

Chapitre I – GENERALITES ET PROPRIETES DES ENZYMES

- I. Définition*
- II. Classification et nomenclature*
- III. Propriétés Caractéristiques*
 - 1. Nature des enzymes*
 - 2. Efficacité catalytique*
 - 3. Spécificité*
- IV. Structure*
 - 1. Notion du site enzymatique*
 - 2. Co-enzymes*

I. DEFINITION

Les enzymes sont des biomolécules qui augmentent la vitesse à laquelle une réaction biochimique parvient à l'équilibre sans en modifier cet équilibre. Ils agissent à très faible concentration et se trouvent inchangés à la fin de la réaction.

II. CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE

Classification et nomenclature selon la Commission des Enzymes (**EC**) (1961 – 1972)

- 6 classes, selon le type de réaction chimique catalysée (Tab. 1)
- Classes divisées en sous classes puis en sous-sous classes.
- *Numération conventionnelle* : un N° de code spécifié est attribué à chaque enzyme : EC.x.y.z.w.
- Un nom systématique : Ce nom précise la nature du donneur, la nature de l'accepteur et le type de réaction catalysée
- Eventuellement *Usuel ou commun recommandé* : appellation consacrée par l'usage

Tab1. Classes des enzymes

N	Nom	Réactions
Classe 1	Oxydoréductases	Réactions d'oxydo-réduction. (déshydrogénases, oxydases, réductases, peroxydase..)
Classe 2	Transférases	Transfert d'un groupe d'une molécule à une autre. (transméthylases, transacétylases, transaminases, phosphokinases, phosphomutases)
Classe 3	Hydrolases	Coupeure hydrolytique des liaisons C-O, C-N, C-C (esterases, lipases, osidases, proteases, peptidases)
Classe 4	Lyases	Catalysent l'enlèvement ou l'addition d'un groupement autrement que par hydrolyse (hydratases, décarboxylases, aldolases)
Classe 5	Isomérases	Changements structuraux dans une molécule par Transfert de groupes à l'intérieur d'une molécule pour former un isomère. (racémérases, épimérases, mutases)
Classe 6	Ligases	Liaison entre deux molécules, couplée à l'hydrolyse d'une liaison Phosphate de l'atp



Nom commun recommandé : **glucokinase**

Nom systématique: **ATP : D-glucose 6 phosphotransférase**

Numéro de code à 4 chiffres : **EC 2.7.1.2**

2: classe des transférases : Réaction Chimique de transfert de groupes

7: Sous Classe ou le groupement transféré contient du phosphore

1: Sous Sous classe ou l'accepteur du groupement transféré a une réactivité alcool

2: Numéro d'ordre Caractéristique de l'enzyme de la glucokinase dans la série définie par les trois premiers nombres, c'est

III. PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES ENZYMES

Les enzymes sont des Biomolécule de nature **protéique** ayant un **énorme pouvoir catalytique** et doué de **haute spécificité**.

1. **Nature** : les enzymes sont des protéines globulaires

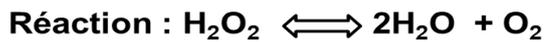
2. **Efficacité catalytique** : les enzymes sont caractérisés par leur Enorme pouvoir catalytique

Facteur d'accroissement de la vitesse F_c de 10^6 à 10^{12} allant jusqu'à 10^{17}

$$F_c = k_{cat} / k_{ncat}$$

k_{cat} : constante de vitesse catalytique (catalyse enzymatique)

k_{ncat} : constante de vitesse de la vitesse en absence de catalyseur



	Vitesse en M/s	Energie d'activation Kj/mol	Fc: Facteur d'augmentation de la vitesse
Sans catalyseur	10^{-7}	75	-
Catalyse chimique (Fe)	56	54	$56 \cdot 10^7$
Catalyse enzymatique (catalase)	$4 \cdot 10^6$	29	$4 \cdot 10^{13}$

