



关于酶催化反应动力学



7.1 酶的催化特性

- (1) 较高的催化效率
- (2) 很强的专一性
- (3) 具有温和的反应条件
- (4) 易变性与失活



很强的专一性

- **绝对专一性**：一种酶只能催化一种化合物进行一种反应
- **相对专一性**：一种酶能够催化一类具有相同化学键或基团的物质进行某种类型的反应
- **反应专一性**：一种酶只能催化某化合物在热力学上可能进行的许多反应中的一种反应
- **底物专一性**：一种酶只能催化一种底物
- **立体专一性**：一种酶只能作用于所有立体异构体中的一种



具有温和的反应条件

- 一般在生理温度 $25\sim 37^{\circ}\text{C}$ 的范围，仅有少数酶反应可在较高温度下进行。
- 在接近中性的pH值条件下进行



易变性与失活

- 蛋白酶的化学本质是蛋白质，因而具有蛋白质的所有性质。
- 常因变性而使活力下降，甚至完全失活。
- 酶的变性多数为不可逆。



激活剂和抑制剂

- **激活剂：能提高酶活性的物质**
 - 1) 无机离子：酶的辅因子；桥梁作用
 - 2) 中等大小的有机分子：还原剂；EDTA
 - 3) 蛋白质性质的大分子：激活酶原

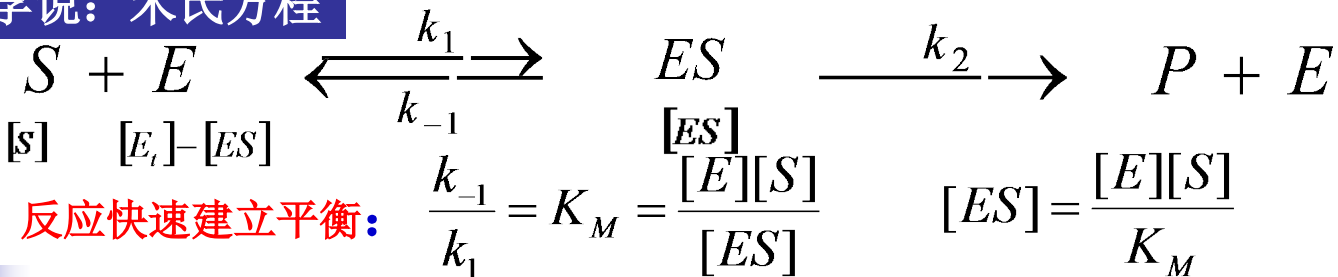
- **抑制剂：降低酶的催化活性甚至完全失活的物质（区别于变性剂）**

7.2.1 Michaelis-Menten 方程:快速平衡学说



- ①与底物浓度[S]相比，酶的浓度[E]是很小的，因而可忽略由于生成中间复合物[ES]而消耗的底物。
- ②不考虑这个逆反应的存在(只适应于反应初期)
- ③认为基元反应的反应速率最慢，为该反应速率的控制步骤， $k_{-1} \gg k_2$ ，也就是说ES分解生成P的速率不足以破坏E和ES之间的快速平衡

快速平衡学说：米氏方程



反应体系的总酶量为： $E_t = [ES] + [E]$

$$\rightarrow [ES] = E_t - [E] = E_t - \frac{K_M [ES]}{[S]}$$

经整理得： $[ES] = \frac{[E_t][S]}{K_M + [S]}$ (1)

由于酶促反应速度由[ES]决定，即 $v = k_2 [ES]$ ，所以 $[ES] = \frac{v}{k_2}$ (2)

将 (2) 代入 (1) 得： $\frac{v}{k_2} = \frac{[E_t][S]}{K_M + [S]}$ $\rightarrow v = \frac{k_2 [E_t][S]}{K_M + [S]}$ (3)

当 $[E_t] = [ES]$ 时， $v = V_m$ 所以 $V_m = k_2 [E_t]$ (4)

