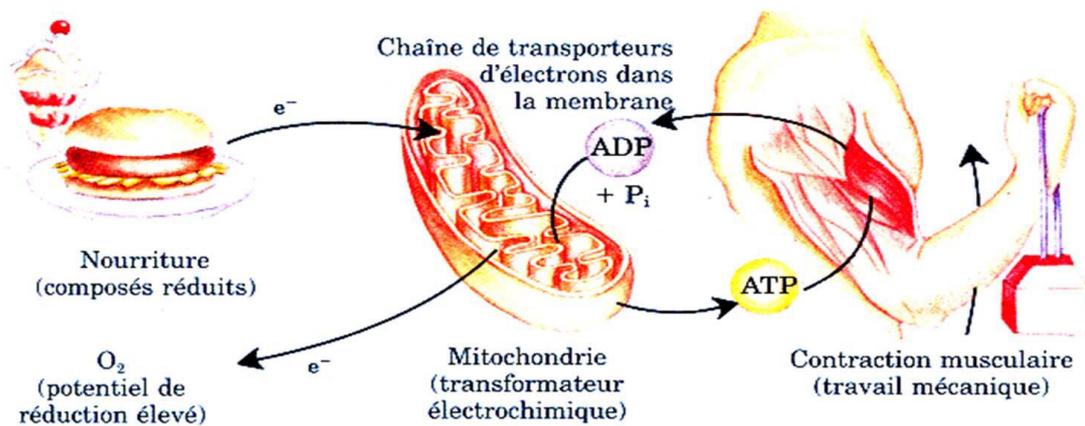
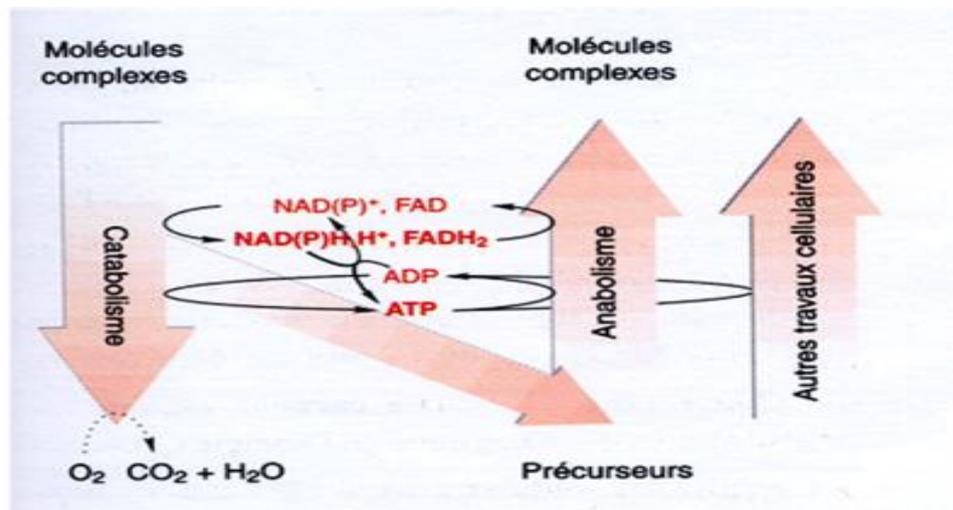
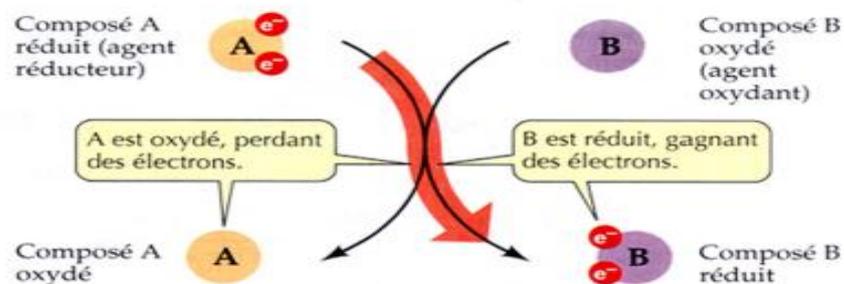


# Catabolisme et anabolisme

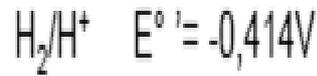


# Oxydation et réduction

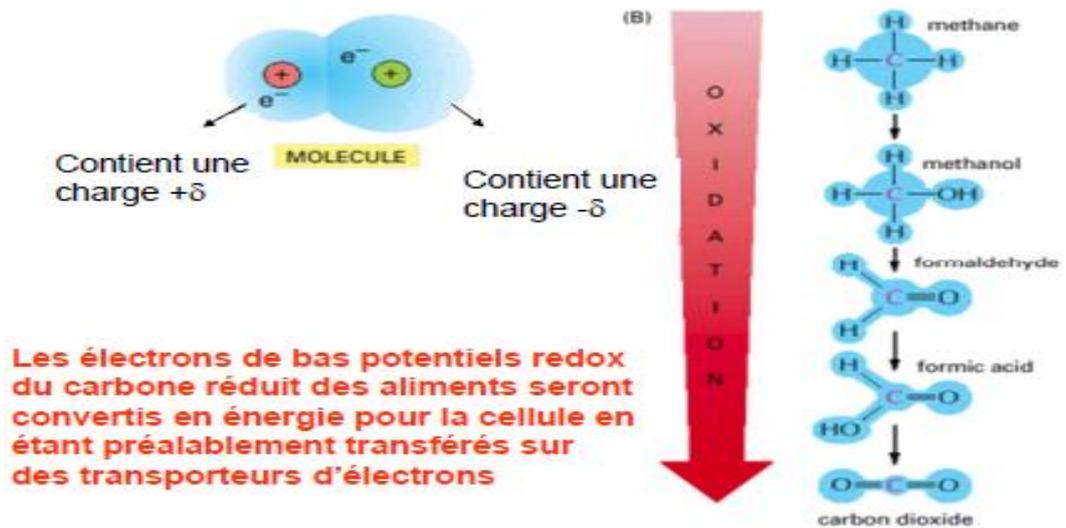


L'oxydation et la réduction sont couplées.  
 Un composé A est oxydé, et un composé B est réduit dans une réaction d'oxydo-réduction. Dans le processus, A perd des électrons et B en gagne.

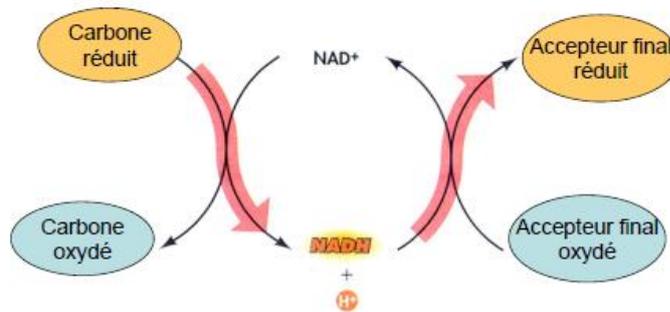
référence. Ainsi, pour les réactions **BIOLOGIQUES**, on a défini un potentiel de réduction standard dans les conditions physiologiques :  $E^{\circ}$



## Niveaux de réduction du carbone

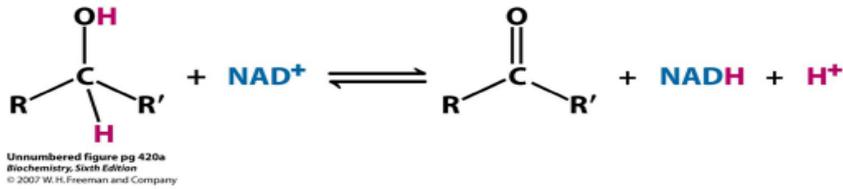


## NAD<sup>+</sup> / NADH : transporteur universel



Grâce à sa capacité à transporter de l'énergie libre et des électrons le NAD<sup>+</sup> est un intermédiaire **universel** et essentiel dans les cellules

