

Enzymkinetik

Jan Kazalski und Anil Gaba

Was sind Enzyme?

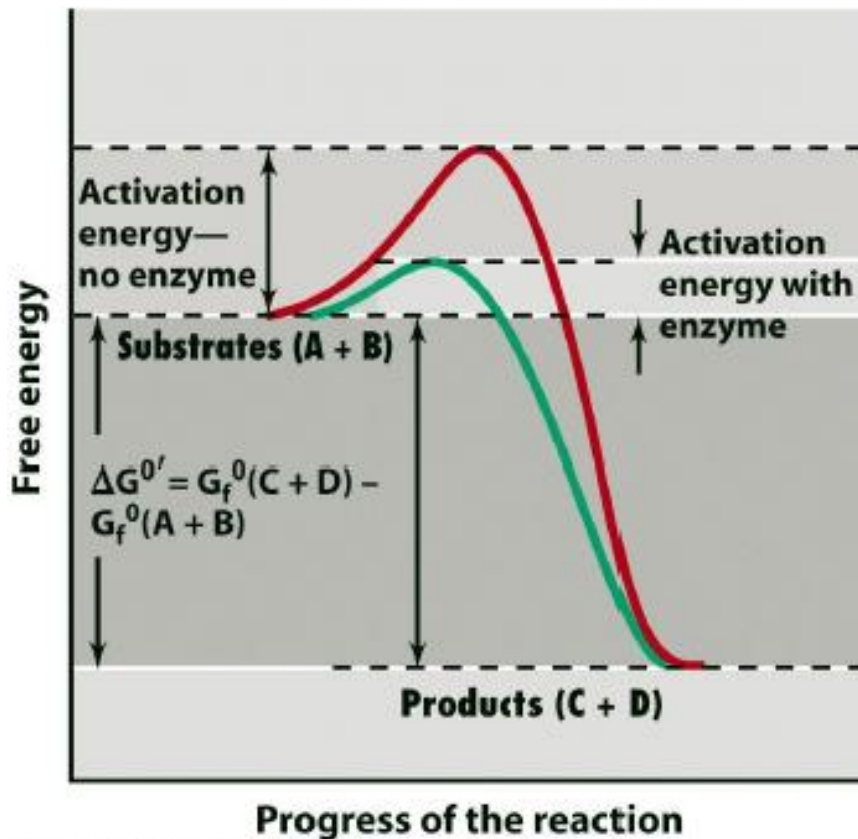


Figure 5-5 Brock Biology of Microorganisms 11/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

-Proteine

-fungieren als Katalysatoren

-verringern die Aktivierungsenergie

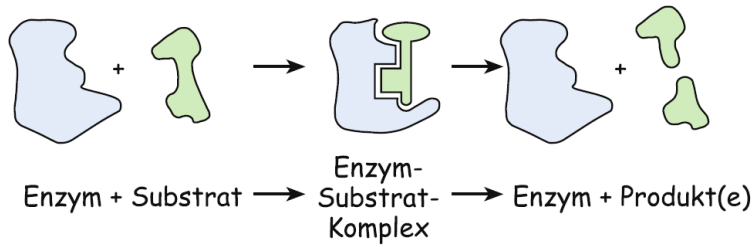
-beschleunigen Knüpfung und Modifikation kovalenter Bindungen

-beschleunigen lediglich eine Reaktion

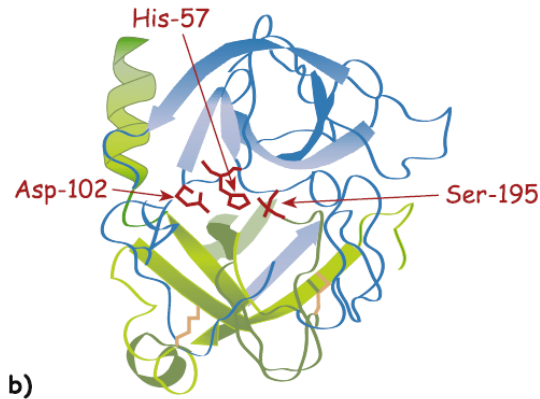
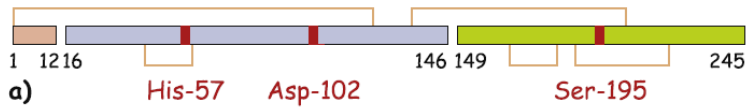
-Enzyme werden nicht verbraucht

-beschleunigen chemische Reaktion um Faktor $10^8 - 10^{20}$

Wie funktioniert ein Enzym?



