

*дәріс 17 №*

*Ақуыздардағы, липидтердегі  
және нуклеин  
қышқылдарындағы  
фотохимиялық реакциялар*

# *Жоспары*

- Ақуыздардың алғашқы фотохимиялық реакциялары
- ДНК-ның фотохимиялық түрленуі
- Жоғары қарқындылықты лазер сәуле шығаруының ДНК-ға әсер ету ерекшеліктері

Ақуыздар, нуклеин қышқылдары және липидтер тірі ағзалардың негізгі компоненттері болып табылады. Сондықтан олардың фотохимиялық түрленулері интенсивті түрде қарастырылады.

## *УК сәуленің ақуыздарға әсер ету механизмі*

Ақуыз ерітінділеріне сәулемен әсер еткенде ерітіндінің лайлануы, тұтқырлығының, тұнбаға түсу жылдамдығының және оптикалық айналуының өзгерісі (ақуыздар денатурациясы) байқалады. Ақуыздар денатурациясында олардың ферменттік қасиеттері бұзылып, жоғалады.

Толқын ұзындығы 260— 280 нм аралығындағы жарықтың ақуыздармен жұтылуы ароматты аминқышқылдары: *тирозин және триптофанмен* түсіндіріледі.

## Стадиялары:

1-ші белсенді стадия — жарықтың жұтылуы және АН аминқышқылдары молекуласының қозуы:

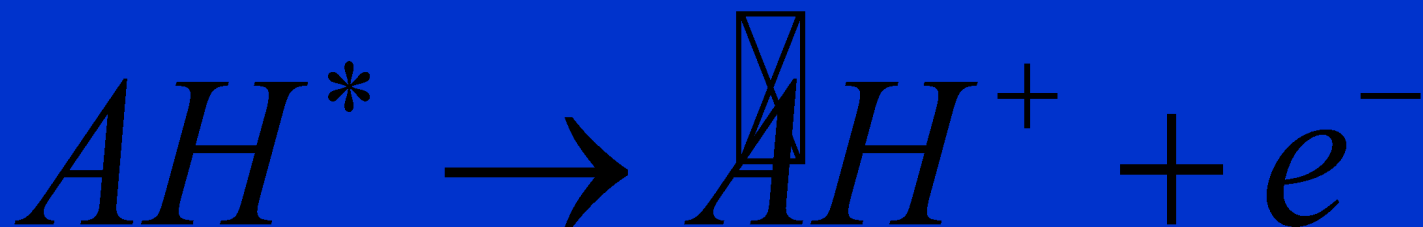


Процесс қайтымды, қозған молекула люминесценциялық жарық шығарады және бастапқы қозбаған күйге қайта өтеді.

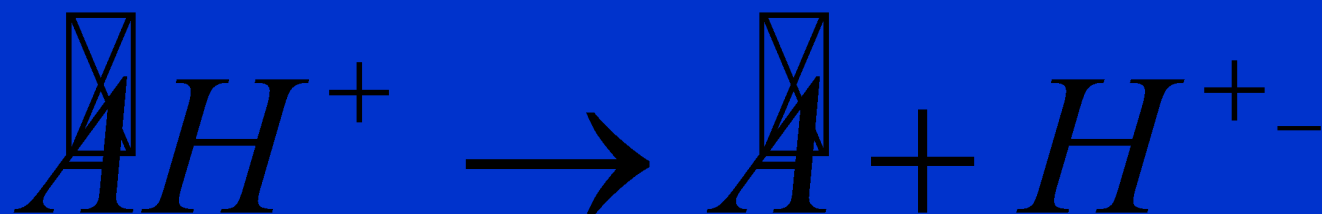


Стокс заңына сәйкес  $\nu_1 > \nu_2$

2-ші фотоионизация стадиясы —  
қозған молекула орнықсыз күйде  
болады да, электрон және ион-  
радикалға ыдырайды.



Электрон басқа молекулалармен, мысалы сумен әрекеттесіп *сольватталады*. Ион – радикал еркін радикалға және сутегі атомы ядросына (протон) ыдырайды.

