

Entzimen zinetika

- Zinetikak erreazio baten abiadura eta mekanismoak aztertzen ditu.
- Abiadura erreaktanteen edo produktuen moletan neurtzen da epe jakin baterako.
- Mekanismoa erreazioa nola bideratzen den pausuz pausuko deskribapen bat da.

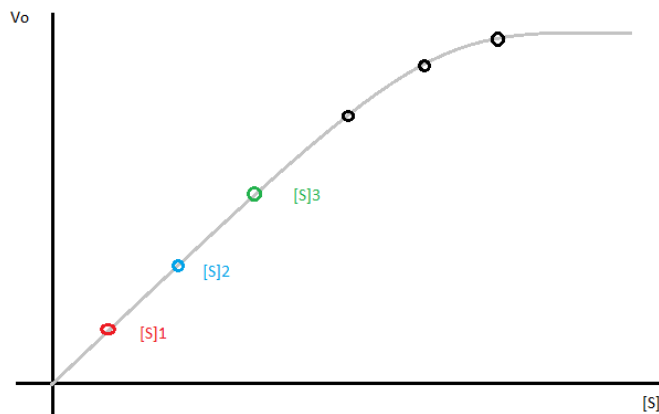
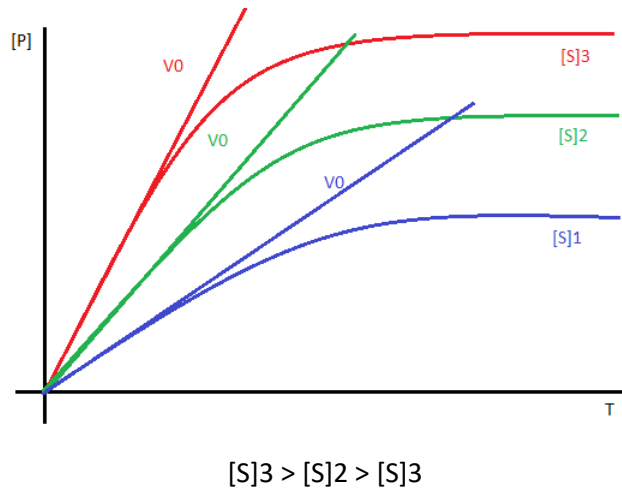
Entzimak erreazioa azkartu eta bizkortzen du.

Abiadura ekuazioa



Hasieran: $V_o = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ edo $\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$

Erreaktanteen desagerpena dimensio negatiboa du, abiadura guztiak positiboak izan daitezzen.



Zenbat eta [S] handiagoa, azkarragoa izango da erreazioa.

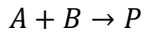
$$V = k[A]^X$$

X: Erreakzio ordena izanik.

Abiadura esperimentalki lortutako konstantea, k, bider A ren kontzentrazioa, esperimentalki erabakitako botere batera, x. Askotan 0, 1 edo 2 (erreakzioaren ordena).

$A \rightarrow P$ erreazioan, erreaktante bakarraren kontzentrazioak eragiten du eta *lehen ordeneko* erreazioa dela esaten da. $X=1$

Abiadura ekuazio guztiak esperimentalak dira.



$$\text{Hasierako abiadura: } V_o = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ edo } \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \text{ edo } \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

B ura bada (egoera asean) erreakzioak lehen ordeneko itxura du A-rekiko, eta *pseudo* lehen ordenekoa deritzo.

Erreaktiboetako bat oso kontzentrazio altuan badago solbagarri bezala jokatuko du, orduan bigarren mailako ekuazio batek lehen mailakoaren itxura izango du, kontzentrazio horren berretzailea edo ordena 0 izango delako.

$$V' = k'[A]^1[B]^0$$

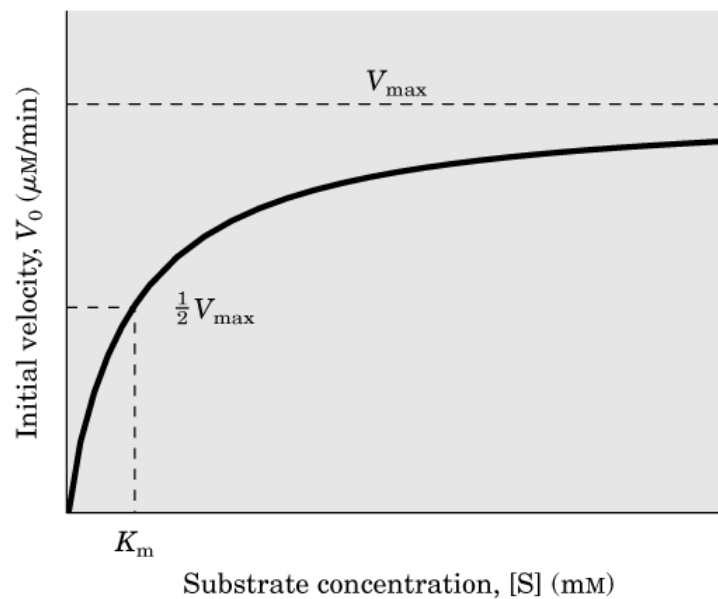
Egoera estandarra ('); 25°C-tan, giro tenperaturan, 1atm-tan eta pH=7 denean. Izaki bizidunetan erreakzioak ematen diren baldintzak.

