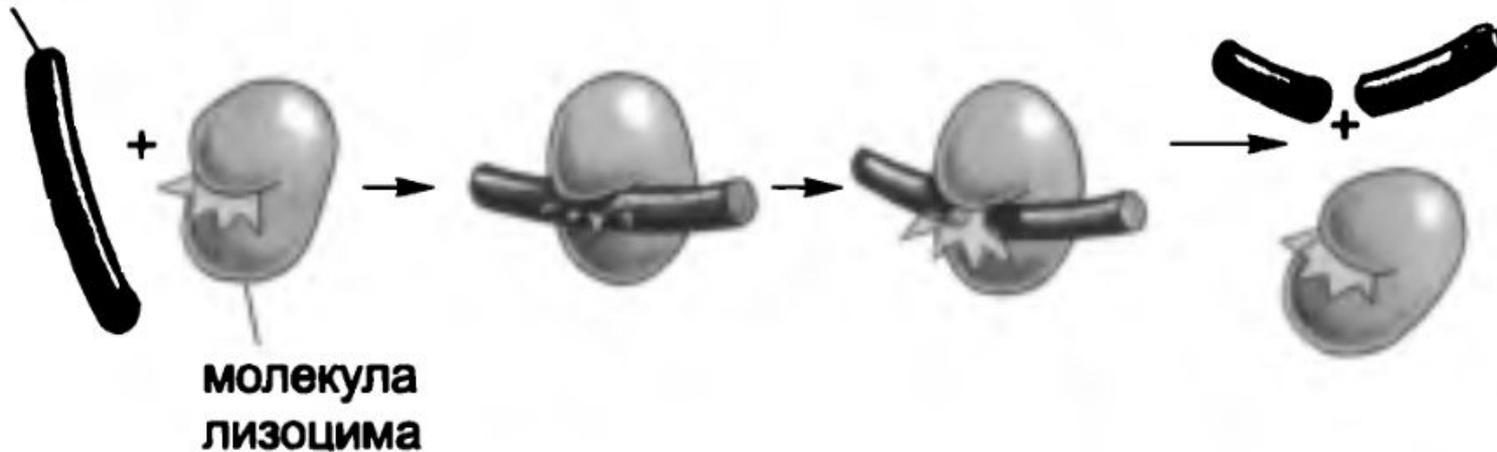


Ферментативная реакция в общем виде.

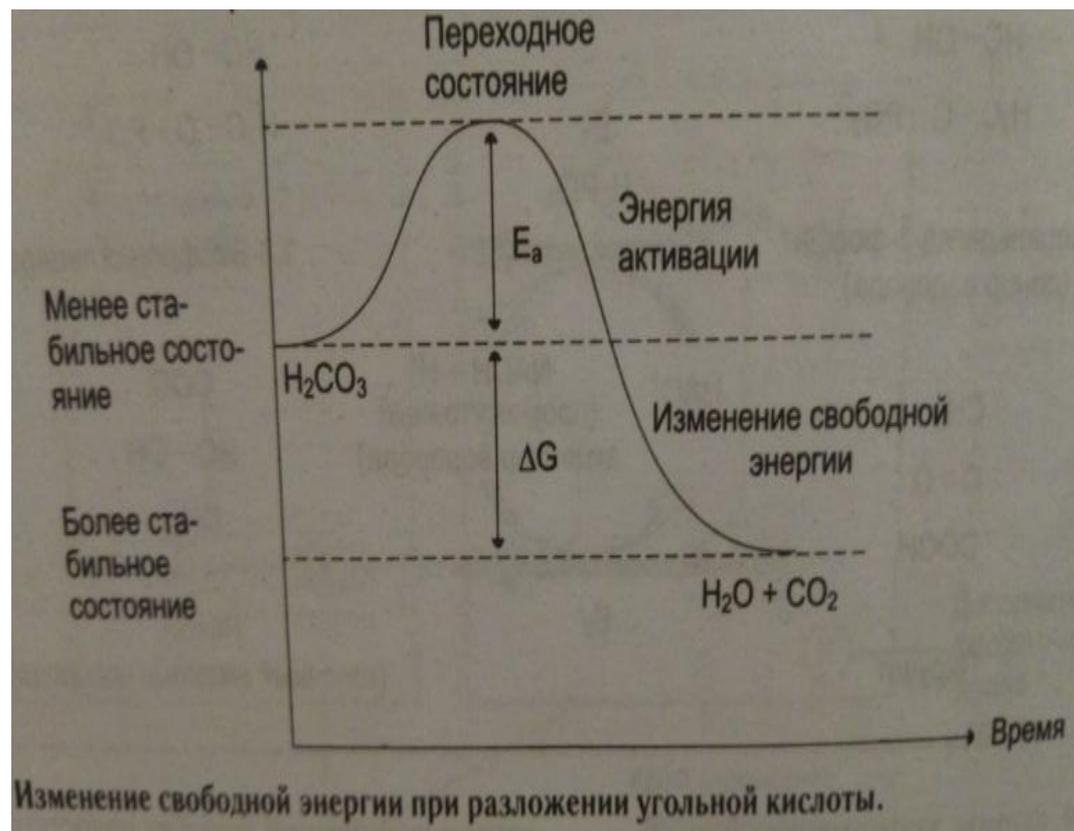
- $E + S \leftrightarrow ES \leftrightarrow EP \leftrightarrow E + P$
- E – фермент, S – субстрат, P – продукт р-ции
(рис. Alberts)

