

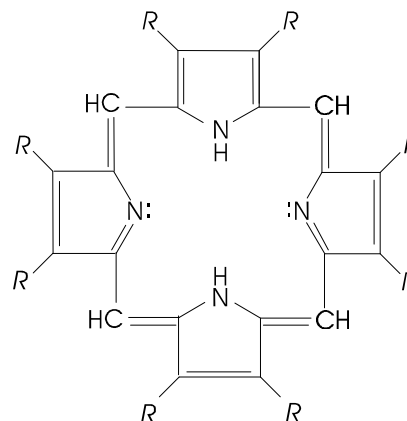
ВЕСНА МЕДАКОВИЋ и СНЕЖАНА ЗАРИЋ, Хемијски факултет, Београд

УЛОГА КОМПЛЕКСА МЕТАЛА У ЕВОЛУЦИЈИ ЖИВОТА

У току еволуције живота комплекси метала су одиграли изузетно значајну улогу. Уз помоћ порфириног комплекса магнезијума, хлорофила, живи организми почели су да синтетишу органске молекуле и на тај начин претварају сунчеву светлост у хемијску енергију. Порфирински комплекси гвожђа у цитохромима омогућили су коришћење кисеоника за оксидацију органских молекула, при којој се ослобађа енергија потребна живим бићима. Пренос кисеоника до хелија у вишећелијским организмима као и развој великих организама такође је омогућен захваљујући порфиринским комплексима гвожђа у молекулу хемоглобина.

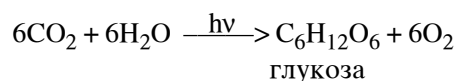
Комплекси метала који садрже хетероциклични порфирински прстен (Слика 1) веома су значајни за живи свет. Иако порфирин сам за себе не постоји у природи, његови деривати укључени су у важне природне производе: хемоглобин, хлорофил и цитохроме. Нафта такође садржи порфирине, што указује да потиче од праорганизама.

Порфирини су планарни молекули који се за металне јоне као што су Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} или Ni^{2+} могу координовати преко атома азота и градити квадратно планарне комплексе, као што је показано на Слици 2. Комплекс код којег је гвожђе (Fe^{2+} или Fe^{3+}) везано за порфирин називају се хем (Слика 3). Комплекс порфирина са Mg^{2+} је хлорофил (Слика 4). Ова два једињења, хем и хлорофил, представљају кључне компоненте у компликованом механизму помоћу којег се соларна енергија "хвата" и претвара у енергију коју могу да користе живи организми. Порфирински прстен који окружује јон Mg^{2+} у хлорофилу може да апсорбује светлост зато што има блиско смештене електронске енергетске нивое као последицу великог броја коњугованих двоструких

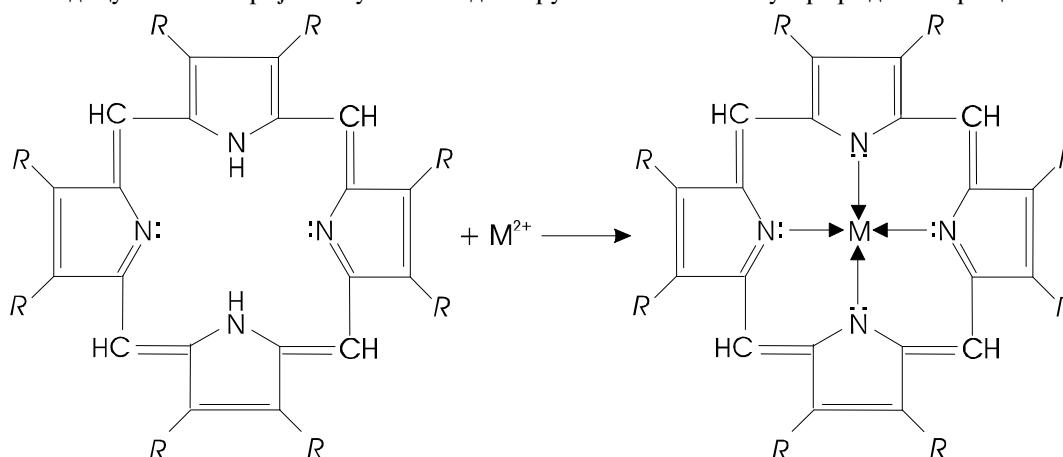


Слика 1. Порфирински прстен. Различити порфирини имају различите R групе везане за осам крајњих положаја у прстену.

