

ENZİMATİK TEPKİMELERİN KİNETİĞİ

Eadie-Hoffste Denklemi:

$$r = \frac{r_{\max} C_S}{K_m + C_S}$$

$$r(K_m + C_S) = r_{\max} C_S$$

$$rK_m = (r_{\max} - r)C_S$$

$$\frac{r}{C_S} = \frac{r_{\max}}{K_m} - \frac{1}{K_m} r$$

Bu $\frac{r}{C_S}; r$ grafiğinde eğim = $-\frac{1}{K_m}$ kayma = $\frac{r_{\max}}{K_m}$ olan doğru denklemdir.

Hones-Woolf Denklemi (Langmuir Denklemi):

$$C_S \cdot x \left(\frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{r_{\max}} \right) \cdot x C_S$$

$$\left(\frac{C_S}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} + \frac{C_S}{r_{\max}} \right)$$

Bu $\frac{C_S}{r}; C_S$ grafiğinde eğim = $\frac{1}{r_{\max}}$ kayma = $\frac{K_m}{r_{\max}}$ olan doğru denklemdir.

Tersinir MM Denklemi:

MM denkleminin en önemli varsayımlarında biri ES'nin parçalanma tepkimesinin tersinmez olmasıdır. Bu varsayımın yapılmadığı durumda enzimatik tepkimelerde ürün oluşum mekanizması:



şeklini alır. Yaklaşık-yatışkın-koşul varsayımı ile:

$$r = \frac{dC_{\dot{U}}}{dt} = k_2 C_{ES} - k_{-2} C_E C_S \quad \text{ürün oluşum hızı}$$

$$r = -\frac{dC_S}{dt} = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} \quad \text{substrat kaybolma hızı}$$

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} + k_{-2} C_E C_{\ddot{U}} = 0$$

$$(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}}) C_E - (k_2 + k_{-1}) C_{ES} = 0$$

$$C_{ES} = \frac{(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}}) C_E}{(k_2 + k_{-1})}$$

Enzim için:

$$C_{Eo} = C_E + C_{ES}$$

$$C_{Eo} = C_E + \frac{(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}{(k_2 + k_{-1})} C_E = \left[\frac{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}{(k_2 + k_{-1})} \right] C_E$$

$$C_E = \frac{(k_2 + k_{-1}) C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}$$

$$C_{ES} = \frac{(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}{(k_2 + k_{-1})} \times \frac{(k_2 + k_{-1}) C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}$$

$$C_{ES} = \frac{(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}}) C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}$$

$r = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES}$ denkleminde yerine konursa:

$$r = \frac{k(k_2 + k_{-1}) C_{Eo} C_S}{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})} - \frac{(k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}}) C_{Eo} k_{-1}}{((k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}}))}$$

$$r = \frac{(k_1 k_2 C_S - k_{-1} k_{-2} C_{\ddot{U}}) C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1}) + (k_1 C_S + k_{-2} C_{\ddot{U}})}$$

$r = k_2 C_{ES} - k_{-2} C_E C_S$ denkleminde de aynı sonuç bulunur.

Denklemleri düzenlersek:

$$C_{\ddot{U}}=0 \text{ için } r = \frac{k_1 k_2 C_{Eo} C_S}{k_2 + k_{-1} + k_1 C_S}$$

$$r = \frac{k_2 C_{Eo} C_S}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + C_S}$$

$$K_S = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \quad r_{\max} = k_2 C_{Eo} \quad r = \frac{r_{\max(1)} C_S}{K_S + C_S}$$

$$C_S=0 \text{ için: } r = \frac{-k_{-1}k_{-2}C_{Eo}C_{\dot{U}}}{k_2 + k_{-1} + k_{-2}C_{\dot{U}}} \quad r = \frac{-k_{-1}C_{Eo}C_{\dot{U}}}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_{-2}} + C_{\dot{U}}}$$

$$K_{\dot{U}} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_{-2}} \quad r_{\max} = k_{-1}C_{Eo} \quad r = \frac{-r_{\max(2)}C_S}{K_{\dot{U}} + C_{\dot{U}}}$$

Tepkime hız ifadesinin pay ve paydası (k_2+k_{-1}) ile bölünürse:

$$r = \frac{\frac{k_1k_2C_S C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1})} - \frac{k_{-1}k_{-2}C_{\dot{U}} C_{Eo}}{(k_2 + k_{-1})}}{\frac{k_2 + k_{-1}}{(k_2 + k_{-1})} + \frac{k_1C_S + k_{-2}C_{\dot{U}}}{(k_2 + k_{-1})}}$$

$$r = \frac{\frac{r_{\max(1)} C_S}{K_S} - \frac{r_{\max(2)} C_{\dot{U}}}{K_{\dot{U}}}}{1 + \frac{C_S}{K_S} + \frac{C_{\dot{U}}}{K_{\dot{U}}}} \quad \text{Tersinir MM Denklemi}$$

Dengede $r=0$

$$\frac{r_{\max(1)} C_S}{K_S} = \frac{r_{\max(2)} C_{\dot{U}}}{K_{\dot{U}}}$$

$$K_{\text{denge}} = \frac{C_{\dot{U}}}{C_S} = \frac{K_{\dot{U}} r_{\max(1)}}{K_S r_{\max(2)}} \quad \text{Haldane Bağıntısı}$$

Kaynak:

1. Bailey JE and Ollis DF, 1986. Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw Hill, 2.baskı, NY
2. Shuler,ML and Kargı F, 2001. Bioprocess Engineering: Basic Concepts, 2. Baskı, Prentice Hall, NJ