

Önemli enzim ve prostatik gruplar

1. Oksidoredüktazlar

Oksidoredüktazların en önemli koenzimleri

- a) Nikotinamid-adenin –Dinükleotidler (NAD)
- b) Nikotinamid-Adenin-Dinükleotid-fosfat (NADP)

Prostatik grupları

a) Flavinnükleotidler

- flavinmononükleotid (FMN)
- flavin-adenin dinükleotidler (FAD)

b) Sitokromlar

2. Transferazlar

Koenzimleri:

- a) Adenozin-tri-fosfatlar (ATP)**
- b) Üridin-tri-fosfatlar (UTP)**
- c) Stidin-tri-fosfatlar (CTP)**
- d) Koenzim A (CoA-SH)**
- e) Tetrahidrofolikasidi**

Prostatik grupları

a) Biotin

b) Pridoksal fosfat

3. Liyazlar

Prostatik grup

Tiamin-piro fosfat

Tiaminpirofosfatın enzimatik etkinliği,
bir aldehiti ekleyebilme
yeteneğinden kaynaklanır.

Bu şekilde bağlanmış aldehide “aktifleştirilmiş aldehid” denir ve aldehid, tiazol halkasına bağlanır. Tiaminpirosfosfatın katıldığı en önemlitepkime dizisi oksidatif dekarboksilasyon’dur.

2.6. Enzimlerin bitkide buldukları yerler ve dağılışıları

- Yaşayan hücrelerde metabolik olaylar sonucu oluşan enzimlerin kökenleri hakkında bilgiler yeterli düzeyde değildir. Yapılan çalışmalar (Beadle 1946 ve Horowitz 1947) enzimlerin birleşmelerinin hücrelerde bulunan kromozomlardaki genel tarafından kontrol edildiğini kesin bir şekilde göstermiştir. Pek çok enzimlerin, hücrelerde sitoplazmik parçacıkları ile ilişkili olduğu, kloroplastlarda enzim konsantrasyonunun yüksek bulunduğu saptanmıştır. Hücre çekirdeğinde enzimlerin durumu üzerindeki bilgiler yeterli değildir. Ancak hücre çekirdeğinde deoksiribonükleas enziminin bulunduğu saptanmıştır. Bu enzim deoksiriboz nükleik asidin (DNA) parçalanması anında katalizör görevi yapmaktadır.



Enzimler yaşayan hücre içerisinde düzenli (üniform) bir şekilde dağılmamışlardır. Kimi enzimler, örneğin solunum ile ilgili olanlar, yalnız yaşayan hücrelerde bulunur. Başka kimi enzimler bitkinin belli organ ve dokularında dağılmış olarak bulunabilir. Pancar yapraklarında sakkaras, maltas ve amilas enzimleri; pancar sapında sakkras, emülas, inülas ve emülsin enzimleri; kökte ise amilas, inülas ve emülsin enzimlerinin bulundukları saptanmıştır. Enzimlerin miktarı bakımından imlenen bir tohum, bitkinin öteki organlarına oranla en varsıldır. Bu yüzden enzimler üzerindeki araştırmalarda çoğunlukla imlenen tohumlar kullanılır.

Bakteri ve mantar hücreleri de enzimlerce varsıldır. Bu yüzden ki bakteri ve mantarlar sahip oldukları enzimlerle üzerinde buldukları maddeleri hidrolize ederek parçalarlar. Gereği halinde bakteri ve mantarların hücreleri içerisinde bulunan enzimler hücre zarından dışarıya çıkarak maddelerin parçalanmasını sağlar. Bakteri ve mantarların hücreleri sürekli olarak hidrolize yapabilen enzimleri oluştururlar.

Aktivitörler, İnhibitörler ve enzim inhibasyonu

Enzimler biyokimyasal görevlerin gereği olarak hücre içindeki fizikokimyasal koşullara göre devamlı olarak faaliyetlerini değiştirirler. Bu olay ya enzim aktivasyonu veya enzim inhibasyonu halinde gözlenir. Özel bir grup enzim ise metabolik yolların regülasyonu bakımından oldukça önemli rol oynayarak çok karışık bir kinetik davranış gösterirler ve allosterik enzim olarak adlandırılırlar.



