



ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

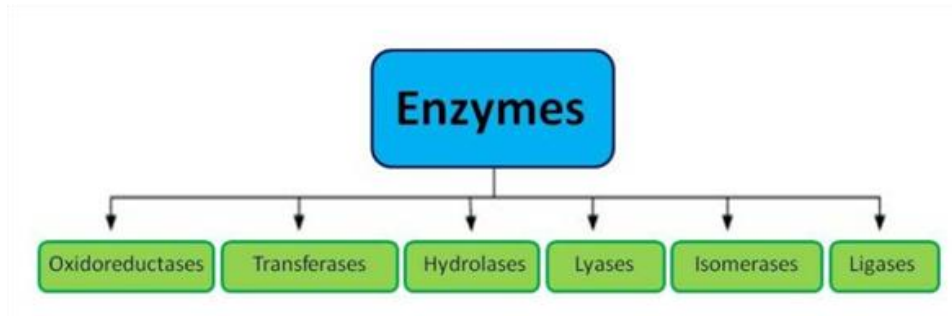
Ένζυμα: Βασικές Αρχές

Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας

Παναγιώτα Σταθοπούλου

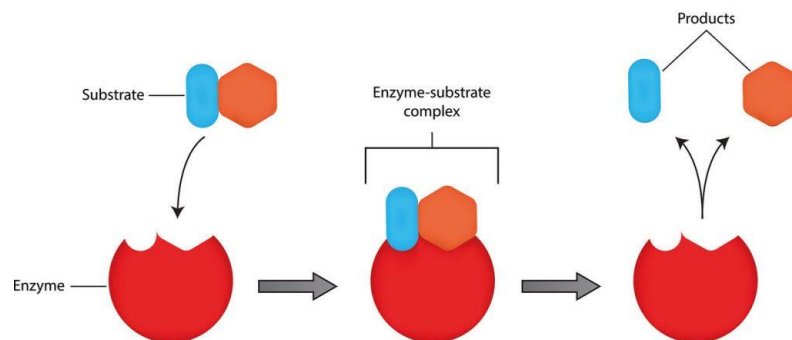
Απρίλιος, 2024

Τα ένζυμα



Τα ένζυμα

- ✓ Οι καταλύτες των βιολογικών συστημάτων
- ✓ Η κατάλυση λαμβάνει χώρα σε μία ιδιαίτερη περιοχή του ενζύμου που ονομάζεται ενεργό κέντρο
- ✓ Είναι εξειδικευμένα
- ✓ Σχεδόν όλα τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες
- ✓ Φέρνουν τα υποστρώματα σε άριστο προσανατολισμό και προετοιμάζουν για διάσπαση ή δημιουργία δεσμών
- ✓ Σταθεροποιούν τις μεταβατικές καταστάσεις κατά την εξέλιξη των αντιδράσεων



Τα ένζυμα

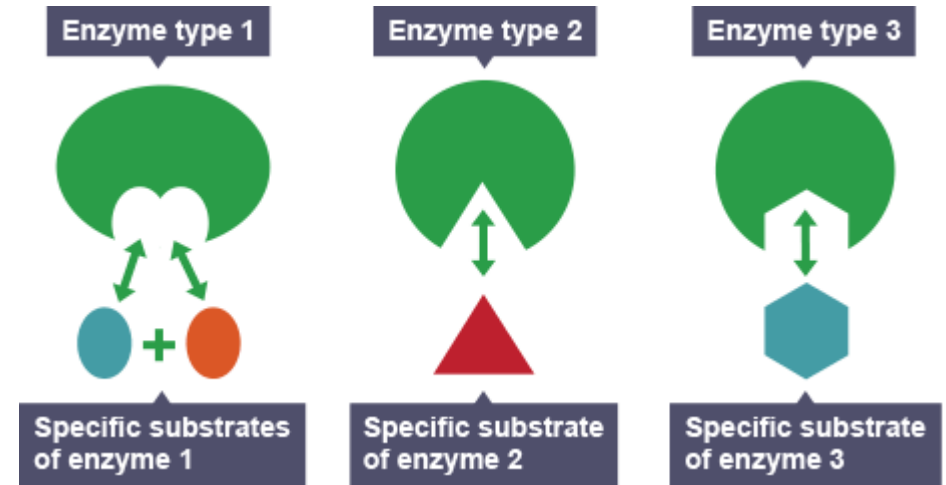
Ισχυροί και εξειδικευμένοι καταλύτες

Τα ένζυμα επιταχύνουν τις αντιδράσεις κατά ένα εκατομμύριο φορές ή περισσότερο

Τα ένζυμα έχουν υψηλό βαθμό εξειδίκευσης όχι μόνο στην επιλογή των αντιδρώντων (**ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**) αλλά και στις αντιδράσεις που καταλύουν

