

Ένζυμα Εισαγωγή

- 1. Χαρακτηριστικά ενζύμων**
- 2. Ταξινόμηση ενζύμων**
- 3. Συμπαράγοντες**

Μάκης Ζωιδάκης
Επίκουρος Καθηγητής Βιοχημείας
izoidakis@biol.uoa.gr

Χαρακτηριστικά ενζύμων

Βιολογικοί καταλύτες με εκπληκτική:

- i. Καταλυτική ισχύ**
- ii. Εξειδίκευση**
- iii. Δυνατότητα ρύθμισης της δράσης τους**

**Η συντριπτική πλειοψηφία ενζύμων είναι πρωτεΐνες
αλλά υπάρχουν και μόρια RNA με καταλυτική δράση
(ριβοένζυμα)**

Καταλυτική Ισχύς Ενζύμων

Τα ένζυμα επιταχύνουν εντυπωσιακά βιοχημικές αντιδράσεις που είναι εφικτές από θερμοδυναμικής άποψης ($\Delta G < 0$)

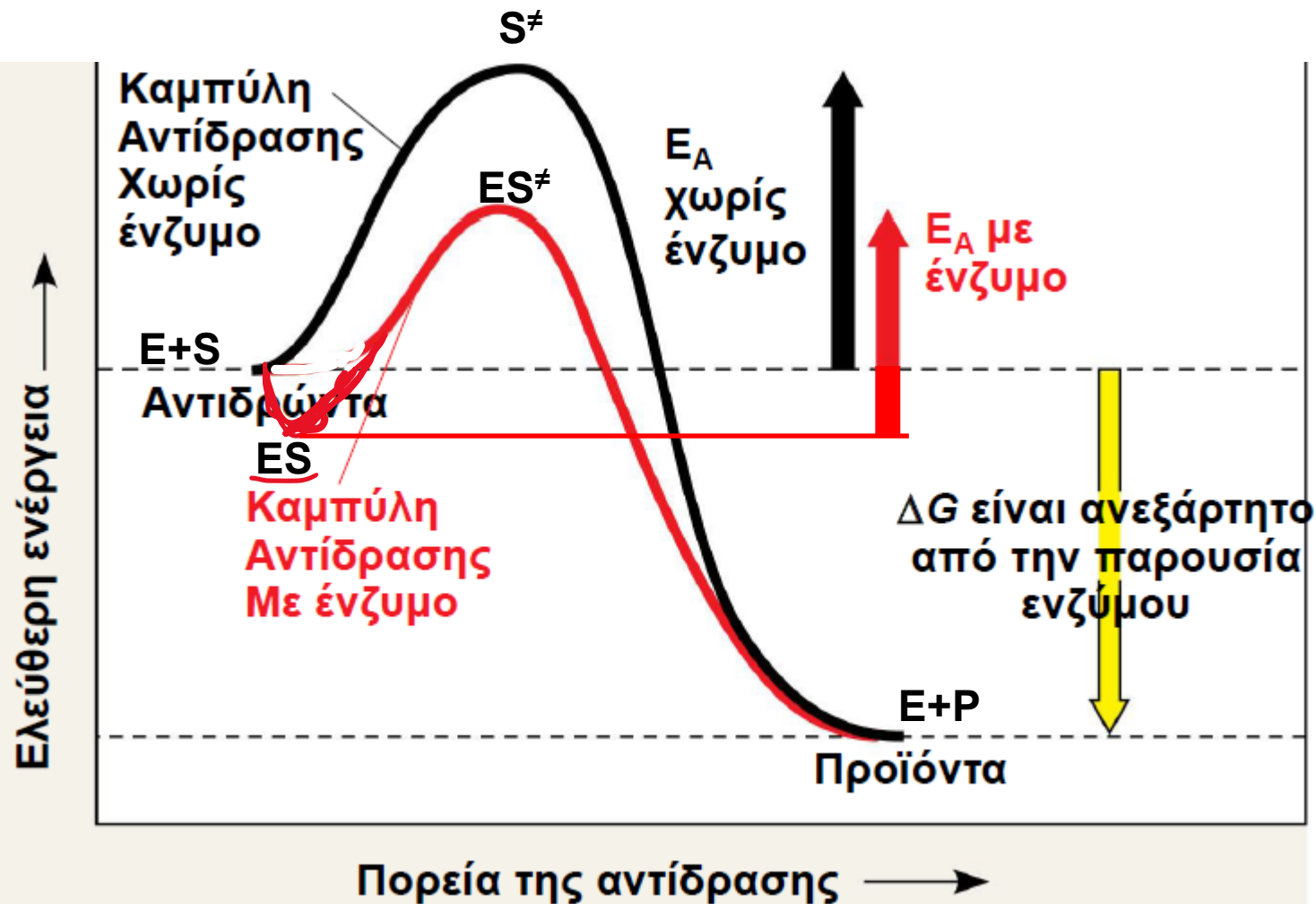
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 Αύξηση ταχύτητας από επιλεγμένα ένζυμα.

