

## МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ И ЕЁ РОЛЬ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

*Н. В. Риль*

Одной из самых интересных проблем современной науки является выяснение сущности жизненных процессов.

Трудность этой проблемы часто объясняют сложностью биологических явлений. Несомненно, исключительная комплексность биологических объектов является одной из преград, препятствующих осуществлению исчерпывающего анализа их структуры и их поведения. Было бы однако совершенно неправильно отождествлять эту комплексность с неупорядоченностью происходящих в живом организме физико-химических процессов. Наоборот, любое биологическое явление, например, строгая воспроизводимость одной клетки из другой, указывает на исключительную упорядоченность процессов, лежащих в основе жизни, упорядоченность, с которой в мёртвой природе мы сталкиваемся лишь весьма редко. Стремясь понять особенности феномена жизни на основе физики и химии мы должны, следовательно, обратиться в первую очередь к таким явлениям физики, которые заключаются в строго упорядоченном взаимодействии между атомами, участвующими в данном процессе. Мы должны обратить внимание на те физические процессы, которые не ведут к существенному увеличению неупорядоченности.

Каждое явление природы как мёртвой, так и живой, связано с передачей или перемещением энергии. В громадном большинстве случаев передача энергии связана с рассеянием, с «диссипацией» последней. Так, энергия, освобождающаяся при химических реакциях, выделяется обычно в виде тепла, т. е. распределяется по всем степеням свободы окружающих атомов. То же самое происходит обычно при поглощении светового кванта. Его энергия превращается в энергию теплового движения атомов, неупорядоченность системы увеличивается, энтропия возрастает. Явления такого рода мало пригодны для понимания особенностей жизненных процессов. Они пригодны для описания большинства явлений мёртвой природы, для описания процессов, происходящих в трупe животного, но не для описания поведения живого организма. Живой организм сохраняет, несмотря на множество и сложность происходящих в нём

реакций и преобразований, присущую ему структурность, строгую планомерность и воспроизводимость протекающих в нём процессов. Итак, для понимания характерных особенностей жизненных процессов мы должны предположить, что передача энергии при реакциях, протекающих в организме, происходит значительно более упорядоченно, чем в мёртвой природе, и что здесь действуют механизмы, препятствующие быстрому рассеянию энергии. Отсюда возникает вопрос, известны ли в физике процессы, при которых передача энергии происходит без существенного рассеяния последней?

На этот вопрос мы можем ответить положительно.

В некоторых областях физики обнаружены явления миграции энергии, которые заключаются в том, что при известных условиях кванты энергии могут перемещаться в материи на большие расстояния без участия обычного механизма переноса энергии радиацией или диффундирующими атомами и молекулами, причём каждый квант перемещается как целое, т. е. энергия данного кванта не претерпевает на своём пути существенной постепенной диссипации. «Миграция» энергии, в подразумеваемом нами смысле, происходит спонтанно, т. е. она обусловлена только структурой данного вещества и не требует вспомогательных воздействий извне, как-то наличия внешних электрических полей и т. п. Для миграции энергии характерно ещё и то, что энергия переходит из исходной точки не на любой из окружающих атомов, а на определённые атомы (или группы атомов), служащие, так сказать, «приёмниками» энергии. Отсутствие (вернее, ограниченность) рассеяния энергии (несмотря на длину пройденного пути) и наличие некоторой «планомерности» — это и есть те характерные черты миграции энергии, которые делают её интересной для толкования особенностей жизненных процессов.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В МЁРТВОЙ ПРИРОДЕ

Обратимся теперь к физической стороне миграции энергии. Рассмотрим сначала принципиальный подход современной физики к проблеме перемещения энергии с одного атома на другой, отдалённый от него атом. Как известно, в квантовой механике строгая локализация энергии не совместима с допущением определённого значения энергии. Если мы имеем дело, например, с поглощением света в однородном кристалле, то с точки зрения квантовой механики бессмысленно утверждать, что квант поглощён именно тем, а не иным атомом кристалла. Следовательно, имея перед собой кристалл, состоящий из совершенно однородных атомов, мы не имеем возможности ни доказать экспериментально наличие миграции энергии, ни отрицать её существования. Иным становится положение в том случае, если атомы, составляющие данный объект, не однородны. Представим себе, что в объекте имеется два сорта атомов: *А* и *Б*. В таком

случае мы можем подобрать длину волны кванта, поглощаемую только атомами *A*, и утверждать, что квант поглощён именно только одним из атомов сорта *A*. Если окажется, что энергия, поглощённая на одном из атомов *A*, вызывает какое-нибудь действие (например химическое преобразование или люминесценцию) на одном из атомов сорта *B*, то мы можем утверждать, что энергия кванта переместилась с атома *A* на атом *B*. Имея сведения о расположении этих разнородных атомов в пространстве, мы можем также вывести заключения о расстояниях, на которые переместилась энергия кванта.

На образованиях этого рода (в частности, на люминесцирующих веществах, на кристаллах, содержащих посторонние атомы, и на некоторых макромолекулах) и удалось показать экспериментально наличие миграции энергии. При этом оказалось, что миграция может происходить на весьма значительные расстояния, превышающие до миллиона раз расстояния между двумя соседними атомами. Такой результат является несколько неожиданным, так как на первый взгляд можно было бы ожидать, что энергия в несколько электрон-вольт должна подвергаться быстрой диссипации в рассматриваемых конденсированных фазах (в которых атомы претерпевают около  $10^{15}$  столкновений в секунду). Действительно, в большинстве случаев такая диссипация и имеет место: обычно поглощение кванта ведёт к быстрому превращению его энергии в тепло. Только при определённых условиях вещество способно проводить кванты энергии на большие расстояния без существенной диссипации.

Мысль о переносе энергии на расстояния, превышающие обычную сферу взаимодействия между атомами, высказывалась уже около двадцати лет тому назад в связи с установленной Перрэнном, Вавиловым и другими зависимостью выхода, поляризации и затухания флуоресценции в растворах от их концентрации (и от природы «тушащих» посторонних молекул). Эта мысль была применена Вавиловым к количественному толкованию экспериментальных результатов. Им было введено понятие «сферы действия ударов 2-го рода», т. е. сферы действия, в пределах которой атомы способны передавать друг другу (без участия излучения) кванты энергии возбуждения<sup>1</sup>. Опыты Вавилова показали, что иногда «сфера действия ударов 2-го рода» существенно превышает обычную, «кинетическую» сферу действия атомов. Неожиданно большая величина «сферы действия ударов 2-го рода» объясняется здесь, видимо, резонансным характером взаимодействия между флуоресцирующей и тушащей молекулами.

Френкелем<sup>2</sup> была высказана гипотеза, согласно которой возбуждённое состояние, возникшее в кристалле вследствие поглощения светового кванта, может перемещаться в кристалле, передаваясь от одного атома к другому. Такого рода «странствующее» возбуждённое состояние было названо Френкелем «экситон».

Бимолекулярный закон затухания люминофоров, обоснованный теоретически Блохинцевым<sup>3</sup> и доказанный экспериментально Антоно-

вым-Романовским<sup>4</sup>, Левшиным<sup>5</sup> и другими<sup>6</sup>, также указывает на то, что возбуждённое состояние (и соответственно возбуждённый в кристалле электрон) не является строго локализованным в кристаллической решётке.

На наличие какого-то дистанционного энергетического взаимодействия указывают и некоторые особенности в спектрах поглощения углеродных цепей с сопряжёнными связями, т. е. с попеременно расположенными двойными и простыми связями между атомами углерода ( $—C=C—C=C—C=C—$ ).

Наличие миграции энергии было экспериментально доказано автором при исследовании возбуждения люминесцирующих кристаллов<sup>7</sup>. Первые убедительные результаты были получены при возбуждении  $\alpha$ -лучами кристаллов сернистого цинка, содержащего следы меди в качестве «активатора». Рассмотрим эти результаты детальнее.

