



ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

Ένζυμα: Κινητική

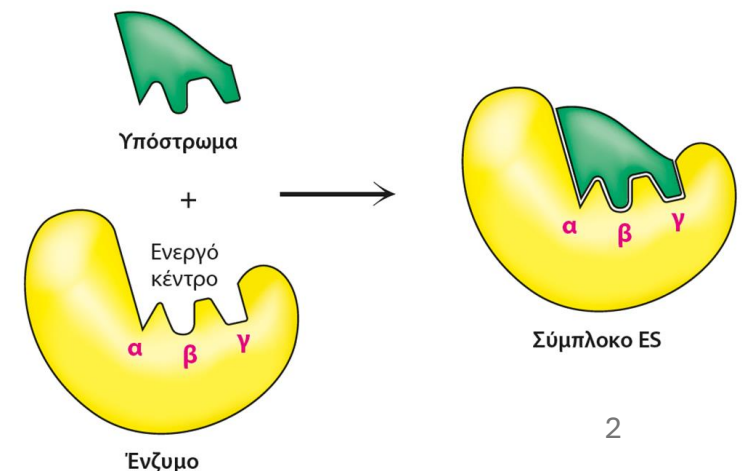
Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας

Παναγιώτα Σταθοπούλου

Απρίλιος, 2024

Τα ένζυμα: εργαλεία του κυττάρου

- Τα ένζυμα είναι βιοκαταλύτες και δεν συμμετέχουν στα προϊόντα της αντίδρασης που καταλύουν.
- Η ποσότητά τους δεν επηρεάζεται από την αντίδραση.
- Το ίδιο μόριο ενζύμου μπορεί να συνεχίσει τις καταλύσεις.
- Τα ένζυμα βρίσκονται μέσα (ενδοκυτταρικά) ή έξω (εξωκυτταρικά) από τα κύτταρα ή προσδεμένα σε μεμβράνες.
- Τα ένζυμα όπως και κάθε πρωτεΐνη παράγονται και καταστρέφονται από το κύτταρο ανάλογα με τις ανάγκες του.



Βασικά στοιχεία χημικής κινητικής

Τι εννοούμε όταν λέμε η «ταχύτητα» μιας χημικής αντίδρασης;



Η ταχύτητα V είναι η ποσότητα του A που εξαφανίζεται σε μια καθορισμένη μονάδα χρόνου

Είναι ίση με την ταχύτητα εμφάνισης του P

$$V = -d[A]/dt = d[P]/dt$$

Βασικά στοιχεία χημικής κινητικής

Κινητική είναι η μελέτη της ταχύτητας των αντιδράσεων

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

- η συγκέντρωση των αντιδρώντων
- η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα σώματα είναι αέριο
- η επιφάνεια επαφής των στερεών
- η θερμοκρασία
- οι ακτινοβολίες
- **οι καταλύτες**

Βασικά στοιχεία χημικής κινητικής

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση του A με μία σταθερά αναλογικότητας, k , η οποία ονομάζεται **σταθερά ταχύτητας**



$$V = k[A]$$

Βασικά στοιχεία χημικής κινητικής



Αντιδράσεις που είναι ευθέως ανάλογες με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος ονομάζονται **πρώτης τάξης**.

$$V = k[A]$$



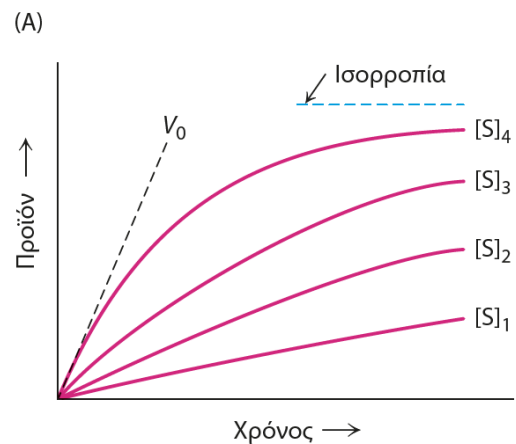
Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν δύο αντιδρώντα ονομάζονται **διμοριακές ή αντιδράσεις δεύτερης τάξης**.



