Na začiatku života bolo prostredie vysoko

redukčné, s anoxickou atmosférou bohatou na plyny ako

H2, CO a CO2 a horúce oceány dobre vybavené prechodom

kovy ako Fe (II) a Ni (II)

1.nikel pravdepodobne vystupuje ako kľúčový hráč vo vývoji katalyzátora.

Je pozoruhodné, že jeho úloha bola nevyhnutná ako kovového kofaktora v EÚ

metabolizmus metanogénnej archy.

2 „Nikelný hladomor“ teória bola navrhnutá tak, aby hrala ústrednú rolu v

Evolúcii – hovorí o Vysokom obsahu kyslíka, ktorý umožnil zrod hojnej a pestrej pozemskej biosféry, zrejme vzišiel z úbytku niklu v moriach a oceánoch.

3 koreluje s veľkou oxidačnou udalosťou s drastickým znížením toku niklu v oceánoch, v dôsledku ochladenia vrchného plášťa a znížená erupcia ultramafických hornín bohatých na nikel, ktoré

by hladovali veľkú oceánsku mikrobiálnu komunitu,

metanogény.

4 Ich pokles ponechal priestor premnoženie ďalších mikroorganizmov, najmä oceánskych sinice, ktoré nevyžadovali toľko niklu. Toto

viesť k zvýšenej produkcii O2 prostredníctvom fotosyntézy,

súčasne so znížením koncentrácie metánu.

.5 Výsledkom bola segregácia

mikroorganizmov závislých od oxidácie H2 a / alebo CO a

Cesty znižovania CO2 k anoxickým výklenkom, napríklad k oceánu

alebo dno jazera, zažívacie ústrojenstvo zvierat a vulkanické

blato.

6 K dnešnému dňu má iba deväť enzýmov závislých od niklu

boli identifikované v archaeách, baktériách, rastlinách a primitívach

eukaryoty

7 Naopak, niklový enzým nebol nájdené u druhov cicavcov.

8 Napriek ich nedostatku však

sú často nevyhnutné a hrajú kľúčové funkcie v rôznych metabolických procesoch

procesy, ako je energetický metabolizmus a virulencia,

a fungujú buď ako redox alebo neredox enzýmy

9. ak je koncentrácia príliš nízka,

bunka bude trpieť inaktiváciou podstatného

enzýmy. Na druhej strane nefyziologický kov

vysoké intracelulárne koncentrácie môžu viesť

k nahradeniu natívneho kovu, ktorý zase

môže mať za následok inaktiváciu alebo katalytickú tvorbu

vysoko toxických reaktívnych druhov kyslíka. V prípade

nikel, súčasná úroveň v prírodnom prostredí je

všeobecne v nanomolárnom rozmedzí s výnimkou

konkrétnych výklenkov. Preto je jeho zachytávanie kritické

krok a vyžaduje prísne kontrolovaný a vysoko efektívny

importné systémy  
10 Po získaní správny kov bude byť dodávané a inkorporované do cieľových enzýmov prostredníctvom špecializovaných proteínových komplexov obsahujúcich nikel chaperóny a doplnkové proteíny

2 | VÝSKYT A

BIOLOGICKÁ RELEVANCE

Väčšina niklových enzýmov sa podieľa na spracovaní plynu,

buď ako substráty alebo ako konečné produkty reakcie

(CO, CO2, H2, amoniak, O2 a CH4)

2.1 | Redoxné enzýmy

H2ázy boli klasifikované do troch fylogeneticky

nesúvisiace triedy, založené na kovovom zložení ich

aktívne miesto: [Fe] -, [FeFe] - a [NiFe] -H2ázy.6 Posledné dve uvedené

typy reverzne katalyzujú oxidáciu molekulárnych

vodík na protóny a elektróny. Vodík môže mať

dvojitá rola, buď ako zdroj energie, alebo ako konečný produkt

boli

klasifikované do štyroch hlavných skupín v závislosti od ich funkcie.

