

---

# OBSAH

1. Úvod . . . . .	11
2. Enzymová katalýza . . . . .	14
2.1. Základy chemické kinetiky . . . . .	14
2.2. Teorie reakčních rychlostí . . . . .	19
2.2.1. Srážková teorie . . . . .	19
2.2.2. Teorie absolutních reakčních rychlostí . . . . .	21
2.3. Katalytické působení enzymů . . . . .	25
2.4. Topografie aktivního místa enzymů . . . . .	29
3. Kinetika enzymových reakcí . . . . .	37
3.1. Reakce s jedním substrátem . . . . .	37
3.1.1. Základní rysy a definice . . . . .	37
3.1.2. Stanovení $K_m$ a $V$ . . . . .	40
3.1.3. Integrovaná rovnice . . . . .	44
3.1.4. Reversibilní reakce . . . . .	45
3.1.5. Reakce při relativně nízkých koncentracích substrátu . . . . .	46
3.1.6. Přeměna substrátu katalysovaná dvěma enzymy . . . . .	49
3.1.7. Konformační změna enzymu . . . . .	50
3.2. Reakce s dvěma různými substráty . . . . .	51
3.2.1. Sekvenční mechanismy . . . . .	51
3.2.1.1. Uspořádané . . . . .	51
3.2.1.2. Náhodné . . . . .	61
3.2.2. Ping-pongové mechanismy . . . . .	63
3.2.3. Nesymetrický typ reakce . . . . .	66
3.2.4. Isotopová výměna . . . . .	66
3.2.4.1. Sekvenční mechanismy . . . . .	67
3.2.4.2. Ping-pongové mechanismy . . . . .	71
3.3. Reakce s třemi substráty . . . . .	72
3.3.1. Přehled mechanismů . . . . .	72
3.3.2. Diagnostické rozlišení mechanismů . . . . .	77
3.4. Stanovení jednotlivých rychlostních konstant . . . . .	79
3.4.1. Prestacionární kinetika . . . . .	79
3.4.2. Relaxační kinetika . . . . .	82
3.4.2.1. Relaxační spektra a rovnice pro relaxační děje . . . . .	84
3.4.2.2. Termodynamicky závislé systémy . . . . .	90
3.4.2.3. Perturbace systémů v stacionárním stavu . . . . .	91
3.4.3. Konkrétní hodnoty rychlostních konstant . . . . .	91

