

## TEMA 51

---

Característiques dels fenòmens catalítics i efectes sobre l'energia d'activació.

Aplicacions a la indústria.

Naturalesa i propietats catalítiques dels enzims.

---

### 51.1 Catalitzadors. Propietats

### 51.2 Mecanisme general de la catàlisi

51.2.1 Disminució de l'energia d'activació

51.2.2 Variació del nombre de molècules que han de xocar

### 51.3 Catàlisi homogènia

51.3.1 Catàlisi àcid-base

51.3.2 Catàlisi Covalent

51.3.3 Descomposició del peròxid d'hidrogen

### 51.4 Catàlisi heterogènia. Aplicacions a la indústria

51.4.1 Exemple: obtenció d'età a partir d'etilè

51.4.2 Exemple: Producció d'hidrocarburs a partir de CO i H<sub>2</sub>

51.4.3 Exemple: Convertidors catalítics en els automòbils

51.4.4 Exemple: producció d'amoníac

### 51.5 Enzims

51.5.1 Característiques dels enzims

51.5.2 Cinètica. Equació de Michaelis-Menten

51.5.3 Altres característiques

51.5.4 Fixació de nitrogen i nitrogenasa

**51*****Característiques dels fenòmens catalítics i efectes sobre l'energia d'activació. Aplicacions a la indústria. Naturalesa i propietats catalítiques dels enzims.***

---

**51.1 Catalitzadors. Propietats**

Hi ha reaccions químiques, que encara que tenen constants d'equilibri molt grans, es desenvolupen a velocitats extremadament petites. Els catalitzadors són substàncies que augmenten la velocitat d'una reacció química i que no pateixen un canvi permanent en el procés.

Els catalitzadors posseeixen les següents característiques:

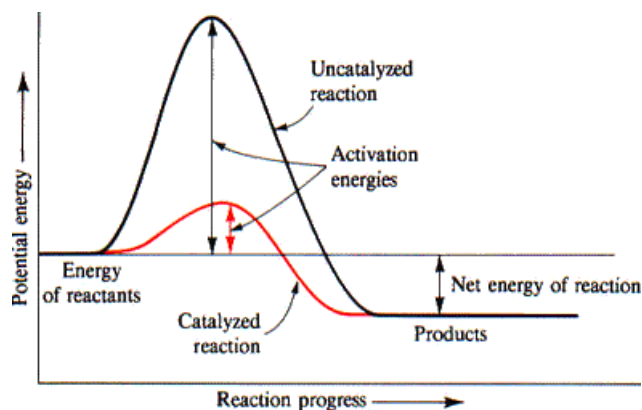
1. Hi ha catalitzadors que només catalitzen una única reacció i n'hi ha que són capaços de catalitzar diverses reaccions.
2. En general, calen quantitats petites de catalitzador per aconseguir una gran augment en la velocitat de reacció.
3. No es modifiquen els paràmetres termodinàmics de la reacció, en particular les entalpies i constants d'equilibri. Això té una conseqüència important, i és que el catalitzador accelera tant la reacció directa com la inversa, ja que la constant d'equilibri és el cocient de les dues velocitats, de la directa i la inversa. Per tant, un catalitzador no fa possible una reacció que no sigui possible des del punt de vista termodinàmic.
4. El catalitzador intervé en la reacció de forma tal que al final conserva el mateix estat que al començament. Formalment doncs la reacció global és la mateixa que en absència de catalitzador. Cal dir també que el catalitzador es pot alterar químicament degut a reaccions secundàries que poden fins i tot inutilitzar-lo (parlem aleshores de l'enverinament del catalitzador)
5. Hi ha molècules, com per exemple l'ió  $\text{OH}^-$ , que és capaç d'accelerar unes determinades reaccions sense alterar-ne l'estequiometria, però que finalment acaba consumint-se, (per exemple, perquè un dels productes és un àcid). Per extensió, també es considera catalitzadores a les substàncies que actuen d'aquesta manera.

## 51.2 Mecanisme general de la catàlisi

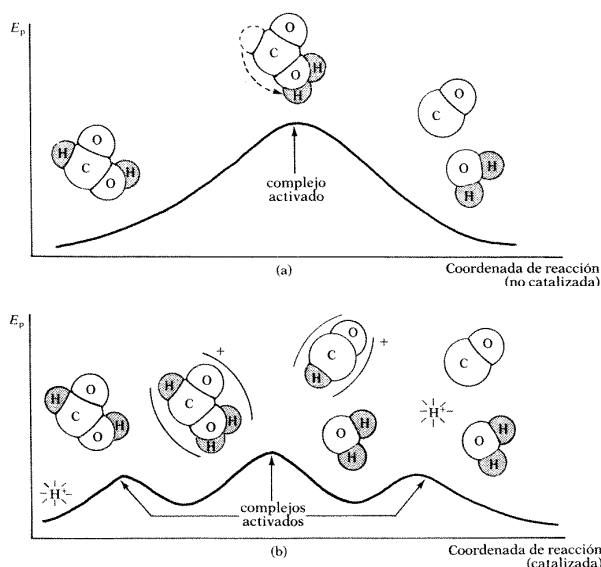
Hi ha diversos motius pels que una reacció química es pot accelerar: disminució de l'energia d'activació, disminució de la molecularitat i augment de la probabilitat d'interacció amb l'angle adequat.

