

INTRODUCCIÓ AL METABOLISME

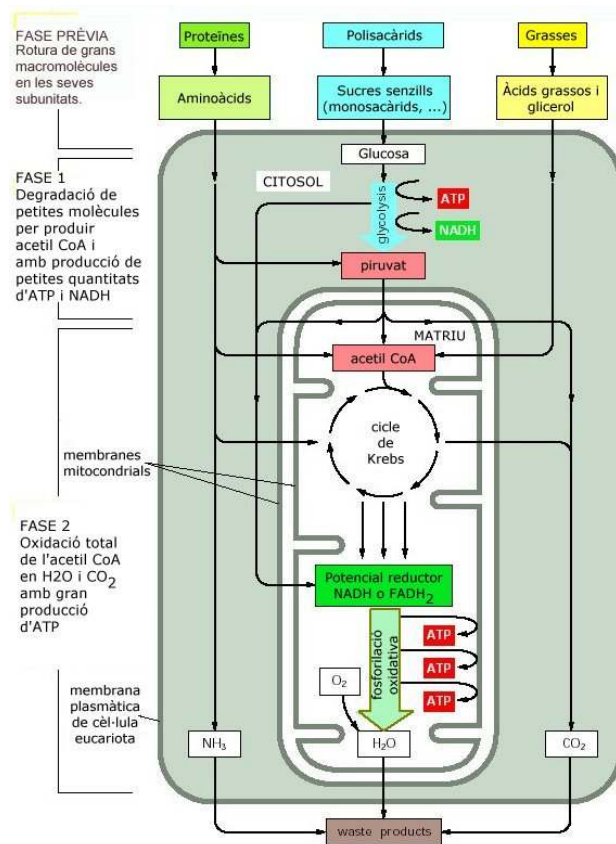
Què és el metabolisme?

S'anomena així al conjunt de reaccions enzimàtiques de la cèl·lula. Globalment representa l'intercanvi de matèria i energia entre la cèl·lula i l'exterior. El catabolisme inclou reaccions que globalment produeixen energia lliure a expenses de degradar molècules. L'anabolisme inclou reaccions que globalment incorporen energia lliure i generen molècules complexes a partir d'altres més senzilles

Què és el catabolisme?

Correspon a seqüències metabòliques que globalment alliberen energia i converteixen molècules amb alt grau de complexitat en molècules més senzilles. La màxima energia s'allibera quan les molècules orgàniques són fragmentades en compostos amb un sol àtom de carboni o nitrogen i sofreixen una oxidació màxima utilitzant l'oxigen com a acceptor final d'electrons.

En aquest esquema es simplifiquen tots els processos catabòlics.

