

Леснов И. М., Петраш В. В.

ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ

2-е издание, переработанное и дополненное

Издательство Арт-Экспресс
Санкт-Петербург • 2019

УДК 577.3: 544.4

ББК 28.071

Л50

Леснов, И.М.

Дискуссионные вопросы биоэнергетики — 2-е изд., перераб. и дополн./
И. М. Леснов, В. В. Петраш. — СПб.: Арт-Экспресс, 2019. — 108 с.: ил. doi:10.18720/
SPBPU/2/z19-3

ISBN 978-5-4391-0496-4

Биоэнергетика — одно из важнейших направлений биофизики, содержит многие положения, не дающие полной ясности о реальных явлениях энергопродукции в живых организмах. В данной публикации рассматриваются процессы энергообмена в живых организмах с опорой на ряд гипотез из области физической и коллоидной химии, в основе которых лежат подходы к обоснованию явлений самоорганизации в каталитических реакциях и в тонких водных плёнках. Это новое направление на пути создания целостной концепции биоэнергетики, увязывающей процессы, протекающие на различных уровнях организации биообъектов.

Ключевые слова: биоэнергетика, термодинамика, физическая химия, явления самоорганизации, каталитические реакции, тонкие водные плёнки.

УДК 577.3: 544.4

ББК 28.071

©И. М. Леснов, оформление рисунка обложки, 2019

© Л. В. Ильина, фото «Небесный Феникс», 2019

ISBN 978-5-4391-0496-4

© И. М. Леснов, В. В. Петраш, 2019

Lesnov I.M., Petrash V.V.

Discussion issues of
BIOENERGETICS

2nd edition, revised and enlarged

Art-Xpress
Saint-Petersburg • 2019

Lesnov I.M., Petrash V.V. Discussion issues of bioenergetics. 2nd edition, revised and enlarged. Saint-Petersburg: Art-Xpress, 2019. 108 p. doi:10.18720/SPBPU/2/z19-3

Abstract

Bioenergetics is one of the most important areas of biophysics, contains many provisions that do not give full clarity about the real phenomena of energy production in living organisms. This publication examines the processes of energy exchange in living organisms based on a number of hypotheses from the field of physical and colloid chemistry, which are based on approaches to substantiating the phenomena of self-organization in catalytic reactions and in thin aqueous films. This is a new direction on the way to creating an integral concept of bioenergy, linking the processes taking place at different levels of organization of bioobjects.

Keywords: bioenergetics, thermodynamics, physical chemistry, self-organization phenomena, catalytic reaction, thin water film

ПРЕДИСЛОВИЕ

Впервые термин «биоэнергетика» был использован нобелевским лауреатом А. Сент-Джёрджи в монографии, опубликованной им в 1957 году и вскоре переведённой на русский язык [1]. Значимой вехой в рождении биоэнергетики явилась публикация в 1961 году хемиосмотической теории Питера Митчелла [2], объяснявшей механизм дыхательного и фотосинтетического фосфорилирования. Дальнейшее вхождение биоэнергетики в биофизическую науку и закрепление её в качестве одного из важнейших разделов связано с именем В.П. Скулачёва [3], в 1968 году предложившего на конференции по окислительно-му фосфорилированию в Полиньяно-а-Маре (Италия) это название для нового научного направления.

Название «биоэнергетика» было принято на вооружение не только официальным научным сообществом, но так же целителями и экстрасенсами различного масштаба и профессионального качества. Вследствие этого, «биоэнергетику» стали разделять на «научное» и «паранаучное» направления. Справедливости ради, в этом аспекте следует заметить, что дискуSSIONных и неясных вопросов в том и другом направлениях огромное множество. Поэтому более рациональным и продуктивным было бы творческое взаимодействие вышеуказанных направлений биоэнергетики, конечно, во взаимоприемлемых областях.

В данной краткой коллективной монографии рассмотрение проблем биоэнергетики, базируясь на классической химической термодинамике и химической кинетике, акцентирует главное внимание на нерешённых вопросах этой науки. В частности, рассматриваются процессы энергообмена в живых организмах с опорой на ряд гипотез в области физической и коллоидной химии, в основе которых лежат подходы к обоснованию явлений самоорганизации в каталитических реакциях и в тонких водных плёнках.

Первое издание этой монографии в 1994 году [4] тиражом 2000 экз. за прошедшие четверть века стало библиографической редкостью. В тот период смутного в истории России времени 90-х, авторы не получили ответов от научного сообщества на поставленные ими дискуссионные вопросы биоэнергетики. В 2018 году электронная копия книги была размещена в НЭБ (<https://elibrary.ru>). Для представления материала с некоторыми дополнениями [5], не вошедшими в первое издание, авторы решили переработать и несколько расширить материал во втором издании. Авторы искренне благодарны коллегам по лаборатории медико-биологических технологий ФГУП НИИ промышленной и морской медицины ФМБА России Людмиле Николаевне Милиневской и Ларисе Владимировне Ильиной за помощь в подготовке монографии к публикации. При этом авторы выражают свою глубокую признательность Евгении Леонидовне Матюшенковой — талантливому врачу и исследователю бывшей лаборатории биотехнических систем Санкт-Петербургской медицинской академии последипломного образования (ныне СЗГМУ им. И.И. Мечникова), благодаря стараниям которой в своё время было подготовлено к печати первое издание книги.

Авторы

«Жизнь не противоречит термодинамике,
но термодинамическое описание не
достаточно для понимания и объяснения
биологических явлений ...»

А.С. Давыдов, 1986 г. [6]

ВВЕДЕНИЕ

Основой биохимии при огромном многообразии исследований, законов, методик, предлагаемых этой наукой, является классическая физическая химия.

Классическая химическая термодинамика и тесно связанная с ней классическая химическая кинетика используются в качестве теоретической базы для большинства биохимических исследований. В этих исследованиях допускается безусловная достоверность и общая применимость законов классической физической химии для всех химических процессов. При этом не принимается во внимание важнейшее обстоятельство, заключающееся в том, что в самой физической химии множество её закономерностей рассматриваются как далеко не очевидные, а напротив, дискуссионные, и не имеющие чётко очерченных границ применимости. Это касается, в том числе, и таких фундаментальных законов, как второй закон термодинамики для химических процессов, и тезиса о том, что катализатор не может влиять на энергетику (ΔG) химической реакции, выводя реакцию из химического равновесия. Нет достаточной ясности и в вопросе об энергетике электронных облаков

находящихся в стационарном состоянии, понимая при этом, что электронные облака — лишь наглядная модель, отражающая волновую функцию, описывающую движение электрона в атоме. Также нельзя однозначно утверждать, что все силы, действующие на электронные облака, относятся к потенциальным силам, для которых работа не зависит от формы пути. Напротив, вполне возможно, что для ряда сил, действующих на электронные облака, работа зависит от формы пути, а следовательно, энергетический эффект химической реакции зависит и от промежуточных стадий (в том числе от стадий развития переходных комплексов субстрата с катализатором). Это в свою очередь означает, что фундаментальный закон классической химической термодинамики — закон Гесса — может иметь весьма узкую применимость. С законом Гесса тесно связан и тезис о невозможности катализаторов выводить реакцию из химического равновесия, следовательно, и этот классический тезис не очевиден.

Будучи проверены на ряде весьма несложных химических реакций, законы классической физической химии, по-видимому, не могут механически переноситься на все физико-химические процессы, и тем более на столь сложное их многообразие, которое характерно для живых организмов. Если учесть, что на данный момент большая часть биохимических процессов ещё не воспроизводима «*in vitro*» в модельных условиях, требующихся для чёткой проверки законов классической физической химии, сомнения в правомерности применения этих законов для рассмотрения биохимических процессов становятся ещё более очевидными. Созданная десятилетия, а точнее столетия, назад классическая теория химической термодинамики является, макроскопической. Классическая химическая кинетика в своих количественных моделях также в основном макроско-

пична. Механизмы действия катализаторов неясны, и их влияние на скорости реакций оценивается как простое снижение Е-активации, учитываемое в расчётах уравнением Аррениуса (в это уравнение не входят параметры, определяющие причинно-следственные связи в поведении отдельных молекул). Возможно, что такие макроскопические подходы приемлемы для оценок поведения простейших молекул, но в биохимических системах задействованы сложные молекулы (прежде всего ферментные белки) и в этой связи весьма отчётливо встает вопрос о том, насколько применима существующая теоретическая база к рассмотрению биохимических процессов.

Специалисты в области физической химии имеют тенденцию рассматривать биохимические процессы как источник новых сведений, которые можно использовать для расширения и изменения системы закономерностей энергетики и кинетики физико-химических процессов, что вполне правомерно. Вместе с тем в биохимических исследованиях доминирует механический перенос всех законов классической химической термодинамики и химической кинетики на живые организмы и это, прежде всего, влияет на концепции биоэнергетики.

Формально уменьшение энтропии ($\Delta S < 0$) при ряде важнейших организующих (созидательных) биологических процессов классическая биоэнергетика связывает с явлениями, для которых справедлив закон химической термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Самопроизвольно протекают процессы с $\Delta G < 0$, с ними могут сопрягаться процессы, имеющие $\Delta G > 0$. При этом модуль $|\Delta G|$ в энергообразующих химических реакциях больше, чем $|\Delta G|$ в сопряженных с ними, созидательных био-

логических процессах, сопровождающихся уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Конкретно, в большинстве биологических явлений различные созидательные процессы, сопровождающиеся огромным усложнением организации, объясняются тем, что теплота реакции $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ весьма значительна и её $\Delta H_0 = -2816$ [кДж/моль] [7, 8]. С другой стороны, известны ΔH основных энергообразующих химических реакций, их ΔS и ΔG , но неизвестны величины уменьшения энтропии ($\Delta S < 0$) в созидательных биологических процессах ($\Delta S = k \Delta \ln W$ для них прямо не определялись). Следовательно, оценки ΔG в созидательных биологических процессах также не достоверны. В этой связи классический тезис о том, что, как правило, рост организации биологических объектов непосредственно обусловлен тепловыделением в реакции окисления глюкозы, весьма сомнителен.

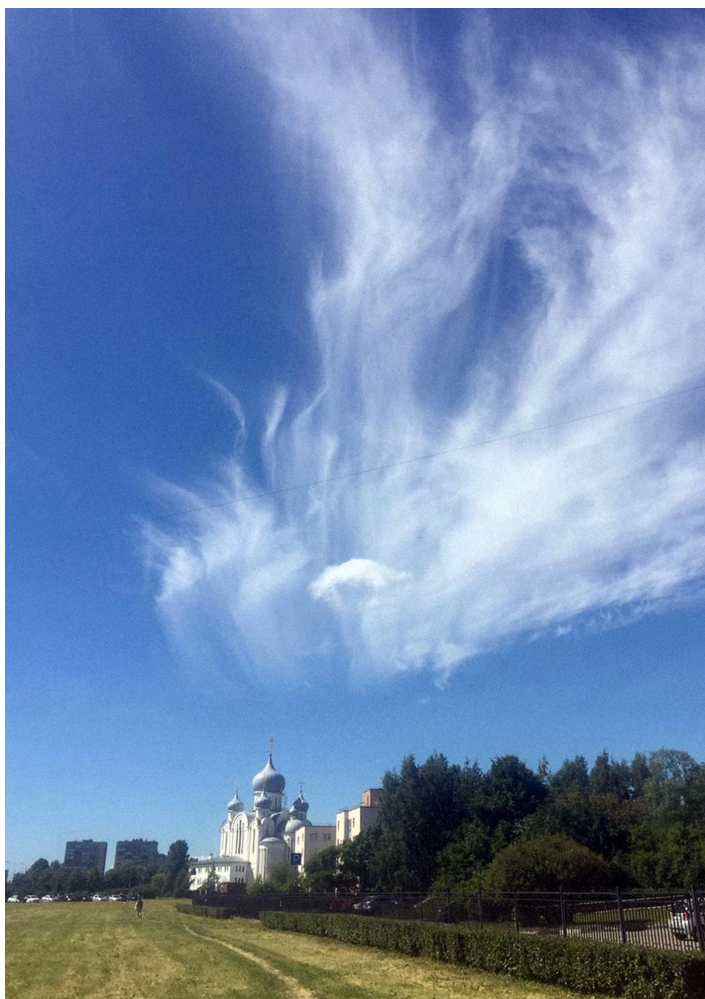
Каков же результат применения существующей теоретической базы в биоэнергетике? Он состоит в появлении очень упрощенной модели выработки, распределения, преобразования и использования энергии в живых организмах, в которой понятие самоорганизации и самоуправления в биообъектах фактически игнорируется. При этом системы, непосредственно обеспечивающие сопряжение энергообменных процессов, конкретно не установлены, реакции организма на воздействие ряда форм энергии (механические волны, электромагнитное излучение, постоянное магнитное поле, тепловая энергия, микроколичества химических энергоносителей) не рассматриваются, пути выработки ряда форм биоэнергии неизвестны.

Даже макроскопические проверки энергобаланса проведены лишь для некоторых биообъектов, в узком диапазоне условий, далёких от нативных условий их жизни, и без учёта многих энергообменных процессов.

При этих обстоятельствах сложно говорить о существовании целостной концепции биоэнергетики, увязывающей процессы, протекающие на различных уровнях организации биообъектов. Таким образом, существующая концепция биоэнергетики достаточно легко поддаётся критике, и попытки пересмотреть её положения объективно оправданы.

В данной работе предпринимается попытка рассмотреть ряд нетрадиционных (однако, не выходящих за пределы логики теоретических построений в химии) гипотез в области физической и коллоидной химии.

В основе этих гипотез лежит обоснование и рассмотрение явлений самоорганизации в каталитических реакциях и в тонких водных плёнках.



*Небесный Феникс. Фото Л.В. Ильиной,
СПб., Пискарёвка, июнь 2019*

Глава 1

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭНЕРГОДИНАМИКА

1.1 ОЦЕНКА ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРИ МЫШЕЧНОЙ РАБОТЕ

Одним из широко изучаемых направлений биоэнергетики является выяснение механизмов мышечных сокращений. Известные методы оценки энергозатрат при мышечной работе построены в основном на исследовании газо- и теплообмена организма.

Рассмотрим результаты классических опытов по определению энергопродукции живого организма. Как правило, в этих опытах исследуемый объект помещается в теплоизолированную камеру и по измерениям T °С в окружающей его среде судят о суммарной продукции энергии организмом, допуская, что вся произведенная им работа перешла в тепловую энергию [9]. Однако последнее допущение не вполне очевидно и может дискутироваться.

Предположим, что в этом опыте исследуемый биообъект совершал механическую работу, повышая T °С окружающей среды. Говорить о том, что вся выработанная им кинетическая

энергия при этом переходит в тепловую энергию окружающей среды можно лишь в том случае, если равнодействующая всех сил, развиваемых биообъектом, полностью переходит в тепловую энергию. К примеру, можно представить перемещение невесомого поршня в теплоизолированном цилиндре, заполненном идеальным газом (это гипотетический процесс, в котором действительно механическая работа полностью должна перейти в тепловую энергию). Поскольку эти условия в реальном опыте не могут быть соблюдены, оценка расхода энергии биообъектом заведомо окажется заниженной. В связи с этим можно высказать предположение, что хорошо известная оценка энергопродукции живого организма по газообмену, которая практически совпадает с результатами опытов по определению теплообмена [9], характеризует лишь часть произведенной энергии.

Как следует из рассмотрения классического опыта биоэнергетики с изложенных выше позиций, оценка энергозатрат человека при механической работе в полном объёме весьма затруднительна. Однако в ряде упрощённых биомеханических опытов, вероятно, можно с достаточной определённой судить о минимальных энергозатратах на проведение соответствующей механической работы. В качестве такого биомеханического опыта было выбрано подтягивание человека на перекладине, поскольку в этом случае вся работа направлена на преодоление силы тяжести. Механическая работа (A) при подтягивании на руках вычислялась как $A = mgh$, а мощность (P) — как

$$P = \frac{mgh}{t} n,$$

где: m — масса тела, g — ускорение свободного падения, t — суммарное время, n — число подтягиваний.

В примере проведённого опыта испытуемый $m = 80$ кг подтягивался на 0,5 м десять раз, в среднем за 17 сек. Соответственно при одном подтягивании он совершил механическую работу $A = 80 \times 9.8 \times 0,5 = 400$ Дж, развивая при этом мощность

$$P = \frac{10 \times 80 \times 9,8 \times 0,5}{17} = 235 \text{ Вт}$$

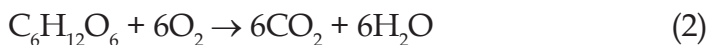
Учитывая, что, согласно классической биоэнергетике, эта механическая работа в основном обеспечивалась использованием в мышечных клетках энергии реакций гликолиза и аэробного окисления глюкозы, вычислим количество реагентов ($C_6H_{12}O_6$; O_2), которое минимально необходимо задействовать мышечным клеткам для обеспечения такой механической работы. По литературным сведениям [7, 8], в реакции гликолиза



стандартное изменение свободной энергии ΔG_0 составит:

$$\Delta G_{0,1} = -198 \text{ [кДж/моль]},$$

а в реакции аэробного окисления глюкозы соответственно:



$$\Delta G_{0,2} = -2872 \text{ [кДж/моль]}.$$

Исходя из закономерностей физической химии, непосредственно эти значения использовать для вычисления потребле-

ния реагентов неприемлемо, поскольку энергетический эффект реакций зависит как от ΔG_0 , так и от концентрации $[C]$ реагентов и продуктов реакций, причём эта зависимость выражена тем больше, чем меньше $|\Delta G_0|$ [7].

При $\Delta G_{0.1} = -198$ [кДж/моль] и $\Delta G_{0.2} = -2872$ [кДж/моль] влияние $[C]$ реагентов на ΔG реакций выражено весьма мало (в практически значимом диапазоне $[C]$ реагентов и продуктов). Подтвердим это соответствующими вычислениями.

При гликолизе

$$\Delta G_1 = G_{0.1} + RT \ln \frac{[\text{CH}_3\text{СНОНСООН}]^2}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]},$$

то есть

$$\Delta G_1 = -198000 + 2478 \ln \frac{[\text{CH}_3\text{СНОНСООН}]^2}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}$$

Результаты расчета ΔG_1 для различных соотношений концентраций реагентов и продуктов реакции представлены в таблице 1.

Таблица 1

$\frac{[\text{CH}_3\text{СНОНСООН}]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}$	1	0, 1
$\frac{[\text{CH}_3\text{СНОНСООН}]^2}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}$	1	5×10^{-5}
ΔG [кДж/ моль]	-198	-223

Следовательно, для гликолиза при изменении соотношения $[C]$ реагентов и продуктов реакции в 10 раз, ΔG изменилось на 13% от $\Delta G_{0.1}$.

При аэробном окислении глюкозы

$$\Delta G_2 = G_{0,2} + RT \ln \frac{[\text{CO}_2]^6 \times [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \times [\text{O}_2]^6}, \text{ то есть.}$$

$$\Delta G_2 = -2872000 + 2478 \ln \frac{[\text{CO}_2]^6 \times [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \times [\text{O}_2]^6}.$$

Если значения $[\text{CO}_2]$, $[\text{O}_2]$ в цитоплазме мышечных клеток считать близкими к их значениям в плазме крови, то в формулу следует ввести следующие значения [9]:

$$[\text{CO}_2] = 3 \times 1000 : 100 : 1000 : 22,4 = 1,34 \times 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

что соответствует концентрации $\text{CO}_2 = 3\%$ по V (3 мл CO_2 в 100 мл раствора).

$$[\text{O}_2] = 0,3 \times 1000 : 100 : 1000 : 22,4 = 1,34 \times 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

что соответствует концентрации $\text{O}_2 = 0,3\%$ по V (0,3 мл O_2 в 100 мл раствора).

