

## LC 21 - Catalyse Enzymatique

Niveau: L3

Prerequis:

\* Enzymes

\* Structure proteines

Catalyse

Notion de cinet. Q

Loi d'Arrhenius

Bibliographie

\* Scacchi

\* Biochimie. Weil

\* Stryer.

- BCP = "les carottes sont cuites"

## Introduction Pédagogique

\* Cours au niveau L3 car il nécessite d'avoir déjà de bonnes connaissances dans plusieurs domaines

\* En L2 on voit avec les élèves le principe de la catalyse et l'utilisation en synthèse, en L3 on détaillera plus en profondeur les différents types de catalyse.

\* Les élèves sont donc familiers avec les notions de catalyseurs et toutes les notions utiles en chimie.

\* Ce cours vient après un cours sur les biomolécules où on aura abordé les acides aminés et les protéines, les élèves sont donc familiers avec ces notions, le but étant de faire le lien entre ces nouvelles molécules et des choses qu'ils maîtrisent en tant que chimistes.

\* On a fait le choix de faire un cours plus théorique et moins appliqué, on donnera des exemples de réactions, mais on en verra plus dans un cours de chimie organique sur la sélectivité.

\* On fait le choix de ne pas parler de système de serrure ni du modèle d'adaptation induite, on pourra l'aborder en Etude Doc. le but étant que l'élève se concentre sur la cinétique qui est déjà suffisamment complexe.

\* On a fait le choix de la comparer à d'autres types de catalyses et de mettre en avant ses avantages, mais on touchera aussi de donner à l'élève les inconvénients par où il aura plus de recul sur la méthode et son utilisation en industrie.

\* Comme on fait un cours pour des chimistes on ira volontairement pas trop loin dans la description des structures (cofacteurs etc...)

\* On va étudier en module dans cette leçon, et comme la juris on amènera les élèves à avoir un regard critique dessus.

Difficulté dans l'interaction enzyme substrat car on ne va pas voir les  
formations et rupture du lien en comme on a l'habitude

Le premier schéma avec pour le faire comprendre aux élèves et la suite  
on ne les abordra pas

\* TD étude processus bio comme dégrad<sup>e</sup> sucre  $\Rightarrow$  rôle enzyme

\* TP: réduction avec enzyme de carottes

\* Etude doc: Système des serrure, et modèle adaptation induite

## Introduction

Dans le vivant il y a un grand nombre de réaction qui doivent être faites et de façon rapide

Or dans le vivant, les concentrations peuvent être faibles et les températures plutôt basses

La cinétique est donc favorisée

~~Dans le corps~~

**Projo** : Si on regarde on peut voir que la réduction de l'acétophénone se fait avec du  $\text{NaBH}_4$ , mais aussi tout simplement en présence de carottes

La pourquoi ?

Dans les carottes il y a des enzymes : des protéines avec des propriétés catalytiques, qui vont permettre de faire la réaction.

En chimie on va pouvoir se servir d'enzymes pour faire toutes sortes de réactions

**Objectif** : Comprendre les spécificités de la catalyse enzymatique  
Connaître un modèle unitaire par la cuisine

**Transition** : Quel est l'intérêt pour nous d'utiliser la catalyse enzymatique plutôt que celles qu'on connaît déjà ?

# I. Propriétés de la catalyse enzymatique

\* Les enzymes sont des protéines, qui sont de grandes molécules avec une structure complexe

↳ Elles possèdent un grand nombre de site actif qui peuvent réagir avec le substrat

\* Les sites réactifs de l'enzyme ont une géométrie et des fonctions chimiques bien précises (projo)

↳ La catalyse enzymatique est très spécifique, une enzyme ne catalyse que très peu, voir une unique réaction

↳ projo : c'est le cas de l'uréase qui ne catalyse que la décomposition de l'urée

\* En plus d'être très spécifique la catalyse enzymatique est souvent beaucoup plus efficace que la catalyse acido basique ou par les complexes

↳ projo : à la même température on a une constante de vitesse beaucoup plus grande par des enzymes

\* L'utilisation d'enzyme est intéressante car elle donne des réactions plus rapides, et plus spécifiques, mais ce qui est intéressant c'est que pour le même substrat

si on utilise différentes enzymes on n'obtient pas les mêmes réactions

↳ projo Weil p 67 et 68  $\Rightarrow$  classification des enzymes projo

\* Si on veut aller plus loin les enzymes peuvent avoir des centres chiraux ou une structure spatiale chirale (hélices ou des plans)

↳ ne réagissent qu'avec un seul isomère d'un produit projo

$\Rightarrow$  catalyse enzymatique est stéréospécifique et sélective.