- Ordena 0: Sustratoak ez du eraginik.
- Ordena 1: Sustratoak eragin zuzena.
- Ordena 2: Sustratoak eragina ber 2.

Bi sustrato berdin baditugu ere, bigarren mailakoa izango da abiadura-ekuazioa.

Michaelis-Menten zinetika. (entzima sinpleen portaera azaltzen du)

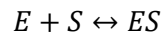
Zinetika-esperimentuetan egindako hurbilketa bakunetako bat da V_o neurtzea [S]-a entzima-kontzentrazioa baino askoz ere handiagoa den unean. Horrela erreakzioa hasi ondorengo denbora nahiko laburra bada, [S]-aren aldaketa hutsa dela onartu eta konstantetzat jo daiteke.



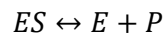
Entzima-kontzentrazioa konstante mantentzean [S]-aren aldaketak V_o -aren gain duen eraginak ikus daiteke. Substratuaren kontzentrazio bajeetan V_o ia linealki gehitzen da [S] gehitzean.

Azkenik, puntu bat iritsiko da, non [S] gehitzean V_o ez den ezer ez hazten. Goi-lautada horri V_{max} deritzo.

ES konplexua da portaera zinetiko hori ulertzeko gakoa; Entzimak beren substratuekin konbinatzen dira, modu itzulgarrian, urrats nahiko azkar eta itzulgarri batean entzima-substratu konplexu bat sortzeko.



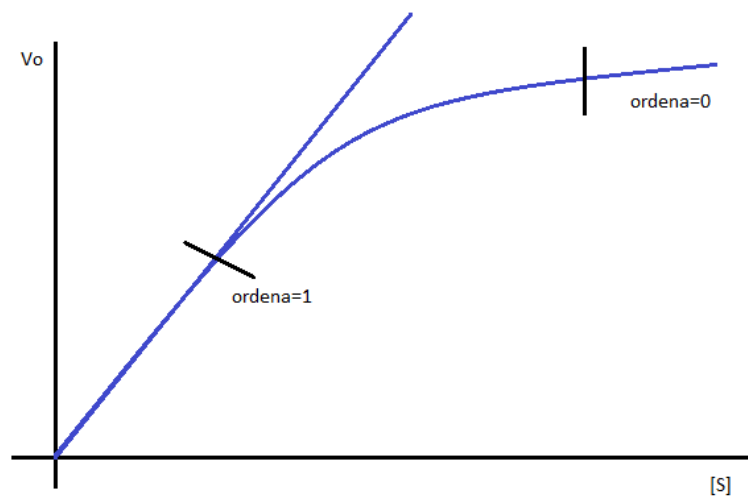
Bigarren urrats mantsuago batean, ES konplexua apurtu egiten da eta entzima askea eta P (erreakzio-produktua) sortzen dira.



Azken eredu honetan, bigarren erreakzioa mantsuagoa da eta beraz erreakzio osoaren abiadura mugatzen du.

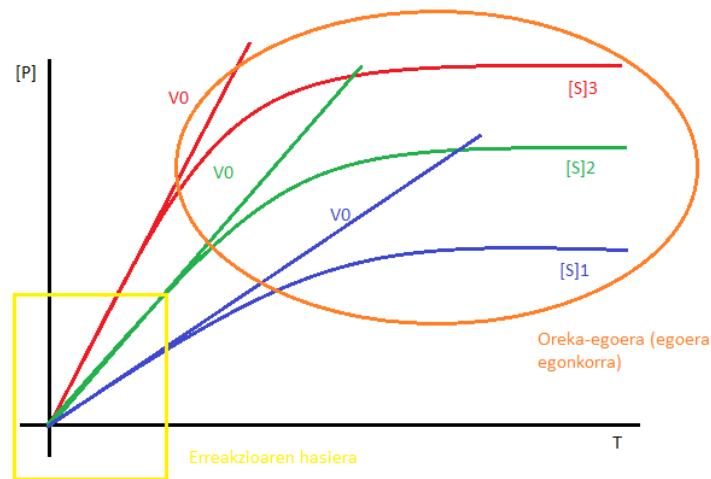
Entzima bi egoeratan dago, konplexu eran ES eta era askean E. [S] baxuan, E gehiena egoera askean dago, baina [S] handitu ahala, ekuazio oreka ES gehiago sortzera bultzatzen da. Entzima guztia ES konplexu gisa ageri denean, entzima bere substratuarekin "aseta" dago, beraz ES konplexua apurtu eta produktua sortzen hasten da, horrela E aske geratzen da beste erreakzio bat katalizatzeke.

Asetasun-efektua katalizatzaile entzimatikoen berezko ezaugarria da.



Sustrato-entzima konplexu kontzentrazioa handitzen doa, erreakzioa ematen den heinean, baina [S] kontzentrazio altuetan entzima asetu egiten da, orduan ordena=0 da, [S] gehiago sortzeak ez duelako eraginik erreakzioan (V_{max} -ra iristen da).

Esperimentalki ez da inoiz ez V_{max} -ra iritsiko, asintota moduko bat egiten du balio horrekiko, hau da, hiperbola angeluzuzenera hurbiltzen da.



Erreakzioaren hasieran eratzen da ES konplexua, erreakzioaren zati hau nahiko azkarra da, hortaz erreakzioa nahikoa azkar iristen da egoera geldikorrera. Egoera horretan [ES]-a gutxi gorabehera konstante mantentzen da denborak aurrera egin arren. v_0 -ren neurketak egoera geldikorraren isla dira, nahiz eta hasierako egoerari mugatuta egon. Michaelis eta Menten egoera geldikorraren abiaduran jarri zuten arreta eta honi, egoera geldikorraren zinetika deritzo.

ES-a eratzen eta apurtzen parte hartzen duten oinarritzko bi erreakzioekin hasten da garapena. Erreakzioaren hasieran, [P] produktu-kontzentrazioa hutsala da, eta, [P]tik [ES]-ra bueltatzea bazter daiteke. Kasu batzuetan ematen den arren, ia ezinezkoa da.

Ondorioz erreakzioa honako hau da:



Erreakzioaren hasieran [P] eta k_2 mespretxagarriak dira. Gainera, v_0 azkarragoa da erreakzioaren amaieran aldaketa bat ematen delako; produktuaren sorrera.

Egoera geldikorra mantsoena denez, k_3 -k zehaztuko du erreakzioaren abiadura. Baita ere [ES]-ak eta honen banaketak.

$$v_0 = k_3[ES]$$

ES konplexuaren sorrera eta desagertzea abiadura berean ematen da:

$$k_1[E][S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

Ondorengo ekuazioa ondorioztatu zuten, 3 konstanteak biltzen dituen erreakzioa, K_m . Hau espermentalki ikusi ahal izango zutela uste zuten.

$$[ES] = \frac{[E][S]}{(k_2 + k_3)/k_1}$$

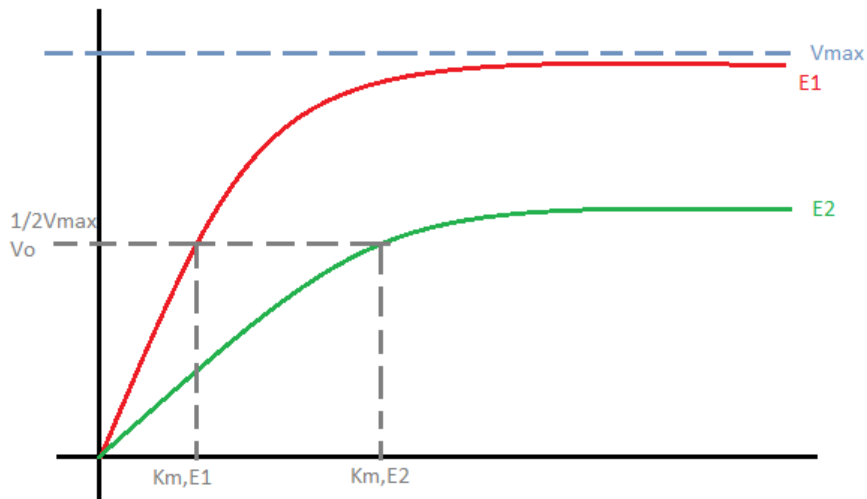
[ES] konplexuaren kontzentrazioa espermentalki kalkulatzeko nahiko zaila da edo ia ezinezkoa, entzimaren barnean aurkitzen delako, horrela K_m sortu zuten [ES] jakin ahal izateko.

$$V = \frac{V_{max}[S]}{[S] + k_m}$$

Ekuazio hau, Michaelis-Menten ekuazioa da, entzimek katalizatutako substratu bakarreko erreakzioen abiadura-ekuazioa da eta entzima simple guztientzat balio du.

K_m ; $\frac{1}{2}V_{max}$ -ri dagokion $[S]$ da: $V_o = \frac{1}{2}V_{max}$ denean, $K_m = [S]$.

2 entzimak V_{max} berdina badute, K_m berdina izango dute?



V_{max} berdina izan arren portaera desberdina dute, batek $[S]$ handiagoa behar du $\frac{1}{2}V_{max}$ -era heltzeko besteak baino. Batek denbora gutxiago behar du ES konplexua sortzeko.

Ondorioz, esan dezakegu entzima batek afinitate handiagoa duela substratoarekiko, eta ondorioz, $[S]$ txikiagoa behar du ES lortzeko.

- K_m baxua, Afinitate handia.
- K_m altua, Afinitate baxua.

Entzima guztiek dute $K_{kat.}$ (katalisaren konstantea):

$$K_{kat.} = \frac{V_{max}}{[E]}$$

$K_{kat.}$ Abiadura adierazten du, entzimaren milimol bakoitzeko (bi entzima alderatzeko).

$$V = \frac{K_{kat.}}{K_m} [E][S]$$

Honek bakarrik balio du $[S] \ll K_m$ bada.