

**CBPF****CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Notas de Física

CBPF-NF-024/84

**DESENVOLVIMENTO DO CAMPO DA PESQUISA SOBRE PROTEÍNAS DE
FERRO-ENXOFRE PELA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER E EPR**

por

T.P. Arsenio e C.A. Taft

Rio de Janeiro

1984

NOTAS DE FÍSICA é uma pré-publicação de trabalhos em Física do CBPF

NOTAS DE FÍSICA is a series of preprints published by CBPF

Pedidos de cópias desta publicação devem ser enviados aos autores ou à:

Requests for copies of these reports should be addressed to:

Área de Publicações do CNPq/CBPF
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 - 4º andar
22.290 - Rio de Janeiro, RJ
Brasil

CBPF-NF-024/84

DESENVOLVIMENTO DO CAMPO DA PESQUISA SOBRE PROTEÍNAS DE
FERRO-ENXOFRE PELA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER E EPR

por

T.P. Arsenio* e C.A. Taft

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

*Instituto de Física
Universidade Federal Fluminense
Niterói, Rio de Janeiro, RJ - Brasil

537.5352
A 7212

RESUMO

Nossa compreensão das funções biológicas e propriedades moleculares das proteínas de ferro-enxofre tem crescido rapidamente durante a última década. A extensa ocorrência na natureza destes sistemas e suas importantes funções nas principais reações que mantêm a vida, justifica a consideração destes sistemas como um campo de pesquisa em sua própria razão.

Diversas técnicas experimentais como a espectroscopia Mössbauer e a ressonância eletrônica paramagnética fazem importantes contribuições a este campo interdisciplinar de pesquisa.

As proteínas ferredoxinas podem ser usadas para explicar a origem da vida na Terra.

Na última década, os autores deste trabalho implantaram e desenvolveram no CBPF uma linha de pesquisa sobre sulfetos de ferro (química e estruturalmente parecida com as proteínas) usando os mesmos modelos teóricos e experimentais usados no desenvolvimento do campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enxofre. A pesquisa básica e a pesquisa aplicada têm importantes pontos de interesse comum e intercâmbio científico.

PALAVRAS CHAVES: Sulfetos de ferro; Proteínas de ferro-enxofre; Espectroscopia Mössbauer; EPR.

1 INTRODUÇÃO

Enquanto o desenvolvimento dos campos da biofísica como das hemes e hemeoproteínas pode ser contado em termos de séculos, o campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enxofre data de vinte anos atrás se for considerada a presença do ferro um elemento decisivo e não mero conhecimento de alguma proteína que parece pertencer a esta categoria. Nossa compreensão das funções biológicas e propriedades moleculares das proteínas de ferro-enxofre tem crescido rapidamente durante a última década. O passo acelerado da pesquisa científica em nossos dias apoiada pela alta tecnologia de laboratórios e comunicações garante que o tempo desde o início de um campo de pesquisa até seu auge, maturidade e domínio final, isto é, o tempo quando "todo mundo" sabe que existe e que é interessante, está cada vez mais diminuindo até o ponto em que todos estes eventos podem muito bem acontecer no período de vida de uma geração de investigadores. A extensa ocorrência das proteínas de ferro-enxofre e suas funções principalmente como portadoras de elétron de incomum baixo potencial nas principais reações que mantêm a vida nas bactérias mais primitivas até o homem, tais como fixação de nitrogênio, fotossíntese ou transporte de elétrons, parece amplamente justificar a consideração do estudo¹⁻²⁶ destes sistemas como um campo de pesquisa em sua própria razão.

Na última década, os autores deste trabalho também investigaram²⁷⁻⁴¹ intensamente, em colaboração com outros grupos de pesquisadores, sobre os sulfetos de ferro sintetizados em nosso laboratório, que têm uma estrutura parecida com as proteínas, usando para este fim as mesmas técnicas experimentais e modelos

teóricos usados no desenvolvimento do campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enzofre. A importante troca de conhecimento entre nossas pesquisas de interesse orientadas principalmente para a Física com as pesquisas de interesse biológico sobre as proteínas, é uma das principais razões que motivaram este trabalho de divulgação interdisciplinar.

O uso de técnicas experimentais como a espectroscopia ótica, a ressonância eletrônica paramagnética, a cristalografia de raios-X, a suscetibilidade magnética e a espectroscopia Mossbauer, juntamente com diversos modelos teóricos da física, química e da biologia implementam um caráter altamente interdisciplinar ao campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enzofre sendo portanto merecedor o presente trabalho de divulgação científica.

