

Tema 11: BIOCATALIZADORES

Os biocatalizadores son moléculas que aumentan a velocidade das reaccións bioquímicas e exercen o control do metabolismo, determinando que reaccións se deben producir e en que momento.

□ Enzimas

Son moléculas de acción específica que diminúen a enerxía de activación dos reactivos e aceleran as reaccións. A eficacia das enzimas é moito máis elevada que a dos catalizadores non biolóxicos, e son capaces de regular a súa actividade en función das necesidades.

Son proteínas globulares. Poden exercer a súa acción dentro da célula ou que se sintetizan ou na zona onde se segregan.

* PROPIEDADES:

Exercen a súa acción a temperatura ambiente e non se alteran (poden actuar repetidamente).

Non desprazan a constante de equilibrio para obter máis produto, senón que obtéñen a mesma cantidade pero máis rápido.

* NATUREZA:

Poden ser só proteicas ou poden ser holoenzimas, compostas por:

- Apoenzima: parte proteica que dá estrutura espacial.
- Cofactor: responsable da acción catalítica:
 - Oligoelementos
 - Grupo prostético (permanente)
 - Coeenzima: non son específicas e poden alterarse:
 - Vit. B: forman coenzimas (NAD, NADP, FMN, FAD)

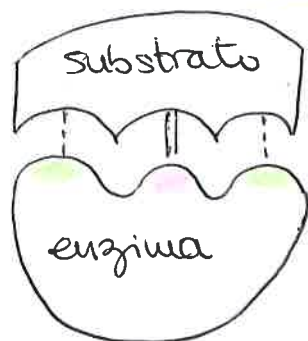
- e formam parte de enzimas transferases.
- Nucleótidos: ATP, CTP, UTP (cedem g. fosfato).
- Coenzimas de enzimas desidroxenases: NAD, NADP, FMN, FAD.
- Coenzima A (transfere grupos acilo R-COO).

* CENTRO ACTIVO DUNHA ENZIMA:

É unha zona cunha forma específica e na que se acopla o substrato.

aa. de fixación \Rightarrow centro de fixación
 aa. catalíticos \Rightarrow centro catalítico } centro activo

○ resto dos aminoácidos son estruturais.



- aa. catalítico
- aa. de fixación
- = eulace forte
- eulace feble

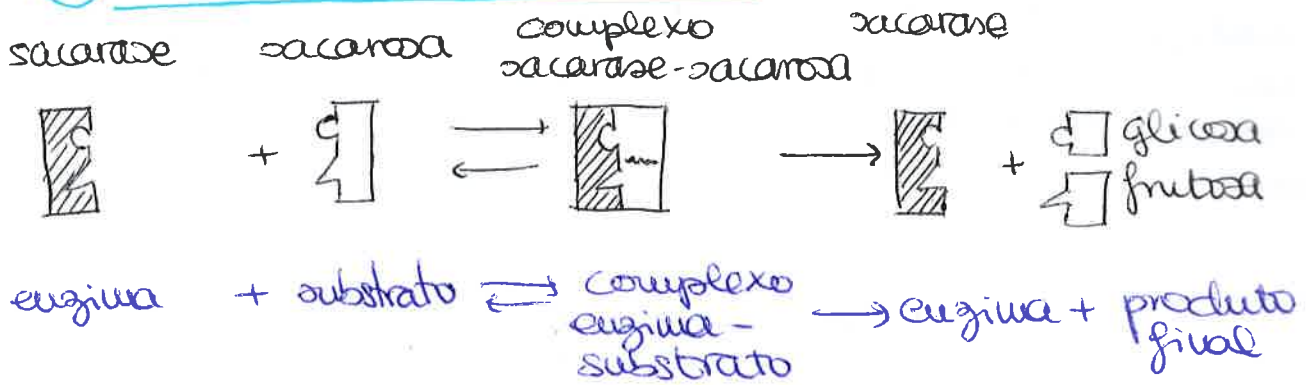
○ O substrato ten que ter un grupo funcional que lle permita fixarse ao centro activo, e algún eulace químico susceptible de ser alterado pola enzima. Interpretacións:

- Similar da chave e a pechadura (Fischer).
- Modelo do axuste inducido / a uau e a luva (Koshland).

A especificidade da enzima pode ser:

- Absoluta: a enzima reconece só un tipo de substrato.
- De grupo: a enzima distingue o substrato polo eulace.
- De reacción: a activación non depende da molécula, senón do tipo de eulace.

