

Kapitel 08.13: Aminosäuren, Eiweiße, Enzyme und die Biokatalyse

Inhalt

Kapitel 08.13: Aminosäuren, Eiweiße, Enzyme und die Biokatalyse.....	1
Inhalt.....	2
Ein wenig Chemie: Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen.....	3
a) Energiediagramm (exotherme Reaktion).....	3
b) Energiediagramm (endotherme Reaktion).....	3
Zellen wehren sich gegen das Gift „Wasserstoffperoxid“.....	4
Enzyme & Katalyse - Versuche zur Wirkungsweise von Enzymen.....	5
Auswertung der Enzymversuche.....	6
Die zeitliche Enzymwirkung.....	7
Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen (nur LK).....	8
Spezifität von Enzymen.....	9
Räumlicher Bau von Proteinen (=Eiweißen).....	10
a) Grundbausteine der Proteine: die Aminosäuren (AS).....	10
b) Nur für den Chemie Kurs: Stereochemie - die D- und die L-Form.....	10
c) Vier verschiedene Aminosäuren als Beispiele.....	12
Titration von Glycin (nur GK/LK).....	13
d) Glycin, die einfachste Aminosäure.....	14
Die Verbindung von Aminosäuren zu Peptiden.....	15
a) Zwei Aminosäuren verbunden zum Dipeptid.....	15
b) Viele verknüpfte Aminosäuren bilden eine Kette (Primärstruktur).....	15
c) Sekundärstrukturen (Faltblatt- & Helixstruktur).....	16
d) Tertiärstruktur.....	16
e) Quartärstruktur am Beispiel des Hämoglobins.....	17
Wie kommt es zur Faltung der AS-Kette und somit zur enzymatischen Wirkung?.....	18
Übersicht über die essentiellen Aminosäuren.....	19
Systematik der Proteine geordnet nach deren Funktion.....	20
Einteilung der Proteine bezüglich des Baus:.....	20
Einteilung der Proteine bezüglich des Funktion:.....	20
Ein Vergleich: Wie viele AS-Kombinationsmöglichkeiten gibt es?.....	20
Bilder von Enzymen.....	21
Wirkungsweise von Enzymen.....	22
Andere Darstellung.....	22
Enzymatische Katalyse mit Coenzym.....	24
Wirkung eines Katalysators.....	25
Wieviel Aminosäuren sind in der Nahrung?.....	26
Hemmung von Enzymen.....	27
a) Denaturierung:.....	27
b) Kompetitive Hemmung.....	28
Übersichtzeichnung zur Kompetetiven Hemmung.....	28
c) Nicht-kompetitive Hemmung.....	29
d) Allosterische Hemmung.....	29
Beispiel: Allosterische Hemmung einer Synthese einer benötigten Aminosäure bei E-Coli.....	29
Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymwirkung.....	31
Ein Beispiel für Eiweiße im Alltag - die Dauerwelle.....	32
Wiederholungsfragen.....	33

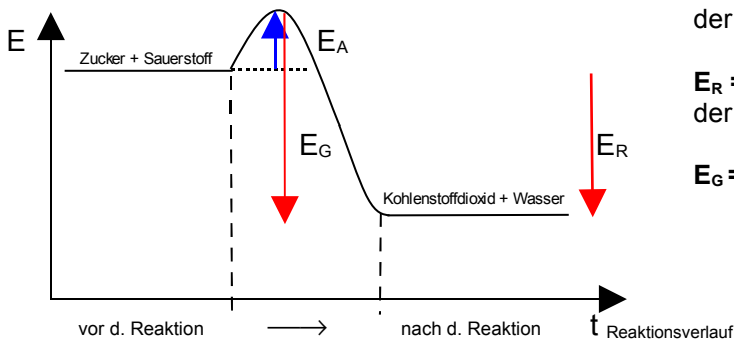
Ein wenig Chemie: Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen

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.

Bei der Oxidation von Zucker spielt es keinerlei Rolle, ob diese Reaktion im Körper stattfindet oder ob Zucker im Reagenzglas verbrannt wird. Die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie ist identisch.



a) Energiediagramm (exotherme Reaktion)



E_A = Aktivierungsenergie, notwendig zum Auslösen der Reaktion

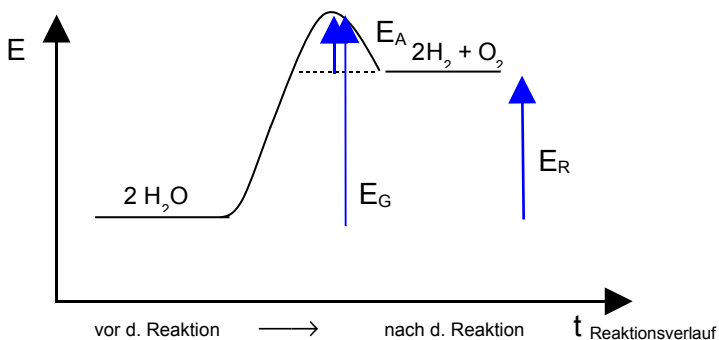
E_R = Reaktionsenergie (ΔH), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird

E_G = gesamt freiwerdende Energie

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) bezeichnet.

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

b) Energiediagramm (endotherme Reaktion)



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.

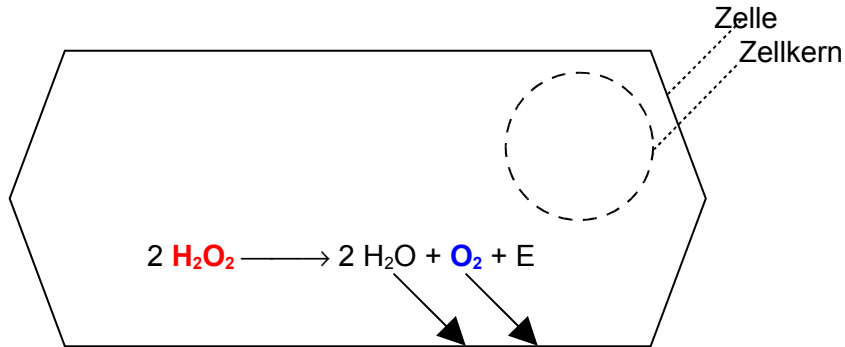
http://de.wikipedia.org/wiki/Freie_Enthalpie

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

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

Zellen wehren sich gegen das Gift „Wasserstoffperoxid“

Im Körper entsteht durch Abbauvorgänge¹ das Zellgift Wasserstoffperoxid (H_2O_2)



⇒ **Abbau des Giftes ist nötig!**

Das (Spalt-)Werkzeug der Zelle ist das Enzym Katalase.

Diese Reaktion würde normalerweise erst bei Temperaturen ablaufen, die sonst mit einem Bunsenbrenner erzeugt werden. Im Körper liegen diese Temperaturen aber nicht vor, also ist ein System notwendig, was die hohe Aktivierungsenergie herabsetzt. Das Enzym „Katalase“ ermöglicht dies.

Enzyme sind Reaktionsbeschleuniger: Enzyme sind Biokatalysatoren, die in lebenden Zellen gebildet werden und die Umsetzung bestimmter Stoffe (Substrate) steuern.

Deshalb laufen Stoffwechselvorgänge schon bei Körpertemperatur ab.

¹ z.B. bei Atmung/ Gärung

Enzyme & Katalyse - Versuche zur Wirkungsweise von Enzymen

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.

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.

Auswertung der Enzymversuche

Versuch 1:

B: Gasblasen steigen auf. Temperaturabhängigkeit!

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

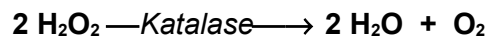


Enzyme (veraltet: Fermente) sind Proteine (=Eiweiße), welche chemische Reaktion katalysieren. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Biokatalysatoren. Ihre Reaktion ist temperaturabhängig. Eine Erhöhung um 10°C verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit². Bei Temperaturen >43°C denaturieren Enzyme. Sie sind damit zerstört und wirkungslos

Versuch 2:

B: Gasblasen steigen auf.

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



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

Versuch 3:

Keine Reaktion!

