

BIOELEKTRONICZNY ASPEKT POCHODZENIA I EWOLUCJI ENZYMÓW

Przy próbach tworzenia modeli bioelektronicznych mających związek z rekonstrukcją abiogenezy wychodzić należy, jak się wydaje, od możliwie najprostszyc układów biologicznych (por. 33). Kierując się tym postulatem zwróciłem uwagę na enzymy i katalizę enzymatyczną, które wybrałem również z kilku jeszcze innych, nie mniej ważnych powodów. Po pierwsze, układy enzymatyczne są prawdopodobnie – co ma bezpośredni związek z bioelektroniką – elementarnym „złączem” chemiczno–elektronicznym lub rodzajem tzw. kwantowego szwu życia, a więc jakiejś jednostki funkcjonalnej niosącej i przetwarzającej informację o podstawowym znaczeniu dla procesów życiowych. Po drugie, mówi się już obecnie o przetwarzaniu informacji na poziomie mikroskopowym, o kwantowym komputerze czy molekularnym komputerze (21), mogącym używać do przetwarzania informacji pojedynczych elektronów, atomów lub grup chemicznych.

Jak wiadomo badanie enzymów jest jednym z ważniejszych zadań poznawczych nauki, ponieważ ma miejsce na styku biologii, chemii i fizyki. Postępy techniki badawczej związane z zastosowaniem metod spektralnych i frakcjonowania oraz modelowania komputerowego umożliwiły wyjaśnienie wielu rozmaitych aspektów struktury i funkcji enzymów. Nadal jednak szczegóły ich własności katalitycznych są rozpracowywane przez fizykochemików. Przyjmuje się dziś zgodnie, że tego typu molekuly odgrywają kluczową rolę w procesach życiowych, są w bioenergetyce swego rodzaju maszynami molekularnymi (35), powstanie zaś enzymów w komórce żywej leży u podstaw trwania wszystkich tych procesów. Nic więc dziwnego, że problematyka pochodzenia katalizy enzymatycznej i ewolucji enzymów jest jednym z ważkich transdyscyplinarnych zagadnień w ramach badań mających na celu rekonstrukcję procesów abiogenezy. Problematyka ta ma długą tradycję i bogate piśmiennictwo (zob. np. 3–5, 10–13, 16–20, 22, 27, 31, 34, 36). Ostatnie lata przyniosły nawet, obalenie poglądu o niemożliwości istnienia enzymatycznych funkcji cząsteczek RNA (zob. np. 7). Fakt ten

rzutuje bardzo na poglądy dotyczące powstania życia (24–26), gdyż zakładano powszechnie, że wiąże się ono koniecznie z samorzutną syntezą białek, a dotychczas jedynie białka wykazywały aktywność enzymatyczną. Stawia to problemy pochodzenia i ewolucji enzymów w nowym świetle.

Niezależnie od tego, daje się od niedawna zauważyć „przebijanie się” nowego aspektu poznawczego w badaniach abiogenezy i ewolucji (8, 28–29, 32–33, 37), mianowicie aspektu biorącego pod uwagę kwantowo–mechaniczny opis bioukładów i kwantowe wzbudzenia kolektywne w organizmach żywych. Wydaje się, że pełniejszy wyraz znalazł ten aspekt w szerokiej syntetycznej wizji zjawisk życiowych jaką są koncepcje bioelektroniczne a w szczególności bioelektroniczny model abiogenezy. Niniejszy komunikat ma na celu jedynie zasygnalizowanie istnienia luki poznawczej w odniesieniu do problematyki pochodzenia i ewolucji katalizy enzymatycznej i enzymów.