Aktivitörler

Genellikle enzim aktivatörleri küçük iyonlar veya büyük olmayan moleküllerdir. Aktivatörler enzimatik reaksiyona yani kataliz olayına her zaman katılmazlar. Aktivatörleri 2 grupta toplamak mümkündür.

- a) Sadece substratla birleşerek aktivatör rolü oynayan bileşikler
- b) Serbest enzimlerle birleşerek aktivatör rolü oynayan bileşiklerdir.

Sadece enzimlerle birleşen akitvatörler

Zn, Co, Mg, Mn gibi metal iyonlarıdır.

Örneğin: Karbonik anhidraz enziminin akitvatörü Zn^{+2} dur.

Substratla birleşerek görev yapan akitvatörler ise ATP, CTP, GTP, TTP, UTP dır.

İnhibitörler

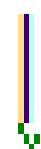
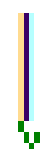
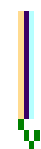
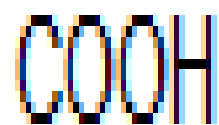
Enzimlerin aktif yörelerine girerek enzimin etkinliğini sınırlayan maddelere inhibitörler denir. İnhibitör maddelerin enzimin etkinlikleri farklı şekilde sınırlarlar.

1-) Kompetitif inhibitörler

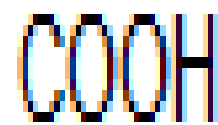
Bu tip inhibitörler substratın enzime bağlandığı bölgeye bağlanarak enzimi inaktive ederler. Bu tip inhibisyona kompetitif inhibisyon denir.

Kompetitif inhibisyona suksinik dehidrogenaz enzimi örnek olarak gösterilirse:

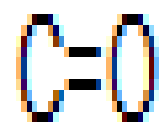
Suksinik dehidrogenaz enziminin normal olarak substratı suksinik asittir. Malonik asit ve oksaloasetik asit ise moleküler yapı olarak suksinik asite benzerlik göstermektedir. Malonik asit veya oksaloasetik asit suksinik asit yerine enzimle birleştğinde enzim inaktif hale geçmektedir.