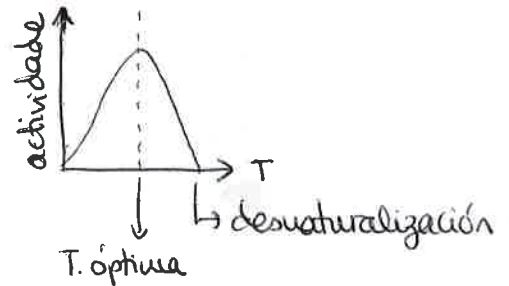
* MECANISMO DE ACCIÓN:



* FACTORES QUE INFLUEN NA ACTIVIDADE ENZIMÁTICA:

• Temperatura:

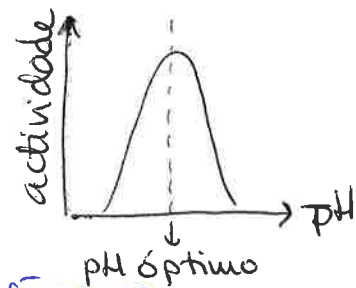
Se se subministra calor, aumenta a mobilidade das moléculas e o número de interações. Favorece a actividade enzimática.



A temperatura óptima é aquela na que a enzima desenvolve a sua máxima actividade; e esta diminui até que a enzima se desnaturaliza.

• pH:

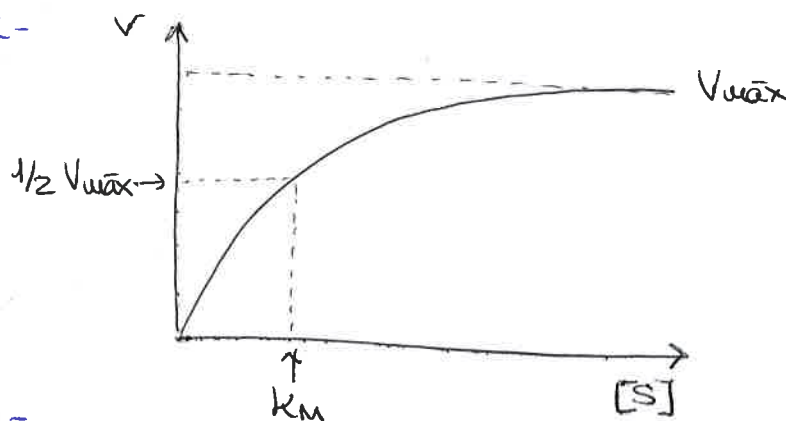
Ainda que existe um pH óptimo para cada enzima, no que esta alcanza a sua máxima actividade, também hai um pH mínimo e um pH máximo no que a enzima pode actuar.



Fora dese intervalo, desnaturalízase.

• Concentração do substrato:

O aumento na velocidade de reação, com $[E]$ constante, é proporcional ao incremento na $[S]$. Quanto maior é o número de moléculas de S , maior será a probabilidade de encontro entre S e E , e mais moléculas de produto aparecerão.



Ainda que a $[S]$ siga a aumentar, chega um momento no que a velocidade não varia; alcança-se a velocidade máxima e produz-se uma saturação das moléculas da enzima.

Equação de Michaelis-Menten:

$$V = V_{\text{max}} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]}, \text{ sendo } K_m \text{ a constante de}$$

Michaelis-Menten, que é a concentração do substrato para a qual a velocidade da reação corresponde à metade da velocidade máxima:

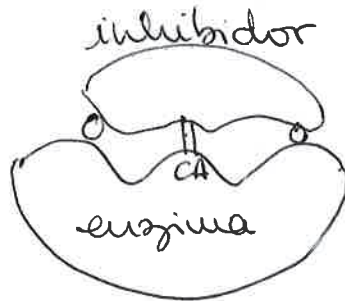
$$K_m = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$$

K_m depende da afinidade entre a enzima e o substrato. Uma constante pequena indica uma maior afinidade.

• Inibição enzimática:

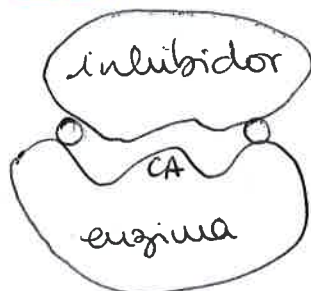
Os inibidores enzimáticos diminuem ou anulam a actividade dumha enzima.

- Inibição irreversível: o inibidor une-se mediante um enlace covalente ao centro activo, alterando e inutilizando a enzima.