Спектр излучения люминесцирующего сернистого цинка (и многих других «кристаллофосфоров») обусловлен в первую очередь природой «активатора». Излучающей системой является, следовательно, не основное вещество кристалла, а атомы примеси — активатора. Мы можем поставить тогда вопрос, происходит ли процесс возбуждения (т. е. поглощения возбуждающей энергии) также только в атомах примеси или же в любом месте кристаллической решётки, т. е. в основном веществе данного кристалла? Особенно убедительный ответ на этот вопрос был получен при изучении возбуждения кристаллов  $\alpha$ -лучами. Наши исследования показали, что при возбуждении  $\alpha$ -лучами, например, сернистого цинка, содержащего примесь 1/100% меди, кинетическая энергия возбуждающих  $\alpha$ -частиц почти полностью превращается в излучаемый кристаллом свет\*). С другой стороны, мы знаем, что  $\alpha$ -частица, пролетающая через кристаллическую решётку, тормозится не только рассеянными по решётке многочисленными атомами меди, а что каждый атом цинка или серы, лежащий по пути  $\alpha$ -частицы, принимает известное участие в её торможении и воспринимает, таким образом, некоторую часть её энергии. Так как, однако, энергия  $\alpha$ -частицы, как сказано выше, почти полностью превращается в световую энергию, то мы можем вывести заключение, что энергия, воспринимаемая от  $\alpha$ -частицы любым атомом цинка или серы, перемещается каким-то образом к тому атому, который способен излучать свет, т. е. к атому меди. Иными словами: процесс поглощения возбуждающей энергии происходит не только в немногочисленных атомах «активатора» (т. е. в атомах меди), а каждый атом цинка или серы в данной решётке способен воспринимать возбуждающую энергию и передавать её без потерь излучающей системе, т. е. атому меди.

---

\*) Наивысший «коэффициент полезного действия», найденный нами на некоторых, особо чувствительных к  $\alpha$ -лучам препаратах сернистого цинка, составлял 80%.

К тому же выводу мы приходим и на основании фактов, найденных нами при возбуждении фосфоресцирующих кристаллов ультрафиолетовыми лучами\*). Опытные показали, что и здесь превращение возбуждающих ультрафиолетовых квантов в излучаемые световые кванты происходит почти без потерь, т. е. на каждый поглощённый ультрафиолетовый квант кристаллом излучается один световой квант («коэффициент полезного действия квантов»  $\sim 100\%$ ). С другой стороны, было установлено, что поглощение применённых нами ультрафиолетовых лучей происходит не только в атомах вышеупомянутой посторонней примеси (например, меди), а в любом месте кристаллической решётки, т. е. в любом атоме цинка (кадмия) или серы. Мы можем, следовательно, заключить, что энергия попадающих в кристалл «возбуждающих» квантов воспринимается первично основным веществом кристалла и только после этого передаётся атомам примеси, способным к излучению света.

Если принять во внимание, что, например, у сернистого цинка с примесью меди на каждый атом меди приходится не менее 10 000 атомов цинка (или серы), то вокруг каждого атома меди можно представить себе кубик сернистого цинка, каждое ребро которого по своей длине соответствует более чем 20 междоатомным расстояниям. Так как энергия, поглощённая в любом месте этого кубика, передаётся с вероятностью, равной единице, атому меди, то из этого следует, что кванты энергии способны передвигаться в кристалле без диссипации на расстояния, равные по крайней мере 20 междоатомным расстояниям.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КРИСТАЛЛАХ

Не будем останавливаться на многочисленных других фактах и наблюдениях, доказывающих наличие миграции энергии в кристаллах, органических макромолекулах и других образованиях\*\*), и попытаемся набросать (на примере люминесцирующих кристаллов) теоретическую картину миграции энергии. Заметим, что эта картина действительна только для вышеуказанных люминесцирующих кристаллов. Она отнюдь не охватывает всех возможных видов миграции энергии. Для последнего она является, однако, особо целесообразной, поскольку она связывает перемещение энергии с перемещением электронов; мы увидим ниже, при рассмотрении миграции энергии в протеинах, что и в этих особо интересных для биолога образованиях передача энергии связана с передачей электронов. Поэтому мы вос-

\*) Эти наблюдения были сделаны, главным образом, на смешанных кристаллах сернистого цинка и кадмия с примесью меди или серебра.

\*\*) Все эти факты изложены подробно в находящейся в печати книге автора „Миграция энергии — новый вид передачи энергии в мёртвой и живой природе“.

пользуемся при обсуждении миграции энергии в протеинах той же теоретической картиной, не упуская, разумеется, из виду, что эта картина применима к протеинам отнюдь не во всех отношениях.

Объяснение миграции энергии в люминесцирующих кристаллах основывается на схеме энергетической структуры кристаллов, данной квантовой механикой. В принципе оно основано на том, что находящиеся в кристалле внешние электроны атомов не могут быть приписаны тому или иному определённом атому решётки, а принадлежат, до известной степени, всему кристаллу как целому. Рассмотрим при помощи рис. 1 те энергетические условия, которые делают возможной миграцию энергии.

При образовании кристалла, т. е. при сближении составляющих его  $n$  атомов, каждый квантовый уровень энергии расщепляется на  $2n$  очень близких друг к другу уровней. Все эти уровни составляют почти сплошную группу уровней—так называемую «полосу» энергии. Эти принадлежащие всему кристаллу полосы заменяют энергетические уровни отдельных атомов. Находящиеся в кристалле электроны распределяются по отдельным уровням, составляющим полосы, причём часть уровней может остаться незанятой. Смотря по характеру распределения электронов по уровням, кристалл является либо проводником, либо изолятором. У изоляторов существуют только такие полосы, которые либо полностью заняты электронами, либо совсем не содержат таковых\*).

На рис. 1 полоса  $B$  (а также и все лежащие ниже её полосы) полностью занята электронами, тогда как полоса  $A$  («полоса проводимости») не содержит их вовсе. Полосы, лежащие выше, имеют большую ширину, чем полосы, расположенные ниже. Ширина данной полосы является мерой взаимодействия взаимного обмена электронами между соседними атомами. Чем шире полоса, тем менее находящиеся в ней электроны принадлежат к тому или иному определённому атому, т. е. тем более они представляют собой «коллективную собственность» всего кристалла как целого.

Если такой идеальный кристалл поглощает квант и вследствие этого один из электронов переходит из занятой полосы  $B$  в незанятую полосу  $A$ , то по причинам, вытекающим из квантовой механики,

---

\*) Нетрудно понять, что при таком распределении электронов кристалл не обладает проводимостью. Кристалл может только тогда быть проводником, когда по крайней мере часть его электронов может притти в движение, т. е. увеличить свою энергию под влиянием электрического поля. Увеличение энергии, однако, представляет собой переход данного электрона с одного уровня полосы на следующий, выше лежащий уровень той же полосы. Если выше лежащие уровни уже заняты другими электронами, то упомянутый электрон не может перемещаться с одного уровня на другой, и следовательно, проводимости быть не может. В отличие от этого, в металлах существуют полосы, неполностью занятые электронами, и поэтому здесь имеется возможность перехода электрона с одного уровня на другие, выше лежащие и незанятые уровни той же полосы.

связанного со свечением обратного перехода этого электрона в полосу *B* ожидать не следует. «Светящиеся» переходы могут происходить только между полосой и каким-нибудь отдельным, не принадле-

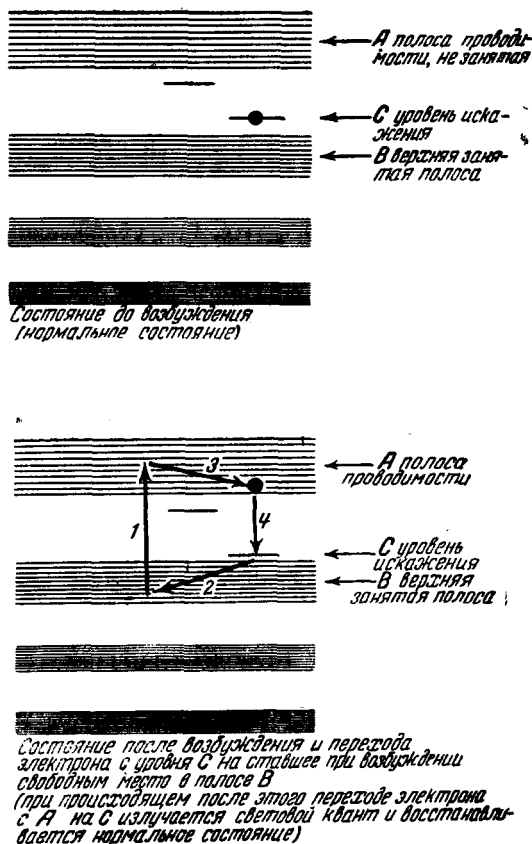


Рис. 1. Энергетическая схема люминесцирующего кристалла со схемой процесса возбуждения и свечения. 1—возбуждение при поглощении кванта (электрон поднимается из занятой полосы *B* в незанятую полосу *A*); 2—образовавшееся в полосе *B* свободное место запоминается электроном с уровня *С*; 3—вследствие энергетического взаимодействия с окрестными электронами электрон, попавший в полосу *A*, спускается к нижней границе этой полосы; 4—свечение (электрон падает с полосы *A* на освободившийся вследствие процесса 2 уровень *С*).

