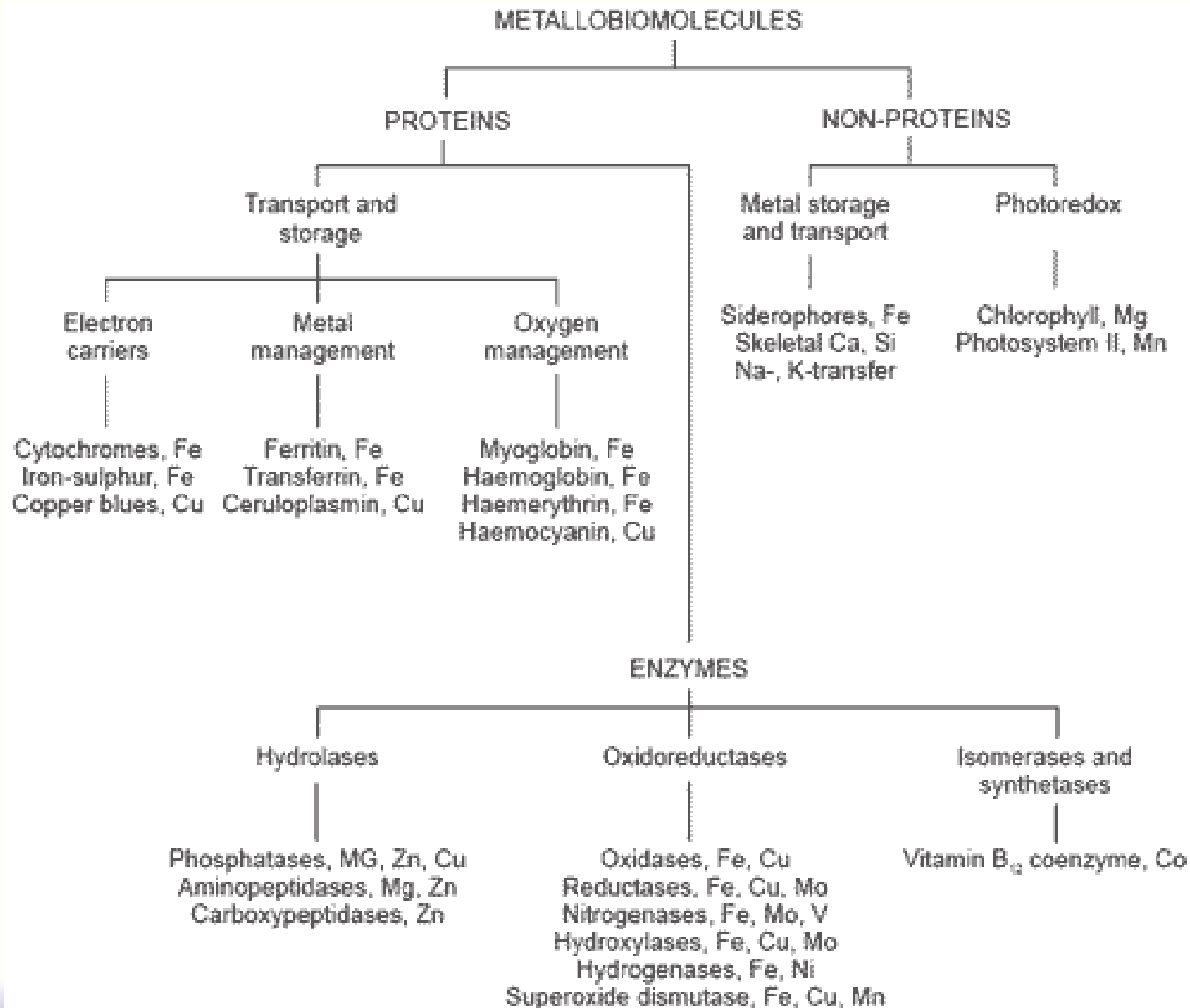


ΔΔΜΠΣ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

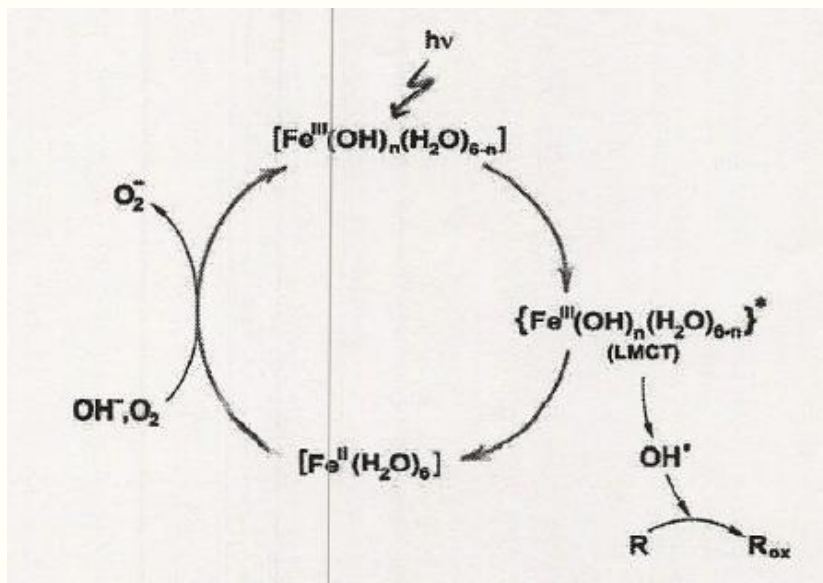
ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Μεταφορά Φορτίου- Μεταλλοπρωτεΐνες

Κατηγορίες μεταλλοβιομορίων

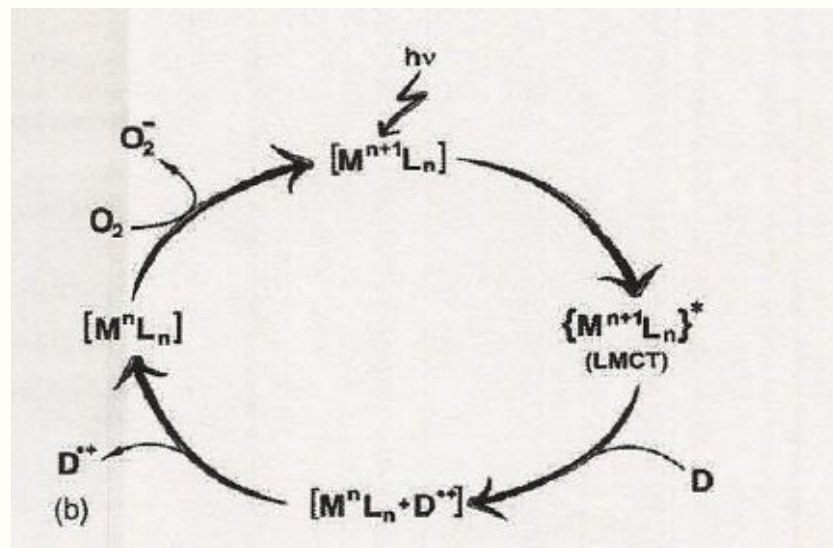


Μηχανισμοί Μεταφοράς Ηλεκτρονίων Σε Βιολογικά Συστήματα



Εσωτερικής Σφαίρας: μεταφορά ηλεκτρονίων ή ομάδων μέσω γέφυρας

Εξωτερικής Σφαίρας: μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω αλληλεπικάλυψης τροχιακών των υποκαταστατών

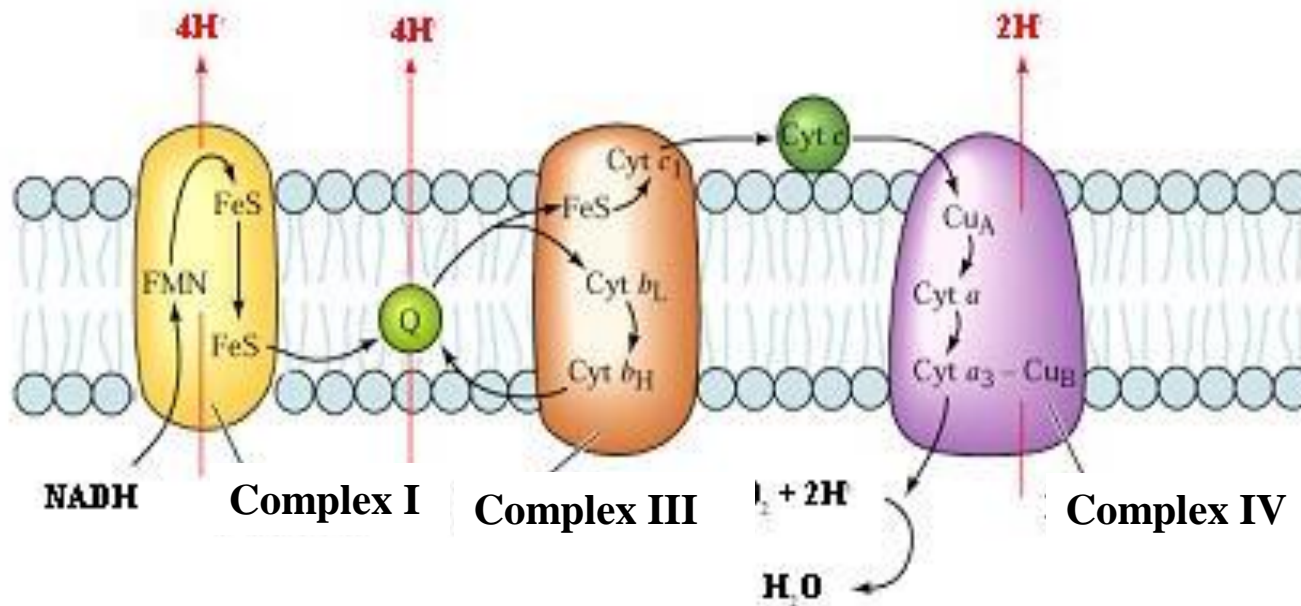


Συνθήκες για γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων

- Να ισχύει η αρχή Frank-Condon. Δηλ. να μην αλλάζει η χημική σύσταση και η δομή της αρχικής κατάστασης κατά την μεταφορά των ηλεκτρονίων
- Να διατηρείται το αρχικό spin
- Να υπάρχουν υποκαταστάτες που μπορούν να πολωθούν γιατί τότε η ταχύτητα αντιδρώντων εξωτερικής σφαίρας είναι μεγάλη.
- Να συμμετέχουν ομάδες που ευνοούν την αναγωγή γιατί τότε οι αντιδράσεις γίνονται πιο γρήγορα.

