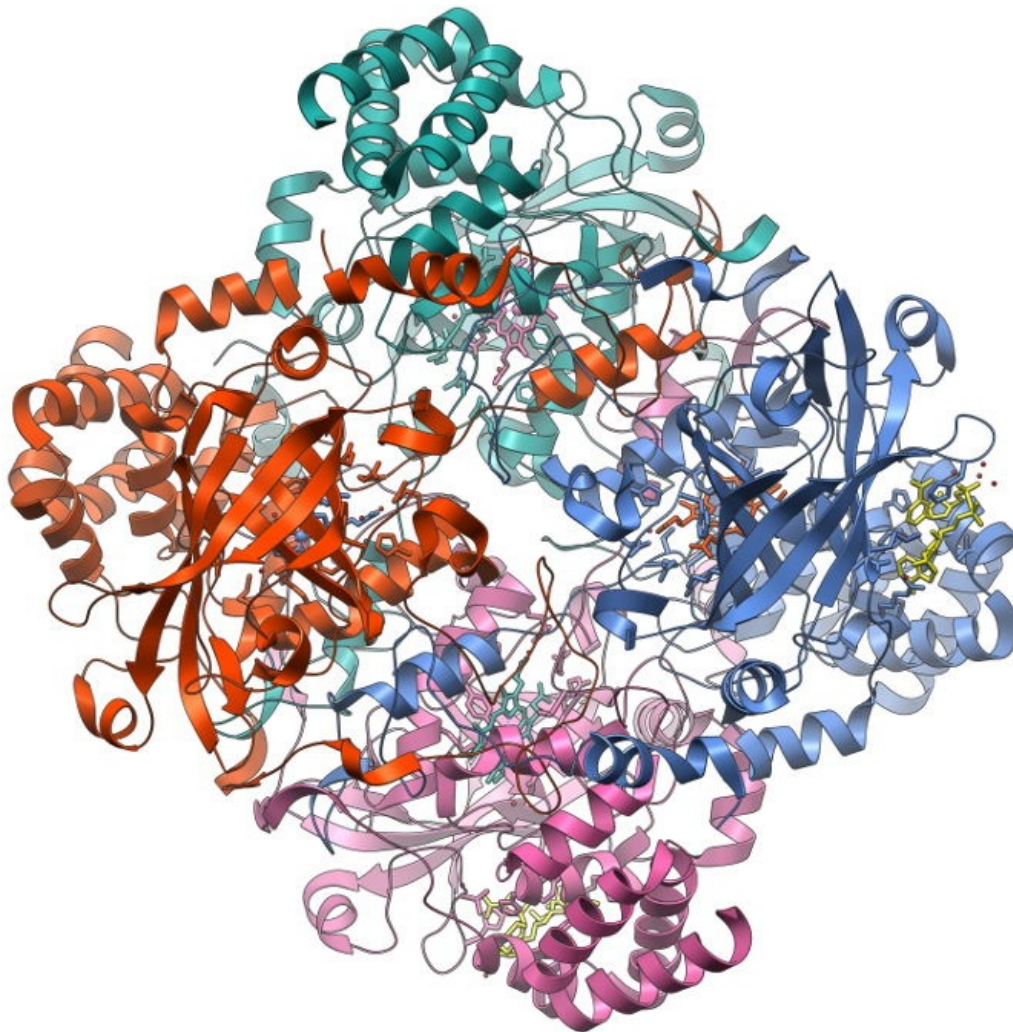


Kapitel 08.13 / OC-Kapitel 14: Aminosäuren, Eiweiße, Enzyme und die Biokatalyse



Katalase - ein wasserstoffperoxidsplattendes Enzym

Quelle Bild: [Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catalase_Structure.png) license & [GNU Free Documentation License](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catalase_Structure.png), Version 1.2 by Wikicommonsuser: Vossmann - Thank you; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catalase_Structure.png

Freies Lehrbuch der Biologie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/biologiebuch>

Inhalt

Kapitel 08.13 / OC-Kapitel 14: Aminosäuren, Eiweiße, Enzyme und die Biokatalyse	1
Inhalt	2
Versuchsreihe zu Enzymen	4
1. Vorversuch: Thermische Zersetzung von Wasserstoffperoxid	4
2. Zellen wehren sich gegen das Gift „Wasserstoffperoxid“	4
Bedeutung von Enzymen:	5
Abhängigkeit enzymatischer Reaktionen	6
V1: Katalase reagiert mit Kartoffelstückchen	6
V2: Hefezellen reagieren mit Katalase - Temperaturabhängigkeit	7
Enzyme & Katalyse - I - Schülerversuche zur Wirkungsweise von Enzymen - Gruppe A	8
Die zeitliche Enzymwirkung:	9
Auswertung der Enzym-Schülerversuche	9
Ein wenig Chemie: Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen	10
a) Energiediagramm der exothermen Reaktion	10
b) Energiediagramm der endothermen Reaktion	11
Der Katalysator	12
Energiediagramm einer Katalyse	12
Merkmale von Katalysatoren:	12
Einteilung der Enzyme	14
1. Protein-Enzyme	14
2. Proteid-Enzyme	14
Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen	15
Ein Beispiel ist die Spaltung des Substrats Wasserstoffperoxid:	15
Schlüssel-Schloss-Prinzip:	15
Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch Katalysatoren	16
Beispiel: Wasserstoffperoxidsplaltung durch Katalase:	16
Typen von Enzymen (LK)	16
Nomenklatur der Enzyme	16
Spezifität von Enzymen	17
2. Wirkungsspezifität (Reaktionsspezifität):	17
3. Absolute Enzym-Spezifität	17
Räumlicher Bau von Proteinen (=Eiweißen)	18
a) Grundbausteine der Proteine: die Aminosäuren (AS)	18
b) Nur für den Chemie-Kurs: Stereochemie - die D- und die L-Form	19
c) Vier verschiedene Aminosäuren als Beispiele	19
d) Glycin, die einfachste Aminosäure	20
Titration von Glycin	21
Berechnung der anzusetzenden Lösungen:	21
Messergebnis der Schülmessung:	23
Erklärung des Kurvenverlaufs an einer idealen Messkurve:	24
Massenanteile der verschiedenen Glycinionen bei steigendem pH-Wert	26
Die Verbindung von Aminosäuren zu Peptiden	27
a) Zwei Aminosäuren verbunden zum Dipeptid	27
b) Viele verknüpfte Aminosäuren bilden eine Kette (Primärstruktur)	27
c) Sekundärstrukturen (β -Faltblatt und α -Helixstruktur)	28
d) Tertiärstruktur	29
e) Quartärstruktur am Beispiel des Hämoglobins	31
Das Protein Cat7 in seiner Quartärstruktur:	31
Von der Primär zur Tertiärstruktur	32
Wie kommt es zur Faltung der AS-Kette und somit zur enzymatischen Wirkung?	33
Übersicht über die natürlichen Aminosäuren	34
Aminosäuren	35
pK-Werte von Aminosäuren	35
Natürliche Aminosäuren, welche nicht zur Proteinbildung verwendet werden:	35
Die natürlichen Aminosäuren in Skelettformelschreibweise	36
Systematik der Proteine	37

Einteilung der Proteine bezüglich des Baus:	37
Einteilung der Proteine bezüglich der Funktion:	37
Ein Vergleich: Wie viele AS-Kombinationsmöglichkeiten gibt es?	37
Bilder von Enzymen:	38
a) Die Phenylalanin-Hydroxylase	38
b) Lysozym	38
Wirkungsweise von Enzymen:	39
Andere Darstellung	39
Enzymatische Katalyse mit Coenzym	40
Wirkung eines Enzyms (=Biokatalysators)	41
Wie viel Aminosäuren sind in der Nahrung?	42
Hemmung (und Zerstörung) von Enzymen:	43
a) Denaturierung:	43
Beispiele für Denaturierungen:	43
b) Kompetitive Hemmung	44
Übersichtszeichnung zur kompetitiven Hemmung	44
Katalase reagiert mit Wasserstoffperoxid II:	46
d) Allosterische Hemmung:	47
Beispiel: Allosterische Endprodukthemmung einer Synthese einer benötigten Aminosäure bei E-Coli	48
Abhängigkeit der Enzymaktivität:	50
1. Temperaturabhängigkeit der Enzyme	50
Einfluss der Temperatur auf Speichel-Amylase:	50
2. Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymwirkung	51
Vergleich der Verdauungsenzyme bei verschiedenen pH-Werten	52
Enzymregulation durch Effektoren:	53
Beispiele für Enzyeffektoren:	53
Allosterische Hemmung	54
Aufhebung der allosterischen Hemmung:	54
Enzymkinetik:	55
Ein Beispiel für Eiweiße im Alltag - die Dauerwelle	56
Zusammenfassung Enzyme	56
Übungsaufgabe	57
Wiederholungsfragen	59

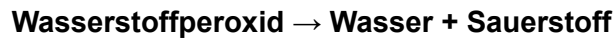
Versuchsreihe zu Enzymen

1. Vorversuch: Thermische Zersetzung von Wasserstoffperoxid

V: Mit dem Bunsenbrenner wird H_2O_2 erhitzt.

B: Es bilden sich Gasblasen. Diese werden pneumatisch aufgefangen (oder evtl. direkt im Reagenzglas!) und durch die Glimmspanprobe als Sauerstoff identifiziert.

S: Hitze zersetzt ab ca. 90-100°C Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff.



2. Zellen wehren sich gegen das Gift „Wasserstoffperoxid“

Material: 2 Kartoffelhälften, H_2O_2 (3-5%ig), Messer

V: Man nimmt zwei Kartoffeln. Die erste lässt man unbehandelt, die zweite wird für 10 Minuten gekocht. Nach dem Kochen werden beide Kartoffeln halbiert und man macht eine kleine Mulde hinein, in die dann die Wasserstoffperoxidlösung geschüttet wird.

B: in der Mulde der rohen Kartoffel entstehen kleine Bläschen (=> Gasentwicklung). Bei der gekochten Kartoffel passiert gar nichts.

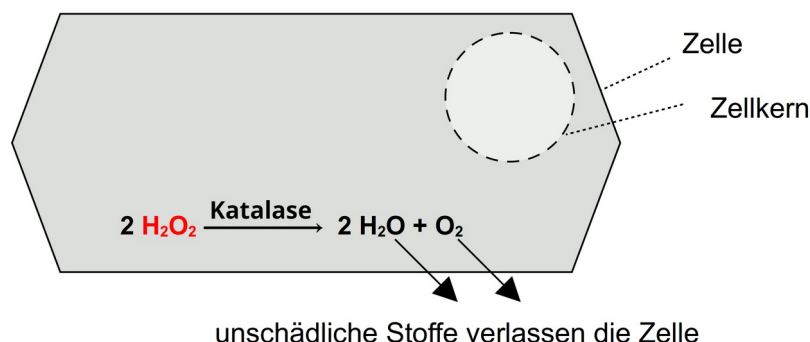
S: Für alle lebenden Zellen ist Wasserstoffperoxid ein Zellgift. Es greift jedes organische Material an. Auch Leder, Haut und Haare werden angegriffen.

Zellen „wehren“ sich, indem sie das Wasserstoffperoxid vom Enzym „Katalase“ abbauen lassen. Dabei entstehen Wasserstoff und Sauerstoff (erkennbar am schäumen).

Enzyme, wie Katalase, sind allerdings aber ca. 45°C nicht mehr funktionsfähig, man sagt, das Enzym denaturiert. Denaturierte Enzyme können keine Reaktionen durchführen.

=> Wasserstoffperoxid wird von der Kartoffel bei Raumtemperatur unschädlich gemacht. Es findet die gleiche Reaktion wie bei dem Versuch mit dem Bunsenbrenner statt, allerdings bei Raumtemperatur. Dies macht das Enzym „Katalase“ möglich.

Für biologische Zellen ist Wasserstoffperoxid ein Zellgift!
=> Abbau des Giftes Wasserstoffperoxid ist nötig!



Bei einigen Vorgängen in Zellen (z.B. bei der Atmung & Gärung) entsteht das Zellgift Wasserstoffperoxid. Dies wird immer durch das Enzym „Katalase“ zersetzt, so dass es die Zelle nicht schädigen kann. Die Spaltung von Wasserstoffperoxid dient also dem Schutz von Zellen.

Enzyme (veraltet: Fermente) sind Proteine (=Eiweiße), welche chemische Reaktion bei geringen Temperaturen ermöglichen (sie also katalysieren – es sind also Biokatalysatoren).

Das Spaltwerkzeug der Zelle ist das Enzym „Katalase“. Enzyme sind Biokatalysatoren, die in lebenden Zellen gebildet werden und die Umsetzung bestimmter Stoffe (Substrate) ermöglichen.

Die Umwandlung von Wasserstoffperoxid würde normalerweise erst bei höheren Temperaturen ablaufen (z.B. mit einem Bunsenbrenner). Im Körper liegen diese Temperaturen aber nicht vor! Das Enzym „Katalase“ ermöglicht dies.

Enzyme sind Reaktionsbeschleuniger: sie vermindern die Aktivierungsenergie und beschleunigen so chemische Reaktionen.

Deshalb laufen Stoffwechselvorgänge schon bei Körpertemperatur ab.

Aber Achtung! Die meisten Enzyme wirken nur bis ca. 43-45°C!

Ab diesen Temperaturen werden Enzyme wirkungslos und zerstört (denaturiert)!

Da alle Zellen von den chemischen Reaktionen der Enzyme abhängig sind, sterben Zellen ab diesen Temperaturen ab!

Deshalb ist auch hohes Fieber bei Menschen so gefährlich!

Ein Video zum Katalaseversuch mit Kartoffeln ist in meinem Kanal: <https://youtu.be/k2-H8x4ln1E>

Zusatzinformationen:

- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , ist in Haartönungen oder Blondierungen enthalten. Es zerstört viele Stoffe durch Oxidation, so auch die Farbstoffe in den Haaren. Auf diesen Packungen befinden sich immer auch Sicherheitshinweise, die den Kontakt mit der Haut, insbesondere mit den Augen betreffen.
- Auch im menschlichen Körper entsteht gelegentlich dieses Zellgift als unerwünschtes Nebenprodukt z.B. bei der Zellatmung oder bei der Gärung im Muskel.

Bedeutung von Enzymen:

Nur sehr wenige Moleküle erreichen bei einer menschlichen Körpertemperatur von 37°C die notwendige Aktivierungsenergie um zu reagieren. Bei gleichwarmen Tieren und bei Pflanzen sind die Temperaturen sogar noch geringer. Chemische Reaktionen kennst Du aus dem Labor, oft mit der Hitze des Bunsenbrenners.

Lebensvorgänge spielen sich nun aber immer in einem niederen Temperaturbereich ab. Chemische Reaktionen würden in Tieren und Pflanzen aufgrund der geringen Temperatur oft nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen.

Biochemische Reaktionen werden durch Enzyme beschleunigt!

Abhängigkeit enzymatischer Reaktionen

Wie haben jetzt gesehen, dass das Enzym Katalase als Biokatalysator das Zellgift Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff zersetzt.

An der gekochten Kartoffel sieht man, dass der Versuch nicht funktioniert, wenn Enzyme durch Hitze zerstört werden.

Wie beeinflussbar sind also enzymatische Reaktionen? Welchen Einfluss haben verschiedenen Temperaturen oder in Gegenwart anderer Stoffe, wie z.B. Schwermetalle? Zwei Versuche sollen Dir dies zeigen.

V1: Katalase reagiert mit Kartoffelstückchen

Für diesen Versuch haben wir vier Ansätze:

1. Kalte Kartoffelstückchen (10°C)
2. Kartoffelstückchen bei Raumtemperatur (20°C)
3. sehr warme Kartoffelstückchen (40°C)
4. Kartoffelstückchen und Schwermetalle (CuSO₄)

In diesem Video siehst Du die Durchführung und das Ergebnis: <https://youtu.be/lj-09bWs2Q0>

B: Im ersten Reagenzglas entstehen viel weniger Bläschen als im zweiten! Im Dritten entstehen am meisten! Würde es noch wärmer werden, so findet keine Reaktion mehr statt, da die Enzyme zerstört werden. (siehe erstes Video <https://youtu.be/k2-H8x4ln1E>)

Im vierten Reagenzglas findet die Reaktion der Katalase ebenfalls nicht statt.

S:

- Die Katalase-Reaktion kann bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark beobachtet werden.
- **Schwermetalle verändern die Enzyme derart, dass sie nicht mehr funktionsfähig sind. Man spricht auch von irreversibler Hemmung oder Vergiftung!** Zur Schwermetallvergiftung auf den folgenden Seiten mehr!

Daraus folgt: Je wärmer es wird, desto besser läuft die enzymatische Reaktion.

Die dahinter liegende Gesetzmäßigkeit ist die RGT-Regel:

RGT-Regel: Eine Temperaturerhöhung um 10°C verdoppelt bis vervierfacht die Reaktionsgeschwindigkeit.

Das gilt für alle chemischen Reaktionen (und somit auch für sehr viele biologische Prozesse).

Beispiele:

- Wechselwarme Tiere wie z.B. Kröten und Insekten sind bei Kälte langsamer.
- Bakterien wachsen bei Kälte nur langsam, deshalb kommt verderbliche Nahrung in den Kühlschrank
- Bei Hitze geht der Teig schneller auf.
- Brechen Menschen im Eis ein, dann sterben sie unter Umständen an Unterkühlung, weil kein Prozess im Körper mehr geht.
- Bei hohem Fieber über 43°C werden unsere Zelleiweiße unwirksam und ab 44°C in der Regel auch zerstört. Zellmembranen werden undicht, Enzyme arbeiten nicht mehr. Doch zu so hohem Fieber kommt es selten.

Der Vorteil des Fiebers ist, dass auch die Eiweiße der Erreger unwirksam werden, diese aber schlechter gegen die Hitze geschützt sind.

V2: Hefezellen reagieren mit Katalase - Temperaturabhängigkeit

Hefen sind einzellige Pilze. Sie kommen als Frischhefe oder als Sporen in den Handel. Gibt man Wasser und Zucker dazu, werden sie schnell aktiv und beginnen den Zucker in Ethanol und Kohlenstoffdioxid umzusetzen. Man nennt diesen Vorgang alkoholische Gärung. Diese Gärung verwenden wir u.a. bei der Bier- und Weinherstellung, aber auch beim Brot backen, wo das entstehende Kohlenstoffdioxid den Teig aufgehen lässt.

Wenn Du mehr über Hefen wissen möchtest, lies in Kapitel 04.02 „Niedere Pilze“ in meinem freien Biologiebuch nach!

Auch Hefen enthalten das Enzym Katalase. In diesem Versuch untersuchen wir die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen.

RG 1: kalte Hefelösung (10°C)

RG 2: Hefelösung mit Raumtemperatur (22°C)

RG 1: sehr warme Hefelösung (41°C)

B: Die Reaktion kann bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark beobachtet werden. Die langsamste Reaktion ist bei der kalten Hefelösung, die schnellste bei der sehr warmen.

S: Enzymatische Reaktionen sind von der Temperatur abhängig! Offenbar hat die Art des Lebewesens keinen Einfluss darauf. Die gleiche Gesetzmäßigkeit (RGT-Regel), die bei Kartoffeln gilt, findet man auch bei Hefen.

Auch hier gilt: Würde es noch wärmer werden, so findet keine Reaktion mehr statt, da die Enzyme zerstört werden.

Merke Dir:

1. Kartoffeln enthalten Katalase, diese wandelt das Zellgift Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff um: **Wasserstoffperoxid** → **Wasser + Sauerstoff**
2. Den entstehenden Sauerstoff kann man mit der Glühspanprobe nachweisen.
3. Die enzymatische Reaktion ist von der Temperatur abhängig.
4. Schwermetalle beschädigen Enzyme irreversibel, sie sind dann funktionslos.
5. Chemische Reaktionen und somit biologische Prozesse sind temperaturabhängig.
6. Je wärmer es ist (bis ca. 45°C), desto schneller laufen die Reaktionen. Je kälter es ist, desto langsamer!
7. Die RGT-Regel besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10°C die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis vervierfacht.

Videos zur Temperaturabhängigkeit bei Katalaseversuch in meinem Kanal:

Teil 2 mit Kartoffeln (mit Schwermetallvergiftung): <https://youtu.be/lj-09bWs2Q0>

Teil 3 mit Hefen: <https://youtu.be/P-OB6LoN2Ic>

Weitere Schülerversuche:**Enzyme & Katalyse - I - Schülerversuche zur Wirkungsweise von Enzymen - Gruppe A**

Erstellen der Hefesuspension: Gib den Inhalt eines Päckchens Trockenhefe in ca. 200ml Wasser. Teile dann die Hefesuspension mit den Schülern am Nachbartisch.

Versuch 1:

Mische ca. 15 ml Hefesuspension mit einem Teelöffel Zucker. Messe die Temperatur der Lösung und fülle dann damit ein Gärröhrchen und beginne die Zeit zu messen. Erfasse für ca. 10min die Menge an entstehendem Kohlenstoffdioxid. Notiere die Beobachtungen und trage die Ergebnisse graphisch auf (die Zeit auf der x-Achse!). Wie erklärst Du Dir den Verlauf der Kurve?

Wiederhole den Versuch mit Wasser, welches mindestens 10°C wärmer ist (alternativ 20°C)

Versuch 2:

Gib in ein Reagenzglas ca. 2ml Hefesuspension und dann die gleiche Menge an verdünnter Wasserstoffperoxid - Lösung (H_2O_2). Beobachte die Reaktion und führe die Glimmspanprobe durch.

