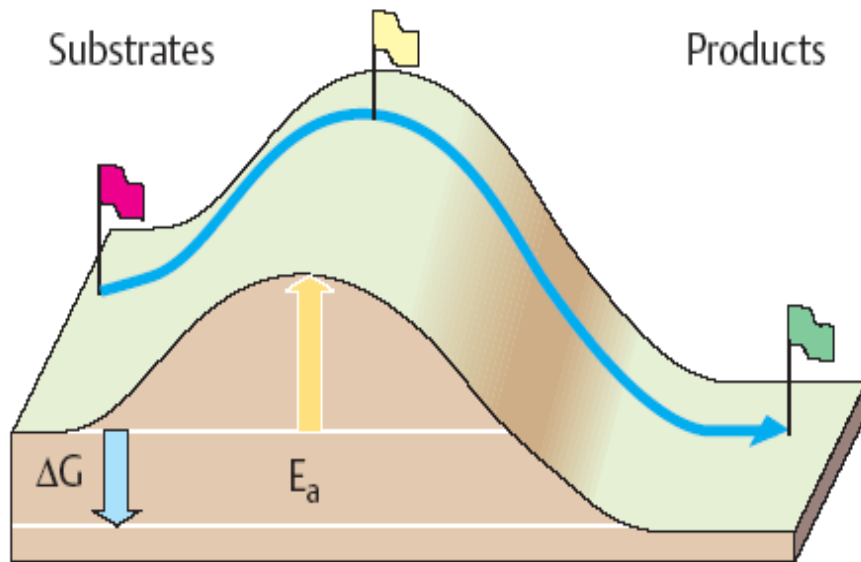


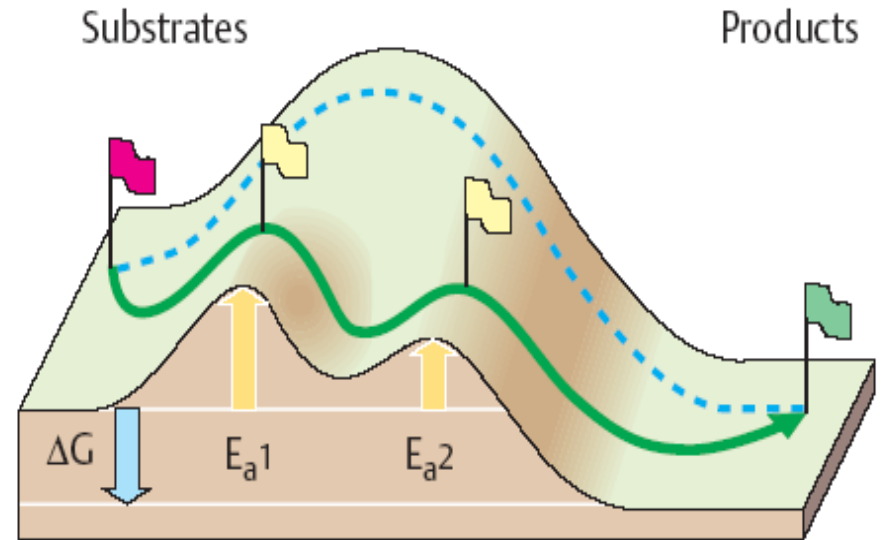
Catalisi enzimatica

Catalisi

A. Catalysis: principle

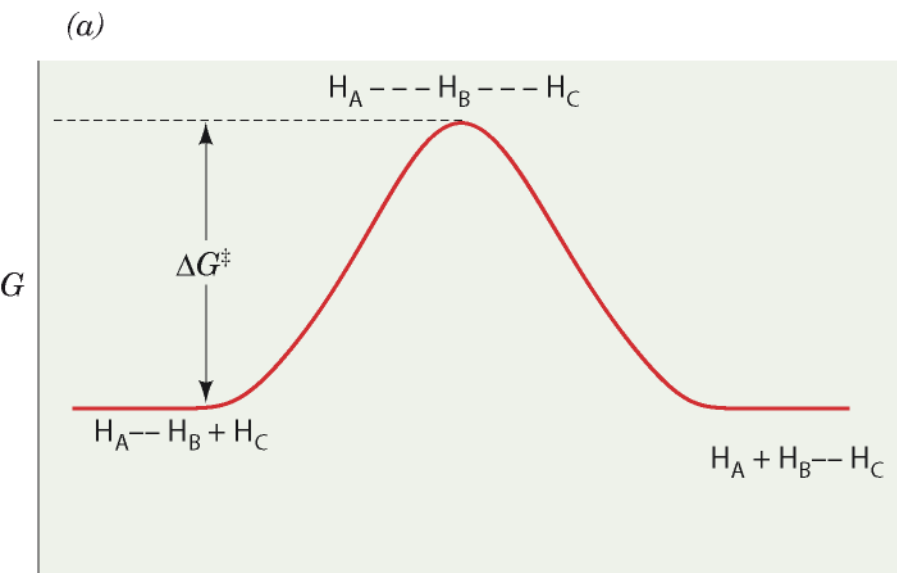


1. Energy profile without catalyst

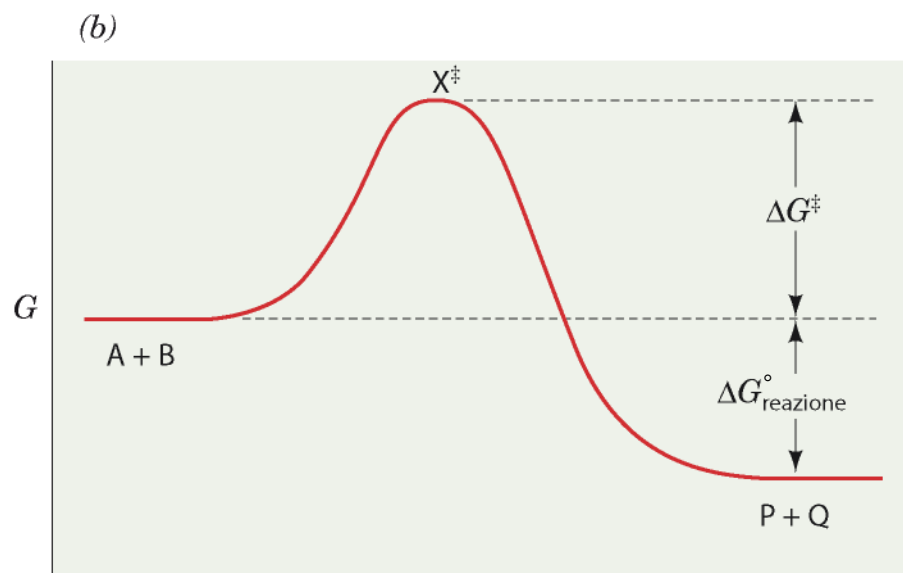


2. Energy profile with catalyst

Diagrammi dello stato di transizione



Coordinata della reazione

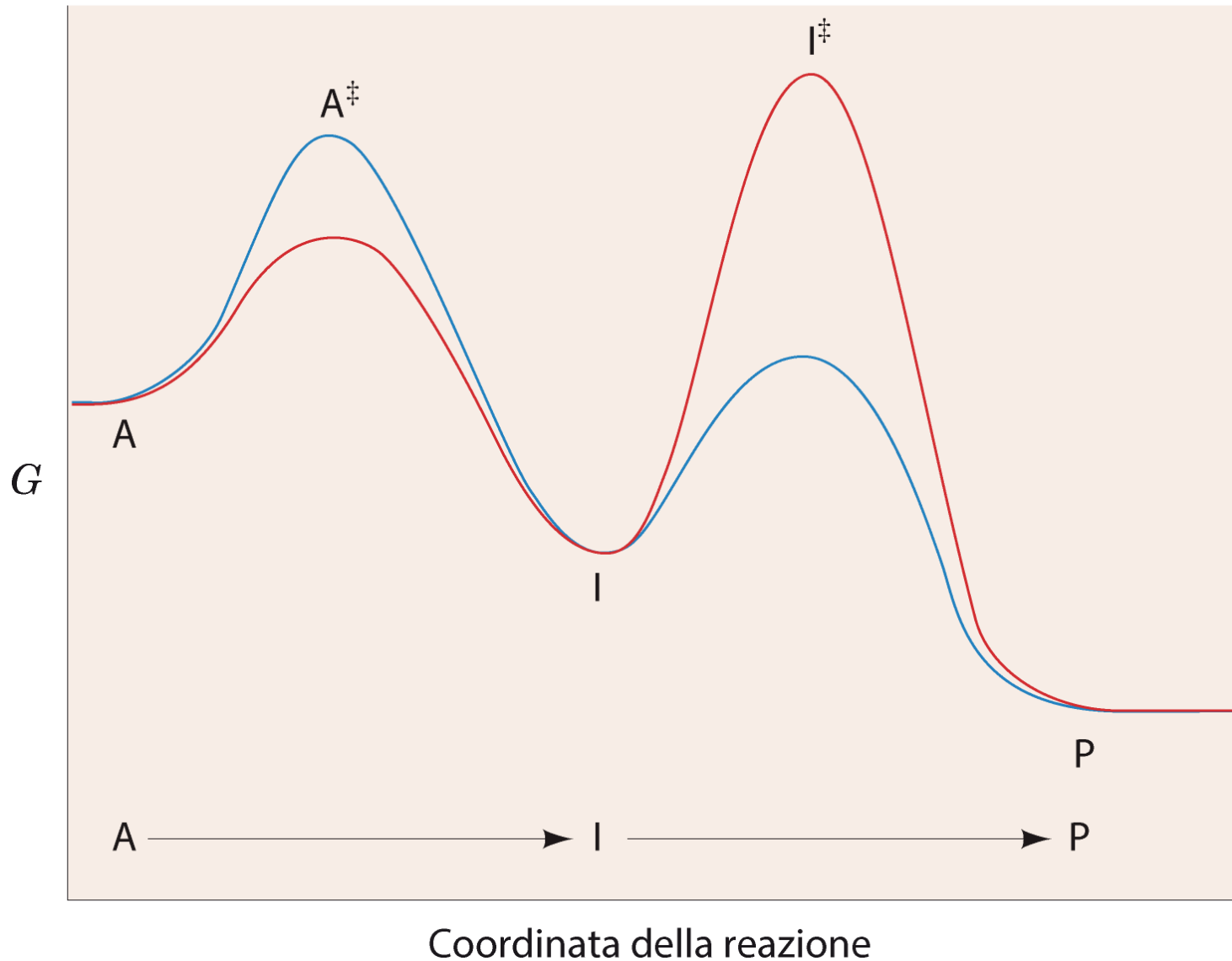


Coordinata della reazione

