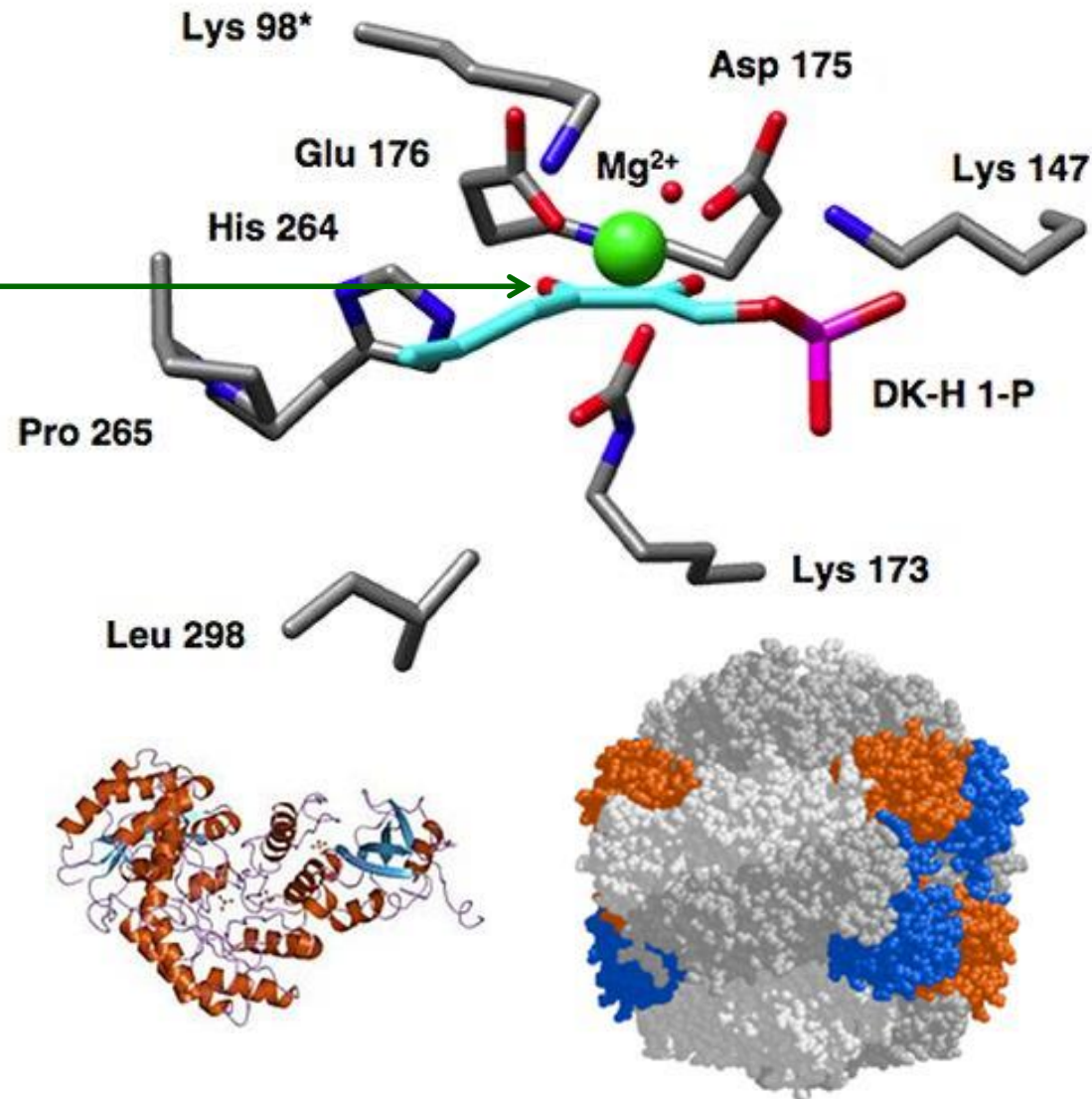


Enzimas que contêm Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato**

Existe em todas as plantas e é fundamental na fotossíntese