Achtung: Schütze Deine Haut und besonders Deine Augen vor der Lösung!

Versuch 3:

Gib in ein anderes Reagenzglas wiederum ca. 2ml Hefesuspension und erhitze diese über dem Bunsenbrenner. Kühle dann das RG unter laufendem Wasserstrahl ab.

Gib anschließend wieder die gleiche Menge verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu und beobachte. Führe ebenfalls eine Glimmspanprobe durch.

Notiere alle Beobachtungen und erkläre die Ergebnisse.

Enzyme & Katalyse - I - Schülerversuche zur Wirkungsweise von Enzymen- Gruppe B

Erstellen der Hefesuspension: Gib den Inhalt eines Päckchens Trockenhefe in ca. 200ml Wasser. Teile dann die Hefesuspension mit den Schülern am Nachbartisch.

Versuch 1:

Mische ca. 15 ml Hefesuspension mit einem Teelöffel Zucker. Miss die Temperatur der Lösung und fülle dann damit ein Gärröhrchen und beginne die Zeit zu messen. Erfasse für ca. 10min die Menge an entstehendem Kohlenstoffdioxid. Notiere die Beobachtungen und trage die Ergebnisse graphisch auf (die Zeit auf der x-Achse!). Wie erklärst Du Dir den Verlauf der Kurve?

Wiederhole den Versuch mit Wasser, welches mindestens 10°C wärmer ist (alternativ 20°C)

Versuch 2:

Durchführung: Gib in ein Reagenzglas einige Kartoffelstückchen. Dazu gib ca. 2ml verdünnte Wasserstoffperoxid - Lösung (H_2O_2). Beobachte die Reaktion und führe die Glimmspanprobe durch.

Achtung! Schütze Deine Haut und besonders Deine Augen vor der Lösung!

Versuch 3:

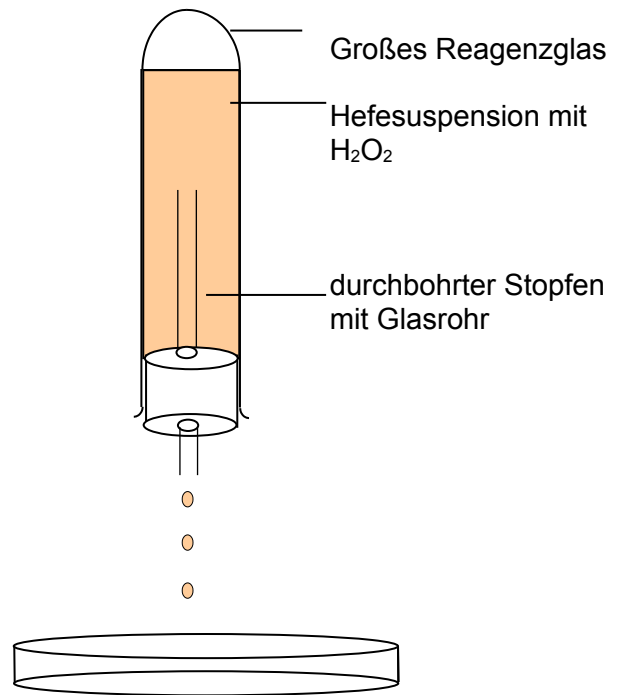
Durchführung: Gib in ein anderes Reagenzglas wiederum Kartoffelstückchen mit etwas Wasser und erhitze diese mit dem Bunsenbrenner. Gieße das Wasser ab. Kühle dann das RG unter laufendem Wasserstrahl. Gib anschließend wieder 2ml verdünnte Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Führe ebenfalls eine Glimmspanprobe durch.

Notiere alle Beobachtungen und erkläre die Ergebnisse.

Die zeitliche Enzymwirkung:

V: Ein Reagenzglas wird zu drei Vierteln mit Hefesuspension gefüllt. Das letzte Viertel wird mit 5%iger Wasserstoffperoxidlösung aufgefüllt. Der Stopfen wird sofort aufgesetzt und das Reagenzglas um 180° gedreht und über einer Petrischale eingespannt. Die Tropfenzahl pro 20s wird gemessen.

Wenn die Reaktion beendet ist, wird das Glas geleert (ohne es umzudrehen) und die Glimmspanprobe mit dem Restgas durchgeführt

**Auswertung der Enzym-Schülerversuche****Versuch1:**

B: Gasblasen steigen auf. Temperaturabhängigkeit!

S: Hefe setzt Zucker zu Kohlenstoffdioxid und Alkohol um. Dies geschieht durch das Enzym „Amylase“.

**Versuch 2:**

B: Gasblasen steigen auf.

S: In der Hefe und in der Kartoffel befindet sich das Enzym Katalase, welches Wasserstoffperoxid zersetzt:

**Versuch 3:**

Keine Reaktion! Enzyme werden durch Hitze zerstört (Denaturierung der Proteinstruktur).

Je nach Enzym, liegt die Temperatur, bei der die enzymatische Reaktion nicht mehr stattfindet bei ca. 45°C.

Was passiert eigentlich, wenn die Reaktion zum Erliegen kam und man erneut H₂O₂ zufügt? Geht die Reaktion weiter?

Ja, Reaktion läuft sofort weiter ab, da der Katalysator sich nicht verbraucht hat! Er nimmt an der Reaktion teil, verändert sich unter Umständen, liegt am Ende aber wieder unverändert vor!

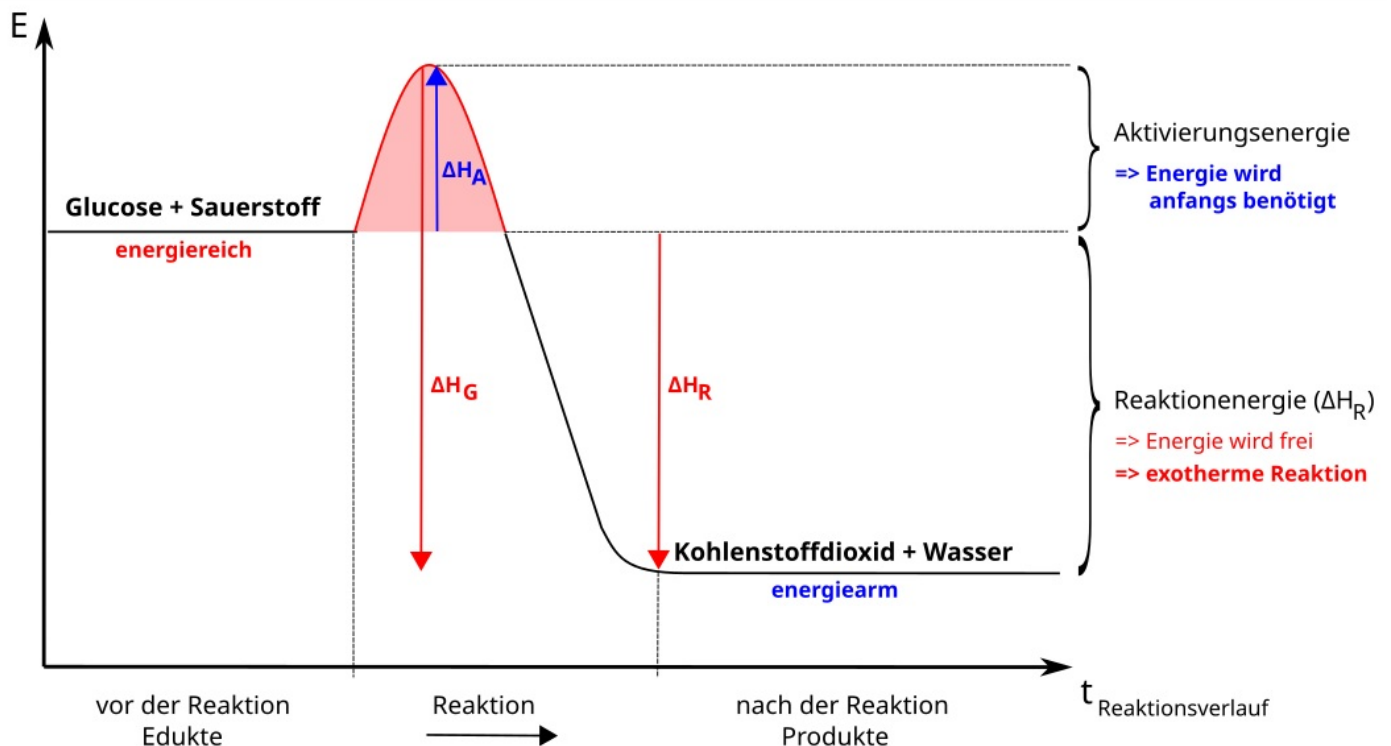
Ein wenig Chemie: Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen

Bei jeder chemischen Reaktion spielt die Umwandlung von Energie eine Rolle. Entweder wird Energie freigesetzt, die z.B. vorher in den Ausgangsstoffen enthalten war, oder Energie wird zum Ablauf der Reaktion benötigt und somit dem System entzogen.

Als Beispiel dient uns nun die Verbrennung von Zucker, bzw. die Bildung von Zucker in der Photosynthese, die eigentlich genau die gleiche Reaktion ist, nur genau rückwärts. Man nennt solche Reaktionen „Rückreaktion“.

a) Energiediagramm der exothermen Reaktion

Energie / Enthalpie (H)



Aktivierungsenergie (ΔH_A), notwendig zum Auslösen der Reaktion (manchmal auch ΔE_A genannt).

Reaktionsenthalpie (ΔH_R), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird (auch ΔE_G genannt).

Gesamt freiwerdende Energie (ΔH_G)

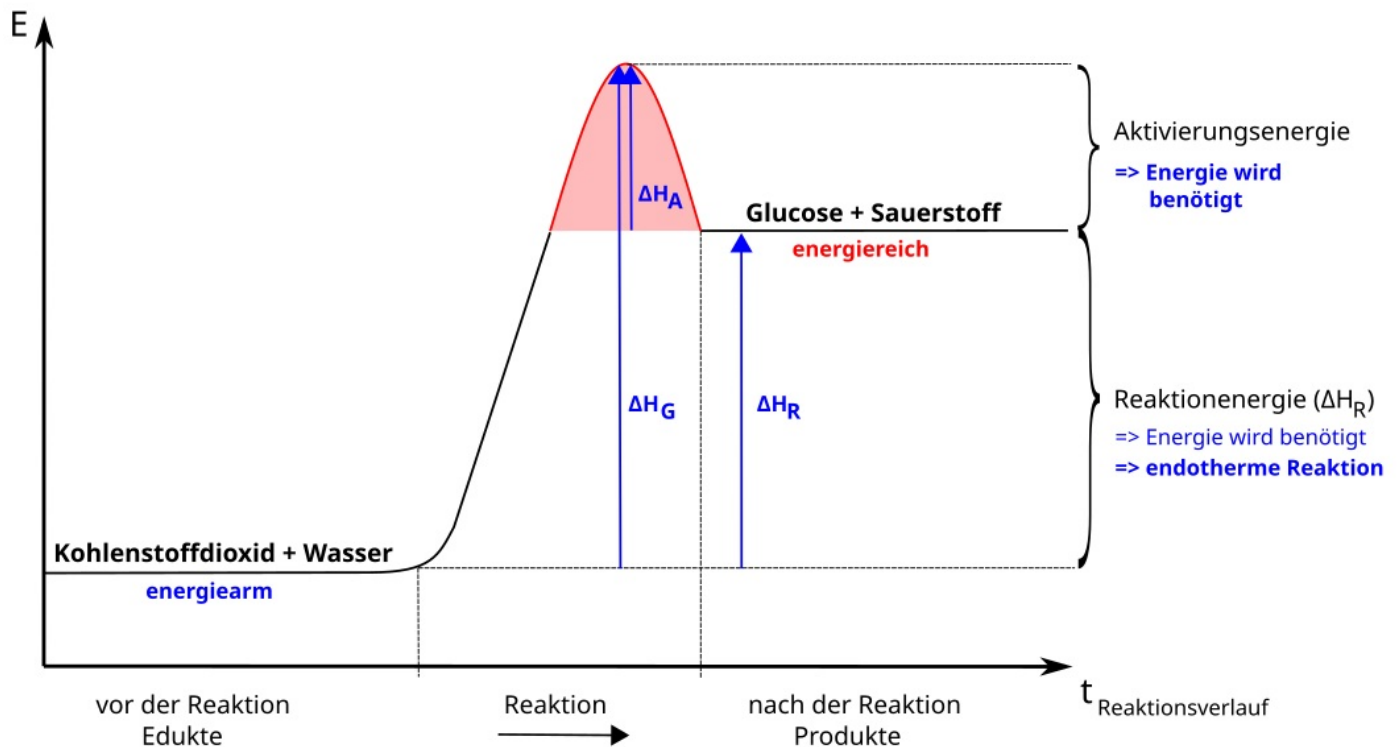
Chemische Reaktionen, die unter Energieabgabe ablaufen, heißen „**exotherme** Reaktionen“. Die freiwerdende Energie kann dabei als Wärme, Licht oder in anderen Formen vorliegen. Sie wird auch als Reaktionsenthalpie (ΔH_R) bezeichnet.

Traubenzucker (Glucose) ist ein sehr energiereicher Stoff. Wenn wir essen, gibt er uns diese Energie ab und wir atmen Kohlenstoffdioxid und Wasser aus.

Genauso energiereich reagieren Holz, Erdgas und Benzin bei der Oxidation mit Sauerstoff (z.B. beim Verbrennen).

b) Energiediagramm der endothermen Reaktion

Energie / Enthalpie (H)



Chemische Reaktionen, bei denen ständig Energie zugeführt werden muss, damit sie überhaupt ablaufen, nennt man „**endotherme** Reaktionen“.

Wie man sieht, ist der Verlauf bei energiearmen Stoffen umgekehrt. Es startet mit energiearmen Verbindungen, die durch die Reaktion Energie aufnehmen und so zu energiereichen Verbindungen werden.

Ein Beispiel wäre hierfür die Photosynthese. Bei dieser wird durch energiereiches Sonnenlicht aus Kohlenstoffdioxid und Wasser energiereicher Traubenzucker (Glucose) gebildet.

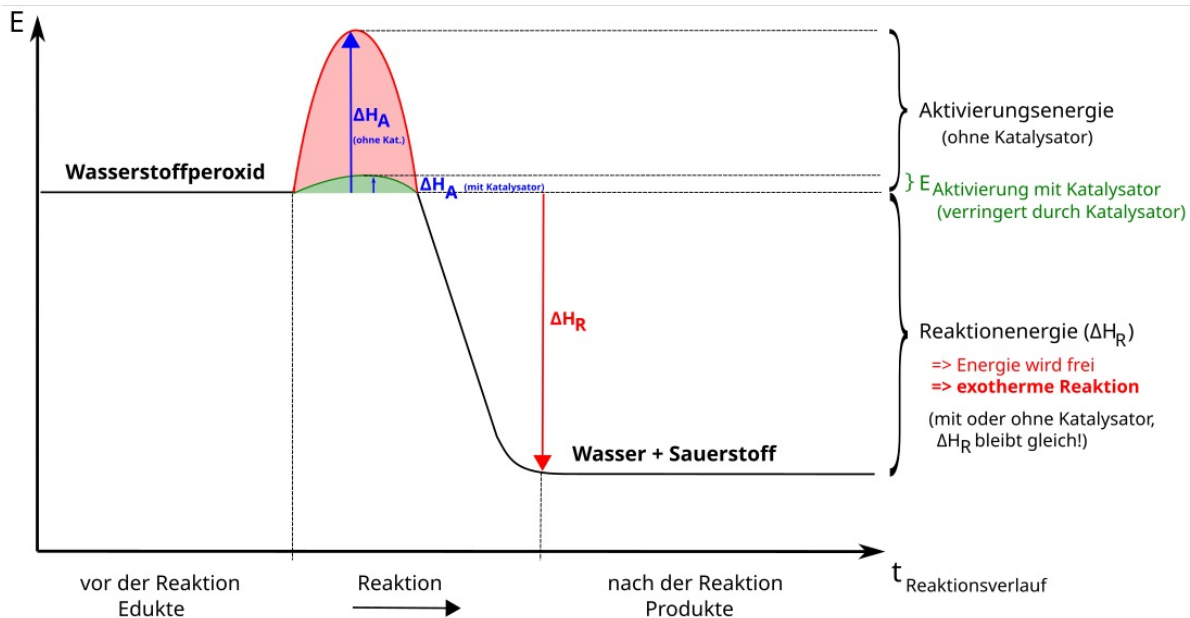
Chemische Reaktionen, die unter Energieabgabe ablaufen heißen „exotherme** Reaktionen“.**
Die frei werdende Energie kann dabei als Wärme, Licht oder in anderen Formen vorliegen.
Chemische Reaktionen, bei denen ständig Energie zugeführt werden muss,
damit sie überhaupt ablaufen nennt man **endotherme Reaktionen.**

Mehr Informationen zu endo- und exothermen Reaktionen findest Du im Kapitel 11 „Redoxreaktionen, Metallgewinnung und Energiediagramm“ in meinem Buch der anorganischen Chemie!

Der Katalysator

Energiediagramm einer Katalyse

Energie / Enthalpie (H)



Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabsetzt (er hilft sozusagen über den Energieberg). Er nimmt an der Reaktion teil, geht aber am Ende unverändert aus ihr hervor (er nimmt dann von neuem an der Reaktion teil).

Die Reaktionsenergie wird nicht verändert.

Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Merkmale von Katalysatoren:

- beschleunigen Reaktionen (indem die Aktivierungsenergie gesenkt wird)
- ermöglichen Reaktionen bei geringeren Temperaturen,
- liegen am Ende der Reaktion wieder „unverändert“ vor.
- beeinflusst die Lage eines chemischen Gleichgewichts nicht

Viele Enzyme sind keine reinen Eiweißstoffe (Proteinenzyme), sondern enthalten neben einer Eiweißkomponente noch einen nichteiweißartigen Anteil (Proteidenzyme).

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Katalyse>

Zusatzinformationen:

Das freiwillige Ablaufen einer chemischen Reaktion wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung vorausgesagt. Sie bestimmt die freie Enthalpie (ΔG), welche nicht mit der Reaktionsenthalpie (ΔH) verwechselt werden sollte. ΔS gibt in dieser Gleichung übrigens die natürliche „Unordnung“ an, die Entropie.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Wenn $\Delta G < 0$ ist, kann die Reaktion freiwillig ablaufen. Solche Reaktionen nennt man exergonisch. Dies ist besonders bei exothermen Reaktionen der Fall, da sie einen negativen Wert für ΔH haben. Endergonische Reaktionen hingegen laufen nicht freiwillig ab.

https://de.wikipedia.org/wiki/Freie_Enthalpie

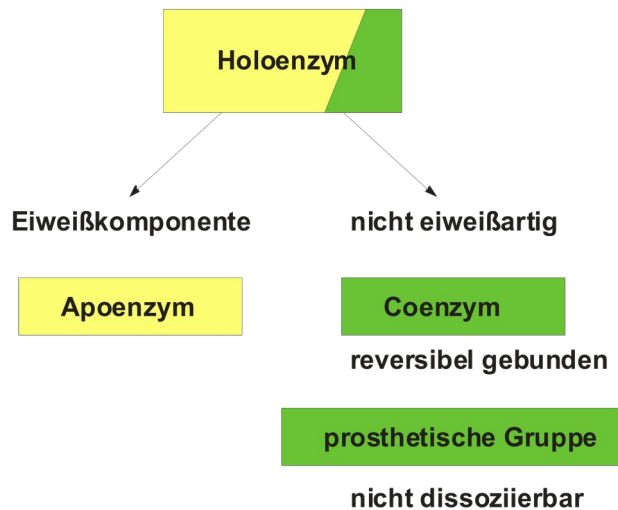
<https://de.wikipedia.org/wiki/Enthalpie>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Helmholtz-Gleichung>

Einteilung der Enzyme

1. Protein-Enzyme

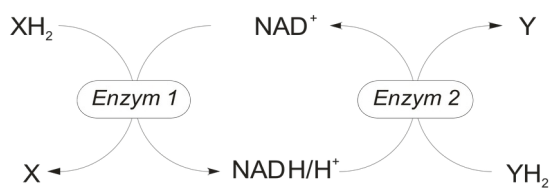
2. Proteid-Enzyme



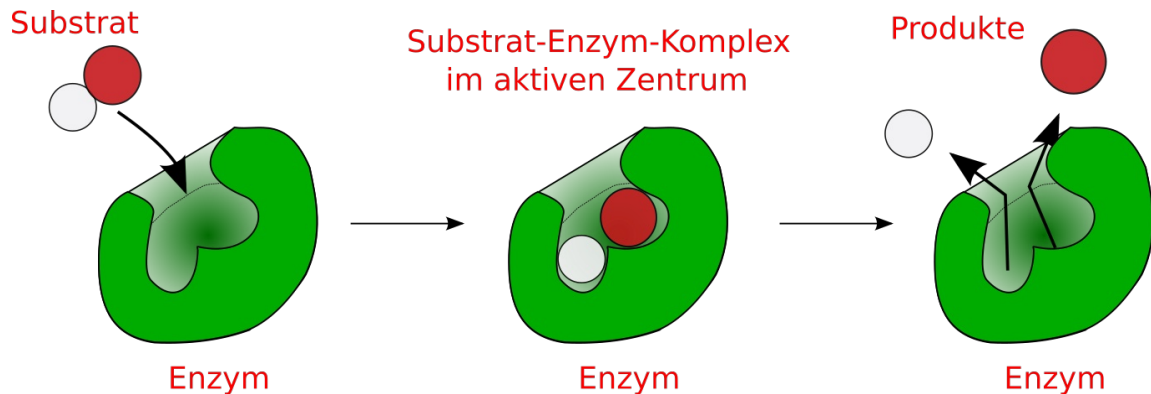
Coenzyme und prosthetische Gruppen

Coenzyme wirken als Wasserstoff- oder Gruppenüberträger
(z.B. ATP als Überträger von Phosphatgruppen)

Beispiel: NAD^+ als wasserstoffübertragendes Coenzym:



Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen



Enzyme haben einen knäulartigen, dreidimensionalen Aufbau. Sie verfügen meist zentral in diesem Käul über einen besonderen Bereich, das aktive Zentrum, in dem sich ein Substrat (Ausgangsstoff) anlagern kann. Dort, im aktiven Zentrum, findet dann die enzymatische (und katalytische) Reaktion mit dem Enzym statt.

