

## ENZİMLERİN SINIFLANDIRILMASI

---

Enzimlerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Yeryüzünde  $10^6$  (1 milyon) kadar bitki ve hayvan türünün bulunduğu kabul edilmektedir. Her bir türde 1000 kadar protein bulunduğu varsayılırsa yeryüzünde toplam  $10^9$  (1 milyar) dolayında protein var demektir.

**Proteinlerin çoğunluğu ise enzimleri oluşturmaktadır.**

Delbrück'e (1963) göre bir bitki hücresinde 1000 kadar değişik enzim bulunmaktadır. Sayıları bu kadar fazla olan enzimler üzerinde doğru bilgi sahibi olabilmek için bunların sistematik şekilde sınıflandırılmalarına gereksinme vardır. Uluslararası Biyokimya Birliği 1961 yılında enzimlerin

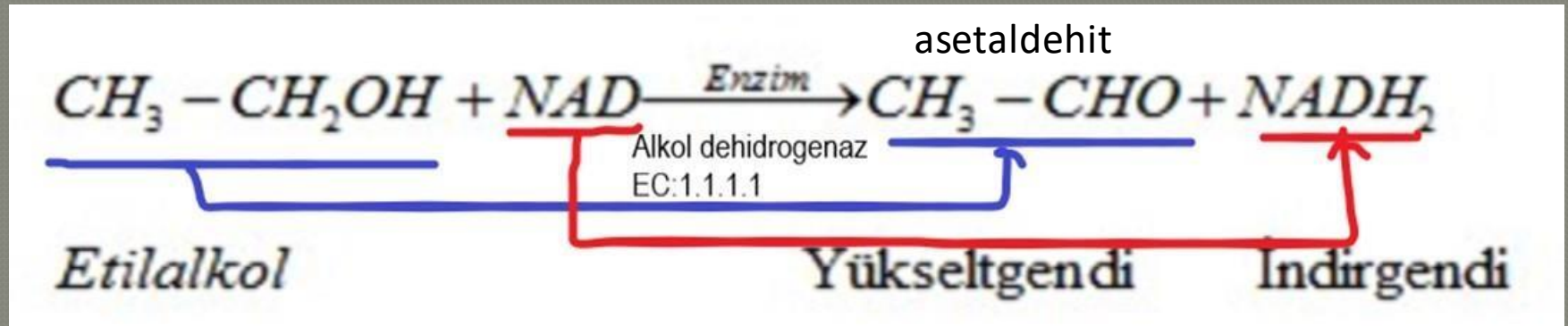
sınıflandırılması için çoğunlukla kabul görmüş bulunan bir düzenleme önermiştir.

Buna göre enzimler temelde *6 sınıf altında toplanmaktadır. Bu ana sınıflara bağlı gruplar ve alt gruplar bulunmaktadır. Alt gruplarda ise tek tek enzimler yer almaktadır.*

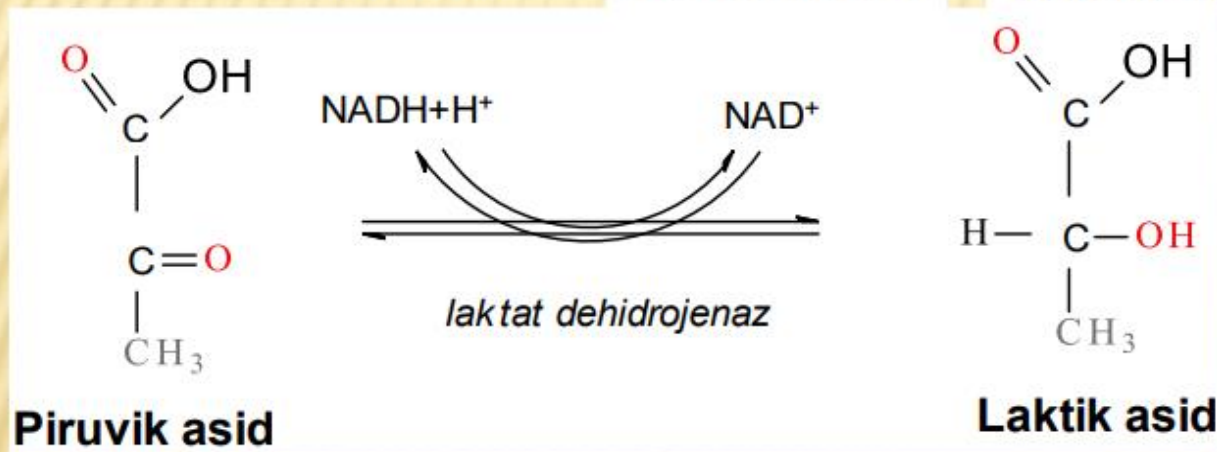
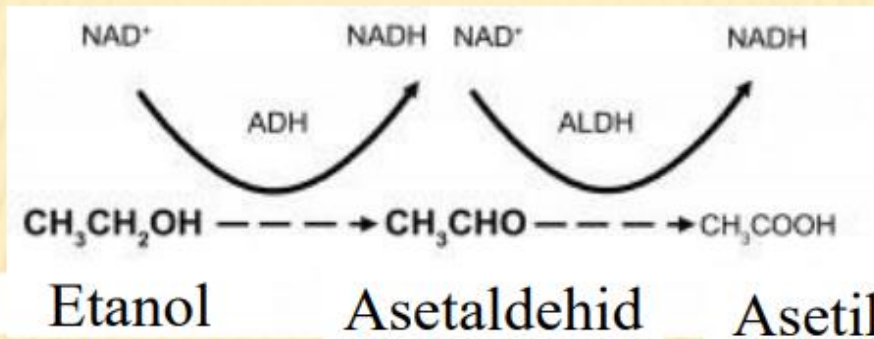
Enzimlerin sınıflandırılmasında ana sınıf: enzim tarafından katalize edilen kimyasal tepkime oluşturmaktadır. Örneğin oksidoredüktaz, hidrolaz, transferaz, izomeraz, vb gibi ana sınıfların karakteristiğini enzimin etkilediği maddenin (substratın) yapısı oluşturur.

