

UP12 - Introducció al metabolisme

Enzims i vitamines

1. Introducció al metabolisme

Les **cèl·lules** són considerades **sistemes oberts** perquè intercanvien matèria i energia amb l'entorn.

Això és essencial perquè puguin:

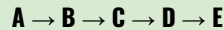
- Obtenir nutrients (matèria)
- Produir energia (ATP)
- Eliminar residus
- Mantenir l'homeòstasi i dur a terme totes les seves funcions vitals

El **metabolisme** és el conjunt de **transformacions químiques i processos energètics** que es produeixen dins les cèl·lules per tal d'obtenir matèria i energia i dur a terme les funcions vitals.

- Totes aquestes reaccions metabòliques estan regulades per **enzims**.

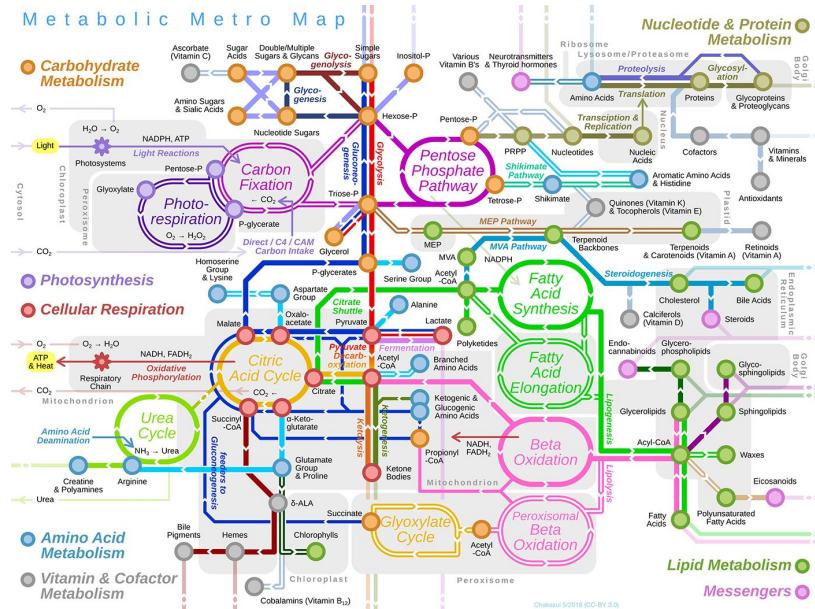
Una **ruta o via metabòlica** és un procés format per una cadena de reaccions enzimàtiques successives.

- Cada una de les substàncies que intervenen en una ruta metabòlica i experimenta transformacions rep el nom de **metabòlit**.



A = molècula inicial → reaccions metabòliques

E = Producte final B, C i D = metabòlits intermedis

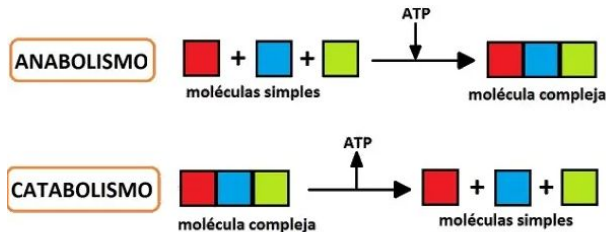


1. Introducció al metabolisme

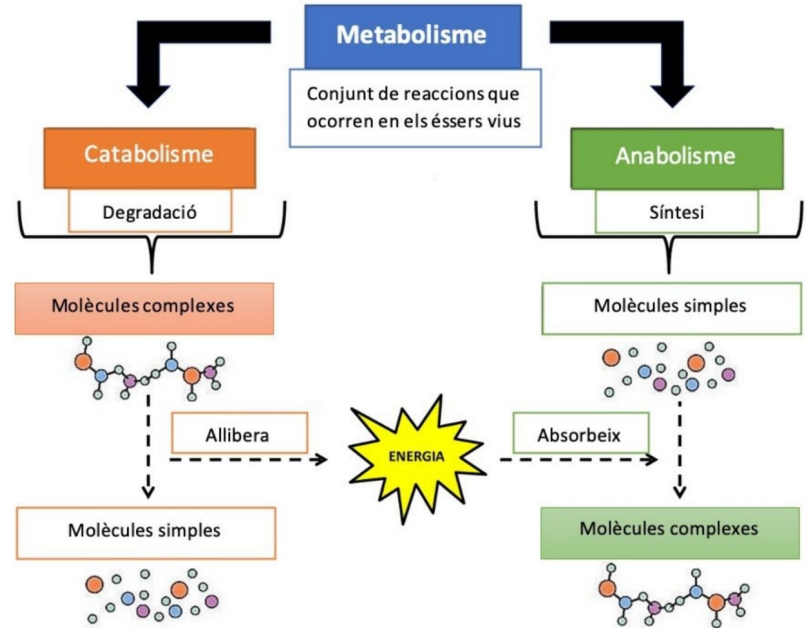
1.1 Catabolisme i anabolisme

El metabolisme es pot dividir en dos tipus de vies:

- **Via catabòlica:** és un conjunt de reaccions químiques que **descomponen** molècules complexes en més simples, **alliberant energia** que la cèl·lula pot utilitzar per realitzar les seves funcions vitals.
- **Via anabòlica:** és un conjunt de reaccions químiques que **construeixen** molècules complexes a partir de molècules simples, **utilitzant energia** per formar estructures i macromolècules necessàries per la cèl·lula.



Font: <https://regeneration.es/catabolismo-vs-anabolismo/>



Reaccions exotèrmica: són aquelles reaccions en les que s'allibera energia.

Reaccions endotèrmica: són aquelles reaccions en les que es necessita energia.

1. Introducció al metabolisme

El conjunt de **vies catabòliques** s'anomena **catabolisme**.

- Es basa en **reaccions d'oxidació**, en les quals les molècules cedeixen electrons i hidrògens i s'allibera energia.

El conjunt de **vies anabòliques** s'anomena **anabolisme**.

- Es basa en reaccions on les molècules capten hidrògens; consumeix energia.

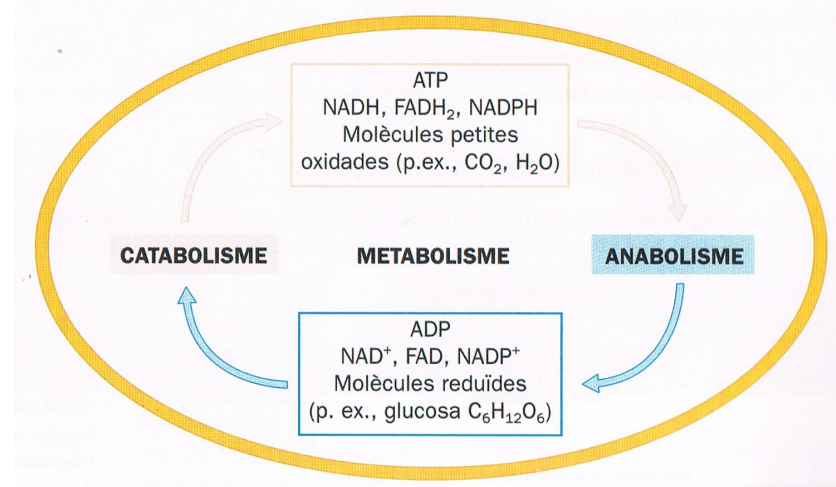
CATABOLISME	ANABOLISME
• Processos de degradació de molècules • Oxidacions • Es produeixen deshidrogenacions: els hidrògens són captats per coenzims que es redueixen (s'allibera NADH, FADH₂, etc.) • Alliberen energia en forma d'ATP	• Processos de síntesi de molècules • Reduccions • Es produeixen hidrogenacions: els hidrògens són aportats per coenzims que s'oxiden (es genera NAD⁺, FAD, etc.) • Necessiten aportació d'energia en forma d'ATP

Què produeix el catabolisme?

El catabolisme **trenca** molècules grans (com la glucosa). Això produeix:

- Energia en forma d'**ATP**.
- **Poder reductor** (NADH, FADH₂, NADPH), és a dir, coenzims en forma reduïda.
- Productes finals oxidats, com **CO₂** i **H₂O**.

Quan una molècula s'oxida, els coenzims es redueixen i guarden els electrons i hidrògens.



1. Introducció al metabolisme

Què necessita l'anabolisme?

L'anabolisme necessita **energia i hidrogen** per construir molècules.
Per això:

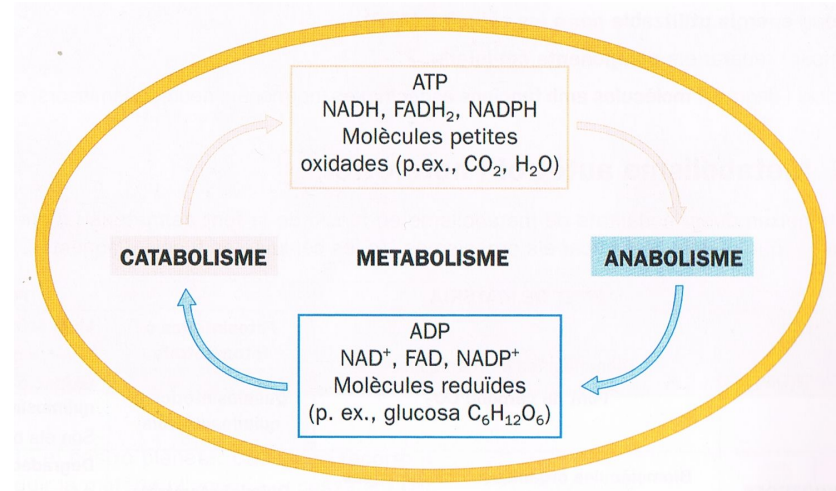
- Fa servir ATP i coenzims reduïts
- **Genera ADP i coenzims oxidades** (NAD^+ , FAD, NADP^+)
- Construeix **molècules reduïdes** (glucosa, lípids, proteïnes...)

A l'anabolisme, els coenzims reduïts donen hidrogen i electrons, i per tant es transformen en les formes oxidada NAD^+ , FAD.