- Inibição reversível: non se inutiliza o centro activo pero se impide o seu funcionamento temporalmente.

Competitiva



O inibidor compete co substrato para unirse ao centro activo.

Non competitiva



O inibidor non permite a fixación do substrato.

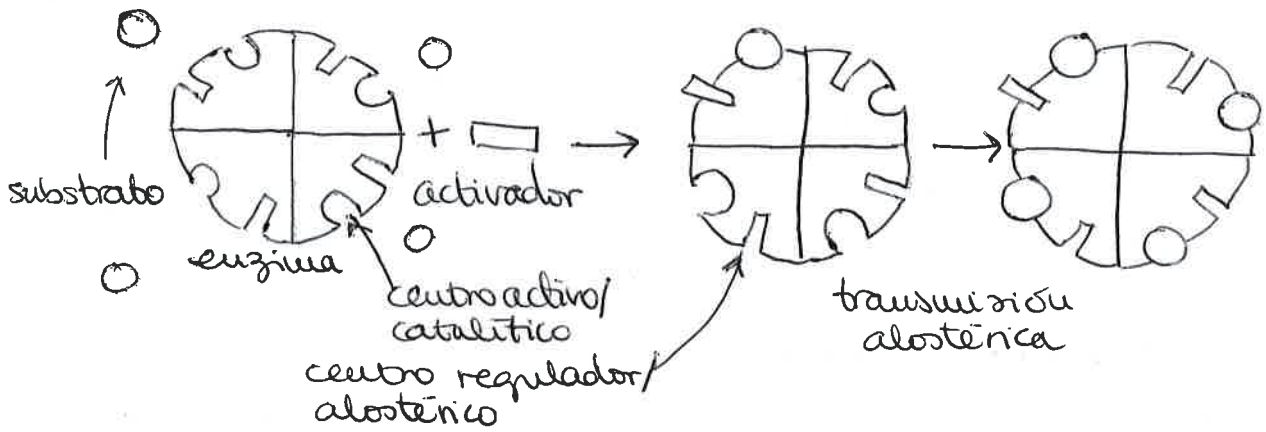


O inibidor non permite a liberación dos produtos.

* ENZIMAS ALOSTÉRICAS:

Compostas por varias subunidades (protómeros), cada un con 2 centros: un regulador ou alostérico e outro catalítico ou activo. Cando se

que un activador ao centro alostérico, faise funcional o centro catalítico.



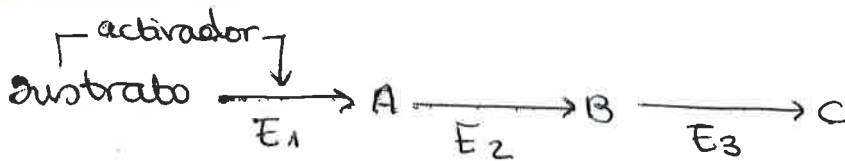
ESTADO INHIBIDO (T)

ESTADO CATALÍTICO (R)

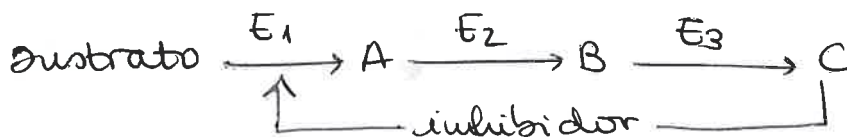
A gráfica que relaciona a velocidade de reacción e a concentración de substrato no caso dunha enzima alostérica é de forma sigmoidea.

Poden actuar como reguladores de procesos enzimáticos de varias enzimas de 2 maneiras:

- Indución enzimática: a enzima está inicialmente inactiva:



- Inhibición feed-back: enzima inicialmente activa; o produto C desactiva o sistema inhibindo a enzima E_1 .



* REGULACIÓN DA ACTIVIDADE ENZIMÁTICA:

- Regulación polo produto final, feed-back ou retroinhibición (ver "enzimas alostéricas").
- Modificacións covalentes reversibles: a actividade de algunhas enzimas é modificada pola unión covalente de certas moléculas.
- Actividade proteolítica: algunhas enzimas sintetízanse en forma de precursor inactivo (zimóxeno ou proenzima), que se activa no lugar fisiolóxico apropiado.
- Regulación xenética: as enzimas que sintetiza unha célula dependen dos xenes desta.

