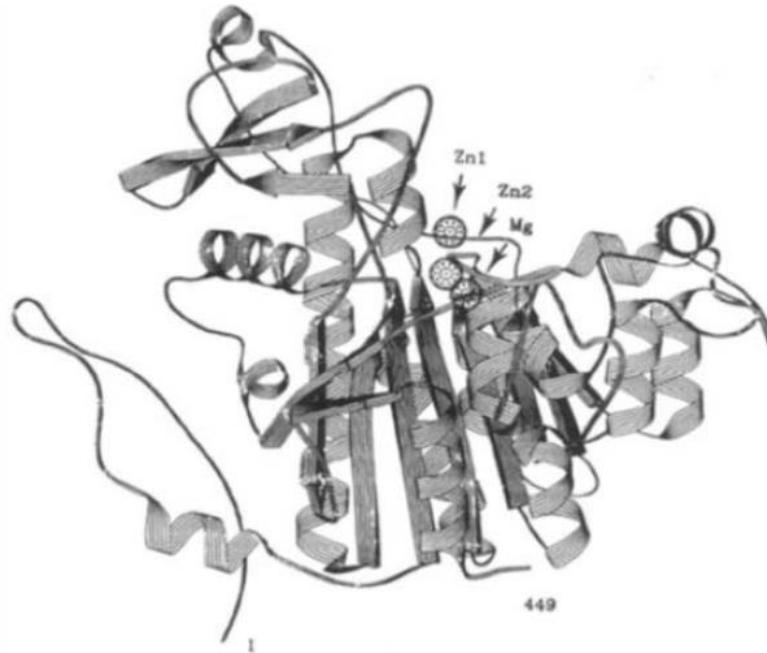
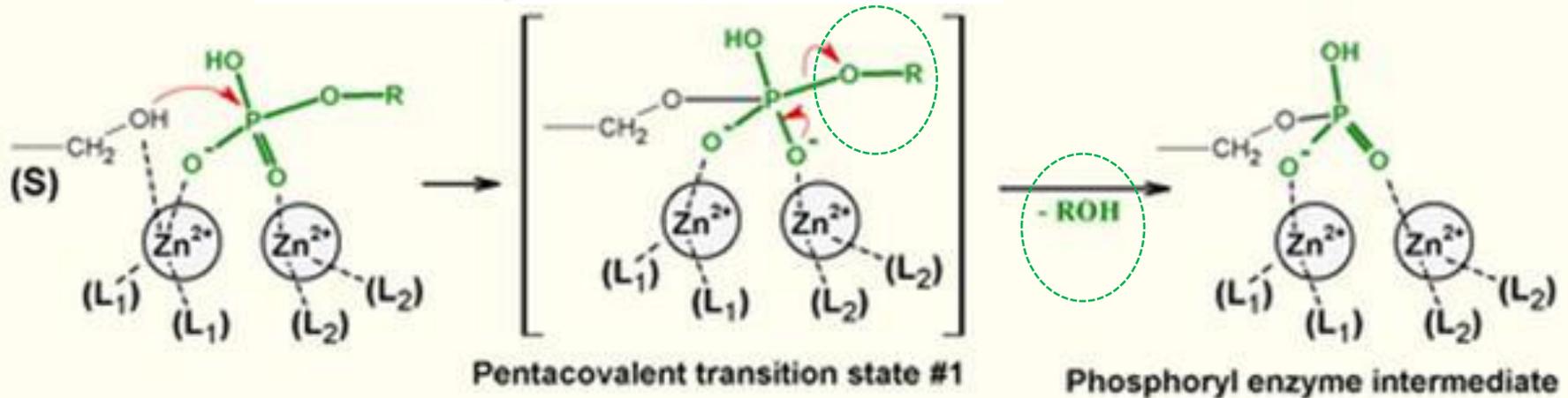