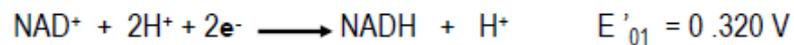
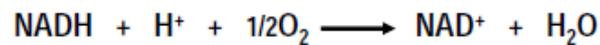
## NADH/NAD<sup>+</sup> et transfert d'électron



Déshydrogénation : un atome d'hydrogène du substrat est directement transféré au NAD<sup>+</sup>, l'autre apparaît dans le solvant sous forme d'un proton. Les 2 e<sup>-</sup> perdus par le substrat sont transférés au NAD<sup>+</sup>

## NADH/ NAD<sup>+</sup> et transfert d'énergie

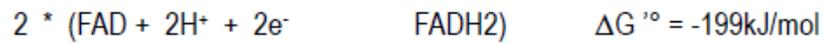
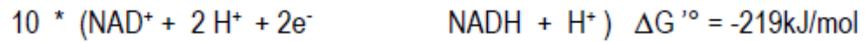
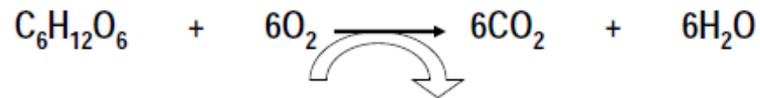
L'oxydation de NADH + H<sup>+</sup> par l'oxygène gazeux est très exergonique  
(a lieu dans la chaîne respiratoire mitochondriale)



$$\Delta G' = -nF(E'_{02} + E'_{01}) = -219 \text{ kJ/mol}$$

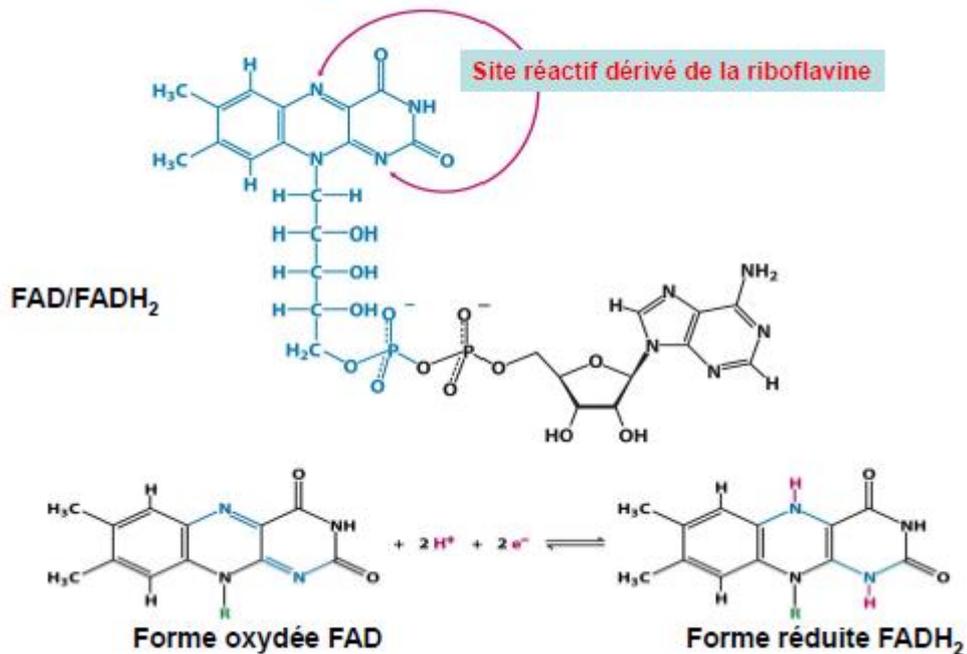
## Oxydation du glucose

Production d'énergie par oxydation complète du glucose en dioxyde de carbone par des étapes impliquant des transporteurs d'électrons spécialisés ?

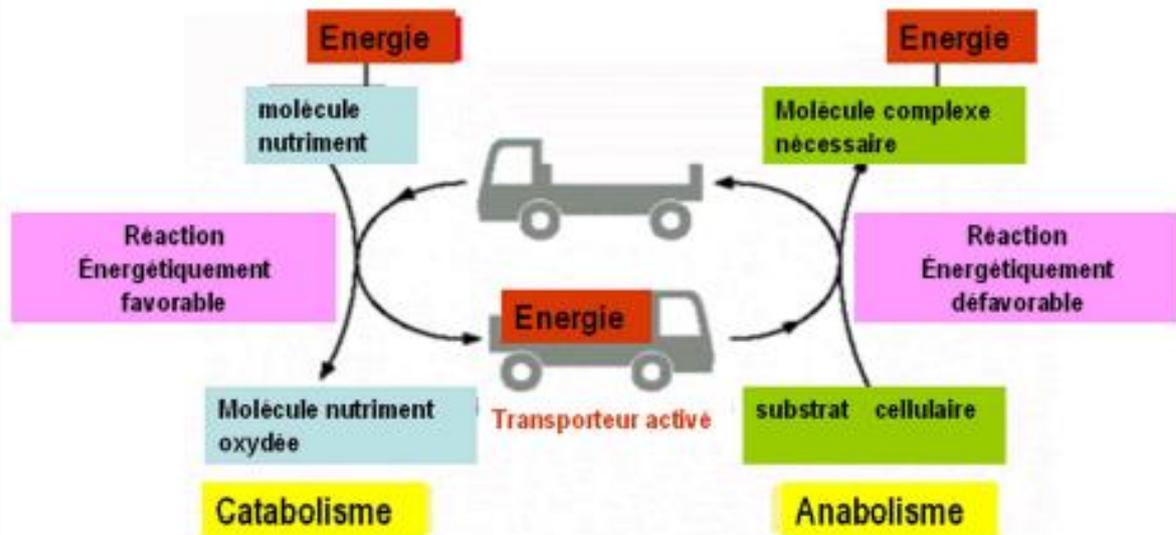


$$\Delta G'^{\circ} = -2600 \text{ kJ/mol}$$

## Autres transporteurs d'électrons

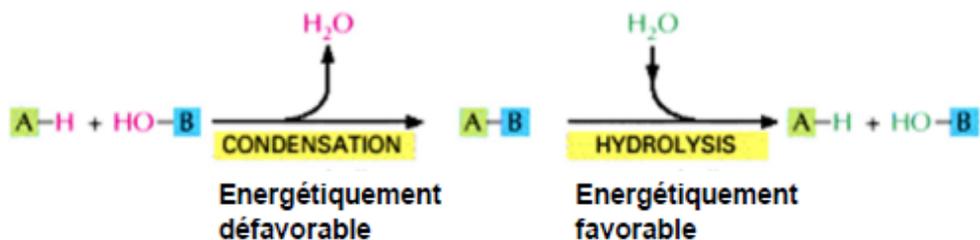


## Rôle des transporteurs



**Rôle des transporteurs :** lien entre les réactions de dégradation des nutriments qui libèrent de l'énergie (*catabolisme*) et les réactions de synthèse des molécules qui nécessitent de l'énergie (*anabolisme*). Les transporteurs énergie doivent aussi être régénérés.