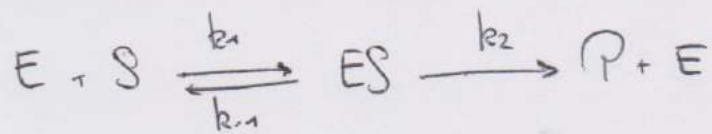
- \* Un des derniers point aussi très important pour nous à prendre en compte c'est l'aspect chimie verte
  - ↳ On fait de la catalyse pour diminuer le coût énergétique des réactions
  - ↳ Ici on a quelque chose de très efficace à Temp
  - ↳ Avec les métaux : problème toxicité et recyclage
  - ↳ Enzymes sont produits naturels  $\Rightarrow$  très bon écologie

Transition : On a vu que la catalyse enzymatique avait beaucoup d'avantages, on va maintenant essayer de comprendre comment on peut modéliser la cinétique de la réaction

## II. Modèle de Michaelis-Menten

\* Si on regarde le tableau qu'on a vu un peu plus tôt (projo), on peut voir que l'énergie d'activation est plus faible avec un catalyseur enzymatique. On n'abordera pas pourquoi dans ce cours, on pourra le voir en étude de doc.

\* Michaelis et Menten décompose le mécanisme enzymatique en 2 étapes



\* 1<sup>ère</sup> étape: formation complexe enzyme substrat: réaction rapide et réversible

↳ Souvent  $k_1 > k_{-1}$ , on appelle  $K_{aff} = k_1/k_{-1}$  la constante d'affinité de l'enzyme pour le substrat

\* 2<sup>ème</sup> étape: réaction du substrat, au sein de l'enzyme pour donner le produit.

\* On va essayer de trouver la vitesse de la réaction:

\* Par définition  $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES]$

\* On suppose que le substrat une fois complexe avec l'enzyme réagit rapidement

↳ projo  $\Rightarrow$  On applique l'AECOS à ES

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

\* Comme l'enzyme est un catalyseur, sa quantité de matière ne change pas au cours du temps:  $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$\Rightarrow [ES](k_{-1} + k_2) = k_1([E]_0 - [ES])[S]$$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} =$$

\* Ainsi  $v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{v_{\max} [S]}{[S] + K_m} = v$

\* Si on trace la courbe pour voir ce qu'on obtient: Trace pythn

\*  $v_{\max}$  elle est atteinte si la concentration en substrat est très élevée par rapport à celle de l'enzyme

↳ Toutes les enzymes sont complexées

\*  $K_m$  est une concentration, c'est la concentration par laquelle  $v = v_{\max} / 2$

c'est en gros la concentration à partir de laquelle on ressent la catalyse

↳ plus  $K_m$  est petit plus la catalyse est efficace.

\* On aimerait bien pouvoir déterminer  $K_m$  et  $v_{\max}$  expérimentalement

↳ on peut tracer  $1/v = f(1/[S])$  (projo) on obtient une droite avec

comme ordonnée à l'origine  $1/v_{\max}$  et comme abscisse à l'origine  $1/K_m$

Transition : Comme on l'a dit c'est un modèle, et comme tout modèle

il possède des limites

### III - Les limites du modèle

\* Michaelis et Menten ont modélisés la réaction enzymatique en 2 étapes avec un seul substrat

\* On peut avoir plusieurs substrats, plusieurs sites actifs, une réaction réversible en 2<sup>nd</sup> étape (équation Haldane), on peut avoir de l'inhibition

\* Une chose que l'on ne voit pas ici c'est que la température a un rôle très important

- Augmenter  $T$  augmente  $v$  : Arrhenius

- Augmente trop  $T$  : dénaturation enzyme

→ **projo** on obtient ce genre de courbe, avec une température optimale

↳ dépend de l'enzyme, du pH

\* Mais quand on regarde la structure d'une enzyme, on a des acides aminés qui sont protonnés ou non en fonction du pH

↳ Si on s'écarte des conditions biologiques on n'a pas les mêmes prop

↳ **Projo** Si on regarde pour l'uréase on obtient ce genre de courbes et on a aussi un pH optimal.

## Conclusion

\* On a vu que la catalyse enzymatique était très performante, mais pourtant elle n'est pas beaucoup utilisée en industrie

\* Il est difficile de les extraire et les avoir en grande quantité

\* Elles nécessitent des conditions opératoires précises et une enzyme ne fonctionne que par quelques substrats

\* Trop peu flexible en industrie

\* Sélectivité et aspect écologiques en font une bonne stratégie au labo