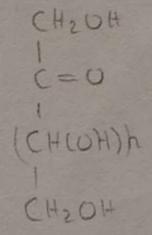
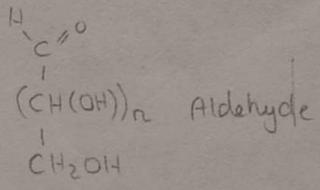


**Zusammenfassung Biologie III/A (Biochemie)
Universität Köln 2005/2006**

Autor: Denis Meuthen
Bei Verbesserungsvorschlägen,
Fragen und sonstigem
Kontaktinteresse wenden Sie
sich über denmeu@web.de an mich.
Ich übernehme keine Garantie
auf Vollständigkeit und Korrektheit.

Zucker:

Allgemein:

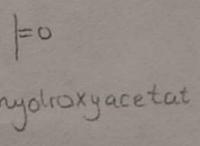


Ketone

Triosen:



Glycerinaldehyd

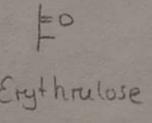


Di-hydroxyacetat

Tetrosen:

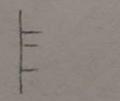


Erythrose Threose

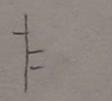


Erythrose

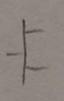
Penosen:



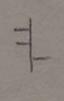
Ribose (Rib)



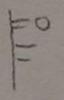
Arabinose



Xylose

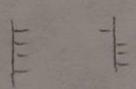


Lyxose (lean)

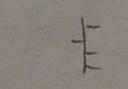


Ribulose

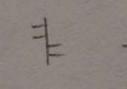
Hexosen:



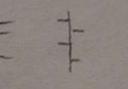
Allose



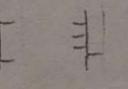
Altrose



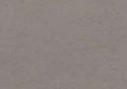
Glucose



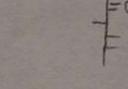
Mannose



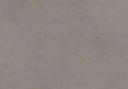
Gulose



Idose



Galaktose



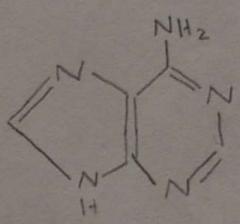
Falose

(Alle alten Glucken mochten gern im Garten tanzen)

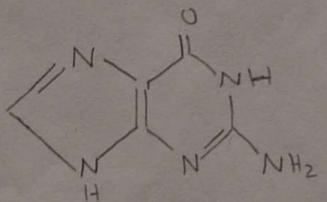


Fructose

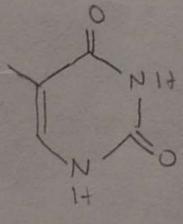
Nucleinsäuren:



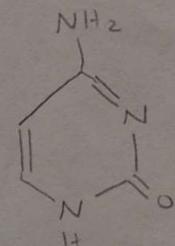
Adenin



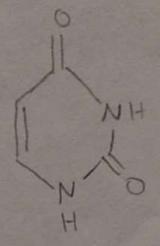
Guanin



Thymin



Cytosin

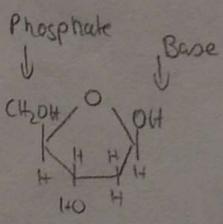


Uracil

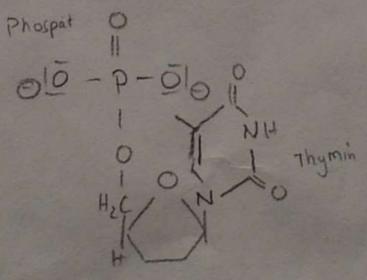
Purine

Pyrimidine

Furanose:

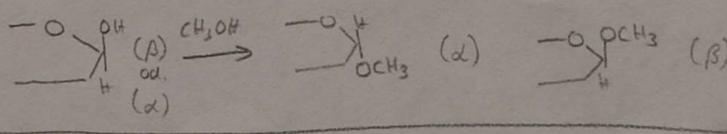
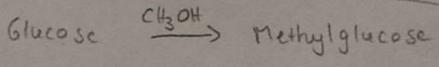
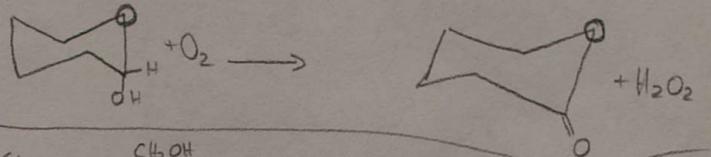
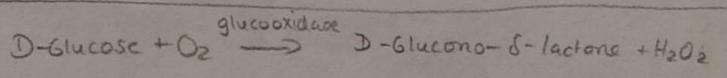
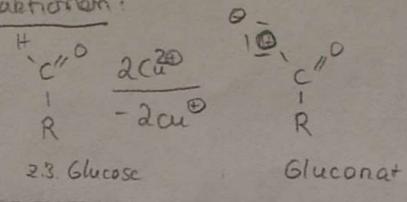


z.B.



