

## **Tema II: Metabolismo de los glúcidos., lípidos y proteínas**

Título: Metabolismo de los Carbohidratos.

Conferencia N0: 5

Actividad N0: 7

### **Sumario:**

Anabolismo de los carbohidratos.

Síntesis de Almidón y otros azúcares.

Gluconeogénesis en semillas oleaginosas

### **OBJETIVOS**

Describir las características generales de los procesos implicados en la síntesis de almidón y otros azúcares.

### **OBJETIVOS METODOLÓGICO Y EDUCATIVOS.**

Estimular el desarrollo de la responsabilidad a través del cumplimiento de tareas

Influir en el desarrollo de la responsabilidad social en la protección del medio ambiente.

Estimular el desarrollo de la expresión oral a través de los métodos activos y participativos.

### **BIBLIOGRAFÍA**

Bioquímica para estudiantes de Ciencias Agropecuarias.

Col. de autores. p 148 - 168

Bioquímica A.L. Lehninger. Cap. 20

## **Introducción**

Establecer nexos a través de preguntas.

Recordar que cuando estudiamos la respiración celular planteamos que existía una 1era fase que eran las oxidaciones biológicas.

¿Qué procesos han estudiado que se pueden considerar oxidaciones biológicas?

¿Cuales son las características de la vía glicolítica y su importancia?

¿Qué destinos tiene el ácido pirúvico?

¿La formación de ácido láctico tiene importancia energética?

Argumente su respuesta

¿Argumente cómo se interrelaciona la vía glicolítica con la respiración celular?

