

Biokatalisia entzimak egiten duten katalisi prozesua da.

Entzimak, sistema biologikoetako erreakzio-katalizatzailak dira. Berebiziko ahalmen katalizatzailak dute.

Substratuekiko espezifikotasun handia dute, erreakzio kimiko espezifikoa azkartzen dituzte eta tenperatura- eta pH-kondizio ahuletan ere ba dihardute ur-disoluzioetan.

Erreakzioetan, molekula guztiak modu estokastikoan daude, hau da, desordenatuak. Hauen arteko elkarrekintzen arabera izango dira produktuak, elkarrekintza posible asko daude.

Erreakzio biologikoak berez mantsok izateko joera dute. Molekula biologiko gehienak nahiko egonkorak dira eta pH neutroan eta tenperatura epelean, aldatzeko aukera txikiak dituzte. Bestalde, zelula biologikoetan, erreakzio asko joeraren kontrakoak dira.

Erreakzioaren eraginkortasuna desberdina izango da disoluzioko osagaien egoeraren arabera.

Katalizatzailak erreakzioa ematea premiatzen du, maiztasuna handituko du, erreakzio zuzena eman dadin (elkarrekintzak premiatzen ditu).

Entzimak katalizatzailak gisa

Entzima gehienak proteinak dira eta hauen jardura katalitikoa jatorrizko proteina-konformazioaren osotasunaren arabera da (Proteinak 100 aa baino gehiago dituztenak dira).

Hauek apurtu eta haien osagai diren aa bihurtuz gero, jardura katalitikoa galdu egiten da.

Entzima batzuek aa-hondarrez gain ez dute beste talde kimikorik behar, baino beste batzuek, kofaktore deritzen osagai kimiko gehigarriak behar dituzte (ioi ez-organikoak) edo koentzimak deritzen molekula metalorganikoak. Hauei talde prostetiko deritza, proteina entzimatoari kobalenteekin lotuta dagoen koentzima edo kofaktoreari.

Entzima katalitikoki aktiboak eta haren koentzimak edota ioi metalikoak osatutako multzoari holoentzima deritza. Entzima horren zati proteikoari apoentzima deritza.



Entzimak substratoari lotu eta konplexu bat osatzen dute. Konplexua osatzen bada, erreakzioa emateko aukera handiagoa da, baina haien artean aska daitezke ere.

Entzimak substratoarekin lotu eta erreakzioarako egoera egokira ekartzen dute elkarrekin mota bati aukera handiagoak emanez.

Substratoaren molde egokiak eta behar den erreakzioa ematen duelako dira egokiak entzimak erreakzioak emateko.

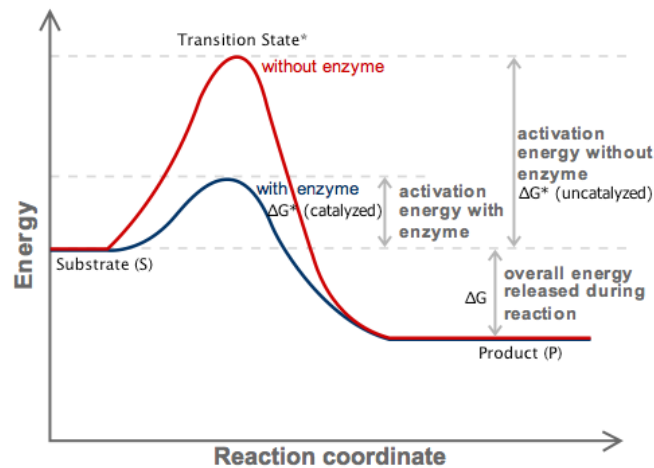
Azalpen kimikoa

Erreakzioen katalisi entzimatiakoak ezinbestekoak dituzte sistema bizidunek, katalizatu gabeko erreakzioek mantsoak izateko joera dute.

Entzimek katalizatutako erreakzioen ezaugarri bereizgarria da gune aktibo deritzon entzimaren barne zonan gertatzen dela. Gune aktibora lotu eta entzimaren eragina jasotzen duen molekulari substratu deritzo.

Aktibazio energetikoa behar da, entzimak erreakzioa emateko behar duen egoerara iristeko.

Produktua energia maila txikiagoan dago substratua baino, orduan, desberdina izango da behar den energia-askea (ΔG) produktutik substratura edo alderantziz egiteko.



