

ENZİMLER

- Giriş
- Enzimler ve katalizörler
- Enzimlerin isimlendirilmesi
- Enzimlerin etki mekanizması
- Enzimlerin yapısı
- Enzimler ve prostetik gruplar
- Enzimlerin sınıflandırılması
- Önemli koenzim ve prostetik gruplar
- Enzimlerin bitkide buldukları yerler ve dağılımları
- Aktivatorler, İnhibitörler ve enzim inhibisyonu
- Allosterik enzimler
- Enzim sistemleri

Yaşayan organizmaların en önemli karakteristiği, hücrelerde cereyan eden kimyasal tepkimelerin olağanüstü bir düzen içerisinde sürmesi ve bunların kontrol edilmesidir. Herhangi bir hücrede belli bir zamanda pek çok tepkime cereyan etmekte ve bir karışıklık görülmemektedir. Söz konusu tepkimelerin yönü ve hızı hücrede sürekli kontrol altındadır. **Tepkimeler hiçbir duraklama göstermeksizin birbirlerini izler.**

Her tepkime yeni bir tepkimeye başlangıçtır. Hücrede cereyan eden tepkimelerin düzenli bir şekilde sürmesi hücrede bulunan ve enzim adı verilen bileşiklerin yardımıyla olup. Enzimlerden yoksun hücrelerde hemen hemen hiçbir kimyasal tepkime cereyan etmez.

Enzimler hangi tepkimelerin hangi sıra içerisinde, nasıl ve ne şekilde cereyan edeceklerini sürekli kontrol altında bulundurlar.

Örneğin bitki köklerinde klorofil bulunmaz. Bu olgunun temel nedeni kökte klorofil sentezi için gerekli olan enzimin bulunmamasıdır. Bunun gibi morfolojik yönden büyük farklılık gösteren bitkiler aleminde ki bitkiler arasında enzimlerin çeşidi, miktarı ve aktivitesi yönünden büyük farklılık vardır.

Günümüzde enzimler için tüm araştırmacılar tarafından kabul görmüş bir tanıma sahip değiliz. Haldane isimli araştırmacı enzimi

“Yaşayan organizmalarda oluşan çözünebilir, koloidal organik katalizör” olarak tanımlamış ve bu tanım oldukça fazla ilgi toplamıştır. Enzimlerin tanımlanmalarından çok onların fiziksel ve kimyasal özellikleri, sınıflandırılmaları, aktiviteleri vb hususlar üzerinde bilgi edinilmesi çok daha önemlidir ve bu şekilde enzimler daha iyi anlaşılabilir.

2.1. Enzimler ve katalizörler

Katalizörler “ Yapılarında bir değişme veya parçalanma göstermeksizin kimyasal tepkimelerin hızı üzerine etki yapan” bileşiklerdir. Kimyasal tepkimelerin hızını olumlu yönde etkileyen katalizörler yanında olumsuz yönde etkileyen katalizörler de vardır. Katalizörler yalnızca belirli ve tek bir kimyasal tepkime üzerine etki yaparlar ve tepkimenin sonunda tepkimenin başlangıcındaki miktarlar kadar ortamda bulunurlar

Enzimler tamamen değilse bile büyük ölçüde katalizörlerin özelliklerini gösterirler. Enzimlerin “yaşayan hücrelerde oluşan organik katalizörler” şeklindeki tanımı yaygın bir şekilde kabul görmüştür. Olağanüstü az miktarları kimyasal tepkimelerin hızını olağan üstü bir düzeyde arttırmaktadır. Her enzim

belli ve özellikle kimyasal tepkimeler
~~üzerine etkilidir.~~

Enzimlerle katalizörler arasındaki başlıca
ayrım şu şekilde özetlenebilir:

a) Tepkime anında enzim moleküllerinin bir
bölümü etkin olmayan bir duruma geçer
veya parçalanır. Katalizörler tepkimenin
sonunda tepkimenin sonunda tepkimenin
başındaki miktarlar kadar ortamda kalır.

