

Von ordentlich bis ungeordnet

Wir schaffen das zusammen:
Von Chemieprüfung bis Biochemie
Rigorosum
Dr. Lengyel Anna

Einheiten

multiple	prefix	symbol	sub- multiple	prefix	symbol
10^1	deca	da	10^{-1}	deci	d
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k	10^{-3}	milli	m
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^{12}	tera	T	10^{-12}	pico	p
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	a

Gasgesetze

Beschreiben die Zusammenhänge zwischen den Zustandgrößen (Druck (p), Temperatur (T), Volumen (V), Stoffmenge (n)).

Zustandsgröße: makroskopische Größe, die nur vom momentanen Zustand abhängt, nicht vom Weg, auf welchem dieser erreicht wurde.

Prozessgrößen sind z. B. Arbeit und Wärme, die den Verlauf einer Zustandsänderung beschreiben.

Gesetz von Boyle-Mariotte – Zusammenhang des Drucks und Volumens der idealen Gasen bei konstanter Temperatur.

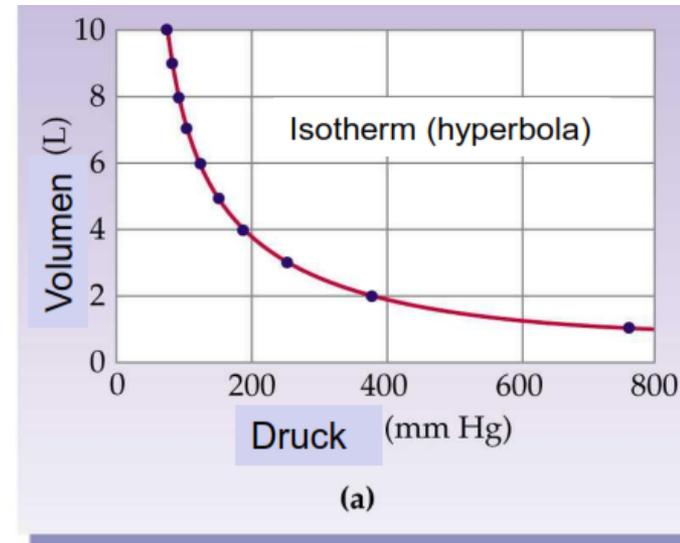
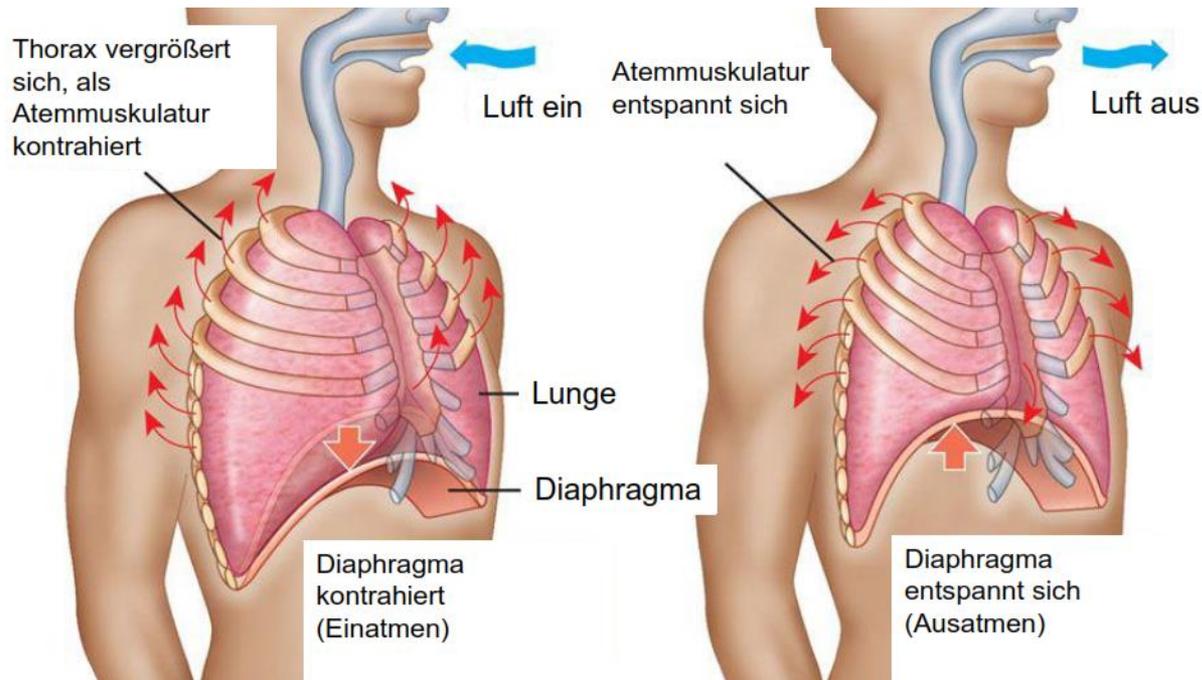
$$p \cdot V = k$$

T und n sind konstant
(*isotherm*)

Bei zwei unterschiedlichen Zuständen des Gases:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Gesetz von Boyle-Mariotte



Frage

**Für ein perfektes Gas nach Boyles Gesetz (wobei
 p = absoluter Druck, v = Volumen und
 T = absolute Temperatur)**

1. $v/T = \text{konstant}$, wenn p konstant gehalten wird
2. $p v = \text{konstant}$, wenn T konstant gehalten wird
3. $T/p = \text{konstant}$, wenn v konstant gehalten wird
4. $p/T = \text{konstant}$, wenn v konstant gehalten wird

Frage

Wenn zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten Körper sind, sind sie auch im thermischen Gleichgewicht miteinander. Diese Aussage heißt

- a) Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
- b) Erster Hauptsatz der Thermodynamik
- c) Kelvin-Planck-Gesetz
- d) Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Frage

Erster Hauptsatz der Thermodynamik liefert

- a. eine Aussage darüber, dass die Energiebilanz entsteht, wenn ein System die Zustandsänderung oder den Prozess durchmacht
- b. eine Aussage darüber, ob die Zustandsänderung oder der Prozess überhaupt durchführbar ist oder nicht
- c. beide a. und b.
- d. nichts des oben Genannten

Frage

Welche der folgenden Aussagen beschreibt den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik am besten?

- a)** Die innere Energie des Universums ist konstant.
- b)** Energie kann weder erzeugt noch zerstört werden.
- c)** Wenn sich ein isoliertes System spontan ändert, nimmt die Entropie des Systems zu.
- d)** Beim absoluten Nullpunkt wird die Entropie eines perfekten Kristalls als Nullpunkt betrachtet.

Thermodynamik

0. Hauptsatz der Thermodynamik: Stehen zwei Systeme jeweils mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht. (Thermometer, Thermostat)

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann weder erzeugt noch vernichtet, sondern nur in andere Energiearten umgewandelt werden. (Gesetz der Erhaltung der Energie).

In einem geschlossenen System die Innere Energie (E) bleibt konstant bis Arbeit (W) oder Wärme (Q) das ändert:

$$\Delta E = Q + W \quad \mathbf{Q: \text{Reaktionswärme}}$$

- Keine Volumenarbeit: $\Delta E = Q_v$ (Q_v : Reaktionswärme bei konstantem Volumen)

- Mit Volumenarbeit: $\Delta E = Q_p - p\Delta V$ (Q_p : Reaktionswärme bei konstantem Druck)

