

# Aula 6

## CATÁLISE ENZIMÁTICA

### **META**

Introduzir o aluno ao estudo das enzimas.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Saber definir o que é uma enzima.

Saber dar o nome e classificar as enzimas.

Conhecer os tipos de catálise e saber quais catálises a enzima pode realizar.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecimento de reações de substituição nucleofílica e substituição acílica nucleofílica.

**André Luís Bacelar Silva Barreiros**  
**Marizeth Libório Barreiros**

### INTRODUÇÃO

Olá, hoje vamos estudar as enzimas. Enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações biológicas, ou seja, são poderosos catalisadores biológicos, altamente específicos e fundamentais nas reações. As enzimas aceleram a velocidade da reação, sem ser consumida ou modificada nessa reação. A enzima aumenta muito mais a velocidade de uma reação do que um catalisador normal, porque o sítio ativo da enzima, além de catalisar a reação, fixa a conformação do substrato reduzindo o número de graus de liberdade e assim aumentando a velocidade da reação. Cada reação biológica é catalisada por uma enzima diferente. As enzimas diferem dos catalisadores normais pelo fato de serem específicas para o reagente cuja reação elas catalisam. Algumas são específicas para uma única substância e não permitem a mínima variação na estrutura, ao passo que algumas catalisam a reação de toda uma família de substâncias com estruturas relacionadas. A especificidade de uma enzima resulta de sua conformação e das cadeias laterais de aminoácidos específicas que compõem o sítio ativo. Por exemplo, uma cadeia lateral de um aminoácido carregada negativamente no sítio ativo de uma enzima pode se associar com um grupo carregado positivamente no substrato.

### NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO

Existem 5 maneira de dar o nome das enzimas. Podemos dar o nome que caracteriza a enzima usando o prefixo do substrato com o sufixo ase. Por exemplo, uréia (urease). Podemos dar o nome usando a atividade da enzima + sufixo ase, por exemplo, enzima que polimeriza o DNA (DNA polimerase). Podemos dar o nome usando uma função mais ampla, como por exemplo, uma enzima que faz a digestão, digestão do grego “pepsis” (Peptidase). E a outra maneira é usar a fonte de onde foi isolada a enzima, por exemplo, uma enzima obtida pelo desgaste do tecido pancreático, desgastar do grego “tryein” (Tripsina).

Uma maneira mais complexa é a nomenclatura sistemática segundo o sistema Internacional que nos dá uma informação sobre a função metabólica da enzima. Por exemplo, uma enzima que transfere fósforo do ATP para a glicose é a ATP:Glicose fosfotransferase.

As enzimas são divididas em seis classes de acordo com o tipo de reação que elas catalisam, conforme tabela abaixo.

Tabela – Classificação das enzimas:

No.	Classe	Tipo de Reação Catalisada
1	Oxidoredutases	Transferência de elétrons ( $H^-$ ou $H^+$ )
2	Transferases	Reações de Transferência de Grupos
3	Hidrolases	Reações de Hidrolise (transferência de um grupo funcional para a água)
4	Liasas	Adição de grupos a ligações duplas ou remoção de grupos formando uma ligação dupla
5	Isomerases	Transferência de grupos na molécula produzindo formas isoméricas
6	Ligases	Formação de ligações C–C, C–S, C–O e C–N por reações de condensação com clivagem de ATP

## MODOS DE AÇÃO

Um catalisador aumenta a velocidade de uma reação química fornecendo um caminho com uma energia de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) mais baixa.

Modos de um catalisador diminuir a  $\Delta G^\ddagger$ :

1 O catalisador auxilia a converter o reagente no intermediário menos estável.

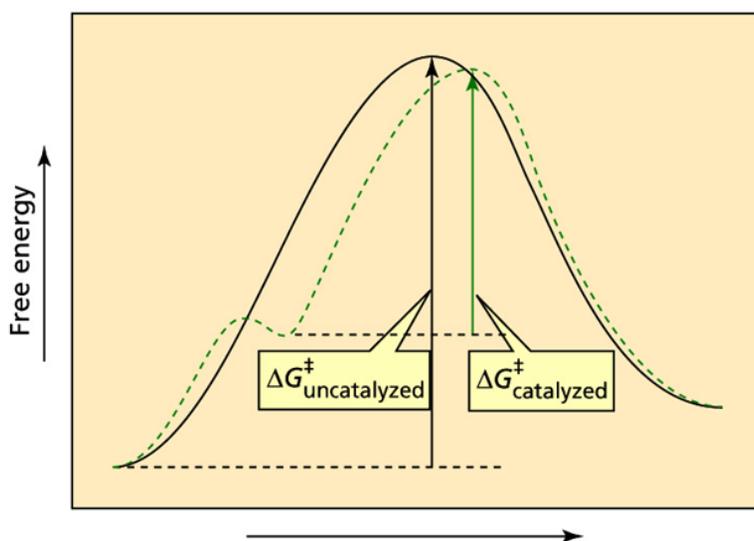


Figura 02 - Diagrama de coordenada de reação para uma reação catalisada e para uma reação não catalisada. O catalisador converte o reagente em uma espécie menos estável.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.413.

2- O catalisador fornece um modo de tornar o estado de transição mais estável.

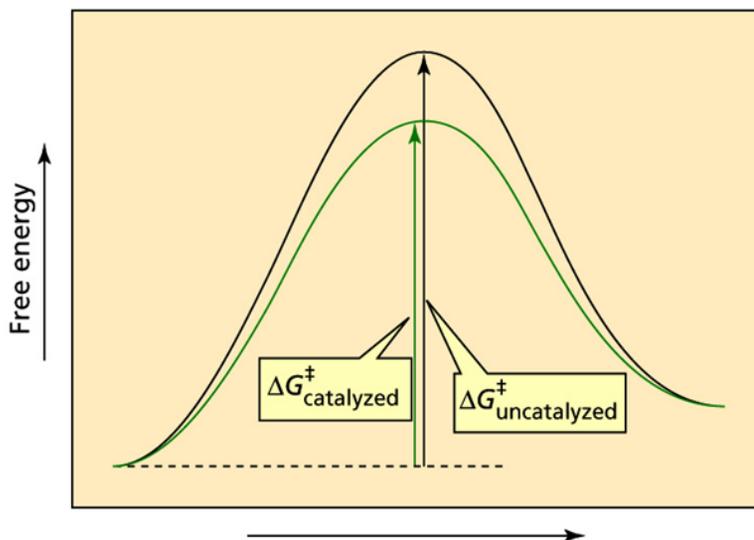


Figura 03 - Legenda: Diagrama de coordenada de reação para uma reação catalisada e para uma reação não catalisada. O catalisador estabiliza o estado de transição.  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.413.