Presentar temática y declarar objetivos

**Síntesis de almidón** (recordar estructura a través de preguntas)

### **Requerimientos**

- Sustrato: ADP glucosa ( que se forma a partir de la glucosa 1P

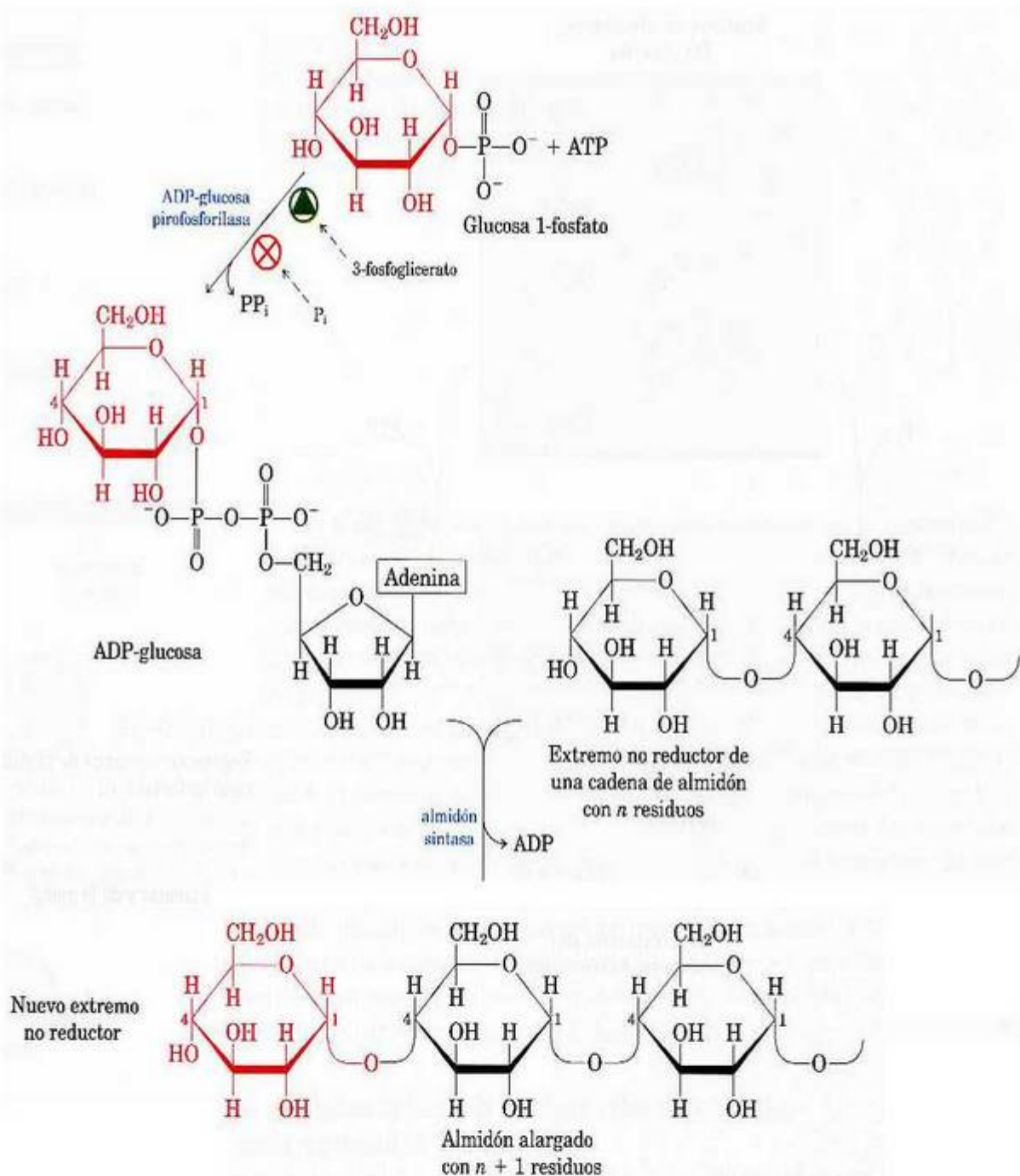
- Una molécula de almidón preexistente

- Enzimas:

Almidón sintetasa ( cataliza la formación de enlace  $\alpha$  (1-4), adicionando una glucosa al extremo no reductor del residuo de almidón)

ADP glucosa pirofosforilasa ( enzima reguladora, alostérica)

# Síntesis de almidón



**Síntesis del almidón.** La síntesis del almidón transcurre mediante un mecanismo análogo al de la síntesis de glucógeno (véase Fig. 20-12) excepto que el sustrato activado es la ADP-glucosa en lugar de la UDP-glucosa. Se transfiere la glucosa al extremo no reductor de una molécula de almidón ya existente en unión ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ ). La ADP-glucosa pirofosforilasa es un enzima regulador, tal como se discute más adelante en este capítulo.

**Profundizar en la conferencia sobre anabolismo de los Carbohidratos que aparece en la Pag WEB de la asignatura**

## Síntesis de sacarosa en las plantas.

Sustrato: UDP Glucosa . ¿de donde proviene?

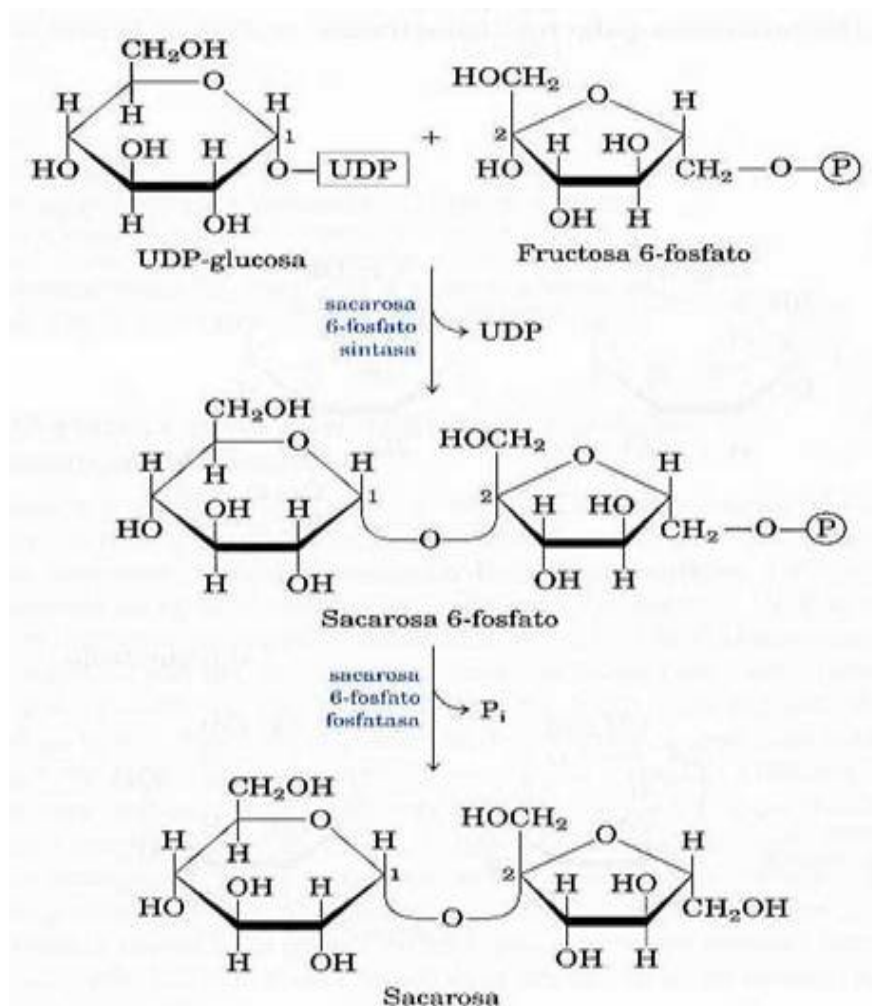
Triosas fosfato formada por la fijación CO<sub>2</sub> en la fotosíntesis.

