

УДК 581.1:542.93.57.088

## РОЛЬ ВОДИ У ФОРМУВАННІ ТА ФУНКЦІОНУВАННІ НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР У ЖИВИХ КЛІТИНАХ

Вайда П.В., Вайда Н.В., Іщенко Г.С.

*Роль води у формуванні та функціонуванні надмолекулярних структур у живих клітинах.- П.В. Вайда<sup>1</sup>, Н.В. Вайда<sup>1</sup>, Г.С. Іщенко<sup>2</sup> - У статті узагальнено сучасну інформацію щодо ролі води у формуванні та функціонуванні надмолекулярних структур у клітинах, які є будівельними блоками таких важливих сполук як білки та нуклеїнові кислоти. Показано, що зниження гідратації клітинних структур нижче відповідного рівня веде до часткової або ж і повної втрати їх функцій.*

**Ключові слова:** вода, гідратація, жива клітина, надмолекулярні структури

**Адреса:** 1-ДВНЗ «Ужгородський державний університет», кафедра генетики, фізіології рослин і мікробіології, вул. Волошина, 32, Ужгород 88000, Україна; 2- Київський національний університет імені Т. Шевченка, ННЦ «Інститут біології»; Україна, 01601, місто Київ, вул. Володимирська, 64/13

*Water role in forming and functioning of supramolecular structures in living cells.- Vajda<sup>1</sup> P.V., Vajda<sup>1</sup> N.V., Ishenko<sup>2</sup> H.S.- This article resumes current information concerning the role of water in formation and functioning of macromolecular structures, which are used as building blocks for such important components as proteins and nucleic acids. It was shown that decrease in hydration beyond the certain level leads to partial or complete losses of their functions.*

**Key words:** water, hydration, living cells, supramolecular structure.

**Address:** 1-SU «Uzhorod National Universiti», Department of Genetics, Plant Physiology and Microbiology, 32 Voloshin st., Uzhorod, 88000, Ukraine; 2-Taras Shevchenko National University Educational and Scientific Centre "Institute of Biology" 64/13, Volodymyrska Street, City of Kyiv, Ukraine, 01601

### Вступ

На сьогодні у науковій літературі є чимало робіт, які засвідчують важливу роль води у підтриманні функціонального і структурного стану рослинного та інших живих організмів. Зокрема, чимало наукових публікацій присвячено дослідженню недостатнього водозабезпечення на протікання фізіолого-біохімічних реакцій та метаболізм рослин [1, 6, 7, 9-12, 14, 15, 17, 19-23, 28, 32-35]. У інших роботах [3, 8, 13, 25, 36-44, 46-56, 58, 60-67, 69-87] висвітлено питання щодо впливу на рослини надмірного зволоження, яке призводить до гіпоксії у зоні кореневої системи.

У даній оглядовій статті наведено сучасну інформацію щодо ролі води у формуванні та функціонуванні надмолекулярних структур у живих клітинах. Показано, що рівень гідратації є вирішальним чинником при утворенні специфічних просторових конфігурацій макромолекул білків та нуклеїнових кислот. Зниження рівня оводненості живої системи нижче

відповідного порогу, що має місце за дії водного стресу, зумовлює суттєві порушення оптимальної організації макромолекул та надмолекулярних структур і веде до часткової, а за сильної і тривалої дії екстремальних факторів, навіть до цілковитої втрати їх функцій.

### Обговорення

Ефективно діюча клітинна структура можлива тільки за наявності відповідної просторової організації макромолекул нуклеїнових кислот і білків у суміші з ліпідами, іншими метаболітами, іонами, молекулами води тощо. Макромолекули «самоорганізуються» в надмолекулярні структури. Залежно від типу такої «самоорганізації», що змінюється під впливом зовнішніх чинників та специфіки життєдіяльності клітин, виникає цілий спектр різноманітних властивостей надмолекулярних структур. Для того, щоб такі системи були діючими, необхідно, щоб утворені надмолекулярні структури та їх композиції в

енергетичному відношенні перебували у стані стійкої нерівноваги. Це означає, що вільна енергія системи повинна перевищувати енергетично стабільний стан, при якому настає анабіоз, принаймні часткова втрата функцій, а за певних умов навіть цілковита деградація системи. Існування надмолекулярних структур у клітинах, в тому числі найбільш суттєвих для їх життєздатності, до складу яких входять білки та нуклеїнові кислоти, можливе завдяки наявності слабких хімічних зв'язків, що діють між окремими макро- та малими молекулами. Вільна енергія утворення чи розриву таких зв'язків дуже мала і знаходиться в межах 1-7 ккал/моль діючої речовини. Для порівняння варто вказати, що зміна вільної енергії при утворенні або розпаді молекул, яке пов'язане з порушеннями ковалентних зв'язків, складає 50-110 ккал/моль [30].

Найбільш слабкими є вандерваальсівські зв'язки, енергія яких складає всього 1-2 ккал/моль, що лише незначно перевищує кінетичну енергію теплового руху молекул, якщо становить 0,6 ккал/моль за температури 25°C. Середній час «життя» одного такого зв'язку триває лише долі секунди, внаслідок чого стабілізована ними система дуже динамічна. Хімічні зв'язки мають певний радіус своєї дії, яка на відстані, більшій відповідного радіуса, зникає. Вандерваальсові радіуси найбільш поширених в світі живого атомів чи їх груп складають наступні величини: H - 1,2; N - 1,5; O-1,4; P-1,85; CH<sub>3</sub>-2,0.

Вандерваальсівські зв'язки настільки слабкі, що при фізіологічних температурах можуть бути ефективними тільки у тих випадках, коли багато атомів однієї молекули взаємодіють з багатьма атомами іншої, тобто за комплементарної взаємодії між двома молекулами.

Полярні молекули, тобто молекули із зміщеними зарядами, в тому числі й молекули води, рідко пов'язані між собою вандерваальсівськими зв'язками. Між ними найчастіше виникають водневі зв'язки, що утворюються між ковалентно зв'язаним атомом водню з позитивним зарядом та негативно зарядженим якимось акцепторним атомом, що також зв'язаний ковалентно. Акцепторними атомами найчастіше бувають атоми азоту чи кисню. Приблизна довжина ефективного водневого зв'язку становить від 2,63 до 3,10 ангстрем, тобто вдвічі більша за ефективну довжину вандерваальсових зв'язків. Енергія водневих зв'язків також значно більша від енергії вандерваальсових зв'язків і складає 3-5 ккал/моль. При утворенні водневих зв'язків ефективність взаємодії між молекулами сильно зростає випадку їх комплементарності.