Молярная концентрация $\text{H}_2\text{O} = 1$.

$$\Delta G_2 = -2872000 + 2478 \times \ln \frac{(1,34 \times 10^{-3})^6 \times 1^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \times (1,34 \times 10^{-4})^6}, \text{ т.е.}$$

$$\Delta G_2 = -2872000 + 2478 \times \ln(1 \times 10^6 : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]).$$

Расчеты ΔG_2 для разных концентраций глюкозы показаны в табл. 2.

Таблица 2

$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]$	ΔG_2 [кДж/моль]
0,005	- 2825
0,05	- 2830

Как видно из таблиц 1, 2, значения ΔG_1 , и ΔG_2 мало зависят от [С] реагентов и продуктов этих реакций. Это весьма важно, поскольку точные значения $[C_6H_{12}O_6]$, $[CH_3CHONCOOH]$, $[CO_2]$, $[O_2]$, в цитоплазме мышечных клеток при работе в рассматриваемом опыте установить довольно сложно.

Далее, исходя из физиологической нормы, предположим, что энергообразующие реакции протекают со следующими ΔG :

$$\Delta G_1 = -225 \text{ [кДж/моль]}, \Delta G_2 = -2825 \text{ [кДж/моль]}.$$

При этих значениях ΔG_1 и ΔG_2 вычислим потребление $C_6H_{12}O_6$ и O_2 мышцами за одно подтягивание и за одну секунду. Учитывая, что гликолиз и аэробное окисление глюкозы могут вносить различный вклад в обеспечение мышечных клеток энергией, заранее оговорим проценты анаэробного и аэробного энергообеспечения. Допустим, % анаэробного + % аэробного энергообеспечения = 100, что согласуется с классической биоэнергетикой.

Потребление глюкозы при гликолизе (анаэробный процесс) вычисляется таким образом:

$$M(C_6H_{12}O_6) = A_{\text{мех.}} \times \frac{\% \text{ анаэробн.}}{100} : |\Delta G_1| \times 180,$$

где: $M(C_6H_{12}O_6)[г]$ — масса глюкозы, $A_{\text{мех.}} [Дж]$ — работа, $|\Delta G_1| [Дж/моль]$ — модуль изменения свободной энергии.

При аэробном окислении глюкозы вычислим потребление O_2 :

$$\text{число молей } O_2 = A_{\text{мех.}} \times \frac{\% \text{ аэробн.}}{100} : |\Delta G_2| \times 6,$$

перейдя к объемам газа, получаем:

$$VO_2 = A_{\text{мех.}} \times \frac{\% \text{ аэробн.}}{100} : |\Delta G_2| \times 6 \times 1000 \times 22,4,$$

где $VO_2 [мл]$ — объем кислорода.

Таким образом:

$$M(C_6H_{12}O_6) = \frac{A_{\text{мех}} \times \% \text{ анаэробн.}}{125000},$$

$$V O_2 = \frac{A_{\text{мех}} \times \% \text{ аэробн.}}{2102}.$$

Вычислим возможное потребление O_2 и $C_6H_{12}O_6$ в нашем биомеханическом опыте (табл. 3).

Таблица 3

$A_{\text{мех}}$, [Дж]	% анаэробн.	$M(C_6H_{12}O_6)$ [г]	% аэробн.	VO_2 , [мл]
400 (за 1 подтягивание)	10	0,03	90	17
	30	0,095	70	13
	50	0,159	50	9,5
	70	0,2	30	5,7
	90	0,29	10	1,9
235 (за 1 сек, Амех, равная мощности)	10	0,019	90	10,1
	30	0,056	70	7,8
	50	0,094	50	5,6
	70	0,13	30	3,4
	90	0,17	10	1,1

Зная потребление мышечными клетками $C_6H_{12}O_6$ при гликолизе и O_2 при аэробном окислении глюкозы, легко вычислить минимальный V крови, который должен протекать через мышцы, обеспечивающие работу при подтягивании (за 1 подтягивание и за 1 сек).

Считая $[C_6H_{12}O_6]$ в крови = 0,005 при молекулярной массе глюкозы, равной 180 [9], в 1 мл крови содержится

$$\frac{0,005}{1000} \times 180 = 9 \times 10^{-4} \text{ г глюкозы.}$$

V крови, который должен протекать через мышцы для доставки в мышечные клетки глюкозы, обозначим $V_{\text{кр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ и вычислим следующим образом:

$$V_{\text{кр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{9 \times 10^{-4}},$$

где: $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ в г, $V_{\text{кр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ в мл.

Концентрация O_2 в крови составляет 19% по V (с учетом O_2 , связанного с Hb) [9]. Следовательно, 1 мл крови содержит:

$$\frac{19}{100} = 0,19 \text{ мл } \text{O}_2.$$

V крови, который должен протекать через мышцы для доставки в мышечные клетки O_2 , обозначим как $V_{\text{кр}}\text{O}_2$.

$$\text{Этот объём составит: } V_{\text{кр}}\text{O}_2 = \frac{V\text{O}_2}{0,19} \text{ мл.}$$

Используя данные табл. 3 для M , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и $V\text{O}_2$, вычисляем V крови, который необходим для транспорта глюкозы и O_2 (табл. 4).

Из таблицы 4 видно, что объёмы крови, которые должны протекать через мышцы, обеспечивающие подтягивание, весьма большие. Так, в течение одного подтягивания через эти мышцы должно проходить в пределах 89–322 мл крови (в зависимости от % анаэробного и аэробного энергообразования), и за 1 с — 53–188 мл крови. При среднем объёме сердечного выброса 70 мл это соответствует 0,8–4,6 ударных объёма левого желудочка. С учётом распределения кровотока в организме, указанный объём доставки крови к работающим мышцам в реальных ус-

ловиях невозможен. При этом следует учесть, что цифры в таблице 4 соответствуют минимальным затратам $C_6H_{12}O_6$ и O_2 для выработки E .

Таблица 4

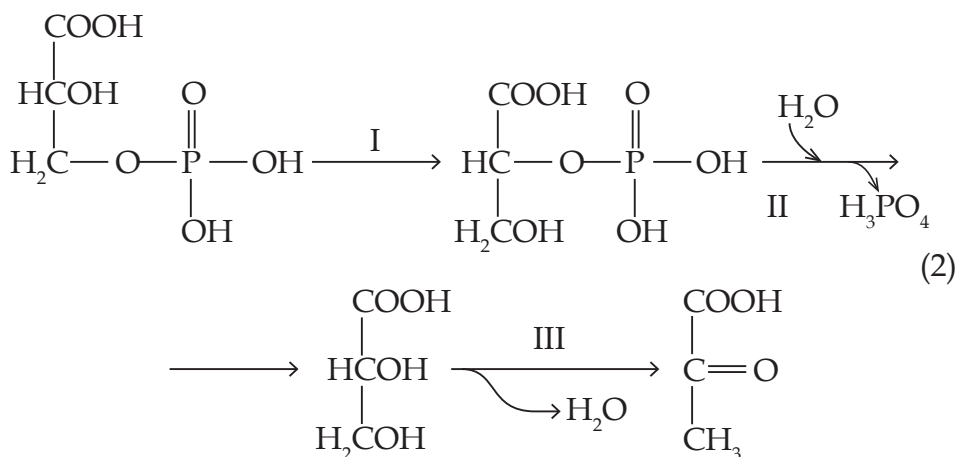
$A_{\text{мех}}, \text{Дж}$	% анаэроб	M $C_6H_{12}O_6, \text{г}$	$VO_2, \text{мл}$	$VO_{\text{кр}}$ $C_6H_{12}O_6,$ мл	$V_{\text{кр}} O_2,$ мл
400 (за 1 подтяги- вание)	10	0,03	17	33	89
	30	0,095	13	105	68
	50	0,159	9,5	177	50
	70	0,2	5,7	222	30
	90	0,29	1,9	322	10
235 (за 1 сек)	10	0,019	10,1	21	53
	30	0,056	7,8	62	40
	50	0,094	5,6	104	29
	70	0,13	3,4	144	18
	90	0,17	1,1	188	5,8

Поскольку известно, что КПД использования ΔG_1 и ΔG_2 при синтезе АТФ не очень велик (порядка 40%) [8], а КПД использования ΔG реакции $АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + H_3PO_4$ в миофибриллах при мышечном сокращении также далёк от 100%, то можно сделать вывод о том, что в действительности через мышцы, непосредственно обеспечивающие подтягивание, должно протекать не менее чем в 2 раза больше крови в сравнении со значениями, указанными в табл. 4. То есть должен обеспечиваться уровень кровотока, намного превосходящий физиологические возможности сердечно-сосудистой системы.

Для этапов I, II, III этой реакции величины ΔG_0 соответственно равны: +4,4 кДж/моль, +1,84 кДж/моль, – 61,9 кДж/моль [8]. Соответственно для суммарной реакции (1)

$$\Delta G_0 = +1,84 + 4,4 + (-61,9) = -55,7 \text{ кДж/моль.}$$

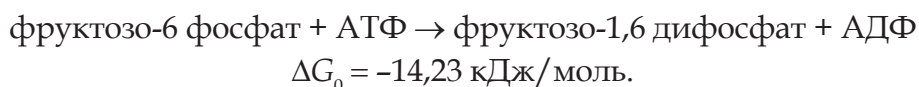
Рассмотрим этот процесс с учётом закона Гесса, согласно которому энергетический эффект реакции зависит лишь от исходных веществ и конечных продуктов. Для проверки этого положения проанализируем протекание аналогичной суммарной реакции (2) через другие промежуточные стадии, а именно:



Известно [8], что на этапах I и II $\Delta G_0 = +4,4$ и $-17,5$ кДж/моль. Легко показать, что, согласно закону Гесса, на этапе III $\Delta G_0 = -55,7 - (4,4 - 17,5) = -42,4$ кДж/моль. Зная структуру пировиноградной и глицериновой кислот, такое ΔG_0 трудно предположить. Следовательно, можно сделать вывод о том, что закон Гесса здесь не применим, а энергетический эффект этих реакций, по-видимому, объясняется действием ферментов.

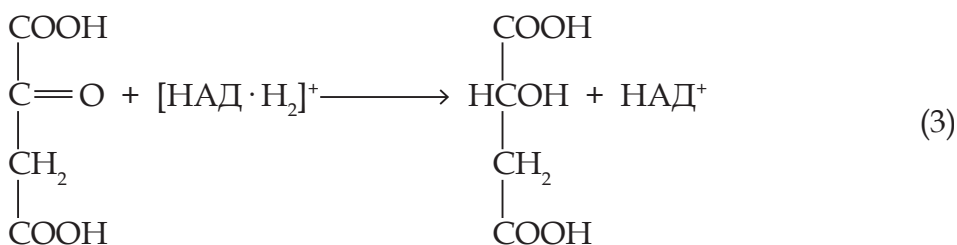
Следует отметить, что обратимость ряда биохимических реакций зависит не только от ΔG .

Так, в реакции:



Эта реакция является малообратимой [8].

Однако реакция (3) восстановления щавелевоуксусной кислоты, происходящая под действием ферментов при окислении сахаров и глюконеогенезе:



$$\Delta G_0 = -30 \text{ кДж/моль,}$$

является достаточно легко обратимой, несмотря на большее значение $|\Delta G_0|$ [8]. Возможность влияния ферментов на химическое равновесие подтверждается и в ряде других процессов.

Рассмотрим более подробно некоторые окислительно-восстановительные реакции, исходя из следующей предпосылки. В окислительно-восстановительных реакциях K_p обычно значительно отличаются от 1, в связи с чем обратимость окислительно-восстановительных реакций низка. В этом случае соответственно сдвиги химического равновесия вправо и влево возможны либо при создании достаточно высоких [ок.]/[восст.] или ([восст.]/[ок.]) [7], либо за счёт сопряжения реак-

ций, имеющих $\Delta G > 0$ и $\Delta G < 0$, либо за счёт использования нетрадиционных источников химической энергии, меняющих K_p окислительно-восстановительных реакций в требуемую сторону.

Однако в живой клетке весьма распространено обращение окислительно-восстановительных реакций со значительными K_p [8].

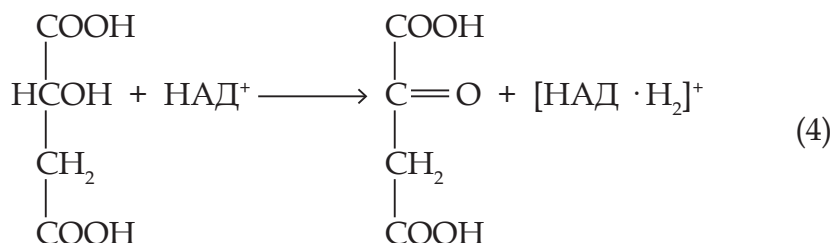
Если в клетке в зависимости от потребностей организма сдвигается равновесие таких реакций путём изменения отношения [ок.]/[восст.], то встаёт вопрос о способах организации весьма герметичных камер-реакторов, позволяющих локально поддерживать необходимые отношения [ок.]/[восст.], и мощных (для создания высокого градиента концентрации) транспортных систем окислителей и восстановителей. При этом следует учесть, что в клетке с высокими скоростями и одновременно протекают противоположные окислительно-восстановительные реакции с различными [ок.]/[восст.] — ([восст.]/[ок.], достаточно быстро создаваемыми в локальных «герметичных» камерах-реакторах. Исходя из того, что речь идёт о реакциях в диапазоне $K_p = 10^{-6}$ – 10^{-10} , можно полагать, что регулирование клеткой соотношения [ок.]/[восст.] не является достаточным для обеспечения сдвигов химического равновесия в требуемую сторону.

Сопряжение реакций, для которых характерны указанные K_p , с реакциями, имеющими $\Delta G < 0$, предполагает существование соответствующих сопрягающих систем. Для рассматриваемых реакций такие системы не изучены, и их наличие является лишь предположением [8].

В этой связи рассмотрим ряд окислительно-восстановительных реакций. При окислительном декарбоксилировании пировиноградной кислоты протекает промежуточ-

ная реакция окисления ФАД H_2 , где окислителем является НАД $^+$. $ФАД H_2 + НАД^+ \rightarrow ФАД + [НАД H_2]^+$, однако, при аналогичных условиях в дыхательной цепи протекает обратная реакция $ФАД + [НАД H_2]^+ \rightarrow ФАД H_2 + НАД^+$. Данный факт сложно трактовать с позиции классической теории.

В цикле Кребса в митохондриях самопроизвольно протекает известная реакция (4) окисления яблочной кислоты — обратная реакции (3).



$$\Delta G_0 = +30 \text{ кДж/моль.}$$

Константа равновесия этой реакции (K_{p1}) определяется выражением:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}},$$

где: ΔG_0 — стандартное изменение свободной энергии, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

$$K_p = e^{-\frac{30000}{2478}} = 5,52 \times 10^{-6}.$$

В равновесии для реакции (4) отношение концентраций равно K_p , т.е.:

$$\frac{[\text{COOHCOCH}_2\text{COOH}] [\text{НАД } H_2]^+}{[\text{COOHCHONCH}_2\text{COOH}] [\text{НАД}^+]} = K_p = 5,52 \times 10^{-6}.$$

Для сдвига вправо химического равновесия в такой реакции при её самопроизвольном протекании необходимо создание условий, когда:

$$\frac{[\text{COONCHONCH}_2\text{COOH}][\text{НАД}^+]}{[\text{COONCOCH}_2\text{COOH}][\text{НАД Н}_2]^+} > 1/K_p.$$

Учитывая, что в митохондриях $\frac{[\text{НАД}^+]}{[\text{НАД Н}_2]^+} < 1$, необходимо создание $\frac{[\text{COONCHONCH}_2\text{COOH}]}{[\text{COONCOCH}_2\text{COOH}]} > 1/K_p$ при $1/K_p = 181052$.

Параллельно с реакцией (4) протекает противоположная реакция (3) глюконеогенеза, равновесие в которой так же, как известно, сдвинуто вправо.

Поскольку, с точки зрения классической химии, сдвиг равновесия вправо в обеих противоположных реакциях (3 и 4) за счёт создания в одном растворе (в матриксе митохондрий) соответствующих концентраций их реагентов и продуктов невозможен [7], то вполне естественно предположение о том, что эти реакции катализируются разными ферментами. Возможно, что указанные ферменты используют некоторые ещё неизвестные преобразования химической энергии для сдвига химического равновесия в требуемую сторону.

Подводя итог проведенному в данном разделе анализу, можно заключить, что нет достаточной корреляции между энергозатратами работающей мышцы и энергопродукцией классических биохимических реакций. Протекание ряда биохимических реакций не согласуется с законом Гесса; ряд реакций может иметь переменные K_p . Отсутствует также чёткая связь между обратимостью реакций и их ΔG_0 .

Всё это свидетельствует о наличии и об определяющем влиянии некоторых специфических факторов на скорость и энер-

гетику биохимических реакций. Для выяснения возможных механизмов такого влияния рассмотрим в первую очередь отдельные теоретические аспекты энергетики каталитических процессов.

Глава 2

ФЕНОМЕН КАТАЛИЗА

2.1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОЙ ТЕОРИИ

Катализ — феномен ускорения химических реакций веществами, присутствующими в контакте с реагентами, но не изменяющими своих химических свойств в результате реакции. Согласно существующей теории катализа, после полного цикла промежуточных химических взаимодействий катализатор восстанавливает свой химический состав. Это определение не содержит никаких указаний на причину, по которой такое промежуточное взаимодействие между катализатором и реагентами вызывает ускорение химической реакции [10]. «Катализатор открывает новый реакционный путь» (превращения начальных веществ в конечные), существенно отличный от некаталитического маршрута [11]. Это отличие состоит в том, что каталитический и некаталитический пути реализуются через разную последовательность элементарных стадий, одна из которых является лимитирующей и определяет скорость всего процесса в целом [12].

Сведения об ускорении химических реакций под действием некоторых определённых веществ (катализаторов) имелись ещё со времён алхимиков XV–XVI веков. Для обозначения этого феномена великим шведским химиком Я. Берцелиусом в 1835 г. был введён термин катализ (от греч. *καταλύειν* — разрушение) [13]. Проблемам катализа уделяли высочайшее внимание большинство корифеев химии XIX–XX столетий. Первая Нобелевская премия по химии в 1909 г. была присуждена основоположнику базисных представлений о катализе выдающемуся немецкому химику Ф. В. Освальду. Вопросы теории и практики применения каталитических процессов продолжают стоять на повестке дня и по настоящее время, поскольку подавляющее большинство химических, фармацевтических, биологических, пищевых и др. технологий замыкается на применение различного вида катализаторов. В последние годы нобелевскими лауреатами в этой области стали Граббс Р. и соавт. (2005 г.) за открытие механизма протекания некоторых реакций процесса метатезиса и разработку гетерогенных рутениевых, молибденовых и вольфрамовых промышленных катализаторов этого процесса; Эртль Г. (2007 г.) за открытия в области химии твердых поверхностей, приведшие к созданию эффективных катализаторов.