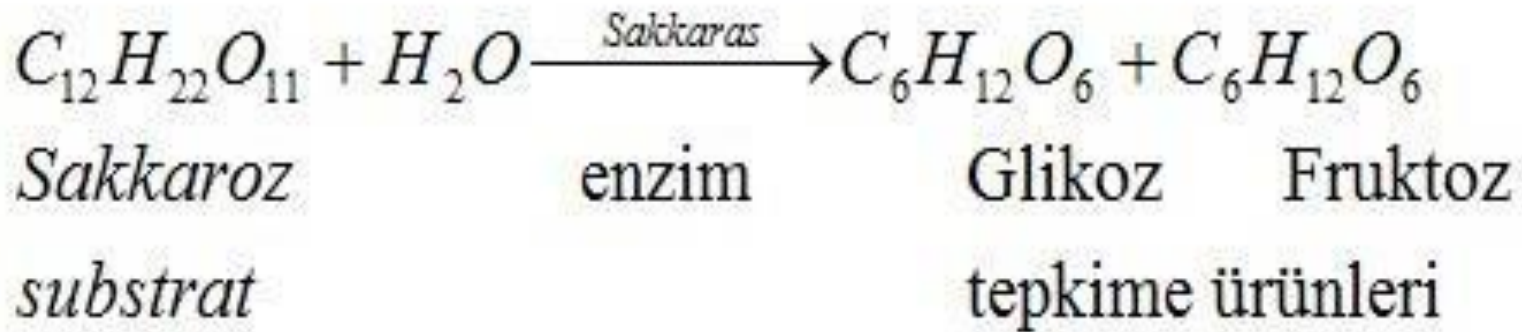
b) Tepkimenin hızı her zaman ortamda
bulunan enzim miktarı ile ilgili değildir.

Katalizörlerde ise miktar ile tepkimenin hızı yakından ilgilidir.

2.2. Enzimlerin isimlendirilmesi

Enzimler etki yaptıkları maddelerin (substratların) sonlarına (az) eki getirilmek suretiyle isimlendirilirler. Örneğin selülozu parçalayan enzime selülaz, lipoidleri parçalayan enzimlere lipaz enzimi denmektedir. Kimi hallerde enzimlere verilen isimler enzimlerin yaptıkları işi gösterir. Örneğin bir maddeden ötekine

hidrojen atomlarının taşınmasına yardım eden enzimlere de dehidrogenaz enzimleri denir.



|

ENZİMLERİN İSİMLENDİRİLMESİ 2

Sistematik isimlendirme

- a. Enzim tarafından etki edilen maddenin adı söylenir.
- b. Etki eden maddeden ayrılan atom ya da atom gruplarının durumdaki madde adı söylenir.
- c. Reaksiyonun (tepkimenin) tipi söylenir.

Ör: glutamik asitten amino grubu ayrılarak pürivik asite aktarılan (transfer eden) enzimin sistematik olarak isimlendirilmesi

Glutamik asit pürivik asit- aminotransferaz enzimi

2.3. Enzimlerin Etki Mekanizması

Enzimlerin etki mekanizması henüz açık olarak bilinmemektedir. Ancak yaygın bir şekilde kabul edildiğine göre enzim etkinliği sonucu madde parçalanıp son ürünler oluşmadan önce enzim ile madde aşağıda formüle edildiği şekilde bir ara bileşiği oluşturmaktadır.