- Enzyme bestehen aus Proteinen und Proteine bestehen aus Aminosäuren
- Im aktiven Zentrum findet die eigentliche enzymatische Reaktion statt. Der Stoff, der dabei reagiert, wird Substrat genannt. Manchmal werden zur Reaktion auch Co-Substrate oder Co-Enzyme benötigt.
- Substrat und aktives Zentrum passen von der Form zueinander. Man spricht auch vom Schlüssel-Schloss-Prinzip.
- Meist passt so nur ein Substrat in das aktive Zentrum. Man sagt, dass das Enzym dann substratspezifisch ist.
- Enzyme können beispielsweise Verbindungen spalten (zersetzen) bzw. zusammenfügen (vereinigen).

Ein Beispiel ist die Spaltung des Substrats Wasserstoffperoxid:

H_2O_2 lagert sich im aktiven Zentrum an $\Rightarrow$ dort wird das Molekül H_2O_2 zersetzt (gespalten). Dies ist vergleichbar mit einer Schere, die etwas in zwei Teile schneidet. Es entstehen H_2O und O_2 .



Die Spaltprodukte verlassen nun das aktive Zentrum. Das freie aktive Zentrum kann nun weitere Moleküle H_2O_2 spalten.

Enzyme geben nach ihrer enzymatischen Reaktion die Produkte frei und stehen somit für eine erneute enzymatische Reaktion zur Verfügung.

Das heißt: Enzyme werden in enzymatischen Reaktionen nicht verbraucht!

Damit erfüllen Enzyme alle Anforderungen an einen Katalysator. Enzyme werden auch Biokatalysatoren genannt.

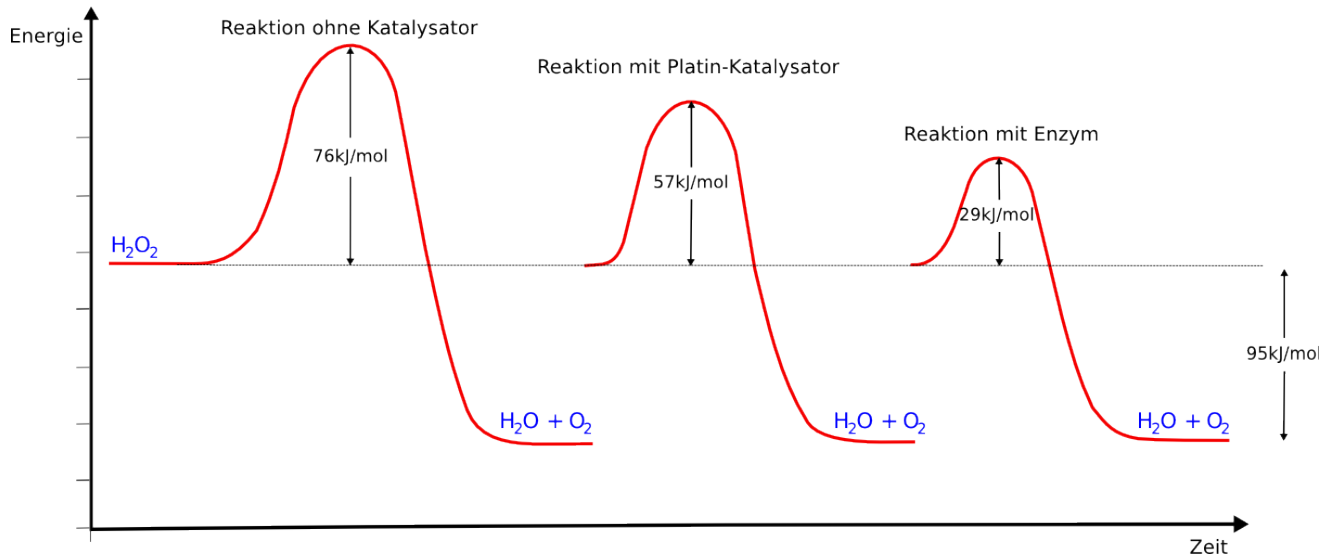
Schlüssel-Schloss-Prinzip:

Das Substrat wird an einer bestimmten Stelle des Enzyms gebunden, dem aktiven oder katalytischen Zentrum.

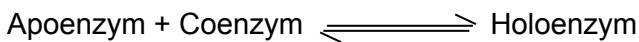
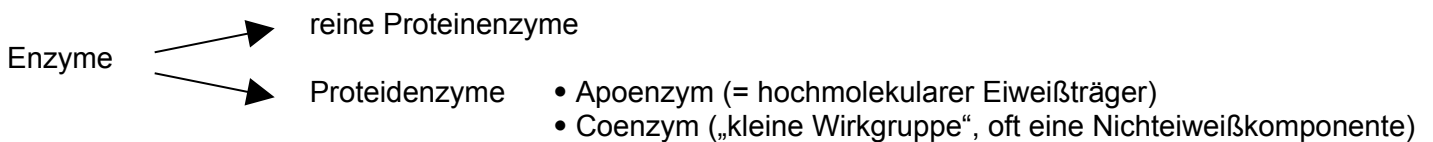
Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch Katalysatoren

Beispiel: Wasserstoffperoxidsplaltung durch Katalase:

Zersetzung von Wasserstoffperoxid



Typen von Enzymen (LK)



Wenn das Coenzym nicht fest mit dem Apoenzym verbunden ist und auch auf andere Apoenzyme übertragen werden kann, spricht man auch von Cosubstrat

- z.B.
- H_2 übertragende Enzyme (NADH_2 , NADPH_2 , FADH_2)
 - energieübertragende Coenzyme (ATP, GTP)

Vitamine können als Coenzyme fungieren.

Nomenklatur der Enzyme

Substrat + Wirkungsweise + Endsilbe „ase“)

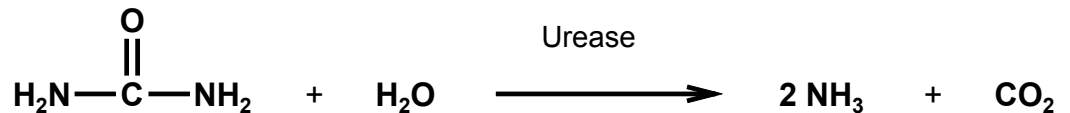
- z.B.
- Brenztraubensäuredecarboxylase
 - Alkoholdehydrogenase wandelt Ethanol um

Spezifität von Enzymen

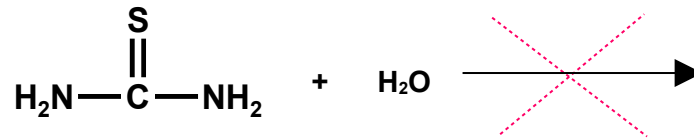
Enzyme eignen sich in der Regel nur für eine spezielle Reaktion, sie sind somit spezifisch. Allerdings kann man mehrere Typen von Spezifität unterscheiden.

1. Substratspezifität: Ein Enzym kann nur ein ganz bestimmtes Substrat umsetzen.
z.B. Maltase (kann nur Maltose umsetzen, nicht aber Cellubiose)

Harnstoff wird hydrolytisch (H_2O wird dazu gegeben) durch das Enzym Urease gespalten:



Thioharnstoff, obwohl seine Formel sehr ähnlich ist, wird nicht gespalten

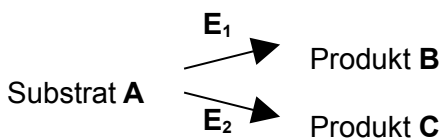


Ursache für die Substratspezifität ist der räumliche Bau des Enzymmoleküls und der des Substrats. Beide müssen zueinander passen. Dabei muss das Substrat in das aktive Zentrum passen. Man spricht auch vom Schlüssel-Schloss-Prinzip.

2. Wirkungsspezifität (Reaktionsspezifität):

Ein Enzym kann ein Substrat nur in einer ganz bestimmten Weise umsetzen. Das bedeutet, dass es chemisch nur einen Weg dazu gibt. Dieser ist nicht veränderbar.

Wenn ein Substrat zu zwei verschiedenen Produkten reagieren kann, benötigt der Organismus dazu zwei Enzyme.



Voraussetzung: Substrat A muss sowohl in das aktive Zentrum von E_1 als auch in das von E_2 passen.

3. Absolute Enzym-Spezifität

Absolute Spezifität liegt bei Enzymen mit Substrat und Wirkungsspezifität vor. Vergleiche mit der Ureasereaktion.

4. Gruppenspezifität:

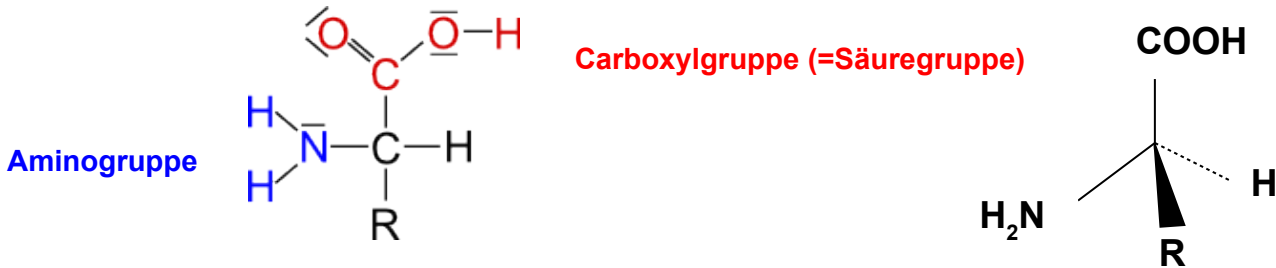
Es gibt Enzyme, welche sehr allgemein wirken und zum Beispiel Substrate mit der gleichen funktionellen Gruppe umsetzen:

- Peptidasen spalten beispielsweise Peptidbindung (Pepsin, Trypsin, Erepsin) - sonst wäre viele 10000 Enzyme notwendig, um alle möglichen Eiweiße aufzuspalten
- Lipase spalten Fette, egal, wie sie zusammengesetzt sind.

Räumlicher Bau von Proteinen (=Eiweißen)

a) Grundbausteine der Proteine: die Aminosäuren (AS)

Enzyme bestehen aus Eiweißen. Sie machen ungefähr 10% der Masse einer Zelle aus (Wasser ungefähr 80%, Fette und Kohlenhydrate zusammen nur 2%). Alle Eiweiße sind aus Aminosäuren aufgebaut.



Darstellung vergleichbar der Fischer Projektion - von oben nach unten liegt eine lange C-Kette vor.

Dreidimensionale Anordnung (Bei dieser Darstellung ist das mittlere C nicht sichtbar)

- Zur Proteinbildung beim Menschen sind 20 verschiedene AS (die sich nur im Rest **R** unterscheiden) bekannt¹. 8 Aminosäuren davon sind essentiell, sie müssen also mit der Nahrung aufgenommen werden. Man kennt mittlerweile ca. weitere 250 AS, die aber nicht zum Aufbau von Proteinen genutzt werden.
- Chemische Elemente in Aminosäuren: C, H, O auch N und S). Der chemische Nachweis, ob in einer Verbindung Aminosäuren enthalten sind, geschieht meistens über Stickstoff als Indikatorelement für Proteine.
- Aminosäuren sind gut in Wasser löslich.

Alle Eiweiße bestehen aus Einzelbausteinen, den Aminosäuren. Man findet 20 verschiedene Aminosäuren in Eiweißen. Die Vielfalt der Eiweiße kommt also aus der Kombination der Aminosäuren zustande.

**Aminosäuren haben eine Zwitterionenstruktur!
Der NH₂-Rest reagiert basisch, der COOH-Rest reagiert hingegen sauer.
Aminosäuren sind somit Ampholyte.**

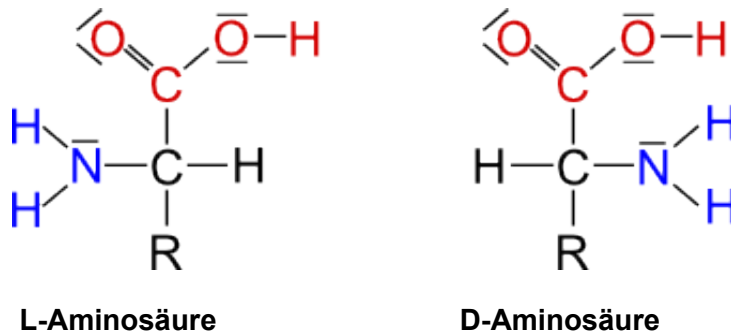
Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aminosäuren>

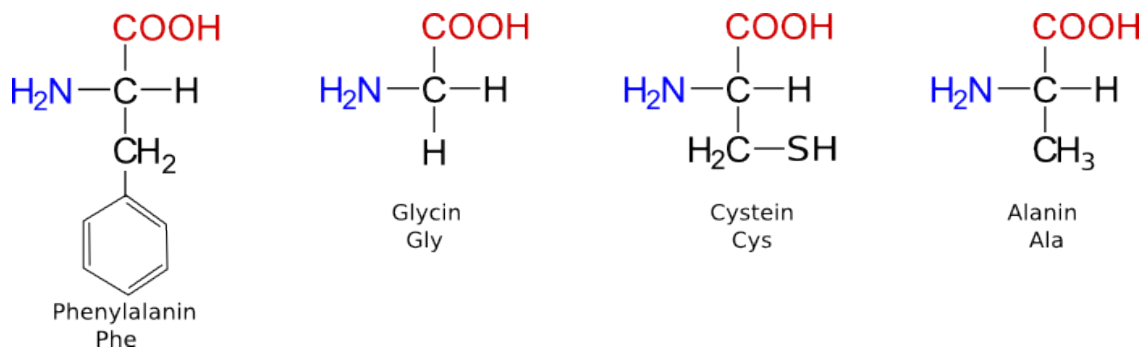
¹ Alle natürlichen AS haben L-Konfiguration (außer Glycin, von dem es keine Stereoisomere gibt).

b) Nur für den Chemie-Kurs: Stereochemie - die D- und die L-Form

Es gibt, entsprechend wie bei den Kohlenhydraten, eine D- und eine L- Form:



Eine weitere Unterscheidung liegt vor, an welchem C die Aminogruppe und die Carboxylgruppe gebunden sind. Ist es das gleiche C-Atom, so wie hier darstellt, nennt man diese Aminosäuren auch α -Aminosäuren. Bei β -Aminosäuren wären COOH und NH₂ an zwei aufeinander folgenden Kohlenstoffen gebunden. Aber keine Panik, in der Natur kommen nur α -Aminosäuren vor.

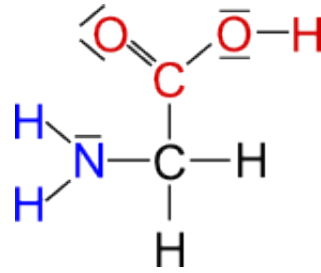
c) Vier verschiedene Aminosäuren als Beispiele**Zusatzinformationen:**

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glycin>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Phenylalanin>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Cystein>

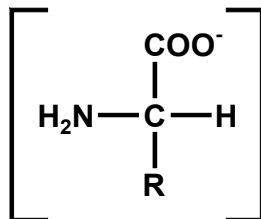
<https://de.wikipedia.org/wiki/Alanin>

d) Glycin, die einfachste Aminosäure

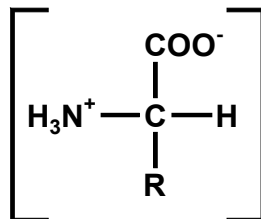
Aminoethansäure (=Glycin - das ist der Trivialname)

- der Aufbau des Glycins ähnelt der Ethansäure (Essigsäure)
- der korrekte Name lautet Aminoethansäure
- isoliert ist es ein kristalliner Feststoff
- Smp. ca. 230°C (=> es liegen starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen)
- bei großer Hitze zersetzt es sich
- wässrige Lösungen sind schwach sauer
- wässrige Lösungen haben nur eine geringe Leitfähigkeit

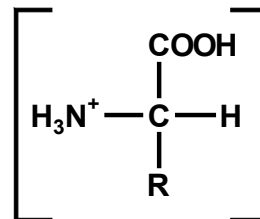
Bei Glycin liegt bei pH = 6 eine Besonderheit vor, es ist ein **Zwitterion**. Die Carboxylgruppe (COOH) gibt ein Proton ab, welches von der Aminogruppe aufgenommen wird. Dieser besondere Punkt wird isoelektrischer Punkt genannt.



Anion
im alkalischen



Zwitterion
am IEP²
bestimmter pH-Wert



Kation
im sauren

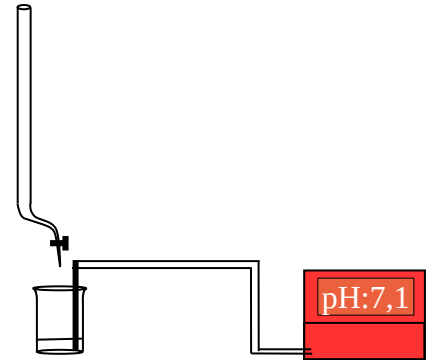
**Zwitterionen tragen sowohl negative als auch positive Ladungen.
Sie sind somit gleichzeitig Säure (Protonendonatoren) und Base (Protonenakzeptoren).**

**Der isoelektrische Punkt gibt einen pH-Wert an, an dem von einer Aminosäure die Summe der in einer wässrigen Lösung vorkommenden positiven und negativen Ionen gleich ist.
Glycin ist ein Ampholyt.**

² Isoelektrischer Punkt: https://de.wikipedia.org/wiki/Isoelektrischer_Punkt

Titration von Glycin

V: 0,756g Glycin werden in 100ml Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) aufgelöst. Pro Gruppe werden 20ml davon in ein Becherglas gegeben und dann mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) titriert. Als Hilfsmittel kann ein Magnetrührer unter dem Becherglas verwendet werden.
Pro 0,5 ml Laugenzugabe wird jeweils der pH-Wert mithilfe eines pH-Meters gemessen.



Berechnung der anzusetzenden Lösungen:

1. Salzsäure: Als Säure liegt eine 1 mol/l konzentrierte fertige Maßlösung vor. Um diese auf $c = 0,1 \text{ mol/l}$ zu verdünnen, muss sie mit 9 Anteilen destilliertem Wasser verdünnt werden.

=> In einem Messzylinder werden also 10ml der 1 molaren ($c = 1 \text{ mol/l}$) Salzsäure abgemessen und diese dann auf 100ml mit Wasser aufgefüllt.

2. Natronlauge: Natronlauge wird fast immer als Feststoff Natriumhydroxid bereitgestellt, da sie als Flüssigkeit schnell auskristallisiert und somit sich die Konzentration ändert. Unser Ziel ist es soviel Natriumhydroxid abzuwiegen, damit man aufgefüllt mit Wasser eine Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol/l}$ erhält.

Folgende Formeln stehen zur Verfügung:

a) $c = n/V$

gegeben/ gesucht:

$c_{\text{Natronlauge}} = 0,1 \text{ mol/l}$ (unser Ziel)

$V_{\text{Natronlauge}} = 1 \text{ l}$

$n_{\text{Natronlauge}} = ?$

Einsetzen in die Formel: $n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = \underline{0,1 \text{ mol}}$

Wir brauchen also $0,1 \text{ mol NaOH}$. Aber wie viel ist das? Dazu brauchen wir nun die zweite Formel, die der molaren Masse:

b) $n = m/M$

gegeben/ gesucht:

$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol}$ (unser Ziel)

$m_{\text{NaOH}} = \text{unbekannt}$

$M_{\text{NaOH}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{O}} + M_{\text{H}} = 22,989 \text{ g/mol} + 15,999 \text{ g/mol} + 1,008 \text{ g/mol} = 39,997 \text{ g/mol}$

(die Werte der molaren Masse liest man im Periodensystem aus der Massenzahl ab (möglichst genau!))

