

Chapitre 3 : Relation structure Fonction de quelques enzymes

1. Structure des enzymes

Comme il est mentionné dans le chapitre 1 et 2, les enzymes sont réparties sur différents organites cellulaires et peuvent être regroupées en : enzymes extracellulaires et intracellulaires.

1.1. Rappel sur la structure des protéines :

Les protéines sont des macromolécules élaborées par les cellules vivantes, ces protéines sont :

- Les plus abondantes représentent 55% ou plus du poids sec de la cellule.
- Les plus universelles : présentes dans les virus, les bactéries, les plantes des animaux supérieurs.
- Toutes les protéines contiennent C, H₂, et O₂, presque toutes les protéines comprennent le soufre (S) et parfois Fe⁺⁺, P, Zn⁺⁺ et Ca⁺⁺ .
- Les protéines sont des macromolécules composées par une chaîne d'acides aminés (Aa) liés entre eux par des liaisons peptidiques.

On parle des protéines, lorsque la chaîne de ces Aa comprend plus de 100 Aa, de polypeptide quand la chaîne peptidique comprend entre 10 à 100 Aa, tandis-qu'un oligopeptide comprend de 02 à 10 Aa. Une protéine est formée d'un peptide ou de plusieurs peptides. Chaque protéine a une composition, nombre d'Aa et un enchaînement qui lui sont propres. Du fait de la longueur variable d'arrangement des 20 acides aminés naturels, c'est-à-dire les protéines résultant de la combinaison de 20 Aa différents, leur enchaînement est codé par un génome.

1.2. Rappel : structure des enzymes

- **Structure primaire d'une protéine :** La structure primaire d'une protéine est la séquence d'acides aminés reliés dans une chaîne polypeptidique. Les acides aminés sont maintenus en place par des liaisons peptidiques.

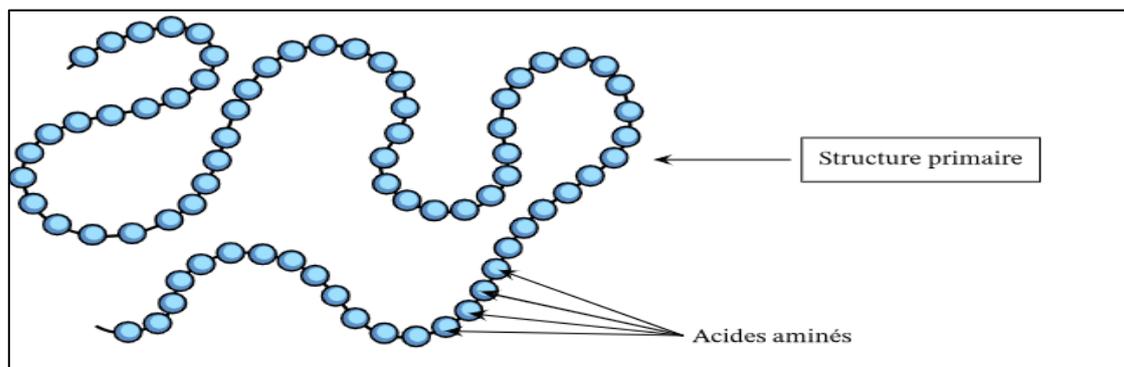


Figure 1. Schéma montrant la structure primaire

- **Structure secondaire d'une protéine :** La structure secondaire d'une protéine est constituée par les formes d'hélice alpha et de feuillet bêta prises par une chaîne polypeptidique. La structure secondaire est maintenue en place par des liaisons hydrogène.

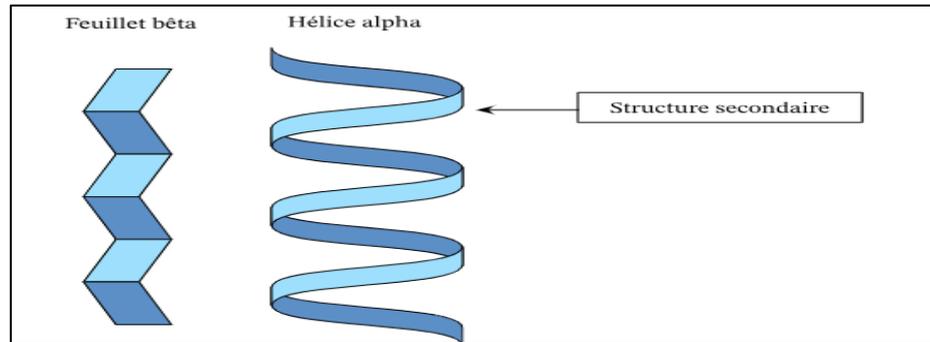


Figure 2. Schéma montrant l'hélice alpha et la feuillet beta qui peuvent être formé dans la structure secondaire d'une protéine

- **Structure tertiaire d'une protéine :** La structure tertiaire d'une protéine décrit la disposition tridimensionnelle des hélices alpha et des feuillets bêta d'un polypeptide. La structure tertiaire est maintenue en place par différentes liaisons covalentes et non covalentes.