жащим ни одной из полос, дополнительным уровнем, расположенным где-нибудь между полосами. Такие местные дополнительные уровни встречаются именно в тех кристаллах, которые содержат посторонние примеси, т. е. и в интересующих нас, в частности, люминесци-

рующих кристаллах, содержащих примесь «активатора». В рассматриваемых нами случаях дополнительные уровни, расположенные вблизи свободной полосы *A*, не содержат электронов, тогда как каждый уровень, лежащий вблизи заполненной полосы *B*, занят электроном. На основании этой энергетической схемы мы получаем следующую картину для механизма миграции энергии<sup>8</sup>.

При поглощении кванта в основной решётке кристалла один из электронов занятой полосы *B* переходит в незанятую полосу *A*, где, отдавая избыток своей энергии окрестным частицам, немедленно спускается к нижнему краю этой полосы. Оставшееся в полосе *B* свободное место заполняется одним из электронов, лежащих около полосы *B* добавочных уровней *C* («уровней примеси»). Так как внешние электроны не принадлежат полностью тому или иному определённому атому, а соседние атомы обмениваются своими электронами, то и свободное место в полосе *B* диффундирует от одного атома к другому. Поэтому нетрудно себе представить, что это свободное место столкнётся с одним из рассеянных по кристаллу местных уровней примеси *C*. Излучение света происходит при переходе электрона из полосы *A* на ставший свободным уровень *C*. Таким образом восстанавливается опять первоначальное состояние.

Это представление даёт возможность понять многие факты, найденные до сих пор в области люминесценции неорганических кристаллов. Интересующая нас здесь миграция энергии также может быть легко понята на основании этой картины: электрон попадает, вследствие абсорбции кванта, в полосу проводимости *A* (по этой причине кристалл и становится при облучении электропроводным); в полосе проводимости электрон может без препятствий передвигаться на большие расстояния и, дойдя до места нахождения освободившегося уровня примеси *C*, перейти на этот последний, излучая свет. Излучение может таким образом происходить в местах, расположенных весьма далеко от того места, где был поглощён возбуждающий квант. Таким образом мы можем объяснить не только факт миграции энергии как таковой, но и тот факт, что энергия мигрирует не куда-нибудь, а именно туда, где находится атом примеси и связанный с ним «уровень примеси» («уровень искажения»).

Этот тип миграции энергии мы называем электронной миграцией энергии.

### МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Как уже сказано выше, мы не намереваемся останавливаться в этой краткой обзорной статье на всех (отчасти весьма интересных) наблюдениях и фактах, которые указывают на действие миграции энергии\*). Мы считаем, что наибольший интерес миграция энергии

\*) Читатель найдёт подробное изложение всего этого материала в упомянутой уже выше находящейся в печати монографии.



представляет применительно к биологическим, в особенности биокаталическим процессам. Автор уделил поэтому особое внимание выяснению роли миграции энергии в биологии. Обратимся к изложению материала, найденного до сих пор в этом направлении.

Уже более десяти лет тому назад в биологии были сделаны некоторые наблюдения, толкование которых может быть дано на основании представления о миграции энергии. Одно из этих наблюдений было сделано Тимофеевым-Ресовским, Циммером и Дельбрюком<sup>9</sup> при исследовании индуцированных лучами мутаций мухи *Drosophila*.

Опыты этих авторов показали, что мутация вызывается изменением в состоянии одного единственного атома (или, по крайней мере, нескольких немногих, связанных между собою атомов) в хромосоме. При облучении хромосомы ионизирующими лучами (например, рентгеновскими) один единственный акт ионизации (т. е. образование одной пары ионов) может, следовательно, вызвать мутацию всего организма. Упомянутые исследователи пришли, далее, к заключению, что так называемый «участок попадания», т. е. участок пространства, в котором должна произойти ионизация, чтобы повлечь за собой мутацию, имеет объём, на несколько порядков превышающий объём одного атома или группы нескольких атомов. Этот результат может быть истолкован только на основании предположения, что энергия, поглощённая в месте первичной ионизации, каким-то образом перемещается к тому атому, изменение в состоянии которого ведёт к мутации. Мы вынуждены признать здесь, так же как и у люминесцирующих кристаллов, необходимость наличия миграции энергии на большие расстояния. Разница по отношению к наблюдениям над рассмотренными выше мёртвыми объектами заключается только в том, что там мы имели дело с материей сравнительно простой и хорошо исследованной структуры, тогда как в мутации генов мы встречаемся с объектом, физико-химическая структура которого исследована ещё весьма мало. Попытки объяснить описанные результаты иначе, чем при помощи миграции энергии, ведут, однако, к противоречиям с опытными данными<sup>10</sup>.

К аналогичным заключениям о роли миграции энергии приводят нас также и некоторые факты, установленные уже давно в области ассимиляции углекислоты растениями. Мы вернёмся к этому вопросу ниже.

В обоих упомянутых случаях мы имеем дело со сложными биологическими объектами, физико-химическая структура которых ещё мало изучена. Толкование механизма передачи энергии в этих объектах вызвало поэтому в своё время некоторые трудности. Не была исключена возможность, что перемещение энергии происходит здесь при помощи обыкновенной диффузии каких-нибудь образовавшихся

при фотореакции частиц, содержащих избыточную энергию. Более подробное рассмотрение всех экспериментальных данных приводит, правда, к мнению, что механизм передачи энергии в этих случаях соответствует тому, что мы называем миграцией энергии. Но всё же долгое время было совершенно неясно, какие образования, какие физико-химические структуры или органические макромолекулы в указанных биологических объектах ответственны за миграцию энергии, т. е. являются «проводниками» энергии. Возможность передачи энергии при помощи углеродных цепей с сопряжёнными связями была отклонена, так как не соответствовала химическим данным. В физике ещё не было известно таких процессов безрадиационной передачи квантовой энергии, которые могли бы быть приняты и для белкового вещества (или других, существенных для организма образований). Вопрос о механизме передачи энергии в обоих упомянутых случаях оставался поэтому открытым. Некоторые исследователи оспаривали даже вообще возможность явления, подобного «миграции энергии» в основных веществах живого организма.

Положение разъяснилось только после того, как нам удалось получить достаточно убедительный экспериментальный материал, дающий прямое и непосредственное доказательство наличия миграции энергии в некоторых образованиях с определённой, ясной в физико-химическом отношении структурой. Эти результаты показали наличие передачи энергии на исключительно большие расстояния, превышающие расстояние между соседними атомами на несколько порядков. Они показали, далее, что миграция энергии присуща весьма разнообразным по своей физико-химической природе образованиям. Наконец, они дали возможность к обоснованному предположению, что миграция энергии существует и в белках<sup>11</sup>, предположению, которое в самые последние годы было непосредственно доказано опытом. Этот последний результат является особо существенным для толкования биологических процессов на основе представления о миграции энергии.

Обратимся к исследованиям, приведшим нас к этому результату.

#### МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ БЕЛКОВ И ЭНЗИМОВ

Исходя из фактов и соображений, представленных автором, Сцент-Джигорги<sup>12</sup> указал на ряд необъяснимых на первый взгляд биохимических явлений (в особенности в области энзимов), которые могут быть истолкованы при помощи миграции энергии. Особый интерес представляет следующий приведённый Сцент-Джигорги пример.

