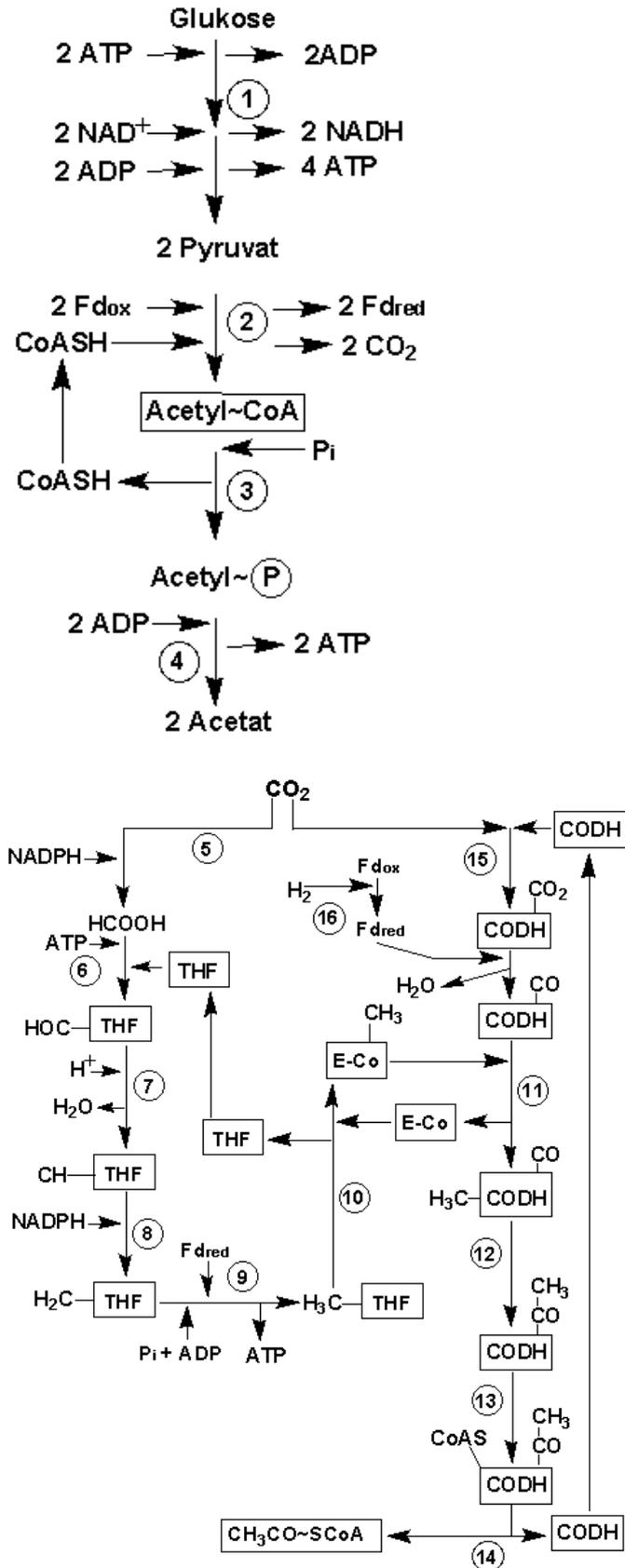


Ü XXI/1/2 Acetyl-CoA-Stoffwechselweg: Enzyme

Die Figur stellt die Stoffwechselrouten eines homoacetogen Glukose-fermentierenden *Clostridium thermoaceticum* dar.



Erklärungen

Die Nummern bezeichnen die am Stoffwechselweg beteiligten Enzyme.

CODH ist Kohlenmonoxid-Dehydrogenase

CoASH, CoAS~C ist Coenzym A in reduzierter Form und als Thioester gebunden

THF ist Tetrahydrofolat

Fd ist Ferredoxin

Co-E ist ein Corrinoid-Enzym zur Übertragung von Methylgruppen

Problemlösung

Überlegen Sie sich Lösungen zu den folgenden Problemstellungen

2a Wirkungsorte der Enzyme

Welche Enzyme katalysieren die Reaktionen 1- 16 ? (Markieren Sie in den Kolonnen jeweils die Nummer der Reaktion, die vom betreffenden Enzym katalysiert wird. Jeder Reaktion soll ein Enzym, jedem Enzym mindestens eine Reaktion zugeordnet werden.)

