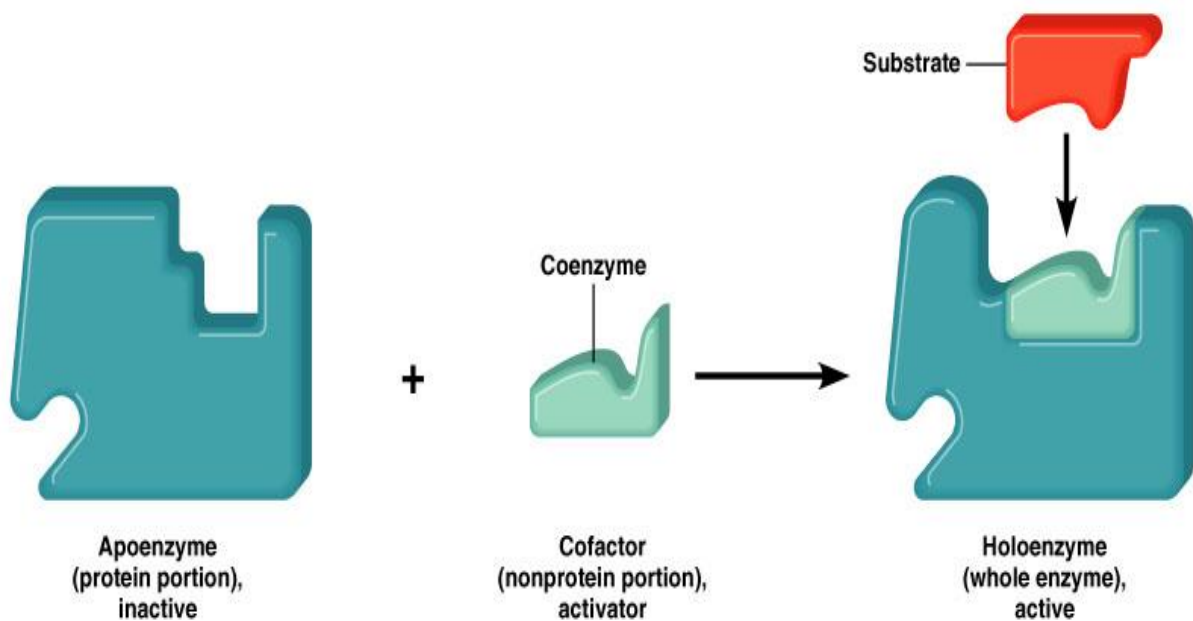


LES COENZYMES ET VITAMINES

- La plupart des enzymes sont des **protéines** à 100%.
- D'autres enzymes contiennent :
 - Une partie protéique → **Apoenzyme**
 - Une partie non protéique → **Cofacteur**
 - *Cofacteurs métalliques: ions de Fe, Zn, Mg, Ca
 - *Coenzymes: petites molécules organiques non protéique associées à l'apoenzyme, indispensables à son activité biologique

Apoenzyme + Cofacteur = Holoenzyme
Enzyme complète et fonctionnelle

Holoenzyme



I. Cofacteurs

Définition:

Les cofacteurs sont des substances chimiques non protéiques qui interviennent dans la réaction enzymatique, mais ne sont pas transformés définitivement à la fin de cette réaction.

Ils interviennent:

- pour transporter ou compléter un substrat.
- pour accepter un produit
- comme participant à la structure de l'enzyme.

II. Classification:

Les cofacteurs peuvent être classés en deux catégories :

- Cofacteurs métalliques.
- Les coenzymes.

1) Cofacteurs métalliques:

Représentés par des ions métalliques (Mg^{++} , Ca^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} , Cu^{++}) qui peuvent jouer deux rôles possibles:

- Fixation de substrat et formation d'un complexe organométallique.
- Peuvent servir de centre actif.

Exemple:

Le fer indispensable pour l'activité de la catalase.

Toutes les kinases sont activées par le Mg^{++} .

