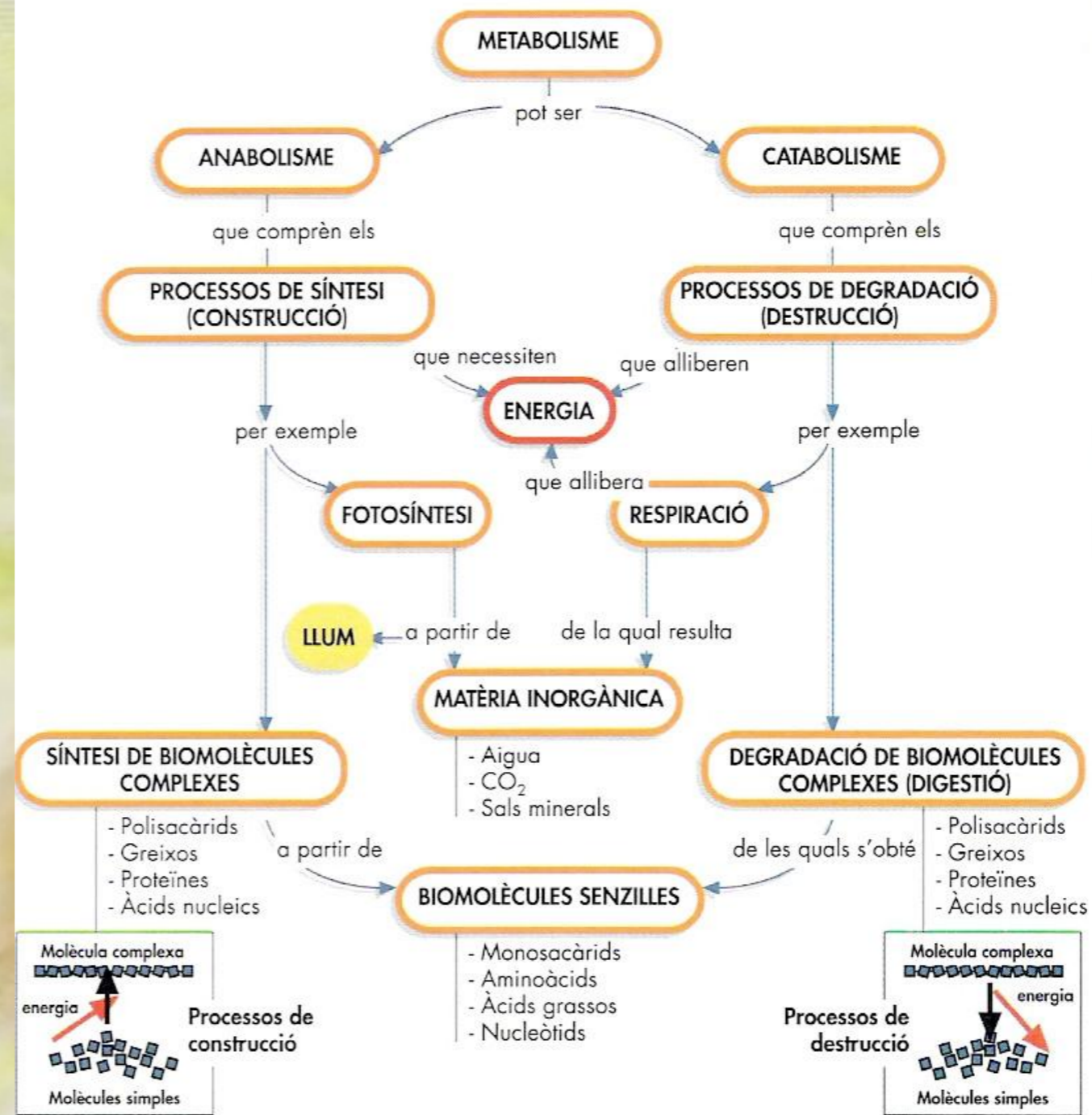


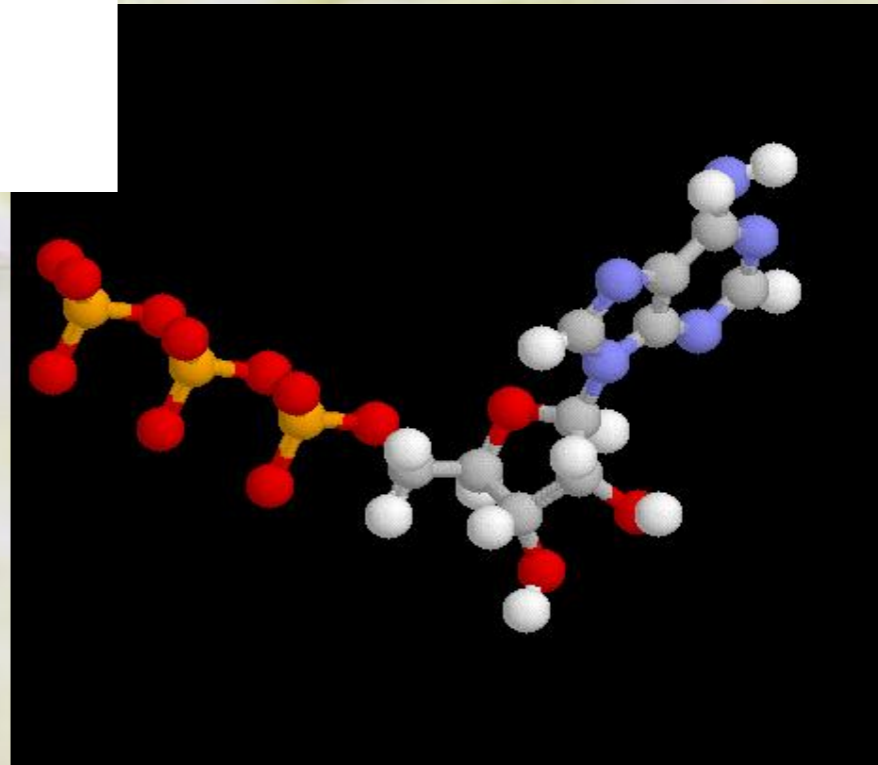
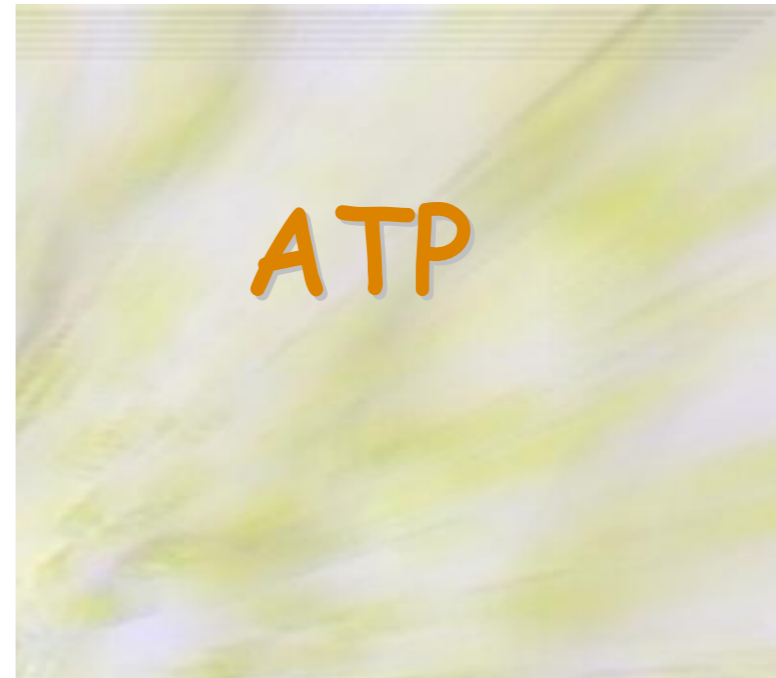
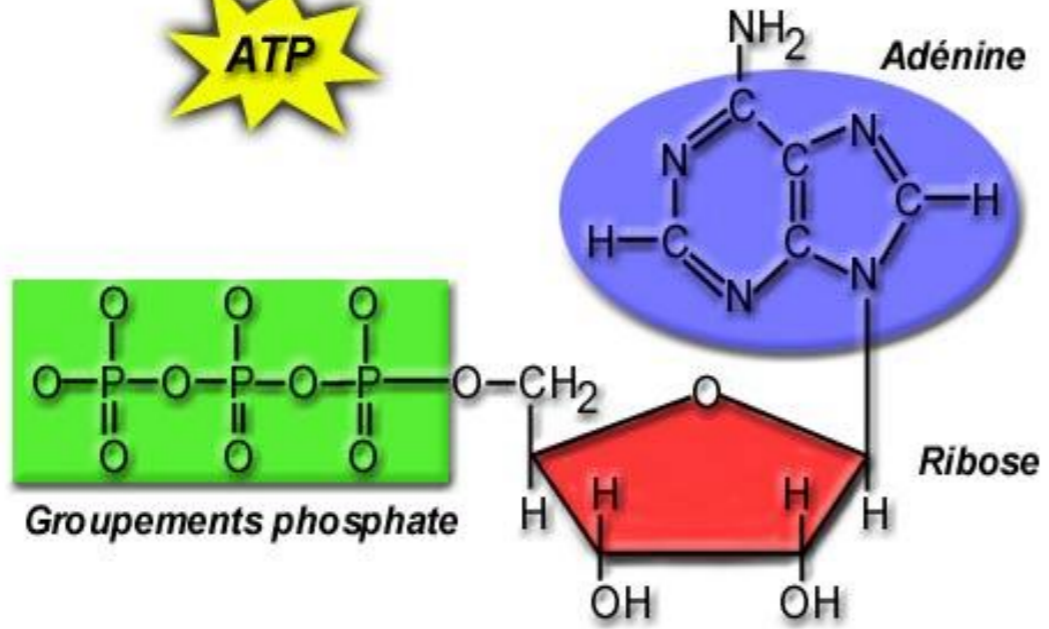
A microscopic image of a cell, likely a plant cell, showing a central nucleus and radiating cytoplasm. The text is overlaid on this image.

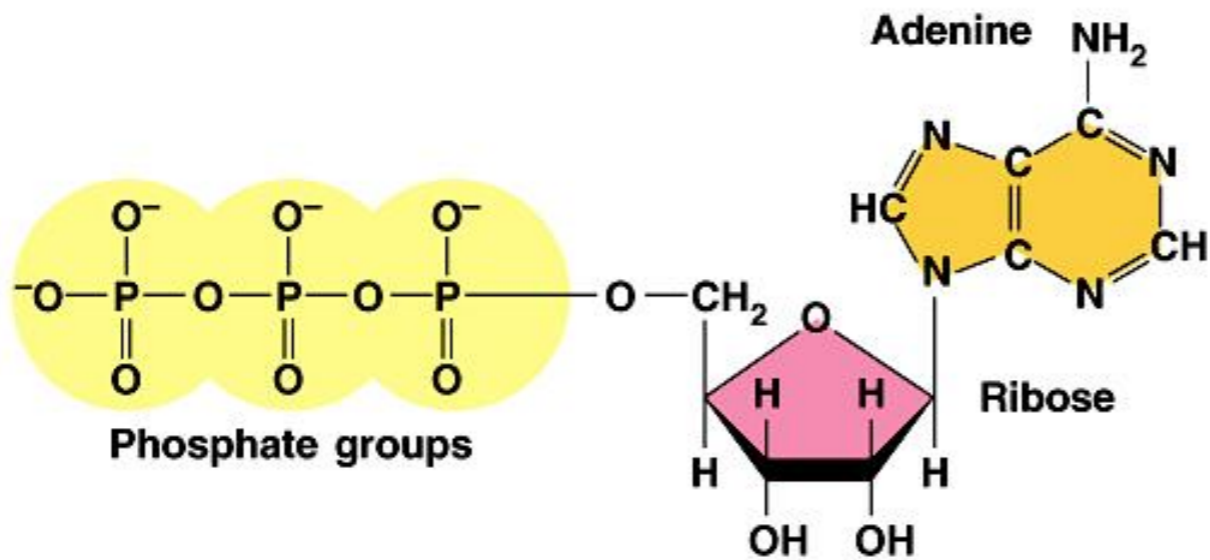
TEMA 1

EL METABOLISME CEL·LULAR I ELS ENZIMS



ATP





(a) Structure of adenosine triphosphate **ATP**



Adenosine triphosphate (ATP)

Inorganic phosphate

Adenosine diphosphate (ADP)