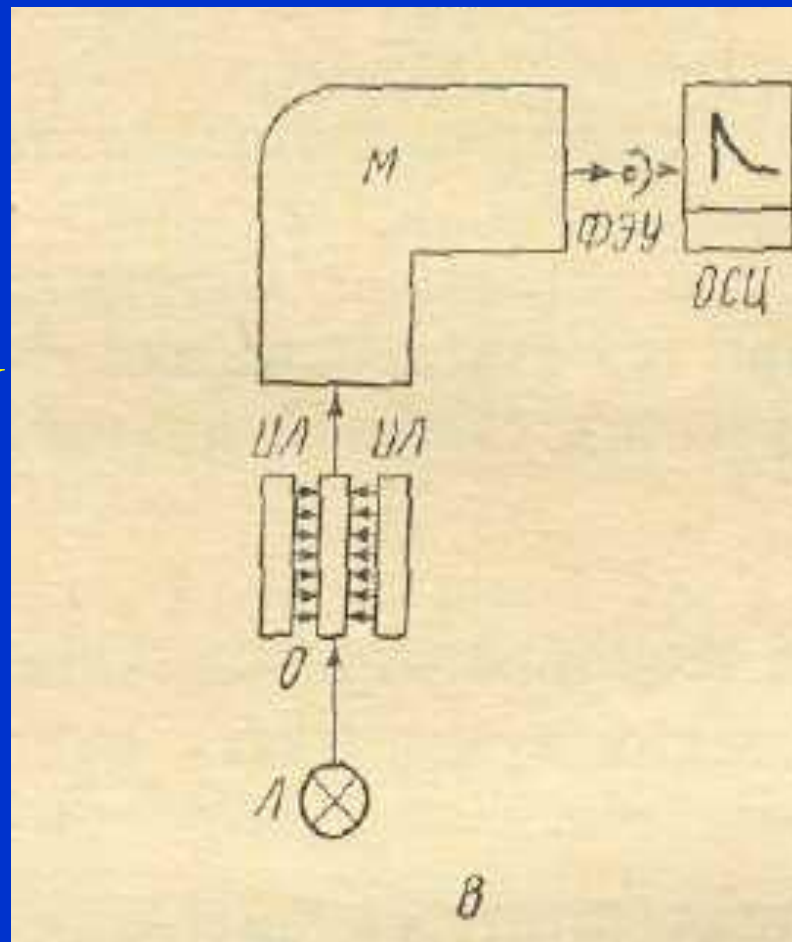


Төменгі температурада импульстік спектрофотометрия әдісімен зерттеледі.



# *В — импульсты спектрофотометрия*

*Л — жарық көзі,  
М — монохроматор,  
ФЭУ — фотокөбейткіш, ИЛ  
— импульсты лампалар,  
ОСЦ — осциллограф,*

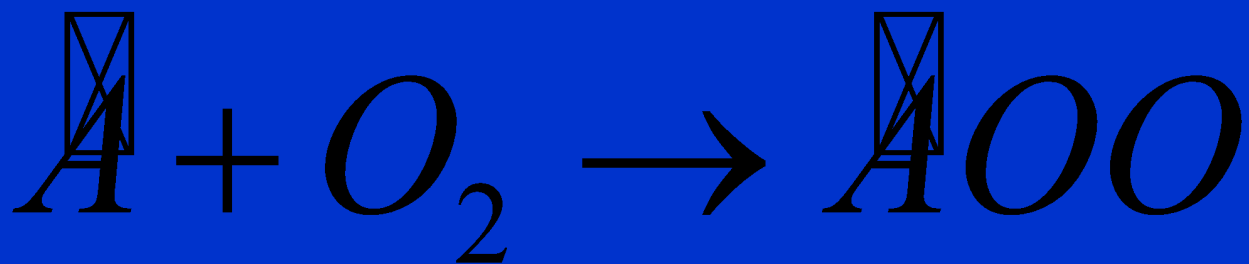


3 ші стадия -  $\Delta$  радикалдардың түзілуі және электронның сольватталуы.

Берілген стадия бірнеше бағыттан тұрады.