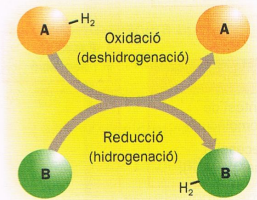
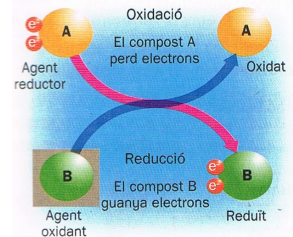
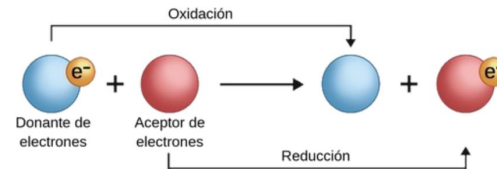
Per tant...

Les reaccions del metabolisme són reaccions d'oxidació-reducció.

- L'**oxidació** equival a la **deshidrogenació**, és a dir, es perden protons i electrons en forma d'àtoms d'hidrogen.
- La **reducció** equival a la **hidrogenació** (guany d'àtoms d'hidrogen).



Les molècules es redueixen captant hidrogens, i s'oxiden quan en cedeixen.



1. Introducció al metabolisme

Els coenzims

Un coenzim és una **molècula orgànica no proteica** que s'uneix temporalment a una **enzim** i l'ajuda a dur a terme la reacció química.
Participa **transferint** electrons, protons o grups químics d'un lloc a un altre, i és essencial perquè moltes reaccions metabòliques puguin funcionar.

Principals coenzims que participen en el metabolisme:

	Forma oxidada	Forma reduïda	Reacció	Exemples de processos en els quals intervenen
Nucleòtids de piridina	NAD ⁺	NADH	$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NADH}$	Glucòlisi, cicle de Krebs, etc. també beta oxidació
	NADP ⁺	NADPH	$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NADPH}$	Cicle de Calvin, etc.
Nucleòtids de flavina	FAD	FADH ₂	$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{FADH}_2$	Cicle de Krebs, β -oxidació dels àcids grassos, etc.

NADH i FADH₂ participen també en la cadena de transport d'electrons, cedint electrons a diferents transportadors.

1. Introducció al metabolisme

Els coenzims

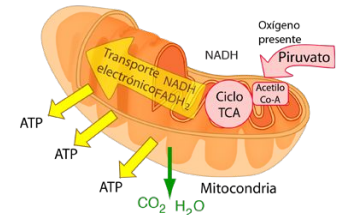
Les **reaccions d'oxidació** de metabòlits durant el catabolisme estan acoblades a la **reducció de coenzims** (com el NAD^+ i FAD que es redueixen a NADH , FADH_2).

Quin serà el destí d'aquests coenzims reduïts
(amb electrons que poden cedir)?

S'acoblen a les reaccions de reducció de l'anabolisme, cediran els seus electrons per reduir els metabòlits i construir molècules més complexes.

Es dirigiran als mitocondris per **cedir els electrons a la cadena de transport d'electrons** permetent, finalment, la síntesi d'ATP.

EN AMB DÓS CASOS TORNAM A RECUPERAR ELS COENZIMS
EN FORMA OXIDADA (NAD^+ I FAD)



1. Introducció al metabolisme

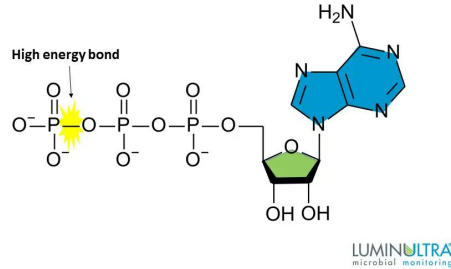
1.2 L'energia en el metabolisme. ATP

La cèl·lula **obté l'energia** a partir de la degradació oxidativa de determinades molècules, la qual cosa implica la reducció d'altres molècules.

L'**Adenosina trifosfat (ATP)** és la **molècula encarregada d'emmagatzemar** en els seus enllaços **l'energia** que es produeix en les reaccions químiques, **i de transferir** aquesta energia **allà on es necessita**.

L'ATP està format per:

- Adenina
- Ribosa
- Tres grups fosfats

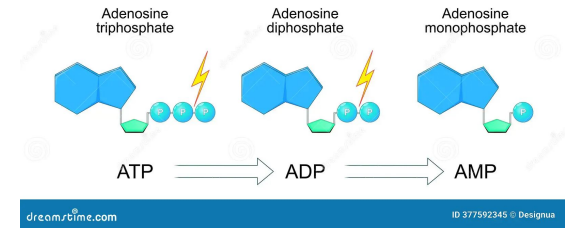


Per tant, és un **nucleòtid** que actua com a **molècula energètica** de la cèl·lula ja que és capaç d'emmagatzemar o cedir energia gràcies a que conté enllaços d'alta energia entre els grups fosfat.

- En trencar-se aquests enllaços s'allibera l'energia emmagatzemada.

1. Introducció al metabolisme

1.2 L'energia en el metabolisme. ATP



En què consisteix la hidròlisi de l'ATP?

Trencament del darrer enllaç per **desfosforilació**



L'ATP s'hidrolitza, produint ADP, una molècula d'àcid fosfòric (H_3PO_4) i energia (7,3 kcal/mol).

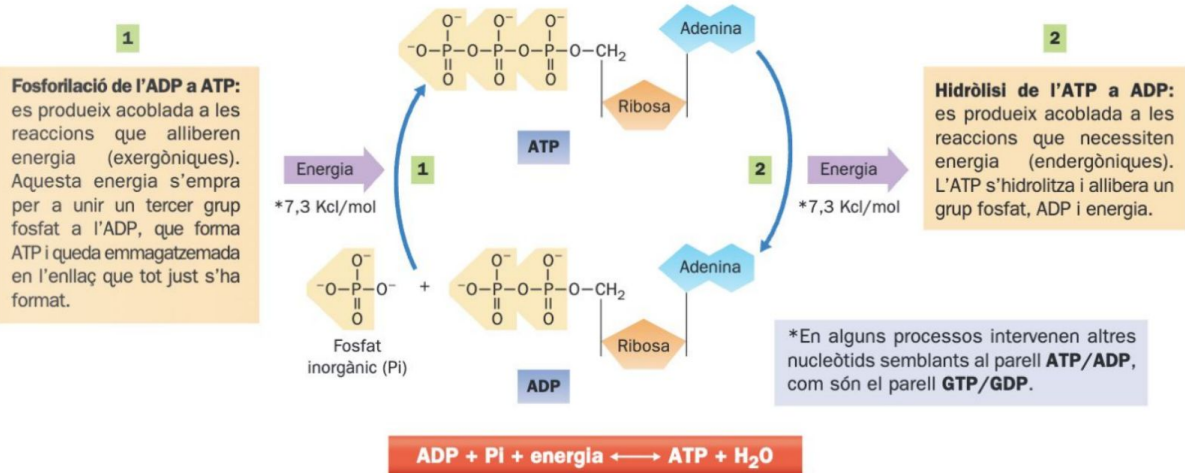


L'ADP s'hidrolitza, produint AMP, una molècula d'àcid fosfòric (H_3PO_4) i energia (7,3 kcal/mol).

Què és el cicle ATP-ADP?

Procés mitjançant el qual les cèl·lules alliberen, utilitzen i recuperen energia contínuament.

Això implica la **formació** i el **trencament d'enllaços** rics en energia entre els grups fosfats 2n i 3r de l'ATP.



1. Introducció al metabolisme

1.2 L'energia en el metabolisme. ATP

On es sintetitza l'ATP?

Les cèl·lules presenten dos mecanismes de síntesi d'ATP:

- **Fosforilació a nivell de substrat**
- **Fosforilació per les ATP-sintetases.**

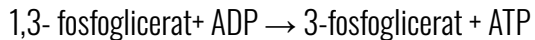
Fosforilació a nivell de substrat

Un **compost ric en energia s'hidrolitza per acció enzimàtica** i l'energia alliberada és utilitzada per a **fosforilar l'ADP a ATP**.

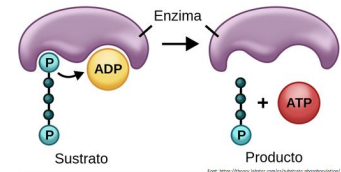
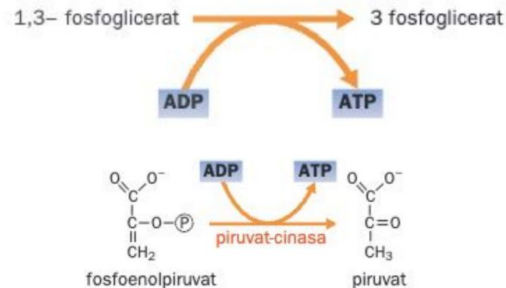
- El **grup fosfat** pot ser cedit per una molècula orgànica fosforilada o pot tractar-se de fosfat inorgànic (H_3PO_4 o P_i) present en el medi.

Exemple:

Durant la **glucòlisi**, el fosfat d'una molècula com el 1,3-fosfoglicerat es transfereix a l'ADP:



Aquí, l'enzim **quinasa** és la que fa el traspàs del fosfat.



1. Introducció al metabolisme

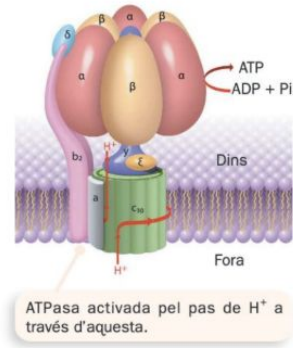
1.2 L'energia en el metabolisme. ATP

On es sintetitza l'ATP?

Fosforilació per les ATP sintetases

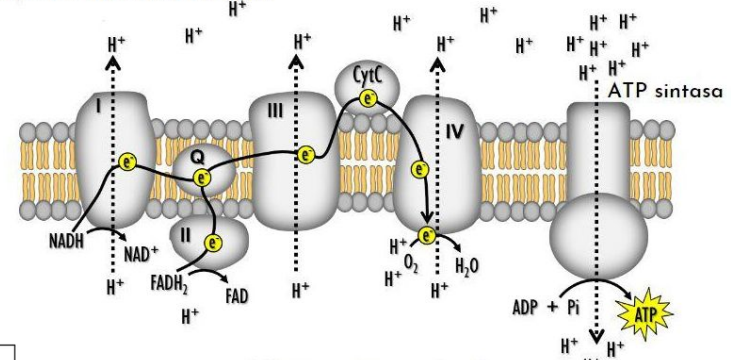
Es produeix en **mitocondris** i en **cloroplasts**, associada al **transport d'electrons** a través de cadenes de transportadors situats en la membrana mitocondrial interna i en les membranes tilacoidals dels cloroplasts.