Значимый вклад в развитие теоретических представлений о явлении катализа внесли работы Н. Д. Зелинского — один из основоположников органического катализа [14]; мультиплетная теория А. А. Баландина [15]; электронная теория Ф. Ф. Волькенштейна [16]. По определению А. А. Баландина: «Катализ — воздействие вещества на реакцию, избирательно изменяющее её кинетику, но сохраняющее её стехиометрические и термодинамические условия; это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых

участвует воздействующее вещество. Вносимое вещество называется катализатором, оно не изменяется количественно в результате реакции и не смещает равновесия» [15].

Наибольшее признание получили пять теорий гетерогенного катализа: мультиплетная теория, теория активных ансамблей, статистическая теория, электронная теория и радикальная или цепная теория. Нормальной эволюции наших представлений о катализе, теорий каталитических процессов, выводов и обобщений, несмотря на огромное количество исследований по генезису, активности, активации и отравлению катализаторов, мешает отсутствие единого взгляда на механизмы процесса.

«Интересно, что в рамках теорий катализа неадекватность общепринятой теории химических реакций представляется даже более наглядной. Химическое исследование каталитических реакций показало, что они протекают через промежуточные соединения, которые в гетерогенном катализе обладают значительно меньшей кинетической энергией и концентрация которых, согласно термодинамическим соображениям (резкое снижение энтропии при образовании), должна быть значительно ниже, чем исходных.

Таким образом, химический катализ — ускорение реакции, по сравнению с её некаталитическим путём в рамках принятых общих представлений о химических реакциях (скорость химической реакции пропорциональна концентрации и кинетической энергии реагирующих частиц), противоречит основной принятой модели химической реакции» [17].

По сути, в настоящее время механизм катализа неизвестен [18].

Химия — наука естественная, но не точная. Поэтому многим ключевым химическим понятиям можно дать несколько различающихся определений [19].

«Отсутствие научной теории, способной предсказать каталитические свойства веществ, как раз и породило неоднократно встречавшееся в специальной литературе суждение о катализе скорее как об искусстве, чем науке. Полуторавековая история катализа как самостоятельного раздела химии показывает, что все известные катализаторы были открыты либо случайно, либо интуитивно, эмпирически. Объективную причину столь необычной в современной науке ситуации следует, по-видимому, искать в самой природе катализа и поразительном разнообразии каталитических процессов. Даже сейчас, когда новейшие экспериментальные методы позволяют подойти к изучению процессов катализа, а также самих катализаторов на атомно-молекулярном уровне и в масштабе реального времени, Природа не открывает тайну, как она это делает» [10].

Следует отметить, что основополагающие работы по физико-химическим механизмам явления катализа приходится на первые две трети XX века. Просматривая, например, материалы X Международной конференции «Механизмы каталитических реакций», октябрь 2016 г. (Россия) [20] обнаруживается, что основная масса представленных весьма интересных докладов посвящена лишь частным прикладным вопросам катализа. Фундаментальных работ, освещающих механизмы катализа, или вносящих хотя бы новые гипотезы для обсуждения данного вопроса в последние годы не наблюдается. Возможно, что излагаемый в данной книге материал в некоторой мере восполнит этот пробел физической химии.

Современное развитие научных исследований в области катализа связывают, главным образом, с использованием компьютерных вычислительных технологий для моделирования стереохимии каталитических реакций и изучению атомно-молекулярного строения катализаторов. Внимание привлекают

энергетические и кристаллографические особенности структурой организации катализаторов. Один из основных законов химической кинетики — закон Аррениуса, связывает константу скорости реакции с присущей данной реакции энергетической характеристикой, называемой энергией активации, которая в свою очередь непосредственно связана с энергетическими свойствами поверхностной структуры катализатора (кинетика поверхностных реакций) [16, 21].

В этом аспекте продолжает обсуждаться теория активных центров Тейлора (предложена ещё в 20-е годы XX века), которая предполагает наличие активных центров катализатора, которыми являются расположенные на его поверхности атомы, находящиеся выше среднего уровня поверхности и образующие своего рода выступы. Такие выступы могут обладать свободными валентностями и образовывать реакционноспособные промежуточные соединения. Вполне понятно, что поверхность твёрдого тела энергетически не однородна. Но, до сих пор нет ясности в вопросе: что представляют собой указанные «активные центры»? [17].

Складывается впечатление, что, в целом, катализ как феномен слишком многообразен в кинетике физико-химических и биологических (ферментативный катализ) процессов, чтобы укладываться в рамки единого научного определения. По сути, научное определение катализа, данное в 1835 году Я. Берцелиусом, как общее свойство разнородных по структуре и химическому составу материалов (катализаторов), ускорять химические реакции без собственных химических превращений, до настоящего времени не претерпело принципиальных изменений.

Видимо, пути решения этой проблемы требуют новых теоретических подходов, физико-химических представлений и ги-

потез. Возможно, следует вспомнить теорию резонанса в химии, предложенную лауреатом Нобелевской премии по химии Л. Полингом [22.]; рассмотреть существование явлений «полиморфного резонанса», который, по мнению А. П. Смирнова, «лежит в основе каталитических реакций, в которых катализатор служит своеобразным трансформатором частоты в волновых энергетических процессах» [23]. С позиций электронной теории катализа мало изученными остаются: электронно-протонный эффект и реакции переноса атома водорода (электрон+протон) [24]; возможная роль явления плазмонного резонанса на кристаллических поверхностях катализаторов [25]; спектрально-динамическая дисперсия активных центров катализаторов и др.

Структура, форма объекта и его функции (внутренние и внешние) неразрывны — это общефилософское положение.

Строение (форма) атома любого вещества, определяет его устойчивость существования и специфические функциональные свойства во взаимодействии с другими атомами, например такие, как, спектры излучения и поглощения энергии. Каждая многоатомная молекула — есть набор связанных гармонических, либо ангармонических атомарных осцилляторов, интегрированных в единый молекулярный осциллятор. С такой же позиции, т.е. как некую совокупность взаимодействующих осцилляторов, можно рассматривать кластер, кристалл и, в целом, любой макрообъект. Различные виды молекулярных деформаций, наличие примесей, изменение положений атомов вызывает осцилляции с различными частотами; каждое такое собственное колебание определенной частоты называют модой. Комбинации мод создают общий набор частотных спектров объекта и его собственное функциональное качество во взаимодействии с близкими по спектрам излучения и поглощения веществами [26].

Возможно, что именно механизм взаимодействия по спектрально-фазовым «паттернам» молекулярных осцилляций играет в каталитических процессах ведущую роль. Особенно это может относиться к биологическим катализаторам — ферментам (энзимам), отличающимся от неорганических катализаторов более высокой селективностью.

Исходя из представлений о живой материи как системе, в которой протекают процессы самоорганизации, можно предполагать, что именно многообразие ферментов и высокоселективных ферментативных реакций обеспечивает возможности такого рода процессов.

2.2 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БИОЭНЕРГЕТИКЕ. ГИПОТЕЗА О СДВИГЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Энергетические процессы жизнедеятельности в биологическом мире непосредственно связаны с явлением катализа — ферментативным катализом. Я. Берцелиус указывал: «В живых растениях и животных протекают тысячи каталитических процессов между тканями и жидкостями, осуществляя большое количество различных химических синтезов из одного исходного материала» [13].

Исходя из классической химической кинетики [7, 27–30], катализатор не может сдвигать химическое равновесие, поскольку он не может ускорить прямую химическую реакцию, не ускорив в той же степени обратную реакцию. Причину этого явления можно усмотреть в следующем. Развитие комплекса субстрата с катализатором при прямой и обратной реакциях проходит через одни и те же стадии. Это означает, что энергетические затруднения в образовании и развитии данного комплекса при

прямой реакции эквивалентны энергетическим затруднениям при его образовании и развитии в обратной реакции. Следовательно, увеличение лёгкости протекания прямой реакции за счёт катализатора означает такое же увеличение лёгкости протекания обратной реакции с тем же катализатором.

Рассмотрим гипотетическую реакцию изомеризации $A \leftrightarrow B$ в присутствии катализатора K . В общем виде прямая реакция $A \rightarrow B$ протекает через следующие промежуточные стадии:



где: C — промежуточный продукт реакции $A \rightarrow B$, K_1 — промежуточное состояние катализатора в развитии переходного комплекса.

Реакция $B \rightarrow A$ протекает аналогично в обратном порядке:



При этом энергия комплексов AK , CK_1 , BK , от которой зависит лёгкость катализа, одинаковым образом сказывается на протекании прямой и обратной реакций. Следовательно, катализатор не может увеличить скорость реакции $A \rightarrow B$, не увеличив в такой же мере скорость реакции $B \rightarrow A$. Поэтому катализатор K не может сдвинуть химическое равновесие в реакции $A \leftrightarrow B$.

Таким образом, классическая химическая кинетика не предполагает возможности сдвига химического равновесия под действием катализаторов и связанного с этим их влияния на энергетику химических реакций. Следовательно, для объяснения таких процессов, как рассмотренная биохимическая реакция

окисления оксибутандикарбоновой (яблочной) кислоты, необходимо выдвижение новых гипотез, в частности, касающихся катализа, которые, выходят за пределы классической физической химии. Такой гипотезой может быть предположение о существовании катализаторов, способных сдвигать химическое равновесие и влиять на энергетику химических реакций. Эти катализаторы, предположительно, могут быть разделены на 3 основные типа.

- 1-й тип — катализаторы, сдвигающие химическое равновесие за счёт явлений самоорганизации в развитии комплекса субстрата с катализатором, при которых возникают антиэнтропийные явления, позволяющие катализатору ускорять прямую реакцию в большей мере, чем обратную.
- 2-й тип — катализаторы, сдвигающие химическое равновесие с использованием антиэнтропийного явления, состоящего в неравномерном распределении молекул реагентов (субстратов) по кинетическим энергиям.
- 3-й тип — катализаторы, использующие при воздействии на субстрат энергии квантово-химической природы.

Таким образом, могут быть предположены, по крайней мере, три механизма каталитического действия, за счёт которых становится возможным увеличение энергии продуктов реакции без подведения к реагентам традиционных форм энергии.

Предполагаемые катализаторы 1-го и 2-го типов используют тепловую энергию. При этом допускается использование ими рассеянной тепловой энергии, т.е. тепловой энергии системы, находящейся в состоянии равновесия, для того чтобы превратить её в более ценные формы энергии (например, в энергию, запасаемую при синтезе АТФ). Катализаторы 3-го типа должны быть способны, наряду с этим, увеличивать и тепловую энер-

гию системы, меняя знак ΔH химических реакций. Разумеется, катализаторы 3-го типа позволили бы сдвигать химическое равновесие.

При наличии таких катализаторов возможно создание химических двигателей, работа которых согласуется с законом сохранения энергии, хотя за счёт потребления E из нетрадиционных источников; в практическом аспекте они могут рассматриваться как сверх экономичные двигатели. В живых организмах их предполагается рассматривать как синтезаторы АТФ в замкнутых системах жизнеобеспечения.

Рассмотрим действие гипотетических катализаторов типа 1 на примере той же реакции изомеризации $A \leftrightarrow B$.

В развитии комплекса субстратов с катализатором типа 1 предполагается проявление процессов самоорганизации (управления). При реакции $A \rightarrow B$ процесс будет протекать через следующие стадии: $A+K \rightarrow AK \rightarrow CK_1 \rightarrow BK_2 \rightarrow B+K$.

При этом наличие в комплексе с катализатором молекулы A рассматривается как управляющий сигнал для изменения молекулы катализатора. Под действием этого управляющего сигнала молекула катализатора изменится таким образом (конформационно, по структуре электронных слоев и др.), что образование комплекса BK_2 после появления комплекса CK_1 , облегчится. Это обеспечивает ускоренное протекание процесса $CK_1 \rightarrow BK_2$.

Это 1-й управляющий сигнал в работе катализатора. Вторым управляющим сигналом предполагается следующее явление. После распада комплекса BK_2 катализатор возвратится в исходное состояние ($BK_2 \rightarrow B+K$), причем в состоянии K он не сможет интенсивно реагировать с молекулой B из-за стерических затруднений. Образование комплекса B с катализатором облегчается лишь после управляющего воздействия на

катализатор молекулы A только на той стадии, когда промежуточный продукт превращается в конечный продукт (на стадии $CK_1 \rightarrow BK_2$ в прямой реакции). Так как в обратной реакции образование комплекса B с катализатором будет затруднено, это обеспечит преимущественное ускорение катализатором прямой реакции $A \rightarrow B$ и, соответственно, сдвиг равновесия в реакции $A \leftrightarrow B$ в сторону продукта (B).

Весьма важно обосновать возможность управления работой катализатора за счёт низких по энергии управляющих воздействий, которые много ниже по $|\Delta E|$, чем основные процессы в реакциях $A \leftrightarrow B$. Такая возможность есть при использовании в управляющих процессах незначительных изменений конформации молекулы катализатора, при которых появляются (на стадии $BK_2 \rightarrow B+K$) и устраняются (на стадии AK , для стадии $CK_1 \rightarrow BK_2$) стерические затруднения для образования комплекса катализатора с молекулой B .

Стерические затруднения образования комплекса B с катализатором предотвращают связывание молекул B и K , причём без прямого энергетического противодействия между реакцией $B+K \rightarrow BK_2$ и управляющим процессом изменения конформации катализатора, создающего это стерическое затруднение. Весьма закономерно, что изменение энергии управляющих воздействий количественно много меньше, чем в основных реакциях $A \leftrightarrow B$.

Для управляющих воздействий может использоваться часть химической энергии реакции $A \leftrightarrow B$. Возможно при этом также и использование рассеянных тепловой или электромагнитной энергий среды. Необходимые изменения конформации молекулы катализатора вполне возможны, если учитывать, что конформационные изменения крупных молекул под действием соударений с другими молекулами не являются хаотичными.

Рассмотрим обоснование возможности существования катализаторов типа 2.

Вернёмся вновь к реакции изомеризации $A \leftrightarrow B$.

Предположим, что энергия молекулы B несколько меньше, чем энергия молекулы A , и соответственно равновесие в реакции $A \leftrightarrow B$ несколько сдвинуто в сторону продукта B . При переходе одной молекулы A в одну молекулу B выделяется энергия E_{A-B} , а для протекания реакции $A \rightarrow B$ одной молекуле A нужна энергия активации $E_{\text{АКТ}}$, которая равна также и энергии активации для элементарного акта реакции $B \rightarrow A$ (рис. 1).

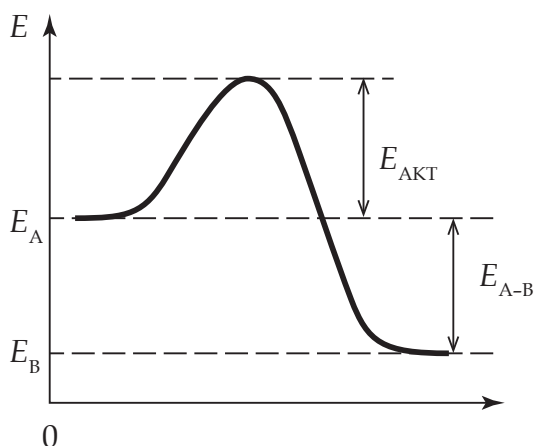


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии системы молекул A и B в процессе реакции

Допустим, что энергия для протекания реакции $B \rightarrow A$ поступает лишь от теплового движения молекул. Обозначим кинетическую энергию одной молекулы $E_{\text{кин}}$. Из этого следует, что в реакцию $A \rightarrow B$ вступают молекулы A , у которых $E_{\text{кин}} > E_{\text{АКТ}}$ (рис. 2а), а в реакцию $B \rightarrow A$ вступают молекулы,

у которых $E_{\text{кин}} > (E_{\text{акт}} + |E_{\text{А-В}}|)$ (рис. 2б). Предположим, что в изолированной системе находятся молекулы A , причём у различных молекул A разная $E_{\text{кин}}$. Следует учитывать, что распределение молекул по $E_{\text{кин}}$ зависит и от структуры молекул. Обозначим число молекул в системе, у которых аналогичны кинетические энергии — N . Зависимости N от $E_{\text{кин}}$ для различных веществ, естественно, различны и весьма сложны (примерно такую зависимость можно представить в соответствии с рис. 2а).

Часть молекул A с $E_{\text{кин}} > E_{\text{акт}}$ вступает в реакцию $A \rightarrow B$. По мере течения реакции $A \rightarrow B$ снижается общее число молекул A (и соответственно концентрация A), растёт общее число молекул B (и соответственно концентрация молекул B), растёт и температура смеси реагентов. Возникает ситуация, когда число (и концентрация) реакционноспособных, молекул A и B уравнивается (рис. 2б). Возникает химическое равновесие в реакции $A \leftrightarrow B$ [7].

Внесем в систему катализатор, который снижает энергию активации прямой и обратной реакций на одну и ту же величину (что согласуется с классической химической кинетикой). Под его влиянием появляется $E'_{\text{акт'}}$ т.е. другая энергия активации $E'_{\text{акт}} < E_{\text{акт}}$. После этого ситуация в равновесной системе изменится. Возрастет число молекул A и B , способных вступить в реакции $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$, соответственно возрастут и концентрации реакционноспособных молекул A и B .

Если бы зависимости $N(E_{\text{кин}})$ были линейными и значение $(\Delta N / \Delta E_{\text{кин}})$ было одинаковым для веществ A и B , то снижение энергии активации до величины $E'_{\text{акт}}$ не повлекло бы за собой изменения соотношения числа (и концентраций) реакционноспособных молекул A и B , но зависимости N от $E_{\text{кин}}$, разумеется, нелинейны и различны для разных веществ, что влечёт за собой другие изменения (рис. 2в).

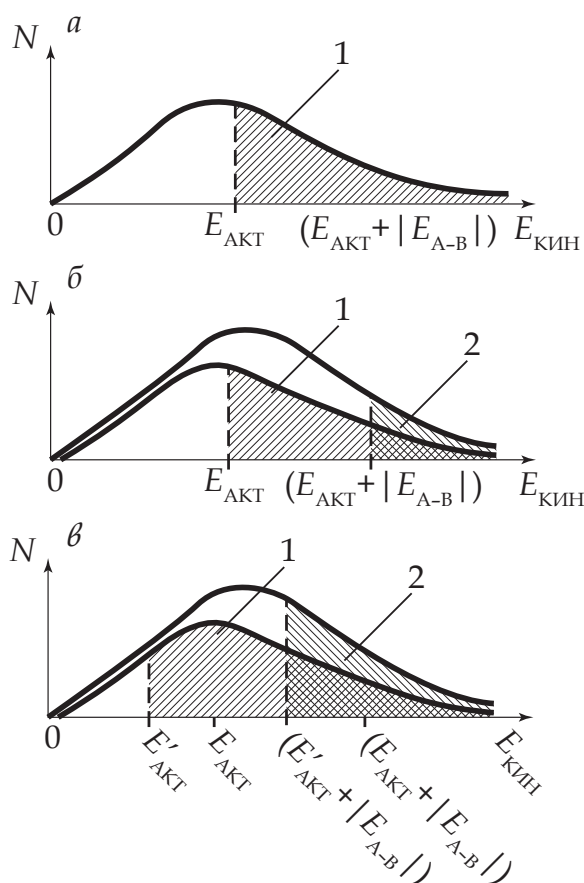


Рис. 2. Распределение молекул реагентов A и B по кинетической энергии в обратимой реакции $A \leftrightarrow B$. Заштрихованная площадь — количество реакционно способных молекул.