2 A OCORRÊNCIA DO FERRO NA MATÉRIA VIVA E O DESCOBRIMENTO DAS PROTEÍNAS FERRO-ENXOFRE

De várias formas o ferro aparece na matéria viva. Há um número de espécies de ferro mais ou menos fortemente ligado às proteínas de baixo peso molecular. A função destas proteínas de ferro é variada: no caso da hemoglobina, mioglobina consiste no transporte do oxigênio; a transferrina, a hemosiderina, as ferritinas, as sideramias e enterobacterias (encontradas só em microorganismos) são transportadoras de ferro; as heme enzimas, as proteínas ferro-enxofre e as oxigenases funcionam como enzimas e transportadores de elétrons. Na Tabela 1 pode-se ver a distribuição do ferro no corpo humano, destacando-se o fato de que as proteínas ferro-enxofre representam aproximadamente 1% do ferro total.

O nome proteína ferro-enxofre aplica-se às proteínas de ferro nas quais o enxofre é um ligante do ferro e o ferro não é simultaneamente mantido por um ligante muito mais forte, tal como a porfirina a qual dominaria o ambiente ferro.

Como constituintes de organismos anaeróbicos as proteínas ferro-enxofre foram provavelmente elaboradas pela natureza há muito tempo, contudo até metade deste século ainda foram compilados sinais da existência destas proteínas. Naturalmente, há um porque para esta demora e vários fatos podem justificar:

- (1) a espectrofotometria é uma das principais ferramentas da química biológica e as proteínas ferro-enxofre castanhas não são por nenhum meio ótico muito evidentes. A absorção por átomos de ferro de suas bandas na região visível do espectro cai no intervalo de $2-5 \text{ m M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Além disso as bandas são

largas e dissimuladas pela característica do espectro da flavina e das absorções hemo ;

(2) a química biorgânica no século passado foi constituída na aproximação da química orgânica clássica, isto é, degradação química e análise. Estas aproximações entretanto fracassaram na determinação da composição do tipo primitivo de catalisador que as proteínas ferro-enzofre contêm delicadamente envolto na camada proteina. Mais tarde, com o advento de métodos não destrutivos mas específicos de análise como a ressonância paramagnética eletrônica, a ressonância magnética nuclear e a espectroscopia Mossbauer e suas ramificações, pôde-se chegar à compreensão da estrutura das proteínas ferro-enzofre;

(3) a quantidade menor desta classe de proteínas em relação aos outros compostos contendo ferro, pelo menos nas espécies mamíferas (Tabela I).

Três caminhos independentes levaram ao campo das proteínas ferro-enzofre. Um deles foi a pesquisa sobre fotoreações de cloroplastos que conduziu ao reconhecimento de atividades biológicas de "fatores" que estavam aptos a catalisar fotoreduções de um número de compostos. O reconhecimento de uma atividade^{2,3} catalisadora nos vários processos foi um significativo avanço para a compreensão da reação luminosa da fotossíntese. O segundo caminho foi a caracterização^{4,5} da representatividade desta classe de proteínas em termos da não consideração para a ligação ferro-proteína. A tentativa de provar uma função redox para o ferro em alguma das ferro-flavoproteínas através de análise química somente afirma a presença do ferro como um constituinte nativo destas proteínas e não como um componente catalítico.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

ca sugere um papel funcional para o ferro na ligação mitocondrial e nas ferro-flavoproteínas solubilizadas. Obtém-se um forte sinal ($g = 1,94$) com a forma reduzida^{6,7} de todas estas proteínas abrindo-se a possibilidade de investigação para sinais similares em estruturas relacionadas em outros materiais e no estudo da oxidação-redução estequiométrica e cinética. Em materiais de origem mamífera^{8,9} foram vistos sinais EPR do tipo $g = 1,94$, e também em vários microorganismos mostrando assim que a estrutura básica estava presente em muitas formas de vida.

Na determinação da estrutura das proteínas ferro-enxofre pode-se tomar também como exemplo a aplicação da espectroscopia Mossbauer que é uma técnica particularmente adequada para se investigar os estados de valência e spin no grupo ferro-enxofre.

O terceiro caminho foi a descoberta de uma proteína de pequeno peso molecular como um componente de fração de fixação de nitrogênio do *Clostridium pasteurianum*. A nova proteína é responsável pela fixação do nitrogênio tendo um papel vital na reação¹⁰ fosforoclástica, o poder de redução necessário para a conversão de N_2 a NH_3 na fixação do nitrogênio na célula livre. A proteína catalítica é a ferredoxina de cor castanha contendo ferro.