Thymin

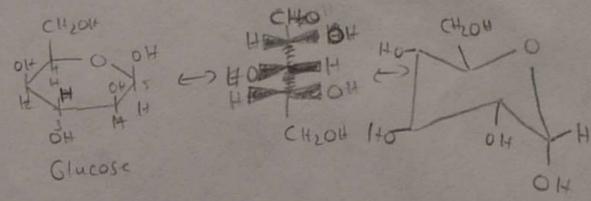
Reaktionen:



Polysaccharide \rightarrow Energiedepot

Cellulose = $\beta(1-4)$ verknüpfte Polyglucose, stabil, schwer aufzubauen

Haworth-Proj: C1 = links vom O
 alles was bei Fischer links ist nach unten
 rechts \rightarrow oben



A/B/Z - DNA

A: - rechtsdrehend

- rel. hoher Durchmesser
- hohe Basenneigung
- geringe Ganghöhe / Windung
- enge + tiefe Furche

B: - rechtsdrehend

- geringe Basenzahl / Windung
- geringe Basenneigung
- breite + flache Furche

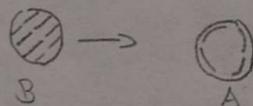
Z: - linksdrehend

- geringer Durchmesser
- hohe Basenzahl / Windung
- flache Furche
- hohe Ganghöhe / Windung

↑
Standardbild

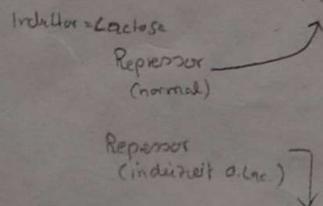
Wenn Wassergehalt abnimmt: B-DNA → A-DNA

(Basenpaare sind gegenüber B-DNA nicht senkrecht sondern gekippt und in den Ringbereich verschoben)

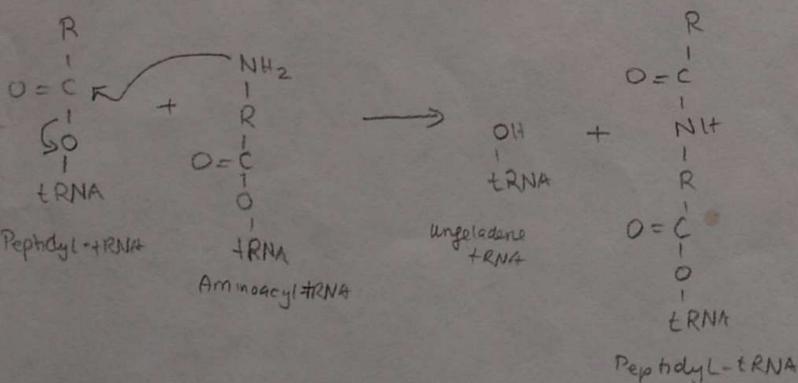


Lac-Operon:

i P O Z Y A
Induktor Promotor Operator Galactose Perm. Transacetylase



t-RNA / Translation:



Mechanismus der Kettenverlängerung der t-RNA

Ribosomen:

Prokaryonten:

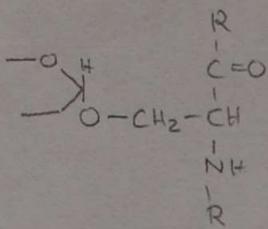
- 50s - große Untereinheit
- 30s - kleine Untereinheit
- ↓
- 70s - Ribosom

Eukaryonten:

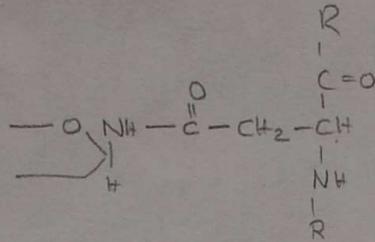
- 60s - große Untereinheit
- 40s - kleine Untereinheit
- ↓
- 80s - Ribosom

Zucker I

Zucker - Aminosäure - Verbindung:



O-Verbindung



N-Verbindung

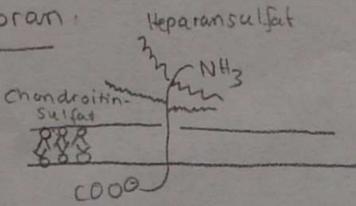
Glykoproteine: (90% Peptid 10% Saccharid)

- Hormone
- Bestandteil des Blutes
- "

Proteoglykane (10% Peptid, 90% Saccharid)

- Protein-polysaccharide
- Speichern Wasser (Gelenkschmiere)
 - Hyaluronsäure } Bestandteil
 - Heparin

Membran:



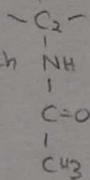
Glykolipide in der Membran

dienen als Baustein der Zellwand von Nervenzellen
können von Toxinen angegriffen werden



Polysaccharide:

Chitin: α -1,4-glykos. Bdg., an C2 hängt noch von Glukose

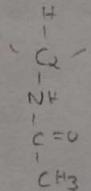


Cellulose: β -1-4-glykosid. Bdg. von Glukose

- durch Saugeriere unverdaulich

Stärke: d -1,4- und α -1,6-glykos. Bdg.

