

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА РЕШЕТОЧНЫХ МОДАХ НУКЛЕОЗИД-ТРИФОСФАТОВ И СЛОЖНЫХ НУКЛЕОТИДОВ

П. П. Гаряев, В. С. Горелик, В. Н. Моисеенко, В. П. Попонин,
В. И. Чудин, В. А. Щеглов

Впервые изучены спектры комбинационного рассеяния света на решеточных модах сложных нуклеиновых структур. Обнаружена корреляция между спектрами решеточного комбинационного рассеяния комплементарных соединений.

При исследовании спектров комбинационного рассеяния (КР) в биоорганических соединениях основное внимание уделялось анализу внутренних колебаний молекул /1, 2/. Изучались, в частности, изменения в спектрах, происходящие при конформационных переходах, при замещении отдельных ионов и т.д. В последнее время была поставлена задача изучения спектра КР внешних колебаний молекул в биоорганических структурах. В частности, одним из авторов данной работы исследованы зависимости спектров КР от типа фазового состояния кристаллических решеток аминокислот. В работе /3./ выполнены аналогичные исследования для кристаллических нуклеиновых оснований: аденина, гуанина, цитозина, тимина и урацила. В данной работе впервые изучены особенности решеточных спектров КР нуклеозид-трифосфатов, а также конденсированной фазы ДНК и хромосомы цыпленка.

Исследовались следующие нуклеозид-трифосфаты: 2'-адезоксиаденазин — 5'-трифосфат (А); 2'-дезоксигуанозин — 5'-трифосфат (G); 2'-дезокситимидин — 5'-трифосфат (Т); 2'-дезоксцитидин — 5'-трифосфат (С); а также более сложные объекты на их основе.

Спектр решеточных возбуждений этих твердотельных молекулярных структур соответствует диапазону частот $0 - 150 \text{ см}^{-1}$ и обусловлен осцилляциями или переторможенными колебаниями отдельных молекул и их частей друг относительно друга, в процессе трансляционных и либрационных (поворотных) движений.

Спектры КР были получены при комнатной температуре (300 К) и температуре близкой к точке кипения жидкого азота (80 К). Для возбуждения использовалась желтая линия (578,2 нм) лазера на парах меди, работающего с частотой следования импульсов генерации 10^4 Гц при пиковой мощности импульсов 10^4 Вт и средней мощности генерации ~ 1 Вт. Регистрация спектров КР осуществлялась на двойном монохроматоре ДФС-24 на просвет. Объект для исследования

представлял собой слой порошка толщиной 1—2 мм, помещенный в плоскопараллельную кювету с кварцевыми окнами. Низкотемпературные исследования КР были выполнены с использованием вакуумного азотного криостата.

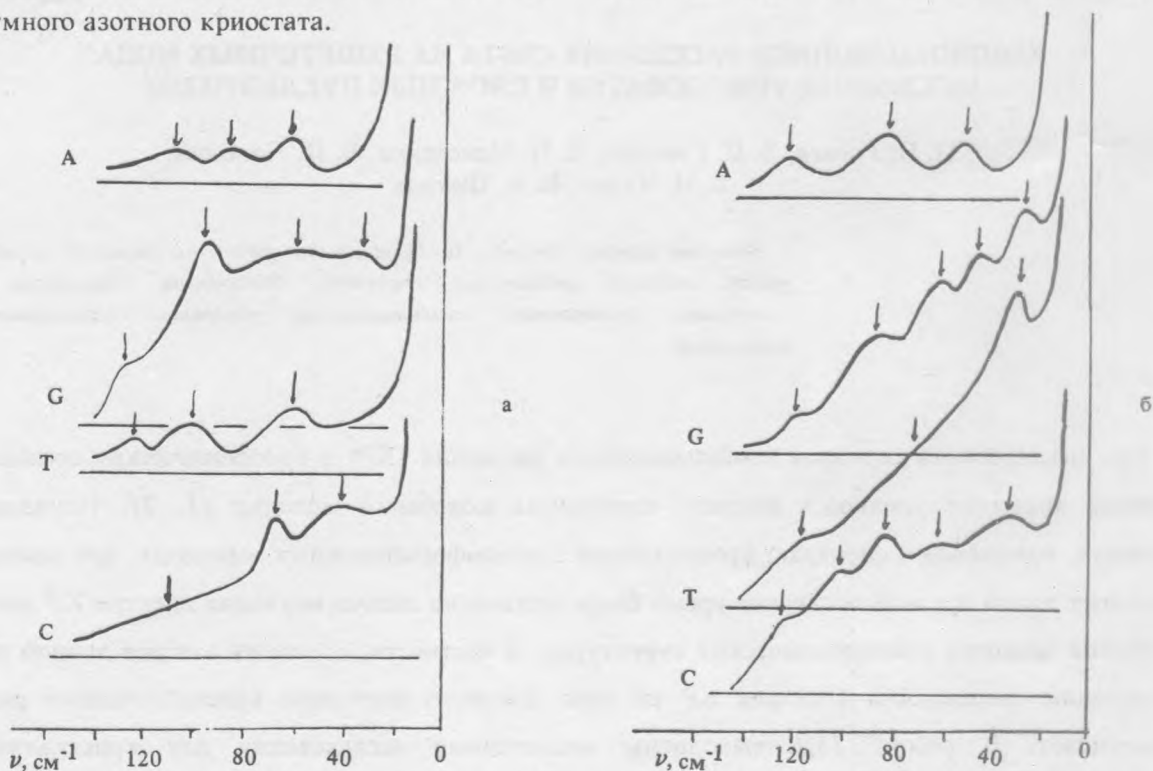


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния на межмолекулярных модах в элементарных нуклеотидах при $T = 80$ К (а) и 300 К (б).

