

СТЕРЖНЕВЫЕ СТРУКТУРЫ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ: ИХ ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ В САМООРГАНИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И НЕДИССИПАТИВНОЙ ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ

© 2017 г. Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп. 31/4

E-mail: lmm@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 20.03.17 г.

Из тетраэдрических атомов построены кластерно-стержневые структуры с характерным торсионным углом при межатомных связях $\sim 38^\circ$, которые соответствуют по метрике и топологии мышечной ткани и клатриновой сетке и могут образовываться связанной водой в этих системах. Показано, что стержневые структуры не только являются фрагментами структур связанной воды, но и могут участвовать в недиссипативной передаче энергии как напряженные энергозапасующие структуры. Согласно проведенной оценке, длина стержневой структуры связанной воды, необходимая для поглощения энергии расщепления одной молекулы АТФ на АДФ и фосфатную группу, сравнима с размерами головки миозина и ее шага вдоль актинового филамента. Показан механизм кооперативного перехода стержневой структуры во фрагмент структуры льда Ih. Этот переход сопровождается недиссипативным выделением запасенной энергии.

Ключевые слова: связанная вода, АТФ, недиссипативная передача энергии.

Ранее был построен целый класс структур из тетраэдрических атомов с характерным торсионным углом при межатомных связях около 38° [1–5]. Эти структуры в силу своей напряженности не образуют сплошные трехмерные кристаллы, но могут быть одно- или двумерно кристаллическими, спиральными, представлять собой двух- или трехмерные решетки (в том числе периодические), или являться кластерно-стержневыми [1–5]. Так как они соразмерны биомолекулам, лентмюровским монослоям и биологическим кристаллам [1–4], было высказано предположение о том, что подобные структуры связанной воды играют роль системообразующей матрицы для самоорганизации и формообразования иерархических биологических систем, которая определяет метрический отбор всех других структурных составляющих этих систем [6–8].

Для настоящей работы среди этих структур наибольший интерес представляют плоский двумерный кристаллический слой и кластерно-стержневые структуры. Ранее двумерный кристаллический слой был рассмотрен как возможный кристаллический аппроксимант поверхно-

стного слоя (ПС) воды [9]. Сворачиванием этой структуры получают замкнутые цилиндрические или сферические (икосаэдрические) слои [3,4,8].

В основе кластерно-стержневых структур лежат T -кластер и стержневая структура, представляющая собой одномерный кристалл симметрии $G_1^3 - p6_322$. Кластерно-стержневые структуры получают из структур из тетраэдрических атомов с торсионным углом $\sim 38^\circ$ заменой атомов T -кластерами, а связей между ними – фрагментами стержня $G_1^3 - p6_322$ с определенными значениями длины [2,4]. Возможность такой замены впервые показана в работе [2]. В результате получается структура, подобная исходной с коэффициентом подобия, зависящим от длины стержня. Многократное осуществление этой замены приводит в пределе к фрактальной структуре с размерностью d , также зависящей от длины стержня и лежащей в интервале от 1 до 3 [2,4]. Такие структуры связанной воды должны играть важную роль в системообразующей матрице, так как, с одной стороны, они не сплошные, а потому содержат пространство для биомолекул, с другой – позволяют объединить в одну систему части разных размеров и, наконец, вводят в систему иерархичность [6–8].

Сокращения: ПС – поверхностный слой; ВЖМР – вирус желтой мозаики репы.

