

GUÍA DE PROBLEMAS N°12

TEMA : CATÁLISIS Y FOTOQUÍMICA .

Objetivos direccionales:

Que el alumno:

- Interprete los resultados de mediciones cinéticas de reacciones catalizadas.
- Interprete los resultados de mediciones cinéticas de reacciones fotoquímicas.

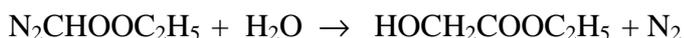
Objetivos Operacionales:

Que el alumno:

- Deduzca la ecuación de velocidad de reacciones catalizadas por enzimas a partir de un mecanismo dado.
- Calcule constantes catalíticas de reacciones en las cuales existe catálisis ácido-base general o específica a partir de datos experimentales de mediciones cinéticas.
- Resuelva problemas de cinética de reacciones catalizadas por enzimas.
- Calcule el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica.
- Escriba leyes de velocidad de reacciones fotoquímicas.
- Aplique la ecuación de Stern-Volmer a la resolución de problemas.

FISICOQUÍMICA

1.- La constante de velocidad de hidrólisis del éster diazoacético:



varía con la concentración de H^+ en la forma siguiente:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M) $\times 10^3$	0,46	0,87	1,58	3,23
k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $\times 10^2$	1,68	3,20	5,78	12,18

Determinése la constante catalítica k_{H^+} de esta reacción.

2.- Se mide la velocidad inicial de la reacción enzimática para una serie de distintas concentraciones iniciales de sustrato. Los datos obtenidos son:

$[\text{S}] \times 10^6$ (M)	8,35	10,0	12,5	16,7	20,0	25,0	33,0	50	100	200
$v \times 10^6$ (M min^{-1})	13,8	16,0	19,1	23,8	26,7	30,8	36,2	44,5	57,2	66,7

Determinése gráficamente K_M y $v_{\text{máx}}$ mediante el método de Lineweaver-Burk.

3.- La proteína tirosina fosfatasa (PTPasa) es una clase general de enzimas que están implicadas en una variedad de enfermedades. En un estudio de Z-Y. Zhang y colaboradores [J. Medicinal Chemistry, 43 (2000), 146], se usaron técnicas computacionales para identificar a los inhibidores competitivos de una PTPasa conocida como PTP1B.

La velocidad de reacción se determinó en presencia y en ausencia de inhibidor, I, y reveló las siguientes velocidades iniciales en función de la concentración de sustrato:

$[\text{S}]$ (μM)	0,299	0,500	0,820	1,22	1,75	2,85	5,00	5,88
v_0 ($\mu\text{M s}^{-1}$) [I]=0	0,071	0,100	0,143	0,250	0,286	0,353	0,400	0,500
v_0 ($\mu\text{M s}^{-1}$) [I]=200 μM	0,018	0,030	0,042	0,070	0,105	0,159	0,200	0,250

- Determine K_M y la velocidad máxima para PTP1B.
- Demuestre que la inhibición es competitiva y determine K_I .

4.- Se midió la velocidad inicial de una reacción catalizada por enzima en ausencia de inhibidores, en presencia del inhibidor A y luego en presencia del inhibidor B.

En estos dos últimos casos la concentración del inhibidor fue 8,0 mM.

A continuación se muestran los datos:

$[\text{S}]/\text{M}$	$V_0 \times 10^6/\text{Ms}^{-1}$ Sin inhibidor	$V_0 \times 10^6/\text{Ms}^{-1}$ Inhibidor A	$V_0 \times 10^6/\text{Ms}^{-1}$ Inhibidor B
$5,0 \times 10^{-4}$	1,25	0,58	0,38
$1,0 \times 10^{-3}$	2,00	1,04	0,63
$2,5 \times 10^{-3}$	3,13	2,00	1,00
$5,0 \times 10^{-3}$	3,85	2,78	1,25
$1,0 \times 10^{-2}$	4,55	3,57	1,43

- Determine los valores de K_M y velocidad máxima.

FISICOQUÍMICA

b) Determine el tipo de inhibición causada por los inhibidores A y B y calcule el valor de K_I en cada caso.

5.- El rendimiento cuántico para la producción de CO en la fotólisis de la acetona gaseosa es la unidad para longitudes de onda entre 250 y 320 nm. Después de 20 minutos de irradiación a 313 nm, se producen 18,4 cm³ de CO (medidos a 1008 Pa y 22°C). Calcule el número de fotones absorbidos y la intensidad absorbida en J s⁻¹.

6.- Thomas y Stevens (en Molecular Luminescence, Lim, 1969) estudiaron la extinción de fluorescencia del pireno en disolución. Usando la siguiente información, determine k_f y k_q para el pireno en presencia del extinguidor Br₆C₆.

[Br ₆ C ₆] (M)	τ_f (s)
0,0005	$2,66 \times 10^{-7}$
0,001	$1,87 \times 10^{-7}$
0,002	$1,17 \times 10^{-7}$
0,003	$8,50 \times 10^{-8}$
0,004	$5,51 \times 10^{-8}$

RESPUESTAS

1.- $k_{H^+} = 37,65 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.- $K_M = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $v_{\text{máx.}} = 83 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$.

3.- a) $K_M = 2,58 \mu\text{M}$, $v_{\text{máx.}} = 0,662 \mu\text{M s}^{-1}$; b) $K_I = 62,77 \mu\text{M}$.

4.- a) $v_{\text{máx.}} = 5,1 \text{ M s}^{-1}$, $K_M = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; b) $K_{I,A} = 5,1 \text{ mM}$, $K_{I,B} = 3,3 \text{ mM}$

5.- $4,55 \times 10^{18}$ fotones, $I = 2,41 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$.

6.- $k_q = 3,00 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_f = 1,98 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.