Ένζυμο	Μη ενζυμική ημιζωή	Μη καταλυόμενη ταχύτητα (k_{un} , s^{-1})	Καταλυόμενη ταχύτητα (k_{cat} , s^{-1})	Αύξηση ταχύτητας (k_{cat}/k_{un})
Αποκαρβοξυλάση της OMP	78.000.000 χρόνια	$2,8 \times 10^{-16}$	39	$1,4 \times 10^{17}$
Σταφυλοκοκκική νουκλεάση	130.000 χρόνια	$1,7 \times 10^{-13}$	95	$5,6 \times 10^{14}$
Νουκλεοζιτάση της AMP	69.000 χρόνια	$1,0 \times 10^{-11}$	60	$6,0 \times 10^{12}$
<u>Καρβοξυπεπτιδάση A</u>	<u>7,3</u> χρόνια	$3,0 \times 10^{-9}$	<u>578</u>	$1,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των κετοστεροειδών	7 εβδομάδες	$1,7 \times 10^{-7}$	66.000	$3,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	1,9 ημέρες	$4,3 \times 10^{-6}$	4.300	$1,0 \times 10^9$
Μουτάση του χορισμικού	7,4 ώρες	$2,6 \times 10^{-5}$	50	$1,9 \times 10^6$
<u>Ανθρακική ανυδράση</u>	<u>5</u> δευτερόλεπτα	$1,3 \times 10^{-1}$	<u>1×10^6</u>	$7,7 \times 10^6$

Συντομογραφίες: OMP, μονοφωσφορική οροτιδίνη· AMP, μονοφωσφορική αδενοσίνη.

Πηγή: Κατά A. Radzicka and R. Wofenden. *Science* 267 (1995):90-93.

Η καταλυτική ισχύς των ενζύμων βασίζεται στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_A) η οποία επιτυγχάνεται μέσω της σταθεροποίησης της κατάστασης μεταπτώσεως $ES^\ddagger$