полисахаридная
цепь



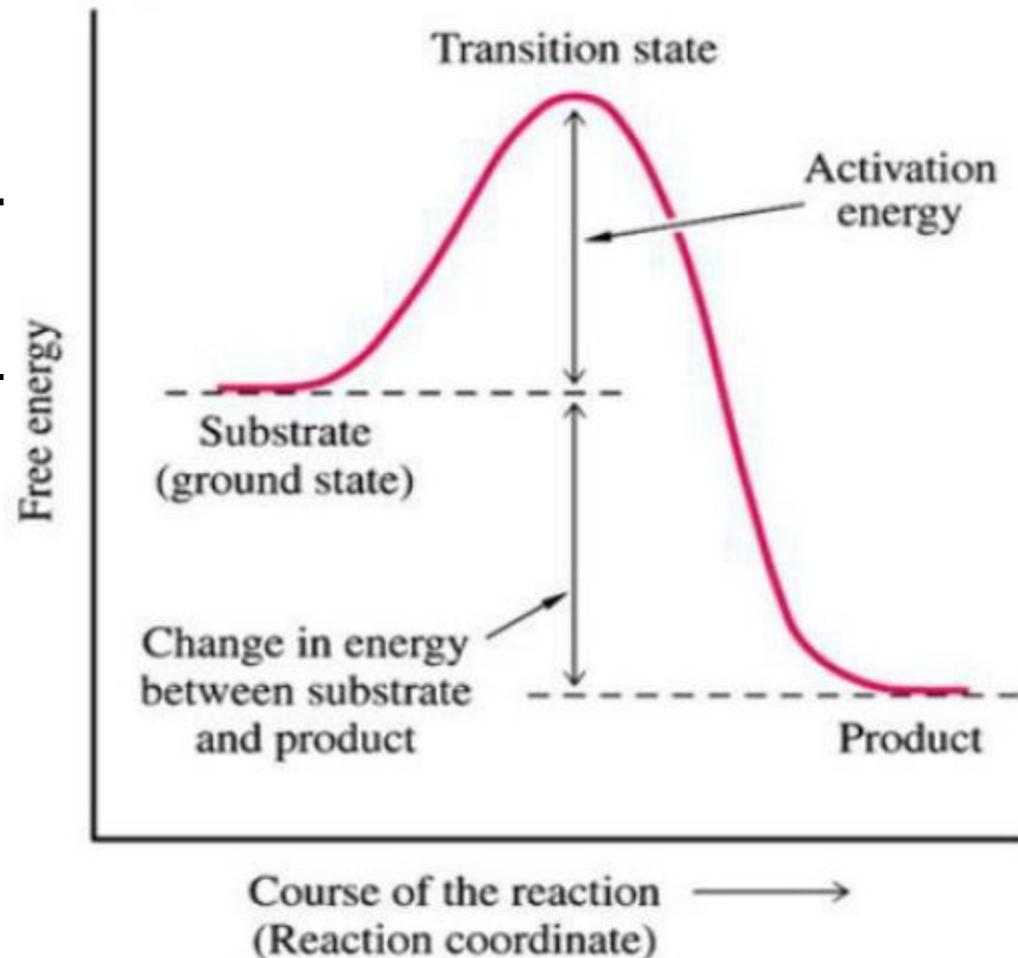
Изменение энергетики химической реакции

- $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- **Энергия активации (E_a)** – дополнительное кол-во кинетической энергии, необходимое молекулам в-ва, чтобы они вступили в реакцию.
- Молекула, обладающая E_a находится в **переходном состоянии**.
- **Изменение свободной энергии (ΔG)** – разница энергий между исходным реагентом (H_2CO_3) и конечными соединениями (H_2O и CO_2)
- (фото. из Северин)