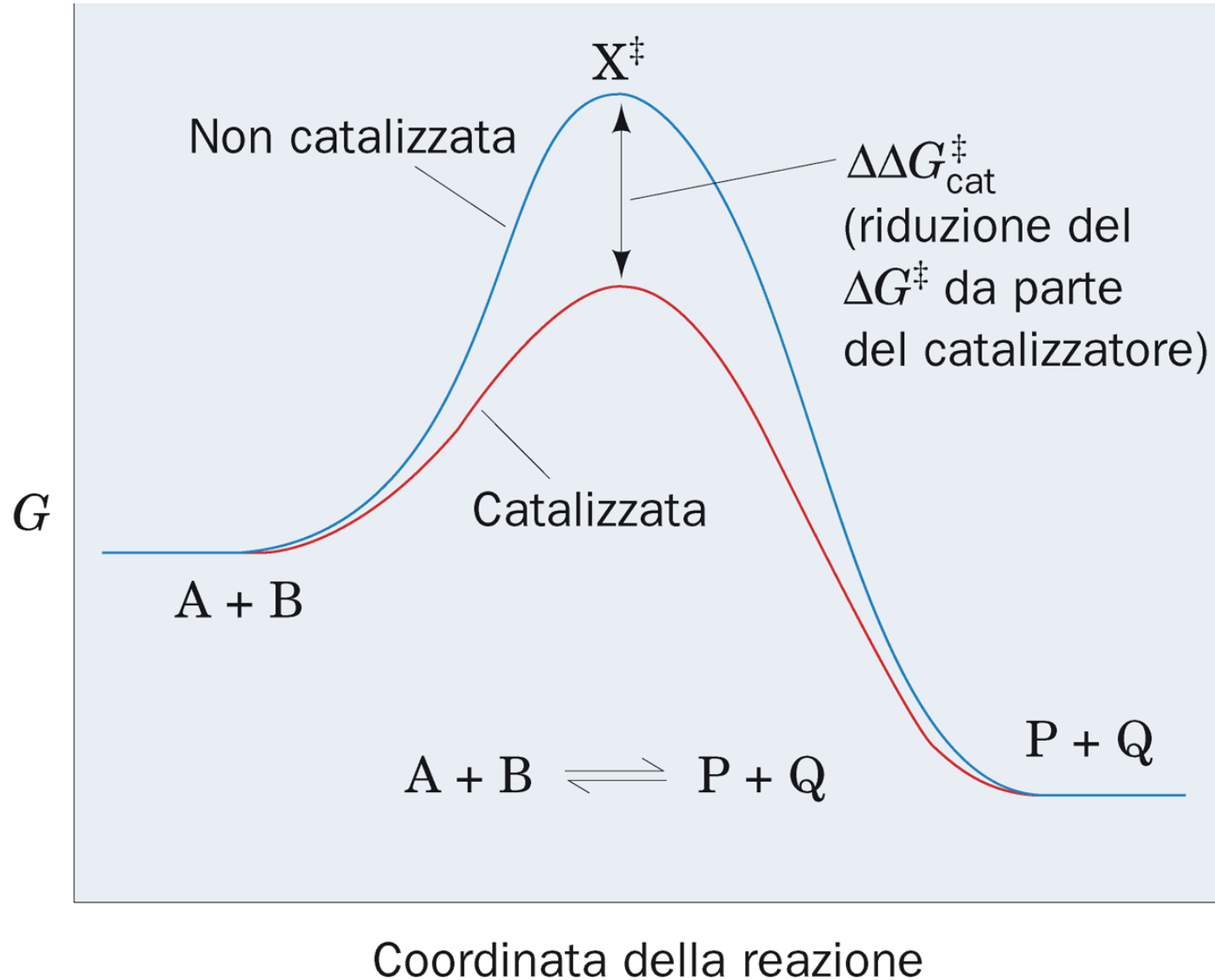
Perché due molecole possano reagire devono scontrarsi e rompere i legami che tengono uniti i loro atomi; per far questo necessitano di sufficiente energia cinetica, tale da portarsi in stretta vicinanza l'una con l'altra superando la repulsione tra i rispettivi gusci elettronici. Lo stato di massima energia di un sistema di molecole reagenti è detto complesso attivato o **stato di transizione**. La barriera energetica che separa i reagenti dallo stato di transizione prende il nome di **energia di attivazione ($\Delta G^\ddagger$)**.

Non si confonda ΔG con $\Delta G^\ddagger$; il ΔG° (**variazione di energia libera standard di reazione**) è invece una misura della stabilità termodinamica relativa tra reagenti e prodotti. In altre parole, il ΔG° indica il **punto di equilibrio della reazione**.