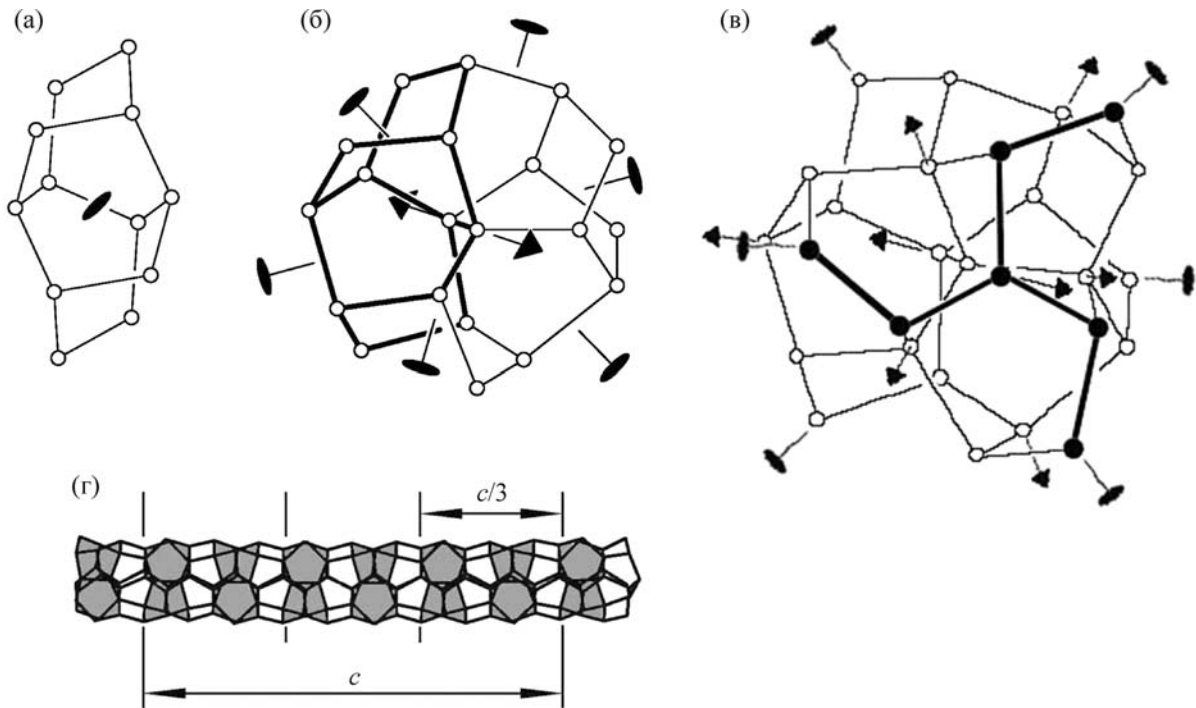


Рис. 1. Основные элементы кластерно-стержневых структур. (а) – H -модуль, точечная группа симметрии C_2 , 12 атомов. (б) – Триплет, D_3 , 20 атомов; жирными линиями показан один из H -модулей в его составе. (в) – T -кластер, T_{23} , 27 атомов, вид почти вдоль тройной оси; жирными линиями выделен трикветр из семи атомов, добавление которого к триплету дает T -кластер. (г) – Стержень симметрии $G_1^3 - p6_322$, в котором соседние триплеты соединены шестью связями. Для удобства восприятия пространство внутри триплетов закрашено в серый цвет.

Ранее на основе структуры ПС была построена кластерно-стержневая икосаэдрическая структура связанной воды, соразмерная белковой капсуле вируса желтой мозаики репы (ВЖМР) [2–4]. Так как можно построить похожие структуры водных оболочек и для других сферических (икосаэдрических) вирусов, а также в силу соответствия предложенной структуры капсуле ВЖМР по топологии, метрике и симметрии было высказано предположение о том, что она служит водной матрицей для самосборки капсулы ВЖМР из белковых субъединиц [3,4]. В настоящей работе будут рассмотрены еще две кластерно-стержневые структуры, полученные на основе ПС воды, одна из которых соразмерна мышечной ткани, а другая – клатриновой сетке. Как и в первом случае, эти водные структуры могут играть существенную роль в самоорганизации указанных систем.

Стержневая структура $G_1^3 - p6_322$ представляет интерес не только как составная часть системообразующей водной матрицы. В силу ее напряженного характера и возможности ее кооперативного перехода во фрагмент льда Ih она может служить для запасания упругой энергии

и ее одномоментного выделения при таком переходе, что также будет рассмотрено в статье.

ОСНОВНЫЕ РАССМАТРИВАЕМЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ АТОМОВ С ТОРСИОННЫМ УГЛОМ $\sim 38^\circ$

T -кластеры, стержни из них и кластерно-стержневые структуры. В основе всех рассматриваемых структур лежат так называемые H -модули (рис. 1а), которые могут быть получены введением в структуру льда Ih диспирации с угловой и трансляционной компонентами $\alpha = +60^\circ$ и $s = a_{\langle 0001 \rangle} / 2$ и осью, совпадающей с какой-либо осью b_3 структуры Ih [8]. Другой способ построения H -модуля, подробно описанный в работах [2,4,5,8,9], состоит в последовательном получении более крупных кластеров из тетраэдрических атомов размножением различными осями симметрии более мелких кластеров, начиная с димера с торсионным углом $\sim 38^\circ$.

Размножение H -модуля тройной осью, указанной на рис. 1б, и обобществление атомов, оказавшихся при этом слишком близко друг к другу, приводит к триплету (D_3 , 20 молекул воды, рис. 1б), а аналогичное размножение ося-

ми группы T_{23} – к T -кластеру (T_{23} , 27 молекул воды, рис. 1в) [2,4,5,8,9]. Также T -кластер можно представить в виде триплета с добавленным трикветром из семи молекул воды, присоединяемым к триплету шестью связями (рис. 1в) [2,4,5,8,9]. Последовательность смежных T -кластеров, выстроенных вдоль общей тройной оси так, что в каждой паре смежных T -кластеров семь атомов трикветра одного T -кластера являются одновременно «днищем» триплета соседнего T -кластера, представляет собой стержневую структуру симметрии $G_1^3 - p6_322$ (рис. 1г) [2,4,5,8,9]. Соответственно, этот стержень $G_1^3 - p6_322$ можно представить и как последовательность триплетов, выстроенных вдоль общей тройной оси с образованием шести связей между каждыми двумя соседними триплетами. Также стержень можно рассматривать и как тройную спираль из смежных спиралей 30/11, поэтому его период, состоящий из шести T -кластеров, может быть разбит на три псевдопериода в два T -кластера [2,4,5,8,9].

Из одного T -кластера может исходить четыре стержня $G_1^3 - p6_322$ с тетраэдрическими углами $\arccos(-1/3) \approx 109,47^\circ$ между ними. Если к стержню $G_1^3 - p6_322$ из $(2j - 1)$ триплетов ($j = 1, 2, \dots$) присоединить с обоих концов по T -кластеру так, что они направлены своими триплетами навстречу друг другу (рис. 2), то тогда торсионный угол между другими стержнями $G_1^3 - p6_322$, которые могут выходить из присоединенных T -кластеров, будет равен $\sim 38^\circ$ [2,4]. (Этот угол будет равен торсионному углу вокруг центрального димера одного триплета, а так как триплетов нечетное число, то остальные пары триплетов с промежутками между ними будут составлять псевдопериоды и только отдалять конечные T -кластеры друг от друга, не поворачивая их дополнительно [2].) Расстояние между центрами крайних T -кластеров в последовательности $T - (2j - 1)R - T$, где R обозначает триплет, примерно в $M_j = (3j\tau + 1)$ раз (где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ – параметр золотого сечения) больше равновесной длины связи между атомами этого стержня [2,4,8]. Для $j = 1, 2, 3$ получаем $M_1 \approx 5,85$, $M_2 \approx 10,71$, $M_3 \approx 15,56$.

Таким образом, в структуре из тетраэдрических атомов с торсионным углом $\sim 38^\circ$ каждый атом можно заменить T -кластером, а каждую межатомную связь – фрагментом стержня симметрии $G_1^3 - p6_322$ длиной в $(2j - 1)$ триплетов. В результате такой замены получается структура, подобная исходной с приведенным выше коэффициентом подобия M_j .