$$Q_p = \underbrace{\Delta E + p\Delta V}_{\Delta H}$$

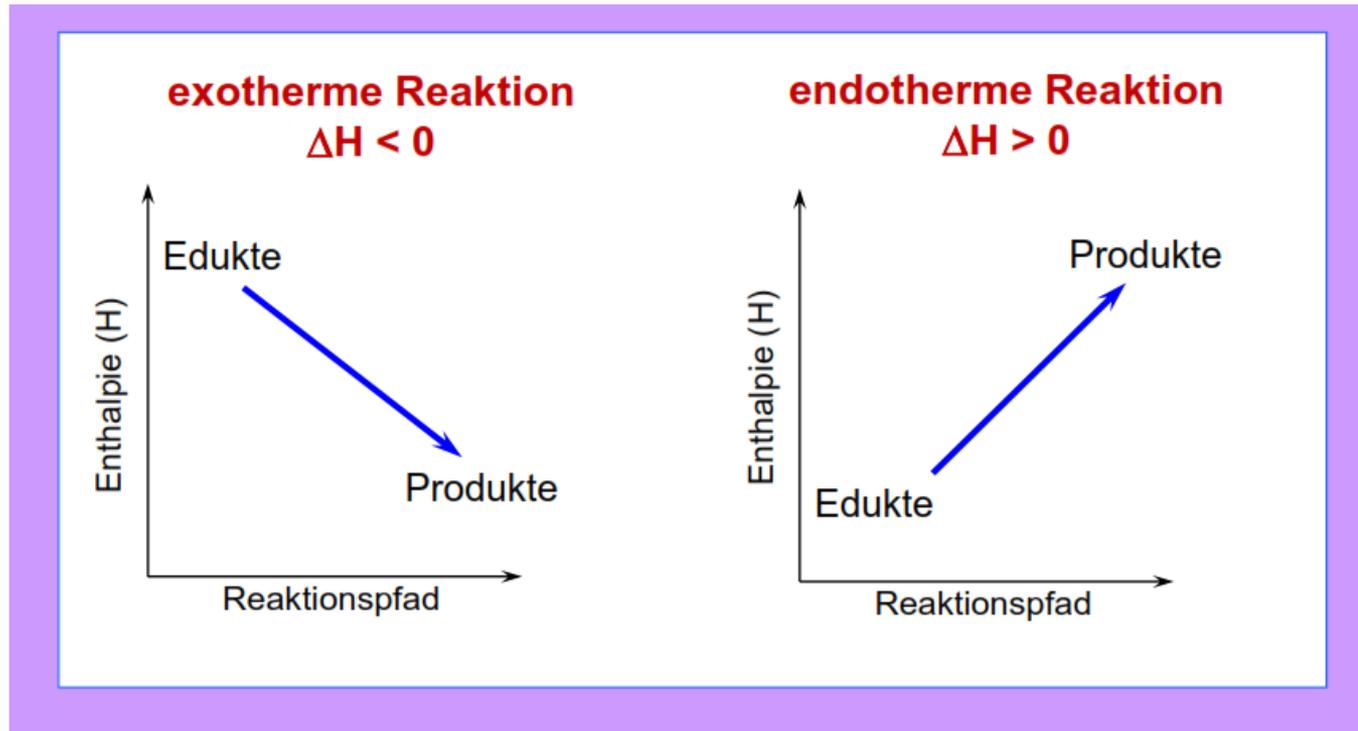
$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

ΔH = Enthalpieänderung bei konstantem Druck

Der Satz von Hess: Die Reaktionsenthalpie hängt nicht vom Reaktionsweg, sondern nur vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems ab. (Gesetz der Erhaltung der Energie für chemische Reaktionen)

Enthalpieänderung (Reaktionswärme) einer chemischen Reaktion:

$$\Delta H = \sum H_{\text{Produkte}} - \sum H_{\text{Edukte}}$$



Die Enthalpie (H) ist das Maß für die Energie eines thermodynamischen Systems

2. Hauptsatz der Thermodynamik: In spontanen Vorgängen die Entropie nimmt zu (Richtung der Reaktionen).

$$\Delta S_{\text{total}} > 0 \quad (\Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} > 0)$$

Entropieänderung: $\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Ausgangszustand}}$

Entropie (S): Mass der Unordnung (J/ K) $S = k \ln W$

k: Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)

W: Anzahl der Mikrozustände, die einen Makrozustand gehören

ln: natürlicher Logarithmus (Basis e)

Spontane Vorgänge: nicht durch einen äusseren Einfluss erzwungen werden müssen

Nicht-spontane Vorgänge: laufen nicht spontan ab, brauchen äussere Energie

3. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Entropie eines vollkommenen Kristalls bei 0 K Temperatur ist 0 J/K.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar.

Temperatur und Entropieänderung bei chemischen Reaktionen:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{konstanter Druck:} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta Q = \text{Reaktionswärme}$

In spontanen chemischen Reaktionen Enthalpie nimmt ab und Entropie nimmt zu.

Enthalpie = freie Energie + "Energie" in Unordnung

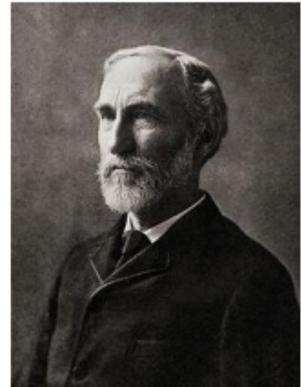
$$H = G + TS$$

Freie Enthalpie (G): das Arbeitsvermögen des Systems

Änderung der Freien Enthalpie in chemischen Reaktionen:

$$\Delta G = G_{\text{Endzustand}} - G_{\text{Ausgangszustand}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gibbs-Gleichung}$$



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

wenn $\Delta G < 0$ der Vorgang läuft freiwillig, exergon

wenn $\Delta G > 0$ der Vorgang läuft nicht freiwillig ab, endergon

wenn $\Delta G = 0$ Gleichgewicht

Für Edukte und Produkte in Standardzustand:

freie Standardenthalpie: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

In Gleichgewicht: $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$



Eis

$$\Delta S^\circ = +22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (\text{Entropie nimmt zu})$$

$$\Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ}/\text{mol} \quad (\text{Endotherm})$$



spontan über 0 °C

spontan unter 0 °C

$$\Delta S^\circ = -22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (\text{Entropie nimmt ab})$$

$$\Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ}/\text{mol} \quad (\text{Exotherm})$$



Wasser

Freie Enthalpie und chemisches Gleichgewicht

Charakterisierung des Reaktionsgemisches: Reaktionsquotient (Q)

$$a A + b B = c C + d D \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad ([X] \text{ ist keine Gleichgewichtskonz.!})$$

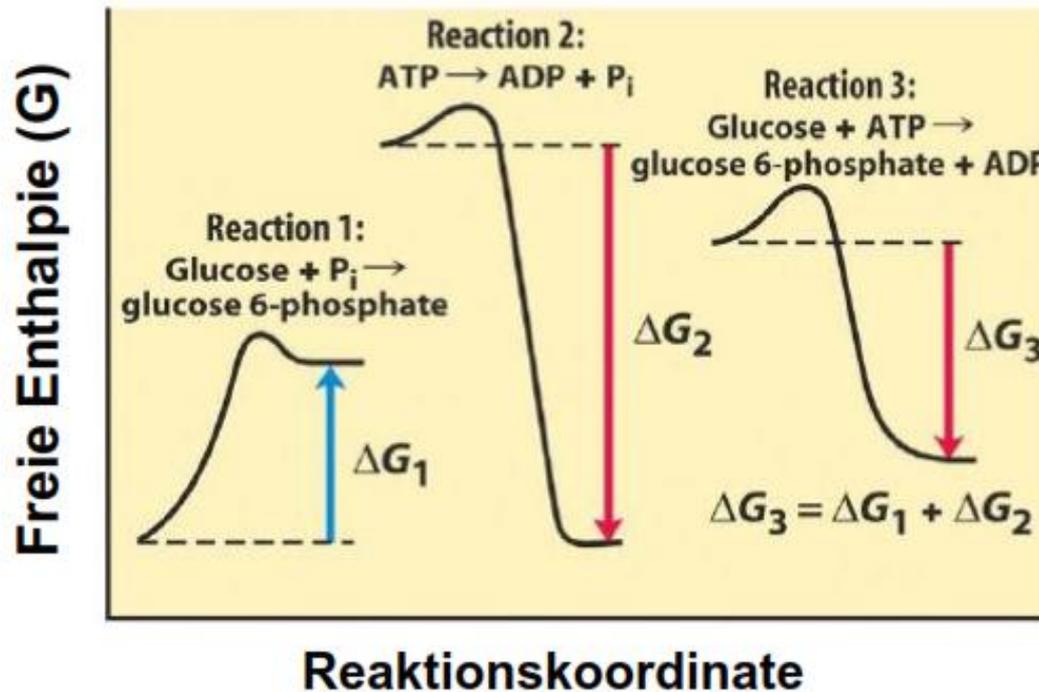
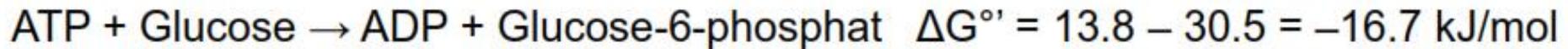
Die Richtung der Reaktion immer hängt von der aktuellen Zusammensetzung ab! (Prinzip des kleinsten Zwanges)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Frage

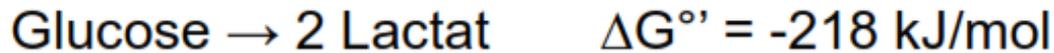
Die Energie eines isolierten Systems

- a.** nimmt immer ab
- b.** ist immer konstant
- c.** nimmt immer zu
- d.** nichts des oben Genannten

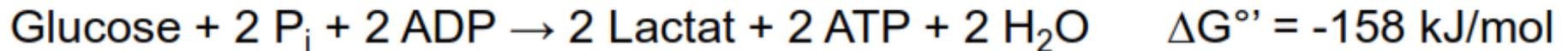


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Energieproduktion der anaeroben Zellen: Gärung



Auffüllen des „ATP-Speichers“:

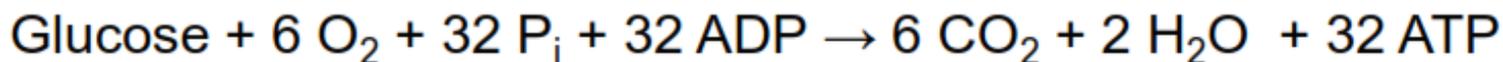


Energieproduktion der aeroben Zellen:



Bei der aeroben Oxidation von 1 Glucose 32 ATP entstehen!

$32 \cdot 30 \text{ kJ} = 960 \text{ kJ}$ Energie ist gespeichert



$$\Delta G'^{\circ} = -1920 \text{ kJ/mol}$$

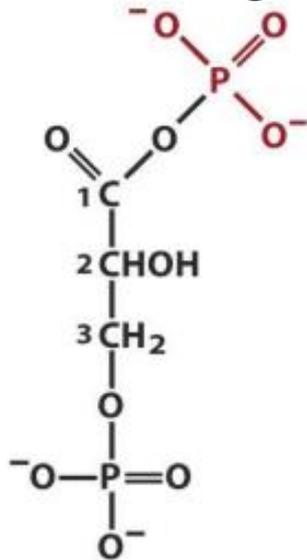
Frage

Welche der folgenden Aussagen gilt immer dann, wenn eine reversible chemische Reaktion das Gleichgewicht erreicht hat?

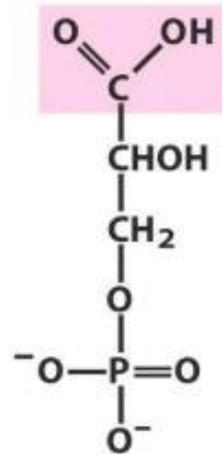
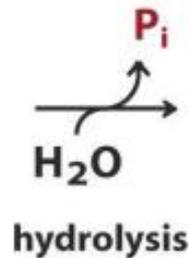
- a)** Alle Reaktanten werden in Produkte umgewandelt
- b)** Die Reaktion verläuft abwechselnd in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung
- c)** Die Gibbs-freie Energie des Systems erreicht ein Minimum
- d)** Die Vorwärtsreaktion wird gegenüber der Rückwärtsreaktion dominieren

Frage

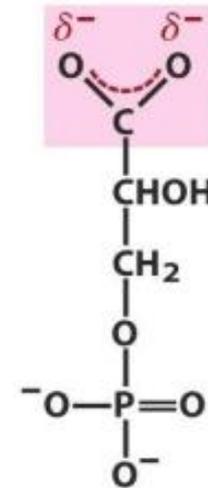
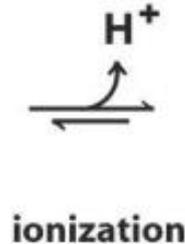
Kalkulieren Sie die freie Energie der Phosphoglyzerat-Kinase-Reaktion unter standarden Umständen! Welche Teilreaktion ist exergon, und welche ist endergon?



1,3-Bisphosphoglycerate

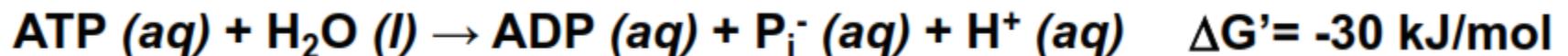


3-Phosphoglyceric acid



3-Phosphoglycerate

resonance stabilization



Biologische Systeme sind NIE in Gleichgewicht

Die Richtung der Reaktion ist

von tatsächlichen Freienthalpieänderung (ausgerechnet von aktuellen Metabolitkonzentrationen) bestimmt.

Spontane Vorgänge sind nicht immer schnell

Spontan = thermodynamisch günstig ($\Delta G < 0$)

Reaktionsgeschwindigkeit ist ganz unabhängig von ΔG

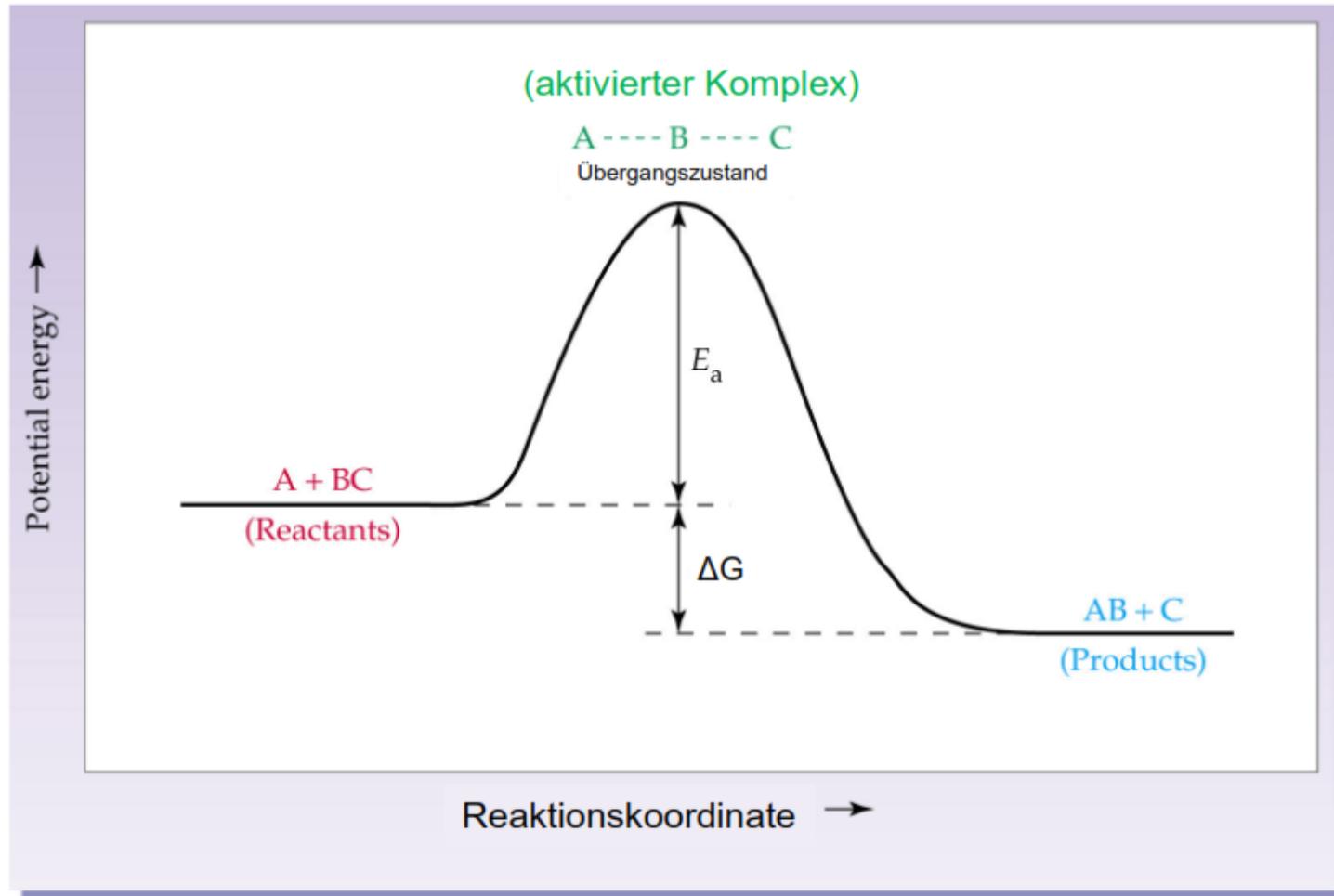
Reaktionen sind NUR beschleunigt von Katalysatoren (Enzyme)

Enzyme haben kein Einfluss auf dem Gleichgewicht

Die Reaktionen sind theoretisch reversibel

In der Biochemie eine Reaktion ist genannt „irreversibel“ wenn unter zellulären Bedingungen (Temperatur, Konzentrationen) eine der Reaktionen ist *unbeobachtbar langsam*

