逐次定常反応の考え方

平衡と定常

平衡とは　$\Delta_r G = 0$　　$v = 0$

死の世界！

定常とは　$\Delta_r G < 0$　　$v = \mathrm{const.} > 0$

最近，よく耳にする**動的平衡**とは何？

定常状態反応それとも素反応平衡？

反応抵抗

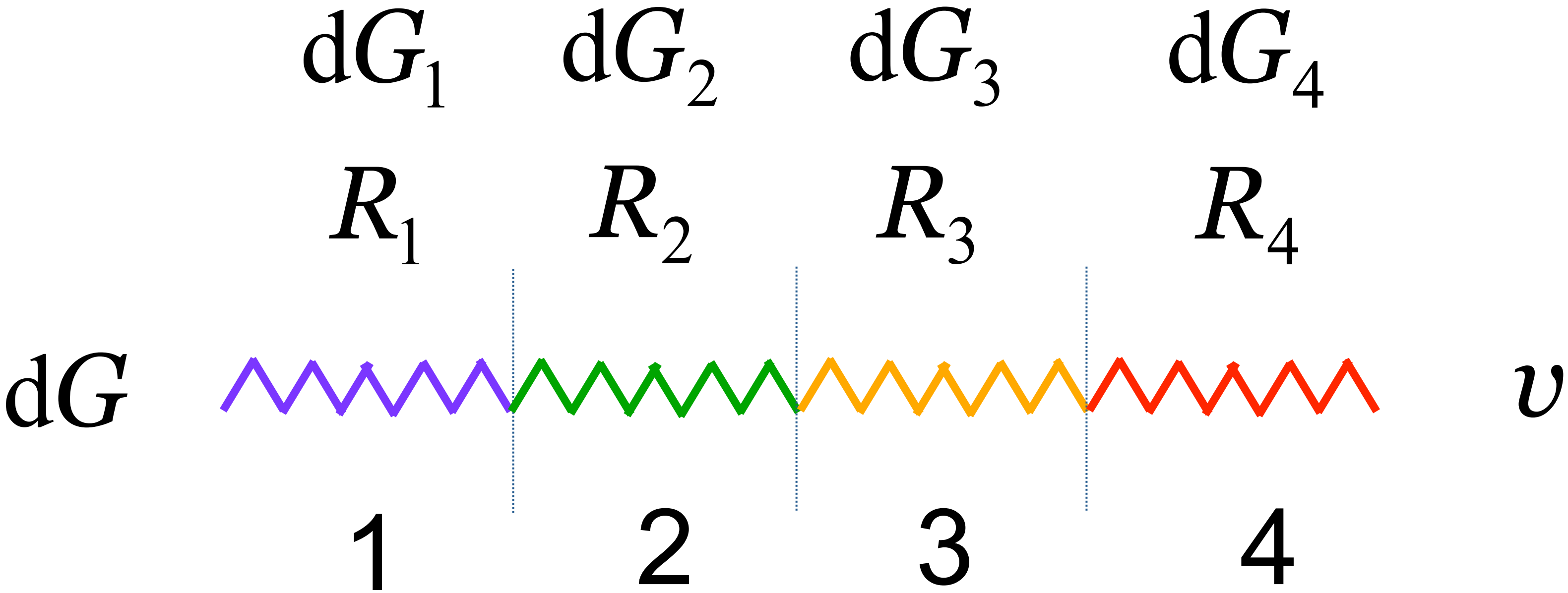
$$\Delta_{\mathrm{r}} G \equiv \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi}$$

$$\upsilon \equiv \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \qquad \upsilon = \mathrm{const.} > 0$$

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\Delta_{\mathrm{r}} G}{\mathrm{d}t}\left(= V\Delta_{\mathrm{r}} G\upsilon\right) = R\upsilon}$$

$V\Delta_{\mathrm{r}} G \approx \mathrm{const.}$ のとき $\upsilon \approx \mathrm{const.}$

