

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

§ 12.1. Термодинамика механохимических процессов

В предыдущих главах рассказано, как химическая энергия, запасенная в клетке в молекулах АТФ, трансформируется в осмотическую и электрическую работу. Теперь мы обратимся к механохимическим процессам, в которых химическая энергия преобразуется в механическую работу.

Жизнь невозможна без механического движения. Клетки и организмы выполняют механическую работу, двигаясь как целое и перемещая свои функциональные части в поле тяготения, преодолевая сопротивление воздушной или жидкой среды и т. д. Механическая работа производится в изотермических и изобарических условиях. Тем самым она совершается не за счет тепловой, а за счет химической энергии.

Конформационные превращения белков означают пространственное перемещение атомов, образующих макромолекулы. Если оно происходит в поле внешних сил, то совершается механическая работа. Ее источником может быть свободная энергия, выделяемая в ходе ферментативной реакции. Можно, следовательно, трактовать конформационное превращение белка как механохимический процесс. Однако пока речь идет о ферментативной реакции в растворе, такое толкование не имеет смысла. В любой химической реакции происходит перемещение атомов, но это еще не дает оснований называть реакцию механохимическим процессом.

Говоря о механической работе, мы имеем в виду надмолекулярную, макроскопическую систему. Если молекулы фермента входят в состав такой системы, то при надлежащей ее организации она может осуществлять механическое движение и производить работу за счет свободной энергии ферментативной реакции. Следовательно, рабочие вещества механохимических систем в живых организмах могут быть белками — ферментами. Более того, они должны ими быть. Источник механохимической работы — химическая энергия. Но любые биохимические реакции протекают с непременным участием ферментов. Механохимия живых систем есть ферментативная механохимия.

Механохимический процесс может выполняться циклически работающей машиной, возвращающейся после каждого цикла

в исходное состояние. Переходы рабочих веществ от одного химического потенциала к другому с одновременным производством работы происходят в среде, внешней по отношению к машине. Такой машиной может быть, например, полимерное, полиэлектронитное волокно, длина которого изменяется при изменении рН среды.

Общее изменение внутренней энергии системы

$$dE = T dS - dW + \sum_i \mu_i dn_i + \psi de + \dots \quad (12.1)$$

Здесь dW — работа, производимая системой, dn_i — количество вещества i , введенного из резервуара в систему при химическом потенциале μ_i , ψde — электрическая работа. Ограничимся термическими, механическими и химическими процессами и отвлечемся от ψde и последующих членов уравнения. Будем рассматривать однородное волокно длины l , растягиваемое силой f . Имеем

$$dE = T dS - p dV + f dl + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (12.2)$$

Интегральная форма этого уравнения

$$E = TS - pV + fl + \sum_i \mu_i n_i + \mu_q n_q, \quad (12.3)$$

где n_q — число молекул, образующих волокно.

Допустим, что имеется лишь одна реагирующая компонента. Тем самым при постоянных p и T система имеет две степени свободы, скажем, f и l . Можно изобразить рабочий цикл механохимической машины на плоскости f, l . Каждому значению μ будет отвечать кривая $l(f)$, которую можно назвать *изопотенциалом* (подобно изотерме на плоскости p, V для теплового двигателя). Все точки такой кривой могут быть получены из механического опыта, проводимого при постоянном значении μ . Наоборот, кривая $l(f)$ при постоянном значении n подобна адиабате. Такая кривая именуется *изофорой*. На плоскости μ, n изопотенциалы и изофоры представляются прямыми линиями, параллельными осям координат (рис. 12.1). Кривые $\mu(n)$ на такой плоскости можно назвать *изотоническими* при постоянной силе и *изометрическими* при постоянной длине образца.

Цикл на плоскости f, l изображен на рис. 12.2. Работа представится выражением

$$W = - \oint f dl = \int_1 \mu dn + \int_2 \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) \Delta n, \quad (12.4)$$

сходным с выражением для работы в цикле Карно

$$W = \oint p dV = (T_1 - T_2) \Delta S.$$

Существенное отличие состоит в том, что механохимическая машина не может быть охарактеризована коэффициентом полезного

действия, подобным

$$\eta_{\text{терм}} = (T_1 - T_2)/T_1,$$

так как химический потенциал не имеет абсолютного нуля. К. п. д. механохимического процесса можно представить отношением

