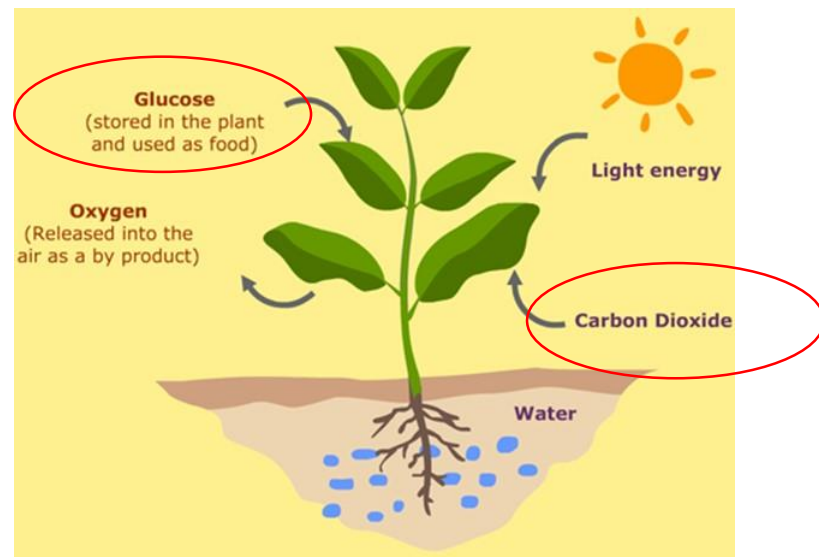


Enzimas que contém Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (**Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase**) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato (um alceno substituído)**

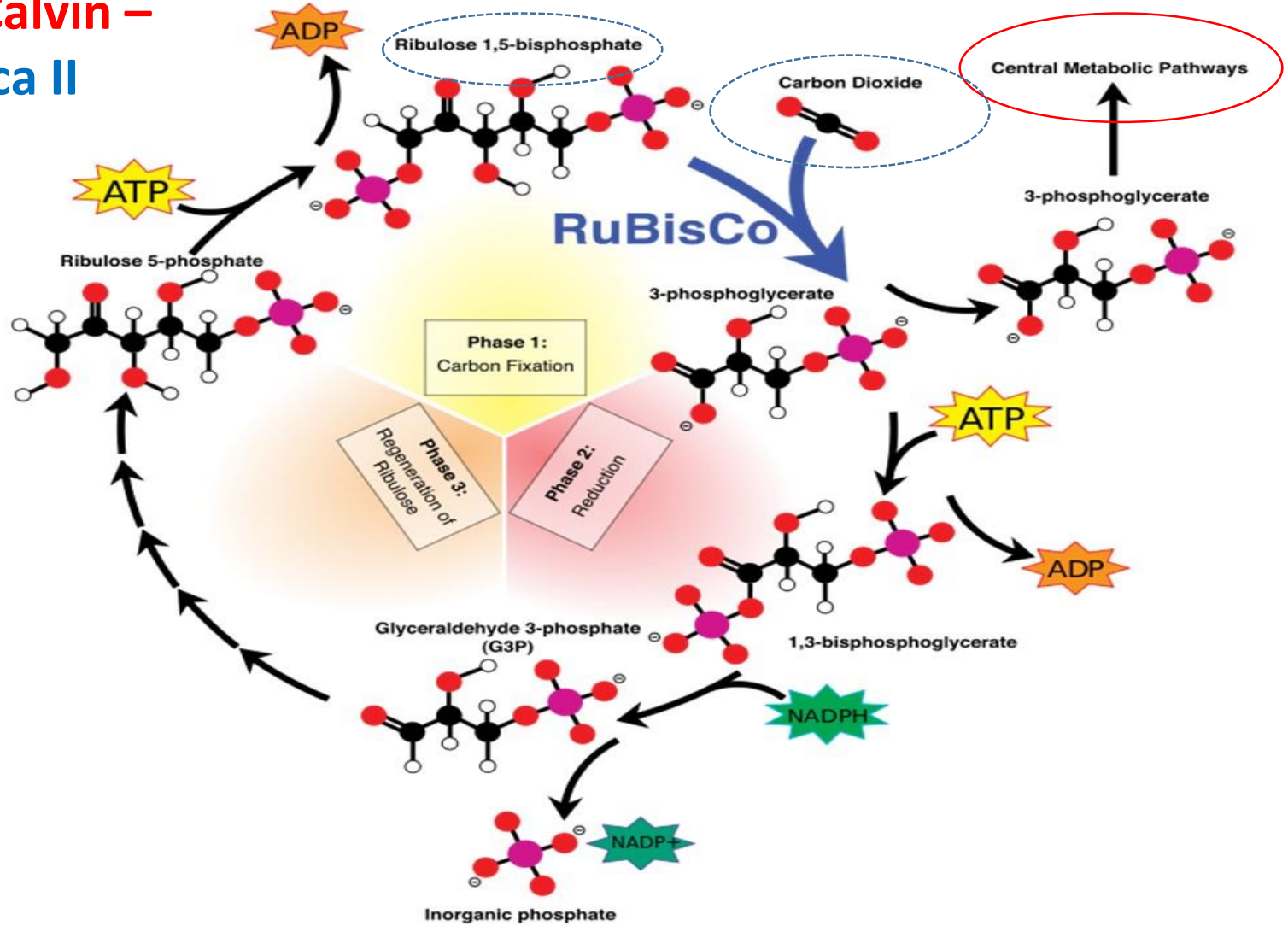
Como seria possível incorporar uma molécula de CO_2 numa cadeia carbônica, cujo doador de elétrons é um alceno?