Presenta unión poco usual entre C1 anomérico de la glucosa y C2 anomérico de la fructosa. Este enlace no es hidrolizado por las amilasas u otras enzimas que escinden este tipo de enlace.

Localización. Se sintetiza en el citosol

Enzimas que participan:

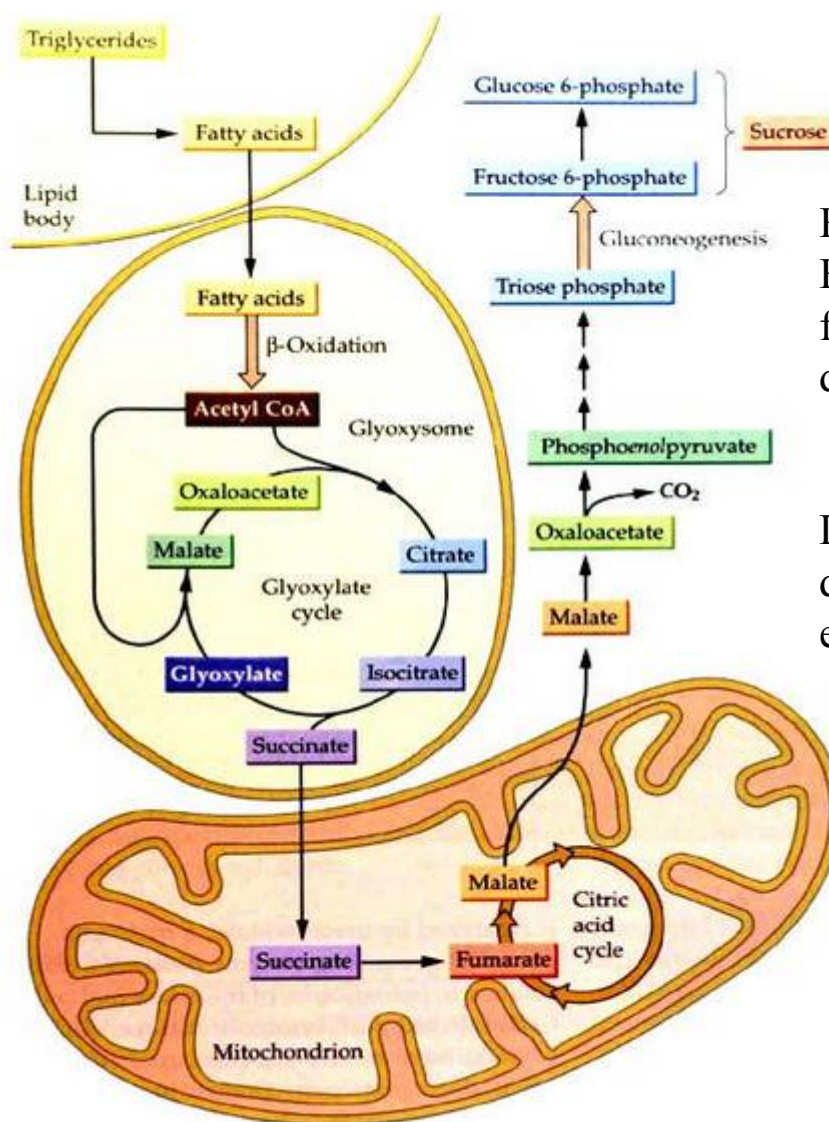
- Aldolasa ( condensación de gliceraldehído 3p y la fosfo-dihidroxiketona)
- ructosa 1,6 bifosfato (fructosa 1,6 biP----- fructosa 6P).
- La sacarosa 6 fosfato sintetasa (enzima reguladora alosterica, efector + glucosa 6P)
- Sacarosa 6 fosfato fosfatasa.



