



საქართველოს საპატრიარქოს წმ. ანდრია პირველწოდებულის სახელობის

ქართული უნივერსიტეტი

ინფორმატიკის, მათემატიკისა და საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა სკოლა (ფაკულტეტი)
ბიოტექნოლოგია

თამარ გიორგაძე

ბიოლოგიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარმოდგენილი სადისერტაციო ნაშრომი

ნანოტექნოლოგიური პროცესების შესწავლა დნმ-ის
კომპლექსებში ვერცხლის ნანონაწილაკებთან და
ვერცხლის იონებთან, სპექტროსკოპული და
თერმოდინამიკური მეთოდებით

დოქტორანტის სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორი

მთავარი მეცნიერ-თანამშრომელი, პროფესორი

ვასილ ბრეგაძე

ბიოლოგიის მეცნიერებათა დოქტორი

ბიოტექნოლოგიის მიმართულების ხელმძღვანელი პროფესორი

გიორგი ალექსიძე

თბილისი

2014

ს ა რ ო გ ა

ა ნ ო ტ ა ც ი ა.....	10
Annotation.....	12
თავი I. ლიტერატურული მომხილვა.....	19
1.1 დნმ-ის ორმაგი სპირალის ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლები	19
1.1.1 დნმ-ის წუკლეოტიდების დონორულ აქცეპტორული თვისებები და ფუძეების ტაუტომერია	19
1.1.2 დნმ-ის შიდა მოქნილობა და ეფექტური დიამეტრი	23
1.1.3 დნმ-ის შთანთქმა სპექტრის ულტრაიისფერ არეში	26
1.2 მეტალების ბიოლოგიური ფუნქცია და მათი კლასიფიკაცია	29
1.2.1 მეტალები ბიოლოგიასა და მედიცინაში	29
1.2.2 ხისტი და რბილი მჟავების და ფუძეების პირსონის კონცეფცია	31
1.3 ნანონაწილაკების სტრუქტურული მდგომარეობის თავისებურებები და ინტერკალაცია	32
1.3.1 ნანონაწილაკები და მათი კლასიფიკაცია.....	32
1.3.2 ორგანული საღებავების დნმ-თან შეკავშირების მექანიზმი: ინტერკალაცია.....	35
1.4 დნმ-ის და მეტალთა იონების ურთიერთქმედება	38
1.4.1 მეტალთა იონების ურთიერთქმედების დამოკიდებულება დნმ-ის ზედაპირზე	38
1.4.2 დნმ-ის მცირე ლიგანდებთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკული მოდელი და [დნმ, M^{2+}] კომპლექსების სტაბილობის კონსტანტები.....	41
თავი II ექსპერიმენტის მეთოდოლოგია	45
2.1 ექსპერიმენტის მეთოდები.....	45
2.1.1 შთანთქმის სპექტროსკოპია ელექტრონული გადასვლების არეში	45
2.1.2 ნანოკლასტერებიდან ატომების ფოტოდესორბცია.....	46
2.1.3 სპექტროფლოუორიმეტრია	48
2.2. ექსპერიმენტის აღწერა	50
2.2.1 ხელსაწყოები.....	50
2.2.2 მასალები.....	57
III შედეგები და მათი განხილვა	60
3.1 დნმ როგორც კატალიზატორი ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში	60
3.1.1 Ag ⁺ -ის ჟანგვა.....	60
3.1.2 Ag ⁺ იონების აღდგენა.....	66

3.2 ფოტოინდუცირებული დნმ დამოკიდებული კონფორმაციული გადასვლები ვერცხლის ნანონაწილაკებში.....	71
3.2 .1 Agნნ ფოტოდესორბცია	73
3.3 არაგამოსხივებადი ენერგიის გადატანა ინტერკალატორების მოლეკულებს შორის დნმ-ის ორმაგ სპირალში.....	81
3.4 ნანომასშტაბური დონორ-აქცეპტორული ფლუორესცენტული ზონდირება დნმ-ის ორმაგ სპირალში და სტრეს ფაქტორები: მოდელი და მექანიზმები.....	89
3.4.1 Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ -იონებით და Agნნ-ით გამოწვეული სტრეს ფაქტორები დნმ-ში.....	90
3.4.2 სითბური სტრეს ფაქტორები დნმ-ში	93
3.4.3 დნმ-ის GC წყვილებში პროტონის თვითშეთანხმებული გადასვლის განხილვა	98
3.4.4 დნმ-ში <i>inter-strand</i> კროსლინკის ფორმირების მოდელი და მექანიზმები.....	103
დასკვნები.....	106
გამოყენებული ლიტერატურა.....	112

სურათების ნუსხა

1. დნმ-ის ორმაგი სპირალის ფრაგმენტი	20
2. პროტონის ბმის პოტენციური ადგილები	21
3. ფუძეების კეტო-ენოლური და ამინო-იმიდური ტაუტომერიზაცია. ისრები A და D ნიშნები მიუთითებს ატომთა იმ ჯგუფების დონორულ და აქცეპტორულ ბუნებას, რომელთაც შეუძლიათ წყალბადური ბმის წარმოქმნა. ენოლური გუანინი იმიტირებს ადენინს, ხოლო ურაცილი ციტოზინს, იმინო-ადენინი იმიტირებს - ურაცილს ან გუანინს, ხოლო იმინო-ციტოზინი კი - ურაცილს	22
4. პირიმიდინებისა და პურინების π , π^* და n დონეების სქემატური გამოსახულება. ისრებით ნაჩვენებია $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები	27
5. გადასვლის დიპოლური მომენტების მიმართულება პურინებში და პირიმიდინებში ელექტრონული გადასვლებისათვის და ამ გადასვლების შესაბამისი ტალღის სიგრძეები	28
6. მეტალშემცველი პრეპარატები: ცის-პლატინა სიმსივნის ზოგიერთი ფორმის სამკურნალო პრეპარატი და აურანოფინი - რევმატიული ართრიტის სამკურნალო პრეპარატი	30
7. კლასტერების კლასიფიკაცია ზომის მიხედვით	35
8. (a) აკრიდინ ნარინჯისფერის (AO) და (b) ეთიდიუმბრომიდის (EB) ქიმიური სტრუქტურა	36
9. მარცხნივ - თავისუფალი დნმ, მარჯვნივ - საღებავების მოლეკულებით ინტერკალირებული დნმ	37
10. დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავის მოლეკულა	38
11. იაბლონსკის დიაგრამა. აღნიშვნები ნახატზე: ლურჯი სწორი ისარი - აღზნება (შთანთქმა) 10^{-15} წამი; შავი წყვეტილი ისარი - რხევითი რელაქსაცია და შინაგანი კონვერსია 10^{-14} - 10^{-11} წამი; წითელი სწორი ისარი - ფლუორესცენცია 10^{-9} - 10^{-8} . S_0 -ძირითადი დონე; S_1 - პირველი აღზნებული სინგლეტური დონე და S_2 - მეორე აღზნებული სინგლეტური დონე	49
12. ერთ ოპტიკურ დგარზე აწყობილი მრავალ ელემენტიანი	

ოპტიკური დანადგარის ბლოკ-სქემა	52
13. კადმიუმის (Cd) უელექტროდო ნათურის ატომურ-ემისიური სპექტრი	54
14. სპილენძის (Cu) უელექტროდო ნათურის ატომურ-ემისიური სპექტრი	55
15. კრიპტონის (Kr) და კალიუმის (K) უელექტროდო ნათურების ატომურ-ემისიური სპექტრები	55
16. ულტრასპექტროსკოპიის ბლოკ სქემა: L- სინათლის წყარო; S - შუქგამტარი; B - კიუეტა ნიმუშით; M - სარკეები; DG - დიფრაქციული მესერი; CCD – მუხტით კავშირიანი ხელსაწყო	56
17. (ab) თავისუფალი და დნმ-ბმული აკრიდინ ნარინჯისფერის (AO) და ეთიდიუმბრომიდის (EB) შთანთქმის სპექტრები	58
18. (ა) Ag ⁺ -ის და Ag ⁺ -დნმ კომპლექსის შთანთქმის სპექტრები. (ბ) Ag ⁺ -ის და Ag ⁺ -დნმ კომპლექსის შთანთქმის სპექტრების პირველი რიგის წარმოებულები	60
19. Ag ⁺ შთანთქმის სპექტრებზე სხვადასხვა კონცენტრაციის იონური ძალის გავლენა	61
20. Ag ⁺ -დნმ კომპლექსის შთანთქმის სპექტრებზე სხვადასხვა კონცენტრაციის იონური ძალის გავლენა	62
21. Ag ⁺ იონების მიერ ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში	65
22. Ag ⁺ -ის მიერ ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში	66
23. Ag ⁺ -ის შთანთქმის სპექტრები სამმაგ დნმ-Ag ⁺ -Ag ⁺ და ოთხმაგ დნმ-Ag ⁺ -Ag ⁺ -AA კომპლექსებში:	66
24. დნმ-Ag ⁺ -AA კომპლექსებში Ag ⁺ იონების Ag ⁰ ატომებად აღდგენის პროცესის ამსახველი დროზე დამოკიდებული შთანთქმის სპექტრები	68
25. რედუქტანტ ასკორბინის მჟავით (AA) ინდუცირებული ოდნ-თან კომპლექსში მყოფი ვერცხლის იონების აღდგენის შთანთქმის სპექტრი	69
26. ვერცხლის იონების აღდგენა ვიტამინ C-ს გამოყენებით ა) თმის ღერში, ბ) ცელოფანის მემბრანაში და გ) ბამბის ბოჭკოებში	70
27. ვერცხლის ნანონაწილაკების სპექტრები 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; და 110ნმ-დე დიამეტრისთვის ერთი და იგივე მასური კონცენტრაციით	

(0.02მლ.გ/მლ)	71
28. Ag ნანონაწილაკებით დნმ-ის ზედაპირის დასველების მოდელი	73
29. Agნ-ის შთანთქმის სპექტრი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ (5 წუთის ინტერვალით)	74
30. Agნ-დნმ შთანთქმის სპექტრი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ (5 წუთის ინტერვალით)	74
31. Agნ-დნმ კომპლექსის ფოტოდესორბციის კინეტიკური მრუდები M_t/M_e და $[s^{1/2}]$ კოორდინატებში	77
32. Agნ-დნმ კომპლექსში ფოტოდასხივების შემდეგ ვერცხლის ატომების დესორბციის კინეტიკური მრუდი $\ln[Me/(Me - Mt)]$ და t კოორდინატებში	78
33. Agნ-ის შთანთქმის სპექტრზე სითბური ზემოქმედების გავლენა (15 წთ ინტერვალით)	80
34. 1. თავისუფალი ეთიდიუმბრომიდის შთანთქმის სპექტრი. სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 480 ნმ-ზე. ინტერკალირებული ეთიდიუმბრომიდის შთანთქმის და გამოსხივების სპექტრები. შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 520 ნმ-ზე. 2. თავისუფალი აკრიდინ ნარინჯისფერის შთანთქმის სპექტრი. სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 492-ზე ნმ-ზე. ინტერკალირებული აკრიდინ ნარინჯისფერის შთანთქმის და გამოსხივების სპექტრები. შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 502 ნმ-ზე	83
35. ფლუორესცენციის სპექტრები AO-დნმ ორმაგ და AO-EB-დნმ სამმაგ კომპლექსებში, დონორსა (AO) და აქცეპტორს (EB) შორის მანძილის დამოკიდებულება დნმ-ის სხვადასხვა კონცენტრაციაზე	86
36. AO ფლუორესცენციის ანთების მრუდი დამოკიდებული დნმ-ში ინტერკალირებული AO და EB შორის მანძილზე	87
37. Cu (II)-იონების და ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 4576\text{მ}$) დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე	91

38. Cu (I)-იონების ([ასკორბინის მჟავა]/[Cu ²⁺] 2: 1) და ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457\text{ნმ}$) დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე	91
39. Ag ⁺ იონების სხვადასხვა კონცენტრაციით გამოწვეული ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში	92
40. Ag ⁺ -ის სხვადასხვა კონცენტრაციით გამოწვეული ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში	92
41. დნმ-ის ხსნარზე სითბური ეფექტის გავლენა, სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($T = 50, 60, 70, 80$ და 90°C)	94
42. დნმ-AO-EB კომპლექსების ფლუორესცენციის სპექტრები	95
43. ლაზერით დასხივების ეფექტი AO მოლეკულების ორმაგ და სამმაგ კომპლექსებში AO-დნმ, AO-დნმ-Cu(II), AO-დნმ-Cu(I), დნმ-AO-Ag ⁺ და AO	97
44. დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457\text{ნმ}$) ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე	97
45. H ₃ O ⁺ , Cu ⁺ და Ag ⁺ იონების გამოვლენა თიმუსის დნმ-ის შთანთქმის სპექტრზე. ფრაგმენტი გუანინის და ციტოზინის ჯამური სპექტრის pH7 და pH2-ზე	98
46. ტაუტომერული გადასვლები თავისუფალ გუანინში და ციტოზინში ჰიდრატული წყლის მოლეკულების მონაწილეობით	99
47. N-H-----N ტიპის წყალბადური ბმის პოტენციალური ენერგიის ჰიპოთეტიური ფუნქცია	100
48. ნორმალური უოტსონ-კრიკის წყვილი, თვითშეთანხმებული ორმაგი პროტონული გადასვლა (DPT)	101
49. ვერცხლის იონებით ინდუცირებული კროსლინკის მოდელი	105