Reatividade seria baixa >> $C = C + O = C = O$

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

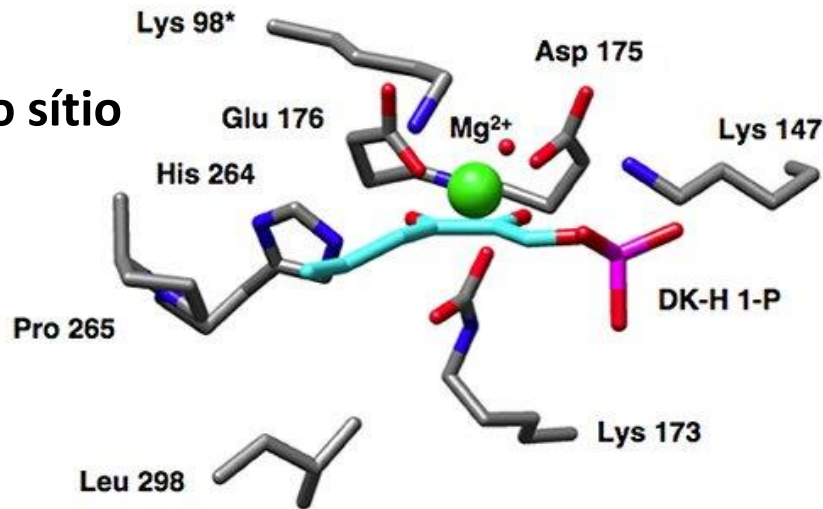


Ciclo de Calvin – Bioquímica II



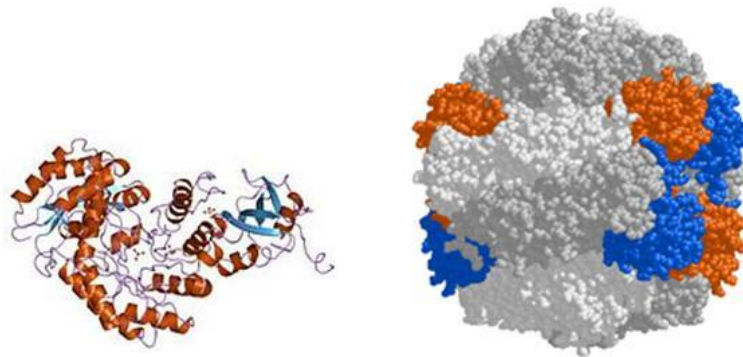
Enzimas que contém Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (**Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase**) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato (um alceno substituído)**