No desenvolvimento destes três principais caminhos que levaram ao campo das proteínas ferro-enxofre, as duas primeiras áreas fundem-se através da ferredoxina clostridial, o fator que atua na fixação do nitrogênio e nas fotoreações de cloroplastos. Os vários fatores dos cloroplastos, ou algas, foram diferenciados somente em pequenos fatos relacionados com sua origem das diferentes espécies e considerados como constituintes específicos -

cos de tecidos fotossintéticos de plantas. A bactéria fotossintética e algas produzem gás de hidrogênio na luz sob condições especiais. Uma grosseira hidrogenase do *Clostridium pasturianum* torna evidente que a ferredoxina clostridial está presente na hidrogenase e possui a função portador. A ferredoxina do *Clostridium pasteurianum*, um organismo que não depende da luz, era capaz de sofrer reação embora seja específico de fatores dos tecidos fotossintéticos. Os dois tipos de proteínas da bactéria anaeróbica não fotossintética e das plantas estavam relacionadas funcionalmente e o princípio geral catalítico dos fatores cloroplastos não era específico dos sistemas fotoreativos. Uma observação isolada¹¹ sobre a enzima succinate dehidrogenase veio relacionar as duas proteínas quanto à composição química e a fatores estruturais. Esta enzima despreendendo facilmente sulfeto de hidrogênio sob acidificação mostra uma reação característica dos constituintes das proteínas contendo enxofre e este mesmo tipo de "enxofre lábil" era redescoberto^{12,13} nas ferredoxinas das plantas e de origem bacteriana. Estas proteínas com capacidade catalítica em transferir elétrons em baixos níveis de potencial e a simultânea ocorrência de ferro e "enxofre lábil" mostra a existência de uma completa e nova classe de catalisadores.

Diretamente relacionadas às ferredoxinas deve-se mencionar a descoberta simultânea da rubredoxina e das proteínas de ferro de "alto potencial". Estas proteínas são membros legítimos da classe de proteínas ferro-enxofre e geneticamente parecem estar relacionadas com as ferredoxinas e desta forma alguns de seus fatores estruturais são de interesse no estudo da estrutura das ferredoxinas.

3 USO DA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER E EPR NO ESTUDO DAS PROTEÍNAS FERRO ENXOFRE

A descoberta do sinal EPR $g = 1,94$ abre o caminho para a exploração das proteínas ferro-enxofre tipo mitocondrial. A proteína ferro-enxofre, P putida¹⁴, conhecida como putidaredoxina e pertencente ao tipo geral das ferredoxinas plantas, tem um espectro EPR com simetria axial ($g_x = g_y$). Usando esta proteína na substituição de isótopos como Fe^{57} , S^{33} , Se^{80} e Se^{77} , obtêm-se várias informações:

- (1) - a estrutura hiperfina indica interação de dois núcleos de ferro com um momento magnético equivalente a um spin de $1/2$. O único elétron que a proteína é capaz de tomar na redução reside num aglomerado envolvendo ambos átomos de ferro. Para este tipo de proteína ferro-enxofre, a ferredoxina tipo-planta, não é possível^{15,16} uma estrutura com menos do que dois átomos de ferro. Do espectro EPR não se pode dizer se o elétron está dividido entre dois átomos de ferro ou se a estrutura hiperfina observada surge de uma amostra magnética resultante do acoplamento antiferromagnético de um íon férrico com um ferroso;
- (2) - o spin não emparelhado simultaneamente interage com átomos de enxofre na molécula;
- (3) - entre estes átomos de enxofre há dois átomos de enxofre lábil e não mais do que seis átomos de enxofre estáveis da proteína principal. Destas informações e de outros trabalhos torna-se evidente que o sítio ferro apresenta propriedades tais como o não paramagnetismo no estado oxidado nas baixas temperaturas ($T < 100^{\circ}K$). Uma das importantes

propriedades físicas das ferredoxinas plantas no estado reduzido e para baixas temperaturas é que todas exibem um espectro de ressonância paramagnética eletrônica centrado em torno de $g = 1,94$. Este sinal característico das proteínas ferro-enzofre é usado como um teste para detetar a presença de proteínas ferro-enzofre em células completas e nas preparações de células livres.

A proximidade do valor de g para as várias ferredoxinas (espinafre, alfafa, cavalinha, etc) é indicativo da identidade da natureza dos centros ativos de todas essas ferredoxinas.