(b) Hydrolysis of ATP

Tipus de metabolisme

		Font d'energia	
		Llum (fotòtrof)	Substrats oxidables (quimiòtrof)
Font de carboni	Matèria Orgànica (heteròtrof)	Fotoheteròtrof (=fotoorganòtrof)	Quimioheteròtrof (=quimioorganòtrof)
	Matèria Inorgànica (autòtrof)	Fotoautòtrof (=fotolitòtrof)	Quimioautòtrof (=quimiolitòtrof)

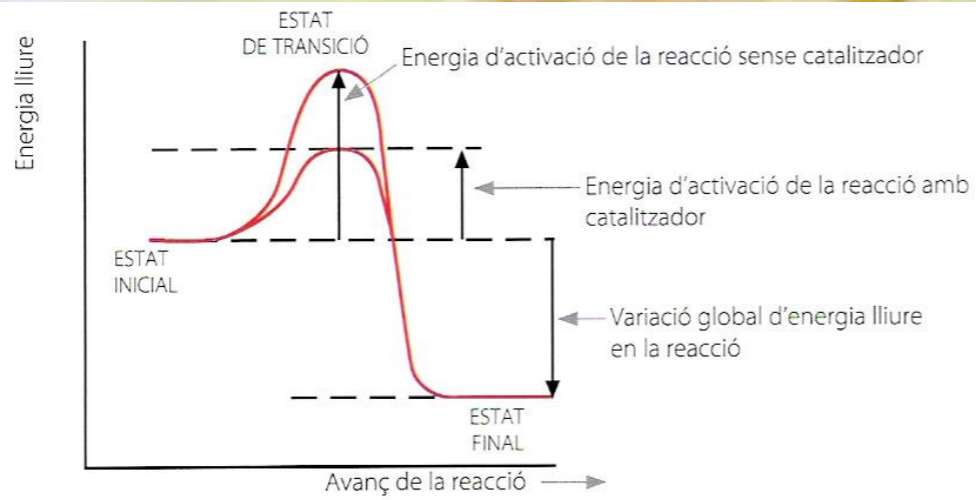
Tipus d'organismes segons el seu metabolisme	Origen (font) de l'energia	Origen (font) del carboni	Exemples d'organismes
Fotoautòtrofs	Radiació solar (llum)	CO ₂	Cianobacteris Bacteris porprats del sofre Bacteris verds del sofre Protoctists: Algues Plantes (metàfites)
Fotoheteròtrofs	Radiació solar (llum)	Matèria orgànica	Bacteris porprats no sulfuris
Quimioautòtrofs	Generalment matèria inorgànica.	Generalment CO ₂	Bacteris incolors del sofre <i>Sulfolobus</i> Bacteris nitrificants
Quimioheteròtrofs	Generalment matèria orgànica.	Matèria orgànica	Mònens: bacteris Protoctists: Protozous Fongs Animals

El control del metabolismo

- Els biocatalitzadors = Els enzims
- Les hormones

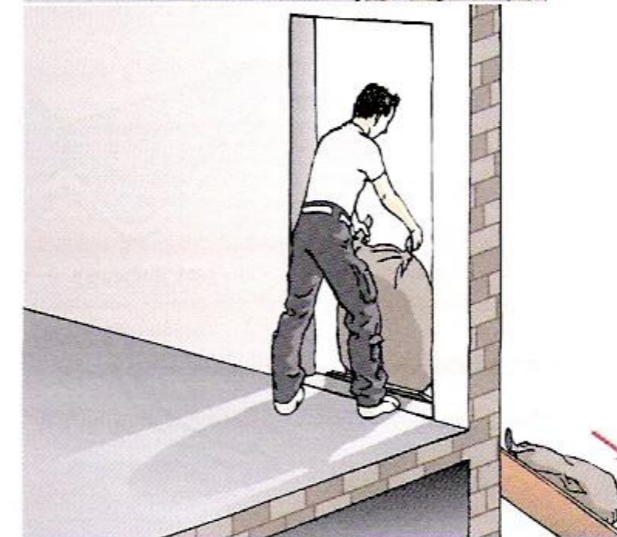
Els catalitzadors

Substàncies que fan possible i/o acceleren les reaccions químiques



Energia d'activació.

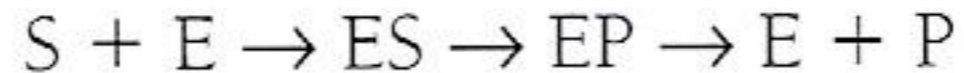
<http://www.youtube.com/watch?v=Vb1aK6PLrRM>



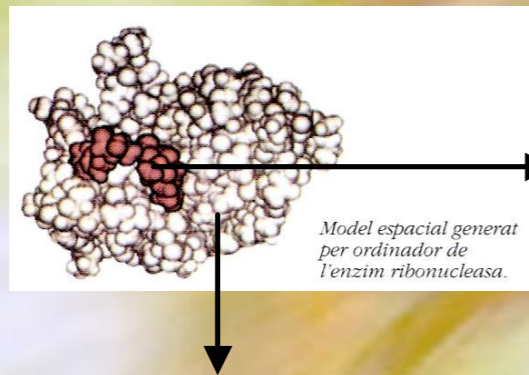
S'ha de fer molta menys força per llançar un objecte si l'ampit de la finestra és més baix.

Els biocatalitzadors = Els enzims

- Són els catalitzadors biològics.
- Fabricats pels mateixos organismes (\approx mateixa funció que les vitamines però aquestes no estan fabricades pels organismes).



<http://www.youtube.com/watch?v=cbZsXjgPDLQ&feature=related>



Centre actiu

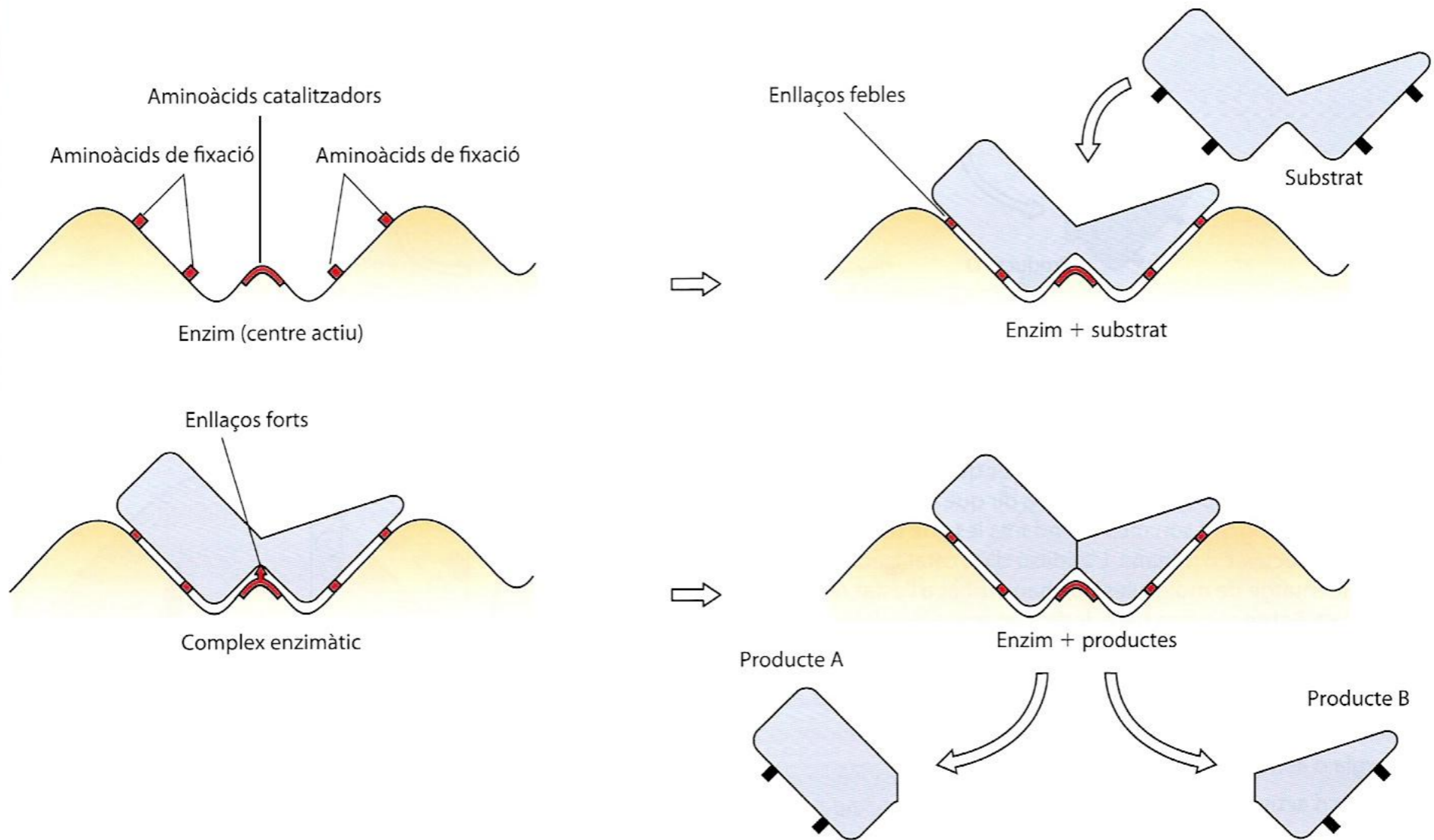
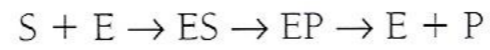
a.a. de contacte \rightarrow unió ES

a.a. catalítics \rightarrow Provoquen la reacció

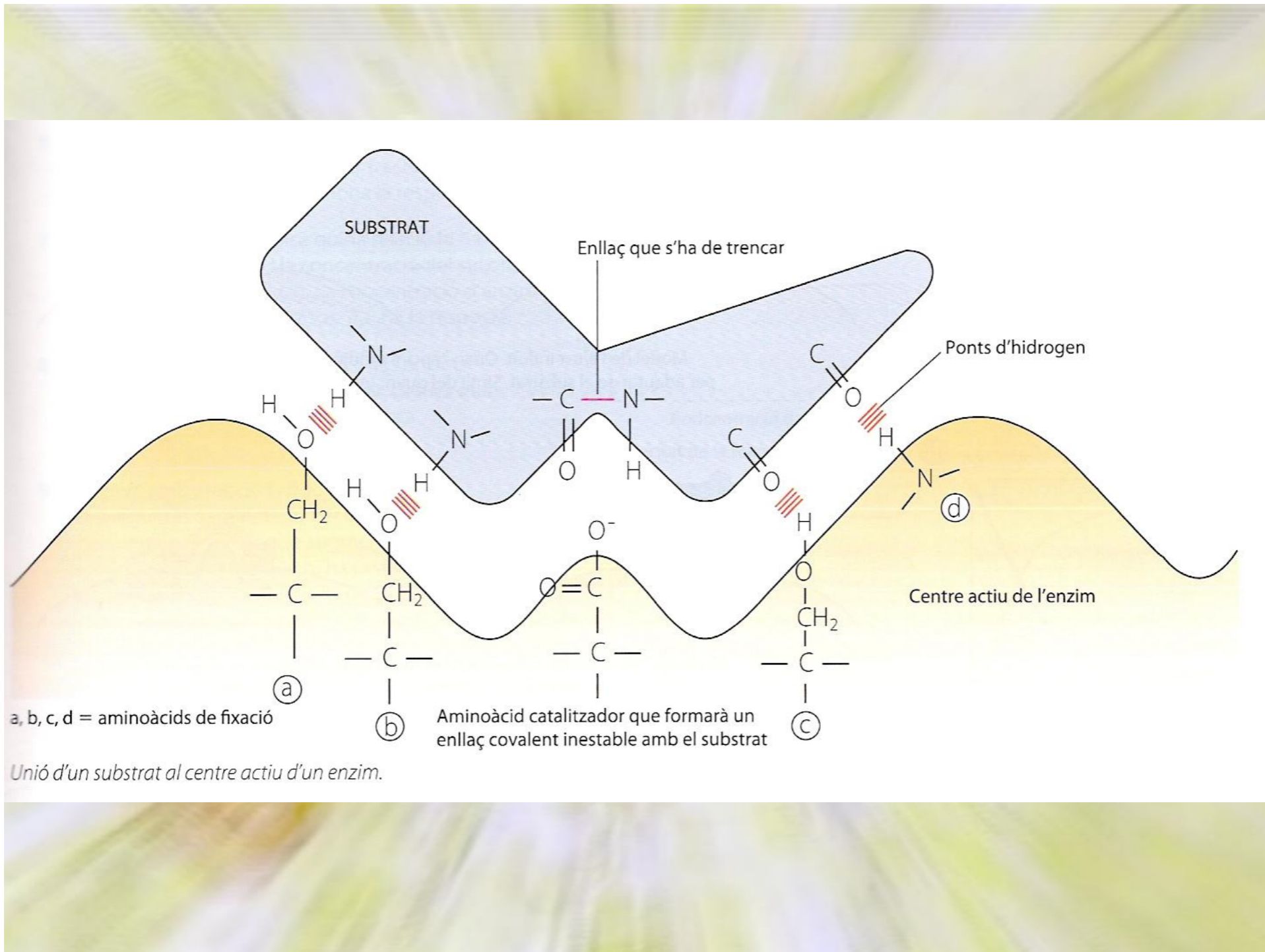
Propers en l'espai quan la proteïna adopta la conformació nativa malgrat estar allunyats en la cadena polipeptídica