6.12 Das Induced-Fit-Modell.



👁 6.11 Aktives Zentrum – katalytische Triade aus Aspartat, Histidin, Serin – von Chymotrypsin (Gegenüberstellung von [a] Primär- und [b] Tertiärstruktur).

-Schlüssel-Schloss-Prinzip

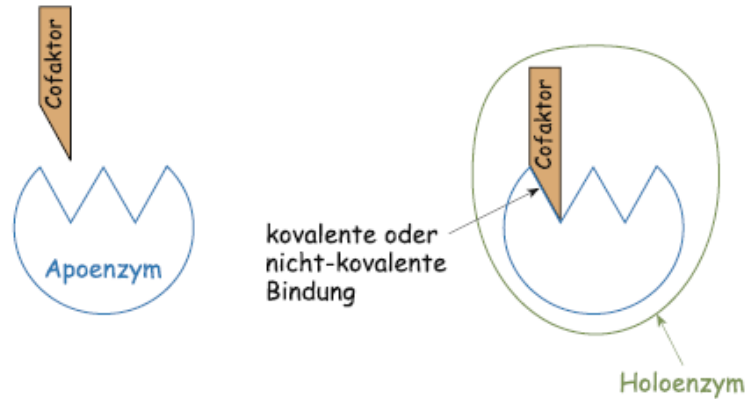
-Substrat bindet an das „aktive Zentrum“ des Enzyms

-Konformationsänderung des aktiven Zentrums

-Enzyme sind substratspezifisch

-das “aktive Zentrum” wird von Aminosäuren gebildet

Cofaktoren



6.15 Holoenzym und Apoenzym.

-„Helfer“ zum Erreichen der vollen katalytischen Aktivität

-binden ebenfalls an das „aktive Zentrum“

-häufig bei der Übertragung von Elektronen, Protonen oder ganzen chemischen Gruppen beteiligt

-in Form von **anorg. Metall-Ionen**

oder

Nicht-Protein-Moleküle (Coenzym)

Cofaktoren (anorg. Metallionen)

TABLE 6-1 Some Inorganic Elements That Serve as Cofactors for Enzymes

Cu^{2+}	Cytochrome oxidase
Fe^{2+} or Fe^{3+}	Cytochrome oxidase, catalase, peroxidase
K^{+}	Pyruvate kinase
Mg^{2+}	Hexokinase, glucose 6-phosphatase, pyruvate kinase
Mn^{2+}	Arginase, ribonucleotide reductase
Mo	Dinitrogenase
Ni^{2+}	Urease
Se	Glutathione peroxidase
Zn^{2+}	Carbonic anhydrase, alcohol dehydrogenase, carboxypeptidases A and B

