

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 araştırıcı 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 teki 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 tanımını 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.

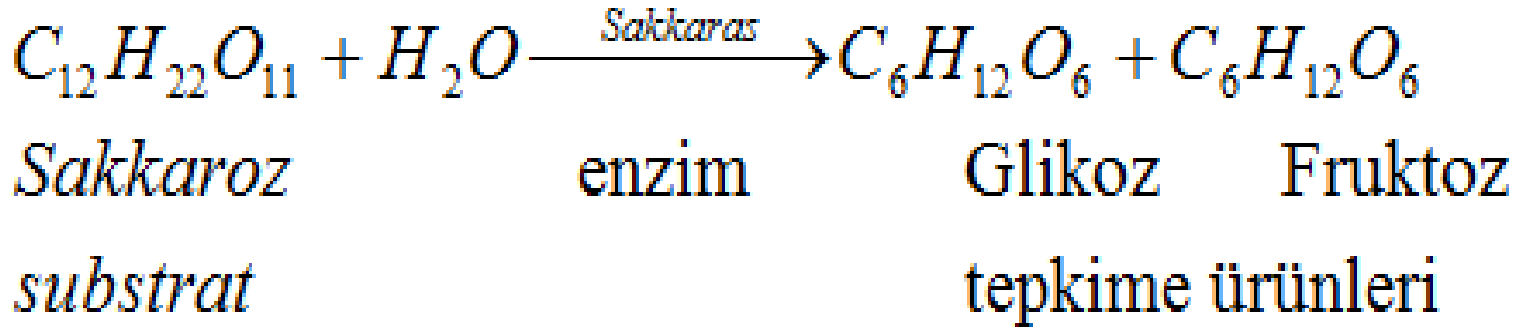
Enzimlerle katalizörler arasındaki başlıca ayrım şu şekilde özetlenebilir:

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 (aş) eki getirilmek suretiyle isimlendirilirler. Örneğin selülozu parçalayan enzime selülas, lipoidleri parçalayan enzimlere lipas enzimi denmektedir. Kimi hallerde enzimlere verilen isimler enzimlerin yaptıkları işi gösterir. Örneğin bir maddeden ötekine hidrojen atomlarının taşınmasına yardım eden enzimlere de dehidrogenas enzimleri denir.

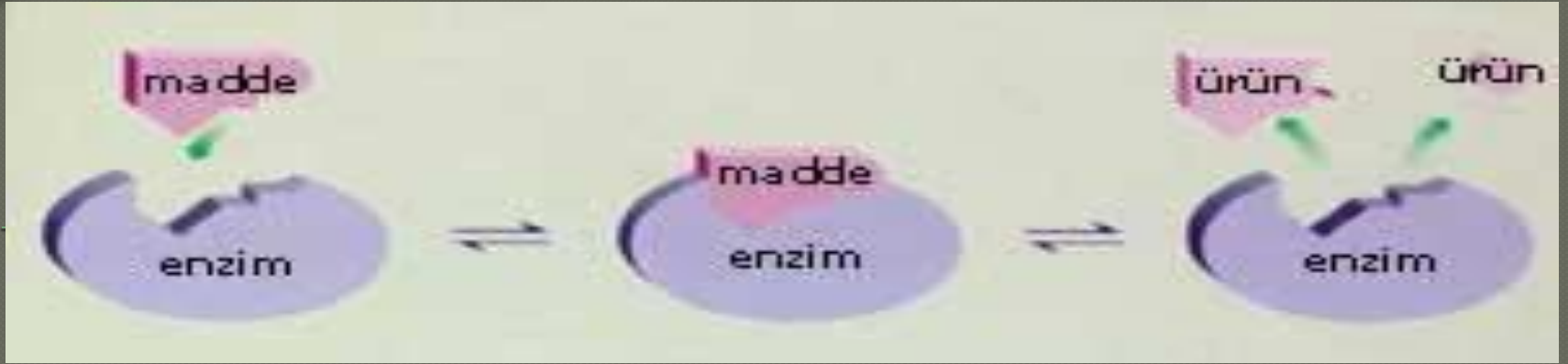


2.3. Enzimlerin Etki Mekanizması

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.

