



*Эффективность и
специфичность
ферментативного
катализа*

Эффективность ферментативного катализа

- ◆ Физикохимические причины ускорения ферментативных реакций.

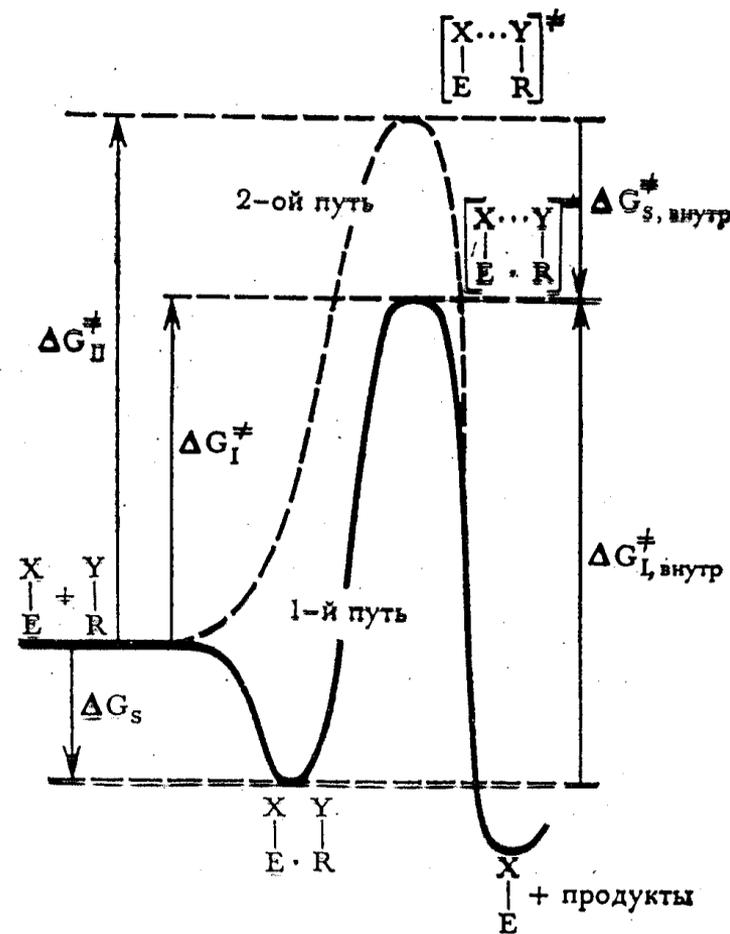
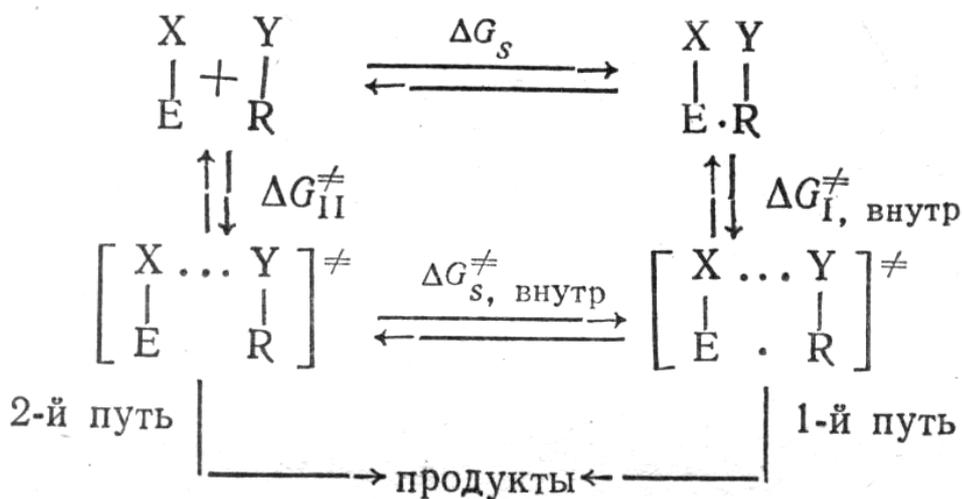


Диаграмма изменений стандартной свободной энергии по координате реакции:

1-й путь — для процесса (2.1); 2-й путь — для (2.2); направление стрелок определяет знак величины свободной энергии (вверх — положительный, вниз — отрицательный)