Grup enzimatik reaksiyon anında enzim tarafından etki edilen maddedir.

Alt grup: ise tepkime anında etki edilen maddeden (substrattan) ayrılan atom ya da atom gruplarının alıcısıdır. Örneğin aşağıdaki formülde görüldüğü gibi enzimatik olarak etil alkol asetaldehide yükseltgenir. NAD (Nikotinamid Adenin Dinükleotid) daha sonra açıklanacağı gibi bir koenzimdir.



## Alkol dehidrojenaz



Enzimin etanole veya piruvik aside etki edeceğini belirleyen enzimin **apoenzim (protein)** kısmı. Kofaktör olan  $\text{NAD}^+$  dehidrojenasyon islevini yapar.

Bu tepkimede tepkimeyi idare eden enzimin

Ana sınıfı: Oksido-redüktaz (enzim tarafından katalize edilen tepkime grubu)

Grup: Alkol (etki edilen madde)

Alt Grup: NAD (etki edilen maddeden ayrılan atom ya da grupları)

Formülde gösterilen enzimatik tepkimede NAD hidrojen alırken etil alkol hidrojen yitirir. Bir başka deyişle anılan tepkimede yükseltgenme-indirgenme söz konusudur. Etil alkol hidrojen yitirip yükseltgenirken, NAD hidrojeni alarak indirgenir. Şu halde tepkimede rol oynayan enzim bir yükseltgenme-indirgenme enzimidir ve bu enzimin ana sınıfı "Oksidoredüktazdır".

Tepkimede enzimin etki yaptığı madde ya da etkilenen maddenin kimyasal grubu bir alkol grubudur. Bu grup "H verici" olarak görev yapar.

O nedenle enzimin grubunu hidrojen verici “alkol” oluşturur. Hidrojen alıcı olarak görev yaptığı için enzimin alt grubunu da NAD oluşturur.

Bir enzimitam olarak karakterize edebilmek için

a) önce etki yapılan madde söylenir.

b) daha sonra alıcı durumundaki molekülün adı söylenir ve

c) son olarak da tepkimenin tipi söylenir.

Örneğin glutamik asitten bir amino grubunu pirüvik aside aktaran enzim “Glutamik asit-pirüvik asit amino tranferaz” şeklinde adlandırılır.

Hidrolazlarda önce madde adı söylenir ve buna “hidrolaz” sözcüğü eklenir. Örneğin “Sakaroz-hidrolaz” (Sakkaraz) enzimi şeklinde ifade edilir.

Uluslararası Biyokimya Birliği tarafından önerilen ve genel kabul gören enzimlerin sınıflandırılması Çizelge 2-1 de sunulmuştur. Çizelgeden anlaşılacağı gibi enzimler 6 ana sınıfa ayrılmış ve bunların grup ve alt gruplarından bazı önemlileri gösterilmiştir.

Çizelge 2-1. Enzimlerin sınıflandırılması

Ana Sınıf	Grup	Alt Grup
Oksidoredüktaz a - Dehidrogenazlar b - Oksidazlar c - Oksijenazlar	Alkol	NAD Sitokrom O <sub>2</sub>
	Aldehid Amino bileşiği	
	Fosforil bileşiği	Alkol (şeker) Amino bileşiği Karboksil bileşiği
Transferaz	Alkil bileşiği Glikozil bileşiği	
	Ester bağı	Karboksilester Fosfatester
Hidrolaz	Glikozit bağı Peptid bağı	
	C-C bağı	Karboksil grubu Aldehid grubu
Liya	C-O bağı C-N bağı	
	Intramoleküler Oksidoredüksiyon	Aldoz → Ketoz Enol bileşiği → Keto bileşiği
İzomera	Intramoleküller grup aktarılması cins-trans izomerasyonu	
	C-N bağı	Asit + NH <sub>3</sub> Asit + Amino asidi
Ligaz	C-S bağı C-O bağı C-C bağı	



# ENZİMLERİN ANA SINIFLARI

---

## 1. Oksidoredüktas ana sınıfı enzimler

Etki yapılan maddeden hidrojen, oksijen veya elektronların alınmasını ya da verilmesini sağlayan tüm enzimler girer. Bu enzimler hücre metabolizmasında temel işlevleri yaparlar.