Suksinik asit

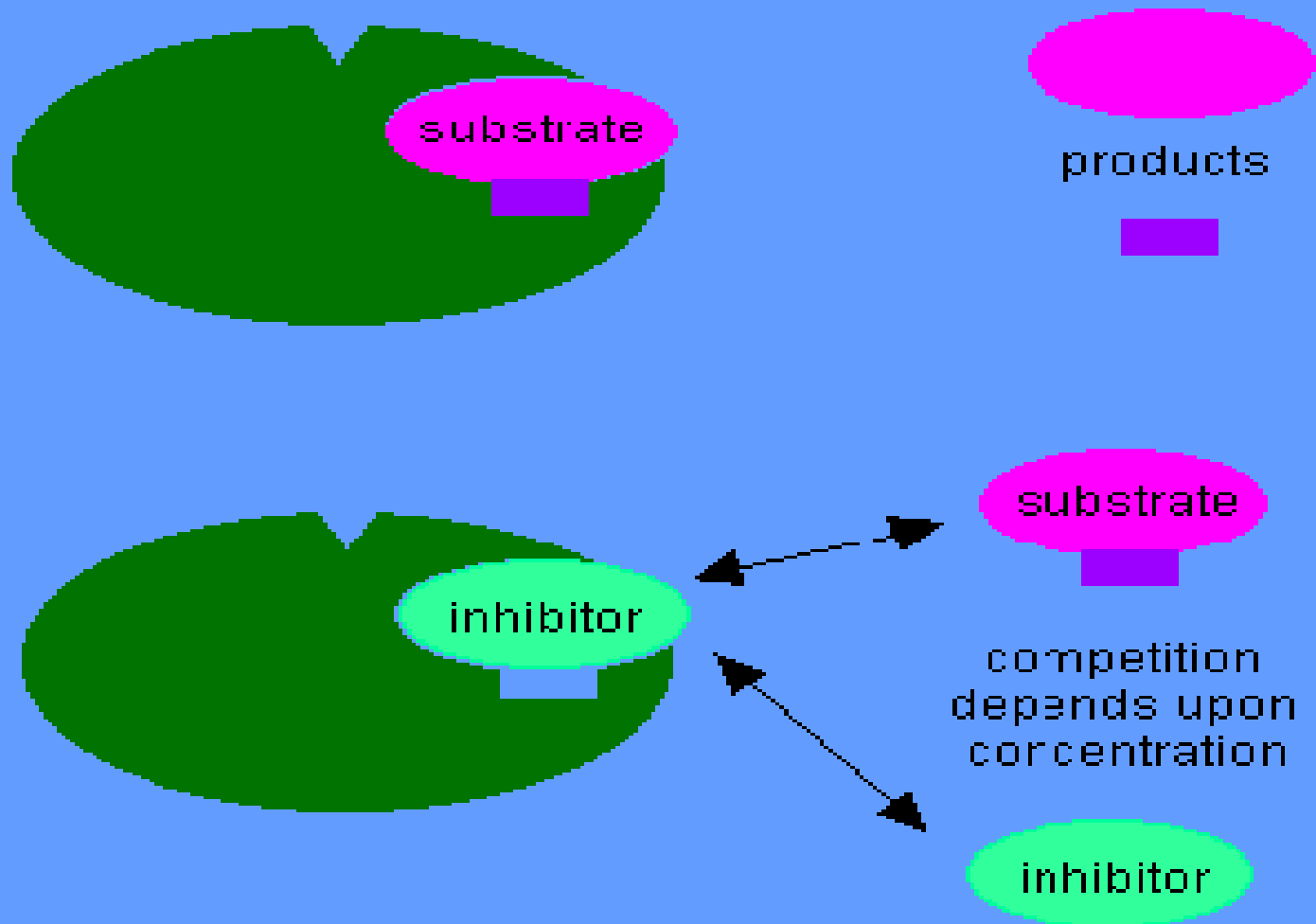


Malonikasit



Kompetitif inhibisyon

Competitive Inhibitor

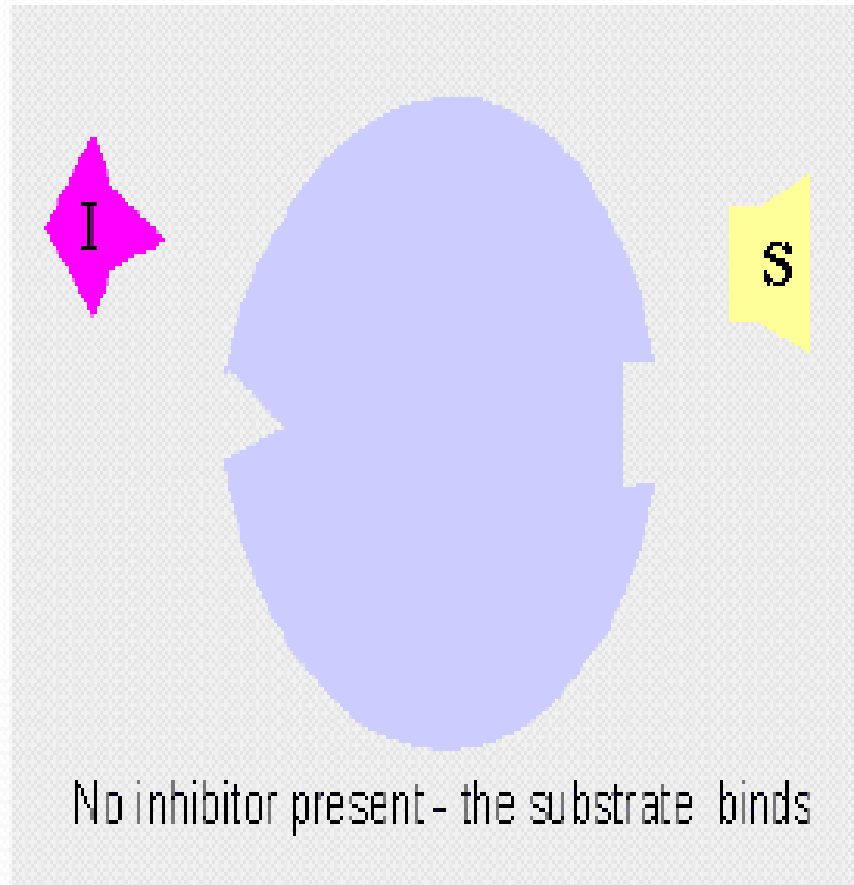
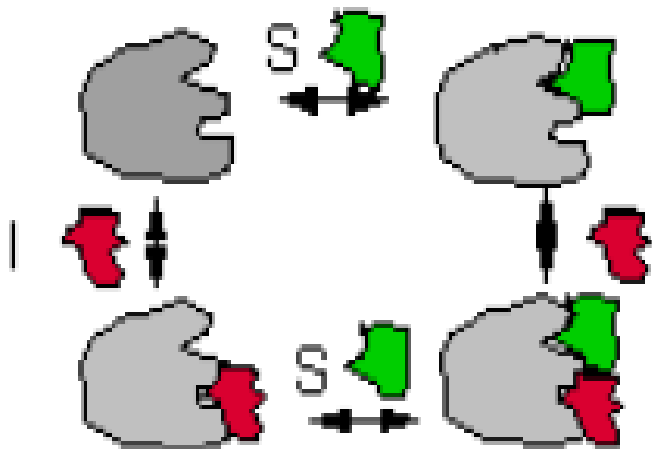
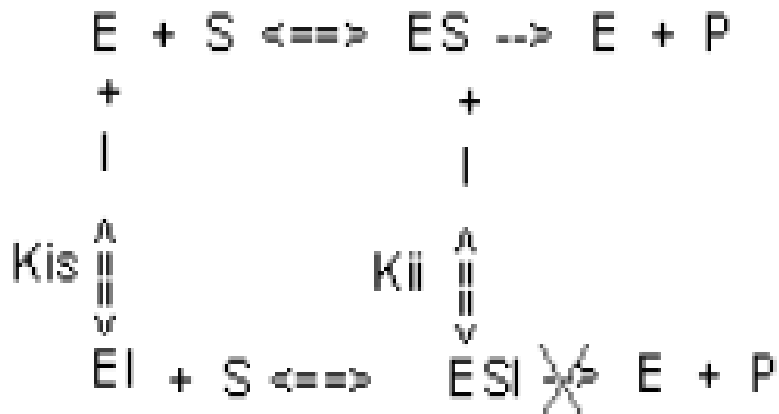


Nonkompetetif İnhibitörler

İnhibitor maddeler enzime aktif yöre üzerinden değil de aktif yöre üzerinden değilde aktif yörenin dışında bir noktadan enzime bağlanıyorsa bu tip inhibitörlere nonkompetetif inhibisyon denir. Bu tip inhibitörler genellikle enzimin üç boyutlu yapısında değişikliğe neden olarak inhibisyona sebep olurlar. Örneğin amino asit olan L-isoleusin L-tieonin dehidrataz enziminin nonkompetetif inhibitörüdür.

