**NIKEL**

**Nikel- močovina :**

**DAP** je analógom tetraedrálneho tranzitného stavu hydrolýzy močoviny a určenie jeho koordinačného módu pomohlo porozumieť mechanizmu účinku ureázy.

DAP nahrádza štyri H2O- hydroxidové molekuly identifikované v prirodzenom enzýme BPU

DAP je viazaný k Ni1 a Ni2, pričom sa viaže troma donorovými atómami.

**Mechanizmus ureázy:**

Predošlé štruktúry potvrdzujú mechanizmus ureázy.

Ni2+ ióny priamo viažu a aktivujú substrát. Hydroxo skupina premosťujúca Ni2+ ióny priamo pôsobí ako nukleofil v procese hydrolýzy močoviny.

Močovina nahrádza tri molekuly vody W1,W2 a W3.

**Ďalšie Ni štruktúry:**

**Ni Superoxid Dizmutáza (NiSOD)**

Bola dokázaná v niektorých druhoch baktérií Streptomyces a cyanobaktérií.

Oxidovaná forma NiIIISOD ma v aktívnom centre štvorcovo-pyramidálne usporiadanie s koordinačným číslom päť.

V redukovanej forme NiIISOD sa koordinovaný histidín dekomplexuje a zostáva štvorcovo-planárne usporiadanie s koordinačným číslom štyri.

Zo štruktúry aktívneho centra by sa mohlo zdať, že mechanizmus oxidácie NiII prebieha vnútrosferným mechanizmom.

**Avšak**, výpočtom povrchovej dostupnosti sa zistilo, NiII centrá sú príliš hlboko a tým sú neprístupné pre molekuly rozpúšťadla a preto sa predpokladá, že mechanizmus je **vonkosférny.**

**ZINOK A HORČÍK**

**Hydrolázy a lyázy závislé od iónov kovov:**

Zn2+ je silnejšia Lewisova kyselina:

Pka pre viazanú vodu je:

Zn- H2O-------- Zn-OH+ H+ pKa=8,8

Mg-H2O---------- Mg- OH+ H+ pKa= 11,4

Preto je bežne používaný pri hydrolýze karbonylových funkčných skupín ( estery, amidy enzýmov, proteáz a proteináza enzým, ktorý je schopný hydrolyzovať peptidové väzby medzi AMK a tým štiepiť peptidový reťazec´degradovať nepotrebné, nebezpečné alebo cudzorodé proteíny a štiepením meniť funkciu iných proteínov).

Pka hodnota Zn2+ iónu vo vode je cca 10. V metaloenzýmoch sa posúva hodnota cca 7, čo je zabezpečené jeho obklopením v hydrofóbnom prostredí, ktoré podporuje túto deprotonizáciu, preto Zn2+ ión ochotne aktivuje H2O a po jej deprotonizácii častica ( Zn-OH)+ S VIAZANOU OH- skupinou môže pôsobiť ako Lewisova zásada.

V prípade Mg2+ je Pka hodnota vyššia pri fyziologickom pH a preto sa pri týchto podmienkach hydroxido forma obvykle netvorí.

V Zn2+ enzýmoch je aktívne centrum tetraedrické, čo je relatívne nízke koordinačné číslo, avšak v tomto obklopení je najsilnejšou LA spomedzí všetkých iónov prvej prechodovej série.

Obklopenie ligandami v aktívnom centre je dané jeho charakterom hraničného kovu z pohľadu Pearsonovej teórie tvrdých a mäkkých iónov kovov a ligandov.

Obklopujú ho ligandy tvrdo- mäkkého charakteru( hraničný typ) – histidinový , cysteinový prípadne karboxylátový zvyšok.

Naopak tvrdší Mg2+ je koordinovaný tvrdšími ligandami, ako sú zvyšky karboxylátov alebo voda--- často sú spojené s hydrolýzou fosfátových esterov a prenosom fosforylových skupín .

Zn2+ je inertne viazaný k atómom dusíka histidínu—ťažko disociovateľný z tohto proteínu—obvykle pôsobí v izolovaných proteínoch.

Koordinovaná H2O a OH- sú na Zn2+ viazané labilne= vhodné pre hydrolytické reakcie.

Zn2+, Mn2+, Mg2+ dokážu meniť koord. Číslo najčastejšie z 4 na 5, pričom kooordinačný polyéder nie je preferenčný – buď TBP alebo TP.