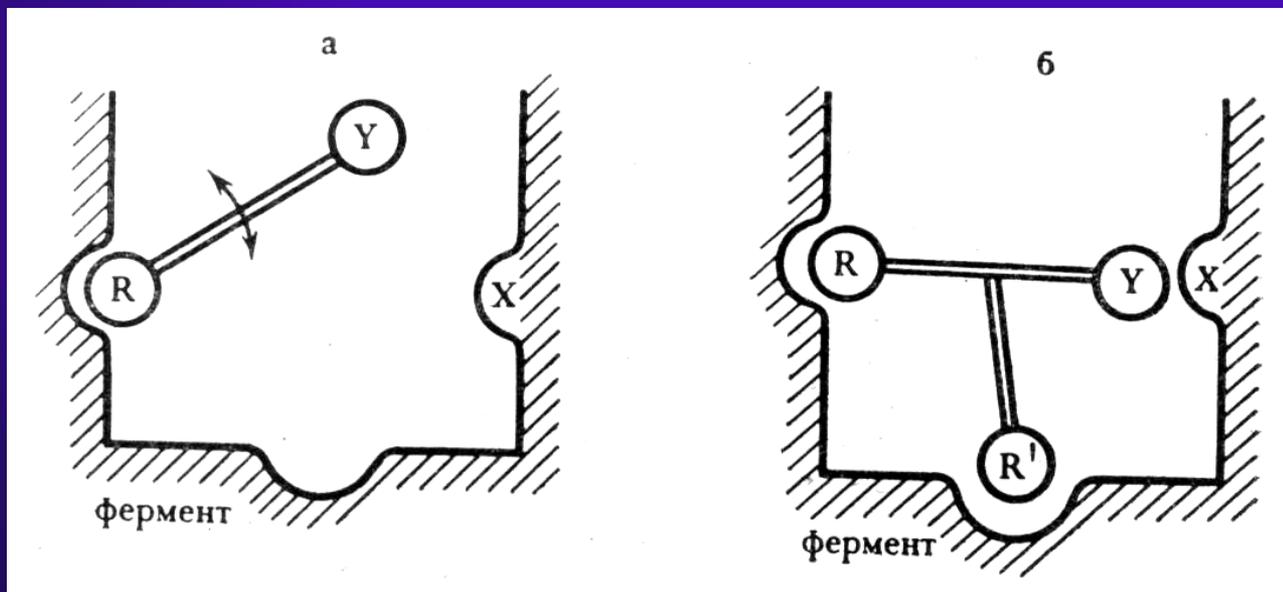
Эффективность ферментативного катализа

- ◆ ФАКТОРЫ (ЭФФЕКТЫ) УСКОРЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ (ФЕРМЕНТАТИВНЫХ) РЕАКЦИЙ

I - СБЛИЖЕНИЕ (КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ)