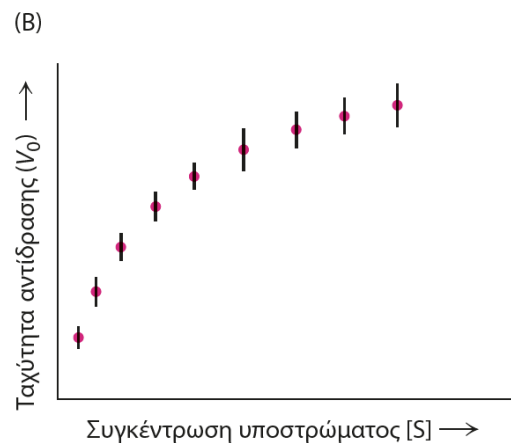
$$V = k[A]^2 \text{ ή } V = k[A][B]$$

Βασικά στοιχεία χημικής κινητικής

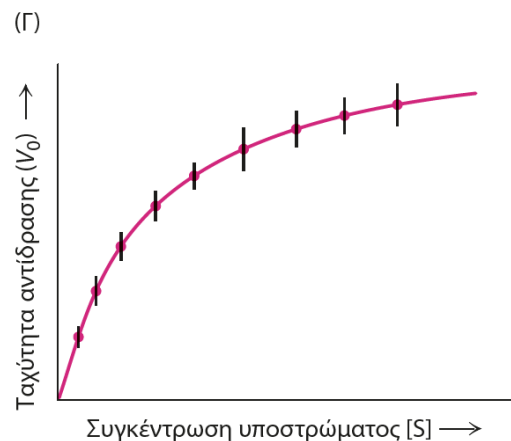
Διαφορετικές συγκεντρώσεις υποστρώματος



Τιμές Αρχικής Ταχύτητας V_0



Σύνδεση δεδομένων

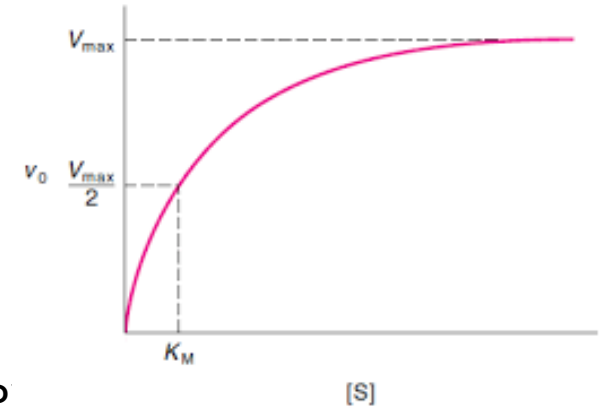


ΕΙΚΟΝΑ 8.10 Προσδιορισμός της σχέσης μεταξύ της αρχικής ταχύτητας και της συγκέντρωσης του υποστρώματος.

(A) Η ποσότητα του προϊόντος που σχηματίζεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υποστρώματος παριστάνεται γραφικά ως συνάρτηση του χρόνου. Η αρχική ταχύτητα (V_0) για κάθε συγκέντρωση υποστρώματος προσδιορίζεται από την κλίση της καμπύλης στην αρχή της αντίδρασης, όταν η αντίστροφη αντίδραση είναι ασήμαντη. (B) Οι τιμές της αρχικής ταχύτητας που προσδιορίστηκαν στο διάγραμμα A παριστάνονται γραφικά με ράβδους σφάλματος, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος. (Γ) Τα σημεία δεδομένων συνδέονται για να αποκαλυφθεί σαφώς η σχέση της αρχικής ταχύτητας με τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

Ενζυμική κινητική

Στην χημική ταχύτητα αντιδράσεων ισχύει:
 $S \longrightarrow P$ με ταχύτητα $V_1 = k_1 [S]$
αύξηση του αντιδρώντος (S) \rightarrow αύξηση του προϊόντος (P)



Δεν ισχύει το ίδιο στις ενζυμικές αντιδράσεις



Στις ενζυμικές αντιδράσεις ακολουθείται **κινητική κορεσμού**.