4. Faktory ovlivňující rychlost reakce . . . . .	93
4.1. Vliv teploty . . . . .	93
4.1.1. Teplotní koeficient . . . . .	93
4.1.2. Lineární Arrheniova závislost . . . . .	94
4.1.3. Nelineární Arrheniova závislost . . . . .	96
4.2. Vliv pH . . . . .	99
4.2.1. Jednosměrná reakce . . . . .	99
4.2.2. Reversibilní reakce . . . . .	103
4.2.3. Protonace změněné formy komplexu enzym–substrát . . . . .	104
5. Inhibice . . . . .	106
5.1. Reakce s jedním substrátem . . . . .	110
5.1.1. Typy inhibice . . . . .	110
5.1.1.1. Plně kompetitivní inhibice . . . . .	112
5.1.1.2. Parciálně kompetitivní inhibice . . . . .	113
5.1.1.3. Plně nekompetitivní inhibice . . . . .	116
5.1.1.4. Parciálně nekompetitivní inhibice . . . . .	118
5.1.1.5. Plně akompetitivní inhibice . . . . .	119
5.1.1.6. Parciálně akompetitivní inhibice . . . . .	121
5.1.1.7. Smíšená inhibice . . . . .	122
5.1.2. Inhibice substrátem . . . . .	124
5.1.2.1. Neúplná vazba substrátu na aktivní místo . . . . .	125
5.1.2.2. Allotropická inhibice substrátem . . . . .	127
5.1.2.3. Inhibice substrátem inhibovaných reakcí dalším inhibitorem . . . . .	128
5.1.3. Inhibice produktem . . . . .	130
5.1.4. Reakce inhibitoru se substrátem . . . . .	132
5.1.5. Pevně vázané inhibitory . . . . .	135
5.1.6. Ireversibilní inhibice . . . . .	138
5.2. Reakce s více substráty . . . . .	139
5.2.1. Heterologní inhibitory . . . . .	139
5.2.2. Homologní inhibitory . . . . .	145
6. Aktivace . . . . .	151
6.1. Terminologie . . . . .	151
6.2. Chemie kationtových aktivátorů . . . . .	151
6.3. Kinetika aktivovaných reakcí . . . . .	152
6.3.1. Neesenciální aktivace . . . . .	153
6.3.2. Esenciální aktivace . . . . .	155
6.3.3. Reakce s komplexem substrát-aktivátor . . . . .	158
6.3.4. Vliv aktivátoru na rovnováhu reakce . . . . .	160
6.3.5. Nеспецифická aniontová aktivace . . . . .	161
6.4. Aktivace substrátem . . . . .	162
6.5. Reakce inhibitoru s aktivátorem . . . . .	165
6.5.1. Reakce inhibitoru s aktivátorem mimo enzym . . . . .	165
6.5.2. Interakce inhibitoru s aktivátorem na enzymu . . . . .	166
7. Víceenzymové systémy . . . . .	169
7.1. Přehled mechanismů . . . . .	171
7.1.1. Lineární sledy . . . . .	171
7.1.2. Větvené sledy . . . . .	175
7.1.3. Bočné sledy . . . . .	177
7.1.4. Distributivní sledy . . . . .	177
7.1.5. Cyklické sledy . . . . .	178

7.1.6. Regenerativní sledy . . . . .	180
7.1.7. Sledy se zpětnou vazbou . . . . .	181
7.2. Doba přesunu . . . . .	182
7.3. Přejchod mezi stacionárními stavy . . . . .	183
8. Regulace enzymové aktivity . . . . .	188
8.1. Základní pojmy a rozdělení . . . . .	188
8.2. Regulace zpětnou vazbou . . . . .	189
8.2.1. Modely regulačních enzymů . . . . .	192
8.2.1.1. Symetrický model . . . . .	194
8.2.1.2. Sekvenční model . . . . .	199
8.2.2. Diagnostika mechanismů . . . . .	203
8.2.3. Oligomerační enzymy . . . . .	211
8.2.4. Překlopný mechanismus . . . . .	211
8.2.5. Kinetické a vazebné rovnice . . . . .	212
8.2.6. Metody studia konformačních změn . . . . .	215
8.3. Regulace chemickou (kovaletní) modifikací enzymu . . . . .	218
8.4. Regulace pomocí energetického náboje . . . . .	219
8.5. Současná regulace různého typu . . . . .	220
8.5.1. Amfibolické dráhy . . . . .	220
8.5.2. Biosyntetické dráhy . . . . .	221
8.6. Hysteretické enzymy . . . . .	222
8.7. Regulace na úrovni substrátu . . . . .	224
8.8. Periodický průběh enzymových reakcí . . . . .	225
8.8.1. Úvod . . . . .	225
8.8.2. Termodynamické podmínky výskytu chemických oscilací . . . . .	229
8.8.3. Diferenciální rovnice popisující chemické děje . . . . .	235
8.8.4. Oscilace nalézané v biochemických systémech . . . . .	245
9. Vázané enzymy . . . . .	250
9.1. Metody přípravy . . . . .	250
9.2. Faktory ovlivňující aktivitu imobilizovaných enzymů . . . . .	253
9.3. Kinetika vázaných enzymů . . . . .	255
9.3.1. Pomalá enzymová reakce . . . . .	256
9.3.2. Rychlá enzymová reakce . . . . .	257
9.3.3. Nesymetrický případ . . . . .	260
9.4. Vázané enzymové systémy . . . . .	261
Literatura . . . . .	262
Rejstřík . . . . .	265

