

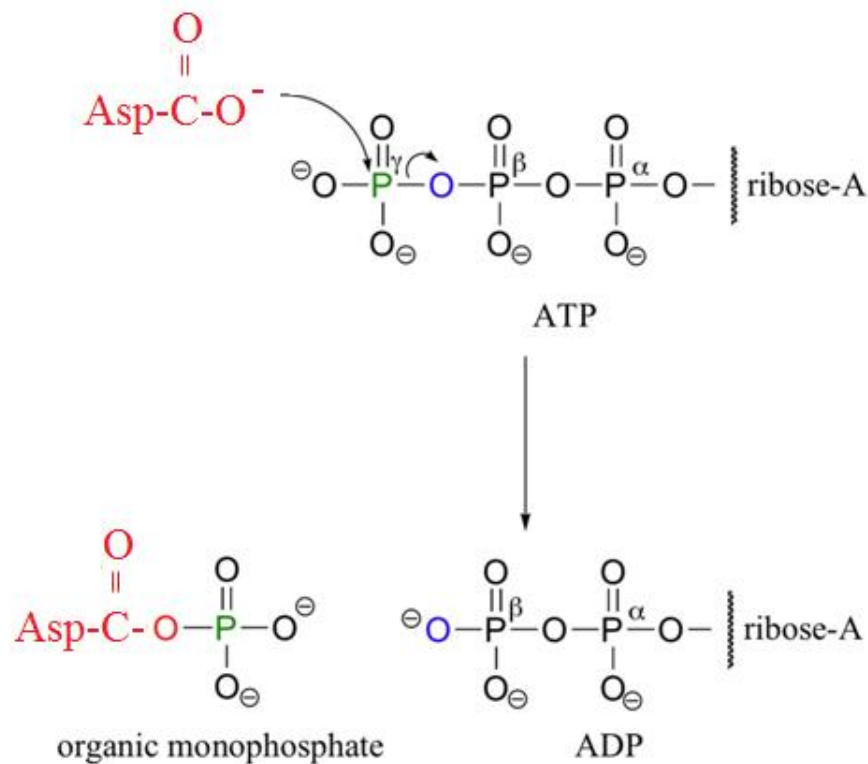
Exercícios de fixação e Problemas

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)**

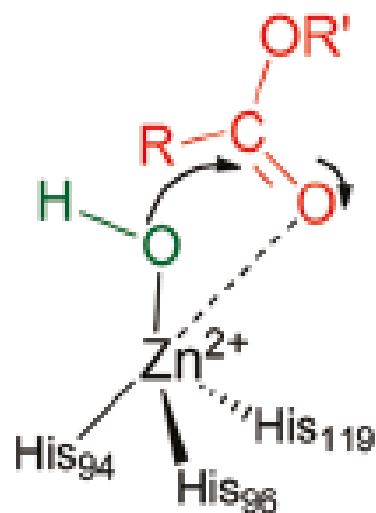
2. Como o íon Zn^{2+} de algumas proteínas pode facilitar o ataque nucleofílico da água a alguns tipos de carbonila, mesmo que a água seja um nucleófilo fraco?

3. Explique como a anidrase carbônica atua dissolvendo CO_2

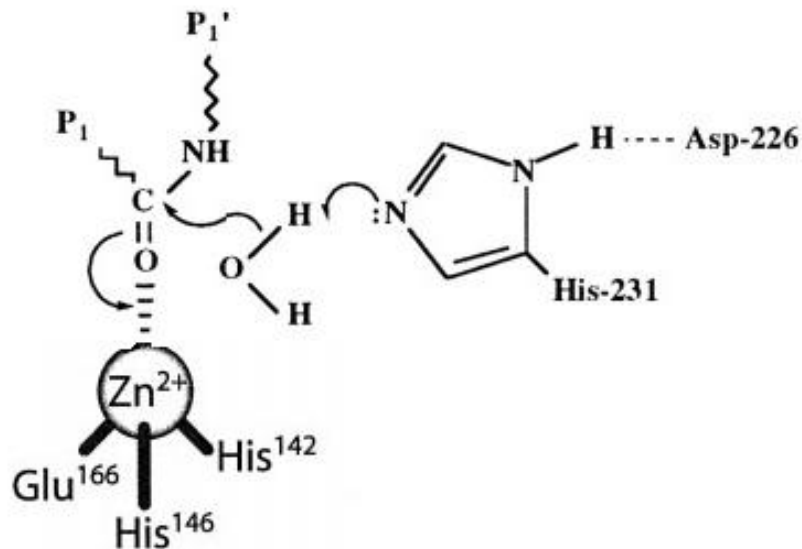
4. A ATPase é uma proteína de membrana que permite o intercâmbio seletivo de Na^+ e K^+ . Durante o transporte dos íons ocorre a fosforilação de um aminoácido que está na forma de aspartato, conforme indicado abaixo. Considerando que o pK_a da carboxila no aspartato é igual a 4, calcule a atividade relativa da enzima nos valores de pH 6, 5, 4, 3 e 2. Mostre os equilíbrios envolvidos e seus cálculos. Faça um gráfico em escala apropriada que indique a atividade relativa da enzima versus o pH de reação com os dados que você calculou.