3- O catalisador muda o mecanismo da reação completamente.

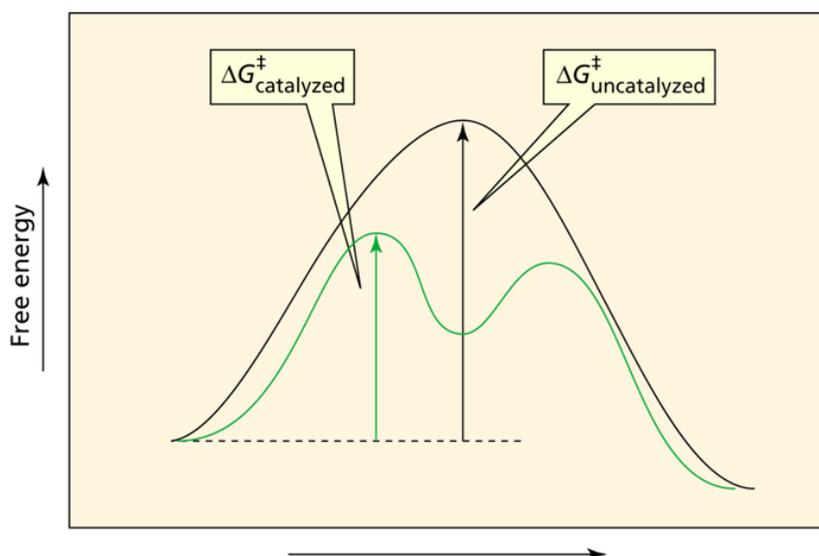


Figura 04 - Diagrama de coordenada de reação para uma reação catalisada e para uma reação não catalisada. A reação catalisada ocorre por um caminho alternativo e energeticamente mais favorável.  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.414.

## CATÁLISE DE REAÇÕES ORGÂNICAS

Existem três modos de um catalisador fornecer um caminho favorável para uma reação orgânica:

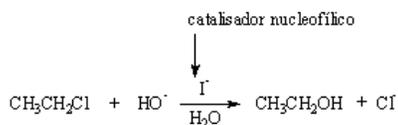
- 1- Aumentando a suscetibilidade de um eletrófilo ao ataque nucleofílico.
- 2- Aumentando a reatividade de um nucleófilo.
- 3- Aumentando a habilidade de saída de um grupo convertendo este em uma base mais fraca.

### TIPOS DE CATÁLISE

Existem quatro tipos de catálise: a catálise nucleofílica, catálise ácida, catálise básica e a catálise por coordenação ou por íon metálico.

#### Catálise nucleofílica

Na catálise nucleofílica o catalisador aumenta a velocidade da reação atuando como nucleófilo. O catalisador nucleofílico aumenta a velocidade da reação modificando completamente o mecanismo da reação. Podemos ver como exemplo, a reação do cloreto de etila com o íon hidróxido, usando o íon iodeto como catalisador (Figura 5). Podemos observar que a reação não catalisada ocorre em uma única etapa, enquanto a reação catalisada ocorre em duas etapas. A primeira etapa é mais rápida que a reação não catalisada, porque em solvente prótico o íon iodeto é um melhor nucleófilo que o íon hidróxido, que é o nucleófilo da reação não catalisada. A segunda etapa também é mais rápida que a reação não catalisada, porque o íon iodeto é uma base mais fraca e, portanto, um melhor grupo de saída que o íon cloreto, que é o grupo de saída da reação não catalisada.



Reação não-catalisada



Reação catalisada

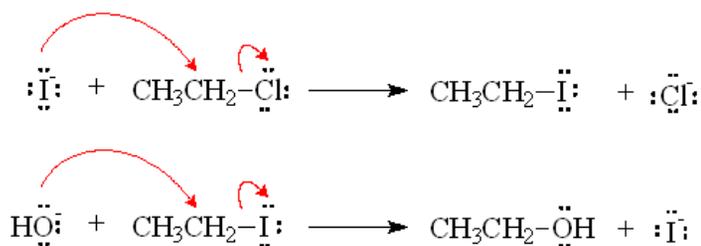


Figura 05 - Mecanismo da reação não catalisada e da reação catalisada pelo íon iodeto.  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.415.

### Catálise ácida

O catalisador ácido aumenta a velocidade da reação doando um próton a um reagente. Por exemplo, a velocidade de hidrólise de um éster é aumentada significativamente por um catalisador ácido (Figura 6).

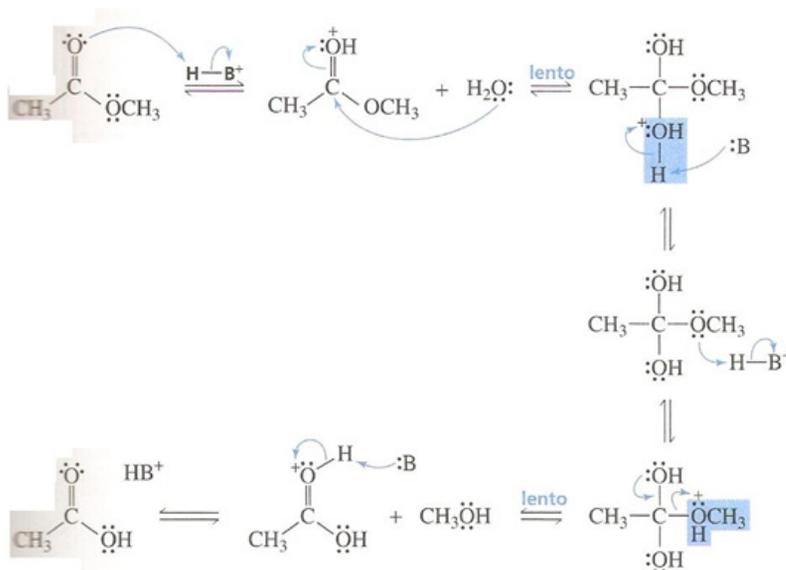


Figura 06 - Mecanismo da reação catalisada por ácido.  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.417.

O ácido aumenta a velocidade das duas etapas lentas dessa reação. Além disso, aumenta a velocidade de formação do intermediário tetraédrico por meio da protonação do oxigênio carbonílico, aumentando, assim a reatividade do grupo carbonila, pois um grupo carbonila protonado é mais suscetível ao ataque nucleofílico do que um grupo carbonila não protonado.

