

Las enzimas actúan disminuyendo la energía de activación (E_a) de una reacción.

Catalizador:

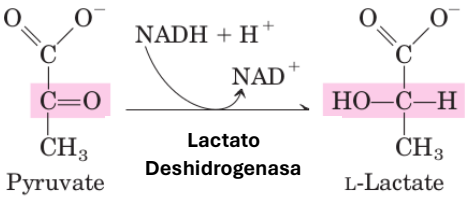
Es un agente capaz de acelerar una reacción química, sin formar parte de los productos finales ni desgastarse en el proceso.

Los catalizadores inorgánicos aceleran reacciones químicas muy diversas, y las enzimas sólo catalizan una reacción química determinada.

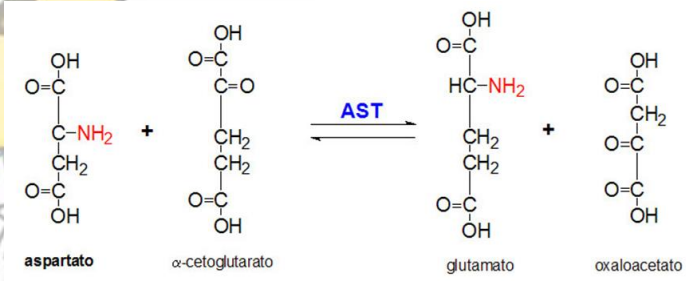
Se asignan agregando el sufijo "asa" al nombre del sustrato sobre el cual actúa.

Existen 6 clases según el tipo de reacción catalizada:

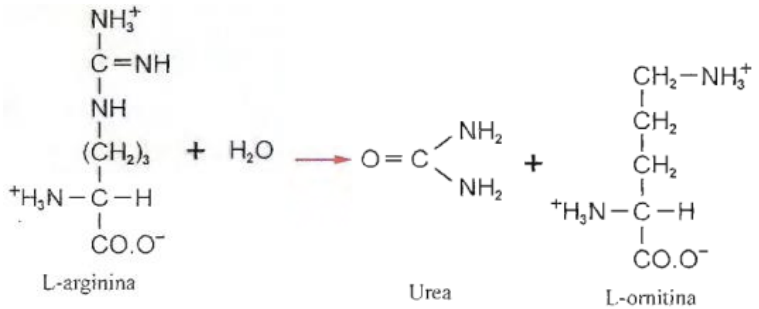
1. **Oxidorreductasas:** Catalizan **reacciones de oxidorreducción**. Están **asociadas a coenzimas**. Cuando el sustrato es donante de hidrógeno, las enzimas son designadas con el nombre del sustrato antepuesto a **deshidrogenasas.** Con menor frecuencia, cuando la reacción se indica en el sentido inverso, al nombre del sustrato se agrega **reductasa.** denominan oxidasas las enzimas que catalizan reacciones en las cuales el aceptor de hidrógeno es el O2 y el de oxigenasas sólo cuando la molécula de O2 es incorporada al sustrato.
   Ejemplo: Lactato Deshidrogenasa, cataliza la oxidación de lactato a piruvato, utiliza NAD como coenzima o también reacción inversa de Piruvato a L-Lactato.



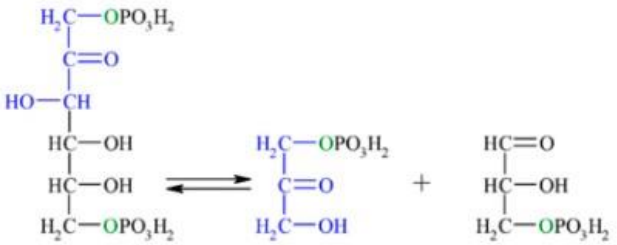
2. **Transferasas:** Catalizan la **transferencia de un grupo de átomos**, como amina, carboxilo, carbonilo, metilo, acilo, glicosilo, fosforilo, desde un sustrato considerado donante, a otro compuesto aceptor.
   Ejemplo: aminotransferasas o transaminasas.
   Aspartato aminotransferasa



3. **Hidrolasas:** **catalizan la ruptura de enlaces C-O, C-N, C-S y O-P por adición de agua**. El nombre recomendado se forma con el nombre del sustrato y el sufijo **asa**. Pertenecen a este grupo acetilcolinesterasa y ribonucleasa, que hidrolizan la unión éster entre acetato y colina de acetilcolina y las uniones entre nucleótidos en ARN respectivamente. Otro ejemplo es la arginasa, que cataliza la hidrólisis de arginina para formar urea:

