

Íons metálicos em sistemas biológicos

Shriver & Atikins , pag 733-790 (Capítulo 26)

Concentração aproximada de alguns elementos (na forma de íons metálicos) no exterior e interior das células

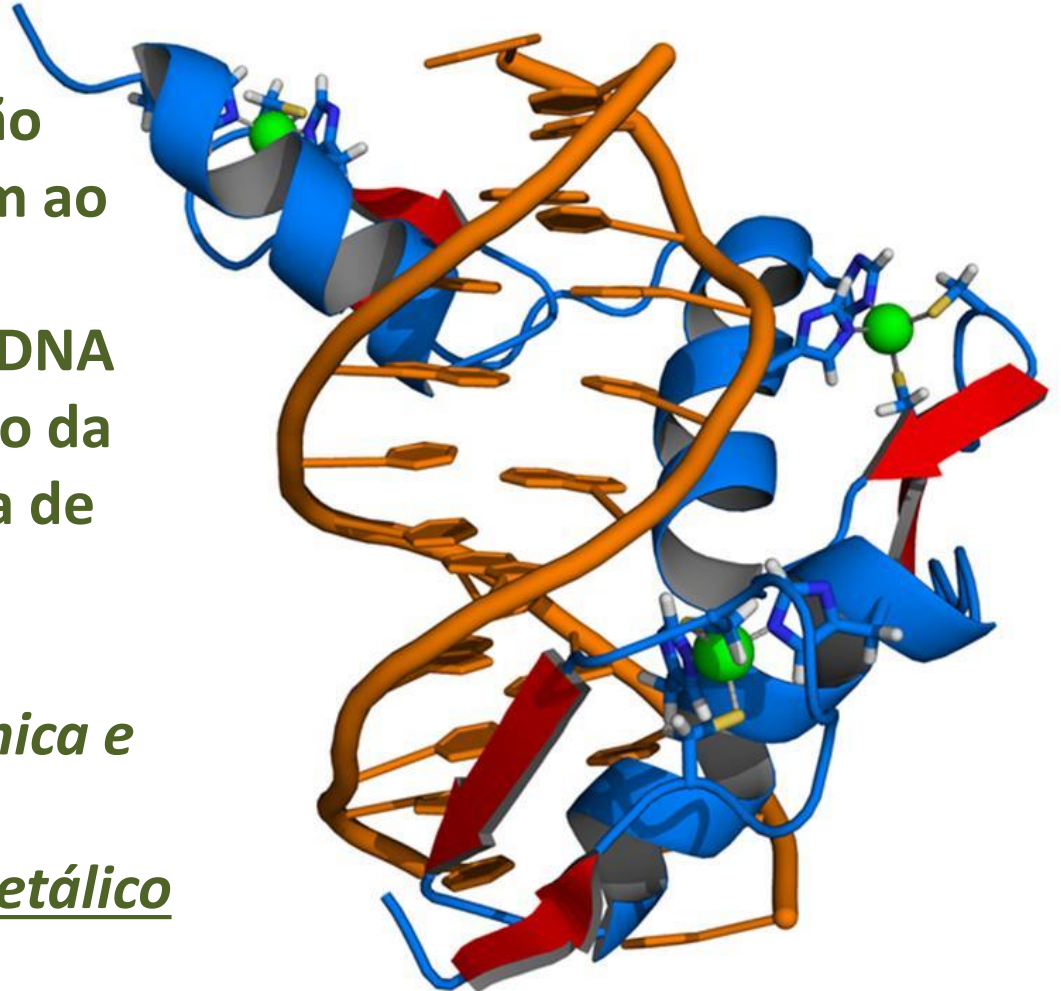
Elemento	água do mar	plasma sanguíneo	citoplasma
Na	$> 10^{-1}$ ↑	10^{-1}	$< 10^{-2}$ ↓
K	10^{-2} ↓	10^{-3}	$< 10^{-1}$ ↑
Mg	$> 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-3}
Ca	$> 10^{-3}$ ↑	10^{-3}	10^{-7} ↓
Fe	10^{-17} ↓ (Fe^{3+})	10^{-16} (Fe^{3+})	10^{-2} ↑ (Fe^{2+})
Zn	10^{-8} ↑	10^{-9}	10^{-11} ↓
Cu	10^{-10} (Cu^{2+})	10^{-12}	$< 10^{-15}$ ↓ (Cu^{2+})
Mn	10^{-9} ↓		10^{-6} ↑