ცხრილების ნუსხა

1. დნმ-ის შიდა მოძრაობის მახასიათებლები	24
2. “ბუნებრივი” მეტალები და შესაბამისი ბიოლოგიური ფუნქცია	29
3. მჟავების და ფუძეების პირსონისეული კლასიფიკაცია	32
4. ბუნებრივი დნმ-ის (A, B და C ტიპები) ორმაგი სპირალური მახასიათებლები	40
5. ინტერკალატორების მონომერულ და დნმ კომპლექსებში ოპტიკური და ფლუორიმეტრული მახასიათებლები	59
6. ჰიდრატირებული ელექტრონის სიჩქარის რეაქციის კონსტანტები და აქტივაციის ენერგიის შებრუნებული მნიშვნელობა Ag^+ , H_3O^+ , NO_3^- იონებისთვის, O_2 , H_2O და დნმ მოლეკულებისთვის, მათი კონცენტრაციები ხსნარში	63
7. R_0 აბსოლუტური მნიშვნელობა სხვადასხვა n და k^2	88
8. ენერგიის გადატანის ეფექტურობა $e_{ET} = (1 - q_D/q_{oD})$ AO-დან (დონორ) EB-ზე (აქცეპტორი) დამოკიდებული მათ შორის R მანძილზე	89
9. $Cu(II)$, $Cu(I)$, $Ag(I)$ იონებით, Ag_n და სითბური სტრეს ეფექტის გავლენა ენერგიის გადატანაზე $e_{ET}^{1)}$ და $C_{dh}^{st}/C_0 = R_{AO-EB}^{st}/R_{AO-EB}^0$ $^{2)}$ სიდიდეზე	96

გამოყენებული აბრევიატურების ნუსხა

დნმ – დეზოქსირიბონუკლეინის მჟავა;

ეპ – ელექტროსტატიკური პოტენციალი;

ედ – ეფექტური დიამეტრი;

ოდნ – ოლიგოდეზოქსინუკლეოტიდი;

ოს – ოპტიკური სიმკვრივე;

AA - ამ – ასკორბინის მჟავა, ვიტამინი C;

AgNP - Ag₅₅ – ვერცხლის ნანონაწილაკი;

Ag⁰ – ვერცხლის ატომი;

AO - ან – აკრიდინ ნარინჯისფერი;

bp – ფუძეთა წყვილი

CCD – მუხტით კავშირიანი ხელსაწყო;

DPT – ორმაგი პროტონული გადასვლა;

EB - ებ – ეთიდიუმბრომიდი;

FRET – ფლუორესცენტული რეზონანსური ენერგიის გადატანა;

$K_{e^-/aq}$ – ჰიდრატირებული ელექტრონის სტაბილობის კონსტანტა;

K – სტაბილობის კონსტანტა;

Mⁿ⁺ – მეტალის იონი.

ანოტაცია

უსისხლო ქირურგიის განვითარებასთან დაკავშირებით, თანამედროვე მედიცინის ყურადღების ცენტრში მოექცა ავთვისებიანი და სხვა სიმსივნური წარმონაქმნების ფოტოქიმიო- და ფოტოთერმოთერაპია, რომელთაგან პირველი გულისხმობს ინტერკალატორების და მეტალოინტერკალატორების ჩანერგვას დნმ-ში ავთვისებიანი უჯრედის შიგნით და მის შემდგომ დასხივებას შესაბამისი ტალღის სიგრძის სინათლით, რის შემდეგაც, უჯრედი ილუპება ფოტოდინამიკური ეფექტის გამო. რაც შეეხება ფოტოთერმოთერაპიას, ის გულისხმობს უჯრედში ნანონაწილაკების შეყვანას და მათ შემდგომ დასხივებას შესაბამისი ტალღის სიგრძის სინათლით, რაც უჯრედის დაღუპვას იწვევს სითბური ეფექტის გამო. ტექნოლოგიების აქტუალობიდან გამომდინარე ეს საკითხი საფუძვლიანად გამოკვლევას მოითხოვს. ამასთან კავშირში და ზოგადად, ახალი ბიძგი მიეცა დნმ-ის კატალიზური თვისებების კვლევას, რაც მეცნიერებისათვის განსაკუთრებით საინტერესო გახდა.

პრობლემის აქტუალობიდან გამომდინარე კვლევის მთავარ მიზანს წარმოადგენდა სპექტროსკოპული და თერმოდინამიკური მეთოდების გამოყენებით დნმ-ის კატალიზური თვისებების შესწავლა: ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში, ფოტონდუცირებულ პროცესებში, ნანოზომების რეზონანსური არაგამოსხივებადი აგზნებული ენერგიის გადატანაში და დნმ-ის ორმაგ სპირალში *inter-strand* კროსლინკის ფორმირებაში.

სპექტროფოტომეტრული და თერმოდინამიკური მეთოდების გამოყენებით ნაჩვენებია, რომ: 1) ვერცხლის ნანონაწილაკის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას დნმ-ი ნაწილაკს უკეთებს ნაწილობრივ კოროზიას Ag^+ -ის დონეზე; 2) Ag^{n-} -ბი ოთხმაგ კომპლექსებში (დნმ- Ag^+ - Ag^{n-} -AA) რედუქტანტ ასკორბინის მჟავას თანაობისას ააქტივებენ Ag^+ იონების აღდგენის პროცესს Ag^0 ატომებად; 3) Ag^{n-} -დნმ კომპლექსების ფოტოდასხივების შემდეგ ადგილი აქვს ვერცხლის ატომების დესორბციას ნაწილაკის ზედაპირიდან; 4) Ag^{n-} -დნმ კომპლექსების ფოტოდესორბციის კინეტიკური შესწავლით მიღებულია დესორბციის სიჩქარის კონსტანტა და ადსორბციის სითბო Q_a რომელიც უდრის: $Q_a \geq 80$ კჯოული/მოლ Ag^0 ; 5) ნაჩვენებია, რომ 1-2 ნმ ზომის Ag^{n-} -ბი წარმოადგენენ თხევად წვეთებს, რომლებიც დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ასველებენ დნმ-ის ზედაპირს.

შექმნილია ნანომასშტაბური (1-10ნმ) ლაზერით ინდუცირებული ფლუორესცენტული რეზონანსური ენერგიის გადატანის მეთოდი (FRET), დონორ აქცეპტორულ ინტერკალატორულ წყვილში იმისათვის, რომ რეალურ დროში რაოდენობრივად და ხარისხობრივად შევაფასოდ დნმ-ის ორმაგი სპირალის სტაბილურობის ხარისხი. მიდგომა ეფუძნება დნმ-ში ინტერკალირებული აკრიდინ ნარინჯისფერის (დონორი) და ეთიდიუმბრომიდის (აქცეპტორი) მოლეკულების მაგალითს.

FRET მეთოდი გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ დნმ-ის ორმაგი სპირალის იმ უბნების კონცენტრაცია, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ ინტერკალაციისთვის. კერძოდ, მეთოდი იძლევა საშუალებას ჩავატაროთ დნმ-ის შედარებითი ანალიზი, სხვადასხვა დაზიანებულ დნმ-ში, სხვადასხვა უჯრედული წარმოშობის დნმ-ში და დნმ-ის ანალიზი სხვადასხვა ფუნქციონალურ მდგომარეობაში.

Annotation

Introducing of high technologies and, particularly bloodless surgery, in modern medicine draws attention to photochemical therapy and photothermo-therapy of malignant and nonmalignant tumors. Photochemical therapy implies intercalation of intercalators and metallointercalators in DNA inside the tumor cells and consequent irradiation with light of corresponding frequency, that causes death of the cell due to photodynamic effect. As for photothermo-therapy, it implies injection of nanoparticles inside the tumor cells and consequent irradiation with light of corresponding frequency, that causes death of the cell due to thermal effect. On the other hand, it is known that metal nanoparticles absorb also light in visible and ultraviolet areas of spectrum that let us to consider that their effect on biological objects are not limited by just thermal impact and that photoinduced processes also may take place. At the same time, during last years, attention of scientists is drawn to catalytic properties of DNA. Particularly, photo-induced processes and those of charge and energy transfer are of a great interest.

The aim of the present work is spectroscopic and thermodynamic study of DNA catalytic properties in the following processes: redox; performing of photo-dynamic effects; nanoscale resonance radiationless electron excitation energy transfer and formation of *inter-strand* cross-links;

Using spectrophotometry and thermodynamic approaches we have shown that 1) at interaction with DNA, silver nano particles with the size 1-2 nm (AgNPs) are adsorbed on it and only partial corrosion of nanoparticles at the level of Ag^+ ions is observed; 2) AA reduces silver ions in ternary complex DNA- Ag^+ -AgNPs. Thus, AgNPs activate the process of quick reduction of Ag^+ ions to silver atoms; 3) at photo-irradiation desorption of silver atoms from the surface of AgNPs takes place; 4) kinetic study of photo-desorption makes it possible to determine desorption rate constant and adsorption heat Q_a that is equal $Q_a \geq 80 \text{ kJ/mol Ag}^0$; 5) AgNPs represent liquid drops which moisture the DNA surface at interaction.

The nano-scale (1-10nm) method of laser induced fluorescence resonance energy transfer (FRET) to donor-acceptor intercalator pair for quantitative and qualitative study of stability quality DNA double helix in solution in real time is offered. The approach is based on the

example of acridine orange molecule (donor) and ethidium bromide (acceptor) intercalated in DNA.

FRET method allows to estimate the concentration of double helix areas with high quality stability applicable for intercalation in DNA after it was subjected to stress effect. It gives the opportunity to compare various types of DNAs with: different origin, various damage degrees and being in various functional state.

შესავალი

თემის აქტუალობა

ნანოტექნოლოგიამ, რომელიც მოიცავს ისეთი მასალებისა და ნაერთების კვლევასა და შექმნას, რომელთა ზომები 1-დან 100 ნმ-მდე მერყეობს, რევოლუცია მოახდინა მრავალ სამეცნიერო დარგში, მათ შორის ბიოლოგიასა და მედიცინაში. ნანომასალების უდიდესი მნიშვნელობა ბიოლოგიაში კიდევ უფრო მეტ მნიშვნელობას იძენს იმდენად, რამდენადაც ბიოლოგიური სტრუქტურების უმეტესობის ზომები სწორედ ამ შკალით განისაზღვრება. ნანოტექნოლოგიის სწრაფმა განვითარებამ შესაძლოა შეუფასებელი პროგრესი შეიტანოს სიცოცხლის შემსწავლელი მეცნიერებების განვითარებაში, მაგრამ, ამავე დროს, შესაძლოა მის გამოყენებას ახლდეს მრავალი გვერდითი ეფექტი, რომელიც უარყოფით გავლენას მოახდენს ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოზე. რათა წარმატებით შევძლოთ შესაძლო უარყოფითი ეფექტების პროგნოზირება და პროფილაქტიკა, აუცილებელია ნანომასალების თვისებების და მათი ზემოქმედების მექანიზმების დაწვრილებითი შესწავლა იმ პირობებში, რომლებიც მაქსიმალურად ახლოს იქნება მათი გამოყენების პირობებთან, ანუ ბიოლოგიურ გარემოში. ყოველივე ზემოთქმული მიუთითებს, რომ სხვადასხვა სახის ნანონაწილაკების ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა უაღრესად აქტუალურია.

უკანასკნელ წლებში, სამკურნალო და დიაგნოსტიკური მიზნებით მაღალი ტექნოლოგიების, კერძოდ უსისხლო ქირურგიის განვითარებასთან დაკავშირებით, თანამედროვე მედიცინის ყურადღების ცენტრში მოექცა ავთვისებიანი და სხვა სიმსივნური წარმონაქმნების ფოტოქიმიო- და ფოტოთერმოთერაპია, რომელთაგან პირველი გულისხმობს ინტერკალატორების და მეტალოინტერკალატორების ჩანერგვას დნმ-ში ავთვისებიანი უჯრედის შიგნით და მის შემდგომ დასხივებას შესაბამისი ტალღის სიგრძის სინათლით, რის შემდეგაც, უჯრედი ილუპება ფოტოდინამიკური ეფექტის გამო. რაც შეეხება ფოტოთერმოთერაპიას, ის გულისხმობს უჯრედში ნანონაწილაკების შეყვანას და მათ შემდგომ დასხივებას შესაბამისი ტალღის სიგრძის სინათლით, რაც უჯრედის დაღუპვას იწვევს სითბური ეფექტის გამო. მეორეს მხრივ, ცნობილია, რომ ლითონის ნანონაწილაკებს გააჩნიათ შთანთქმის სპექტრი ხილულ და ახლო ინფრაწითელ არეებში, რამაც გვაფიქრებინა, რომ ბიოსტრუქტურებზე მათი ზემოქმედება მხოლოდ სითბური ეფექტით არ შემოიფარგლება და შესაძლებელია

ადგილი ჰქონდეს ფოტონდუცირებულ პროცესებსაც. ხსენებული ტექნოლოგიების აქტუალობიდან გამომდინარე ეს საკითხი საფუძვლიანად გამოკვლევას მოითხოვს. ამასთან კავშირში და ზოგადად ახალი ბიძგი მიეცა დნმ-ის კატალიზური თვისებების კვლევას, რაც მეცნიერებისათვის განსაკუთრებით საინტერესო გახდა. კერძოდ კი დიდი ყურადღება დაიმსახურა ფოტოპროცესებმა, კერძოდ მუხტის და ენერგიის გადატანასთან დაკავშირებულმა პროცესებმა.

ჩვენი აზრით ნანომეცნიერული კვლევების ყველაზე უფრო ეფექტური და საინტერესო მაგალითები, მოლეკულურ ბიოლოგიაში უნდა ვეძებოთ, სადაც გენეტიკური კოდის გადამტანი მოლეკულა, დნმ-ი ტიპიური ნანობიექტია მისი დიამეტრი 2 ნმ-ია, ხოლო სიგრძე კი მილიარდჯერ მეტი, რომელიც უკვე 60 წელზე მეტია მეცნიერთა კვლევის ერთ-ერთ მთავარ ობიექტს წარმოადგენს.

კვლევის ძირითადი მიზანი და ამოცანები

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია, სპექტროსკოპული და თერმოდინამიკური მეთოდების გამოყენებით დნმ-ის კატალიზური თვისებების შესწავლა: ა) ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში, ბ) ფოტონდუცირებულ პროცესებში, გ) ნანოზომების რეზონანსური არაგამოსხივებადი აგზნებული ენერგიის გადატანაში, დ) დნმ-ის ორმაგ სპირალში *inter-strand* კროსლინკის ფორმირებაში.

აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დაგეგმილია შემდეგი ამოცანების გადაწყვეტა:

- საჭირო დიაპაზონის ფოტოფილტრებით აღჭურვილი თერმოსტაბილური ფოტორეაქტორის შექმნა;
- ვერცხლის ნანონაწილაკების ოპტიკური თვისებების განსაზღვრა;
- ვერცხლის ნანონაწილაკების დნმ-ის მოლეკულაზე ადსორბციის შესწავლა, ინტერკალატორების, იონური ძალის და ფოტოდასხივების გავლენა ამ პროცესებზე;
- სხვადასხვა სტრესის გავლენის შემდეგ დნმ-ის ორმაგი სპირალის კონცენტრაციის დასადგენად, ნანომასშტაბური (1-10ნმ) ლაზერით ინდუცირებული ფლუორესცენტული რეზონანსური ენერგიის გადატანის მეთოდის შექმნა;
- დნმ-ის ორმაგ სპირალში Ag^+ იონით ინდუცირებული *inter-strand* კროსლინკის ფორმირების მოდელის და მექანიზმის განსაზღვრა.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე უპირველეს ყოვლისა დაკავშირებულია ახალ ორიგინალურ მიდგომასთან, რომელიც იხილავს დნმ-ის მაკრომოლეკულის ნანოთვისებებს, კერძოდ: ა) დნმ-ის ბაზისურ წყვილებში ორმაგი პროტონული გადასვლის უნარს; ბ) დნმ-ის ორმაგ სპირალზე წყლის მოლეკულების და გარდამავალი ლითონის იონების მრავალი სახის ურთიერთქმედებას; გ) დნმ-ის ზედაპირზე H^+ იონის მობილურ ადსორბციას; დ) ინტერკალაციას. ეს თვისებები დნმ-ის ორმაგ სპირალს ანიჭებენ იყოს: 1) კატალიზატორი ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში; 2) მედიატორი ელექტრონული აღზნების ენერგიის რეზონანსულ გადატანაში, დონორიდან აქცეპტორზე; 3) ჯაჭვებშორის კროსლინკის წარმომქმნელი; 4) ფოტოდინამიკური ეფექტის განმახორციელებელი; 5) მედიატორი ლითონის ნანონაწილაკებში ფოტონდუცირებულ კონფორმაციულ გადასვლებში. აგრეთვე ეს თვისებები ანიჭებენ დნმ-ის მაკრომოლეკულას იყოს ერთ-ერთი მთავარი ობიექტი - სამიზნე ფოტო-, ქიმი-, თერმოთერაპიაში.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა

მიღებულ შედეგებს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს იმ მკვლევართა ჯგუფისთვის, რომლებიც მუშაობენ როგორც ფუნდამენტურ, ისე გამოყენებით დარგებში მეცნიერების სხვადასხვა სფეროებში, როგორიცაა: ბიოფიზიკა, მოლეკულური ბიოქიმია, გენეტიკა, ბიოტექნოლოგია, ონკოლოგია და სხვა.

ჩვენს მიერ მიღებული შედეგების პრაქტიკაში დანერგვა საშუალებას მოგვცემს გავაკეთოთ პროგნოზი შეფასება და თავიდან ავიცილოთ ნანონაწილაკების შესაძლო მავნე გავლენა ცოცხალ ორგანიზმებზე, რაც ცხადია, მოგვცემს როგორც სოციალურ, ისე ეკონომიკურ ეფექტს.

ნაშრომის აპრობაცია

ნაშრომში მოყვანილი ძირითადი შედეგები მოხსენებულ იქნა სხვადასხვა კონფერენციაზე და კოლოკვიუმზე. მათ შორისაა:

- 3rd International Conference “Nanotechnologies” October 20-24, 2014, Tbilisi, Georgia;
- Basic Paradigms in Science and Technology Development for the 21st Century, September 19-21, 2012 Tbilisi, Georgia;
- 2nd International Conference “Nanotechnologies” Nano 2012. September 19-21, 2012 Tbilisi, Georgia;

- ბიოლოგიისა და ბიომედიცინის აქტუალური პრობლემები, დოქტორანტების სამეცნიერო კონფერენცია, 31 მაისი, 2012 თბილისი;
- International Scientific Conference, Physical Research Methods in Medicine, 27-29 October 2011. Tbilisi, Georgia;
- ინდივიდუალური სასწავლო გეგმით გათვალისწინებული 2012 და 2013 წლის ორი კოლოკვიუმი.

პუბლიკაციები

დისერტაციაში მიღებული ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 14 სამეცნიერო ნაშრომში (იხ.109 გვ).

დისერტაციის სტრუქტურა და მოცულობა

დისერტაციის სტრუქტურა განსაზღვრულია კვლევის დასმული ამოცანითა და მიზნებით. იგი შედგება:

- შესავლისაგან, რომელიც მოიცავს ნაშრომის ზოგად დახასიათებას, ამოცანის დასმას, დაცვაზე გასატანი დებულებების ფორმულირებას, კვლევის მიმართულებათა თანამედროვე მიმოხილვას;
- შინაარსის (სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი ნაწილი) შემცველი სამი თავისაგან;
- უმნიშვნელოვანეს შედეგთა შემაჯამებელი დასკვნებისაგან;
- ლიტერატურის სიისაგან.

დისერტაციის სრული მოცულობა შეადგენს 121 გვერდს, და მოიცავს 49 სურათს, 9 ცხრილს და 138 დასახელების ციტირებული ლიტერატურის სიას.

დასაცვად გასატანი შედეგები

- დნმ-ის კატალიზური თვისება ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში;
- ფოტო ინდუცირებული დნმ დამოკიდებული კონფორმაციული გადასვლები ვერცხლის ნანონაწილაკებში;
- დნმ-ის ორმაგ სპირალში Ag^+ იონებით ინდუცირებული *inter-srend* კროსლინკის ფორმირების მექანიზმი;
- ნანომასშტაბური (1-10ნმ) ენერგიის გადატანის ფლუორესცენტული რეზონანსური მეთოდი, რომელიც იძლევა საშუალებას განვსაზღვროთ დნმ-ის

ორმაგი სპირალის იმ უბნების კონცენტრაცია, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ ინტერკალაციისთვის.

თავი I. ლიტერატურული მომოხილვა

1.1 დნმ-ის ორმაგი სპირალის ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლები

1.1.1 დნმ-ის ნუკლეოტიდების დონორულ აქცეპტორული თვისებები და ფუძეების ტაუტომერია

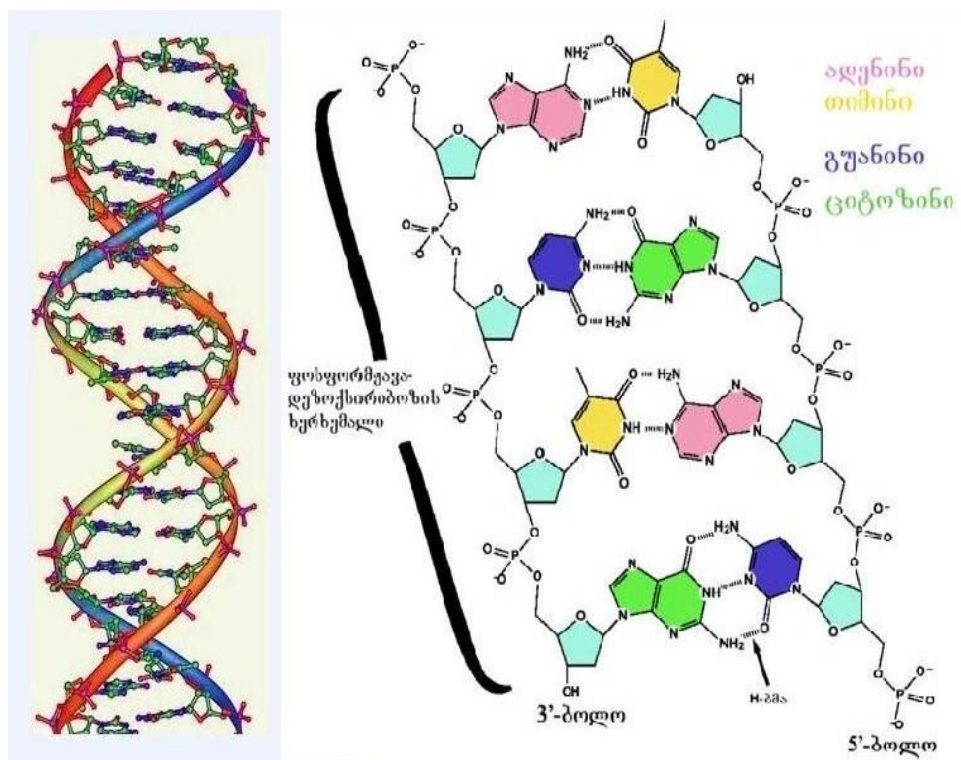
დნმ-თან მეტალის იონების ურთიერთქმედება - ადსორბცია დნმ-ის ზედაპირზე მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული დნმ-ის სტრუქტურაზე, პოლიელექტროლიტურ და დინამიკურ მახასიათებლებზე. მოკლედ განვიხილოთ დნმ-ის (ნუკლეოტიდების) დონორულ-აქცეპტორული თვისებები და დნმ-ის მოლეკულის ბუნება ხსნარში.

დეზოქსირიბონუკლეინის მჟავა (დნმ), წარმოადგენს ორგანიზმის მემკვიდრეობითი ინფორმაციის ძირითად მატარებელს. დნმ-ის მოლეკულა აგებულია ოთხი ძირითადი მონონუკლეოტიდური ერთეულისგან, რომლებიც ერთმანეთთან სხვადასხვა თანმიმდევრობით არიან დაკავშირებულნი და ერთმანეთში ფოსფორდიეთერულ კავშირებს ქმნიან. მონონუკლეოტიდები შედგება სამი მთავარი კომპონენტისგან: 1. აზოტოვანი ფუძისგან; 2. პენტოზისგან; 3. ფოსფორმჟავისგან. ნუკლეოტიდები შეიცავენ აზოტოვან ფუძის ორ კლასს - პირიმიდინის და პურინის წარმოებულებს. დნმ-ის შემადგენლობაში შედის ორი პირიმიდინული - თიმინი (T) და ციტოზინი (C) და ორი პურინული - ადენინის (A) და გუანინის (G) ფუძე [1].

დნმ-ის მოლეკულა შედგება ორი კომპლემენტარული პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვისგან, რომლებიც ერთმანეთთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნიან ორმაგ სპირალს. პურინული და პირიმიდინული ჯგუფები სპირალის შიგნით არიან მოთავსებული. ისინი განლაგებულნი არიან იმგვარად, რომ მათი სიბრტყეები ერთმანეთის პარალელურია და სპირალის ჯაჭვის ღერძის პერპენდიკულარული. ერთი ჯაჭვის ყოველი ფუძე წყალბადური ბმებით უკავშირდება მეორე ჯაჭვის ფუძეს, რომელიც მოთავსებულია იმავე სიბრტყეში. მხოლოდ გარკვეული ფუძეთა წყვილებს შორის შესაძლებელია წყალბადური კავშირების წარმოქმნა, ესენია A-T და G-C წყვილები [2,3], რაც გამოხატავს კომპლემენტარობის წესს (სურათი 1).

ჰიდროფობული და წყალში შედარებით უხსნადი ფუძეები მოთავსებული არიან სპირალის შიგნით და მიუვალაა წყლის მოლეკულებისთვის, მაშინ როდესაც

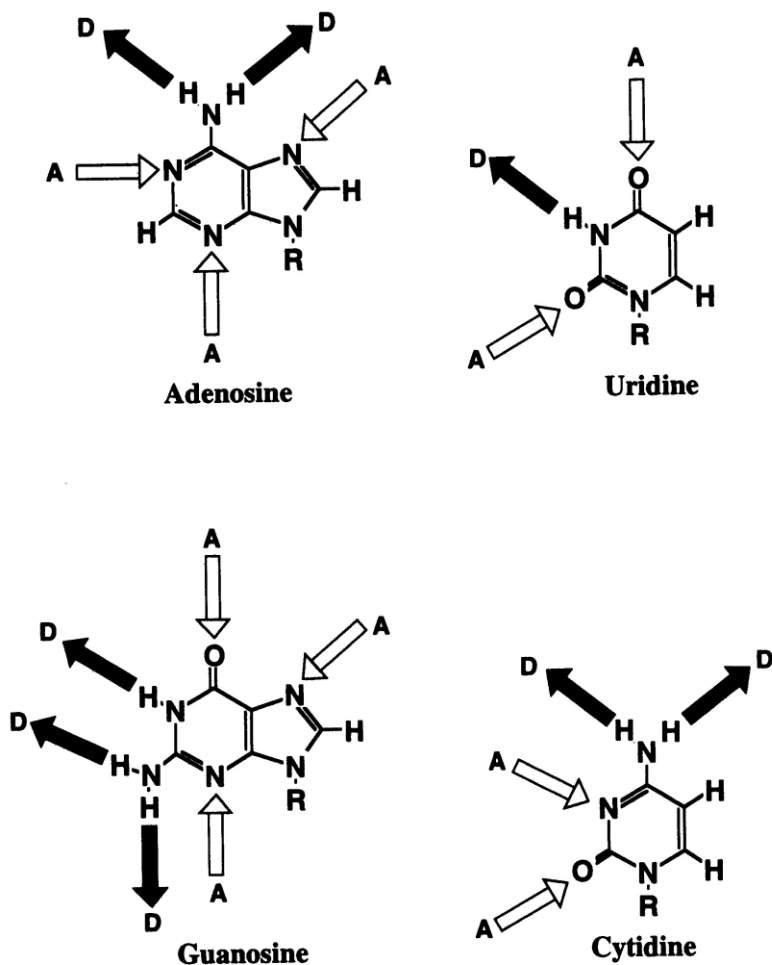
იონიზირებული ფოსფატური ჯგუფები და შაქრის ჰიდროფილური ნარჩენები მოლეკულის გარეთ არიან ლოკალიზებულნი და ურთიერთქმედებენ წყლის მოლეკულებთან (დნმ-ის 1მოლ H_2O -ს 20 მოლეკულა უკავშირდება). ამგვარად, ორმაგი სპირალი სტაბილიზირებულია არა მარტო კომპლემენტარულ ფუძეებს შორის არსებული წყალბადური ბმებით, არამედ დნმ-ის მოლეკულის მთელ სიგრძეზე არსებულ ფუძეებს შორის ჰიდროფობული ურთიერთქმედებითაც, რომელიც ე.წ. სტეკინგ ურთიერთქმედების სახელითაა ცნობილი [3].



