

UNIDADE 6. MOLÉCULAS ORGÁNICAS: ENZIMAS.

CONTIDOS

ENZIMAS

1. **ENZIMAS**
Concepto de biocatalizador
2. **COMPOSICIÓN. ESTRUCTURA. NOMENCLATURA E CLASIFICACIÓN**
3. **ACTIVIDADE E CINÉTICA ENZIMÁTICA .**



1. ENZIMAS

Concepto de biocatalizador

Coa denominación de biocatalizadores reúnen-se a un conxunto de substancias orgánicas cunha gran actividade química e un extraordinario papel fisiolóxico nos seres vivos. Actúan en cantidades infinitesimais (como unidade de medida utilízase a milésima de miligrama ou gamma). **Os Biocatalizadores son os catalizadores das reaccións químicas que se producen dentro e fora das células dos organismos vivos.**

Distingúense tres tipos de biocatalizadores ou substancias activas dos organismos:

Enzimas ou fermentos : Moléculas proteicas fabricadas polo propio organismo - autógenas-; Actúan dentro e fóra da célula.

Vitaminas: Moléculas de natureza proteica ou lipídica, sintetizadas principalmente por vexetais e microorganismos.

Hormonas: Moléculas de natureza proteica ou lipídica, sintetizada polo propio organismo e veiculizadas polo sangue. Repártense por todo o organismo.

Tamén teñen relación cos biocatalizadores os **Oligoelementos** (Fe, Cu, Zn, I, F,...) que se obteñen dos alimentos.

Defínense os enzimas como biocatalizadores autógenos de acción concreta ou específica. Os enzimas son proteínas globulares, solubles en auga que actúan como catalizadores das reaccións químicas que se producen nos seres vivos . Moi recentemente descubríronse algunhas moléculas de ARN - ribozimas- con actividade enzimática (eliminan aos intróns no proceso de maduración do ARNm).

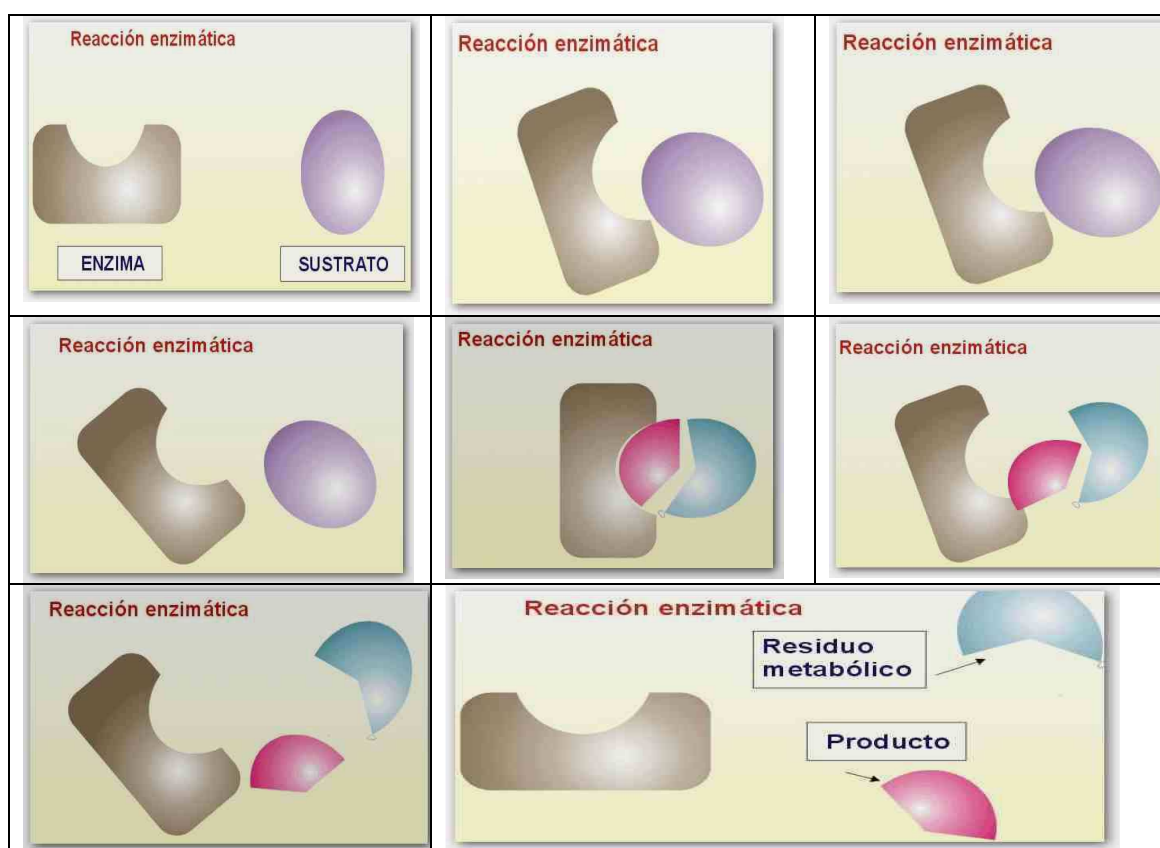
Os enzimas comparadas con outros biocatalizadores presentan unha **maior actividade**, unha **alta sensibilidade** a factores diversos como temperatura e unha **moi alta especificidade**