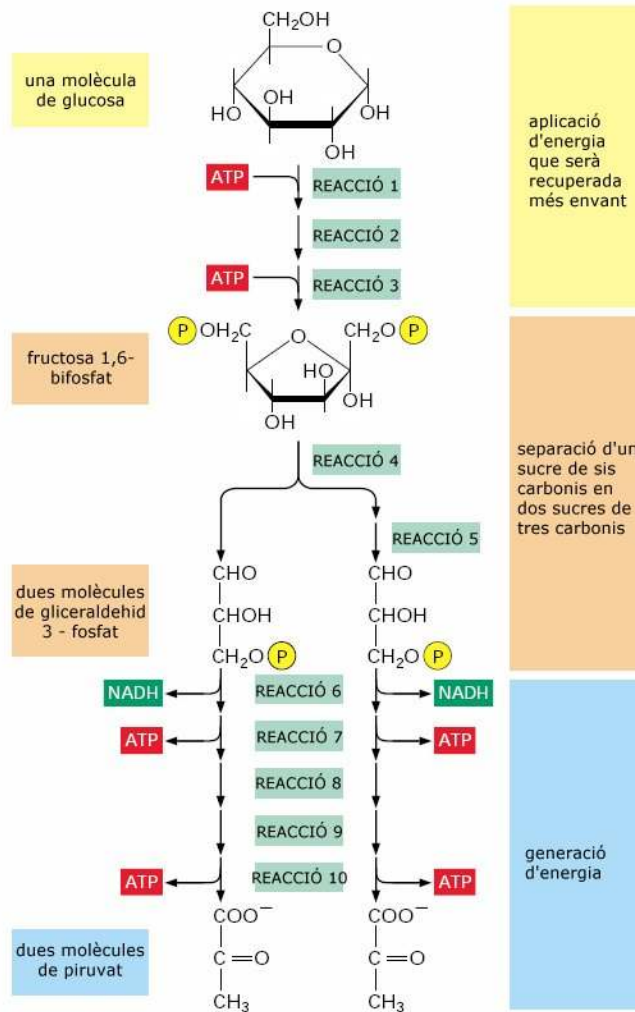


- 1) Observeu que hi ha una fase prèvia que implica la hidròlisi de polímers o molècules grans. Es pot produir
 - A) Extracel·lularment com a resultat de la digestió
 - B) Dins la cèl·lula, quan es mobilitzen reserves (glicògen, grasses)
- 2) La fase 1 es produeix al citoplasma i és anaeròbica. (P.e. Glicòlisi)
- 3) La segona fase es produeix al mitocondri en eucariotes. (En procariotes també al citoplasma). Hi ha dos subprocessos:
 - A) Un procés que produeix algo d'ATP i gran quantitat de potencial reductor. (bàsicament cicle de Krebs)
 - B) La cadena transportadora d'electrons, que realitza la fosforilació oxidativa; és a dir produeix grans quantitats d'ATP oxidant els compostos reduïts a la fase anterior.

Glicòlisi

És la via inicial de degradació dels glúcids i parteix de la Glucosa. És una seqüència de 10 reaccions que es poden dividir en tres etapes:

1. Etapa d'activació en la que es consumeix ATP
2. Etapa de rotura en dues molècules de tres carbonis
3. Etapa de generació d'energia, en la que es produeix un balanç net de dues molècules d'ATP i dues de NADH⁺



Reactius	Productes
1 Glucosa + 2 ADP + 2 Pi + 2 NAD ⁺	2 Piruvat + 2 NADH ⁺ + H ⁺ + 2 ATP

