

16.12.2024

Curs XI – Reacții și căi metabolice

Considerații generale privind tipurile de reacții metabolice

Metabolismul și căile metabolice

Metabolismul (definit și în cursul II) reprezintă totalitatea proceselor și reacțiilor chimice prin care organismul generează energie și realizează toate funcțiile celulare, inclusiv creștere, dezvoltare și multiplicare. Reacțiile catalizate de enzime ce au loc în organismele vii sunt organizate în **serii succesive de reacții** în care produsul unei reacții funcționează ca reactant pentru următoarea reacție și care poartă numele de **căi metabolice**.

Căile metabolice sunt interconectate și funcționează coordonat pentru:

1. Obținerea de energie prin :

- capturarea energiei solare în cazul organismelor **fotosintetizatoare** sau **autotrofe** (bacterii fotosintetizatoare, alge verzi și plante) și transformarea ei în energie chimică (sinteza de substanțe bogate în energie, cel mai frecvent glucide); **De unde provin atomii de C din substanțele organice sintetizate de către aceste organisme?**
- degradarea nutrienților (substanțe bogate în energie precum glucidele sau lipidele) preluați din mediu; în acest caz organismele se numesc **heterotrofe** și depind de organismele autotrofe ca sursă de C. Degradarea nutrienților se poate realiza complet, (atomul de C este oxidat până la CO_2), sau incomplet, caz în care nutrienții sunt convertiți în molecule comune de dimensiuni mici;

2. **conversia nutrienților** preluați din mediu **în componentele specifice celulei** (Ex. **amidonul din hrana de origine vegetală în glicogen**), **inclusiv în precursorii necesari sintezei de macromolecule**. Precursorii sunt molecule comune de dimensiuni mici precum : aminoacizi, monoglucide, acizi grași și baze azotate.

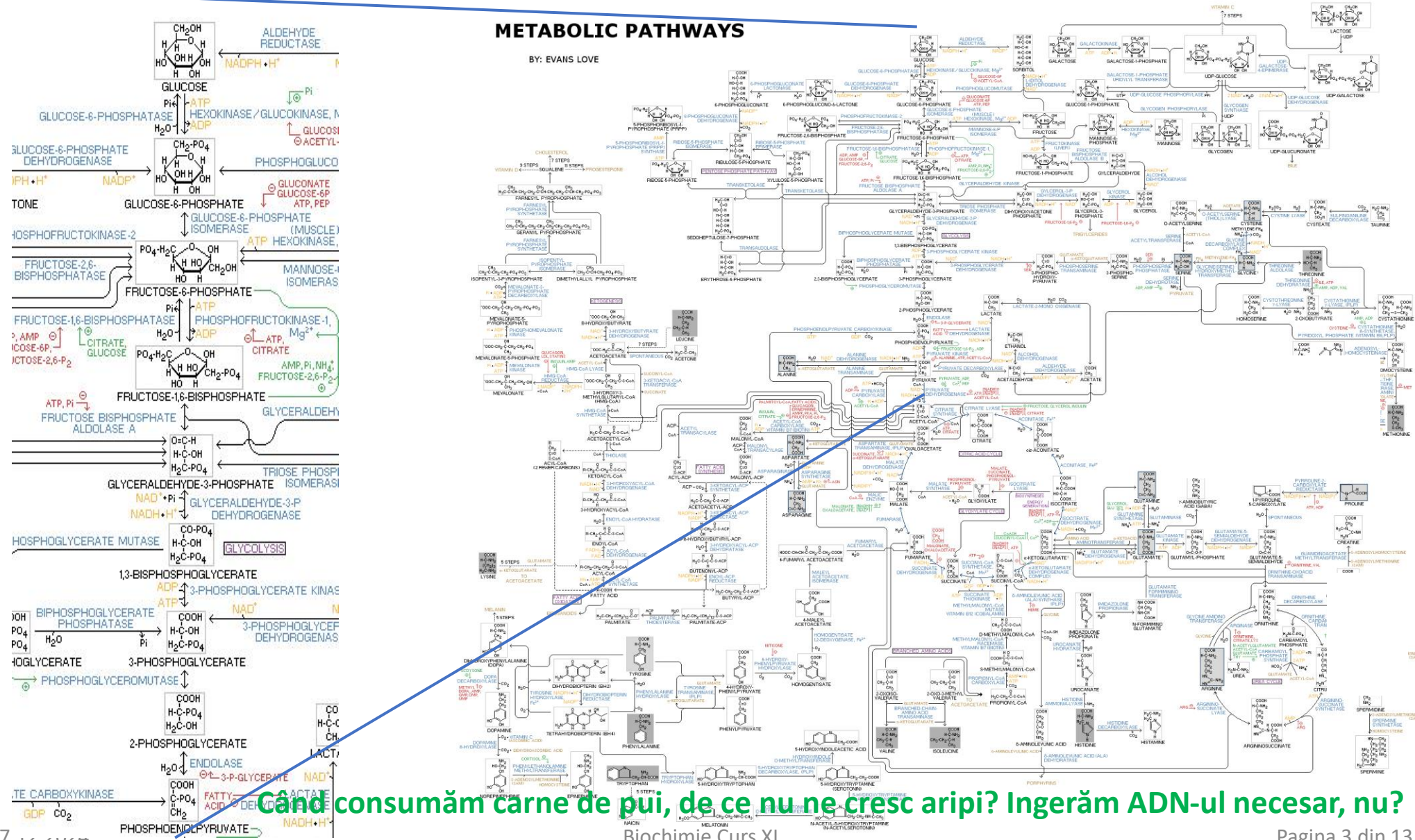
3. **polimeriza precursorilor în macromoleculele specifice celulei**: proteine, acizi nucleici, poliglucide, lipide;