Einsetzen in die Formel: $m = n \cdot M = 0,1 \text{ mol} \cdot 39,997 \text{ g/mol} = \underline{3,9997 \text{ g}}$

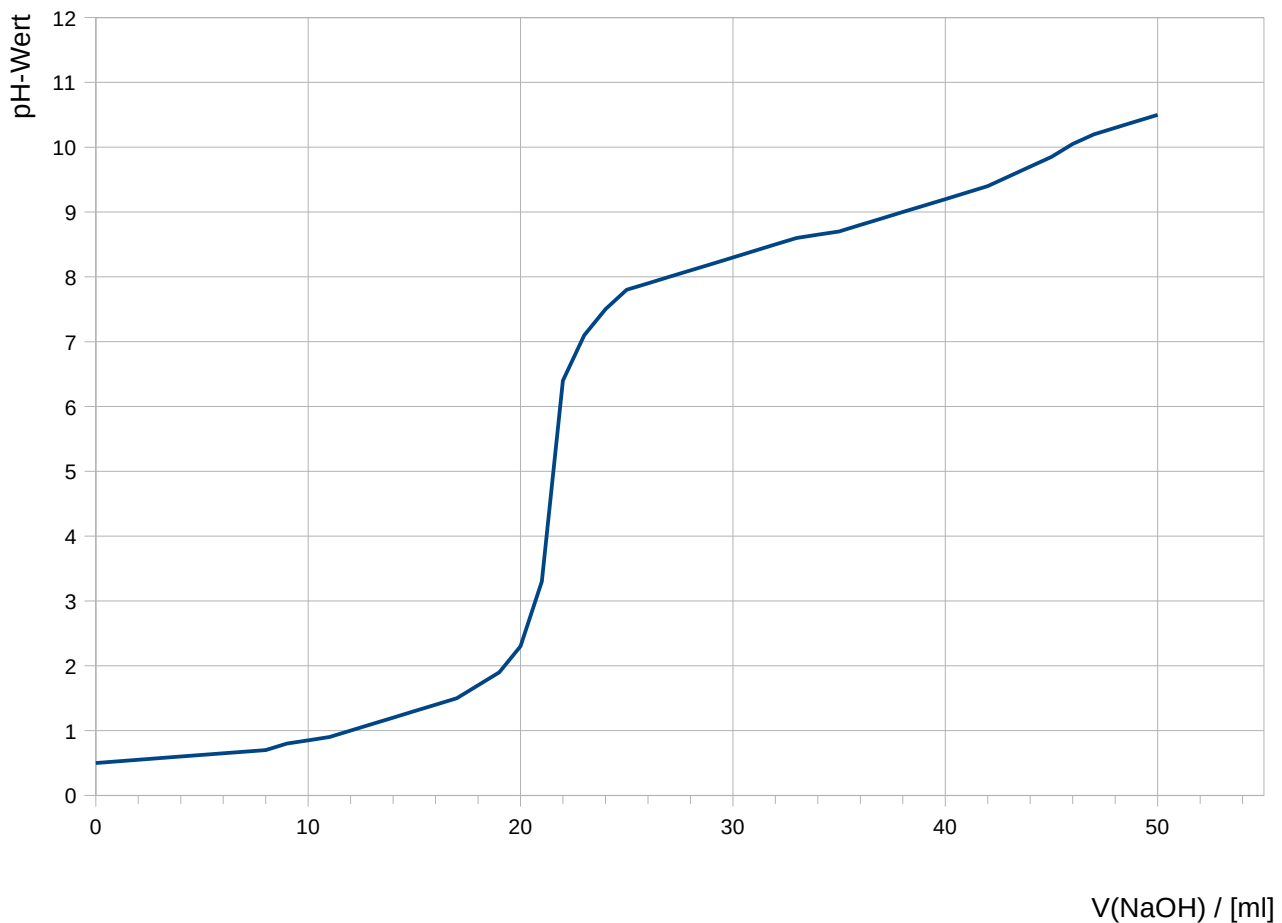
=> Es müssen also 3,99g festes NaOH abgewogen werden und dann auf einen Liter Wasser aufgefüllt werden.

Nun stehen beide Lösungen bereit. Sie können nun direkt verwendet werden.

Ca. 60ml der Natronlauge werden in die Bürette gefüllt und diese dann durch Ablassen auf genau 50ml eingestellt. In das Becherglas darunter wird das in der Salzsäure gelöste Glycin in ein Becherglas gefüllt. Das Abmessen muss (!) unbedingt mit einem Messzylinder erfolgen. Bechergläser eignen sich zum Abmessen nicht, da sie nicht geeicht sind!

B:

V_{Natronlauge} /[ml]	pH - Wert
0	0,5
4	0,6
8	0,7
9	0,8
10	0,85
11	0,9
13	1,1
14	1,2
15	1,3
16	1,4
17	1,5
18	1,7
19	1,9
20	2,3
21	3,3
22	6,4
23	7,1
24	7,5
25	7,8
26	7,9
27	8,0
28	8,1
29	8,2
30	8,3
31	8,4
32	8,5
33	8,6
34	8,65
35	8,7
36	8,8
37	8,9
38	9,0
39	9,1
40	9,2
42	9,4
44	9,7
45	9,85
46	10,05
47	10,2
49	10,4
50	10,5

Messergebnis der Schülermessung:**Auswertung:**

Dieser besondere Kurvenverlauf der Titration von Aminosäuren ist nicht ganz so einfach zu verstehen, wie es bei der Titration einer Säure wie HCl der Fall gewesen wäre. Dies liegt an den besonderen Eigenschaften der Aminosäuren!

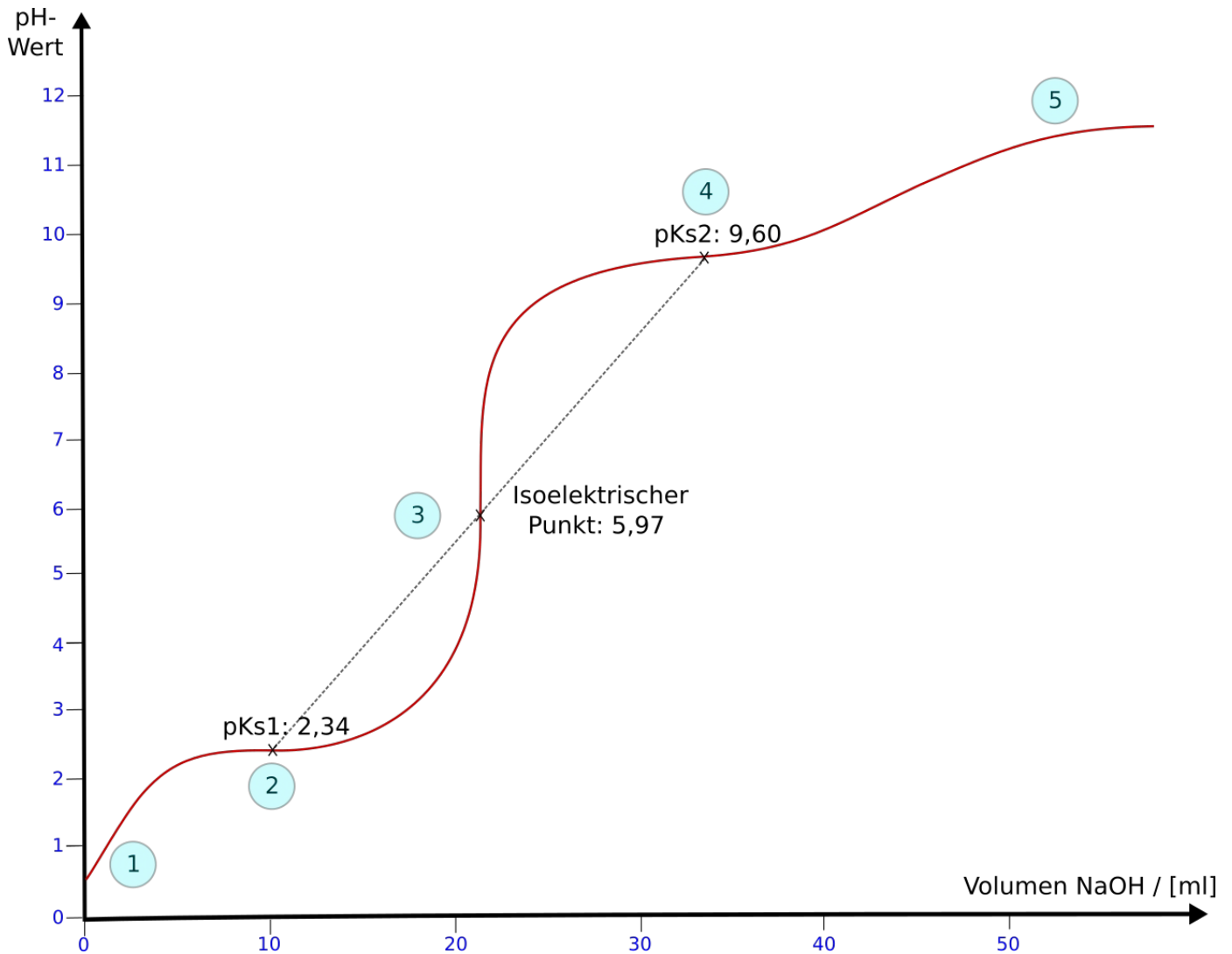
Aminosäuren sind Zwitterionen. Sie können sowohl als Protonendonatoren (Säuren) oder als Protonenakzeptoren reagieren. Sie sind also Ampholyte.

Wie sie reagieren, hängt (wie immer bei Säure Base Reaktionen) vom Partner ab.

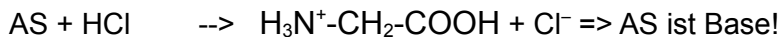
Erinnere Dich: reagiert ein Ampholyt mit einer starken Säure, so reagiert er selbst als Base. Ist sein Reaktionspartner aber eine starke Base, so wird der Ampholyt als Säure reagieren. In unserem Fall liegt eine starke Säure (H_3O^+ aus der Salzsäure) als Lösungsmittel für die Aminosäure Glycin vor und wir tropfen eine starke Base (Hydroxidionen aus Natronlauge) hinzu.

Gibt die Aminosäure Glycin ein Proton ab, entsteht das Glycinanion.

Nimmt sie hingegen ein Proton auf, entsteht das Glycinkation.

Erklärung des Kurvenverlaufs an einer idealen Messkurve:

1. Alle Aminosäuremoleküle sind protoniert, das heißt, die Aminogruppen haben ein Proton aufgenommen. Der pH-Wert steigt, da der Salzsäure erstens so Protonen entzogen werden und zweitens auch Hydroxidionen einen Teil der Protonen direkt neutralisieren.

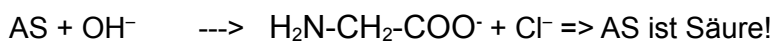


2. pKs 1

3. Isoelektrischer Punkt: Die Aminosäure liegt als Zwitterion vor. $\Rightarrow$ AS ist Ampholyt!

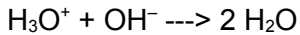
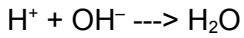
4. pKs2

5. Die Aminosäure liegt nun komplett als Anion vor, da ihr von den Hydroxidionen sämtliche Protonen der Carboxylgruppe entrissen wurden.



Zu Beginn der Titration ändert sich der pH-Wert nur sehr langsam. Ursache ist, dass jedes zugegebene Hydroxidion sofort von den unzähligen freien Protonen aufgefangen wird. Der Überschuss an Protonen sorgt für ein stark saures Milieu.

Je mehr Protonen nun aber mit Hydroxidionen reagieren, desto geringer wird deren Anzahl:



In diesem Bereich ändert sich der pH-Wert nun rasend schnell. Sind alle Protonen neutralisiert, so liegt im Grunde Wasser mit Glycin vor. Jede weitere Zugabe von Hydroxid bringt die ganze Lösung schnell in den alkalischen Bereich. Zum Schluss flacht die Kurve wieder ab, da zu vielen Hydroxidionen die wenigen neuen kaum noch eine Änderung des pH-Werts verursachen.

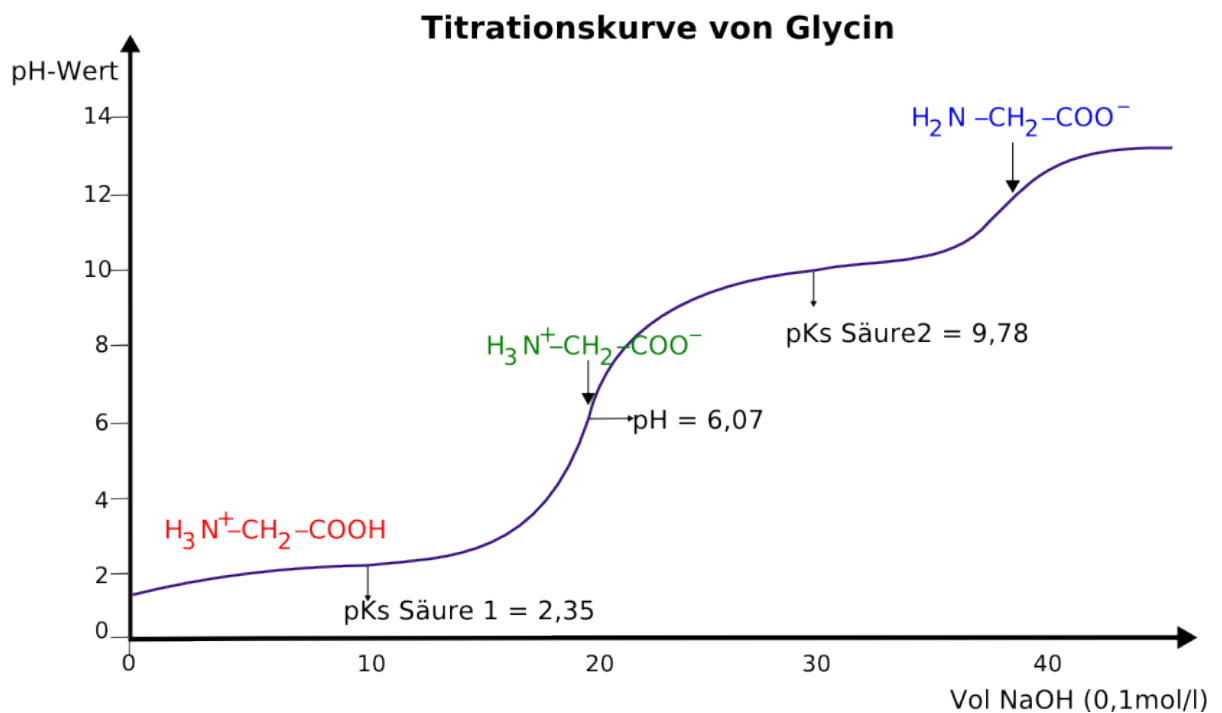
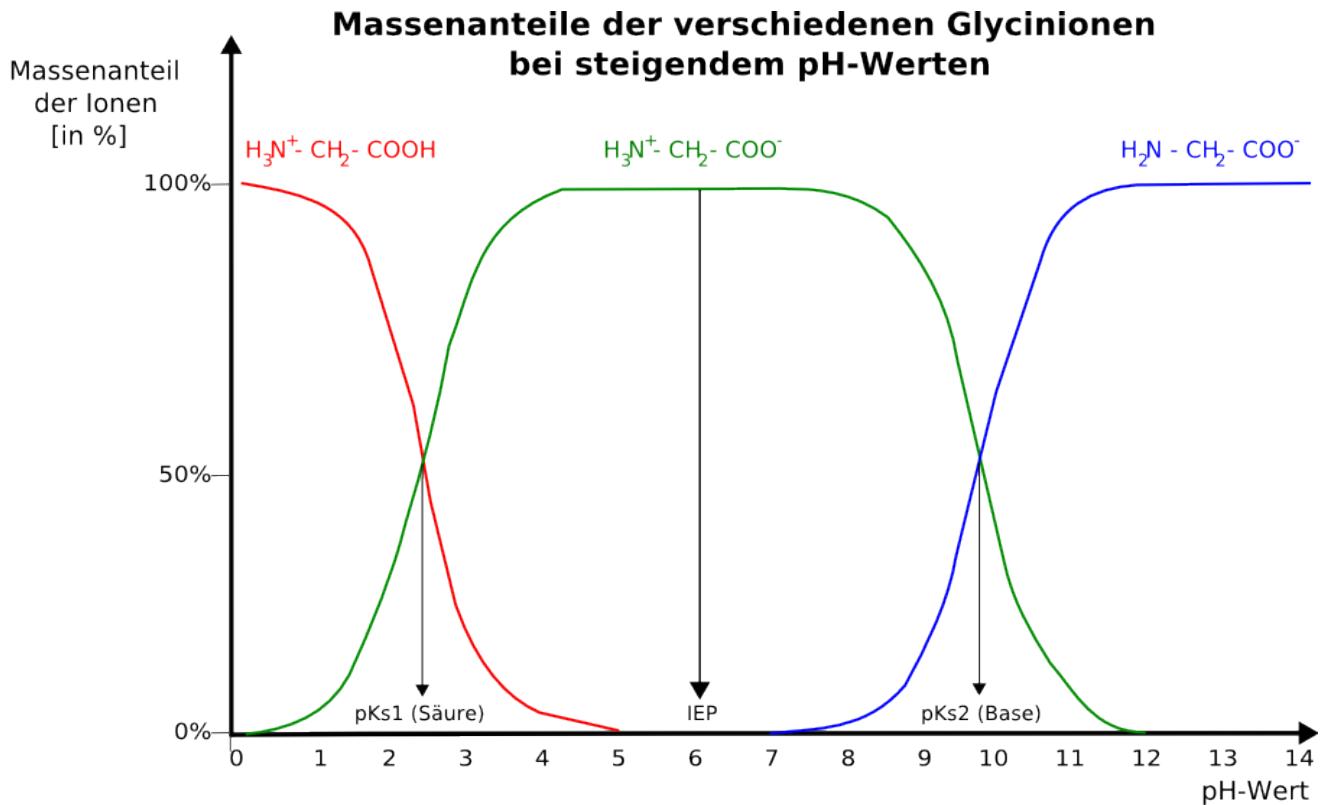
Betrachtet man nun das Glycin während dieser 3 Phasen, so sieht man, dass in der sauren Phase das Glycin ein Proton aufnimmt und als Kation vorliegt.

Bei pH-Wert: 2,35 wird der Wendepunkt erreicht. Je mehr Hydroxid ab jetzt zugefügt wird, desto mehr Protonen werden vom Glycin abgespalten, sodass es als Zwitterion vorliegt.

Bei pH 6,07 liegt der zweite Wendepunkt vor, alle Glycinmoleküle sind nun Zwitterionen. Man nennt dies auch den isoelektrischen Punkt (IEP).

Jede weitere Zugabe von Hydroxidionen führt nun zum weiteren Entzug von Protonen aus dem Glycinmolekül. Ab dem dritten Wendepunkt bei pH 9,78 liegt nun vor allem das Anion vor.

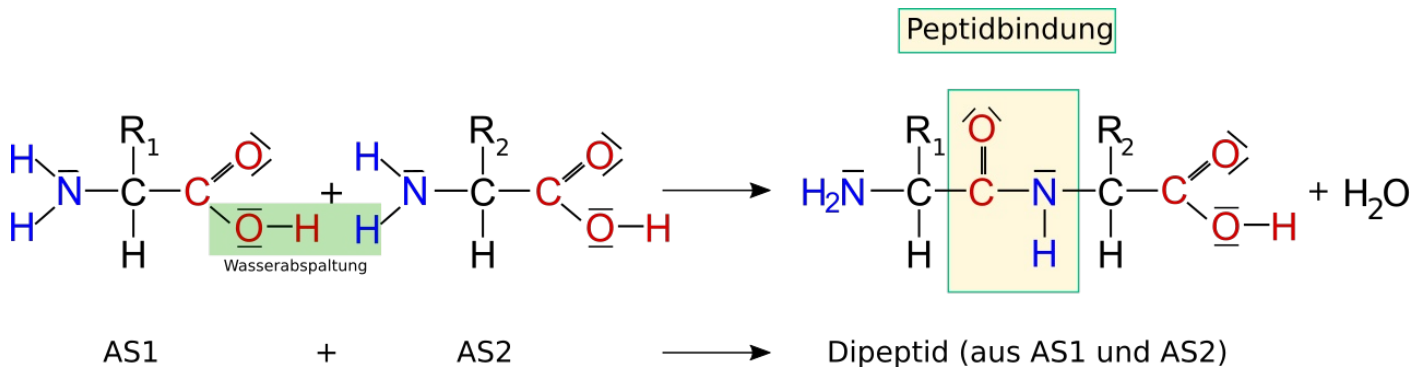
Ist der Sattel erreicht, liegt ausschließlich das Anion vor.

Massenanteile der verschiedenen Glycinionen bei steigendem pH-Wert

Erklärung zur zweiten Grafik: zu einer sauren Aminosäuren-Kationenlösung ($\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) wird nach und nach Natronlauge zugetropft.

Die Verbindung von Aminosäuren zu Peptiden

a) Zwei Aminosäuren verbunden zum Dipeptid



Sind zwei Aminosäuren miteinander verbunden, so nennt man dies „Dipeptid“.
Sie sind durch eine „Peptidbindung“ verbunden.

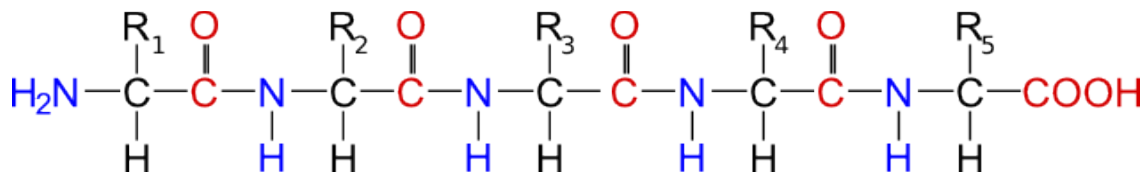
Beachte die Vereinfachungen der Skizze:

- H₂N und COOH liegen hier grafisch auf einer Linie, was das Erklären der Bindung vereinfachen soll. Tatsächlich befindet sich die COOH-Gruppe an der Position des Restes.
- Bei Peptiden ragen die Reste abwechselnd nach oben und nach unten.