Όταν το υπόστρωμα αυξάνει την συγκέντρωσή του τότε το ένζυμο έχει κορεστεί και η ταχύτητα (v) παύει να εξαρτάται από το υπόστρωμα



Η v έχει αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της: το V_{max} !!!

Ενζυμική κινητική (απλή)

Η έναρξη κάθε ενζυμικής αντίδρασης σηματοδοτεί τον σχηματισμό του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος (Brown, 1902 και Henri, 1903), το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε προϊόν και σε αρχικό ένζυμο, σύμφωνα με το πρότυπο ισορροπίας:



[S] συγκέντρωση υποστρώματος

[E] συγκέντρωση ελεύθερου ενζύμου

[ES] συγκέντρωση συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος

[P] συγκέντρωση προϊόντος

k_1 , k_{-1} , k_2 σταθερές ταχύτητας των αντίστοιχων αντιδράσεων

$$V_0 = k_2 [ES]$$

Ενζυμική κινητική (απλή)



Το 1913, οι **Michaelis - Menten** απέδωσαν με μαθηματικό τρόπο το μηχανισμό δράσης των ενζύμων, στηριζόμενοι στην ιδέα της δημιουργίας του ενδιάμεσου συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος

ΥΠΟΘΕΣΗ (Ή ΠΑΡΑΔΟΧΗ) ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων παραμένουν σε σταθερή κατάσταση

Οι ταχύτητες σχηματισμού και διάσπασης του συμπλόκου ES είναι ίσες

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

Ενζυμική κινητική



$$K_1 [E][S] = (K_{-1} + K_2) [ES]$$

$$[E][S] / [ES] = (K_{-1} + K_2) / K_1$$

ΣΤΑΘΕΡΑ MICHAELIS $K_M = (K_{-1} + K_2) / K_1$

Ενζυμική κινητική



ΣΤΑΘΕΡΑ MICHAELIS $K_M = (K_{-1} + K_2) / K_1$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