Reaktionskinetik



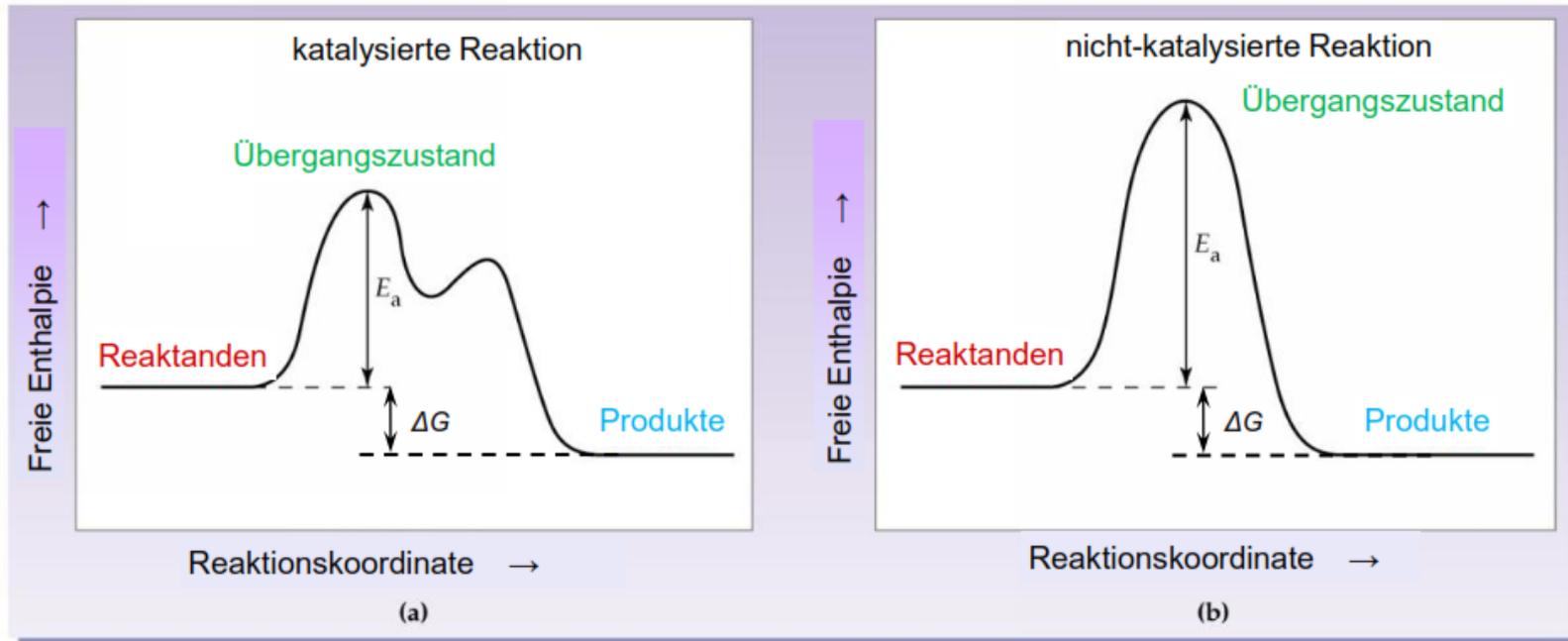
E_a : Aktivierungsenergie: Energiedifferenz zwischen der potenziellen Energie des aktivierten Komplexes und derjenigen der Reaktanden
 ΔG : Freie Reaktionsenthalpie

Katalyse

Katalysator: eine Substanz, die eine chemische Reaktion beschleunigt, ohne selbst verbraucht zu werden.

Ohne Katalysator die Reaktion ist viel langsamer.

Der Katalysator setzt die Aktivierungsenergie durch die Eröffnung eines alternativen Reaktionswegs herab. (z.B. durch Entstehung von einem neuen aktivierten Komplex).



In biologischen Systeme sind die Enzyme die wichtigsten Katalysatoren.

36

homogener Katalysator: ist in der gleichen Phase wie der Reaktand

heterogener Katalysator: ist in einem anderen Phase als der Reaktand.

Inhibitor: verlangsamt die Reaktion, ohne selbst verbraucht zu werden.

Reaktionsgeschwindigkeit

RG ist das Mass von wie schnell Änderungen in der Reaktion stattfinden pro Zeiteinheit:

- die Zunahme der Konzentration des Produkts, oder
- die Abnahme der Konzentration des Reaktanten.

Hängt ab von:

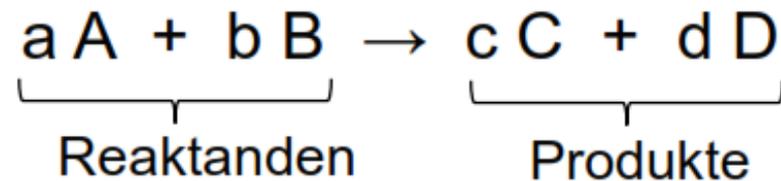
- der chemischen Qualität der Reaktanten
- der Konzentration der Reaktanten
- der Temperatur
- dem physikalischen Zustand der Reaktanten

Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

Gleichung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten beschreibt.

Geschwindigkeitbestimmender Schritt: der langsamste Schritt im Reaktionsmechanismus

Stöchiometrische Gleichung:



Grossbuchstaben (A, B, C, D): Verbindungen oder Elemente

Kleinbuchstaben (a, b, c, d): stöchiometrische Koeffiziente

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

v: Geschwindigkeit der Reaktion

k: Geschwindigkeitskonstante

eckige Klammer ([A], [B]): Konzentrationen (mol/dm³)

x, y: Exponente, Ordnung der Reaktion

Ordnung der Reaktion

Summe der Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz

$$v = k [A]^x [B]^y \quad x + y = \text{Ordnung der Reaktion}$$

z.B. wenn $x = 1$ die Geschwindigkeit hängt linear von der Konzentration von A ab.

wenn $x = 2$ die Geschwindigkeit ist quadratische Funktion

der Konzentration von A.

Die Exponenten müssen experimentell ermittelt werden, sie können nicht aus der Stöchiometrie der Reaktion hergeleitet werden!

Reaction	RG-Gesetz
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}(aq) + \text{H}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$	Rate = $k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$
$\text{HCO}_2\text{H}(aq) + \text{Br}_2(aq) \longrightarrow 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{Br}^-(aq) + \text{CO}_2(g)$	Rate = $k[\text{Br}_2]$
$\text{BrO}_3^-(aq) + 5 \text{Br}^-(aq) + 6 \text{H}^+(aq) \longrightarrow 3 \text{Br}_2(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$	Rate = $k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$
$\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \longrightarrow 2 \text{HI}(g)$	Rate = $k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{CH}_3\text{CHO}(g) \longrightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$	Rate = $k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$
$2 \text{NH}_3(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$ (1130K, Pt Katalysator)	Geschwindigkeit = k

RG-Gesetz	Gesamtordnung	Einheit von k
Rate = k	Nullter Ordnung	M/s or M s^{-1}
Rate = $k[A]$	Erster Ordnung	$1/\text{s}$ or s^{-1}
Rate = $k[A][B]$	Zweiter Ordnung	$1/(\text{M} \cdot \text{s})$ or $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Rate = $k[A][B]^2$	Dritter Ordnung	$1/(\text{M}^2 \cdot \text{s})$ or $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$

Die Einheit der Geschwindigkeit ist immer M/s, aber die Einheit der Geschwindigkeitskonstante (k) hängt von der Gesamtordnung der Reaktion ab.

Zusammenfassung 1.

Reaktionsgeschwindigkeit

Formulierung

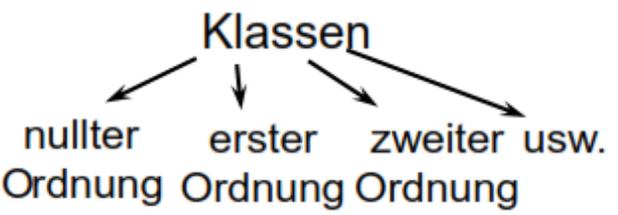
Geschwindigkeitsgesetz

Konzentrationsänderung in Zeit

$$v = k [A]^x [B]^y \quad x+y = \text{Reaktionsordnung}$$

$$v = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t}$$

ergibt



integriertes Geschwindigkeitsgesetz

Halbwertszeit

Reaktionsmechanismus

bestimmt durch

elementare Reaktionschritte

charakterisiert von

enthalten

ihre Summe ist

der Molekularität

Zwischenstufen

die Gesamtreaktion

unimolekular bimolekular termolekular

Zusammenfassung 2.

Reaktionsgeschwindigkeit kann mit der Kollisionstheorie erklärt werden

Zusammenstöße

haben

Wahrscheinlichkeit

Energie

räumliche Orientierung

hängt ab von

hängt ab von

Konzentration

Temperatur

bestimmt → Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$v = k [A]^x [B]^y$$

Reaktionsweg und Energieprofil

enthält

Übergangszustand (aktivierter Komplex)

