

# Магнитные свойства меди в составе наномостиков, образованных между фиксированными в пространстве молекулами ДНК

В. Н. Никифоров<sup>1)</sup>+, В. Д. Кузнецов<sup>#</sup>, Ю. Д. Нечипуренко<sup>+\*</sup>, В. И. Саянов\*, Ю. М. Евдокимов\*

<sup>+</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

<sup>#</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

\* Институт молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2005 г.

По измерениям магнитной восприимчивости частиц жидкокристаллической дисперсии ДНК оценено число ионов меди, входящих в состав наномостика, соединяющего между собой две молекулы ДНК, фиксированные в частице жидкокристаллической дисперсии. Показано, что экспериментальные оценки находятся в соответствии с теоретическими предположениями о возможной структуре наномостика и термодинамической моделью, описывающей образование таких мостиков.

PACS: 75.75.+a

**Введение.** Одна из стратегий создания наноконструкций, содержащих двухцепочечные (дц) молекулы нуклеиновых кислот (НК), основана на использовании не единичных молекул НК, а их жидкокристаллических дисперсий (ЖКД), возникающих при фазовом исключении этих молекул из водно-полимерных растворов. В этом случае задача сводится к образованию “наномостиков” между соседними молекулами НК, фиксированных на расстоянии 25–40 Å в структуре частицы ЖКД. Согласно модели, предложенной ранее [1–3], наномостики типа  $[-\text{Cu}^{2+} - \text{дауномицин} - \text{Cu}^{2+} - \dots - \text{Cu}^{2+} - \text{дауномицин} - \text{Cu}^{2+} -]$  могут соединять ближайшие соседние молекулы НК. Таким образом, наномостики “сшивают” соседние молекулы НК, что приводит к формированию жесткой наноконструкции (рис.1).

Цель данной работы состояла в определении числа  $\text{Cu}^{2+}$  ионов, входящих в состав наномостиков. Для этого был определен вклад в полную магнитную восприимчивость ЖКД от парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$ . Известно, что при образовании хелатных мостиков с четырьмя реакционно-способными атомами кислорода ионы меди находятся в состоянии  $d^9$  [4], которое обладает ненулевым магнитным моментом.

**Методика эксперимента.** Для приготовления образцов использовали препарат дц ДНК тимуса теленка (“Sigma”), мол. массой  $(7-8) \cdot 10^5$  а.е.м. Препараты дауномицина и  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и фосфатов натрия фирмы “Sigma” использовали без дополнительной очистки. Наноконструкцию на основе дц ДНК

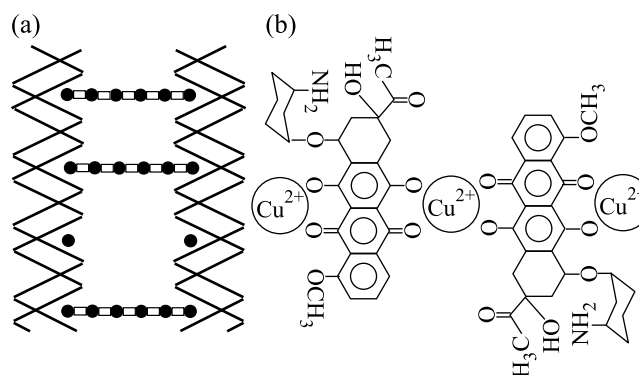


Рис.1. Схема образования мостиков между двумя молекулами ДНК (а) Мостики между двумя молекулами ДНК, фиксированными в структуре жидкокристаллической дисперсии. Черные кружки – ионы меди, белые прямоугольники – молекулы дауномицина. (б) Центральная часть мостика показана в увеличенном масштабе

формировали в соответствии с трехстадийной схемой, описанной в работе [5]. Наноконструкцию центрифугировали (5000 об/мин; 40 мин; 15 °С), полученный осадок промывали дистиллированной водой для удаления избыточного количества  $\text{CuCl}_2$ , помещали в пробирку и использовали для дальнейшего анализа. На полученных промытых и просушенных ЖКД проведены магнитные и ЭПР-исследования.