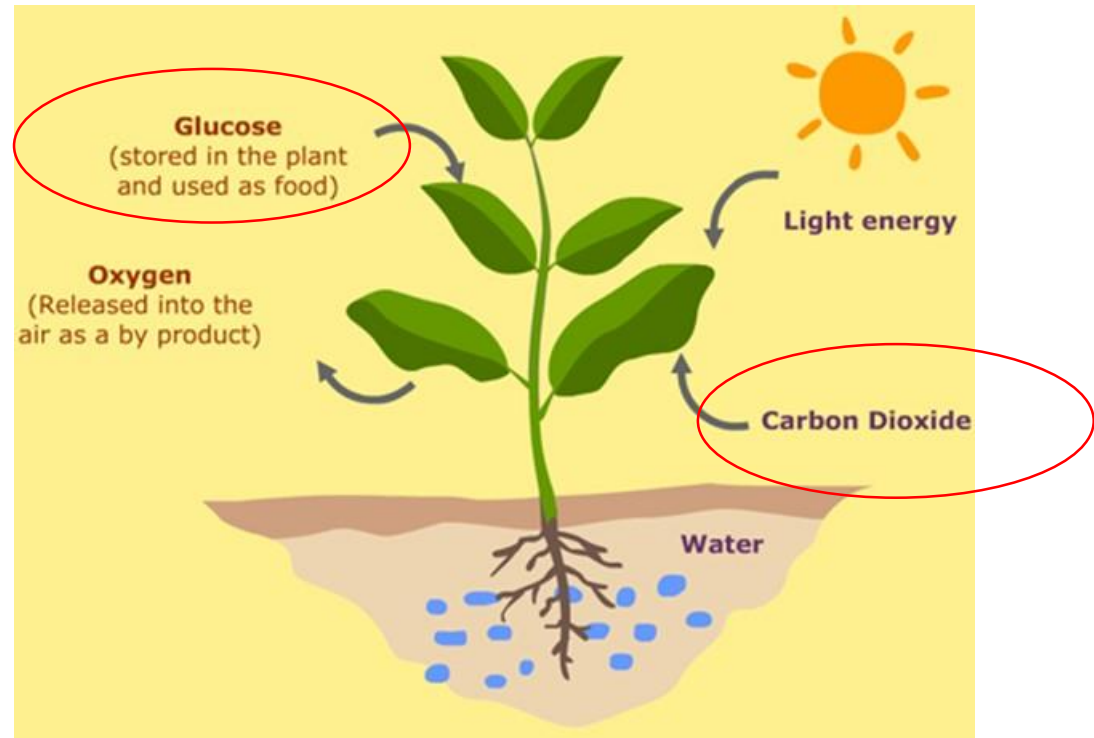
Consiste de 2 subunidades:
cadeia longa (**L**, 55 kDa) e cadeia curta (**S**, 13 kDa)
As cadeias se unem em 8 (**4 dímeros**) com uma massa molar aparente de 540 kDa