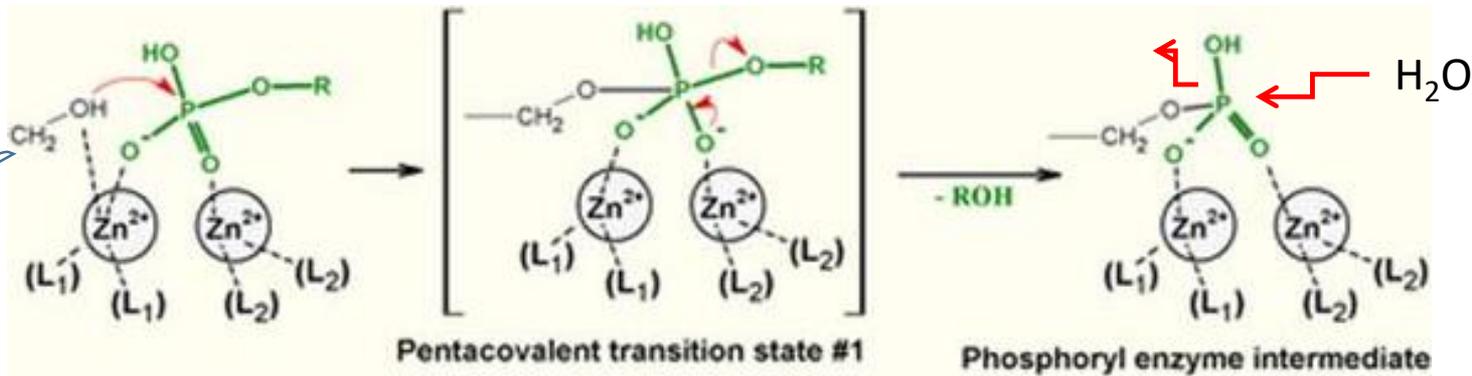
Enzimas que contém Zn^{2+} - Catálise ácido/base

Ex.: Fosfatase alcalina - hidrólise de ésteres orgânicos de fosfato (ex: ATP)



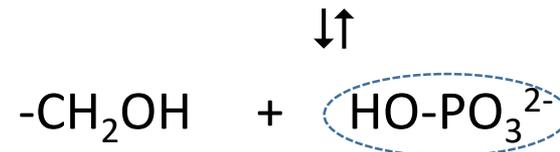
Note que em um ambiente celular “normal” a água não hidrolisa os polifosfatos como o ATP. A reação depende de catálise enzimática (ácida ou básica seriam inviáveis no ambiente celular)





Hidrólise
ocorre
numa
segunda
etapa

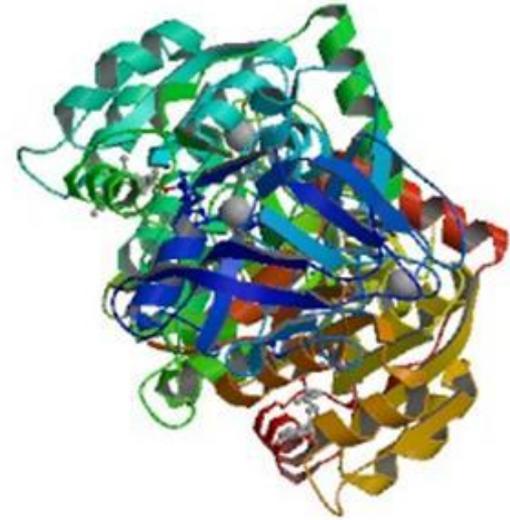
Enzima é regenerada à forma nativa



Pense: porque o pH ótimo de ação desta fosfatase é na região alcalina (normalmente acima de 7,5)

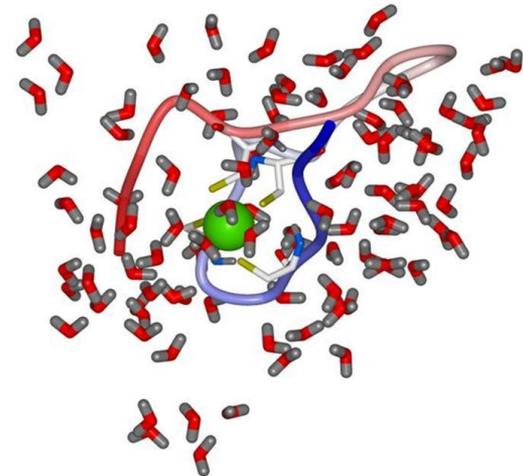
Enzimas que contém Zn^{2+} - óxido redução do substrato

Álcool desidrogenase - Uma enzima que oxida os álcoois a aldeídos, mas depende da redução simultânea de NAD^+ à $NADH$ (enzima comum no fígado)



