

Л. И. КРИСТАЛИК

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ ДВУХ РЕАКЦИЙ ПУТЕМ КОМПЕНСИРОВАННОЙ РЕОРГАНИЗАЦИИ ПОЛЯРНОЙ СРЕДЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 X 1971)

Энергетическое сопряжение двух реакций является одним из наиболее общих принципов осуществления биохимических процессов. Ряд классов сопряженных реакций несомненно связан с пространственным перемещением зарядов — перенос электронов в окислительно-восстановительных реакциях, движение ионов при их активном транспорте и т. д. При этом весьма вероятно, что перенос заряда имеет место не в одной, а в обеих сопряженных реакциях. Так, распад или образование макроэргических эфирных связей сопровождается, по всей вероятности, переносом протона. Как известно, реакции этерификации и сольволиза эфиров идут обычно через соответствующие протонированные формы. Поэтому можно полагать, что перенос электронов на участке окисления сопровождается для разных видов окислительного фосфорилирования переносом протонов (или последующим сдвигом положительного заряда) на активном центре образования макроэрга. Аналогичную картину можно ожидать и для активного транспорта ионов — перенос заряда при распаде АТФ, сопровождающийся захватом иона молекулой-носителем. Энергетическое сопряжение двух реакций с переносом заряда можно предполагать и для других биохимических и химических процессов (среди последних, например, — разложение амальгам по неэлектрохимическому механизму, некоторые случаи ионного обмена и т. д.).

В связи с этим нам представляется целесообразным рассмотреть возможный механизм энергетического сопряжения двух реакций, сопровождающихся переносом заряда.

Согласно современной теории элементарного акта реакций переноса заряда (¹⁻⁴), любое пространственное перемещение заряда требует предварительной реорганизации растворителя, т. е. изменения ориентации диполей. Перенос электрона (а также, как показано в последнее время, и протона (^{3, 4})) происходит при постоянной энергии туннельным (подбарьерным) скачком. Этот процесс происходит весьма быстро, за время, в течение которого тяжелые частицы — молекулы воды — не успевают сколько-нибудь заметно изменить свою ориентацию. Поэтому перескок электрона (протона) становится возможным только после того, как в результате тепловых флуктуационных колебаний диполей растворитель принял такую неравновесную конфигурацию, которая отвечает равенству энергий системы до и после перескока электрона (точка пересечения кривых на рис. 1). Для достижения этого состояния требуется затрата энергии активации E^* , зависящей от двух параметров — энергии реорганизации растворителя от начальной до конечной равновесных конфигураций (E_s) и разности равновесных энергий системы в начальном и конечном состояниях (ΔI).

Рассмотрим теперь два процесса, сопровождающихся переносом заряда — экзоэнергетическую реакцию 1 и эндоэнергетическую 2, причем $\Delta I_1 \simeq -\Delta I_2$ (профили 1 и 2 на рис. 2). Для суммарной реакции $1 + 2$ тепловой эффект $\Delta I = \Delta I_1 + \Delta I_2 \simeq 0$. Суммарная потенциальная кривая,

соответствующая одновременному протеканию реакций 1 и 2, изображена пунктирной линией (3). Как видно из рис. 2, энергия активации для процесса одновременного протекания обеих реакций ($E_{12}^\ddagger$) оказывается больше, чем для каждой из реакций в отдельности ($E_1^\ddagger$ и $E_2^\ddagger$).

Строго говоря, превышение величины $E_2^\ddagger$ является результатом частного выбора параметров процесса, принятого на рис. 2. Более полный анализ показывает, что соотношение $E_{12}^\ddagger > E_2^\ddagger$ соблюдается не при всех