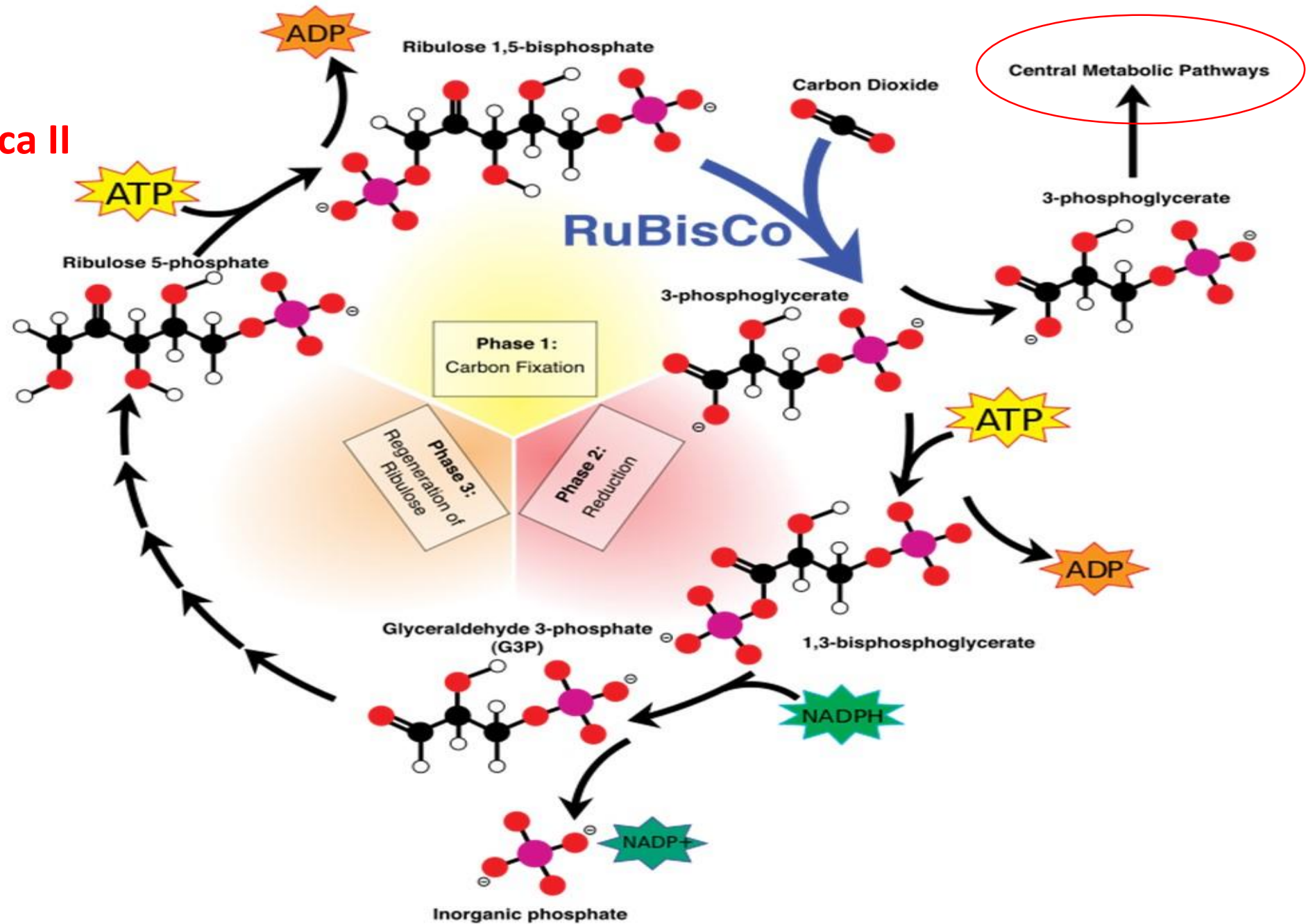
Com seria possível incorporar uma molécula de CO_2 numa cadeia carbônica, cujo doador de elétrons é um alceno?

>> **Reatividade seria baixa >> $\text{C} = \text{C} + \text{O} = \text{C} = \text{O}$**

Mas esse é o mecanismo que permite as plantas fixar CO_2 e, a partir daí, sintetizar a totalidade das suas moléculas orgânicas

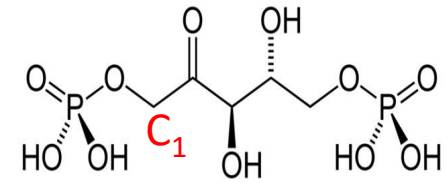


Ciclo de Calvin – Bioquímica II

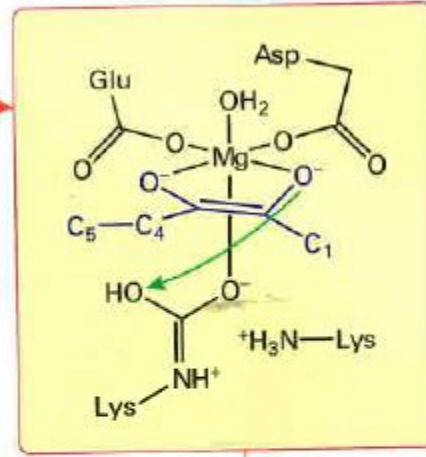
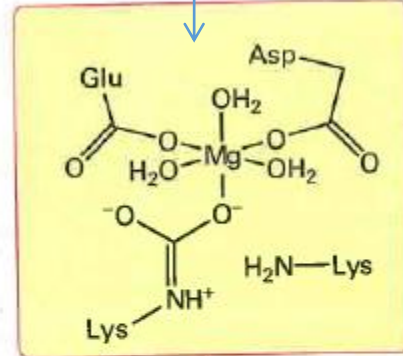
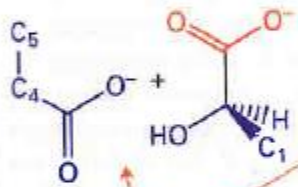