веза у молекулу. Апсорпцијом фотона видљиве светлости у молекулима хлорофила се побуђују електрони (Слика 5). На тај начин хлорофил "хвата" светлост и користи њену енергију за иницирање ланца хемијских синтеза које производе шећер из угљеник(IV)-оксида и воде:



Научници верују да је живот на Земљи еволуирао у редукујућој атмосфери, са амонијаком, водоником, метаном, водом, угљеник(IV)-оксидом без присуства слободног кисеоника. Слободни кисеоник разграђује органска једињења брже него што се она синтетишу природним процесима (електрично

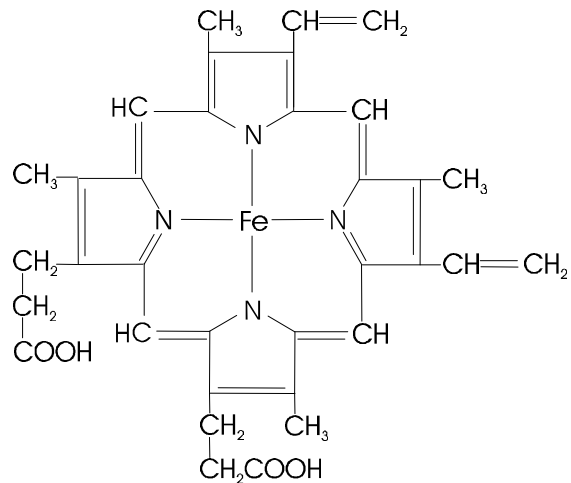


Слика 2. Порфирински молекул представља тетрадентатну хелатну групу за металне јоне као што су Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} .

пражњење, ултраљубичасто зрачење, топлота или природна радиоактивност). У одсуству слободног кисеоника органска једињења су се акумулирала у океанима еонима до коначног настанка живота.

Кад су једном настали живи организми су настали да живе на рачун енергије коју су добијали разградњом органских једињења. Док је ова разградња била једини извор енергије број живих организама на земљи био је ограничен количином органских једињења. Међутим, пре отприлике три милијарде година појавила се одговарајућа комбинација метала и порфирина, а са њом и могућност искориштавања новог извора енергије - Сунца. Настанком хлорофила живи организми су почели да користе сунчеву енергију и да уз њену помоћ сами синтетишу органске молекуле који су им потребни. На тај начин је укључивање комплекса метала (координационих једињења) у живи свет био први корак који је живот на земљи издигао изнад обичног стрвинара који живи на рачун раније насталих високо енергетских органских једињења.