O Zn^{2+} em proteínas que controlam o início da transcrição (DNA>>RNA)

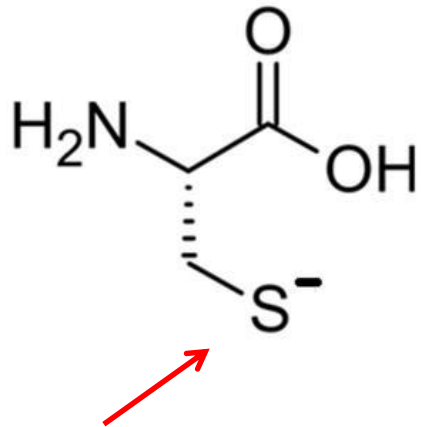
Função biológica: definição estrutural em proteínas
- Fatores de transcrição

Os fatores de transcrição são proteínas que, ao se ligarem ao DNA, controlam o início do processo de "abertura" do DNA para culminar na transcrição da fita em uma nova molécula de RNA

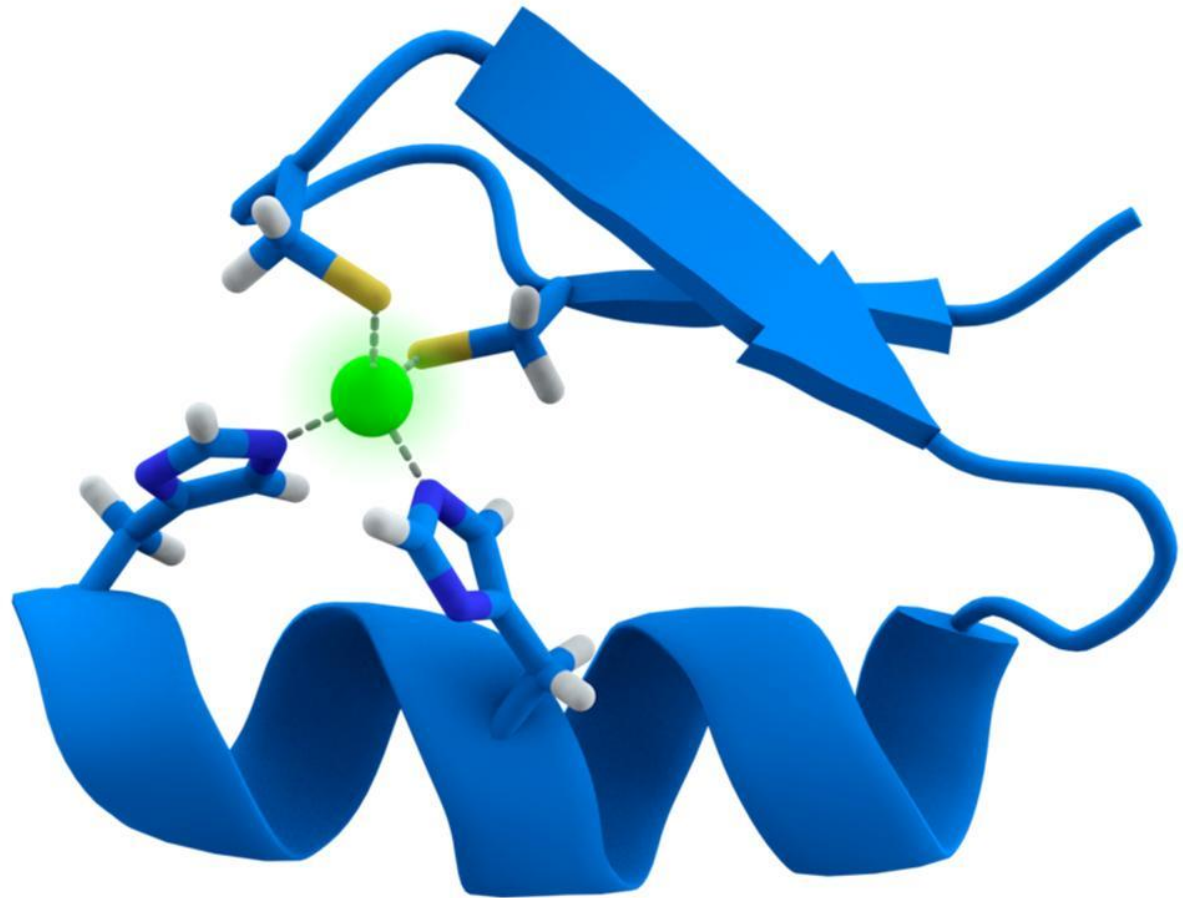
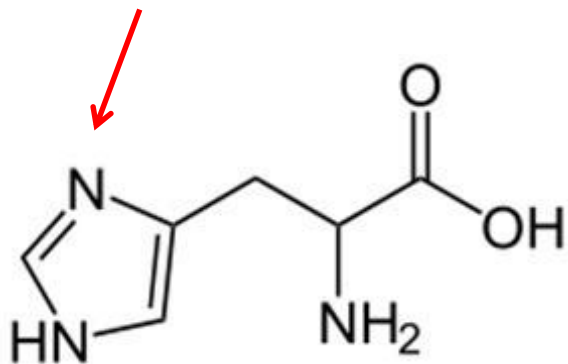
Mais sobre isso em bioquímica e biologia molecular
Nosso foco agora é o íon metálico