Как известно, молекулы некоторых окислительных энзимов (цитохром *a*, цитохром *b*, цитохром *c* и т. п.), участвующих в дыхатель-

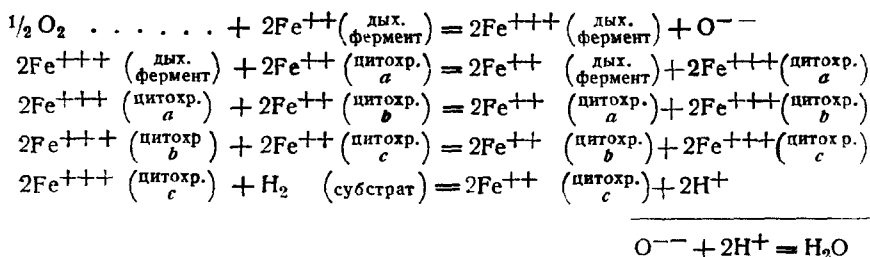
ных процессах, представляют собой большую протеиновую молекулу («энзимонеситель»), с которой связана «активная» геминная группа, содержащая атом железа. Последний способен переходить из трёхвалентного состояния в двухвалентное (и обратно), т. е. восстанавливаться и окисляться. Известно, далее, что в живой клетке геминная группа одного энзима способна передавать энергию геминным группам других энзимов. Закреплённая на своём месте в клеточном веществе энзимная молекула должна была бы, следовательно, располагаться так, чтобы её геминная группа соприкасалась с геминными группами других энзимных молекул. Возможно расположить таким образом две энзимные молекулы, но большее число молекул расположить таким образом невозможно. Геминные группы различных энзимных молекул расположены, следовательно, на известном, сравнительно большом расстоянии друг от друга. Тем не менее между ними существует энергетическое взаимодействие. Согласно Сцент-Джорджи, этот непонятный на первый взгляд факт может быть истолкован, если предположить, что отдельные молекулы различных энзимов (или их геминные группы) соединены друг с другом проходящими по всей структуре полосами энергии, т. е. что здесь существует такое же действие энергии на расстоянии, как в люминесцирующих кристаллах.

Наличие миграции энергии у окислительных энзимов представляет собой особый интерес, потому что, как заметил Риль<sup>18</sup>, отсюда можно вывести заключение, что при миграции энергии в живой ткани проводником энергии служит само белковое вещество как таковое и что механизм передачи соответствует электронной миграции энергии. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим подробнее затронутые выше процессы у окислительных энзимов.

Нельзя представить себе, что атомы железа находятся в непосредственной близости друг от друга, потому что содержащие их геминные группы закреплены в белковом остове. Энергия, переходящая от одного атома железа к другому, должна, следовательно, перемещаться через большие расстояния, причём проводником энергии должно служить само белковое вещество, так как геминные группы, между которыми происходит энергетическая коммуникация, закреплены на белке, т. е. связаны между собой белком.

Кислород, воспринятый из воздуха дыхательным ферментом, содержащим железо, переводит железо из двухвалентного состояния (— — «геминное состояние») в трёхвалентное состояние (— — — «геминное состояние»). Это изменение валентности передаётся дальше с цитохрома *a* на цитохром *b*, а с цитохрома *b* на цитохром *c* и подаётся, таким образом, постепенно к водороду субстрата (или какого-нибудь промежуточного, не содержащего железа фермента).

Схематически этот процесс можно представить следующим образом\*):



Из этой схемы видно, что мы имеем здесь дело не только с перемещением энергии, но и с перемещением электрического заряда, т. е. с миграцией энергии, сопряжённой передаче электрона. Если предположить, что здесь перемещается только энергия (а не электрон),

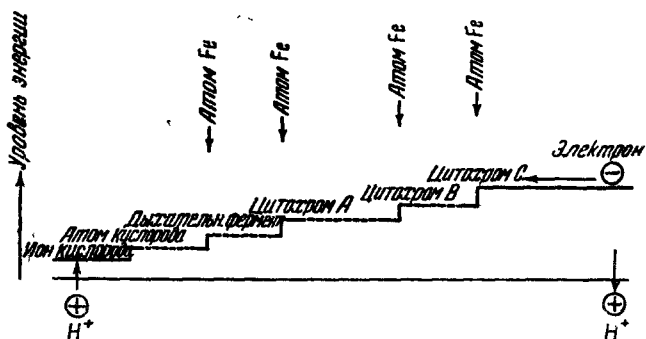


Рис. 2 Схема действия гидрогенизирующих и дегидрогенизирующих энзимов на основании электронной миграции через протеин.

то такое представление оказывается не соответствующим биохимическим фактам. На основании опытных данных мы имеем здесь, без сомнения, дело с последовательным изменением валентности атомов железа, т. е. с переходом электрона с атома железа одного цитохрома к атому железа другого цитохрома. (Это перемещение электрического заряда компенсируется тем, что на том месте, которое оставляет электрон, отдаётся один ион  $\text{H}^+$  смежной водной фазы, а на том месте, к которому электрон поступает, происходит поглощение одного иона  $\text{H}^+$  из водной фазы.)

Рис. 2 даёт схематическую картину происходящих здесь процессов. Электроны переходят на рисунке справа налево. Сначала один

\* По книге L. v. Bertalanffy, Theoretische Biologie, II.

электрон переходит с дыхательного фермента на атом кислорода и превращает его в ион кислорода. За этим электроном следует электрон от цитохрома *a*; он занимает освободившееся в дыхательном ферменте место и спускается при этом на более низкий уровень энергии. То же самое повторяется между цитохромами *b* и *a* и т. д. В конечном итоге получается так, как будто один и тот же электрон, падая на всё более низкие уровни энергии, передвигается от одного цитохрома к другому, чтобы в конце концов перейти на атом кислорода и превратить его в ион. Таким образом большая сама по себе теплота реакции гремучего газа выделяется не сразу, а постепенно, отдельными небольшими порциями, так что нигде не происходит внезапного выделения избыточного, вредного количества теплоты. Эти отдельные небольшие порции энергии могут быть использованы на необходимые для жизни клетки биохимические реакции. Такого рода дробление наличной энергии представляет собой, как известно, важную и характерную особенность окислительных процессов в живой клетке.

Итак, миграция энергии у окислительных ферментов должна быть электронной и проводником энергии должно служить само белковое вещество (полипептидная цепь). Имеющие здесь место процессы близко родственны процессам, которые найдены нами у люминесцирующих кристаллов.

Ввиду особого значения белкового вещества для жизненных процессов вопросы миграции энергии в белках подверглись специальному изучению и был найден ряд других аргументов, говорящих в пользу способности протенинов служить проводником квантовой энергии<sup>14</sup>.

Недавно Т. Бюхер поставил себе задачу проверить путём *experiments crucis* правильность этой гипотезы. Ему удалось найти прямое, непосредственное экспериментальное доказательство её справедливости.

Изложим вкратце эти результаты опытов Бюхера.

Как известно, гемоглобин (а также и другие содержащие гемин белковые вещества) дают соединения с моноокисью углерода. Каждая геминовая группа связывает одну молекулу СО. Гемоглобин, например, содержит 4 геминовые группы (потому что он состоит из 4-х ядер Сведберга, из которых каждое содержит по одной геминовой группе); каждая молекула гемоглобина связывает поэтому 4 молекулы СО. У миоглобина (молекулярный вес которого равен 17 000, так что он должен состоять только из одного ядра Сведберга) на молекулу приходится соответственно только по одной молекуле СО. Моноокись углерода отщепляется от гемоглобина, миоглобина и т. д. светом\*). При всех проведённых до сих пор опытах над такого

\*) См. известные исследования О. Варбурга и его школы. Например, общий обзор у О. Warburg, *Zeits. f. Elektrochemie*, 1929, стр. 549;

рода расщеплением применялся свет той части спектра, которая поглощается геминовой группой (или комплексом гемин-СО). В отличие от этого Бюхер поставил себе задачей испробовать, не происходит ли отщепление и в том случае, если при облучении применяется длина волны, поглощаемая не геминном, а только белком.

Если гипотеза о миграции энергии через белковое вещество соответствует действительности, то расщепление соединения гемин-СО должно происходить и в том случае, когда квант поглощается не в самой геминовой группе, а где-нибудь в белковом веществе (т. е. где-нибудь в протеиновой части молекулы гемоглобина или миоглобина).

Результат опыта полностью подтвердил это предсказание. Объектом опыта Бюхера служило соединение СО-миоглобин. Бюхер облучал это соединение ультрафиолетовыми лучами, соответствующими области поглощения белка (например 2537 Å), и получил такое же сильное отщепление СО от миоглобина, как и при облучении его светом той длины волны, которая поглощается самим геминном. Даже коэффициент полезного действия квантов оказался точно таким же как при облучении в области поглощения гемина. Бюхер провёл ряд весьма точных измерений, применяя различные длины волн как в области поглощения белка, так и в области поглощения гемина и получал каждый раз коэффициент полезного действия, равный практически единице. Итак, для реакции фотохимического отщепления СО от гемина оказывается совершенно безразличным, происходит ли поглощение кванта в самом комплексе СО-гемин или где-нибудь в белковой молекуле. Квантовая энергия перемещается без всяких потерь через всю большую белковую молекулу к геминовой группе\*).