სურ.1 დნმ-ის ორმაგი სპირალის ფრაგმენტი

ნუკლეოტიდების დონორულ-აქცეპტორულ თვისებებს და ნუკლეოტიდების სპეციფიკური შეწყვილების უნარს, წყალბადური ბმების წარმოქმნით ნუკლეოტიდებზე მუხტის სიმკვრივეების განაწილება განაპირობებს. მუხტის სიმკვრივის განაწილება ნუკლეოტიდებზე, გამოთვლილია დელ-რეს (σ-ელექტრონების წილი) და ჰიუკელის (π-ელექტრონების წილი) მეთოდით [4]. აზოტოვანი ფუძეების შემადგენელი ატომები შეიძლება გამოდიოდნენ პროტონების დონორის ან აქცეპტორის როლში. პროტონის აქცეპტორებს ფუძეებში წარმოადგენენ N_1 , N_3 და N_7 ადენინში; N_3 , N_7 და O_6 გუანინში; O_2 და O_4 ურაცილში და თიმინში; ხოლო N_3 და O_2 ციტოზინში. ყველა ეს ატომი ატარებს უარყოფით მუხტს, რომელიც იცვლება $-0.47e$ -დან (ციტოზინის O_2 ატომისთვის) $-0.65e$ -

მდე (ციტოზინის N_3 ატომისთვის). სურათ 2-ზე ნაჩვენებია ფუძეებზე პროტონის ბმის პოტენციური ადგილები [5].

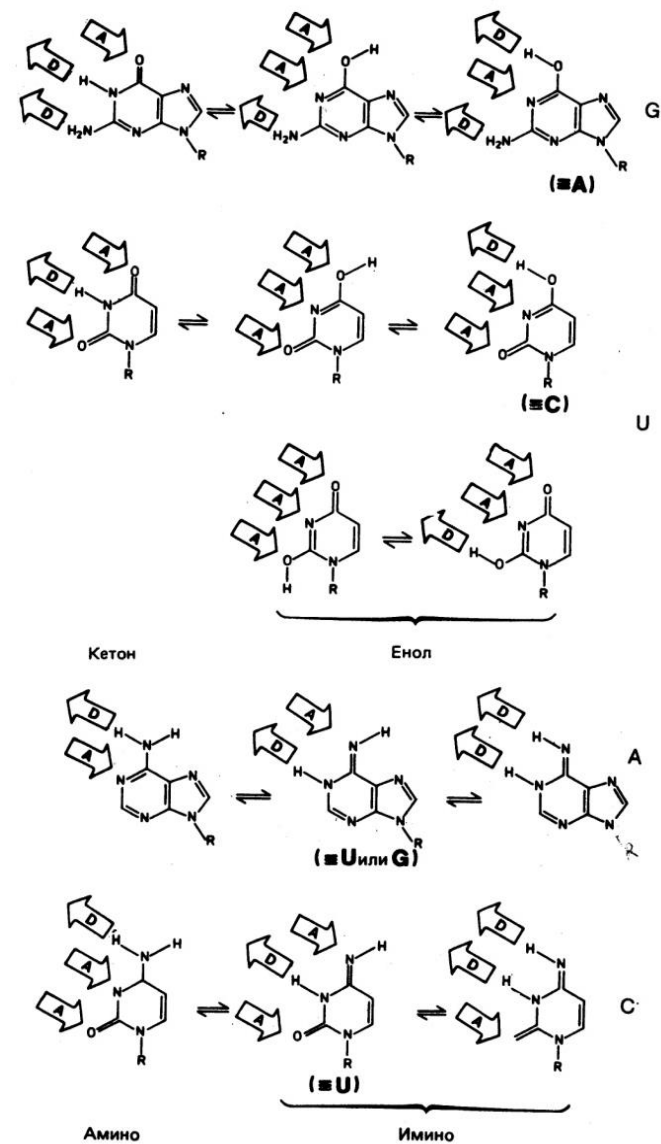


სურ. 2 პროტონის ბმის პოტენციური ადგილები

გარემო პირობებზე (ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევადობა, იონური ძალა, pH) დამოკიდებულებით თავისუფალ ნუკლეოტიდების წყალხსნარებში შეიძლება მოხდეს პროტონის გადასვლა ერთი ენდოციკლური აზოტიდან მეორეზე და ადგილი ჰქონდეს კეტო-ენოლურ (პურინებში) და ამინო-იმიно (პირიმიდინებში) ტაუტომერულ გადასვლებს.

ენოლ-იმიно ფორმაში ნუკლეოტიდები შეიძლება იმყოფებოდნენ დნმ-ის შემადგენლობაშიც. პროტონის მიგრაცია რადიკალურად ცვლის წყალბადურ ბმებში მონაწილე ატომების დონორულ-აქცეპტორულ თვისებებს: ენოლურ ფორმაში მყოფი

გუანინი იმიტირებს ადენინს, თიმინი - ციტოზინს; იმინო-ადენინი იმიტირებს თიმინს ან გუანინს, ხოლო იმინო-ციტოზინი - თიმინს (სურათი 3).



სურ. 3 ფუძეების კეტო-ენოლური და ამინო-იმინური ტაუტომერიზაცია. ისრები A და D ნიშნები მიუთითებს ატომთა იმ ჯგუფების დონორულ და აქცეპტორულ ბუნებას, რომელთაც შეუძლიათ წყალბადური ბმის წარმოქმნა. ენოლური გუანინი იმიტირებს ადენინს, ხოლო ურაცილი ციტოზინს, იმინო-ადენინი იმიტირებს - ურაცილს ან გუანინს, ხოლო იმინო-ციტოზინი კი - ურაცილს.

ტაუტომერული წყვილის გეომეტრია არ განსხვავდება უოტსონ-კრიკის წყვილის გეომეტრიისაგან და ამიტომ რეპლიკაციის ან ტრანსკრიპციის პროცესებში შეიძლება შეუმჩნეველი დარჩეს რეპარაციული სისტემისა და პოლიმერაზული ფერმენტების მიერ და შედეგად ადგილი ჰქონდეს მუტაციას [6].

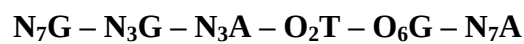
1.1.2 დნმ-ის შიდა მოქნილობა და ეფექტური დიამეტრი

დნმ-ის შიდა მოქნილობის სრული მონაცემები თავმოყრილია ცხრილ 1-ში [7]. ცხრილი 1 გვიჩვენებს დნმ-ის და რნმ-ის ზოგიერთ მახასიათებელს. დინამიკური და თერმოდინამიკური (წონასწორული) მახასიათებლების შედარებით შესაძლებელია გარკვეული კორელაციის დადგენა, რაც საშუალებას მოგვცემს, ვივარაუდოთ, რომ თუ მცირე ამპლიტუდის მქონე ატომთა ჯგუფების ადგილებისათვის საკმარისია სითბური ენერგია ($RT=0.6$ კკალ/მოლი, 208 სმ^{-1} $T=300\text{K}$), $B \rightarrow A$ და $B \rightarrow Z$ გადასვლებისათვის საჭიროა შედარებით მეტი ენერგია, ანუ საჭიროა მოხდეს გარემოცვის (ტენიანობა, იონური ძალა, ეთანოლი, გარდამავალი მეტალის იონები და ა.შ.) ცვლილება. ამგვარად, დნმ-ისა და სხვადასხვა სახის მცირე ლიგანდების, კერძოდ, მეტალის იონების ურთიერთქმედების შედეგად დნმ-ში გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებების მოდელირებისათვის აუცილებელია, დადგინდეს კორელაცია ენერგიასა და [დნმ, მეტალის იონი] კომპლექსების სიცოცხლის დროებსა და დნმ-ის დინამიკურ მახასიათებლებს შორის [8,9].

ცხრილი 1. დნმ-ის შიდა მოძრაობის მახასიათებლები

მოძრაობის ტიპი	დრო, წმ	აღზნების ენერგია, კკალ/მოლი
1. ატომთა მცირე ამპლიტუდის რხევითი მოძრაობები (დაახლოებით $0,1 \text{ \AA}$) დნმ-ის შიგნით	$10^{-14}—10^{-13}$ (3500-300 სმ ⁻¹)	$RT(T=300^{\circ}\text{K})=0.6(210 \text{ სმ}^{-1})$
2. ფუძეების, შაქრების და ფოსფატების შემოსაზღვრული მოძრაობები წონასწორული მდგომარეობის მიმართ (ორმაგი სპირალის ტორსიონული რხევები)	$10^{-10}—10^{-8}$	
3. ფუძეების, შაქრების და ფოსფატების დიდი ამპლიტუდის რხევები, რომლებიც დაკავშირებულია ორმაგი სპირალის ერთი ფორმიდან მეორე ფორმაში გადასვლასთან	$10^{-7}—10^{-5}$	5-6 $B \rightarrow A$ გადასვლისთვის 21 $B \rightarrow Z$ გადასვლისთვის [8]
4. ΔG თავისუფალი ენერგიის ცვლილება, რომელიც საჭიროა ორჯაჭვიან რნმ-ში ფუძეთა წყვილების გახსნისათვის 25 °C-ზე, კკალ/მოლი. [9]		
G C $\begin{pmatrix} \text{G} & - & \text{G} & - & \text{G} \\ & & & & \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \end{pmatrix}$ და AU $\begin{pmatrix} \text{A} & - & \text{A} & - & \text{A} \\ & & & & \\ \text{U} & - & \text{U} & - & \text{U} \end{pmatrix}$	$\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ *)}$ $\sim 10^{-8} \text{ *)}$	7.5 4.0

დნმ-თან მეტალის იონების ურთიერთქმედების დამატებით მახასიათებელს წარმოადგენს ელექტროსტატიკური პოტენციალი (ეპ). ის დამოკიდებულია როგორც ნუკლეოტიდურ შემადგენლობაზე და მათ თანმიმდევრობაზე, ისე საპირისპირო იონების კონცენტრაციაზე ხსნარში. მაგალითად, მუხტების განაწილება $G - C$ წყვილებში არის $- - + (N_7O_6 \dots HN_4)$, $C - G$ წყვილში კი $+ - - (N_4H \dots O_6N_7)$. $A - T$ ($N_7HN_6 \dots O_4$) და $T - A$ ($O_4 \dots HN_6N_7$) წყვილებში კი მუხტების განაწილება ერთნაირია $- + -$ [10]. კვანტურ - ქიმიური გამოთვლები [11,12] აჩვენებს ელექტრონის დონორი ატომების იდენტურ განლაგებას (თანმიმდევრობას) ნატრიუმის იონებით არაეკრანირებული, ასევე ეკრანირებული B - დნმ-თვის:



აქედან გამომდინარე დნმ წარმოადგენს დიდი მუხტის მქონე პოლიანიონს ($2e^-$ მუხტი ფუძეთა თითოეულ წყვილზე). ელექტრული ნეიტრალობის პრინციპის თანახმად საპირისპიროდ დამუხტული იონების რაოდენობა დნმ-ის ზედაპირზე ან წყალხსნარში უნდა იყოს პოლიიონის მუხტის ტოლი. დამუხტული ნაწილაკების - მაკრომოლეკულის და საპირისპირო იონების არსებობა ხსნარში იწვევს ჰიდროდინამიკური ფენის შექმნას დნმ-ის ზედაპირის მახლობლად. ეს ფენა დინამიური სტრუქტურაა, რომელიც განიცდის ორი ურთიერთსაპირისპირო პროცესების - ელექტროსტატიკური მიზიდულობის და ხსნარში დიფუზიის გავლენას.

დნმ-ის ზედაპირიდან ხსნარისკენ მიმართულებით მუხტის სიმკვრივე მცირდება. ცხადია, რომ რაც უფრო მეტია ელექტრული ველი, მით ნაკლებია საპირისპირო იონების განაწილების სიგანე. ეპ დამოკიდებულია როგორც პოლიიონის ზედაპირულ მუხტზე, ასევე იონურ ძალაზე. რაც უფრო ნაკლებია ხსნარის იონური ძალა, მით უფრო განიერია ჰიდრატული ფენა.

ამგვარად, დნმ-სა და გარდამავალ მეტალის იონებს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ხარისხობრივი აღწერისთვის აუცილებელია შემოვიყვანოთ განსაკუთრებული სიდიდე - მაკრომოლეკულის ეფექტური დიამეტრი (ედ), რომელიც აღწერს მის გეომეტრიულ ზომას და ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას ხსნარში [13]. უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა მეთოდებით განსაზღვრული ოპტიმალური ედ-ები კარგ კორელაციაშია ერთმანეთთან. მაგალითად, 0.2 M NaCl იონური ძალის დროს ეფექტური დიამეტრი არის 5 ნმ, ხოლო როცა იონური ძალაა 0.01M - დაახლოებით 1.5

ნმ. ბუნებრივია, საპირისპირო იონების (მობილური იონები) კონცენტრაცია ამ ჰიდრატულ ფენებში დიდად არის დამოკიდებული ორმუხტიან გარდამავალ იონებისა და დნმ-ის ურთიერთქმედებაზე [14,15].

ამგვარად, დნმ-ის მოლეკულის და გარემომცველი ჰიდროდინამიკური ფენის (წყალი და მობილური იონები) დინამიკური მახასიათებლები უნდა განიხილებოდეს ერთდროულად.

