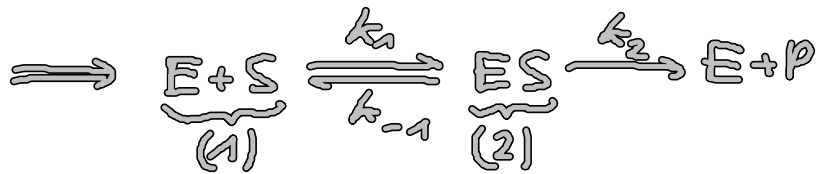


10.3 Kinetik realer Enzyme und Maschinen

10.3.1 Michaelis-Menten-Regel

• Kinetik einfacher Enzyme



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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$(ii) v = v_{max}, C_S \gg K_M \Rightarrow K_M \approx P_{ES}^{-1}!$$

• 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 = perfekte Ratsche, enge Kopplung

↳ Homodimer

• vorläufiges Modell: nach Schnitzer, Visscher, Block

• Kinetik:

(i) Analogie zu ein faden 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 $\approx 8\text{nm}$
- perfekte Ratsche

(iv) enge Kopplung: 1x ATP pro Schritt

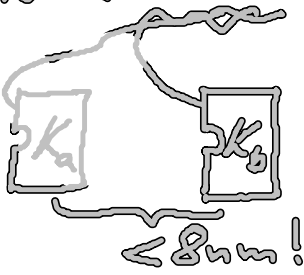
(v) MM-Kinetik
Erklärung?

Struktur:

(i) Mikrotubuli: polare Dimer-Untereinheit

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

(iii)



Bio-Chemie: Bindungsstärken

- Modell-Annahmen
- Modell-Mechanismus

Kinetisches Modell



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

(ii) $P_{ES_1} = P_{ES_1'} \cdot e^{(\Delta G + f l) / k_B T} \dots GG$

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

} (10.16)
→ $P_{ES_1'}$

⇒ Geschw. Kopf:

$v = k_n P_{ES_1'} \cdot (l_{nm}) = v_{max} \frac{C_{ATP}}{K_M + C_{ATP}} \dots MM \text{ Modell}$

$K_M = \frac{1}{k_+} \frac{k_- \cdot e^{(\Delta G + f l) / k_B T} + k_n}{e^{(\Delta G + f l) / k_B T} + 1}, v_{max} = k_n (l_{nm}) \cdot [e^{(\Delta G + f l) / k_B T} + 1]^{-1}$

(10.17)

Exp. fit: $l = 3.7 \text{ nm}$

$\Delta G = -5.1 k_B T_r$

• 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 Kette