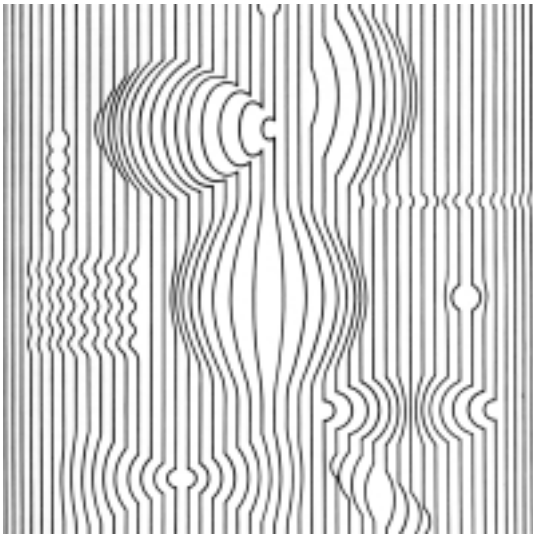
V
Электронные свойства биополимеров



XII

Электронные переходы в биополимерах

XIII

Механизмы переноса электрона
и миграции энергии в биоструктурах

XIV

Механизмы ферментативного катализа

Глава XII

Электронные переходы в биополимерах

Внутримолекулярная подвижность биополимеров (белков), рассмотренная в предыдущих главах, в обычных условиях носит самопроизвольный характер и обусловлена тепловым движением. Однако изменение электронного состояния белка вызывает в нем определенные конформационные переходы. Они происходят в направлении достижения нового равновесия и минимума энергии, которое соответствует измененному электронному состоянию макромолекул. Ниже будут рассмотрены основные электронные свойства биополимеров. Особое внимание уделяется механизмам миграции энергии возбуждения и переноса электрона в связи с функциональной активностью белков.

Внутримолекулярные процессы, сопровождающиеся электронными переходами, требуют для своего описания аппарата квантовой механики. Ниже мы рассмотрим эти вопросы. Приведенный материал не претендует на полноту изложения основ квантовой механики, но может восполнить пробелы в этой области физики у специалистов, имеющих фундаментальное биологическое образование.

§ 1. Квантово-механические представления об электронном строении молекул

Полную энергию E молекулы можно приближенно представить в виде суммы электронной ($E_{\text{эл}}$), колебательной ($E_{\text{кол}}$) и вращательной ($E_{\text{вр}}$) составляющих:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}, \tag{XII.1.1}$$

где обычно $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$.

Разделение электронной и колебательной энергии является следствием того, что движение электронов и электронные переходы между энергетическими уровнями можно рассматривать в поле неподвижных ядер согласно принципу Франка – Кондона (см. § 2 гл. X). В условиях установившегося термодинамического равновесия вероятность p заселенности i-го энергетического уровня определяется распределением Больцмана и для дискретных значений энергии имеет вид

$$p = \frac{1}{Z}\, g_i \exp(-E_i/k_{\text{Б}}T), \tag{XII.1.2}$$

где g_i — статистический вес, или кратность вырождения i-го уровня, или число различных состояний молекулы с одинаковой энергией E_i: $Z = \sum\limits_i g_i \exp(-E_i/k_{\text{Б}}T)$ — статистическая сумма (см. (VIII.3.8)).

Для колебательных уровней обычно $E_{\text{кол}} \geqslant k_{\text{Б}}T$, так что возбужденные колебательные уровни заметно заселяются главным образом при повышенных температурах. Энергия, необходимая для изменения электронного уровня молекулы, $E_{\text{эл}} \gg k_{\text{Б}}T$, поэтому при комнатной температуре все молекулы находятся на нижнем уровне электронной энергии. Переходы между энергетическими, в первую очередь электронными, уровнями определяют основные спектральные свойства молекул. □

