**Železo**  
**Fe štruktúry využívané počas ďalších procesov**

**Počas metabolizmu H2**

**Počas redukcie zlúčenín obsahujúcich jeden atóm C**

Fe-Fe hydrogenázy, Fe-Ni hydrogenázy (Fe-S proteín)

**Počas biologickej fixácie N2**

Fe- only nitrogenázy = Fe-S klastre (existujú aj Mo-nitrogenázy a V-nitrogenázy)  
**Počas vzniku radikálov = Fe-S proteíny**

**Fe-S proteíny (klastre, kofaktory) všeobecne**

**---Proteíny s väzbou železo- síra ( skrátene označované Fe-S proteíny)**

Iron- sulfur proteins ( alebo označované skratkou NHIP)

Fe-S centers

Nonheme Iron proteins

Proteíny s väzbou železo-síra sú veľmi rozšírené nehémové metaloproteíny obsahujúce železo. Zúčastňujú sa v širokom meradle biologických oxidačno-redukčných procesov,

napr. prenosu elektronov pri fotosyntéze  
 fixácie dusíka, redukcii dusičnanov (nitrátov NO3-)

SO3-2, hydroxylácie steroidov a i.

Sú najbežnejším typom FeS kofaktorov, ión železa sa koordinuje jednoduchou väzbou na štyri cysteíny. Proteíny obsahujúce takéto klastre sa nazývajú **rubredoxíny.**

Predstavujú najjednoduchší typ FeS klastrov, v ktorých sa každý ión železa spája s dvoma proteínovými donormi, s atómom síry z cysteínu a s atómom dusíka z histidínu, a dva sulfidové ióny premosťujú oba ióny železa. FeS proteíny s takýmto centrálnym štruktúrnym motívom sa členia na dvoch tried:   
a) **feredoxíny**- obsahujú štyri cysteínové zvyšky  
b) **Rieske proteíny**- obsahujú dva cysteínové a dva histidínové zvyšky

Štyri ióny železa a štyri ióny síry umiestnené striedavo vo vrcholoch kocky, na každý ión železa sa koordinuje jeden proteínový ligand, najčastejšie cysteín.

Sú anorganické s kubickým klastrom s tým rozdielom, že im chýba jeden ion železa. V mnohých proteínoch môžu (Fe4S4) klastre oxidáciou reverzibilne konvertovať na (Fe3S4) klastre, napríklad inaktívna forma akonitázy ( katalyzuje stereošpecifickú izomerizáciu citrátu na izocitrát) má (Fe3S4) klaster a je aktivovaná pridaním iónu Fe2+ a redukčného činidla.

Najjednoduchšou Fe-S bielkovinou je **rubredoxín**. Obsahuje jeden atóm železa. Nachádza sa v baktériách

Ferodoxíny sú najznámejšou skupinou Fe-S proteínov. Ferodoxíny obsahujúce

Fe-2S aktívne centrá boli izolované z rastlinných organizmov. V chloroplastoch majú dôležitú funkciu pri fotosyntéze. Sú aj v iných organizmoch (napr. v živočíšnych, v kôre nadobličiek)

**Oxidačné stavy Fe-S klastrov**

Zaujímavosťou je elektrónová štruktúra FeS klastrov, z ktorej vyplýva rozmanitosť oxidačných stavov, ktoré klastre môžu nadobúdať.

**Fe štruktúry využívané počas ďalších procesov Fe-S proteíny**

**Metabolizmus H2**

Schopnosť produkovať a využiť H2 amo plyn je zahrnutá v rôznych fyzilogických procesoch  
**Produkcia H2 je základnou vlastnosťou kvasných anaeróbov, ktorí používajú protón ako koncový akceptor elektrónov.**

Iné organizmy používajú H2 ako redukovadlo počas katalyzovania jeho oxidácie

**Elektróny** produkované z oxidácie H2 môžu byť použité na tvorbu energie a určite sa používajú na **katalýzu redukcie rôznych anorganických častíc.**

CO2 (acetogénne, metanogénne a fotosyntetické baktérie)

Fe3+ (železo- redukujúce baktérie)

N2 ( dusík- fixujúce baktérie)

NO3- (denitrifikujúce baktérie)

SO42- (sulfát- redukujúce baktérie)

**Metabolizmus H2**

Hoci mnoho organizmov, ktoré sa podieľajú na metabolizme vodíka sú anaeróbne prokaryonty, sú známe aj príklady eukaryontov a aeróbov, ktoré môžu získavať energiu z reakcie H2 a O2 na vodu.

Redox chémia H2 je katalyzovaná enzýmami **hydrogénreduktázami (H2 ázy)**

Všetky známe H2 ázy sú metaloenzýmy obsahujúce Fe-S kalstre.

Klasifikujú sa podľa obsahu aktívneho centra na:

Ni-Fe H2 ázy

Fe-Fe H2 ázy

**Štruktúry Fe-Fe hydrogenáz**

Polypeptidový reťazec je rozdelený do štyroch domén, ktoré spolu obsahujú 20 Fe atomov v rôznych Fe-S klastroch (tri Fe4S4 klastre a jeden Fe2S2 klastre), ktorú sú súčasťou aktívneho centra.

Atómy Fe sú v dvojjadrových sublastroch hexakoordinované, premostené dvoma at=omami síry a sú od seba vzdialené 2,6A.

Celková elektronová hustota je rozdelená medzi atomi Fe a S2- ligandy, ktoré sú zapojené do vodíkovej väzby s molekulou vody.

**Štruktúra Ni-Fe hydrogenáz**

Enzýmy obsahujú 12 atomov Fe a 1 atom Ni

Fe atómy sú rozdelené medzi tri Fe-S klastre= dva Fe4S4 a jeden Fe3S4

Usporiadanie zvyškov peptidov okolo Fe a Ni klastrov je podobné ako v prípade Fe-Fe hydrogenáz

Mechanizmus hydrogenáz (oxidácia H2 na H+) nie je celkom známy. Predpoklad z teoretických výpočtov a z niektorých experimentov. Enzýmy dôležité napr. pri fixácii dusíka- neskôr.