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

Στα βιολογικά συστήματα είναι δυνατόν να επιτευχθεί η οξείδωση σε απομακρυσμένο σημείο στο χώρο σε σχέση με την αναγωγή με τη βοήθεια μεταλλοπρωτεϊνών μεταφορά φορτίου. Αντίθετα δηλ. από ότι συμβαίνει σε μία χημική αντίδραση.



Γράφημα της μιτοχονδριακής αναπνευστικής αλυσίδας

(FMN: flavin mononucleotide, FeS: iron-sulphur protein, Q: ubiquinone, Cyt: cytochrome, Cu_A: type 1 blue copper protein).

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων I.

Λειτουργία: Μεταφέρουν ηλεκτρόνια για να οξειδώσουν το υπόστρωμα και να ανάγουν το μοριακό οξυγόνο. → Αλλαγή „ενός-ηλεκτρονίου” του μεταλλικού ιόντος με κορεσμένη σφαίρα συντονισμού κατά τις αλληλεπιδράσεις με μόρια δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων.

Συνθήκες: Μόρια που μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν εύκολα. Τα μόρια που χρησιμοποιούνται για μεταφορά ηλεκτρονίων θα πρέπει να καλύπτουν μία ευρεία περιοχή οξειδοαναγωγικού δυναμικού.

Δομή:

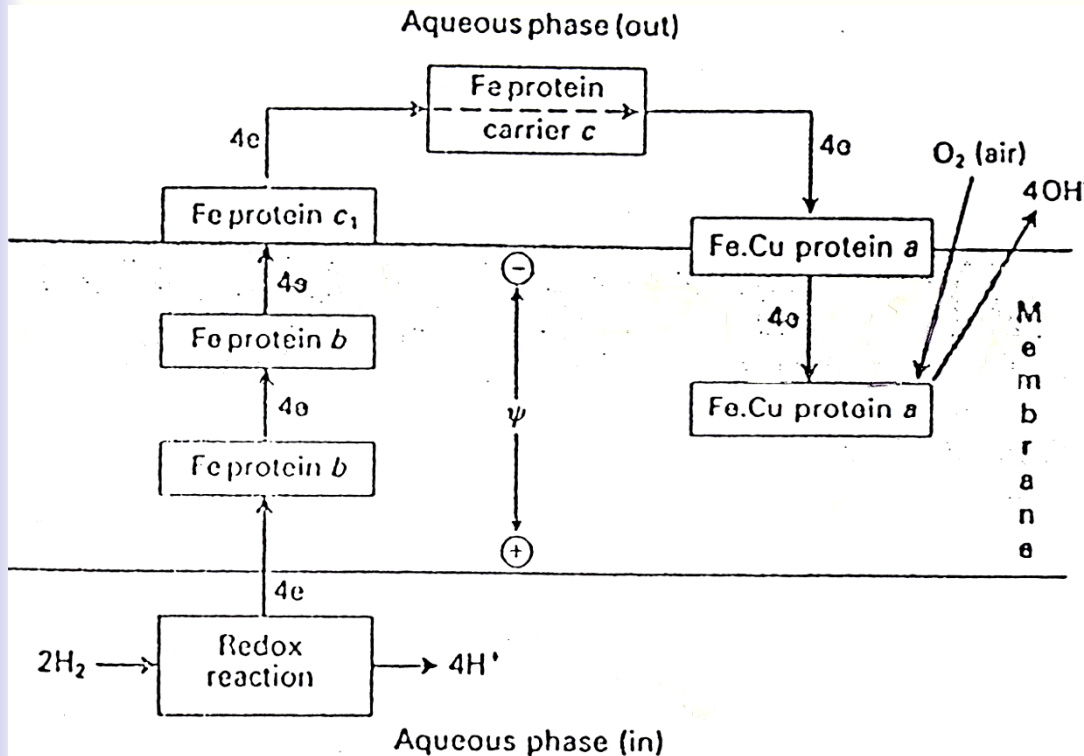
μικρά οργανικά μόρια:

e.g. NAD/NADH, FAD/FADH₂,....

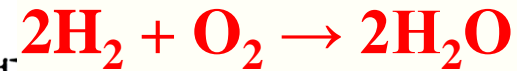
Μεταλλοπρωτεΐνες

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων II.

Σχηματική Αναπαράσταση Της Βιολογικής Κυψέλης Καυσίμου



Συνολική Αντίδραση:



Οξείδωση του H_2 μέσα στη μεμβράνη, αναγωγή του O_2 έξω από την μεμβράνη → τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το κυττόχρωμα ενώ η ενέργεια αποθηκεύεται Με τη μορφή πρωτονίου /ATP.

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων III.

Συνθήκες Μεταφορά Ηλεκτρονίων:

- Οι διάφορες πρωτεΐνες καλύπτουν μία ευρεία περιοχή οξειδοαναγωγικού δυναμικού

(π.χ. $Fe-S \rightarrow$ πρωτεΐνες μπλε χαλκού $\sim -0.4 - +0.7 V$)

- Η σφαίρα συντονισμού του μεταλλικού ιόντος θα πρέπει να είναι κορεσμένη και να μην μεταβάλλεται πρακτικά κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ηλεκτρονίου.

- Αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση δεν θα πρέπει να συνοδεύονται από αλλαγές στη γεωμετρία, μήκη δεσμών, γωνίας κλπ. \rightarrow

- Η συγκεκριμένη δομή συντονισμού θα πρέπει να είναι κατάλληλη και για τις δύο οξειδωτικές καταστάσεις του μεταλλικού ιόντος.

Η πρόσληψη ηλεκτρονίου και η απομάκρυνσή του δεν θα πρέπει να προκαλεί σημαντική αλλαγή στη δομή του μεταλλικού συμπλόκου, θα πρέπει δηλ. να είναι μια πορεία χαμηλής ενέργειας.

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων IV.

Τύποι και Δομές των πρωτεϊνών μεταφοράς ηλεκτρονίων:

1. Κυτόχρωμα: πρωτεΐνες αίμης

μπορεί να είναι : cytochrome *a*, *b*, *c*, (*f*):

διαφέρουν στον τύπο της αίμης, τον τρόπο σύνδεσης της αίμης - πρωτεΐνης και στην τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (-200 - + 500 mV).

2. Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου: $[\text{Fe}^{\text{II/III}}_a(\text{S}^{2-})_b(\text{RS}^-)_c]$

Δυναμικό οξειδοαναγωγής: (-700) - 400 - 0.0 (+400) mV

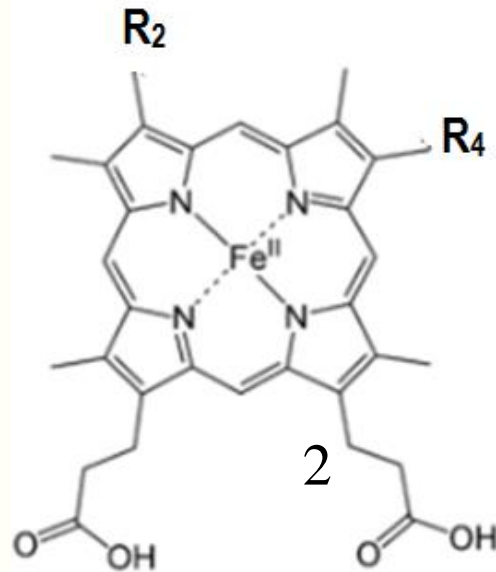
3. Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού : Σύμπλοκα παραμορφωμένου τετραέδρου του Cu^{II} [$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{His}), \text{N}(\text{His}), \text{S}(\text{Cys}), \text{S}(\text{Met})$]

Δυναμικό οξειδοαναγωγής: + 300 - +700 mV

Οξειδωτική Αλυσίδα:

Fe-S → κυτόχρωμα *b* → κυτόχρωμα *c* → κυτόχρωμα *a* → Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΤΗΣ ΑΪΜΗΣ