- El flux d'electrons allibera energia utilitzada per a generar un gradient electroquímic de H^+ , que **activarà les ATP sintetases**.



ATPasa activada pel pas de H^+ a través d'aquesta.

Espacio intermembranar

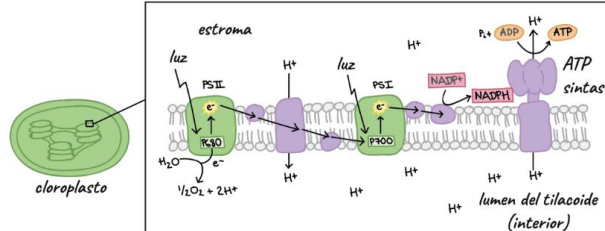


Matriu mitocondrial

Font: Eurico Laurent, CC BY-SA 4.0, Wikimedia Commons

ATP-sintetases dels cloroplasts
(fotosíntesi)

Fotofosforilació



ATP-sintetases mitocondrials
(respiració cel·lular)

Fosforilació oxidativa

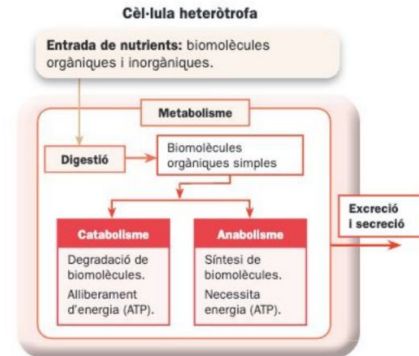
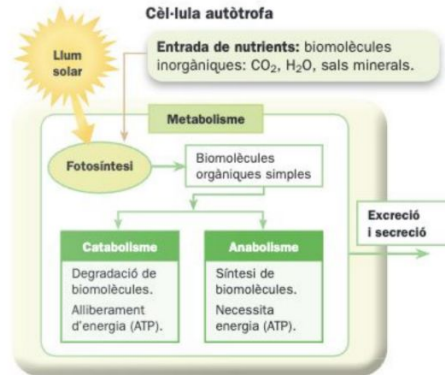
1. Introducció al metabolisme

1.2 L'energia en el metabolisme. ATP

Es distingeixen **dues modalitats de metabolisme** en funció **de la font de matèria i d'energia utilitzades**, que permet classificar els organismes i/o les cèl·lules en funció d'aquestes:

	FONT DE MATÈRIA	FONT D'ENERGIA	
AUTÒTROFS	Biomolècules inorgàniques Font de carboni: CO ₂	Fotosintètics o fotoautòtrofs	Llum solar: realitzen la fotosíntesi . Són les plantes, les algues i els bacteris fotosintètics.
		Quimiosintètics o quimioautòtrofs	Oxidació de compostos inorgànics: realitzen la quimiosíntesi . Són els bacteris quimiosintètics.
HETERÒTROFS	Biomolècules orgàniques i inorgàniques Font de carboni: biomolècules orgàniques	Quimioheteròtrofs	Degradació (oxidació) de biomolècules orgàniques. Són els animals, els fongs, protocists i bacteris heteròtrofs.

Font: 2n Batellerat. Biologia. Ed. McGrawHill



1. Introducció al metabolisme

1.2 L'energia en el metabolisme. ATP



PAU

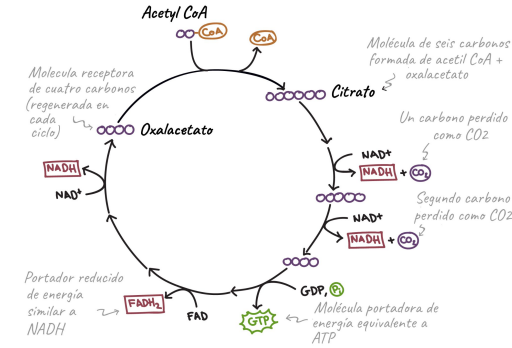
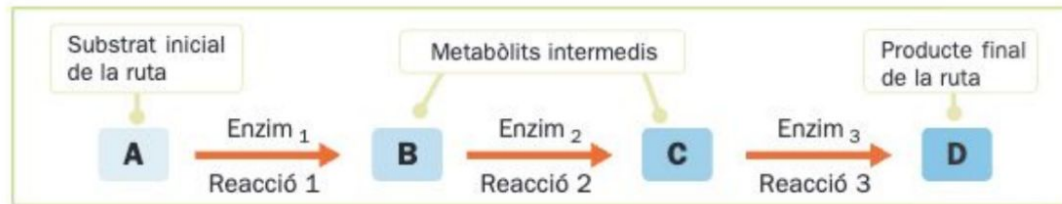
Tipus d'organisme	Font de carboni	Font d'energia	Donadors d'electrons	Exemples
Fotoautòtrofs	CO ₂	Llum	Composts inorgànics: H ₂ O, H ₂ S	Plantes, algues, cianobacteris i sulfobacteris fotosintètics
Quimioautòtrofs	CO ₂	Reaccions d'oxidació-reducció	Composts inorgànics: NH ₃ , H ₂ O, H ₂ S, Fe	Bacteris desnitrificants, del sofre, del ferro, del nitrogen, del metà i de l'hidrogen
Fotoheteròtrofs	Composts orgànics	Llum	Composts orgànics	Bacteris porpres no sulfuris
Quimioheteròtrofs	Composts orgànics	Reaccions d'oxidació-reducció	Composts orgànics	Animals, fongs, protozous i molts bacteris

1. Introducció al metabolisme

1.3 Reaccions i rutes metabòliques

Les reaccions metabòliques presenten diverses característiques importants:

- Els **reactius** i **productes** es troben **dissolts en aigua**, ja que l'aigua és el solvent principal de la cèl·lula. A més, l'aigua pot participar-hi formant part de la reacció, tant com a reactiu com a producte.
- Totes aquestes reaccions requereixen la **presència d'enzims**, que són els responsables d'accelerar-les i controlar-les.
- El metabolisme està organitzat en seqüències ordenades de reaccions, conegudes com a **vies metabòliques**, on el producte d'un pas es converteix en el substrat del següent.
- Dins d'una via metabòlica hi distingim tres elements: el **substrat inicial**, els **metabòlits intermediaris** que es formen al llarg del procés i el **producte final** que s'obté en acabar la seqüència.

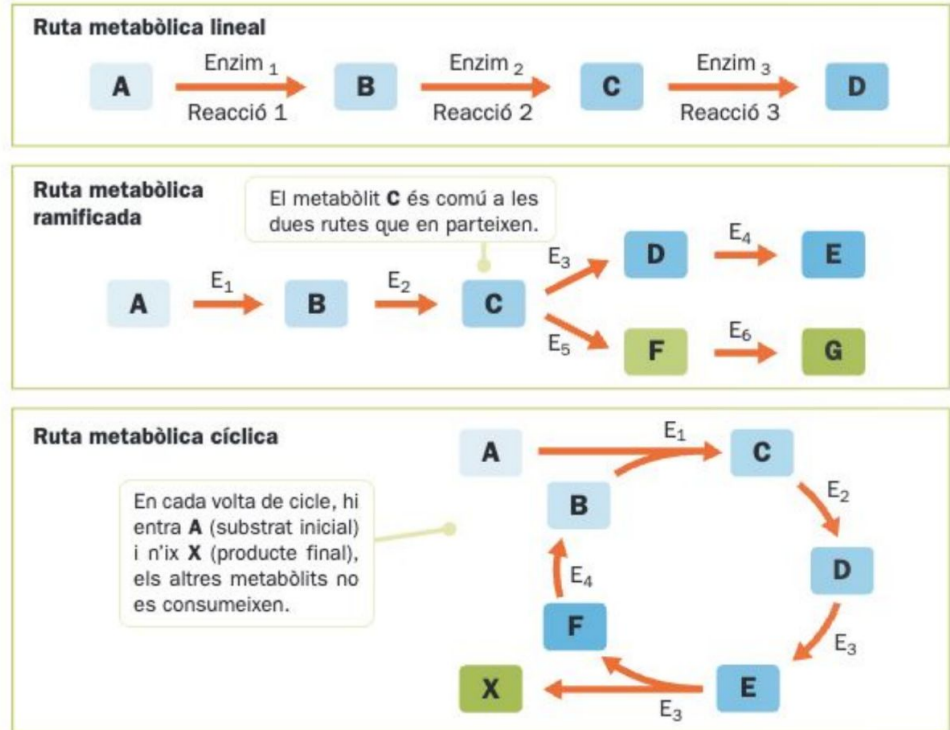


1. Introducció al metabolisme

1.3 Reaccions i rutes metabòliques

Les rutes metabòliques són **comunes** a la majoria dels éssers vius. Aquestes poden ser:

- **Lineal:** Una seqüència de reaccions on un substrat es transforma pas a pas fins a un producte final.
- **Circular:** El producte final de la ruta es reconverteix en un dels primers compostos, tancant un cicle (ex. cicle de Krebs).
- **Ramificada:** Una ruta que té punts on una mateixa substància pot seguir diferents camins, formant branques.
- **Convergent:** Diversos substrats diferents acaben produint el mateix producte final.
- **Divergent:** Un mateix substrat inicial es transforma en diversos productes finals diferents.



1. Introducció al metabolisme

1.3 Reaccions i rutes metabòliques

Tipus de rutes metabòliques:

Rutes catabòliques

En conjunt, constitueixen el **catabolisme**. Són oxidacions, generen ATP i poder reductor.

- Són rutes catabòliques la **glucòlisi** i la **β -oxidació dels àcids grassos**.

Rutes anabòliques

Conformen l'**anabolisme**.