Эти опыты дают непосредственное доказательство способности белка проводить квантовую энергию.

#### МОДЕЛЬ ДЕЙСТВИЯ ОКИСЛЯЮЩИХ И ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ ЭНЗИМОВ, КАК СЛЕДСТВИЯ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ

Вышеизложенные факты и соображения приводят нас к модели механизма действия всех энзимов, способных действовать окисляюще или восстанавливающе, как то: ферментов, содержащих железо и медь, «жёлтых ферментов», пиридинодегидраз и различных «редоксаз» неизвестного строения (рис. 3). А обозначает донатор водорода, а В — акцептор водорода. Донатор А может являться субстратом, а акцептор В — активной группой энзимной молекулы, или же, на-

\*) Следует указать здесь на результаты исследований Норриша (Acta Physicochim. URSS 3, 171, 1935), который показал (на более простых органических молекулах), что в некоторых случаях свет поглощается в одной части органической молекулы, а отщепляется другая часть, отстоящая от первой на значительное расстояние.

оборот, активная группа служит донатором А, а субстрат — акцептором В; или же, наконец (у промежуточных энзимов типа цитохромов), и А и В представляют собой активные группы (например, геминные группы). Как известно, реакция передачи водорода от А к В происходит по следующим реакционным уравнениям:

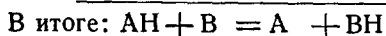
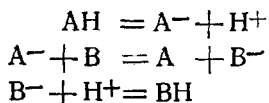


Рис. 3 показывает, как следует представлять себе взаимодействие между донатором А и акцептором В при участии электронной миграции энергии.

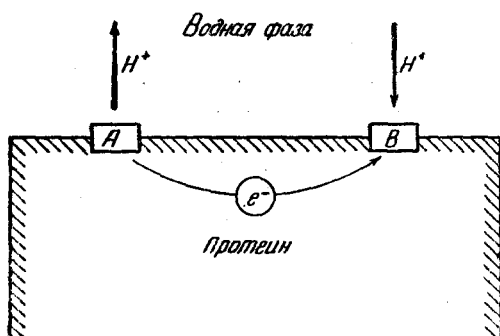


Рис. 3. Схема миграции энергии и перемещения электронов у окислительных ферментов аэробных клеток.

Донатор А отдаёт ион  $\text{H}^+$  смежной с ним водной фазе; остающийся электрон переходит через «полосу проводимости» протеина («энзимоносителя») к акцептору В; акцептор захватывает из смежной с ним водной фазы один из находящихся в ней ионов  $\text{H}^+$ . Этим процесс передачи водорода и заканчивается. В конечном счёте электрический баланс оказывается вос-

становленным, а атом водорода (хотя и не индивидуально тот же самый) оказывается перемещённым с А на В.

Самой интересной и важной особенностью нашей модели является то обстоятельство, что донатор А и акцептор В реагируют друг с другом на расстоянии! Белок служит здесь передатчиком (проводником) электронов, тогда как смежная водная фаза перенимает от донатора ион  $\text{H}^+$  и поставляет взамен этого акцептору другой ион  $\text{H}^+$ . Мы встречаемся здесь с совершенно новой для химии ситуацией — две молекулы могут реагировать друг с другом на расстоянии.

Из нашей модели вытекает ещё одно интересное следствие в области катализа. Если, благодаря проводимости белка для электронов, оказываются возможными реакции между отдалёнными друг от друга атомами, то, спрашивается, нельзя ли получить тот же результат, заменив протеин каким-нибудь проводящим электрон веществом, например металлом. Действительно, как уже давно известно, коллоид-

ные растворы (золи) металлов проявляют значительную каталитическую активность («металл-ферменты», «неорганические ферменты» Бредига). Таким образом мы можем понять и образ действия неорганических ферментов. Есть полное основание предполагать, что здесь действителен тот же механизм каталитической реакции, как и у рассмотренных выше энзимов, с той лишь разницей, что у неорганических ферментов проводником электронов служит не полоса проводимости белка, а полоса проводимости металла. (Донатором или акцептором водорода здесь является, вероятно, сам металл.)

Изложенная выше модель действия энзимов объясняет и бывшую до сих пор неясной роль протеина-энзимоносителя. Благодаря способности белка проводить электроны (и одновременно специфически соединяться с различными биологически важными молекулами), белковый энзимоноситель служит посредником для реакций между отдалёнными друг от друга атомами и молекулами.

Хорошо согласуется наше представление и с тем установленным в некоторых случаях фактом, что для субстрата, на который действует энзим, является специфичным не активная (простетическая) группа, а белковый энзимоноситель. Это значит, что субстрат связывается не с активной группой, а с белковой частью энзимной молекулы. (Этот факт доказан, в частности, именно для некоторых дегидраз.) Отсюда следует, что донатор водорода (субстрат) и акцептор водорода (активная группа) не скреплены непосредственно друг с другом, а расположены (на поверхности протеина) на некотором расстоянии один от другого. Несмотря на это между ними происходит обмен водородом. Это может быть понятно только на основании предложенной выше модели (см. рис. 3).

Интересной параллелью к изложенным выше фактам и представлениям являются результаты, найденные недавно Швабом<sup>15</sup>.

Он экспериментально исследовал зависимость энергии активации при каталитическом разложении газообразной муравьиной кислоты сплавами металлов от состава сплава. (Энергия активации  $q$  является, как известно, единственным надёжным мерилом каталитической эффективности катализатора. Она получается из формулы Вант Гоффа-Аррениуса  $K = K_0 \cdot e^{-q/RT}$  на основании зависимости константы реакции  $K$  от температуры. Чем меньше  $q$ , тем больше каталитическое действие катализатора.) Шваб установил, что энергия активации увеличивается параллельно «концентрации электронов» по Юму-Розери, т. е. отношению числа валентных электронов к числу атомов. Шваб ссылается далее на квантово-механическое толкование «концентрации электронов» Юма-Розери<sup>16</sup> и указывает, что каталитическая активность сплава-катализатора определяется степенью заполнения зоны Бриллюэна электронами. Энергия активации повышается (т. е. каталитическая активность понижается) при приближении распределения Ферми к пределу зоны Бриллюэна. Итак, заключает Шваб,



каталитическая активация муравьиной кислоты заключается в отнятии от неё электронов сплавом-катализатором. Переход электронов с муравьиной кислоты на сплав-катализатор требует тем меньшей энергии («энергии активации»), чем меньше металл (сплав) уже насыщен электронами. (Образующиеся при этом протоны переходят, вероятно, в междоатомное пространство металла, а электроны сливаются с электронным газом металла.) Итак, мы видим, что и здесь каталитическое действие заключается в поглощении (и передаче) катализатором электронов субстрата.

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЙСТВИЯ ГИДРОЛАЗ НА ОСНОВЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ

Мы говорили до сих пор только о так называемых редокс-азах, т. е. энзимах, которые способны действовать на субстрат либо окисляюще, либо восстанавливающе. Наряду с этими энзимами в организме действуют ещё и так называемые гидролазы, т. е. энзимы, способные расщеплять определённые связи в молекулах веществ, существенных для организма (например, углеводов и протеинов). При расщеплении («гидролизе») протеинов, т. е. полипептидных цепей, энзим расщепляет связь — $\text{OC} - \text{NH}$ — между двумя соседними аминокислотами, причём за счёт одной молекулы воды образуются группы  $\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{N}$ . (По А. И. Опарину эти же самые энзимы способны при определённых условиях производить и обратное, синтетическое действие, т. е. например скреплять молекулы аминокислот в полипептидную цепь, причём происходит не поглощение, а наоборот, выделение одной молекулы воды.) Рассмотрим, применимы ли наши представления, основанные на электронной миграции энергии в протеинах, к энзимам этой группы.