Coenzyme

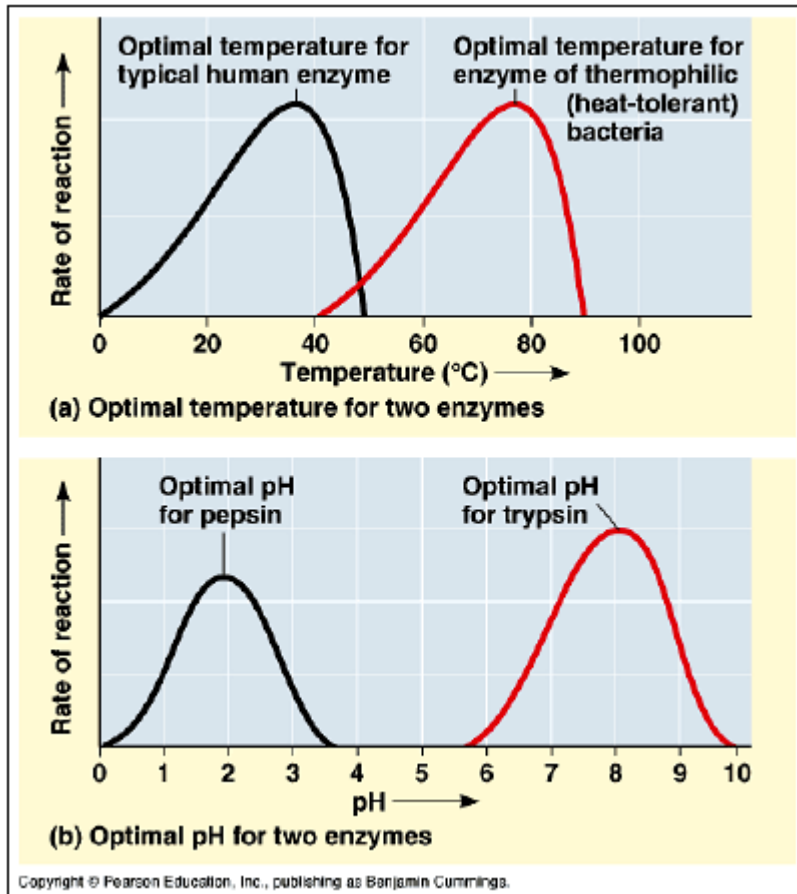
TABLE 6-2 Some Coenzymes That Serve as Transient Carriers of Specific Atoms or Functional Groups

<i>Coenzyme</i>	<i>Examples of chemical groups transferred</i>	<i>Dietary precursor in mammals</i>
Biotin	CO ₂	Biotin
Coenzyme A	Acyl groups	Pantothenic acid and other compounds
5'-Deoxyadenosylcobalamin (coenzyme B ₁₂)	H atoms and alkyl groups	Vitamin B ₁₂
Flavin adenine dinucleotide	Electrons	Riboflavin (vitamin B ₂)
Lipoate	Electrons and acyl groups	Not required in diet
Nicotinamide adenine dinucleotide	Hydride ion (:H ⁻)	Nicotinic acid (niacin)
Pyridoxal phosphate	Amino groups	Pyridoxine (vitamin B ₆)
Tetrahydrofolate	One-carbon groups	Folate
Thiamine pyrophosphate	Aldehydes	Thiamine (vitamin B ₁)

Note: The structures and modes of action of these coenzymes are described in Part II.

Umwelteinflüsse beeinflussen die Enzymaktivität

-Enzymaktivität ist pH- und Temperaturabhängig



Enzymkinetik



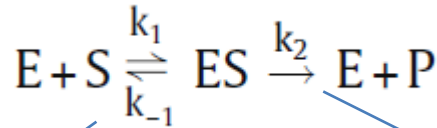
Leonor Michaelis
1875–1949



Maud Menten
1879–1960

- befassten sich mit dem Mechanismus einer Enzymreaktion
- „in vitro“ mit gereinigten Enzymen
- betrachteten den zeitlichen Ablauf enzymatischer Reaktionen im Zusammenhang mit der Konzentration der Produkte und Edukte

Michaelis-Menten-Kinetik



reversibel und schnell ablaufend

-nicht reversibel und langsam ablaufend

-Die Affinität des Enzyms für das Produkt beträgt null

→ keine Rückreaktion

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

$$v = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k_2 \times [ES]$$

Reaktion 1. Ordnung

Wichtig: Die Reaktionsgeschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion hängt unter den Bedingungen einer Michaelis-Menten-Kinetik von der Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes ab.

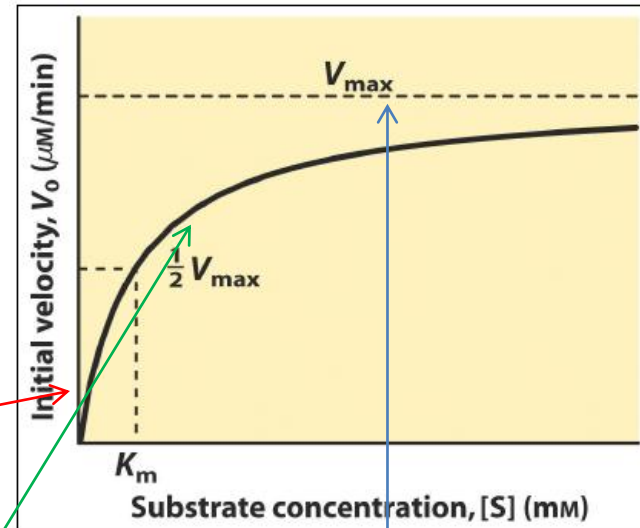
Michaelis-Menten-Diagramm

Enzymkonzentration konstant:

→ enzymatische Reaktion abhängig von der Substratkonzentration

Initialphase: wenig Substrat, daher wenig Enzymsubstrat-Komplexe
→ Reaktionsgeschw. gering

Mit zunehmender Substratkonzentration steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit
→ Bildung von immer mehr ES



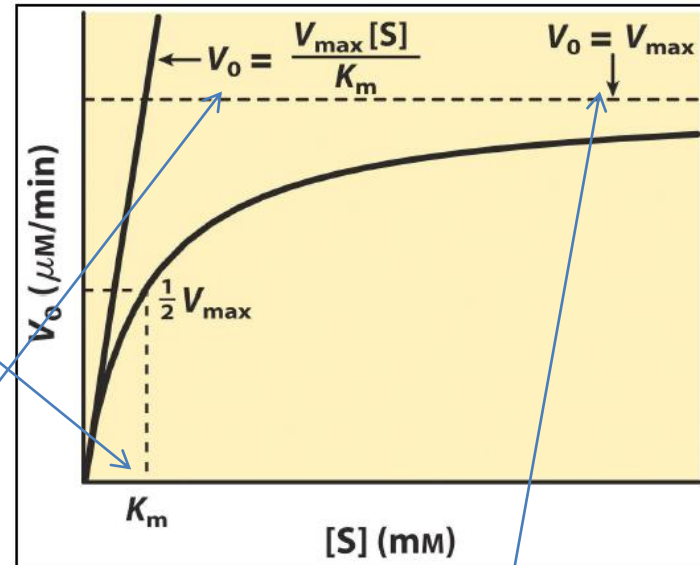
Enzyme gesättigt → maximale Umsatzgeschw.
→ Steigerbar nur durch Enzymzugabe

Michaelis-Menten-Gleichung

$$V_0 = V_{\max} \times \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

Michaelis-Menten Konstante K_M

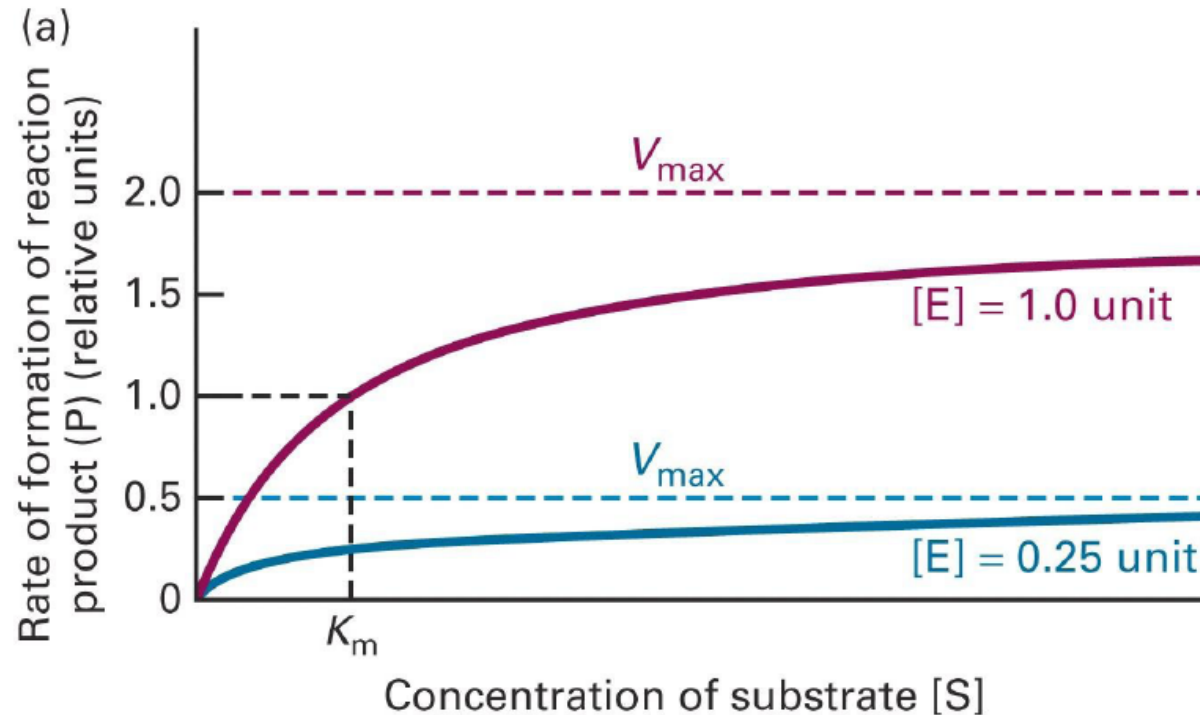
-die Substratkonzentration bei der die Geschwindigkeit $\frac{1}{2} V_{\max}$ beträgt



