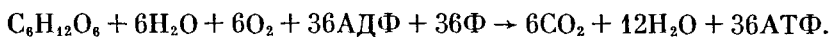


во второй стадии образуются ацетилкофермент А (с. 42), α -кетоглутарат и оксалоацетат. В третьей фазе реализуется *цикл Кребса*, представленный на с. 424. Цикл Кребса начинается реакцией оксалоацетата с ацетил-КоА и тот же оксалоацетат регенерируется при обороте по циклу. Определенные реакции цикла, выполняющего каталитическую функцию, сопровождаются переносом атомов Н на НАД или флавопротеид. На каждые два электрона, перенесенные с НАД·Н на O_2 , синтезируются три молекулы АТФ (*окислительное фосфорилирование*). Этот перенос электронов осуществляется в дыхательной цепи. При переходе от первой фазы ко второй выделяется CO_2 , при переносе электронов с НАД·Н на O_2 образуется H_2O . Общий баланс процесса аэробного дыхания



Дыхание много эффективнее гликолиза. При гликолизе изменение свободной энергии на моль глюкозы составляет — 197 кДж, при дыхании — 2880 кДж.

Сложные процессы метаболизма, запасаения и расходования энергии пространственно локализованы в клетках. Дыхание реализуется в мембранах митохондрий, фотосинтез — в мембранах хлоропластов. Биохимические процессы эволюционно адаптированы. Так, у животных пустынь и у птиц главным источником метаболической энергии является жир, а не гликоген. В пустыне надо обеспечивать не только максимальный выход энергии, но и максимум образования воды — при окислении жира производится вдвое больше воды, чем при окислении гликогена. Для птиц существенна меньшая масса жира. Масса гликогена и связанной с ним воды в 8 раз больше, чем масса жира, дающая при окислении то же количество энергии.

Подробное рассмотрение и схемы всех метаболических путей содержатся в руководствах по биохимии. Мы вернемся к дыханию и фотосинтезу в гл. 13, посвященной биоэнергетике, и в гл. 14, посвященной фотобиологическим процессам.

§ 2.11. Сильные и слабые взаимодействия

Взаимодействия атомов в биологических молекулах, равно как и в молекулах синтетических органических соединений, — это прежде всего химические ковалентные связи, которые мы назовем сильными. Энергия, необходимая для разрыва С—С-связи, равна 348,6 кДж/моль, энергия С—N-связи 336 кДж/моль и т. д. Сильные взаимодействия определяют цепное строение биополимеров, соединение друг с другом соответствующих мономеров — аминокислотных остатков, нуклеотидов, гексоз. Сильные связи образуются внешними электронами атомов; теория ковалентных связей может быть основана только на квантовой механике. Соответствующая область физики или теоретической химии именуется *квантовой химией*.

В ходе биохимических реакций, катализируемых ферментами, происходит перестройка химических связей, перестройка электронных оболочек.

Однако биологические молекулы не могли бы функционировать и жизнь в известных нам формах не существовала бы, если бы помимо сильных взаимодействий внутри биологических молекул и между ними не действовали бы невалентные, нехимические, слабые силы. Клетки и их органоиды — гетерогенные системы, существование и функционирование которых определяются межмолекулярными взаимодействиями невалентного характера. Исполнители почти всех молекулярных функций в клетках — белки — взаимодействуют с липидами и углеводами, с нуклеиновыми кислотами и с малыми молекулами. Взаимодействия эти преимущественно слабые, так как сильные взаимодействия создавали бы слишком жесткие и устойчивые структуры, лишённые молекулярной подвижности, необходимой для выполнения биологическими молекулами их разнообразных задач, включающих тонкую регуляцию химических реакций, компартиментацию, установление градиентов концентрации. Перечислим виды слабых взаимодействий в биологических системах и охарактеризуем их.