ENZYM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Kohlenmonoxid-Dehydrogenase																
Enzyme der Glykolyse																
Hydrogenase																
Pyruvat:Ferredoxin Oxidoreduktase																
Phospho-Transacetylase																
Methyl-Transferase																
Methylen-Tetrahydrofolat-Reduktase																
Corrinoid-Enzym																
Acetat-Kinase																
Methylen-Tetrahydrofolat-Dehydrogenase																
Formiat-Dehydrogenase																
Methenyl-Tetrahydrofolat-Cyclohydrolase																
Formyl-Tetrahydrofolat-Synthetase																

2b Acetyl~CoA durch Decarboxylierung von Pyruvat

Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase decarboxyliert die beiden Pyruvatmoleküle, die aus dem glykolytischen Abbau von Hexosen entstehen. Dabei werden je ein CoASH inkorporiert und 2 Moleküle CO₂ abgespalten sowie reduziertes Ferredoxin freigesetzt.

Wie lautet die Summengleichung für die Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase-Reaktion.

2c Synthese von Acetyl~CoA aus CO₂

Acetyl~CoA ist ein zentraler Metabolit im Stoffwechsel von anaerob und aerob lebenden Prokaryoten. Ausgehend von Acetyl~CoA werden z.B. Lipide, eine Reihe von Fermentationsprodukten sowie Citrat synthetisiert. Acetyl~CoA entsteht u.a. bei der beta-Oxidation von Fettsäuren und bei der Decarboxylierung von Pyruvat. Es kann aber durch gewisse Anaerobier auch aus CO₂ und H₂ synthetisiert werden, wobei das C-Atom einer Methylgruppe mit demjenigen einer Carbonylgruppe verbunden wird. Das Schlüsselenzym ist die Kohlenmonoxid-Dehydrogenase (CODH). Die Reaktionsschritte, die - ausgehend von CO₂ - zum Acetylgerüst führen, werden als Acetyl~CoA-Weg zusammengefasst.

Stellen Sie die einzelnen Reaktionsschritte dar, die nötig sind, um aus 2 Molekülen CO_2 ein Molekül Acetyl~CoA zu machen und zeigen Sie, über welche Schritte das eine CO_2 zur Methylgruppe, das andere zur Carboxylgruppe von Acetyl~CoA wird.

2d Reaktivität von Acetyl~CoA

Die biochemisch zentrale Rolle von Acetyl~CoA ist auf die chemischen Reaktivitäten des Methylen-C und des Carbonyl-C zurückzuführen. Bedingt durch die Polarisierung der Carbonylgruppe (das Sauerstoffatom ist elektronegativer als das Kohlenstoffatom) hat das Carbonyl-C die Tendenz, dem Methylen-C Elektronen zu entziehen, wodurch dieses ein H-Atom dissoziiert und dadurch ein resonierendes Enolat-Anion schafft. Wenn das Methylen-C den Elektronenüberschuss trägt, so wirkt es als Nukleophil, welches mit positiven Zentren, z.B. dem C einer weiteren Carbonylgruppe, kovalente Bindungen eingeht. Durch solche Kondensationsreaktionen wird die Acetylgruppe übertragen und die Thioesterbindung zwischen dem C und dem SCoA hydrolysiert, wodurch CoASH freigesetzt wird.

Beschreiben Sie die Acetyl~CoA-Acetyl-Transferase-Reaktion, durch welche 2 Acetyl~CoA Moleküle zu Acetoacetyl~CoA - dem ersten Zwischenprodukt bei der Butyratbildung - kondensiert werden als nukleophile Attacke des Methyl-C des einen Acetyl~CoA am elektrophilen Carbonyl-C des anderen.