E_A χωρίς ένζυμο >>>>>> E_A με ένζυμο

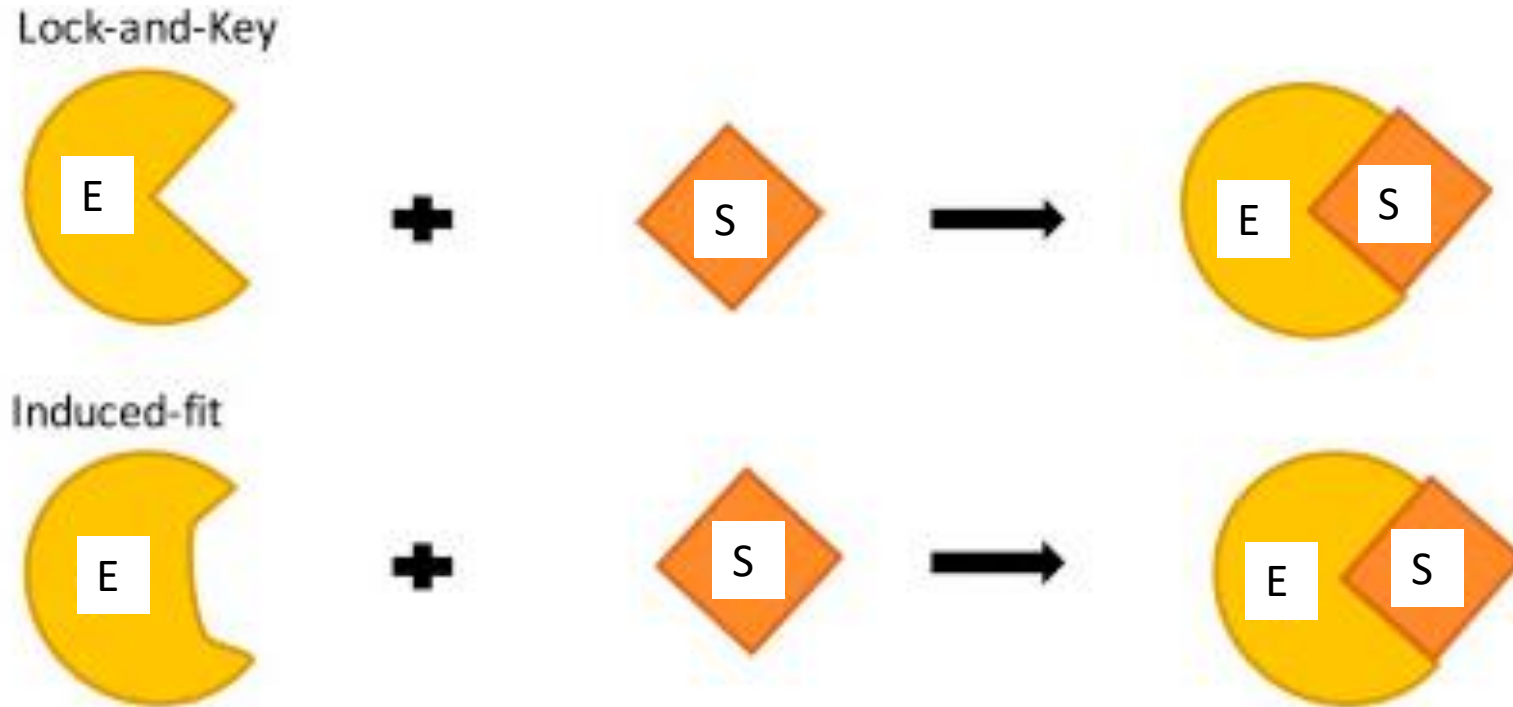


Εξειδίκευση

Τα ένζυμα έχουν την δυνατότητα να διακρίνουν στερεοϊσομερή
Το υπόστρωμα που αναγνωρίζεται με μεγάλη ειδικότητα από κάθε ένζυμο
είναι συνήθως μοναδικό και προσδένεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου

Δύο θεωρίες εξηγούν την ειδικότητα της πρόσδεσης των υποστρωμάτων στο ένζυμο

1. Κλειδαριά-κλειδί
2. Επαγόμενη εφαρμογή



ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ

1. Οξειδοαναγωγάσες

(αφυδρογονάσες, οξειδάσες, υπεροξειδάσες, αναγωγάσες)

2. Τρανσφεράσες

(αμινοτρανσφεράσες, φωσφοτρανσφεράσες)

