

чений энергии водородной связи, и равновесными расстояниями  $O \cdots H - N$ .

Выражение (4.1) не учитывает искажений длин связей и валентных углов, которые, по-видимому, малы. Оно характеризует изолированную полипептидную цепь. При наличии водного окружения следует учитывать изменение свободной энергии молекул

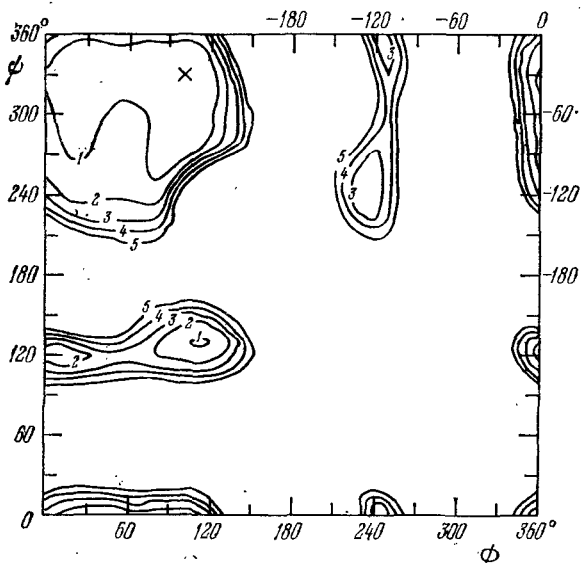


Рис. 4.8. Стерическая карта для *L*-аланина (Флори)

$H_2O$ , удаляемых из сольватной оболочки при контакте между атомами. Строго говоря, нужно минимизировать сумму внутримолекулярной потенциальной энергии и свободной энергии растворителя.

На рис. 4.8 показана стерическая карта для аланина. Цифры у кривых указывают значение (в ккал/моль) энергии  $U$  (4.1). Проведены геодезические линии, отвечающие энергиям от 4 до 20 кДж/моль. Крестиком отмечен минимум энергии. Поучительно сравнить карты рис. 4.8 и 4.7.

### § 4.3. Водородная связь и структура воды

Итак, вторичные структуры белковых цепей стабилизированы водородными связями, играющими также большую роль в конформационном строении нуклеиновых кислот и углеводов.

Биополимеры функционируют в водном окружении. Особые свойства воды, благодаря которым она является незаменимой компонентой клеток и организмов, также определяются водородными связями. Остановимся на природе и свойствах водородной связи (см. с. 58).

Наличие водородных связей сильно сказывается на физических и физико-химических свойствах веществ. Межмолекулярные водородные связи определяют ассоциацию молекул. Ассоциированные вещества характеризуются сравнительно большими теплотами испарения, высокими температурами плавления и кипения и большими их разностями. Сравним четыре вещества (табл. 4.3), состоящие из *изоэлектронных молекул*. Метан — неассоциированное вещество, остальные ассоциированы водородными связями.

Т а б л и ц а 4.3. Свойства изоэлектронных веществ

Вещество	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	Молярная теплота испарения, кДж/моль	Молярный объем, см <sup>3</sup> /моль
Фтористый водород HF	181	292	30,2	20,2
Вода H <sub>2</sub> O	273	373	40,8	18,0
Аммиак N <sub>3</sub> N	195	240	23,4	20,8
Метан H <sub>4</sub> C	89	112	9,3	34,0

Сравним свойства двух изомерных веществ: этанола и диметилафира (табл. 4.4). В этанол входит группа OH, образующая водородную связь. В диметилафире таких связей нет.

Вещества, ассоциированные водородными связями, имеют большие значения диэлектрических проницаемостей  $\epsilon$ . Так, при 20°C

Т а б л и ц а 4.4. Свойства этанола и диметилафира

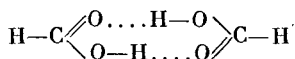
Вещество	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	Молярная теплота испарения, кДж/моль
Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	161	351	42,8
Диметилафир (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	135	249	18,7

$\epsilon$  воды — 80, HCN — 95, формамида HCONH<sub>2</sub> — 84, NH<sub>3</sub> — 15,5. В то же время  $\epsilon$  для диэтилафира (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O равна 4,3.