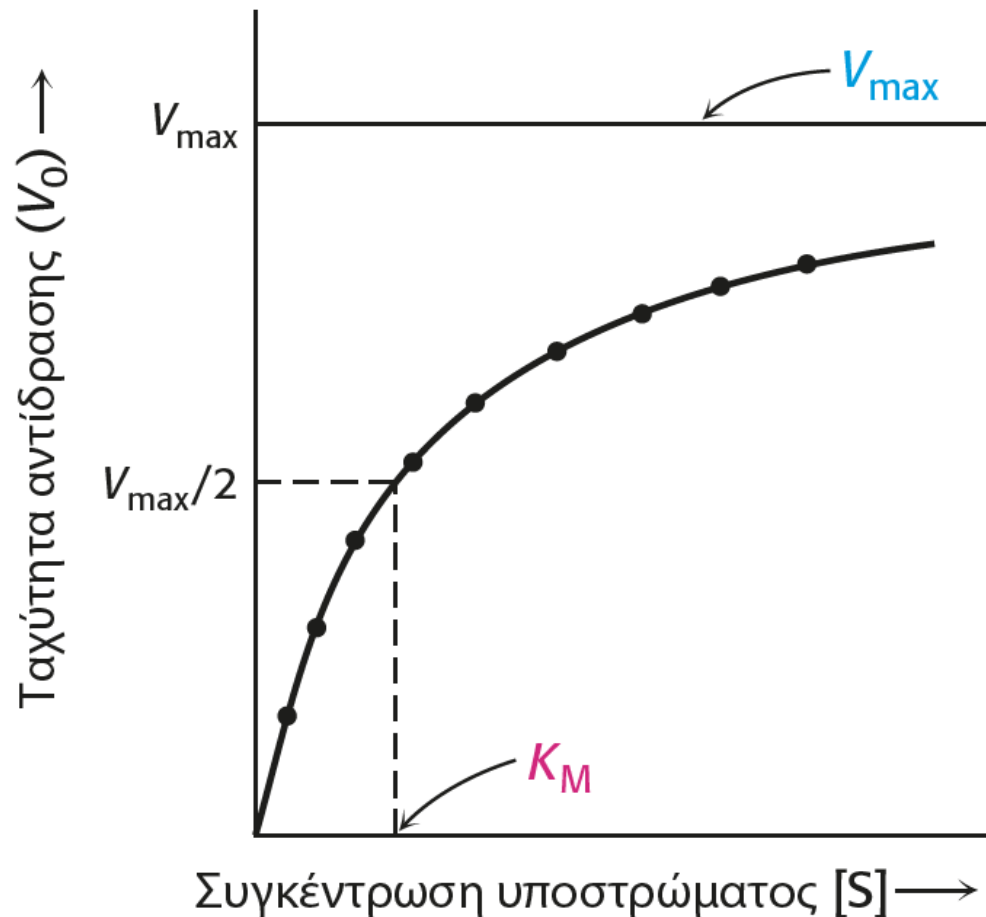
Ενζυμική κινητική



Η εξίσωση Michaelis-Menten

$$V_0 = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

Ενζυμική κινητική

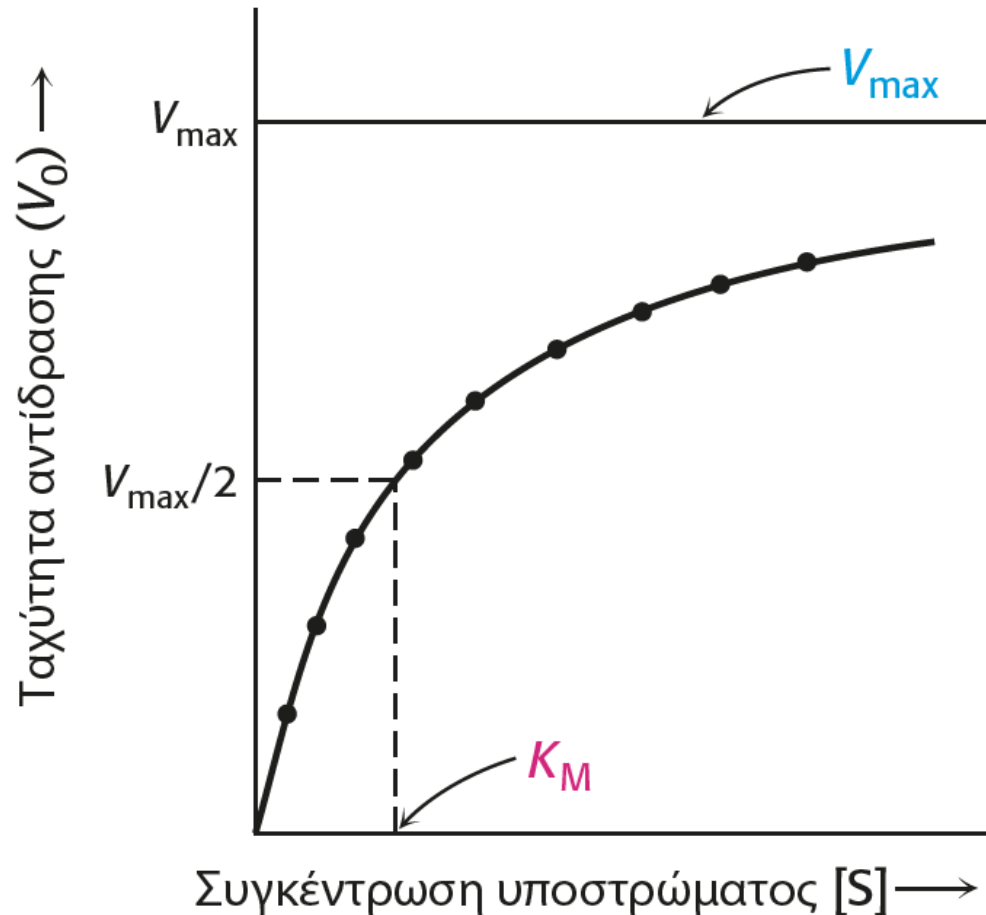


$$V_0 = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

ΕΙΚΟΝΑ 8.11 Κινητική Michaelis-Menten.