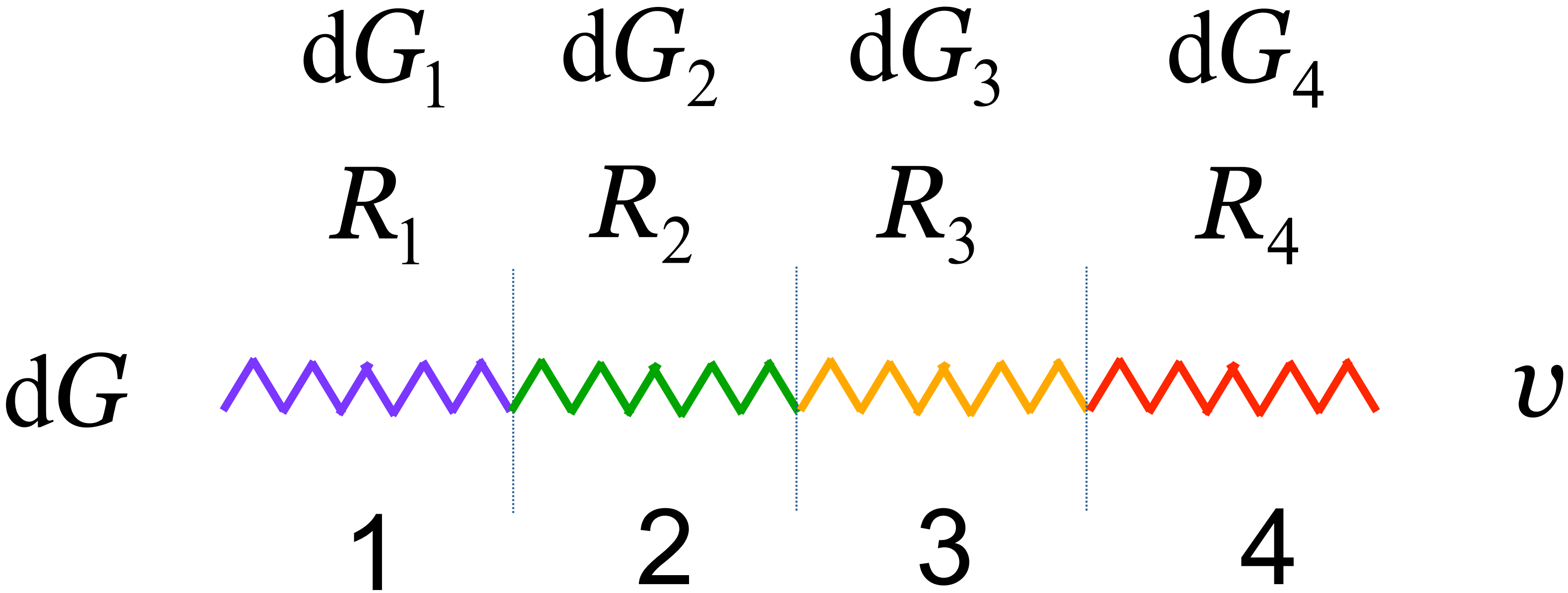
逐次反応



$$\frac{dG}{dt} = Rv = \frac{(\sum dG_i)}{dt} = (\sum R_i v_i) = (\sum R_i)v$$

$$\boxed{R = \sum R_i}$$

律速段階の反応速度表現



$$R \cong R_j >> R_{i \neq j}$$

$$Rv \cong R_j v_j \qquad R_j \cong \frac{Rv}{v_j}$$

逐次定常反応の速度表現

$$R = \sum R_i \qquad R_j \cong \frac{Rv}{v_j} \qquad v_i = k_i c$$

$$\boxed{\frac{1}{v} = \sum \frac{1}{v_i}} \qquad \boxed{\frac{1}{k} = \sum \frac{1}{k_i}}$$

一次反応速度定数であることに注意

逐次不可逆定常反応

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$\boxed{\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}}$$

前駆両方向反応がある逐次定常反応

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

B生成反応律速

$$v_{1,\mathrm{rds}} = k_{1,\mathrm{rds}} c_{\mathrm{A}} = k_2 c_{\mathrm{B}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{A}} - (k_{-1} + k_2) c_{\mathrm{B}} = 0 \qquad K_1 = \frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{A}}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$$

定常状態濃度商

$$\boxed{k_{1,\mathrm{rds}} = k_2 \frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{A}}} = K_1 k_2}$$

C生成反応律速　（AがすべてBになっているような状態）

$$v_{2,\mathrm{rds}} = k_{2,\mathrm{rds}} c_{\mathrm{A}} = k_2 c_{\mathrm{B}} \cong k_2 c_{\mathrm{A}}$$

$$\boxed{k_{2,\mathrm{rds}} = k_2}$$

$$\boxed{\frac{1}{k} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2}}$$

前駆両方向反応がある逐次定常反応　２

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2} \qquad K_1 = \frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{A}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$$