Mg²⁺ octaédrico na rubisco

Parte orgânica da molécula de ribulose 1,5-difosfato

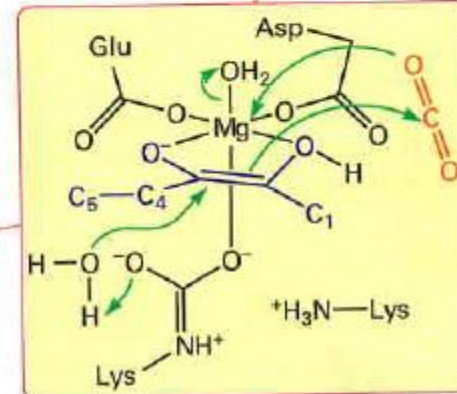
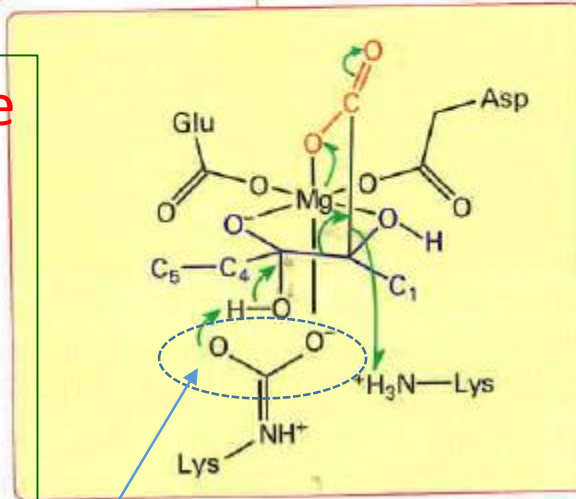


Química Bio-inorgânica (como a catálise é possível?)



Substituição de 2 águas pelo enol e migração do próton da lisina

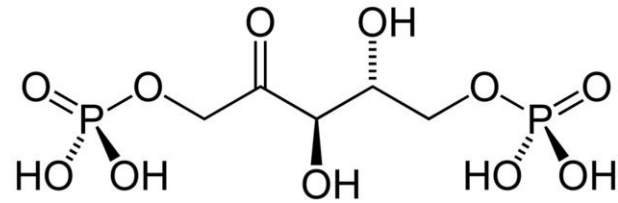
Quebra da ribulose gerando dois compostos, porém com o CO₂ incorporado (uma nova ligação C-C, (ribulose-CO₂))



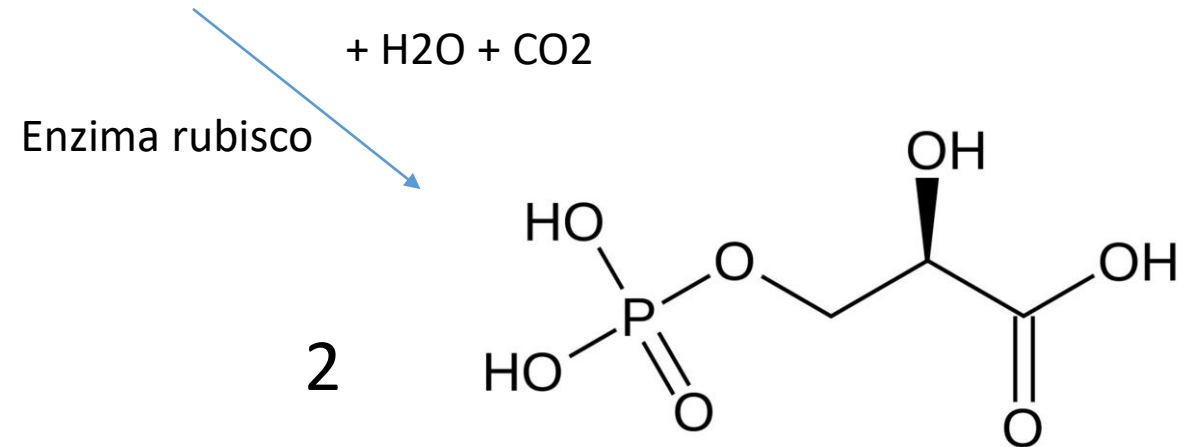
Adição de água ao enol e CO₂ à dupla, que abre. O intermediário desloca outra água

