Тема: Ферменты как биокатализаторы клеток.

1. История открытия ферментов.
2. Общие понятия о катализаторах и механизм катализа реакций.
3. Химическая природа и свойства ферментов.
4. Факторы, влияющие на активность ферментов.
5. Классификация ферментов.

Открыты ферменты были в 1814 году Кирхгофом.

В 1833 году это вещество было выделено из солода (Пайон и Персо) и назвали его диастазой.

В 1897 году Бухнер установил, что дрожжевой экстракт, не содержащий клеток, способен катализировать процесс спиртового брожения.

В 1926 году Самнер впервые получил фермент уреазу сразу в кристаллическом виде.

Сущность действия ферментов заключается в том, что они снижают энергию активации различных реакций. Так, для разложения сахарозы без катализатора требуется 32000 кал на моль, с неограниченным катализатором 25000 кал, а с участием фермента сахарозы 9000 кал.

Все ферменты делятся на 2 класса:

1. Однокомпонентные - состоящие только из белка.

2. Двухкомпонентные - состоящие из белка и связанной с белком небелковой части.

Теория двухкомпонентной природы ферментов была основана Вильштеттером.

Активная простетическая группа названа **агон**, а белковый носитель- **ферон** или иначе **апофермент.**

Активная простетическая группа может быть представлена металлами: Zn, Fe, Cu, Mo, могут быть витамины B1, B2, B6 или PP.

# Свойства ферментов

Ферменты обладают специфичностью и обратимостью действия.

Специфичность действия ферментов заключается в том, что действие каждого фермента строго ограничено одним веществом или группой близких веществ.

Сахараза разлагает сахарозу, а не действует на родственные дисахариды, как например мальтозу.

По обратному выражению Эмиля Фишера, фермент подходит к своему субстрату, так, как ключ подходит к замку.

Обратимость действия ферментов заключается в том, что ферменты ускоряют процессы, как гидролиза, так и синтеза органических веществ.

Липаза может одновременно синтезировать жир из сахара через промежуточные продукты (жирные кислоты и глицерин) и наоборот, расщеплять жиры до углеводов.

