

- Enzymes:

- Classification:

- **Classe 01:** oxydoréductase: catalysent les réactions d'oxydo-réduction (أكسدة / اختزال)
⇒ déshydrogénases, réductases, oxydases.

ex: lactate déshydrogénase: réduction de pyruvate en lactate / oxydation du lactate en pyruvate.

- **Classe 02:** Transférases: réaction du transfert d'atome ou du groupement d'atomes. ⇒ transminases ⇒ transfèrent la fonction amine d'un acide sur un acide α -cétonique.

- **Classe 03:** Hydrolases: réaction de coupure de liaison covalente nécessitant de l'eau. ⇒ Toutes les enzymes digestive

ex: Trypsine → coupure des liaisons peptidiques.

- **Classe 04:** Lyases: réaction lytiques non hydrolytiques et non oxydantes en créant des doubles liaisons. / réaction inverse → addition d'un groupement fonctionnel sur la =.

ex: aldolase ⇒ Transforme le fructose 1,6-biph en 2 triosesphosphate (glycolyse)

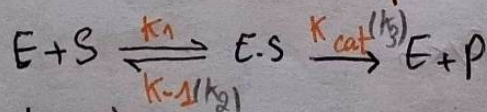
- **Classe 05:** Isomérases: réaction d'isomerie

ex: acétilase ⇒ transforme le citrate en isocitrate.

- **Classe 06:** Ligases: réaction de ligation, condensation ⇒ formation de liaisons covalente nécessitant l'énergie chimique (ATP) ⇒ synthétases.

ex: glutamine synthétase ⇒ amidification de acide glutamique en glutamine.

- **Complexe ES:** subit un réarrangement interne qui va permettre la transformation du substrat en produit (P).



K: constante de vitesse: rapidité du passage d'un état à un autre
K₋₁: " " " : formation du complexe ES.

K_{cat}: constante catalytique

K₋₁: " " " : dissociation du complexe ES (sens inverse)

- la formation du complexe enzymatique est réversible
- dès qu'il y aura libération du produit ⇒ elle est irréversible.

enzymes: protéines douées d'activité catalytique ⇒ la capacité d'accélérer une réaction chimique

- site actif: subdivise en 2 parties:

- site de liaison, fixation et reconnaissance: reconnaissance du substrat en formant avec lui des liaisons non covalente.
- site catalytique: permet la transformation chimique du substrat en produit.

- Cinétique enzymatique: c'est l'étude de la vitesse maximale de la réaction catalysée par une enzyme et ses modifications en réponse aux changements des conditions environnementales.

$$\frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = K_m$$

• K_m : constante de dissociation du complexe ES = constante de Michaelis.

$K_m \nearrow$: dissociation est \nearrow

• K_m est l'affinité de l'enzyme pour le substrat.

$K_m \searrow$: association \nearrow .

$K_m \nearrow \Rightarrow$ affinité de l'enzyme pour le substrat est faible.

$K_m \Rightarrow [S]$ pour laquelle $v_i = \frac{1}{2} V_{max}$.

• V_{max} : vitesse initiale quand l'enzyme est saturée par son substrat.

$$V_{max} = k_2 [ET] \Rightarrow V_{max} = k_{cat} [ET]$$

• $[ET]$: concentration de l'enzyme présente dans le système.

• k_{cat} : nombre de molécules de substrat transformées en produit par unité de temps.

$$[S] \gg K_m : v_i = V_{max}$$

$$[S] \ll K_m : v_i = V_{max} [S] / K_m$$

$$[S] = K_m : v = V_{max} / 2$$

- Unité enzymatique : quantité d'enzyme qui catalyse la transformation du substrat (une certaine quantité) par unité de temps.

- **unité internationale :** // // // une micromole de substrat par minute.