O alceno se coordena no sítio contendo magnésio

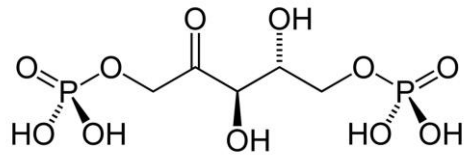


Existe em todas as plantas e é fundamental na fotossíntese

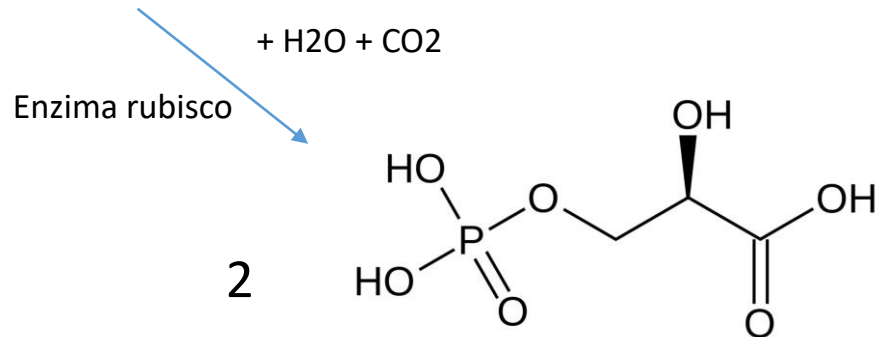
Consiste de 2 subunidades: cadeia longa (L, 55 kDa) e cadeia curta (S, 13 kDa). As cadeias se unem em 8 (**4 dímeros**) com uma **massa molar aparente de 540 kDa**



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



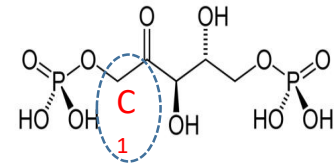
Como explicar passo a passo?