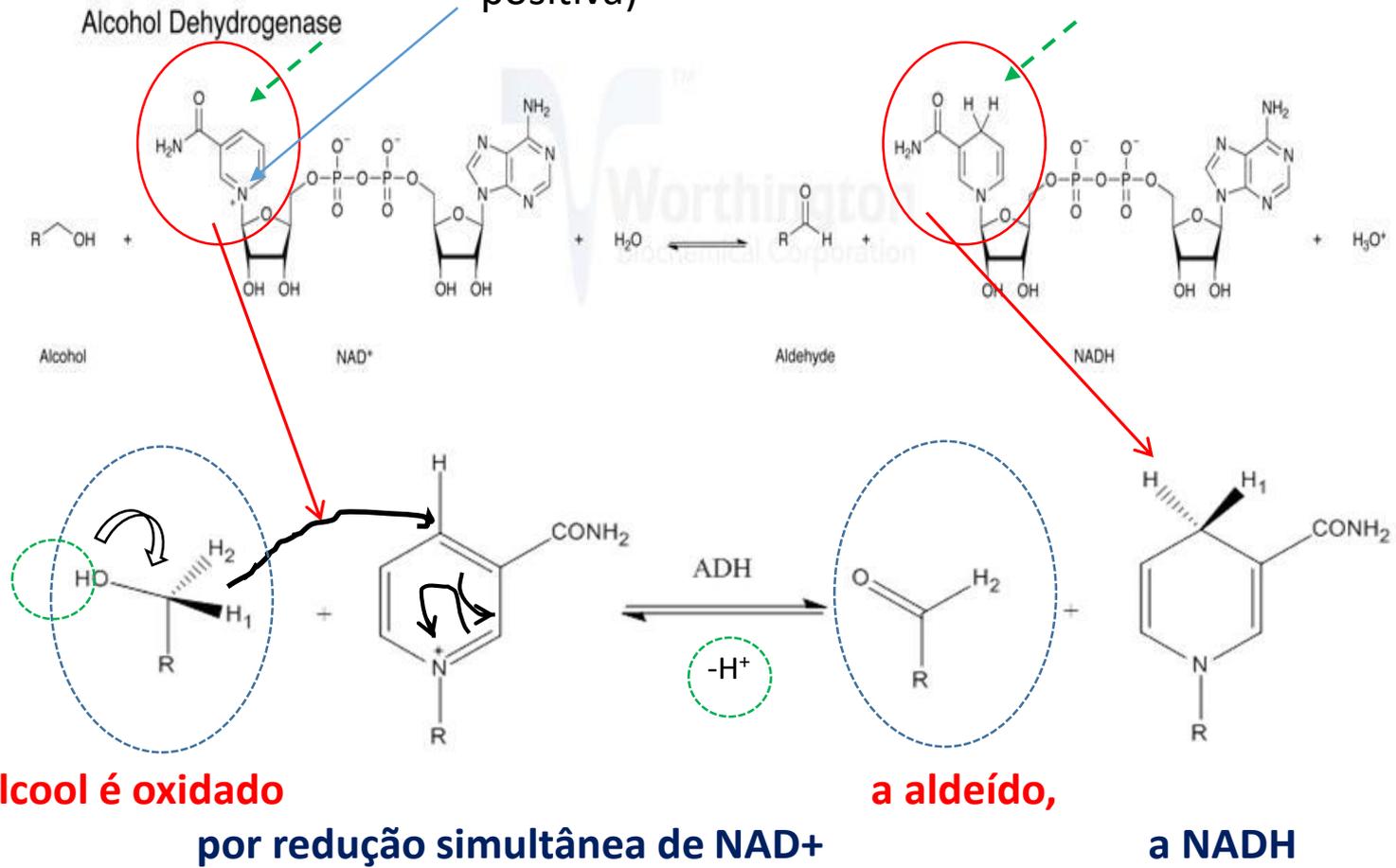
Curiosidade: *Em leveduras, a álcool desidrogenase tem função de catálise inversa >> crucial na síntese de etanol durante a fermentação.*