Enquanto a ressonância paramagnética eletrônica permite ver o spin não emparelhado e indiretamente obter informação sobre o núcleo vizinho via a interação hiperfina com este spin, a espectroscopia Mossbauer dá informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos Mossbauer na simetria e as interações hiperfinas. Esta técnica espectroscópica é uma ferramenta muito útil no estudo da natureza dos átomos de ferro nas proteínas. Pelo fato de não ser uma técnica de ressonância magnética, pode ser observada igualmente em materiais paramagnéticos (por exemplo, ferredoxina reduzida) como em não magnéticos (ferredoxina oxidada) e fornecer informações adicionais sobre as propriedades magnéticas quando a espectroscopia é realizada num campo magnético¹⁷ aplicado externamente.

Uma das dificuldades encontradas na determinação do espectro Mossbauer das amostras biológicas está no baixo conteúdo de ferro. Com exceção da ferredoxina (7-9%) a concentração de ferro nas mais comuns proteínas ferro-enzofre é tão pequena que é necessário enriquecê-las com o isótopo do Fe⁵⁷ tomando o

cuidado neste processo de não danificar a estrutura natural da proteína.

Os resultados da espectroscopia Mossbauer estendida às ferredoxinas tipo-planta indicam que um átomo de ferro ferroso de alto spin está presente na forma reduzida destas ferredoxinas. Dicksson¹⁸ e col. dão alguns resultados pela espectroscopia Mossbauer da ferredoxina tipo-clostridial que contém (4Fe-4S) centros. Os deslocamentos isoméricos podem ser usados como uma medida do estado de valência dos átomos de ferro. Os deslocamentos isoméricos do ferro em outras proteínas ferro-enxofre podem ser usados como uma calibração já que os átomos estão todos coordenados na mesma maneira, aproximadamente tetraedral, para quatro átomos de enxofre.

A rubredoxina tem também sido estudada por várias técnicas espectroscópicas, entre elas a espectroscopia Mossbauer. Sabe-se em particular que a Rd oxidada contém ferro férrico de alto-spin $S = 5/2$ e que na forma reduzida o ferro está no estado ferroso de alto-spin $S = 2$. Ambos estados de carga da rubredoxina oferecem condições muito favoráveis para a espectroscopia Mossbauer^{19,20}, possibilitando a sua caracterização com detalhes.

4 NOMENCLATURA PARA AS PROTEÍNAS FERRO-ENXOFRE

Pelo fato de inicialmente haver pouca informação sobre a natureza dos complexos de ferro presentes nas ferredoxinas e nas proteínas relacionadas discutidas anteriormente, o termo "proteínas ferro não-heme" preencheu o seu papel. Agora pode o termo ser substituído pelo termo mais específico "proteínas ferro-enxofre", principalmente onde o enxofre é um ligante do ferro como nas rubredoxinas, ferredoxinas tipo-clostridial, proteínas ferro de alto-potencial, nas proteínas das ferredoxinas tipo-planta e pode também ser assumido para as mais complexas ferro-flavo ou molibidênio-ferro-flavoproteínas.

A Figura 1 mostra um esquema da divisão das proteínas ferro em proteínas-heme, proteínas ferro-enxofre e outras proteínas contendo ferro.