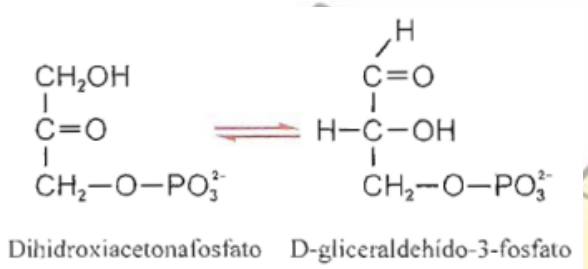


4. **Liasas:** **catalizan las rupturas de iones C-C, C-S, C-N,** (**excluyendo uniones peptídicas**), por proceso distinto a la hidrolisis. Pueden eliminar grupos del sustrato y forman dobles ligaduras, o agregan grupos o enlaces dobles. Ejemplos: descarboxilasas, deshidratasas, aldolasas, cuando eliminan Co2, agua o aldehído, respectivamente



FRUCTOSA -1,6-BISFOSFATO DIHIDROXIACETONA FOSFATO GLICERALDEHIDO-3-FOSFATO

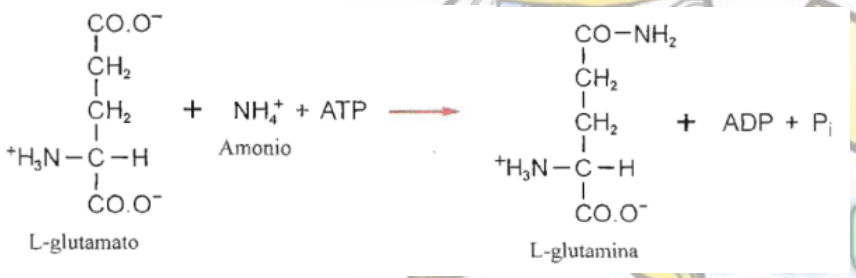
5. **Isomerasas: interconvierten isómeros** de cualquier tipo: ópticos, geométricos o de posición. Algunas reciben nombres triviales como, Ejemplos: epimerasa, racemasa, cic-trans isomerasa, cicloisomerasa, tauromerasa.



Dihidroxiacetonafosfato D-gliceraldehído-3-fosfato

D-gliceraldehído-3- fosfato cetol isomerasa

6. **Ligasas:** Catalizan **la unión de dos moléculas, con la hidrolisis de un enlace de energía de nucleósidos trifosfato**. La designación sintetasa, que suele asignarse a estas enzimas, debe reservarse para las que responden estrictamente a la definición precedente; no confundir con sintasa. Ejemplo: glutamato amoniaco ligasa, también llamada glutamina sintetasa, la energía necesaria para la síntesis es provista por hidrólisis de ATP.



L-glutamato Amonio L-glutamina

Glutamina Sintetasa

COENZIMAS

Moléculas no proteicas, de tamaño relativamente pequeño, de las cuales las enzimas no podrían realizar sus funciones.

- Unidas a enzimas por **uniones covalentes** u otras uniones fuertes.
- Las dos porciones, proteica y no proteica, son indispensables para la actividad de la enzima.
- El sistema completo se llama **HOLOENZIMA,** y la **parte proteica se llama APOENZIMA,** junto con la **COENZIMA.**
- La especificidad de la holoenzima depende de la porción proteína.

METALOENZIMAS:

Presencia de iones metálicos es indispensables para la acción catalítica.

- Los iones metálicos tienen capacidad para **atraer o donar electrones**.
- Algunos contribuyen al mantenimiento de las estructuras terciarias y cuaternarias de la molécula de la enzima.

CATÁLISIS DE ENZIMAS:

Si aumenta la velocidad de reacción, va a disminuir la energía de activación

- Las enzimas hacen que las moléculas alcancen el estado intermediario o de transición-> aumenta la transformación química.
- La enzima aumenta la velocidad de reacción sin modificar el cabio neto de energía, ni la constante de equilibrio.
- Si una enzima **E** cataliza la transformación del sustrato **S** en producto **P**, primero se unen enzima y. sustrato para formar el complejo ES, el cual luego se disocia en enzima y producto.