Diagramma dello stato di transizione di una reazione a due tappe



Effetto di un catalizzatore sul diagramma dello stato di transizione



L'energia di attivazione e la coordinata di reazione

Punto di verifica

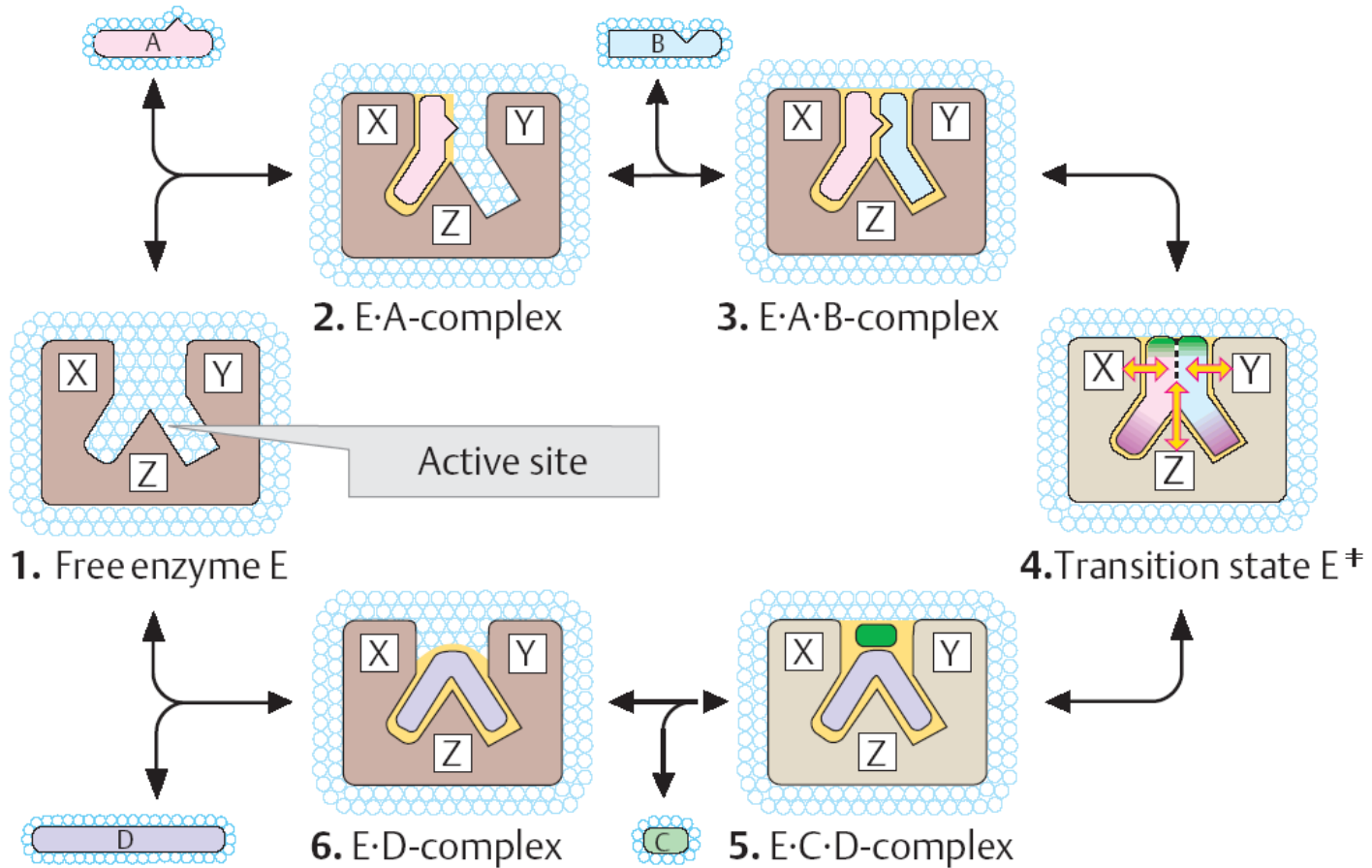
- Disegnate e identificate le varie parti dei diagrammi di transizione di stato per una reazione con e senza il catalizzatore.
- Qual è la relazione tra ΔG e $\Delta G^\ddagger$?

I meccanismi di catalisi

Concetti chiave

- Le catene laterali degli amminoacidi in grado di donare o accettare protoni possono prendere parte alle reazioni chimiche come **catalizzatori acidi o basici**.
- I gruppi **nucleofili** possono catalizzare le reazioni tramite la formazione di **legami covalenti transitori** con il substrato.
- Nella **catalisi da ioni metallici** le proprietà elettroniche tipiche dello ione metallico favoriscono la reazione.
- Gli enzimi accelerano le reazioni **avvicinando i gruppi reagenti e orientandoli** correttamente.
- La **stabilizzazione dello stato di transizione** può diminuire significativamente l'energia di attivazione di una reazione.

Meccanismi catalitici degli enzimi



Catalisi Acida Generale

Accelera la velocità della reazione mediante il trasferimento temporaneo di un protone da un acido di Bronsted al substrato.

Es., His 57 nel sito catalitico della chimotripsina (primo stadio); His 119 nel sito catalitico della RNAsi A

Catalisi Basica Generale

Accelera la velocità della reazione mediante il trasferimento temporaneo di un protone dal substrato ad una base di Bronsted.