Enzimlere üzerinde etkin yörelerin bulunduğu kabul edilmektedir. Madde parçalanmadan önce madde kendi

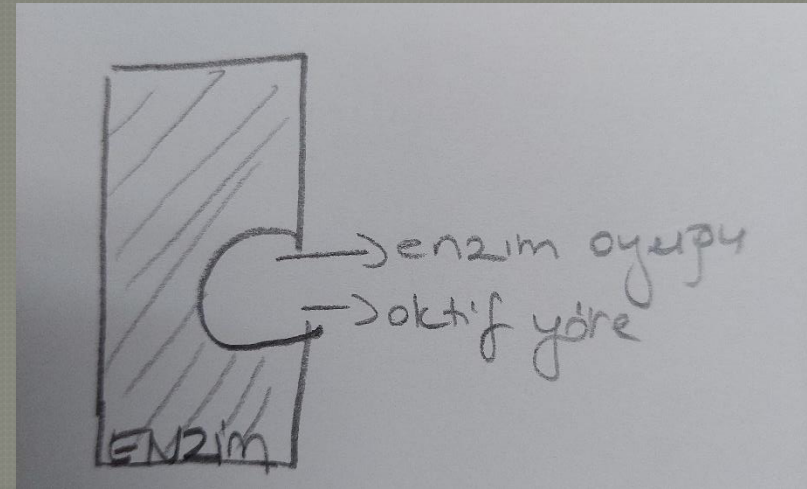
büyüklüğüne uyan enzimin etkin yöresine girerek yerleşmekte ve bir ara bileşiği oluşturmaktadır (Şekil 2.1). Daha sonra şekilde de gösterildiği gibi madde parçalanmaktadır.



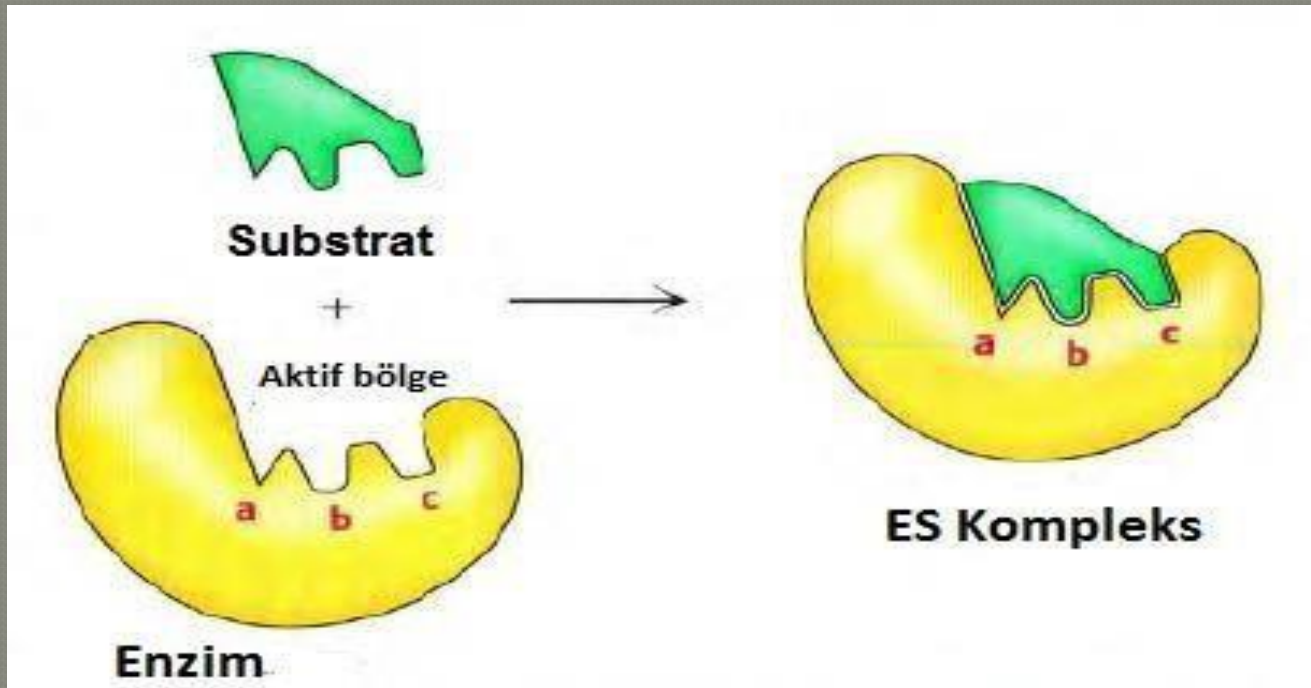
Şekil 2.1. Enzim ile madde arasındaki tepkimenin şematik görünümü.