Водневі зв'язки найчастіше виникають у водному середовищі, де вони охоплюють окремі атоми чи угруповання атомів макромолекул та оточуючої їх води. При цьому утворюються

специфічні конфігурації, що підтримують зв'язки між окремими ланцюгами поліпептидів у випадку формування складних білкових молекул чи ланцюгами нуклеїнових кислот у спіралізованих структурах ДНК, РНК тощо.

На протигагу водневим гідрофобні зв'язки найчастіше виникають у результаті взаємодії неполярних поверхонь макромолекул з молекулами води, де вода змушена набувати певної структури у силу своєї ліпофобності. При цьому рівень гідратації макромолекул чи їх частин може бути вирішальним в утворенні просторових структур цих макромолекул, які стабілізовані водневими зв'язками [30].

Як встановлено в модельних системах, за гідратації ДНК близької до 65%, на один нуклеотидний залишок припадає 5-6 молекул води, причому ці молекули утворюють навкруги фосфатної групи PO<sub>2</sub><sup>-</sup> гідратну оболонку. Деякі з молекул цієї гідратної оболонки можуть гідратувати атоми кисню в групі P-O-C і, можливо, в групі C-O-C. Важливо відмітити, що гідратація тільки цих зовнішніх угруповань недостатня для збереження впорядкованої структури ДНК, про що свідчать спектроскопічні дослідження. Зокрема показано, що гідратація макромолекул ДНК вище 65% викликає зміну смуг поглинання інфрачервоних променів в області 1550 см<sup>-1</sup> - 1800 см<sup>-1</sup>, які зумовлені валентними коливаннями угруповання C=O пуринових та піримідинових циклів, а також плоскими деформаційними коливаннями груп NH<sub>2</sub> та NH [27].

При зниженні гідратації ДНК від 92% до 75% спостерігається невелике зменшення дихроїзму смуги поглинання в області 1660 см<sup>-1</sup> в дейтерійованій ДНК, яке майже зникає за її гідратації в 50%. Це свідчить про початок пошкодження просторової структури ДНК за гідратації в 75% і майже повне її руйнування за 50% її гідратації [26].

В нативній, тобто притаманній живим об'єктам системі, два ланцюги спіралі ДНК скручені навколо загальної осі так, що фосфатні, дуже гідрофільні групи, утворюють на зовнішньому боці спіралі, подвійний цукровофосфатний скелет, а пуринові та піримідинові основи в середині спіралі розташовуються під кутом 90° до довгої осі спіралі. Двоспіральна конформація макромолекули між парами основ стабілізована водневими зв'язками та силами аполярних гідрофобних зв'язків, що змушують ці основи укладатись одна на одну, ніби в «сніп». Цей «сніп» пуринових та піримідинових основ відгороджений від контакту з водою, водночас гідрофільні залишки цукрів та заряджені фосфатні групи знаходяться на доступній для води периферії молекули. Таким чином, вся просторова організація ДНК залежить від гідрофільності чи

гідрофобності окремих її частин, а значить і ступеня гідратації системи в цілому.

Оскільки в клітинах рослин ДНК, як функціональна система, тісно пов'язана з певними білками, зокрема гістонами, що збагачені лужними амінокислотами лізином та аргініном, функціональна одиниця нуклеопротейдів - нуклеосома стабілізована електростатичною взаємодією між негативно зарядженими фосфатними групами ДНК та позитивно зарядженими залишками гістонових лужних амінокислот. Така взаємодія можлива лише у водному середовищі, а отже залежить від ступеня гідратації клітин [5].

Функціональні особливості РНК також тісно пов'язані з гідрофільністю - гідрофобністю окремих її частин чи зміною ступеня спорідненості їх до води. Якщо взяти найпростішу з РНК - транспортну, то вона має і спіралізовані проміжки, де взаємодія між парами основ переважає їх спорідненість до молекул води, і неспіралізовані петлі. Внаслідок цього, молекула т-РНК утворює своєрідну, так звану L-структуру, що має специфічні властивості. Один кінець її дуже гідрофільний, оскільки фосфорилований, а інший, не схильний до утворення водневих зв'язків, вважається місцем зв'язку транспортної РНК з активованою амінокислотою, яка також активується за рахунок фосфорилювання. Отже гідрофільно-гідрофобні взаємодії окремих частин т-РНК та молекул амінокислот, що утворюють з нею комплекси, необхідна умова її структурованості і функціонування як нативної системи [5].

Чимало прикладів, починаючи з реплікації ДНК і закінчуючи її функцією як матриці для синтезу різних видів РНК, свідчать про те, що ці процеси відбуваються за участі води. Зазначимо, що і ферменти, які каталізують синтез ДНК (ДНК-полімерази), діють у водному середовищі. Це ж відноситься і до РНК-полімераз. Специфічна просторова організація нуклеїнових кислот, без якої неможливе їх повноцінне функціонування, також значною мірою залежить від гідрофільно-гідрофобних взаємодій складових цих макромолекул чи їх комплексів, що, у свою чергу, можливе тільки за певного ступеня гідратації цих систем. Тому одним з негативних наслідків при обезводненні живих систем вище певної межі є порушення структури ДНК та РНК. Це було показано, зокрема на клітинах дріжджів, у яких за умов водного стресу спостерігався процес деградації ДНК, а саме: зростання кислоторозчинної і зменшення лужної фракції нуклеїнових кислот, що свідчить про розпад полімерної структури ДНК до окремих нуклеотидів. При цьому паралельно відбувалося збільшення кількості ортофосфату, що також вказує на подальшу деградацію ДНК до її складових [2].

