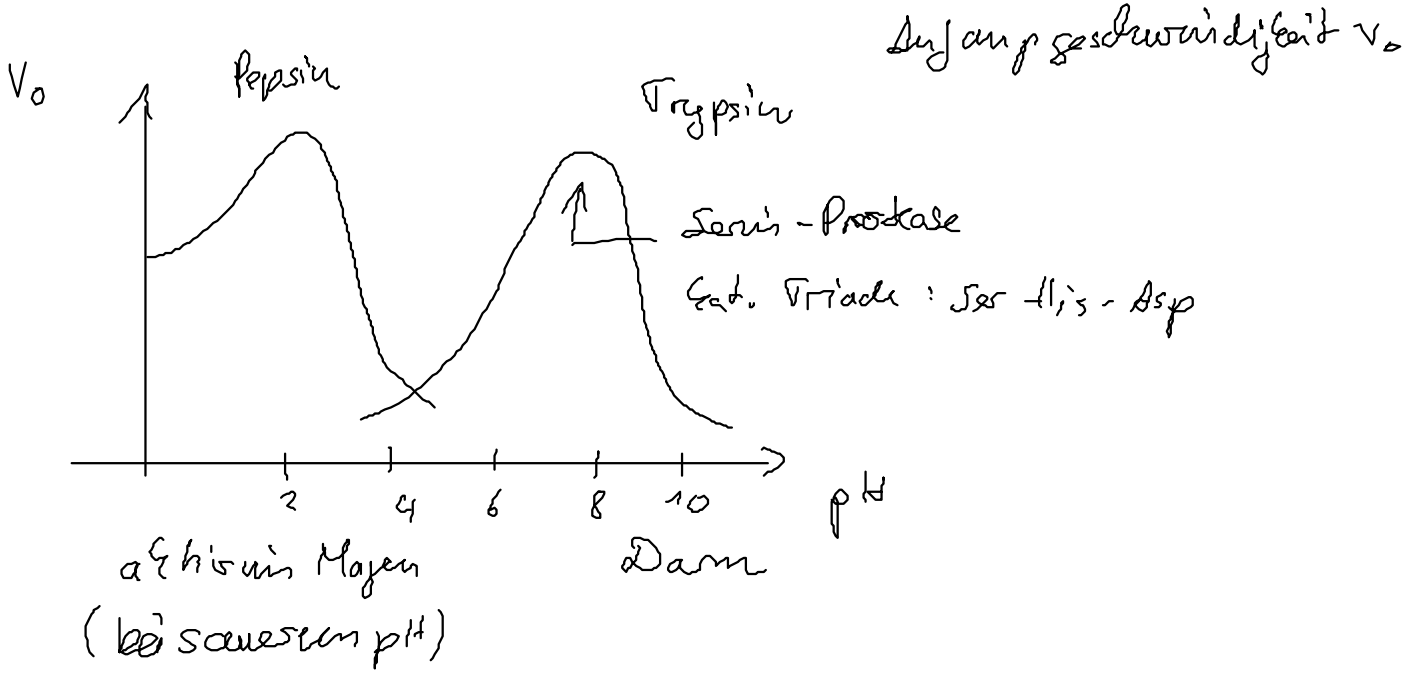


Enzymkinetik



quantitative Beschreibung von Proteinen

- Michaelis's Konstante $K_M = \frac{[S]_{\frac{V_{max}}{2}}}{V_{max}}$



Annahmen:

- Substrat \rightarrow Produkt : Geschwindigkeit $v = -\frac{1}{dt} [S] = \frac{1}{dt} [P]$

Geschwindigkeitskonstante $k \left[\frac{1}{s} \right]$ $v = k \cdot [S]$

Ein Molekül wird in 2,5s umgesetzt $\Rightarrow k = 0,4 \frac{1}{s}$

- $S_1 + S_2 \rightleftharpoons P$: $v = k [S_1][S_2]$

$\uparrow \left[\frac{l}{mol \cdot s} \right]$

- Enzym (E) + Substrat (S) $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E$