Niedawno, na II–ej Konferencji nt. bioplazmy w grudniu 1985 r., wskazałem na możliwość stworzenia bioelektronicznego modelu katalizy enzymatycznej, u którego podstaw powinny stać heurystyczne analogie substrato–strukturalno–funkcjonalne pomiędzy układami enzymatycznymi a urządzeniami mikroelektronicznymi i chemotronicznymi oraz na możliwość istnienia plazmowego mechanizmu funkcjonowania enzymów (38–39). W obszernym przeglądzie zebrałem tam i przedyskutowałem dane empiryczne i argumenty za występowaniem różnych obszarów mikroplazmowych w obrębie makromolekuł enzymów, supramolekularnych kompleksów enzymatycznych i fazy wodnej. Byłyby to mikroplazmy: elektronowo–dziurowe, ekscytonowe, dipolowe, itp., bądź w zależności od własności elektronicznych odpowiednich mikroobszarów na przykład plazmy: nadprzewodnikowe, półprzewodnikowe, elektrolitu; wreszcie plazmy jednowymiarowe, dwuwymiarowe, itd. Prawdopodobnie, sprzęgnięcie procesów mających miejsce w tych rodzajach mikroplazm może być odpowiedzialne za kluczowe mechanizmy katalizy enzymatycznej. Konieczne jest więc poszukiwanie relacji między parametrami plazmowymi a selektywnością i wydajnością enzymów.

W przypadku katalizy na półprzewodnikach organicznych znajdowane są już podobne do wspomnianych powyżej korelacje pomiędzy przewodnością elektryczną a aktywnością katalityczną (zob. np. 23 s. 451). Ogólnie mówiąc półprzewodniki typu n działają jak czynniki redukujące a typu p jak utleniające, natomiast aktywność katalityczna podnosi się, gdy energia aktywacji zmniejsza się a przewodność wzrasta. Parametry przewodnictwa elektrycznego zależą głównie od struktury chemicznej molekuł, tj. liczby elektronów p i stopnia delokalizacji, jak również od barier międzymolekularnych i defektów. Na katalityczne własności mają również wpływ specyficzne właściwości chemiczne czy strukturalne katalizatora, chociażby charakter jonu metalu, np. metalo-ftalocyanin – katalizatorów organicznych podob-

nych strukturalnie do porfiryn, a tym samym centrów aktywnych w enzymach hemowych.

Analogiczne aspekty dotyczą również tzw. metali organicznych. Badania wzbudzeń plazmowych w tych substancjach nie są na razie wiązane z teorią katalizy. Niemniej jednak sugeruje się już, na razie tylko w przypadku półprzewodników nieorganicznych, że kolektywne wzbudzenia elektronowe dysków plazmowych (specjalnych struktur geometrycznych) mogą odgrywać jakąś rolę w katalizie (14). Mianowicie dyski te byłyby rezerwuarem, w którym odkładałaby się energia z reakcji egzoergicznej zachodzącej na powierzchni danego katalizatora, a częstość plazmonu dyskowego mogłaby być „dostrojona” do jakiejś reakcji chemicznej, np. 1,88 eV dla 100 Å-ego dysku ZnO. W moim przekonaniu, za przyspieszanie reakcji chemicznej odpowiedzialna byłaby mikroplazma elektronowa a za inhibicję mikroplazma dipolowa, z uwagi chociażby na różne pojemności energetyczne tych domen plazmowych czy szybkość przepływu energii. Należałoby czegoś takiego jak dyski plazmowe poszukiwać w molekułach enzymów. Być może takim dyskiem z nadprzewodzącą plazmą okaże się pierścień porfirynowy w enzymach hemowych.

Te idee są zgodne, jak mi się wydaje, z nowszymi poglądami na temat reakcji enzymatycznych. Otóż trzeba zauważyć, że odpowiedni substrat jakiegoś enzymu jest dostosowany ściśle do miejsca aktywnego tego enzymu i dlatego późniejsza reakcja przebiega przy nieobecności rozpuszczalnika, tj. jak gdyby w fazie gazowej. Stąd uważa się, że dotychczasowe badania doświadczalne mechanizmów działania enzymów, oparte na analogii z reakcjami w roztworze, powinny być przewartościowane, zreinterpretowane. Interpretacja reakcji enzymatycznych wymaga informacji dotyczących chemii fazy gazowej, których właśnie brakuje (9). Być może przydatne tu będą badania nad katalizą heterogeniczną w nisko-ciśnieniowych plazmach (15). Tak więc tajemnica reakcji enzymatycznych wydaje się prosta. Enzymy „rozwinęły” pomysłowe sposoby przeprowadzania reakcji fazy gazowej w roztworze wodnym. Skąd by im to się wzięło? Prawdopodobnie jest to skutkiem ich glinokrzemianowego pochodzenia z wczesnego prekambriu. Teorie krzemowych form protożycia (zob. np. 6, 30) będą w tym kontekście adekwatnym tłem rozważań. Ażeby wyjaśnić pochodzenie i ewolucję enzymów należałoby zapewne wspomnianą powyżej hipotezę dysków plazmowych zastosować również do katalizatorów glinokrzemianowych jako poprzedników dzisiejszych enzymów. Ważne w tym kontekście jest istnienie takich na przykład reliktyw biochemicznych jak enzym silikaza czy uzależnienie biosyntezy DNA od pewnych związków krzemoorganicznych.