Структурные исследования кристаллов, содержащих водородные связи, показывают, что при связывании атомом водорода двух электроотрицательных атомов А и В (O, N, F, Cl) расстояние между ними  $r_{AB}$  меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Суммы этих радиусов равны: OO — 0,28, ON — 0,30, NN — 0,33 нм. При наличии водородных связей расстояние уменьшено в O—H...O до 0,255, в O—H...N до 0,280, в N—H...O до 0,288, в N—H...N до 0,310 нм.

Водородная связь ярко проявляется в оптических спектрах и в спектрах ЯМР. Характеристические частоты колебаний групп, содержащих атом H, например, O—H-, N—H-групп, понижаются,

если водород образует водородную связь. Так, в мономерной муравьиной кислоте  $\text{H}-\text{CO}-\text{OH}$  частота колебаний группы  $\text{O}-\text{H}$  равна  $3682 \text{ см}^{-1}$ , а в димере, стабилизированном водородными связями,



она равна  $3080 \text{ см}^{-1}$ . Меняются и другие частоты мономера. Инфракрасные полосы поглощения  $\text{O}-\text{H}$ -групп сильно расширяются при образовании водородной связи, их интенсивности сильно возрастают. Водородная связь влияет на электронные спектры, сдвигая  $\pi\pi^*$ -переходы (ср. с. 142) в коротковолновую сторону. В спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) наблюдаются химические сдвиги, вызванные водородной связью. Спектроскопия ПМР — наилучший метод изучения водородных связей.

Энергия водородных связей определяется из термодинамических свойств соответствующих веществ, из спектров и т. д. Термодинамические функции выражаются через константу равновесия

$$K = \frac{\text{Активность соединения}}{\text{Произведение активностей реагентов}} \approx \frac{[\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}]}{[\text{AH}][\text{B}]} \quad (4.3)$$

Квадратные скобки обозначают концентрации. Свободная энергия образования водородной связи

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K, \quad (4.4)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия,  $\Delta S$  — энтропия образования связи. Из (4.4) следует

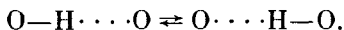
$$\Delta H = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p \quad (4.5)$$

Значения  $\Delta H$  порядка  $12-30 \text{ кДж/моль}$ : для воды  $11,8$ , для льда  $25,6$ , для аммиака  $15,5-18,5$ , для  $\text{HF}$   $28,1-29,4 \text{ кДж/моль}$ .

Водородная связь с углеродом образуется лишь в немногих случаях ( $\text{HCN}$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$  в смеси с пиридином  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и др.).

Водородная связь всегда соединяет два электроотрицательных атома. Атом  $\text{H}$  не обобществляется полностью атомами  $\text{A}$  и  $\text{B}$ ; обозначение  $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ , в котором сплошная черта означает ковалентную связь, а пунктир — водородную, имеет реальный смысл. Рентгенография не позволяет непосредственно определить положение атома  $\text{H}$  (см. с. 132), но оно устанавливается методом нейтронографии (с. 139). В системе  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ , например, ковалентная связь существенно короче и, значит, прочнее водородной.

В системе происходят переходы



Кривая зависимости энергии от положения атома водорода в системе  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  (скажем, в димере муравьиной кислоты) имеет два симметричных минимума, разделенных барьером. Квантовая механика позволяет рассмотреть водородную связь количественно

но, вычислить ее энергию и длину в разумном согласии с опытом. Водородная связь имеет сложный характер, в ее энергию вносят вклады и электростатические, и дисперсионные, и квантовомеханические (определяемые делокализацией протона и электронов) взаимодействия.