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

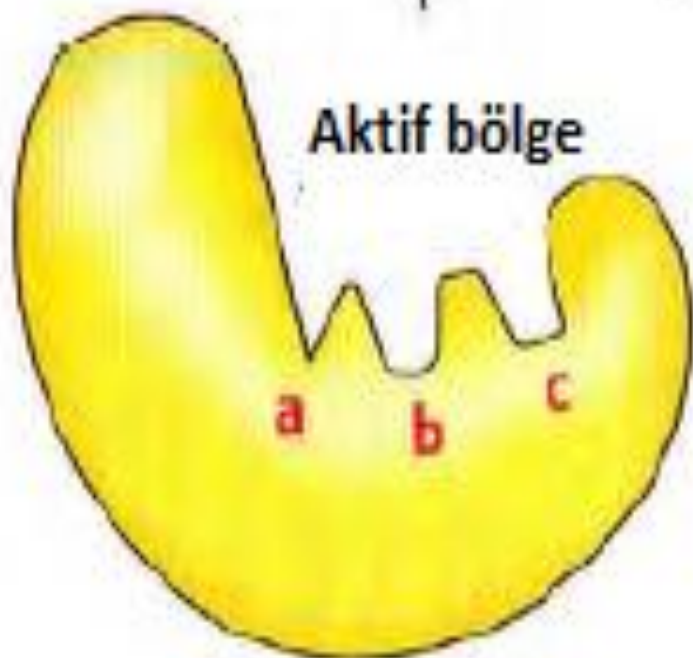


Substrat

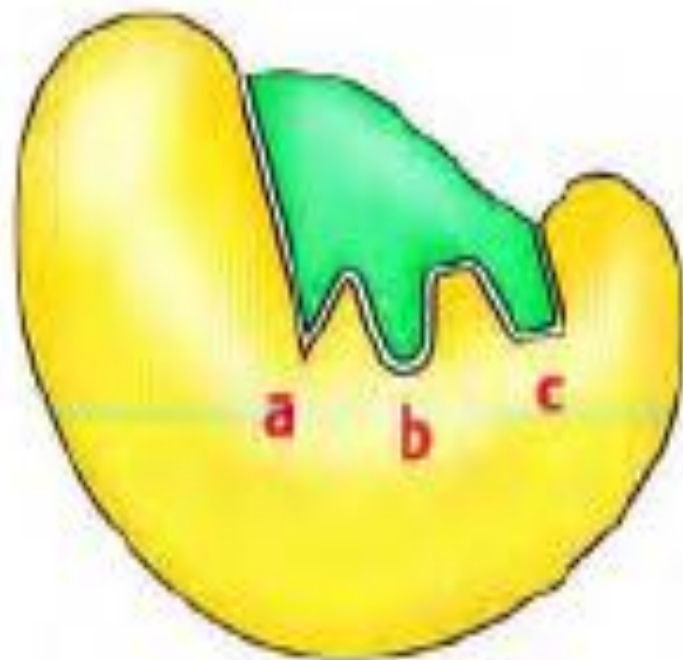
+



Aktiv bölge



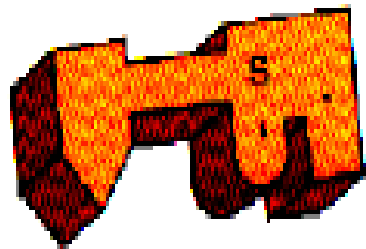
Enzim



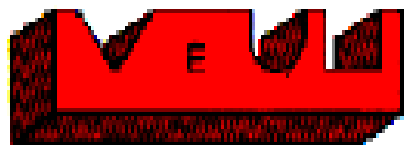
ES Komplex

A- ANAHTAR KİLİT MODELİ

Substrat

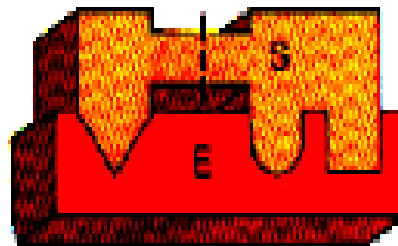


Active site



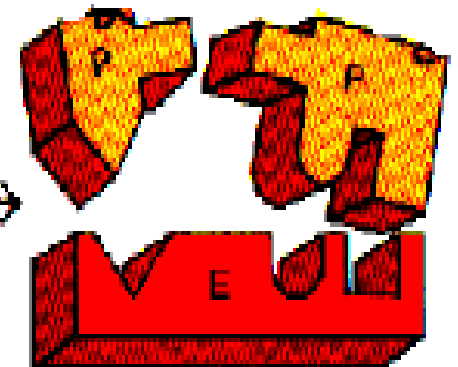
Enzyme
 $E + S$

Enzim substrat
kompleksi



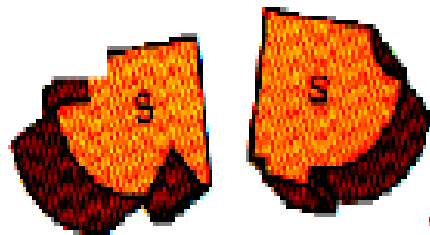
$E - S$

Ürünler



$E + P$

B- İNDUKLENMİŞ UYUM MODELİ



Active site

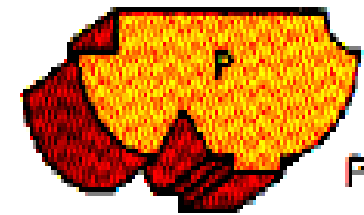


Aktif merkez esnek

Enzim substrat
kompleksi



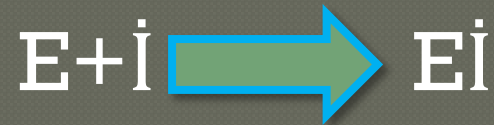
Değişmiş aktif merkez



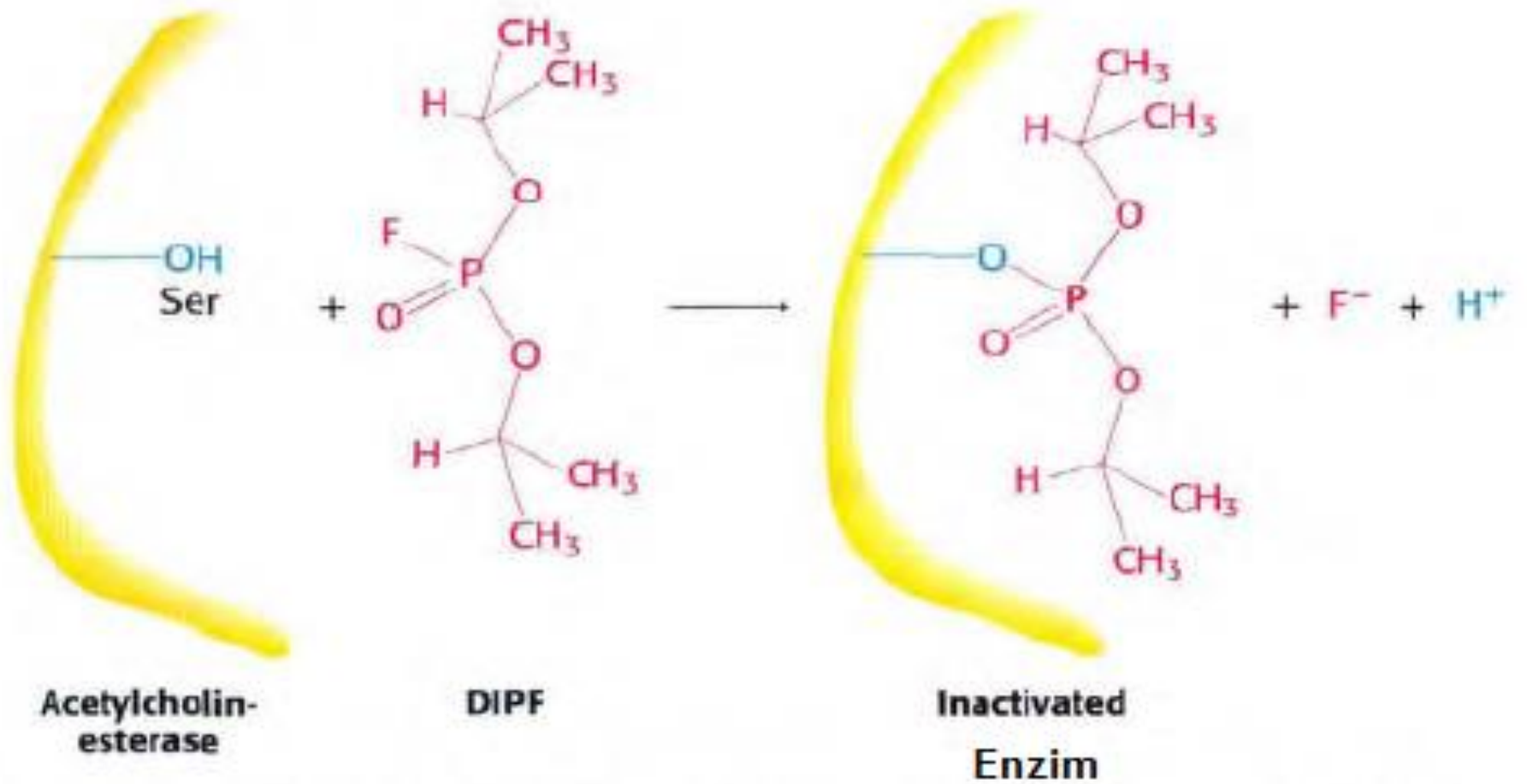
Product

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 dehidrogenas 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 dehidrogenas 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, amilas ve papain gibi hidrolitik Hidrolazlar 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. Protein özelliğinde olan taşıyıcı kısma, apoenzime, bağlı olan prostetik gruba kimi enzimlerde mineral maddeler oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar prostetik 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 prostatik grubu organik özellikteki maddeler oluşturmuştur. Organik özellikteki prostatik 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 prostetik 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 prostetik gruplar çok sayıda çeşitli APO ENZİMLERLE 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 reaksiyona 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 aktive 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 aponzimden diğerine göç etmesidir;

bunun enzimatik etkinliği de buradan kaynaklanır. Buna karşılık prostetik grup reaksiyon esnasında enzim proteini üzerindeki yerini değiştirmez.