Встановлено, що навіть незначне порушення просторової організації нуклеїнових кислот веде

до часткової втрати їх функцій. Так, за даними Ш. Окада [24], заміна основи тимідину на його аналог 5-бромдезоксигуанідин у ДНК вірусів порушувала вторинну структуру ДНК, що призводило до втрати здатності вірусних частинок завершувати своє самозбирання з новоутворюваних нуклеїнових кислот та білків, синтез яких ще відбувався. Подібна часткова втрата функцій нуклеїновими кислотами є також наслідком втрати ними гідратації нижче певного порогу.

Інформація, що є в науковій літературі, свідчить про взаємодію між молекулами білків та водних розчинів іонів, зокрема вільних іонів, що утворилися за рахунок дисоціації різних солей, іонів малих органічних молекул та радикалів макромолекул. Наприклад, мононуклеотиди мають негативно заряджені фосфатні групи  $PO_2^-$ , а всі вільні та деякі зв'язані амінокислоти - негативно заряджені карбоксильні групи  $COO^-$  та позитивно заряджені аміногрупи  $NH_3^+$ . Електростатичні сили, що виникають між протилежно зарядженими групами, є іонними зв'язками. Їх енергія близька до енергії водневих зв'язків.

До взаємодії заряджених частинок відносяться і диполь-дипольні, сила яких із збільшенням відстані між взаємодіючими елементами, знижується не так швидко як у водневих зв'язків. Цей тип взаємодії характерний для сусідніх імідних груп, що входять, наприклад, до складу проліну. Наявні на поверхні білкових молекул заряджені групи, гідратовані іони, тобто іони споріднені з молекулами води, та інші атоми, взаємодіючи з оточуючими їх молекулами води, утворюють водневі зв'язки. Шар води, товщиною в декілька молекул, впорядкований під впливом полярних груп білків, знаходиться в льодоподібній формі, так званій, "молекулярної решітки". В цій решітці тетраедрично координовані молекули води зв'язані між собою водневими зв'язками, які під дією теплових, електростатичних та стеричних чинників здебільшого не руйнуються, а лише дещо деформуються. Полярні групи білків зв'язані з молекулами води електростатичними або водневими зв'язками. Сила цих зв'язків може бути більшою чи меншою порівняно з силою водневих зв'язків між молекулами води. Залежно від цього, а також від сили взаємодії водневих чи електростатичних зв'язків між окремими атомами поліпептидного ланцюга та різних ланцюгів, формуються типи взаємодії між полярними угрупованнями поліпептидів та молекулами води. Якщо спорідненість якихось полярних угруповань поліпептидів вища від їх спорідненості до води, то вони скоріше взаємодіятимуть між собою, ніж з оточуючими їх молекулами води. Коли ж спорідненість цих угруповань більша до молекул води, то вони будуть розділені водним прошарком, товщина якого тим більша, чим вища

спорідненість молекул води між собою. Отже, від спорідненості полярних угруповань поліпептидів між собою порівняно з їх спорідненістю до води і ступенем спорідненості молекул води залежить товщина водного прошарку між полярними угрупованнями поліпептидів.

Водночас вода модельного чи клітинного розчину поблизу переважно неполярних областей поверхні макромолекул змушена набувати іншої структури, ніж та, що характерна для полярної взаємодії. Скоріше всього, вона тут має вигляд так званих блимаючих кластерів або айсбергів Франка-Еванса, тобто має менш стабільну структуру, ніж біля полярних областей макромолекул. Блимаючі кластери або айсберги Франка-Еванса включають до свого складу угруповання молекул від 25 до 91 одиниць. Вважають, що мольна доля води, яка не з'єднана водневими зв'язками в цих угрупованнях, може складати 0,24-0,39 від одиниці. Існуючі водневі зв'язки у модельних розчинах дуже короткоживучі і тривають всього  $10^{-10}$  і  $10^{-11}$  сек [26].

На думку деяких дослідників [26], головною причиною утворення термодинамічно вигідних у водному оточенні конформацій макромолекул, неполярні радикали яких сховані у внутрішніх частинах згорнутих певним чином поліпептидних ланцюгів, є ліпофобність води. Гідрофобні частини поліпептидів значною мірою уникають контактів з водою, утворюючи комплекси між собою або іншими гідрофобними молекулами чи їх частинами. Такі асоціації неполярних груп у внутрішніх частинах макромолекул утворюють гідрофобні зв'язки [26], які є основою для виникнення трьохмірних структур цих молекул та їх комплексів між собою та з іншими молекулами [4].

Існуюча раніше гіпотеза так званої емальній структури білків, згідно якої всі гідрофільні радикали розташовані на зовнішній поверхні, а всі гідрофобні сховані у внутрішній частині макромолекули і зливаються у масляну краплю, стабілізовану зовнішньою гідрофільною оболонкою, мабуть, неправомірна, оскільки в дійсності поверхня білків є мозаїчною і складається як з гідрофільних, так і з гідрофобних радикалів амінокислот. Самі ж амінокислоти на шкалі гідрофільності-гідрофобності можна умовно розділити на чотири основні групи, а саме: дуже гідрофобні (гліцин, аланін, цистеїн, валін, лейцин, ізолейцин, метіонін, фенілаланін, тирозин), помірно полярні (серін, треонін, гістидин, триптофан), полярні (пролін, аспартат, аспарагін, глутамат, глутамін, аргінін) і дуже полярні, до яких належить лізин.

У молекулах білків близько половини неполярних залишків амінокислот занурені у внутрішні шари макромолекул чи їх комплексів, де знаходиться біля чверті радикалів з одним і одна десята - з двома полярними атомами. Ці

шари більш гідрофобні, хоча за структурою вони ближчі до твердого стану, що нагадує кристалічний, ніж до масляної краплі [29]. Контрансляційна та посттрансляційна модифікації окремих амінокислот та поліпептидних ланцюгів у цілому можуть змінювати їх спорідненість до води, тобто робити їх більш гідрофільними чи гідрофобними. Зокрема, підвищує гідрофільність білків фосфорилювання, тобто приєднання до амінокислотних залишків іонів  $PO_4^{3-}$ , гідроксилування - утворення в амінокислотах ОН угруповань замість атома водню, що індукує появу більш гідрофільних оксиамінокислот. Прикладом цього може бути перетворення гідрофобного аланіну в помірно полярний серін. Підвищують гідрофільність і модифікації, що виникають шляхом протеолізу, коли від білків відщеплюються гідрофобні угруповання.