$[S]$ sehr gering
 $K_M \gg [S] \rightarrow$ Gleichung
vereinfacht sich

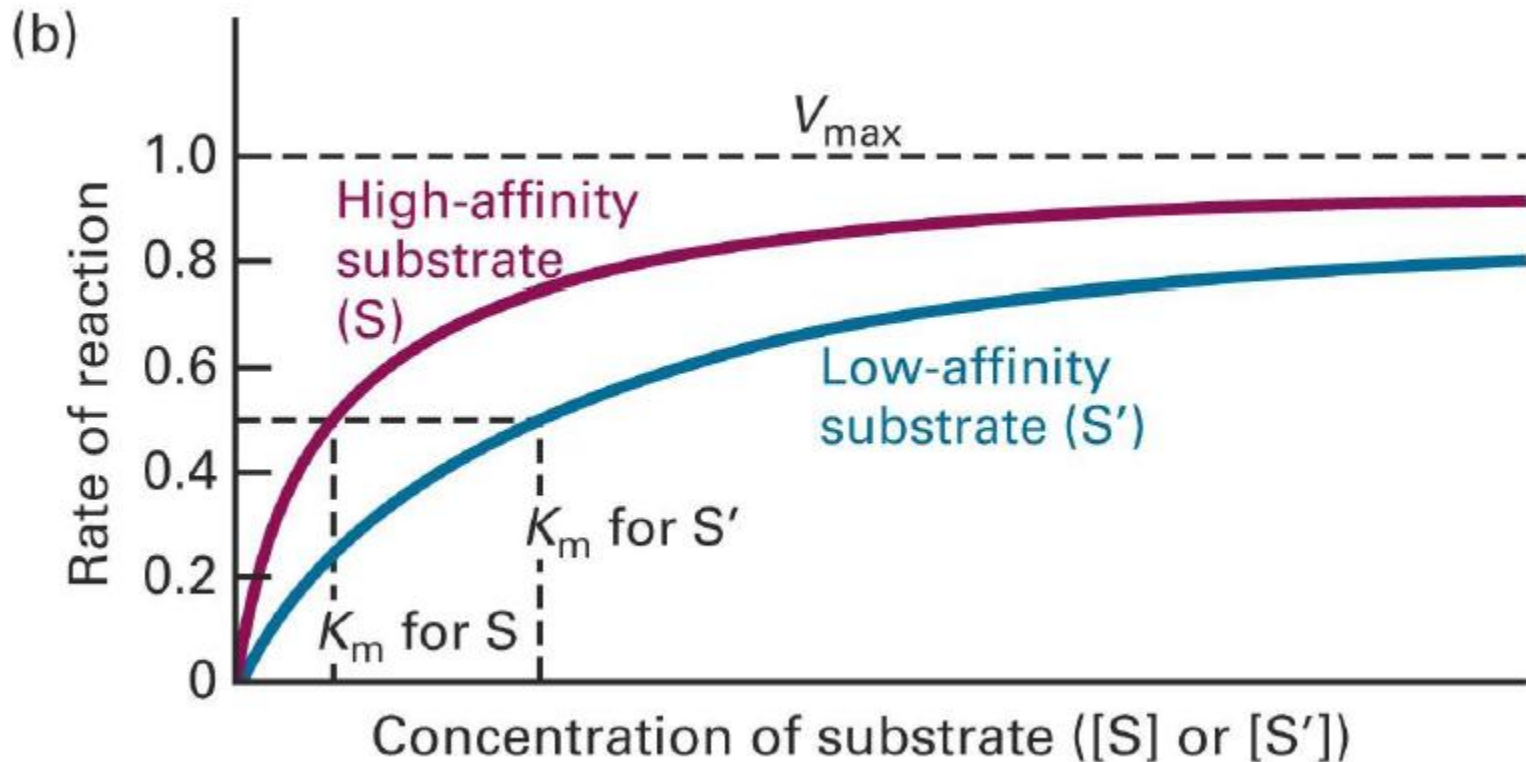
$[S]$ sehr hoch
 $K_M \ll [S] \rightarrow$ Gleichung
vereinfacht sich