Физические представления о строении электронных оболочек сложных молекул, широко используемые в современной биофизике, основаны на квантово-механической теории. Согласно квантовой механике, положение электрона в пространстве описывается волновой функцией $\Psi(x, y, z)$, зависящей от пространственных координат x, y, z. Квадрат абсолютной величины волновой функции $|\Psi_i(x, y, z)|^2$ для данного состояния i в точке (x, y, z) дает вероятность нахождения электрона в элементе объема $dx\,dy\,dz$:

$$p_i(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2\,dx\,dy\,dz. \tag{XII.1.3}$$

Например, для электрона, находящегося в атоме водорода в $1s$-состоянии, волновая функция имеет вид

$$\Psi = \Psi(r) = \pi^{-1/2} a_0^{3/2} \exp(-r/a_0) \tag{XII.1.4}$$

где $a_0 = \hbar^2/(me^2)$ — величина боровского радиуса; r — расстояние от электрона до протона. Отсюда следует, что вероятность нахождения электрона около протона в атоме водорода убывает экспоненциально с расстоянием по всем направлениям

$$p \sim \exp(-2r/a_0) \tag{XII.1.5}$$

что и определяет сферически симметричную картину s-орбитали. Зная волновую функцию, можно найти все основные физические величины и параметры, характеризующие систему.

Уравнение Шредингера. Для определения энергии стационарных состояний системы служит фундаментальное уравнение, которое ввел Э. Шредингер. Оно связывает энергию электронной системы с волновой функцией. В простейшей форме для одного электрона стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + U(x, y, z)\Psi = E\Psi, \tag{XII.1.6}$$

где $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия электрона; E — полная энергия системы. Как видно, уравнение (XII.1.6) определяет стационарные или не зависящие от времени состояния и значения собственной энергии электронной системы. Оно представляет собой линейное дифференциальное уравнение (Ψ входит в первой степени) в частных производных второго порядка ($\partial^2/\partial x^2$) относительно неизвестной функции Ψ. В сокращенном виде стационарное уравнение (XII.1.6) может быть записано как

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi, \tag{XII.1.7}$$

где

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + U(x,y,z) = \frac{\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2}{2m} + U(x,y,z) =$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x,y,z) \qquad \text{(XII.1.8)}$$

является так называемым оператором Гамильтона, а операторы проекций импульса $\widehat{p}_x, \widehat{p}_y, \widehat{p}_z$ равны соответственно

$$\widehat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial_x}; \quad \widehat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}; \quad \widehat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \qquad \text{(XII.1.9)}$$

Решение стационарного уравнения Шредингера позволяет найти электронные волновые функции, или электронные орбитали, и соответствующие значения энергии. Исследование уравнения Шредингера показывает, что для целого ряда модельных систем оно имеет решения лишь в случае определенных дискретных значений энергии $E_1, E_2, \ldots, E_n$. Эти значения энергии называются собственными значениями, а соответствующие им определенные волновые функции — собственными функциями. Очевидно, удовлетворяющие уравнению (XII.1.6) собственные Ψ-функции описывают стационарные состояния, характеризующиеся собственными «квантованными» значениями энергии. □

При рассмотрении нестационарных задач зависимость от времени волновой функции

$$\Psi = \Psi(x,y,z,t)$$

определяется временным уравнением Шредингера:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi, \qquad \text{(XII.1.10)}$$

где $\widehat{H}$ — оператор Гамильтона (XII.1.8). Если $\widehat{H}$ не зависит от времени, то (XII.1.10) имеет решение вида

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi(x,y,z)\exp(-iEt/\hbar). \qquad \text{(XII.1.11)}$$

Подставляя (XII.1.11) в (XII.1.10), получаем опять дифференциальное уравнение для $\psi(x,y,z)$, зависящее только от координат, но не от времени:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + U(x,y,z)\Psi = E\Psi, \qquad \text{(XII.1.12)}$$

что совпадает со стационарным уравнением Шредингера (XII.1.6). Плотность вероятности $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ для решений типа (XII.1.11) не зависит от времени:

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 = \Psi(x,y,z,t)\Psi^*(x,y,z,t) = |\Psi(x,y,z)|^2.$$

Здесь Ψ^* — функция, комплексно сопряженная Ψ. Таким образом, функция (XII.1.11) также описывает стационарное состояние, несмотря на то, что в нее входит время t.