Existem dois tipos de catálise ácida: catálise ácida específica e catálise ácida geral. Na catálise ácida específica, o próton é completamente transferido ao reagente antes do início da etapa lenta da reação (Figura 7). Na catálise ácida geral, o próton é transferido ao reagente durante a etapa lenta da reação, ou seja, o próton é transferido ao mesmo tempo em que o nucleófilo entra (Figura 8). As enzimas só conseguem realizar a catálise ácida geral, porque o pH fisiológico não é ácido o suficiente para que ocorra a catálise específica. Na catálise ácida específica o catalisador deve ser um ácido forte o suficiente para protonar o reagente completamente antes do início da etapa lenta.

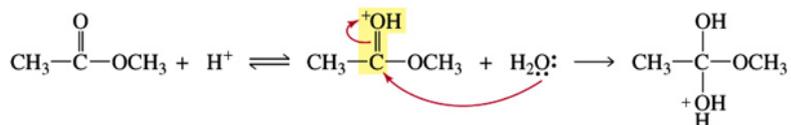


Figura 07 - Catálise ácida específica.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.419.

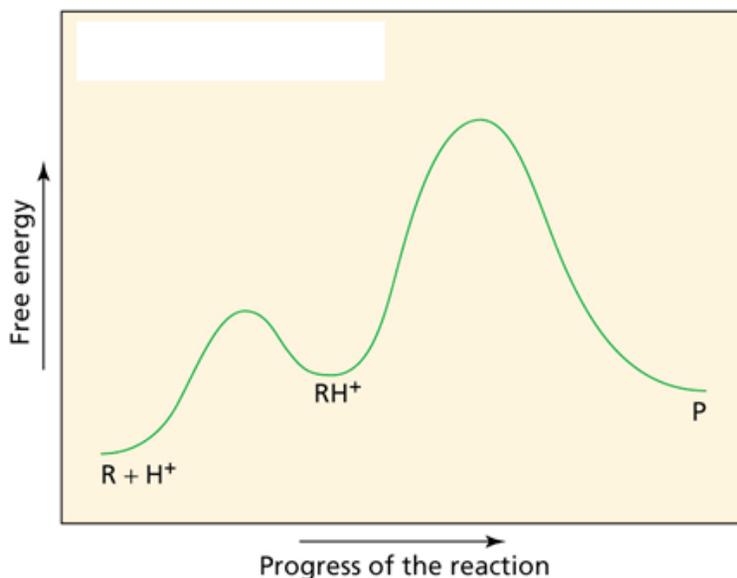


Figura 08 - Diagrama da coordenada de reação para a reação de catálise ácida específica.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.418.

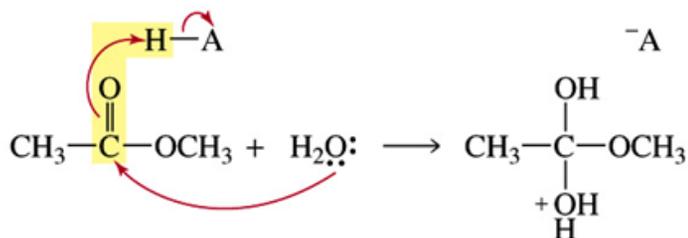


Figura 09 - Catálise ácida geral.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.419.

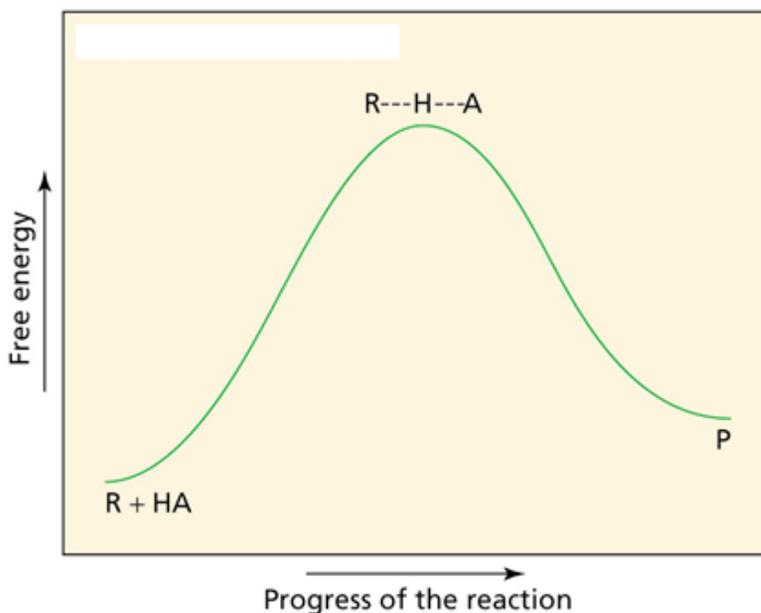


Figura 10 - Legenda: Diagrama da coordenada de reação para a reação de catálise ácida geral.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.418.

### Catálise básica

O catalisador básico aumenta a velocidade da reação removendo um próton do reagente. Por exemplo, a desidratação de um hidrato na presença de um íon hidróxido. O íon hidróxido é o catalisador básico, aumenta a velocidade da reação por meio da abstração de um próton do hidrato neutro, porque fornece um caminho com um estado de transição mais estável.

Assim como na catálise ácida, na catálise básica também há dois tipos de catálise: a catálise básica específica e a catálise básica geral. Na catálise básica específica, o próton é completamente removido do reagente antes do início da etapa lenta da reação (Figura 11). Já na catálise básica geral, o próton é removido do reagente durante a etapa lenta da reação (Figura 12).

As enzimas só realizam a catálise básica geral, porque o pH fisiológico não é básico o suficiente para que ocorra a catálise básica específica. Na

catálise básica específica o catalisador deve ser uma base forte o suficiente para remover o próton do reagente completamente antes do início da etapa lenta. Enquanto na catálise básica geral, a base pode ser mais fraca, porque o próton é apenas transferido parcialmente para a base no estado de transição da etapa lenta.

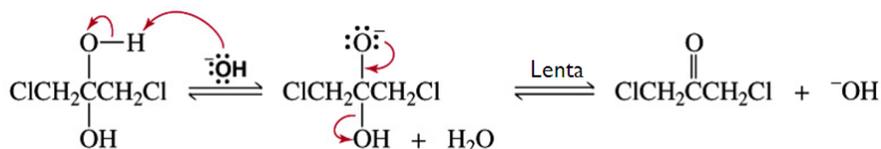


Figura 11 - Mecanismo da catálise básica específica.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.420.

