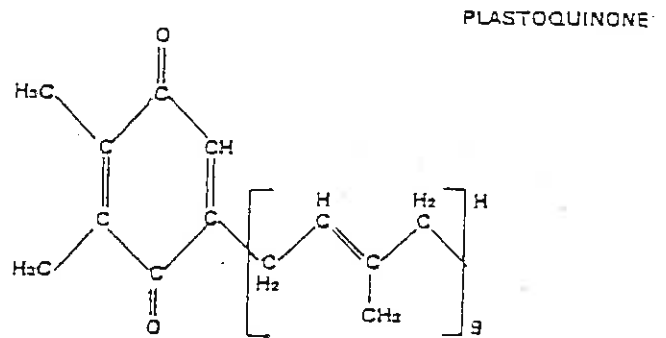
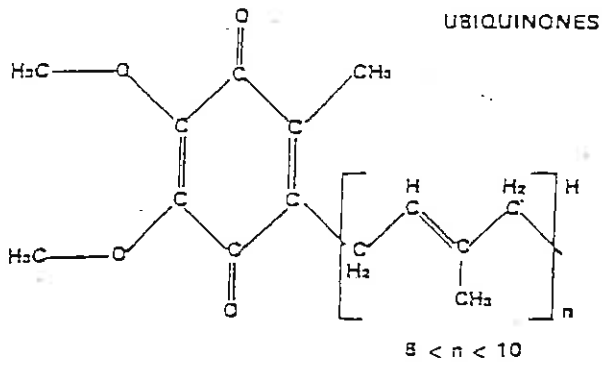
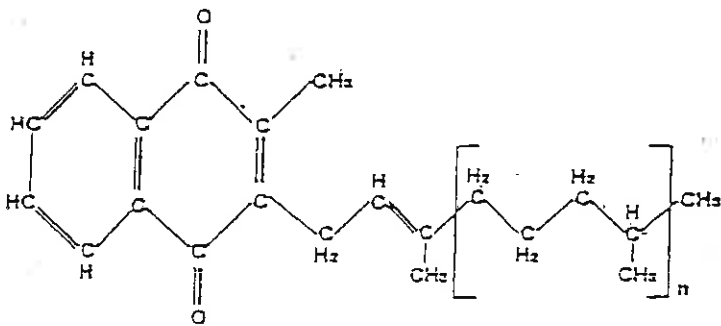


Fig 5-19. Les dérivés quinoniques

(a) Ubiquinones et plastoquinone : des transporteurs d'électrons dans les membranes des mitochondries et chloroplastes.



(b) Les vitamines K (ou phyloquinones)



(c) La vitamine E (ou α -tocophérol)

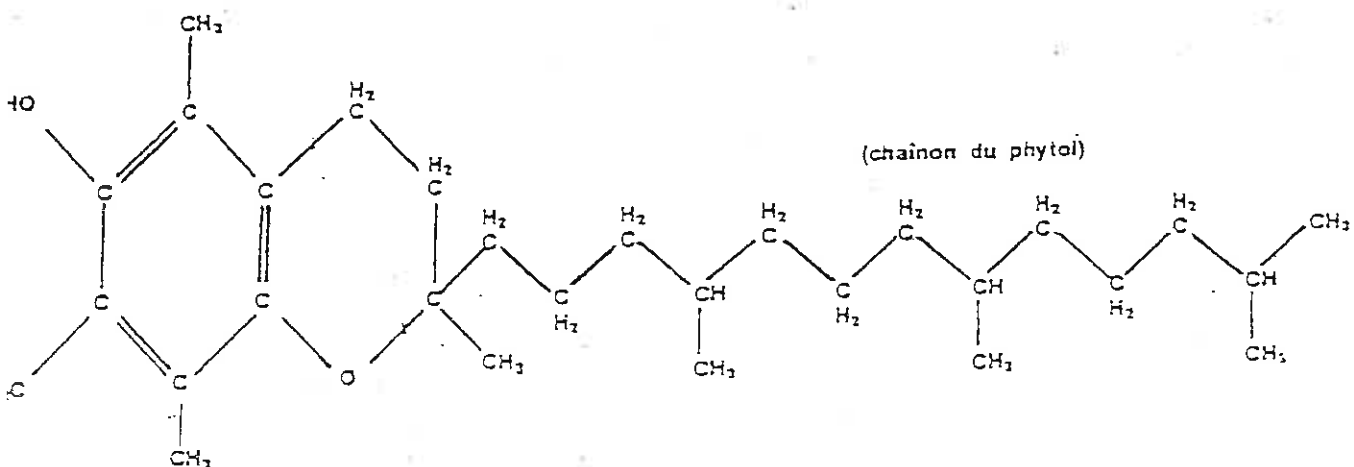


Fig 5-20. Le cholestérol et l'ergostérol.

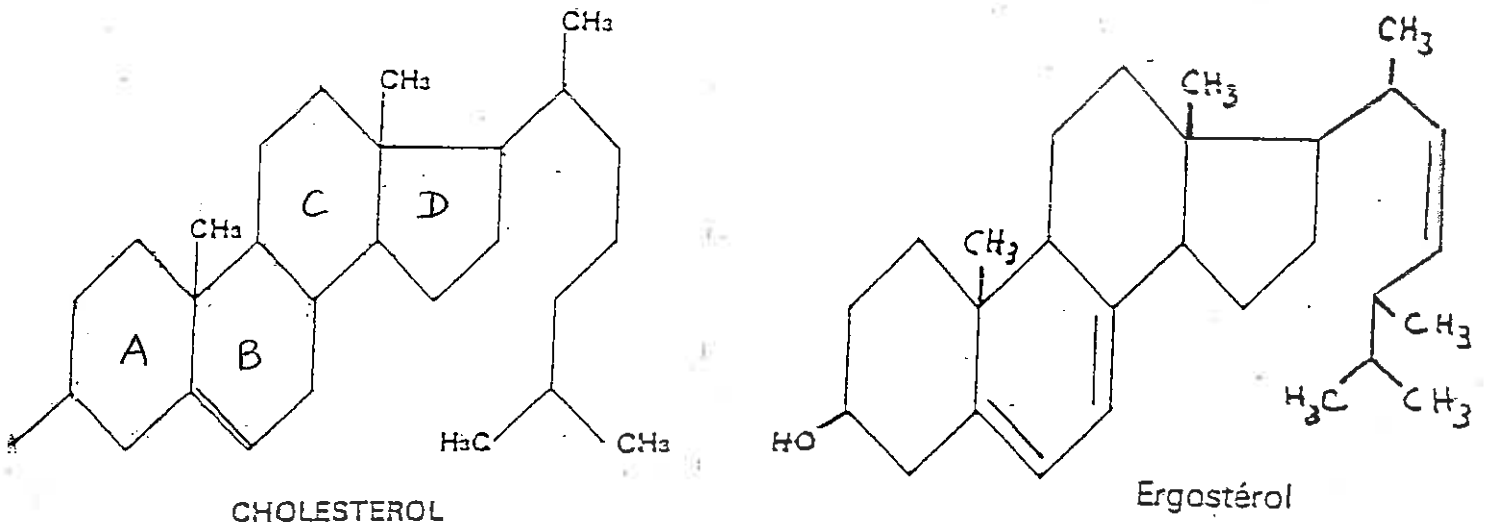
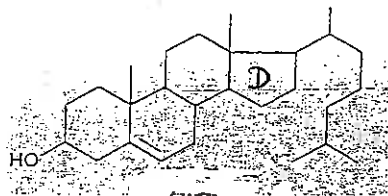
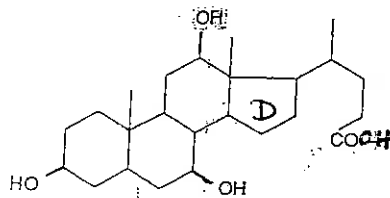


Fig 5-21. les acides biliaires. → principaux constituants de la bile, fabriqués dans le foie, stockés
 Digèrent les lipides grâce à un pouvoir émulsifiant



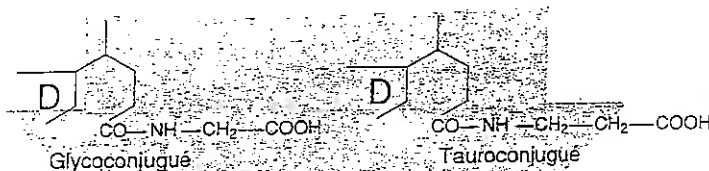
cholestérol



acide cholique



acides biliaires



ou cholocholique

ou taurocholique

Fig 5-22. Les vitamines D

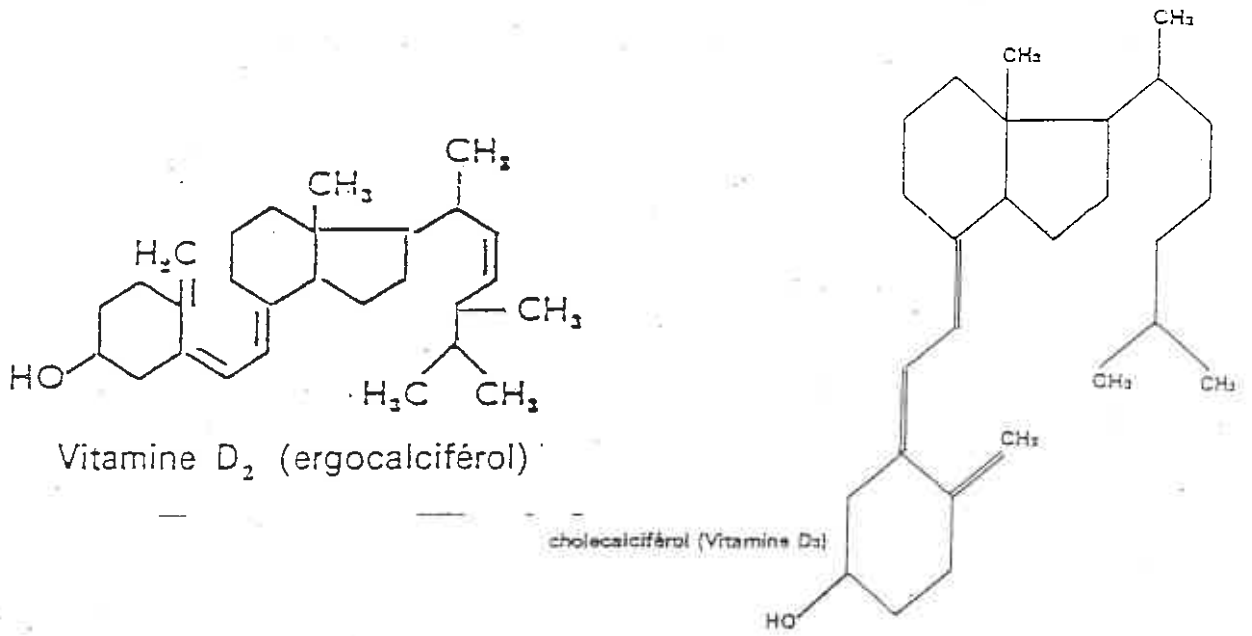


Fig 5-23 - Les hormones stéroïdes. *→ corticoïdes*
→ sexuelles

(a) Hormones androgènes

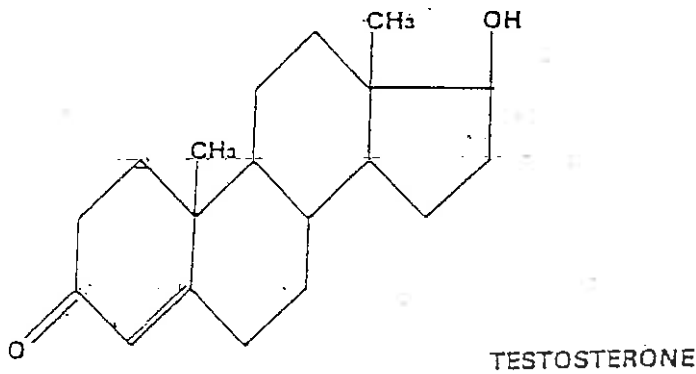
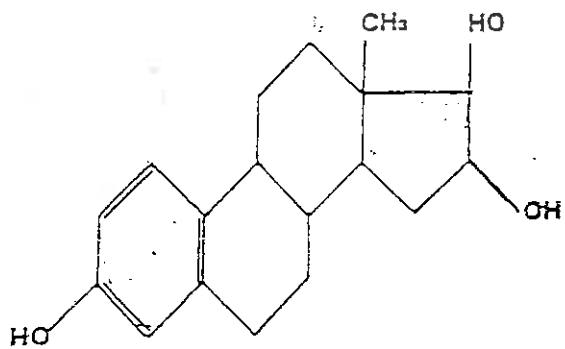
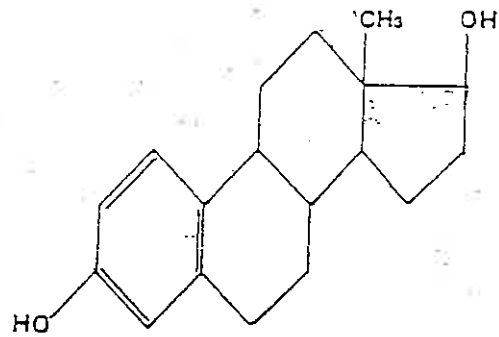


Fig 5-23 (suite)
 (b) Hormones oestrogènes.

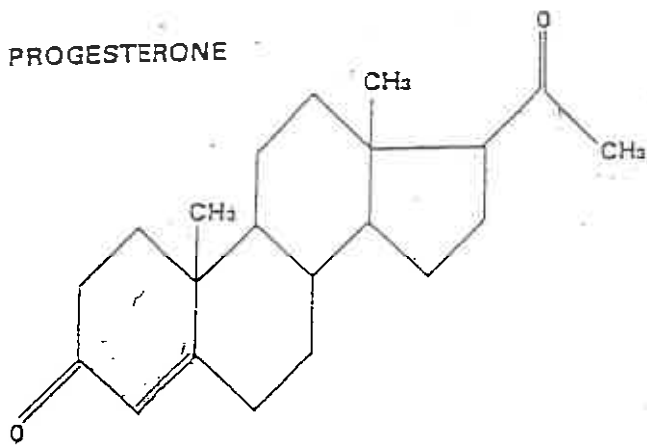


OESTRIOL



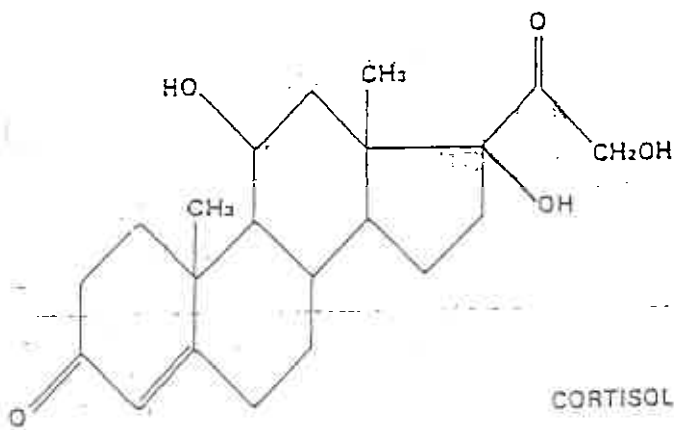
OESTRADIOL

(c) La progestérone

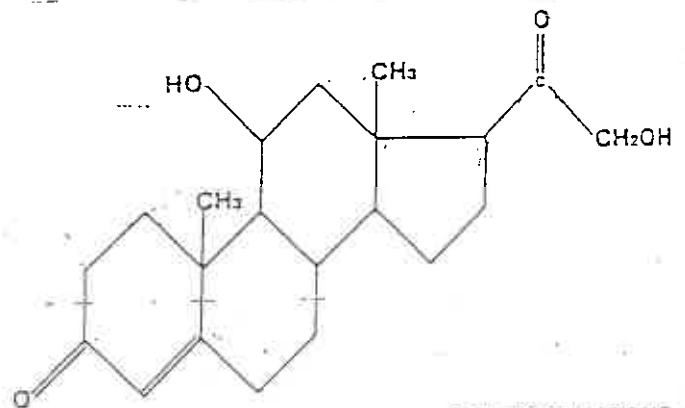


PROGESTERONE

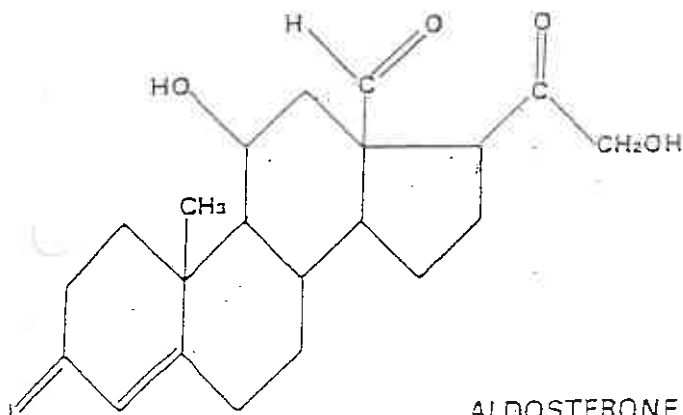
(d) Hormones cortico-surrénales



CORTISOL

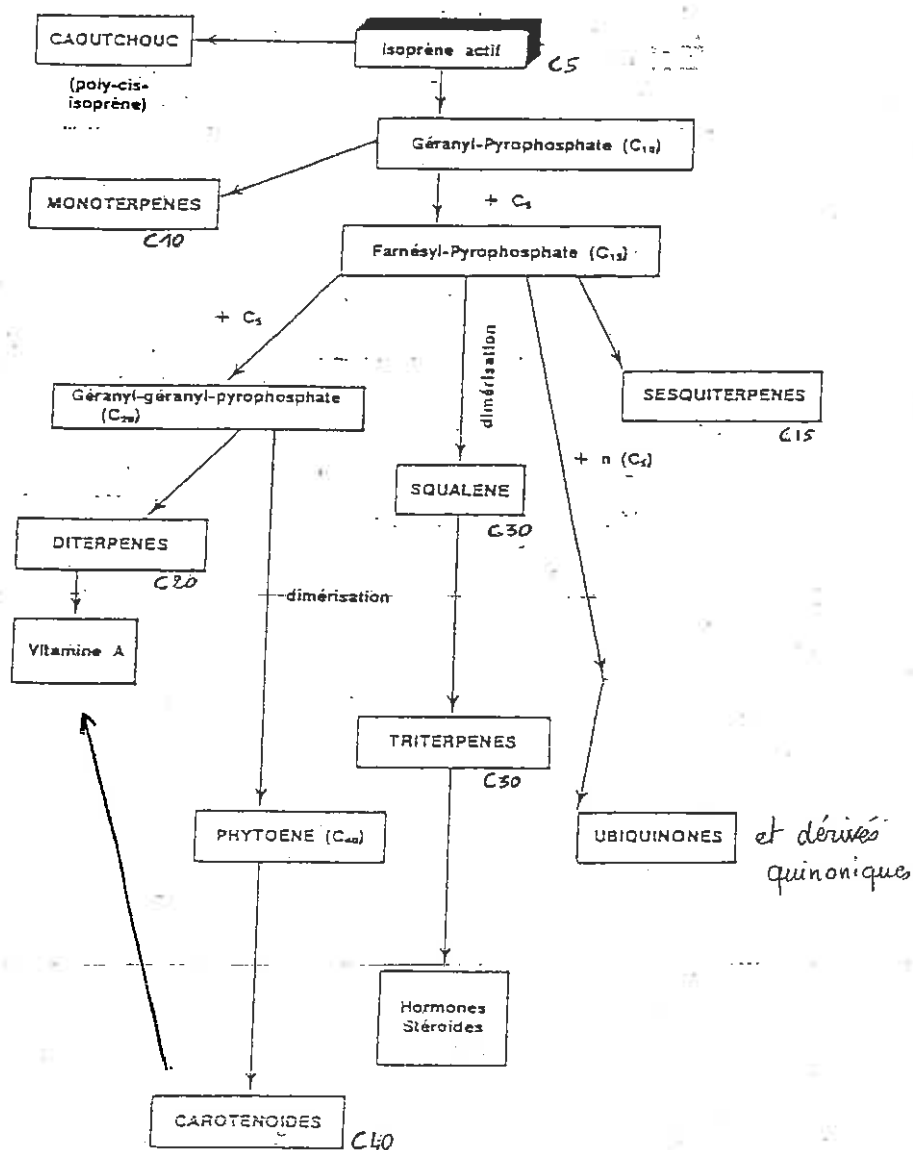


CORTICOSTERONE



ALDOSTERONE

Fig 5-24. les molécules isopréniques : vue d'ensemble des voies de biosynthèse.



CH.5 LIPIDES : Structure

Les lipides constituent un groupe biochimique très vaste et hétérogène. Ils représentent 10 à 15% du poids sec d'un être vivant. Les m^{e} constituantes de ce groupe sont caractérisées par leur insolubilité. Ces m^{e} sont aussi moins denses que l'eau. Elles sont solubles dans les solvants organiques (alcool, benzène, éther...)

Quelques rôles biologiques des lipides:

- fonctionnel (énergétique et hormonal)
- structural (constitution des membranes, transport de lipides...)
- physique (isolation thermique et électrique)

- Lipides étudiés:
1. Acides gras
 2. Triglycérides
 3. Phospholipides (Glycérophospholipides et Sphingolipides)
 4. Cécides
 5. Isoprénoides (Terpènes et Stéroïdes)

1. Acides gras (AG)

1.1 Structure



avec R une longue chaîne carbonée:

- aliphatique (seulst des C et H)
- à nbre de C impaire (donc nbre total pair)

Les acides gras peuvent avoir entre 2 et 38 C.
Les plus courants sont ceux de 16 et 18 C.

• AG saturés (sans double liaison)



exemples: Acide palmitique à 16C $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$

Acide stéarique à 18C $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$

• AG insaturés (une ou plusieurs doubles liaisons)

AG monoinsaturés (AGMi) $C_n H_{2n-2} O_2$

exemple: Acide oléique à 18C $CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$

AG Polyinsaturés (AGPi)

exemples: Acide linoléique à 18C (2 doubles liaisons)

Acide linoléique à 18C (3 doubles liaisons)

Acide arachidonique à 20C (4 doubles liaisons)

Les doubles liaisons confèrent aux (m) une isomérisation Z/E (cis/trans)

L'isomérisation Z fait apparaître des déviations, donc des courbes dans la structure
Les isomères Z sont essentiels. (remarque: ils sont présents dans les huiles végétales et pas dans le beurre, ni la margarine)

Les isomères E sont cancérigènes et pourtant omniprésents: produits transformés, huiles chauffées à plus de 200°C (fritures!)

Les AGs sont synthétisés par notre organisme, on a donc pas besoin d'en

12 Nomenclature

◦ AGs Nom chimique: avec la fonction acide acide "n" oïque
Nom biochimique: nbre de C: nbre de doubles liaisons

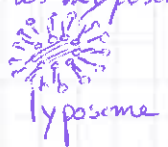
exemple: Acide palmitique
= acide hexadécanoïque
= 16:00

◦ AGi Nom chimique: cis ou trans - nombre de position - nom
Nom biochimique: nom Δ positions
Nom biochimique 2: nom ω position de la première dbt liaison à partir du CH_3

exemple: Acide linoléique
= acide cis, cis - 9, 12 - octadécadiénoïque
= 18:2 $\Delta^{9,12}$
= 18:2 $\omega 6$ (en plus les doubles liaisons E et Z)

13 Propriétés

◦ physiques - insolubles dans l'eau
- solubles dans les solvants organiques
- amphiphiles: 1 pôle hydrophile ($-\text{COOH}$) + 1 pôle hydrophobe (chaîne)
d'où - l'huile qui s'étend à la surface de l'eau
- les liposomes et les micelles



remarque: en médecine et en cosmétique, on se sert des liposomes pour transporter des (m) (dans la zone III)

- point de fusion selon les nombres de C et de doubles liaisons
(+ il y a de dbt liaisons + le point de fusion est bas)
remarque: c'est pourquoi à températures égales, le beurre est solide et les huiles végétales sont liquides

chimiques

* communes à tous les AG

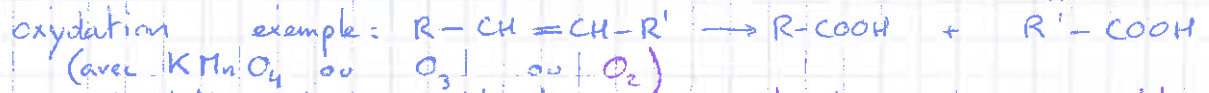
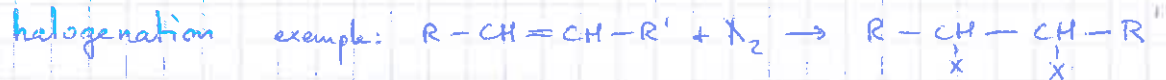
estérification par des alcools

saliification par des bases fortes (donne $H_2O + \text{sel}$)



* propriétés des doubles liaisons

hydrogénation qui sature la chaîne (à chaud et sous pression)



→ l'oxydation est responsable des rancissement des ac. gras, par libération de radicaux libres

14 Dérivés des acides gras

Les dérivés les plus connus sont les prostaglandines, dérivant de l'ac. arachidonique

Elles ont 20C, des dbles liaisons, et un cycle à 5C

Elles ont un rôle de médiateur hormonal.

On en a identifié 16.

exemples de rôles → stimulation des muscles lisses (viscéraux)
→ augmentation des réactions inflammatoires
→ interventions dans les fausses couches

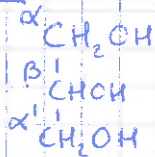
remarque: l'aspirine (acide acétyl-salicylique) inhibe l'action des prostaglandines.

2 Triglycérides (TG)

2.1 Structure

Les TG dérivent du Glycérol: celui-ci ayant 3 pôles alcool, il peut être estérifié par 1, 2 ou 3 acides.

Glycérol



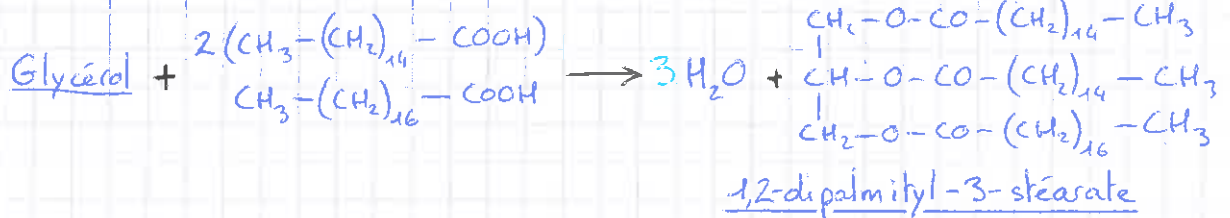
→ monoglycéride (α ou β ou α')

→ diglycéride ($\alpha\beta$ ou $\beta\alpha'$ ou $\alpha\alpha'$)

→ triglycéride

Les diglycérides et triglycérides sont - soit homogènes (AG identiques)
(DG) (TG) - soit hétérogènes (AG différents)
mixtes

exemple de TG hétérogène



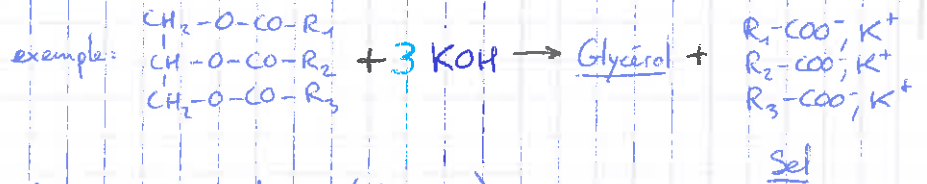
22 Rôles

Les TG sont la principale forme de réserve lipidique de l'organisme (réserve énergétique)
Ils sont stockés dans le tissu adipeux.

23 Propriétés chimiques

En plus de celles des AG:

saponification



hydrolyse chimique (H_2O) ou enzymatique (lipases)



3 Phospholipides

3.1 Glycérophospholipides

3.1.1 Structure

Les glycérophospholipides dérivent des acides phosphatiques.

Un acide phosphatique est un glycérol esterifié par - des AGs sur les C 1 et 2
- un group⁺ phosphate sur le C 3



La molécule X détermine la famille

molécule X	famille du phospholipide	abréviation
éthanolamine	phosphatidyl éthanolamines ou céphalines	PE
choline	phosphatidyl cholines ou lécithines	PC
sérine	phosphatidyl sérines	PS
inositol	phosphatidyl inositols	PI
glycérol	phosphatidyl glycérols	PG
phosphatidyl glycérol	cardiolipines	CL

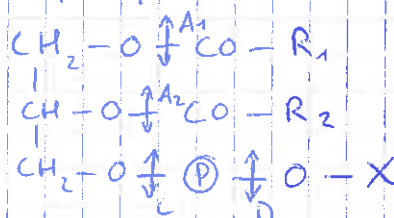
32 Rôles

Principaux constituants des membranes (surtout lécithines), seconds messages

33 Propriétés

En plus de celles des AG:

- formation en bicouche $\text{P}_1\text{P}_2\text{P}_3\text{P}_4$
- oxydation (par phospholipase)



3.2 Sphingolipides

Les sphingolipides peuvent être obtenus à partir de sphingosines ou de céramides, elles-mêmes dérivant du glycérol.

