

Master de Chimie Moléculaire et Supramoléculaire
Epreuve de Chimie Bioinorganique (V. Bulach)

Durée 2h00

Aucun document, ni calculatrice ne sont autorisés

Toutes les réponses doivent être justifiées

I. Le couple hémoglobine-myoglobine

a. La myoglobine : indiquer sa fonction et représenter schématiquement la nature du site actif (ion métallique et sphère coordination), dans l'état oxy et désoxy de la protéine. Discuter de l'affinité de la myoglobine pour CO

b. L'hémoglobine : indiquer sa fonction ainsi que les principales différences entre l'hémoglobine et la myoglobine ? Discuter de l'affinité de chacune de ces protéines pour O₂.

c. Donner un schéma global du processus impliqué lors du transport de O₂ des poumons aux muscles. Discuter notamment :

- les facteurs influençant l'affinité pour O₂ lors du processus
- le terme allostérie ainsi que la signification d'une valeur de la constante de Hill (n=2.8)
- les similitudes et les différences entre état T et état R
- l'influence du pH

2. La nature est capable de **moduler le pKa de l'eau**. Donner un exemple de métalloenzyme utilisant cette propriété dans son cycle catalytique. Préciser le cycle catalytique, le(s) degré(s) d'oxydation du (des) métal (aux) impliqués ainsi que la nature du site actif. Proposer un complexe modèle pour un tel site actif ainsi que les techniques spectroscopiques que vous utiliseriez pour le caractériser.

3. La superoxyde dismutase à Cu/Zn

- a. Représenter schématiquement le site actif ainsi que le cycle catalytique.
- b. Discuter de l'influence de la sphère de coordination des métaux et de l'influence de la chaîne protéique sur l'efficacité de la réaction.
- c. On vous propose de synthétiser un modèle du site actif de la superoxyde dismutase à Cu/Zn. Représenter ce modèle et indiquer les méthodes spectroscopiques que vous pourriez utiliser pour caractériser votre modèle dans sa forme oxydée et dans sa forme réduite.

4. La ferritine: quelle est sa fonction? Discuter son mode d'action.

5. Protéines Fer-Soufre.

- a. Quelle est la fonction des Ferrédoxines dans les organismes vivants?
- b. Un collègue vous propose d'utiliser un complexe de Zn comme modèle fonctionnel d'une Ferrédoxine. Commentez.
- c. La figure 1 représente les caractéristiques spectroscopiques de complexes Fe/S ainsi que de trois complexes: **A**, **B** et **C** extraits de différentes ferredoxines [4Fe-4S].
 - Commenter les données spectroscopiques obtenues pour le Rubrédoxycène et pour le Ferrédoxycène [2Fe-2S]. Représenter schématiquement les sites actifs des composés en précisant pour chacun d'eux les états d'oxydation et les états de spin du (des) ion(s) métallique(s).
 - La méthode dite d'"extraction des coeurs" a permis d'extraire les complexes **A**, **B** et **C** de Ferrédoxines à [4Fe-4S]. Donner le principe de la méthode.
 - Commenter les caractéristiques spectroscopiques de **A** et proposer une structure pour le complexe **A** en précisant les degrés d'oxydation des métaux, leur état de spin ainsi que la charge globale du complexe.
 - Commenter les caractéristiques spectroscopiques de **B** proposer une structure pour le complexe **B** en précisant les degrés d'oxydation des métaux, leur état de spin ainsi que la charge globale du complexe.

- Commenter les caractéristiques spectroscopiques de **C** et proposer une structure pour le complexe **C** en précisant les degrés d'oxydation des métaux, leur état de spin ainsi que la charge globale du complexe;
- d. Les complexes **A**, **B** et **C** ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Que peut-on prévoir quant aux variations des distances Métal–Ligand dans ces complexes .
- e. A l'aide des trois espèces, **A**, **B** et **C**, on peut reconstituer 2 types de protéines dont dont les potentiels rédox diffèrent de près de 700mV/ENH. Identifier le couple (X/Y) conduisant au potentiel le plus élevé et celui conduisant au potentiel rédox le plus faible. Donner une explication à cette différence de propriétés rédox .

Figure 1

	Etat d'oxydation	Valeurs de g (Température)	Mössbauer $\delta(\text{mm.s}^{-1})$	λ_{max} (e.10^{-3})
Rubr ⁺ doxyne 1Fe/0S	Oxyd ⁺	4.3 - 9 (<20K)	0.25	390 (10.8) - 490 (8.8)
	R ⁺ réduit	Aucune	0.65	310(10.8) - 335 (6.3)
Ferr ⁺ doxyne 2Fe/2S	Oxyd ⁺	Aucune	0.26	325(6.4) - 420(4.8) 465(4.9)
	R ⁺ réduit	1.89 - 1.95 - 2.05	0.25 - 0.55	Absorbance diminue /forme oxyd ⁺ e
Ferr ⁺ doxyne 4Fe/4S	A	aucune	0.42	305(4.9) - 390(3.8)
	B	1.88 - 1.92 - 2.06	0.57	Absorbance faible
	C	2.04 - 2.12	0.31	325(8.1) - 385(5.0)- 450 (4.6)