- а) Исходное распределение молекул реагента A ;
- б) распределение молекул по кинетической энергии в состоянии равновесия;
- в) изменение соотношения реакционноспособных молекул A и B после внесения в равновесную смесь катализатора

При переходе энергии активации на уровень $E'_{\text{акт}}$ соотношение числа и концентраций реакционноспособных молекул A и B изменится, что будет означать сдвиг химического равновесия. Причина этого состоит в том, что неравномерное и сложное распределение молекул по кинетическим энергиям, по сути, является антиэнтропийным эффектом, который может рассматриваться как следствие самоорганизации «хаотически» движущихся молекул. Из этого следует, что катализаторы, снижающие энергетические барьеры прямой и обратной реакций на одну и ту же величину, также должны сдвигать химическое равновесие в реакциях, где распределение молекул реагентов по $E_{\text{кин}}$ неравномерно, различно для исходных веществ и продуктов реакции.

Далее проанализируем катализаторы типа 3 на принципиальную возможность их существования.

Энергия квантовохимической природы, видимо, может использоваться при строго направленных воздействиях на электронные облака в комплексе субстрата с катализатором [7, 27, 28]. Для обоснования такой возможности рассмотрим предварительно ряд явлений.

Перемещения электронной плотности при химических реакциях в значительной мере обусловлены электростатическими силами — притяжением электронов к ядрам и взаимным отталкиванием электронов друг от друга. Однако на распределении электронной плотности сказываются и другие силы, действие которых весьма сложно и, видимо, допускает эффекты управления, способные в значительной мере повлиять на перемещение электронов при небольших затратах энергии на управляющие воздействия. Рассмотрим пример. При взаимодействии $2\text{Na}^\circ + \text{Cl}_2^\circ \rightarrow 2\text{Na}^+\text{Cl}^-$ появляется ионизированное соединение NaCl , электронная плотность на связывавшей орбитали прак-

тически полностью перетянута к Cl^- от Na^+ . Но это не может являться следствием более сильного притяжения электрона Na к ядру Cl, чем к ядру Na, за счёт электростатических сил. Заряд ядра Cl° уравновешен зарядом электронов Cl° , а перемещение электронной плотности формирует избыточный отрицательный заряд у Cl и положительный у Na, что влечёт за собой появление соединения, которое не должно быть электростатически устойчивым. Электроны в анионе Cl^- должны «расталкиваться» при одновременном притяжении их к катиону Na^+ . Тем не менее соединение NaCl ионизировано, следовательно, в молекулах существуют силы, способные преодолевать электростатические силы, в отличие от последних природа этих сил может оказаться более сложной. Возможно, что это не потенциальные силы и ими можно управлять, высвобождая различную энергию при одних и тех же по энергии, но разных по направленности, воздействиях. Это создаёт предпосылки для работы катализаторов типа 3. Так, например, если ослабить эти неэлектростатические силы управляющим воздействием в соединении NaCl, то произойдёт реакция $2\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Na}^\circ + \text{Cl}_2^\circ$, которая тоже будет экзотермической. Непотенциальные силы, для которых работа зависит от формы пути, вполне могут иметь значение в системах, использующих нетрадиционную химическую энергию. Если эти силы влияют на перемещение электронной плотности, противодействуя электростатическим, то в таком случае электроны могут в одних и тех же атомах вести себя противоположным образом в зависимости от факторов, содержащих эффекты управления.

Вполне возможно использовать в качестве нетрадиционной энергии, энергию волнового процесса, присущего электронам. Если перевести с помощью управляющего воздействия стоячую волну (электрон в стационарном состоянии) в движу-

щуюся волну (электрон меняет орбиталь), то можно использовать энергию волнового процесса, изначально присущего электрону, для его перемещения на орбиталь с более высокой энергией. При этом затрачивать энергию на управляющее воздействие, разумеется, нужно, однако, эти энергозатраты могут оказаться небольшими. Видимо, в стационарном состоянии электроны постоянно получают энергию для поддержания волнового процесса, поскольку он не затухает, несмотря на то, что электроны при взаимных столкновениях могут вносить в него затруднения. Возможно, что в стационарном состоянии электроны постоянно получают энергию для волнового процесса из некоторой области и переизлучают её при волновом процессе в некоторую другую область. Если учесть, что электроны с внешних слоёв проникают к ядру и возвращаются обратно, можно сделать вывод о том, что ситуация противодействия электростатических и других сил, формирующих орбитали электронов, не является стабильной. Изменения происходят во многом за счёт не учитываемых классической теорией энергий, которые можно использовать при строго направленных воздействиях на электронные облака, что, предположительно и обеспечивают катализаторы типа 3. Таким образом, принципиально прослеживается возможность влияния катализаторов на поведение электронных облаков за счёт очень низких по энергии управляющих воздействий.

2.3 О ЯВЛЕНИЯХ САМООРГАНИЗАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Учитывая теоретическую возможность выработки живыми организмами энергии за счёт явлений самоорганизации

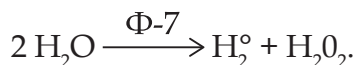
физико-химических процессов (что было рассмотрено ранее), весьма важно оценить роль, которую такие процессы играют и могут играть в биоэнергетике.

Как показывает рассмотренный биомеханический опыт, гликолиз и аэробное окисление глюкозы часто не позволяют компенсировать энергозатраты в мышечных клетках, запасы же макроэргов в клетках, как известно, недостаточны для длительной мышечной работы.

Напрашивается вывод о существовании в мышечных клетках достаточно мощных энергоисточников или энергопреобразователей, не зависящих от гликолиза и аэробного окисления глюкозы, вклад которых в выработку биоэнергии меняется в зависимости от обстоятельств и максимален при экстремальных по интенсивности и длительности нагрузках.

Вполне логично предположить, что такие энергоисточники существуют и в других клетках, благодаря чему живой организм может переносить экстремальные нагрузки по голоду и гипоксии. С эволюционной точки зрения такие альтернативные источники биоэнергии должны быть тесно связаны с системами синтеза АТФ. Рассмотрим возможный вариант включения альтернативного источника энергии в обычную систему энергообмена клетки.

Предположим, митохондрии содержат фермент Ф-7, обеспечивающий протекание реакции:



Учитывая значительное ΔH° в такой реакции, фермент, скорее всего, следует считать катализатором типа — 3 (по вышеизложенной классификации), использующим энергии квантово-химической природы.

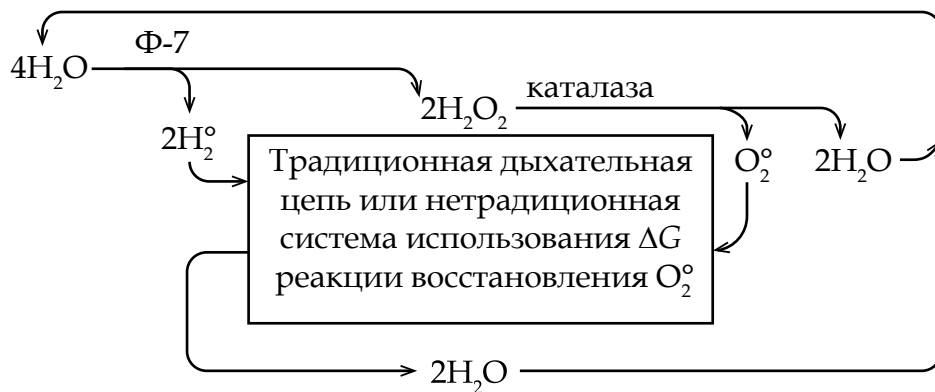
Далее, уже известный фермент каталаза обеспечивает протекание реакции $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^\circ$.

После этого H_2° подаётся в дыхательную цепь (оптимальным, с точки зрения выработки АТФ, при биологическом окислении, видимо, является восстановление им НАД⁺), а O_2° подаётся в заключительное звено дыхательной цепи на соответствующий цитохром.

Таким образом, химическая энергия, высвобождаемая нетрадиционным путём через фермент Ф-7, сможет переводиться в энергию молекул АТФ с использованием обычных сопрягающих систем в дыхательной цепи.

Наряду с традиционным использованием H_2° и O_2° в дыхательной цепи (в митохондриях), возможно их вовлечение и в другие процессы, требующие энергозатрат, в качестве форм химической энергии.

Суммарно такой путь может быть представлен следующей схемой:

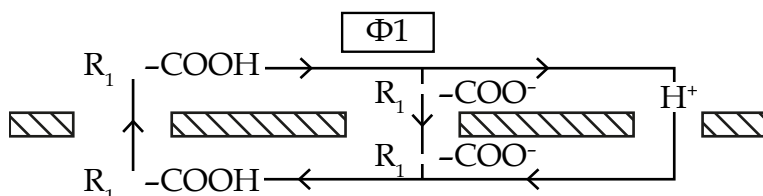


Существование такой системы энергообеспечения косвенно подтверждается тем обстоятельством, что в поддержании функций митохондрий важную роль играет фермент каталаза. Важно также, что в условиях гипоксии нарастает опасность

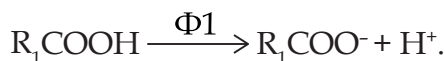
поражения биологических структур H_2O_2 . Но при этом возникает неясность с позиций классической химии, так как при недостатке окислителя (O_2°) и избытке восстановителей (субстраты дыхательной цепи) спонтанное образование частично восстановленных форм кислорода (H_2O_2) должно затрудняться, а не облегчаться. Поэтому можно предположить, что H_2O_2 при гипоксии образуется не спонтанно, а является промежуточным метаболитом энергообразующей системы, используемой клеткой в экстремальных условиях (при гипоксии).

Наряду с обеспечением работы дыхательной цепи в митохондриях, системы энергообеспечения клеток при наличии рассмотренных выше физико-химических процессов могут вырабатывать АТФ и другими способами.

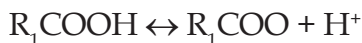
При помощи катализаторов типа 1, 2, 3 теоретически возможно проведение реакции $\text{АДФ} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{АТФ}$ лишь за счёт нетрадиционных химических энергий, так как эти катализаторы, например, могут постоянно поддерживать ток протонов через клеточную мембрану. При этом по разные стороны мембраны должны протекать противоположные реакции, обеспечивающие присутствие трансмембранного градиента $[\text{H}^+]$ и соответственно постоянный ток H^+ через мембрану.



Ф1 — фермент, сдвигающий равновесие в реакции диссоциации слабой кислоты:

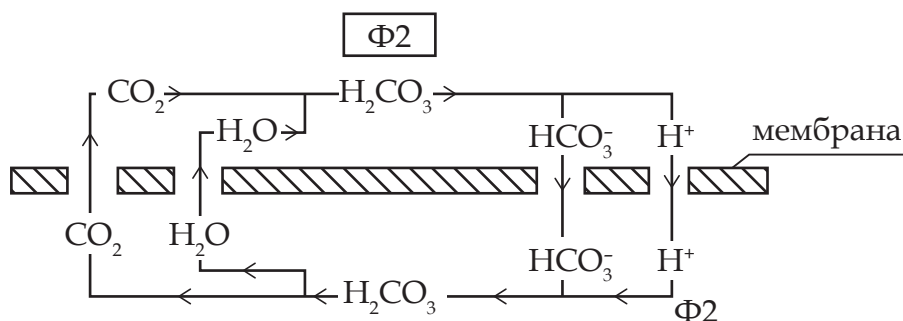


Фермент $\Phi 1$, находясь по одну сторону мембраны, обеспечивает с этой стороны повышение $[H^+]$; на противоположной стороне мембраны равновесие в реакции:



возвращается к значению, при котором $[H^+] < [R_1COOH]$, что соответственно проявляется в возможности самопроизвольного транспорта H^+ , $R_1 - COO^-$, $R_1 - COOH$ через мембрану.

Можно рассмотреть и методы подхода к обеспечению циркуляции веществ через мембрану, например, по следующей схеме:



$\Phi 2$ – фермент, сдвигающий равновесие в реакции:



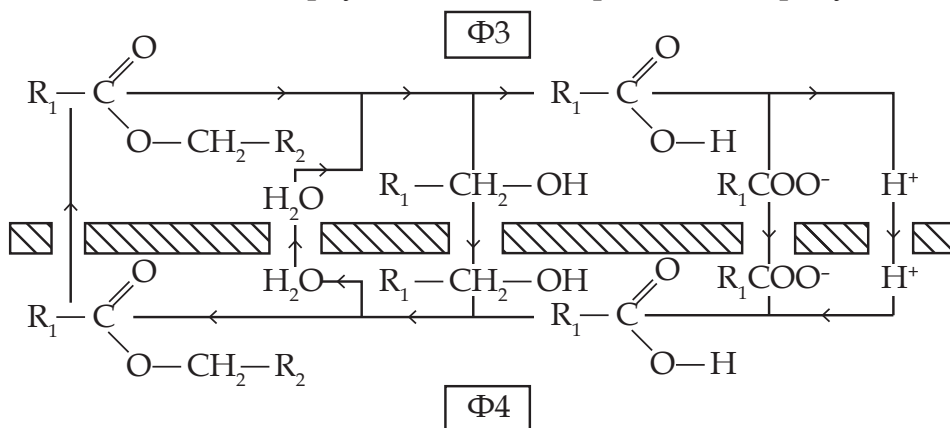
и находясь по одну сторону мембраны, повышает $[H^+]$.

После тока ионов H^+ , HCO_3^- через мембрану происходит преимущественное течение реакции $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3$.

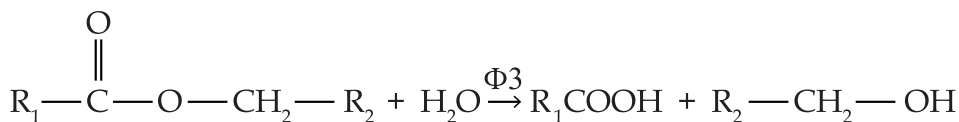


Соответственно возникает и циркуляция веществ через мембрану.

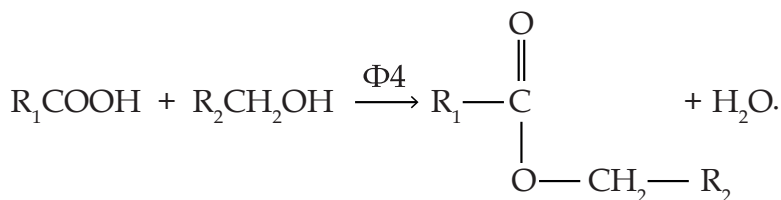
Приведём ещё несколько возможных вариантов энергообеспечения, за счёт циркуляции ионов через биомембрану:



Φ3 – фермент, обеспечивающий в основном гидролиз сложного эфира:

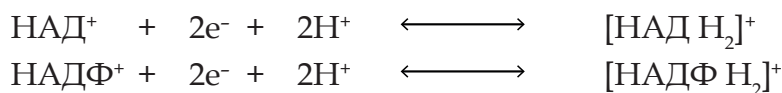
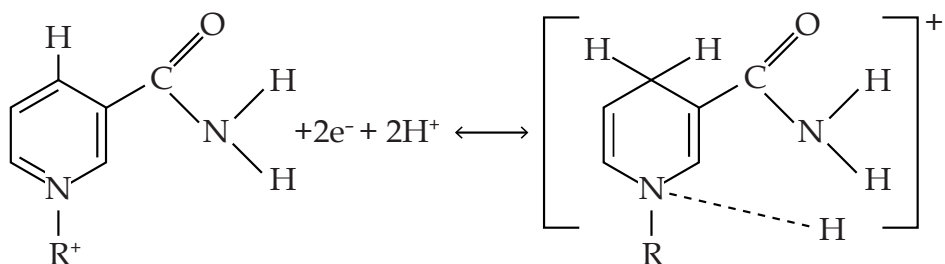


Φ4 – фермент, обеспечивающий синтез сложного эфира:

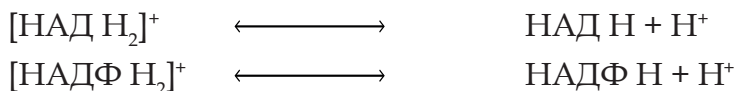
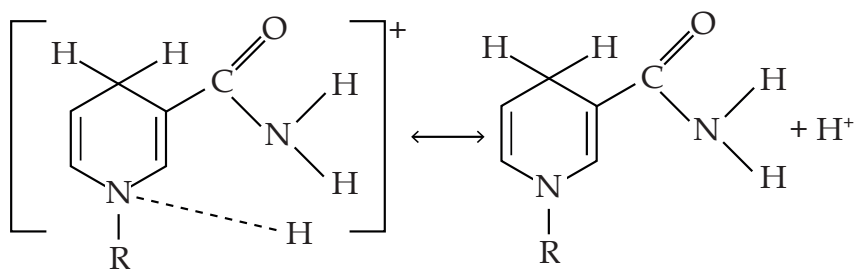


Существование фермента Φ4 не так уж сомнительно, поскольку энергии, выделяемые такими катализаторами, судя по рассмотренным примерам, могут оказаться весьма значительными.

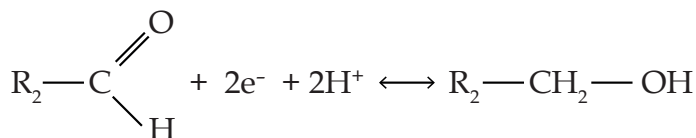
Другим вариантом может быть следующий процесс:



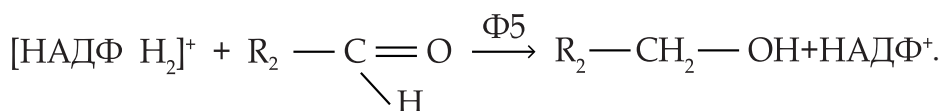
$[\text{НАД H}_2]^+$, $[\text{НАД}\Phi \text{H}_2]^+$ — слабые кислоты



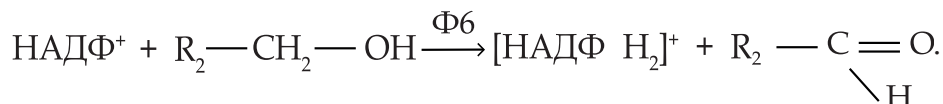
в клетках протекает реакция



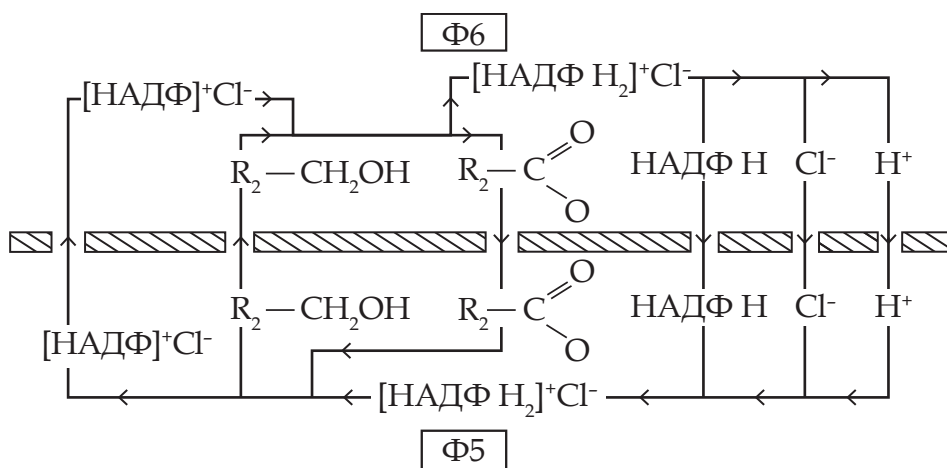
Предположим, что $\Phi 5$ — фермент, обеспечивающий в основном восстановление альдегида в реакции:



Ф6 – фермент, обеспечивающий, в основном, окисление спирта (обратную реакцию):



Приемлемо использование ферментов, проводящих те же реакции с использованием $[\text{НАДФ H}_2]^+$, НАД^+ по следующей схеме:



Таким образом, обеспечение тока H^+ каким-либо из рассмотренных способов при сопряжении с синтезом АТФ может создать условия для этого синтеза лишь за счёт нетрадиционных химических энергий.