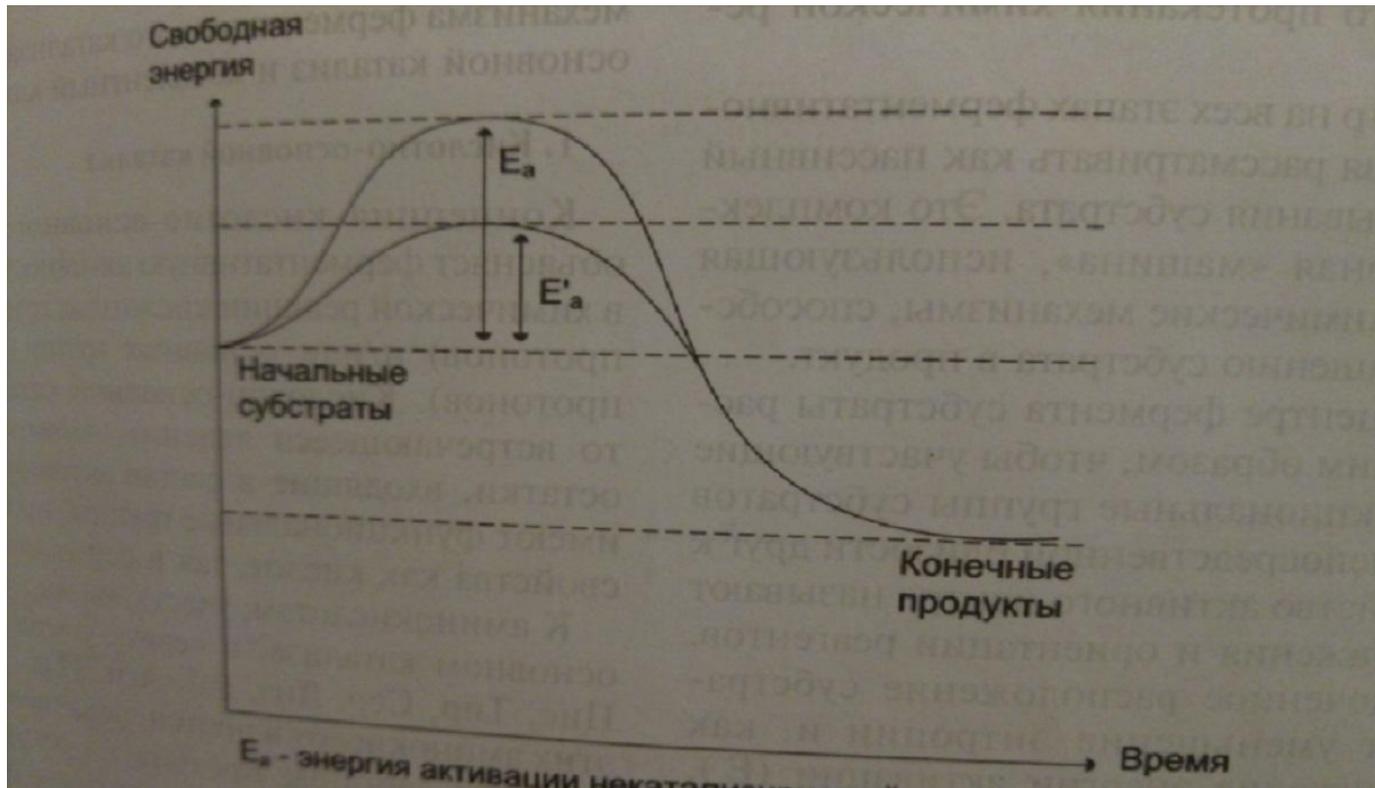


Энергетическая диаграмма химической р-ции

- Изменение свободной энергии системы во время р-ции $S \rightarrow P$
- Энергия активации - энергия необходимая для перевода реагирующих молекул в активное состояние.
- [Gupta](#) et al. 2014

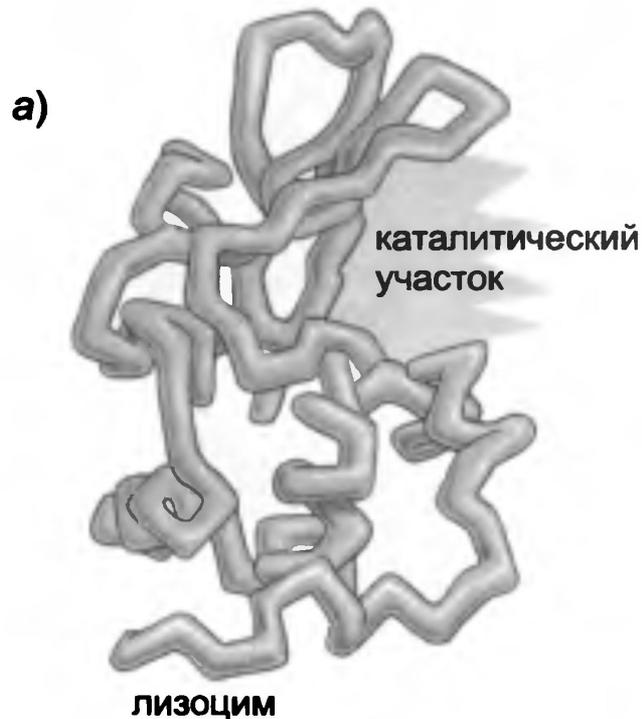


Ферменты снижают высоту энергетического барьера



- Изменение свободной энергии в ходе химической реакции, некатализируемой и катализируемой ферментами. (фото из Северин)