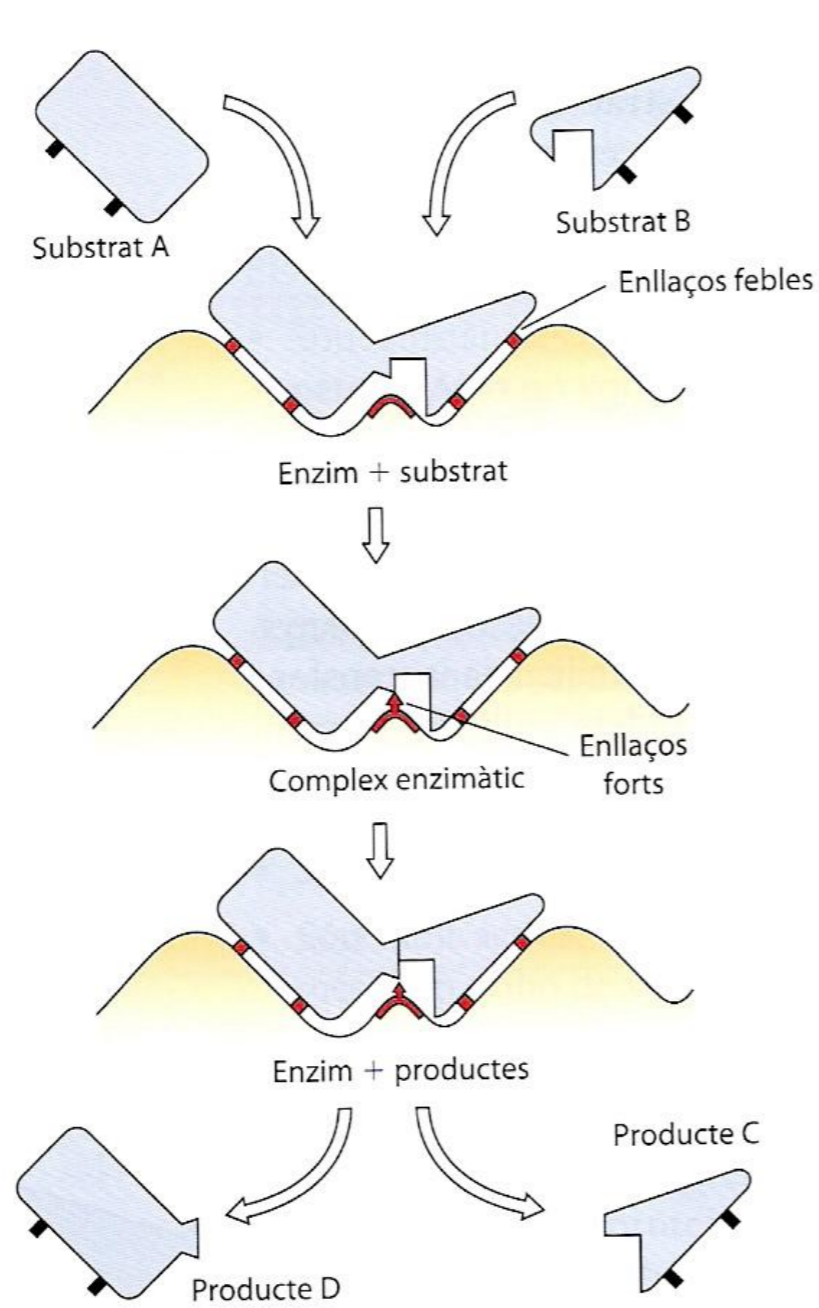
Aminoàcids conformacionals responsables del plegament de la cadena i que formen els enllaços que la mantenen (desnaturalització).

Altres aminoàcids

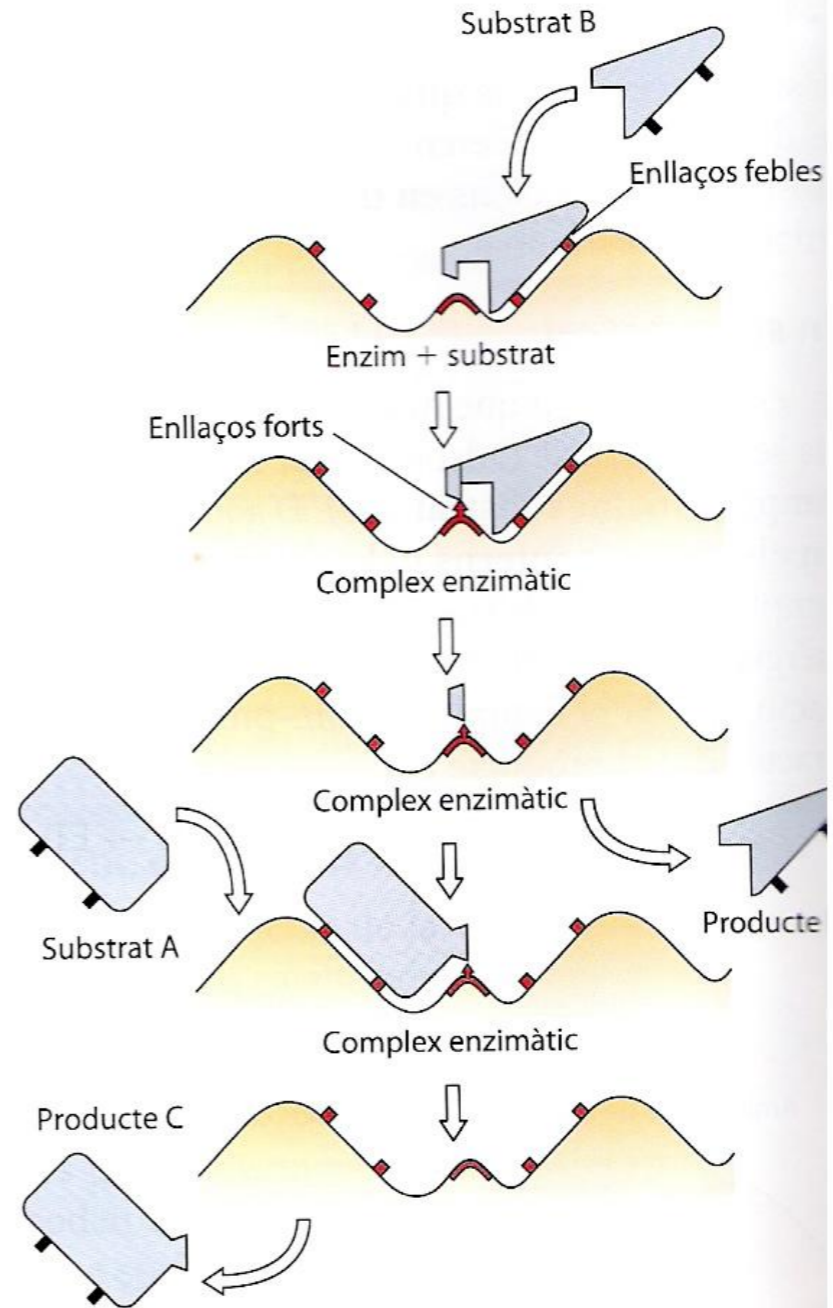


Activitat enzimàtica en reaccions amb un sol substrat.





Activitat enzimàtica en reaccions amb dos substrats.

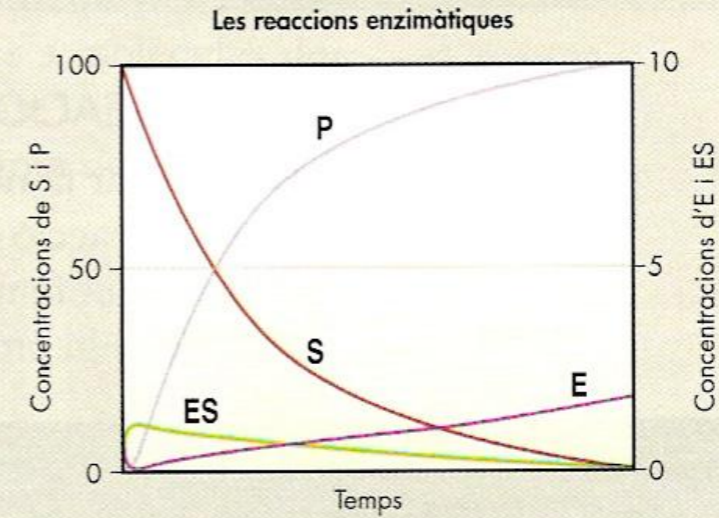


Activitat enzimàtica en reaccions amb dos substrats succes.

INTERPRETACIÓ

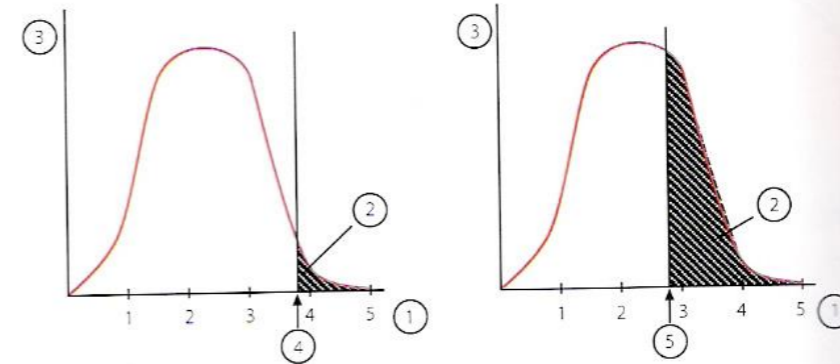
Les reaccions enzimàtiques

1. Compara l'evolució de les concentracions de substrat i de producte. Descriu-les i interpreta-les.
2. Les reaccions enzimàtiques s'acostumen a donar amb una concentració de substrat molt superior a la concentració d'enzim. Quines dues dades del gràfic confirmen aquest fet?
3. Per què creus que la concentració del complex enzim-substrat va disminuint a mesura que transcorre el temps? Té alguna relació amb el fet que la concentració de l'enzim lliure augmenta a mesura que transcorre el temps?



Activitats

- 5 En un substrat sempre hi ha unes molècules que presenten més energia d'activació que d'altres, és a dir que són més properes a l'estat de transició, i hi són més abundants les que tenen una energia d'activació mitjana. L'addició d'un catalitzador fa que el percentatge de molècules que han arribat a l'estat de transició sigui més alt. Sobre aquesta base, indica en quins nombres de les gràfiques adjuntes s'han de posar els textos següents:
- a) Nombre de molècules.
 - b) Energia interna.
 - c) Energia d'activació sense enzim.
 - d) Energia d'activació amb enzim.
 - e) Molècules que han arribat a l'estat de transició.

