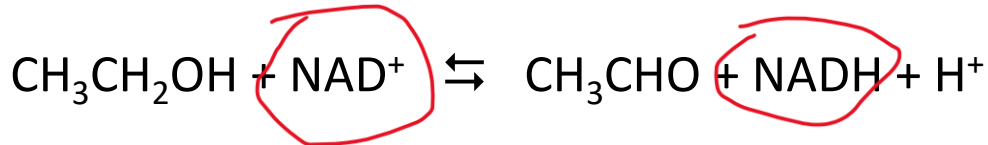


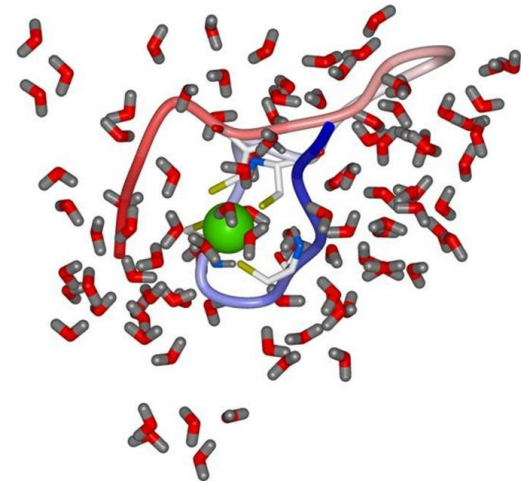
Enzimas que contém Zn^{2+} - óxido redução do substrato

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



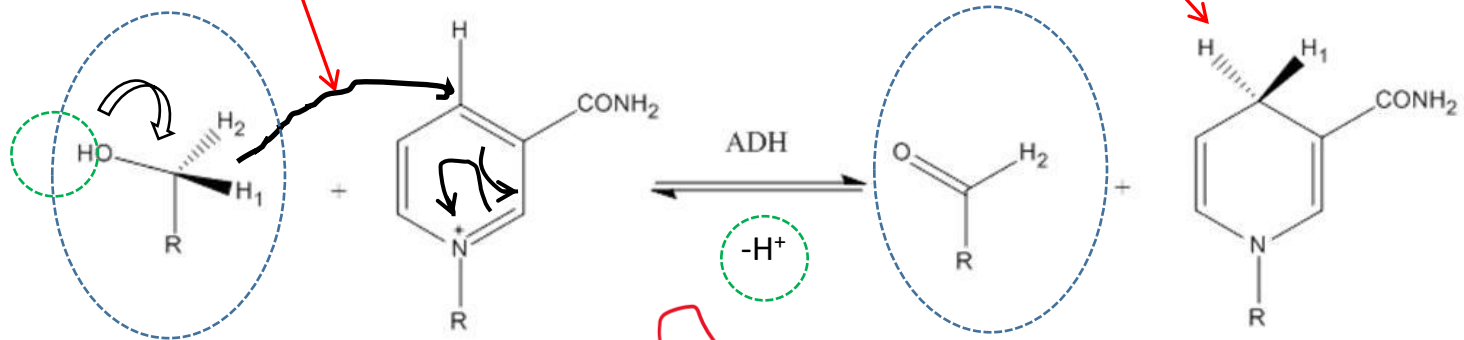
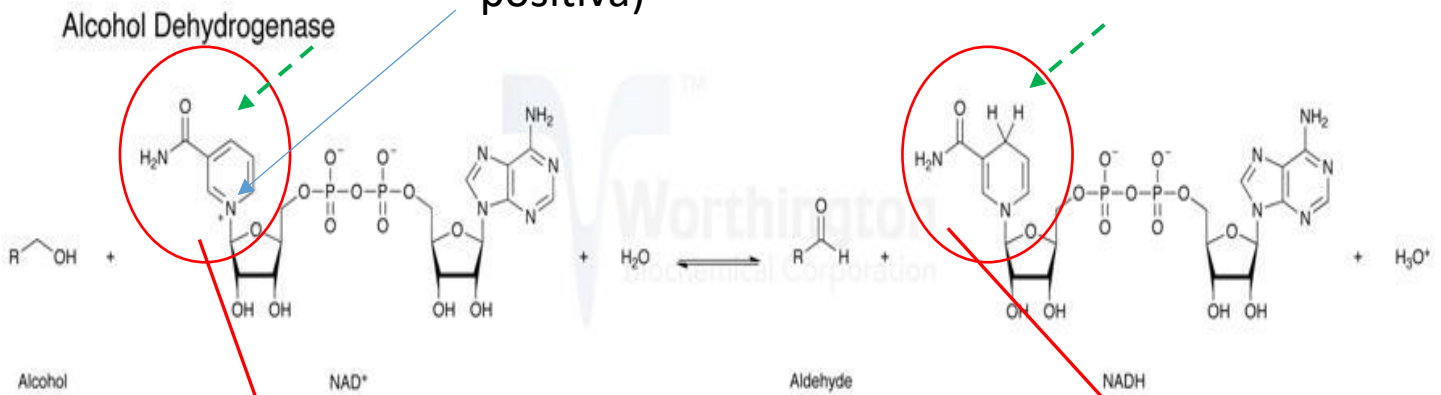
Curiosidade: *Em leveduras, a álcool desidrogenase tem função de catálise inversa >> crucial na síntese de etanol durante a fermentação.*