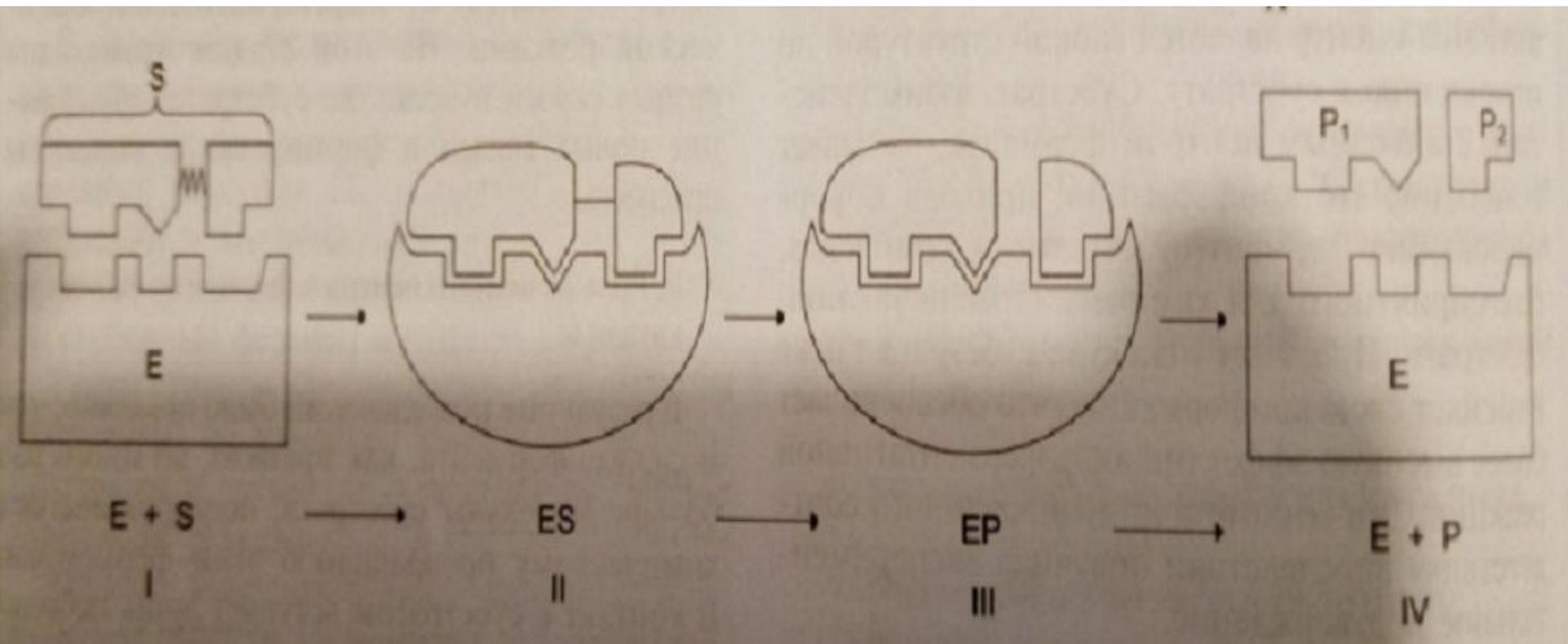
Активный центр



- Активный центр ферментов расположен в шарнирных, более лабильных сайтах между двумя доменами.
- А.ц. – это молекулярная «машина», обладает свойством сближать и ориентировать функциональные группы S и дестабилизировать химические связи S (эффект деформации субстрата). (рис. Alberts)