- Són processos de síntesi, reduccions, que requereixen aportació d'energia i de poder reductor.
- Són rutes anabòliques el **cicle de Calvin**, la quimiosíntesi, la **gluconeogènesi** i la biosíntesi d'àcids grassos, aminoàcids i proteïnes.

Rutes amfibòliques

Són **rutes mixtes**, que participen tant en processos catabòlics com anabòlics, segons les necessitats de la cèl·lula.

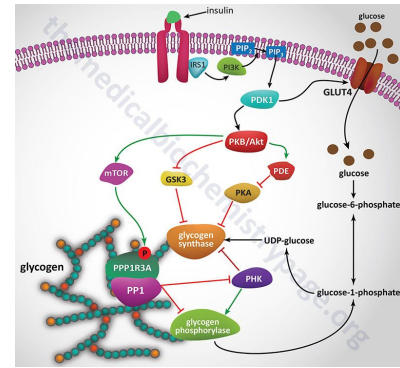
- Per exemple, el **cicle de Krebs**, que és l'última fase de degradació de glúcids i àcids grassos, genera energia i poder reductor (catabolisme), però també proporciona a la cèl·lula molècules precursors per als processos de biosíntesi (anabolisme).

2. Enzims

En les cèl·lules es produeixen **nombroses reaccions químiques**: unes per sintetitzar noves molècules i d'altres per a degradar les ja existents.

- El control del bioquímic del metabolisme s'aconsegueix gràcies a unes substàncies que possibiliten les reaccions biològiques, els **biocatalitzadors** o **enzims**.

En els organismes pluricel·lulars, a més, hi ha un altre tipus de control bioquímic que funciona per a tot l'organisme, el **sistema hormonal**.



Què és un biocatalitzador?

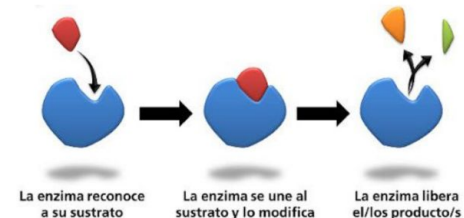
Substàncies capaces d'accelerar (catalitzador positiu) o **retardar** (catalitzador negatiu o inhibidor) **una reacció química**, sense consumir-se durant la reacció, és a dir, es manté inalterat al final de la reacció.

Per tant...què és un enzim?

Proteïnes globulars que **actuen com a biocatalitzadors positius**, és a dir, catalitzen reaccions químiques en els éssers vius i les acceleren sense consumir-se en el procés.

Són molècules **MOLT específiques** tant per la reacció catalitzada com per les molècules sobre les que actuen.

Molècules que reaccionen → **substrats**
Molècules que es formen → **productes**.



2. Enzims

Energia d'activació: quantitat mínima d'energia que necessiten les molècules per començar una reacció. És l'energia necessària per rompre els enllaços en les molècules dels reactius i formar nous enllaços per formar els productes.

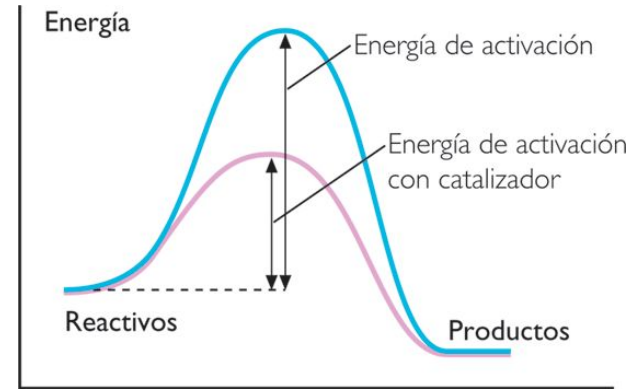
Les reaccions **no es produeixen espontàniament**, sinó que cal **subministrar energia** per a debilitar els enllaços dels reactius i possibilitar-ne la seva ruptura.

- Aquesta energia s'anomena **energia d'activació**.
 - Els **enzims rebaixen l'energia d'activació**, permetent que augmenta la velocitat de la reacció dins la cèl·lula.

Perquè es produeixi una reacció química és necessari que les molècules que reaccionaran o reactius aconseguixin el denominat **estat de transició**.

- Estat intermedi on el **reactiu s'activa i els enllaços es debiliten**.
- Té **energia molt alta** (és el punt que marca l'energia d'activació).
- **És inestable**: només existeix durant una fracció mínima de segon.
- Després d'assolir-lo, la reacció pot avançar cap als productes o tornar enrere cap als reactius

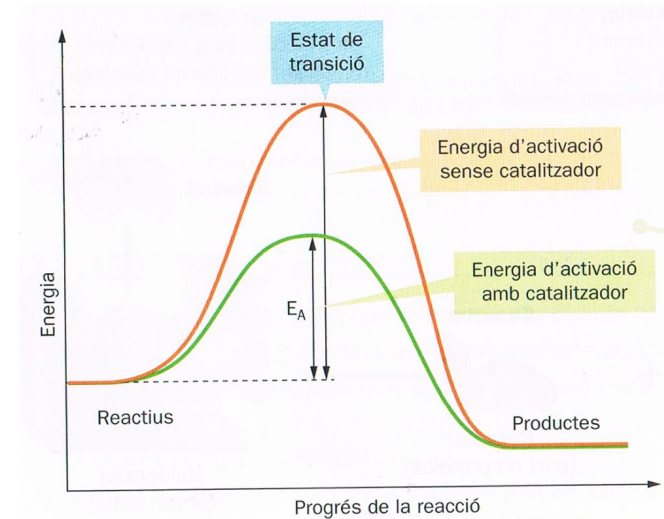
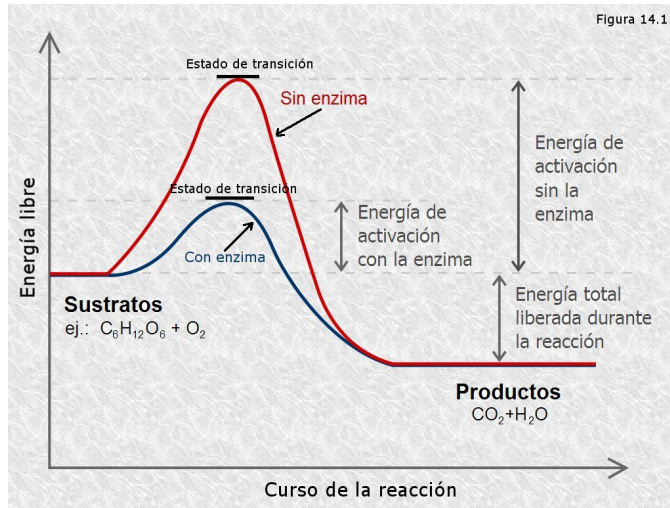
Per tant, per dur als reactius a l'estat de transició, es requereix una aportació energètica inicial o **energia d'activació**.



2. Enzims

Els **enzims** s'encarreguen de **rebaixar l'energia d'activació**, és a dir, disminuir la quantitat d'energia necessària per a dur els reactius a l'estat de transició i permetre que la reacció es dugui a terme.

Els enzims no afecten a la concentració de productes obtinguts, només a la velocitat de la reacció.



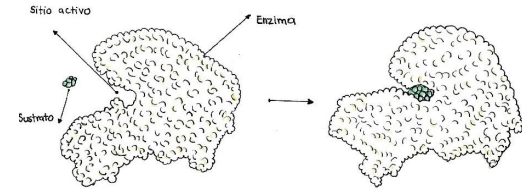
2. Enzims

2.1 Característiques dels enzims

1. Són proteïnes globulars amb funció catalitzadora (disminueixen l'energia d'activació i augmenten la velocitat de la reacció).

Com totes les proteïnes, els enzims estan **formats per aminoàcids** units mitjançant enllaços peptídics adoptant, a l'espai, una **estructura tridimensional**.

- S'hi distingeix una regió denominada **centre actiu**, on s'hi unirà, de manera determinada, el substrat de la reacció.



2. No es consumeixen durant la reacció

- En finalitzar la reacció, la quantitat d'enzims és la mateixa que al principi.

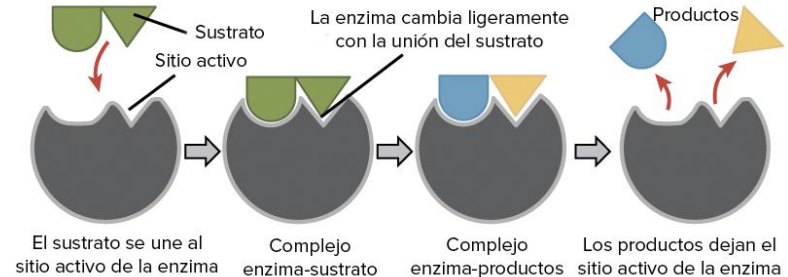
3. Són molt específics.

- Cada enzim actua sobre un substrat concret o un tipus de reacció.

4. Actuen en condicions suaus.

- Temperatura i pH fisiològics.

5. Presenten una massa molecular molt alta.



2. Enzims

2.2 Estructura

Dos tipus d'enzims segons la seva estructura:

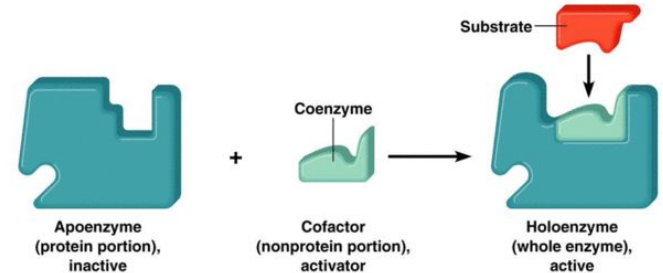
- **Enzims únicament proteics (apoenzims):** formats exclusivament per cadenes polipeptídiques.
- **Holoenzims:** formats per una part proteica (**apoenzim**), i per una fracció no proteica (**cofactor**).