При рассмотрении окисляющих и восстанавливающих энзимов (дегидраз, редоксаз) мы видели, что встреча иона  $\text{H}^+$  с электроном у акцептора ведёт к преодолению энергии активации, необходимой для создания соединения между атомом водорода и акцептором, в результате чего происходит гидрогенизация акцептора. При гидролитическом расщеплении химических связей, например связи — $\text{CO} - \text{NH}$ —, происходит соединение атома  $\text{H}$  с группой  $\text{NH}$  и радикала  $\text{OH}$  с группой  $\text{CO}$ . По аналогии можно принять для этих обоих процессов тот же механизм, который мы приняли для образования соединения между атомом  $\text{H}$  и акцептором у редоксаз. Иными словами: мы можем предположить, что образование соединения между  $\text{H}$  и  $\text{NH}$  основано на том, что у  $\text{NH}$  происходит встреча иона  $\text{H}^+$  из смежной водной фазы с электроном, поставляемым протеином, а образование соединения между  $\text{OH}$  и  $\text{CO}$  основывается, аналогично, на подаче иона  $\text{OH}^-$  из водной фазы и отщеплении электрона, который передаётся протеину. Мы получаем таким образом большое

сходство с процессом, имеющим место у редоксаз согласно нашей модели. Открытым остаётся вопрос, откуда берётся электрон, поставляемый протеином иону  $H^+$ , и куда попадает электрон, отданный протеину ионом  $OH$ . Кроме того, возникает вопрос, какое участие в процессе принимает так называемая «активная» или «протестическая» группа энзима. Как известно, взаимодействие присуще (в очень многих, а может быть и во всех случаях) совокупности белкового «энзимоносителя» и протестической группы.

Автор сделал попытку набросать картину действия расщепляющих и синтезирующих энзимов (гидролаз) на основе электронной миграции энергии. Эта попытка приводит к довольно конкретным и простым представлениям о роли протестической группы, о механизме синтезирующего действия энзимов в живом организме и о связи между ассимилирующими и диссимилирующими процессами. Эти представления настолько хорошо согласуются с основными экспериментальными фактами, что автор решился на опубликование своих соображений\*). Здесь мы ограничимся кратким изложением основных черт нашей схемы. Подробное обоснование схемы и изложение вытекающих из неё следствий читатель найдёт в вышеуказанной монографии.

При рассмотрении миграции энергии в редоксазах мы видели, что благодаря способности протеина-энзимоносителя к передаче энергии оказывается возможным энергетическое (и даже электронное) взаимодействие отдалённых друг от друга атомных групп, связанных с одним и тем же энзимоносителем. В области гидролизующих ферментов (гидролаз) также существуют факты, указывающие на то, что и здесь происходит какое-то действие на расстоянии и что субстрат связывается не с самой протестической группой, а с каким-то другим местом энзимной молекулы (т. е. с энзимоносителем). Не будем рассматривать здесь этих фактов (изложенных подробно в монографии) и ограничимся указанием, что из них можно вывести следующее резюме. В энзимной молекуле существуют по крайней мере две точки, играющие решающую роль для энзимодействия: одна точка, связывающая субстрат, и другая (несколько отдалённая от первой) точка, электронно-энергетическое состояние которой оказывает решающее влияние на расщепляющую активность энзима; отщепление от этой последней точки (или ассоциация с ней) иона водорода или («отравляющего») металла определяет, с какой вероятностью произойдёт расщепление субстрата, связанного с первой точкой. Как известно, многие факты говорят за то, что природа энзимоносителя определяет специфичность энзима по отношению к субстрату, а химический характер протести-

\*) См. упомянутую выше монографию.

ческой группы определяет специфичность по отношению к расщеплению определённой химической связи. Поэтому можно считать вероятным, что точка, связывающая субстрат, расположена именно в протеине-энзимноносителе, а точка, осуществляющая самое расщепление и подверженная воздействию активирующих или угнетающих агентов, может быть отождествлена с протетической группой (или какой-то её частью).

Возникает вопрос, как протетическая группа может действовать на субстрат, не связанный с нею непосредственно, а находящийся на некотором (может быть даже значительном) расстоянии от нее. Ясно, что следует попытаться ответить на этот вопрос при помощи представлений об электронной миграции энергии. Сильно выраженная зависимость расщепляющей активности от электронно-энергетического состояния ответственной за расщепление группы (т. е. протетической группы) подсказывает уже, что мы имеем здесь дело с какого-то рода передачей электронов.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, вернёмся к предложенному выше представлению. На примере расщепления пептидной связи ( $—CO—NH—$ ) там было высказано, что при расщеплении происходит соединение атома Н с группой NH, а с группой CO соединяется радикал OH, причём атом Н возникает вследствие разряжения иона  $H^+$ , поступающего из водной фазы, а радикал OH возникает аналогично, путём разряжения иона  $OH^-$ , поступающего из водной фазы.  $H^+$  воспринимает электрон из протеина, а  $OH^-$  отдаёт электрон протеину. Протеин способствует, следовательно, передаче электрона от  $OH^-$  к  $H^+$ . Эта функция протеина равносильна снижению энергии активации, требующейся для передачи электрона. Иными словами: если передача электрона происходит через посредство протеина, то электрон не встречает тех препятствий (энергетических барьеров), которые препятствуют его передаче при отсутствии протеина. Рассмотрим энергетическую сторону этой передачи. Существенных энергетических барьеров для передачи электрона через протеин, как уже сказано, не существует, потому что наличие каталитического действия именно в том и заключается, что энергия активации процесса снижена до порядка  $kT$ . Но так как общий энергетический баланс реакции расщепления является положительным (порядка несколько килокалорий на моль), то электрон должен спуститься где-то на своём пути от  $OH^-$  к  $H^+$  с одного уровня энергии на другой, более низкий. Где-то в энзимной молекуле электрон проходит, следовательно, через какую-то систему (атомную группу), которая может существовать в двух различных энергетических состояниях. Упомянутые выше обстоятельства дают основание к предположению, что такой системой и является протетическая группа.

Итак, получается следующая картина всего процесса: электрон от  $OH^-$  мигрирует по одному из энергетических уровней протеина

к простетической группе, спускается там на более низкий уровень и мигрирует после этого (опять через протеин) к  $H^+$ . (Ради наглядности все функции приписаны здесь одному и тому же электрону, а не резонансному взаимодействию различных электронов.)

По этому представлению основной энергетический «скачок» электрона происходит в простетической группе. Становится понятным, почему именно простетическая группа определяет специфичность по отношению к расщепляемой связи: разность между обими энергетическими состояниями в простетической группе должна совпадать с энергией, освобождающейся при расщеплении данной связи.

### МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЗМЕ

Мы рассматривали до сих пор только расщепление связей. По всем имеющимся данным те же ферменты могут действовать и синтезирующе, причём, однако, синтезирующее действие имеет место только при определенных химических, морфологических и энергетических условиях. По Опарину гидролазы встречаются в организме в двух различных состояниях. Часть гидролаз находится в растворённом состоянии, в котором они дают только гидролиз (т. е. не синтез); в этом состоянии они остаются после разрушения клетки и могут быть изучены *in vitro*. Часть же ферментов связана, согласно Опарину, с митогетерогенными структурами (например, митохондриями); эта часть и является ответственной за синтетическое действие. Синтезирующее действие фермента имеет место только в том случае, если фермент сцеплен с какими-то структурами клетки, т. е. с какими-то другими протеинами, ферментами или иными составными частями клетки. Кроме того, многое говорит за то, что предпосылкой биосинтеза является ещё и подача потребной энергии. В клетке энергия развивается за счёт действия дыхательных процессов, т. е. за счёт действия редоксас. Рассмотрим, даёт ли предложенная выше модель действия гидролаз возможность представить себе координированное действие редоксас с гидролазами, так, чтобы получаемая в результате действия редоксас (т. е. дыхательных процессов) энергия могла быть использована гидролазами для синтетических процессов. Эта координация должна дать нам возможность понять инверсию действия ферментов в клетке, т. е. преобразование расщепляющего действия гидролаз в синтезирующее. Нетрудно заметить, что в этом преобразовании должны играть роль те два различных энергетических состояния (уровня энергии) в простетической группе, о которых мы говорили выше, причём при синтезе электрон должен не падать с верхнего уровня на нижний, а наоборот, подниматься с нижнего уровня на верхний. Такой переход электрона связан, разумеется, с подачей энергии. На основании предложенной выше схемы действия фермента легко понять, что при переходе электрона с нижнего

уровня на верхний будет получаться эффект, противоположный расщеплению, т. е. синтез. Будет происходить отщепление иона  $H^+$  и иона  $OH^-$ , отходящих в водную фазу, а между остающимися группами  $NH$  и  $CO$  будет образовываться пептидная связь.