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)



O álcool é oxidado

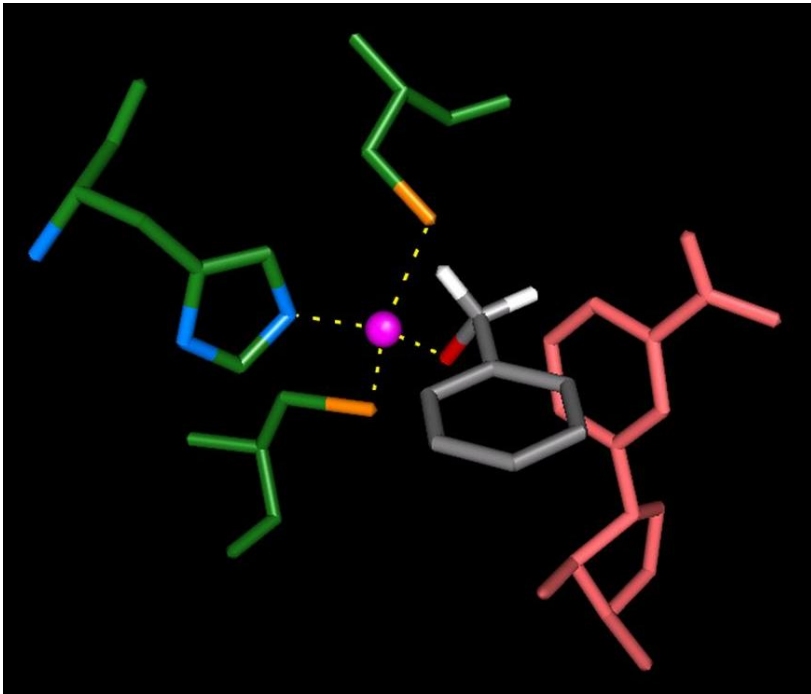
por redução simultânea de NAD⁺

a aldeído,

a NADH

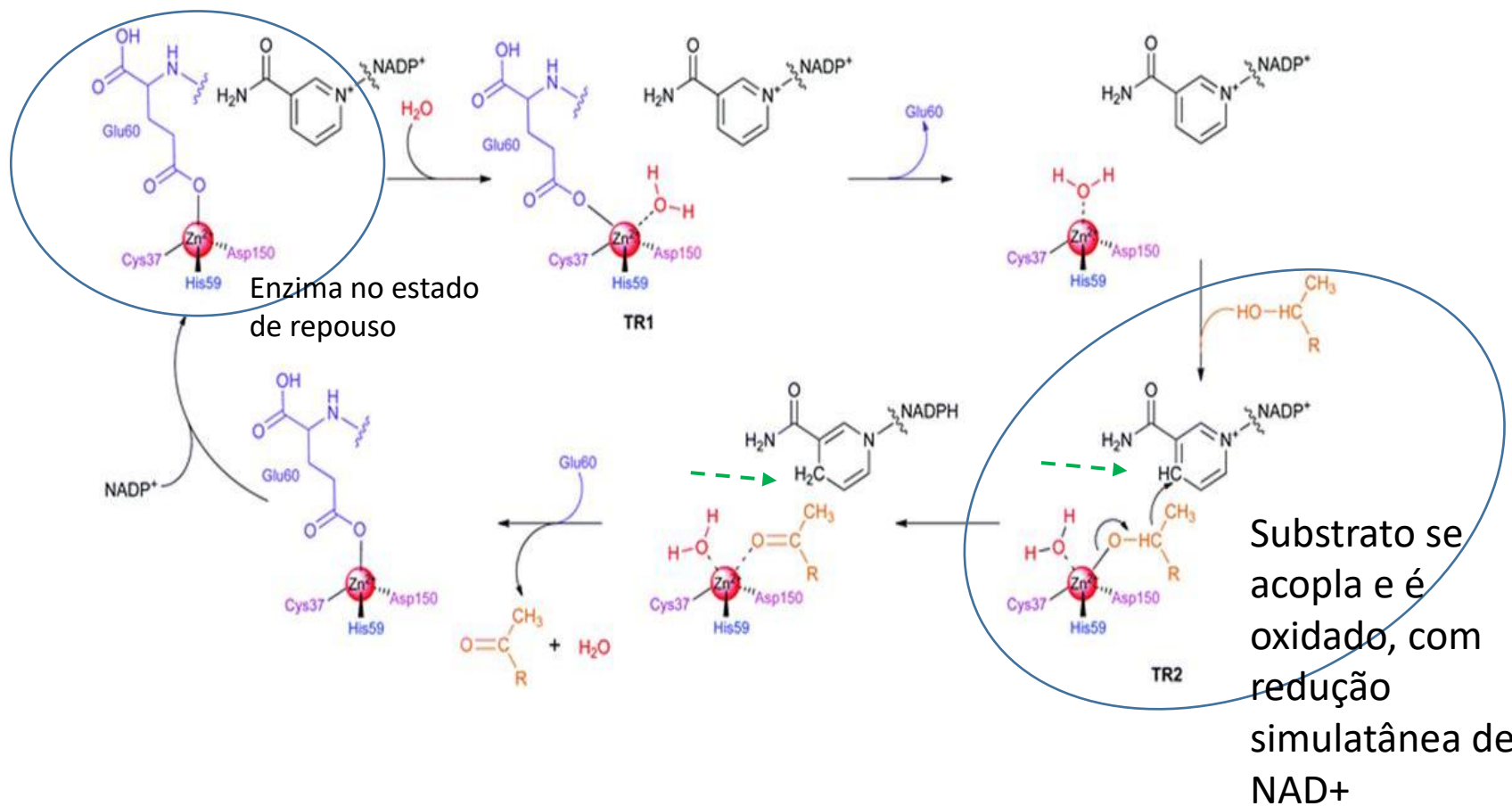
Álcool desidrogenase -Mecanismo de ação: *Como podemos explicar a ação desta enzima?*

>> 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;
 Zn^{2+} (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 $NADH$