Skupina 1 obsahuje absorpciu H2 spojenú s membránou

hydrogenázy;

rozpustné absorpčné hydrogenázy a senzorické

hydrogenázy tvoria skupinu 2

heteromultimérna cytoplazmatická

hydrogenázy nesúce redukovateľný kofaktor

(F420 alebo NAD (P)) sa nachádzajú v skupine 3 a poslednej skupine

pozostáva z hydrogenáz šetriacich energiu

anaeróbne mikroorganizmy schopné rásť na octane, metanole, mravčan alebo CO2 a H2 sú zodpovedné za viac ako 90% metánu prítomného na zemi

Objav NiSOD v roku 1996 u druhov Streptomyces pre komunitu prekvapením, pretože Ni (II) je jediný stabilný oxidačný stav vo vodnom prostredí a nemôže katalyzujú disproporcionáciu superoxidu vo vod riešenie. Úpravy potrebné na použitie tohto kovu ako katalytické centrum malo za následok jedinečný vznik tohto enzým, ktorý nemá sekvenčnú homológiu s druhým SOD. NiSOD sa bežne vyskytuje v siniciach, ktoré ako prví produkovali kyslík a sú tiež kódované v niektoré morské eukaryoty, vďaka čomu je NiSOD najhojnejší SOD v moderných oceánoch

2.2 | Neredox enzýmy

Močovina bola prvým príkladom, kde nikel mohol byť použitý ako

enzýmový kofaktor. Katalyzuje sa na hydrolýzu močoviny za vzniku amoniaku

a karbamátu

3 | CELKOVÉ ŠTRUKTÚRY

Archetypová **štruktúr**a

**Kryštálová štruktúra**

**Kvartérna štruktúra** sekundárne a terciárne **štruktúr**y

Prvá molekulárna **štruktúra** ARD bola vyriešená z

NMR údaje o enzýme z K. oxytoca

4 | AKTÍVNE STRÁNKY

-Proteínové prostredie má na prechod veľký vplyv

kovy prítomné v aktívnych miestach metaloenzýmu

Proteín má ochranný účinok proti oxidačnému poškodeniu v anaeróbnych enzýmoch

-Cysteínové prostredie- majú spoločné dvojjadrové jadro, miesto Ni – Ni / Fe koordinované s proteínom cez jeden alebo niekoľko cysteínových zvyškov

- Prostredia bohaté na histidíny sa nachádzajú v troch neredoxoch enzýmy

- Kofaktory obsahujúce Ni

V metanogénoch sa vyvinuli jedinečné kofaktory, ktoré

sú obmedzené na túto skupinu archaeí

5 | METALLOCENTRUM

BIOSYNTÉZA

**Ureáza** sa najskôr vyrába v apo-forme, ktorá potom

je potrebné aktivovať prostredníctvom dvoch hlavných krokov: karbamylácia lyzínu a zavedenie niklu do aktívneho miesta

***hydrogenáza***- Biosyntéza [Ni Fe] -hydrogenázy dvojjadrovej

aktívnej stránky je viackrokový proces, s tromi po sebe nasledujúcimi

udalosti: (i) Biosyntéza a inzercia centra Fe (CN) 2CO

nasledované (ii) dodávkou niklu a nakoniec (iii)

odstránenie C-koncového konca (CTT) veľkej podjednotky

(LSU) na uzamknutie aktívneho miesta na danom mieste

**Acetyl koenzým A syntáza** Málo sa vie o dozrievaní ACS a o tom, ako je vytvorený a vložený zvláštny A-klaster, zdá sa, že je do nej vložený nikel druhým krokom v biosyntéze enzýmov

MCR

K hľadaniu viedla prítomnosť koenzýmu F430 v MCR

pre špecifické chelatázy, o ktorých je známe, že katalyzujú metaláciu

prirodzene sa vyskytujúcich tetrapyrolov