

BIOELEKTRONIKA

**Materiały I Krajowego Sympozjum
Lublin, 14–15 maja 1975**

**pod redakcją
Włodzimierza Sedlaka**

BIOELECTRONICS

**Proceedings of the First National Symposium
Lublin, 14–15 May 1975**

**Edited by
Włodzimierz Sedlak**

Lublin 1979

**Towarzystwo Naukowe
Katolickiego Uniwersytetu Lubelskiego**

ROLA UKŁADÓW PORFIRYNOWYCH W EWOLUCJI MOLEKULARNEJ ŻYCIA

W poszukiwaniu istoty i początku życia badania biochemiczne jego współczesnych form, laboratoryjna synteza organiczna i paleobiochemia dają dotychczas wyniki równoległe. Poszukuje się kryteriów na ich zbieżność /47 s. 162/. W tych poszukiwaniach warto przypomnieć, że wkraczanie w problematykę ewolucji życia jako procesu chemicznego bez uwzględnienia aspektów fizycznych w skali molekularnej jest nieadekwatne do rzeczywistości. Może dlatego pojawia się już nowa dziedzina wiedzy dotycząca ewolucji biofizycznej /47 s. 149/. Dziedzina ta zapewne rzuci nowe światło na mechanizmy ewolucji życia.

Przy rozważaniu fizycznych aspektów molekularnej ewolucji życia napotyka się interesujące i istotne zagadnienie wiązania energii promieniowania elektromagnetycznego /5, 14, 36, 45, 46/, najpospolitszej formy energii środowiska pierwotnego. Wiadomo, że do wiązania tej energii życie wykorzystywało układy porfiryne. Z tego względu, jak również z uwagi na ich doniosłą rolę w obecnej molekularnej organizacji życia, problem układów porfiryne jest jednym z centralnych.

Układ porfiryne jest cząsteczką zawierającą cztery pierścienie pirolowe połączone ze sobą grupami metinowymi (=CH-) o bardzo charakterystycznym kształcie strukturalnym. Atomy wodoru grup imidowych pirolu mogą być wymieniane na atomy metali, natomiast atomy wodoru przy węglach pirolu i mostkach metinowych mogą być podstawiane przez różne grupy funkcyjne. Umożliwia to występowanie porfiryne w wielu formach.

Problemy dotyczące powstania porfiryne i ich wejścia do molekularnej organizacji życia oraz dalszej ewolucji nie są rozstrzygnięte. Zagadnienia z tym związane bada szereg nauk, głównie geochemia, fizyka, kosmochemia, biochemia, paleobiochemia, paleobiofizyka. W miarę przebywania coraz bardziej licznych, pozornie odległych od siebie, faktów dotyczących porfiryne, problemy te stają się coraz bardziej złożone /8, 12, 13, 24, 25, 27-29, 32, 34-37, 48-50/.

Układ porfiryne jako podstawa zielonych barwników liści (chlorofile) i czerwonych barwników krwi (hemoglobiny) decyduje o przebiegu fotosyntezy i oddychania, najpowszechniejszych i najważniejszych procesów biochemicznych, na których opiera się życie na Ziemi. Biologiczne role porfiryne są znacznie liczniejsze /1/.

Układ porfirykowy zawierają także enzymy heminowe (cytochromy, katalaza, peroksydazy) i pewne pigmenty. W sumie w obecnej organizacji molekularnej życia znaleziono kompleksy z magnezem, żelazem, miedzią i wanadem. Drogi ewolucji biochemicznej tych metaloporfiryn nie są znane. Czy w ewolucji biochemicznej brały udział kompleksy porfirykowe z innymi pierwiastkami, jest problemem do zbadania.

Porfiryny występują także w minerałach, np. w ropie naftowej, łupkach palnych, węgla /2/, jak również poza Ziemią, np. na Księżycu /16, 20-22/, w meteorytach /18, 19/, w przestrzeni międzyplanetarnej i międzygwiazdnej /16/. Wszędobylskość tych pierścieni czteropirolowych jest intrygująca.