Πρωτοαΐμη: R₂, R₄ = - CH=CH₂ = πρωτοπορφυρίνη IX

Μεσοαΐμη: R₂, R₄ = - CH₂CH₃

Δευτεροαΐμη: R₂, R₄ = H

Πυροαΐμη: R₂, R₄ = - C₂H₅ και H αντί CH₂CH₂COOH στο 2

Αΐμη α₂: R₂ = - CH=CH₂ και R₄ = -CHOHCH₃

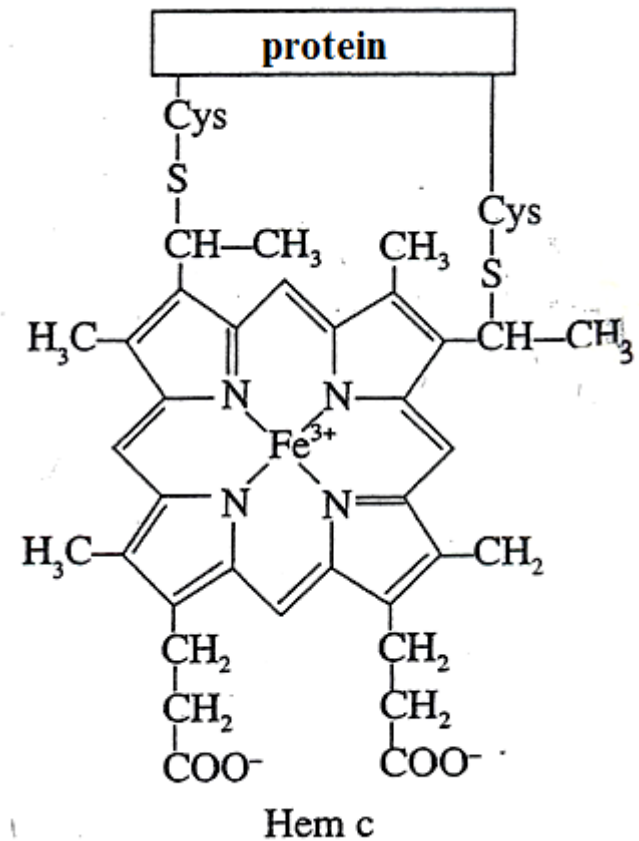
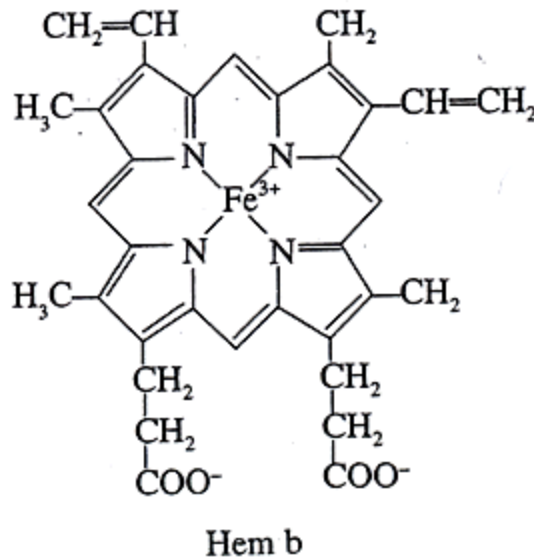
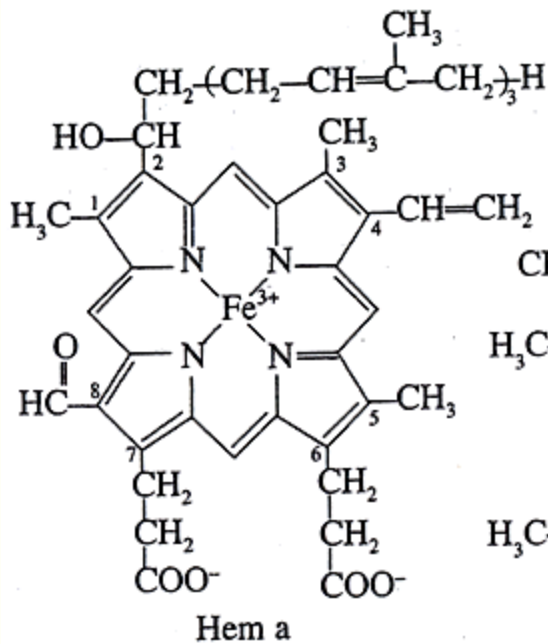
Αΐμη C: R₂, R₄ = - C(S-)HCH₃

Κυτοχρώματα I.

Οι πρωτεΐνες μεταφοράς ηλεκτρονίου περιέχουν ομάδες αίμης, δηλ. συγγενεύουν με την αιμοσφαιρίνη και την μυογλοβίνη.

Ονομασία: υλικά χρώσης των κυττάρων, χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στην περιοχή 400-450 (600) nm

Τύπος: βασισμένος στην ομάδα της αίμης:



Κυτοχρώματα II.

Δομικά χαρακτηριστικά των κυτοχρωμάτων:

- Η σφαίρα σύνταξης του μεταλλικού ιόντος $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ θα πρέπει να είναι κορεσμένη αξονικά με αμινοοξέα: His, Met, (Lys, Cys, Tyr)
- Παρουσιάζουν διαφορά στο φάσμα UV-Vis στην ταινία *a*
- Κυτόχρωμα *a* > 570 nm
- Κυτόχρωμα *b* ~555 -560 nm (πλευρικές βινυλο-ομάδες)
- Κυτόχρωμα *c* 548- 552 (κορεσμένες βινυλο-ομάδες)
- Στην περίπτωση του κυττρώματος *a* και *b* η αίμη συνδέεται ισχυρά αλλά όχι ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη. Στην περίπτωση του κυτοχρώματος *c* η αίμη και η πρωτεΐνη συνδέονται ομοιοπολικά μέσω θειοαιθερικής γέφυρας. Τα περισσότερα από τα κυτοχρώματα έχουν αναλογία 1:1 (1 hem + 1 protein), αλλά υπάρχουν και κυτοχρώματα με πολ/σιες ομάδες αίμης.

Κυτοχρώματα III.

- Τα κυτοχρώματα λαμβάνουν πάντα μέρος σε πορείες ενός ηλεκτρονίου:

$\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ αντιστρεπτές μεταφορές ηλεκτρονίων.

- Τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής : (ευρεία περιοχή)

χαρακτηριστικές τιμές: cytochrome *a*: ~ + 400 mV

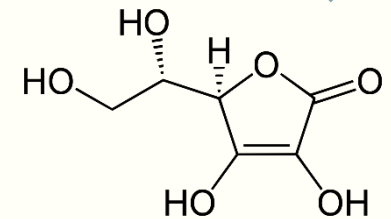
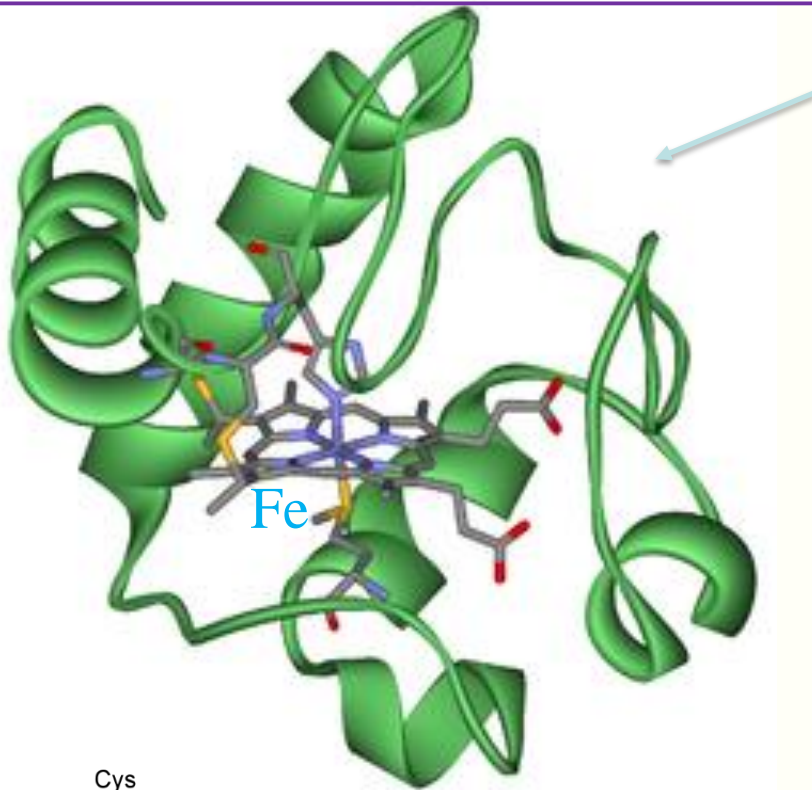
cytochrome *b*: ~ + 0.0 mV

cytochrome *c*: ~ + 260 mV

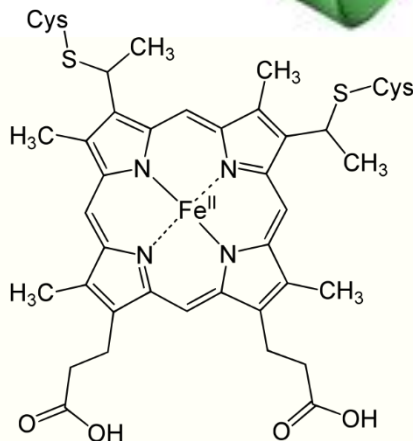
Κυτόχρωμα c.

ct σε μεταβολές T και pH

Ανάγονται από το ασκορβικό οξύ



Δεν παρατηρείται δομική αλλαγή κατά την οξείδωση και την αναγωγή



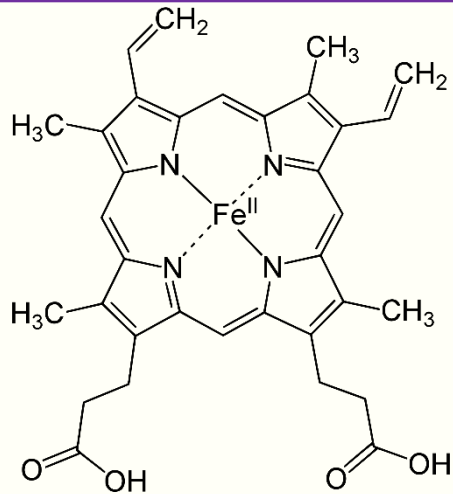
Είναι χαμηλού spin,
Αξονικοί υποκαταστάτες:

c = ιστιδίνη His-18

c₂ = μεθειονίνη Met-80

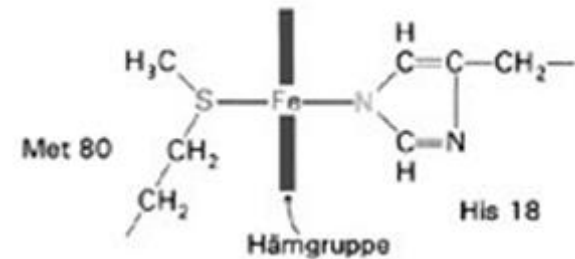
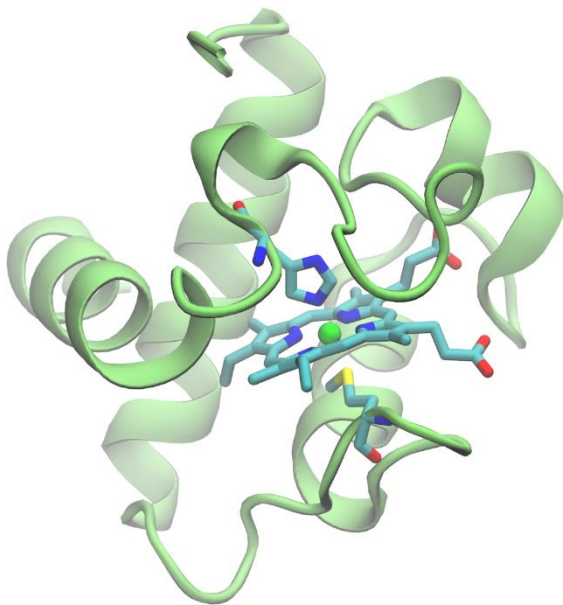
c₃ = ιστιδίνες

Κυτόχρωμα *b*.