Enzym werden durch Hitze zerstört (Denaturierung der Proteinstruktur)

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 unverändert aus ihr hervor. Die Reaktionsenergie wird nicht verändert. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Was passiert eigentlich, wenn die Reaktion zum Erliegen kam und man erneut H₂O₂ zufügt? Geht die Reaktion weiter? Ja, denn der Katalysator hat sich nicht verbraucht! Er nimmt an der Reaktion teil, verändert sich unter Umständen, liegt am Ende aber wieder unverändert vor!

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Enzyme>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Katalase>

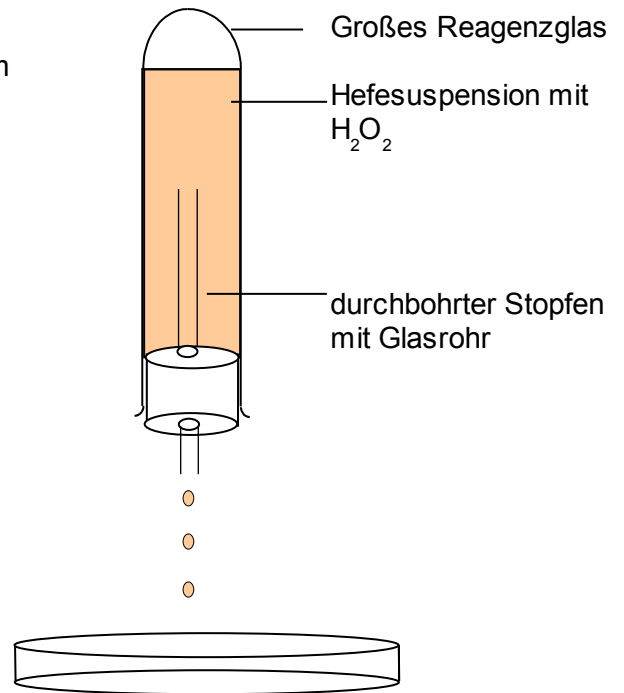
<http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

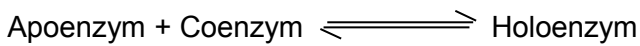
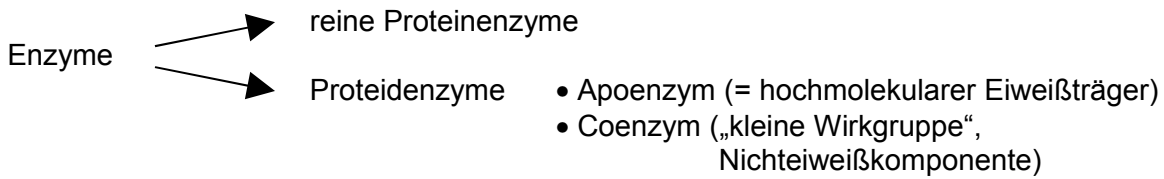
² Das dazugehörige Gesetz ist die RGT-Regel

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



Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen (nur 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. • H₂ übertragende Enzyme (NADH₂, NADPH₂, FADH₂)
 • energieübertragende Coenzyme (ATP, GTP)

Vitamine können als Coenzyme fungieren.

Nomenklatur

Substrat + Wirkungsweise + Endsilbe „ase)

z.B. • Brenztraubensäuredecarboxylase
 • Alkoholdehydrogenase spalten H₂ ab

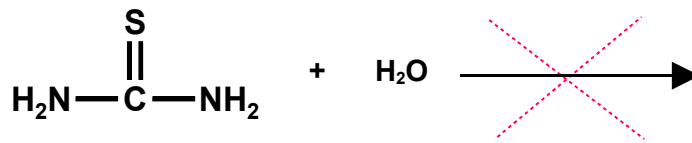
Spezifität von Enzymen

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

Urease: spaltet Harnstoff hydrolytisch (H₂O wird dazugegeben)



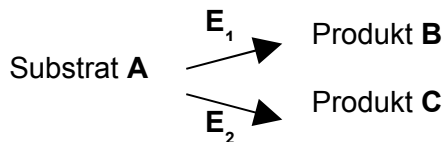
Thioharnstoff wird nicht gespalten



Ursache für die Substratspezifität ist der räumliche Bau des Moleküls. Er muss in das aktive Zentrum des Enzyms passen ⇒ Schlüssel-Schloss-Prinzip

2. Wirkungsspezifität (Reaktionsspezifität)

Ein Enzym kann ein Substrat nur in einer ganz bestimmten Weise umsetzen.



Substrat A muss sowohl in das aktive Zentrum von E₁ als auch in das von E₂ passen.

3. Besonderheit: absolute Spezifität (z.B. Urease)

Enzym mit Substrat und Wirkungsspezifität

4. Gruppenspezifität:

Die Enzyme setzen Substrate mit der gleichen funktionellen Gruppe um,
z.B. Peptidasen spalten Peptidbindung (Pepsin, Trypsin, Erepsin)

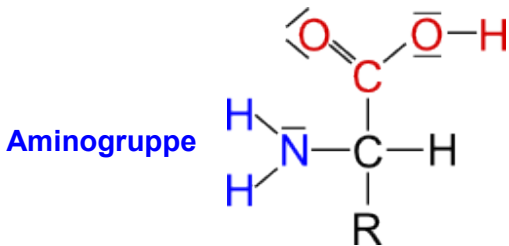
da sonst zig-1000 Enzyme notwendig

z.B. Lipase = fettspaltendes Enzym

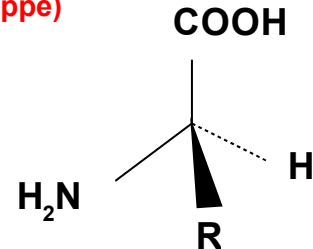
Räumlicher Bau von Proteinen (=Eiweißen)

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.



Carboxylgruppe (=Säuregruppe)



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) bekannt³. 8 AS davon sind essentiell, sie müssen also mit der Nahrung aufgenommen werden. Man kennt aber mittlerweile ca. 250 AS, die aber nicht zum Aufbau von Proteinen genutzt werden. Der chemische Nachweis, ob in einer Verbindung Aminosäuren enthalten sind, geschieht meistens über den Stickstoff (Indikatorelement für Proteine - neben C, H, O auch N). 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.

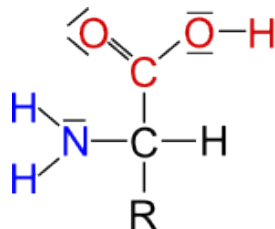
**Aminosäuren haben eine Zwitterionenstruktur!
Der NH₂-Rest reagiert basisch, der COOH-Rest hingegen sauer.
Aminosäuren sind also Ampholyte**

Zusatzinformationen:

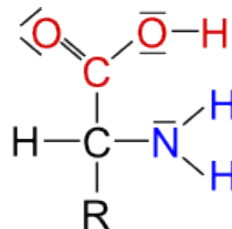
<http://de.wikipedia.org/wiki/Aminosäuren>

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:



L-Aminosäure

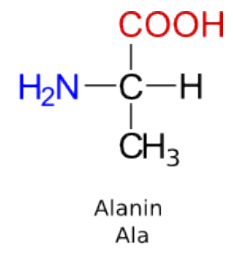
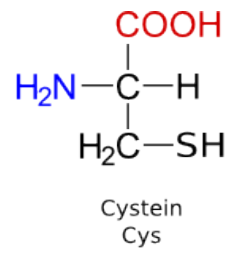
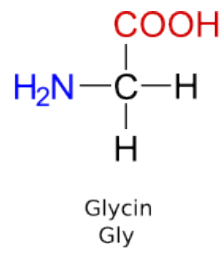
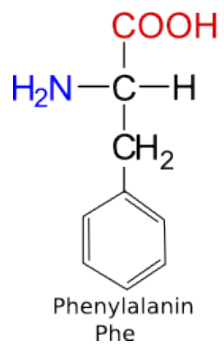