Zusammenhang zwischen Enzymkonzentration und V_{\max}

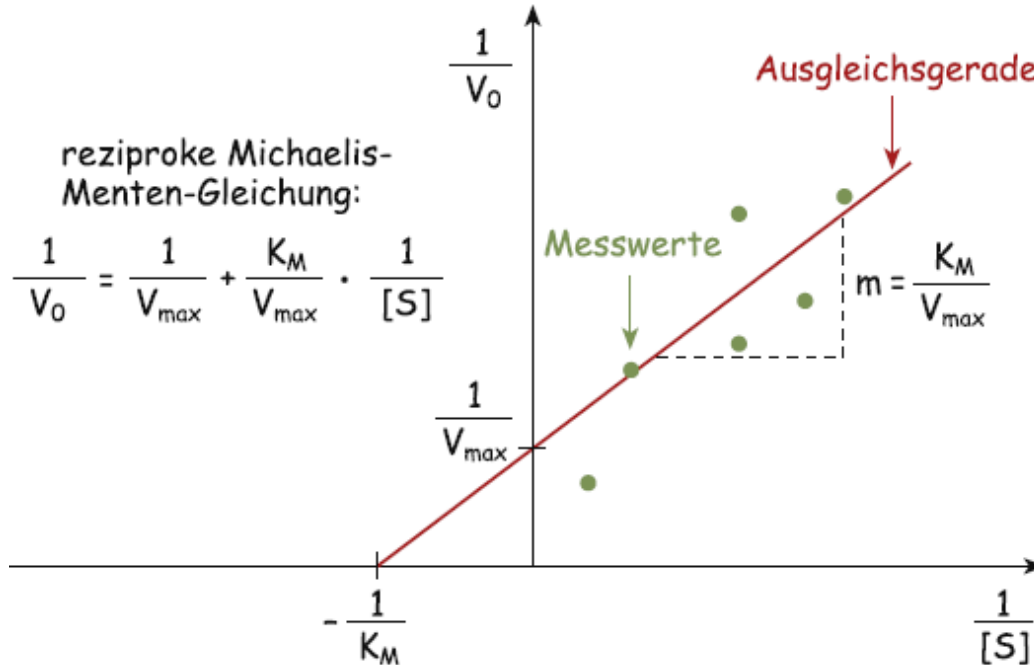


1 Unit = $1\mu\text{mol}$ (Substratumsatz) / Minute

Umsatz zweier Substrate mit dem selben Enzym



Lineweaver-Burk-Diagramm



-doppelt-reziproke
(Kehrwert) Auftragung
($1/V_0$ gegen $1/[S]$)

-Gerade statt Hyperbel

- V_{\max} und K_m können
wesentlich genauer
bestimmt werden

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max} [S]} = \frac{K_m}{V_{\max} [S]} + \frac{[S]}{V_{\max} [S]}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Quellenverzeichnis

- Skript „Einführung in die Biochemie“ (SS11) Prof. Siebers
- Florian Horn, „ Biochemie des Menschen“ 4. Auflage (2005)
- Joachim Rassow, Karin Hauser, Roland Netzker, Rainer Deutzmann, „Duale Reihe – Biochemie“ 2. Auflage (2008)
- Ulf Dettmer, Malte Folkerts, Eva Kächler, Andreas Sönnichsen, „Intensivkurs Biochemie“ 1. Auflage (2005)
- http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/michaelis_menten_gleichung.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/kinetik/lineweaver_burk.vscml.html am 19.10.2011