3. Spécificité

Les enzymes sont Hautement spécifiques : constante de spécificité K_{cat}/K_m

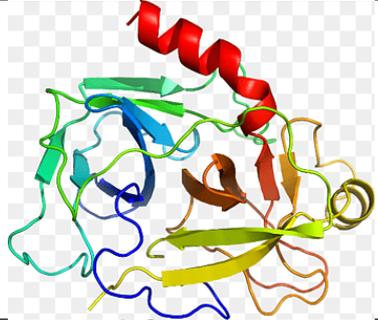
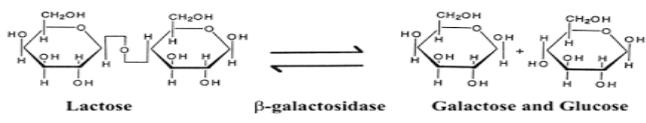
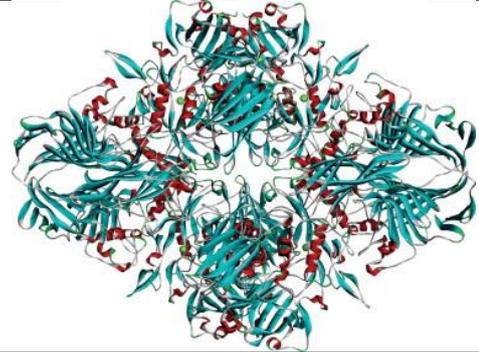
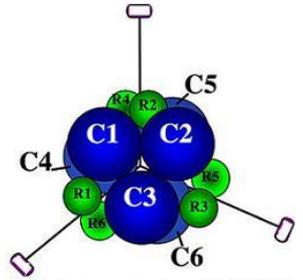
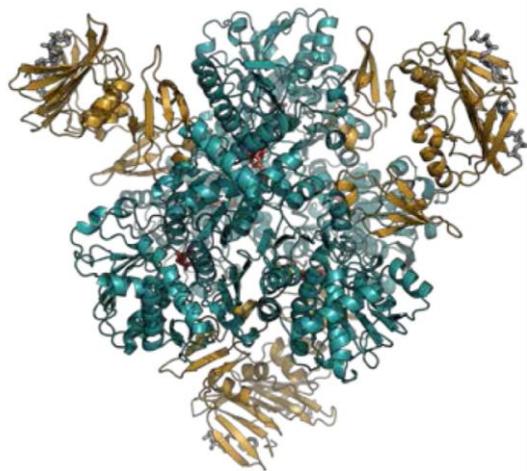
Spécificité de réaction : chaque enzyme ne catalyse qu'un seul type de réaction (ou un groupe de réactions du même type).

Spécificité vis-à-vis du substrat : « reconnaissance » du substrat par l'architecture spatiale du site de l'enzyme

- ❖ *Spécificité large* ou chimio spécificité (Spécificité de liaison : les Enzymes a-spécifiques. **Ex:** broméleine , carboxypeptidases
- ❖ *Spécificité étroite* : Spécificité pour un seul substrat ou limité à un groupe du substrat (Régiosélectivité)
Ex1 : L'uréase n'agit que sur un seul substrat : l'urée.
Ex2 : la β galactosidase transformes les β galactosides
- ❖ *Stéréo spécificité* : Les enzymes distinguent les isomères optiques ou géométriques des substrats.
Ex1. Fumarase

IV. STRUCTURE DES ENZYMES

Les enzymes sont des Protéines globulaires de PM élevé. (MM allant de 10^4 à 10^6), Constitués que d'acides aminés (holoprotéines) ou contenant des groupements minéral ou organiques (hétéroprotéines); les Co-enzymes . Les enzymes peuvent être monomériques (1SU) ou oligomériques (2 à 60 sous unités, le plus souvent de 2 à 8), Peuvent être des homo-oligomères (SU Identiques) ou hétéro-oligomères (SU différentes).