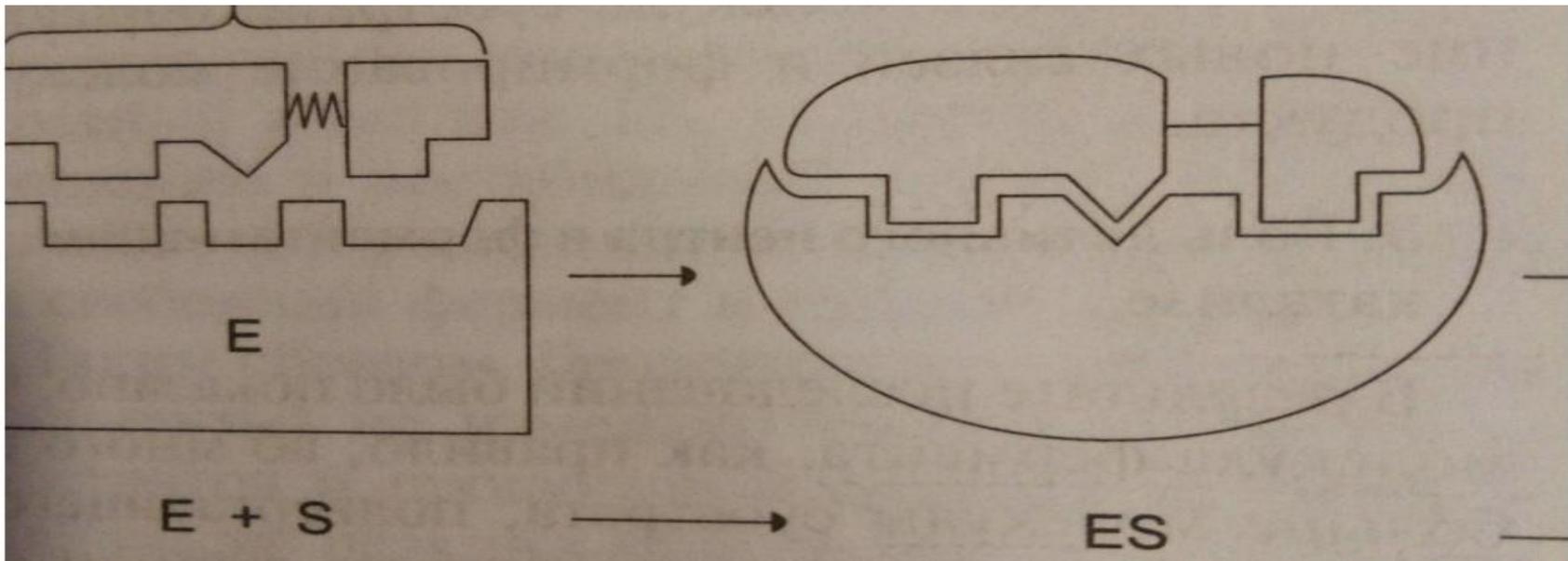
Этапы ферментативного катализа

- $E + S \leftrightarrow ES \leftrightarrow EP \leftrightarrow E + P$
- E – фермент, S – субстрат, P – продукт реакции.(фото из Северин)

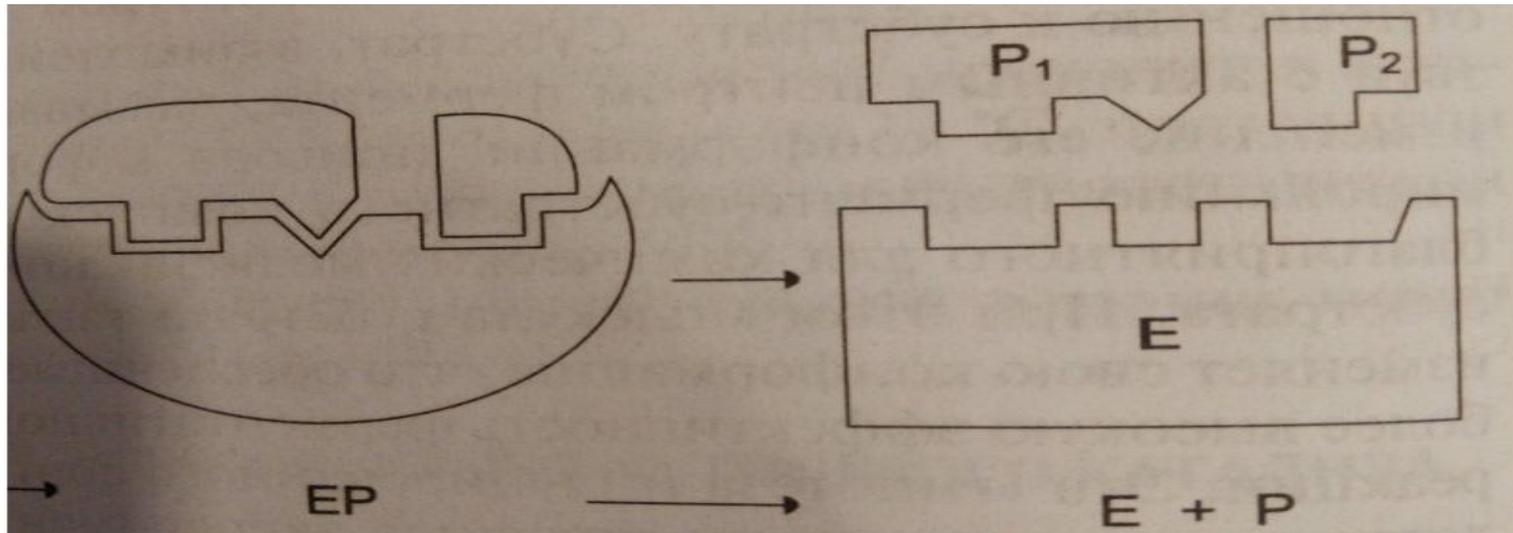


Этапы ферментативного катализа

- $E + S$ (I этап) \leftrightarrow ES (II этап)
- I этап – сближение и ориентация субстрата относительно активного центра фермента
- II этап – образование **фермент-субстратного комплекса (ES)** в результате **индуцированного соответствия**.



