



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής
Εργ. Φυσικοχημείας**

Α.Π.Θ.

Τηλ. 2310-997785

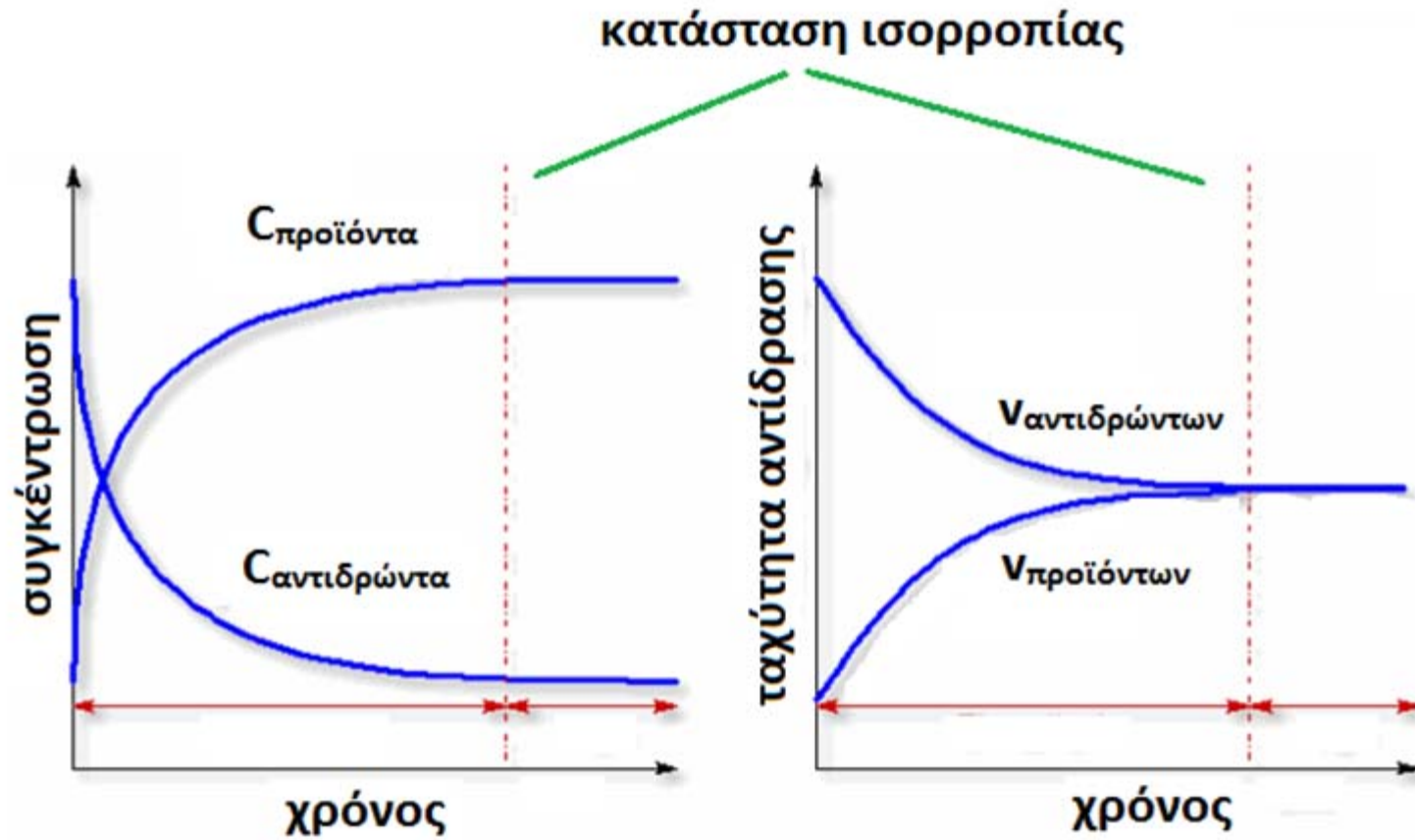
poulios@chem.auth.gr

<http://photocatalysisgroup.web.auth.gr/>



Χημική Κινητική

- **Θερμοδυναμική:** Μας δείχνει την κατεύθυνση προς την οποία μπορεί μία χημική αντίδραση να λάβει χώρα αυθόρμητα, καθώς και τη θέση της ισορροπίας.
- **Χημική κινητική:** Μας δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα με την οποία μπορεί μία χημική αντίδραση, η οποία είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή, να λάβει χώρα, καθώς και τον μηχανισμό της.





Χημική Κινητική Αντιδράσεων

- Είναι μέρος της χημικής κινητικής που εξετάζει την ταχύτητα επιτελέσεως των χημικών δράσεων, καθώς και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.
- **Στόχος:** Η πρόβλεψη της ποσοτικής σύστασης ενός χημικού, βιολογικού συστήματος μετά την πάροδο ορισμένου χρονικού διαστήματος. Επιπλέον δυνατότητα διερεύνησης του μηχανισμού μιας χημικής αντίδρασης (τα μονοπάτια που ακολουθεί και τα ενδιάμεσα προϊόντα).



Ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης

Η **ταχύτητα** στη χημεία ορίζεται όπως και στις άλλες φυσικές επιστήμες. Συγκεκριμένα ως η **μεταβολή μιας ιδιότητας στη μονάδα του χρόνου**. Στην κίνηση για παράδειγμα ταχύτητα είναι η μεταβολή του διαστήματος στη μονάδα του χρόνου.

Με το ίδιο πνεύμα η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, θα πρέπει να ορισθεί από τη **μεταβολή της συγκέντρωσης ενός των συστατικών του συστήματος στη μονάδα του χρόνου**.



Ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης

Η γνώση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων έχει τεράστιο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον. Από την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων εξάγονται πολύτιμα συμπεράσματα για τον μηχανισμό τους, καθώς και για τη δομή των ενώσεων που μετέχουν σ' αυτές. Στη βιομηχανία η γνώση της ταχύτητας παραγωγής ενός προϊόντος είναι καθοριστικός παράγων για την κοστολόγησή του.

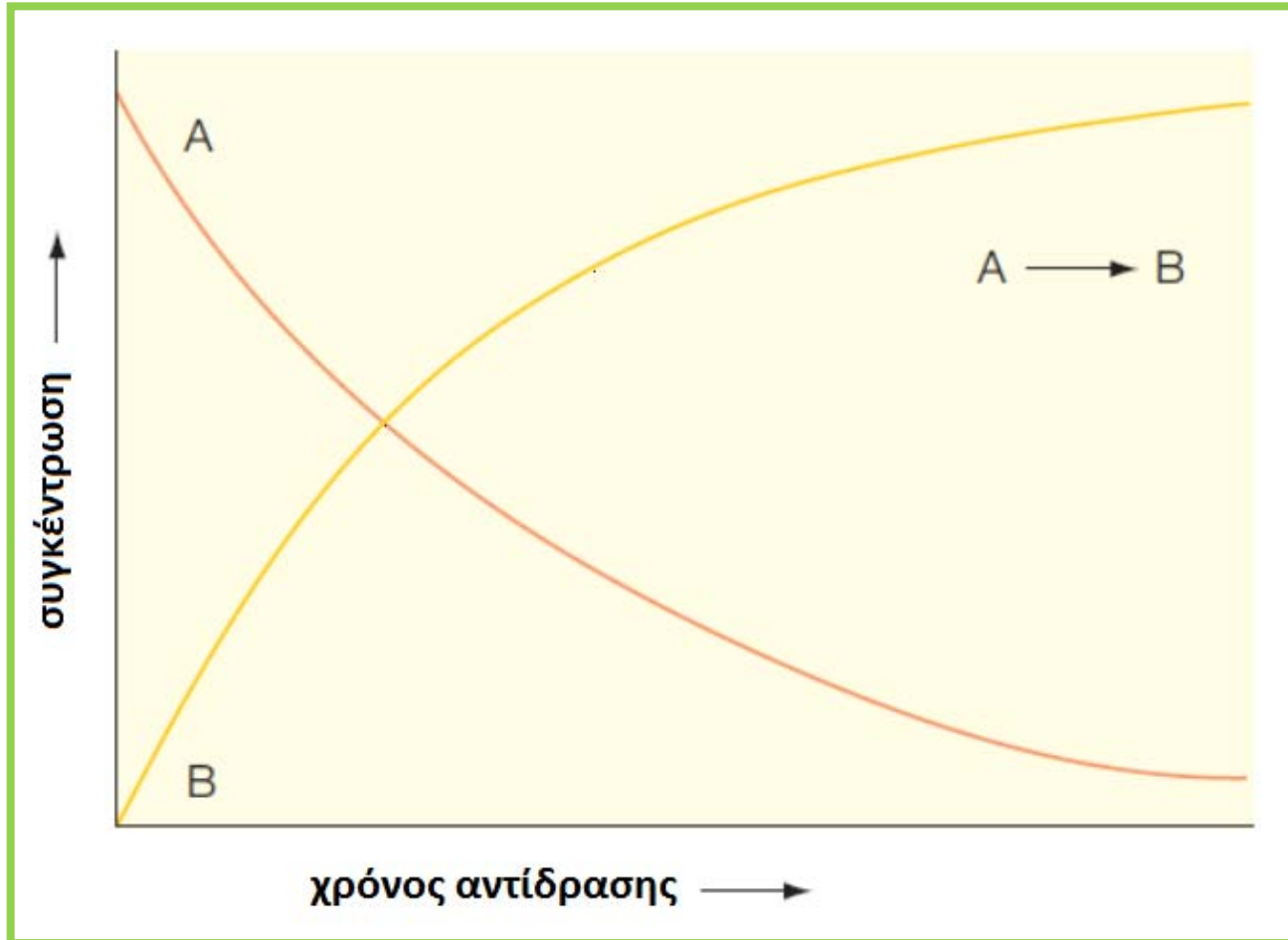


Ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης

Ως **ταχύτητα** μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός εκ των συστατικών του συστήματος στη μονάδα του χρόνου και είναι, για σταθερή θερμοκρασία, συνάρτηση των συγκεντρώσεων C_i των συστατικών του συστήματος (συνήθως των αντιδρώντων).

$$r = \frac{dC}{dt} \qquad \frac{dC_1}{dt} = f(C_1, C_2, C_3, \dots, C_i)$$

- Η τιμή της είναι **αρνητική** όταν αναφέρεται στα **αντιδρώντα** και **θετική** όταν αναφέρεται στα **προϊόντα** της αντίδρασης.
- **Διαστάσεις: (συγκέντρωση) Χ (χρόνος)⁻¹**





Παράγοντες που επηρεάζουν μια χημική αντίδραση

- Συγκέντρωση αντιδρώντων συστατικών
- Πίεση του συστήματος
- Θερμοκρασία
- Επίδραση ακτινοβολιών
- Παρουσία καταλυτών

Η ρύθμιση των παραγόντων αυτών οδηγεί σε βελτιστοποίηση της χημικής δράσης

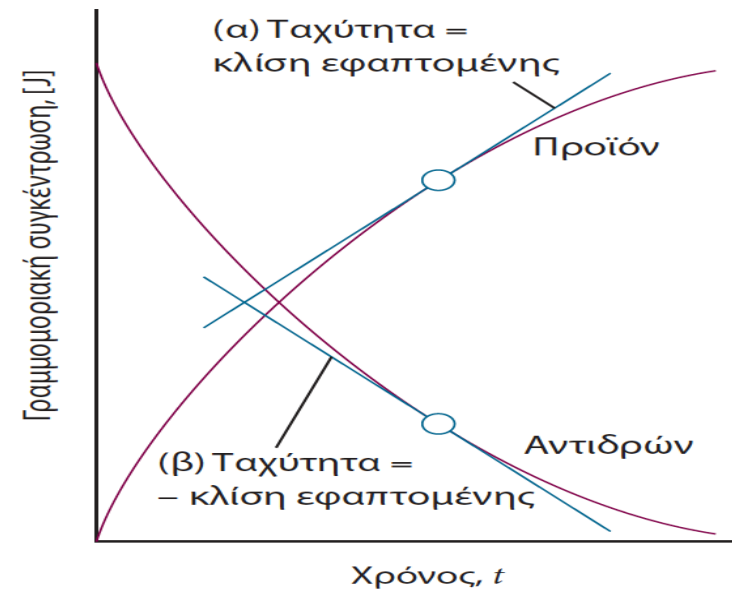


Νόμος της ταχύτητας

Η εξίσωση, που δίνει τη ταχύτητα μιας αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης κάθε συστατικού, λέγεται **νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης**.

Αν η συγκέντρωση ενός συστατικού μιας αντίδρασης είναι C_1 , τότε για την ταχύτητα της αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία ισχύει

$$\frac{dC_1}{dt} = f(C_1, C_2, C_3, \dots, C_i)$$





Νόμος της ταχύτητας



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_P}{dt}$$



$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

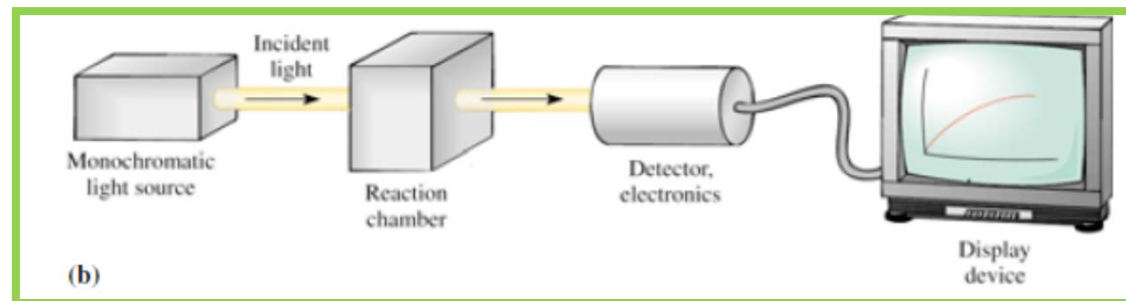
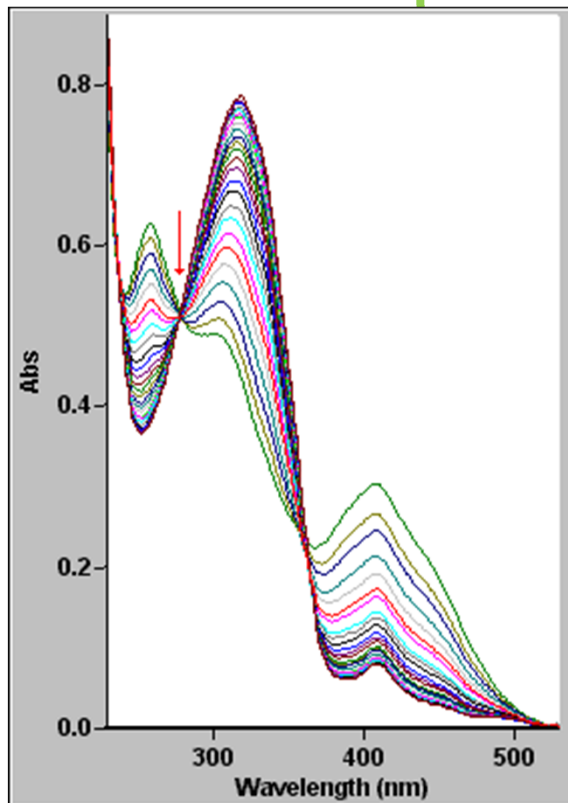
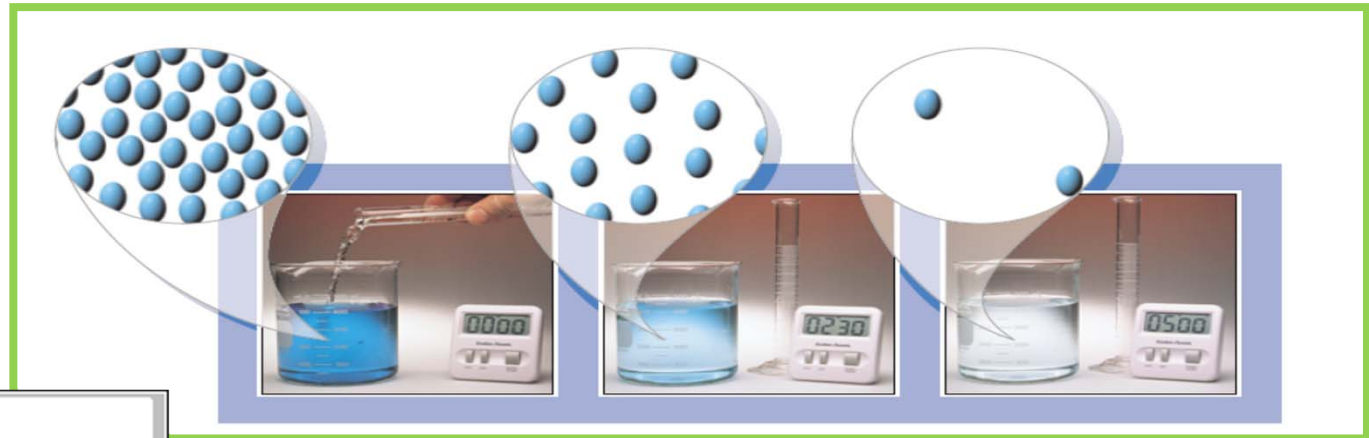


Νόμος της ταχύτητας

- Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι μέγεθος που προσδιορίζεται **πειραματικά** και συνήθως βρίσκεται ότι είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένων σε μία δύναμη. Η δύναμη αυτή μπορεί να είναι τόσο **ακέραιος** όσο και **δεκαδικός αριθμός**.