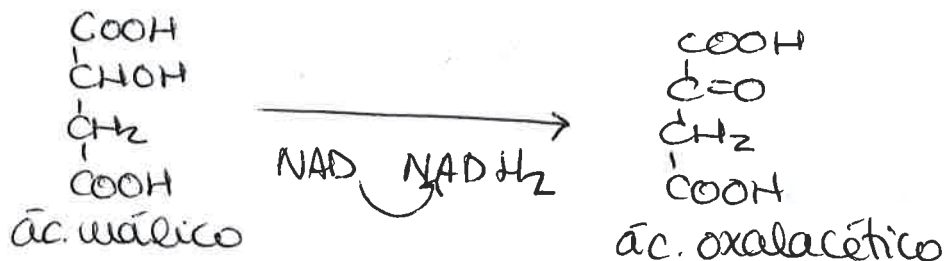
* NOMENCLATURA DAS ENZIMAS:

- 1) Termo baseado no substrato e tipo de reacción catalizada, con terminación -ase: aspartato transaminase.
- 2) Hidrolases: nome do substrato rematado en -ase: sacarase.
- 3) Enzimas dixestivas: denominación antiga: pepsina, ptialina, tripsina.
- 4) Se hai coenzima, inclúese entre o nome do substrato e o tipo de reacción rematado en -ase: malonato coA transferase.

* CLASIFICACIÓN DE ENZIMAS:

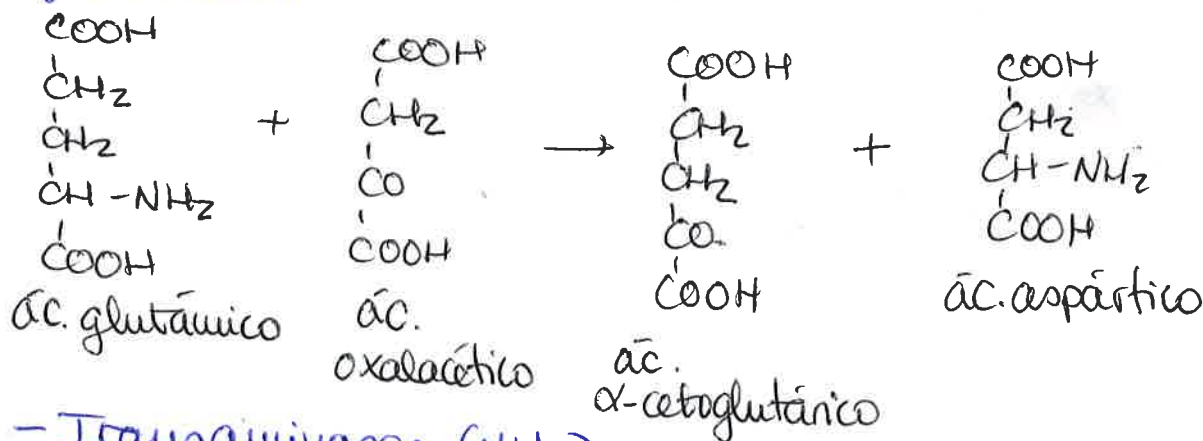
- Oxidoreductases: catalizan reacciones redox. especial importancia en la cadena respiratoria.

- Deshidrogenasas:



- Oxidases

- Transferases: catalizan la transferencia de grupos funcionales.

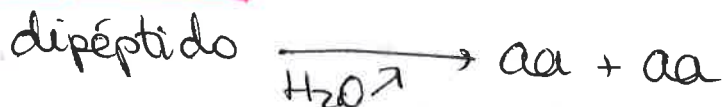


- Transaminasas (NH_2)

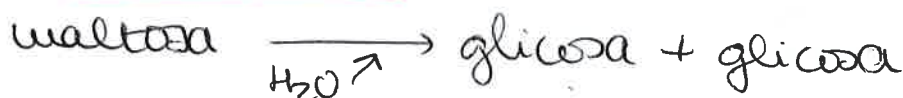
- Transcarboxilasas (COOH).

- Hidrolasas: catalizan reacciones de hidrólisis.

