

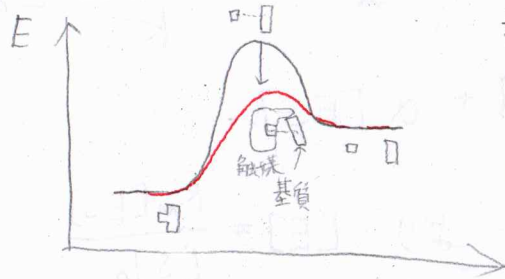
ミカエリス-メンテン機構

★ 酵素反応

酵素：生体内で起こる化学反応を触媒する分子(生体触媒)。主成分はタンパク質。表面にリン酸や糖鎖が修飾。核酸との複合体として機能するものもある。(リボソーム)

触媒 — 均一触媒 … 反応場の相と触媒の相が同一
 不均一触媒 … “ “ “ 異なる

触媒のはたき … 活性化エネルギーを下げる

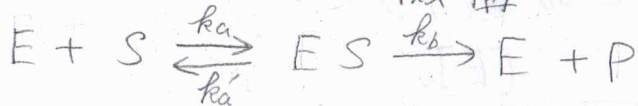


水溶液系、常温で進行

基質特異性をもつ
(特定の基質しか活性化しない)

反応座標

★ ミカエリス-メンテン機構



E: 酵素, S: 基質, P: 生成物
 初濃度 $[E]_0, [S]_0, [E]_0 \ll [S]_0$

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$$

定常状態近似

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_{a'}[ES] - k_b[ES] \approx 0$$

$$[ES] = \frac{k_a[E][S]}{k_{a'} + k_b}$$

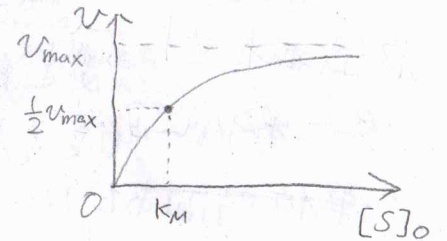
ミカエリス定数 $K_M \equiv \frac{k_{a'} + k_b}{k_a}$ とすると $[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$

$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_M}$ より $[ES] = \frac{[E]_0}{1 + K_M/[S]}$

基質過剰として $[S] \approx [S]_0$ と近似すると

Pの生成速度 $v = \frac{d[P]}{dt}$ とすると

$$v = k_b[ES] = \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$



$K_M \gg [S]_0$ のとき $1 + K_M/[S]_0 \approx K_M/[S]_0$

$$v = \frac{k_b}{K_M} [E]_0 [S]_0$$

基質の濃度 に比例

$K_M \ll [S]_0$ のとき $1 + K_M/[S]_0 \approx 1$

$$v = k_b [E]_0$$

$[S]_0$ に依存しない

(ほとんどの酵素が絶えず反応しており、

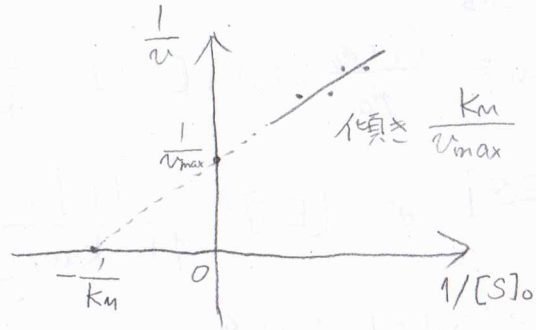
v はこれ以上大きくなることはない)

νの逆数をとると

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{k_b[E]_0} + \frac{k_m}{k_b[E]_0} \frac{1}{[S]_0}$$

νの最大値 $\nu_{max} = k_b[E]_0$ より、

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_{max}} + \frac{k_m}{\nu_{max}} \frac{1}{[S]_0}$$



ライネウーバー・バーク
プロット

ν_{max} と k_m が求められる

$$k_b = \frac{\nu_{max}}{[E]_0}$$

$$k_m = \frac{k_a' + k_b}{k_a} \quad k_a \text{ はストップロー法などで求められる}$$

k_a' も計算可能

☆ ターンオーバー頻度と触媒効率

ターンオーバー頻度 (触媒定数、回転頻度、TOF)

単位時間あたりに、生成物へと変換できる

基質の最大量

$$k_{cat} = k_b = \frac{\nu_{max}}{[E]_0}$$

特異定数 η

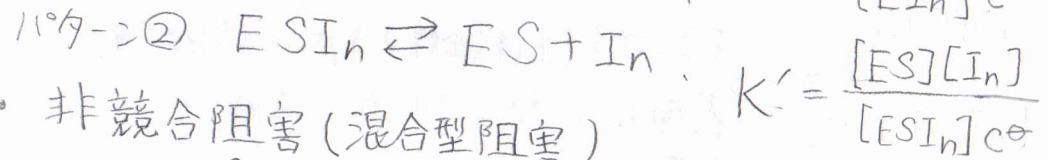
$$k_m \gg [S]_0 \text{ のとき } \nu \approx \frac{k_{cat}}{k_m} [E]_0 [S]_0$$

$$\eta = \frac{k_{cat}}{k_m}$$

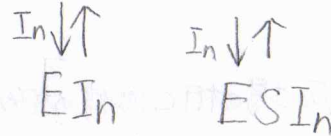
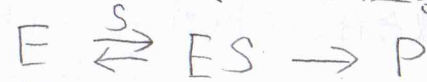
異なる酵素、基質の相対的な
酵素効率の比較に用いる

☆ 酵素阻害機構

阻害剤 I_n



・ 非競合阻害 (混合型阻害)



$$[E]_0 = [E] + [EI_n] + [ES] + [ESI_n]$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I_n]}{Kc^\theta}, \quad \alpha' = 1 + \frac{[I_n]}{K'c^\theta} \text{ とおくと}$$

$$[E]_0 = \alpha [E] + \alpha' [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E][S]_0}{K_m} \text{ より } [E] = \frac{K_m [ES]}{[S]_0}$$

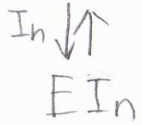
$$[E]_0 = \left(\frac{\alpha K_m}{[S]_0} + \alpha' \right) [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\alpha K_m / [S]_0 + \alpha'}$$

$$\begin{aligned} \nu &= k_{cat} [ES] \\ &= \frac{k_{cat} [E]_0}{\alpha K_m / [S]_0 + \alpha'} \end{aligned}$$

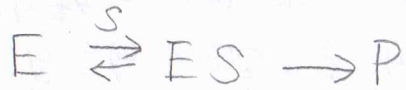
$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

• 競合阻害



$$\alpha > 1, \alpha' = 1$$

• 不競合阻害



$$\alpha = 1, \alpha' > 1$$