Um "dedo de zinco" típico apresenta o íon Zn^{2+} envolto por 4 aminoácidos ligantes: 2 Histidinas e 2 Cisteínas



Centros ligantes
(elétron doadores)
do Zn^{2+}



Pense: Porque o Zn^{2+} está numa estrutura tetraédrica?

O metal Zn

Zn >> 30 elétrons

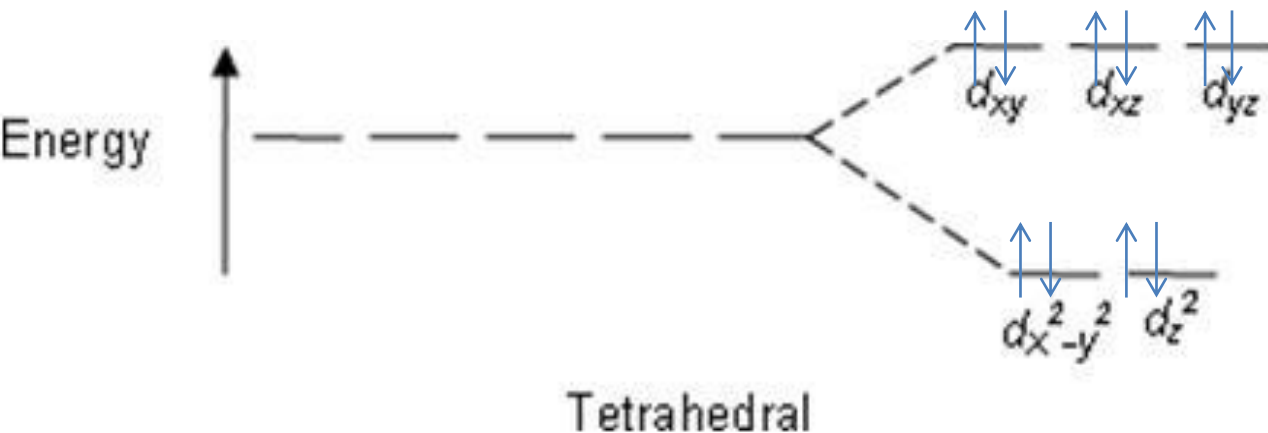
1s²

2s² 2p⁶

3s² 3p⁶ 3d¹⁰

4s² 4p⁰

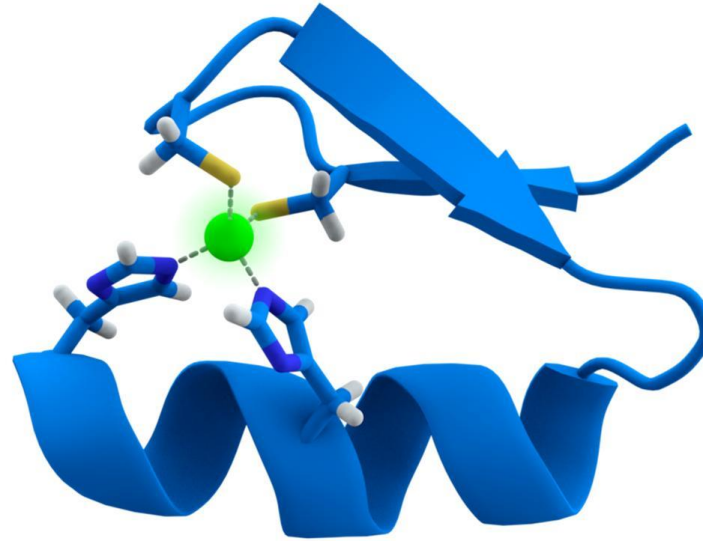
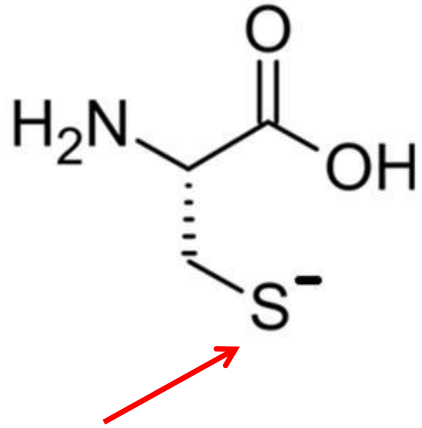
No Zn²⁺ >> 3d¹⁰ 4s⁰



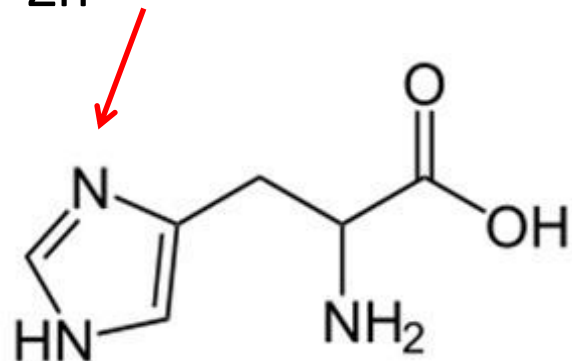
Não há energia de estabilização pelo desdobramento de orbitais "d"

4 ligantes (tetraédrico) são melhor acomodados do que 6 (octaédrico), devido a menor repulsão elétron-elétron entre os ligantes

Um "dedo de zinco" típico apresenta o íon Zn^{2+} envolto por 4 aminoácidos ligantes: 2 Histidinas e 2 Cisteínas



Centros ligantes
(elétrons
doadores) para o
 Zn^{2+}

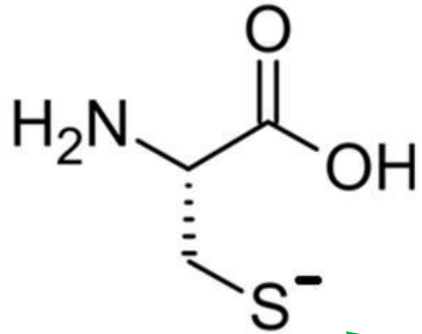


Pense: Recupere os conceitos sobre ácido e base e preveja o que aconteceria com um fator de transcrição do tipo Cys_2His_2Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

O que precisamos saber??