Διάγραμμα ταχύτητας (V_0) μιας ενζυμικής αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος $[S]$, για ένα ένζυμο που υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten· δείχνει ότι η μέγιστη ταχύτητα (V_{\max}) προσεγγίζεται ασυμπτωτικά, πράγμα που σημαίνει ότι η V_{\max} θα επιτευχθεί μόνο σε άπειρη συγκέντρωση υποστρώματος. Η σταθερά Michaelis (K_M) είναι η συγκέντρωση υποστρώματος που παράγει μια ταχύτητα ίση με $V_{\max}/2$.

Ενζυμική κινητική



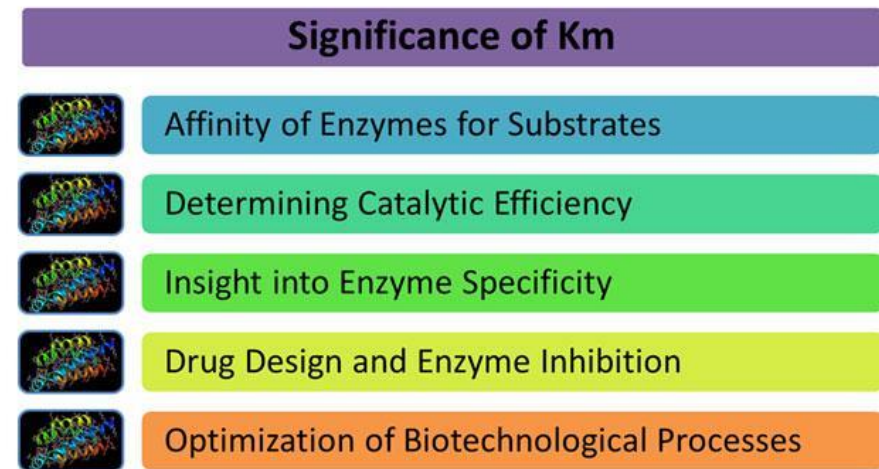
$$V_0 = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

- Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, $[S] \ll K_M$,
Η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του υποστρώματος.
- Σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, $[S] \gg K_M$,
 $V_0 = V_{\max}$, δηλαδή η ταχύτητα είναι μέγιστη, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

Ενζυμική κινητική

Οι τιμές K_M και V_{max} είναι σημαντικά χαρακτηριστικά ενός ενζύμου

- Για τα περισσότερα ένζυμα η K_M έχει τιμές μεταξύ 10^{-1} και 10^{-7} M
- Η τιμή της για κάθε ένζυμο εξαρτάται από το συγκεκριμένο υπόστρωμα καθώς και το pH, την θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ
- Η σταθερά K_M ισούται με τη συγκέντρωση του υποστρώματος όπου τα μισά ενεργά κέντρα έχουν καλυφθεί
- Γενικά αντανakλά τη δύναμη αλληλεπίδρασης ενζύμου-υποστρώματος
- Δεν υπακούν τα ένζυμα με περισσότερες υπομονάδες ή ενεργά κέντρα