Квантовые уровни энергии и квантовые числа. Для атома водорода, где

$$U = -e^2/r, \tag{XII.1.13}$$

решение стационарного уравнения Шредингера дает собственные значения энергии

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}, \tag{XII.1.14}$$

где n — целое число (главное квантовое число).

В этом случае волновая функция электрона в атоме водорода оказывается зависящей от трех целых чисел n, l и m (квантовые числа), т. е. имеет общий вид $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$. Квантовые числа содержат соответственно главное $n = 1,2,\ldots$; орбитальное l, которое может иметь значения $0, 1, \ldots, n-1$; магнитное m, принимающее при заданном l $2l+1$ значения $-l, -l+1, \ldots, -1,0,+1, \ldots, l-1, l$. Основное состояние атома водорода с энергией E_1 описывается волновой функцией $\Psi_{1,0,0}(x, y, z)$ с квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$.

Следующему энергетическому уровню E_2 $(n = 2)$ соответствуют уже четыре собственные функции: $\Psi_{2,0,0}$, $\Psi_{2,1,1}$, $\Psi_{2,1,0}$ и $\Psi_{2,1,-1}$, т. е. энергетический уровень E_2 атома водорода четырежды вырожден по энергии. Обычно в спектроскопии функцию, соответствующую состоянию с энергией E_1, обозначают $1s$, а функции, соответствующие состоянию с энергией E_2 — $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Вид этих функций, являющихся решением уравнения Шредингера, и задает направление орбиталей $1s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ атома водорода.

На рис. XII.1 изображены соответствующие поверхности, внутри которых вероятности нахождения электрона равны 0,95. Существует также четвертое квантовое число s, связанное с собственным магнитным моментом или спином электрона. Проекция спина электрона на направление внешнего магнитного поля, которое описывается спиновым квантовым числом s, может быть только $+1/2$ и $-1/2$ в единицах $\hbar$. В основном состоянии атома водорода $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ и, следовательно, момент импульса, обусловленный орбитальным движением, и соответствующий ему магнитный момент будут равны нулю. В этом состоянии общий магнитный момент обусловлен лишь спиновым магнитным моментом.

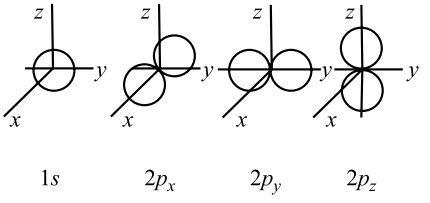


Рис. XII.1
Форма и направление орбиталей $1s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ атома водорода

Образование молекулярных орбиталей (метод валентных связей). Образование молекул происходит при взаимодействии атомных орбиталей электронов. При достаточном сближении двух атомов водорода ядро каждого из них начнет притягивать электрон, первоначально связанный только с другим ядром. Тогда волновая функция, описывающая движение и распределение обоих электронов, должна зависеть одновременно от координат обоих электронов. Обычно такую функцию представляют как произведение двух функций, из которых одна зависит от координат только одного, а вторая — от координат другого электрона. Пусть на большом расстоянии электрон 1 локализован на $1s$-орбитали ядра a, а электрон 2 — на

$1s$-орбитали ядра b. Тогда при сближении ядер полная волновая функция системы должна отражать вероятность независимого нахождения электронов у каждого из ядер:

$$\Psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2), \tag{XII.1.15}$$

т. е. распределение вероятностей для системы в целом равно произведению вероятности для ее частей. Здесь $\psi_a(1)$ и $\psi_b(2)$ по-прежнему определяются выражением (XII.1.4). Так как электроны неразличимы, то электрон 2 может находиться у ядра a, а электрон 1 — у ядра b. В этом случае волновая функция будет описывать другую, но физически эквивалентную конфигурацию электронов:

$$\Psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1), \tag{XII.1.16}$$

где $\psi_a(2)$ и $\psi_b(1)$ аналогичны (XII.1.4).

