

Szent-Györgyi Albert éppen 70 évvel ezelőtt kapott Nobel-díjat biokémiai kutatási eredményeiért [1], azonban a fizikusok és a fizika iránt érdeklődők számára Szent-Györgyi Albert neve elsősorban és legerősebben a bioelektronika, vagy más megközelítésben a kvantum-biokémia tudományának megteremtésével, az elektronok biológiai folyamatokban betöltött különleges szerepének hangsúlyozásával fonódik össze [2]. Évtizedek biokémiai kutató munkája során ugyanis Szent-Györgyi Albert a következő, másokat nagyon meglepő következtetésre jutott [3]:

„Az élet hajtóanyaga az elektron, pontosabban az elektron által a fotoszintézis során a fény fotonjaiból nyert energia; ezt az energiát az elektron, keresztülhaladva a sejt gépezetén, fokozatosan leadja. ... A biológiai reakciók csodálatos finomsága nem származhat pusztán molekuláktól, hanem sokkal kisebb és mozgékonyabb egységektől, s ezek az egységek aligha lehetnek mások, mint az elektronok. Az élet főszerepét szükségszerűen az elektronoknak kell játszaniuk, míg a nehézkes és kevésbé reakcióképes fehérjemolekuláknak kell létrehozniuk azt a színpadot, ahol ez a dráma játszódik. Az elektronok mozgékonyosságuk érdekében elektromos vezetőt igényelnek, ami engem arra a következtetésre vezetett, hogy a fehérjék az elektromos vezetők. ... 1941-ben azzal az ötlettel álltam elő, hogy a fehérjék, bizonyos körülmények között, elektromosan vezetők lehetnek.”

Tisztán látható tehát, hogy a nagy magyar orvos-biokémikus gondolatai már a Nobel-díj átvételkor is az elektronoknak a biológiai folyamatokban betöltött meghatározó szerepe körül forgolódtak. Élete hátralevő részének munkássága ennek a gondolatnak konkrét tartalommal való megtöltéséről szól.

Az „elektronvezető fehérjék” gondolat megszületése óta nagyon sok tekintetben finomodott és pontosodott Szent-Györgyi Albert zseniális meglátása. Napjainkban, a molekuláris biológiában rutinszerűen használt rekombináns fehérjék segítségével – valamint ezek pontmutációval módosított változatai révén – lehetőség nyílt a fehérjéken belüli elektronmozgások feltérképezésére is.

A probléma körvonalazódik

Az életjelenségek egyedisége és összessége – általában minden biológiai folyamat – molekulák között lejátszódó kémiai folyamatok eredménye vagy összessége. Ezen folyamatokban a molekulákat alkotó atomok elektronhéjain található, a molekulák kialakulásában is résztvevő elektronok kapnak ismét meghatározó szerepet. A 20. század elején tisztázódott az ato-

mok szerkezete, felfedezték az atomi méretekben uralkodó törvényszerűségeket, megszülettek a jelenség leírására alkalmas elméletek és technikák is (kvantummechanika, mátrixtechnika, differenciálgeometria stb.). Ezekre alapozva a kémiában is pontosabb értelmezést kaptak a különböző erősségű és természetű kémiai kötések. Világossá vált, hogy az atomokból összeálló molekulákat, majd a kisebb molekulákból felépülő makromolekulákat is az alkotóelemeként szereplő atomok legkülső elektronhéján található elektronok viselkedése és tulajdonságai határozzák meg. Megszületett a kémiai kötések kvantummechanikai alapokon nyugvó értelmezése, a kvantumkémia [4], és ma már – a számítástechnika elképzelhetetlenül gyors fejlődésének köszönhetően – egyre nagyobb lehetőség nyílik a molekulák belső „szerkezetének” (fehérjék esetében ez az ún. másodlagos és harmadlagos szerkezetet jelenti) számolások alapján történő modellezésére is [5].

Az élő szervezeteket felépítő anyagok egyik legjellegzetesebb csoportját alkotják a fehérjék. Ezek olyan makromolekulák, amelyek lényegében 20-féle aminosav-molekulából alakulnak ki, akár több száz aminosavegységből is állhatnak, meghatározott szerkezettel rendelkeznek, és jól meghatározott feladatokat látnak el. Ráadásul a fehérjék szerkezete – a környezettel való állandó kölcsönhatás miatt – dinamikus struktúra, ami alatt azt kell érteni, hogy minden fehérje számtalan, energetikailag egymáshoz nagyon közel álló szerkezet között fluktuál, és véletlenszerűen vesz csak fel egy meghatározott szerkezetet. Ennek következménye például az, hogy a fehérjeszerkezeteket számon tartó adatbázisokban többféle (kissé eltérő) szerkezet is található egyugyanazon fehérjére vonatkozóan, attól függően, hogy a kristályosítás során – a különböző körülmények hatására – éppen milyen konformációban „fagyott meg” a molekula.