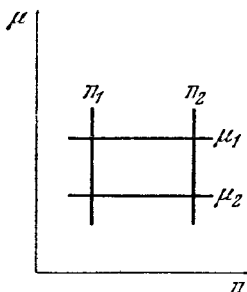


Рис. 12.1. Механохимический цикл на плоскости μ, l

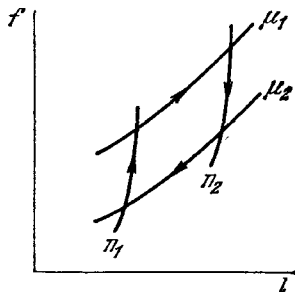


Рис. 12.2. Механохимический цикл на плоскости f, l

работы, полученной в реальном цикле, к работе идеального обратимого цикла

$$\eta' = - \oint f dl / \oint \mu dn. \quad (12.5)$$

Перейдем к неравновесной термодинамике. Растяжение полимерного механохимического волокна в изобарическом и изотермическом процессах дает изменение свободной энергии

$$(dG)_{T, p} = f dl - \mathcal{A} d\xi, \quad (12.6)$$

где \mathcal{A} — средство, ξ — координата химической реакции. Уравнение (12.6) определяет внутреннюю механохимическую силу и средство

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{\xi, p, T}, \quad (12.7)$$

$$\mathcal{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{l, p, T}. \quad (12.8)$$

В равновесном состоянии эти величины равны нулю. Имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{\xi} = f = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial l^2} \right)_{\xi}^{\text{eq}} \delta l + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial l \partial \xi} \right)_{\xi}^{\text{eq}} \delta \xi = \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_{\xi} \delta l + \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{l} \delta \xi,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{l} = - \mathcal{A} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi \partial l} \right)_{l}^{\text{eq}} \delta l + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{l}^{\text{eq}} \delta \xi = - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial l} \right)_{\xi} \delta l - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{l} \delta \xi.$$

Здесь значок eq относится к равновесному состоянию; δl , $\delta \xi$ — отклонения l и ξ от равновесных значений. Из написанных соотношений следует

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{l} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi \partial l} \right)_{l}^{\text{eq}} = - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial l} \right)_{\xi}. \quad (12.9)$$

Значит, если $(\partial f / \partial \xi)_l$, отлично от нуля, то средство \mathcal{A} зависит от длины l .

Качальский и Оплатка построили непрерывную работающую машину, в которой полиэлектролитное волокно (коллаген) попеременно погружается в раствор соли (LiBr) и в чистую воду (рис. 12.3). Работа машины прекращается, когда в результате переноса малых ионов в воду волоконном химические потенциалы обоих резервуаров выравниваются. Будучи пущена в обратную сторону, машина может служить для извлечения соли из раствора.

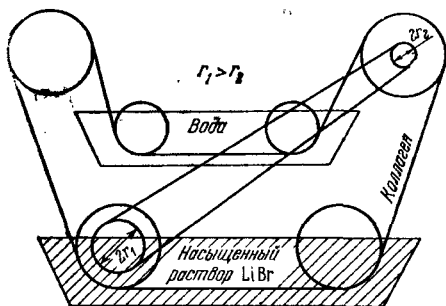


Рис. 12.3. Механохимическая машина Качальского и Оплатки

Увеличение n_{HCl} уменьшает l при постоянной силе f , т. е.

$$\left(\frac{\partial l}{\partial n_{\text{HCl}}} \right)_f < 0.$$

Напротив, в изометрических условиях добавление HCl увеличивает силу:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_{\text{HCl}}} \right)_l > 0.$$

Обратный эффект состоит в изменении рН среды, окружающей полианионное волокно, если его растягивают. Таким образом,

$$-\left(\frac{\partial l}{\partial n_{\text{HCl}}} \right)_f = \left(\frac{\partial \mu}{\partial f} \right)_{n_{\text{HCl}}} > 0.$$

Механохимическая природа биологической сократительной системы была открыта Энгельгардтом и Любимовой (1939), изучавшими *миозин* — белок мышечного волокна (см. с. 394). При добавлении АТФ происходит сокращение миозиновых волокон, имеющее обратимый характер.

Механохимия полиэлектролитов определяется конформационными превращениями макромолекул. Превращения эти кооперативны. Константы диссоциации ионизируемых групп в полимере отличаются от таковых для мономера, вследствие электростатического отталкивания соседних заряженных групп, зависящего от конформаций цепи. Эти явления находят свое выражение в кривых потенциометрического титрования (см. § 3.7).

