

Nikel

Výskyt

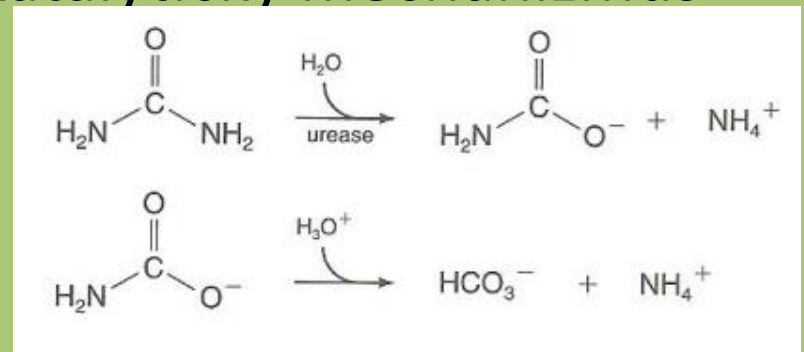
Milerit NiS

Nikelín NiAs

Mn, Co, Ni – môžu existovať vo viacerých oxidačných stavoch, avšak najstabilnejšie vo vodnom roztoku sú v oxidačnom stave $2+$. Opäť acidifikácia je prvý krok, nasleduje chelatácia a viazanie na transportér

Nikel - močovina

- Močovina = metabolický produkt zlúčenín obsahujúcich dusík
- Močovina je hydrolyzovaná enzýmom ureáza (urea aminohydroláza) na amoniak a karbamát
- Karbamát sa spontánne rozkladá na ďalšiu molekulu amoniaku a bikarbonátu
- Prvý enzým, ktorý dokázal prítomnosť Ni v aktívnom centre
- Stále poradie aminokyselín, konštantná prítomnosť Ni iónov so stálym koordinačným okolím v aktívnom centre predurčuje aj stabilný katalytický mechanizmus