## Anabolisme et Catabolisme

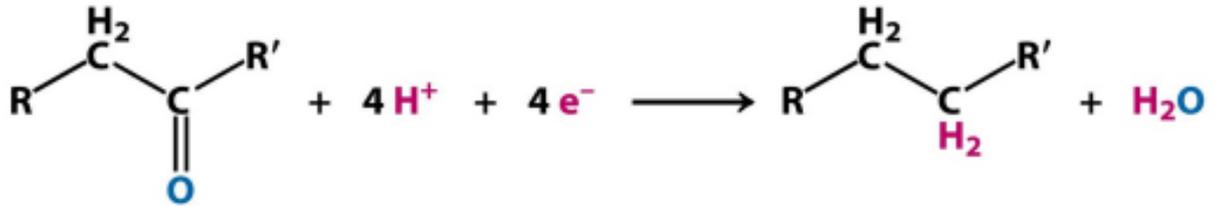


Condensation et hydrolyse sont opposées.

Les condensations sont toujours thermodynamiquement défavorables

## Réactions de biosynthèse (réductrices)

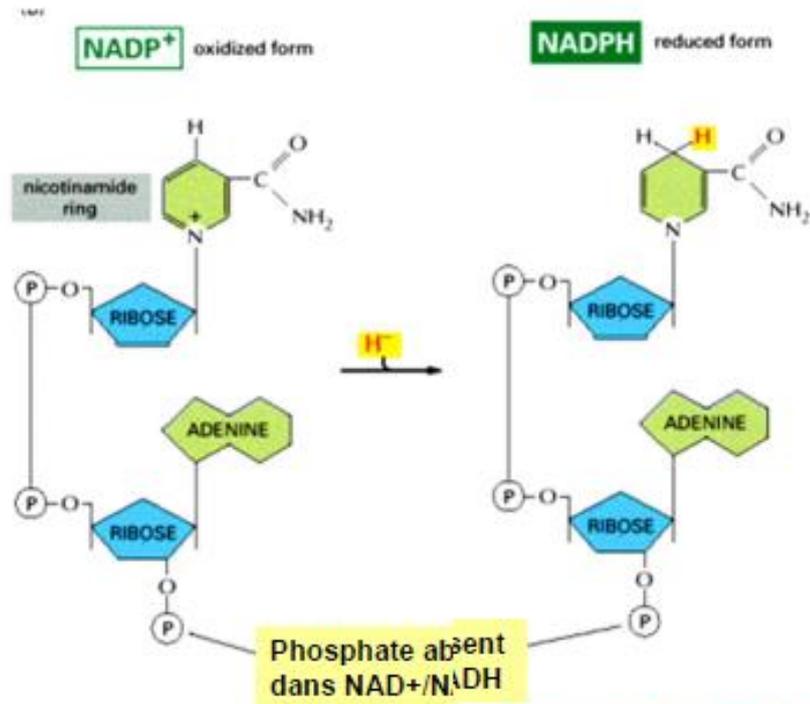
Besoin d'électrons « de bas potentiel » car les substrats sont souvent des molécules plus oxydées que les produits



Unnumbered figure pg 421  
Biochemistry, Sixth Edition  
© 2007 W. H. Freeman and Company

Groupe cétonique réduit en groupe méthylène avant condensation  
(biosynthèse des acides gras)

# NADP<sup>+</sup> / NADPH



Phosphate : Distinction NADH /NADPH par les enzymes des voies de biosynthèse ou des voies cataboliques

## Transporteur activé de groupe dicarbonés

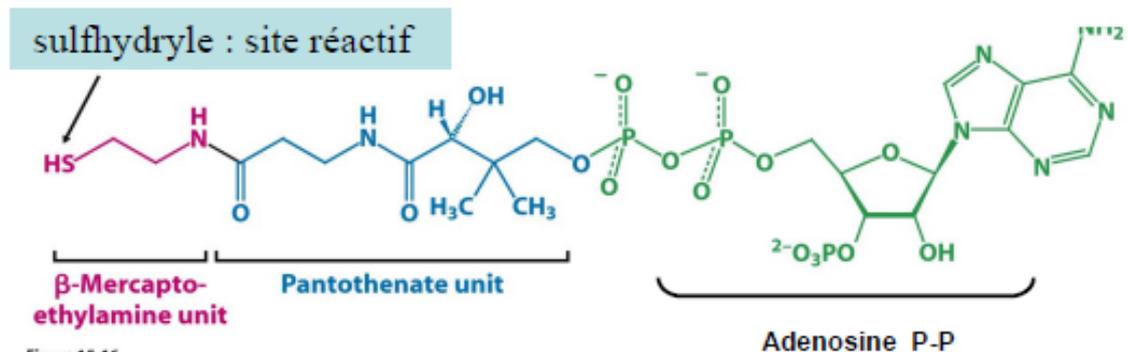


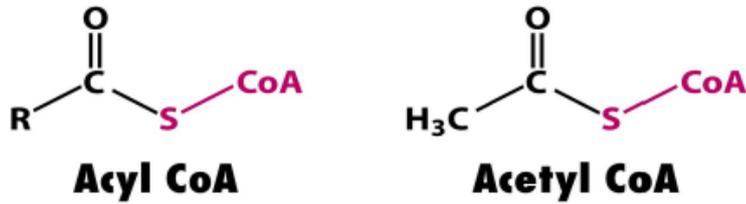
Figure 15-16  
Biochemistry, Sixth Edition  
© 2007 W. H. Freeman and Company

Coenzyme A : CoA ou CoA-SH

## CoA : transporteur d'acyl

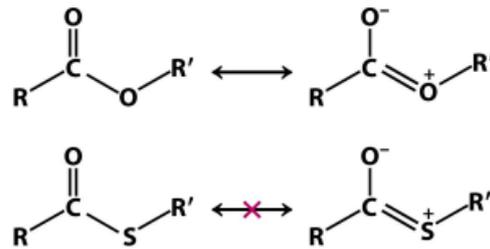
1) biosynthèse ou dégradation des lipides

2) entrée dans le cycle des acides carboxyliques



$$\Delta G^{\circ\prime} = -31.4 \text{ kJ/mol}$$

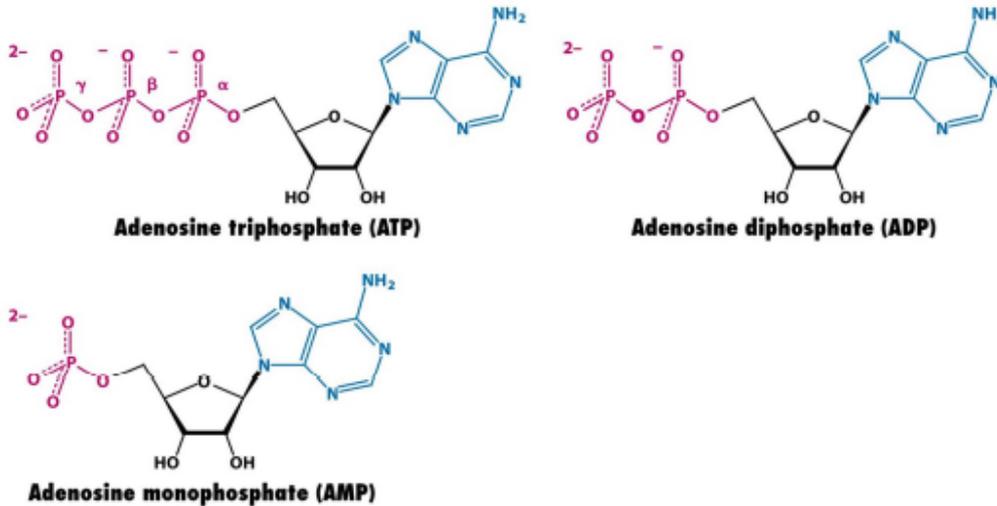
## AcCoA : transporteur activé



Les oxygènes esters sont stabilisés par des structures en résonance impossibles pour les thioesters.

