

5.Биокатализатори.Ензими.Кофактори.Активен център.Класификация.

Ензимите са биологични катализатори за които са валидни всички каталитични свойства. Ензимите се отличават с много висока ефективност , специфичност и възможност за регулация на синтеза и активността им. Ензимите са високо специализирани белтъци които могат да бъдат еднокомпонентни (само с белтъчна част) и двукомпонентни (имат белтъчна и небелтъчна част). Ако връзката м/у 2-те съставни части е слаба , небелтъчната част е коензим , а ако връзката е здрава, ковалентна- небелт.част се казва простетична група. Ролята на небелт.съставки се изпълняват от витамини и техните производни , някои метални йони , фосфатни остатъци. Някои коензими като АТФ са нуклеотиди, като някои от тях са едновременно и производни на витамините – НАД и ФАД. Ензимите участващи в метаболизма са над 3000. Разпределят се в 6 главни групи:

1)Оксидоредуктази ; 2)Трансферази ; 3)Хидролази ; 4)Лиази ; 5)Изомерази ; 6)Лигази (синтетази). Ензимното име идва от 2 части. Първата част идва от името на субстрата , а втората част посочва типа на катализираната реакция. Всеки ензим има кодов номер състоящ се от 4 цифри.

Активният център е малка част от повърхността на ензима , където се свързва субстрата , за да се превърне в продукт. В еднокомпонентните ензими активният център (АЦ) се състои от няколко отдалечени по дължината на веригата АК , които са близки в пространството поради третичната структура на белтъка.Различните химични групи в АЦ биват каталитични и контактни.

В 2-компонентните ензими при формиране на АЦ участват и небелтъчни съставки.Тя съдържа каталитични групи , докато апоензима изпълнява контактната функция. Специфичността на ензимите е най-характерната им черта.

Реакционната специфичност се определя от възможността на АЦ да образува или разгражда даден тип химични връзки..

Субстратната специфичност е причина от високите стерични изисквания на АЦ спрямо субстрата при оределена ензимна конформация.

Модели за обяснение на субстратната специфичност: 1)Има абсолютна структурно и геометрично съответствие м/у АЦ и субстрат. Важи за малък брой високоспецифични ензими; 2)Модел за индуцирано напасване , който е валиден за повечето ензими. Стереоспецифичността се обяснява с необходимостта от множествено свързване на субстрата към АЦ.

Каталитични свойства на ензимите: По-голямата част от биокатализаторите са глобуларни белтъци , но има и някои РНК които действат като катализатори – рибозими. За ензимите са валидни всички свойства , присъщи и на химичните катализатори:1)Увеличават скоростта на спонтанно протичащи реакции , без да изместват химичното равновесие ; 2)Променят скоростта на правата и на обратната реакция до достигане на химично равновесие ; 3)Действат в много малки количества ; 4) Провеждат реакцията по по-ниско енергитичен път.

По време на реакциите с ензими е характерно образуването на междинни метаболити . Независимо от броя междинни фази , активиращата им енергия е винаги по-ниска от тази на некатализираната реакция.

Коензими и простетични групи: Кофактора в ензима представлява небелтъчната съставка от системата. Апоензима е термолабилен и високомолекулен, за разлика от него кофактора е нискомолекулно съединение което е термостабилно. 2-компонентните ензими се означават като холоензими. В зависимост от дисоциацията на холоензима до апоензим и небел.съставка , дисоционната константа K има различни стойности. При ниски стойности на K , преобладава холоензимът =>тогава връзката на белтъка с небелт. съставка е здрава и тя се означава като простетична група. Ако връзката с апоензима е слаба => небелт.съставка е коензим. Като коензими или простет. групи действат витамините и производните им.

Например витамин Н (биотин) е простетична групана карбоксилазите. Неговата карбоксилна група се свързва с ковалентна връзка към аминокислотната група на лизиловият остатък в апоензима. Пиридоксал-фосфат и пиридоксамин-фосфат са производни на витамин В6 и са коензими на трансминазите. Много метални йони и фосфати действат като простетични групи.

В зависимост от функцията си небелт. съставки се делят на 4 групи. Едни и същи коензими са съставна част на множество различни ензими – НАД⁺ е коензим на голям брой дехидрогенази.

Ензимна класификация: Ензимите имат следните особености:

1) Реакциите и катализиращите ги ензими се делят на 6 големи групи ; 2) Ензимното име е от 2 части – първата част назовава името на субстрата , втората част назовава типа на катализираната реакция и завършва с окончание „-аза” ; 3) Всеки ензим има четирицифрен код – първото число – типа на реакцията ; второто – определя подгрупата ; третото-под-подгрупата ; четвъртото – индивидуален ензимен номер.

Главни групи ензимно катализирани реакции:

I) Окислително-редукционни реакции: Катализират се от оксидоредуктази. Те се подразделят на дехидрогенази , транселектронази , хидроксилази , оксигенази. Под действието на дехидрогенази се отделят 2 атома водород от различни субстрати. Много рядко в субстратите се внася кислород директно под действието на оксигенази или хидроксилази. Пример за сукцинат дехидрогеназа , окисляваща сукцинат до фумарат:

II) Трансферазни реакции: Катализират се от трансферази и прехвърлят се разнообразни групи , съдържащи 1 С-атом , ацилни радикали , аминокислотни групи и фосфатни групи. Пример е фосфотрансферазата хексо-киназа , пренасяща фосфатна група от АТФ към глюкоза:

III) Хидролиза: Катализират се от хидролази в присъствие на вода , като се хидролизират различни типове ковалентни връзки – естерни , киселинно-амидни , пептидни , гликозидни , естерни , киселинно-анхидридни. Пример е триацил-глицерол-липазата , хидролизираща мазнини до глицерол и висши мастни к-ни:

IV) Лиазни реакции:Катализират се от лиази , като една молекула може да се разгради до 2 по-малки молекули , или от 2 малки молекули да се обединят в една по-голяма. Пример е отделянето на CO₂ от мастна к-на под действието на декарбоксилаза:

V) Изомеразни реакции: Катализират се от изомерази . Могат да протичат цис-транс-превръщания , вътрешномолекулна оксидо редукция , вътре молекулно пренасяне на групи. Пример е хексозофосфат изомеразата превръщаща глцкозо-6-фосфата във фруктозо-6-фосфат:

VI) Лигазни(синтетазни) реакции: Катализират се от лигази. При реакциите 2 молекули се свързват и се синтезира нова по-голяма молекула , като за реакцията е нужна енергият което се взема от хидролизата на АТФ. Реакциите са силно ендергонични и термодинамично невъзможни. Възможни са само ако се спрегнат с друга , силно екзергонична реакция , като хидролизата на АТФ. Лигазите спрягат двата процеса. Пример е Ацил-КоА-синтетазата образуваща ацил-КоА от мастна киселина и КоА с участието на АТФ: