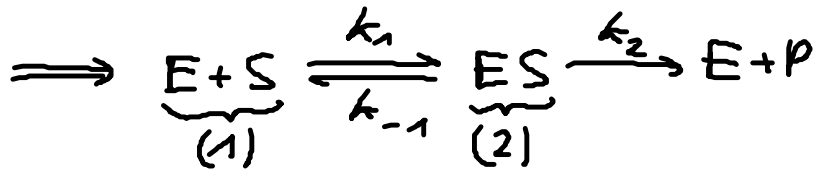


10.3 Kinetik realer Enzyme und Maschiner

10.3.1 Michaelis-Menten-Regel

• Kinetik einfacher Enzyme



Annahme: $c_E \ll c_S \rightarrow c_S \approx \text{konst.}$

$$\left. \begin{array}{l} p_E \dots \text{Wahrscheinlichkeit für E-Zustand} \\ p_{ES} \dots \text{" " " ES- " " } \\ p_{ES} + p_E = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \frac{\partial p_E}{\partial t} = \frac{\partial p_{ES}}{\partial t} = 0 \\ \dots \text{stationärer} \\ \text{Zustand} \end{array}$$

$$\Rightarrow \text{Ratengleichung: } 0 = \frac{\partial p_E}{\partial t} = \underbrace{-k_1 c_S (1 - p_{ES})}_{(1)} + \underbrace{(k_{-1} + k_2) p_{ES}}_{(2)}$$

$$\rightarrow p_{ES} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (10.10)$$

• Reaktionsgeschw: $v = c_E p_{ES} k_2 \quad (10.11)$

mit Michaelis-Konstante: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (10.12)$

$$v_{\max} = k_2 c_E \quad (10.13)$$

$$\Rightarrow \boxed{v = v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S}} \dots \text{MM-Regel} \quad (10.14)$$

Saturationskinetik: (i) $v \sim c_S$, $c_S \ll K_M$

$$(ii) v = v_{\max}, c_s \gg K_M \hat{=} P_{ES} = 1!!!$$

• Lineweaver - Burk plot:

$$(10.14) \rightarrow \boxed{\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} \left(1 + \frac{K_M}{c_s} \right)} \quad (10.15)$$

• MM-Regel: gilt für viele, auch kompl. Reaktionen

Voraussetzung: (i) lineare Kette von Reaktionen
(ii) letzter Schritt irreversibel

10.3.2 Kontrolle der Enzymaktivität

10.3.3 Kinesin-Motor

• 2-köpfiger Kinesin Motor \equiv perfekte Ratsche, enge Kopplung

↳ Homodimer

• vorläufiges Modell: nach Schnitzer, Visscher, Block

• Kinetik:

(i) Analogie zu einfachen Enzymen: $c_{ADP} \ll c_{ATP}$

→ MM-Regel: $v_{\max}(f), K_M(f)?$

(irreversibler
letzter Schritt)

(ii) Arbeitsrate: $\approx 100\%$ (kaum slip)

(iii) Svoboda et al.: - Schrittlänge $\approx 8 \mu m$
- perfekte Ratsche

(iv) enge Kopplung: 1x ATP pro Schritt

(v) MM-Kinetik
Erklärung?

• Struktur:

(i) Mikrotubuli: polare Dimer-Untereinheit

(ii) "Nack-Linker": 2 Konfigurationen \leftrightarrow ATP!

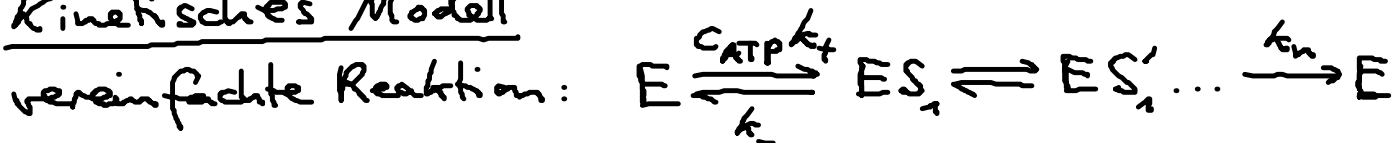


• Bio-Chemie: Bindungsstärken

• Modell-Annahmen

• Modell-Mechanismus

• Kinetisches Modell



(i) $1 = P_E + P_{ES_1} + P_{ES'_1}$

(ii) $P_{ES_1} = P_{ES'_1} e^{(\Delta G + fl)/k_B T} \dots GG$

(iii) $0 = \frac{d}{dt} P_E = -c_{ATP} k_+ + k_- P_{ES_1} + k_n P_{ES'_1}$

(10.16)

$\rightarrow P_{ES'_1}$

\Rightarrow Geschw. Kopf:

$$v = k_n P_{ES'_1} \cdot (8nm) = v_{max} \frac{c_{ATP}}{K_M + c_{ATP}} \dots \text{MM Modell}$$

$$K_M = \frac{1}{k_+} \frac{k_- e^{(\Delta G + fl)/k_B T} + k_n}{e^{(\Delta G + fl)/k_B T} + 1}, \quad v_{max} = k_n (8nm) \cdot \left[e^{(\Delta G + fl)/k_B T} + 1 \right]^{-1}$$

(10.17)

Exp. fit: $l = 3.7nm$

$\Delta G = -5.1 k_B T_r$

• Motor-Anforderungen:

1. zyklische Umsetzung eines Substrats (ATP)

→ Nicht-GG

2. ATP-Bindung $\xrightarrow{\text{Allosterie}}$ Bindungsaffinität für
"Polymerschiene"

3. unsymmetrische "Polymerschiene"

10.4.4. Zyklische Ratsche