2.4 ДЕДУКТИВНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ КАТАЛИЗА В АСПЕКТЕ БИОЭНЕРГЕТИКИ

В предыдущем разделе рассмотрен ряд гипотетических вариантов включения в обычную систему энергообмена клетки некоего «нетрадиционного», относительно использования АТФ

и реакции гликолиза, источника энергии, обеспечиваемого явлением катализа. Отметим, что изложенные выше гипотезы о возможности при определённых условиях сдвига катализатором химического равновесия и явлениях самоорганизации, как и приводимые далее рассуждения о явлении катализа, построены, исходя из традиционной необходимости соблюдения их соответствия закону сохранения энергии и началам термодинамики. Тем не менее, рассмотрим указанные фундаментальные положения современной физической науки с позиций границ их применимости в реально существующем мироздании.

2.4.1 Закон сохранения энергии в термодинамике

Закон сохранения энергии гласит, что в изолированной системе количество энергии остается постоянным при возможности превращения энергии из одной формы в другую. Законы сохранения энергии, импульса, углового момента, электрического заряда справедливы для любых изолированных систем [31, с. 602]. Отметим, что изолированная система — физическая абстракция, так как реально в Природе таких систем не существует. «Полное описание физической системы возможно лишь в рамках динамических законов, которые детально определяют изменение состояние системы с течением времени. Однако во многих случаях динамический закон для данной системы неизвестен или слишком сложен» [31, с. 602]. Тем не менее, закон сохранения энергии сформулирован, в той или иной мере, для различных её форм: механической, термодинамической (первое и второе начала термодинамики), электродинамической (теорема Пойнтинга), гидродинамической (уравнение Бернулли), релятивистской, оптической, квантово-механической и др. Поскольку все перечисленные формулировки справедливы лишь

для физической абстракции, т.е. для изолированной системы, то и сами формулировки видимо представляют собой не более, чем физические абстракции. Таким образом, можно заключить, что закон сохранения энергии и его приложения к различным формам энергии справедливы только для изолированных систем — физических абстракций.

По словам А. Эйнштейна: «Наши представления о физической реальности никогда не могут быть окончательными. Мы всегда должны быть готовы менять эти представления» [32, с. 61]. Эта же мысль отражена и в Физической энциклопедии: «В связи с развитием теории гравитации намечается дальнейший пересмотр взглядов на симметрии пространства-времени и фундаментальные законы сохранения (в частности, на законы сохранения энергии и импульса)» [31, с. 603].

В данной книге основной акцент направлен на рассмотрение термодинамических процессов в физических понятиях: теплота, энтропия, энтальпия, работа. В основе современной термодинамики лежат работы Р. Клаузиуса, С. Карно, У. Томсона (Кельвина) и др. Постулат Р. Клаузиуса (второе начало термодинамики) гласит: «Теплота не может самопроизвольно передаваться от более холодного к более нагретому телу» [33, с. 12].

В конце XIX века лауреат Нобелевской премии по химии В. Оствальд ввёл понятие вечного, точнее псевдовечного, двигателя 2-го рода. Идея В. Освальда состояла в том, что поскольку в соответствии с первым началом термодинамики теплота эквивалентна механической энергии, то от вечного двигателя второго рода требовалась лишь способность идеально трансформировать энергию. Таким образом, «...не входя в противоречие с первым началом, вполне можно построить машину, отбирающую тепло от тела, которое имеет температуру окружающего воздуха, или, к примеру, забирающую тепло воды из больших

водоёмов и совершающую благодаря этому механическую работу» [34]. Тем не менее, эта идея В. Оствальда входит в противоречие со вторым началом термодинамики.

Но являются ли эти «начала» абсолютной истинной для Природы?. Неким «табу» для научного поиска? Например, К. Э. Циолковский в вышеприведённой формулировке второго начала термодинамики по Клаузиусу усмотрел, как он говорит, «странную оговорку»: «Теплота не может сама собой (самопроизвольно) перейти... » [35]. Аналогичного рода «странную оговорку» он отмечает и у Томсона (Кельвина).

К. Э. Циолковский пишет: «Хотя из явлений природы мы видим, что эти положения термодинамики как будто оправдываются и даже, как будто, принадлежат к грубым истинам, для всех очевидным, какими прежде считались неподвижность Земли, малость звёзд, существование небесных сфер и т.д., — но, во всяком случае, не можем считать постулаты Клаузиуса и Томсона удачно выраженными. Они были бы точны, если бы лишены были указанных оговорок; но оправдались бы они тогда? » [35].

На основании собственных расчётов К. Э. Циолковский заключает, «что постулат Клаузиуса в чистом виде, без оговорки, не оправдывается. Сила тяготения, как и другие причины, — число же их неизвестно, — его нарушают. Вот почему необходима к постулату оговорка «сама собою» [35].

Надо отметить, что взгляды К. Э. Циолковского на термодинамические постулаты ещё при его жизни подвергались критике со стороны ряда учёных. Возможно, что в каких-то расчётах он допускал ошибки, но строить модель бескрайнего космического пространства в виде изолированной системы, по меньшей мере, абсурдно. Так что, наряду с неоспоримым вкладом К. Э. Циолковского в космонавтику, его можно считать ещё и основоположником гравитационной термодинамики.

Знания о физическом мире и о его закономерностях у современного человечества ещё ничтожно малы. Известна, весьма актуальная и на сегодняшний день, оценка достижений теоретической физики, данная одним из создателей её современных основ — нобелевским лауреатом по физике Ричардом Фейнманом. Он пишет: «...наша хваленая современная физика — сплошное надувательство: начали мы с магнитного железняка и янтаря, а закончили тем, что не понимаем достаточно хорошо ни того ни другого. Зато в процессе изучения мы узнали огромное количество удивительных и очень полезных для практики вещей!» [36].

В истории науки всегда происходили столкновения различных научных школ, взглядов, принципов познания Природы, часто подверженных конъюнктурным, политическим, психологическим и межличностным противоречиям в научной среде, порой носящим воинствующий агрессивный характер. Тем не менее, всякие «табу» на естественную функцию человека — его сознание и продуцируемые этим сознанием идеи в сфере естествознания контрпродуктивны для самой науки и развития общества в целом.

Как показывает опыт, например, запрет на регистрацию изобретений вечного двигателя был наложен французской академией наук ещё в 1775 году; тем не менее, даже в этой области до сих пор продолжают появляться многочисленные технические решения различного рода, и их поток не иссякает вопреки «научным» догматам.

В качестве примеров можно привести современные работы Т.Н. Мореля [37, 38], концепцию энергетических инверсий профессора П.К. Ощепкова, работы Г.Б. Лесовика с коллегами, которые описали квантовую тепловую машину [39]. Запатентованы устройства Р. Correa и А Correa [40], Ефимова Ю. А.

и Марина М. Ю. [41]. Известны изобретения Джона Сёрла [42], трансгенератор магнитного поля А. А. Мельниченко [43] и многие другие. Информативный обзор и собственные исследования по этому направлению приведены в книге А. В. Фролова «Новые источники энергии» [44].

Анализировать вышеперечисленные и другие идеи, гипотезы и технические решения в данной области — вне компетенции авторов. Однако очевидно, что само существование Вселенной и материи, как таковой, от космических масштабов до микромира атомов и элементарных частиц, — есть «вечное» движение в разных его проявлениях (вращение, вибрации, поля и излучения, химические и ядерные реакции и т.д.), сопровождаемое инверсией форм энергии.

Во всех вышеприведённых рассуждениях остаётся открытым вопрос об источнике «неиссякаемой» энергии, окружающего пространства и физике её трансляции. «Трудность представить себе немеханическую среду, способную переносить энергию и импульс, породила различные механические модели эфира как среды, переносящей электромагнитные взаимодействия». Однако от моделей эфира пришлось отказаться из-за их противоречия с принципом относительности Эйнштейна [31, С. 55–56]. Принцип относительности А. Эйнштейна преподнесён в этом случае как абсолютная истина, хотя хорошо известно, что на протяжении всего времени существования теории относительности было немало её противников. Реальной альтернативой теории А. Эйнштейна могла стать, например, баллистическая теория В. Ритца (БТР) [45].

Вальтер Ритц (1878–1909) — швейцарский физик и математик, был сокурсником А. Эйнштейна. БТР В. Ритца построена на гипотезе, предполагающей, что все элементарные заряды (электроны) постоянно испускают мельчайшие элементар-

ные частицы (реоны), разлетающиеся в пространстве во всех направлениях со скоростью света. Предполагается наличие и соответствующих античастиц — ареонов, испускаемых позитронами. Согласно гипотезе В. Ритца потоки реонов и ареонов переносят свет, задавая его скорость, и ответственны за гравитационное и магнитное воздействие. Возможно, что в связи с ранней смертью В. Ритца, его теория была надолго забыта.

По сути, не вдаваясь в детали БТР, заполняющие пространство, согласно этой теории, «реоны» и «ареоны», имеющие размерность на порядки меньшую, чем у электрона, формируют некую среду, заполняющую пространство, подобно гипотетическому эфиру. В таком же аспекте можно рассматривать виртуальные частицы физического вакуума. «В электродинамике Максвелла — Дирака физический вакуум представляет собой «кипящий бульон» из виртуальных частиц и античастиц — электронов и позитронов, время жизни которых определяется, согласно принципу неопределённости Гейзенберга» [46].

Подводя итог проведённому краткому экскурсу в теоретическую физику, можно перефразировав предыдущую фразу заключить, что современная теоретическая физика представляет собой тоже некий «кипящий бульон» из гипотез, теорий, мнений, отрицаний и утверждений при неопределённости и мизерности объективных знаний о природных явлениях в масштабах Вселенной.

2.4.2 Механизм реализации закона Гесса и второй закон термодинамики

Применение закона Гесса и второго закона термодинамики к рассмотрению каталитических реакций, приводит к выводу о невозможности влияния катализатора на химическое

равновесие. Действительно, при формальном применении этих законов к анализу каталитических процессов легко сделать вывод об отсутствии причин для влияния катализаторов на химическое равновесие. Однако при детальном, не формальном анализе той роли, которая отводится закону Гесса и второму закону термодинамики в теории катализа, обнаруживается немало дискуссионных аспектов, и это заставляет более осторожно воспринимать известный классический тезис о том, что катализатор ускоряет наступление химического равновесия, не будучи в состоянии сдвигать его. Как ни странно, но классическая теория не содержит последовательного, дедуктивного доказательства невозможности сдвига химического равновесия катализаторами.

Следует сказать, что приводимые далее рассуждения во всех пунктах согласуются с законом сохранения энергии и с принципом наименьшей энергии.

Даже не выходя за пределы классической физико-химической теории возможно несколькими способами доказать, что аналог закона Гесса (закон аддитивности) не применим к энергии Гиббса. За тем обосновать возможность выведения физико-химической систем из состояния равновесия с помощью катализаторов, за счёт не учитываемых классической химией источников энергии (важно сказать, что эти явления известны в химии, но не в качестве энергоисточников).

Закон Гесса предполагает, что изменение энтальпии в физико-химических процессах зависит только от исходного и конечного состояний системы. Это означает, в том числе, следующее. Если на некоторой стадии процесса энтальпия снижается, то она переходит в тепловую энергию, которая может использоваться на следующей стадии процесса для увеличения энтальпии очередного промежуточного продукта.

Нетрудно заметить, что вне такой возможности изменение энтальпии в физико-химическом процессе зависело бы от промежуточных стадий. Если проводить аналогичные рассуждения для энтропии, то окажется, что она в отличие от энтальпии, возрастая на какой-либо стадии процесса, не переходит в некоторый физический носитель, могущий компенсировать это нарастание на следующих стадиях (т.е. уменьшать энтропию в дальнейшем). Это полностью согласуется со вторым законом термодинамики.

2.4.3 Зависимость изменения энергии Гиббса от промежуточных стадий физико-химического процесса

Из двух рассмотренных тезисов, которые соответствуют классической теории, следует явно противоречащий ей вывод о том, что изменение энергии Гиббса в физико-химическом процессе зависит от промежуточных стадий. Это означает, например, что катализаторы (в том числе ферменты) могут сдвигать химическое равновесие, меняя переходные комплексы и другие промежуточные продукты реакций.

Причина (согласно классической теории) состоит в том, что именно энергия Гиббса (не энтальпия) определяет химическое равновесие.

Таким образом, классическая физико-химическая теория оказывается внутренне противоречивой, фактически допуская (как это ни странно звучит) возможность существования химических «вечных двигателей» второго рода, действие которых основано на дисбалансе энтропии при проведении «одних и тех же реакций» с различными катализаторами (либо без катализатора). Следует иметь в виду, что речь идёт не о том, что одни и те же продукты реакции могут иметь разную энтропию в за-

висимости от промежуточных стадий реакции. Предполагается, что получение одних и тех же продуктов при различных промежуточных стадиях реакций требует различных затрат организующих (управляющих) воздействий, или говоря по другому «антиэнтропии» (информации) на компенсацию различного возрастания энтропии в некоторых стадиях этих реакций (при этом будут получены одни и тех же продукты, имеющие одинаковую энтропию). Данный вывод основан на том, что закон сохранения энтропии не предусматривается, в том числе, классической физической химией.

Таким образом, даже не выходя за рамки классической физической химии, легко доказать возможность сдвига катализаторами химического равновесия, что равносильно созданию химических «вечных двигателей», в данном случае, второго рода.

Не менее очевидным является доказательство возможности сдвига химического равновесия катализаторами, связанное с нелинейным распределением молекул по кинетическим энергиям. Если в равновесную смесь обратимо реагирующих веществ внести катализатор, снижающий энергию активации обеих реакций на одну и ту же величину, что соответствует классическим представлениям, то ввиду нелинейного (и различного для различных реальных веществ) распределения молекул по кинетическим энергиям, по-разному изменится количество реакционно-способных молекул, вступающих в прямую и обратную реакции. В этих условиях катализатор выведет систему из химического равновесия. Такие катализаторы выше названы катализаторами типа 2.

Приведённые рассуждения так же не выходят за рамки классической теории и при этом позволяют обосновать возможность создания химических «вечных двигателей» второго рода.

2.4.4 Квантово-химические структуры, как источник нетрадиционной энергии

Согласно классической физико-химической теории электроны в молекулах (и атомах) постоянно пребывают в волновом процессе (даже находясь в стационарных состояниях). При этом электронная волна встречается с дестабилизирующими влияниями, при которых возможны потери её энергии (например, при хаотических межмолекулярных контактах в процессе теплового движения). Естественнo предположить, что электрон постоянно получает энергию для поддержания волнового процесса из одной области физического пространства и постоянно переизлучает её в другую область физического пространства. Сложный характер формирования электронных облаков (волн) и их динамическая упорядоченность говорят о том, что энергообмен между областями физического пространства и электроном подчиняется некоторым специфическим закономерностям, и, вероятно, является регулируемым, т.е. можно предполагать, что квантово-химические структуры являются самоорганизующимися системами.

Вывод. Приведённые рассуждения позволяют предположить, что квантово-химические структуры содержат эффекты управления потоком энергии физического пространства, поддерживающей фундаментальное свойство квантово-волнового дуализма электрона. В этих условиях применение к физико-химическим системам закона Гесса возможно лишь в частных случаях (как к энергетически открытым системам), причём применение к ним второго закона термодинамики также возможно лишь в малой степени (как к самоорганизующимся системам).

Наличие явлений самоорганизации в квантово-химических структурах может рассматриваться как отступление от 2-го закона

термодинамики (для квантово-химических, а не для теплообменных процессов), что приводит к зависимости dH от промежуточных продуктов химических реакций, т.е. к отступлениям от закона Гесса, который иногда рассматривают в качестве эквивалента 1-го закона термодинамики для физико-химических процессов. Таким образом, отступления от 2-го закона термодинамики в области квантово-химических процессов приводят к отступлениям и от 1-го закона термодинамики (для термо-химических процессов).

Эти выводы были получены на основе дедуктивных рассуждений, согласующихся с классической физикой и с учётом известных фактов, из области квантовой химии. Применительно к действию катализаторов, в этой связи возможен следующий вывод. Сдвиг химического равновесия при катализе связан с различным использованием энергии физического пространства под влиянием самоорганизующихся квантово-химических структур. Действие таких катализаторов (катализаторы типа 3 — см. выше) может приводить к значительному увеличению энергии продуктов реакции.

2.4.5 Энергия активации и самоорганизация в квантово-химических структурах

Важным фактом, указывающим на подверженность квантово-химических структур эффектам управления является следующее.

Как известно, энергией активации характеризуются не реагенты, а именно реакции. Очевидно, что одни и те же молекулы по-разному ведут себя (в отношении формирования энергии активации) в зависимости от того, с какими молекулами они встречаются. Это легко обосновать при допущении того, что структуры, от которых зависит энергия активации, подвержены

эффектам управления и молекулы при контакте обмениваются управляющими воздействиями, которые приводят к формированию различных энергий активации. Так, например, молекулы катализатора за счёт управляющих воздействий на молекулы реагентов снижают $E_{\text{акт}}$.

Подверженность Еакт эффектам управления позволяет предположить возможность сдвига химического равновесия катализаторами, что наиболее наглядно проявляется при рассмотрении катализаторов типа 1 (см. выше).

Сдвиг химического равновесия катализаторами типа 1 обеспечивается за счёт того, что развитие переходного комплекса субстрата с катализатором в обратимой реакции идёт через разные стадии при прямой и обратной реакциях. Это обеспечивается благодаря низким по энергии управляющим воздействиям.

Учитывая, что теоретически двигатели, в которых используются катализаторы типа 3, по мощности сопоставимы с обычными химическими двигателями (т.е. это весьма мощные двигатели), рассмотрим подробнее возможный механизм действия катализаторов типа 3.

Детализируем, до некоторой степени, рассмотрение поведения электронов в аспекте самоорганизации. Весьма очевидно, что электрон постоянно получает энергию для поддержания волнового процесса, так же очевидно, что в стабильном состоянии электрон не является движущейся волной. При этом нет никаких указаний на то, что энергия, могущая обеспечить рассогласование колебательного процесса и перевод стоячей волны в движущуюся прямо связана с энергией этих волн. Напротив, более естественно как раз обратное, то есть какое-либо очень незначительное по энергии, управляющее воздействие может быть способным перевести электрон из стоячей волны в движущуюся (как это возможно и с другими волнами, встречающимися в физике).

Допустим, что после перевода электрона из стоячей волны в движущуюся и его самопроизвольного перехода на другую орбиталь (с другой энергией), квантово-химическая структура, в пределах которой протекал данный процесс, распадется под влиянием низких по dE управляющих воздействий. В дальнейшем в этой квантово-химической структуре возможно появление обычных энергетических барьеров, в том числе и для обратного перехода электрона на прежнюю орбиталь. В этой ситуации управляющие воздействия на электронное облако приводят к использованию нетрадиционной энергии для протекания химической реакции, в которой dE квантово-химических структур может быть как отрицательным, так и положительным.