5. Estudos recentes mostraram que a enzima anidrase carbônica pode atuar também sobre alguns tipos de ésteres, promovendo a hidrólise em ambiente aquoso onde normalmente não ocorreria a reação sem a presença da enzima. O produto da reação é um ácido carboxílico e um álcool. Sabe-se que a anidrase carbônica afeta o pKa da água e atua no sentido de gerar um íon hidróxido *in situ*. Com base no exposto e na figura indicada abaixo, proponha um mecanismo de reação que permita demonstrar a formação do ácido carboxílico e do álcool. Note que inúmeras moléculas de água estão presentes e não são indicadas.

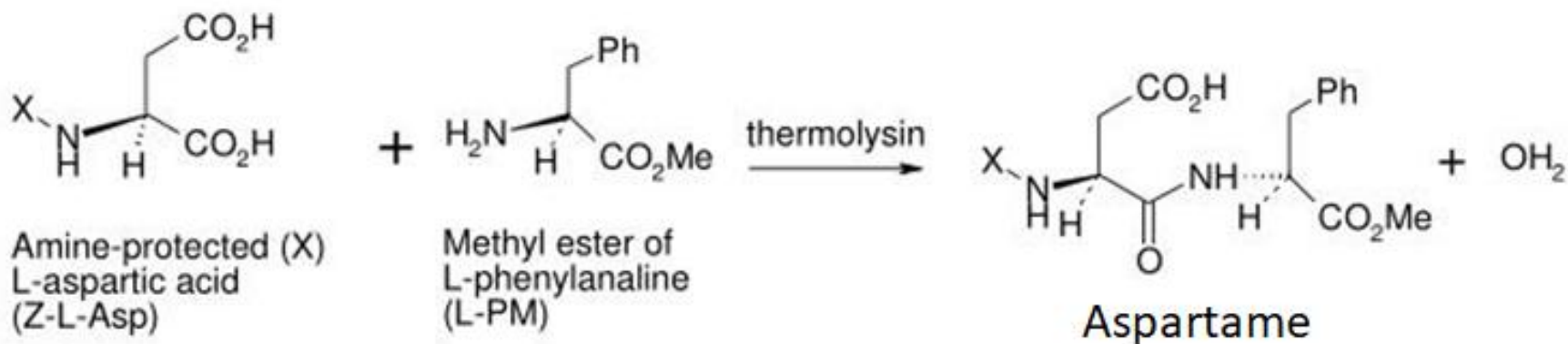


6. A termolisina é um tipo de endopeptidase que contém Zn^{2+} e pode ser produzida por bactérias, como por exemplo *Bacillus thermoproteolyticus*. Trata-se de uma protease que além de depender do íon Zn^{2+} no sítio catalítico, também depende a ação de um aminoácido Histidina (His-231) que não participa da quelação do íon Zn^{2+} , mas participa da reação de hidrólise da ligação peptídica (veja figura abaixo). Para efeito de resolução deste exercício, considere que o pKa da His-231 seja 6,4 e o pKa do glutamato (Glu-166) seja 5,5. Para simplificação do exercício, considere ainda que as demais histidinas que quelam o Zn^{2+} apresentam o mesmo pKa de 6,4 da His-231. Com base no exposto responda:



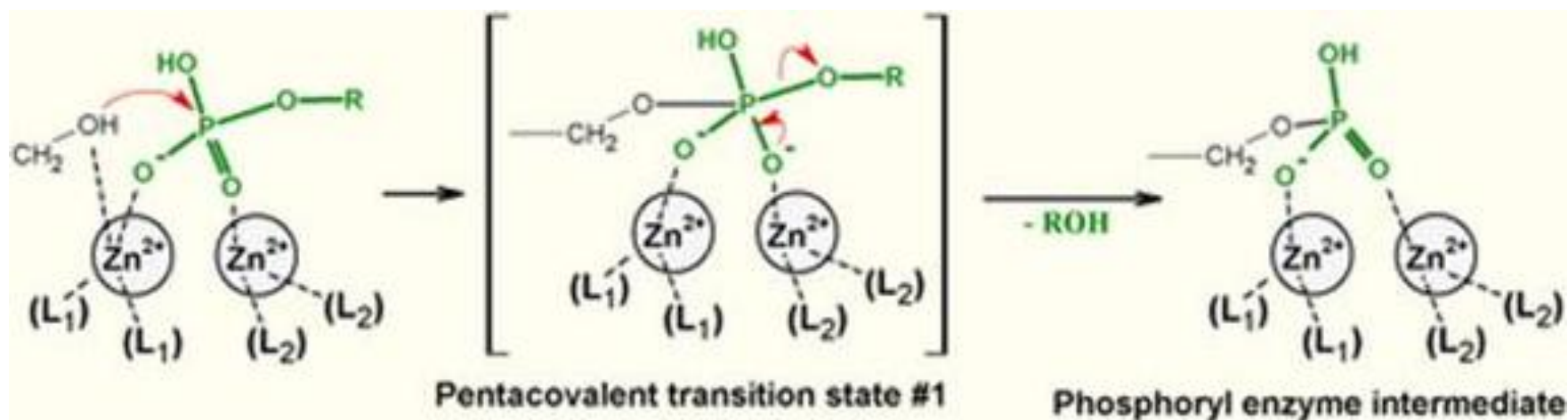
- Quais devem ser os produtos lógicos da reação catalisada por esta enzima. Note que o substrato está indicado na figura acima mostrando somente a ligação peptídica e radicais P₁ e P₁' que representam a continuidade da estrutura do peptídeo em questão. Mostre o deslocamento lógico de elétrons (mecanismo) que explicaria a reação catalisada por essa enzima.
- Considerando a participação da His-231 na reação e dos quelantes de Zn^{2+} indicados na figura, indique a partir de qual pH a enzima deve passar a ser funcional. Mostre o equilíbrio envolvido e justifique sua resposta.

7. A síntese industrial do aspartame é feita com base na ação reversa da termolisina. Ou seja, emprega-se a enzima descrita no exercício 6, catalisando a formação de uma nova ligação amida ao invés de proporcionar sua hidrólise. O esquema simplificado da reação está indicado na figura abaixo. Use seu conhecimento acumulado na disciplina de química bio-inorgânica e proponha um fluxo lógico de elétrons (mecanismo) que explique a formação do aspartame catalisada pela ação da termolisina. Para simplificar sua resposta, não se preocupe em indicar a presença da enzima. Mostre somente como seria o fluxo de elétrons entre os reagentes e a eliminação da molécula de água.