### 51.2.1 Disminució de l'energia d'activació

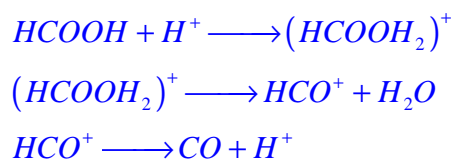
Un catalitzador proporciona un nou mecanisme a la reacció química que es vol accelerar. Aquest nou mecanisme pot implicar la formació de complexos activats de menor energia. Això vol dir que l'energia d'activació és menor i per tant es produeix un augment exponencial del nombre de molècules que poden estar en condicions de reaccionar.



Anem a veure com a exemple la descomposició de l'àcid fòrmic:



que ocorre per transferència d'un àtom d'hidrogen d'una part a l'altra de la molècula i ruptura de l'enllaç C-O. Donat que la migració de l'àtom d'hidrogen suposa una gran energia d'activació la reacció és molt lenta. L'ió  $\text{H}^+$  actua com a catalitzador, al fer possible que transcorri a través d'una seqüència de passos que presenten una energia d'activació menor:



Quan s'afegeix àcid sulfúric o àcid fosfòric, s'observa la immediata formació de bombolles de monòxid de carboni.

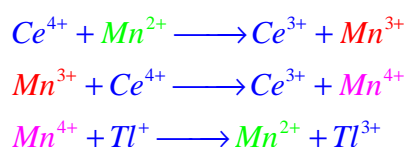
El canvi de l'energia d'activació és generalment el factor que pot produir un canvi més dramàtic en la velocitat d'una reacció.

### 51.2.2 Variació del nombre de molècules que han de xocar

Si un catalitzador permet, per exemple, passar d'un procés termolecular a dos processos bimoleculars, aleshores la reacció serà molt més ràpida, doncs és molt més probable el xoc de dues molècules que el xoc de tres. Un exemple d'això és per exemple la següent reacció redox en solució aquosa:



Aquesta reacció és molt lenta degut a que només pot passar quan xoquen les tres molècules, doncs el Tl i el Ce amb estats d'oxidació +2 no son suficientment estables com per poder actuar com espècies actives. Aquest tipus de reacció es pot catalitzar amb un ió que existeixi en diversos estats d'oxidació que difereixen en una unitat. El millor exemple és el  $Mn^{2+}$ , que proporciona el nou mecanisme:



Així doncs una reacció lenta ha estat substituïda per dues reaccions molt més ràpides.

### 51.3 Catàlisi homogènia

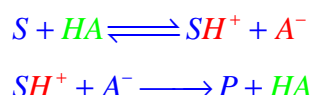
Un catalitzador que està present en la mateixa fase que els reactius s'anomena catalitzador homogeni. Hi ha molts exemples, tant en solució com en fase gasosa.

#### 51.3.1 Catàlisi àcid-base

La catàlisi per àcids i bases és el cas més freqüent de catàlisi homogènia. En les reaccions catalitzades per un àcid o una base el procés catalític consisteix en la cessió d'un protó del catalitzador al substrate (catàlisi àcida) o donació d'un protó per part del substrate (catàlisi bàsica). Per exemple la reacció:

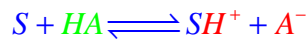


pot ser catalitzada per l'àcid HA a través de la següent seqüència:



en la que el substrate protonat  $SH^+$  cedeix el protó a la base conjugada de l'àcid  $A^-$ . Quan la reacció és catalitzada només pels ions  $H^+$  o  $OH^-$  de la dissolució, es parla de catàlisi àcid base específica. En aquest cas, la reacció obeeix a una cinètica d'ordre 1 respecte al catalitzador, i respecte al substrate també.

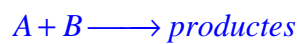
En altres casos la seqüència és:



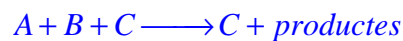
En aquest cas el substrate protonat  $SH^+$  cedeix el protó a una molècula d'aigua, la qual el cedeix posteriorment a la base conjugada  $A^-$ .

### Mecanisme més usual

La reacció genèrica:

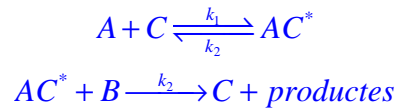


quan és catalitzada pren la forma:



C és el catalitzador, un àcid o una base.

Un dels mecanismes de reacció més freqüents és:



La velocitat de la reacció en el primer pas es podrà escriure com:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][C] - k_{-1}[AC^*]$$

donat que  $AC^*$  és molt inestable podem fer ús de l'aproximació de l'estat estacionari i suposar que la seva concentració és petita i constant, és a dir:

$$\text{Velocitat de producció de } AC^* = \text{Velocitat de destrucció de } AC^*$$

$$k_1[A][C] - k_{-1}[AC^*] = k_2[AC^*][B]$$

$$k_1[A][C] = (k_2[B] + k_{-1})[AC^*]$$

$$[AC^*] = \frac{k_1[A][C]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

Substituint a l'expressió anterior:

$$v = k_1[A][C] - \frac{k_1 k_{-1}[A][C]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[B]}[A][B][C]$$

Com que la concentració de  $AC^*$  és molt petita, la concentració del catalitzador és en tot moment aproximadament igual a la inicial  $[C]=[C_0]$  i per tant es pot considerar com una constant més. Per tant la reacció és d'ordre 1 respecte del catalitzador i respecte al compost A i té una dependència complexa respecte al compost B. L'anomenada constant catalítica i la constant global de velocitat es pot escriure com:

$$K_c = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[B]} \quad K = K_c [C]$$