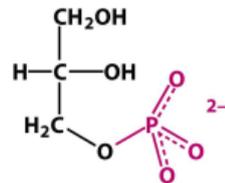
L'acétyl CoA porte donc un groupement acétyl activé, de la même façon que l'ATP porte un groupement phosphate activé

## ATP : transporteur activé de groupe phosphorylé



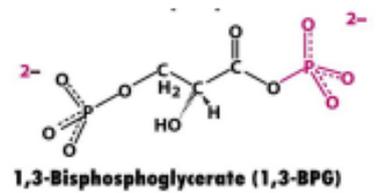
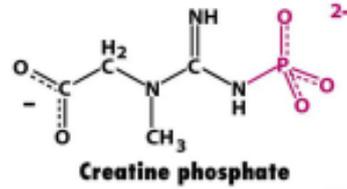
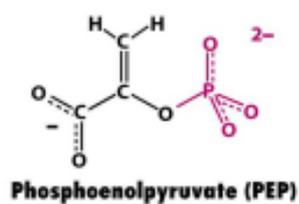
### L'ATP est instable

- Stabilisation supérieure de ADP, AMP, Pi (par résonance)
- Répulsion électrostatique dans l'ATP qui porte 4 charges négatives proches
- Meilleure hydratation ADP et Pi : stabilisation



⚡ Plus stable que ATP

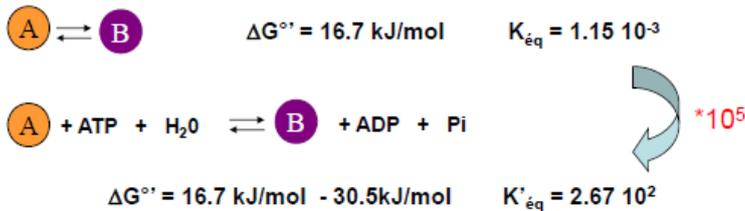
## Autres transporteurs de groupe phosphorylé



**TABLE 15.1 : Energie libre standard d'hydrolyse des composés phosphorylés**

Compound	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kcal mol}^{-1}$
Phosphoenolpyruvate	-61.9	-14.8
1,3-Bisphosphoglycerate	-49.4	-11.8
Creatine phosphate	-43.1	-10.3
ATP (to ADP)	-30.5	-7.3
Glucose 1-phosphate	-20.9	-5.0
Pyrophosphate	-19.3	-4.6
Glucose 6-phosphate	-13.8	-3.3
Glycerol 3-phosphate	-9.2	-2.2

### Explication thermodynamique du couplage énergétique des réactions



$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{B}]/[\text{A}] \cdot [\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

$$[\text{B}]/[\text{A}] = K'_{\text{eq}} \cdot \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

## Conditions cellulaires

$\Delta G$  hydrolyse ATP : -50 kJ/mol

Couplage : déplacement du rapport d'équilibre produits/substrats :  $10^8$

- Une séquence de réactions défavorables peut devenir favorable si on la couple avec un nombre suffisant d'hydrolyse d'ATP

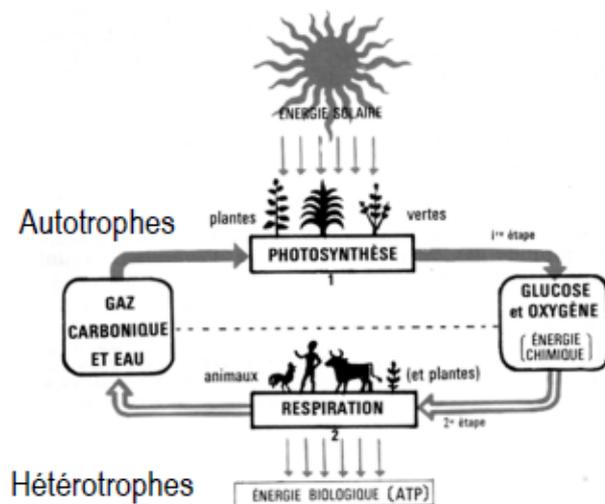
3 ATP :  $10^{24}$  !!!

- Contraction musculaire, réactions enzymatiques, Pompes Na. K. transport actif..

**Les transporteurs activés dérivent des vitamines solubles et sont communs à tous les êtres vivants.**

Transporteur sous forme activée	Groupe	Vitamine précurseur
ATP	Phosphoryl	
NADH and NADPH	Electrons	Nicotinate (niacin)
FADH <sub>2</sub>	Electrons	Riboflavin (vitamin B <sub>2</sub> )
FMNH <sub>2</sub>	Electrons	Riboflavin (vitamin B <sub>2</sub> )
Coenzyme A	Acyl	Pantothenate
Lipoamide	Acyl	
Thiamine pyrophosphate	Aldehyde	Thiamine (vitamin B <sub>1</sub> )
Biotin	CO <sub>2</sub>	Biotin
Tetrahydrofolate	One-carbon units	Folate
S-Adenosylmethionine	Methyl	
Uridine diphosphate glucose	Glucose	
Cytidine diphosphate diacylglycerol	Phosphatidate	
Nucleoside triphosphates	Nucleotides	

## D'où vient le carbone réduit ?



Éléments de la photosynthèse: Une plante terrestre typique utilise la lumière du soleil, pour réduire avec l'eau du sol le dioxyde de carbone de l'atmosphère pour former, des composés organiques.

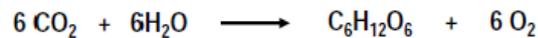
La respiration réalise le contraire, c'est-à-dire l'oxydation (spontanée au sens thermodynamique) du carbone réduit en CO<sub>2</sub>.

## Photosynthèse : historique

Dés 1804

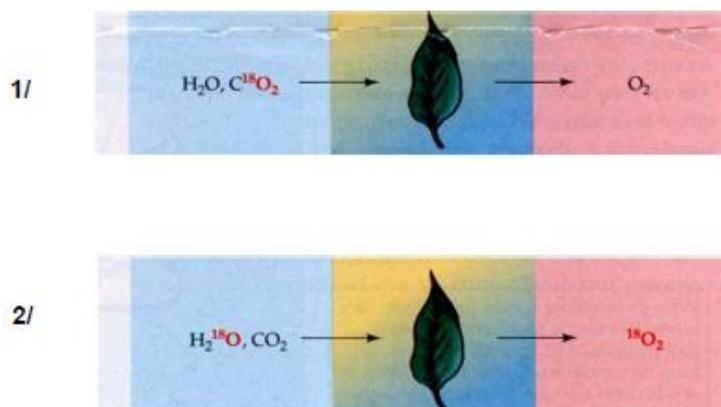
Dioxyde de carbone + eau + lumière → sucre + oxygène

Fin XIX<sup>ème</sup>



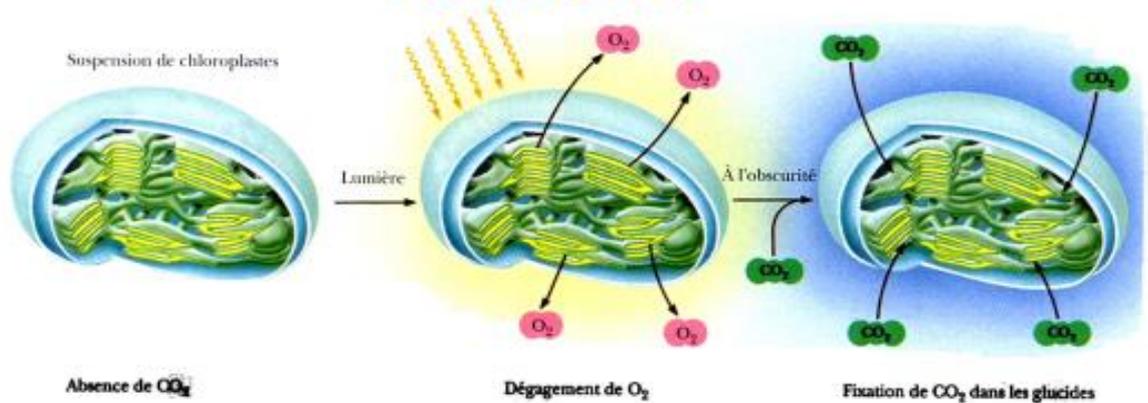
D'où provient l'O<sub>2</sub> dégagé ??