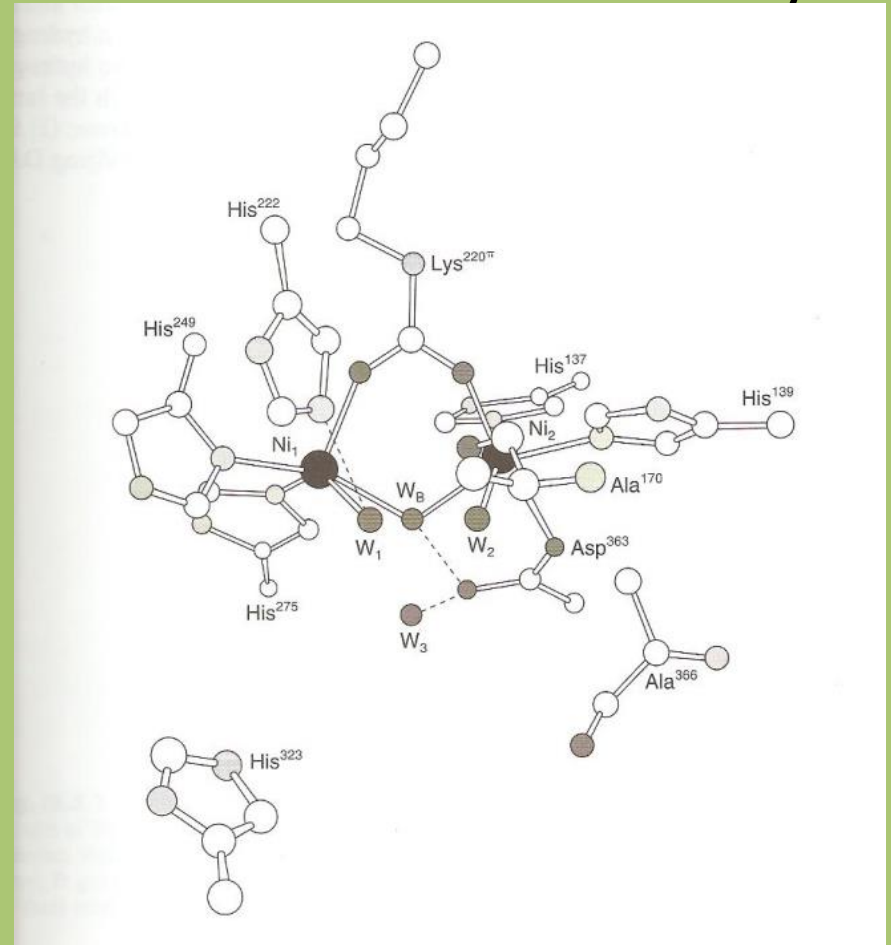


Nikel - močovina

- Ureáza fazule, bol prvý enzým, ktorého štruktúra bola vyriešená (pred viac ako 70 rokmi)
- Nedávno boli vyriešené štruktúry ureáz z mikroorganizmov: *Klebsiella aerogenes*
Bacillus pasteurii (BPU)