Hyalinsäure: β -1,3-glykos. Bdg mit



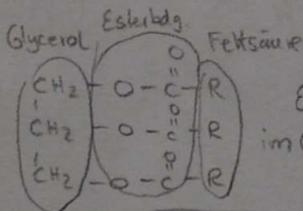
Heparin: α -1,4-C-C-Bindung

Lipide:

- COOH - Gruppe mit langen aliphatischen Seitenketten
- Doppelbdg = ungesättigte Fettsäure, immer Einfachbdg = gesättigt
- niedriger Schmelzpunkt hoher Schmelzpunkt
- zu "groß" um dicht aneinander zu sein können dicht aneinander vorliegen
- starr hochflexibel

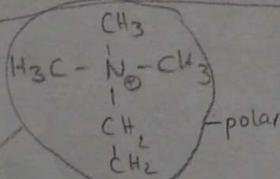
Klassen:

Triglyceride



Energiereserve bei Tieren
im Cytoplasma der Fettzellen

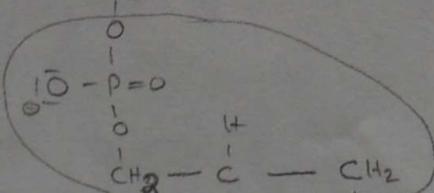
Phosphoglyceride



Cholin

- amphiphil
- Haupt-Membranbestandteile

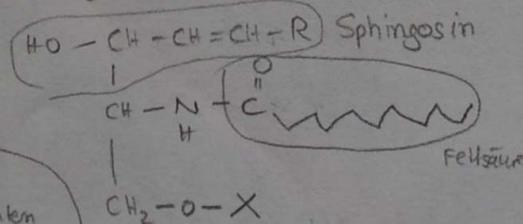
glycerol



Fettsäure

unpolar

Sphingolipide:



- in Myelinscheiden der Nervenzellen

- Enzyme: - Katalysatoren = Beschleunigung chemischer Reaktionen - reduzieren benötigte Aktivierungsenergie
- Proteine, aber auch manchmal RNA
 - Apoenzym = Protein ohne Cofaktoren, 'nacktes' Enzym
 - Holoenzym = Protein mit Cofaktoren, intaktes Enzym
 - haben Temperatur- und pH-Optimum, wenn diese weiter steigen \rightarrow Denaturierung
 - sind sehr substratspezifisch - keine Nebenprodukte - Wechselwirkungen mit Substrat - hydrophobe, ionische, WBB
 - werden reguliert
 - Coenzym = 'chemischer Zahn' Apoenzym + Coenzym \rightarrow Holoenzym + Substrat \rightarrow Apoenzym \rightarrow wird verbraucht, muss regeneriert werden (inaktiv) (aktiv) (inaktiv)
 - Cofaktor = enzymaktivierend kann dauerhaft oder vorübergehend dabei sein z.B. Metallionen, NAD, FAD, Häm

- NAD⁺ - Cosubstrat
- besteht aus Nicotinamid, Ribose und Adenosin
 - nimmt Protonen auf, wird dann zu NADH⁺ nimmt Phosphat auf, wird dann zu NADP⁺, es wird auch alle wieder abgegeben

Regulationsmechanismen der Enzyme:

- Proteinsynthese
- Proteinabbau
- strukturelle Enzymveränderung
- allosterische Veränderung durch Inhibitoren (andere Konformation \rightarrow Bindungsort verändert sich)

Enzymklassen:

- Oxioreduktasen $A+B^- \rightarrow A^-+B^-$ Sauerstoff od. Wasserstoffübertragung
- Transferasen $A-B+C \rightarrow A+B-C$ übertragen Phosphate od. Aminosäuren
- Hydrolasen $A-B+H_2O \rightarrow A-H+B-OH$ Substratpaltung + Wassereinbau
- Lyasen $\begin{matrix} X & Y \\ | & | \\ A & - & B \end{matrix} \rightarrow X-Y + A=B$ Substratpaltung + Doppelbindungsbildung
- Isomerasen $\begin{matrix} X & Y \\ | & | \\ A & - & B \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Y & X \\ | & | \\ A & - & B \end{matrix}$ intramolekulare Umlagerung
- Ligasen $A+B \rightarrow A-B$ Verknüpfung von Bindungen

Reaktionsgeschwindigkeit:

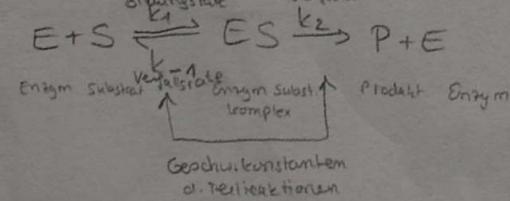
$v = k [S]^n$

↑ Geschw. ↑ Geschw. konst. Maß für Reaktionswsk. ↑ Substratkonzentration

← Reaktionsordnung (1. Ordnung: hängt von einer Substratkonz ab.)
 (2. Ordnung: - v - zwei - " -
 (3. Ordnung: kommen nie vor)

