

Enzimler, Koenzim ve Mineral Kofaktörler

Doç. Dr. Yasemin G. İŞGÖR

Doç. Dr. yasemin G. İŞGÖR /Ankara Üniversitesi/ link: <http://80.251.40.59/ankara.edu.tr/isgor/index.html>

Enzimler

- Biyokimyasal olayların hücre canlılığını olumsuz etkileyecek tepkime şartlarını ılımlı hale getirerek gerçekleşmesini sağlayan organik kimyasal ajanlardır. Kimyasal açıdan katalizör olarak adlandırılırlar.
- Enzimler, biyolojik sistemlerin tepkime katalizörleridir ve biyokatalizör olarak da adlandırılırlar.
- Enzimlerin katalizliğinde yürüyen tepkimelerde tepkenler Substrat adını alır. Ürünler genellikle ana veya ara metabolit olarak adlandırılır.
- **Enzimler:**
 - spesifik kimyasal reaksiyonları hızlandırırlar;
 - substratları için yüksek derecede spesifiteye (özgünlüğe) sahiptirler;
 - sulu çözeltilerde enzime özgü sıcaklık ve pH altında fonksiyon gösterirler.

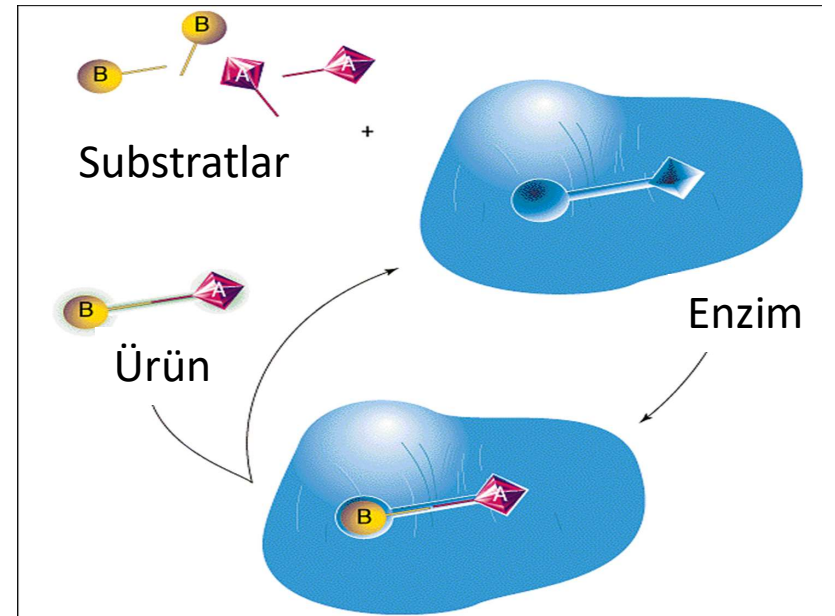
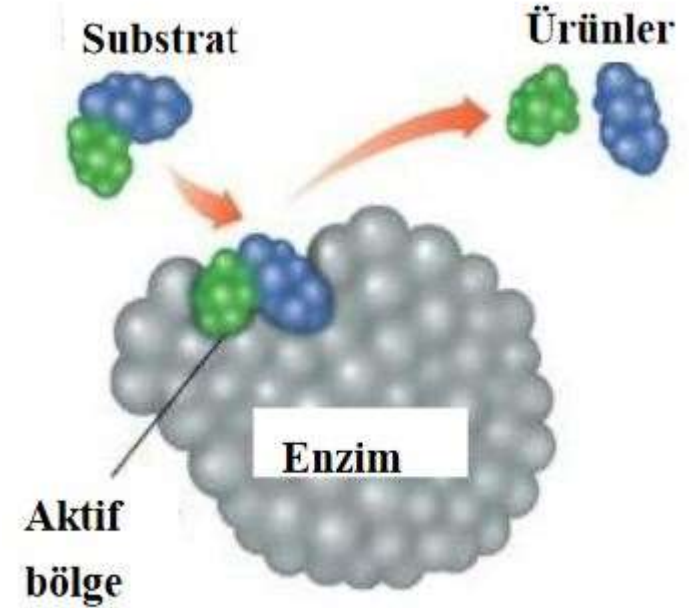
Enzimlerin yapısal özellikleri

- Katalitik RNA moleküllerinin küçük bir grubu hariç bugüne dek bilinen bütün enzimler protein yapısındadırlar.
- Bu nedenle enzimlerin çoğunluğu proteinlere ait yapısal özellikleri gösterirler.
- Enzimler, diğer proteinler gibi 12.000'den 1.000.000 üzerine kadar değişen moleküler ağırlığa sahiptirler.
- Enzim proteinlerinin primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner yapıları, katalitik aktiviteleri için esastır.