En les reaccions no es comptabilitza l'aigua

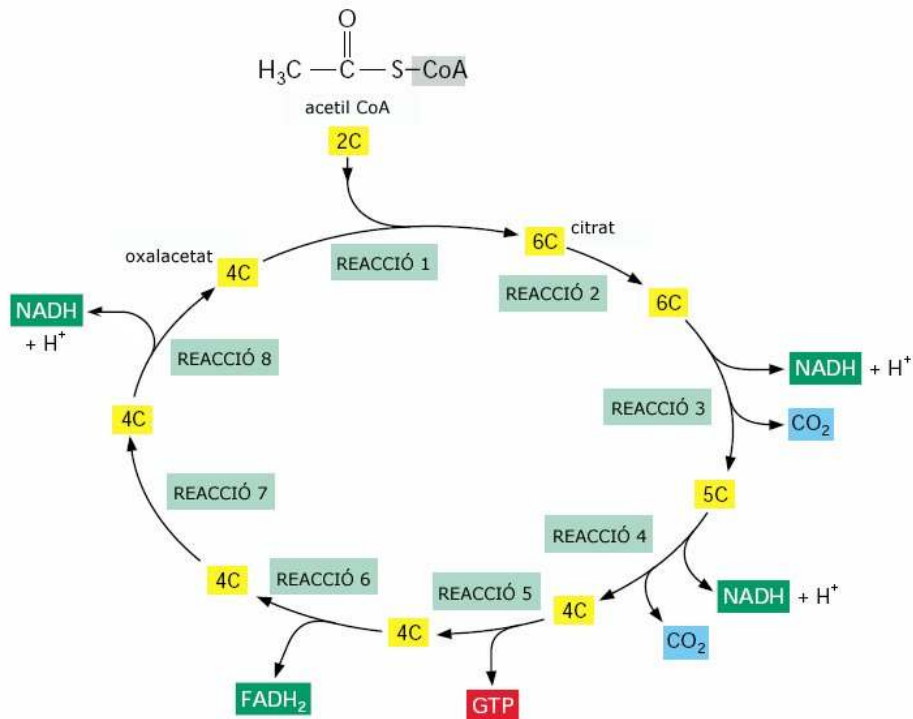
Decarboxilació del piruvat

Les molècules de tres carbonis produïdes en la glicòlisi no es poden utilitzar al mitocondri si prèviament no són degradades a àcid Acètic (2 carbonis). Aquesta important reacció es basa en una decarboxilació (que rendeix CO₂) i una oxidació que permet l'obtenció de NADH⁺ (coenzim reduït). Intervé un enzim que conte el Coenzim-A, i el producte (un important intermediari) és l'acetil CoA (àcid acètic activat)

Reactius	Productes
Piruvat + CoA-SH + NAD ⁺	Acetil-CoA + CO ₂ + NADH ⁺ + H ⁺

Cicle de Krebs

És una importantíssima via metabòlica en el procés respiratori, que té lloc a la matriu mitocondrial de les cèl·lules eucariotes (en procarïotes té lloc al citoplasma). Consta de 8 reaccions, en les que la molècula d'àcid acètic es va oxidant i decarboxilant, donant lloc a dues molècules de CO₂, tres NADPH⁺, un FADH₂ i un ATP format a nivell de substrat. L'inici i el final és una molècula d'oxalacètic (OAA), al que s'incorpora l'acètic, esdevenint àcid cítric, de sis carbonis (primera reacció).



Reactius	Productes
Acetil-CoA + 3 NAD ⁺ + FAD ⁺ + GDP + Pi	2 CO ₂ + 3 NADH + 3 H ⁺ + FADH ₂ + GTP

GTP equival a ATP. No s'ha comptabilitzat l'aigua.

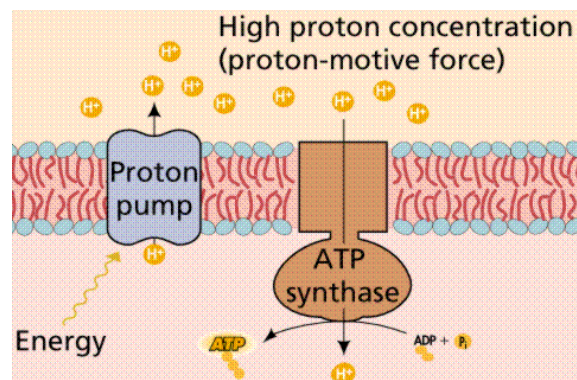
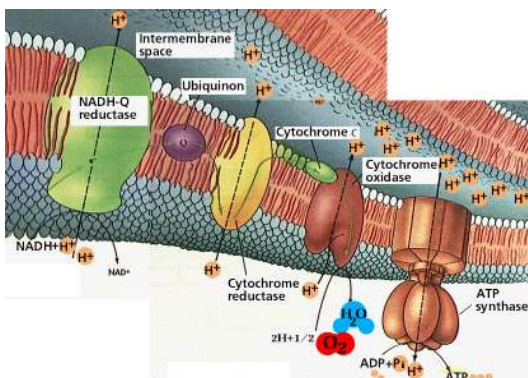
La reacció global fins ara serà:

Reactius	Productes
1 Glucosa + 10 NAD ⁺ + 2 FAD ⁺ + 4 ADP + 4 Pi	6 CO ₂ + 10 NADH + 10 H ⁺ + 2 FADH ₂ + 4 ATP

En les reaccions no es comptabilitza l'aigua. S'han multiplicat per 2 tots els substrats i productes provinents del piruvat

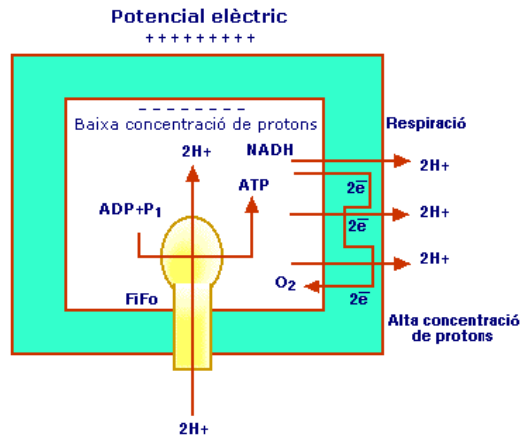
Fosforilació oxidativa

Els coenzims reduïts són reoxidats a la cadena transportadora d'electrons de les crestes mitocondrials (a la membrana interna de la mitocondria), en procarïotes a la membrana cel·lular. El flux d'electrons entre diversos enzims va associat a la fosforilació oxidativa.



