

Effet enzyme ; Mécanisme

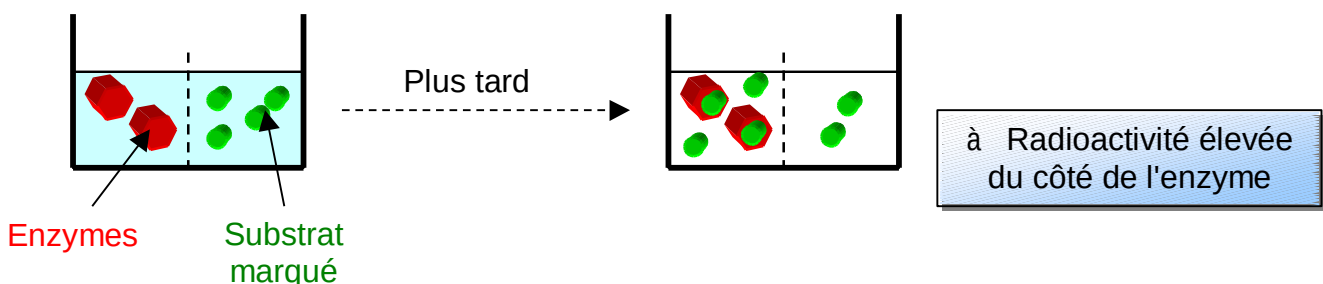
I Complexe enzyme/substrat

A. Suggestion de son existence

- à Reconnaissance spécifique avec un substrat
- à Saturation de l'enzyme lorsque le substrat est en excès

B. Mise en évidence du complexe

Expérience de la dialyse :



Cette différence est due au fait que du côté gauche, on mesure la radioactivité du substrat libre et du substrat lié à l'enzyme, alors qu'à gauche on ne mesure que celle du substrat libre.

C. Les liaisons faibles

La formation d'une liaison libère de l'énergie, la molécule finale est alors plus stable. Les liaisons faibles sont moins énergétiques que les liaisons covalentes.

Plusieurs types de liaisons faibles existent :

- q Liaison ionique : entre les acides aminés portant des chaînes latérales ionisables et de charges opposées
- q Liaison de Van der Waals : tous les acides aminés peuvent être concernés. C'est une forme d'équilibre de positionnement des atomes entre attraction et répulsion, l'un étant électrophile et l'autre nucléophile
- q Liaison hydrogène : liaison fondamentale en biologie ; avec des acides aminés non ionisables, faisant intervenir H
- q Liaison hydrophobe (= ne peut pas former de liaison hydrogène) : les acides aminés non-polaires se regroupent en présence d'eau

D. Conséquences pour le complexe

Les liaisons entre l'enzyme et le substrat sont des liaisons faibles. Ces liaisons sont facilement constructibles et destructibles ; l'enzyme se lie donc facilement (avec peu d'apport d'énergie) avec le substrat.

Ces liaisons sont aussi rapides à se créer. La vitesse de formation et de dissociation du complexe enzyme/substrat est alors très élevée (de l'ordre de 10^6 molécules/s), mais elles ont quand même assez d'énergie pour assurer une liaison stable entre les deux.

La structure est aussi très flexible. Cette flexibilité est importante pour certaines réactions telles que celles où un atome doit se déplacer dans le site actif.

II Énergie de la réaction

A. Énergie libre

C'est le potentiel énergétique ΔG , c'est-à-dire la capacité à faire une réaction. Pour décrire l'énergie d'une réaction, on utilise ΔG^0 qui est la **variation d'énergie libre dans les conditions standard**. Lorsque :

- $\Delta G^0 < 0$, la réaction est **exergonique** ; elle est favorable et dégage de l'énergie
- $\Delta G^0 > 0$, la réaction est **endergonique** ; elle n'est pas favorable et a besoin d'énergie pour s'effectuer
- $\Delta G^0 \approx 0$, la réaction peut s'effectuer **dans les deux sens**.

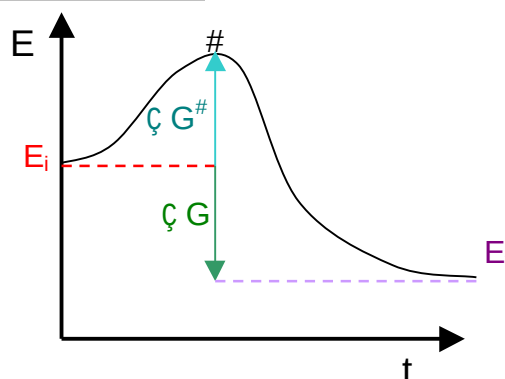
B. Énergie libre et constante d'équilibre

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad \text{et} \quad K = \frac{[\text{produits}]}{[\text{réactifs}]}$$

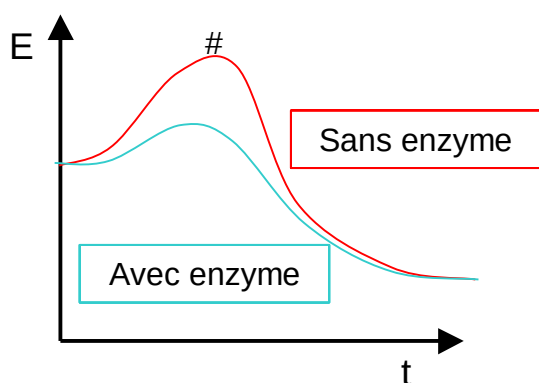
C. État de transition, énergie libre d'activation

Pour passer de l'état initial à l'état final, la molécule passe par un état de transition d'énergie plus élevée $\Delta G^\ddagger$. De cette valeur dépend la vitesse de la réaction.

Les états de transition sont des stades très brefs de la molécule et sont très difficiles à isoler.



D. Rôle des enzymes



L'enzyme abaisse $\Delta G^\ddagger$, et augmente de ce fait la vitesse de réaction. L'enzyme ne modifie par contre ni ΔG , ni K .

L'enzyme est un catalyseur très efficace, et peut multiplier la vitesse de réaction par un facteur 10^7 à 10^{17} .

L'état de transition correspond alors au changement de forme de l'enzyme pour accueillir le substrat. Sa stabilisation dépend évidemment des groupements mis en jeu, mais aussi de l'*effet de voisinage* ; c'est le fait que des molécules de substrat s'accumulent dans le site actif de la protéine (influençant K).