$k_{-1} << k_2$ の場合　$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$$

$k_{-1} >> k_2$ の場合　$$K_1 = \frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{A}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$　前駆平衡定数

ミカエリス－メンテン式

$$\mathrm{E} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1 = k_{1(2)} c_\mathrm{S}}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} (\mathrm{E})$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2}$$

$$K_1 = \frac{c_\mathrm{ES}}{c_\mathrm{E}} = \frac{c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}}$$

$$k = \frac{k_2}{1 + 1/K_1} = \frac{k_2}{1 + K_\mathrm{M}/c_\mathrm{S}}$$

$$\boxed{v = \frac{k_2 c_\mathrm{E}}{1 + K_\mathrm{M}/c_\mathrm{S}}}$$

前駆両方向反応が２つある逐次定常反応

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{C} \xrightarrow{k_3} \mathrm{D}$$

B生成反応律速 $v_{1,\mathrm{rds}} = k_{1,\mathrm{rds}} c_\mathrm{A} = k_1 c_\mathrm{A}$

$$k_{1,\mathrm{rds}} = k_1$$

C生成反応律速 （A ⇄ BでBに偏っている状態）

$$v_{2,\mathrm{rds}} = k_{2,\mathrm{rds}} c_\mathrm{A} \fallingdotseq k_{2,\mathrm{rds}} c_\mathrm{B} = k_3 c_\mathrm{C}$$

$$K_2 = \frac{c_\mathrm{C}}{c_\mathrm{B}} = \frac{k_4}{k_{-2} + k_3}$$

$$k_{2,\mathrm{rds}} = k_3 \frac{c_\mathrm{C}}{c_\mathrm{B}} = K_2 k_3$$

C生成反応律速 （A ⇄ BでAに偏っている状態）

$$v_{2,\mathrm{rds}} = k_{3,\mathrm{rds}} c_\mathrm{A} = k_3 c_\mathrm{C}$$

$$K_1 = \frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{A}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$k_{3,\mathrm{rds}} = k_3 \frac{c_\mathrm{C}}{c_\mathrm{A}} = k_3 \frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{A}} \frac{c_\mathrm{C}}{c_\mathrm{B}} = K_1 K_2 k_3$$

D生成反応律速 $v_{4,\mathrm{rds}} = k_{4,\mathrm{rds}} c_\mathrm{A} = k_3 c_\mathrm{C} \approx k_3 c_\mathrm{A}$

$$k_{4,\mathrm{rds}} = k_3$$

前駆両方向反応が２つある逐次定常反応　(続)

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C} \xrightarrow{k_3} \mathrm{D}$$

$$\boxed{\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} + \frac{1}{k_3}}$$

$$K_1 = \frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{A}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad K_2 = \frac{c_{\mathrm{C}}}{c_{\mathrm{B}}} = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3}$$

ピンポンバイバイ反応

$$\mathrm{E} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1 = k_{1(2)}c_{\mathrm{A}}}{\rightleftarrows}} \mathrm{EA} \xrightarrow{k_2} \mathrm{F} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3 = k_{3(2)}c_{\mathrm{B}}}{\rightleftarrows}} \mathrm{EB} \xrightarrow{k_4} (\mathrm{E})$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{k} &= \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_3 k_4} + \frac{1}{k_4} \\
&= \frac{k_2 + k_4}{k_2 k_4} + \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{K_3 k_4} \\
&= \frac{k_2 + k_4}{k_2 k_4}\left(1 + \frac{k_4}{K_1(k_2 + k_4)} + \frac{k_2}{K_3(k_2 + k_4)}\right) \\
&= \frac{k_2 + k_4}{k_2 k_4}\left(1 + \frac{k_4 K_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}(k_2 + k_4)} + \frac{k_2 K_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{B}}(k_2 + k_4)}\right) \\
&= \frac{1}{k_{\mathrm{c}}}\left(1 + \frac{K_{\mathrm{M}}^{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}} + \frac{K_{\mathrm{M}}^{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{B}}}\right)
\end{aligned}$$

$$K_1 \equiv \frac{c_{\mathrm{EA}}}{c_{\mathrm{E}}} = \frac{k_{1(2)}c_{\mathrm{A}}}{k_{-1} + k_2}$$

$$K_2 \equiv \frac{c_{\mathrm{FB}}}{c_{\mathrm{F}}} = \frac{k_{3(2)}c_{\mathrm{B}}}{k_{-3} + k_4}$$