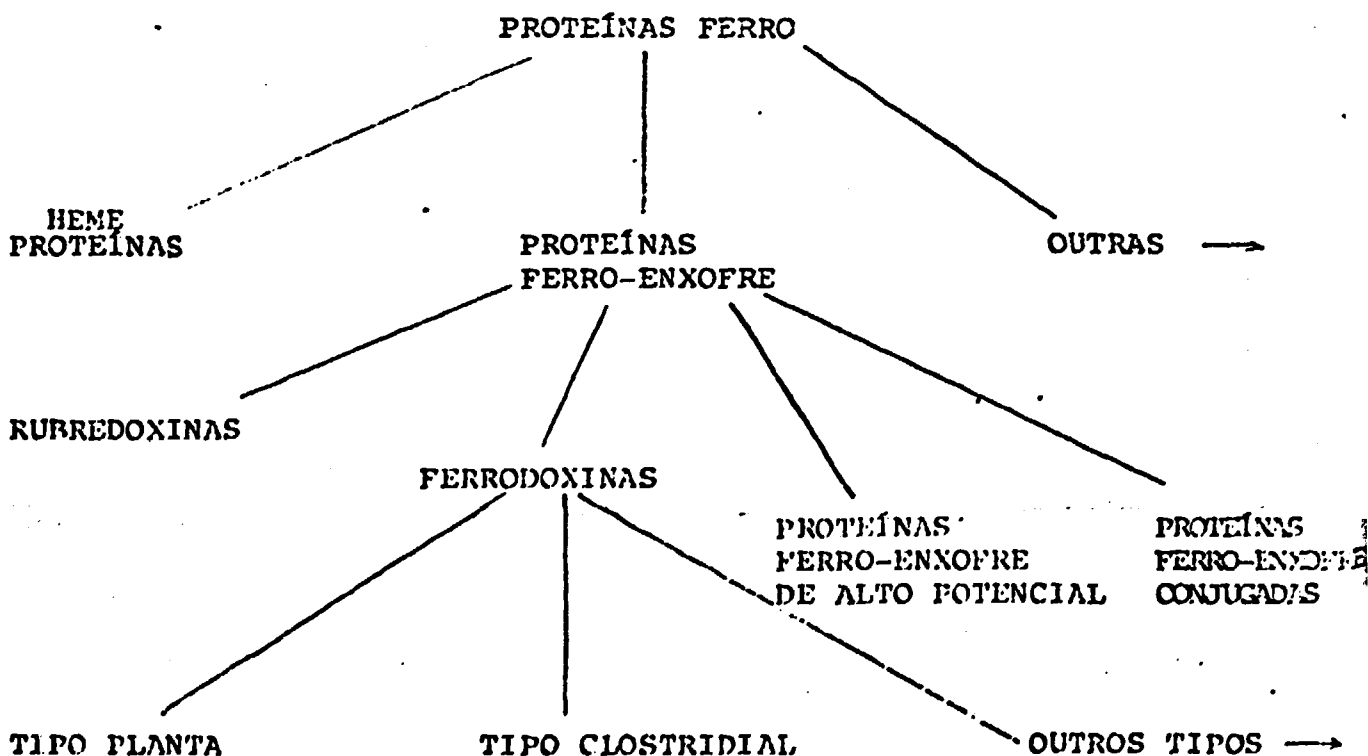


Figura 1: Esquema da nomenclatura das proteínas ferro-enxofre.

Parece razoável estabelecer uma linha divisória entre as proteínas ferro-enxofre pela ausência ou presença do enxofre lábil. Enquanto que existem poucas proteínas que qualificam-se como rubredoxinas, o mesmo não acontece com ferredoxinas, daí o uso deste termo ter que ser explicado detalhadamente. Originalmente, o termo ferredoxina foi sugerido da bactéria *Clostridium pasteurianum* que funciona como um portador de elétrons na reação fosforoclástica levando à formação de hidrogênio neste organismo. Nesta mesma ocasião é isolada do espinafre uma proteína²¹ de ferro não heme com um baixo potencial de oxidação-redução que catalisa a redução do NADP para NADPH₂ por cloroplastos iluminados. Apesar da proteína ferro não-heme do espinafre diferir da ferredoxina bacteriana no conteúdo de ferro, no peso molecular e no espectro visível de absorção, a similaridade das duas proteínas em seus baixos potenciais redox (próximo ao de eletrodo de hidrogênio) e em sua troca na foto-redução do NADP por cloroplastos, propõem o nome ferredoxina incluir todas as proteínas ferro não-heme com um potencial de oxidação-redução mais negativo que o NADP. Se a condição de "baixo potencial redox" é mantida, uma sub-classe de proteínas ferro-enxofre que contém enxofre lábil é excluída. Esta é uma classe bem pequena, porém bem caracterizada, a classe de proteínas ferro-enxofre de "alto-potencial". O fato destas proteínas serem agrupadas numa subclasse separada das proteínas ferro-enxofre é baseado nas propriedades magnéticas diferentes. Estas proteínas²² são paramagnéticas (S = 1/2) na forma oxidada e diamagnética quando reduzida. Os espectros EPR e ótico destas proteínas é totalmente diferente do das ferredoxinas.

Além da subclasse das rubredoxinas, ferredoxinas e as

proteínas de ferro de alto potencial, existe uma grande sub-classe heterogênea das proteínas ferro-enxofre conjugadas as quais a ferro-flavoproteínas, molibidênio-ferro-proteínas, pertenceriam.

Há uma considerável diferença nas propriedades das ferrodoxinas provenientes do espinafre e do *Clostridium pasteurianum*. A absorção de luz e o espectro EPR, a estrutura primária, o conteúdo de ferro e a estequiometria na transferência de elétrons mostram caracteristicamente esta diferença. Logo se considera as ferrodoxinas do tipo ferrodoxina espinafre como um grupo e as semelhantes à ferrodoxina clostridial como outro. Contudo, por razões históricas é comum se encontrar os termos ferrodoxinas "tipo-planta" e "tipo-bacterial", que no entanto podem levar à confusão já que as ferrodoxinas tipo-planta foram isoladas da bactéria, precisamente do *Clostridium pasteurianum* e as ferrodoxinas "tipo-bacterial" não tenham sido encontradas em plantas. É possível evitar tais confusões se os termos ferrodoxinas "tipo-planta" e não ferrodoxina "planta" e, ferrodoxina "tipo clostridial" e não "bacterial" forem usados.