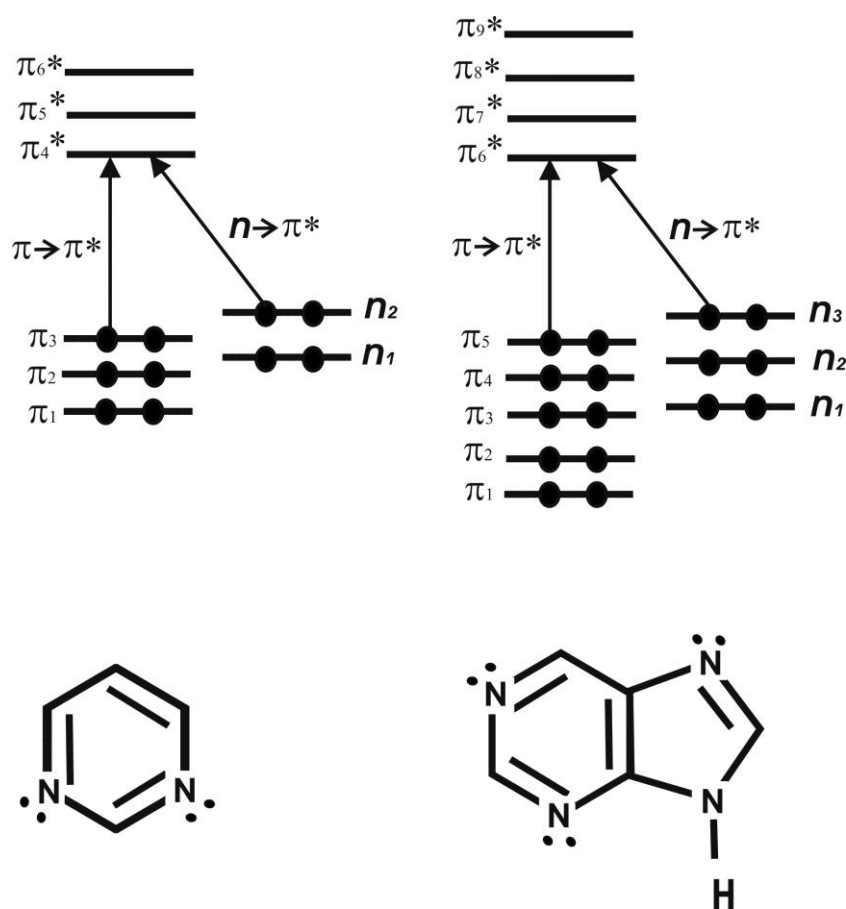
1.1.3 დნმ-ის შთანთქმა სპექტრის ულტრაიისფერ არეში

ახლო ულტრაიისფერ დიაპაზონში დნმ-ის შთანთქმა განპირობებულია აზოტოვანი ფუძეების - პურინების (ადენინი და გუანინი) და პირიმიდინების (თიმინი და ციტოზინი) შთანთქმით. აზოტოვან ფუძეებს, რომლებსაც აქვთ შეუღლებული ბმები, გააჩნიათ დელოკალიზებული π, π^* -ორბიტალები და n -ორბიტალები, რომლებზეც მდებარეობენ ელექტრონების გაუყოფელი წყვილები [16].

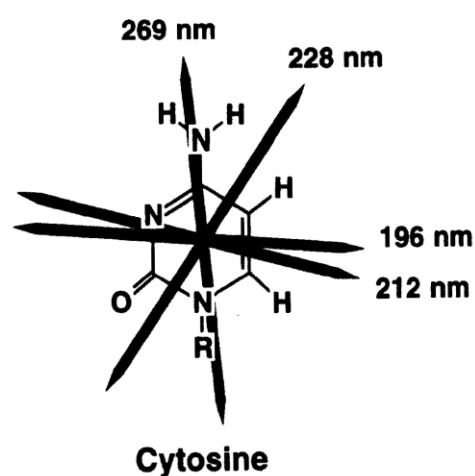
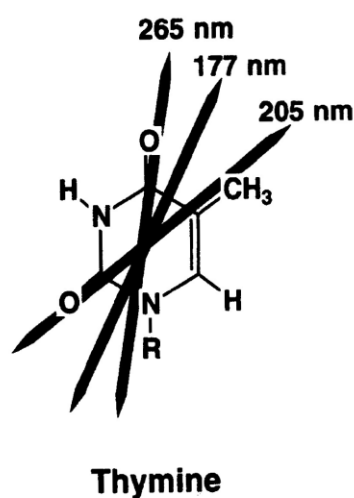
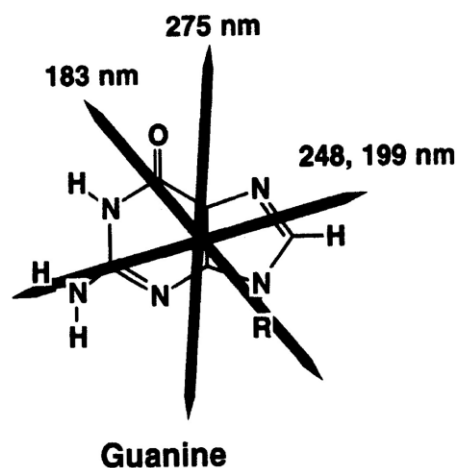
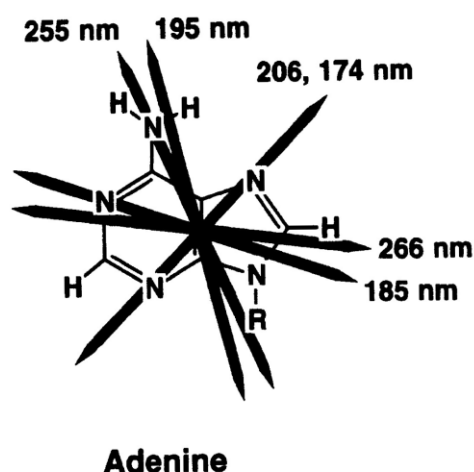
სურათ 4-ზე წარმოდგენილია პირიმიდინების და პურინების π, π^* და n დონეების სქემატური გამოსახულება. ძირითად მდგომარეობაში დაკავებულია π - და n -ორბიტალები და დაუკავებელია π^* -ორბიტალები, ამიტომ აგზნებისას შესაძლებელია $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები. ეს ორი გადასვლა ერთმანეთისგან განსხვავდება ინტენსივობით და პოლარიზაციით, $\pi \rightarrow \pi^*$ გადასვლის ინტენსივობა გაცილებით მეტია $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლის ინტენსივობასთან შედარებით და შთანთქმის სპექტრზე, რომლის მაქსიმუმია 260 ნმ, გადასვლა ჩანს, როგორც ძნელად გასარჩევი მხარი ~280 ნმ-ზე. მნიშვნელოვანია, აგრეთვე, რომ გადასვლები პოლარიზებულია ფუძეების სიბრტყეში, ხოლო გადასვლების პოლარიზაცია ამ სიბრტყის პერპენდიკულარულია [16,17]. სურათ 5-ზე მოცემულია პურინებში და პირიმიდინებში გადასვლის დიპოლური მომენტების მიმართულება ელექტრონული გადასვლებისათვის და შესაბამისი ტალღის სიგრძეები [18].

ნუკლეოზიდებიდან პოლიმერის წარმოქმნისას მათ შორის ჩნდება კოვალენტური ბმები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ფოსფატურ ჯგუფებსა და რიბოზებს შორის. რადგან დნმ-ის შთანთქმის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში განპირობებულია აზოტოვანი ფუძეებით, მათი პოლიმერიზაცია პრაქტიკულად არ ცვლის შთანთქმის სპექტრს.

ორმაგი სპირალის ფორმირებისას კომპლემენტარულ ნუკლეოტიდებს შორის წარმოიქმნება წყალბადური ბმები და ეს იწვევს π -ელექტრონული სისტემის დელოკალიზაციას, ე.ი. ფუძეების A-T და G-C წყვილებს გააჩნიათ ერთიანი π -ელექტრონული სისტემა. ამან თითქოს უნდა გამოიწვიოს შთანთქმის სპექტრის ცვლილება, მაგრამ კვანტურ-მექანიკურმა გამოთვლებმა აჩვენა, რომ სხვადასხვა აზოტოვანი ფუძეებით განპირობებულ π -ელექტრონულ დონეებს შორის გადასვლის ალბათობა ძალიან მცირეა [17]. ამით აიხსნება, რომ დნმ-ის სპექტრის მაქსიმუმი ემთხვევა ცალკეული ფუძეების შთანთქმის სპექტრების მაქსიმუმის საშუალო მნიშვნელობას.



სურ.4 პირიმიდინებისა და პურინების π , π^* და n დონეების სქემატური გამოსახულება. ისრებით ნაჩვენებია $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები.



სურ. 5 გადასვლის დიპოლური მომენტების მიმართულება პურინებში და პირიმიდინებში ელექტრონული გადასვლებისათვის და ამ გადასვლების შესაბამისი ტალღის სიგრძეები.

სხვადასხვა ლიგანდების დნმ-ის აზოტოვან ფუძეებთან ურთიერთქმედება იწვევს დნმ-ის ელექტრონული სისტემის შეშფოთებას და შესაძლებელია მოხდეს დნმ-ის შთანთქმის სპექტრის წანაცვლება. მაგალითად: თუ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია ადგენიერულ π - ელექტრონულ დონესთან ძირითად, π - ელექტრონულ დონესთან შედარებით, მოხდება შთანთქმის სპექტრის გრძელტალღოვანი წანაცვლება [19,20].

1.2 მეტალების ბიოლოგიური ფუნქცია და მათი კლასიფიკაცია

1.2.1 მეტალები ბიოლოგიასა და მედიცინაში

ცოცხალი სისტემებისთვის მნიშვნელოვანი მეტალები და მათი შესაბამისი ბიოლოგიური ფუნქცია ნაჩვენებია ცხრილ 2-ში [21].

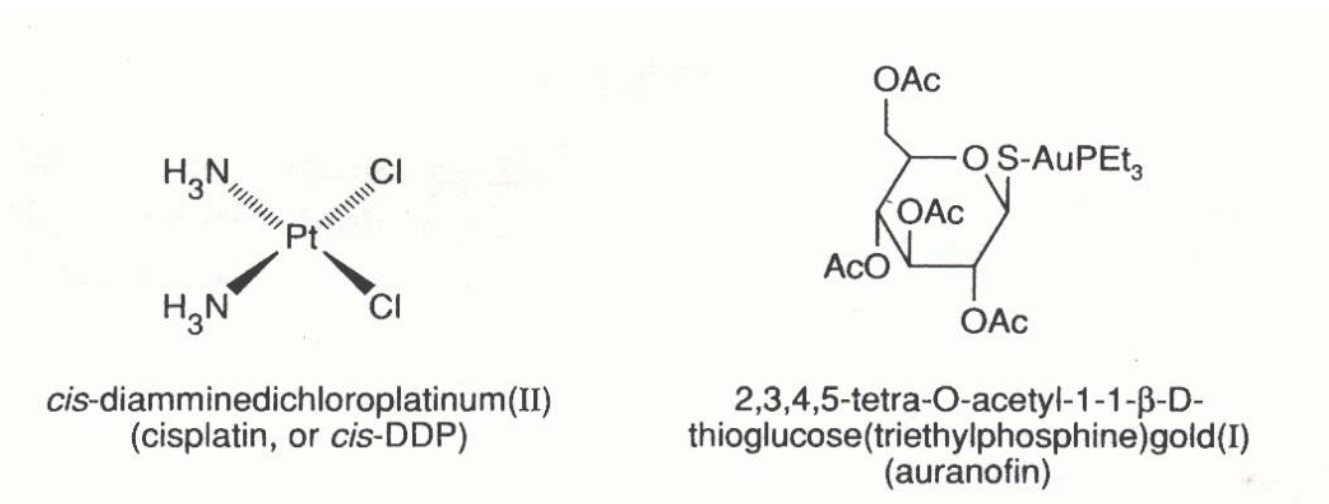
ცხრილი 2. “ზუნებრივი” მეტალები და შესაბამისი ბიოლოგიური ფუნქცია

მ ე ტ ა ლ ი	ფ უ ნ ქ ც ი ა
Na , K	მაკრომოლეკულების სტრუქტურა და სტაბილიზაცია, ოსმოსური ბალანსი
Mg	სტრუქტურა, ჰიდროლაზა, იზომერაზა
Ca	სტრუქტურა, ნერვული გადაცემა, კუნთის შეკუმშვა და სხვა
V	აზოტის ფიქსაცია, ოქსიდაზა
Mn	ფოტოსინთეზი, ოქსიდაზა, სტრუქტურა
Fe	ოქსიდაზა, ჟანგბადის გადატანა და შენახვა, ელექტრონის გადატანა, აზოტის ფიქსაცია
Co	ოქსიდაზა
Ni	ჰიდროგენაზა, ჰიდროლაზა
Cu	ოქსიდაზა, ჟანგბადის გადატანა, ელექტრონის გადატანა
Zn	სტრუქტურა, ჰიდროლაზა
Mo	აზოტის ფიქსაცია, ოქსიდაზა
Ag	იწვევს ატფ-აზას ინაქტივაციას, ბლოკირებას უკეთებს თიამინის ჯგუფებს, თრგუნავს ასპარაგინაზას ფერმენტულ სისტემაში
W	დეჰიდროგენაზა

ამრიგად, გარდა იმისა, რომ მეტალის იონების მონაწილეობა აუცილებელია რიგ ბიოქიმიურ პროცესებში, ისინი შედიან პრაქტიკულად ყველა ფერმენტის შემადგენლობაში [21]. თანამედროვე მედიცინაში და ფარმაცოლოგიაში სულ უფრო ფართოდ გამოიყენება მეტალშემცველი პრეპარატები, მათ შორის ყველაზე ცნობილია

ცის-პლატინა - ანტიკანცერული პრეპარატი, აურანოფინი - რევმატიული ართრიტის სამკურნალო პრეპარატი (იხ.სურ. 6) [22-27].

სასიცოცხლო მიკროელემენტების ძირითად ნაწილს წარმოადგენენ გარდამავალი მეტალები.