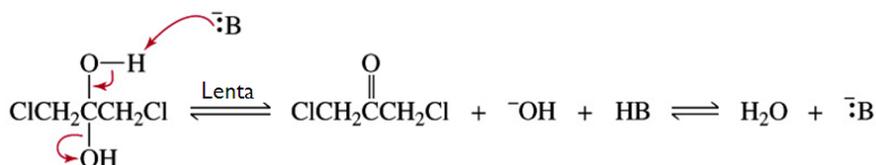


Figura 12 - Mecanismo da catálise básica geral.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.420.

### Catálise por íon metálico

Na catálise por íon metálico, o catalisador (íon metálico) exerce seu efeito por coordenação, isto é, por complexação. O íon metálico (ácido de Lewis) pode aumentar a velocidade da reação de três modos:

- 1- Tornando um centro de reação mais suscetível a receber elétrons, como em A (Figura 13).
- 2- Transformando um grupo de saída em uma base mais fraca e, com isso, em um grupo de saída melhor, como em B.
- 3- Aumentando a velocidade de uma reação de hidrólise pelo aumento da nucleoflicidade da água, como em C.

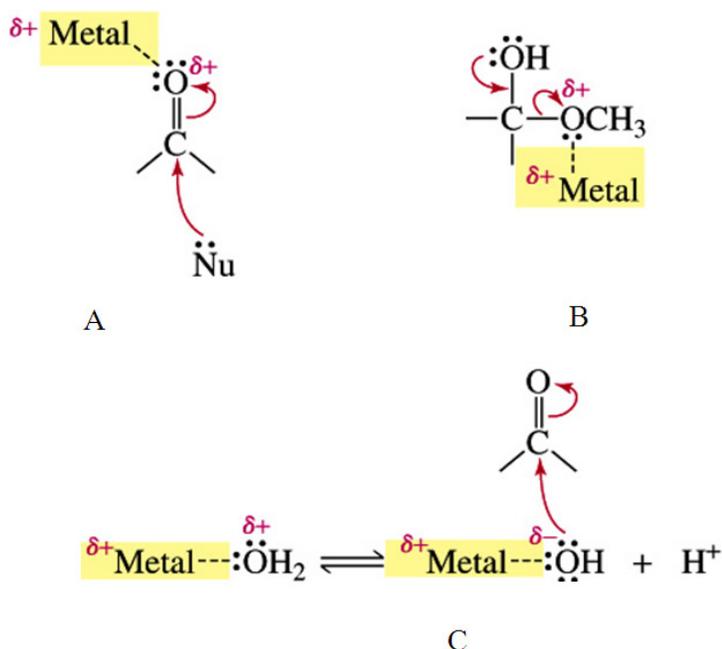


Figura 13 - Maneiras de um íon metálico aumentar a velocidade de uma reação.  
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.421.

Nos casos A e B, o íon metálico exerce o mesmo tipo de efeito catalítico que o próton, que vocês acabaram de ver na catálise ácida. Já no caso C, a complexação da água com o íon metálico aumenta sua nucleoflicidade pela conversão à íon hidróxido ligado a metal. Quando o íon metálico complexa com a água, ele aumenta sua tendência a perder um próton.

Veremos agora alguns exemplos de reações catalisadas por íons metálicos. O  $\text{Co}^{2+}$  catalisa a condensação de duas moléculas do éster etílico de glicina, formando o éster etílico de glicil-glicina (Figura 14). A coordenação do íon metálico com o oxigênio carbonílico torna o grupo carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico em decorrência da estabilização da carga negativa que se desenvolve no oxigênio no estado de transição.



Mecanismo

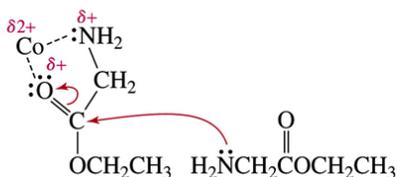
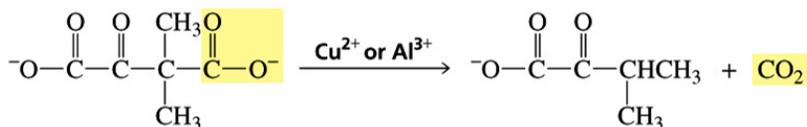


Figura 14 - Reação do éster etílico de glicina com o catalisador  $\text{Co}^{2+}$ .  
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.422.

A descarboxilação do dimetil-oxalo-acetato pode ser catalisada pelo  $\text{Cu}^{2+}$  ou pelo  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 15). Nessa reação, o íon metálico complexa com os dois átomos de oxigênio do reagente. A complexação aumenta a velocidade da reação porque torna o grupo carbonila mais suscetível a receber os elétrons deixados para trás quando o  $\text{CO}_2$  foi eliminado.



Mecanismo

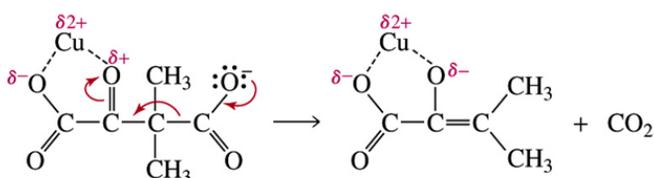


Figura 15 - Descarboxilação do dimetil-oxalato-acetato.  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.422.

Na hidrólise do trifluoro-acetato de metila (Figura 16), o  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta a velocidade da primeira etapa da primeira etapa lenta ao fornecer íon hidróxido ligado a metal, que é nucleófilo melhor do que a água. O  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta a velocidade da segunda etapa lenta reduzindo a basicidade do grupo eliminado a partir do intermediário tetraédrico.

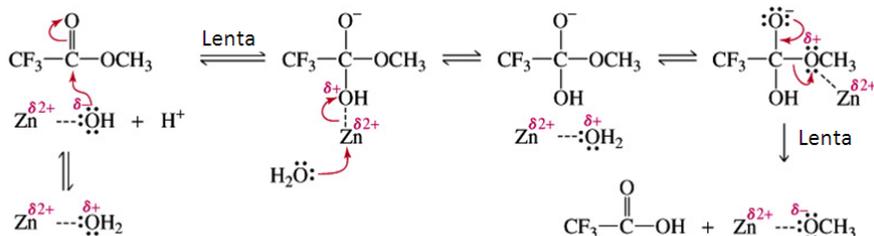


Figura 16 - Hidrólise do trifluoro-acetato de metila catalisada por  $\text{Zn}^{2+}$ .  
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.423.