braucht → Aktivierungsenergie

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Arrhenius-Gleichung

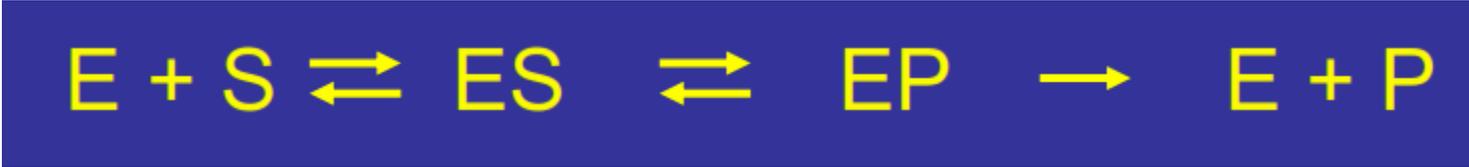
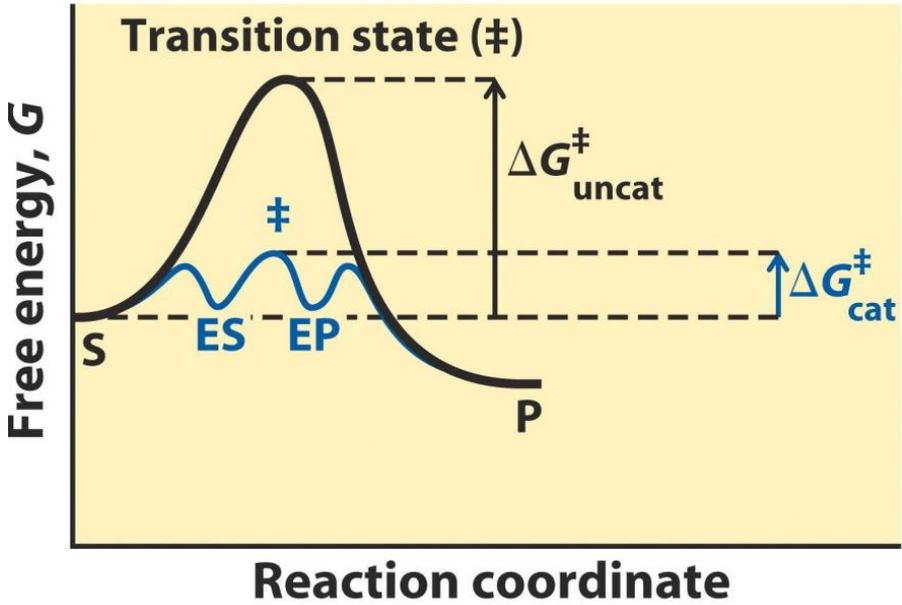
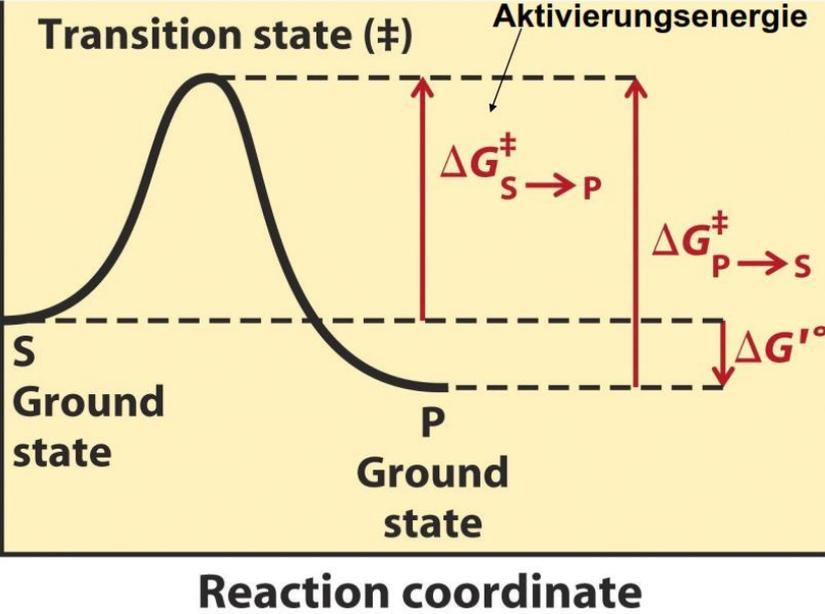
Frage

Welche der folgenden Aussagen trifft auf Enzyme zu?

- I. Sie erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Stabilisierung des Übergangszustands
- II. Sie erhöhen die Aktivierungsenergie, um das Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben
- III. Sie senken die Aktivierungsenergie durch Veränderung der Reaktionsprodukte

- A. Nur I.
- B. II.+III.
- C. I.+III.
- D. Nur III.

Enzyme



Enzymklasse

TABLE 6–3

International Classification of Enzymes

Class no.	Class name	Type of reaction catalyzed
1	Oxidoreductases	Transfer of electrons (hydride ions or H atoms)
2	Transferases	Group transfer reactions
3	Hydrolases	Hydrolysis reactions (transfer of functional groups to water)
4	Lyases	Addition of groups to double bonds, or formation of double bonds by removal of groups
5	Isomerases	Transfer of groups within molecules to yield isomeric forms
6	Ligases	Formation of C—C, C—S, C—O, and C—N bonds by condensation reactions coupled to cleavage of ATP or similar cofactor

Table 6-3
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W. H. Freeman and Company

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

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

Kofaktoren

Table 6-1
Lehninger Principles of Biochemistry
© 2008 W. H. Freeman

Coenzyme	Examples of chemical groups transferred	Dietary precursor in mammals
Biotin	CO_2	Biotin
Coenzyme A	Acyl groups	Pantothenic acid and other compounds
5'-Deoxyadenosylcobalamin (coenzyme B_{12})	H atoms and alkyl groups	Vitamin B_{12}
Flavin adenine dinucleotide	Electrons	Riboflavin (vitamin B_2)
Lipoate	Electrons and acyl groups	Not required in diet
Nicotinamide adenine dinucleotide	Hydride ion ($:\text{H}^-$)	Nicotinic acid (niacin)
Pyridoxal phosphate	Amino groups	Pyridoxine (vitamin B_6)
Tetrahydrofolate	One-carbon groups	Folate
Thiamine pyrophosphate	Aldehydes	Thiamine (vitamin B_1)

Isoenzyme (Isozyme)

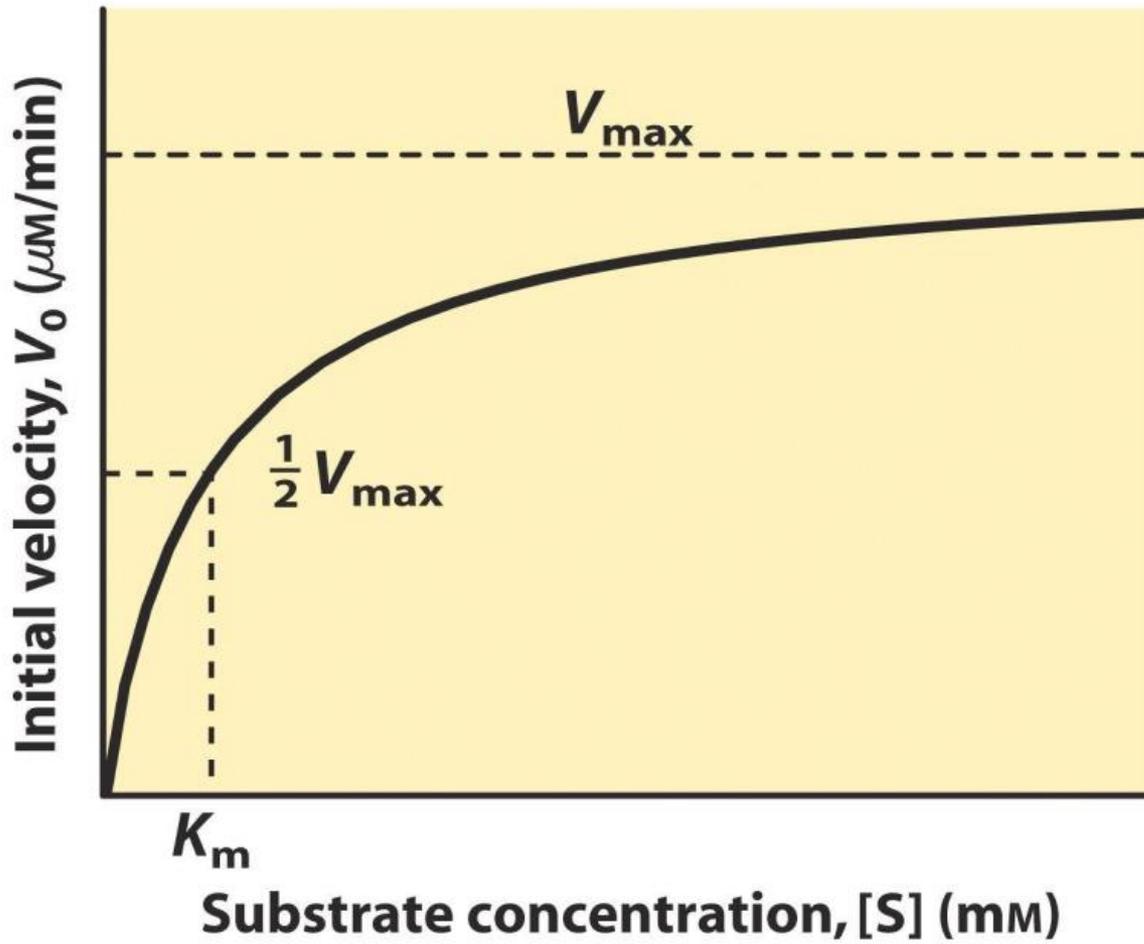
Isozyme katalysieren die gleiche Reaktion.

Sie können sich in ihren

- Sequenzen, Struktur, Untereinheitszusammensetzungen
- Kodierenden Genen
- Benötigte Kofaktoren
- Substrataffinitäten (K_m)
- Lokalisierung (zwischen Organen oder Organellen)

Unterscheiden.

Affinität



K_m gibt die Substratkonzentration an, bei der die Umsatzgeschwindigkeit halbmaximal ist ($v = \frac{1}{2} \cdot v_{\text{max}}$), die also bei Halbsättigung vorliegt. K_m auch gibt die Affinität des Enzyms für das Substrat.

