

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

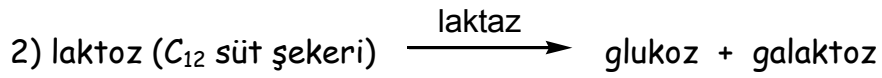
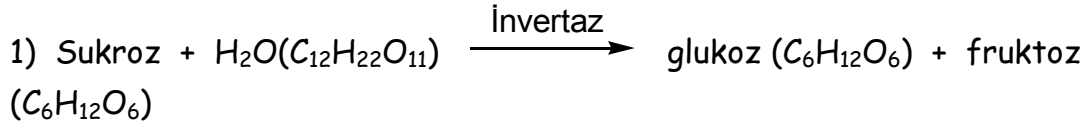
Okuma ödevi: SAB, s 745-752

Enzimler, reaksiyon hızlarını büyük oranda artıran ve bunu mükemmel bir seçicilikle yapan proteinlerden oluşan biyolojik katalizörlerdir. Örneğin bir tepkenin yer aldığı kimyasal bir tepkime daha hızlı ilerlerken aynı tepkenin bulunduğu diğer kimyasal tepkimeler veya benzer bir tepken üzerinden cereyan eden kimyasal tepkimeler çoğunlukla etkilenmez .



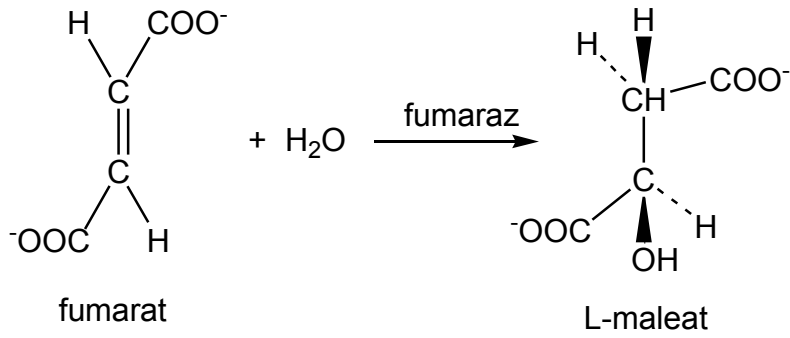
Enzimatik bir işlemden tepken, sübstrat olarak adlandırılır.

Örnekler:



(laktoz toleransı yok : laktoz üretimini yapamaz. LactAid ve diğer ürünler laktazın bir türünü içerir.)

3)



Anahtar açıklamalar: artan hız

ürün özelliği

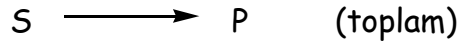
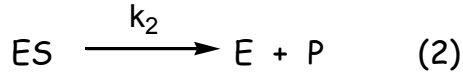
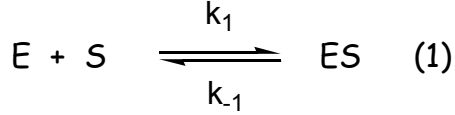
substrat seçimliliği [invertaz, klorlanmış sukroz olan

"splenda" ya karşı çalışmaz.]

stereo özellik.

(1) Michaelis-Menten Mekanizması

Çoğu enzimin davranışını belirleyen bu mekanizma, Michaelis-Menten mekanizması olarak bilinir.



Bu mekanizmadaki birinci basamakta (1), Michaelis kompleksini (ES) oluşturmak üzere enzim substrata bağlanır. Bu basamak, kolaylıkla tersinir. İkinci basamakta (2) substrat ürüne çevrilir ve enzimden serbest bırakılır. Bu basamak genellikle tersinmez kabul edilir çünkü [E] ve [P] derişimleri son derece küçüktür.

[E] çok küçük ve k_2 genelde büyük olduğundan, Michaelis kompleksi (ES) çoğunlukla düşük derişimlerde bulunur. Durgun hal ara ürünü olarak ES kimyasal reaksiyona girdiğinde, tepkime hızı ifadesini türetebiliriz.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

Bu noktada [E] kullanmak sıkıntı yaratır çünkü bunun hassas biçimde ölçümü güçtür. Toplam enzim derişimi $[E]_0$, serbest enzim [E] ve substrata bağlı [ES] enzimin bir toplamı olduğunda .

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

[ES] her ne kadar küçük olsa da $[E] \approx [E]_0$ yaklaşımı doğru değildir çünkü $[E]_0$ da genellikle çok küçüktür. [E] için yerine yazıldığında,

$$0 = k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_{-1}[ES] + k_2[ES] = 0$$

$$[E]_{ss} = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

elde edilir.