Rückreaktion wird vernachlässigt

\Rightarrow Messung von Anfangsgeschwindigkeiten

• Fließgleichgewicht: konstantes ES

$$\Rightarrow \text{Bildung ES} : v_1 = k_1 [E][S]$$

$$\text{Zerfall ES} : v_2 = k_{-1} [ES] + k_2 [ES]$$

$$\Rightarrow v_1 = v_2 : k_1 [E][S] = k_{-1} [ES] + k_2 [ES]$$

• gesucht: Bildung des Produkts $\frac{d[P]}{dt} = v_0$

$$v_0 = k_2 [ES]$$

$$\text{Menge des freien Enzyms } [E] = [E_{\text{gesamt}}] - [ES]$$

$$k_1 [E_{\text{gesamt}}][S] - k_{-1} [ES][S] = k_2 [ES]$$

||
konstant

$$= k_1 [ES] + k_2 [ES]$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [E_{\text{gesamt}}][S]}{k_{-1}[S] + (k_{-1} + k_2)} = \frac{[E_{\text{gesamt}}][S]}{[S] + K_M}$$

• Michaelis's Konstante beschreibt Zerfall dieser Bildung des ES

• messbare Größen: $v_0 = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E_{\text{gesamt}}][S]}{[S] + K_M}$

v_{max} wird erreicht bei $[ES] = [E_{\text{gesamt}}]$

$$v_{\text{max}} = k_2 [ES]_{\text{max}} = k_2 [E_{\text{gesamt}}]$$

$$\Rightarrow \boxed{v_0 = \frac{v_{\text{max}} [S]}{[S] + K_M}} \quad \text{Michaelis-Menten Gleichung}$$

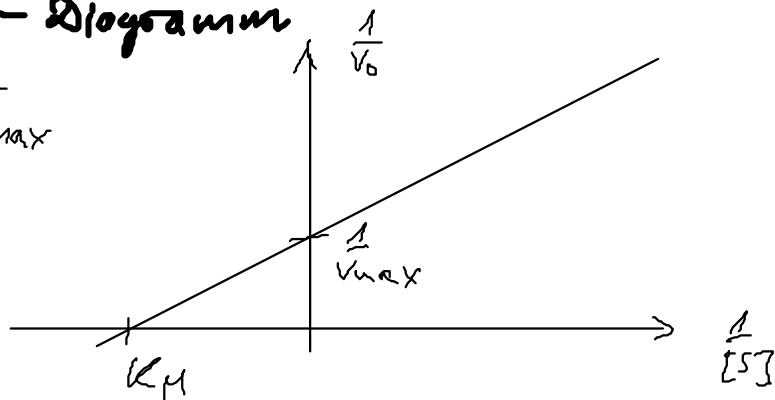
• für $[S] \rightarrow 0$ $v_0 = \frac{v_{\text{max}}}{K_M} [S]$

• für $[S] \rightarrow \infty$ $v_0 = v_{\text{max}}$

• für $k_2 \ll k_{-1}$ $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_D$ Dissoziationskonstante
 (Gleichgewichtskonstante von $E + S \rightleftharpoons ES$)