1. *Ионные связи.* Силы взаимодействия между ионами, описываемые законом Кулона. Энергия взаимодействия двух ионов с зарядами e_1 и e_2 равна

$$U_{\text{ион}} = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r}, \quad (2.27)$$

где r — расстояние между ионами, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Разноименные заряды притягиваются, $U_{\text{ион}} < 0$, одноименные отталкиваются, $U_{\text{ион}} > 0$. Ионные связи образуются, в частности, между ионогенными группами в белках (например, Глу⁻, Лиз⁺), между такими группами и малыми противоионами, между фосфатными группами в нуклеиновых кислотах и катионами т. д.

2. *Ион-дипольные взаимодействия* между ионами и полярными группами молекул. Они определяются зарядом иона и дипольным моментом взаимодействующей с ним атомной группы.

3. *Ориентационные силы.* Электростатические взаимодействия между диполями. Дипольный момент p малой молекулы или атомной группы равен по порядку величины произведению заряда электрона ($4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ) на длину химической связи ($\sim 10^{-8}$ см). Единица дипольного момента, равная 10^{-18} ед. СГСЭ, называется дебаем (D). Диполи стремятся установиться антипараллельно или «в хвост» друг к другу. Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей обратно пропорциональна кубу расстояния между ними:

$$U_{\text{ор}} = \frac{1}{r^3} \left\{ \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 - \frac{3(\mathbf{p}_1 \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \mathbf{r})}{r^2} \right\}. \quad (2.28)$$

Если два диполя установлены «в хвост» друг к другу, т. е. все три вектора p_1 , p_2 и r коллинеарны, то

$$U_{ор} = -2p_1 p_2 / r^3. \quad (2.29)$$

Если дипольные молекулы находятся в состоянии теплового движения в газе или в жидкости, то выражение (2.28) следует усреднить по всем взаимным ориентациям диполей с учетом больцманова фактора $\exp(-U/kT)$. При достаточно высокой температуре, когда $U \ll kT$, усреднение дает

$$U_{ор} = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}. \quad (2.30)$$

4. Индукционные силы. Постоянный диполь молекулы или атомной группы индуцирует в другой молекуле или группе атомов дипольный момент, с которым он взаимодействует. Дипольный момент, индуцированный электрическим полем с напряженностью E , равен

$$p = aE, \quad (2.31)$$

где a — поляризуемость, характеризующая способность электронной оболочки смещаться под действием электрического поля. Поляризуемость имеет размерность объема, порядок величины поляризуемости атомов и малых молекул тот же, что их объемов, т. е. 10^{-24} см³. В нашем случае напряженность электрического поля диполя в молекуле, отстоящей от него на расстояние r , есть $E = 2p/r^3$ (если p и r параллельны), и энергия индукционного взаимодействия равна

$$U_{нд} = -1/2 aE^2 = -2ap^2/r^6. \quad (2.32)$$

Подобно $U_{ор}$, энергия индукционного взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния, но от температуры не зависит.

Формулы (2.28) — (2.32) справедливы лишь для точечных диполей, т. е. при условии $p \ll er$, где e — заряд электрона. Если это условие не выполнено, то необходимо проводить расчет взаимодействия точечных зарядов, *монопольей*.

Перечисленные взаимодействия являются электростатическими, энергия притяжения или отталкивания вычисляется на основе классической электростатики. Квантовые эффекты практически не существенны.

5. Дисперсионные силы. Взаимодействие валентно насыщенных электронных оболочек атомов и молекул. Это силы, не зависящие от наличия зарядов, дипольных моментов, квадрупольных моментов и т. д. Таковы, например, силы, действующие между молекулами N_2 , O_2 , CO_2 , благородных газов в их смеси (воздух) и порознь. Эти силы определяют неидеальное поведение бездипольных газов, их сжижение. Дисперсионные силы ответственны за существование молекулярных кристаллов, в частности, кристаллов углеводородов. Дисперсионные силы имеют квантовоме-

ханическую природу, в рамках классической физики нельзя объяснить их существование.