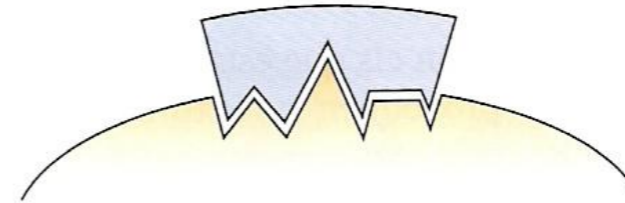


Especificitat:

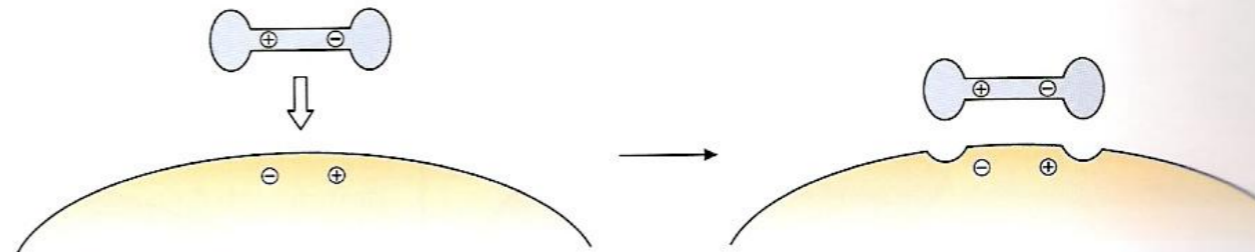
- de substrate
- de reacció

Especificitat de substrate:

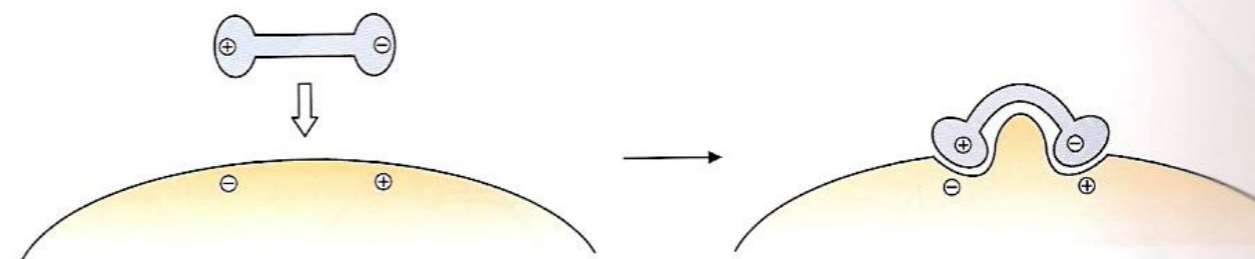
- Absoluta
- De grup
- De classe



Model de la complementarietat
Símil de la clau (substrat) i el pany (enzim)



Model de l'ajust induït. Quan l'enzim modifica la seva forma per adaptar-se al substrate. Símil del guant (enzim) i la mà (substrat)

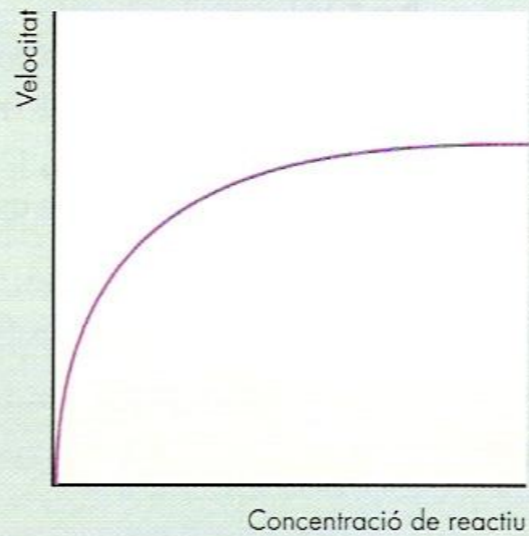


Model de l'ajust induït. Quan tant l'enzim com el substrate modifiquen la seva forma per a poder-se complementar. Símil de l'encaixada de mans.

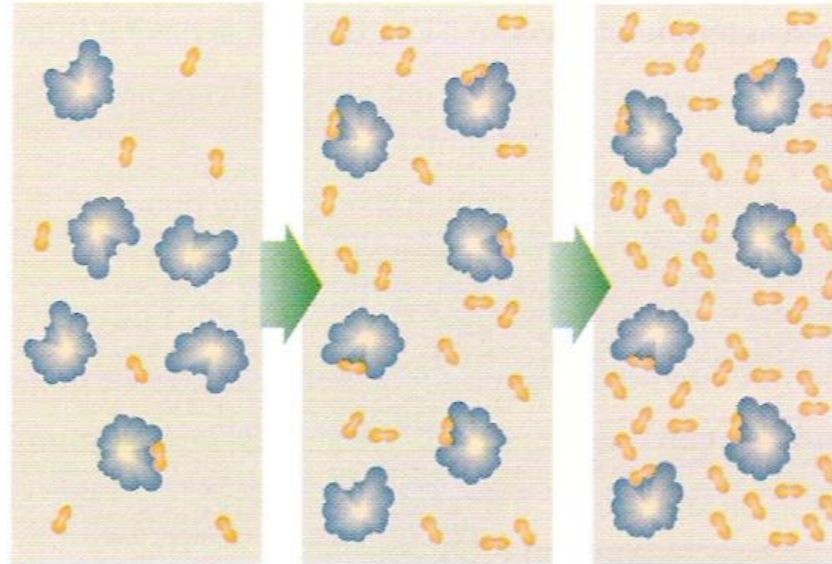
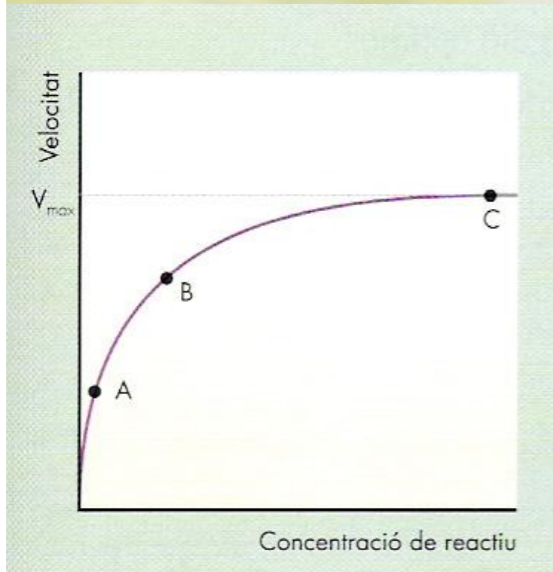
Especificitat entre l'enzim i el substrate.

La cinètica de l'activitat enzimàtica

L'activitat enzimàtica augmenta a mesura que augmenta la concentració de substrat (reactiu), però a diferència de la resta de reaccions no augment indefinidament sinó fins a un valor màxim (=Vmax).



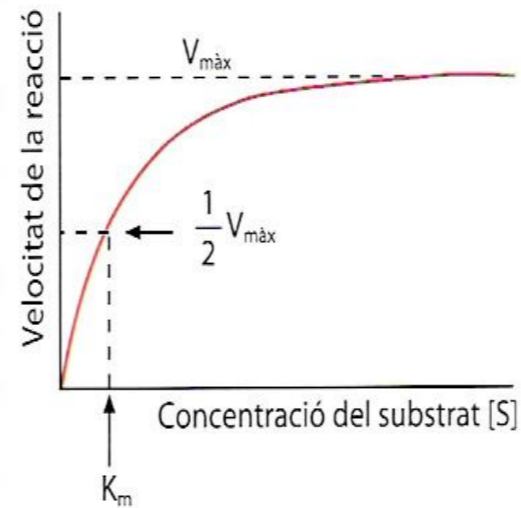
Relació entre la velocitat de la reacció i la concentració de reactiu (esquerra) i de substrat (dreta) en una reacció catalitzada enzimàticament.



Efecte de la concentració de substrat sobre la velocitat d'una reacció química catalitzada enzimàticament.

La cinètica de l'activitat enzimàtica

$$V = V_{\text{màx}} \cdot \frac{[S]}{K_M + [S]}$$



Variació de la velocitat de reacció segons la concentració dels substrat.

DOCUMENT

L'equació de Michaelis-Menten

L. Michaelis i M. L. Menten van formular, l'any 1913, una teoria general de l'acció dels enzims. Proposaven una expressió matemàtica per descriure la cinètica de les reaccions catalitzades enzimàticament. Aquesta expressió, anomenada *equació de Michaelis-Menten*, és la següent:

$$v = \frac{V_{\text{max}} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

L'equació permet calcular la velocitat de la reacció (v) en funció de la concentració de substrat $[S]$. Els altres dos factors de l'equació són dues constants pròpies de cada enzim, anomenades *constants cinètiques*:

- V_{max} és la velocitat màxima que pot assolir la reacció, i
- K_M , o constant de Michaelis, equival a la concentració de substrat per la qual la velocitat que s'obté és la meitat de la velocitat màxima ($V_{\text{max}}/2$).

1. Els valors de les constants cinètiques d'un enzim són els següents:

$$V_{\text{max}} = 1.000 \text{ mols de substrat consumits} \cdot \text{mg d'enzim} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$K_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Calcula la velocitat de la reacció per a les concentracions de substrat següents:

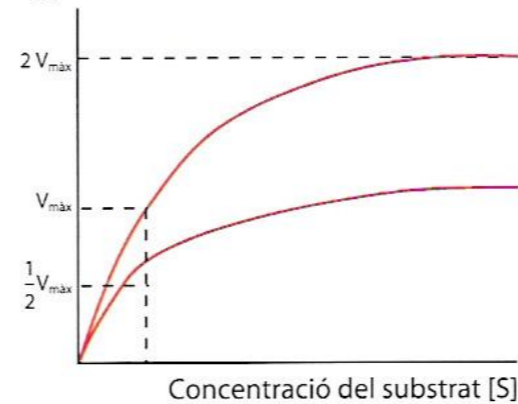
a) $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ b) $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ c) $10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d) $50 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e) $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

2. En un paper mil·limetrat, fes la representació gràfica corresponent a la cinètica d'aquest enzim (la velocitat, a l'eix d'ordenades; la concentració de substrat, a l'eix d'abscisses).

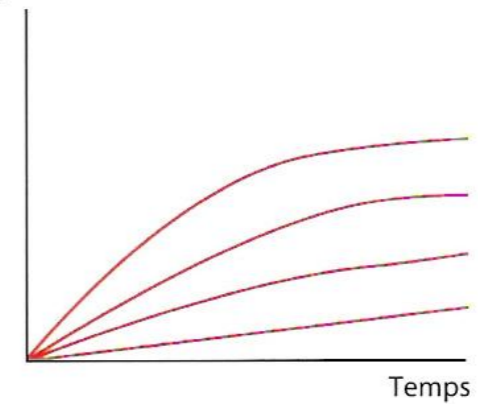
Activitats

- 6** Observa la figura **a** i indica quina relació hi ha entre la velocitat de reacció i la concentració de l'enzim (en cada corba es duplica). Raona la resposta.
- 7** Observa la figura **b** i indica quina relació hi ha entre la velocitat de reacció i la concentració del substrat (en cada corba es duplica). La concentració d'enzim és la mateixa en tots els casos. Raona la resposta.
- 8** El gràfic de la figura **c** correspon a dos enzims que actuen sobre el mateix substrat. Digues quin gràfic correspon a l'enzim que presenta més afinitat.
- 9** Observa amb atenció la figura **d** i contesta les preguntes següents: a) Per què augmenta P i disminueix S? b) Per què augmenta E mentre disminueix ES? c) Per què hi ha una segona escala per indicar les concentracions de E i ES?
- 10** En una reacció enzimàtica en què la concentració de substrat és de 4 mil·limols (mM), es transformen 2,5 micromols (μM) per minut, i la K_M és de 4,5 lletra μM . Quants mols es formarien en un minut si la concentració del substrat tan sols fos de 0,5 mM?