## Síntesis de carbohidratos en semillas oleaginosas.

Durante el proceso de germinación de las semillas de las plantas oleaginosas las enzimas lipasas liberan ácidos grasos que son oxidados mediante la Beta Oxidación que ocurre en los glioxisomas, suministrando Acetil CoA al Ciclo del Glioxalato, el cual es convertido en succinato y este en carbohidratos mediante el proceso de gluconeogénesis. (Cap 23 Lehninger pag 637)

### DIAGRAMA ILUSTRATIVO DE LA GLUCONEOGENESIS EN SEMILLAS OLEAGINOSAS

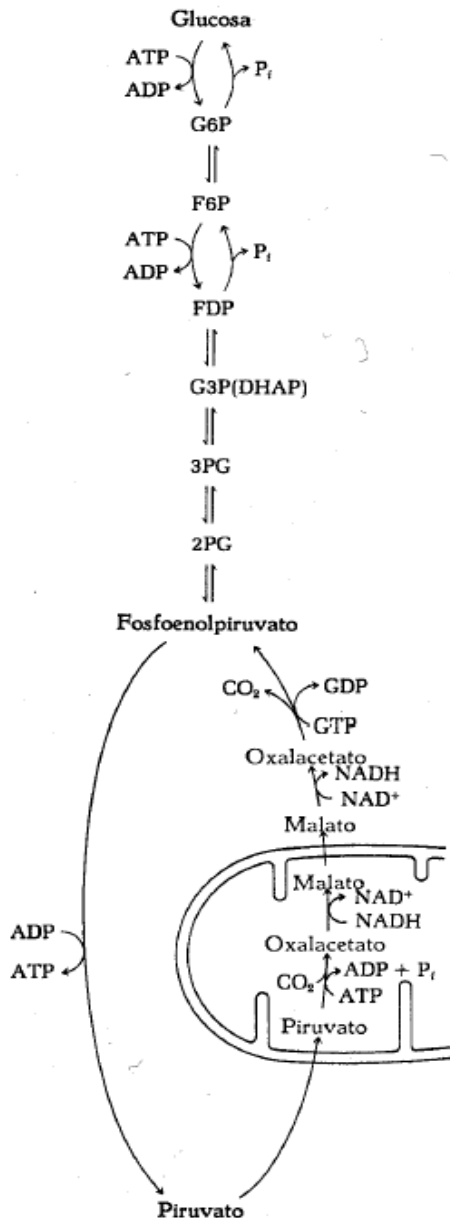


Explicar.  
Enzima reguladora:  
fructosa 1,6 fosfato  
difosfatasa

Destacar la importancia  
de la gluconeogénesis  
en las plantas

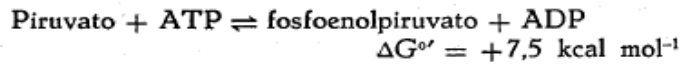
FIGURA 23-2

**Rodeos (bypasses) en la ruta de la gluconeogénesis** Los pasos enzimáticos que rodean los correspondientes eslabones de la glucólisis aparecen en color.



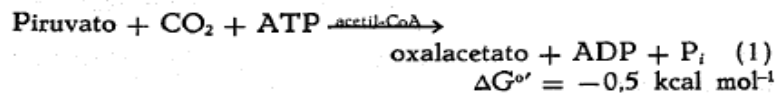
### Conversión del piruvato en fosfoenolpiruvato

La primera de dichas etapas de rodeo es la fosforilación del piruvato a fosfoenolpiruvato, que por inversión directa de la reacción de la piruvato-quinasa, no tiene lugar a velocidad significativa alguna, seguramente debido al gran valor positivo de su variación de energía libre estándar:

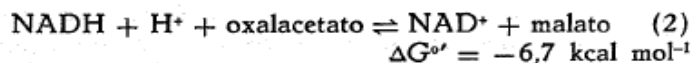


Durante la gluconeogénesis, la fosforilación del piruvato se logra por una ruta alternativa, mediante una secuencia de reacciones de rodeo que requiere la cooperación de enzimas tanto del citosol como de los compartimientos mitocondriales del hígado de rata y de ciertas otras especies (fig. 23-2).