Плоский двумерно-кристаллический слой из триплетов и замкнутые структуры на его основе.

Плоский слой из тетраэдрических атомов с торсионными углами при связях $\sim 38^\circ$ можно получить, соединяя триплеты путем обобществления их боковых шестичленных циклов (рис. 3а). Слой описывается симметрией $G_2^3 - p622$ [2,4,9]. Параметр его ячейки, определенный для модели, собранной из жестких тетраэдров, равен $a_{\text{ПС}} = 10,2 \text{ \AA}$ (при длине водородной связи, принятой равной $2,75 \text{ \AA}$) [9]. Для модели с более мягким потенциалом [10], описывающим взаимодействие тетраэдрических атомов, перенормировка на длину водородной связи $2,75 \text{ \AA}$ дает значение этого параметра для водного слоя $a_{\text{ПС}} = 11,36 \text{ \AA}$. Слой можно представить как состоящий из трех пересекающихся систем параллельных спиралей 30/11, оси которых образуют сетку кагомэ (рис. 3а). В работах [2,4,9] эту структуру было предложено рассматривать как двумерный кристаллический аппроксимант структуры ПС воды. Была построена последовательность структур, соответствующая его кооперативным превращениям с увеличением поверхностного давления. Для каждой из этих структур была вычислена площадь, приходящаяся на одну молекулу в ленгмюровском монослое из молекул жирных кислот. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными значениями площади на молекулу в точках перегиба на изотерме сжатия ленгмюровского монослоя из молекул жирных кислот [9].

Рассматриваемый слой из триплетов можно свернуть в цилиндрическую поверхность, а введение в него двенадцати дисклинаций величиной $+60^\circ$ (рис. 3б) позволяет сложить его в икосаэдрический слой (рис. 3в,г) [2,4,8]. Таким образом, этот слой может служить основой для формирования двуслойных мембран, везикул и мицелл [2,4,8].

Кластерно-стержневая структура, подобная икосаэдрической свертке структуры ПС и соразмерная белковой оболочке икосаэдрического вируса. Примером такой структуры может служить построенная ранее [2–4] водная структура, соразмерная с белковой капсулой ВЖМР. Структура ($G_0^3 - 532, 62220$ молекул воды) получена из икосаэдрической свертки структуры слоя ПС воды (из 60 смежных триплетов, рис. 3д) последующей заменой в ней атомов на T -кластеры и связей на фрагменты стержней $G_1^3 - p6_322$ длиной в один или три триплета. Использование стержней двух разных длин (более коротких для замены внутренних и более длинных – для замены внешних связей исходной структуры) необходимо для уменьшения внутренних напряжений, возникающих в этой замкнутой структуре из-за сжатия ее внутренней поверхности и растяжения внешней.