Na zakończenie wspomnę, że ostatnio enzymy znajdują zastosowania techniczne w dziedzinie leżącej na styku biotechnologii i mikroelektroniki (zob. np. 1–2), co nie jest bez znaczenia dla zarysowanej tu problematyki. Tak więc bioelektroniczny aspekt pochodzenia i ewolucji enzymów i katalizy

enzymatycznej okazuje się być ważny nie tylko z punktu widzenia poznawczego ale i praktycznego.

LITERATURA

1. Aizawa M., Bioelectronics and enzymes, (w j. jap.), *Bio Ind.* 4(7), 586–591, 1987 (CA 107:232330p).
2. Akaike T., Bioelectronic polymers, (w j. jap.), *BME* 1(2), 86–93, 1987 (CA 107:12697y).
3. Bakyrđzijewa N. T., Rol jonow metallow w ewolucii fermentnych sistemi i regulacji metabolizma, (W): Samoregulacija metabolizma rastienij, Bołgarskaja Adademija Nauk, Instytut Fizjologii Rastienij im. Metodija Popowa, Sofija 1981, s. 19–35.
4. Black S., Pre-cell evolution and the origin of enzymes, *Nature* 226, 754–755, 1970.
5. Buvet R., A simple analogical model for the selection of optical activity of the most efficient catalysts in the course of molecular evolution, *Origins of Life* 8, 267–270, 1977.
6. Cairns-Smith A. G., *Genetic Takeover and the Mineral Origins of Life*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.
7. Cech T. R., Bass B. L., Biological catalysis by RNA, *Ann. Rev. Biochem.* 55, 599–629, 1986.
8. Chela-Flores J., Evolution as a collective phenomenon, *J. theoret. Biol.* 117, 107–118, 1985.
9. Dewar M. J. S., New ideas about enzyme reactions, *Enzyme* 36, 8–20, 1986.
10. Dose K., Ordering processes and the evolution of the first enzymes, (W): *Protein Structure and Evolution*, Eds.: J. L. Fox, Z. Deyl, A. Blazej; Dekker, New York 1976, s. 149–184.
11. Egami F., Origin and early evolution of transition element enzymes, *J. Biochem.* 77, 1165–1169, 1975.
12. Fox J. L., Evolution and enzymes, (W): *Molecular Evolution and Protobiology*, Eds.: K. Matsumoto, K. Dose, K. Harada, D. L. Rohlifing; Plenum Publ. Corp., New York 1984, s. 331–338.
13. Georiev G., Bakardjewa N., Primary catalytic systems of biogenesis and structure–functional evolution of biocatalysers, *Origins of Life* 6, 413–421, 1975.
14. Gersten J. I., Disk plasma oscillations, *J. Chem. Phys.* 77, 6285–6288, 1982.
15. Gicquel A., Cavadias S., Amouroux J., Heterogeneous catalysis in low–pressure plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19, 2013–2042, 1986.
16. Hall J. G., Koehn R. K., The evolution of enzyme catalytic efficiency and adaptive inference from steady–state kinetic data, (W): *Evolutionary Biology*, Vol. 16, Eds.: M. K. Hechet, B. Wallace, G. T. Prance; Plenum Publ. Corp., New York 1983, s. 53–96.
17. Kacser H., Beeby R., Evolution of catalytic proteins or on the origin of enzyme species by means of natural selection, *J. Mol. Evol.* 20, 38–51, 1984.
18. Keleti T., Welch G. R., The evolution of enzyme kinetic power, *Biochem. J.* 223, 299–303, 1984.
19. King G. A. M., Evolution of the coenzymes, *BioSystems* 13, 23–45, 1980.
20. Lambert G. R., Enzymic editing mechanisms and the origin of biological information transfer, *J. theoret. Biol.* 107, 387–403, 1984.
21. Mahler G., Obermayer K., Towards the quantum computer: Information processing with single electrons, (W): *International Symposium on Synergetics: Computational Systems*, Elman 1987 (Ed. H. Haken), Springer (preprint).
22. McGlade J., Allen P., Evolution of multifunctionalism in enzymes: specialist versus generalist strategies, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43, 1052–1058, 1986.