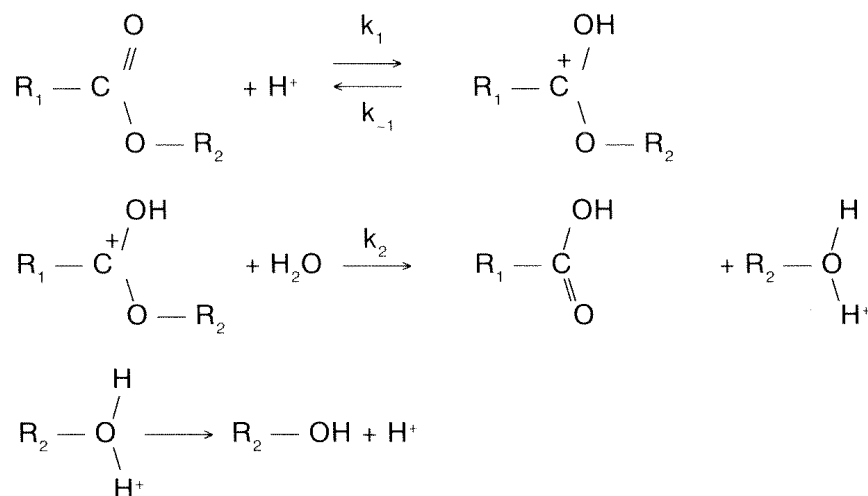
Normalment  $k_1 \ll k_{-1}$ , la qual cosa implica que l'equilibri està sempre molt desplaçat cap a l'esquerra, la qual cosa justifica l'ús de l'aproximació de l'estat estacionari. El que marca diferències en aquest tipus de reacció és el valor de  $k_2$ . Veurem dos casos concrets, un en el que  $k_2$  és molt gran i un altre en què és molt petit.

### Exemple 1: $k_2 \gg$

En aquest primer exemple, tindrem a  $k_2$  amb un valor molt gran. Això vol dir que el  $AC^*$  reacciona molt ràpidament, no s'arriba a l'equilibri i per tant és la reacció d'esquerra a dreta la determinant de la velocitat de reacció. Si en l'equació de la velocitat es menysprea  $k_{-1}$  s'obté:

$$v = k_1[A][C]$$

Un exemple és la hidròlisi dels ésters. Quan els ésters es tracten amb un àcid o una base en solució aquosa s'hidrolitzen, és a dir es separa en l'alcohol i l'àcid corresponents. La hidròlisi d'un éster en presència d'una base s'anomena saponificació. Anem a veure que passa en presència d'un àcid:



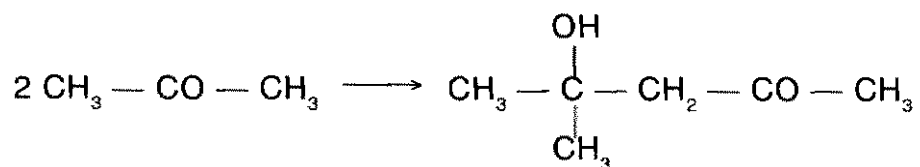
L'última etapa regenera el catalitzador i és molt ràpida i no es té en compte en la cinètica de la reacció.

**Exemple 2:  $k_2 \ll$** 

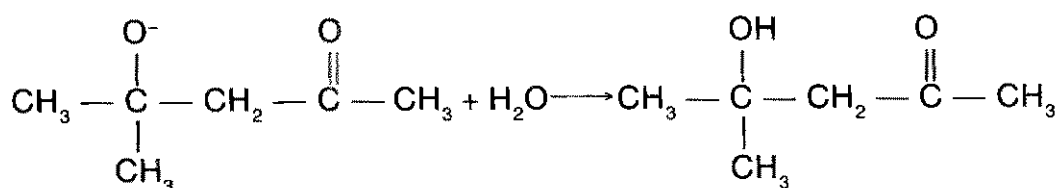
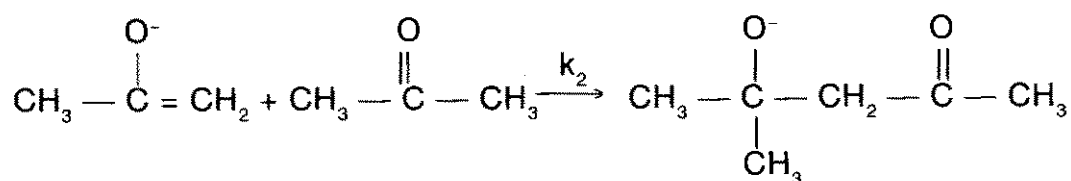
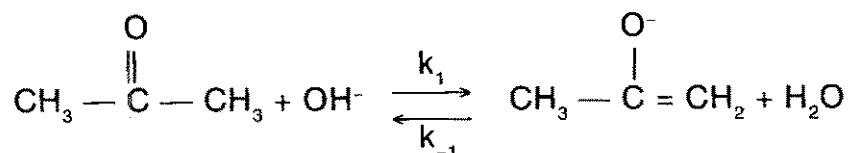
En aquest cas és el segon pas elemental el que limita la velocitat de la reacció. Per tant l'equilibri del primer pas s'arriba a establir. La velocitat es pot escriure aleshores com:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][C]$$

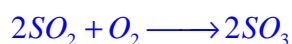
Com a exemple que correspon a aquest tipus de cinètica tenim la reacció d'addició de les cetones que en el cas de la propanona (acetona) és:



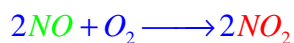
El mecanisme d'aquesta reacció, amb catàlisi bàsica específica és:

**51.3.2 Catàlisi Covalent**

Anem a veure un exemple de catàlisi homogènia gas. La reacció d'oxidació del diòxid de sofre a triòxid:



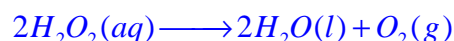
pot ser catalitzada per l'òxid de nitrogen:



Aquesta catàlisi s'anomena covalent perquè es forma un compost reactiu covalent ( $NO_2$ ).