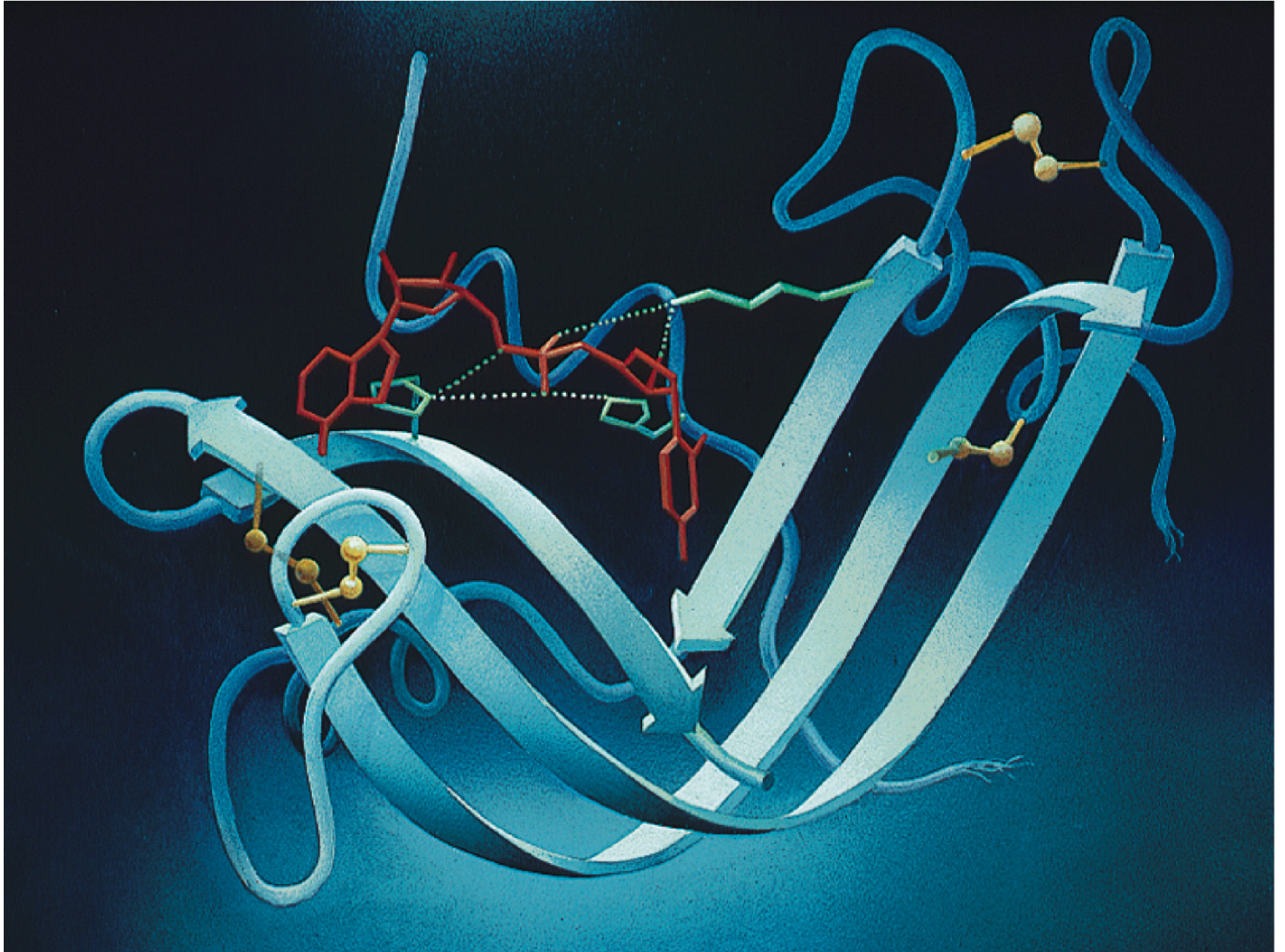
Es., l'His 12 nel sito catalitico della RNAsi A e l'His 57 nel sito catalitico delle serina proteasi (secondo stadio)

