

Sommer 2002 Opgave III

Protonen **H** (med fremhævet tryk) i hydrogenbindingen, (**THA**), mellem Thymine (T) og Adenine (A) i DNA kan udveksles med en proton fra vand. Udvekslingen kan måles ved hjælp af NMR i en opløsning af DNA i deutereret vand.

Udvekslingen kan beskrives ved følgende elementarreaktioner



hvor **TH**~**A** betegner den åbne konfiguration med så stor afstand mellem Thymine-basen og Adenine-basen at hydrogenbindingen er brudt. Når dette er sket kan udvekslingen finde sted. Denne udveksling er basekatalyseret (B) og givet ved (2). Da DNA koncentrationen er helt forsvindende i forhold til vands koncentration i opløsningen kan $[\text{H}_2\text{O}]$ regnes konstant og behøves ikke at blive medtaget i udtrykket for reaktionshastigheden af (2) da dets bidrag så er indkluderet i værdien af k_{udv} .

11) Vis ved anvendelse af steady-state approximationen, at reaktionshastigheden, v , for udvekslingen af protoner i **THA** følger udtrykket

$$v = k[\text{THA}] = \frac{k_{udv}k_{op}[\text{B}]}{k_i + k_{udv}[\text{B}]}[\text{THA}] \quad (3)$$

Udvekslingen blev målt for syntetisk polynucleotid som funktion af pH ved 27 °C. Værdien af hastighedskonstanten, k , er givet i Tabel 2.

Tabel 2: Værdien af k som funktion af koncentrationene af basen $[\text{B}] = [\text{OH}^-]$ ved 27 °C .

$[\text{OH}^-]/\mu\text{M}$	1.26	2.00	3.16	10.0	31.6
k/s^{-1}	12.5	18.2	27.2	69.9	140.8

12) Vis, ved at bestemme forholdet $[\text{B}]/k$ som funktion af $[\text{B}]$, at hastigheden v er beskrevet ved udtrykket (3). Benyt fx vedlagte millimeterpapir.

13) Beregn værdien af k_{op} .