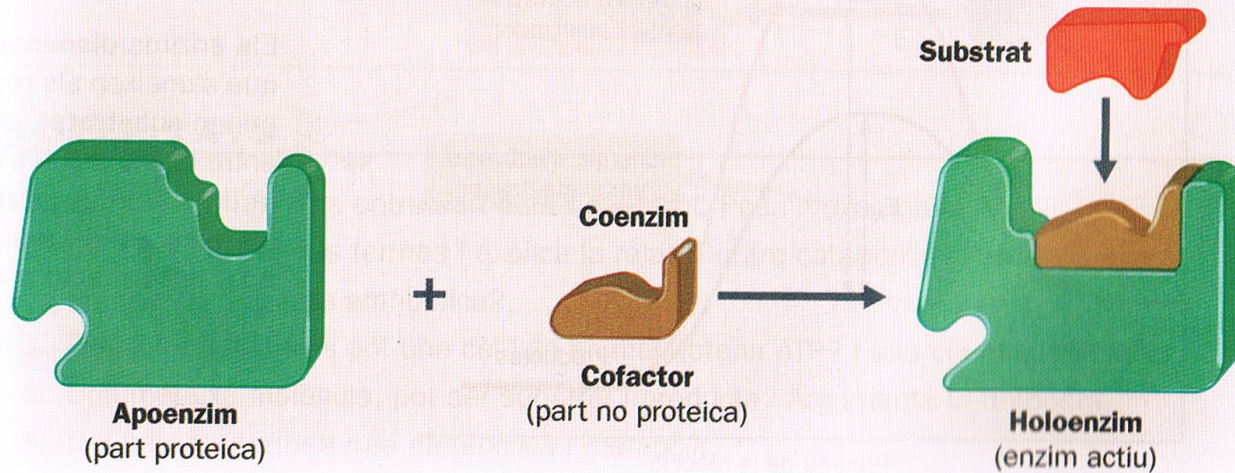
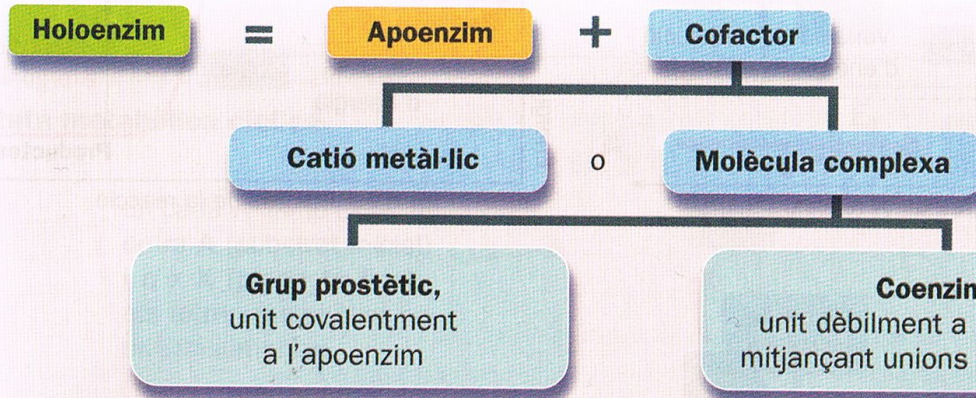
↳ Segons l'origen i composició, els cofactors poden ser:

- **Cofactors inorgànics:** ions metàl·lics (Fe, Mg, Zn...).
- **Cofactors orgànics o coenzims:** com l'ATP, NAD⁺ i NADP⁺.

Apoenzim + cofactor = holoenzim (enzim catalíticament actiu)

Si el cofactor està unit de manera permanent a l'apoenzim s'anomena **GRUP PROSTÈTIC**





2. Enzims

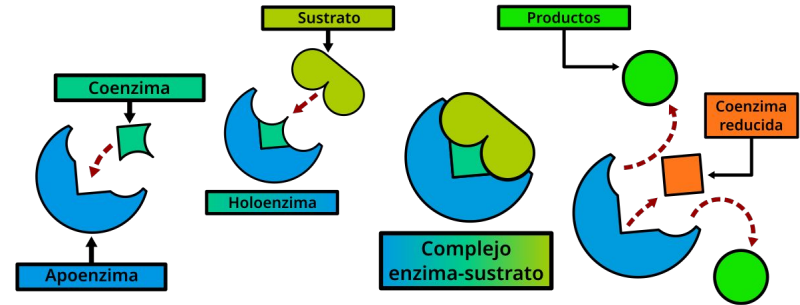
2.2 Estructura

Per tant...què és un coenzim?

Un coenzim és un **cofactor orgànic** que s'uneix a la part proteica d'un enzim (apoenzim) per mitjà d'enllaços dèbils durant un procés catalític.

Característiques:

- La unió coenzim-apoenzim és **temporal** i semblant a la unió substrat-enzim.
- Els coenzims **no** solen ser **específics** d'un sol tipus d'apoenzim, sinó que poden unir-se a molts tipus.
- Els coenzims actuen com a **transportadors de grups químics**.
 - A diferència de l'apoenzim, el coenzim sí que es modifica, ja que **accepta o perd àtoms** durant la reacció.



2. Enzims

2.2 Estructura

Per tant...què és un coenzim?

Segons els grups químics que transporten, podem distingir:

- **Coenzims d'oxidació i reducció:** Són els que transporten protons (H^+) i electrons (e^-).
 - Destaquen els nucleòtids NAD^+ , $NADP^+$, FAD .

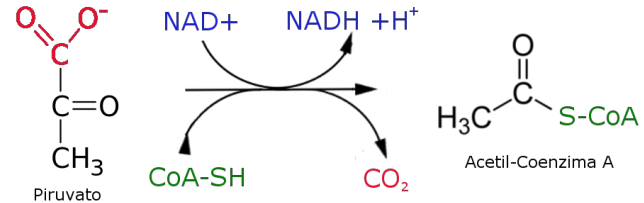
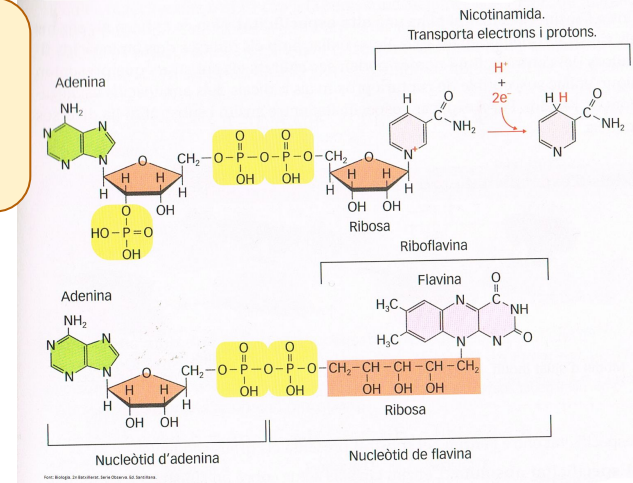
NAD^+ → dinucleòtid de nicotinamida i adenina

$NADP^+$ → dinucleòtid fosfat de nicotinamida i adenina.

- La nicotinamida és un derivat de la vitamina B3

FAD → dinucleòtid de flavina i adenina. La riboflavina és la vitamina B2

Molts coenzims són **vitamines**, o presenten vitamines com a constituents de la seva estructura.



- **Coenzims de transferència:** són els que transporten radicals. Els més importants són l'ATP i l'aceti CoA.
 - Els **ATP** actuen transportant grups fosfat per cedir-los a altres molècules.
 - L'**acetil CoA** transporta els grups acetil i en la seva composició intervé l'àcid pantotènic o vitamina B5

2. Enzims

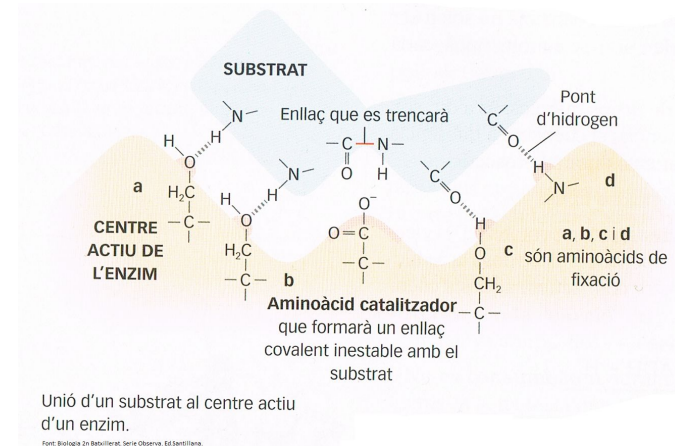
2.3 El centre actiu dels enzims

El **centre actiu** és la part de l'enzim que s'uneix al substrat.

- El substrat es pot unir a l'enzim gràcies als **radicals d'alguns dels aminoàcids** que formen part d'aquest centre actiu, permetent així formar el complex **enzim-substrat** [ES].

Característiques del centre actiu:

- És una **part molt petita** del volum total de l'enzim.
- **Estructura tridimensional** → aporta especificitat.
- Format per **aminoàcids** que presenten afinitat química pel substrat.
 - **De fixació** → estableixen enllaços dèbils amb el substrat, el fixen i l'orienten de manera adequada.
 - **Catalitzadors** → provoquen la ruptura dels enllaços del substrat i en permeten la seva transformació.