D-Aminosäure

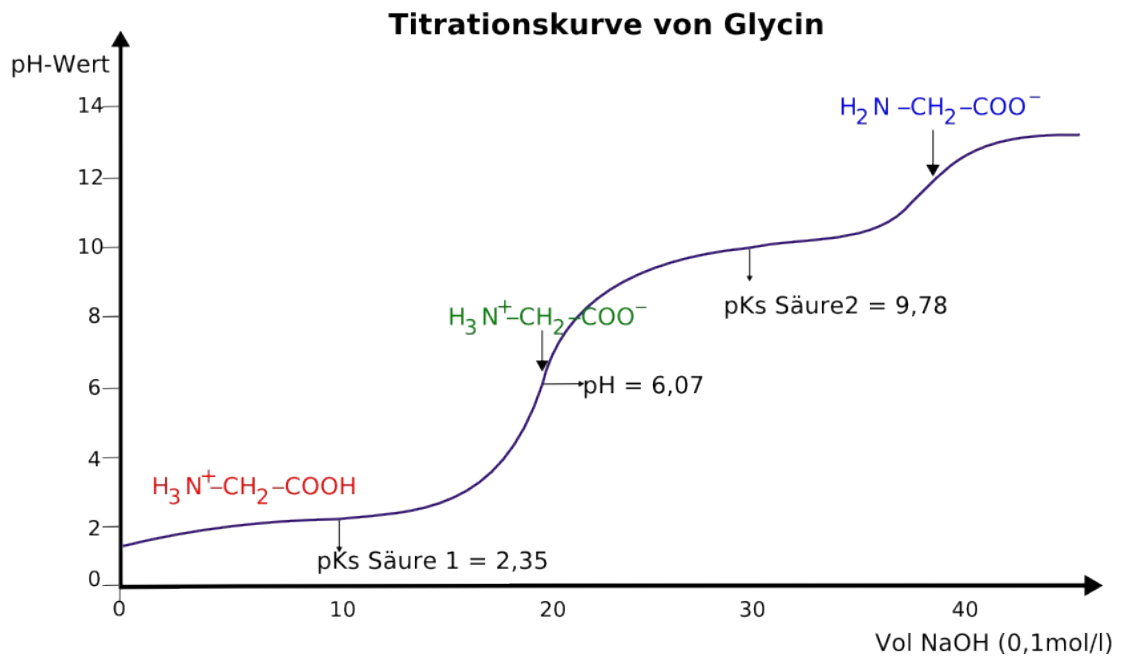
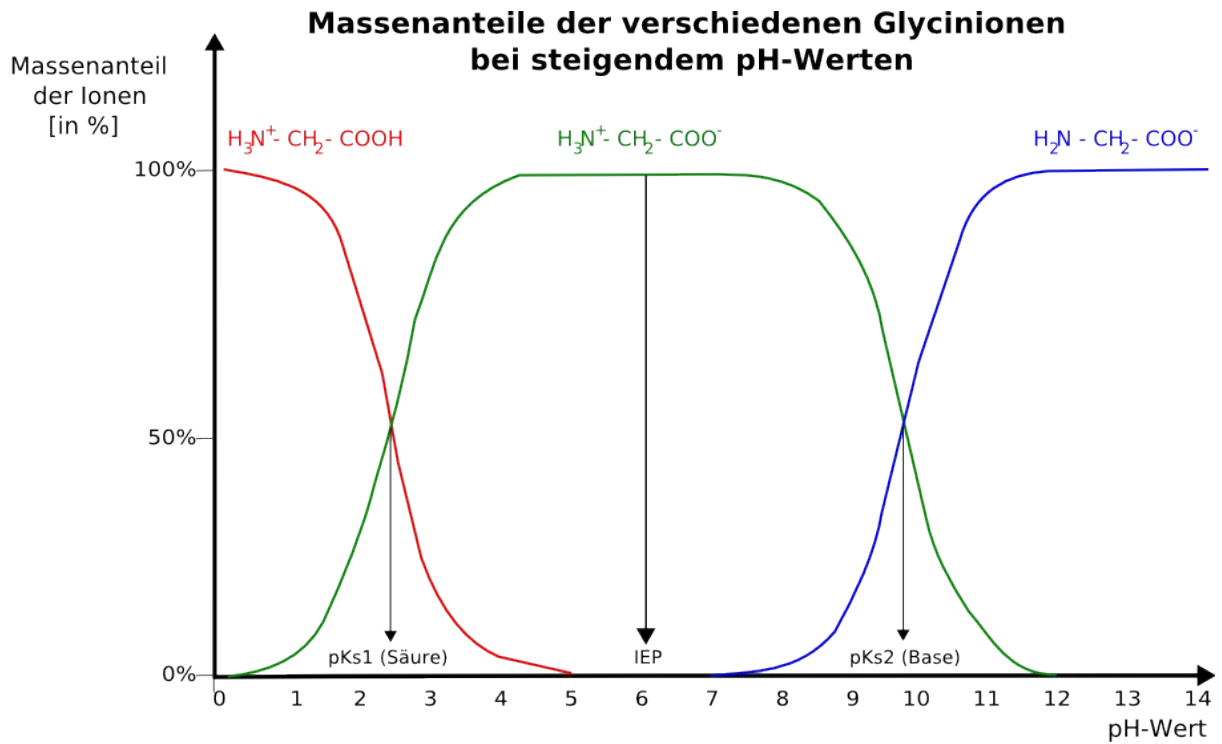
Eine weitere Unterscheidung liegt vor, an welchem C die Aminogruppe und die Carboxylgruppe gebunden sind. Ist es das gleiche C-Atom, so wie hier darstellt, nennt man diese Aminosäuren auch α -Aminosäuren. Bei β -Aminosäuren wären COOH und NH₂ an zwei aufeinanderfolgenden Cs gebunden. Aber keine Panik,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

³ Alle natürlichen AS haben L-Konfiguration

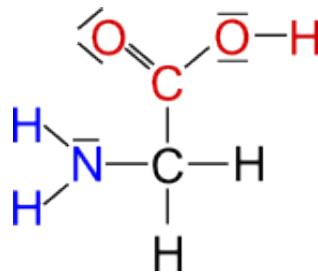
c) Vier verschiedene Aminosäuren als Beispiele



Titration von Glycin (nur GK/LK)



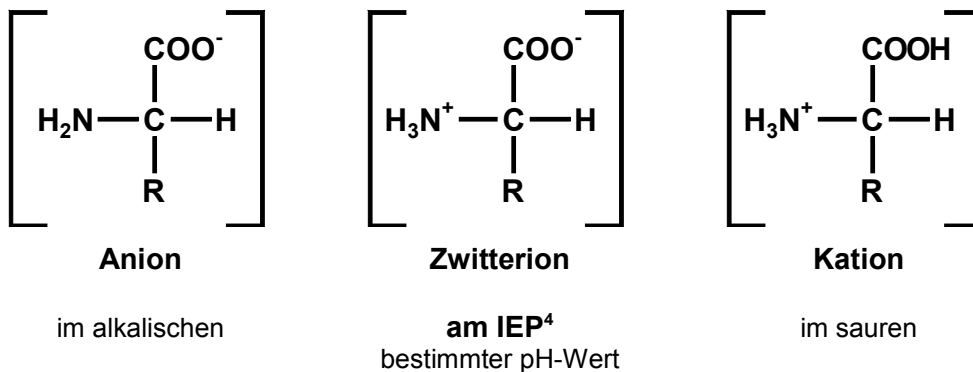
Erklärung zur zweiten Grafik: zu einer schwefelsauren AS-Kationenlösung ($H_3N^+ - CH_2 - COOH$) wird nach und nach Natronlauge zugetropft.

d) Glycin, die einfachste Aminosäure

Aminoethansäure (=Glycin - das ist der Trivialname)

- Aufbau ähnlich der Ethansäure (Essigsäure)
- der korrekte Name lautet Aminoethansäure
- isoliert ist es ein kristalliner Feststoff
- Smp. ca. 230°C (⇒ 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.



