

И. Е. ЭЛЬПИНЕР, Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД и С. Э. КРАСОВИЦКАЯ

РАСПАД ПОРФИРИНОВОГО ЯДРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком А. И. Опариным 4 VI 1951)

Ультразвуковые волны обладают окисляющим и восстанавливающим действием (¹). Окисляющее действие ультразвука было установлено при озвучивании растворов ряда аминокислот (²), причем выяснилось, что в поле ультразвуковых волн расщеплению подвергаются преимущественно аминокислоты циклического строения. Поэтому представляло интерес изучение действия ультразвука на порфириновые кольца, характеризующиеся наличием сопряженных двойных связей.

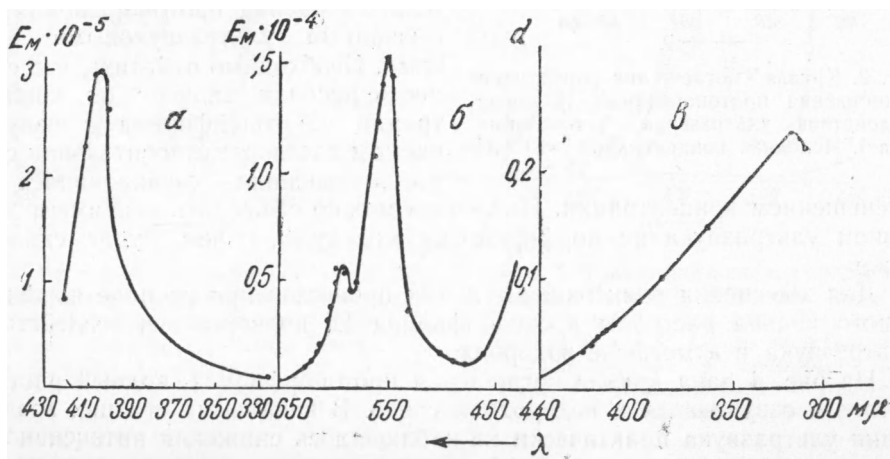


Рис. 1. α и β — кривая поглощения протопорфирина IX в 10% HCl; γ — кривая поглощения продуктов распада протопорфирина IX в 10% HCl после воздействия ультразвука (экспозиция 2 часа). d — оптическая плотность (толщина слоя 1 см); Исходная концентрация протопорфирина IX $3,23 \cdot 10^{-5}$ M

Действию ультразвуковых волн подвергался протопорфирин IX в 10% растворе соляной кислоты (методика приготовления и очистки кристаллов протопорфирина IX дана в работе (³)). Озвучивание порфириновых растворов производилось при одной и той же частоте колебаний (6 000 000 гц) и интенсивности ультразвука (5 вт/см²), менялась только продолжительность действия физического агента. Испытуемые растворы изучались спектрофотометрически до и после воздействия. Для этой цели был использован фотоэлектрический спектрофотометр.

Оказалось, что при сравнительно длительном воздействии ультразвука (2 часа) спектр поглощения исследуемого раствора характеризуется исчезновением всех полос поглощения порфирина и появлением полосы поглощения при 325—327 мμ (рис. 1). Последнее свидетель-

ствуется о том, что произошел, по видимому, полный распад порфиринового кольца до отдельных пирролов.

При меньшей продолжительности действия ультразвука (1 час) удалось обнаружить иные изменения в спектре протопорфирина, которые позволяют считать, что наряду с молекулами протопорфирина, остающимися еще нерасщепленными, в озвучиваемой среде появляются промежуточные продукты его распада: билирубин (максимум поглощения 450—460 м μ) и биливердин (максимум поглощения 680 м μ) (рис. 2).

Следует отметить, что полоса поглощения биливердина обладала весьма малой интенсивностью, которая соответствовала примерно 1% общего количества исходного протопорфирина. Интенсивность этой поло-

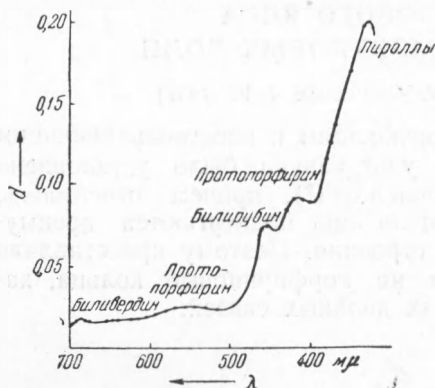


Рис. 2. Кривая поглощения продуктов расщепления протопорфирина IX после воздействия ультразвука (экспозиция 1 час). Исходная концентрация $7 \cdot 10^{-5}$ М

уменьшением концентрации. Последнее можно объяснить непрямым действием ультразвука на порфириновые молекулы, о чем будет сказано ниже.

Для выяснения роли окислительных процессов при распаде порфиринового кольца растворы протопорфирина IX подвергались воздействию ультразвука в атмосфере водорода.

На рис. 4 дана кривая поглощения протопорфирина, водный раствор которого озвучивался в водородной среде. В начальных стадиях воздействия ультразвука практически не наблюдалось снижения интенсивности полос поглощения, но в красной области спектра появились полосы поглощения с максимумом при 735—745 и 675—685 м μ .