Non-Kompetitif inhibisyon

NONCOMPETITIVE

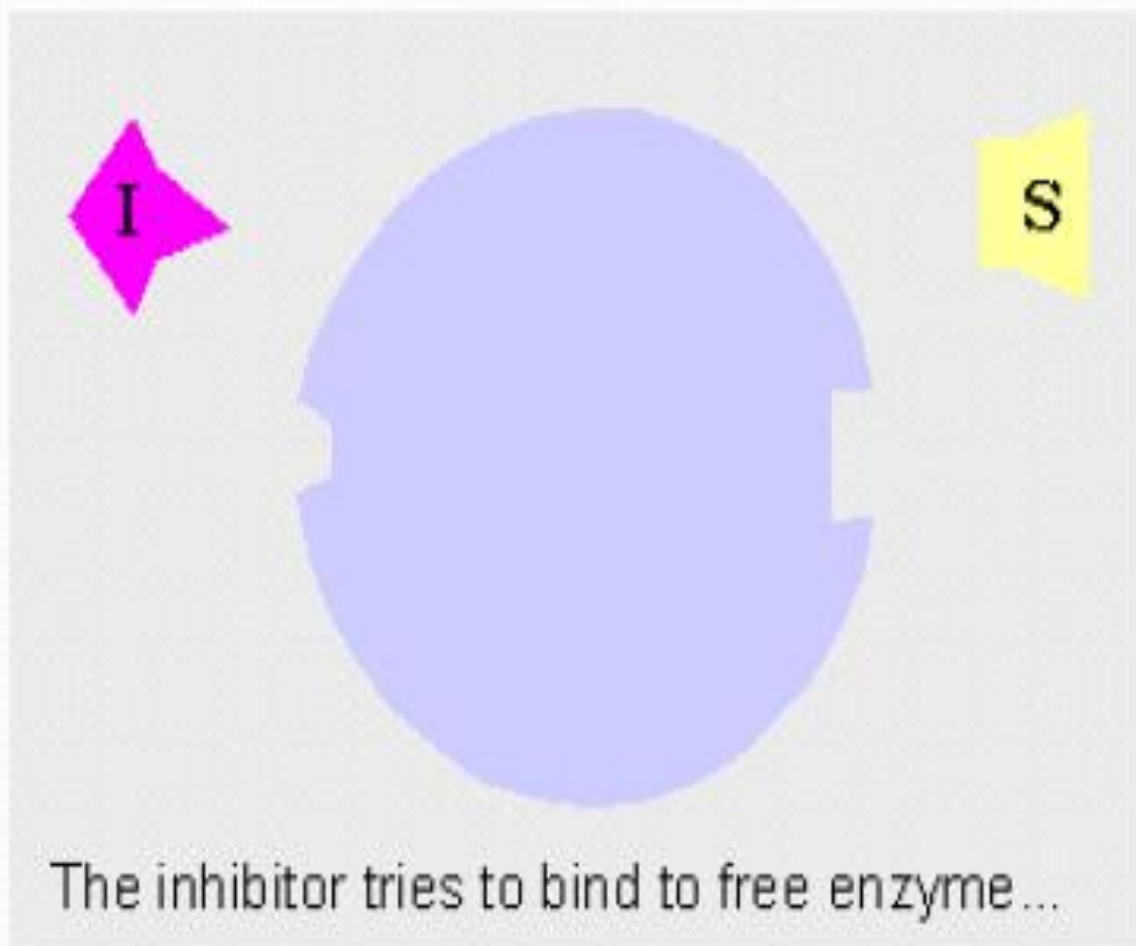
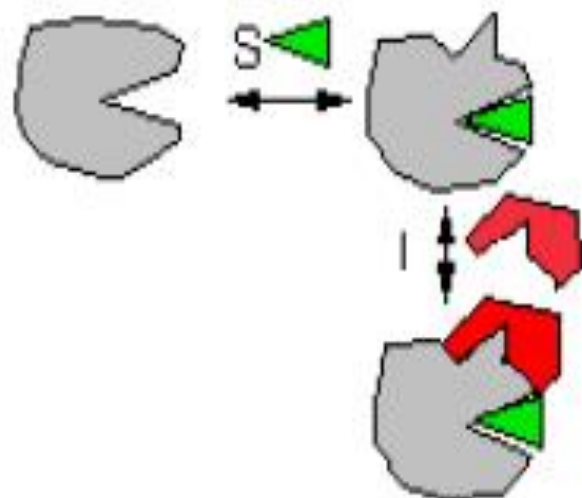
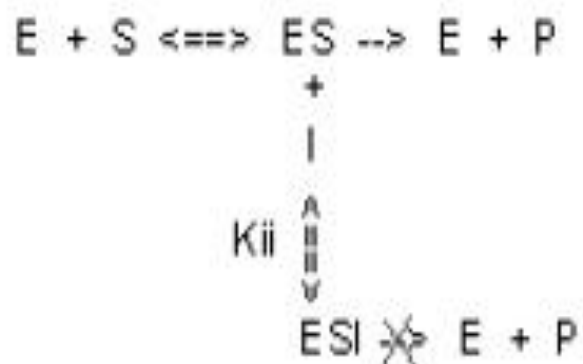