Aufgaben:

1. Verknüpfe die Aminosäuren Arg, Lys und Cys miteinander zu einem Tripeptid.
2. Treffe eine Aussage zur Wasserlöslichkeit eines Peptides, welches aus 10 Aminosäuren besteht.

b) Viele verknüpfte Aminosäuren bilden eine Kette (Primärstruktur)



2 Aminosäuren bilden verknüpft ein **Dipeptid**, 3 Aminosäuren bilden verknüpft ein **Tripeptid**. Oligopeptide bestehen aus 2-10 Aminosäuren.

Polypeptide bestehen aus >10 Aminosäuren

Eine Kette aus vielen Aminosäuren nennt man „Polypeptid“. Noch längere Ketten aus Aminosäuren heißen Eiweiße oder auch Proteine.

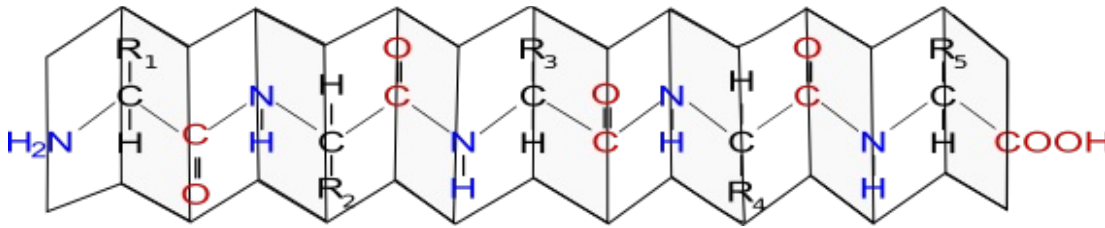
Eine Aminosäurekette kann in grundsätzlich vier verschiedenen Formen auftreten.
Sie werden nach ihrer Form unterschieden und heißen Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur.

Ist die Aminosäurekette als lange Kette dargestellt, spricht man auch von einer Primärstruktur.
Die Primärstruktur ist die Abfolge der einzelnen Aminosäuren innerhalb der Polypeptidkette, die durch Peptidbindungen verknüpft sind.

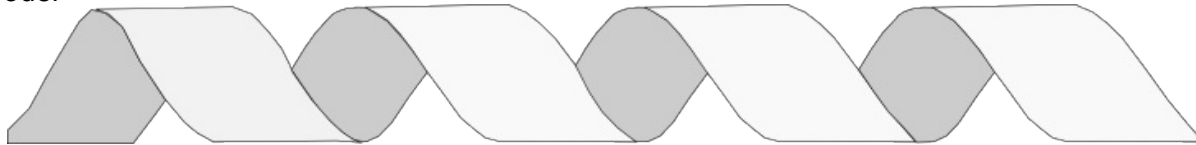
Die Primärstruktur liegt bei Polypeptiden und Proteinen im Grunde
nur kurz im Moment ihrer Entstehung vor.

c) Sekundärstrukturen (β -Faltblatt und α -Helixstruktur)

Durch den 109° Winkel zwischen zwei Kohlenstoffatomen sowie zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, kann sich die Aminosäurekette entweder falten (β -Faltblattform) oder zu einer Schraube (α -Helixform) werden. Beide Formen können in einem Eiweißstrang vorkommen! Man spricht von einer Sekundärstruktur:



oder



Die Sekundärstruktur ist die räumliche Anordnung der Aminosäurekette z.B. in Form einer α -Helix oder eines β -Faltblattes. Diese verschiedenen Sekundärstrukturen kommen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Elektronenpaaren von Stickstoff (aus der NH_2 -Gruppe) und Sauerstoff (aus der $-\text{COOH}$ -Gruppe) und Wasserstoffen innerhalb einer Polypeptidkette zustande.

=> Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren die Polypeptidkette

In Schulbüchern tauchen v.a. immer die α -Helix und das β -Faltblatt als Beispiele für eine Sekundärstruktur auf. Sie sind auch die häufigsten und wichtigsten. Tatsächlich gibt es aber viele Variationsmöglichkeiten. Besonders häufig tauchen auch die α -Helix, die π -Helix und die 3_{10} -Helix sowie β -Faltblatt und die β -Schleife auf.

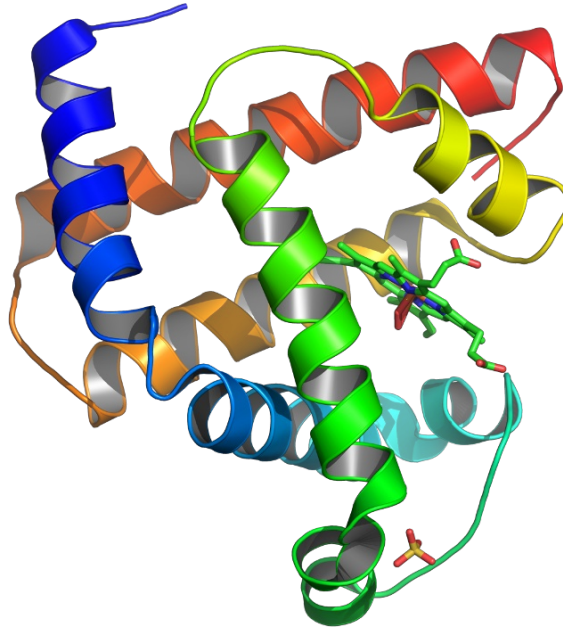
Bereiche hingegen, in denen keine definierte Sekundärstruktur vorliegt, nennt man Random-coil.

In den meisten Abbildungen werden Helices als Spirale und Faltblätter als breiter Pfeil dargestellt. (Siehe dazu die Grafik des Proteins Cat7 bei der Quartärstruktur.)

d) Tertiärstruktur

Schaut man sich jetzt mal ein Protein genauer an, so sieht man, dass in einem Protein in der Regel eine Abfolge der verschiedenen Sekundärstrukturelemente vorliegt (es tauchen also mehrere Sekundärstrukturen in einem Protein auf!).

Dieses komplexe Gebilde, also die Anordnung der Sekundärstrukturelemente wird als Tertiärstruktur bezeichnet.



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Azatoth, Thanks
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Myoglobin.png>

Die Schrauben und Faltblätter der Sekundärstrukturen können natürlich auch nacheinander an einem Strang auftreten und noch weiter im Raum gewunden, gefaltet und gedreht werden.

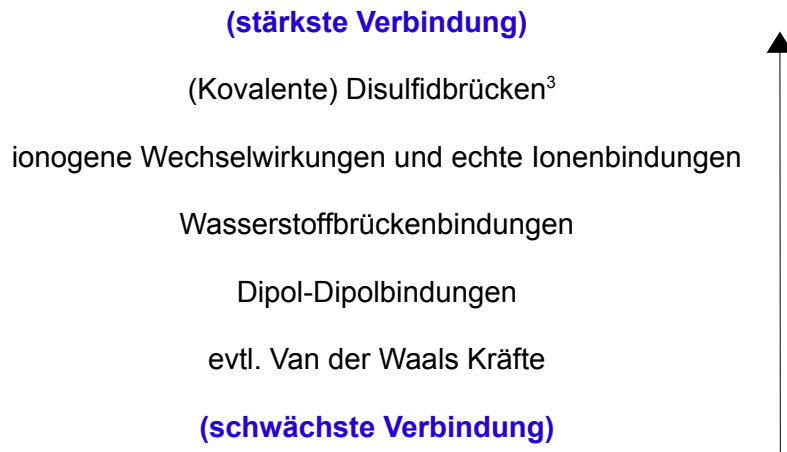
Man nennt diese Abfolge von Sekundärstrukturen eine Tertiärstruktur. Dabei entscheidet bereits die Primärstruktur über die **Konformation** der Tertiärstruktur. Durch verschiedene Wechselwirkungen, wie kovalente Bindung, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Van-der-Waals-Kräften kommt es zur „Verformung“ der Primärkette.

Die Form der Tertiärstruktur ist für jedes Protein charakteristisch und somit für die biologische Funktion des Eiweißes genauso und unverändert notwendig. Schon geringe Abänderungen (z.B. durch Einlagerung von Schwermetallen oder durch Erhitzen) können dazu führen, dass ein Protein nicht mehr funktioniert.

Die Tertiärstruktur ist die vollständige, komplexe und dreidimensionale Struktur der Polypeptidkette. Sie entsteht durch die Abfolge verschiedener Sekundärstrukturen.

Tertiärstrukturen bestehen vor allem aus Helix-, Faltblatt- und Random Coil (also ungeordneten).

Das Entstehen der Tertiärstruktur erfolgt durch innermolekulare Faltung der Polypeptidkette. Diese Faltung wird auch als „Stabilisierung“ bezeichnet. Folgende innermolekulare Kräfte sind daran beteiligt:



Die Stabilisation findet durch verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Aminosäurerestgruppen statt. Dazu gehören van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, Disulfidbindungen und/oder Ionenbindungen.

³ kovalent = durch Atombindung => es liegt eine echte Atombindung zwischen den Schwefelatomen vor!

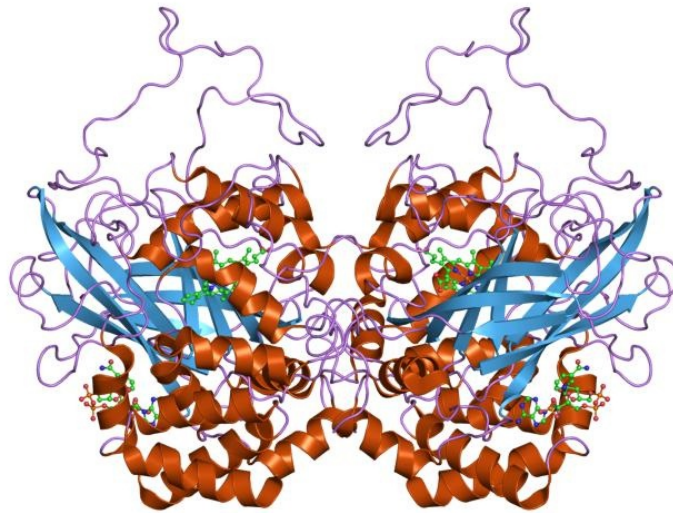
e) Quartärstruktur am Beispiel des Hämoglobins

Sind nun mehrere Eiweißmoleküle in einem Knäuel verbunden, so liegt eine sehr komplexe Struktur vor. Bei Enzymen ist ein bestimmter Abschnitt einer solchen Struktur für die chemische Reaktion entscheidend. Er wird als **aktives Zentrum** bezeichnet.

Quartärstruktur: Zusammensetzung des Proteins aus mehreren Aminosäureketten/ Tertiärstrukturen. Die Bindungskräfte entsprechen denen der Tertiärstruktur!

Beim Hämoglobin, dem roten Farbstoff der Blutkörperchen sind beispielsweise vier solcher Eiweiße, die zusammen mit einem weiteren organischen Stoff (dem Häm) und einem Eisenion für die Bindung des Sauerstoffs im Blut verantwortlich sind.

Das Protein Cat7 in seiner Quartärstruktur:



Quelle Bild: Public domain by wikicommons & Jawahar Swaminathan and MSD staff at the European Bioinformatics Institute - thank you;
<https://www.ebi.ac.uk/Information/termsofuse.html>; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PDB_7cat_EBI.jpg

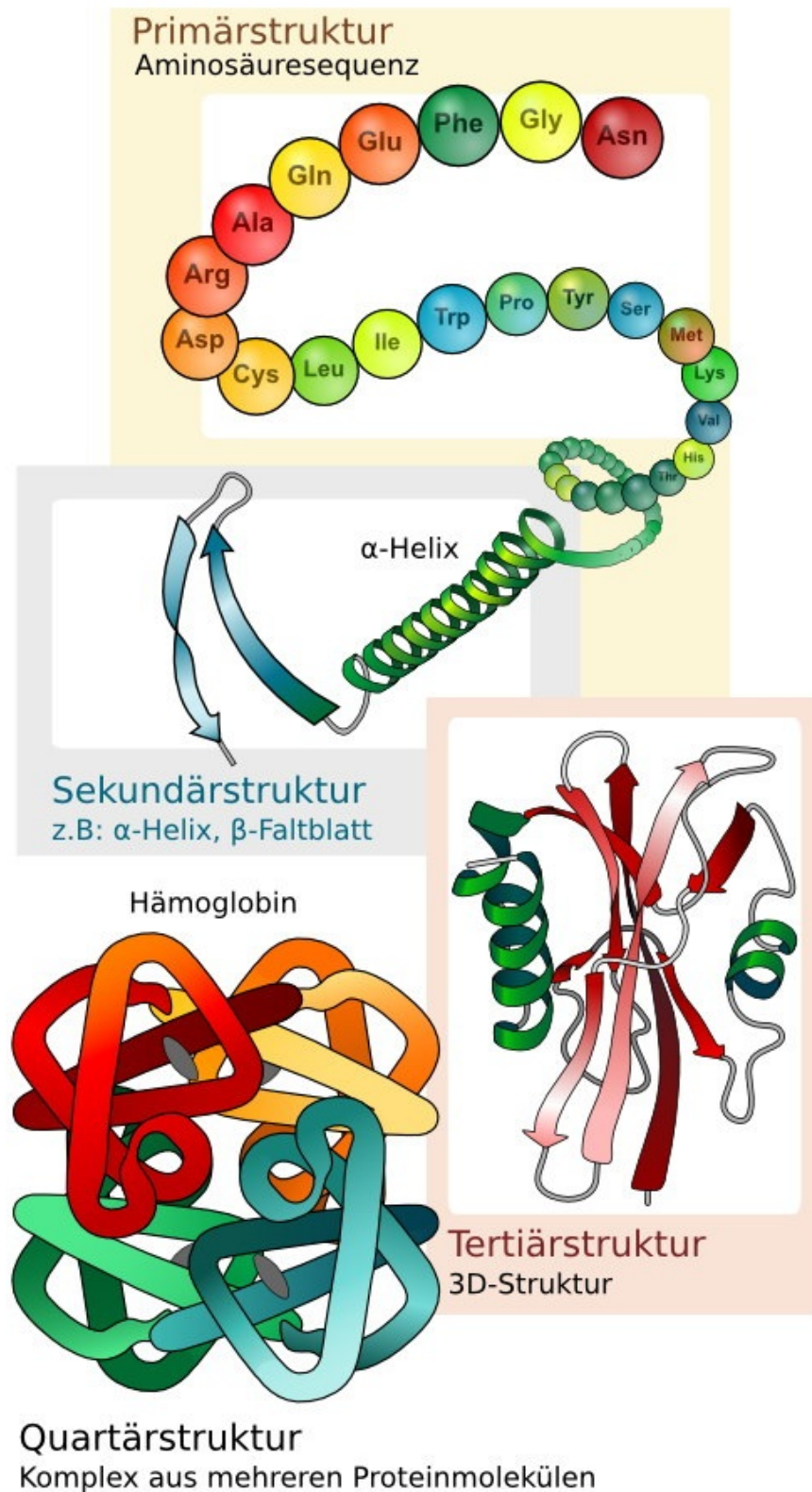
Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:1GZX_Haemoglobin.png

<https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Hemoglobin.jpg>

https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:1efn_surface.png

Von der Primär zur Tertiärstruktur



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser LadyofHats, Marina Ruiz - Muchas gracias;
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Main_protein_structure_levels_en.svg

Wie kommt es zur Faltung der AS-Kette und somit zur enzymatischen Wirkung?

Primärstruktur: Aminosäuren sind durch Peptidbindungen zu einer Kette verknüpft.



Diese Kette kann der Einfachheit halber als Strich gezeichnet werden:

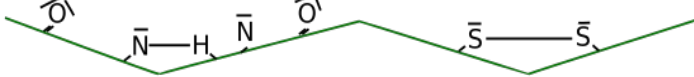


Aus dieser Kette ragen (auch durch die Reste der Aminosäuren) Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatome heraus:



Zwischen den freien Elektronenpaaren von Stickstoff und Sauerstoff und dem gegenüberliegenden Wasserstoff entstehen Wasserstoffbrückenbindungen. Zwischen Schwefelatomen hingegen wird eine echte Atombindung (die sogenannte Schwefelbrücke) gebildet. Auch andere innermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. Dipol-Dipolkräfte und Van-der-Waals-Kräfte spielen eine Rolle.

Die Konsequenz ist eine Faltung (Deformation) der Aminosäurekette. Man nennt eine solche einfache Struktur auch Sekundärstruktur:



Die Aminosäurekette kann sich in verschiedener Weise falten und drehen. Es entsteht eine Tertiärstruktur aus verschiedenen Sekundärstrukturen:



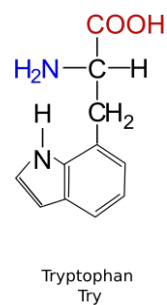
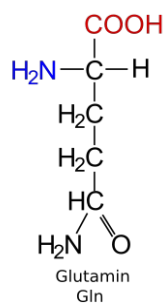
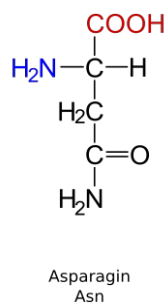
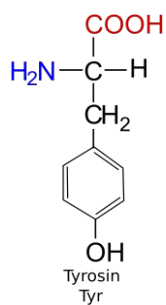
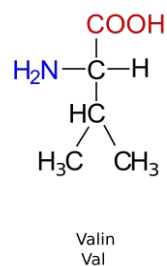
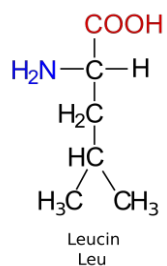
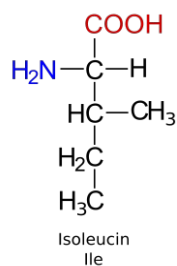
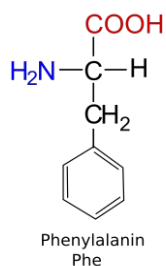
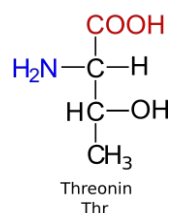
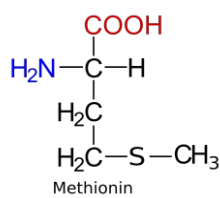
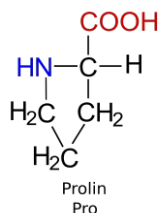
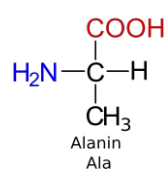
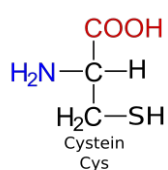
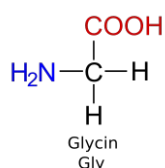
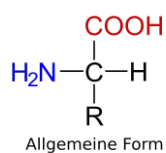
Wenn ein solches Molekül eine biokatalytische Funktion hat, nennt man es Enzym. Dann gibt es immer einen Bereich, der biologisch "aktiv" ist. Er wird aktives Zentrum genannt. Hier entsteht der Enzym-Substrat-Komplex. Meist wird auch nur der Umriss des Moleküls gezeichnet:



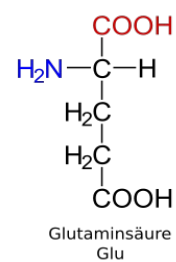
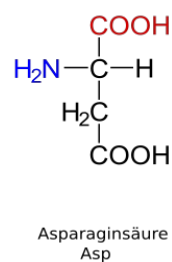
In einer Quartärstruktur sind dann mehrere Enzyme zusammengefasst.