A enzima **converte acetaldeído em etanol**, através da regeneração de NAD^+



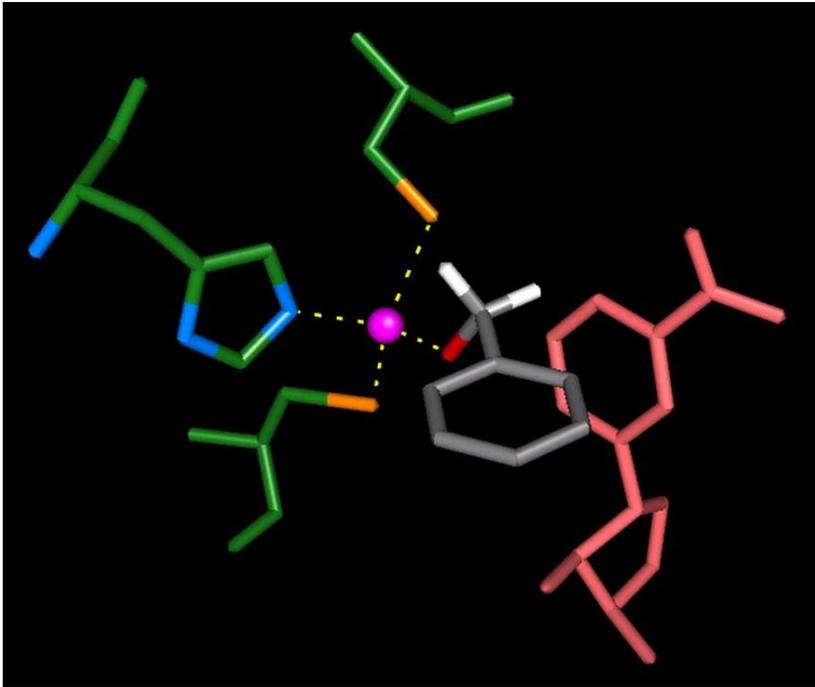
Álcool desidrogenase - Mecanismo de ação: **Oxi-redução na molécula de NADH/NAD⁺**

O nitrogênio faz 4 ligações e está deficiente em elétrons (carga positiva)



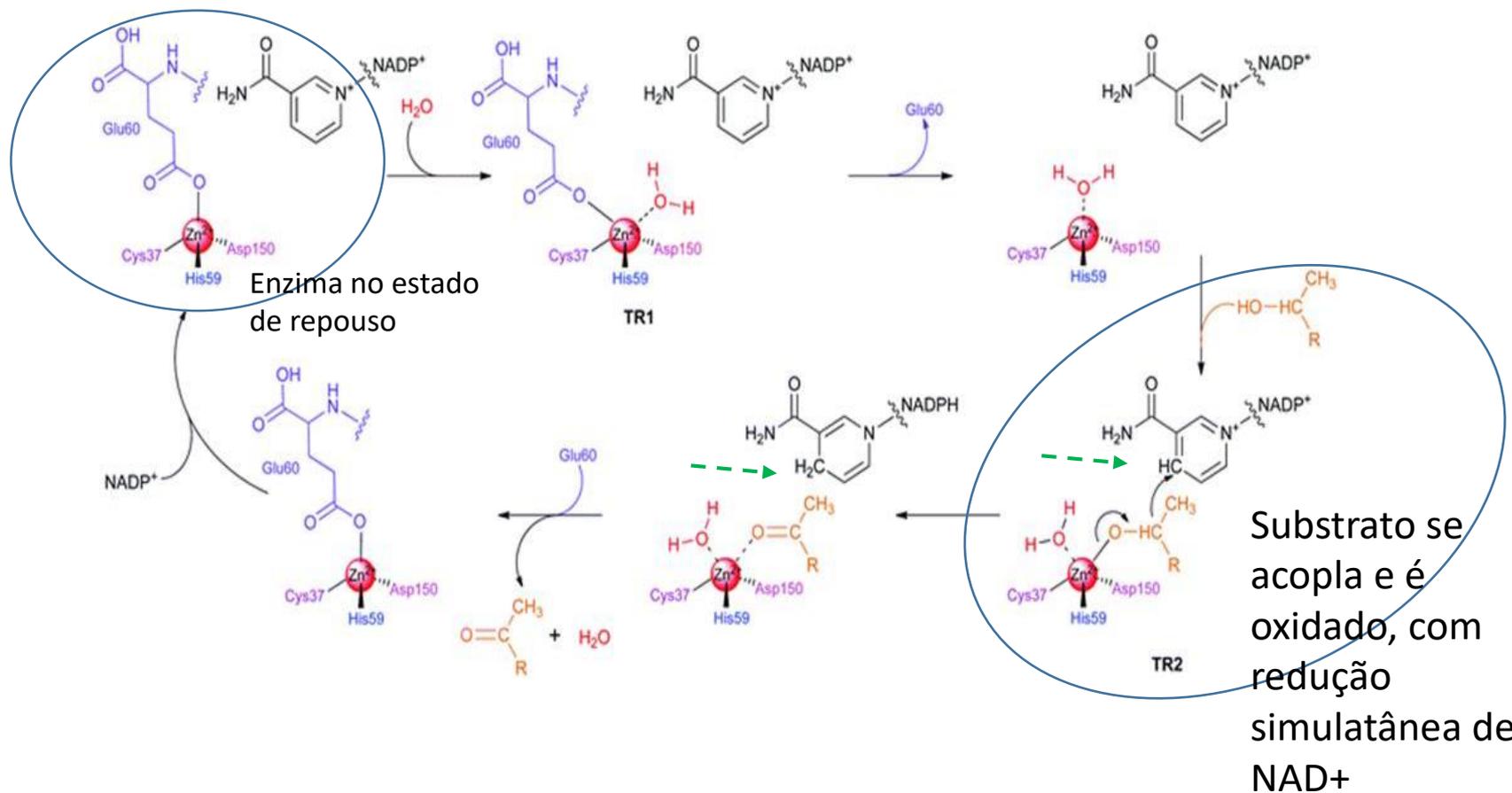
Álcool desidrogenase -Mecanismo de ação: *Como podemos explicar a ação desta enzima?*