სურ. 6 მეტალშემცველი პრეპარატები: ცის-პლატინა სიმსივნის ზოგიერთი ფორმის სამკურნალო პრეპარატი და აურანოფინი - რევმატიული ართრიტის სამკურნალო პრეპარატი.

ჩვენ ყურადღებას შევაჩერებთ ვერცხლზე, Ag^+ ფართოდ არის გავრცელებული, როგორც უმდაბლეს, ასევე უმაღლეს ორგანიზმებს შორის [21]. Ag^+ იონი იწვევს ატფ-ზას ინაქტივაციას, ისეთი მცირე კონცენტრაციით როგორცაა 10^{-5} მოლი. Ag^+ -იონი ბლოკირებას უკეთებს თიამინის ჯგუფებს, ფერმენტულ სისტემაში, თრგუნავს ასპარაგინაზას, ამჟღავნებს მომატებულ მჟავიანობას სუბჰიდრილის ჯგუფებზე და დისულფიდზე. კვლევებიდან არის ცნობილი, რომ ვერცხლის ნანონაწლაკები იწვევენ ინდუცირებული უჯრედების ნეკროზს ან აპოპტოზს [22].

როგორც ცნობილია, რადიოაქტიური ვერცხლის ვენაში შეყვანის შემდეგ მისი ორგანიზმიდან ნახევარდაშლის პერიოდი $T^{1/2}$ ტოლია 48 დღე-ღამის. ვერცხლის ორგანიზმიდან გამოყოფა ხდება ფეკალური მასების მეშვეობით. მისი შიდავენური შეყვანის შემდეგ ვერცხლის 93%-ის გამოყოფა ხდება 4 დღე-ღამეში.

ზდასრულ ადამიანისთვის საშუალოდ ვერცხლის ბალანსი ამგვარია: საჭმლით და სითხით ორგანიზმში აღწევს 70 მკგ დღე-ღამეში. მათ შორის ორგანიზმიდან შარდით

გამოიყოფა - 9 მკგ; ფეკალიებით - 60 მკგ; ოფლით - 0,4 მკგ; თმებიდან კი - 0,6 მკგ. ვერცხლის ადამიანის ორგანიზმიდან ნახევრად გამოსვლის T იცვლება 80-დან 160 დღე-ღამის ფარგლებში [21].

1.2.2 ხისტი და რბილი მჟავების და ფუძეების პირსონის კონცეფცია

გასული საუკუნის 70-იანი წლებიდან მეტად საინტერესო და აქტუალური გახდა დნმ-ისა და მეტალთა იონების ურთიერთქმედების შესწავლა. ამ მიმართულებით კვლევის შედეგად შესწავლილი იყო *in vitro*, როგორც ერთვალენტური ტუტე მეტალების, ასევე ორვალენტური ტუტემიწა და გარდამავალი მეტალების იონები.

ნივთიერებები, რომლებიც მონაწილეობენ კოვალენტურ და კოორდინაციულ ბმებში, ლუისის თეორიის მიხედვით დაყოფილია ორ ჯგუფად - მჟავებად და ფუძებად. მჟავებს და ფუძეებს წარმოადგენენ ატომები, იონები ან მოლეკულები, რომლებსაც შეუძლიათ მიიღონ და გასცენ ელექტრონული წყვილი. ამ თეორიის მიხედვით მეტალის იონები წარმოადგენენ მჟავებს. პირსონმა (რ. პირსონი 1967) [28] მჟავები და ფუძეები დაყო ხისტ და რბილ მჟავებად და ფუძებად. რბილი ფუძეები ადვილად გასცემენ ვალენტურ ელექტრონებს, ხოლო ხისტი ფუძეები პირიქით - ძნელად. შესაბამისად, რბილი მჟავები იოლად იღებენ ელექტრონებს, ხოლო ხისტი მჟავები - ძნელად.

ცხრილ 3-ში წარმოდგენილია პირსონის მიერ კლასიფიცირებული მჟავები და ფუძეები. პირსონის მიერ ჩამოყალიბებული პრინციპის მიხედვით რბილი მჟავა წარმოქმნის უფრო ძლიერ კოორდინაციულ ბმას რბილ ფუძესთან, ხოლო ხისტი მჟავა - ხისტ ფუძესთან.

ცხრილი 3. მჟავების და ფუძეების პირსონისეული კლასიფიკაცია

მ ჟ ა ვ ე ბ ი		
ხისტი	რბილი	შუალედური
H^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Al^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , La^{3+} Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} HX-წყალბადურ ბმაში დაკავშირებული მოლეკულები	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} CH_3Hg^+ , Pt^{4+} , Te^{4+} Tl^{3+} , BH_3 , I^+ , Br^+ , HO^+ O , Cl , Br , N M^0 -მეტალის ატომები	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} SO_2 , NO^+ , $C_6H_5^+$
ფ უ ძ ე ე ბ ი		
ხისტი	რბილი	შუალედური
H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- NH_3 , N_2H_4	I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ CN^- , CO , C_2H_4 C_6H_6 , H^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N N_3^- , Br^- , NO_2^- SO_3^{2-}

1.3 ნანონაწილაკების სტრუქტურული მდგომარეობის თავისებურებები და ინტერკალაცია

1.3.1 ნანონაწილაკები და მათი კლასიფიკაცია

ნახევარი საუკუნის წინ ვერავინ იფიქრებდა, რომ სამყაროში არსებობს იმაზე უფრო მცირე, ვიდრე უბრალოდ „მცირე ნაწილაკია“ და ეს რაღაც „მცირე“ ნახევარი საუკუნის შემდეგ მეცნიერების ყველა დარგში გადატრიალებას მოახდენდა. მხოლოდ 1959 წელს ცნობილმა ამერიკელმა ფიზიკოს-თეორეტიკოსმა, რიჩარდ ფეინმანმა გამოთქვა მოსაზრება „უმცირესი ფორმების გასაოცარი სამყაროს“ არსებობის შესახებ.

იმავე წელს, თავის ცნობილ ლექციაში „იქ, ქვემოთ დიდი სივრცე“ აღნიშნა ამ ნაწილაკების გამოყენების შესაძლებლობა მედიცინაში [29-33].

პრეფიქსი „ნანო“ ბერძნულია (Nanno) და „ჯუჯას“, „პატარას“ ნიშნავს. მიღებულია, რომ იგი რაიმე სიდიდის 10^{-9} ნაწილს, ე.ი. მემილიარდედ ნაწილს შეესაბამება. აქედან გამომდინარე, ნანომეტრი მეტრის 10^{-9} ნაწილია. არსებობს ნანონაწილაკების სხვადასხვა დეფინიცია, განსხვავება „ნანონაწილაკის“ განმარტებაში მკვლევარების სხვადასხვა მეცნიერული ინტერესებიდან გამომდინარეობს. „ნანონაწილაკის“ განმარტებისას მკვლევარები ძირითადად ორ პარამეტრს აქცევენ ყურადღებას - ნანონაწილაკის ზომას ან მასში ატომების (მოლეკულების) რაოდენობის შემცველობას [31]. IUPAC-ის (თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირი) რეკომენდაციებში ნანონაწილაკად მიიჩნევა ისეთი ნაწილაკი, რომლის ერთი გვერდი (მხარე), განზომილება მაინც ნაკლებია 100 ნმ-ზე (<100 ნმ). აქ სიდიდე 100 ნმ პირობითია და აუცილებელია მხოლოდ ფორმალური კლასიფიკაციისათვის [34,35]. მეცნიერების იმ ნაწილს, რომლებიც ნანოქიმიის საკითხებს იკვლევს, მიაჩნიათ, რომ ნაწილაკის ზომის ზედა ზღვარი ძირითადად 10 ნმ-ს არ უნდა სცილდებოდეს, ვინაიდან ნაწილაკის უნიკალური მასიური სხეულისათვის უჩვეულო თვისებები (გაზრდილი რეაქციისუნარიანობა, კატალიზური აქტივობის ცვლილება, ოპტიკური სპექტრის შთანთქმის ზოლის ცისფერი წანაცვლება და სხვა) სწორედ ზომების ამ 0.1-10 ნმ დიაპაზონში იჩენს თავს. ქიმიური თვალსაზრისით ნანონაწილაკის განმარტება არ ითვალისწინებს იმას, რომ ნახევრადგამტარული ნანონაწილაკების შემთხვევებში, ზომის ზედა ზღვარი ზოგჯერ ირღვევა და აღნიშნული უნიკალური თვისებები >100 ნმ ზომების შემთხვევაშიც მჟღავნდება [36-42].

ნანონაწილაკების ზომა ხასიათდება ატომურ-მოლეკულური დიამეტრებით, ქიმიური თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა ისეთი ნაწილაკები, რომლებშიც ატომების რაოდენობა 10-13 ატომს არ აღემატება. ამ დროს ნაწილაკი წარმოდგენილია მხოლოდ ზედაპირული ატომებით, არ გააჩნია მოცულობითი ატომები და ხასიათდება მაღალი ქიმიური აქტივობით. ეს უკანასკნელი მით უფრო მგრძნობიარეა ნაწილაკში ატომების რაოდენობის შემცველობის მიმართ, რაც უფრო მცირე რაოდენობის ატომებს შეიცავს ნაწილაკი.

ნანონაწილაკის ყველა განმარტება დასაბამს პოულობს ნანონაწილაკის იმ ზომიდან, რომლიდანაც ზომითი ეფექტის გავლენით მაკროსხეულისათვის უჩვეულო თვისების გამოვლენა იწყება.

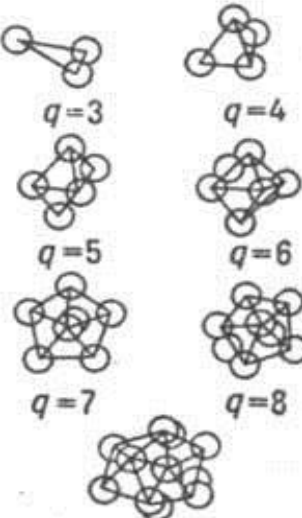
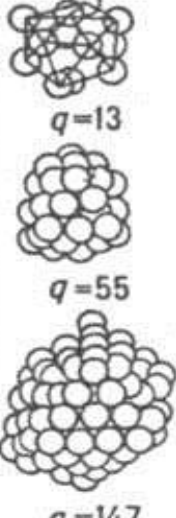
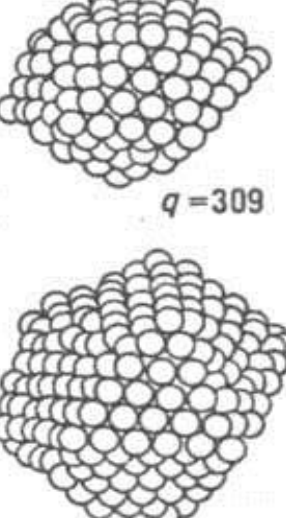
საკუთრივ ნანომასალები, სტრუქტურული ელემენტების ზომებისა და მათში ატომების რაოდენობის მიხედვით, პირობითად იყოფიან ნანოკლასტერებად (ზომით 1-55მ) და ნანოკრისტალებად (ზომით 5-100ნმ).

ნანოკლასტერები თავის მხრივ სამი სახისაა:

- 1) მცირე (ატომების რაოდენობა 3–12 ($q=3-12$), ატომების 100% განთავსებულია ზედაპირზე, შიგა შრეების გარეშე);
- 2) დიდი (ატომების რაოდენობა 13–150 ($q=13-150$), ატომების 92–63% განთავსებულია ზედაპირზე, შეიცავს 1–3 შიგა შრეს);
- 3) გიგანტური (ატომების რაოდენობა 151–22100 ($q=151-22100$), ატომების 63–15% განთავსებულია ზედაპირზე, შეიცავს 4–18 შიგა შრეს) [41,42] (იხ.სურათი 7).

ნანოკლასტერები მცირედ იცვლიან თავის პარამეტრებს, რომლებითაც ისინი ხასიათდებიან იზოლირებულ მდგომარეობაში, რაც იმას ნიშნავს, რომ კლასტერებში არ არის ჩვეულებრივი ქიმიური კავშირები, ამიტომაც კლასტერებში დისოციაციის ენერგია მცირეა, ვიდრე ქიმიური ბმების ენერგიები [43-47]. მეორეს მხრივ ნანოკლასტერული იონების დისოციაციის ენერგია ბევრად აღემატება ვან-დერ-ვაალსის მოლეკულების დისოციაციის ენერგიას. ვან-დერ-ვაალსის მოლეკულა წარმოადგენს ორი ან მეტი მოლეკულის ან ატომის ერთობლიობას. კლასტერებში კავშირი უფრო მტკიცეა, ვიდრე ვან-დერ-ვაალსის მოლეკულაში, ვინაიდან ურთიერთქმედება დამუხტულ ნაწილაკებს შორის უფრო დიდია, ვიდრე ნეიტრალურ ნაწილაკებს შორის, ამასთანავე კლასტერებში ადგილი აქვს მუხტის გადანაწილებას ნეიტრალურ კომპონენტებში, რაც შესაძენევად აძლიერებს ბმას. ე.ი. კლასტერული იონების დისოციაციის ენერგიას შუალედური ადგილი უკავია მოლეკულებსა და მოლეკულურ იონებს შორის, ასევე ვან-დერ-ვაალსის მოლეკულებს შორის [44,46].

კლასტერულ იონებს შედარებით დაბალი დისოციაციის ენერგიის გამო შეუძლიათ ეფექტური დაშლა (ან წარმოქმნა) სითბური ენერგიების არსებობისას. ეს ქმნის კლასტერული იონების დიდ მრავალფეროვნებას. ტემპერატურის, წნევის და სხვა პირობების გავლენით, რომლებშიდაც არსებობს ეს სისტემა.