E	+	S	⇔	ES	>	E	+	S
Enzima		sustrato		complejo Enzima-sustrato		Enzima		Sustrato

SITIO ACTIVO:

Centro activo, sitio catalítico o lugar de sustrato: lugar donde se cumple la función catalítica
La molécula de sustrato la enésima sufre una deformación en los enlaces que han de ser afectados, y adquiere un estado "tenso", por lo cual pasa fácilmente a formar el producto.
El estado de tensión se llama intermediario de transición.

ZIMOGENOS:

Algunas enzimas se activan en Estado de precursores inactivos llamados cimógenos, proenzimas o preenzimas. Se convierten en enzimas activadas por hidrólisis.
Proenzimas: algunos componentes de los jugos digestivos, secretados como zimógenos por las glándulas originarias y activados al llegar a la luz del tracto gastrointestinal.
Otras presentes en el plasma son precursoras de enzimas que intervienen en la coagulación.

DSITRIBUCION INTRACELULAR DE ENZIMAS:

Las enzimas son sintetizadas en el **citosol** y luego son exportadas hacia el lugar en el cual han de cumplir su función.

- Muchas enzimas asociadas al núcleo participan en el mantenimiento y función del aparato genético.
- En mitocondrias hay enzimas vinculadas a reacciones oxidativas proveedoras de energía.
- Los lisosomas contienen hidrolasas cuyo pH optimo es mas acido que el de otras enzimas, su función es la degradación de moléculas al finalizar su vida útil.
- Los ribosomas poseen enzimas comprometidas en las síntesis de proteínas.
- La fracción microsomal, formada por fragmentos del Retículo Endoplasmático, contiene enzimas encargadas de la síntesis de lípidos complejos, del metabolismo e inactivación de sustancias extrañas, etc.
- En el complejo de Golgi hay enzimas relacionadas con la síntesis de oligosacáridos y glicosilación de proteínas y lípidos.
- En el citosol hay enzimas de la glucólisis, de la biosíntesis de ácidos grasos y otros.
- La membrana plasmática contiene numerosas enzimas, muchas comprometidas en mecanismos de transporte, etc.

INHIBIDORES ENZIMATICOS

Existen agentes químicos que inhiben la acción catalítica

INHIBIDORES IRREVERSIBLES:

Producen cambios permanentes en la enzima, con deterioro definitivos de su capacidad catalítica.
Algunos son: venenos organofosforados (insecticidas), produciendo inhibición irreversible de la acetilcolinesterasa, muy importante en el sistema nervioso.

Forman uniones covalentes con la enzima y bloquean irreversiblemente el sitio activo.
Se los conoce como **inhibidores suicidas**.

INHIBIDORES REVERSIBLES:

INHIBIDORES COMPETITIVOS:

La inhibición competitiva se revierte con un aumento del [S].

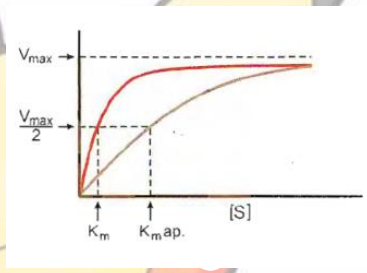
↑Km/=Vmax -> aumenta la Km y la Vmax se mantiene igual

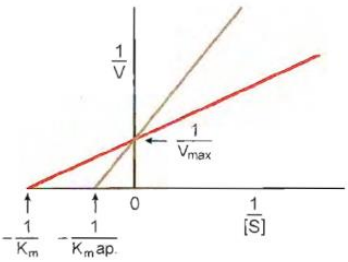
Efecto por diferentes mecanismos:

- **El inhibidor presenta similitud estructural con el sustrato** y ambos compiten por el sitio activo de la enzima.
- **El inhibidor se une al sitio activo de la enzima a pesar de no poseer similitud estructural con el sustrato**.
- Inhibidor y sustrato se unen a sitios diferentes de la enzima, pero la unión de uno de ellos impide la del otro.

Como ambos se excluyen mutuamente, inhibidor y sustrato solo puede unirse con una enzima libre. La enzima fijada al inhibidor es inactiva. Por ello, hay una distribución de la afinidad de la enzima por el sustrato.

$$\begin{array}{ccccccc} E & + & S & \rightleftharpoons & ES & \rightarrow & E + P \\ + & & & & & & \\ I & & & & & & \\ \Updownarrow & & & & & & \\ EI & & & & & & \end{array}$$





INHIBIDORES NO COMPETITIVOS:

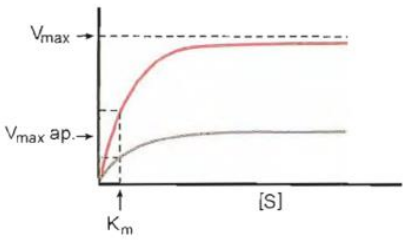
Se unen en el lugar de la molécula diferente del sitio activo.

