

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

БИОФИЗИКА

Том 36

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

2

МОСКВА · 1991

УДК 577.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОФИЗИКА

«Жизнь перестала быть мистической тайной; практически говоря, она становится криптограммой, головоломкой, кодом, который можно расшифровать рабочей моделью, которую рано или поздно удастся создать».

(Бернал Дж. «Наука в истории общества»
М. 1956. С. 525)

© 1991 г.

БУЛЬЕНКОВ Н. А.

О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ГИДРАТАЦИИ КАК ВЕДУЩЕГО ИНТЕГРАЦИОННОГО ФАКТОРА В ОРГАНИЗАЦИИ БИОСИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ИХ ИЕРАРХИИ

С использованием модульных представлений и их дисперсионных конформационных преобразований осуществлен однозначный переход от алмазоподобных кристаллических структур к скрученным параметрическим структурам обобщенной (нерешеточной) кристаллографии с тем же ближним порядком. Показано, что все эти структуры характеризуются определенными значениями параметра связности ($\theta=0^\circ, 38^\circ$ и 60°), при которых происходит полная стыковка всех тетраэдрических связей. Установлено, что для всех триплетных структур воды возможно единственное значение $\theta=38^\circ$. На основании соответствия экспериментально установленных структур нативных форм периодических биополимеров параметрическим структурам воды (по метрике, топологии и симметрии) предложена их вероятная определяющая роль в химической эволюции первых биополимеров. Сделан вывод о том, что возможность образования молекулами воды идеальных самоорганизующихся фракталов открывает путь для самосборки биосистем последующих уровней иерархии. Показана возможность самосборки капсул вирусов на фрактально-триплетных структурах воды. На основании энантиоморфной упорядоченности протонов, возможной только в триплетных и фрактально-триплетных структурах воды предложены солитонный механизм протонной проводимости в них и возможность неэволюционного решения проблемы хиральной чистоты в биосфере.

В живой природе биосистемы всех уровней организации формируются детерминированно, а не случайно и хаотично, причем их интеграции присуща избирательность, обусловленная процессом узнавания. Без универсального явления узнавания невозможен процесс организации биосистем на всех уровнях иерархии (матричный синтез биополимеров, самосборка капсул вирусов и органелл, взаимодействие тел и антител в иммунной системе и т. д.). В процессах интеграции доминирующее значение принадлежит специфическому интегративному полю слабых сил, управляющему процессом взаимодействия молекулярных структур и мощному многочисленностью и направленностью своих связей [1].

По своей природе эти слабые взаимодействия весьма разнообразны (водородные связи, гидрофобные, ионные, Ван-дер-ваальсовы и др.), но, как правило, все они действуют в общем направлении, что, очевидно, позволяет выделить ведущее среди них, по отношению к которому остальные являются производными, возникшими в ходе химической эволюции, что-

бы разнобразить сферу их воздействия на интеграцию биосистем и усилить ее.

Следующие соображения позволяют предположить, что такими ведущими взаимодействиями при интеграции могут быть Н-связи:

1) вода является непременной составляющей всех систем живой природы, и все их нативные формы непременно гидратированы;

2) только у воды структура кристаллической и жидкой фаз полностью обусловлена направленными тетраэдрическими Н-связями (валентный угол Н—О—Н, равный $\sim 105^\circ$, почти равен тетраэдрическому), что может позволить структурам воды реализовать функции ведущего фактора интеграции;

3) возможно взаимодействие свободных Н-связей структур воды и биополимеров с образованием гидратированных форм, в которых связанная вода ведет себя так же, как и в кристаллогидратах (спектры ЯМР, люминесценции, температурные зависимости теплоемкости, критическое содержание в них связанной воды и т. д.) [2];

4) минимум свободной энергии достигается только в системе «белок + вода» [3, 4], очевидно, потому, что энтальпийный вклад ($\Delta H < 0$) за счет образования новых Н-связей и других взаимодействий биополимера с водой превысит энтропийный вследствие упорядочения нативной системы.

Таким образом, движущую силу интеграции (с некоторым упрощением картины сложных взаимодействий) можно свести к образованию новых Н-связей в системе «биоединица + водный субстрат» (за счет взаимодействия со свободными для образования Н-связей атомами на его поверхности), что позволит подойти к моделированию водных структур, которые были бы способны к таким взаимодействиям, организующим систему. Следовательно, если такие структуры водных субстратов возможны, то они должны обладать основными структурными свойствами биосистем, так как, согласно выдвинутому нами положению, интеграция биосистем, в основном, реализуется в рамках возможных водных структур. В первую очередь, такие структуры воды должны самоорганизовываться по принципу «система систем» и обладать способностью непрерывного иерархического эволюционирования в рамках заданных параметров и алгоритмов, определяющих их структурообразование, что соответствует реализации фактора времени в них. При этом на всех уровнях интеграции биосистем не должна уменьшаться способность к взаимодействию таких субстратов с биоединицами, что невозможно в случае сплошных (кристаллических и аморфных) структур субстрата.

Увеличение объема субстрата со сплошной структурой, неизбежное при переходе к более высоким уровням иерархии, невозможно без уменьшения отношения числа молекул воды на его поверхности (пропорционального числу свободных Н-связей) к общему числу молекул, образующих субстрат. Отсюда вытекает другое свойство таких структур воды: их размерность должна быть фрактальной ($d_F < 3$) [5]. Кроме того, если роль указанных комплементарных водных субстратов заметна, то топология, метрика и симметрия нативных форм биосистем с регулярно повторяющимся строением (в том числе и биополимеров) и организующих их водных субстратов должны быть одинаковы. Устойчивая нативная гидратированная форма возникает за счет стабилизации одного виртуального состояния другим вследствие возникновения между ними многочисленных слабых связей (в основном, направленных Н-связей).

Таким образом, вполне очевиден кристаллографический аспект решения проблемы самоорганизующейся детерминированной интеграции биосистем. Суть такого подхода состоит в том, чтобы однозначно показать возможность организации параметрической структуры воды на основе принципов, непротиворечащих классической кристаллографии, найдя алгоритмы обобщения (расширения) евклидовой кристаллографии, соответствующей переходу к регулярным структурам искривленных пространств [6]. Следующие исходные условия конкретизируют задачу нахождения таких алгоритмов:

1) кристаллическая структура льда IH , как соответствующая для H_2O минимуму потенциальной энергии, является исходным состоянием;

2) производные от исходной структуры должны быть параметрически (некомбинаторными) и в них должны сохраниться неискаженные направленные H -связи и тетраэдрический ближний порядок (условие Бернала-Фаулера);

3) вновь образованные структуры воды должны быть комплементарными нативным формам соответствующих биосистем (по топологии, метрике и симметрии) и иметь фрактальное строение ($d_F < 3$);

4) критическое содержание связанной воды в нативных формах регулярных биополимеров и биосистем должно согласовываться с расчетным содержанием молекул H_2O в соответствующих им моделях гидратированных форм.

Для возможности использования симметричных методов в данной работе следует ограничиться выводом параметрических структур с единственно возможным для каждой из них алгоритмом построения.

Поскольку предполагается, что параметрические водные структуры должны играть ведущую роль в самоорганизации пространственных структур некомбинаторных регулярных биосистем разных уровней иерархии, они сами должны обладать основными структурными свойствами биосистем:

1) способность к самоорганизации по принципу «системы систем» и их дальнейшей эволюции (фактор времени);

2) самосборка из универсального по строению блока («кирпича») по нескольким алгоритмам, что обеспечивает, в отличие от кристалла, возможность образования разнообразных параметрических структур;

3) фрактальное строение (самоподобие, размерность меньше трех и т. д.), что обеспечит на всех уровнях иерархической организации универсальность блоков и типов алгоритмов их соединения в структуру;

4) правизна и левизна параметрических структур воды, особенности строения которых могут быть возможными причинами возникновения хиральной чистоты в объектах живой природы.

Часть I

НЕПРОТИВОРЕЧИВЫЙ И ОДНОЗНАЧНЫЙ ПЕРЕХОД ОТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР К ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ СТРУКТУРАМ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ С ТЕМ ЖЕ БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ

В своей замечательной работе «О роли геометрического фактора в структуре материи» Дж. Бернал [8] рассмотрел геометрическую проблему — в чем заключается причина различия структуры и свойств кристаллических и некристаллических веществ, исходя из самых общих принципов организации материи из жестких непроницаемых частиц, размеры, форма и расстояния между которыми обусловлены природой сил взаимодействия между ними. Ограничив эту проблему «разработкой возможных ансамблей из жестких шаровых частиц», соответствующих, главным образом, строению неорганических структур, Бернал первым стал изучать статистическую геометрию нерегулярных структур с целью нахождения для них некоторых измеряемых параметров.

Симметричные ансамбли из жестких равновеликих шаров, соответствующие кристаллическому строению из плоских плотно упакованных слоев, устроены весьма тривиально. Плотно упакованные гексагональные однотипные слои, в которых каждый шар окружен шестью другими, можно наложить друг на друга только тремя способами, поэтому при описании всего разнообразия плотнейших упаковок равновеликих шаров (с общим для всех координационным числом 12) для их формул достаточно всего трех букв (A, B, C). На каждый шар, образующий плотнейшую упаковку (коэффициент заполнения пространства равен 0,74), приходится три пустоты в виде одного октаэдра и двух тетраэдров. Каждый тип

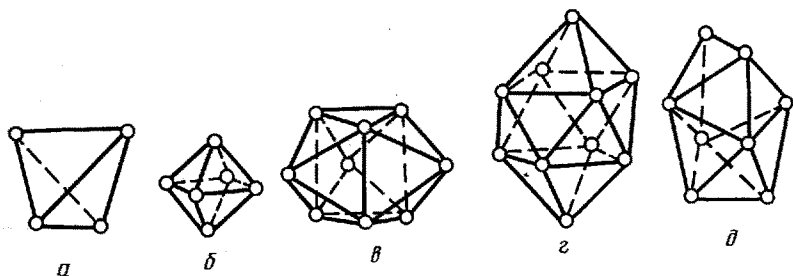


Рис. 1, а—д. Формы пустот в идеальной модели жидкости с равными расстояниями между частицами (отмечается преимущественная пятерная координация на поверхности трех последних форм, специфичных для случайных упаковок) [9]

упаковок, в том числе и два важнейших из них — кубический и гексагональный, характеризуются индивидуальным способом заполнения пространства этими пустыми полиэдрами (октаэдрами и тетраэдрами), вершины которых соответствуют шарам упаковки [9]. В случайных упаковках с равными расстояниями между шарами, что соответствует модели идеальной жидкости (коэффициент заполнения 0,637) имеется только пять (вместо двух в кристаллических упаковках) форм пустот: тетраэдр (а); октаэдр (б); тригональная призма, дополненная тремя полуоктаэдрами (в); архимедова антипризма, прикрытая двумя полуоктаэдрами (г); тетрагональный додекаэдр (д) (рис. 1, а—д). Только три из пяти «пустых» полиэдров являются специфичными для случайных упаковок, и все они характеризуются наличием вершин с симметрией пятого порядка. Эти пустые полиэдры также целиком заполняют пространство, но число способов их возможных сплошных укладок гораздо больше, чем число способов заполнения пространства октаэдрами и тетраэдрами (в плотнейших кристаллических упаковках). У всех пяти форм пустых полиэдров ребра равны (условие эквидистантности), а грани — правильные треугольники, соответствующие минимальной петле в сетке плотноупакованных слоев кристаллических структур.

Сохранившиеся в случайных упаковках пустые тетраэдры, октаэдры и полуоктаэдры как признак оставшихся в их структуре фрагментов плотноупакованных слоев, а также пятерная координация вершин в трех типах пустых полиэдров, специфических для случайных упаковок, говорит о том, что все они образовались за счет статистически распределенных « $+60^\circ$ »-дисклинаций*) в исходных кристаллических упаковках. Очевидно, в случайных упаковках достигается критическая величина плотности дисклинаций, так как для всех них характерна практически постоянная величина заполнения пространства (0,637) [8]. Поэтому вряд ли будет успешной попытка ввести дисклинации в каждый повторяющийся решеткой фрагмент плотнейшей упаковки, но такой подход может быть успешным для построения регулярных структур обобщенной кристаллографии на основе структур, производных от кубической и гексагональной плотнейших упаковок [9].

В первую очередь, это относится к алмазоподобным структурам типа алмаза (кремния), льда ИИ и сходных с ними тримита и кристобалита (модификации SiO_2). Все эти структуры образованы направленными тетраэдрическими связями и состоят только из шестичленных циклов типа «кресло» и «ванна» [9]. Дело в том, что если вместо « $+60^\circ$ »-дисклинации в эти повторяющиеся фрагменты данных структур ввести « $+60^\circ$ » — диспирации $\{+\alpha_N/\tau_N\}$, содержащие « $+60^\circ$ »-дисклинационную и трансляционную (τ_N) компоненты [10], то шестичленные циклы, претерпев конформационные преобразования, могут сохраниться: удале-

* Дисклинация — линейный дефект, обусловленный ротационным сдвигом на элементарный (α_N) угол кристаллографической оси симметрии порядка N [10] за счет удаления из плоского слоя, перпендикулярного этой оси, соответствующего сегмента (положительная дисклинация) или вставки такого же сегмента (отрицательная дисклинация).

ние одной связи цикла при введении дисклинационной компоненты компенсируется добавлением связи за счет трансляционной. Таким образом, открывается перспектива подхода для однозначного и непротиворечивого построения регулярных алмазоподобных структур неевклидовой (обобщенной) кристаллографии, заключающегося в следующем:

1) однозначном выделении фрагментов строения плотнейших упаковок, повторяющихся решеткой, дополняя которые соответствующими базисами [11], получим модули алмазоподобных структур;

2) конформационных преобразованиях кристаллических модулей алмазоподобных структур (кубической и гексагональной) в модули регулярных структур обобщенной кристаллографии (очевидно, без изменения длин связей, валентных углов и ближнего порядка) путем введения « $\pm 60^\circ$ »-диспираций [12, 13].

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДУЛИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР (АЛМАЗ И ЛОНСДЕЙЛИТ) НА БАЗЕ КУБИЧЕСКОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК

Плотнейшие упаковки являются основой структур большинства неорганических веществ, что проявляется в законе кристаллохимических пределов Е. С. Федорова [14], заключающемся в том, что по величине углов между ребрами решетки подавляющее большинство ромбических, моноклинных и триклинных кристаллов незначительно отличаются от кубических (тетрагональных) и гексагональных (тригональных). Общая схема строения большинства неорганических веществ однообразна: различные виды пустот плотнейших упаковок крупных атомов (обычно анионов) заселяются частично (по разнообразным мотивам) или полностью более мелкими атомами (катионами). Например, заселение всех октаэдрических пустот кубической плотнейшей упаковки соответствует структуре типа NaCl, а в гексагональной — структуре типа NiAs [9]. В изоморфных структурах алмаза, кремния, сфалерита в гранцентрированной кубической (ГЦК)-упаковке заселена только половина тетраэдрических пустот (тетраэдры с вверх торчащими вершинами).

Заселение половины тетраэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки приводит к образованию гексагональной разновидности алмазоподобных структур (лонсдейлит — вюртцит — лед IН).

В методе координационных полиэдров [9, 15] плотнейшие упаковки и производные от них структуры можно представить в виде полиэдров пустот (октаэдров и тетраэдров), точечные вершины которых соответствуют шарам (обычно анионам) упаковки. Таким образом, все внимание сосредотачивается на мотиве заселения катионами пустых полиэдров упаковки и способах их соединения между собой, определяющих устойчивость этих структур (законы Полинга [15]). В гексагональной и кубической плотнейших упаковках однозначно выделим минимальный по размерам повторяющийся их решетками фрагмент (модуль), чтобы затем путем заселения соответствующих пустот построить по ним модули производных от них алмазоподобных структур: типа алмаза (сфалерита) и льда (лонсдейлита, вюртцита).

Гексагональную упаковку можно представить двумя зеркально отраженными гексагональными слоями октаэдров и тетраэдров, так как их вершины полностью охватывают шары двух неэквивалентных слоев этой двухслойной (. . . . АВ АВ АВ) упаковки (рис. 2, а).

На минимальную примитивную Р-ячейку, выделенную жирными линиями на рис. 2, а, в двух слоях приходится два шара упаковки, а, следовательно, два октаэдра и четыре тетраэдра [9], что позволяет однозначно выделить модуль, повторяющийся этой решеткой, в виде двух октаэдров (один abcdef на рис. 2, б и контактирующий с ним по грани abc из другого верхнего слоя) и двенадцати* контактирующих с ними по боко-

* Поскольку в гексагональном слое каждый тетраэдр контактирует по боковым граням с тремя октаэдрами (рис. 2, а), то на каждый октаэдр приходится не шесть, а два тетраэдра ($6/3=2$).

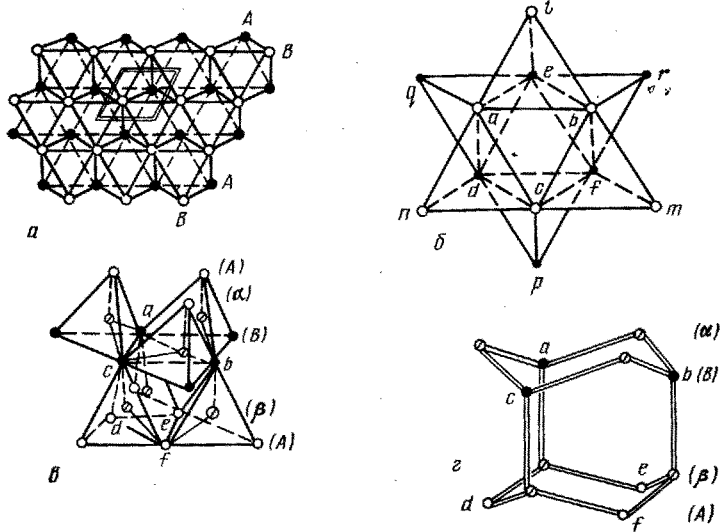


Рис. 2, а—г. Генезис кристаллического M_W -модуля гексагональной алмазоподобной структуры лонсдейлита — вюртцита — льда II — тридимита: а — повторяющийся зеркальным отражением слой гексагональной плотнейшей упаковки в виде слоя октаэдров и тетраэдров (тригональная сетка А-слоя (●) нанесена пунктиром, а в В-слое (○) — сплошными линиями); б — октаэдр, окруженный шестью тетраэдрами того же слоя; в — две тройки вверх смотрящих тетраэдров в двух слоях (...АВА...) гексагональной плотнейшей упаковки; г — кристаллический M_W -модуль в структуре лонсдейлита — льда II , образованный шестью атомами двух слоев (АВ) плотнейшей упаковки и шестью атомами в центрах тетраэдров ($\alpha\beta$), показанных на рис. 2, в

вым граням тетраэдров. На рис. 2, б показаны шесть тетраэдров вокруг одного из октаэдров: три «вверх смотрящих» (dipc; dlqa; ferb) «три вниз смотрящих» (aspd; able; bcmf). Модуль структуры типа лонсдейлита — вюртцита — льда II , в котором занята только половина тетраэдров одного сорта (вверх смотрящие), показанный на рис. 2, в, г, состоит из двенадцати атомов, шесть из которых (в слоях А, В) принадлежат плотнейшей упаковке, а шесть других (в слоях α , β) — заселяют вверх смотрящие тетраэдрические пустоты. Таким образом, модуль производной структуры также соответствует полной формуле упаковки слоев (...А α В β ...). Симметрия модуля (M_W) является подгруппой пространственной группы структуры лонсдейлита — вюртцита: $\bar{6}m2 \subset R6_3/mmc$.

Кубические (АВС) и гексагональные (АВ) плотнейшие упаковки различаются только по положению третьего слоя, поэтому если по оси третьего порядка к модулю гексагональной упаковки (рис. 2, в) сверху и снизу добавить по тетраэдру, то получим модуль кубической плотнейшей упаковки (рис. 3, а), соответствующий ее полному (АВС) периоду. Полная совокупность центров всех тетраэдров одного сорта показана пунктиром на рис. 3, б в виде соответствующего базиса к узлам примитивного ромбоэдра*). Соединив все атомы добавленного базиса (центры тетраэдров) с ближайшими вершинами примитивного ромбоэдра получим M_3 -модуль кубической структуры алмаза (рис. 3, в). Модуль соответствует полному периоду ($\gamma A \alpha B \beta C$) упаковки, а группа его симметрии является подгруппой пространственной группы этой структуры ($\bar{3}m \subset \subset Fd\bar{3}m$), что указывает на возможность их периодического размножения решеткой кристалла.

Модуль представляет собой минимальную повторяющуюся малую «петлю» трехмерной структуры кристалла, характеризующего его симметрию, стехиометрический состав, морфологию и полную формулу упаковки плотнейших слоев, соответствующих важнейшим граням. Напри-

* Вершины двух добавленных тетраэдров (С) и общие вершины тетраэдров двойного слоя (АВ) образуют примитивный ромбоэдр, состоящий из двух тетраэдров и расположенного между ними октаэдра (рис. 3, б).

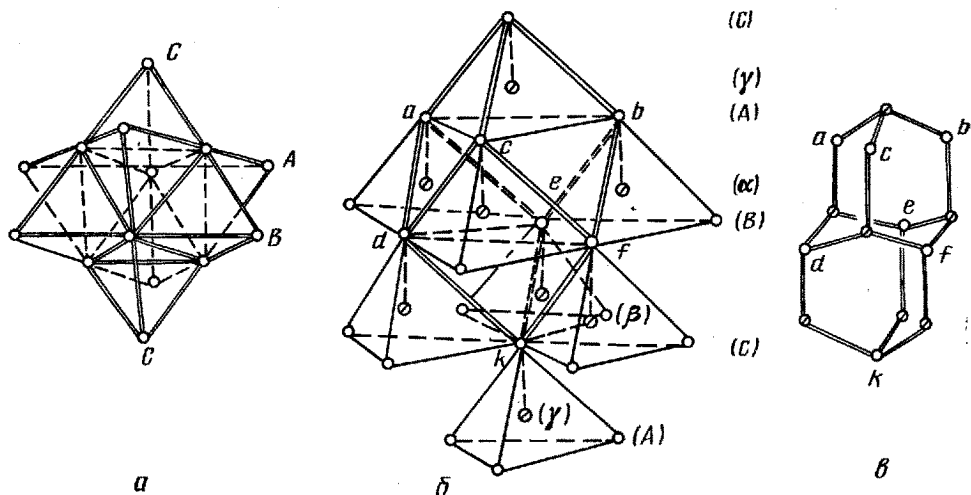


Рис. 3, а—в. Генезис кристаллического M_S -модуля алмазоподобной структуры алмаз—сфалерит — кристобалит: а — модуль кубической плотнейшей упаковки, состоящий из центрального октаэдра и восьми тетраэдров (четыре вверх смотрящих и четыре вниз смотрящих); б — примитивный ромбоэдр, образованный атомами плотнейшей АВС упаковки, выделен жирными линиями и восемь дополнительных базисных атомов кубической структуры алмаза в центрах вверх смотрящих тетраэдрических пустот (показано пунктиром); в — кристаллический M_S -модуль структуры алмаза, образованный семью атомами ромбоэдра и семью базисными атомами в центрах тетраэдрических пустот, так как вершины верхнего тетраэдра и центра нижнего тетраэдра не входят в замкнутый граф M_S -модуля, но он полностью соответствует формуле упаковки ($\gamma A \alpha B \beta C$)

мер, M_S - и M_W -модули алмазоподобных структур образованы гексациклами важнейших граней $\{111\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$, тогда как модуль структуры NaCl (в виде куба) образован квадратными «петлями» важнейших граней $\{100\}$. Ребра (оси зон) важнейших граней в морфологии кристалла, соответствующие наиболее широким каналам в его структуре, являются осями трансляции модуля (в кристалле алмаза это $\langle 110 \rangle$ — ребра важнейших граней октаэдра, а в NaCl — это $\langle 100 \rangle$ — ребра важнейших граней куба).

Оба M_S - и M_W -модули соответствуют реально существующим молекулам углеводородов (айсеан $C_{12}H_{18}$ и конгрессан $C_{14}H_{20}$ [16]). Квазимолекулярный характер M_S - и M_W -модулей позволяет трактовать их как кристаллические конформации модулей, трансляционно образующие оба типа алмазоподобных кристаллов. Регулярные алмазоподобные структуры обобщенной кристаллографии, очевидно, можно получить из диспирационно преобразованных некристаллических конформаций этих модулей.

АЛГОРИТМ И СИММЕТРИЯ ДИСПИРАЦИОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ M_S - и M_W -МОДУЛЕЙ

Если порядок простых осей симметрии ($N=2, 3, 4, 6$) определяет параметр дисклинации ($\pm \alpha_N = 2\pi/N$), то параметры диспирации $\{\pm \alpha_N/\tau_n\}$ определяют порядок (N) винтовых осей симметрии, содержащих операции переноса τ_n , где n — число спиралей, соединенных винтовой осью S_n^N . Диспирационные преобразования в обоих M_S - и M_W -модулях возможны, так как их точечные группы симметрии содержат сложные оси шестого порядка ($M_S: D_{3d}^6 - \bar{3}m$, $\bar{3} \equiv \bar{6}$ и $M_W: D_{3h}^6 - \bar{6}m2$). В соответствии с формулами упаковок $A\alpha B\beta C\gamma$ ($n=3$) и $A\alpha B\beta$ ($n=2$) трансляционная компонента диспирации в M_S -модуле равна $\tau_n = a_0\sqrt{3}/3$, где a_0 — элементарная кубическая ячейка структуры алмаза, а в M_W -модуле — $\tau_n = c_0/2$, где c_0 — период гексагональной элементарной ячейки лонсдейлита (льда).

Диспирационные преобразования $\{\alpha_N/\tau_n\}$, как содержащие дисклинационную (поворот) и трансляционную (перенос) компоненты, всегда приводят к образованию скрученных левых или правых структур, различающихся по типу энантиоморфизма. Знак диспирации $\{\pm\alpha_N/\tau_n\}$ определяется только топологией модуля, так как вставить $(-\alpha_N)$ или убрать $(+\alpha_N)$ связь из гексагональных циклов, перпендикулярных осям \bar{b} и \bar{b} в обоих модулях, можно только одним способом. В обоих модулях в любом «боковом» цикле отсоединяются две противоположные связи у двойного и тройного узлов, как показано на рис. 4 а, б. Затем с шарнирным прокручиванием всех связей модуля пара отсоединенных связей смещается на расстояние $|1/2\langle 110\rangle|$, равное вектору Бюргера единичных дислокаций *) в алмазоподобных структурах. Связи, отсоединенные от атомов (1) соединяются с атомами (2), а связи, ранее соединенные с атомами (2), соединяются с дополнительными атомами (3), трансляционно эквивалентными атомам (1), показанными пунктиром на рис. 4 а, б. В результате исходные кристаллические M_S - и M_W -модули конформационно преобразуются (имеет место только шарнирное прокручивание связей без искажения их длины и изменения валентных углов) в диспирационные $K_{L,D}$ и $H_{L,D}$ -модули искривленных периодических алмазоподобных структур [12, 13]. Знак энантиоморфизма (левый, правый) конформационно преобразуемых модулей (K и H) изменяется за счет осуществления таких же кооперативных сдвигов на $1/2\langle 110\rangle$ с шарнирным прокручиванием по любому из шести направлений, зеркально отраженным по отношению к показанным на рис. 4, а, б. В реальности таких преобразований можно легко убедиться, проделав подобные преобразования на модели из шариков с тетраэдрическими связями.

При диспирационном преобразовании модулей, действительно, имеет место их конформационное изменение, так как образующие их двумерные гексациклы типа «кресло» («k») и «ванна» («h») конформационно преобразуются в «твист-кресла» (симметрия C_2) и в «твист-ванны» (D_2). Поскольку исходные гексациклы типа «кресло», перпендикулярные осям \bar{b} и \bar{b} , при этих преобразованиях превратились в два восьмичленных (один из них abcdefkl показан на рис. 4, в) и гексациклы типа «твист-ванна», то можно утверждать, что преобразование $M_S \rightarrow K_{L,D}$ соответствует введению « -60° »-диспирации $(6+1\{-\alpha_N\}+1\{\tau_n\}=8)$, а преобразование $M_W \rightarrow H_{L,D}$ — введению « $+60^\circ$ »-диспирации $(6-1\{+\alpha_N\}+1\{\tau_n\}=6)$ [18].

Все трехмерное многообразие криволинейных поверхностей может быть охвачено шарнирными движениями трех соединенных в общей точке двухзвенных кривошипов [18], поэтому неудивительно, что конформационное преобразование исходных модулей с шарнирным прокручиванием связей при введении в них $\{+\alpha_N/\tau_n\}$ -диспираций может превратить их в модули периодических структур криволинейных пространств разных знаков кривизны.

В диспирационном (левом, правом) $K_{L,D}$ -модуле, производном от кристаллического M_S -модуля, сохраняются три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, показанные на рис. 4, а, в, и их взаимная параллельность. Симметрия (D_2) $K_{L,D}$ -модуля определяет его «параллелоэдричность», т. е. попарную параллельность всех шести внешних гексациклов, что позволяет полностью заполнить этими модулями пространство отрицательной кривизны (по знаку введенной диспирации), образуя двуслойный (...LDLD...) кристалл из седловидных слоев с группой $P222$ в гиперболическом пространстве [12, 17]. Размеры такого кристалла сильно ограничены, по крайней мере в двух измерениях искривленных атомных слоев из-за неизбежных напряжений, возникающих в них,

*) Расстояние $1/2\langle 110\rangle$ — самая короткая трансляция в алмазоподобных структурах, производных из кубической и гексагональной плотнейших упаковок, и поэтому вполне естественен сдвиг на эту трансляцию при диспирационных преобразованиях модулей.

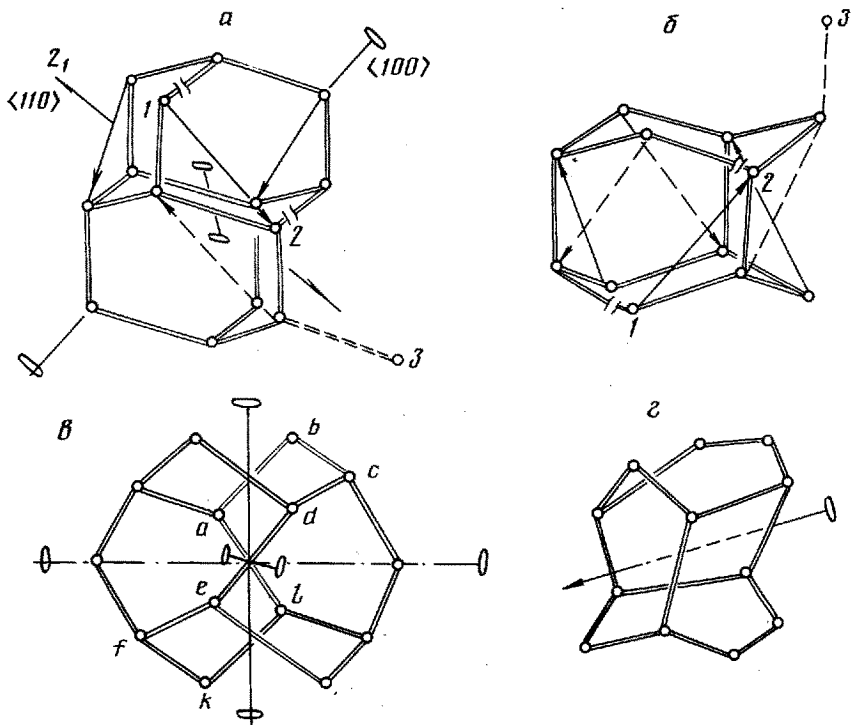


Рис. 4, а—г. Алмазоподобные M_S — (а) и M_W — (б) кристаллические модули в структурах алмаза и лонсдейлита (льда III) и их конформационно преобразованные правые модули: K_D - (в) и H_D - (г)

так как длины связей и величина валентного угла остаются теми же, что и в обычных алмазоподобных кристаллах. Такие структуры могут образовывать только SiO_2 , кремний и углерод, так как структура кристобалита — одной из модификаций SiO_2 , и алмаза (кремния) топологически тождественны, а, следовательно, имеют одинаковый M_S -кристаллический модуль.