Trudne jest do rozstrzygnięcia biogenne czy abiogenne pochodzenie porfiryn. Występowanie ich już w formacjach prekambryjskich /7, 30, 31/, a więc pochodzących z okresu, w którym, jak się uważa, był początek fotosyntezy, dowodzić może ich biotycznego pochodzenia. Podobnym dowodem może być występowanie ich w ropie naftowej. Mogły one jednak powstać drogą abiogenną, bowiem badania laboratoryjne wykazały, że mikroilości porfiryn tworzą się w warunkach wyładowań elektrycznych w układach $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ /17, 23/, zbliżonych zatem do warunków atmosfery pierwotnej Ziemi. Mechanizm tej syntezy nie jest znany, ale porfiryny uzyskane w jej wyniku posiadają zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o długościach fal odpowiadających zakresowi widzialnemu. Może to sugerować, że pierwotne abiotyczne porfiryny udostępniły duże ilości energii słonecznej dla dalszej ewolucji chemicznej i biologicznej. Ze względów energetycznych mogą być one zatem uważane za pierwsze związki o znaczeniu biologicznym w ewolucji chemicznej /23/. Problem pochodzenia porfiryn dodatkowo komplikuje, wspomniana wyżej, ich obecność w środowiskach pozaziemskich, co może sugerować ich przywędrowanie z kosmosu /17/.

Pewną wskazówką w rozstrzygnięciu tych problemów mogą być poszukiwania reliktyw biochemicznych w organizmach występujących współcześnie. Odnaleziony kompleks dwupirolowy wanadu, a nie czteropirolowy, u obecnych żachw (*Ascidiae*) może być etapem rozwoju, który doprowadził do wytworzenia porfiryn. Ślad ten, być może, umożliwi kiedyś rozwiązanie zagadnienia pochodzenia porfiryn i ich kompleksów z metalami znajdujących w kerogenie /47 s. 118/.

Chociaż dotychczas nie znaleziono kompleksów porfirykowych z krzemem jako relikty, to jednak fakt otrzymania ich na drodze laboratoryjnej /3, 6, 15, 38/ w zestawieniu z istniejącą, bardzo prawdopodobną, hipotezą dotyczącą roli krzemu w ewolucji biochemicznej /39-41/ stawia nowy problem /47 s. 126/.

Rozstrzygnięcie wielu problemów dotyczących pochodzenia porfiryn, ich ewolucji i wyróżniającej roli w obecnych procesach życiowych będzie wymagało wykorzystania wyników fizyki. Wniosek ten wypływa naturalnie ze wspomnianego faktu udziału układów porfirykowych w zamianie energii elektromagnetycznej ze środowiska na jej inne postaci. Porfiryne u organizmów fotosyntetyzujących jest niejako sitem energetycznym dopuszczającym do dalszych procesów życiowych promieniowanie elektromagnetyczne o pewnej ściśle określonej energii. Powstają tu pytania, dlaczego promieniowanie elektromagnetyczne o takiej właśnie energii jest przetwarzane przez obecne organizmy fotosyntetyzujące oraz czy w procesie ewolucji życia wykorzystywane było promieniowanie elektromagnetyczne o innej energii, większej lub mniejszej niż obecnie, np. odpowiadającej promieniowaniu podczerwonemu lub ultrafioletowemu. Na taką możli-

wość wskazuje istnienie, traktowanych jako relikty, pewnych bakterii przetwarzających energię wyłącznie w zakresie bliskiej podczerwieni /37/.

Przy rozważaniu energetycznych funkcji porfiryn konieczne jest wspomnienie o ich własnościach elektronicznych. Własności te są istotne dla przemian chemicznych w organizmie, co podkreśla elektromagnetyczna koncepcja zjawisk życiowych w odniesieniu do procesów elektronicznych w półprzewodzącej substancji białkowej /42, 44/. W tym aspekcie ważne jest odkrycie półprzewodnictwa porfiryn, które to badania zapoczątkowano w 1948 r. /10/. W oparciu o nie zaproponowano teorie półprzewodnikowe fotosyntezy /4, 26 za 11/. Według nich cząsteczki chlorofilu będąc umieszczone między warstwami lipidów oraz protein tworzą warstwy typu p i n. W warunkach tych zachodzi dyfuzja elektronów i dziur w przeciwnych kierunkach, zapoczątkowując cykl reakcji chemicznych utleniania i redukcji /11/, ponieważ dziury są czynnikiem utleniającym a elektrony redukującym.