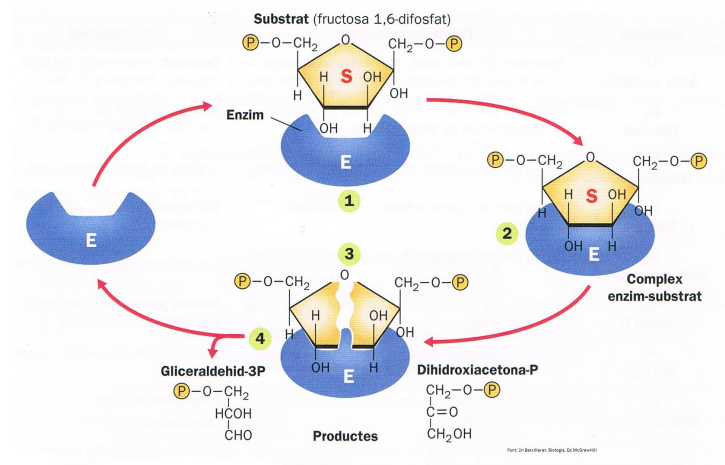
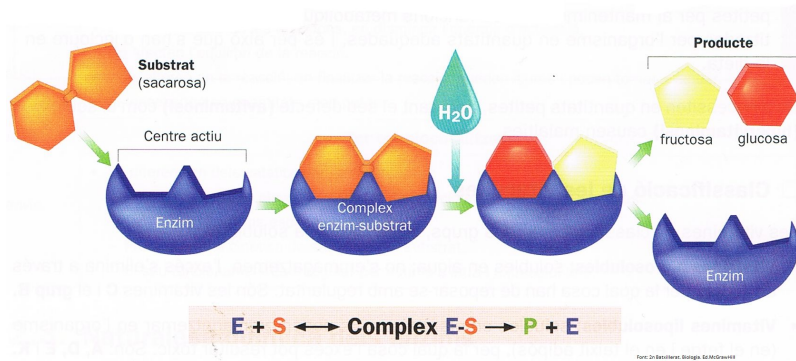


2. Enzims

2.3 El centre actiu dels enzims

La **unió del substrat al centre actiu** de l'enzim, permet que aquest substrat arribi a l'**estat de transició**, provocant que determinats enllaços es tornin **inestables** i se'n formin d'altres de nous que originen el **producte**.

- Quan la reacció acaba, es producte es separa de l'enzim i aquest queda lliure per poder actuar de nou.



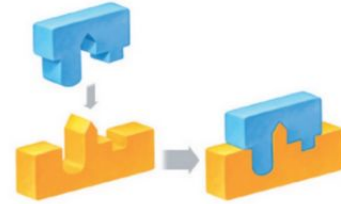
2. Enzims

2.4 Especificitat dels enzims

Els **enzims** presenten una **alta especificitat** pel **substrat**.

- Només s'hi uneixen aquells substrats que poden formar enllaç amb els **radicals dels aminoàcids fixadors**.

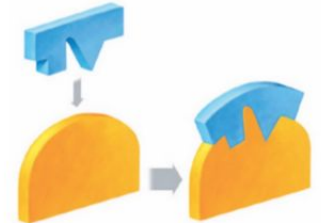
Modelo de complementariedad



Modelo de ajuste inducido



Modelo de apretón de manos



L'especificitat enzim-substrat, es pot representar de diferents formes:

- **Model de complementarietat** → El substrat es complementa amb l'enzim com una clau amb el pany.
- **Model d'ajust induït** → L'enzim canvia de forma per poder adaptar-se al substrat.
- **Model "d'estreta de mans"** → L'enzim i el substrat canvien de forma per acoblar-se.

L'especificitat entre l'enzim i el substrat pot ser de diversos graus:

- **Especificitat absoluta** → L'enzim tan sols actua sobre un substrat.
- **Especificitat de grup** → L'enzim reconeix un determinat grup de molècules.
 - *Exemple* → β -glucosidasa actua sobre totes les molècules del grup dels β -glicòsids.
- **Especificitat de classe** → L'actuació de l'enzim depèn del tipus d'enllaç i no del tipus de molècula.
 - *Exemple* → Enzims fosfatases separen els grups fosfat de qualsevol tipus de molècula.

2. Enzims

2.5 Activitat enzimàtica

Substrat [S] → reactiu o substància sobre la qual actua un enzim.

L'**especificitat enzimàtica** és tal que cada enzim s'uneix a un substrat determinat, formant així el **complex enzim-substrat [ES]**.

La **catàlisi** al centre actiu ocorre seguint una sèrie de passes:

1. Unió del substrat

- El substrat entra al centre actiu formant el **complex enzim-substrat (ES)**.

2. Formació del complex activat

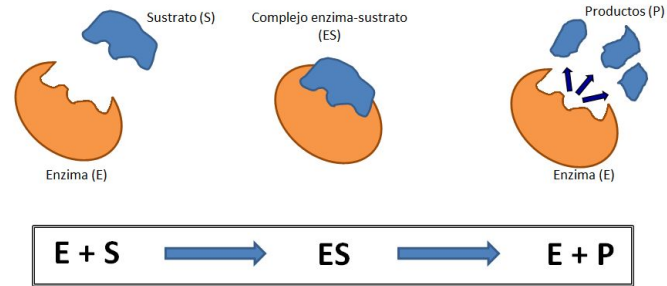
- El substrat es manté unit al centre actiu mitjançant interaccions dèbils.
- Els **aminoàcids del centre actiu** desestabilitzen lleugerament els enllaços del substrat, l'orienten i faciliten la seva transformació.
 - Això permet que el substrat arribi a l'**estat de transició**, formant el **complex activat**, una estructura molt inestable i d'energia màxima.
 - És en aquest punt on l'enzim redueix l'energia d'activació i accelera la reacció.

3. Alliberament del producte

- Després de superar l'estat de transició, el substrat es converteix en **producte [P]**, que tenen **menor afinitat pel centre actiu** i s'alliberen.
- L'enzim queda llest per iniciar un nou cicle catalític amb una nova molècula de substrat.

RECORDA!

L'**estat de transició** és una estructura molt inestable i de durada extremadament curta, que representa el **punt de màxima energia** de la reacció abans que es formi el producte



2. Enzims

2.5 Activitat enzimàtica

Segons els nombre de substrats els enzims poden actuar de dues formes diferents:

Reaccions amb un sol substrat

- El substrat s'adhereix al centre actiu de l'enzim.
- Al final de la reacció, s'allibera l'enzim i el producte.



Reaccions amb dos substrats

- L'enzim atreu els substrats per a que s'uneix al centre actiu.
- Al finalitzar la reacció, s'alliberen els dos productes i l'enzim intacte.



Reaccions amb dos substrats successius

- El primer substrat en desprendre's de l'enzim hi deixa una part que reconeixerà el segon substrat.



2. Enzims

RECORDA!



Substrat: molècula sobre la qual actua un enzim.

Complex enzim-substrat (ES): unió temporal entre l'enzim i el substrat mitjançant enllaços dèbils.

Complex activat: estat de transició del complex ES. És una conformació molt inestable i d'energia màxima en què el substrat està a punt de transformar-se. **L'enzim redueix l'energia necessària per arribar-hi respecte al substrat sol.**

Complex enzim-producte (EP): estructura que es forma just després de la transformació del substrat en producte.

Producte (P): molècula resultant que s'allibera de l'enzim al final de la reacció, deixant l'enzim preparat per actuar de nou.

Ya en junio todo va estar bien.

Junio:



2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

La **velocitat d'una reacció** es mesura com la **concentració de producte**, generalment expressada en nombre de mols, per **unitat de temps**.

$$v = [P]/t$$

D'entre els **factors que influeixen en l'activitat enzimàtica** i, per tant, en la velocitat de la reacció, destaquem:

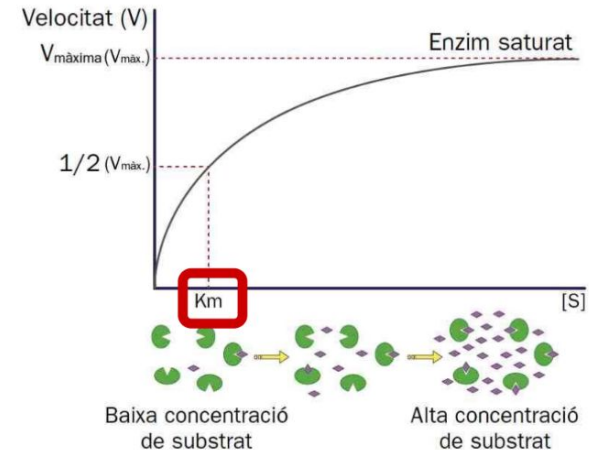
- Concentració de substrat
- pH
- Temperatura
- Presència d'inhibidors i activadors.

Concentració de substrat

Leonor Michaelis i **Maud Menten** van estudiar la **velocitat d'una reacció catalitzada per enzims** en funció d'una variable (**concentració de substrat**), tenint en compte que **la quantitat d'enzim és constant**.

- És l'anomenada **cinètica de Michaelis-Menten**.

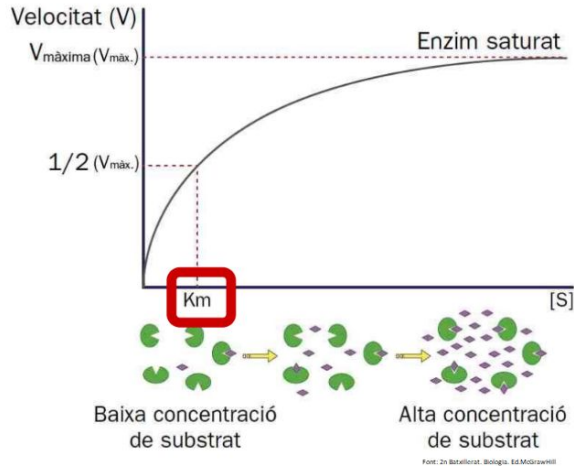
En determinades condicions, **mantenint constant la temperatura i la concentració d'enzim**, en augmentar la concentració de substrat s'obté la gràfica següent:



2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

Concentració de substrat



Es va deduir l'equació que permet **calcular la velocitat de reacció enzimàtica**, denominada **equació de Michaelis-Menten**:

$$V_1 = \frac{V_{\max}[S]}{\{K_m + [S]\}}$$

V → Velocitat de reacció

V_{màx} → Velocitat màxima. Saturació de l'enzim

[S] → Concentració de substrat

K_m → constant de Michaelis - Menten

A mesura que augmenta la concentració de substrat [S], la **velocitat de reacció** també augmenta.

- Arriba un moment que hi ha tant de substrat que **tots els enzims** es troben formant el **complex ES**, arribant-se així a la **velocitat màxima de la reacció**.