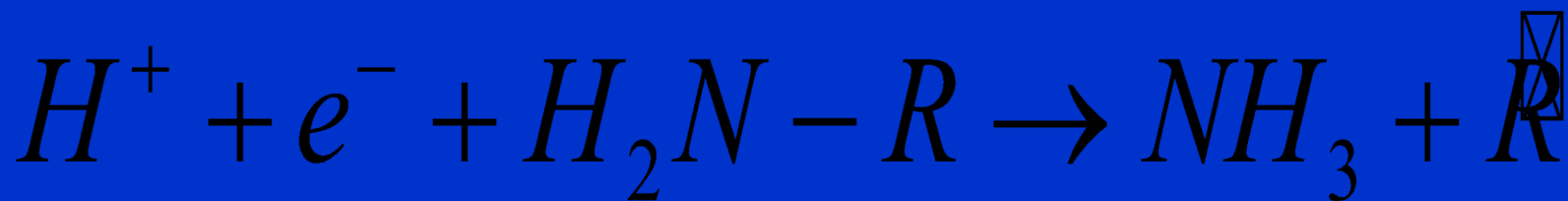
а) Түзілген аминқышқылдар радикалы көрші ақуыз молекулаларының *пептидтік тізбегімен* өзара әсерлеседі. Бұл ақуыз молекулаларының конфигурасының өзгерісін тудырады.

б) Аминқышқылдарының еркін  
радикалдары оттегімен әсерлесіп,  
тотығу радикалын түзейді.



в) Сольватталған (тұздалған) электрон қайта қалпына келтіруші болып табылады. Сутегі –протон ионы химиялық байланыстарда өте белсенді.

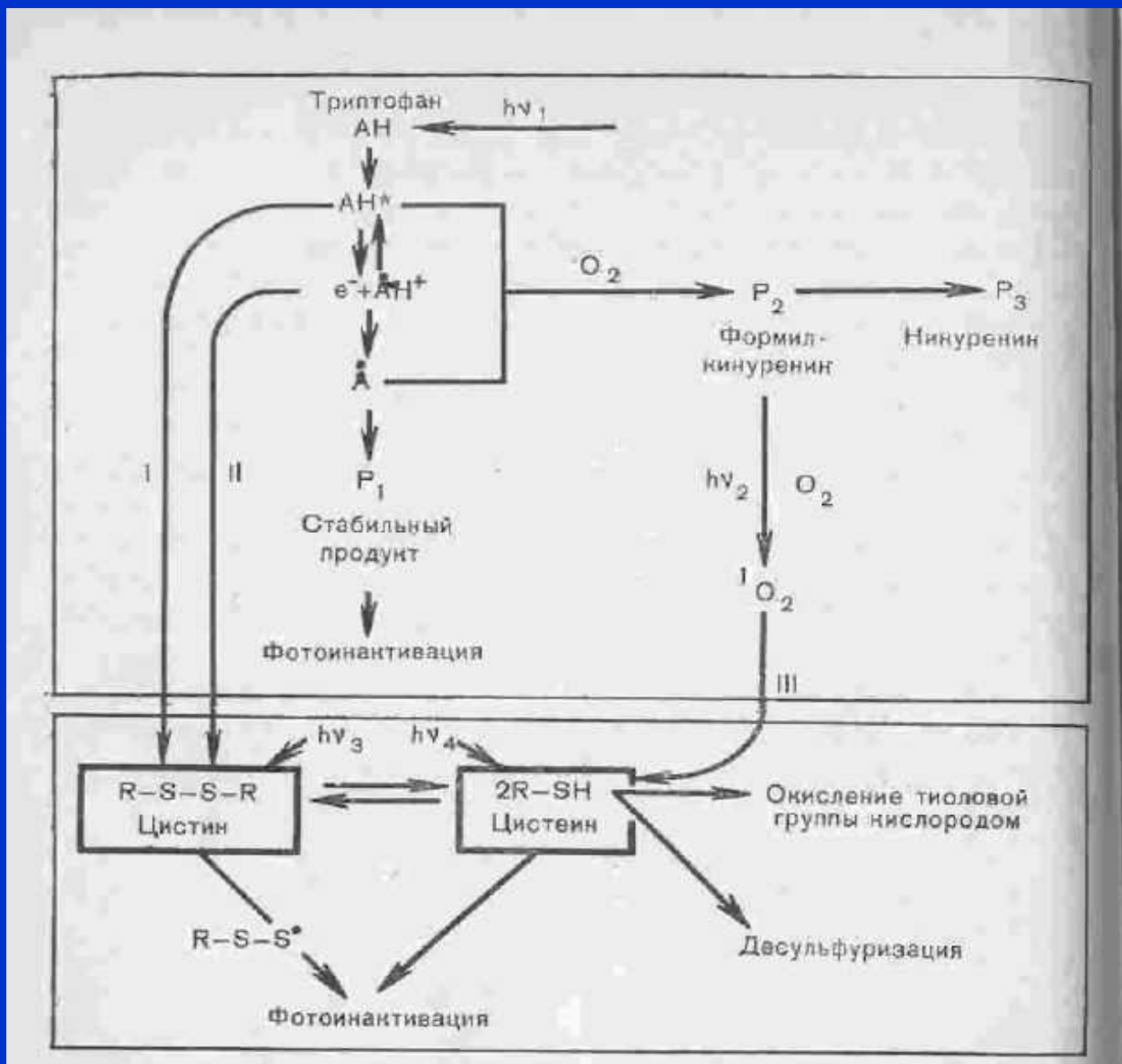
Олар ақуыз молекуласының аминқышқылдары қалдықтарымен өзара әсерлеседі. Осыдан аммиак және аминқышқылының радикалы түзіледі:



Бұл процесстің нәтижесі ақуыз молекуласының бұзылуына ықпал етеді.

4 –ші стадия – тотығудың орнықты өнімдерінің түзілуі. Барлық түзілген аминқышқылдарының радикалдары әр түрлі заттармен өзара әсерлеседі. Түзілген өнімдер уландыру (токсикалық) қасиетіне ие. Олар ақуыз молекуласымен әрекетесіп, тағы да құрылымын бұзады.

# УК сәуленің әсерінен ақуыз аминқышқылдары қалдықтарының фототүрленулері



*ДНК –ның фотохимиялық түрленуі.*

ДНК –ның негізгі хромофорлары нуклеотидтердің азотты негіздері болып табылады.

Пиримидиндік компоненттер фототүрленуінің кванттық шығуы пуриндерге қарағанда бір қатар жоғары.



УК сәуленің (260 нм ) азотты  
негіздермен жұтылуы олардың  
синглетті және триплетті  
электронды — қозу күйлерінің  
түзілуіне ықпал етеді.

УК сәуленің әсерінен нуклеин қышқылдарының зақымдалуына ұшырататын бірнеше фотохимиялық реакция жүреді. Оның ішінде негізгі реакциялар-пиримидиндік негіздердің фотодимеризациясы, фотогидратациясы және ақуыздармен тізбектің түзілуі болып табылады.

# Фотодимеризация

Фотодимеризация – фотондардың әсерінен *екі азотты негіздердің* арасындағы орнықты химиялық байланыстың түзілуі.

УК сәуленің үлкен мөлшерінде нуклеин қышқылдарының азотты негіздерінің сақиналары үзіліп, биологиялық белсенділігі төмендейді.

ДНК-ны белсендіруде өтетін негізгі процесс-тиминдік негіздердің димеризациясы. Тиминдік негіздер димеризациясының процесстері басқа фотохимиялық реакциялардан бұрын өтеді.