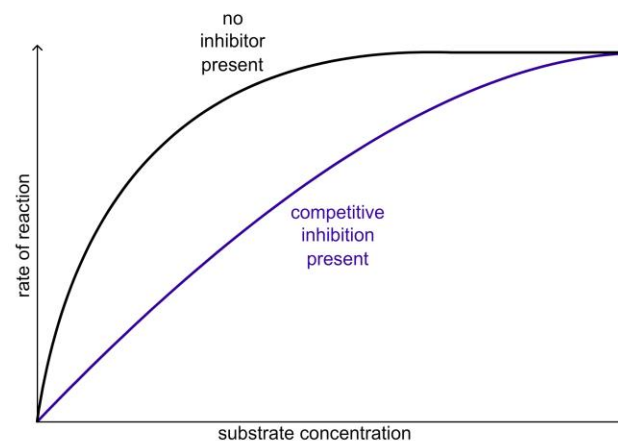
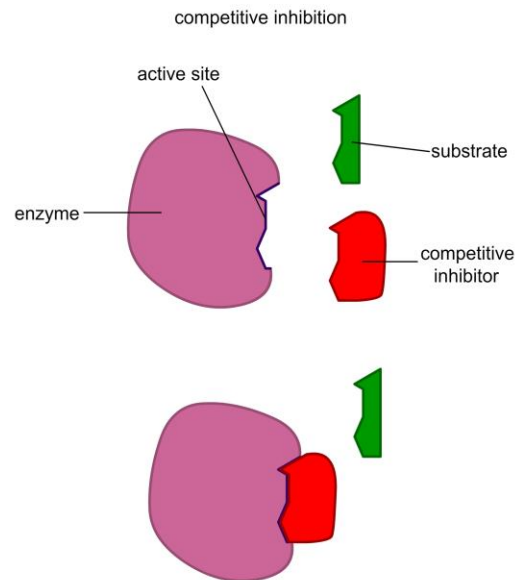


Ενζυμική κινητική

Τα ένζυμα μπορούν να ανασταλούν από ειδικά μόρια

Ειδικά μικρά μόρια ή ιόντα μπορούν να αναστείλουν την ενζυμική ενεργότητα

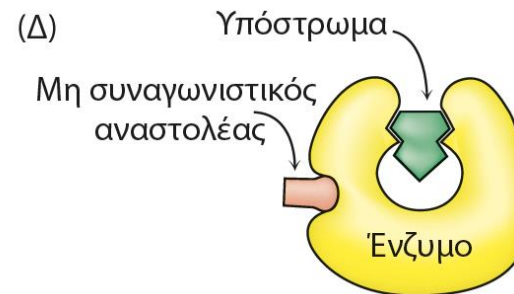
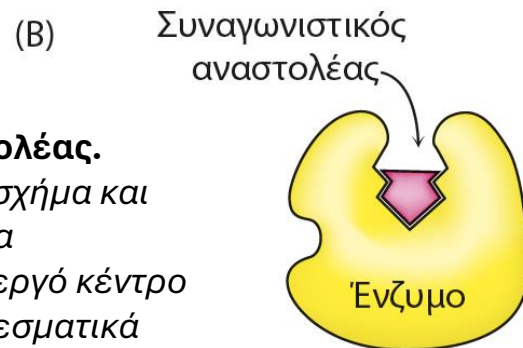
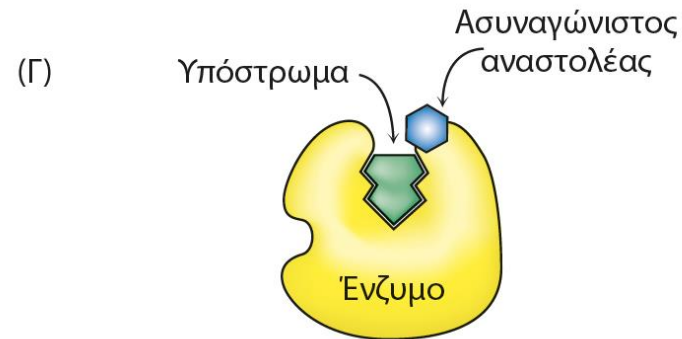
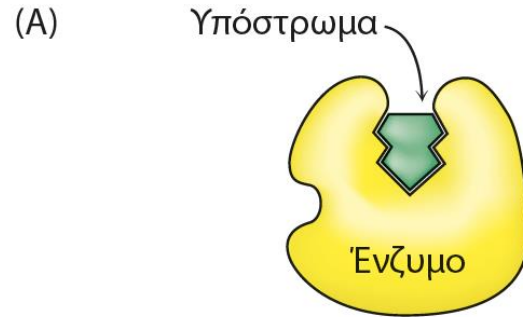
Η αναστολή μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή μη



The substrate and the competitor compete for the active site of the enzyme

Ενζυμική κινητική

Τα ένζυμα μπορούν να ανασταλούν από ειδικά μόρια



Συναγωνιστικός αναστολέας.