Helicobacter pylori

Nikel - močovina

- Bakteriálna ureáza je veľký heteropolymérny metaloproteín
- Obsahuje dvojjadrové centrum v troch nezávislých aktívnych centrách

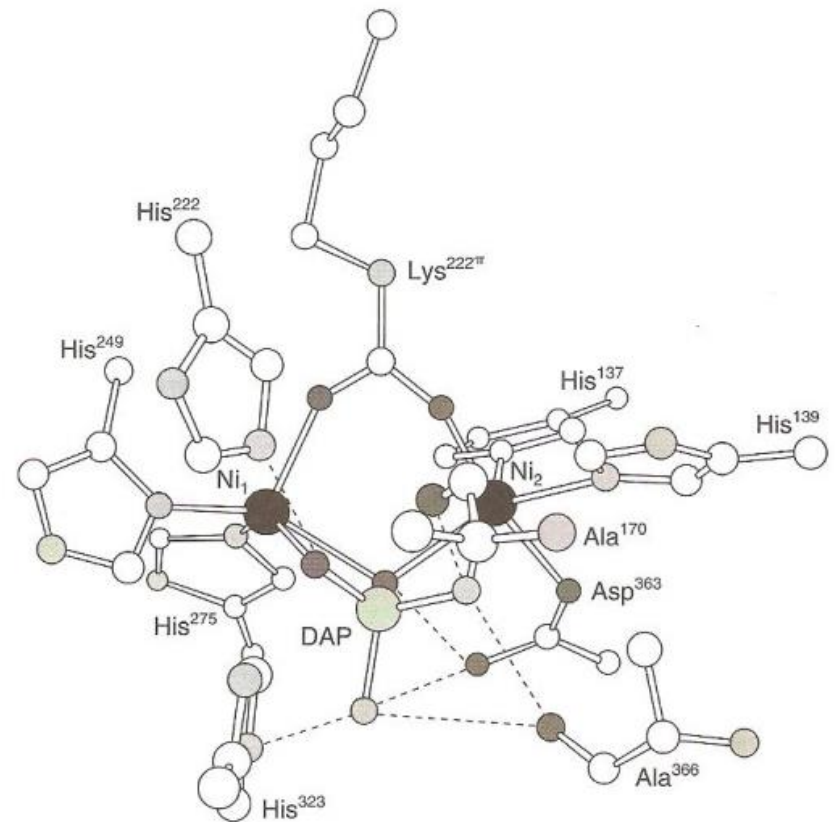
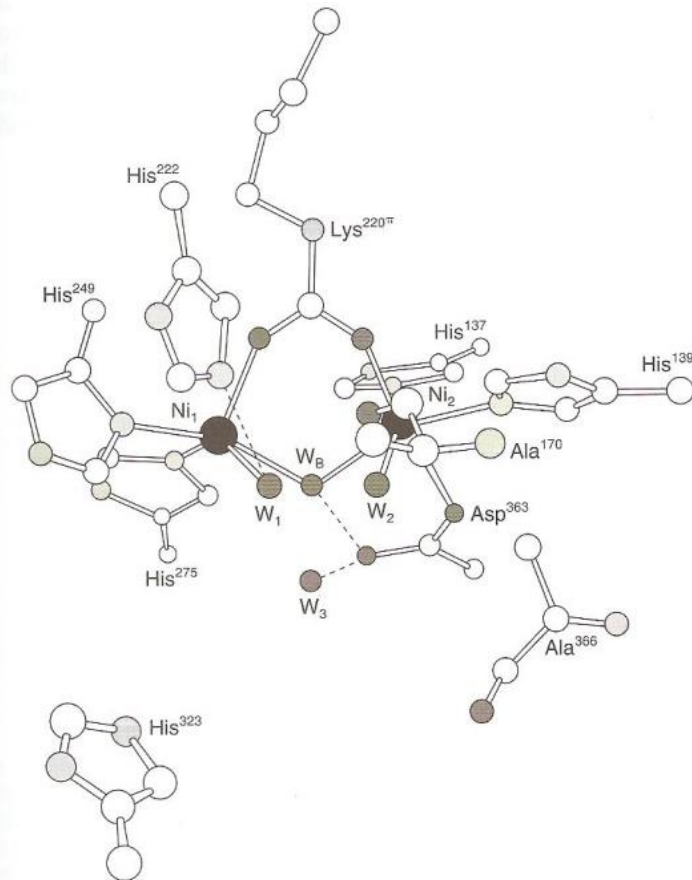


