

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ШАРПАТЫЙ, М. Н. СУЛТАНХОДЖАЕВА, А. С. РАХМАНОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ РАДИКАЛОВ «ТИМИНОВОЙ СТРУКТУРЫ» ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЗАМОРОЖЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ТИМИНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 IV 1971)

При низкотемпературном радиоллизе водных растворов нативных препаратов (¹, ²), а также щелочных и кислых растворов ДНК (³) образуются радикалы из биополимера, характеризующиеся линиями э.п.р. со слабо выраженной дублетной структурой R_d . После разогревания образца до $\sim 173^\circ \text{K}$ или облучения его у.-ф. светом вместо R_d регистрируется

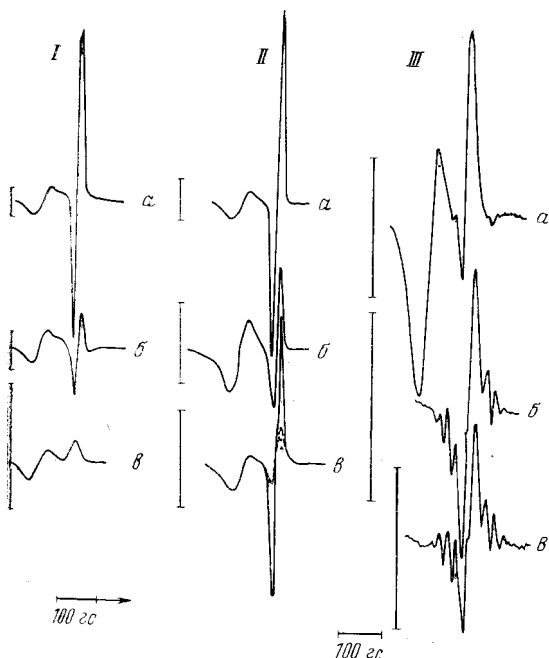


Рис. 1. Спектры э.п.р. облученных растворов 10 М КОН (I), тимина, (0,03 М, пунктир — 0,01 М) в 10 М КОН (II и III), записанные при разных уровнях мощности с.в.ч.: (а — $P_{\min}$, б — $P_{\max}$, в — $P_{\min}$), после облучения видимым светом (I, II: $P_{\max} - P_{\min} = 20$ дБ); I и II — до термоотжига, доза = 1,5 Мрад, III — после термоотжига радикалов в течение 30 мин (а), 70 мин (б), 100 мин (в) при 158°K , $P_{\min}$, доза 13 Мрад

линия радикала тиминовой структуры (ТН). При этом концентрация ТН в нативных препаратах составляет 25% от $[R_d]$ в щелочных матрицах — 10% $[R_d]$. Для того чтобы выяснить механизм образования радикалов ТН в растворах ДНК, методом э.п.р. изучали радиоллиз тимина в стеклованном щелочном (10 М КОН) растворе при 77°K . Облученные образцы освещались видимым светом (отбеливание $e_{\text{от}}$) и размораживались. Результаты опытов представлены на рис. 1 и в табл. 1.

В облученных дозой 1,5 Мрад и затем «отбеленных» растворах регистрируется спектр с дублетной с.т.с. и $\Delta H_{\max} \sim 23$ Гс (в растворах других пиримидинов или пиримидин — нуклеозидов — также дублетная с.т.с., в растворах пуринов — узкие синглетные линии э.п.р., табл. 2). В образцах, облученных дозами более 7—13 Мрад, наряду с дублетным сигналом, регистрируется 8-компонентная линия ТН. Из сопоставления спектров э.п.р. и данных табл. 1 можно заключить,

во-первых, что окислительная компонента, регистрируемая в щелочной матрице как O^- , в образовании радикалов из тимина при 77°K участия не принимает и, во-вторых, что молекула тимина в процессе облучения

Таблица 1

Концентрация радикалов (g^{-1}) в облучавшихся при 77° К щелочных (10 М КОН) растворах тимина*

Конц. тимина, М	В отбеленных образцах		[O ⁻]		[ТН] после тер- мостойки $\times 10^{-17}$
	[T ⁻] $\cdot 10^{-17}$	[ΣR] $\cdot 10^{-17}$	до отбел. ест $\times 10^{-17}$	после отбел. ест $\times 10^{-17}$	
0 (1,5)	0	—	11±1	3,6±0,4	0
0 (13)	0	—	27±5	25±4	0
0,01 (1,5)	1±0,4	3,2±0,4	9,7±1	7,0±0,7	0,34±0,14 (20)
0,03 (1,5)	2,6±0,4	6,7±0,7	12±2	5,4±0,6	3,3±0,4 (115)
0,03** (13)	2,7±0,4	29±3	27±5	25±5	3,5±0,2 (70)

* В скобках в первой колонке — доза (Мрад), в последней колонке — время (минуты) выдерживания образца при 158° К; концентрация [O⁻] определялась по коэффициенту формы.