将 (4) 代入 (3) ，则： $v = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$

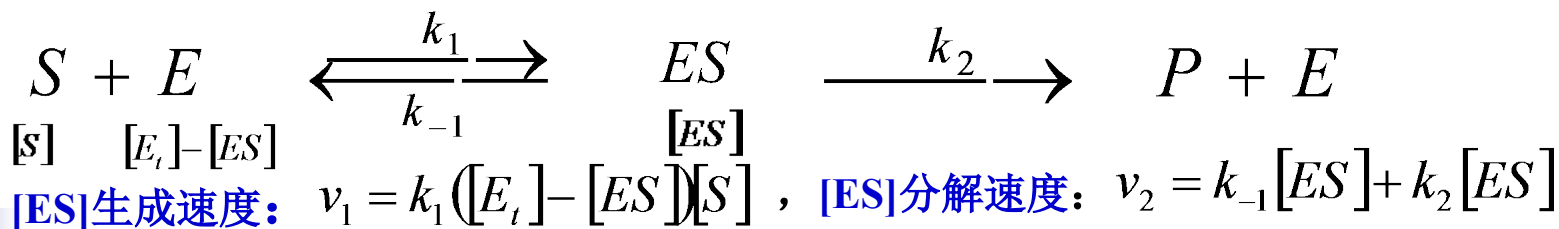
7.2.1 Briggs-Haldane 方程:拟稳态学说

1925年Briggs G. E.和Haldane J. B. S.对该模型提出了修正



- 1、与底物浓度[S]相比，酶的浓度[E]是很小的，因而可忽略由于生成中间复合物[ES]而消耗的底物。
- 2、不考虑这个逆反应的存在
- 3、认为基元反应的反应速率最慢，为该反应速率的控制步骤。
- 4、在一定时间内虽然[S]和[P]在不断变化，ES复合物也在不断地生成和分解，但ES的生成速率与分解速率接近相等，[ES]基本保持不变

稳态学说: Briggess-Haldane方程



当酶反应体系处于恒态时: $v_1 = v_2$

$$\text{即: } k_1([E_t] - [ES])[S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES] \rightarrow \frac{[E_t][S] - [ES][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\text{令: } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m \quad \text{则: } K_m[ES] + [ES][S] = [E_t][S]$$

$$\text{经整理得: } [ES] = \frac{[E_t][S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

$$\text{由于酶促反应速度由[ES]决定, 即 } v = k_2[ES], \text{ 所以 } [ES] = \frac{v}{k_2} \quad (2)$$

$$\text{将 (2) 代入 (1) 得: } \frac{v}{k_2} = \frac{[E_t][S]}{K_m + [S]} \rightarrow v = \frac{k_2[E_t][S]}{K_m + [S]} \quad (3)$$

$$\text{当}[E_t]=[ES]\text{时, } v = V_m \quad \text{所以 } V_m = k_2[E_t] \quad (4)$$

$$\text{将 (4) 代入 (3), 则: } v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$



米氏常数的意义

- (1) **物理意义**： K_m 值等于酶反应速度为最大速度一半时的底物浓度。
- (2) K_m 值愈大，酶与底物的亲和力愈小； K_m 值愈小，酶与底物亲和力愈大。酶与底物亲和力大，表示不需要很高的底物浓度，便可容易地达到最大反应速度。
- (3) K_m 值是酶的特征性常数，只与酶的性质，酶所催化的底物和酶促反应条件(如温度、pH、有无抑制剂等)有关，与酶的浓度无关。酶的种类不同， K_m 值不同，同一种酶与不同底物作用时， K_m 值也不同。

7.3 有抑制的酶催化反应动力学

在酶催化反应中，由于某些外源化合物的存在而使反应速率下降，这种物质称为**抑制剂**。

可逆抑制

可用诸如透析等物理方法把抑制剂去掉而恢复酶的活性，酶与抑制剂的结合存在着解离平衡的关系。

不可逆抑制

抑制剂与酶的基因成共价结合，不能用物理方法去掉抑制剂。此类抑制可使酶永久性地失活。例如重金属离子 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等对木瓜蛋白酶、菠萝蛋白酶的抑制都是不可逆抑制。



根据产生抑制的机理不同，**可逆抑制**分为：

- 竞争性抑制
- 非竞争性抑制
- 反竞争性抑制
- 混合性抑制

1. 竞争性抑制 (competitive inhibition)

(1) 含义和反应式

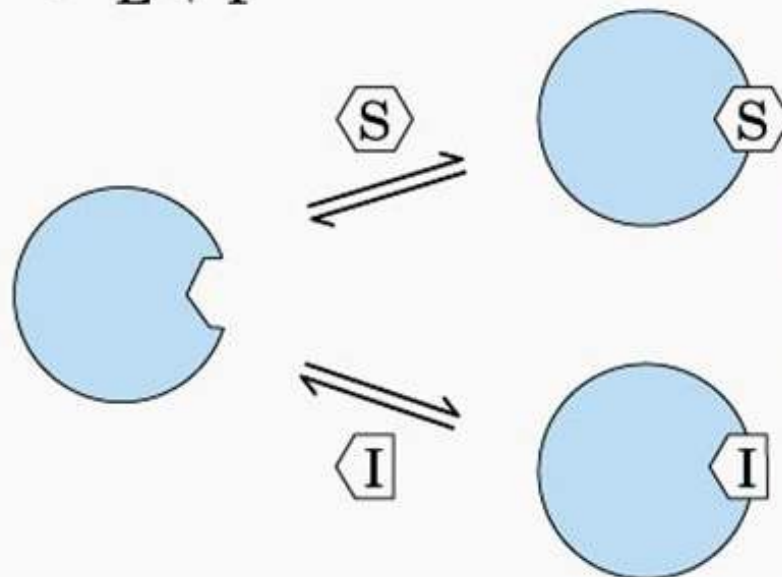
抑制剂I和底物S结构相似，抑制剂I和底物S对游离酶E的结合有**竞争作用**，互相排斥，已结合底物的ES复合体，不能再结合I。



