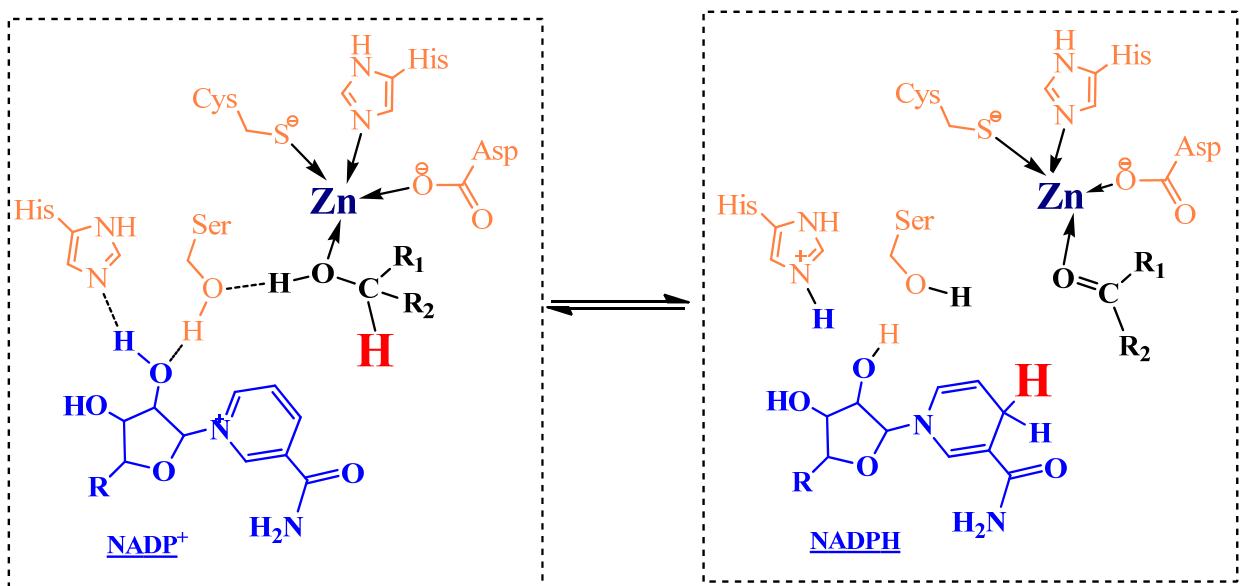
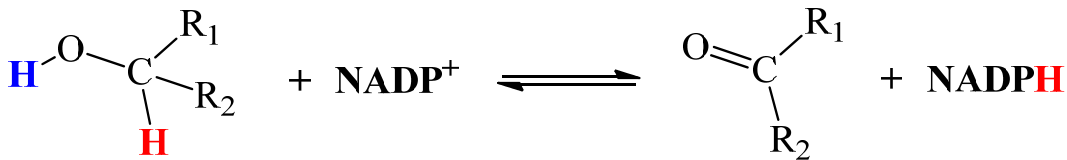


Parcial 1: Biofísicoquímica de Metaloproteínas

8 / Mayo / 2018

Tema 1

- a) Dibuje el amino ácido Arginina a pH=0 (dibuje el aminoácido completo!) y esquematice todos los equilibrios ácido-base que experimenta este aminoácido en el rango de pH 0-14 ($pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 9.00$, $pK_{a3} = 10.00$). Qué carga neta poseerá la Arginina en cada uno de los 3 estados? Puede este aminoácido (en una proteína) ser ligando de un metal de transición? A través de qué grupo?
- b) La **alcohol deshidrogenasa** de la bacteria *T. Brockii* es una enzima dependiente de Zn(II) y NADP⁺/NADPH. Esta enzima posee 2 átomos de Zn, uno es estructural, y el otro se encuentra en el sitio activo donde cataliza la transformación reversible de alcoholes secundarios en cetonas. Observe la figura e indique:
- Qué tipo de reacción cataliza esta enzima? En función de su respuesta anterior, a qué Clase de enzimas (EC) pertenece esta alcohol deshidrogenasa?
 - Cuál es el rol del Zn²⁺ en el sitio activo de esta enzima? Explique usando la información que brinda la figura de abajo.



Tema 2

- a) Comente qué relación existe entre un evento de escala astronómica como la muerte de una estrella, y la composición del sitio activo de una metalo-enzima.
- b) Durante la era Proterozoica se produjo la expansión de los organismos fotosintéticos. Explique cómo afectaron a la atmósfera del planeta, qué ocurrió con los seres vivos que ya existían, y qué organismos prevalecieron en la superficie terrestre.
- c) Comente porqué el uso de proteínas de Cu destinadas a sensar y/o transportar O₂ es más común en organismos eucariotas (eg. moluscos), mientras que en bacterias solo hay proteínas de Fe para llevar a cabo esta función, y en Archaea ni siquiera existen proteínas con este fin.