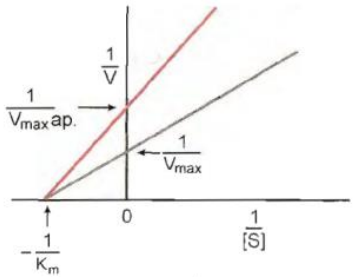
=Km/↓Vmax -> se mantiene constante la Km y disminuye la Vmax

A veces el inhibidor modifica tanto la Vmax como la Km, razón por lo que también se denomina **inhibición mixta.**

- La inhibición no competitiva no se revierte por un aumento de la [S].
- La unión del sustrato con la enzima no esta afectada, el inhibidor se une tanto a la enzima libre como al complejo ES.
- Una vez que el complejo ESI la enzima se inactiva.

$$\begin{array}{ccccccc} E & + & S & \rightleftharpoons & ES & \rightarrow & E + P \\ + & & & & + & & \\ I & & & & I & & \\ \Updownarrow & & & & \Updownarrow & & \\ EI & + & S & \rightleftharpoons & ESI & & \end{array}$$

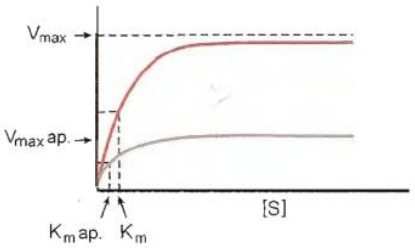


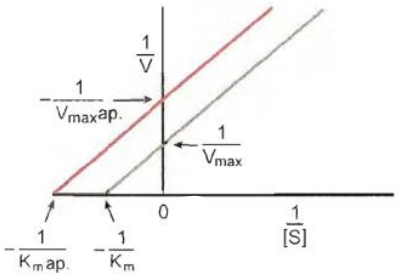


INHIBIDOR ANTICOMPETITIVO:

↑Km/↓Vmax -> aumenta la Km y disinuye la Vmax

- La inhibición anticompetitiva no es revertida por el aumento de la [S].
- El inhibidor se une al complejo ES y forma el complejo ESI. La actividad es disminuida porque el complejo ES unido al inhibidor es inefectivo.





$$\begin{array}{ccccccc} E & + & S & \rightleftharpoons & ES & \rightarrow & E + P \\ & & & & + & & \\ & & & & I & & \\ & & & & \Updownarrow & & \\ & & & & ESI & & \end{array}$$

REACCIÓN QUÍMICA: cambio o fenómeno químico-> es todo proceso termodinámico en el cual, una o más sustancias llamadas reactivos, en el caso específico de las enzimas las vamos a llamar sustratos, se transforma su estructura molecular y reordenando sus enlaces en otras sustancias llamadas productos. En los seres vivos ocurren muchas reacciones, dichas reacciones se denominan "reacciones metabólicas" que son conjunto de cambios químicos que producen continuamente dentro de esta célula y que incluye una gran diversidad de conversiones moleculares.

Las reacciones metabólicas se pueden clasificar en:

CATABOLISMO: secuencia de reacciones de degradación de sustancias complejas

ANABOLISMO: síntesis de moléculas complejas

…" somos reacciones químicas andando"

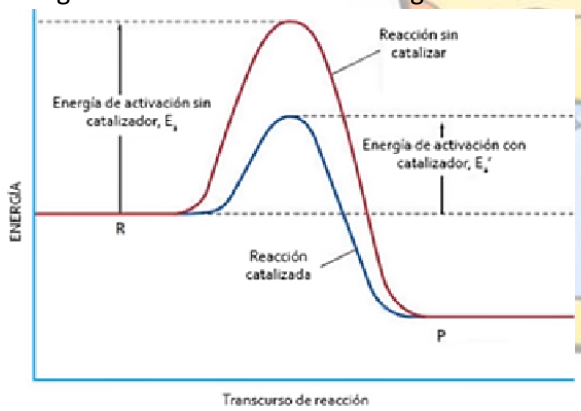
ENZIMAS: catalizadores biológicos o biocatalizadores.