É então reconhecido que as ferrodoxinas pertencem a um grupo conhecido como proteínas ferro-enxofre (proteínas contendo um ou mais átomos de ferro não-heme ligados às cisteínas ou átomos de enxofre inorgânico) que são ubíquas por natureza. Por ocorrerem em bactéria primitiva, alga, plantas superiores e animais, as ferrodoxinas são adequadas para o estudo da evolução biológica baseada na variação da sequência de aminoácidos de proteínas homólogas.

De forma sucinta, pode-se dizer que os fatos principais das ferrodoxinas são a presença de um centro ativo contendo

do ferro e enxofre, seu baixo potencial redox, sua participação em transporte biológico de elétrons e a formação de um sinal característico EPR centrado em torno de $g = 1,94$ (no estado reduzido para temperaturas muito baixas). Os tipos de reações na transferência de elétrons dos quais elas participam são inteiramente diversos: reação fosforoclástica Clostridia, fixação de nitrogênio, redução nitrito, fotossíntese e a oxidação esteróide mamífera. A Tabela 2 mostra alguns tipos de ferredoxinas na vida animal, vegetal e bacteriana e a Tabela 3 as principais funções das proteínas ferro-enxofre.

5 AS FERRODOXINAS PARA EXPLICAR A ORIGEM DA VIDA NA TERRA

Há uma forte pesquisa para detectar a presença dos precursores das moléculas biológicas (açúcares, proteínas e ácidos nucleicos) na matéria^{23,24} extra-terrestre e a presença destes precursores em meteoritos e outros planetas indiretamente provaria sua existência na atmosfera prebiótica da Terra. É interessante notar que 64% da ferredoxina *C. butyricum* é feita dos amino ácidos glycine, alanine, valine, ácido glutâmico, ácido aspartico, proline e a presença destes amino ácidos foi constatada numa análise dos meteoritos Murchison e Murray e em amostras lunares obtidas nas missões Apollo. Todas estas propriedades sugerem a possibilidade da presença das ferredoxinas em organismos muito primitivos.

É uma tese geral que as estruturas primárias de proteínas homólogas são reflexos das sequências de nucleotídeos de seu material genético. As ferredoxinas são encontradas em todas as espécies de organismos. As sequências de amino ácidos das ferredoxinas de cinco espécies de bactéria anaeróbica são conhecidas e elas mostram um alto grau de homologia. As ferredoxinas provavelmente teriam origem de um comum gens ancestral. As ferredoxinas tipo-planta têm o dobro do comprimento das ferredoxinas tipo-clostridial, porém os dois grupos mostram certas similaridades em suas propriedades e sequências de amino ácidos. Uma comparação quantitativa das sequências de amino ácidos destes dois tipos de ferredoxinas indica uma relação evolucionária entre os dois grupos porém a distância evolucionária pode ser grande. A ferredoxina da bactéria vermelha fotossintética *Chromatium* tem um comprimento intermediário entre as ferredoxinas

planta e Clostridia porém em sua sequência e função está mais próxima da tipo-Clostridia do que das ferredoxinas tipo-planta. A sequência completa de uma ferredoxina de uma bactéria fotossintética verde pode ser desconhecida; entretanto da composição conhecida de amino ácidos e resíduos t ϵ rmicos destas ferredoxinas pode-se prever que elas são intermediárias entre os anaeróbicos não-fotossintéticos e o Chromatium vermelho. Do estudo comparativo da estrutura primária e função das ferredoxinas das várias espécies pode-se tentar propor uma classificação²⁵ filogenética como mostrada na Figura 2.

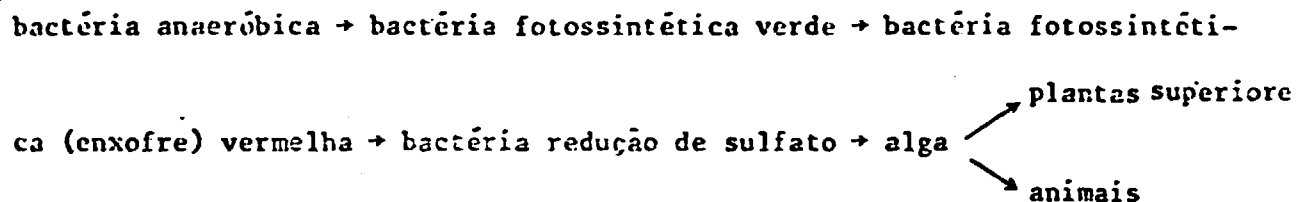


Figura 2: Desenvolvimento evolucionário das ferredoxinas.