COMO TRABALLAN OS ENZIMAS ?

- Os enzimas son proteínas que son producidas de maneira natural por todos os seres vivos.

- Os enzimas únense ao substrato e debilitan os enlaces e favorecen a súa ruptura, en xeral aceleran as reaccións químicas do organismo.
- A dixestión é unha reacción química na cal diferentes enzimas únense as moléculas de alimento de alto peso molecular (substratos) para formar complexos enzimáticos.
- Os enzimas aceleran a ruptura de grandes moléculas en moléculas máis pequenas para que podan absorberse a través da membrana intestinal para ser utilizadas polo animal para o crecemento, reprodución..
- Cada enzima é especialmente específica ao seu substrato, sería como unha chave que solamente encaixara na súa pechadura.

Reacción enzima-substrato



Os enzimas provocan a reacción química coa súa simple presenza e non se gastan na reacción. O **substrato** é a substancia sobre a que actúan. O enzima únese ao substrato formando un **Complexo Enzima-Substrato**, que, ao soltarse, deixa libre ao enzima e unha molécula de substrato modificada, coñecida co nome de **Producto**.



2. COMPOSICION, ESTRUCTURA, NOMENCLATURA. CLASIFICACION

Composición . Estructura.

Segundo a súa composición distínguense dous tipos de enzimas:

Enzimas estrictos e Holoenzimas.

1. **Enzimas estrictamente proteicos**, formados exclusivamente por proteínas.
2. **Holoenzimas**. Enzimas formados por unha parte proteica chamada **Apoenzima** e unha parte non proteica coñecida como **Cofactor**, que pode ser:
 - De natureza inorgánica; por exemplo un ión (Fe^{+2} , Mg^{+2} ...)
 - De natureza orgánica, case sempre derivada vitamíñas, denominado coenzima.

Cando o cofactor (sexa un ión ou unha coenzima) está unido fortemente á enzima. Entón falamos de grupo prostético.

A) Holoenzima = Apoenzima + Cofactor (ións metálicos ou coenzima).
Poden actuar de grupo prostético diversos ións metálicos (Fe^{++} , K^+ , Cu^{++} ...)

B) Holoenzima = Apoenzima + GRUPO PROSTÉTICO (cando o cofactor está unido de modo permanente á enzima)

As Coenzimas son moléculas de tipo orgánico e non son específicas, poden unirse a centenas de Apoenzimas distintos. As Coenzimas poden alterarse durante a reacción química e rexenerarse despois. Exemplos de Coenzimas son os derivados nucleótidos como : *NAD*, *NADP*, *FAD*, *ATP*, *Coenzima A*, *Q*...etc.. As vitaminas hidrosolubles (Vitamina C e as do Complexo B) ou son enzimas ou son precursoras de coenzimas. Os coenzimas actúan como vectores de protóns e electróns ou transportando outros grupos

As enzimas biolóxicas son proteínas e por iso presentan as propiedades propias das proteínas, e mesmo contan coas propiedades de calquera enzima químico : aceleran as reaccións , non se consumen ,...etc ,e ademais presentan especificidade e unha actividade regulada por factores externos.

Nomenclatura. Clasificación

As enzimas toman o nome do substrato sobre o que actúan, do tipo de acción que realizan, ou de ambos a vez. Sempre se lle engade a terminación **-asa**.

Os enzimas poden clasificarse atendendo a diversos criterios. Se actúan na célula que as produce coñécense co nome de **Endoenzimas** e se actúan fóra da célula que as fabrica chámanse **Exoenzimas**. Cun criterio biolóxico, en función do tipo de actividade podemos clasificalas en **Hidrolas e Desmolases**.

As Hidrolasas serían as encargadas de desdoblar moléculas grandes, polímeros, en outras máis pequenas, monómeros; chámanse tamén enzimas dixestivos.