A fehérjék egy részét enzimeknek nevezzük. Az enzimek olyan fehérjék, amelyek valamilyen, a természetben csak nagyon lassan lezajló kémiai reakció sebességét nagyságrendekkel képesek megnövelni, azaz a reakció lefutását katalizálni. Az enzimkatalizálta reakciók tetemes hányada az úgynevezett oxidációs-redukciós (röviden redox) reakciók kategóriájába tartozik. Az ilyen folyamatokban az enzim egy redox fehérje, mely olyan folyamatot katalizál, amelyben az elektron eljuthat az egyik molekuláról, a redox fehérjén keresztül, a másik molekulára. A redox fehérjék mindegyike rendelkezik legalább egy úgynevezett aktív centrummal, ahol egy redox aktív molekula (vagy atom) található a fehérjéhez kötve. A legtipikusabb redox aktív molekulák – szokás kofaktoroknak is nevezni – a heme, a vas-kén kockák és a flavinok, de aktív centrumként szerepelhetnek redox aktív fémionok is, mint például a vas-, réz-, mangán-, cinkionok. A redox fehérje tulajdonságait a redox aktív centrum(ok) tulajdonsága(i)

A dolgozat megírását az OTKA T-043425 és T-049207 pályázatok támogatásai tették lehetővé.

határozza (határozzák) meg. Például a citokróm c molekulában egy kovalensen kötött hem, a citokróm b_5 fehérjében egy nem-kovalensen (koordinatív kötésekkel) kötött hem, az azurinban egy Cu-ion, a humán SOD2 (szuperoxi-diszmutáz) fehérjében egy Mn-ion, a SOD1 fehérjében viszont egy Cu- és egy Zn-ion, a monodehidroaszorbát-reduktázban egy flavin, a citokróm b_{561} fehérjében két nem-kovalensen kötött hem, a citokróm c oxidázban 3 Cu-ion és 2 hem, a CpI hidrogenázban (a *Clostridium pasteurianum* baktériumban) pedig 5 vas-kén kocka található.

A redox fehérjék között találunk olyanokat, amelyek biológiai membránokba ágyazódva a membrán egyik oldaláról átszállítják az elektront a membrán másik oldalára. Az ilyen elektront transzportáló és transzmembrán elhelyezkedésű fehérjék a legtipikusabb „elektronvezető fehérjék”. Ezekben mindig egy-nél több redox aktív centrum található. A bioenergetika fellegráinak számító mitokondriális és fotoszintetikus elektrontranszport-láncon számtalan, több redox centrummal is rendelkező, transzmembrán elhelyezkedésű fehérjekomplexet is találhatunk.

A probléma tehát körvonalazódni látszik. A redox fehérjék vagy (i) felvesznek egy elektront egy elektron-donor-molekuláról, azt tárolják, térben elszállítják egy másik helyre, és ott átadják egy elektronakceptor-molekulának (pl. citokróm c , citokróm b_5), vagy (ii) megkötik az elektron-donor- és elektronakceptor-molekulákat, és saját „testükön keresztül” eljuttatják az elektront a donortól az akceptorig. Ezen utóbbi esetben az elektron-donor- és elektronakceptor-molekula lehet ugyanabban a kompartmentben (pl. monodehidroaszorbát-reduktáz, SOD1) vagy két különböző kompartmentben (pl. a citokróm b_{561} vagy a citokróm c oxidáz esetében).

A redox reakciókat két nagy osztályba sorolhatjuk: az úgynevezett belsőszférás és az úgynevezett külsőszférás elektrontranszferrel járó folyamatok. Az első esetben a két redox aktív anyag elektrónhéj-szerkezetei valamilyen mértékben átlapolódnak (kémiai kötés jön létre a redox partnerek között). A második esetben ilyen kapcsolat nem keletkezik a redox folyamatban szereplő két redox centrum között.

A redox fehérjékben található redox aktív centrumok egy jól meghatározott „fehérje”-környezetben helyezkednek el, amely a legtöbb esetben közvetlenül nem, vagy csak éppen érintkezik a fehérjét körülvevő vizes fázissal. Márpedig az elektron-donor- és elektronakceptor-molekulák legtöbbször kisméretű, vízdékony molekulák (pirridin-dinukleotidok, aszkorbinsav, glutation stb.). Már most érezzük, hogy a redox fehérjék esetében a redox folyamatok az utóbbi, a külsőszférás elektrontranszfer (ET) reakciók kategóriába tartoznak. Különösen igaz ez akkor, amikor a fehérjén belül találunk több redox aktív centrumot, amelyek egymástól mért távolsága nagyobb néhány tized nanométernél. Hogyan jut el az elektron ilyen körülmények között a donorról a fehérje aktív centrumához, a fehérje aktív centrumától az akceptorra, illetve nagyon sok esetben – még a fehérjén belül – az egyik redox aktív centrumtól a másik redox aktív centrumig?