Definition: Die **Aktivität** eines Katalysators ist ein Maß dafür, wie schnell ein Katalysator Edukte zu Produkten umsetzt.

Die **Enzymaktivität** ist definiert als Stoffmenge Substratumsatz pro Zeit.

Gängige Maßeinheiten sind:

- *Enzymeinheit* (Symbol *U* oder *unit*), definiert als ein Mikromol pro Minute (Sie hält sich bei Enzymologen hartnäckig: Reine Enzyme haben auf dieser Skala gut fassbare spezifische Aktivitäten, etwa zwischen 5 und 500 U/mg),
- SI-Einheit *Katal* (Symbol *kat*), definiert als ein Mol pro Sekunde.

- IUBMB Einheit: „unit“
U ($\mu\text{mol} / \text{min}$)
- SI Einheit: „Katal“ (Abk.: „kat“)
 - Katal (mol / s)
 - Nanokatal = 10^{-9} Katal
 - 1U = 16.7 nkat
 - 60mU = 1 nkat

Enzymhemmungen

Reversibel:

- Michaelis-Menten-Typ:

Kompetitive Hemmung

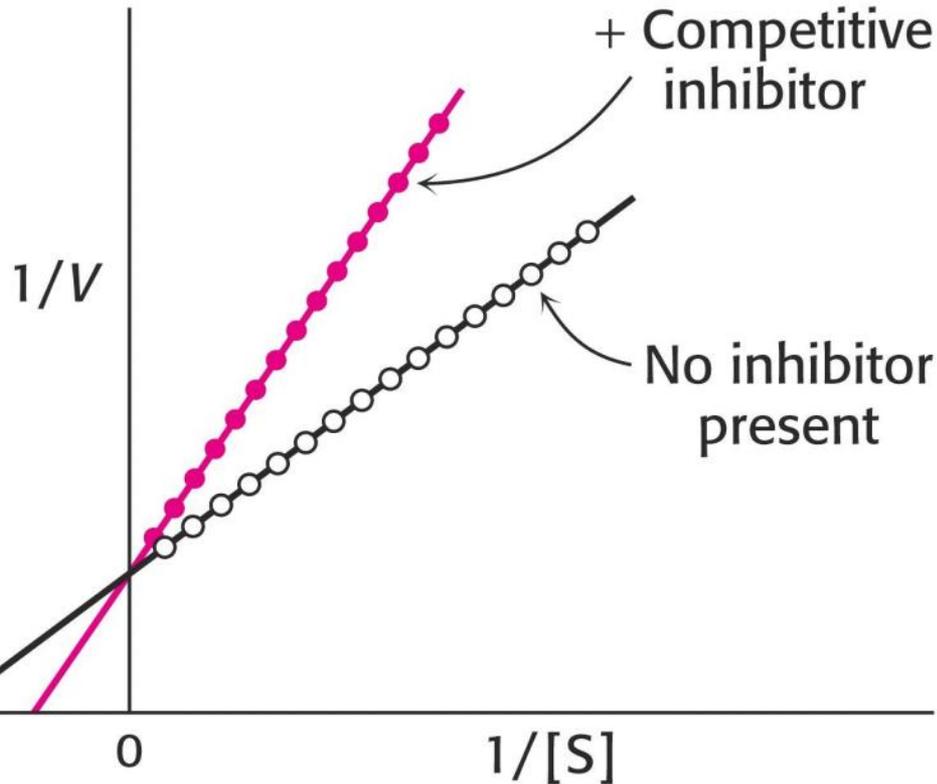
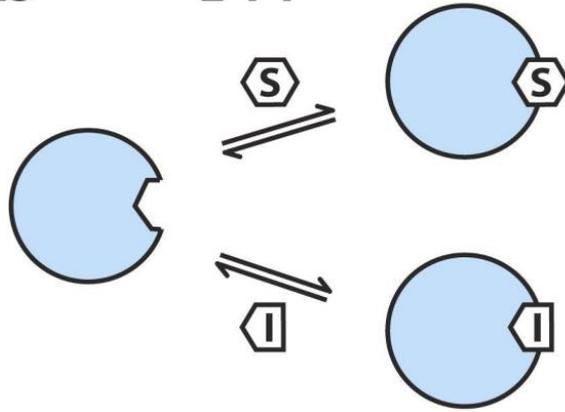
Unkompetitive Hemmung

Gemischte Hemmung (inkl. Nichtkompetitive)

- Allosterische Regulation
- Kovalente Modifizierung
- Bindungsprotein-Assoziation

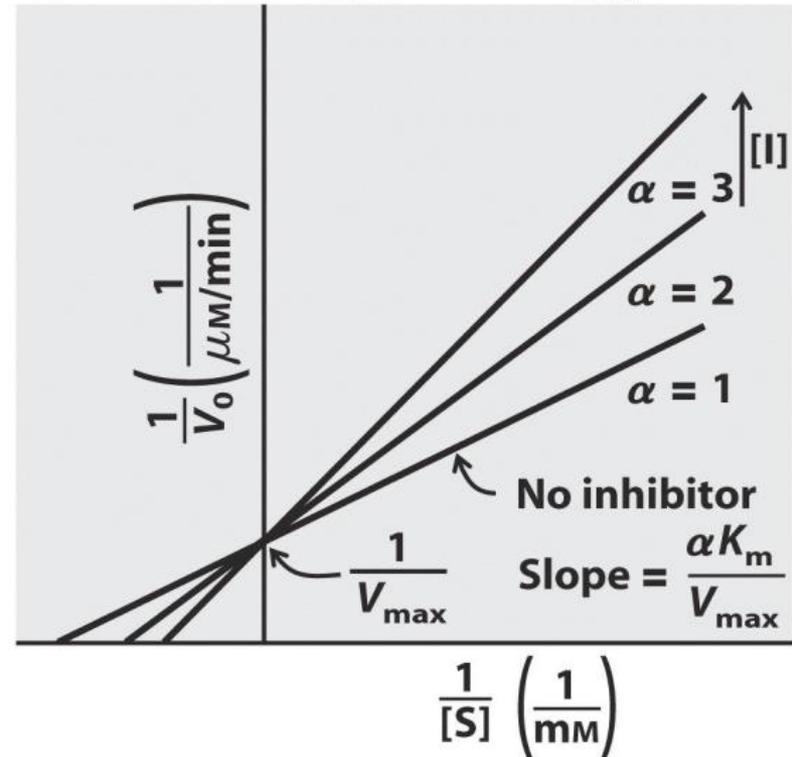
Irreversibel: Inaktivierung des Enzyms

(a) Competitive inhibition

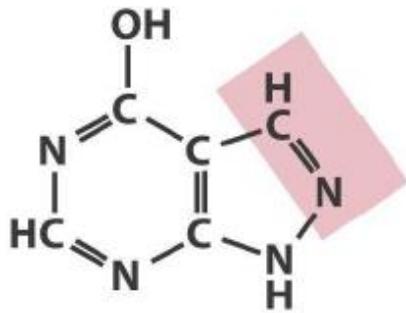


Kompetitive Hemmung

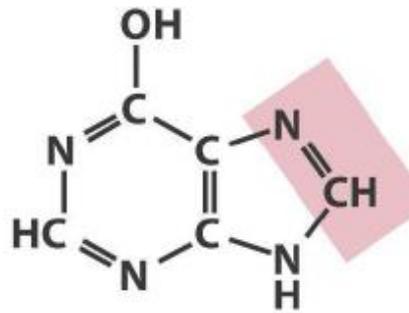
$$\frac{1}{V_0} = \left(\frac{\alpha K_m}{V_{max}} \right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$



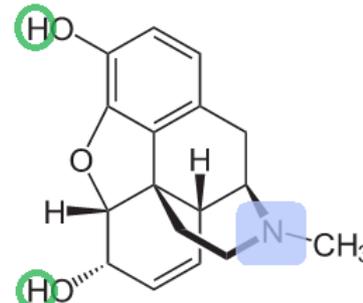
Medikamente



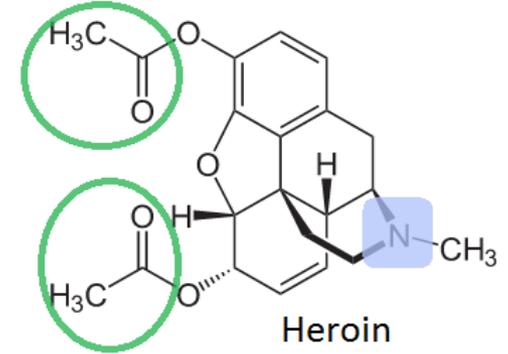
Allopurinol



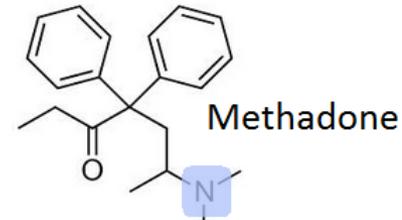
Hypoxanthine
(enol form)