Oksido-Redüktaz ana sınıfı enzimler etki mekanizmalarına göre üçe ayrılırlar

- a) Dehidrogenazlar
- b) Oksidazlar
- c) Oksigenazlar

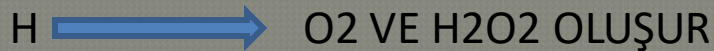
## a. Dehidrogenazlar

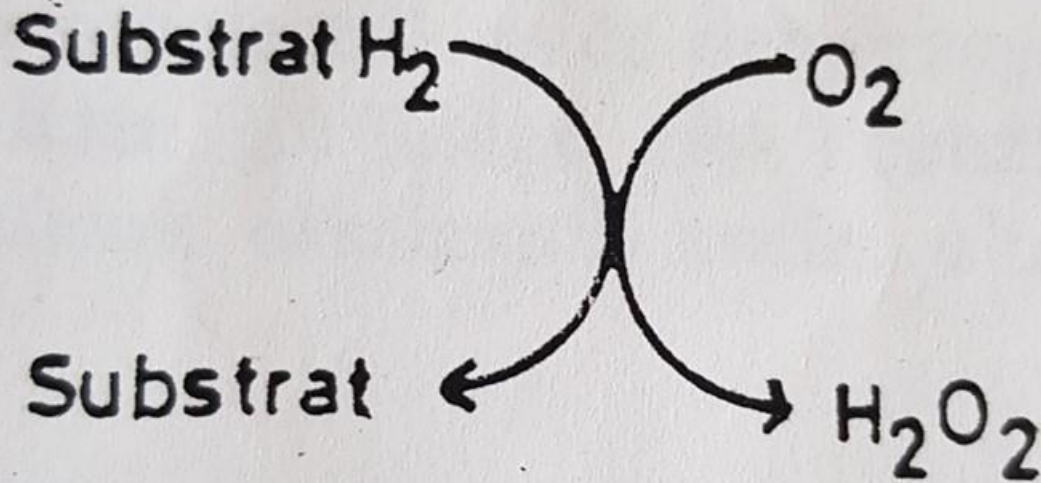
Enzimatik faaliyet sonucu maddeden hidrojenin ayrılmasına “dehidrosyan” denir. Bu işi yapan enzimlere “dehidraslar” ya da “dehidrogenaslar” denir.

Dehidrogenazlar Aerob dehidrogenazlar ve anaerob dehidrogenazlar olmak üzere 2'ye ayrılır.

### Aerob dehidrogenazlar

Etki yaptıkları maddeden ayırdıkları hidrojeni oksijene aktarırlar ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) oluştururlar.

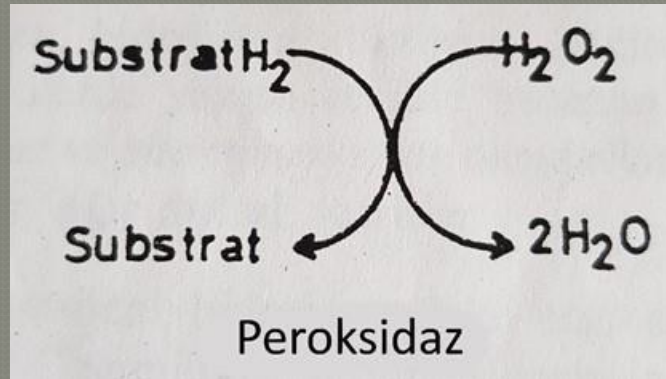




## Aerob Dehidrogenaz

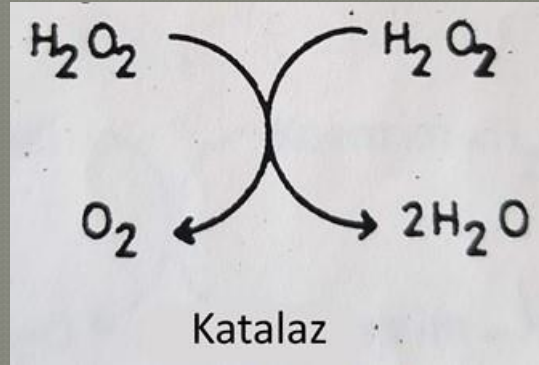
Ancak hidrojeni oksijen yerine başka moleküllerde alabilir. Yani aerob dehidrogenazlarda oksijen hidrojenin özel alıcısı değildir. Bununla beraber bitkisel metabolizmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) aerob dehidrogenazların önemli hidrojen alıcısıdır.

Burada örnek olarak katalaz ve peroksidaz enzimleri ele alınabilir. Peroksidaz enzimi herhangi bir meddeden hirojeni hidrojen peroksida ( $H_2O_2$ ) ya da başka bir peroksid bileşğine aktarabilir.