Неизбежные напряжения, возникающие и в ограниченных по размерам сплошных скрученных структурах, релаксируют за счет обрыва части жестких связей в аморфных алмазоподобных кремнии и углероде и шарнирного изгиба $Si-O-Si$ -связей в структуре кварцевого стекла [19].

Диспирационное преобразование $\{+\alpha_N/\tau_n\}$ модуля $M_W \rightarrow H_{L,D}$ имеет ряд существенных отличий от $M_S \rightarrow K_{L,D}$ преобразования $\{-\alpha_N/\tau_n\}$. Во-первых, последовательность преобразований по эквивалентным направлениям сдвигов $[1/2\langle 110 \rangle]$, размноженных осью симметрии третьего порядка (на рис. 4, б показаны стрелками), образует циклическую группу, эквивалентную C_3 : $M_W - C_3^1 \rightarrow H_L - C_3^2 \rightarrow H_L$ (в другой ориентации) $- C_3^3 \rightarrow M_W$ [17]*. Это означает, что M_W -модуль диспирационно преобразуется только в $H_{L,D}$ -модули (рис. 4, г), образуя совершенно изолированную группу структур на основе H -модулей. Во-вторых, симметрия (C_2) $H_{L,D}$ -модулей не допускает сплошного заполнения ими пространства, потому что следующий модуль можно присоединить к любому из пяти циклов «твист-ванна» ($t-h$), непараллельных между собой. В итоге возникает «паутина», образованная диспирационными осями из H -модулей, расходящимися в разных направлениях. В узлах «паутины» возникают более прочные комплексы с симметрией D_3 и T [13, 22], соответствующие максимально возможной «конденсации» H -модулей в трехмер-

* Аналогичная последовательность преобразований M_S -модуля не образует группы: $M_S - C_3^1 \rightarrow K_L - C_3^2 \rightarrow (M_W + 2) - C_3^3 \rightarrow (H_L + 2)$, что делает возможной реализацию двух типов солитонных переходов диспирационных бимодулей в кристаллические M_S и M_W в совершенных кристаллах алмаза, кремния и $CdS(W)$ [20, 21].

ном пространстве. В-третьих, $H_{L,D}$ -модули образованы гексациклами только одного вида («твист-ванна»)*, а во всех структурах из H -модулей каждая пара тетраэдрических атомов скручена относительно друг друга по линии, соединяющей их связи, на один и тот же угол ($\theta=38^\circ$) [22], т. е. все H -модульные структуры характеризуются одной постоянной величиной. Такие структуры могут образовывать только вода и SiO_2 , так как кристаллические структуры их модификаций (лед II и тримит) и, следовательно, модуль аналогичны структуре лонсдейлита (вюрцитита) и M_W -модуля, а релаксация напряжений, неизбежных в скрученных несплошных структурах без обрыва связей, что понизило бы их устойчивость, возможна только в случае слабых $O-H \dots O$ и шарнирных связей $Si-O-Si$ [19].

ПАРАМЕТР, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЙ СВЯЗНОСТЬ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР, И СМЫСЛ МОДУЛЬНОЙ КОНЦЕПЦИИ

Специфика образования алмазоподобных структур заключается в том, что связи в них реализуются только в том случае, если состыкуются в пространстве направленные тетраэдрические связи двух атомов, расстояние между которыми равно сумме их тетраэдрических радиусов. Структуры со всеми состыковавшимися направленными связями определяются как связанные и перколяционные.

Возможность стыковки тетраэдрических связей двух атомов (образования связи между ними) определяется углами их поворота относительно других атомов структуры по уже имеющимся с ними линиям связи. Казалось бы, значения углов скручивания (θ) двух тетраэдрических атомов по линии связи (рис. 5, а) могут быть произвольными и обеспечивать стыковку всех связей в связанных структурах. Но оказывается, что для самоорганизующихся кристаллических полностью связанных структур типа алмаза ($Fd\bar{3}m$) и лонсдейлита — льда ($P6_3/mmc$) достаточно только двух значений параметра θ , равных 60° и 0° , 60° соответственно. В структуре алмаза, образованной только гексациклами «кресло», центры симметрии (им соответствует значение $\theta=60^\circ$) приходятся на каждую связь, тогда как в структуре льда II базисные плоскости $\{0001\}$, также образованные из гексациклов «кресла», связаны между собой зеркальными плоскостями симметрии ($\theta=0^\circ$). Возможные значения параметра θ в любых связанных тетраэдрических структурах были аналитически определены на модели кластера из 17 атомов [24], образованного по следующему принципу. К центральному атому присоединены четыре атома первой сферы, а затем к этим четырем по трем оставшимся у каждого из них связям присоединены еще двенадцать атомов второй сферы. Поставим все четыре тройки атомов второй сферы в зеркальное положение ($\theta=0^\circ$) относительно противоположащих троек связей центрального атома с четверкой атомов первой сферы (рис. 5, б).

При синхронных поворотах всех четырех троек атомов в одном и том же направлении и на одинаковый угол расстояния от одной из вершин («а» на рис. 5, б—г) двенадцативершинника, соответствующего второй сфере кластера, до остальных одиннадцати изменяются как показано на рис. 5, д [24]. Жирные линии соответствуют двум равным и одинаково изменяющимся расстояниям в зависимости от параметра θ . Значения расстояний между вершинами (атомами) второй сферы (при $\theta=0^\circ$), обозначенных на рис. 5, б—г буквами (а, b, c, d, e, f, k, l, m, n, p, q), нанесены на оси ординат с левой стороны рис. 5, д и соответствуют: r_1 (af); $r_2=r_3$ (ab, ac); $r_4=r_5=r_6=r_7$ (ad, ae) = (ak, al); $r_8=r_9$ (am, an); $r_{10}=r_{11}$ (ap=aq). При значении параметра $\theta=38^\circ$ расходящиеся кривые сходятся в двух точках, что соответствует образованию икосаэдра ($I\bar{5}h$) во второй сфере, в которой через каждую вершину проходит ось симметрии

* Малое искажение связей и валентных углов при конформационном $M_W \rightarrow H_{L,D}$ преобразовании подтверждается существованием его молекулярного аналога — твистона ($C_{10}H_{14}O$) [23].

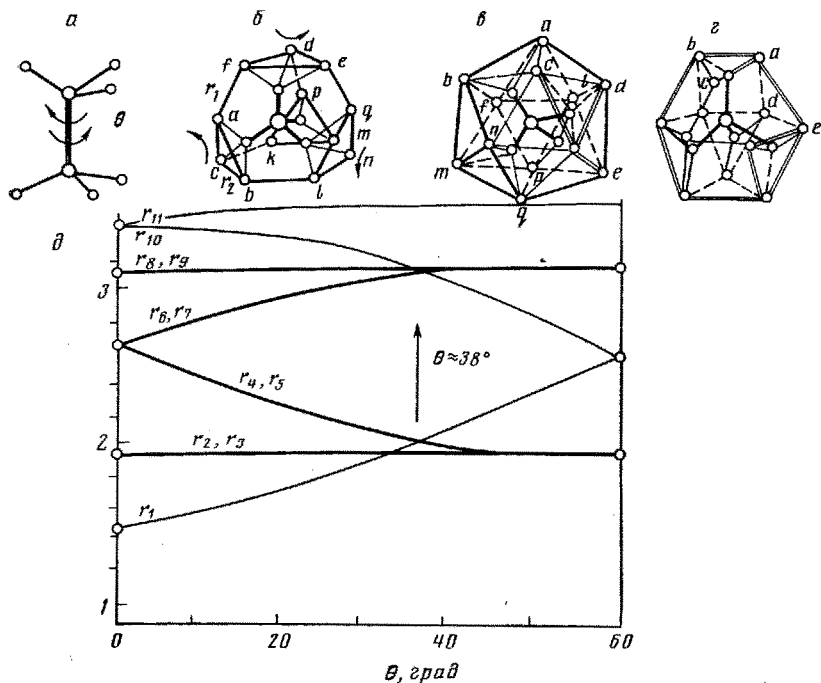


Рис. 5, а—д. Разрешенные значения параметров стыковки направленных тетраэдрических связей ($\theta=0, 38^\circ$ и 60°) в перколяционных структурах с полностью соединенными связями: а — параметр стыковки связей равен углу скручивания по общей связи двух тетраэдрических атомов. Положение двенадцати атомов во второй сфере кластера из 17 атомов ($1+4+12$) при разрешенных значениях θ соответствует вершинам; б — полиэдра Лавеса — усеченного по всем вершинам тетраэдра ($\theta=0^\circ$); в — икосаэдра ($\theta=38^\circ$); и г — архимедова кубооктаэдра ($\theta=60^\circ$), соответствующего кристаллической структуре алмаза с единственным значением параметра θ ; д — изменение расстояний от одного из 12 атомов второй сферы до 11 остальных в зависимости от величины параметра θ при синхронном и равномерном скручивании в одну сторону всех четырех троек второй сферы семнадцатиатомного кластера

пятого порядка. В икосаэдре имеется три набора эквивалентных расстояний $\{r_1 (ab, ac, ad, ae, af); r_2 (ak, al, am, an, ap) \text{ и } r_3—aq\}$. Архимедов кубооктаэдр (симметрия $m\bar{3}m$) соответствует параметру $\theta=60^\circ$ и фрагменту структуры алмаза.

Таким образом, «второй ход» (вторая сфера) в сборке изометричного связанного тетраэдрического кластера может быть сделан только тремя способами (по разрешенным значениям параметров $\theta=0^\circ, 38^\circ$ и 60°), соответствующих образованию во второй сфере симметричных многогранников, обеспечивающих связанность структуры в последующих сферах кластера. При других значениях дальнейшие ходы в сборке связанных кластеров становятся бессмысленными. Таким образом, проблема стыковки связей в перколяционных тетраэдрических структурах имеет каналированные решения только для этих значений параметра θ . Этим объясняется неудача многочисленных расчетов тетраэдрических кластерных структур аморфного кремния методом случайных сеток [25].

В связи с этим становится понятным еще одно значение модульной концепции, для которой проблема связности в этом виде просто отсутствует. Дело в том, что исходные M_S - и M_W -кристаллические модули являются связанными ($\theta=60^\circ$ и 0° ; 60° соответственно), а при конформационных преобразованиях сохраняется связанность диспирационных $K_{L,D}$ и $H_{L,D}$ -модулей и образующих их циклов типа «твист-ванна» и «твист-кресло», для которых значения параметра θ соответственно равны 38° и ($38^\circ, 60^\circ$). Поэтому все связанные (перколяционные) структуры воды, образованные только из гексациклов «твист-ванна» ($\theta=38^\circ$), так же, как и кристаллическая структура алмаза ($\theta=60^\circ$), являются самоор-

ганизирующимися. В отличие от единственно возможной (для $\theta=60^\circ$) кристаллической структуры алмаза, для параметра $\theta=38^\circ$ возможно множество различных вариантов связанных тетраэдрических структур.

ОСОБЕННОСТИ СИММЕТРИИ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР ВОДЫ, ОТРАЖАЮЩИХ СПЕЦИФИКУ ИХ ОРГАНИЗАЦИИ ПО ПРИНЦИПУ БИОСИСТЕМ

Решетка трансляций и элементы симметрии, образующие пространственные группы кристаллов, превращают в эквивалентные все атомы соответствующего положения группы симметрии кристалла любой величины. Однако, в регулярных структурах обобщенной кристаллографии трансляции решеток не могут реализоваться из-за неизбежно возникающих искажений в структурах искривленных пространств вследствие практически неизменяющихся величин длин связей и валентных углов. Поэтому их симметрия может быть описана только точечными группами, небольшая кратность положений которых не решает проблемы эквивалентности или квазиэквивалентности атомов в многоатомных кластерах с регулярным строением. Трансляционное размножение эквивалентных точек в обычном кристалле можно заменить в регулярных структурах обобщенной кристаллографии закономерным повторением минимального фрагмента структуры путем обычного и множественного двойничкования, что сохраняет в точечной группе симметрии образовавшегося кластера подгруппу симметрии исходного фрагмента и группу симметрии операции двойничкования. Затем этот кластер как часть снова двойничкуется, образуя систему нового уровня иерархии, которая как часть снова размножается двойничкованием на последующем уровне и так далее.

Этот принцип организации регулярных структур обобщенной (нерешеточной) кристаллографии в точности такой же, как принцип «система систем», определяющий иерархическую организацию всех биосистем из квазиэквивалентных субъединиц [1, 26]. Рассмотрим, как реализуется этот принцип многостадийного двойничкования при образовании структуры триплета — симметричного узла сконденсированных в трехмерном пространстве H -модулей и как достигается эквивалентность воды в нем.

При размножении двойничкованием по группе L частей с группой симметрии P можно получить новое целое с группой симметрии A , если выполняется условие: $L \subset A$, $(A \cap P) = G \subset A$ и $P \cdot L = A$. Такое умножение P -группы частей при их двойничковании по L -группе является сплетением (веночным произведением) A (активной) и P (пассивной) групп симметрии по орбитальной L -группе [27]. Сплетение групп симметрии записывается в виде $(P^L s A)$. Точечная группа системы, образовавшейся множественным двойничкованием по группе L из частей с симметрией пассивной группы P , соответствует активной группе сплетения. Симметрия D_3 скрученного (на угол $\theta=38^\circ$) этаноподобного E° -кластера (рис. 6, а), образованного из двух тетраэдрических молекул воды (симметрия T_d), однозначная, так как произведение подгруппы пересечения групп симметрии двух молекул H_2O ($T_d \cap T_d = C_3$) с орбитальной группой L (закон двойничкования) равно D_3 . Последующее двойничкование по L -группе (C_2) двух этаноподобных кластеров с общей осью симметрии второго порядка, перпендикулярной к плоскости рис. 6, б и соответствующей подгруппе пересечения $D_3 \cap D_2 = C_2$, приводит к однозначному образованию гексацикла с конформацией «твист-ванна» с симметрией D_2 ($C_2 s C_2 = D_2$). Присоединение двух молекул воды возможно только к выступам «твист-ванны», что соответствует ее множественному двойничкованию по орбитальной группе (C_3), результатом умножения которой на подгруппу пересечения ($D_3 \cap D_2 = C_2$) является группа симметрии ($C_3 s C_2 = D_3$) новой системы. На рис. 6, в показана ось симметрии третьего порядка орбитальной подгруппы и оси второго порядка подгрупп пересечения групп частей (циклов «твист-ванна») и нового кластера. Дальнейшая интеграция по тому же принципу ($L = C_3$, $A \cap P = C_2$) этого кластера как части приводит к образованию новой системы — триплета (L°) с сим-

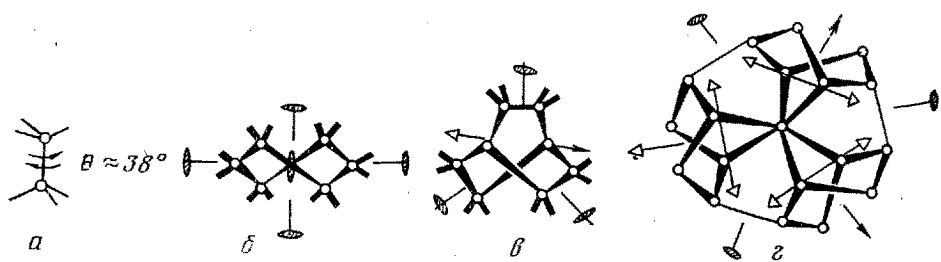


Рис. 6, а—г. Структуры и сплетения групп симметрии последовательно агрегируемых кластеров по принципу «системы систем»: а — E^0 -кластер из двух тетраэдрических молекул воды, sdвойникованных по C_2 : $(T_d \cap T_d) = C_3$, $C_3 s C_2 = D_3$, $L = C_2$: $(T_d^{C_2 s D_3})$; б — гексакикл «твист-ванна» — двойник из двух E^0 -кластеров: $(D_3 \cap D_3) = C_2$, $C_2 s C_2 = D_2$, $L = C_2$: $[(T_d^{C_2 s D_3})^{C_2 s D_2}]$; в — кластер, образованный тремя циклами «твист-ванна»: $(D_2 \cap D_2) = C_2$, $C_3 s C_2 = D_3$, $L = C_3$: $\{(T_d^{C_2 s D_3})^{C_2 s D_2}\}^{C_3 s D_3}$; г — L^0 -триплет — универсальный «кирпич» всех параметрических структур воды, образованный тремя кластерами из трех «твист-ванн»: $(D_3 \cap D_3) = C_2$, $C_3 s C_2 = D_3$, $L = C_3$: $\{[(T_d^{C_2 s D_3})^{C_2 s D_2}]^{C_3 s D_3}\}^{C_3 s D_3}$

метрией $D_3 = C_3 s C_2$, являющегося универсальным «кирпичем» всех параметрических структур воды [13]. На рис. 6, г показаны три наклонные оси третьего порядка пассивных групп (D_3) частей и оси второго порядка подгрупп пересечения групп симметрии ($D_3 \cap D_3 = C_2$) частей и целого (триплета). Все элементы симметрии групп, записанные в формуле итерированного сплетения групп симметрии триплета, сохраняются в его структуре: через каждый атом триплета можно провести оси симметрии второго или третьего порядков, а через центры каждой связи и цикла «твист-ванна» — оси второго порядка. Орбиты этих осей, многократно пересекаясь между собой, охватывают все двадцать молекул воды в триплете. Поэтому, несмотря на то, что кратность положений активной точечной группы триплета (D_3) равна всего шести, все 20 молекул воды, образующих триплет, оказываются эквивалентными. Трём типам каналов-диспирационных осей (I, II, III) триплета соответствуют (H — 2), H и (H + 2)-модули [13], «независимая» (параллельная) «конденсация» которых приводит к одинаковому результату — образованию триплета. Избирательность взаимодействия частей (аналог эффекта узнавания при интеграции биосистем из эквивалентных частей) достигается за счет реализации в их структуре таких групп пересечения ($P \cap A$), которые допускали бы образование системы с той же точечной группой симметрии (A) при множественном двойниковании по группе L, факторизирующей группу $A = (P \cap A) \cdot L$ [22, 27].

В структуре триплета как универсального «кирпича» всех водных субстратов, организующих биосистемы всех уровней иерархии, проявились основные структурные свойства биосистем:

- высокая упорядоченность и детерминированность;
- избирательность взаимодействия эквивалентных частей системы, которая затем становится частью системы другого уровня иерархической организации;
- наличие всех «прошлых» систем, заключенных в триплете, и фрагментов структуры «будущих» систем^{*}, достаточных для их постройки из триплета (фактор времени);
- способность к непрерывному эволюционному саморазвитию в виде структур идеальных фракталов (L_i^j) различных порядков (i) и ступеней (j) с симметрией D_3 и $T = 23$ [22].

^{*} Например, в структуре триплета содержатся фрагменты еще трех триплетов, так как достаточно присоединить к триpletу всего семь молекул воды, чтобы превратить его в T^0 -кластер — комплексный двойник из четырех триплетов $(\begin{smallmatrix} D_2 \\ D_3 T_s \end{smallmatrix})$ с симметрией кубической точечной группы $T = 23$ [22].

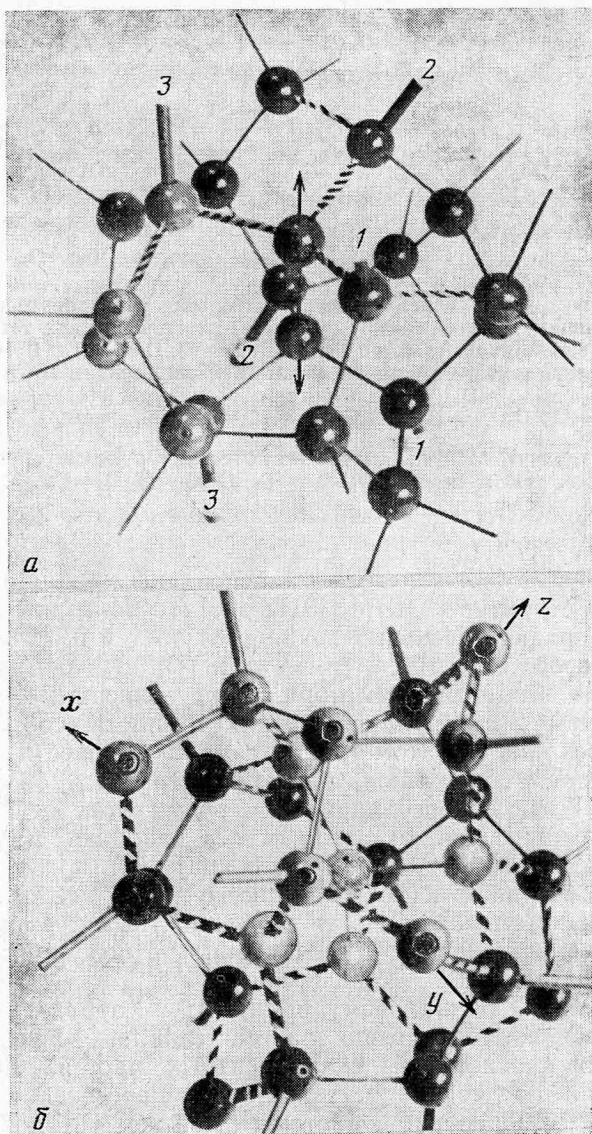


Рис. 7, а, б. Структура и симметрия (а) L^0 -триплета (D_3) и (б) T^0 -кластера (D_3D_2sT) [22]. В структуре триплета выделено три наклонные оси C_3 кластеров из трех циклов «твист-ванна» (1—1, 2—2, 3—3) и штриховкой — атомы трикветра, к которым присоединяются семь дополнительных (до образования T^0 -кластера) атомов. Кубические оси X, Y, Z в T^0 -кластере показаны стрелками на рис. 7, б

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ИДЕАЛЬНО-ФРАКТАЛЬНЫЕ, ТРИПЛЕТНЫЕ И ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Перестройка триплета (L^0) в T^0 -кластер по схеме $T^0=L^0+7$ осуществляется присоединением семи молекул воды по шести свободным связям, расположенным по трикветру триплета, показанному штриховкой на рис. 7, а. Семь дополнительных молекул воды в структуре T^0 -комплекса, превративших L^0 в T^0 , отмечены точками на рис. 7, б. Двадцать семь молекул воды в T^0 -кластере занимают пять различных положений в группе T—23, причем одно из них общее (двенадцатикратное), соответствующее вершинам икосаэдра (T—23 \subset Y—532), что

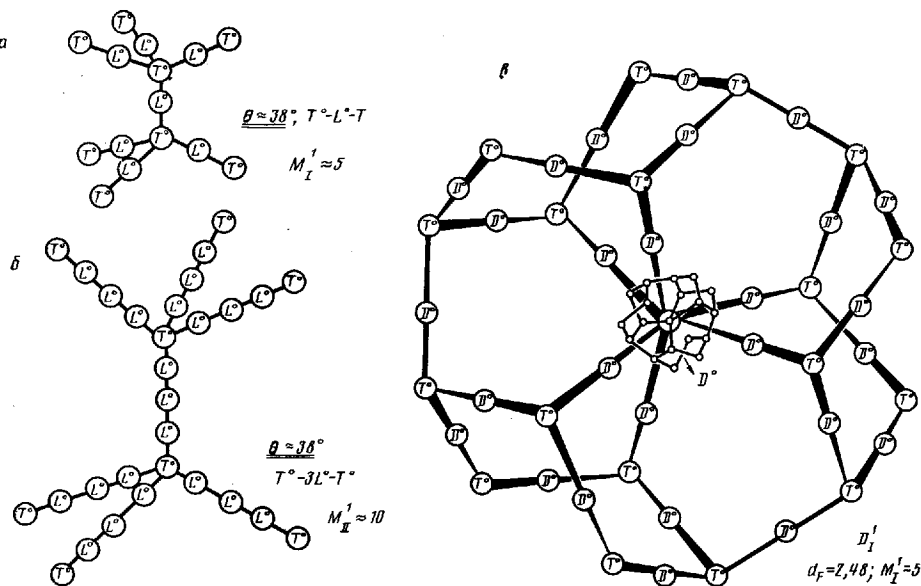
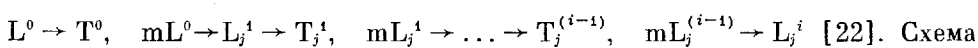


Рис. 8, а—в. Ступени (j) и порядки (i) идеальных алмазоподобных фракталов, определяемые псевдопериодами стержней триплетов ($T^0-mL^0-T^0$), $m=1, 3, 5$: а — схема строения E_{I^1} -кластера первой ступени первого порядка из смеси ($T^0-L^0-T^0$)-стержней и 356 молекул воды ($1/3 C_0$; $M_{I^1}^1 \sim 5:1$; $d_F=2,43$); б — схема строения E_{II^1} -кластера второй ступени первого порядка из семи ($T^0-3L^0-T^0$)-стержней и 636 молекул воды ($2/3 C_0$; $M_{II^1}^1 \sim 10:1$; $d_F=2,06$); в — схема строения идеального фрактального L_{I^1} -триплета первой ступени первого порядка с точечной симметрией D_3 , образованного 1110 молекулами воды

вполне естественно при общем для всех структур воды значении параметра $\theta=38^\circ$ [24].

Прочность структуры T^0 -комплекса из четырех sdвойникованных триплетов ($D_3^D \cdot sT$) еще более повышается, так как в ней появились пять молекул с полной тетраэдрической координацией вместо двух в L^0 -триплете. T^0 -комплекс является фрактальным аналогом тетраэдрического атома: T^0 -комплекс можно соединить с четырьмя другими по шести свободным связям четырех трикветров (показаны штриховкой на рис. 7, б) по алгоритму $[3 \times (III+III), n=2]$ [13], заложенному в структурах L^0 и T^0 . Симметрия стержней $G_1^3-6_322$, соединенных по алгоритму $[3 \times (III+III), n=2]$ [13], является другим важным условием образования идеальных фракталов*) с изменяющейся фрактальной ($d_F < 3$) размерностью (для разных порядков (i) фракталов) [22]. Трехзаходная винтовая ось симметрии 6_3 этой группы обуславливает псевдопериод, равный $1/3 C_0$. Поэтому фиксированное значение параметра связности всех структур воды ($\theta=38^\circ$) будет выполняться при сборке фрагментов фрактального триплета (например аналога E^0 -кластера) при сборке из ($T^0-mL^0-T^0$)-стержней, так как при $m=1, 3, 5$ длина этих стержней соответствует $1/3, 2/3$ и целому периоду (C_0) стержня триплетов (рис. 8, а, б). Псевдопериодичность ($T^0-mL^0-T^0$)-стержней позволяет собирать из них три сорта фракталов первого порядка, различающихся по j -ступеням ($j=I, II, III$) масштаба подобия ($M_j^1 \approx 5:1, 10:1$ и $15:1$).

Заложенные в L^0 -триплетах структуры «прошлых» образующих его частей и «будущих» (T^0 -кластеры, алгоритм соединения в стержнях $[3 \times (III+III), n=2]$), допускают возможность непрерывного саморазвития идеальных фракталов с точечной симметрией D_3 и T по схеме:



*) Структура идеальных фракталов характеризуется общей центральной точкой, симметрией подобия, инвариантностью масштабов (M_j^1) и «размерностью» $d_F < 3$ [28].

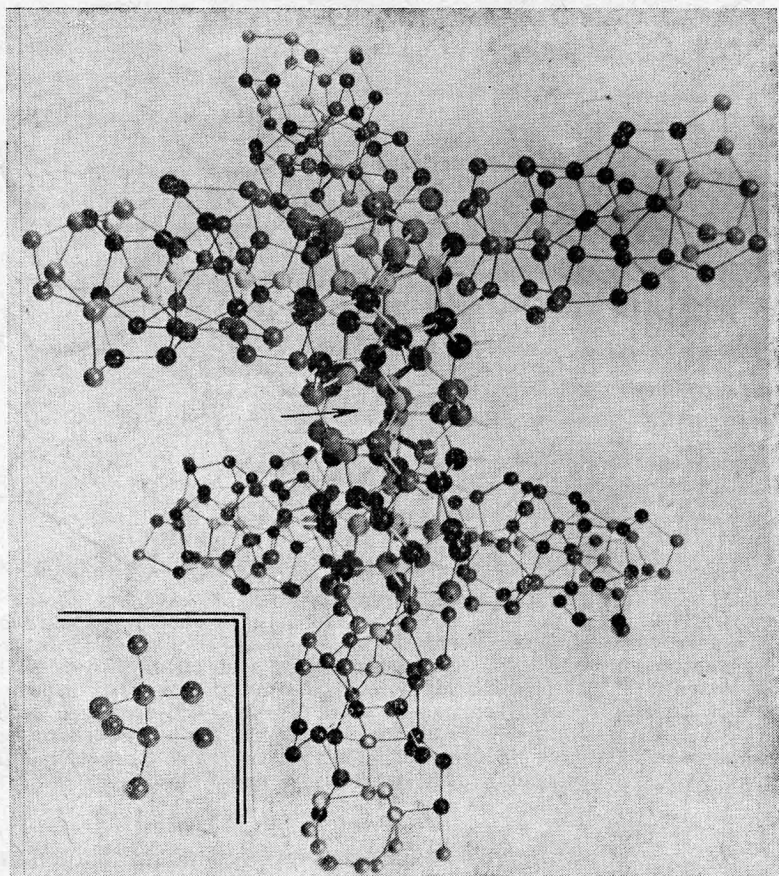


Рис. 9. Фрактальный E_1^1 -кластер (356 молекул воды) из восьми T^0 -кластеров (по 27 молекул воды), соединенных между собой семью L^0 -триплетами (по 20 молекул воды в каждом) с точечной группой D_3 (центральная точка указана стрелкой). Очевидна симметрия подобия N (по Шубникову) по отношению к атомному E^0 -кластеру (8 молекул воды) в центральном триплете вертикального стержня $T^c-L^0-T^o$. Атомный E^0 -кластер для наглядности масштаба ($M_1^1 \sim 5:1$) показан в нижней части рисунка (отчеркнут двумя линиями) в параллельном фракталу положении

образования фрактала (L_1^1) первого порядка и первой ступени*) показана на рис. 8, *в*, а структура фрактального E_1^1 -кластера из 356 молекул воды и подобного ему E^0 -кластера из 8 молекул — на рис. 9. Масштаб подобия таких фракталов (по отношению к L^0) равен $M_j^i = (5_j)^i$. Фрактальная размерность $d_F = \log_{M_j^i}(N_{L_j^i}/N_{L^0})$, где $N_{L_j^i}$ и N_{L^0} — число молекул воды в триплетях L^0 и L_j^i можно определить по числу молекул во фрактальных триплетях L_j^i первой, второй и третьей ступеней первого ($i=1$) порядка: $N_j^1 = 20 \times N_{T^0} + 28j \times N_{L^0}$, где $N_{T^0} = 27$ и $N_{L^0} = 20$. Фрактальная размерность d_F , фрактальных триплетов трех ступеней первого порядка соответственно равна: $d_F = 2,48$; $d_F = 2,04$ и $d_F = 1,89$. Во всех фрактальных структурах первого порядка отношение числа свободных Н-связей к общему числу образующих их молекул воды сохраняется высоким и постоянным (0,77). Для сравнения, в изолированной молекуле воды это отношение равно 4, в E^0 -кластере из двух молекул — 3, а в

*) Структура фрактального триплетя L_1^1 из 1100 молекул воды ($M=5:1$, $d_F=2,48$) демонстрировалась на XII Европейской кристаллографической конференции (1989 г.) и на XVIII Международном Коллоквиуме по теоретико-групповым методам в физике (1990 г.), а в настоящее время находится в Институте кристаллографии АН СССР в Москве.