Il existe 3 familles de sphingolipides, selon le substituant en position 2.

substituant	Famille
Ⓟ-choline monosaccharide oligosaccharide (ou oligosaccharide, de 2 à 6 monomères)	sphingomyélines cébrosides gangliosides

remarque: la sphingomyéline constitue entre autres la myéline (soit, le truc qui protège/entoure les connexions neuronales!)

3.3 Organisation des phospholipides dans les membranes biologiques

- tête polaire (glycérol + Ⓟ + alcool) + queue apolaire
- encombrement stérique: la partie hydrophile est chargée
la partie hydrophobe est volumineuse
- organisation en micelles, vésicules, bicouches

remarques: * une bicouche formée uniquement de phospholipides n'est pas stable
* seuls les gaz et les petites Ⓜ hydrophobes peuvent traverser une bicouche
* protéines stabilisant la bicouche: intrinsèques, périphériques internes ou externes
* on trouve aussi sur la bicouche:
cholestérol pour rigidifier la membrane
glucides forment le cell coat

4 Cérides

Les cérides sont des ester d'AG et d'alcool gras (= alcool primaire + longue chaîne C)
On les trouve dans les cires animales (cire d'abeilles) et végétales,
et dans certaines graisses animales (blanc de baleine à palmitates de cétyle)

5 Isoprénoides

Les isoprénoides dérivent de l'isoprène, Ⓜ naturelle (présent dans le caoutchouc d'hévéa)
On peut produire de l'isoprène chimiquement.
Les isoprénoides sont notamment les terpènes et stéroïdes.

5.1 Terpènes et dérivé

terpène = 2 Ⓜ d'isoprène

exemples: - des monoterpènes: limonène*, citronella*
- des sesquiterpènes: bisabolol*, santonin*, cedrol*, juranol I, II et III*
- des diterpènes: phytol, chlorophylle*

* produits végétaux
* produit d'insectes

remarque: le lycopène est le terpène donnant à la tomate sa couleur rouge.
Très healthy

52 Stéroïdes

Le cholestérol et l'ergostérol sont des stérols (\rightarrow 4 cycles carbonés)
Ils sont majoritairement hydrophobes, mais ont un pôle hydrophile.

- Rôles :
- structural (membranes)
 - fonctionnel (fabrication de vitamines D)
 - précurseurs de sels biliaires
 - précurseurs d'hormones

Cours de biochimie

1^{ère} Année

Chapitre VI

LIPIDES : Métabolisme

N. LAURENT

Fig 6-1 Anabolisme des triglycérides

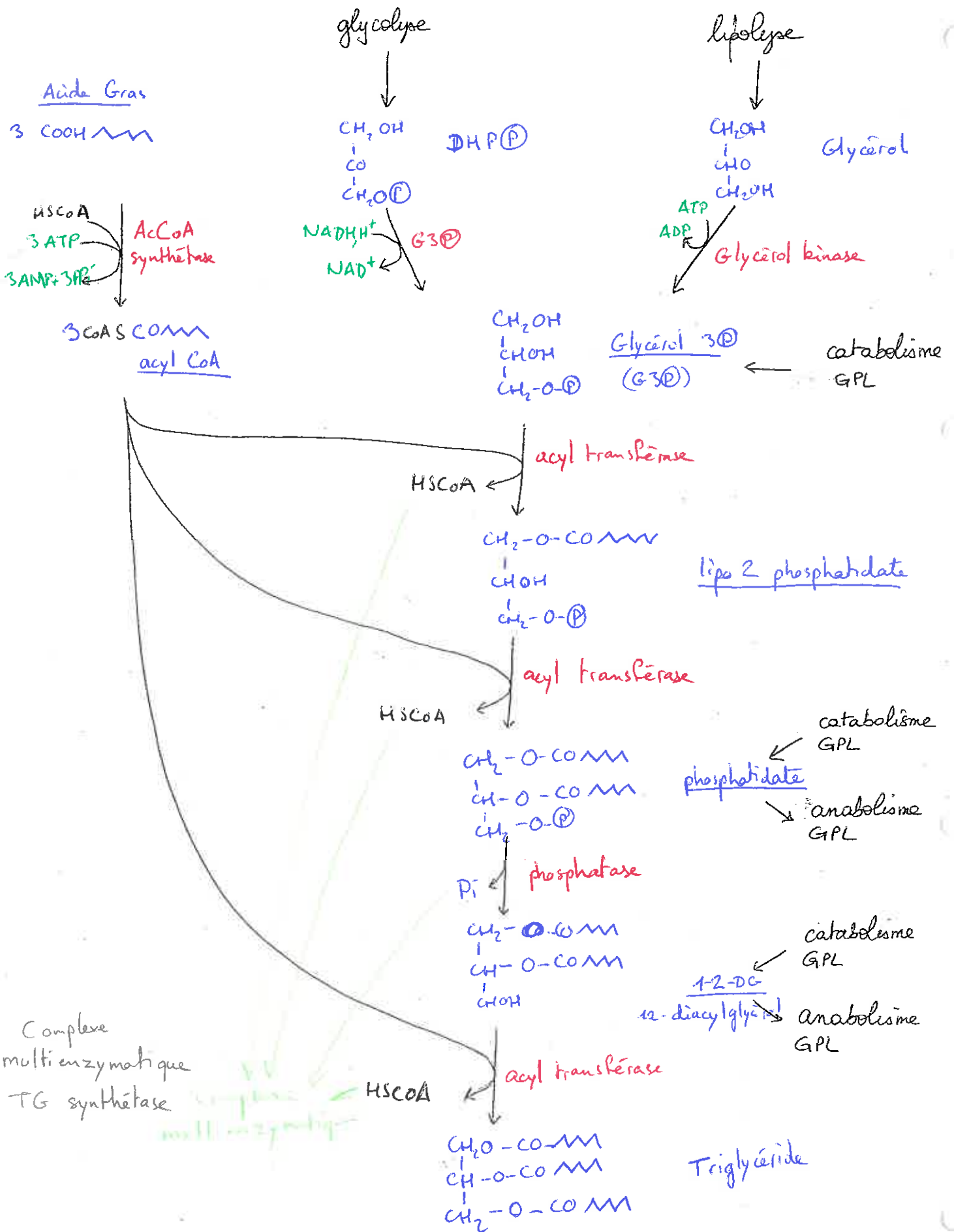


Fig 6-2. Catabolisme des glycérophospholipides

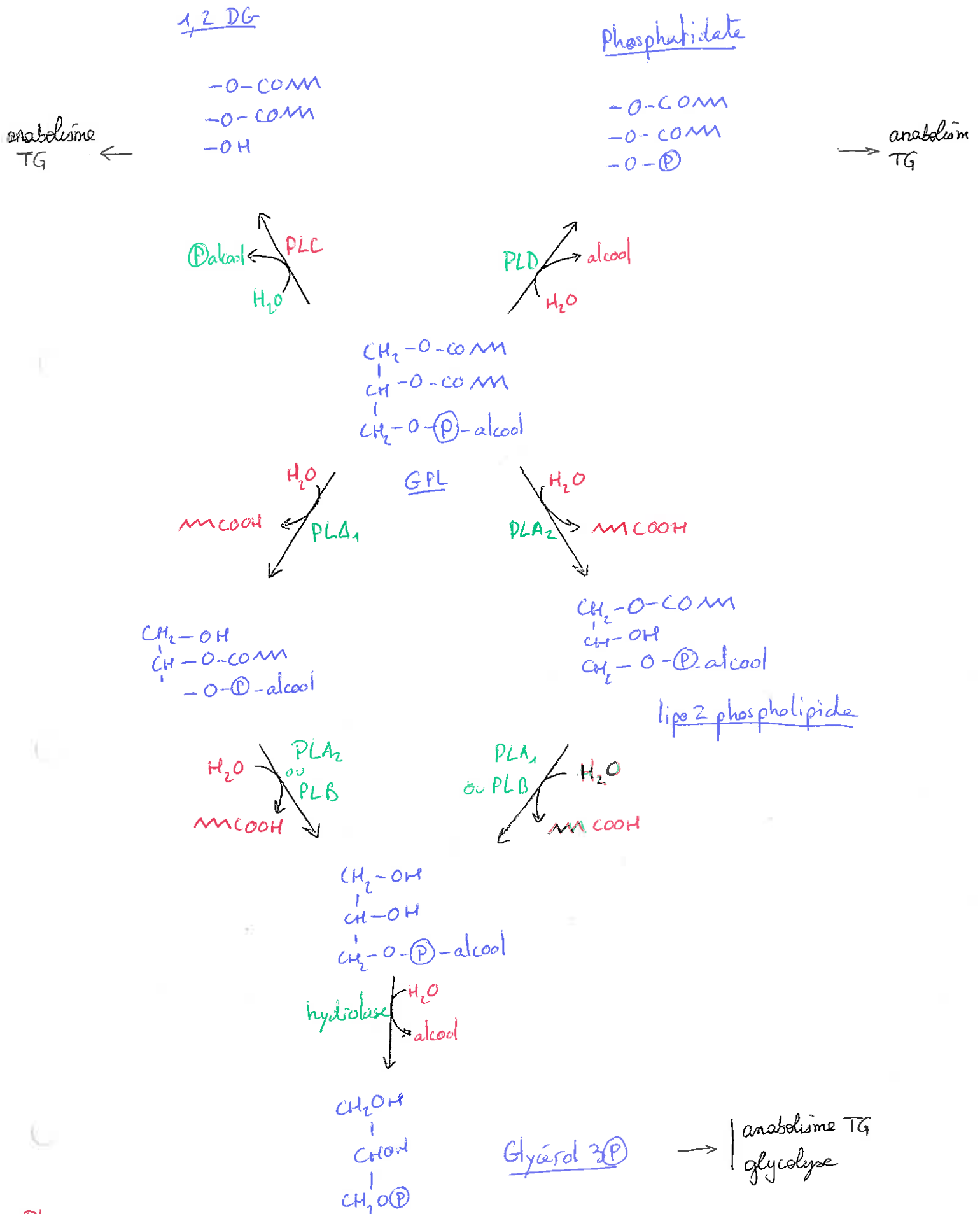
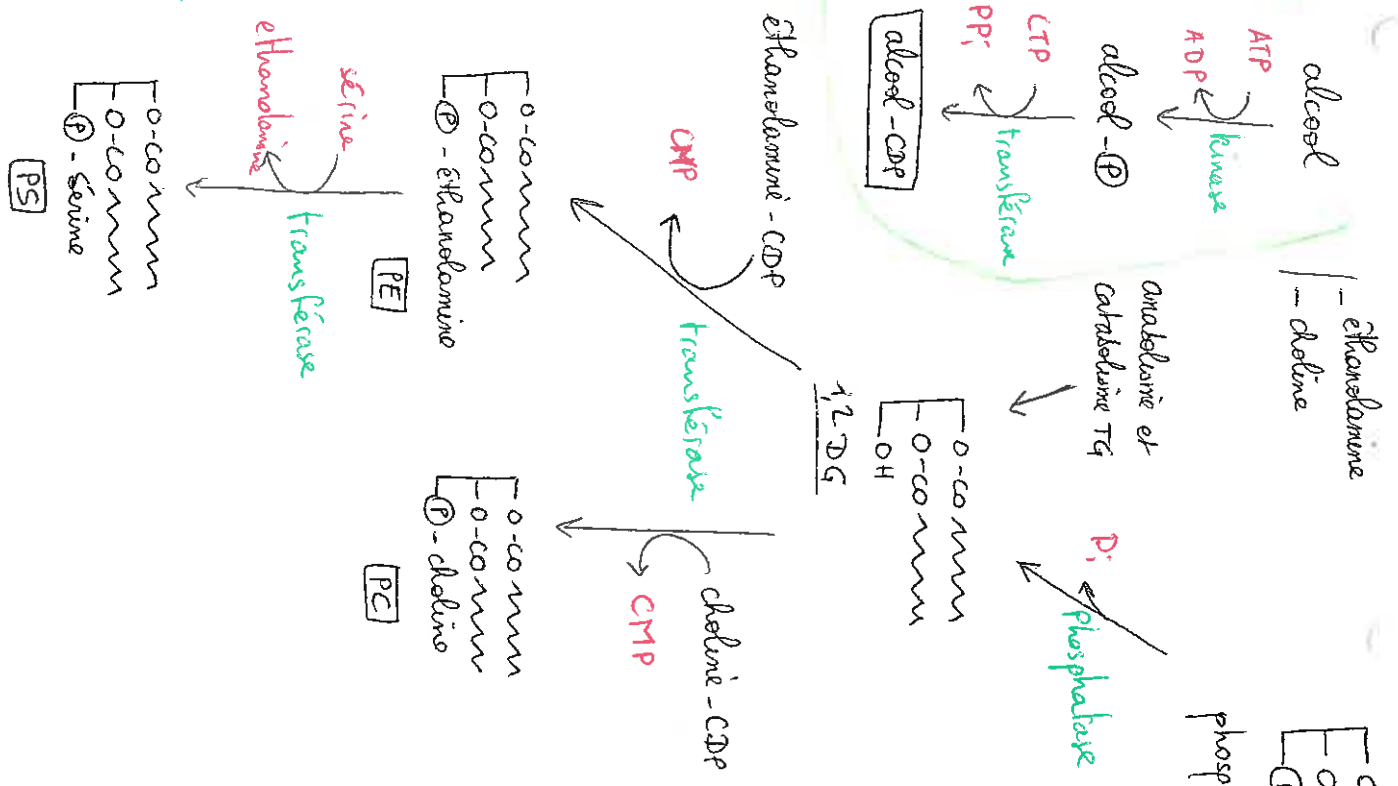


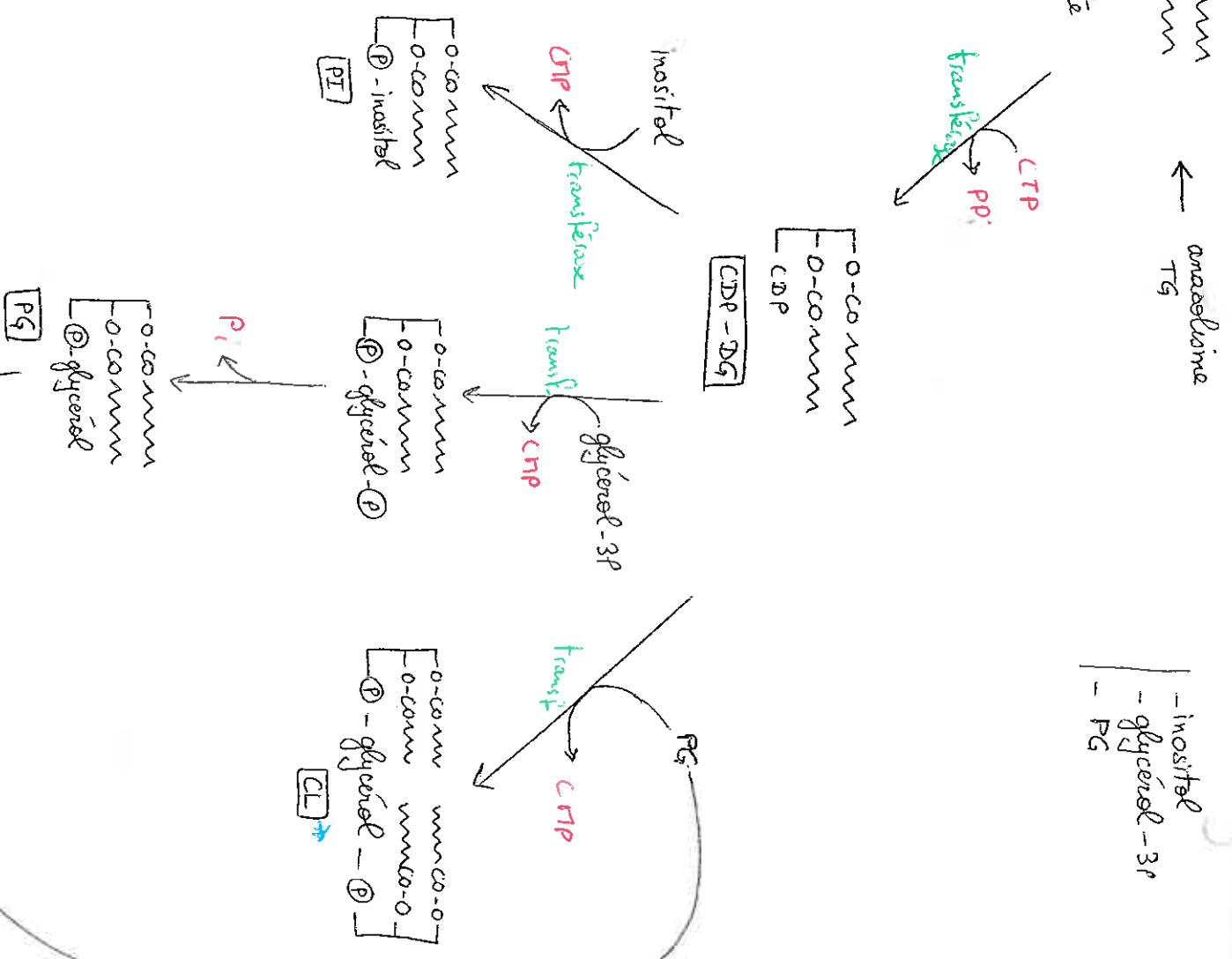
Fig 6-3. Anabolisme des glycérophospholipides

(CTP → cytosine mono P)

* CL → cardiolipine



Voie du CDP-cholesterol



Voie du CDP-DG

Fig 6-4. Anabolisme des sphingolipides

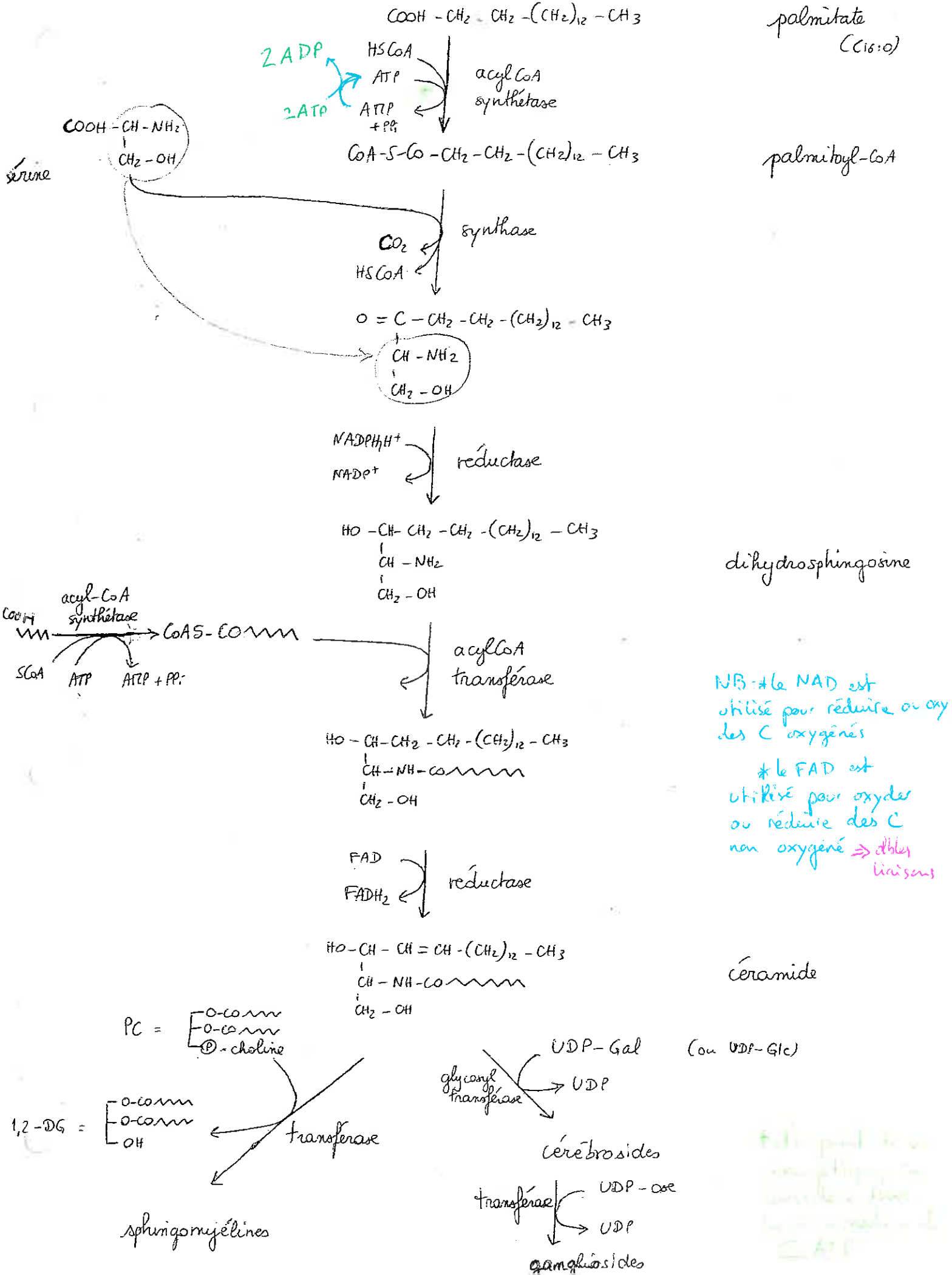
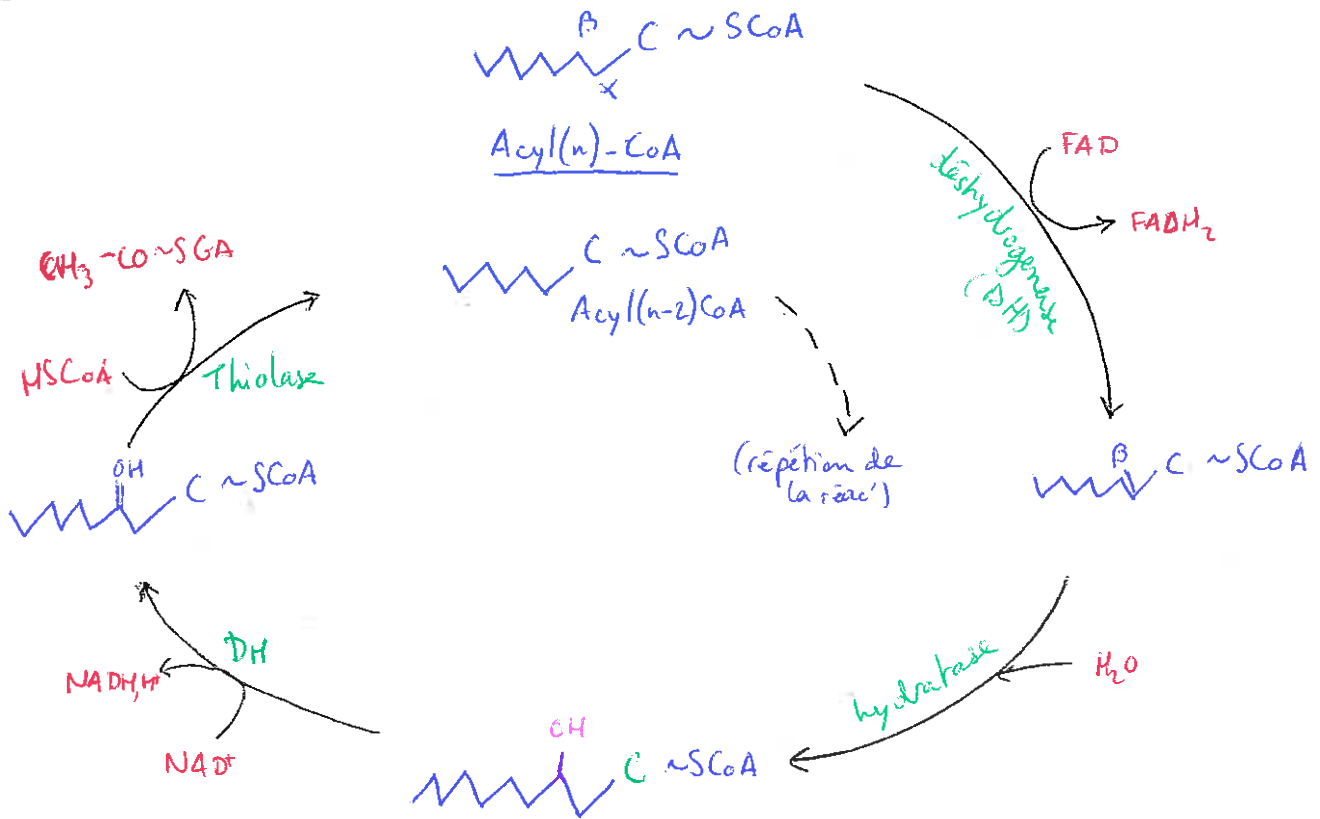


Fig 6-5 Catabolisme des acides gras

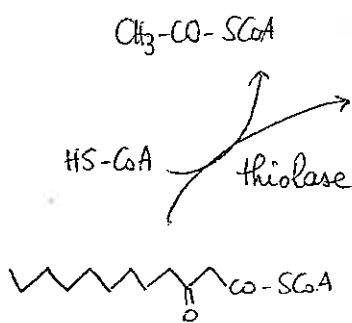
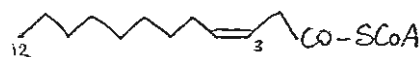
Saturés



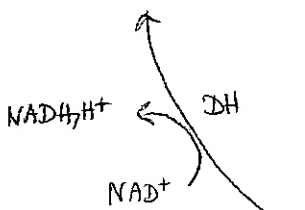
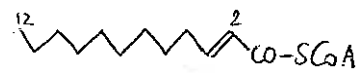
Insaturés
exemple de l'oléate
 $\text{C}_{18}:1 \Delta 9$



3 Ac-CoA ← 3 oxydations



isomérase



NB = par besoin de FAD

Fig 6-7 . Mécanisme réactionnel de la $\Delta 9$ désaturase et coenzymes impliqués