La fosforilació oxidativa s'explica amb la hipòtesi quimiomòtica, que considera que el flux d'electrons al llarg de la cadena transportadora origina un traspàs de protons des de la matriu mitocondrial a l'espai intermembrana. El posterior moviment d'aquest protons a favor de gradient i a través de l'ATP-sintasa origina la forforilació.

En resum el procés és aquest:



- 1) La cadena transportadora d'electrons transfeix els electrons dels coenzims reduïts (NADH i FADH₂) a l'oxigen.
- 2) S'utilitzen totes les NADH i FADH₂ produïdes en els processos anteriors; tots els coenzims es tornen a oxidar i poden ésser emprats novament.
- 3) Aquesta transferència va acoblada a la producció d'ATP a expenses d'ADP i fosfat. Cada NADH equival a 3 ATP i cada FADH₂ equival a 2 ATP
- 4) La hipòtesi quimio-osmòtica explica aquest acoblament.

Reactius	Productes
6 O ₂ + 10 NADH + 10 H ⁺ + 2 FADH ₂ + 34 ADP + 34 Pi	+ 10 NAD ⁺ + 2 FAD ⁺ + 34 ATP + 6 H ₂ O

Reacció Global

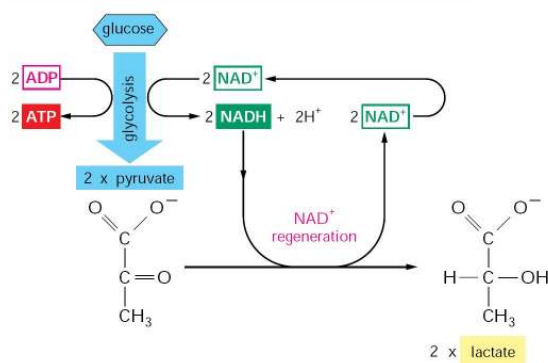
Si es sumen totes les reaccions anteriors dóna com a resultat l'equació global de la respiració.

Reactius	Productes
1 Glucosa + 6 O ₂ + 38 (36) ADP + 38 (36) Pi	6 CO ₂ + 6 H ₂ O + 38 (36) ATP

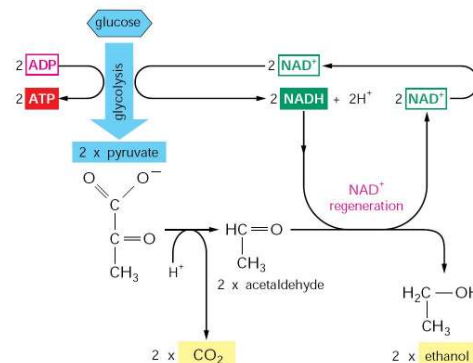
Fermentacions

En condicions anaeròbiques no funciona la cadena respiratòria i els coenzims reduïts de la glicòlisi (o altres processos) s'han de reoxidar per poder ser reutilitzats. En aquest cas l'oxidant és una molècula orgànica resultant del propi procés. En el cas de la glicòlisi és el piruvat, que quan s'oxida produeix lactat o etanol segons el procés. La fermentació de derivats de proteïnes o altres compostos és diferent, però els electrons també són transferits a un compost orgànic.