Übersicht über die natürlichen Aminosäuren

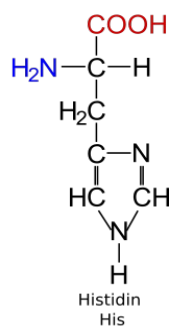
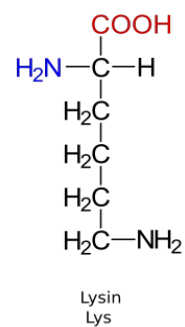
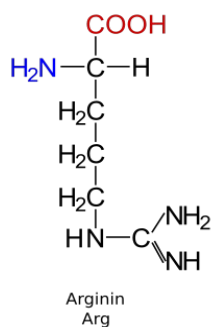
Neutrale Aminosäuren:



Saure Aminosäuren



Basische Aminosäuren



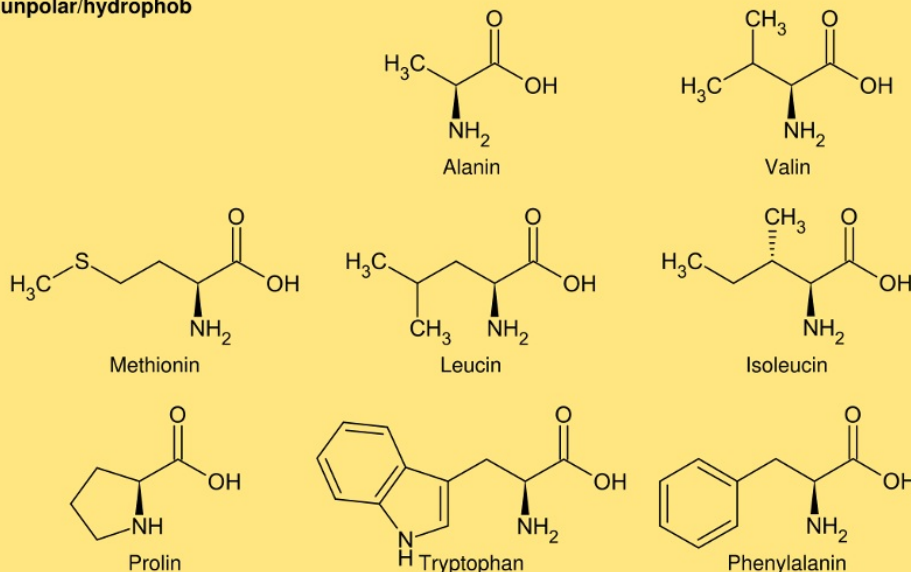
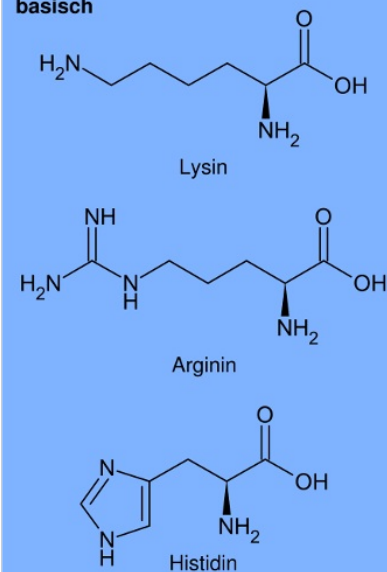
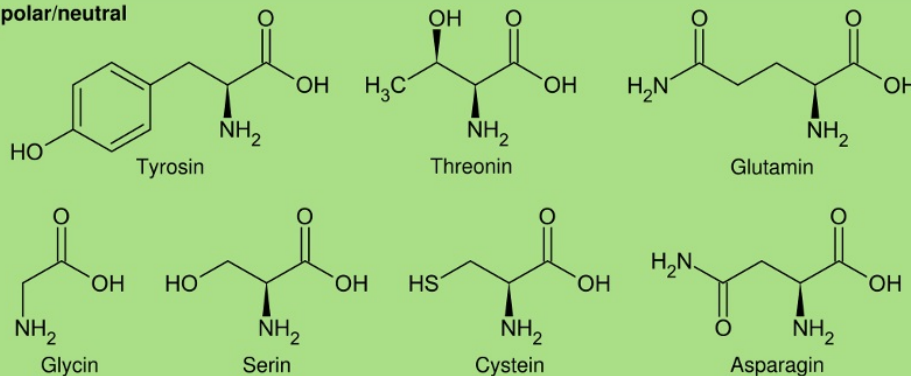
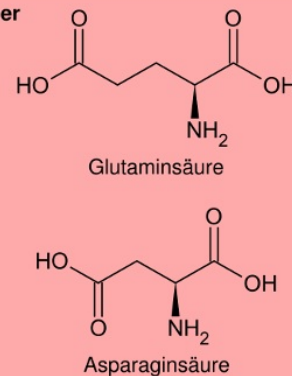
Aminosäuren

pK-Werte von Aminosäuren

Aminosäure	Bezeichnung	pK-Wert
Asp	sauer	3,68
Glu	sauer	4,25
His	basisch	6,0
Cys	semisauer	8,33
Tyr	semisauer	10,07
Lys	basisch	10,53
Arg	basisch	12,48

Natürliche Aminosäuren, welche nicht zur Proteinbildung verwendet werden:

Aminosäure	biologische Bedeutung
Thyroxin	Hormon der Schilddrüse
GABA	Neurotransmitter hemmender Synapsen
L-Homoserin	Stoffwechselzwischenprodukt der Argininsynthese
Ornithin	Stoffwechselzwischenprodukt im Harnstoffzyklus
Citrullin	Stoffwechselzwischenprodukt im Harnstoffzyklus
Argininosuccinat	Stoffwechselzwischenprodukt im Harnstoffzyklus
L-DOPA	Stoffwechselzwischenprodukt bei der Synthese von Katecholaminen
5-Hydroxytryptophan	Stoffwechselzwischenprodukt bei der Serotoninsynthese
β-Alanin	Baustein von Coenzym A
β-Methylamino-Alanin	Neurotoxin in Cyanobakterien
Ibotensäure	Pilzgift
D-Valin	Bestandteil des Antibiotikums Valinomycin
D-Alanin	Bestandteil in bakteriellen Zellwänden
D-Glutamat	Bestandteil in bakteriellen Zellwänden
2,6-Diaminopimelinsäure	Bestandteil in bakteriellen Zellwänden

Die natürlichen Aminosäuren in Skelettformelschreibweise**unpolar/hydrophob****basisch****polar/neutral****sauer**

Quelle Bild: Public domain by wikicommonsuser Sponk - thank you;
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview_proteinogenic_amino_acids-DE.svg

Systematik der Proteine

Es gibt:

- Transportproteine
- Oberflächenproteine auf Zellmembranen
- integrale Zellmembranproteine
- kontraktile Proteine (Actin & Myosin - zu finden in Muskeln)
- Leberproteine
- Speicherproteine
- Schutzproteine und Schutzenzyme (z.B. Lysozym aus dem Schweiß zersetzt Bakterienwände)
- Enzyme (Biokatalysatoren)
- Hormone (z.B. Peptidhormone der Hypophyse)
- Toxine (z.B. Schlangengifte)
- Antikörper
- Strukturproteine (stabilisieren in Zellen das Cytoskelett)

Einteilung der Proteine bezüglich des Baus:

1. Faser- oder Skleroproteine (Stütz- und Gerüsteiweiße, wasserunlöslich)
z. B. Keratine: → Haut- und Hautgebilde
Kollagene: → Bindegewebe und org. Knochensubstanz
2. Globuläre Proteine (löslich in H₂O oder Salzlösung)
z.B. Albumine (Bluteiweiß), Globuline (viele Plasmaproteine)
3. Proteide (zusammengesetzte Proteine)
aus Eiweiß + Nichteiweißkomponente (= prosthetische Gruppe)
z.B. Chromoproteide: Hämoglobin
Glycoproteide: KH + Eiweiß (Speichel, Schleim)

Einteilung der Proteine bezüglich der Funktion:

1. Strukturproteine
2. Enzyme
3. Regulatorproteine (Hormone: Insulin, Glucagon)
4. kontraktile Proteine (Aktin, Myosin)
5. Carrierproteine (Transportproteine, integrale Membranproteine)
6. Rezeptorproteine
7. Antikörperproteine
8. Speicherproteine

Ein Vergleich: Wie viele AS-Kombinationsmöglichkeiten gibt es?

- H₂O Moleküle in den Weltmeeren: 10⁴⁶
- Teilchen im Universum (nach einer Schätzung von A. Einstein) 10⁷⁶
- Peptid mit 100AS => 20¹⁰⁰ (10¹³⁰) Kombinationsmöglichkeiten.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Primärstruktur>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Sekundärstruktur>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Tertiärstruktur>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Quartärstruktur>

Bilder von Enzymen

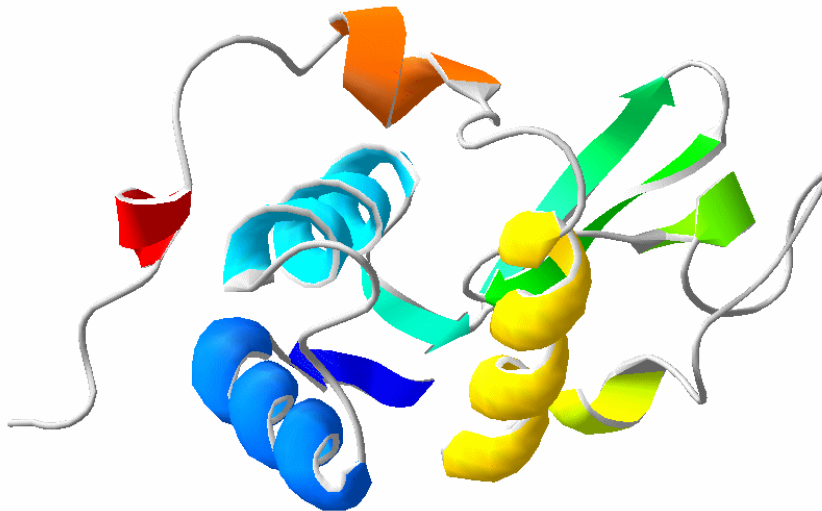
a) Die Phenylalanin-Hydroxylase

Ist beim Abbau des Stoffes Phenylalanin beteiligt - fehlt es, liegt eine schwere (erblich bedingte) Stoffwechselkrankheit vor. (<https://de.wikipedia.org/wiki/Phenylalaninhydroxylase>)



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser TimVickers - Thank you;
https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Phenylalanine_hydroxylase_brighter.jpg

b) Lysozym



Das Enzym Lysozym löst Bakterienzellwände auf. Man findet es in der Tränenflüssigkeit der Augen. Auf diese Weise werden Wirbeltiere gut vordem Wachstum eindringender Bakterien geschützt.

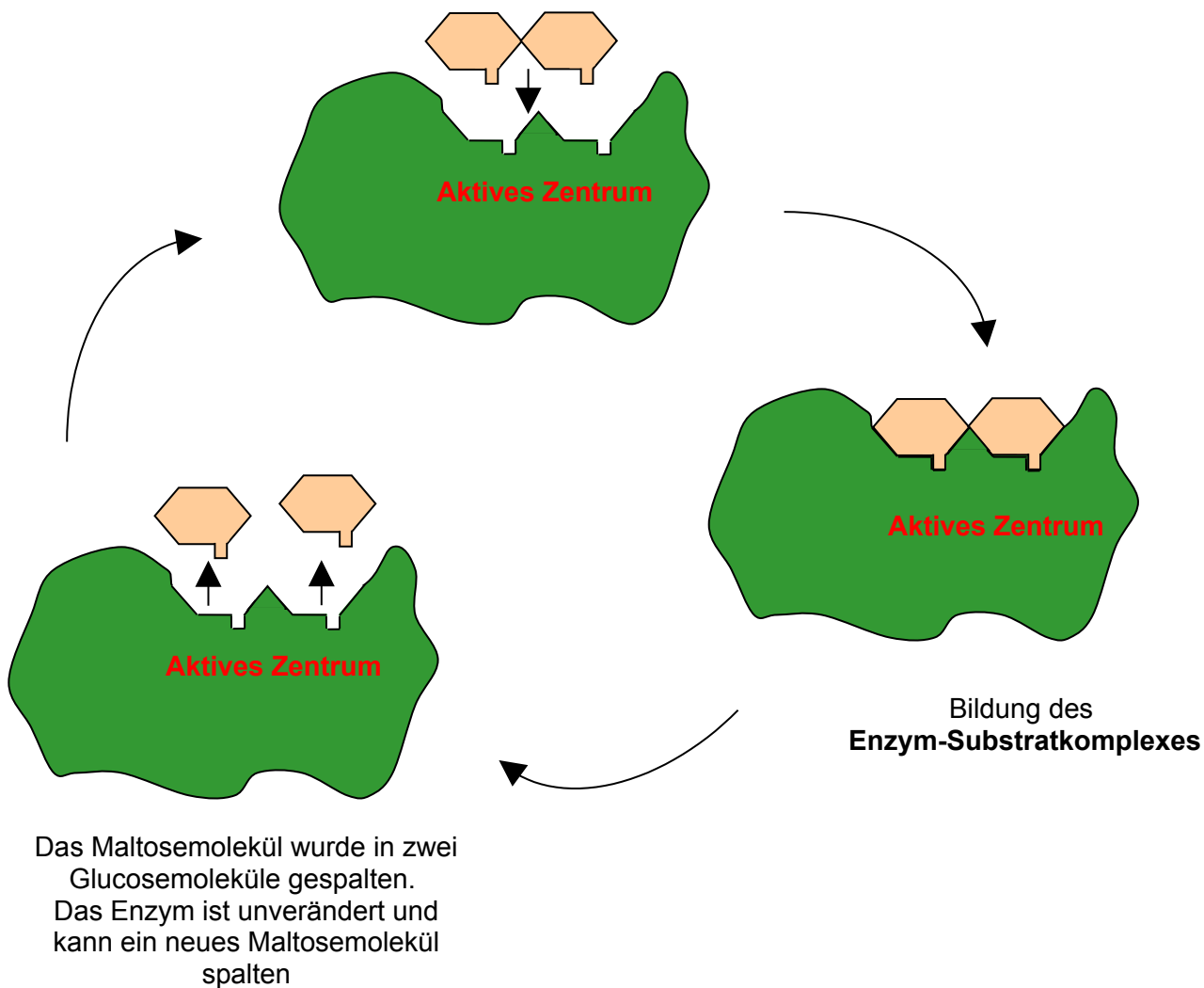
Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Bieniasxyz- Thank you; <https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Lysozyme.png>

Weitere Bilder:

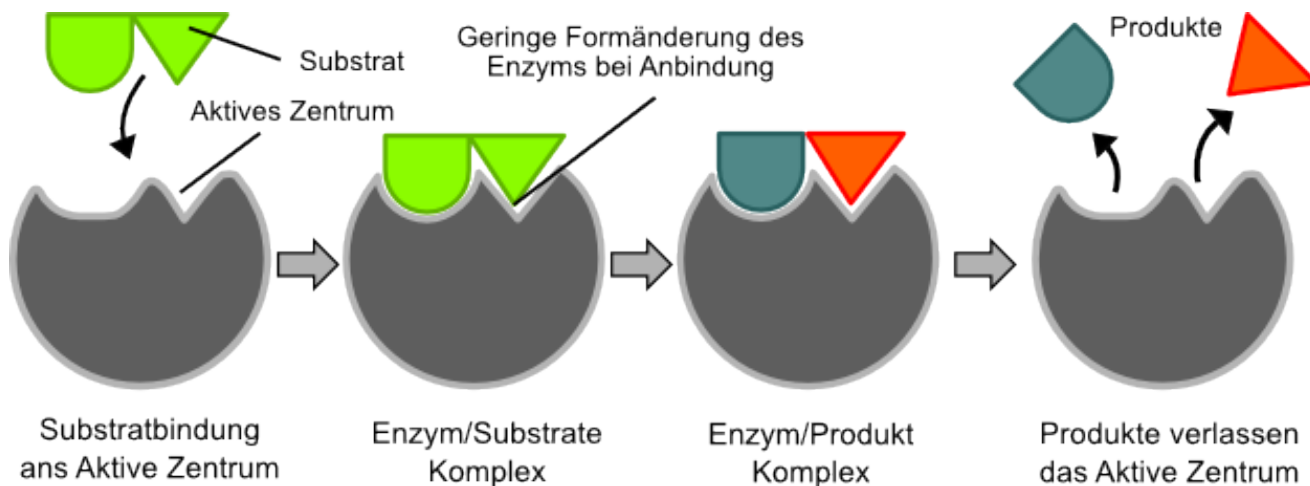
Mit Animation: https://en.wikipedia.org/wiki/Image:GLO1_Homo_sapiens_small_fast.gif
https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Triocephosphate_isomerase.jpg

Wirkungsweise von Enzymen

Ein Maltosemolekül dockt an das Enzym Maltase an



Andere Darstellung

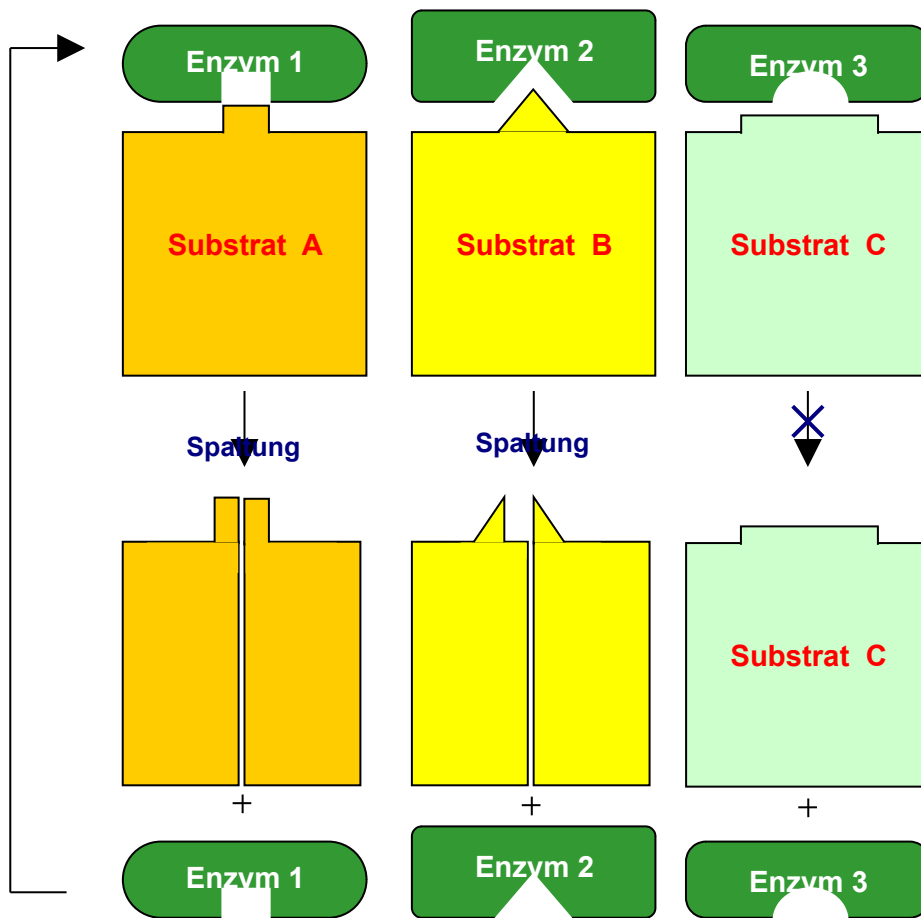


Quelle Bild: public domain by Wikicommonsuser TimVickers -Thank you; https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Induced_fit_diagram.svg

Enzymatische Katalyse mit Coenzym

<https://de.wikipedia.org/wiki/Coenzym>

Cofaktoren/ Cosubstrate sind Moleküle, die zum Funktionieren des Enzyms notwendig sind. Sie sind in der Regel keine Eiweiße. Die Cofaktoren gehen meist nicht unverändert aus der Reaktion hervor. Cofaktoren können z.B. Vitamine sein.

Wirkung eines Enzyms (=Biokatalysators)**Grundsätzlich sind mehrere Wirkmechanismen möglich:**

1. Bildung einer Zwischenverbindung

$$A + \text{Kat} \longrightarrow \text{AKat}$$

$$\text{AKat} + B \longrightarrow AB + \text{Kat}$$
2. Oberflächenwirkung (Pt, Pd, Ni)⁴
Wirkung beruht
 - auf Schwächung von Bindungen
 - räumliche Annäherung der Reaktionspartner
 - räumliche Fixierung

Wichtige Aufgabe: Erkläre mit Deinen Worten die Begriffe „Enzym-Substrat-Komplex“. Verwende dazu die Begriffe „aktives Zentrum“ und „Schlüssel-Schloss-Prinzip“

Zusatzinformationen

Verwendung von Enzymen: Kartoffel, Trockenhefe und Colorwaschmittel. Im Colorwaschmittel wirken ebenfalls Enzyme, die Flecken bei niedrigen Waschttemperaturen entfernen sollen, ohne die Farbstoffe anzugreifen.

<https://educeth.ethz.ch/biologie/leitprog/enzyme/kapitel1.html>

<https://www.kle.nw.schule.de/gymgoch/faecher/biologie/stoffwec/proteine.htm>

⁴ Siehe Döbereiners Feuerzeug

Wie viel Aminosäuren sind in der Nahrung?

Wie Du jetzt schon weißt, sind alle Körpereiwieße aus Aminosäuren aufgebaut. Eiweiße findest Du im Körper überall. Sie sind in Form der Enzyme Bestandteil jeder Zelle, in Muskelfasern, als Hormone sowie in Gehirnzellen zur Informationsspeicherung zu finden.

Bei Menschen sind 20 verschiedene Aminosäuren⁵ zu finden (essentielle Aminosäuren). Natürlich gibt es wesentlich mehr davon in der Natur, aber diese haben bei uns keine biologische Funktion.

Von diesen 20 essentiellen Aminosäuren kann der Mensch einige selbst herstellen, andere müssen mit der Nahrung aufgenommen werden:

Cystein (vor allem als Quelle für Schwefelatome), Leucin, Isoleucin, Methyonin, Threonin, Valin, Lysin, Phenylalanin, sowie Tryptophan müssen so mit der Nahrung aufgenommen werden. Bei Neugeborenen sind zusätzlich Histidin und Arginin essentiell.

Bedarf eines erwachsenen Menschen

Aminosäure	Gramm AS/ Tag
Leucin	1,1
Isoleucin	0,7
Methyonin	1,1
Threonin	0,5
Valin	0,8
Lysin	0,8
Phenylalanin	1,1
Tryptophan	0,25

Aminosäurereiche Nahrung ist besonders Fleisch und Fisch. Da natürlich auch Tiere Eiweiße verwenden. Besonders Muskelfleisch ist eine gute Aminosäurequelle.