Структура воды и льда определяется водородными связями. Каждая молекула воды может образовать четыре водородных связи с соседними молекулами (рис. 4.9), расположение этих связей тетраэдрическое. Обычный лед (лед I) имеет гексагональную кристаллическую решетку, каждый атом кислорода в решетке расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся соседние атомы O. Расстояния O...O равны 0,276 нм. В элементарную ячейку входят четыре молекулы. Молекулярная решетка льда очень рыхлая, с большими пустотами, так как ее координационное число мало. Именно поэтому лед легче воды. Это свойство льда не уникально, им обладают также кристаллы алмаза, кремния и германия, имеющие сходное строение.

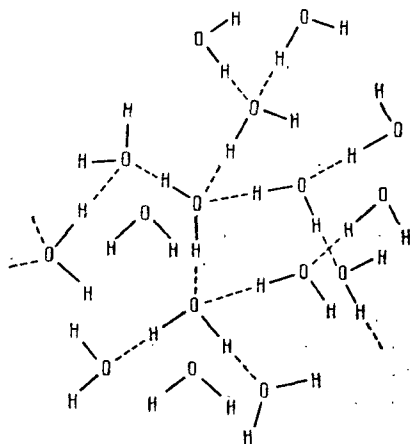


Рис. 4.9. Схема структуры воды

Льдоподобная структура сохраняется и в жидкой воде, но с тем большими нарушениями, чем выше температура. Говоря о структуре воды, следует иметь в виду масштаб времени, в котором эта структура регистрируется. В кристалле льда молекулы H<sub>2</sub>O испытывают колебания, повороты и редкие трансляционные перемещения. На мгновенном снимке с временем экспозиции  $\tau$ , много меньшим периода колебаний  $\tau_{\text{кол}} \approx 2 \cdot 10^{-13}$  с, получается мгновенная, или М-, структура, показанная на рис. 4.10, а. За время  $\tau$ , много большее  $\tau_{\text{кол}}$ , но значительно меньшее времени вращательной диффузии  $\tau_{\text{диф}} \sim 10^{-5}$  с, колебания усредняются и мы увидим на снимке регулярно расположенные, но случайным образом ориентированные молекулы — К-структуру (рис. 4.10, б). Наконец, при  $\tau \gg \tau_{\text{диф}}$ , т. е. в обычном опыте, получится диффузионно усредненная К-структура (Д-структура) (рис. 4.10, в). В жидкой воде М- и К-структуры подобны кристаллическим, но Д-структура размыта перемещениями молекул. Если мысленно поместить фотокамеру на молекулу H<sub>2</sub>O и регистрировать окружающие молекулы во время движения данной, то получится Д-структура жидкости, являющаяся усреднением ее К-структур.

Применяя различные методы исследования с разными временами опыта  $\tau$ , мы будем получать сведения о различных типах

структуры (рис. 4.11). Термодинамические свойства характеризуют, естественно, Д-структуру жидкости.

Укажем, что наибольшие времена релаксации в воде имеют порядок  $10^{-5}$  с ( $\tau_{\text{диф}}$  для льда). Иногда публикуемые утверждения о том, что вода якобы «запоминает», что с ней делали —



Рис. 4.10. Мгновенная (а), колебательно-усредненная (б) и диффузионно-усредненная (в) структуры воды

нагревали или замораживали, «омагничивали» или «диспергировали» (т. е. усиленно взбалтывали), — основаны на плохих опытах и не имеют отношения к науке, равно как и сообщения о «живой» и «мертвой» воде, получаемой посредством электролиза.