- je höher Temperatur, desto schneller
- je niedriger die Aktivierungsenergie, desto schneller \leftarrow wird von Enzymen erniedrigt durch Substratbindungsenergie
- bei mehrstufigen Reaktionen bestimmt die Stufe mit der höheren Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit

Enzymkinetik:



- Gleichgewichtszustand auf Seite von ES (bei viel S) = Michaelis-Komplex $K_S = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1}$
- ES ändert seine Konzentration nicht (Fließgleichgewicht = steady state) $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

Michaelis-Menten-Gleichung:

$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$

↑ Reaktionsgeschw. ↑ Michaelis-Konstante

K_M = Substratkonzentration bei halb-maximaler Reaktionsgeschwindigkeit

hohe Substratkonz: $v = v_{max}$

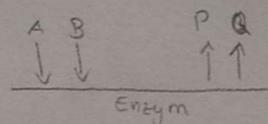
niedrige Substratkonz: $v = \frac{v_{max}}{K_M} \cdot [S]$

$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

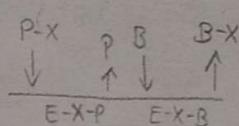
k_{cat} = Anzahl der Moleküle pro Zeit Enzymumsatz = $\frac{v_{max}}{[E]}$

Enzymkatalysedmechanismen:

- Bis-Substrat-Reaktionen: ein Enzym, zwei Substrate (Transferasen, Oxidoreduktasen)
- Sequenzielle Reaktionen: beide Substrate müsssen binden, bevor Reaktion abläuft.
 - festgelegte oder zufällige Reihenfolge
 - Substrat A ist Leitsubstrat



- Ping-Pong-Reaktionen: Mehrere Substrate, einige Produkte werden vor Reaktionsende freigesetzt



Enzymhemmungen:

- Irreversible Inhibitorbindung (z.B. Quecksilber, Ubiquitin) → reduzieren $[E]_f$ und damit v_{max}
 - immer kovalent

- reversible Inhibitorbindung - nicht kovalent

@ kompetitive reversible Hemmung

- Inhibitor besetzt Substratbindungsstelle
- erhöhen K_M (Substrat bindet schlechter)

@ unkompetitive reversible Hemmung

- Inhibitor bindet nicht im aktiven Zentrum → Substrat wird gebunden aber nicht gespalten
- reduziert $K_M + v_{max}$ (stabilisierter E-S-Komplex bleibt länger gebunden)

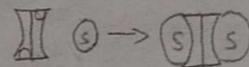
@ gemischt-reversible Hemmung

- Inhibitor bindet an E und ES-Komplex
- reduziert K_M und v_{max}

- Kovalente Modifikationen (z.B. Phosphorylierung) - ändert Konformation (wirkt aktivierend, inaktivierend oder kann mehr Substrat binden)
 - reversibel

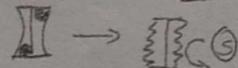
Allosterische Enzyme:

- Substratbindungsstelle
- Effektormolekülbindungsstelle → dient der Regulation



Kooperative Enzyme:

- mehrere Substratbindungsstellen
- Bindung eines Substrates beeinflusst die Eigenschaften der anderen Bindungsstellen



Katalysedmechanismen:

- Säure-Base-Katalyse - Protonentransfer von einer Säure
 - Protonenabstraktion von einer Base
 - z.B. Keto-Enol-Tautomere → Stabilisierung des Carbanion-Intermediates
- Kovalente Katalyse
 - kovalente Bindung zwischen Enzym + Substrat
 - nukleophile Gruppe des Enzyms bindet elektrophile Gruppe des Substrats
 - Bildung des Ims = geschwindigkeitsbestimmender Schritt

- Metall-Ionen-Katalyse
 - hydrolysieren $H_2O \rightarrow OH^-$ - Quelle
 - binden negative Ladungen → stabilisieren diese
 - katalysieren Oxidation / Reduktion

- Elektrostatische Katalyse
 - aktive Zentren schliessen Wasser aus
 - polare Umgebung → bessere elektrostatische WW
 - Ladungsstabilisierung des ÜZ
 - K_M -Wert erniedrigt sich in hydrophoben Substraten

- Orientierungseffekte
 - Substrat wird mit Enzym od. anderen Substraten zusammengebracht
 - Reaktive Gruppen binden mit optimaler Orientierung
 - reduzieren Substratbewegungen (Rotation etc.)