Le Zinc pour l'activité de l'anhydrase carbonique.

N.B: l'absence de ces cofacteurs métalliques peut provoquer l'inactivation totale ou partielle de l'enzyme

2) les coenzymes:

Définition:

- Les coenzymes sont des molécules biologiques c'est à dire que leur synthèse naturelle ne peut être faite que par des cellules vivantes.
- Lorsque cette synthèse n'est pas inscrite dans le patrimoine génétique d'une espèce, alors tout ou partie de la molécule du coenzyme doit être apporté à cette espèce par son alimentation: cet aliment indispensable s'appelle une vitamine.

Les coenzymes sont des cofacteurs donc des molécules indispensables à la catalyse enzymatique

Deux types de coenzymes:

- Les groupes prosthétiques :

Ne se dissocient pas de l'enzyme. Ils sont liés aux enzymes par des liaisons fortes de type covalente, leur concentration est nécessairement la même que celle de l'enzyme, c'est-à-dire très petite (on dit catalytique).

- Les cosubstrats ou coenzymes libres :

Se dissocient de l'enzyme à chaque réaction catalysée. Ils sont liés à l'enzyme par des liaisons de type électrostatique ou plus faiblement encore, cette liaison est renouvelée à chaque réaction effectuée, leur concentration doit être du même ordre de grandeur que celle du substrat (on dit stoechiométrique).

Caractéristiques des coenzymes:

- De nature non protéique.
- De faible poids moléculaire.
- Thermostables.
- Synthétisés par l'organisme ou apportés par l'alimentation.

Fonctions des coenzymes:

- ✓ Transferts de groupements autres que H⁺.
- ✓ Transfert d'e⁻ et de protons au cours des réactions d'oxydo-réduction.

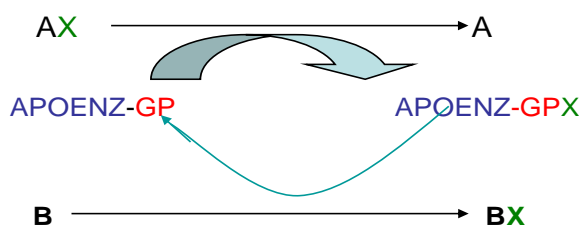
Les enzymes nécessitant des coenzymes catalysent des réactions :

- D'oxydo-réduction : oxydo-reductases EC1
- De transfert de groupement : transférases EC2 → toujours CoE
- De formation de liaisons covalentes : ligases EC6
- D'isomérisation : isomérases EC5 → CoE facultatif

III. PROPRIETES GENERALES

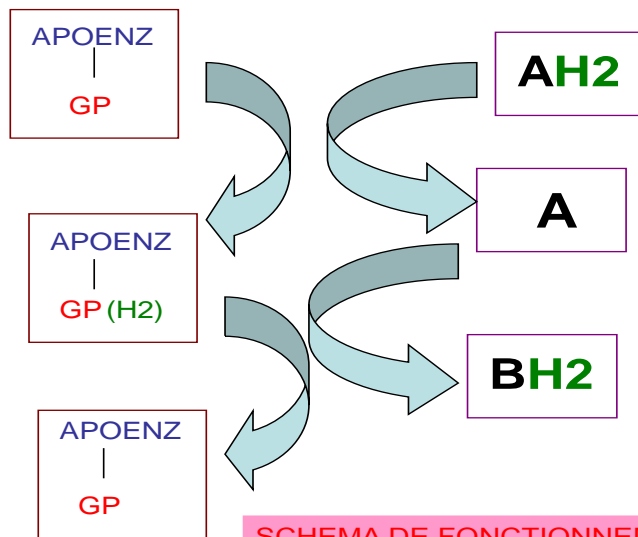
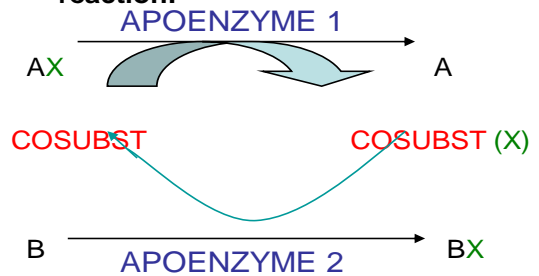
• GROUPEMENT PROSTHETIQUE:

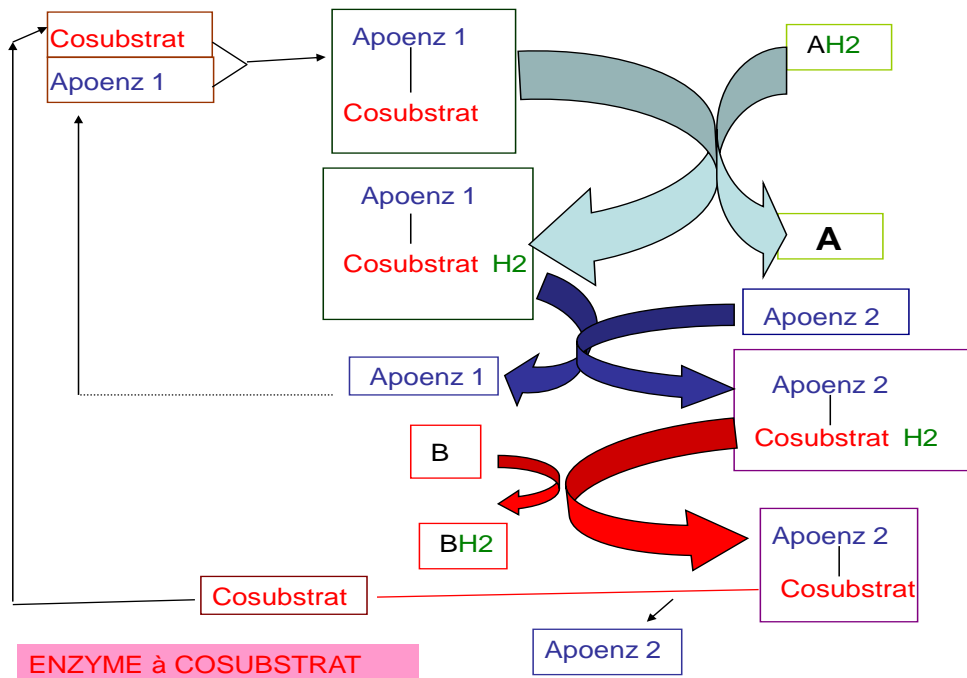
- Solidement fixés à l'apoenzyme par liaisons covalentes.
- Fonctionnent dans une seule réaction enzymatique au cours de laquelle, il charge puis décharge X.



• COSUBSTRAT :

- Faiblement fixés.
- Fonctionnent dans deux réactions enzymatiques différentes : chargent X au cours de la première, puis le déchargent au cours d'une deuxième réaction:





CLASSIFICATION

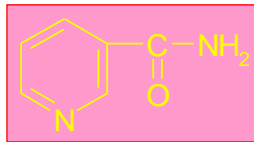
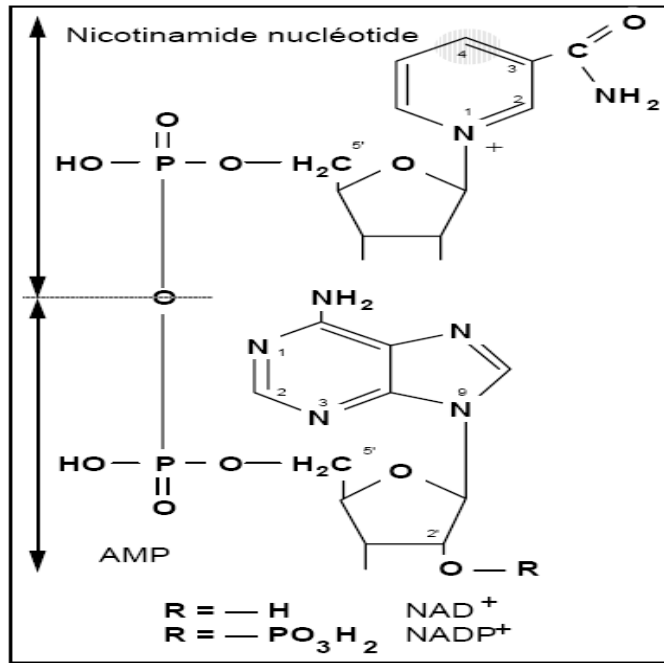
COENZYME D'OXYDOREDUCTION: coenzymes de transfert d'équivalents réducteur(électron, atome d'hydrogene, ion hydrure):