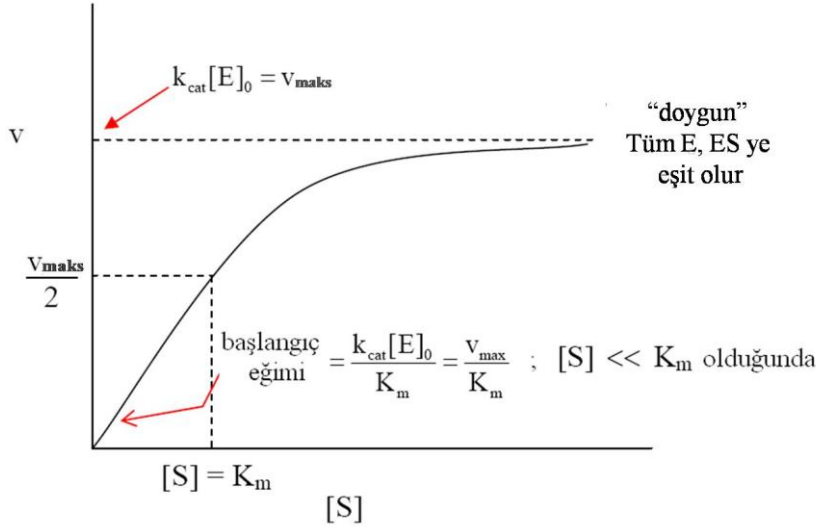
Bu ifade, geleneksel olarak şöyle yazılır:

$v = \left. \frac{d[P]}{dt} \right _{\text{başlangıç}} = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{[S] + K_m}$	<p>Michaelis-Menten eşitliği</p>
--	--------------------------------------

Burada, "v" reaksiyon hızını gösterir, k_2 ise k_{cat} $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ ve ise K_m , Michaelis sabiti, ile yer değiştirilmiştir. Bu, tipik olarak başlangıç v değerini (P nin oluşma hızı), bir dizi [S] nin başlangıç değerinde ölçmektedir.

İki tipte grafik uygundur.

(1) [S] ye karşılık v nin $v = \left. \frac{d[P]}{dt} \right|_{\text{başlangıç}}$ değerimi ,



“Başlangıç eğimi”, “başlangıç hızıyla” birbirine karıştırılmamalıdır. Başlangıç eğimi, başlangıç $[S]$ değerlerine sahip birkaç tepkime karışımı için ölçülen başlangıç hızıyla elde edilmektedir.

Burada iki önemli sınır durumu vardır:

- (i) $[S] = k_m \rightarrow v \approx \frac{k_{cat}}{k_m} [E]_0 [S] \rightarrow [S]$ için doğrusal
- (ii) $[S] \gg k_m \rightarrow v \approx k_{cat} [E]_0 \rightarrow [S]$ ye karşılık sabit

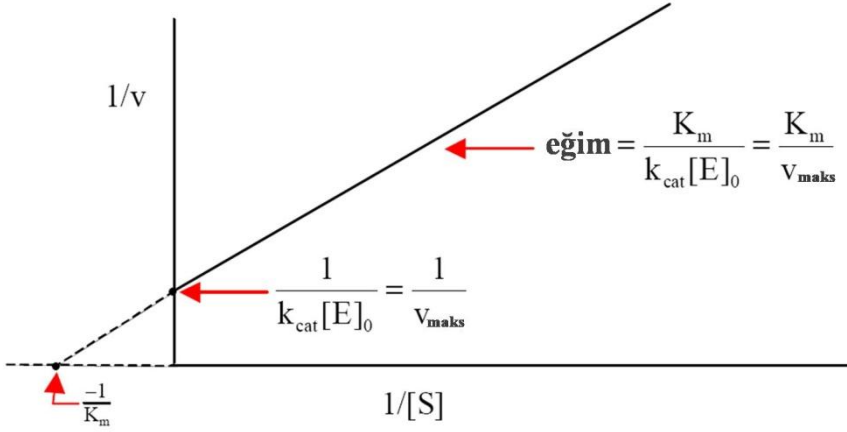
V_{maks} , verilen bir enzim miktarı $[E]_0$ için en yüksek tepkime hızıdır. Bu durum tüm enzim moleküllerinin ($ES \rightarrow E + P$) tepkimesini gerçekleştirmek üzere dolu olduğu doymuş substrat derişiminde gerçekleşir ve substratı bulmak için “bekleyen” boş enzim molekülü bulunmamaktadır.

K_{cat} , bazen “yapılan iş” olarak da adlandırılır çünkü doymuş koşullar altında enzim molekülünün ürün meydana getirme hızını göstermektedir.

$$\text{Yapılan iş sayısı} = \frac{\text{birim zamanda meydana gelen ürün moleküllerinin maksimum sayısı}}{\text{enzim molekülünün sayısı}} = \frac{\text{maksimum ürün oluşumu hızı}}{\text{toplam enzim derişimi}} = \frac{k_{maks}}{[E]_0} = \frac{k_{cat} [E]_0}{[E]_0} = k_{cat}$$

(2) Lineweaver-Burk grafiği

$$\frac{1}{v} = \frac{[S] + K_m}{k_{cat} [E]_0 [S]} = \frac{1}{k_{cat} [E]_0} + \frac{K_m}{k_{cat} [E]_0} \cdot \frac{1}{[S]}$$



Bu tip bir grafikte K_m ve v_{maks} in elde edilmesinin, $[E]_0$ ölçümü olmaksızın mümkün olduğuna dikkat edin. Bununla birlikte, $k_{cat} = v_{maks}/[E]_0$ eşitliği için bir tane doğru $[E]_0$ ölçümüne ihtiyaç duyulur. Doğru eğim ve kesim değerlerini bulmak için kabaca $1/[S]$ de eşit olarak geniş bir aralıkta dizilmiş örnekleme gerekir. Değişik başlangıç substrat derişimleri ile reaksiyonlar tertip edilir ve bu grafiğin verilerini elde etmek için her bir başlangıç hızı ölçülür.