Проанализируем теперь, насколько эти процессы могут обеспечиваться действием катализаторов. Очевидно, что молекула катализатора должна вступить в волновое взаимодействие с молекулами реагентов. В общем случае она может это сделать при соответствующей фиксации молекул реагентов на молекуле катализатора, далее процесс объединения электронных структур молекул реагентов и катализатора, видимо, связан с наличием в молекуле катализатора электронных облаков с достаточно лабильными волновыми параметрами, благодаря которым электроны катализатора вступают в контакт с электронами молекул реагентов. После этого в электронных облаках катализатора должны генерироваться низкие по dE управляющие сигналы, переводящие стоячие электронные волны в движущиеся.

Появление таких сигналов не является удивительным, возмущения в упорядоченный волновой процесс могут вноситься при различных воздействиях, например, при изменении конфигурации молекулы катализатора в ходе хаотических соударений с другими молекулами.

Характер образующихся при этом движущихся электронных волн во многом зависит от электронной структуры молекулы катализатора (а так же от электронной структуры молекул реагентов). Естественно предположить, что в данных обстоятельствах электронная плотность может перераспределиться и таким образом, что в случае распада комплекса реагентов с катализатором электроны окажутся на орбиталях, соответствующих требуемым продуктам химической реакции.

Следовательно, если в молекуле катализатора (или в переходном комплексе в целом) будет обеспечена односторонняя проводимость движущихся электронных волн, это позволит обеспечить распад переходного комплекса после того, как движущиеся электронные волны, используя нетрадиционную энергию, создадут соответствующее перераспределение электронной плотности в переходном комплексе, и до того, как электроны вернуться в исходное состояние. Существование такой односторонней проводимости движущихся электронных волн в молекулах может обеспечиваться за счёт того, что поведение электрона, как известно, подчиняется сложным законам, а параметры волнового процесса связаны с энергией электрона двусторонне и электронная структура в отношении энергии и волнообразования не является однородной. В этих условиях стабильность электронной структуры может зависеть от того, в какой последовательности и в каких её частях появляются те или иные возмущения.

Таким образом, движение электронной волны в одном направлении может не приводить к значительной дестабилизации электронной структуры переходного комплекса, а её движение в обратном направлении может дестабилизировать переходный комплекс и вызвать его распад.

Следовательно, в пределах переходного комплекса молекулы катализатора и молекул реагентов весьма возможно су-

ществование структур, обеспечивающих одностороннюю проводимость движущихся электронных волн. Предположение о существовании катализатора, который за счёт управляющих воздействий генерирует движущуюся электронную волну, а в соответствующий момент так же за счёт управляющих воздействий разрушает переходный комплекс, является весьма закономерным. Такой катализатор способен увеличивать энергию продуктов химических реакций используя нетрадиционные квантово-химические энергии.

В этой связи возможно предположить следующую функциональную модель молекулы катализатора типа 3.

2.4.6 Функциональная модель катализатора типа 3

В молекуле такого катализатора должны находиться следующие системы. Система — 1, обеспечивающая предварительную взаимную фиксацию молекул реагентов и катализатора. Система — 2, обеспечивающая электронную стыковку молекул реагентов и катализатора. Система — 3, обеспечивающая появление соответствующих движущихся электронных волн в переходном комплексе. Система — 4, обеспечивающая одностороннюю проводимость движущихся электронных волн в переходном комплексе.

При этом следует ожидать, что требования к индивидуальному соответствию параметров этих систем и катализируемой реакции различны для различных систем.

Система 1 может иметь различную специфичность в зависимости от способа межмолекулярных взаимодействий катализатора и реагентов.

Система 2, являющаяся, предположительно, квантово-химической структурой с лабильными волновыми параметрами, мо-

жет в связи с этим обеспечивать электронную стыковку молекулы катализатора с различными молекулами реагентов, т.е. она может и не являться специфичной для каждой катализируемой реакции.

Перераспределение электронной плотности в переходных комплексах непосредственно определяется системой 3, следовательно, она должна индивидуально соответствовать характеру катализируемой реакции.

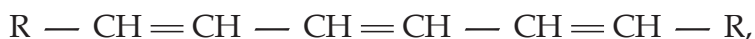
Система 4, видимо, так же может являться стереотипной во многих катализаторах, обеспечивающих протекание различных реакций. Если в рассмотренной функциональной модели будет отсутствовать система 4, то такой катализатор будет ускорять только те реакции, которые приводят к уменьшению энергии продуктов. Следовательно, предлагаемая гипотеза позволяет обосновать механизм действия и обычных катализаторов, но наряду с этим она позволяет также прогнозировать существование катализаторов, которые влияют на химическое равновесие и могут увеличивать энергию продуктов реакции, не потребляя при этом тепловой энергии среды (это характерно для катализаторов типа 3).

2.4.7 Активный центр фермента

Сопоставим некоторые свойства ферментов с рассмотренной функциональной моделью.

Известно, что в состав активных центров ферментов, катализирующих весьма различные реакции, входит остаток цистеина, содержащий SH-группу. Данное обстоятельство может хорошо согласовываться с рассмотренной моделью, если предположить, что SH-группа содержит электронные облака с высоко лабильными волновыми параметрами, т.е. играет роль системы — 2.

Предположим, что белковые молекулы в связи со свойствами первичной структуры могут содержать делокализованные связи большой длины (идущие вдоль полипептидной цепи). При этом в отличие от типичных делокализованных связей в молекулах типа:



где эти связи могут являться стабильными, в полипептидной цепи делокализованные связи не имеют столь явных предпосылок для стабильного существования. Формирование и распад таких электронных структур (граничные, резонансные структуры) происходит и без подведения внешней энергии (самопроизвольно). Важно, что крупная делокализованная связь может распадаться по цепному механизму с направленным переносом энергии.

Это позволяет предполагать, что полипептидная цепь может с одной стороны генерировать в длинных делокализованных связях различные движущиеся электронные волны (параметры которых зависят от структуры белка) и с другой стороны эти делокализованные связи могут легко разрушаться (обратимо) под действием незначительных управляющих воздействий.

Следовательно, структура ферментов позволяет предположить существование в них также систем 3 и 4.

Таким образом, в активном центре фермента следует ожидать нахождение систем 2 и 1, а в других частях белковой молекулы — нахождение систем 4 и 3. Проанализировав ряд свойств ферментов несложно найти подтверждения тому, что активный центр фермента действительно определяет каталитическое действие лишь отчасти. Так, например, очевидно, что существует множество различных способов воспроизведения аналогич-

ной пространственной ориентации молекул, входящих в состав активного центра (аминокислотных остатков, гемоподобных структур, ионов металлов, молекул H_2O , и др.). Другими словами, число вариаций белковых цепочек в ферментах, имеющих аналогичную каталитическую активность при аналогичных активных центрах должно быть очень большим. Структурное разнообразие изоферментов при этом должно приближаться к структурному разнообразию ферментов, но это не имеет места в действительности.

С другой стороны в соответствии с функциональной моделью молекулы катализатора, рассмотренной ранее, активный центр фермента, содержащий системы 2 и 1, уже не рассматривается в качестве той части молекулы фермента, которая в основном определяет вид катализируемой реакции и её скорость. Напротив, такой активный центр лишь обеспечивает первоначальное размещение (за счёт системы — 1) и электронную стыковку (за счёт системы — 2) молекул реагентов с молекулой фермента. Дальнейшее воздействие на молекулы реагентов, которое непосредственно ускоряет ту или другую химическую реакцию, обеспечивают системы 3 и 4, могущие находиться вне активного центра, включая в себя значительную часть молекулы фермента (это касается, прежде всего, системы — 3). Следовательно, для катализа той или другой химической реакции недостаточно воспроизведения только активного центра фермента, важно создание соответствующих структур, включающих в себя и другие части белковой молекулы (возможно большую её часть). Так же, анализируя свойства реальных белковых молекул, возможно, предположить, что воспроизведение активного центра может требовать совсем не такого большого числа аминокислот во всей молекуле фермента, т.е. с эволюционной точки зрения не является оправданным появление огромных

молекул ферментов, содержащих один (небольшой) активный центр.

В этой связи закономерно предположить, что в каталитическом процессе непосредственно задействуется большая часть молекулы фермента, а не только активный центр. Очевидным способом её участия в катализе является генерирование движущихся электронных волн в нестабильных делокализованных связях в направлении активного центра (и молекулы субстрата). Следовательно, функциональная модель молекулы катализатора согласуется со многими свойствами ферментов. С другой стороны эта модель предполагает возможность сдвига химического равновесия катализаторами (в том числе и ферментами), так как в белковых катализаторах, исходя из их структуры, прослеживаются предпосылки для нахождения систем 1, 2, 3, 4.

Проанализируем теперь, насколько рассмотренная модель соответствует свойствам металлических катализаторов. Как известно, металлический кристалл содержит очень развитую систему многоэлектронных (делокализованных) связей, которые к тому же являются весьма лабильными, это позволяет предполагать существование в каждом металлическом кристалле системы — 3. Чтобы металлический кристалл приобрёл каталитическую активность, требуется создать в нём системы 1 и 2, т.е. сорбционные центры и электронные облака с особо лабильными волновыми параметрами в районе этих сорбционных центров. Чтобы металлический кристалл приобрёл свойства катализатора типа — 3 требуется создать в нём системы — 4, т.е. квантовохимические структуры с односторонней проводимостью движущихся электронных волн, которые были бы связаны с сорбционными центрами.

Учитывая достаточно низкую упорядоченность электронной структуры в металлическом кристалле, следует ожидать,

что для них характерны системы типа 1, 2, 3, но малохарактерны системы типа 4, т.е. металлические катализаторы весьма редко могут являться катализаторами типа — 3 (в отличие от белков).

Таким образом, предположения о механизме действия катализаторов типа — 3, рассмотренные ранее, согласуются со многими свойствами реальных катализаторов. В гипотезе о механизме действия этих катализаторов, из достаточно очевидной предпосылки о волновом взаимодействии электронов катализатора и реагента, выводится тезис о том, что при этих условиях катализатор легко может влиять на dG и dH химических реакций.

Приведенный в данном разделе анализ проблемы является сугубо дедуктивным. В нём последовательно прослежены взаимосвязи закона Гесса, второго закона термодинамики, явлений формирования энергии активации, явлений распределения молекул по кинетическим энергиям, и из этого следует, что теоретически возможны условия, в которых катализаторы способны сдвигать химическое равновесие.

Предположительно такие катализаторы могут быть разделены, по крайней мере, на три типа, в зависимости от того, какие явления используются ими для сдвига химического равновесия. Как известно, исследования механизма действия катализаторов в рамках классической химической термодинамики за многие годы не привели к значительным успехам. Возможно, что механизм действия катализаторов и не соответствует классической химической термодинамике, тогда попытки изучить его на традиционной теоретической базе малоперспективны.

Очевидно, что явления самоорганизации в каталитических процессах (в том числе в ферментативных процессах) требуют детального изучения. Теоретические рассуждения, приведенные в данном разделе, позволяют обосновать оправданность такого направления в исследовании катализаторов.

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В общем случае жидкость может рассматриваться, как среда, состоящая из различных реагентов и продуктов физико-химических процессов, с участием различных надмолекулярных ассоциаций (а так же из неассоциированных молекул), которая имеет тепловую и квантовую энергию для поддержания непрерывного спонтанного развития (самореструктурирования). Можно сказать, что жидкостные кластеры являются реакционной смесью, для которой характерны явления автокатализа в связи с возможностью формирования низких по энергии процессов управления в ходе физико-химических реакций с использованием их энергетического эффекта, и которая при этом обеспечена энергией, достаточной для протекания катализируемых реакций [4, 5].

Учитывая сложность и большое разнообразие реагентов и продуктов таких реакций, следует предполагать, что жидкость в общем случае является реакционной смесью, которая никогда не придёт к состоянию равновесия.

Жидкостные кластеры, в том числе плёночные структуры, формируются под действием различных сил межмолекулярного взаимодействия (в основном донорно-акцепторные связи, связи типа диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, дисперсионные силы) [47]. Независимо от преобладания тех или других взаимодействий можно сказать, что если произошло соединение даже двух неассоциированных молекул жидкости, скорость теплового движения такого кластера будет ниже, чем неассоциированных молекул жидкости. В таком случае при столкновении этого кластера с неассоциированной молекулой жидкости она (неассоциированная молекула) потеряет часть скорости и с другой стороны, в ней может навестись диполь. Оба эти обстоятельства способствуют включению этой молекулы в кластер. Таким образом сформируется уже трёх молекулярный жидкостной кластер, аналогичным образом к нему присоединится четвертая неассоциированная молекула жидкости и т.д., что будет означать самопроизвольное разрастание жидкостного кластера, находящегося в окружении неассоциированных молекул жидкости.

Это явление может моделироваться через распределение кинетических энергий неассоциированных и включённых в кластер молекул жидкости. Кинетическая энергия неассоциированной молекулы жидкости при контакте с жидкостным кластером будет рассредотачиваться по кластеру в виде кинетической и потенциальной энергии ассоциированных молекул (уже входящих в кластер). Это приведёт к включению данной молекулы в кластер (исходя из принципа наименьшей энергии).

Процесс разрастания кластера будет идти до тех пор, пока площадь его «поверхности» не будет такой, что вероятность разрыва связей одной молекулы жидкости с кластером будет равна вероятности формирования связей неассоциированной молекулы жидкости с кластером. Эта вероятность зависит от статистики квантового и теплового распределения для данного жидкостного кластера и неассоциированных молекул жидкости. Важно учесть, что по мере разрастания жидкостного кластера эти распределения будут меняться, а это в свою очередь влияет на скорость и направление развития кластеров, в связи с этим, очевидно, что развитие жидкостных кластеров носит вероятностный характер и не является равновесным.

Существенно, так же, что в различных частях кластера характер межмолекулярных взаимодействий в общем случае будет несколько различным, что связано со спецификой ориентации диполей (это зависит, в частности, от их формы). Таким образом, можно сказать, что в общем случае жидкостные кластеры анизотропны.

Весьма важно учесть, что в среде неассоциированных молекул жидкости и молекул жидкости, включённых в кластер, соотношение значимости теплового и квантового статистических распределений в общем случае будет различным.

Обычно для молекул жидкости, входящих в кластер, роль квантовых статистических распределений растёт, а тепловых — падает. При этом картина тепловых и квантовых статистических распределений, требующаяся для формирования кластера, отлична от картины тепловых и квантовых статистических распределений, требующихся для той или иной трансформации кластера (например, для его распада). С учётом этого можно сказать, что процесс формирования кластера идёт при одном соотношении значимости теплового и квантового ста-

тистического распределения, а процесс распада — при другом. Причём вероятность некоторой трансформации кластера (в т.ч. распада), обычно зависит от квантовых распределений больше, чем вероятность формирования данного кластера из неассоциированных молекул. При этом возрастает роль взаимных квантовых влияний молекул жидкости друг на друга (что во многом и обеспечивает стабилизацию кластера).

Следовательно, жидкостный кластер с большей вероятностью, чем неассоциированные молекулы жидкости может подвергнуться изменению, которое можно квалифицировать, как многомолекулярный согласованный квантовый переход (далее — МСКП).

При МСКП первичным является не движение молекул, а изменение их электронной структуры. Изменение электронной структуры молекул жидкости, входящих в кластер вызовет изменение его размеров, формы, скорости и направления поступательного и вращательного движения и т.п. (эти изменения будут уже вторичными).

Соотношение значимости квантовых и тепловых статистических распределений в среде неассоциированных молекул жидкости и в кластере различно для различных типов межмолекулярных взаимодействий, можно полагать, что оно максимально для донорно-акцепторных связей, имеющих сугубо квантовую природу.

Важным аргументом, подтверждающим большую роль МСКП в развитии жидкостных кластеров, является скачкообразный характер движения броуновских частиц. Учитывая, что размеры и масса броуновской частицы мало сопоставимы с размерами и массой отдельной молекулы жидкости, но сопоставимы с размерами и массой жидкостных кластеров, можно предположить, что скачкообразные изменения тра-

ектории броуновских частиц могут вызываться следующими причинами:

- формированием огромных дисбалансов по соударениям отдельных молекул жидкости по разные стороны броуновской частицы при их хаотическом тепловом движении;
- резким изменением траектории броуновской частицы при трансформации окружающих её жидкостных кластеров, протекающей за счёт МКСП (т.е. скачкообразно, что характерно для квантовых процессов).

Первая причина маловероятна, т.к. её существование крайне затруднено чисто статистически, вторая причина может иметь место при достаточной выраженности у жидкостных кластеров квантовых свойств. Из этих рассуждений можно предположить, что броуновское движение является главным образом квантовым процессом, связанным со спонтанной трансформацией жидкостных кластеров.

С учётом кинетики разрастания и разрушения жидкостных кластеров может быть сделан следующий вывод. Наименьшие взаимные повреждения нанесут друг другу трансформирующиеся жидкостные кластеры, между которыми находятся слои неассоциированных молекул жидкости, которые наиболее легко могут изменять свои размеры и форму, не оказывая существенного влияния на жидкостные кластеры. Эта система будет обладать наибольшей устойчивостью. Такая система может создаваться в жидкости искусственно, например, при подаче на неё электромагнитных или механических волн.

Рассмотрим подробнее водные кластеры. Для воды наибольшее значение имеют водородные связи (они относятся к донорно-акцепторным связям). В отличие от других типов

межмолекулярных связей, характерных для жидкостей, это близкодействующие, остронаправленные, насыщаемые межмолекулярные связи, очень сильно зависящие от квантового статистического распределения (в гораздо меньшей степени от теплового статистического распределения) и подверженные эффектам управления, имеющим место в квантово-химических структурах.

Энергия водородных связей весьма значительна (выше, чем энергия большинства межмолекулярных связей других типов, характерных для жидкостей). Водородные связи между молекулами воды формируются при акцептировании двух электронных пар с $2S$ и $2P$ — атомных орбиталей кислорода на две разрыхляющие молекулярные орбитали ковалентных связей кислород-водород.

Две водородные связи (образуемые двумя молекулами воды) не одинаковы, на одной электронная пара акцептируется с $2S$, а на другой — с $2P$ орбиталью кислорода, следовательно, сходство двух водородных связей прямо зависит от степени S - P гибридизации в молекулах воды.

Оценка степени гибридизации на данный момент является одним из наиболее противоречивых разделов в теории строения молекул. Теория гибридизации то подтверждается, то — не подтверждается, но она является удобной моделью, отражающей глубокую перестройку атомных орбиталей, возникающую при переходе атома из нормального в возбужденное состояние. Это позволяет предположить следующее. Именно степень гибридизации (в данном случае S - P) является тем звеном водных кластеров, которое наиболее подвержено низким по энергии (управляющим) воздействиям и статистическим квантовым распределениям. Соответственно весьма перспективным является рассмотрение развития водных кластеров в зависимости

от степени гибридизации электронов в молекуле воды (водном кластере).

Изменение степени гибридизации означает изменение длины обеих водородных связей (у одной длина уменьшится, у другой — возрастёт), изменение энергии обеих водородных связей (у одной она увеличится, у другой — уменьшится) и изменение валентных углов (причём не только у водородных, но и у ковалентных связей). Это наиболее выраженные влияния, которые окажет на водный кластер изменение степени гибридизации. Следует отметить, что увеличение длины химической связи обычно уменьшает её прочность, отклонение валентного угла от некоторого оптимального значения так же дестабилизирует химическую связь.