### 51.3.3 Descomposició del peròxid d'hidrogen

Considerem com a exemple la descomposició del peròxid d'hidrogen aquós:



En absència d'un catalitzador, aquesta reacció és extremadament lenta. Hi ha moltes substàncies que poden catalitzar aquesta reacció. Un exemple n'és l'ió  $Br^-(aq)$ . L'ió bromur reacciona amb el peròxid d'hidrogen en solució àcida amb formació de bromur aquós i aigua:



A més, el brom que es genera en aquesta reacció és visible (la solució es torna d'un color vermellós) i també reacciona amb l'aigua oxigenada:



Quan tot el  $H_2O_2$  es descomposa, queda una solució incolora d'ió bromur.

Un dels problemes que pot ocórrer amb els catalitzadors homogenis és que, quan acaba la reacció, hagin de separar-se de la mescla reactiva. Aquest problema s'elimina quasi totalment amb l'ús de catalitzadors heterogenis.

### 51.4 Catàlisi heterogènia. Aplicacions a la indústria

Un catalitzador heterogeni existeix en una fase diferent a la dels reactius. El més comú és que el catalitzador sigui sòlid i els reactius siguin gasos o en alguns casos líquids. Aquests catalitzadors solen estar fets de metalls o òxids metàl·lics. Com que la reacció es duu a terme a la superfície del catalitzador, és freqüent l'ús de mètodes especials per preparar els catalitzadors de manera que presentin àrees superficials molt grans.

El pas inicial en la catàlisi heterogènia és normalment l'adsorció dels reactius. L'adsorció ocorre, perquè els àtoms o ions de la superfície són extremadament reactius. A diferència del que passa a l'interior del material, a la superfície hi ha requisits de valència no satisfets. Aleshores, aquesta capacitat d'enllaçament no utilitzada dels àtoms o ions superficials s'utilitzen per enllaçar molècules de la fase gasosa o de la solució a la superfície del sòlid. L'adsorció suposa, doncs una dràstica ruptura o relaxació dels enllaços de les molècules adsorbides, de manera que es produeix també una disminució important en l'energia d'activació de la reacció. A la pràctica, no tots els



àtoms o ions de la superfície són reactius donat que es poden adsorvir diverses impureses en la superfície que ocupen llocs de reacció potencials. Els llocs on les molècules que reaccionen es poden adsorvir s'anomenen **llocs actius**. El nombre de llocs actius per quantitat de catalitzador depèn de la naturalesa del catalitzador, del mètode de preparació i del tractament al que se'l sotmeti abans d'utilitzar-lo. Anem a veure uns quants exemples:

#### 51.4.1 Exemple: obtenció d'età a partir d'etilè

Els catalitzadors heterogenis s'utilitzen molt en la indústria del petroli. Un exemple és la reacció exotèrmica de l'hidrogen gas amb etilè gas per formar età gas:



Aquesta reacció és exotèrmica, però té lloc molt lentament en absència d'un catalitzador. En presència d'un metall finament polvoritzat, com el níquel, el pal·ladi o el platí, la reacció es du a terme amb bastant facilitat a temperatura ambient. Anem a veure perquè. L'etilè i l'hidrogen s'adsorveixen en llocs actius sobre la superfície del metall. En el cas de l'hidrogen, l'adsorció suposa el trencament de l'enllaç H-H i els àtoms d'hidrogen queden units a la superfície del metall. Els àtoms d'hidrogen es poden moure amb relativa llibertat per la superfície. Quan un àtom d'hidrogen topa amb una molècula d'etilè adsorvida, pot formar un enllaç  $\sigma$  amb un dels àtoms de carboni, amb la qual cosa es destrueix l'enllaç  $\pi$  C-C i queda un grup etil,  $C_2H_5$  unit a la superfície per un enllaç  $\sigma$  de metall a carboni. Aquest enllaç  $\sigma$  és relativament dèbil, de manera que, quan l'altre àtom de carboni també troba un àtom d'hidrogen, es forma amb facilitat un sisè enllaç  $\sigma$  C-H i aleshores s'allibera una molècula d'età de la superfície metàl·lica. El lloc actiu queda llest per adsorvir una altra molècula d'etilè i pot començar el cicle un altre cop.