По аналогии со спектральными характеристиками порфиринов хлорофильного ряда (7), можно предположить, что в данном случае имеет место частичное присоединение водорода по двойным связям (в положениях β и β_1) отдельных пирролов порфиринового кольца. При более длительном воздействии ультразвука эти полосы поглощения исчезают, что, очевидно, связано с накоплением кислорода в результате распада молекул воды (5). Этим, по видимому, объясняется частичный распад порфиринового кольца при длительном озвучивании раствора в водородной среде. Таким образом, эти опыты показали, что порфирин является своеобразной окислительно-восстановительной системой.

Итак, под влиянием ультразвуковых волн в зависимости от газовой среды имеют место в водных растворах явления окисления или восстановления порфиринового кольца. В работе одного из нас указывается, что процессы окисления и восстановления в поле ультразвуковых волн обусловлены появлением продуктов расщепления молекул воды, обладающих большой реакционной способностью (ОН, Н и т. д.) (6).

Явления расщепления и распада порфиринового ядра, вероятнее всего вызваны появлением в растворе окисляющих свободных радикалов. В присутствии же водорода, повидимому, расщепление молекул воды под влиянием ультразвуковых волн сопровождается преимущественно образованием восстанавливающих радикалов, чем и объясняется появление продуктов восстановления протопорфирина IX в его растворе, насыщенном водородом.

Для проверки роли железа в процессе образования желчных пигментов были поставлены соответствующие исследования по изучению действия ультразвука на растворы гемина в 0,1 N KOH. Кристаллический гемин был получен по методу Ненцкого, несколько измененному (8).

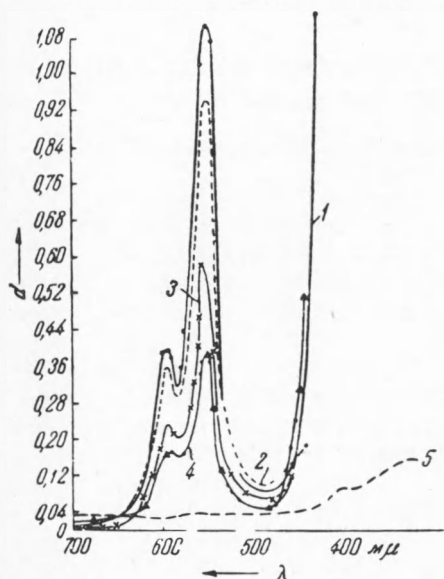


Рис. 3. Распад протопорфирина IX в 10% HCl при различной продолжительности озвучивания. Исходная концентрация $7 \cdot 10^{-5}$ M. 1 — до озвучивания, 2 — через 20 мин., 3 — через 40 мин., 4 — через 80 мин., 5 — через 210 мин.

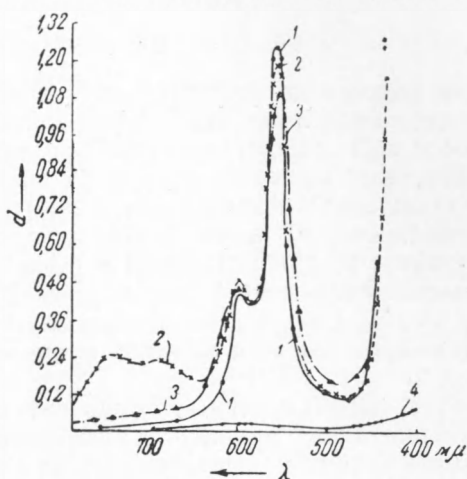


Рис. 4. Кривые поглощения протопорфирина IX в 10% HCl после воздействия ультразвука в атмосфере водорода и воздуха: 1 — до озвучивания, 2 — озвучивание в атмосфере H_2 1 час, 3 — то же, 1,5 часа, 4 — озвучивание в атмосфере воздуха 1 час

Оказалось, что при воздействии ультразвука (в атмосфере воздуха) процессы расщепления гемина крайне замедлены. При достаточной мощности ультразвука распад гемина происходил вплоть до появления пирролов, однако заметного образования желчных пигментов не удалось обнаружить. Отсюда можно сделать заключение, что атом железа, повидимому, играет роль фактора, создающего большую степень прочности порфиринового ядра.

Полученные данные могут быть также использованы для суждения о том, идет ли разрыв порфиринового кольца при непосредственном его окислении или разрыв этот может иметь место и в отсутствие кислорода. Как показано, в поле ультразвуковых волн разрыв порфиринового ядра в атмосфере водорода не осуществляется или крайне затруднен.

За ценные советы в работе выражаем благодарность проф. А. М. Чарному.

Центральный институт усовершенствования врачей
Министерства здравоохранения СССР и
Лаборатория по биохимии рака
Академии медицинских наук СССР

Поступило
30 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., 25, 161 (1948). ² И. Е. Эльпинер, И. Б. Збарский и В. Н. Харламова, ДАН, 73, № 6 (1950). ³ Л. А. Блюменфельд, С. Э. Красовицкая и А. М. Чарный, Сборн., посвящ. акад. В. В. Воронину, Тбилиси, 1951. ⁴ R. Lemberg and J. Legge, Hematin Compounds and Bile Pigments, N. Y., 1949. ⁵ И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., 30, 1, 113 (1950). ⁶ И. Е. Эльпинер и М. Ф. Колесникова, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁷ E. Rabinowitch, Photosynthesis, 6, N. Y., 1945. ⁸ М. В. Ненцкий и И. Залесский, Zs. phys. Chem., 30, 314 (1900).