Задача состоит в том, чтобы подобрать удачную пробную волновую функцию для молекулы водорода, учитывающую обе конфигурации, и близкую к волновой функции, которая удовлетворяет уравнению Шредингера для этой системы. Тогда, используя пробную волновую функцию и оператор Гамильтона, можно найти среднее значение энергии E. Затем, варьируя параметры, от которых зависит пробная волновая функция, надо найти минимальное значение энергии и тем самым одновременно уточнить вид пробной функции, «улучшив» ее. □

Часто пробная функция для основных состоянии молекулы записывается в виде линейной комбинации Ψ_1 и Ψ_2, в которой учтены две электронные конфигурации:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1), \tag{XII.1.17}$$

где C_1 и C_2 — константы.

Затем, варьируя значение параметров в (XII.1.17), устанавливают, при каких величинах C_1 и C_2 энергия E становится минимальной.

Расщепление энергетических уровней. В упрощенно описанном методе валентных связей оказываются возможными два случая:

$$\Psi_C = \frac{1}{2(1+S^2)}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \tag{XII.1.18}$$

и соответствующая этому случаю энергия

$$E_C = 2E_{\text{H}} + \frac{C+A}{1+S^2}, \tag{XII.1.19}$$

а также

$$\Psi_A = \frac{1}{2(1+S^2)}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)], \tag{XII.1.20}$$

где соответственно

$$E_A = 2E_{\text{H}} + \frac{C-A}{1+S^2}. \tag{XII.1.21}$$

В уравнениях (XII.1.18) – (XII.1.21) C, A и S — постоянные при данном расстоянии между ядрами; $E_{\text{Н}}$ — энергия основного состояния свободного атома водорода; C определяет энергию кулоновских взаимодействий в системе ядра — электроны; S — перекрытие атомных волновых функций; A — так называемый обменный интеграл, куда входят произведения $\Psi_1\Psi_2$, что отражает тождественность двух электронов при составлении общих волновых функций в системе.

Как видно, функция Ψ_C в (XII.1.18) симметрична относительно обмена обоих электронов, а вторая функция Ψ_A в (XII.1.20) антисимметрична, так как при обмене электронов изменяет свой знак. Детальные расчетов показывают, что в случае обычных значений для расстояний между ядрами имеют место неравенства

$$C < 0, \quad A < 0; \quad |C| \ll |A|. \quad \square \tag{XII.1.22}$$

Из (XII.1.22) и из соотношений (XII.1.19) и (XII.1.21) вытекает неравенство

$$E_C < 2E_{\text{Н}} < E_A. \tag{XII.1.23}$$

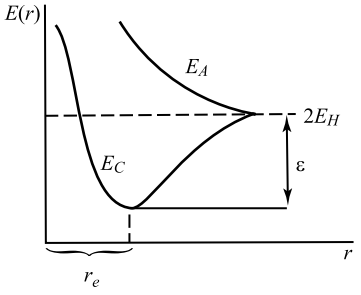


Рис. XII.2
Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния между ядрами:

E_C — кривая, соответствующая притяжению и устойчивой связи; E_A — кривая, соответствующая отталкиванию

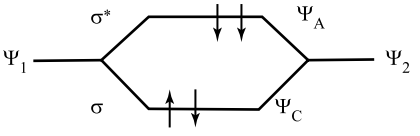


Рис. XII.3
Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей H_2 из атомных орбиталей:

$$\Psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2); \ \Psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1);$$
$$\Psi_A = \Psi_1 - \Psi_2; \ \Psi_C = \Psi_1 + \Psi_2$$

Ψ_C — связывающая орбиталь (σ-орбиталь),
Ψ_A — разрыхляющая орбиталь (σ^*-орбиталь)