Enzimatik reaksiyon bazı durumlarda devam etmez bu durumda enzim oyuğuna enzime benzeyen başka bir madde ya da inhibitör (benzer özellik taşıyan) madde gelerek enzimi inaktif hale getirir.

İnh,bitör madde hücrede normal olmayan gelişime neden olur.



Enzim ile madenin yukarda açıkladığı şekilde birleşmesi önleyicilerin enzim üzerindeki etkileriyle dolaylı olarak da kanıtlanmıştır.



A- ANAHTAR KİLİT MODELİ

Substrat



Active site



Enzyme
 $E + S$

Enzim substrat
kompleksi



$E - S$

Ürünler



$E + P$

B- İNDUKLENMİŞ UYUM MODELİ



Active site



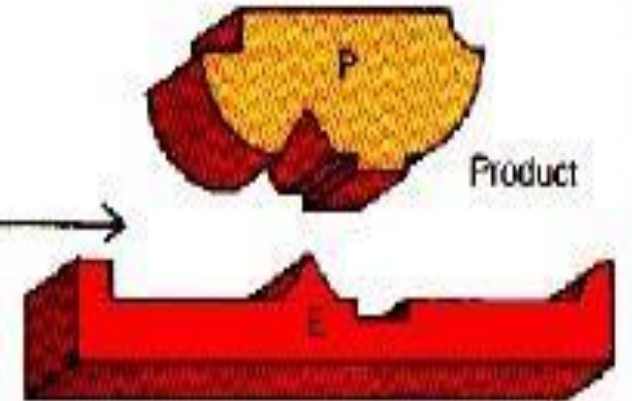
Aktif merkez esnek

Enzim substrat
kompleksi



Değişmiş aktif merkez

Product



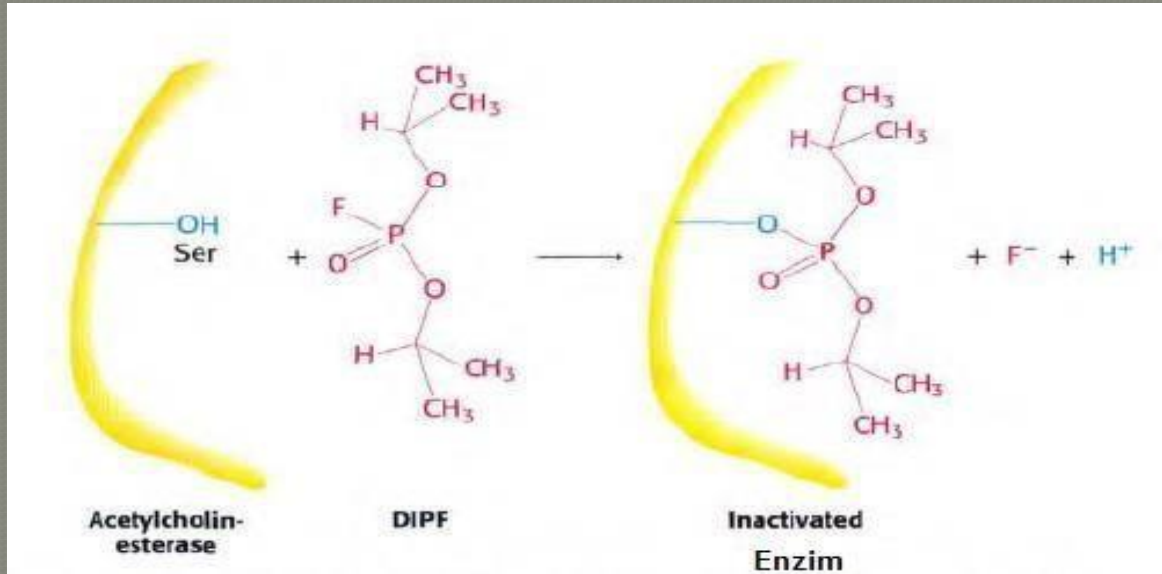
Aktif merkez esnek

● Enzimin etkinlik göstereceği maddeye ~~özdeş yapı gösteren önleyiciler, enzimin~~ etkin yöresine madde gibi girerek yukarda açıklandığı gibi bir ara bileşığı oluşturmaktadır. Ancak böyle geriye dönüşü olmayan tepkime sonucu enzim etkinliğini yitirmekte ve aşağıda formüle edildiği gibi tepkimenin son ürünleri oluşmamaktadır.



