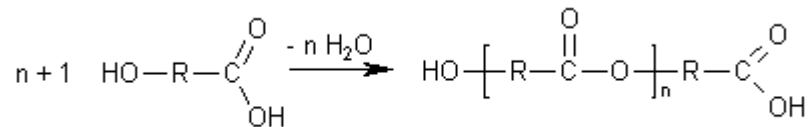


Besprechung am 14.06.2019

Übungsblatt 7

1) Schrittweise Polymerisation

Betrachten Sie die folgende schrittweise Polymerisationsreaktion zur Bildung eines Polyesters:



- Leiten Sie zuerst einen allgemeinen Ausdruck für die mittlere Kettenlänge $\langle n \rangle$ in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad f her. Stellen Sie hierzu zunächst das Geschwindigkeitsgesetz bezüglich der Konzentration der funktionellen Gruppen auf. Warum handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung?
- Die Anfangskonzentration des Monomers beträgt 0.01 mol L^{-1} . Eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 1.39 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wird angenommen. Wie groß ist der Polymerisationsgrad sowie die mittlere Kettenlänge nach 5 Stunden?

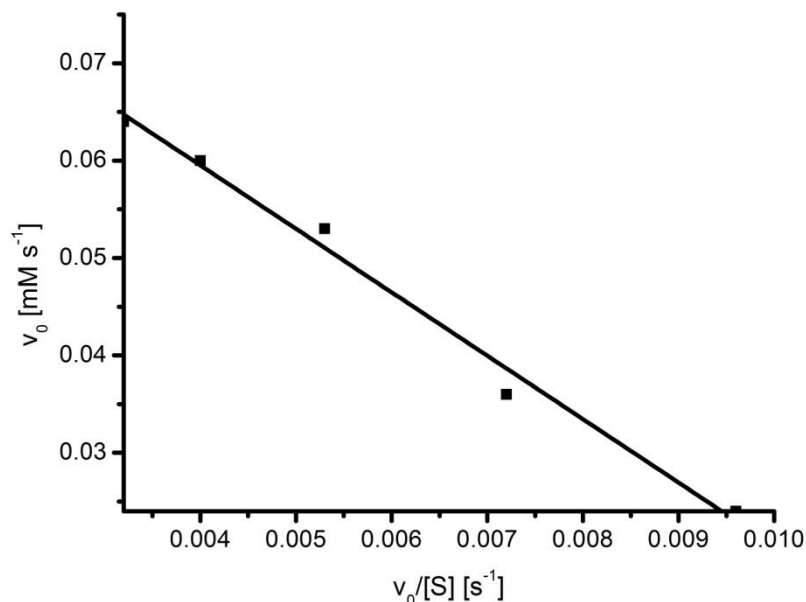
Besprechung am 14.06.2019

2) Enzymkinetik

Für die Geschwindigkeit v_0 einer enzymkatalysierten Reaktion gilt nach dem Michaelis-Menten-Modell:

$$v_0 = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

- a) Die Michaelis-Menten-Konstante K_M und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{max} können auch durch einen sogenannten Eadie-Hofstee-Plot ermittelt werden, welcher in der folgenden Abbildung dargestellt ist:



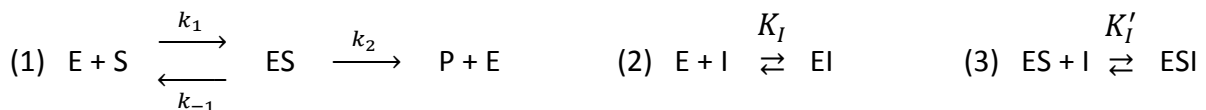
Leiten Sie die sogenannte Eadie-Hofstee-Beziehung aus obiger Gleichung her, sodass v_0 sinnvoll gegen $v_0/[S]$ aufgetragen werden kann. Ermitteln Sie anschließend K_M und v_{max} mit Hilfe der obigen Auftragung.

- b) Eine andere Art der Auftragung ist der Lineweaver-Burk-Plot. In diesem wird $1/v_0$ gegen $1/[S]$ aufgetragen. Eine solche Darstellung wurde für eine Enzymreaktion in An- und Abwesenheit zweier verschiedener Inhibitoren gewählt. Dabei wurden folgende Steigungen und y-Achsenabschnitte ermittelt:

Besprechung am 14.06.2019

	ohne Inhibitor	mit Inhibitor 1	mit Inhibitor 2
Steigung [min]	0,2339	0,6902	1,1521
y-Achsenabschnitt [min/ μM]	0,02195	0,0229	0,11071

- I) Ermitteln Sie den Wert von K_M und v_{\max} für den Fall ohne Inhibitor.
- II) Begründen Sie, welcher der beiden Inhibitoren eine kompetitive Hemmung verursacht. Berechnen Sie den Korrekturfaktor α mit Hilfe der grafischen Auftragung und unter Beachtung der modifizierten Michaelis-Menten-Gleichung für kompetitive Hemmung.
- III) Der andere Inhibitor bewirkt eine sogenannte gemischte oder nichtkompetitive Hemmung. Dabei bindet der Inhibitor sowohl an das Enzym als auch an den Enzym-Substrat-Komplex und verringert so die Aktivität des Enzyms.



Zeigen Sie, dass sich für obigen Reaktionsmechanismus folgende modifizierte Michaelis-Menten-Gleichung ergibt

$$v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{\alpha K_M + \alpha' [S]},$$

wobei α und α' jeweils Funktionen der Inhibitorkonzentration sind. Die Gleichgewichte mit dem Inhibitor stellen sich schnell ein, verwenden Sie deshalb die beiden Dissoziationsgleichgewichte $K_I = [\text{E}][\text{I}]/[\text{EI}]$ und $K'_I = [\text{ES}][\text{I}]/[\text{ESI}]$.

Hinweise: Beachten Sie auch das Prinzip der Quasistationarität für den Enzym-Substrat-Komplex. Finden Sie außerdem einen geeigneten Ausdruck für die Enzym-Gesamtkonzentration $[\text{E}]_{\text{T}}$.

Ermitteln Sie anschließend α und α' mit Hilfe der Werte aus der Tabelle.