С учётом вышеизложенного рассмотрим более сложные водные кластеры. Водные кластеры самопроизвольно разрастаются до того или иного размера. Если при этом каждая, включаемая в кластер, неассоциированная молекула воды образует обе водородные связи с одной молекулой воды, уже входящей в кластер — сформируется кластер ленточного типа. Если одна молекула воды, входящая в кластер, образует две водородные связи с двумя неассоциированными молекулами воды (при их включении в кластер) — сформируется кластер с разветвленной структурой.

Вероятность того, что две водородные связи образуются с двумя разными молекулами воды тем выше, чем больше временной интервал между образованием двух водородных связей. За это время вторая молекула должна успеть занять такое положение, при котором её орбитали — акцепторы (и электронные облака — доноры) будут пространственно стыкованы с электронными облаками — донорами (орбиталями — акцепторами) молекулы контрагента. Теоретически, возрастание этого

временного интервала будет иметь место при уменьшении степени гибридизации в молекуле, уже включённой в кластер.

Весьма важен вопрос о возможности спонтанной цепной деполимеризации воды, входящей в кластер с её параллельной цепной полимеризацией, при которой формируется уже другой кластер (спонтанная цепная реакция перехода одного кластера в другой).

Теоретически такая возможность существует для различных жидкостей; учитывая, что для воды характерны межмолекулярные связи донорно-акцепторного типа (водородные связи), следует ожидать, что данный эффект будет в воде весьма ярко выражен. В качестве основных механизмов формирования МКСП в воде можно предположить изменение степени гибридизации и взаимопревращение водородных связей в ковалентные и наоборот. На взаимопревращении водородных и ковалентных связей может основываться эффект высокотемпературной сверхпроводимости воды.

При фиксации протона на одном конце цепочечного водного кластера можно получить отрицательный заряд на другом конце кластера за время, обычное для МКСП, т.е. за время, обычное для квантовых переходов. После этого фиксация концевого протона может сниматься и кластер релаксируется с восстановлением баланса зарядов, если фиксация не будет снята, избыточный электрон может подаваться в электрическую цепь и заряд вернется к концевому протону из электрического проводника.

Если речь идёт не о чистой воде, а о растворах щёлочей, это позволит легко формировать отрицательные заряды на концах цепочечных кластеров. Важно, чтобы для кластера, обеспечивающего передачу заряда, в течение всего акта передачи заряда (по кластеру) на другом его конце (к которому передается за-

ряд) не появился гидроксильный анион, который может создать предпосылки для обратного переноса заряда.

Исходя из сведений, касающихся поверхностных явлений, можно сказать, что наиболее лабильны водные кластеры, находящиеся на границе раздела фаз (например, жидкость — пар). Кластеры в чистой воде и в воде, содержащей примеси различаются в той или другой степени в зависимости от характера примесей, их концентрации и физических воздействий, оказываемых (или оказанных ранее) на воду (например, от температуры воды).

Очевидно, что наиболее выраженное воздействие на водные кластеры оказывают вещества, вступающие с водой в химические реакции, например фтор, кислород, озон, щелочные металлы и др. (при контакте с ними вода превращается в другое химическое вещество). Второе по значимости влияние на водные кластеры оказывают вещества, для которых характерны водородные связи (кислоты, щелочи, спирты и др.).

Специфическим реагентом, меняющим практически все водные кластеры, главным образом, за счёт водородных связей, является неструктурированная вода.

Типичным случаем здесь является конденсация водяного пара (в парах жидкостные кластеры отсутствуют) на каплях воды (содержащих кластеры, как и другие формы воды, находящейся в жидком состоянии). В этом случае структурированная вода вступает в контакт с неструктурированной, что, теоретически, должно формировать кластеры, значительно отличающиеся от предшествующих. В данной ситуации конденсация паров воды должна происходить по-разному в зависимости от вида кластеров, уже образовавшихся в жидкой фазе. Соответственно конденсация паров воды будет иметь отличия на различных гидрофильных поверхностях. Строго говоря, порции воды, имеющие различную или аналогичную структуру при

контакте провзаимодействуют с непредсказуемым (в пределах статистических распределений) изменением кластеров.

Таким образом, наряду с общими для различных структурирующихся жидкостей свойствами, структура воды имеет ряд важных особенностей. Теоретически, если крупный жидкостной кластер претерпевает определённый МКСП, инициированный зарядом на одном конце, и МКСП приводит к формированию аналогичного заряда на другом конце кластера, то это будет означать перенос заряда со скоростью, характерной для данного квантового перехода. Это может обеспечить эффекты локальной сверхпроводимости в жидкости. Наиболее выраженными процессы саморазвития жидкостных кластеров следует ожидать в тонких водных плёнках.

3.2 ПУТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ВОДНЫХ ПЛЁНОК

Рассмотрим возможность использования механической энергии перемещения слоёв жидкости в водных тонких плёнках как одного из нетрадиционных источников биоэнергии.

Для этого обоснуем два предположения.

1. Тонкой водной плёнке свойственны явления самоорганизации (антиэнтропийные явления), включающие в себя баланс процессов цепной дезорганизации и цепной самоорганизации плёночной структуры.
2. Тонкая водная плёнка является анизотропной жидкой структурой, способной реагировать на хаотические воздействия молекул окружающей среды (при их тепловом движении) более упорядоченными (преимущественно в продольном направлении) движениями молекул в плёночной структуре.

Рассмотрим возможность образования плёнок при отсутствии явлений самоорганизации [48–50].

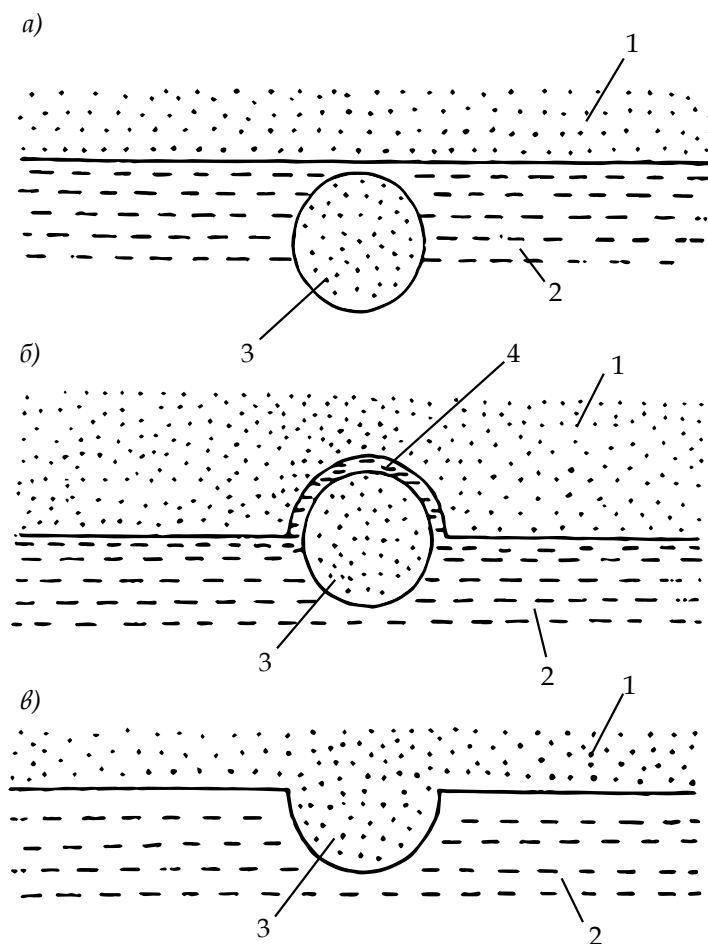


Рис. 3. Процесс выхода пузырька из воды: 1 — воздух, 2 — вода, 3 — пузырёк воздуха, 4 — плёночная структура

Предположим, пузырёк воздуха поднимается сквозь слой воды, на верхней границе которого находятся молекулы по-

верхностно-активного вещества (ПАВ) в достаточной концентрации (рис. 3а).

Площадь (S) контакта вода / воздух (суммарно поверхность и пузырьрёк) должна поддерживаться минимальной:

$$S \text{ контакта} = S_1 + S_2.$$

Ситуация меняется, когда пузырьрёк пересекает верхний слой воды с образованием плёнки (рис. 3б).

S контакта возрастает за счёт выпячивания жидкости над пузырьком (возрастает S_1 при той же S_2). В случае отсутствия образования плёнки над пузырьком (рис. 3в), его выход позволяет непрерывно уменьшать площадь контакта вода / воздух в конечном итоге до S_1 .

Проанализируем возможные причины образования плёнок с учётом вышеизложенных моментов. Предположим, что образование плёнки обеспечивается повышенной вязкостью (прочностью) исходного поверхностного слоя воды, на котором адсорбированы молекулы ПАВ. При этом при образовании плёнки в поверхностном слое не происходит качественных изменений.

Это предположение противоречит ряду фактов.

Во-первых, на плёнке уже после её образования визуально обнаруживаются значительные токи жидкости, несвойственные исходной поверхности воды. Это говорит о поддержании плёночной структуры не за счёт пассивной прочности исходного поверхностного слоя, а за счёт динамической стабилизации этой термодинамически неустойчивой системы (что возможно лишь при её самоорганизации).

Во-вторых, исходя из стабилизации плёнки за счёт высокой вязкости исходного поверхностного слоя, трудно обосновать

нахождение молекул ПАВ по обе стороны плёнки после её образования [50].

В-третьих, поверхностный слой воды, исходя из его изначальной высокой вязкости, должен был бы быть плохо преодолим как для пузырьков воздуха, так и для других предметов аналогичного размера, формы и массы, всплывающих к поверхности воды, однако этого, как правило, не происходит. Так, предметы из гидрофильных материалов не задерживаются поверхностным слоем, то есть для них, в большинстве случаев, отсутствует эффект, аналогичный пенообразованию. Напрашивается вывод о том, что в образовании тонких водных плёнок ведущую роль играют особенности границы раздела фаз, а не исходная прочность поверхностного слоя воды.

Исходя из этого, можно предположить, что при выходе пузырька воздуха из воды происходит уменьшение толщины слоя последней над пузырьком, и по достижении соответствующей (малой) толщины водного слоя в нём происходит качественное изменение способов межмолекулярных взаимодействий, при котором вода переходит в высоковязкое динамически стабильное состояние. ПАВ так же необходимы для этого, однако важна не исходная вязкость поверхностного слоя, образованного молекулами воды и ПАВ, а динамическая стабильность образующейся плёночной структуры (рис. 4).

Динамическая стабильность термодинамически неустойчивой системы предполагает компенсацию процессов дезорганизации процессами самоорганизации.

Цепная дезорганизация может быть заметна в прямом наблюдении при образовании «чёрной плёнки». «Чёрные» участки, появляясь на небольшой части поверхности плёнки, разрастаются по площади, толщина слоя жидкости в них уменьшается до возникновения разрыва [49, 50]. При этом другие части плён-

ки, где не происходило появление «чёрных» участков, не обнаруживают признаков распада. Это указывает на то, что распад плёнки нарастает всё больше в той его части, где он не был своевременно скомпенсирован процессами самоорганизации, а процесс дезорганизации развивался самопроизвольно, то есть носил цепной характер.

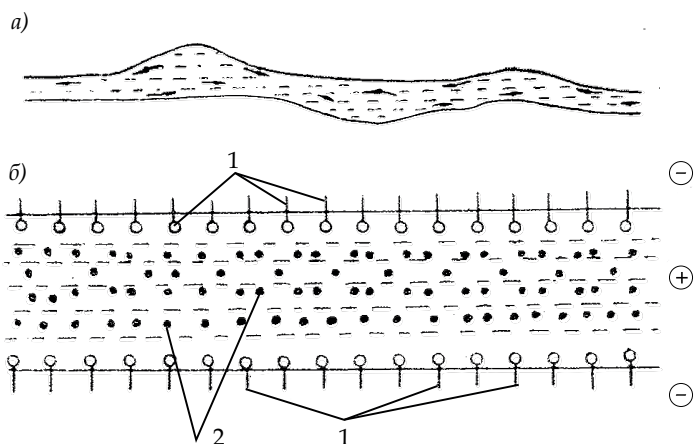


Рис. 4. Схемы водных плёнок:

- а) разрез тонкой плёнки с условным обозначением микроперемещений жидкости; б) плёночная структура с анионактивными ПАВ: 1 — молекулы анионактивного ПАВ, 2 — катионы (противоионы)

Вполне закономерным является в этой связи предположение о том, что и процессы самоорганизации плёнки, способные компенсировать цепную дезорганизацию, также являются цепными, что и позволяет плёнке возвращаться в исходное состояние с некоторых этапов её дезорганизации.

Таким образом, существование плёнки может быть представлено в виде чередующихся цепных процессов её дезорга-

низации и самоорганизации, соответствующих автоколебаниям макроскопического переноса слоёв жидкости в плёночной структуре.

Теперь обоснуем предположение о том, что плёнка может переводить энергию хаотического движения молекул газа в окружающей среде в энергию направленного перемещения жидкости в своей структуре. То обстоятельство, что плёнка — анизотропная жидкость, вполне очевидно. Значительные перемещения жидкости вдоль плёнки легко заметить визуально. Аналогичные по величине перемещения жидкости поперёк плёнки невозможны в силу геометрических размеров последней. Исходя из этого, дестабилизирующее воздействие на плёнку молекул воздуха, хаотические улары которых в плёнку теоретически могут послужить первопричиной её цепной дезорганизации, влечёт за собой перемещение слоёв жидкости, в основном, в продольном направлении и его компенсацию токами жидкости при цепной самоорганизации также в продольном направлении (рис. 5).

Это означает, что хаотические воздействия на водную плёнку молекул окружающей среды могут создавать в ней более направленные перемещения жидкости.

Из рассмотренных явлений следует, что плёнка может служить антиэнтропийной структурой, в которой энергия межмолекулярных взаимодействий (квантово-химическая и тепловая) переходит в кинетическую энергию макроскопических направленных перемещений слоёв жидкости.

Рассмотрим возможные способы использования этой энергии клетками живых организмов.

Эти клетки содержат ряд органоидов, структурно близких к высококонцентрированным эмульсиям, в которых возможно существование водных плёнок. Тонкая водная плёнка может

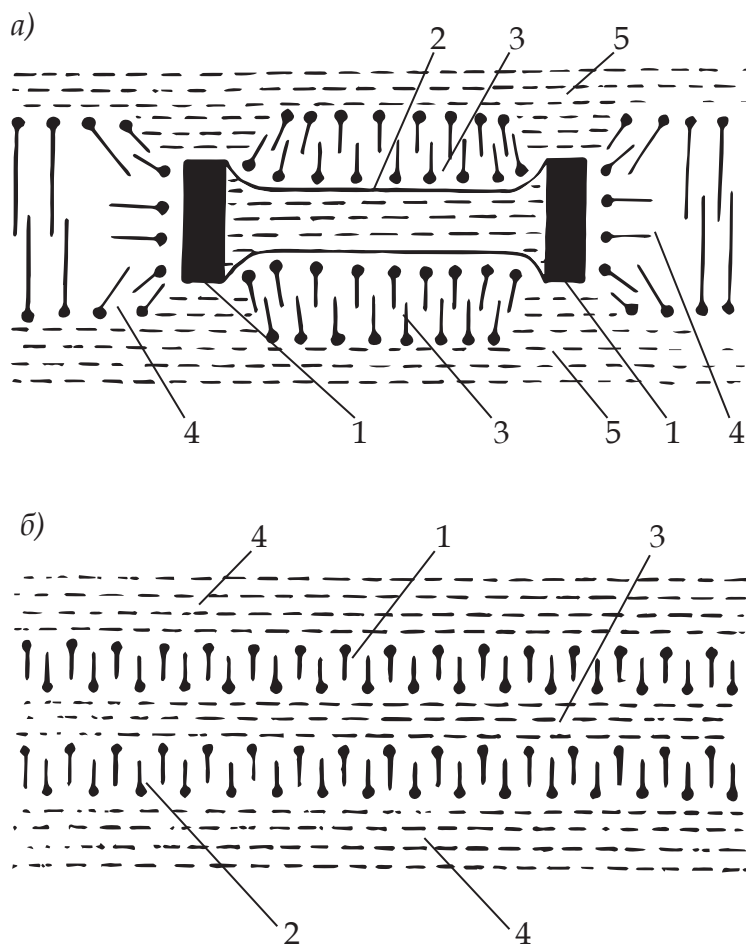


Рис. 5. Схемы водных плёнок:

а) водная плёнка в биомембране:

- 1 — белковые молекулы, 2 — плёночная структура,
- 3 — молекулы ПАВ, окружающие плёночную структуру,
- 4 — липидный бислой мембраны;

б) водная плёнка между мембранами соседних клеток:

- 1, 2 — мембраны соседних клеток, 3 — тонкая водная плёнка,
- 4 — вода в неплёночных (толстых) слоях

существовать во многих биомембранах, а также между биомембранами: в митохондриях, ядре, комплексе Гольджи, хлоропластах, на границе соседних клеток.

Пути преобразования энергии водных плёнок могут быть различными. Учитывая, что плёночная структура стабилизирована, отчасти, ионогенными ПАВ, находящимися в биомембранах, можно сделать вывод о том, что плёнка может непосредственно генерировать ЭДС. Предпосылкой к выработке ЭДС может служить то обстоятельство, что заряды в плёнке распределены не равномерно [49, 50], причём, если она стабилизирована анионактивными ПАВ, её поверхность будет заряжена отрицательно. Последнее связано с тем, что ПАВ не проникают во внутренние слои жидкости плёнки, а катионы из продиссацировавшего ионогенного ПАВ могут это сделать (рис. 46). В таком случае наличие автоколебаний токов жидкости в плёнках приводит к колебаниям разбалансированных электрических зарядов. Это, в свою очередь, обеспечивает выработку переменной ЭДС и электромагнитного излучения, амплитуда и частота которого, соответствуют амплитуде и частоте механических колебаний жидкости. Посредством такого механизма водные плёнки, связанные с биомембранами, могут являться генераторами ЭДС, а также генераторами и приёмниками электромагнитного излучения в широком диапазоне частот (в том числе в радиодиапазоне). Наряду с электромагнитным излучением, при автоколебаниях в плёночной структуре можно предполагать наличие излучения в окружающую среду и механических волн. В этом случае тонкие плёночные структуры также могут обладать свойствами генераторов и приёмников механических, в том числе звуковых, волн [51]. Возможно также, что автоколебания плёнок, в биомембранах создают изменения геометрических параметров клеток при их движении.

Площадь биомембран с учётом эндоплазматической сети огромна, поэтому возможно, что значительная часть энергии организма вырабатывается за счёт плёночной воды.

Рассмотрим биоэнергетические процессы, которые могут происходить в клеточных мембранах при функционировании таких гипотетических энергоисточников.

В ионном транспорте возможно прямое использование переменной ЭДС, вырабатываемой при автоколебаниях жидкости в плёнке, стабилизированной ионогенными ПАВ. Так, локальное возникновение избыточного отрицательного заряда по одну сторону мембраны в области ионного канала позволит транспортировать через него соответствующе катионы. Этот ионный канал энергетически пассивен, но, используя энергию плёночной структуры, он может работать как активный транспортер соответствующих ионов.

Перемещение слоёв жидкости в плёнке, растянутой между белковыми молекулами, приводит к передаче им кинетической энергии, что может привести к изменению их конформации и обеспечить работу белковых систем активного транспорта веществ (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ , H_2O и др.). Аналогично возможно энергообеспечение работы белковых пор для облегчённой диффузии веществ по градиенту концентраций.