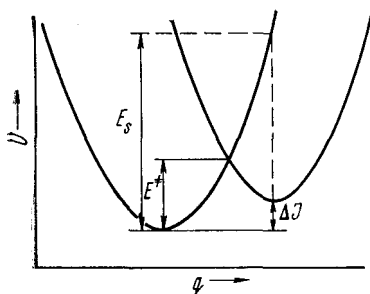


Рис. 1

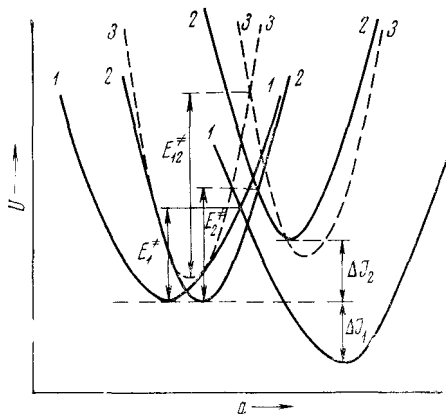


Рис. 2

Рис. 1. Энергия системы (U) как функция q — обобщенной координаты, описывающей характер поляризации среды (направление и степень ориентации диполей). Обозначения в тексте; то же для рис. 2 и 3

Рис. 2. Профили потенциальной энергии для реакций 1 и 2 и сумма кривых 1 и 2 (кривая 3)

условиях, хотя и является весьма вероятным. Однако, что наиболее важно, соотношение $E_{12}^\ddagger > E_1^\ddagger$ всегда справедливо. Поэтому, хотя поглощение энергии при реакции 2 полностью скомпенсировано ее выделением при реакции 1, экзоэнергетический процесс в отдельности требует существенно меньшей энергии активации, чем сопряженная реакция. Это означает, что из двух возможных путей — сопряженного (1 + 2) и несопряженного (1) — со значительно большей скоростью процесс пойдет по пути 1 и сопряжение практически не осуществится.

Для того чтобы сопряженный процесс мог эффективно конкурировать со свободным экзоэнергетическим путем, его энергия активации должна быть снижена до меньшей или по крайней мере близкой величины. Поскольку в сопряженной реакции участвует не только экзоэнергетический, но и эндоэнергетический партнер, это может быть достигнуто только за счет того, что вклад реакции 1 в энергию активации суммарного процесса должен быть существенно меньше, чем энергия активации этой реакции в отсутствие сопряжения. Иными словами, сопряжение должно сопровождаться изменением внутренних параметров экзоэнергетического процесса, снижающим его энергию активации*.

Таким параметром для реакции переноса заряда является энергия реорганизации полярной среды. Представим себе, что активные центры для реакций 1 и 2 расположены таким образом, что перенос положительного и отрицательного заряда происходит в одном и том же направлении

* Приведенное рассуждение по сути дела относится к любым механизмам элементарного акта реакции, определяющим величину энергии активации, а не только к рассматриваемым в данной работе процессам, определяемым реорганизацией растворителя.

(рис. 3) *. Перенос каждого из зарядов связан с реорганизацией полярной среды, но, поскольку знаки переносимых зарядов противоположны, направление ориентации диполей и характер их переориентации при переходе от начального состояния к конечному также противоположны. Если активные центры 1 и 2 расположены достаточно близко друг к другу — на расстояниях, сравнимых по порядку с их собственными размерами. — то из-за перекрывания электрических полей реорганизация среды, требующаяся для реакции 1, в значительной степени скомпенсируется реорганизацией среды, обусловленной процессом 2. Благодаря этому для сопряженного протекания реакций 1 и 2 требуется существенно меньшая реорганизация среды, чем при протекании каждой из реакций отдельно.

В рамках простой модели — ион в однородном диэлектрике — энергия реорганизации дается выражением (1):

$$E_s = \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \varepsilon^2 \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — радиусы реагирующих частиц, r_{12} — расстояние между ними, ε — заряд электрона, D_s — статическая и D_{op} — оптическая (квадрат показателя преломления) диэлектрические проницаемости (последняя скобка выделяет инерционную часть поляризации среды, которая и определяет медленный процесс реорганизации). Для энергии реорганизации системы, образованной двумя реакциями переноса заряда, надо к сумме выражений типа (1) добавить члены учитывающие взаимодействие двух каналов:

$$E_{s12} = \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{2a_3} + \frac{1}{2a_4} - \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \varepsilon^2 \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right). \quad (2)$$

Поскольку r_{14} , r_{23} больше остальных r , всегда $E_{s12} < E_{s1} + E_{s2}$. Более того, при соответствующей геометрии активного центра E_{s12} может быть меньше E_s для одной из частных реакций. Если последняя является экзоэнергетической, то энергия активации сопряженного процесса может стать меньше, а скорость — больше, чем для свободной экзоэнергетической реакции, т. е. сопряженный путь становится преобладающим.