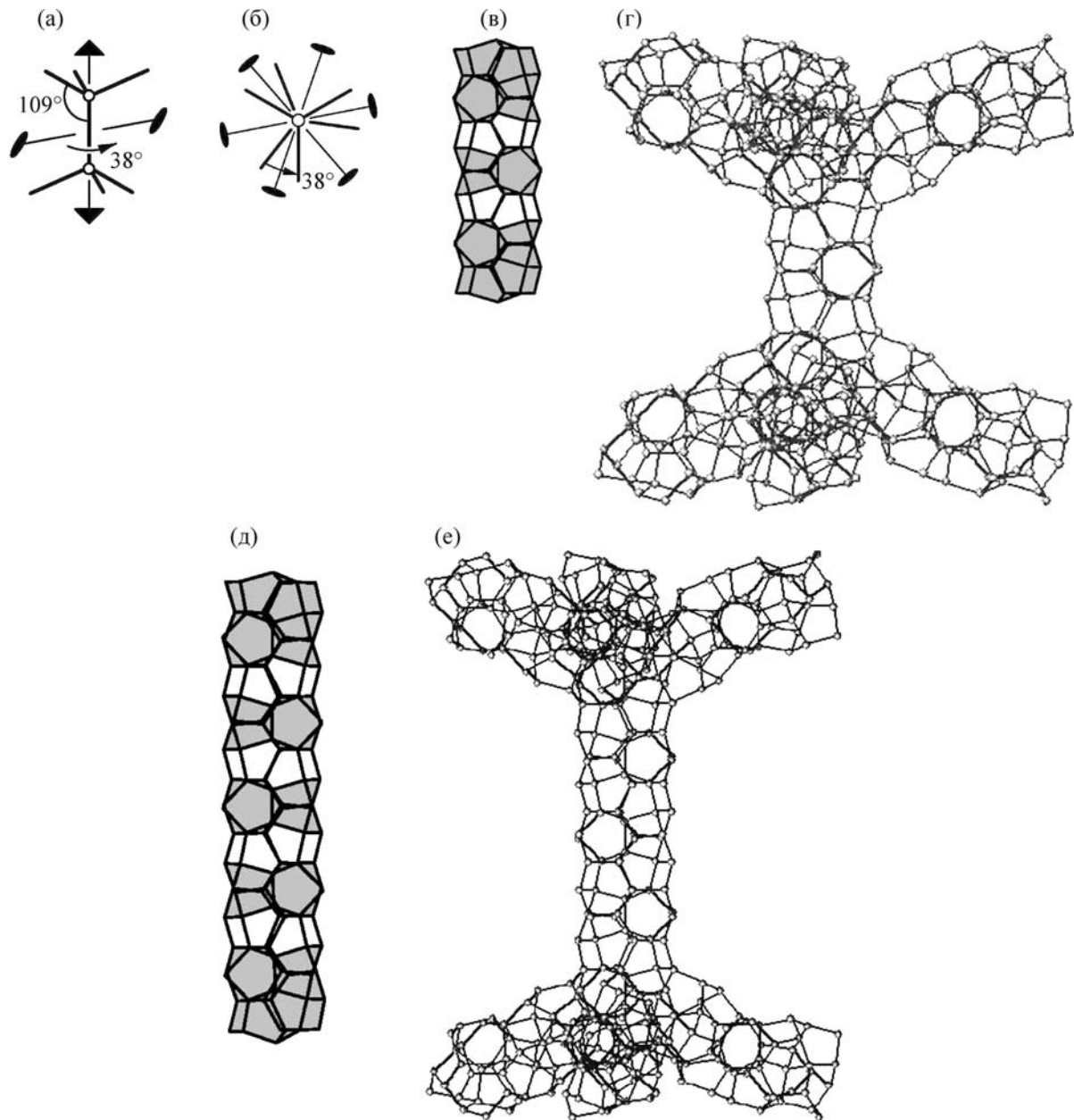


Рис. 2. Замена в димере с торсионным углом $\sim 38^\circ$ (а,б) атомов на T -кластеры и связей на стержни симметрии $G_1^3 - p6_22$ длиной в один (б,в) и три (г,д) триплета. Вид на димер сбоку, показана одна из двойных осей (а); вид сверху (б). Соответствующие стержневые структуры $T-R-T$ (в) и $T-3R-T$ (д) и димеры, подобные исходному с коэффициентом подобия M_1 (г) и M_2 (е). Для удобства восприятия на рис. (в) и (д) пространство внутри конечных T -кластеров и промежуточных триплетов закрашено в серый цвет.

Внутри белковой капсулы вирусов помещается молекула РНК. Ранее [11] было высказано предположение о том, что именно она служит матрицей для самосборки белковой капсулы. Вместе с тем известно [11], что и в случае палочкообразных, и в случае сферических (икосаэдрических) вирусов можно деструктурировать вирус на РНК и отдельные белковые субъединицы, а затем их реполимеризовать в капсулу уже в отсутствие РНК. Структура полу-

чающейся капсулы может совпадать с исходной, а может и отличаться от нее в зависимости от условий полимеризации [11].

Все 180 белковых субъединиц, составляющих капсулу ВЖМР, могут поместиться на внешней поверхности предложенной икосаэдрической структуры связанной воды с сохранением симметрии 532 [3,4]. Молекулярный вес предложенной водной структуры ($\sim 1,12 \cdot 10^6$ Да)