De tudo que foi relatado, pode-se concluir que a combinação ferro-enxofre é de grande importância na natureza dando origem a proteínas que estão presentes nos animais, plantas, bactérias e envolvidos em importantes funções fisiológicas. Segundo Mortenson e Nakos¹ é provável que um ou mais tipos de proteínas de ferro-enxofre que servem de transporte de elétrons sejam encontradas em todos os organismos. A união dos elementos ferro-enxofre em diferentes formas de ligação e coordenação química, de estruturas cristalinas e de estados de oxidação resulta também numa grande diversidade de outros sistemas tais como isolantes, minerais, semicondutores, metais, etc, materiais que constituem a base da própria vida na Terra.

Dada a importância destes sistemas, a principal linha de pesquisa do nosso grupo de investigação consiste em estudar nos sulfetos de ferro: as interações hiperfinas, estruturas eletrônicas, densidades radiais, transições de fase, propriedades químicas, físicas, óticas, cristalográficas, magnéticas, elétricas e energéticas²⁷⁻⁴¹.

**Tabela 1 - Distribuição de ferro no corpo de um homem de 70 Kg.
(ferro total do corpo = 4,2 g)^a.**

COMPOSTO	PERCENTUAL (%) TOTAL DE Fe NO CORPO
PROTEÍNAS DE FERRO-ENXOFRE	1,0
HEMOGLOBINA	74,3
FERRITINA	16,4
BETRANSFERRINA (β-GLOBULINA)	0,07
MIOGLOBINA	3,3
HAPTOGLOBINA-HEMOGLOBINA	0,2
CATALASE	0,11
CITOCROMA C	0,08
FERRO ORGÂNICO TOTAL	94,5
FERRO RESTANTE*	4,5

^aD.T. Drabkin, Physical Rev. 31, 345 (1951).

*Inclui ferro orgânico não avaliado.

Tabela 2 - Alguns tipos de ferredoxinas na vida animal, vegetal e bacterial

PLANTA	ANIMAL	BACTÉRIA
Microcystis	Glândula supra-renal	Clostridium
Nostoc	(adrenoxina)	Pseudomonas putida
Scenedesimus	Mitochondria coração	Azobacteria Tipo I
Equisetum	(Proteína Fe-S Complexo III)	e Tipo II
Spinacea		

Tabela 3 - Principais funções das proteínas ferro-enxofre

- Transporte de elétrons
- reação oxidação-redução
- fotorredução
- fixação de nitrogênio
- fotossíntese
- assimilação de carbono
- redutor de sulfatos
- monoxigenase (metabolismo de hormônios)
- metabolismo das células vivas
- hidroxilação de hidrocarbono
- hidroxilação de moléculas
- transferência de elétrons
- reação luminosa de transporte eletrônico dos cloroplastos das plantas
- significância funcional vital (presente na maioria dos organismos cujo metabolismo envolve hidrogênio molecular)
- fatores catalíticos

REFERÊNCIAS

- 1) - D.L. Drabkin, *Physiol. Rev.*, 31, 345 (1951); *Iron Sulfur Proteins*, Editor W. Lovenberg, vol. I, II, I+I, Academic Press, New York and London (1973).
- 2) - D.I. Arnon, *Science* 149, 1460 (1965); D.I. Arnon (1965). In: "Non-Heme Iron Proteins: Role in Energy Conversion", (A. San Pietro, ed.) Antioch Press, Yellow Springs, Ohio.
- 3) - B.B. Buchanan and D.I. Arnon. *Advan. Enzymol.* 32, 119 (1970).
- 4) - D.E. Green, In: "Enzymes: Units of Biological Structure and Function", Henry Ford Hospital Int. Symp. (O.H. Gaebler ed.) . Academic Press, New York (1956).
- 5) - F.L. Crane, J.L. Glenn e D.E. Green, *Biochim. Biophys. Acta* 22, 475 (1956).
- 6) - H. Beinert, G. Palmer, T. Cremona and T.P. Singer. *J. Biol. Chem.* 240, 475 (1965).
- 7) - H. Beinert and R.H. Sands, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 3, 41 (1960).
- 8) - H. Beinert, W. Heinen and G. Palmer. *Enzyme Models and Enzyme Structure* Nº 15, Brookhaven. *Simposia in Biology*, (1962).
- 9) - D.J.D. Nicholas, P.W. Wilson, W. Heinen, G. Palmer and H. Beinert. *Nature (London)* 196, 433 (1962).
- 10) - L.E. Mortenson. *Ann. Rev. Microbiol.* 17, 115 (1963).