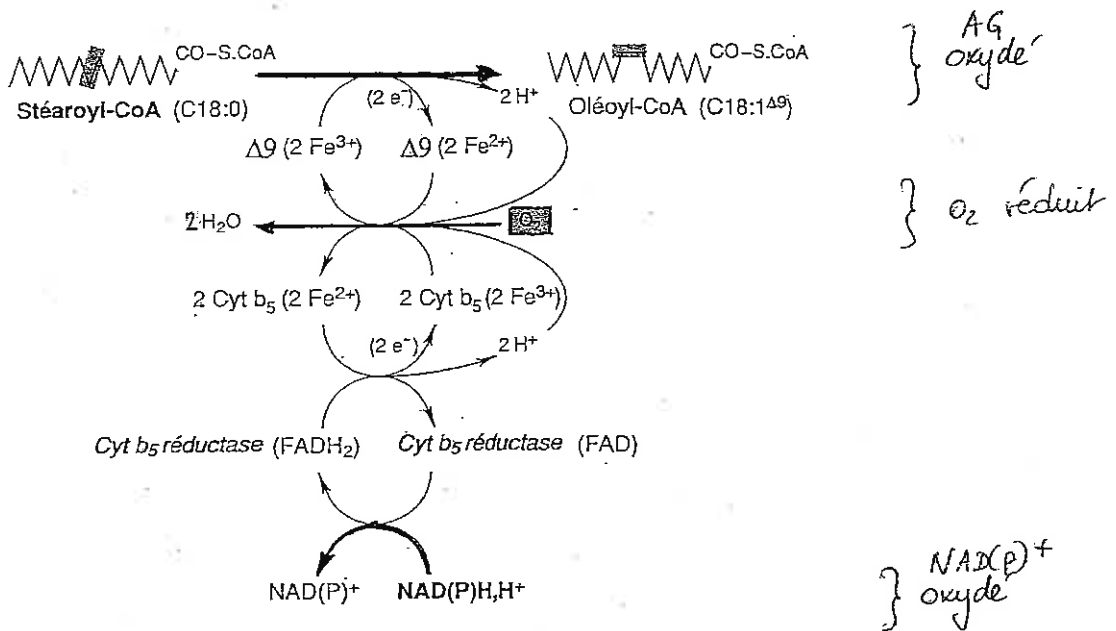


Fig 6-8. Elongation / désaturation des acides gras

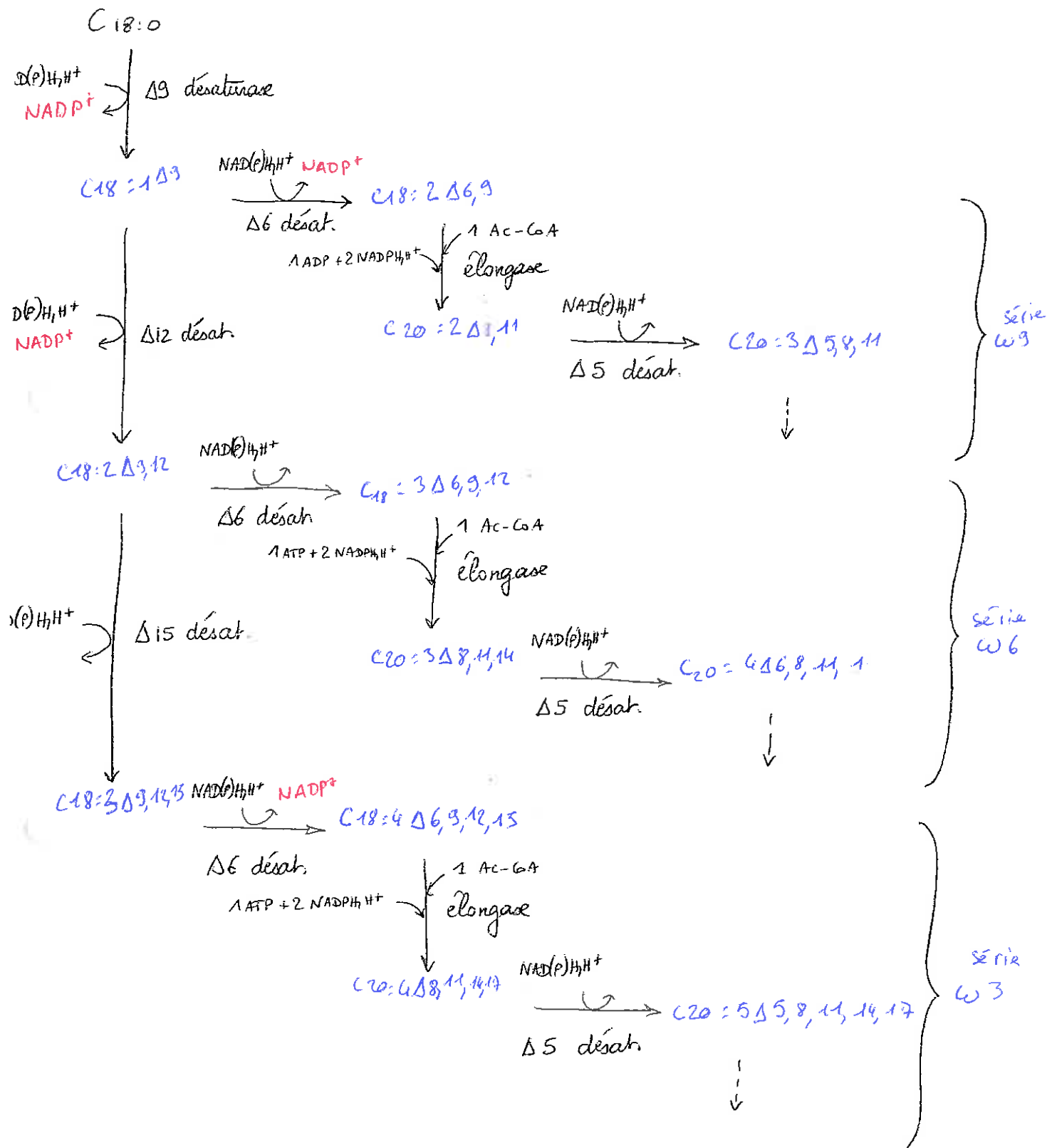


Fig 6-9. Métabolisme des corps cétoniques

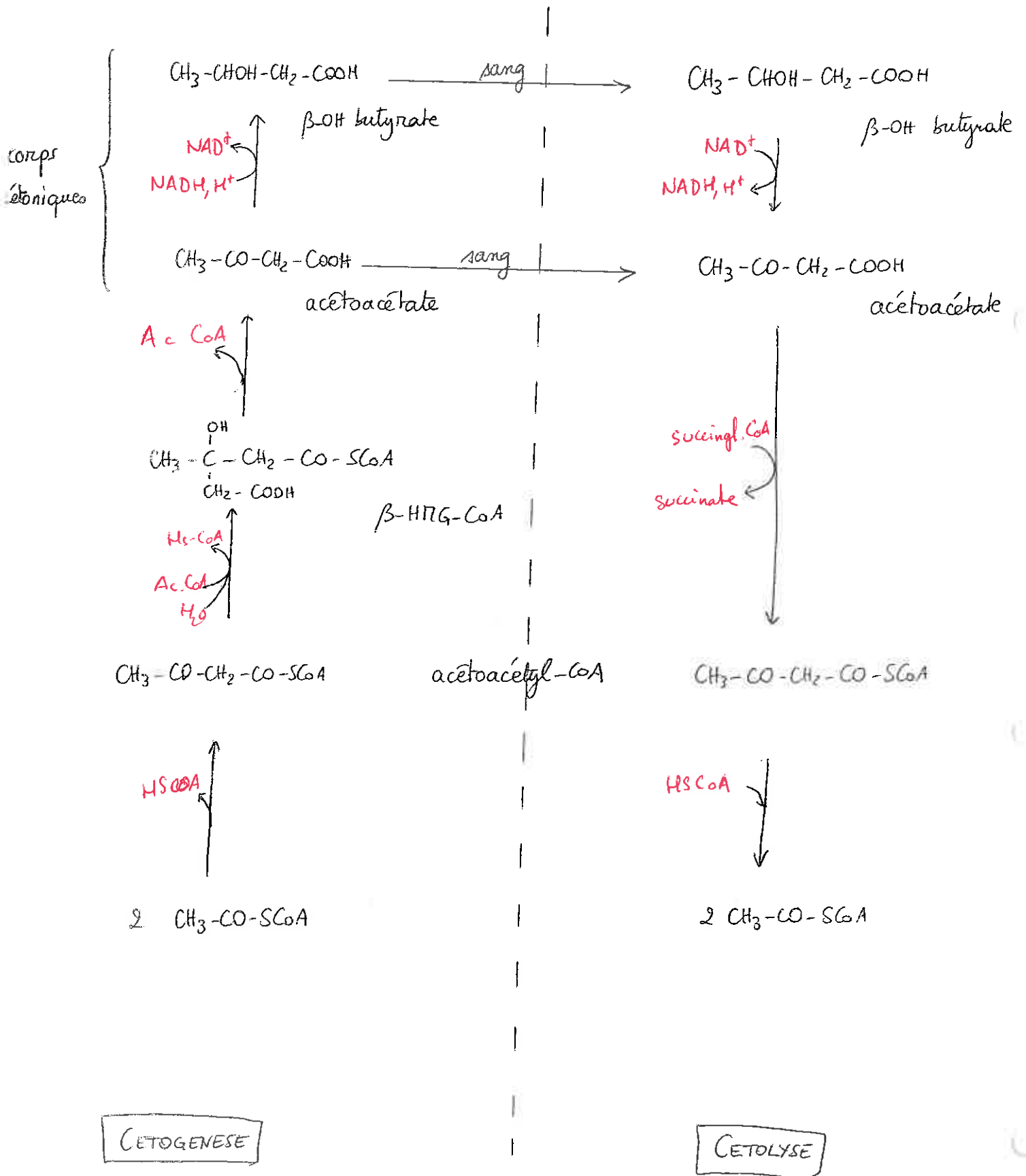
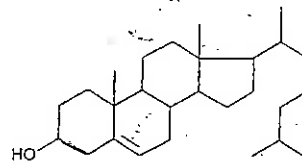
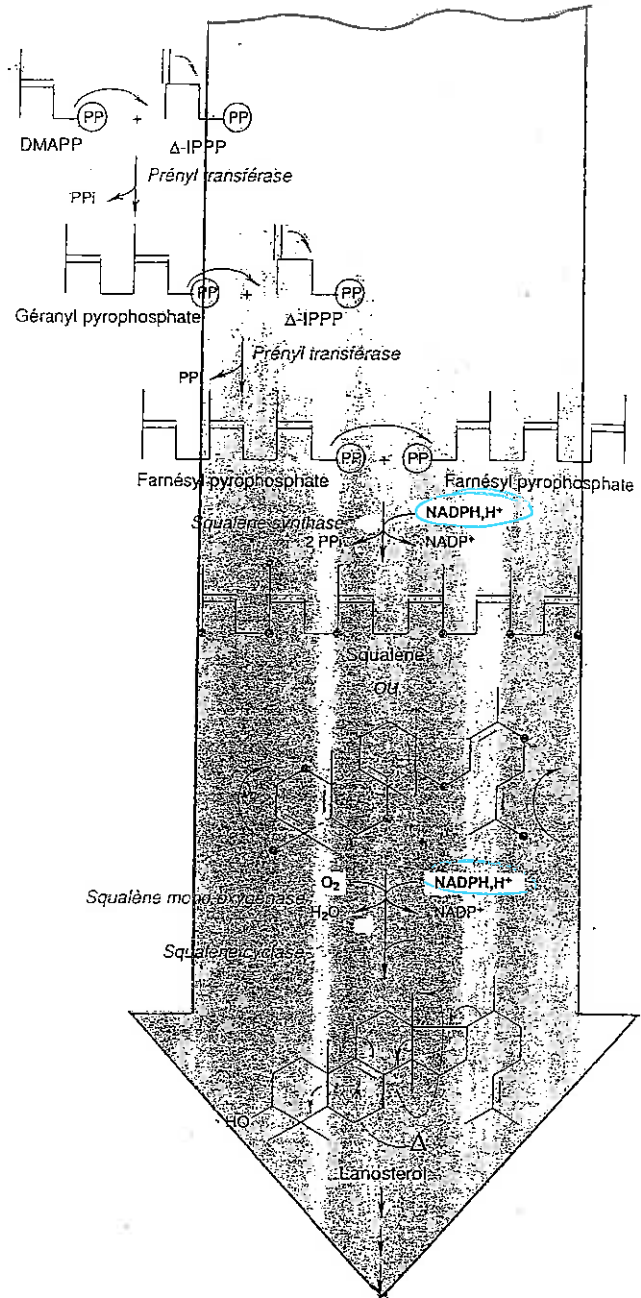
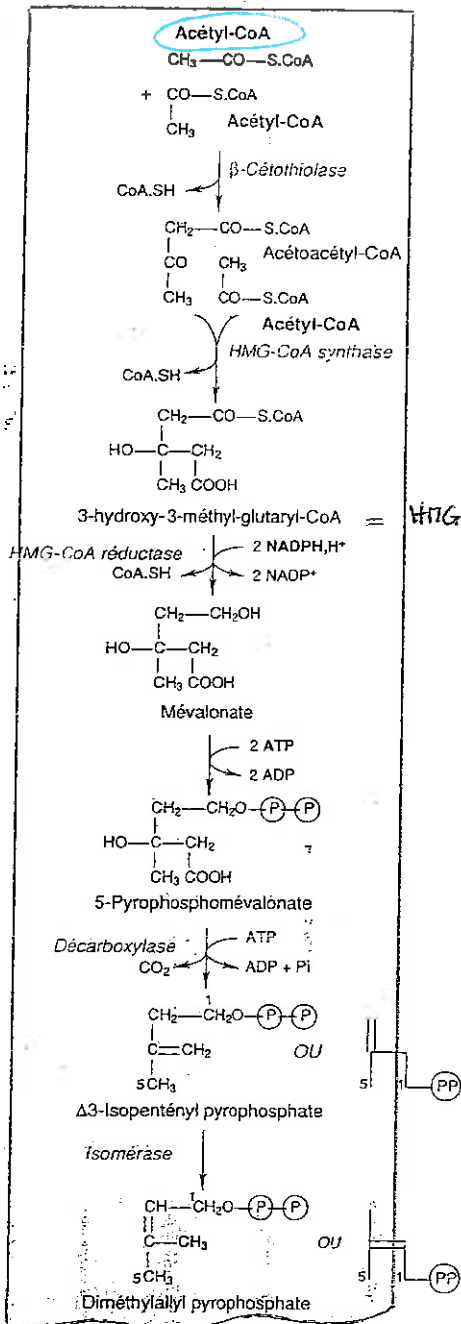


Fig 6-10. Anabolisme du cholestérol



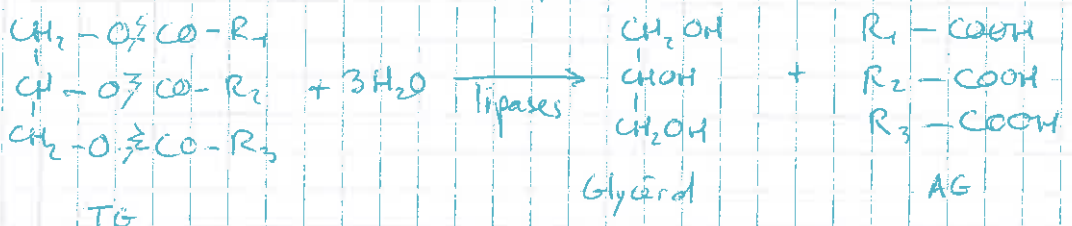
Cholestérol

CH6: Lipides : métabolisme

- 1 Triglycérides et phospholipides
- 1.1 Triglycérides
- 1.1.1 Catabolisme = la lipolyse

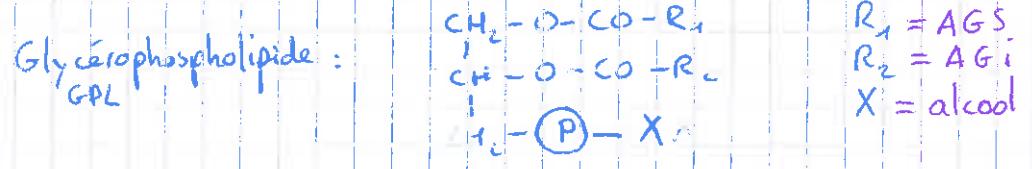
Quand? L'organisme a besoin d'énergie et les réserves glucidiques sont épuisées.
 Où? Là où sont les lipides → tissu adipeux
 Qui? Le glucose provoque la lipolyse.

Lipolyse = hydrolyse des triglycérides



- 1.1.2 Anabolisme = la lipogenèse (poly)

- 12 Glycérophospholipides
- 12.1 Catabolisme



Un glycérol à 2 acides gras (saturé, insaturé) et un grp^{nt} phosphate esterifié

Hydrolyse grâce aux phospholipases (4 sortes $\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ A_2 \\ C \\ D \end{array} \right.$) à des endroits précis

- 1.2.2 Anabolisme

- 13 Sphingolipides
- 1.3.1 Catabolisme

Hydrolysé par phospholipase, ressemble bcp au catabolisme des GPL.

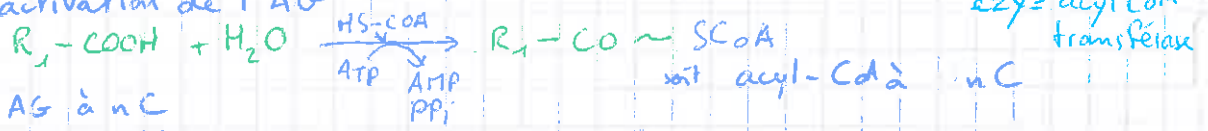
- 1.3.2 Anabolisme

2. Acides gras

2.1. Catabolisme : β oxydation

Processus permettant de dégrader un AG en acétyl CoA

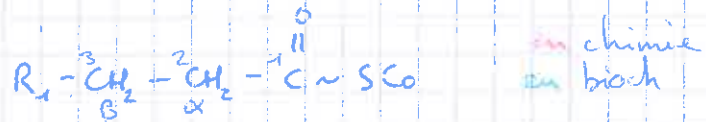
1 \rightarrow activation de l'AG



AG à nC

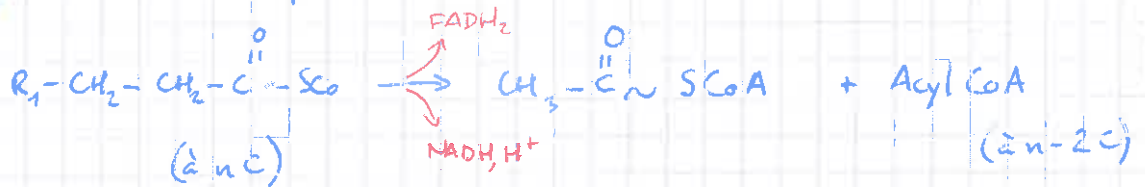
- Cette réaction est cytoplasmique alors que la β oxydation a lieu dans la matrice mitochondriale \rightarrow il y a des "navettes" pour déplacer l'Acyl-CoA

Rappel numérotation :



Pour oxyder le carbone β il faut 4 réactions successives

Bilan



Le cycle de Lyman ou hélice de Lyman est une succession de β oxydation qui permet la dégradation complète d'un AG en acyl CoA. Le nombre de réac. correspond donc au nombre de C.

Si un AG a nC, il faudra $\frac{n}{2} - 1$ tour pour la β oxydation et on obtiendra $\frac{n}{2}$ produits

on aura utilisé $\frac{n}{2} - 1$ FAD et $\frac{n}{2} - 1$ NAD

Les AG sont principalement fabriqués par le foie et les ϕ adipeuses et au cours de l'allaitement par les glandes mammaires.

Bilan de l'acide palmitique =



Pour désaturer les AG, il y a dans le RE des complexes \rightarrow les désaturases.

Par ex. La $\delta 9$ désaturase crée une double liaison sur le carbone 9.

3 Les corps cétoniques

3.1 Anabolisme = cétogenèse

Elle ne se déroule que dans des cas particuliers, principal^{mt} 3 :

- \rightarrow 2 cas pathologiques
- \rightarrow jeûne prolongé (18 jours ou +)

Lorsque les réserves lipidiques sont épuisées ou presque, l'organisme détourne le métabolisme pour produire de l'énergie.

Mais alors, l'acétylCoA s'accumule et ça fait des chotap... corps cétoniques. Et c'est toxique pour le foie pour être.

3.2 Catabolisme: cétolyse

Les corps cétoniques vont ensuite passer dans le sang.

Ils sont ensuite évacués par l'urine et par la respiration.

Le cœur et le cerveau sont les 2 seuls organes capables d'utiliser les corps cétoniques comme source d'énergie avec le mécanisme de la cétolyse. Grâce à leurs ezy.

4 Cholestérol

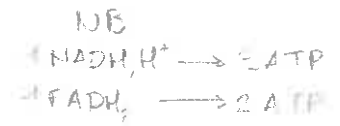
4.1 Anabolisme

en face
dans le cytoplasme ne sont fabriqués que des acides gras saturés (acide palmitique) et au max. à 16 C.
Pour les acides gras + longs, l'élongation se fait dans la mitochondrie.
Pour les AG insaturés dans le RE.

Cours de biochimie

1^{ère} Année

Molécules	ATP	NADH, H ⁺	FADH ₂	CO ₂
glucose	4	10	2	6
oléate	3	135	14	18
acétate	2	6	2	4



glucose → glycolyse
 → décarbox. oxy
 → Krebs

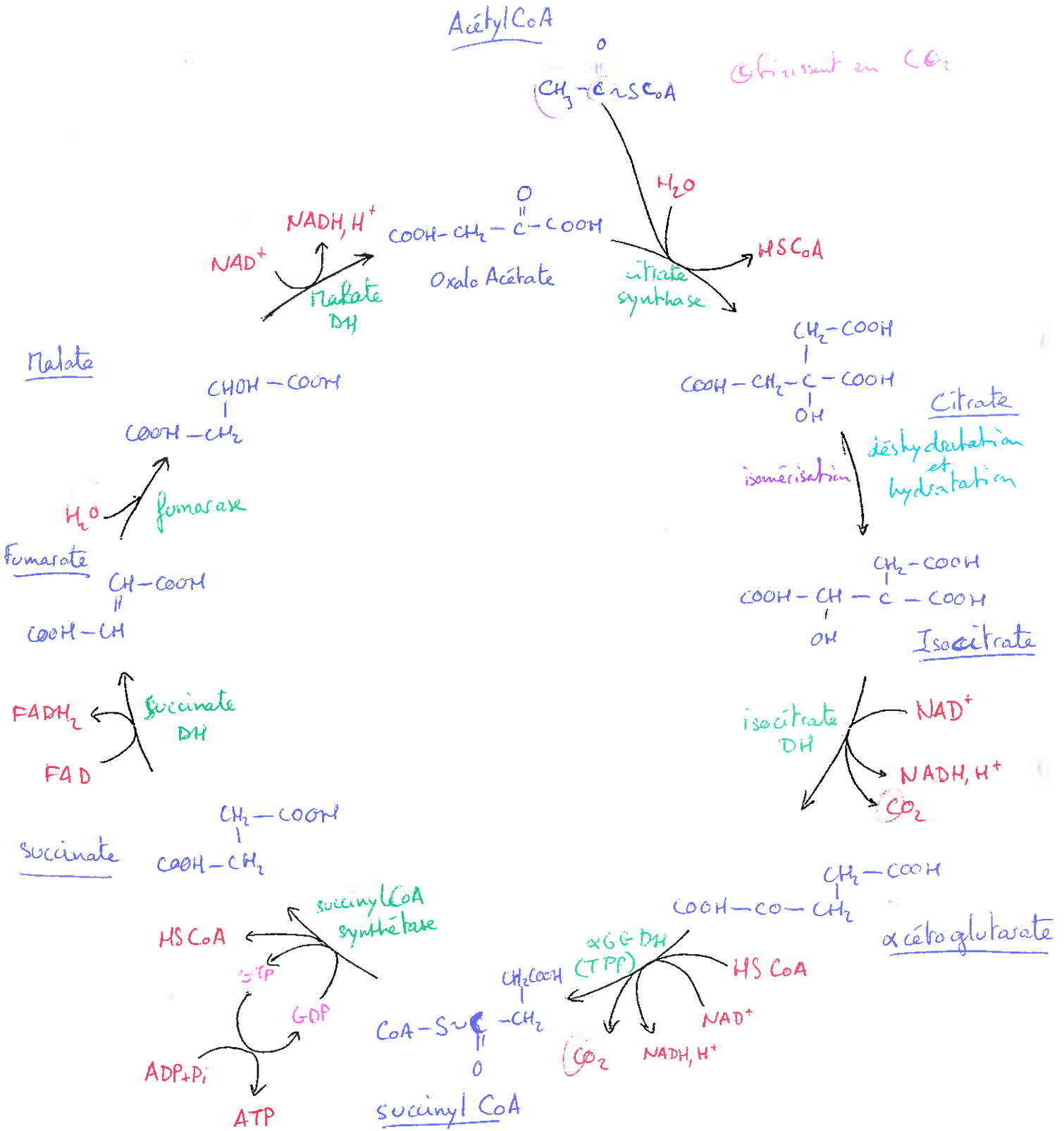
Chapitre VII

oléate → activation
 → oxyd.
 → Krebs

Energétique Cellulaire

N. LAURENT

Fig 7-1 - Le cycle du citrate



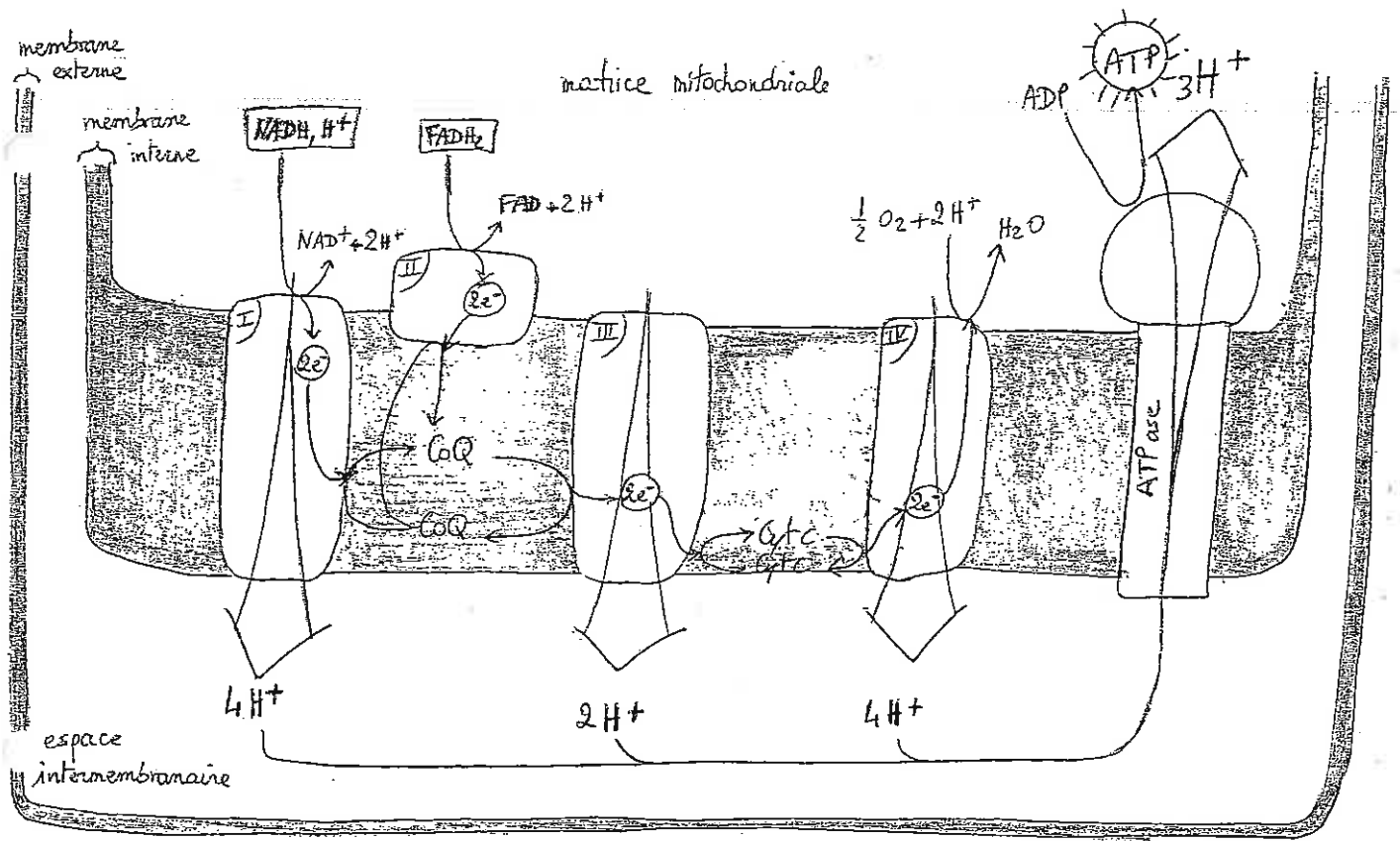


Fig 7-2. Vue d'ensemble de la chaîne respiratoire

Cheminement des électrons dans la chaîne respiratoire, transport des protons et phosphorylation oxydative.

Les électrons passent d'un complexe à un autre grâce à des transporteurs: ubiquinone (ou Coenzyme Q, CoQ) et Cytochrome c (Cyt c).

Enfin l'ATPase réalise la synthèse d'ATP grâce à la phosphorylation oxydative.