Gleiches gilt für Eier und Milchprodukte. In Pflanzen kommen natürlich auch Eiweiße vor, aber insgesamt nicht in jeder Pflanze so viel wie im Vergleich zu den Tieren. Besonders Eiweißreiche Pflanzen sind Hülsenfrüchte, Soja sowie viele Getreide.

Im Körper werden die Eiweiße von der Magensäure und beispielsweise dem Enzym Pepsin im Magen in Aminosäuren aufgespalten. Diese gelangen dann in den Darm und durch die Darmwand ins Blut. Vom Blut kommen sie zu den Zielzellen und werden entsprechend in einem biochemischen Prozess (der Proteinbiosynthese) wieder zu (benötigten) Eiweißen zusammengesetzt.

Bodybuilder aufgepasst:

„Viel hilft viel“ gilt hier nicht unbedingt. Eine Überversorgung mit Eiweißprodukten führt erst zu Flüssigkeitsmangel, Magen- und Darmbeschwerden. Langfristig zu Leber- und Nierenschädigungen. Eine gesunde, ausgeglichene Ernährung ist mehr wert, als täglich Eiweißpulver in sich hineinzuschaufeln! Im Übrigen schmeckt es so auch besser ;-)

Zusatzinformationen:

- <https://de.wikipedia.org/wiki/Protein>
- siehe auch das Kapitel: „Ernährung“
- <https://de.wikipedia.org/wiki/Selenocystein>

⁵ Neuere Modelle zählen Selenocystein auch dazu, da es bei vielen Bakterien zu finden ist - so dass man oft auch von 21 natürlichen Aminosäuren spricht

Hemmung (und Zerstörung) von Enzymen

a) Denaturierung:

Hierbei handelt es sich eigentlich nicht um eine Hemmung, sondern vielmehr um eine Zerstörung des Enzyms. Eigentlich gilt für Enzyme die RGT-Regel, das heißt eine Temperaturerhöhung um 10°C beschleunigt verdoppelt die Umsetzungsgeschwindigkeit. Also je wärmer es ist, desto besser für die Umsetzung. Allerdings liegt bei ca. 43°C eine Grenze. Sulfid- und Wasserstoffbrücken lösen sich und die Tertiär- sowie die Sekundärstruktur gehen verloren. Das Enzym wird zerstört. Die Reihenfolge der Aminosäuren bleibt allerdings erhalten. Denaturierung kann ebenfalls durch Säure oder Schwermetalle ausgelöst werden.

Beispiele für Denaturierungen:

Bakterien sind ebenso auf Enzyme für ihre Lebensvorgänge angewiesen, wie Menschen. Im Falle einer schädlichen Infektion, reagiert das menschliche Immunsystem mit Fieber, welches die Enzyme der Bakterien denaturieren soll. Die geniale Idee dahinter ist, das lebenswichtige menschliche Organe einige wenige Centigrad kühler (durch Kühlmechanismen wie Schweiß) sind und somit nicht so stark geschädigt werden, wie die Bakterien, welche über keinerlei Schutzvorrichtungen verfügen.

- die Informationsspeicherung im Gehirn findet über enzymatische Reaktionen statt, welche andere Eiweiße verändern. Bei Fieber funktioniert dies nicht mehr, da es zu heiß ist. Die Folge sind Fieberträume und bei hohem Fieber völliger Verlust aller kognitiver Fähigkeiten (Filmriss).

Eiweiße gerinnen bei Temperaturen > 43°C. Dabei wird die räumliche Struktur in der Regel zerstört, sodass die Eiweiße ausflocken (denaturieren).

Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Denaturierung_%28Biologie%29

b) Kompetitive Hemmung

Die Funktionsweise kann man sich von dem englischen Wort „competition“ (also Wettbewerb) ableiten. Es gibt einen Hemmstoff (=Effektor), der dem eigentlichen Substrat chemisch und v.a. strukturell in seiner dreidimensionalen Struktur ähnlich ist.

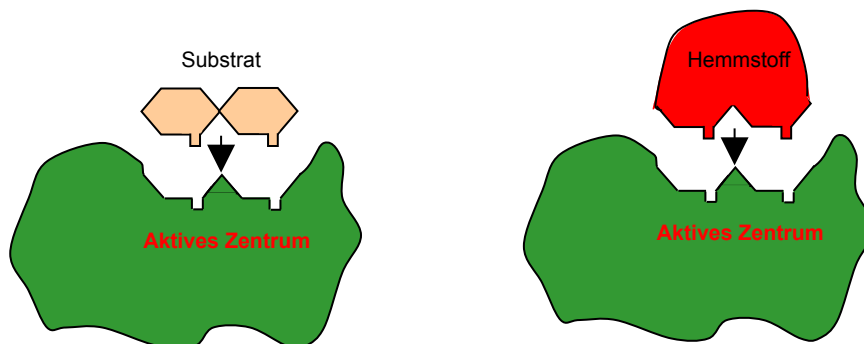
Es kommt nun zu einer Konkurrenzreaktion zwischen dem eigentlichen Substrat und dem Hemmstoff um die Bindung an das aktive Zentrum.

Bei einer Bindung des Hemmstoffes an das aktive Zentrum des Enzyms, blockiert er dieses, sodass das eigentliche Substrat nicht mehr gespalten werden kann, da es gehindert wird dort anzudocken.

Da oft mehrere Enzyme vorliegen werden also mehr und mehr Enzyme blockiert, sodass die enzymatische Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Sind alle Enzyme blockiert, findet keine enzymatische Umsetzung mehr statt.

Bei der kompetitiven Hemmung kommt es also zum Konkurrenzkampf um das aktive Zentrum zwischen Substrat und Hemmstoff.

Gegenmaßnahme: Der Hemmstoff kann jedoch durch Erhöhung der Substratkonzentration wieder verdrängt werden. => **die kompetitive Hemmung ist reversibel.**

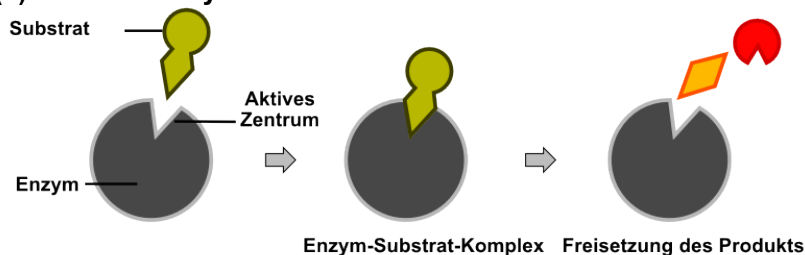


Normalerweise bindet das Substrat an das aktive Zentrum

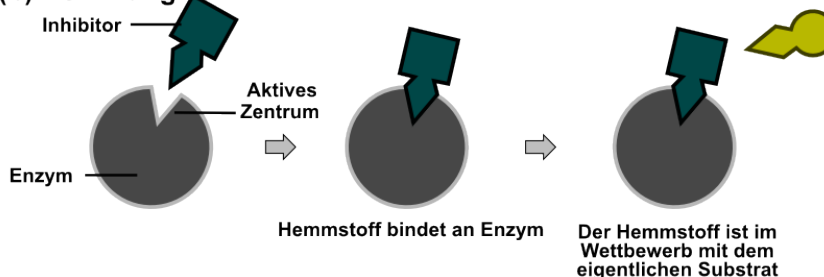
Aber auch ein Hemmstoff kann unter Umständen daran binden. Es findet Konkurrenz um die Bindungsstelle statt.

Übersichtszeichnung zur kompetitiven Hemmung

(a) Normale Enzym Funktion



(b) Hemmung



c) Nicht kompetitive Hemmung

Diese Hemmung beruht auf der Tatsache, dass ein Hemmstoff an das Enzym bindet und es dadurch so deformiert, dass dies einen inaktivierenden Einfluss auf das aktive Zentrum hat. Diese Bindung an beliebigen Stellen des Enzyms ist in der Regel dann dauerhaft! Eine Konkurrenz mit dem Substrat findet nicht statt!

Auch eine Bindung des Hemmstoffes in das aktive Zentrum kann nicht ausgeschlossen werden. Diese zweite Möglichkeit ist aber seltener.

Ursache für die dauerhafte Hemmung:

Das Polypeptid besteht aus einem langen Aminosäurefaden, welcher Ursache eine extrem hohe Affinität zu dem Hemmstoff hat. Ganz besonders leicht haben es Schwermetalle, welche als Kationen mit ihrer positiven Ladung leicht an die freie Säuregruppe (COOH oder COO⁻) binden können.

Das Enzym ist dauerhaft geschädigt. Besonders Schwermetallionen wie Pb²⁺ lösen dies aus.

Katalase reagiert mit Wasserstoffperoxid II

Material: Schutzbrillen, 2 kleine Bechergläser, ein großes Becherglas zum Entsorgen, kleine Portion Kupfersulfat, Spatel, Kartoffel, Wasserstoffperoxid.

Achtung: Beachte die unten stehenden Sicherheitshinweise!

Versuchsdurchführung:**Zeitvorgabe: 10-15 min.**

1. Lege in die beiden Bechergläser (1 und 2) einige kleingeschnittene Kartoffelstückchen.
2. Gebe in Becherglas 2 eine Spatelspitze Kupfersulfat und etwas Wasser (sodass die Kartoffelstückchen gerade so bedeckt werden. Warte ca. 3min und lasse die Kupfersulfatlösung währenddessen einwirken. Nach drei Minuten kannst Du das Kupfersulfat in das Entsorgungsgefäß (3) vorsichtig abgießen.
3. Nun gib in die Bechergläser 1 und 2 Wasserstoffperoxid hinzu, beobachte und vergleiche.

Skizze:**Beobachtung:**

Hypothesen:

d) Allosterische Hemmung

Die allosterische Enzymhemmung ähnelt in einigen Belangen der nichtkompetitiven Hemmung. Ein allosterischer Hemmstoff bindet außerhalb des aktiven Zentrums an einer speziellen, dafür vorgesehenen Bindungsstelle, dem allosterischen Zentrum.

Dadurch kommt es zu einer räumlichen Verformung des Enzyms und somit zu einer Verformung des aktiven Zentrums.

Das ursprüngliche Substrat kann so nicht mehr an das Enzym nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip binden und eine enzymatische Reaktion findet nicht mehr statt. Der allosterische Hemmstoff kann sich bei bestimmten Bedingungen aber auch wieder vom allosterischen Zentrum lösen und das Enzym so wieder aktivieren.

Eine Erhöhung der Substratkonzentration bringt demzufolge als Gegenmaßnahme auch keine Verbesserung.

Eine besondere Form der allosterischen Enzymhemmung ist die Endprodukthemmung. Bei dieser hemmt das Produkt einer enzymatischen Reaktion das Enzym selbst, sodass er bei erneutem Mangel an Produkt, das Enzym wieder aktiv wird. So regelt der Körper die Produktion wichtiger Stoffe und verhindert eine Überproduktion.

Das Enzym wird durch einen allosterischen Hemmstoff in seiner Form verändert. Dieser greift außerhalb des aktiven Zentrums an, verändert jedoch dessen Form, sodass kein Substrat mehr umgesetzt werden kann.

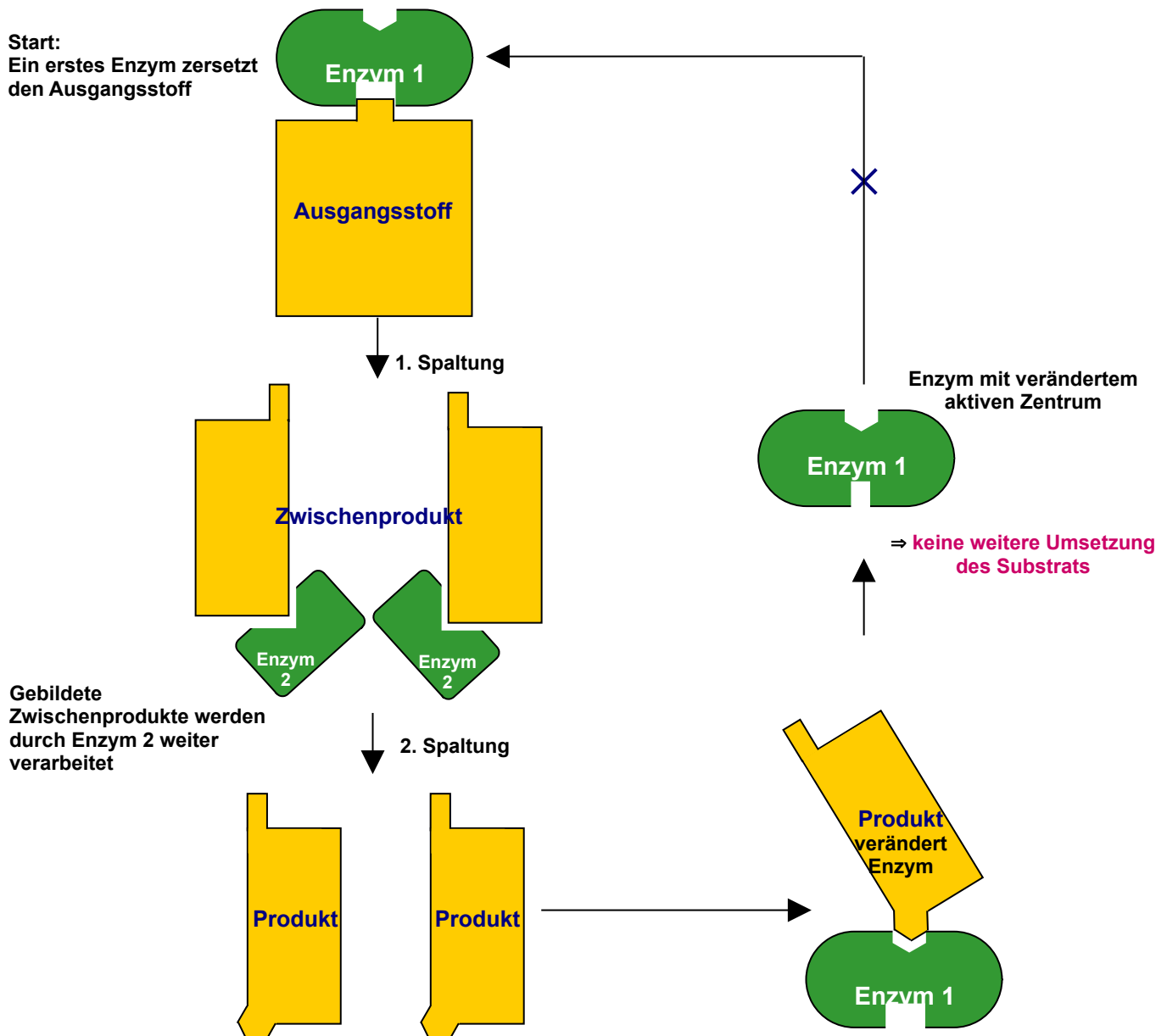
Wird das erste Enzym einer Reaktionskette durch eines der am Ende gebildeten Produkte gehemmt, spricht man auch von Endprodukt- oder Feedbackhemmung.

Beispiel: Allosterische Endprodukthemmung einer Synthese einer benötigten Aminosäure bei E-Coli

Innerhalb einer Zelle wird logischerweise nicht permanent die DNA in RNA übersetzt und es werden nicht kontinuierlich alle möglichen Proteine gebildet. Vielmehr muss es sehr sensible und ausgefeilte Mechanismen geben, die die Aktivität der produzierenden Enzyme regelt.

Das Darmbakterium E-Coli kann alle benötigten Bausteine der DNS sowie alle Aminosäuren selbst herstellen. Diese Synthesen Verlaufen oft über Zwischenprodukte. Die notwendigen Zwischenschritte sind natürlich ebenfalls enzymkatalysiert.

Zur Erinnerung: Enzyme liegen im Normalfall nach ihrer Reaktion unverändert vor und können weitere Katalysen durchführen:



Das entstandene Produkt kann nun Einfluss auf das Enzym 1 haben. Bei dieser Art der Hemmung, hat das Enzym einen Bindungsport, welcher an das Produkt andockt. Dadurch verändert sich aber die Form des aktiven Zentrums - man könnte sich Vorstellen, das Enzym wird etwas „zusammengepresst“. Das nun veränderte aktive Zentrum, kann erst einmal so lange keine weiteren Katalysen durchführen, wie das Produkt nicht anderweitig vom Organismus benötigt und somit entfernt wird.

Eine solche Hemmung, wo das Endprodukt die Aktivität des ersten Enzyms einer Synthesekette hemmt, bezeichnet man als direkte Endprodukthemmung. Da das Enzym in seiner Form (reversibel) verändert wird,

spricht man auch von allosterischer Hemmung. Enzyme, welche einen dafür notwendigen Bindungsport haben sind allosterische Enzyme (stereo =Raum, allos = anders). Solche Enzyme sind immer aus mehreren Polypeptidketten aufgebaut, welche zum Produkt passt. Da das Produkt stärker hemmt, je mehr von ihm vorhanden ist, ist die allosterische Hemmung konzentrationsabhängig. Das Produkt ist demzufolge ein Inhibitor.

Zusatzinformationen:

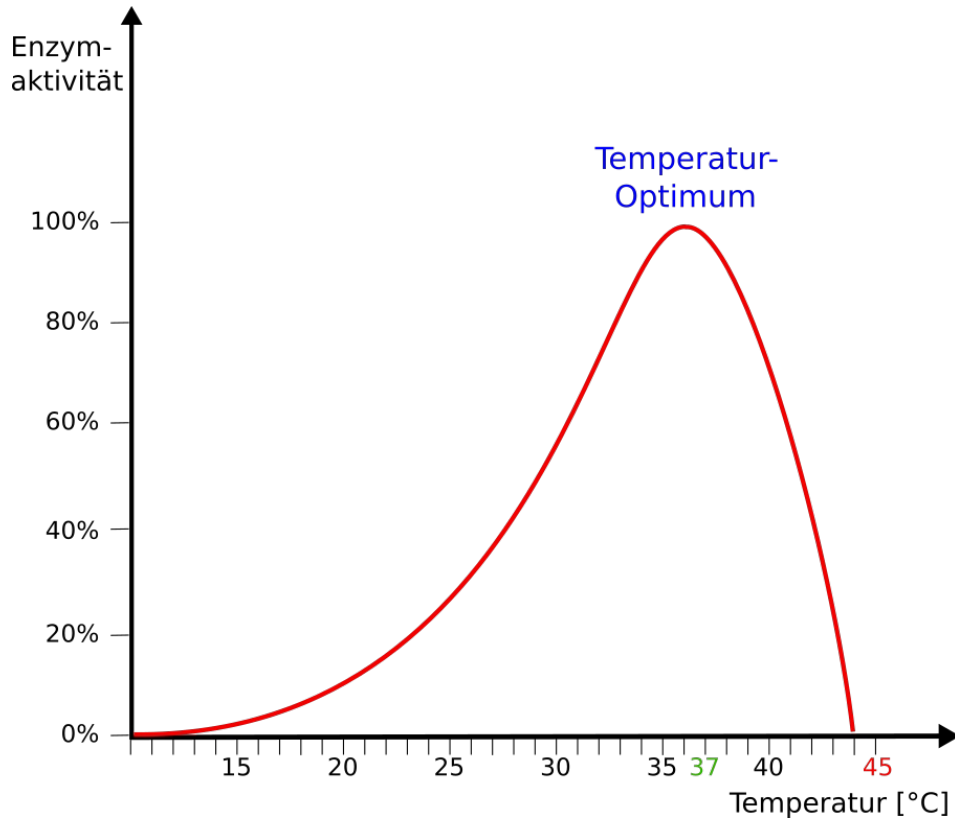
- Oft liegt an allosterischen Enzymen noch ein dritter Bindungsport vor, über den die Enzymaktivität gesteigert werden kann. Allosterische Enzyme können unter Umständen sogar gleichzeitig gehemmt und gefördert werden. So kommt im Organismus eine sehr feine Regelung zustande.
- https://de.wikipedia.org/wiki/Allosterische_Hemmung
- <https://de.wikipedia.org/wiki/Enzyme>

Abhängigkeit der Enzymaktivität

1. Temperaturabhängigkeit der Enzyme

RGT-Regel: Bei T-Erhöhung um 10°C führt zur Verdoppelung (bis Vervierfachung) der Reaktionsgeschwindigkeit.

Einfluss der Temperatur auf Speichel-Amylase:



Jedes Enzym hat ein ganz bestimmtes Temperaturoptimum. Bei dieser Temperatur arbeiten das entsprechende Enzym am besten und hat den besten Substratumsatz. Man spricht auch von der höchsten Enzymaktivität.

Bei ungefähr 43°C nimmt die Enzymtätigkeit fast aller Enzyme rapide ab. Grund ist die zunehmende Denaturierung, bei der die Enzyme durch Hitze zerstört werden.

Es gibt aber wenige Ausnahmen. Bei Bakterien, welche in heißen Schwefelquellen leben hat man Enzyme gefunden, welche noch bei Temperaturen nahe dem Kochpunkt von 100°C funktionieren.