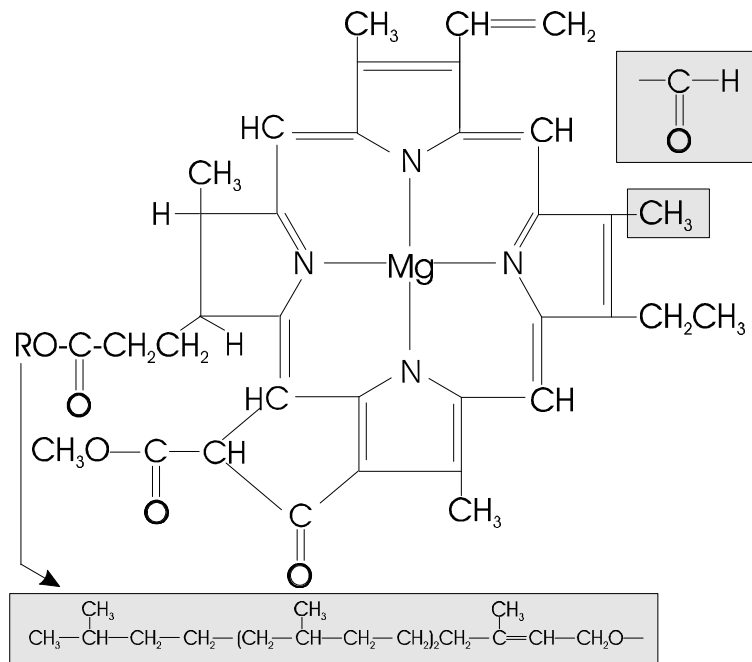
Фотосинтеза (процес којим хлорофил "хвата" светлост и претвара је у хемијску енергију) ослобађала је споредни производ - кисеоник. Кисеоник није био само бескористан за ране организме већ и опасан јер се такмичио с њима и оксидовао природна органска једињења пре него што би она била оксидована унутар метаболизма раних организама. Кисеоник је био много ефикаснији у трошењу високо енергетских једињења него живи организми. Још горе, озонски штит, који се полагао формирао у горњим деловима атмосфере, прекинуо је ултраљубичасто зрачење са Сунца и успорио природну синтезу органских једињења. Са тадашње тачке гле-



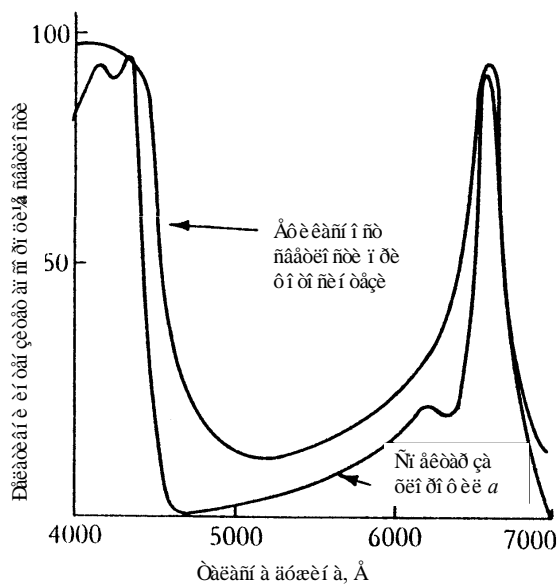
Слика 3. Хем представља комплекс гвожђа и порфирина са одговарајућим бочним ланцима.

дишта појава слободног кисеоника у атмосфери била је катастрофална.

Живот је, ипак, премостио препреку и претворио катастрофу у предност. Отпадни производи метаболизма једноставних праорганизама била су једињења као што су млечна киселина и етанол. Ова једињења могу да ослободе велику количину енергије ако се даље оксидују до CO_2 и H_2O . Живи организми су тако еволуирали да су били способни да претворе отровни O_2 у H_2O и CO_2 , као и добију енергију сагоревањем до тада неискоришћених отпадних производа метаболизма. Тако је еволуирао аеробни метаболизам.



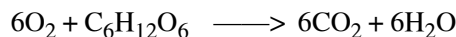
Слика 4. Комплекс порфирина са Mg^{2+} зове се хлорофил, то је најважнији молекул у процесу фотосинтезе. На слици је приказан хлорофил а; хлорофил б има формил групу на месту метилне.



Слика 5. Хлорофил *a* апсорбује видљиву светлост, осим у подручју око 5000 Å.

