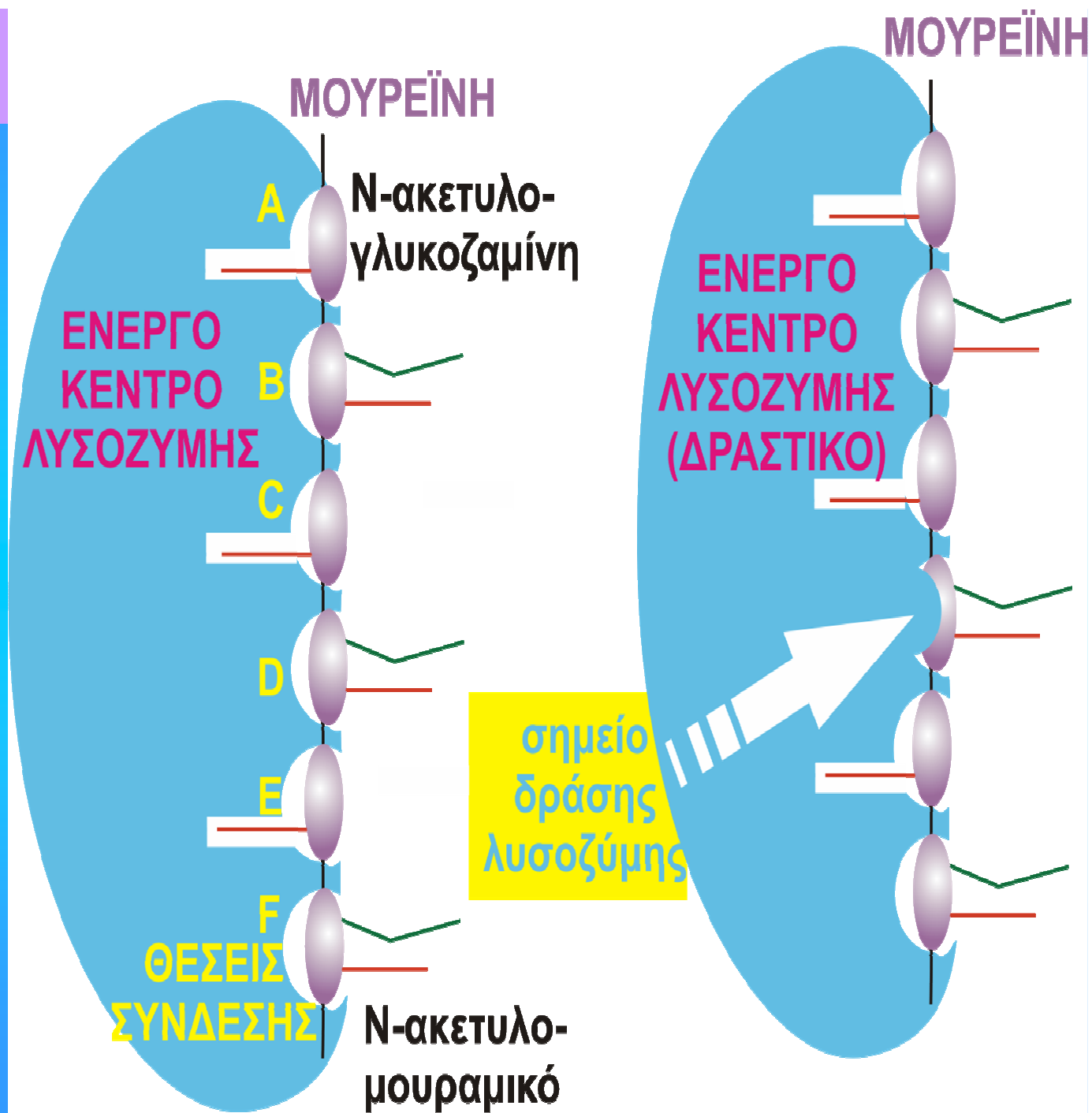




### 3. Υδρολάσες γ) Γλυκοζιδάσες

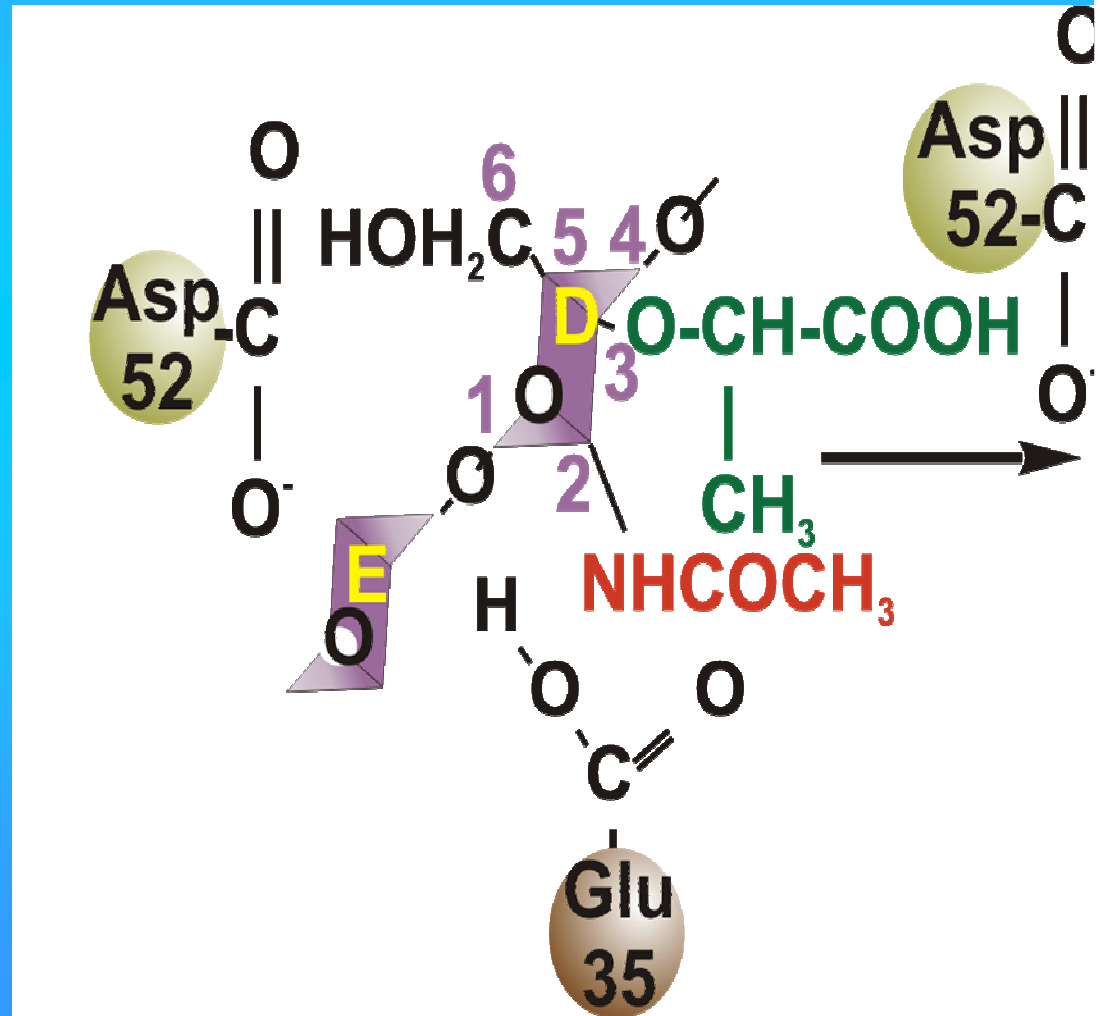
- Το καταλυτικό κέντρο της λυσοζύμης φαίνεται στο σχήμα.



### 3. Υδρολάσες

#### γ) Γλυκοζιδάσες

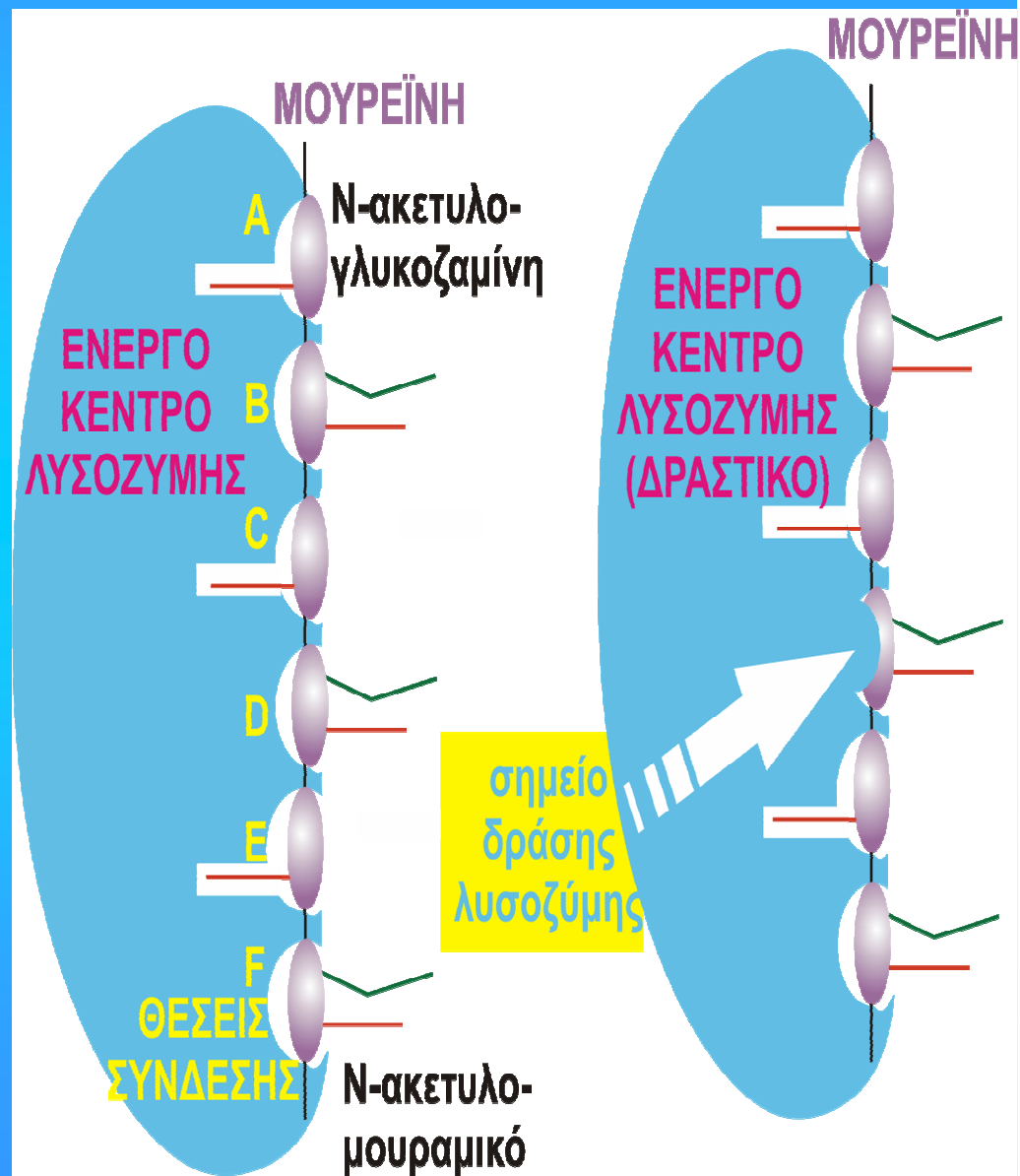
- Στο καταλυτικό κέντρο της λυσοζύμης συμμετέχει το **Glu 35** και το **Asp 52**.
- Το **γλουταμινικό** βρίσκεται **στη μη πολική μεριά** του ενεργού κέντρου, ενώ το **ασπαργινικό**, στην άλλη μεριά του ενεργού κέντρου, που είναι **πολική**.
- Με βάση τα παραπάνω, είναι λογική η υπόθεση ότι, **όταν το ένζυμο είναι δραστικό**
  - το **Glu 35**, θα βρίσκεται **μη ιονισμένο**, ενώ
  - το **Asp 52** θα είναι **ιονισμένο**.