3. Υδρολάσες

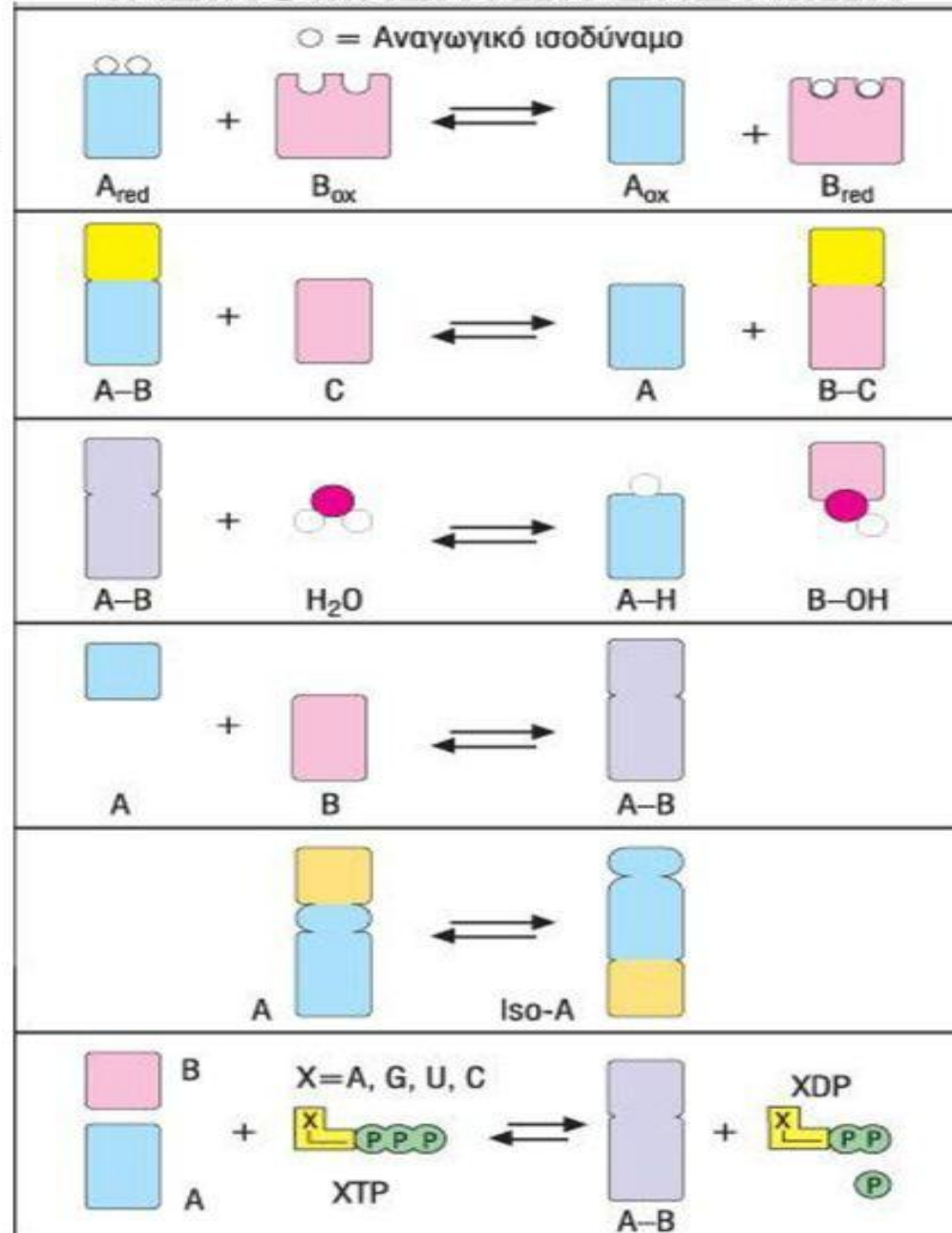
(εστεράσες, πεπτιδάσες, γλυκοσιδάσες)

4. Λυάσες

5. Ισομεράσες

(επιμεράσες, cis-trans ισομεράσες)

6. Λιγάσες



Καταλύουν αντιδράσεις **οξείδωσης-αναγωγής**

Καταλύουν τη **μεταφορά ομάδων που περιέχουν C, N, P**

Καταλύουν τη **σχάση δεσμών με προσθήκη νερού**

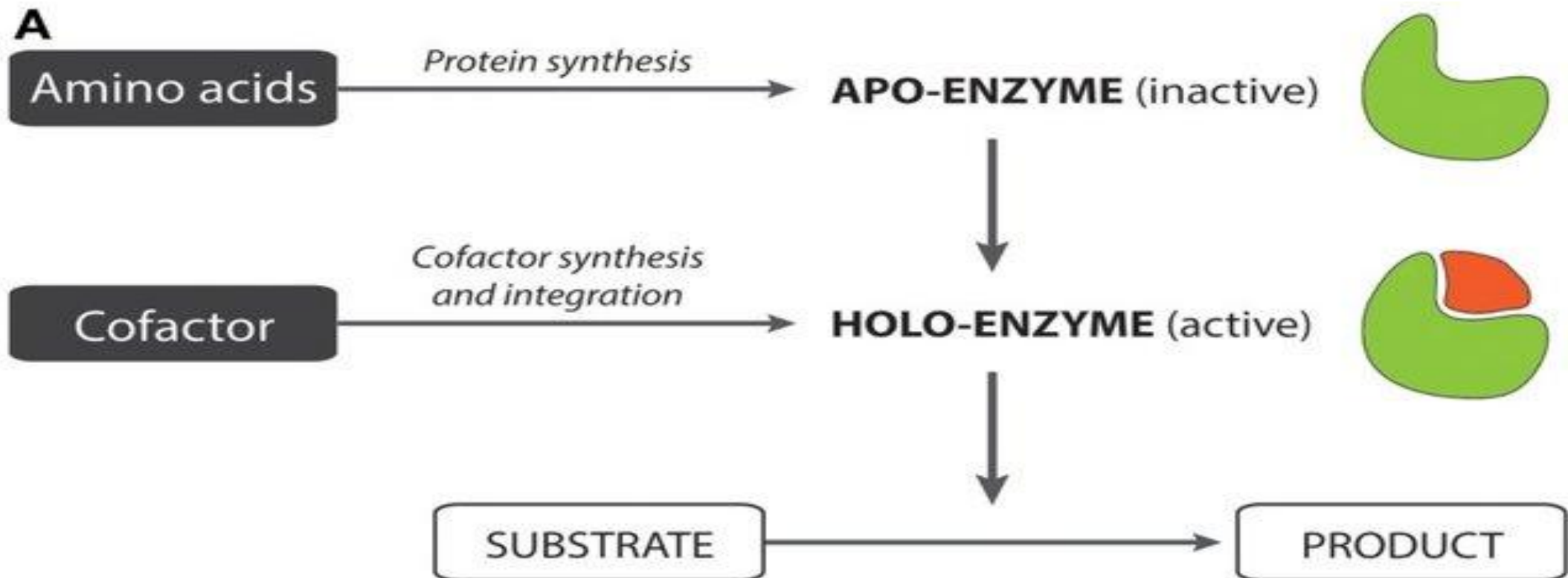
Καταλύουν **σχάση/δημιουργία δεσμών, όπου προκύπτουν/εξαφανίζονται διπλοί δεσμοί**