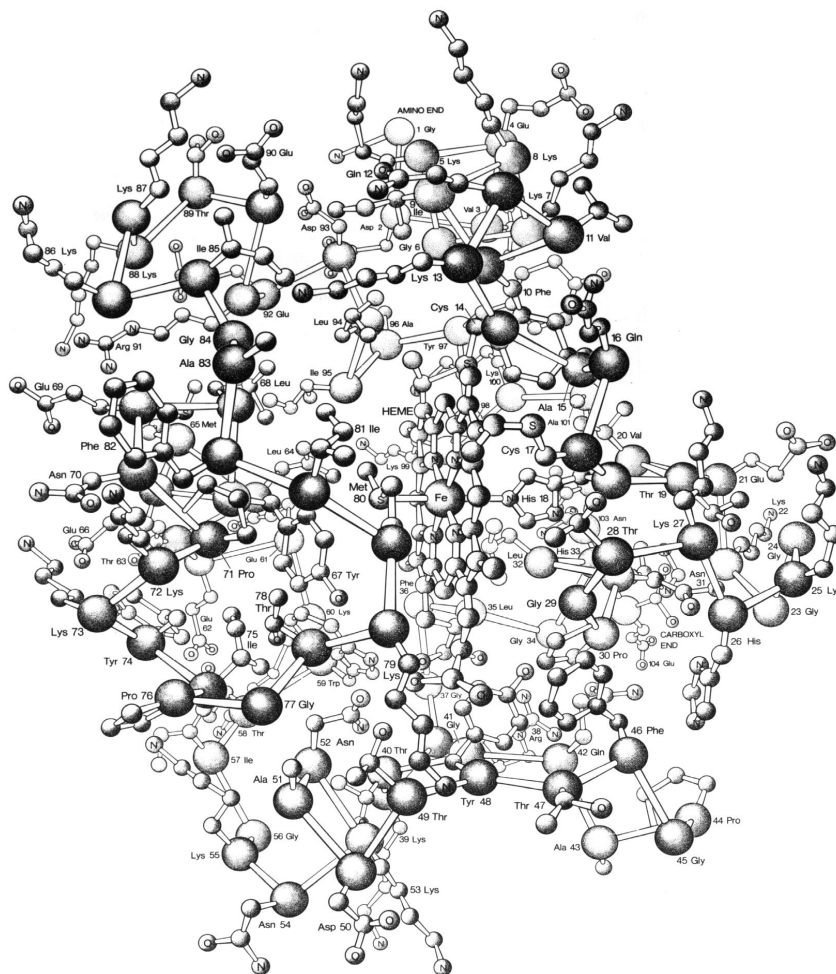
Још једном је значајан развитак живота омогућен захваљујући координационим једињењима. Нај-

важније компоненте у новом ланцу оксидације, помоћу којег је сагоревање органских молекула комплетно су цитохроми. То су молекули код којих се централни јон гвожђа везује за порфирин формирајући хем. Хем је окружен протеином. Приликом трансфера електрона са једне компоненте у ланцу на другу гвожђе прелази из Fe^{2+} у Fe^{3+} и обрнуто. Оксидациони ланац представља пажљиво повезани низ оксидо-редукционих реакција, чији је коначни резултат супротан процесу фотосинтезе:



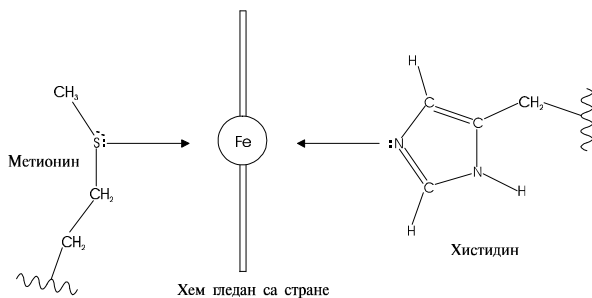
Ослобођена енергија складишти се у организму и користи када је потребно. Систем који чине хлорофил и цитохром може се посматрати као механизам за претварање енергије соларних фотона у складиштену хемијску енергију у мишићима живих бића.

Атоми гвожђа обично су октаедарски координовани. С обзиром да је порфирин тетракоординанан шта се везује за атоме гвожђа изнад и испод равни порфиринског прстена? Код цитохрома *c*, хем је смештен у отвор на површини протеинског молекула (Слика 6). Са сваког зида отвора по један ли-



Слика 6. Цитохром *c* је глобуларни протеин који садржи 104 аминокиселине у протеинском ланцу и хем. На овој схеми свака аминокиселина је представљена као нумерисана сфера. Хем је смештен у вертикалном отвору близу површине протеинског молекула.