# *Фотодимеризация реакциясы.*

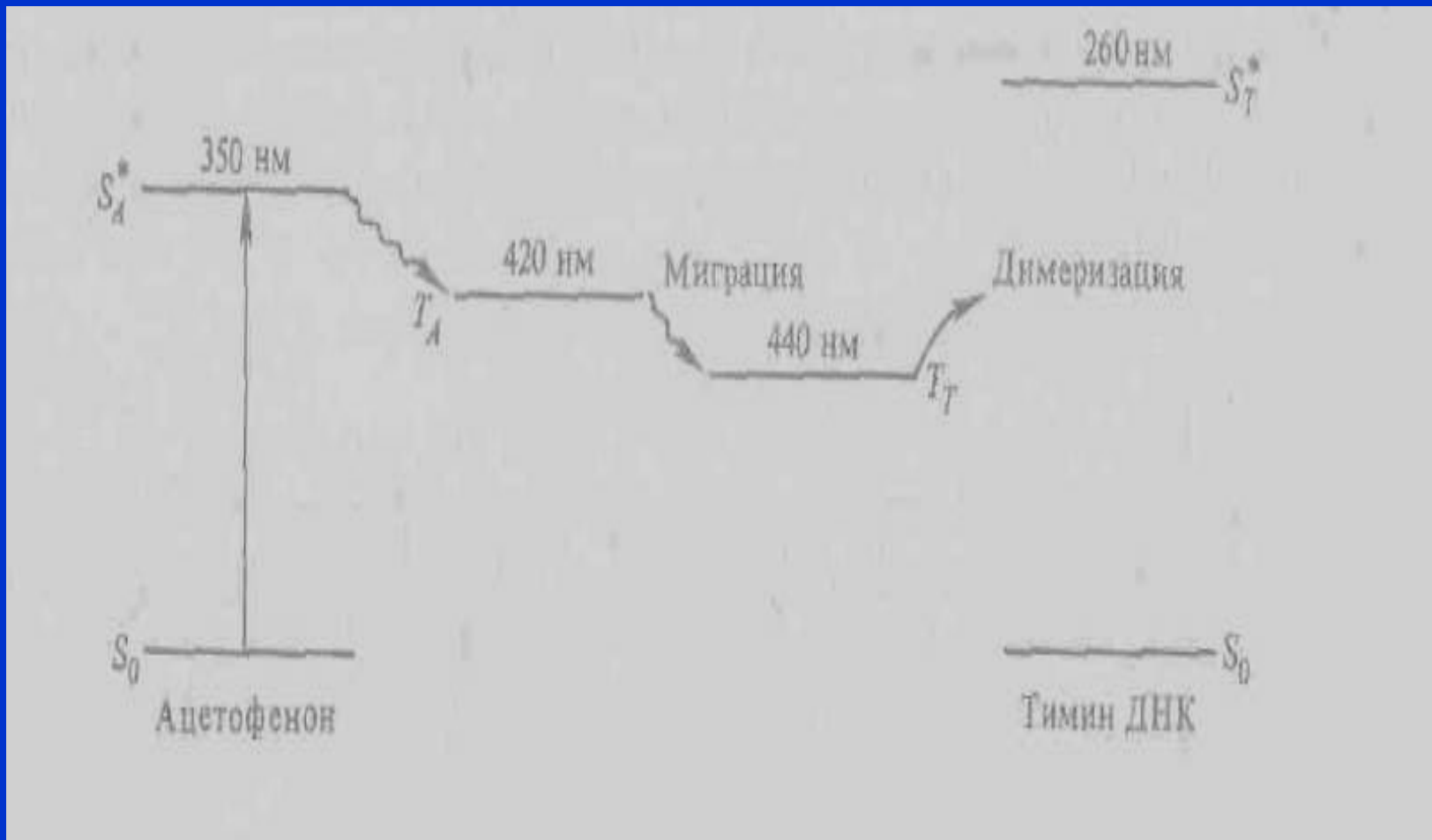
Бұл реакция тиминнің қатырылған ерітінділерін УК сәулемен сәулелендіргенде байқалған.

Пиримидиндік негіздердің димерлері УК сәулемен әсер етуде барлық зақымдалудың 70—80% құрайды.

Димеризация реакциясының негізгі сипаттамасы—оның *фотоқайтымдылығы.*

*Пиримидиндік негіздер* 200—300 нм аумағындағы жарықты жұтады, олардың димерлері—(200—285 нм). Тиминді 280 нм жарықпен сәулелендіргенде, негіздердің 65% димеризацияланады.

ДНК –да тиминдік димерлердің түзілуі ацетофенонның фотосенсибилизаторы көмегімен триплетті күй және деңгейлерінің селективті орналасу тәжірибесі бойынша көрсетіледі. Синглетті қозған және триплетті деңгейлер *тиминнің сәйкес деңгейлеріне қатысты* келесі схема бойынша орналасқан.



УК және көрінетін сәулеге ағзаның сезімталдығын көтеретін затты фотобиологияда *фотосенсибилизатор* деп атайды.



Ацетофенде ДНК ерітінділерін толқын ұзындығы 350 нм жарықпен сәулелендіргенде кванттар тек сенсбилизатормен жұтылады. Одан ары энергия тасымалы сенсбилизатордың триплетті деңгейінен тиминнің триплетті деңгейіне өтеді, яғни тиминнің көрші молекуласымен әрекетесе отырып, циклобутандық типтегі димераның түзілуі.

# Фотогидратация реакциясы.

ДНК пиримидиндік негіздерінің фотохимиялық реакциясы судың  $\{C_5(H)$  және  $C_6(OH)\}$  пиримидиндік сақиналармен байланысуы. Димеризациядан айырмашылығы: гидратация *фотоқайтымды* емес.