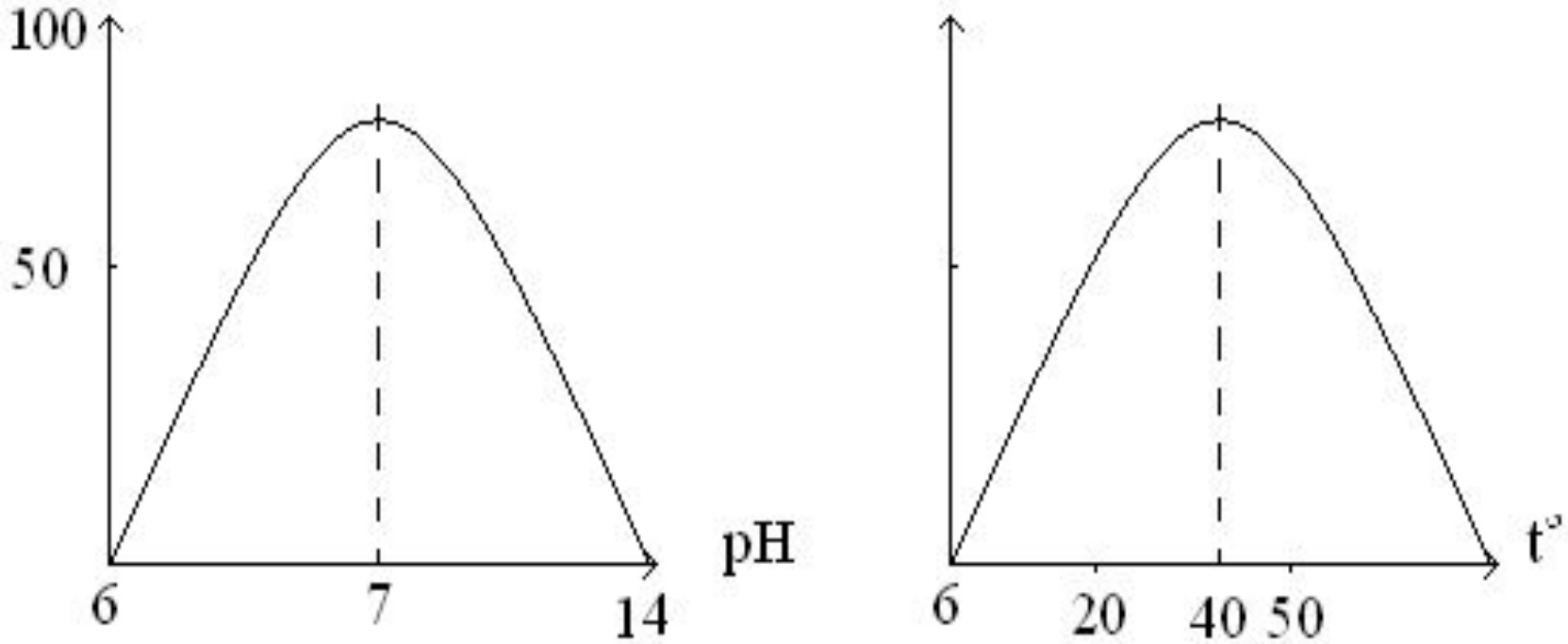
Жирные кислоты-
оксикислоты

Жиры

Сахар

Глицерин-альдегиды

Наибольшая активность большинства растительных ферментов отмечается при слабокислой или нейтральной реакции, которая характерна для растительных клеток


100
50
6
7
14
pH
6
20
40
50
t°

Активаторы и ингибиторы.

Действие ферментов очень сильно зависит от специфических активаторов и парализаторов (ингибиторов).

Вещества, которые повышают каталитическую активность ферментов, называются активаторами.

Роль активаторов ферментов выполняют ионы металлов Na, K, Mg, Ca, Zn, Cu, Mn, Fe.

Действие многих ферментов активируется в присутствии незначительных количеств сульфгидрильных соединений содержащих группу SH.

# Цистеин

$$CH_2CHNH_2 - COOH$$

$$|$$

$$SH$$

Такими веществами являются соли тяжелых металлов (свинца, ртути, вольфрама), трихлоруксусная кислота и др.

# *Классификация ферментов*

Ферменты разделены на 6 классов.

I. **Оксидоредуктазы**

По выполняемой функции окислительно-восстановительные ферменты делятся на несколько групп:

1. **Дегидрогеназы** - ферменты отнимающие водород от органического соединения и передающие его на другие, принимая на себя $H_2$ они восстанавливаются, отдавая окисляются.

2. **Оксидазы-** ферменты, активирующие кислород.

3. Ферменты, выполняющие роль промежуточных переносчиков водорода (флавиновые ферменты и цитохромная система).

Отщепление $H_2$ от окислительных субстратов катализируется ферментами, называются дегидрогеназами

$$AH_2 + B \xrightarrow{\text{дегидр}} BH_2 + A$$

Дегидрогеназы:

- аэробные (оксиды)
- анаэробные

Аэробные дегидрогеназы отщепляют $H_2$, передают на другие акцепторы (ферменты)

$$\text{Субстрат}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O_2 \xrightarrow{\text{дегидры}} H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$$

Анаэробные дегидрогеназы 2-х компонентные ферменты, у которых активная группа представлена НАД или НАДФ

$$\text{субстрат}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix} + \text{НАД} \rightarrow \text{субстрат} + \text{НАД} \cdot \text{H}_2$$

$$\text{НАД} \cdot \text{H}_2 + \begin{matrix}\text{Флавин} \\ \text{фермент}\end{matrix} \rightarrow \text{НАД} + \begin{matrix}\text{Флавин} \\ \text{фермент}\end{matrix}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$$

Между флавиновыми ферментами и кислородом воздуха есть еще одно промежуточное звено - цитохромная система, **<u>активная группа</u>**

субстрат (H, H) + НАД → субстрат + НАД · $H_2$

НАД · $H_2$ + Флавин → Флавин (H, H) + НАД

Флавин (H, H) + Цитохрм в-с-а-$a_3$ + $H_2O_2$

# II.Трансферазы

- осуществляют перенос радикалов, и отдельных группировок.

В зависимости от того , что они транспортируют их называют:

а) фосфотрансферазы
(P-O4- остаток фосфорной кислоты),

б) аминотрасферазы (NH2),

в) метилтрансферазы (CH3) ,

г) транскетолазы и трансальдолазы
переносят кетонную группу C=O
и альдегидную группу

# III.Гидролазы

- ферменты, катализирующие гидролитический распад органических веществ. В зависимости от того на какие органические вещества они действуют класс подразделяется на 4 подкласса:

1. Эстеразы- распад и синтез жиров и сложных эфиров
2. Карбогидразы- распад и синтез углеводов
3. Протеазы- распад и синтез белков
4. Амидазы- превращения аминокислот и мочевины