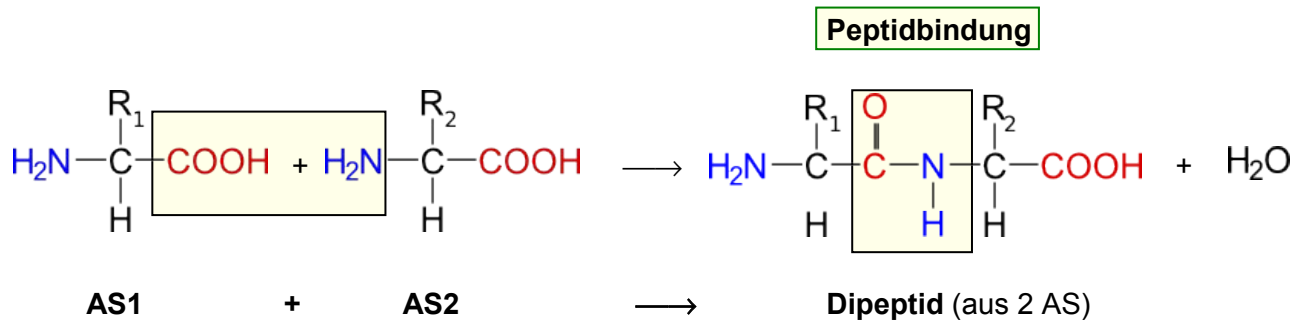
Zwitterionen sind somit Säure (Protonendonatoren) und Base (Protonenakzeptoren).

Der Isoelektrischen 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.

⁴ Isoelektrischer Punkt: http://de.wikipedia.org/wiki/Isoelektrischer_Punkt

Die Verbindung von Aminosäuren zu Peptiden

a) Zwei Aminosäuren verbunden zum Dipeptid

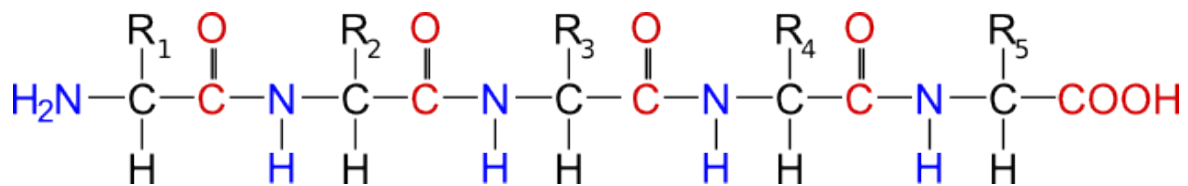


Sind zwei AS miteinander verbunden so nennt man dies „Dipeptid“. Sie sind durch eine „Peptidbindung“ verbunden.

Aufgabe:

1. Verknüpfe die AS Arg - Lys - und Cys miteinander zu einem Tripeptid.

b) Viele verknüpfte Aminosäuren bilden eine Kette (Primärstruktur)



Oligopeptide bestehen aus 2-10 Aminosäuren

2 AS bilden verknüpft ein **Dipeptid**

3 AS bilden verknüpft ein **Tripeptid**

Polypeptide bestehen aus >10 Aminosäuren

Makropeptide (> 100 AS)

Eine Kette aus vielen AS nennt man „Polypeptid“. Noch längere Ketten aus Aminosäuren heißen Eiweiße oder auch Proteine. Ist die Aminosäurekette als lineare Kette dargestellt, spricht man auch von einer Primärstruktur.

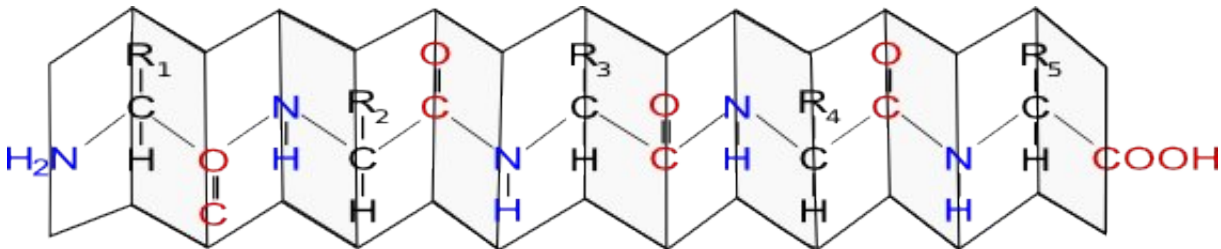
Eine Aminosäurekette kann in grundsätzlich vier verschiedenen Formen auftreten.

Sie werden nach ihrer Form unterschieden:

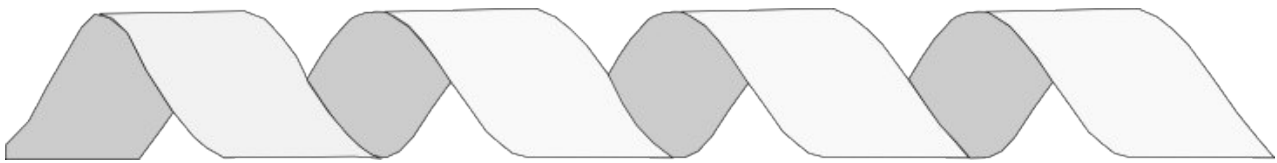
Primärstruktur, Sekundärstruktur, Tertiärstruktur, Quartärstruktur.

c) Sekundärstrukturen (Faltblatt- & 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



(AS-Kette nicht eingezeichnet)

Die Sekundärstruktur kommt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Elektronenpaaren von Stickstoff (aus der NH_2 -Gruppe) und Sauerstoff (aus der $-\text{COOH}$ -Gruppe) innerhalb einer Polypeptidkette zustande.

In Biobüchern 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 unendliche Variationsmöglichkeiten. Besonders häufig tauchen aber die α -Helix, die π -Helix und die 310-Helix sowie β -Faltblatt und die β -Schleife auf. Bereiche, in denen keine definierte Sekundärstruktur vorliegt, nennt man Random-coil.

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.

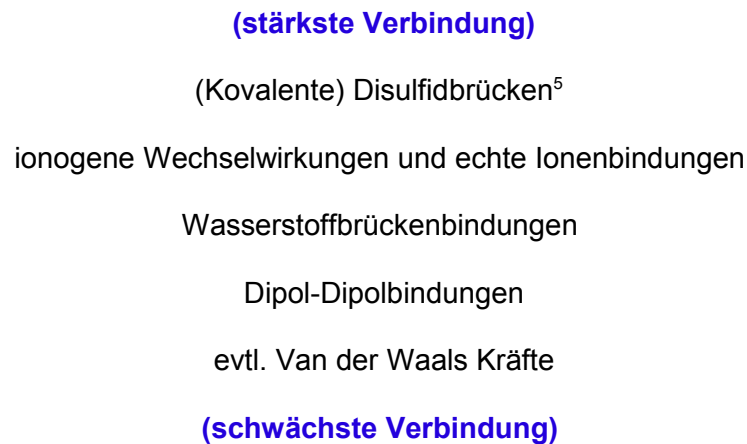
d) Tertiärstruktur

Die Schrauben und Faltblätter können natürlich wieder im Raum gewunden, gefaltet und gedreht werden. (Vergleiche mit dem Glühfaden der Glühlampe). Man nennt diese Abfolge von Sekundärstrukturen eine Tertiärstruktur. Dabei entscheidet bereits 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 dreidimensionale Struktur der Polypeptidkette. Sie entsteht durch die Abfolge verschiedener Sekundärstrukturen.

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



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 ist für die chemische Reaktion entscheidend. Er wird als **aktives Zentrum** bezeichnet.

Beim Hämoglobin, dem roten Farbstoff der Blutkörperchen sind beispielsweise 4 solcher Eiweiße, die zusammen mit einem weiteren organischen Stoff (dem Häm) und einem Eisenion für die Bindung des Sauerstoffs im Blut verantwortlich sind.

z.B. Hämoglobin: 2 α - und 2 β -Ketten \Rightarrow 4 Untereinheiten
(141 AS) (146 AS)

Für Bilder siehe z.B.:

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

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

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

Zusatzinformationen:

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

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

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

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

⁵ kovalent = durch Atombindung \Rightarrow es liegt eine echte Atombindung zwischen den Schwelatomen vor!