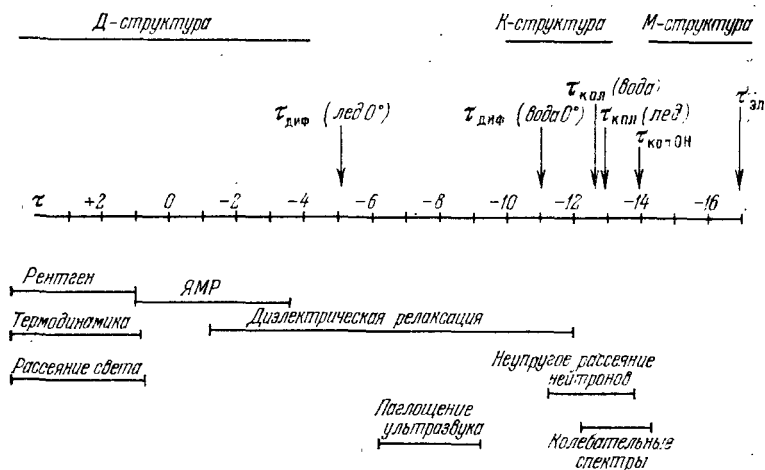


Рис. 4.11. Временные интервалы  $\lg \tau$  ( $\tau$  — в с), соответствующие различным методам исследования структуры воды и льда

К выдумкам относятся и особые свойства талой воды или воды, «термически активированной».

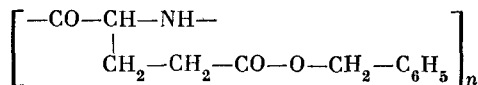
Рентгенография воды дает функцию радиального распределения, т. е. относительное содержание молекул, находящихся на тех или иных расстояниях друг от друга. При температурах от 4 до  $120^\circ\text{C}$  главный максимум этой функции постепенно смеща-

ется от 0,282 до 0,294 нм. Координационное число в этом интервале равно в среднем 4,4 (укажем, что в жидком Ne это число равно 8,6, в Ag — 10,5). Таким образом, вода квазикристаллична, каждая молекула имеет в среднем четыре соседа. Предложен ряд теоретических моделей структуры воды, согласующихся с этими данными, но однозначный выбор структуры пока затруднителен. Однако можно считать установленной интерпретацию важнейших физических свойств воды и, прежде всего, зависимость удельного объема от температуры. Минимум удельного объема при 4°C объясняется конкуренцией двух процессов. Первый — разрушение упорядоченной льдоподобной структуры с малым координационным числом (4), сопровождающееся уменьшением объема. Это — продолжение плавления. В одной модели уменьшение объема связано с заполнением полостей рыхлой решетки мономерными молекулами H<sub>2</sub>O, в другой — изгибание водородных связей приводит к сближению соседних молекул, т. е. к уменьшению объема. Второй процесс, преобладающий при T > 4°C, — термическое расширение жидкости вследствие возрастания амплитуд ангармонических межмолекулярных колебаний.

#### § 4.4. Переходы спираль — клубок

Конформации полипептидных цепей, стабилизированные водородными связями, устойчивы лишь в определенных условиях. Изменения температуры, растворителя, pH среды приводят к переходам порядок — беспорядок, к превращению регулярной конформации цепи в статистический клубок. Эти процессы удобно изучать на модельных гомополимерах — синтетических полиаминокислотах.

Многие полиаминокислоты, в частности полиглутаминовая кислота (ПГК) и ее производное полн-γ-бензилглутамат (ПБГ)



фигурируют в растворах в форме α-спиралей, что доказывается их гидродинамическими и оптическими свойствами. Доти установил, что переходы спираль — клубок весьма резки, сходны с фазовыми переходами — происходит своего рода плавление α-спиралей, одномерных кристаллоидов. На рис. 4.12 показана зависимость степени ионизации, характеристической вязкости [η] и удельного оптического вращения φ<sub>уд</sub> ПГК от pH среды. Вблизи pH 6 происходит резкое падение [η] и φ<sub>уд</sub> и возрастание степени ионизации. При pH 6 ПГК — спираль, при pH 6 — клубок. В отличие от ПГК, ПБГ растворяется в органических растворителях. В дихлорэтане, хлороформе, формамиде ПБГ образует жесткие стержни — α-спирали. Напротив, в растворителях, молекулы которых образуют с ПБГ водородные связи, — в трихлоруксусной кислоте и др. — ПБГ находится в форме клубков. При постепенном изме-