### 3. Υδρολάσες

#### γ) Γλυκοζιδάσες

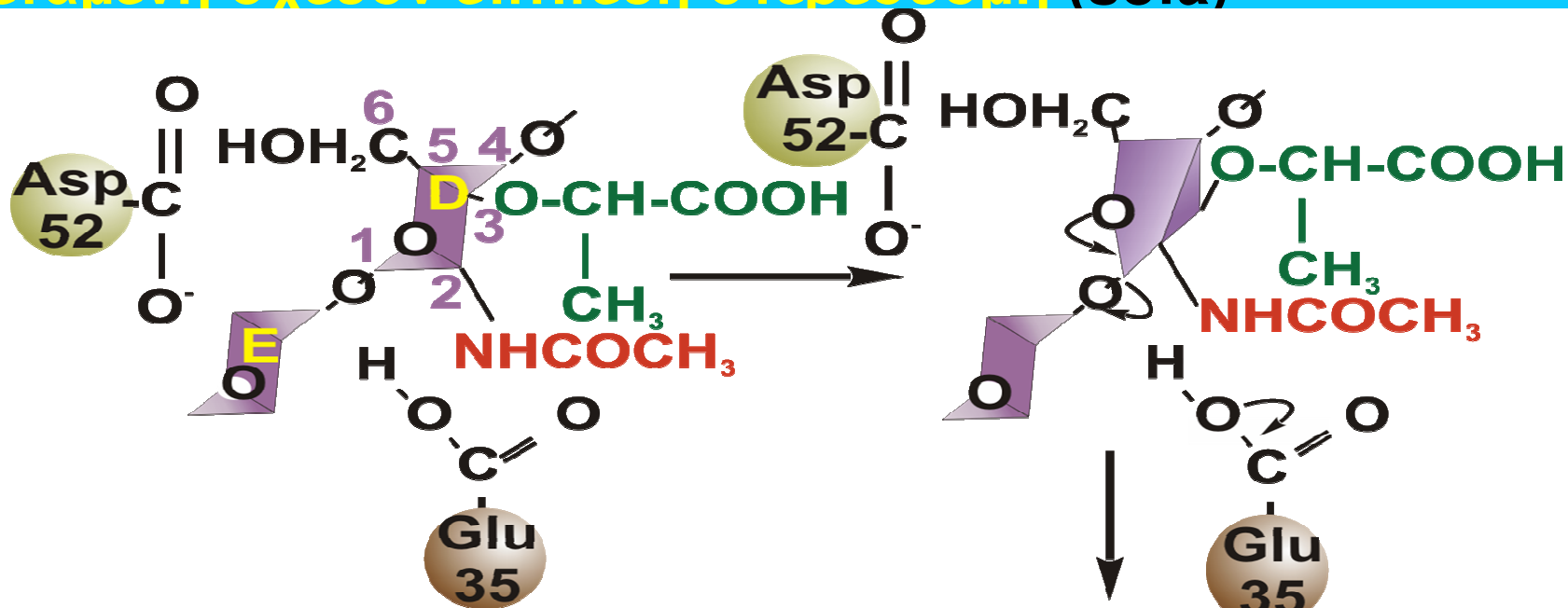
- Κατά τη δέσμευση του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο της λυσοζύμης
  - δημιουργούνται πολλοί δεσμοί υδρογόνου και
  - μετατοπίζεται ένα μέρος της πεπτιδικής αλυσίδας (π.χ. η Try 62 κατά  $0,75 \text{ \AA}$ ) (δημιουργούνται πρόσθετοι δεσμοί υδρογόνου) και
  - Η μεταβολή της δομής του ενεργού κέντρου ευνοεί την αλλοίωση του υποστρώματος.