Отсюда следует важный вывод, что взаимодействие между атомами водорода приводит к расщеплению исходного уровня $1s$ свободного атома водорода на два уровня. Один уровень характеризуется собственным значением энергии E_C и собственной волновой функцией Ψ_C. Этот уровень при среднем расстоянии находится ниже, чем уровни обоих свободных атомов водорода. В этом состоянии система из двух атомов водорода образует стабильную молекулу с минимумом при $r = r_e$ (рис. XII.2). Электронная плотность в этом состоянии имеет максимум между ядрами, и, следовательно, это обусловливает стягивание ядер. В то же время второй

уровень характеризуется значением энергии E_A, большим чем энергия двух свободных атомов, и здесь не образуется стабильной системы. Таким образом, метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), примененный к двум атомным орбиталям ($1s$) водорода, приводит к двум молекулярным орбиталям (МО): Ψ_C и Ψ_A. Этот процесс можно представить энергетической диаграммой (рис. XII.3).

Природа химической связи. Свойства симметрии многоэлектронной волновой функции связаны также и с ориентацией электронных спинов. Согласно принципу Паули, полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки двух электронов. Так как нижнее устойчивое состояние описывается

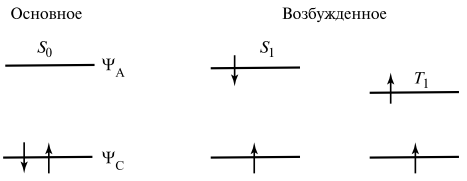


Рис. XII.4
Синглетное (S_1) и триплетное (T_1) состояния

При возбуждении светом один из спаренных электронов переходит со связывающей орбитали Ψ_C на разрыхляющую Ψ_A. В этом случае электроны имеют антипараллельные спины и молекула находится в синглетном состоянии. Если реализуется состояние с параллельными спинами, то молекула оказывается в триплетном состоянии. Триплетный уровень по энергии лежит ниже возбужденного синглетного, так как энергия электрон-электронного отталкивания в этом случае меньше

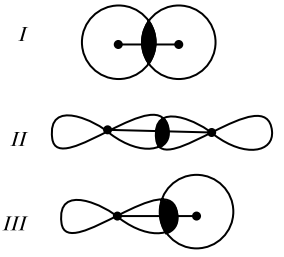


Рис. XII.5
Форма перекрывания электронных облаков: *1* — s-состояние, *2* — p-состояние, *3* — s- и p-состояния

Единичные связи, образованные при перекрытии двух s-орбиталей, двух p-орбиталей или при перекрывании s- и p-состояний, имеют общую черту, позволяющую объединить их в группу σ-связей, которые характеризуются симметрией электронного облака по отношению к вращению вокруг оси химической связи

симметричной функцией Ψ_C координат электронов, то для этого состояния спиновая функция должна быть антисимметрична. Иными словами, на симметричной орбитали, согласно принципу Паули, могут разместиться электроны, отличающиеся спиновыми квантовыми числами, т. е. ориентацией спинов. Их суммарный спин равен $+1/2 - 1/2 = 0$.

Антисимметричная по координатам электронов орбиталь Ψ_A, наоборот, будет содержать электроны со сходной ориентацией спинов, и их суммарный спин равен ± 1. Строение орбитали Ψ_A таково, что электроны с одинаковыми спинами большую часть времени проводят вдали друг от друга, поскольку в состоянии Ψ_A, в отличие от Ψ_C, минимум электронной плотности находится между ядрами. Вследствие этого ядра отталкиваются друг от друга, что и обусловливает разрыхляющий характер орбитали Ψ_A.

При возбуждении светом один из спаренных по спину электронов переходит с орбитали Ψ_C на разрыхляющую орбиталь Ψ_A (рис. XII.4). Характер перекрывания электронных облаков при образовании химической связи может быть различным как по степени перекрывания, так и по направлению (рис. XII.5). Перекрывание σ-орбиталей осуществляется вдоль линии, соединяющей атомы. В результате образуются только молекулярные орбитали с двумя центрами и делокализации σ-электронов не происходит. Как и в молекуле водорода на связывающей орбитали, расположенной между центрами, здесь находится два электрона с противоположными спинами, а разрыхляющая орбиталь остается незанятой.