Unkompetetif İnhibitörler

İnhibitör enzime değil de enzim-substrat kompleksine bağlanarak enzimi inaktifte ediyorsa bu tip inhibitörlere unkompetetif inhibitörler meydana gelen inhibisyona ise unkompetetif inhibisyon denir.

Un-kompetitif inhibisyon

UNCOMPETITIVE



Allosterik Enzimler

Üzerlerinde yer aldıkları metabolik yolun düzenli çalışmasını sağlayan ve o metabolik yolla ilgili son ürün veya başka bir molekül tarafından aktiviteleri kontrol edilen enzimlere allosterik enzimler adı verilir.

Allosterik enzimler dimer, trimer, tetramer, heksamer veya polimer yapıdadır. Bu tip enzimlerde birden fazla subünite bulunmaktadır. Allosterik yunanca diğer bölge anlamına gelmektedir. Allosterik enzimlerde

- a. katalitik bölge
- b. Regülatör bölge olmak üzere 2 bölge bulunmaktadır

Allosterik enzimlerde enzim aktivitelerini değiştiren bileşiklere modülatör adı verilmektedir. Modülatöre, stümilasyon (teşvik edici) etkisi gösterdiği ve enzimi aktive ettiği zaman pozitif modülatör veya allosterik aktivatör, modülatöre enzimi inhibe ettiği zaman ise negatif modülatör veya allosterik inhibitör adı verilmektedir.

Ortamdaki metabolik yolun son ürünü hücre ihtiyacından fazla olacak olursa, bu ürün (yani son ürün) o metabolik yolun ilk enzimini inhibe etmektedir. Bu tip inhibisyona feed back inhibisyon (geri bildirimli inhibisyon) adı verilmektedir. Feedback inhibisyonda reaksiyonu başlatan ilk enzim inhibe edildiği için ara metabolitler de üretilmeyecek dolayısıyla reaksiyon zincirinde görev alan diğer enzimlerin faaliyetleri de yavaşlayacaktır.

Bu olay hücrenin bir maddeye karşı ihtiyacını karşılamak ve hücre ekonomisi bakımından oldukça önemlidir. Böylelikle bir madde hücrede yeterinden fazla sentez edildiği zaman bu maddenin sentezi hemen durdurulmakta ve hücrenin boş yere çalışması engellenmektedir.

Allosterik regülasyon hücrede en hızlı kontrol mekanizmalarından birisidir.

Örnek izoleksin beş enzimatik kademedен sonra treoninden sentezlenen bir aminoasittir. Hücrede yeterince izoleksin sentezlenmişse ve hücrenin artık izoleksine ihtiyacı yoksa, Allosterik inhibisyonla bu reaksiyon sonlandırılmaktadır. Bu olay

Threonin $\xrightarrow{E_1}$ B $\xrightarrow{E_2}$ C $\xrightarrow{E_3}$ D $\xrightarrow{E_4}$ E $\xrightarrow{E_5}$

İzoleksin şeklinde gösterilir.

Burada hücre için yeterince izoleksin sentezlenmişse ve hücrenin artık izolesine ihtiyacı yoksa treoninden ozeleksinin sentezlenmesine gerek yoktur ve threoninden sonraki reaksiyonların durdurulması gerekir.

Bu olay Feedback inhibisyonuna çok güzel bir örnektir. İzoleksin tarafından bu metabolik yolun ilk enzimi olan threonin dehidratazın inhibe edilmesidir. Burada threoninden izoleksinin sentezlenmesinde, son ürün izoleksinsindir. Reaksiyonda ilk enzim ise threonin dehidratazdır. Threonin dehidrataz allosterik enzim theonin izoleksine sentezlenmesinin inhibisyonu ise feedback inhibisyonudur.