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

Aminosäuren sind durch Peptidbindungen zu einer Kette verknüpft. Man spricht von einer Primärstruktur:



Diese Kette kann der Einfachheit halber als Strich gezeichnet werden:



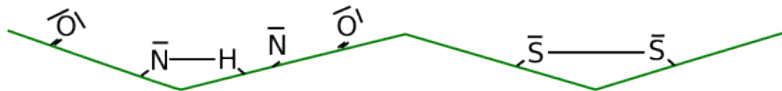
Aus dieser Kette ragen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome heraus:



Zwischen den freien Elektronenpaaren dieser Atome und Wasserstoff entstehen Wasserstoffbrückenbindungen. Zwischen Schwefelatomen 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 biologische Funktion hat, nennt man es Enzym. Dabei gibt es dann immer ein Bereich, der biologisch "aktiv" ist. Er wird aktives Zentrum genannt.

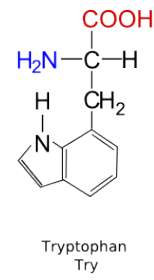
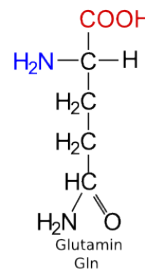
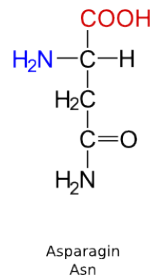
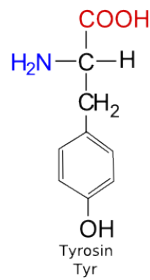
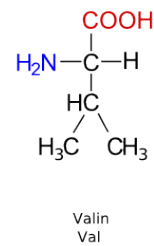
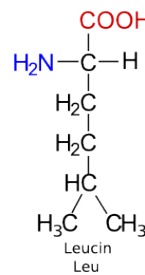
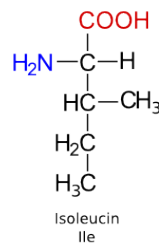
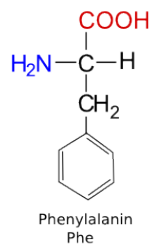
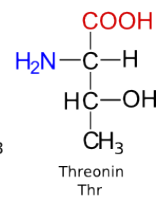
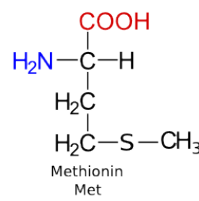
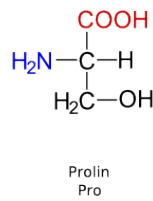
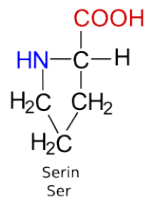
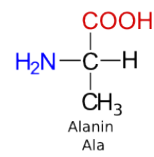
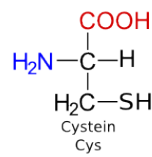
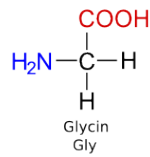
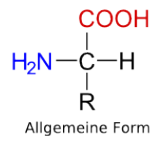
Meist wird auch nur der Umriss des Moleküls gezeichnet:



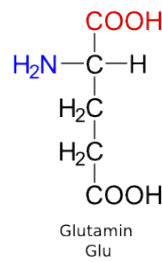
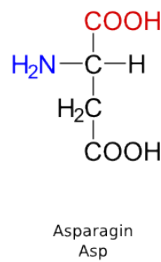
In einer Quartärstruktur sind dann mehrere Enzyme zusammengefasst.

Übersicht über die essentiellen Aminosäuren

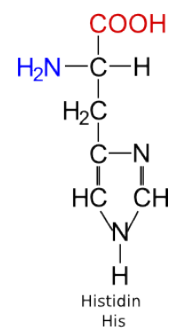
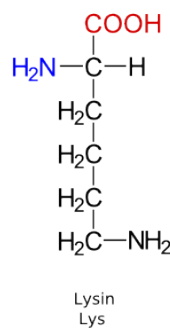
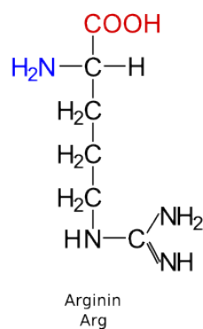
Neutrale Aminosäuren:



Saure Aminosäuren



Basische Aminosäuren



Systematik der Proteine geordnet nach deren Funktion

Es gibt:

1. Transportproteine
2. Kontraktile Proteine (Actin & Myosin - zu finden in Muskeln)
3. Oberflächenproteine
4. weitere integrale Zellmembranproteine
5. Leberproteine
6. Speicherproteine
7. Schutzproteine und Schutzenzyme (z.B. Lysozym aus dem Schweiß zersetzt Bakterienwände)
8. Enzyme (Biokatalysatoren)
9. Hormone (z.B. Peptidhormone der Hypophyse)
10. Toxine (z.B. Schlangengifte)

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 des 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

Bilder von Enzymen

a) Die Phenylalanin-Hydroxylase

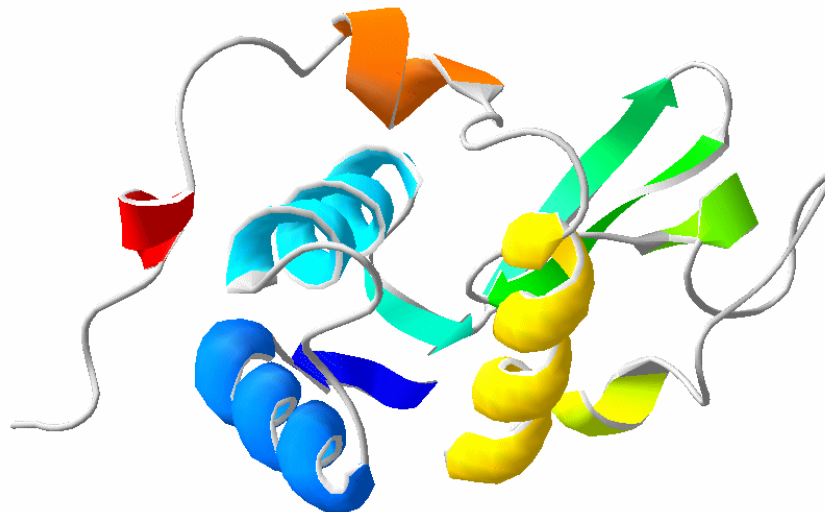
Ist beim Abbau des Stoffes Phenylalanin beteiligt - fehlt es, liegt eine schwere (erblich bedingte) Stoffwechselkrankheit vor. (<http://de.wikipedia.org/wiki/Phenylalaninhydroxylase>)



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

b) Lysozym

(löst Bakterienzellwände auf)