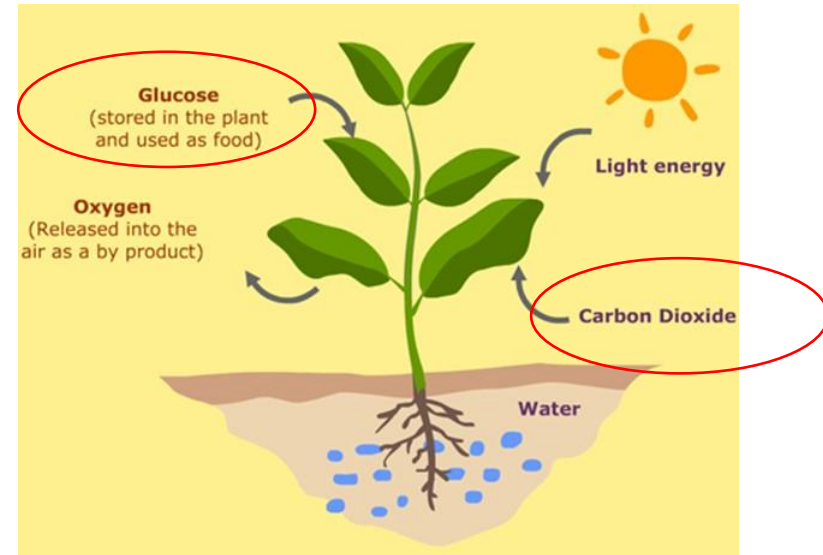


Enzimas que contém Magnésio (Mg^{2+}): Exemplo: Rubisco (**Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase**) - a enzima mais abundante na biosfera: **catalisa a incorporação de CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-difosfato (um alceno substituído)**

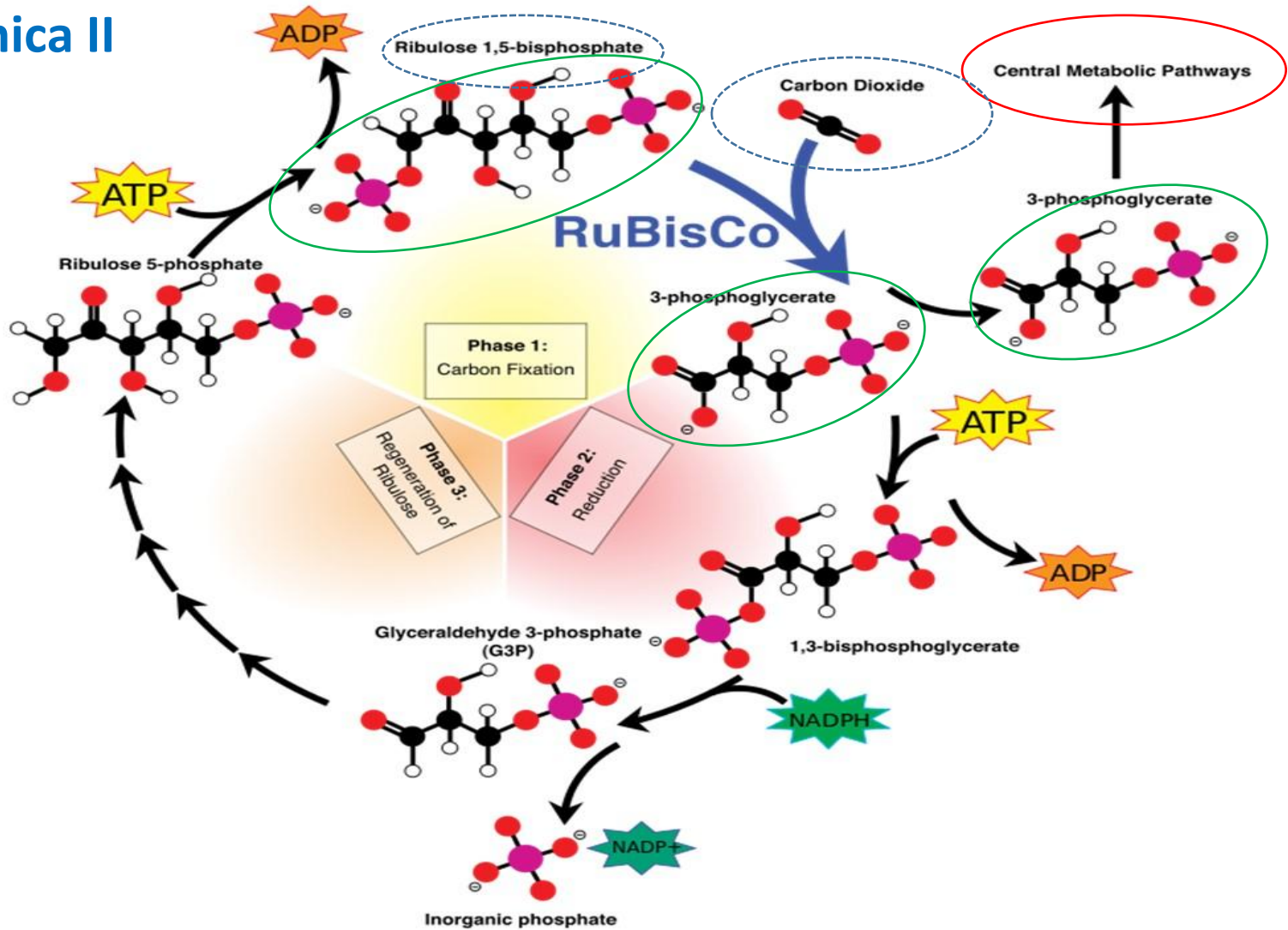
Como seria possível incorporar uma molécula de CO_2 numa cadeia carbônica, cujo doador de elétrons é um alceno?