Az alapok

Az már az „elektronvezető fehérje” gondolat megszületésekor is ismert volt, hogyan mozognak az elektronok a fémekben (vezetőkben) vagy a félvezetőkben. Ezek az elméletek nagy mértékben támaszkodtak a fémek és a félvezetők szerkezeti tulajdonságaira: az ezen anyagokat felépítő alkotórészek térbeli periodicitására és a rácspontokban szereplő atomok elektrónhéj-szerkezetére. Bár ezeken az alapokon történetek próbálkozások a fehérjék ET-reakcióinak értelmezésére, a próbálkozások nem jártak eredménnyel. Ma már elég nyilvánvaló módon azért nem, mert ezek az elméletek nem voltak „ráhúzhatók” a fehérjékre – elsősorban azok geometriai mérete és struktúrája miatt. A fehérjék szerkezetében fellelhető periodicitás (gondoljunk az α -hélix, illetve a β -redős szerkezetekre) – a fémekhez vagy félvezetőkhez képest – csak igen rövidtávú, és „szabad” elektronokkal sem találunk bennük. A fehérjék esetében tehát vissza kellett nyúlni az elektron individuális mozgását leíró egyenletekhez, és hangsúlyt kellett kapniuk a fehérjék szerkezetében fellelhető szerkezeti specialitásoknak is.

Az elektron elemi részecske, mozgását tehát a kvantummechanika törvényei segítségével lehet leírni. A kvantummechanika „Fermi-féle aranyszabálya” (Fermi's golden rule [6]) elnevezéssel illetik azt az egyenletet, amely megadja annak valószínűségét (W_{ab}), hogy egy elektron egy a állapotból átjuthasson egy b állapotba:

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ab}|^2 \rho, \quad (1)$$

ahol $\hbar = h/2\pi$ (h a Planck-állandó) egy természeti állandó, H_{ab} az a és a b állapot közötti átmenetet leíró Hamilton-mátrix (ami a két elektronállapot közötti elektronikus csatoltság mértékét jellemzi), és ρ a b állapothoz tartozó állapotsűrűség, amely megadja egy bizonyos energiaintervallumon belüli alállapotok számát és elrendeződését. Minél nagyobb az elektront leíró a és b állapotokhoz tartozó hullámfüggvények „átfedése” (azaz minél szorosabb az elektronikus csatoltság), annál nagyobb $|H_{ab}|^2$ – és így természetesen W_{ab} – értéke is. Továbbá, minél számosabb a b állapothoz tartozó alállapotok száma, annál valószínűbb az elektrónátmenet. A fehérjékre vonatkozóan tehát a megoldás kulcsa részint a ρ állapotsűrűséget leíró helyes kifejezés, részint az egymástól aránylag távol álló redox aktív centrumokat összekapcsoló elektronikus csatolás mikéntjének a megtalálása.

Fontos jellemzője az ET-reakcióknak, hogy

1) abban egy elektron kerül át az egyik (kvantummechanikai) állapotból egy másik (kvantummechanikai) állapotba,

2) a reakciók során se nem keletkeznek új, se nem törnek szét régi kémiai kötések (mint egy kémiai reakció során), és

3) az ET olyan gyors, hogy a reakcióban szereplő atomoknak vagy molekuláknak, illetve ezek környe-

zetében levő molekuláknak minden alkotórésze „mozdulatlan” marad (lásd Born–Oppenheimer-köze-lítés, Frank–Condon-elv).

Ennek következtében a reakció előtt a környezettel egyensúlyi állapotban lévő reakciópartnerek a reakció lezajlása után már nincsenek egyensúlyi állapotban a környezetükkel. Ez különösen igaz a reakció előtti és utáni polarizációs állapotokra. Minél nagyobb a kör-nyezet polarizálhatósága, annál jelentősebb ez a kü-lönbség. Míg tehát a kémiai reakciók klasszikus leírás-módjában a reakció lezajlása alatt a partnerek mindig kvázisztatikus egyensúlyban vannak a környezetük-kel, addig az ET-reakciók esetében ez nem áll fenn. Ezek alapján megérthetjük, hogy a „klasszikus” ké-miai reakciók értelmezésére kidolgozott és leggyak-rabban használt, úgynevezett „átmeneti-komplex elmélet” („transition state theory” = TST) nem tudta megfelelően leírni és értelmezni az elektrontranszfer-rel járó reakciókat.

Az elemi részecskék – a duális „részecske-hullám” természetüknél fogva, illetve a Heisenberg-féle hatá-rozatlansági reláció következtében – rendelkeznek azzal a tulajdonsággal, hogy véges valószínűséggel képesek olyan helyen is tartózkodni, ahol a klassziku-s fizika törvényei szerint nem lehetnének. Az (1) egyenlet éppen az ezzel a jelenséggel kapcsolatos alagúteffektus matematikai megfogalmazása. Egy elektron eljuthat az a állapotból a b állapotba még akkor is, ha átlagos kinetikus energiája nem elegendő a két állapot közötti energiagát leküzdésére. Például elektronok esetében mikroszekundumként bekö-vetkezik egy ilyen jelenség, ha a leküzdendő négy-szög-potenciálgát magassága ~ 1 eV, szélessége pedig ~ 20 Å. Jól látható, hogy az (1) egyenlet nem tartal-mazza a hőmérsékletet. Az alagúteffektussal történő ET egyik tulajdonsága tehát éppen az, hogy a hőmér-séklettel független. Nos, éppen ilyen kísérleti eredmé-nyek szolgáltatták az 1960–1970-es években az első bizonyítékokat arra, hogy a fehérjékben az elektron kvantummechanikai alagúteffektus segítségével képes mozogni. A folyamatoknál „mért” közel nulla aktivá-ció energiák pedig még jobban hangsúlyozták a je-lenség alagúteffektus-jellegét.

