

Έστω ενζυμικό σύστημα παραδίκου υποστρώματος που υπακίνει στον μηχανισμό Michaelis-Menten. Γίνεται λήψη κινητικών μετρήσεων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία με συγκεκριμένο υπόστρωμα S, καθώς και με υπόστρωμα S* στο οποίο έχει συμβεί ισοτοπική υποκατάσταση.

α) Έστω ότι γίνονται ξχωριστές μετρήσεις με το S και το S*.

Δώστε τον λόγο των ταχυτήτων σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις των υποστρώματων.

Λύση: Χαμηλή συγκέντρωση υποστρώματων όπου ισχύει

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0 [S] \quad \text{και} \quad v^* = \frac{k_1^* k_2^*}{k_{-1}^* + k_2^*} [E]_0 [S^*]$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$K_m^* = \frac{k_{-1}^* + k_2^*}{k_1^*}$$

$$\text{και} \quad v/v^* = \frac{k_2 K_m^*}{k_2^* K_m}$$

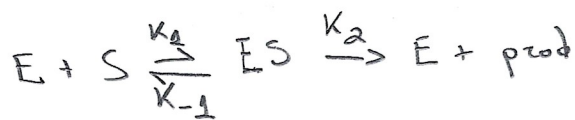
Υψηλή συγκέντρωση υποστρώματων:

$$v = k_2 [E]_0 \quad \text{και} \quad v^* = k_2^* [E]_0$$

$$\text{και} \quad v/v^* = \frac{k_2}{k_2^*}$$

β) Τώρα θα μελετήσουμε τον ρόλο του ανταγωνιστικά ισοτοπικού φαινομένου, όπου ταυτόχρονα συμμετέχουν τα υποστρώματα S και S*. Ποιος θα είναι ο λόγος των ταχυτήτων;

Λύση:



Συνολική συγκέντρωση ενζύμου: $[E]_0 = [E] + [ES] + [ES^*]$ ①

και με εφαρμογή της διαχείρισης σταθερής κατάστασης:

$$k_1 [E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad \text{②}$$

$$k_1^* [E][S^*] - (k_{-1}^* + k_2^*)[ES^*] = 0 \quad \text{③} \quad \rightarrow$$

Από την (2): $[E] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{[ES]}{[S]} \Leftrightarrow [E] = K_m \frac{[ES]}{[S]} \quad (4)$

Αναθεωρώ την (4) στην (3) και βρίσκω ως προς $[ES^*]$:

$$k_1^* K_m \frac{[ES][S^*]}{[S]} - (k_{-1}^* + k_2^*) [ES^*] = 0 \Leftrightarrow$$

$$[ES^*] = \frac{k_1^*}{k_{-1}^* + k_2^*} K_m \frac{[ES][S^*]}{[S]} \Leftrightarrow [ES^*] = \frac{K_m}{K_m^*} \frac{[ES][S^*]}{[S]} \quad (5)$$

Αναθεωρώ τις (4) και (5) στην (1):

$$[E]_0 = K_m \frac{[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{K_m}{K_m^*} \frac{[ES][S^*]}{[S]} \Leftrightarrow$$

$$[E]_0 = [ES] \left(\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_m^*} \frac{[S^*]}{[S]} \right) \quad (6)$$

Βρίσκω την χημική ταχύτητα της διαχωριστικής παραστάσεως και με τη βοήθεια της (6):

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0}{\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_m^*} \frac{[S^*]}{[S]}} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m \left(1 + \frac{[S]}{K_m} + \frac{[S^*]}{K_m^*} \right)}$$

και με χρήση της (5) και (6):

$$\begin{aligned} v^* = k_2^* [ES^*] &= \frac{k_2^* K_m}{K_m^*} \frac{[ES][S^*]}{[S]} = \frac{k_2^* K_m}{K_m^*} \frac{[E]_0 [S]}{K_m \left(1 + \frac{[S]}{K_m} + \frac{[S^*]}{K_m^*} \right)} \frac{[S^*]}{[S]} \\ &= \frac{k_2^* [E]_0 [S^*]}{K_m^* \left(1 + \frac{[S]}{K_m} + \frac{[S^*]}{K_m^*} \right)} \end{aligned}$$

Για ίσες συγκεντρώσεις των S και S*:

$$\frac{v}{v^*} = \frac{k_2}{\frac{k_2^*}{K_m^*}} = \frac{k_2 K_m^*}{k_2^* K_m}$$

2021.

Αληθής για κάθε συγκέντρωση του υποστρώματος!!!