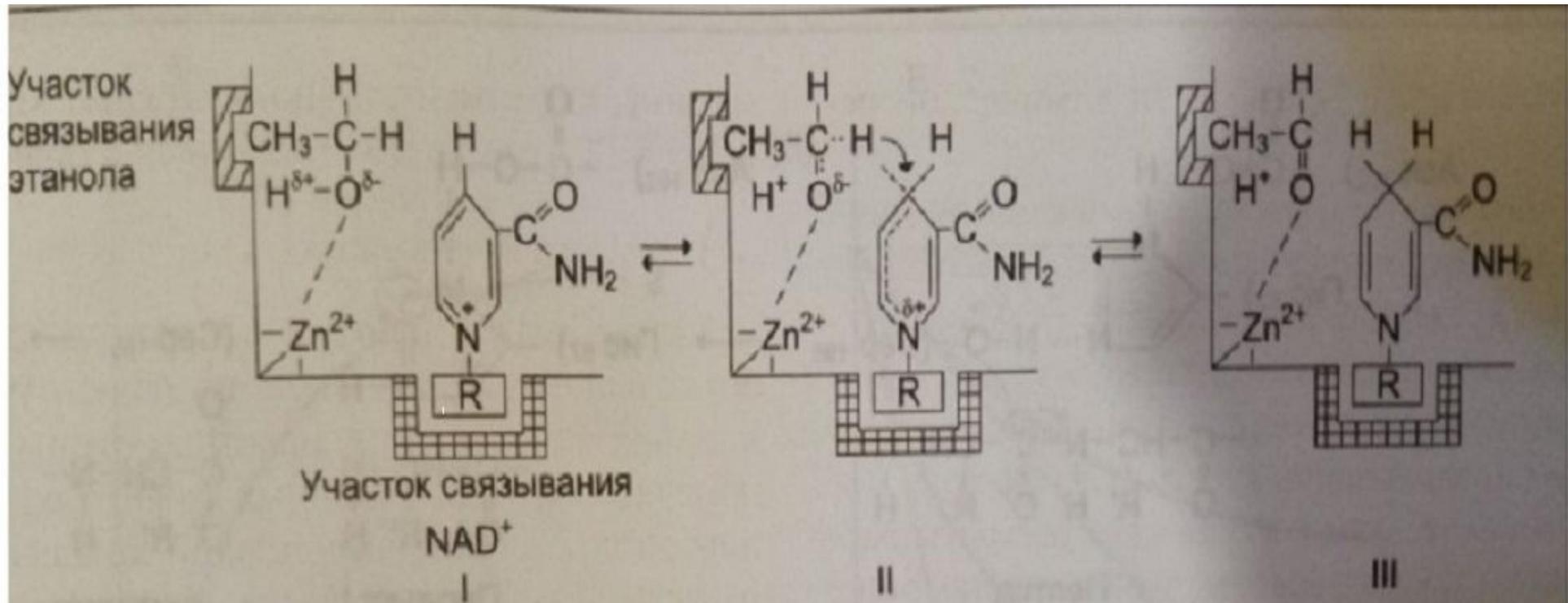
Этапы ферментативного катализа



- **III этап (EP)** – деформация субстрата и образование неустойчивого **комплекса фермент-продукт(EP)** (**эффект деформации субстрата** – дестабилизация химических связей под действием активного центра)
- **IV этап (E+P)**– **распад комплекса(EP)** с высвобождением продуктов реакции (P) из активного центра фермента и освобождение ферментов (E)

Молекулярные механизмы ферментативного катализа

- **Кислотно-основной катализ.** Аминокислотные остатки активного центра имеют функциональные группы со свойствами и кислот и оснований. (фото из Северин)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \text{HC} = \text{O} + \text{NADH} + \text{H}^+$



3. Механизм кислотно-основного катализа на примере алкогольдегидрогеназы печени. I — молекула этанола, II — промежуточный комплекс, III — молекула ацетальдегида.

Ковалентный катализ

- **Между субстратом и ферментом** (коферментом или функциональной группой а.к. остатка активного центра фермента (ацф)) образуется **ковалентная связь**.
- К.к. основан на **атаках нуклеофильных** (отрицательно заряженных) или **электрофильных** (положительно зар-х) **групп ацф** молекулами субстрата.

Механизм ковалентного катализа в активном центре химотрипсина (гидролиз пептидных связей при переваривании белков в двенадцатиперстной кишке)