Mielőtt továbblépnénk, általánosítanunk kell a „kvantummechanikai alagúteffektus” fogalmát molekulákra. Bár a fehérjék esetében a redox reakció során lényegében az elektron mozgását észleljük és mérjük (pl. optikai spektroszkópiával), a valóságban – és az elméleti leírás szempontjából – azonban az elektron egy molekuláris pályán tartózkodik, és így nem „csak” az elektron, hanem az egész molekula (atomok halmaza) részt vesz a folyamatban. A kiinduló állapotban az elektron a redukált redox centrum-hoz tartozik, a végállapotban pedig ez a centrum oxidált állapotba kerül, az eredetileg oxidált állapotú centrum pedig redukált állapotba kerül. A tapasztalat szerint az ilyen biológiai redox folyamatban az ET megtörténéséhez szükséges energetikai állapot eléré-sében jelentős szerepet kapnak a molekulán belüli rezgések, és ezek csatolódása a folyamathoz. Azt

mondhatjuk, hogy az egész molekula azon ügyködik, hogy a redukált redox centrumban lévő elektron átjut-hasson az oxidált redox centrumba. Az egész moleku-la lüktet, pulzál, „lélegzik”, és ezek a szerkezeti fluk-tuációk hozzájárulnak ahhoz, hogy részint a két redox centrum közötti távolság, részint a potenciálgát ma-gassága oly módon változzon, hogy az ET valószínű-sége növekedjen. Ha tehát az egész molekulát tekint-jük egységnek, akkor az ET-reakciók során az egész molekula „hajtja végre” a kvantummechanikai alagút-effektust. Ez a szemléletmód nagy segítség volt más enzimreakciók kvantummechanikai alapokon történő sikeres értelmezésében (lásd pl. hidrogénatom-transz-fer alagúteffektussal).

A fehérjedinamika feltételezett fontossága nem csak az ET-reakciók értelmezése kapcsán merült fel az enzimreakció-kinetikában [7]. Egy kémiai reakció sebességi állandója (k) a klasszikus, Arrhenius-féle megfogalmazásban (amelyet gázfázisú reakciók értel-mezésére dolgoztak ki a 19. század végén) a követke-ző egyszerű exponenciális összefüggés szerint függ a hőmérséklettel (T) és az aktivációs energiától (E_a):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

ahol A egy úgynevezett preexponenciális faktor, amelynek dimenziója megegyezik k dimenziójával. Elsőrendű reakciók esetében ez s^{-1} , azaz frekvencia dimenziójú, ezért frekvenciafaktornak, vagy „a reak-ció próbálkozási frekvenciájának” is nevezik. Éppen ezen a preexponenciális faktoron keresztül az enzi-mek „lélegzését”, illetve a környezet dinamikus voltát már a 20. század közepén megpróbálták beépíteni a reakciókinetikai egyenletekbe. A klasszikus „átmeneti-komplex elmélet” szerint is a reakció során létrejött enzim:szubsztrát komplexnek valamilyen úton ΔU energiátöbbletre kell szert tennie ahhoz, hogy leküzd-hesse azt a potenciálgátat, amely elválasztja az enzim-reakció végállapotától. A *H.A. Kramers* által javasolt

$$k = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (3)$$

egyenletben a preexponenciális faktorban szereplő τ a fehérjeszerkezet fluktuációs időállandója, a ΔU pedig a reakció által legyőzendő potenciális energiagát nagysága. Míg az Arrhenius-féle kifejezésben E_a nem tartalmaz az enzimreakcióra jellemző dinamikus elemeket, addig a Kramers-féle kifejezésben ΔU már tartalmaz. Így tehát a (3) egyenletet tekinthetjük a fehérjékben lezajló ET (redox) reakciók kiindulópon-tjának. Láttuk, hogy az ET reakciósebességét (k_{ET}) leíró egyenletben meg kell jelennie olyan kifejezés-nek, amely az ET lépését követő fehérjerelaxációs folyamatokat értelmezi, és amely elválk az ennél nagyságrendekkel gyorsabban lejátszódó ET lépését leíró tagtól. Ennek legáltalánosabb megfogalmazása – az (1) egyenlet szellemében – a következő formában adható meg:

$$k_{ET}(R_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}(R_{DA})|^2 (M.F.\{R_{DA}\}), \quad (4)$$