En el curs de la reacció s'ha de trencar l'enllaç  $\sigma$  H-H i l'enllaç  $\pi$  C-C i per fer-ho cal una energia comparable a l'energia d'activació. La formació dels nous enllaços  $\sigma$  C-H allibera una quantitat d'energia més gran, la qual cosa fa que la reacció sigui exotèrmica. **Quan l' $H_2$  i el  $C_2H_2$  es lliguen a la superfície del catalitzador, es requereix menys energia per trencar enllaços i per tant baixa l'energia d'activació de la reacció.**

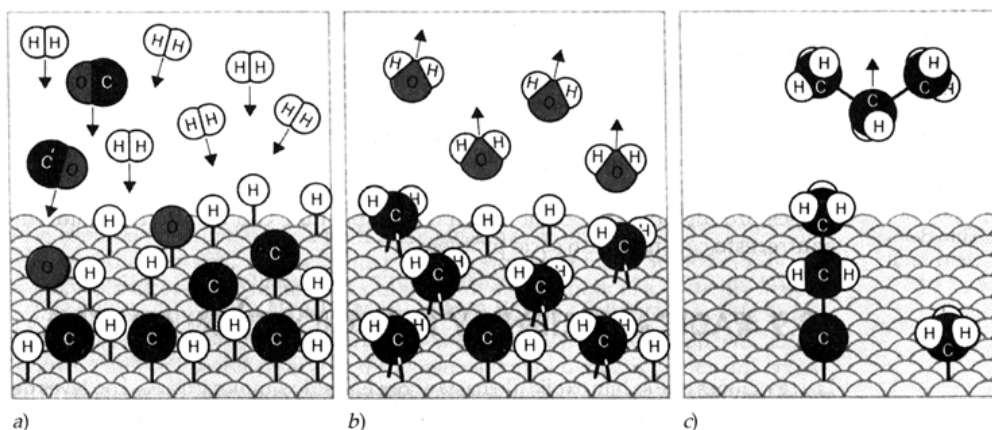
#### 51.4.2 Exemple: Producció d'hidrocarburs a partir de CO i $H_2$

Ja hem dit que els catalitzadors heterogenis s'utilitzen molt en la indústria del petroli. Una aplicació és la producció de combustibles líquids sintètics, com la gasolina i el diesel, per la reacció del CO amb el  $H_2$ . Totes dues substàncies es poden obtenir a baix cost a partir del carbó i el gas natural. En presència d'un catalitzador metàl·lic apropiat, com el níquel i el cobalt, el monòxid de carboni reacciona amb l'hidrogen per donar aigua i un hidrocarbur.

El mecanisme és el següent:

- Les molècules de CO s'adhereixen a la superfície catalítica, on es dissocien en C i O. També són adsorvides molècules de  $H_2$  que també es dissocien.

- b. L'hidrogen i l'oxigen es combinen per formar molècules d'aigua les quals es separen i abandonen la superfície. Els àtoms d'hidrogen s'adhereixen als àtoms de carboni per formar grups  $\text{CH}_2$  units al catalitzador.
- c. Els àtoms addicional de H s'uneixen amb grups  $\text{CH}_2$  per formar grups  $\text{CH}_3$ . Els grups  $\text{CH}_3$  s'adhereixen a d'altres unitats de carboni i les cadenes d'hidrocarburs comencen a créixer des de la superfície. La longitud final de la cadena depèn del catalitzador.

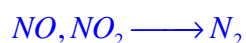
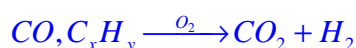


En la indústria petroquímica es fabrica gasolina a partir d'asfalt del petroli sense refinar. Aquest procés s'anomena cracking i consisteix a fraccionar les molècules d'asfalt en molècules més lleugeres com les de la benzina. Com a exemples de catalitzadors típics del cracking tenim l'òxid de silici, l'alúmina i zeolites. Posteriorment, per disminuir la detonació dels motors, la benzina es tracta un altre cop per augmentar-ne el contingut en molècules complexes d'hidrocarburs molt ramificats. Per aquest motiu s'utilitza un catalitzador a base de sílice i alúmina.

### 51.4.3 Exemple: Convertidors catalítics en els automòbils

La catàlisi heterogènia desenvolupa un paper important en la lluita contra la contaminació urbana. Hi ha dos components dels gasos d'escapament que participen en la formació del smog fotoquímic, són els òxids de nitrogen i els hidrocarburs no cremats. A més, també hi pot haver quantitats considerables de monòxid de carboni. Convé, doncs, eliminar aquests components abans que siguin enviats a l'atmosfera. Aquesta eliminació s'aconsegueix amb el convertidor catalític.

El convertidor catalític, que és part del sistema d'escapament, ha de desenvolupar dues funcions diferents: Una, oxidar el monòxid de carboni i els hidrocarburs que no han estat cremats a diòxid de carboni i aigua. Segona, la reducció dels òxids de nitrogen a nitrogen gasós:



Aquestes dues funcions requereixen dos catalitzadors clarament diferents.

Els catalitzadors que afavoreixen la combustió del CO i els hidrocarburs són, en general, els òxids dels metalls de transició i els metalls nobles com el platí. Per exemple

es podria utilitzar una barreja de dos òxids diferents, CuO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es poden utilitzar estructures esfèriques o en forma de panal, fetes d'alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i impregnades amb el catalitzador. Aquests catalitzadors, funcionen adsorvint primer l'oxigen gas que està present en els gasos d'escapament. Aquesta adsorció, debilita l'enllaç O-O del O<sub>2</sub> de manera que els àtoms d'oxigen estan disponibles per reaccionar amb el CO adsorvit i formar CO<sub>2</sub>. L'oxidació dels hidrocarburs té lloc de forma similar, primer s'adsorveixen els hidrocarburs per ruptura d'un enllaç C-H.