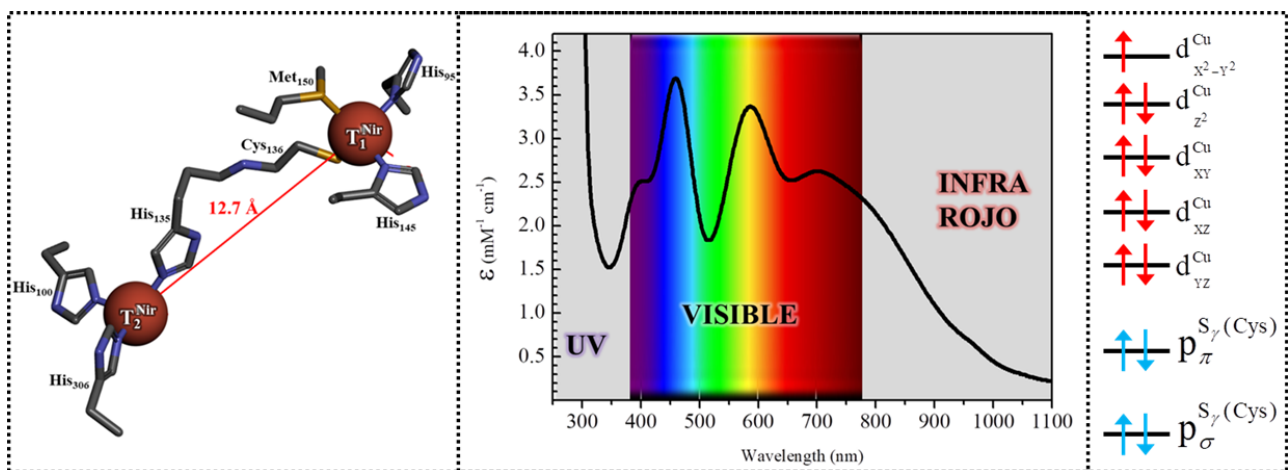
Tema 3

En la dieta de humanos, el Fe asimilable puede encontrarse como *hemos* (globinas) o en forma inorgánica/libre. Este último a su vez se encuentra mayormente en estado férrico y en menor cantidad en estado ferroso:

- Qué transportador se encarga de la asimilación/absorción del Fe libre en el intestino, y qué debe ocurrir para que sea posible asimilar tanto el Fe(II) como el Fe(III)?
- Explique brevemente cómo este transportador diferencia metales de transición divalentes (Fe, Co, Cd, etc.) de otros metales divalentes como los alcalinos térreos (Ca, Mg, etc.).
- En humanos, existen transportadores de Cu responsables de la homeostasis sistémica de este oligoelemento. Mientras **hCTR1** se encarga de la absorción intestinal, los transportadores **ATP7** direccionan al Cu a una localización específica para funcionar como cofactor en una determinada enzima o bien para ser excretado fuera del organismo.
 - Cuál es la función principal de cada transportador ATP7B? Que ocurrirá con la concentración de Cu en el organismo si ATP7B no funciona correctamente?

Tema 4

- Teniendo en cuenta la serie espectroquímica, explique porqué la TCC no es una buena teoría para explicar las propiedades electrónicas de todos los complejos de metales de transición?
- La enzima nitrito reductasa (NirK) de *E. meliloti* es una oxidoreductasa dependiente de Cu que cataliza la conversión de nitrito (NO_2^-) a óxido nítrico (NO). En la figura se muestra los dos sitios de Cu (tipo 1 y 2), con sus respectivos ligandos y el espectro de absorción UV-Visible de la misma.
 - Cuál es el **cromóforo** y de qué color será una solución de esta enzima? Explique brevemente.
 - Si las bandas de absorción por arriba de ~ 650 nm se deben a transiciones $d \rightarrow d$ superpuestas:
 - A que se deben las otras dos bandas de absorción más intensas (~ 450 nm y ~ 600 nm) observadas en la región del Visible en el espectro? Explique porqué son más intensas que las bandas de transiciones $d \rightarrow d$.
 - Asocie las respectivas transiciones en el esquema de orbitales (derecha) con las bandas centradas a ~ 450 nm y ~ 600 nm. Fundamente con cálculos apropiados.



- Una solución de esta enzima tendrá señal de EPR? Fundamente.
- Cuántas señales se podrán observar en un ambiente fuertemente reductor? Explique.
- Porqué para poder observar señales de EPR de ciertos metales de transición es necesario trabajar a temperaturas criogénicas (N_2 o He líquido)?