2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

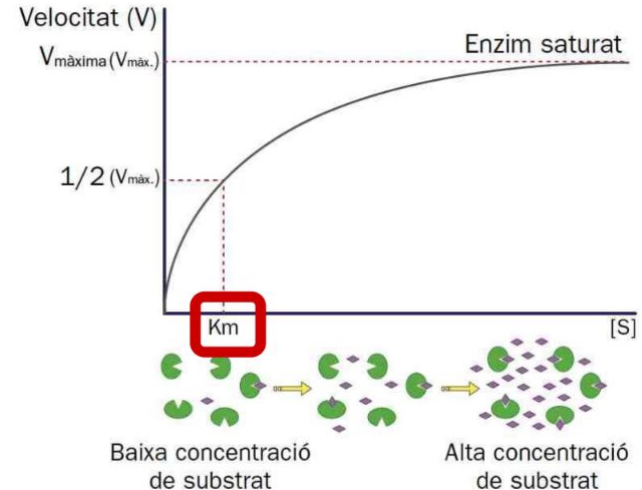
Concentració de substrat

A partir d'aquest comportament enzimàtic, varen definir la **constant de Michaelis-Menten (K_m)**

Concentració de substrat a la qual la velocitat de reacció és a la meitat de la velocitat màxima.

La K_m és característica de cada enzim i és indicativa del grau d'afinitat de l'enzim per al substrat:

- **K_m baixa** → **gran afinitat de l'enzim pel substrat.**
 - Amb molt poc substrat la velocitat de la reacció augmenta notablement, de manera que molt ràpidament arriba a la meitat de la velocitat màxima.
- **K_m alta** → **escassa afinitat**
 - Es necessita molt de substrat per aconseguir arribar a la meitat de la velocitat màxima



Font: 2n Batxillerat, Biologia, Ed. McGrawHill

2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

Efecte del pH

Els enzims presenten **dos valors límits de pH** entre els quals són eficaços. Si es sobrepassen aquests valors, es desnaturalitzen i deixen d'actuar

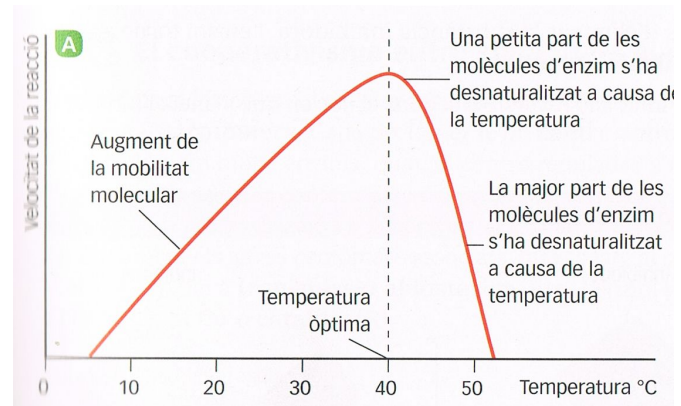
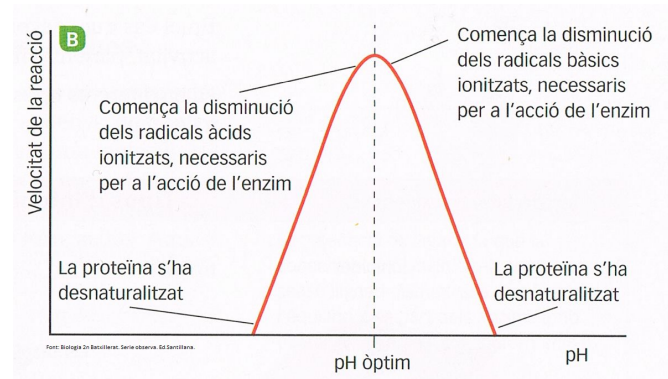
- Entre els dos límits hi ha un **pH òptim**, en que l'enzim presenta la màxima eficàcia.

Per això és important la presència dels **sistemes tampó** que reguen el pH en els organismes vius.

Temperatura

Quan **augmenta la temperatura**, les molècules es mouen més ràpidament, cosa que incrementa el nombre de col·lisions entre enzim i substrat i fa que la velocitat de la reacció augmenti.

Cada enzim té una **temperatura òptima**, a la qual la seva **activitat és màxima**. Si la temperatura supera aquest valor, els enllaços que mantenen l'estructura tridimensional de l'enzim es trenquen i l'enzim es desnaturalitza, perdent el centre actiu i disminuint dràsticament la seva activitat.



2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

El **pH** i la **temperatura** tenen efectes en l'activitat enzimàtica, però no poden utilitzar-se com a reguladors ja que els seus valors es mantenen constants en els organismes.



Efecte d'inhibidors i activadors

Les necessitats de les cèl·lules canvien i les reaccions químiques que hi tenen lloc han de respondre a aquestes necessitats, de manera que resulta imprescindible **regular l'activitat dels enzims** per tal que mantinguin actius només aquells que hagin d'actuar a cada moment, per a **evitar l'acumulació de productes innecessaris**.

Per a regular l'activitat enzimàtica els organismes utilitzen:

- Inhibidors
- Activadors
- Enzims al·lostèrics

Inhibidors

Els inhibidors són substàncies que **disminueixen l'activitat d'un enzim** o bé n'**impedeixen completament l'actuació**.

- Poden ser ions o molècules orgàniques.
- Els seus efectes poden resultar perjudicials o beneficiosos per als organismes.

2. Enzims

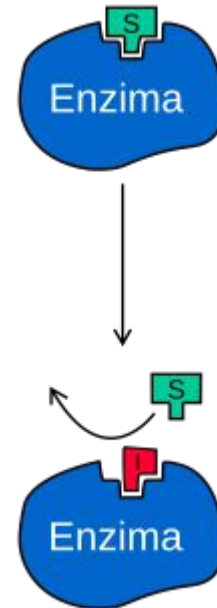
2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

Efecte d'inhibidors i activadors

Inhibidors

La inhibició pot ser **irreversible** o **reversible**

- **Inhibició irreversible** (enverinament de l'enzim) → Té lloc quan l'**inhibidor es fixa permanentment al centre actiu** de l'enzim, altera l'estructura i l'inutilitza.
 - Molts medicaments, com la penicil·lina, són inhibidors irreversible de l'activitat enzimàtica.
- **Inhibició reversible** → Té lloc quan no s'inutilitza el centre actiu, sinó que tan sols se n'**impedeix temporalment el funcionament**.



2. Enzims

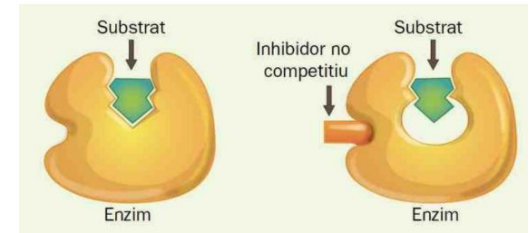
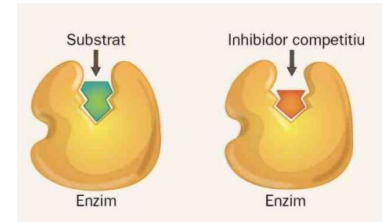
2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

Efecte d'inhibidors i activadors

Inhibidors

Inhibició reversible → Té lloc quan no s'inutilitza el centre actiu, sinó que tan sols se n'**impedeix temporalment el funcionament**.

- **Competitiva** → els inhibidors solen tenir una **estructura semblant a la del substrat**, de manera que es produeix una competició entre l'inhibidor i el substrat per unir-se a l'enzim.
 - Aquesta inhibició es supera si s'augmenta la concentració de substrat.
- **No competitiva** → L'inhibidor no competeix amb el substrat, sino que **s'uneix a l'enzim per un lloc diferent**, ocasionant que el substrat no es pugui unir al centre actiu.
- **Per bloqueig del complex ES** → L'inhibidor s'uneix al complex enzim-substrat, **impedint** d'aquesta manera **l'alliberació del producte**.



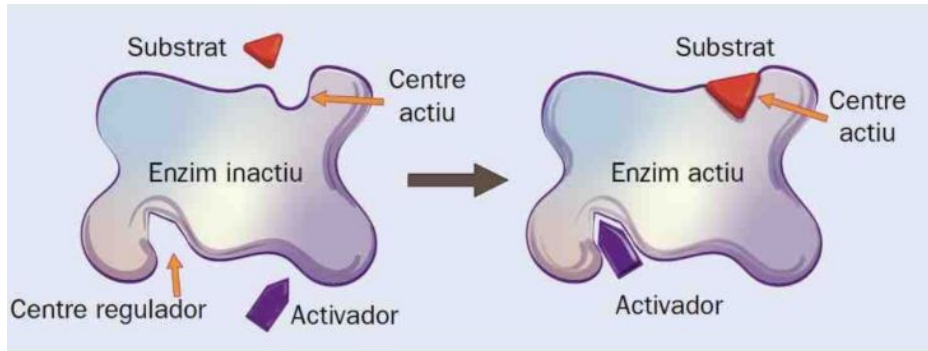
2. Enzims

2.6 Factors que condicionen l'activitat enzimàtica

Efecte d'inhibidors i activadors

Activadors

Els activadors enzimàtics són substàncies que **augmenten l'activitat d'un enzim**, és a dir, fan que la reacció catalitzada per aquest enzim es produeixi més ràpidament o amb més eficiència



Quan l'activador es fixa al **centre regulador**, provoca un canvi conformacional de l'enzim.

- Aquest canvi fa que el centre actiu adopti la forma correcta, permetent que el substrat s'uneixi millor.
- Com a resultat, **la reacció s'accelera**

2. Enzims

2.7 Enzims al·lostèrics

Els enzims al·lostèrics són aquells que tenen un **centre regulador (al·lostèric)** a part del centre actiu

Quines són les seves característiques?

