

Ligandos fortes “tight binding ligands”

A aproximação $[A] \gg [E]_0$ deixa-se de aplicar quando K_m (ou K_d) é da ordem de grandeza de $[E]_0$ – neste caso a saturação do enzima pode ser conseguida com concentrações de substrato comparáveis à concentração de enzima e a fracção de substrato ligada deixa de ser desprezável face à concentração total.

Considerando a aproximação de pré-equilíbrio:

$$K_d = \frac{[E]_{eq}[A]_{eq}}{[EA]_{eq}}$$

E assumindo que as expressões de $[E]$ (enzima livre) e $[A]$ (substrato livre) são dadas por:

$$[E] = [E]_0 - [EA] \quad [A] = [A]_0 - [EA]$$

Obtém-se a seguinte expressão:

$$K_d[EA] = [A]_0[E]_0 - [EA][E]_0 - [EA][A]_0 + [EA]^2$$

Resolvendo a equação de segundo grau em [EA]:

$$[EA] = \frac{K_d + [E]_0 + [A]_0 - \sqrt{(K_d + [E]_0 + [A]_0)^2 - 4[A]_0[E]_0}}{2}$$

Esta equação é conhecida como *equação de Morrison* e permite calcular a concentração de [EA] em circunstâncias em que a aproximação $[A] \approx [A]_0$ não é válida. Tal como anteriormente, a velocidade de reacção é dada por:

$$v = k_{\text{cat}} [EA]$$

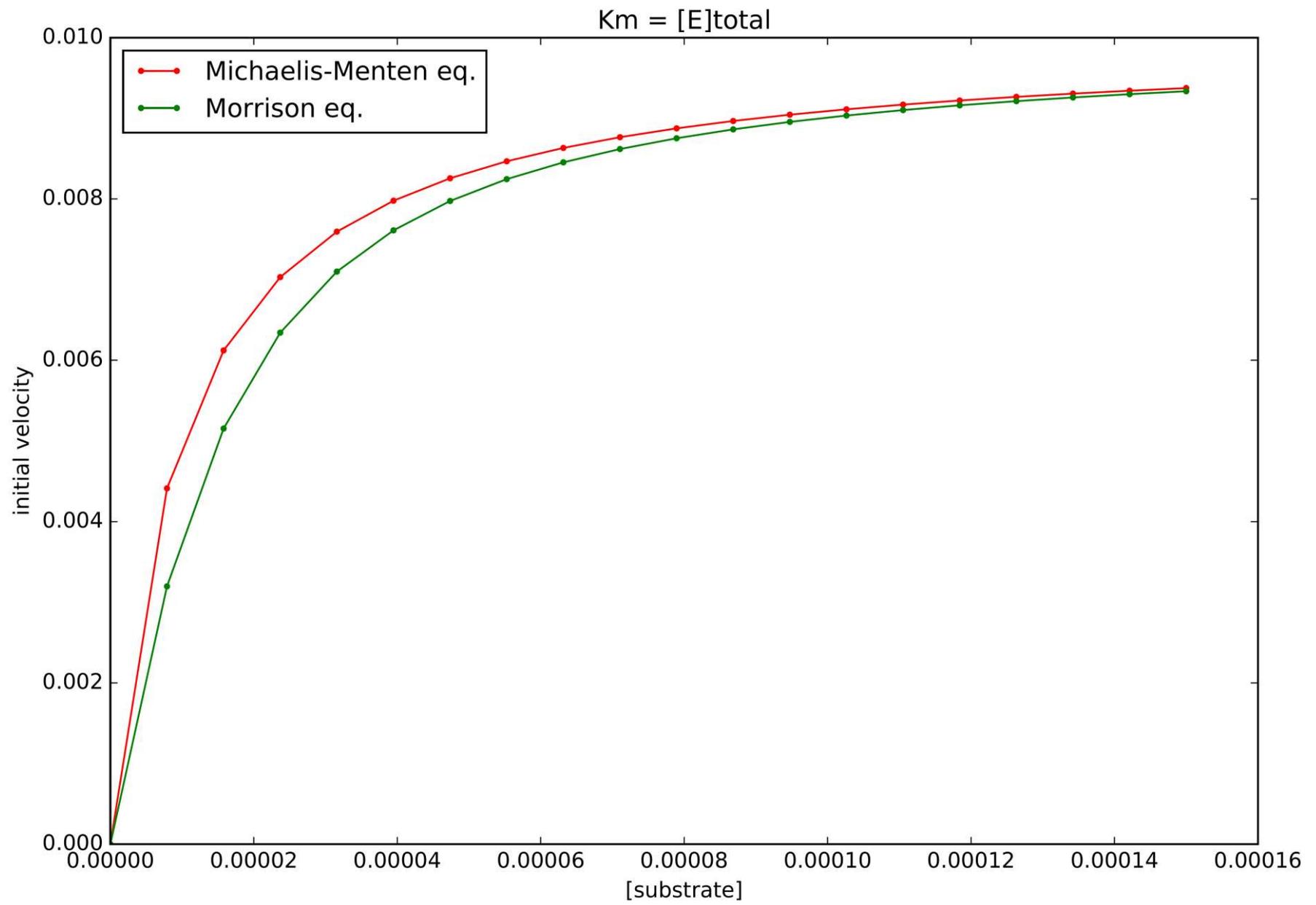
Exemplo:

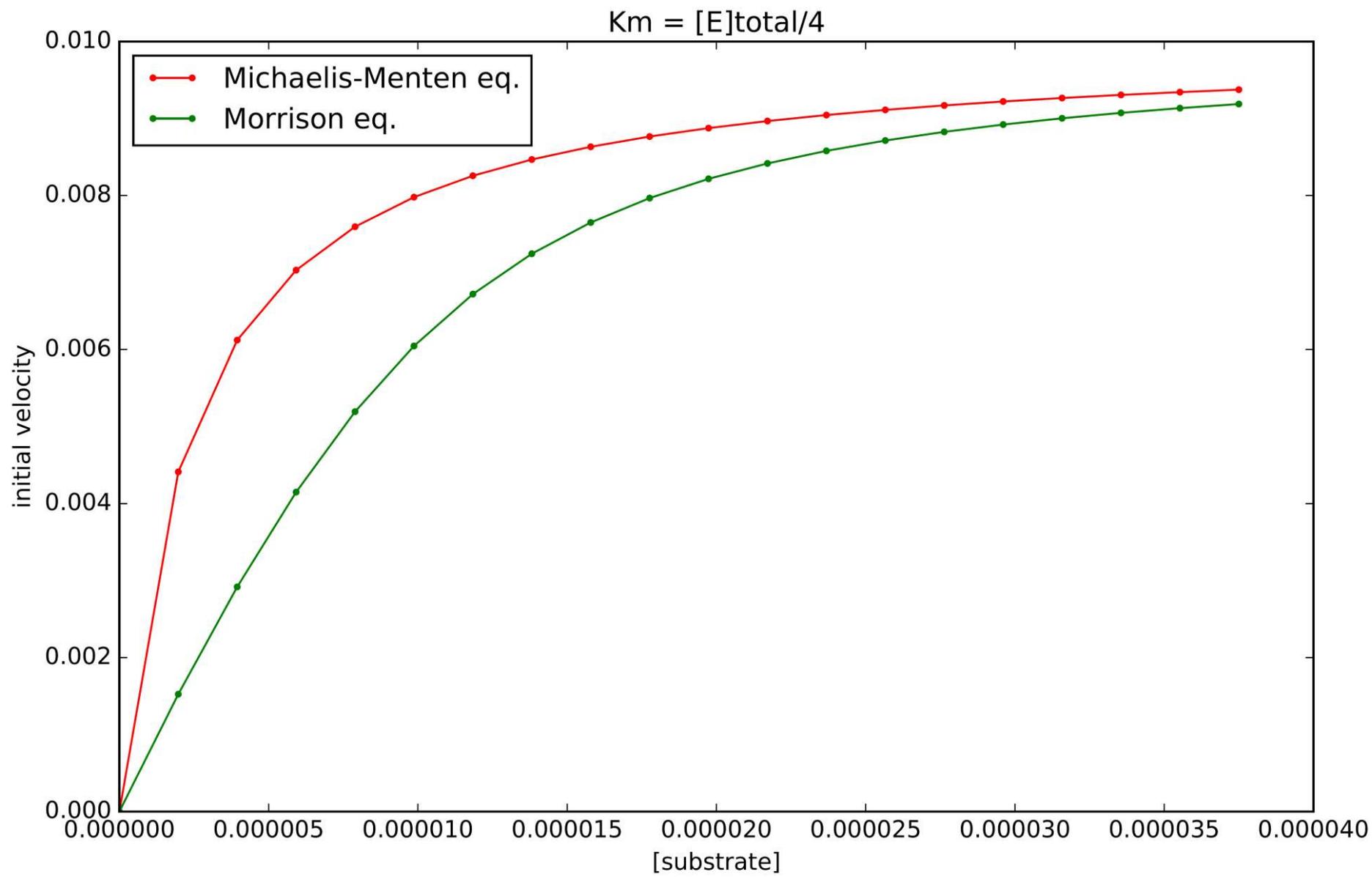
$$[E]_0 = 10 \mu\text{m}$$

$$K_m = 10 \mu\text{m}$$

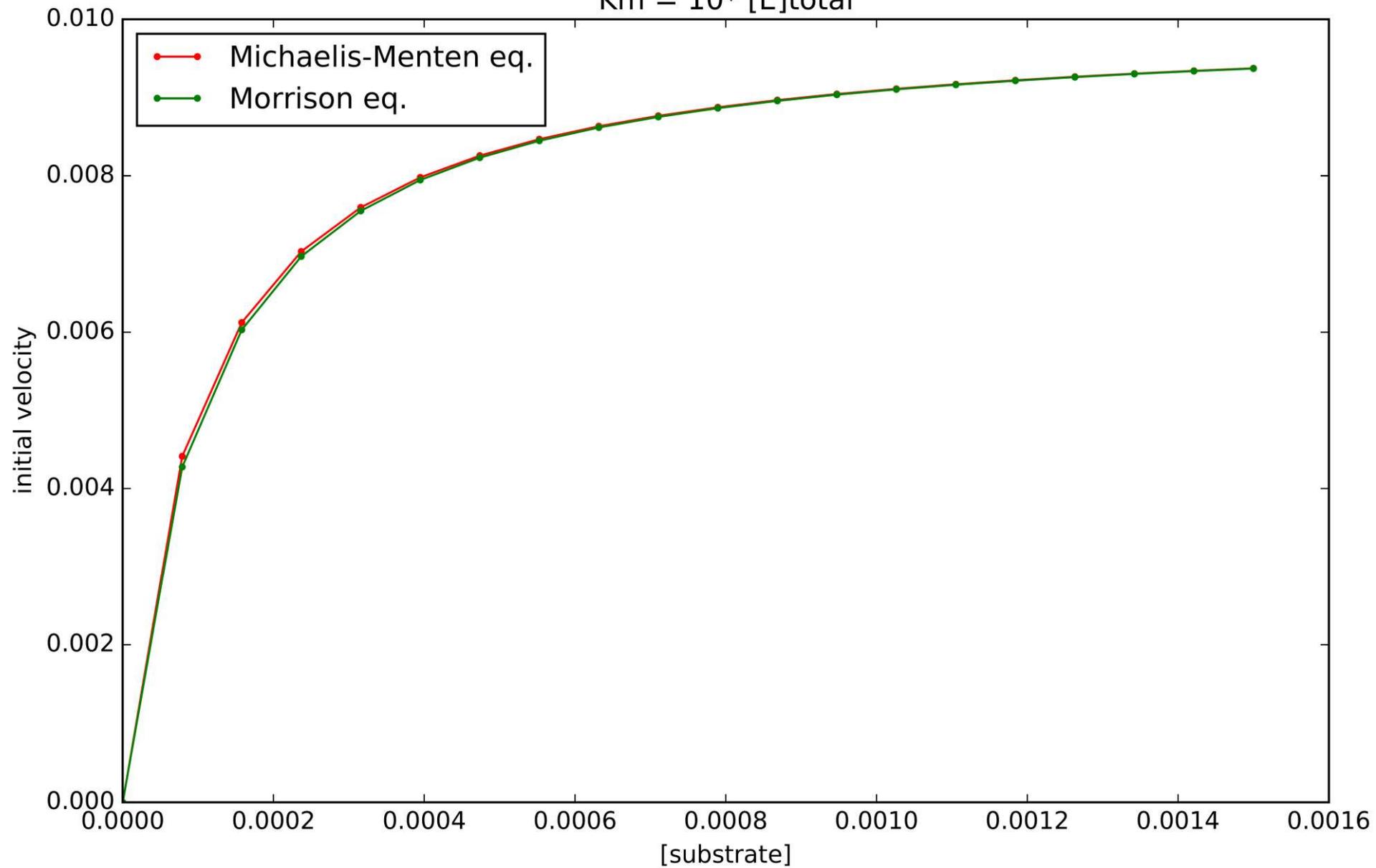
$$k_{\text{cat}} = 1000 \text{ s}^{-1}$$

Como o K_m é numericamente igual à concentração de enzima, este último atinge a meia saturação para uma concentração de substrato idêntica à concentração de enzima. Nestas circunstâncias, a fração de substrato ligado não pode ser desprezada.





$K_m = 10 * [E]_{total}$



Equação de Morrison