7-4. Cascade de couples redox dans la chaîne respiratoire

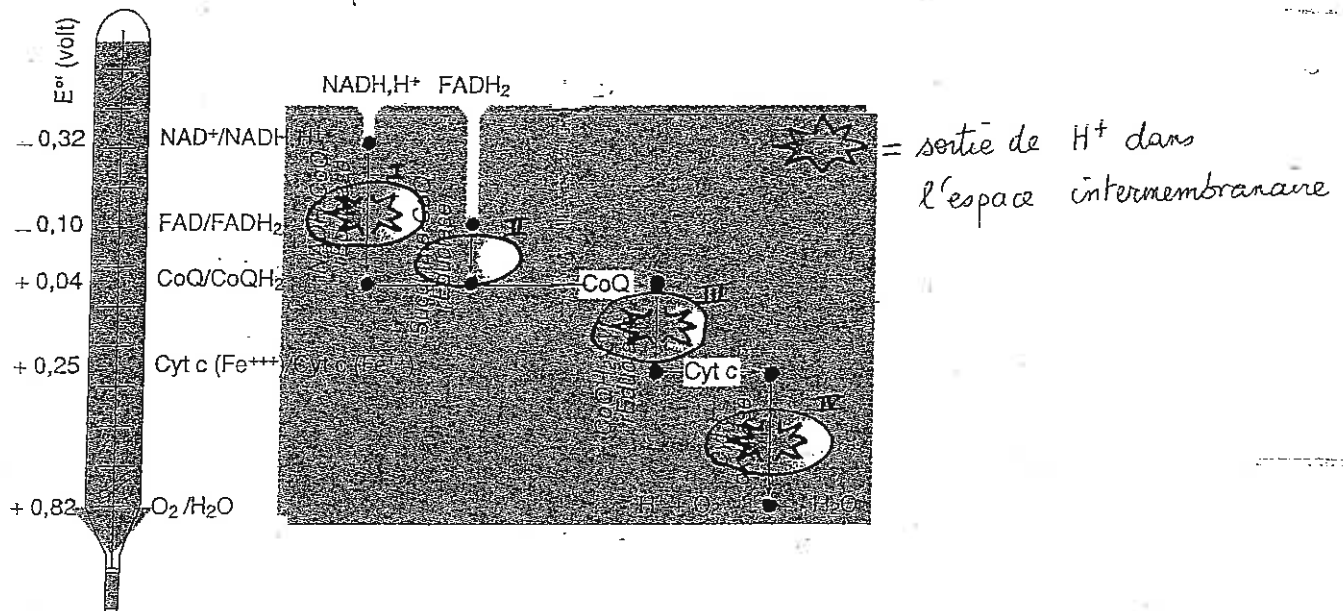
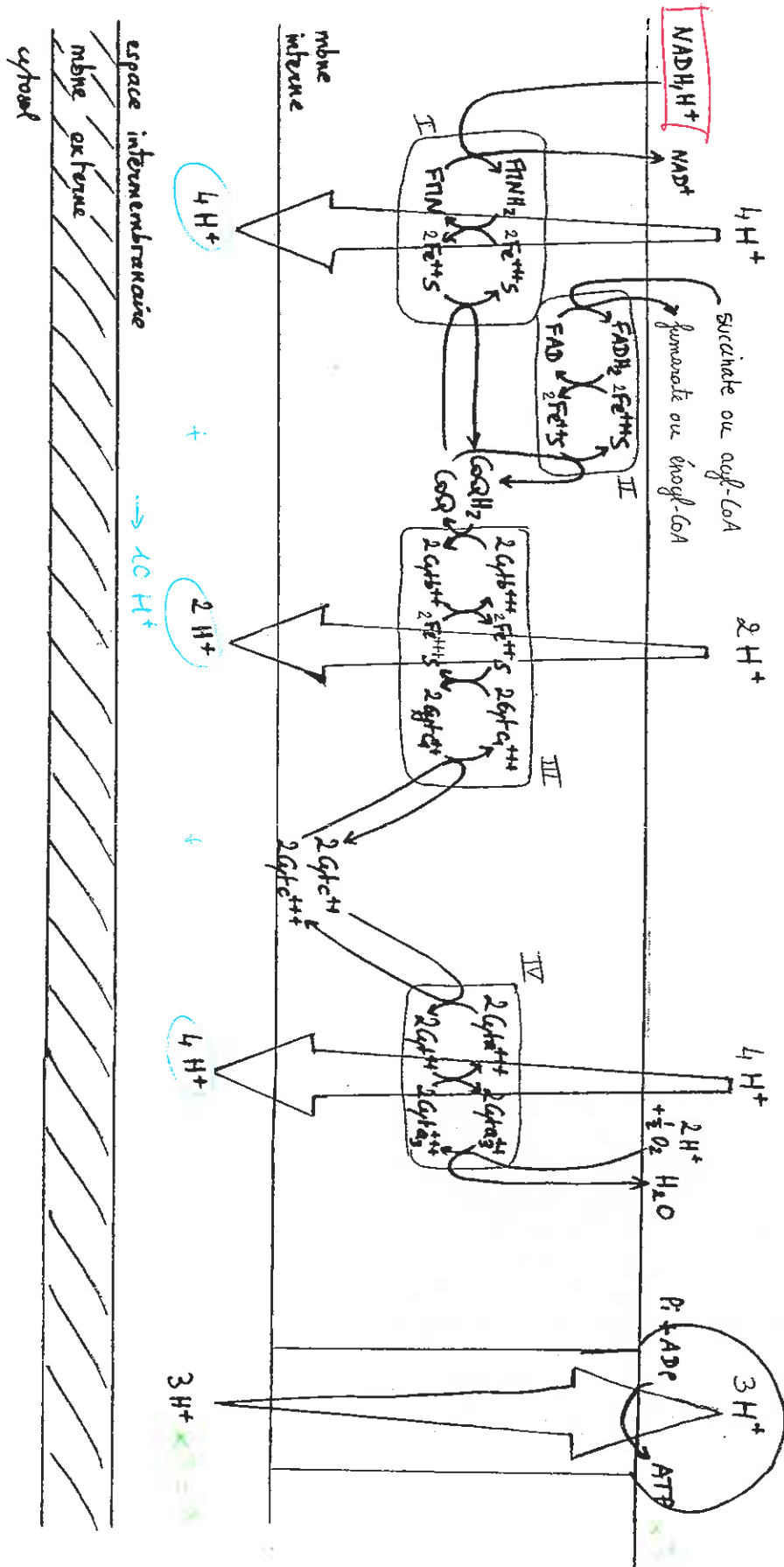


Fig. 7-3 - La chaîne respiratoire et la phosphorylation oxydative.
 Détail de la cascade d'oxydo-réductions

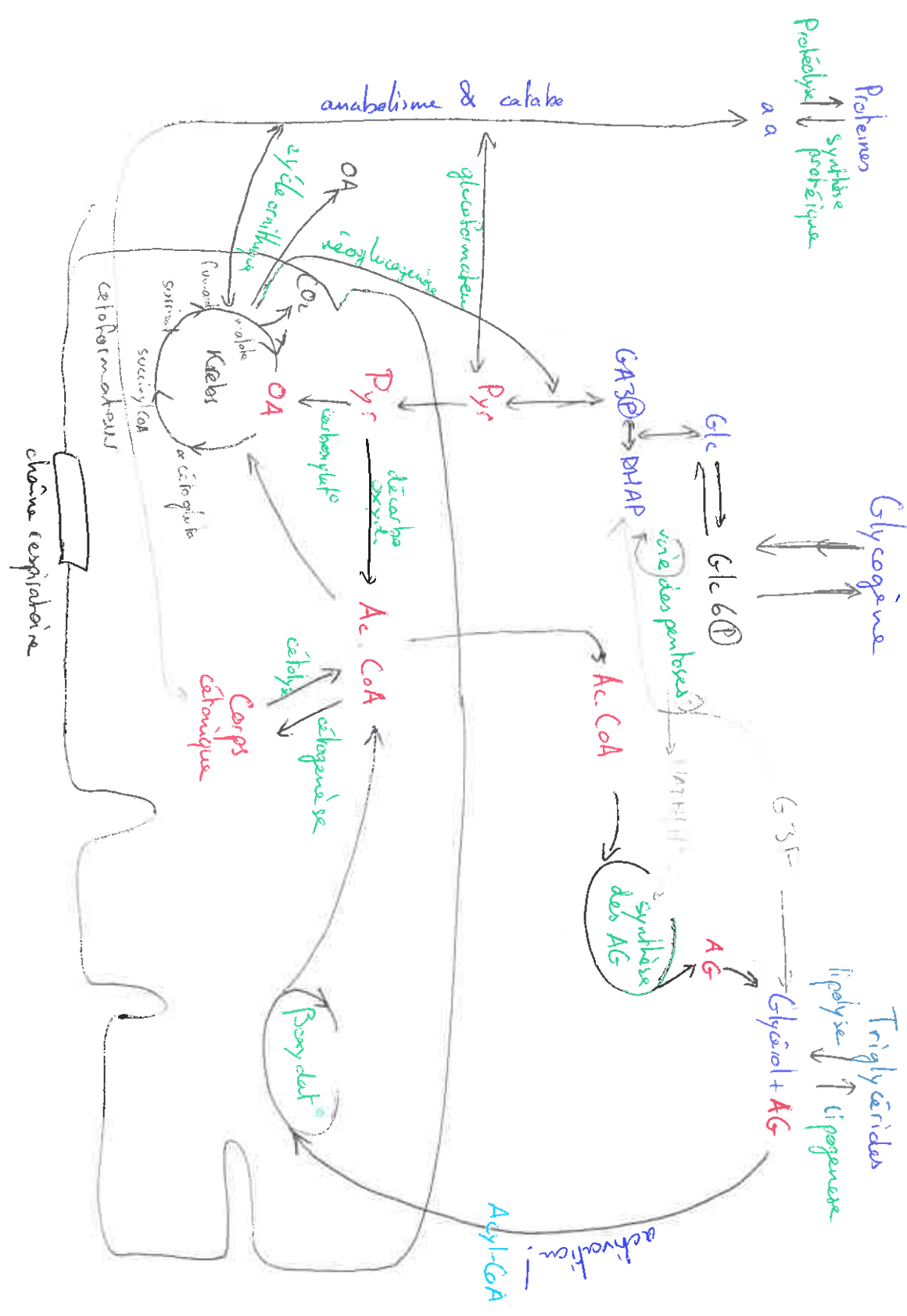


Une réaction $\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+$
 permet 3 $(\text{ADP} + \text{P}_i \rightarrow \text{ATP})$

Figure 7-5 : Principales réactions produisant ou utilisant les principaux co-enzymes d'oxydo-réduction

	produit par	utilisé par
NADH,H⁺	glycolyse décarboxylation oxydative du Pyruvate β -oxydation cycle du citrate	fermentations (lactique/alcoolique) néoglucogénèse désaturation des acides gras chaîne respiratoire
FADH₂	β -oxydation cycle du citrate	chaîne respiratoire
NADPH,H⁺	voie des pentoses-phosphate phase lumineuse de la photosynthèse	synthèse des désoxynucléotides synthèse et désaturation des acides gras phase obscure de la photosynthèse (cycle de Calvin)

pyruvate: "plaque tournante du métabolisme"

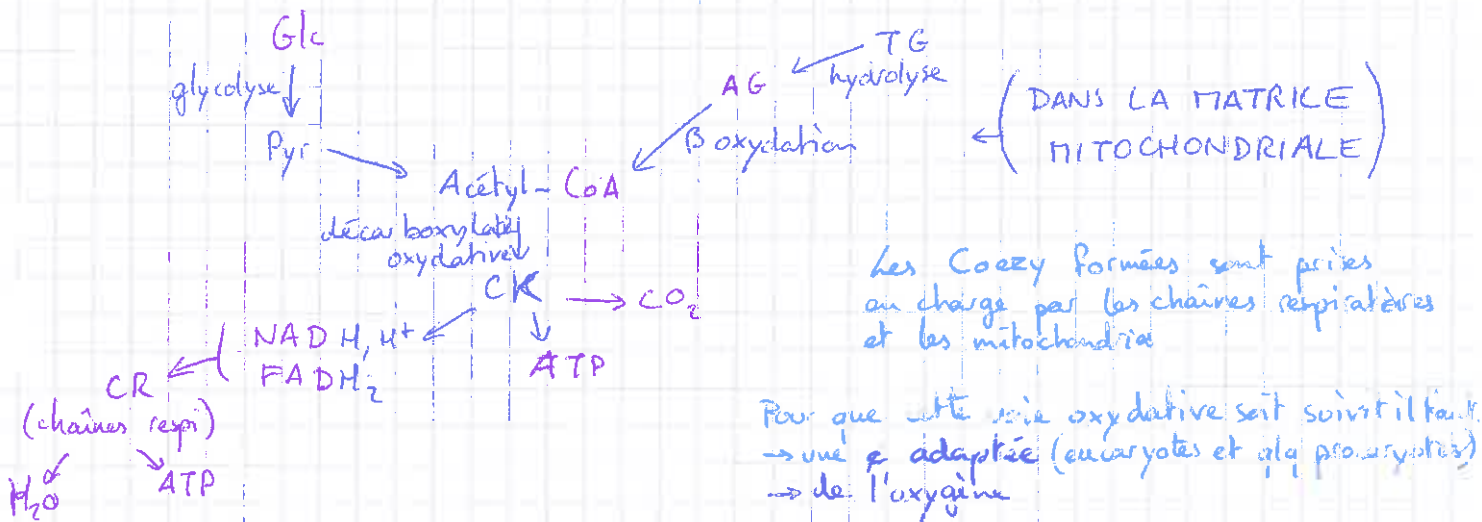


Handwritten notes and scribbles at the bottom of the page.

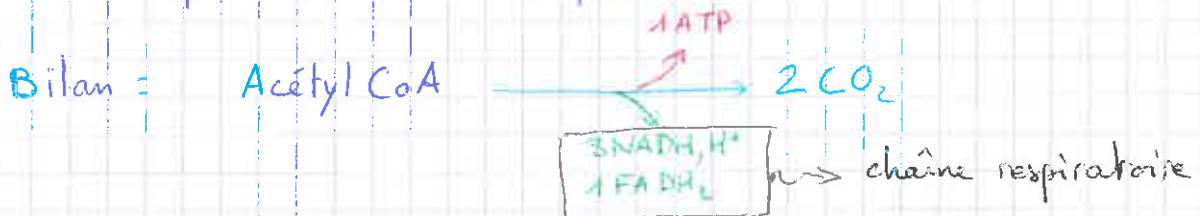
7 Energie cellulaire

1 Cycle du citrate ou Cycle de Krebs cycle des acides tricarboxyliques

C'est le principal mécanisme d'utilisation de l'acétyl CoA
Permet à la cellule de dégrader l'acétyl-CoA en CO_2 et H_2O



Certains @ sont des intermédiaires ou points de départ d'autres métabolisme.
 ex: - l'Oxalo-acétate peut être départ de néoglucogenèse
 - la succinyl CoA intervient dans la cétolyse
 - l'OA peut aussi être utilisé pour faire des acides aminés.



2. La chaîne respiratoire et les Phosphorylations oxydatives

2.1 La chaîne respiratoire

2.1.1 Organisation

La CK s'organise en 4 complexes ancrés dans la mb mitochondriale.
 Lezy associé à ces complexes = l'ATP synthase

Prise en charge et réoxydation des Coezy oxydés réduites au cours des voies métaboliques (FADH_2 , NADH, H^+)

Les protons traversent la mb par les cplx et se retrouvent ds l'espace intermb.

Création d'un gradient de proton \rightarrow force protonotrice

Pour rééquilibrer la différence, les H^+ passe par l'ATP synthase (3 par 3)

\rightarrow phosphorylation oxydative

L'ATP synthase est une "nanoturbine"

1 NADH, H^+ fait entrer 3 protons \rightarrow permet de former 3 ATP.



Les protons traversent la mb quand le potentiel ΔE_0

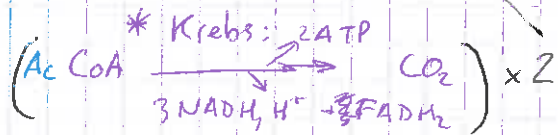
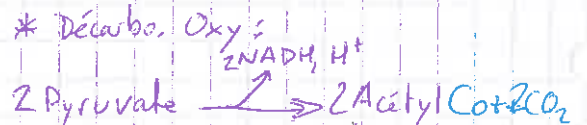
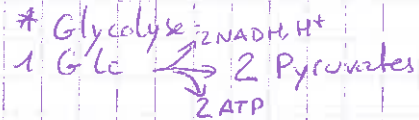
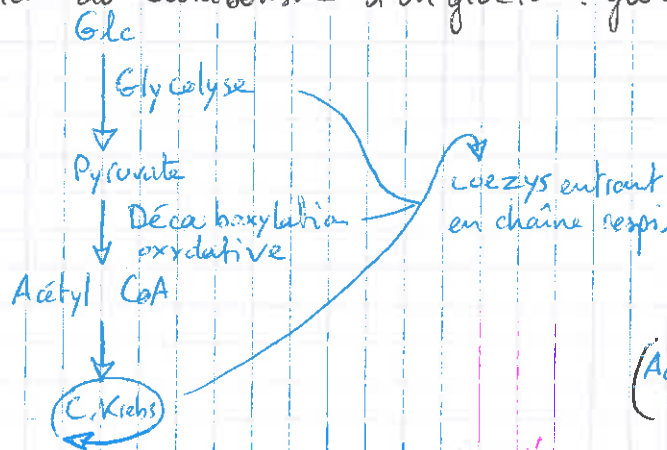
Les protons

Loi de Nernst $\Delta G'_0 = -nF\Delta E_0$

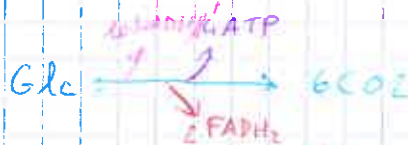
(pas savoir si la réaction produit ou consomme de l'énergie)

3 Bilans comparés du catabolisme de différents types de molécules

3.1 Bilan du catabolisme d'un glucide: glucose



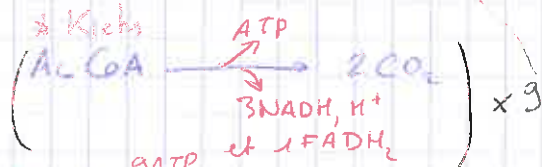
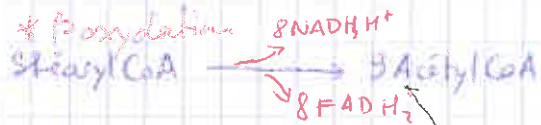
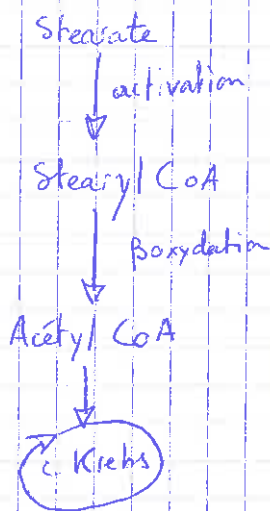
Bilan:



Au niveau de l'énergie, on a donc le ATP + 30ATP (du 10 NADH, H⁺) + 4ATP (ou 2FADH₂) $\Rightarrow 38\text{ATP}$

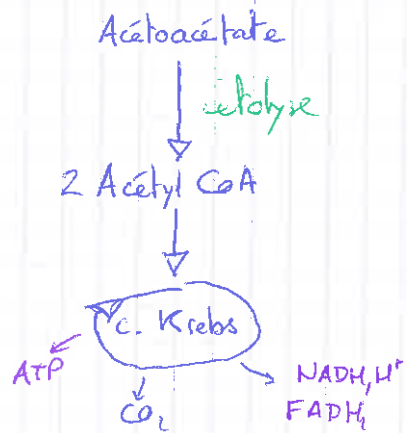
3.2 Bilan du catabolisme d'un acide gras: le stéarate

Stéarate: AG à 18C soit C18:0

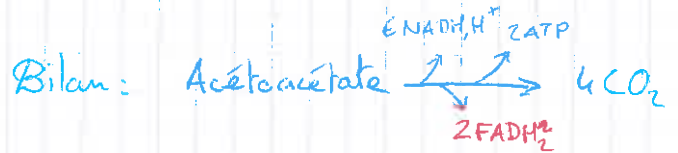


Niveau énergie $\Rightarrow 146 \text{ ATP}$

Acéto acétate: Bilan du catabolisme d'un corps cétonique (jeun prolongé)



Cet catabolisme n'a lieu que dans le cœur et le cerveau



Niveau énergie \Rightarrow 24 ATP

C'est vraiment pas top mais ça peut te sauver la vie!

Cours de biochimie

1^{ère} Année

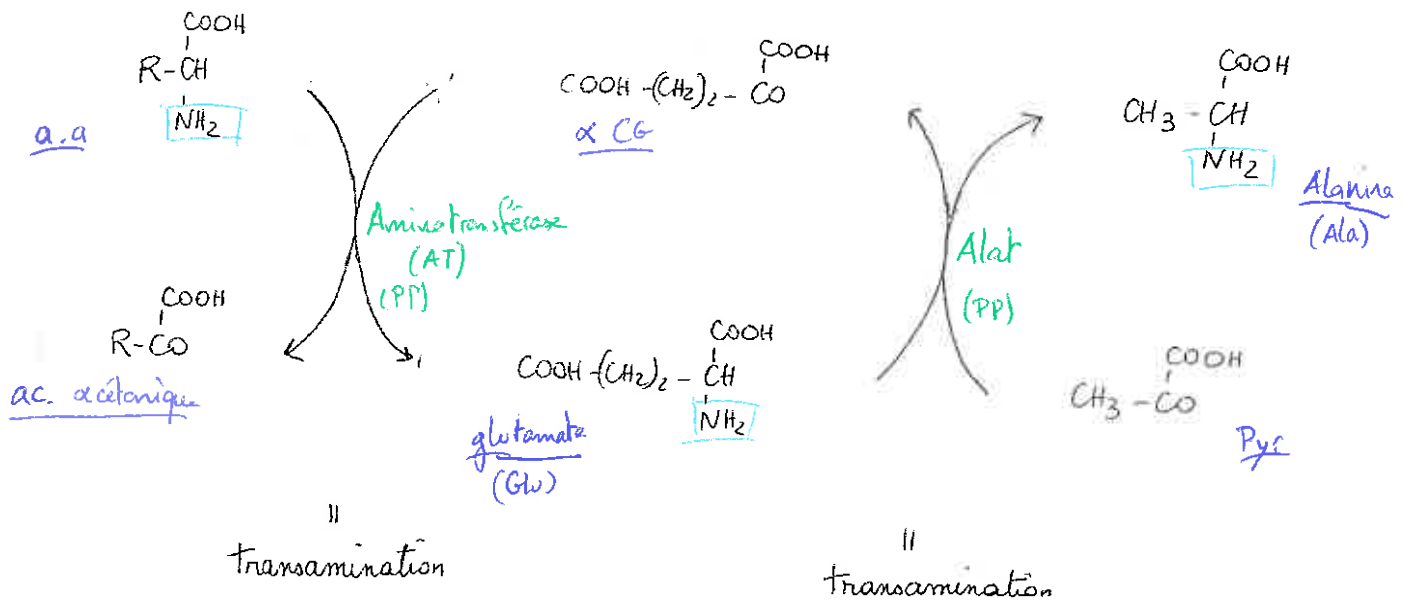
Chapitre VIII

PROTEINES : Métabolisme

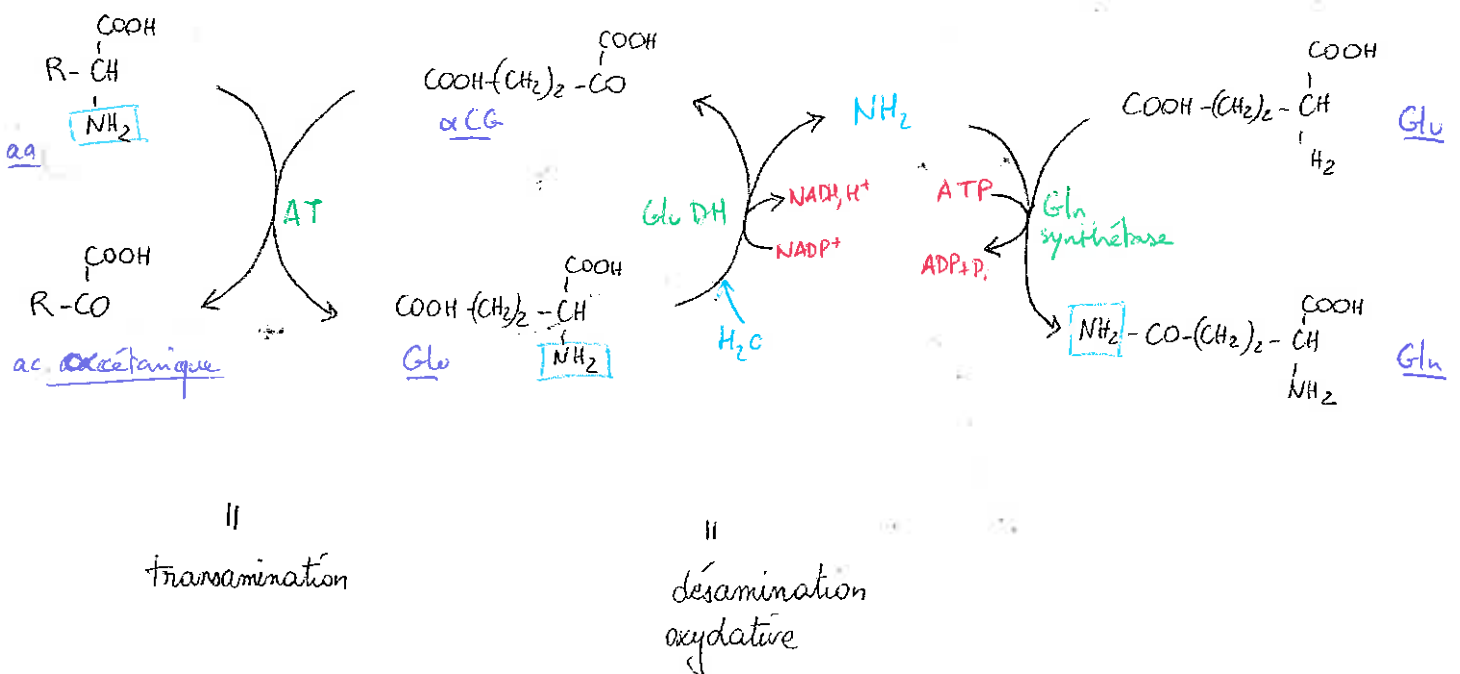
N. LAURENT

Fig 8-2. Enlèvement du α -NH₂ des acides aminés lors de leur catabolisme

a) Par double transamination (réversible) 2 réactions



b) Par transdésamination 3 réactions



Glutamate déshydrogénase

Fig 8-2 : L'ammoniogenèse (inverse de la transdésamination)

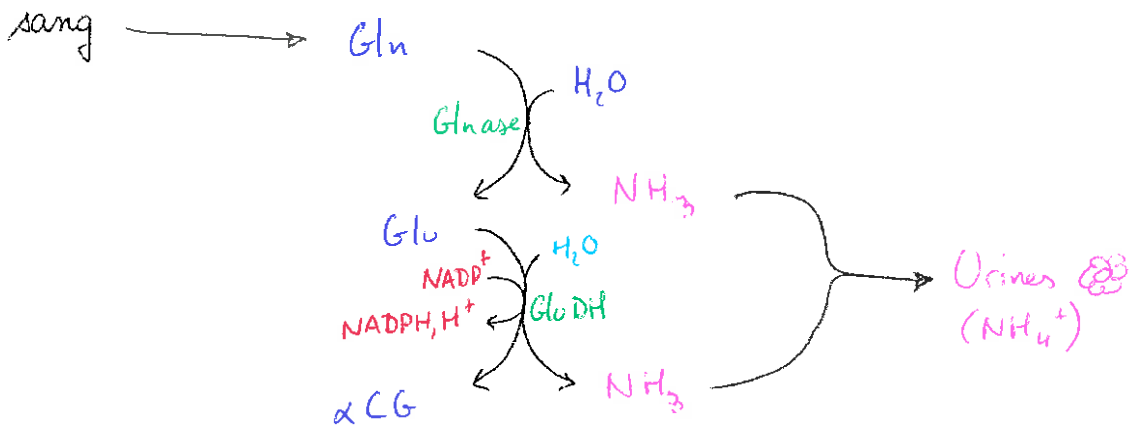
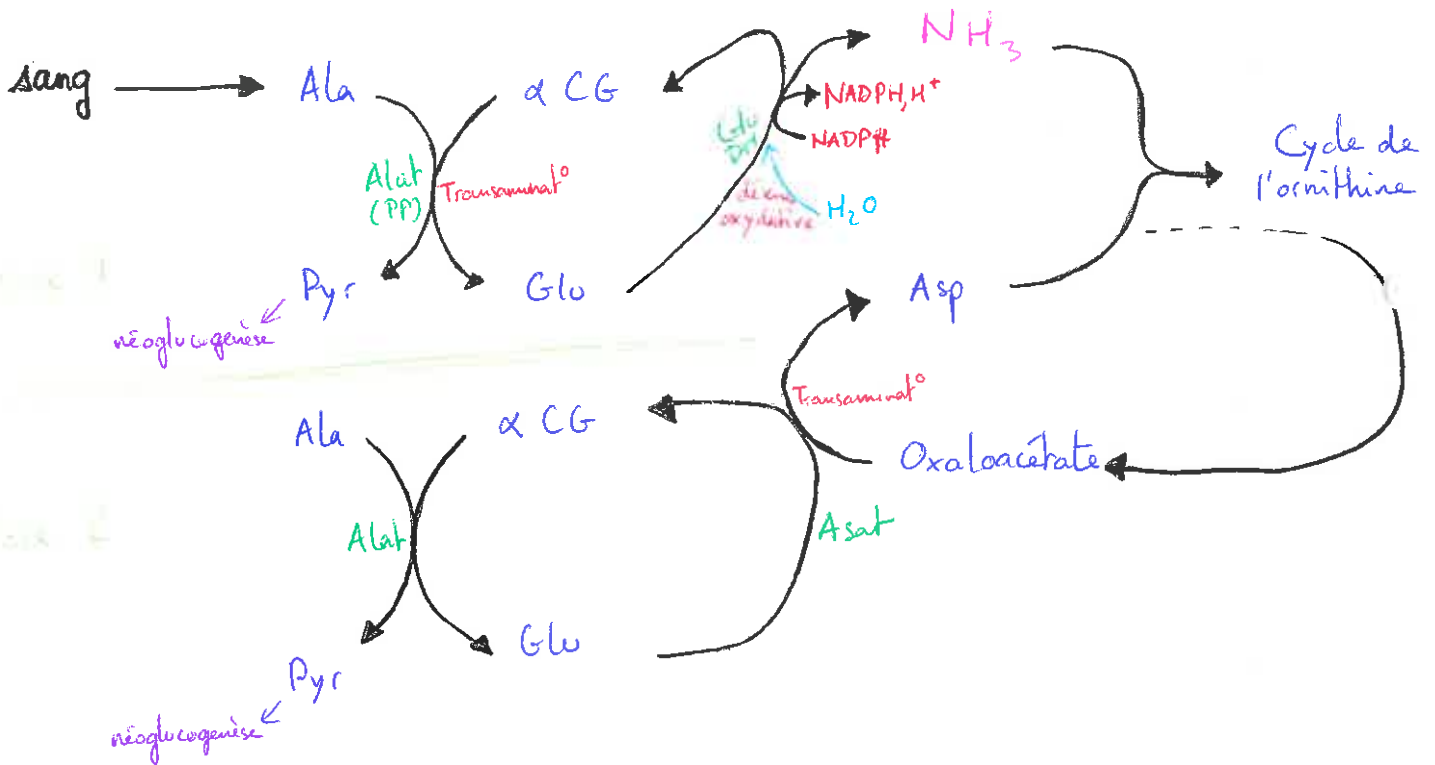


Fig 8-3 : L'uréogénèse - première phase



ALAT = ALanine Amino Transférase
 ASAT = ASpartate Amino Transférase
 PP = coezy de transfert de NH_2

Fig 8-3 (suite): le cycle de l'ornithine deuxième phase

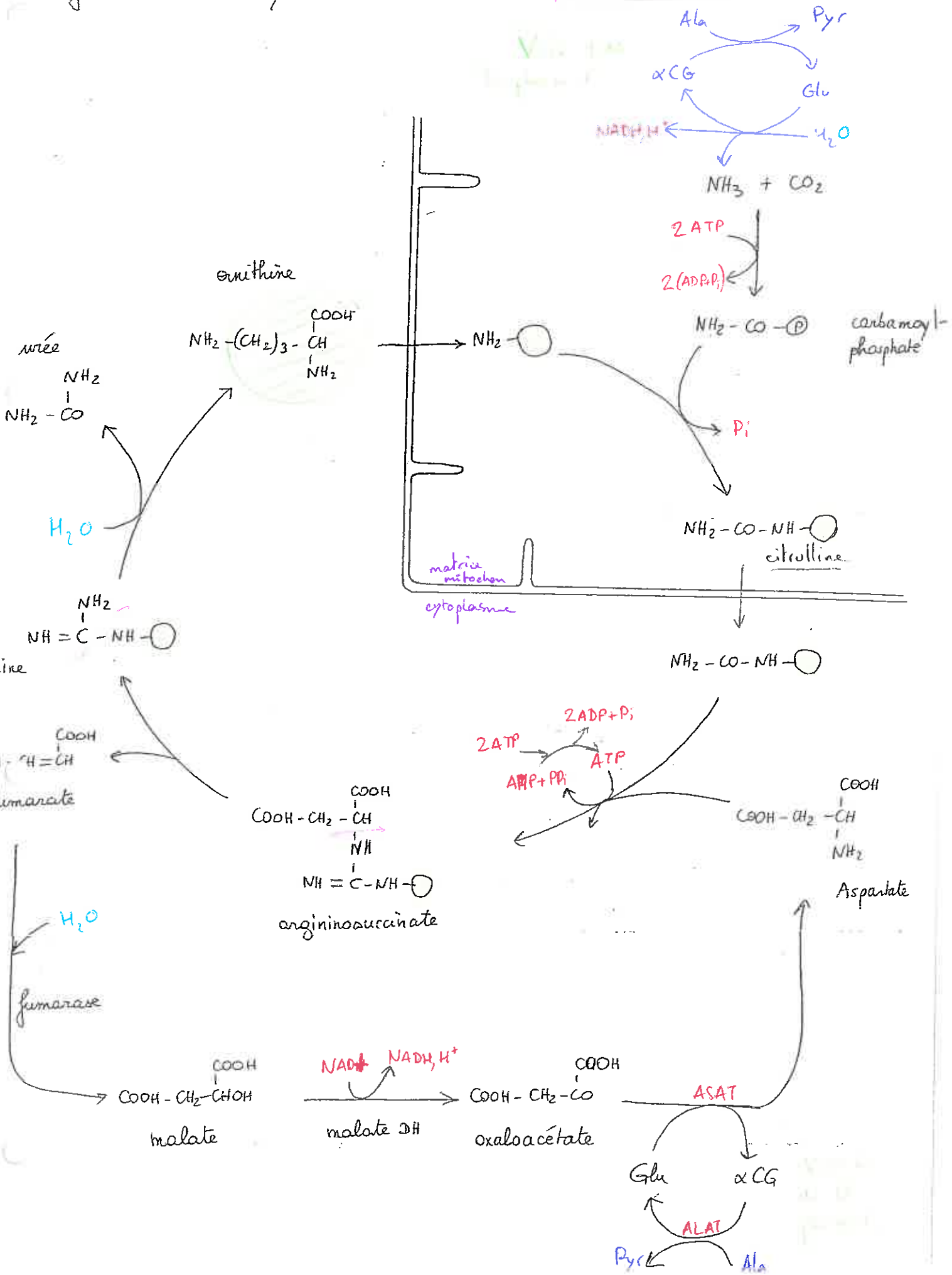


Fig 8-4 Les acides aminés glucoformateurs

Comment manger ses propres muscles...