- Stabilisierung des ÜZ - Enzyme binden besser an ÜZ als an Substrat → Energie des ÜZ wird erniedrigt → höhere Katalyserate

Katalytische Antikörper: - binden den ÜZ

(Abzyme = antibody enzyme)

- erniedrigen Aktivierungsenergie
- sind keine Enzyme → können nur einen Zustand binden
- geringere Reaktionsbeschleunigung als Enzyme

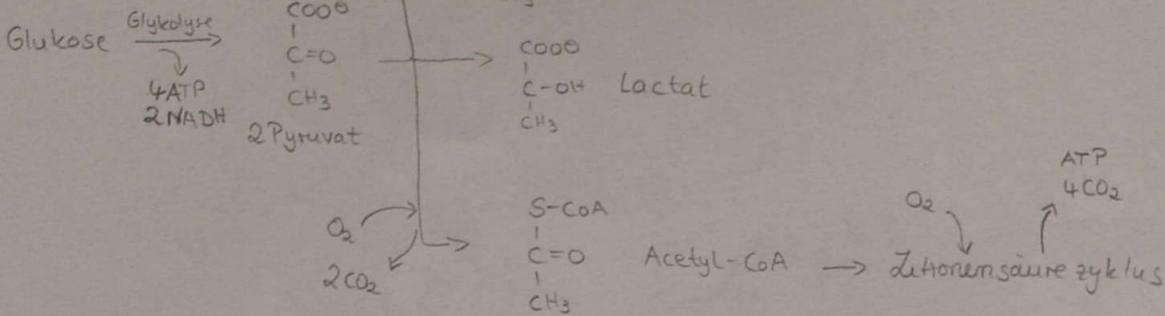
Serin-Proteasen

- zersetzen Proteine / spalten Peptidbindungen
- Substratspezifität durch Bindungstaschenform
- katalytisch aktive Reste auf Primärsequenz auseinander, auf Quartärstruktur zusammen
- sonst keine Homologien an den Enzymen

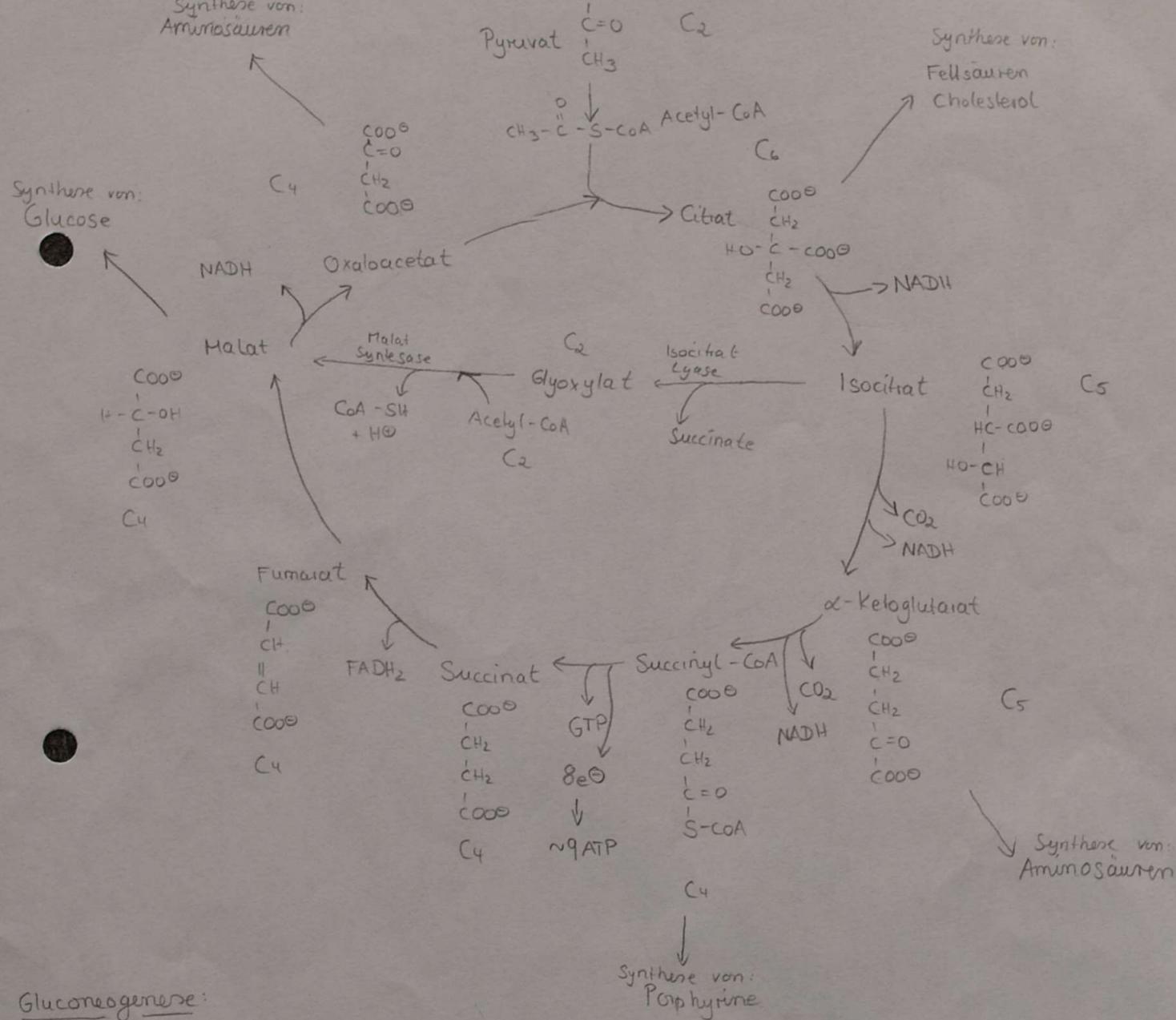
Coenzymklassen:

	Oxidoreduktasen	C ₁ -Transferasen	Phosphorverbindungen	Lyasen Ligasen
Cosubstrat	NAD, NADP (übertragen 2 e ⁻ und 1 H ⁺)	Adenosylmethionin Biotin	ATP, GTP, GDP, UTP (energiereich)	—
Cofaktor	eisenhaltig FAD, FMN Molybdänfaktor (übertragen 1 e ⁻ über Cysteine gebunden O ₂ -empfindlich) → (Schrittweise Elektronen- übertragung)	—	—	Pyridoxalphosphat Coenzym B ₁₂

Zucker umsetzung:



Zitronensäurezyklus:



Gluconeogenese:

Umkehr der Glykolyse:

Pyruvat + ATP + CO₂ \rightarrow Oxalacetat + ADP + P_i

Oxalacetat + GTP \rightarrow Phosphoenolpyruvat + GDP + CO₂

Energiebilanz:

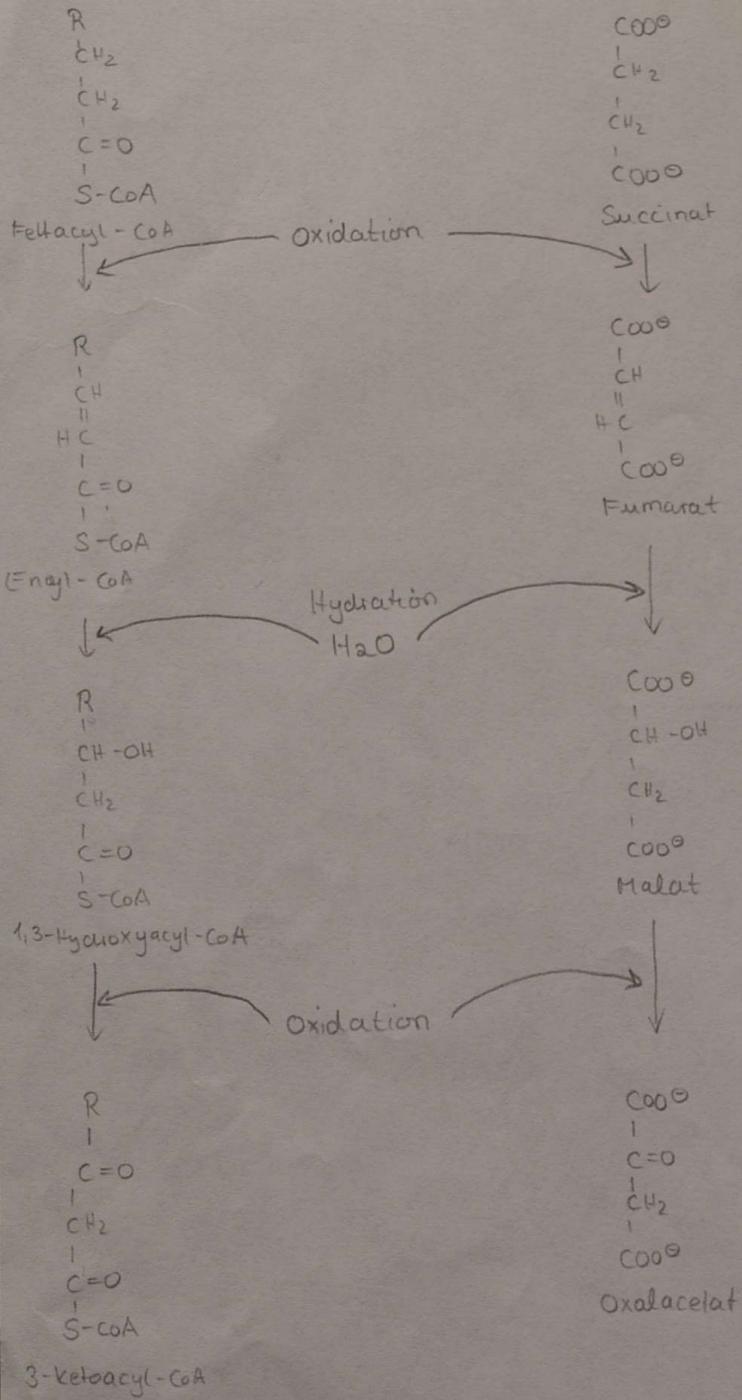
Glykolyse: 2 ATP + 2 NADH + H⁺ pro Glucose (4 gebildet 2 verbraucht)