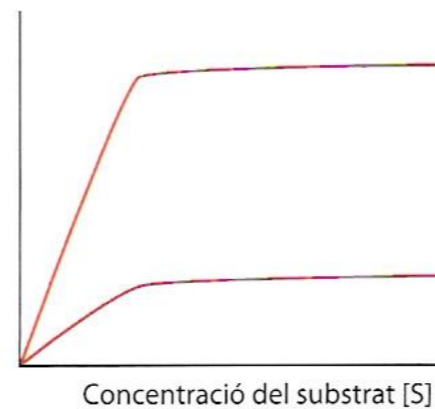
a Velocitat de la reacció



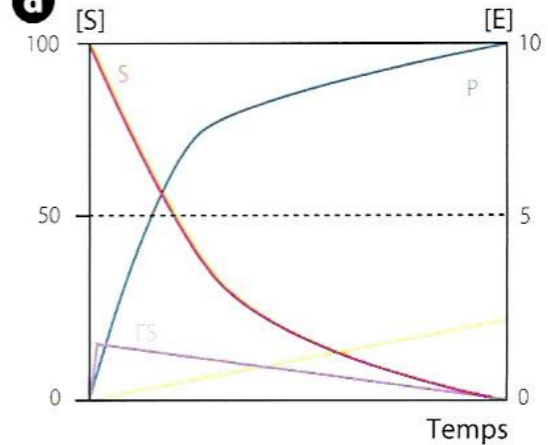
b Producte format en mols/litre



c Velocitat de la reacció

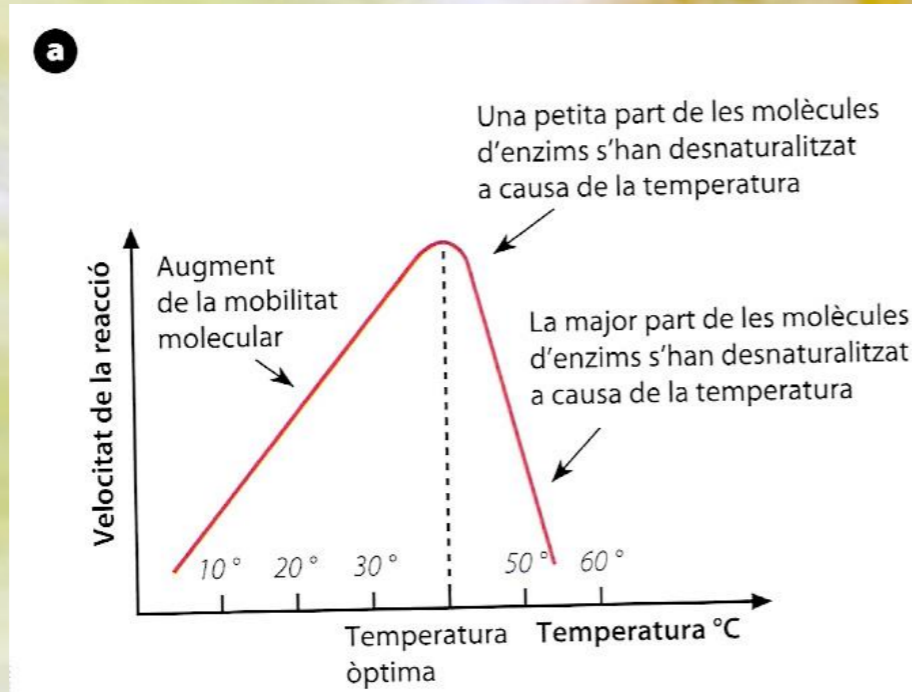


d

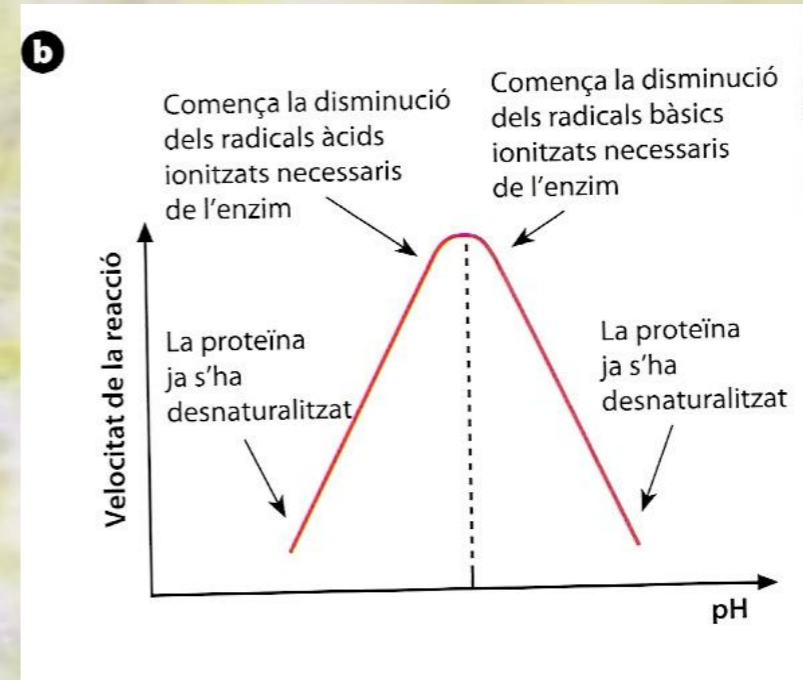


Els factors que afecten a l'activitat enzimàtica:

- Temperatura



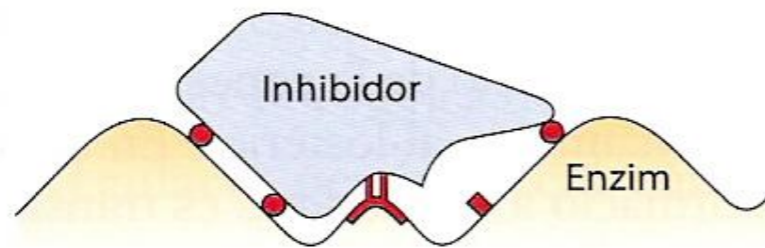
- pH



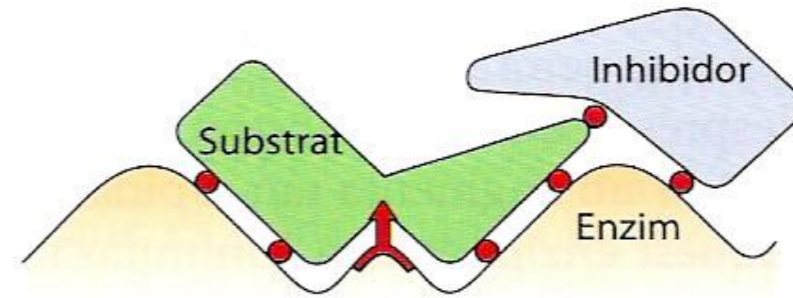
pH òptim entre 7 i 9 però hi ha excepcions: pepsina enzim que actua sobre les proteïnes en l'estómac actua a pH molt baixos.

- **Inhibidors:**

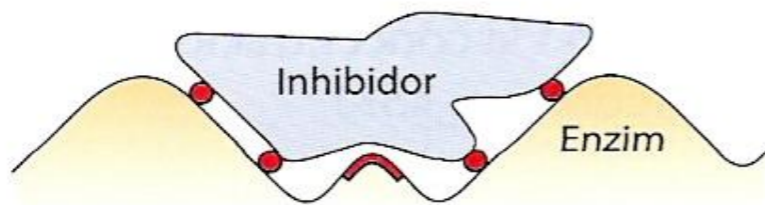
- ✓ irreversible o enverinament de l'enzim
- ✓ reversible



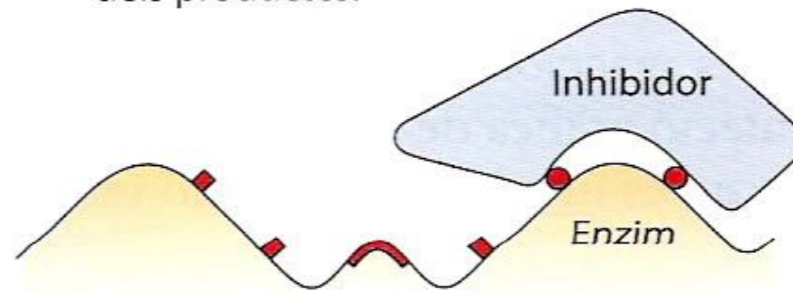
a Inhibició irreversible. L'inhibidor s'uneix permanentment a l'enzim.



c Inhibició reversible no competitiva. L'inhibidor no permet l'alliberació dels productes.



b Inhibició reversible competitiva. L'inhibidor s'uneix temporalment a l'enzim.

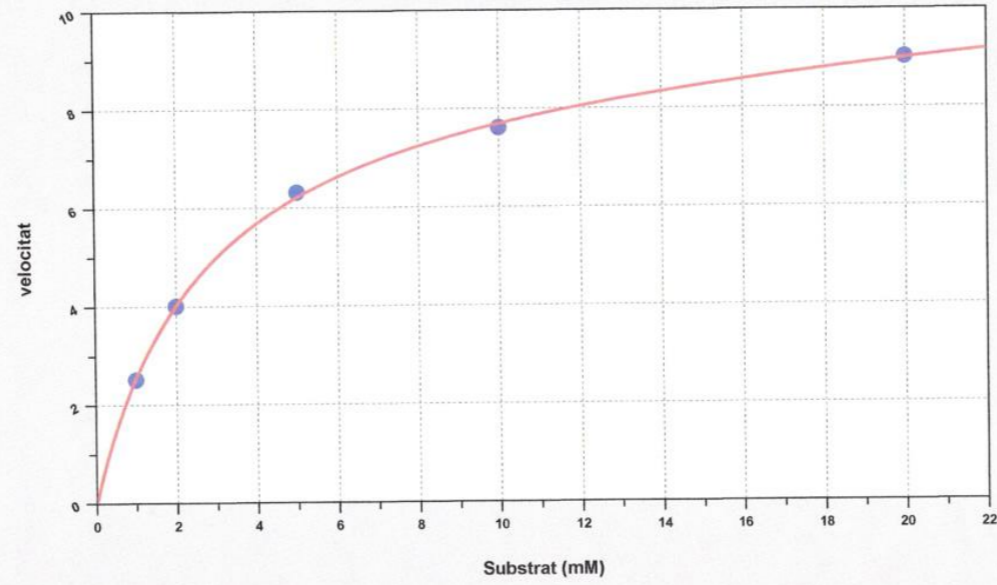


d Inhibició reversible no competitiva. L'inhibidor no permet la fixació del substrat.

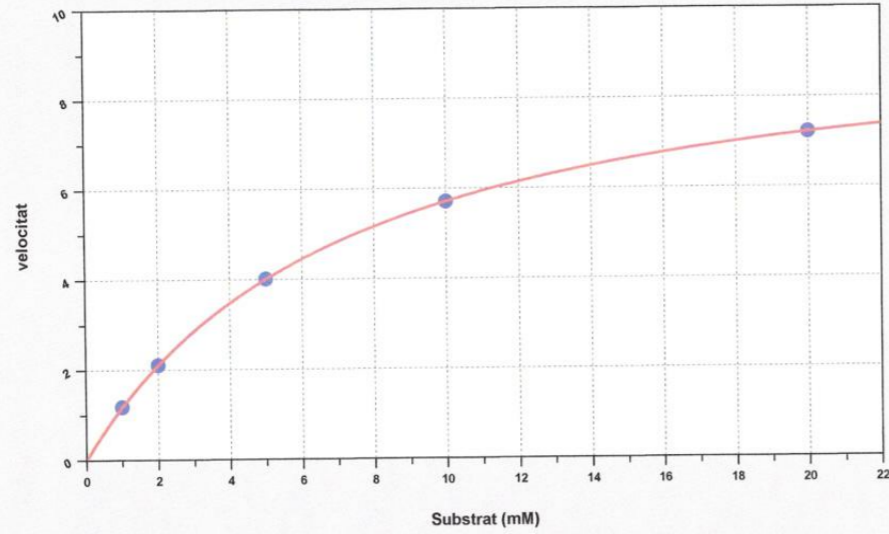
Tipus d'inhibició.