<p>Ribonucléase pancréatique Une endonucléase qui clive l'ARN après les nucléotides à pyrimidine. Elle est formée d'Une seul SU de 124 résidus d'acides aminés pour MM d'environ 13,7 kDa</p>	
<p>La β-galactosidase est un homo-tétramère de 4 SU Identiques (MM 464 000) C'est Une hydrolase qui catalyse l'hydrolyse des β-galactosides en oses simples :</p> <div style="text-align: center;">  <p>Lactose $\xrightarrow{\beta\text{-galactosidase}}$ Galactose and Glucose</p> </div>	
<p>L'Aspartate transcarbamylase : Carbonyl + aspartate \rightarrow carbamylaspartate <i>Hétéro oligomère</i> de PM = 310kDa Kd constitué de 12 SU :</p> <p>6 monomères identiques de 33kD \rightarrow SU catalytiques 6 monomères identiques de 17kD \rightarrow SU régulatrices</p> <div style="text-align: center;">  <p>Aspartate transcarbamylase Ke et al, 1984</p> </div>	

1. Le site enzymatique : site actif

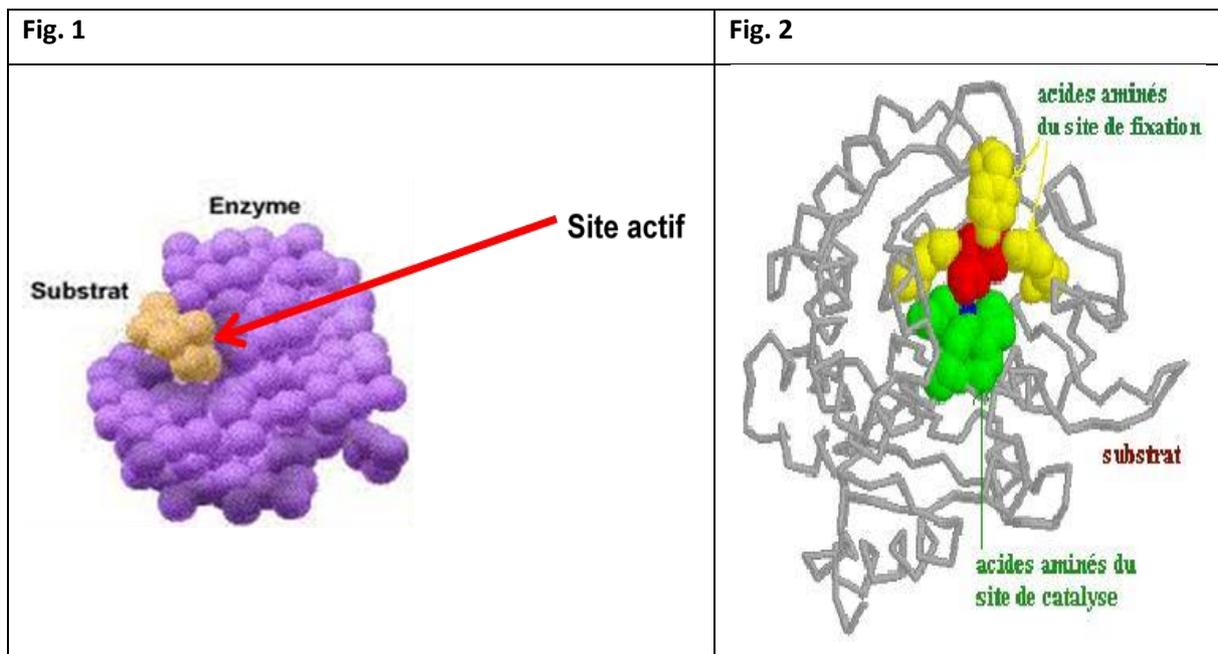
Un site catalytique désigne une région particulière de l'enzyme (fig. 1) à laquelle les molécules du substrat peuvent se lier et où la réaction chimique de transformation a lieu. Il est constitué d'un petit nombre d'acides aminés, une douzaine au plus, qui le plus souvent ne sont pas contigus dans l'enchaînement de la chaîne polypeptidique.