Кластеры $M_q L_n$ q Средний диаметр, нм Количество поверхностных атомов M, в % Число внутренних слоев в ячейке кластера	 $q=3$ $q=4$ $q=5$ $q=6$ $q=7$ $q=8$ $q=12$ 3-12 0,55-0,80 100 0	 $q=13$ $q=55$ $q=147$ 13-150 0,8-2,0 92-63 1-3	 $q=309$ $q=561$ 151-21 100 2,0-10,0 63 - 15 4-18
--	--	---	--

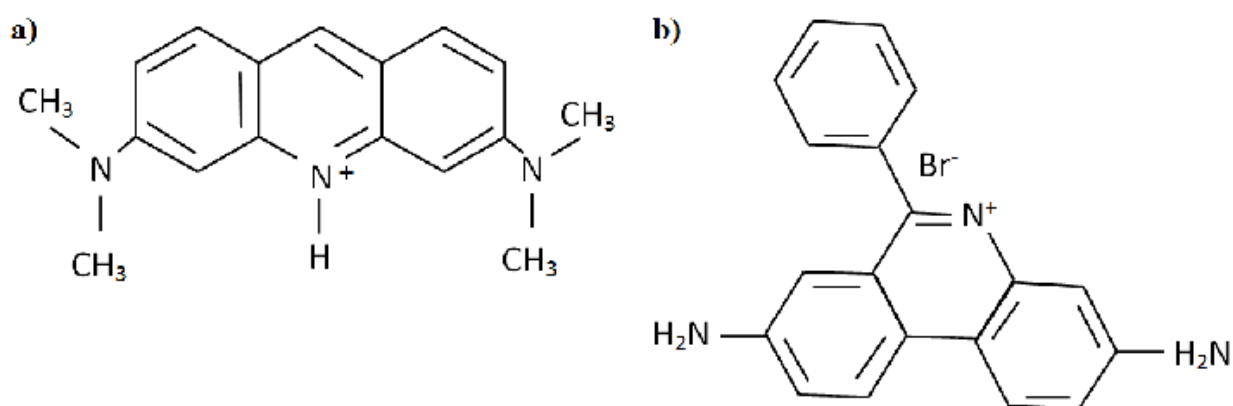
სურ.7 კლასტერების კლასიფიკაცია ზომის მიხედვით

გეომეტრიული ნიშნის (განზომილების, წყობადობის) მიხედვით ნანოობიექტების კლასიფიკაციაში მეცნიერებს შორის ერთსულოვნება არ არის. ერთნი ამოსავალ მახასიათებლად მიიჩნევენ ნანოობიექტის მაკროსკოპულ ზომებს, მეორენი კი ნანოზომების რაოდენობას [30,31,36,38].

1.3.2 ორგანული საღებავების დნმ-თან შეკავშირების მექანიზმი: ინტერკალაცია

არსებობს მრავალი შეფერილი ნივთიერება, რომლებიც შთანთქავენ ხილულ სინათლეს და აქვთ უჯრედში შეღწევის და უჯრედის სხვადასხვა კომპონენტებთან, მაგალითად: ნუკლეინის მჟავებთან და ცილებთან შეკავშირების უნარი. კერძოდ ჩვენ

განვიხილავთ აკრიდინ ნარინჯისფერის (AO) და ეთიდიუმბრომიდის (EB) დნმ-თან შეკავშირების მექანიზმს [48-54]. სხვა საღებავებისგან განსხვავებით AO და EB მოლეკულებს გააჩნიათ კარგად გამოხატული ფლუორესცენცია. აკრიდინ ნარინჯისფერის და ეთიდიუმბრომიდის ქიმიური სტრუქტურა მოცემულა მე-8 სურათზე.



სურ. 8 a) აკრიდინ ნარინჯისფერის (AO) და **b)** ეთიდიუმბრომიდის (EB) ქიმიური სტრუქტურა

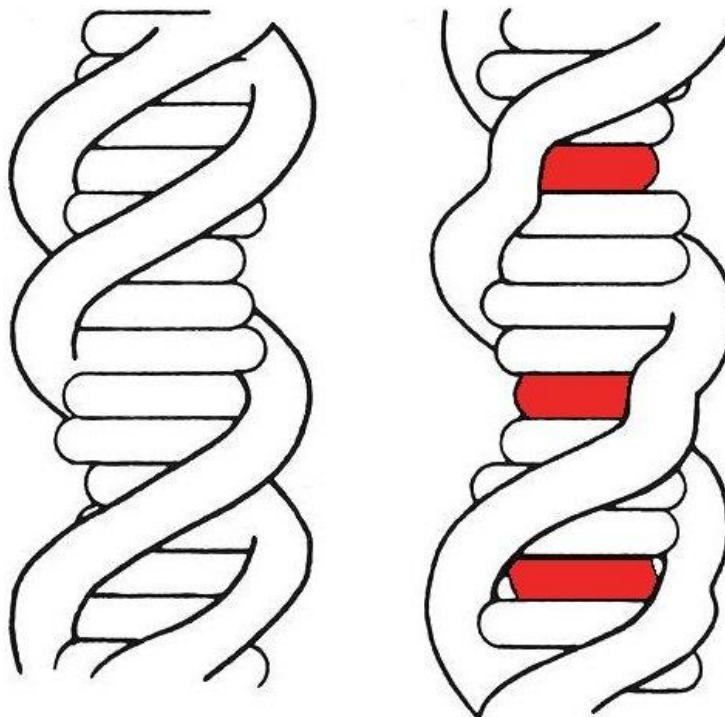
დნმ-ის კიდევ ერთ საინტერესო მახასიათებელს წარმოადგენს ინტერკალაცია, საღებავების დნმ-ის სპირალის შიგნით მეზობელ ფუძეთა წყვილებს შორის ჩანერგვას, ინტერკალირებას უწოდებენ. იმისათვის, რომ მოხდეს საღებავის ჩანერგვა დნმ-ი უნდა “გაიშალოს”, რათა უფრო მეტი სივრცე იყოს მეზობელ ფუძეთა წყვილებს შორის (მაგალითად ეთიდიუმბრომიდი დნმ-ის სპირალს 18° აბრუნებს და სულ მცირე სამი ფუძე წყვილი გრძნობს ინტერკალატორის არსებობას) [55-60], ამას კი იგი აღწევს ფოსფორიციტერული ხიდების ერთგვარი ღუნვით, რასაც კინკი ეწოდება [61-64]. სპირალში მომხდარი კინკის შედეგად მანძილი ფუძეებს შორის იზრდება 3.4 Å-დან 6.8 Å-მდე [65-70]. ეს მანძილი სავსებით საკმარისია იმისთვის, რომ მოხდეს აკრიდინის საღებავის ჩანერგვა. ამ დროს ფუძეები არ იცვლიან თავის მდგომარეობას სპირალის ღერძის მიმართ [55]. ინტერკალირებული საღებავის სიბრტყე, თითქმის მართობულია სპირალის ღერძისა და ფუძეთა სიბრტყეების პარალელურია [60]. ცნობილია, რომ ინტერკალირების დროს დნმ-ის ყოველ 16 ნუკლეოტიდურ წყვილზე მოდის აკრიდინის

1 მოლეკულა, ხოლო ეთიდიუმბრომიდის შემთხვევაში, დნმ-ის ყოველ 4-5 ნუკლეოტიდურ წყვილზე მოდის ეთიდიუმბრომიდის 1 მოლეკულა [61].

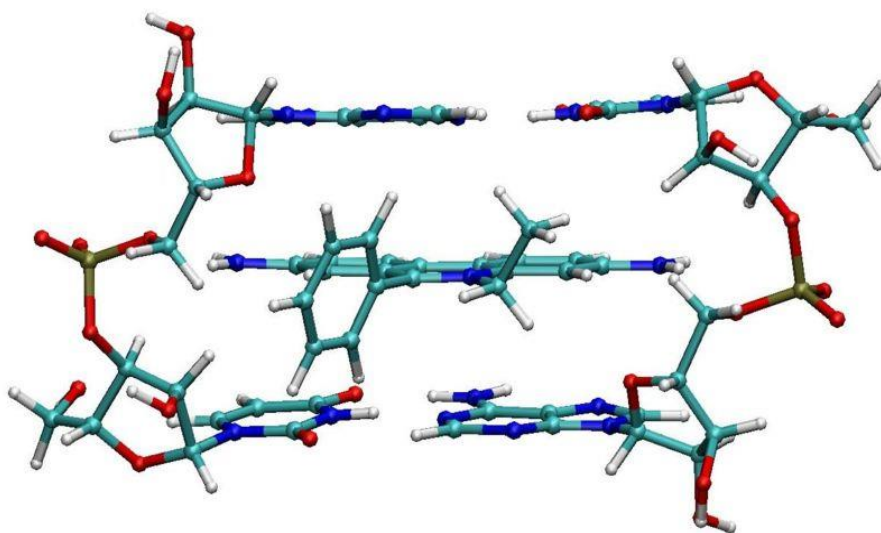
მართებულია ითქვას, რომ დნმ-ისა და აკრიდინ ნარინჯისფერის კომპლექსი სტაბილიზირდება აკრიდინის რგოლების და ფუძეთა წყვილებს შორის არსებული ჰიდროფობული ურთიერთქმედებით [59,65,68].

სურათ 9-ზე ნაჩვენებია, თუ როგორ იწვევს ინტერკალირების პროცესი დნმ-ში სტრუქტურულ ცვლილებებს [60]. მარცხნივ გამოსახულია ნორმალური სტრუქტურის მქონე, ხოლო მარჯვნივ სამ უბანში ინტერკალირებული დნმ-ის ორმაგი სპირალი.

სურათ 10-ზე ნაჩვენებია თუ როგორ ხდება ინტერკალირებული საღებავის მეზობელ ფუძეთა წყვილებს შორის განლაგება.



სურ. 9 მარცხნივ - თავისუფალი დნმ, მარჯვნივ - საღებავების მოლეკულებით ინტერკალირებული დნმ.



სურ. 10 დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავის მოლეკულა

1.4 დნმ-ის და მეტალთა იონების ურთიერთქმედება

1.4.1 მეტალთა იონების ურთიერთქმედების დამოკიდებულება დნმ-ის ზედაპირზე

ისევე, როგორც ყველა ბიომაკრომოლეკულის, დნმ-ის ბიოლოგიური ფუნქციონირებაც განისაზღვრება მისი სტრუქტურით. დნმ-ის მეტალის იონებთან ურთიერთქმედება ძლიერად მოქმედებს მის სტრუქტურასა და აქტივობაზე [71-76]. როგორც აღმოჩნდა სხვადასხვა მეტალის იონების ზემოქმედება მნიშვნელოვნად განსხვავდება და პირველ რიგში დამოკიდებულია შეკავშირების კონსტანტასა და ბმის ადგილზე [4,6].

გარდამავალი მეტალის იონების დნმ-თან ურთიერთქმედება არის ძირითადად ელექტრონულად დონორულ-აქცეპტორული ბუნების, ამიტომ განვიხილოთ დნმ-ის ელექტროუარყოფითი ატომები, ანუ ატომები, რომლებსაც შეუძლიათ იყვნენ ელექტრონული წყვილის დონორები [6]. დნმ-ის მოლეკულაში ასეთი ატომები არიან ადენინის N_3 და N_7 , გუანინის N_3 , N_7 და O_6 , თიმინის O_2 და ფოსფატური ჯგუფის ჟანგბადის ატომები ადენინის N_1 , თიმინის O_4 , ციტოზინის N_3 და O_2 დაკავებულნი

არიან ჯაჭვებს შორის ბმებში, ამიტომ მეტალის იონები მათთან ურთიერთქმედებაში ვერ შევლენ.

მეტალთა იონების ურთიერთქმედება დნმ-ის სხვადასხვა ატომებთან დამყარებულია I.2.1-ში აღწერილი ხისტი და რბილი მჟავების და ფუძეების პირსონის კონცეფციაზე. როგორც ცხრილ 3-დან ჩანს, დნმ-ის ფოსფატური ჯგუფი წარმოადგენს ხისტ ფუძეს, ხოლო დნმ-ის აზოტოვანი ფუძის ატომები - რბილ და გარდამავალ ფუძეებს. პირსონის პრინციპზე დაყრდნობით შეგვიძლია ვთქვათ, რომ ხისტი მეტალის იონები Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II) ურთიერთქმედებენ ფოსფატურ ჯგუფებთან, რბილი მეტალის იონები Ag(I), Hg(II), Cu(I) - აზოტოვან ფუძეებთან, შუალედური მეტალის იონები: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) კი - როგორც ფოსფატებთან, ასევე აზოტოვან ფუძეებთან [28,77]. მეტალთა იონების დნმ-თან შეკავშირება დიდაა დამოკიდებული ელექტრონული წყვილის დონორი ჯგუფების ურთიერთგანლაგებასა და მათ შორის მანძილზე. ბუნებრივი დნმ სხვადასხვა გარემო პირობებში შეიძლება არსებობდეს სხვადასხვა ფორმით. დნმ-ის A, B და C ორმაგი სპირალის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით მიღებული მახასიათებელი პარამეტრების საშუალო მნიშვნელობები [6,78,79] მოცემულია ცხრილ 4-ში.

როგორც ცხრილ 4-დან ჩანს, მეტალთა იონების ურთიერთქმედება სხვადასხვა ფორმის დნმ-თან განსხვავებული იქნება. მაგალითად, ჰიდრატირებული იონისათვის, რომლის რადიუსი $\sim 7.5 \text{ \AA}$ -ია, B და C ფორმის დნმ-თან ურთიერთქმედება შესაძლებელი იქნება მთავარი ღარიდან, ხოლო A ფორმის დნმ-თან კი მინორული ღარიდან.

ცხრილი 4. ბუნებრივი დნმ-ის (A, B და C ტიპები) ორმაგი სპირალური მახასიათებლები

სტრუქტურის ტიპი	მანძილი ფუძეთა წყვილებს შორის სპირალის ღერძის მიმართულებით $h, \text{\AA}$	პროპელერის კუთხე $t, ^\circ$	ღარების სიგანე $\overset{*}{\underset{\circ}{A}}$		ღარების სიღრმე $\overset{\circ}{A}$		მანძილი მეზობელ ფოსფატებს შორის ჯაჭვის გასწვრივ, $\overset{\circ}{A}$
			მინორული	მთავარი	მინორული	მთავარი	
A	2.56	32.7	11.0	2.7	2.8	13.5	5.9
B	3.38	36.0	5.7	11.7	7.5	8.5	7.0
C	3.32	38.6	4.8	10.5	7.9	7.5	-

*) ღარების სიღრმე და სიგანე გამოთვლილია ფოსფატური ჯგუფების ვან-დერ-ვაალსის რადიუსის ($5.8 \text{\AA}$) გათვალისწინებით.