### Reações Intramoleculares

A velocidade de uma reação química depende do número de colisões moleculares com energia suficiente e orientação apropriada num determinado período de tempo.

$$\text{Velocidade} = \frac{\text{no. de colisões}}{\text{unidade de tempo}} \times \frac{\text{fração com}}{\text{energia suficiente}} \times \frac{\text{fração com}}{\text{orientação apropriada}}$$

O catalisador diminui a barreira energética de uma reação, e aumenta a velocidade da reação por meio do aumento do número de colisões que ocorrem com energia suficiente para transpor a barreira.

Em uma reação intramolecular que resulta na formação de um anel de cinco ou seis membros ocorre mais rápida que a reação análoga intermolecular. A velocidade da reação depende de quanto a molécula pode girar, assim quanto menos a molécula girar mais rápida é a reação. Podemos ver na tabela abaixo, a velocidade de reações intramoleculares. A primeira reação (A) é uma reação intermolecular entre um éster e um íon carboxilato, podemos verificar que é a reação mais lenta de todas, porque a molécula tem giro livre. Podemos verificar também que quanto maior o número de ligações C-C, menor a velocidade da reação. Podemos ver isso nas reações B e D. O reagente B tem quatro ligações C-C que são livres para gira, enquanto o reagente D tem apenas três dessas ligações (Figura 17). Moléculas que possuem grupos substituintes também giram menos do que aquelas com o mesmo número de ligações C-C. Podemos ver como exemplo, o reagente C e o B, a reação C é mais rápida que B. As reações catalisadas por enzima são muito mais rápidas do que as catalisadas por um catalisador normal, porque o sítio ativo da enzima, além de catalisar a reação, fixa a conformação do substrato reduzindo o número de grau de liberdade e assim aumentando a velocidade da reação.

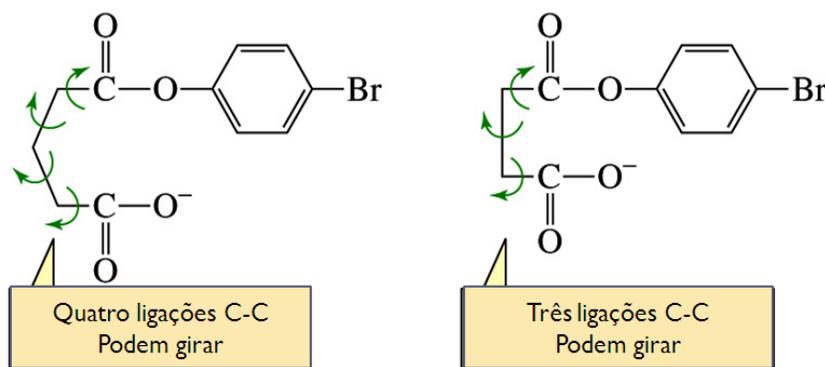
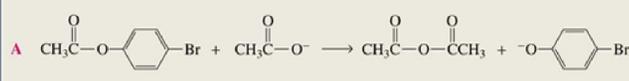
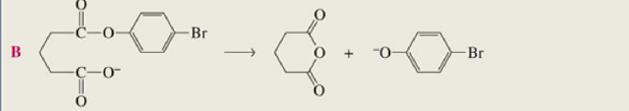
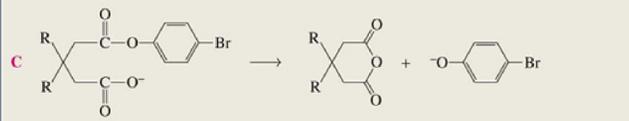
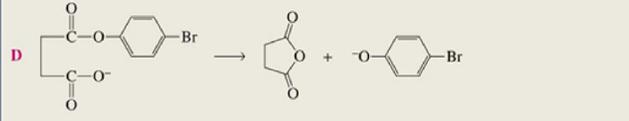
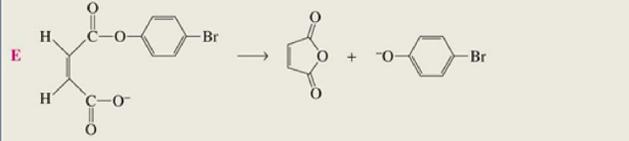
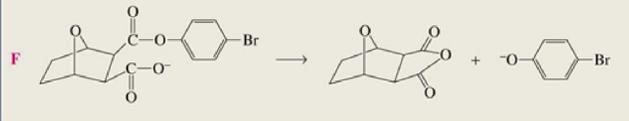


Figura 17 - Estrutura dos reagentes B e D.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.425.

Tabela – Velocidades de uma reação intermolecular e de cinco reações intramoleculares.

Reaction	Relative reaction rate
<b>A</b> 	1.0
<b>B</b> 	$1 \times 10^3$ M
<b>C</b> 	$2.3 \times 10^4$ M $R = \text{CH}_3$ $1.3 \times 10^6$ M $R = \text{iso-C}_3\text{H}_7$
<b>D</b> 	$2.2 \times 10^5$ M
<b>E</b> 	$1 \times 10^7$ M
<b>F</b> 	$5 \times 10^7$ M

### Catálise intramolecular

Quando um catalisador é parte da molécula reagente, a catálise é denominada catálise intramolecular. Podem ocorrer: catálise nucleofílica intramolecular, catálise ácido-básica geral intramolecular e catálise por íon metálico. Vejamos como exemplos de catálise intramolecular, as reações nas figuras 18, 19 e 20.

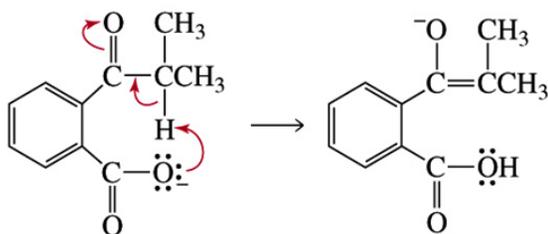


Figura 18 - Catálise básica geral intramolecular.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.426.

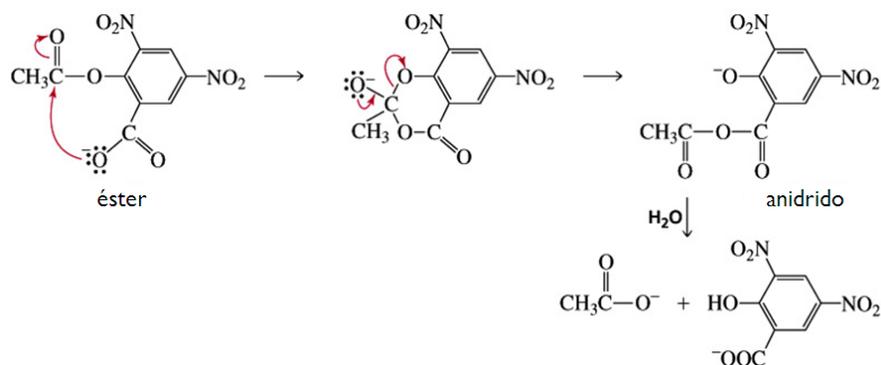


Figura 19 - Catálise nucleofílica intramolecular.  
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.427.