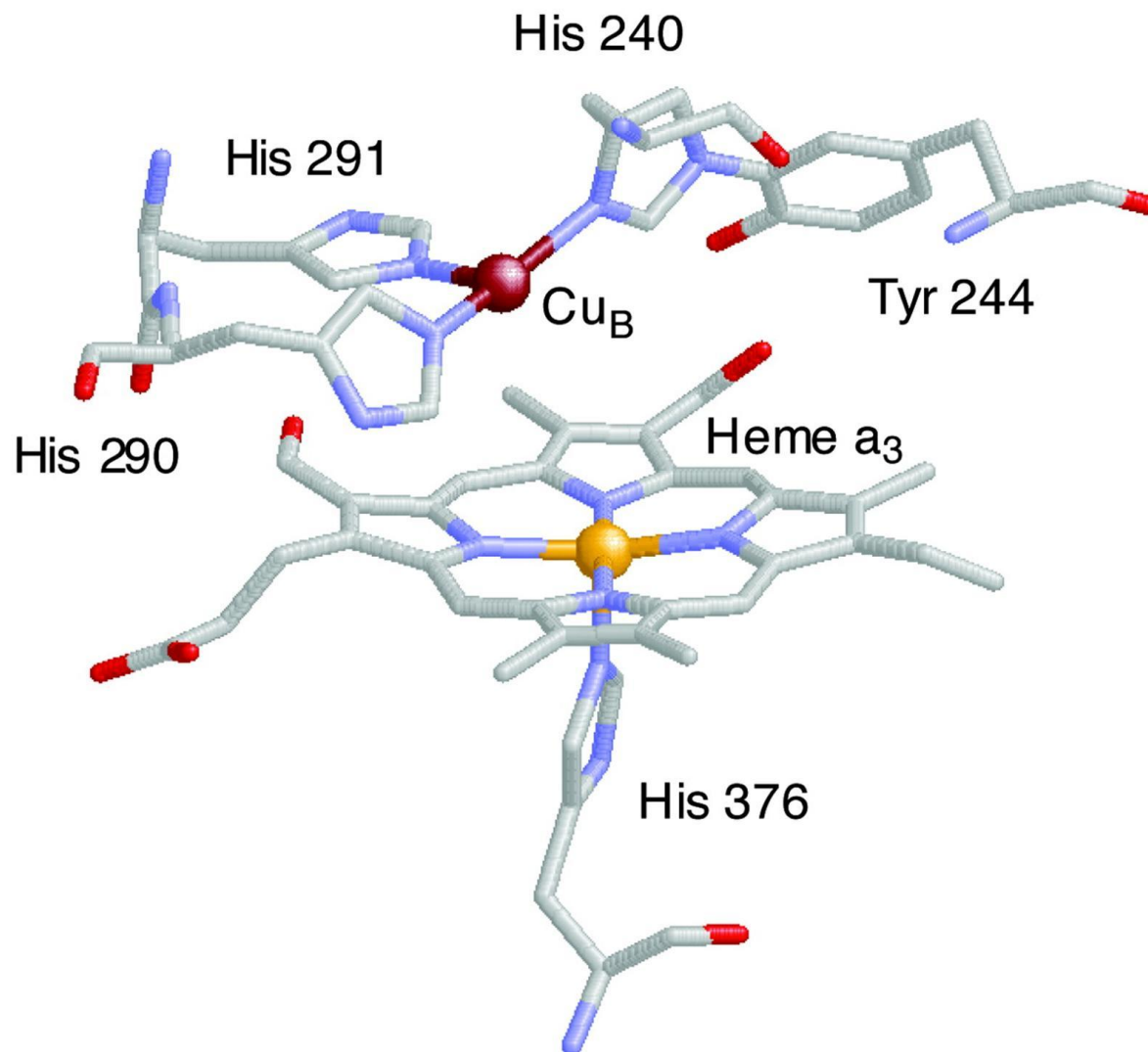


8. A Figura abaixo ilustra a hidrólise de fosfatos orgânicos por catálise da fosfatase alcalina, uma enzima que contém Zn^{2+} .

- 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 alacalina requer pH do meio reacional da ordem de 7,5



9. 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 indicada abaixo

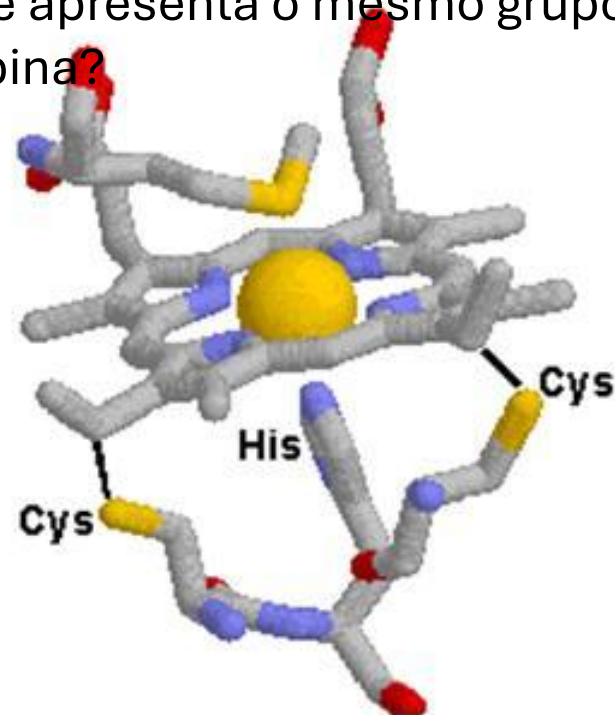


11. Considere o citocromo de estrutura octaédrica indicada abaixo e responda

a) Se os aminoácidos (quelantes) do íon Ferro forem alterados por ligantes de campo mais fraco (menor capacidade de doar elétrons), pode haver estabilização diferenciada de íons Fe^{2+} e íons Fe^{3+} ?

b) Pode haver citocromos com máximos de absorção no visível diferentes, mesmo quando se compara sempre a forma reduzida (Fe^{2+})? Explique porque com base na teoria do campo cristalino. Pesquise para saber mais sobre diferentes tipos de citocromos.

c) Porque o citocromo não absorve O_2 se apresenta o mesmo grupo porfirínico da mioglobina e da hemoglobina?



12. 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