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

Mg²⁺ octaédrico na
rubisco

Parte orgânica da
molécula de
ribulose-1,5-
difosfato

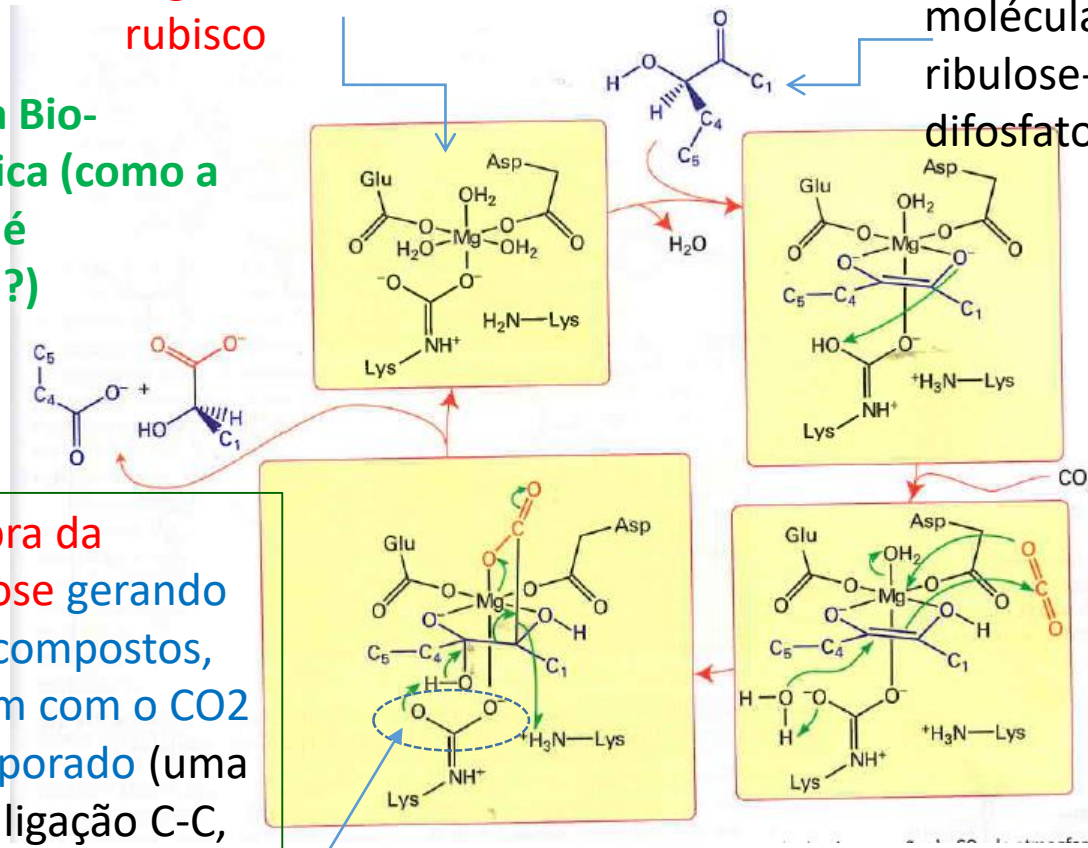


Substituição de 2
águas pelo enol e
migração do
proton da lisina

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

A lisina do sítio ativo reage inicialmente
com um CO₂ que não entra na ribulose,
mas é necessário para “ativar” a reação