O que acontece com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

pH	Cisteína	Histidina
7,0	Cis-S ⁻	His-N:

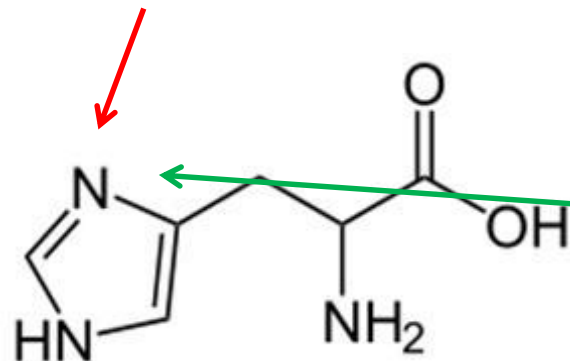


Centros ligantes
(elétron
doadores) do Zn²⁺

pKa aprox. 5.5

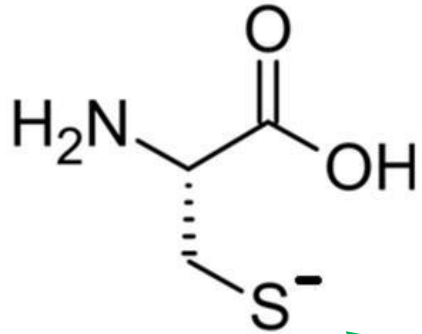
Pense: Recupere os conceitos sobre ácido e base e preveja o que aconteceria com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

pKa aprox. 6.1



O que acontece com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

pH	Cisteína	Histidina
7,0	Cis-S ⁻	His-N:
6,0	Cis-S ⁻	His-N:

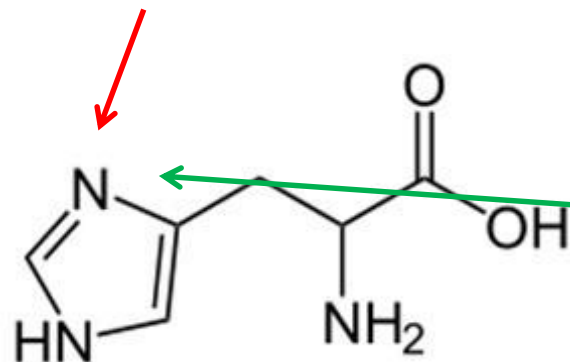


Centros ligantes
(elétron
doadores) do Zn²⁺

pKa aprox. 5.5

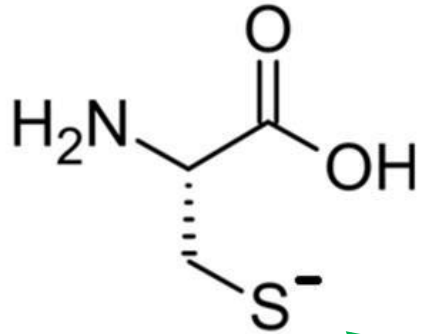
Pense: Recupere os conceitos sobre ácido e base e preveja o que aconteceria com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