Zitratzyklus: 3 NADH₂, 1 GTP, 1 FADH₂ pro Umlauf

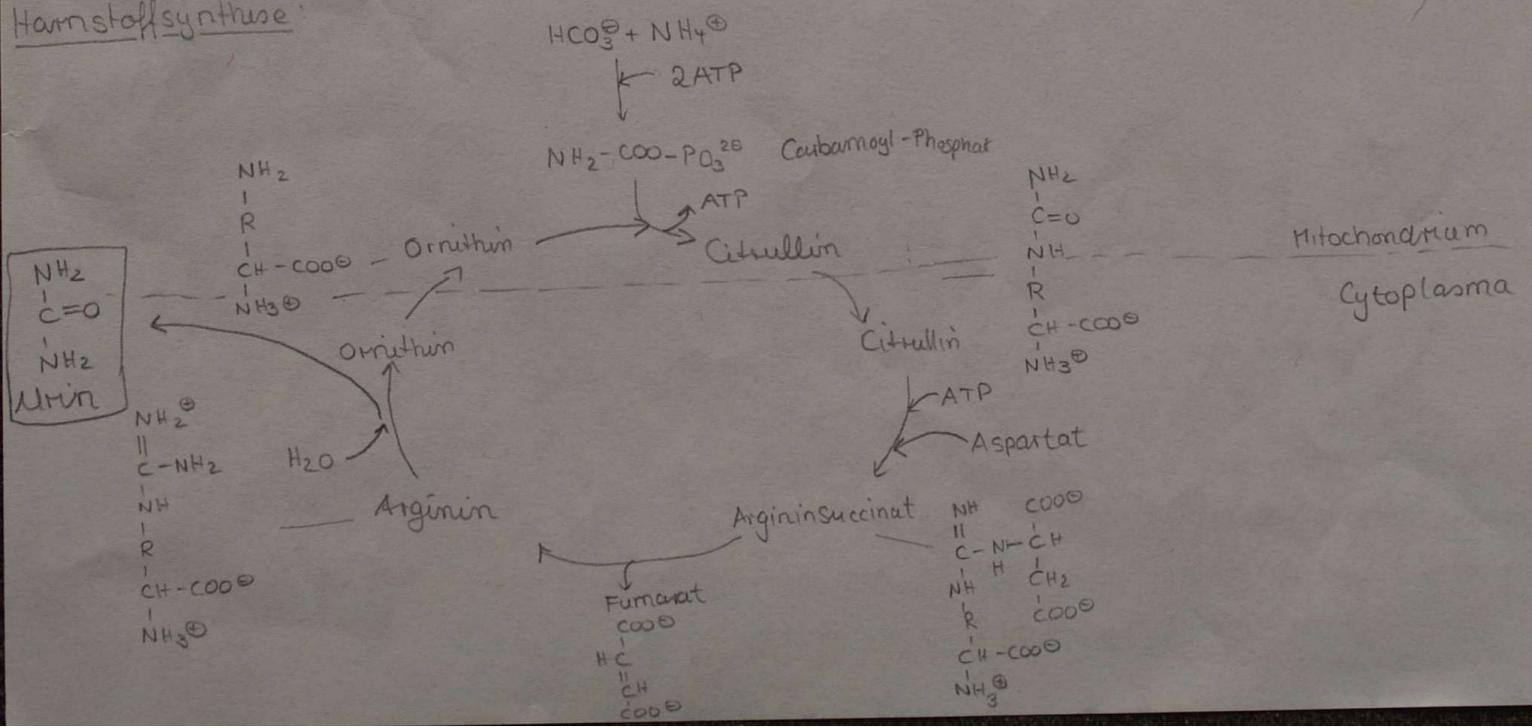
Atmungskette: 3 ATP pro NADH₂ od. wenn FADH₂ abgebaut wird im Ubichinon, dann 2 ATP pro FADH₂

\rightarrow eine Ladung Zitratzyklus ergibt also 9 od. 10 ATP

Fettsäurezyklus im Vergleich



Harnstoffsynthese:



Bioenergetik:

Metabolismus = Gesamtheit aller chemischen Reaktionen in einer Zelle od. Organismus

Biosynthese - Anabolismus - endergonische Reaktionen } ATP als Übergangszustand
Energieabbau - Catabolismus - exergonische Reaktionen }

Thermodynamik: Lehre der Energiekreisläufe

Catabolismus

1. Hydrolyse der Nährstoffe in Grundbausteine
2. Grundbausteine \rightarrow Acetyl-CoA
3. Oxidation von Acetyl-CoA \rightarrow CO₂
4. Elektronentransfer zu O₂, ATP Synthese

Thermodynamik:

Enthalpie: $\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$

\uparrow Enthalpie \uparrow innere Energie \uparrow Druck \uparrow Volumen

$\Delta H < 0 \rightarrow$ Energiefreisetzung \rightarrow exothermisch
 $\Delta H > 0 \rightarrow$ Energieverbrauch \rightarrow endothermisch