Lineweaver-Burk-Diagramm

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\text{max}}}$$



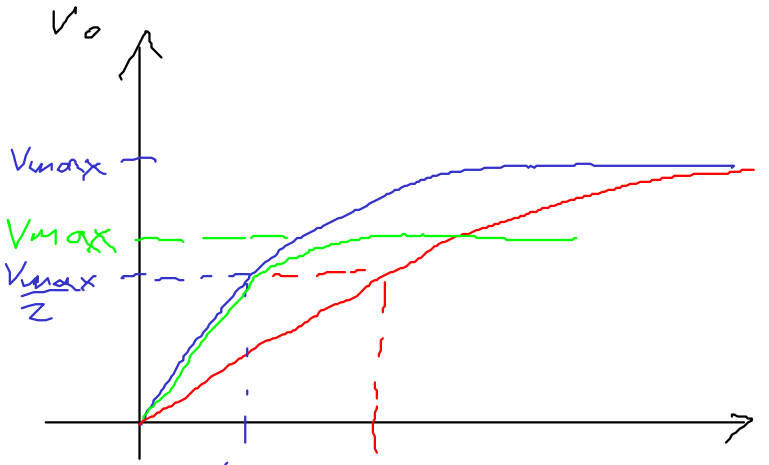
gute "Enzyme":

- kleiner K_M -Wert
- hohes v_{max} mit $k_2 = k_{cat} \ll k_{catalyse}$
- ⇒ $\frac{k_{cat}}{K_M}$ möglichst groß

		$K_M [\frac{mol}{l}]$	$k_{cat} [\frac{1}{s}]$	$\frac{k_{cat}}{K_M}$
Katalase	$2 H_2O \rightarrow H_2O + O_2$	1,1	$4,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^7$
Acetylcholinesterase	+ H_2O	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^8$

Inhibitoren

- Cholesterin-Biosynthese
- ⇒ Hemmung der Enzyme ⇒ kompetente Reaktion



$K_M = K_M$ K_M verschoben durch Inhibitor
 kompetitiver Inhibitor
 nicht kompetitiver Inhibitor teilweise Bindung an Enzym

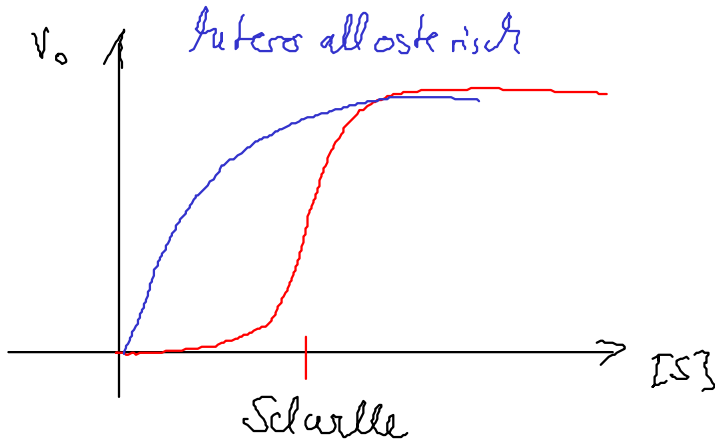
- Suizid Inhibitor opfert sich selbst
- ⇒ kovalente Bindung an Enzym
- z.B. Acetylsalicylsäure ⇒ Medikamente

- Protease-Inhibitoren ~ 10% des Blutplasmas
- z.B. α_1 -Proteaseinhibitor
- ⇒ durch Gen defekt oder Rauchen → Elastase „geputt“

- DFP: Diisopropylfluorophosphat (Kampfgas)
 DFP stoppt Hydrolyse von Acetylcholinesterase

Homöoallosterische Regulation von Enzymen

- Ziel:



- ATCase: Aspartattranscarbamoylase
 Aspartat + Carbonylphosphat \Rightarrow Homöoallosterisch
 Bindungsstellen für ATP \Rightarrow heteroallosterisch

Regulation durch Phosphorylierung

- es kennzeichnet Seitenketten und Enzymen
 Kinase und Phosphatase

Glykogen-Phosphorylase

- baut Glykogen \rightarrow Glukose

Spaltung

- Pro-Enzym $\xrightarrow{\text{Spaltung}}$ Enzym

z.B. bei der Verdauung, Blutgerinnung

aus der Bauchspeicheldrüse: Trypsinogen \rightarrow Trypsin

\Rightarrow in Verdauung

\rightarrow Blutgerinnung (Ausräuber, Abschalten)

Aufgabe