<http://www.youtube.com/watch?v=PILzvT3spCQ&feature=related>

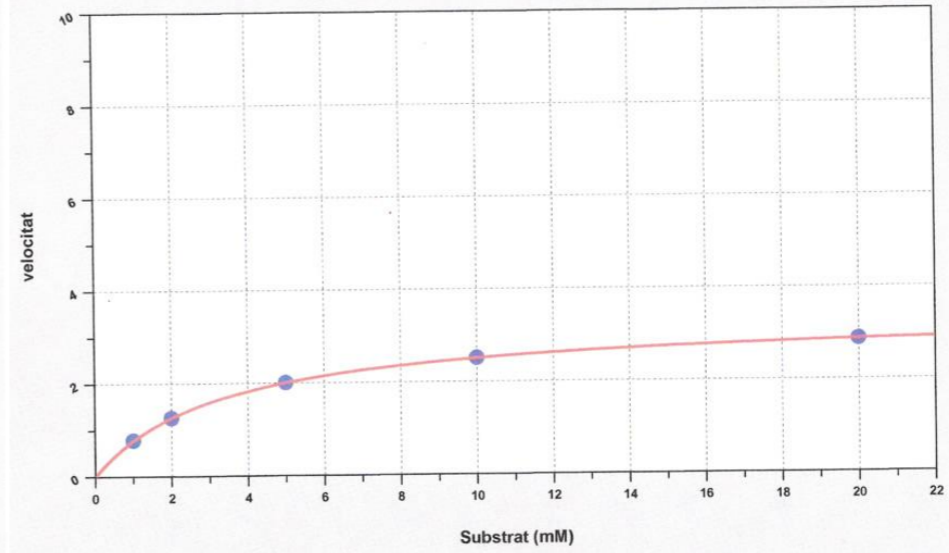
Gràfic sense inhibidor



Gràfic amb inhibició competitiva

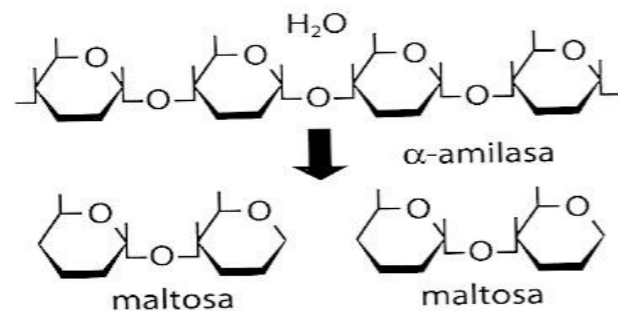


Gràfic amb inhibició no competitiva



Activitats

- 11** Quins efectes produeix en els radicals de l'enzim el pH del medi perquè sigui més o menys eficaç?
- 12** L'amilasa salival hidrolitza l'amilosa, un dels components del midó. En la figura s'observa l'estructura del polisacàrid amilosa, com l'enzim trenca els enllaços O-glicosídics i allibera molècules del disacàrid maltosa. Tenint en compte que el polisacàrid amilosa es tenyeix de blau marí amb el reactiu Lugol i el disacàrid maltosa redueix el reactiu de Fehling, que passa així de blau a vermell, escriu els passos que seguiries (protocol) en un experiment per saber si una amilasa determinada és o no activa, és a dir, per saber si provoca o no aquesta reacció.



Activitats

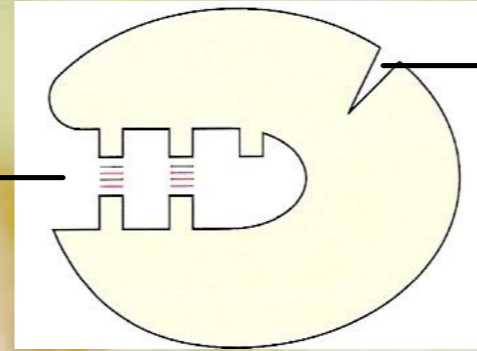
- 13** A partir de la taula següent, fes la representació de les tres gràfiques i indica quina correspon a presència d'inhibidor competitiu, quina a inhibidor no competitiu i quina a absència d'inhibidor.

[S] (mM)	(a) Velocitat	(b) Velocitat	(C) Velocitat
1	2,3	1,2	0,8
2	4,3	2,1	1,2
5	6,5	3,9	1,9
10	7,7	5,8	2,5
20	8,9	7,1	2,8

- 14** Per què un enzim que actua sobre la glucosa pot no ser eficaç sobre la galactosa?

Els enzims al·lostèrics

Centre actiu



Centre regulador

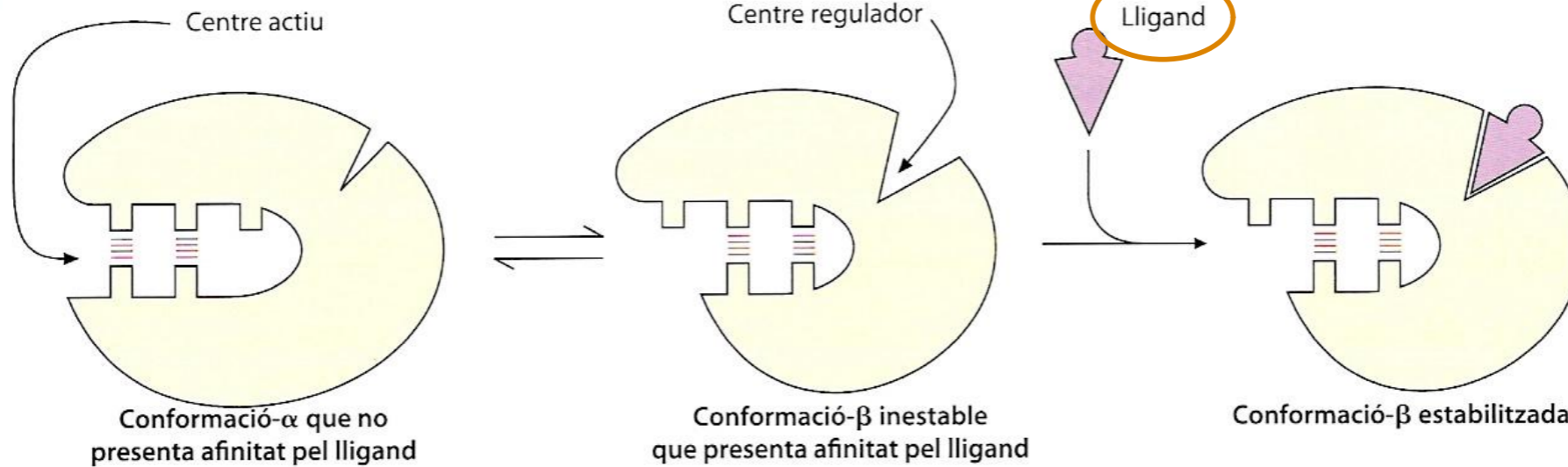
Activador o efector

Poden adoptar dues formes estables diferents:

Configuració inactiva



Configuració activa



Transició al·lostèrica. La presència de lligand fa que la concentració d'enzim amb conformació- β sense lligand disminueixi. Per restablir l'equilibri una part dels enzims amb conformació- α passen a conformació- β ; és a dir, la presència de lligand produeix la transició al·lostèrica.

Els enzims al·lostèrics

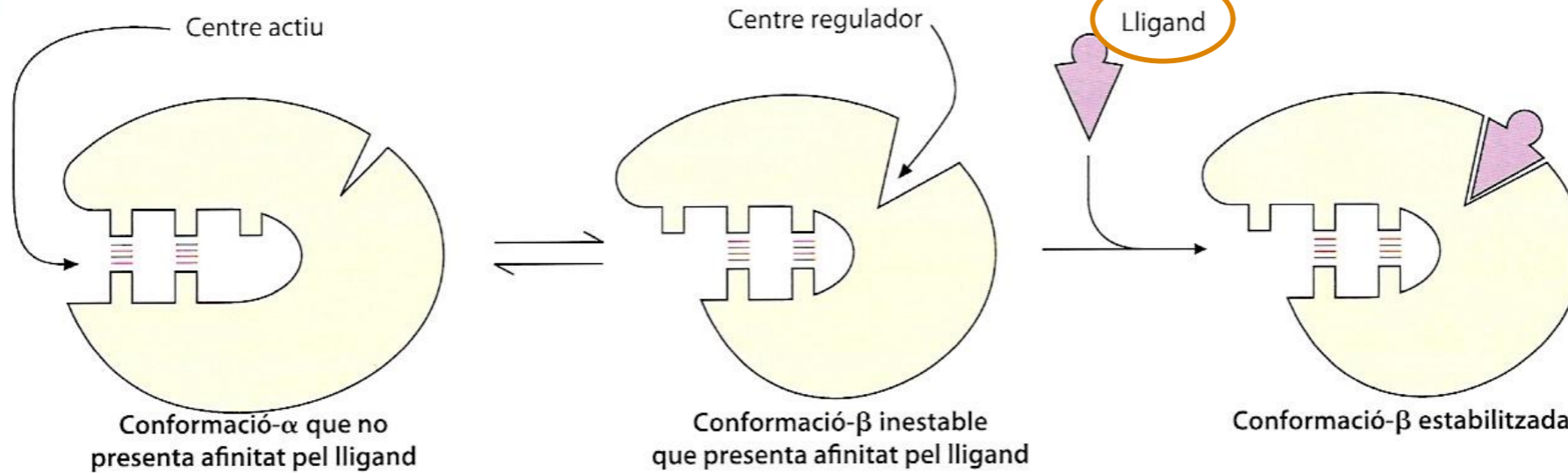
Configuració activa



Configuració inactiva

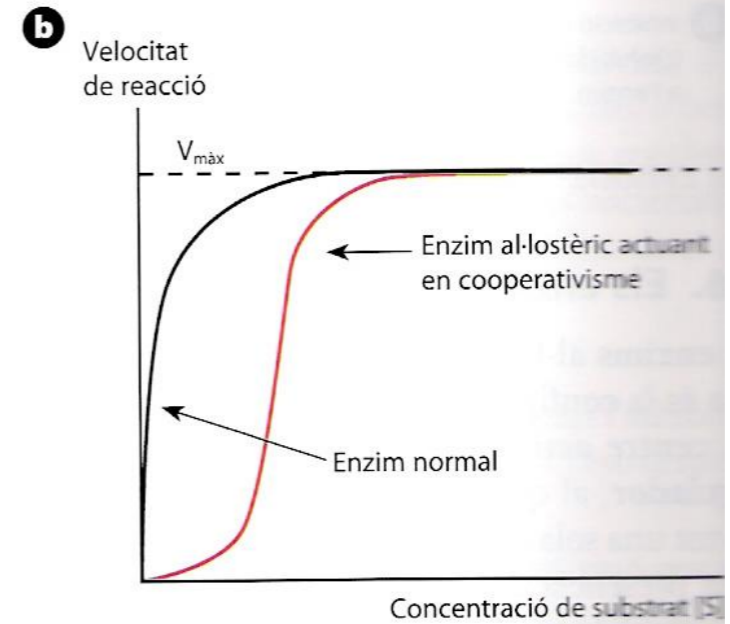
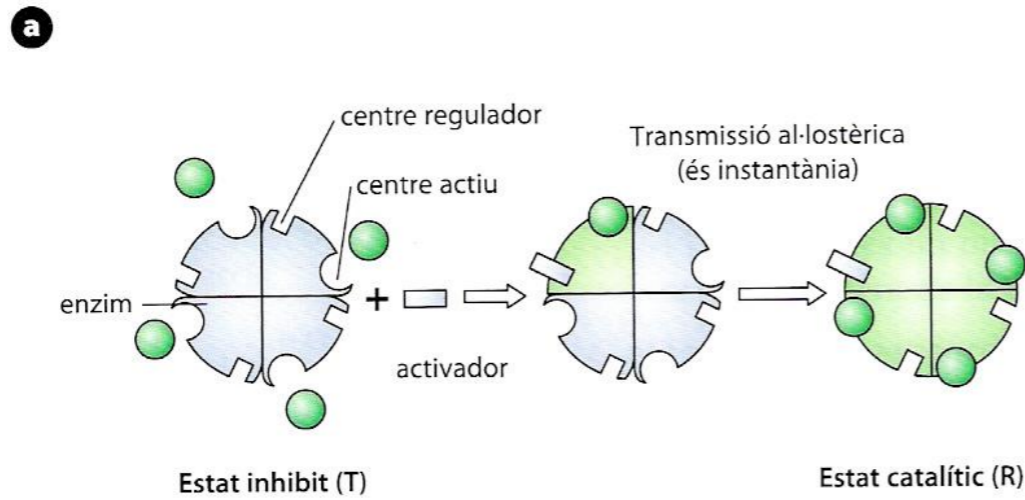
inhibidor

Lligand



Transició al·lostèrica. La presència de lligand fa que la concentració d'enzim amb conformació- β sense lligand disminueixi. Per restablir l'equilibri una part dels enzims amb conformació- α passen a conformació- β ; és a dir, la presència de lligand produeix la transició al·lostèrica.

El cooperativisme



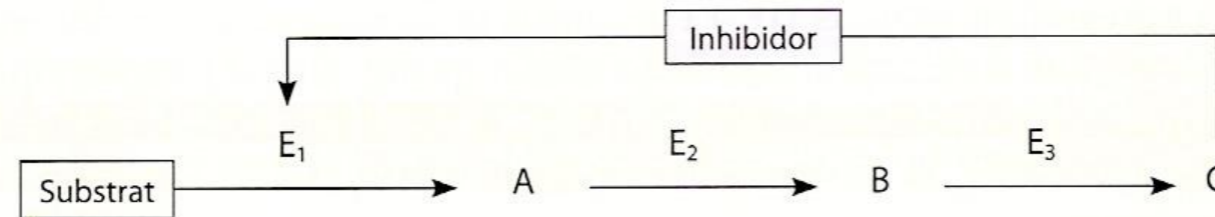
La velocitat de reacció en enzims al·lostèrics amb cooperativisme.