ганд протеже се ка хему: са једне стране електронски пар са азота из хистидинског остатка протеина, а са друге стране електронски пар са сумпора из метионинског остатка (Слика 7). Тако је атом гвожђа директно везан за пет атома азота и један атом сумпора у октаедарском окружењу. Лиганди који су директно везани за гвожђе и протеински омотач око ове структуре омогућавају молекулу цитохрома ζ успешан пренос електрона у терминалном оксидационом ланцу.



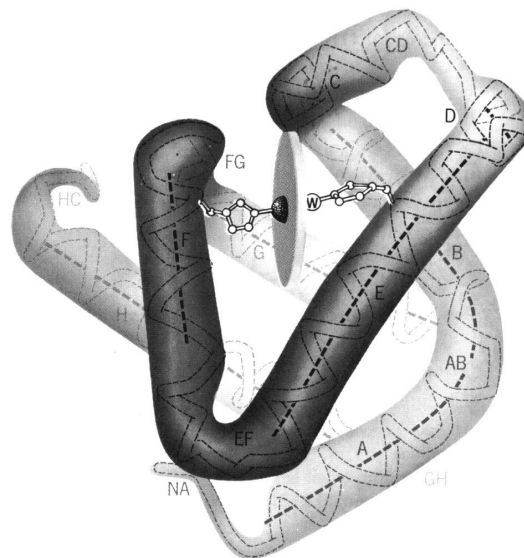
Слика 7. Атом гвожђа у цитохрому ζ координанован је октаедарски преко пет веза са атомима азота и једне са атомом сумпора. Један атом азота и атом сумпора потичу из бочних огранака протеинског ланца. Остала четири атома азота припадају порфиринском прстену хема.

Још једно поглавље постоји у причи о метал-порфирин комплексима. Са осигурањем новим енергетским изворима, еволуирали су вишећелијски организми. На тој тачки појављује се проблем, не око добијања хране или кисеоника, већ у вези са транспортом кисеоника на право место у организму. Једноставна гасна дифузија кроз телесне течности функционисала је за мале организме, али не и за велика, вишећелијска бића. Природно ограничење је, још једном, заузело место у еволуцији.

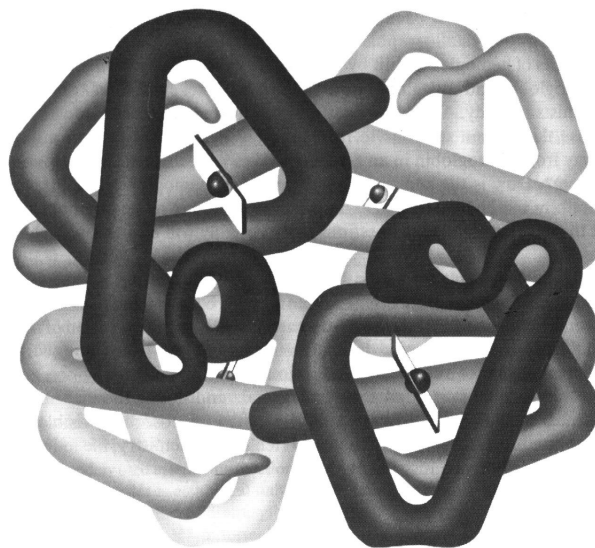
Из безизлазне ситуације природа је, поново, изашла уз помоћ координационих једињења. Молекули састављени од гвожђа, порфирина и протеина еволуирали су - Fe^{2+} је могао да веже молекул кисеоника. Кисеоник је напросто пренешен с једног краја на други да би био ослобођен под одговарајућим условима киселости и недовољне концентрације кисеоника. Развијене су две компоненте, хемоглобин, који преноси кисеоник у крви, и миоглобин, који служи за примање и складиштење кисеоника у мишићима до његове употребе у процесу сагоревања.