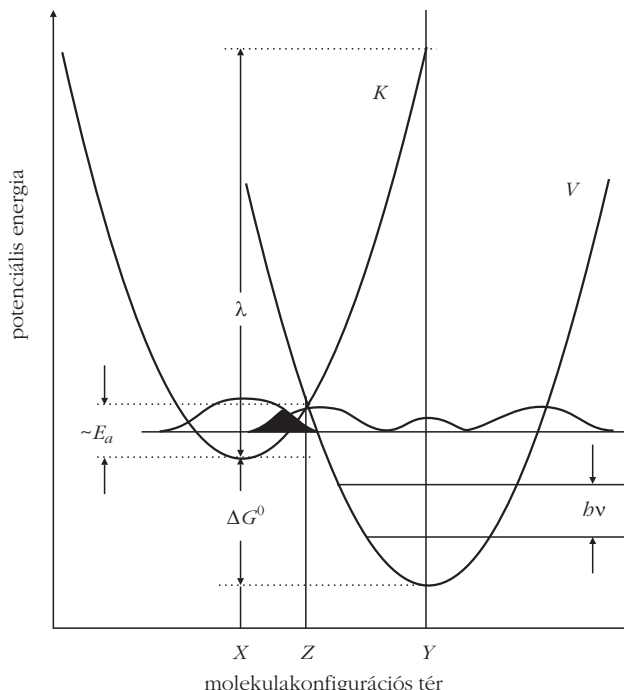
ahol $|H_{DA}(R_{DA})|$ az ET pillanatában a donor- és akceptor-állapotok közötti elektronikus csatolás mértékét megadó tényező, $M.F.\{R_{DA}\}$ a „molekulafaktor”, ami a teljes molekula szerkezeti átrendeződését leíró tényező, és mindkét mennyiség függ a donor-akceptor távolságtól, R_{DA} -tól.

Hogyan mozog az elektron fehéjékben?

1992-ben a kanadai születésű amerikai kémikus, *Rudolph A. Marcus* Nobel-díjat kapott az elektrokémiai reakciók értelmezésére – az 1950–1960-as években kidolgozott – ET-elméletéért [8], amely lényegében azóta is a külsőszférás ET-reakciók legelfogadottabb és leggyakrabban használt elmélete. A Marcus-elmélet félklasszikus változata szerint rögzített (és nem túl nagy) donor-akceptor távolság mellett az ET sebességi állandója (k_{ET}) függ a reakció hajtóerejétől (a reakció során létrejövő szabadenergia változástól: ΔG^0), a molekula, illetve környezetének relaxációjához tartozó reorganizációs energiától (λ), a donor- és az akceptorállapotok közötti elektronikus csatoltságot megadó Hamilton-mátrixtól (H_{DA}) [9]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 \frac{\exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{2\lambda \hbar \omega \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)}\right]}{\sqrt{2\pi \lambda \hbar \omega \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)}}, \quad (5)$$

ahol $\hbar \omega$ az ET-lépéshez kapcsolt molekulamozgás (reorganizáció) karakterisztikus frekvenciájához tartozó energia. Marcus szerint a kiindulási állapotot (amikor a donor redox centrum redukált, az akceptor redox centrum oxidált) és a végállapotot is (amikor a donor redox centrum oxidált és az akceptor redox centrum redukált) egy-egy parabolikus potenciálfelülettel lehet jellemezni (1. ábra) egy olyan $N+1$ dimenziós potenciáltérben, ahol N a molekulát alkotó atomi koordináták száma ($a+1$ a potenciális energia). A K parabola minimuma (X pont) felel meg az egyensúlyi geometriai állapotnak a redox reakció előtt (kiindulási állapot), a V parabola minimuma (Y pont) pedig az egyensúlyi geometriai állapotnak a redox reakció lezajlása után (végállapot). A két minimum közötti potenciálisenergia-különbség a redox reakció szabadenergia-változásával egyenlő (ΔG^0). A reorganizációs energia (λ) annak az energiának felel meg, amelyet a kezdeti egyensúlyi állapothoz kell hozzáadni ahhoz, hogy a kiinduló állapotot olyan geometriai helyzetbe vigyük, amely megfelel a végállapot egyensúlyi geometriai állapotának anélkül, hogy az ET-reakció lezajlott volna. Az ET a két parabola metszéspontját jellemző Z állapot környezetében jöhet létre.



1. ábra. A Marcus-elmélet szerint egy ET-reakció során a kiindulási állapotot és a végállapotot egy-egy parabolikus potenciálfelülettel lehet jellemezni (K és V parabola) egy olyan $N+1$ dimenziós potenciáltérben, ahol N megegyezik a molekulát alkotó atomi koordináták számával ($a+1$ a potenciális energia). X : az egyensúlyi geometriai állapotnak megfelelő N -dimenziós pont a redox reakció előtt. Y : az egyensúlyi geometriai állapotnak megfelelő N -dimenziós pont a redox reakció lezajlása után. ΔG^0 : a szabadenergia változása a reakció során. λ : reorganizációs energia. Az ET a két parabola metszéspontját jellemző Z állapot környezetében jöhet létre. Minthogy az atomi állapotok kvantáltak (erre utal a bv energiakülönbség két energianívó között), ezeket harmonikus oszcillátorokhoz tartozó hullámfüggvényekkel reprezentálhatjuk. Az alagúteffektus valószínűsége a besatírozott területtel arányos. $\sim E_a$ az Arrhenius-féle aktivációs energiához hasonló energiakülönbség.