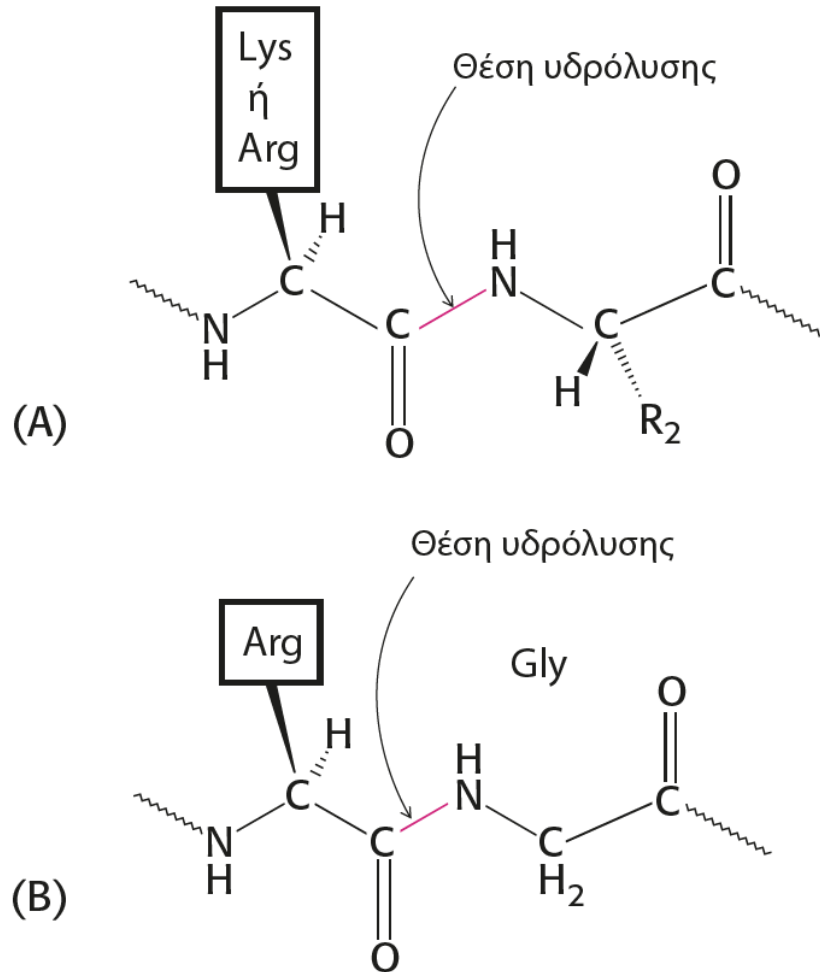
Εξειδίκευση – οφείλεται στην ακριβή αλληλεπίδραση του υποστρώματος και του ενζύμου

Ακρίβεια – αποτέλεσμα της τρισδιάστατης δομής της ενζυμικής πρωτεΐνης



Τα ένζυμα

Ισχυροί και εξειδικευμένοι καταλύτες

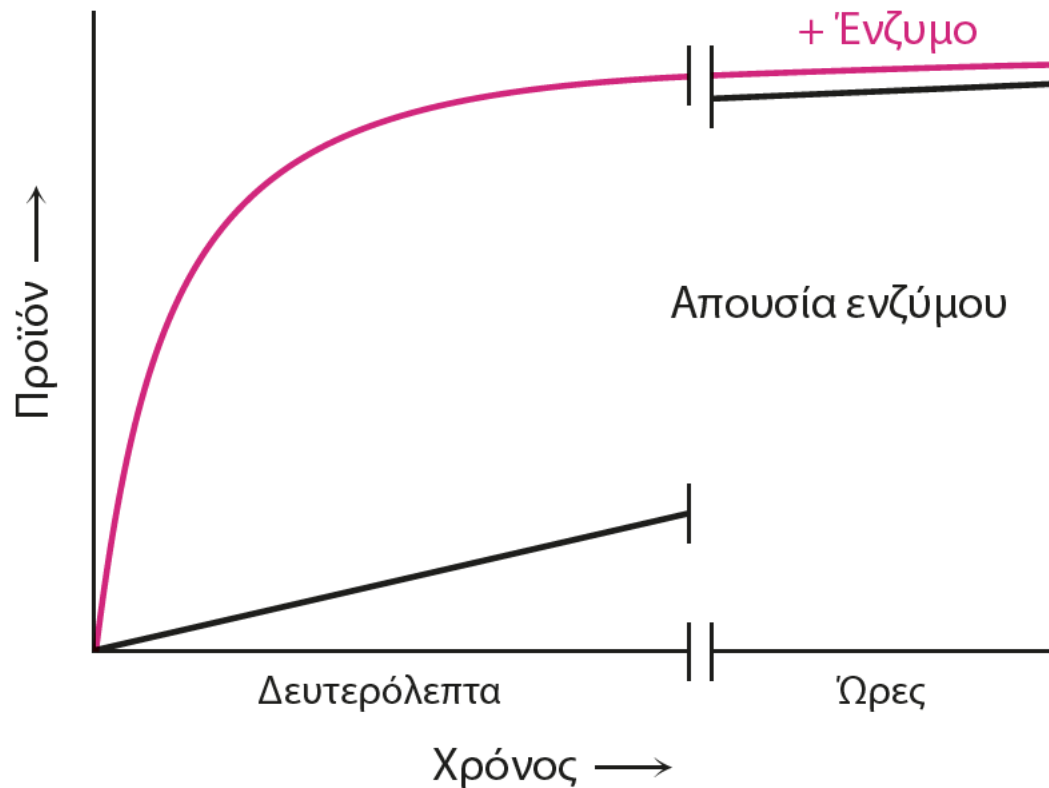


ΕΙΚΟΝΑ 8.1 Εξειδίκευση ενζύμου.

(A) Η θρυψίνη διασπά τους δεσμούς στην καρβοξυτελική πλευρά των καταλοίπων αργινίνης και λυσίνης, ενώ (B) η θρομβίνη διασπά τους δεσμούς Arg—Gly μόνον σε συγκεκριμένες αλληλουχίες.