>> No **sítio catalítico contendo Zn^{2+}** , o álcool se coordena com o Zn^{2+} , e a molécula de NAD se aproxima



Álcool desidrogenase do fígado de cavalo, contendo álcool **2,3,4,5,6-PENTA-FLUOROBENZÍLICO** (Álcool (pseudo-substrato) em cinza
E parte do **NAD+** no sítio catalítico
AAs do sítio ativo
(His67,Cys174,Cys46) em verde;
Zn²⁺ (magenta);

Mecanismo de ação: No **sítio catalítico contendo Zn^{2+}** , antes do acoplamento do álcool, a água substitui um ácido glutâmico. Logo a seguir o álcool se coordena com o Zn^{2+} , e a molécula de NAD^+ é reduzida a $NADH$

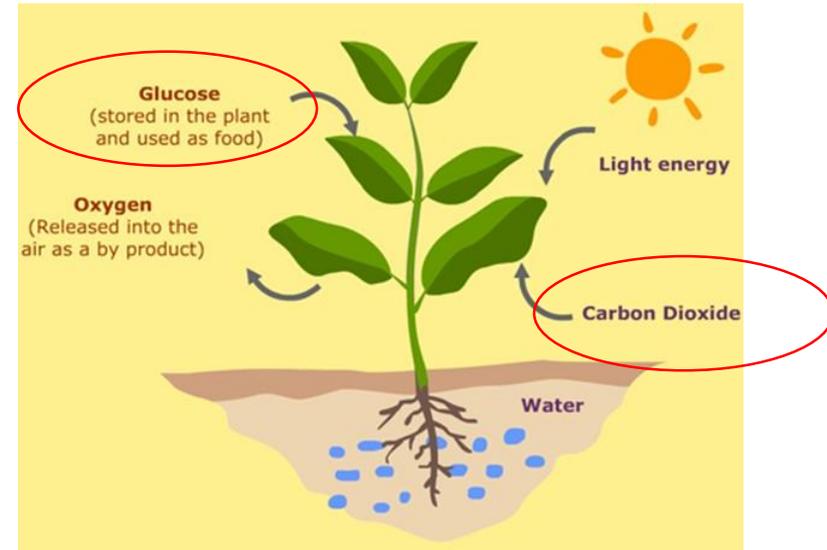


Enzimas que contém Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (**Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase**) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato (um alceno substituído)**