Els catalitzadors més eficaços per a la reducció del NO a N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> són òxids de metalls de transició i metalls nobles, els mateixos tipus de materials que catalitzen l'oxidació del CO i els hidrocarburs. Tot i així, els catalitzadors que són més eficaços en una reacció són normalment menys eficaços en l'altra. Això obliga a tenir dos components catalítics diferents.

Els convertidors catalítics són notablement eficients. Els gasos d'escapament estan en contacte amb el catalitzador només de 100 a 400 ms. En aquest temps tant curt, el 96% dels hidrocarburs i CO es converteixen en CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. L'emissió d'òxids de nitrogen es redueix en un 76%. Un desavantatge de l'ús d'aquests catalitzadors és que també catalitzen l'oxidació del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, els quals reaccionen després amb el vapor d'aigua per produir àcid sulfúric.

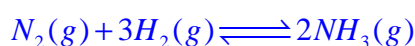
A USA, els convertidors catalítics utilitzen el 35% del total de producció de platí i el 73% del total de producció de rodi. Aquests metalls són molt més cars que l'or.

Aquests catalitzadors són incompatibles amb additius tals com el tetraetil de plom, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Aquests additius enverinen el catalitzador, és a dir, s'adhereixen en llocs actius i bloquegen l'activitat del catalitzador. Aquest és un dels motius pels que actualment es fabriquen els automòbils per a funcionar amb gasolina sense plom.

#### 51.4.4 Exemple: producció d'amoníac

La síntesi de l'amoníac és un exemple d'importància industrial on s'apliquen la major part de conceptes relacionats amb l'equilibri químic. L'amoníac és fonamental per a l'obtenció de fertilitzants. L'any 1912 el químic alemany Fritz Haber va desenvolupar el procés per a sintetitzar amoníac directament a partir de nitrogen i hidrogen.

L'amoníac s'obté a partir del nitrogen atmosfèric i hidrogen en la següent reacció:



Aquesta reacció és exotèrmica,  $\Delta H_f^\circ = -46.19 \text{ kJ}$ . Fixem-nos, però en què  $\Delta S < 0$ , doncs passem de tenir 4 molècules a tenir-ne només dues. Això ens indica que tindrem un equilibri entre reactius i productes. La constant d'equilibri per aquesta reacció es pot escriure com:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$$

$K_p=1.45 \times 10^{-5}$  a  $500^\circ\text{C}$ . Per tant la reacció està bastant desplaçada cap els reactius. Anem a pensar ara que podem fer per obtenir el màxim d'amoníac possible:

### 1. Canvis de concentració

En el procés d'obtenció de l'amoníac, es retira contínuament el  $\text{NH}_3$  conforme es va formant. Per a retirar-lo, es liqua l'amoníac. Això és possible perquè dels tres gasos l'amoníac és el que té el punt de líquefacció més alt ( $-33^\circ\text{C}$ ). D'aquesta manera, la pressió d'amoníac disminueix i la reacció es desplaça cap a la dreta contínuament, obtenint-se un rendiment molt elevat.

### 2. Canvis de Pressió

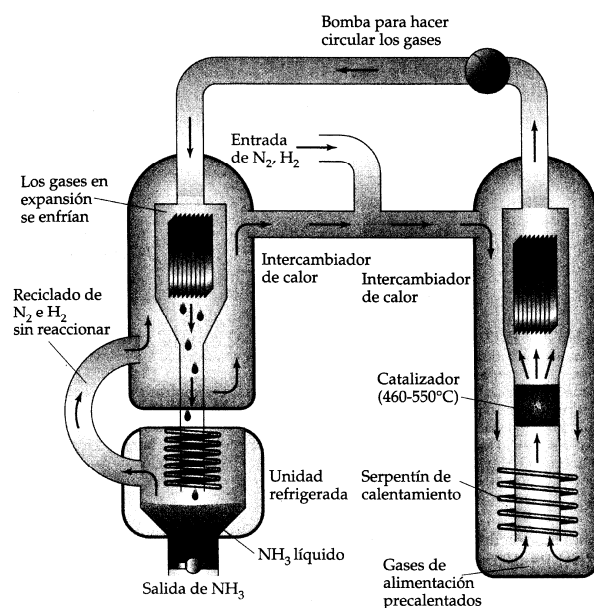
En la reacció de formació de l'amoníac, 4 molècules de gas es converteixen en només dues. Per tant, com més alta sigui la pressió, més desplaçada estarà la reacció cap a la dreta. Per aquest motiu es treballa amb pressions molt elevades, d'entre 400 a 600 atmosferes. D'aquesta manera el percentatge d'amoníac a l'equilibri pot arribar a ser del 60%.

### 3. Canvis de temperatura.

La reacció de formació de l'amoníac és exotèrmica, la qual cosa implica que la reacció estarà més desplaçada cap a la dreta com més baixa sigui la temperatura. Però a baixes temperatures la velocitat de reacció és molt lenta. Per tant, per obtenir amoníac a una velocitat raonable és preferible treballar a temperatures altes (que desplacen la reacció cap a l'esquerra). Per aquest motiu es treballa a pressions molt elevades, que ens desplacen la reacció cap a la dreta.

### 4. Ús de catalitzadors

Per a l'obtenció d'una velocitat de reacció suficient és fa necessari l'ús d'un catalitzador, fet d'una barreja de ferro amb d'altres òxids metàl·lics. Aquest catalitzador augmenta la velocitat de reacció a temperatures elevades. A temperatures baixes la velocitat de reacció no és suficient.