Erreakzio kimikoen koordinatuen diagrama; sistemaren energia askea eta erreakzioaren bilakaera parekatuta daude. Mota honetako diagramak erreakzioen bide energetikoa azaltzen dute, eta ardatz horizontala (erreakzio-koordinatua) S-a P bihurtu bitarteko aldaketa kimikoen (adibidez, loturen apurketaren edo sorreraren) isla da. S eta P sinboloek finkatzen dute substratu eta produktuek oinarritzko egoeran duten energia askea. Trantsizio egoera ‡ sinboloak adierazten du. S-> P eta P-> S erreakzioan ΔG^\ddagger -a aktibazio-energia ageri da. S-tik P-rako energia aske estandar orokorrean aldaketa da ΔG° -a (Molekulen egonkortasuna areagotu egiten da aktibazio-energia handitu ahala).

Entzimak katalizatutako eta katalizatu gabeko S-> P erreakzioak konparatzen dira hemen ere. ES eta EP bitartekoak entzimak katalizatutako erreakzioetako garapen energetikoaren kurbako minimoetan daude. $\Delta G^\ddagger_{P \rightarrow S}$ eta ΔG_{kat} terminoak, hurrenez hurren erreakzio ez katalizatuaren eta katalizatuaren aktibazio energiei dagozkie. Prozesu osoaren aktibazio-energia baxuagoa da entzimak erreakzioa katalizatzen duenean.

Entzimak aktibazio-energia jaitsi eta erreakzioa azkartzen du, hortaz, prozesua katalizatu bada, entzimak lagundu eta maiztasuna handitzen da.

Katalisia, erreakzioen-oreka eta abiadura

Erreakzio baten oreka entzimarekin duen harremana ΔG° parametroari lotuta dago, eta erreakzio baten abiadura ΔG^{\ddagger} -rekin.

$$\text{Orekan } \Delta G' = 0$$

Egoera estandarrean erreakzio baten oreka definitzen duen ekuazioa, termodinamikoki $K_{\text{orek}'}$ eta $\Delta G'$ -aren arteko erlazioa:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{\text{orek}'}$$

Oreka-konstantea erreakzioko energia aske estandarren aldaketa orokorraren isla da. Hala ere, definizio honek ez digu esaten nolako abiadurarekin gertatuko den erreakzioa.

Erreakzio baten abiadura S-ren kontzentrazioan oinarrituta dago, lehen mailako erreakzio arrunta bada. Abiadura konstantea k da eta proportzionaltasuna gordetzen du inguruko egoerekin (T³, pH, etab). Alderantzizko denbora unitateak ditu (adibidez (s⁻¹)).

$$V = k[S]$$

Erreakzioaren abiadura bi konposaturen kontzentrazioaren araberakoa bada edo konposatu beraren bi molekula erreakzionatzen badute, erreakzioa bigarren mailakoa da, eta k bigarren mailako abiadura-konstantea:

$$V = k[S1][S2]$$

Transizio-egoera teorikoan oinarrituta, abiadura-konstantearen magnitudea eta aktibazio-energia erlazionatzen dituen adierazpena ebatz daiteke:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

non k Boltzmannen konstantea da, eta h Plancken konstantea.

Horren punturik garrantzitsuena da k abiadura-konstantearen eta ΔG^{\ddagger} aktibazio energiaren arteko erlazioa alderantzizkoa eta proportzionala dela, ΔG^{\ddagger} zenbat eta txikiagoa, abiadura azkarragoa izango da.

Ekuazio honen arabera, erreakzio baten abiadura aktibazio energiarekin (ΔG^{\ddagger}) lotuta dago. Oreka, ordea, ez. Beraz, entzimen eragina erreakzio baten abiadura aldatu dezake. Oreka ordea, ez.

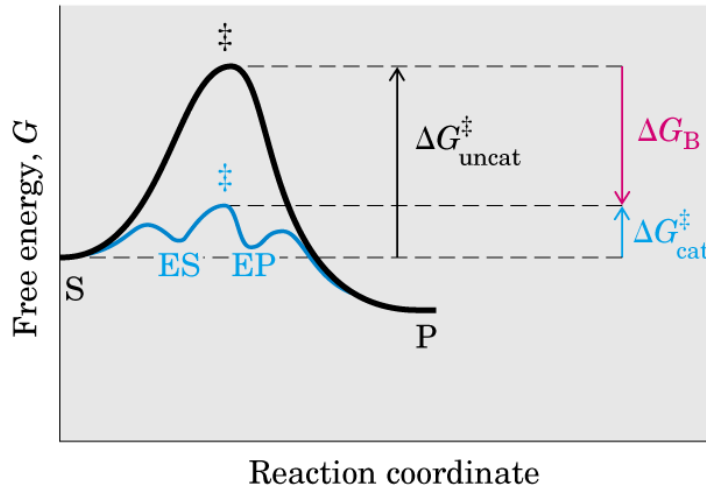
Eraginkortasunaren azalpena

Entzimek substratu desberdinak izan ditzakete eta hauek entzimen puntu zehatzetan kokatzen dira toki batetik bestera, atomo zehatz batera, elektroiak pasatu ahal izateko.