As Desmolases son as encargadas de modificar ou degradar os monómeros.

1. HIDROLASAS

As Hidrolasas ou enzimas hidrolíticas son enzimas que **actúan rompendo enlaces mediante a introducción dunha molécula de auga**. Case todas son enzimas de tipo dixestivo. As máis importantes son :

<p>1. Carbohidrasas.</p> <p>Hidrolizan os sacáridos complexos actuando sobre o enlace glicosídico.</p> <p>Lactasa: rompe o disacárido lactosa Sacarasa: rompe a sacarosa Maltasa: rompe a maltosa </p>	<p>2. Esterasas.</p> <p>Enzimas que actúan sobre enlaces de tipo éster.</p> <p>Lipasas: rompen lípidos Fosfolipasas e Fosfatases: rompen fosfolípidos Nucleasas e Nucleotidasas : rompen nucleótidos e ácidos nucleicos</p>
<p>3. Protidasas.</p> <p>Enzimas que actúan sobre enlaces peptídico</p> <p>Pepsina, Tripsina ... rompen proteínas e péptidos para dar aminoácidos</p>	<p>4. Amidases.</p> <p>Enzimas que actúan sobre enlaces C-N</p> <p>Proteasas: rompen substancias proteicas. Poden distinguirse dous grupos:</p> <p>Peptidasas: rompen péptidos para dar aminoácidos Proteasas: rompen proteínas en péptidos</p>

.

Exemplo de Hidrolasas ou Enzimas da dixestión:

<i>Dixestión Bucal</i>	<i>Dixestión estomacal</i>	<i>Dixestión no intestino delgado. Xugo Pancreático e Intestinal</i>
Ptialina=Amilasa	Pepsina Lipasa gástrica "Callo"	Amilasa, Sacarasa, Maltasa, Lactasa, Lipasa Proteinasas: Tripsina e Quimiotripsina Peptidasas e Dipeptidasas

2. DESMOLASAS

Enzimas que catalizan a desintegración das moléculas elementais - monómeros- con liberación de enerxía. Tamén se coñecen como enzimas dos procesos respiratorios ou encimas celulares.

Principais Desmolasas:

Oxido-reductasas	Transferasas	Liasas	Ligasas	Isomerasas
Interven en procesos redox. (hidroxenación, deshidroxenación, oxidacións, osixenacións, transporte de electrons)	Transfiren radicais dun substrato a outro. (carboxitransferasas, metiltransferasas...)	Regulan reaccións nas que se rompen Enlaces C-C, C-N... Forman dobres enlaces (descarboxilasas, desaminasas...)	Unen diferentes moléculas e grupos químicos, coa enerxía do ATP. (carboxilasas,...)	Convirten un isómero noutro. (Fosfotriosa-isomerasa que pasa o gliceraldehído a dihidroxiacetona)

3. ACTIVIDADE E CINÉTICA ENZIMÁTICA

*Actividade enzimática

A relación entre a enzima e o substrato compárase sempre coa relación que existe entre unha chave e a pechadura, ou entre unha luva e a man. Formase un encaixe entre o enzima e o substrato por un punto ou zona que se coñece no enzima como **Centro Activo**. O centro activo é unha pequena parte da cadea polipéptida da

enzima onde encaixa perfectamente o substrato, contén aminoácidos de fixación - establecen unións débiles co substrato - e aminoácidos catalíticos, uns sirven para orientar ao substrato, outros van intervir na catálise.

A estrutura tridimensional do centro activo é flexible e a conformación final sucede no momento en que o substrato se une ao enzima, parecido a unha luva, que adquire a súa forma final cando se introduce a mallo nel.

Regulación da actividade enzimática .

Factores que inflúen na velocidade de reacción.

As enzimas, como proteínas que son, ven afectadas na súa actividade por unha serie de factores que modifican a estrutura e actividade :

1. Temperatura.

A temperatura óptima - maior actividade enzimática- está próxima á temperatura corporal dos animais homeotermos -entre 37°C e 40°C-. Existen enzimas que se desnaturalizan a 40-50 °C e moi poucas enzimas son activas por riba de 55-60 °C (excepto bacterias termófilas). O frío paraliza a actividade e ésta recupérase ao aumentar a temperatura.

2. pH do medio

Todas as enzimas actúan en marxes estreitos de pH. Cando se sobrepasan por riba ou por baixo estes valores, as enzimas desnaturalízanse e non actúan.

O pH óptimo é o pH neutro ou debilmente ácido, pero depende do enzima e do substrato (enzimas do aparato dixestivo presentan pH óptimos de valores moi ácidos).