Таким образом, если рассматривать водную плёнку как самоорганизующуюся систему, имеющую автоколебания слоёв жидкости в своей структуре, то можно предположить, что совокупность таких плёнок способна обеспечивать энергией процессы выработки (и приёма) электромагнитного излучения, звуковых волн, активный транспорт ионов, создание мембранного электропотенциала и облегченную диффузию различных веществ через соответствующие поры [6]. В целом преобразующие свойства многих тканей живого организма

можно рассматривать с позиций биофизики слоисто-периодических структур [54].

Важно, что в этих процессах функционирование плёночных автоколебательных систем не требует энергообеспечения за счёт традиционных источников биоэнергии (гидролиз АТФ, тканевое дыхание и др.).

3.3 ГИДРАТНАЯ ОБОЛОЧКА ФЕРМЕНТА КАК ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ (ГИПОТЕЗА)

Предположим, что в некотором водном кластере [52, 53] произойдёт цепное или одновременное изменение степени гибридизации (SP) электронных облаков атомов кислорода (в молекулах воды), очевидно, это приведёт к изменению водного кластера, что может изменить конформацию гидратированной им молекулы. Несмотря на то, что сама концепция гибридизации валентных атомных орбиталей, как было отмечено выше, является лишь удобной моделью, позволяющей объяснить электронное строение молекул, она создаёт почву для построения возможной системы энергопродукции на биомолекулярном уровне.

Существенно то, что инициирование такой релаксации может требовать меньшей энергии, чем при ней выделяется, а так же её обратимость и возможность энергосыделения как при прямом, так и при обратном переходе (двусторонняя релаксация). Если предположить, что описанные процессы имеют место в гидратных оболочках биомолекул, то это позволяет выдвинуть гипотезу, суть которой может быть сформулирована следующим образом: *«Водные кластеры гидратной оболочки фермента способны к обратимой релаксации, в ходе которой к субстрату и ферменту*

может подводиться энергия, позволяющая превышать энергию активации». Можно также предположить, что в ферментативной реакции знак ΔH может изменяться с (+) на (-).

Обратимая реакция водных кластеров (в соответствии с гипотезой) может быть связана с изменением степени гибридизации S и P электронных облаков атома кислорода, входящего в молекулу H_2O , за счёт низких по энергии управляющих воздействий.

Будем исходить из логичной гипотезы о том, что S и P гибридизация не является полной, соответственно бывшая S-электронная пара будет лучше проникать к ядру, чем бывшая P-электронная пара. Вместе с этим, бывшая P-электронная пара будет сильнее экранироваться от ядра. Соответственно появятся 2 типа водных кластеров — изомеров. Их свойства не могут быть одинаковыми, причём разница усугубится, если степень гибридизации S и P электронов в атоме кислорода будет меняться.

Допустим, белковая часть фермента может влиять на степень гибридизации, соответственно это инициирует переструктурирование водных кластеров в гидратной оболочке фермента, идущее с выделением энергии. Такая релаксация водных кластеров может быть обратимой, и обратное переструктурирование также пойдёт с выделением энергии.

Эта энергия может использоваться для преодоления $E_{акт}$ ферментируемой реакции и для повышения энергии продуктов ферментируемой реакции (смена знака ΔH).

Таким образом, согласно высказанной гипотезе фермент может черпать энергию для ферментативных реакций из своей гидратной оболочки. Следует также учитывать, что переструктурирование гидратной оболочки изменит конформацию белковой части фермента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно сказать, что, положив в основу биоэнергетической модели идею самоорганизации, можно значительно расширить сферу рассмотрения процессов энергообмена в биообъектах, увязывая явления, характерные для разных уровней организации жизни.

Перечислим эти (рассмотренные ранее) явления самоорганизации:

1. Низкие по $|\Delta E|$ управляющие воздействия на молекулу катализатора в процессе каталитического акта с учётом того, что макромолекула (фермента) анизотропна в отношении изменения своей конформации, и эти изменения менее хаотичны, чем хаотичное движение микромолекул среды, индуцирующее изменение конформации макромолекулы.
2. Сложная, нелинейная зависимость $N(E_{\text{кнн}})$ для молекул реагентов и продуктов химических реакций, являющаяся антиэнтропийной и позволяющая катализатору неравномерно изменять $[C]$ реагентов для прямой и обратной реакций при снижении в каждой из этих реакций $E_{\text{акт}}$ на одну и ту же величину.
3. Существование низких по $|\Delta E|$ управляющих воздействий на электронное облако, при которых оно перехо-

дит из стоячей волны (электрон в стационарном состоянии) в движущуюся волну (электрон меняет орбиталь). При этом для изменения орбитали электрона используется постоянно подводимая к нему энергия, обеспечивающая волновой процесс в электроде, находящемся в стационарном состоянии.

4. Возможность управления балансом различных сил, влияющих на электрон, низкими по $|\Delta E|$ управляющими воздействиями при допущении того, что ряд сил, действующих на электрон, не являются потенциальными силами.
5. Самоорганизация в процессе образования тонких водных плёнок. Цепная дезорганизация, компенсируемая (до распада плёнки) явлениями цепной самоорганизации, означает наличие механических автоколебательных процессов, возникающих спонтанно под действием влияний хаотически движущихся молекул в среде окружающей водную плёнку, либо за счёт теплового движения молекул в самой плёнке, а также из-за изменения в ней способов межмолекулярных взаимодействий.

Применение этих гипотез в области физической и коллоидной химии позволит выработать новые теоретические обоснования биоэнергетических процессов и расширить область рассмотрения, моделирования, прогнозирования и практического применения явлений биоэнергетики.

Рассмотрение явлений биоэнергетики с учётом этих гипотез предполагает выдвижение кардинально отличной от классической теории концепции биоэнергетики, в основе которой находится тезис о самоорганизации в живых организмах на всех уровнях, включая молекулярный. Прослеживаются возможные источники биоэнергии, связанные с использованием ферментов и ионных трансмембранных транспортёров, свя-

занных с тонкими водными плёнками, что позволяет связать биохимический и клеточный уровни организации в аспекте энергообмена. Наряду с этим рассмотрена возможность использования тонкоплёночных структур как приёмников энергообразующих и информационных сигналов, являющихся электромагнитным излучением, в том числе в радиодиапазоне, и механическими волнами (звуком). Предполагается также возможность выработки организмом излучения в радиодиапазоне и в области инфра- и ультразвука.

Говоря о биоэнергетике человека и высших животных необходимо учитывать регуляторно-управляющую роль психофизической составляющей, присутствующей в биологических процессах энергетического метаболизма. Даже у самых простейших организмов биоэнергетические процессы невозможно свести к простому набору законов физико-химической кинетики. При всем этом процессам в живой материи присущ колебательный характер: «...поверхность клеток находится постоянно в состоянии движения и «дрожания». Эти явления играют фундаментальную роль в нормальной и патологической физиологии клетки» [55, с. 116–117]. Все системы, органы и ткани любого живого организма функционируют в характерном для него спектре биоритмов жизнедеятельности, определяя функциональное состояние организма в целом. «Здоровье представляет собой оптимальное соотношение взаимосвязанных ритмов физиологических функций организма и их соответствие закономерным колебаниям среды обитания» [56, с. 32]. Установлено, что биоэнергетические процессы и биоритмодинамика тесно коррелируют с психическими состояниями человека, которые определяют его энергетический потенциал, уровень адаптивности и работоспособность [57].

Заключение

В заключение следует подчеркнуть, что перечисленные выше направления и гипотезы, касающиеся области биоэнергетики, являются всего лишь предпосылками для продвижения к созданию целостной модели энергообменных процессов в биообъектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сент-Дьёрдьи А. Биоэнергетика / Пер. с англ. П.Л. Привалова; Под ред. Л.А. Тумермана. М.: Физматгиз, 1960. 155 с. [Bioenergetics. Albert Szent-Györgyi. New York, Acad. press, 1957.].
2. Mitchell P. Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemi-osmotic type of mechanism // Nature. 1961. V. 191. № 4784: P. 144–148. DOI:10.1038/191144a0.
3. Скулачёв В.П. Законы биоэнергетики. // СОЖ. 1997. № 1. С. 9–14.
4. Леснов И.М., Петраш В.В. Дискуссионные вопросы биоэнергетики. СПб.: Образование, 1994. 46 с.
5. Леснов И.М. Общие аспекты физико-химической кинетики формирования высокотемпературных сверхпроводников на базе жидких диэлектриков // Инфокоммуникационные технологии и радиоэлектронные системы в медицине, нейробиологии и образовании: Сборник трудов «Форума идей» Первого междун. научн. конгр. «Нейробиотелеком-2004». СПб.: Политехника, 2004. С. 38–42.
6. Давыдов А.С. Солитоны в биоэнергетике. Киев: Наукова думка, 1986. 160 с.
7. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2-х томах / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 620 с.
8. Чечёткин А.В. Биохимия животных. М.: Высш. шк., 1982. 511 с.

9. Георгиева С. А. Физиология. М., 1986. С. 134–181.
10. Романовский Б. В. Современный катализ: наука или искусство? // СОЖ. 2000. Т. 6. № 9. С. 43–48
11. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
12. Романовский Б. В. Основы катализа [Электронный ресурс]: учебное пособие. Эл. изд. (1 файл pdf: 175 с.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
13. Соловьёв Ю. И., Куренной В. И. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М.: Наука, 1980. 319 с.
14. Зелинский Н. Д. Дегидрогенизационный катализ, как метод в исследовании нафтенов // Извѣстія Россійской Академіи Наукъ. 1923. VI серія. Т. 17. Вып. 1–18. С. 183–190.
15. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. М.: МГУ, 1963. 103 с.
16. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Гос. изд. физ-мат лит., 1960. 188 с.
17. Теория катализа. <http://itchem.ru/kataliz> (дата обращения: 14.02.2019).
18. Андреев Е. И. Основы естественной энергетики. СПб.: Невская жемчужина, 2004. 584 с.
19. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия Часть 1. Основы катализа. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 2014. 112 с.
20. X межд. конф. «Механизмы каталитических реакций». Аналитический обзор // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 447–454.
21. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
22. Полинг Л. Теория резонанса в химии // Журн. Всес. химич. общества им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 4. С. 462–467.
23. Смирнов А. П. Полиморфный резонанс // Инфокоммуникационные технологии и радиоэлектронные системы в медицине, нейробиологии и образовании: Сборник трудов «Форума идей»

- Первого междунауч. конгр. «Нейробиотелеком-2004». СПб.: Политехника, 2004 — С. 66–69.
24. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. Монография. СПб: ИВС РАН, 1998. 327 с.
 25. Климов В.В. Наноплазмоника. 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 480 с.
 26. Петраш В.В., Кубасов В.А., Ильина И.В. и др. Резонанс в механизмах взаимодействия морфологических форм живой природы // Новые информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии: Труды XVIII междунауч. конф. Крым, Ялта-Гурзуф, 31 мая-10 июня 2010. Т. 2. С. 64–66.
 27. Катализ. Электронные явления / Пер. с англ. Л.О. Апельбаума [и др.]; под ред. А.А. Баландина, В.Л. Бонч-Бруевича, С.З. Рогинского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 390 с.
 28. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 468 с.
 29. Киперман А. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
 30. Султанов А. Химическая теория катализа Д.И. Менделеева и её дальнейшее развитие. Ташкент: Изд. Акад. наук УзССР, 1961. 100 с.
 31. Физическая энциклопедия. Т. 4. / Гл. ред. А.М. Прохоров. Ред. кол. Д.М. Алексеев, А.М. Балдин, А.М. Бонч-Бруевич и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. 704 с. С. 55–56
 32. Максвелл Д.К. Статьи и речи. Отв. ред. Л.С. Фрейман. Составитель У.И. Франкфурт. М. Наука, 1968. 115 с.
 33. Биофизика / Под общ. ред. акад. АН СССР П.Г. Костюка. Киев: Выща шк. Головное изд-во, 1988. 504 с.
 34. <http://ais.webstolica.ru/vechnyj-dvigatel/vechnyj-dvigatel-vtorogoroda> (Дата обращения 19.04.2019).
 35. Циолковский К.Э. Второе начало термодинамики. Калуга: Типография С.А. Семёнова, 1914 // ЖРФМ. 1991. № 1. С. 22–39.

36. Фейнман Р. Фейнмановские лекции по физике. М., 1977. Т. 7. С. 186.
37. Moray T.H. Electrotherapeutic apparatus: Patent 2460707 US, 1949.
38. Moray T.H. Radiant Energy Receiver. The Sea of Energy. Salt Lake Citi: Cosray Research Institute, 1978. 17 с.
39. Lesovik G.B., Lebedev A.V., Imambekov A.O. Dynamics of a two-level system interacting with a random classical field // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2002. 75:9. 474–478.
40. Correa P., Correa A. Electromechanical transduction of plasma pulses: Patent US5416391A, 1995.
41. Ефимов Ю.А., Марин М.Ю. Способ получения электрической энергии: Патент РФ № 2448409, 2012.
42. Роштин В.В., Годин С.М. Экспериментальное исследование физических эффектов в динамической магнитной системе // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 24. С. 70–75.
43. Мельниченко А.А. Трансгенератор магнитного поля. <https://scorcher.ru/art/theory/vacuum/vacuum4.php> (Дата обращения 12.03.19).
44. Фролов А.В. Новые источники энергии: 9-е изд. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 219 с. <https://yadi.sk/i/C4sN573J3LtSaX>.
45. Ритц В. Критический анализ общей электродинамики / Пер. на рус. в 2005 г. по «Critical Researches On General Electrodynamics» By Walter Ritz (сайт Роберта С. Фритциуса <http://www.ebicom.net/~rsf1/crit/1908a.htm>) (Дата обращения 12.03.2019).
46. <https://scorcher.ru/art/theory/vacuum/vacuum4.php> — Природа флуктуаций вакуума. (Дата обращения 12.03.19).
47. Салем Р.Р. Теория двойного слоя. М.: Физматлит, 2003. 104 с.
48. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия. Ленингр. отд., 1975. 246 с.
49. Александрова Т.А. Сравнительное исследование низко- и высококонцентрированных эмульсий: автореф. дис... канд. хим. наук. Ростов н/Д, 1969. 23 с.

50. Башкиров М. А. Кинетика утончения двухсторонних жидких плёнок и стабильность динамических пен: автореф. дис... канд. хим. наук. М., 1981. 17 с.
51. Красильников М. П. Собственные колебания заряженных липидных сферических мембран // В сб.: Процессы и структуры в открытых системах. М.: ИФТП, 1992. С. 56–66.
52. Захаров С. Д., Мосягина И. В. Кластерная структура воды (обзор). М.: Препринт; Физ. ин-т им. П. Н. Лебедева (ФИАН), 2011. 24 с.
53. Мосин О. В., Игнатов И. Структура воды // Химия. 2013, № 1, С. 12–32.
54. Кубасов В. А., Никитюк И. Е., Петраш В. В., Ворошилов (Штрупп) Б. М. Эпидермис — слоисто-периодическая биоструктура со свойствами фотонных кристаллов. М.: Эдитус, 2019. 236 с. doi:10.18720/SPBPU/2/z19-2
55. Поликар А. Молекулярная цитология мембран живой клетки и её микроокружение / Пер. с франц. Новосибирск: Изд. Наука, Сиб. отд., 1975. 183 с.
56. Иванов В. П., Иванова Н. В., Полоников А. В. Медицинская экология: учебник для медицинских вузов / Под общ. ред. В. П. Иванова. СПб.: СпецЛит, 2012. 320 с
57. Петраш В. В., Литаета М. П., Ильина Л. В. Современные методические подходы к анализу биоритмов человека в аспекте проблемы экспресс-оценки психических состояний // Научное обозрение. Биологические науки. 2017. № 5. С. 13–17.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

A	механическая работа
АДФ	аденозиндифосфорная кислота
АТФ	аденозинтрифосфорная кислота
[C]	молярная концентрация вещества
e ⁻	электрон
E	энергия
E _{кин}	кинетическая энергия
E _{акт}	E активации
ΔG	изменение свободной энергии в химическом процессе
ΔG ₀	стандартное изменение свободной энергии
g	ускорение
h	высота
K _p	константа равновесия реакции
K	постоянная Больцмана
МСКП	многомолекулярный согласованный квантовый переход
НАД	никотинамидадениндинуклеотид
НАДФ	никотинамидадениндинуклеотидфосфат

n	число (количество)
N	число соответствующих молекул в системе
ПАВ	поверхностно-активные вещества
R	газовая постоянная
ΔS	изменение энтропии
t	время
T	температура °K
Φ	фермент
V	объём
ФАД	флавинадениндинуклеотид
W	число микросостояний физико-химической системы

Об авторах



Леснов Игорь Михайлович

Закончил в 1983 году Ленинградский химико-фармацевтический институт.

Специалист в области химической физики и химической кинетики. Разработал оригинальный метод газохроматографического анализа и метод прогнозирования токсичности материалов и строительных конструкций.

Основные направления научной деятельности: физическая и коллоидная химия, биофизика, термодинамика.



Петраш Владимир Валентинович

Доктор биологических наук, Заслуженный изобретатель Российской Федерации, академик РАН, автор более 300 научных публикаций.

Основные направления научной деятельности: медицинская биофизика, физиология кровообращения и дыхания; методы адаптивного биоуправления; вопросы физиологии когнитивных функций и компьютерной экспресс-оценки функционального состояния организма.

e-mail: vlapetrash@yandex.ru

Оглавление

Предисловие.....	5
Введение	7
Глава 1. Биологическая энергодинамика.....	13
1.1 Оценка энергозатрат при мышечной работе.....	13
1.2 Энергодинамика биохимических реакций.....	22
Глава 2. Феномен катализа	29
2.1 Современные проблемы научной теории.....	29
2.2 Каталитические процессы в биоэнергетике. Гипотеза о сдвиге химического равновесия	35
2.3 О явлениях самоорганизации физико-химических процессов в живых организмах	45
2.4 Дедуктивное рассмотрение явления катализа в аспекте биоэнергетики	52
2.4.1 Закон сохранения энергии в термодинамике ...	53
2.4.2 Механизм реализации закона Гесса и второй закон термодинамики	58
2.4.3 Зависимость изменения энергии Гиббса от промежуточных стадий физико- химического процесса	60

2.4.4 Квантово-химические структуры, как источник нетрадиционной энергии	62
2.4.5 Энергия активации и самоорганизация в квантово-химических структурах	63
2.4.6 Функциональная модель катализатора типа 3 ..	67
2.4.7 Активный центр фермента.	68
 Глава 3. Физико-химическая кинетика жидких диэлектриков	73
3.1 Теоретические аспекты кинетики структурирования молекул в жидких диэлектриках ..	73
3.2 Пути преобразования энергии водных плёнок	82
3.3 Гидратная оболочка фермента как источник энергии для ферментативных реакций (гипотеза)....	91
 Заключение	93
Список литературы	97
Обозначения и сокращения	102
Об авторах	104

Научное издание

И.М. Леснов, В.В. Петраш

ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ

Второе издание, переработанное и дополненное

Подготовка оригинал макета: *Ганчурина А.В.*

Отпечатано
в типографии «Арт-Экспресс»
тел. 331-33-32
119155 Санкт-Петербург, В.О., Уральская, 17, к. 3
e-mail: zakaz@art-xpress.ru. www.art-xpress.ru