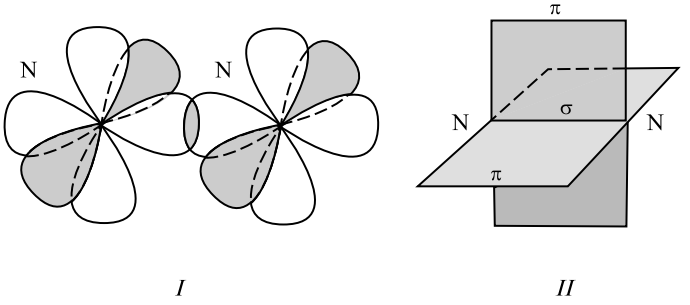


Рис. XII.6
Химические связи в молекуле азота

I — расположение электронных облаков, образующих π-связь; *II* — валентные связи в молекуле азота

Другая ситуация может возникнуть в случае кратных связей при перекрывании p-электронов. Формирование двойной связи с участием четырех валентных электронов приводит к тому, что облака вероятностей образуют две пары перпендикулярно ориентированных p-«гантелей». Одна пара p-электронов образует обычную σ-связь, другая — максимально перекрывается при условии параллельности гантелеобразных электронных облаков (рис. XII.6). При всяком повороте, выводящем гантели из одной плоскости, перекрывание уменьшается, а энергия системы возрастает. В результате возникают силы, стремящиеся вернуть гантели в параллельное расположение. Параллельная ориентация гантелеобразных облаков p-орбиталей образует π-связь, которая вместе с σ-связью и образует двойную связь. Так же как и σ-связи, в случае π-связи образуются связывающие π- и разрыхляющие π^*-орбитали. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ требуют поглощения энергии, как правило, меньшей, чем переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Электронные переходы. Вероятность индивидуального электронного перехода между основным и возбужденным состояниями зависит от перекрывания волновых функций основного Ψ_0 и возбужденного состояний Ψ_1. Сам электронный переход вызывается за счет взаимодействия электрического компонента электромагнитного поля световой волны с электрическим дипольным моментом молекулы. Электрические дипольные переходы между разными состояниями должны сопровождаться движением заряда за счет изменения распределения заряда в этих состояниях.

В случае $\pi \to \pi^*$-переходов Ψ_C и Ψ_A в (XII.1.18) и (XII.1.20) обладают разной симметрией распределения электронов. В квантовой механике вероятность перехода из основного в возбужденное состояние Ψ_1 задается дипольным моментом перехода

$$\mathbf{d}_{01} = \int \Psi_0 \, \widehat{d} \Psi_1^* \, dV, \tag{XII.1.24}$$

где dV — элемент объема; $\widehat{d} = -e\mathbf{r}$ — оператор дипольного момента; $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона. Таким образом, с электронным переходом связывается вектор $\mathbf{d}_{01}$, имеющий определенное направление, совпадающее с линией, вдоль которой колеблется классический осциллятор. Поэтому электронные переходы и соответствующие полосы поглощения характеризуются поляризацией в зависимости от направления вектора дипольного момента перехода.

Расчеты π-электронной системы. Важнейшей особенностью π-электронов является их делокализация вдоль цепи сопряженных двойных связей. Расчеты π-электронной системы можно проводить с помощью метода, где одноэлектронная молекулярная орбиталь МО представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей ЛКАО — МО ЛКАО. Для цепочки, состоящей из n атомов, молекулярная орбиталь каждого из π-электронов представлена как линейная комбинация отдельных волновых функций p_z:

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n, \tag{XII.1.25}$$

где C_n — константы, Ψ_n — водородоподобные волновые функции. С помощью метода МО ЛКАО можно определить в суммарном потенциале атомов цепочки приближенное значение энергии для одного π-электрона, которое будет функцией констант C_n, входящих в (XII.1.25). Для интересных с биологической точки зрения молекул эта задача может быть решена лишь с помощью быстродействующих ЭВМ. □

Принцип суперпозиции. Согласно (XII.1.25), система может находиться в нескольких состояниях Ψ_n, обладая в каждом из них определенным значением энергии E_n. Разложение (XII.1.25) соответствует принципу суперпозиции, в котором полная волновая функция системы Ψ может быть представлена в виде линейной комбинации Ψ_n, где C_n — коэффициенты в разложении Ψ по собственным функциям Ψ_n. Квадрат модуля $|C_n|^2$ каждого из коэффициентов разложения в (XII.1.25) определяет вероятность нахождения в состоянии Ψ_n и соответствующего значения энергии E_n системы, описываемой полной волновой функцией Ψ. Сумма вероятностей всех возможных значений E_n должна быть равна единице:

$$\sum_n |C_n|^2 = 1, \tag{XII.1.26}$$

В сущности, этот принцип уже был использован в (XII.1.17). Среднее значение энергии в состоянии Ψ определится как сумма всех собственных значений E_n, умноженных на соответствующие вероятности:

$$\mathbf{E} = \sum_n E_n |C_n|^2, \tag{XII.1.27}$$

где $|C_n|^2 = C_n^* C_n$. Можно показать, что справедливо также

$$\mathbf{E} = \int \Psi^* \widehat{H} \Psi \, d\tau, \tag{XII.1.28}$$

где $\widehat{H}$ — оператор энергии, определяемой из (XII.1.8).

Минимизация средней энергии (XII.1.28) по значениям различных параметров разложения (XII.1.25) позволяет одновременно уточнить вид отдельных молекулярных орбиталей и рассчитать плотность заряда π-электронов, локализованных у отдельных атомов. В свою очередь, плотность заряда на атоме определяется суммой квадратов коэффициентов C_n отдельных молекулярных орбиталей, найденных при минимизации общей энергии системы.

Делокализация π-электронов играет важную стабилизирующую роль за счет взаимодействия π-электронов различных двойных связей. Это легко показать в рамках простейшей схемы Хюккеля. Согласно основной идее метода МО ЛКАО, волновая функция π-электрона может быть представлена в виде (XII.1.25). Коэффициенты C_n и энергии состояний E могут быть найдены из решения системы линейных уравнений:

$$\sum_n C_n (H_{mn} - E S_{mn}) = 0. \quad \square \tag{XII.1.29}$$

Здесь

$$H_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_m \, d\tau \tag{XII.1.30}$$

— матричные элементы одноэлектронного гамильтониана (XII.1.8);

$$S_{mn} = \int \Psi_n \Psi_m \, d\tau \tag{XII.1.31}$$

— интегралы перекрывания атомных орбиталей Ψ_n и Ψ_m.

В приближении Хюккеля пренебрегают перекрываниями Ψ-функций от разных атомов, т. е. принимают, что $S_{mn} = 0$ при $m \neq n$ и $S_{nn} = 1$.

Диагональные матричные элементы $H_{nn} = \alpha$; недиагональные $H_{n,n\pm1} = \beta$. Остальные $H_{mn} = 0$. Величины α и β называются кулоновским и резонансным интегралом соответственно (ср. (XII.1.19) – (XII.1.21)). Решая систему уравнений (XII.1.29) в приближении Хюккеля, найдем, что в случае этилена связывающая π-орбиталь имеет энергию $E = \alpha + \beta$ $(\beta < 0)$, т. е. изолированная π-связь, образованная двумя электронами, характеризуется энергией $2E_1 = 2\alpha + 2\beta$. В молекуле бутадиена содержится 4 π-электрона и соответственно четыре π-орбитали. Энергии двух нижних орбиталей определяются также путем решения системы (XII.1.29): $E_1 = \alpha + 1{,}62\beta$, $E_2 = \alpha + 0{,}62\beta$. Следовательно, энергия системы двух сопряженных π-связей есть $2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4{,}48\beta$, что на $0{,}48\beta$ больше энергии двух изолированных π-связей. Выигрыш в энергии $0{,}48\beta$ обусловлен делокализацией π-электронов.

