

## § 2.6. АСИММЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Молекулы, лишённые плоскости и центра симметрии, дисимметричны, *хиральны*. Термин «хиральность» (от древнегреческого *χειρ* — рука, ср. хирургия, хиромантия) означает различие между правой и левой сторонами молекулы. Соответственно хиральные вещества могут фигурировать в двух формах — правой и левой. Эти две конфигурации нельзя совместить друг с другом никаким поворотом молекулы как целого в пространстве или поворотом той или иной группы в молекуле вокруг единичной связи. Они относятся друг к другу, как зеркальные отражения, как правая и левая рука. На рис. 2.7 показаны две конфигурации, два зеркальных антипода вторичного бутилового спирта.

Чаще всего приходится встречаться с хиральностью, определяемой так называемым *асимметрическим атомом углерода* (обычно отмечаемым звездочкой). В насыщенных (алифатических) органических соединениях четыре валентности атома углерода расположены под тетраэдрическими углами. Если хотя бы две из них связывают одинаковые группы, как, например, в молекуле  $CR^{(1)}R^{(1)}R^{(2)}R^{(3)}$ , то плоскость  $CR^{(2)}R^{(3)}$  служит плоскостью симметрии молекулы и хиральность отсутствует. Если асимметрический атом углерода связан с четырьмя различными группами —  $C^*R^{(1)}R^{(2)}R^{(3)}R^{(4)}$ , такая молекула не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Такова молекула вторичного бутилового спирта (см. рис. 2.7).

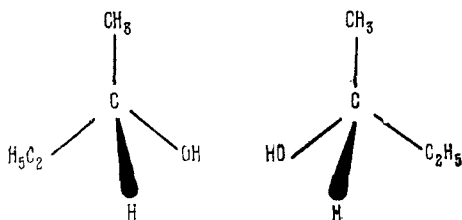


Рис. 2.7. Зеркальные антиподы вторичного бутанола.

Очевидно, что хиральность присуща подавляющему большинству сколько-нибудь сложных химических соединений. Вещество, получаемое в обычном химическом синтезе *in vitro*, представляет собой *рацемическую смесь* двух зеркальных антиподов. В соответствии со вторым началом термодинамики содержание правого и левого антиподов в рацемической смеси одинаково — по 50% (при этом максимальна энтропия смешения). При синтезе аминокислот все они, кроме глицина  $CH_2NH_2COOH$ , не имеющего асимметрического атома углерода, образуют рацемические смеси правых и левых антиподов.

В живой природе, однако, зафиксированы определенные конфигурации всех важнейших веществ, начиная с аминокислот. Аминокислотные остатки в белках всегда относятся к «левым»,

L-аминокислотам. Абсолютная конфигурация одной из них представлена на рис. 2.8.

Сами асимметричные молекулы, в отличие от их рацемических смесей, обладают оптической активностью и круговым дихроизмом. Они вращают плоскость поляризации света и неодинаково поглощают свет, поляризованный по правому и левому кругу (см. гл. 5). Зеркальные антиподы отличаются друг от друга не величиной угла поворота плоскости поляризации, а знаком этого угла; то же относится и к круговому дихроизму L-аминокислоты названы так не потому, что они вращают плоскость поляризации света влево, а D-аминокислоты — вправо.

Исходным для левого ряда органических соединений служит левовращающий глицериновый альдегид  $\text{НОС}-\text{СН}(\text{ОН})-\text{СН}_2\text{ОН}$ . Все L-соединения можно в принципе получить из него путем замещения соответствующих атомов и групп, присоединенных к асимметрическому атому углерода  $\text{C}^*$ , без изменения общей конфигурации молекулы. При этом могут получиться как право-, так и левовращающие соединения.

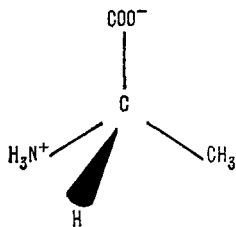


Рис. 2.8. Абсолютная конфигурация L-аланина.

Асимметрия свойственна и белкам, и углеводам, и нуклеиновым кислотам, и низкомолекулярным соединениям, фигурирующим в клетке. Соответственно в процессах метаболизма, происходящих без рацемизации, т. е. без превращений зеркальных антиподов друг в друга, клетка может усваивать лишь те из них, которые отвечают структуре ее биологических молекул. Организм может усваивать L-, но не D-аминокислоты. Попав в «антимир», в котором растения и животные содержат молекулы с противоположными конфигурациями, организм погиб бы от голода, несмотря на обилие пищи [22].

В книге Гаузе [23] приведено много примеров, свидетельствующих о биологических различиях правых и левых конфигураций молекул. Известны вещества, ядовитые в одной форме и безвредные в зеркальной форме. D-аспарагиновая кислота имеет сладкий вкус, L-кислота безвкусна. Еще Пастер установил, что некоторые бактерии питаются преимущественно одним антиподом данного вещества и т. д.