pKa aprox. 6.1



O que acontece com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

pH	Cisteína	Histidina
7,0	Cis-S ⁻	His-N:
6,0	Cis-S ⁻	His-N:
3,0	Cis-SH	His-NH ⁺

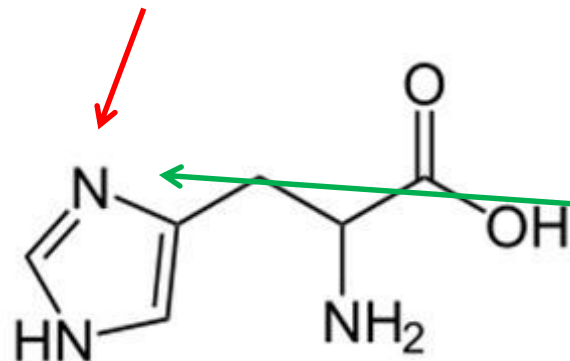


Centros ligantes
(elétrons
doadores) do Zn²⁺

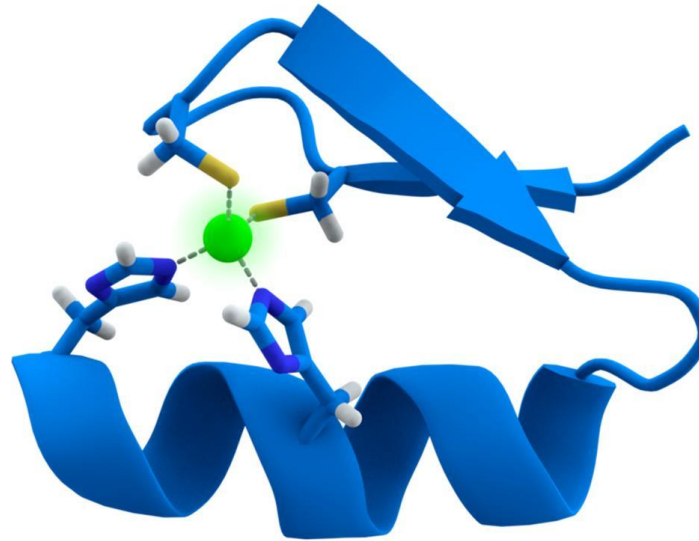
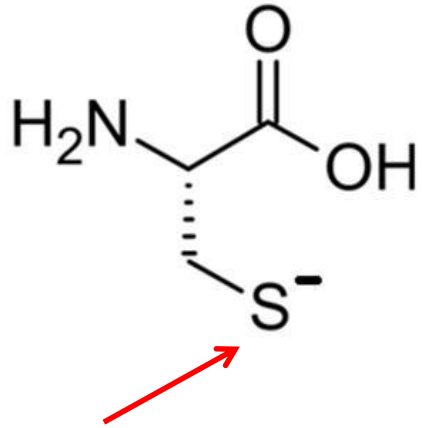
pKa aprox. 5.5

Pense: Recupere os conceitos sobre ácido e base e preveja o que aconteceria com um fator de transcrição do tipo Cys₂His₂Zn se o pH for: 7, 6 e 3?

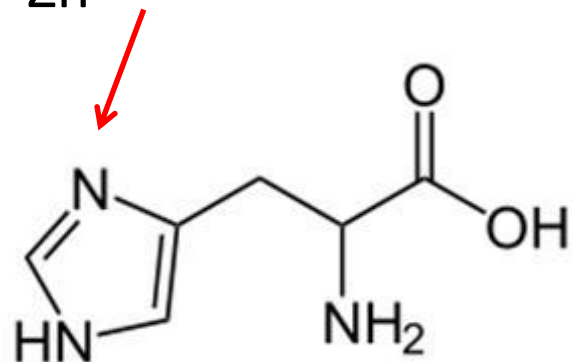
pKa aprox. 6.1



Um "dedo de zinco" típico apresenta o íon Zn^{2+} envolto por 4 aminoácidos ligantes: 2 Histidinas e 2 Cisteínas



Centros ligantes
(elétron
doadores) para o
 Zn^{2+}



pH	Cisteína	Histidina	Quelante ???
7,0	Cis-S ⁻	His-N:	sim, sim
6,0	Cis-S ⁻	His-N:	sim, sim
3,0	Cis-SH	His-NH ⁺	não, não

Concentração aproximada de alguns elementos (na forma de íons metálicos) no exterior e interior das células -

sistemas de transporte de íons metálicos

Elemento	água do mar	plasma sanguíneo	citoplasma
Na	$> 10^{-1}$ ↑	10^{-1}	$< 10^{-2}$ ↓
K	10^{-2} ↓	10^{-3}	$< 10^{-1}$ ↑
Mg	$> 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-3}
Ca	$> 10^{-3}$ ↑	10^{-3}	10^{-7} ↓
Fe	10^{-17} ↓ (Fe^{3+})	10^{-16} (Fe^{3+})	10^{-2} ↑ (Fe^{2+})
Zn	10^{-8} ↑	10^{-9}	10^{-11} ↓
Cu	10^{-10} (Cu^{2+})	10^{-12}	$< 10^{-15}$ ↓ (Cu^{2+})
Mn	10^{-9} ↓		10^{-6} ↑