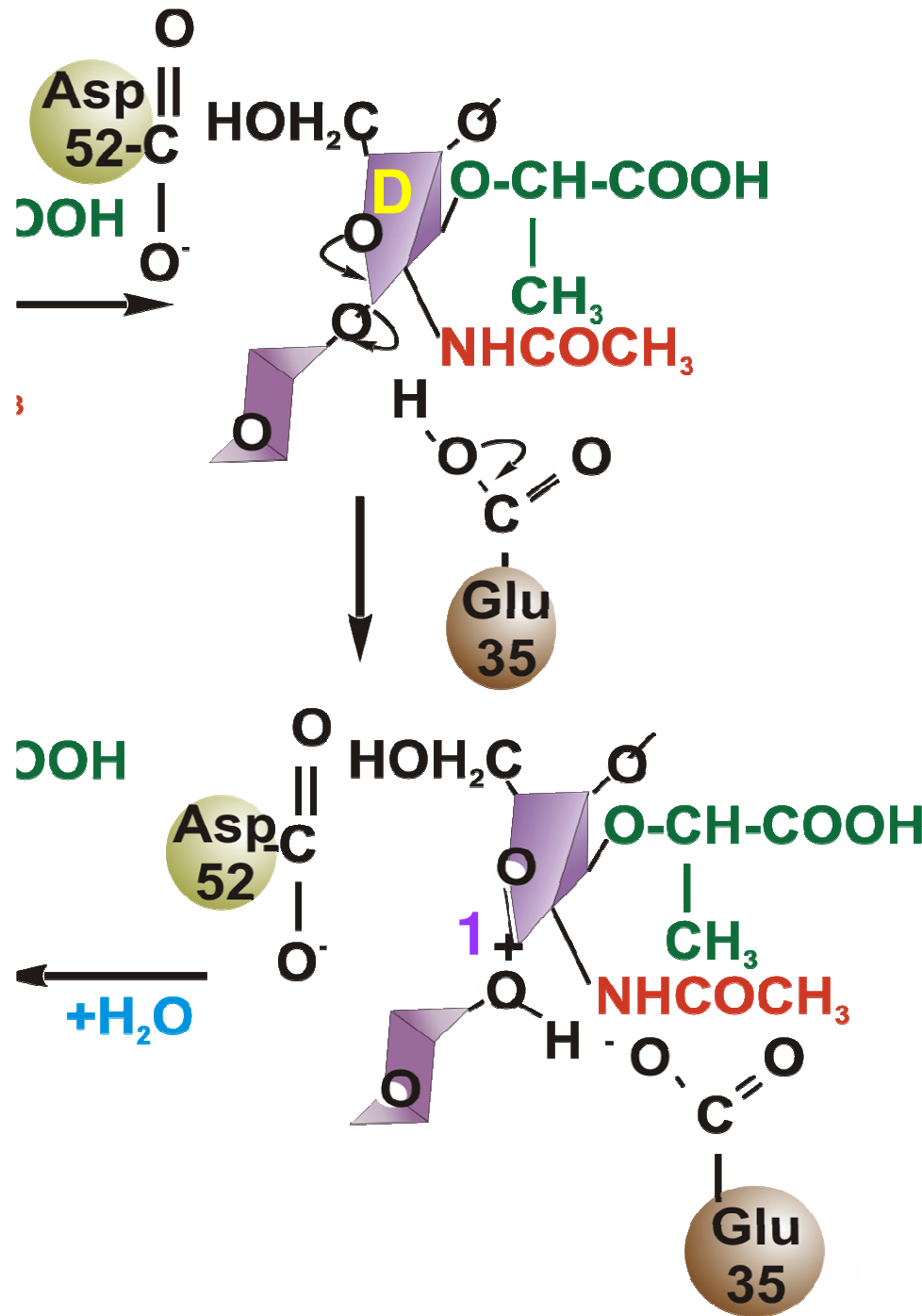


### 3. Υδρολάσες

#### γ) Γλυκοζιδάσες

- Ο πιθανός μηχανισμός δράσης της λυσοζύμης βασίζεται:
  - αφ' ενός στην πρωτονίωση του οξυγόνου που συνδέει τους δακτύλιους **D** και **E** (σημείο δράσης του ενζύμου)
  - αφ' ετέρου στην τροποποίηση της διαμόρφωσης του δακτύλιου **D**.
- Ο δακτύλιος **D** (όταν προσδένεται στη λυσοζύμη) έχει τη διαμόρφωση του **ανάκλιντρου** (chair) που δεν ταιριάζει με τη θέση δέσμευσης του ενζύμου, γι' αυτό τροποποιείται σε **μία τεταμένη σχεδόν επίπεδη στερεοδομή** (sofa)