4. **sinteza și degradarea de molecule cu funcții specifice**: pigmenti, hormoni, etc.

Metabolismul și căile metabolice

METABOLIC PATHWAYS

BY: EVANS LOVE



Când consumăm carne de pui, de ce nu ne cresc aripi? Ingerăm ADN-ul necesar, nu?

Tipuri de reacții biochimice

Majoritatea celulelor au capacitatea de a realiza mii de reacții metabolice catalizate de enzime prin care transformă nutrienții preluați din mediu în substanțe proprii. Astfel, pornind de la glucoză, **celulele își pot sintetiza atât alte monoglucide, cât și aminoacizi, baze azotate sau lipide.** Deși complexe, majoritatea căilor metabolice au la bază un set relativ limitat de tipuri de reacții chimice ce respectă **două principii importante:**

1. Legătura covalentă reprezintă o pereche de electroni împărțită de cei 2 atomi ce participanți.

Ruperea sau **clivarea unei legături covalente poate fi:**

- **homolitică** – fiecare din cei 2 atomi va păstra câte un electron neîmperecheat, astfel încât în urma clivării se vor obține 2 radicali extrem de activi din punct de vedere chimic;
- **heterolitică** - unul dintre atomii participanți preia ambii electroni împerecheați, astfel încât în urma clivării se vor obține 2 ioni de sarcini diferite;