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

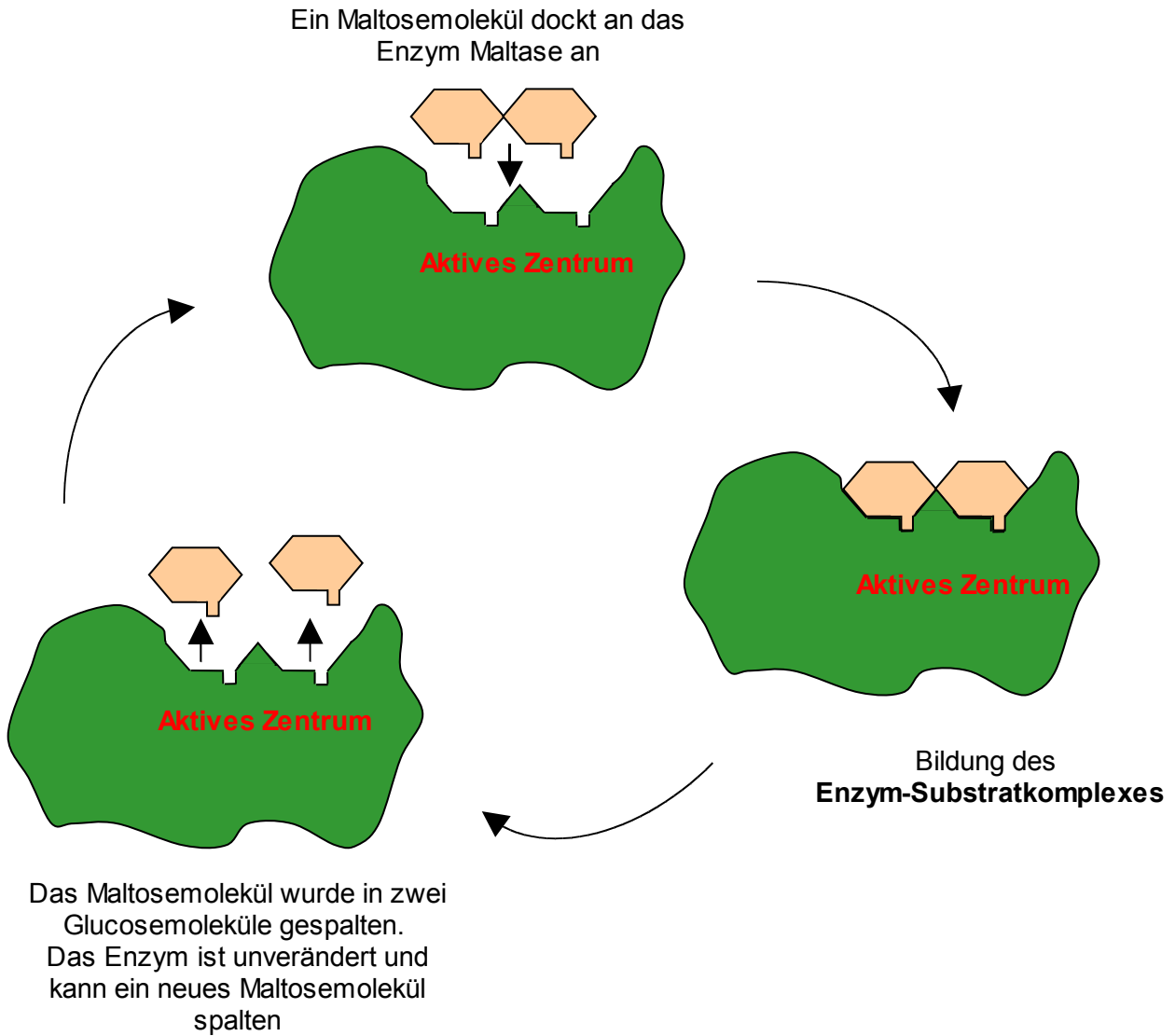
Weitere Bilder:

Mit Animation: http://en.wikipedia.org/wiki/Image:GLO1_Homo_sapiens_small_fast.gif

http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Triosephosphate_isomerase.jpg

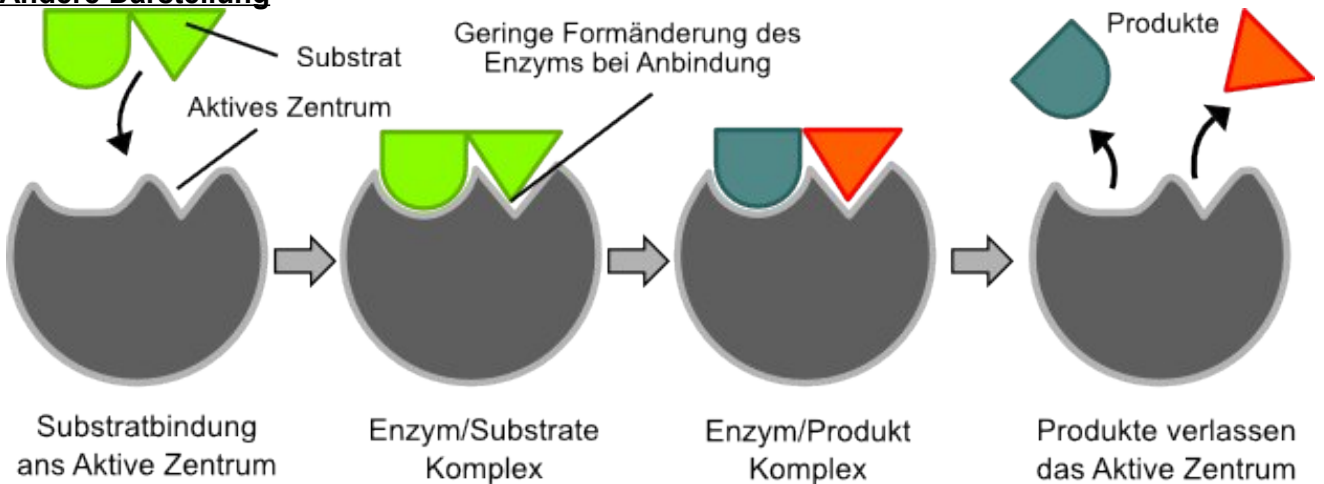
<http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Enzymes>

Wirkungsweise von Enzymen



Enzyme können natürlich nicht nur Substrate spalten, sondern sie können auch 2 Substrate zusammensetzen.

Andere Darstellung



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

Enzymatische Katalyse mit Coenzym

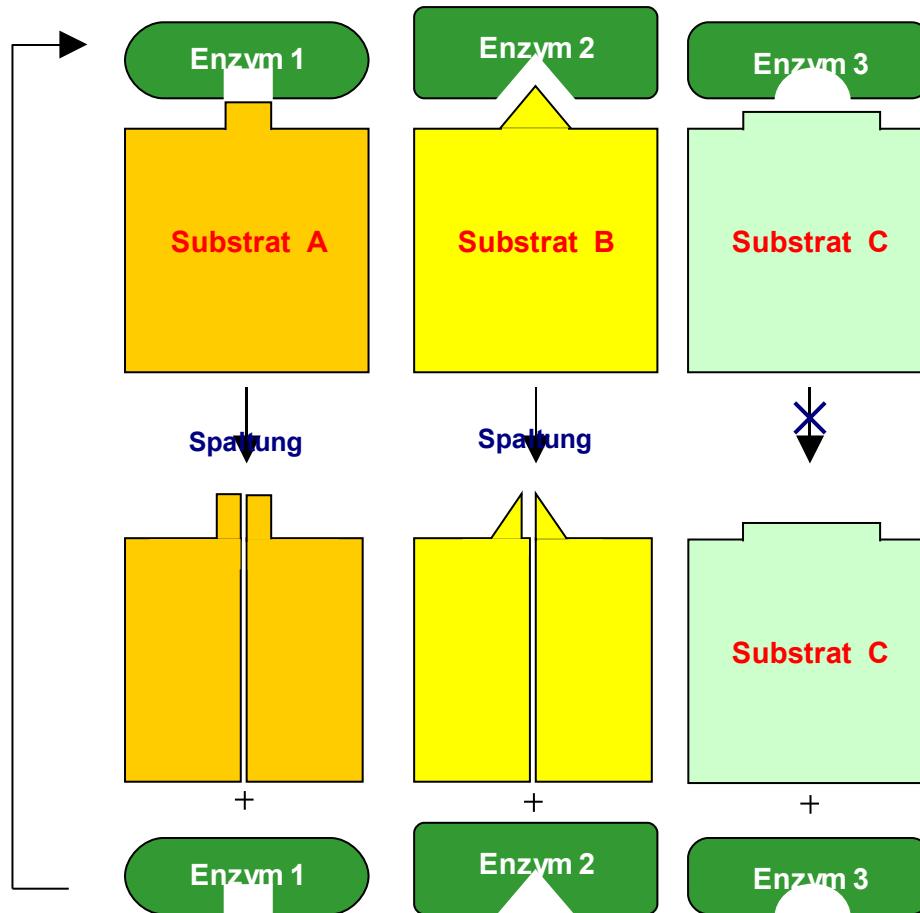
Grafik fehlt zur Zeit noch

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.

Zusatzinformationen:

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

Wirkung eines Katalysators



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)⁶
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.

⁶ Siehe Döbereiners Feuerzeug

Wieviel 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 Aminosäuren⁷ 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 soviel 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 sogar zu Leber- und Nierenschädigungen.

Eine gesunde, ausgeglichene Ernährung ist mehr Wert, als täglich Eiweißpulver in sich hineinzuschaukeln! Im Übrigen schmeckt es so auch besser ;-)

Zusatzinformationen:

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

⁷ Neuere Modelle zählen Selenocystein auch dazu, da es bei vielen Bakterien zu finden ist - so dass man oft auch von 21 essentiellen Aminosäuren spricht

Hemmung 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, wo Denaturierung eine Rolle spielt:

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 Zentigrad 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).