Если положить r_{13} и r_{24} равными $\sim 10 \text{ \AA}$, а r_{14} и $r_{23} \sim 20 \text{ \AA}$, что по порядку величины представляется вполне реальным, то выигрыш в энергии реорганизации по уравнению (2) оценивается величиной ~ 20 ккал, что при обычном значении коэффициента переноса $\alpha \simeq 0,5$ отвечает выигрышу в энергии активации 5 ккал. Этот выигрыш достаточен, чтобы скомпенсировать потерю теплоты реакции в 10 ккал, т. е. энергию порядка поглощаемой одной макроэнергетической связью.

Разумеется, реальная картина намного сложнее: например, вряд ли можно описывать среду, окружающую активные центры, как однородный диэлектрик, так что расчет по уравнению (2) носит характер лишь приближенной оценки. Однако, поскольку компоненты реальной среды (вода, белки, липиды и т. д.) содержат полярные группы, качественная карти-

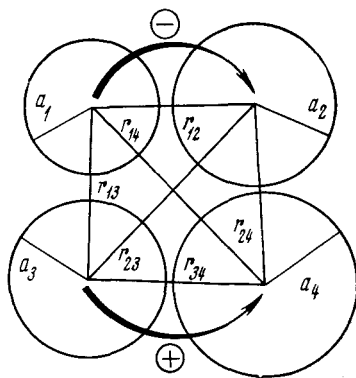


Рис. 3. Схема расположения активных центров реакций 1 и 2. Частицы 1 и 2 (a_1 , a_2) — соответственно донор и акцептор заряда в реакции 1, частицы 3 и 4 (a_3 , a_4) — то же в реакции 2

* В принципе тот же результат получится, если по реакциям 1 и 2 переносятся одноименные заряды в противоположных направлениях.

на — реорганизация полярной среды и компенсация соответствующих эффектов от двух противоположных переносов заряда — остается неизменной.

Может возникнуть вопрос, не дают ли процессы реорганизации среды только небольшую поправку к основному эффекту, обусловленному перестройкой химических связей. Разумеется, в зависимости от типа реакции перестройка связей может играть большую или меньшую роль. Однако для простых окислительно-восстановительных реакций и, как показано в последнее время, реакций переноса протона реорганизация растворителя дает основной, если не **единственный вклад в энергию активации** ⁽⁴⁾. Следовательно, этот фактор, действующий при любой реакции переноса заряда, не является второстепенным, и его изменение может оказывать существенное влияние на процесс, даже если оно имеет место на фоне других весьма значительных, но постоянных эффектов.

Два рассмотренных выше активных центра могут представлять собой разные участки одной и той же молекулы субстрата или фермента или же принадлежать двум разным ферментам — для данного механизма это не имеет значения. Важно лишь, чтобы две реакции переноса заряда происходили достаточно близко друг к другу, так чтобы могла произойти существенная компенсация перестроек полярной среды, необходимых для осуществления каждого из процессов. В этом случае энергетическое сопряжение описанного выше типа должно осуществляться неизбежно. Окажется ли оно достаточным для реализации процесса и имеются ли какие-либо еще способы сопряжения, зависит от конкретной реакции.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155 (1964). ² В. Г. Левич, Итоги науки. Электрохимия, 1965, М., 1967. ³ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки. Электрохимия, 1967, М., 1969. ⁴ Р. Р. Догонадзе, Л. И. Кришталюк, В. Г. Левич, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 16, № 6 (1971).