До модифікацій, що найчастіше збільшують гідрофобність білків, відносять метилування - приєднання до амінокислотного залишку угруповання  $CH_3$ , глікозилювання - приєднання до білків вуглеводних полімерів, що складаються здебільшого з маноз, ксилоз, сіалової кислоти тощо.

Деякі автори спостерігали стимуляцію фосфорилювання та глікозилювання білків під дією теплового шоку [89]. У інших дослідженнях фосфорилювання одного з регуляторних білків супроводжувалося виключенням з дії генів теплового шоку [59].

Показано, що фосфорилювання білків, яке підвищує їх гідрофільність, активують протеїнкінази. Функціонування цих ферментів протягом клітинного циклу має пульсуючий, тобто поперемінно зростаючий і згасаючий характер і залежить від специфічних білків циклінів [68]. Фосфорилювання та дифосфорилювання білків, що виникає внаслідок "пульсуючої" активності протеїнкіназ, призводить до поперемінної зміни їх спорідненості до води. Це, у свою чергу, впливає на зміну структурованості цитоплазми у клітинах. З'ясовано, що ці процеси залежать не тільки від фосфорилювання, а й інших регуляторних механізмів біохімічного типу. Для прикладу можна навести вплив убіхітину на перетворення білків. Убіхітин - речовина ароматичного ряду, яка приєднується до білків під час процесінгу, тобто коли з молекул їх попередників утворюються специфічні, властиві для даного організму, білки, тканини тощо. Убіхітинові радикали можуть складатися з однієї або цілого ланцюга молекул. Ця модифікація сприяє протеолізу короткоживучих регуляторних та аномальних білків і може входити до складу рецепторів, які задіяні в процесах пізнання. Названі явища залежать від спорідненості молекул поліпептидів до води [88]. Можливе також ацилювання білків вищими жирними

кислотами і утворення внаслідок цього ліпопротеїдів, гліколіпопротеїдів тощо. Подібні ацильовані білки найчастіше зустрічаються в мембранах.

Виникаючі модифікації можуть значною мірою змінювати просторову орієнтацію білків за рахунок їх взаємодії з оточуючим водним середовищем, в результаті чого можуть змінюватися функціональні властивості окремих білків чи утворюваних ними надмолекулярних агрегатів. Окрім загальної тенденції до збільшення гідрофобних компонентів у внутрішніх сферах цих структур існує ще й просторова організація окремих їх компонентів щодо зовнішнього середовища, також здебільшого гідратованого. Часто поліпептидні комплекси набувають так званої  $\alpha$  і  $\beta$  подібної конформації. При цьому  $\alpha$ -форми згорнуті у спіраль, а  $\beta$ -форми - видовжені. За допомогою інфрачервоної спектроскопії встановлено, що угруповання C=O у  $\alpha$ -спіралі розташовані переважно паралельно молекулярній осі поліпептидного ланцюга, а  $\beta$ -конформації – перпендикулярно цій осі. Для  $\alpha$ -спіралі кут нахилу між послідовними групами та віссю спіралі складає  $2\pi/3,6$ . Водневі зв'язки утворюються тут між кожною третьою групою.

Молекули глобулярних білків складаються з спіральних та аморфних частин, що являють собою вторинну структуру, водночас їх просторова укладка у компактне тіло - глобулу утворює третинну структуру. Сили, що стабілізують цю структуру, різні, включаючи водневі зв'язки, електростатичну взаємодію полярних груп, дисульфідні зшивки, вандерваальсові взаємодії неполярних радикалів амінокислот [31].

Ще один з типів впорядкованої структури поліпептидів, так званий антипаралельний складчатий шар, має чотири пептидні групи, що включають сегменти двох поліпептидних ланцюгів. Це вже міжланцюговий агрегат на відміну від  $\alpha$ -спіралі чи  $\beta$ -форми, що характеризується наявністю водневих зв'язків між ланцюгами поліпептидів, в основі якого лежать дві елементарні сусідні амідні групи.

Для одноланцюгових поліпептидів властива структура, що має назву складчатий лист, яка характерна, наприклад для поліглїцину. Його однотипні поліпептидні групи, що повторюються, знаходяться у трансигзагоподібній конформації, яка має площину симетрії та гвинтову вісь другого порядку.

В основі ще одного типу поліпептидних структур є так званий полярний ланцюг, пептидні зв'язки якого пов'язані між собою площинами, що легко зміщуються одна відносно другої, на відміну від жорсткої гвинтової осі, що притаманна спіралі. У полярному ланцюзі всі групи C=O розташовані в одному і тому ж напрямку [27].

Згадані вище надмолекулярні структури не є постійними і застиглими і можуть у певних межах, залежно від умов зовнішнього середовища, в тому числі ступеня гідратації системи, змінювати свою конформацію. Так, для  $\alpha$ -бензил-глутамата, згідно даних зміни дихроїзму, площини його складових амідів-I та амідів-II, залежно від ступеня гідратації складають з віссю спіралі від  $29-34^\circ$  до  $75-77^\circ$ , що свідчить про зміну конформації молекул.

З підвищенням гідратації між ланцюгами поліпептидів та молекулами води виникають нові водневі зв'язки, що зумовлює зміну просторової орієнтації макромолекул, на що вказує зсув або поява нових смуг в інфрачервоній області спектру поглинання. З вищезгаданих та інших компонентів можуть утворюватися і структури більш високого порядку. Наприклад, запасний білок квасолі після глікозилювання об'єднується у триміри, що забезпечує його стабільність і стійкість до протеїніназа.

Іншим прикладом надмолекулярної білкової структури може бути виділений з проростків пшениці мітохондріальний цитохромний комплекс "BCI", до складу якого входять 4 білки з молекулярними масами 55,5; 55,0; 51,5; 51,0 кілодальтон. Два перші з них - це  $\beta$ -субодиниці мітохондріальної процесуючої пептидази, а два інші -  $\alpha$ -субодиниці цього ж ферменту. Окрім них, в комплекс входять цитохром з молекулярною масою 35 кД і цитохром  $C_1$  з молекулярною масою 33 кД, а також білок з молекулярною масою 25 кД, збагачений сіркою і залізом та три малі субодиниці з молекулярною масою біля 15 кД [45].