3. Concentración de substrato.

Se se incrementa a concentración de substrato aumenta a velocidade de reacción, pero se a concentración de substrato é moi alta ou excesiva xa non segue aumentando a velocidade de reacción, pois todas as enzimas estarán en forma de complexo enzima-sustrato. Algúns enzimas, con pequenos incrementos de substrato aumentan moito a velocidade de reacción.

4. Activación e Inhibición enzimática

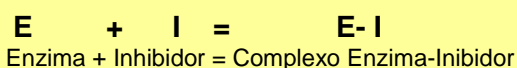
*Activadores.

Algunhas enzimas precisan activadores para despregar a súa acción. Por exemplo: o paso de ADP a ATP e viciversa verse activado pola presenza de ións

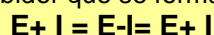
*. Inhibidores.

Determinadas substancias (algún medicamento e certas substancias tóxicas por exemplo) poden frear ou paralizar a actividade enzimática. Existen dous tipos de inhibición:

1) Irreversible. Prodúcese cando o inhibidor se une permanentemente ao centro activo do enzima, inutilizándoo ao alterar a súa estrutura.



2) Reversible . Prodúcese cando o inhibidor vai a impedir temporalmente o normal funcionamento do centro activo do enzima, pero este non se inutiliza. O complexo Enzima-Inhibidor que se forma desfáise e o Enzima recupérase



Enzima + Inhibidor = Complexo Enzima-Inhibidor = Enzima + Inhibidor

• Especificidade

As enzimas presentan especificidade, isto é, actúan só sobre unha determinada substancia (substrato), sobre un grupo de substancias afíns , ou sobre un determinado enlace; ademais só efectúa sobre eles un tipo de transformación .

Pódense considerar dous aspectos da especificidade:

1. Enzimas con especificidade de acción .	2. Enzimas con Especificidade de substrato
<p>Unha enzima só realiza unha das moitas transformacións que pode sufrir un substrato. Por exemplo :</p> <p>A Oxidasa só oxidará unha molécula</p> <p>A Carboxilasa só eliminará o grupo carboxilo.</p> <p>A Transaminasa , por exemplo nos aminoácidos, só transferirá o grupo amino a outra cadea.</p>	<p>Absoluta:cando o enzima só reconece un tipo de substrato: a Sacarasa solo actúa sobre o substrato sacarosa.</p> <p>De grupo: cando o enzima actúa sobre diversos enlaces químicos: as Peptidasas rompen enlaces peptídicos.</p> <p>Estereoquímica : só actúan sobre unha configuración dos isómeros ópticos.</p>

Cinética enzimática.

A cinética enzimática é o estudio da velocidade de reacción. A velocidade de reacción varía respecto a concentración de substrato e pode representarse por unha curva hiperbólica que indica que a velocidade aumenta moito cando as concentracións de substrato son pequenas. Ao elevar a concentración chegase a un valor máximo na velocidade. L. Michaelis e M. Menten en 1913 propuxeron a ecuación :

$$V_o = V_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

V_o = Velocidade inicial.
 V_{max} = Velocidade máxima.
 K_m = Constante de Michaelis
 $[S]$ = Concentración de substrato

A velocidade inicial (V_o) é igual a Velocidade máxima (V_{max}) multiplicado pola concentración de sustrato (S) e partido pola constante de Michaelis (K_m) máis a concentración de substrato (S). Denominándose constante de Michaelis - K_m - a concentración de substrato a cal se alcanza a metade da velocidade máxima. K_m é un indicador da afinidade da enzima por un substrato determinado. Unha K_m baixa indica que se alcanza a velocidade máxima a baixa concentración e polo tanto o enzima presenta gran afinidade polo substrato.

A velocidade dunha reacción enzimática depende tamén da presenza de enzimas alostéricos ou reguladores

Enzimas alostéricos

Algunhas enzimas , presentan estrutura cuaternaria, e están constituídas por varias cadeas polipeptídicas presentando cada unha delas un centro activo e ademais un centro regulador ou tamén chamado alostérico. Estas enzimas reciben o nome de Enzimas alostéricos.

O centro alostérico ao unirse ao substrato ou a un activador volve funcional ao centro activo que até ese momento estaba inactivo ou inibido . Tal situación repercute en todos os centros activos da enzima, coñecendo o fenómeno como **transmisión alostérica**.

As enzimas con centro activo e con centro alostérico reciben o nome de Enzimas alostéricos. O modelo alostérico explica a inibición por produto final feed-back ou

redoxión que O produto final pode ser inhibido