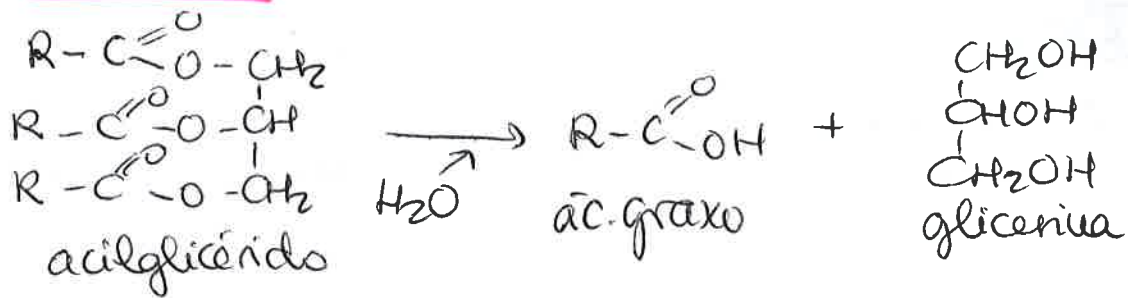
- Peptidasa:



- Carbohidrasa:

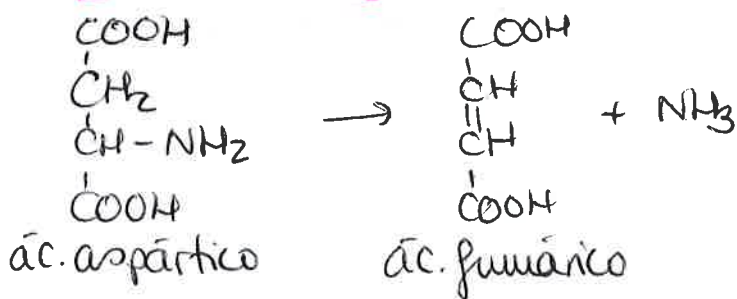


- Esterases:

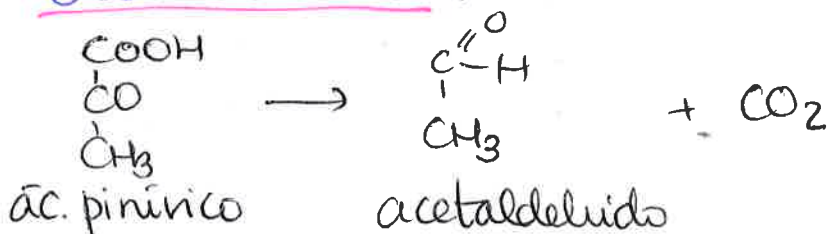


• Liases: catalizan a rotura de enlaces seu inter-reacción de auga.

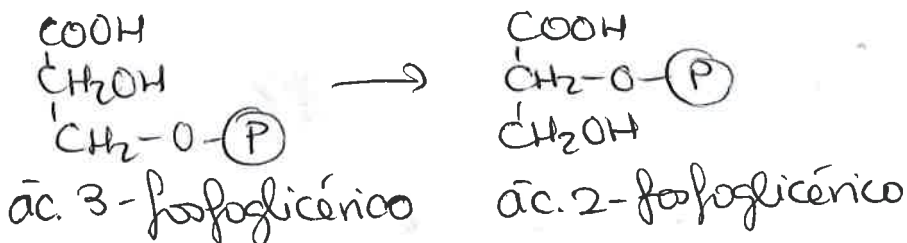
- Desaminase:



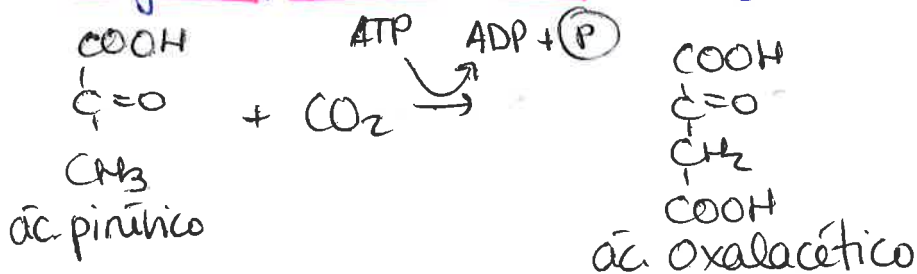
- Decarboxilase:



• Isomerases: catalizan reaccións de transformacións deun isómero noutro.



• Ligases/sintetases: catalizan a unión de moléculas.



□ Vitaminas

São moléculas orgânicas necessárias em quantidades muito pequenas. Os animais são incapazes de sintetizá-las e tomam-na através dos alimentos ou em forma de provitaminas.

A avitaminose é a falta total de alguma vitamina, a lipovitaminose é a presença insuficiente e a hipervitaminose é o excesso de certas vitaminas. O excesso das A, D e K é prejudicial, xa que se acumulam nos tecidos gordos e são tóxicos em grandes quantidades.

* CLASIFICACIÓN DAS VITAMINAS:

- Hidrossolúveis: vitamina C.
- Lipossolúveis: vitaminas A, D, E e K.