Τα ένζυμα

Ισχυροί και εξειδικευμένοι καταλύτες



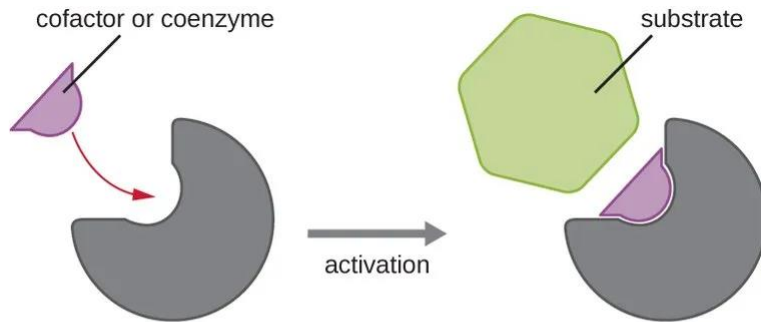
ΕΙΚΟΝΑ 8.2 Τα ένζυμα αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Επιτυγχάνεται το ίδιο σημείο ισορροπίας, αλλά πολύ πιο γρήγορα παρουσία ενός ενζύμου.

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Συμπαραγοντες

ΑΠΟΕΝΖΥΜΟ + ΣΥΜΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ = ΟΛΟΕΝΖΥΜΟ

Απαραίτητοι για την
καταλυτική δράση του
ενζύμου



1 Apoenzyme becomes active by binding of coenzyme or cofactor to enzyme.

2 Holoenzyme is formed when associated cofactor or coenzyme binds to the enzyme's active site.

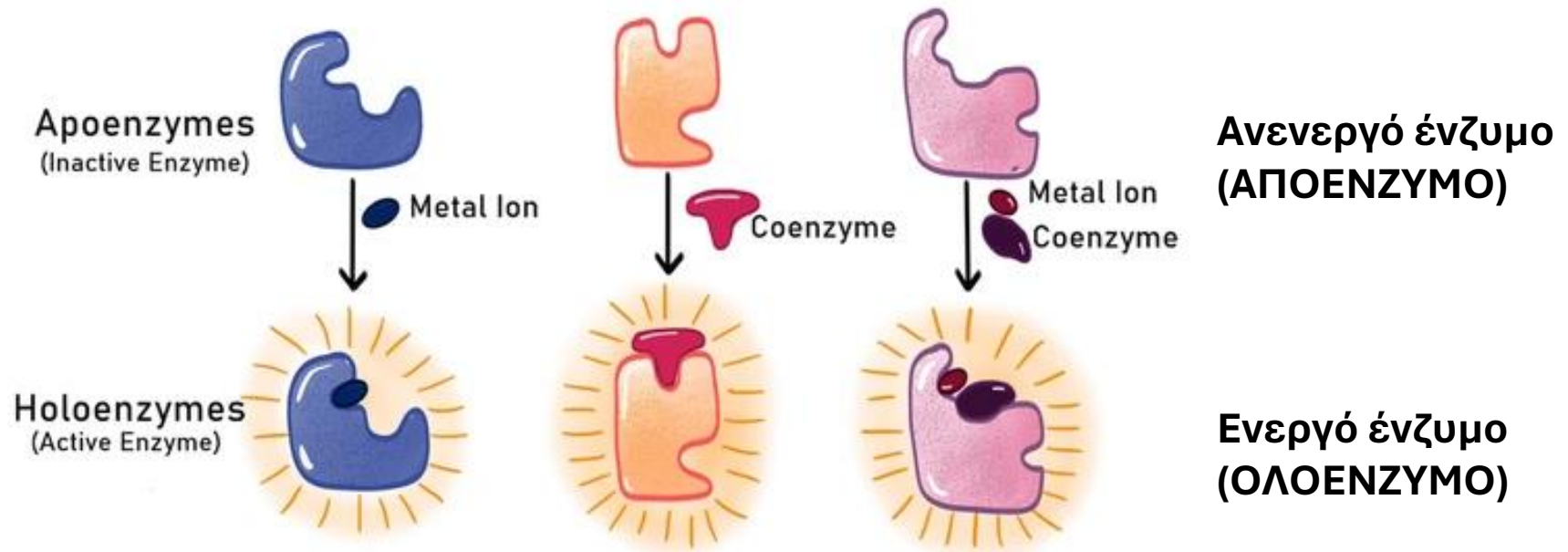
- Μέταλλα
- Μικρά οργανικά μόρια που ονομάζονται **ΣΥΝΕΝΖΥΜΑ**

Πρόερχονται από **Βιταμίνες** και είναι ισχυρά ή χαλαρά προσκολλημένα στο ένζυμο

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Συμπράγοντες

ΑΠΟΕΝΖΥΜΟ + ΣΥΜΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ = ΟΛΟΕΝΖΥΜΟ



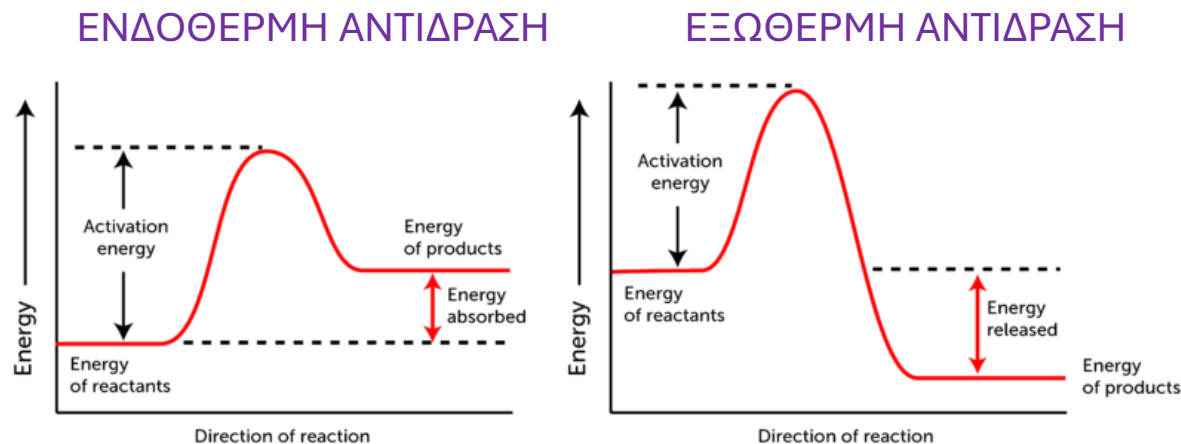
Τα ένζυμα

Ένζυμα και Ενέργεια

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (G) – μονάδα μέτρησης της ωφέλιμης ενέργειας ή της ενέργειας που είναι ικανή να εκτελέσει έργο