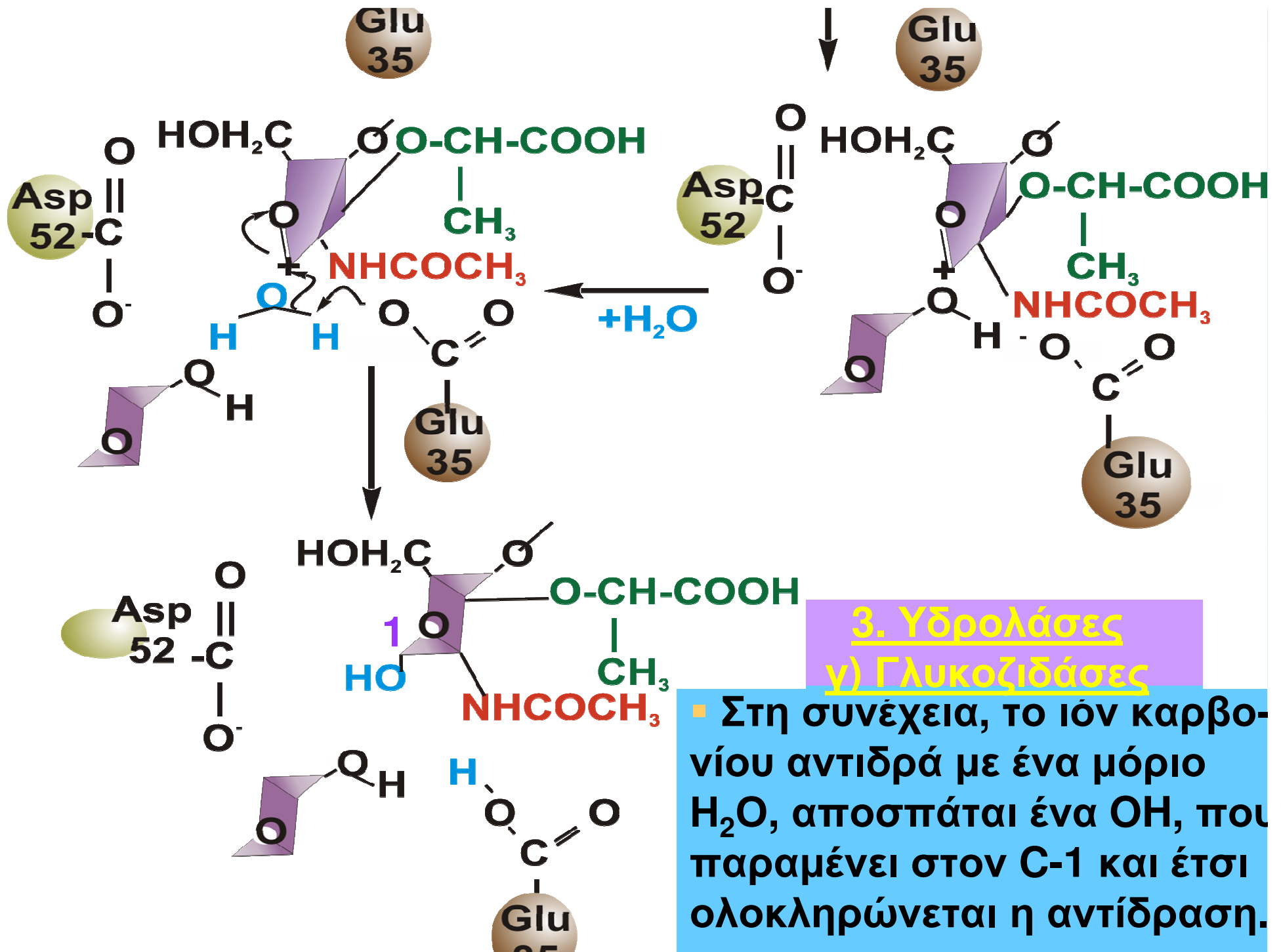




### 3. Υδρολάσες

#### γ) Γλυκοζιδάσες

- Με τη νέα διαμόρφωση ευνοείται το σπάσιμο του δεσμού C-O με τον εξής μηχανισμό:
- Η μη ιονισμένη καρβοξυλομάδα του Glu 35, δρα σαν όξινος καταλύτης, δίνοντας το πρωτόνιό της στο O του γλυκοζιτικού δεσμού.
- Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το σχηματισμό ενδιάμεσου ιόντος καρβονίου στον C-1 του δακτύλιου D,
- το οποίο σταθεροποιείται από την ιονισμένη καρβοξυλομάδα του Asp 52.



**3. Υδρολάσες  
γ) Γλυκοζιδάσες**

▪ Στη συνέχεια, το ιόν καρβο-  
νίου αντιδρά με ένα μόριο  
 $H_2O$ , αποσπάται ένα  $OH$ , που  
παραμένει στον C-1 και έτσι  
ολοκληρώνεται η αντίδραση.

### 3. Υδρολάσες

#### γ) Γλυκοζιδάσες

- Οι **δύο καρβοξυλομάδες**, έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχουν στο μηχανισμό δράσης της λυσοζύμης,
  - τόσο από μελέτες της επίδρασης του pH στην ενζυμική αντίδραση,
  - όσο και από πειράματα με χρήση μη αντιστρεπτού αναστολέα.
- Επιπλέον, **αναγωγή της καρβοξυλομάδας του Asp 52** σε αλκοόλη,
  - οδηγεί σε απώλεια της ενζυμικής δραστηριότητας.
- Τέλος, η συμμετοχή του **ενδιάμεσου ιόντος καρβονίου**, υποστηρίζεται από δεδομένα πειραμάτων με χρήση **επισημασμένων αντιδραστηρίων**.