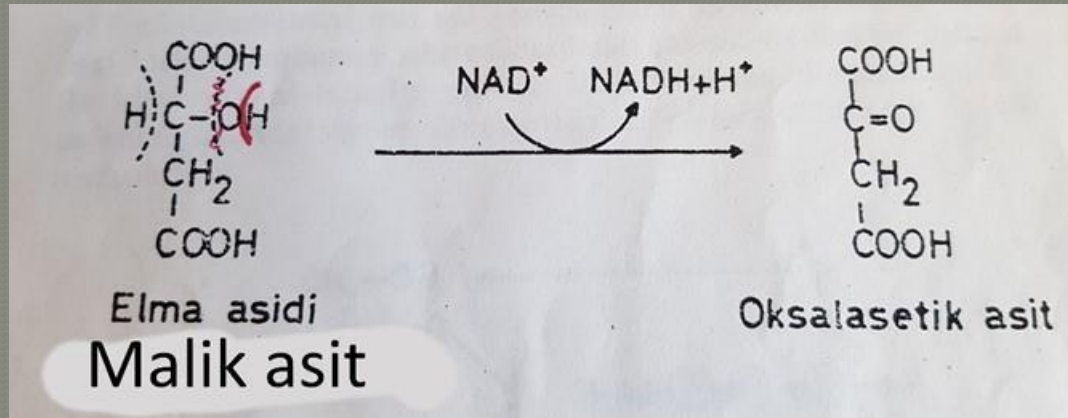
Şekil peroksidaz örnek tepkime

Buna karşılık bir hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) molekülü, katalaz enzimi için etki yapılan bir madde ve aynı zamanda hidrojen alıcı bir madde olarak görev yapar. Katalaz ise anılan tepkimeye özgü bir enzimdir. Bu açıklamalardan da görüldüğü gibi gerek Peroksidaz ve gerekse Katalaz enzimleri bitkisel metabolizmada hidrojen peroksidi ( $H_2O_2$ ) suya parçalamaktadır. Katalaz için örnek tepkime



## Anaerob dehidrogenaz enzimleri

Etki yaptıkları maddedeki H atomlarını bir koenzime ya da prostetik gruba aktarırlar. Buna örnek olarak malik asidin oksalasetik aside dehidrasyonu (yükseltgenmesi) gösterilebilir. Formülden görüldüğü gibi koenzim NAD<sup>+</sup> malik asitten 2 hidrojen alarak oksalasetik asidin oluşmasını sağlar. Örnek tepkime



H  $\longrightarrow$  alıcı KOENZİMDİR

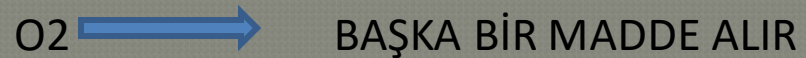
## b. Oksidazlar

Aynen aerob dehidrogenazlar gibi H atomlarını oksijen molekülüne aktarırlar. Oksijenler, oksidazların tek hidrojen tutucusudur. Oksidazlar çoğu kez bir enzim zincirinin sonunda bulunurlar ve burada terminal yükseltgenme denen olayı, yani solunum metabolizmasından gelen hidrojenin oksijene bağlanarak suyun oluşmasını sağlar. Bitkilerde yaygın şekilde bulunan polifenoloksidazlar, askorbik asitoksidaz ve sitokromoksidaz oksidazlara giren enzimlerdir. Alınan bu enzimler ağır metal içerirler.



## c. Oksigenazlar

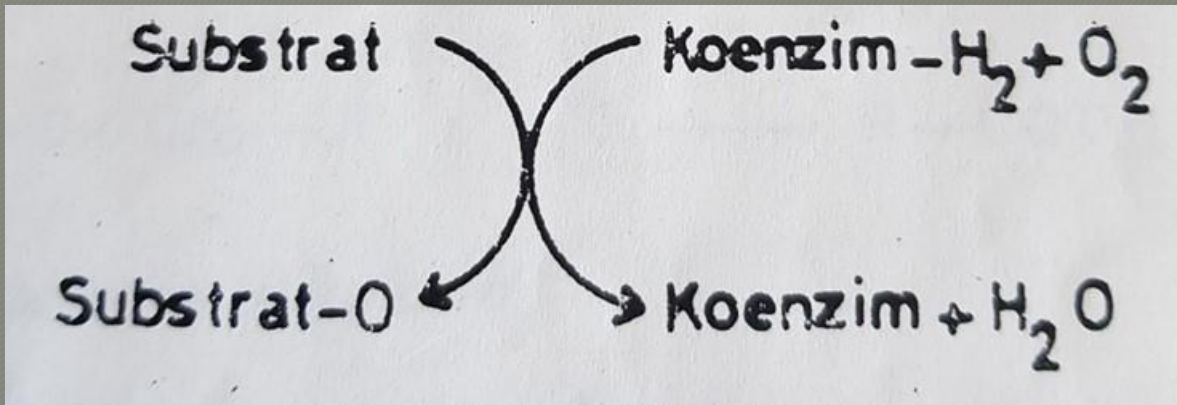
Oksijeni hidrojene değil başka bir maddeye bağlayan enzimlerdir. Çoğunlukla tepkime içerisinde indirgenmiş bir koenzim de yer alır.



Anılan enzimler sayesinde oksijen ( $O_2$ ) molekülü radikallerine ( $O\cdot$ ) ayrılır.