Dane półprzewodnictwa mogą również rzucać światło na problematykę oddziaływań wzajemnych proteina — grupa prostetyczna. Przenoszenie elektronów pomiędzy cytochromami może wystąpić dzięki mechanizmowi półprzewodnictwa /11/, bowiem według nowszych koncepcji procesy katalizy dokonują się w oparciu o półprzewodnikowe własności katalizatora /9, 33/. Półprzewodnictwo związków biologicznie ważnych mogło być zatem istotnym warunkiem startu i organizacji życia /43/.

W układach porfiryńowych stwierdzono, podobnie jak w innych półprzewodnikach, występowanie tzw. efektu tlenowego, polegającego na wzroście absorpcji promieniowania elektromagnetycznego i przewodnictwa elektrycznego w obecności tlenu, który przyłączając elektrony staje się ich nośnikiem w półprzewodniku. Interesujący wydaje się związek pomiędzy tym efektem w półprzewodnikach a oddychaniem tlenowym organizmów. Efekt tlenowy byłby zatem filogenetycznie starszy niż fizjologiczne oddychanie tlenowe. Możliwe, że ten szczegół półprzewodnictwa został rozwinięty w toku filogenezy do czynności oddychania /43/. Dotychczas w literaturze akcentowano stronę fizjologiczną i biochemiczną, na stronę elektroniczną nie zwracano uwagi.

W zakresie badań właściwości elektronicznych warto także wspomnieć o porfiryńach jako o modelach do badania nadprzewodnictwa organicznego w temperaturze pokojowej /1/. W energetycznym aspekcie ewolucji można jeszcze rozpatrywać własności emisyjne układów porfiryńowych, które to własności są komplementarne do absorpcyjnych. Porfiryńa, będąc prostą strukturą, posiada bogactwo funkcji. Wydaje się zatem, że rozpatrywanie roli układów porfiryńowych w ewolucji biochemicznej w aspektach fizycznych, a w szczególności elektronicznych jest interesujące i może doprowadzić do ważnych rozstrzygnięć.

LITERATURA

1. Adler A.: Porphyrins as model systems for studying structural relationships. „Annals of the New York Academy of Science” 206:1973 s. 7-17.
2. Baker E.: Porphyrins. W: Organic Geochemistry. Ed. Eglinton G. and Murphy M. T. Berlin-Heilderberg-New York 1969 s. 464-497.
3. Boylan D. B., Calvin M.: Volatile Silicon Complexes of Etioporphyrin I. „Journal of the American Chemical Society” 89:1967 s. 5472 n.