定序バイバイ反応（オーダードバイバイ反応）

$$\mathrm{E} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1 = k_{1(2)} c_\mathrm{A}}{\rightleftarrows}} \mathrm{EA} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2 = k_{2(2)} c_\mathrm{B}}{\rightleftarrows}} \mathrm{EAB} \xrightarrow{k_3} \mathrm{EP} \xrightarrow{k_4} (\mathrm{E})$$

$$K_1 \equiv \frac{c_\mathrm{EA}}{c_\mathrm{E}} = \frac{k_{1(2)} c_\mathrm{A}}{k_{-1}}$$

$$K_2 \equiv \frac{c_\mathrm{EAB}}{c_\mathrm{EA}} = \frac{k_{2(2)} c_\mathrm{B}}{k_{-2} + k_3}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}$$

$$= \frac{k_3 + k_4}{k_3 k_4} + \frac{1}{k_{1(2)} c_\mathrm{A}} + \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3}$$

$$= \frac{k_3 + k_4}{k_3 k_4} \left(1 + \frac{k_3 k_4}{k_{1(2)} (k_3 + k_4) c_\mathrm{A}} + \frac{k_4}{K_2 (k_3 + k_4)} + \frac{k_4}{K_1 K_2 (k_3 + k_4)} \right)$$

$$= \frac{k_3 + k_4}{k_3 k_4} \left(1 + \frac{k_3 k_4}{k_{1(2)} (k_3 + k_4) c_\mathrm{A}} + \frac{(k_{-2} + k_3) k_4}{k_{2(2)} (k_3 + k_4) c_\mathrm{B}} + \frac{k_{-1} (k_{-2} + k_3) k_4}{k_{1(2)} k_{2(2)} (k_3 + k_4) c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}} \right)$$

$$= \frac{1}{k_\mathrm{c}} \left(1 + \frac{K_\mathrm{M}^\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}} + \frac{K_\mathrm{M}^\mathrm{B}}{c_\mathrm{B}} + \frac{K_\mathrm{I}^\mathrm{A} K_\mathrm{M}^\mathrm{B}}{c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}} \right)$$

拮抗阻害（競合阻害）反応

$$\mathrm{EI} \underset{k_{-1}=k_{-1(2)}c_{\mathrm{I}}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{E} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2=k_{2(2)}c_{\mathrm{S}}}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_3} \mathrm{(E)}$$

ES生成反応律速（E ⇄ ESでEに偏っている状態）

$$k_{1,\mathrm{rds}} = K_2 k_3 \qquad K_2 = \frac{c_{\mathrm{ES}}}{c_{\mathrm{E}}} = \frac{k_{2(2)}c_{\mathrm{S}}}{k_{-2}+k_3} = \frac{c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}}}$$

E再成反応律速（EI ⇄ EでEIに偏っている状態）

$$k_{2,\mathrm{rds}} = K_1 K_2 k_3 \qquad K_1 = \frac{c_{\mathrm{E}}}{c_{\mathrm{EI}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1(2)}c_{\mathrm{I}}} = \frac{K_{\mathrm{I}}}{c_{\mathrm{I}}}$$

(E)再成反応律速 （すべてESになっている状態）

$$k_{3,\mathrm{rds}} = k_3$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} + \frac{1}{k_3} = \frac{1}{k_3}\left[1+\frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}}\left(1+\frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}}\right)\right]$$

不拮抗阻害（反競合阻害）反応

$$\mathrm{E} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1 = k_{1(2)}c_\mathrm{S}}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_3} (\mathrm{E})$$

$$\mathrm{ES} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2 = k_{2(2)}c_\mathrm{SI}}{\rightleftarrows}} \mathrm{ESI}$$

ES生成反応律速（E $\rightleftarrows$ ESでEに偏っている状態）

$$\boxed{k_{1,\mathrm{rds}} = K_1 k_3} \qquad K_1 = \frac{c_\mathrm{ES}}{c_\mathrm{E}} = \frac{k_{1(2)}c_\mathrm{S}}{k_{-1}+k_3} = \frac{c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}}$$

ES再成反応律速（ESI $\rightleftarrows$ ESでESIに偏っている状態）

$$\boxed{k_{2,\mathrm{rds}} = K_2 k_3} \qquad K_2 = \frac{c_\mathrm{ES}}{c_\mathrm{ESI}} = \frac{k_{-2}}{k_2} = \frac{k_{-2}}{k_{2(2)}c_\mathrm{I}} = \frac{K_\mathrm{SI}}{c_\mathrm{I}}$$