триплете из 20 молекул — 1,2. Значение этого отношения важно для оценки движущей силы интеграции биоединиц во фрактально-триплетных структурах за счет взаимодействия их свободных Н-связей. При сравнении моделей организации биосистем только за счет непосредственного взаимодействия субъединиц между собой и за счет взаимодействия с организующим их водным субстратом видно, что во втором случае число новых Н-связей увеличивается вдвое при изменении функции этих связей (не образование структуры системы, а только крепление к уже имеющемуся ее водному каркасу).

Фрактальные структуры с алмазоподобным ближним порядком образуют только те вещества, которые имеют кристаллическую модификацию со структурой лонсдейлит — лед ІН, производными от которой являются Н-модуль и продукт его конденсации триплет (L_0). Кроме того необходима релаксация напряжений, неизбежных в структурах обобщенной кристаллографии, без разрыва связей, что ослабило бы ажурные фрактальные структуры. Обоим этим условиям отвечает только вода и SiO_2 (изоморфная структуре льда ІН полиморфная модификация тридимита и легкое изменение валентного угла $Si-O-Si$ от 180° до 160°) [19].

Кроме самоорганизующихся идеально-фрактальных структур возможно еще образование параметрических регулярных триплетных структур, в которых L^0 -триплеты соединяются между собой по своим диспирационным осям первого, второго и третьего типа, различающимся только наклоном к центральной оси третьего порядка триплета. Расстояние между центрами триплетов в этих структурах определяется числом Н-модулей (n). Возможно образование только 11 типов параметрических триплетных структур воды с симметрией слоев (G_2^3), спиралей, скрученных стержней и лент (G_4^3) и колец (G_6^3) [13].

С использованием тех же алгоритмов для соединения фрактальных L_j^j -триплетов возможны только два типа параметрических фрактально-триплетных структур в виде замкнутых поверхностей с икосаэдрической (сфера) и спиральной ($S_m, S_{m/2}$) симметрией [29]. Подробно эти структуры описаны во второй части этой работы.

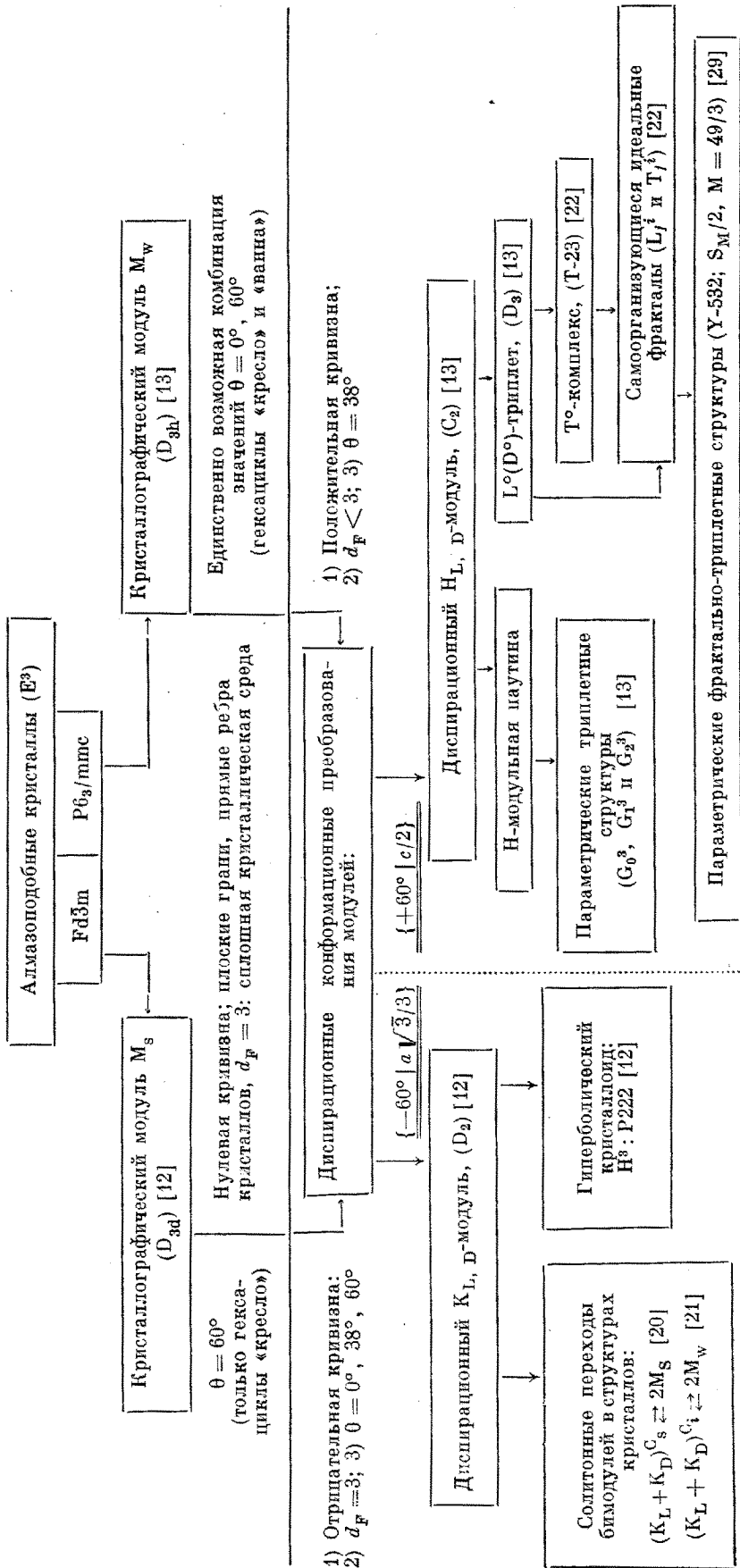
КЛАССИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Общей особенностью всех рассмотренных регулярных структур из диспирационных К- и Н-модулей являются неменяющиеся алгоритмы в ходе их сборки, что соответствует фиксированным параметрам этих алгоритмов (например, типа соединяющих триплеты диспирационных осей и число Н-модулей между их центрами). Поэтому все эти регулярные структуры называются параметрическими.

В основу классификации параметрических алмазоподобных связанных структур положены следующие факторы:

- а) разрешенные параметры связанности (θ);
- б) знак кривизны пространства модульных структур, зависящий от знака диспираций, преобразовавших исходные кристаллические модули (M_S и M_W); фрактальная размерность ($d_F \leq 3$), позволяющая различать сплошные структуры от фрактальных. Симметрия и параметры, положенные в основу классификации периодических алмазоподобных структур обобщенной кристаллографии, приведены в табл. 1. Даже простое сравнение верхней и левой нижней частей табл. 1 с правой обнаруживает однообразие строения сплошных структур с размерностью $d_F=3$. При сплошном заполнении пространства элементарными ячейками кристалла и «параллелоэдричными» модулями просто не существует других способов их стыковки друг с другом иначе, как по граням ячеек или гексаэдрикам модулей («твист-ванна» и «твист-кресло»). Параметрические триплеты структуры из Н-модулей надежно защищены от переходов в кристаллические структуры и структуры из Н-модулей фрактальной размерностью ($d_F < 3$), циклическим характером группы симметрии

Симметрия и параметры периодических алмазоподобных структур обобщенной кристаллографии



диспирационного преобразования модулей $M_w \rightarrow H_{L,D}$ и, наконец, единственным значением параметра стыковки тетраэдрических связей $\theta = 38^\circ$.

Разнообразие триплетных структур, их эволюционное иерархическое развитие возможно вследствие несплошного заполнения триплетами трехмерного пространства. Кроме того, триплеты образованы девятью наружными гексациклами «твист-ванна» одного типа (следствие инварианта $\theta = 38^\circ$), что дает возможность соединять триплеты в параметрические структуры несколькими различными способами. Возможные сплетения групп симметрии (C_2 , C_3 , D_2 , D_3), являющихся энантиоморфными подгруппами группы T_d , позволили отобрать все симметричные параметрические триплетные структуры. Учитывая, что такие структуры может образовывать только вода и, возможно, SiO_2 , следует утверждать, что все параметрические триплетные структуры (с инвариантным значением параметра связанности $\theta = 38^\circ$) являются единственно возможными структурами связанной некристаллической воды в различных гидратированных биосистемах.

Часть II

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ТРИПЛЕТЫ И ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ КАК ВЕДУЩИЙ ФАКТОР ИНТЕГРАЦИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ БИОСИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ИЕРАРХИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СИММЕТРИЮ, ТОПОЛОГИЮ И МЕТРИКУ ИХ НАТИВНЫХ ФОРМ

Проблема связанной воды в биосистемах различных уровней иерархической организации реально существует. Например, при изучении температурной зависимости теплоемкости на гелях ДНК с различной степенью их увлажнения установлено, что существуют нижние критические концентрации воды в зависимости от содержания АТ и ГС в них (от 28 до 16 молекул воды на пару оснований АТ), при которых связанная с ДНК «вода» не претерпевает фазовый переход «лед — вода» при охлаждении (до 4К) и последующем нагреве [30]. Взаимодействие биомолекул с водой также существенно влияет на их пространственную структуру [3], а способность биополимеров к гидратации определяет их растворимость в воде. Очевидно, биополимеры, образованные прочными одинарными связями, но допускающими их легкое шарнирное вращение ($\Delta E \leq \leq 3$ ккал/моль [31]), не могут образовывать достаточно жесткие пространственные структуры без связанных с ними «несущих» и формообразующих конструкций структурированной воды и обеспечивающих их когерентность с растворителем. При наличии более, чем двух Н-связей ($\geq 1-2$ ккал/моль) в оболочке воды на одну шарнирную связь в биополимере вполне возможна фиксация пространственной структуры биополимера на поверхности, очевидно, одно- или двумерных структур связанной воды. Эти структуры воды, возможно, во многом предопределяющие химическую эволюцию биополимеров, вряд ли существуют самостоятельно, так как стабилизация структур гидратированных биополимеров, очевидно, достигается в самоорганизующейся системе биополимер — вода. В цепи, образованной прочными ковалентными связями, но с возможностью их легкого шарнирного прокручивания, вряд ли можно предполагать существование единственного минимума потенциальной энергии, вследствие статистической природы такой системы. Но тем не менее существует стабильная нативная форма биополимеров, правда, в гидратированном состоянии. Информационно-управляемое агрегирование путем включения других компонентов является одной из центральных идей обобщенной кристаллографии — основы учения об атомном строении биологических объектов [32]. Поэтому матричный отбор одной из многих возможных низкоэнергетических конформаций биополимера и комплементарной с ней виртуальной структурой воды стабилизирует ее в виде гидратированной нативной формы за счет образования между ними новых Н-связей. Очевидно, нативные формы биополимеров долж-

ны характеризоваться определенными критическими нижними значениями содержания в них связанной воды, меньше которых происходит их денатурация. Параметрические триплетные структуры воды делятся на два типа по разновидностям повторяющихся в них фрагментов в виде: а) одиночных и б) парных (сдвойникованных) триплетов.

1. Параметрическая структура из L^0 -триплетов — возможная причина возникновения нативных форм периодических биополимеров

При весьма определенном способе соединения гидрофильных полярных групп биомолекул со свободными Н-связями парных выступов «твист-ванн» — (t-h)-циклов в структурах воды вполне возможно соответствие экспериментально установленных структур биополимеров с их моделями, построенными таким способом на соответствующих (по топологии, метрике и симметрии) параметрических структурах воды. Знак энантиоморфизма триплетов в моделях комплементарных структур воды выбирался таким образом, чтобы знак энантиоморфизма спиралей в структурах воды и биополимеров (экспериментально установленных) был одинаковым. На триплетных моделях структур воды знак энантиоморфизма удобнее условно определять по знаку трикетра [33], хотя знак энантиоморфизма образующих триплет диспирационных Н-модулей — правый, но это сделать на глаз труднее. Левизна L_0 -триплета, определенного по знаку трикетра, обозначенного $2'16$, $2'1'6'$ и $2'3'7$ показана на рис. 10, а. Однако, не следует считать эти структуры воды статичными, потому что их устойчивость может сохраняться и при значительной части удаленных молекул. Вследствие этого возможен не только динамичный обмен молекулами с окружающей средой, но и большая подвижность молекул H_2O в самих периодических структурах. При некопланарной ориентации связей и тетраэдрическом ближнем порядке в периодических структурах воды на их поверхности много регулярно повторяющихся свободных Н-связей, что создает возможность весьма определенного соединения структур воды с полярными группами периодических биополимеров. Шарнирное вращение многочисленных одипарных связей в биополимерах как раз облегчает совмещение их активных участков со свободными Н-связями водного субстрата, что стабилизирует структуру гидрата биополимера за счет образования с ним многочисленных Н-связей.

В триплете может быть только девять диспирационных осей с одинаковым строением, так как через каждый из девяти (t-h)-циклов проходит по две оси, но каждая ось имеет по два конца. По величине углов, которые диспирационные оси образуют с осью третьего порядка триплета, их можно разделить на три типа ($\Gamma C_3=90^\circ$; II $\angle C_3=55^\circ$; $\angle C_3=20^\circ$), III показанных на модели L^0 -триплета (рис. 10, б) 6 выполненный из стюартовских тетраэдров, почти заполняющих все пространство, кроме каналов диспирационных связей. Соединение триплетов в параметрические структуры возможно только по диспирационным осям, образованным Н-модулями, и только с одним и тем же знаком энантиоморфизма (или L^0 , или D^0).

Помимо типа одинаковых по строению диспирационных осей, которыми связаны триплеты ($I+I$, $I=II$ и т. д.), их соединение характеризуется еще одним параметром — индексом (n), равным числу Н-модулей между осями третьего порядка — центрами соединяемых триплетов. Например, при соединении L^0 -триплетов по $I_1^++I_1^-(n=1)$ совмещением циклов (2—3—4—5—6—1) и (1'—8—9—10—5'—6') между осями третьего порядка триплетов по общей диспирационной оси равно одному «периоду» (Н-модулю), так как по этой оси между двумя (t-h)-циклами, содержащими димеры осей третьего порядка триплетов нет промежуточного (t-h)-цикла. Соединению ($I_1^++I_1^-$), $n=2$ соответствует образование трех тетраэдрических Н-связей 2→9, 3→6' и 6→5' между теми же (t-h)-циклами, совмещающимися при $n=1$ (см. рис. 10, а). Индексу $n=3$ соответствует вставка дополнительного (t-h)-цикла по общей

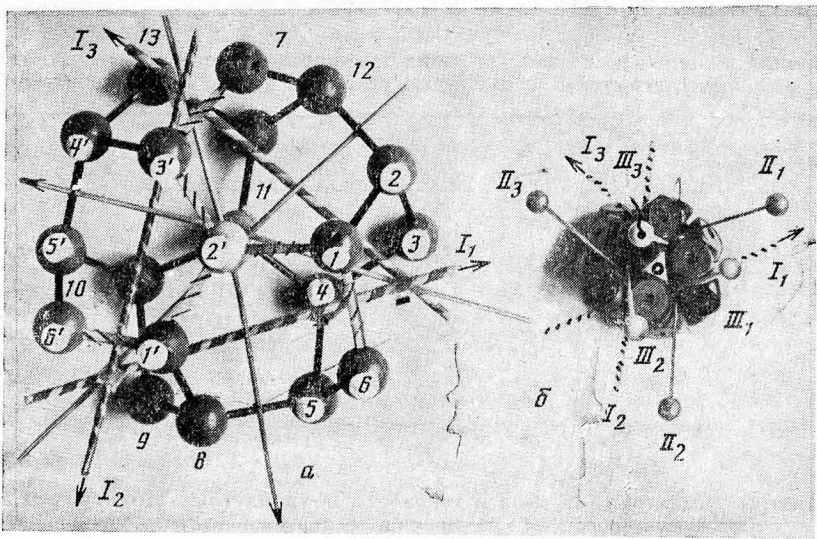


Рис. 10, а, б. Структура L^0 -триплета — универсального «кирпича» всех параметрических триплетных и фрактально-триплетных структур (симметрия D_3 , 20 молекул воды): а — левый L^0 -триплет с выделенными штриховкой знаком левого трикветра и тремя диспирационными осями типа I; б — пучок девяти возможных диспирационных осей в L^0 -триплете из стюартовских полиэдров

оси между циклами соединяемых триплетов (при соединении II+II) и полуциклов при соединениях I+I. Если номера l_1 и l_2 у соединяемых осей I-типа одинаковы, то полуцикл состоит из четырех атомов, а если — разные, то из двух атомов. При соединении по однотипным осям (I+I, II+II, III+III) независимо от индекса соединения n , между соединенными триплетами всегда возникает ось симметрии второго порядка, перпендикулярная общей соединительной диспирационной оси (см. рис. 11, а). Для построения периодических структур воды, с характерными для симметрии биосистем группами G_2^3 , G_1^3 и G_0^3 [3, 34], ограничим возможные параметры соединения триплетов типами I+I, II+II, III+III и значениями $n \leq 3$. Конечно, при таких ограничениях будут охвачены не все возможные структуры воды (параметрические и комбинаторные), но важно в установленных пределах изменения параметров соединения триплетов найти без пропуска все возможные параметрические структуры воды с рациональной для живой природы топологией (ленты, слои, спирали, стержни), чтобы можно было оценить их возможное соответствие структурам нативных форм различных известных периодических биополимеров.

Для возможности образования параметрических структур с топологией, характерной для биосимметрии [34], существенно величина и направление закручивания триплетов по связывающей их диспирационной оси при различных алгоритмах их соединения (табл. 2). Например, при соединении L^0 -триплетов по алгоритму $(I_1^+ + I_1^-)$, $n=1$ совмещение циклов $(2-3-4-5-6-1)$ и $(1-8-9-10-5'-6')$ (рис. 10, а) расстояние между осями третьего порядка соединенных триплетов равно одному Н-модулю, а сами L^0 -триплеты закручены по общей диспирационной оси на 5° вправо. Алгоритму $(I_1^+ + I_1^-)$, $n=2$ соответствует образование трех Н-связей между этими же циклами $(2 \rightarrow 9, 3 \rightarrow 6'$ и $6 \rightarrow 5')$ и L^0 -триплеты закручены по общей соединяющей их оси на 15° влево.

Графы триплетов можно записать, обозначив их правизну и левизну через D^0 и L^0 , а положения их диспирационных осей I и II типов можно показать соответствующими азимутальными углами на их проекциях (по оси третьего порядка триплета). Соответствие диспирационных осей, по которым соединены триплеты в структурах, и индексы n этих связей обозначаются в соответствии с символикой, приведенной в табл. 2 [13].

Величина и направление закручивания триплетов по осям их соединения при различных алгоритмах и принятые условные обозначения соединений

Типы соединяющих триплеты дисперсионных осей	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
I + I	$L^{\circ} \text{---} D^{\circ}$ 5°	$L^{\circ} \leftrightarrow D^{\circ}$ 15°	$L^{\circ} \leftarrow \rightarrow D^{\circ}$ 70°
I + II	$L^{\circ} \diagdown \quad \diagup D^{\circ}$ 70°	$L^{\circ} \diagdown \quad \diagup D^{\circ}$ 70°	$L^{\circ} \diagdown \quad \diagup D^{\circ}$ 180°
II + II	$L^{\circ} \sim D^{\circ}$ 0°	$L^{\circ} \diagdown \quad \diagup D^{\circ}$ 180°	$L^{\circ} \diagdown \quad \diagup D^{\circ}$ 70°

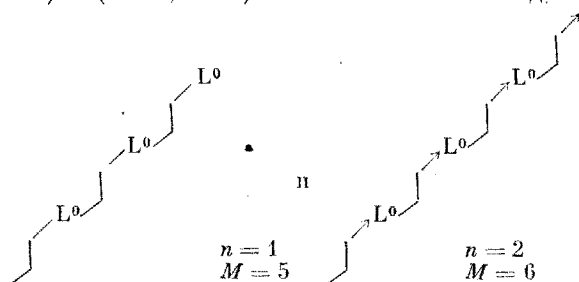
Примечание: Индекс связи «n» — число периодов (H-модулей) между L° -триплетами

Таблица 3

Параметры, симметрия, метрика и топология L° -триплетных структур воды и комплементарные им периодические биополимеры

Типы соединяющих триплеты дисперсионных осей	$n=1$	$n=2$
I+I	Плоский гексагональный слой: $G_2^3 - P622$ (мембраны)	Скрученная лента: $S_M, M=p/q$ $S_M, M=5$ (антипараллельные β -домены)
I+II	Правая полярная спираль: $S_M, M=5$ (Ca ²⁺ , Na ⁺ -канал)	Правая полярная спираль: $S_M, M=6$ (РНК)
[3×(III+III)], $n=2$	Скрученный стержень: $G_1^3 - 6_322$ (полипролин или коллаген)	
I+I, $n=2$	Правая неполярная спираль: $S_{M/2}, M=2$ (гипотетическая предрасплетенная форма ДНК)	
I+II, $n=2$		
II+II, $n=3$		

Для периодических структур воды с группами G_2^3 , G_1^3 и G_0^3 , характерными для биосимметрии, можно записать формулы их алгоритмов, так как каждые два триплета соединены только одной связью, а их соединение при заданных параметрах однозначно. По формулам алгоритмов можно извлечь предварительные сведения о симметрии, топологии и метрике структур, что важно для построения всех возможных периодических структур в пределах заданных параметров соединения триплетов [13]. Например, формулы алгоритмов правых спиралей из L° -триплетов (I+II, $n=1$) и (I+II, $n=2$) можно записать в виде:



В табл. 3 приведены формулы алгоритмов L° -триплетных структур воды, их симметрия и комплементарные им структуры нативных форм периодических биополимеров (по топологии, метрике и знаку их энантиоморфизма) [13]. Для наглядности алгоритмов моделей структур соединительные дисперсионные оси показаны в виде стержней (темные — оси I типа, штрихованные — оси II типа), а также выделены знаки трикветров для определения знака (L° - или D° -) кластеров, тетраэдры фос-

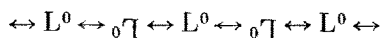
фатов, пентагоны рибоз и кластеры, путем их окраски в различные на фотографии цвета. При описании выведенных моделей L^0 -триплетных параметрических структур воды приводятся сравнительные данные (по симметрии, топологии, метрике) с комплементарными им нативными формами периодических биополимеров (см. также табл. 4 [13]).

а) В **фосфолипидных мембранах** упорядоченное положение головок фосфолипидов в слое, очевидно, связано с образованием двух Н-связей атомами кислорода группы PO_4 с двумя молекулами воды гексагонального слоя (с их свободными Н-связями). Присоединение PO_4 к (t-h)-циклам слоя такое же, как соединение димеров воды с выступами циклов Н-модуля, так как расстояния 0—0 в PO_4 и в димере воды почти одинаковы ($\sim 2,7 \text{ \AA}$). Среди восьми возможных групп симметрии бислойных мембран имеется группа P222 [3, 34], являющаяся подгруппой группы симметрии слоя воды (P622). При переходе к ромбической установке изменится метрика ее элементарной ячейки ($a=8 \text{ \AA}$, $b=14 \text{ \AA}$, $S=112 \text{ \AA}^2$). В среднем площадь слоя, занимаемая головками фосфолипидов, более 50 \AA^2 , поэтому при одностороннем заселении ими поверхности слоя в бислойной мембране (вода — липид, липид — вода) на ромбическую ячейку слоя приходится одна молекула фосфолипида. Расстояния между головками в слое $\sim 4 \text{ \AA}$, что больше удвоенной величины ван-дер-ваальсовского радиуса ($< 2 \text{ \AA}$) атомных групп в их структуре [31]. При среднем молекулярном весе фосфолипидов, равном 575 Да и одностороннем заполнении ими гексагонального слоя воды на каждый фосфолипид приходится 40 молекул H_2O или на 1 г фосфолипидов — 1,28 г воды.

Другим (помимо разрешенной подгруппы биосимметрии P222) важным следствием гексагонального строения слоя воды в мембране (рис. 11, а, б) является простая возможность его преобразования в замкнутую поверхность (в сферу или любой ее топологический аналог) путем введения двенадцати « $+60^\circ$ »-дисклинаций в виде пентагональных циклов из триплетов (рис. 11, в) с суммарным вращением 720° [35].

б) **Антипараллельные β -цепи** могут присоединяться к левой скрученной ленте из L^0 -триплетов воды ($I+I$, $n=2$; $a \propto \alpha_i/2$, $\alpha_i=15^\circ$) за счет образования с ней Н-связей карбоксилатами и аминогруппами β -цепи (на рис. 12, а показаны стрелками 1—5) и их полярными R_{1-5} -группами. В отличие от классической модели связи двух антипараллельных β -цепей (одна Н-связь на один остаток) в случае их соединения с лентой воды на четыре остатка приходится три Н-связи, показанных на рис. 12, а пунктирными линиями. Оставшиеся свободными $C=O$ и $N-H$ группы другой β -цепи, показанные на рис. 12, а стрелками 1'—5', образуют Н-связи с другой лентой воды. Ось симметрии второго порядка, перпендикулярная общей соединительной оси ленты (показана в виде длинной пунктирной линии), делает возможным присоединение к ней снизу двух таких же антипараллельных β -цепей. Таким образом, на основе скрученных лент воды возможно образование доменов антипараллельных β -цепей (длиной $> 20 \text{ \AA}$), в виде изогнутых поверхностей по схеме: — лента — пара β -цепей — лента. Эти домены, очевидно, будут наиболее «холодными» участками в структуре глобулярных белков, так как в них помимо Н-связей между β -цепями много дополнительных Н-связей со структурой скрученных лент воды.

Граф формулы алгоритма ленты ($I+I$, $n=2$):



в) **Ca^{2+} - Na^+ -каналы в мембранах** могут образовать спирали из L^0 -или D^0 -триплетов воды ($I+II - I+III$ при $n=1$; $S_M, M \sim 5$), так как края ее ленты можно соединить неискаженными Н-связями (на рис. 12, б выделены возникающие при этом восьмичленные циклы) и создать сплошную цилиндрическую поверхность с внутренним каналом диаметром $\sim 5 \text{ \AA}$ и толщиной стенки $\sim 4,5 \text{ \AA}$, пронизанной сетью диспирационных осей ($I+II$ и $I+III$, $n=1$), соединяющих триплеты. Внутренние по-

Гидраты периодических биополимеров на основе структур из одинарных L⁰-триплетов воды

Топология, симметрия и метрика структур воды	Биополимер, соединенный Н-связями со структурой воды	Особенности структуры гидрата биополимера, обусловленные структурой воды
Правая полярная спираль S _m , M=5; D ₁ =5 Å, D ₂ =14 Å, c=17 Å	Ca ²⁺ , Na ⁺ -каналы в фосфолипидных мембранах	Края ленты этой спирали соединены Н-связями, образуя цилиндрическую поверхность (толщина стенки канала 4,5 Å, D ₁ =5 Å)
Правая полярная спираль S _m , M=6; D ₁ =13 Å, D ₂ =22 Å, c=35 Å	Линейная форма РНК с триплетным кодом	Ось спирали почти совпадает с положениями углерода 1' в рибозе. Вследствие симметрии спирали воды (S ₂), I и IV основания развернуты на 180° по оси спирали воды. Расстояние между основаниями 5,7 Å
Двусторонний гексагональный слой толщиной 5 Å. G ₂ ³ - P622, a=8 Å	Упорядоченный слой фосфолипидов в двойных мембранах	Бисимметрия фосфолипидной мембраны (P222) является подгруппой P622: a=8 Å, b=14 Å. Расстояния между головками фосфолипидов в мембране не менее 4 Å.
Левая скрученная лента a _∞ α ₁ /2, α ₁ =15°	По две антипараллельных β-цепи с каждой стороны ленты	Длина цепей >20 Å; домены из антипараллельных β-цепей - самые «холодные» фрагменты структуры белков
Стержень с трехцепочечной спиралью G ₁ ³ - 6 ₂₂ ; D ₂ =10 Å, c=43 Å	Гидратированный полипролин, три спирали которого соединены свободными Н-связями со стержнем воды	Три правых спирали полипролина с периодом равным 2/3 периода «с» водяного стержня (28,6 Å); диаметр тройного комплекса спиралей полипролина равен D ₂ +2×2,7=10+5,4=15,4 Å.
Правая неполярная спираль S _m /2, M=2; D ₁ =14 Å, c=48 Å	Гипотетическая предрасплетенная (активированная) форма ДНК (а также двойная спираль при синтезе РНК)	На период приходится 8 триплетов и 8 пар оснований, расстояние между которыми равно ~6 Å (почти такое же как у РНК [3]). Плоскости спаренных оснований наклонены к оси спирали на 55°.

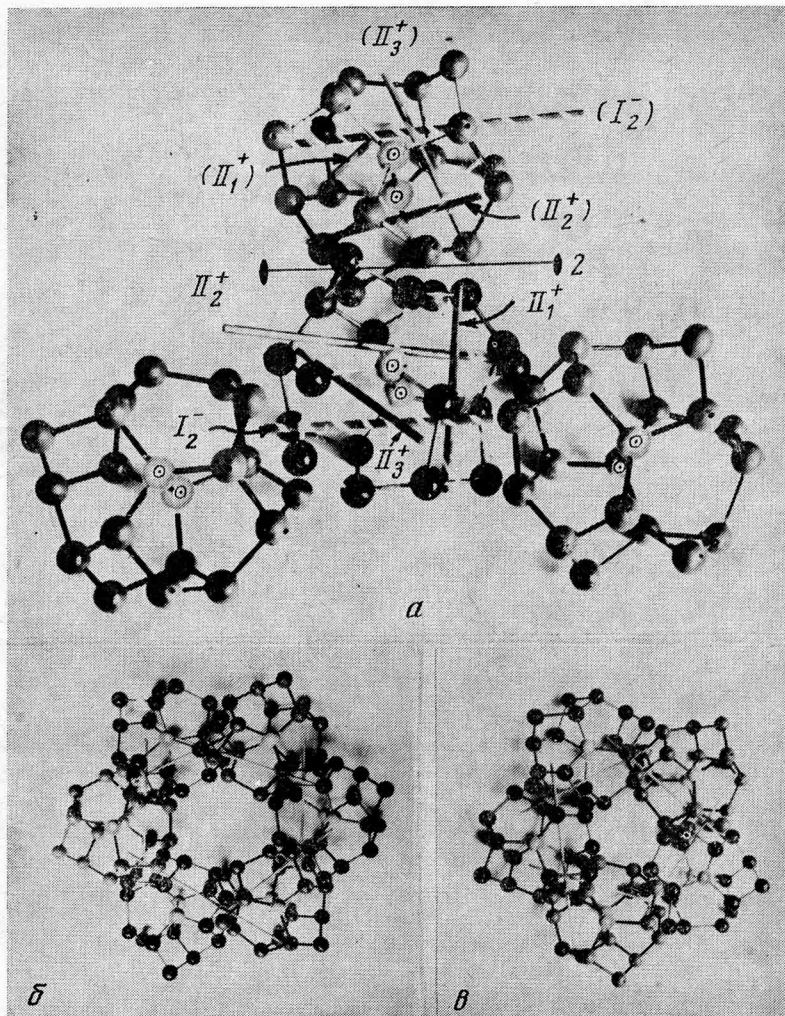


Рис. 11, а—в. Фрагменты структуры двустороннего плоского гексагонального слоя из D^0 -триплетов воды ($I+I$, $n=1$, толщина слоя $\sim 5 \text{ \AA}$, $G_2^3 - P622$, $a=8 \text{ \AA}$): а — тройной узел в этом слое (для наглядности соединения $I+I$, $n=1$ и его симметрии D^0 -триплеты совмещены по комплементарным циклам «твист-ванна», а в смежных триплетях показаны оси I_2 и тройки осей II_{1-3}); б — гексагональная петля слоя и положение в ней соединительных диспирационных осей ($I+I$, $n=1$); в — пентагональная петля — ядро « $+60^\circ$ » — дисклинации в гексагональном слое D^0 -триплетов

лости каналов спирали и диспирационных осей в образующих ее триплетях не содержат свободных Н-связей и, следовательно, отрицательно заряжены. Поэтому сам канал и диспирационные оси в его стенках (их диаметры почти одинаковы) могут пропускать такие катионы как Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и др. Решетчатое строение двуслойной стенки канала повышает устойчивость его структуры даже при высокой концентрации дефектов, неизбежной в физиологическом интервале температур.