- Coenzymes nicotiniques (1 H⁻). : NAD, NADP.
- Coenzymes flaviniques (2H) : FAD, FMN.
- Coenzyme lipoïque(2H).
- Coenzyme quinonique (2H).
- Coenzyme héminique(1é): cytochrome.
- Protéine à centre fer soufre (1é).

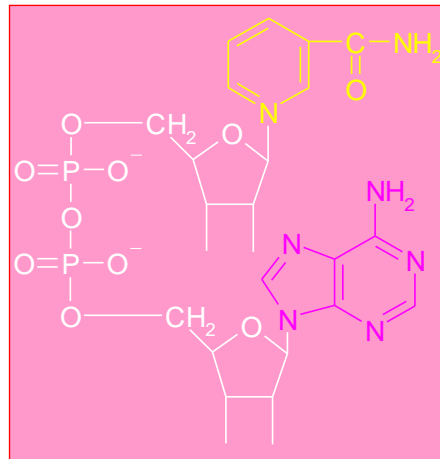
COENZYMES DE TRANSFERT DE GROUPEMENT D'ATOMES

- CO₂: Biotine.
- Groupements monocarbonés autres que CO₂:
 - * VIT B12: cobalamine.
 - * Acide tétrahydrofolique(Acide folique).
- Groupements pluricarbonés:
 - * Coenzyme A.
 - * Pyrophosphate de thiamine.
 - * Phosphate de pyridoxal.

Nicotinamide adénine dinucléotide NAD⁺



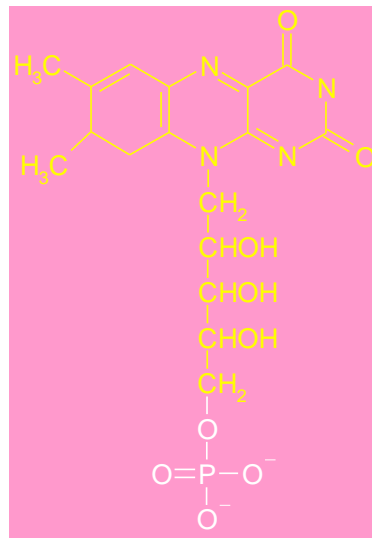
nicotinamide
(vitamine PP)



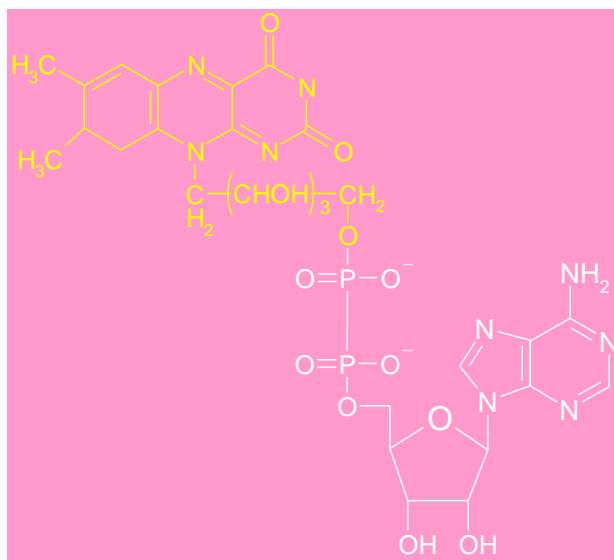
Nicotinamide Adénine Dinucléotide
(NAD)



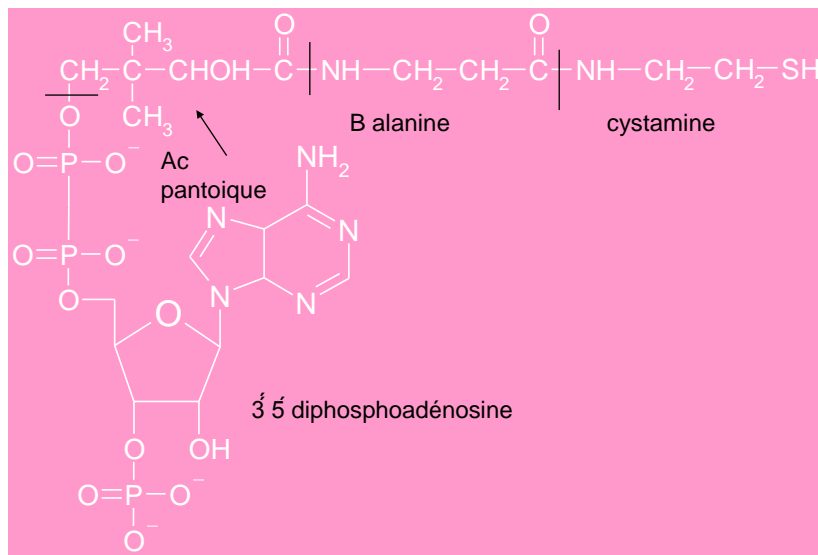
vitamine B2 (riboflavine)



Flavine mono nucléotide (FMN)



Flavine adénine dinucléotide (FAD)



Coenzyme A (transfert de groupements)