Le site catalytique est un sillon ou une cavité souvent enfoui au sein de la protéine enzymatique de structure spatiale complémentaire en taille, forme et nature chimique du substrat.

Il est caractérisé par une grande diversité : petits, crevasses, hydrophobe, aa Polaires.

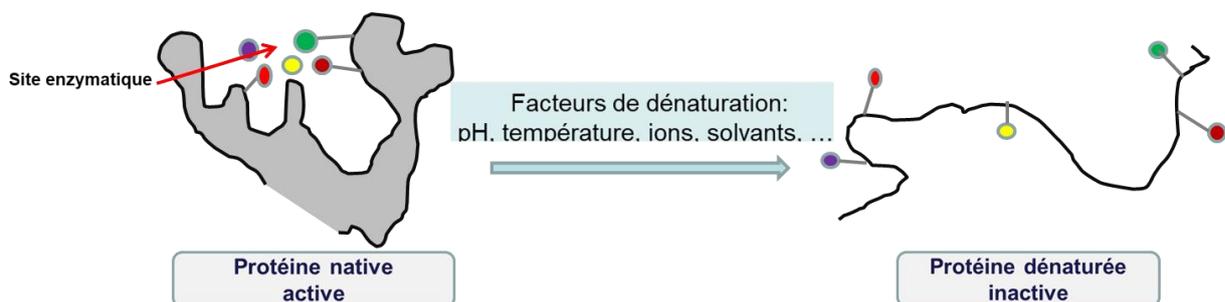
On distingue au sein du site enzymatique (fig. 2)

- Les acides qui assurent la fonction de Reconnaissance et maintient le substrat, le **site de fixation du substrat**
- Les acides aminés qui possèdent des potentialités réactives et assurent la fonction de catalyse, le **site de catalyse** (2 ou 3 seulement). Les acides aminés actifs sont polaires : His, Ser, Cys, Tyr, Lys, Asp,



Notion de dénaturation de l'enzyme

L'activité de l'enzyme dépend de l'intégrité de sa conformation : la perte de la conformation native de la protéine enzymatique provoque la perte. de l'activité catalytique.