Entropie: $-(\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}) > 0$, dann kann eine Reaktion spontan ablaufen

- misst den Grad der Wsk., dass ein System zufällig oder gerichtet abläuft

- Reaktion geht in Richtung der steigenden Entropie (Bsp. Aggregation von lipophilen Stoffen in Wasser, Proteinfaltung)

Freie Energie: - Spontanitätskriterium einer Reaktion

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ Gibbs-Helmholtz-Gleichung

freie E. Enthalpie Temperatur Entropie

$\Delta G < 0 \rightarrow$ spontane Reaktion

$\Delta G > 0 \rightarrow$ keine - " -

$\Delta G = 0 \rightarrow$ Reaktion im Gleichgewicht

- $\Delta G =$ Energieunterschied zw. Edukt und Produkt

$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{eq}}$

Gasstoffsamkeit Temp Gleichgewichtskonstante

- ATP ^{Wegabe} als Methode ΔG° zu ändern (über Phosphatgruppentransfer)

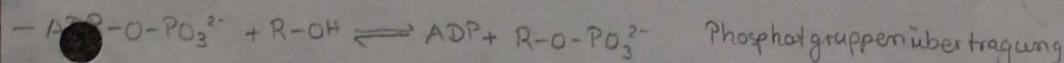
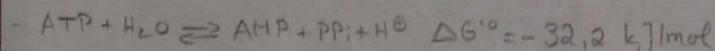
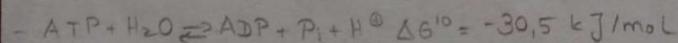
ATP - universeller Energieträger in allen Organismen

GTP \rightarrow Translation

CTP \rightarrow Lipidsynthese

UTP \rightarrow Carbohydratsynthese

Jedes System regelt seinen Energiehaushalt unabhängig



Energieladung:

$e.c. = \frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$

- Index des Energiestatus der Zelle

- e.c. liegt zwischen: $0 \leq e.c. \leq 1$

- gepuffert

- liegt normal in Zelle $0,80 \leq e.c. \leq 0,90$

allen AMP keine Energie im Verbrauch MS-Produktion stimuliert;
 allen ATP Energieverbrauch wird angezogen Produktion eingestellt

NAD/NADPH

- NAD: Elektronenakzeptor \rightarrow catabolische Oxidationen

- NADH: Elektronendonator \rightarrow anabolische Reduktionen

}- arbeiten zusammen mit Dehydrogenasen

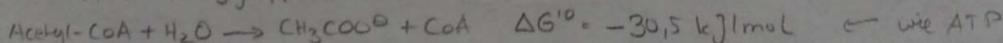
- haben unterschiedliche UV-absorptionsspektren

FADH₂/FMNH₂

- wie NAD/NADPH

CoA

- transferiert Acetylgruppen -



Membrandurchlässigkeit

hydrophobe Stoffe (Benzol, Steroid)
gasförmige Stoffe (NO_2 , CO_2 , O_2)
polare, kleine Stoffe (H_2O , Harnstoff) } gut permeabel

Wasser (H_2O) als Ausnahme:
klein
hochkonzentriert } perfekt
ungeladen
aber es gibt Wasserkanäle: Aquaporine

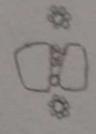
polare, große Stoffe (Aminosäuren, Zucker)
meist geladen
ionische Stoffe (H^+ , Cl^- , Na^+ , K^+) } schlecht permeabel

hydrophile Stoffe müssen vor Membrandurchtritt das Wasser abspalten \rightarrow energieaufwändig \rightarrow hydrophil = schlecht permeabel

Membranproteine zwecks Durchlässigkeit

- Ionenkanäle

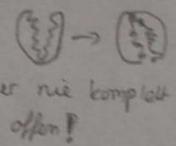
K^+ zu groß um durch Na^+ -kanäle zu passen



Aktionspotential

- wassergefülltes Transmembranprotein
- Ionen transport sehr spezifisch
- Ionen bewegen sich nach dem elektrochemischen Gradienten
- können sich öffnen und schließen \leftarrow ladungsspezifisch, (ex- und intrazellulär) ligandenspezifisch, mechanisch kontrolliert

- Carrier-Proteine



- besteht aus 2 Konformationen, einmal offen zum Cytoplasma oder offen zum wässrigen Raum aber nie komplett offen!
- bindet das Molekül, faltet sich um, Dissoziation tritt ein.

- Aktiver Transport: (Primärer Transport)

- verbunden mit Energieverbrauch (ATP), da thermodynamisch nicht bevorzugt
- transportiert Stoffe entgegen den elektrochemischen Gradienten
- Bsp: Na^+ , K^+ -ATPase \rightarrow hydrolysiert ATP, transportiert 2 K^+ rein und 3 Na^+ raus

- Sekundärer Transport (Carrier)

- ein Stoff über Carrier \rightarrow Uniport
- zwei Stoffe in gleiche Richtung über Carrier \rightarrow Symport
- ein Stoff ins innere, einer nach außen \rightarrow Antiport