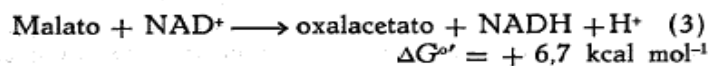
La primera etapa es catalizada por la *piruvato-carboxilasa* de las mitocondrias, que como hemos visto (pág. 474), cataliza la principal reacción anaplerótica por la cual se generan productos intermedios del ciclo del ácido tricarboxílico a partir del piruvato. Esta reacción es probablemente irreversible en las células, tal como se estudió anteriormente.



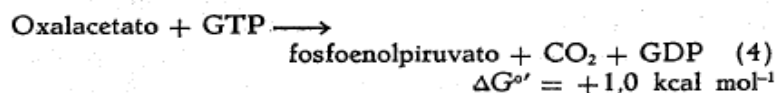
Sin embargo, esta reacción está estrechamente regulada, puesto que la piruvato-carboxilasa, un enzima alostérico, es completamente inactiva en ausencia de su modulador positivo específico, el acetil-CoA. La reacción requiere  $Mn^{2+}$ . El oxalacetato formado en esta reacción mitocondrial resulta, entonces, reducido a malato a expensas del NADH, por la forma mitocondrial de la malato-deshidrogenasa:



El malato así formado puede entonces abandonar a la mitocondria por medio del sistema de transporte del dicarboxilato de la membrana mitocondrial interna, en intercambio con fosfato o algún otro dicarboxilato (pág. 541). En el citosol, el malato es reoxidado por la forma citoplasmática de la malato-deshidrogenasa ligado al NAD (pág. 471), formando oxalacetato extramitocondrial:



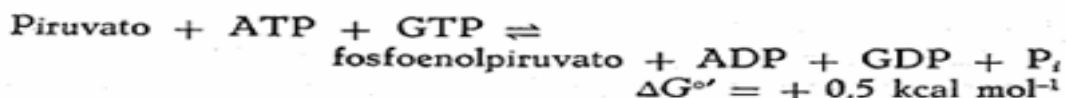
A pesar del carácter fuertemente endergónico de esta reacción, procede hacia la derecha debido a que los productos de la reacción son rápidamente eliminados. En la última etapa del rodeo, la fosfoenolpiruvato-carboxiquinasa (GTP) actúa sobre el oxalacetato rindiendo fosfoenolpiruvato y  $\text{CO}_2$ , según una reacción en la que el GTP (o ITP) actúa como donador de fosfato:



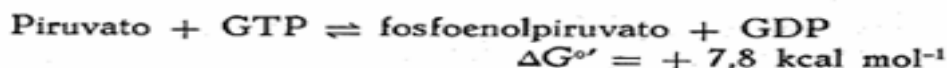


La fosfoenolpiruvato-carboxiquinasa (GTP) tiene un peso molecular aproximado de 75 000. Dado que la especie química reactiva posee una muy baja afinidad por el  $\text{CO}_2$ , resulta que el enzima es biológicamente activo sólo en la dirección de formación del fosfoenolpiruvato.

Podemos ahora escribir la reacción global (suma de las ecuaciones 1 a la 4) de formación del fosfoenolpiruvato, junto con la suma de variaciones de energía libre:



La reacción global es termodinámicamente reversible debido a su pequeña variación de energía libre estándar. Siempre que el cociente  $\text{ATP/ADP}$  sea elevado y se presente un exceso de piruvato, la reacción tenderá a ir hacia la derecha. La ecuación global puede descomponerse en sus componentes endergónicos y exergónicos. El componente que requiere energía es



