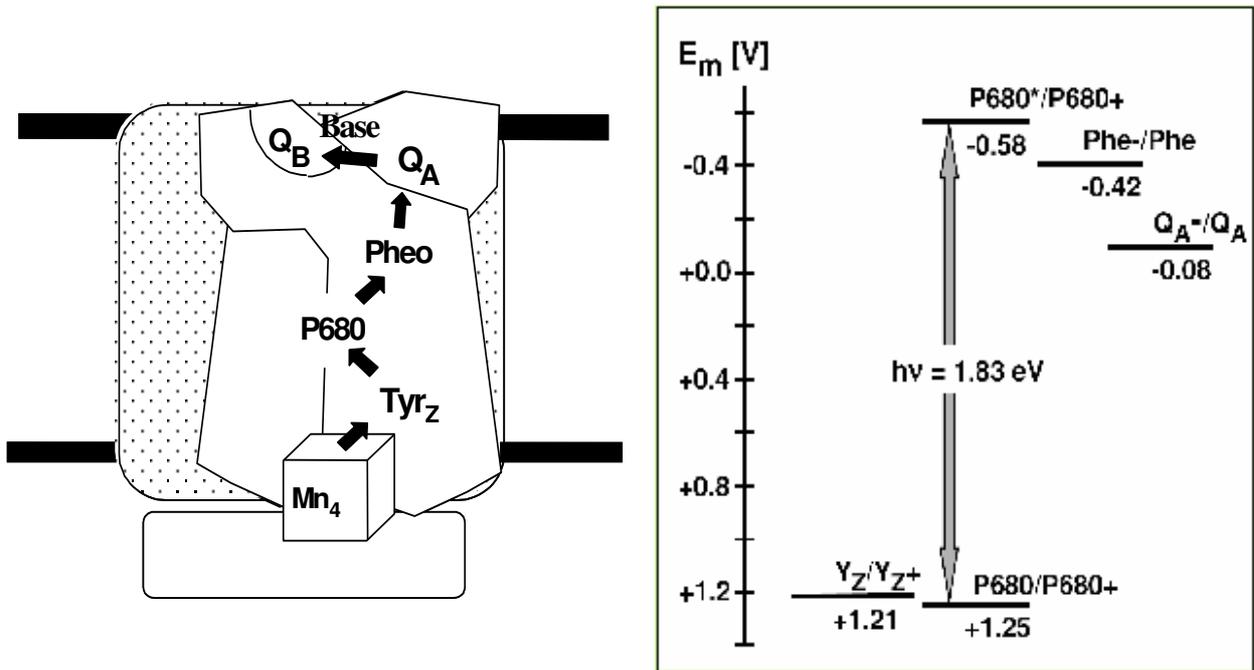


4. Übungsblatt

Protein-Elektrostatik \Leftrightarrow Elektronen und Protonentransfer

Betrachten sie das Schema des Photosystem II, der involvierten Redoxfaktoren und Redoxpotentiale in der folgenden Abbildung.



Wir diskutieren den Elektronentransferprozess: $P_{680}^*Pheo \rightarrow P_{680}^+Pheo^-$. Die Redoxpotentiale seien: $E(P_{680}^*/P_{680}^+) = -0.58 \text{ V}$ und $E(Pheo/Pheo^-) = -0.42 \text{ V}$.

- (I) Wir berechnen zunächst den ΔG -Wert der Elektronentransferreaktion (Angabe in meV). (2)
 (Hinweis: ΔG ist die Differenz der Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor Paaren x Elementarladung e; Ersatz von "Volt" durch "eV").

Diese Werte für E_i und ΔG gelten für den Fall, dass Q_A oxidiert ist.

Die Dielektrizitätskonstante im Protein wird als $\epsilon_P = 4$ angenommen,

der Abstand $P_{680}^+-Q_A^-$ sei 20 Å, der Abstand $Pheo^--Q_A^-$ sei 10 Å, der Abstand Q_A^- -Base sei 8 Å.

- (II) a) Um welchen Wert verändern sich die Redoxpotentiale wenn das Plastochinon Q_A reduziert (als Q_A⁻) vorliegt (durch den resultierenden elektrostatischen Einfluß der negativen Ladung des Q_A⁻)? (2)
 b) Um welchen Wert verändert sich ΔG , d.h. wie gross ist $\Delta\Delta G$? (1)
 c) Was bedeutet der neue Wert von ΔG für die Gleichgewichtslage der Reaktion? (1)

(Hinweis: Berechnen sie den jeweiligen Beitrag des Coulombpotentials.

Die Redoxpotential verschieben sich entsprechend: $\Delta E = V_{\text{COULOMB}} / e$.)

(III) Eine Aminosäure (Base in der Abb., z. B. Glutaminsäure) in der Nähe von Q_A soll einen pK von 5 haben.

a) Wie ist der Protonierungszustand der Base bei pH 7 in Anwesenheit von oxidiertem Q_A ? (1)

b) Um welchen Wert ΔpK ändert sich der pK in Anwesenheit der negativen Ladung auf Q_A^- ? (2)

c) Wenn die Reduktion von Q_A bei pH 7 ausgelöst wird, wird dann Protonenaufnahme oder -abgabe durch die Base beobachtet? D. h. bewirkt diese pK -Änderung bei einem pH von 7 eine Änderung des Protonierungszustands der Base? (2)

(IV) Skizzieren Sie (nach Berechnung verschiedener Punkte der Kurve) die pH -Titrationskurve der obigen Base

a) für nicht reduziertes Q_A ($pK = 5$) und (2)

b) für reduziertes Q_A ($pK = 5 + \Delta pK$). (2)