Catalisi Acido-Base Generale

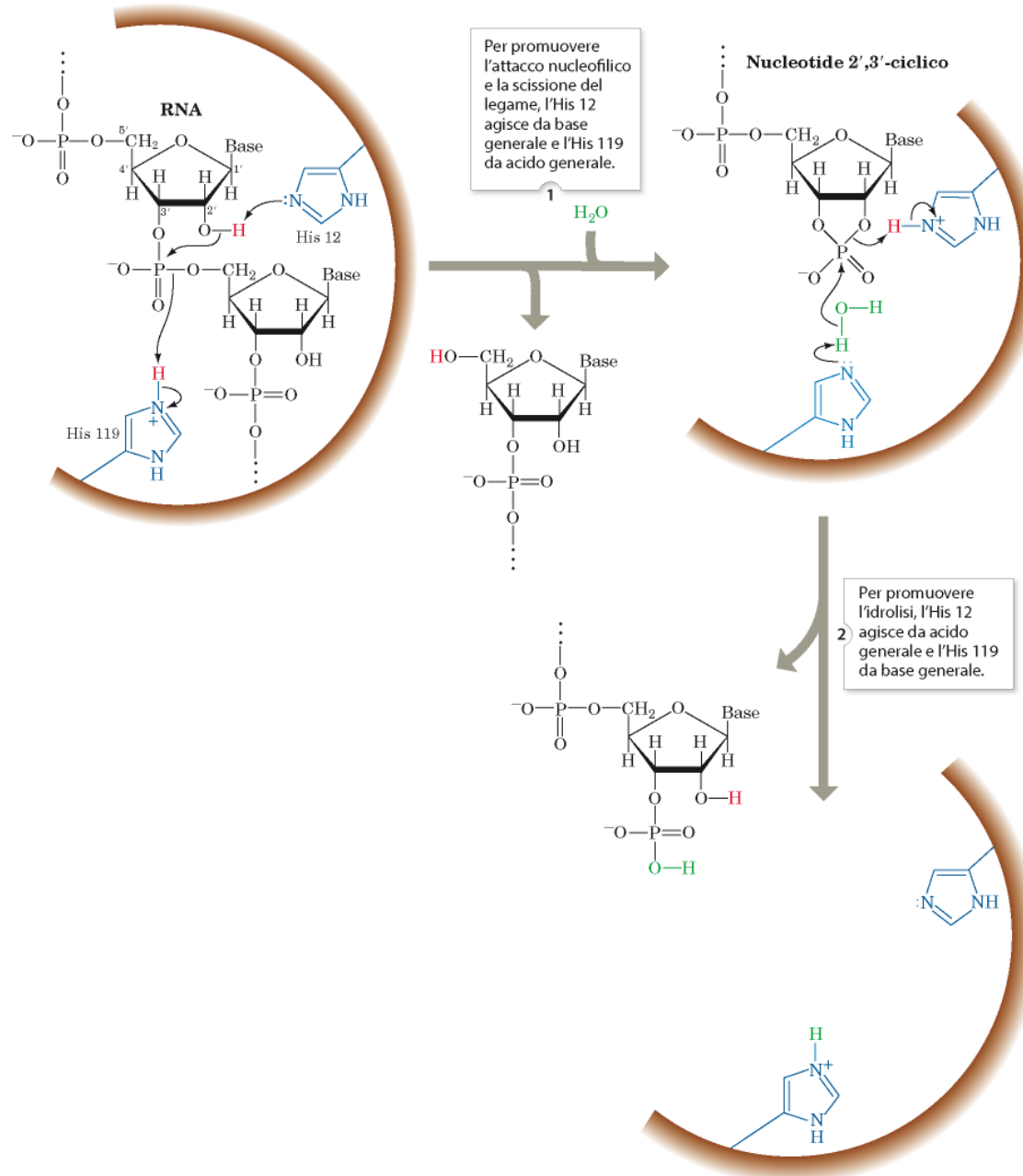
Prevede l'azione simultanea di un catalizzatore acido generale e di un catalizzatore basico generale sul substrato.

Es., le due istidine nel sito catalitico dell'RNAsi A.

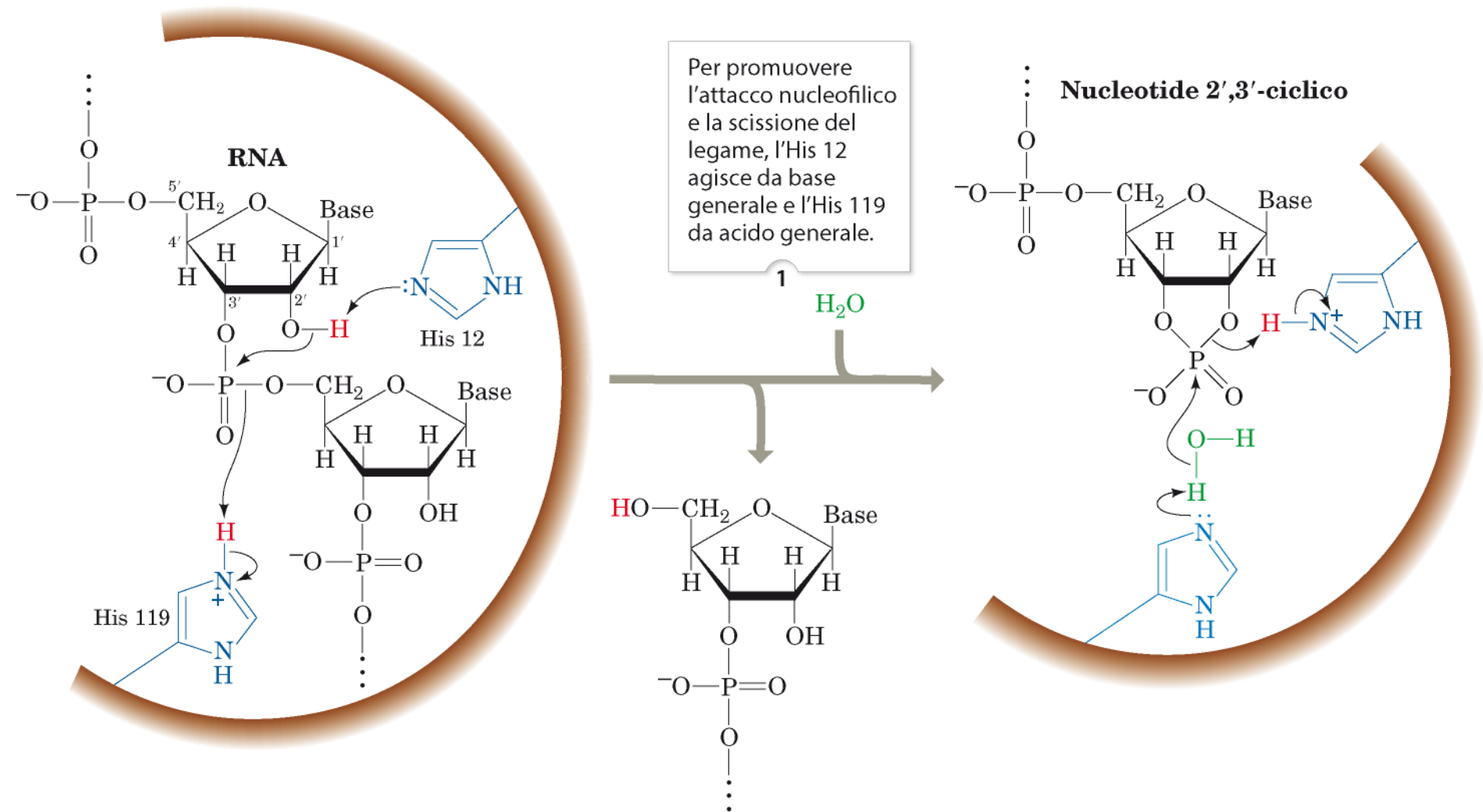
Struttura dell'RNasi S pancreatica bovina