**Карбогидразы**- довольно обширная группа участвует при распаде различных углеводов.

$$(C_6H_{10}O_5)n \xrightarrow{\text{амилазы}} nC_6H_{12}O_6$$

глюкоза

Протеазы - расщепляют белки до аминокислот с накоплением небольшого количества $NH_3$

$$RCO\text{-}NHR_1 + HOH \rightleftharpoons RCOOH + R_1NH_2$$

# Эстеразы

Среди эстераз прежде всего следует отметить липазы- ферменты катализирующие гидролитическое расщепление и синтез жиров:

$$\begin{array}{c} CH_2OOC\text{-}R_1 \\ | \\ CHOOCR_2 \\ | \\ CH_2OOCR_3 \end{array} + 3H_2O \underset{}{\overset{\text{Липаза}}{\rightleftharpoons}} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad \begin{array}{c} R_1COOH \\ | \\ R_2COOH \\ | \\ R_3COOH \end{array}$$

Амидазы- ферменты превращающие аминокислоты (аспарагиновую и глутаминовую) в их амиды (аспарагин и глутамин)

$$COOHCH_2{*}CHNH_2COOH + NH_3 \xrightarrow{\text{аспарагиназа}}$$

аспарагиновая к-та

$$CONH_2CH_2CHNH_2COOH + H_2O$$

аспарагин

глутаминаза

$COOHCH_2\ CH_2CHNH_2COOH + NH_3 \longrightarrow$

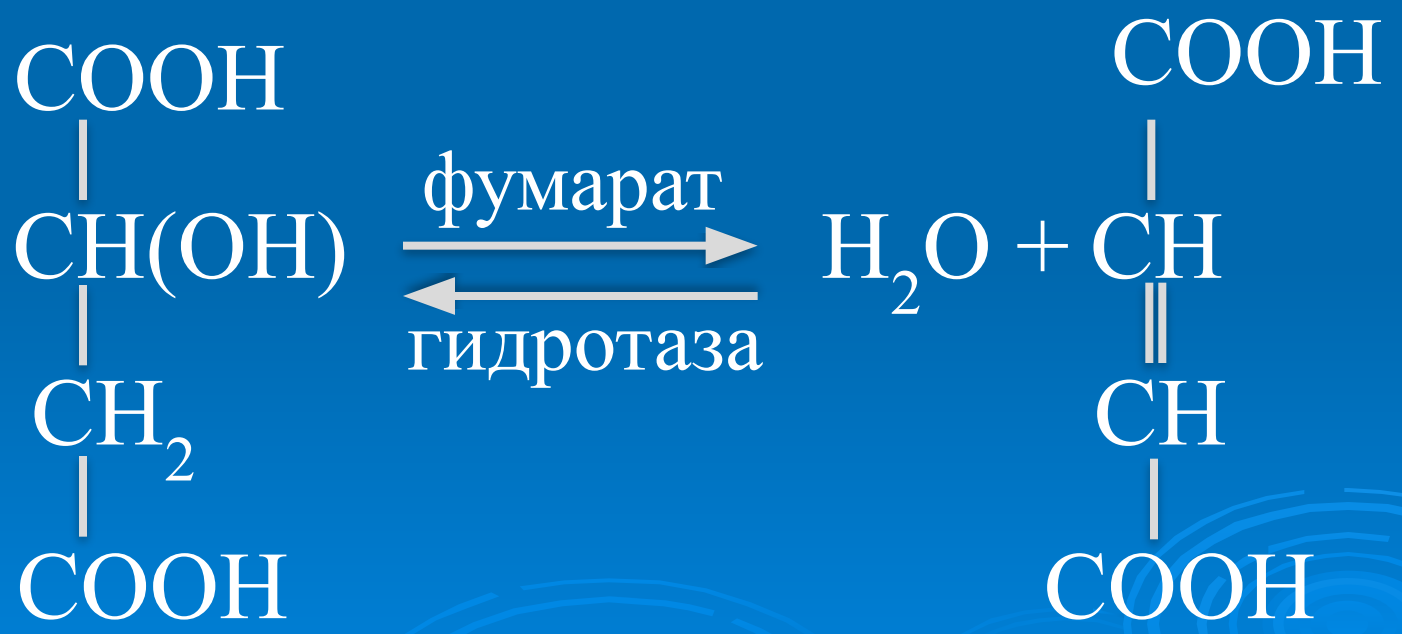
глутаминовая к-та

$CONH_2CH_2\ CH_2\ CHNH_2COOH + H_2O$

глутамин

# IV.Лиазы

- ферменты катализирующие негидролитический распад органических веществ, при этом отщепляется определенная группа (молекулы углерода, воды, $NH_2$ и т. д.) с образованием двойной связи.