На рис. 1 приведены спектры КР объектов А, G, Т, С при температурах 80 и 300 К. В низкотемпературных спектрах КР обнаруживаются взаимно перекрывающиеся полосы, наиболее отчетливо проявляющиеся для структур А и Т. Форма полос КР в этой области спектра оказывается близкой для комплементарных структур (А — Т и G — С). Особенно отчетливо это проявляется для аденина и тимина; при этом обнаруживается лишь небольшой сдвиг в сторону более высоких частот для второй и третьей комбинационных полос. Форма спектра КР на межмолекулярных модах в случае G и С оказывается более сложной, чем для А и Т: спектр носит непрерывный характер и соответствует сильно переторможенным колебаниям. Спектр КР в случае цитозина (С) в целом оказывается сдвинутым в сторону более низких частот по сравнению со спектром КР на межмолекулярных модах гуанина (рис. 1а).

При переходе к комнатной температуре обнаруживается сильная деформация спектра для тимина, состоящая в смещении первого максимума в сторону низких частот. Такой эффект возникает в условиях размягчения кристаллической решетки при приближении к точке

структурного фазового перехода. Спектры КР А и С при $T = 300$ К становятся более сложными и характеризуются появлением нескольких дополнительных компонент. Спектры КР в этом же спектральном диапазоне для ДНК и хромосомы цыпленка при $T = 80$ К приведены на рис. 2. Видно, что низкочастотный спектр КР приобретает характер "переторможенных" максимумов на общем фоне "релаксационного" крыла, простирающегося в диапазоне $0 - 160$ см^{-1} .

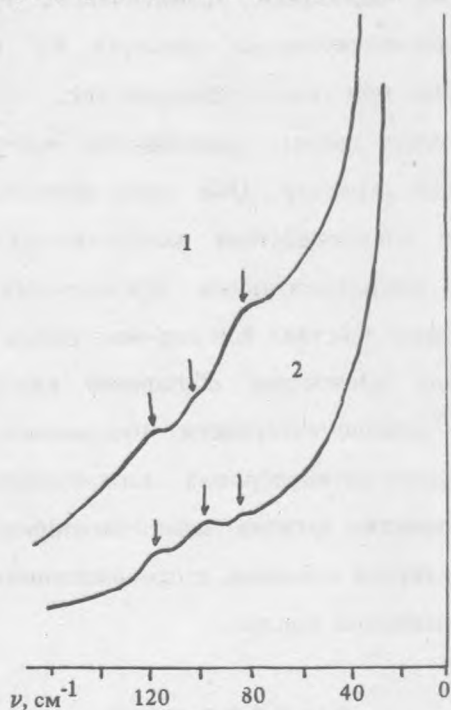


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния на межмолекулярных модах в ДНК (1) и в хромосоме цыпленка (2) при $T = 80$ К.

Присутствие трех достаточно хорошо выраженных максимумов в элементарных нуклеозидах при низкой температуре (рис. 1а) может быть объяснено как результат проявления либраций ароматических колец около трех геометрических осей соответствующих молекул. Такие либрационные моды характеризуются наибольшей интенсивностью в спектрах КР и обычно легко обнаруживаются для твердотельных фаз большинства ароматических соединений (кристаллического бензола, нафталина, стильбена и т.д.). Колебание с максимальной частотой (120 см^{-1}) обычно относят к либрации с наименьшим моментом инерции около главной оси симметрии молекулы, расположенной в ее плоскости. Появление очень широких полос при более высоких температурах (рис. 1б) свидетельствует об увеличении вероятности переворотов молекул в эквивалентном положении вследствие достаточно низкого потенциального барьера для такого рода движений. Возрастание затухания либраций с повышением температуры может быть обусловлено

также взаимодействием различных межмолекулярных мод, соответствующих движениям фосфатной группы и сахарного остова нуклеозидов.

Таким образом, из проведенного анализа низкотемпературных спектров КР нуклеозид-трифосфатов, ДНК и хромосомы цыпленка следует вывод о проявлении в этих спектрах переторможенных либрационных колебаний ароматических групп нуклеиновых оснований. Обнаружена корреляция в межмолекулярных спектрах КР комплементарных нуклеозидов, особенно отчетливо проявляющаяся при низких температурах.

Полученные экспериментальные данные представляют интерес для объяснения механизма комплементарности нуклеиновых структур. Они дают возможность реализации резонансных механизмов диполь-дипольного взаимодействия коллективных мод /4, 5/, приводящих к молекулярному "узнаванию" комплементарных нуклеиновых оснований на расстояниях, значительно превышающих радиус действия ван-дер-ваальсовых сил. Полученные данные могут быть полезными также и для объяснения обширного класса молекулярных механизмов, предполагающих реализацию комплементарности нуклеиновых структур в динамических процессах, например, при кодон-антикодоновых взаимодействиях, при пострепликативной репарации ДНК, быстрой реассоциации (отжига) комплементарных нитей ДНК, а также в других элементарных процессах молекулярной генетики, сопровождающих биологический синтез сложных биомакромолекул: белков и нуклеиновых кислот.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Liquiers N. et al. Journ. Biomolecular Structure and Dynamics, 8, 295 (1990).
2. Wang Y., Thomas G. A., Peticolas W. Journ. Biomolecular Structure and Dynamics, 5, 249 (1987).
3. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. Биополимеры и клетка, 6, 24, 31 (1990).
4. Frohlich H. Phys. Lett. A, 39, 153 (1972).
5. Tuszniski J. A. Phys. Lett. A, 107, 225 (1985).

Поступила в редакцию 2 января 1992 г.