Oksijen radikallerinden birisi etki edilen maddeye bağlanır ve diğer radikal ise koenzimin hidrojeni ile tepkimeye gererek suyu oluşturur (Hayaishi 1962).



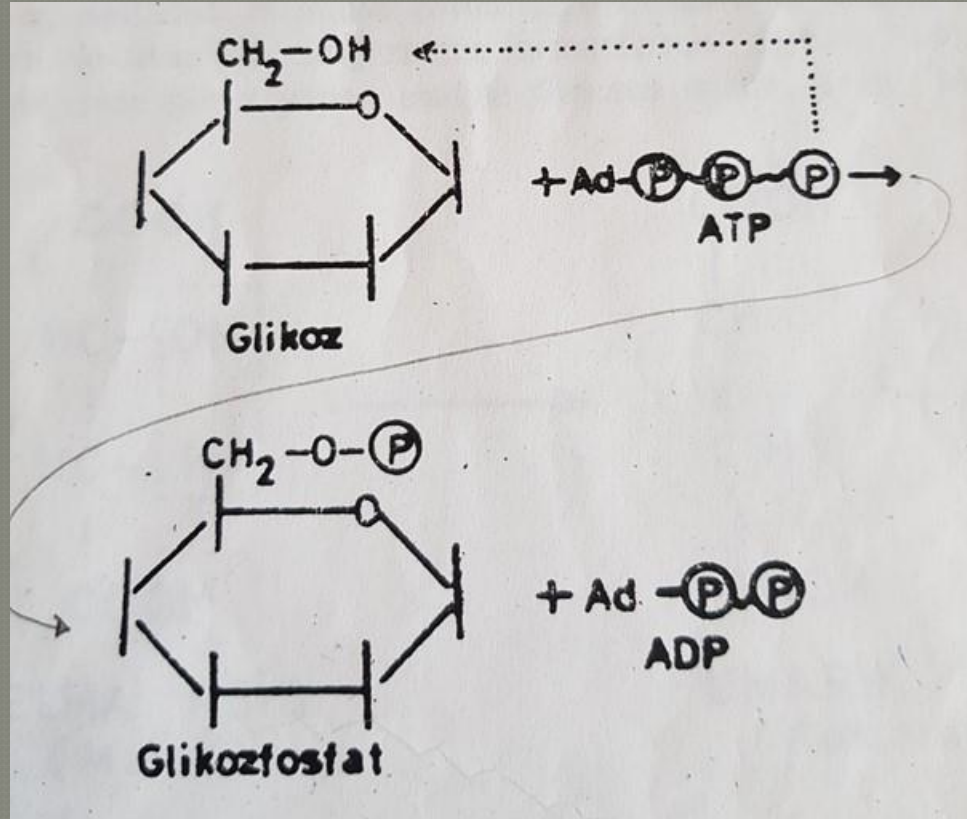


## 2. Transferaz Ana Sınıfı Enzimler

Enzimler içerisinde ikinci ana sınıfı oluşturan transferaz ana sınıfı enzimleri (fosforil, amino, acil, alkil, glikozil vb) atom gruplarını bir molekülden diğerine aktarırlar.

Örneğin bir koenzim alan ATP'nin (Adenozin trifosfat'ın) bir fosforil grubu, aşağıda görüldüğü gibi, glikoza aktarılmaktadır. Söz konusu fosforil grubu (P) glikozun bir alkolik hidroksil grubu ile tepkimeye girer. Bu tepkimenin oluşması ATP-glikofosfo-transferaz adı verilen enzim sayesinde oluşur. ATP'deki fosforil grubunun şekere aktarılması çok sık görülen bir olgudur. Bu işlevi yapan enzimler genelde "kinaz" olarak isimlendirilir.

Bu nedenle yukarıda verilen örnekte enzim "glükokinaz" olarak da adlandırılır.

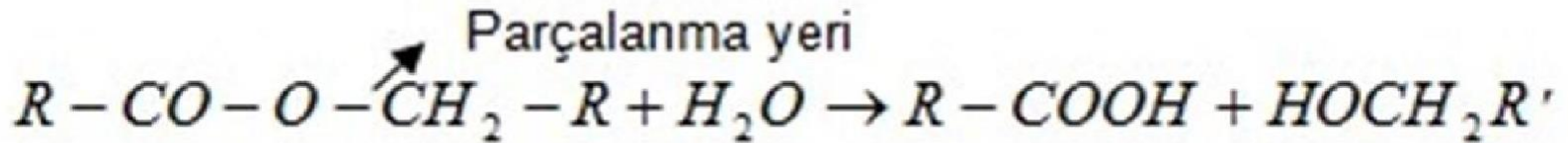


### 3. Hidrolaz Ana Sınıfı Enzimler

Enzimlerin bir başka ana sınıfını oluşturan hidrolazlar; ester bağlarını, glikozid bağlarını ve peptid bağlarını hidrolitik olarak parçalarlar. Yani su alarak parçalarlar. Serbest kalan her iki bağlantı yerine su molekülünün H ve OH radikalleri bağlanır.

