

обеспечивающая автоматическое поддержание системы в условиях, близких к резонансным.

Конформационные события несомненно играют важную роль в сопрягающих мембранах. Следует думать, что наряду с электронно-конформационными реализуются и протонно-конформационные взаимодействия. Протоны также могут туннелировать — в отличие от более тяжелых атомов и групп.

### § 13.5. Цитохром с

Среди электронных переносчиков лучше всего изучен цитохром с — универсальный гемсодержащий белок, обязательный участник процессов дыхания любых организмов, начиная с дрожжевых клеток и кончая человеком.

Установлены первичные структуры цитохрома с многих десятков организмов. Цитохромы с позвоночных содержат 104 аминокислотных остатка, насекомых — 107, низших растений — 107—109, высших — 111. Последовательность остатков хорошо отражает биологическую эволюцию (с. 35, см. также § 17.9). Эволюционные изменения цитохрома с во всей живой природе сводятся, как правило, к замещениям остатков внутри одного класса (гидрофобные ароматические, гидрофобные алифатические, гидрофильные основные, гидрофильные кислотные, амбивалентные). Это указывает на далеко идущее сходство пространственной структуры всех цитохромов с.

Цитохромы с — древние белки. В ходе эволюции клетки перешли от анаэробных процессов к дыханию. Именно на этой стадии, примерно  $1,2 \cdot 10^9$  лет назад, возникли цитохромы с.

Стабильность пространственной структуры цитохрома с, выработанная в ходе эволюции, доказывается, в частности, тем, что цитохромы с, выделенные из любого эукариота, реагируют *in vitro* с цитохромоксидазой любого другого вида. Структура цитохрома с показана на рис. 13.12. Группа гема соединена пятой и шестой валентностями атома железа с имидазольным кольцом Гис 18 и атомом серы Мет 80. Гем связан ковалентно также с Цис 14 и Цис 17. Ближайшее окружение гема — последовательность остатков 70—80 — инвариантно. Эти остатки одинаковы почти у всех видов: -Асп-Про-Лиз-Лиз-Тир-Иле-Про-Гли-Тре-Лиз-Мет-.

Естественно думать, что конформация цитохрома с изменяется при переходах  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ . Первоначальные результаты рентгеноструктурного анализа (Дикерсон, Уинфилд) показывали, что при восстановлении цитохрома с изменяется положение нескольких ароматических остатков. Эта прямая демонстрация ЭКВ выглядела очень привлекательно. К сожалению, эти результаты не подтвердились. Лишь недавно обнаружены малые различия в пространственном строении окисленного и восстановленного цитохрома с, сводящиеся к изменению положения молекулы воды, примыкающей к гему.

Квантовомеханическая теория окислительно-восстановительных превращений цитохрома развита в ряде работ, в частности, в работах Джортнера (1976) и Догонадзе и его сотрудников (1977 и ранее). Джортнер рассмотрел зависимость от температуры энергии активации для переноса электронов между биологическими молекулами. Теория непосредственно учитывает ЭКВ — исследуются многофононные переходы, соответствующие

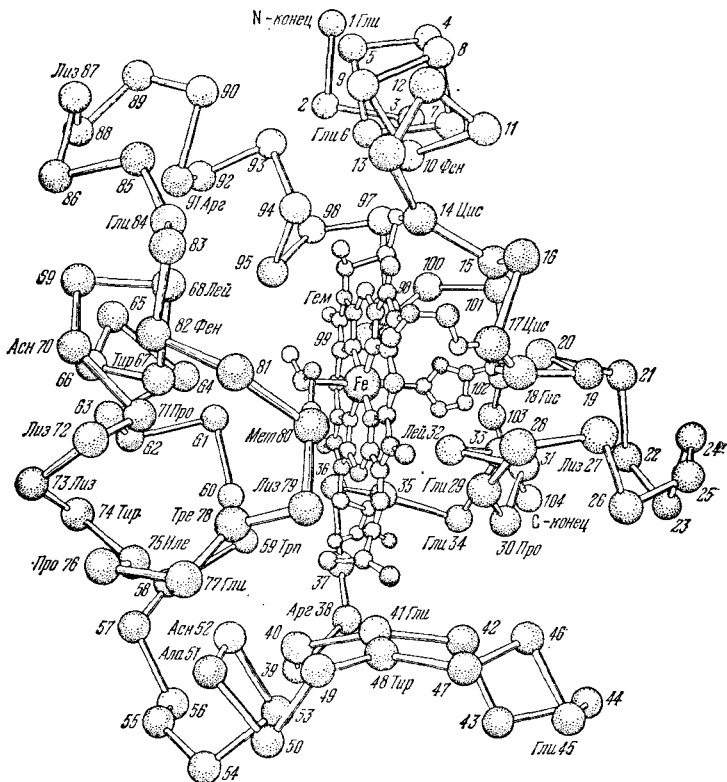


Рис. 13.12. Структура цитохрома с

конформационным движениям. В согласии с опытом, Джортнер получает при низких температурах безактивационный переход электрона и возникновение сильной температурной зависимости для перехода в узкой области вблизи  $kT/\hbar\langle\omega\rangle \approx 0,1-0,2$ , где  $\langle\omega\rangle$  — средняя частота колебаний ядер. Температурная зависимость скорости перехода электрона начинается, таким образом, при температуре, гораздо более низкой, чем характеристическая колебательная температура.

В работе Догонадзе, Кузнецова и Ульструпа (1977) дана строгая теория конформационной динамики процессов переноса электронов и атомов в биологических реакциях. Практические

расчеты на основе этой теории, однако, трудны — волновые функции систем неизвестны. Большое значение для биофизики имеют качественные грубые модели (с. 193 и 194) и качественные методы квантовой химии (с. 199).

Очевидна большая актуальность исследований окислительно-восстановительных биологических процессов. Многие методы здесь информативны. В частности, магнитная спектрополяриметрия (§ 5.8) позволяет непосредственно следить за превращениями различных типов цитохромов в ЦПЭ во взвеси субмитохондриальных частиц. Те же методы позволили наблюдать возбужденные конформации окислительно-восстановительных гемсодержащих ферментов (Шаронов, ср. с. 163).