Получение чистых антиподов *in vitro* из рацемических смесей осуществляется с помощью асимметричных веществ биологического происхождения (обычно алкалоидов). Действуя на рацемическую смесь (D, L) соединением  $\text{L}'$ , получаем  $(\text{D}, \text{L}) + \text{L}' \rightarrow \text{DL}' + \text{LL}'$ . Соединения  $\text{DL}'$  и  $\text{LL}'$  уже не являются зеркальными антиподами (ими были бы вещества  $\text{DL}'$  и  $\text{LD}'$ ). Все

физико-химические свойства антиподов, за исключением оптической активности, тождественны. У D и L они совпадают, но различаются у DL' и LL'. Поэтому вещества DL' и LL' можно разделить, например, кристаллизацией.

Для отделения правого антипода от левого необходимо асимметрическое воздействие — вещество (или существо), узнающее разницу между правым и левым. Зеркальные антиподы были открыты Пастером в 1848 г. Он изучал винную кислоту и установил, что у нее имеются правые и левые формы кристаллов.

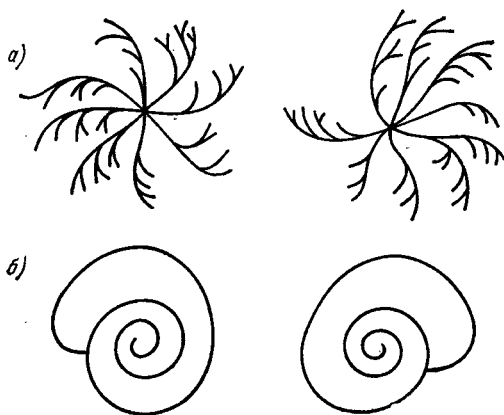


Рис. 2.9. Колонии бактерии *Bacillus mycoides* (а) и раковины моллюска *Fructicola lantzi* (б).

Сортируя кристаллы, Пастер получил чистые антиподы винной кислоты. Очевидно, что Пастер играл роль асимметрического фактора — будучи построен из хиральных веществ, человек знает разницу между правым и левым.

Асимметрия присуща не только биологическим молекулам, но и организмам в целом. На рис. 2.9, а, показан внешний вид колоний бактерии *Bacillus mycoides*, образующих обычно структуры, закрученные влево — против часовой стрелки. Правые штаммы весьма редки. На рис. 2.9, б изображены лево- и правозавитые раковины моллюска *Fructicola lantzi* из Средней Азии [24]. Опять-таки, одна форма распространена гораздо больше, чем другая.

Хиральностью могут обладать не только молекулы, но и кристаллы, построенные из симметричных молекул. Так, кварц  $\text{SiO}_2$  кристаллизуется в правой и левой формах. Соответственно

эти кристаллы оптически активны; асимметрия утрачивается при плавлении кристалла — плавленый, стеклообразный кварц оптически не активен. В любом месторождении кварца число правых и левых кристаллов в среднем одинаково.

Выделение чистых антиподов можно осуществить методом кристаллизации. Поместив в рацемическую смесь правую или левую затравку, получим соответственно правые и левые кристаллы.

Асимметрия биологических молекул представляет значительный интерес для биологии и биофизики в трех аспектах. Во-первых, асимметрия существенным образом определяет специфичность биохимических реакций, в частности взаимодействия ферментов с различными метаболитами. Учет асимметрии необходим для понимания этих процессов (см. ниже гл. 6).

Во-вторых, наличие асимметрии открывает физике весьма ценные возможности при исследовании строения биологически функциональных веществ и их превращений методами спектрополяриметрии (см. ниже гл. 5). Физики и химики благодарны живой природе за то, что она наделила свои молекулы оптической активностью.

Наконец, асимметрия биосистем (вплоть до молекулярного уровня) существенна для биологии в самом широком смысле. Возникновение асимметрии и ее закрепление в биохимической и биологической эволюции во многом загадочны. Если считать, что асимметрия возникла в результате флуктуаций, то ее закрепление в ходе эволюции следует рассматривать в общем плане упорядоченности жизненных процессов. Асимметрия означает наличие определенного порядка — выделение антипода дает количество информации, составляющее 1 бит на молекулу.

## § 2.7. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Второй важнейший тип биополимеров — нуклеиновые кислоты. Они служат обязательными участниками синтеза белков (см. ниже гл. 8 и 9). Нуклеиновые кислоты были открыты много позже, чем белки: Мишер выделил их впервые из спермы лосося в 1872 г.

Основная цепь нуклеиновой кислоты состоит из чередующихся звеньев фосфорной кислоты и сахара — *рибозы* в рибонуклеиновой кислоте (РНК) и *дезоксирибозы* в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК). В этом смысле основные цепи РНК и ДНК лишены первичной структуры, они являются монотонным орнаментом, но не текстом. Однако к сахарам присоединены так называемые *азотистые основания*, которые уже не