—Örneğin suksunik dehidrogenaz enziminin katalizör olarak görev yapması sonucu suksunik asit fumarik aside dönüşmektedir. Malonik asit de kimyasal yapı bakımından suksunik aside büyük benzerlik gösteren bir önleyicidir. Malonik asidin ortamda bulunması halinde (Şekil 2.2) suksunik dehidrogenaz enziminin etkin yöresine suksunik asit yerine önleyici malonik asit girmekte, enzim etkinliği durmakta ve tepkime ürünleri oluşmamaktadır.

Ancak ortamda suksunik asidin çok fazla bulunması halinde malonik asidin önleyici etkisi büyük ölçüde giderilmektedir.



Şekil 2.2 diisopropylphosphofluoridate (DIPF) önleyici (inhibitör) etkisinin görünümü

2.5. Enzimlerin Yapısı

1926 yılında Sumner isimli araştırmacının üreas enzimini sentetik olarak elde temsinden sonra enzimlerin yapıları daha açıklıkla anlaşılabilmiştir. Bugün genellikle kabul edildiği gibi enzimlerin tümü asal olarak proteindir. Bu arada kimi enzimler protein moleküllerine bağlı protein olmayan

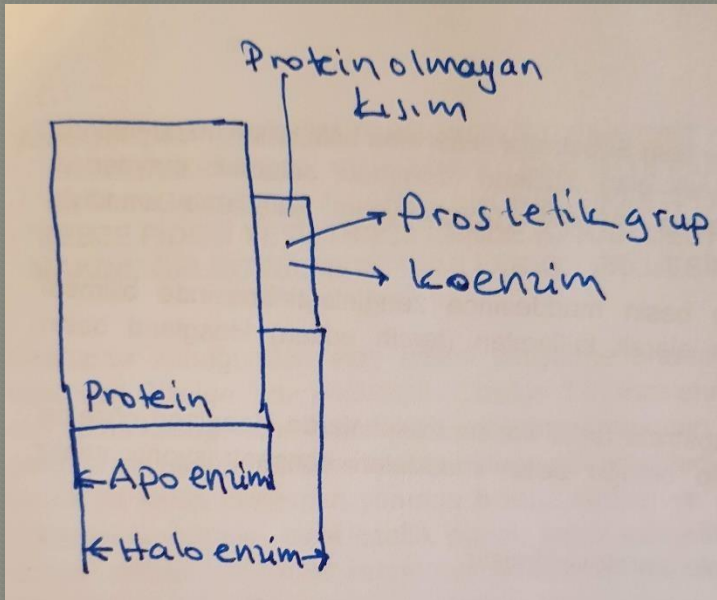
maddelere de sahiptir. Bu durumda yapıları ~~yönünden enzimler iki grup altında~~ toplanabilir. Bunlar;

a) Yapıları basit protein olan enzimler,

b) Protein molekülüne bağlı protein olmayan maddeleri de kapsayan enzimlerdir.