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

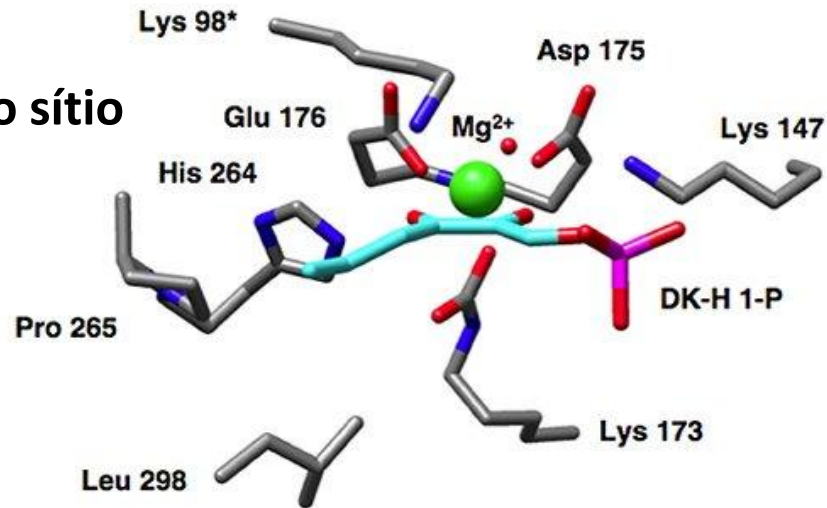


Ciclo de Calvin – Bioquímica II



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

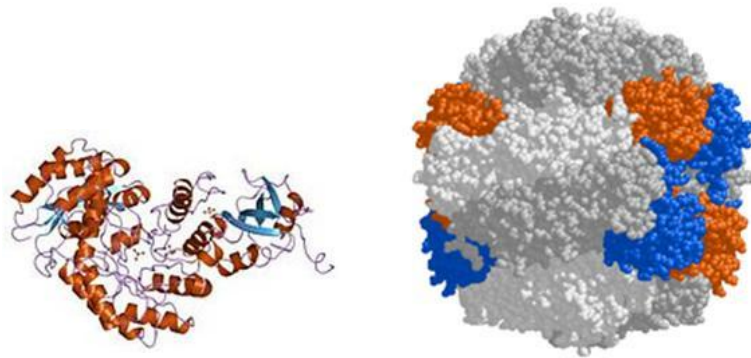
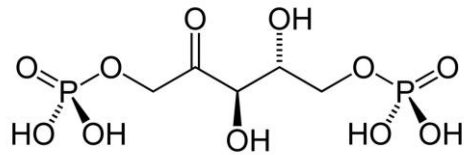


TABELA PERIÓDICA É PARA USAR.....