г) **Тройная левая спираль полипролина** как модели коллагена стабилизируется за счет образования Н-связей между полипептидными цепочками тройной спирали, закрученной вправо [3]. Однако, цель полипролина, закрученную влево, также можно стабилизировать за счет взаимодействия всех $C=O$ - и NH -групп со всеми свободными Н-связями поверхности стержня воды ($3\alpha III+III$, $n=2$; $G_1^3 - 6_3, 22$, $c=43 \text{ \AA}$) без заметного их искажения. Период спирали коллагена равен $2/3$ периода этой структуры воды ($2/3 \times 43 = 28,6 \text{ \AA}$), а ее диаметр почти равен сумме диаметра стержня воды (10 \AA) и удвоенной (с двух концов диаметра)

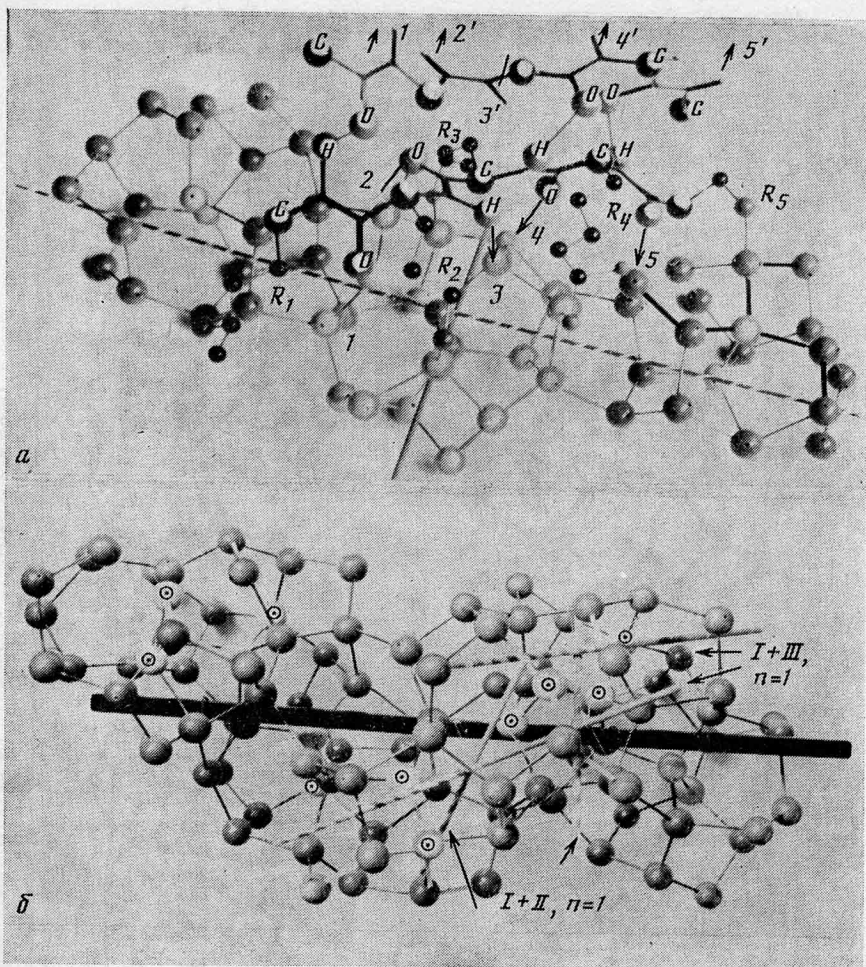


Рис. 12, а, б. Периодические структуры из одинарных $L^0(D^0)$ -триплетов: а — левая скрученная лента из L^0 -триплетов ($I+I$, $n=2$) и соединенная с ней Н-связями пара антипараллельных β -цепей: R1-Glu, R2-Gln, R3-Lys, R4-Arg, R5-Ser. Оставшиеся у антипараллельных цепочек свободные Н-связи могут быть использованы для соединения с такой же лентой воды, но с другой стороны (на рис. показаны стрелками); б — левая полярная спираль из D^0 -триплетов ($I+II$, $I+III$, $n=1$; S_M , $M \sim 5$; $D_1 = 5 \text{ \AA}$, $c = 17 \text{ \AA}$) с выделенными соединительными дисперсионными осями (показаны на рис.) и осью спирали. Так же выделены точками центры триплетов, образующих эту спираль

длины Н-связи ($10 + 2,7 \times 2 \sim 15 \text{ \AA}$). На рис. 13, а показаны $1/3$ периода структуры воды, что видно по взаимному положению трех спиралей соединительных осей ($III+III$, $n=2$) в виде толстых светлых трубок внутри стержня воды, и полувиток одной из трех спиралей полипептидной цепочки типа полипролина на его поверхности. Такая модель полипролина с внутренним положением стержня из триплетов воды в тройной спирали полипептидных цепей должна соответствовать таким свойствам: 1) плохой растворимости в воде при высоком содержании в них связанной воды (все $C=O$ - и *NH -группы будут связаны с триплетами) и 2) при длительном нагреве (с разрушением триплетной структуры) должен растворяться в воде в виде желатины (освобождаются $C=O$ - и NH -группы). Несмотря на то, что триплеты могут образовывать плоские, но не сплошные сетчатые слои ($P622$) и перпендикулярные к ним стержни (6_322), заполненные ими трехмерного пространства невозможно ($d_F < 3$). Положение трех горизонтальных дисперсионных осей первого типа, соединяющих триплеты в плоских слоях (треугольники из тонких заштрихованных линий на рис. 10, а, б; 13, б) таково, что они

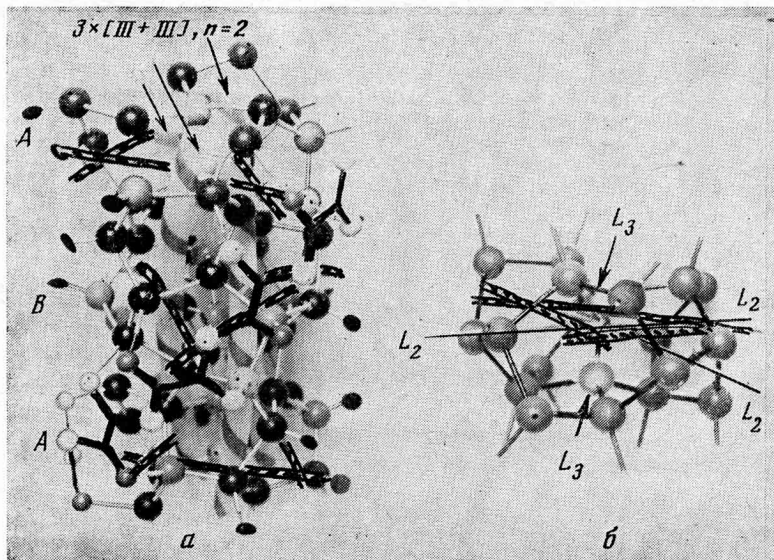


Рис. 13. *а, б.* Левый стержень из D^0 -триплетов ($G_1^3-6_322$, $c=43 \text{ \AA}$, $D_2=10 \text{ \AA}$), соединенных по всем шести свободным Н-связям триплетов с каждой стороны триплета $[3z(III+III), n=2]$: *а* — стержень из трех D^0 -триплетов ($1/3$ периода) с горизонтальными осями I_{1-3} в каждом слое (показаны пунктиром) и полувиток одной из трех левых спиралей полипептидных цепей коллагена, соединенных с ним по «свободным» Н-связям на поверхности стержня; *б* — триплет со «свободными» связями; пунктиром показаны горизонтальные оси I_{1-3} , соединяющие триплеты в слое

оказываются развернутыми в смежных слоях на 180° . Поэтому стержни, перпендикулярные к слоям, могут соединить максимально только половину триплетов, образующих плоские слои, при наложении их друг на друга любым способом.

д) **Основой линейной формы гидрата РНК** является полярная правая спираль из одинарных L^0 -триплетов воды ($I+II$, $n=2$; S_M , $M=6$; $D_1=13 \text{ \AA}$, $D_2=22 \text{ \AA}$ и $c=35 \text{ \AA}$). Алгоритм структуры показан на модели ее полупериода (рис. 14, *а*), где выделены три L^0 -триплета из темных (2) и светлых (1) шаров. Полярный характер спирали очевиден из положения соединительных осей ($I+II$, $n=2$) в ней, что определяет возможность ее соединения Н-связями только с одноцепочечной РНК (на рис. 14, *а* также показано соединение Н-связями фосфатов и ОН-групп рибозы с триплетами воды). Атомы углерода рибозы в положении $1'$, к которым присоединены неспаренные основания, почти совпадают с положением оси спирали, выделенной темными линиями на рис. 14, *а* и 15, *а*. Поскольку сумма длины основания ($\sim 7 \text{ \AA}$) и соединяющей его с рибозой гликозидной связи ($1,5 \text{ \AA}$) меньше половины внешнего диаметра этой спирали воды (11 \AA), она «закрывает» линейную молекулу РНК (рис. 15, *б*), что делает ее растворимой.

Вследствие гексагональной (S_M , $M=6$) симметрии спирали воды ($I+II$, $n=2$) I и IV основания, показанные стрелками на рис. 15, *а*, оказываются развернутыми относительно оси спирали воды на 180° , что, очевидно, предопределило триплетность кода. Неспаренные основания м-РНК своей левой стороной соединяются с правой спиралью воды (если смотреть в направлении $3'$ -конца полимера) с помощью Н-связей и дополнительных молекул H_2O , образующих со структурой спирали завершенные (t-h)-циклы. Этим, возможно, объясняется замена тимина на урацил в РНК. К каждому L^0 -триpletу спирали воды присоединен один фосфат и одна рибоза, через ОН-группу соединенную с углеродом в $2'$ -положении (рис. 14, *а*) и поэтому на период спирали приходится шесть оснований, расстояние между которыми равно $\sim 5,7 \text{ \AA}$, что соответствует расстояниям между нуклеотидами в почти нерастянутой цепочке РНК ($5,1 \text{ \AA}$) в капсуле вируса табачной мозаики [3].

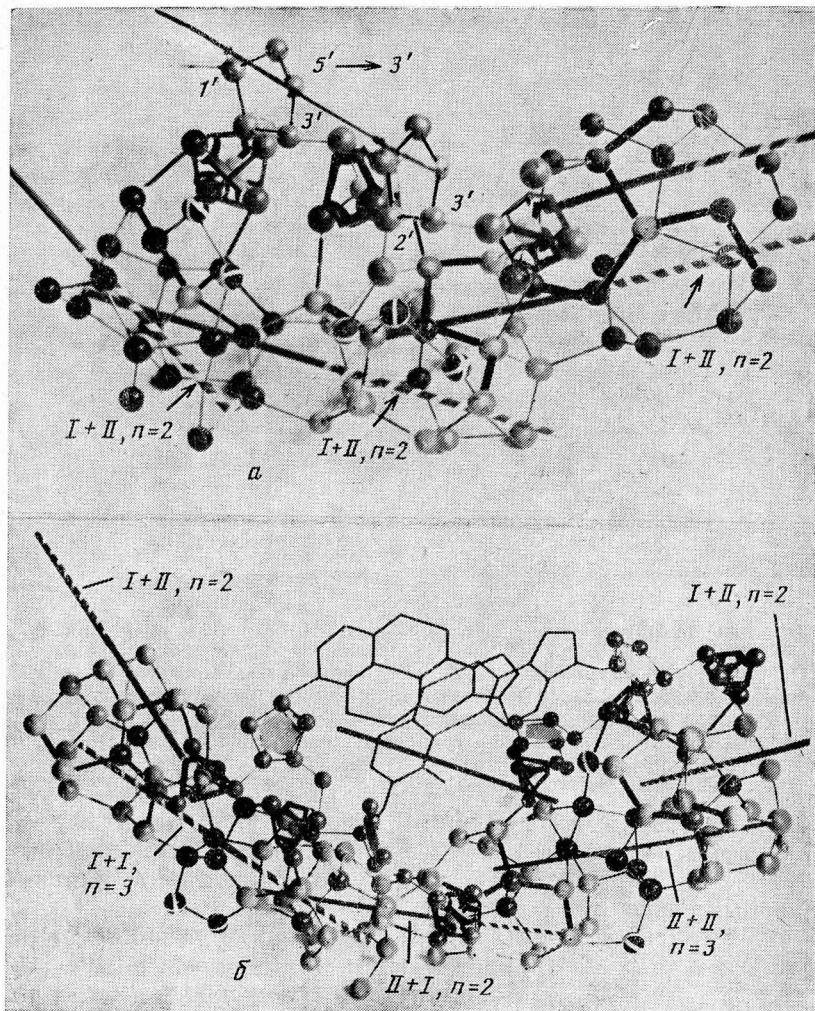


Рис. 14, а, б. Модели полупериодов правых спиралей воды из L^0 -триплетов с соединительными диспирационными осями, иллюстрирующие формулы алгоритмов их структур [13] и порядок присоединения к ним фосфатов цепочек РНК и ДНК: а — полярная правая спираль (S_M , $M=6$; $D_1=13$ Å, $D_2=22$ Å, $c=35$ Å), ось которой почти совпадает с положением атома углерода 1' в рибозе РНК; б — неполярная правая спираль ($S_{M/2}$, $M=2$; $D_1=14$ Å, $c=48$ Å) в структуре гидрата гипотетической (предрасплетенной) формы ДНК, в которой спаренные основания смещены от показанной на модели оси спирали

е) Гипотетическая (предрасплетенная) форма ДНК может возникнуть в гидратированном состоянии на правой неполярной спирали воды из одинарных L^0 -триплетов (по $S_{M/2}$, $M=2$; $D_1=14$ Å, $c=48$ Å). На период спирали приходится по восьми триплетов и спаренными основаниями, поэтому расстояние между спаренными основаниями (~ 6 Å), почти такое же как и расстояние между основаниями ($\sim 5,7$ Å) в линейной форме РНК). «Смешанный» алгоритм структуры этой спирали воды (I+I, $n=3$; I+II, $n=2$; II+II, $n=3$), стабилизирующий активированную форму двойной спирали ДНК, представляет единственное исключение из всех остальных десяти возможных «однородных» алгоритмов периодических структур воды из одинарных и сдвойникованных триплетов (рис. 15). Неполярный характер ($S_{M/2}$) спирали воды допускает присоединение двух цепочек ($3' \rightarrow 5'$ и $5' \rightarrow 3'$) в антипараллельном положении, связывая кислороды фосфатов с парными выступами (t-h)-циклов по краям внутренней поверхности ленты спирали (рис. 15, б). Таким образом, спираль воды заполняет одну из двух бороздок двойной спирали

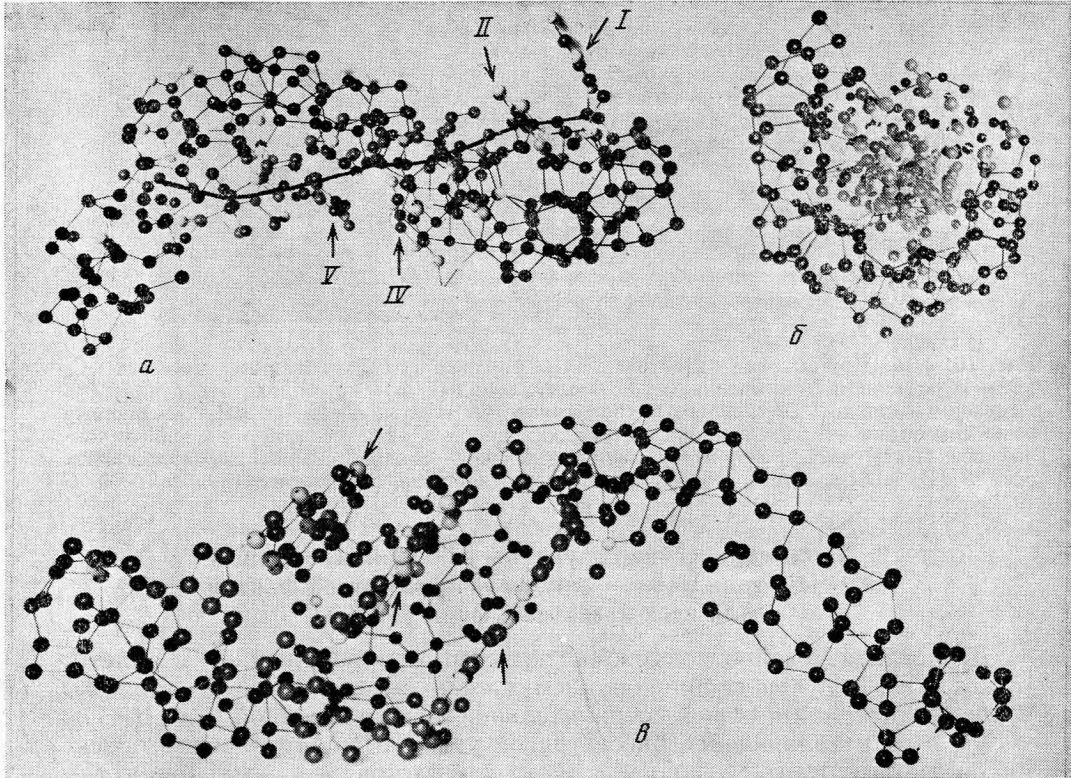


Рис. 15, *a*—*в*. Структуры гидратов линейной формы (3'→5') одноцепочечной РНК (*a*, *б*) и гипотетической двухцепочечной предрасплетенной формы ДНК (*в*): *б* — структура РНК по оси спирали и *a* — перпендикулярно ее оси, с которой почти совпадает линия, соединяющая положения углеродов 1' в рибозах РНК, связанных с неспаренными основаниями, отмеченными на рисунке стрелками; *в* — спаренные основания предрасплетенной ДНК (расстояния между ними ~6 Å) наклонены к оси спирали под углом 55°

ДНК шириной ($8+2 \times 2,7 \approx 14$ Å), по краям которой находятся атомы кислорода фосфатов. На другую бороздку выходят спаренные основания, смещенные от оси спирали (их относительное положение показано стрелками на рисунке 15, *б*) и наклоненные к ней под углом 55°. Это вполне понятно, так как внутренний диаметр спирали воды ($D_1=14$ Å) не намного больше длины спаренных оснований (~11 Å). Возможное активированное состояние этой формы ДНК обусловлено не только увеличением расстояния между спаренными основаниями (~6 Å), кстати, почти такими же, как и расстояния между основаниями в линейной гидратированной форме РНК (~5,7 Å) [3], которая синтезируется на (5'—3')-цепочке расплетенной ДНК. Три типа спиралей воды гидратов стабильных А-, В- и Z-форм ДНК образованы не одинарными L⁰-триплетами, а сдвойникозанными [D⁰~D⁰]. Известно, что L⁰- и [D⁰~D⁰]-триплеты нельзя соединить в одну структуру, поэтому требуется затрата энергии на $2L^0 \rightarrow [D^0 \sim D^0]$ -переход. Учитывая, что все известные формы ДНК выполняют пассивную функцию хранения генетической информации, а РНК и предрасплетенная форма ДНК (на L⁰-триплетных структурах) — активную функцию ее передачи, необходимость наличия такого барьера для $2L^0 \rightarrow [D^0 \sim D^0]$ -перехода вполне понятна (предотвращает начало спонтанного процесса репликации).

Для удобства восприятия изложенный по L⁰-триплетным структурам материал обобщен в табл. 4.

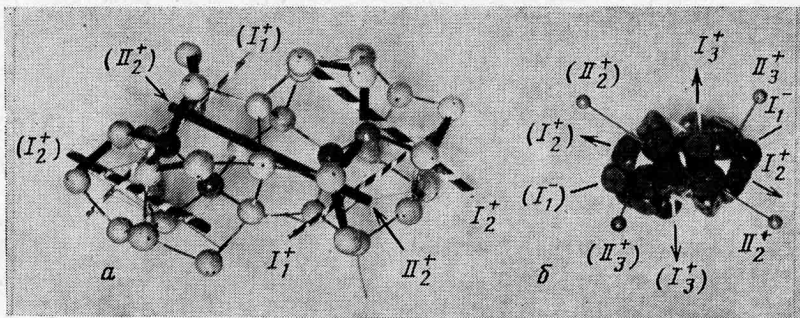


Рис. 16, а, б. Другой тип кластера воды — правые двойникованные по оси C_2 $[D^0 \sim D^0]$ -триплеты (симметрия C_2 , 36 молекул воды): а — на модели этого кластера выделены в каждом D^0 -триплете правые трикветры и по две оси I_1^+ и I_2^+ , связанные осью симметрии второго порядка, перпендикулярной к соединяющей их диспирационной оси (II_2^+) $\sim II_2^+$; б — пучок возможных пар соединительных диспирационных осей в $[D^0 \sim D^0]$ -кластере, обозначенных в соответствии с установкой на рис. 10, б

2. Параметрические структуры из двойникованных $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов — структурообразующий фактор для всех известных форм ДНК

Другой единственно возможный кластер, производный от триплета, может быть получен двойникованием ($\times 2'$) по оси второго порядка, перпендикулярной к общей соединительной диспирационной оси (II_2^+) $+ II_2^+$, $n=1$ и являющейся биссектрисой угла (70°) образованного осями симметрии третьего порядка обоих триплетов (см. рис. 16, а, где обозначения осей в D^0 -триплете даны зеркально по отношению к обозначениям в L^0 -триплете на рис. 7, а). На модели этого кластера $[D^0 \sim D^0]$ видны два правых трикветра, выделенных на рис. 10, б жирными линиями и связанные осью симметрии второго порядка $2'$, число молекул «воды» в этом кластере равно $20 \times 2 - 4 = 36$, так как в двойникованных триплетах обобществлены четыре молекулы. Положительная кривизна внешней поверхности кластера ($D^0 \sim D^0$) ($R=7 \text{ \AA}$) определяет только три возможных пары осей в нем для соединения с другими такими же кластерами: 1 — $[(I_1^-) \sim I_1^-]$; 2 — $[(I_2^+) \sim I_2^+]$ и 3 — $[(II_3^+) \sim II_3^+]$. Четвертая пара осей этого кластера, указанная на рис. 16, б, не пригодная для их агрегирования в периодические структуры, так как эти оси перпендикулярны линии, соединяющей оси симметрии третьего порядка триплетов и двойнивающую ось ($2'$) между ними (отмечены на рис. 16, б соответствующими светлыми значками). Учитывая значительную собственную кривизну кластера $[D^0 \sim D^0]$, для однотипных соединений по $(I+I)$ и $(I+II)$ маловероятны разные значения n . Поэтому число возможных формул алгоритмов соединения этих кластеров будет не более четырех: а) $1-1-[(I_1^-) + (I_1^-)]$; б) $2-2-[(I_2^+) + (I_2^+)]$; в) $1-2-[(I_1^-) + I_2^+]$ и г) $1, (2)-3-[(I_2^+), (I_1^-) + II_3^-]$, где символами 1—1, 2—2, 1—2 и т. д.

Таблица 5

Параметры и симметрия $[D^0 \sim D^0]$ -триплетных параметрических структур воды и комплементарных им форм ДНК

Типы диспирационных осей, соединяющих $[D^0 \sim D^0]$ -триплеты	$n=1$	$n=2$	$n=3$
I+I	Кольцо $G_0^3 - 622$ (Цилиндрические β -домены)	Правая неполярная спираль $S_{M/2}$, $M=4$ (А-ДНК)	Левая неполярная спираль $S_{M/2}$, $M=3$ (Z-ДНК)
I+II		Правая неполярная спираль $S_{M/2}$, $M=2$ (В-ДНК)	

Гидраты биополимеров на основе структур из двойникованных $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов

Топология, симметрия и метрика структур воды	Биополимер, соединенный Н-связями со структурной водой	Особенности структуры гидрата биополимера, обусловленные структурой воды
Кольцо $G_0^3 - 622$; $D_1 = 20 \text{ \AA}$, $D_2 = 30 \text{ \AA}$, $h = 10 \text{ \AA}$	Фрагмент ДНК, соединяющий участки молекулы с Z-(левой) и A-, B-(правыми) формами.	Разорванное кольцо из тех же $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов, что и в структурах гидратов A-, B- и Z-форм ДНК, что позволяет соединить левые и правые спирали ($D_1 = 17-20 \text{ \AA}$ во всех формах)
Кольцо с 6 наклонными и вправо закрученными лентами $G_0^3 - 622$; $D_1 = 20 \text{ \AA}$, $D_2 = 30 \text{ \AA}$, $h > 20 \text{ \AA}$	Гексагональный цилиндрический β -домен (антипараллельный) в глобулярных белках.	Симметрия кольца с косыми правыми скрученными лентами (622) определяет гексагональную симметрию домена, образованного только антипараллельными β -цепями. Длина β -цепей $> 20 \text{ \AA}$, угол их наклона к оси домена $\sim 35^\circ$, внутренний диаметр $> 30 \text{ \AA}$
Правая неполярная спираль $S_M/2$, $M=4$; $D_1 = 17 \text{ \AA}$, $c=34 \text{ \AA}$	Искаженная B-форма и, возможно, A-форма ДНК	Двум вариантам присоединения фосфатов ДНК к спирали воды соответствуют две ориентации спаренных оснований, смещенных от оси спирали (перпендикулярная и наклонная на 70° к оси). Число пар оснований на период спирали соответственно 10 и ~ 12 .
Правая неполярная спираль $S_M/2$, $M=2$; $D_1 = 19 \text{ \AA}$, $c=35 \text{ \AA}$	B-форма ДНК	Спаренные основания проходят через центр спирали и перпендикулярно к ее оси. Симметрия B-ДНК: $S_M/2$, $M=2n$. В периоде 10 пар оснований. На пару оснований в A-, B-формах приходится 16-20 молекул воды.
Левая Z-образная неполярная спираль $S_M/2$, $M=3$; $D_1=20 \text{ \AA}$, $c=42 \text{ \AA}$	Z-форма ДНК	Вследствие Z-образной формы спирали воды, симметрия Z-ДНК должна быть $S_M/2$, $M=3n$, а число пар оснований в периодератно трем (12)

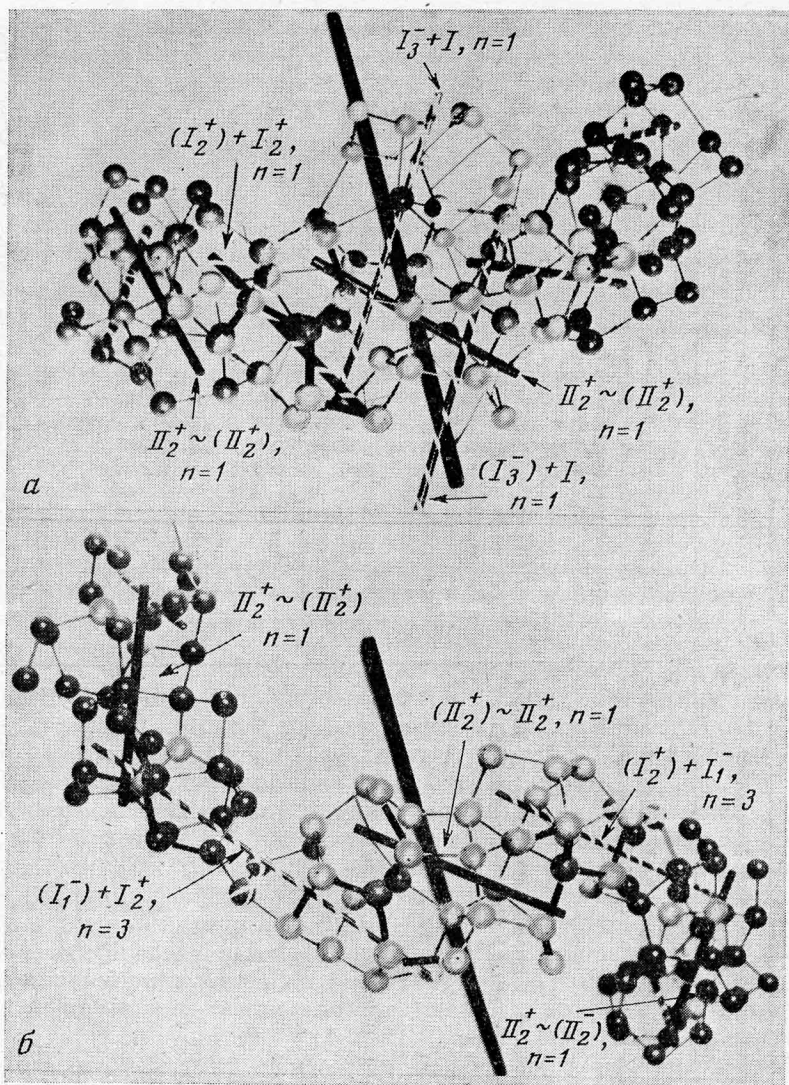


Рис. 17, а, б. Периодические структуры воды из $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров с выделенными осями структур и соединительными диспирациями: а — полукольцо (G_0^3-622 ; $D_1 = -20 \text{ \AA}$, $D_2 = 30 \text{ \AA}$, $h = 10 \text{ \AA}$); сверху к полукольцу присоединен по алгоритму $(I+I, n=1)$ один из двух триплетов, образующих косую ленту по отношению к оси кольца; б — полупериод Z-образной левой неполярной спирали ($S_{M/2}, M=3$; $D_1=20 \text{ \AA}$, $c=42 \text{ \AA}$)

обозначены комбинации из трех возможных пар диспирационных осей, по которым можно соединить эти кластеры (рис. 16, б).

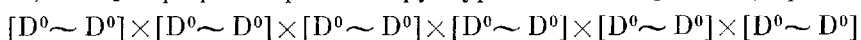
Симметрия и параметры возможных параметрических структур воды из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов и комплементарных им нативных (гидратированных) форм ДНК приведены в табл. 5 [13]. Ниже дается сравнительное описание (по метрике, топологии и симметрии) этих параметрических структур воды и комплементарных с ними форм ДНК (см. также табл. 6 [3]).