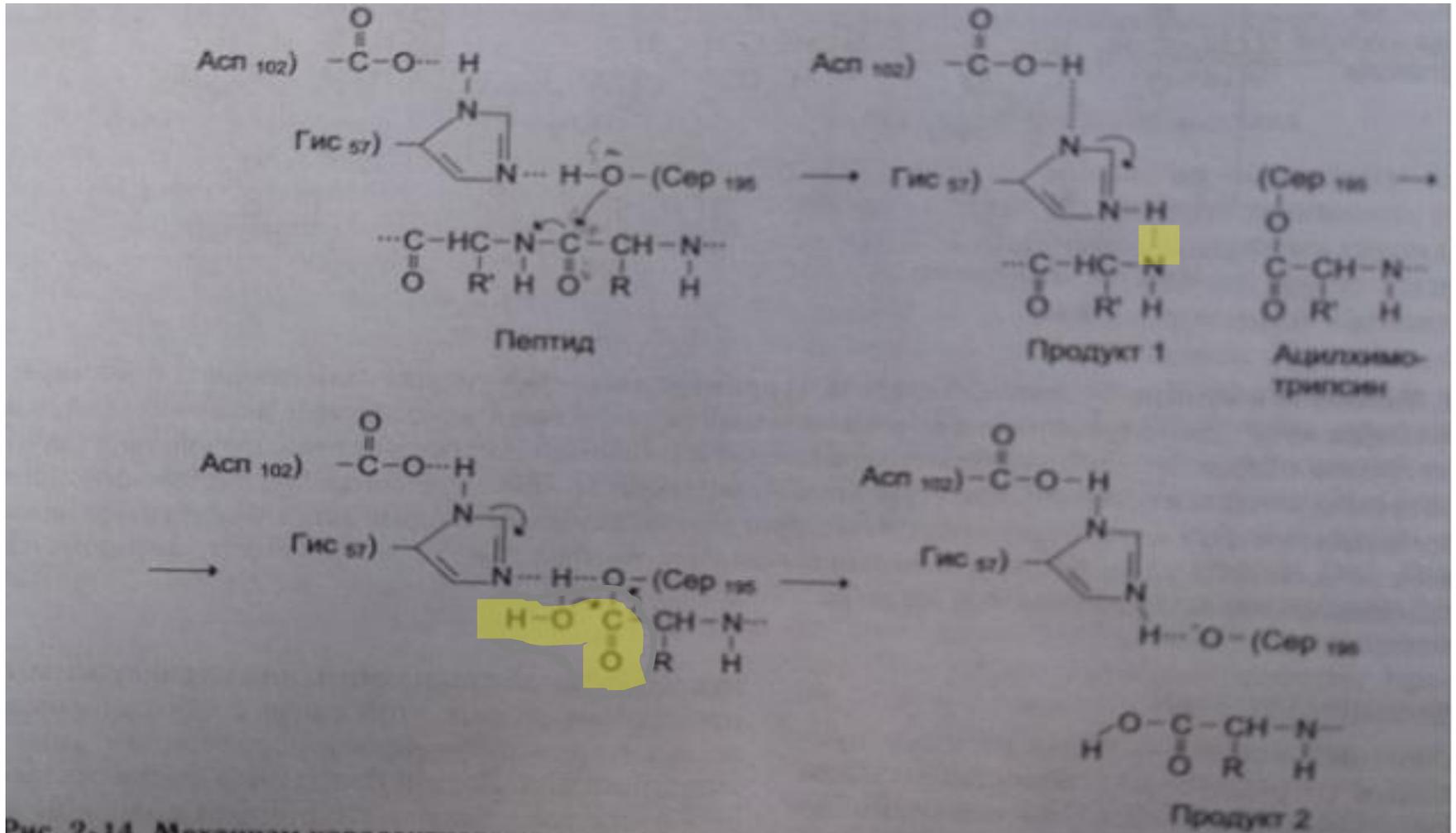
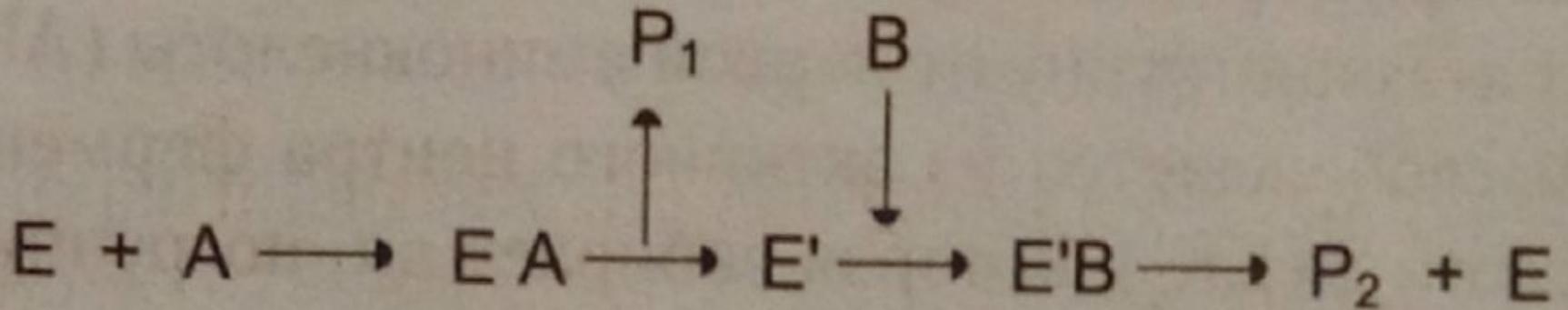


Рис. 2-14 Механизм ковалентного катализа

Мультисубстратные р-ции.