A lisina do sítio ativo reage inicialmente com um CO₂ que não entra na ribulose

Reação efetiva, que não ocorreria sem a catálise da enzima Rubisco



Passo a passo



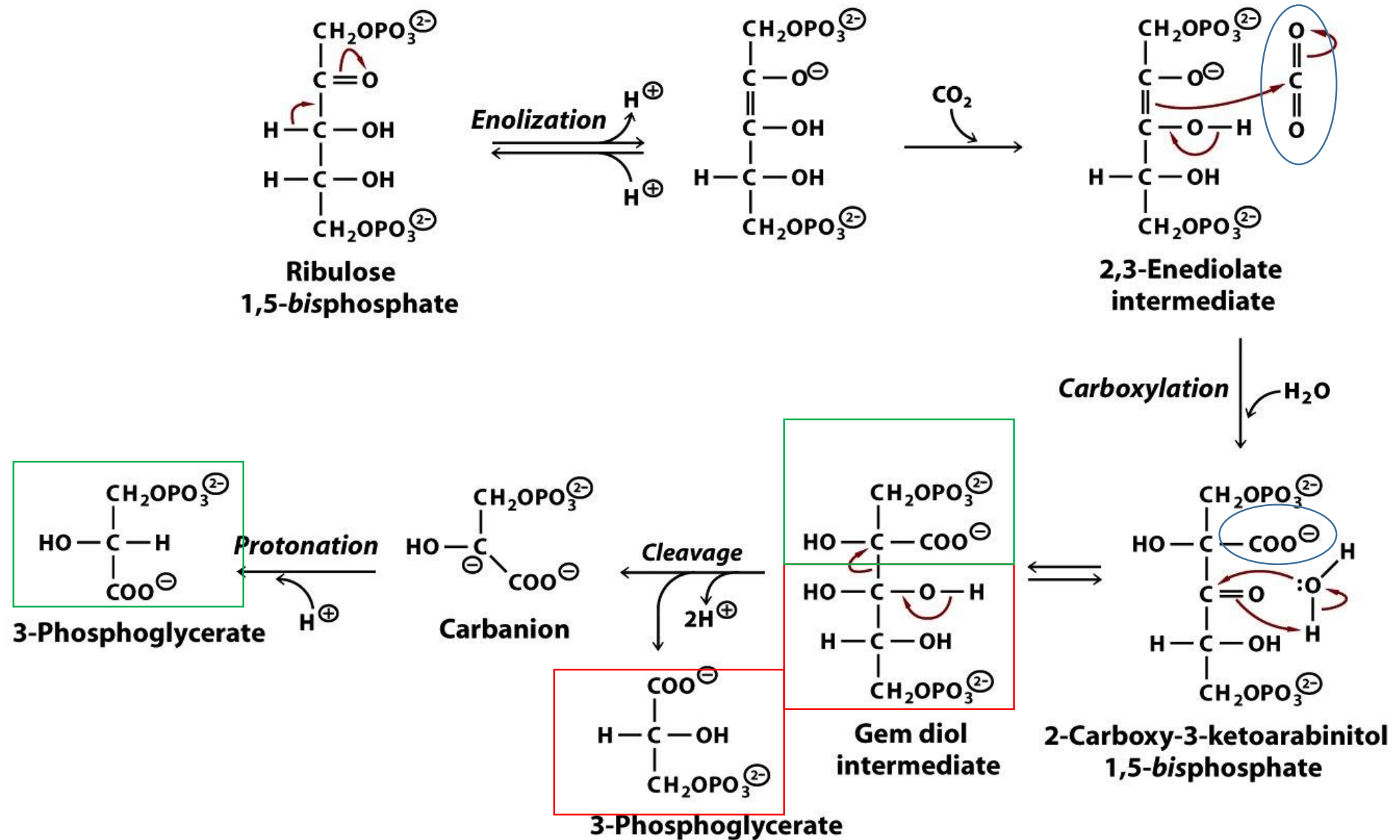


Figure 15-20 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

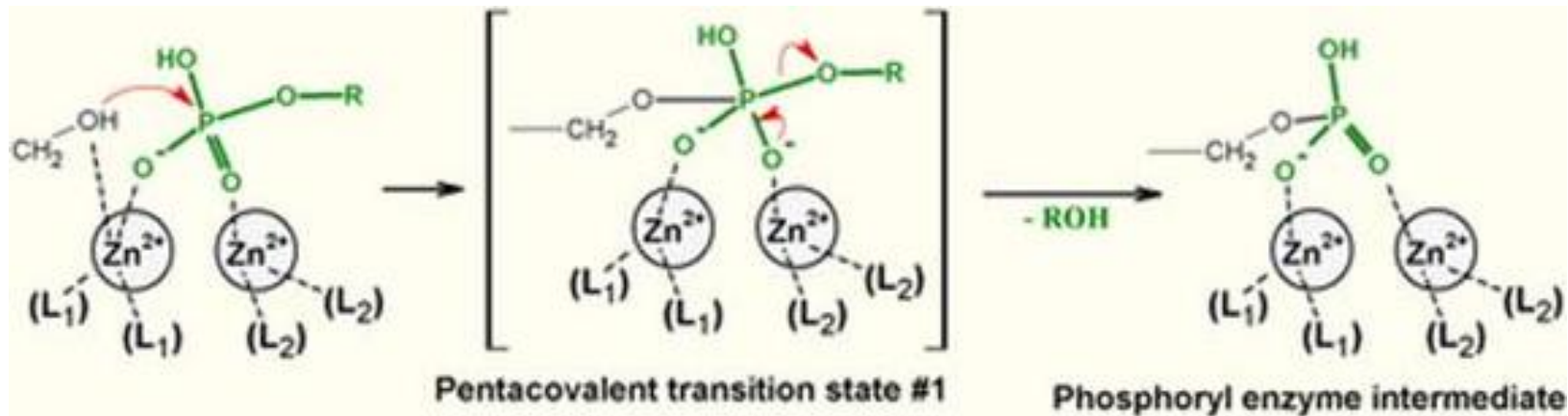
Exercícios

Exercícios/Problemas

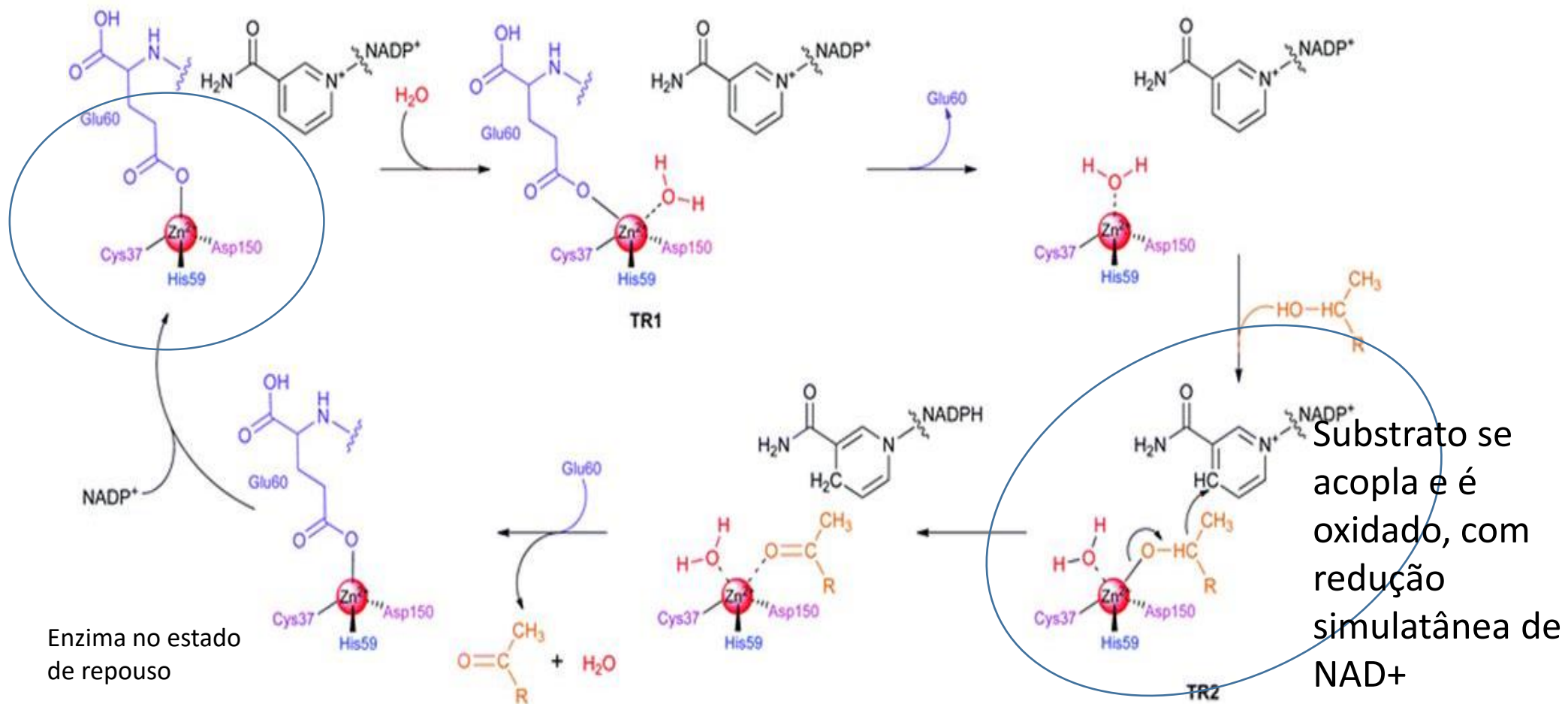
1. Muitas reações catalisadas por ácidos ou bases requerem concentrações de H^+ ou de OH^- da ordem de 0,1 mol/L, ou maiores. Qual seria o pH celular nestas condições? **(equilíbrio químico e pH)**