(E)再成反応律速　（すべてESになっている状態）

$$\boxed{k_{3,\mathrm{rds}} = k_3}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_1 k_3} + \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{k_3} = \frac{1}{k_3}\left[1 + \frac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{SI}} + \frac{K_\mathrm{M}}{c_\mathrm{S}}\right] = \frac{\left(1+\dfrac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{SI}}\right)}{k_3}\left[1 + \frac{K_\mathrm{M}}{c_\mathrm{S}\left(1+\dfrac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{SI}}\right)}\right]$$

混合阻害反応

$$\mathrm{EI} \underset{k_{-1}=k_{-1(2)}c_\mathrm{I}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2=k_{2(2)}c_\mathrm{S}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_4} (\mathrm{E})$$

$$\mathrm{ES} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3=k_{3(2)}c_\mathrm{I}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ESI}$$

ES生成反応律速（E ⇄ ESでEに偏っている状態）

$$k_{1,\mathrm{rds}} = K_2 k_4 \qquad K_2 = \frac{c_\mathrm{ES}}{c_\mathrm{E}} = \frac{k_{2(2)}c_\mathrm{S}}{k_{-2}+k_3} = \frac{c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}}$$

E再生反応律速（EI ⇄ EでEIに偏っている状態）

$$k_{2,\mathrm{rds}} = K_1 K_2 k_4 \qquad K_1 = \frac{c_\mathrm{E}}{c_\mathrm{EI}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1(2)}c_\mathrm{I}} = \frac{K_\mathrm{I}}{c_\mathrm{I}}$$

ES再生反応律速（ESI ⇄ ESでESIに偏っている状態）

$$k_{3,\mathrm{rds}} = K_3 k_4 \qquad K_3 = \frac{c_\mathrm{ES}}{c_\mathrm{ESI}} = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{k_{-3}}{k_{3(2)}c_\mathrm{I}} = \frac{K_\mathrm{SI}}{c_\mathrm{I}}$$

(E)再成反応律速　（すべてESになっている状態）

$$k_{4,\mathrm{rds}} = k_4$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_2 k_4} + \frac{1}{K_1 K_2 k_4} + \frac{1}{K_3 k_4} + \frac{1}{k_4}$$

酵素機能電極反応

直接電子移動型　Direct Electron Transfer (DET)-type

$$\mathrm{S} \xrightarrow{k_{\mathrm{mt}}} \mathrm{E_R} \xrightarrow{k_{\text{elec-enz}}} \mathrm{E_O}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\mathrm{mt}}} + \frac{1}{k_{\text{elec-Enz}}}$$

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\mathrm{mt}}} + \frac{1}{j_{\text{elec-Enz}}}$$

$$\frac{j_{\mathrm{mt(RDE)}}}{n_{\mathrm{S}} F} = 0.62 D_{\mathrm{S}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{\mathrm{S}}$$

$$\frac{j_{\text{elec-Enz}}}{(n_{\mathrm{S}}/n_{\mathrm{E}})F} = n_{\mathrm{E}} k_{\mathrm{E(2)}} \Gamma_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{S}} = n_{\mathrm{E}} k_{\text{elec-enz}} \Gamma_{\mathrm{E}}$$

j_D や k_E は[illegible], υ に依存しない

酵素電極界面反応速度定数　$k_{\text{elec-enz}}$

$$\mathrm{E_R} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{E_O} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2(=k_2(2)c_\mathrm{S}}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_3} (\mathrm{E_R})$$

電極反応　　　　酵素反応

$$\frac{1}{k_{\text{elec-enz}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_2 k_3} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} + \frac{1}{k_3}$$

$$K_1(E) = \frac{c_{\mathrm{E_O}}}{c_{\mathrm{E_R}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad K_2 = \frac{c_{\mathrm{ES}}}{c_{\mathrm{E_O}}} = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3}$$

$$k_1 = k^\circ \eta_1^{\;1-\alpha} \qquad k_{-1} = k^\circ \eta_1^{\;-\alpha} \qquad \eta_1 \equiv \exp\left(\frac{n_\mathrm{E} F(E - E^{\circ\prime}{}_\mathrm{E})}{RT}\right) = K_1$$