Молекул миоглобина приказан је на Сlici 8. Као и у цитохрому ζ , четири од шест координационих места у октаедарском окружењу гвожђа заузимају атоми азота из хема. Азот из хистидинског остатка везан је у петом положају. У шестом положају, међутим, нема лиганда. То је место где се везује молекул кисеоника.

Хемоглобин представља паковање четири молекула врло сличних миоглобину (Слика 9). Проучавањем кристалних структура уочено је да се при



Слика 8. Молекул миоглобина представља складишну јединицу за молекул кисеоника у мишићном ткиву. Хем је приказан као раван диск, а атом гвожђа као кугла у центру диска. W означава везивно место за O_2 .



Слика 9. Молекул хемоглобина преноси кисеоник у крви. Изграђен је од четири подјединице сличне миоглобину.

везивању кисеоника четири хемоглобинске подјединице померају једна у односу на другу за 7 \AA .

Са развојем миоглобина и хемоглобина, више није било ограничења у величини живих организама. Након тога еволуирале су све вишећелијске животиње које нас окружују.

Понашање хемоглобина и миоглобина постало је тема многих проучавања. Постоји велики број питања. Зашто везивање кисеоника као шестог лиган-

да гвожђа узрокује премештање протеинских подјединица? Зашто се молекул кисеоника удаљава од хемоглобина у киселим условима, нпр. у мишићном ткиву које је сиромашно кисеоником? Како је координациона хемија хемоглобина и миоглобина тако пажљиво подешена да миоглобин везује кисеоник баш кад га хемоглобин отпушта у ткивима?

Хем се налази и у активном центру ензима који разлажу водоник-пероксид на воду и кисеоник. Магнезијум, кобалт, бакар и молибден појављују се као кључни метали у ензимској катализи. Комплекси метала одиграли су значајну улогу у еволуцији живота и живот од њих зависи. Хлорофил, који је посебно подешен за апсорпцију видљиве светлости, и цитохроми, који имају различите редокс особине, омогућавају живим бићима коришћење сунчеве енергије, а хемоглобин и миоглобин транспорт кисеоника у великим вишећелијским организмима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harry B. Gray, "Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure", University Science Books, 1994.

Abstract

THE ROLE OF METAL COMPLEXES IN THE EVOLUTION OF LIFE

Vesna Medaković, Snežana Zarić

Faculty of Chemistry, Belgrade

The role of metal complexes in the evolution of life is very important. Using the magnesium complex of porphyrin, chlorophyll, living organisms started to synthesise organic molecules converting solar energy to chemical energy. Iron complexes of porphyrin in cytochromes made possible to use oxygen for combustion of organic molecules and liberate energy necessary for living organisms. Transport of oxygen to cells in multicelled creatures and evolution of large organisms was also possible due to iron complexes of porphyrin, but in molecule of hemoglobin.

Периодни систем хемиских елемената.

		Х о м о л о г е																	
		0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.										
1. мала		—	H	—	—	—	—	—	—										
			1																
	2. "	He	Li	Be	B	C	N	O	F										
		4	7	9	11	12	14	16	19										
3. "	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
		20	23	24	27	28	31	32	35										
2. велика	1. вел.	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	(Fe	Co	Ni)	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
		40	39	40	45	48	51	52	55	56	59	59	63	65	69	72	75	79	79
	2. "	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	(Ru	Rh	Pd)	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
		82	85	87	88	90	93	95	—	101	102	106	107	112	114	118	119	127	126
	3. "	X	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	(Eu	Gd	Tb)	—	Dy	Ho	Er	Tu	—	—
	129	132	136	138	139	140	143	149	151	156	158	—	161	162	166	167	—	—	
4. "	—	—	—	Yb	Lu	Ta	W	—	(Os	Jr	Pt)	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
	—	—	—	173	174	180	183	—	190	192	194	196	199	203	206	207	—	—	
5. "	Nt	—	Ra	—	Th	—	U	—	(—	—	—)	—	—	—	—	—	—	—	
	221	—	224	—	231	—	237	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Из Хемија за средње школе,
С. М. Лозанић, Беч, 1921