

Parcial 1: Biofísicoquímica de Metaloproteínas

1- Conceptos básicos: (15 pts)

- Dibuje el enlace peptídico. Explique brevemente porqué el enlace peptídico es plano.
- Dibuje el amino ácido Histidina a pH=0 (completamente protonado!) e indique que carga posee el carboxilo, la cadena lateral, y el grupo amino. Considerando los respectivos pKa (2.0, 6.0 y 9.0) Que carga neta poseerá la Histidina a pH = 7.0? Explique.
- El centro de reacción fotosintético 2 (fotosistema II) posee clorofila a, una molécula que contienen una porfirina de Mg^{2+} . El fotosistema II es una enzima que cataliza reacciones tipo redox (EC 1: oxidoreductasa). Según lo discutido en clase: Cuál sería el rol de Mg en esta enzima?

2- Evolución y Biodisponibilidad: (20 pts)

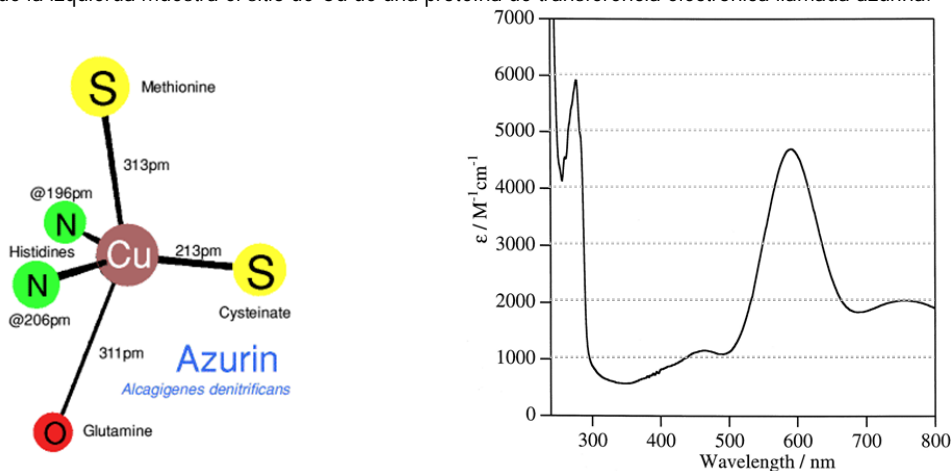
- La nucleosíntesis primordial ocurrida tras el BigBang generó los elementos H, He y trazas de Li. En qué lugar y a través de qué procesos se sintetizaron los metales de transición de la primera fila?
- Indique cuáles son los planetas terrestres y cuáles los gigantes. Porque estos últimos están compuestos por elementos/compuestos volátiles?
- Explique cómo afectó la expansión de seres vivos fotosintéticos a la biodisponibilidad del Fe en la era Proterozoica.

3- Homeostasis: (25 pts)

- Cómo se encuentra principalmente el Fe dentro de los glóbulos rojos? Y dentro de un hepatocito?
- Cómo se encuentra el Fe en un suelo ácido bajo atmosfera aeróbica? Explique brevemente usando contenidos de la Teoría 1.
- Explique de qué mecanismo se vale una bacteria que prolifera en condiciones aeróbicas (pH ~ 7) para absorber Fe.

4- Propiedades electrónicas de Metales de Transición / Química de coordinación / UV-Vis y EPR: (40 pts)

- Las figuras de la izquierda muestra el sitio de Cu de una proteína de transferencia electrónica llamada azurina:



Indique número y geometría de coordinación teniendo en cuenta que el catión Cu está aproximadamente en el mismo plano que los 3 ligandos ecuatoriales. Según la geometría, dibuje el diagrama de energía de orbitales d (tenga en cuenta que el S de la Met y el O del Glu están a lo largo del eje Z asumiendo que no hay distorsión).

- Se mide una muestra de esta proteína por espectroscopía UV-Vis y se obtiene el espectro de absorción mostrado en la figura de la derecha:
 - Según lo discutido en el TP: Qué estado de oxidación posee el Cu? Cuál es la carga formal del complejo? (verifique las cargas que tiene la cadena lateral de cada aminoácido que funciona como ligando).
 - Cuál es el estado de spin? Tendrá señal de EPR?
 - Si la $A_{600nm} = 0.54$, Qué concentración de azurina posee esa muestra? ($b = 1cm$).
 - Las bandas de absorción ubicadas a $\lambda > 700 nm$ corresponden a transiciones $d \rightarrow d$, mientras que las bandas centradas en ~600nm y ~450nm se deben a transiciones electrónicas entre orbitales p del S_{γ} de la Cisteína y el orbital d_{z^2} del Cu^{2+} . Cómo se llaman estas bandas. Cuál es la diferencia de energía entre el orbital p_{π} y p_{σ} del átomo S con el d_{z^2} del Cu?