# *Ақуыздармен тізбектің түзілуі*

Бұл процесс ДНК пиримидиндік негіздерімен өтетін үшінші типтегі фотохимиялық реакцияға жататын молекулалар арасындағы өзара әсерлесу. УК сәуле акцепторы екі компонент болып табылады, ақуыздардағы сәулелену сияқты ДНК-да қосылыстың түзілуімен жүреді.

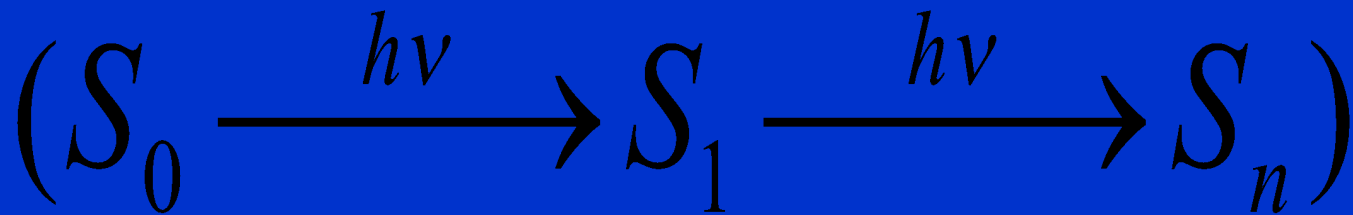
- Механизмі: аминқышқылы қалдықтарының *цитозинге немесе тиминге* бірігуі.
- ДНК фотохимиялық реакциясы УК сәуленің бір квантының жұтылуы негізінде пайда болатын пиримидиндік негіздердің *төмен қозған күйлерінің қатысуымен* өтеді.