При не очень малых силах f , достаточных для ориентации полиэлектролитной цепи как целого, длина цепи выражается

уравнением (см. § 3.1)

$$\bar{x} = \frac{f}{3\kappa T} \bar{h}_0^2 \quad (12.10)$$

Средний квадрат расстояния между концами цепи \bar{h}_0^2 зависит от степени ионизации α , т. е. от рН среды. Если $dh_0^2/d\alpha > 0$, то полиэлектролитные цепи растягиваются при ионизации под действием постоянной силы и сокращаются при уменьшении степени ионизации. Если знак производной отрицателен, то эффект рН противоположен. Второй случай реализуется у синтетических полипептидов — размеры клубка уменьшаются с ростом α , так как увеличение степени ионизации разрушает спиральную структуру. В общем случае

$$\bar{h}_0^2 \approx (\bar{h}_0^2)_{\alpha=0} \exp\left(-\frac{\alpha^2 \Delta E}{\kappa T}\right), \quad (12.11)$$

где ΔE — разность энергий взаимодействия свободных зарядов в свернутой и вытянутой конформациях цепи; ΔE есть мера кооперативности системы: если $\Delta E = 0$, то цепь некооперативна, \bar{h}_0^2 не зависит от α . Знак производной $dh_0^2/d\alpha$ зависит от знака ΔE . Та же теория позволяет определить, как изменяется рН среды при растяжении цепи.

Описанный кооперативный механизм не единственный — возможны также полиэлектролитные механохимические процессы, определяемые изменениями степени связывания ионов.

Таким образом, изменения конформаций цепи, вызванные изменением химического окружения при воздействии постоянной силы, производят механическую работу. В свою очередь, действующая сила должна менять конформации цепи. Теория показывает, что если приложенная сила не очень велика, то она стабилизирует спиральную конформацию цепи. Напротив, большая сила стабилизирует конформацию сильно вытянутого клубка. В заряженных цепях не очень большая внешняя сила приводит к увеличению степени диссоциации, вызывающей переход спираль — клубок при фиксированной температуре. При большой силе степень диссоциации, вызывающая переход, может быть меньше, чем в отсутствие силы. В зависимости от величины приложенной силы при переходе спираль — вытянутый клубок может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение размеров цепи в направлении силы.

Биологические сократительные системы, выполняющие механохимические процессы, далеки от простых полиэлектролитных моделей. Однако свойства полиэлектролитов существенны для понимания механохимических явлений.

Имеются все основания считать, что в механохимических биологических процессах источником необходимой химической энергии являются макроэргические вещества, прежде всего АТФ.

Гидролиз АТФ происходит с участием АТФ-азы. Рабочими веществами механохимических процессов служат сократительные белки. Открытие АТФ-азной активности одного из них — миозина мышцы, сделанное Энгельгардтом и Любимовой, является ключевым для всей биологической механохимии.

Рассматривая биологические механохимические процессы, мы уделим главное внимание мышечному сокращению.

§ 12.2. Структура мышцы и мышечных белков

Позвоночные животные имеют три вида мышц — гладкие мышцы в стенках полых органов, поперечно-полосатые мышцы сердца и поперечно-полосатые скелетные мышцы. Последующее изложение относится преимущественно к последним.

Мышцы имеют волокнистое строение. Под обычным микроскопом без труда наблюдается поперечно-полосатая структура мышечных волокон. Отдельное мышечное волокно имеет диаметр

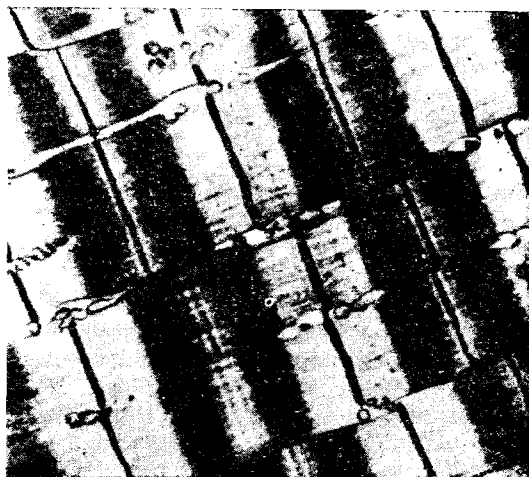


Рис. 12.4. Электронная микрофотография миофибриллы мышцы лягушки

0,02—0,08 мм (20—80 мкм). Оно окружено мембраной, имеющей обычную толщину около 0,01 мкм. Волокно состоит из 1000—2000 более тонких волокон — *миофибрилл* диаметром 1—2 мкм. Фибриллы имеют оболочку, образованную трубочками и пузырьками *саркоплазматического ретикулума*. Микроскопическое строение миофибриллы показано на рис. 12.4. В свою очередь, миофибрилла состоит из ряда белковых нитей — толстых и тонких. Симметрия их расположения в поперечном сечении гексагональная (рис. 12.5). На рис. 12.6 показано продольное сечение миофибриллы, а на рис. 12.7 — ее схематическое строение. Черные линии на рис. 12.6 (они отчетливо видны и на рис. 12.4) — это так