

Abb. 1.7 Schlüssel-Schloss-Prinzip einer enzymatischen Reaktion.

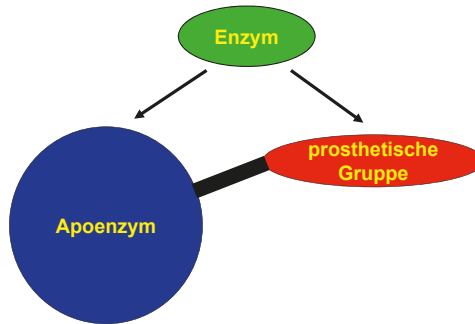


Abb. 1.8 Komponenten eines Enzyms.

rend der enzymatischen Reaktion wird das Substrat zu einem Produkt umgewandelt, während das Enzym am Ende der Reaktion wieder in seiner ursprünglichen Form vorliegt und für die nächste Reaktion bereitsteht.

Die wichtigste Komponente eines Enzyms ist ein **Protein**. Komplexere Enzyme können auch aus mehreren Proteinen aufgebaut sein (s. u.). Nur sehr einfache Enzyme, z. B. manche Hydrolasen, bestehen lediglich aus Protein. Viele Enzyme enthalten neben dem Protein auch eine Nichtproteinkomponente (Abb. 1.8). Den Proteinteil bezeichnet man als **Apoenzym**. Es kann mit einer (oder mehreren) **prothetischen Gruppe** oder einem (oder mehreren) **Coenzym** zusammenarbeiten. Während die prothetische Gruppe fest, meistens über kovalente Bindungen, mit dem Apoenzym verbunden ist, wird das Coenzym nur kurzzeitig, ähnlich wie das Substrat, an das Enzym gebunden (Abb. 1.9). Im Unterschied zum Apoenzym können Coenzyme

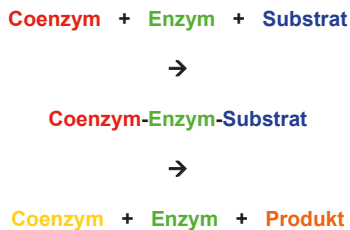


Abb. 1.9 Zusammenarbeiten eines Enzyms mit einem Coenzym. Unterschiedliche Farben im Laufe der Reaktion repräsentieren Veränderungen.

arbeiten. Während die prothetische Gruppe fest, meistens über kovalente Bindungen, mit dem Apoenzym verbunden ist, wird das Coenzym nur kurzzeitig, ähnlich wie das Substrat, an das Enzym gebunden (Abb. 1.9). Im Unterschied zum Apoenzym können Coenzyme

und prosthetische Gruppe nach der Reaktion verändert sein, sodass sie vor einer erneuten Reaktion zunächst regeneriert werden müssen.

1.4 Enzysystematik

Nach ihrer Wirkungsweise werden Enzyme ähnlich wie in der biologischen Systematik hierarchisch verschiedenen Gruppen zugeordnet. Insgesamt unterscheidet die Internationale Union für Biochemie und Molekularbiologie vier **hierarchische Ebenen**:

- Klasse
- Gruppe
- Untergruppe
- individuelles Enzym

So wird ein vierstelliger Code (EC-Nummer) definiert, der ein Enzym eindeutig bezeichnet. Die zuvor angesprochene **Carboanhydrase** hat beispielsweise den Code 4.2.1.1. Damit wird sie als Enzym aus der Klasse der Lyasen ausgewiesen. Insgesamt unterscheidet man sieben Klassen (Tab. 1.2).

Enzymhauptklassen mit Beispielen einzelner Enzyme.

Hauptklasse	Beispiel	Code
1. Oxidoreduktasen	Succinat-Dehydrogenase	1.3.5.1
2. Transferasen	6-Phosphofructo-Kinase	2.7.1.11
3. Hydrolasen	Saccharosephosphat-Phosphatase	3.1.3.24
4. Lyasen	Fructosebisdiphosphat-Aldolase	4.1.2.13
5. Isomerasen	Triosephosphat-Isomerase	5.3.1.1
6. Ligasen	Glutamin-Synthetase	6.3.1.2
7. Translokasen	Na ⁺ /K ⁺ -ATPase	7.2.2.13

Tab. 1.2

Die erste Klasse bilden die **Oxidoreduktasen**, die Redoxreaktionen (Def. 1.12) katalysieren. Je nachdem, welche funktionellen Gruppen am Substrat und welche Coenzyme und prosthetischen Gruppen beteiligt sind, erfolgt eine Unterteilung in Gruppen und Untergruppen. Die mitochondriale Succinat-Dehydrogenase trägt den Code 1.3.5.1. Es handelt sich um ein Enzym, das H-Atome ($2 e^- + 2 H^+$) von Succinat aufnimmt und auf seine prosthetische Gruppe FAD (Flavin-Adenin-Dinucleotid, s. u.) überträgt (Abb. 1.10).