## L'oxygène provient de l'eau

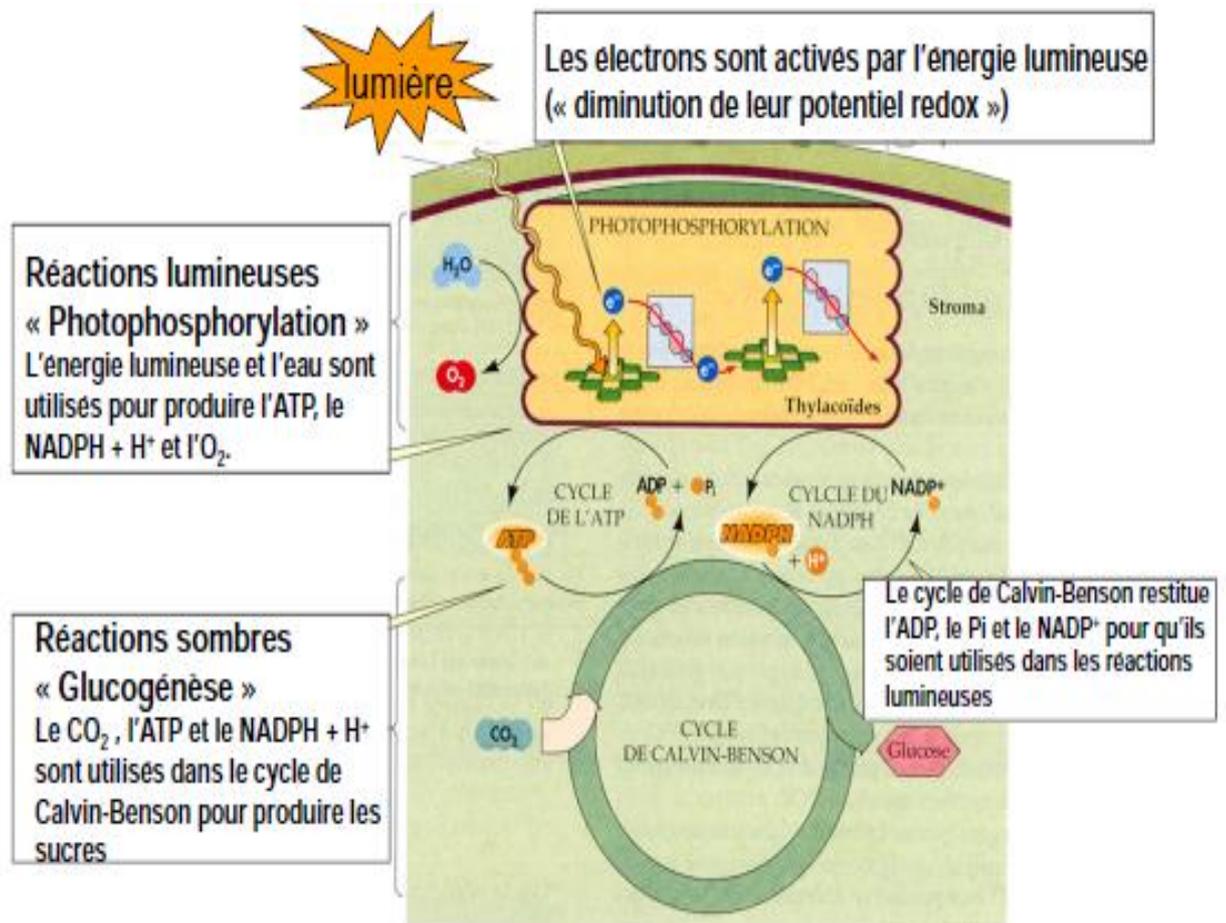


L'eau est la source de l'oxygène produit par photosynthèse. Parce que seules les plantes auxquelles on a donné de l'eau radioactive ont libéré de l'O<sub>2</sub> marqué

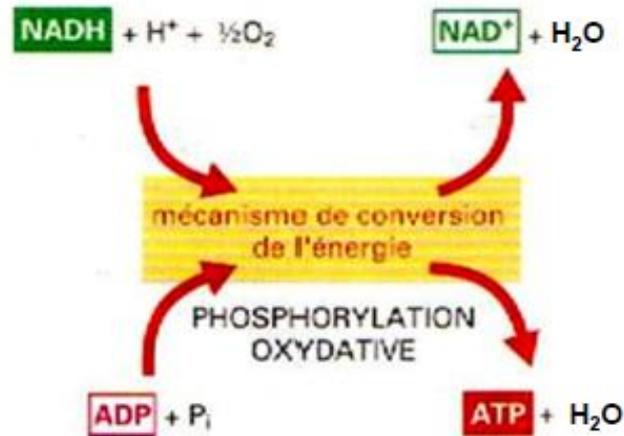
# L 'usine à photosynthèse : le chloroplaste : les réactions ont lieu dans les membranes



Réactions de la phase lumineuse et de la phase obscure de la photosynthèse. Les réactions de la phase lumineuse sont associées à la membrane du thylacoïde, celles de la phase obscure sont associées au stroma.