A Marcus-elmélettel jól lehet magyarázni a rögzített és nem túl nagy távolságokra történő ET-átmeneteket. A reakciósebességi állandó kifejezésében láthatóan megjelennek az egész molekulára jellemző vibrációs energiatagok (λ és $\hbar \omega$ tagokon keresztül). A félklasszikus (Marcus–Hopfield) elmélet kvantummechanikailag magyarázatánál (amelyben a molekulamozgásokat harmonikus oszcillátorokkal jellemezzük) a molekulamozgásokat jellemző karakterisztikus frekvencia mindazon molekulamozgásokat jellemző frekvenciák súlyozott átlaga lesz, amelyek valamilyen szinten hozzájárulnak az ET-reakció végbemeneteléhez. Látható, hogy ha $\hbar \omega \gg k_B T$, akkor $\coth(x) \rightarrow 1$, és k_{ET} alig függ a hőmérséklettől, ami teljes összhangban van a már említett kísérleti eredményekkel.

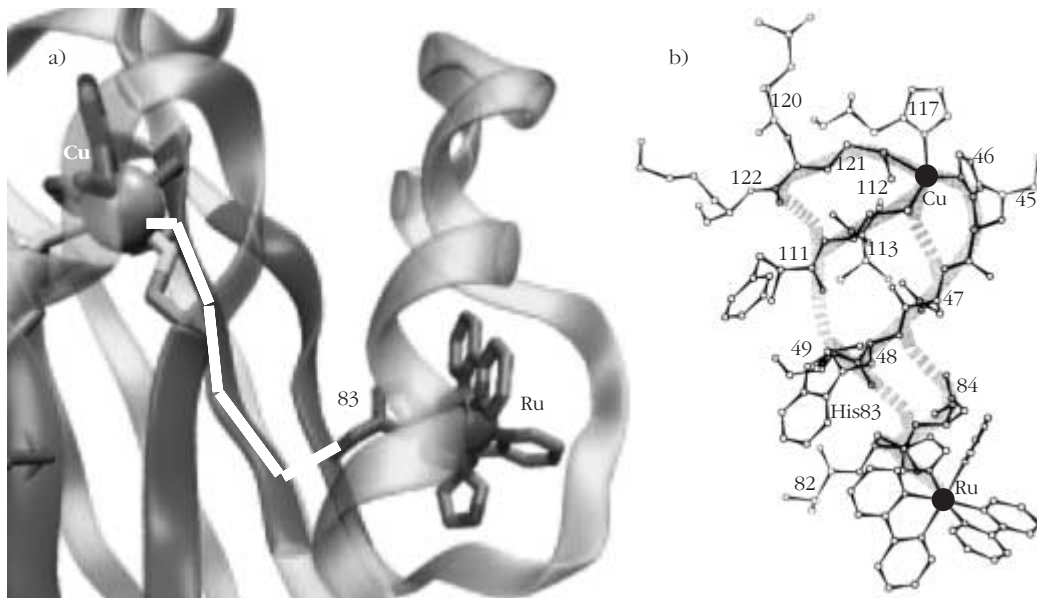
A kezdeti állapotot és a végállapotot jellemző K és V parabolák metszéspontjának megfelelő geometriai környezetben lezajló ET-reakciót azonban változatlanul a $|H_{ab}|^2$ kifejezés uralja. Ez azt jelenti, hogy az ET-reakcióban a donor és akceptor centrumok között az alagúteffektussal lezajló ET csak nem túl nagy távolságon belül tud reális valószínűséggel megvalósulni. Hiába kerül ugyanis a molekula megfelelő geometriai állapotba (1. ábra, Z állapot), ha a kvantumme-

chanikai ET-lépés megtörténésének valószínűsége túl kicsi ehhez (nem-adiabatikus folyamat). Fehérjéken és szerves modellvegyületeken végzett ET-kísérletek eredményei abba az irányba mutattak, hogy az ET-reakcióknak a donor-akceptor távolságtól (R_{DA}) való függése nagyon jól leírható a

$$k_{ET}(R_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|H_{DA}(R_{DA}^0)|^2 (\text{M.F.}\{R_{DA}^0\})}{\exp\left[\beta (R_{DA} - R_{DA}^0)\right]} \quad (6)$$

egyenlettel, amelyben a β értéke $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ és $1,7 \text{ \AA}^{-1}$ közöttinek adódott. Ezek az értékek átfogták azt az intervallumot, amelyben az üvegszerű anyagokra ($1,6 \text{ \AA}^{-1}$), a fehérjék β -redős szerkezetére ($1,37 \text{ \AA}^{-1}$), a fagyott szerves oldószerekre ($1,2 \text{ \AA}^{-1}$), illetve a kovalens kötésekre ($0,7 \text{ \AA}^{-1}$) kapott β értékek találhatóak, és jóval alatta maradtak a fehérjék α -hélix szerkezetére kiszámított ($2,7 \text{ \AA}^{-1}$), illetve a vákuumra jellemző ($3\text{--}5 \text{ \AA}^{-1}$) β értékeknél [10]. Figyelembe véve azt, hogy (1) az 10 \AA -nél nagyobb donor-akceptor távolságok esetén az elektronikus csatolás mértéke már elenyészően kicsi, de (2) kísérleti eredmények szerint $20\text{--}25 \text{ \AA}$ távolságban elhelyezkedő donor-akceptor párok esetében is tapasztalunk ET-reakciót, és (3) látva a mérésekkel kapott β értékek jelentős szórását, egyértelművé vált, hogy a fehérjék belseje nem tekinthető egy homogén és izotróp közegnek az ET mechanizmusának leírása szempontjából. Ismét csak a szerkezeti sajátosságokból kiindulva sikerült megmutatni, hogy a donor- és akceptorcentrumok közötti ET nem egyetlen, széles potenciálgátnak a két centrumot össze-