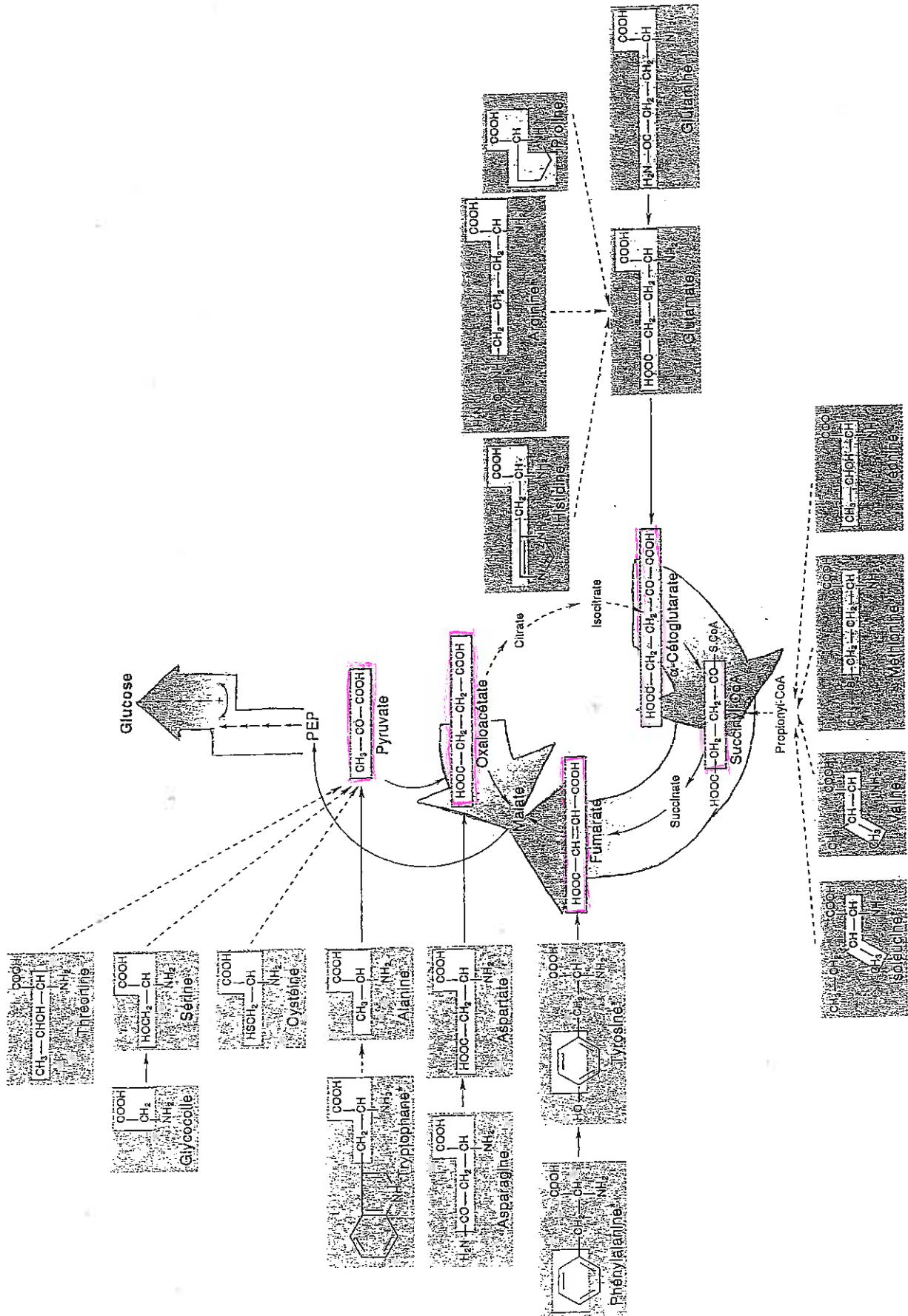


Fig 8-5 les acides aminés cétoformateurs

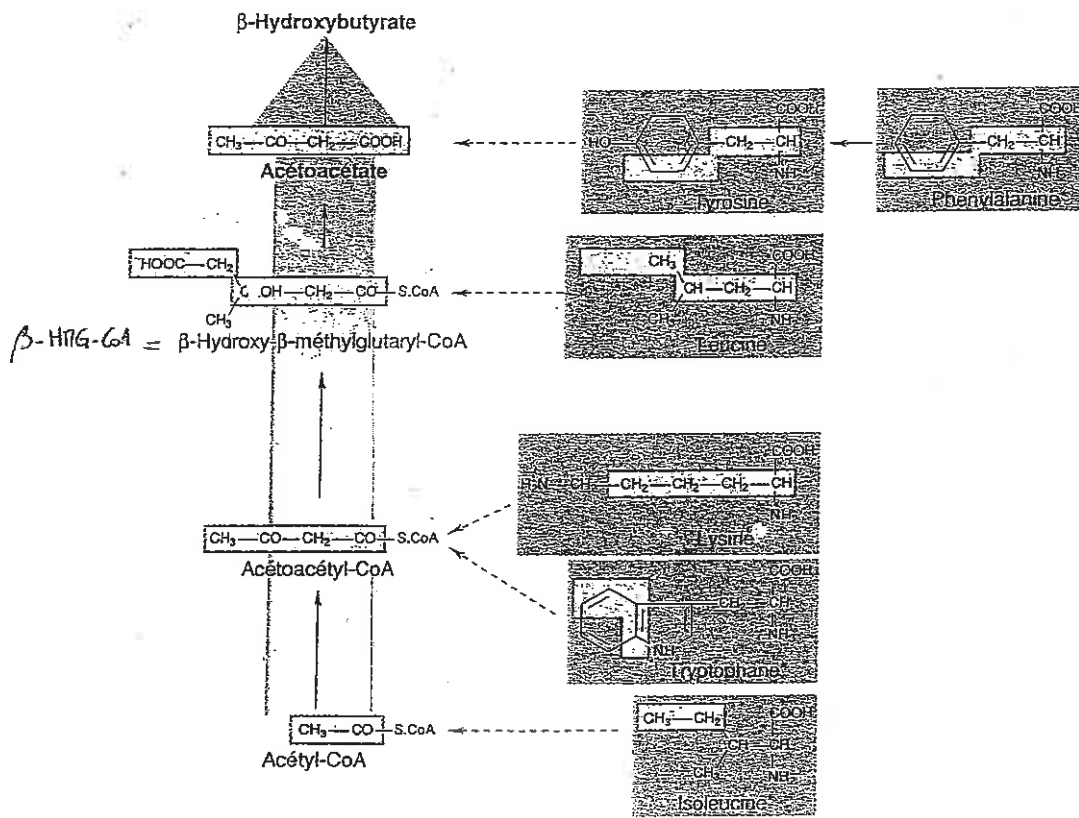
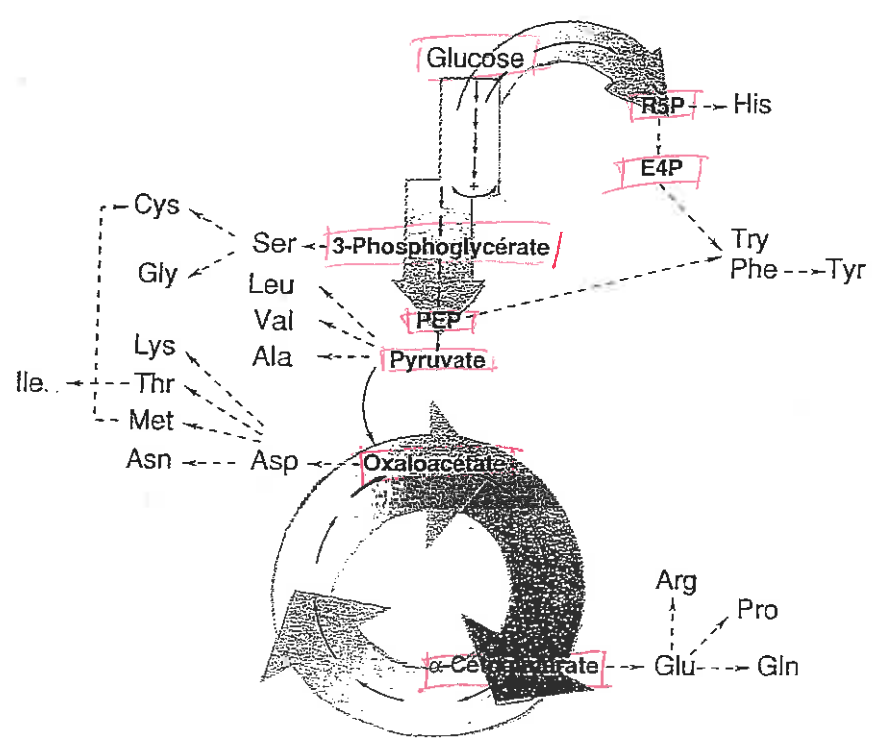


Fig 8-6. Anabolisme des acides aminés : molécules précurseurs



Les 12 aa non indispensables sont fabriqués là

Fig 8-7. Anabolisme des acides aminés non indispensables
 cette feuille le prof lui-même

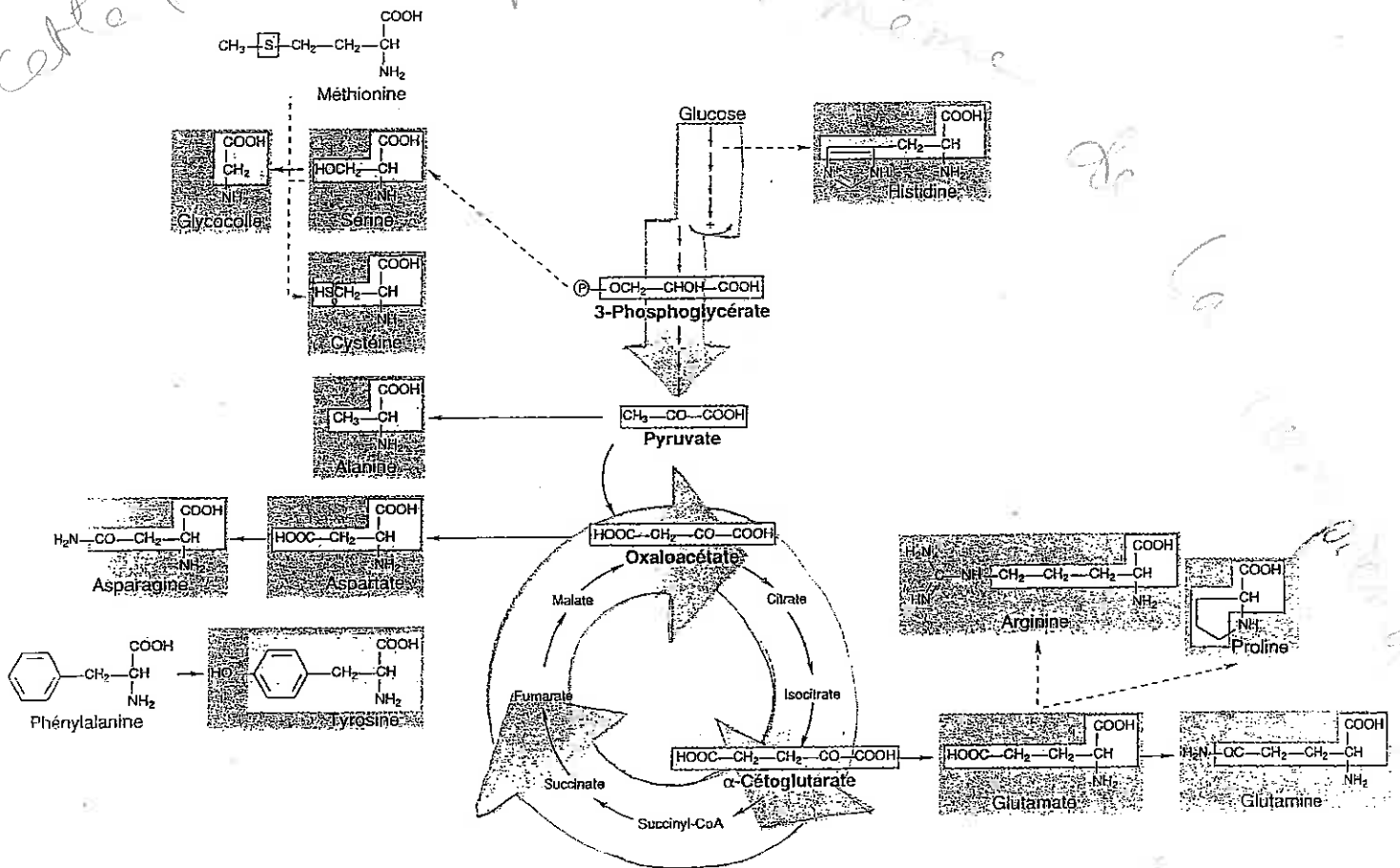


Fig 8-8. Anabolisme des acides aminés indispensables

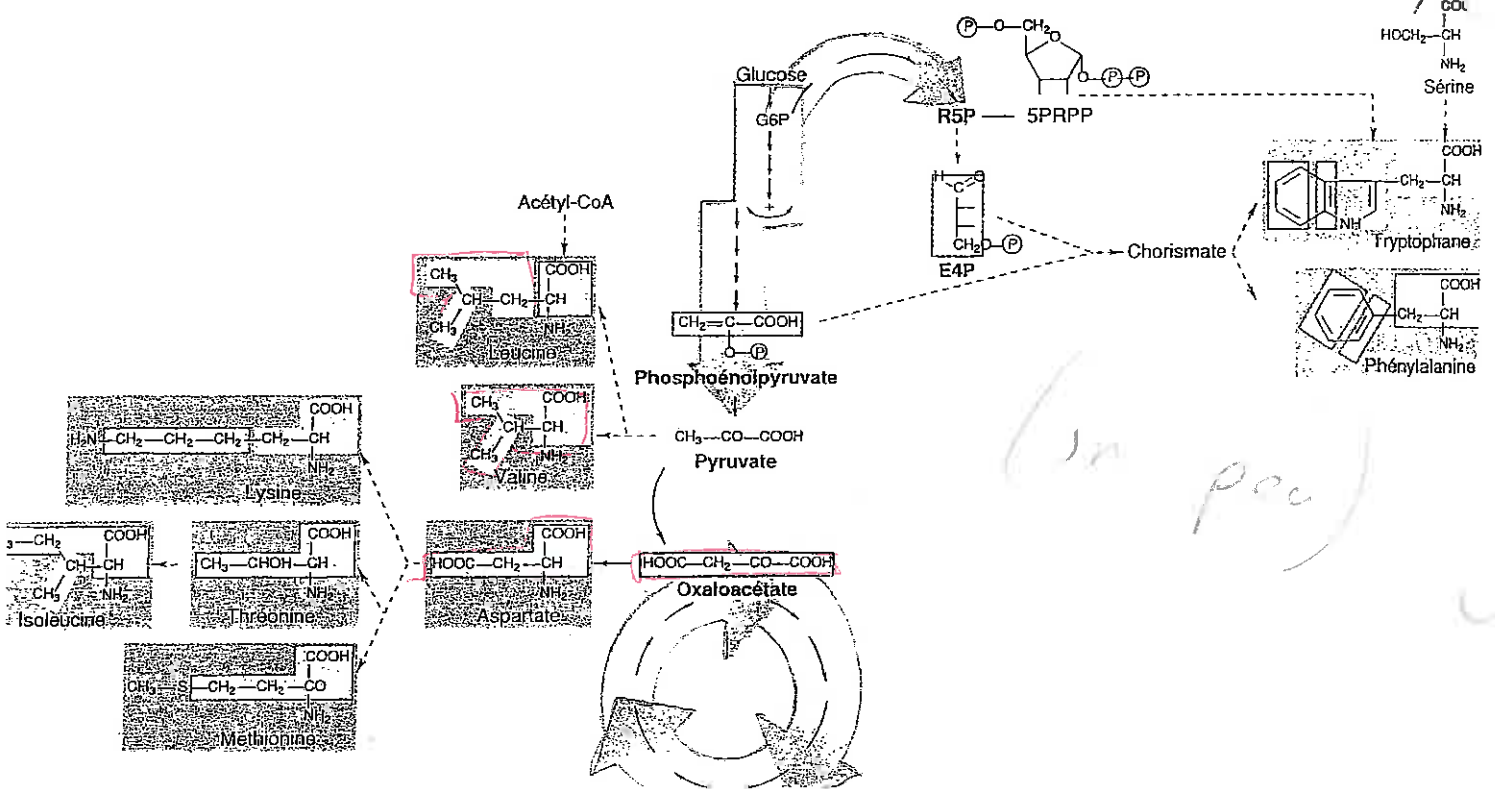
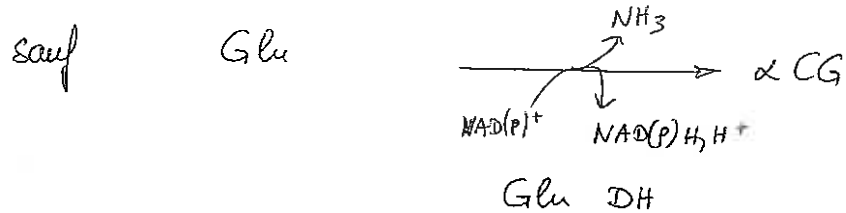
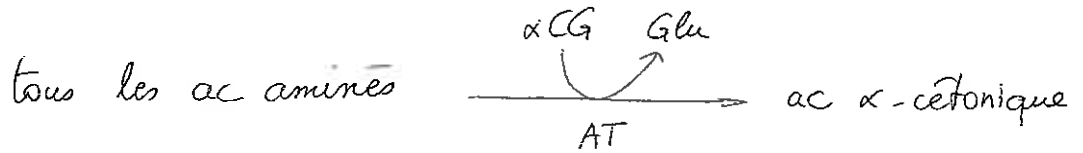


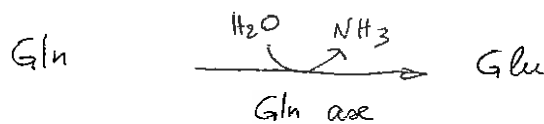
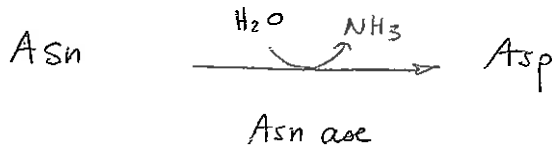
Fig 8-9. Enlèvement et ajout d'un $-NH_2$ sur un acide aminé

a) Enlèvement

- du $\alpha-NH_2$

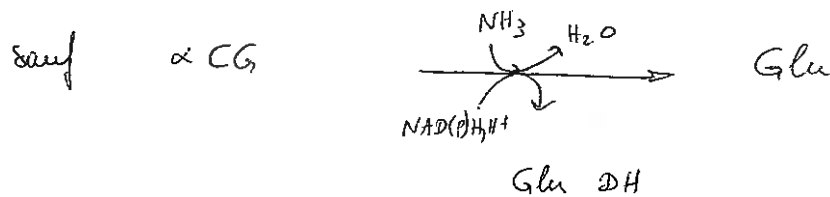
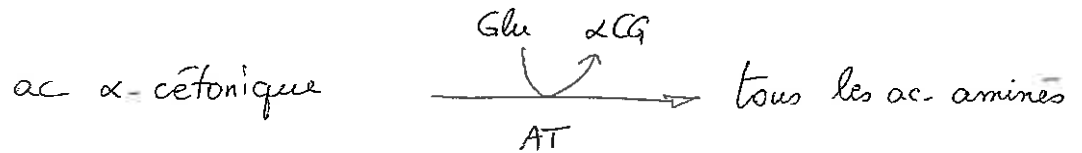


- un NH_2 dans le résidu



b) Ajout

- du $\alpha-NH_2$



- d'un NH_2 dans le résidu

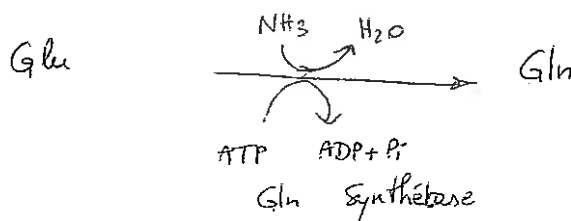
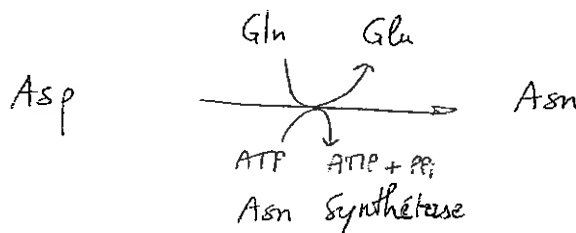


Fig 8-10: Utilisation de la glycine comme précurseur (↳ glycolle)

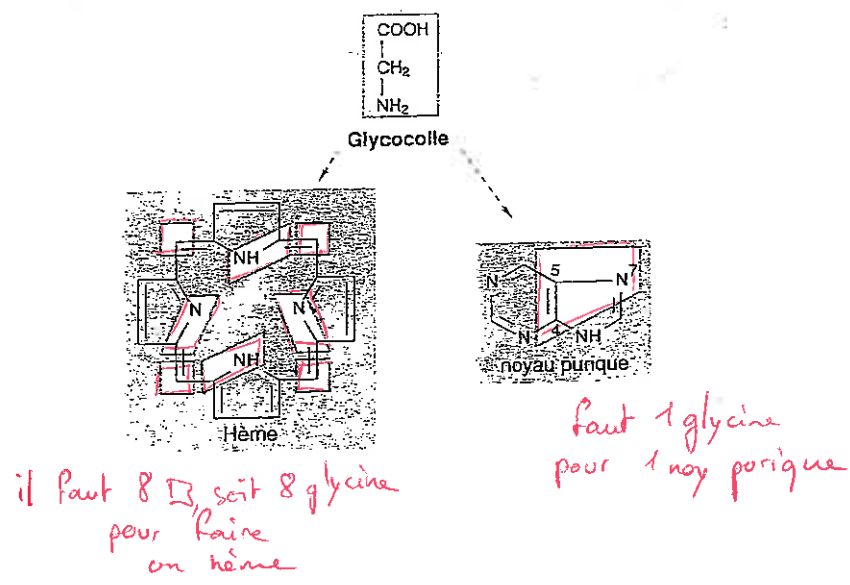
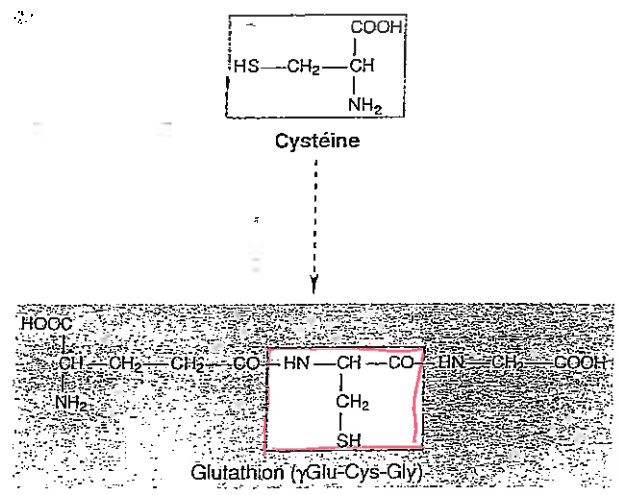


Fig 8-11: Utilisation de la cystéine comme précurseur



Le glutathion est over important parce que grâce à la fet SH de la cystéine, deux glutathions peuvent se lier (pont disulfure) pour libère des H⁺ (et inversement)

Fig 8-12. Utilisation de la sérine comme précurseur de phospholipides

{ glycérophospholipide
 { sphingolipide

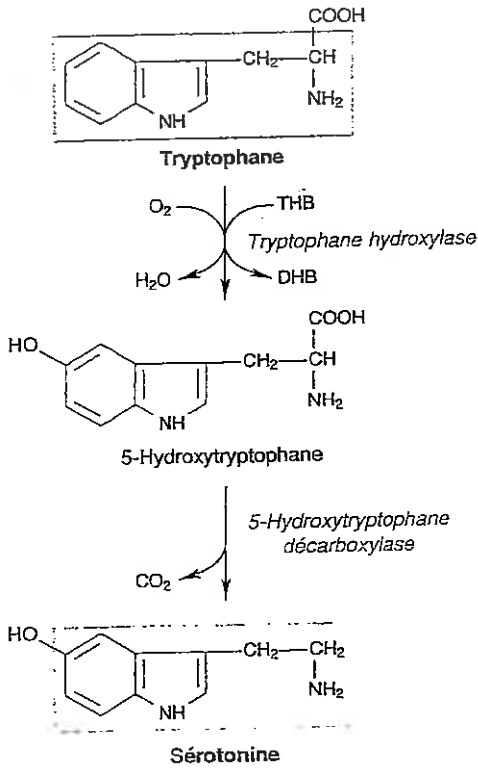
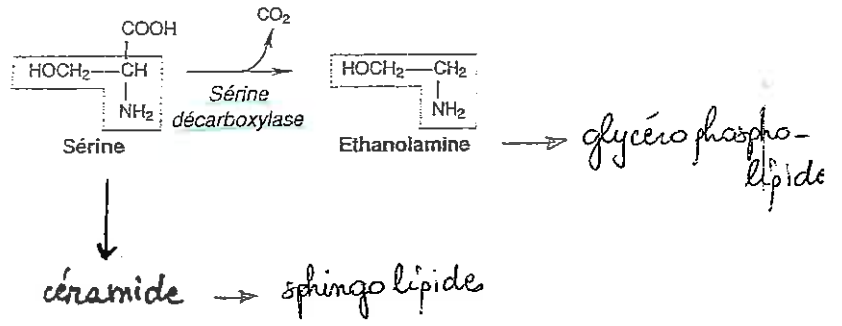