Yapıları bakımından basit protein olan enzimler üreaz ve amilaz gibi hidrolitik parçalanmayı idare eden Hidrolaz ana sınıfı enzimlerdir. Yükseltgenme ve indirgenme enzimleri ikinci gruba girer.

İkinci gruba giren enzimlerde protein özelliğinde olan ve yalnızca amino asitlerden oluşan taşıyıcı kısma apoenzim, buna bağlı ve fakat protein özelliğinde olmayan yani amino asitlerini kapsamayan kısma prostetik grup adı verilir.



Oksido-redüktaz

Transferaz

Liyaz

İzomeraz

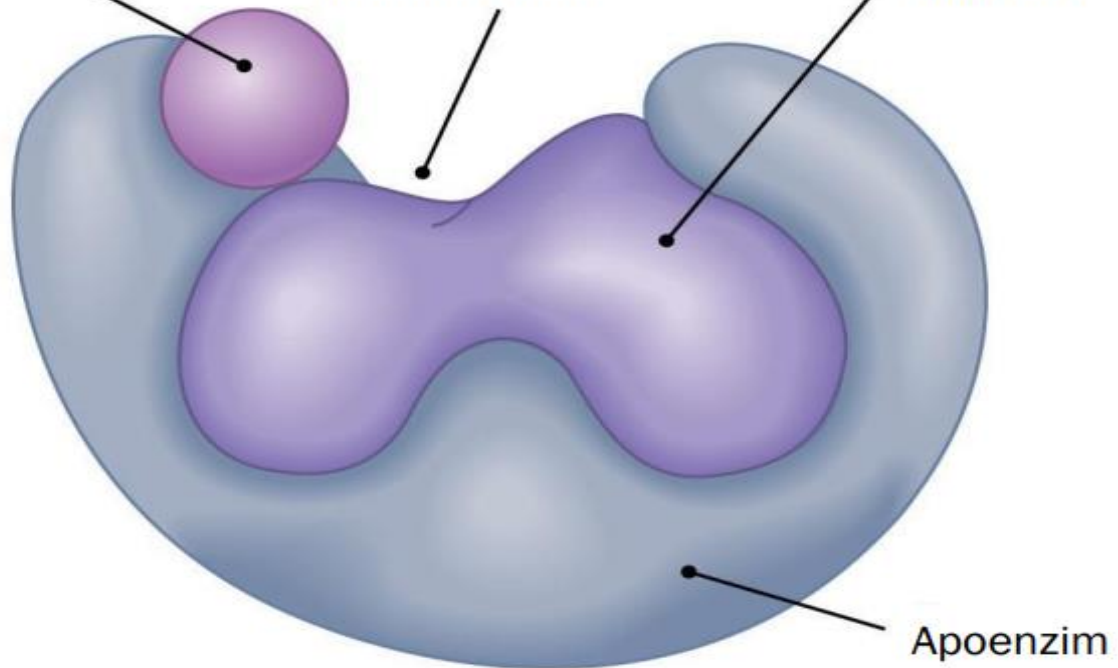
Ligaz

Anasınıfında yer alan enzimlerin yapıları bu şekildedir.

Kofaktör

Katalitik alan

Koenzim



Apoenzim

Holoenzim

- ✘ **Substrat:** Enzimlerin etki ettikleri maddelere substrat adı verilir.
- ✘ **Kofaktör:** Enzimin kataliz edeceği kimyasal reaksiyonu belirler.
- ✘ **Apoenzim:** Enzimin etki edeceği substratı belirler.
- ✘ **Holoenzim (enzim):** Apoenzim ve kofaktörü oluşturduğu yapıya denir.

Protein özelliğinde olan taşıyıcı kısma, ~~apoenzime, bağlı olan prostatik gruba~~ kimi enzimlerde mineral maddeler oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar prostatik grubu oluşturan mineral maddelerin enzimden ayrılmasıyla enzimin aktivitesini yitirdiğini ortaya koymuştur.