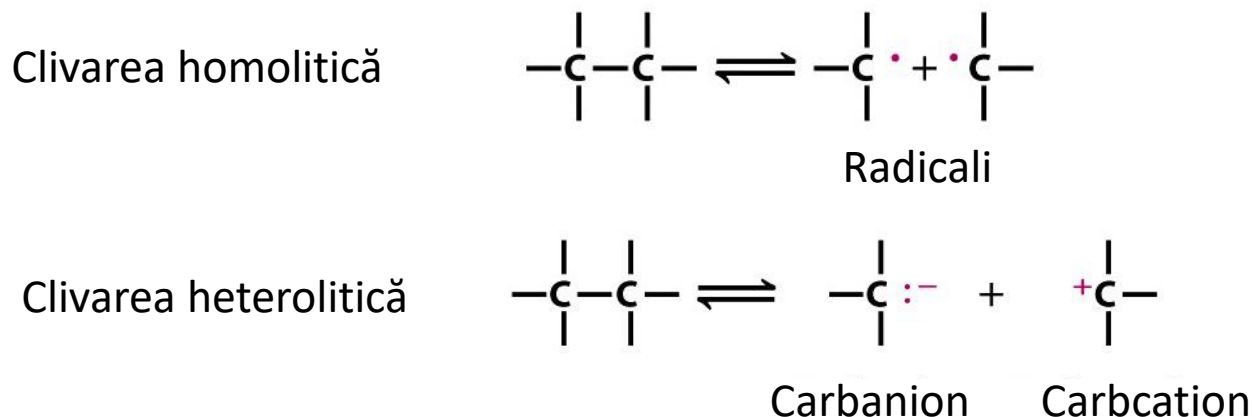


Figure 13-1
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company
Biochimie Curs XI

Tipuri de reacții biochimice

2. Reacțiile biochimice implică cel mai frecvent interacțiunea dintre o grupă nucleofilă (bogată în electroni, capabilă să doneze electroni) și o grupă electrofilă (săracă în electroni, care acceptă electroni). Cel mai frecvent grupa nucleofilă se combină cu o grupă electrofilă și îi cedează acesteia o pereche de electroni. Transferul electronilor de la un atom la altul sau de la o grupă la alta se reprezintă prin săgeți curbe.

Grupe nucleofile

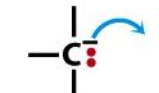


Hidroxilul sau carboxilul ionizat

Atomul de O are sarcină negativă și deci exces de e⁻



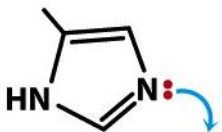
Gruparea sulfhidril ionizată - atomul de S are sarcină negativă și deci exces de e⁻



Carbanion



Grupare amino – N are exces de e⁻ împerecheați dar neimplicați în legături



Nucleul imidazolic prin atomul de N

Grupe electrofile

Grupare iminică, în care C este dezgolit de e⁻

Gruparea carbonilică. O mai electronegativ dezgolește parțial atomul de C de e⁻ și acesta devine electrofil

Gruparea fosfat prin atomul de P

Protonul

In general grupe încărcate pozitiv

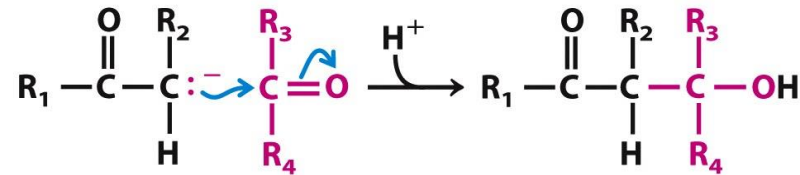
Tipuri de reacții biochimice

Tipurile fundamentale de reacții biochimice sunt:

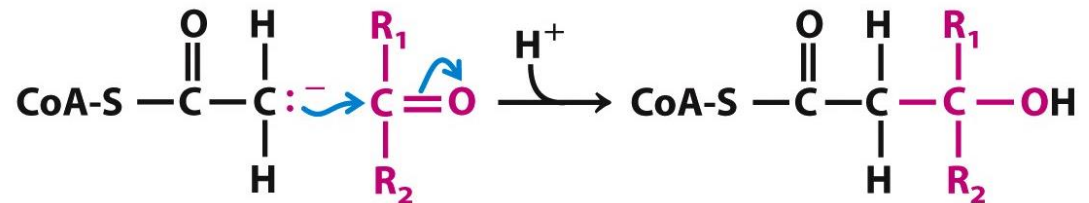
1. Reacțiile cu formare sau rupere de legături C-C. Clivarea heterolitică a unei legături C-C se realizează cu formarea unui carbanion și a unui carbocation. Formarea unei legături C-C presupune interacțiunea dintre aceiași ioni. Deoarece ionii atomului de C sunt însă extremi de instabili, în interiorul celulei formarea lor este asistată de prezența unor grupe funcționale precum *gruparea carbonil* – atomul de O este semnificativ mai electronegativ decât C și atrage puternic electronii legăturii covalente ceea ce face ca atomul de C să fie parțial dezgolit de e^- – carbanionul este stabilizat;

Au fost descrise 3 categorii majore de reacții cu formare/clivare de legături C-C:

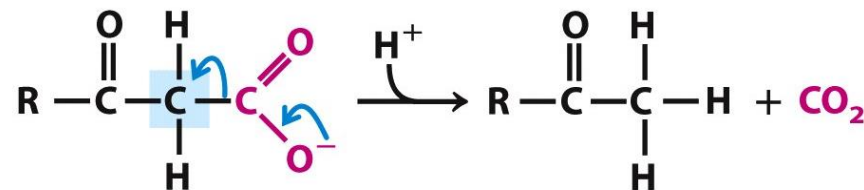
a. Condensarea aldolică



b. Condensarea tio-esterică Claisen



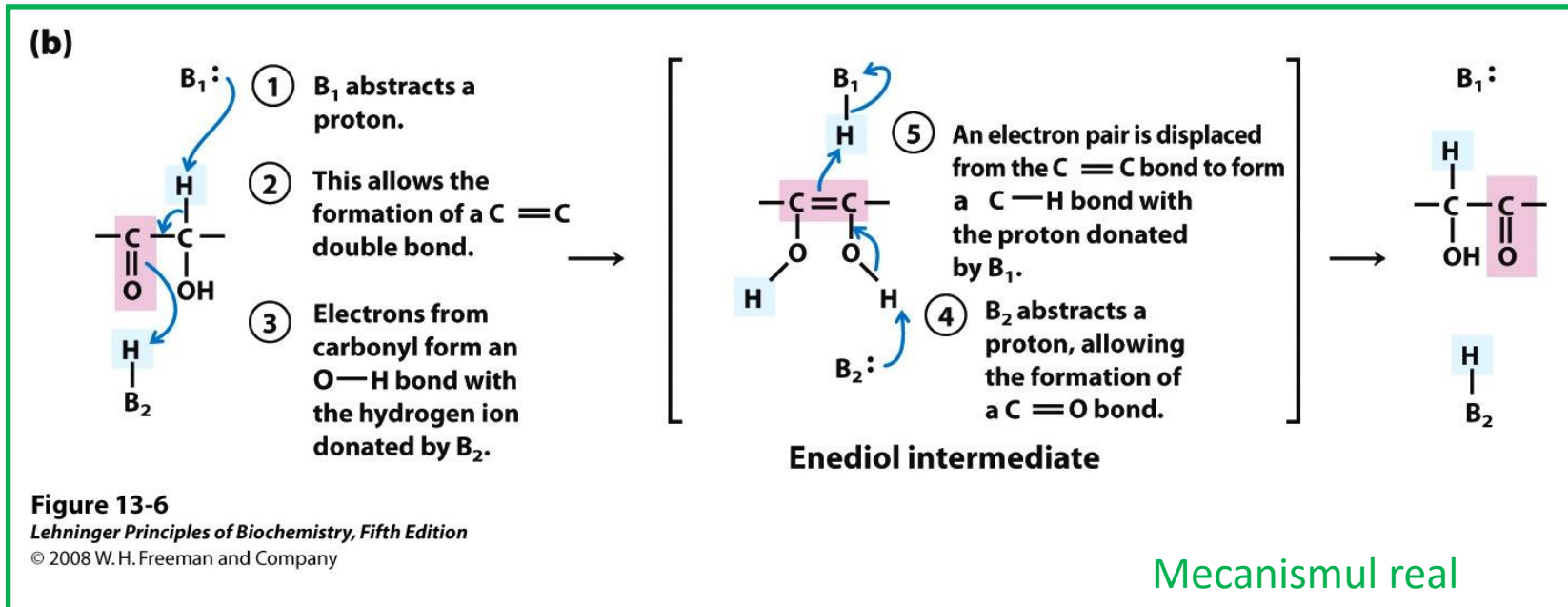
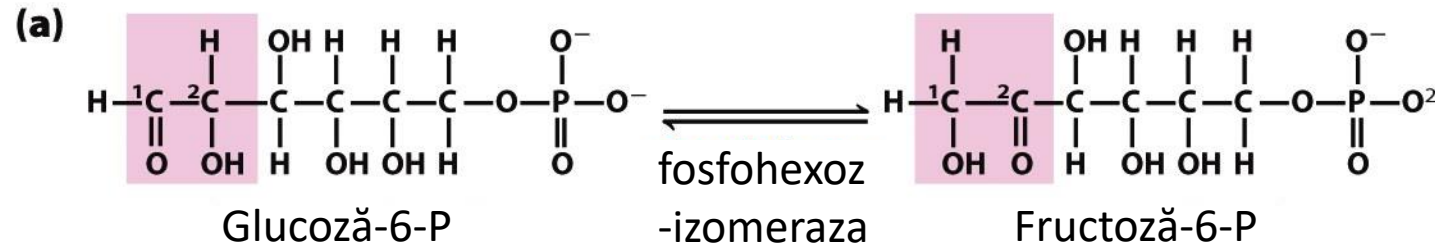
c. Decarboxilarea