- 11) - V. Massey. J. Biol. Chem. 229, 763 (1967).
- 12) - W. Lovenberg, B.B. Buchanan and J.C. Rabinowitz. J. Biol. Chem. 238, 3899 (1963).
- 13) - B.B. Buchanan, and J.C. Rabinowitz. J. Bacterial, 88 , 806 (1964).
- 14) - D.W. Cushman, R.L. Tsai, and I.C. Gunsalus. Biochem. Biophys. Res. Commun. 26, 577 (1967).
- 15) - J.C.M. Tsibris, R.L. Tsai, I.C. Gunsalus, W.H. Orme-Johnson, R.E. Hansen and H. Beinert. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 59, 959 (1968).
- 16) - H. Beinert and W.H. Orme-Johnson. Ann. N.Y. Acad. Sci. 158, 336 (1969).
- 17) - C.E. Johnson. In Magnetic Resonance in Biological Systems (A. Ehrizberg, B.G. Malmstron and T. Vangard, eds.) p. 405, Pergamon Press, Oxford (1967).
- 18) - D.P.E. Dickson, C.E. Johnson, R. Cammack, M.C.W. Evans , D.O. Hall and K.K. Ras, J. Biochem. 139, 105 (1974).
- 19) - D.P.E. Dickson, C.E. Johnson, C.L. Thompson, R. Cammack, M.C.W. Evans, D.O. Hall, K.K. Ras and U. Weser, J. Phys. (Paris) 35, C6-343 (1974).
- 20) - D.P.E. Dickson and R. Cammack, J. Biochem. 143, 763 (1974).
- 21) - K. Tagawa and D.I. Arnon, Nature 195, 537 (1962).
- 22) - T.H. Moss, D. Petering, and G. Palmer. J. Biol. Chem. , 244, 2275 (1969).
- 23) - K.A. Kvenvolden, J.G. Lawless, K. Pering, E. Peterson ,

- J. Flores, C. Ponnampereuma, I.R. Kaplan and C. Moore ,
Nature 228, 923 (1970).
- 24) - J.G. Lawless, C.E. Johnson and K.A. Kvenvolden, Sci.Amer.
226(b), 38 (1982).
- 25) - D.O. Hall, R. Camack and K.K. Rao. In: Theory and Experiment
in Exobiology, vol. 2 (A. Schwartz ed.) p. 67, Wolters-Noordhof
Netherlands (1972); Pure and Applied Chemistry, 34, 553 (1973).
- 26) - T. Toan, W.P. Fehlhammer, L.F. Dahl, J. Amer. Chem.Soc.
94, 3389 (1971).
- 27) - C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, Int. Conf. on Mossbauer
Spectroscopy, Bendor, France, (1974), [J. Phys. (Paris)
35, 241 (1974).
- 28) - C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, J. Phys. Chem. Solids
36, 283 (1975).
- 29) - R.S. de Biasi and C.A. Taft, J. Mat. Sci. 13, 2274 (1976)
- 30) - C.A. Taft, J. Phys. (Paris) 38, 15 (1977).
- 31) - R.B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon and V.K. Garg, J.
Phys. C11 , 1397 (1978).
- 32) - C.A. Taft and M.A. de Paoli, J. Chem. Phys. Lett. 68 ,
94 (1979).
- 33) - R.S. de Biasi, C.A. Taft and N.C. Furtado, J. Magn. and
Mag. Mater. 21, 125 (1980).
- 34) - C.A. Taft and M. Braga, Phys. Rev. B21, 5802 (1980).
- 35) - C.A. Taft, S.F. Cunha, N.G. Souza, and N.C. Furtado, J.
-

- 36) - T.P. Arsenio, P.H. Domingues and C.A. Taft, Phys. Status Solidi B105, K31 (1981).
- 37) - T.P. Arsenio, P.H. Domingues, N.C. Furtado, C.A. Taft , Solid State Communications, 38, 205 (1981).
- 38) - T.P. Arsenio, Z. Arguello, P.H. Domingues, N.C. Furta - do and C.A. Taft, Phys. Status Solidi 110, K129 (1982).
- 39) - S.K. Lie and C.A. Taft, Chem. Phys. Lett. 89, 463(1982).
- 40) - D.M. Cooper, D.P.E. Dickson, P.H. Domingues, G.P. Gupta, C.E. Johnson, M.F. Thomas, C.A. Taft and P.J. Walker , J. Magn. Mag. Mater. 36, 171 (1983).
- 41) - S.K. Lie and C.A. Taft, Phys. Rev. B28, 7308 (1983).