Fig 8-13. Utilisation de tryptophane comme précurseur de la sértonine (joue un rôle dans l'hypertension et les allergies; neurotransmetteur)

Fig 8-14. Utilisation de l'arginine

comme précurseur du NO (monoxyde d'azote)
 (= messager secondaire dans les cellules)

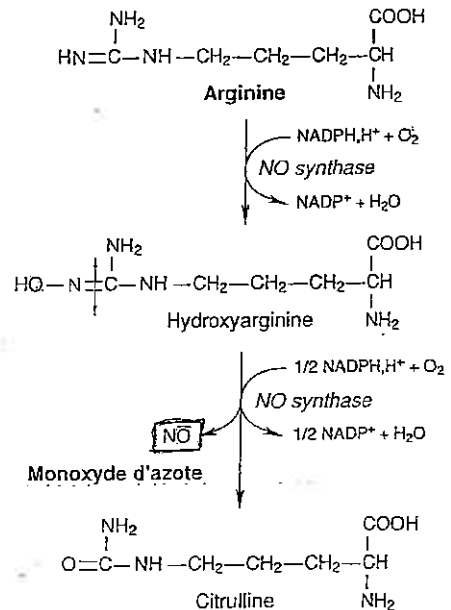
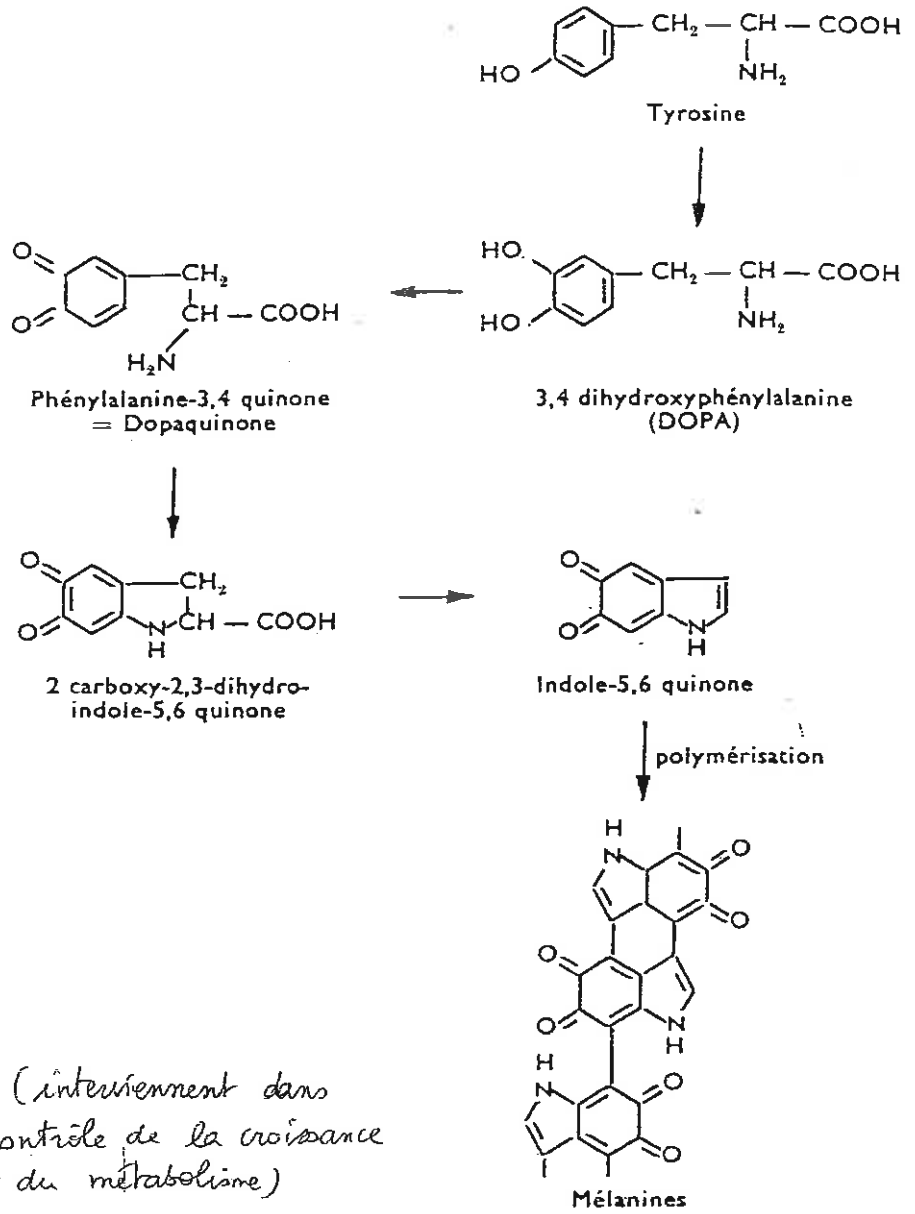


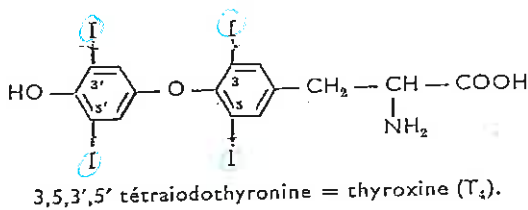
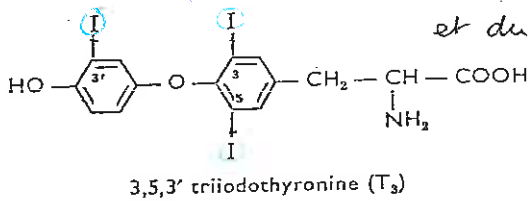
Fig 8-15. Utilisation de la tyrosine comme précurseur :

a) des mélatonines

(= hormones régulant les rythmes biologiques)
+ des mélanines (= pigments)

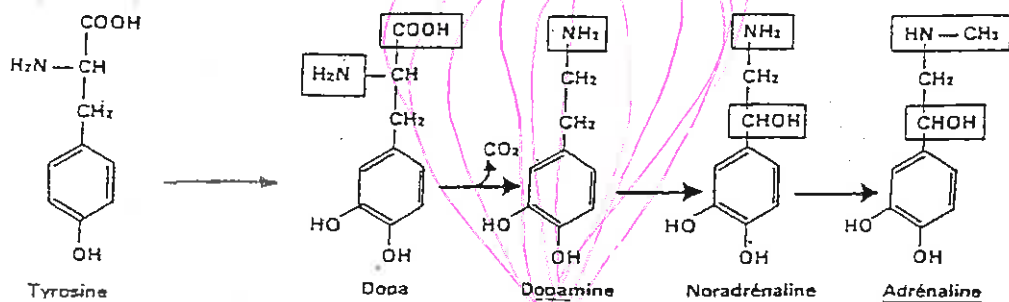


des hormones thyroïdiennes (interviennent dans le contrôle de la croissance et du métabolisme)



Libérez! la!
dopamine!

de l'adrénaline



30/05/11

J reviens à mucos!

8 Les protéides = Métabolisme



1. Métabolisme des protéines

1.1 Catabolisme

1.1.1 Digestif

Les protéines dans l'alimentation sont dans les produits animaux, et certains végétaux (soja...)

Elles sont un apport en acides aminés essentiels.

Au cours de la digestion, les protéines sont hydrolysées en peptides puis en acides aminés assimilables au niveau intestinal. ^{grêle}

La digestion commence dans l'estomac (hydrolases et + précises ^{protéases} peptolases telles que la trypsine et α -chymotrypsine qui sont des ezy très acides)

Les peptidases de l'intestin et du pancréas hydrolysent les peptides en aa.

Les aa sont absorbés par la paroi intestinale et sont distribués par le sang aux ϕ qui s'en servent pour faire des protéines.

1.1.2 Cellulaire = la protéolyse

Dans une ϕ , y a bcp de protéines. Celles-ci ont une durée de vie limitée.

T as des genres de protéines usées quoi, la protéolyse recycle les protéines en fin de vie.

Comment elle fait? Une protéine usée est marquée par poly ubiquitination.

C'est quoi? Dans le cytoplasme, on a des ubiquitines un peu partout.

Lorsqu'une protéine est usée, elle a un LYS sur lequel sera fixée une chaîne d'ubiquitines.

La protéasome repère la protéine polyubiquitinée, et hydrolyse le tout pour retrouver des aa utiles à la ϕ .

1.2 Anabolisme = la synthèse protéique, ou traduction

On connaît tout ça: ADN, transcription, ARN, maturation, traduction...

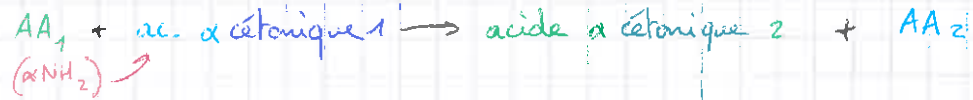
Traduction en étapes

- initiation: ARNm est reconnu par la petite unité du ribosome on parle parfois de scanning qui repère AUG (la grande ss-unité se ramène et PAF ça fait un ribosome)
- élongation: la méthionine (pour AUG) vient se fixer, puis translocation, amorce de la chaîne.
- terminaison

2 Métabolisme des acides aminés

2.1 Catabolisme

transamination: un grp amine est déplacé d'un aa sur un acide α cétonique:



2.1.1 Enlèvement et élimination

2.1.2 Catabolisme du radical carboné

Permet d'utiliser certains aa pour faire du glucose (jeûn extrême)
Lorsqu'on a plus de glucose, plus de lipides...
Tu consommes tes propres muscles en fait.

Les aa peuvent aussi faire des corps cétoniques... Là c'est vraiment, vraiment extrême.
Générateurs juste après

CH. 9 Intégration métabolique

Situation 1 = Après un repas

- Augmentation dans le sang de glucose, d'acides gras et d'aa.
- Voies métaboliques - glycogénogenèse (stock glucose dans foie)
- lipogenèse (stock lipides dans tissu adipeux)
- Hormones activante de ces voies → insuline.

Situation 2 = Jeûne de moins de 12 h

- Besoin de glycogène
- Voie métabolique - glycogénolyse → glycolyse → décarbo. oxy. → Ac. CoA → Krebs

Situation 3 = Jeûne de moins d'une semaine

- Réserves de triglycérides
- Voie métabolique - lipolyse → AG → β oxy → Ac. CoA → Krebs

Situation 4 = Jeûne de plus d'une semaine

- On utilise des intermédiaires de Krebs (aa) pour la néoglycogénèse
- ⇔ on tape dans les aa.
- L'accumulation d'Ac. CoA produit des corps cétoniques

Situation 5 = En effort physique

(a) Intense et bref

Anaérobiose (le sprinteur n'a pas le temps de respirer)

→ Fermentation lactique → production de lactate

Après l'effort, le lactate est re-transformé en pyruvate.

Faut boire + d'eau

ou manque de TG (cofacteur de hexokinase)

→ lactate → crampes!

(b) Modéré et endurant

première heure : métabolisme

ensuite métabolisme lipidique

Point de côté : sang mal oxygéné → douleur à la rate

Exercice 1

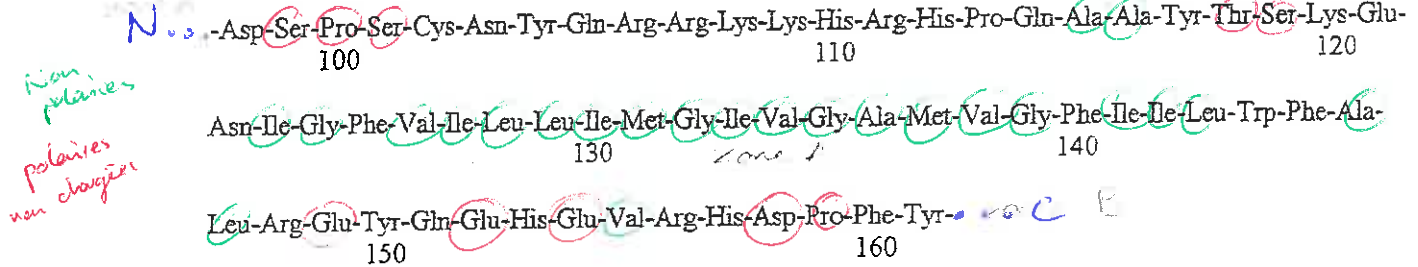
a) Soit l'acide aminé Cys. Ecrire la forme majoritaire qu'il prend quand le pH varie de 1 à 14. Quelle est sa charge nette à pH cellulaire ? Calculer une valeur approchée de son pHi, à l'aide des valeurs moyennes suivantes pour le pK des différentes fonctions ionisables :

$\alpha\text{-COOH} = 2,5$	$\alpha\text{-NH}_2 = 10$
$\beta \text{ et } \gamma\text{-COOH} = 4,5$	$\epsilon\text{-NH}_2 = 9$

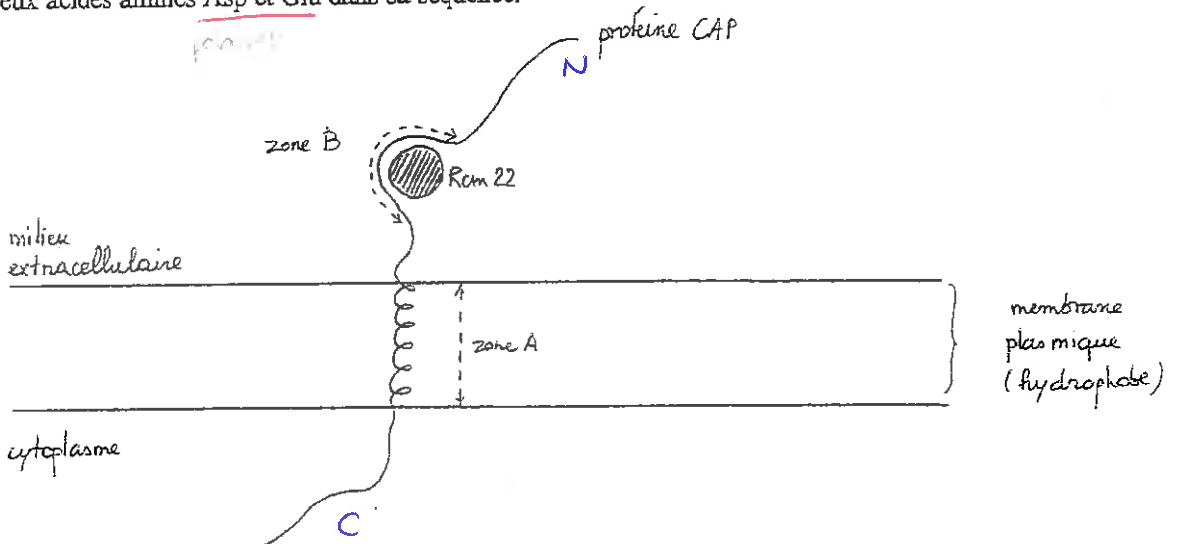
- b) Mêmes questions pour l'acide aminé Lys.
 c) Mêmes questions pour l'acide aminé Glu.

Exercice 2

La protéine CAP est une protéine de 231 acides aminés présente dans les membranes plasmiques. Une partie de sa séquence est :



Dans cette portion de protéine, certains acides aminés sont capables de traverser le cœur hydrophobe de la membrane plasmique (zone A). D'autres acides aminés (zone B) permettent à la partie extracellulaire de la protéine CAP de se lier à la protéine Rcm22. Cette protéine Rcm22 se caractérise par la présence de nombreux acides aminés Asp et Glu dans sa séquence.



a) Par quel(s) type(s) de liaison la zone A de la protéine CAP est-elle probablement ancrée dans la membrane plasmique ? Quels sont les différents acides aminés capables d'établir ces liaisons ?

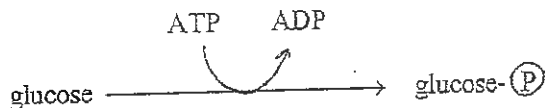
b) La portion de protéine traversant la membrane plasmique s'organise en hélice α . Sachant que la partie hydrophobe de la membrane plasmique fait 3,5 nm d'épaisseur, et en utilisant les renseignements de la Figure 1-4, combien d'acides aminés au moins forment la zone A ?

Handwritten calculation: $3.5 \times \frac{3.6}{0.56} = 22.5$

- c) Par quel(s) type(s) de liaison la zone B de la protéine CAP interagit-elle probablement avec la protéine Rem22 ? Quels sont les différents acides aminés capables d'établir ces liaisons ?
Liaisons H, ponts du sulfure & ponts de Ca²⁺
- d) Identifier la position probable des zones A et B dans la protéine CAP. Indiquer les extrémités C et N sur la séquence de la protéine CAP et sur le schéma.
- e) Par ailleurs, on a constaté que 2 oligosaccharides étaient fixés sur la partie extracellulaire de la protéine CAP. Quels sont les sites possibles de fixation ?
Serine et Threonine

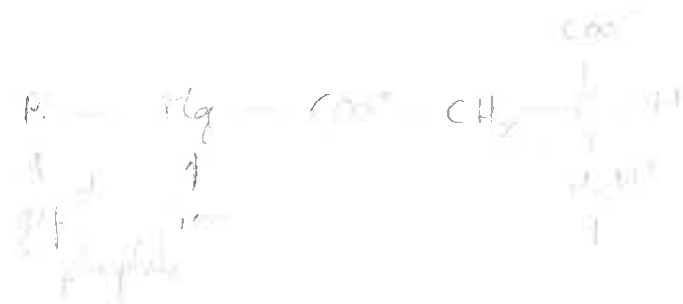
Exercice 3

L'enzyme *hexokinase* catalyse la réaction suivante :



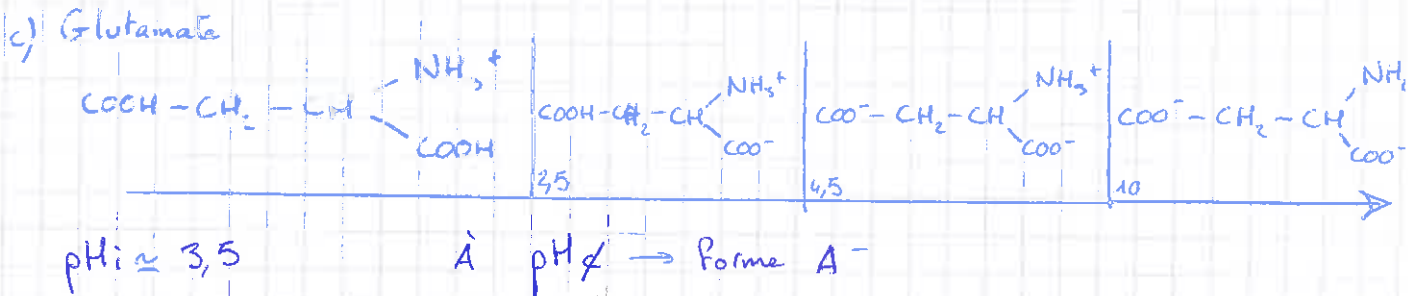
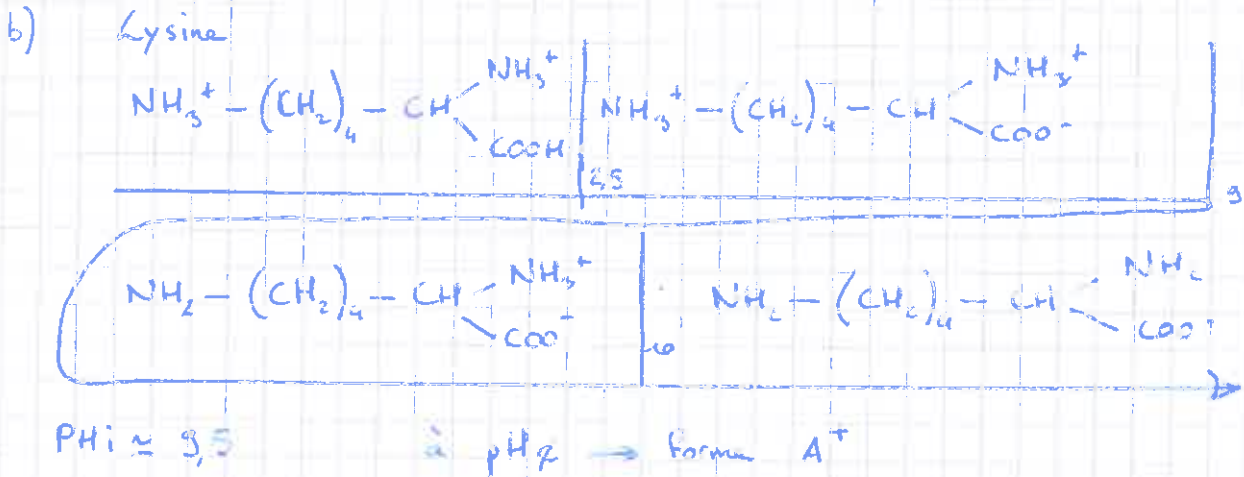
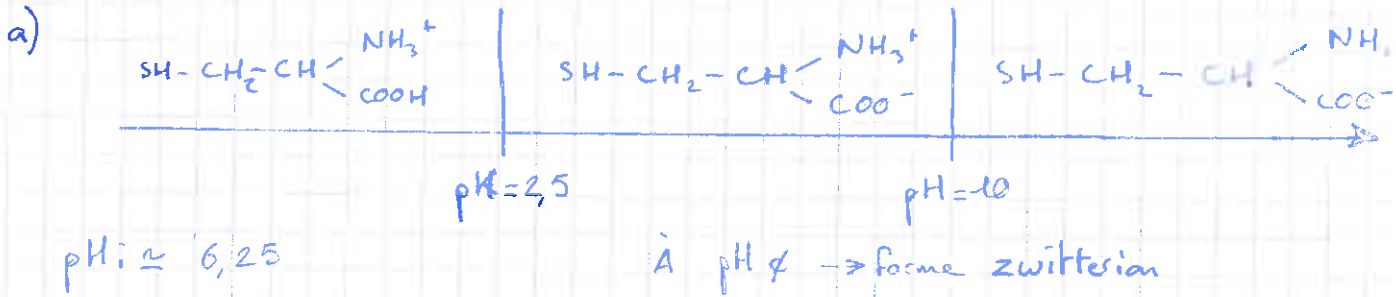
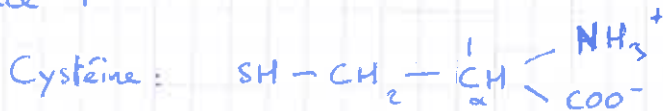
Pour fonctionner, cette enzyme a besoin d'un cofacteur, l'ion Mg^{2+} . Cet ion semble fixé à l'acide aminé 357, qui se trouve au niveau du site actif de l'enzyme, et on pense qu'il sert à fixer transitoirement le groupement phosphate transféré de l'ATP au glucose lors de la réaction.

- a) Par quel(s) type(s) de liaison l'acide aminé 357 peut-il fixer l'ion Mg^{2+} ? Quels sont donc les différents acides aminés qui peuvent être trouvés en position 357 ?
Aspartate, glutamate
- b) Par quel(s) type(s) de liaison cet ion Mg^{2+} peut-il fixer transitoirement le groupement phosphate transféré de l'ATP au glucose ?
- c) Représenter de manière détaillée la portion de chaîne peptidique de l'enzyme au niveau du site actif, avec l'acide aminé 357 (vous en choisirez un parmi ceux identifiés à la 1^{ère} question) fixant l'ion, et l'ion fixant le groupement phosphate.
- d) Cette enzyme *hexokinase* fait partie de la grande famille des enzymes dont l'activité est modifiée par phosphorylation. Dans ce cas, on observe que la phosphorylation de l'acide aminé Ser-48 de l'enzyme bloque toute activité enzymatique.
 Ecrire la réaction permettant de phosphoryler cet acide aminé Ser-48, en représentant dans le détail cet acide aminé sous sa forme phosphorylée. Quel type d'enzyme permet de catalyser cette réaction ?
 L'enzyme retrouvera son activité si cet acide aminé perd son groupement phosphate. Ecrire la réaction correspondante. Quel type d'enzyme est impliqué ?
- e) Cet acide aminé Ser-48 se trouve lui-aussi à proximité du site actif de l'enzyme. Comment expliquer que sa phosphorylation bloque toute activité enzymatique ?



TD1 BioCH

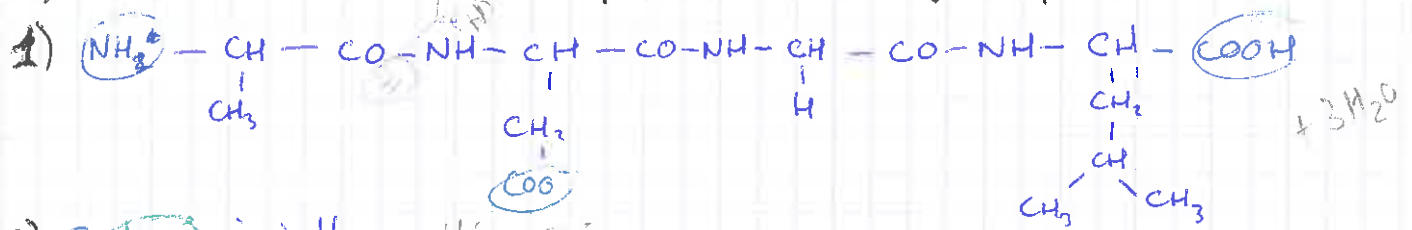
Exercice 1



	Cyst	Lys	Glu
$\text{pH} < 2,5$	+	2+	+
$2,5 < \text{pH} < 4,5$	x	+	x
$4,5 < \text{pH} < 9,5$	x	+	-
$9,5 < \text{pH} < 10$	x	-	-
$10 < \text{pH}$	-	-	2-

Énoncé oral: ionisation de chaînes aminées
 * Soit Ala - Asp - Gly - Leu le tetrapeptide.

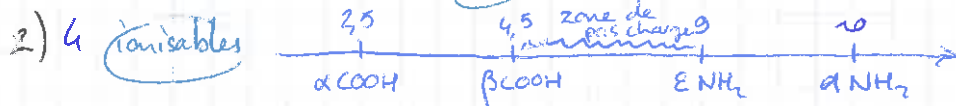
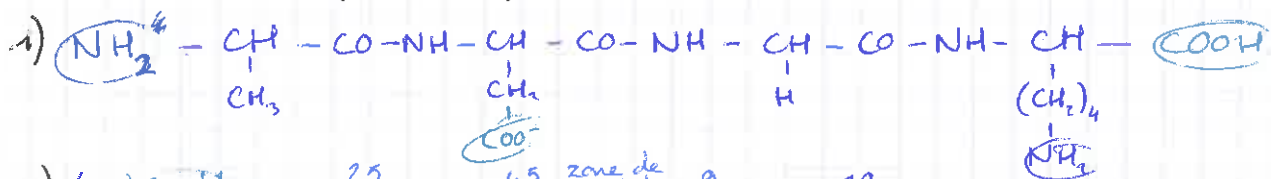
- 1) L'écrire 2) Calculer son pHi 3) Charge à pH \neq



2) 3 trucs ionisables pHi = 3,5

3) à pH \neq = 1

* Soit Ala - Asp - Gly - Lys



$$\text{pHi} = \frac{4,5 + 9,5}{2} = 6,75$$

3) à pH \neq → charge neutre

Application pratique:

Les connaissances théoriques permettent de séparer les m chargées:

- sont par électrophorèse → champs magnétiques, m attirés par la charge complémentaire
- sont par chromatographie échangeuse d'ions → ions "greffés" sur des résines des pôles, et d'autres se déplacent (ions échangeables) pour être remplacés par les ions à capturer.

→ Comment seront attirées des AA Cys, Lys et Glu?

Les charges sont selon le pHi.

À pH 8,6 :

Cys (pHi = 6,25) → négatif
 Glu (pHi = 3,5) → très négatif
 Lys (pHi = 9,5) → positif

Exercice 2

a) interactions hydrophobes
avec les non polaires: glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine
et non polaires aromatiques: phénylalanine, tryptophane

b) $0,54 \text{ nm} \rightarrow 3,6 \text{ aa}$
 $3,5 \text{ nm} \rightarrow 23,3 \text{ aa}$

$$\frac{3,5}{0,54} = 6,48 \text{ tours}$$

on considère 1aa en + par tours

$$\Rightarrow 23,3 + 6,48 = 29,8$$

soit 30 aa au minimum

c) Les Asp et Glu sur Rcm22 sont en charges \ominus) liaisons ioniques
Sur CAP, on observe une zone d'aa à charges \oplus)
(Lysine, Arginine et Histidine)

Liaisons hydrogènes (Asp et Glu ont un $=\text{O}$ qui peut se lier à un O.
peuvent agir: sérine, thréonine, tyrosine, Asparagine, Glutamine
(qui ont un $-\text{NH}_2$)

Zone A: aa de 123 à 147

Zone B: aa de 103 à 112 ou bien 117 à 120

e) Sérine + Thréonine \rightarrow O-glycosylation

Asparagine \rightarrow N-glycosylation

On a des sérines aux aa 99, 101, 119, 118

et la thréonine aux aa 118

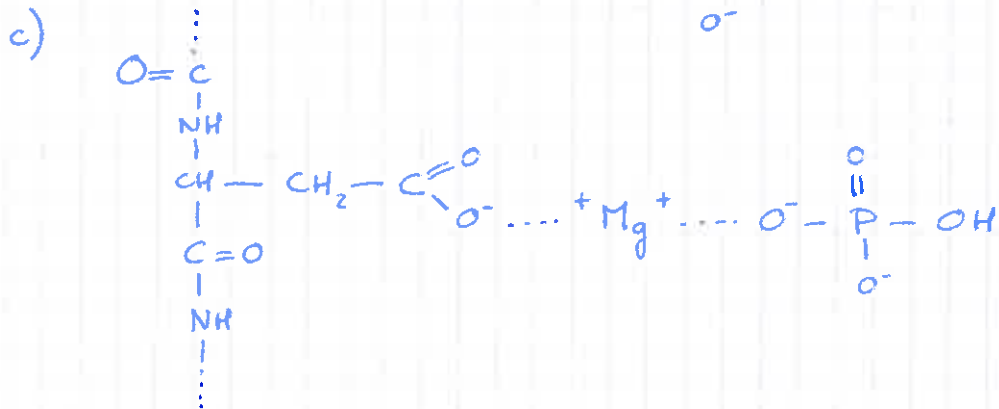
et la asparagine aux aa 103, 122

À priori, les aa 119, 118 et 103 sont déjà investies dans la zone B.