(A) FERMENTATION LEADING TO EXCRETION OF LACTATE



(B) FERMENTATION LEADING TO EXCRETION OF ALCOHOL AND CO₂

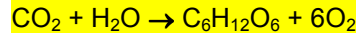


Reactius	Productes
1 Glucosa + 2 ADP + 2 Pi	2 Lactat + 2 ATP
1 Glucosa + 2 ADP + 2 Pi	2 Etanol + 2 CO ₂ + 2 ATP

Exemple d'anabolisme autòtrof: La Fotosíntesi

- És un procés bioquímic **anabòlic autòtrof** exclusiu de les cèl·lules que tenen **clorofil·la** que permet la incorporació de **matèria inorgànica** (CO_2 , H_2O , NO_3^- , ...) i energia en forma de **llum** (electromagnètica) per elaborar molècules orgàniques.

- Quan a la incorporació de CO_2 l'equació global és:

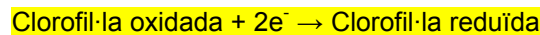
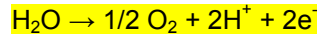


- La fotosíntesi és un procés complex que requereix moltes reaccions químiques. Entre elles n'hi ha que, òbviament, precisen la llum i d'altres que no. Per aquesta raó la dividim en:

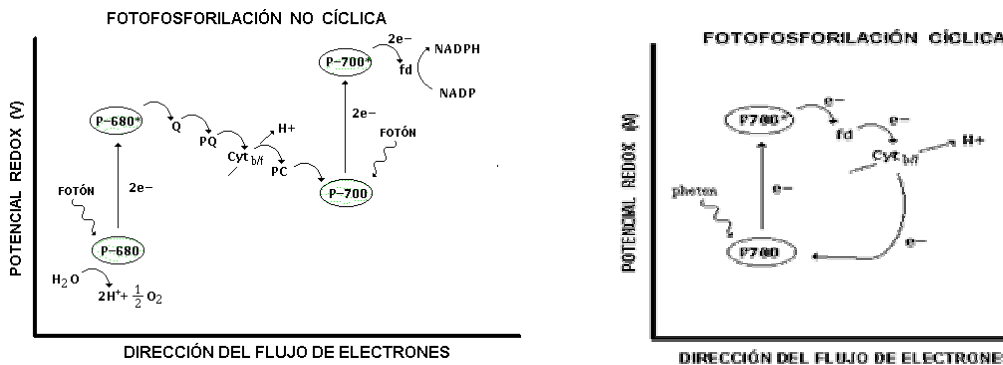
- Fase lluminosa: reaccions fotoquímiques
- Fase fosca: reaccions termoquímiques

Fase lluminosa:

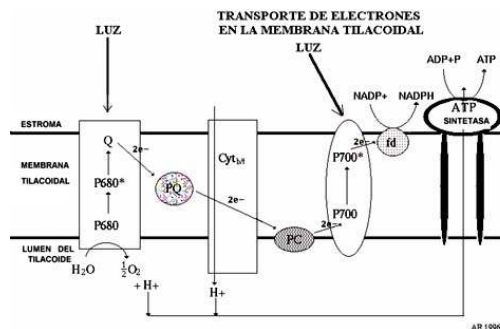
- Aquest procés té lloc a la **membrana tilacoidal**.
- Aquest procés es basa en el fet que un electró de la clorofil·la absorbeix l'energia de la llum (fotó) i passa a un estat excitat (més reductor). Açò fa que tingui un potencial redox més negatiu i l'electró pot ésser transferit a coenzims d'una cadena transportadora. La clorofil·la esdevé oxidada.
- La clorofil·la b del p680 recupera els electrons transferits a la cadena oxidant l'aigua (fotòlisi de l'aigua) podent funcionar de nou. Aquest procés produeix oxigen molecular.



- Aquesta activació té lloc al fotosistema II (p680); ara bé, per a què la cadena pugui transferir els electrons al NADP^+ és necessari que hi hagi un nou procés d'activació al fotosistema I (p700), també depenent de molècules de clorofil·la.



