

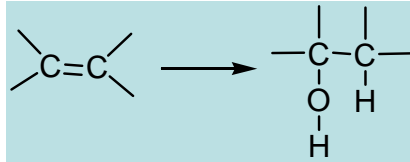
Hydratation Déshydratation

**Les réactions d'hydratation-
déshydratation sont réversibles ($\Delta G'^{\circ}=0$)**

**Il faut un effet polarisant obtenu ici par
l'action du coenzyme A.**

Hydratation Déshydratation

▪ On appelle hydratation, l'addition d'eau **sur une liaison double** en général carbone - carbone.



▪ Les réactions d'hydratation nécessitent que la liaison double soit au voisinage de fonctions attractrices d'électrons. Si la polarisation est insuffisante, un coenzyme activateur, souvent HSCoA, se fixe au voisinage.

(Voir catabolisme de Lynen)

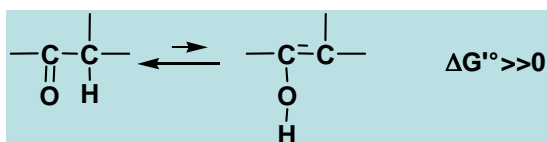
▪ Les réactions d'hydratation déshydratation sont toujours réversibles.

Tautoméries cétoénoliques

Les réactions de Tautomérie cétoénolique sont endergoniques dans le sens de formation de l'énol ($\Delta G'^{\circ} > 0$).

Elles sont toujours couplées avec un autre type de réaction (dégradation du PEP) ou sur elles-mêmes (transposition des oses).

Tautoméries cétoénoliques



▪ Les tautoméries cétoénoliques sont **toujours endergoniques dans le sens de la formation de l'énol.**

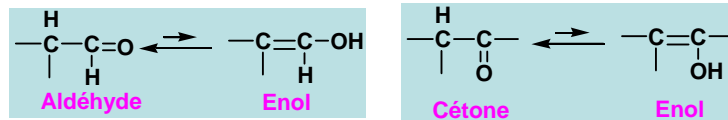
➤ A l'inverse, le « retour » de la forme énol vers la forme aldéhyde ou cétone **libère beaucoup d'énergie.**

▪ Les tautoméries cétoénoliques n'interviennent que couplées, soit sur elles-mêmes, soit avec une réaction d'un autre type.

Par couplage sur elles-mêmes, (double tautomérie), elles permettent la transposition et l'isomérisation des oses. Dans ce cas, la réaction est réversible, les deux tautoméries mettant en jeu la même énergie libérée et captée.

La tautomérie cétoénolique

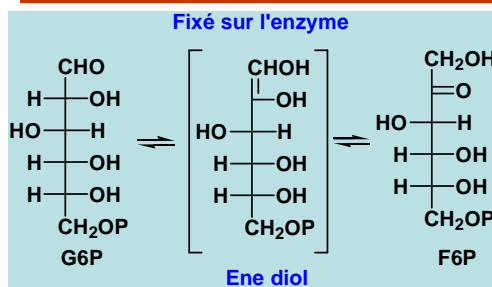
- Réaction d'isomérisation d'un aldéhyde ou d'une cétone située en α d'un groupe CH, par déplacement de celui-ci.



La réaction est très endergonique ($\Delta G' \gg 0$), donc très déplacée vers la gauche.

Les réactions de tautomérie sont très rapides et n'ont pas besoin d'être catalysées. Elles s'effectuent donc toujours de façon couplée avec la réaction correspondant au chaînon précédent.

Mécanisme de transposition d'oses ou d'oses-P (ex : G6P \rightleftharpoons F6P)



L'enediol se formant entre les carbones 1 et 2 du GP est le même que celui se formant à partir du F6P.

La fixation du G6P sur l'isomérase stabilise l'enediol, ce qui permet la transposition.

Conclusion : Types de réactions

On observe que toutes les réactions simples transformant le substrat à l'une des étapes du métabolisme des composés aliphatiques appartiennent à l'une de ces 5 catégories sachant qu'elles peuvent se produire dans un sens ou l'autre.

(La transformation des composés aromatiques est plus complexe.)

A l'examen, vous devrez toujours décomposer les réactions métaboliques en réaction simple.

Il n'y aura donc que 10 réponses possibles par réaction simple :

- Oxydation ou réduction
- Hydrolyse ou condensation
- Synthèse ou rupture de squelette
- Hydratation ou déshydratation
- Tautomérie

En particulier, les termes isomérisations, décarboxylations... ne sont pas des réponses correctes.

NB : Bien sûr, lorsque la réaction sera couplée, vous pourrez utiliser plusieurs de ces termes (par ex. Oxydation + condensation)

L'étude des métabolismes des acides gras et oses a mis en évidence 5 types de réactions :

"Hydrolyse - Condensation" : action de la ligase et de la thiolase

- L'hydrolyse est exergonique et la condensation endergonique.
- La condensation est couplée avec une hydrolyse (le plus souvent), une rupture de squelette ou une oxydation.

"Rupture de squelette carboné" :

Sauf quelques rares exceptions, les réactions de rupture -synthèse de squelette ne sont pas red-ox : la réduction correspondant à la rupture est compensée par l'oxydation provoquée par l'augmentation d'une unité du degré d'une fonction avoisinante et réciproquement.

"Oxydo-réduction" : action des déshydrogénases à NAD⁺ et FAD

- Le FAD permet l'oxydation d'une fonction de degré 0 (groupe alkyle). Il exige que les C-H soient mobiles
- Le NAD⁺ assure l'oxydation d'une fonction de degré supérieur ou égal à 1

"Hydratation" : action de la déshydratase

- Les réactions d'hydratation - déshydratation sont réversibles ($\Delta G'^{\circ} \approx 0$)

Tautomérie cétoénolique

- Les réactions de Tautomérie cétoénolique sont endergoniques dans le sens de formation de l'énol ($\Delta G'^{\circ} > 0$).
- Elles sont toujours couplées avec un autre type de réaction (dégradation du PEP) ou sur elles-mêmes (transposition des oses).

Attention : Lorsque vous analysez un chaînon, le(s) type(s) de réaction simple que vous proposerez devra correspondre à un ou plusieurs de ceux cités ci-dessus. Aucune autre réponse ne sera considérée comme correcte. Par exemple, la décarboxylation est le départ de CO₂. Ce n'est pas un type de réaction (il peut s'agir d'une rupture de squelette ou d'un hydrolyse)