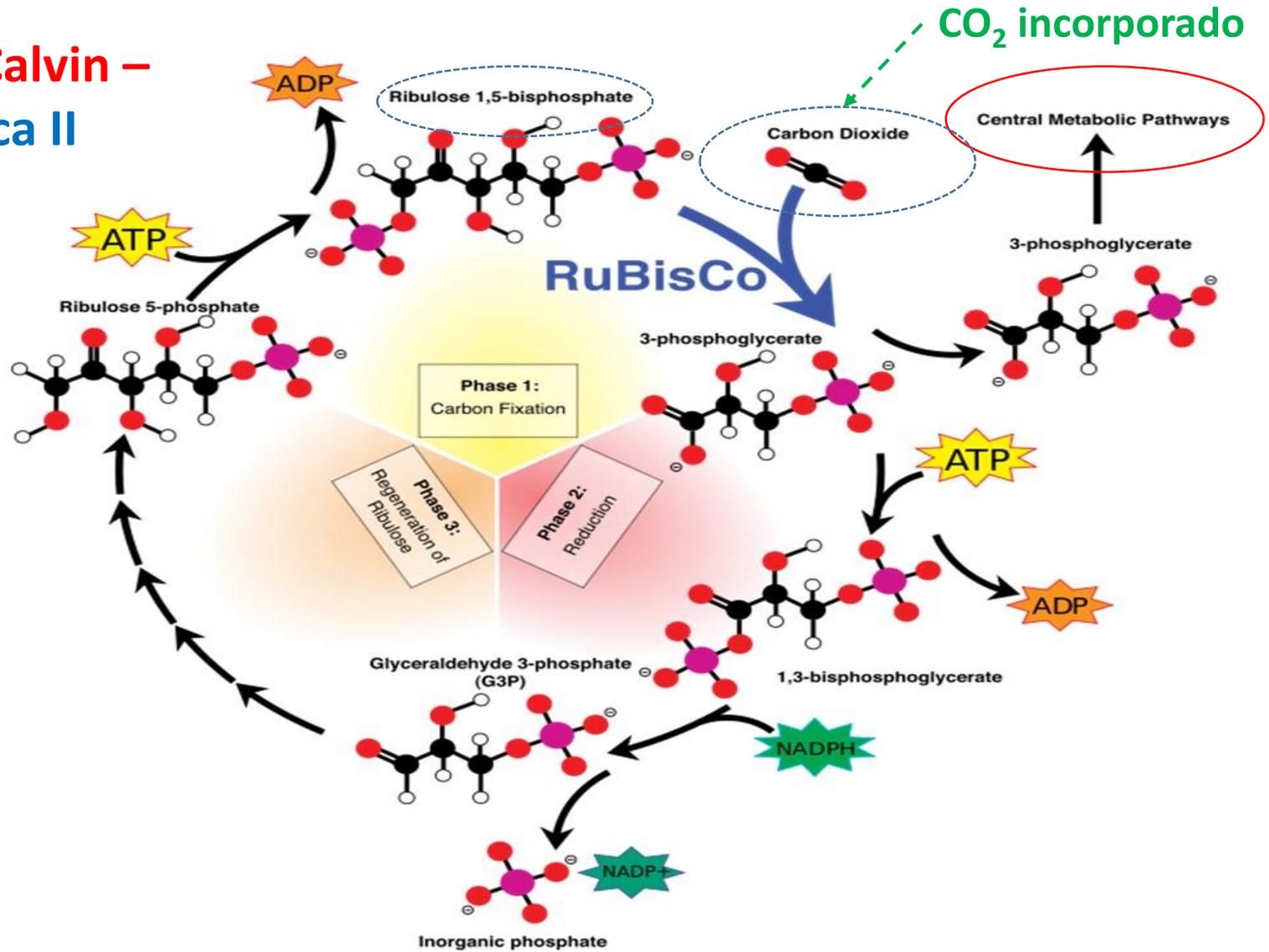
Como seria possível incorporar uma molécula de CO_2 numa cadeia carbônica, cujo doador de elétrons é um alceno?

Reatividade seria baixa $\gg C = C + O = C = O$

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

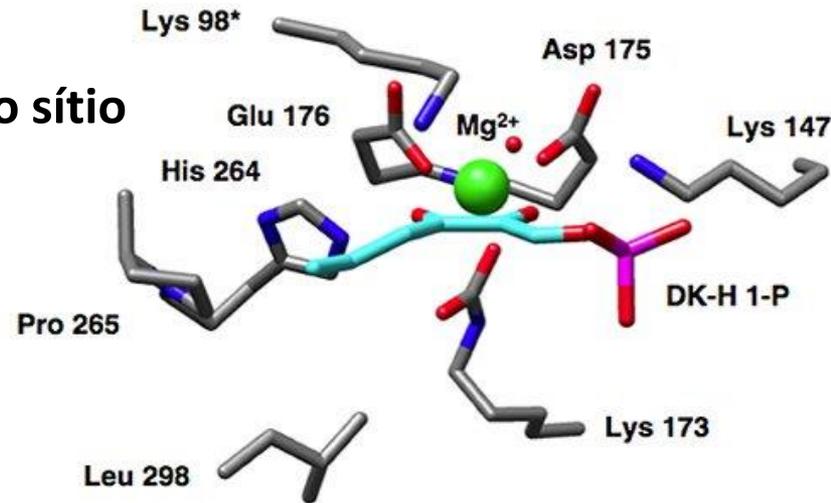


Ciclo de Calvin – Bioquímica II



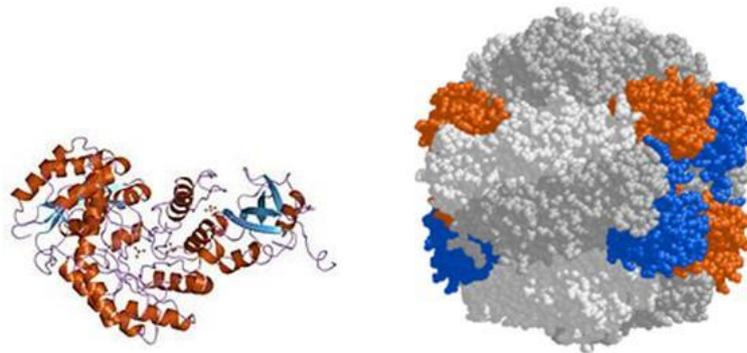
Enzimas que contém Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (**Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase**) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato (um alceno substituído)**

