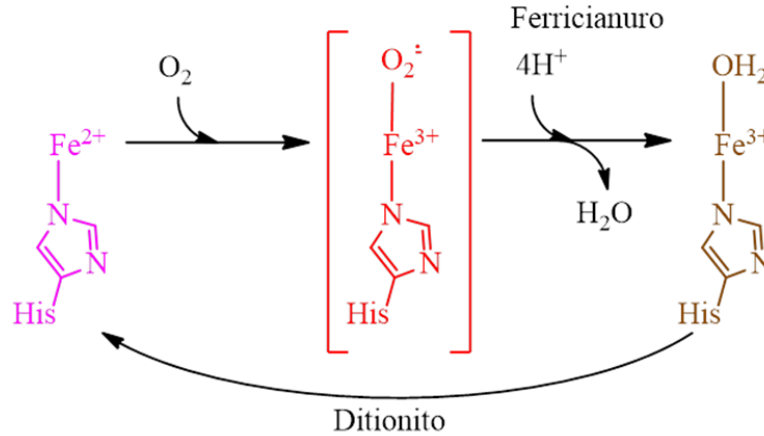
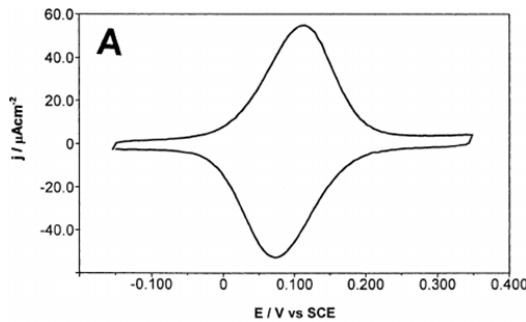


Parcial 2: Biofísicoquímica de Metaloproteínas

1- Teniendo en cuenta lo observado en los trabajos prácticos y el esquema mostrado abajo:



- Indique número y geometría de coordinación de los estados Deoxy-Hb, Oxy-Hb y Met-Hb.
- Se realizó un experimento de voltametría cíclica a pH 7.0 de una proteína de Cu (azurina):



- Se observó que $E_{pa} = 120$ mV y $E_{pc} = 55$ mV. Indique E_m con respecto al SHE teniendo en cuenta que SCE (electrodo de calomel saturado) tiene una diferencia de +250 mV con respecto al SHE. El proceso es reversible? Porque?

Fotosíntesis y Transferencia electrónica:

- Compare la estructura de una cianobacteria con la de un cloroplasto indicando donde se realiza la fotosíntesis en cada caso.
- Explique la cadena electrónica en el fotosistema II teniendo en cuenta la siguiente guía:
 - Que función cumplen todos los pigmentos que no están involucrados directamente en la cadena de transferencia electrónica?
 - Qué rol cumple el par especial? Para que necesita absorber la energía de un fotón de luz visible?
 - Qué rol cumple el clúster de $CaMn_4$?
 - Qué es lo que generan los fotosistemas (junto con el citocromo b_6f y la FNR) y para qué lo usa la célula en la fase oscura de la fotosíntesis.

- c) En el fotosistema II de *Synechocystis* sp. PCC 6803 la Feofitina *a* tiene un potencial de reducción de $E_m = -540$ mV (vs. SHE), mientras que el par especial P_{680} un $E_m = +1200$ mV (vs. SHE):
- Es el par P_{680} capaz de reducir a la Feofitina *a*? Justifique con balance redox y E_{Celda} resultante ($n=1$).
 - Cuando el par especial es excitado por un fotón de luz ($E = hv = hc/\lambda$), el E_m del par P_{680} es $E_m = -620$ mV (vs. SHE): Podrá reducir P_{680}^* a la Phe *a* en esta condición? Justifique con balance redox y E_{celda} resultante. Explique el valor obtenido.
 - Teniendo en cuenta la forma clásica de la teoría de Marcus:
 - Explique cómo varía la velocidad de transferencia electrónica con el aumento de la distancia entre D y A (Haga una gráfica).
 - Que sucede cuando el cambio de energía libre de Gibbs pasa de endotérmico → exotérmico → muy exotérmico?
-

2- Teniendo en cuenta una célula eucariota animal y las vías metabólicas presentadas en clase:

- Mencione dos fuentes de donde puede obtener energía y como se conocen los procesos mediante el cual cada fuente de energía es aprovechada.
 - Indique para que son usadas estas fuentes de energía (para producir qué?) en una primera instancia, antes de convertirse en un gradiente de protones (PMF).
 - Cuál es la diferencia clave que los complejos I, III y IV tienen con el complejo II.
 - Durante la respiración aeróbica de un animal de sangre caliente se genera una diferencia de pH entre la matriz mitocondrial y el espacio intermembrana de 0.7 unidades de pH. Teniendo en cuenta que la diferencia de potencial de la membrana es 0.15 V: Cuál es el valor de la fuerza proton-motriz?
-

3- Una bacteria facultativa capaz de reducir nitrato es cultivada en presencia de Glucosa (fuente de carbono) y O_2 (aceptor final de electrones) en un fermentador cerrado cuyo medio de cultivo contiene KNO_3 . La misma, crece usando su metabolismo aeróbico hasta que llegado un punto del cultivo el O_2 es agotado.

- Si la bacteria continua creciendo, aunque a una velocidad más lenta, que vía metabólica habrá activado?
- Qué enzimas están involucradas en esa vía? Indique además que reacción cataliza c/u de ellas.

- c) Para la metaloenzima de la figura: Explique usando la teoría de Marcus (aproximación de Moser-Dutton) como es posible que el e^- sea transferido desde el FeS_3 al FeS_1 teniendo en cuenta la elevada barrera energética que impone el potencial de reducción del FeS_2 .

