

## ДАЛЬНЯЯ МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО МОЛЕКУЛЕ ДНК

*Н. Н. Шафрановская, Э. Н. Трифонов, Ю. С. Лазуркин,  
М. Д. Франк-Каменецкий*

По своим физическим свойствам одна гигантская молекула ДНК представляет собой одномерный аperiodический молекулярный кристалл. Это особенно четко проявляется в закономерностях ее плавления (см. обзоры [1, 2]). Этот одномерный кристалл построен из гетероциклических азотистых оснований, находящихся на расстоянии друг от друга  $3,4 \text{ \AA}$ , в тесном ван-дер-ваальсовском контакте. Исходя из аналогии в строении и спектральных свойствах азотистых оснований и простых циклических углеводов, можно ожидать общих черт в оптических свойствах молекулярных кристаллов бензола, нафталина, антрацена и т. д., с одной стороны, и ДНК, с другой. В частности, характерным явлением, наблюдаемым в молекулярных кристаллах, является эффек-

тивная миграция электронного возбуждения [3 – 5]. В настоящем сообщении представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что по молекуле ДНК электронное возбуждение также мигрирует на большие расстояния.

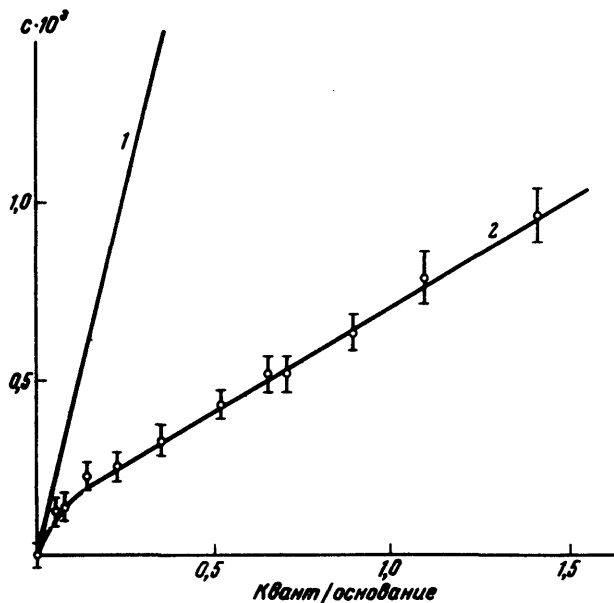


Рис. 1. Зависимость от дозы концентрации фотодимеров тимина (кривая 1), построенная по нашим измерениям и данным работы [8], и концентрации дефектов двойной спирали (кривая 2), определенной кинетическим методом. Использовалась ДНК фага T2, меченая по тимину

Известно, что в результате поглощения кванта ультрафиолетового излучения в ДНК происходит необратимое изменение химической структуры отдельных азотистых оснований. Основным фотопродуктом при этом являются тиминовые димеры [6]. Они образуются в результате ковалентного сшивания двух стоящих рядом тиминов и имеют сэндвичевую структуру, подобно фотодимерам антрацена. Их возникновение приводит к локальному нарушению спиральной структуры ДНК (образованию дефектов) [2, 7].

Распределение по молекуле ДНК стоящих рядом тиминов, способных превратиться под действием облучения в фотодимеры, близко к случайному. Они встречаются в ДНК фага T2, исследованной в настоящей работе, в среднем через каждые 4 пары оснований. Вероятность поглощения УФ кванта любым основанием ДНК практически одна и та же и слабо зависит от того, расплетена пара оснований, или нет. Поэтому, если энергия электронного возбуждения реализуется в виде фотодимера лишь в месте поглощения кванта, то распределение тиминовых димеров в ДНК должно быть близко к случайному.

Для определения закономерностей распределения фотодимеров в облученной ДНК мы измерили независимыми способами количество фо-

тодимеров и количество дефектов в двойной спирали ДНК. Фотодимеры определяли прямым методом (хроматографически, см., например, [6]). Количество и размеры дефектов определяли с помощью кинетического метода [2, 7].

На рис. 1 приведена зависимость от дозы УФ облучения количества фотодимеров (кривая 1), и количества дефектов (кривая 2). Видно, что соотношение один димер – один дефект выполняется лишь при столь

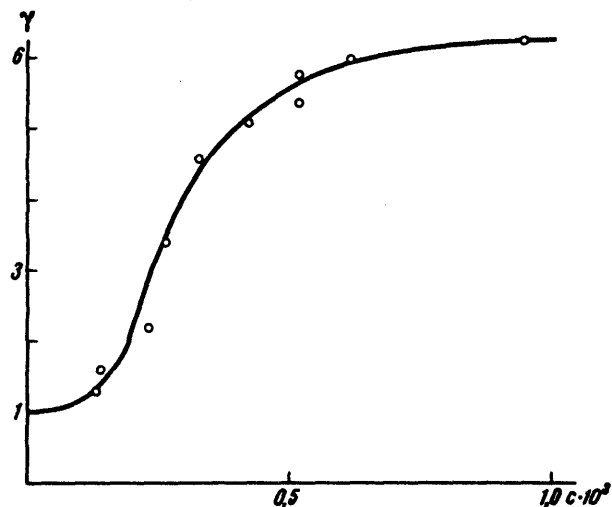


Рис.2 Зависимость степени группировки фотодимеров тимина от концентрации дефектов двойной спирали

малых дозах, при которых один димер приходится приблизительно на  $10^4$  пар оснований. Это особенно ясно видно из рис. 2, где приведена зависимость количества димеров, приходящихся на один дефект, т. е. степени группировки тиминных димеров, от концентрации дефектов. Из рис. 2 видно также, что уже при сравнительно малых дозах, когда дефекты расположены на среднем расстоянии один от другого  $\approx 2000$  пар, каждый дефект содержит уже в среднем по 5 – 6 димеров. При этом размер дефектов, как показали кинетические измерения, составляет всего 20 – 40 пар оснований. Таким образом, УФ облученная ДНК при исследованных дозах представляет собой длинные неповрежденные спиральные участки, чередующиеся с короткими расплетенными участками, содержащими по несколько фотодимеров (см. рис. 3).