Ένα μόριο με παρόμοιο σχήμα και χημεία με το υπόστρωμα συναγωνίζεται για το ενεργό κέντρο του ενζύμου και αποτελεσματικά μειώνει την συγκέντρωση των διαθέσιμων ενζύμων. Συνήθως είναι αναστρέψιμο

Ασυναγώνιστος αναστολέας.

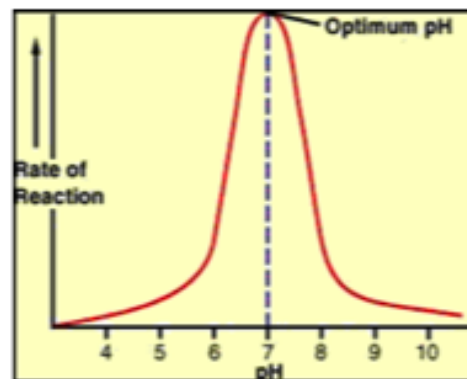
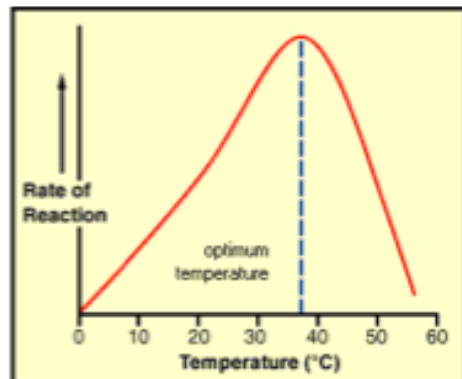
Ένα μόριο που προσδένεται μόνο παρουσία του υποστρώματος (σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος)

Μη συναγωνιστικός αναστολέας.

Ένα μόριο που εμποδίζει την πρόσδεση του υποστρώματος χωρίς να προσδένεται στο ίδιο σημείο του ενζύμου με το υπόστρωμα

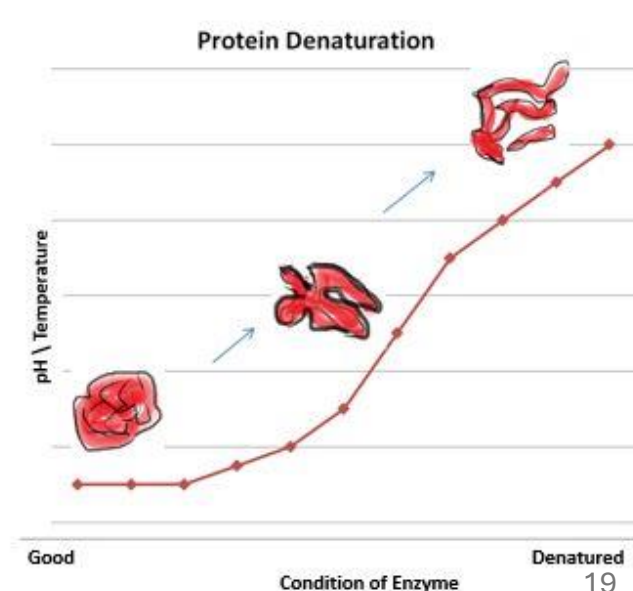
Ένζυμα: Θερμοκρασία και pH

Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια **ορισμένη θερμοκρασία (άριστη)**, στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης γίνεται μέγιστη.