+
I



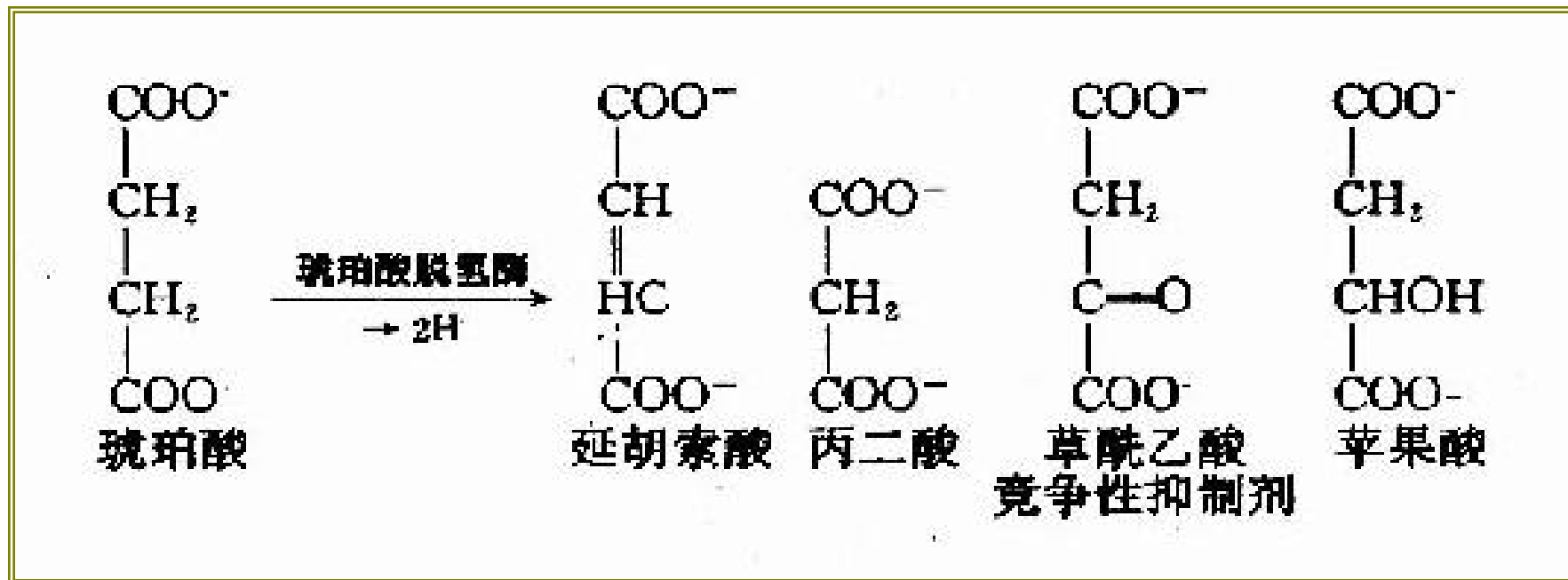
EI



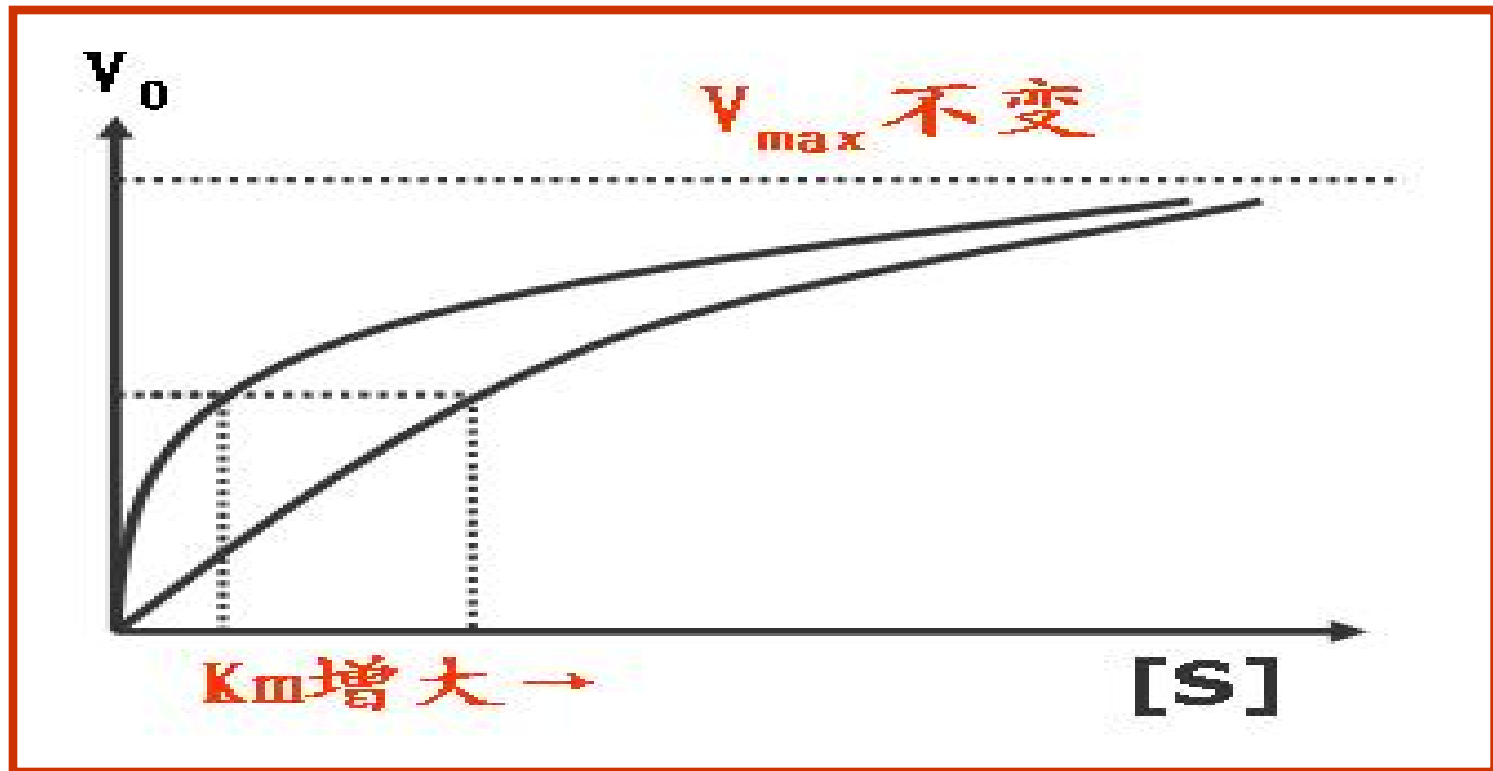
(2) 特点:

① 抑制剂I与底物S在化学结构上相似，能与底物S竞争酶E分子活性中心的结合基团。

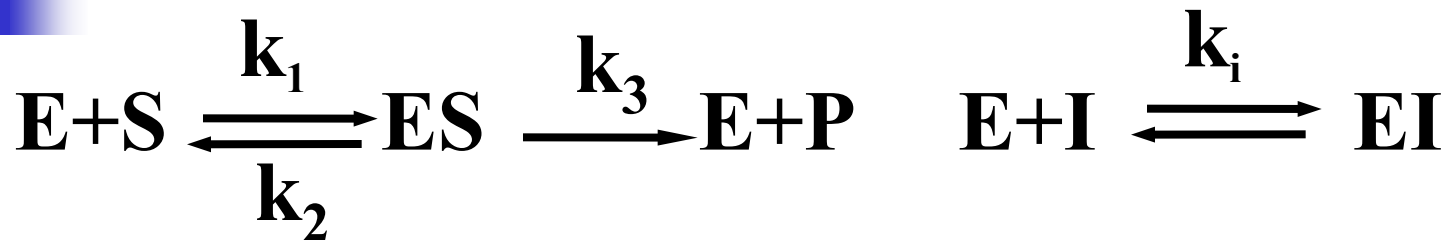
例如，丙二酸、苹果酸及草酰乙酸皆和琥珀酸的结构相似，是琥珀酸脱氢酶的竞争性抑制剂。



- ②抑制程度取决于抑制剂与底物的浓度比、
(ES) 和 (EI) 的相对稳定性；
- ③加大底物浓度，可使抑制作用减弱甚至消除。



(3) 竞争性抑制剂的动力学方程



由米氏方程得:
$$K_m = \frac{(\text{E})(\text{S})}{(\text{ES})} \quad \textcircled{1}$$

$$K_i = \frac{(\text{E})(\text{I})}{(\text{EI})} \quad \textcircled{2}$$

$$(\text{E}) = (\text{E})_t - (\text{ES}) - (\text{EI}) \quad \textcircled{3}$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/198036000131006053>