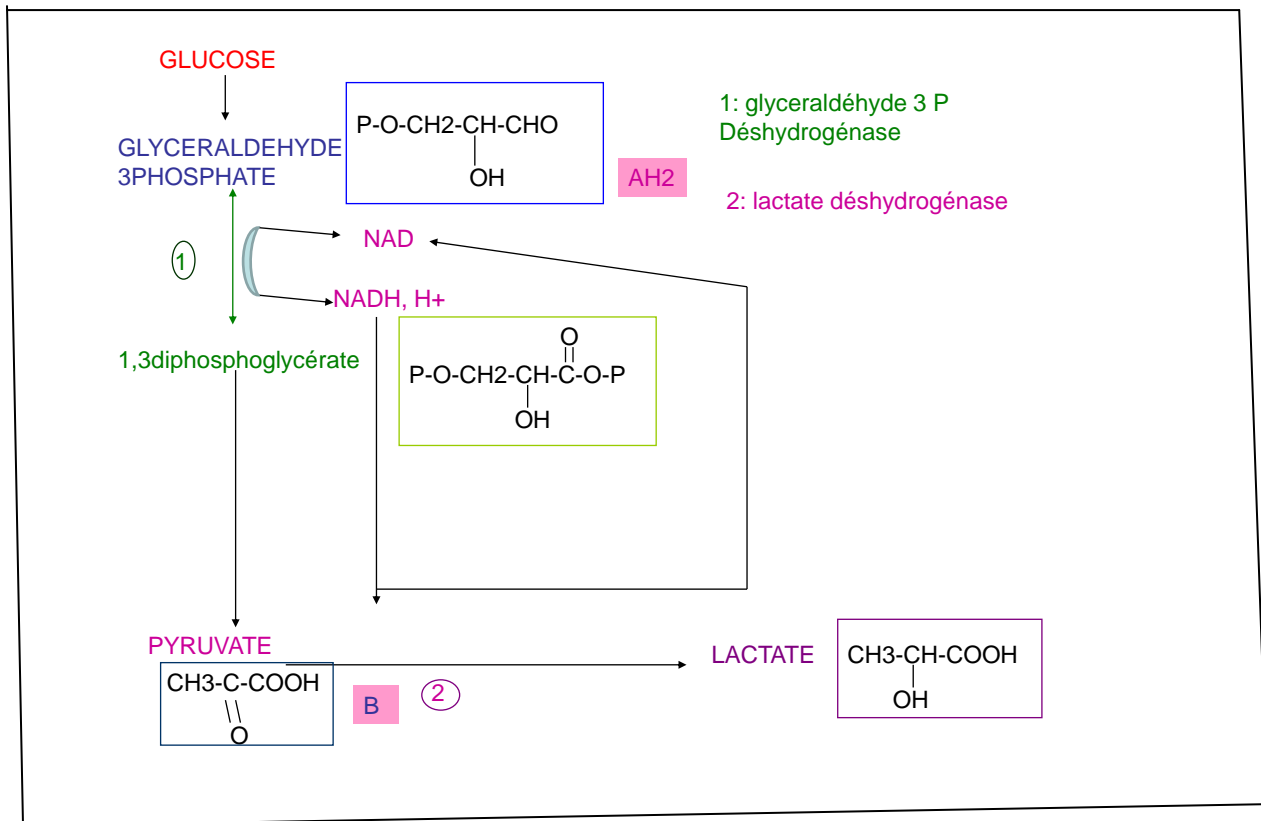
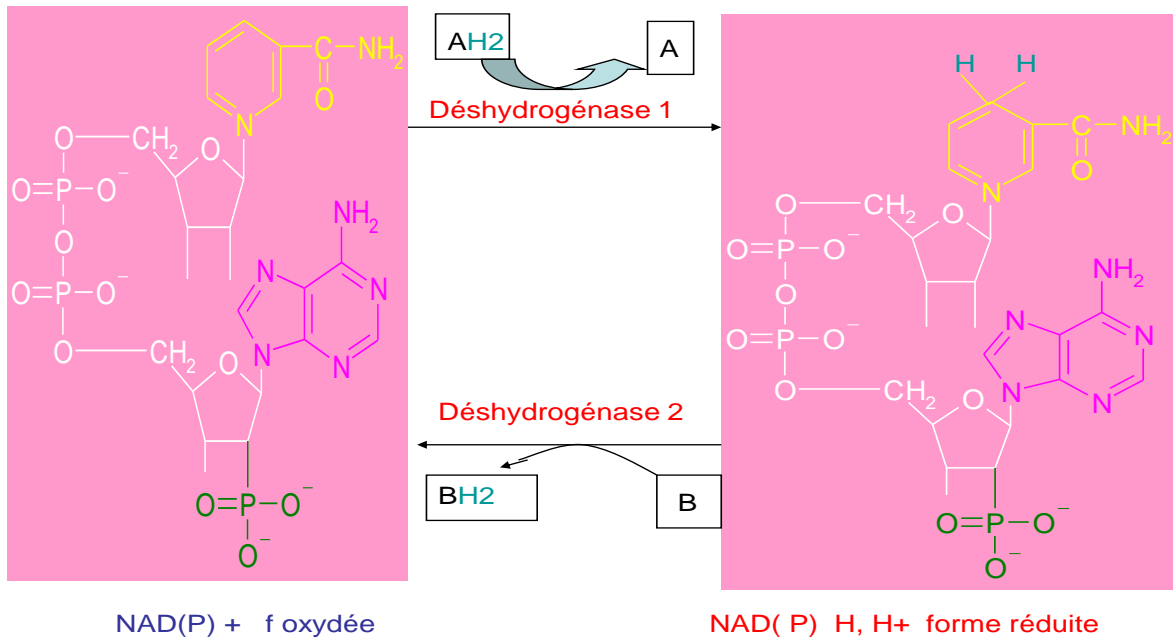
MECANISME DE FONCTIONNEMENT DU COENZYME D'OXYDOREDUCTION

DESHYDROGENASES OU REDUCTASES

- **COENZYME NICOTINIQUE: NAD / NADP:**

Ils fixent réversiblement un ion hydrure: le substrat réducteur perd deux atomes d'hydrogène, et le cosubstrat **NAD(P)** est réduit en **NAD(P)H, H⁺** au cours d'une première réaction catalysée par une déshydrogénase.