2. *ábra.* Az azurin molekula egy részletének szalagmodellje (a), illetve golyó-pálcika modellje (a) – a hidrogének nélkül – az aktív centrummal (Cu-ion) és a His83 aminosavhoz kovalensen kötött Ru-komplexszel [Ru(bi-pirimidin)₂-imidazol]. A két redox centrum közötti geometriai távolság $\sim 17 \text{ \AA}$. A redukált Cu-ról a szürke satírozott útvonalakon keresztül juthat el az elektron az oxidált Ru-ra. A szaggatott szakaszok felelnek meg a hidrogénkötések menti, a folytonos szakaszok a kovalens kötések menti ET-lépéseknek. A vélhetően leggyorsabb útvonal a Cu-tól a 46(His)-47(Asn)-48(Tyr)-83(His) aminosavakon keresztül halad a Ru-ig (b), mivel ez az útvonal csak egy H-kötésen keresztül ET-lépést tartalmaz. Az (a) ábrán ennek az útvonalnak az első lépése takarásban van a (Cu mögött helyezkedik el a His46 aminosav), az útvonal további részét pedig szürke vonal jelöli. A molekula folytonos fluktuációja miatt azonban a többi, alternatív útvonal is szóba jöhet a számítások szerint [11, 12].



kötő egyenes mentén történő leküzdésével képzelhető el, hanem a molekulát alkotó és összetartó – kovalens, hidrogén- és van der Waals – kötések mentén, azaz több, egymás utáni ET-lépés eredményeként. Az elektronikus csatolást leíró H_{DA} így szétbomlik elemi ET-lépések szorzatára,

$$H_{AB} = \prod_k \varepsilon_K(k) \prod_b \varepsilon_H(b) \prod_u \varepsilon_U(u), \quad (7)$$

ahol $\varepsilon_K(k)$, $\varepsilon_H(b)$, $\varepsilon_U(u)$ a kovalens kötések menti, a hidrogén kötések menti, és „ugrások” menti ET-lépések elektronikus csatolását írja le, k , b , u pedig ezen csatolások számát jelöli. A fehérjék fluktuációja miatt a donor- és akceptorcentrumok közötti optimális ET-útvonal pillanatról pillanatra változhat; egymáshoz nagyon közel elhelyezkedő, alternatív útvonalak kerülhetnek pillanatról pillanatra „használatba”. Ezek az egymáshoz közeli útvonalak mintegy kijelölnek egy „csatornát”, amelyen belül az ET lezajlik (2. *ábra*). Érezzük és látható is, hogy a valószínűségi ET-útvonal mindig hosszabb a két redox centrum közötti geometriai távolságnál. Két különböző szerkezettel, de azonos donor-akceptor távolsággal rendelkező fehérje esetén csak véletlen lehet az, hogy a donor és akceptor közötti ET sebességi állandójára (k_{ET}) és/vagy annak távolságfüggésére (β) ugyanazokat az értékeket kapjuk, hiszen ezek az értékek függenek az elemi ET-lépések számától és azok milyenségétől is. Egy kötések nélküli, térbeli ET-lépés (hopping) nagy mértékben (nagyságrendekkel) lecsökkentheti az ET sebességét, míg a kovalens kötések mentén létrejött ET-lépések száma jelentősen növeli azt. Bebizonyosodott, hogy az aromás oldalláncoknak

sincs kiemelt szerepe a fehérjén belüli ET-folyamatban, mint ahogyan azt a 20. század 60-as éveiben gondolták. Ugyanakkor felértékelődött a hidrogénkötések szerepe és jelentősége a fehérjék szerkezetében, hiszen ezek jelentős szerepet kaptak a molekulán belüli ET-folyamatokban.

Szent-Györgyi Albertnek igaza volt, a fehérjék elektronvezető molekulák. A biokémia és a molekuláris biológia, valamint a számítástechnika fejlődése lehetővé tette azt, hogy megértjük és matemati-

kai eszközök segítségével le is írhatjuk a fehérjék elektronvezetési mechanizmusát. A mai elképzelésünk szerint mind a fehérjéken belül, mind a fehérjék között az elektron különböző erősségű és fajtájú kémiai kötések mentén mozog. Mozgását jelentős mértékben meghatározza (segíti) a fehérje szerkezete és fluktuációja. A fehérjén belüli és fehérjék közötti elektronmozgás minimális energiavesztéssel jár. A fehérjék elektronvezetési mechanizmusa nagyon jól mutatja, milyen takarékosan bánik a természet a fotoszintézis során megszerzett energiával.

