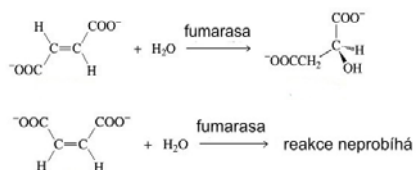


Stereochemie enzymových reakcí

Úlohy do semináře z enzymologie

Úloha 1

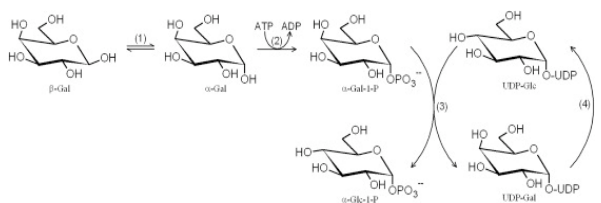
Fumarasa katalyzuje adici vody na fumarát, ale nikoli na maleát:



Pojmenujte produkt fumarasové reakce (s využitím stereodeskriptoru R/S) a vysvětlete, proč uvedené experimentální výsledky svědčí o stereospecickém působení fumarasy.

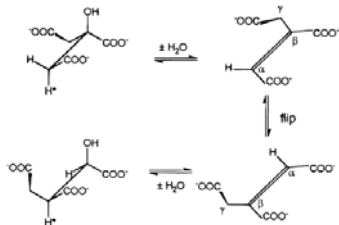
Úloha 2

Pomocí stereodeskriptorů R/S popište stereochemické změny na chirálních centrech sacharidu při metabolismu galaktosy Leloirovou dráhou.



Úloha 3

Akonitasa katalyzuje stereospecifickou přeměnu citrátů na isocitrát podle schématu



Identifikujte chirální centra v produktu a zjistěte jejich konfiguraci (R/S). Kolik stereoizomerů má isocitrát a jaké jsou jejich vzájemné vztahy?

Úloha 4

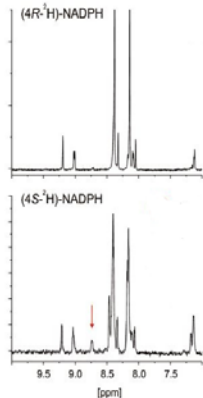
Je-li enzymová hydratace fumarátu (úloha 1) provedena v D_2O a zpětná dehydratace malátu tímtož enzymem v H_2O , regenerovaný fumarát neobsahuje deuterium. Co je pravděpodobnou příčinou?

Úloha 5

Fosforylací prochirálního substrátu glycerolu glycerolkinasou vzniká sn-glycerol-3-fosfát (sn = stereospecifically numbered), totožný s L-glycerol-3-fosfátem nebo D-glycerol-1-fosfátem. Určete stereospecifitu glycerolkinasy (proR/proS). Stejný produkt vzniká enzymovou redukcí dihydroxyacetonfosfátu (glyceronfosfátu) NADH. Z které strany přistupuje hydrid k C2 (re/si)?

Úloha 6

Deriváty NADPH monodeuterované v poloze C4 nikotinamidového kruhu byly kvantitativně zoxidovány jistým enzymem a byla změřena $^1\text{H-NMR}$ spektra produktů. Obě spektra se lišila jedním píkem (vyznačen šipkou). Jaká je stereospecifita studovaného enzymu?



Úloha 7

Při studiu stereospecifity citrátsynthasy byly jako substráty použity $[1-^{14}\text{C}]$ acetylCoA a oxalacetát. Vzniklý citrát byl enzymy akonitasou, isocitrátdehydrogenasou a glutamátdehydrogenasou převeden na glutamát. Karboxyly glutamátu lze jednotlivě odštěpit a v uvolněném CO_2 tak měřit radioaktivitu inkorporovanou v poloze C1 nebo C5. Jaký závěr lze udělat ze zjištění, že glutamát byl značen výlučně v poloze a) C1, b) C5? Jak je možno analýzu zjednodušit, je-li k dispozici enzym sí-citrátlyasa?