- Al llarg de la transferència d'electrons, en la cadena transportadora, hi ha una caiguda de potencial elèctric que transfereix energia suficient per produir la fosforilació de l'ADP: fosforilació fotosintètica.
- Finalment els electrons són transferits a una molècula de NADP^+ , que esdevé $\text{NADPH} + \text{H}^+$.
- Aquest procés s'anomena fotofosforilació no cíclica, perquè els electrons són conduïts de l'aigua al NADP^+ . Però és possible la fotofosforilació cíclica en la que no hi ha un donador extern d'electrons i, per tant no es produeix poder reductor. En aquest cas els electrons retornen al p700 (clorofil·la a) després d'ésser excitats sense participar el p680 (clorofil·la b)
- La fosforilació s'explica, com en el cas de la fosforilació oxidativa, per la hipòtesi quimiosmòtica: un bombeig de protons a dins el cloroplast permet que l'ATP sintasa aprofiti el gradient per a produir ATP. En aquest cas la cadena transportadora (impulsada pels fotosistemes) acumula protons a l'espai intratilacoïdal, i quan aquests retornen a l'estroma a través de l'ATP sintetasa es produeix la fosforilació



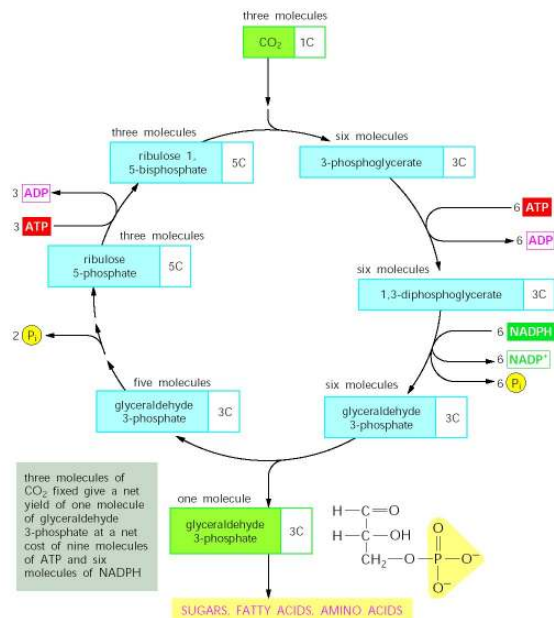
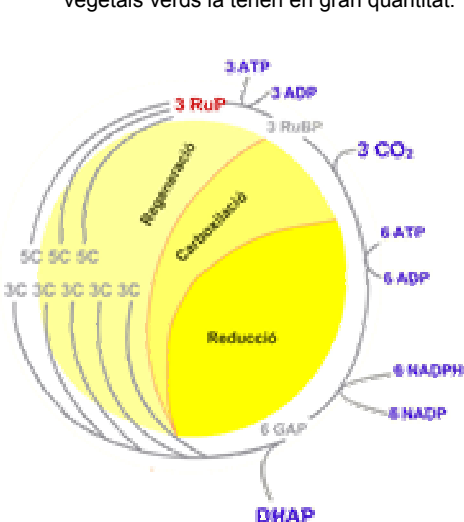
En definitiva l'equació de la fotosforilació no cíclica és aquesta:



Fase fosca:

Les reaccions de la fase fosca tenen lloc a l'**estroma** del cloroplast. Es caracteritzen per ésser enzimàtiques i termoquímiques.

- En aquestes reaccions té lloc la reducció i fixació de CO_2 i altres molècules inorgàniques oxidades, utilitzant l'ATP i el NADPH produït a la fase lluminosa.
- Les reaccions són molt complexes i no les detallarem; però cal destacar que en una d'elles hi participa la RIBULOSA BISFOSFAT CARBOSILASA-OXIDASA (RUBISCO), un enzim abundantíssim a la natura, ja que tots els vegetals verds la tenen en gran quantitat.



- El procés es pot resumir en tres fases:
 - **Carboxilació**: es pot considerar que tres molècules de Ribulosa fixen tres molècules de CO_2 , produint tres hexoses.
 - **Reducció**: simultàniament aquestes molècules es redueixen, transformant-se en 12 molècules de triosa (Gliceraldehid-3p, per exemple),
 - **Regeneració**: cinc d'aquestes trioses reaccionen per produir novament les tres molècules inicials de Ribulosa.
 - Finalment la triosa restant passa a processos de **síntesi** de glúcids més complexes.

L'equació global del cicle de Calvin és aquesta:

