

Energi, katalyse og biosyntese

Hver eneste celle i kroppen er en slags fabrik, der laver flere mio. reaktioner hvert sekund. For at lave reaktionerne skal der næring og energi til. Men der kræves også specielle globulære proteiner, enzymer, der enten accelererer eller katalyserer reaktionerne. Reaktioner er ofte serie-reaktioner, hvor substratet bliver til produkt.

Katalytiske reaktioner er når næringsstoffer nedbrydes til små molekyler og generer energien til at udføre andre reaktioner i cellen. **Biosyntese** eller **anaboliske reaktioner** er når man bruger energien fra katabolisme til at drive syntese af molekyler der former cellen. Disse to sammen kaldes for **metabolismen**. Den universale tendens til at skabe uorden er udtrykt i den **2. Lov af Termodynamikken** – der siger, at et hvert isoleret system vil uorden, **entropi**, stige. Dvs. jo mere uorden, jo højere entropien. Vi kan også præsentere denne lov som sandsynlighed, at hvert system vil ændre sig spontan mod den retning, hvor sandsynligheden er størst. Man bruger energien til at bringe tingene i orden igen. Når cellen bruger energi til at skabe orden inde i cellen, vil den medføre høj varmeenergi, som bliver frigjort udenfor cellen, der bringer uorden, da molekylerne bevæger sig hurtigere.

Den 1. lov af Termodynamikken handler om at al energi i systemet er bevaret, den bliver ikke opbrugt eller laves, men kan omdannes fra den ene form til den anden, f.eks. kemisk til varmeenergi.

Energien sidder i de kemiske bindinger mellem molekyler f.eks. i næringsstoffer. F.eks. planteceller bruger energien fra solen til at forme bindinger mellem atomer som de har skaffet fra uorganiske ressourcer, karbon fra ATF, H og O fra vandet, nitrogen fra ammonium m.m., og hermed danner store makromolekyler som former planter.

Fotosyntese og cellulær respiration er komplementære processer. Fotosyntese bruger energi fra solen til at producere sukker og andre organiske molekyler, som bliver til føde for dyr. Dyr til gengæld bruger oxygen til cellulær respiration, hvor de danner kuldioxid. Plantens molekyler, der fungerer som energi-transportør bruger kuldioxid og vandet til at drive karbon-fiksation, hvor de laver sukkeret igen.

Energifremstillingen i kroppen sker ved **redoxreaktioner**. **Oxidation** i kort definition helt eller delvist tab af elektron i form af tab af H eller tilførsel af ilt, dvs. den er negativ ladede. **Reduktion** er i kort definition at få elektroner tilført helt eller delvist i form af at få H tilført eller at få fjernet ilt, dvs. den er positiv ladede. Når et molekyle fanger en elektron, fanger det ofte også en proton. Man siger også at hydrogenations reaktioner er reduktioner og dehydrogenations reaktioner er oxidationer.

Et molekyle kræver **en aktiveringsenergi** før det kan indgå i en kemisk reaktion, hvor det kommer i en mere stabil tilstand. Når et enzym binder sig til substratet, hæmmer det aktiveringsenergi og dermed øger hastigheden for en bestemt reaktion kan forekomme (katabolisme).

Hvert enzym er specifikt, dvs. det passer kun til et bestemt substrat pga. sin aktive site. Enzymet vil ikke ændre sig under reaktionerne, derfor kan de fungere igen op til 1000 gange.

Uorden kan også måles ved hjælp af den frie energi G, hvor den ændret frie energi er ΔG . Uorden stiger når brugbar energi omdannes til varme. De reaktioner der skaber mere uorden ved at bruge (nedsætte) den frie

energi, giver en negativ G, dvs. de er energi favorable. Omvendt hvis to aminosyrer er sat sammen ved hjælp af en binding og skaber hermed orden, er reaktionen energi ufavorable, fordi der bliver brugt energien. G vil være positiv. Disse ufavorable reaktioner kan kun forekomme, hvis de er parret sammen med en anden høj favorabel reaktion med negativ ΔG , hvor net af ΔG vil være negativ under hele processen.

Hvis koncentration af Y er højere end X, vil reaktion gå fra Y til X, hvor der bliver lavet flere Y af X. ΔG vil blive mere negativ, og hvis reaktionen går fra X til Y, vil reaktionen blive positiv. ΔG for en given reaktion kan skrives som summen af to parter, den første den standard free-energy change ΔG^* og den anden koncentration. ΔG^* repræsenterer når en mol af reaktant er omdannet til en mol af produkt under standard omstændigheder.

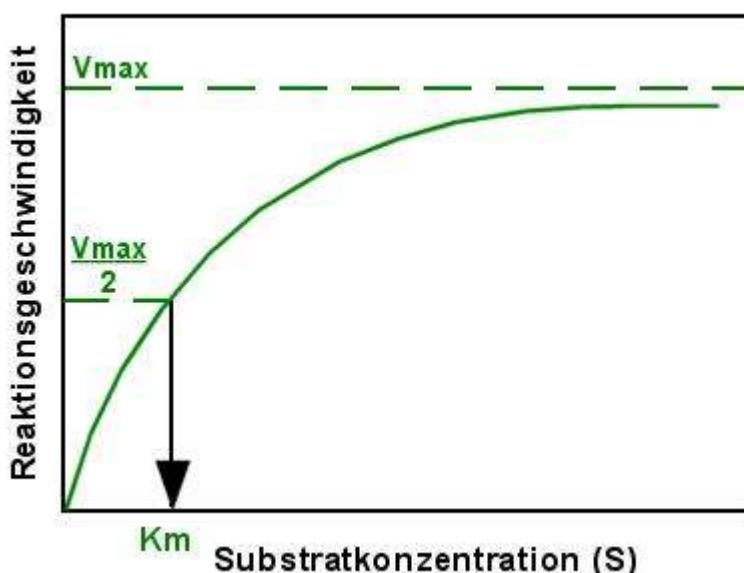
Når et molekyle reagerer med det andet, vil reaktionen fortsætte indtil der er nået en ligevægt og $\Delta G = 0$. Dvs. der er lige mange dissocierede molekyler som associerede. Men ligevægt konstanten K og ΔG vil stige, hvis bindingen mellem to molekyler stiger. Og jo højere er konstanten, jo større differencen i frie energi G vil være mellem dissocierede og associerede molekyler. Konstanten er direkte relateret til ΔG^* .