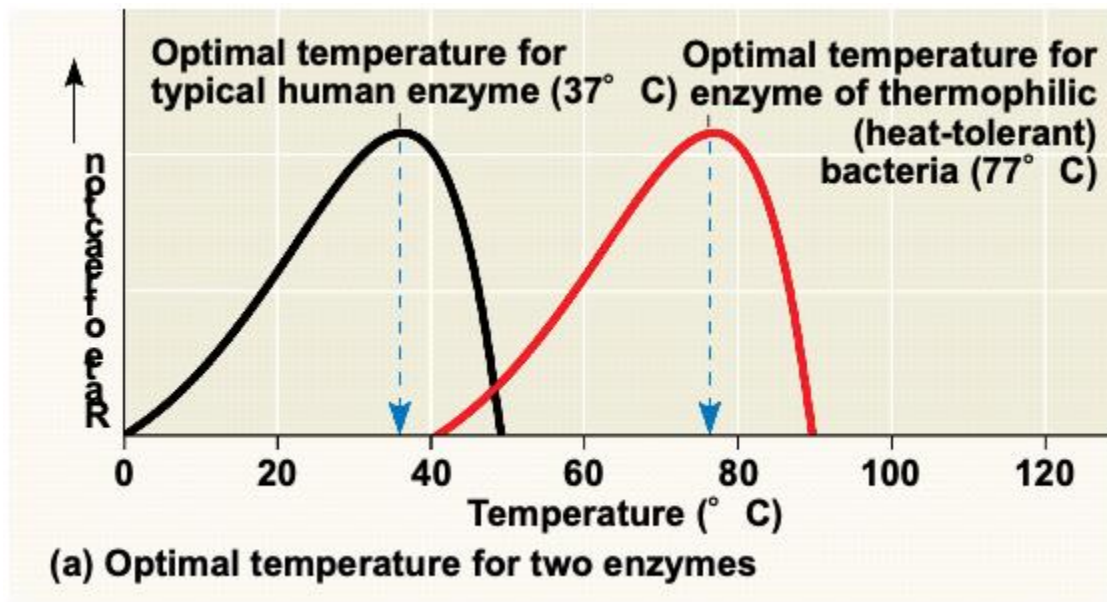


Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια **ορισμένη τιμή του pH**, στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης που καταλύει είναι η μέγιστη.

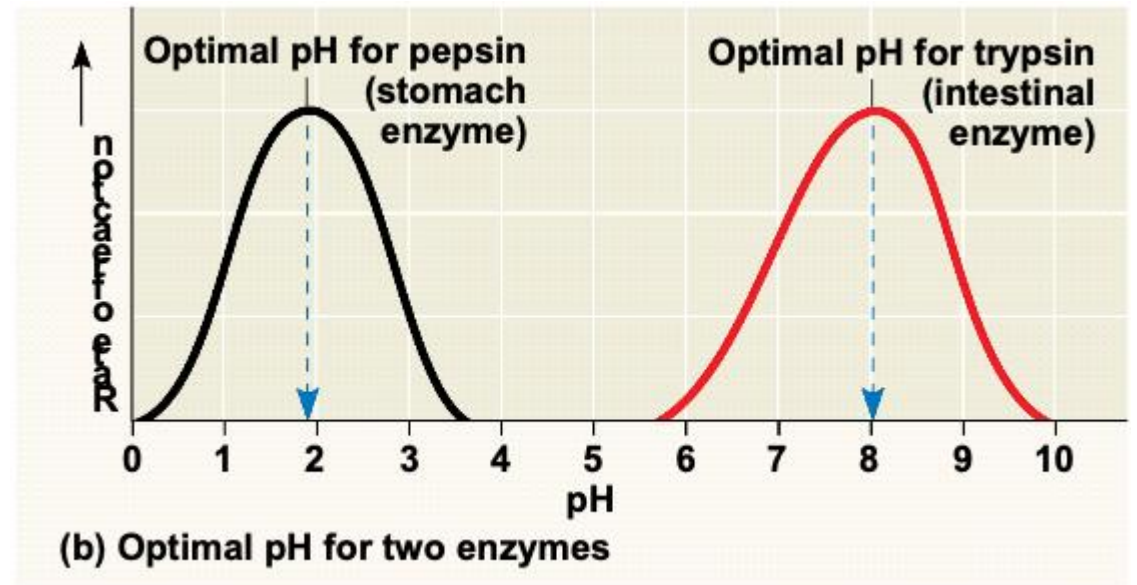
Σε ακραίες τιμές θερμοκρασίας ή pH τα πρωτεϊνικά μόρια χάνουν την τριτοταγή δομή τους, χάρη στην οποία είναι δραστικά. Η βλάβη μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη.



Ένζυμα: Θερμοκρασία και pH



© 2011 Pearson Education, Inc.



© 2011 Pearson Education, Inc.