2. Como o íon Zn^{2+} de algumas proteínas pode facilitar o ataque nucleofílico da água a alguns tipos de carbonila, mesmo sendo a água seja um nucleófilo fraco?
3. Explique como a anidrase carbônica atua dissolvendo CO_2
4. Com base na teoria do campo cristalino explique porque o íon Fe^{2+} apresenta estrutura octaédrica e o Cu^{1+} é tetraédrico na citocromo oxidase

5. A Figura abaixo ilustra a hidrólise de fosfatos orgânicos por catálise da fosfatase alcalina, uma enzima que contém Zn^{2+} .

- mostre o passo a passo da deslocalização de elétrons durante essa reação (o mecanismo que explica a reação)
- reflita sobre os ambientes celulares e responda se esta reação ocorreria sem a presença da enzima
- explique porque a fosfatase alacalina requer pH do meio reacional da ordem de 7,5



6. Mostre o fluxo de elétrons detalhado que pode explicar a hidrogenação de NAD^+ durante a oxidação de etanol à acetaldeído catalisada pela enzima álcool desidrogenase



7. Indique o fluxo de elétrons e os produtos gerados durante a catálise da hidrólise de proteínas pelas peptidases que contém Zn^{2+}
8. Avalie como o pH de reação deve afetar a atividade de enzimas que contém Zn^{2+} como a anidrase carbônica, a fosfatase alcalina e algumas peptidases.