Hidrolazlar sayesinde nişasta ve selülozun uzun zincirleri parçalanır. Aynı şekilde yumurta akı maddelerinin peptid bağları ve lipidlerin ester bağları hidrolazlar ile hidrolitik parçalanmağa uğrarlar. Aşağıdaki formülde bir karboksilesterin hidrolitik parçalanması gösterilmiştir.

Bu tepkimede rol oynayan enzim bir karboksilester-hidrolazdır. ÖR: DİSAKARİTLERİN N-1 MOL SUÇIKRARK GLİKOZİDİK BAĞ İLE BAĞLANMASI



Hidrolazlara esterazlar, lipazlar, peptidaz, glikozidazlar, ribonükleazlar ve amilazlar dahildir.

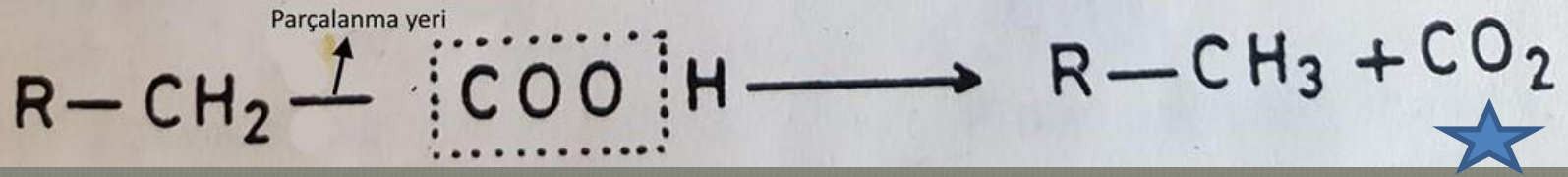
## 4. Liyaz Ana Sınıfı Enzimler

Bileşik içerisinde bulunan kimyasal baları parçalayan enzimlerdir. Liyaz ana sınıfı enzimleri madde içerisindeki C- C ve C-O bağlarını parçalarlar.

C-C bağını parçalayan liyazlar aşağıdaki formülde gösterildiği gibi maddedeki C-C bağı koparılır ve karboksil grubu parçalanır.

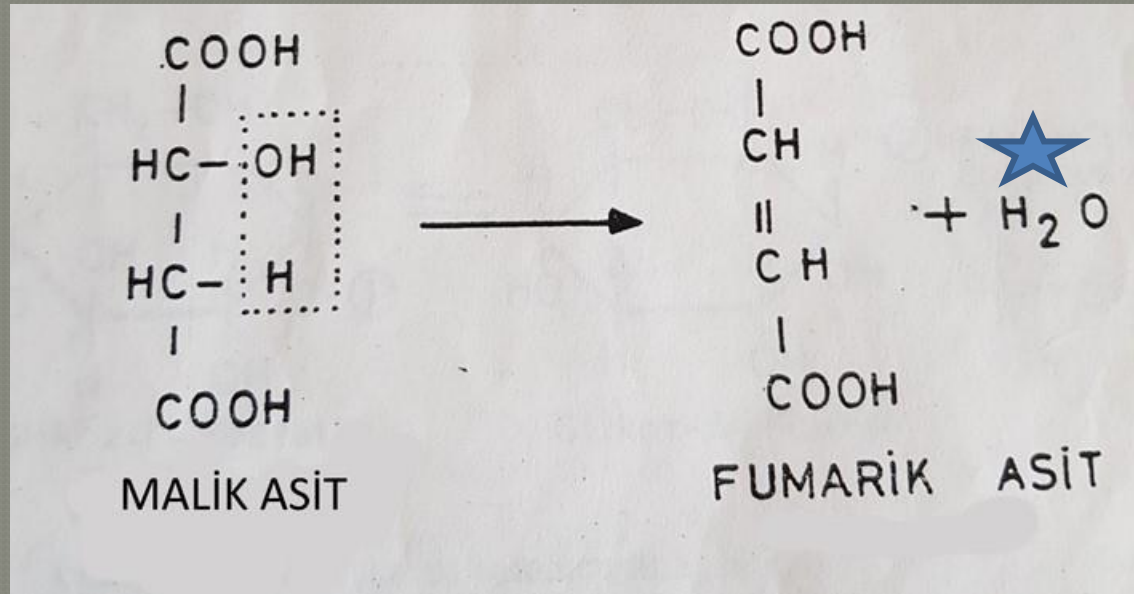
Açığa CO<sub>2</sub> çıkar.

Tepkime de dekarboksilaz enzimi görev yapar. O nedenle ~~cereyan eden bu tepkimeye dekarboksilasyon adı verilir~~ (maddeden CO<sub>2</sub>'in ayrılması)