Φυσικοχημεία για Βιολόγους



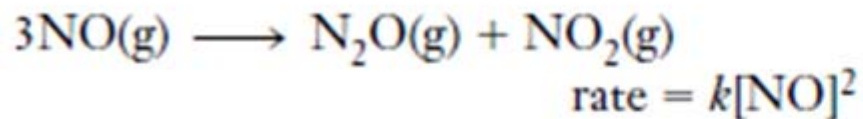


Τάξη Αντίδρασης

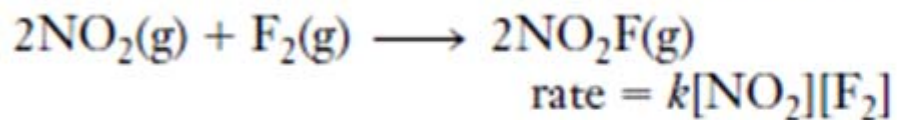
- Έστω ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης δίνεται από τον τύπο

$$r = \frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2^3C_3^2$$

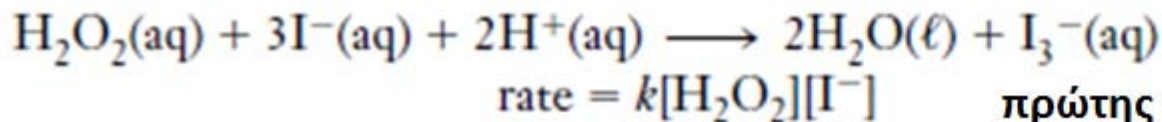
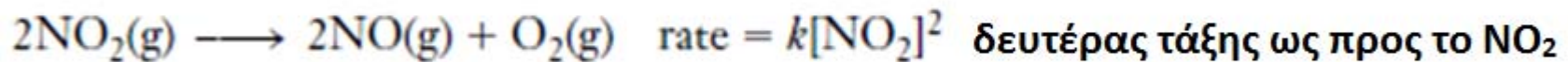
- Η ταχύτητα είναι **πρώτης, τρίτης και δευτέρας τάξης** ως προς τα αντιδρώντα 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Η **ολική τάξη** της αντίδρασης είναι $1+2+3=6$ (**έκτης τάξης**)
- **k** σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης ή ειδική ταχύτητα μίας αντίδρασης, ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις, εξαρτάται από τη θερμοκρασία.



Δευτέρας τάξης ως προς το NO



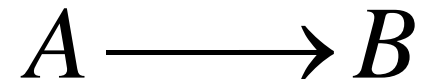
πρώτης τάξης ως προς το NO₂ και
το F₂ και δευτέρας τάξης συνολικά



πρώτης τάξης ως προς το H₂O₂ και
το I⁻ και μηδενικής ως προς το H⁺

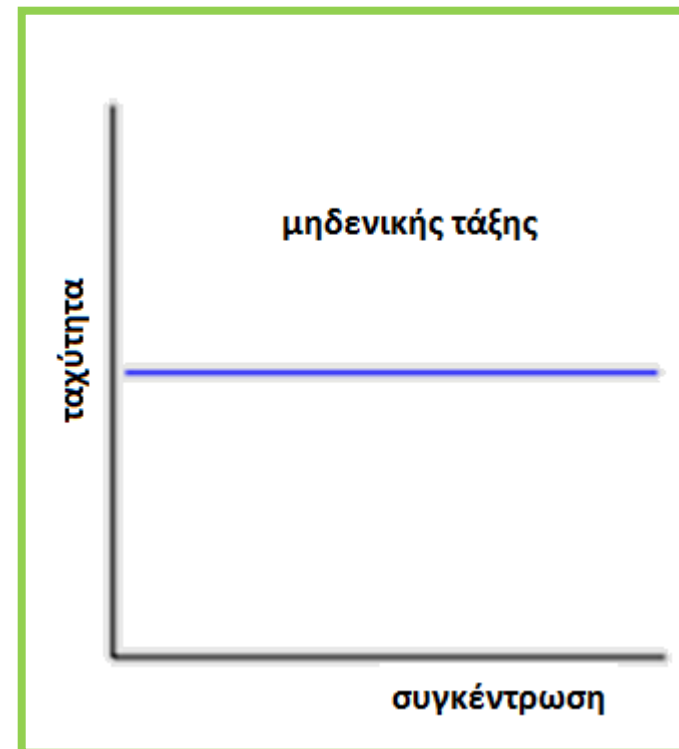


Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως



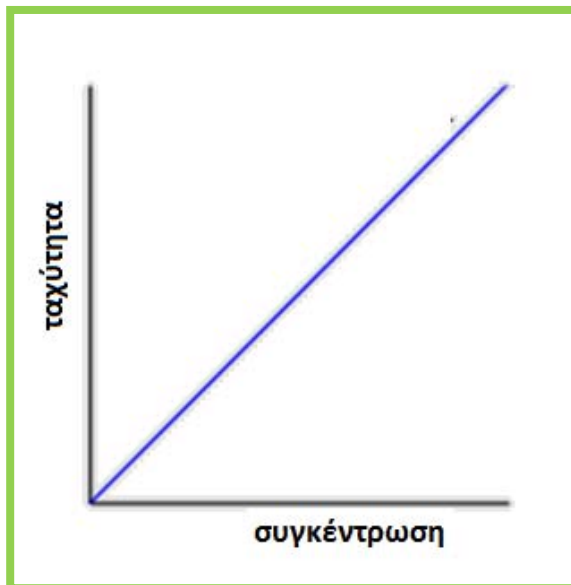
$$C = C_0 - kt$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k$$





Αντιδράσεις πρώτης τάξεως



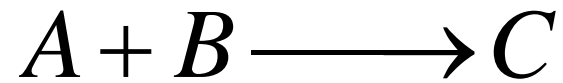
$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$C_t = C_o e^{-kt}$$

$$\ln \frac{C}{C_o} = -kt$$



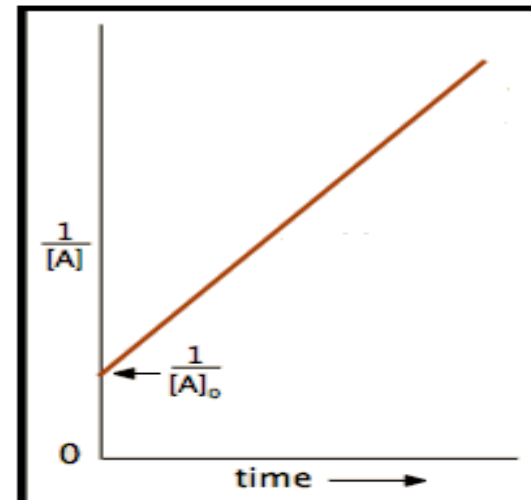
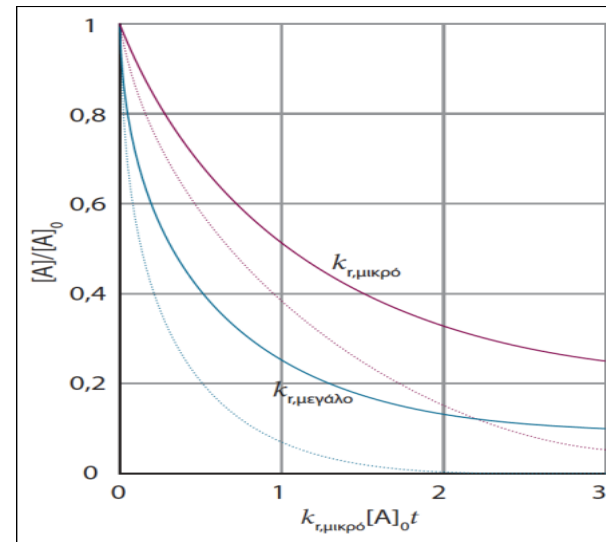
Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

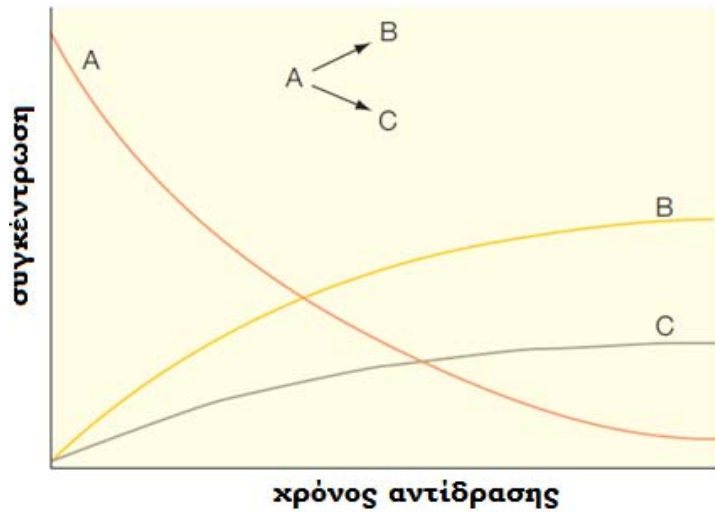
$$\ln \frac{C_B^o (C_A^o - C_x)}{C_A^o (C_B^o - C_x)} = k(C_A^o - C_B^o) t$$

C_x : Συγκέντρωση του προϊόντος X



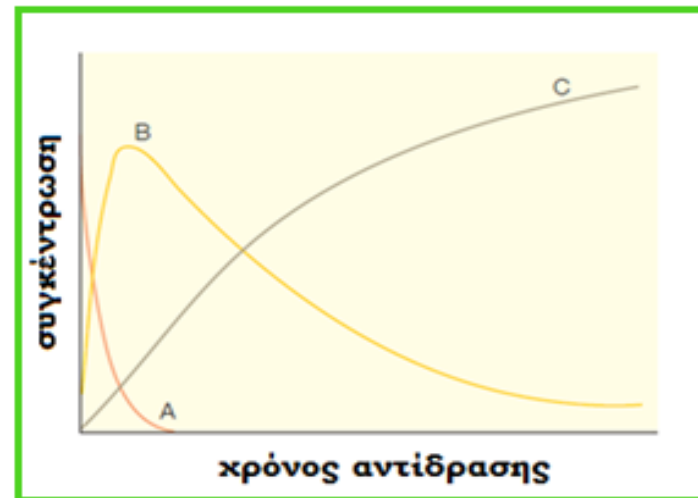


Παράλληλες αντιδράσεις



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A = k' C_A$$

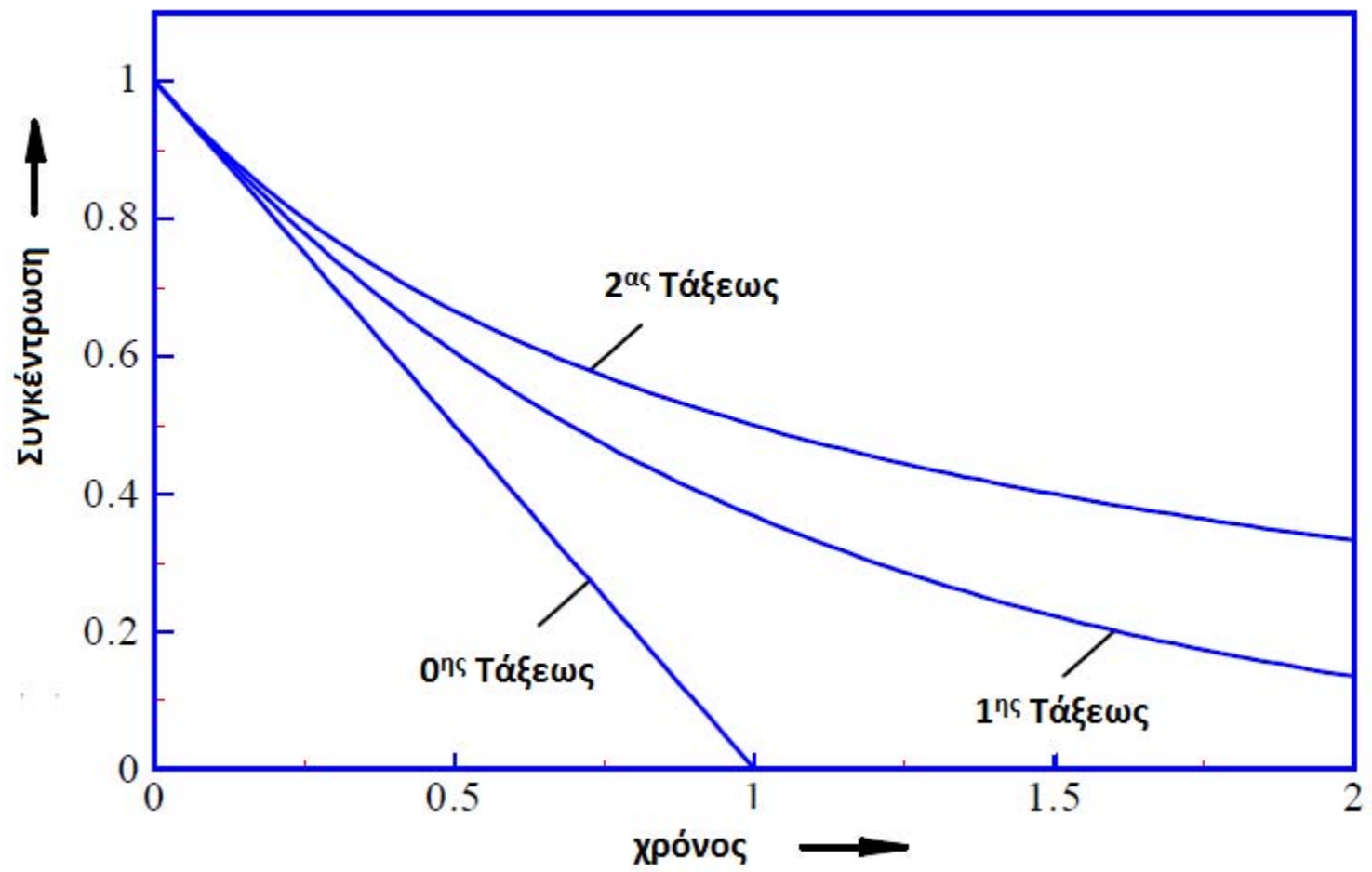
Διαδοχικές αντιδράσεις



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

$$r = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$r = -\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$