Υπάρχει ισορροπία μεταξύ δομών υψηλού και χαμηλού spin ανάλογα με το pH

Δεν παρατηρείται δομική αλλαγή κατά την οξείδωση και την αναγωγή

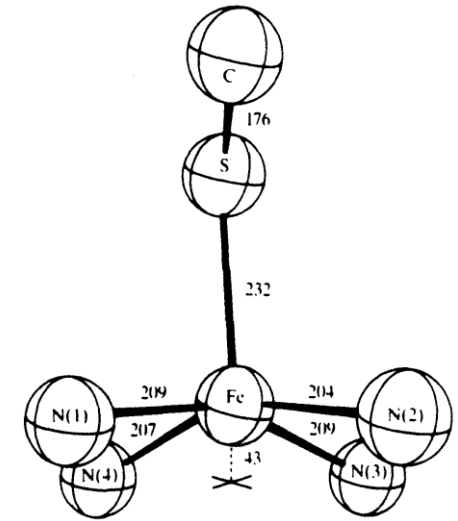
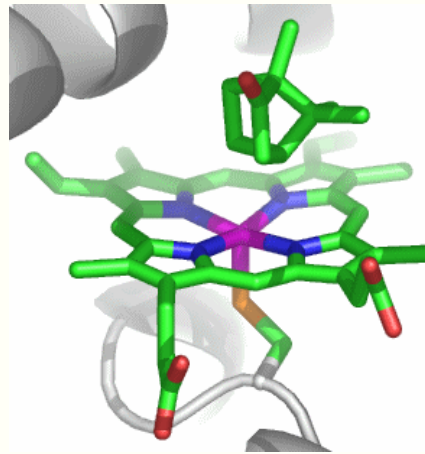
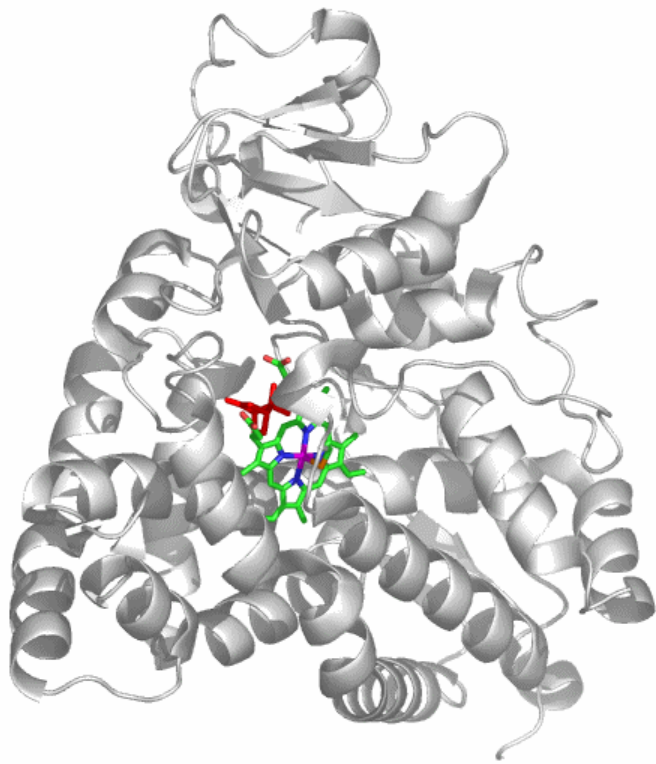


Αξονικοί υποκαταστάτες:

b_5 = ιστιδίνες

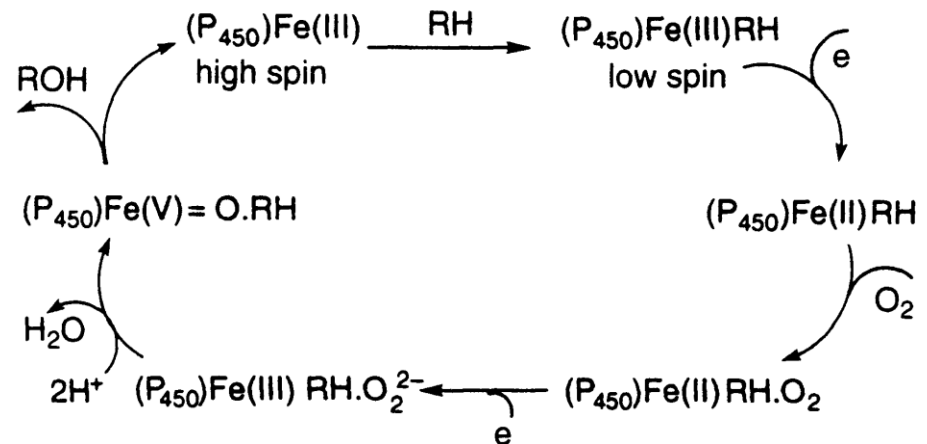
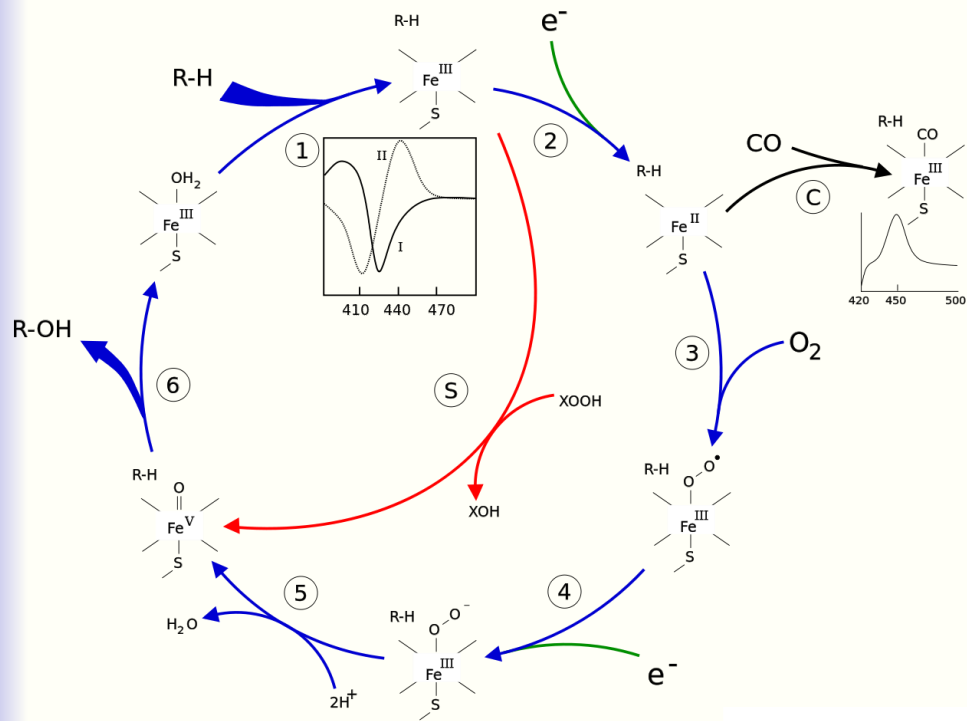
B_{562} = ιστιδίνη και μεθειονίνη

Κυτόχρωμα P-450.



Μέλος της ομάδας των ενζύμων που καταλύουν τη προσθήκη μοριακού O_2 (με ενεργοποίηση του) στο υπόστρωμα.

Καταλυτικός κύκλος δράσης του Κυτοχρώματος P-450.



Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου I.

Χαρακτηρίζονται από την ακόλουθη γενική σύσταση:



όπου:

S^{2-} : sulphide ion (*ανόργανο θείο*)

RS^- : πλευρική αλυσίδα πρωτεΐνης Cys (*οργανικό θείο*)

Γενικά Χαρακτηριστικά:

- Βρίσκονται στα θηλαστικά και στα φυτά
- συμμετέχουν σε πορείες ενός ηλεκτρονίου
- Το δυναμικό αναγωγής είναι συνήθως (0 - - 400 mV) με εξαίρεση την HIPIP: High Potential Iron Protein = +350 mV)
- Συνήθως μεταφέρουν ηλεκτρόνια στα συνένζυμα των ενζυμικών συστημάτων αλλά π.χ. η aconitase είναι η ίδια ένζυμο.

Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου II.

Κύριοι τύποι πρωτεΐνων σιδήρου-θείου:

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{RS}^-)_4]$: rubredoxin

$[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{S}^{2-})_2]^{2+} \text{RS}^-)_4$: plant ferredoxin

$[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{S}^{2-})_4]^{2+}(\text{RS}^-)_4$: bacterial ferredoxin and HIPIP

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{S}^{2-})_4](\text{RS}^-)_3$: „ακανόνιστα” clusters

(Η μία ακμή του κύβου είναι κενή και μπορεί να συμπληρωθεί από άλλα μεταλλικά ιόντα όπως Ni, V, Mo,...

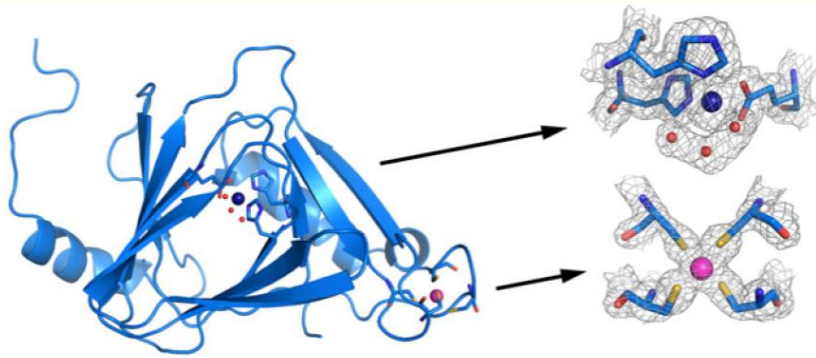
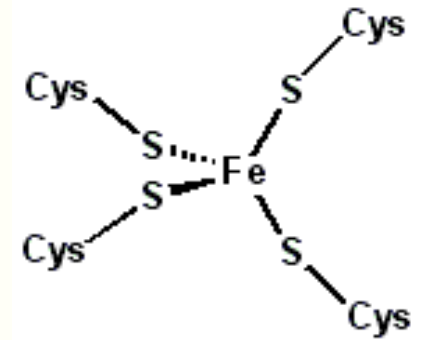
Μεγαλύτερα clusters είναι δυνατόν να σχηματισθούν, π.χ.. Fe_7S_8 , κλπ.)

Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου III.

Δομή των πρωτεϊνών σιδήρου-θείου :

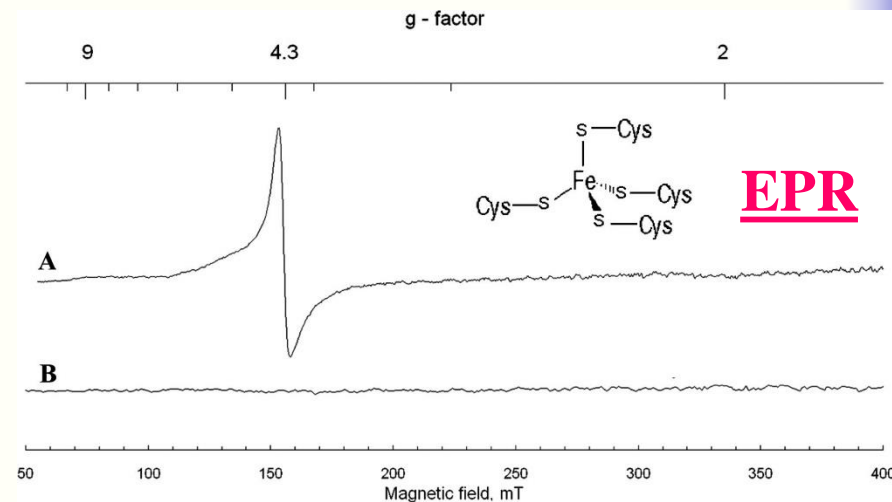
1. rubredoxin, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{RS}^-)_4]$: (τύπος I)

Το ιόν του $\text{Fe}(\text{III})$ βρίσκεται σε ένα ελαφρώς παραμορφωμένο τετραεδρικό περιβάλλον



ο Fe είναι υψηλού spin. Το δυναμικό αναγωγής είναι +50 έως -50 mV

Η αναγωγή δεν συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη γεωμετρία. Συστατικό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα sulphur-bacteria.

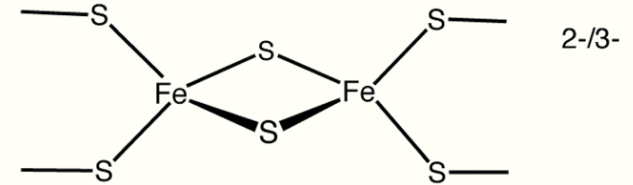


Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου III.

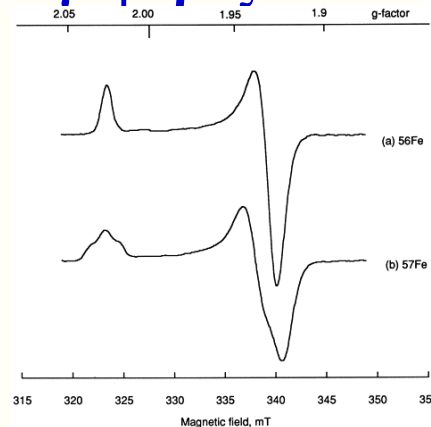
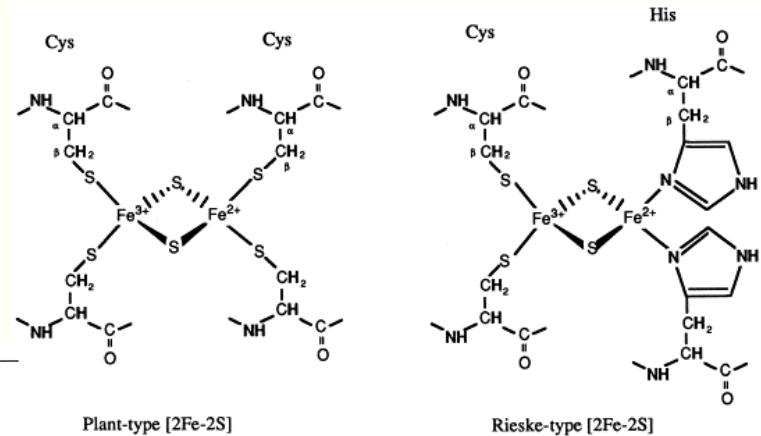
2. Plant-type ferredoxin: $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{S}^{2-})_2]^{2+}(\text{RS}^-)_4$ (τύπος II)

Σε τυπική κατάσταση 2 Fe^{III} , αλλά μόνο ένα από αυτά ανάγεται σε Fe^{II}

$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (1 μονήρες ηλεκτρόνιο, Σημαντική επίδραση Fe-Fe, αλλά όχι πλήρης απεντοπισμός του ηλεκτρονίου)

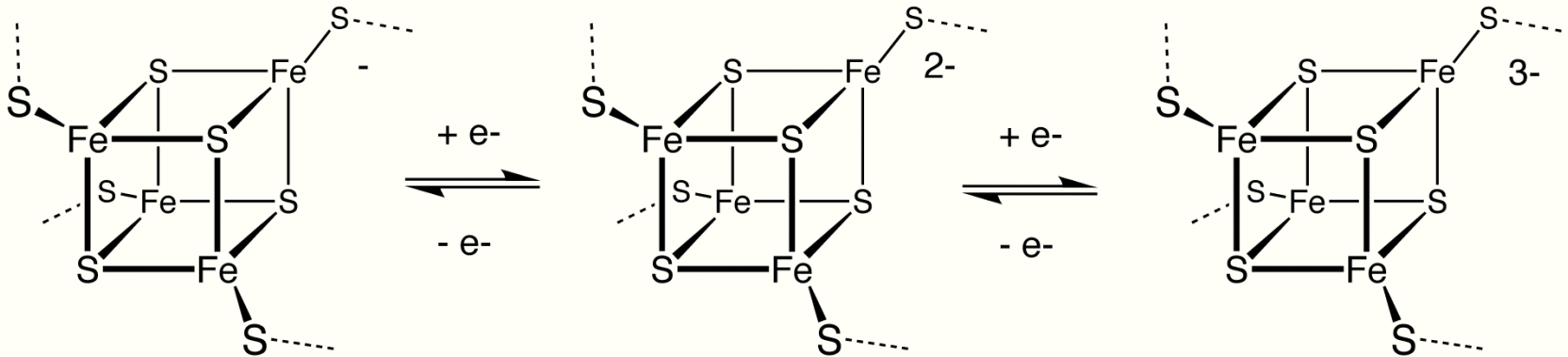


Αποτελούνται από διπλό τετράεδρο με 2 Fe να συνδέονται με γέφυρες S και 2 κυστεΐνες / Fe



Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου IV.

3. Fe₄-S₄ clusters: (τύπος III)



HIPIP

+ 350 mV



resting state

-400 mV



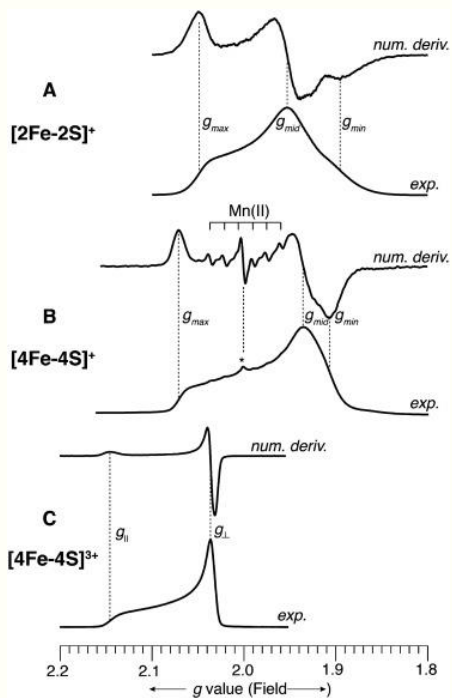
bacterial ferredoxin

Στην συνήθη κατάσταση και τα δύο clusters Fe₄-S₄ είναι σε κατάσταση Fe^{III}₂Fe^{II}₂ και μπορούν να προσλάβουν ή να δώσουν μόνο ένα ηλεκτρόνιο. Η μεγάλη διαφορά στο Δυναμικό οξειδοαναγωγής εξηγείται από τις διαφορές στην ακολουθία των αμινοοξέων των δύο πρωτεϊνών.

Fe_4S_4 Πρωτεΐνη Σιδήρου – Θείου (HIPIP)



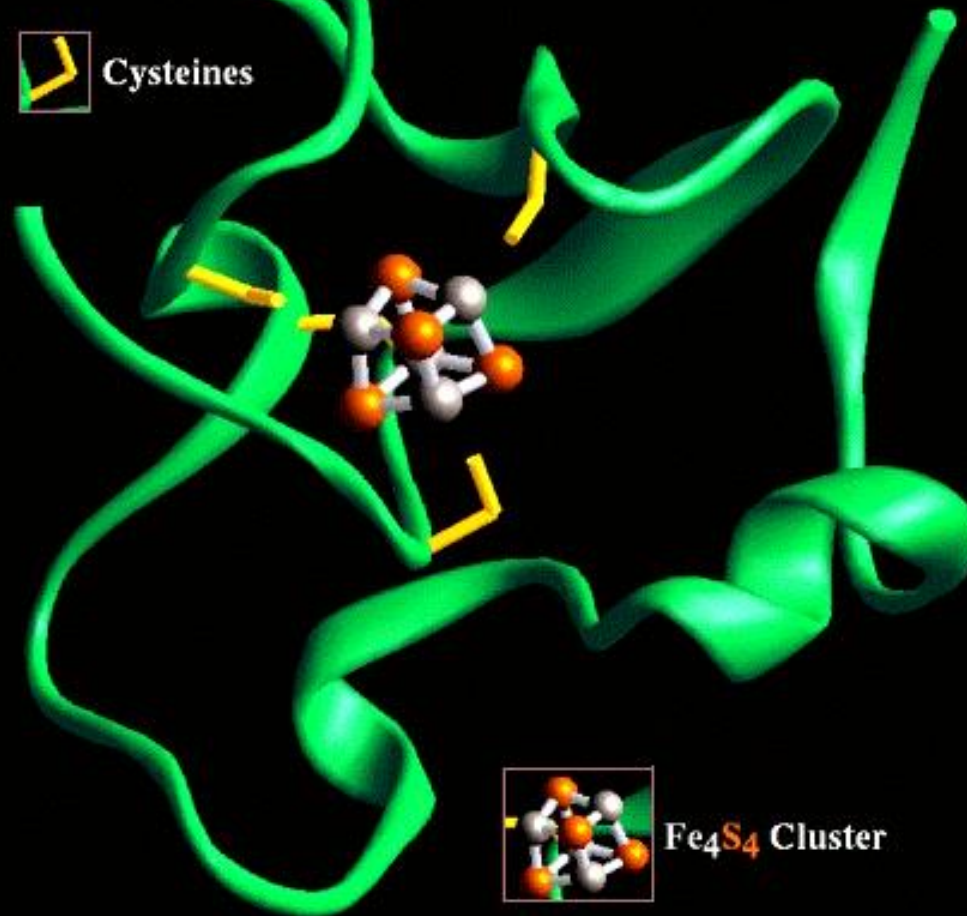
Fe_4S_4 Cluster



High-Potential Iron-Sulfur Protein

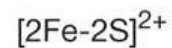
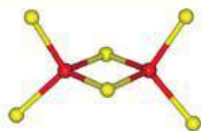


Cysteines

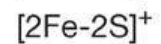


Fe_4S_4 Cluster

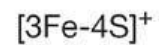
Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου V.