El proceso que rinde energía es



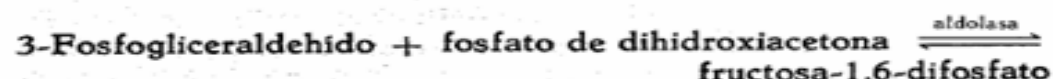
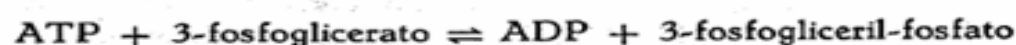
Para fosforilar una molécula de piruvato se gastan, en resumen, dos enlaces fosfato de alta energía, uno del ATP y otro del GDP, cada uno de los cuales proporciona  $-7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Veremos otros ejemplos en los cuales durante una reacción biosintética (págs. 701 y 961) se consumen dos o más enlaces fosfato de alta energía del ATP para la formación de un solo enlace covalente. Esta ruta de rodeo, que va del piruvato al fosfoenolpiruvato en el hígado de rata, se beneficia del hecho de que el cociente  $\text{NADH/NAD}^+$  es relativamente alto en las mitocondrias, circunstancia que haría que el oxalacetato intramitocondrial fuera fácilmente reducido a malato, mientras que la relación  $\text{NADH/NAD}^+$  en el citoplasma es muy baja, lo que favorecería la reoxidación a oxalacetato del malato extramitocondrial (pág. 546). Dado que el oxalacetato es incapaz de pasar, como tal, a través de la membrana mitocondrial del hígado de rata, la reducción mitocondrial del oxalacetato a malato, el transporte del malato al citosol gracias a un sistema de transporte específico de la membrana (pág. 540), y la subsiguiente reoxidación del malato a oxalacetato en el citosol, pueden considerarse como un medio indirecto de transferencia de oxalacetato desde la matriz mitocondrial al citosol. En otras especies distintas de la rata, especialmente en el cobayo y en el conejo, la fosfoenolpiruvato-carboxiquinasa (GTP) se encuentra en *ambos*, tanto en el citosol como en la mitocondria; parece que ambas formas del enzima participan en la formación del fosfoenolpiruvato.

En algunos microorganismos y plantas, la fosforilación del piruvato a fosfoenolpiruvato se lleva a cabo mediante una reacción totalmente diferente, catalizada por el enzima piruvato-ortofosfato-diquinasa.

Piruvato + ATP + P<sub>i</sub>  $\rightleftharpoons$  fosfoenolpiruvato + PP<sub>i</sub> + AMP  
seguida de la hidrólisis enzimática del pirofosfato a fosfato.

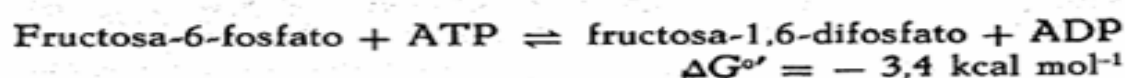
*Conversión del fosfoenolpiruvato en fructosa-1,6-difosfato*

El fosfoenolpiruvato formado a partir del piruvato por las reacciones antes indicadas se convierte ahora fácilmente en fructosa-1,6-difosfato por inversión de las reacciones glucolíticas, comenzando por la catalizada por la enolasa y finalizando por la catalizada por la fructosadifosfato-aldolasa (págs. 434 a 441):

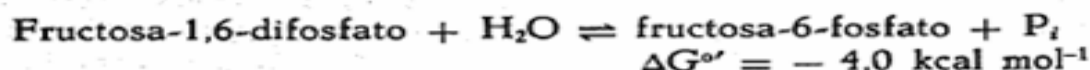


*Conversión de la fructosa-1,6-difosfato en fructosa-6-fosfato*

Llegamos ahora al segundo punto crucial de la gluconeogénesis, en el que una reacción de la secuencia glucolítica «cuesta abajo» es evitada con un rodeo por un enzima que fundamentalmente funciona en la dirección de la síntesis. La reacción «cuesta abajo» de la glucólisis, en este punto, es la catalizada por la fosfofructoquinasa:



Biológicamente, no funciona en sentido inverso, en parte debido al desfavorable  $\Delta G^{\circ'}$ . Durante la gluconeogénesis, esta reacción es evitada y superada (fig. 23-2) por el enzima del citosol hexosa-difosfatasa, más corrientemente conocido por fructosa-difosfatasa, que lleva a cabo la eliminación hidrolítica, esencialmente irreversible, del grupo fosfato en 1:



La hexosa-difosfatasa es un enzima alostérico; resulta fuertemente inhibida por el modulador negativo AMP y estimulada por el 3-fosfoglicerato y el citrato. El enzima tiene, por lo menos, tres sitios de unión para el AMP, que son distintos de los sitios de unión para el sustrato. Contiene cuatro o más subunidades. El enzima despliega su actividad máxima, favoreciendo la formación de glucosa, cuando la concentración de



## **CONCLUSIONES**

Realizar a través de preguntas

¿Diga las características del proceso de síntesis de almidón?.

¿Cuáles son las principales características de la síntesis de sacarosa?.

¿Qué otro carbohidrato se puede sintetizar en las plantas ?, en qué plantas tiene especial importancia. ¿Por qué?

Orientar revisar conferencia en Caroline y página WEB.

### **Orientar próxima actividad**

Orientar el seminario 3 sobre Respiración celular