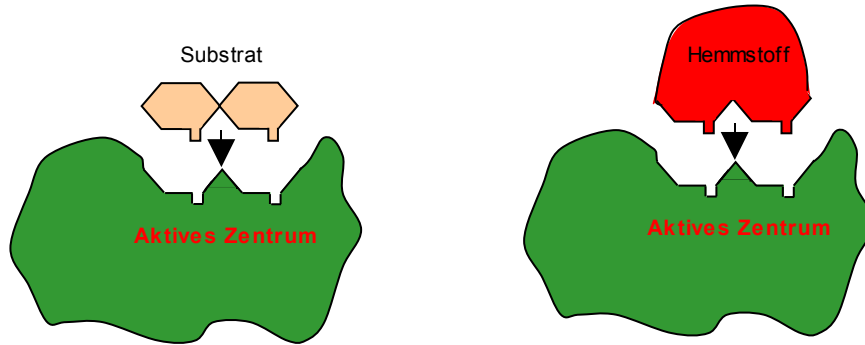
Eiweiße gerinnen bei Temperaturen >43°C. Dabei wird die räumliche Struktur in der Regel zerstört, so dass die Eiweiße ausflocken (denaturieren)

Zusatzinformationen:

http://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 ähnlich ist. Er lagert sich an das aktive Zentrum des Enzyms an und blockiert dieses, so dass das eigentliche Substrat nicht gespalten werden kann, da es gehindert wird anzudocken. Es kommt also zum Konkurrenzkampf um das aktive Zentrum zwischen Substrat und Effektor. Der Hemmstoff kann jedoch durch Erhöhung der Substratkonzentration wieder verdrängt werden. => die kompetitive Hemmung ist reversibel.

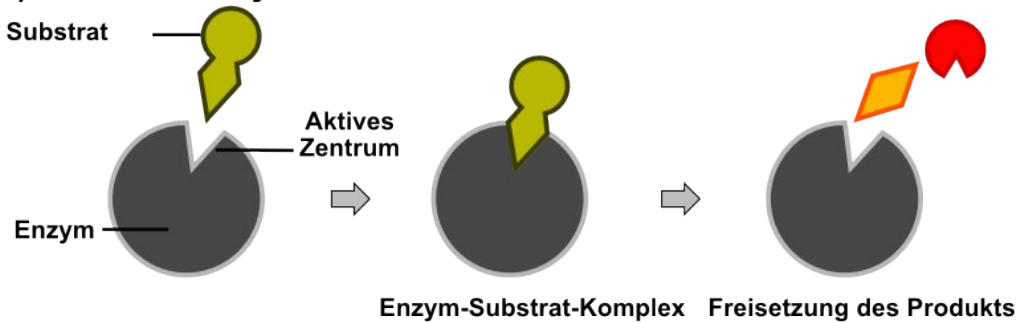


Normalerweise bindet das Substrat an das aktive Zentrum

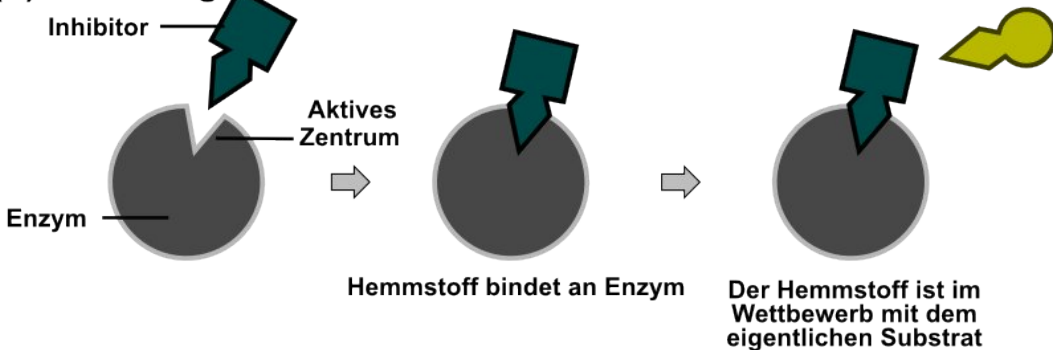
Aber auch ein Hemmstoff kann unter Umständen daran binden. Es findet Konkurrenz um die Bindungsstelle statt.

Übersichtzeichnung zur Kompetetiven Hemmung

(a) Normale Enzym Funktion



(b) Hemmung



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Jerry Crimson Mann, TimVickers & Fvasconcellos - Thank you;
http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Competitive_inhibition.svg

c) Nicht-kompetitive Hemmung

Sie funktioniert im Grunde wie die kompetitive, allerdings wird das aktive Zentrum dauerhaft blockiert. Ursache ist eine extrem hohe Affinität des Hemmstoffes an das aktive Zentrum. Das Enzym ist dauerhaft geschädigt. Besonders Schwermetallionen wie Pb^{2+} lösen dies aus.

d) Allosterische Hemmung

Zusammenfassung: Das Enzym wird durch einen Hemmstoff in seiner Form verändert. Dieser greift zwar außerhalb des aktiven Zentrum an, verändert jedoch dessen Form, so dass kein Substrat mehr umgesetzt werden kann.

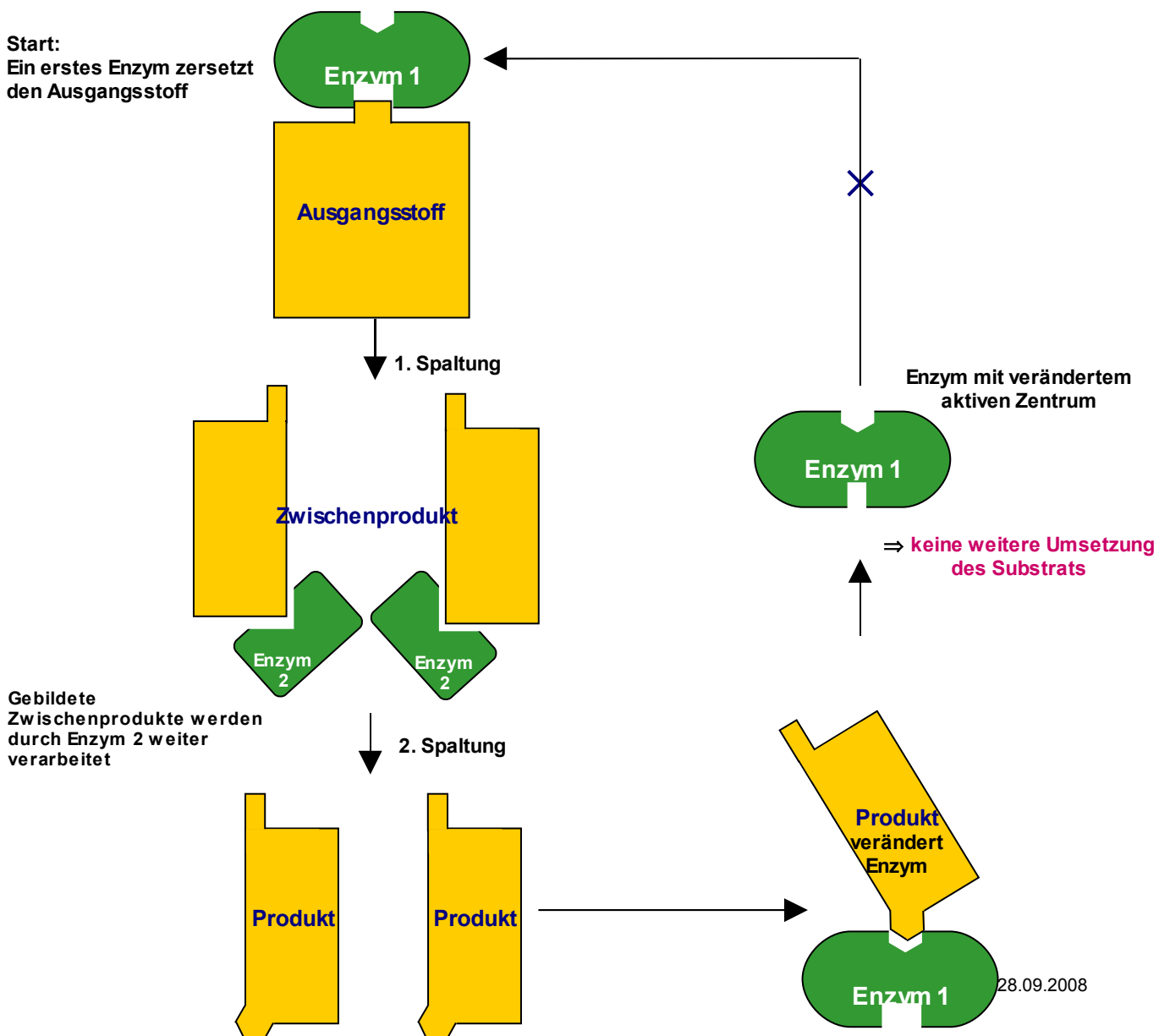
Wird das erste Enzym einer Reaktionskette durch eines der am Ende gebildeten Produkte gehemmt, spricht man auch von Feedbackhemmung.