Allosterik enzimlerde enzim tek bir madde tarafından aktive yada inhibe ediliyorsa bu tip allosterik enzimlere monovalent allosterik enzim denir. Eğer Allosterik enzim birden fazla madde tarafından aktive veya inhibe ediliyorsa tip allosterik enzime Polivalent allosterik enzim denir.

Allosterik enzimlerin bir diğeri işlevi de hücrede regülasyonu sağlamaktır. Regülasyonu sağlayan Allosterik enzimler 3 grupta toplanır. Bunlar.

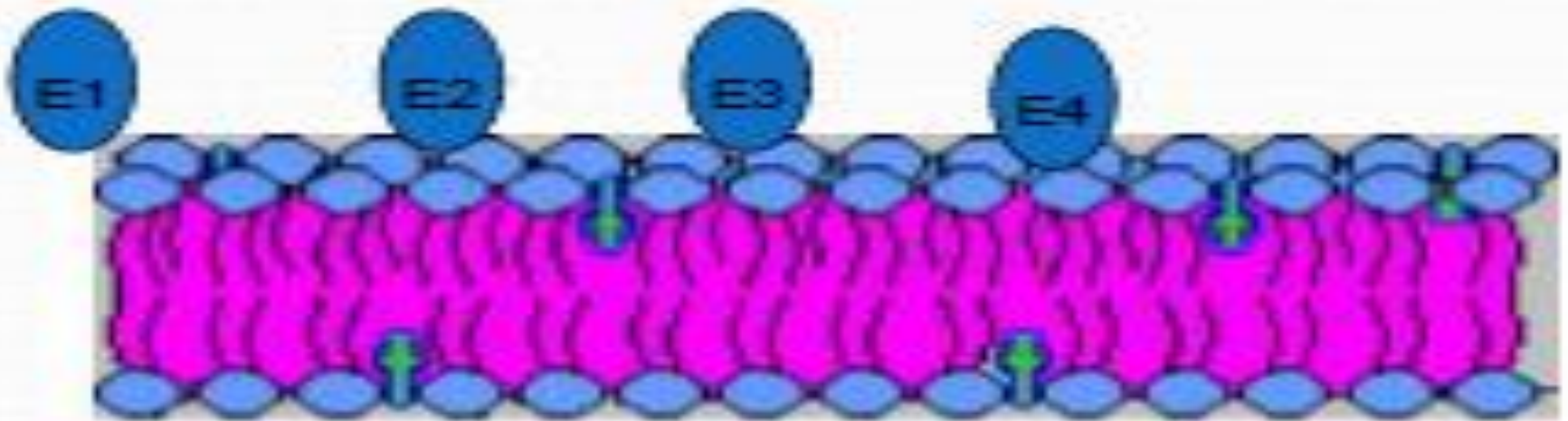
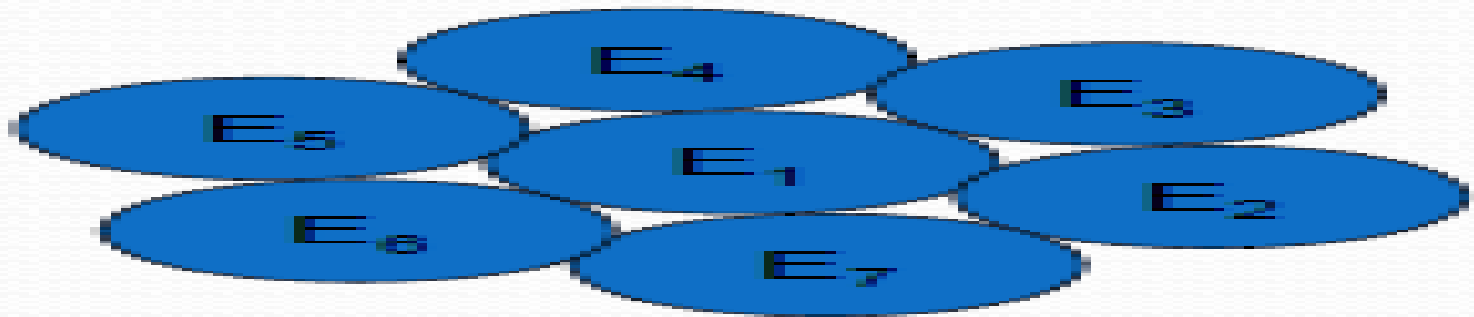
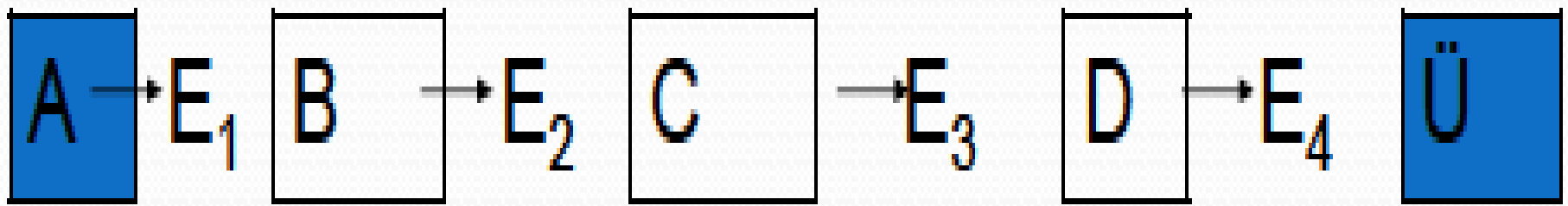
a-)Homotropik enzimler: Bu tip enzimlerde substrat molekülü yalnız substrat değil aynı zamanda enzimi aktive eden bir madde olarak da rol oynamaktadır. Bu tip enzimlerde birinci substratın enzim yüzeyine bağlanması, ikinci substratın enzim yüzeyine bağlanmasını kolaylaştırdığı için enzim aktif olmaktadır.