На зміни в конформації поліпептидів значною мірою впливають наявність та концентрація у водному розчині, що контактує з макромолекулами, тих чи інші іонів. Так, присутність у воді іонів  $K^+$  значно змінює її структуру. Встановлено, що у 0,001 М розчині калійної солі віддаль між іонами калію становить 94 Å, а в 0,1 М і 1 М розчинах - відповідно всього 20 Å і 94 Å, що ненабагато перевищує потрібний діаметр молекули води. При цьому можливе руйнування водневих зв'язків, внаслідок електростатичних взаємодій молекул або завдяки стеричним ефектам у випадку включення іона калію у молекулярну водну решітку.

Експериментальне доведено, що іони з велике концентрацією зарядів, до яких відносяться  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $S_2^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , збільшують впорядкованість структури води, можливо шляхом електростатичних перегруповань та імобілізації сусідніх молекул води. Водночас іони з низькою густиною заряду –  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ , навпаки, руйнують структуру води. У результаті таких ефектів спорідненість окремих угруповань поліпептидів до молекул води може змінюватись, що, відповідно, зумовлює і зміну конформації поліпептидів.

В модельних системах комплекси поліпептидів та інших макромолекул схильні набувати такої конформації, при якій система за даних умов мала б мінімум вільної енергії. Відомо, що живі системи, хоч і знаходяться у стані відносної структурної врівноваженості, яка пов'язана з конформаціями їх макромолекул, часто далекі від термодинамічної рівноваги, тобто перебувають у стані, який є характерним для неживих модельних систем. Ця особлива врівноваженість живих систем, яка зумовлена потоком речовини та енергії, що проходять через неї і підтримують її у стані нестійкої рівноваги, характеризується значними параметрами вільної енергії. Потік енергії через живі системи має скоріше коливальний чи пульсуючий характер, водночас потік речовини - лінійний. Згідно з гіпотезою Фреліха [57], потік енергії певної потужності, у випадку його спрямованості на біполярні осцилюючі одиниці системи, наприклад, численні мембрани клітин, може індукувати когерентні електричні коливання в області біля  $10^{11}$  Гц.

Як показали дослідження Н.М. Ишмухаметової, Г.І. Пахомової, Л.І. Султанової [16], потік енергії у вигляді коливань значно легше долає опір системи з малою електропровідністю. Можливо живому притаманний широкий спектр коливань з резонансною осциляцією різних складових клітини, зокрема макромолекул та складних агрегатів у вигляді мембран, органідів тощо.

Встановлено, що фізіологічне функціонування багатьох груп білків або їх комплексів тісно пов'язане з їх постійними конформаційними змінами, причому це можуть бути і зовсім невеликі геометричні зсуви. Так, зміна положення іона заліза в молекулі міоглобіну всього на 0,01 Å призводить до перетворення стану комплексу з високоспінового в низькоспіновий. Зазначимо, що для більшості фізіологічних процесів, у яких приймають участь білки, значні конформаційні зміни "аргіюгу" не являються обов'язковими, але в певних межах вони необхідні.

Слід зауважити, що відносні розміри конформаційних змін макромолекул доцільніше описувати не величиною геометричних зсувів окремих атомів у молекулах, а супроводжуваними їх термодинамічними змінами стану системи. Наприклад, дія високих температур на поліпептидні моделі робить більш термодинамічно вигідними розгорнуті білкові агрегати по відношенню до згорнутих в якогось типу спіраль. При цьому часто бар'єр ентальпії, необхідний для дисоціації виникаючих за підвищеної температури агрегатів, може бути настільки високий, що наступне зниження температури вже не веде до зворотного укладання білків у спіралі. Цей тип процесів має кооперативний характер із значними позитивними

змінами ентропії і, крім високих температур, може бути викликаний також змінами рН, концентрації та складу солей, механічного тиску на систему і т.д. Він умовно позначається, як "перехід I" і називається "конформаційним розгортанням".

Зауважимо, що зміни ентропії системи можуть відбуватися не тільки за рахунок розгортання згорнутих молекул білків, а й внаслідок змін у шарі води, що прилягає до білкових макромолекул. Вважають, що подібні зміни пов'язані як із збільшенням частки неполярних бокових радикалів, занурених у воду, так із збільшенням величини цих радикалів [26].

Окрім формування структури клітин, важлива роль білків полягає ще й у їх здатності бути запасуючим депо для вільної (механічної чи хімічної) енергії, яка тісно пов'язана з конформаційними перетвореннями білків та їх взаємодією з молекулами води. Будь-які зміни властивостей поліпептидних ланцюгів, що якимось чином порушують можливість виникнення таких конформацій, ведуть до зниження життєдіяльності цих систем [18]. З енергетичної точки зору, рівень гідратації нативної системи, необхідний для притаманних їй конформаційних змін білків, супроводжується змінами вільної енергії у системі, що суттєво впливає на організацію надмолекулярних структур у живих клітинах і є визначальним для їх оптимального функціонування.

## Заклучення

Вода – важливий і незамінний компонент живої системи, середовище, у якому відбуваються фізіолого-біохімічні процеси у живих клітинах.

Ефективно діюча клітинна структура можлива тільки за відповідної просторової організації макромолекул і надмолекулярних структур, яка підтримується завдяки наявності різного типу хімічних зв'язків, в тому числі водневих, що виникають у водному середовищі і охоплюють окремі атоми чи угруповання атомів макромолекул та оточуючої їх води.

Рівень гідратації є вирішальним в утворенні специфічних просторових конфігурацій макромолекул, термодинамічно вигідних для даної системи. Зміни у шарі води, який прилягає до білкових молекул, зумовлює зміни ентропії живої системи.

Зниження рівня гідратації системи нижче певного порогу зумовлює порушення просторової організації макромолекул та надмолекулярних структур, зокрема оптимальних конфігурацій ланцюгів поліпептидів та спіралізованих утворень нуклеїнових кислот, що веде до часткової, а іноді і повної втрати їх функцій.