Как представить себе конкретно весь этот синтезирующий процесс и связанную с ним передачу энергии от поставляющей энергию редоксазы к синтезирующей гидролазе? Вспомним для этого предложенную нами выше модель действия редоксаз (рис. 2). Мы изображали там уровни энергии, по которым электрон перемещается от цитохрома к цитохрому в виде лестницы. Каждая ступень этой лестницы соответствует атому  $Fe$  данного цитохрома. С каждой такой ступени электрон спускается на следующий, более низкий уровень, причём появляется свободная энергия, так что таким образом энергия реакции гремучего газа выделяется не сразу, а отдельными порциями. Чтобы освободившаяся у атома  $Fe$  цитохрома энергия могла быть использована для синтетического действия гидролазы, молекула цитохрома должна быть энергетически «приключена» (непосредственно или через посредство протеина) к молекуле гидролазы. Как молекула цитохрома, так и молекула гидролазы должны быть как-то зафиксированы в пространстве, т. е. сцеплены со структурным протеином клетки. Передачу энергии от редоксазы (цитохрома) к гидролазе можно тогда представить себе в простейшем случае следующим образом: электрон мигрирует с верхнего уровня цитохрома через протеин на верхний уровень простетической группы и оттуда попадает к субстрату, причём радикал  $OH$  превращается в ион  $OH^-$  и отходит в водную фазу. Электрон же, освободившийся при превращении атома  $H$  в ион  $H^+$ , мигрирует, наоборот, на нижний уровень простетической группы и переходит оттуда дальше на нижний уровень цитохрома. В конечном счёте получается следующее: 1) Геминная группа (атом  $Fe$ ) переходит из состояния большей энергии в состояние меньшей энергии и 2) радикалы  $OH$  и  $H$  отщепляются (в виде ионов  $OH^-$  и  $H^+$ ) от субстрата, что приводит к образованию пептидной связи.

При помощи этой простой схемы передачи электронов мы получаем представление о связи диссимилирующего действия цитохромов (или других энзимов, участвующих в дыхательном процессе) с ассимилирующим действием гидролаз. На основании схемы становится понятным, почему синтетическое действие гидролаз связано с какими-то структурами клетки: оно может иметь место только в том случае, если метаболически действующий и катаболически действующий энзимы (т. е. гидролаза и цитохром) так связаны друг с другом (непосредственно или через посредство другого протеина), что между их равными (или сходными) уровнями энергии может происходить обмен электронами. При разрушении структуры эта энергетическая связь гидролазы с катаболической системой распадается и остаётся только расщепляющая способность гидролазы.

Наша модель позволяет также понять и сущность столь важных для регулировки биологических процессов явлений как активация и торможение. (Это касается как расщепления, так и синтеза.) Местом действия тормозящего вещества мы должны считать простетическую группу. Если при сцеплении тормозящего вещества с простетической группой верхний уровень энергии в последней перемещается вверх, то электрон от  $\text{OH}^-$  не может перейти (подняться) на этот уровень и весь механизм передачи электронов не может функционировать.

Тот же конечный результат получается, если тормозящее вещество снижает нижний уровень энергии в простетической группе. Тогда электрон, попавший на этот уровень, не может больше перейти к иону  $\text{H}^+$  у субстрата. Ясно, что аналогичным образом может быть объяснено и торможение синтеза: обмен электронами между цитохромом и субстратом не может функционировать, так как электрон не может перейти через простетическую группу (либо потому, что ему недоступен верхний уровень энергии этой группы, либо потому, что он не может покинуть нижнего уровня).

Упомянем ещё, что на основании представленной выше схемы взаимодействия цитохромов и гидролаз можно понять и найденную у природных протеинов (например, у клупеина) своеобразную периодичность в расположении составляющих их аминокислот. Чтобы не углубляться слишком далеко в биохимические вопросы, ограничимся здесь только упоминанием этого весьма интересного обстоятельства.

### МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ АССИМИЛЯЦИИ УГЛЕКИСЛОТЫ РАСТЕНИЯМИ

Обратимся, наконец, к ещё одной области биологии, в которой миграция энергии играет, видимо, существенную роль, а именно к ассимиляции углекислоты растениями.

Эмерсон и Арнольд<sup>17</sup>, а также Гафрон и Воль<sup>18</sup>, пришли на основании некоторых опытных данных к заключению, что молекулы хлорофилла сгруппированы в живом растении в определённые группы, комплексы («ассимиляционные единицы»). По этому представлению к одной ассимиляционной единице принадлежит несколько тысяч молекул хлорофилла, которые объединены в один агрегат, так что квант энергии, поглощённый в любом месте агрегата, переходит каким-то образом к одному определённом месту, называемому «редукционным центром», где и происходит использование энергии для восстановления углекислоты.

Такого рода транспорт энергии с места поглощения кванта к месту восстановления углекислоты следует считать одним из случаев миграции энергии. (Можно показать, что передача энергии происходит здесь не путём диффузии молекул, содержащих избыточ-

ную энергию \*).) Ассимиляция углекислоты числилась поэтому с самого начала среди типичных примеров миграции энергии<sup>19</sup>.

Несколько лет тому назад Рубен и Камен<sup>20</sup> сделали ряд наблюдений, которые, повидимому не соответствовали гипотезе Гафрона и Воля, требовавшей наличия миграции энергии. В частности, эти наблюдения казались несовместимыми с представлением о «ассимиляционной единице».

Опыты Рубена и Камена по ассимиляции углекислоты, содержащей радиоактивный углерод, показали, что первый шаг ассимиляционного процесса заключается в нефотохимическом восстановлении углекислоты в карбоксил (COOH). (Это соответствует и тому факту, что и многие не содержащие хлорофилла организмы способны восстанавливать углекислоту.)

Этот первый шаг переводит (независимо от наличия света) атомы углерода из углекислоты в карбоксил какого-то химического соединения, молекулярный вес которого равен приблизительно 1000. Хлорофилла это соединение не содержит.

Эти наблюдения показывают, что молекула углекислоты не находится во время восстановления в непосредственной связи с молекулой хлорофилла (или группой молекул хлорофилла), а что восстановление происходит где-то в другом месте. Представление, что ассимиляционная единица является комплексом молекулы хлорофилла, с которым связана каким-либо образом восстанавливаемая молекула углекислоты, оказывается не соответствующим действительности. Ассимиляционная единица как геометрическое целое, как «полимеризат» из молекулы хлорофилла не совместима с упомянутыми наблюдениями. Если представить себе, что энергия мигрирует внутри такого комплекса («полимеризата»), то осталось бы неясным, каким образом энергия попадает к расположенному где-то вне этого комплекса месту восстановления («центру восстановления»). Однако можно показать, что такое противоречие имеет место только, если представлять себе ассимиляционную единицу как геометрическое целое. Из фактов, приведённых Гафроном и Водем, вытекает только энергетическое взаимодействие между молекулами хлорофилла, принадлежащими к одной ассимиляционной единице, и между этими молекулами и молекулой CO<sub>2</sub>. Только энергетическую, а не геометрическую связанность следует считать доказанной. Принимая во внимание это обстоятельство и используя некоторые хорошо обоснованные морфологические представления о строении хлоропластов, мы можем получить структурную картину, которая соответствует всем энергетическим, химическим и морфологическим данным \*\*).

\*) См. монографию.

\*\*\*) Принимая только энергетическую, а не геометрическую связанность молекул хлорофилла, мы получаем возможность исключить ещё одно затруднение, на которое указали Франк и Гафрон (*Advances in Biochemistry*, Vol. 1, 1941, стр. 210 и след.) и которое заключается в том, что резонанс-

Из изложенного ранее видно, что способность проводить квантовую энергию присуща не только каким-то особым структурам, но и такой распространённой структуре, как само белковое вещество. Можно поэтому предположить, что и при ассимиляционном процессе энергетическая коммуникация между молекулами хлорофилла и центром восстановления (или молекулой

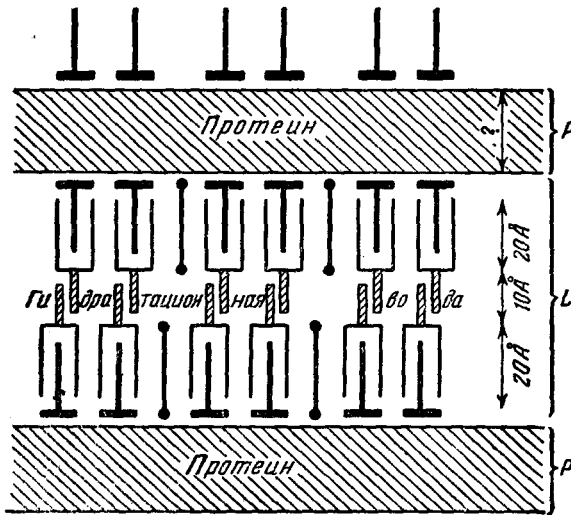


Рис. 4. Схема морфологического взаимоотношения между веществами, составляющими хлоропласты. Гидрофильные группы — штрихованные, гидрофобные — чёрные. Молекулы хлорофилла — Т-образные, молекулы лецитина — виллообразные, молекулы ксантофилла — прямые.  $P$  — протеиновый слой.  $L$  — липидный слой. (По Хуберту и Фрей-Вислингу.)