## 4. Λυάσεις

### β) Διάσπαση δεσμών C-C

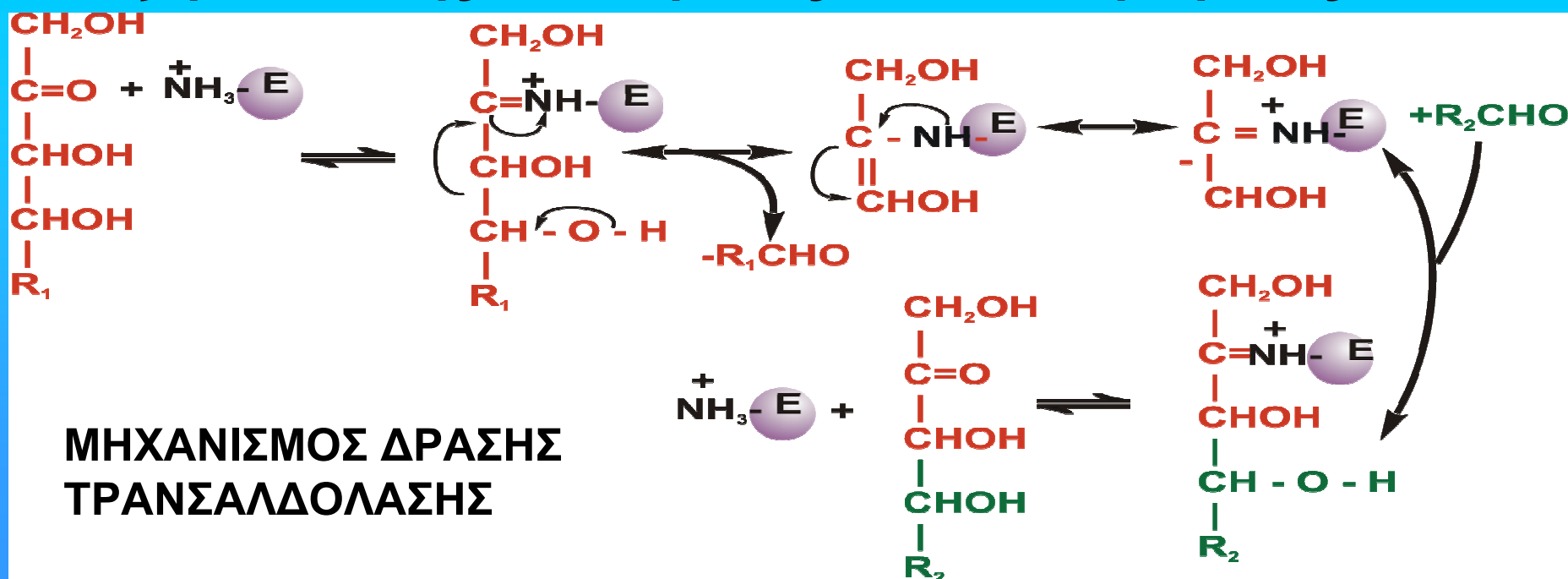
- Τέλος, οι **αλδεΰδολυάσεις**, καταλύουν
  - τη διάσπαση δεσμών **C-C** με δημιουργία δύο καρβονυλικών ενώσεων,
  - καθώς επίσης και την αντίστροφη πορεία.
- Χαρακτηριστικό **παράδειγμα**, είναι η **αλδολάση της 1,6-διφωσφο-φρουκτόζης**, η οποία καταλύει τη μετατροπή του υποστρώματος, σε **3-φωσφο-γλυκεριναλδεΰδη** και **φωσφο-διυδροξυ-ακετόνη**.

## 4. Λυάσεις

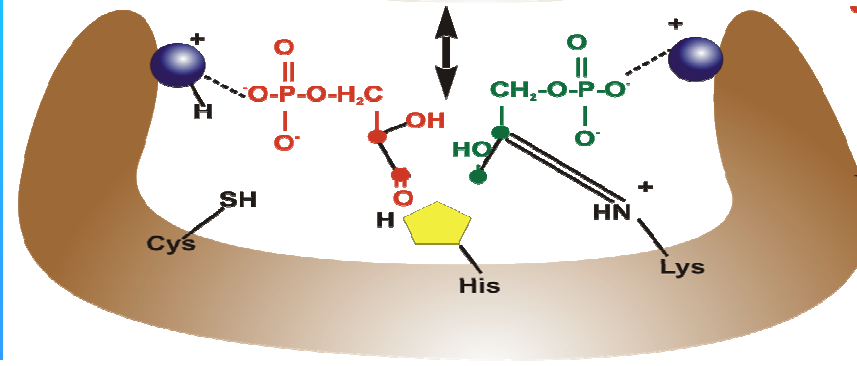
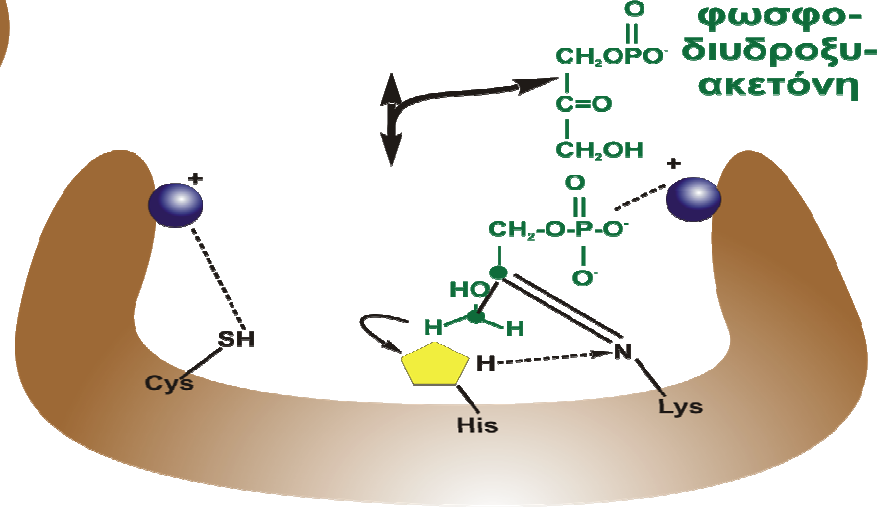
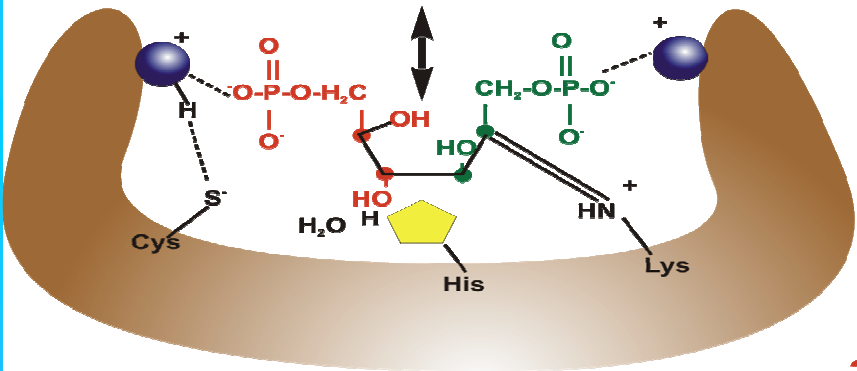
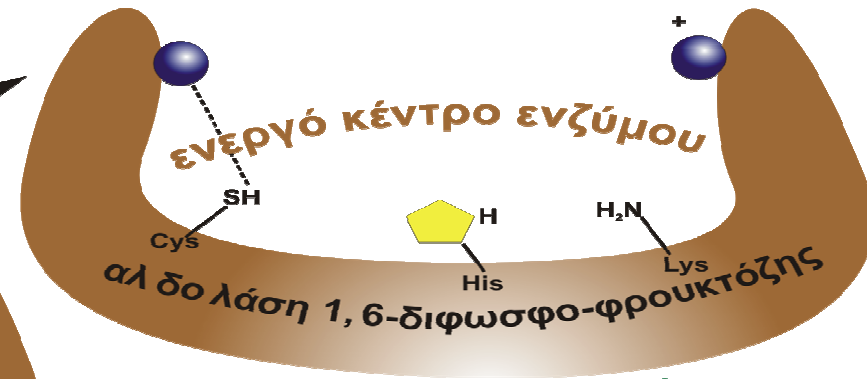
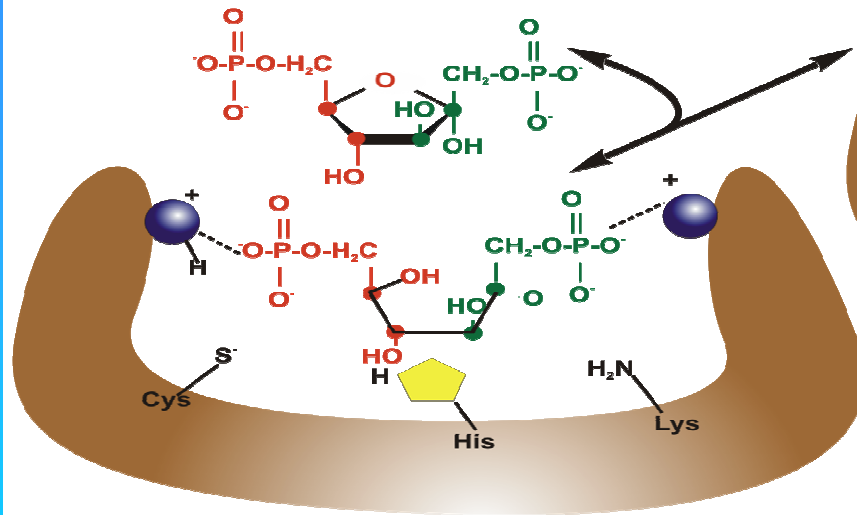
### β) Διάσπαση δεσμών C-C