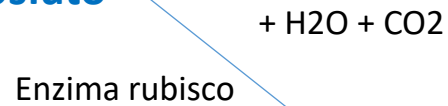
| Group → | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|
| ↓Period | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | * | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | ** | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 Uut | 114 Fl | 115 Uup | 116 Lv | 117 Uus | 118 Uuo |
| | * | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | |
| | ** | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | |

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

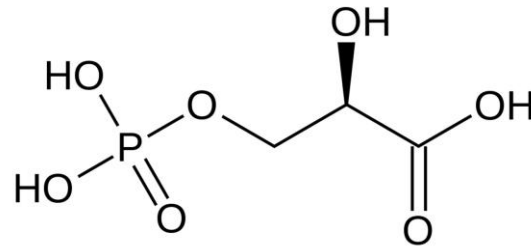


ribulose-1,5-difosfato

Como explicar passo a passo?



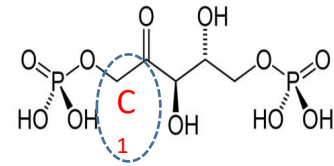
2



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

Mg²⁺ octaédrico na rubisco

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

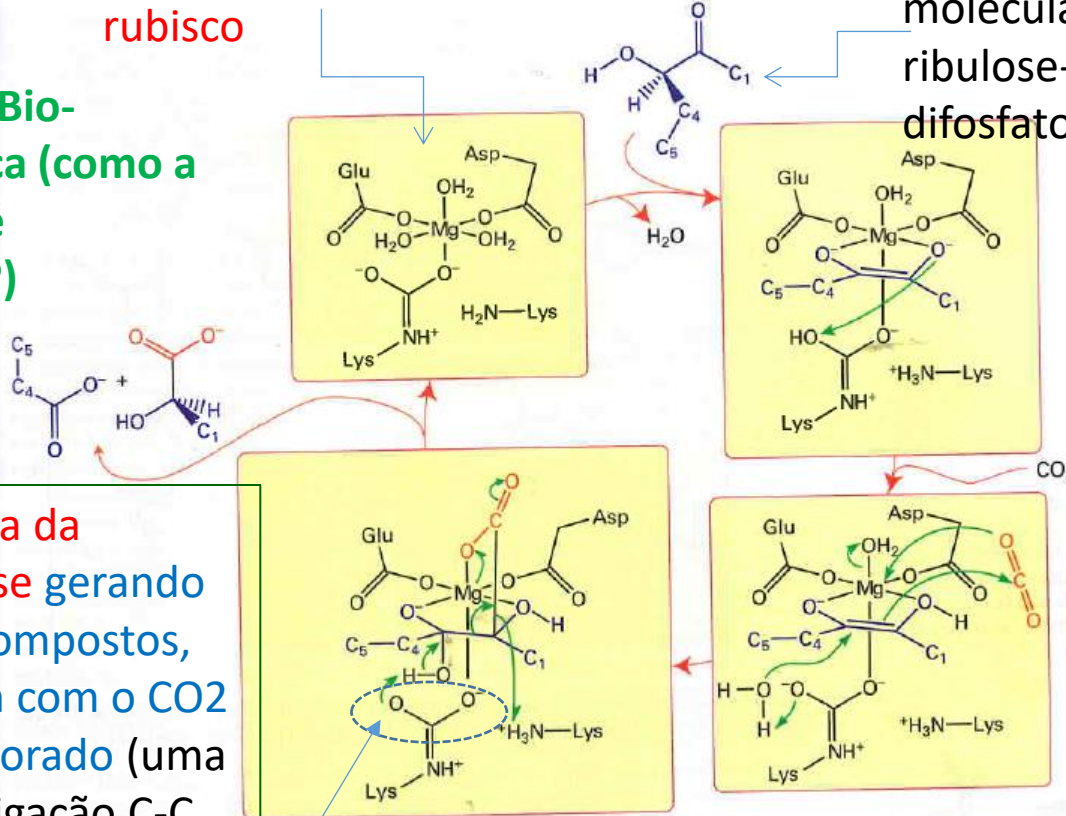


Substituição de 2 águas pelo enol e migração do proton da lisina

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

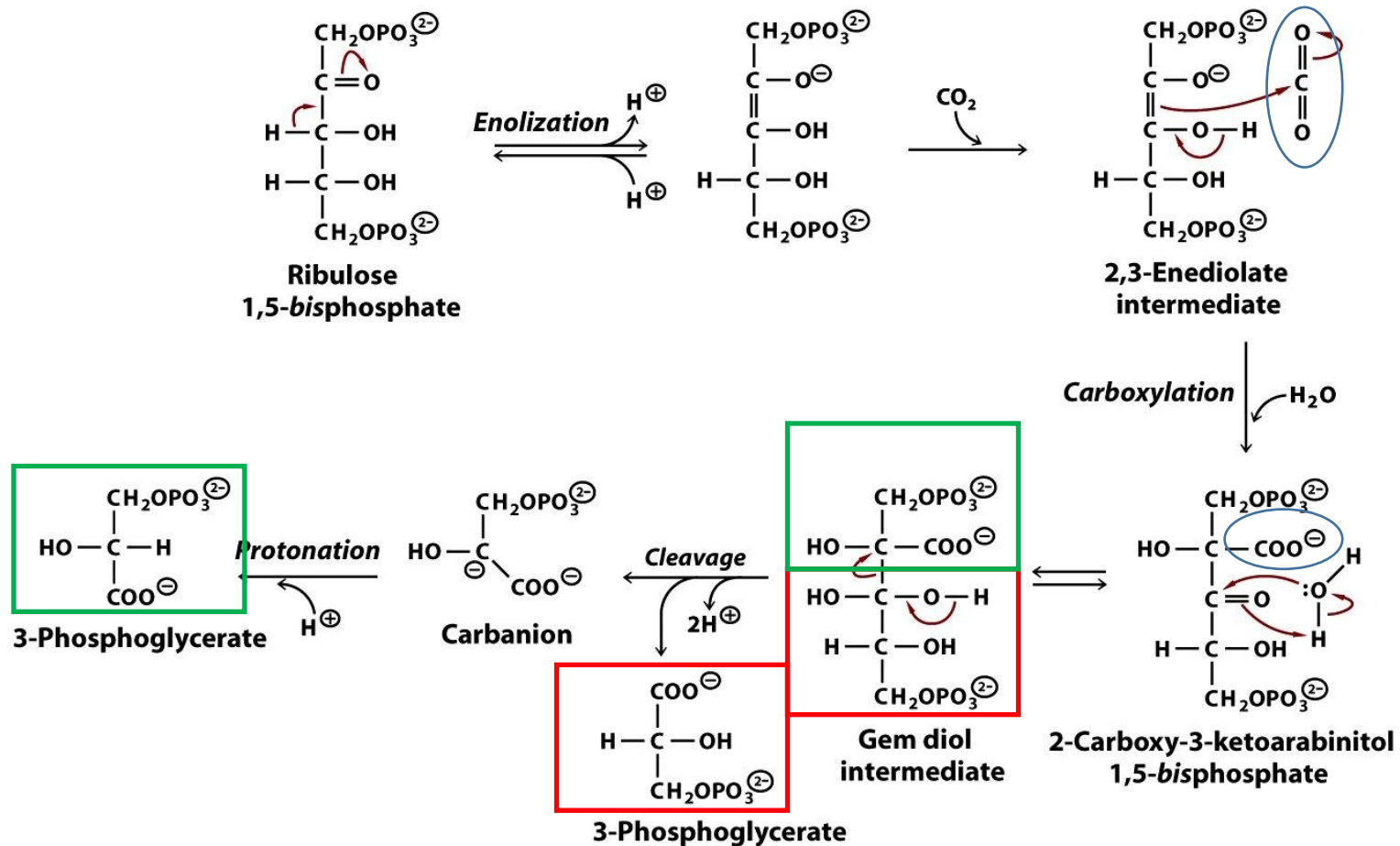


Figure 15-20 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.