b-)Heterotropik enzimler: Bu tip enzimlerde substratın bağlanma yerinden farklı olarak bir de modifikatörün bağlanma yeri vardır. Bu modifikatör enzimi ya aktive eder yada inhibe eder.

c-) Bazı düzenleyici enzimler ise hem homotropik özellik hem de heterotropik özelliğin ikisini birden gösterirler. Eğer ortamda, yalnız substrat var ise enzim aktif olarak homotropik özellik gösterir. Şayet modifikatör var ise enzim ya aktif ya da inhibe olarak heterotropik özellik gösterir.

Enzim sistemleri

A-Multienzimler: Metabolizmada bazı enzim sistemleri birbirinden bağımsız olmayıp belirli bir düzen dahilinde bir araya gelerek kompleks yapı oluşturmaktadır ve farklı enzim aktiviteleri göstermektedir. Bu şekilde belirli enzimlerin belirli bir düzen halinde bir araya gelerek kompleks yapı oluşturup aktivite göstermelerine multi enzim kompleksleri denir.



Eşersiya Coli den izole edilen piruvik dehidrogenaz enzimi sistemi multi enzime en güzel örneklerden biridir. Bu multi enzim kompleksinde 3 farklı enzim molekülü bir araya gelmiştir. Bunlar;

- a. 24 alt ünite (subünite) ile sisteme katılan Piruvat dekarboksilaz enzimi
- b. Yine 24 subünite ile sisteme katılan dihidrolipoil dehidrogenaz enzimi
- c. 8 subünite ile sisteme katılan Lipoilredüktaz trans asetilaz enzimidir.

B- İzoenzimler: Protein yapıları farklı fakat katalize ettikleri kimyasal reaksiyon aynı olan enzimlere izoenzimler denir. Kontrol mekanizmasında önemli rol oynayan olaylardan birisi de aynı kimyasal reaksiyonu katalize eden fakat enzim protein yapısı farklı olan izoenzimlerin hücrede bulunmasıdır. İzoenzimlere en iyi örneklerden birisi Laktik dehidrogenaz enzimidir.