

Bioénergétique et coenzymes

- Partie de cours délicate à cause d'un problème de définition stricte dans la partie enzymatique et élargie dans la partie énergétique
- **Rappel d'enzymologie** :
 - la partie non peptidique qui intervient dans le fonctionnement d'une enzyme est un **cofacteur** au sens large ; quand c'est une substance minérale, c'est un **cofacteur au sens strict** ; quand c'est une molécule organique, c'est une **coenzyme**. Quasi toutes les enzymes nécessitent des cofacteurs. La spécificité enzymatique vient de l'**apoenzyme** (= partie purement protéique), les coenzymes sont souvent communes à de nombreuses réactions différentes.
 - l'action d'une coenzyme est toujours un **transfert** de quelque chose (e⁻, H⁺, P, acétate...)
 - certaines coenzymes sont **associées par des liaisons permanentes à l'apoenzyme = coenzymes activateurs** ; ce sont alors des groupements appelés groupements prosthétiques = partie non protéiques intimement attachée à une protéine (attention le hème de la globine est un groupement prosthétique mais pas une coenzyme car la globine n'est pas une enzyme ; par contre le hème d'un cytochrome est une coenzyme si ce cytochrome est une enzyme, par exemple les cytochromes P450 du foie qui détoxifient le sang de diverses substances)
 - d'autres sont **associés temporairement à l'enzyme et se déplacent dans la cellule = coenzymes transporteurs de groupement** ; ils retrouvent leur structure originelle après une deuxième réaction inverse de la première
- **Les coenzymes d'oxydoréduction appartiennent à la fois aux deux catégories précédentes**
- **NB** : un sujet sur les coenzymes pourrait commencer par 1° Un exemple de coenzyme et de son intervention : NAD⁺ dans la réaction catalysée par la GAPDH
- **NB** : penser à intégrer les coenzymes qui s'y prêtent dans un sujet « nucléotides »

1° Les coenzymes non redox à haut potentiel de transfert de groupement (ou d'hydrolyse)

a/ Le coenzyme A

- Nature chimique : (cf. document dans le fichier mis en ligne sur les schémas supplémentaires en énergétique, recopié en fin de fichier) ; nucléotide (ATP un peu bizarre avec un des P en 3') + vitamine B5 (acide panthoténique) + terminaison SH (thioéthanolamine)
- Rôle de transfert de groupement acétyle, d'où le composé associé acétyl-CoA
- Origine de l'acétyl-CoA : la glycolyse et la transformation du pyruvate ou la β -oxydation [...]
- Devenir de l'acétyl-CoA : le cycle de Krebs [...]

b/ L'ATP et autres nucléotides transfert

- Double rôle : à la fois rôle énergétique et rôle de transfert de groupement phosphate
- L'ATP est une coenzyme
- **Comment gérer un sujet sur les coenzymes : ATP ou non ? Oui mais ne pas prendre le cas où on a une hydrolyse simple, il faut un exemple où il y a transfert (par ex glucose \rightarrow G6P) ; faire attention à ne pas tomber dans le rôle énergétique de l'ATP en totalité**

2° Les coenzymes d'oxydoréduction

a/ Les nicotinamides dinucléotides : NAD⁺ et NADP⁺

- Mobiles, ce sont des transporteurs de groupements H
- Structure chimique : nucléotides + dérivé de la vitamine B3 ; NAD : voir le cours ; NADP : idem avec P en 2' sur le ribose portant l'adénine
- Interventions : [...] de multiples exemples dans le cours d'énergétique

b/ La flavine adénine dinucléotide : FAD

- Structure : dérivé de vitamine B2 et d'adénine
- Non mobile, groupement prosthétique
- Coenzyme activateur intimement associé à l'enzyme
- Exemple du FADH₂ produit dans le cycle de Krebs par la succinate déshydrogénase à groupement prosthétique de type FAD et insérée dans la membrane interne de la mitochondrie (succinate déshydrogénase = complexe II de la chaîne mitochondriale)

c/ Les autres transporteurs redox des chaînes mitochondriales et photosynthétiques : des coenzymes ?

- **C'est là qu'il va y avoir éventuellement ambiguïté de définition** ; les ouvrages sur les chaînes mitochondriales et photosynthétiques parlent sans problème de coenzymes dans les membranes. Une protéine d'une chaîne d'oxydoréduction est elle une enzyme ? On peut admettre que ce sont des oxydoréductases et que la réaction catalysée est :
Réducteur précédent + oxydant suivant \rightarrow oxydant précédent + réducteur suivant
En admettant cette définition enzymatique des transporteurs, on obtient :
 - le cas de FMN/FMNH₂ : composé proche de FAD, groupement prosthétique appartenant aux protéines du complexe I et permettant le transfert d'électrons ; c'est un coenzyme
 - le cas des protéines Fer-Soufre : les atomes de fer et de soufre sont des cofacteurs
 - le cas des cytochromes de ces chaînes : ils sont inscrits dans la liste des coenzymes mais là il y a abus de langage ; on peut les considérer comme des oxydoréductases par contre alors ce sont leurs hèmes qui sont des coenzymes, pas la molécule entière
 - le coenzyme Q10 (appelé aussi ubiquinone, un dérivé lipidique) : les exemples précédents du c/ sont des coenzymes activateurs intimement associés à leur apoenzyme ; le coenzyme Q est un coenzyme mobile, tout comme NAD, mais qui se déplace dans la bicouche lipidique, pas dans la phase aqueuse du cytoplasme

quelques formules chimiques de coenzymes (pas toutes)