Activitats

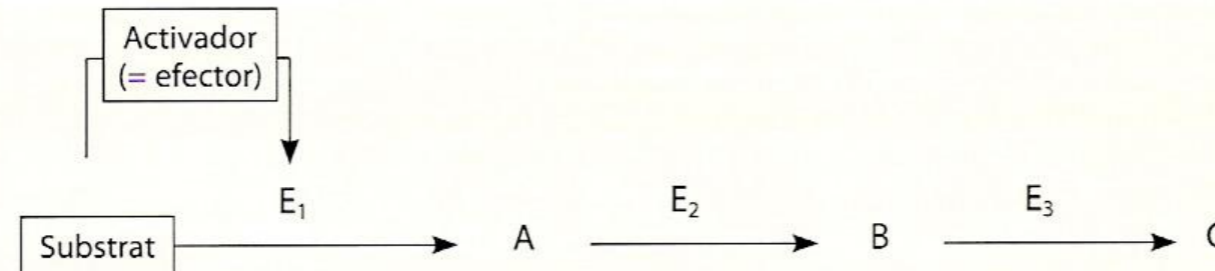
- 15** Com seria la velocitat de reacció si els enllaços entre enzims i substrat fossin covalents?
- 16** Què succeiria si els enzims es gastessin en les reaccions que acceleren?
- 17** Les reaccions que desprenen energia s'anomenen exergòniques, i les que absorbeixen energia, endergòniques. De quin tipus són les reaccions de síntesi de matèria orgànica (anabòliques) i les de degradació de matèria orgànica (catabòliques) que formen el metabolisme?
- 18** Què succeiria si l'energia alliberada en una reacció bioquímica es desprengués en forma de calor? De quina manera s'emmagatzema? Hi ha cap cas en què s'alliberi en forma de llum?
- 19** Quin avantatge pot tenir el fet que una via metabòlica estigui controlada per un enzim al·lostèric en lloc d'estar-ho per un de no al·lostèric?
- 20** Quin avantatge pot significar el fet que una reacció estigui controlada per un enzim que presenta cooperativisme en lloc d'estar controlada per un enzim que no en presenta?

La regulació de les vies metabòliques

- ✓ Regulació per retroinhibició o inhibició feed-back
- ✓ Regulació per inducció enzimàtica



Inhibició de l'enzim E₁ gràcies al producte final (retroinhibició)



Activació de l'enzim E₁ gràcies al substrat inicial

Vies metabòliques autoregulades per enzims al·lostèrics.

La disposició espacial dels enzims

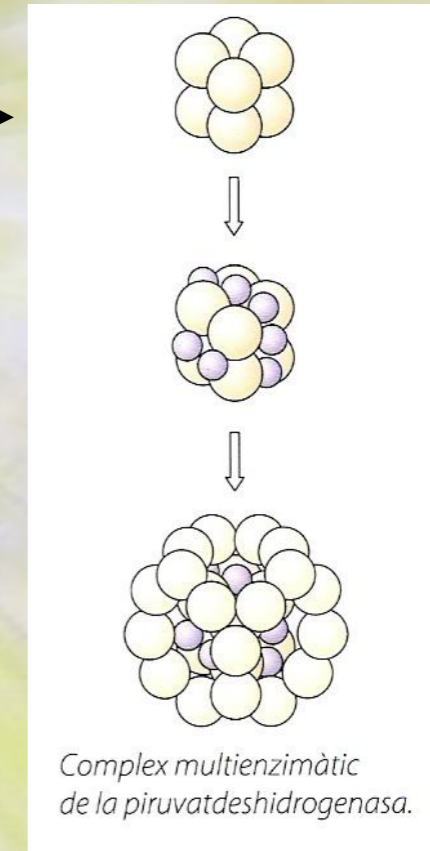
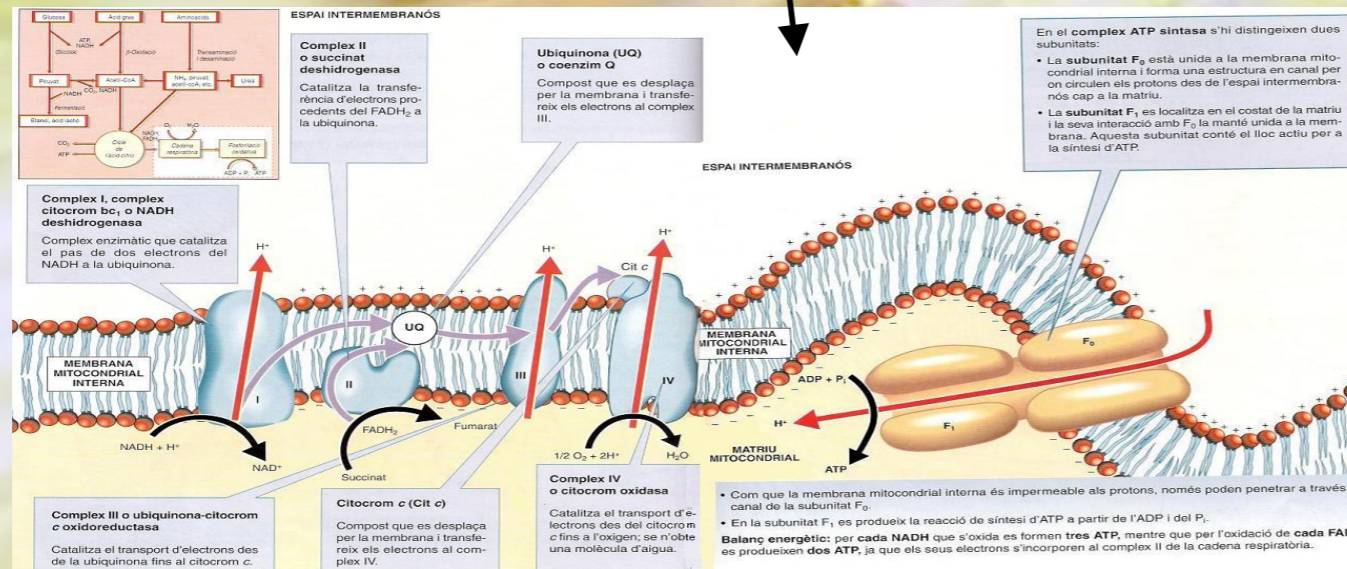
En les vies metabòliques per augmentar la eficàcia del sistema, es donen:

- **Compartimentació** - Consisteix amb separar amb membranes els llocs on es duen a terme les vies metabòliques que no es vol que es relacionin.

Ex: síntesi d'àcids grassos → citosol

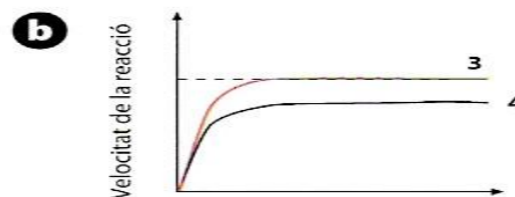
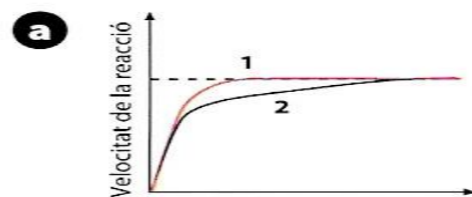
degradació d'àcids grassos → mitocondri

- **Complex multienzimàtic** →
- **Inclusió a les membranes** →



Activitats

- 21** Quantes maneres hi ha de poder impedir l'acció d'un enzim?
- 22** Una catàlisi enzimàtica reversible es pot convertir en irreversible si s'augmenta la concentració d'enzim?
- 23** Per què s'anomenen verins els inhibidors irreversibles?
- 24** Observa els gràfics de A i B, i indica en cadascun quina corba correspon a la reacció amb inhibidor i quina a la que no hi ha inhibidor.
- 25** Quines frases pertanyen a A o a B?
1) Gràcies a l'inhibidor, encara que s'augmenti la concentració de substrat, no s'assoleix la velocitat màxima. 2) Malgrat l'inhibidor, si s'augmenta la concentració de substrat, s'assoleix la velocitat màxima. 3) És un cas d'inhibició competitiva. 4) És un cas d'inhibició no competitiva.



Nomenclatura i classificació dels enzims

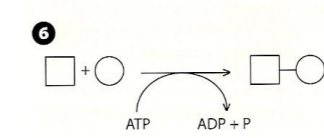
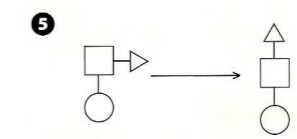
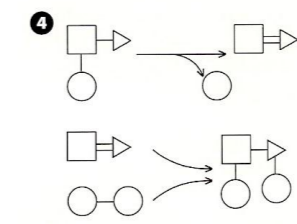
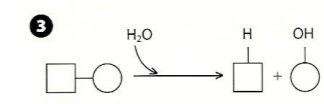
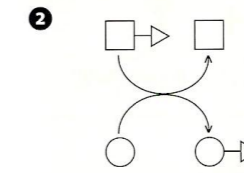
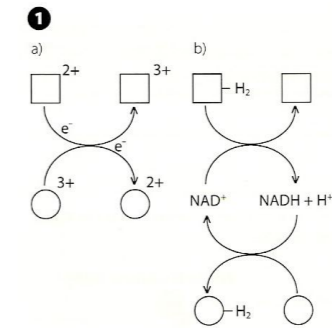
Làctic oxidoreductasa → Transformació que provoca acabada en -asa

Nom del substrat

Però segueixen utilitzant-se noms tradicionals; pepsina, amilasa, lipasa,... → Substrat-asa

Classificació segons la seva funció:

Els enzims		
Oxidoreductases	Transferases	Hidrolases
Catalitzen reaccions on hi ha oxidació o reducció dels substrats (guany o pèrdua d'electrons). $AH_2 + B \leftrightarrow A + BH_2$ Ex.: Làctic oxidoreductasa	Catalitzen la transferència de grups funcionals d'un substrat a un altre. $A-OH + C \leftrightarrow A + C-OH$ Ex.: Glucosa-6-fosfotransferasa	Catalitzen la ruptura d'un enllaç amb fixació dels àtoms d'una molècula d'aigua. Aquestes reaccions acostumen a alliberar energia. $A-B + H_2O \leftrightarrow A-OH + B-H$ Ex.: Glucosa-6-fosfat fosfohidrolasa
Liases	Isomerases	Ligases o sintetases
Catalitzen l'addició de grups funcionals a molècules que tenen un doble enllaç, el qual desapareix com a resultat de la reacció. $A = B + H_2O \leftrightarrow H-A-B-OH$ Ex.: Aspartat-amoni liasa	Catalitzen reaccions de transformació entre isòmers que es produeixen per reordenació de radicals o transferència d'aquests d'un lloc a un altre dins de la molècula. $A-B-OH \leftrightarrow OH-A-B$ Ex.: Triosa fosfat isomerasa	Catalitzen la síntesi de nous enllaços. En aquest procés es necessita energia. $A + B + \text{energia} \leftrightarrow A-B$ Ex.: Glutamina sintetasa



- 1 a) Oxidases. b) Deshidrogenases.
- 2 Transferases.
- 3 Hidrolases.
- 4 Liases.
- 5 Isomerases.
- 6 Ligases o sintetases.