Štruktúra aktívneho centra ureázy so substrátmi podobnými močovine

- Boli popísané dva analógy:
 - DAP = kyselina diamidofosfínová $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$
 - Kyselina trihydrogenboritá – $\text{B}(\text{OH})_3$

Nikel - močovina

- Model aktívneho centra BPU v interakcii s DAP

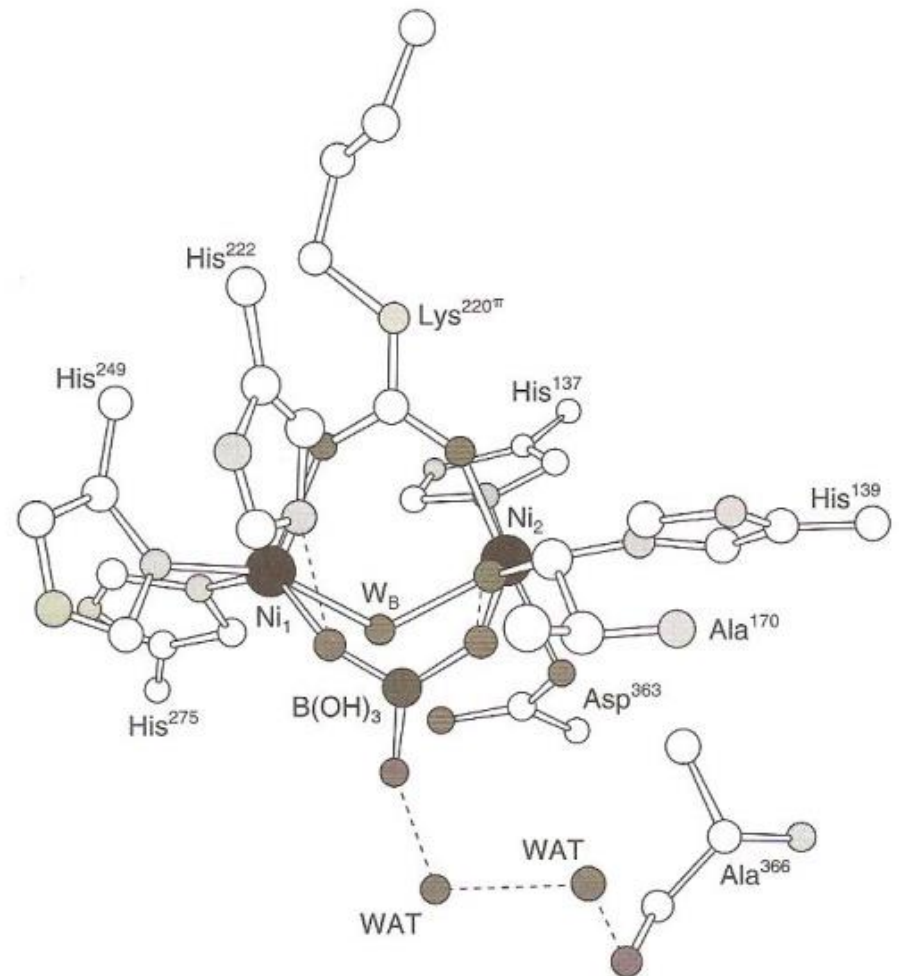
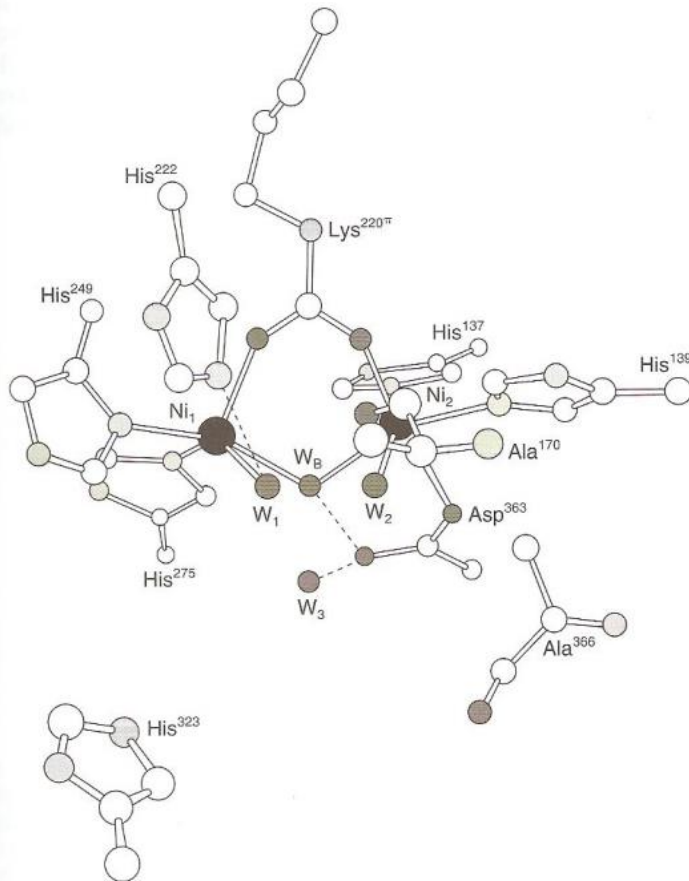