1. Антипов Н.И. К вопросу об эволюции мезофитов, гигрофитов и ксерофитов. Физиология засухоустойчивости растений. – М.: Наука, 1971. – С. 247-280
2. Бекер М.Е. Биомембраны микроорганизмов при обезвоживании, регидратации и реактивации / В кн.: Биомембраны. Структура, функции, методы исследования. – Рига: Зинанте, 1977. – С.216-235.
3. Белецкая Е.К. Физиологические основы устойчивости озимых культур к избытку влаги. – Киев: Наук. думка, 1979. – 212 с.
4. Брандс Дж. Ф. Конформационные переходы белков в воде и в смешанных водных растворителях / В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. – М.: Мир. – 1973. – С.142-169.
5. Брей С.М. Азотный обмен в растениях. – М.: Агротиздат, 1986. – 199 с.
6. Вайда П.В. Фізіологічні особливості сортів озимої пшениці за умов різного водозабезпечення та живлення: Автореферат дис. ... канд. біол. наук. – Львів, 2004. – 20 с.
7. Вайда П.В., Вайда Н.В. Метаболізм та адаптивні перебудови клітинних структур за умов водного стрес-дефіциту // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Біологія. – 2011.- №30.- С. 167-174.
8. Вартапетян Б.Б. Молекулярний кислород та вода в метаболізмі клітки. – М.: Наука, 1970. – 265 с.
9. Григорюк І.П. Реакція рослин на водний і температурний стреси та способи її регуляції: Автореф. дис. ... д-ра біол. наук. – Київ. 1996. – 40 с.
10. Григорюк І.П., Жук О.І. Ріст пшениці і кукурудзи в умовах посухи та його регуляція. – К.: Наук. світ, 2002. – 118 с.
11. Григорюк І.П., Мусієнко М.М. Водний і високотемпературний стреси. Молекулярні та фізіологічні механізми стійкості рослин // Фізіологія рослин в Україні на межі тисячоліть. – К.: Вид-во Україн. Фітосоціол. центру, 2001. – Т. 2. – С. 118-129.
12. Григорюк І.П., Ткачев В.І., Михальський М.Ф., Серга О.І. Біоенергетичні основи стійкості озимої пшениці до посухи. – К.: Наук. Світ. 2004. – 202 с.
13. Гринева Г.М. Регуляція метаболізму у рослин при недостатку кислорода. – М.: Наука, 1975. – 280 с.
14. Гродзинський Д.М. Надежность растительных систем. – К.: Наук.думка, 1983. – 367 с.
15. Жученко А.А. Адаптивный потенциал культурных растений. – Кишинев. Штинца, 1988. – 767 с.
16. Ишмухаметова Н.Н., Пахомова Г.И., Султанова Л.В. К вопросу об оценке состояния воды в клеточных оболочках измерением низкочастотной электропроводности / В кн.: Водобмен и физиологические процессы растений. – Изд-во Казан. ун-та. – 1981. – С.3-9.
17. Косаківська І.В. Фізіолого-біохімічні основи адаптації рослин до стресів. – К.: Сталь, 2003. – 192с.
18. Ламри Р., Билтонен Р. Термодинамические и кинетические аспекты конформации белков в связи с физиологическими функциями / В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. – М.: Мир, 1973. – С. 98-129.
19. Маноїленко К.В. Эволюционные аспекты проблемы засухоустойчивости растений. – Л.: Наука, 1983. – 244 с.
20. Моргу́н В.В., Григорюк І.П. Наукові напрямки досліджень в галузі фізіології водного режиму та посухостійкості рослин в Україні // Актуальні проблеми фізіології водного режиму та посухостійкості рослин: Зб. наук. пр., присвяч. пам'яті д.б.н., проф. Шматька І.Г. К.: ТОВ "Міжнар. фін. агенція". – 1997. – С. 12-20.
21. Моргу́н В.В., Ляшок А.К., Григорюк І.П. Сучасний стан проблеми терморезистентності озимої пшениці у зв'язку з глобальними змінами клімату // Физиология и биохимия культ. растений. – 2003. – 35, № 6. – С. 463-493.
22. Мусієнко Н.Н., Капля А.В., Оканенко А.А. и др. Жаростойкость и продуктивность озимой пшеницы. – Киев: Вища шк. 1985. – 192 с.
23. Николайчук В.І., Григорюк І.П., Вайда П.В. Фізіологічні особливості сортів озимої пшениці за різного водозабезпечення та живлення. – Ужгород, 2005. – 172 с.
24. Окада Ш. Радиационная биохимия клетки. М.: Мир. – 1974. – 285 с.
25. Остаплюк Е.Д. Влияние кислородной недостаточности на зимостойкость озимых культур // Устойчивость растений к действию отрицательных температур. – К.: Наук. думка, 1984. – С. 35-49.
26. Сузи Г. Гидрофобная связь. Связанная вода / В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. – М.: Мир. – 1973. – С.73-97.
27. Сузи Г. Инфракрасные спектры биологических макромолекул и модельных соединений / В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. – М.: Мир. – 1973. – С 45-72.
28. Таран Н.Ю. Адаптаційний синдром рослин в умовах посухи: Автореф. дис. д-ра біол. наук / Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – Київ, 2001. – 42 с.
29. Троицкий Г.В. Строение белков, поверхность белка / В кн.: Дефектные белки. Постсинтетическая модификация. Киев: Наук. думка. – 1991. – 235 с.
30. Уотсон Дж. Молекулярная биология гена. – М.: Мир, 1978. – 720 с.
31. Халоїлов А.И. Спектроскопическое исследование влияния температуры на характер взаимодействия белка с водой / В сб.: Молекулярная физика и биофизика водных систем. – Изд-во Ленинградского ун-та, 1974. – вып.2. С.115-122.
32. Ходос В.М., Шматько І.Г., Вайда П.В. Синтез цукрів, елементів клітинних оболонок і судинної системи листя пшениці при різному водозабезпеченні // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1976. - №2. – С. 172-175.
33. Ходос В.Н. Роль компарментов метаболитов в процессах регуляции и адаптации метаболизма в растительных клетках. – К.: Наук.думка, 1975. – 158 с.
34. Шматько І.Г., Григорюк І.П., Шведова О.Е. Устойчивость растений к водному и высокотемпературному стрессам. К.: Наук. думка, 1989. – 221 с.
35. Шматько І.Г. Посухостійкість і врожай озимої пшениці. – Київ: Урожай, 1974. – 184 с.
36. Andrews D.L., Drew M.C., John son J.R., Cobb B.G. The response of maize seedlings of different ages to hypoxic and anoxic stress // Plant Physiol. – 1994. – 105, N1.-P. 53-60.
37. Armstrong W. Root aeration in the wetland condition.– In: Plant life in anaerobic environments. Michigan: Ann. Arbor. ScL. – 1978. – P. 283-294.
38. Armstrong W. Radial oxygen losses from intact rice roots as affected by distance from the apex, respiration and waterlogging // Physiol. Plant. – 1971. – 25, N2.–P. 192-197.
39. Armstrong W, Wright E.J. An electric analogue to simulate the oxygen relations of roots in anaerobic media // Physiol. Plant. – 1976. – 36, N4. – P. 383-387.
40. Aspart L., Gut A., Delseny M., Mocquot B., Pradet A. Adaptation of Ribonucleic Acid Metabolism to Anoxia in Rice Embryos // Plant Physiol. – 1983. – V. 72. – P. 115-127.
41. Bacanamwo M., Purcell L.C. Soybean dry matter and N accumulation responses to flooding stress, N sources and hypoxia // J. Exper. Bot. – 1999. – 50. N334. – P. 689-696.
42. Banga M., Bogemann G.M., Біолі С.В.Р.М., Voesenek L.A.C.J. Flooding resistance of Rumex species strongly depends on their response to ethylene: Rapid shoot elongation or foliar senescence // Physiologia Plantarum. – 1997. – 99, N3.-P. 415-422.
43. Banzet N., Richaud C., Deveaux Y., Kazmaier M., Triantaphylides C. Accumulation of small heat shock proteins, including mitochondrial HSP 22, induced by oxidative stress and adaptive response in tomato cells // The Plant Journal. – 1998. – 13, N4. – P. 519-527.
44. Barclay A.M., Crawford R.M.M. Plant Growth and Survival under Strict Anaerobiosis // J. Exp. Bot. 1982. V. 33. P.541-549.
45. Barym H.P., Emmermann M., Kruff V., Bodicker M., Sehmiz U.K. The general mitochondrial processing peptidase from wheat is integrated into the cytochrome bc<sub>1</sub>-complex of the respiratory chain // Planta. – 1995. – 195, № 3. P. 396 – 400.
46. Bertani A., Brambilla I., Menegus F. Effect of anaerobiosis on rice seedlings: Growth, metabolic rate, and fate of fermentation products. – J. Exp. Bot. – 1980. – V. 31, № 120. – P. 325-338.
47. Bohnert H., Sheveleva E. Plant stress adaptations – making metabolism move // Current Opinion in Plant Biology. -1998.-1.-P. 267-274.