Classificació segons la composició química:

- Enzims protèics → Només estan formats per aminoàcids, la seva activitat només depèn de l'estructura de la proteïna
- Holoenzims → Cadena polipeptídica + **COFACTOR**

APOENZIM

Ió metàl·lic

Molècula orgànica =

COENZIM

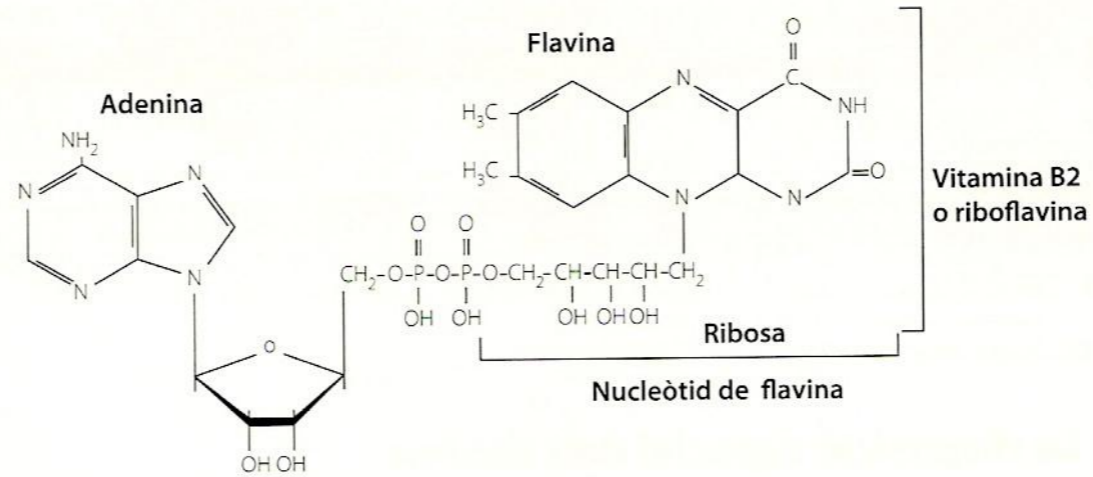
Si la unió és forta i permanent:

**GRUP
PROSTÈTIC**

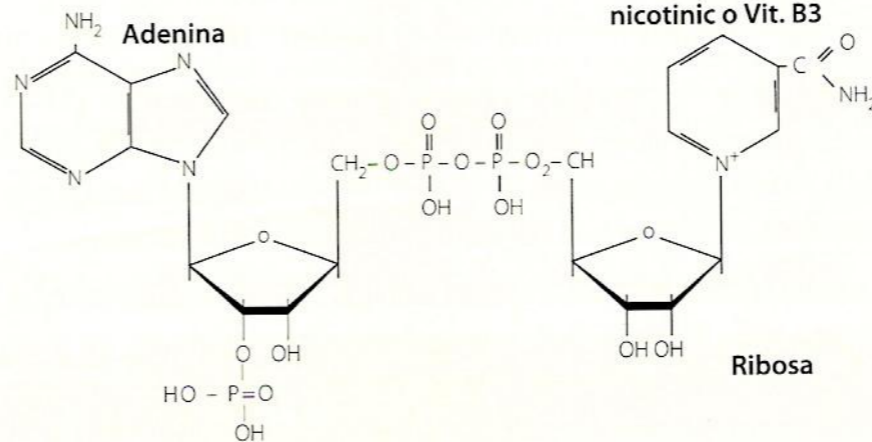
- ✓ L'activitat de l'enzim depèn d'aquesta unió.
- ✓ S'uneix a l'enzim durant el procés catalític.
- ✓ Unió temporal.
- ✓ Unió mitjançant enllaços febles.
- ✓ Són transportadors de grups químics.
- ✓ Molts coenzims són vitamines o contenen vitamines en la seva molècula.
- ✓ No solen ser específics d'un sol apoenzim.
- ✓ Dos tipus: Els d'oxidació-reducció i els de transferència

Els coenzims

- Els coenzims d'oxidació-reducció

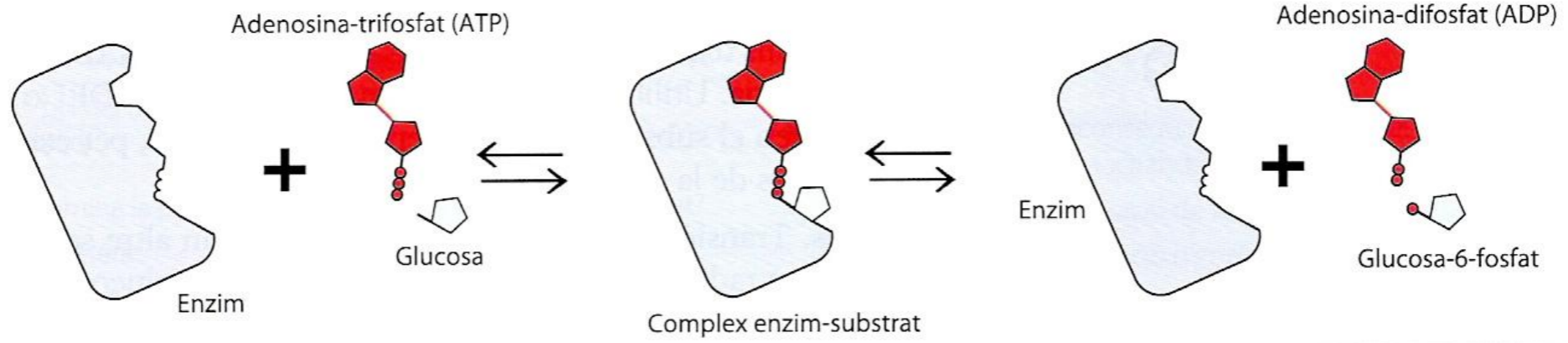


FAD (Flavina-adenina-dinucleòtid)



NADP (Nicotinamida-adenina-dinucleòtid-fosfat)

• Els coenzims de transferència



Les vitamines

Són glúcids o lípids senzills, que els animals no poden fabricar o ho fan en una quantitat insuficient i cal ingerir-los en la dieta en forma de provitamines (vitamina A i D), o són aportades per la flora intestinal (vit K i algunes del grup B).

Són coenzims o són imprescindibles per sintetitzar-los.

S'alteren amb facilitat (temperatura, llum, emmagatzematge).

Es classifiquen en:

- **Liposolubles** : Són lípids o derivats. En els animals es troben en el teixit adipòs. De les vitamines liposolubles no coneixem amb detall el seu mecanisme molecular d'acció, però si sabem que són necessàries per al correcte funcionament d'organismes superiors. Són:
 - ✓ vitamina A
 - ✓ vitamina D
 - ✓ vitamina E
 - ✓ vitamina K
- **Hidrosolubles**: Són solubles en aigua i per tant, es difonen molt bé per la sang. Les vitamines hidrosolubles són precursors o part de molècules de coenzims. Actuen, per tant, en processos de catàlisi enzimàtica. Són:
 - ✓ Vitamines del grup B
 - ✓ Vitamina C

VITAMINES	FUNCIONIS	Malalties carenciales
C (àcid ascòrbic)	Coenzim d'algunes peptidases. Intervé en la síntesi de col·lagen	Escorbut
B ₁ (tiamina)	Coenzim de les descarboxilases i de les enzims que transfereixen grups aldèhid	Beriberi
B ₂ (riboflavina)	Constituent dels coenzims FAD i FMN	Dermatitis i lesions en les mucoses
B ₃ (niacina)	Constituent dels coenzims NAD i NADP	Pelagra
B ₅ (àcid pantotènic)	Constituent de la CoA	Fatiga i trastorns de la son
B ₆ (piridoxina)	Intervé en les reaccions de transferència de grups amino.	Depressió, anèmia
B ₉ (Àcid fòlic)	Processos de biosíntesi	Anèmies
B ₁₂ (ciancobalamina)	Coenzim en la transferència de grups metil.	Anèmia perniciosa
Biotina	Coenzim dels enzims que transfereixen grups carboxil, en metabolisme de aminoacidos.	Fatiga, dermatitis...

Activitats

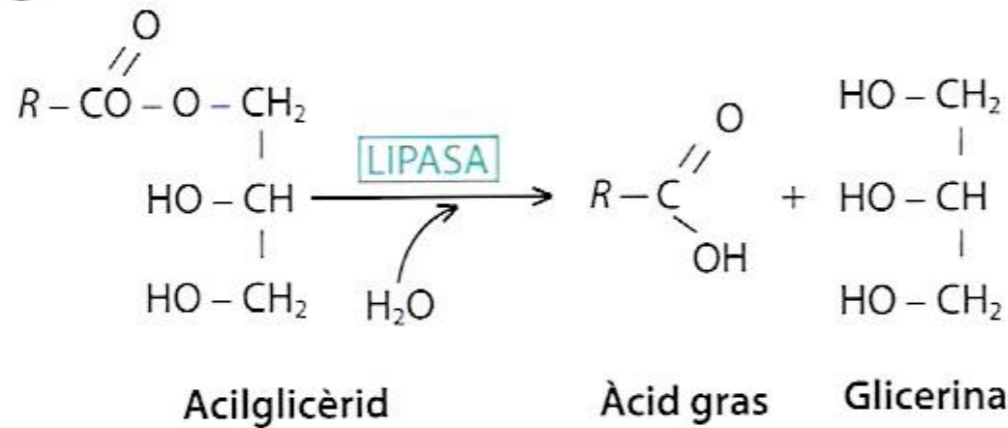
- 26 Per què els animals ens poden servir com a font vitamínica si no produeixen vitamines?
- 27 A quins teixits animals es troben les vitamines liposolubles? Per què?
- 28 Quins són els aliments que contenen un nombre més alt de vitamines?
- 29 Quines vitamines produeix l'ésser humà?
- 30 Quines vitamines estan relacionades amb la insolació?

Nom descriptor de la vitamina	Nom químic de la vitamina (llista no completa)	Solubilitat	Quantitat diària recomenada (home, edat: 19–70)	Malalties de deficiència	Màxim recomenat (UL/day)	Malalties d'excés
Vitamina A	Retinol, retinal, diferents retinoids, i quatre carotenoids)	Lipo	900 µg	Ceguera nocturna i Queratomalàcia	3,000 µg	Hipervitaminosi A
Vitamina B ₁	Tiamina	Hidro	1.2 mg	Beri-beri, Síndrome Wernicke-Korsakoff	N/D	Somnolència o relaxació muscular en dosis grans.
Vitamina B ₂	Riboflavina	Hidro	1.3 mg	Ariboflavinosi	N/D	
Vitamina B ₃	Niacina, niacinamida	Hidro	16.0 mg	Pel-lagra	35.0 mg	Danys al fetge (dosis > 2g/dia) i altres problemes
Vitamina B ₅	Àcid pantotènic	Hidro	5.0 mg	Parestèsia	N/D	Diarrea; nàusees i acidesa estomacal.
Vitamina B ₆	Piridoxina, piridoxamina, piridoxal	Hidro	1.3–1.7 mg	Anèmia i neuropatia perifèrica.	100 mg	Deteriorament nerviós i de propiocepció (dosis > 100 mg/dia)
Vitamina B ₇	Biotina	Hidro	30.0 µg	Dermatitis, enteritis	N/D	
Vitamina B ₉	Àcid fòlic, Àcis folínic	Hidro	400 µg	Deficiències durant l'embaràs s'associen amb defectes dels nounats, com defectes en el tub neural	1,000 µg	Poden emascarar els símptomes de la deficiència de vitamina B ₁₂ ; i altres problemes.
Vitamina B ₁₂	Cianocobalamina, hidroxicobalamina, metilcobalamina	Hidro	2.4 µg	Anèmia megaloblàstica	N/D	Toxicitat no coneguda
Vitamina C	Àcid ascòrbic	Hidro	90.0 mg	Escorbut	2,000 mg	Sobredosi de Vitamina C
Vitamina D	Ergocalciferol, colecalciferol	Lipo	5.0 µg–10 µg	Raquítidme and Osteomalàcia	50 µg	Hipervitaminosi D
Vitamina E	Tocoperols, tocotrienols	Lipo	15.0 mg	Deficiència extranya; anèmia lleu als nounats.	1,000 mg	augment de la insuficiència cardíaca congestiva vist en un gran estudi aleatoritzat.
Vitamina K	filoquinona, menaquinona	Lipo	120 µg	Diatèsi hemorràgica	N/D	augment de la coagulació en pacients que prenen warfrina.

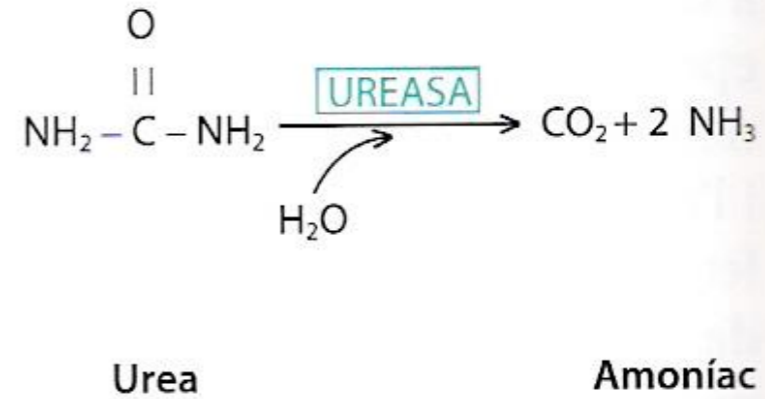
Activitats

31 Raona a quina classe pertany cadascuna dels enzims que intervenen en les reaccions químiques següents:

a



b



c