□ Hormonas

São mensageiros químicos segregados por glândulas endócrinas e transportados pelo sangue. Exercem a sua actividade nas células com receptores apropriados (células brancas ou células diana).

São responsáveis de funções contínuas de regulação de processos nos animais, como o crescimento, o desenvolvimento, o metabolismo e a composição do meio interno.

* CLASIFICACIÓN DAS HORMONAS:

- Proteicas: proteínas, péptidos e derivados de aminoácidos. A hormona não penetra na célula e une-se ao receptor hormonal específico da membrana, formando o complexo H_pR. Este activa a adenilciclase, uma enzima que cataliza o passo de ATP a AMP_c, o qual activa várias quinases de forma encadeada (proteíquinases), separando as subunidades que as formam e deixando livre a enzimaticamente activa, que produce o efecto fisiológico.

• Esteroides.

Atravessa a membrana e únese ao receptor citoplasmático, formando o complexo $H\epsilon R$, que pasa ao núcleo celular. Alí, cesa a inhibición á que estaban sometidos algúns xenes, permitindo que se xen transcritos. Tradúcese o ARNm e ten lugar a síntese proteica das enzimas que realizarán o efecto fisiolóxico.

▣ preguntas importantes:

- 1- Biocatalizadores: concepto e tipos.
- 2- Enzimas: concepto, propiedades e natureza.
- 3- Holoenzimas: concepto, concepto de apoenzima e tipos de cofactores.
- 4- Coenzimas: tipos e reaccións nas que interveñen.
- 5- Centro activo: concepto, partes.
- 6- Explicar a especificidade das enzimas.
- 7- Explicar o mecanismo de acción enzimática.
- 8- Factores que interveñen na actividade enzimática.
- 9- Diferenciar inhibición reversible e irreversible.
- 10- Enzimas alostéricas: concepto, estrutura e mecanismo de acción nos sistemas multienzimáticos.
- 11- Regulación da acción enzimática.
- 12- Nomenclatura e clasificación de enzimas.
- 13- Vitaminas: características, clasificación e conceptos de hipovitaminose, hipovitaminose e avitaminose. Importancia do complexo B.
- 14- Hormonas: características e diferenciar mecanismos de hormonas peptídicas e esteroides.

20-2-11

M

PROTEICAS

segundo a natureza → HOLOENZIMAS = APOENZIMA + COFACTOR

oligopéptido Coenzima G. protético
Vit. B Nucleótidos
Coenzima A

ENZIMAS

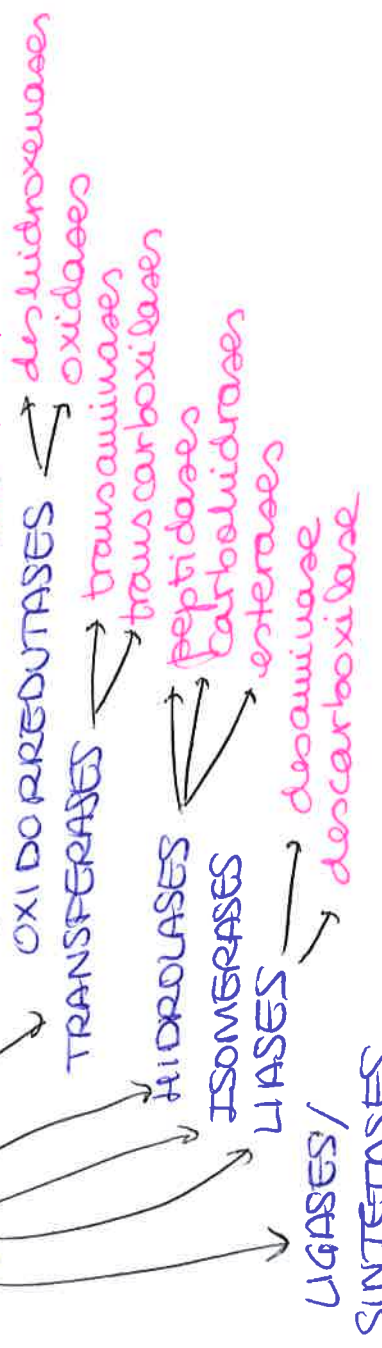
segundo a reação que catalizam

Biocatalizadores

VITAMINAS

HORMONAS

proteicas
esteróides



HIDROSOLUBLES → vit. C

LIPOSOUBLES → vit. A
vit. D
vit. E
vit. K