Низкотемпературные измерения магнитной восприимчивости проводили на сквид-магнетометре [6] в магнитном поле 71.29 мТл при температурах  $\geq 4.2$  К. Охлаждение до гелиевых температур проводили в нулевом поле, далее вводили магнит-

<sup>1)</sup>e-mail nvn@lt.phys.msu.ru

ное поле, поднимали температуру до 100 К. Затем следовало охлаждение до гелиевых температур, но уже в магнитном поле. Измеряли количество квантов ( $M$ ), пропорциональное магнитному потоку, создаваемому намагниченным образцом.

**Результаты и обсуждение.** На рис.2 приведена зависимость числа квантов, пропорционального магнитному потоку образца, от температуры. Величина  $M$  пропорциональна магнитному моменту ( $P_m$ ) исследуемого образца. На основании полученных данных по температурной зависимости магнитного момента рассчитывалась магнитная восприимчивость образца:

$$\chi = P_m/H,$$

где  $H$  – величина приложенного магнитного поля. Предыстория охлаждения и введения магнитного поля не влияла на полученные результаты.

Из рис.2 видно, что в магнитную восприимчивость дают вклад как парамагнитные центры, так и

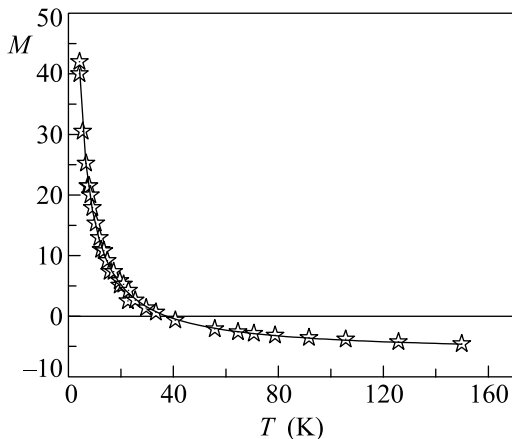


Рис.2. Зависимость числа квантов  $M$ , пропорционального магнитному потоку, создаваемому намагниченным образцом, от температуры. Величина  $M$  пропорциональна магнитному моменту ( $P_m$ ) исследуемого образца

диамагнитная составляющая. В данном случае парамагнитными центрами являются только ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Основной диамагнитный вклад обусловлен водой и бензольными кольцами дауномицина. При низких температурах магнитная восприимчивость положительна, а при высоких – отрицательна. Следовательно, в суммарном магнитном моменте наблюдается два вклада: положительный парамагнитный, обусловленный двукратно ионизованными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , и отрицательный диамагнитный, вызванный как наличием воды в образце, так и дауномицином, содержащим бензольные кольца. Разделить два вклада

удалось при математической обработке экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости при использовании формулы Кюри–Вейсса с постоянным вкладом  $\chi_0$ :

$$\chi = \chi_0 + C_{CW}/(T - T_C),$$

где  $C_{CW}$  – постоянная Кюри–Вейсса,  $T_C$  – парамагнитная температура Кюри.

Полученные экспериментальные зависимости  $\chi(T)$  позволяют провести некоторые важные оценки. Пусть  $m_{\text{DNA}}$  – масса одной молекулы ДНК. В использованном образце масса одной молекулы ДНК равна около  $8 \cdot 10^5$  а.е.м., или  $m_{\text{DNA}} = 1.34 \cdot 10^{-18}$  г. Концентрация ДНК в растворе  $C_{\text{DNA}} = 0.00005$  г/см<sup>3</sup>, объем раствора, из которого был получен образец наноконструкции ДНК, равен 80 см<sup>3</sup>. Из этих данных следует, что общая масса ДНК в образце  $M_{\text{DNA}} = 0.004$  г. Следовательно, число молекул ДНК в образце  $N_{\text{DNA}} = M_{\text{DNA}}/m_{\text{DNA}} = 3 \cdot 10^{15}$ .

Величину эффективного магнитного момента оценивали из эксперимента по ЭПР. Величина  $g$  фактора при комнатной температуре составляет 2.09.

Можно оценить эффективный магнитный момент одного атома  $\text{Cu}^{2+}$  в образце:

$$\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{j(j+1)} = 1.82\mu_B.$$

Из температурной зависимости магнитного момента (рис.3) мы определили  $C_{CW} = 1.47 \cdot 10^{-6}$  [эрг · К/Э].