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) δείχνει αν μία αντίδραση μπορεί να γίνει αυθόρμητα ή όχι

1. Αν ΔG είναι αρνητικό τότε η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα και είναι **εξώθερμη**
2. Αν ΔG είναι μηδέν τότε το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία και δεν μεταβάλλεται τίποτα
3. Αν ΔG είναι θετικό τότε για να τελεστεί η αντίδραση χρειάζεται πρόσθετη ενέργεια και ονομάζεται **ενδόθερμη**



Τα ένζυμα

Ένζυμα και Ενέργεια

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (G) – μονάδα μέτρησης της ωφέλιμης ενέργειας ή της ενέργειας που είναι ικανή να εκτελέσει έργο

Η ΔG μιας αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας των προϊόντων από την ελεύθερη ενέργεια των αντιδρώντων.

Η ΔG ΔΕΝ ΔΙΝΕΙ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Τα ένζυμα επιταχύνουν τις αντιδράσεις
διευκολύνοντας τον σχηματισμό της
μεταβατικής κατάστασης

Τα ένζυμα

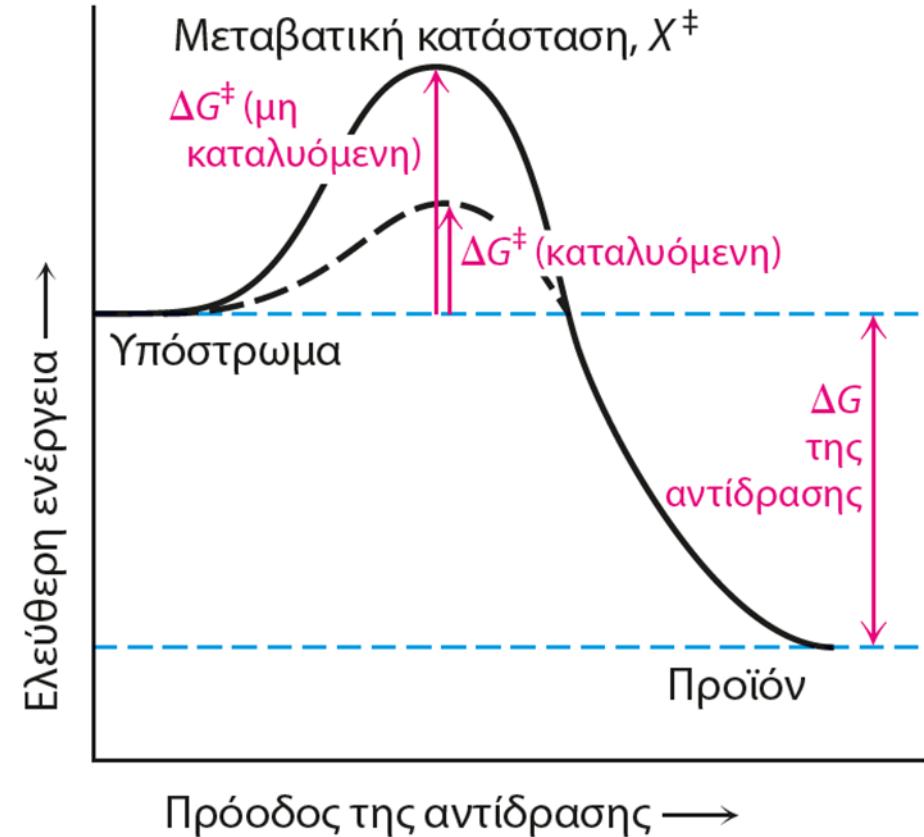
Ένζυμα και Ενέργεια

Υπόστρωμα (S) → Μεταβατική κατάσταση (X) → Προϊόν (P)

Μία χημική αντίδραση μετατροπής του υποστρώματος σε ένα προϊόν λαμβάνει χώρα μέσω **μιας μεταβατικής κατάστασης** που έχει **υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια** από το υπόστρωμα και το προϊόν.

Η μεταβατική κατάσταση είναι η πιο ασταθής και με σπάνια διαμόρφωση

Η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της μεταβατικής κατάστασης και του υποστρώματος ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης κατά Gibbs**



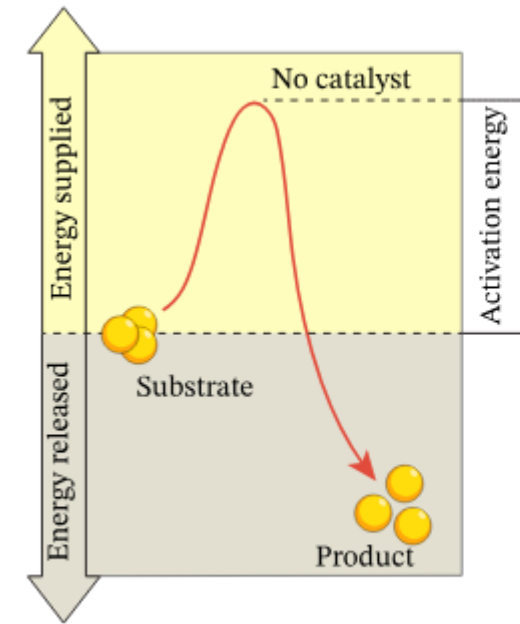
ΕΙΚΟΝΑ 8.3 Τα ένζυμα ελαττώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης. Τα ένζυμα επιταχύνουν τις αντιδράσεις με το να ελαττώνουν τη ΔG^\ddagger , την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Τα ένζυμα