Ημιπερίοδος ζωής ή χρόνος υποδιπλασιασμού, $t_{1/2}$

- Είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να υποστεί μετατροπή το μισό της ποσότητας του αντιδρώντος
- 0^{ης} τάξης $t_{1/2} = C_0 / 2k$
- 1^{ης} τάξης $t_{1/2} = 0.693 / k$
- 2^{ας} τάξης $t_{1/2} = 1 / k\alpha$ (συγκέντρωση $C_A = C_B = \alpha$)



Τάξη και μοριακότητα

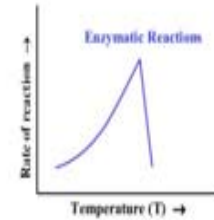
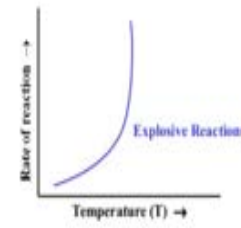
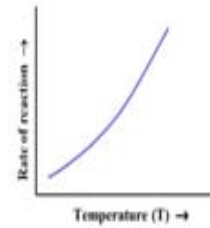
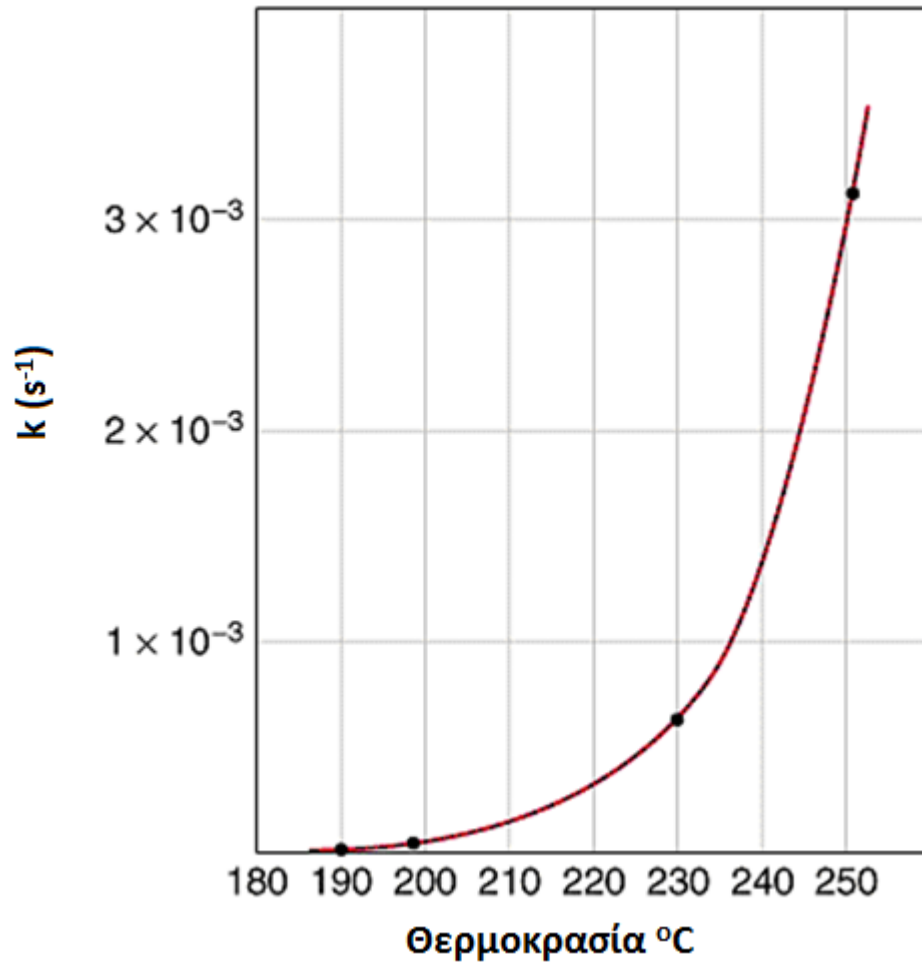
Μοριακότητα μιας αντίδρασης δίνει τον αριθμό των ατόμων ή μορίων που λαμβάνουν μέρος στις επί μέρους δράσεις (αναφέρεται στον μηχανισμό της αντίδρασης).

Μονομοριακή όταν ένα μόριο υφίσταται χημική μετατροπή

Διμοριακή όταν απαιτείται η παρουσία δύο ατόμων ή μορίων

Τάξη μιας αντίδρασης αναφέρεται στην πειραματική κινητική εξίσωση (μπορεί να είναι και κλασματική)

Επίδραση της θερμοκρασίας στην k



$$k = Ae^{-E_a/RT}$$



Επίδραση της θερμοκρασίας στην σταθερά της χημικής αντίδρασης

Στην περιοχή των θερμοκρασιών του δωματίου η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων διπλασιάζεται όταν η θερμοκρασία ανέρχεται κατά 10 °C. Στην επίδραση αυτή οφείλεται και το γεγονός ότι η δράση των φαρμάκων και η δράση των ενζύμων στον ανθρώπινο οργανισμό επιταχύνεται, όταν ο άνθρωπος έχει πυρετό.

- *εκθετική εξίσωση του Arrhenius*

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k η σταθερά της αντίδρασης, A μια σταθερά που ονομάζεται *προεκθετικός παράγοντας* ή *παράγοντας συχνότητας* με διαστάσεις ταχύτητας, *E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης*. Η E_a εκφράζει την επιπλέον απαραίτητη ενέργεια, που χρειάζονται τα μόρια ενός 1 mole ουσίας για να αντιδράσουν.



$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

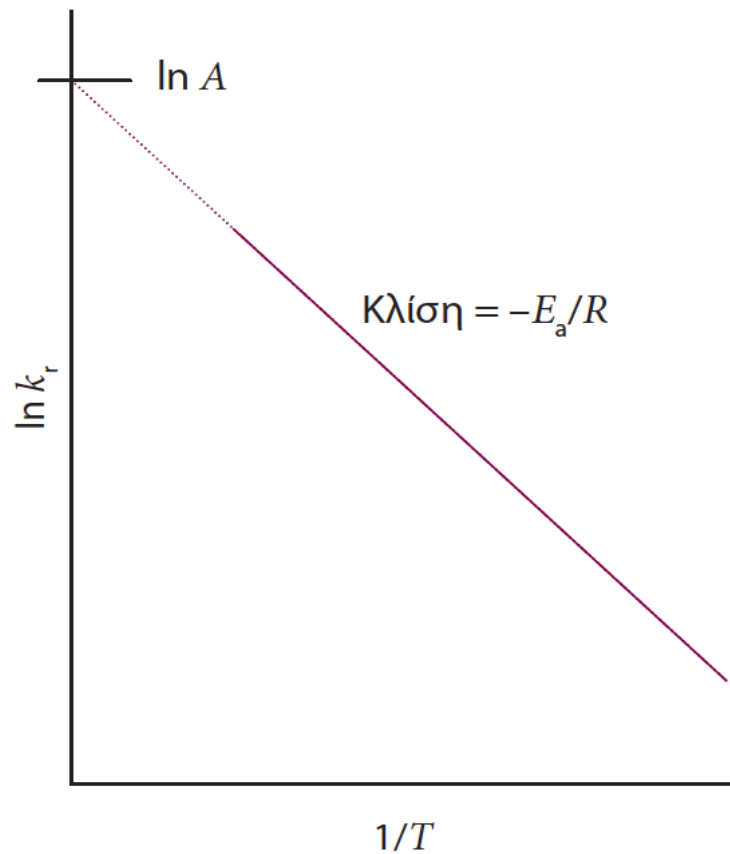
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Ολοκληρωμένη εξίσωση του Arrhenius

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$



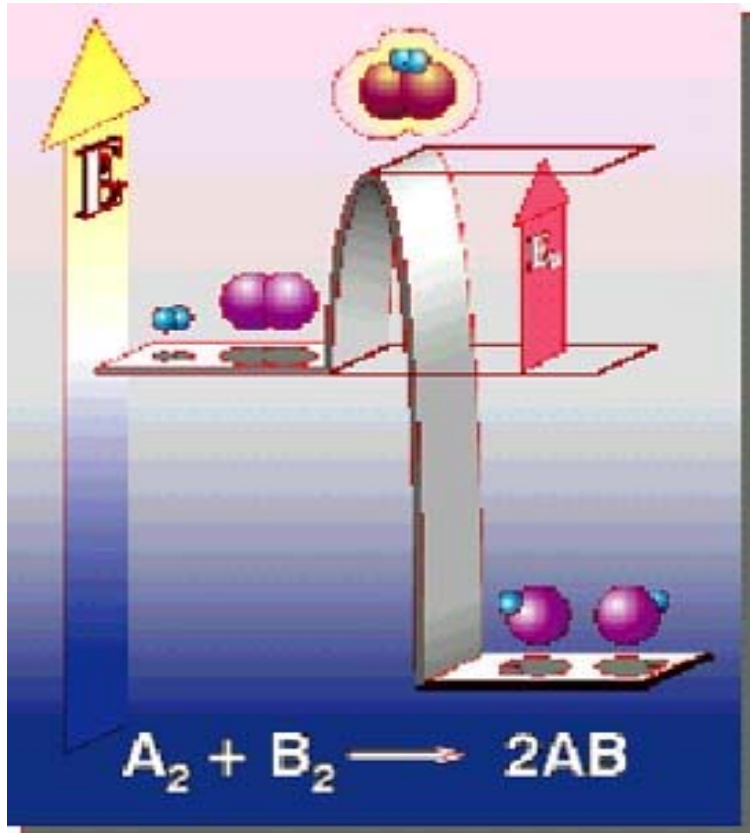
Εξίσωση του Arrhenius



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



Για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση τα μόρια που συγκρούονται πρέπει να έχουν μια ελάχιστη κινητική ενέργεια $E_k > E_a$

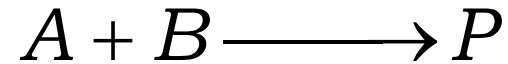


E_a , είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

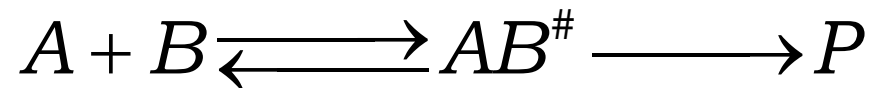


Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

Το φυσικό μοντέλο, το οποίο κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για την εξήγηση της πορείας μιας χημικής αντίδρασης, προτάθηκε το 1935 από τον Henry Eyring και ονομάζεται **θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου ή θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**.



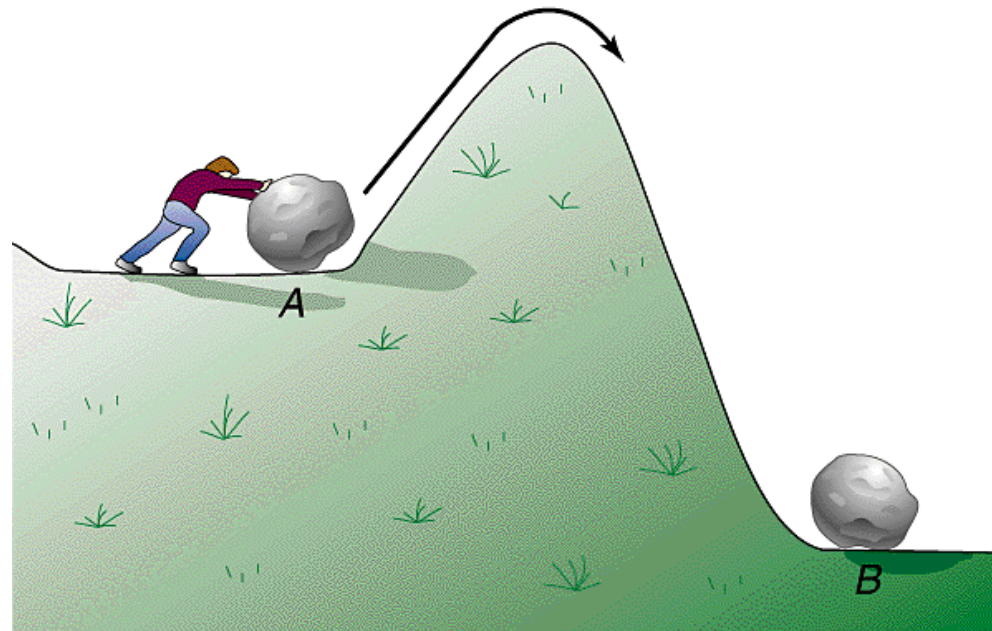
Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης της μορφής



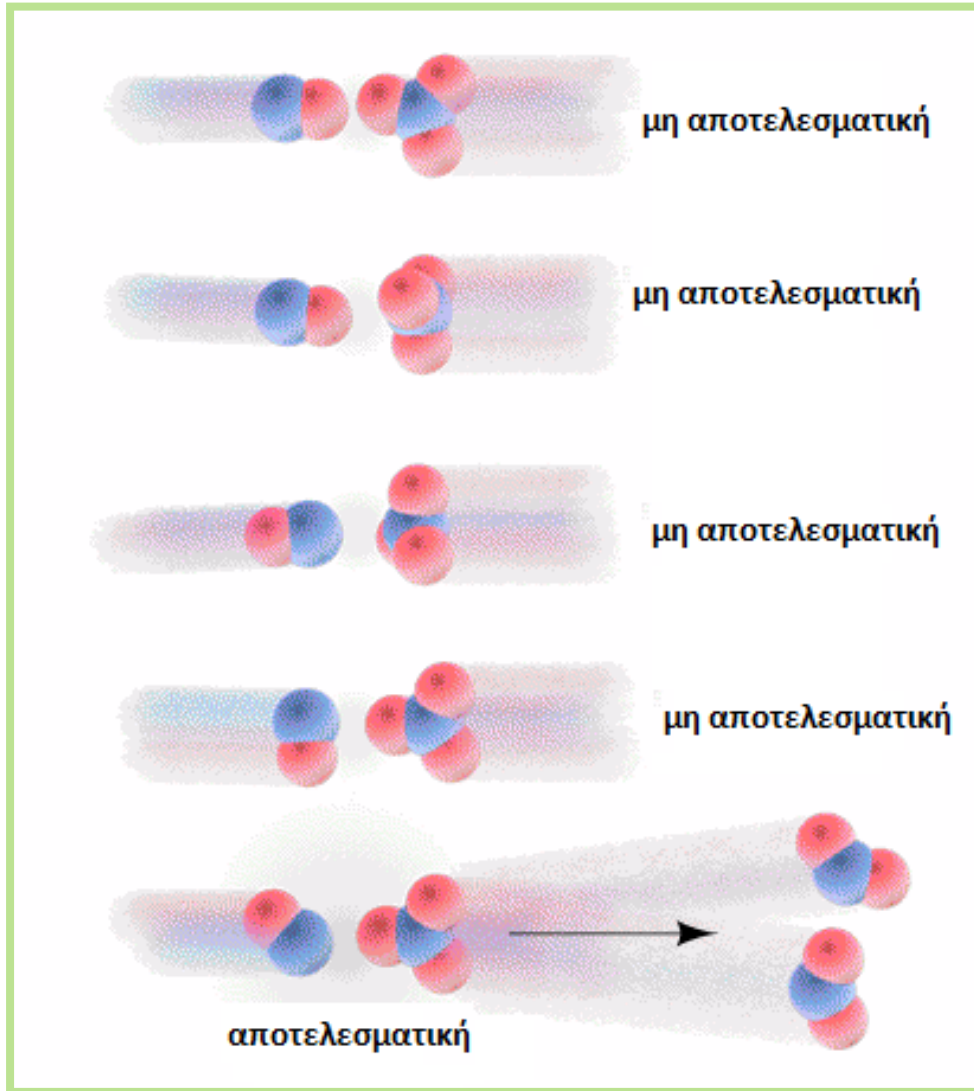
μεταξύ της αρχικής κατάστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων παρεμβάλλεται μια ενδιάμεση κατάσταση, η οποία έχει ενέργεια E_a μεγαλύτερη από εκείνη των αντιδρώντων και κατά E_a' των προϊόντων. Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση είναι σε συνεχή ισορροπία με τα αντιδρώντα και ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μεταβατική κατάσταση** και συμβολίζεται με $AB^{\#}$. Κατά τον Eyring, μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου επικρατεί κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας



Μηχανικό ανάλογο ενέργειας ενεργοποίησης



Για να μετακινήσει ο άνθρωπος την πέτρα προς το σημείο B πρέπει πρώτα να την ανεβάσει στο υψηλότερο σημείο .





Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

κατά τη σύγκρουση των σωματιδίων των αντιδρώντων:

- Δημιουργείται ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, το **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**.
- Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης.

Σε όλες τις αντιδράσεις, ενδόθερμες και εξώθερμες, το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τα προϊόντα και τα αντιδρώντα.

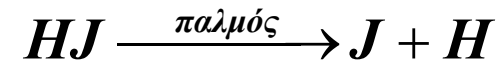
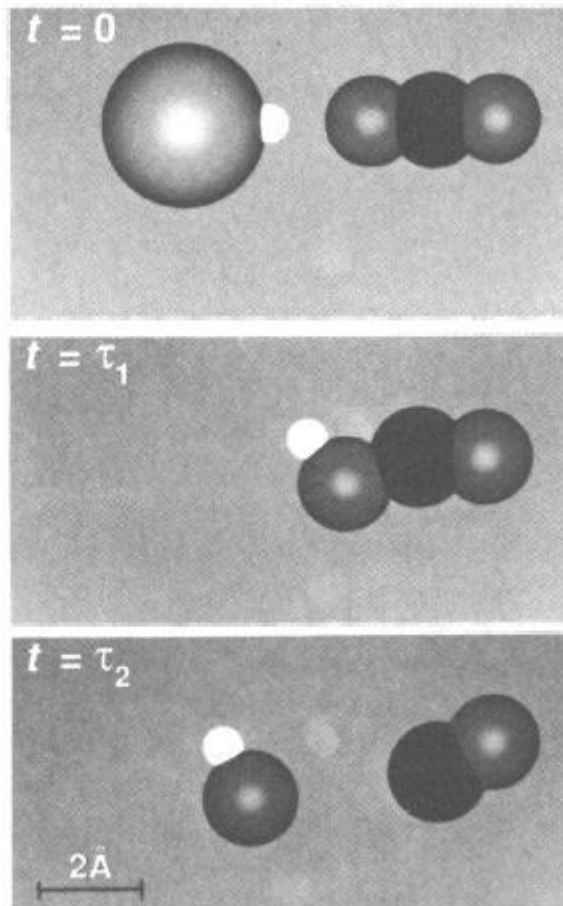


Παρατήρηση σε πραγματικό χρόνο του ενεργοποιημένου συμπλόκου με φασματοσκοπία pump-probe

Flash photolysis (Παλμική φωτόλυση) - Pump-probe technique

Nobel Χημείας 1999 A.H. Zewail

Fig. 6. Snapshots schematic representation of the bimolecular reaction $H + CO_2 \rightarrow [HOCO]^{\ddagger} \rightarrow HO + CO$. A precursor geometry of $IH \cdots CO_2$ is used. The clocking pulse, which sets the zero-of-time, breaks the HI bond and produces H atoms to react with CO_2 . The probe pulse monitors the produced OH fragments as a function of the delay time between pump and probe pulses. In this way the collision complex $[HOCO]^{\ddagger}$ of the reaction can be studied in real time (see text).

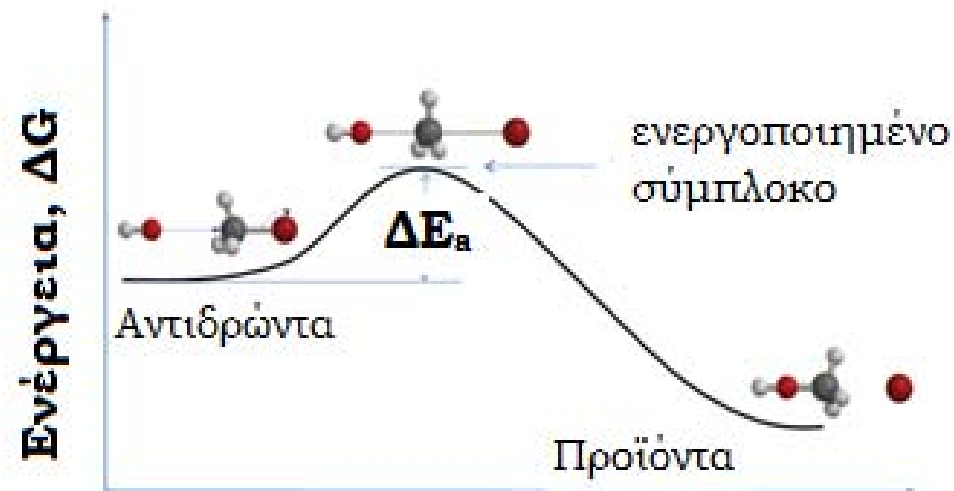


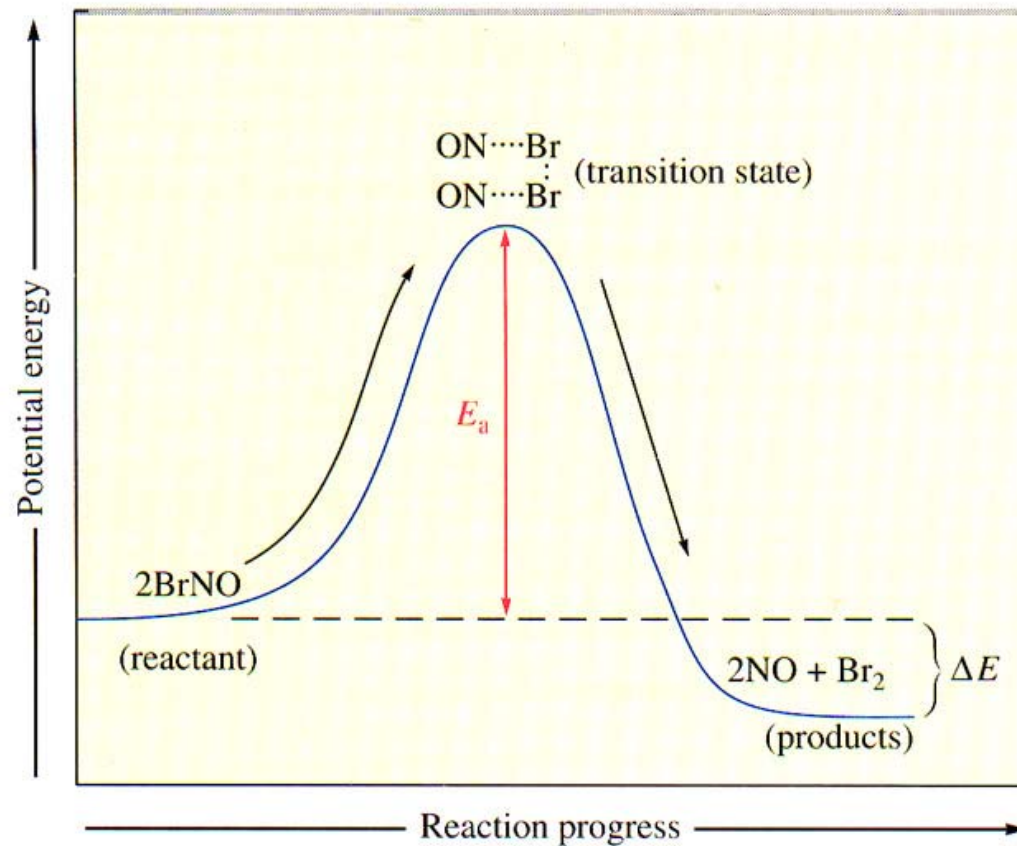
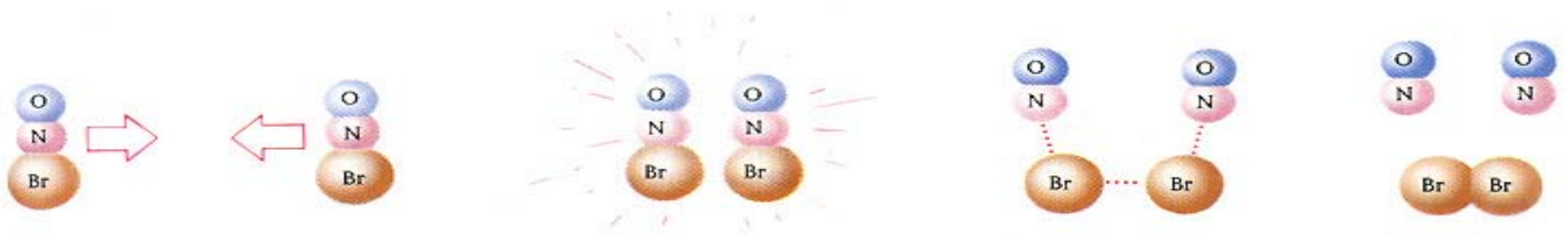
ενεργοποιημένο σύμπλοκο





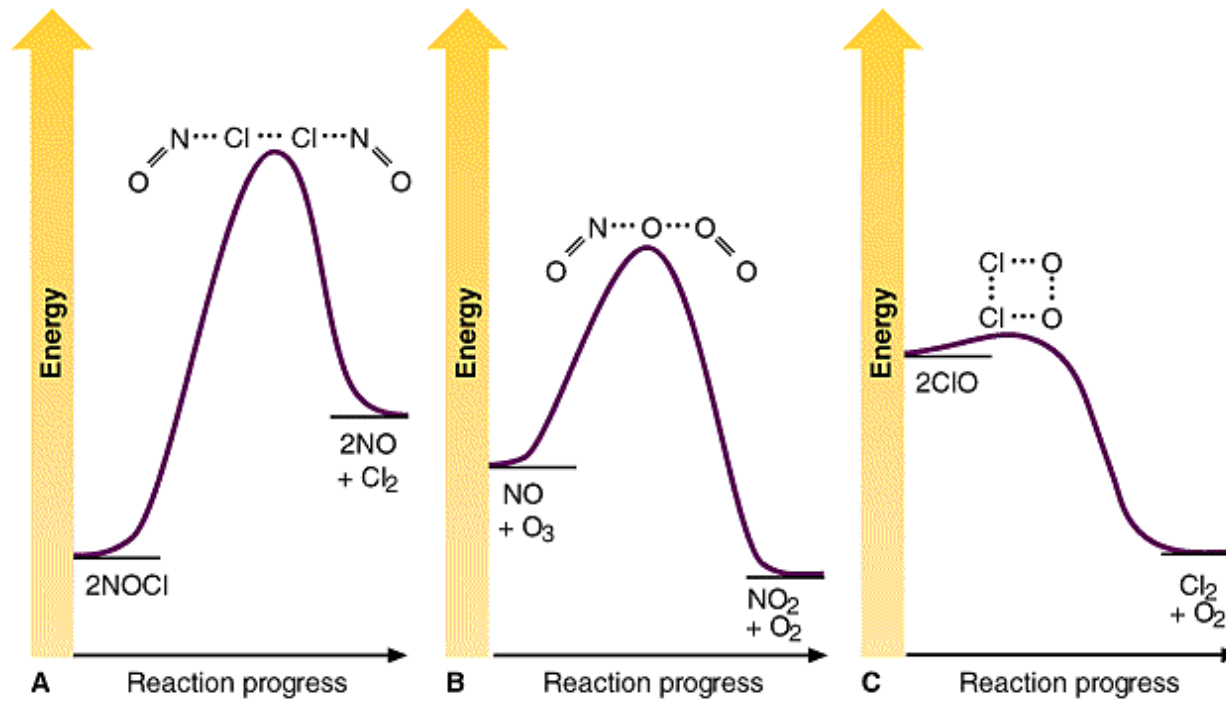
Θεωρία του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου





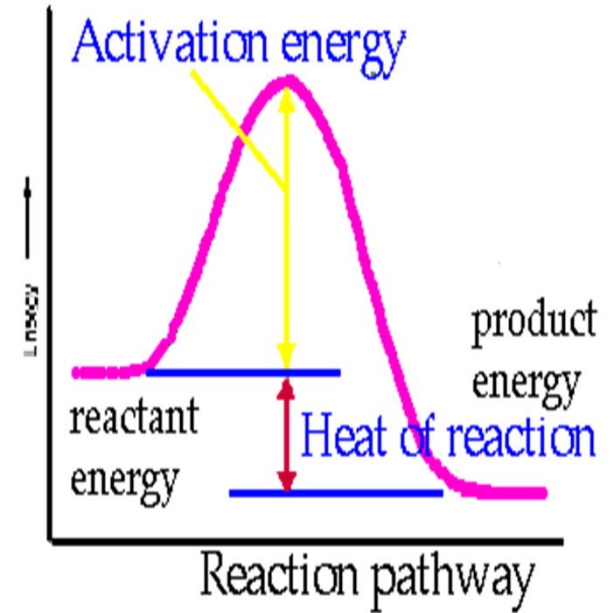
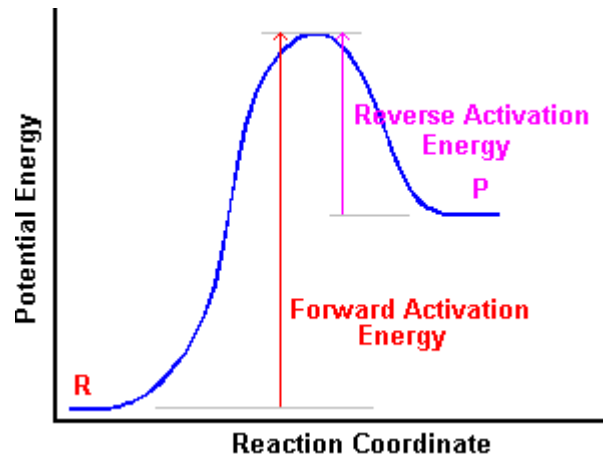


Ενεργοποιημένο σύμπλοκο





Ενέργεια ενεργοποίησης



- Σε ενδόθερμη αντίδραση

και εξώθερμη αντίδραση



Χημική Κατάλυση

Καταλύτες είναι ουσίες, η παρουσία των οποίων προκαλεί αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης. Υπάρχουν όμως και ουσίες, η παρουσία των οποίων προκαλεί ελάττωση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης και ονομάζονται **αρνητικοί καταλύτες**. Επίσης υπάρχουν ουσίες οι οποίες ενισχύουν τη δράση των καταλυτών και ονομάζονται **ενισχυτές καταλυτών**.

