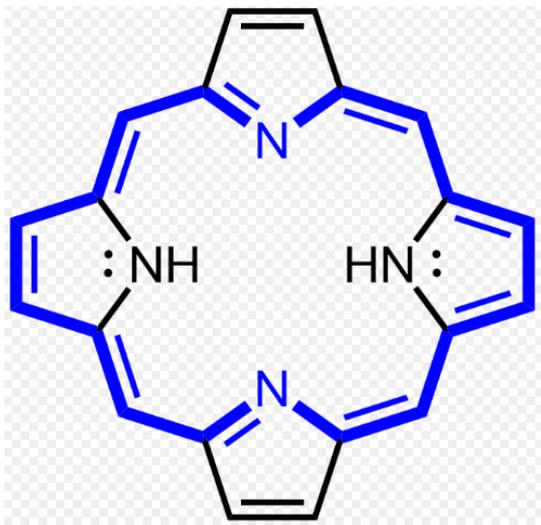


Dúvida sobre o ciclo catalítico das peroxidases >>dois elétrons são transferidos do complexo enzimático para o peróxido de hidrogênio, sendo que um deles vem do íon Fe^{3+} . De onde é transferido o outro elétron?

R: O outro elétron é doado pelo ligante porfirina. Note, na estrutura abaixo, que os anéis nitrogenados que formam a porfirina apresentam aromaticidade. Lembrem do benzeno e da deslocalização de elétrons em orbitais π . Quando o ligante perde o elétron, ocorre a formação do radical-cátion que é uma molécula deficiente em um elétron. Simplificadamente, é como se um dos dois elétrons de uma ligação dupla fosse doado para o H_2O_2 na sua redução para H_2O .

Obviamente, o complexo indicado como C1 das peroxidases é instável (Fe^{IV} -radical cátion), pois é deficiente em dois elétrons. Isso faz com que, para que ele volte rapidamente ao estado fundamental irá oxidar (roubar elétrons) de substratos diversos. O substrato por sua vez formara um novo radical cátion que deve reagir por polimerização ou por oxidações subsequentes com O_2 e adição de H_2O .

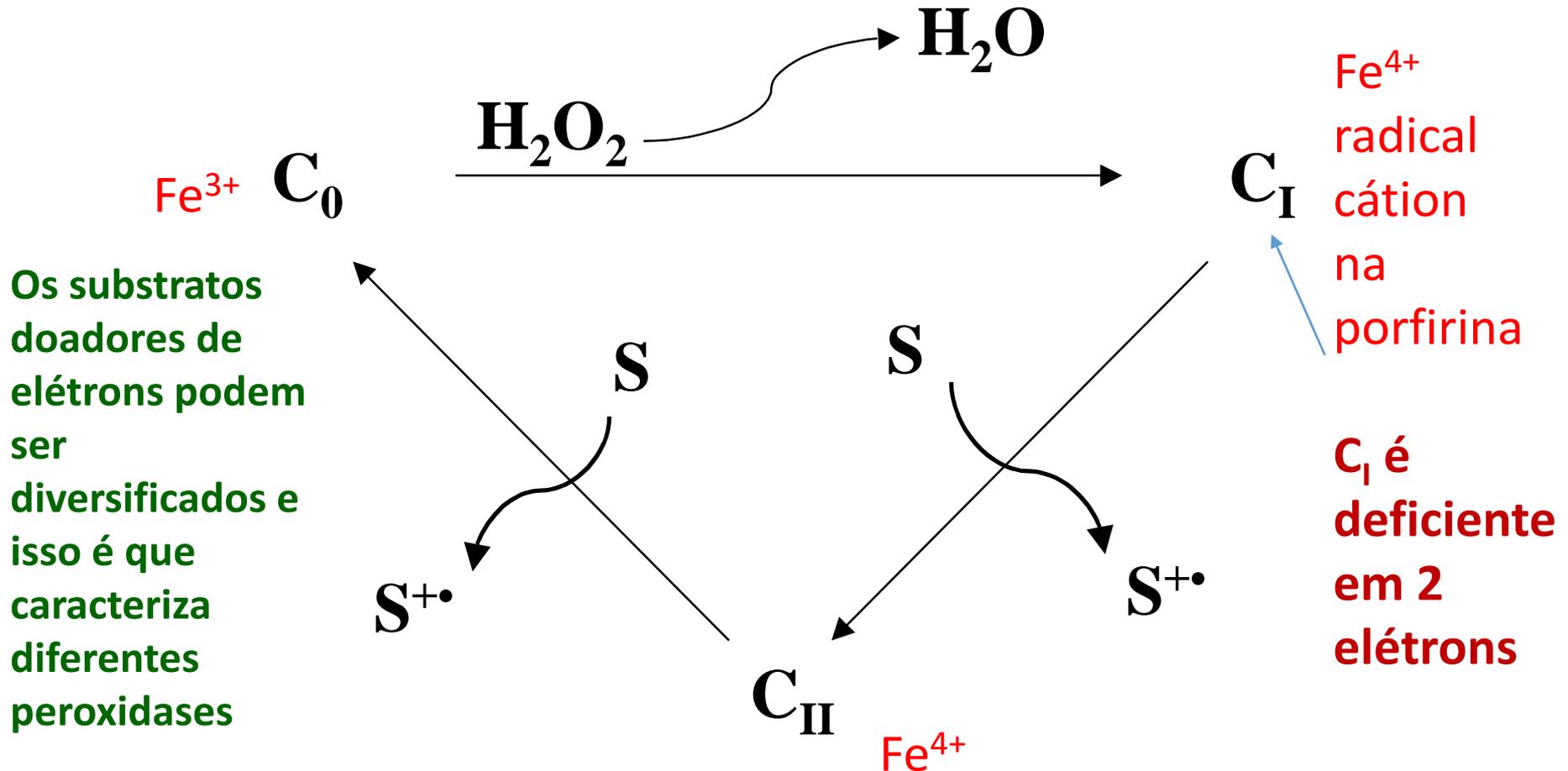


Molécula de porfirina que contém 4 anéis nitrogenados e um sistema amplo de ligações duplas conjugadas e, portanto, conta com o deslocamento típico de elétrons π

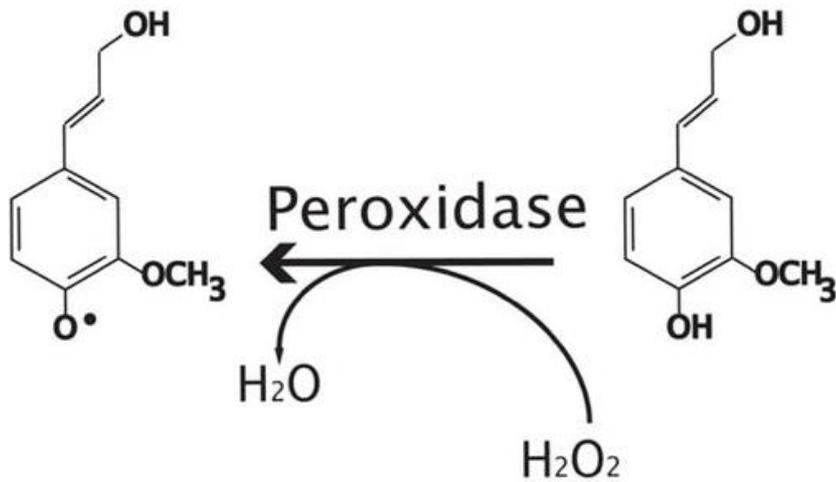
Este ciclo simplificado da peroxidase, indica as 3 formas relevantes que a enzima assume ao longo da reação.

O que está indicado como S e $S^{+\bullet}$ são os substratos e o substrato oxidado, por exemplo.

Ciclo catalítico *simplificado* de uma peroxidase



No slide a frente está um exemplo de ação deste tipo de enzima na natureza



Note que o substrato oxidado está na forma de radical simplesmente e não radical cátion, como mostrado no ciclo anterior, pois ele também perdeu um próton fenólico que não está mostrado no diagrama

A molécula radicalar formada, também é instável, reagindo por polimerização radicalar, dando origem à molécula de elevada massa molar denominada lignina, indicada ao lado

A reação indicada ao lado é catalisada por uma **peroxidase de origem vegetal**. Nas árvores, a molécula fenólica é o precursor de síntese de um polímero que se chama lignina. Esse polímero funciona como cola entre as células de uma árvore (você estudarão isso em “Estrutura e Química de Materiais Lignocelulósicos” e em “Genética e Biotecnologia Vegetal”, por exemplo)