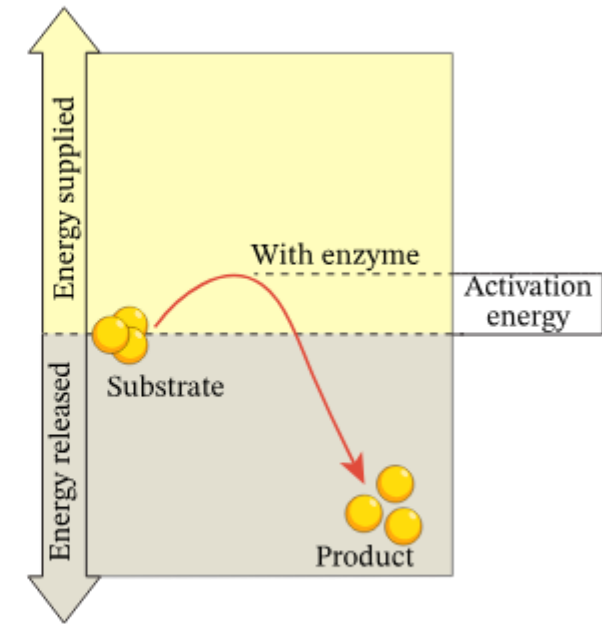
Ένζυμα και Ενέργεια

Τα ένζυμα

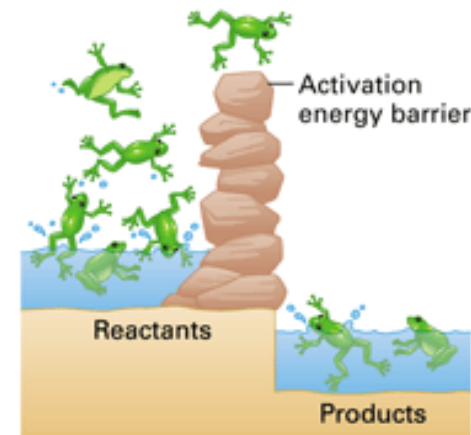
- ✓ Διευκολύνουν τον σχηματισμό της ενδιάμεσης μεταβατικής κατάστασης
- ✓ Επιταχύνουν την αντίδραση
- ✓ Ελαττώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης



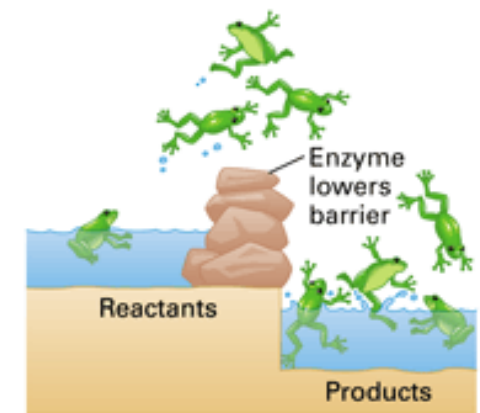
Progress of reaction without enzyme



Progress of reaction with enzyme



Without enzyme

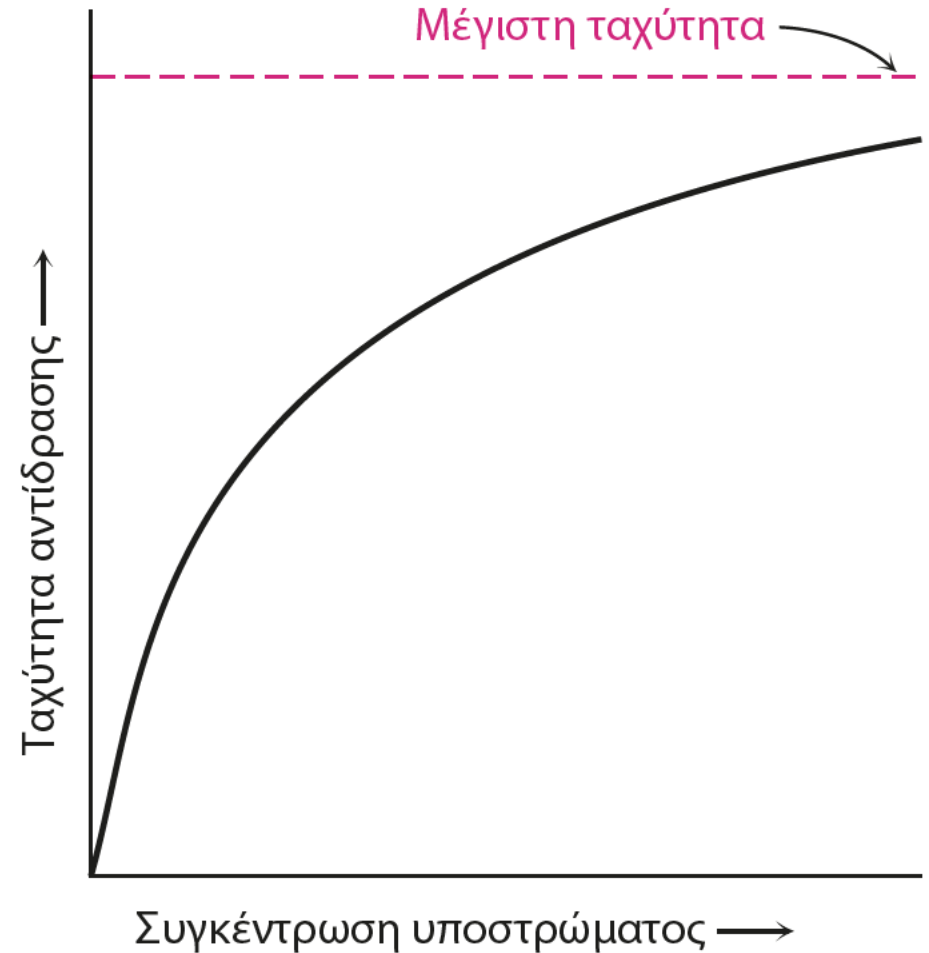


With enzyme

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Σύμπλοκα

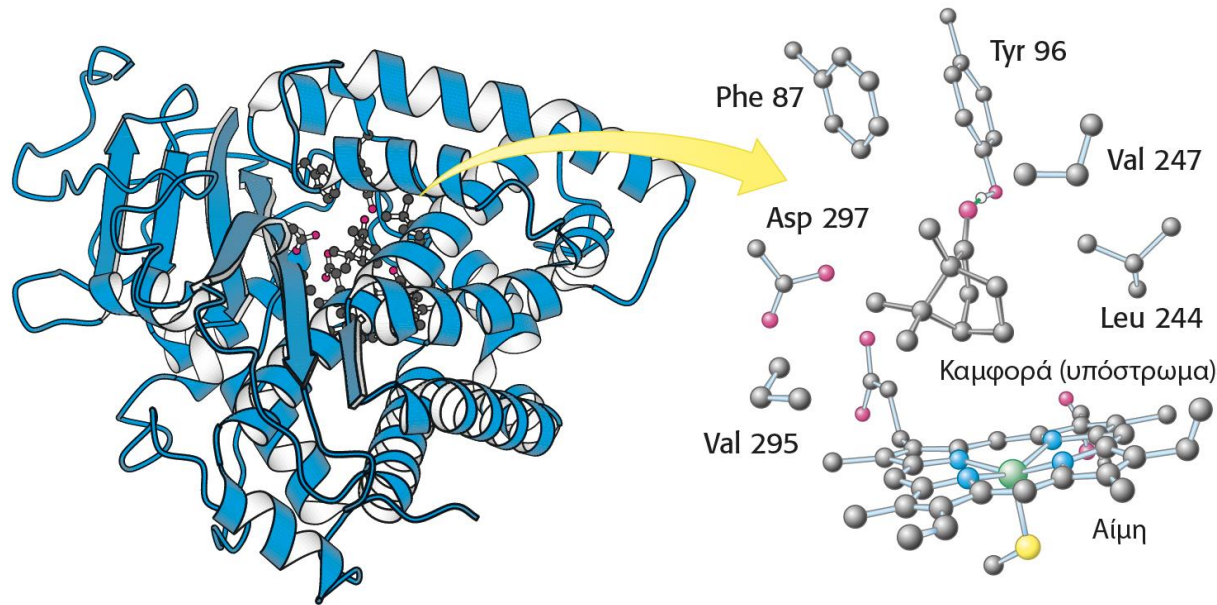
- ✓ Το πρώτο βήμα στην κατάλυση είναι ο σχηματισμός του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος (ES)
- ✓ Τα υποστρώματα προσδένονται σε μια περιοχή του ενζύμου που ονομάζεται ενεργό κέντρο
- ✓ Τα ένζυμα είναι επιλεκτικά με τα υποστρώματα
- ✓ Σε συνθήκες κορεσμού υποστρώματος υπάρχει μέγιστη ταχύτητα
- ✓ Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του συμπλόκου είναι διαφορετικά
- ✓ Κρυσταλλογραφία με ακτίνες X



ΕΙΚΟΝΑ 8.4 Διάγραμμα της ταχύτητας μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Μια αντίδραση που καταλύεται από ένζυμο φθάνει σε μέγιστη ταχύτητα.

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Σύμπλοκα



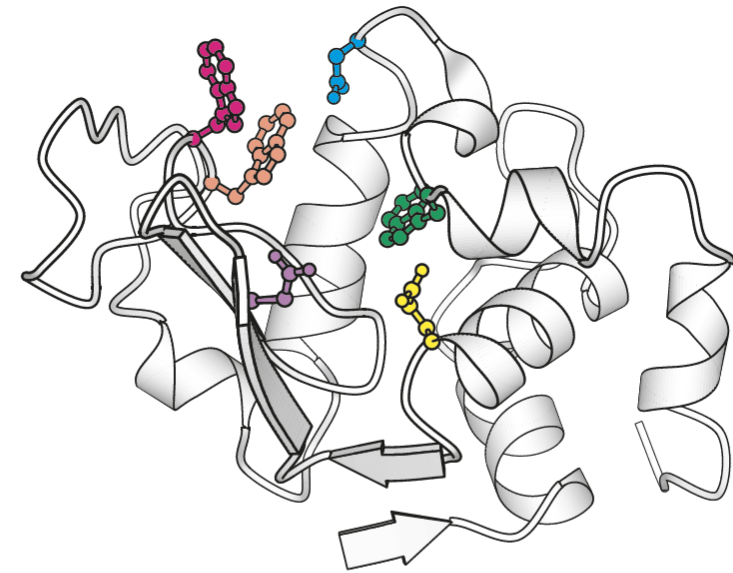
ΕΙΚΟΝΑ 8.5 Δομή ενός συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος. (Αριστερά) Το ένζυμο κυτόχρωμα P450 απεικονίζεται προσδεμένο στο υπόστρωμά του (καμφορά). (Δεξιά) Παρατηρήστε ότι στο ενεργό κέντρο το υπόστρωμα περιβάλλεται από κατάλοιπα του ενζύμου. Επισημαίνεται η παρουσία ενός συμπαραγόντα αίμης. [Σχεδιασμένο από 2CPP.pdb.]

