

# Übung 8

Ausgabe 23.04.2018

Abgabe 30.04.2018

## 1 Geschwindigkeitsgesetze verschiedener Reaktionsordnungen

1. In der Gasphase bildet sich aus zwei Bromatomen Br ein Brommolekül Br<sub>2</sub>

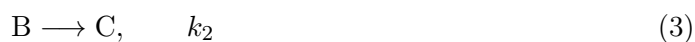
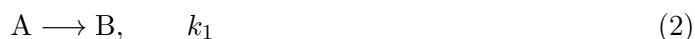


Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion auf. Von welcher Ordnung ist die Reaktion?

2. Die katalytische Zersetzung von Ammoniak NH<sub>3</sub> an einem Wolframkatalysator folgt bei hohen Drücken einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von den Konzentrationen der Reaktanden ab. Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion?
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat die Einheit [mol l<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]. Welche Einheiten besitzen dann Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen nullter, erster bzw. zweiter Ordnung?

## 2 Heterogene Reaktionen

Im menschlichen Körper wird Alkohol nach folgendem vereinfachten Mechanismus abgebaut:



“A” ist der konsumierte Alkohol. Dieser wird über eine Reaktion 1. Ordnung vom Körper zunächst absorbiert (Reaktion 2). Der absorbierte Alkohol “B” wird schliesslich in der Leber in einer Reaktion 0. Ordnung mit Hilfe der Leber-Alkoholdehydrogenase (LADH) zu “C” (hauptsächlich Acetaldehyd) oxidiert (Reaktion 3).

Zur Beschreibung der heterogenen Reaktionen verwendet man Stoffmengen  $n$  (Anzahl der Mole im Körper) und nicht Konzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsatzgeschwindigkeiten hängen natürlich sehr vom Individuum ab – typische Werte sind  $k_1 = 3.53 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 2.08 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ .

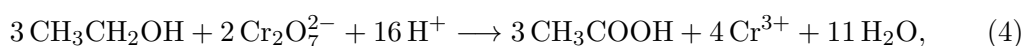
1. Schreiben Sie die differentiellen Zeitgesetze für  $n_A$ ,  $n_B$  und  $n_C$  auf:

$$\frac{dn_A}{dt} = \dots \quad \frac{dn_B}{dt} = \dots \quad \text{und} \quad \frac{dn_C}{dt} = \dots$$

2. Geben Sie die integrierten Zeitgesetze für  $n_A(t)$  und  $n_C(t)$  an. Schätzen Sie damit ab, nach welcher Zeit unter Beachtung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes die Hälfte von 2 Mol konsumiertem Alkohol zu Acetaldehyd abgebaut ist.

### 3 Komplexere Geschwindigkeitsgesetze

In Alkoholschnellteströhrchen, wie sie z. B. von der Polizei eingesetzt werden, befand sich früher eine Dichromatlösung. Kommt diese mit Alkohol in Kontakt, so läuft folgende Reaktion ab



und die Farbe der Lösung schlägt von Orange nach Violett um. Als Protonenquelle dient Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

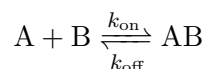
1. Von welchen Konzentrationen könnte die Reaktionsgeschwindigkeit prinzipiell abhängen, wenn
  - a) die Reaktion nur in Pfeilrichtung abläuft,
  - b) auch die Rückreaktion entgegen der Pfeilrichtung eine Rolle spielt?
2. Wie ändern sich die Ergebnisse aus Teilaufgabe 1), wenn Wasser (Lösungsmittel) in grossem Überschuss vorliegt?
3. Welche Möglichkeiten existieren, um experimentell nachzuweisen, dass in Reaktionen wie z. B. der oben angegebenen eine merkliche Rückreaktion stattfindet?

### 4 Corticotropin Releasing Factor (CRF) und sein Rezeptor

Der CRF-Rezeptor ist ein G-Protein gekoppelter Rezeptor (GCPR). Durch Bindung des Hormons CRF wird er aktiviert. CRF besteht aus 41 Aminosäurenresten und das C-terminale Segment von CRF (Aminosäurenreste 23-41) bindet an die Bindungsdomäne des CRF-Rezeptors. Dieser Vorgang bringt den N-Terminus von CRF (Aminosäurenreste 1-8) in die Nähe der Aktivierungsdomäne des Rezeptors, der dann durch die Bindung des N-terminalen Segments von CRF mit der Aktivierungsdomäne des Rezeptors aktiviert wird.

1. Wie erwähnt bindet CRF zuerst an die Bindungsdomäne des CRF- Rezeptors und erst danach an die Aktivierungsdomäne.
  - a) Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus mit den zugehörigen Rückreaktionen auf.

- b) Formulieren Sie die dazugehörigen kinetischen Differentialgleichungen.
- c) Welche Reaktionsordnungen haben die Teilreaktionen?
2. CRF bindet an den CRF-Rezeptor mit einem  $K_A$  von  $45 \times 10^6 \frac{1}{M}$ . Die Gleichgewichtsassoziationskonstante  $K_A$  beschreibt hierbei die Bindungsaffinität einer bimolekularen Interaktion. Für eine Reaktion



ist diese definiert als

$$K_A = \frac{[AB]_{\text{GG}}}{[A]_{\text{GG}} \cdot [B]_{\text{GG}}} .$$

Um die Bindungsaffinität von einem CRF-Mutant an den CRF-Rezeptor zu messen, kann man ein kompetitives Experiment mit einem radioaktiven CRF durchführen. Bei dieser Methode werden individuell Aminosäurenreste von CRF durch Alanin ersetzt und dann die dazugehörenden  $K_A$  bestimmt (Tabelle 1).

- a) Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus für das kompetitive Bindungsexperiment und die dazugehörigen kinetischen Differentialgleichungen auf.
- b) Argumentieren Sie mit Hilfe der Tabelle 1, welche Aminosäurenreste wichtig für die Funktion von CRF sind.
- c) Argumentieren Sie aus strukturebiologischer Sicht, wieso diese Seitenketten wichtig sein könnten.
- d) Um wie viel ändert sich  $k_{\text{off}}$  beim Analog CRF(N34A) im Vergleich zum wild-type CRF unter der Annahme, dass beide diffusionskontrollierte Bindungsprozesse haben?

Tabelle 1:  $K_A$  Werte für verschiedene Mutanten von CRF

Analog	$K_A \cdot 10^6 \frac{1}{M}$
CRF	44.46
CRF(H32A)	18.41
CRF(N33A)	56.99
CRF(N34A)	0.75
CRF(R35A)	3.65
CRF(K36A)	11.45
CRF(L37A)	5.08
CRF(L38A)	1.62
CRF(D39A)	2.50
CRF(I40A)	19.23