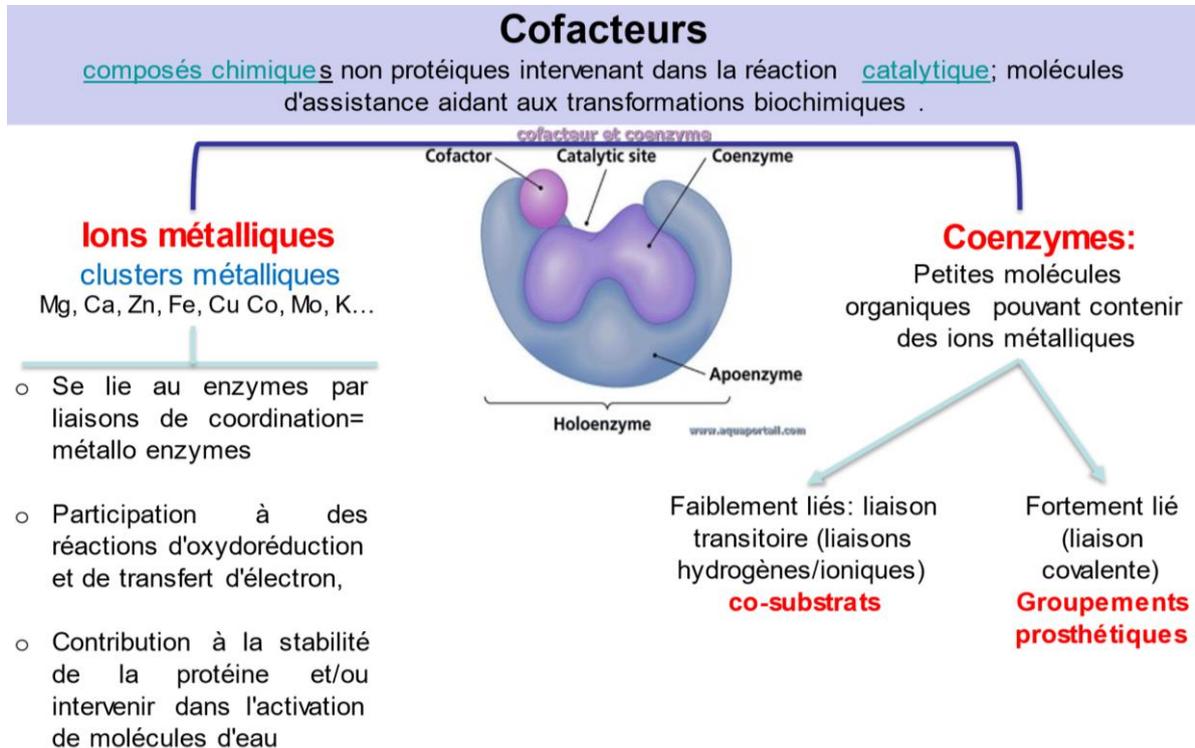


Facteurs de dénaturation :

- ✓ *Variation du pH* : modification de l'état d'ionisation de certains acides aminés → rupture des liaisons hydrogènes.
Attention : Acide fort ou base forte → Rupture des liaisons covalentes → dénaturation irréversible
- ✓ *Élévation de Température* : Energie de vibration ou de rotation → déséquilibre des liaisons faibles

- ✓ *Les agents chimiques chaotiques* : Urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Mercaptoethanol : (rupture des liaisons S-S)
- ✓ *Les détergents* : SDS (dodecyl sulfate de sodium (rupture des interactions hydrophobes)

2. Les co-enzymes



Propriétés des co-enzymes :

Les coenzymes sont des substances non protéiques, thermostables qui dérivent de vitamines. Ils agissent de manière stœchiométrique dans la réaction chimique et participent obligatoirement à la réaction et après une ou plusieurs réactions retrouvent toujours leur état initial.

Les coenzymes ne sont pas responsables de la spécificité de la réaction qui n'est assurée que par l'apoenzyme.

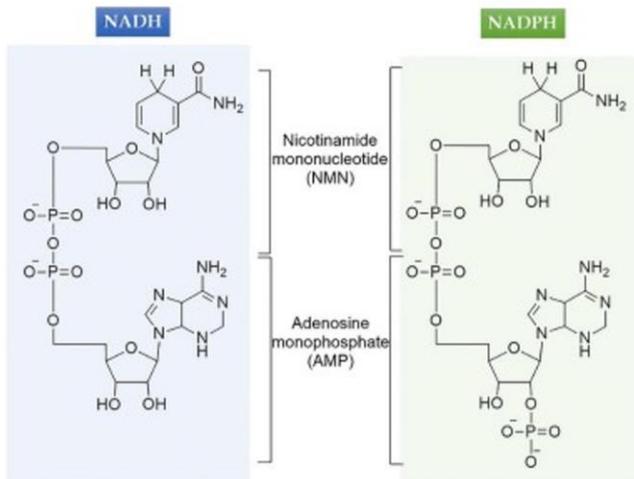
Les coenzymes sont groupés selon leurs Fonctions :

- ✓ Les coenzymes rédox (NAD, FAD, groupements hémiques, etc.),
- ✓ Les coenzymes de transfert de groupement (ATP ;)
- ✓ Les activateurs de substrats (coenzyme A, biotine, thiamine pyrophosphate, pyridoxal-phosphate...).

Cas des nicotinamides dinucléotides : coenzymes d'oxydoréduction

Nicotinamide adénine dinucléotide **NAD⁺/NADH**

Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate. **NADP⁺/NADPH**



Propriétés

Réactions d'oxydoréduction

Stable en milieu tamponné

Absorbance max : 260 nm, 340 nm

Fluorescence (émission à 460 nm)