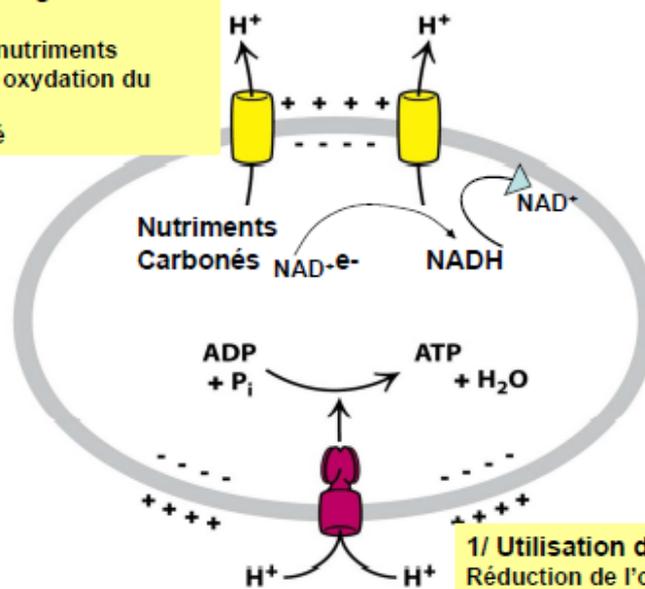


# Phosphorylation oxydative



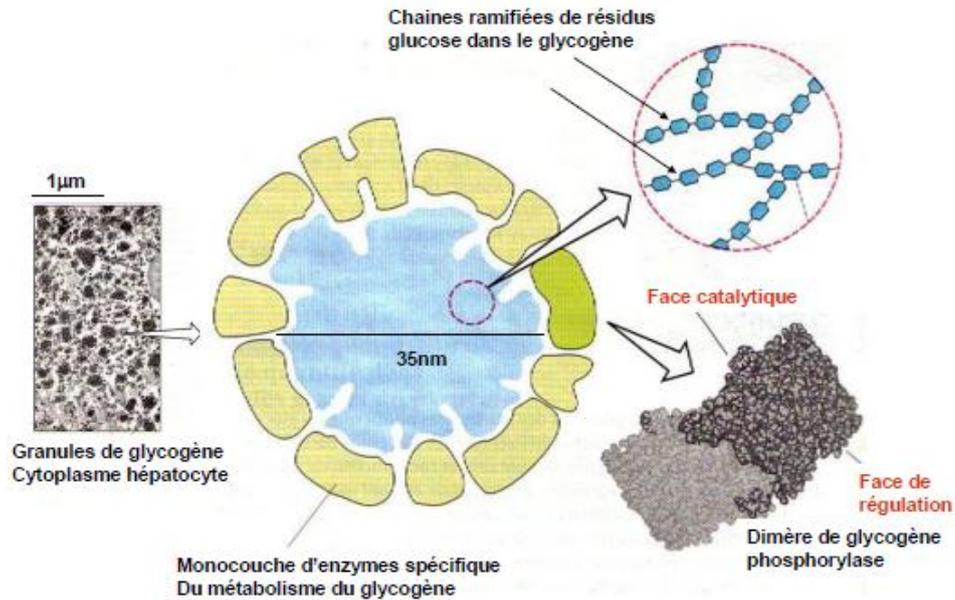
## Théorie chimiosmotique (Mitchell)

**1/ Création d'un gradient de protons**  
 Oxydation des nutriments  
 Carbonés, puis oxydation du  
 NADH  
 NAD<sup>+</sup>= régénéré

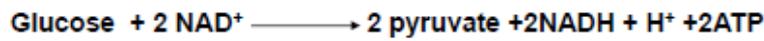


**1/ Utilisation du gradient**  
 Réduction de l'oxygène

## Glucose : source de carbone réduit



## La glycolyse



Hexoses → 2 trioses → pyruvate tricarboné

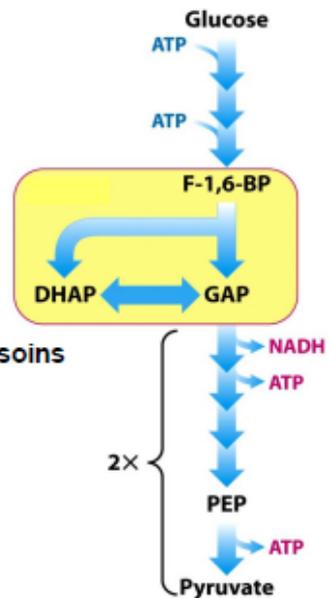
Absence d'O<sub>2</sub>

Universelle

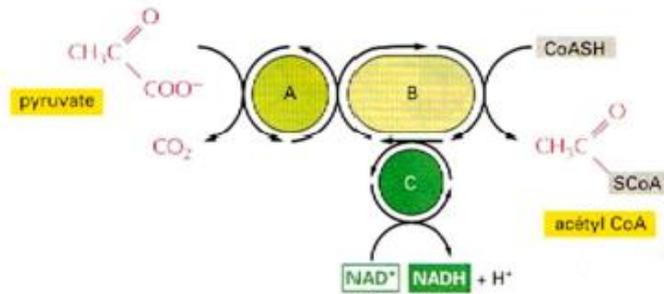
Cytoplasme

Régulée en plusieurs points en fonction des besoins de la cellule ou de l'organisme

Pyruvate → glucose : néoglycogénèse

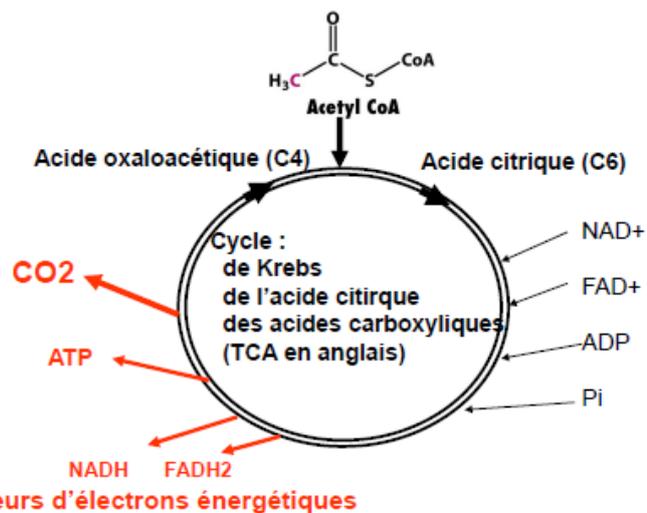


# Oxydation du pyruvate dans la mitochondrie



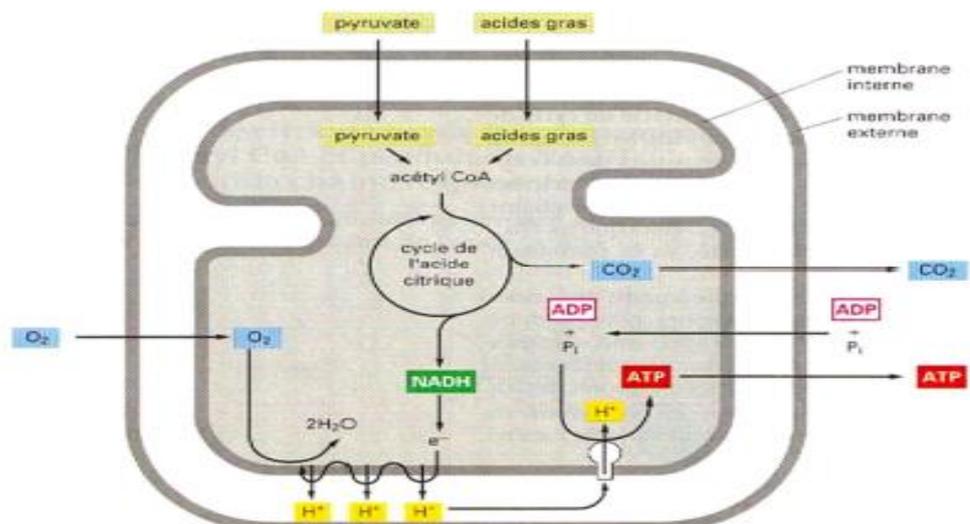
complexe enzymatique mitochondrial : Pyruvate déshydrogénase

Poursuite de l'oxydation : cycle des acides carboxyliques (TCA)