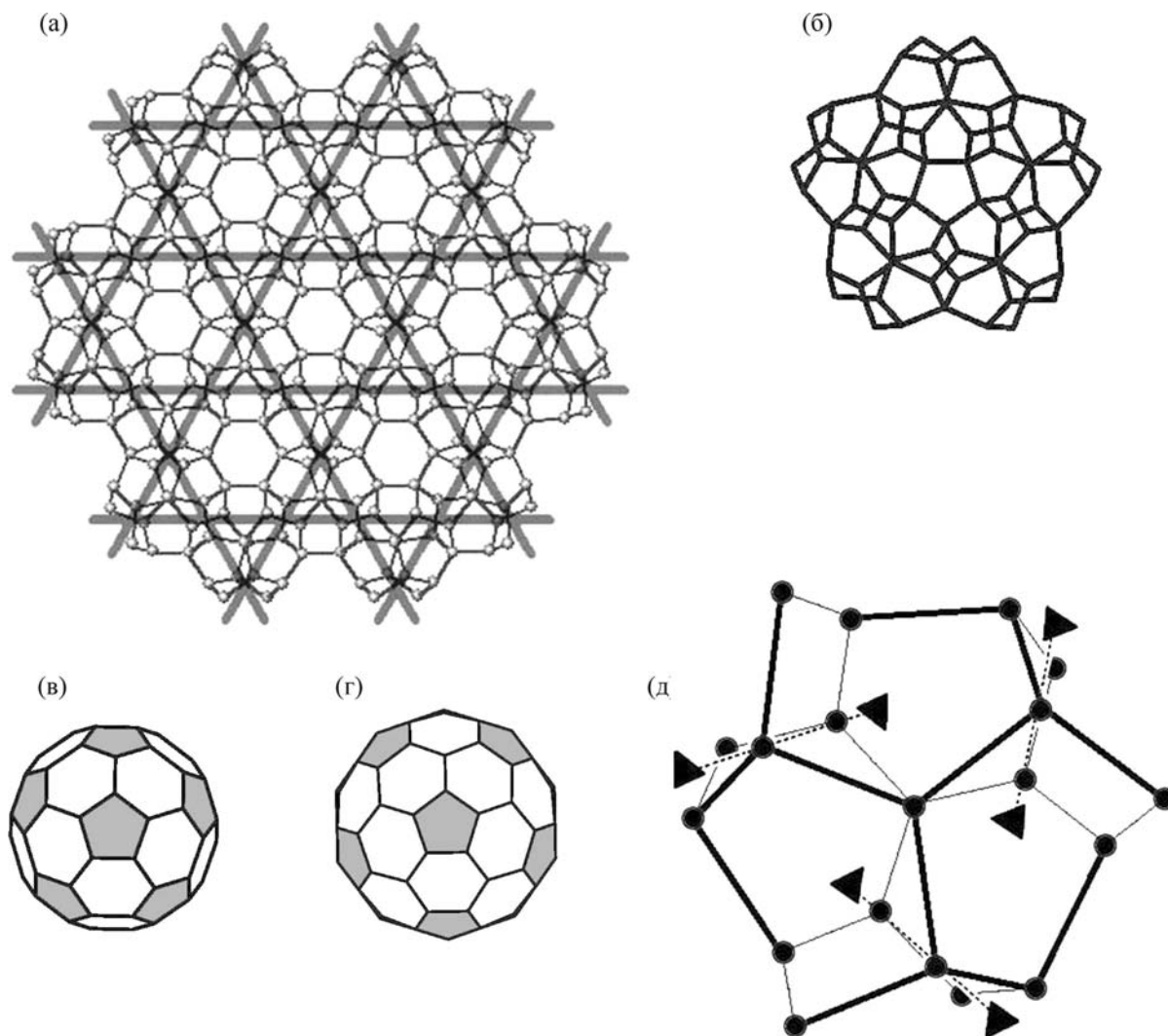


Рис. 3. Слой симметрии $G_2^3 - p622$, сложенный из триплетов, и сворачивание его в замкнутую икосаэдрическую поверхность. (а) – Структура слоя; толстыми серыми линиями показана сетка кагомэ из осей спиралей 30/11, образующих эту структуру. (б) – Дисклинация с углом $+60^\circ$ в структуре ПС воды. (в, г) – Примеры икосаэдрических поверхностей, полученных введением 12 дисклинаций $+60^\circ$; положения дисклинаций выделены серым цветом. (д) – Полярный триплет; жирными линиями выделены более длинные связи; показаны локальные тройные оси. Подобные триплеты находятся в вершинах замкнутых икосаэдрических поверхностей, полученных из слоя из триплетов.

составляет 31% от молекулярного веса белковой капсулы ($\sim 3,6 \cdot 10^6$ Да [9]), а известно, что в вирусах содержится большое количество связанной воды (50–100% от веса сухого вещества [3]). На этом основании, в развитие идеи о роли структур связанной воды как системообразующей матрицы для самоорганизации и формирования иерархических биологических систем, было высказано предположение о том, что эта и подобные ей структуры связанной воды служат матрицами для самосборки белковых субъединиц в капсулы вирусов [3,4].

Самоорганизация белковых капсул вирусов напоминает процесс самоорганизации кристал-

лов белков. В этом процессе роль водного растворителя не сводится только к заполнению пространства между крупными белковыми молекулами [12]. Еще на стадии раствора он способствует образованию вторичной и третичной (глобулярной) структур белка, связываясь с его гидрофильными группами и вытесняя внутрь глобулы гидрофобные группы. Далее структуры связанной воды, образованные при взаимодействии молекул воды с другими молекулами раствора (до 30% от всего количества воды), влияют на способ укладки биомолекул в кристалл. Многие особенности белковых кристаллов можно объяснить, если предположить, что их самоорганизация происходит на основе ре-

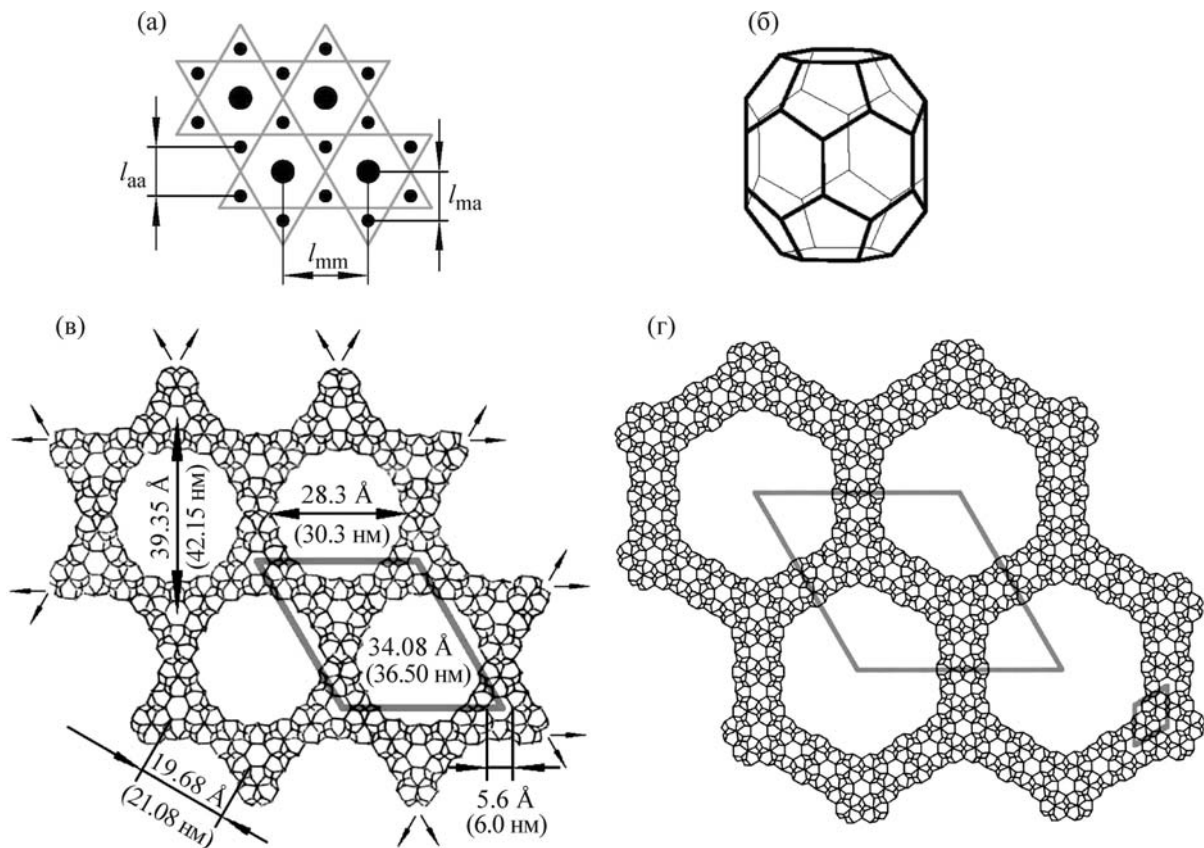


Рис. 4. (а) – Схема среза мышечной ткани. Серыми линиями проведена соответствующая сетка кагомэ. (б) – Полиэдр $5^{12}6^8$ – одна из наименьших замкнутых поверхностей, в которые может свернуться клатриновая сетка. (в) – Сетка кагомэ из спиралей 30/11, разреженная в три раза по сравнению с сеткой кагомэ структуры ПС воды. Заменой в ней каждого атома на T -кластер и каждой связи на стержень длиной в три триплета получается подобная структура с коэффициентом $M_2 \approx 10,71$, соразмерная мышечной ткани. Приведены размеры для исходной структуры (в Å) и подобной ей с коэффициентом M_2 (в нм). (г) – Водная сеточная структура с гексагональными ячейками, полученная из структуры ПС воды. Серыми линиями показаны элементарные ячейки сеточной структуры и исходной структуры ПС воды. Структура, подобная ей с коэффициентом M_1 , соразмерна клатриновой сетке.