Entzimen hainbat albo talde substratuarekin harreman ez kobalenteak osatzen dituzte, era honetan, entzima eta substratua elkarri moldatzen dira. Honi, ES konplexu deritzo, eta lotura bakoitzak energia askearen askapen txikiarekin gertatzen da. Esan daiteke substratua trantsizio-egoerara ekartzen dutela.

Substratu eta entzimen arteko harreman optimoa substratuaren trantsizio-egoeran gertatzen da.

Batura-energiaren funtzioa katalisian



Erreakzioko aktibazio-energia jaisteko, jaisten den ΔG^\ddagger kantitate adinako energia lortu behar du sistemak. Energia hori, gehien bat, trantsizio-egoeran substratuaren eta entzimaren arteko interakzioak eratzean lortutako batura-energiatik (ΔG_B) dator.

Behin substratua lotuz gero, entzimek katalisi modu gehigarriak erabil ditzakete loturak apurtzen eta eratzten laguntzeko, egoki kokatutako talde funtzional katalitikoak erabiliz. Azido-base katalisi orokorra eta katalisi kobalentea dira ondoen ezagutzen diren mekanismoak.

Batura-energiatz soilik azaldu daiteke entzimek eragindako abiaduraren emendio handia.

Entzima klaseak

Katalizatzen dituzten erreakzioen arabera sailkatzen dira entzimak. (IUB-k ezarri zuen sailkapena)

Entzima asko izendatzeko “-asa” atzizkia gehitu izan zaio substratuaren izenari edo jarduera adierazten duen hitzari. Hala ere, badaude entzima batzuek, hala nola pepsinak eta tripsinak, non izenak ez dituen adierazten aurretik aipatutako faktoreak.

Dena den, izendapenerako kodeak sortu zituzten, hortaz, entzima bakoitzari lau digituko sailkapen-zenbakia (E.C. (enzyme classification)) eta katalizatzen duen izen sistematikoa egotzen zaizkio, aurretik sustratoa eta ondoren aktibitatea. Honetaz gain, izen arrunta ere proposatzen da, baina hau ez-ofiziala da.

E.C. zenbaki berdina izango dute baldin eta gauzatzen duten prozesua berdina bada, jatorrizko organismoaren independente izanik.

Bestalde, entzima guztiak azpitaldedun sei nagusitan kokatzen ditu sistemak, katalizatzen dituzten erreakzioen arabera:

1. Oxidorreduktasak. (redox erreakzioak burutu)

- Elektroi-transferentzia (hidruro ioia), beti bi substrato bati elektroia kendu eta besteari eman.
- Transferasak.
Talde-transferentziako erreakzioak.
 - Hidrolasak.
Hidrolisi-erreakzioak (talde funtzionalen transferentzia uretara). Loturak ebaztu edo apurtzen dira ura gehituz, hauek apurtu egiten dira ura sartuz.
 - Liasak. (Taldeak askatzen dituzte)
Taldeak gehitzea lotura bikoitzetara edo lotura bikoitzak sortzea taldeak kenduz.
 - Isomerasak. (Molekularen barneko aldaketak)
Molekulen barruko talde-transferentzia forma isomerikoak sortzeko.
 - Ligasak. (Bi molekula batu)
C-C, C-S, C-O eta C-N loturak sortzea ATPa apurtzeari lotutako kondentsazio erreakzioen bidez.

Entzima klaseak:

(erreakzioan zer ematen den jakin behar da, baino estruktura molekularrak ez dira beharrezkoak)

Klase	Adibide	Erreakzio
1.	Alkohol deshidrogenasa	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{NADH} + \text{H}^+$
2.	Hexokinasa	glukosa + ATP → glukosa-6-fosfata+ADP
3.	Kimotripsina	polipeptidoa + H₂O → peptidoak
4.	Pirubato deskarboxilasa	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{CO}_2$
5.	Alanina razemasa	D-alanina ↔ L-alanina
6.	Pirubato karboxilasa	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + \text{HCO}_3^- \xrightarrow{\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$

Azterketako galderak

- **Zenbat entzima klase daude?**
- **Zer adierazten du matrikulak?**
- **Entzimen sailkapena.**