** [ТН] в образцах до и после отбеливания ест равна $(2,5 \pm 1,2) \cdot 10^{16}$.

захватывает e^- и образует радикал Т⁻ (также и остальные азотистые основания) с дублетной с.с. Радикалы Т⁻ при размораживании образца полностью переходят в ТН. Появление ТН при 77° в зависимости от поглощаемой дозы коррелирует с кинетикой образования стабилизированных в щелочной матрице Н^(*). Радикалы ТН в этих условиях радиоллиза образуются за счет обсуждавшегося в (*) эффекта перекрытия треков — участия в реакциях Н₂О⁺ или Н₂О*. Под действием света $\lambda \geq 300$ мμ Т⁻ превращается в ТН.

Таблица 2

Характеристики анион-радикалов, регистрируемых при низкотемпературном радиоллизе азотистых оснований и нуклеозидов в растворах 10М КОН; дозы 4, 5 и 13 Мрад (отмечены соответственно знаками + и ×)

Соединение	Число ком- понентов с.с.	g-фактор* ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$)	ΔH _{max} (гс)	Темпера- турная область регистра- ции, °К	Соединение	Число ком- понентов с.с.	g-фактор* ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$)	ΔH _{max} (гс)	Темпера- турная область регистра- ции, °К
Тимин× 0,03 М	2	2,0034	23±0,2	до 160	Уридин+ 0,03 М	2	2,0020	23	до 175
Урацил× 0,03 М	2	2,0034	23	до 175	Адеин× 0,02 М	1	2,0027	19	до 152
2-Дезокси- цитидин× 0,03 М	2	2,0032	26	до 175	Гуанин+ 0,02 М	1	2,0040	14	до 147

* Подразумевается положение линии относительно линии ДФПГ, измеряемый g-фактор кото-
рой равен 2,0034 ± 0,0002; для определения g-фактора проводили измерения напряженности маг-
нитного поля спектрометра «ЭП-2ИХФ» на приборе «ИМЛ-2», а с.в.ч. резонатора — при помощи
гетеродинного волномера «44-И» (f 9254,6 МГц).

Чтобы получить дополнительные подтверждения участия заряженных частиц в образовании и превращения радикалов ТН, изучалась радиотер-
молюминесценция этих систем. Методика изложена в (*, *). При разогре-
вании облученного 10 М КОН регистрируются две полосы свечения: ши-
рокая, начиная со 100° К с $T_{max}^0 \sim 112,5^\circ$, и узкая, начиная с 158°
с $T_{max} \sim 167^\circ$. В первой области температур (согласно данным э.п.р.)
наблюдается исчезновение Н, концентрация ест, О⁻, Т⁻ практически не
меняется; во второй области температур исчезают ест и О⁻, Т⁻ превра-
щается в ТН. Если предположить, что в изучавшейся системе (подобно
облучаемым органическим соединениям) свечение при низких темпера-
турах — результат рекомбинации зарядов противоположного знака, кото-

рые высвобождаются при разогревании образца из ловушек, вследствие структурных изменений системы, то, можно заключить, что в низкотемпературной области становится возможной рекомбинация сравнительно небольшой части зарядов (порядка $2 \cdot 10^{16}$ на 1 г согласно ⁽⁴⁾) — протонов и электронов, стабилизированных вблизи H^+ ($e + H^+ = H$, $H + H_{ст} = H_2$), а также протонов и T^- . Соответственно, люминесценция в высокотемпературной области — результат появления подвижности у остальных заряженных частиц, образующихся при радиоллизе, возникающей вследствие дальнейших структурных изменений в системе. Радикалы TN , очевидно, образуются при этом в результате взаимодействия T^- с ближайшими молекулами воды, обретающимися в этих условиях подвижность: $T^- + H_2O = TN + OH^-$.

Полученные данные позволили сделать следующие выводы: 1) при радиоллизе растворов ДНК все азотистые основания захватывают электроны; 2) в случае радиолиза соединений, существующих в водных растворах в ионной форме (одним из таких соединений и является, в частности, ДНК) в концентрированных растворах необходимо считаться с возможностью дополнительного вовлечения в реакции возбужденных молекул воды или непосредственно H_2O^+ .

Авторы благодарны А. И. Приступе за помощь в определении g -факторов парамагнитных частиц, акад. Н. М. Эмануэлю — за обсуждение результатов работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова и др., ДАН, **180**, 412 (1968).
- ² A. P. Lenherr, M. G. Ormerod, Biochim. et biophys. acta, **166**, № 2, 298 (1968).
- ³ В. А. Шарпатый, А. И. Приступа и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 709.
- ⁴ А. И. Приступа, И. Н. Прихидько, В. А. Шарпатый, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 488.
- ⁵ В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, **134**, 134 (1960).
- ⁶ В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова и др., Хим. высоких энергий, **3**, 469 (1969).