

## Светоиндуцированные сигналы ЭПР в фосфатсодержащих средах

**Зубков Антон Станиславович,**

*Студент;*

**Дегтярёв Евгений Николаевич,**

*Сотрудник;*

**Неделина Ольга Серафимовна,**

*доктор биологических наук.*

*Московский Физико-Технический Институт, Факультет Молекулярной и Биологической Физики, Москва, Россия.*

[mc\\_tt@8ka.mipt.ru](mailto:mc_tt@8ka.mipt.ru)

Исследования, описанные в работе [1], показывают, что основания ДНК могут принимать электроны с кинетической энергией в области 1 эВ, что приводит к разрыву  $\sigma$ -связи О-С (нейтрализованного) фосфата с сахаром со скоростью порядка  $10^6 \text{ c}^{-1}$  при  $T = 298 \text{ K}$ . Электроны с кинетической энергией, близкой к нулю, не могут присоединиться с высокой скоростью ( $10^5 \text{ c}^{-1}$ ) напрямую к фосфатной группе молекулы ДНК (даже если эта группа приведена в нейтральное состояние противоионами), что следует из работы [1]. Электроны с энергией порядка 2-3 эВ могут присоединяться напрямую к  $\pi^*$ -орбитали связи Р=О (нейтрализованной) фосфатной группы молекулы ДНК и образовывать метастабильный  $\pi^*$ -анион. Эти анионы могут приводить к разрывам  $\sigma$ -связи О-С фосфата с сахаром, но только со скоростью порядка  $10^6 \text{ c}^{-1}$ . Конечно, остаётся нерешённым важный вопрос о том, как часто фосфатная группа в молекуле ДНК существует в таком нейтрализованном состоянии в живых организмах. Исходя из этого, становится интересным исследование взаимодействия фосфата с низкоэнергетическим электроном различной этиологии. В фотохимических системах, в отличие от радиолитических, мы имеем дело именно с низкоэнергетическими электронами.

Доклад посвящен исследованию природы ЭПР спектра атомов водорода, определяемых в замороженных (77К) фосфатсодержащих водных средах при фотовозбуждении биологических кофакторов НАДН и ФМН ( $\lambda \sim 340 \text{ nm}$ ). В первом случае это результат взаимодействия фосфата с фотоэжектированным электроном из НАДН, во втором случае – взаимодействие фосфата с электроном, переносимым от акцепторов ЭДТА и триптофана на триплетно-возбужденное состояние ФМН. Этот фотохимический эксперимент подтвердил ранние работы [2], в которых было показано, что фотохимические, а именно фотоэжектированные, и радиолитические сольватированные электроны могут быть превращены в атомы водорода посредством взаимодействия с протоном или с кислотами Бренстеда:  $e_{aq} + HX \rightarrow H + X^-$ , где  $HX$  – любая протонсодержащая кислота. Ортофосфат в этом отношении представляет особый интерес, поскольку функционирует в нейтральной среде и в то же время является субстратом многих биохимических реакций.

Работа выполнена на прецизионном ЭПР-спектрометре Bruker EMX-8 (частота 9,6 ГГц), с применением методов изотопного замещения и конкурирующих акцепторов.

Показано, что взаимодействие фосфата имеет место не только с фотоэжектированным электроном, но также и с электроном переноса между суицидным донором ЭДТА и триплетом ФМН, а именно: моноанион фосфата способен захватывать электрон и стабилизировать его в виде атома водорода. Также приведены некоторые результаты дальнейших исследований в данном направлении.

### Литература

1. Berdys J., Anusiewicz I., Skurski P., Simons J. (2004) // J. Am. Chem. Soc. V.126. №20. P. 6441-6447
2. Эткинс П., Саймонс М. (1970) Спектры ЭПР и строение неорганических материалов / М.: Мир.
3. Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н., Левин П.П., Лозина Т.А., Неделина О.С. (2005) // ДАН. Т. 405. № 2. С. 259-263.
4. Дегтярев Е.Н., Неделина О.С., Бржевская О.Н. (2006) // ДАН.