Estructura:

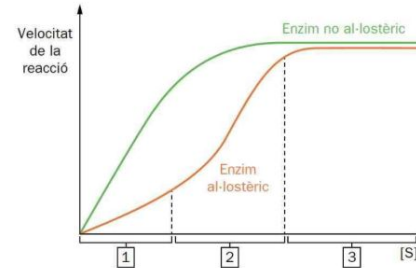
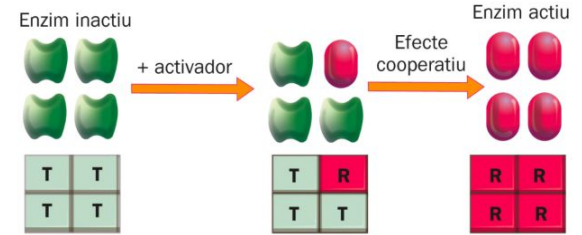
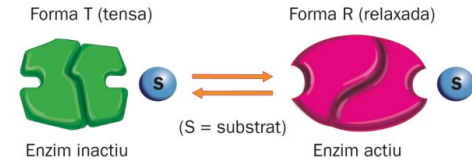
- Sovint són proteïnes quaternàries, formades per diverses subunitats.
- Cada subunitat té un centre actiu, i una o més poden tenir centre al·lostèric

Regulació mitjançant moduladors

- Activadors: milloren la unió del substrat i augmenten l'activitat enzimàtica.
- Inhibidors: dificulten la unió del substrat i disminueixen l'activitat.

Cinètica sigmoidea

- La seva **velocitat no augmenta** linealment **amb la concentració de substrat**, sinó que mostra una corba en forma de S (sigmoidea).
 - a. Això reflecteix **cooperativitat entre subunitats** → la unió d'un substrat a una subunitat pot facilitar la unió en altres subunitats



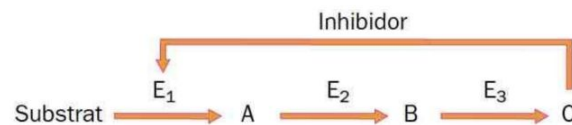
1. A **[S] baixes**, l'enzim es troba en la **forma T**, de baixa activitat.
2. L'enzim passa a la **forma R**: l'**efecte cooperatiu** de les subunitats provoca un gran augment de la velocitat de reacció, de manera que la corba és quasi vertical.
3. **[S] altes**, l'enzim se satura i aconsegueix la **velocitat màxima**, tots els seus centres actius estan ocupats pel substrat.

2. Enzims

2.7 Enzims al·lostèrics

Els enzims al·lostèrics tenen un **paper clau en la regulació metabòlica**, ja que permeten un control eficient de fluxos metabòlics segons necessitats cel·lulars

- Se situen **en l'inici de rutes metabòliques** per a activar, aturar o orientar els processos segons les necessitats de les cèl·lules.
 - El primer enzim d'una ruta metabòlica sol ser un enzim al·lostèric, per al qual **el substrat inicial actua com a activador i el producte final, com a inhibidor**, procés denominat **retroinhibició**.



Retroinhibició del primer enzim de la ruta pel P final.

Diferència enzims al·lostèrics i no al·lostèrics

Enzims al·lostèrics	Enzims no al·lostèrics
Tenen un centre regulador a part del centre actiu i poden ser modulats per activadors o inhibidors al·lostèrics.	Només tenen centre actiu i la seva activitat depèn directament de la concentració de substrat i factors com temperatura o pH.
Normalment controlen vies metabòliques importants i mostren cinètica sigmoidea (la seva velocitat no creix de forma lineal amb la concentració de substrat).	Mostren cinètica de Michaelis-Menten (velocitat que s'apropa a un màxim).

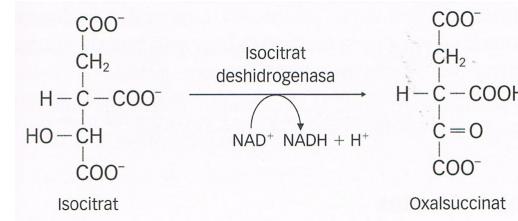
2. Enzims

2.8 Classificació

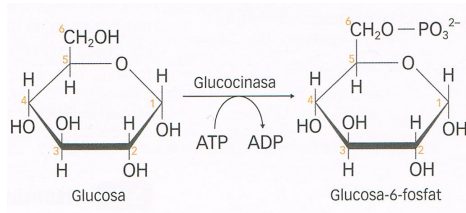
Els enzims es classifiquen en sis grups, en funció del **tipus de reacció** que catalitzen

Oxidoreductases → Catalitzen reaccions d'oxidació-reducció, amb pèrdua o guany d'electrons.

- **Deshidrogenases**: separen àtoms d'hidrogen del substrat i els cedeixen a coenzims.
- **Oxidases**: oxiden el substrat amb l'oxigen com a acceptor d'electrons.



Transferases → **Transfereix radicals d'un substrat a un altre** sense que en cap moment aquests radicals queden lliures



La glucocinasa transfereix un grup fosfat de l'ATP a la glucosa.

2. Enzims

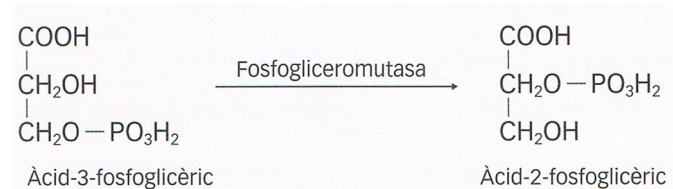
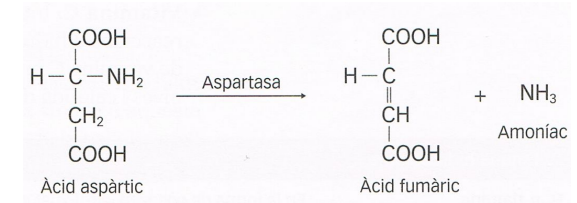
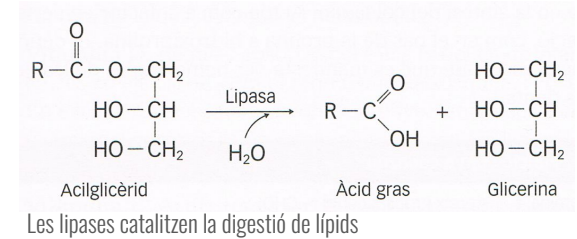
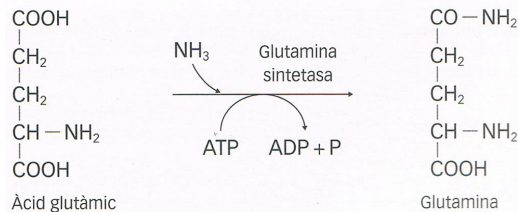
2.8 Classificació

Hidrolases → Trenquen enllaços amb l'addició d'una molècula d'aigua, que s'escindeix i aporta un -OH a una part i un -H a l'altre.

Liases → Separen grups sense intervenció d'aigua, generalment originen enllaços dobles o afegeixen CO_2

Isomereses → Catalitzen reaccions de canvi de posició d'algun grup d'una part a una altra de la mateixa molècula.

Ligases o sintetases → Catalitzen la unió de molècules o grups amb l'energia proporcionada per la desfosforilació de l'ATP (polimerases)



3. Vitamines

Les vitamines són **molècules orgàniques heterogènies**, que es requereixen en quantitats petites per al manteniment de les funcions metabòliques, però que no poden ser sintetitzades per l'organisme en quantitats adequades, i és per això que **s'han d'incloure en la dieta**.

- Són imprescindibles perquè moltes d'elles actuen com a **cofactors enzimàtics**.
- Tant el seu defecte (avitaminosi) com el seu excés (hipervitaminosi) causen malalties.



Les vitamines es classifiquen en dos grups:

Vitamines hidrosolubles

- Són **solubles en aigua**, difonen molt bé per la sang.
- Normalment **actuen con a coenzims o precursors de coenzims**.
- Vitamines del **complex B** → participen a moltes vies metabòliques i en la formació dels glòbuls vermells.
- **Vitamina C** → actua com a cofactor en certes reaccions hidroxilació.

Forma activa de la vitamina B1: coenzim pirofosfat de tiamina (TTP), que intervé en el metabolisme de glúcids i lípids.

B2: forma part dels coenzims FAD i FMN

B3: forma part del coenzim NAD i NADP

B5: forma part del coenzim que catalitza el metabolisme dels àcids grassos i l'àcid pirúvic

3. Vitamines

Vitamines liposolubles.

- Són de naturalesa lipídica i, per tant, són **solubles en dissolvents orgànics**.
 - Vitamina A. Protegeix els epitelis i és necessària per a la percepció visual (regenera la rodopsina)
 - Vitamina D. Regula l'absorció del calci
 - Vitamina E. Actua com antioxidant
 - Vitamina K. Actua en la protrombina, precursora de la trombina (coagulació de la sang)

Vitamina	Funcions principals	Avitaminosi	Hipervitaminosi
C Àcid ascòrbic	Reaccions d'hidroxilació. Antioxidant. Necessària en la síntesi de col·lagen. Estimula les defenses.	Escorbut : degeneració del teixit conjuntiu, hemorràgies, etc.	No es dona.
B₁ Tiamina	Origina la TPP , coenzim que intervé en reaccions de transferència de grups aldehid.	Beri-beri : pèrdua de funció neuronal i feblesa muscular.	No es dona.
B₂ Riboflavina	Forma el FAD , coenzim transportador d'hidrògens.	Lesions en llavis, llengua i pell.	No es dona.
B₃ Niacina	Forma part del coenzim NAD⁺ , transportador d'hidrògens.	Pel·lagra : dermatitis, diarrea i demència.	No es dona.
B₅ Àcid pantotènic	Forma part del coenzim A , transportador de grups acil.	Entumiment, falta de sensibilitat.	No es dona.
B₁₂ Coenzim B₁₂	Coenzim que participa en la transferència de grups entre molècules.	Anèmia perniciosa : disminució d'eritròcits i hemoglobina	No es dona.
A Retinol	Intervé en la visió. Protegeix els epitelis reforçant les defenses de l'organisme.	Problemes de creixement, ceguesa nocturna.	Tòxica. Mal de cap, nàusees, etc. Problemes de desenvolupament fetal.
D₃ Colecalciferol	Absorció intestinal i metabolisme del calci en ossos i ronyons.	Raquítisme en nens Osteoporosi en adults.	Dipòsits de calci en teixits tous com el cor, càlculs renals.
E Tocoferol	Antioxidant. Protegeix les membranes cel·lulars, ja que prevé l'oxidació dels lípids de membrana.	Feblesa, anèmia, pell escatosa, esterilitat.	Risc d'hemorràgia.
K Filoquinona	Coagulació de la sang.	Hemorràgies, hematomes.	Anèmia hemolítica i icterícia.