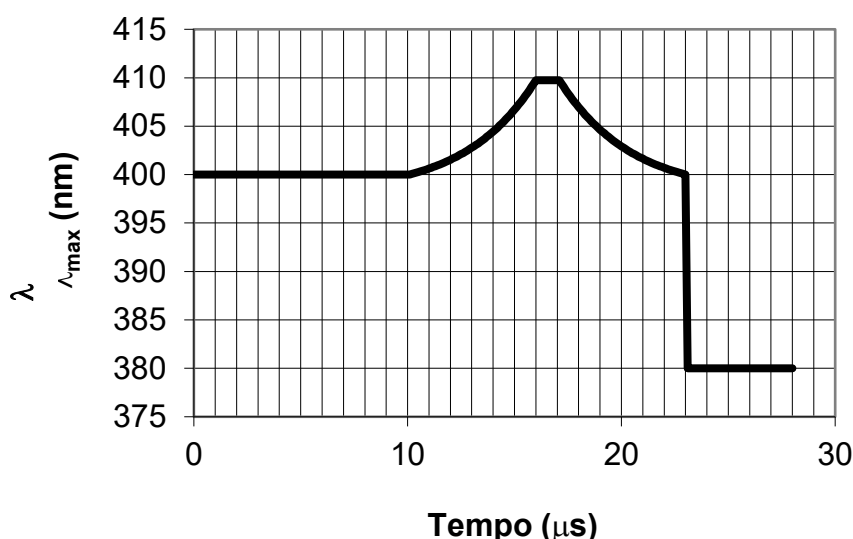


Exercícios de aplicação – Capítulos 3 e 4

Sondas:

- 1 – Sabe-se que uma dada sonda fluorescente está envolvida num equilíbrio ácido-base. A forma básica é 100 vezes mais fluorescente que a forma ácida. Preveja a dependência da intensidade de fluorescência com o pH do meio.
- 2 – Verificou-se que, para uma determinada sonda fluorescente, o rendimento quântico de fluorescência é dado por $\phi_F = 0.4/(1+\alpha)$ em que α é um parâmetro que toma valores de 0 a 1, sendo 0 em água (solvente muito polar), 1 em n-hexano (solvente não polar) e 0.2 em metanol. Para estudar um processo enzimático, marcou-se a enzima, no seu local ativo, com esta sonda fluorescente. Sabe-se que a enzima se localiza no citoplasma e que, quando o substrato se liga à proteína, o local ativo fica menos exposto à água. Preveja a forma como a intensidade de fluorescência varia ao longo do tempo, considerando que ocorreram, no intervalo de tempo monitorizado, três processos de catálise enzimática.
- 3 – Pretende-se eliminar um metal pesado tóxico (cádmio) do interior celular. Para tal, tentou-se adicionar, por via intravenosa, um fármaco que, ao formar um complexo hidrofóbico com os metais pesados, facilitasse a sua excreção. Numa experiência de controlo, utilizaram-se células de 58 μm de diâmetro e 67 \AA de espessura membranar, com uma concentração intracelular de Cd^{2+} de 0.0012 M, às quais se adicionou o fármaco. Verificou-se que a complexação do cádmio é total e muito rápida. O espectro de absorção do fármaco em água tem um comprimento de onda máximo, λ_{max} , a 400 nm. Após a complexação com o cádmio, o máximo do espectro desvia-se para 380 nm. Na figura está representada a variação de λ_{max} após a adição do fármaco à amostra de células.



- a) Explique o andamento do gráfico.
- b) Indique, justificando, o tipo de transição eletrónica sofrida pelo fármaco. ($n \rightarrow \pi^*$)
- c) Indique quanto tempo o fármaco demorou a atravessar a membrana. (cerca de 13 μs)
- d) Faça uma estimativa da velocidade a que o fármaco atravessa a membrana. (cerca de 0.5 mm/s)

Agregados Moleculares

1 – Considere uma molécula anfifílica cuja área interfacial, a_0 , numa solução aquosa de NaCl 1M, é 15 Å^2 . Sabe-se que o tamanho da parte hidrofóbica é 20 Å e que o seu volume é 90 Å^3 .

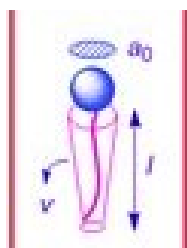
- Determine o parâmetro de empacotamento desta molécula anfifílica. ($p = 0.3$, micelas)
- Sabendo que o número de agregação é 100, estime o tamanho (diâmetro) do agregado molecular. ($\phi = 2.2 \text{ nm}$)
- Diminuindo a força iónica do meio, sabe-se que a área interfacial passa a ser de 20 Å^2 . O que prevê que aconteça aos agregados moleculares organizados, em termos de forma e tamanho, admitindo que o número de agregação se mantém?

2 – Considere uma molécula anfifílica cuja área interfacial, a_0 , em água é 15 Å^2 . Sabe-se que o tamanho da parte hidrofóbica é 20 Å e que o seu volume é 165 Å^3 .

- Determine o parâmetro de empacotamento desta molécula anfifílica. ($p = 0.55$, vesículos)
- Sabendo que o tamanho dos agregados moleculares organizados é de 100 nm , estime o número de agregação. ($N_{\text{agg}} \approx 4.2 \times 10^5$)
- Aumentando a força iónica do meio, sabe-se que a área interfacial passa a ser de 10 Å^2 . O que prevê que aconteça aos agregados moleculares organizados, em termos de forma e tamanho, admitindo que o número de agregação se mantém? (vesículos esféricos mais pequenos, $\phi \approx 82 \text{ nm}$)

Saiba que:

$$p = \frac{v}{l a_0}$$



$p < 1/3$	Micelas esféricas
$1/3 < p < 1/2$	Micelas cilíndricas
$1/2 < p < 1$	Vesículos, bicamadas flexíveis
$p \cong 1$	Bicamadas planares
$p > 1$	Micelas invertidas