шетоk из спиралей 30/11 связанной воды, образование которых происходит параллельно с кристаллизацией и которые соразмерны параметрам получающегося кристалла [4,12]. Если роль связанной воды существенна при образовании белковых кристаллов, то не меньшее значение может принадлежать ей и при самоорганизации белковых капсул вирусов.

Далее рассмотрим еще две структуры, полученные на основе ПС воды с последующей заменой в них атомов T -кластерами, а связей – фрагментами стержня симметрии $G_1^3 - p6_322$.

КЛАСТЕРНО-СТЕРЖНЕВЫЕ СТРУКТУРЫ, СОРАЗМЕРНЫЕ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ И КЛАТРИНОВОЙ СЕТКЕ

На микрофотографии среза мышечной ткани (см., например, работы [13,14]) видно, что каждый миозиновый филамент окружен шестью

более тонкими актиновыми филаментами. Схематически это представлено на рис. 4а. Расстояние между актиновыми филаментами (l_{aa}) составляет 221–286 Å , между миозиновыми (l_{mm}) – 350–450 Å [13], между актиновым и миозиновым филаментами $l_{ma} = l_{aa}$; диаметры филаментов равны $d_m \sim 100 \text{ Å}$ [11] и $d_a \sim 50 \text{ Å}$ [11] или 55 Å [14]. Прямые линии, проведенные через промежутки между волокнами, образуют сетку кагомэ. Параметры этой сетки отличаются от параметров сетки кагомэ, образованной осями спиралей 30/11 в структуре ПС воды (рис. 3а), примерно в 30 раз.

Структура, соразмерная сетке кагомэ мышечной ткани, получается из структуры ПС воды, если во всех трех системах параллельных спиралей 30/11 ПС воды оставить только каждую третью спираль 30/11 (рис. 4в), а затем каждый атом в ней заменить T -кластером, а каждую межатомную связь – фрагментом стерж-

ня симметрии $G_1^3 - p6_322$ длиной в три триплета (см. рис. 2). Период полученной структуры будет в $3M_2 \approx 32,13$ раз больше периода структуры ПС.

На рис. 4в приведены размеры в ангстремах для исходной сетки кагомэ (с параметром $a_{ПС} = 11,36 \text{ \AA}$), состоящей из обычных атомов и меж-атомных связей, и в нанометрах для подобной ей сетки кагомэ с коэффициентом подобия $M_2 \approx 10,71$, состоящей из T -кластеров вместо атомов и стержней симметрии $G_1^3 - p6_322$ из трех триплетов вместо межатомных связей исходной сетки кагомэ. Размер мелкого шестиугольного отверстия определен из условия, что образующие его водородные связи удлинены на 2% по сравнению с равновесным значением $2,75 \text{ \AA}$ и составляют $2,80 \text{ \AA}$. В работе [8] размеры рассматриваемой структуры были рассчитаны из условия, что период спирали 30/11 составляет $44,12 \text{ \AA}$, а на период слоя приходится восемь витков спирали 30/11 ($11,77 \text{ \AA}$). Так как в слое спирали 30/11 несколько поджаты, значения параметров структуры, полученные в настоящей работе, несколько меньше значений, полученных в работе [8], но эта разница несущественна.

Видно, что нанометровые размеры хорошо согласуются с параметрами сетки кагомэ мышечной ткани. Большие и малые отверстия в предложенной структуре слоя связанной воды соответствуют порядку расположения миозиновых и актиновых филаментов в мышечной ткани, их диаметры позволяют пропускать через них соответствующие филаменты, а расстояния между центрами отверстий соответствуют средним расстояниям между филаментами. Соответствие предложенной структуры и мышечной ткани по топологии, симметрии и метрике, а также тот факт, что мышечная ткань гидратирована, позволяют предположить, что самоорганизация мышечной ткани из актиновых и миозиновых волокон может происходить с участием этой структуры связанной воды.

На основе структуры ПС воды можно получить также сетки, соответствующие разным биологическим мембранам, в частности клатриновой сетке. Одна из наименьших замкнутых поверхностей, в которые сворачивается клатриновая сетка, полиэдр $5^{12}6^8$ (рис. 4б). Его размеры составляют $655 \times 700 \text{ \AA}$ или, в модифицированном виде, $670 \times 700 \text{ \AA}$ [15]. Это соответствует длине ребра полиэдра $\sim 190 \text{ \AA}$. На рис. 4г приведена структура связанной воды, полученная из структуры ПС, которая имеет период $3\sqrt{3}a_{ПС}$ ($53,0$ или $59,0 \text{ \AA}$ при $a_{ПС} \approx 10,2$ или $11,36 \text{ \AA}$ соответственно) и длину ребра шестиугольной ячейки $3a_{ПС}$ ($30,6$ или $34,08 \text{ \AA}$

соответственно). Если в ней каждый атом заменить T -кластером, а каждую связь между атомами – стержнем длиной в один триплет, то полученная структура, подобная исходной с коэффициентом подобия $M_1 \approx 5,85$, будет иметь период ~ 310 или 345 \AA и длину ребра ячейки ~ 179 или 199 \AA соответственно. Оба значения, полученные для разных межатомных потенциалов, всего на 5% отличаются от длины ребра клатринового полиэдра ($\sim 190 \text{ \AA}$), так что предложенную структуру связанной воды можно считать соразмерной клатриновой сетке.