El procés industrial es pot esquematitzar en el següent dibuix:

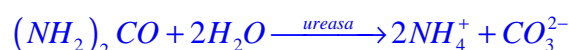
El nitrogen i l'hidrogen que entren a la reacció s'escalfen a uns  $500^\circ\text{C}$  i es fan passar sobre un catalitzador. La barreja de gasos resultant s'expandeix i es refreda. D'aquesta manera l'amoníac liqua. El nitrogen i l'hidrogen que queden sense reaccionar es reciclen.

## 51.5 Enzims

### 51.5.1 Característiques dels enzims

En els sistemes vius, moltes transformacions moleculars molt complicades són catalitzades per grans molècules de proteïnes anomenades enzims. Els enzims són molècules molt grans amb un pes molecular que va des de 10.000 fins a 1 milió d'una aprox. Es troben en el medi intercel·lular formant suspensions col·loïdals.

Els enzims són molt específics quan a les reaccions que catalitzen i alguns són totalment específics, doncs només funcionen per una sola substància en una única reacció. Per exemple l'enzim ureasa catalitza la hidròlisi de la urea,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ :



L'enzim ureasa només catalitza aquesta reacció i no té cap efecte sobre molècules semblants a la urea. El fet que els enzims puguin ser tant específics és una propietat molt important. Els enzims subministren un mecanisme que permet a temperatures moderades reaccions químiques altament selectives necessàries per al funcionament de les cèl·lules. No tots els enzims són específics d'una única reacció. L'enzim  $\alpha$ -quimiotripsina, que és segregat pel pàncrees, pot catalitzar la hidròlisi dels ésters, les amides i els polipèptids i és utilitzada pel cos per accelerar la digestió de petites molècules de proteïna.

L'estructura tridimensional dels enzims genera a la seva superfície un centre o lloc d'unió i que sol tenir forma de cavitat constituïda per una disposició específica dels aminoàcids en la superfície de la proteïna. Aquests aminoàcids representen una petita fracció del total de la molècula. La resta de la molècula és necessari per mantenir la cadena polipeptídica en posició correcta i per subministrar llocs d'unió addicionals amb finalitat reguladora. L'interior de la proteïna, generalment és important únicament perquè proporciona a la superfície de la molècula la forma i rigidesa apropiades.

La superfície de cada enzim té una reactivitat química característica que depèn de les cadenes laterals d'aminoàcids que queden al descobert i de l'orientació que presenten aquestes cadenes laterals entre si. Quan la reactivitat de la superfície de l'enzim no és suficient, l'enzim es lliga a molècules anomenades coenzims. Molt a sovint els coenzims són molècules orgàniques molt complexes i presenten una reactivitat superficial característica. Alguns contenen ions metàl·lics.

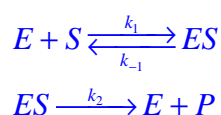
La fixació del substrate és el primer pas de la catàlisi enzimàtica. En la unió entre el substrate i el lloc actiu hi participen forces intermoleculars com atraccions dipol-dipol, ponts d'hidrogen i forces de dispersió de London. Un enzim s'uneix de tal manera al substrate que accelera, en un factor de  $10^6$  o més, la velocitat d'una de les moltes reaccions químiques que pot patir el substrate. Cap altre tipus de catalitzador pot competir amb els enzims quant a l'especificitat i rendiment. Un enzim aconsegueix de dur a terme de l'ordre de  $10^3$ - $10^7$  reaccions per segon. Aquesta eficiència pot ser atribuïda a diversos factors.

En primer lloc l'enzim serveix per augmentar la concentració local de les molècules de substrat en el centre catalític i per mantenir els àtoms apropiats en

l'orientació correcta per a la reacció que s'ha de produir a continuació. Però el factor més important és que una part de l'energia de fixació enzim-substrate contribueix directament a la catàlisi: les molècules del substrate passen a través d'una sèrie de formes intermitges de geometria i distribució electrònica alterades abans de formar els productes finals de la reacció. Les energies d'aquestes formes intermitges, i en especial, les dels estats de transició més inestables són molt reduïdes quan les molècules estan unides a la superfície de l'enzim. D'aquesta manera, s'accelera marcadament una reacció determinada. Una vegada que la reacció ocorre, els productes surten i això permet l'entrada d'una altra molècula de substrat.

### 51.5.2 Cinètica. Equació de Michaelis-Menten

Els enzims funcionen per la formació d'una associació o complex amb la molècula a transformar (anomenada substrate). Aquest complex enzim-substrate pot dissociar-se un altre cop en enzim i substrate o en enzim i molècules de producte. El mecanisme general és, doncs:



on E representa la molècula d'enzim i S el substrate, ES el complex enzim-substrate i P les molècules de producte. Aquest mecanisme permet comprendre la conducta general de la majoria de les reaccions catalitzades per enzims. Anem a trobar la llei de velocitat per aquest mecanisme. La velocitat a la que apareix el producte es pot escriure com:

$$V = k_2 [ES]$$

Necessitem ara una expressió que relacioni les concentracions. En l'estat estacionari, les velocitats de formació i destrucció d'ES s'equilibren exactament:

$$k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

Necessitem una equació més (tenim tres incògnites). Fent el balanç de matèria de l'enzim:

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

Resolent [E] en aquesta equació i substituint a l'anterior:

$$k_1 [S]([E_0] - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1 [S][E_0]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

Substituint a l'expressió de la velocitat:

$$V = \frac{k_1 k_2 [S][E_0]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

Normalment es divideix el numerador i el denominador entre  $k_1$  i es defineix una nova constant  $K_m$ :

$$K_m \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

El resultat s'escriu aleshores com:

$$V = \frac{k_2 [S][E_0]}{K_m + [S]}$$

Aquesta expressió es coneix com equació de Michaelis-Menten. Val la pena veure que passa en dos casos extrems. Quan la concentració de S és petita, és a dir,  $[S] \ll K_m$ , aleshores:

$$V = \frac{k_2}{K_m} [S][E_0] \quad [S] \ll K_m$$

Per tant, per a concentracions molt petites de S la cinètica és de primer ordre tant respecte al substrate com a l'enzim.

En el cas contrari, és a dir,  $[S] \gg K_m$ , aleshores:

$$V = k_2 [E_0] \quad [S] \gg K_m$$

En aquestes condicions la llei de la velocitat és de primer ordre respecte la concentració de l'enzim, però és d'ordre zero respecte al substrate. Fixem-nos que aquesta velocitat és la velocitat màxima a la que pot transcorre la reacció en excés de substrate. Quan  $[S] = K_m$  la velocitat de la reacció és la meitat de la velocitat màxima. Així doncs  $K_m$  es pot utilitzar per caracteritzar la cinètica dels enzims.

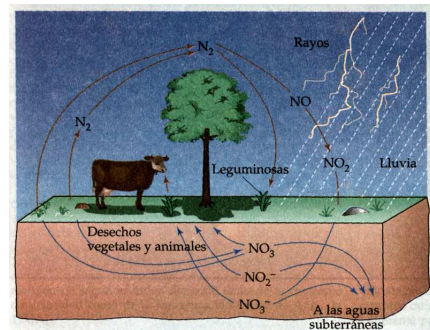
### 51.5.3 Altres característiques

1. Cada enzim presenta un màxim d'activitat a un pH característic i per sobre o per sota d'aquest pH l'activitat minva.
2. L'activitat d'un enzim es destrueix si algunes molècules (anomenades inhibidors) aconseguen unir-se fortament als llocs actius i bloquegen l'entrada del substrate; hi ha inhibidors irreversibles, que una vegada reaccionen queden units, i competitius, que es poden tornar a separar. Es pensa que els verins del sistema nerviós i determinats ions metàl·lics tòxics, com el plom i el mercuri, actuen d'aquesta manera per inhibir l'activitat enzimàtica. Alguns altres verins (inhibidors al·lostèrics) ataquen altres parts dels enzims, aconseguint d'aquesta manera deformar el lloc actiu tot inutilitzant-lo temporalment.

### 51.5.4 Fixació de nitrogen i nitrogenasa

El nitrogen és un dels elements indispensables per als organismes vius. Es troba en molts compostos que són imprescindibles per a la vida i que inclouen proteïnes, àcids nucleics, vitamines i hormones. Les plantes utilitzen compostos nitrogenats molt senzills, en especial  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ , com a matèries primeres a partir de les quals es formen aquests compostos complexos i biològicament necessaris.

El nitrogen circula continuament a través dels éssers vius en diverses formes, com es mostra en el cicle del nitrogen simplificat a la figura. Per exemple, certs microorganismes converteixen el nitrogen dels residus de plantes i animals morts en nitrogen molecular. Per a que es reincorpori a la cadena alimentícia hi ha d'haver algun mitjà de reincorporar o "fixar" aquest  $\text{N}_2$  atmosfèric en una forma que les plantes puguin utilitzar-lo. Aquest procés de convertir  $\text{N}_2$  en compostos que les plantes puguin utilitzar s'anomena fixació del nitrogen.



Fixar el nitrogen és difícil; el  $\text{N}_2$  és una molècula molt poc reactiva, en gran part degut al seu triple enllaç, que és molt fort. Una part del nitrogen es fixa com a resultat de l'acció dels llamps, en l'atmosfera. Tot i així, el 60% del nitrogen fixat és conseqüència d'un "superenzim" anomenat nitrogenasa. Aquest enzim el produeixen bacteris que viuen en els nòduls de les rels de certes plantes com ara les lleguminoses, el trèvol i l'alfals.

La nitrogenasa converteix el  $\text{N}_2$  en  $\text{NH}_3$  en un procés que, en absència d'un catalitzador, té una energia d'activació molt gran. El lloc actiu de la nitrogenasa conté àtoms de metall de transició; aquests enzims es coneixen amb el nom de metaloenzims. Donat que els metalls de transició poden canviar fàcilment d'estat d'oxidació, els metaloenzims són molt útils quan duen a terme reaccions en les quals els substractes s'oxiden o es redueixen.

De fet, la nitrogenasa consta d'un cofactor FeMo, que conté àtoms de ferro i molibdè i que actua com a lloc actiu de l'enzim. El cofactor és un agrupament de 7 àtoms de ferro i un àtom de molibdè, lligats entre si per àtoms de sofre. No deixa de ser sorprenent que els senzills bacteris puguin contenir enzims tan complexos i importants com la nitrogenasa. Gràcies a aquest enzim, el nitrogen circula continuament entre l'atmosfera i els éssers vius. Sense aquest enzim la vida a la Terra seria diferent de com la coneixem ara.