O alceno se coordena no sítio contendo magnésio

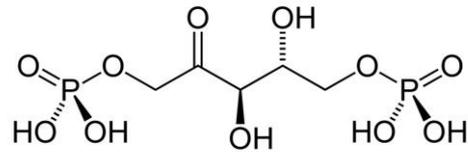


Existe em todas as plantas e é fundamental na fotossíntese

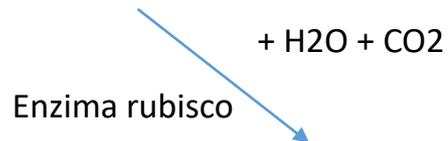
Consiste de 2 subunidades: cadeia longa (L, 55 kDa) e cadeia curta (S, 13 kDa)
As cadeias se unem em 8 (**4 dímeros**) com uma massa molar aparente de 540 kDa



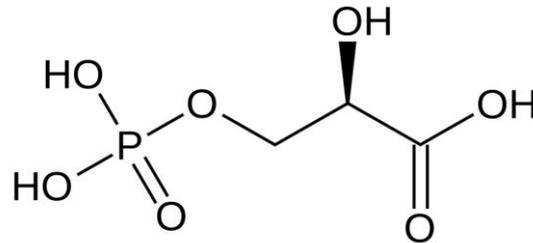
Reação efetiva, que não ocorreria sem a catálise da enzima Rubisco



Como explicar passo a passo?