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



A química envolvida >> passo a passo

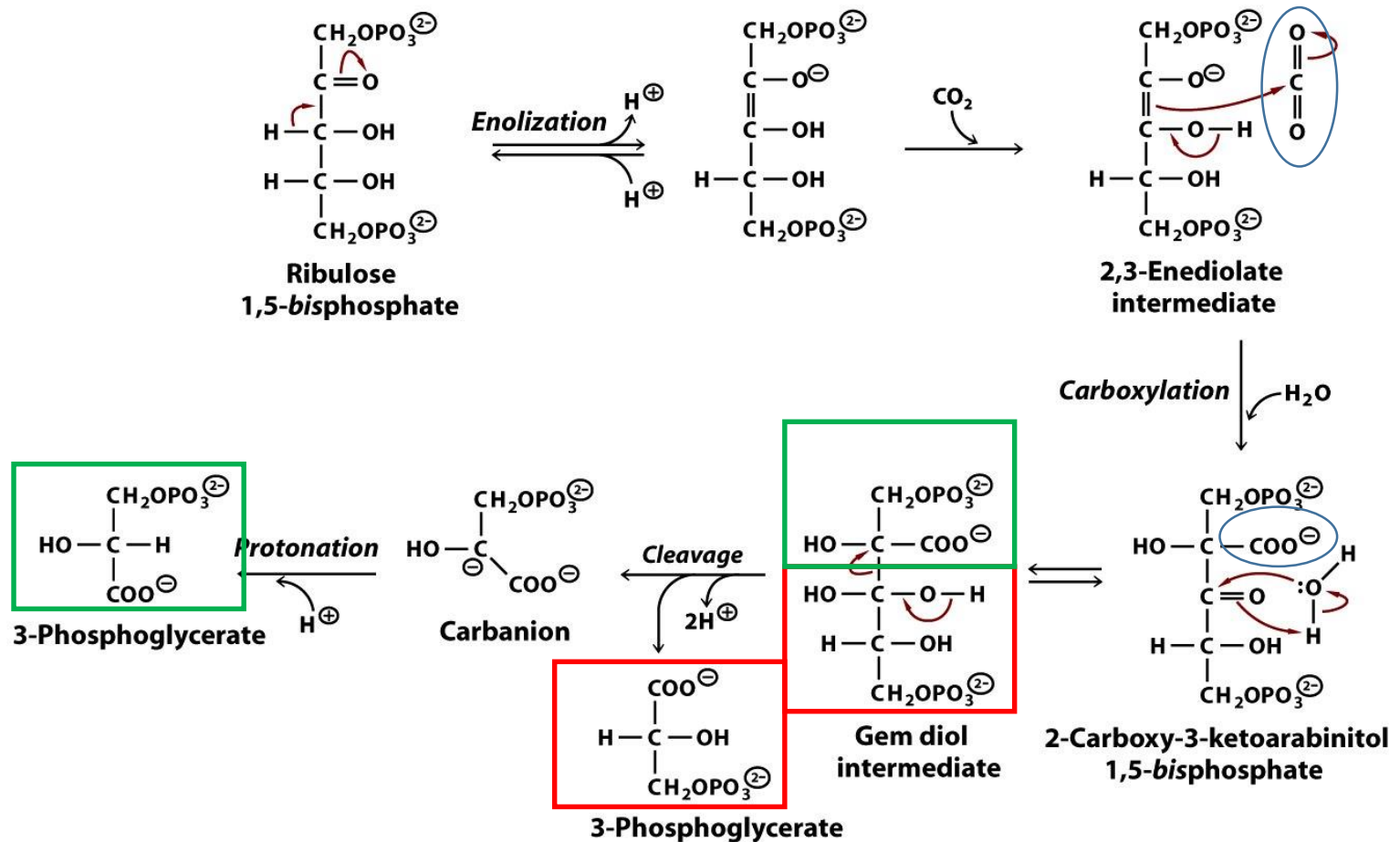


Figure 15-20 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

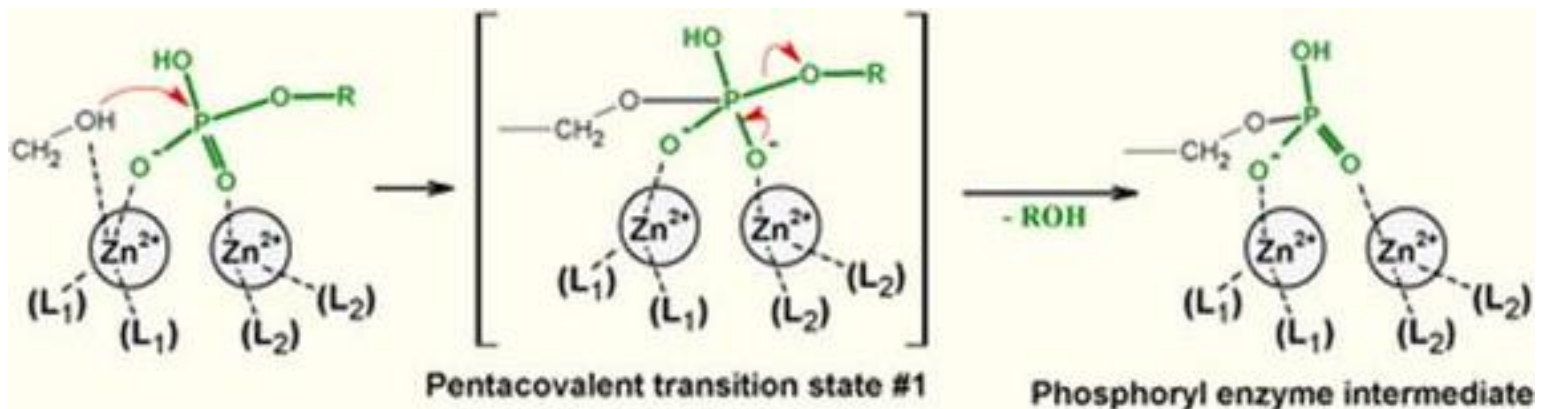
Exercícios

Exercícios/Problemas

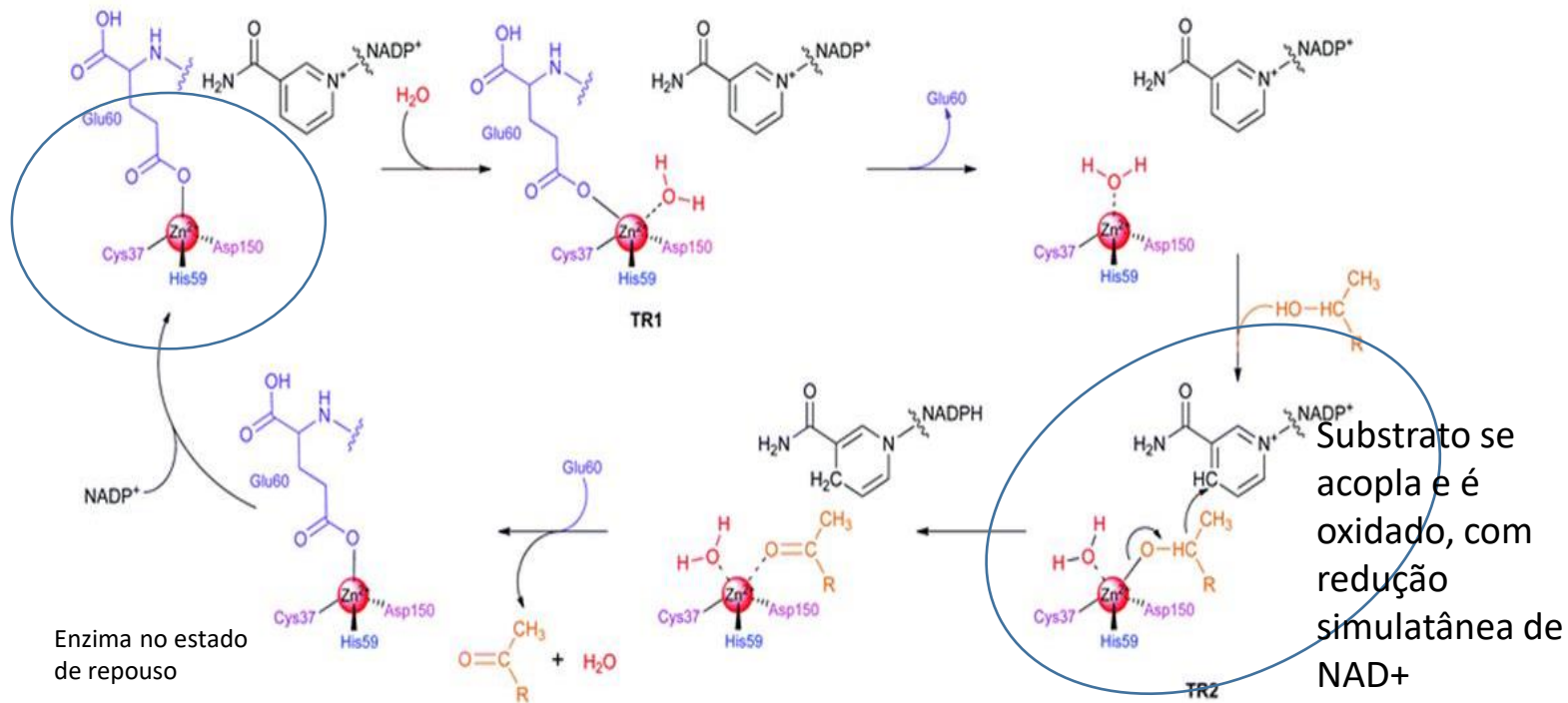
1. Muitas reações catalisadas por ácidos ou bases requerem concentrações de H^+ ou de OH^- da ordem de 0,1 mol/L, ou maiores. Qual seria o pH celular nestas condições? **(equilíbrio químico e pH)**
2. Como o íon Zn^{2+} de algumas proteínas pode facilitar o ataque nucleofílico da água a alguns tipos 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 alcalina 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.