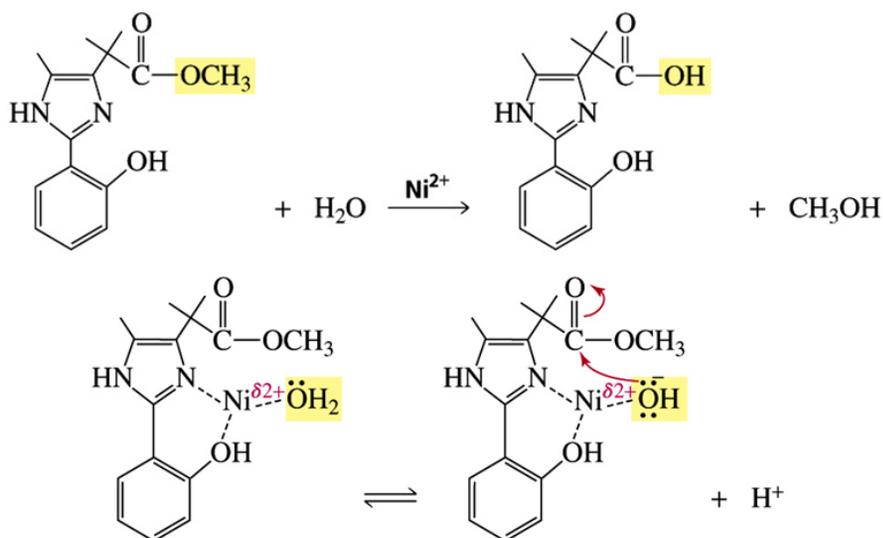


Figura 20 - Legenda: Catálise intramolecular por íon metálico.  
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.428.

### Reações catalisadas por enzima

As enzimas possuem em sua cadeia lateral os mesmos grupos funcionais que costumamos ver em uma substância orgânica simples, então os métodos de catálise usados pelas enzimas são os mesmos métodos de catálise usados em reações orgânicas simples. Vejamos agora alguns exemplos de reações catalisadas por enzimas.

#### Carboxi-peptidase A

A enzima carboxi-peptidase A catalisa a hidrólise da ligação peptídica C-terminal em peptídeos e proteínas, liberando o aminoácido C-terminal. A carboxi-peptidase A é uma metaloenzima, que contém um íon metálico

$Zn^{2+}$  fortemente ligado. Por exemplo, na carboxi-peptidase A pancreática bovina, o  $Zn^{2+}$  está ligado à enzima em seu sítio ativo, formando um complexo com Glu 72, His 196 e His 69, e também com uma molécula de água (Figura 21).

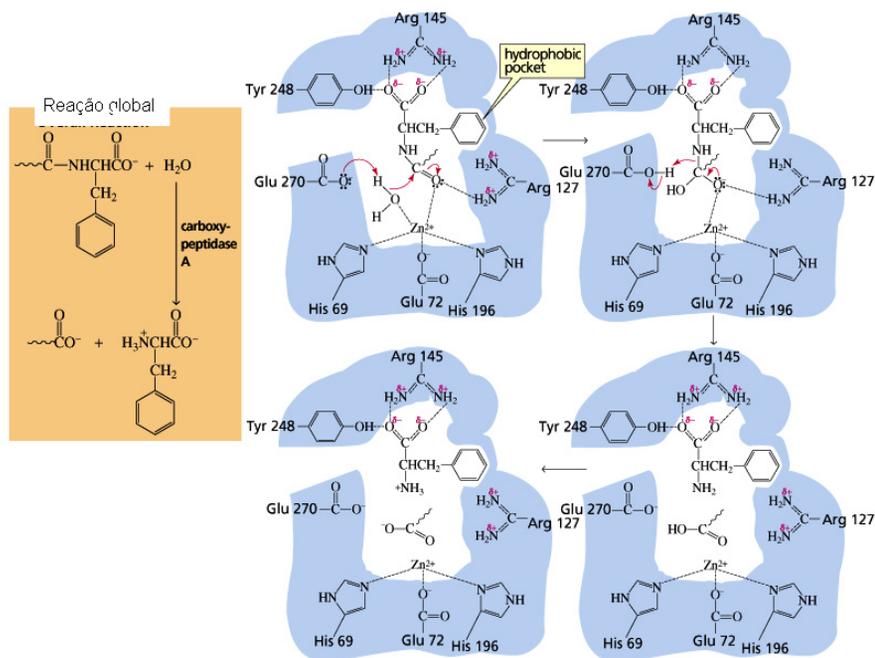


Figura 21 - Mecanismo para carboxi-peptidase A.  
 Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.431.

Os resíduos de Arg 145 e Tyr 248 imobilizam o grupo carboxi C-terminal das proteínas, porque formam ligações de hidrogênio com esse grupo. A cavidade hidrofóbica se encaixa na cadeia lateral do aminoácido C-terminal. A carboxi-peptidase A remove o aminoácido C-terminal, menos Arg e Lys. O Glu 270 atua como um catalisador ácido geral, capturando o hidrogênio da água e a hidroxila ( $HO^-$ ) age como nucleófilo atacando a carbonila da amida que se abre. A carga negativa do oxigênio é estabilizada pelo cofator  $Zn^{2+}$  e por um resíduo de Arg. Quando o par de elétrons retorna formando novamente a carbonila a ligação C1-N se rompe liberando o aminoácido C-terminal.

### D-glicose-6-fosfato-isomerase

A enzima D-glicose-6-fosfato-isomerase converte uma aldose em uma cetose. Podemos ver como exemplo a conversão da 6-fosfato de D-glicose em 6-fosfato D-frutose (Figura 22). A primeira etapa é uma reação de abertura do anel. Uma base, provavelmente um resíduo de His remove um

próton da hidroxila do C-1 da glicose, e um ácido geral, provavelmente um resíduo de Lis ajuda na eliminação do grupo de saída, abrindo o anel. Na segunda etapa, uma base, provavelmente, um resíduo de Glu remove um próton do carbono  $\alpha$  do aldeído levando a formação de um enol. Na próxima etapa o enol é convertido a uma cetona por tautomerização. Na etapa final da reação, a base conjugada do ácido geral empregado na primeira etapa catalisa o fechamento do anel levando a formação da 6-fosfato D-frutose.