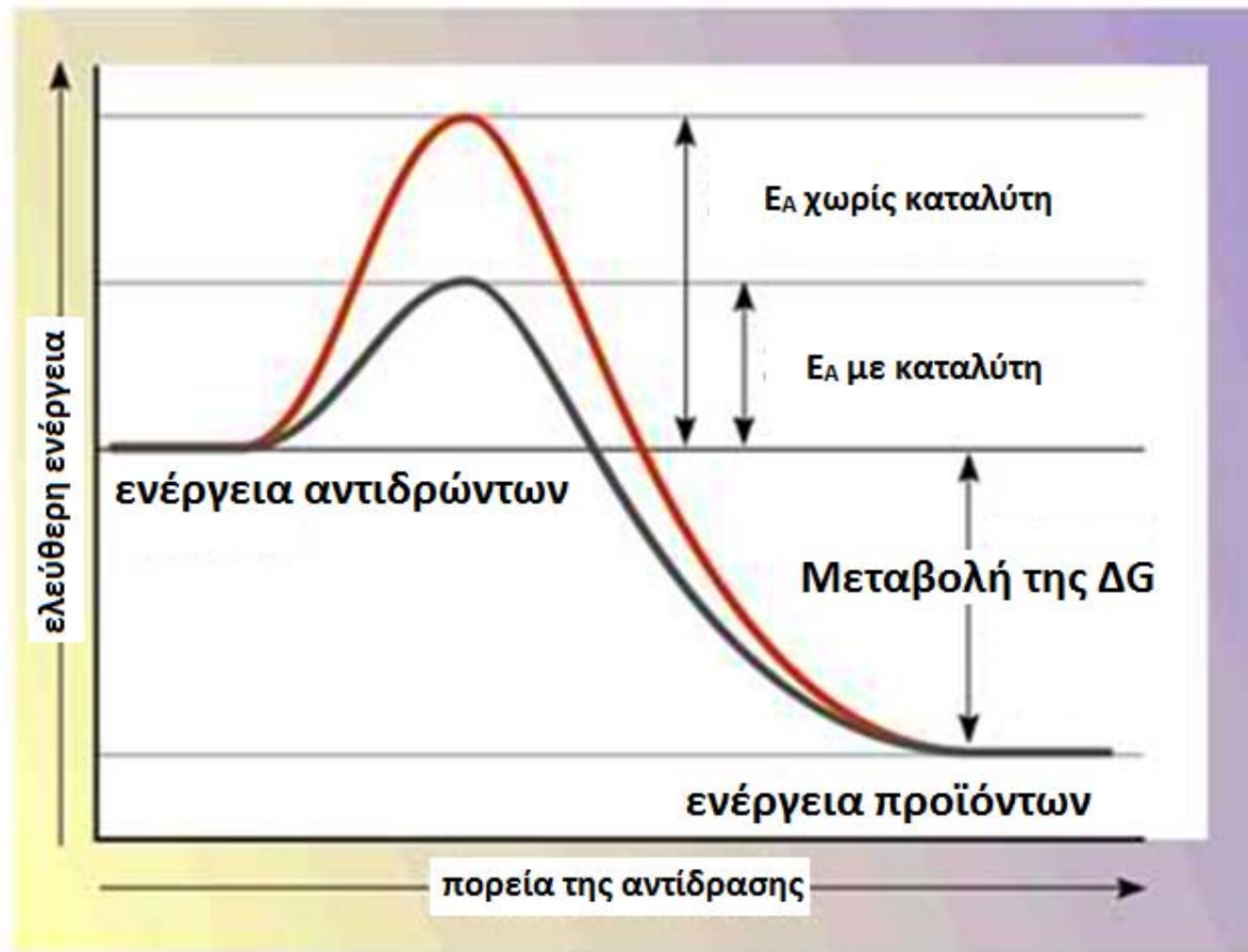


Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

- ✚ Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση, δηλαδή στην ίδια φυσική κατάσταση, η κατάλυση χαρακτηρίζεται "**ομογενής**".
Παράδειγμα: μετατροπή $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ σε $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ με καταλύτη H_2SO_4 .
- ✚ Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η κατάλυση χαρακτηρίζεται "**ετερογενής**". Παράδειγμα: μετατροπή των αερίων SO_2 και O_2 σε SO_3 με καταλύτη Pt.



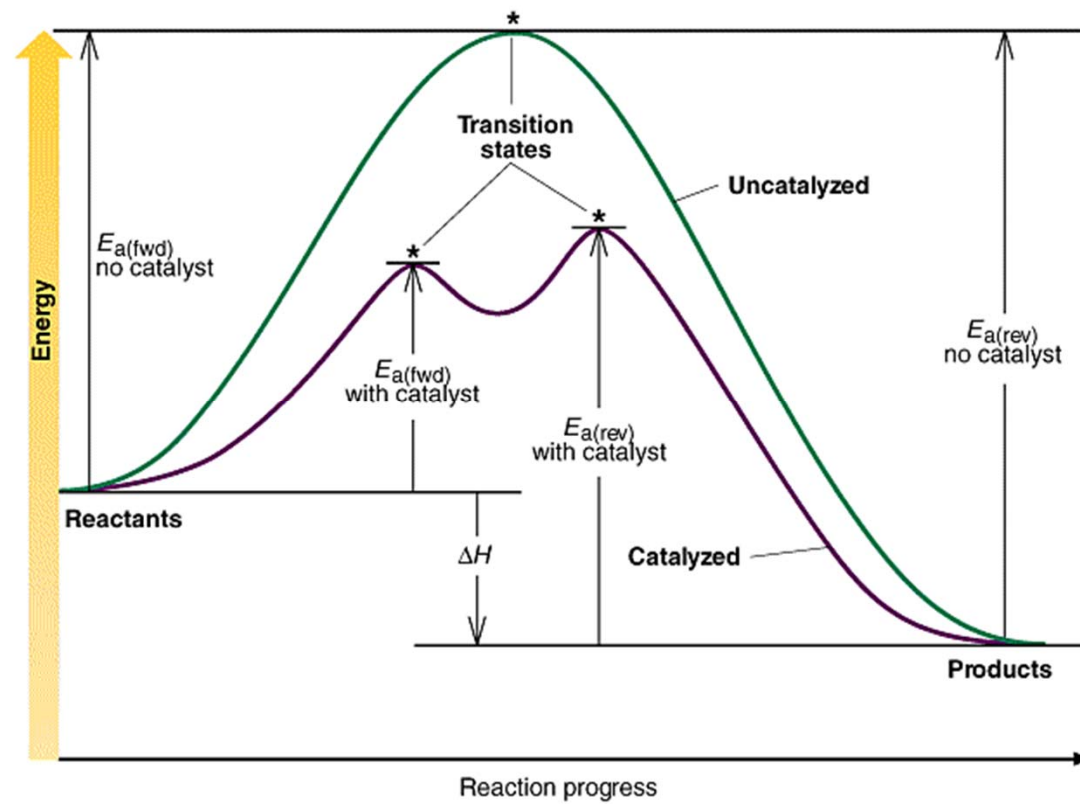
Κατάλυση





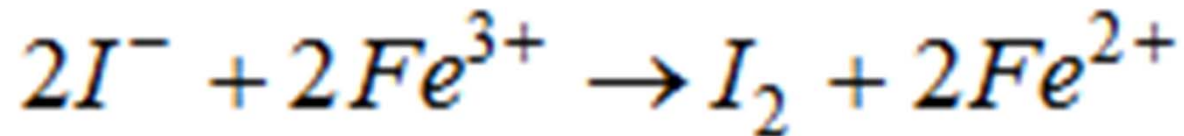
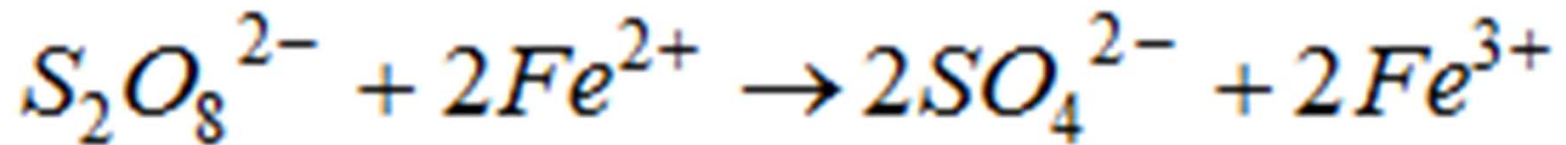
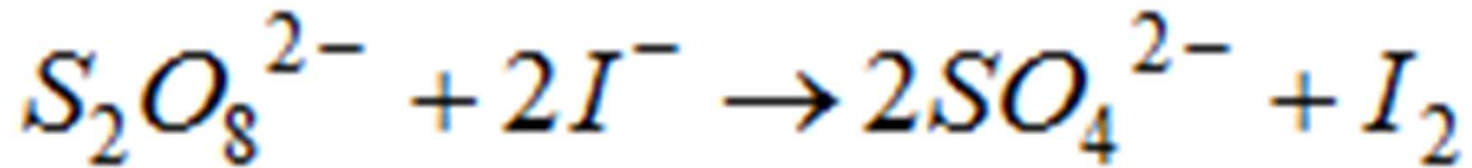
ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η αύξηση, που επιφέρει ο καταλύτης στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης προκαλεί **μεταβολή στο μηχανισμό της αντίδρασης, παρέχοντας μια εναλλακτική διαδρομή**, με την οποία αποφεύγεται το αργό και καθοριστικό στάδιο της μη καταλυόμενης αντίδρασης, η οποία συνεπάγεται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησής της

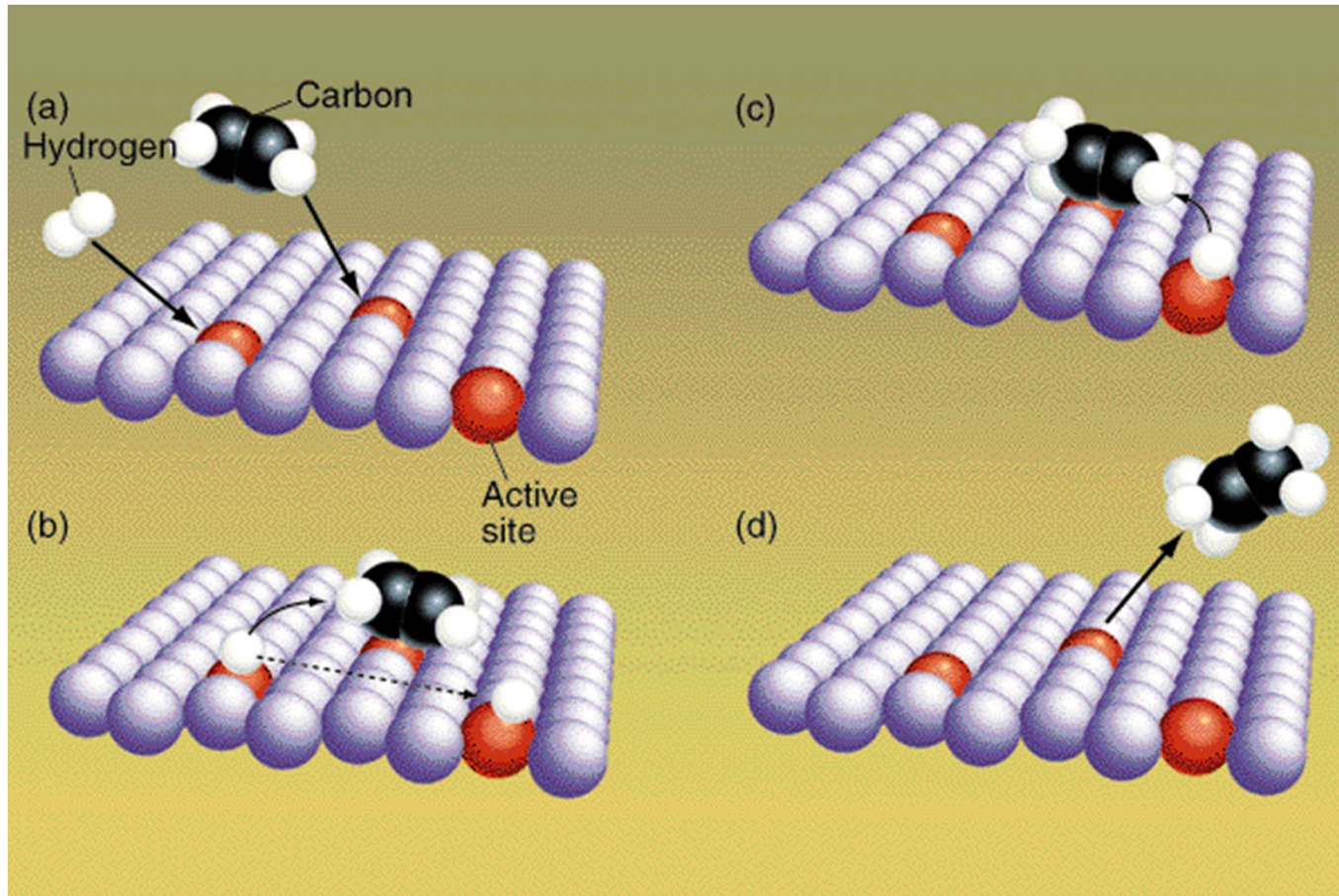




Χημική Ομογενής Κατάλυση



Ετερογενής Κατάλυση



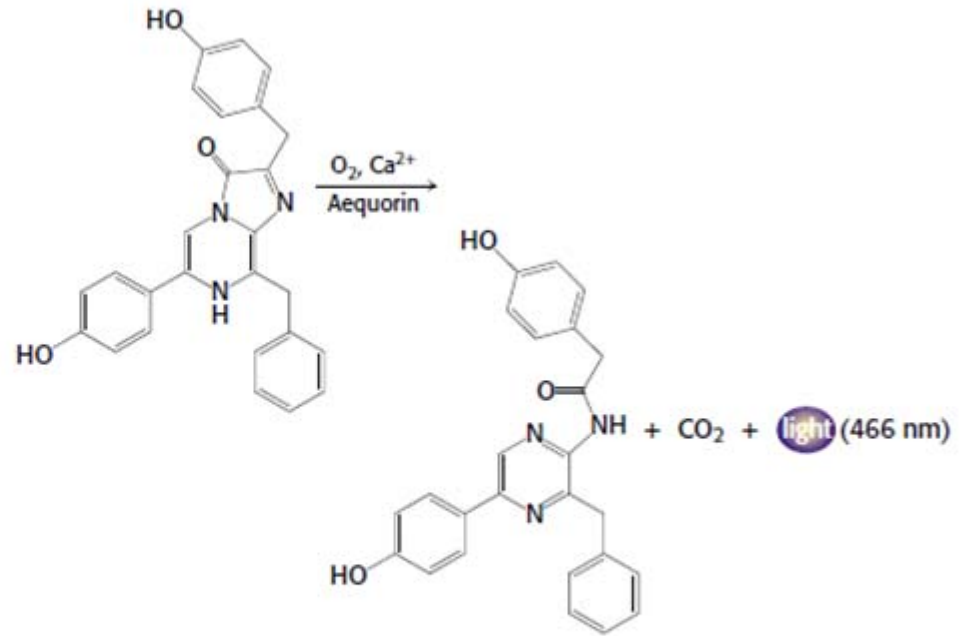


Κριτήρια κατάλυσης

- Για να χαρακτηριστεί μια ουσία ως καταλυτική πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:
- **1.** Ο καταλύτης μετά το πέρας της αντίδρασης λαμβάνεται χημικά αναλλοίωτος
- **2.** Αρκεί μικρή ποσότητα του καταλύτη, προκειμένου να μεταβληθεί σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης.
- **3.** Ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θέση ισορροπίας ενός συστήματος. Επηρεάζει μόνον στην ταχύτητα μετάβασης του συστήματος στη καθορισμένη θέση ισορροπίας.
- **4.** Ο καταλύτης δεν προκαλεί μια αντίδραση. Επηρεάζει μόνον την ταχύτητά της. Η αντίδραση γίνεται και χωρίς αυτόν, αλλά με μικρότερη ταχύτητα.



ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ



The activity of an enzyme is responsible for the glow of the luminescent jellyfish at left. The enzyme aequorin catalyzes the oxidation of a compound by oxygen in the presence of calcium to release CO_2 and light. [(Left) Fred Bavendam/Peter Arnold.]



ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Οι περισσότεροι καταλύτες στη Χημεία είναι μη ειδικοί. Για παράδειγμα, ο λευκόχρυσος πρακτικά καταλύει κάθε αντίδραση στην οποία συμμετέχει μοριακό υδρογόνο, αποδυναμώνοντας το δεσμό $H -$.

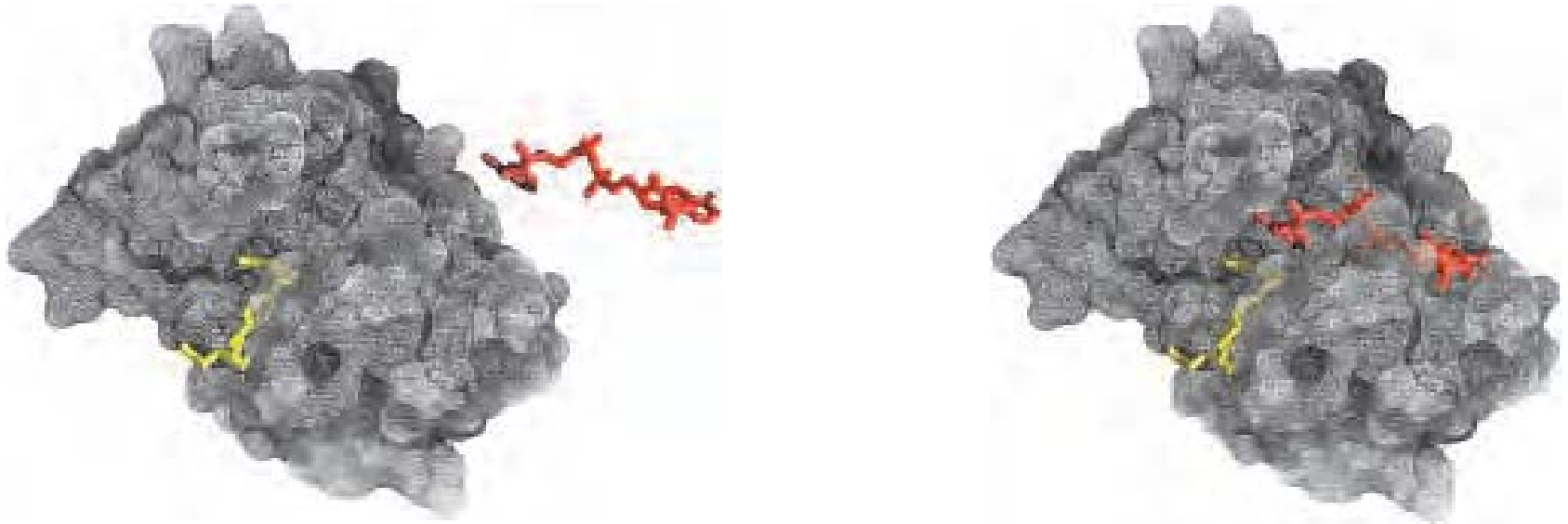
Αντίθετα, οι περισσότεροι βιολογικοί καταλύτες, οι οποίοι ονομάζονται **ένζυμα**, είναι πολύ ειδικοί. Ένα ένζυμο συνήθως καταλύει μία μόνο χημική αντίδραση ή, το πολύ, ελάχιστες και πολύ όμοιες μεταξύ τους χημικές αντιδράσεις. Το σάλιο περιέχει ένα ένζυμο που καταλύει τη διάσπαση του αμύλου, αλλά δεν καταλύει τη διάσπαση των λιπιδίων, των πρωτεϊνών ή ακόμα άλλων πολυμερών της γλυκόζης.



ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

- Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία της χημικής κινητικής αποτελεί η κατάλυση μέσω ενζυμικών αντιδράσεων.
- Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες που δρουν ως βιολογικοί καταλύτες επειδή έχουν την ικανότητα να προάγουν ειδικές χημικές αντιδράσεις κάτω από τις ήπιες συνθήκες που επικρατούν στους περισσότερους ζωντανούς οργανισμούς. Τα ένζυμα δεν αλλάζουν τη θέση της ισορροπίας σε μια αντιστρεπτή αντίδραση, αλλά επιταχύνουν την επίτευξή της χαμηλώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης, που απαιτείται κατά την μετατροπή υποστρώματος σε προϊόν, με το να διευκολύνουν τη δημιουργία της μεταβατικής κατάστασης. Τα ένζυμα έχουν τρία διακριτικά χαρακτηριστικά: Υψηλή ειδικότητα, υψηλή ταχύτητα αντίδρασης και μεγάλη ικανότητας ρύθμισης.

•

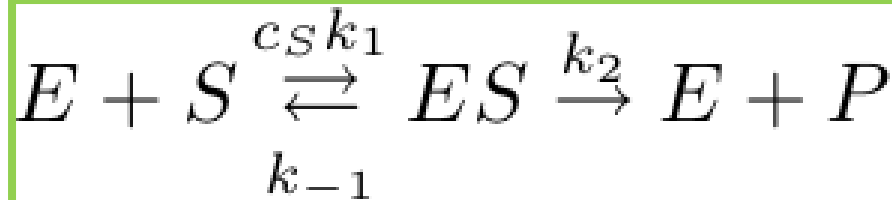


The enzyme dihydrofolate reductase with its substrate NADP (red), unbound and bound. Another bound substrate, tetrahydrofolate (yellow), is also visible (PDB ID 1RA2). The NADP binds to a pocket that is complementary to it in shape and ionic properties. In reality, the complementarity between protein and ligand (in this case substrate) is rarely perfect. The interaction of a protein with a ligand often involves changes in the conformation of one or both molecules, a process called induced fit.



ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

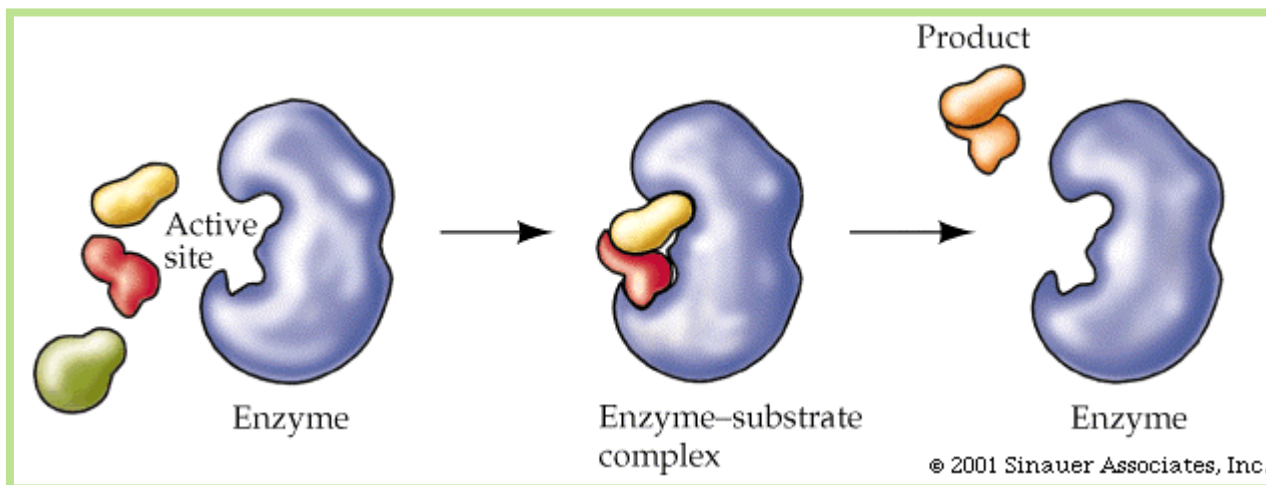
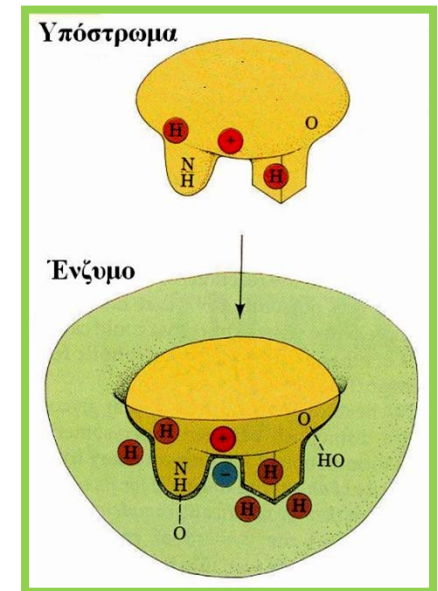
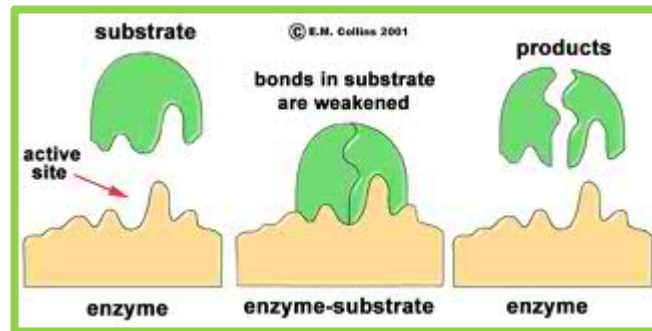
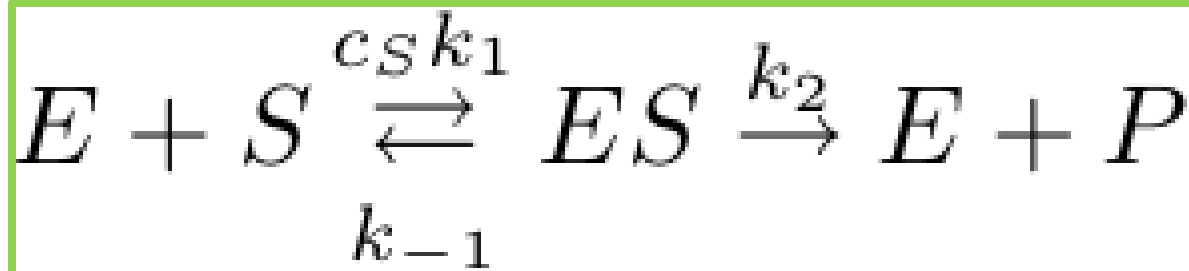
- Τα μόρια στα οποία δρουν καταλυτικά τα ένζυμα ονομάζονται **υποστρώματα**. Τα υποστρώματα συνδέονται στο **ενεργό κέντρο** των ενζύμων όπου συμβαίνει η κατάλυση. Η σύνδεση του υποστρώματος με το ενεργό κέντρο δημιουργεί ένα σύμπλοκο **ενζύμου – υποστρώματος** το οποίο συγκρατείται με διάφορους τρόπους, όπως με δεσμούς υδρογόνου, ιοντικές αλληλεπιδράσεις, ή ομοιοπολικούς δεσμούς. Κατόπιν το σύμπλοκο ενζύμου – υποστρώματος μπορεί να σχηματίσει το προϊόν της αντίδρασης και ελεύθερο ένζυμο:





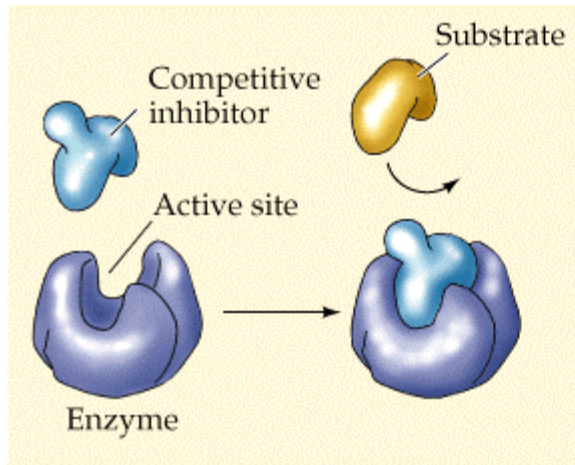
ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

- Τα ένζυμα συνήθως αυξάνουν τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης κατά πολλές τάξεις μεγέθους ($\sim 10^{16}$ - 10^{18}). Περιέχουν στο μόριό τους ένα **ενεργό κέντρο**, το οποίο είναι υπεύθυνο για την πρόσδεση των αντιδρώντων και τη μετατροπή τους σε προϊόντα. Όπως ισχύει και στους συμβατικούς καταλύτες, το ενεργό κέντρο του ενζύμου επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση μετά το πέρας της αντίδρασης. Η δομή του ενεργού κέντρου είναι εξειδικευμένη στην αντίδραση που καταλύει, η οποία αντίδραση οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ενεργού κέντρου με τα αντιδρώντα μέσω ηλεκτροστατικών ή Van der Waals δυνάμεων.
- Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το οποίο ονομάζεται **μοντέλο κλειδιού-κλειδαριάς**, υπάρχει μια τρισδιάστατη συμπληρωματικότητα των δομών του ενεργού κέντρου και του υποστρώματος.

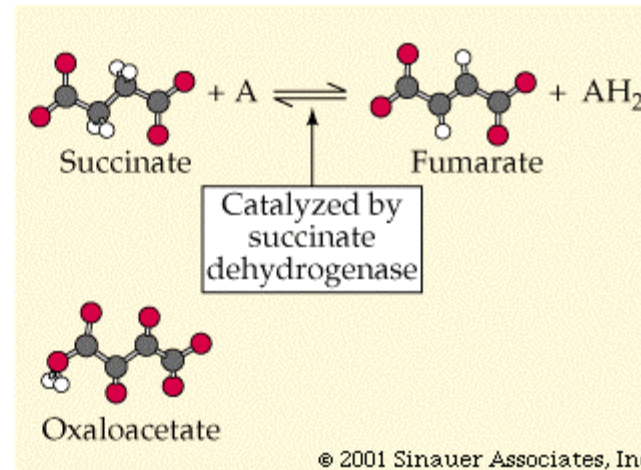




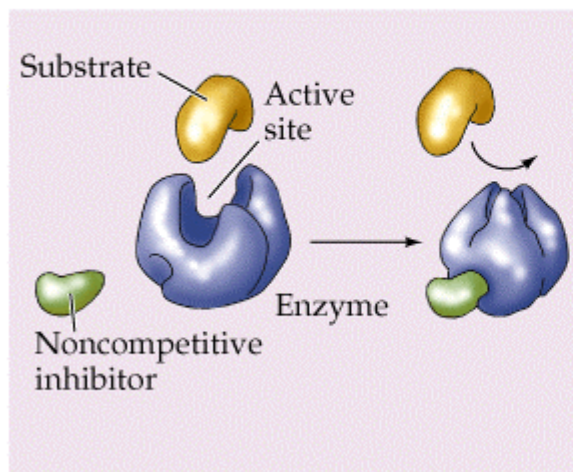
(a) Competitive inhibition



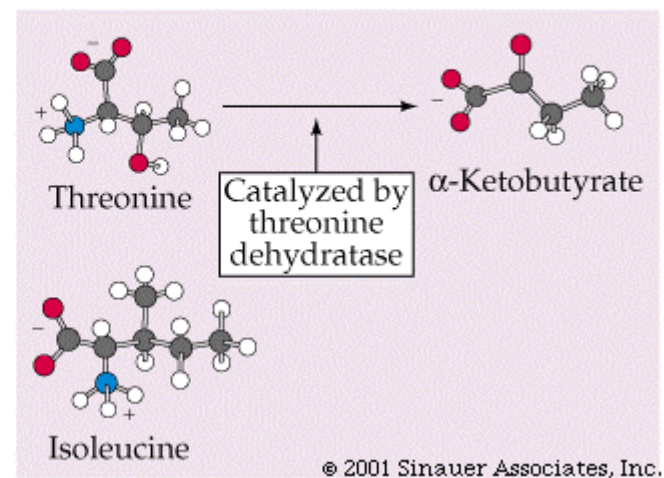
Competitive inhibition of succinate dehydrogenase



(b) Noncompetitive inhibition



Noncompetitive inhibition of threonine dehydratase





Αύξηση της ταχύτητας επιλεγμένων αντιδράσεων με τη βοήθεια της ενζυμικής κατάλυσης

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 Αύξηση ταχύτητας από επιλεγμένα ένζυμα.