Элементарный расчет энергии дисперсионного взаимодействия исходит из представления электронов гармоническими осцилляторами. Между двумя одинаковыми осцилляторами реализуется мгновенное диполь-дипольное взаимодействие, вследствие чего вместо первоначального колебания с частотой ω_0 возникают два нормальных колебания с частотами, которые отличаются от ω_0 тем больше, чем сильнее взаимодействие. Соответственно изменяется и нулевая энергия колебаний. В отсутствие взаимодействия она равна

$$\mathcal{E}_0^0 = 6 \frac{\hbar \omega_0}{2}, \quad (2.33)$$

\hbar — постоянная Планка. Множитель 6 получается потому, что каждый электрон-осциллятор предполагается имеющим три степени свободы. При взаимодействии нулевая энергия колебаний равна

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left\{ 2 \left[\left(1 + \frac{e^2}{fr^3} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{e^2}{fr^3} \right)^{1/2} \right] + \left(1 + \frac{2e^2}{fr^3} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{2e^2}{fr^3} \right)^{1/2} \right\}, \quad (2.34)$$

где e — заряд электрона, f — коэффициент упругости осциллятора, r — расстояние между осцилляторами. При $e^2/fr^3 \ll 1$

$$\mathcal{E}_0 \approx 3\hbar\omega_0 - \frac{3}{4} \hbar\omega_0 \frac{e^4}{f^2 r^6}, \quad (2.35)$$

и, следовательно, энергия взаимодействия равна

$$U_{\text{дисп}} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_0^0 = -\frac{3}{4} \hbar\omega_0 \frac{e^4}{f^2 r^6}. \quad (2.36)$$

Поместим электрон-осциллятор в электрическое поле E . Сила eE , действующая на электрон, уравновешивается упругой силой fr . Следовательно, индуцированный дипольный момент равен

$$p = er = \frac{e^2}{f} E = aE, \quad (2.37)$$

где a — поляризуемость осциллятора, равная

$$a = \frac{e^2}{f} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (2.38)$$

(m — масса осциллятора). Подставляя a в выражение (2.36), получаем

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \hbar\omega_0 \frac{a^2}{r^6}. \quad (2.39)$$

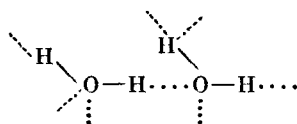
Энергия дисперсионного взаимодействия также обратно пропорциональна шестой степени расстояния между взаимодействующими системами. Наличие множителя \hbar в выражении (2.39) свидетельствует о квантовомеханической природе дисперсионных сил, впервые раскрытой Лондоном.

Дисперсионные силы имеют универсальное значение для внутри- и межмолекулярных взаимодействий атомных групп и молекул с насыщенными валентными связями.

Силы 3, 4, 5 принято называть ван-дер-ваальсовыми, так как в сумме они определяют межмолекулярное притяжение, ответственное за поправку на давление в уравнении Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Поправка на объем определяется взаимным отталкиванием молекул на малых расстояниях, природа которого также квантовомеханическая.

Порядок величины энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответствует теплоте испарения жидкости. Она имеет порядок величины 10 кДж/моль.

6. *Водородные связи.* Специфические донорно-акцепторные взаимодействия, создаваемые атомом Н в группах О—Н, N—H, F—H, Cl—H, иногда в S—H. Водород связывает эти группы с валентно насыщенными атомами О, N, F, например, в воде:



Водородные связи определяют строение и свойства воды, они играют очень важную роль в формировании структур биополимеров и в их взаимодействиях с малыми молекулами. Энергии водородных связей имеют порядок 4—29 кДж/моль. Подробнее о них рассказано в § 4.3.

7. *Гидрофобные взаимодействия.* Биополимеры — белки и нуклеиновые кислоты — функционируют главным образом в водном окружении. Гидрофобные силы — силы специфического отталкивания между неполярными атомными группами и молекулами воды. Это энтропийный эффект, определяемый особенностями структуры воды как конденсированной системы. Гидрофобные взаимодействия играют важнейшую роль в формировании структуры белков, надмолекулярных систем (мембраны) и т. д.

О гидрофобных взаимодействиях рассказано в § 4.5.

Слабые взаимодействия ответственны за молекулярную гибкость, т. е. конформационные свойства биополимеров и малых молекул (см. гл. 3). Они определяются молекулярное узнавание, реализуемое в ферментативном катализе (гл. 6), в биосинтезе (гл. 8) и в целом ряде биологических процессов, происходящих на молекулярном уровне.