а) Гексагональные цилиндрические домены из антипараллельных β -цепей могут возникнуть на кольцевой периодической структуре «воды» (G_0^3-622 ; $D_1=20 \text{ \AA}$, $D_2=30 \text{ \AA}$ и $h \geq 20 \text{ \AA}$), состоящей из 192 молекул H_2O . Алгоритм этой структуры показан на модели полукольца из трех $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров разного цвета (рис. 17, а), где выделены штриховкой оси $(I_2^+) + I_2^+$, $n=1$, соединяющие sdвойникованные триплеты и ось кольца. Пара осей (I_3^+) и I_3^- в центральном $[D^0 \sim D^0]$ -кластере из светлых шариков допускает присоединение к нему сверху и снизу по одному

и более триплетов, в результате чего возникает косорасположенная к оси кольца лента (на рис. 17, *a* точками выделен одинарный D^0 -триплет, присоединенный сверху по оси (I_3^-)). Двойная ось $[D^0 \sim D^0]$ -кластера между осями (I_3^+) + I_3^+ допускает присоединение к этой ленте только антипараллельных β -цепей, аналогично показанному на рис. 12, *a*. Правая кольцевая структура из шести вправо закрученных лент ($\geq 20 \text{ \AA}$), наклоненных к оси цилиндрического домена под углом $\sim 35^\circ$ возникает при присоединении к каждому $[D^0 \sim D^0]$ -кластеру кольца по осям (I^-) $\sim I_3^-$ по одному D^0 -триплету (сверху и снизу), но с $n=2$, что вызы-

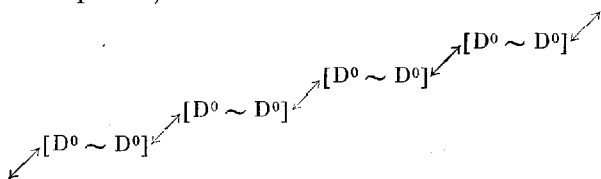
вает закручивание ленты $[D^0 \sim \overset{D^0}{\underset{D^0}{\downarrow}} D^0]$ вправо при соединении ($I+I$, \downarrow
 D^0)

$n=2$) (см. табл. 2). Исходя из этой модели «воды» внешний диаметр гексагонального домена из β -цепей должен быть $\sim 35 \text{ \AA}$ ($D_2 + 2 \times 2,7 \sim 35 \text{ \AA}$) при высоте $\geq 38 \div 40 \text{ \AA}$, если присоединены по два триплета по ($I_3^- + I$, $n=2$). Граф алгоритма структур кольца из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов:



отражает его симметрию — $G_0^3 - 622$ [13].

б) Искаженная форма В-ДНК и, возможно, А-ДНК может образоваться на правой неполярной спирали «воды» из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов ($S_M/2$, $M=4$, $D_1=17 \text{ \AA}$; $c=34 \text{ \AA}$; 144 молекулы H_2O на виток спирали). Возможны два варианта присоединения цепей ($3' \rightarrow 5'$) и ($5' \rightarrow 3'$) ДНК к краям ленты этой спирали через Н-связи кислорода фосфатов с (t-h)-циклами «воды». Но в обоих случаях спаренные основания смещены от центра спирали и выходят на поверхность другой бороздки двойной спирали. В первом случае к каждому из четырех $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров, приходящихся на период спирали, можно присоединить по три пары фосфатов и три спаренных основания почти перпендикулярных к оси спирали «воды», но ось и сама двойная спираль заметно изгибаются. Такая конфигурация, очевидно, соответствует искаженной В-форме ДНК. В другом случае на $[D^0 \sim D^0]$ -кластеры поочередно приходится по 2 и по 3 спаренных основания, которые занимают наклонное ($\sim 70^\circ$) положение к оси спирали (рис. 18, *a*). Соединительные оси $\Pi_2^+ \sim (\Pi_2^+)$ в кластере, оси $(I_1^-) + I_1^-$, $n=2$ между ними и положение спаренных оснований относительно оси спирали «воды» показано на рис. 18, *a-b*. Граф алгоритма этой структуры из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов, показывает ее генетическую взаимосвязь с предыдущей структурой кольца (изменился только параметр « n » в алгоритме):



в) Левая Z-форма ДНК, очевидно, обусловлена стабилизацией на левой неполярной спирали «воды» из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов ($S_M/2$, $m=3$; $D_1=20 \text{ \AA}$, $c=42 \text{ \AA}$), на период которой приходится две тройки кластеров, различно ориентированных по отношению к оси спирали, что определяет ее Z-образную форму (рис. 17, *б*). Исходя из группы симметрии этой спирали «воды» ($S_M/2$, $M=3$), симметрия связанной с ней Z-ДНК должна быть ее подгруппой ($S_M/2$, $M=3n$) и поэтому число пар оснований на период спирали должно быть кратно трем.

Период спирали Z-ДНК с двенадцатью парами оснований соответствует по метрике периоду Z-образной левой спирали «воды» (42 \AA) при расстоянии между спаренными основаниями $\sim 3,4 \text{ \AA}$. Число молекул «воды» на одно спаренное основание в молекуле гидрата Z-ДНК равно $(36 \times 6 + 2 \times 6) / 12 = 19$ (по две дополнительные молекулы воды на полу-

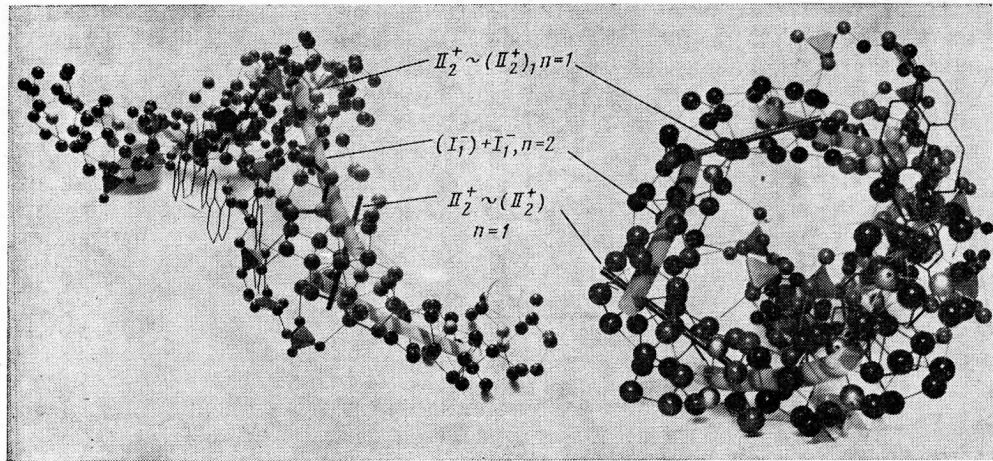


Рис. 18, а, б. Фрагмент структуры гидрата А-ДНК, собранный на полном витке правой неполярной спирали воды из $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров ($S_{M/2}, M=4; D_1=17 \text{ \AA}, c=34 \text{ \AA}$; угол наклона смещенных от центра спирали спаренных оснований по отношению к ее оси $\sim 70^\circ$): а — под углом к оси спирали; б — по ее оси

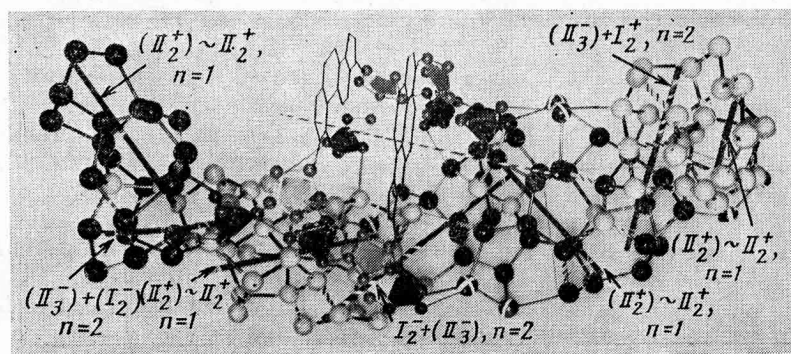
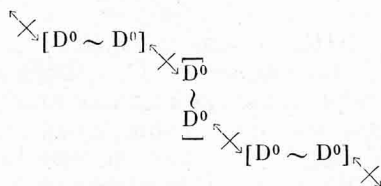


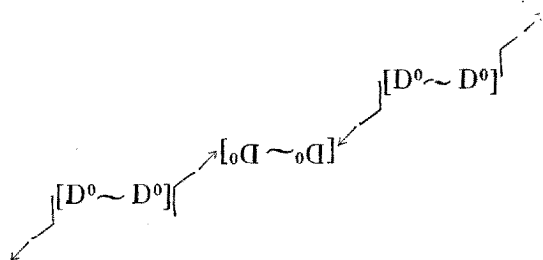
Рис. 19. Фрагмент структуры гидрата В-ДНК, собранный на полувитке правой неполярной спирали воды из $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров ($S_{M/2}, M=2; D_1=19 \text{ \AA}, c=35 \text{ \AA}$ и четыре кластера на период) с соединительными дисперсионными осями, иллюстрирующими формулу алгоритма ее структуры. Видно, что на один кластер, выделенный светлыми шариками, приходится более двух дезоксирибоз и спаренных оснований, проходящих через перпендикулярную к ним ось спиралей (показана тонким штрих-пунктиром)

циклы) приходится на шесть соединений $I_1^- + I_2^+, n=3$ и выделены белыми крестами на рис. 17, б). Граф алгоритма структуры Z-спирали из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов показывает ее левизну, биполярную симметрию спирали и ступенчатый характер [13]:



г) Правая двойная спираль В-ДНК может быть стабилизирована Н-связями, образованными ею с правой спиралью «воды» из четырех $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров на период ($S_{M/2}, M=2; D_1=19 \text{ \AA}, c=35 \text{ \AA}$). Алгоритм соединения этих кластеров показан на рис. 19, где $[D^0 \sim D^0]$ -триплеты собраны из светлых шариков, а перевернутые $[{}^0D \sim {}^0D]$ — из темных. Граф алгоритма из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов, чередующихся в ленте правой спирали в нормальном и перевернутом виде, можно записать таким

образом [13]:



Все типы соединительных осей указаны на рис. 19. На каждый кластер приходится более двух и менее трех пар фосфатов (темные тетраэдры на рис. 19) и спаренных оснований, почти совпадающих с диаметрами спирали и перпендикулярные к ее оси, которая показана на том же рисунке в виде тонкого стержня со штриховкой. С учетом дополнительных молекул, образующих со структурой связанной «воды» завершённые устойчивые (t-h)-циклы и выравнивающих края ленты этой спирали (на рис. 19 в виде шаров со светлыми крестами) число молекул воды на пару оснований в модели гидрата В-ДНК может быть равным $16 \div 18$. Лента этой спирали из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов может занимать в структуре В-ДНК только малую бороздку (14—14,5 Å), так как ширина ленты спирали из $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров равна диаметру триплета (8,5 Å) плюс две длины Н-связей (5,4 Å), соединяющих триплеты ленты с фосфатами биополимера.

д) Фрагмент структуры ДНК, соединяющий левую (Z-ДНК) и правую (А-, В-ДНК) двойные спирали может возникнуть на разорванном кольце из $[D^0 \sim D^0]$ -кластеров, внутренний диаметр которого (20 Å) почти совпадает с размерами D_1 -спиралей «воды», стабилизирующих эти формы ДНК (17 и 19 Å соответственно, см. табл. 6). Левую и правую спирали примерно одинаковых диаметров можно соединить с помощью разорванного кольца (см. кольцевую структуру из $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов).

Выведенные без пропусков возможные параметрические L^0 - и $[D^0 \sim D^0]$ -триплетные структуры воды (в рамках разумных значений параметра (n) алгоритмов их соединения) [13] оказались комплементарными с гидратированными нативными формами периодических биополимеров, оказавшихся общими для всей живой природы, очевидно, вследствие параметрического строения триплетных структур воды, предопределивших их химическую эволюцию (состав и строение).

3. Параметрические фрактально-триплетные структуры «связанной воды» в виде замкнутых поверхностей и возможность надмолекулярной самосборки на них капсул вирусов

Триплетные структуры идеальных фракталов образуют фрактально-триплетные структуры, которые так же детерминированы двумя значениями взаимосвязанных параметров их соединения в структурах G_2^3 , G_1^3 и G_0^3 [13]

Самосборка капсул вирусов из белковых субъединиц, в виде замкнутых поверхностей с периодическим строением [3] вполне возможна на соответствующих «водных» субстратах (каркасах) и поэтому так же должно быть соответствие структур «водных» каркасов и капсул вирусов по топологии, симметрии и метрике. Известны два основных типа морфологии капсул вирусов (икосаэдрические и трубчатые [3, 36]) и поэтому можно предположить, что возможные структуры их «водных» каркасов также должны быть параметрическими. Поскольку периодические триплетные структуры невозможны с другими параметрами, кроме описанных в [13], то параметрические фрактально-триплетные структуры «водных» каркасов капсул, должны быть, по-видимому, производными от них.

**ВОЗМОЖНЫЕ ТИПЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ЗАМКНУТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ,
ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ТРИПЛЕТНЫХ СТРУКТУР
С СИММЕТРИЕЙ G_2^3 , G_1^3 и G_0^3**

Гексагональную плоскую сетку ($G_2^3 - P6_{mm}$, P622) можно преобразовать в поверхность сферы ($\infty\infty m$, $\infty\infty$) или точнее «икосаэдра» (m5m, 532) любого диаметра, заменив в ней по определенному мотиву двенадцать гексагональных узлов (гексамеров) на узлы с пятерной координацией (пентамеры) [35], что соответствует введению в такую плоскую сетку двенадцати «+60°»-диспираций. Подлежащие замещению на пентамеры обычные узлы сетки приходится на узлы ее элементарных ячеек с той же симметрией, но с периодами, равными $a = fa_0$, где a_0 — период элементарной ячейки сетки. В гексагональной сетке элементарную ячейку с симметрией $P6mm$ (P622) можно выбрать в двух установках (в обычной P- или утроенной по площади H-), поэтому возможны два основных класса икосаэдров ($P=1$ и $P=3$) с разными значениями триангуляционных чисел [7]. Число элементарных треугольников исходной гексагональной сетки в каждой из 20 «граней» этих икосаэдров равно $T = Pf^2$ [3].

Триплеты, соединенные по алгоритму ($I+I$, $n=1$) образуют плоскую гексагональную сетку с симметрией $G_3^2 - P622$ [13], в которую можно ввести «+60°»-дисклинации в виде пентамеров из тех же триплетов. На графе гексагональной сетки триплетов (рис. 20) видно, что число элементарных треугольников (T), из которых состоят грани икосаэдров ($P=3$, $f=1$, $T=3$) (слева) и ($P=1$, $f=2$, $T=4$) (справа), равно числу (n_L) образующих ее триплетов ($T=n_L$). Белковые субъединицы, показанные на модели части поверхности икосаэдра ($P=3$, $T=3$) в виде крупных шаров (рис. 21), могут занимать только все три наружных «ромбоэдрических» (t-h)-цикла^{*} каждого фрактального L_j^i -триплета, потому что число таких субъединиц на всех 20 гранях капсулы должно быть равно $60T$ [3]:

$$(20 \times 3 \times n_L = 60 \cdot n_L).$$

По расстоянию, измеренному на модели (рис. 21) между центрами пентамеров икосаэдра из L_{II}^1 -триплетов ($M_{II}^1 \sim 10:1$) можно определить наружный и внутренний диаметры капсулы (280 Å и 190 Å). При таком отношении диаметров, наружная поверхность капсулы более чем вдвое превышает площадь внутренней поверхности, что неизбежно должно привести к большим напряжениям в капсуле, если ее собирать из L_{II}^1 -триплетов (точечная симметрия D_3).

Псевдопериодичность ($T^0 - mL^0 - T^0$)-стержней ($m=1, 3, 5$) позволяет собирать из них три сорта фракталов первого порядка ($i=1$) с симметрией D_3 и T , различающихся по j -ступеням ($j=I-III$) масштаба подобия (5:1, 10:1, 15:1). Укорочение вдвое части стержней (15 из 28 в фрактальном L_{II}^1 -триплете первого порядка второй ступени) путем замены стержней ($T^0 - 3L^0 - T^0$), ($j=II$) на ($T^0 - L^0 - T^0$), ($j=I$), позволяет преобразовать его в полярный фрактальный $L_{I,II}^1$ -триплет с симметрией $P(r)CsC_3$, где $P(r) = C_3$, без заметных искажений тетраэдрических углов (рис. 21). В капсуле, собранной из полярных $L_{I,II}^1$ -триплетов, ее наружная поверхность образована (t-h)_R-циклами из ($T^0 - 3L^0 - T^0$)-стержней, а внутренняя — такими же циклами, но из вдвое меньших по длине ($T^0 - L^0 - T^0$)-стержней.

Строение икосаэдрической капсулы вируса полиомиелита ($P=3$, $T=3$) подтверждает это предположение, так как ее наружная поверхность «заселена» тремя сортами крупных белков (VP1, VP2, VP3), а внутренняя — неполностью и вчетверо меньшими белками VP4 [37].

Другой вид симметричных капсул можно создать, комбинируя уже

^{*} По аналогии с морфологией кристаллов кварца (та же точечная группа D_3) шесть (t-h)_R-циклов можно назвать «ромбоэдрическими», а три других «призматическими». По последним и осуществляется соединение триплетов по алгоритму ($I+I$, $n=1$) [13] в гексагональной сетке и в икосаэдрах.

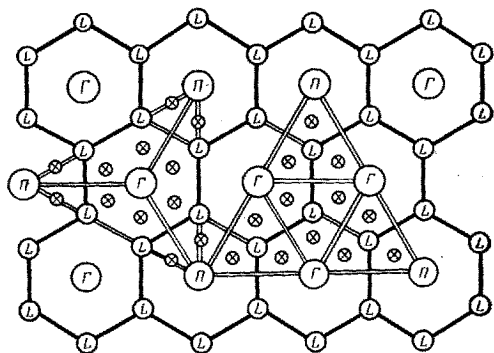


Рис. 20

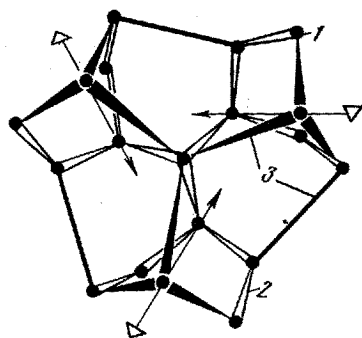


Рис. 21

Рис. 20. Граф гексагональной сетки триплетов ($G_2^3 - P622$) [13], на котором показаны положения пентамеров («+60°»-дисклинаций), преобразующих ее в развертку грани икосаэдра ($P=3, j=1, T=3$) (слева) и ($P=4, j=2, T=4$) (справа). Обозначения. Г — гексамер (нормальная петля гексагональной сетки триплетов). П — пентамер, $(L_{1,II}^1 - L_{1,II}^1)$ — соединение фрактальных триплетов в сетке по алгоритму $(I+I, n=1)$ [13], \otimes — положения белковых субъединиц во внешних $(t-h)_R$ -циклах фрактальных триплетов

Рис. 21. Модель полярного фрактального триплета $L_{1,II}^1$ с симметрией $P(r)^{C_3} sC_3$ $jP(r) = C_3/$. Длинные стержни ($T^0 - 3L^0 - T^0$), ($j=11, i=1$) показаны сплошной толстой линией, а короткие ($T^0 - L^0 - T^0$), ($j=1, i=1$) — двумя тонкими. Выделены T^0 -кластеры (в виде шаров) и полярные оси C_3 пассивных групп сплестения $P(r)$ в $Irc_{II,II}$ -кластерах

описанные икосаэдрические полусферы с цилиндрической ($\infty/2, \infty/m, \infty/m\bar{m}$) и усеченной конической ($\infty, \infty m$) поверхностями. Цилиндрическую и коническую поверхность можно разрезать на ленты соответствующих коаксиальных спиралей или на набор колец. В [13] показана возможность образования из одиночных или двойникованных триплетов лент ($G_1^3 - S_M, S_M/2$) и колец ($G_0^3 - 622$). Для образования цилиндрической поверхности пригодны те спирали, триплеты которых можно соединить между собой регулярной (параметрической) сеткой диспираций.

Переход от цилиндрических поверхностей, представляющих комбинацию нескольких коаксиальных триплетных спиралей к поверхности усеченного конуса, можно осуществить, заменяя ($T^0 - L^0 - T^0$)-стержней в исходных L_1^1 -триплетах на ($T^0 - 3L^0 - T^0$) вплоть до полного перехода к конечным $L_{1,II}^1$ -триплетам. Такой схеме образования периодической поверхности усеченного конуса должно соответствовать определенное отношение ($\approx 2:1$) большого и малого наружных диаметров. Самосборка капсул из белковых субъединиц на фрактально-триплетных структурах водных каркасов вполне возможна, если сумма диаметра белковой субъединицы плюс удвоенная длина Н-связи (5,4 Å) почти равна внутреннему диаметру $(t-h)_R$ -циклов и сопоставимы количества свободных Н-связей на поверхностях белковых субъединиц и ($T^0 - mL^0 - T^0$)-стержней, образующих фрактальные гексациклы.

ВОЗМОЖНОСТЬ САМОСБОРКИ БЕЛКОВЫХ СУБЪЕДИНИЦ НА ВОДНОМ КАРКАСЕ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ КАПСУЛЫ ВИРУСА ЖЕЛТОЙ МОЗАИКИ РЕПЫ (ВЖМР)

Капсула ВЖМР, диаметром ~ 300 Å (при толщине слоя белковой оболочки ~ 35 Å), имеет ту же симметрию ($Y - 532; P=3, T=3$) [3] и метрику, что и модель водного каркаса (рис. 22), если предположить, что белковые субъединицы наполовину погружены в гнезда $(t-h)_R$ -циклов (сравните рассчитанное по модели значение наружного диаметра кар-

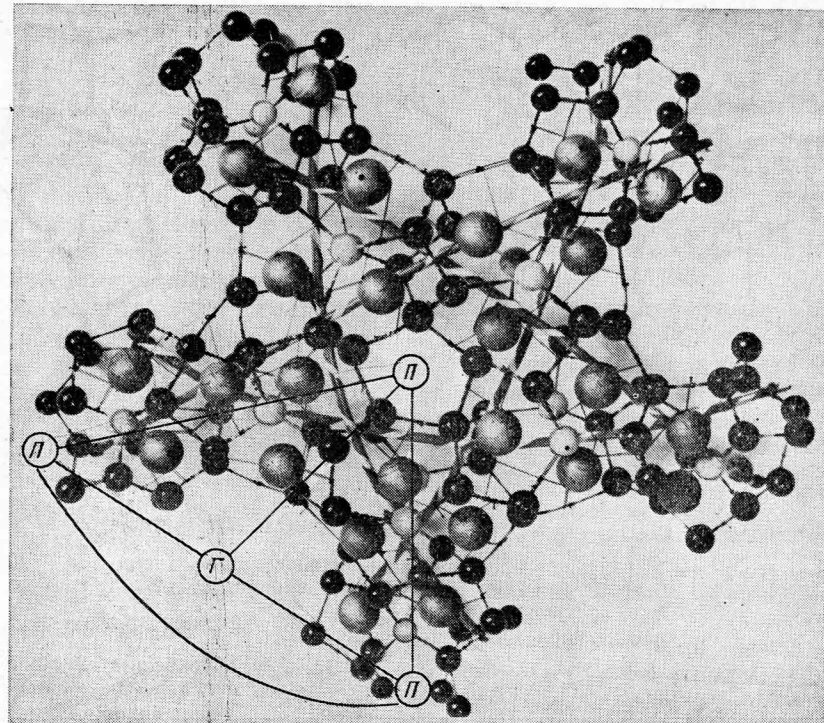


Рис. 22. Модель части икосаэдрической капсулы ВЖМР ($P=3, f=1, T=3$), образованной полярными фрактальными триплетами L_{II, I^1} по алгоритму $(I+1, n=1)$. Выделены: 1) центры гексамеров (Γ) и пентамеров (Π); 2) один из трех треугольников, на которые триангулируется каждая из 20 граней этого икосаэдра, и содержащая один L_{II, I^1} -триплет с тремя внешними $(t-h)_R$ -циклами — позициями белковых субъединиц (большие шары)

каса (280 \AA) с величиной, определенной из метрики капсулы: $300 - 2 \times 35 \times 1/2 = 265 \text{ \AA}$. Диаметр шара, вписанного в $(t-h)_R$ -цикл, образованный $(T^0 - 3L^0 - T^0)$ -стержнями, равен $\sim 32 \text{ \AA}$, что позволяет поместить в него вытянутую белковую субъединицу диаметром $25 - 27 \text{ \AA}$ и за счет взаимодействия свободных Н-связей прикрепить ее к противоположным стержням $(t-h)_R$ -цикла ($2,7 \times 2 = 5,4 \text{ \AA}$).

Число свободных Н-связей, приходящихся на $(T^0 - 3L^0 - T^0)$ -стержень этого цикла, равно числу всех свободных Н-связей на трех L^0 -триплетах за вычетом 12Н-связей по двум трикетрам каждого их соединения в стержень: $6 \times (24 \times 3 - 12 \times 3) \approx 10^2$ (см. рис. 7, а, б), но из них только половина может образовать Н-связи с помещенной в него белковой субъединицей. При молекулярном весе белковой молекулы капсулы ВЖМР $\sim 2 \cdot 10^4$ Да [3] и отношении числа атомов Н: (С, N, O) $\approx 1:1$, в ней содержится примерно $2 \cdot 10^3$ атомов. Полагая для простоты субъединицу сферой с радиусом $\sim 15 \text{ \AA}$, число атомов на ее поверхности, способных образовывать Н-связи с водным каркасом, равно ~ 40 . Наконец, по модели икосаэдра ($P=3, T=3$), образованного фрактальными L_{II, I^1} -триплетами воды, можно определить молекулярный вес водного каркаса порядка $2,4 \times 10^6$ Да и содержание воды по отношению к сухому весу вируса ($\sim 65\%$ воды при молекулярном весе белковой оболочки: $2 \cdot 10^4 \times 180 = 3,6 \cdot 10^6$ Да [3]). По экспериментальным данным содержание связанной воды по отношению к сухому весу вируса составляет от 50 до 100% [36].

ВОЗМОЖНОСТЬ САМОСБОРКИ СУБЪЕДИНИЦ НА ВОДНОМ КАРКАСЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КАПСУЛЫ ВИРУСА ТАБАЧНОЙ МОЗАИКИ (ВТМ)

Капсула ВТМ имеет форму полого стержня диаметром 170 Å (диаметр канала ~40 Å). Толщина белковой оболочки ≈30 Å. Симметрия капсулы ВТМ — S_M , $M=49/3$, т. е. на три оборота приходится 49 субъединиц. Шаг этой спирали равен 23 Å [3].

Полый цилиндр, собранный на двух коаксиальных спиралях из фрактальных D_1^1 -триплетов ($M_1^1 \approx 5:1$) имеет наружный диаметр $5 \times 22 = 110$ Å [13], что вполне согласуется с их экспериментальными значениями: $170 - (30 \times 2) = 110$ Å [3]. Известно, что при изменении условий среды, субъединицы капсулы ВТМ образуют шайбы, соответствующие двум периодам вырожденной спирали (S_M , $M=49/3$) [3]. Возможность образования колец ($G_0^3 - 622$) из шести сдвойникованных [$D^0 \sim D^0$]-триплетов, соединенных по алгоритму $I+I$, $n=1$ [13], позволяет объяснить такие превращения капсулы ВТМ. Такие кольца, образованные из фрактальных триплетов D_1^1 ($M_1^1 \approx 5:1$) будут иметь следующие размеры наружного и внутреннего диаметров ($5 \times 30 = 150$ Å и $5 \times 20 = 100$ Å) и высоты кольца $5 \times 10 = 50$ Å [13], что почти соответствует двум шагам спирали ВТМ-капсулы (46 Å). Вполне возможно, что субъединицы заполняют гнезда в $(t-h)_R$ -циклах внутренней поверхности колец, образованных из сдвойникованных фрактальных [$D_1^1 \sim D_1^1$]-триплетов.

Сетку диспираций ($II+II$, $n=2$) и ($I+III$, $n=3$), соединяющих две полярных спирали (S_M , $M=6$; $I+II$, $n=2$ [13] в антипараллельном положении (см. рис. 23, а), удается превратить в гексагональную сетку $(t-h)_R$ -циклов с помощью немногих дополнительных узлов (T_1^1) и стержней ($T^0 - D^0 - T^0$). Это объясняет шестерную координацию белковых субъединиц в капсуле ВТМ [3]. Вытянутая форма субъединиц с меньшим диаметром (~15 Å) позволяет поместить их в $(t-h)_R$ -циклы с внутренним диаметром 20 Å и прикрепить их в любом диаметральном направлении двумя Н-связями к стержням цикла. На рис. 23, б видно, что шаг спирали ($c/3$) капсулы ВТМ равен $2a_0 \cos 30^\circ = 21,4$ Å, где a_0 — сторона гексагона, соответствующая длине проекции стержня $(t-h)_R$ -циклов и равна $2,7 \times 5 = 12,5$ Å (при $M_1^1 \approx 5:1$), что почти соответствует экспериментальному значению (23 Å) [3].

По наружному диаметру трубки из двух коаксиальных спиралей (S_M , $M=6$; $I+II$, $n=2$ [13]; $M_1^1 \approx 5:1$ [22]) и периоду натянутой на нее гексагональной сетки, равному $1/3c$ (21,4 Å), можно определить число белковых молекул, приходящихся на один виток гексагональной сетки на поверхности трубки — фрактально-триплетной модели водного каркаса капсулы ВТМ: $\pi D_{\text{нар}}/21,4 = 3,14 \times 110/21,4 = 16,2$ субъединиц на виток спирали, что соответствует экспериментально установленному значению $M=49/3$ для трубчатой капсулы ВТМ [3].

Таким образом, показана принципиальная возможность молекулярной и надмолекулярной самоорганизации периодических биосистем на триплетных и фрактально-триплетных структурах воды за счет взаимодействия свободных Н-связей субъединиц биосистем и соответствующих водных субстратов.

Часть III

ЗНАЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОТОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫХ СТРУКТУР «ВОДЫ»

Целиком построенные на Н-связях структуры льда и другие регулярные кластеры воды должны соответствовать двум условиям Бернала-Фаулера:

а) вблизи каждого атома кислорода должно быть всегда два протона (условие стехиометрии молекул H_2O);

б) на каждой Н-связи должен быть только один протон, смещенный к одному из атомов кислорода [38].

Структура кристаллов льда в отношении протонной H^+ -упорядочен-

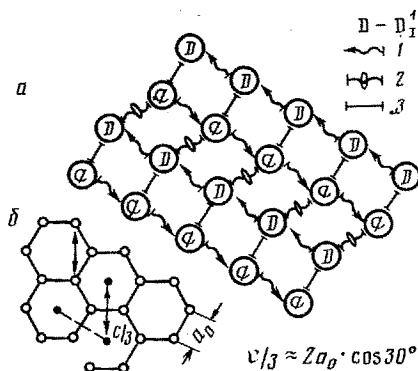


Рис. 23, а, б. Строение трубчатой капсулы вируса табачной мозаики (ВТМ): а — граф двух полярных спиралей (S_M , $M=6$; $I+II$, $n=2$ [13]), соединенных между собой в антипараллельном положении «решеткой» диспиралей ($II+II$, $n=2$) и ($II+II$, $n=3$), в цилиндрическую поверхность капсулы ВТМ (для фрактальных триплетов D_1^1 ($M_1^1=5:1$) наружный диаметр ~ 110 Å, а внутренний ~ 45 Å); б — соотношение псевдопериода ($c/3$) спиральной упаковки белковых субъединиц в ВТМ и длины ($T^0-L^0-T^0$)-стержня ($t-h$)_R-цикла (a_0 -период ячейки гексагональной цилиндрической сетки).