4. Bradley D. F., Calvin M.: Effect of thioctic acid on the quantum efficiency of the Hill reaction in intermittent light. *Proceedings of the National Academy of Science USA* 41:1955 s. 563-571.
5. Broda E.: *Bioenergetic Evolution. W: Biochemical Evolution and the Origin of Life.* Ed. E. Schoffeniels. Amsterdam 1971 s. 224-235.
6. Buchler J. W., Puppe L., Rohbock K., Schneehage H. H.: Methoxo- und Phenoxo-metallkomplexe des Octaäthylporphine mit Zentralionem des Typs M^{3+} , M^{4+} , und MO^{3+} ; neue Wolfram- und Rhenium porphine. „*Chem. Ber.*“ 106:1973 s. 2710-2732.
7. Calvin M.: Molecular Paleontology. „*Perspectives in Biology and Medicine*“ 13:1969 nr 1 s. 45-62.
8. Calvin M.: *Chemical Evolution. Molecular evolution towards the origin of living systems on the Earth and Elsewhere.* Oxford 1969 (tłum. ros. Moskwa 1971 s. 149-154).
9. Caserta G., Cervigni T. Piezoelectric theory of enzymic catalysis as inferred from the electromechanochemical principles of bioenergetics. „*Proceedings of the National Academy of Science USA*“ 71:1974 s. 4421-4424.
10. Eley D. D.: Phthalocyanines as semiconductors: „*Nature*“ 162:1948 s. 819.
11. Eley D. D.: *Semiconductivity in Biological Molecules. W: Horizons in Biochemistry.* Ed. Kasha M., Pullman B. New York-London 1962 s. 341-380.
12. Evstigneev V. E.: On evolution of the photosynthetic pigments. „*Space Life Sciences*“ 4:1973 s. 448-454.
13. Fox S. W., Dose K.: *Molecular Evolution and the Origin of Life.* San Francisco 1972 (tłum. ros. Moskwa 1975 s. 135-137).
14. Gaffron H.: The role of light in evolution: the transition from a one quantum to a two quanta mechanism. W: *The Origins of Prebiological Systems and of Their Molecular Matrices.* New York and London 1965 s. 437-461.
15. Gouterman M., Schwarz P., Smith P. D., Dolphin D.: Porphyrins. XXVII. Spin-orbit coupling and luminescence of Group IV complexes. „*Journal of Chemical Physics*“ 59:1973 nr 2 s. 676-690.
16. Hodgson G. W.: Exobiology of porphyrins. „*Theory of Experimental Exobiology*“ 1:1971 s. 83-103.
17. Hodgson G. W.: *Cosmochemical Evolution of Large Organic Molecules. Illustrative Laboratory Simulations for Porphyrins.* „*Annals of the New York Academy of Science*“ 194:1972 s. 86-97.
18. Hodgson G. W., Baker B. L.: Evidence for Porphyrins in the Orgueil Meteorite. „*Nature*“ 1964 s. 125-131.
19. Hodgson G. W., Baker B. L.: Porphyrins in meteorites: Metal complexes in Orgueil, Murray, Cold Bokkveeld, and Mokois Carbonaceous Chondrites. „*Geochimica et Cosmochimica Acta*“ 33:1969 s. 943-958.
20. Hodgson G. W., Bunnenberg E., Halpern B., Peterson E., Kvenvolden K. A., Ponnampereuma C.: Carbon compounds in lunar fines from Mare Tranquillitatis- II. Search for porphyrins. *Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference* „*Geochimica et Cosmochimica Acta*“ Supplement 1. 2:1970 s. 1829-1844.
21. Hodgson G. W., Bunnenberg E., Halpern B., Peterson E., Kvenvolden K. A., Ponnampereuma C.: Lunar pigments: Porphyrin-like compounds from an Apollo 12 sample. *Geochimica et Cosmochimica Acta. Supplement 2.* 2:1971 s. 1865-1874.
22. Hodgson G. W., Kvenvolden K., Peterson E., Ponnampereuma C.: A quest for porphyrins in lunar soil: samples from Apollo 11, 12, and 14. „*Space Life Sciences*“ 3:1972 s. 419-424.
23. Hodgson G. W., Ponnampereuma C.: Prebiotic porphyrin genesis: porphyrins from electric discharge in methane, ammonia, and water vapor. „*Proceedings of the National Academy of Science USA*“ 59:1968 s. 22-28.