Au cours d'une deuxième réaction catalysée par une autre déshydrogénase, le **NAD(P)H, H⁺** est réoxydé en **NAD(P)⁺**, et les deux atomes d'hydrogènes sont transférés au substrat B qui est réduit en **BH₂**.



MECANISME DE FONCTIONNEMENT

COENZYMES DE TRANSPORT DE RADICAUX PLURICARBONES

COENZYME DES AMINOTRANSFERASES

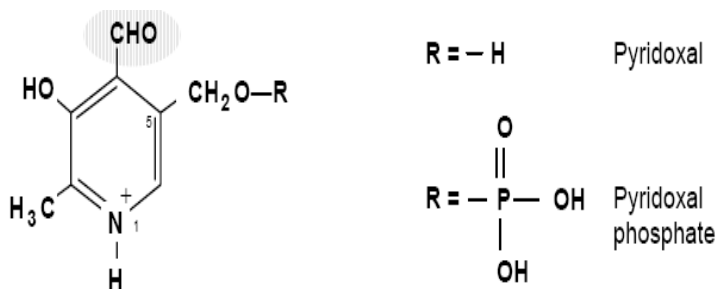
PHOSPHATE DE PYRIDOXAL:

Commun à tous les aminotransférases.

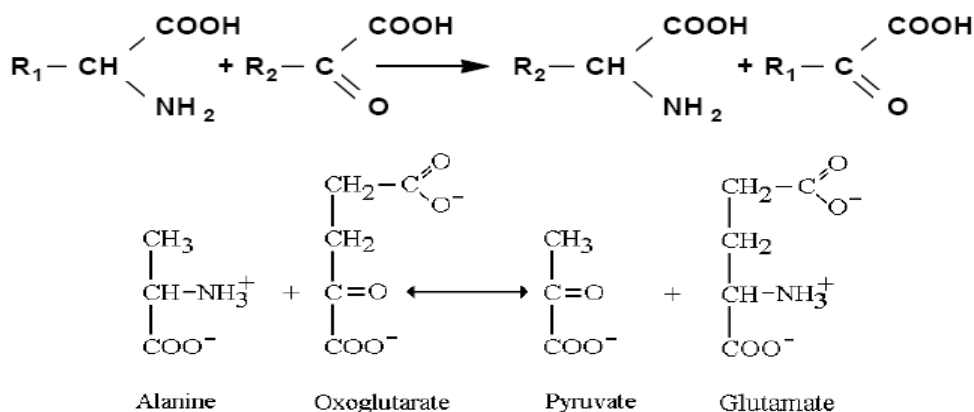
C'est d'un groupement prosthétique.

Dérive de la vit B6 (pyridoxine).

Echange du radical amine entre un acide aminé et un α cétoacide par l'intermédiaire de pyridoxamine phosphate.