Группировка фотодимеров, то есть резкое отличие их распределения от случайного, может быть объяснена лишь, если предположить, что электронное возбуждение мигрирует по ДНК на большие расстояния (порядка  $10^3 + 10^4$  пар оснований). Наблюдаемая группировка тиминных димеров будет иметь место при этом в том случае, если образование нового димера будет происходить преимущественно тогда, когда мигрующее возбуждение оказывается вблизи локально расплетенного участка. Это представляется естественным, поскольку димеризация тиминных оснований, находящихся в составе двойной спирали, невозможна вследствие их неподходящего взаимного расположения: они повернуты на

угол  $36^\circ$ , а в фотодимере должны быть расположены строго один под другим. Поэтому для фотодимеризации необходимо, чтобы тимины обладали известной подвижностью один относительно другого, что реализуется либо около дефекта, либо, с малой вероятностью, в результате флуктуационного нарушения спиральной структуры, возможного в любом месте молекулы.

Распространение энергии на большие расстояния (порядка микрона) наблюдается в кристаллах, когда энергия мигрирует в виде триплетного возбуждения (см. [3, 5]). Поэтому естественно предположить, что в ДНК дальний перенос энергии также осуществляется за счет диффузии триплетного возбуждения. Это предположение хорошо согласуется с большим временем жизни триплетного состояния ДНК ( $0,3 \text{ сек}$ ), измеренным по фосфоресценции при низкой температуре [9]. Кроме того, в ряде работ было показано, что при низкой температуре длина миграции триплетного возбуждения, во всяком случае, превышает 20 пар [10, 11].

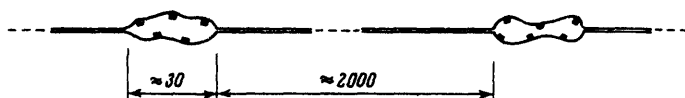


Рис. 3. Схематическое изображение структуры УФ облученной ДНК

Стандартная методика исследования сенсibilизированной люминесценции непригодна для обнаружения миграции при обычных условиях в случае ДНК, так как ДНК в растворе практически не люминесцирует. Это связано, на наш взгляд, не с усилением процесса колебательной релаксации, а с высокой эффективностью образования фотодимеров при комнатной температуре, что и позволило использовать это явление для обнаружения дальней миграции возбуждения в ДНК. Единственным обстоятельством, затрудняющим миграцию триплетного возбуждения по ДНК, является отличие в энергии триплетных уровней для разных оснований. Эта величина, однако, составляет максимум  $1600 \text{ см}^{-1}$  ( $0,2 \text{ эв}$ ) [6], что уменьшает вероятность перескока возбуждения между основаниями максимум на три порядка. В результате наблюдаемое на опыте диффузионное смещение возбуждения (порядка  $10^4 - 10^5 \text{ \AA}$ ) вполне может произойти за время жизни триплетного состояния в ДНК.

Представление об образовании фотодимера через триплетное возбужденное состояние согласуется с результатами квантовомеханических расчетов [12].

В заключение авторы выражают признательность А.В.Лукашину за полезное обсуждение.

Институт атомной энергии  
им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию  
15 января 1972 г.  
После переработки  
2 марта 1972 г.

## Литература

- [ 1 ] А.А.Веденов, А.М.Дыхне, М.Д.Франк-Каменецкий. УФН, 105, 479, 1971.
  - [ 2 ] Yu. S.Lazurkin, M.D.Frank-Kamenetskii, E.N.Trifonov. Biopolymers, 9, 1253, 1970.
  - [ 3 ] В.М.Агранович. Теория экситонов. Изд., Наука, 1968.
  - [ 4 ] В.Л.Ермолаев. УФН, 80, 3, 1963.
  - [ 5 ] P. Avakian, R.E.Merrifield. Phys. Rev. Lett., 13, 541, 1964.
  - [ 6 ] Н.К.Кочетков и др. Органическая химия нуклеиновых кислот, Изд. Химия, 1970.
  - [ 7 ] Э.Н.Трифонов, Н.Н.Шафрановская, М.Д.Франк-Каменецкий, Ю.С.Лазуркин. Молекулярная биология, 2, 887, 1968.
  - [ 8 ] D.L.Wulff. J. Mol. Biol., 7, 431, 1963.
  - [ 9 ] R.O.Rahn, R.G.Shulman, J.W.Longworth. Proc. Nat. Acad. Sc. US, 53, 893, 1965.
  - [ 10 ] R.Bersohn, I.Isenberg. J. Chem. Phys., 40, 3175, 1964.
  - [ 11 ] W.C.Galley. Biopolymers, 6, 1279, 1968.
  - [ 12 ] Г.Г.Дядюша, В.И.Данилов, О.В.Шрамко. Молекулярная биология, 1, 539, 1967.
-