

LC 21: Catalyse enzymatique.

Niveau: L3

- Prérequis:
- Biochimie : acides aminés, protéines et structure (primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire) (L3)
 - Cinétique: profil réactionnel, calcul de vitesse de réaction, loi d'Eyring. (L1 et L3)
 - catalyse homogène et hétérogène (L2)
 - Forces intermoléculaires et liaison covalente (L1)
 - Stéréosélectivité (L2)

Intro péda: → cours de spécialité dans un module de biochimie niveau L3

→ Avant: intro sur la structure des biomolécules et des protéines

→ cours qui s'adresse à des chimistes, point de vue complémentaire des biologistes.

→ Prérequis: -

→ On réinvestit beaucoup de connaissance de chimie surtout sur la catalyse.

Objectif: étudier la catalyse enzymatique et la comparer aux autres catalyses déjà vu.

TD: étude d'autres modèles cinétique

TP: réduction énantiosélective avec des enzymes de carotte.

Intro: → dans le vivant : nombreuses réactions qui doivent être rapide
Pb: Faible concentration et faible T ⇒ cinétique peu favorisée
→ catalyseurs, mais ce ne sont pas ceux disponibles en chimie orga. classique.

→ Enzyme = protéines dotées de propriétés catalytiques.

→ Exemple de la chymotrypsine + tableau STRYER p. 206
Hydrolyse d'un amide = réaction difficile

Objectifs : - Comprendre ses spécificités de la catalyse enzymatique
- connaître le modèle cinétique pour les décrire.

1 - Particularité de la catalyse enzymatique.

A) Structure des enzymes

→ Structure tertiaire ⇒ repliement des protéines

Pour les enzymes : formation de cavité renfermant le site actif
= là où a lieu la réaction (cf hétérogène)

→ Structure STRYER p. 246

→ Interaction avec le substrat via les aa de l'enzyme.

schéma avec les 20 aa.

- chargé ⇒ interaction coulombienne ou dipôle / ion
- molécule polaire ⇒ vdW (Keesom et Debye), liaison H
- apolaire ⇒ London
- mais aussi liaison covalente possible.

→ Mécanisme.

Tr: la réaction ayant lieu dans une cavité, tous les substrats ne pourront pas interagir avec l'enzyme.

B) Spécificité des enzymes.

→ Tableau par la chymotrypsine STRYER p. 222

⇒ tous les substrats ne réagissent pas avec la même cinétique
Spécificité du substrat.

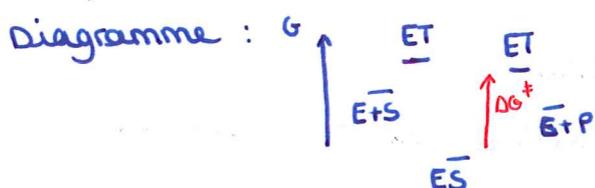
→ composé de aa asymétrique ⇒ sites actifs asymétriques
Stéréospécificité VOET p. 472

+ aa donc réactivité spécifique

Tr: Comment rationaliser les résultats expérimentaux ainsi que l'activité catalytique ?

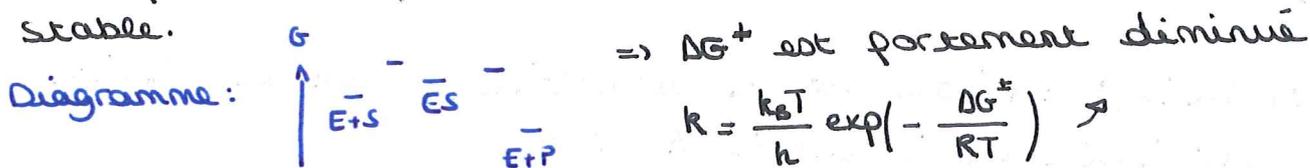
C) Rationalisation de l'activité catalytique.

→ 1880 : E. Fischer propose le modèle clef-serrure STRYER p. 215
substrat et enzyme ont des structures + PEYCRU p. 188
complémentaire ⇒ ES très stable



⇒ pas d'activation cinétique majeure car ΔG^\ddagger toujours très important

→ 1958 : D.E. Koshland propose le modèle d'adaptation induite
ES impose la conformation de l'état de transition ⇒ ES moins stable.



⇒ ΔG^\ddagger est fortement diminué

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \rightarrow$$

→ Dans tous les cas : défavorable entropiquement car très contraint mais favorisé enthalpiquement.

Tr: On a raisonner qualitativement sur l'amélioration de la constante de vitesse. On va maintenant essayer de développer un modèle cinétique.

II - Modèle cinétique de Michaelis - Menten

A) construction du modèle

→ Historique : - 1902 : Brown \Rightarrow complexe ES
- 1913 : Michaelis et Menten développe le modèle.

→ Hypothèses : - Pré-équilibre
- Pas de réaction entre E et P
- AEQS pour ES

VOET p. 488

... (calcul) $\Rightarrow v_0 = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$

Tr: Quelles interprétations pouvons nous tirer de cette loi ?

B) Interprétation

→ GEOGEBRA

→ v_0 est limitée à v_{max} (hyperbole)

→ $[S] = K_M$ alors $v_0 = v_{max} / 2 \Rightarrow$ Plus K_M est faible plus * la catalyse est efficace.

→ Représentation en double inverse \Rightarrow extraction des données cinétique.

→ Retour sur le tableau STRYER p. 222

Tr: les facteurs dépendent des conditions expérimentales.

C) Limites de la cinétique.

→ PH et T PEYCRU p. 196

Conclusion: \rightarrow Bilan sur les caractéristiques et les limites

\rightarrow Utilisation en industrie AC 2002

Ouverture : le rôle des métaux dans les enzymes

Bibli: - VOET 3^e édition

- STRYER 6^e édition

- PEYCRU ancien programme

- AC 2002 n° 259 p. 48 - 51