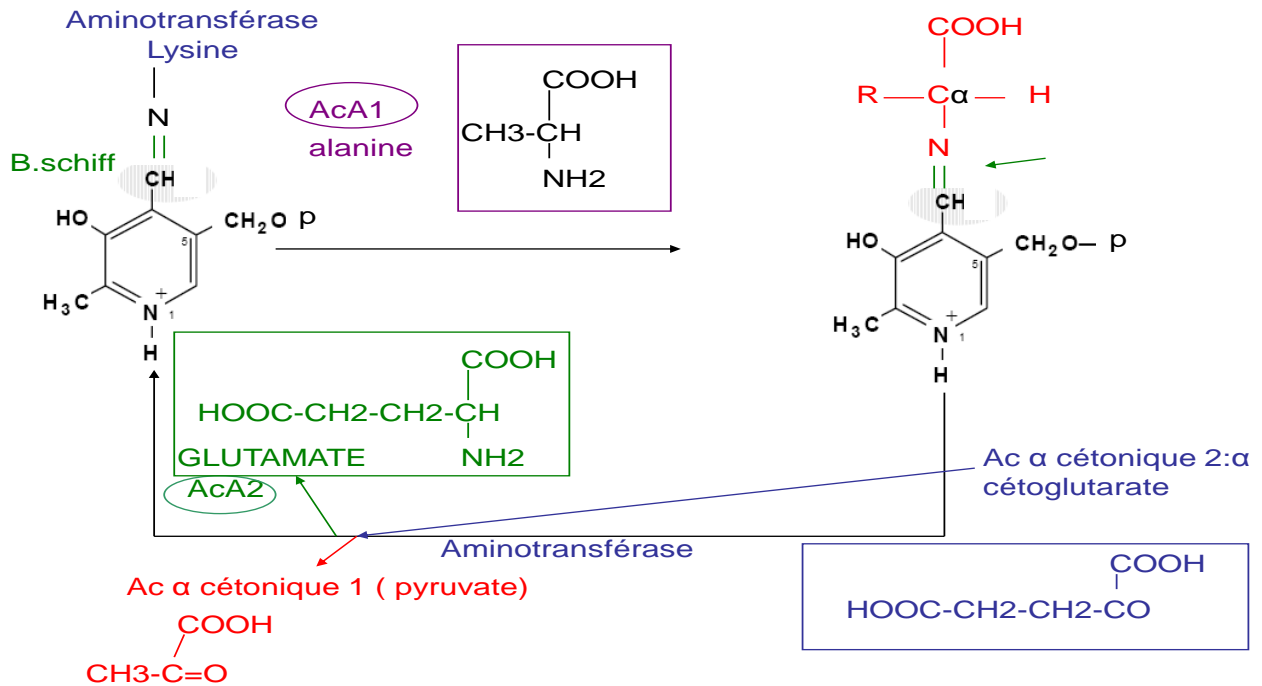
1.3.1. Transamination entre un α aminoacide et un α cétoacide



Mécanisme

- Le GP est uni à l'Apoenz par une base de schiff (-CH=N-): liaison aldimine entre le groupement aldéhydique et le groupement ϵ amine d'un résidu lysine (en absence du substrat).
- Formation d'une base de schiff entre le groupement aldéhydique et le groupement aminé d'un acide aminé (qui déplace la lysine) ,ce qui fragilise surtout les liaisons -C-C α - et -C α -N-.

Dans la transamination:coupure de la liaison - C α -N et libération d'un acide α cétonique.



IV. Relation entre vitamines et coenzymes:

Chez l'Homme la plupart des coenzymes dérivent de vitamines.

Presque toutes les vitamines hydrosolubles et liposolubles connues sont impliquées dans la structure des coenzymes sauf la vit C (hydrosoluble) et la vit A (liposoluble)

Une carence vitaminique entraîne :

- une diminution de synthèse du coenzyme dérivé - et donc
- une pathologie liée à une perte d'activité enzymatique.

RELATION ENTRE VITAMINES ET COENZYMES		
Type de réaction catalysée	Coenzymes	VIT correspondante
Oxydoréduction	NAD ⁺ , NADP ⁺ , FAD, FMN	VIT PP, VIT B2
Carboxylation	Biotine, VIT K	Biotine VIT H, VIT K
Echange et transport de radicaux monocarbonés	Ac tétrahydrofolique Méthylcobalamine	Ac folique VIT B 12
Réaction portant sur les AcA	Pte de Pyridoxal	VIT B6 PYRIDOXINE
Transport de radicaux acyls	PyroPte de thiamine	VIT B1 THIMINE