Обозначения:

(1): ($I+II$), $n=2$

(2): ($II+II$), $n=2$

(3): ($I+III$), $n=3$ [13].

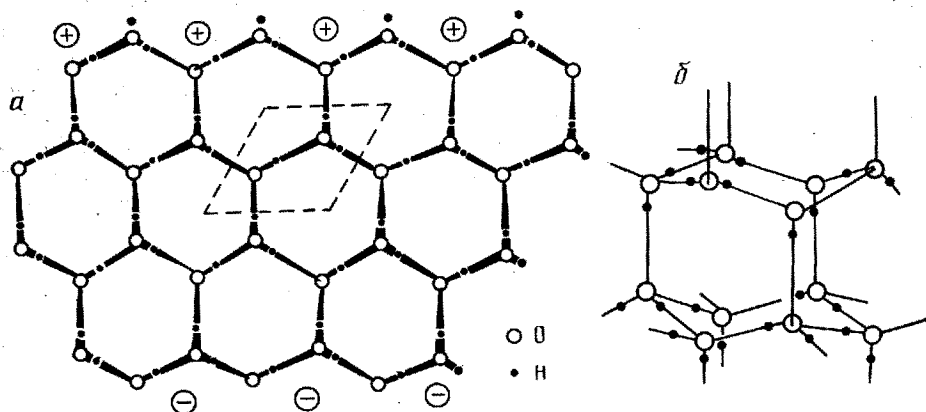


Рис. 24, а, б. Протонная упорядоченность идеального льда: а — в слое (0001) и б — в трехмерном кристалле

ности скорее является аморфным телом, так как протоны по линиям ($O-H \dots O$) связей распределены неупорядоченно, что и проявляется в остаточном значении энтропии $S_0 = Nk \ln(3/2)$ [39]. Однако, по ходу кривой температурной зависимости теплоемкости льда была установлена тенденция к упорядочению протонов при длительной выдержке льда при T 100 К, происходящая крайне медленно [38].

Идеальная структура льда с полным упорядочением протонов ($S_0=0$) в принципе возможна, так как атомная структура льда ($P6_3/mmc$) допускает единственную подгруппу (Pm) H^+ -упорядочения с учетом условий Бернала-Фаулера (рис. 24, а, б). Другие варианты упорядочения протонов невозможны вследствие симметрии гексациклов структуры льда типа «кресло» (k) и «ванна» (h) ($\bar{3}m$ и $mm2$ соответственно), так как на серединах связей этих циклов находятся центры ($\bar{1}$) и плоскости (m) симметрии, несовместимые с полярным положением протонов в ($O-H \dots O$) связях.

В этих «k» и «h» гексациклах H^+ -упорядоченность допускает только плоскость симметрии вдоль линий связи, что исключает возможность

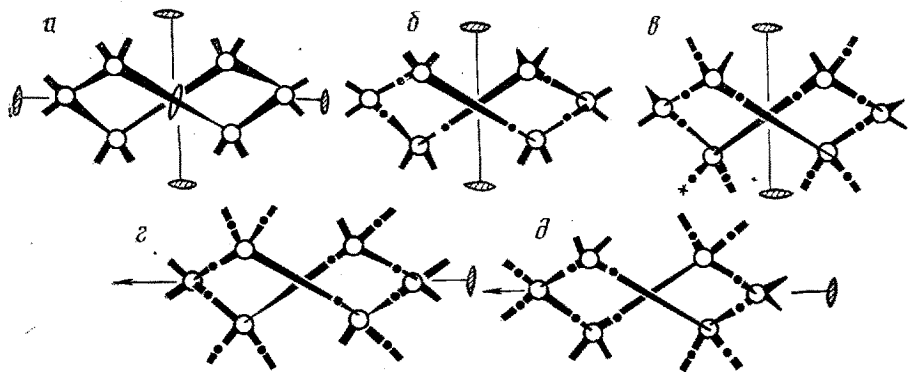


Рис. 25, а—д. Атомная симметрия D_2 цикла «твист-ванна» (а) и обусловленные ею четыре типа протонной упорядоченности (б—д) с общей симметрией C_2

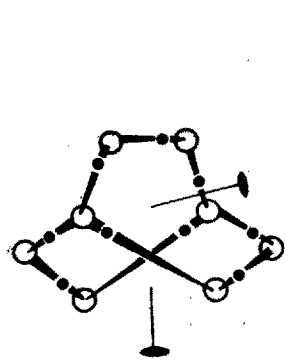


Рис. 26

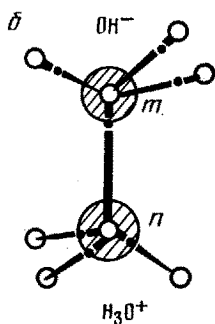
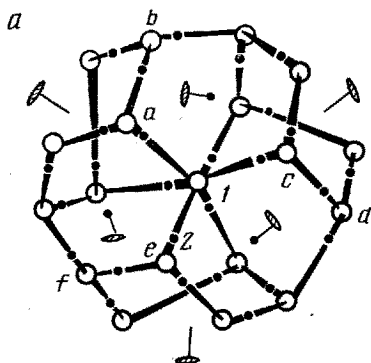


Рис. 27

Рис. 26. Протонная упорядоченность кластера из восьми молекул воды, состоящей из трех циклов «твист-ванна», из которых два полярно упорядочены (на рисунке показаны их оси симметрии второго порядка)

Рис. 27, а, б. Протонная упорядоченность триплета ($G^{H^+}-C_3 \triangleleft D_3$), показаны оси симметрии второго порядка в шести из девяти упорядоченных циклов (а); образование пары «ионных» дефектов по центральной оси триплета — неперменный атрибут симметрии протонной упорядоченности ($G^{H^+}-C_3$) (б) по реакции $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, $\Delta E = 0,98$ эВ при $-10^\circ C$ [38]

«левой» или «правой» H^+ -упорядоченности в структуре льда. Помимо симметричного фактора ($G^{H^+} - Pm$), исключающего возможность энантиоморфной H^+ -упорядоченности протонов в структуре льда, практически их упорядоченность затруднена неизбежным возникновением в кристаллах льда микроскопических 120° — доменов и неизбежным для сплошных структур кинетическим фактором. В несплошных триплетных и во фрактально-триплетных структурах воды, он отсутствует, так как «толщина» образующих их элементов (триплетов и ($T^0 - mL^0 - T^0$) стержней) не более 4,5 Å и 8,0 Å [13].

Гораздо больше возможностей для H^+ -упорядочения, в том числе с образованием левой или правой разновидностей, во фрактально-триплетных структурах воды, состоящих только из циклов типа «твист-ванна» (t-h) с симметрией D_2 , так как только одна из трех взаимно-перпендикулярных осей симметрии второго порядка проходит через середины H-связей этого цикла. Поэтому возможны четыре варианта H^+ -упорядочения в (t-h)-циклах с симметрией C_2 (рис. 25, а—д) и следовательно, вероятность возникновения непрерывных полярно упорядоченных цепочек (...O—H...O—H...O—H...) во фрактально-триплетных структурах из (t-h)-циклов гораздо выше, чем в кристаллах льда, состоящих только из «к» и «h» гексациклов. С реальностью существования таких цепочек в структурах из молекул H_2O связана возможность реализации модели солитонного механизма протонной проводимости в них [40, 41].

**ЭНАНТИОМОРФНАЯ СИММЕТРИЯ ($G^{H^+} - C_3$) ПРОТОННОЙ
УПОРЯДОЧЕННОСТИ ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫХ СТРУКТУР
СВЯЗАННОЙ ВОДЫ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЯ**

Симметрия C_2 протонной упорядоченности (t-h)-цикла (рис. 25, б) не изменяется при присоединении к нему двух молекул воды и образовании кластера, состоящего из трех (t-h)-циклов, причем два из них сохраняют ту же симметрию C_2 полярной циклической цепочки (...О—Н...О—Н...О—Н...) (рис. 26). Три таких кластера симметричным образом конденсируются в универсальный «кирпич» всех параметрических структур воды — L^0 -триплет, причем группа упорядочения протонов в нем ($G^{H^+} - C_3$) является инвариантной подгруппой его атомной симметрии ($C_3 \triangleleft D_3$) (рис. 27, а—б).

Такая модель H^+ -упорядочения триплета предусматривает образование пары «ионных» дефектов OH^- и H_3O^+ на его центральной оси симметрии третьего порядка (рис. 27, б), а 9 из 15 (t-h)-циклов триплета (каждый в отдельности) сохраняют симметрию C_2 (их типы показаны на рис. 25, б, в). Присоединенные к триpletу еще семь молекул к молекулам его трикетра, выделенным буквами а, б; с, д; е, ф на рис. 27, а, преобразуют его в T^0 -кластер — фрактальный аналог тетраэдрического атома в идеальных фракталах с симметрией D_3 и $T-23$ и во фракталь-

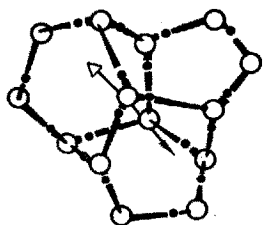


Рис. 28. Симметрия C_3 с учетом протонной упорядоченности комплекса из 14 молекул (атомная симметрия D_3), соответствующего объединению трикетов двух триплетов, соединенных по алгоритму $[3 \times (III + III), n=2]$ в стержнях 6_322 [13]. Этот комплекс является дополнительным к T^0 -кластеру [22]

но-триплетных структурах воды [22]. Атомная симметрия этого кластера из 14 молекул (D_3) допускает ту же инвариантную подгруппу его протонной упорядоченности ($G^{H^+} - C_3$) (рис. 28). Учитывая, что этот кластер является соединительным звеном двух триплетов, «связанных» в стержни $G_0^3 - 6_322$ по алгоритму $[3 \times (III + III), n=2]$ [13] и необходимой «добавкой» к триpletу до T^0 -кластера, можно утверждать, что группа симметрии ($G^{H^+} - C_3$) протонной упорядоченности сохранится во всех стержнях $T^0 - mL^0 - T^0$ ($m=1, 3, 5$) — основного элемента любой фрактально-триплетной конструкции [22]. Следовательно, симметрия идеальных L_j^i и T_j^i -фракталов [22] с учетом их протонной упорядоченности также будет $G^{H^+} - C_3$.

Таким образом, по длине всех ($T^0 - mL^0 - T^0$)-стержней фрактально-триплетных структур воды имеются минимум три пары непрерывных и анти-параллельных полярно упорядоченных цепочек (...О—Н... ..О—Н...О—Н...).

В соответствии с симметрией $G^{H^+} - C_3$ в любом стержне имеются три пары антипараллельных цепочек, проходящие через три «внешних» протонно упорядоченных (с симметрией C_2) (t-h)-цикла, и минимум одна цепочка, проходящая через внутренние (t-h)-циклы и центральную ось триплета (рис. 27, а). Кроме того, по центральным осям стержней полностью упорядоченных триплетов непрерывно чередуются пары «ионных» дефектов ($OH^- - H_3O^+$) (рис. 27, б) *).

* В действительности вряд ли реализуется полная протонная упорядоченность фрактально-триплетных структур с образованием «цепочек» пар ионных дефектов OH^- и H_3O^+ по осям стержней ($T^0 - mL^0 - T^0$). Гораздо более реально неполная протонная упорядоченность без образования парных «ионных» дефектов, но сохраняющая 7 упорядоченных (t-h)-циклов (вместо 9 при полной упорядоченности) из 15 возможных в каждом триплете. Для этого достаточно сместить в альтернативные положения на тех же H-связях только два протона, отмеченные на рис. 27, а цифрами 1 и 2.

Высокая симметрия протонной упорядоченности во фрактально-триплетных структурах воды открывает следующие возможности:

- 1) повышается стабильность этих структур за счет соответствующего вклада в снижение свободной энергии;
- 2) становится реальным солитонный механизм протонной проводимости в них [40, 41];
- 3) появляется подход к решению проблемы хиральной чистоты в объектах живой природы с учетом постоянно действующего внешнего фактора слабых взаимодействий [42—44].

СОЛИТОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВО ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫХ СТРУКТУРАХ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

В структуре льда можно выделить непрерывные цепочки (...O—H... O—H...), а в жидкой воде — нет. Поэтому подвижность протонов во льду только на порядок ниже подвижности электронов в металлах, тогда как протонная проводимость жидкой воды сравнительно низка [40]. Слоистая структура воды (~10 Å—20 Å) в приповерхностных слоях, а также в узких порах, и высокая протонная проводимость вдоль таких слоев позволяют предполагать возможность протонной упорядоченности в них [40]. Важное свойство водородной связи — наличие двух минимумов на кривой потенциальной энергии протона, что соответствует двум возможным равновесным положениям (U_0 и $-U_0$) протона в (O—H...O) и в (O...H—O) состояниях H-связи (рис. 29) и допускающим возможность туннельного эффекта ($\epsilon_0 \rightarrow 0$) [40].

По полярно упорядоченной цепочке H-связей протон переносится в виде «ионных» дефектов OH^- и H_3O^+ , образующихся при диссоциации воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$; $E = 0,98$ эВ при -10°C [38] (рис. 30, а). Наряду с перемещениями в цепочке (O—H...O—H...O—H...) ионных дефектов со стабильной структурой также возможно перемещение ориентационных положительных (D) и отрицательных (L) дефектов Бьеррума, образующихся при вращении молекул воды вокруг одной из двух других тетраэдрических связей (рис. 30, б). В середине цепочки «ионные» (OH^+ и H_3O^+) и ориентационные (L и D) дефекты могут возникать только парами. Возвращение цепочки в первоначальное состояние требует перемещения ориентационного L-дефекта с правого конца на левый. В этой связи еще раз следует отметить важность нескольких антипараллельных цепочек (...O—H...O—H...) и (...H—O...H—O...) в ($\text{T}^0 - \text{mL}^0 - \text{T}^0$)-стержнях фрактальных структур воды, что исключает необходимость перемещения дефектов в обратном направлении для возвращения их в исходное состояние.

Движение иона гидроксония возможно под действием градиента концентрации протонов или внешнего электрического поля. При движении ориентационных дефектов в местах сжатия (D-дефект) возникает избыточный положительный заряд, а в местах растяжения (L-дефект) — отрицательный. Перемещение ориентационных дефектов Бьеррума — кооперативный процесс, связанный с локальным смещением молекул H_2O из равновесных положений. Такая «волна» с неизбежным при ее движении локальным нелинейным искажением структуры цепочки (...O—H...O—H...) стабильна во времени вследствие того, что она соответствует определенным структурам «ионного» (H_3O^+) или ориентационного (D) дефектов. Поэтому такой тип кооперативных механизмов протонной проводимости соответствует движению солитонов по линейным цепочкам [40]. Перемещение этих дефектов может зависеть от температуры, которая определяет ориентационную вязкость. При нулевой температуре подвижность протонов ($\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0075$ см²/с) на порядок выше, чем подвижность D-дефектов ($\mu_{\text{D}} = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с) [38], поэтому проводимость протонов лимитируется переносом самых «медленных» L-дефектов. При повышении температуры скорость перемещения по цепочкам L-дефектов возрастает, а скорость перемещения протонов убывает [40]. Поэтому протонная проводимость, обусловленная суммарным действием обоих

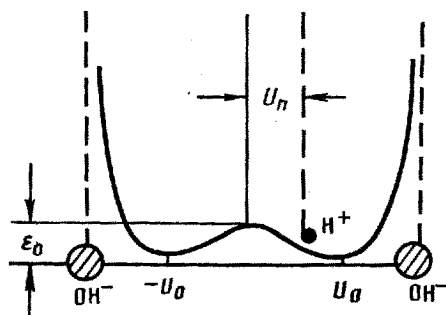


Рис. 29. Кривая потенциальной энергии протона в Н-связи: u_0 — смещение протона; u_n — смещение протона из центрального положения (0,37 Å); ϵ_0 — высота потенциального барьера (4,6 ккал/моль) [41]

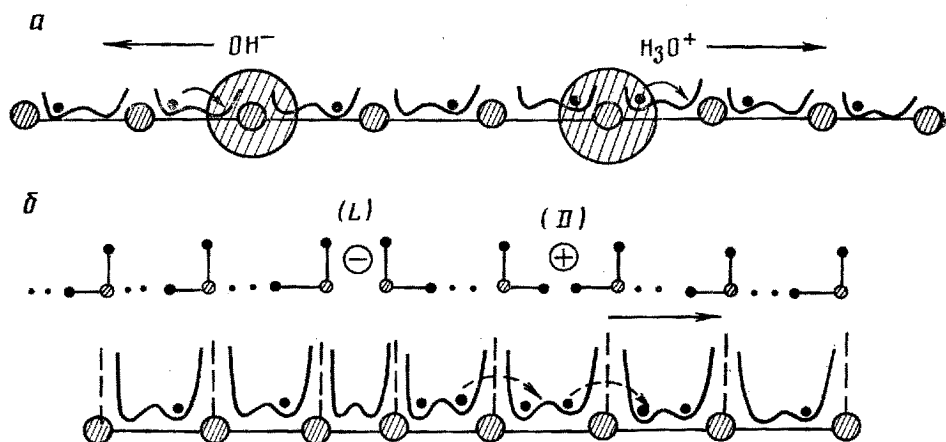


Рис. 30. а—б. Схемы кооперативных механизмов движения протона (слева направо) в полярно упорядоченной цепочке (O—H...O—H...O—H...) связей за счет: а — перемещения парных «ионных» дефектов OH^- и H_3O^+ (отношение подвижностей «ионов» оксония (μ^+) и гидроксила (μ^-) равно $\mu^+/\mu^- = 10 \div 100$ [38]) и б — движения одного из парных ориентационных L- и D-дефектов (положительного D-дефекта) также слева направо [40, 41]

кооперативных механизмов движения протонов по упорядоченным цепочкам Н-связей, возрастает до 30—40° С, а затем уменьшается из-за нарушения протонной упорядоченности в цепочках Н-связей [40].

Вследствие высокой симметрии (C_3) протонной упорядоченности фрактально—триплетных структур воды вдоль всех осей их (T^0 — mL^0 — T^0)-стержней образуются:

а) несколько параллельно и антипараллельно упорядоченных цепочек Н-связей;

б) «стартовые» пары «ионных» OH^- и H_3O^+ дефектов в каждом триплете и T^0 -кластере, необходимые для реализации кооперативного механизма движения протона вместе с «ионом» H_3O^+ и D-дефектом.

Таким образом, во фрактально-триплетных структурах связанной воды, а следовательно, в гидратированных нативных системах живой природы, возможен универсальный солитонный механизм протонной проводимости, обусловленный движением дефектов со стабильной во времени структурой и с нелинейным смещением атомов из своих равновесных положений по многочисленным упорядоченным антипараллельным цепочкам Н-связей в (T^0 — mL^0 — T^0)-стернях.

Значение возможности реализации общего солитонного механизма проводимости по универсальному «токопроводу» — фрактально-триплетным структурам воды, связанным с нативными формами биосистем, весьма велико.

Бряд ли возможен другой универсальный механизм кооперативной проводимости протонов или электронов в самих органических молекулах биосистем, различающихся по составу, структуре и свойствам, и между биоединицами, образующими системы всех уровней. Хотя вполне вероятно, что в глобулярных белках, наряду с таким универсальным кооперативным механизмом протонной проводимости во внешних гидрофильных частях молекул, существует еще и альфа-спиральный кооперативный механизм проводимости во внутренних гидрофобных частях [40].

ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ХИРАЛЬНОЙ ЧИСТОТЫ ОБЪЕКТОВ БИОСФЕРЫ, СВЯЗАННЫЙ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ЭНАНТИОМОРФНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРОТОНОВ ВО ФРАКТАЛЬНО-ТРИПЛЕТНЫХ СТРУКТУРАХ ВОДЫ

Помимо уникальной детерминированной упорядоченности молекул в живых организмах, другой важной особенностью живой природы является воспроизведение огромного разнообразия молекул, почти абсолютно чистого от своих зеркальных аналогов (хирально чистое состояние). Вполне вероятно, что эти две важнейшие особенности живой природы имеют общую природу, учитывая универсальность законов ее организации.

Современное состояние проблемы хиральности дано в работе Л. Л. Морозова [42], основные положения которой кратко изложим здесь. Возникновение хирально чистой биосферы, т. е. возникновение жизни, произошло как фазовый переход, потому что эволюционный путь ее возникновения невозможен. Еще Пастер считал, что зеркальная асимметрия живого — следствие диссимметрии Вселенной, которая на данном этапе развития науки рассматривается как результат воздействия диссимметрии слабых сил постоянно действующего внешнего фактора (первичные продольно—поляризованные электроны от β -распада и «ретрансляция» через вторичные частицы, возникающие от взаимодействия первичных частиц со средой: циркулярно—поляризованные фотоны тормозного излучения и вторичные электроны ионизации) [42]*).

Л. Л. Морозов сформулировал требования к физическим свойствам сортировочных устройств, воспринимающих эти постоянно действующие слабые воздействия внешнего фактора и способных произвести хирально чистый отбор биополимеров в системах биосферы. Известно, что можно регистрировать «недоверенные» квантовые события, превращая их в макроскопически «доверенные». Для этого необходимо неустойчивое (или метастабильное) исходное состояние, в котором микроскопические явления служили бы пусковым механизмом последующей реализации макроскопического события: конденсации, фазового перехода, приводящего к новому макроскопическому состоянию. Например, микроскопическая затравка одного из веществ приводит к выделению его кристаллов из смеси пересыщенного раствора, детектируя молекулы по сортам и подавляя шумы передачи информации [42]. Поэтому возникновение хирально чистого самовоспроизведения в биосфере (на молекулярном уровне) — это прежде всего вопрос о физическом механизме такого фазового перехода. «Возможно, что будут обнаружены объекты и процессы, которые способны, отталкиваясь от слабой асимметрии ядерного уровня, создать хиральную чистоту конечного состояния в формах органической материи. Таким образом, центр тяжести исследований смещается в вопросы физики конденсированных состояний вещества и кооперативных явлений. Такой подход к этой проблеме позволяет объединить открытые нам тени законов неживой и живой материи, включить возникновение и развитие живого в единую цепь эволюции Вселенной, показать,

* Статистические гипотезы имеют общее слабое место — необходимость предположения о возникновении жизни в одном ареале и как об единичном событии. Поэтому, целесообразнее искать на какой-то стадии развития возможность проявления воздействия постоянно действующего фактора, давшего направление дальнейшей эволюции в целом [42].

что возникновение, по крайней мере, первичных законов биоорганического мира — явление того же порядка, что и генезис других законов физической природы» [42].

Принимая гипотезу постоянно действующего фактора внешних слабых сил, сформулируем такую последовательность вопросов, ответы на которые привели бы к созданию целостной конкретной модели в рамках этой гипотезы:

- 1) какая составляющая (часть) структуры биосистем наиболее подвержена воздействию таких слабых сил и способна реагировать на них своими изменениями;
- 2) на какой стадии организации живой природы стала возможной хиральная чистота;
- 3) как усиливаются и передаются возникшие изменения;
- 4) как реализуется самоорганизация и саморепродуцирование биосистем.

Неравноправие правого и левого имеет много экспериментальных подтверждений в слабых взаимодействиях ядерной физики. Очевидно, и в атомных структурах биополимеров, по крайней мере, для сопоставляемых порядков величин, вполне возможны те же дефекты неравноправия правого и левого. Очевидно, это может относиться к какому-то своеобразному перераспределению силовых полей молекул, проявляющемуся в неравенстве сил слабых взаимодействий между их левыми или правыми формами, или, что более вероятно, вследствие конкретности структуры и свойств объекта воздействия, в перераспределении (упорядочении) протонов водородных связей в нативных биополимерах (как в самих молекулах, так и в связанной с ними воде).

В части I этой статьи показана возможность непротиворечивой и однозначной возможности самоорганизации параметрических фрактально-триплетных структур со всеми специфическими структурными свойствами биосистем. Кроме того, эти структуры воды оказались совпадающими со структурами нативных форм периодических биополимеров и капсул вирусов по симметрии, топологии и метрике [13, 29].

Возможная схема химической эволюции на ранних стадиях организации живой природы с учетом воздействия асимметричных слабых сил постоянно действующего внешнего фактора такова:

1) энантиоморфное упорядочение протонов под воздействием асимметричных внешних слабых сил, возможное только во фрактально-триплетных структурах воды^{*}), выделяет левую форму (L^0) триплетов за счет снижения ее потенциальной энергии вследствие преимущественной возможности упорядочения в ней протонов;

2) уже на этой стадии вполне возможен матричный синтез гидратированных форм первых периодических биополимеров (РНК, полипролин, β -домены) на параметрических L^0 -триплетных структурах воды^{**}) из соразмерных с ними «абиогенных» мономеров, знак энантиоморфизма которых определяется строением L^0 -триплетов (см. часть II, табл. 3 и [13]). Таким образом проблема хиральной чистоты в живой природе возможно была «решена» уже на стадии образования первых периодических биополимеров. Одноцепочечные РНК смогли полимеризоваться в «предрасплетенную» двойную спираль ДНК со спаренными основаниями на одной из параметрических L^0 -триплетных структур (см. часть II, табл. 3 и [13]) и, таким образом, мог возникнуть единый материальный носитель информационно-матричного механизма синтеза;

^{*}) Вследствии того, что диспирационное преобразование исходного кристаллического модуля структуры льда содержит дисклинационную $\{+\alpha_N\}$ и трансляционную (τ_N) компоненты, что соответствует шарнирному (конформационному) скручиванию, триплет образуется в двух энантиоморфных формах (L и D).

^{**}) Возможна еще дополнительная стабилизация водных триплетных структур, не исключающая возможности их взаимодействия с комплементарными биополимерами. Помимо H_2O такие структуры может образовывать только SiO_2 , а точнее поликремнекислота [45, 46], причем длина связей $Si-O-Si$ только на 10% больше H -связей. Очевидно, поэтому кремнезем так же, как и вода, сыграл выдающуюся роль в зарождении и сохранении жизни на земле [47].

3) Конформации различных более стабильных и «плотноупакованных» форм ДНК, соответствующих функциям хранения генетической информации, также определяются комплементарными с ними параметрическими водными структурами, но из сдвойникованных $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов (см. часть II, табл. 4 и [13]). На этой стадии химической эволюции уже возникшая хиральность цепочек РНК и ДНК, как гораздо более сильно действующий фактор по сравнению с воздействием слабых внешних сил, определяет другой знак энантиоморфизма сдвойникованных $[D^0 \sim D^0]$ -триплетов в комплементарных с ними структурах воды;

4) На всех последующих стадиях иерархической организации биосистем (по принципу «система систем») знак энантиоморфизма триплетов всех комплементарных фрактально-триплетных структур воды соответствующих иерархических уровней определяется особенностями устойчивых структур нативных форм биоединиц, предыдущих уровней иерархии, образующих систему.

Рассмотренная конкретная схема не противоречит общепринятым общим взглядам на эту проблему, характеризующимся тремя отличительными особенностями:

1) неравновесность биосистем допускает появление неравновесных, но «стационарных» асимметричных соединений (структур);

2) выбор одного из них, благодаря внешнему слабому воздействию в соответствии с принципом Кюри; в некоторые моменты развития особенно чувствительны к таким воздействиям именно неравновесные системы;

3) автокаталитические процессы самоорганизации и саморепродуцирования, основанные на дискриминационных силах и индуцировании [43].

Часть IV

РЕЛИКТОВАЯ «РЕШЕТКА» Н-МОДУЛЬНЫХ СТРУКТУР СВЯЗАННОЙ ВОДЫ И ЕЕ ВОЗМОЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ БИОСИСТЕМ

Для реализации самосборки нативных биосистем, и не только из квазиэквивалентных частей, необходимо, по меньшей мере, два условия:

1) общий метрический стандарт (базис) для всех биосистем, исключаяющий появление случайной метрики, что обеспечивает соразмерность частей на всех уровнях иерархии биосистем и возможность многочисленных взаимодействий в них по горизонтальным связям;

2) фактор дальнего действия за счет проявления многочисленных слабых сил, но с явной структурно-материальной природой, обеспечивающий детерминированную организацию таких биосистем, как трехмерно упорядоченные лиотропные жидкие кристаллы белков и других биополимеров глобулярной формы с расстояниями между молекулами $\geq 10 \text{ \AA}$ [48].

В природе известен такой материальный фактор дальнего действия упорядочения — это кристаллическая решетка, организующая упорядоченное расположение частиц в пространстве на огромных (по сравнению с их размерами) расстояниях.

Возможная роль Н-модульных структур связанной воды может проявляться не только в «контактной» организации биосистем, когда имеет место непосредственное взаимодействие частей (полимеризация периодических биополимеров [13] и самосборка капсул вирусов [29]), но и при «дальнедействующей» организации биосистем (лиотропика глобулярных биополимеров и их кристаллов, содержание растворителя в которых достигает 70—80 объемных процентов). Описанные выше симметричные структуры $L^0(D^0)$ -триплетов и T^0 -комплекса, а также обусловленные ими самоорганизующиеся фрактально-триплетные параметрические структуры являются симметризированной «вырезкой» из всех возможных структур Н-паутины с природой ветвящихся статистических фракталов [13]. Оказывается, что в «Н-паутине» возможно выделение и другого типа периодических образований — реликтовой «решетки» как системы ее узлов,

периодически повторяющихся в параллельном положении в трехмерном пространстве.

В одномерной H -модульной структуре с симметрией скрученного стержня $a_\infty \alpha_i / 2$ [49], где a_∞ — период H -модуля, а α_i — иррациональный поворот; при его трансляции можно подобрать такое число (m) a_∞ -трансляций, при котором H -модуль снова окажется в параллельном положении, как при трансляции в обычной кристаллической решетке ($n 2\pi = \alpha_i m$, m и n — целые числа). Образование трехмерной решетки с общим значением псевдопериода ($m a_\infty$) вполне возможно, так как диспирации — одномерные H -модульные структуры пересекаются или жестко перекрещиваются под строго определенными углами (60° , 30° и 90°). Эта «решетка» в H -паутине будет отличаться от обычной тем, что содержание объемов ячеек будет различное, а узлы в параллельном положении могут повторяться с пропусками. Наличие такой «решетки» с трехмерной системой узлов, пронизывающей всевозможные H -модульные структуры («паутина» и параметрические, триpletные, фрактально-триpletные), вполне удовлетворяет ранее сформулированным двум необходимым условиям для детерминированной самосборки нативных биосистем.

При непротиворечивом переходе в обобщенную кристаллографию, где велика роль модуля, в ее структурах должен сохраниться реликт классической кристаллографии в виде этой «решетки», тогда как в классической кристаллографии при огромной роли решетки все же возможно выделение модуля как реликта обобщенной кристаллографии.

ОСОБЕННОСТИ КВАЗИПЕРИОДИЧНОСТИ ОДНОМЕРНОЙ H -МОДУЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ — « $+60^\circ$ »-ДИСПИРАЦИИ

Рассмотрев сходство и различие одномерных структур из кристаллических M_w -модулей и их диспирационно преобразованных аналогов (H -модулей), можно лучше понять особенность периодического строения « $+60^\circ$ »-диспирации — одномерной H -модульной структуры. Оба модуля (рис. 32, б—г) образованы только гексациклами, которые транслируются вдоль оси каналов (в структуре льда, лонсдейлита — это ось зоны [0001], а в H -структурах чередуются по оси « $+60^\circ$ »-диспирации) и образуют его боковую поверхность.