Nikel - močovina

- B(OH)_3 sa viaže na Ni ióny v aktívnom centre v trigonálne planárnom usporiadaní
- B(OH)_3 sa môže považovať za substrátový analóg
- B(OH)_3 nahrádza tri molekuly vody

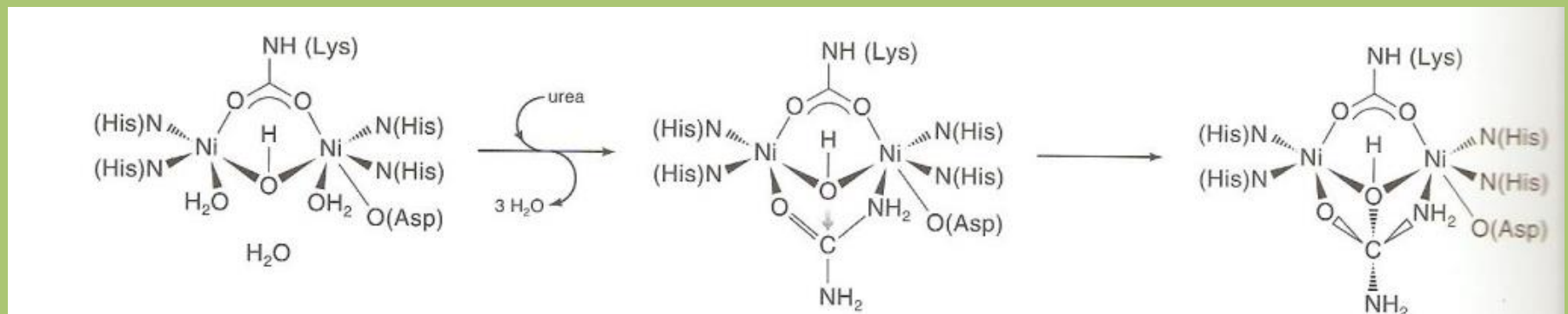
Nikel - močovina

- Model aktívneho centra BPU v interakcii s B(OH)_3



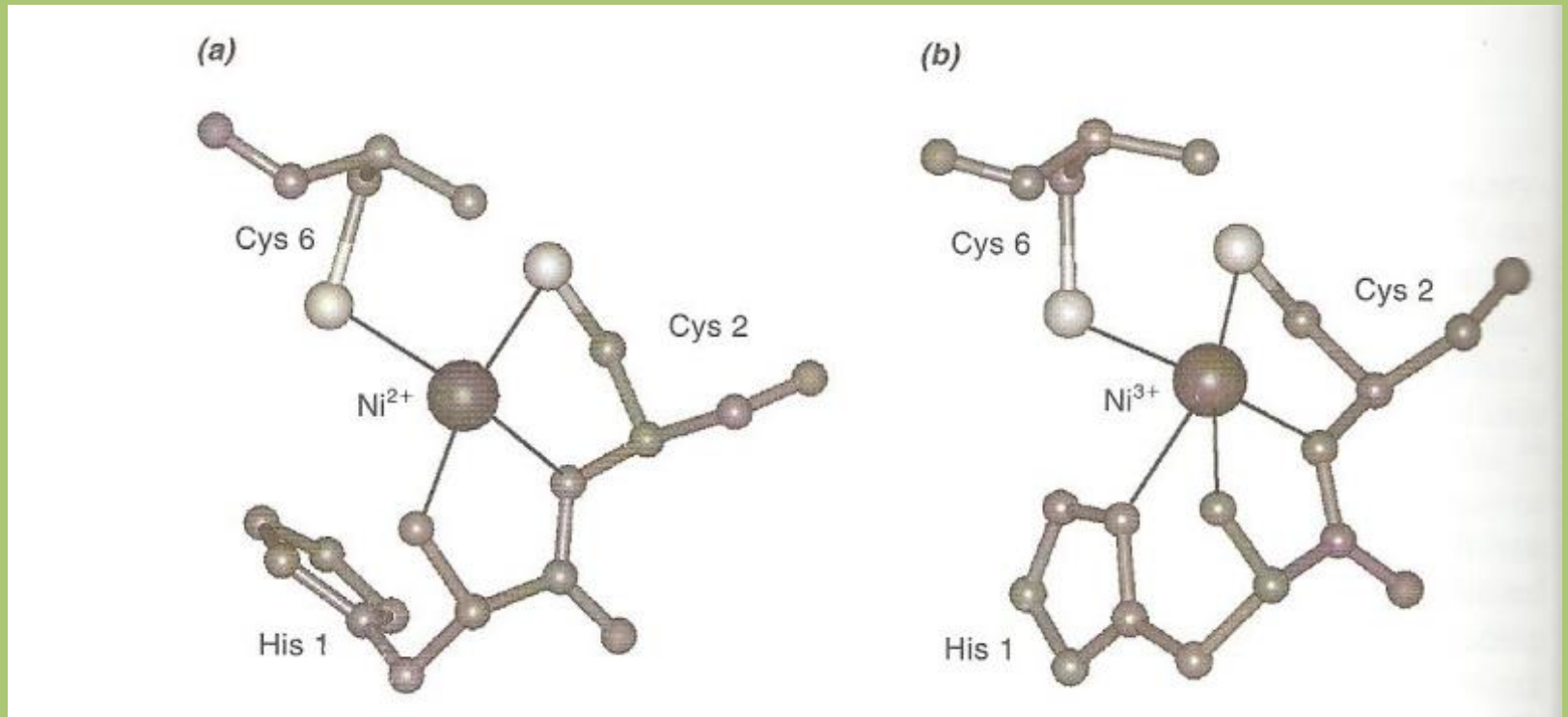
Nikel - močovina

- Mechanizmus ureázy



Ďalšie Ni štruktúry

- Aktívne centrum NiSOD



Ďalšie Ni štruktúry

Ni-Fe hydrogenázy (viď Fe štruktúry)

Katalyzujú produkciu a použitie H_2

Typické heterodiméry

Kryštály použité pri ich štúdiu obsahujú enzýmy v niekoľkých oxidačných stavoch

Štruktúry odhaľujú, že enzým obsahuje 12 Fe atómov a 1 Ni atóm

Atómy Fe sú distribuované medzi tri Fe-S klastre, dva Fe_4S_4 klastre a jeden Fe_3S_4 klastre a boli nájdené v malej subjednotke

Ni-Fe heterodvojjadrové aktívne centrá sú lokalizované vo veľkej subjednotke