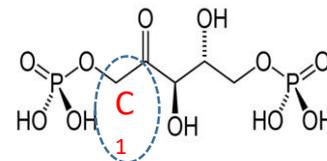
2



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

Mg²⁺ octaédrico na rubisco

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

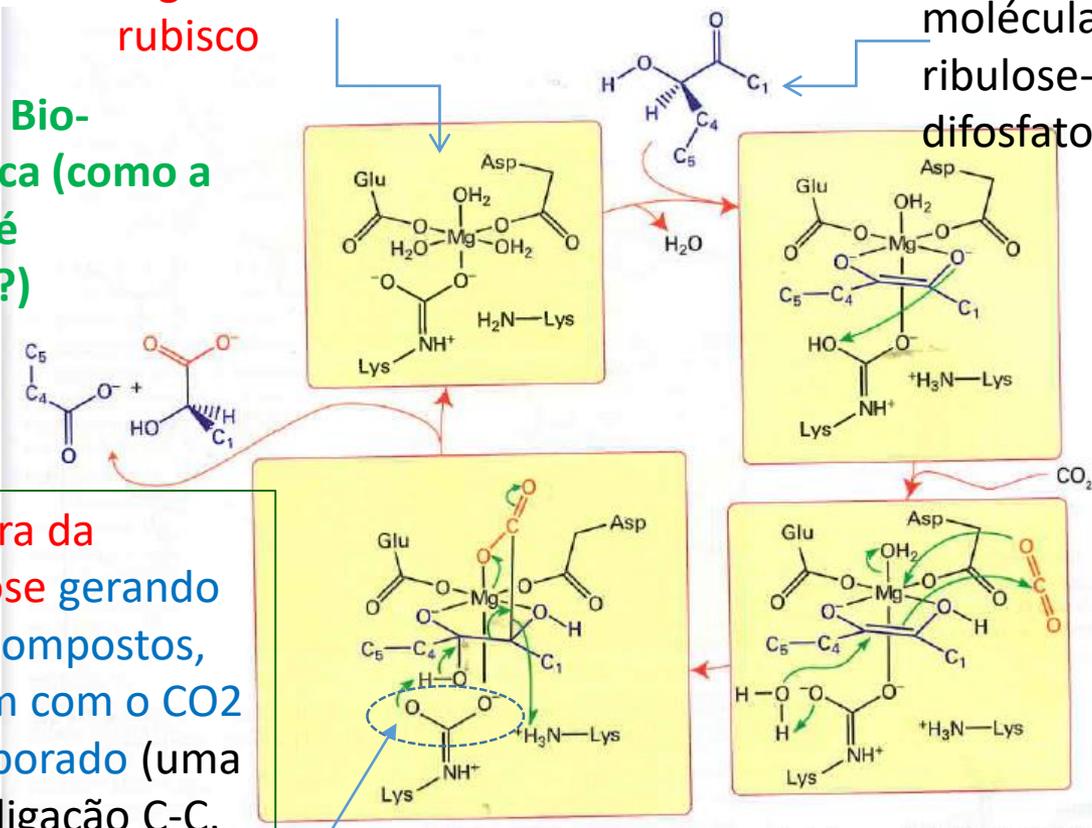


Substituição de 2 águas pelo enol e migração do proton da lisina

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

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



A química envolvida >> passo a passo

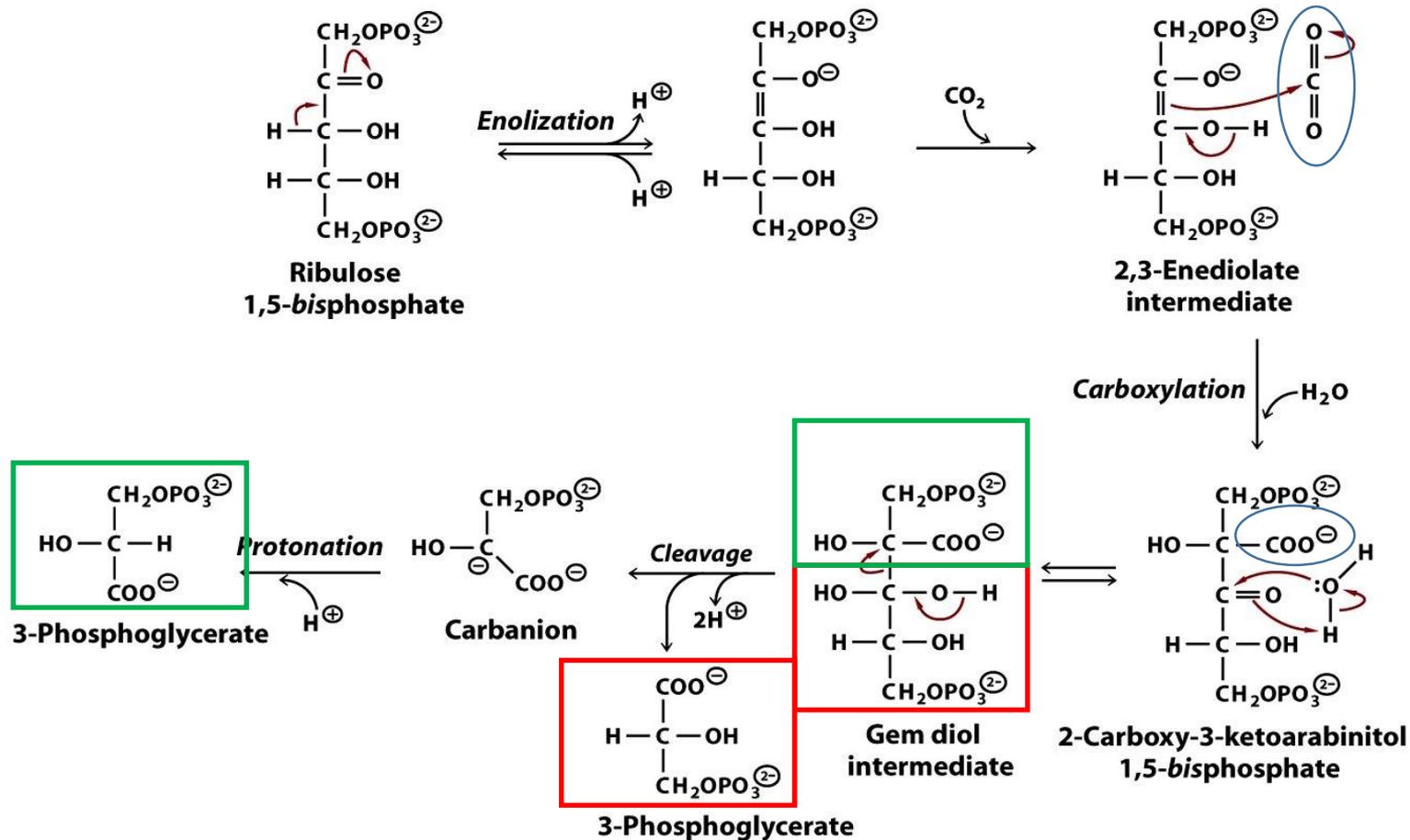


Figure 15-20 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.