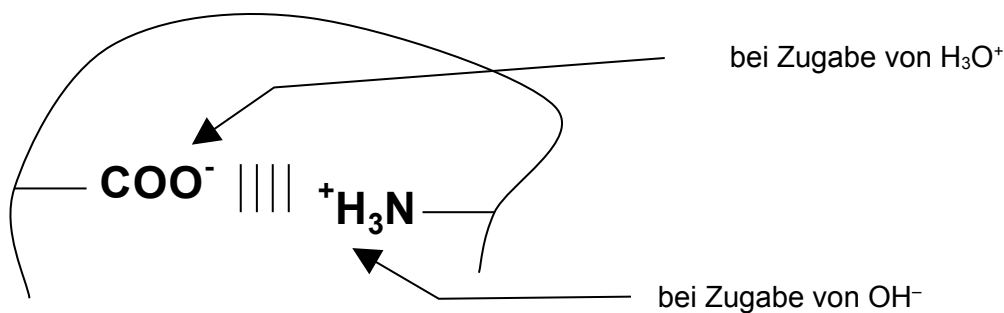
2. Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymwirkung

Jedes Enzym hat ein ganz bestimmtes pH-Optimum. Durch Messungen kann z.B. das pH-Optimum von Verdauungsenzymen bestimmen:

- Amylase (im Mund) pH 7
- Pepsin (im Magen) pH 1,5
- Trypsin (im Dickdarm und 12-Fingerdarm) pH 8

Ursache: pH-Wertänderungen bewirken einen Angriff von H^+ oder OH^- an den Säuregruppen bzw. den Aminogruppen der Polypeptidkette. Dadurch verändern sich die innermolekularen Anziehungskräfte, da Ionenladungen entstehen bzw. aufgehoben werden.

Achtung: Die Van-der Waals-Kräfte sind hingegen nicht vom pH-Wert abhängig. Lediglich die Ionenbindungen werden beeinflusst!

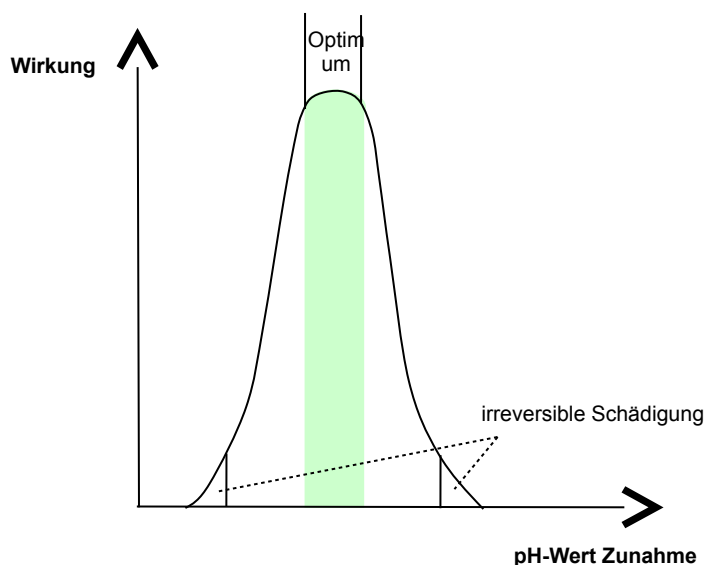


=> Die Zugabe von H^+ oder OH^- führt zu Änderungen der Tertiärstruktur der Enzyme. Vor allem die Änderung des aktiven Zentrums führt zur Veränderung der Enzymaktivität.

=> Substrat kann nicht umgesetzt werden.

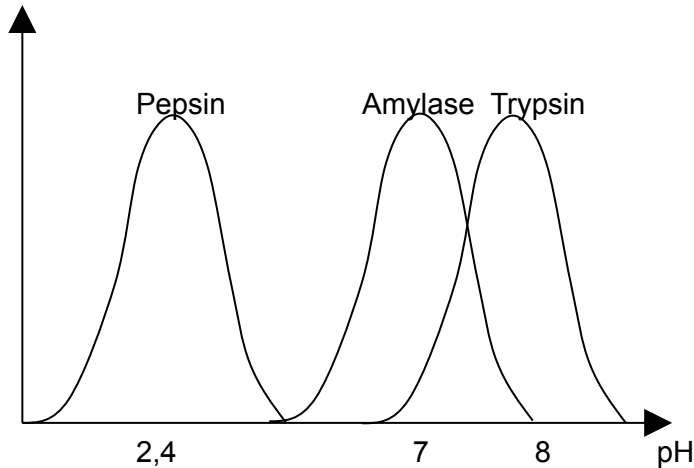
Jedes Enzym hat ein bestimmtes pH-Wert-Optimum. Dieses muss nicht zwangsweise immer im neutralen (pH = 7) liegen. Im Optimum läuft die Umsetzung am besten ab.

Liegt der pH-Wert weit außerhalb des Optimums, findet eine (zuerst reversible) Inaktivierung oder gar eine Denaturierung statt.



Vergleich der Verdauungsenzyme bei verschiedenen pH-Werten

Vergleicht man verschiedene Verdauungsenzyme, so sieht man, dass sie vom pH-Wert an ihr Milieu angepasst sind.



Pepsin ist an den sauren Magen angepasst, Amylase an das meist neutrale Milieu im Mund und Trypsin an das alkalische Darmmilieu:

Das pH-Optimum der Stärke spaltenden Amylase im Mund liegt bei pH 7-7,5.

Pepsin im Magen spaltet Eiweiße bei ca. pH 2. Trypsin zersetzt Eiweiße hingegen bei pH 8 im Darm.

Weitere Enzyme mit unterschiedlichen pH-Optima:

- Arginase zersetzt im Harnstoffzyklus Arginin in Harnstoff und Ornithin bei ca. pH 10.
- Ungefähr zwischen pH 7 und 9 liegt das pH-Optimum der Pankreas-Lipase im Dünndarm von Säugetieren.

Zusatzinformationen

<https://de.wikipedia.org/wiki/Pepsin>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Trypsin>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Amylase>

Enzymregulation durch Effektoren

Effektoren sind Stoffwechselprodukte, die an das Enzym gebunden werden und eine Verminderung bzw. Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit bewirken. So kann die Enzymtätigkeit durch einen äußeren Faktor beeinflusst werden. Diese Einflussnahme ist reversibel, das bedeutet, dass eine Steigerung oder Hemmung jederzeit wieder rückgängig gemacht werden kann.

Beispiele für Enzymeffektoren:

- Aktivatoren (Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.)
- Inhibitoren (=Hemmstoffe)

2 Typen von reversibler Enzymhemmung

a) Kompetitive Hemmung

- Inhibitor **I** konkurriert mit dem Substrat **S** um das aktive Zentrum des Enzyms
Voraussetzung: Inhibitor und Substrat müssen einander chemisch ähnlich sein
- **I** bindet an aktives Zentrum, wird aber nicht umgesetzt => Enzym ist blockiert
=> Enzymaktivität wird gesenkt.



BDH = Enzym Bernsteinsäuredehydrogenase

Aufhebung der kompetitiven Hemmung:

- durch Verringerung der [**I**]
- durch Erhöhung der [**S**]

Allosterische Hemmung

Zweite allosterische Bindungsstelle außerhalb des aktiven Zentrums

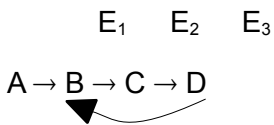
=> Andocken eines Inhibitors **I** (=allosterischer Hemmstoff)

=> Konformationsänderung des Enzyms

Aufhebung der allosterischen Hemmung:

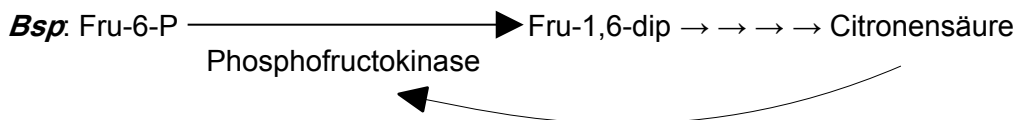
Eine Erhöhung der [S] bringt nichts => Verringerung der [I] entscheidend.

z.B. Rückkopplungshemmung durch Endprodukt:



D wirkt als allosterischer Hemmstoff (=I) blockierend

=> D reguliert seine eigene Produktion

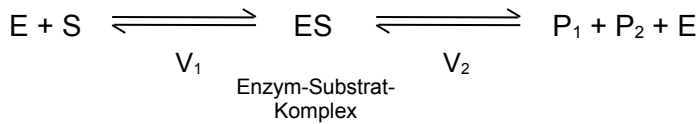
**Daneben irreversible Hemmung (Vergiftung / Denaturierung)**

- durch Schwermetallionen (Hg²⁺, Pb²⁺, etc.)
- durch Cyanidionen (CN⁻)

Enzymkinetik

Wechselzahl = Anzahl der Substratmoleküle, die ein Enzymmolekül pro Minute umsetzt.
 $\varnothing 10^3\text{-}10^4$
 Ausnahme: Katalase $W = 5 \cdot 10^6$

Merke: Jedes Enzym hat eine charakteristische Wechselzahl

Modellvorstellung der Enzymwirkung (nach Michaelis u. Menten):

$V_2 \gg V_1$ also ist V_1 geschwindigkeitsbestimmend

Die $[S]$ bei $\frac{1}{2} v_{\max}$ bezeichnet man als Michaelis-Menten-Konstante K_M
 Die Hälfte der aktiven Zentren ist besetzt.

kleiner K_M –Wert: bereits bei geringer $[S]$ wird $\frac{1}{2} v_{\max}$ erreicht
 $\Rightarrow$ Aktivität des Enzyms ist hoch

großer K_M –Wert: geringe Affinität des Enzyms zum Substrat
 $\Rightarrow$ Aktivität des Enzyms relativ niedrig

Ein Beispiel für Eiweiße im Alltag - die Dauerwelle

Möchte man als Mensch mit glatten Haaren mehr Locken haben, so ist eine Dauerwelle die perfekte Lösung. Dabei werden die Haare durch eine biochemische Reaktion irreversibel gewellt. Erst wenn die Haare nachwachsen, muss die Dauerwelle erneuert werden.

Der deutsche Frisör Karl Nessler hat 1906 die Dauerwelle erfunden. Dazu verändert er die Tertiärstruktur der Haare, welche besonders viel des Proteins Keratin enthalten, indem er Disulfidbrücken (echte Atombindungen, welche immer zwischen zwei Schwefelatomen zweier Cystein-Aminosäuren ausgebildet sind) öffnet. Dies hat Karl Nessler mit dem Reduktionsmittel Ammoniumthioglykolat bewirkt. Gerade die Körpereweiße Keratin und Collagen enthalten besonders viel Cystein und reagieren somit auf diese Substanz.

Er hat so die Proteinstruktur des Haares entnetzt und es so verformbar gemacht. Die Haare kommen auf einen Lockenwickler und anschließend werden die Disulfidbrücken dann wieder (durch eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid) geschlossen. Das Haar nimmt dabei die Form des Lockenwicklers an.

Bei der sogenannten Gegenwelle wird das Gegenteil bewirkt. Gelockte Haare werden vor dem Oxidationsprozess geglättet.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Dauerwelle>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Keratin>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Collagen>

Zusammenfassung Enzyme

Enzyme:

- Bildung durch Ribosomen
- haben aktives Zentrum
- binden nach Schlüssel-Schloss-Prinzip
- bilden Enzym-Substrat-Komplex
- Denaturieren durch Säure und Temperaturen $>43^{\circ}\text{C}$
- Aufbau aus AS
- die Enzymgeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, der Substratkonzentration, dem pH-Wert usw.
- sind substrat- oder gruppenspezifisch
- sind wirkspezifisch
- sind wiederverwendbar
- uvm.

Übungsaufgabe

Material 1: Die Lebensmittelindustrie braucht verschiedene Kohlenhydrate für ihre Produkte in großen Mengen. Zuckerrüben liefern in Deutschland genügend Saccharose (Rohrzucker), in wärmeren Ländern ist dafür Zuckerrohr zuständig.

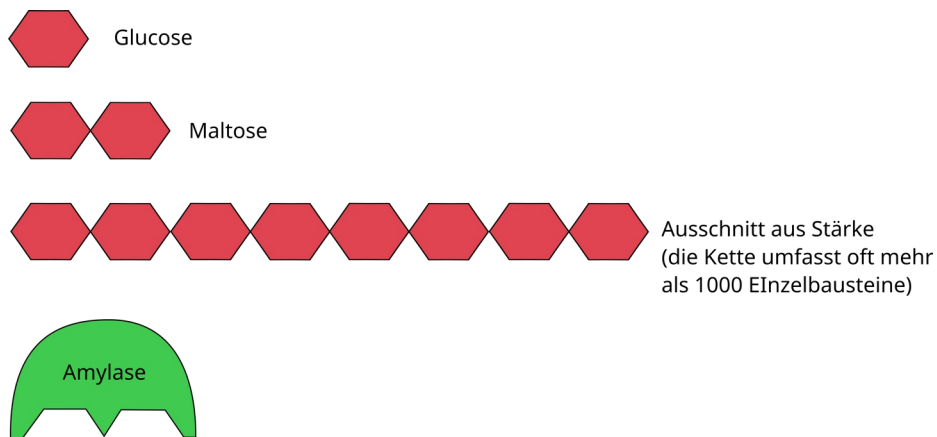
Trotzdem wird mehr Zucker benötigt, als durch Zuckerrüben und Zuckerrohr alleine hergestellt werden kann. Eine weitere Quelle ist Stärke (Stärkeverzuckerung). Stärke besteht aus untereinander vernetzten Glucosemolekülen (= Traubenzucker). Diese können leicht in andere Zucker, also auch Saccharose umgewandelt werden.

Stärke wird unter anderem aus Mais, Weizen und Kartoffeln gewonnen. Dieser Brei wird durch den das Enzym α -Amylase in Maltodextrinsirup umgewandelt. Dieser Maltodextrinsirup reagiert dann durch β -Amylase zu Maltosesirup. Maltose wird auch als Malzzucker bezeichnet.

Maltosesirup wird oft in Lebensmitteln eingesetzt, häufiger aber Glucose und Saccharose. Durch das Enzym Maltase wird Maltose in Glucosesirup umgewandelt.

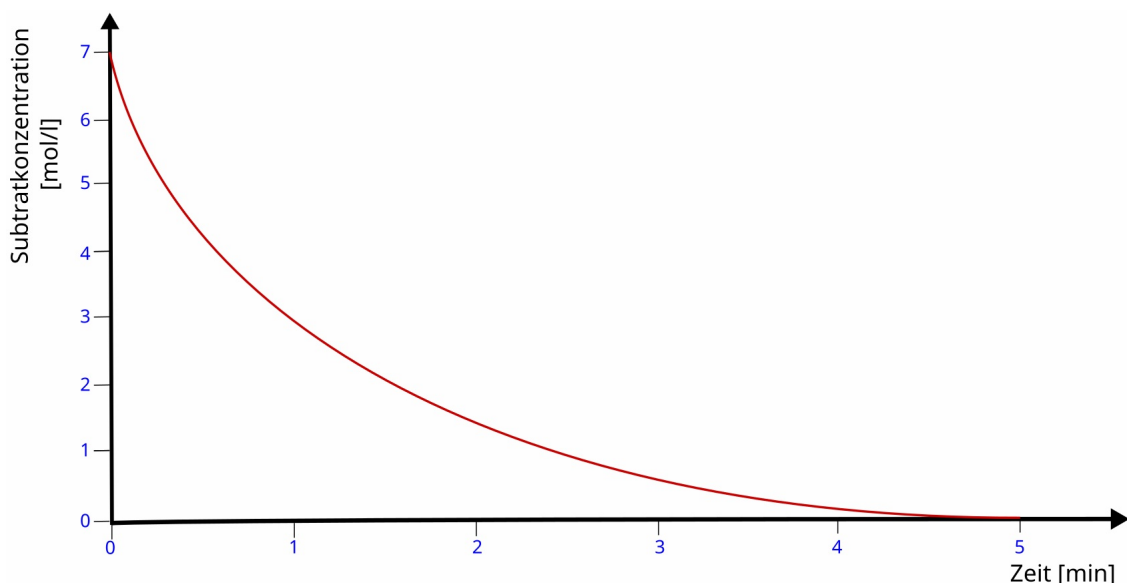
Alternativ kann man Maltodextrinsirup auch direkt durch das Enzym Glucoamylase in Glucose umwandeln. Das Enzym Glucose-Isomerase wandelt bei Bedarf Glucose in Fructose um (Fructozucker).

Symbole:



Material 2:

Die Grafik zeigt die Abnahme von Glucose im Magen.

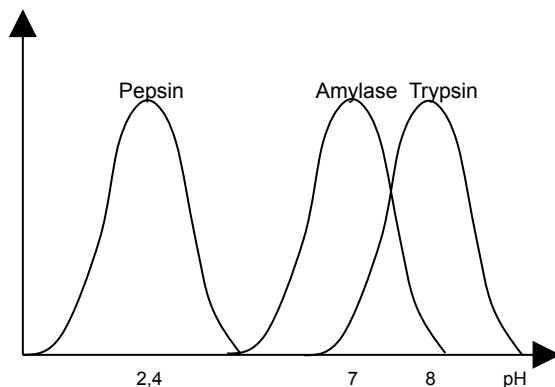


Aufgaben:

1. Wozu wird Glucose in Lebewesen verwendet. Nenne Beispiele.
2. Im Material 1 tauchen Wörter mit der Endung „-ase“ und mit der Endung „-ose“ auf. Was signalisieren diese Endungen?
3. Erstelle ein Fließdiagramm, welches ausgehend von Stärke die einzelnen Kohlenhydrate und die beteiligten Enzyme (an den Pfeilen) aufführt (Material 1).
4. Zeige und erkläre an diesem Diagramm die Begriffe „Substratspezifität“ und „Wirkungsspezifität“.
5. Erstelle eine Grafik, die die Umwandlung von Stärke in Maltose zeigt. Verwende die Symbole aus Material 1. Wenn Du kannst, führe die Grafik bis zur Glucose fort. Dazu musst Du eigene Symbole für Enzyme erstellen.
6. Beschreibe die Grafik in Material 2.
7. Erkläre den Verlauf der Kurve in Material 2.

Wiederholungsfragen

1. Erstelle die Strukturformel von drei verschiedenen Aminosäuren. Kennzeichne jeweils die Säuregruppe und die Aminogruppe.
2. Aminosäuren werden auch Zwittermoleküle genannt. Erkläre dies mit ihrem Aufbau und den entsprechenden Säure-Base Definitionen.
3. Wie viel verschiedene Aminosäuren gibt es und erkläre den Begriff „essentielle Aminosäure“.
4. Erkläre mithilfe einer Reaktionsgleichung die Peptidbindung. Gib Beispiele für ein Dipeptid (bzw. Polypeptid).
5. Versuche mithilfe einer Skizze die Begriffe Primär-, Sekundär-, Tertiär- sowie Quartärstruktur zu erklären.
6. Was versteht man unter endo- bzw. exothermen Reaktionen? Erkläre jeweils mit einem (beschrifteten) Energiediagramm.
7. Erkläre die Funktionsweise eines Katalysators. Was bewirkt er aus chemischer Sicht?
8. Warum werden Enzyme auch Biokatalysatoren genannt?
9. Erkläre, wie sich Zellen gegen das in ihnen entstehende Gift Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wehren.
10. Nenne verschiedene Typen / Klassen von Proteinen. Kann man also sagen, dass „alle Enzyme Proteine und alle Proteine Enzyme sind“?
11. Zu Wasserstoffperoxid wird etwas Leber/ Kartoffel zugegeben. Nenne Beobachtungen und erkläre das Ergebnis.
12. Dieser Versuch funktioniert auch ohne Enzyme, indem man Wasserstoffperoxid einfach lange mit dem Brenner erhitzt. Zeichne ein Energiediagramm für die Reaktion mit dem Brenner und eines für die enzymatisch katalysierte Reaktion.
13. Was passiert eigentlich, wenn die oben genannte Reaktion zum Erliegen kommt und man erneut H_2O_2 zufügt? Geht die Reaktion weiter? Begründe.
14. Die Wirkung von Enzymen ist von mehreren Faktoren abhängig. Nenne sie und erkläre jeweils ihren Einfluss.
15. Beim längeren Kauen von Schwarzbrot entsteht nach einiger Zeit ein süßer Geschmack auf der Zunge. Erkläre! (Tipp: In Schwarzbrot ist Stärke enthalten, welche ja bekanntlich aus ... aufgebaut ist.)
16. Gebe mithilfe von Zeichnungen die Wirkungsweise eines spaltenden Enzyms wieder.
17. Finde Beispiele für Enzyme, welche eine gegenteilige Reaktion durchführen
18. Erkläre die folgende Grafik zu den Enzymen Amylase (spaltet Stärke), Pepsin und Trypsin (spalten beide Eiweiße)



19. Definiere den Begriff „Enzymhemmung“. Nenne verschiedene Arten und erkläre diese (auch mit Hilfe von Zeichnungen).
20. Definiere „Coenzyme“ und „Effektor“.
21. Nenne weitere Faktoren, welche Einfluss auf die Enzymwirkung haben.
22. Enzyme besitzen sowohl eine „Wirkungsspezifität“ als auch eine „Substratspezifität“. Erkläre beide Begriffe und nenne ein Beispiel.
23. Stelle eine begründete Hypothese auf, warum Eiweiß- bzw. Hormonpräparate nicht in gepressten Tabletten, sondern in Kapselform (also verschlossen in einer Hülle) verabreicht werden.
24. GK/LK: Erkläre am Beispiel einer einfachen Aminosäure die Besonderheit des Zwitterions. Welcher Zusammenhang besteht zum IEP?