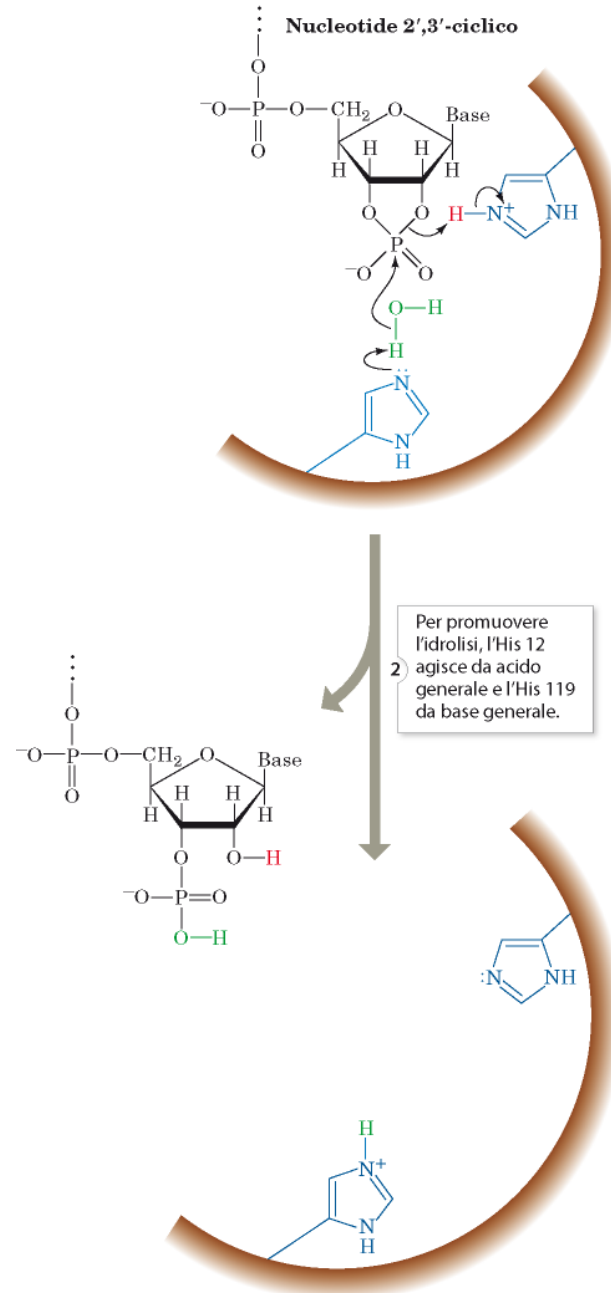
Il meccanismo dell'RNasi A



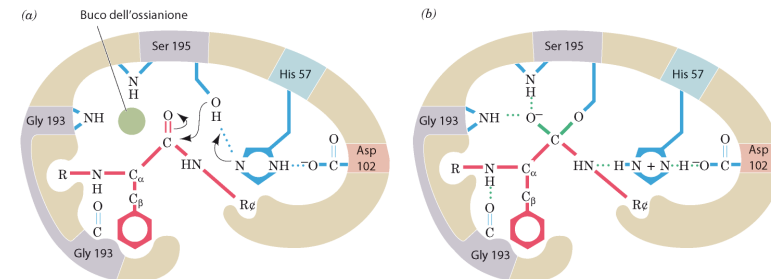
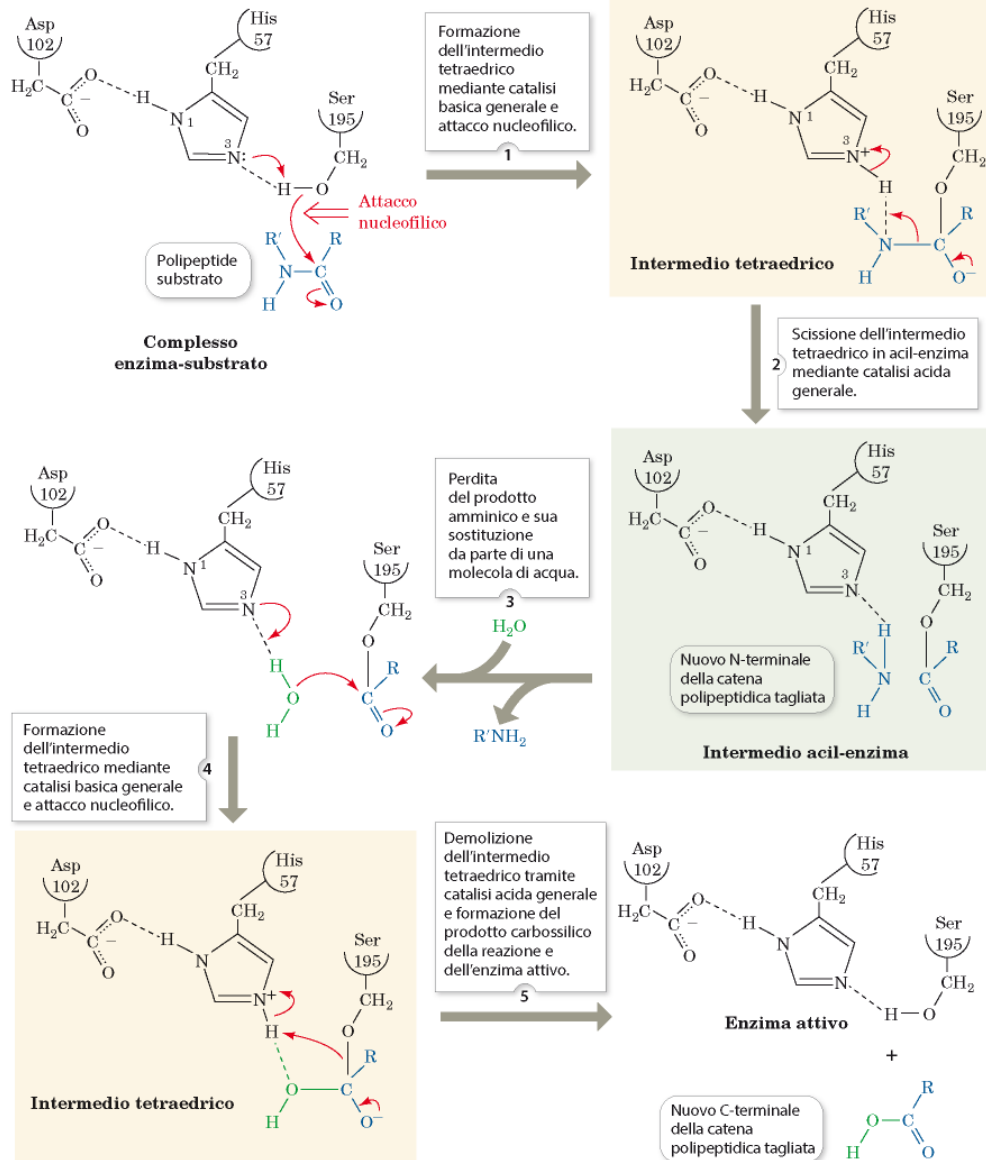
Il meccanismo dell'RNasi A



Il meccanismo dell'RNasi A

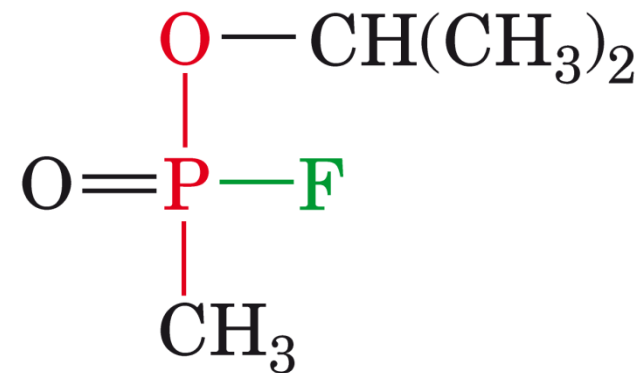