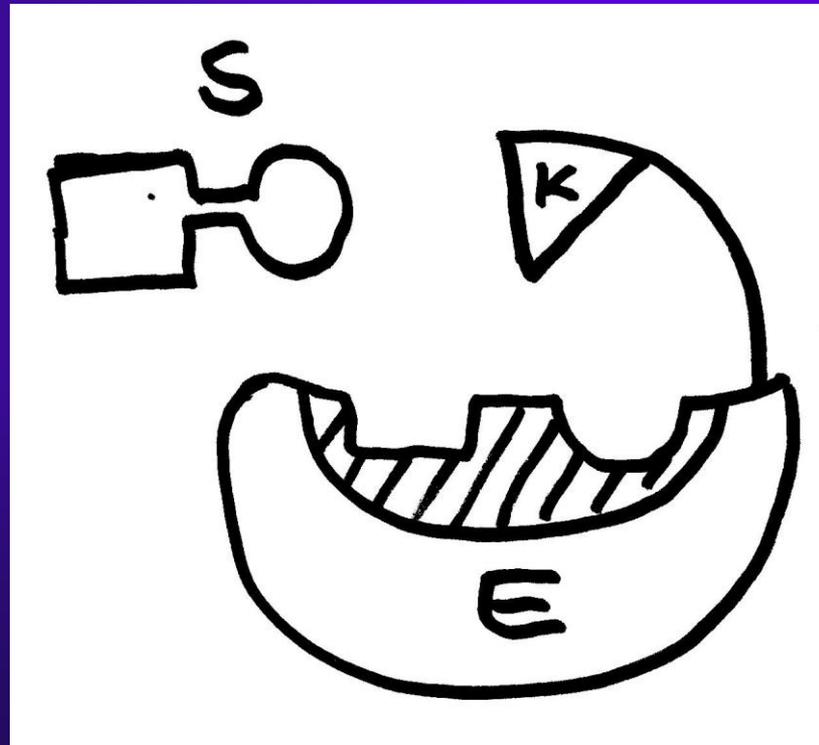
II - ОРИЕНТАЦИЯ

III - ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ

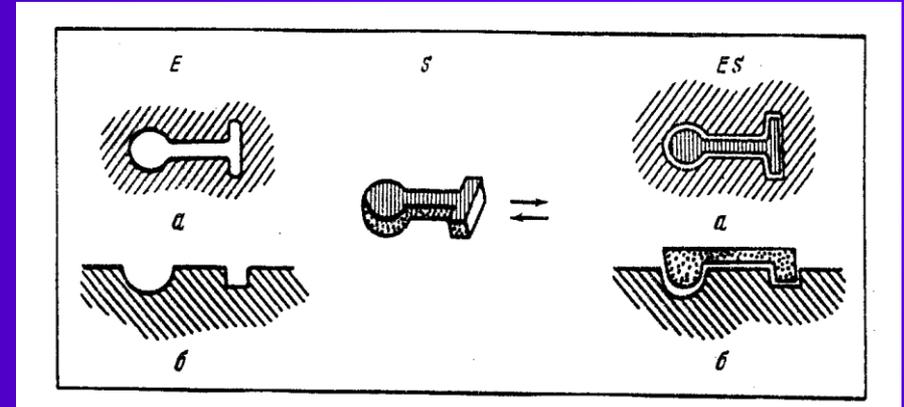


Специфичность и эффективность ферментативного катализа

- ◆ Активный центр фермента: каталитический и сорбционный подцентры



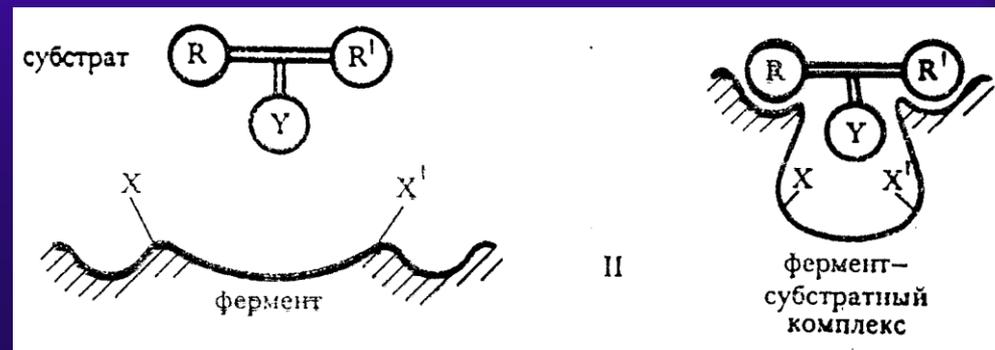
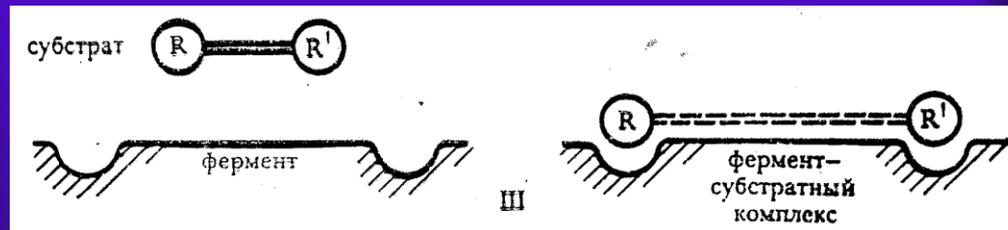
Теории ферментативного катализа



- ◆ Концепция «ключ-замок» (Э. Фишер)

- ◆ Теория напряжения (дыбы) (Р. Ламри, В. Дженкс).

- ◆ Теория индуцированного соответствия. (Д. Кошланд)





КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

- ◆ **СПЕЦИФИЧЕСКИЙ КИСЛОТНЫЙ** (H_3O^+)
- ◆ **ОБЩИЙ КИСЛОТНЫЙ** (доноры протона, кислоты Бренстеда)
- ◆ **ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ** (акцепторы электронной пары, кислоты Льюиса)
- ◆ **СПЕЦИФИЧЕСКИЙ ОСНОВНОЙ** (OH^-)
- ◆ **ОБЩИЙ ОСНОВНОЙ** (акцепторы протона, основания Бренстеда)
- ◆ **НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ** (доноры электронной пары, основания Льюиса)