- **Le Katal (Kat) :** // // // une mole de substrat par seconde

$$UI = \mu\text{mol}/\text{min}$$

$$\text{Kat} = \text{mol}/\text{sec}$$

$$\text{- AE spécifique : } \frac{\mu\text{mol}/\text{min}}{\text{mg de protéine}} = \frac{UI}{\text{mg de protéine}}$$

$$\text{- AE moléculaire : } \frac{\mu\text{mol}/\text{min}}{\mu\text{mol de protéine}} = \frac{UI}{\mu\text{mol de protéine}}$$

- une température élevée (42-45) ou plus \Rightarrow protéine dénaturée \Rightarrow diminution de l'activité catalytique

- Influence de la température

$T \uparrow \Rightarrow$ vitesse de réaction \uparrow

- $V_{\text{max}} \Rightarrow$ on est à température optimale.

- Influence du pH :

- pH joue sur l'ionisation des molécules \Rightarrow modification de la conformation de l'enzyme et du substrat \Rightarrow formation du complexe ES pénalisé \Rightarrow diminution de la vitesse.

$V_{\text{max}} \Rightarrow$ pH optimale (généralement proche de 7).

- Inhibiteurs :

- **compétitifs :** comportent une analogie structurale avec le substrat et le site actif et entrent en compétition avec le substrat pour se lier au site actif / se lie de façon irréversible. ne change pas V_{max} mais augmente K_m .

- **non compétitifs :** se lie de façon réversible à un site autre que le site actif / aucune compétition / provoquent une modification de conformation \Rightarrow enzyme inactivé. K_m ne change pas mais V_{max} diminue.

- **incompétitifs :** ne lie pas à l'enzyme libre, mais uniquement au complexe ES pour donner un complexe

ESI inactif. V_{max} est modifié et K_m est modifié !

- l'inhibiteur non compétitifs se lie à l'enzyme en présence ou non du substrat alors que l'inhibiteur incompétitif ne lie pas à l'enzyme libre mais uniquement au complexe ES.

- Cofacteurs:

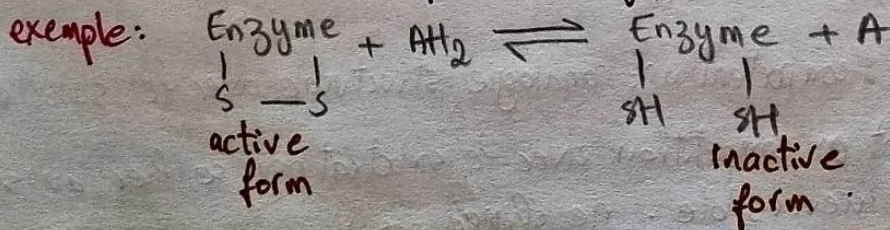
- a- Ion métalliques: participe à la reconnaissance du substrat et à la catalyse + un rôle de structuration en stabilisant la conformation spatiale efficace du S.A.
- p- Groupement prosthétique ou coenzyme vrai: molécule organique de petite taille non protéique, liée au site actif de l'enzyme, leur présence est indispensable à l'expression de l'activité catalytique (coenzyme liés)
- c- coenzyme mobile/co-substrat: capable de se fixer réversiblement au S.A.

- Regulation allostérique:

- enzyme allostérique: a un site catalytique ou le S se lie et un autre site allostérique séparé où le modificateur se lie. (exemple figure 12).
- activation allostérique: liaison de la molécule régulatrice (modificateur positif) renforce l'activité de l'enzyme
- inhibition allostérique: liaison de la molécule régulatrice (modificateur négatif) inhibe l'activité de l'enzyme. (voir p14 et 15)
- les sites catalytique et allostérique n'agissent pas de façon indépendante mais il montrent une coopérativité $\begin{cases} \rightarrow \text{positive} \\ \rightarrow \text{négative (p14)} \end{cases}$

- Regulation par modification covalente d'une enzyme:

\Rightarrow l'ajout d'un groupe à la protéine enzymatique par une liaison covalente ou élimination d'un groupe par clivage d'une liaison covalente (ceci est réversible)



(voir p16 et p17)