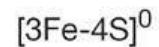
$S = 0$



$S = 1/2 \text{ or } 9/2$



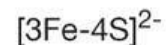
$S = 1/2$



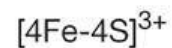
$S = 2$



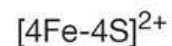
$S = 5/2$



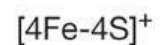
$S = ?$



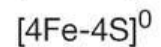
$S = 1/2$



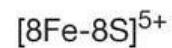
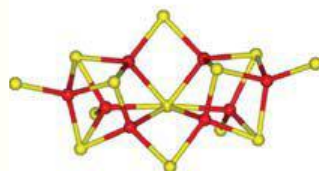
$S = 0$



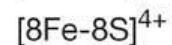
$S = 1/2 \text{ or } 3/2$



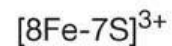
$S = 4$



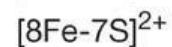
$S = 7/2$



$S = 3 \text{ or } 4$



$S = 1/2 \text{ or } 5/2$



$S = 0$

Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

Ο χαλκός είναι απαραίτητο στοιχείο στα ζωντανά συστήματα, σχηματίζοντας μεγάλο αριθμό μεταλλοπρωτεϊνών.

Μεταξύ των λειτουργιών των πρωτεϊνών του χαλκού είναι:

- i) μεταφορά ηλεκτρονίων είτε με μηχανισμό εξωτερικής σφαίρας, είτε ως αναγωγή εσωτερικής σφαίρας, και οι δύο περιλαμβάνουν το ζεύγος Cu(I)/Cu(II).
- ii) Μονοσχιδείς τελικές οξειδάσες, οι οποίες σχηματίζουν είτε H₂O είτε H₂O₂ από το O₂.
- iii) οξυγενάσες, οι οποίες ενσωματώνουν ένα άτομο οξυγόνου σε ένα υπόστρωμα. Αποικοδόμηση υπεροξειδίου για σχηματισμό διοξειδίου και υπεροξειδίου και μεταφορά οξυγόνου. Οι μπλε πρωτεΐνες χαλκού έχουν ένα όμορφο μπλε χρώμα, πολύ πιο έντονο από αυτό του ιόντος Cu(II) στο νερό, αλλά παρόμοια σε απόχρωση.

Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

Από δομική και φασματοσκοπική άποψη, οι τρεις κύριοι τύποι βιολογικά ενεργών κέντρων χαλκού που βρίσκονται στις πρωτεΐνες χαλκού μπορούν να διακριθούν σύμφωνα με μια γενικά αποδεκτή σύμβαση που προκύπτει κυρίως από τα φάσματα παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR).

Τύπος 1, (T1), έχει «μπλε» χάλκινα κέντρα, με τον χαλκό να συντονίζεται κανονικά με δύο άζωτα και δύο θεία

Τύπος 2, (T2), έχει «μη μπλε» κέντρα χαλκού, με τον χαλκό να συντονίζεται με δύο ή τρία άζωτα και οξυγόνα

Τύπος 3, (T3), έχουν διμερή χαλκού

Τα **άζωτα** προέρχονται από ομάδες **ιστιδίνης**, τα **θεία** από **μεθειονίνη** και **κυστεΐνη**, τα **οξυγόνα** από ένα **καρβοξυλικό οξύ** της πρωτεΐνης. Χρησιμοποιούνται επίσης οξυγόνα νερού, υδροξειδίου και αλκοξειδίου

Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

Το χρώμα είναι ιδιαίτερα διακριτό αφού τα μεταλλικά κέντρα είναι τόσο οπτικά αραιωμένα σε αυτά τα μεταλλοένζυμα που μόνο η έντονη απορρόφηση στην ορατή περιοχή, που προκύπτει από τις επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές μεταβάσεις συμμετρίας, μπορεί να προκαλέσει εμφανή χρώματα.

Αντίθετα, το συγκριτικά ανοιχτό μπλε χρώμα του κανονικού Cu(II)) είναι το αποτέλεσμα απαγορευμένων ηλεκτρονικών μεταβάσεων μεταξύ d-τροχιακών διαφορετικής συμμετρίας του $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

προσδίδοντας έναν $\epsilon=10\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ από μια ευρεία απορρόφηση μεταξύ 10.000cm^{-1} και 15.000cm^{-1} σε σύγκριση με περίπου τον $\epsilon=3000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ που παρατηρήθηκαν για τα μπλε κέντρα Cu(II). Για τα κέντρα T1, η έντονη απορρόφηση αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου από ένα υποκαταστάτη προς μέταλλο, δηλ. μεταξύ του Cu^{2+} και ενός δεσμευμένου κυστεϊνικού συνδέτη. Τυπικά, όπως στην αζουρίνη ή την πλαστοκυανίνη, αυτό συμβαίνει περίπου 16.000cm^{-1} . Η καερουλοπλασμίνη έχει τρία κέντρα T1 και η μπλε απορρόφηση είναι στα 16.400cm^{-1} (610nm).

Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

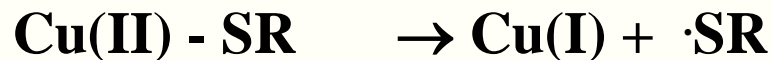
Συναντώνται κυρίως στα φυτά (παρασκευή από άλγη)

Συμμετέχουν στη φωτοσύνθεση, ως πρωτεΐνες μεταφοράς φορτίου (plastocyanin, azurin, cytochrome c oxidase CuA centre).

Χαρακτηριστικά:

- Μικρό M.B. (M ~ 10 000 ~ 100 αμινο οξέα + 1 db Cu^{II})
- Έντονα μπλε χρώμα ($\lambda \sim 600 \text{ nm}$, $\epsilon \sim 3000 - 5000$)
- EPR ενεργές, μικρή σταθερά σύζευξης (A_{\parallel})
- υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό ($\epsilon \sim + 0.3-0.7 \text{ V}$)
(εύκολο να αναχθούν)

Δράση:



γρήγορη διαδικασία

Δομή:

Cu(II) σε ασυνήθη χημικά περιβάλλοντα → παραμορφωμένο τετράεδρο

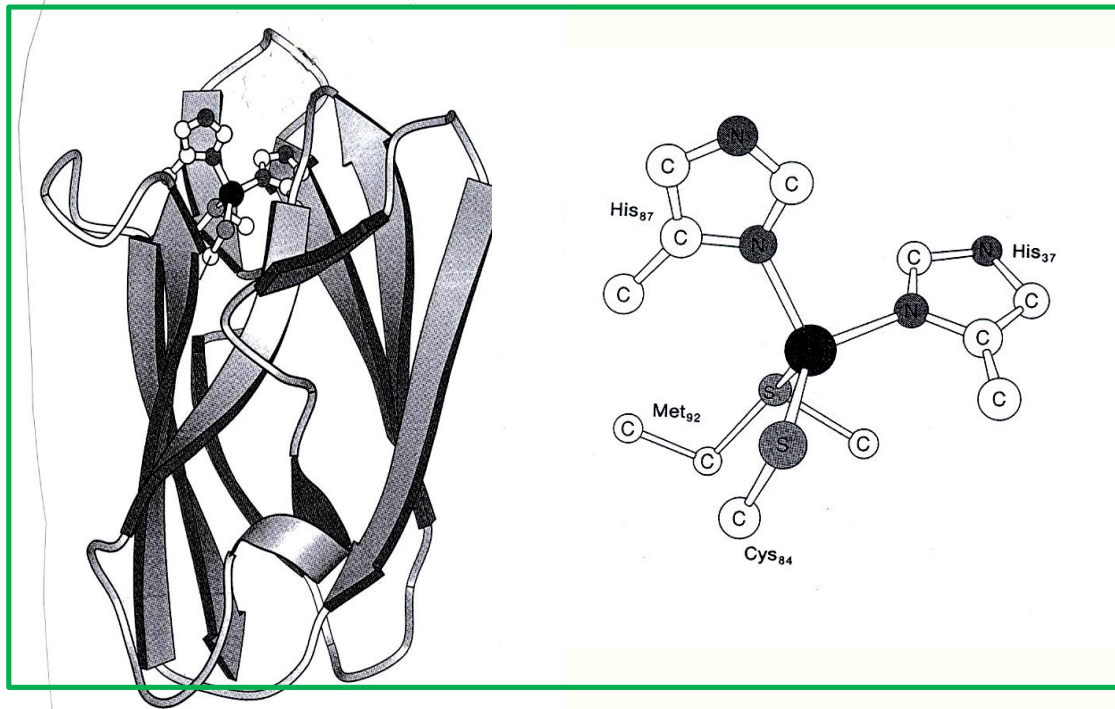
(συνήθως: 2 His + 1 Cys + 1 Met)

Τύπος I: Plastocyanin I

Σχετικά μικρό ΜΒ. Μ ~ 10.500 (99 amino acids)

Σφαιρική Πρωτεΐνη, κυλινδρικό σχήμα.