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Ενεργό Κέντρο

- ✓ Η αλληλεπίδραση του ενζύμου και του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο προάγει τον σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης
- ✓ Το ενεργό κέντρο είναι μια τρισδιάστατη σχισμή ή εσοχή
- ✓ Το ενεργό κέντρο καταλαμβάνει ένα μικρό μέρος του συνολικού όγκου του ενζύμου
- ✓ Το ενεργό κέντρο είναι μοναδικό μικροπεριβάλλον
- ✓ Η πρόσδεση του υποστρώματος γίνεται με πολλαπλές ασθενείς έλξεις
- ✓ Η εξειδίκευση εξαρτάται από την καθορισμένη τοποθέτηση του υποστρώματος

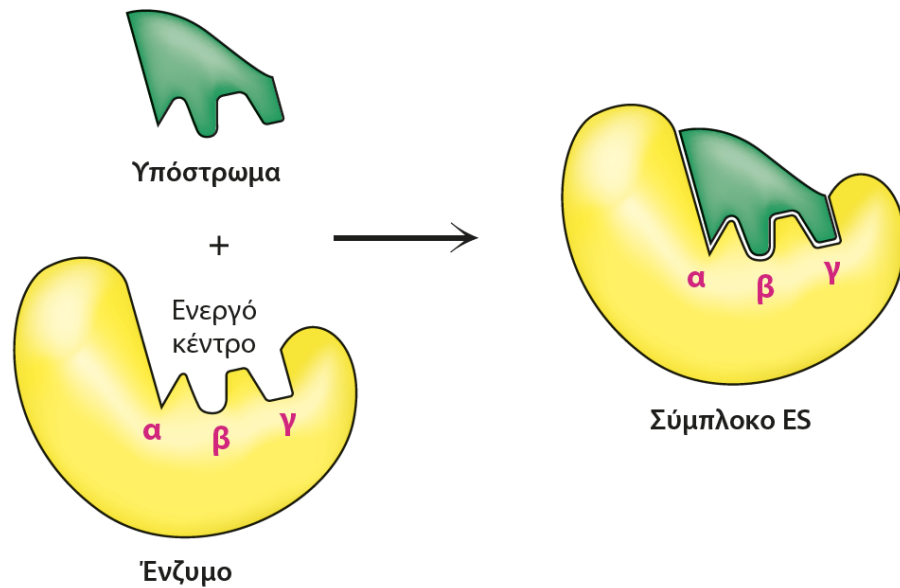
(A)



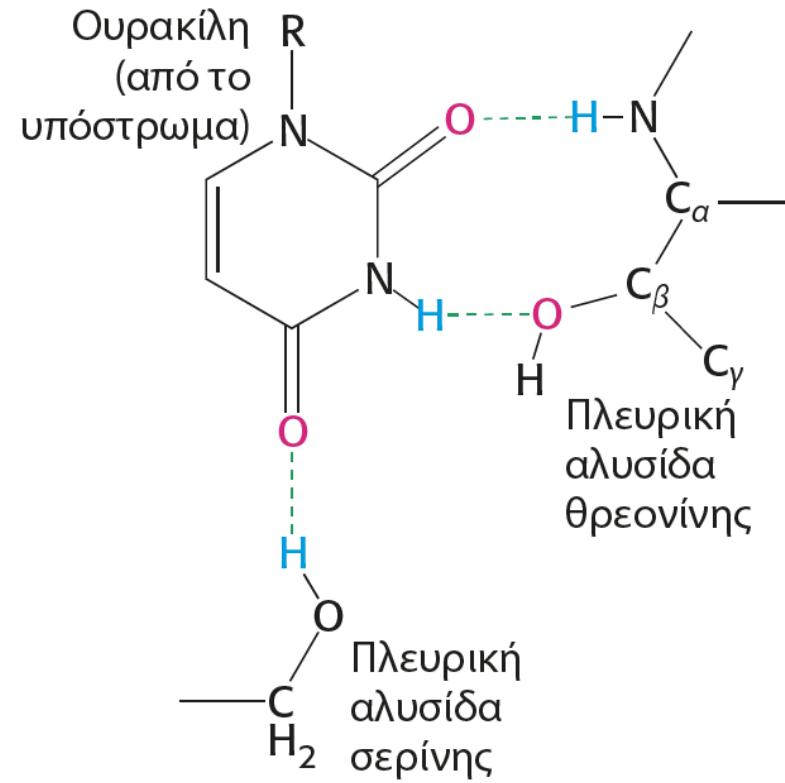
ΕΙΚΟΝΑ 8.6 Τα ενεργά κέντρα μπορεί να περιλαμβάνουν απομακρυσμένα κατάλοιπα. (A) Σχεδιάγραμμα κορδέλας του ενζύμου λυσοζύμη, στο οποίο αρκετά συστατικά του ενεργού κέντρου φαίνονται έγχρωμα. (B) Μια σχηματική αναπαράσταση της πρωτοταγούς δομής της λυσοζύμης δείχνει ότι το ενεργό κέντρο απαρτίζεται από κατάλοιπα που προέρχονται από διαφορετικά μέρη της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. [Σχεδιασμένο από 6LYZ.pdb.]

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Ενεργό Κέντρο



ΕΙΚΟΝΑ 8.8 Μοντέλο κλειδιού-κλειδαριάς της πρόσδεσης ενζύμου-υποστρώματος. Στο μοντέλο αυτό, το ενεργό κέντρο του μη προσδεμένου ενζύμου έχει συμπληρωματικό σχήμα προς εκείνο του υποστρώματος.



