

## Enzimlerin çalışması

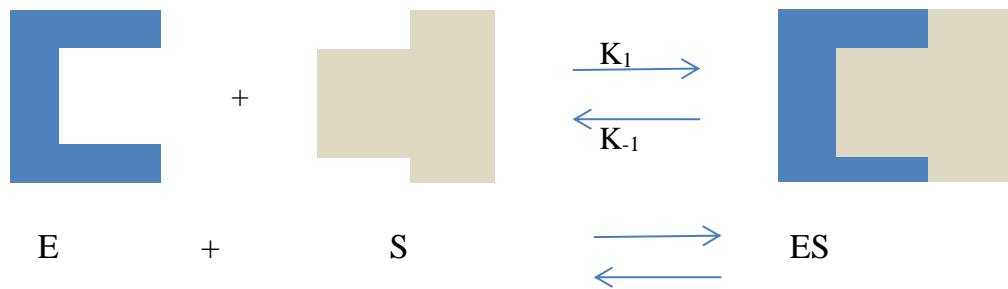
Enzimler, substratı bağlayarak enzim-substrat kompleksini oluşturur ve tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürür.

Örneğin, Hidrojen peroksidin bozunması tepkimesinde, aktivasyon enerjisi katalizörün tipine bağlıdır:

		$\Delta E$
T= 20°C	Katalizlenmeyen	18 kcal/mol
	Colloidal platinyum katalizörü	13
	Enzimatik katalizör	7

Yani, katalaz enzimi tepkimeyi  $10^8$  kez hızlandırmaktadır (hızlar oranı =  $e^{(-7000/2.293)} - e^{(-18000/2.293)}$  ).

Enzim – substrat etkileşmesi tam olarak anlaşılmış değildir. X-Ray ve Raman spektroskopisi ile yapılan çalışmalar (ES) kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. E ve S arasındaki bağlar genellikle zayıftır. Bazı durumlarda hidrojen bağları veya Wanderswalls bağları oluşmaktadır. Substrat enzimin “aktif yer” olarak adlandırılan kısmına bağlanır. Substrat küçük, enzim ise büyük bir moleküldür. Birleşmeyi tanımlayan basit bir model “anahtar-kilit” modelidir. Enzim kili, substrat ise anahtara benzetilir.



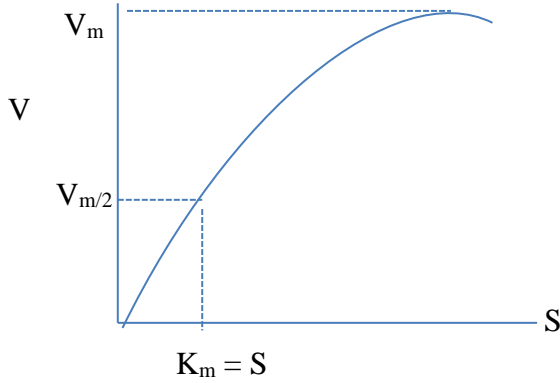
Çok substratlı enzim tepkimelerinde substratların reaktif kısımları birbirine ve enzimin aktif bölgesine yakındır. Buna “proximity (yakınlık) etkisi” denir. Enzim ve substrat belli açı ve pozisyonlarda birleşir (“orientation effect”). Bazı durumlarda ES kompleksinin oluşumu enzimin üç boyutlu yapısında hafif değişikliğe yol açar. Enzim aktivitesini, enzimin 1 cil, 2 cil, 3 cül ve 4 cül yapısı etkilemektedir. Ayrıca kofaktör ve koenzimlerde gereklidir.

## • ENZİM KİNETİĞİ

### ○ Giriş

- İlk matematik model, 1902’de V.C.R. Henry ve 1913’de L. Michaelis ve M.L. Menten tarafından geliştirildi.

Basit enzim kintığı için “Michaelis – Menten” veya doygunluk kinetiğı kullanılır. Langmuir-Hinshelwood kinetiğine benzer.



Biyolojik sistemlerde çok enzim-çok substrat etkileşmesi de olabilir. Bir enzim çözeltisi substratı bağlayabilecek belirli sayıda aktif yerlere sahiptir. Yüksek substrat derişiminde tüm aktif bölgeler substratlar tarafından kaplanır veya enzim doygunluğa ulaşır. Doygunluk kinetiğinde ES kompleksi oluşumunda bir denge (tersinirlik) söz konusudur.



İkinci tepkimenin ters yöndeki dönüşümü ihmal edilebilir.

İki önemli yaklaşımla hız ifadesi türetilebilir:

1. Hızlı denge yaklaşımı,
2. Yarı yatışkın hal yaklaşımı.

### Basit Enzim Kinetiğı İçin Mekanistik Model

Her iki yaklaşım da aynı başlangıç basamaklarından geçmektedir:

$$r = dC_p / dt = k_2 C_{ES} \text{ (mol/l.s; ürün oluşum veya substrat harcanma hızı)}$$

$$dC_{ES}/dt = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES}$$

$$C_E = C_{E0} - C_{ES}$$

Bu aşamada analitik çözümler için kabuller gereklidir.

- 1. Hızlı denge kabulü:** Henri ve Michaelis – Menten genellikle bu yaklaşımı kullanmıştır. Enzim ve substratların ES kompleksini oluşturması tepkimesinde hızlı bir denge olduğu varsayılıyor.

$$K'_m = k_{-1}/k_1 = C_E C_S / C_{ES}$$

$$C_E = C_{E0} - C_{ES}$$

$$C_{ES} = C_{E0} C_S / [(k_{-1}/k_1) + C_S]$$

$$C_{ES} = C_{E0} C_S / [K'_m + C_S]$$

$$r = dC_p/dt = k_2 C_{E0} C_S / [K'_m + C_S] = r_m C_S / [K'_m + C_S]$$

$$r_m = k_2 C_{E0}$$

$r_m$ , ortamdaki enzim miktarıyla değişir, fakat substratın artmasından etkilenmez.  $K'_m$  Michaelis – Menten sabitidir. İlk adımda hızlı bir denge varsayımıyla türetilmiştir.  $K'_m$ 'in küçük değerleri enzimin substrata olan afinitesinin çokluğunu gösterir.

- 2. Yarı Yatışkın Hal Yaklaşımı:** Birçok durumda hızlı denge kabulü geçerli değildir.

G. E. Briggs ve J. B. S. Haldare tarafından önerilmiştir. Kesikli reaktörlerde, başlangıçta  $C_{S0} > C_{E0}$  dir. Yani,  $C_{E0}$  küçük,  $dC_{ES}/dt \sim 0$ .

Bu durumda;  $C_{ES} = k_1 C_E C_S / (k_{-1} + k_2)$

$$C_{ES} = k_1 (C_{E0} - C_{ES}) C_S / (k_{-1} + k_2)$$

$$C_{ES} = C_{E0} C_S / \{ [(k_{-1} + k_2) / k_1] + C_S \}$$

$$r = dC_p/dt = k_2 C_{E0} C_S / \{ [(k_{-1} + k_2) / k_1] + C_S \}$$

$$r = r_m C_S / (K_m + C_S)$$

$$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1 ; r_m = k_2 C_{E0}$$