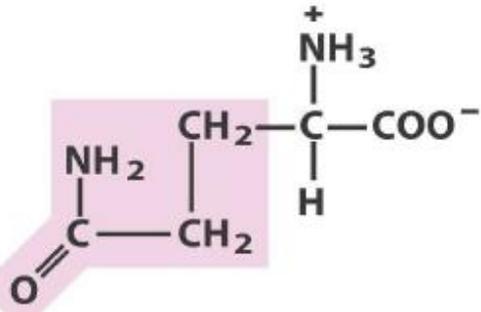
Morphine



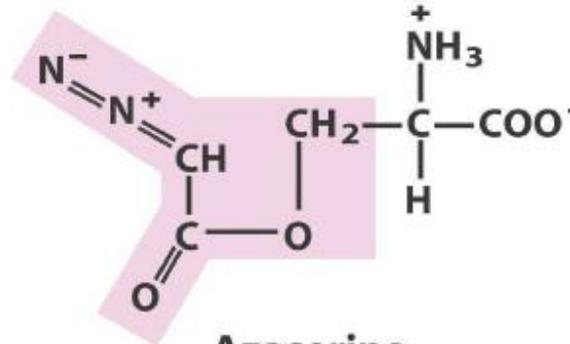
Heroin



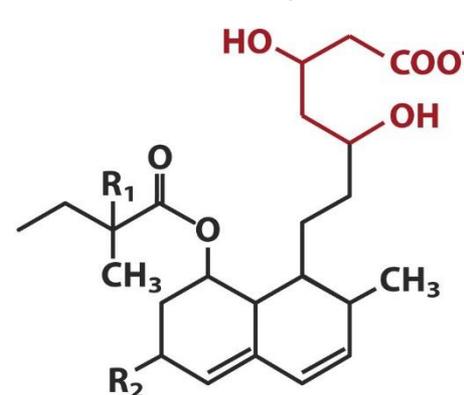
Methadone



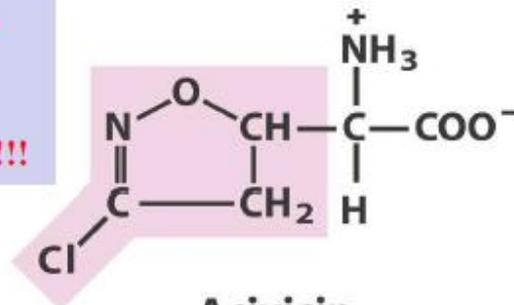
Glutamine



Azaserine



Mevalonate



Acivicin

R₁ = H
R₁ = CH₃
R₁ = H
R₁ = H

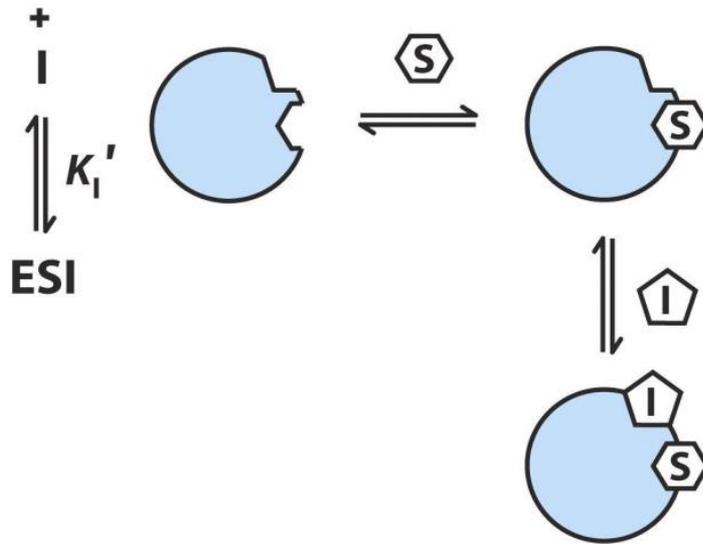
R₂ = H
R₂ = CH₃
R₂ = OH
R₂ = CH₃

Compactin
Simvastatin (Zocor)
Pravastatin (Pravachol)
Lovastatin (Mevacor)

Glutaminanaloge,
Inhibitoren von
Glutamin-
Amidotransferase!!!

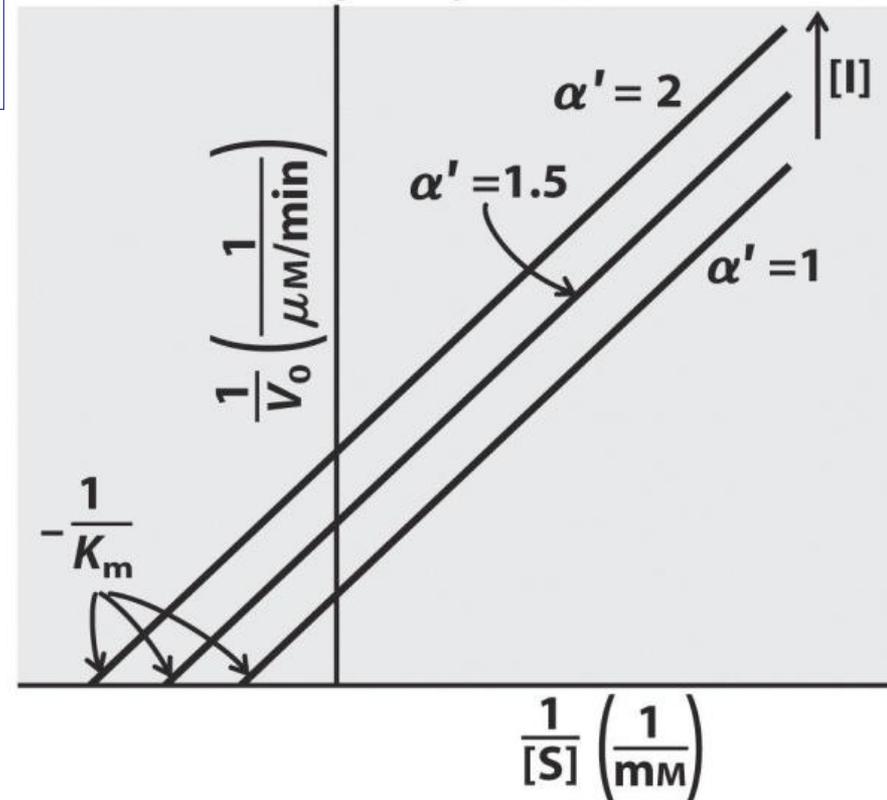


(b) Uncompetitive inhibition

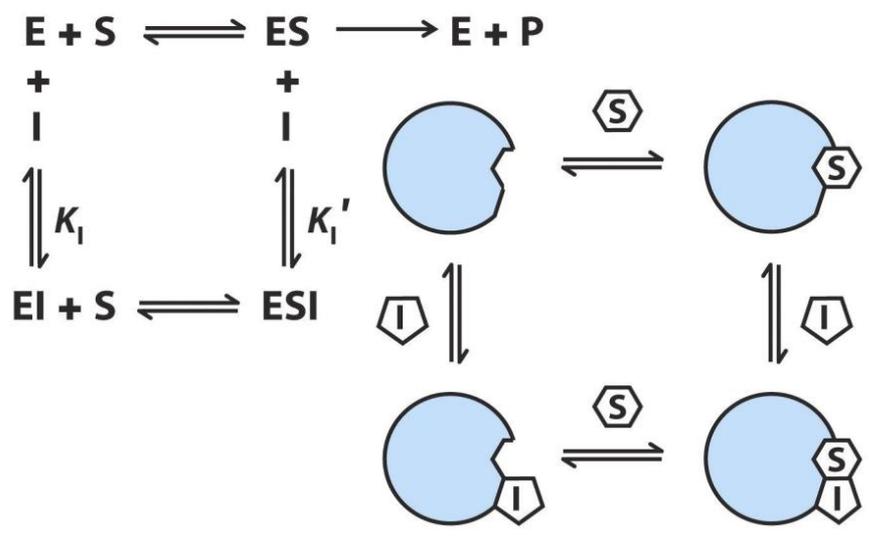


Unkompetitive Hemmung

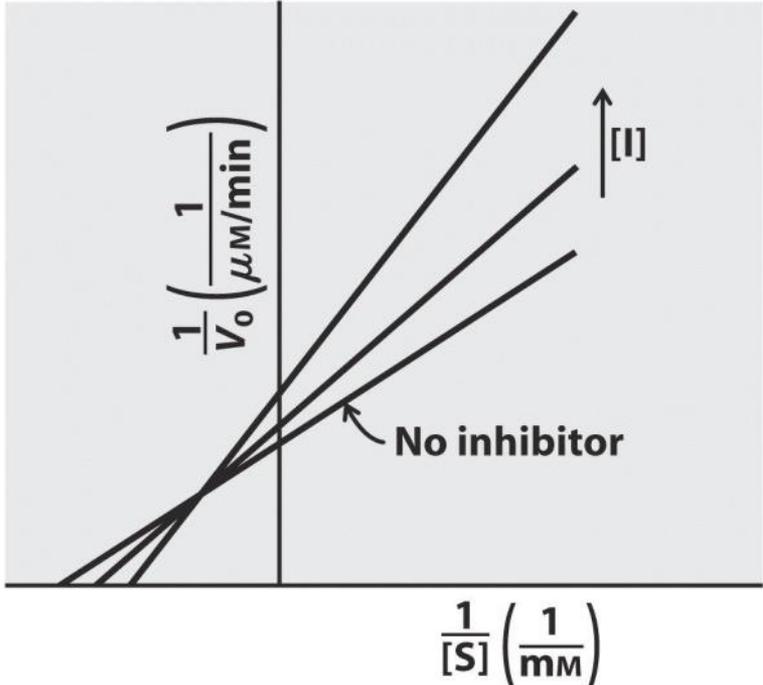
$$\frac{1}{V_0} = \left(\frac{K_m}{V_{\max}} \right) \frac{1}{[S]} + \frac{\alpha'}{V_{\max}}$$