Összefoglalás

„A fehérjék, bizonyos körülmények között, elektromosan vezetők lehetnek.” – állította Szent-Györgyi Albert már 1941-ben. A fehérjék elektronvezetési mechanizmusát azonban csak napjainkban sikerül teljes mélységében megértenünk és leírunk. A leírásban fontos szerepet kapnak (1) a fehérjék szerkezeti (másodlagos és harmadlagos szerkezeti) sajátosságai, (2) a fehérje állandó, „pulzáló” mozgását jellemző rezgések, és (3) az a tény, hogy az elektrontranszfer (ET) lépést időben követi egy lassúbb, az egész molekulára kiterjedő „átrendeződési” lépés, amelynek eredményeként a fehérje ismét dinamikus egyensúlyba kerül a környezetével. A kísérletek és elméleti megfontolások tanulsága szerint a fehérjékben az elektronok a különböző erősségű és

jellegű kémiai kötések mentén mozognak a kvantummechanikából ismert „alagúteffektus” (tunneling) és „töltésugrás” (hopping) segítségével.

Irodalom

1. http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1937/: „...for his discoveries in connection with the biological combustion processes, with special reference to vitamin C and the catalysis of fumaric acid...”
2. Szent-Györgyi A.: *Bioelectronics: A Study on Cellular Regulation, Defense and Cancer*. Academic Press, New York, 1968.
3. Szent-Györgyi A.: *Válogatott Tanulmányok*. (szerk. Elődi Pál), Gondolat Kiadó, Budapest, 1983.
4. Ladik J.: *Kvantumkémia*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969.
5. Rácz Z.: Fizika a kémiában. *Fizikai Szemle* 46 (1996) 93–94.
6. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/fermi.html>
7. Somogyi B., Welch G.R., Damjanovich S.: The dynamic basis of energy transduction in enzymes – *Biochim. Biophys. Acta* 768 (1984) 81–112.
8. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf
9. Moser C.C., Dutton P.L.: Outline of theory of protein electron transfer. In: *Protein Electron Transfer* (ed. D.S. Bendall), BIOS Sci. Publ., Oxford, UK, 1996. 1–21.
10. Gray H.B., Winkler J.R.: Electron tunneling through proteins. *Quart. Rev. Biophys.* 36 (2003) 341–372.
11. Skourtis S.S., Balabin I.A., Kawatsu, T., Beratan D.N.: Protein dynamics and electron transfer: Electronic decoherence and non-Condon effects. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 3552–3557.
12. Curry W.B., Grabe M.D., Kurnikov I.V., Skourtis S.S., Beratan D.N., Regan J.J., Aquino A.J.A., Beroza P., Onuchic J.N.: Pathways, pathway tubes, pathway docking, and propagation in electron transfer proteins. *J. Bioenerg. Biomemb.* 27 (1995) 285–293.

A KOLLEKTÍV ELŐKÉSZÍTÉS, AZ OKTATÁS, A TUDOMÁNY ÉS A TECHNOLÓGIAFEJLESZTÉS SZEREPE AZ ENERGIAPOLITIKÁKBAN

Szergényi István
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Az energia szó (ενεργεια) az ógörögben „isteni tett”-et vagy „bűvös cselekedet”-et jelentett, *Arisztotelész* később „ténykedés, művelet, megvalósultság” értelemben használta. Mára azonban már messze vagyunk attól, hogy az energia szót csak a klasszikus, filozófiai értelemben használnánk. Az a mai élet nélkülözhetetlen, gyakorlati feltétele, de lehet háborúk okozója, sőt a kimenetelüket eldöntő tényező is. Rendelkezésre állását egyre inkább csak átgondolt energiapolitika segítségével lehet biztosítani. De milyen is legyen az? Az alábbiakban a szerző több szervezet és energetikai szakértő véleményét, továbbá saját tapasztalatait összevetve és integrálva adja közre a témával kapcsolatos véleményét, némely vonatkozásban három Nobel-díjas gondolatával is nyomatékosítva.

Szergényi István PhD, a BME tiszteletbeli tanára, az Egyesült Nemzetek Szervezete Európai Gazdasági Bizottsága (ENSZ EGB) Energia Bizottságának volt elnöke

A világ mind bonyolultabbá válásával párhuzamosan az energiakérdés is egyre összetettebb lett. Ezt alátámasztandó a vele kapcsolatban megfogalmazott számos kívánalomból elég csak a legfontosabbakat említeni: egyrészt garantálni kell a jövő biztonságos energiaellátását, másrészt el kell érni az energiafelhasználással is terhelt környezet megkímélését, miközben szem előtt kell tartani a fejlődő országoknak az életszínvonal felzárkóztatására irányuló törekvését. Hogyan biztosítható mindez, amikor a világ tele van konfliktusokkal, és a versengő országok mindegyike keresi a maga javát, amit pedig – ha elég erős – már rendszerint csak mások rovására tud elérni. Egyelőre nem ismert annak a megoldása, hogy miként egyeztethető össze a globalizáció az egyes államok szuverenitásának megőrzésével egy olyan stratégiai szektorban, mint az energetika. Tovább nehezíti a feladat megvalósítását az energiaforrások egyenlőtlen földrajzi eloszlása, nem utolsósorban pedig az, hogy a világ