Íons metálicos em sistemas biológicos

Shriver & Atikins , pag 733-790 (Capítulo 26)

No interior de uma célula as concentrações de íons metálicos são significativamente diferentes daquelas observadas no meio externo aonde a célula está inserida

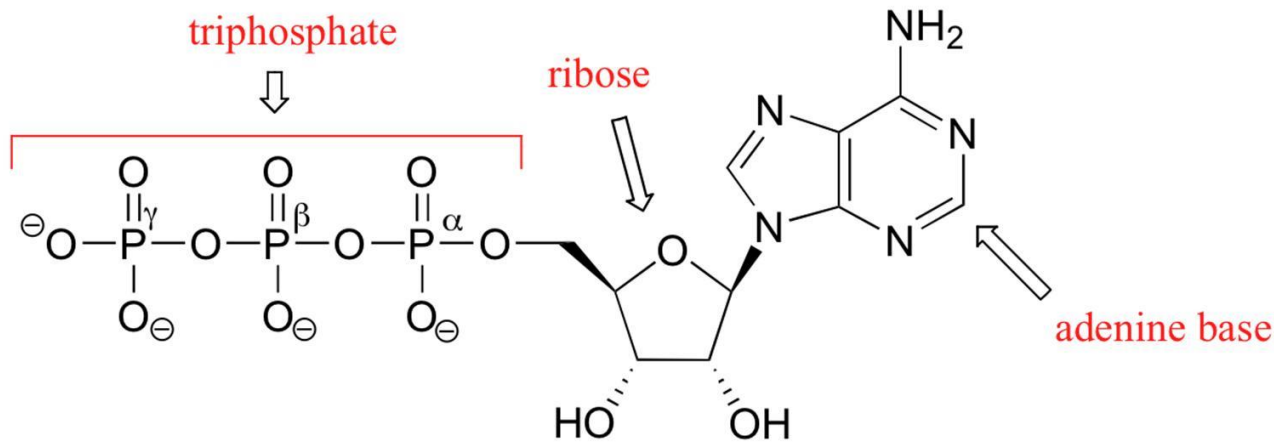
Também a concentração de alguns ânions são diferentes nos ambientes internos e externos. Em alguns casos, por exemplo, íons fosfato (PO_4^{3-}), a **concentração externa** na célula é relativamente elevada (**da ordem de 10^{-3} mol/L**).

Pense: o que ocorreria se íons Ca^{2+} (muito abundantes no meio extracelular, **da ordem de 10^{-3} mol/L**) ocorressem nas mesmas concentrações dentro da célula ?? (de fato, Ca^{2+} no interior da célula é da **ordem de 10^{-7} mol/L**)

Kps do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2,1 \times 10^{-33}$

(equilíbrio químico é muito importante em sistemas biológicos)

Fosfato importante em sistemas biológicos



adenosine triphosphate (ATP)

Pense: o que ocorreria se íons Ca^{2+} (muito abundantes no meio extracelular, da ordem de 10^{-3} mol/L) ocorressem nas mesmas concentrações dentro da célula ??



$$\text{Kps do } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2,1 \times 10^{-33}$$

$$2,1 \times 10^{-33} = [10^{-3}]^3 \times [(\text{PO}_4)^{3-}]^2 \gg [(\text{PO}_4)^{3-}]^2 = 2,1 \times 10^{-33} / 10^{-9}$$

$$[(\text{PO}_4)^{3-}]^2 = 2,1 \times 10^{-24} \gg [(\text{PO}_4)^{3-}] = 2,1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$