24. Kamen M. D.: Remarks on the role tetrapyrrolic iron and magnesium chelates in evolutionary biochemistry. Proceedings of the Fifth International Congress of Biochemistry. Moscow 10-16 Aug. 1961. W: Evolutionary Biochemistry. Ed. S. Ochoa. New York s. 335 n.
25. Karapetyan N. V.: Evolution of the Pigment System and Primary Processes of Photosynthesis. W: Chemical Evolution and the Origin of Life. Eds. R. Buvet and C. Ponnampereuma. Amsterdam 1971 s. 307-312.
26. Katz E. W.: Photosynthesis in Plants. Ed. J. Franck, W. E. Loomis. Ames, Iowa 1949.
27. Kenyon D. H., Steinman G.: Biochemical predestination. New York — London 1969 (tłum. ros. Moskwa 1972 s. 184-189).
28. Krasnovsky A. A.: The Models of the Evolution of Photochemical Electron Transfer. W: Chemical Evolution and the Origin of Life. Eds. R. Buvet and C. Ponnampereuma. Amsterdam 1971 s. 279-287.
29. Krasnovsky A. A.: The Evolution of Photochemical Electron Transfer System. W: Prebiotic and Biochemical Evolution. Eds. A. P. Kimball and J. Oró. Amsterdam — London 1971 s. 209-216.
30. Kvenvolden K. A.: Organic Geochemistry of Early Precambrian Sediments. Int. Geol. Congr. Rep. Sess. 24 th. 1972 nr 1 s. 31-42.
31. Kvenvolden K. A., Hodgson G. W.: Evidence for porphyrins in Early Precambrian Swaziland System Sediments. „Geochimica et Cosmochimica Acta” 33:1969 s. 1195-1202.
32. Mauzerall D.: Why chlorophyll? „Annals of the New York Academy of Science” 206:1973 s. 483-494.
33. Molinari E.: Photoeffects in Chemisorption and Catalysis. W: Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors held in Moscow 1968. Berlin 1969 s. 167.
34. Oparin A. I.: Wozniknowienije i naczalnoje razwitije žyźni. Moskwa 1966 (tłum. pol. Warszawa 1968 s. 221-246).
35. Oparin A. I., Krasnowskij A. A., Umrichina A. W.: Puti abiogiennogo obrazowanija porfirinow. W: Chłorofiłł. Red. A. A. Szłyk. Mińsk 1974 s. 37-48.
36. Pullman B.: Electronic factors in biochemical evolution. W: Exobiology. Ed. C. Ponnampereuma. Amsterdam 1972 s. 136-169.
37. Rayner-Canham G. W.: Porphyrins and Evolution. „Can. Chem. Educ.” 8:1972 nr 1 s. 5 n.
38. Schaffer A. M., Gouterman M.: Porphyrins. XXI. Extenden Hückel Calculation on Group IV Metal Complexes. „Theoretica Chimica Acta” [Berl.] 18:1970 s. 1-13.
39. Sedlak W.: Ewolucja biochemiczna i teoria silicydów. „Roczniki Filozoficzne” (RF) 7:1959 z. 3 s. 68-112.
40. Sedlak W.: Krzem jako wskaźnik ewolucji biochemicznej. „Kosmos A” 1965 z. 1 s. 23-30.
41. Sedlak W.: Rola krzemu w ewolucji biochemicznej życia. Warszawa 1967.
42. Sedlak W.: ABC elektromagnetycznej teorii życia. „Kosmos A” 1969 z. 2 s. 165-174.
43. Sedlak W.: Biofizyczne podstawy świadomości. RF 1969 z. 3 s. 125-155.
44. Sedlak W.: Wstęp do elektromagnetycznej teorii życia. RF 18:1970 z. 3 s. 101-126.
45. Sedlak W.: Plazma fizyczna i laserowe efekty w układach biologicznych. „Kosmos A” 1970 z. 2 143-154.
46. Sedlak W.: Laserowe procesy biologiczne. „Kosmos A” 1972 z. 2 s. 533-545.
47. Sedlak W.: U źródeł nowej nauki. Paleobiochemia. Warszawa 1973.
48. Sironval C.: The Evolution of chlorophyll containing photoactive structures. W: Biochemical Evolution and the Origin of Life. Ed. E. Schoffeniels. Amsterdam 1971 s. 239-258.
49. Szutka A.: Probable Synthesis of Porphine-Like Substances During Chemical Evolution. W: The Origin of prebiological Systems and of Their Molecular Matrices. Ed. S. W. Fox. New York and London 1965 s. 243-254.
50. Umrichina A. W.: Abiogiennyj sintiez porfirynow. W: Problemy wozniknowienija i suszcznosti žyźni. Red. A. I. Oparin. Moskwa 1973 s. 73-79.

THE ROLE OF PORPHYRIN SYSTEMS IN THE MOLECULAR EVOLUTION OF LIFE

Summary

A general review of the current state of research into the role of porphyrin systems in the molecular evolution of life is presented and it is founded upon the evidence provided by recent literature in the fields of geochemistry, physics, cosmochemistry, biochemistry, paleobiochemistry and paleobiophysics. The following problems are emphasized: 1. Did porphyrin complexes with silicon take part in the molecular history of life? 2. What was the role of porphyrins in the early stages of biophysical evolution? 3. The contemporary electronic role of porphyrin systems in bioenergetics.

It has been suggested that the problem of bioelectronic aspect of porphyrin role in the molecular evolution is worthy of further research.