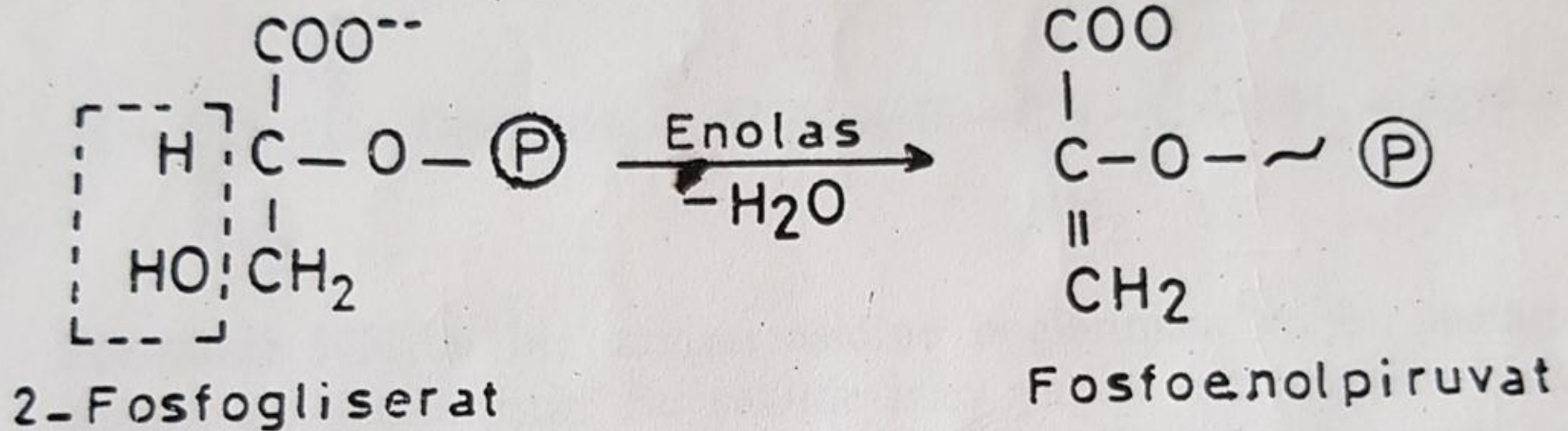


C-O liyazlara; suyu maddeden ayıran enzimler (hidratazlar) girer. Aşağıdaki formülde gösterildiği şekilde malik asitten bir molekül su çıkarıldığı zaman fumarik asit oluşmaktadır. Tepkimede görev yapan enzime fumaraz enzimi denir. Maddeye ve oluşan tepkimeye göre isimlendirilmesi durumunda söz konusu enzim malat-hidro-liyaz şeklinde isimlendirilebilir.

Örnek tepkime aşağıda gösterilmiştir.



Enolaz enzimi suyu parçalamak suretiyle bir enol formunun oluşmasını sağlayan bir hidroliz enzimidir. Aşağıdaki formüldende görüldüğü gibi 2-fosfogliserat'ta bir molekül su enolaz enzimi yardımıyla parçalandığında fosfoenolpiruvat oluşur.



---

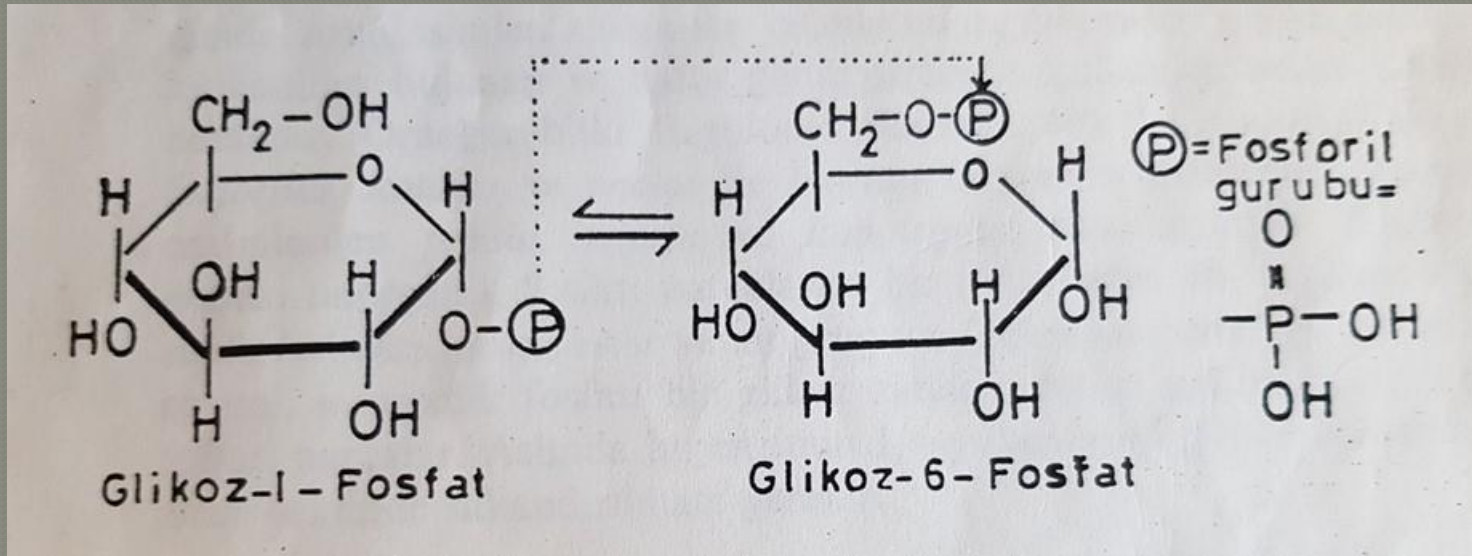
## 5. İzomeraz Ana Sınıfı Enzimler

İzomeraz ana sınıfındaki enzimler madde molekülü içerisinde *atomların yerlerini değiştirmek suretiyle etki yaparlar. Bu yer değişimi sonucu o maddenin izomerleri oluşur.* Bu tepkime bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesini de içerebilir.



