

ЛЕКЦИЯ №9

Использование теории графов для
решения задач стационарной кинетики

Основные принципы и определения

- Общая формулировка задачи стационарной кинетики
 - а) обозначения
 - б) однородная система n линейных уравнений
- Сопоставление схемы процесса с графом, а его решение с решением системы уравнений
- Основные определения
 - а) узел графа
 - б) ветвь и ее величина
 - в) путь и его величина
 - г) базовый узел и базовое дерево
 - д) базовый определитель - сумма величин всех базовых деревьев, направленных к данной базе
- Выражение скорости реакции через базовые определители

Общая формулировка задачи стационарной кинетики

- M – молекула фермента с n центрами связывания для: S – молекулы субстрата, I – молекулы ингибитора, A – молекулы активатора.
- $[M_{i,j,k,\dots}]$ – концентрации микроформ фермента, $i,j,k,\dots = 0,1,2,3$, где 0 – свободный центр, 1 – центр, занятый S , 2 – центр, занятый I , 3 – центр, занятый A
- $M_{i,j,k,\dots} \equiv M_r$, где $r = 1,2,\dots,n$ (единая нумерация для всех состояний)
- Уравнение скорости: $v = [\dot{P}] = \sum k_r [M_r]$
- Условие стационарности: $[\dot{M}] = 0$ - однородная система из $n-1$ уравнений: $[M_t] \sum a_{tr} = \sum a_{st} [M_s] \quad t=1,2,\dots,n-1$
- Уравнение материального баланса: $\sum [M_r] = [M]_0$
- Схема процесса сопоставляется с графом: узлы графа – M_r ;
ветвь $r \rightarrow s$ – соединение узлов r и s , величина ветви – a_{rs}
- Граф эквивалентен системе уравнений
Решение графа эквивалентно решению системы уравнений

Правила решения графа

- Путь – непрерывная последовательность ветвей, величина пути – произведение величин ветвей
- Базовое дерево – совокупность ветвей, проходящих через все узлы графа и направленных к базовому узлу
- Базовый определитель графа, D_r , – сумма величин всех базовых деревьев, направленных к данной базе r
- Скорость реакции $v = [M]_0 \Sigma k_r D_r / \Sigma D_r$

Правила нахождения базовых определителей графа

- Параллельные ветви графа складываются
- Сливание ветвей при наличии симметрии графа
- Понижение порядка графа
 - а) сжимание пути в точку
 - б) слитый узел графа
 - в) получение для каждого пути нового графа меньшего порядка
 - г) связь определителей новых графов с исходным
- Определение базового определителя в случае, когда базовый узел является общим для отдельных частей графа (произведение базовых определителей)

Решение конкретных задач

- Неконкурентное ингибирование
 - а) составление графа
 - б) упрощение (сложение параллельных ветвей)
 - в) нахождение базовых определителей и скорости ферментативной реакции
- Конкурентное ингибирование
 - а) составление графа
 - б) упрощение (сложение параллельных ветвей)
 - в) нахождение базовых определителей и скорости ферментативной реакции
- Учет кооперативности (наличие двух эквивалентных взаимодействующих центров)
 - а) составление графа
 - б) упрощение (сложение параллельных ветвей, слияние ветвей с учетом симметрии)
 - в) нахождение базовых определителей и скорости ферментативной реакции

Реакция с участием одного субстрата и одного модификатора

- Обозначения узлов и составление графа
- Пути данного графа и их величины
- Деревья данного графа
- Слияние параллельных ветвей, основные деревья
- Упрощенный граф
- Расчет определителей
 - а) вспомогательный узел и все пути из него в базу
 - б) сжимание каждого пути в точку, упрощенные графы и их определители
 - в) нахождение определителя основного графа
- Расчет скорости реакции

Нестационарные процессы

- Определение нестационарности, нелинейность уравнений и отсутствие решения
- Учет изменения концентрации свободного фермента
 - а) добавление стадий, ведущих в начальное состояние, с константой скорости q
 - б) добавление ветвей из каждого узла в узел 1, равных q
- Зависимость скорости от q
- Время установления стационарности