Согласно расчетам методом МО ЛКАО, энергия стабилизации или энергия резонанса достигает 1 эВ. В § 1 гл. IX было рассмотрено плоскостное строение пептидной группы белков (см. рис. IX.2, IX.4), обусловленное делокализацией p_x-орбиталей

атомов N, O, P. Электрон-донорные и электрон-акцепторные свойства биохимических соединений определяются соответственно энергией наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярных орбит. Большинство соединений, играющих ключевую роль в биохимических процессах, включает сопряженные структуры с делокализованными π-электронами. Они, как правило, и определяют важнейшие электронные свойства молекул, проявляющиеся при их превращениях.

§ 2. Электронные спектры биополимеров

Хромофорные группы. Несмотря на большую сложность макромолекул, в них содержатся отдельные составные элементы — хромофоры, обладающие определенными индивидуальными структурными и спектральными характеристиками. Пептидная группа — основной характеристический хромофор полипептидных цепей — дает полосу поглощения при 190 нм, обусловленную $\pi \to \pi^*$-переходами. Другой хромофорной группой является карбонильная группа >C=O, существующая у всех аминокислот. В поглощение в ультрафиолетовой области спектра вносят свой вклад не только $\pi \to \pi^*$-переходы, но и так называемые $n \to \pi^*$-переходы. Они обусловлены тем, что на p-орбитали (n-уровень) кислорода расположена неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании связи с углеродом. Поглощение света в области 225 нм вызывает $n \to \pi^*$-переходы, в результате которых электрон от неподеленной пары кислорода попадает на разрыхляющую π^*-орбиталь (рис. XII.7).

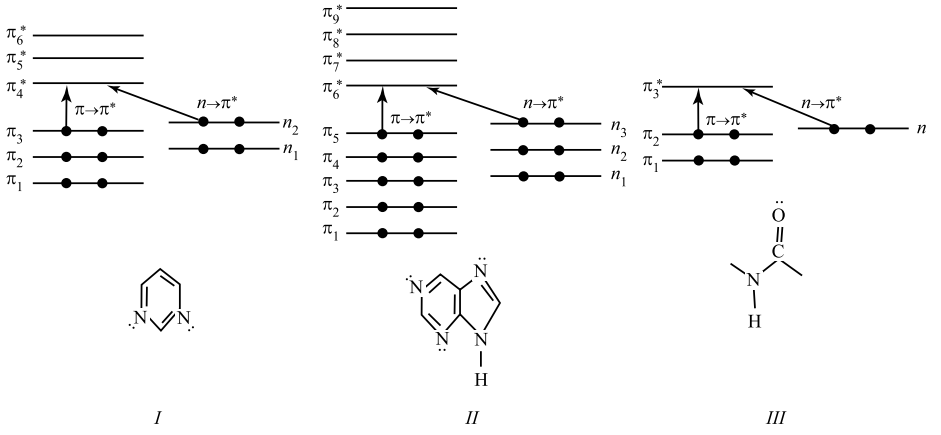


Рис. XII.7
Электронные уровни и длинноволновые $\pi \to \pi^* = n \to \pi^*$-переходы (показаны стрелками) и пиримидиновых (*I*) и пуриновых (*II*) основаниях и амидной группе атомов, содержащих пептидную связь (*III*) (внизу приведены формы соответствующих соединений, неподеленные пары электронов показаны точками)

Этот переход является довольно слабым, так как он запрещен в силу перпендикулярного расположения плоскостей π^*-орбитали и p_y-орбитали, занятой n-электронами. Лишь благодаря колебаниям атомов, приводящих к увеличению изгиба молекулы и