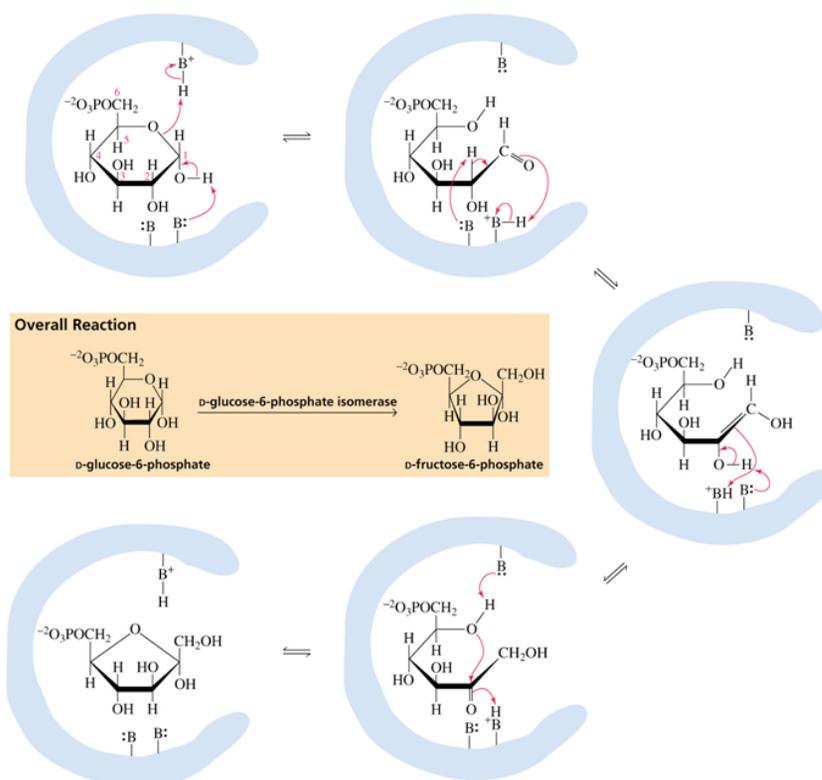


Figura 22 - Mecanismo para glicose-6-fosfato-isomerase.  
 Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.439.

## CONCLUSÃO

Nesta aula aprendemos que as enzimas são potentes catalisadores biológicos. Vimos que quase todas as reações que ocorrem em sistemas biológicos são catalisadas por enzimas. Estudamos também que as enzimas são altamente específicas e que cada reação biológica é catalisada por uma enzima diferente. Além disso, vimos que as enzimas só conseguem realizar a catálise geral. Vimos que a velocidade de uma reação depende do número de colisões entre duas moléculas que ocorrem com orientação apropriada. Aprendemos também que as enzimas aumentam muito mais a velocidade de uma reação do que um catalisador normal.



## RESUMO

Nesta aula aprendemos sobre as enzimas. Enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações biológicas, ou seja, são catalisadores biológicos. Elas aumentam a velocidade da reação química, sem ser consumida ou modificada na reação. O reagente de uma reação catalisada por enzima é denominado substrato.

O substrato se liga especificamente ao sítio ativo da enzima, e todas as etapas de formação e quebra de ligações na reação ocorrem enquanto ele está naquele sítio.

As enzimas são divididas em seis classes de acordo com o tipo de reação que elas catalisam: oxidoreductase, transferase, hidrolase, liase, isomerase e ligase.

O catalisador aumenta a velocidade da etapa lenta de uma reação proporcionando um caminho com um  $\Delta G^\ddagger$  menor. Para fornecer um  $\Delta G^\ddagger$  menor o catalisador pode converter o reagente em uma espécie menos estável, tornar o estado de transição mais estável ou modificar completamente o caminho da reação. As maneiras como um catalisador proporciona um caminho mais favorável são: aumento da suscetibilidade de um eletrófilo ao ataque nucleofílico; aumento da reatividade de um nucleófilo; ou aumento da habilidade do grupo de saída.

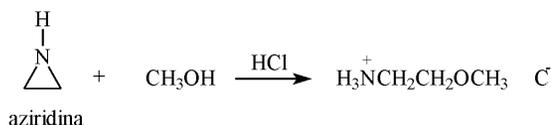
Existem quatro tipos de catálise: a catálise nucleofílica; a catálise ácida que pode ser específica ou geral; a catálise básica que também pode ser específica ou geral e a catálise por íon metálico.

A velocidade de uma reação química é determinada pelo número de colisões entre duas moléculas com energia suficiente e com orientação apropriada em um dado período de tempo. Quando um catalisador é parte da molécula reagente, a catálise é denominada catálise intramolecular. São possíveis três tipos de catálise intramolecular: a catálise nucleofílica intramolecular; a catálise ácido-base geral intramolecular e a catálise intramolecular por íon metálico.



## ATIVIDADES

Explique por que o ácido é necessário na reação do álcool com a aziridina:



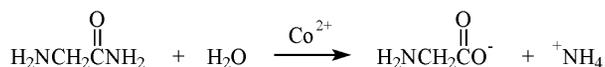
## COMENTÁRIO SOBRES AS ATIVIDADES

Lembre-se que os anéis de três carbonos tem uma tensão muito grande e qualquer reação que ele sofra ocorre a abertura do anel. Mas embora o alívio da tensão anelar seja motivo suficiente para fazer um epóxido sofrer uma reação de abertura do anel, não é suficiente para fazer o mesmo com a aziridina. Porque o nitrogênio carregado negativamente é uma base muito forte e, por conseguinte um grupo um péssimo grupo de saída. Então, primeiramente é necessário protonar o nitrogênio do anel, tornando-o um grupo de saída melhor.



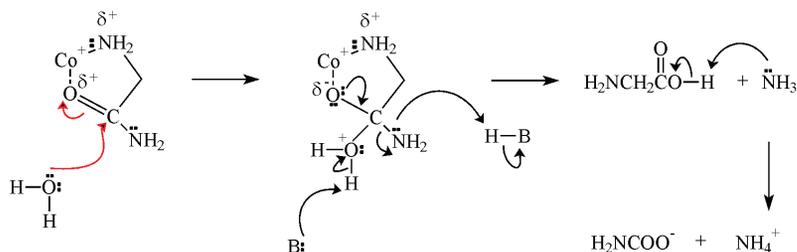
## ATIVIDADES

A hidrólise de glicinamida é catalisada pela  $[\text{Co}(\text{etileno-diamina})_2]^{2+}$ . Proponha um mecanismo para essa reação.