$\text{CO}_2$  и продуктами её преобразования) происходит через посредство протеиновой субстанции. Для этого достаточно представить себе, что как молекулы хлорофилла, так и центр восстановления связаны с протеиновым остовом хлоропластов.

Это представление оказывается особенно вероятным, если учесть морфологическую картину протопластов, предложенную Хубертом<sup>21</sup> и Фрей-Вислингом<sup>22</sup>. Эта картина представляет собой не вымышленную ad hoc гипотезу, а детально обоснованное многими химическими и морфологическими фактами представление\*). Сущность этого представления можно разъяснить на основании рис. 4.

ная связь между молекулами хлорофилла должна была бы выразиться в деформации спектра.

\*) Относительно деталей этой структурной картины протопластов см. книгу А. Frey-Wyssling, *Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas*, Berlin, 1938.



Молекула хлорофилла состоит, как известно, из большой головной части и длинного «хвоста». Головная часть состоит из четырёх пирроловых колец, связанных в одно порфириновое кольцо, в центре которого расположен атом магния. С этой головной частью связан фитоловый «хвост».

Рис. 4 изображает схему строения хлоропластов по Хуберту и Фрей-Вислингу. Всё существенное видно из самого рисунка и подписи. Для нас имеет значение главным образом тот факт, что головная часть молекулы хлорофилла, а следовательно и порфириновое кольцо, которое поглощает необходимые для восстановления углекислоты кванты, обращены к белку и, вероятно, связаны с этим последним. Сразу же видно, насколько маловероятным было бы предположение, что все различные следующие друг за другом фотореакции происходят на узком участке, расположенном непосредственно у того места, где порфириновое кольцо прилегает к белку. Сомнительно даже, соприкасается ли порфириновое кольцо вообще с окружающим раствором. Более вероятно, что ни одна из участвующих в процессе ассимиляции химических реакций не происходит непосредственно у порфиринового кольца, потому что оно мало доступно для молекул, находящихся в растворе. Это заключение вполне соответствует результатам Рубена и Камена, согласно которым по крайней мере первая стадия восстановительного процесса происходит не у молекулы хлорофилла, а где-то в другом месте.

Спрашивается, как попадает поглощённый порфириновым кольцом квант энергии к месту реакции? После того как мы видели, что сам протеин способен проводить кванты энергии, ответ на этот вопрос является нетрудным. Согласно рассмотренной выше структурной картине, порфириновое кольцо прилегает непосредственно к протеиновому остову. Поглощённая порфириновым кольцом энергия может поэтому непосредственно перейти на протеин и проникнуть через него (посредством миграции) к тому месту, где она расходуется на поддержание реакций. Хлорофилл играет, следовательно, только роль сенсibilизатора, т. е. восприемника световой энергии, тогда как все химические и фотохимические реакции происходят на других местах, где-то на поверхности протеинового остова.

Мы видим, что это представление даёт простое объяснение совместному энергетическому действию большого числа молекул хлорофилла, причём нет надобности предполагать, что эти молекулы связаны между собой непосредственно, т. е. наподобие полимеризата. Через посредство протеинового вещества все расположенные на различных местах молекулы хлорофилла «работают» на один центр восстановления.

Наша картина объясняет «ассимиляционную единицу» и миграцию энергии при ассимиляции; она совпадает с выведенной из поведения окислительных энзимов способностью квантов энергии мигрировать через протеиновую субстанцию, она соответствует химическим наблю-

дениям Рубена и Камена и хорошо согласуется с предложенной и обоснованной Хубергом, Фрей-Вислингом и другими авторами схемой молекулярно-морфологического строения хлоропластов.

## РЕЗЮМЕ

Приведённые в этой статье факты и представления показывают, что, пользуясь понятием миграции энергии, мы можем подойти к биологическим и биохимическим проблемам с новой биофизической точки зрения. Пусть некоторые из изложенных конкретных представлений являются только рабочими гипотезами; они позволяют нам всё же оперировать в областях, которые до сих пор были мало доступны биофизическому подходу. Проанализированный с новой точки зрения биологический материал в сущности ещё очень невелик. Есть основание думать, что очень многие другие явления, связанные, например, с митогенетическим излучением, с передачей раздражений в нервах и т. д., также доступны толкованию на основе миграции энергии. Во введении уже было подчёркнуто, что передача энергии без существенного увеличения энтропии может оказаться одной из основ для толкования характерных особенностей феномена жизни. Можно надеяться, что идя по этому пути, удастся найти новые интересные результаты.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, И. М. Франк и С. И. Вавилов, *Zeits. f. Phys.* **69**, 100 (1931).
2. Я. Френкель, *Phys. Zeits. Sov. Un.* **9**, 138 (1936).
3. Д. И. Блохинцев, *ДАН* **2**, 76, 1934.
4. Ф. Ф. Антонов-Романовский, *ДАН* **2**, 2 (1935).
5. В. Л. Левшин, *ДАН* **2**, 108 (1935); **17** (Н. С.), 95 (1937).
6. Riehl u. Ortman, *Ann. d. Physik* (5) **29**, 561 (1937); W. H. Byler, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 632 (1938).
7. Riehl u. P. M. Wolf, *Ann. d. Physik* (5), **11**, 108 (1931); Riehl, *Ann. d. Physik* (5), **29**, 636 (1937); Riehl, *Naturwiss.* **28**, 601 (1940); Riehl, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 135 (1939).
8. N. Riehl u. M. Schön, *Zeits. f. Physik* **114**, 662 (1939), Н. Риль, «Люминесценция», ОГИЗ, Гостехиздат, 1940.
9. N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer u. M. Delbrück, *Nachr. Ges. Win. Göttingen, Fachgr. VI, N. F. I., Nr. 13* (1936); N. W. Timoféeff-Ressovsky u. M. Delbrück, *Zeits. f. Vererbungsbl.* **71**, 3.2 (1936).
10. N. Riehl, N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, *Naturwiss.* **29**, 625 (1941); N. Riehl, R. Rompe, N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, *Protolasma* **38**, 100 (1943).
11. N. Riehl, Transactions of the Chalmers University of Technology (Sweden, Göteborg), **1944** Nr. 29; N. Riehl u. K. G. Zimmer, *Naturwiss.* **30**, 708 (1942).
12. A. Szent-György, *Nature* **9**, 157 (1941).
13. N. Riehl, *Naturwiss.* **31**, 590 (1944).

14. N. Riehl, Trans. of the Chalmers University of Technology (Sweden, Göteborg), 1944, Nr. 29; N. Riehl u. K. G. Zimmer, Naturwiss. 30, 708 (1942). См. также упомянутую выше монографию автора (в печати).
  15. G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946).
  16. См. Mott a. Jones, „The Theory of the Properties of Metals and Alloys“, Oxford (1936); Halla „Kristallphysik u. Kristallchemie metallischer Werkstoffe“, Leipzig, 1939; Dehlinger, „Chemische Physik d. Metalle u. Legierungen“, Leipzig, 1939.
  17. R. Emerson a. W., Arnold, J. Gen. Physiology 16, 191 (1932).
  18. H. Gaffron u. K. Wohl, Naturwiss. 24, 81 и 103 (1936); K. Wohl, New Phytologist 39, 33 (1940).
  19. N. Riehl, Naturwiss 28, 601 (1940).
  20. S. Ruben a. M. B. Kamen, Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 3451 (1940); S. Ruben, M. B. Kamen a. W. Z. Hassid, Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 3443 (1940); S. Ruben, M. B. Kamen a. L. H. Berry, Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 3450 (1940).
  21. B. Hubert, Dissert. Leiden, 1935.
  22. A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas, Berlin, 1938, стр. 202.
-