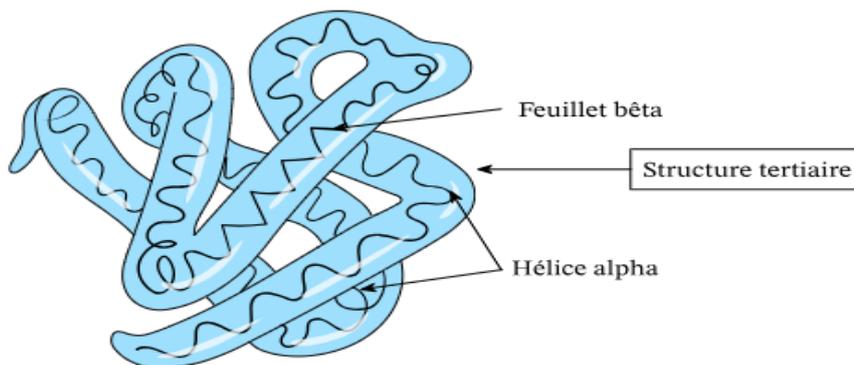


Figure 3. Schéma montrent la structure tertiaire d'une protéine

- **Structure quaternaire d'une protéine :** La structure quaternaire d'une protéine est constituée de plusieurs polypeptides repliés dans leur structure tertiaire et liés. La structure quaternaire est maintenue en place par différentes liaisons covalentes et non covalentes.

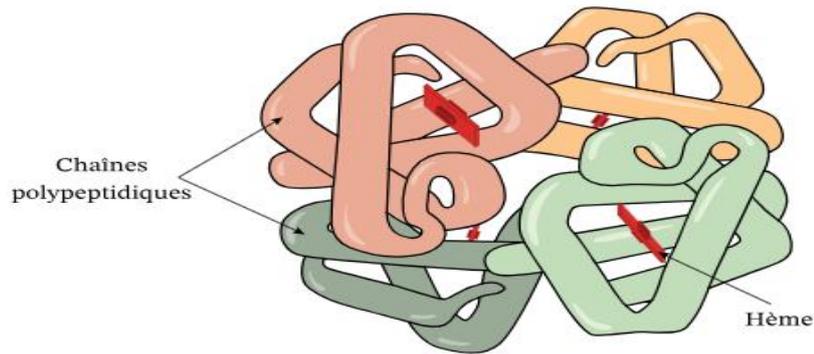


Figure 4. Schéma d'hémoglobine montrant la structure quaternaire d'une protéine fonctionnelle.

2. Notion de coenzyme :

Le cofacteur peut être un ion métallique ou une molécule organique encore appelée coenzyme.

2.2. Cofacteurs minéraux :

Dans certaines enzymes, les cofacteurs minéraux (cations métalliques : Mg^{++} ; Mn^{++} ; Ca^{++} ; cobalt Co...) peuvent jouer un des rôles suivants :

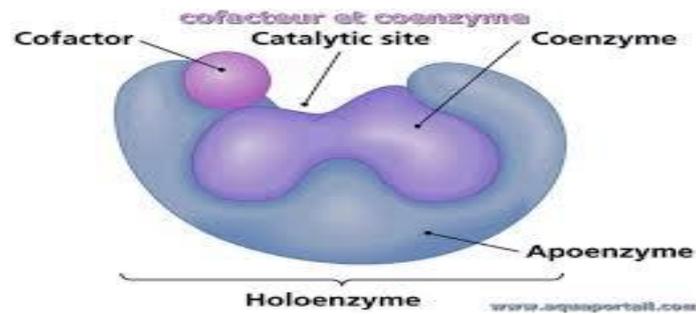
- Ils servent à établir un pont entre l'enzyme et son substrat par formation d'un complexe de coordination.
- Ils présentent eux même le centre catalytique (enzymes d'oxydo-réduction).
- Ils stabilisent l'enzyme dans la forme active

De nombreuses enzymes sont activées par les ions métalliques par-exemple :

- Kinase (ATP) Mg^{++}
- Lipase, trypsine et chymotrypsine par Ca^{++}
- Pyruvate décarboxylase par Mn^{++}
- Alcool déshydrogénase par Zn^{++}

2.2.1. Coenzymes organiques

Ils sont nombreux et peuvent être classés de diverses manières en fonction de leur origine, rôle, et de leur structure. Les coenzymes sont des composés organiques qui facilitent le travail des enzymes et qui peuvent se lier de façon temporaire ou permanente à une enzyme. Les coenzymes peuvent catalyser des réactions, mais pas aussi efficacement que lorsqu'elles agissent de concert avec une enzyme.