Fruktozun bir glikoza dönüşmesi izomeraz ana sınıfı enzimlerin etki mekanizmasına iyi bir örnek oluşturur. Aşağıdaki formülde de gösterildiği gibi bir molekülün izomerizasyonu, bir molekül grup değişimi şeklinde de oluşabilir.

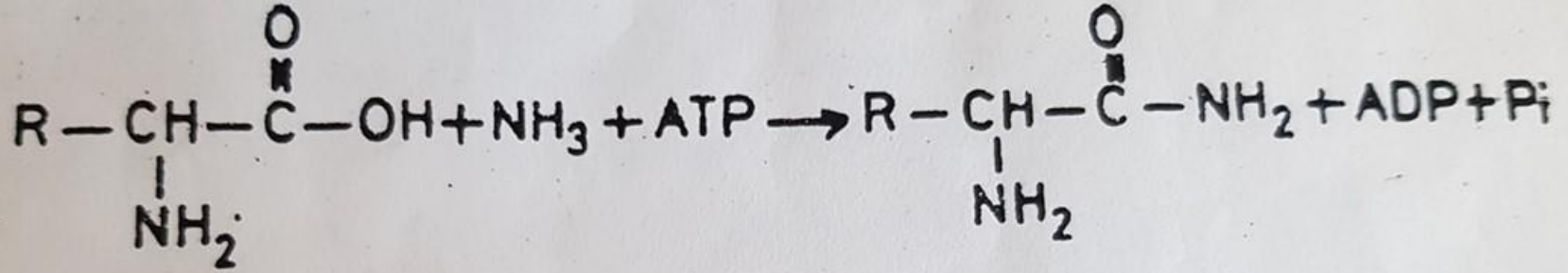
Örnek tepkime



## 6. Ligaz Ana Sınıfı Enzimler

Enzimlerin bir başka ve sonuncu ana sınıfını oluşturan Ligazlar; iki molekül arasındaki bağlantıyı sağlarlar. Bu bağlantı için enerjiye gereksinim duyulur. Örneğin bu enerji, bir koenzim olan ATP'nin parçalanmasından elde edilir. ATP parçalandığı zaman çıkan enerjiden yararlanarak iki molekül birleşmesi gerçekleştirilir. Bu özelliği nedeniyle ligazlara sentetazlar da denir. Gerçekleştirilen bağlantının çeşidine göre (Bkz. Çizelge 2-1) ligazlar değişik gruplara ayrılır.

NOT: İLK 5 SINIFTA ETKİ EDİLEN MADDEDEN YENİ MADDE OLUŞURKEN, LİGAZLARDA BİRDEN FAZLA MADDEYE ETKİ EDEREK YENİ MADDELER OLUŞUR.



Amino asit

Asitamid

Formülde  $\text{NH}_3$ 'ın bir amino asidine bağlanması ve bir asitamidin oluşması gösterilmiştir. Bu şekilde işlev yapan enzimlerden birisi de glutaminsentetaz enzimidir. Anılan enzim  $\text{NH}_3$  ile glutamik asidini birleştirerek glutaminin oluşmasını sağlar.

Karboksilazlar da ligazlara dahildir. Karboksilazlar  $\text{CO}_2$  in asimlasyonunda görev yapan ribulozdifosfatkarboksilaz ve fosfoenolpiruvatkarboksilaz karboksilazlara dahil enzimlerdir. Yukarıda verilen bilgilerden de anlaşılacağı gibi enzimlerin isimlendirilmesi yöntemi açık olmakla beraber sonuçta alışılmamış biçimde uzun isimler karşımıza çıkmaktadır.

Geçmişte yaygın şekilde kullanılmış bulunan ve hatta günümüzde de kullanılan enzim adları hatalıdır. Örneğin bitki fizyolojisi alanında çok kullanılan fosfataz, fosforilaz, katalaz ve enolaz ile hayvan fizyolojisi alanında tanınmış enzimlerden pepsin, tripsin ve kimotripsin adlı enzimler.

Fosfataz enzimi anorganik fosfatı parçalayan bir hidrolazdır. Bu enzimde ana sınıf; hidrolaz, grup; ester ve alt grup ise fosfomonoesterdir.

Fosforilaz enzimi, inorganik fosfatı bir glikoz zinciri üzerine aktararak ~~glikoz fosfatı parçalar.~~ Aslında bu fosforilaz enzimin *1,4-glikanortofosfat-glikoziltransferaz* şeklinde ifade edilmesi gerekir.

*Özet olarak enzimlerin sınıflandırılması ve adlandırılması, enzim molekülünün yapısına göre değil, enzimin oluşturduğu kimyasal tepkimenin çeşidine göre yapılır. Enzimlerin yapı olarak farklılık göstermesi değil oluşan tepkime önem taşır.*