48. Botrel A., Magne C., Kaiser W.M. Nitrate reduction, nitrite reduction and ammonium assimilation in barley roots in response to anoxia // *Plant Physiol. Biochem.* – 1995. – 34, N5. – P. 645-652.
49. Boston R. S., Viitanen P. V., Vierling E. Molecular chaperones and protein fold-ing in plants // *Plant Mol. Biol.* – 1996. – 32, N2. – P. 191-222.
50. Bowell G.P. Role of active oxygen species and NO in plant defence responses // *Current Opinion in Plant Biology.* – 1998. – 2. – P. 287-294.
51. Bouny J.M., Saglio P.H. Glycolytic flux and hexokinase activities in anoxic maize root tips acclimated by hypoxic pretreatment // *Plant Physiol.* – 1996. -in.NL-P. 187-194
52. Crawford M. M. Metabolic adaptations to anoxia. – In: *Plant Life in anaerobic environments.* – Michigan. – 1980. – P. 119-128.
53. Crawford M., Braendle R. Oxygen deprivation stress in a changing environment // *The J. Exp. Bot.* – 1998. – 47, № 295. – P. 145-159.
54. Davies D.D. Anaerobic Metabolism and Production of Organic Acids // *The Biochemistry and Plants / Eds Stumpf P.K., Conn E.E. N.Y. // Acad. Press.* – 1980. – V. 2. – P.581-597.
55. Drew M.C. Plant Injury and Adaptation to Oxygen Deficiency in the Root Environment: A Review // *Plant Soil.* 1983. V. 75. P. 179-199.
56. Fan T.W.M., Higashi P.M., Frenkiel T.A., Lane A.N. Anaerobic nitrate and ammonium metabolism in flood-tolerant rice coleoptiles // *Journal of Experimental Botany.* – 1997. – 48, N314. – P. 1655-1666.
57. Fröhlich H. The biological effects of microwaves and related questions. – *Adv. Electr. and Electron Phys.* – 1980, V. 53. – P.85-151.
58. Grosse W., Schulte A., Fujita H. Pressurized Gas Transport in Two Japanese Alder Species in Relation to Their Natural Habitas // *Ecol. Res.* – 1993. – V. 8. – P. 154-158
59. Hoj A., Jakobsen B.K. Ashort element required for turning off heat shock trachscription factor: Evidence that phosphorylation enhances deactivation // *EMBO Journal.* – 1994. – 13 №11. – P. 2617-2624.
60. Kennedy R.A., Rumpho M.E., Fox T.C. Anaerobic metabolism in plant // *Plant Physiol.* – 1992. – 100, N 1. – P. 1-6.
61. Kennedy R.A., Barren S.C.H., Vander Zee D.V., Rumpho M.E. Germination and Seedling Growth under Anaerobic Conditions in *Echinochloa crus-galli* (Barnyard Grass) // *Plant Cell Environm.* – 1980. – V. 3. – P. 243-255.
62. Kennedy R.A., Barren S.C.H., Van der Zee D.V. Rum-pho M.E. Germination and Seedling Growth under Anaerobic Conditions in *Echinochloa crus-galli* // *Plant Cell Environ.* – 1980. – V. 3. – P. 243-248.
63. Kennedy R.A., Fox T.C., Evarard J.D., Rumpho M.E. Biochemical Adaptations to Anoxia: Potential Role of Mitochondrial Metabolism to Flood Tolerance in *Echinochloa phillopogon* (Barnyard Grass) // *Plant Life under Oxygen Deprivation / Eds Jackson M.B., Davies D.D., Lambers H. The Netherlands: SPB Acad. Publ.* – 1991. – P. 217-233.
64. Kuwase M. Anatomical and Morphological Adaptation of Plants to Waterlogging // *Hort. Science.* – 1981. – V. 16. – P. 30-34.
65. Luxmore R.J., Stolzy L.H. Oxygen diffusion in the soil-plant system. VI. A synopsis with commentary // *Agron. J.* – 1972. – 64, N6. – P. 725-729.
66. Luxmore R.J., Stolzy L.H., Letey J. Oxygen diffusion in the soil-plant system. I. A model // *Agron. J.* – 1972. – 62, N3. – P. 317-322.
67. Marshall D. R., Broue P., Pryor A. J. Adaptive significance of alcohol dehydrogenase-isozymes in maize. – *Nature New Biol.* – 1973. – V. 244, № 131, – P. 16-23.
68. Müller R. Transcriptional regulation during mammalian cells cycle. // *Trends. Genet.* – 1995. – 11, № 5ю – P. 173-178.
69. Mocquot B., Prat C., Mouches C., Pradet A. Effect of Anoxia on Energy Charge and Protein Synthesis in Rice Embryo // *Plant Physiol.* – 1981. – V. 68. – P. 636-649.