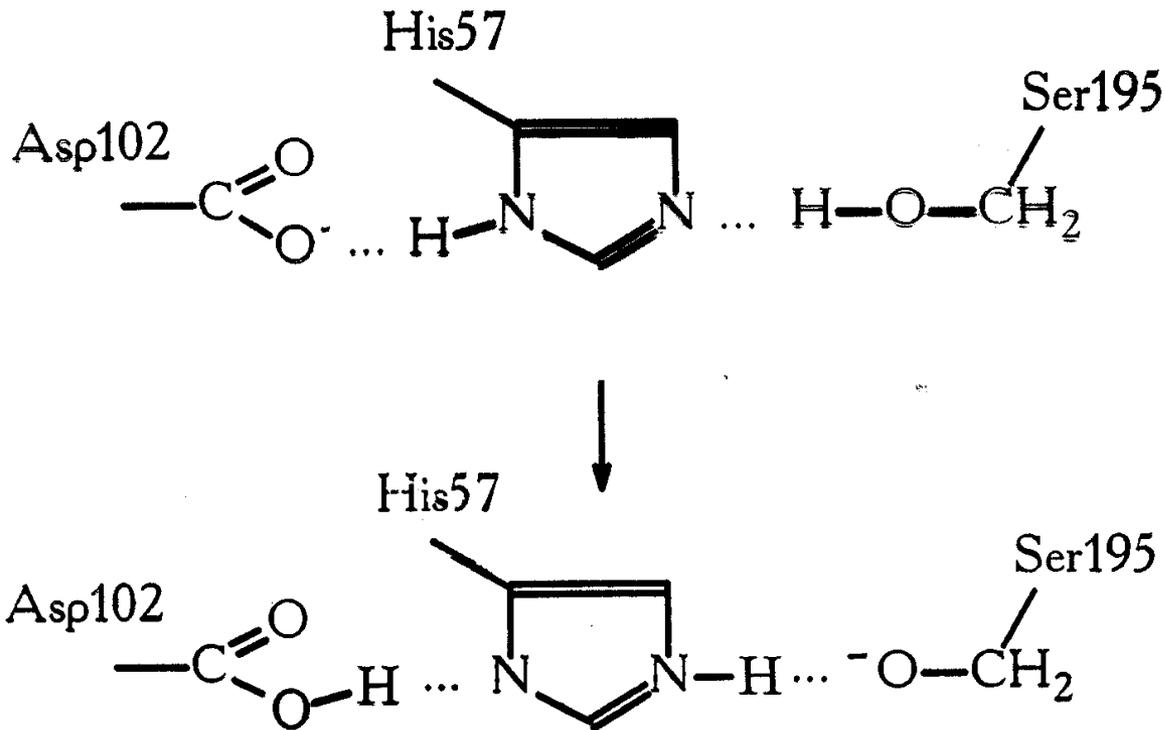
Общий кислотно-основной катализ в механизме действия ферментов

◆ Прототропные группы ферментов

Аминокислотный остаток в молекуле белка	кислотная форма	основная форма	pK _a
N-Концевой	$\alpha\text{-NH}_3^+$	$\alpha\text{-NH}_2$	7,8
C-Концевой	$\alpha\text{-CO}_2\text{H}$	$\alpha\text{-CO}_2^-$	3,8
Аспарагиновая кислота	} $\beta, \gamma\text{-CO}_2\text{H}$	} $\beta, \gamma\text{-CO}_2^-$	4,4
Глутаминовая кислота			4,6
Гистидин	Ион имидазолия	Имидазол	7,0
Цистеин	-SH	-S^-	8,7
Тирозин	$\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	9,6
Лизин	$\epsilon\text{-NH}_3^+$	$\epsilon\text{-NH}_2$	10,4
Серин	} $\beta\text{-OH}$	} $\beta\text{-O}^-$	13
Треонин			
Аргинин	$\text{-NH(C=NH}_2\text{)NH}_2^+$	-NH(C=NH)NH_2	12,5
Пептид	$\text{R-CO-NHR}'$	$\text{R-CO-N-R}'$	14,8

Общий кислотно-основной катализ в механизме действия ферментов

- ◆ Прототропные группы ферментов

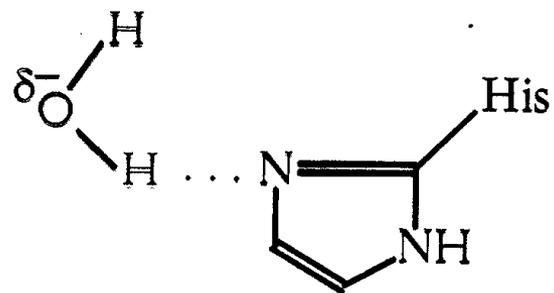


Увеличение реакционной способности в 10^6 раз

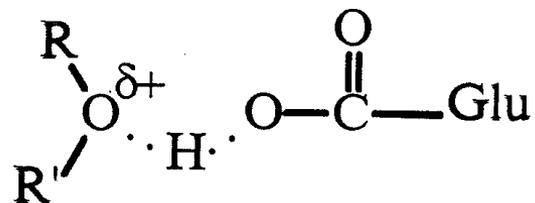


Общий кислотно-основной катализ в механизме действия ферментов

Общий основной катализ



Общий кислотный катализ



Электрофильный катализ