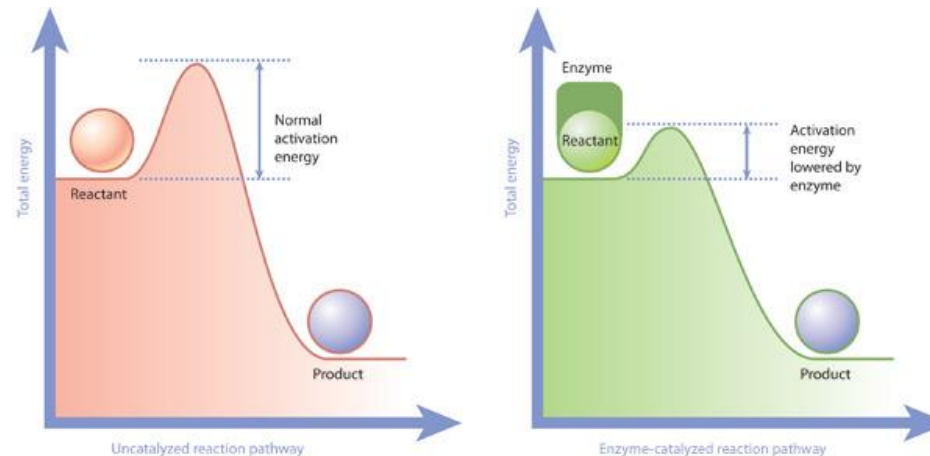
ΕΙΚΟΝΑ 8.7 Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ενζύμου και υποστρώματος. Το ένζυμο ριβονουκλεάση σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τη συνιστώσα ουριδίνης του υποστρώματος. [Κατά F. M. Richards, H. W. Wyckoff, and N. Allewell, *The Neurosciences: Second Study Program*, F. O. Schmidt, ed. (Rockefeller University Press, 1970) p. 970.]

Τα ένζυμα

Ένζυμα και Ενεργό Κέντρο

Από που βρίσκουν τα ένζυμα την ενέργεια να ελαττώσουν την ενέργεια ενεργοποίησης;;;

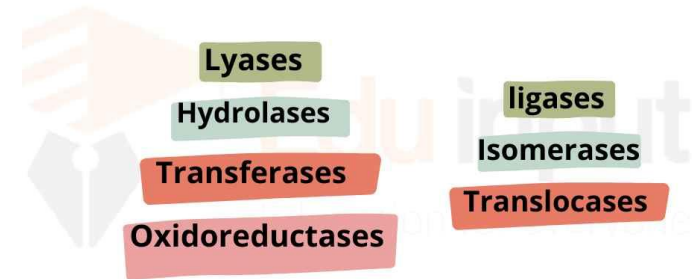
Απελευθερώνεται ελεύθερη ενέργεια από τον σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενζύμου-υποστρώματος – **ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΔΕΣΗΣ**



Τα ένζυμα

Ονοματολογία

CLASSIFICATION OF ENZYME



- ✓ Τα περισσότερα ένζυμα παίρνουν το όνομά τους από τα υποστρώματά τους και τις αντιδράσεις που καταλύουν, με την προσθήκη της κατάληξης «-άση».

Έτσι, μια ATPάση είναι ένα ένζυμο που διασπά ATP, ενώ η συνθάση του ATP είναι ένα ένζυμο που συνθέτει ATP.

- ✓ Οι αντιδράσεις διαιρέθηκαν σε έξι κύριες ομάδες και αριθμήθηκαν από το 1 έως το 6.

Οι ομάδες αυτές υποδιαιρέθηκαν και υποδιαιρέθηκαν περαιτέρω, έτσι ώστε ένας αριθμός με τέσσερα ψηφία τα οποία ακολουθούν τα γράμματα EC (από το Enzyme Commission) μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια την ταυτότητα όλων των ενζύμων.

Το τέταρτο ψηφίο, αποτελεί του προσωπικό αριθμό του ενζύμου.

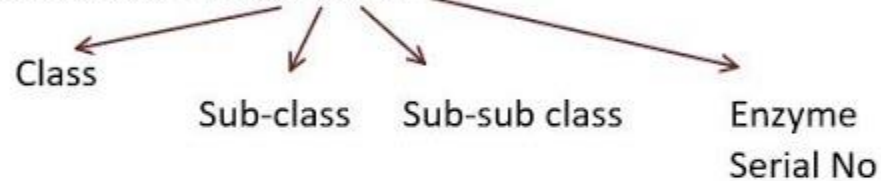
Τα ένζυμα

Ονοματολογία

Nomenclature of Enzymes & IUB Classification

International Union of Biochemistry (IUB)

E C. number : Hexokinase - E.C. 2 . 7 . 1 . 1



EC.1. Oxidoreductases

EC.2. Transferases

EC.3. Hydrolases

EC.4. Lyases

EC.5. Isomerases

EC.6. Ligases

O T H L I L

Τα ένζυμα

Τύποι

Enzyme Class	Reaction Catalyzed	Example
Hydrolase	Hydrolysis (catabolic)	Lipase, protease
Isomerase	Rearrangement of atoms within a molecule	Phosphohexoisomerase
Lyase	Splitting chemicals into smaller parts without using water (catabolic)	Decarboxylases, aldolases
Oxidoreductase	Transfers electrons or hydrogen atoms from one molecule to another	Dehydrogenases, oxidases
Synthetases	Joining of two molecules by the formation of new bonds (anabolic)	DNA ligase, DNA polymerase
Transferase	Moving a functional group from one molecule to another	Kinases, transaminase