## *Екі квантты реакция*

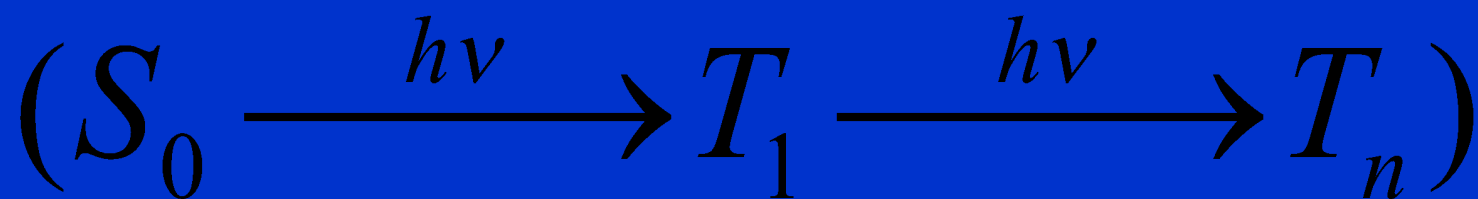
### *Молекуланы*

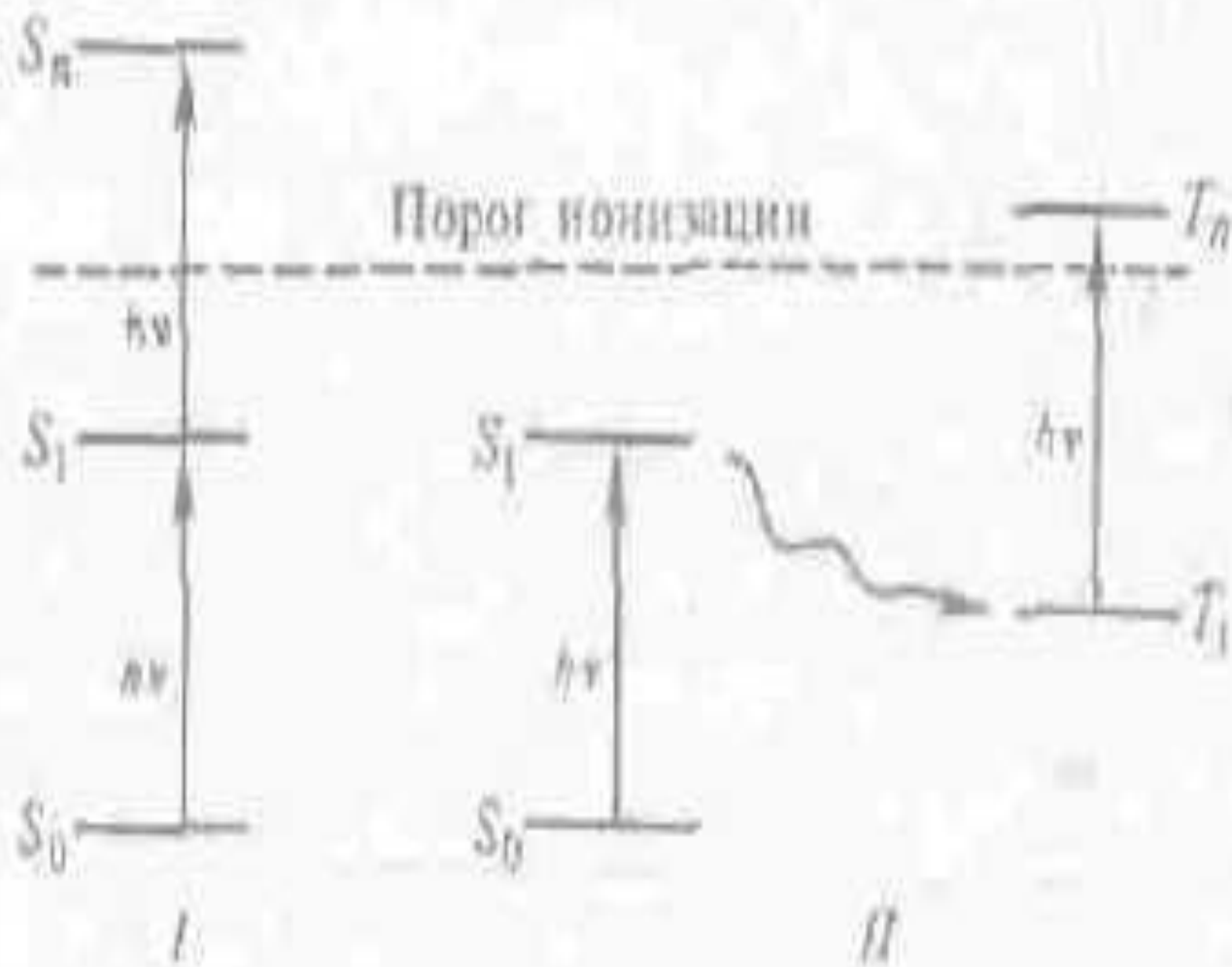
- Лазерлік көздердің УК сәулесінің жоғары қарқындылықты импульсінде
- Бөлме температурасындағы сұйық орталарда бақылауға болады.

Жарықтың екі кванттарының молекуламен сатылы жұтылу анализі *пикосекундты импульстерде* электрондардың жоғары деңгейлерде орналасуы *синглетті канал бойынша* өтетін көрсетті.



Онда *наносекундтық импульсте* –  
триплет бойынша өтеді.