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiro o  $\text{Co}^{2+}$  coordena com o oxigênio carbonílico e com o nitrogênio deixando o carbono carbonílico mais suscetível ao ataque nucleofílico. Em seguida o nucleófilo (água) ataca o carbono carbonílico levando a formação de um intermediário tetraédrico. Posteriormente uma base captura um hidrogênio da água e um ácido doa um próton ao grupo  $\text{NH}_2$ . Quando o par de elétrons do oxigênio retorna formando novamente a carbonila, a ligação C-N se rompe liberando  $\text{NH}_3$  e o aminoácido. Em seguida a amônia captura o hidrogênio do grupo ácido formando o grupo  $\text{H}_2\text{NCO}_2^-$ .





ATIVIDADES

Proponha um mecanismo para a quebra de 1,6-difosfato de D-frutose catalisada pela aldolase.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A primeira etapa dessa reação é uma catálise nucleofílica. Primeiro um resíduo de Lys da enzima ataca a carbonila da cetona, formando uma base de Schiff. Em seguida um resíduo de Tyr captura o hidrogênio da hidroxila em C-4 levando a formação da carbonila do aldeído e quebrando a ligação entre C-3 e C-4. A base de Schiff ajuda a deslocar os elétrons e assim é liberado o primeiro produto que é o gliceraldeído-3-fosfato e formada a enamina. A emamina logo tautomeriza formando uma nova base de Schiff que ao ser hidrolisada libera a diidroxiacetona-fosfato e regenera a enzima.

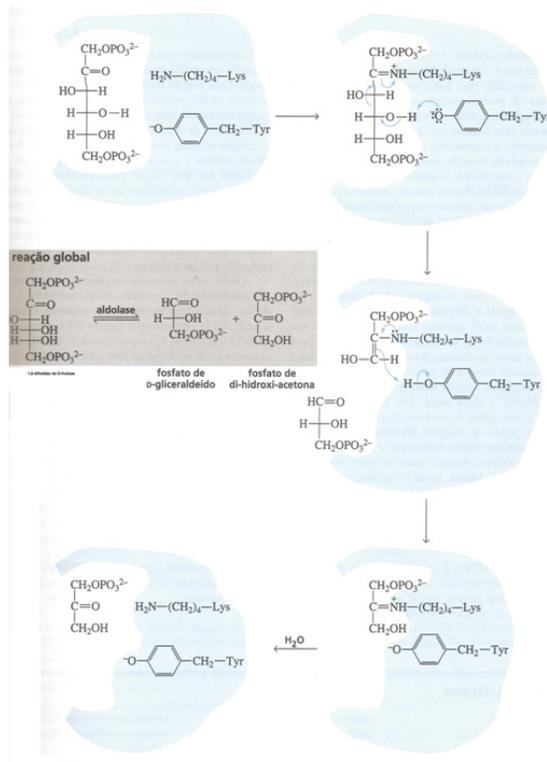
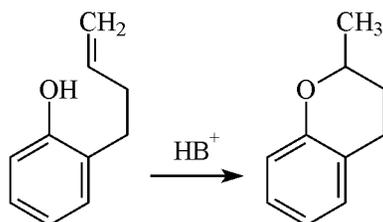


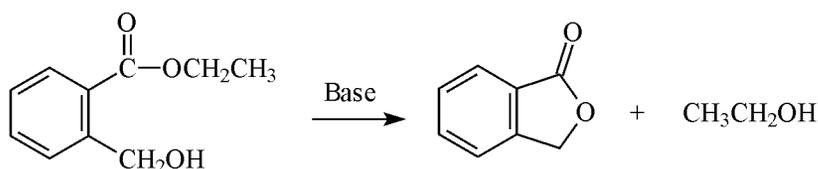
Figura 23 - Mecanismo para a quebra de 1,6-difosfato de D-frutose catalisada pela aldolase. Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.441.



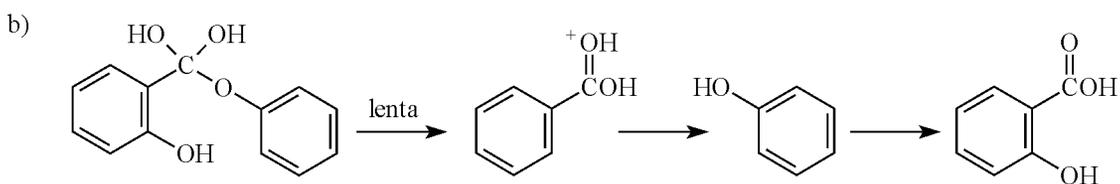
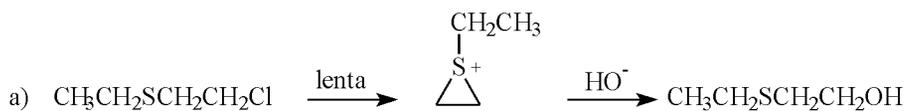
- 1- Defina o que são enzimas.
- 2- Quais são os tipos de catálises que existem e quais as enzimas realizam?
- 3- Como um catalisador pode diminuir a energia de ativação de uma reação?
- 4- Explique por que a velocidade de uma reação é muito mais rápida quando é catalisada por uma enzima em vez de um catalisador normal.
- 5- De que depende a velocidade de uma reação?
- 6- A reação seguinte ocorre por um mecanismo com catálise ácida geral. Proponha um mecanismo para essa reação.



- 7- A reação seguinte ocorre por um mecanismo que envolve catálise básica geral. Proponha um mecanismo para essa reação.



- 8- Indique o tipo de catálise que está ocorrendo na etapa lenta em cada uma das seqüências abaixo:





## PRÓXIMA AULA

Na próxima aula vocês vão ver coenzimas e vitaminas. As coenzimas catalisam outras reações que as enzimas sozinhas não são capazes de catalisar.

## REFERÊNCIAS

- BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**, 4ª. Ed., v. 2, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.
- CAREY, F. A. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, Porto Alegre, Boockman, 2011.
- Mc MURRY, J. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, São Paulo, Cengage, 2011.
- NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 5ª. Ed., Porto Alegre, Artmed, 2011.
- SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 9ª. Ed., v.2, São Paulo, Gen/LTC, 2009.