In der zweiten Klasse sind die **Transferasen** zusammengefasst. Wie der Name andeutet, werden von diesen Enzymen Atomgruppen von einem Molekül auf ein anderes (intermolekular) übertragen. Spezi-

Definition 1.12

Eine **Redoxreaktion** besteht aus einer Reduktion und einer Oxidation. Reduktion ist die Aufnahme von Elektronen, Oxidation ist die Abgabe von Elektronen.

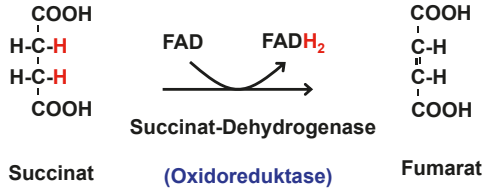


Abb. 1.10 Redoxreaktion: Übertragung von H-Atomen von Succinat auf FAD durch das Enzym Succinat-Dehydrogenase.

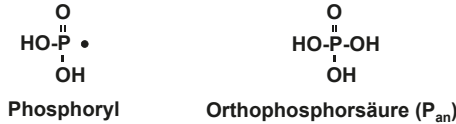


Abb. 1.11 Phosphoryl ist das Radikal der Phosphorsäure. In der Biochemie werden die Säuren meistens als undissoziierte Säuren dargestellt, aber in ihrer Anionenform bezeichnet. Anorganisches Phosphat (P_{an}) entspricht daher der Orthophosphorsäure.

fisch ist außerdem, dass es sich bei den übertragenen Gruppen um **Radikale** (Def. 1.13) handelt. Typische Transferasen sind die Kinasen. Sie übertragen das Radikal der Phosphorsäure, das **Phosphoryl** (Abb. 1.11) und substituieren dabei ein H-Atom (das einfachste Radikal). Sie können so die Aktivität anderer Enzyme und die Reaktivität von Substraten beeinflussen (Abb. 1.12). Auch die Gruppe der Synthasen zählt zu den Transferasen (Def. 1.14).

Definition 1.13

Radikale sind Teilchen mit ungepaartem Elektron. Sie sind sehr reaktiv.

Definition 1.14

Synthasen sind Enzyme aus der Hauptklasse der Transferasen. **Synthetasen** sind Enzyme aus der Hauptklasse der Ligasen.

Definition 1.15

Eine **hydrolytische Spaltung** erfolgt unter Anlagerung von Wasser.

Hydrolasen stellen die dritte Klasse. Es sind Enzyme, die durch Anlagerung von Wasser eine Verbindung spalten können (Def. 1.15). **Phosphatasen** sind Enzyme, die auf diese Weise ein Phosphat abspalten können (Abb. 1.13). Phosphatasen arbeiten den Kinasen entgegengerichtet und können so ebenfalls auf die Aktivität von Enzymen und die Reaktivität von Substraten Einfluss nehmen.

In die vierte Klasse sind die **Lyasen** eingeordnet. Es sind Enzyme, die Verbindungen spalten oder zusammenlagern können. Im Unterschied zu den Hydrolasen spalten sie ohne Anlagerung von Wasser. Von den Transferasen unterscheiden sie sich ebenfalls eindeutig,

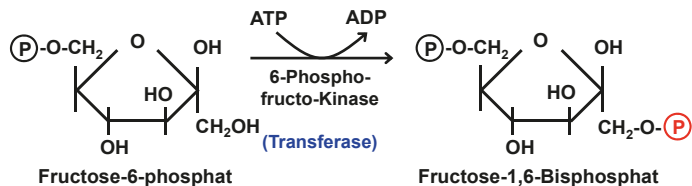
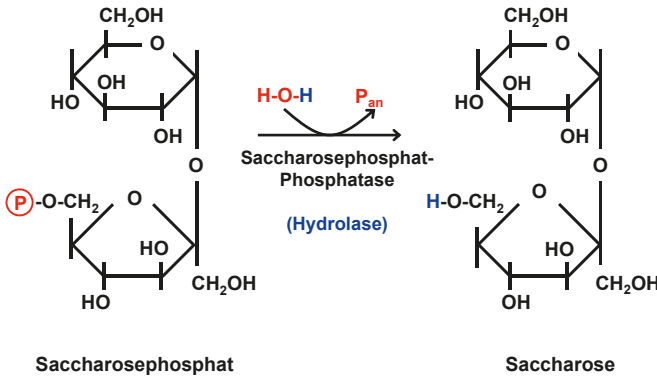
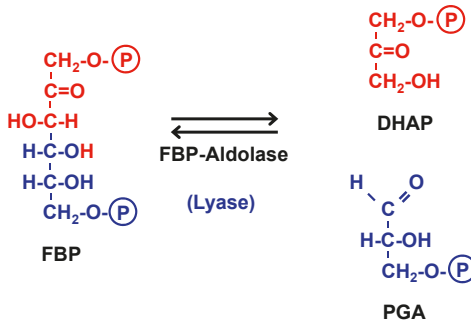


Abb. 1.12 Transferase-Reaktion: Übertragung des Phosphoryl-Radikals von ATP auf Fructosephosphat durch das Enzym 6-Phosphofructo-Kinase.