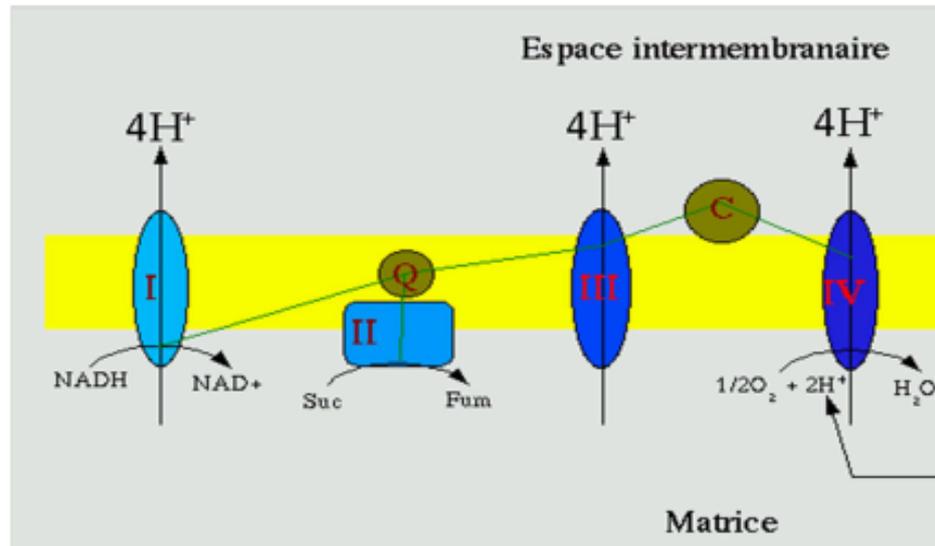


Transporteurs d'électrons énergétiques

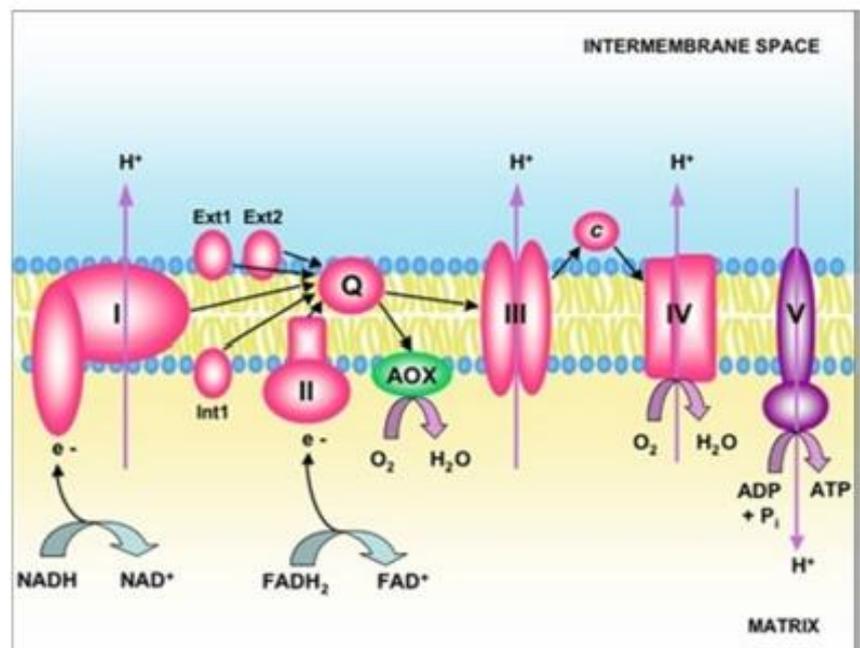
Transfert d'énergie dans la membrane interne de la mitochondrie



## L'oxydation totale du NADH, par l'oxygène, se fait dans les complexes de la chaîne respiratoire

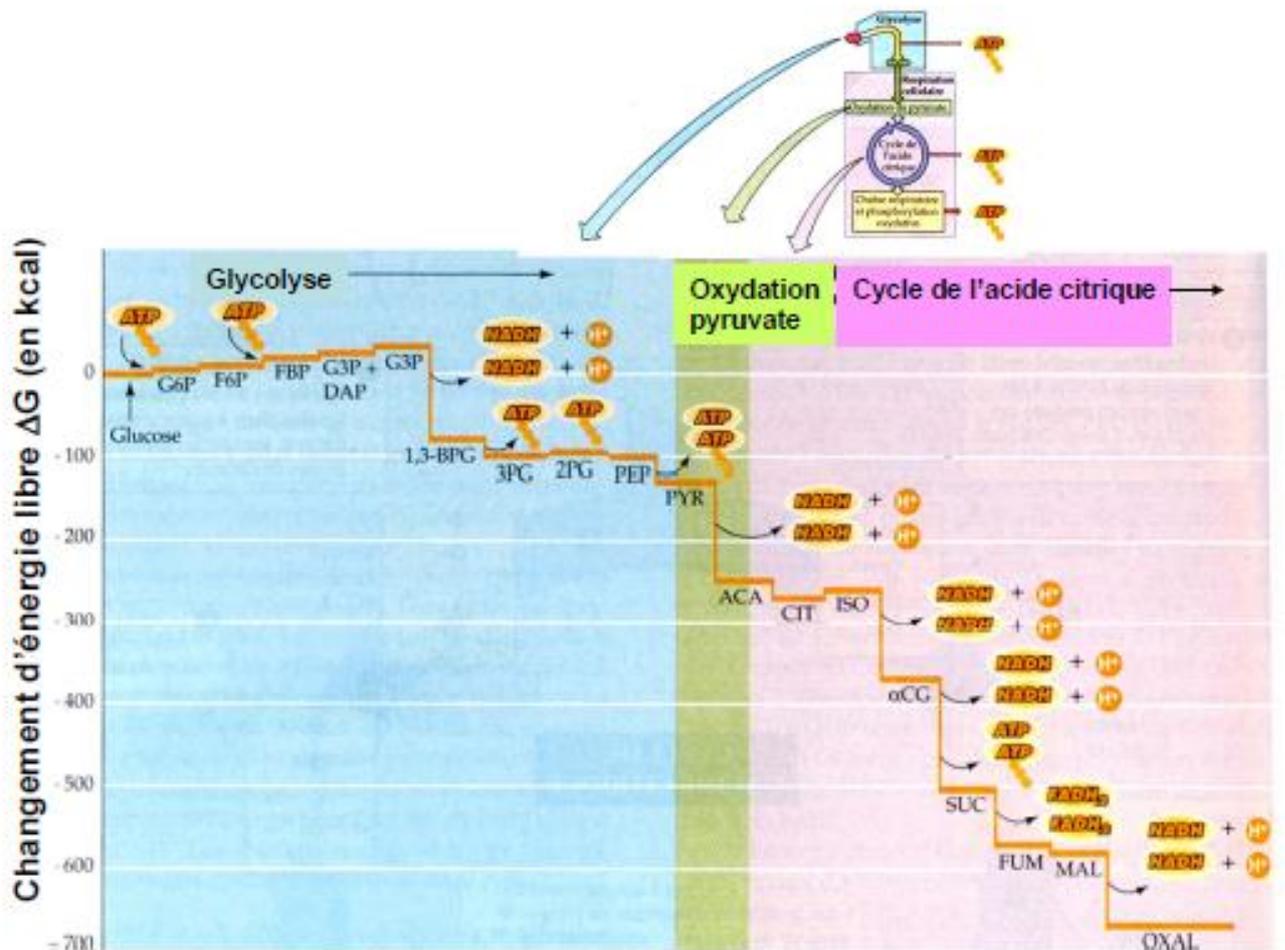
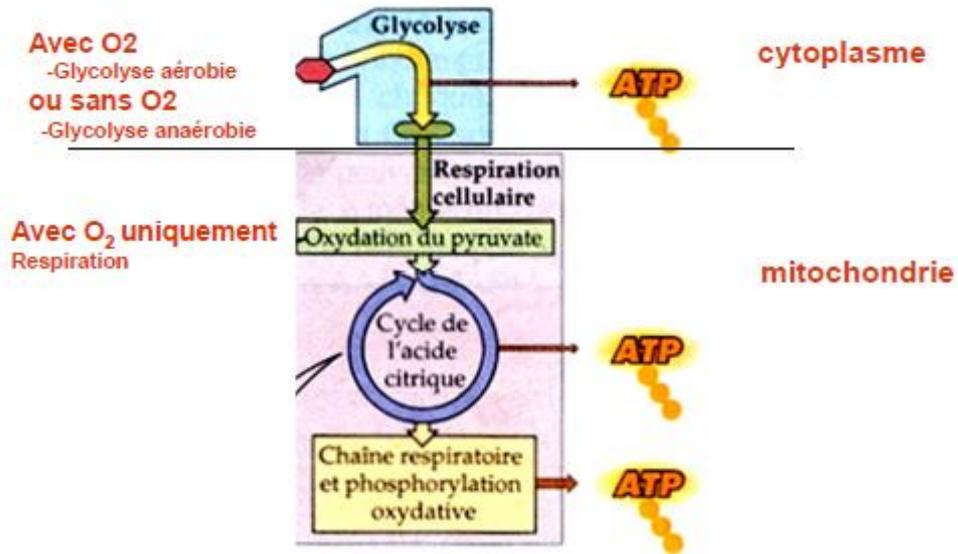