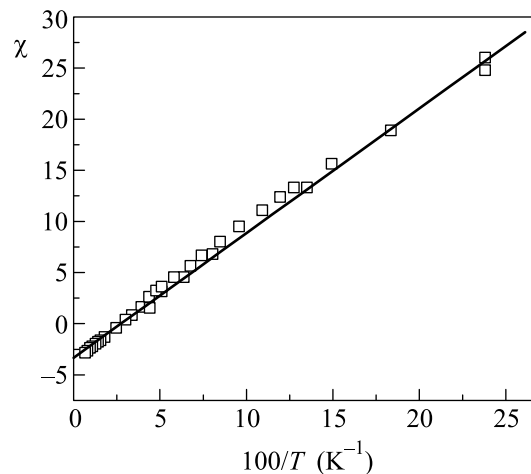


Рис.3. Зависимость величины магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры. Значение  $\chi$  выражается в  $(\cdot 10^{-8})$  э.м.е./Э (1 ед. СГС/Э)

Обозначим через  $N$  число парамагнитных центров в образце. Постоянная Кюри–Вейсса связана с  $N$  известным соотношением (см., например, [7]):

$$C_{CW} = (\mu_{\text{eff}})^2 N/3 \cdot k,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Отсюда получаем

$$N = 3kC_{CW}/(\mu_{\text{eff}})^2.$$

Из этого соотношения мы можем оценить  $N = 1.96 \cdot 10^{18}$ . Следовательно, на одну молекулу ДНК приходится примерно  $N/N_{\text{DNA}} = 716$  атомов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Число витков в молекуле ДНК составляет  $8 \cdot 10^5 / 6.6 \cdot 10^3 = 120$ . Следовательно, на один виток ДНК приходится  $716/120 = 5.9 (\sim 6)$  атомов меди. Если все эти атомы меди принимают участие в образовании одного наномостика, то в состав наномостика между витками соседних молекул ДНК входит шесть атомов меди. Эта оценка находится в хорошем соответствии с результатами теоретических расчетов [3], согласно которым в состав одного мостика входит от 4 до 6 атомов меди. Заметим, что расчеты и модели, развитые в [3], базируются на предположении, что все мостики образуются в квазинематической плоскости жидкокристаллической дисперсии (см. рис. 1). Если часть мостиков выходит из этой плоскости и общее число мостиков превышает число витков ДНК в образце, то число ионов меди, которые входят в один мостик, будет меньше шести.

Из экспериментальных зависимостей можно оценить также диамагнитный вклад образца. Аппроксимация дает суммарный диамагнитный вклад магнитного момента  $P_{\text{diam}} = -2.7 \cdot 10^{-5}$  э.м.е. Вклад в диамагнетизм вносят как дауномицин, так и вода. Однако количественные оценки показывают, что мы

не можем однозначно на основании полученных данных разделить эти вклады.

Таким образом, результаты магнитометрических исследований показывают, что как модель строения наномостиков, развитая в работах [1–3], так и сама наноструктура на основе дц молекул ДНК, представляются реалистичными. Заметим, что структура регулярно расположенных наномостиков в ЖКД ДНК напоминает спиновую решетку (рис.1) и может представлять большой интерес с точки зрения нанотехнологий.

Авторы выражают благодарности А. Н. Васильеву и Ю. А. Кокшарову за полезные обсуждения и проведение эксперимента ЭПР.

- 
1. Ю. М. Евдокимов, В. И. Саянов, Ю. Д. Нечипуренко и др., Молекулярная биология **37**, 340 (2003).
  2. Ю. Д. Нечипуренко, М. А. Захаров, В. И. Саянов и др., Биофизика **47**, 600 (2002).
  3. Ю. Д. Нечипуренко, В. Ф. Рябоконт, С. В. Семенов и др., Биофизика **48**, 802 (2003).
  4. А. Уэллс, Структурная неорганическая химия, М.: Мир, 1988, т. 3, с. 223–286.
  5. Yu. M. Yevdokimov, V. I. Salyanov, B. V. Mchedlishvili et al., Nucleoside, nucleotides and nucleic acids **19**(8), 1355 (2000).
  6. В. Д. Кузнецов, ПТЭ **4**, 196 (1985).
  7. С. В. Вонсовский, Магнетизм, М.: Наука, 1971, с. 1.