Beispiel: Allosterische Hemmung 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 erstmal solange 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:

1. 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.

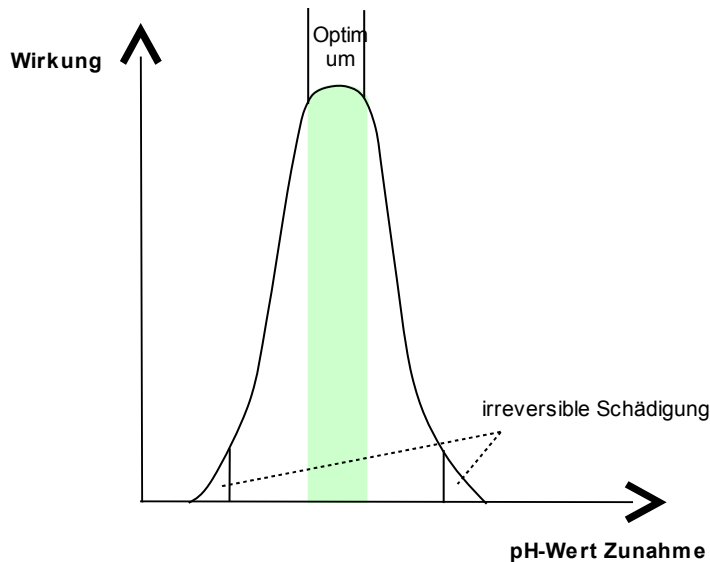
1. http://de.wikipedia.org/wiki/Allosterische_Hemmung
2. <http://www.egbeck.de/skripten/bs11-15.htm>
3. <http://de.wikipedia.org/wiki/Enzyme>

Schöne Animationen zur Enzymwirkung und -hemmung:

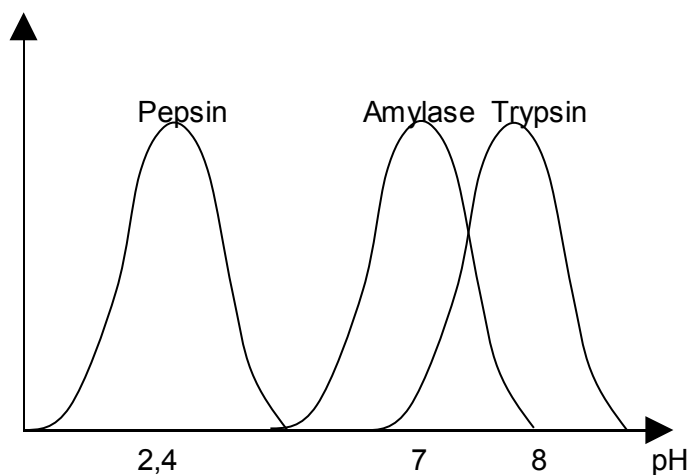
<http://www.sn.schule.de/~biologie/lernen/stoffwechsel/enzym.html>

Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymwirkung

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.



Vergleicht man verschiedene Verdauungsenzyme, so sieht man, dass sie vom pH-Wert an ihr Milieu angepasst sind. (Pepsin an den sauren Magen, 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:

*0 Arginase zersetzt im Harnstoffzyklus Arginin in Harnstoff und Ornithin bei ca. pH 10.

*1 Ungefähr zwischen pH 7 und 9 liegt das pH-Optimum der Pankreas-Lipase im Dünndarm von Säugetieren

Zusatzinformationen

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

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

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

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. Die Haare werden 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 Körpereiwieße Keratin und Collagen enthalten besonders viel Cystein.

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

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

Zusatzinformationen:

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

Was haben Spaghetti und Dauerwellen gemeinsam:

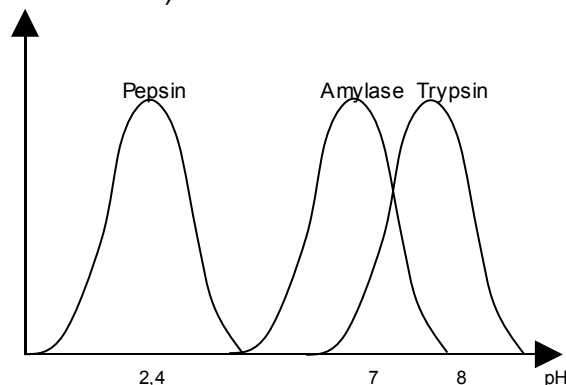
<http://www.die-maus.de/sachgeschichten/dauerwellen/> ;-)

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

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

Wiederholungsfragen

1. Aminosäuren werden auch Zwittermoleküle genannt. Erkläre dies mit ihrem Aufbau und den entsprechenden Säure-Base Definitionen.
2. Was versteht man unter Aminen bzw. Carbonsäuren?
3. Wieviel verschiedene Aminosäuren gibt es und welche sind für den Menschen wichtig?
4. GK/LK: Erkläre am Beispiel einer einfachen Aminosäure die Besonderheit des Zwitterions. Welcher Zusammenhang besteht zum IEP?
5. Was versteht man unter einer Peptidbindung? Was unter einem Dipeptid (bzw. Polypeptid)?
6. Versuche mithilfe einer Skizze die Begriffe Primär-, Sekundär-, Tertiär- sowie Quartärstruktur zu erklären.
7. Was versteht man unter endo- bzw. exothermen Reaktionen? Erkläre jeweils an einem (beschrifteten) Energiediagramm
8. Was ist ein Katalysator? Was bewirkt er aus chemischer Sicht?
9. Warum werden Enzyme auch Biokatalysatoren genannt?
10. Wie wehren sich Zellen gegen das in ihnen entstehende Gift Wasserstoffperoxid (H_2O_2)?
11. Welche Typen von Proteinen gibt es? Kann man also sagen, dass "alle Enzyme Proteine und alle Proteine Enzyme sind"?
12. Zu Wasserstoffperoxid wird etwas Leber zugegeben. Nenne Beobachtungen und erkläre das Ergebnis
13. 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.
14. Was passiert eigentlich, wenn die oben genannte Reaktion zum Erliegen kommt und man erneut H_2O_2 zufügt? Geht die Reaktion weiter? Begründe
15. Die Wirkung von Enzymen ist von mehreren Faktoren abhängig. Nenne sie und erkläre ihren Einfluss
16. 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 ;-)
17. Gebe mit Hilfe von Zeichnungen die Wirkungsweise eines spaltenden Enzyms wieder.
18. Finde Beispiele für Enzyme, welche eine gegenteilige Reaktion durchführen
19. Erkläre die folgende Grafik zu den Enzymen Amylase (spaltet Stärke), Pepsin und Trypsin (spalten beide Eiweiße)



20. Was versteht man unter Hemmung? Welche Arten gibt es. Erkläre auch mit Hilfe von Zeichnungen
21. Was sind Coenzyme? Was sind Effektoren?
22. Welche weiteren Faktoren haben Einfluss auf die Enzymwirkung?