- **Allure générale du Coenzyme A**

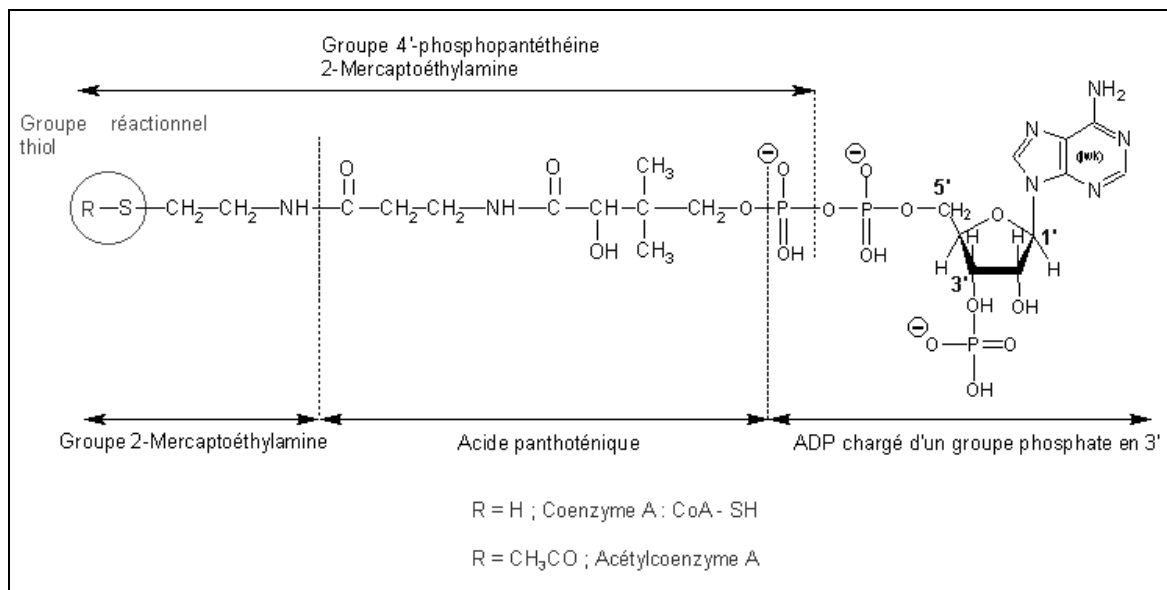
SH- Chaîne aliphatique avec fonction amine

Vitamine B5

AMP (un peu particulier, le P est en 3')

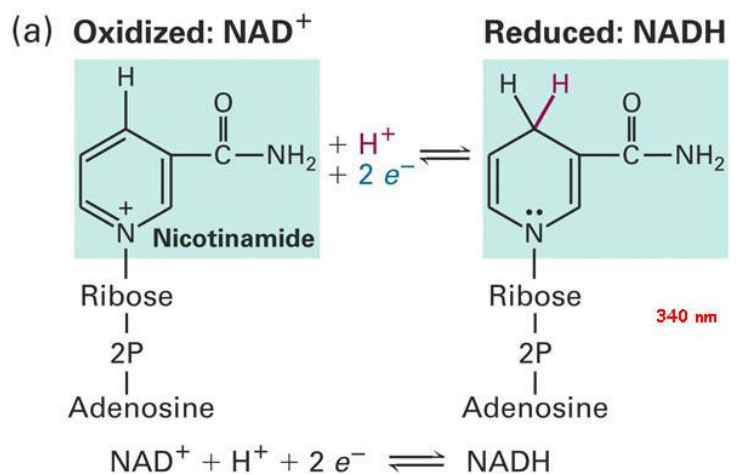
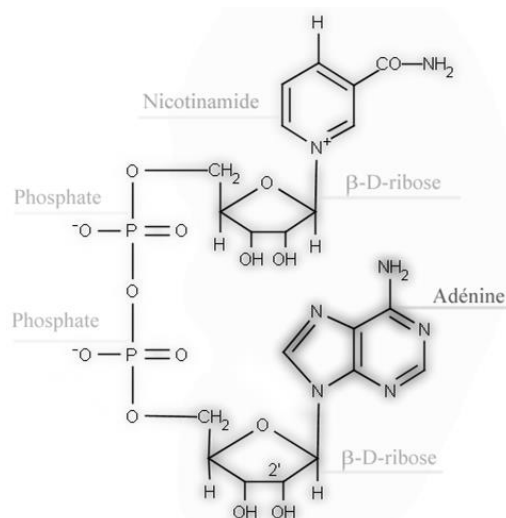
Faut-il intégrer le CoA dans **un sujet sur les nucléotides** ? D'un côté plutôt oui car c'est bien un dérivé de nucléotide, il contient de l'AMP. D'un autre côté, c'est l'extrémité SH qui assure la fonction de transfert d'acétate. Mais c'est quand même la molécule entière qui est reconnue par les enzymes, donc en grande partie la zone de l'AMP. Au final, oui mais sans excès.

Formule précise (non exigible) :



- **La molécule de NAD⁺/NADH, H⁺** : deux nucléotides monophosphate liés par leurs phosphates ; l'un des deux contient de l'adénine, l'autre de l'acide nicotinique, d'où le nom de nicotinamide adénine dinucléotide. L'acide nicotinique est la vitamine B3 (ou encore PP) ; un peu de synthèse endogène à partir du tryptophane et le reste trouvé dans l'alimentation.

(NB : pour le sujet nucléotides aussi)



→ faire le même genre de schéma avec des cadres et le nom des groupements que pour le CoA (non fourni)