2.2.2. Caractères généraux à tous les coenzymes :

- De nature non protéique (minérale ou organique).
- De poids moléculaire faible.
- Thermostables au contraire aux protéines qui sont thermolabiles.
- En général dérivés vitaminiques, le plus souvent du groupe hydrosoluble.
- Réagissent molécule à molécule avec le substrat.
- Ils n'interviennent pas dans la spécificité de fixation du substrat (rôle dévolu au à l'apoenzyme), mais ils sont responsables de la spécificité du type de la réaction chimique catalysée (réduction oxydation).

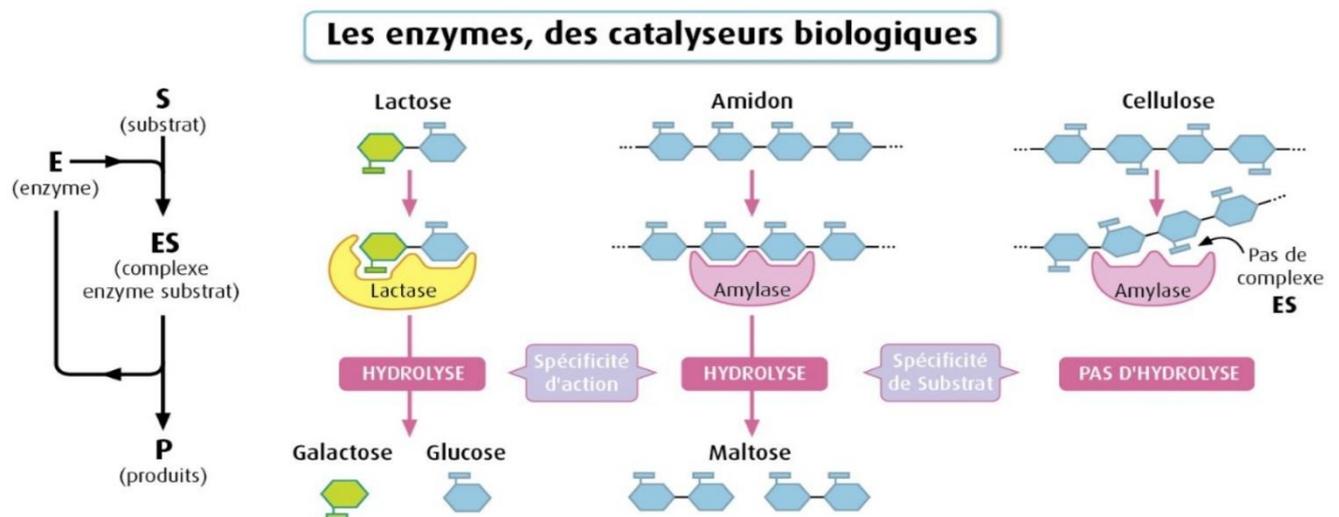
3. Notion de catalyseur

- Élément qui provoque une réaction par sa seule présence ou par son intervention
- Substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique (jusqu'à plusieurs millions de fois) sans paraître participer à cette réaction
- Ne modifie pas le(s) produit(s) de la réaction
- Ne modifie pas l'état final d'équilibre de la réaction ($K_{eq} \text{ sans cat} = K_{eq} \text{ avec cat}$), il modifie les vitesses de réaction et diminue l'énergie d'activation
- N'est pas modifié lors de la réaction (on le retrouve intact à la fin de réaction, peut être réutilisé à nouveau)
- Agit à des concentrations très faibles par rapport aux réactifs
- Ne peut pas permettre une réaction impossible, donc ne catalyse que des réactions spontanément possibles.

3.1. Mécanismes de la catalyse enzymatique :

La catalyse enzymatique s'explique par un ensemble de mécanismes étroitement liés :

- L'enzyme accélère la réaction sans modifier l'état d'équilibre
- Les enzymes abaissent l'énergie d'activation du substrat
- La première étape implique la formation d'un complexe enzyme-substrat
- Spécificité d'un substrat par des interactions/adaptations réciproque via des liaisons de faible énergie.
- Les enzymes stabilisent aussi l'état de transition (ils accélèrent la vitesse d'une réaction par l'abaissement de l'énergie libre de l'état de transition).
- Transformation du substrat en produit, libéré avec l'enzyme.



3.2. Nature des liaisons impliquées dans la catalyse :

Au cours de la catalyse une combinaison E-S se fait par l'intermédiaire des liaisons chimiques :

- Les liaisons qui participent à la reconnaissance du substrat par l'enzyme et à la constitution de la combinaison E-S (liaisons hydrogènes, hydrophobes, forces de van der Waals...) **liaisons faibles**.
- Les liaisons impliquées dans les mécanismes catalytiques proprement dits **liaisons fortes** (ioniques, de covalence, de coordinance, transfert de charge).