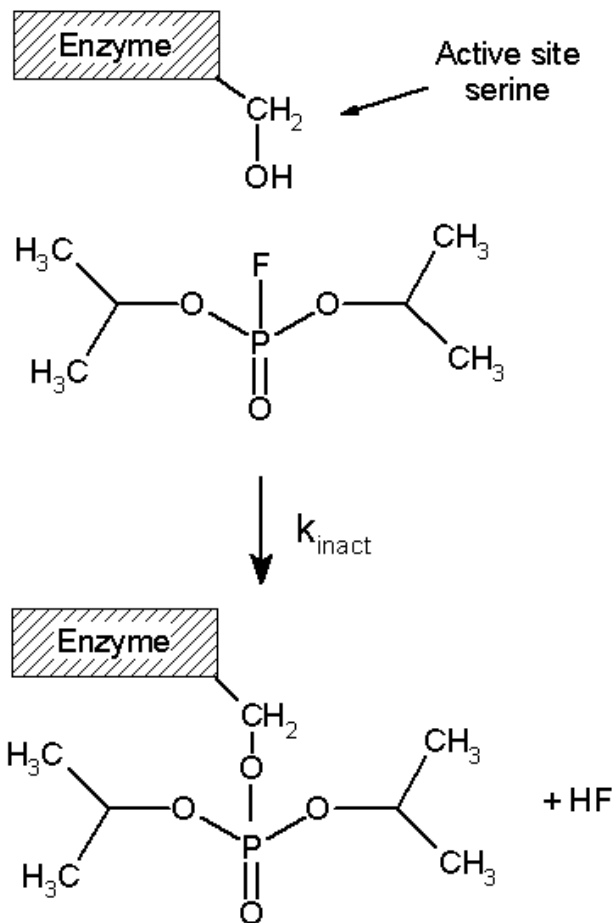


Il meccanismo di catalisi delle serina proteasi



Organofosfati: I veleni per il sistema nervoso

diisopropilfluorofosfato (DFP)



Sarin

Target: enzimi con serina attivata

Target vitale: acetilcolinesterasi