Ένζυμο	Μη ενζυμική ημιζωή	Μη καταλυόμενη ταχύτητα (k_{un}, s^{-1})	Καταλυόμενη ταχύτητα (k_{cat}, s^{-1})	Αύξηση ταχύτητας (k_{cat}/k_{un})
Αποκαρβοξυλάση της OMP	78.000.000 χρόνια	$2,8 \times 10^{-16}$	39	$1,4 \times 10^{17}$
Σταφυλοκοκκική νουκλεάση	130.000 χρόνια	$1,7 \times 10^{-13}$	95	$5,6 \times 10^{14}$
Νουκλεοζιτάση της AMP	69.000 χρόνια	$1,0 \times 10^{-11}$	60	$6,0 \times 10^{12}$
Καρβοξυπεπτιδάση A	7,3 χρόνια	$3,0 \times 10^{-9}$	578	$1,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των κετοστεροειδών	7 εβδομάδες	$1,7 \times 10^{-7}$	66.000	$3,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	1,9 ημέρες	$4,3 \times 10^{-6}$	4.300	$1,0 \times 10^9$
Μουτάση του χορισμικού	7,4 ώρες	$2,6 \times 10^{-5}$	50	$1,9 \times 10^6$
Ανθρακική ανυδράση	5 δευτερόλεπτα	$1,3 \times 10^{-1}$	1×10^6	$7,7 \times 10^6$

Συντομογραφίες: OMP, μονοφωσφορική οροτιδίνη· AMP, μονοφωσφορική αδενοσίνη.

Πηγή: Κατά A. Radzicka and R. Wofenden. *Science* 267 (1995):90-93.



Κινητική των ενζυμικών αντιδράσεων

- Η **κινητική των ενζυμικών** αντιδράσεων, όπως διατυπώθηκε κυρίως από τους Michaelis – Menten, ασχολείται με την μέτρηση των δύο χαρακτηριστικών σταθερών του κάθε ενζύμου, r_{max} ή (v_{max}) και K_m (σταθερά Michaelis), και με την μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την ενζυμική αντίδραση. Οι κυριότεροι από τους παράγοντες αυτούς είναι: η συγκέντρωση του ενζύμου, η συγκέντρωση του υποστρώματος και άλλων ουσιών που μπορούν να συνδεθούν με το ένζυμο (προϊόντα αντιδράσεως, συνένζυμα, ενεργοποιητές, αναστολείς), το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς.



Κινητική εξίσωση των Michaelis – Menten



[S] συγκέντρωση υποστρώματος

[E]₀ ολική συγκέντρωση ενζύμου

[ES] συγκέντρωση συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος

[P] συγκέντρωση προϊόντος

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

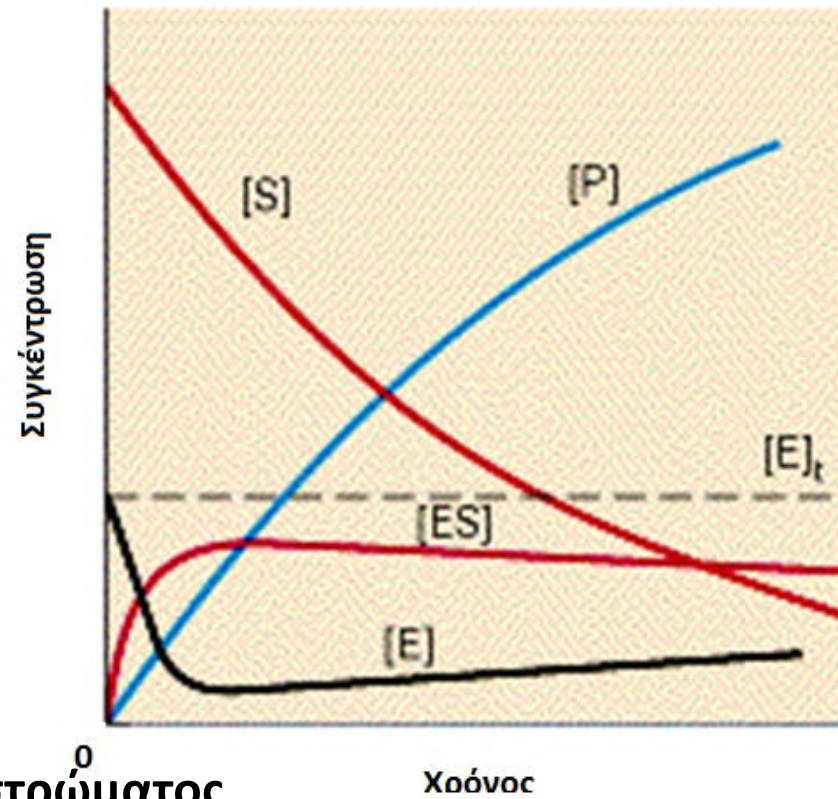


Κινητική εξίσωση των Michaelis – Menten

$$r = \frac{k_2 [E]_o [S]}{K_m + [S]}$$

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

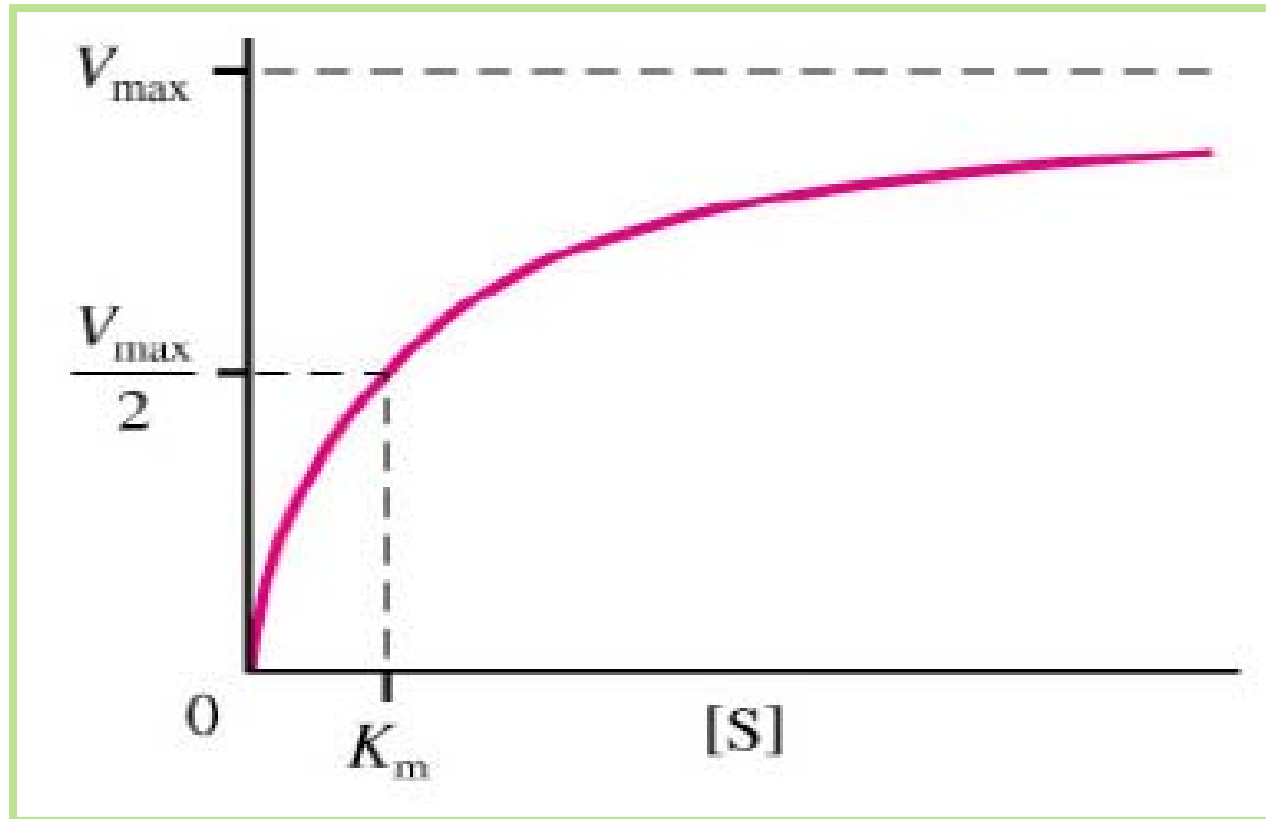
- [S] συγκέντρωση υποστρώματος
- [E] συγκέντρωση ελεύθερου ενζύμου
- [ES] συγκέντρωση συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος
- [P] συγκέντρωση προϊόντος



- [S] συγκέντρωση υποστρώματος⁰
[E] συγκέντρωση ελεύθερου ενζύμου
[ES] συγκέντρωση συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος
[P] συγκέντρωση προϊόντος



Ταχύτητα αντίδρασης

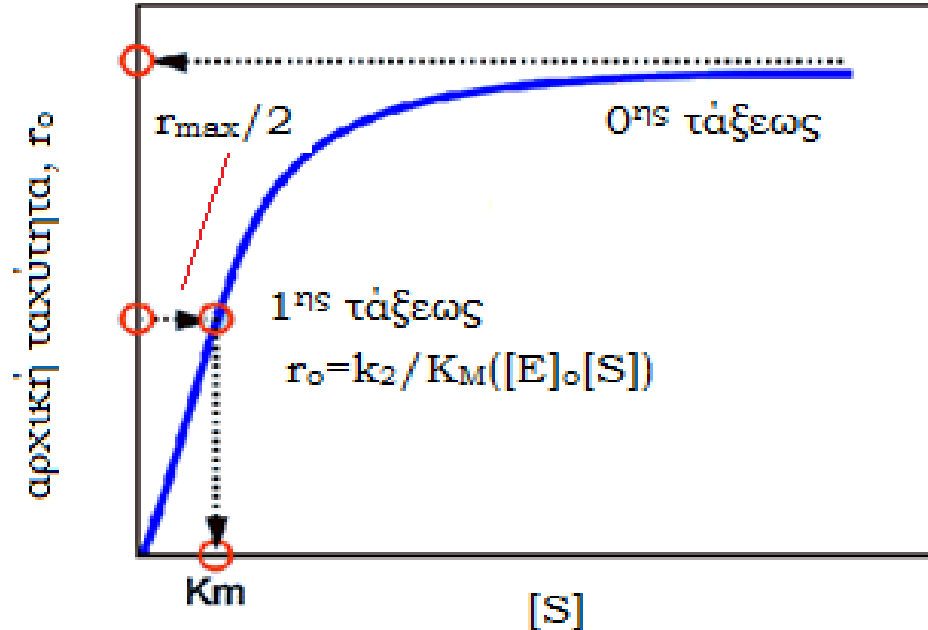




$$r = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m + [S]}$$

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

$$r_{\max} = k_2[E]_o$$



Lineweaver-Burk

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος η αντίδραση είναι **πρώτης τάξεως** και η ταχύτητα μεταβάλλεται γραμμικά με την συγκέντρωση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης και η αντίδραση είναι **μηδενικής τάξεως**.



ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στην περίπτωση που ισχύει $[S] \ll K_M$, δηλαδή σε περιοχές με πολύ μικρή συγκέντρωση υποστρώματος, η $[S]$ μπορεί να παραληφθεί σε σύγκριση με τη σταθερά Michaelis. Τότε η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$r = \frac{k_2 [E]_o [S]}{K_m + [S]} \quad \longrightarrow \quad r = \frac{k_2 [E]_o [S]}{K_m}$$

δηλαδή η ταχύτητα, για σταθερή συγκέντρωση ενζύμου, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του υποστρώματος, **άρα υπακούει στις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης**.

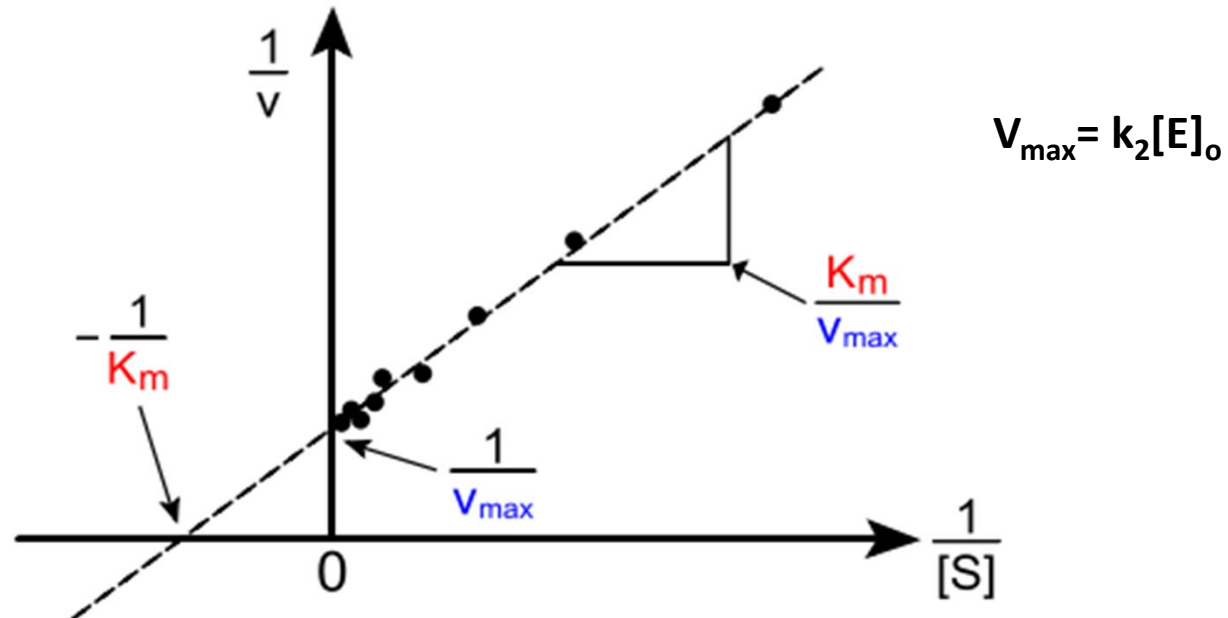
Ανάλογα, στις περιπτώσεις όπου $[S] \gg K_M$, η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά K_M , αυτή μπορεί να παραληφθεί και η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$r = \frac{k_2 [E]_o [S]}{K_m + [S]} \quad \longrightarrow \quad r = k_2 [E]_o = r_{\max}$$

Η ταχύτητα αυτή είναι η μέγιστη δυνατή, που μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, και συμβολίζεται ως r_{\max} (ή στη βιβλιογραφία ως v_{\max}). Παρατηρούμε ότι είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του υποστρώματος και συνεπώς **υπακούει στις αντιδράσεις μηδενικής τάξης**.