Böyle enzimlerde prostatik grubu oluşturan mineral maddelere aktivatör adı verilmektedir. Bakır, demir, mangan, çinko, kalsiyum, potasyum ve kobalt

aktivatör olarak görev yapar. Anılan elementlerin, enzimi maddeler bağladığına inanılmıştır (Calvin 1954, Klotz 1954).

Kimi enzimlerde apoenzime bağlı prostetik grubu organik özellikteki maddeler oluşturmuştur. Organik özellikteki prostetik gruba kofaktör veya koenzim adı verilmiştir. Genel olarak kofaktör veya koenzim maddeye verilen

veya maddeden alınan atom gruplarının taşıyıcısı olarak görev yaparlar. Protein özelliğindeki aponezim uzaklaştırılması halinde enzim aktivitesini büyük ölçüde yitirir.

Koenzimler proteinlere çok gevşek bir şekilde bağlanırlar. Bu şekilde değişik proteinlere koenzimlerin bağlanmaları sonucunda çeşitli enzimler oluşur. Burada işaret edilmesi gerekli önemli bir nokta

da kimi organik özellikteki prostatik grupların yani koenzimlerin vitamin olmalarıdır. Koenzimleri oluşturan vitaminler bitkilerde sentezlenmelerine karşın memeli hayvanlarda sentezlenmemektedir.

Enzimlerin sınıflandırılmasına benzer şekilde koenzimler ve prostatik gruplar da kendi tepkime tiplerin göre sınıflandırılırlar. Yükseltgenme

indirgenme tepkimeleri ile transfer ~~tepkimelerine ve son olarak liyas ve ligas~~ tepkimelerine katılan koenzimler ve prostatik gruplar bilinmektedir. Apo enzimlerin çok çeşitli ve fazla sayıda olmalarına karşın koenzimler ve prostatik grupların sayısı azdır. Bir başka deyişle koenzimler ve prostatik gruplar çok sayıda çeşitli APOENZİM'lerle birleşmişler ve tepkimeleri bu şekilde sürdürmüşlerdir.

d. Koenzimler ve prostetik gruplar

Enzimlerin çoğu bir protein kısım (= apoenzim) ile protein tabiatında olmayan bir komponentten (prostetik grup veya koenzim) oluşurlar.

Yalnız hidrolazlar gibi basit yapılı enzimler sadece proteinden oluşurlar. Bunlarda reaktif kısım, protein tabiatında olmayan prostetik grup yerine substratla

reaksiyon a giren çeşitli amino asitlerinin fonksiyonel grupları tarafından oluşturulurlar. Sadece proteinden oluşmayan enzimlerde prostetik grup veya koenzim reaktif kısmı oluşturur.

Prostetik grup veya koenzim tek başına reaksiyonu katalize demezler. Ancak protein komponenti ile sıkı bağlanmayla substratı aktivite etme yeteneğindedirler. Substrat için spesifite burada protein

komponenti tarafından belirlenir. Aynı ~~prostetik grup veya aynı koenzim,~~ bağlandıkları proteine göre çok çeşitli substratlarla reaksiyona girebilirler.

Bu şekilde sitokromoksidaz enzim kompleksinde Fe içeren bir prostetik grup olan hem (Häm) moleküler oksijeni indirgeyebilir; aynı prostetik grup “katalaz” enzim kompleksinde H_2O_2 'in redüksiyonunu katalize eder. Prostetik grup koenzime göre

proteine daha sıkı bağlanmıştır. Fakat her iki ~~enzim komponenti arasındaki esaslı fark,~~ koenzimin enzimatik reaksiyonlar sırasında bir apozimden diğerine göç etmesidir; bunun enzimatik etkinliği de buradan kaynaklanır. Buna karşılık prostetik grup reaksiyon esnasında enzim proteini üzerindeki yerini değiştirmez.