420 x 320 x 280 nm → Cu^{II} ιόν σε 60 nm βάθος.

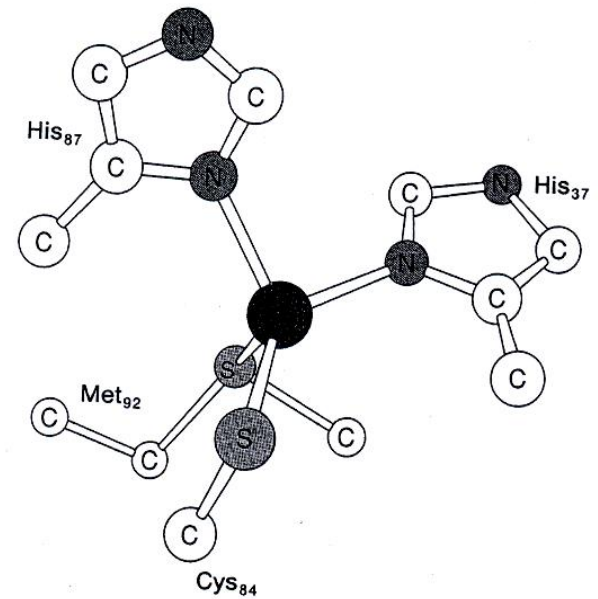


Plastocyanin II.

Γεωμετρία συντονισμού του Cu^{II} -ιόντος: παραμορφωμένο τετράεδρο

Μήκος Δεσμού (nm)

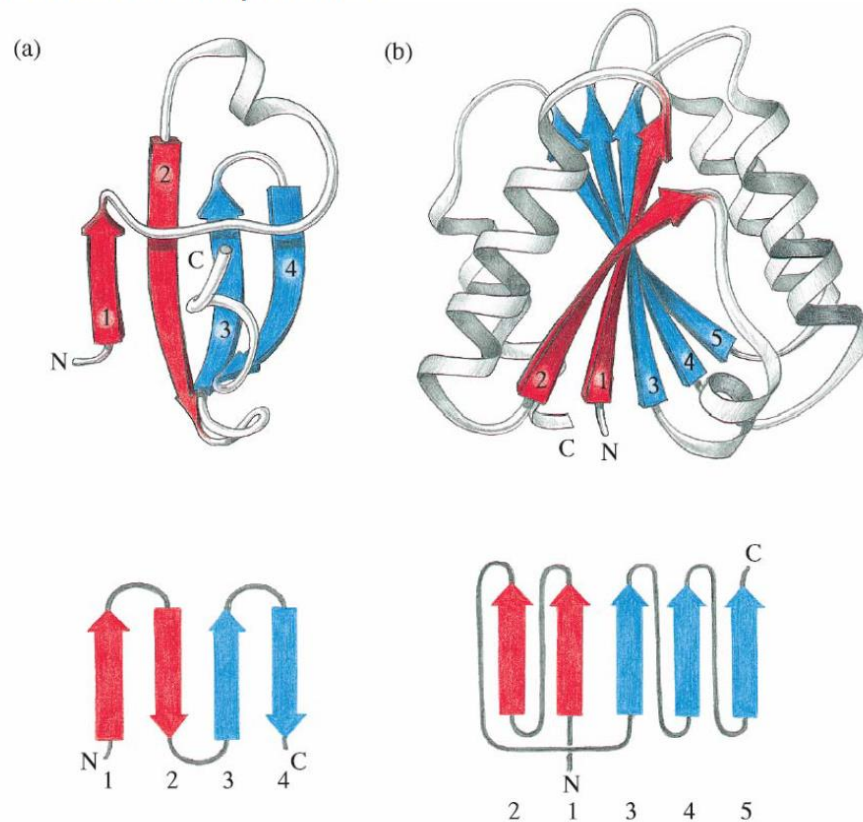
Δεσμοί	Cu^{II}	Cu^{I}	Cu^{I}
		pH=7.0	pH=3.8
Cu-S(Cys)	2.13	2.17	2.13
Cu-S(Met)	2.90	2.87	2.51
Cu-N(His ₃₇)	2.04	2.13	2.12
Cu-N(His ₈₇)	2.10	2.39	< 4



Μοτίβα Πρωτεϊνικής Δομής

Εικόνα 2.11 Στα τοπολογικά διαγράμματα, οι β-πτυχωτές επιφάνειες απεικονίζονται συνήθως με βέλη που δείχνουν τόσο την κατεύθυνση κάθε β-κλώνου όσο και τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι κλώνοι μεταξύ τους κατά μήκος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Τέτοια τοπολογικά διαγράμματα συγκρίνονται με περισσότερο λεπτομερή σχηματικά διαγράμματα για διάφορους τύπους β-πτυχωτών επιφανειών.

(a) Τέσσερις κλώνοι. Μία αντιπαράλληλη β-πτυχωτή επιφάνεια σε μια επικράτεια του ενζύμου τρανσκαρβαμυλάση του ασπαρτικού. Η δομή του ενζύμου αυτού έχει αναλυθεί σε διακριτικότητα 2.8 Å στο εργαστήριο του William Lipscomb, Harvard University. (b) Πέντε κλώνοι. Η παράλληλη β-πτυχωτή επιφάνεια στη ρεδοκτάση (οξειδοαναγωγή), η δομή της οποίας έχει αναλυθεί σε διακριτικότητα 1.8 Å στο εργαστήριο της Martha Ludwig, University of Michigan.



azourin II.

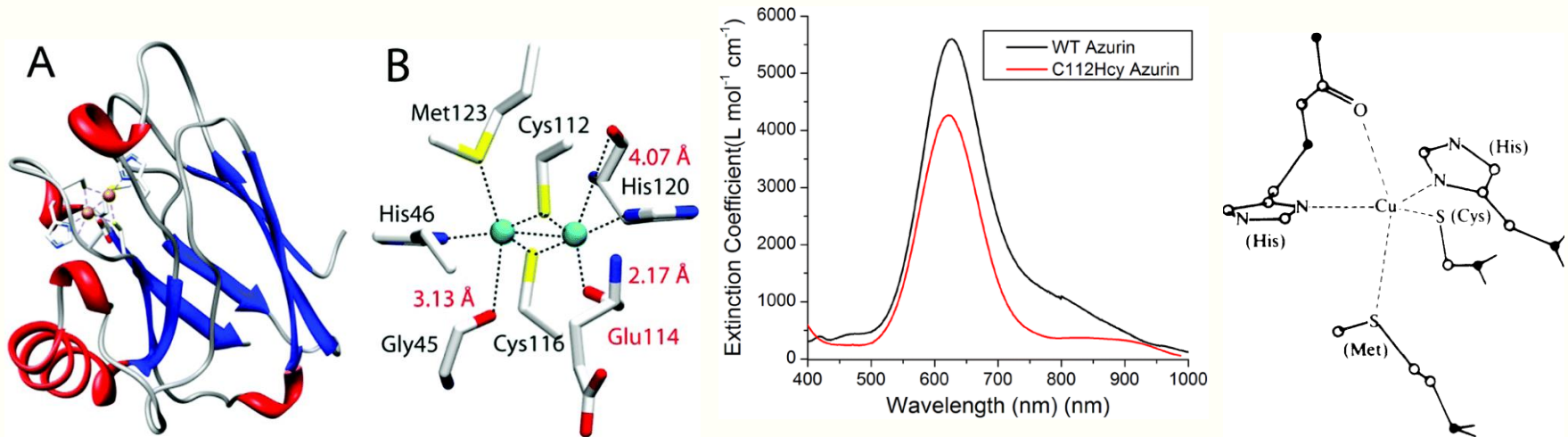
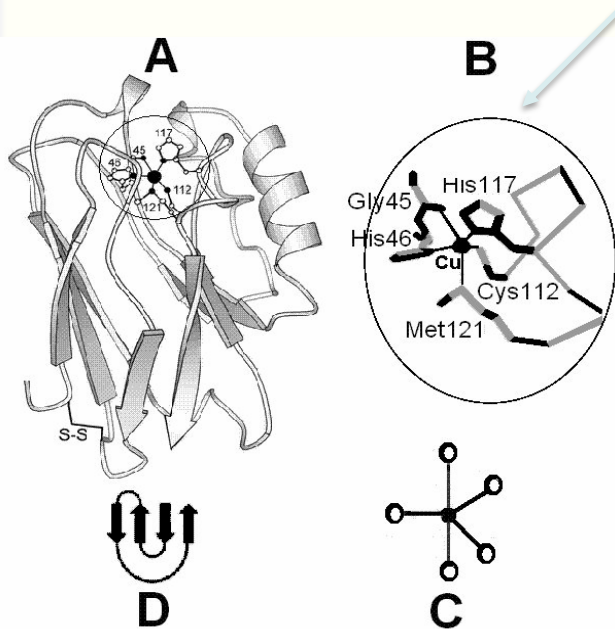
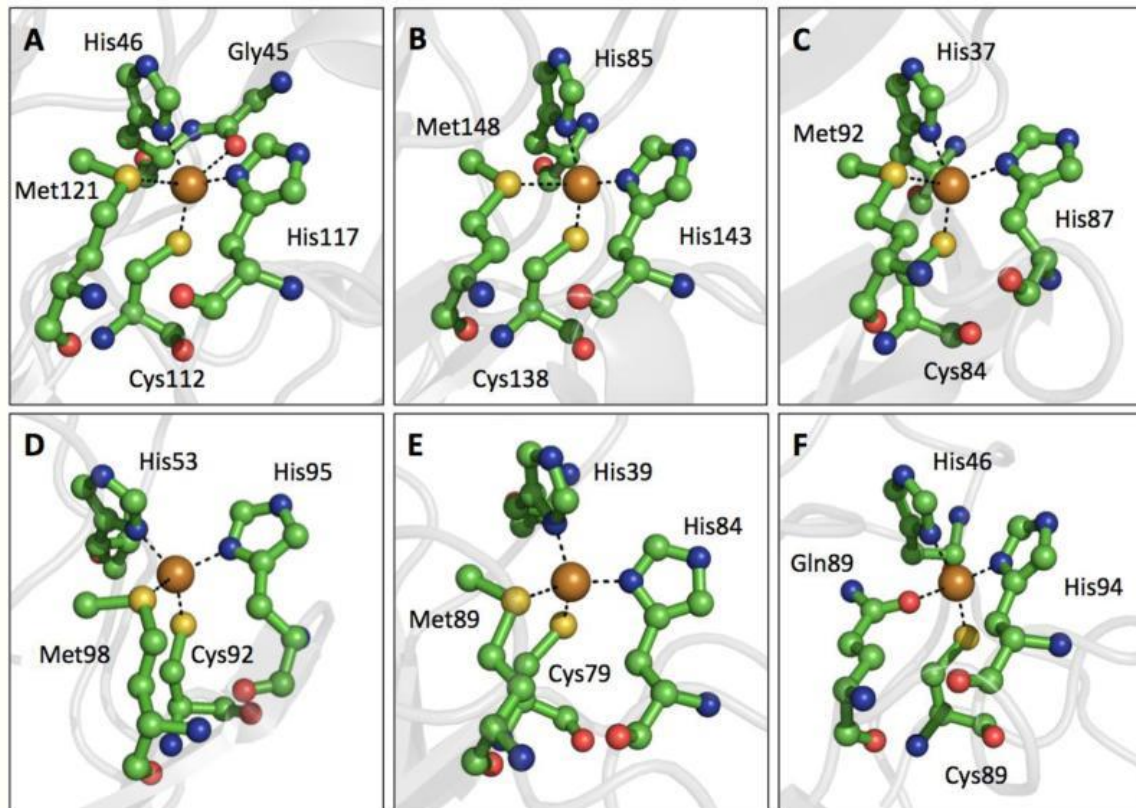