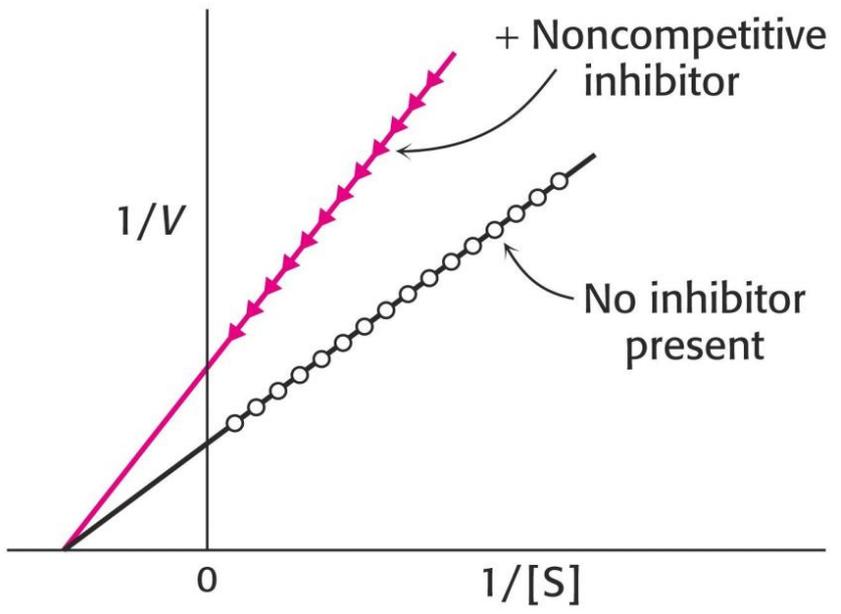
(c) Mixed inhibition



$$\frac{1}{V_0} = \left(\frac{\alpha K_m}{V_{max}} \right) \frac{1}{[S]} + \frac{\alpha'}{V_{max}}$$



Mischtyp
 Inhibitoren
 Nichtkompetitive
 Hemmung



Frage

Kaliumcyanid ist ein Gift, das sich mit Cytochrom a_3 verbindet, um die Bindung von Sauerstoff an das Enzym zu verhindern, ohne das K_M der Reaktion in Bezug auf reduziertes Cytochrom c zu verändern. Welche Art von Hemmung stellt dies dar?

- a. Kompetitive Hemmung
- b. Unkompetitive Hemmung
- c. Nichtkompetitive Hemmung
- d. Irreversibel Hemmung

Zusammenfassung

- Kompetitive Inhibitoren erhöhen den K_m -Wert, verändern v_{\max} jedoch nicht. (Aktives Zentrum)
- Unkompetitive Inhibitoren (selten anzutreffen) binden spezifisch an den Enzym-Substrat Komplex. Sie senken v_{\max} und den scheinbaren K_m -Wert.
- Inhibitoren vom Mischtyp erhöhen den K_m -Wert und erniedrigen v_{\max}
- Als Sonderfall des Mischtyps hat der nichtkompetitive Inhibitor zu gelten, der ausschließlich den v_{\max} -Wert senkt und den K_m -Wert unverändert lässt. Bei Einsubstrat-Enzymen kommt dieser Typus nicht vor.

Allosterische Hemmung (oder Aktivierung)

- Homotropisch – wenn das Substrat und der Modulator gleich sind
- Heterotropisch – wenn sie unterschiedlich sind

Kovalente Modifizierung

TABLE 10.1 Common covalent modifications of protein activity

Modification	Donor molecule	Example of modified protein	Protein function
Phosphorylation	ATP	Glycogen phosphorylase	Glucose homeostasis; energy transduction
Acetylation	Acetyl CoA	Histones	DNA packing; transcription
Myristoylation	Myristoyl CoA	Src	Signal transduction
ADP ribosylation	NAD ⁺	RNA polymerase	Transcription
Farnesylation	Farnesyl pyrophosphate	Ras	Signal transduction
γ -Carboxylation	HCO ₃ ⁻	Thrombin	Blood clotting
Sulfation	3'-Phosphoadenosine-5'-phosphosulfate	Fibrinogen	Blood-clot formation
Ubiquitination	Ubiquitin	Cyclin	Control of cell cycle

Bindungsprotein-Assoziation

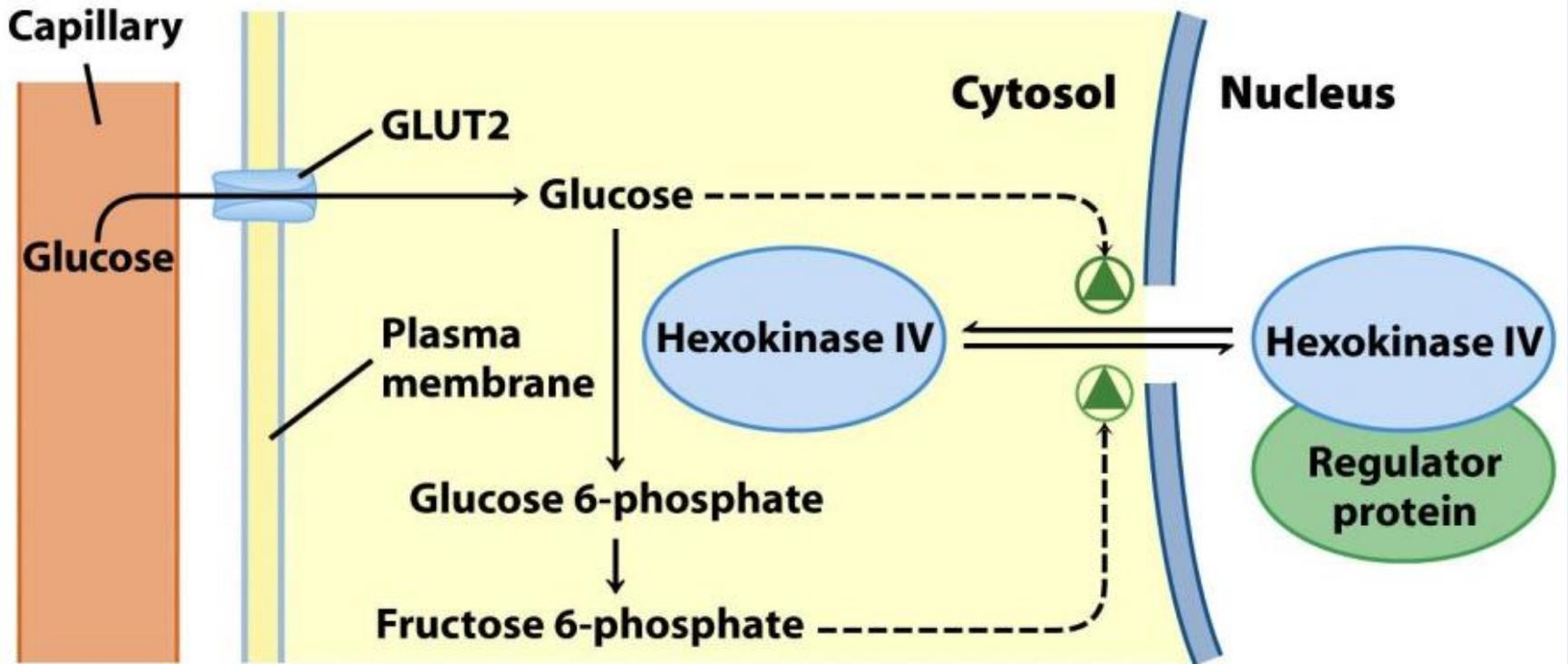


Figure 15-13

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W. H. Freeman and Company

Frage

Im ersten Schritt der Glykolyse wird Glucose-6-phosphat durch Hexokinase produziert. G-6-P kann sich auch an der aktiven Stelle der Hexokinase binden und den Zugang zu ATP blockieren. Das ist ein Beispiel für:

- a) allosterische Hemmung
- b) feedback Hemmung (Rückkopplungshemmung)
- c) nonkompetitive Hemmung
- d) unkompetitive Hemmung