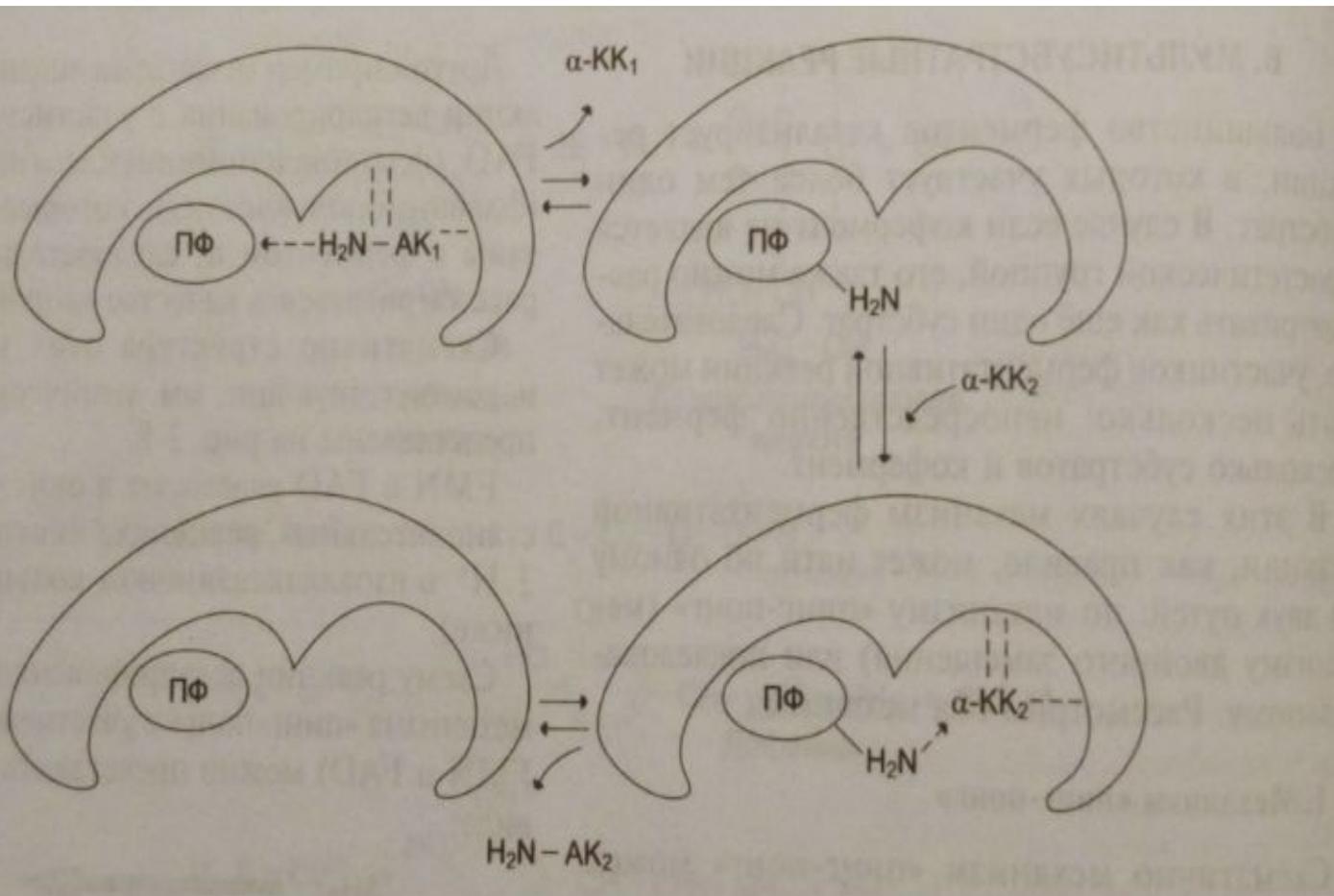
1. Механизм «пинг-понг»

Схематично механизм «пинг-понг» может быть представлен следующим образом:



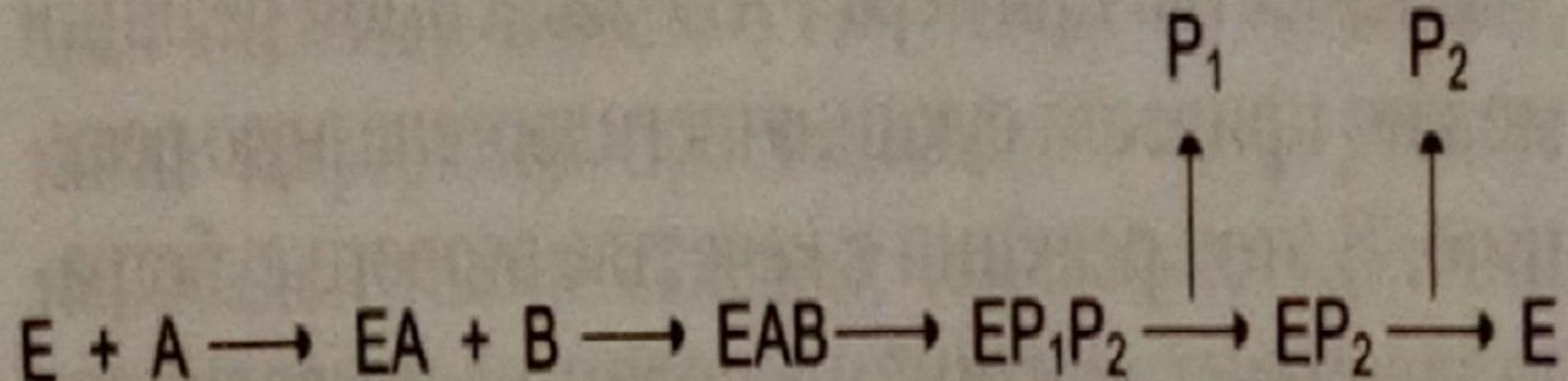
События в активном центре аминотрансферазы как пример механизма «пинг-понг»

- ПФ – кофермент пиридоксальфосфат



2. Последовательный механизм

- 1. Механизм упорядоченного взаимодействия субстрата с активным центром фермента.



2. Последовательный механизм

- Механизм случайного взаимодействия субстрата с активным центром фермента

