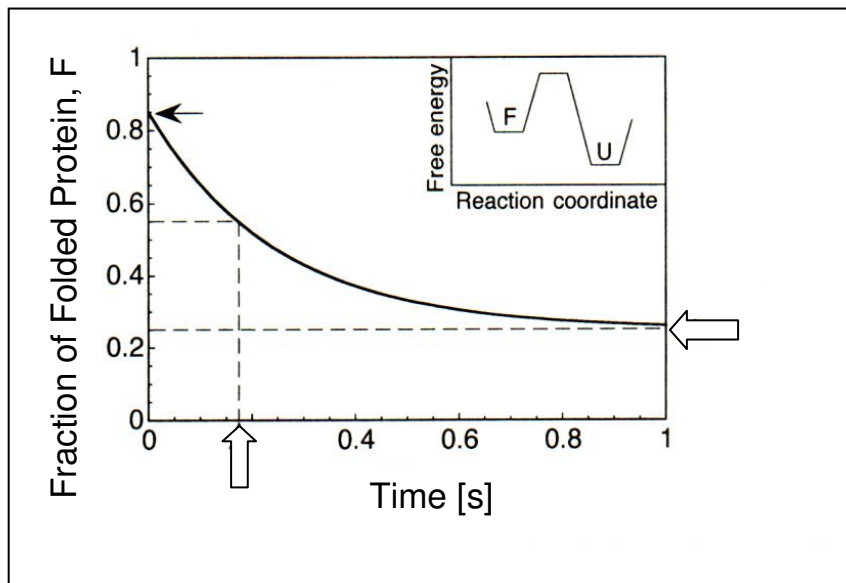


9. Übungsblatt

(1) *Faltungskinetik (oder allgemeiner "Reaktionskinetik")*.

In der Graphik ist der experimentell bestimmte Zeitverlauf der Entfaltung eines Proteins dargestellt. (Das Experiment findet bei 20°C statt. Die Ratenkonstanten ("rate constant", auf Deutsch eigentlich Geschwindigkeitskonstante) der Faltung sollen mit k_1 , k_{-1} , usw. bezeichnet werden.)



(a) Um welchen Typ von Reaktion handelt es sich wahrscheinlich? (1)

(b) Bestimmen Sie die Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion(en) und die Gibbs'sche Freie Energie der Faltung. Hierbei können die Einträge in der Graphik als Hilfe dienen, bei denen durch Pfeile die relevanten Größen markiert sind! (2)

(c) Die Größe der Fraktion der gefalteten Proteine nähert sich dem Endwert gemäß einer Exponentialfunktion an, und zwar:

(i)
$$F(t) = (F_0 - F_{End})e^{-(k_1+k_{-1})t} + F_{End}$$

(ii) Für den Endwert gilt, dass das Verhältnis zwischen gefaltetem und ungefaltetem Protein durch das Verhältnis der Ratenkonstanten gegeben ist.

Drücken sie die Einträge in der Grafik (offene Pfeile, Halbwertzeit und Endwert) als Funktion der Ratenkonstanten aus. Begründen Sie ihre Angaben unter der Annahme, dass (i) und (ii) gelten! (2)

(d) Leiten Sie (i) aus der entsprechenden Differentialgleichung ab. Zeigen Sie dass (ii) gilt. (3)

(2) Aktivierungsenergie; Transition-state theory

Für eine Elektronentransferreaktion (vom Tyr_Z zum Mangankomplex des PSII im S₃→S₀ Schritt - für die Rechnung nicht benötigte Zusatzinformation) wurden die Halbwertszeiten für verschiedene Temperaturen ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

T in °C	0	5	10	15	20	25	30
t _{1/2} in ms	3,52	2,94	2,32	1,95	1,69	1,52	1,42

(a) Fertigen Sie einen Arrhenius-Plot an und bestimmen Sie die Aktivierungsenergie! (4)

(Es handelt sich um 'echte' Daten, d. h. die Punkte werden nicht genau auf einer Geraden liegen. Ermitteln Sie die Regressionsgrade. Berechnen Sie auch die Standardabweichung zwischen den Werten der Regressionsgerade und den Messdaten.)

Geben Sie die Aktivierungsenergie in kJ/mol und eV an (also zwei Zahlenwerte)!

(b) Welche Information ist gemäß der klassischen *Transition-state theory* für chemische Reaktionen (diese gilt so nicht für Proteinfaltungsprozesse) in dem Pre-Exponentialfaktor enthalten? (3)