Fig. (A) A schematic picture from Azurin molecule. It is composed of one α -helix and two β -sheets, which create a β -barrel motif. Cu ion is under the β -barrel motif. **(B)** The copper ion and the surrounding atoms.

The copper ion is coordinated by a S γ -atom of cysteine and N δ -atoms of two histidines. The copper coordination is best described as distorted trigonal planar, with strong in-plane bonds to His46 N δ -atom (nitrogen), His117 N δ -atom and **Cys112 S γ -atom** (sulfur), and much weaker axial interactions with Met121 S δ -atom and Gly45 C=O. The S δ -atom of methionine holds the axial position (fourth ligand). **(C)** A trigonal pyramidal geometry around the copper, **(D)** A Greek-key folding motif, is formed by eight β -strands, arranged in two β -sheets opposing each other in a β -sandwich.



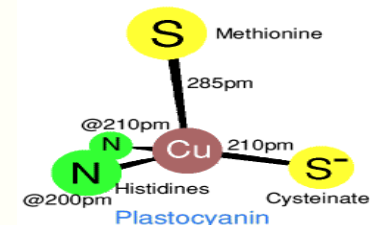
Αντιπροσωπευτικές Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού – Δομή Συντονισμού



(A) *P. aeruginosa* azurin; (B) *T. ferrooxidans* rusticyanin; (C) *P. nigra* plastocyanin; (D) *P. denitrificans* amicyanin; (E) *C. sativus* cucumber basic protein; (F) *C. sativus* stellacyanin. Spheres indicate carbon (green), oxygen (red), nitrogen (blue) and copper (tan). The protein tertiary structure is shown

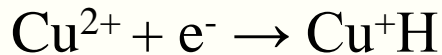
Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

Οι κρυσταλλικές δομές εμφανίζουν έναν πολύ ακανόνιστο «τετραεδρικό» συντονισμό με δύο θεία από τη μεθειονίνη και το κυστεϊνικό άλας και δύο άζωτα ιστιδίνης. Ωστόσο, μια σύγκριση της αζουρίνης με την πλαστοκυανίνη δείχνει ότι η γεωμετρία είναι κατά κάποιο τρόπο πιο κοντά σε μια τριγωνική διπυραμίδα, με και χωρίς έναν επιπλέον καθετο (άξονα z) υποκαταστάτη, έτσι ώστε η αζουρίνη να έχει ασθενώς δεσμευμένο οξυγόνο γλουταμίνης και η πλαστοκυανίνη όχι. Οι χαλκός T1 στην καερούλοπλασμήνη βρίσκεται σε τομείς τύπου πλαστοκυανίνης. Καθένα από αυτά συντονίζεται σε δύο ισταδίνες και μια κυστεΐνη, σε δύο από τις περιοχές T1 υπάρχει επίσης ένα υπόλειμμα μεθειονίνης, η τρίτη περιοχή T1 έχει ένα υπόλειμμα λευκίνης που μπορεί να έχει μόνο δεσμούς τύπου van der Waals με τον χαλκό.



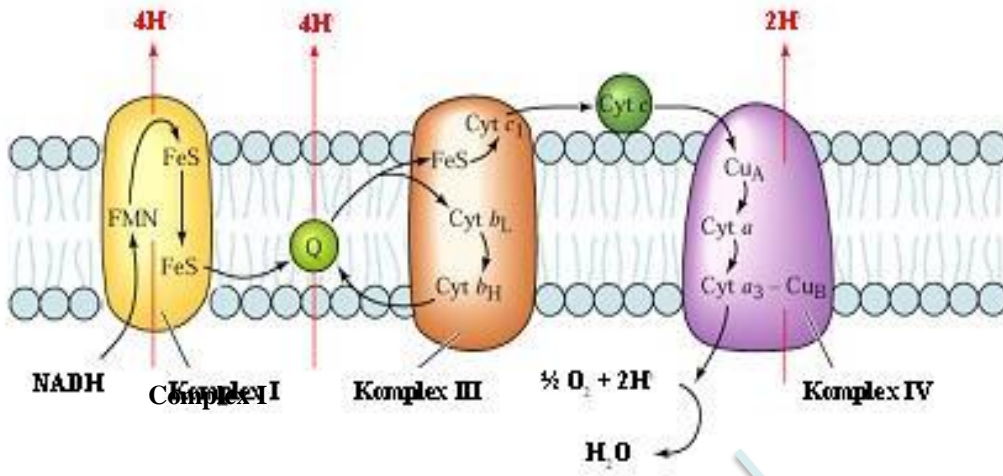
Μπλε πρωτεΐνες του χαλκού

Τα κέντρα χαλκού T1 συμμετέχουν στην αντιστρεπτή μεταφορά ηλεκτρονίων:

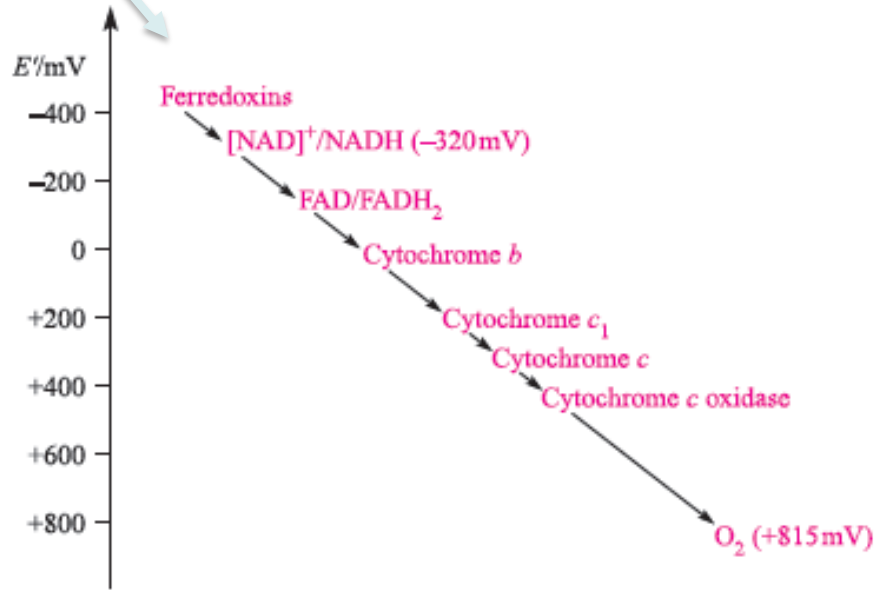
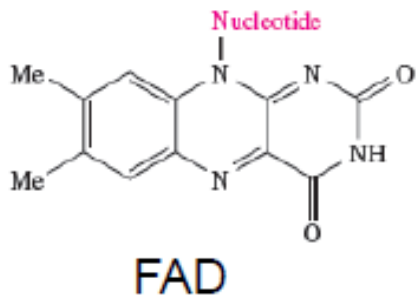
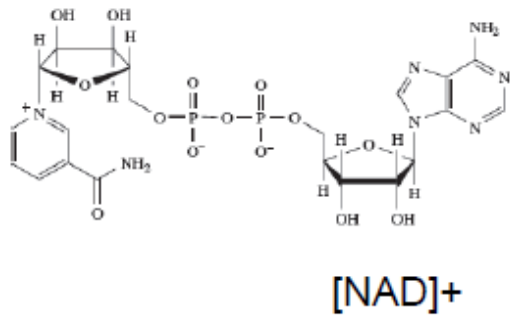


έντονα παραμορφωμένη γεωμετρία αντιπροσωπεύει έναν συμβιβασμό (κατάσταση εντακτικής κατάστασης) μεταξύ d^{10} Cu(I), με τον προτιμώμενο τετραεδρικό ή τριγωνικό συντονισμό μέσω μαλακών υποκαταστατών θείου και d^9 Cu(II) με προτιμώμενη τετράγωνη επίπεδη ή τετράγωνη πυραμιδική γεωμετρία και συντονισμό προσδέματος αζώτου. Αυτή η ακανόνιστη διάταξη υψηλής ενέργειας στο κέντρο του μετάλλου μοιάζει με τη γεωμετρία μεταβατικής κατάστασης μεταξύ των τετραεδρικών και τετραγωνικών επίπεδων διαμορφώσεων ισορροπίας των δύο εμπλεκόμενων καταστάσεων οξειδωσης και επιτρέπει αυξημένους ρυθμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το δυναμικό εύρος για πρωτεΐνες με κέντρα χαλκού T1 κυμαίνεται από 180 mV στη στελλακυανίνη έως 680 mV στη ρουστικυανίνη

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων



Γράφημα της μιτοχονδριακής αναπνευστικής αλυσίδας



E_{red} σε pH = 7, ηλεκτρόδιο αναφοράς υδρογόνου

Συγκριτικό Διάγραμμα E_{redox} Πρωτεϊνών Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