Tipuri de reacții biochimice

2. Reacțiile izomerizare, rearanjare internă sau eliminare de grupe funcționale – au loc prin redistribuirea electronilor în cadrul aceleiași molecule ceea ce duce la alterări structurale.

Ex: isomerizarea glucozei-6-P în Fructoză-6-P catalizată de enzima fosfohexoz-izomeraza

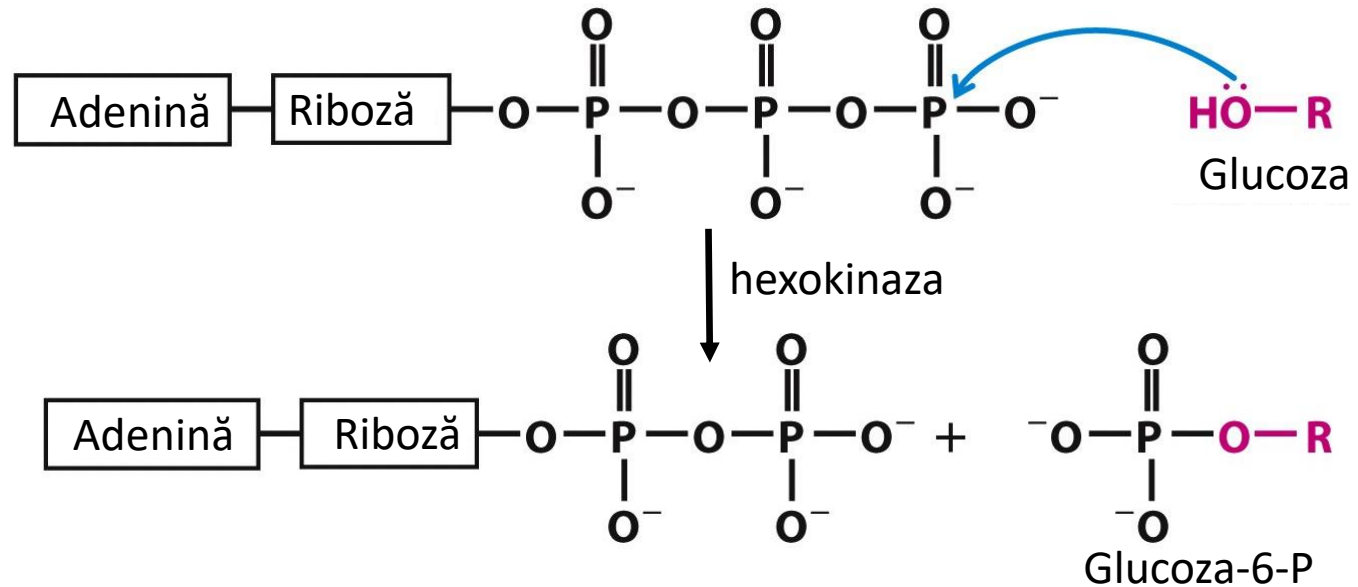


Tipuri de reacții biochimice

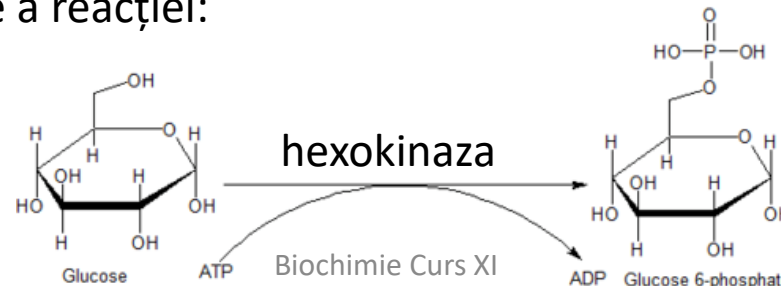
2. Reacțiile cu formare de radicali liberi – sunt reacțiile ce implică liza homolitică a legăturilor covalente;

3. Reacții cu transfer de grupe funcționale – sunt unele dintre cele mai frecvente tipuri de reacții, grupele transferate fiind cele acil, fosforil sau glicozil.

Donorul universal de grupe PO_4 este molecula de ATP, iar transferul acesteia către diverse substraturi este realizat de o clasă de enzime numite **kinaze**. Ex: **hexokinaza**, ce fosforilează glucoza, după mecanismul:

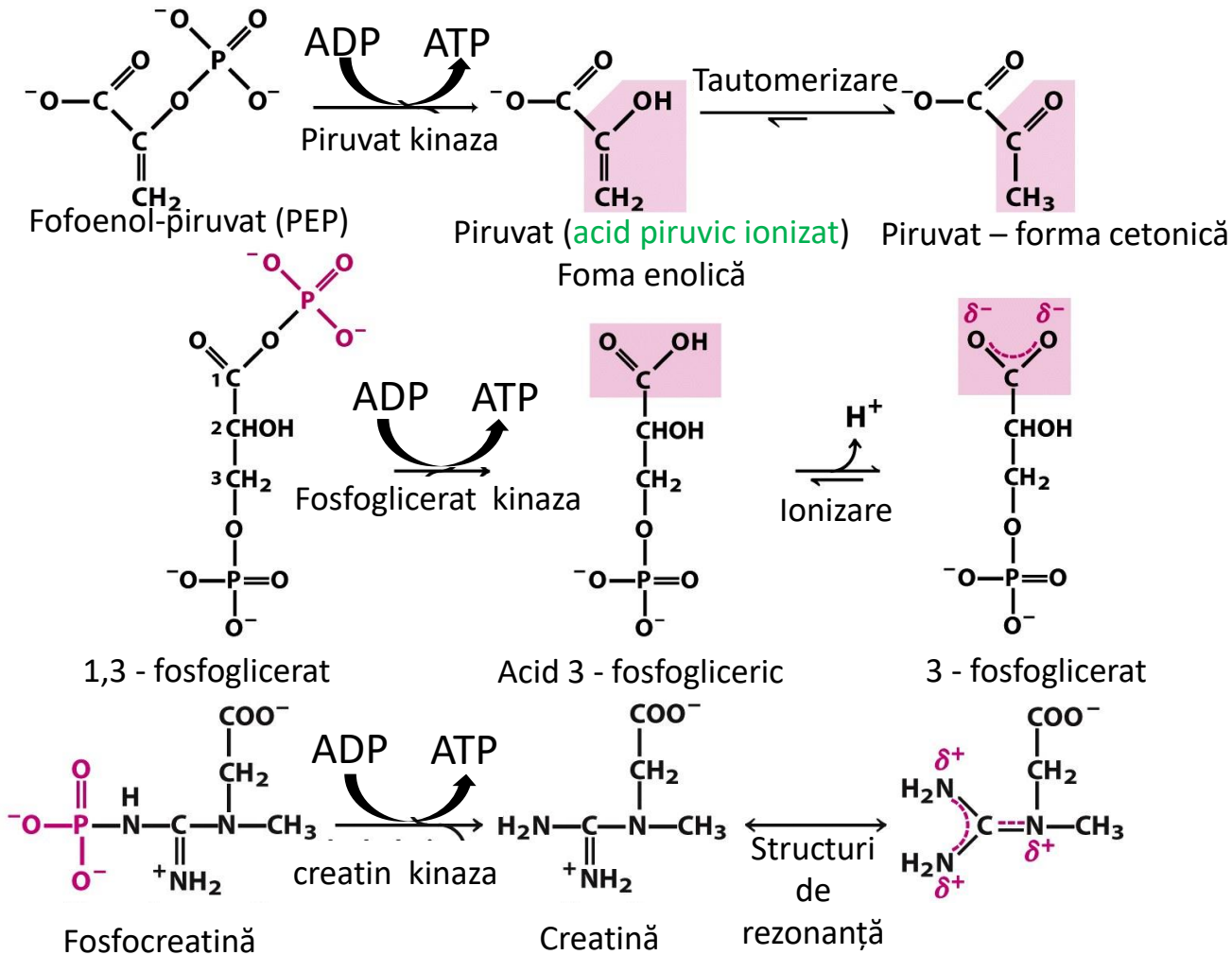


Sau o altă modalitate de scriere a reacției:



Tipuri de reacții biochimice

Alte reacții cu transfer de grupe PO_4 cu importanță biochimică în care este implicat ATP-ul:



În toate cele 3 tipuri de reacții sunt implicați reactanți ce au capacitatea de a ceda o grupă PO_4 către ADP cu formare de ATP – sunt molecule mai „încărcate” energetic deoarece conțin o legătură O-P „cu energie ridicată”. Termenii nu sunt cei mai potriviți, deoarece legătura în sine nu diferă de din punct de vedere chimic de nici o altă legătură O-P.

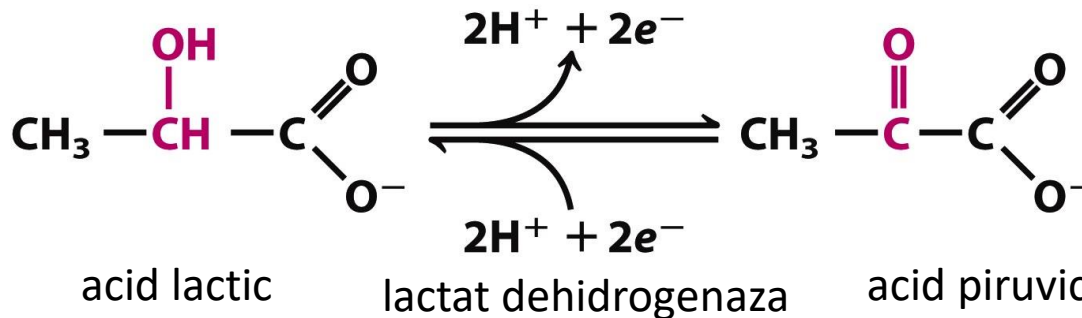
Produceți de reacție se pot transforma spontan în 2 forme distincte, ceea ce face ca concentrația lor să scadă și acest lucru direcționează puternic reacția spre dreapta. Pentru a se realiza, este necesar ca ADP-ul să fie transformat în ATP. Energia chimică stocată în compușii încărcati energetic nu se referă așadar la legături speciale, ci la faptul că respectivii compuși pot realiza reacții extrem de favorabile din punct de vedere energetic ce sunt cuplate cu reacții mai puțin favorabile.

Tipuri de reacții biochimice

4. Reacții de oxidoreducere – atomii de C din compușii biologici, funcție de elementele cu care se combină, pot exista în 5 stări diferite de oxidare.

Reacțiile de oxidoreducere în care se formează o legătură între un atom de C și O sunt catalizate de enzime numite **oxidaze**. Dacă atomul de O provine direct de la o moleculă de O₂ – enzimele se numesc **oxigenaze**.

Reacțiile prin care un compus pierde 2 e⁻ și obligatoriu doi H⁺ poartă numele de **reacții de dehidrogenare**, iar enzimele implicate – **dehidrogenaze**. Ex: enzima lactat dehidrogenaza ce convertește acidul lactic în acid piruvic.



Cele 5 stări diferite de oxidare ale atomului de C

$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Alkane
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Alcohol
$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}(\text{R})$	Aldehyde (ketone)
$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Carboxylic acid
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Carbon dioxide

Figure 13-9
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company