Hydrolase-Reaktion: Abspaltung eines Phosphats von Saccharosephosphat mittels Wasseranlagerung durch das Enzym Saccharosephosphat-Phosphatase.

Abb. 1.13



Lyase-Reaktion: Die Spaltung von Fructose-1,6-Bisphosphat (FBP) in die Triosephosphate Phosphoglycerinaldehyd (PGA) und Dihydroxyacetonephosphat (DHAP) durch das Enzym Aldolase ist reversibel.

Abb. 1.14

weil sie keine Radikale, sondern vollständige Moleküle anlagern. Manche Lyasen arbeiten reversibel und können so Verbindungen spalten und zusammensetzen. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 1.14 mit der Fructosebisphosphat-Aldolase: Sie kann Fructose-1,6-Bisphosphat in Triosephosphate spalten oder aus diesen Bausteinen zusammensetzen.

Die Enzyme der fünften Klasse sind die **Isomerasen**. Sie bauen Verbindungen um, indem sie innerhalb eines Moleküls (intramolekular) Gruppen verschieben. Dabei geht kein Atom verloren, und es kommt auch keines hinzu. Als Beispiel ist in Abbildung 1.15 die Isomerisierung des Zuckers Phosphoglycerinaldehyd zu Dihydroxyacetonephosphat dargestellt.

Die Enzyme der sechsten Klasse, die **Ligasen**, verknüpfen zwei Moleküle unter ATP-Verbrauch. Mit dieser Eigenschaft sind sie eindeu-

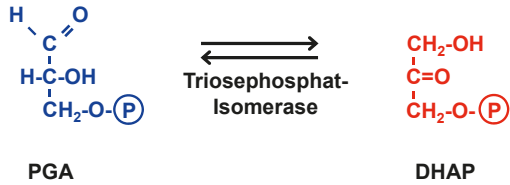


Abb. 1.15 Isomerase-Reaktion: Reversible intramolekulare Umwandlung von Phosphoglycerinaldehyd (PGA) zu Dihydroxyacetonphosphat (DHAP) mit dem Enzym Triosephosphat-Isomerase.

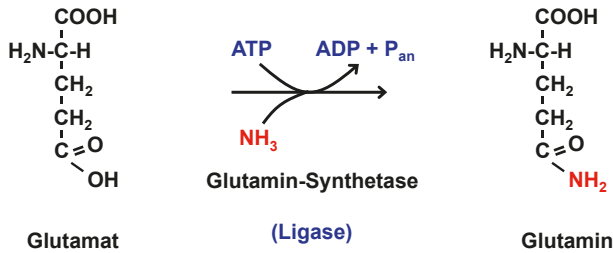


Abb. 1.16 Ligase-Reaktion: Verknüpfung von Glutamat mit Ammoniak unter Spaltung von ATP mit dem Enzym Glutamin-Synthetase.

tig sowohl von den Transferasen als auch von den Lyasen zu unterscheiden. Eine typische Gruppe dieser Klasse sind die **Synthetasen** (Def. 1.14). Die Glutamin-Synthetase verknüpft unter hydrolytischer Spaltung von ATP Glutamat mit Ammoniak (Abb. 1.16).

Als weitere Klasse wurden zuletzt mit der siebten Hauptklasse die **Translokasen** eingeführt. Grund hierfür war einerseits, dass sie sich z. T. aufgrund ihrer Eigenschaften als Hydrolasen, z. T. aber auch als Transferasen einstufen lassen. Darüber hinaus haben sie als Ionenpumpen (s. u.) nicht nur biochemische, sondern auch biophysikalische Eigenschaften, da sie Membrantransporte ermöglichen. Zu dieser Klasse gehören beispielsweise die F_0F_1 -ATPasen, die an der chemiosmotischen ATP-Synthese (s. u.) beteiligt sind, aber auch Ionenpumpen wie die Na^+/K^+ -ATPase, die durch hydrolytische Spaltung von ATP Energie gewinnen und so einen Ionengradienten an der Membran aufbauen (Abb. 1.17).

1.5 Enzymkinetik

Mit der **Enzymkinetik** versucht man, die Eigenschaften eines isolierten Enzyms unter definierten Bedingungen zu beschreiben. Dabei werden für die Enzymaktivität so wichtige Faktoren, wie z. B. Temperatur, pH-Wert, Ionenaktivität und Enzymkonzentration, konstant ge-