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln (C)(D)/(A)(B) = \Delta G^* + 0.161 \ln (C)(D)/(A)(B)$$

$$\Delta G = 0 =$$

$$\Delta G^* = -RT \ln (C)(D)/(A)(B) = -RT \ln K = -RT \times 2,303 \log K, \Delta G^* = -1.42 \log K$$

Diffusion sørger også for at molekyler tit støder sammen inden for kort afstand. Enzymer diffunderer langsom end små molekyler, derfor vil enzymerne støde sammen med substrater oftere alt afhængig af koncentrationen af substrater. Molekylernes termiske bevægelser sørger for at substratet og enzymet mødes. De danner svage bindinger indtil termiske bevægelser gør at de dissocierer igen. Disse svage bindinger kan være hydrogen, van der Waals eller elektrostatiske bindinger. Hvis enzymet og substratet ikke passer sammen, vil der kun danne få bindinger, og enzymet og substratet vil hurtigt gå fra hinanden igen. Det er også med til at forhindre en mismatch. Men hvis de passer sammen, forbliver de sammen og reaktionen kan ske.



Koncentration af substratet er proportional med koncentration af produkter. Hvis enzymer sætter sig på alle de substrater de kan, vil der opnå en V_{max} , hvor der ikke mere kan danne produkter og alle enzymer er optaget. V_{max} (turnover number) er typisk 1000 pr. sek, men kan også være 1 til 10.000. V_{max} vil stige, hvis der er flere enzymer. Den beskriver hastigheden af reaktionen ved et givent enzym mængde. Initialhastigheden er den hastighed

hvormed reaktionen forløber i starten. Til tiden 0 er produkthæmningen minimal og substrat-tilbudet maksimalt. Derfor er det her, at omsætningshastigheden er størst. Med tiden stiger produkt-hæmningen og substratet bliver forbrugt. Til slut vil der indstille sig en ligevægt mellem substrat og produkt. Jo højere substrat koncentration, desto højere initialhastighed.

Michaelis konstant KM er mål for hvor tæt substratet er bundet. Hvis der er lav værdi af KM, betyder det at substratet er meget fast bundet. Et enzyms KM er koncentration af substratet som enzymet arbejder på halvdelen af sin max hastighed. Vi siger også at Km angiver enzymets affinitet for substratet – jo lavere Km er jo højere er affiniteten. Enzymerne skal finde deres substrater for at virke. Desuden afhænger virkningen af hvor godt substratet bindes, hvor hurtigt produktet bliver dannet og hvor hurtigt forlader enzymet. Det er vigtigt at vide, at når enzymet nedsætter aktiveringsenergi den ene vej, vil det også gøre det den anden vej. ΔG^* og ligevægten vil være uændret.

Steady state er ikke samme som ligevægt. Reaktionen kan være i steady state, hvilket betyder at koncentrationen af enzym-substrat komplekset, enzymet og hastigheden holdes konstant og indtræder i begyndelsen af reaktionen (netto produktdannelse). Ligevægten beskriver derimod at forholdet mellem substrat og produkt er konstant og indtræder i slutningen af reaktionen (ingen netto produktdannelse). Mange enzymatiske processer i cellen kræver energitilførsel for at kunne foregå. Energien kommer fra oplagringsmolekyler. F.eks. aktiverede carrier f.eks. ATP, der bærer på en fosfat gruppe. Hydrolyse medfører, at fosfatgruppen rives fra og danner ADP og uorganisk P, som er energi favorable. Phosphoryleringen af ADP kan danne ATP igen, som er energi ufavorable. Når man siger når et molekyle bliver phosphoryleret, kalder man det for phosphorylations reaktion. Disse reaktioner har mange funktioner: de aktiverer substrater, transskriptionen og leder signalet i nerver.

Nogle gange biosyntese af en vis aminosyre kræver at der bliver hydrolyseret ATP, så der kan dannes en anden form ved hjælp af kondensations reaktion, hvilken er energi ufavorabel. Men ved koble med ATP hydrolyse kan reaktionen gå op i højere enhed i enzym-katalyse reaktionskæde.

De andre aktiverede carriere er NAD og NADP, de bærer energien og former 2 energi-rige elektroner og en proton og omdannes til NADH og NADPH (reducerede). Den fosfatgruppe på NADPH giver den en anden form end NADH, der kan binde til enzymets aktive site og kan bringe elektronen et andet sted end NADH Bliver brugt i biosyntetiske reaktioner som fedtsyrer syntese og i detoxifikations reaktioner). Ellers har den ingen betydning i at bringe elektronerne videre i kæden. De er typisk med i redoxreaktioner. Kondensationen er energi ufavorabel, og hydrolyse er energi favorable.

Huskeregul:

1. enzymer ændrer hastigheden af reaktioner
2. enzymer konsumeres ikke i reaktionerne
3. enzymer ændrer ikke ligevægten af reaktionen
4. enzymer ændrer ikke ΔG