ОЦЕНКА ЗАПАСЕННОЙ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТЕРЖНЯ ИЗ МОЛЕКУЛ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ. МЕХАНИЗМ ЕГО КООПЕРАТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФРАГМЕНТ СТРУКТУРЫ ЛЬДА Ih

Рассматриваемая стержневая структура симметрии $G_1^3 - p6_322$ является напряженной, так как в ней присутствуют связи как сжатые (на оси стержня), так и растянутые (на периферии) по сравнению с равновесным значением. Используя характеристики кристаллического льда Ih, можно провести оценку запасенной упругой энергии в структуре стержня связанной воды $G_1^3 - p6_322$ в зависимости от числа образующих его молекул.

Модуль упругости льда равен $E_{Ih} = 10^4 \text{ Дж/см}^3$ [16], плотность льда $\rho_{Ih} = 0,916 \text{ г/см}^3$ [16]. Изменение длины водородной связи, соответствующее относительной деформации $\pm \epsilon = 5 \cdot 10^{-2}$, составляет $2,61 \text{ \AA} \leftarrow 2,75 \text{ \AA} \rightarrow 2,89 \text{ \AA}$. В структуре стержня связанной воды присутствуют как сжатые (на оси стержня), так и растянутые (на периферии) водородные связи с длинами внутри этого интервала, а валентные углы также напряжены, так как принимают значения в интервале $\sim 100\text{--}120^\circ$. Поэтому для оценки упругой энергии, запасенной всеми водородными связями структуры стержня $G_1^3 - p6_322$ связанной воды, принимаем $\epsilon = 5 \cdot 10^{-2}$ и получаем $V = \frac{E\epsilon^2}{2} = 12,5 \text{ Дж/см}^3$ или $\frac{12,5 \text{ Дж/см}^3}{0,916 \text{ г/см}^3} = 13,64 \text{ Дж/г}$. Упругая энергия, запасенная одним молекул такой структуры связанной воды, составляет $13,64 \times 18 = 245,6 \text{ Дж/(моль H}_2\text{O)}$.

Возможно кооперативное превращение рассматриваемой стержневой структуры $G_1^3 - p6_322$ во фрагмент структуры льда Ih. Его механизм показан на рис. 5. Для такого преобразования необходим разрыв трех из 28 связей в каждом триплете и трех из шести связей между каждыми

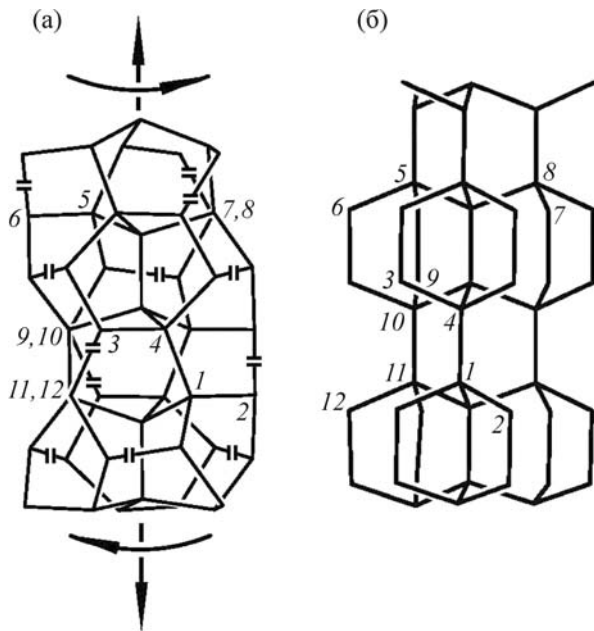


Рис. 5. Кооперативный переход структуры стержня $G_1^3 - p6_22$ во фрагмент структуры льда Ih. (а) – Фрагмент структуры стержня, штрихами отмечены связи, которые необходимо разорвать при переходе в структуру Ih, показаны направления растяжения и раскручивания стержня при этом переходе; некоторые атомы пронумерованы; атомы 8, 10 и 12 заслоняют атомы 7, 9 и 11 соответственно. (б) – Получающийся фрагмент структуры льда Ih, сохранена нумерация атомов.

двумя соседними триплетами, т.е. всего шести связей из каждых 34 (рис. 5а). Это преобразование стержня сопровождается его удлинением и раскручиванием (рис. 5а). Направление раскручивания зависит от знака энантиоморфизма H -модулей, образующих стержень. В полученном фрагменте структуры льда Ih (рис. 5б) велика доля молекул, образующих только две водородные связи с другими молекулами фрагмента (шесть из десяти), поэтому он может легко механически распасться, превратившись в жидкую воду.

Энергоабсорбирующее свойство стержневых структур связанной воды и возможность ее легкого высвобождения могут быть востребованы в биологических процессах. Еще А. Сент-Дьердь обращал внимание на то, что живую материю следует рассматривать как неразделимую систему из воды и органического вещества, причем биологические функции могут фактически заключаться в образовании и нарушении водных структур [17]. В частности, подобные стержни из связанных молекул воды могут участвовать в недиссипативной передаче энергии расщепления АТФ на изменение конформации миозина, запасая энергию при возникновении

и выделяя ее при кооперативной перестройке в легко распадающиеся фрагменты льда Ih. Известно, что напряженная мышца находится в сильно гидратированном состоянии [17].