70. Pradet A., Bomsel J.L. Energy Metabolism in Plants under Hypoxia and Anoxia // *Plant Life in Anaerobic Environments / Eds Hook D.D., Crawford R.M.M; Michigan: Ann Arbor Sci. Publ. Inc., 1980. P. 89.*
71. Pradet J., Prat C. Metabolisme energetique au cours de la germination du riz en Anoxie. – In: *Etudets de biologic vegetale.* – Paris: Gif-sur-Yvette, C. N. R. S., 1976. – P. 56-72.
72. Perata A., Alpi A. Plant responses to anaerobiosis // *Plant Physiol.* – 1994. – 104, N 2. – P. 387-394.
73. Raynond P., Bruzau F., Pradet A. Etude du transport d'oxygene des parties aerien-nes aux racines a l'aide d'un parametre du metabolisme: la charge energetique. – *Compar. reid. Acad. Sci. (Paris).* – 1978, Ser. D. – V. 286, № 13. – P. 1061-1075.
74. Roberts K. Cytoplasmic Acidosis and Flooding Tolerance in Crop Plants // *The Ecology and Management of Wetlands / Eds Hook D. et al. L.; Sidney: Croom Helm.* – 1988. – V. 1. – P. 392-406.
75. Rumpho M.E., Kennedy R.A. Anaerobic Metabolism in Germinating Seeds of *Echinochloa crus-galli* // *Plant Physiol.* – 1981. – V. 68. – P. 165-168
76. Saglio P.H., Raymond P., Pradet A. Metabolic Activity and Energy Charge of Excised Maize Root Tips under Anoxia // *Plant Physiol.* 1980. V. 66. P. 1053.
77. Vartapetian B.B. Supersensitivity and Superresistance of Rice Plants to Oxygen Stress // *Rice Production on Acid Soils of the Tropics / Eds Deturck P., Ponnamperu-ma F.N. Sri Lanka.* – 1991. – P. 251-267.
78. Variapetian B. B., Andreeva I. N., Nuritdinov N. Plant cells under oxygen stress. – In: *Plant Life in anaerobic environments.* – Michigan: Ann. Arbor. Sci. – 1980. – P. 13-22.
79. Vartapetian B. B., Agapova L. P., Averianov A. A., Veselovsky V. JI. New approach to study of oxygen transport in plants using chemiluminescent method. – *Nature.* – 1974. – V. 249, № 5454. – P. 269-278.
80. Vartapetian B. B., Nuritdinov N. Molecular oxygen transport in plants. – *Naturwis-senschaften*, 1976, B. 63. № 5, S. 246.
81. Vartapetian B. B., Andreeva I. N., Kursanov A. L. Appearance of unusual mitochondria in rice coleoptiles at conditions of secondary anoxia.—*Nature*, 1974 v. 248. № 5445. – P. 258-267. See also Erratum in *Nature*, 1974, v. 250, № 5461. – P. 84-93.
82. Vartapetian B. B., Andreeva I. N., Nuritdinov N. Plant cells under oxygen stress. – In: *Plant Life in anaerobic environments.* – Michigan: Ann. Arbor. Sci., 1980. – P. 13-21.
83. Vartapetian B.B., Andreeva I.N., Kozlova G.I. The Resistance to Anoxia and Mitochondrial Fine Structure of Rice seedlings // *Protoplasma.* – 1976. V. 88. –P. 215-224.
84. Vartapetian B.B., Andreeva I.N., Kozlova G.I., Agapova L.P. Mitochondrial Ultrastructure in Roots of Mesophyte and Hydrophyte at Anoxia and Glucose Feeding // *Protoplasma.* 1977. V. 93. P. 243.
85. Vartapetian B.B., Mazliak P., Lance C. Lipid Bioisynthesis in Rice Coleoptiles Grown in the Presence or in the Absence of Oxygen // *Plant Sci. Lett.* – 1978. – V. 13. – P. 321-334.
86. Vartapetian B.B., Jackson M.B. Plant adaption to anerobic stress // *Ann. Bot.* – 1997. – 79 (Suppl. A). – P. 3-20.
87. Webb T., Armstrong W. The Effect of Anoxia and Carbohydrates on the Growth and Viability of Rice, Pea and Pumpkin Roots // *J. Exp. Bot.* – 1983. – V. 34. – P. 579-603.
88. Wilkinson K.D. Roles of ubiquitinylation in proteolysis and regulation // *Annu. Rev. Nutr. Select. Jap. Clin. Sci.* V.15. – Palo Alto (Calif), 1995. – P. 161-189.
89. Xiao Y., Gowther L.A., Omary M.B. Head stress of Potivirus infection of human epithelial cells generates a distinct hyperphosphorylated form of a kereltn // *Exp. Cell Res.* – 1995. – 219, №2. – P. 348-357.

Отримано: 11 березня 2013 р.

Прийнято до друку: 12 вересня 2013 р.