## Synthèse d'ATP par le gradient de protons

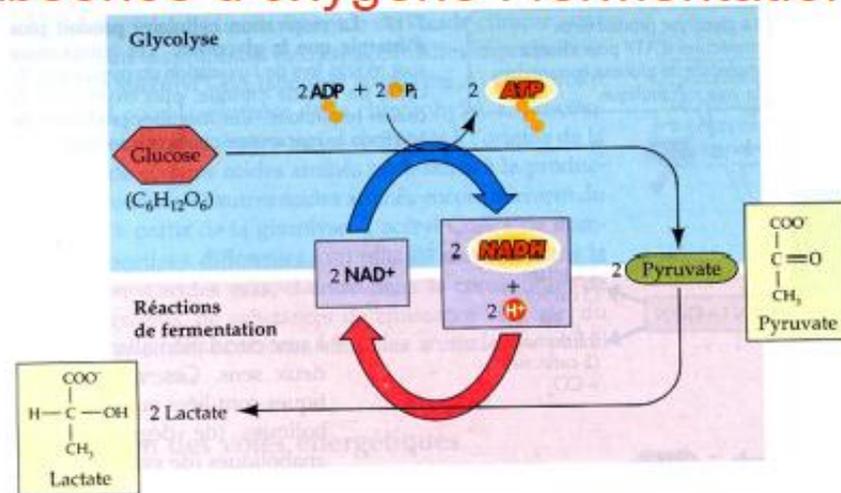


Théorie Chimiosmotique de Mitchell

# Avec ou sans O<sub>2</sub>

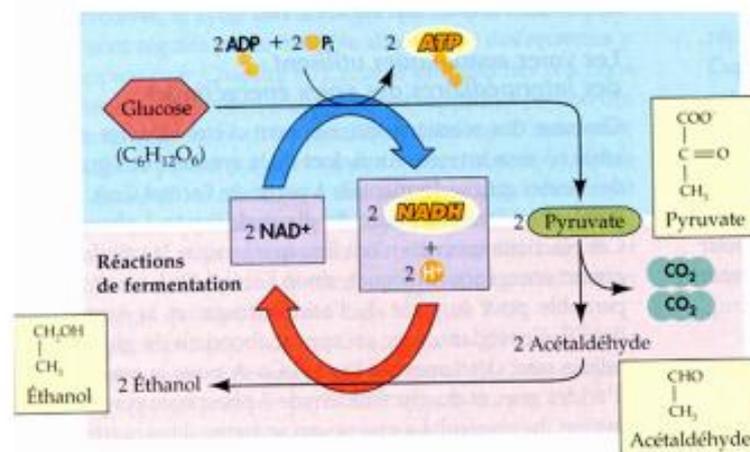


## Absence d'oxygène : fermentation (1)



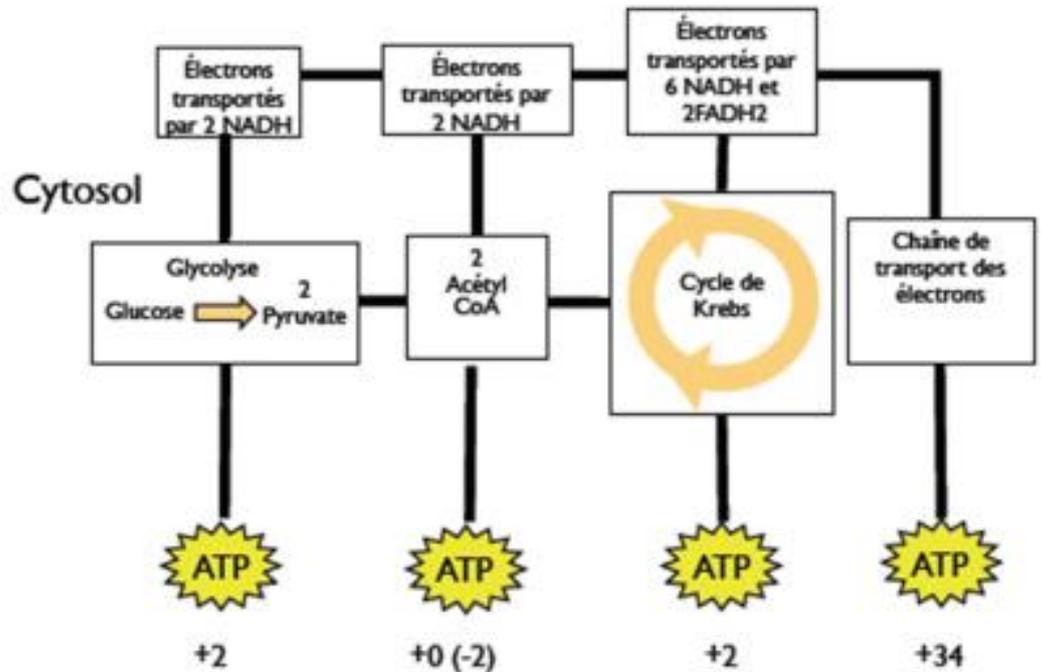
Fermentation lactique. La glycolyse produit du pyruvate ainsi que de l'ATP et le NADH +  $H^+$  à partir du glucose. En utilisant le NADH +  $H^+$  comme agent **réducteur**, réduction du pyruvate en acide lactique (lactate) par la lactate déshydrogénase. Régénération du NAD $^+$ . Le cerveau est quasiment dépourvu de LDH : grande sensibilité à l'hypoxie.

## Absence d'oxygène : fermentation (2)



Fermentation alcoolique. Dans la fermentation alcoolique, le pyruvate de la glycolyse est converti en acétaldéhyde (Pyruvate decarboxylase), et du  $CO_2$  est libéré. Le NADH +  $H^+$  de la glycolyse agit en tant qu'agent réducteur, réduisant l'acétaldéhyde en éthanol (alcool dehydrogenase). Le NAD $^+$  est régénéré.

# Bilan de la production d'ATP pour un glucose



## Rendement en ATP

- Nettement meilleur en présence d'oxygène
- 1 mole de glucose = 686 Kcal d'énergie
- 1 mole d'ATP = 7.3 Kcal d'énergie

Fermentation	Respiration aérobie
2 ATP → 14.6 Kcal	38 ATP → 277.4 Kcal
Efficacité 2%	Efficacité 40 %
	18 X plus d'énergie !