Ο μηχανισμός δράσης της **αλδολάση της 1,6-διφωσφο-φρουκτόζης** (ο οποίος περιγράφεται στο σχήμα επόμενης διαφάνειας), είναι ανάλογος εκείνου της **τρανσαλδολάσης**, δηλαδή

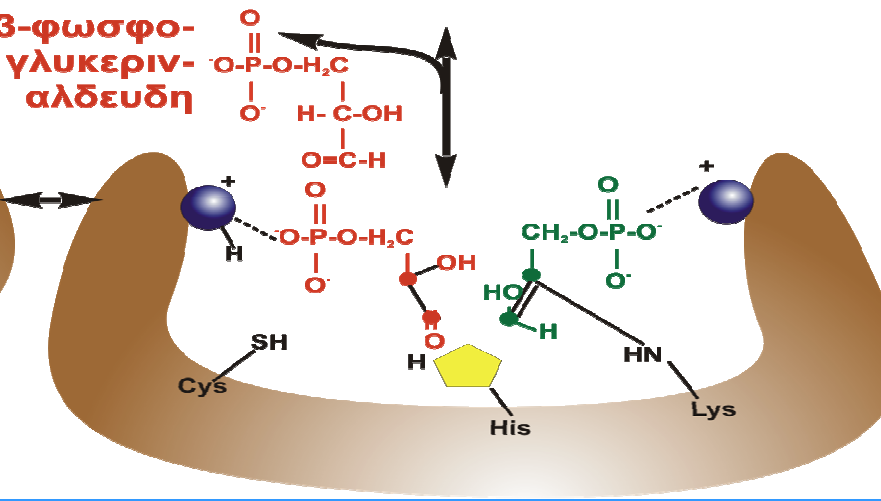
- δημιουργείται ένα ενδιάμεσο παράγωγο,
- στο οποίο σχηματίζεται βάση Schiff, ανάμεσα στην ε-αμινομάδα της λυσίνης του ενεργού κέντρου του ενζύμου και της κετονομάδας του υποστρώματος.