23. Meier H., *Organic Semiconductors. Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
24. Orgel L. E., *Molecular replication and the origins of life*, (W): *The Lesson of Quantum Theory*, Eds.: J. de Boer, E. Dal, O. Ulfbeck; Elsevier Sci. Publ., Amsterdam 1986, s. 283–294.
25. Orgel L. E., *RNA catalysis and the origins of life*, *J. theoret. Biol.* 123, 127–149, 1986.
26. Pace N. R., Marsh T. L., *RNA catalysis and the origin of life*, *Origins of Life* 16, 97–116, 1985.
27. Rudienko A. P., *Teorija samorazvitija otkrytych kataliticheskikh sistem*, izd. Moskowskogo uniwersiteta, Moskwa 1969.
28. Sedlak W., *Ewolucja bioplazmy*, *Roczn. Filoz.* 23, z. 3, 95–116, 1975.
29. Sedlak W., *Podstawy kwantowej paleobiofizyki*, *Roczn. Filoz.* 28, z. 3, 119–145, 1980.
30. Sedlak W., *Kierunek – początek życia. Narodziny paleobiochemii krzemu*, Red. Wyd. KUL, Lublin 1985.
31. Szamosi J., *Chemical amplification through competitive autocatalysis*, *Origins of Life* 16, 165–167, 1985.
32. Szram F. R., *O relatywistko-kwantowo-mechaniczeskom podchodzie k ewolucii*, *Ż. Obszcz. Biol.* 41, 557–573, 1980.
33. Ślaga S. W., *Bioelektroniczny model ablogenezy*, (W): *Perspektywy bioelektroniki*, J. Zon i M. Wnuk (red.), Red. Wyd. KUL, Lublin 1984, s. 13–26.
34. Visser C. M., *Evolution of biocatalysis*, *Origins of Life* 14, 291–305 | 693–705, 1984.
35. Welch G. R., Kell D. B., *Not just catalysts – molecular machines in bioenergetics*, (W): *The Fluctuating Enzyme*, Ed. G. R. Welch; Wiley, New York 1986, s. 451–492.
36. Williams M. D., Fox J. L., *The origin and evolution of enzyme catalysis*, (W): *The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry*, Eds.: K. Dose, S. W. Fox, G. A. Deborin, T. E. Pavlovskaya; Plenum Publ. Corp., New York 1974, s. 461–468.
37. Wnuk M., *Roła układów porfiryńowych w ewolucji życia*, ATK, Warszawa 1987 (tom IX z serii: *Z Zagadnień filozofii przyrodoznawstwa i filozofii przyrody*, pod red. M. Lubańskiego i S. W. Ślaga).
38. Wnuk M., *Bioelectronic aspect of enzymatic catalysis*, *Roczn. Filoz.* 35, z. 3, (w druku).
39. Wnuk M., *Możliwość udziału plazmy fizycznej w katalizie enzymatycznej*, (W): *Bioplazma. Materiały z II-ej Krajowej Konferencji nt. bioplazmy*, KUL, Lublin 18 grudnia 1985, W. Sedlak, J. Zon i M. Wnuk (red.), Red. Wyd. KUL, Lublin 1988 s. 1988, s. 87–112.

THE BIOELECTRONIC ASPECT OF THE ORIGIN AND EVOLUTION OF ENZYMES

(Summary)

In the present paper it has been shown that the knowledge on the mineral origins of life and the recent elucidation of microelectronic aspects of enzymatic processes may give some important insights into the origin and evolution of enzymes. It has been emphasized that various microplasma regions may occur in macromolecules and supramolecular enzymatic complexes. The coupling among processes taking place in plasmas may be responsible for some crucial mechanisms of catalysis. The synthesis of protoenzymes in the electron plasma of semiconducting aluminosilicates during abiogenesis has been suggested. In this context it has been pointed out that the hypothesis of disk plasma oscillations in some catalysts should be applied to the explanation of the origin and evolution of enzymes.