Enzim Aktivitesi

Enzim Aktif bölgesi tepkimelerin gerçekleřtiđi enzim bölgesidir

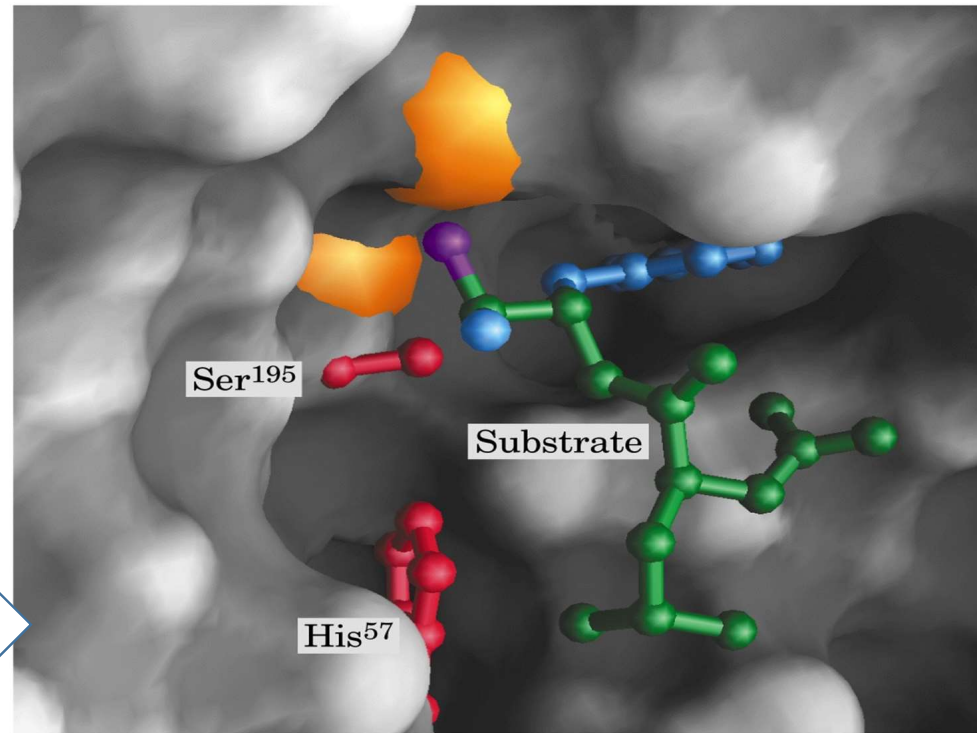
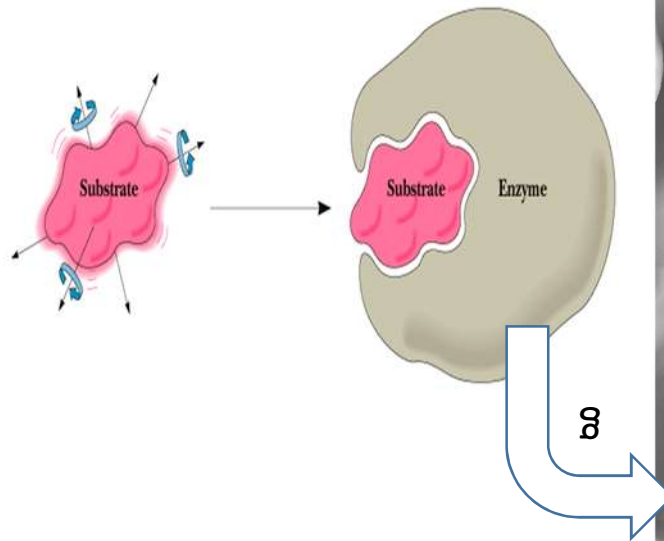
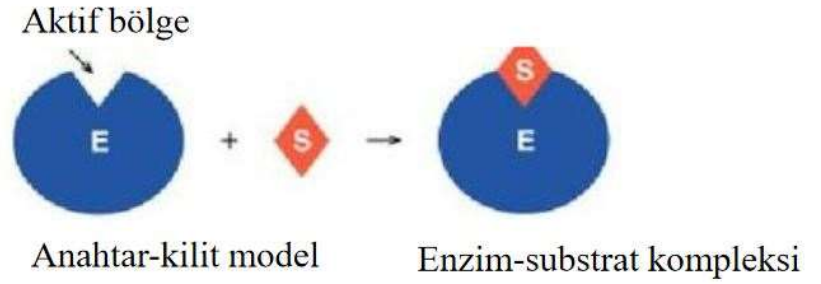
- Genelde enzimin sadece küçük bir bölümüdür
- Bir mikroçevre oluřturulmuř bölgedir.
- Substratı bağlayan R gruplarına sahip amino asitlerden oluşmuştur
- Tepkime tamamlandığında ürünlerin serbestçe ayrılmasını sağlar



İndüklenmiş Uyum Modeli



Anahtar-Kilit Modeli



- Enzimlerin katalitik aktiviteleri, doğal protein konformasyonlarının (konuşlarının) bütünlüğüne bağlıdır;
- bir enzim denatüre edilirse veya alt ünitelerine ayrıştırılırsa katalitik aktivitesi genellikle kaybolur;
 - bir enzim amino asit monomerlerine yıkılırsa katalitik aktivitesi geri dönüşümsüz olarak (tersinmez, irreversibil) kaybolur.
 - Enzimin pH, sıcaklık, deterjan etkisi, oksidan veya redüktan ajana maruz kalması üç boyutlu yapının bütünlüğünü kısmen bozacağından katalitik aktivite de kaybolur.