1,6-διφωσφο-φρουκτόζη



3-φωσφο-γλυκεριν-αλδευδη

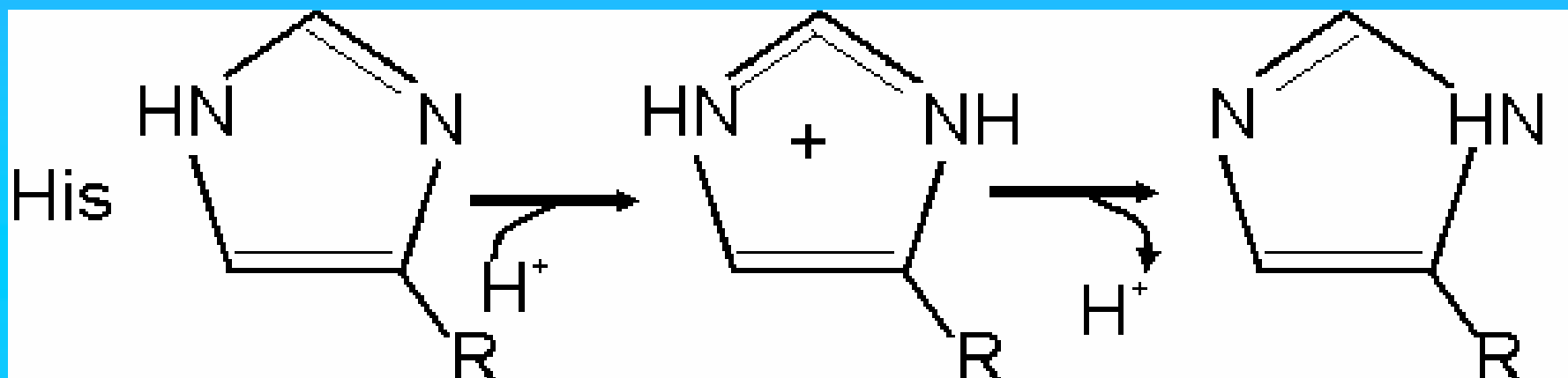


ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΛΔΟΛΑΣΗΣ

## Δραστικές ομάδες

▪ Από τη μελέτη της δράσης πολυάριθμων ενζυμικών αντιδράσεων φαίνεται ότι μερικές ομάδες των αμινοξέων είναι προορισμένες για **καταλυτική δράση**. Τέτοιες είναι:

- Η **ιστιδίνη**, η οποία μπορεί να παίρνει ή να δίνει  $H^+$ .



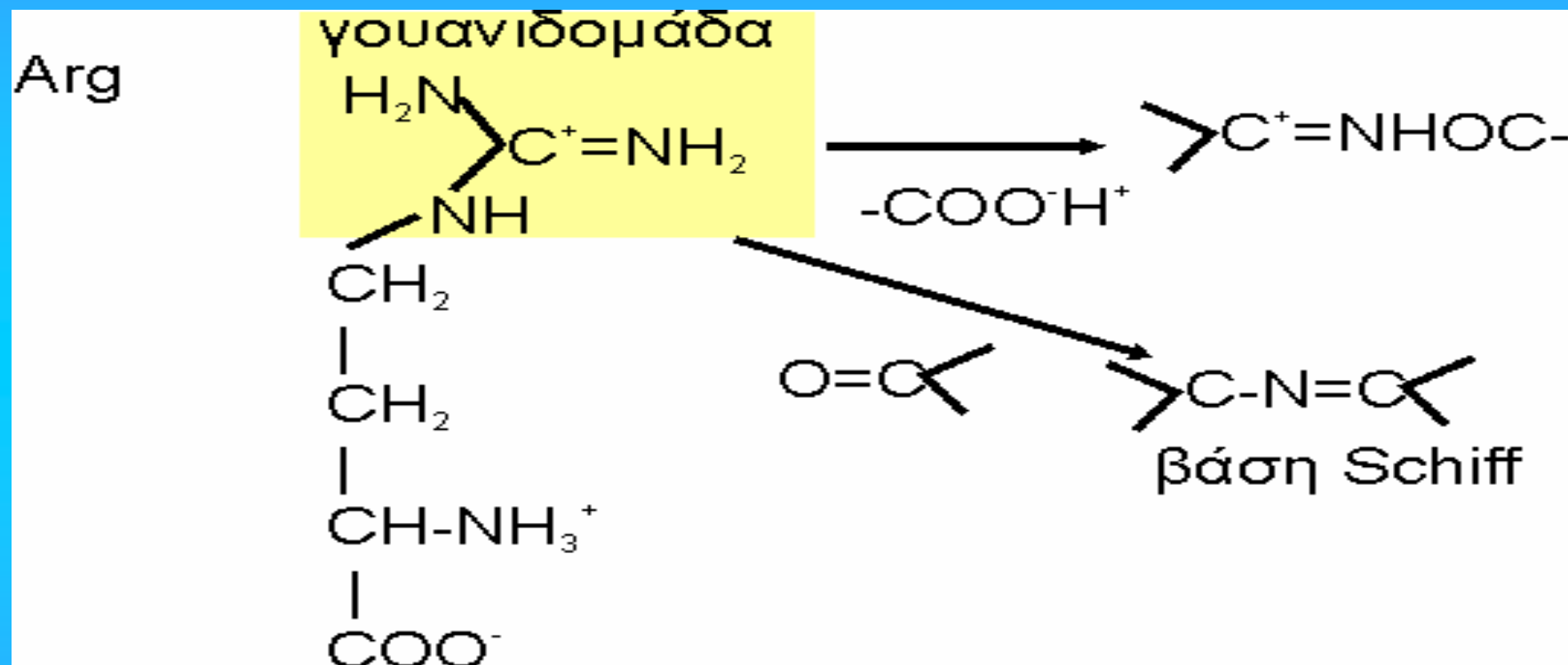
- Η **θειοαλκοολική** ομάδα (-SH) που είναι πυρηνόφιλη.



- Τα **καρβοξυλικά** ιόντα (του γλουταμινικού, ασπαραγινικού οξέος) που χρησιμεύουν σαν αποδέκτες πρωτονίων.



- Η **αργινίνη**, που μπορεί
  - να δεσμεύει **όξινες** ομάδες πχ.  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $-\text{COO}^-$  και
  - να αντιδρά η αμινομάδα με **καρβονυλικές** ενώσεις προς σχηματισμό βάσεων Schiff



- Η **σερίνη** που συμβάλλει στη δέσμευση του υποστρώματος (ομοιοπολική δέσμευση του υποστρώματος). Ο ρόλος της σερίνης σε μια πρωτεάση σερίνης (θρυψίνη - χυμοθρυψίνη) έχει ήδη αναφερθεί.