Καταλύουν αντιδράσεις **ισομερισμού**

Καταλύουν τη **δημιουργία δεσμών μεταξύ C και O, S, ή P με υδρόλυση φωσφορικών ομάδων υψηλής ενέργειας**

Συμπαράγοντες

Η καταλυτική δραστηριότητα πολλών ενζύμων εξαρτάται από την παρουσία μικρών μορίων που ονομάζονται συμπαράγοντες. Ένα ένζυμο χωρίς τον συμπαράγοντά του καλείται αποένζυμο ενώ το πλήρως καταλυτικά ενεργό ένζυμο καλείται ολοένζυμο.



Συμπαράγοντες: μέταλλα -συνένζυμα –προσθετικές ομάδες

Οι συμπαράγοντες υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες:

- μέταλλα και**
- συνένζυμα (μικρά οργανικά μόρια)**

Τα συνένζυμα συχνά παράγονται από βιταμίνες και μπορεί να είναι είτε χαλαρά είτε σφιχτά προσδεμένα στο ένζυμο.

Τα χαλαρά προσδεμένα συνένζυμα απελευθερώνονται από το ένζυμο ακριβώς όπως τα υποστρώματα και τα προϊόντα.

Τα σφιχτά προσδεμένα (συνήθως με ομοιοπολικούς δεσμούς) συνένζυμα καλούνται προσθετικές ομάδες και δεν απελευθερώνονται από το ένζυμο.

Οι συμπαράγοντες προσφέρουν χημικές ομάδες και αντιδράσεις που δεν είναι διαθέσιμες στα αμινοξέα.

Πολύ συχνά εμπλέκονται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Παραδείγματα Συμπαράγοντων

Συμπαράγοντας

Ένζυμο

Συνένζυμο

Πυροφωσφορική θειαμίνη
 Φλαβινο-αδενινο-νουκλεοτίδιο
 Νικοτιναμίδο-αδενινο-νουκλεοτίδιο
 Φωσφορική πυριδοξάλη
 Συνένζυμο A (CoA)
 Βιοτίνη
 5' -Δεοξαδενοσυλο-κοβαλαμίνη
 Τετραϋδροφυλλικό

Πυροσταφυλική αφυδρογονάση
 Οξειδάση των μονοαμινών
 Γαλακτική αφυδρογονάση
 Φωσφορυλάση του γλυκογόνου
 Καρβοξυλάση του ακετυλο-CoA
 Πυροσταφυλική καρβοξυλάση
 Μουτάση του μεθυλομηλονικού
 Συνθάση του θυμιδυλικού

Μέταλλο

Zn^{2+}
 Zn^{2+}
 Mg^{2+}
 Mg^{2+}
 Ni^{2+}
 Mo
 Se
 Mn^{2+}
 K^{+}

Ανθρακική ανυδράση
 Καρβοξυπεπτιδάση
 EcoRV
 Εξοκινάση
 Ουρεάση
 Αναγωγάση του νιτρικού
 Υπεροξειδάση του γλουταθείου
 Δισμουτάση του σουπεροξειδίου
 Καρβοξυλάση του προπιονυλο-CoA