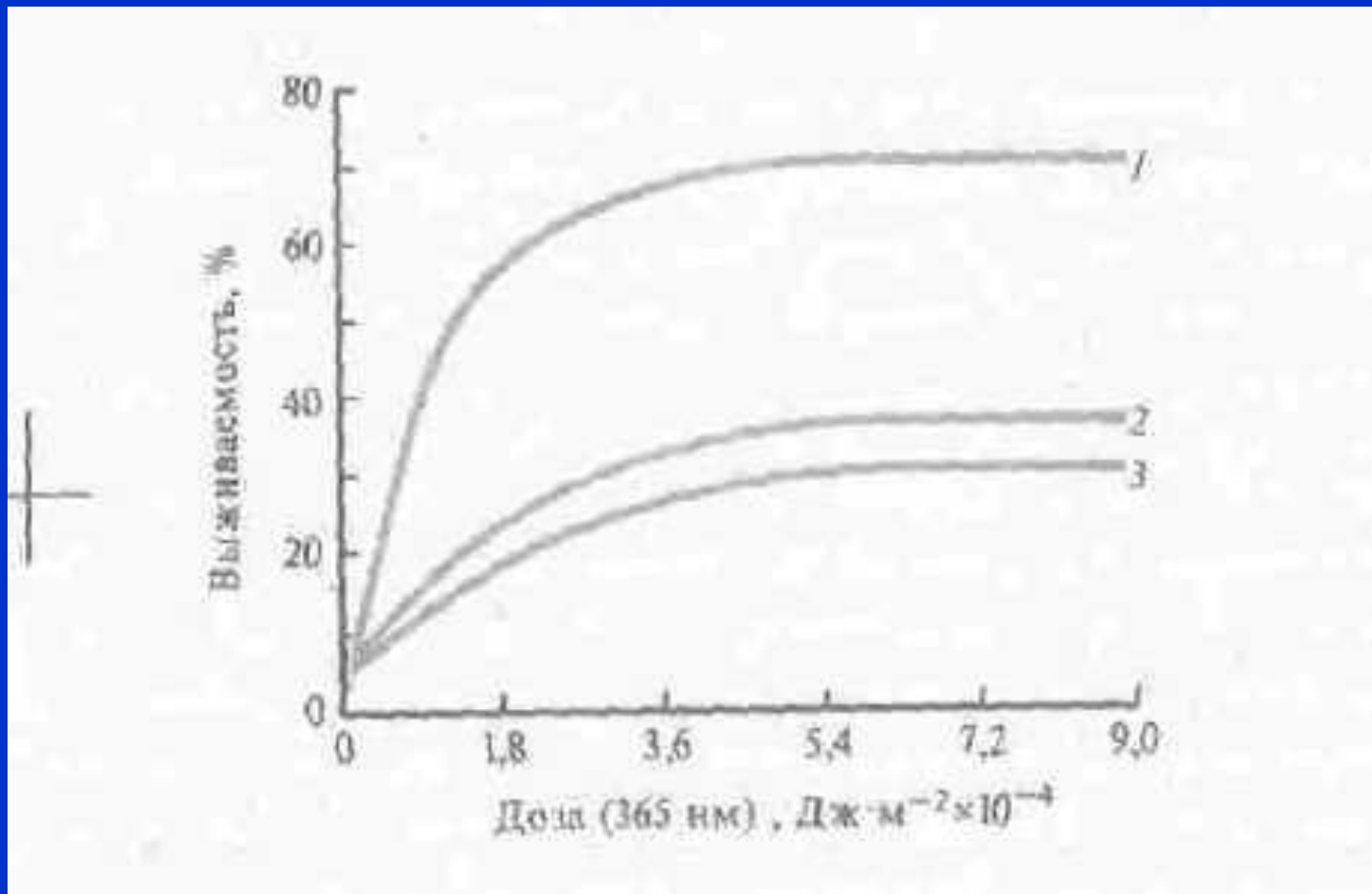


- Каналдың қандай түріне ( $S \rightarrow S$  немесе  $T \rightarrow T$ ) қарамастан екінші кванттық сәуле жұтылады. Реакцияға молекуланың фотоиондалған күйі қатысады.
- Лазерлік фотолиз кезіндегі тимин молекуласы ауысуының алғашқы стадиясының схемасы берілген:



- Қоздырылған индуцирленген екі валенттілі лазер ДНК - ның құрамында УК сәуленің әсеріндей емес фотохимиялық түрленулерге ықпал етуге негізделінген.
  - Деградация негіздерінде ДНК-да тиминнің ДНК-ның бір тізбегінен бөлініп қалауынан N-гликозидтық байланыстың үзілуі байқалады.
- (төмен қарқындылықты УК сәуледе мұндай процесс болмайды)

- Лазерлік УК сәуленің (266 нм) қарқындылығының артуымен фотореактивация дәрежесі бірден төмендейді.
- Фотореактивация кезінде бір типтегі ДНК-ның циклобутандық пиримидиндік димерлерінің фотоөнімдері жойылады. Алынған фактор димердің азаюуын көрсетеді.



Фотореактивацияның фотореактивациялайтын  
жарықтың дозасынан тәуелділігі.

1- $10^7$ Вт·м<sup>-2</sup> , 2- $10^9$ Вт·м<sup>-2</sup>, 3- $10^9$ Вт·м<sup>-2</sup>

## *Әдебиеттер:*

1. Арызханов Б., Биологиялық физика, 1990 ж.
2. Рубин А.Е. Биофизика. Т1, Т2 М.: Университет «Книжный дом» 2000, с.277-282.
3. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика, М., 2002г.
4. Губанов Н.И. Медицинская биофизика, М., 1978 г. с. 90-95.

# *Бақылау сұрақтары*

- Ақуыздардың алғашқы фотохимиялық реакцияларының механизмдері қандай?
- ДНК-ның фотохимиялық түрленулері қалай өтеді?
- Жоғары қарқындылықты лазер сәуле шығаруының ДНК-ға әсер ету ерекшеліктері неде?