Kofaktörler

- Bazı enzimler aktivite için yapılarındaki amino asit kalıntılarından başka kimyasal bileşenlere ihtiyaçları yoktur.
 - Bazı enzimler ise aktivite gösterebilmek için kimyasal bileşene gereksinim duyar.
 - Enzimatik reaksiyonlarda, enzimlerin faaliyet gösterebilmeleri için bağlanan yan grupların tamamına kofaktör denir.
 - Mineral Kofaktörler, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} gibi bir veya daha fazla inorganik iyonlardır.
 - koenzim denen organik veya metalloorganik kompleks bir moleküllerdir, çoğunluğu vitamin türevidir.
- * Kofaktör terimi iyonları ve koenzimleri de kapsar. yani kofaktör genel bir kavramdır. koenzimler ise metabolit veya vitamin türevi diye kendi içinde dallanır.

Kofaktörler

- Bazı enzimlerin aktivitesi için gerek duyulan mineral kofaktörler

Fe ²⁺ or Fe ³⁺	Cytochrome oxidase Catalase Peroxidase
Cu ²⁺	Cytochrome oxidase
Zn ²⁺	Carbonic anhydrase Alcohol dehydrogenase
Mg ²⁺	Hexokinase Glucose-6-phosphatase Pyruvate kinase
Mn ²⁺	Arginase Ribonucleotide reductase
K ⁺	Pyruvate kinase
Ni ²⁺	Urease
Mo	Dinitrogenase
Se	Glutathione peroxidase

Metal İyonu	Enzimler
Zn ⁺⁺	Alkol dehidrogenaz, karbonik anhidraz
Mg ⁺⁺	Fosfotransferazlar, Fosfohidrolazlar
Mn ⁺⁺	Arginaz, bazı fosfotransferazlar
Fe ⁺⁺	Peroksidazlar, Katalaz, Ferrodoksin, Sitokromlar
Cu ⁺⁺	Sitokrom oksidaz, Tirozinaz
K ⁺	Pirüvat Kinaz

Kofaktör olarak Çalışan Koenzimler

- Genellikle suda çözünen bir vitamin türevidir.
- Bazı koenzimler ve molekülden moleküle kimyasal grup taşınmasını sağlar:

Coenzyme	Examples of some chemical groups transferred	Dietary precursor in mammals
Thiamine pyrophosphate	Aldehydes	Thiamin (vitamin B ₁)
Flavin adenine dinucleotide	Electrons	Riboflavin (vitamin B ₂)
Nicotinamide adenine dinucleotide	Hydride ion (:H ⁻)	Nicotinic acid (niacin)
Coenzyme A	Acyl groups	Pantothenic acid, plus other molecules
Pyridoxal phosphate	Amino groups	Pyridoxine (vitamin B ₆)
5'-Deoxyadenosyl-cobalamine (coenzyme B ₁₂)	H atoms and alkyl groups	Vitamin B ₁₂
Bioctin	CO ₂	Biotin
Tetrahydrofolate	One-carbon groups	Folate
Lipoate acid	Electrons and acyl groups	Not required in diet

Koenzim	Vitamin
NAD	Niasin
NADP	Niasin
FAD	Riboflavin
FMN	Riboflavin
Koenzim A	Pantotenat
Tiamin-pp	Tiamin
Biotin	Biotin
Kobamid	B ₁₂
Pridoksal-p	Pridoksal
THF	Folat

Holoenzim

- Bazı enzimler aktivite için hem bir veya daha fazla metal iyonu hem de bir koenzim gerektirirler.
- Kofaktörü ile birlikte tam, katalitik olarak aktif bir enzim, **holoenzim** olarak adlandırılır.
 - Holoenzimin bir protein kısmı bir de kofaktör kısmı vardır.
 - Protein kısmı **apoenzim** veya **apoprotein** olarak adlandırılır.
 - Koenzim kovalent bağla apoenzime bağlanmışsa koenzime **prostetik grup** adı verilir.



- **Prostetik Grup**

- Koenzimlerin enzim proteinine çok sıkı bir şekilde, kovalent olarak bağlı olup enzim proteininden ayrılmayanları prostetik gruptur.

- Örneğin biotin, karboksilazlara sıkı bir şekilde kovalent olarak bağlı bulunur (karboksilazların prostetik grubudur).

- **Kosubstrat**

- Koenzimlerin enzim proteinine çok gevşek bir şekilde **nonkovalent** olarak bağlı olup enzim proteininden ayrılabilenleri kosubstrat olarak adlandırılırlar.

- Enzimlerin yapısı fosforilasyon, glukozilasyon ve diğer bazı süreçler vasıtasıyla modifiye edilebilir: bu değişikliklerin birçoğu enzim aktivitesinin düzenlenmesi amaçlıdır önemlidir.