Напомним, что в структуре льда по оси канала [0001] чередуются циклы типа «кресло», а циклы типа «ванна» образуют его поверхность, тогда как в « $+60^\circ$ »-диспирации все гексациклы только «твист-ванны» ($\theta=38^\circ$). Соединения гексациклов по осям каналов обеих структур однозначное: три соединяющих их связи образуют вместе с ними три боковых гексацикла. Однотипна и симметрия структуры обоих каналов (ряда [0001] и « $+60^\circ$ »-диспирации) — $a_\infty \alpha_i / 2$ [49]; отличаются только углы трансляционных поворотов (во льду $\alpha_i=0^\circ$ и 60°), соответствующие оси симметрии 6_3 , а в диспирации значение α_i иррациональное (36°), соответствующее структуре обобщенной кристаллографии, производной от структуры льда. Но имеются и существенные различия. В структуре льда гексациклы можно вставить или убрать только целиком, что соответствует добавлению или отсоединению M_w -модуля. В структуре « $+60^\circ$ »-диспирации цикл «твист-ванна» можно также добавить или убрать целиком, что также соответствует трансляции H -модуля. Но этот же цикл можно присоединить или отсоединить в три приема, добавляя к выступам (cf) исходного цикла (abcdef) димер (ik) с образованием нового цикла (ikcdef) по оси канала и еще одного цикла (abskif) на боковой поверхности « $+60^\circ$ »-диспирации (рис. 31, а). При последующем присоединении к выступам (ek) нового цикла (ikcdef) еще одного димера (lm) образуется новый цикл (femlki) по оси диспирации (рис. 31, а, б) и цикл на боковой поверхности (cdemlk).

Образование цикла (iklmprn), соответствующего трансляции целого H -модуля ($\tau=4,44 \text{ \AA}$), завершается после присоединения третьего димера (pr) к выступам (im) цикла (femlki), образовавшегося по оси диспирации после присоединения второго димера (ml) (рис. 31, а). На боковой

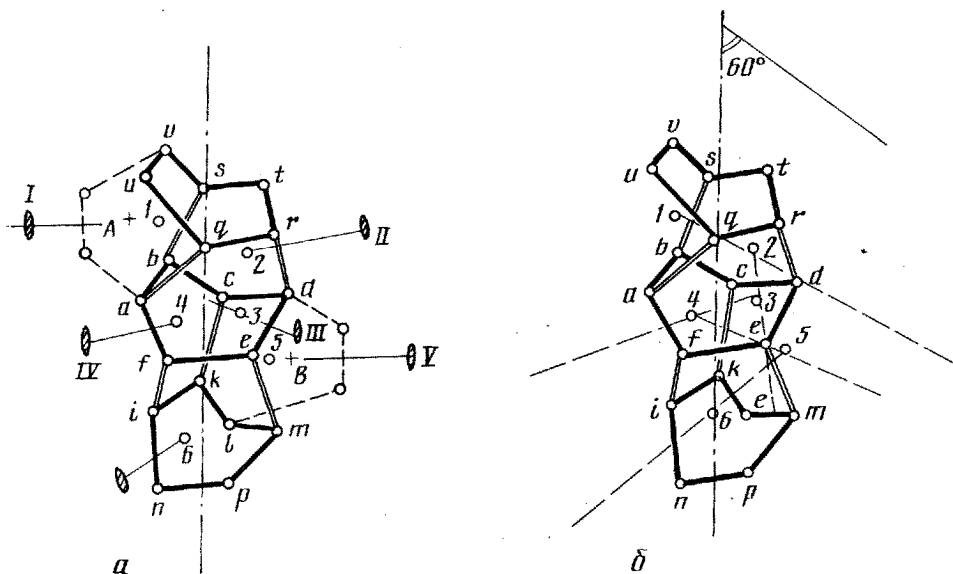


Рис. 31, а—б. Два типа одномерной квазипериодичности Н-модульной «+60°»-диспирации: а—в виде осей симметрии второго порядка, перпендикулярных к ее оси, и диспираций, жестко перекрещивающихся с ней под прямым углом по этим осям симметрии второго порядка; б—в виде косоугольного геликоида осей диспираций, пересекающих ее под углом 60° и развернутых относительно друг друга по оси геликоида на угол $\alpha_n = 132^\circ$ (шаг геликоида $\tau/3 = 1,48 \text{ \AA}$, τ — период Н-модуля, равный 4,4 Å)

поверхности диспирации при этом также образуется еще один цикл (femrni).

Два цикла (abcdef) и (iklmnp) по оси Н-модуля развернуты относительно друг друга на 36° ($132^\circ \times 3 - 360^\circ = 36^\circ$), так как каждый из двух промежуточных циклов (cdefki) и (cdemlk) развернут относительно исходного цикла (abcdef) на 132° и $132^\circ \times 2 = 264^\circ$ соответственно (см. рис. 31, а). Таким образом, в отличие от кристаллического M_w -модуля период «+60°»-диспирации (Н-модуль) делится на три равные части ($\tau/3 = 1,48 \text{ \AA}$), которые можно прибавлять или отнимать от целочисленной Н-модульной периодичности диспираций, что открывает новые возможности для гибкого изменения периодичности в Н-модульных структурах.

Другим важным различием в строении одномерных структур из кристаллических M_w -модулей (каналы по $[0001]$) и Н-модулей («+60°»-диспираций) является максимально возможное число одномерных модульных структур в пучке их пересечения. Канал по оси $[0001]$ в структуре льда, соответствующий одномерной кристаллической модульной структуре, пересекает еще три перпендикулярных ему канала по $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, тогда как в Н-модульных структурах возможно пересечение только двух диспираций, проходящих через общий гексацикл. На рис. 10, б видно, что через каждый гексацикл L° -триплета проходит по две диспирации, пересекающиеся под углом 60° (две оси типа I, перпендикулярные оси симметрии третьего порядка триплета). Следовательно, через каждые два смежных боковых цикла можно провести наклоненные под углом 60° диспирации (1—2, 2—3, 3—4 и т. д. на рис. 31, б), разделяющие период Н-модуля (τ) на три равных части ($\tau/3 = 1,48 \text{ \AA}$) — минимальные псевдопериоды всех Н-модульных структур.

Азимутальный угол разворота двух соседних наклонных диспираций равен 132° , так как каждый новый боковой гексацикл, соответствующий ее выходу, образуется за счет присоединения одного димера к гексациклам, чередующимся по оси вертикальной диспирации (рис. 31, б) и также развернутым относительно друг друга на 132° .

В результате возможна квазипериодичность чередующихся по оси

диспираций гексациклов и наклонных к ней диспираций, так как после присоединения 11 димеров последний заверченный цикл становится в почти параллельное положение к исходному с минимально возможным отклонением, равным 12° ($132^\circ \times 11 = 1452^\circ = 360^\circ \times 4 + 12^\circ$). Если учесть, что при трансляции Н-модуля, соответствующей присоединению целого цикла «твист-ванна», он поворачивается на 36° , то за 10 таких трансляций Н-модуля можно выйти на «чистую» трансляцию с периодом 44 \AA ($a_\infty = 4,4 \text{ \AA}$). Но возможно образование периодической Н-модульной решетки со значительно меньшим периодом, а следовательно, более реальной. Компенсация минимально возможного отклонения от параллельности циклов «твист-ванна» (12°) вполне реальна в замкнутых петлях двух- и трехмерных решеток в случае слабых, но направленных Н-связей, стремящихся образовать полностью связанную пространственную структуру. Период такой «решетки» ($a_0 = 11 \times \tau/3 = 11 \times 1,48 \text{ \AA} = 16,3 \text{ \AA}$) отличается от периода кристаллической решетки тем, что он не кратен целому числу модулей ($11/3 = 3 + 2/3$ периода Н-модуля). Помимо непрерывной квазипериодичности гексациклов по оси диспирации и наклонных по отношению к ней пересекающих ее диспираций, возможна еще одна прерывистая квазипериодичность осей симметрии второго порядка, перпендикулярных к оси диспирации (I—V на рис. 31, а), также проходящих через каждый боковой гексацикл в соответствии с его симметрией D_2 .

На рис. 31, а видно, что после четырех поворотов на 132° оси симметрии второго порядка (I и V) становятся почти антипараллельное положение с той же точностью что и гексациклы ($132^\circ \times 4 = 528^\circ = 180^\circ \times 3 - 12^\circ$). Ось второго порядка (III), проходящая через боковой гексацикл (qrdefa) на рис. 31, а, после двух поворотов на 132° становится в почти перпендикулярное положение к антипараллельным осям I и V ($132^\circ \times 2 = 264^\circ = 90^\circ \times 3 - 6^\circ$). По этим осям симметрии второго порядка жестко связаны и скрещиваются диспирации, в том числе и под прямым углом, так как ось симметрии второго порядка является подгруппой пересечения в сплетении групп симметрии $[D_3^{c_2}C_2]$ их Н-модулей. Положения осей двух параллельных диспираций, перпендикулярно скрещенных с осью диспирации, показано на рис. 31, а, отмечено буквами А и В на антипараллельных осях второго порядка (I и V).

Поскольку, в отличие от кристаллической решетки, в узле реликтовой «решетки» Н-модульных структур не могут пересекаться три канала (эквивалентных диспирациям), то ее узел представляет комбинацию либо из трех перекрещивающихся жестко связанных взаимно перпендикулярных диспираций^{*}, либо трех попарно пересекающихся диспираций, а это создает возможности для гибкого изменения разрешенных значений периодов на базе реликтовой «решетки».

Возможно весьма разнообразное конструирование периодичности на основе универсального периода реликтовой «решетки» ($a_0 = 16,3 \text{ \AA}$) в виде алгебраической суммы $k \cdot a_0 + l \cdot 4/3 \tau + m(2/3 \tau)$, где k — любое целое число, а m и l равны 0 или ± 1 . Положительные или отрицательные смещения на $4/3$ или $2/3 \tau$ от нормального положения узла в одномерной последовательности $(k+1)a_0$ сохраняют параллельное положение двух взаимно перпендикулярных перекрещивающихся диспираций, образующих тройной узел с диспирацией, совпадающей с направлением одномерной «решетки» в нулевом, $(ka_0 + 4/3 \tau)$ и $(ka_0 + 2/3 \tau)$ узлах (рис. 32, а—в).

Следует отметить, что при смещении на $(+2/3 \tau)$ пара скрещенных диспираций поворачивается на 90° (рис. 32, в), тогда как при смещении на $(+4/3 \tau)$ она остается в антипараллельном положении (рис. 32, а, б). Аналогичная картина такой эластично изменяющейся периодичности возможна и при другом типе строения узла реликтовой «решетки». Все возможные значения добавок к цельнократным периодам $(k \cdot a_0)$, сохраняющие несоизмерную периодичность только в случае $ka_0 + l(4/3 \tau) +$

^{*} Под прямым углом в L^0 -триплете перекрещивается три диспирации II типа (см. рис. 10, б) как образующие с его осью симметрии третьего порядка угол $\sim 55^\circ$ [13], что соответствует углу между ребром куба $\langle 100 \rangle$ и его телесной диагональю $\langle 111 \rangle$.

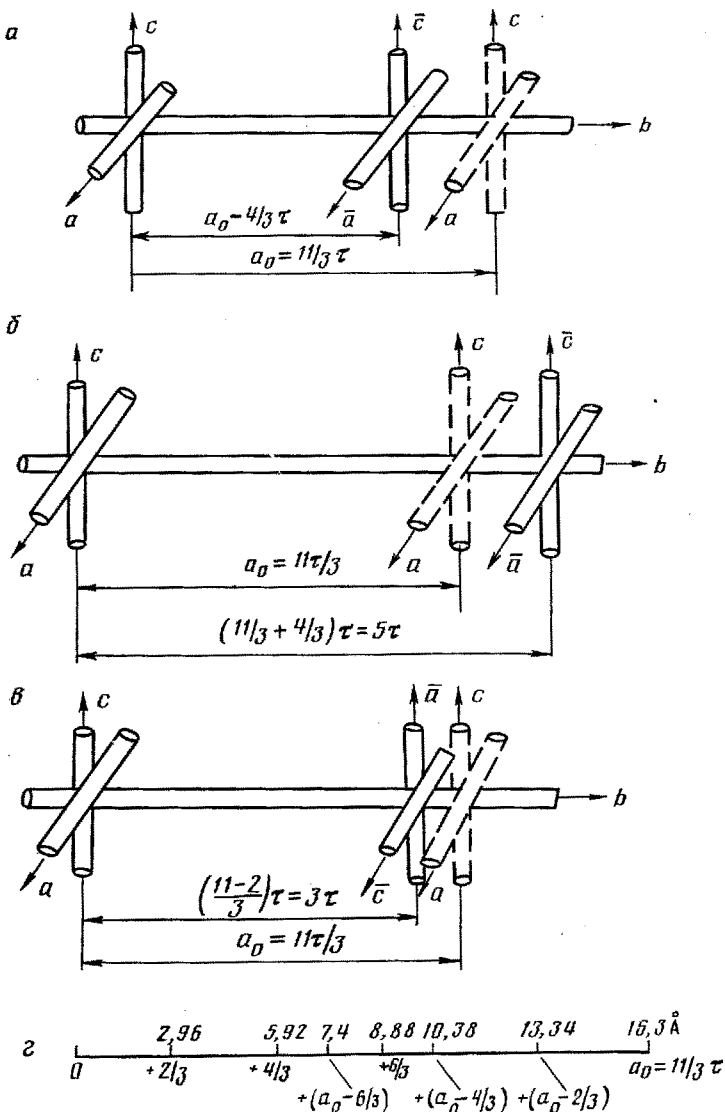


Рис. 32, а—г. Нерегулярная периодичность Н-модульных «+60°»-дифракций типа $k \cdot a_0 + m(4/3\tau) + l(2/3\tau)$, где k — любое целое число; a_0 — период реликтовой «решетки» (16,3 Å), m и $l = 0, \pm 1$; $\tau/3 = 1,48$ Å в замкнутых петлях трехмерной «решетки», производной от реликтовой: а — периодичность типа $ka_0 + (a_0 - 4/3\tau) = (k+1)a_0 - 4/3\tau$ при антипараллельном положении пары ортогональных перекрещивающихся дисираций, образующих узел решетки а и \bar{a} , с и \bar{c} ; б — периодичность типа $k \cdot a_0 + 4/3\tau$ при антипараллельном положении дисираций в узле решетки; в — периодичность типа $k \cdot a_0 + 2/3\tau$; пара ортогональных перекрещивающихся дисираций в новом узле повернута на 90°; г — линейчатый спектр «разрешенных добавок» к соразмерной периодичности ($k \cdot a_0$)

+ $m(2/3 \tau)$, представлены в виде спектра их разрешенных значений на рис. 32, г. Учитывая, что минимальная величина зазора между разрешенными значениями добавок в этом дискретном спектре равна 1,48 Å, очевидно, что допустимая ошибка вычисления периодов по $(k \cdot a_0 + l(4/3 \tau) + m(2/3 \tau))$ должна быть примерно 2,5—3,5% в интервале значений периодов 30—50 Å, а в интервале значений периодов 150—200 Å — порядка 0,5—1%.

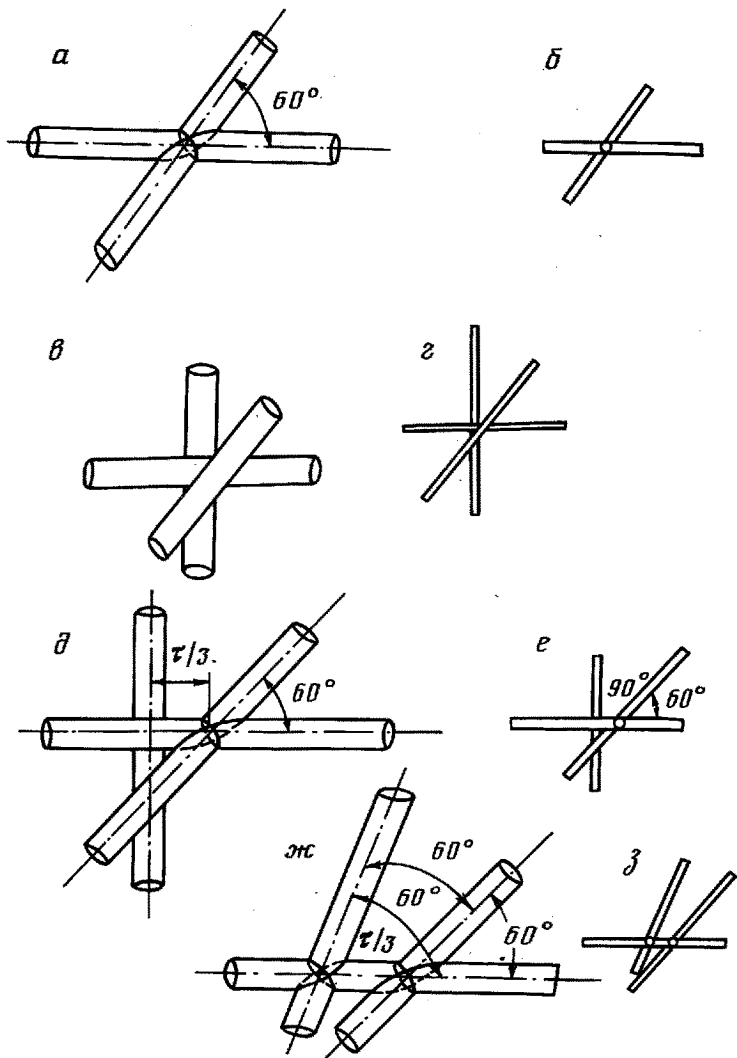


Рис. 33, а—з. Алгоритм ветвления «+60°»-диспираций и возможные типы тройных узлов во фрактальной N-паутине: а — пересечение двух диспираций под углом 60°; б — его схематическое изображение; в — I тип тройного узла, образованного тремя взаимно перекрещивающимися диспирациями; г — его схематическое изображение; д — II тип тройного узла, образованного двумя пересекающимися диспирациями и третьей, перекрещивающейся с одной из них под прямым углом; е — его схематическое изображение; ж — III тип тройного узла, образованного тремя пересекающимися диспирациями; з — его схематическое изображение

АЛГОРИТМ ВЕТВЛЕНИЯ «+60°»-ДИСПИРАЦИЙ, ВОЗМОЖНЫЕ ТИПЫ ТРОЙНЫХ УЗЛОВ В N-MОДУЛЬНОЙ ПАУТИНЕ И ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ИМИ СИММЕТРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК РЕЛИКТОВЫХ «РЕШЕТОК»

Возможность ветвления «+60°»-диспирации обусловлена тем, что она образована только из гексациклов «твист-ванша», а через каждый из них можно провести две пересекающиеся в нем диспирации под углом 60°. В N-паутине статистических фракталов, образованных этими ветвящимися диспирациями, возможны узлы в виде модульных кластеров (L^0 -триплеты и T^0 -комплексы), в которых пересекаются и скрещиваются максимально возможное число диспираций (9 в L^0 -триплетах и 12 в T^0 -кластерах).

Поэтому алгоритмы ветвления «+60°»-диспираций, обусловленные их взаимодействием в трехмерном пространстве, удобнее всего проанализировать в структуре триплета, в котором все диспирации классифицируются на три типа (I, II и III) по их ориентации к его оси симметрии

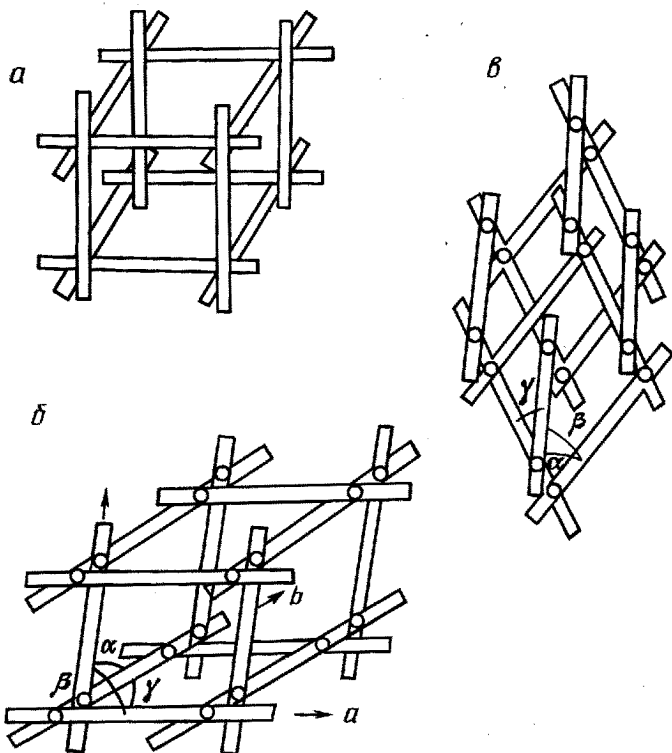


Рис. 34, а—в. Типы примитивных элементарных ячеек реликтовых «решеток», построенных на Н-модульных «+60°» — диспирациях и трех типах возможных тройных узлов в Н-паутине: а — ортогональная (кубическая (k_1a_0), тетрагональная (k_1a_0, k_2a_0) и ромбическая (k_1a_0, k_2a_0, k_3a_0)); б — триклинная ($a=b=c=a_0; \alpha=\gamma=60^\circ, \beta=90^\circ$); в — ромбоэдрическая ($a=b=c=a_0, \alpha=\beta=\gamma=60^\circ$)

третьего порядка [13], тогда как в кубическом Γ^0 -комплексе все 12 диспираций эквивалентные.

В связи с анализом алгоритма ветвления и возможных типов элементарных ячеек реликтовых «решеток» интерес представляют только величины характерных углов для разных видов взаимодействия двух диспираций (пересечение и перекрещивание) и тройные узлы, образованные тремя диспирациями, как элементы ячейки решетке, определяющие ее симметрию. В табл. 7 и на рис. 33, а—з представлены все виды взаимодействия диспираций, характерные для них углы и типы диспираций в L^0 -триплете, соответствующие им.

Три возможных типа тройных узлов в Н-паутине (см. табл. 7) определяют симметрию примитивных элементарных ячеек реликтовой «решетки» с общим периодом $a_0=16,3 \text{ \AA}$. Узел I типа решетки ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) определяет семейство примитивных элементарных ячеек с ортогональными осями: кубической ($a=a_0$ и $a=k_1a_0$), тетрагональной ($a=b=k_1a_0$ и $c=k_2a_0$) и ромбической ($a=k_1a_0, b=k_2a_0, c=k_3a_0$) (рис. 34, а). Узел II типа ($\alpha=\gamma=60^\circ, \beta=90^\circ$) определяет триклинную симметрию примитивной элементарной ячейки даже при равенстве всех трех периодов решетки (рис. 34, б). Узел III типа однозначно определяет ромбоэдрическую ячейку ($a=b=c=a_0, \alpha=\beta=\gamma=60^\circ$) (рис. 34, в).

Атомная модель диспирационной триклинной ячейки показана на рис. 35, а, б в двух ориентациях, позволяющих увидеть два плоских угла тройного узла II типа (60° и 90°). Кроме того, видно, что в обеих петлях этой ячейки (квадратной и ромбической с углом 60°) можно выделить несоразмерный период, равный ($a_0=4/3 \tau$). Видно, что положение жестко перекрещивающихся с одной из осей обеих петель диспираций, показанных на рис. 35, а, б в виде стержня, сохраняет параллельность с другой осью при смещении на разрешенную «добавку» несоразмерности,

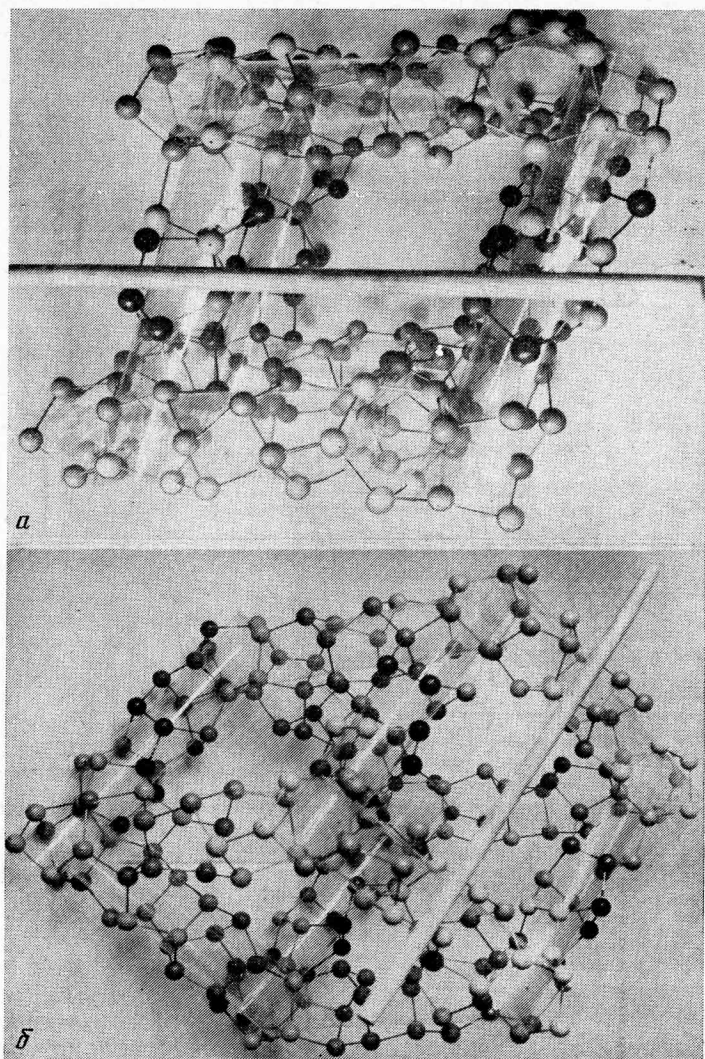


Рис. 35, а—б. Атомная модель триклинной примитивной элементарной ячейки ($a=b=c=16,3 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=60^\circ$, $\beta=90^\circ$) реликтовой «+60°» — диспирационной «решетки» в двух ориентациях: а — на плоскость осей «а» — «с»; б — на плоскость осей «b» — «с»

равную ($a_0 - 4/3 \tau$), как и на схеме рис. 32, а. Плоскую гексагональную сетку ($G_2^3 - P622$, $a=8 \text{ \AA}$), показанную на рис. 36, а, образуют L^0 -триплеты, соединенные по алгоритму I+I, $n=1$ [13]. Удвоенный период этой сетки соответствует универсальному периоду a_0 (16,3 Å) реликтовой «решетки». Возможно также образование стержней L^0 -триплетов ($G_1^3 - 6_22$, $[3 \times (\text{III} + \text{III})$, $n=2$], $a=43 \text{ \AA}$ [13]), перпендикулярных к этой сетке, причем псевдопериод $c/3=14,3 \text{ \AA}$ повторяет в каждом третьем слое триплетов параллельное положение соединительных диспираций I типа. Таким образом, в статистической «Н-паутине» возможен также выбор гексагональной и тригональной ячеек с периодами $a=b=k a_0 + l(4/3 \tau) + m(2/3 \tau)$ и $c=n \cdot 14,33 + m \cdot 2/3 \tau$, где n — целое число, а m, l равны 0 и ± 1 .

Наконец, в кубической «решетке» возможен выбор моноклинной элементарной ячейки (рис. 36, в), в которой набор возможных углов моноклинности (β) определяется набором кратчайших векторов «решетки» к узлам типа $\langle h10 \rangle$ в координатах кубической системы ($\beta=90^\circ + +\arctg l/h$).

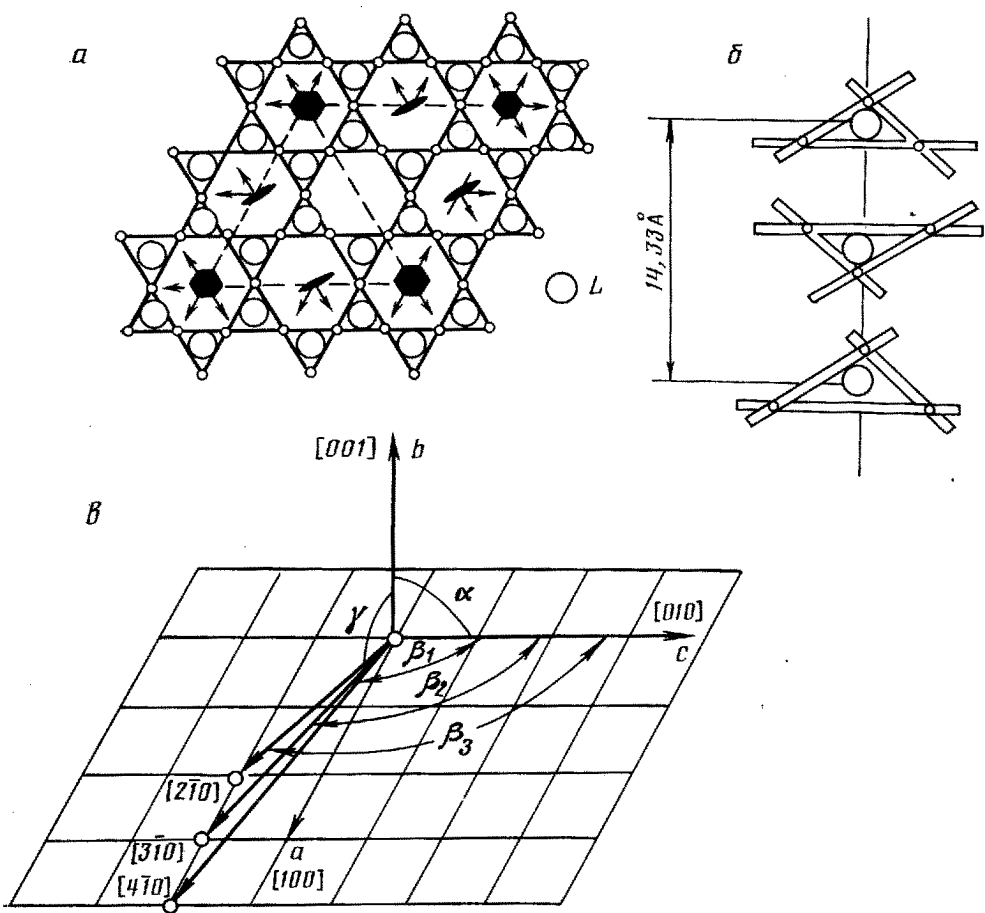


Рис. 36, а-в. Гексагональная и моноклинные элементарные ячейки реликтовой «решетки» в Н-модульной паутине «+60°» — дисперсией: а — триплетная плоская гексагональная сетка (P622), образованная пересекающимися дисперсиями I типа (I+I, $l=1$ [13]); б — псевдопериод перпендикулярного к этой сетке стержня триплетов $\{6_322, 3x[III+III], n=2$ [13] и положения в них пересекающихся дисперсий, образующих гексагональную сетку ($a_0=16,3 \text{ \AA}$, $a=b=a_0$, $\gamma=120^\circ$); в — возможный выбор примитивных моноклинных элементарных ячеек в кубической реликтовой «решетке» и предпочтительные значения моноклильных углов (β): $a=b=c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90^\circ+\arctg 1/h$ ($h=2, 3, 4$); $\beta_3=90^\circ+\arctg (1/2)=116,5^\circ$; $\beta_2=90^\circ+\arctg (1/3)=108,5^\circ$; $\beta_1=90^\circ+\arctg (1/4)=104^\circ$

При положении оси «а» моноклинной ячейки, соответствующей направлению $[2\bar{1}0]$, угол $\beta=90^\circ+\arctg 1/2=116,5^\circ$, а при положениях осей «а» по направлениям $[3\bar{1}0]$ и $[4\bar{1}0]$ углы β соответственно равны $108,5^\circ$ и 104° .