Exercice 3

a) liaison ionique grâce à Aspartate ou Glutamate

b) liaison ionique (bis!) $O^- - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - OH$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad O^-$



TD 2 - LES GLUCIDES : STRUCTURE

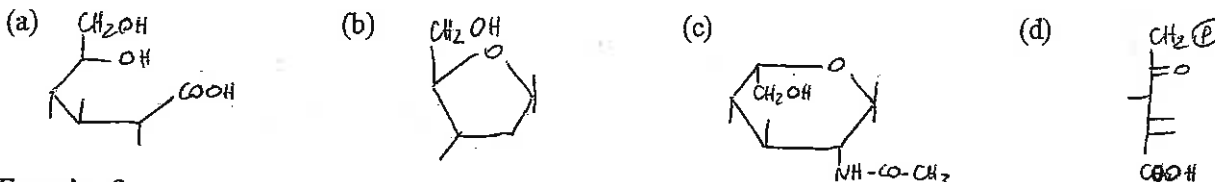
Exercice 1

Dessiner la structure des composés suivants, sous leur forme cyclisée quand c'est possible :

- (a) β -D-glucose (c) arabinose (e) ribose-5P (g) β -GalUA
 (b) α -D-fructose (d) α -L-galactose (f) 2-ManNAc

Exercice 2

Ecrire le nom abrégé (par exemple : α -GlcNAc) des composés suivants. S'agit-il d'aldoses ou de cétooses ? Lesquels sont réducteurs ?



Exercice 3

La perméthylation d'une solution de xylose donne les résultats suivants :

83 % de dérivés 1,2,3,5 - CH_3 et 17 % de dérivés 2,3,4,5 - CH_3

Quelle est la proportion de xylose sous forme cyclique et sous forme linéaire en solution ?

Exercice 4

Le mélézitose est un trisaccharide que l'on trouve dans la sève de certains conifères. Son nom complet est :

α -D-glucopyranosyl-(1-3)- β -D-fructofuranosyl-(2-1)- α -D-glucopyranoside.

- Ecrire la structure chimique détaillée de ce sucre.
- Nommer les enzymes susceptibles d'hydrolyser ce composé.
- Quels dérivés obtiendra-t-on si l'on réalise une perméthylation suivie d'hydrolyse acide ?

Exercice 5

Un homopolysaccharide (= formé d'un seul type de monomère) est étudié par perméthylation suivie d'hydrolyse acide. On détecte alors les dérivés suivants :

quelques dérivés 2,3,4,6 - CH_3 nombreux dérivés 2,3,6 - CH_3
 un seul dérivé 1,2,3,6 - CH_3 quelques dérivés 2,6 - CH_3

- Identifier les monomères formant les extrémités "gauche" et "droite". Quelle est la liaison dans la chaîne principale de ce polysaccharide ?
- Y a-t-il des ramifications ? Par quelle liaison ?
- Sachant que toutes les liaisons sont en α et que les monomères sont des mannoses, dessiner la structure détaillée d'un monomère formant ramification entouré des 3 autres monomères qui lui sont accrochés.

Exercice 6

On souhaite déterminer la structure d'un polysaccharide isolé d'un tissu animal.

- Des expériences ont établi que :
 - l'hydrolyse enzymatique par une α -glucosaminidase (coupe après un GlcN) libère 26 disaccharides.
 - l'action d'une α -glucuronidase (coupe après un GlcUA) sur ces disaccharides permet d'obtenir deux types de monosaccharides.
 - L'étude des glucosamines libérées montre qu'elles sont N-sulfatées en 2 et O-sulfatées en 6.

Comment sont disposés les 2 monomères de ce polysaccharide ? Dessiner la structure détaillée de ces 2 monomères.

- La perméthylation du polysaccharide suivie d'une hydrolyse acide libère les dérivés suivants :

25 dérivés 3 - CH_3 1 dérivé 1,3 - CH_3
 25 dérivés 2,3 - CH_3 1 dérivé 2,3,4 - CH_3

Quelles sont les liaisons dans ce polysaccharide ? Dessiner la structure détaillée de ce polysaccharide.

→ Ce polysaccharide est en fait accroché à une protéine par une liaison N-glycosidique. Représenter cette liaison dans le détail (monosaccharide et acide aminé impliqué).

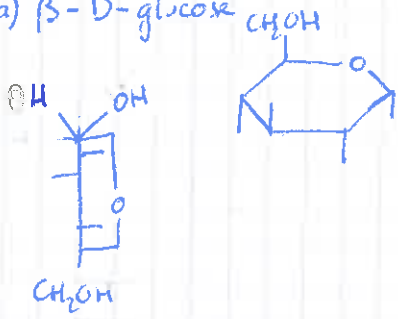
- Quel est le nom général de ce type de molécules ?

Pour être réducteur, il faut : des fct hémiacétalides libres
 + pas trop long polysaccharide

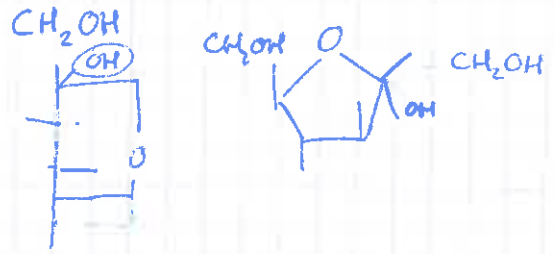
TD2 Biochimie

Exercice 1

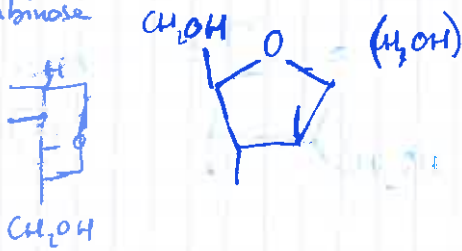
(a) β -D-glucose



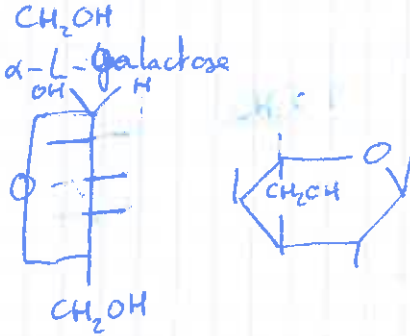
(b) α -D-fructose



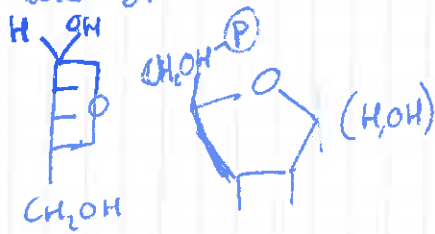
(c) arabinose



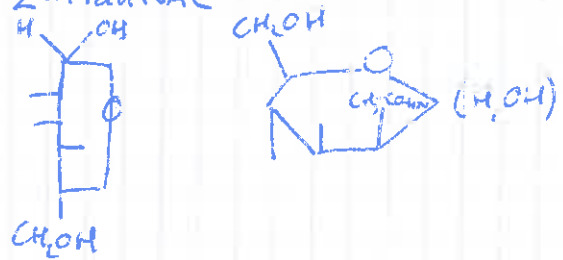
(d) α -L-galactose



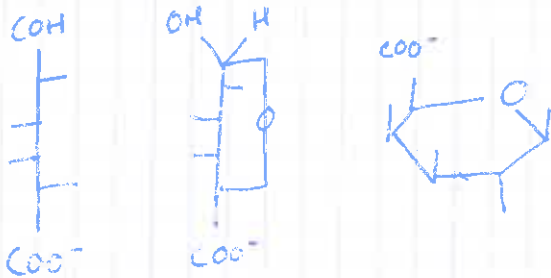
(e) ribose-5P



(f) 2-PhanNAC



(g)



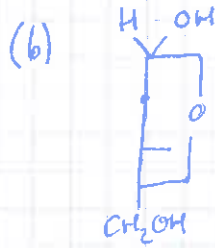
Acide β galacturonique

soit β -GalUA

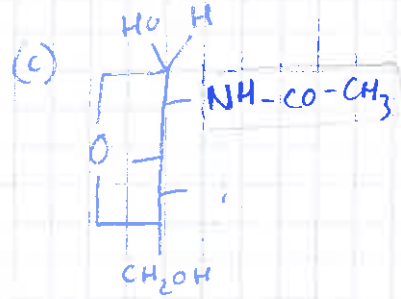
Exercice 2



Acide D Gluconique
Glc A



2-D-Désoxyribofuranose
ou 2-D-Désoxyarabinose

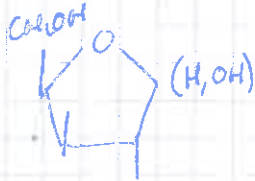


L-2-NAcetyl Idopyranose

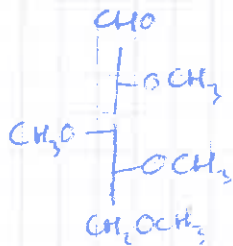
(d) acide D fructuronique 1-Ⓟ FruVA 1Ⓟ

Exercice 3

Xylose

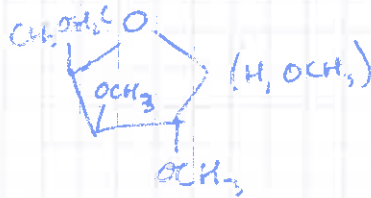


Méthylation
en linéaire



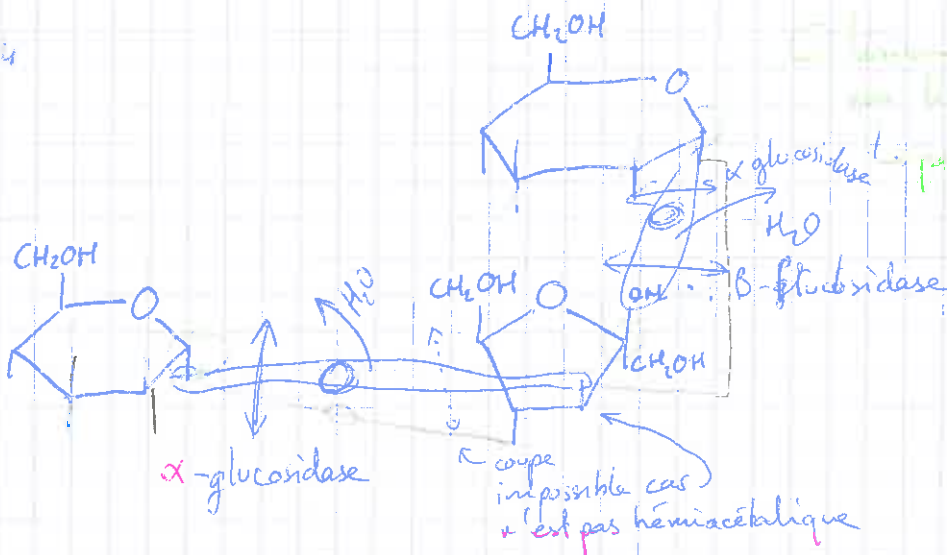
1,2,3,4,5 tétraméthylxylose
12%

en cyclique



1,2,3,5 tétraméthylxylose
83%

Exercice 4

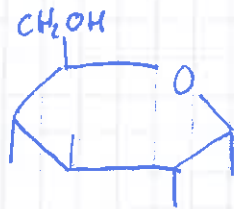


1 molécule de sucre → 2 mol de 2,3,4,6 tétraméthyl Glc
→ 1 mol 1,4,6 triméthyl Fru

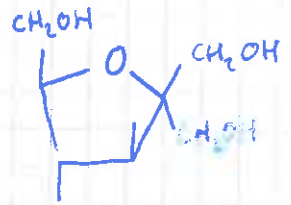
TD2 Biochimie

Exercice 1

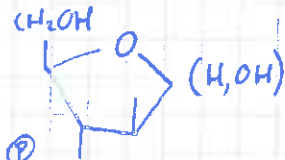
(a) β -D-glucose



(b) α -D-fructose



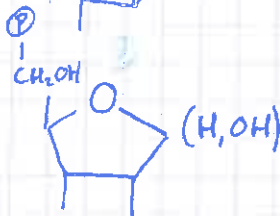
(c) arabinose



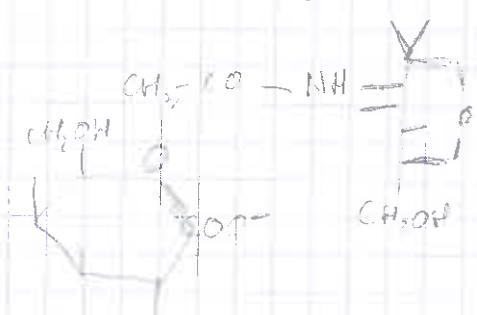
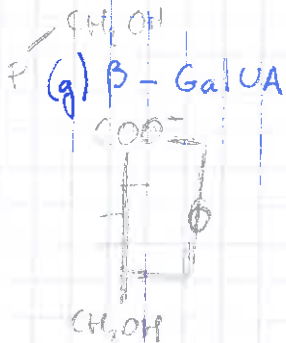
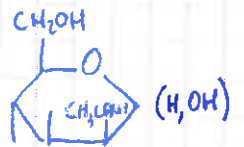
(d) α -L-galactose



(e) ribose-5P



(f) 2-ManNAc



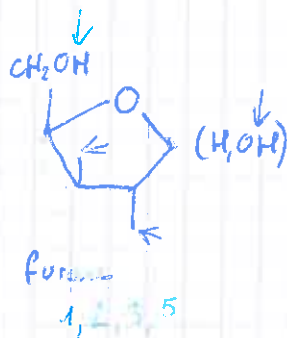
Exercice 2

(a) acide-D-gluconique (b)

(c) (d)

Exercice 3

Xylose:



méthyl CH_3

83% forme cyclique

17% forme linéaire.

BIOCHIMIE STRUCTURALE ET
METABOLIQUE
EXAMEN 1

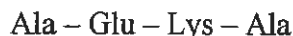
Conditions d'examens : documents et calculatrices interdites.

1. Étude du peptidoglycane

Le peptidoglycane est une structure formée par des chaînes polysaccharidiques parallèles les une aux autres. Ces chaînes polysaccharidiques sont constituées par l'association d'acide N-acétylglucosamine (2-Glc-Nac) et d'acide N-acétylmuramique (Mur-Nac) reliés entre eux par des liaisons β 1 \rightarrow 4.

- 1.1. A quelle classe glucidique appartient le peptidoglycane ? Justifier.
- 1.2. Préciser le rôle du peptidoglycane.
- 1.3. A l'aide du document 1, représenter l'enchaînement Glc-Nac (β 1 \rightarrow 4) Mur-Nac.
- 1.4. Quelle enzyme peut couper le peptidoglycane ? Quel est son nom commun ? *peptidase*

Des ponts peptidiques assurent la cohésion du peptidoglycane. Ils permettent de lier entre elles des chaînes peptidiques latérales greffées sur les résidus Mur-Nac. Ces chaînes peptidiques latérales sont constituées de la façon suivante :



- 1.5. A l'aide du document 2, écrire l'enchaînement de ce térapeptide. Préciser le nom des liaisons entre les acides aminés. *hydrogène*
- 1.6. En déduire l'ionisation de ce térapeptide en fonction du pH, son pHi et sa charge nette au pH cellulaire.

Il est possible de préparer un mélange d'acides aminés à partir de ce térapeptide, puis de séparer les acides aminés de ce mélange par chromatographie échangeuse de cations.

- 1.7. Quelle enzyme peut libérer les acides aminés de ce térapeptide ? A quelle classe appartient-elle ? *-> hydrolase*
- 1.8. Après avoir expliqué le principe de la chromatographie échangeuse de cations sous forme de schémas clairs et légendés, indiquer, en justifiant, l'ordre de sortie des acides aminés du mélange, sachant qu'au départ, le pH de la solution de travail est de 4,5 et qu'au cours de l'élution, le pH passe progressivement à 12.

2. Catabolisme du glucose et du fructose

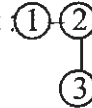
Le glucose et le fructose sont catabolisés selon la succession de réactions présentées dans le document 3.

- 2.1. Compléter le schéma du document 3 et donner le nom de cette voie métabolique. Préciser également sa localisation cellulaire.
- 2.2. Nommer et donner la structure schématique du NAD^+ . Que représente-t-il pour l'enzyme ? A quelle classe les enzymes à NAD^+ appartiennent-elles ?
- 2.3. Établir et comparer les bilans moléculaires de la dégradation du glucose et du fructose par la voie métabolique étudiée.

3. Structure et propriété du raffinose

Après perméthylation et hydrolyse acide, 1 mole de raffinose libère 1 mole de 2, 3, 4, 6 tétraméthyl-D-galactose, 1 mole de 2, 3, 4 triméthyl-D-glucose et 1 mole de 1, 3, 4, 6 tétraméthyl-D-fructose. Le raffinose peut-être hydrolysé par une α -galactosidase, une α -glucosidase et une β -fructosidase.

- 3.1. D'après ces informations, écrire la structure du raffinose et donner son nom officiel. Représenter le raffinose selon le modèle suivant :



- 3.2. Le raffinose est-il réducteur ? Justifier.
- 3.3. Que sont le glucose et le galactose l'un pour l'autre ? Justifier.
- 3.4. Pour un ose, que représentent les lettres D/L et α/β ?

4. Etude d'une glycoprotéine membranaire

- 4.1. Définir pour une protéine les structures primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires. Pour chacune de ces structures, préciser le ou les types de liaisons mises en jeu et la nature des acides aminés pouvant y être impliqués.
- 4.2. Comment sont accrochées les chaînes oligosaccharidiques à une protéine ? Quels acides aminés sont impliqués ?
- 4.3. En étudiant la structure primaire d'une protéine transmembranaire, comment peut-on identifier la séquence intégrée à la membrane ? Quel en est l'intérêt ?

TD 3 - LES GLUCIDES : METABOLISME

Exercice 1

Le saccharose de notre alimentation peut être complètement dégradé en Acétyl-CoA s'il y a un fort besoin énergétique dans les cellules.

- Etablir le "parcours métabolique" suivi pour passer du saccharose à l'Ac-CoA : quelles sont les molécules "carrefour" et les voies suivies entre ces carrefours ?
- Etablir le bilan carboné et énergétique de chaque portion de voie métabolique empruntée, puis le bilan global depuis le saccharose jusqu'à l'Ac-CoA.
- A partir de 50 g de saccharose, combien de moles d'ATP vont pouvoir être produites par ce parcours métabolique ?

Exercice 2

Certaines bactéries sont capables d'utiliser la molécule $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ comme source de carbone, en la transformant en glucose. Les 2 premières réactions de ce métabolisme sont les suivantes :



- Comment s'appellent ces 3 molécules (la 1^{ère} et la dernière ont été vues dans le cours) ? Proposer un nom pour les 2 enzymes, à partir des substrats et du type de réaction.
- Comment obtenir du glucose à partir de la 3^{ème} molécule ? Décrire le détail de cette voie métabolique : nom des molécules et des enzymes, coenzymes impliqués.
- Quel sera le bilan carboné et énergétique global, depuis la 1^{ère} molécule jusqu'au glucose ?

Exercice 3

Ces mêmes bactéries utilisent également cette molécule $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ comme source d'énergie, en la transformant en lactate.

- Etablir le parcours métabolique correspondant : principales molécules carrefour et voies métaboliques suivies entre ces carrefours.
- Quel sera le bilan carboné et énergétique global de ce parcours ?

Exercice 4

Soit un muscle qui réalise un effort physique de type sprint (en anaérobie). L'ATP nécessaire à la contraction musculaire est obtenu par la transformation du glycogène musculaire en lactate.

- Etablir le parcours métabolique concerné.
- Etablir le bilan carboné et énergétique global de ce métabolisme, à partir d'un monomère de glucose polymérisé dans une chaîne de glycogène. Par simplification, on considèrera un glycogène entièrement linéaire, sans branchement.
- Initialement, ce muscle contient 50 g de glycogène, et il a besoin de 15 mmol d'ATP par seconde pour soutenir cet effort. Compte-tenu du bilan établi, combien de temps ce muscle peut-il fournir cet effort ?
- Le glycogène n'est bien sûr pas linéaire, sa structure est plutôt la suivante : il y a un branchement tous les 10 monomères, et la longueur moyenne d'une chaîne en $\alpha(1-4)$ est de 20 monomères. Compte-tenu de ces renseignements, la durée d'effort calculée ci-dessus est-elle plutôt surestimée ou sous-estimée ?

Exercice 5

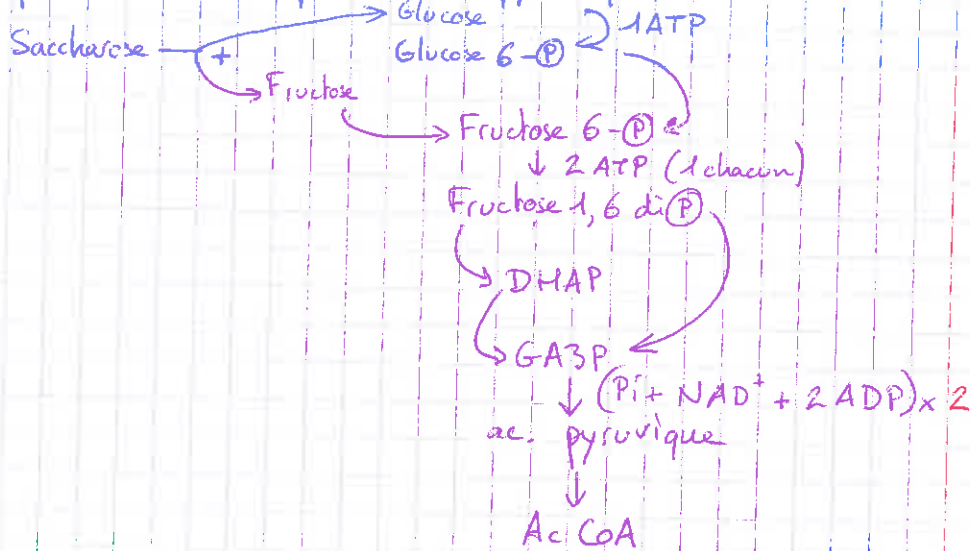
Dans le cas où une cellule présente un fort besoin en ribose-5P (pour synthétiser ADN ou ARN), mais où elle ne dispose pas de glucose, elle va pouvoir obtenir ce ribose-5P à partir du pyruvate libéré par le catabolisme de certains acides aminés.

- Etablir le parcours métabolique qui permet de passer du pyruvate au ribose-5P (dans le cas où la cellule n'a pas besoin de NADPH,H^+).
- Quel sera le bilan carboné et énergétique global de ce parcours ?

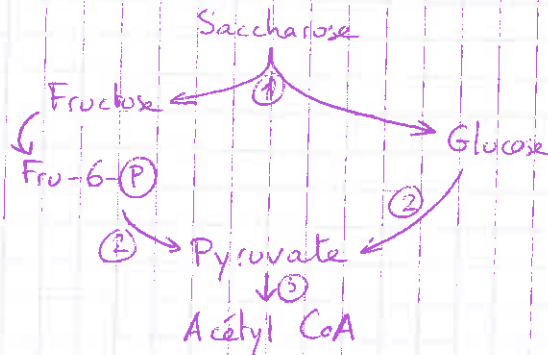
Exercice 1

a) Le saccharose est un glucose-fructose.

Il peut donc être lysé en glucose et fructose puis devenir DHAP, puis G3P, puis ac. pyruvique, et enfin AcCoA.



Correction



- ① Digestion
- ② Glycolyse
- ③ Décarboxylation oxydative

b) Lors d'une glycolyse: $2\text{ ATP} \rightarrow 2\text{ ADP}$
 $4\text{ ADP} \rightarrow 4\text{ ATP}$
 $2\text{ NAD}^+ \rightarrow 2\text{ NADH, H}^+$
 $\Rightarrow 2\text{ pyruvates}$

} x 2

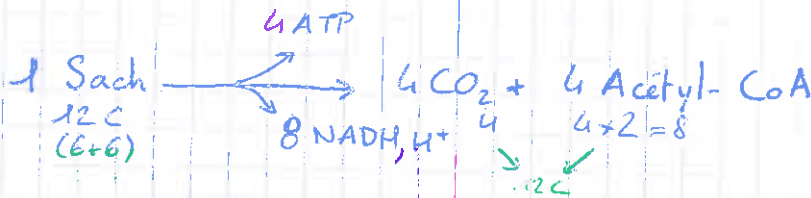
Réaction totale:

$4\text{ ADP} \rightarrow 4\text{ ATP}$
 $4\text{ NAD}^+ \rightarrow 2\text{ NADH, H}^+$
 $\Rightarrow 4\text{ pyruvates}$

Lors d'une décarboxylation oxydative
 consommation d'un CoASH et un NAD^+
 $\Rightarrow \text{Ac CoA} + \text{CO}_2$

consommation
 d'4 CoASH et 4 NAD^+
 $\Rightarrow 4\text{ AcCoA} + 4\text{ CO}_2$

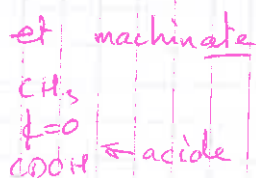
Bilan global:



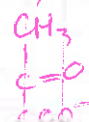
Bilan carboné

acide machinique

exemple :



et machinate
fructate



c) Formule brute des Glc et Fru : $C_6H_{12}O_6$

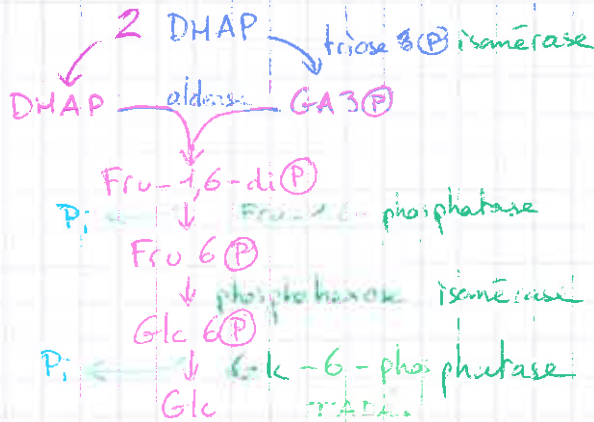
Ainsi, $M(\text{sacch}) = 2n(C_6H_{12}O_6) - n(H_2O)$
 $= 12 \times 6 \times 2 + 12 \times 1 \times 2 + 16 \times 6 \times 2 - (16 \times 2)$
 $= 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$n = \frac{m}{M} = \frac{50}{342} \times 4 = 0,58 \text{ mol d'ATP}$

Exercice 2

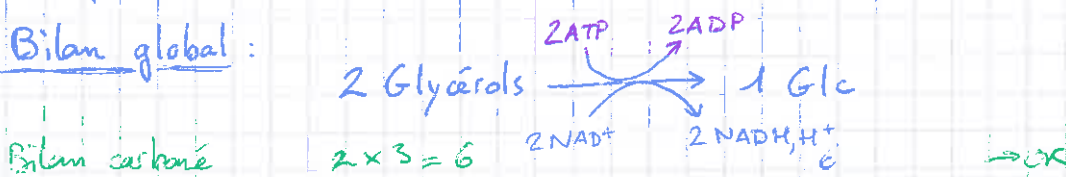
- a) ① : 1 → glycérol
 2 → 3-phospho-glycérol soit 3GP Ezy glycérol kinase
 3 → dihydroxyacétone phosphate DHAP 3GP DH

b) Pour obtenir du Glc, il faut une néoglucogénèse.
 Pour ça, on a besoin d'un DHAP et d'un GA3P.
 On peut obtenir un GA3P à partir d'un DHAP par la triose-P isomérase.