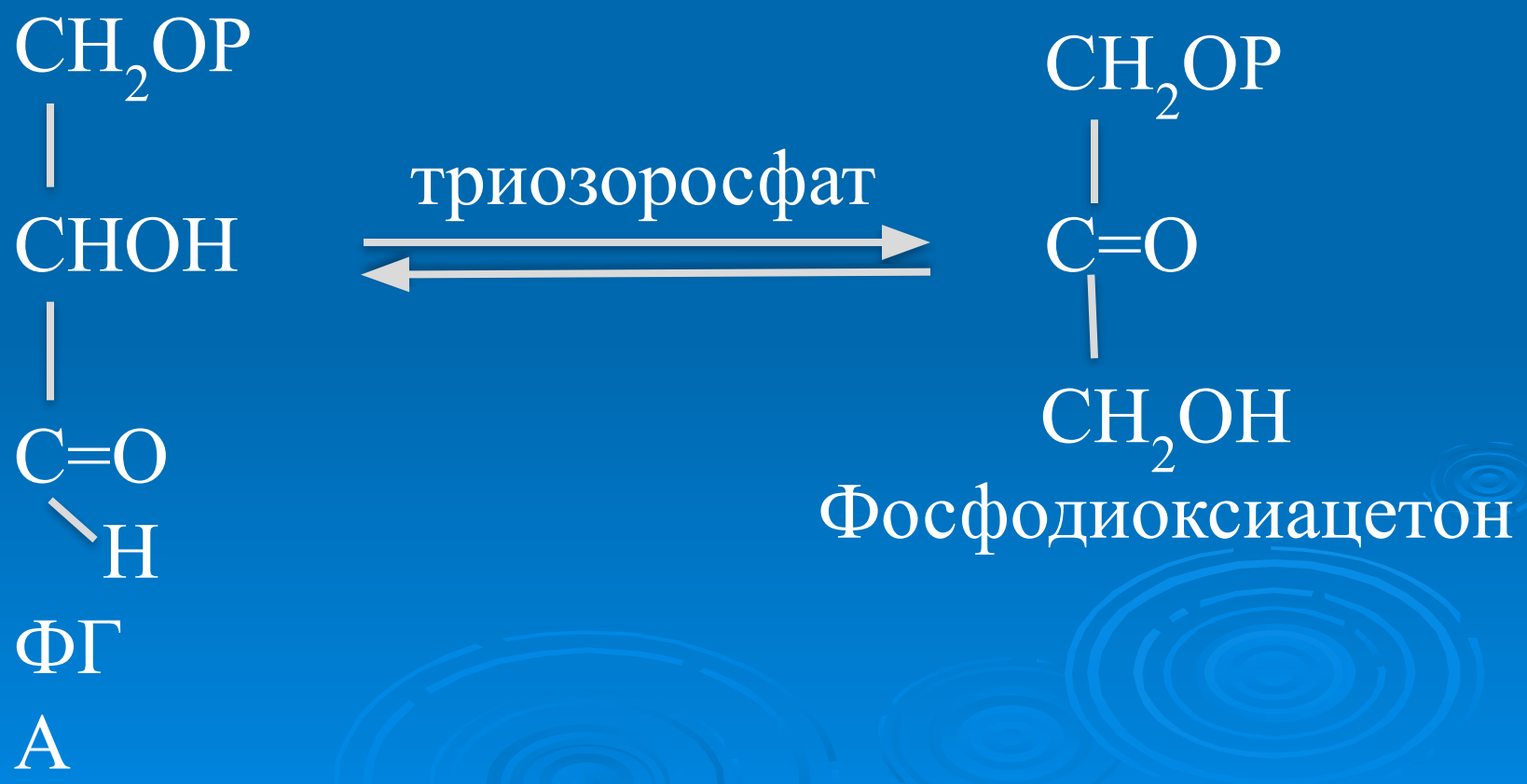

Яблочная кислота Фумаровая кислота

Фермент декорбоксилаза в результате отщепления $CO_2$ , щавелевоуксусную кислоту переводит в пировиноградную

$$\underset{\text{ЩУК}}{COOHCH_2COCOOH} \xrightarrow{\text{декорбоксилаза}} \underset{\text{ПВК}}{CH_3COCOOH} + CO_2$$

# V.Изомеразы

- катализируют превращения органических веществ в изомерные формы.



# VI.Лигазы (синтетазы)

- ферменты катализируют синтез новых органических соединений, этот процесс протекает с потреблением энергии макроэргических молекул АТФ.

глутамин синтетаза

$COOHCH_2CH_2CH\ NH_2COOH + NH_3 + АТФ \longrightarrow$

глутаминовая к-та

$CONH_2CH_2CH_2CHNH_2COOH + АДФ + H_3PO_4$

глутамин