Таким образом, можно выделить в Н-модульных статистических фрактальных структурах типа «паутина» реликтовую «решетку» со всеми возможными типами элементарных ячеек (по симметрии), но с общим универсальным периодом $a_0=11/3 \tau=16,3 \text{ \AA}$, от которого производны все несоизмеримые периоды типа $k \cdot a_0 + l(4/3 \tau) + m(2/3 \tau)$. Реликтовая «решетка», пронизывая все фрактальное пространство Н-модульной паутины, даже при пропусках многих узлов, ставит оставшиеся узлы в параллельное положение при самом разнообразном заполнении ее ячеек случайно ветвящимися дисперсиями. Уместна аналогия такого «разливанного» решеткой пространства с трехмерной канвой, по которой можно по одним и тем же правилам вышивать случайные или периодические узоры, причем периоды последних будут определяться векторами между узлами такой канвы («решетки»). Поэтому все периоды параметрических триплетных структур связанной воды [13] должны соответ-

ствовать векторам реликтовой «решетки» (для простоты сравним только с векторами кубической решетки). Например, периоды спиралей из триплетов, соединенных по алгоритмам $I+II$, $n=1$ и $I+II$, $n=2$, равны $\sim 17 \text{ \AA}$ и 35 \AA [13] (рис. 12, б, 14, а), что соответствует периоду реликтовой «решетки» и производному от нее несоизмерному периоду $2a_0 + 2/3 \tau = 32,6 + 2 \times 1,48 = 35,6 \text{ \AA}$ ($\Delta = 1,7\%$).

ОСОБЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БЕЛКОВ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ИХ СИММЕТРИИ, МЕТРИКИ И МОРФОЛОГИИ С РЕЛИКТОВОЙ «РЕШЕТКОЙ» Н-МОДУЛЬНОЙ ПАУТИНЫ

Существенное отличие белковых кристаллов от кристаллов более простых веществ (неорганических и органических) состоит в том, что они содержат большое количество воды и существуют лишь в маточном растворе или в равновесии с его парами. Содержание растворителя в кристаллах белков, а также в кристаллах нуклеиновых кислот и вирусов, составляет от 30 до 80 объемных процентов, что соответствует расстоянию между молекулами приблизительно 10–15 \AA . При «высыхании» кристаллов биомолекулы внутри них денатурируют и укладка полимерных цепей нарушается [50].

В кристаллах биологических глобулярных макромолекул не реализуется принцип плотной упаковки, общий для строения кристаллов неорганических и органических веществ (коэффициент их упаковки равен 0,65—0,80 в отличие от 0,2—0,6 для кристаллов белков [50]). Природа сил дальнего действия, упорядочивающих макромолекулы в кристалле, неясна, хотя всеми отмечается большая роль растворителя (воды или смеси воды с полярным растворителем). Белок может осаждаться из раствора в виде аморфного осадка или кристаллов, проявляющих склонность к полиморфизму, а также к заметному изменению периодов решетки при изменении условий выращивания [51]. Интересно, что склонность белков к кристаллизации повышается в маточных растворах (обычно воды со спиртами). Очевидно, в растворах воды, где реликтовая «решетка» сильно забита Н-модульной паутиной, кристаллизация белков затруднена, что обеспечивает их функционирование в биологических системах. Замена избыточной (сверх того, что необходимо для образования реликтовой «решетки») воды на полярные спирты, не образующие пространственно связанных структур, улучшает условия для свободного встраивания глобул белков в «решетку». Возможное влияние воды как упорядочивающего фактора кристаллизации белков можно заменить по взаимосвязи симметрии и метрики кристаллов белков и реликтовой «решетки». Еще одним проявлением такого влияния «решетки» а, следовательно, и свидетельством реального существования самой «решетки» является морфология кристаллов белков.

В кристаллах обычно развиваются те грани, в плоскости которых находится минимум две периодических цепочки связей (ПЦС) [52]. В кристаллах белка взаимодействие между глобулярными молекулами слишком слабое, чтобы определять морфологию кристалла, и поэтому такими ПЦС могут быть только периодические Н-модульные диспирации — ребра всех возможных типов элементарных ячеек реликтовой «решетки». Белки образуют кристаллы всех сингоний (в том числе и ромбоэдрической), причем на 14 из 65 возможных энантиоморфных пространственных групп приходится 74% изученных кристаллических структур белков [50]. Эти экспериментальные данные находятся в полном соответствии с возможностью построения ячеек реликтовой «решетки» всех сингоний (рис. 34, а—в, 35, а—в). Учитывая возможную большую роль реликтовых «решеток» в образовании кристаллов белков, следует особо отметить, что речь идет не о выборе разных элементарных ячеек в решетке одного типа, а об альтернативных реликтовых «решетках» разных сингоний, образование которых возможно на ячейках различной симметрии в соответствии с тремя возможными типами их тройных узлов (табл. 7).

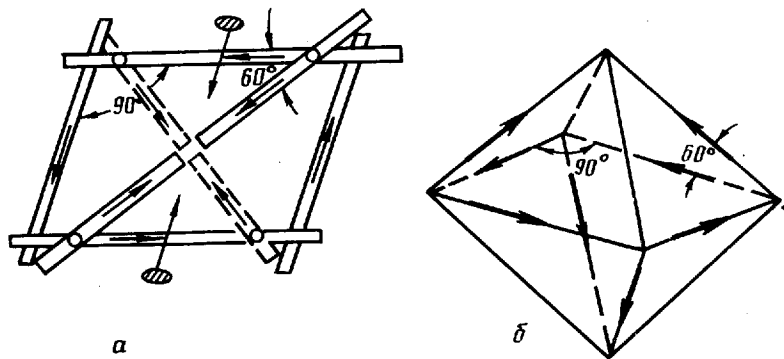


Рис. 37, а—б. Октаэдрический габитус кристаллов белка как следствие определенной ориентации диспираций реликтовой «решетки» — векторов ПЦС в пространстве: а — возможная комбинация «+60°»-диспираций из четырех тройных узлов II типа (табл. 8); б — на каждую грань октаэдра приходится по два вектора ПЦС (по две диспирации, соответствующие ребрам октаэдра)

Симметрия и метрика элементарных ячеек кристаллов белков всех сингоний (кроме триклинной и ромбоэдрической) и периоды, рассчитанные по более простым формулам либо $k \cdot a_0 + l(4/3 \tau)$, либо $ka_0 + m(2/3 \tau)$, где $\tau = 1,48 \text{ \AA}$, а l и m равны 0 или ± 1 , представлены в табл. 8.

Помимо совпадения расчетных и экспериментальных значений периодов в пределах предусмотренной точности (2,5—3,5% в интервале значений периодов 30 \AA —50 \AA и 0,5—1% в интервале 150—200 \AA), следует обратить внимание и на допустимое соответствие значений углов моноклинности β (104°, 108,5°, 116,5°), рассчитанных только для самого простого случая (кубической решетки), с экспериментальными данными.

Морфология (форма) кристаллов белков, несмотря на полное разнообразие их симметрии, должна быть весьма однообразной, так как образующие кристалл грани должны быть обусловлены, в основном, возможными ребрами ячеек как векторами ПЦС, а число типов тройных узлов в диспирационной паутине ограничено только тремя типами (табл. 7).

Влияние ортогональных ребер ячеек проявится в форме кристаллов в виде граней куба, тетрагональной призмы (возможно сильно вытянутой) и уплощенных параллелепипедов. Кроме того, возможен октаэдрический

Таблица 7

Характерные углы для разных видов взаимодействия «+60°»-диспираций и их аналоги в пучке диспираций триплета

№	Типы взаимодействия диспираций в II-паутине	Углы, характерные для этих типов взаимодействия	Соответствующий им аналог в пучке диспираций триплета
1	Пересечение двух диспираций (рис. 33, а—б)	Только 60°	I с I II с III I со II
2	Перекрещивание двух диспираций (жестко связанных)	30°	III с III
3	«—»	60°	I со II I с III
4	«—»	90°	II с III
5	I тип тройного узла из взаимно перпендикулярных диспираций (рис. 33, в—г)	90°, 90°, 90°	II со II Все три диспирации II типа взаимно перпендикулярны
6	II тип тройного узла из двух пересекающихся и одной скрещенной диспираций (рис. 33, д—е)	60°, 60°, 90°	I тип диспираций триплета пересекается со II, а II перекрещивается с другой осью II типа
7	III тип тройного узла из трех попарно пересекающихся диспираций (рис. 33, ж—з)	60°, 60°, 60°	I тип диспираций пересекается с I, а I также пересекается со II

Симметрия и метрика кристаллов белка и вычисленные значения их периодов по модели реликтовой «решетки»

№	Название	Симметрия и метрика кристалла	Значения коэффициентов в формуле периода $[ka_0 + l(4/3T) + m(2/3T)]$	Разница эксп. и расчета	Ссылка
1	Т-каталаза	P2 ₁ 3 $a = 133,4 \text{ \AA}$	$k=8, m=1$	$>0,10\%$	[53]
2	Гликогенфосфо-рилаза «b»	P4 ₃ 22 $a = 129 \text{ \AA}$ $c = 117 \text{ \AA}$	$k=8$ $k=7, m=1$	$0,74\%$ $>0,05\%$	[54]
3	Рубиско табака	1422 $a = 149 \text{ \AA}$ $c = 138 \text{ \AA}$	$k=9, m=1$ $k=9, l=1$	$0,44\%$ 2%	[54]
4	IV форма рибонуклеазы (BPR)	P6 ₂ 22 $a = 88,2 \text{ \AA}$ $c = 112,6 \text{ \AA}$	$k=5, l=1$	$0,8\%$ $0,7\%$	[51]
5	Каталаза P. Vitale	P3 ₂ 21 $a = 144 \text{ \AA}$ $c = 134 \text{ \AA}$	$k=9, m=-1$ $14,85 \times 9 = 133,65 \text{ \AA} *$	$0,18\%$ $0,26\%$	[54]
6	Каталаза из печени быка	P3 ₂ 21 $a = 142 \text{ \AA}$ $c = 104 \text{ \AA}$	$k=9, m=-1$ $14,85 \times 7 = 103,95 *$	$1,22\%$ $0,18\%$	[54]
7	I форма рибонуклеазы (BPR)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ $a = 44,63 \text{ \AA}$ $b = 76,3 \text{ \AA}$ $c = 37,6 \text{ \AA}$	$k=3, m=-1$ $k=5, l=-1$ $k=2, l=1$	$2,93\%$ $0,9\%$ $2,45\%$	[51]
8	VI форма рибонуклеазы (BPR)	C2 (Z=4) $a = 70,60 \text{ \AA}$ $b = 38,99 \text{ \AA}$ $c = 51,65 \text{ \AA}$ $\beta = 103,96^\circ$	$k=4, l=1$ $k=2, l=1$ $k=3, m=1$	$0,7\%$ $1,2\%$ $0,4\%$	[51]
9	Миоглобин	P2 ₁ (Z=2) $a = 64,6 \text{ \AA}$ $b = 31,1 \text{ \AA}$ $c = 34,8 \text{ \AA}$ $\beta = 105,5^\circ$	$k=4$ $k=2$ $k=2, m=1$	$0,93\%$ $4,5\%$ $2,18\%$	[3]
10	XIII форма рибонуклеазы (BPR)	P2 ₁ (Z=4) $a = 51,35 \text{ \AA}$ $b = 76 \text{ \AA}$ $c = 31,56 \text{ \AA}$ $\beta = 106,11^\circ$	$k=3, m=1$ $k=5, l=-1$ $k=2$	$0,97\%$ 0% $3,1\%$	[51]
11	III форма рибонуклеазы (BPR)	P2 ₁ (Z=4) $a = 42,91 \text{ \AA}$ $b = 45,38 \text{ \AA}$ $c = 77,2 \text{ \AA}$ $\beta = 114,31^\circ$	$k=3, l=-1$ $k=3, m=-1$ $k=5, m=-1$	$0,19\%$ $1,23\%$ $1,73\%$	[51]

* При расчете периодов «с» для гексагональных кристаллов лучше использовать псевдопериод $(1/3 c_0 = 14,33 \text{ \AA})$ стержня триплетов (6₂22) [13], а для тригональных — псевдопериод $14,85 \text{ \AA}$, равный расстоянию между параллельными гранями ромбоэдрической ячейки реликтовой «решетки».

габитус кристаллов белка, так как к ребрам ортогональных ячеек можно провести две пересекающиеся их диспирации под углом 60° , связанные между собой осью симметрии второго порядка, проходящей через середину ребра ячейки (рис. 37, а). Положение этих диспираций как векторов ПЦС, достаточных для образования октаэдрической формы кристалла, показано на рис. 37, б.

Другие формы кристаллов белков будут представлять гомологически искаженные типы элементарных ячеек реликтовых «решеток» и их комбинаций, например, тетрагональной призмы с полуоктаэдром (в виде иголок с острым концом). Многие из этих гранных форм, действительно, характерны для кристаллов белков [3, 55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из общих принципов симметричной организации перколяционных некристаллических структур с тетраэдрическим ближним порядком на основе единственного инвариантного параметра связности

$\theta=38^\circ$,*) выведенного, кстати, аналитически для вышеуказанного типа структур [24], можно показать, что самоорганизации всего разнообразия параметрических фрактально-триплетных структур воды соответствует единственно возможная последовательность решений. В основу организации различных кластеров, последовательность которых образует различные параметрические структуры воды, положено обычное или комплексное двойникование, описываемое черно-белой и цветной симметрией [56, 57] или сплетениями групп симметрии [27], что в полной мере соответствует основному принципу организации биосистем любого уровня («система систем»). Очевидна глубокая предопределенность, исключая случайность в образовании таких структур воды, роль которых в организации биосистем общеизвестна.

1. Минимальный элемент графа (структуры) — кластер из двух атомов, в котором две тройки тетраэдрических связей развернуты на 38° , образует при обычном двойниковании (по C_2) гексагональный цикл «твист-ванна» — универсальный для всех фрактально-триплетных структур воды.

2. Единственно возможное присоединение двух связанных между собой молекул воды («димера») к выступам цикла «твист-ванна» приводит к образованию кластера, соответствующего комплексному двойникованию трех «твист-ванн» («тройник»).

3. Последующее комплексное двойникование этого кластера из трех «твист-ванн» по C_3 приводит к образованию триплета (L^0, D^0) — универсального «кирпича» всех параметрических триплетных структур воды.

4. Присоединение семи молекул H_2O к свободным Н-связям триплета, расположенным по трикветру (рис. 7, а, б), приводит к образованию T^0 -кластера (фрактального аналога тетраэдрического атома) с кубической симметрией $T-23$ и соответствующего комплексному двойникованию триплета по D_2 («четверник» триплетов).

5. L^0 -триплеты и T^0 -кластеры можно соединить в стержни ($G_0^3-6,22$) по единственно возможному алгоритму ($3 \times (III+III)$, $n=2$) [13]. Такая симметрия обуславливает псевдопериодичность этих стержней ($1/3C_0, 2/3C_0, C_0$ и т. д.) и предопределяет возможность построения из стержней ($T^0-mL^0-T^0$, $m=1, 3, 5$)-структур идеальных фракталов с различной размерностью (2,43; 2,04; 1,89 и т. д.) и с различными масштабами $M_j^i \sim (5_j)^i$, где i — порядок и j — ступень фракталов L_j^i и T_j^i с симметрией D_3 и $T-23$. Во всех фрактальных структурах отношение числа свободных Н-связей к общему числу образующих их молекул H_2O , характеризующее движущую силу интеграции, равно 0,77, тогда как в исходном «димере» и в триплете — соответственно 3 и 1, 2. Самоподобие идеальных фракталов допускает самоорганизацию всех параметрических фрактально-триплетных структур воды на основе одного универсального «кирпича» (триплета) и с одним и тем же алгоритмом сборки [13].

6. Только параметрическая триплетная структура (G_2^3-622) плоско-гексагонального слоя (по алгоритму $I+II$, $n=1$) [13] допускает его преобразование в замкнутые двумерные сферические поверхности (S^2-532) различных диаметров (за счет изменения T -триангуляционного параметра). При этом выполняется важное соотношение между числом биоединиц (Б), образующих икосаэдрические капсулы разных Р-классов; и их триангуляционными числами (T): $B=60T$ [3].

Только другое свойство идеальных фракталов — самоаффинность позволяет осуществить сборку икосаэдрических капсул вирусов из фрактальных полярных $L_{I,II}^1$ — триплетов [29].

7. Только в L^0 -триплетах и T^0 -кластерах, образованных циклами «твист-ванна» (симметрия D_2), возможно энантиоморфное упорядочение протоннов по инвариантной подгруппе C_3 . Это позволяет реализовать солитонный механизм высокой протонной проводимости во фрактально-

*) Для самоорганизации кристаллической структуры льда достаточны два значения θ (0° и 60°), а для структурного типа алмаза — одно (60°). В кристаллических и некристаллических перколяционных структурах с тетраэдрическими связями возможны только три значения параметра θ ($0^\circ, 38^\circ$, и 60°).

триплетных структурах воды и подойти к структурному решению проблемы хиральной чистоты в объектах живой природы с учетом асимметрии постоянно действующего фактора слабых сил.

Если к этим соображениям о непротиворечивом однозначном, и симметричном генезисе имманентных параметрических структур воды добавить их соответствие (по симметрии, топологии и метрике) и возможность наиболее полного взаимодействия по свободным Н-связям с экспериментально установленными структурами комплементарных периодических форм нативных биополимеров [13, 29], то вероятность случайности всех этих совпадений окажется чрезвычайно малой, учитывая общепринятое мнение о большой, но непонятной роли воды в организации пространственных структур биосистем [3, 4, 58].

Если все параметрические структуры образуются из триплетов как универсальных «кирпичей», то возникает вопрос, поставленный И. Р. Пригожиным: «Кто в таком случае является архитектором, поскольку природе строить некому?» [59]. Очевидно, предопределив химическую эволюцию и хиральность первых биополимеров (РНК, ДНК, полипролин и т. д.) и структуру их стабильных нативных форм, таким архитектором на молекулярной стадии возникновения жизни были параметрические структуры из протонноупорядоченных L^0 -триплетных структур, возможно частично стабилизированных на коллоидах поликремниевых кислот с неупорядоченной, но фрагментарно сходной структурой. Затем эти стабильные нативные формы периодических биополимеров сами становятся «архитекторами», но в рамках возможностей, заключенных в имманентных триплетных (в том числе структуры А-В-Ζ-форм ДНК на $[D^0 \sim D^0]$ -триплетных структурах) и фрактально-триплетных структурах. Поскольку иерархия фрактально-триплетных структур воды допускает не только вертикальные, но и горизонтальные связи, то отбор структур для организации следующего уровня иерархии биосистем может производиться водными структурами, предопределившими структуру образующих их биоединиц.

8. Остаются еще два важных вопроса, связанных с оценкой: а) реальности таких полностью связанных структур воды ($\theta=38^\circ$) с алмазоподобным ближним порядком и б) возможностью их взаимодействия с комплементарными, но самостоятельно нестабильными, низкоэнергетическими конформациями биополимеров. По М. В. Волькенштейну [4] льдоподобный характер структуры сохраняется и в жидкой фазе, но устойчивость различных ее состояний (М- и К-) характеризуется различными временами релаксации τ . Наибольшие времена релаксации воды (порядка 10^{-5} с) соответствуют временам вращательной диффузии в структуре льда, где все связи полностью состыкованы ($\theta=0^\circ$ и 60°), а наименьшие времена (порядка 10^{-13} с) того же порядка, что и период колебаний молекул воды, который определяется несвязанным характером структур жидкой воды, соответствующим случайным значениям параметра θ .

Очевидно, в связанных триплетных и фрактально-триплетных структурах воды ($\theta=38^\circ$) со всеми состыкованными Н-связями как между самими молекулами воды, так и с полярными группами комплементарных водному субстрату биополимеров, времена релаксации не должны существенно отличаться от 10^{-5} с, так все молекулы воды полностью скоординированы как в структуре льда. С этой точки зрения показательна модель гидратированной формы полипролина (коллагена), в которой все свободные Н-связи на поверхности стержня триплетов воды $[6_3 22]$ полностью стыкуются со всеми С=О- и N—H-группами трех полипептидных цепочек белка (см. рис. 13, б, [13]). Соотношение аминокислотных остатков и молекул воды в этой модели равно 1 : 3,33, так как на 1/3 периода ($3L^0$ -стержень) на $3 \times 20 = 60$ молекул воды приходится $3 \times 6 = 18$ остатков. Учитывая трехрядное строение коллагена, соотношение молекул воды и остатков в формуле этого биополимера будет равно $\approx 1 : 1$.

Углы Φ и Ψ в полипептидных цепях нативной и денатурированной форм тропоколлагена, очевидно, находятся в области оптимальных значений этих углов [3] и разность потенциальных энергий конформаций

самих цепей в этих состояниях вряд ли значительна. Изменение энthalпии денатурации тропоколлагена, очевидно, связано с частичным или полным разрывом Н-связей в триплетной структуре воды, в которой на каждую молекулу воды приходится такое же число связей (4), как и в структуре льда. Энтальпия денатурации тропоколлагена (в зависимости от вида позвоночного) при 20—40° С изменяется от 3,15 до 6,3 кДж/моль [4] и сопоставима с энthalпией плавления льда (6,01 кДж/моль), что может подтверждать реальность предложенной модели, основанной на взаимодействии свободных Н-связей между комплементарными структурами водного субстрата и биополимера.

9. По Вернадскому [60], коренные отличия живой и неживой (косной) природы, установленные из обобщения экспериментальных фактов, заключаются в особом биологическом «пространстве-времени», левизной или правизной строения объектов живой природы и непременным наличием воды в виде жидкой фазы.

Все эти внешне разобщенные признаки живой природы удивительным образом сливаются воедино в предполагаемой концепции, если учесть, что характерные для биосистем фрактально-триплетные структуры воды могут эволюционировать и, следовательно, обладать свойством времени и характеризуются особой фрактальной размерностью, защищающей их от прямых переходов (типа фазовых) в кристаллическое состояние.

Выводы любой теоретической работы представляются убедительными в том случае, если они в корне ^{не}противоречат общепринятым представлениям науки на данной стадии ее развития. Ветвь знания, «растущая ниоткуда», вызывает чаще всего недоверие до тех пор, пока не будут установлены ее взаимосвязи с ранее существовавшими в науке понятиями представлениями, если эта теория действительно плодотворна. Следует отметить, что введенные нами понятия (модули, их диспирационные преобразования и т. д.) являются непротиворечивым расширением, вытекающим из понятий классической кристаллографии. Это подтверждается сохранением реликтовой «решетки» в паутине статистических Н-модульных фракталов, что вполне естественно, так как несмотря на всеобъемлющее значение решетки в классической кристаллографии, в структуре кристаллов можно все же выделить модуль, как реликт более общей кристаллографии, в которой роль модуля огромна.

Выводы, сделанные по результатам симметричных построений параметрических структур обобщенной (нерешеточной) кристаллографии, органически дополняют общепринятые в современной науке представления о причинах возникновения хиральной чистоты в биосфере [42—44], об особенностях интеграционного детерминизма биосистем [1, 6], об отличительных и наиболее общих свойствах объектов живой природы [60], о помогенезе [61] и, наконец, о необходимости существования кооперативного механизма малодиссипативного переноса зарядов, общего для всех биосистем на всех уровнях иерархии [40].

Нельзя не вспомнить и о первоначальных представлениях А. Сент—Дьерды о том, что с энергетической и структурной точек зрения вода—основа жизни и что только посредством воды и водных систем различные виды внешних воздействий способны влиять на живые системы [62].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энгельгардт В. А.*//Вопросы философии. 1976, № 7. С. 65.
2. *Габуда С. П.* Связанная вода: факты и гипотезы. Новосибирск, «Наука», 1986, 203 с.
3. *Вайнштейн Б. К.* Современная кристаллография. Т. 2. М., «Наука», 1979, 354 с.
4. *Волькенштейн М. В.* Биофизика, М., «Наука», 1988, 587 с.
5. *Шефер Д., Кефер К.* В сб. Фракталы в физике, М., «Мир», 1988, 62 с.
6. *Бернал Дж. Д., Карлайл С. Х.*//Кристаллография, 1968, т. 13, № 5. С. 927.
7. *Бернал Дж. Д.* Возникновение жизни. М., «Мир», 1969, 391 с.
8. *Бернал Дж. Д.*//Кристаллография, 1962. Т. 7, № 3. С. 507.
9. *Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947, 237 с.

10. *Владимиров В. И., Романов А. Е.* Дисклинации в кристаллах. Л., «Наука», 1986, 219 с.
11. *Белов Н. В.* Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М., «Наука», 1986, 278 с.
12. *Бульенков Н. А.*//Докл. АН СССР, 1985. Т. 284, № 6. С. 1392.
13. *Бульенков Н. А.*//Кристаллография, 1988. Т. 33, № 2. С. 424.
14. *Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б.* Основы кристаллографии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, 409 с.
15. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.—Л. ГНТИ хим. лит., 1947, 439 с.
16. *Харгитаи И., Харгитаи М.* Симметрия глазами химика. М., «Мир», 1989, 493 с.
17. *Vu'enkou N. A.* Abstracts XII Europ. Cryst. Meeting, Moscow, August 1989, v. 1, p. 49.
18. *Терстон У. П., Уикс Дж. Р.*//В мире науки, 1985, № 9. С. 74.
19. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. М., «Мир», 1988, 410 с.
20. *Бульенков Н. А.*//Докл. АН СССР, 1986. Т. 290, № 3. С. 605.
21. *Осипьян Ю. А., Негрий В. Д., Бульенков Н. А.*//Изв. АН СССР, сер. физ., 1987. Т. 51, № 9. С. 1458.
22. *Бульенков Н. А.*//Кристаллография. 1990. Т. 35, № 1. С. 147.
23. *Whitlock J., Steffen M. W.*//J. Amer. Chem. Soc., 1968. V. 284, № 6, p. 1392.
24. *Yasushi Ysh.*//Techn. Rept. ISSP, 1987, A № 1881, p. 1—38.
25. *Катайама Й. Шимада И.* В сб. Аморфные полупроводники и приборы на их основе. М., «Металлургия», 1986, 374 с.
26. *Гробстайн К.* Стратегия жизни. М., «Мир», 1968, 143 с.
27. *Копчик В. А., Талис А. Л.* Теоретико-групповые методы в физике, т. 1, М., «Наука», 1983, 288 с.
28. *Сандер Л. М.*//В мире науки, 1987, № 3. С. 62.
29. *Бульенков Н. А.*//Кристаллография. 1990. Т. 35, № 1. С. 155.
30. *Мревлишвили Г. М.*//Докл. АН СССР, 1981. Т. 260, № 3. С. 761.
31. *Уотсон Дж.* Молекулярная биология гена. М., «Мир», 1967, 460 с.
32. *Маккей А. Л.*//Кристаллография. 1981. Т. 26, № 5. С. 910.
33. *Вейль Г.* Симметрия. М., «Наука», 1968, 191 с.
34. *Урманцев Ю. А.* Симметрия природы и природа симметрии. М., «Мысль», 1974, 229 с.
35. *Harris W. W.*//Sci. Amer., 1977, v. 237, № 6, p. 130.
36. *Лурия С., Дарнелл Дж.* Общая вирусология. М., «Мир», 1970, 423 с.
37. *Хогл Дж. М., Чау М., Филмэн Дж. Д.*//В мире науки, 1987, № 5. С. 14.
38. *Мазно Н.* Наука о льде. М., «Мир», 1988, 229 с.
39. *Займан Дж.* Модели беспорядка, М., «Мир», 1982, 590 с.
40. *Давыдов А. С.* Солитоны в биоэнергетике. Киев, «Наукова думка», 1986, 159 с.
41. *Sergeenko A. J.* Soliton mechanism of structure defects motion in water molecular chains. Preprint ITP—85—74E, Kiev, 1985, p. 12.
42. *Морозов Л. Л.*//Природа, 1984, № 12. С. 38.
43. *Кизель В. А.* Физические причины диссимметрии живых систем, М., «Наука», 1985. С. 118.
44. *Хегстрем Р. А., Кондепуди Д. К.*// В мире науки, 1990. № 3. С. 40.
45. *Фрике Й.*//В мире науки, 1988, № 7. С. 50.
46. *Айлер Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., «Госстройиздат», 1959, 288 с.
47. *Воронков М. Г., Кузнецов И. Г.* Кремний в живой природе. Новосибирск, «Наука», 1984, 158 с.
48. *Вайнштейн Б. К.* В сб. Кристаллография и кристаллохимия. М., «Наука», 1986, 325 с.
49. *Шубников А. В., Копчик В. А.* Симметрия в науке и в искусстве. М., «Наука», 1972, 339 с.
50. *Вайнштейн Б. К., Тепляков А. В.*//Кристаллография, 1990. Т. 35, № 3. С. 710.
51. *King M. W., Bello J., Pignataro E. H., Harker D.*//Acta Crystallogr., 1962, v. 15, Part 2, p. 144.
52. *Хартман П.* В сб. Рост кристаллов, т. VII, часть I, М., «Наука», 1967, 358 с.
53. *Барынин В. В., Вагин А. А., Мелик-Адамян В. Р.*//Докл. АН СССР, 1986. Т. 288, № 4. С. 817.
54. *Мелик-Адамян В. Р.* Автореферат докт. дис., ИКАН СССР, М., 1989. С. 39.
55. *Мелик-Адамян В. Р.*//Кристаллография, 1975. Т. 20, № 3. С. 687.
56. *Мокшевский В. А.*//Кристаллография, 1966. Т. 11, № 4. С. 539.
57. *Макагонов Е. П.* Симметрия сростков. Препринт Ильменского заповедника УНЦ АН СССР, Свердловск, 1979, 50 с.
58. *Ленинджер А.* Основы биохимии. Т. 1. М., «Мир», 1985. С. 365.
59. *Пригожин И.* От существующего к возникающему, М., «Наука», 1985. С. 326.
60. *Вернадский В. И.* Философские мысли натуралиста. М., «Наука», 1988, 375 с.
61. *Любищев А. А.*//Природа, 1973, № 10. С. 42.
62. *Сент-Дьердьи А.* Биоэнергетика, М., ГиФМЛ, 1960, 155 с.

ON THE POSSIBLE ROLE OF HYDRATION AS A LEADING
INTEGRATIONAL FACTOR IN THE ORGANIZATION
OF BIOSYNTHESIS AT DIFFERENT LEVELS OF HIERARCHY

BUL'ENKOV N. A.

Institute of Physical Chemistry, Ac. Sci. USSR, Moscow

A transition from diamond-like crystal structures to the twisted parametric structures of generalized (non-lattice) crystallography of the same proximate order has been realized with the use of modular constructions and their dispirational conformational transformations. These structures were shown to characterize by definite values of a linkage parameter ($\theta=0^\circ$, 38° and 60°) of which a complete fit («function») of all tetrahedral bonds occurs. A single value of $\theta=38^\circ$ is only possible for all triplet structures. Basing on the correspondence between experimentally found structures of native regular biopolymers and the parametric structures for water constructions (according to metric, topology and symmetry) a possible role of those water constructions in chemical evolution of the primordial biopolymers is suggested. It is hypothesized that the possibility of formation by water molecules of ideal selforganizing factors makes it possible the selforganization of the biopolymers is suggested. It is hypothesized that the possibility of formation by water triplet water structures is demonstrated. Starting from enantiomorphic orderness of protons, that is only possible for triplet and fractal-triplet water structures, a soliton mechanism for the proton conductivity in those and a problem of chiral purity of biosystems are suggested.