Κινητική εξίσωση των Michaelis – Menten



$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_m}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S]}$$

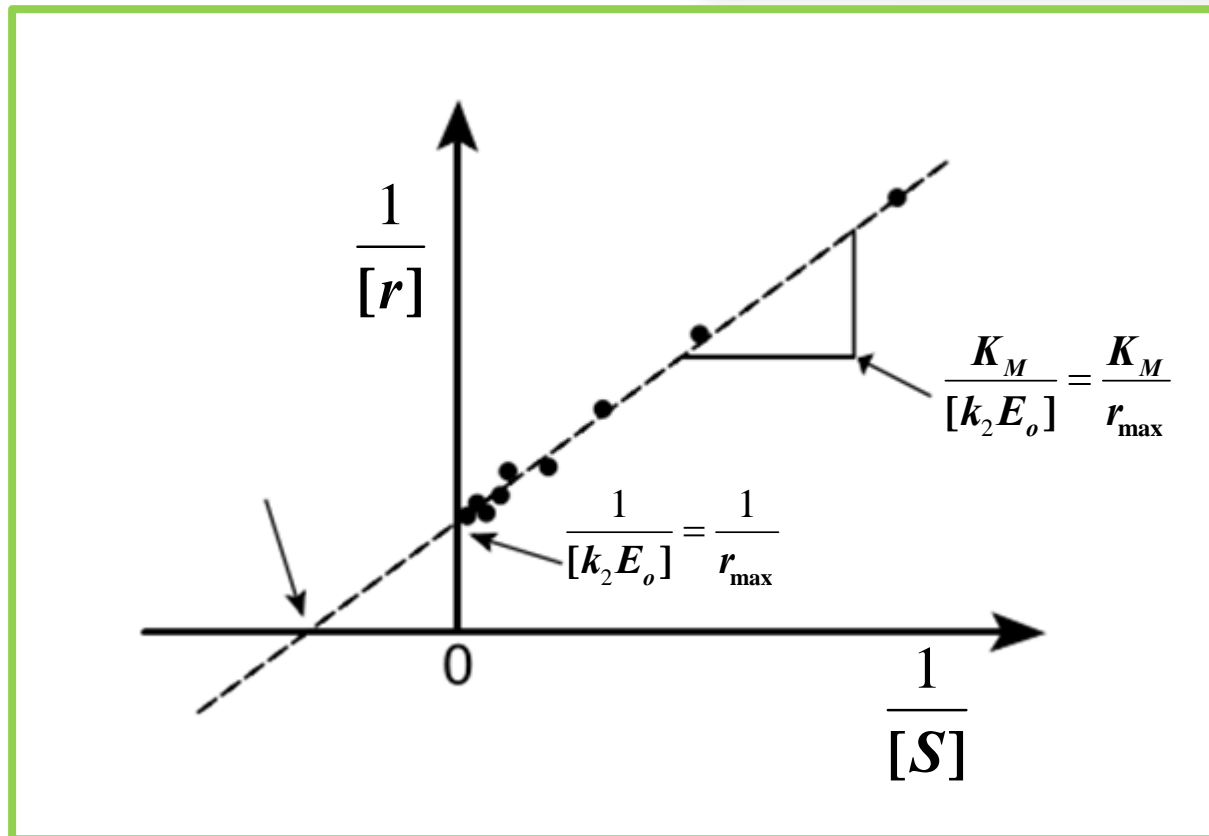


Κινητική εξίσωση των Michaelis – Menten

$$r = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m + [S]}$$

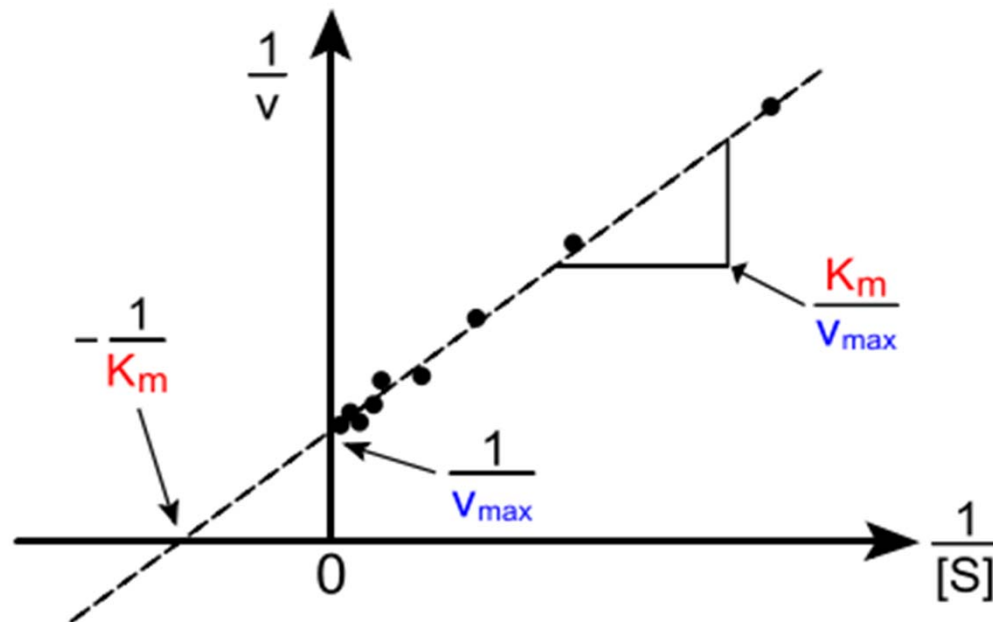


$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_o} + \frac{K_m}{k_2[E]_o} \frac{1}{[S]}$$





$$r = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m + [S]} \rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_o} + \frac{K_m}{k_2[E]_o} \frac{1}{[S]}$$

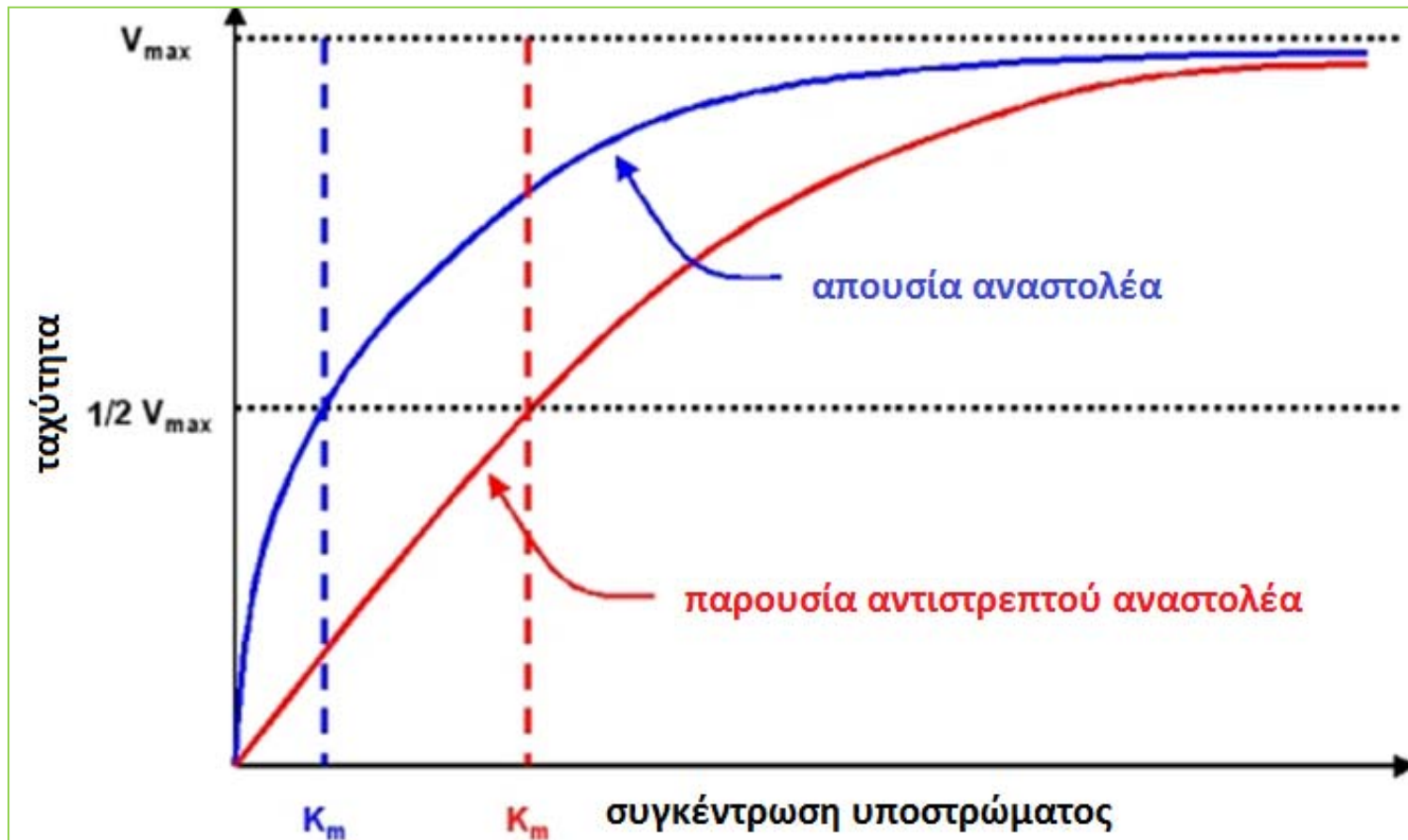
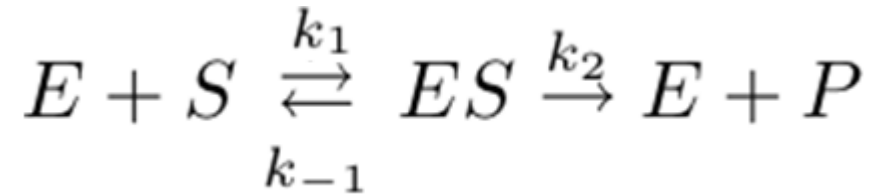




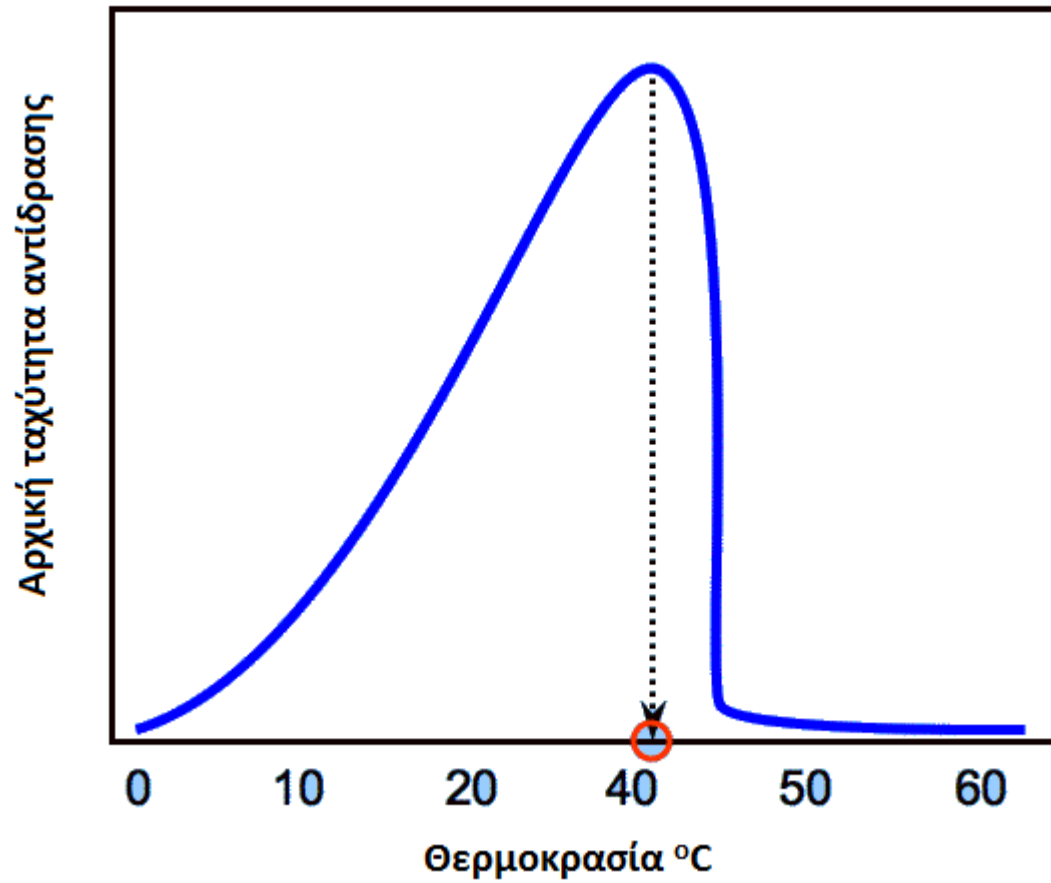
- Η ενζυμική ενεργότητα επηρεάζεται από την ύπαρξη **αναστολέων**.
- Οι αναστολείς ενζύμων είναι συνδέτες που ενώνονται ειδικά με ένα ένζυμο με ένα τέτοιο τρόπο ώστε να μειώνουν την ικανότητα του να συνδέει το υπόστρωμα και να το μετατρέπει σε προϊόν.
- Διακρίνονται σε διάφορα είδη.
- Οι **μή-αντιστρεπτοί αναστολείς**, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις φωσφόρου και υδράργυρου, τα κυανιούχα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο, συνδέονται στενά, συχνά με ομοιοπολικούς δεσμούς, με δραστικές ομάδες όπως $-OH$, $-SH$ ή άτομο μετάλλου, στο ενεργό ή αλλοστερικό κέντρο του ενζύμου. Έτσι το DIPF (διϊσοπροπυλοφωσφοφθορίδιο) ή το παραθείο αντιδρά με ομάδες σερίνες στο κέντρο εστερασών όπως η ακετυλοχολινεστεράση, το ιωδοακεταμίδιο με ομάδες κυστεΐνης, ενώ το CN^- με το Fe κυτοχρωμάτων.
- Οι **αντιστρεπτοί αναστολείς** συνδέονται μή – ομοιοπολικά με το ένζυμο και γι' αυτό μπορεί να απομακρυνθούν εύκολα με διαπίδυση.

Οι ρυθμοί των ενζυμικών αντιδράσεων γενικά εξαρτώνται από

- τη συγκέντρωση του ενζύμου
- τη συγκέντρωση των αντιδρώντων
- τη συγκέντρωση διαφόρων ουσιών που ενεργοποιούν ή παρεμποδίζουν την κατάλυση
- το pH
- τη θερμοκρασία
- την ιοντική ισχύ του μίγματος.



Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική ενζυμικών αντιδράσεων



Επίδραση του pH στην κινητική ενζυμικών αντιδράσεων