Su función principal es aumentan la velocidad de reacción

Velocidad de reacción: es la cantidad de sustancia que se transforma en una determinada reacción por unidad de tiempo o también se puede decir que, es la cantidad de producto que se forma en una reacción en una determinada unidad de tiempo. Son catalizadores porque estas reacciones no producen cambios o cambian durante el proceso de reacción-> intervienen en la reacción química pero luego salen sin ningún cambio en su estructura molecular

Disminuyen la energía de activación

Energía de activación: es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada



Se observa en el gráfico la evolución de una reacción química sin catalizador en color rojo, en color azul es la reacción con catalizador, baja considerablemente la energía de activación de esta reacción

Las enzimas tienen una estructura proteica

La mayoría de las enzimas son proteínas, excepto la ribozima (molécula de ARN tiene actividad enzimática).

Sustrato: molécula sobre la que actúa la enzima

Sitio o centro activo: región concreta de la enzima donde el sustrato se une para que se produzca la reacción.

CARACTERISTICA: tienen una dimensión con las estructuras moleculares idóneas o tridimensional para acomodar ese sustrato especifico, razón que le da la especificidad por el sustrato a estas enzimas.

Tres instancias: en la primera tienen que estar en el mismo compartimiento enzima y sustrato, el sustrato como es exacto para el sitio activo de la enzima se une al lugar, formando el complejo enzima-sustrato, producen todos los cambios necesarios, los reordenamientos en los enlaces químicos y por último se libera el producto de esa reacción. La enzima no se modifica en la reacción

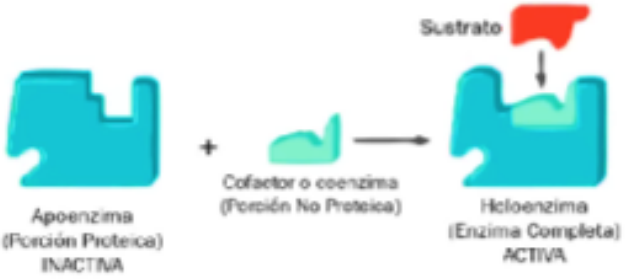


Generalmente se encuentran unidas a cofactores o grupos prostéticos formando un complejo funcional denominado **HOLOENZIMA**

Apoenzima: parte proteica de la enzima

Cofactor o grupo prostético: parte no proteica de la enzima

HOLOENZIMA: apoenzima+ cofactor



ENZIMAS: no se alteran durante la reacción.

Altamente específicas.

Acción optima a temperatura corporal.

Acción Regulada.

NOMENCLATURA:

Nombres Particulares: nombres históricos comunes como ptialina, tripsina, etc

Nombres sistemáticos: agregando el sufijo **ASA** al nombre del sustrato sobre el que actúan o al tipo de reacción catalizada. Ejemplo, Glucosa 6 fosfato isomerasa

Nombres de la IUB (Unión Internacional de Bioquímica): enzyme comission-> comisión de enzima; esquema de clasificación numérica para las enzimas de las reacciones que realizan: (6 clases)

1° número= cual de esas 6 clases pertenece esa enzima
2° número= subclases de cada grupo
3° y 4° número= grupos químicos específicos que intervienen en cada reacción

SEGÚN LA CLASIFICACION INTERNACIONAL DE ENZIMAS:

1. Oxidorreductasas: catalizar reacciones de oxidorreducción, transferencia de electrones.
2. Transferasas: transfieren grupos de una molécula a otra siempre que no sea agua (no H2O).
3. Hidrolasas: realizan la hidrolisis, cortar por adición de una molécula de agua.
4. Liasas: adición de grupos a dobles en laces o formación doble enlaces por eliminación de grupos de una molécula.
5. Isomerasas: transfieren grupos dentro de la misma molécula para dar isómeros.
6. Ligasas: formación de enlaces C-C, C-S, C-O y C-N por reacciones de condensación acopladas al ATP (necesitan de Energía para ejercer su acción).

Por ejemplo, la enzima tripéptido aminopeptidasa tiene el código EC 3.4.11.4. construido así:

3 por hidrolasa (enzima que usa agua para catalizar reacciones)

3.4 por hidrolasas. Que actúan sobre los enlaces peptídicos

3.4.11 por aquellas que actúan sobre el terminal de aminoácido de un polipéptido

3.4.11.4 por aquellas que actúan sobre la terminal amino final de un polipéptido