Не вдаваясь в атомные механизмы, предположим, что энергия, выделяемая при расщеплении АТФ на АДФ и фосфатную группу ($H_{\text{АТФ}} = 9$ ккал/моль АТФ [18]), расходуется на образование напряженной стержневой структуры воды, и оценим ее длину. Для поглощения энергии, выделившейся при расщеплении одной молекулы АТФ, потребуется образование стержня симметрии $G_1^3 - p6_22$ из связанной

воды, состоящего из
$$\frac{9 \text{ ккал}/(\text{моль АТФ})}{245,6 \text{ Дж}/(\text{моль Н}_2\text{О})} =$$

$$\frac{376 \cdot 10^2 \text{ Дж}/(\text{моль АТФ})}{245,6 \text{ Дж}/(\text{моль Н}_2\text{О})} = 153 \frac{\text{моль Н}_2\text{О}}{\text{моль АТФ}} = 7 \times$$
 20 + 13 молекул воды.

Длина стержня связанной воды $G_1^3 - p6_22$, состоящего из восьми триплетов (160 молекул воды), равна периоду этого стержня (39,6 Å), помноженному на 4/3, т.е. 52,8 Å. Таким образом, длина стержневой структуры связанной воды, способной запастись энергией, выделяемую при расщеплении одной молекулы АТФ, сравнима с размерами головки миозина (~20 нм) и ее шага вдоль актинового филамента (~10 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биологические системы содержат большое количество воды, находящейся в связанном состоянии. А. Сент-Дьердь предполагал, что эта связанная вода принимает структуру льдов Ih или Ic [17]. Однако позже [1–5] был предложен целый класс связанных структур из тетраэдрических атомов с характерным торсионным углом вокруг межатомных связей ~38°. Данные структуры соответствуют по метрическим параметрам, симметрии и топологии биологическим системам и кристаллам белков; они принципиально некристаллически и, вместе с тем, могут образовывать слои, спирали, решетки, стержни, а также последовательности подобных кластерно-стержневых структур с разными коэффициентами подобия. Это позволило предположить, что именно этот класс структур (т.е. из тетраэдрических атомов и с торсионным углом ~38°) и реализуется в связанной воде, присутствующей в биологических системах. Были построены различные принадлежащие указанному классу структуры гидратационных оболочек биологических молекул, включая вирусы, плоского слоя, который может соответствовать структуре ПС воды, и решеток, соразмерных

биологическим кристаллам. На этом основании было высказано также предположение о том, что эти структуры связанной воды играют роль системообразующей матрицы для самоорганизации биологических систем (и биологических кристаллов), и именно эта матрица определяет метрический отбор всех других структурных составляющих этих систем.

Предложенные в настоящей работе кластерно-стержневые структуры получены из структуры ПС воды с последующей заменой в них атомов на *T*-кластеры и связей на стержневые структуры и принадлежат указанному классу. Их метрические параметры, а также топология и симметрия соответствуют параметрам мышечной ткани и клатриновых сеток. Возможно, они реализуются в этих системах или играют роль матрицы для их самоорганизации.

Рассмотренная стержневая структура является напряженной и способна высвобождать запасенную упругую энергию в результате кооперативного перехода во фрагмент структуры льда Ih, который, в свою очередь, может легко распадаться и переходить в жидкую воду. Таким образом, эта стержневая структура имеет значение не только как составная часть структуры связанной воды, но и как энергозапасующее звено для недиссипативной передачи энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Бульенков, Кристаллография **33** (2) 424 (1990).
2. Н. А. Бульенков, Кристаллография **35** (1) 147 (1990).
3. Н. А. Бульенков, Кристаллография **35** (1) 155 (1990).
4. Н. А. Бульенков, Биофизика **36** (2), 181 (1991).
5. N. A. Bulienkov, in *Fields Institute Monographs*. Vol. 10. *Quasicrystals and Discrete Geometry*, Ed. by J. Patera (American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1998), pp. 67–134.
6. Н. А. Бульенков, Биофизика **50** (5), 934 (2005).
7. Н. А. Бульенков, Кристаллография **56** (4), 729 (2011).
8. N. A. Bulienkov and E. A. Zheligovskaya, *Struct. Chem.* **28** (1), 75 (2017).
9. Н. А. Бульенков и Е. А. Желиговская, *Журн. физ. химии* **80** (10), 1784 (2006).
10. В. И. Лобышев, А. Б. Соловей и Н. А. Бульенков, *Биофизика* **48** (6), 1011 (2003).
11. Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин и В. Л. Инденбом, *Современная кристаллография*, Т. 2. *Структура кристаллов* (Наука, М., 1979).
12. Н. А. Бульенков и Е. А. Желиговская, *Журн. структур. химии* **55** (Приложение № 1), S30–S40 (2014).
13. К. де Дюв, *Путешествие в мир живой клетки* (Мир, М., 1987).
14. Дж. Бендолл, *Мышцы, молекулы и движение. Очерк по мышечному сокращению* (Мир, М., 1970).
15. A. Fotin, Y. Cheng, N. Grigorieff, et al., *Nature* **432**, 649 (2004).
16. Н. Маэно, *Наука о льде* (Мир, М., 1988).
17. А. Сент-Дьердьи, *Биоэнергетика* (Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1960).
18. Л. А. Блюменфельд, *Проблемы биологической физики* (Наука, М., 1977).

Rod Structures of Bound Water: Their Probable Role in Self-Organization of Biosystems and Nondissipative Energy Transmission

E.A. Zheligovskaya and N.A. Bulienkov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leninskii prosp. 31/4, Moscow, 119071 Russia

The cluster-rod structures with the characteristic torsion angle, at interatomic bonds, of about 38° are designed from tetrahedral atoms. These structures match the metric and topology of muscle tissue and clathrin lattice and they can be formed by bound water in these systems. It is shown that the rod structures can serve not only as fragments of bound water structures but also participate in nondissipative energy transmission as energy-accumulating structures. The estimated length of the bound water rod structure, required to absorb the energy of dissociation of one ATP molecule to ADP and a phosphate group is comparable with the sizes of a myosin head and its step along an actin filament. The mechanism of the cooperative transition of the rod structure to a fragment of the ice Ih structure is shown. This transition is accompanied by nondissipative release of the accumulated energy.

Keywords: bound water, ATP, nondissipative energy transmission