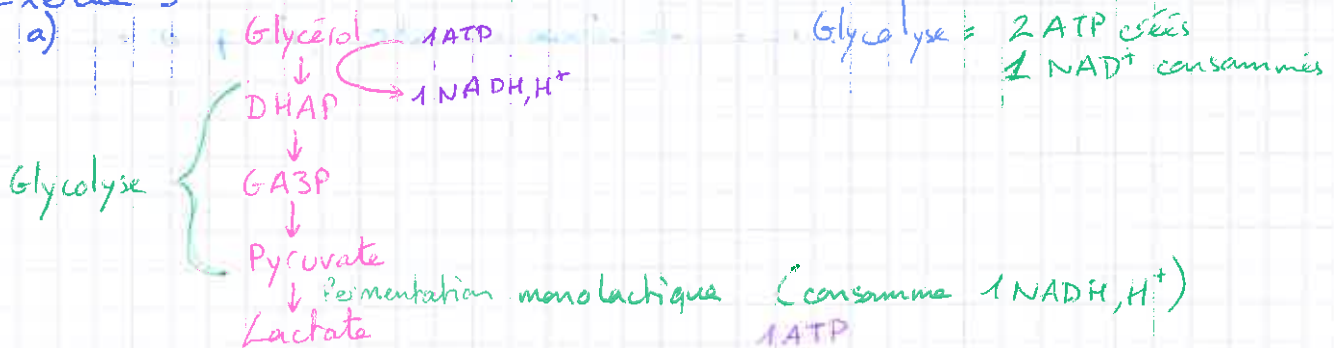


c) On utilise 2 ①, 2 ATP, 2 NAD⁺
 on produit 1 Glc, 2 ADP, 2 NADH, H⁺, 4 P_i

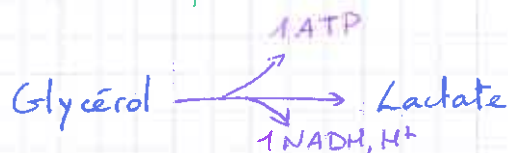
Bilan global :



Exercice 3



b) Bilan :



TD 4 - LES LIPIDES : STRUCTURE ET METABOLISME

Exercice 1

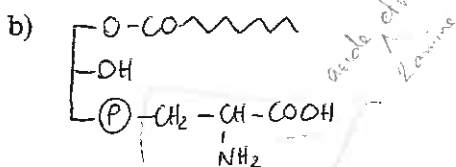
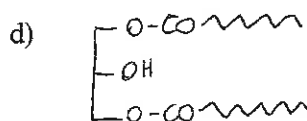
A quelle famille lipidique appartiennent les composés suivants ? Dessiner leur structure détaillée.

- | | |
|--|-----------------------------|
| a) 2-stéaryl-dipalmityl-glycérol | e) C18:2 ω -6 |
| b) 1-oléyl-2-linolényl-phosphatidyl-éthanolamine | f) PIP2 |
| c) cardiolipine | g) C20:4 Δ 5,8,11,14 |
| d) Glc- β (1-4)-Gal- β -céramide | h) cholestérol |

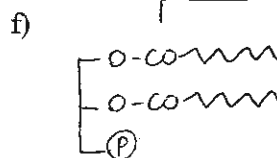
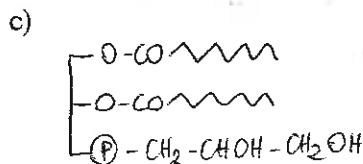
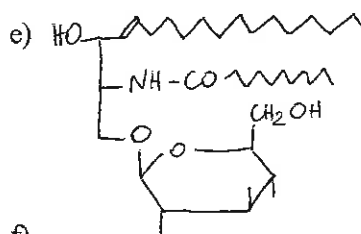
(sphingolipide)
céramide
ganglioside

Exercice 2

Nommer les molécules suivantes. A quelle famille lipidique appartiennent-elles ?



acide oléique
Zanine



Exercice 3

On cherche à étudier comment un triglycéride peut être remanié en phosphatidyl-choline.

- Etablir les différents parcours métaboliques permettant cette transformation.
- Etablir les bilans énergétiques et carbonés de chaque parcours.

Exercice 4

Un composé lipidique X isolé à partir de cellules nerveuses est soumis à l'action de la phospholipase C. On obtient la phosphoryl-choline et un composé Y. L'analyse élémentaire de ce composé Y montre qu'il contient 78 % de C, 10 % de H, 9 % de O et 3 % de N (en masse). La masse molaire de ce composé Y est égale à 551 g.mol⁻¹. L'hydrolyse acide de ce composé Y libère l'acide oléique et un composé Z, dans le rapport 1/1. Ce composé Z se révèle être un aminoalcool (= molécule avec fonction(s) alcool et fonction(s) amine).

- Quel est le nom des composés X et Y et Z ?
- Ecrire la structure complète du composé X.

Exercice 5

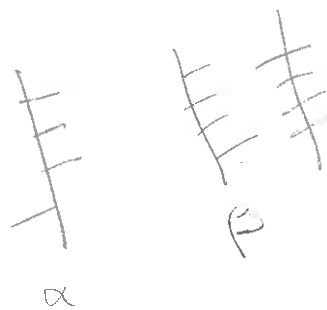
En cas de jeûne prolongé, l'organisme approvisionne le cerveau en énergie grâce aux corps cétoniques, principalement fabriqués à partir de triglycérides stockés dans le tissu adipeux.

- Etablir le parcours métabolique permettant de transformer un tristéaryl-glycérol en acétoacétate, y compris la partie glycérol.
- Etablir le bilan carboné et énergétique de ce parcours, sans tenir compte de la chaîne respiratoire.

Exercice 6

Soit l'acide gras C22:3 Δ 7,10,13.

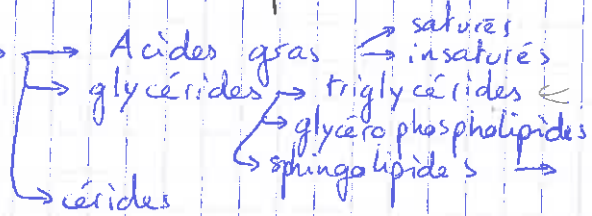
- Etablir le parcours métabolique permettant sa synthèse à partir d'Acétyl-CoA, en mentionnant les compartiments cellulaires impliqués.
- Etablir le bilan carboné et énergétique de cette synthèse.



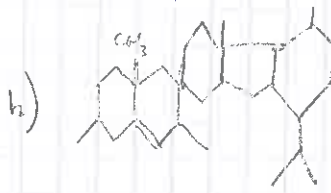
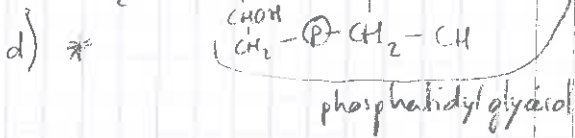
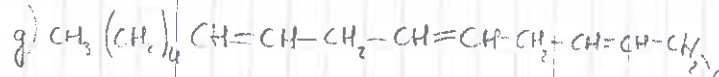
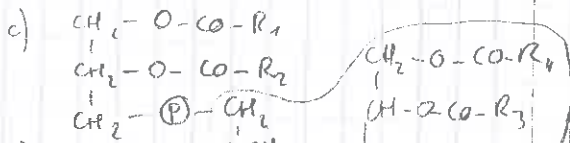
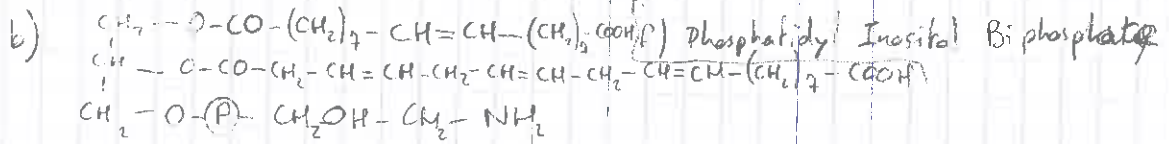
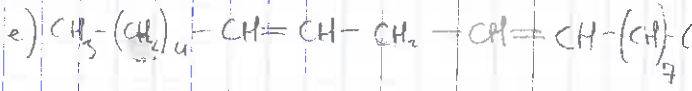
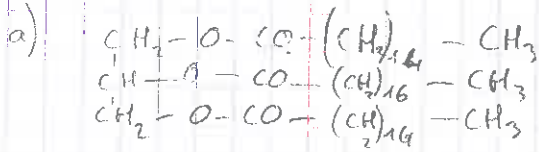
23/05/2011

BIOCH - TD4 : lipides

Rappel : Familles de lipides



esterification → condensation avec alcool et acide
 NB: libère H₂O



Exercice 2

a) 18:3 ω3 ou 18:3 Δ9,12,15 soit l'acide linoléique, AGI

b) 2-lipo phosphatidyl sérine

c) phosphatidyl glycérol

d) 1,3-diglycéride

e) cérébroside

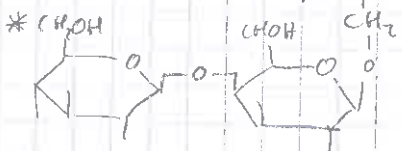
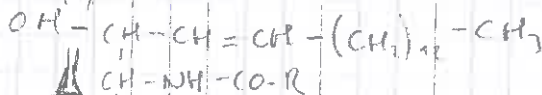
f) GPL phosphatidate



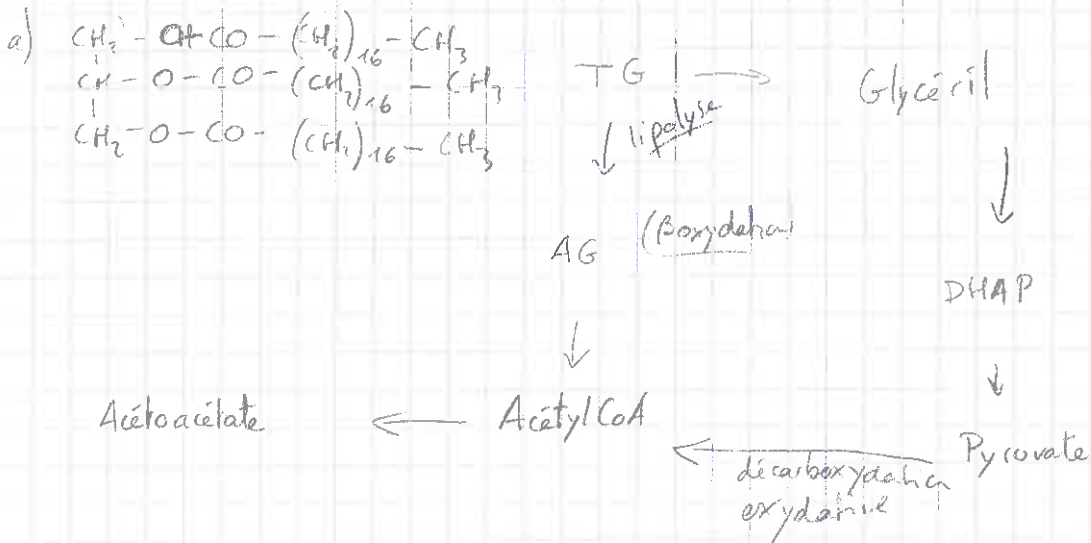
girafe
apparaît
en cours
de bios



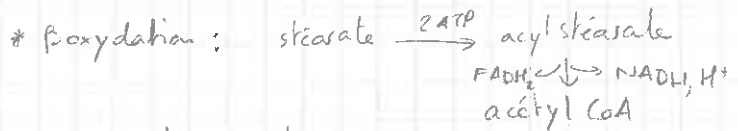
welcome
la girafe!



Exercice 5



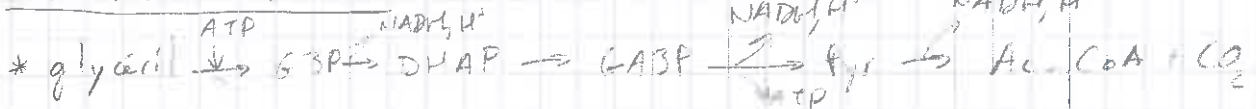
b) Soit Voie A avec AG



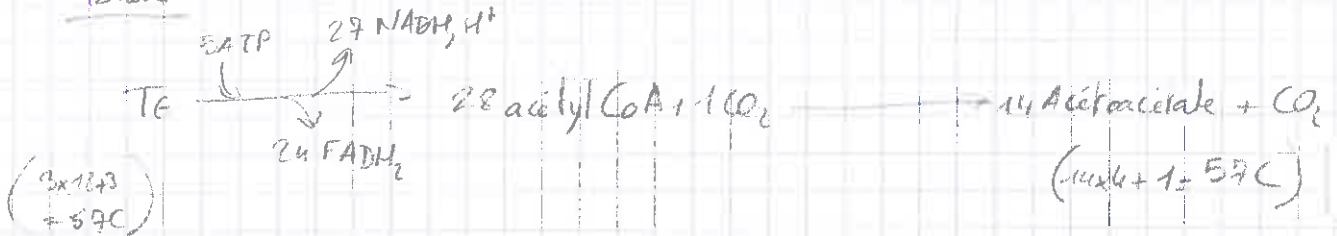
on veut 3 acétyl CoA donc \rightarrow

- \rightarrow pour chaque stéarate $\rightarrow 8\text{FADH}_2, 8\text{NADH, H}^+, 2\text{ATP}$
- \rightarrow pour chaque tristéarate $\rightarrow 24\text{FADH}_2, 24\text{NADH, H}^+, 2\text{ acétyl CoA}$

Soit Voie B avec DHAP

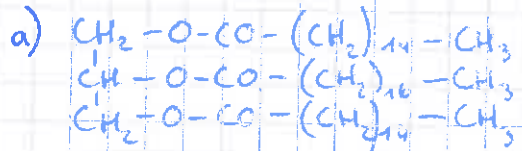


Bilan

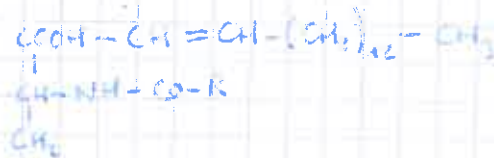
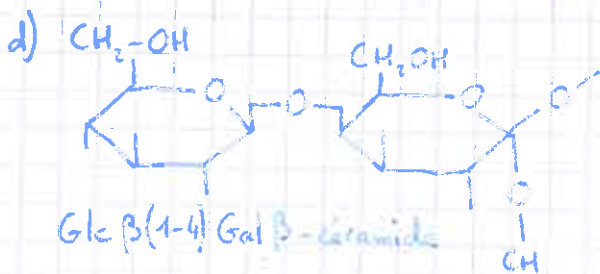
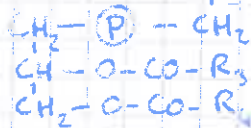
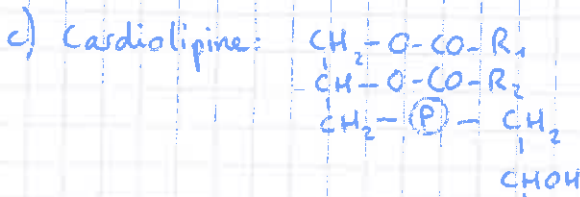
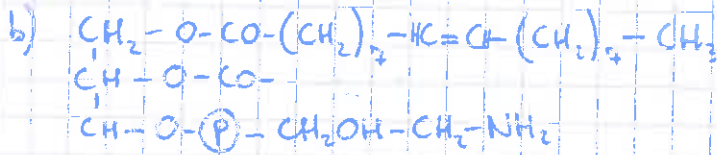


BIOCHIMIE TD4: Lipides

Exercice 1



Triglycéride mixte



f) PIP2 = phosphatidylinositol Biphosphate



g)
$$\begin{array}{l} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$$



Exercice 2

a) 18:3 $\Delta^{9,12,15}$ \rightarrow acide linoléique \rightarrow AGI

b) 2 lipo phosphatidyl sérine \rightarrow glycérophospholipide

c) phosphatidyl glycérol

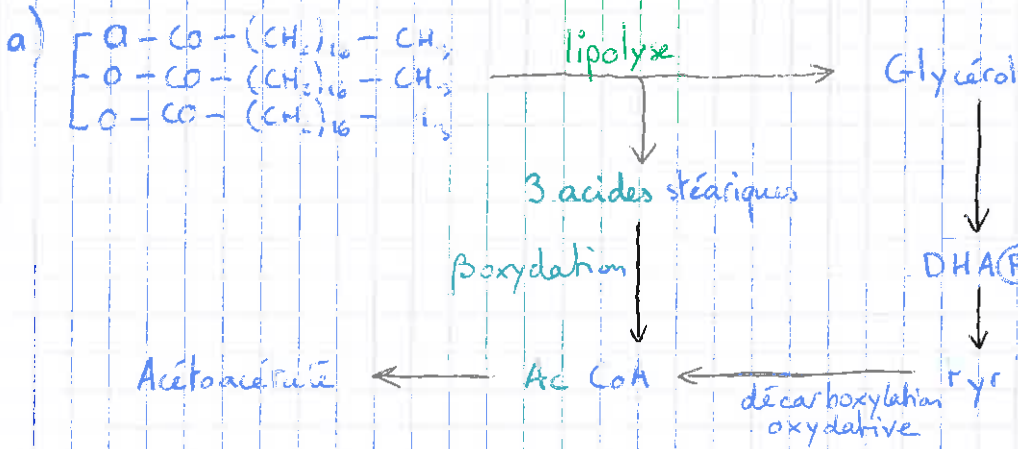
d) 1,3 DG

e) cérébroside (sphingolipide monosaccharide)

f) Glycérophospholipide propanoate

BACH

Exercice 5



b) Voie des AG

- * activation : chaque AG est activé avec 2 ATP (→ 2 × 3 = 6 ATP)
- * βoxydation : on obtiendra pour chaque AG $\frac{18}{2}$ Ac CoA soit 9 Ac CoA

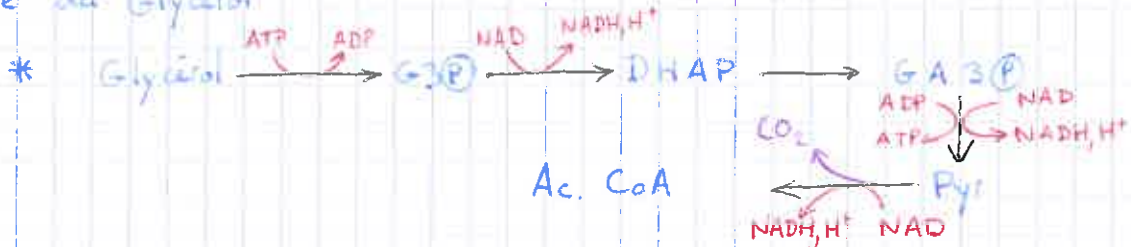
les AG étant saturés, on aura pour chaque tour du cycle de l'acétyl-CoA

$$\frac{18}{2} - 1 = 8 \text{ FAD} \rightarrow \text{FADH}_2 \text{ et } 8 \text{ NAD}^+ \rightarrow \text{NADH, H}^+$$

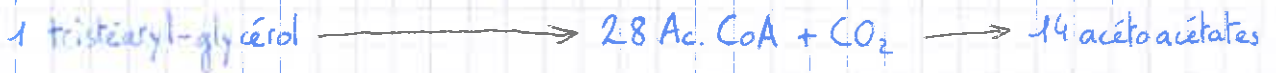
$$\begin{matrix} (8 \times 3 = 24 \text{ FAD} \rightarrow \text{FADH}_2) \\ (8 \times 3 = 24 \text{ NAD} \rightarrow \text{NADH, H}^+) \\ (9 \times 3 = 27 \text{ Ac CoA}) \end{matrix}$$

* 2 Ac CoA → acétoacétate

Voie du Glycérol



Bilan



$$\begin{matrix} 24 \text{ FAD} \rightarrow \text{FADH}_2 \\ 24 \text{ NAD} \rightarrow \text{NADH, H}^+ \\ \rightarrow 6 \text{ ATP} \rightarrow \text{ADP} \end{matrix}$$

correction
E
VITE

Exercice 6

TD 5 - MÉTABOLISME GENERAL

Exercice 1

Soit le triglycéride constitué des acides gras suivants : $C_{20:0}$, $C_{20:1\Delta 11}$ et $C_{20:2\Delta 11,14}$. On souhaite savoir combien de molécules d'ATP seront produites durant le catabolisme aérobie total (c'est-à-dire jusqu'au CO_2) d'une molécule de ce triglycéride.

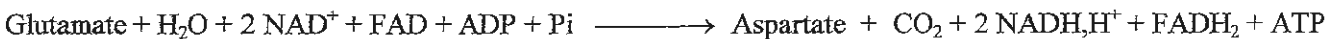
- Ecrire le parcours métabolique permettant le catabolisme total de ce triglycéride.
- Etablir le bilan carboné et énergétique du catabolisme de chacun des 3 acides gras présents, jusqu'à l'acétyl-CoA.
- Etablir le bilan carboné et énergétique du catabolisme du glycérol, jusqu'à l'acétyl-CoA.
- Regrouper les résultats dans un tableau pour établir le bilan énergétique global du catabolisme aérobie total de ce triglycéride.

Exercice 2

L'ASAT (Aspartate AminoTransférase) est une enzyme catalysant la réaction de transamination suivante :



En réalité, si des cellules sont cultivées dans un milieu contenant du glutamate, on observe un bilan différent :



Ce bilan peut s'expliquer par une régénération de l' α -cétoglutarate formé par l'ASAT en oxaloacétate. Ecrire la voie métabolique qui permet cela, en détaillant la structure des molécules, le nom des enzymes et les coenzymes impliqués.

Exercice 3

Lors d'un régime hyperprotéique, la synthèse des acides gras se fait à partir des acides aminés fournis par l'alimentation. Imaginons que ce régime apporte 2 acides aminés en très grandes quantités : la leucine et la cystéine.

- Représenter le parcours métabolique permettant de synthétiser du palmitate à partir de la cystéine. Quel sera le bilan carboné de cette voie métabolique ? Ne pas s'occuper des aspects énergétiques.
- Idem avec la leucine.

Exercice 4

Soit une glycoprotéine imaginaire dont la chaîne peptidique est composée de 60 Alanines et de 40 Thréonines. Sur l'une de ces Thréonines est greffé un oligosaccharide, de séquence : Glc-Glc-Fru-Glc.

Le catabolisme de cette protéine débute par l'action d'hydrolases variées, qui coupent les liaisons entre les différents monomères (liaisons peptidiques et liaisons glycosidiques) sans consommer ni libérer d'énergie (l'énergie contenue dans ces liaisons est perdue sous forme de chaleur). Puis chaque monomère va être catabolisé indépendamment.

- Représenter le parcours métabolique permettant de cataboliser totalement (jusqu'au CO_2) cette glycoprotéine. **Pour la Thréonine, utiliser uniquement la voie rejoignant le cycle du citrate.**
- Etablir le bilan carboné et énergétique du catabolisme oxydatif complet de cette glycoprotéine. **Vous négligerez les aspects énergétiques du catabolisme des acides aminés jusqu'à rejoindre le métabolisme général.**

Exercice 5

On souhaite établir le bilan du catabolisme aérobie complet du CMP.

- Représenter le parcours métabolique impliqué.
- Etablir le bilan carboné et énergétique du catabolisme aérobie complet du CMP.

NON NON
NON NON

SAVOIR

1 Acétyl CoA dans Krebs donne

- 1 ATP
- 3 NADH, H⁺
- 1 FADH₂
- 2 CO₂

CR → 1 NADH, H⁺ → 3 ATP

1 FADH₂ → 2 ATP

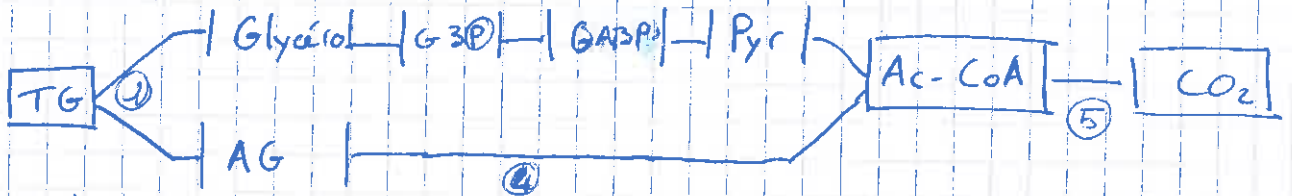
→ cycle de l'ornithine

339
1 50
6 8 9

6/06/2011

Biochimie TD 5

Exercice 1



① Lipolyse

③ Décarboxylation oxydative

⑤ Cycle de Krebs

② Glycolyse

④ oxydation

b) Chaque AG a 20 carbones

* activation : 2 ATP par AG soit 6 ATP

* oxydation :

* Krebs

Savoir : le nombre de oxydations :

* on a toujours $\frac{n}{2}$ Acétyl CoA

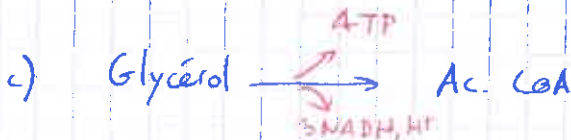
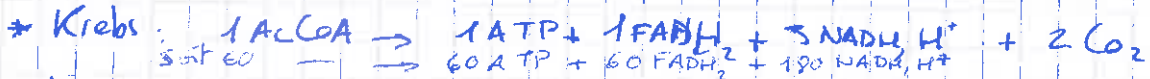
* AG s : on a $\frac{n}{2} - 1$ tours

* AG i : on a $\frac{n}{2} - 1$ tours

- on a $\frac{n}{2} - 1 - p$ FADH₂ consommées

NADH, H⁺ consommées

* Oxydation



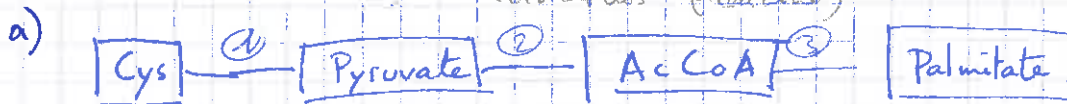
d)

	ATP	NADH, H ⁺	FADH ₂	Ac CoA
Glycérol	4	3	0	1
Boxy	0	27	24	30
Total Ac CoA	X	X	X	31
CK	31	33	31	X
Total CoE	X	123	35	X
CR	479			
Total ATP	505			

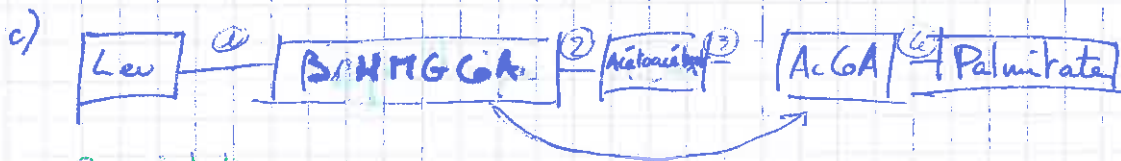
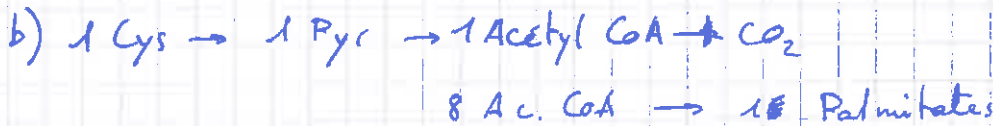
Exercice 3

Acides aminés → glucocorticoïdes (ou cystéines)

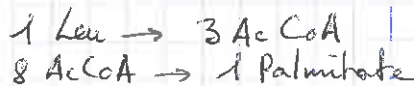
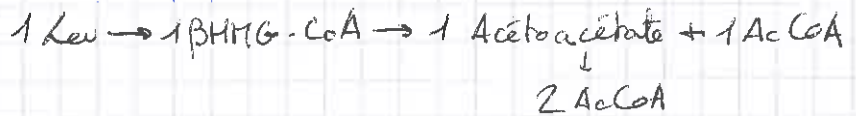
Formateurs (glucocorticoïdes)



- 1 Catabolisme AA
- 2 Décarboxylation oxydative
- 3 Anabolisme AG

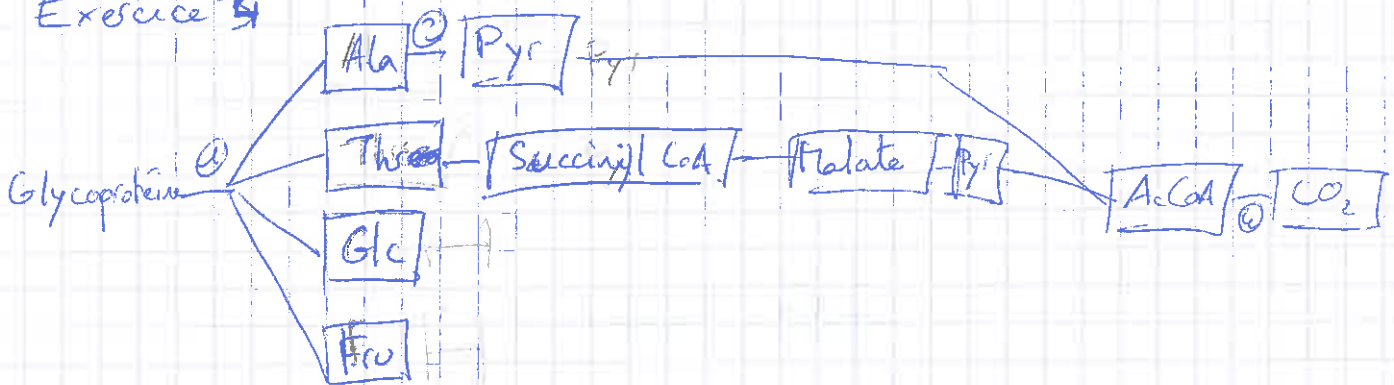


- 1 catabolisme AA
- 2 céto-génèse
- 3 céto-lyse
- 4 anabolisme AG



Pour faire 1 Ac. CoA, il faut 8 AcCoA, on peut en faire 3 avec 3 Leu.

Exercice 4



- 1 hydrolyse
- 2 catabolisme des AA
- 3 glycolyse
- 4 PK
- 5 décarboxylation oxydative
- 6 décarboxylation oxid

1832 ATP à trouver