ელექტრონულად დონორული და აქცეპტორული (ედა) ჯგუფების ურთიერთგანლაგება და გახსნილობა დამოკიდებულია არამარტო ორმაგი სპირალის ფორმაზე, არამედ ფუძეთა წყვილების თანმიმდევრობაზე. (CGCGAATTCGCG) B დოდეკამერის კრისტალის რენტგენულ - სტრუქტურული ანალიზით დიკერსონმა და სხვებმა [80,81] ჩაატარეს სპირალის ლოკალური გაზომვები, მაგალითად, სპირალის ბრუნვის კუთხე იცვლება 32.2 ± 2.1 -დან (A6/T19) 44.7 ± 5.4 -მდე (G10/C15). დოდეკამერისთვის საშუალო კუთხე უდრის 36° , ეს შეესაბამება დნმ-ის B ფორმას (ცხრილი 4). ანალოგიური სიტუაციაა დაფიქსირებული სპირალის გასწვრივ ფუძეთა წყვილებს შორის მანძილის გაზომვისას. ეს მანძილი შეიძლება იცვლებოდეს 3.14 ± 0.02 -დან (T8/A17) 3.56 ± 0.07 -მდე (C9/G16), 3.38 საშუალო მნიშვნელობით. იმავე ჯაჭვისთვის P – P მანძილი არ წარმოადგენს გამონაკლისს, ის აგრეთვე იცვლება 6.17 –დან (C21/G22) 7.12 (G16/A17)-მდე.

დნმ-ის ორმაგი სპირალის წარმოქმნისას დნმ-ის ელექტროუარყოფით ატომები განსხვავებულად მისაწვდომნი ხდებიან მცირე მოლეკულებისა და იონებისათვის. [82] შრომაში განხილულია დნმ-ის A და B ფორმების და დნმ-ის ერთმაგი ჯაჭვის ზედაპირები, რომლებიც მისაწვდომია სხვადასხვა რადიუსის წარმოსახვითი სფეროსათვის, ფოსფატური ჯგუფების, ფუძეების, შაქრის ნაშთების მიერ დაკავებული

ფართობები დნმ-ის ორმაგი სპირალის და ერთმაგი ჯაჭვის ზედაპირებზე საკმაოდ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. დნმ-ის ორმაგი სპირალის ზედაპირის 45%-ს იკავებენ ფოსფატები, 20%-ს - აზოტოვანი ფუძეები, 35%-ს შაქრის ნაშთები. დნმ-ის ერთმაგი ჯაჭვის 20%-ს იკავებენ ფოსფატები, 50%-ს - ფუძეები, 30%-ს კი შაქრის ნაშთები. [83,84] შრომებში გამოთვლილია ფუძეების ელექტროუარყოფით ატომებთან სტერიულად მისაწვდომი ფართობი და მათი ელექტროსტატიკური პოტენციალი. როგორც მათი მნიშვნელობებიდან ჩანს, გუანინის N_7 , რომელსაც ყველაზე ძლიერი ელექტროსტატიკური პოტენციალი გააჩნია. აგრეთვე, სტერიულად ყველაზე უფრო მისაწვდომიც არის, ხოლო სხვა ატომებისთვის სხვადასხვა ადგილს იკავებენ სტერიული მისაწვდომობისა და პოტენციალის ფარდობით რიგში.

მისაწვდომი ფართობი ($\text{\AA}^2$)

$N_7(G) > O_6(G) = N_7(A) > O_4(T) > C_8(G) > C_8(A) = O_2(T) > N_3(A) > N_3(G) > O_2(C)$

4.1 2.6 2.6 2.2 1.0 0.9 0.9 0.7 0.0 0.0

განსაკუთრებით დიდი განსხვავებაა გუანინის N_3 -თვის, რომელიც ელექტროსტატიკური პოტენციალის მიხედვით მეორე ადგილზეა, ხოლო სტერიულად მისაწვდომი ფართობი 0-ის ტოლი აქვს. ეს არის მიზეზი იმისა, რომ დნმ-ში ელექტროდადებით აგენტებთან ურთიერთქმედებისას, გუანინის N_7 ყველაზე უფრო რეაქტიული ატომია, ხოლო გუანინის N_3 , მიუხედავად მაღალი ელექტროსტატიკური პოტენციალისა, სუსტად რეაქტიულია.

1.4.2 დნმ-ის მცირე ლიგანდებთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკული მოდელი და [დნმ, M^{2+}] კომპლექსების სტაბილობის კონსტანტები

დიდი ხანი არაა, რაც ზოგიერთ პუბლიკაციაში გამოჩნდა მონაცემები, რომლებიც მიუთითებენ დნმ-ის ორმაგი სპირალის მედიატორულ (კატალიზურ) როლზე ენერგიისა და ელექტრონის გადატანის პროცესებში, სადაც მეტალის იონები, ინტერკალატორები და მეტალო-ინტერკალატორები წარმოადგენენ რეაგენტებს [85-92,108].

დნმ-ის მეტალინდუცირებული კატალიზური აქტივობა მჭიდროდაა დაკავშირებული მცირე ლიგანდებთან ურთიერთქმედების შედეგად გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებების მოდელირებასთან. ამისათვის აუცილებელია ვიცოდეთ კორელაცია, ერთის მხრივ, ურთიერთქმედების ენერგიასა და კომპლექსების სიცოცხლის დროს შორის და, მეორეს მხრივ, დნმ-ის დინამიკურ მახასიათებლებს შორის. შეიძლება დავასკვნათ, რომ გარდამავალი მეტალის იონების ლოკალური გავლენა დნმ-ის სტრუქტურულ ცვლილებებზე შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა კომპლექსების სიცოცხლის დროები შესადარია დნმ-ის შიდა მოძრაობების სპეციფიკურ დროებთან (10^{-10} წმ-დან ასეულ წამამდე). ასეთ მოძრაობებს მიეკუთვნება ატომების მცირე ჯგუფების რხევები, ორმაგი სპირალის გახსნა, ცალკეული ფუძეთა წყვილების გახსნა და უჯრედის გაყოფა. ვ.ბრეგადის მიერ მოძებნილ იქნა ეს კორელაცია [93] ფრენკელის ფენომენოლოგიური თერმოდინამიკული მიახლოების გამოყენებით [94,95,96], რომელიც გამოიყენებოდა ჯერ კიდევ 1924 წელს მყარი სხეულების ზედაპირზე გაზური აბსორბციის შესწავლის დროს. ფრენკელმა შემოიტანა ახალი ტერმინი - აბსორბციული მდგომარეობის “სიცოცხლის დრო” τ და დააკავშირა ის ადსორბატსა და ადსორბენტის ზედაპირს შორის ურთიერთქმედების $|\Delta E|$ ენერგიასთან შემდეგი გამოსახულებით:

$$\tau = \tau_0^{a-s} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

სადაც, τ_0^{a-s} არის ადსორბატის რხევის დრო ზედაპირის მიმართ და შეიძლება იყოს 10^{-13} – 10^{-12} წმ ინტერვალში; k_B ბოლცმანის მუდმივაა.

განხილული მოდელი შეიძლება გამოყენებულ იქნას მცირე ლიგანდებსა და წყალხსნარებში ბიომაკრომოლეკულას შორის ურთიერთქმედების შესწავლისათვის. მართლაც, თუ გამოვიყენებთ ლიგანდ-ბიოპოლიმერის რეაქციის წონასწორობის კონსტანტის k -ს დამოკიდებულებას გიბსის ΔG ენერგიის ცვლილებასთან, მივიღებთ:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

სადაც R უნივერსალური გაზური მუდმივაა (1,9872 კკალ/გრადხმოლი), ხოლო T – 1 მოლი სუბსტანციის აბსოლუტური ტემპერატურაა. მიღებულ იქნა მცირე ლიგანდების მაკრომოლეკულასთან ურთიერთქმედების აღწერის საბოლოო გამოსახულება:

$$\tau = \tau_0 k \quad (3)$$

სადაც, τ ლიგანდი - მაკრომოლეკულა კომპლექსის სიცოცხლის დროა.

ახლა განვსაზღვროთ τ_0 - ის მნიშვნელობა ხსნარებისთვის.

ფრენკელის τ_0^{d-s} არის აღზნების ფლუქტუაციის ხანგრძლივობა ადსორბირებული ატომების ან მოლეკულებისა, რომლებიც ურთიერთქმედებენ მყარი სხეულის ზედაპირთან. ის ტოლი უნდა იყოს ადსორბატის რხევის პერიოდისა, ადსორბენტის ზედაპირის მიმართ. ხსნარებში τ_0 -ს აღწერს ხსნარის მოლეკულების, იონების, გახსნილი იონების ან დაბალი მოლეკულური მასის სუბსტანციების ბრუნვით და გადატანით მოძრაობას, რომელიც იცვლება 10^{-11} - 10^{-10} წმ ინტერვალში. ამგვარად, თუ დნმ-ის დაკავშირებისთვის პირველი რიგის გარდამავალ მეტალებთან მივიღებთ, რომ $\log K = 4-6$ და $\tau_0 = 10^{-11}$ წმ, მაშინ ამ კომპლექსების სიცოცხლის შუალედი არის 10^{-7} - 10^{-5} წმ.

ჩვენ დავაკავშირეთ კომპლექსწარმოქმნის სტაბილურობის მუდმივა k - წონასწორული მდგომარეობის მახასიათებელი სიდიდე, დინამიკურ მახასიათებელთან - τ კომპლექსის სიცოცხლის დროსთან. ამგვარად, მოლეკულური ბიოლოგიის ძირითადი კონცეფცია ბიომოლეკულასთან დაკავშირებით: სტრუქტურა - დინამიკა - ფუნქცია შეიძლება შეიცვალოს, როგორც სტრუქტურა - სტაბილურობა - ფუნქცია. აღსანიშნავია, რომ ასეთი მიდგომა მნიშვნელოვნად აფართოებს დროის ინტერვალს (10^{10} წმ-დან 10^5 - 10^6 წმ-მდე) მაკრომოლეკულების დინამიკური მახასიათებლების გამოკვლევისას. (3) გამოსახულების გამოყვანა დაწვრილებით მოცემულია [93]-ში.

სტაბილურობის კონსტანტების მნიშვნელობები Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} და Zn^{2+} იონებისა დნმ-თან იცვლება 4-დან 6-მდე. თუ τ_0 -ს ჩავთვლით 10^{-11} წმ-ის ტოლად, მაშინ τ სიცოცხლის დრო იქნება 10^{-7} - 10^{-5} წმ. დნმ-ისთვის ეს დრო შეესაბამება ფოსფატების, შაქრების და ფუძეების დიდი ამპლიტუდით მოძრაობას (ცხრილი 1). ეს მოძრაობები დაკავშირებულია დუბლექსის ფორმის შეცვლასთან, ორმაგი სპირალის გახსნასთან. რადგან პირველი რიგის გარდამავალი მეტალის იონები დნმ-თან წარმოქმნიან ხელატურ კომპლექსებს, ამ კომპლექსების სტაბილურობის შეფასება ხდება დნმ-ის დინამიკის მიხედვით. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} და Zn^{2+} იონების მაკროსკოპული თერმოდინამიკული სტაბილურობის კონსტანტები [93,124] თიმუსის დნმ-თან შესაბამისად უდრის 5.21, 5.52, 5.80 და 5.15. ეს ნიშნავს, რომ Co^{2+} და Cu^{2+} შორის განსხვავება მხოლოდ 0.59 ლოგარითმული ერთეულია, მაშინ როცა, ამ იონებისათვის $NH_2CH_2CO_2$ ლიგანდთან ეს მუდმივა იცვლება 4.6-დან 8.6-მდე და ეთილენდიამინის შემთხვევაში კი - 6-დან 11-მდე [125].

ამგვარად, როცა M^{2+} იონები ურთიერთქმედებენ დნმ-თან, ამ უკანასკნელის დინამიკური მახასიათებლები დაკავშირებულია ორმაგი სპირალის გახსნასთან დიდი ამპლიტუდით და ფუძეთა წყვილების გახსნასთან, განსაზღვრავს Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} და Zn^{2+} იონებთან დნმ-ის კომპლექსების სტაბილობის კონსტანტებს და ამ კომპლექსების ცვლილებების საზღვრებს.

თავი II ექსპერიმენტის მეთოდოლოგია

2.1 ექსპერიმენტის მეთოდები

2.1.1 შთანთქმის სპექტროსკოპია ელექტრონული გადასვლების არეში

ნივთიერებაში გამავალი სინათლის ინტენსივობა იცვლება ლამბერტ-ბერის კანონით:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l} \quad (1)$$

სადაც I_0 დაცემული სინათლის ინტენსივობაა, I - ნიმუშიდან გამოსული სინათლის ინტენსივობა, l - გზის სიგრძე, რომელსაც გადის დაცემული სინათლე ნივთიერებაში (სმ), ε - მოლარული ექსტინქციის კოეფიციენტი ($\text{მოლი}^{-1} \times \text{სმ}^{-1}$), c - მოლარული კონცენტრაცია.

ნიმუშის ოპტიკური სიმკვრივე (ოს) D განისაზღვრება, როგორც $D = \lg(I_0/I)$. მივიღებთ:

$$D = \varepsilon(\lambda) I c \quad (2)$$

თუ ძირითადი მდგომარეობის (0) ენერგიაა E_0 და აღზნებული მდგომარეობის (i) ენერგიაა E_i , მაშინ პლანკის კანონის თანახმად:

$$E_i - E_0 = h\nu_{oi} = \frac{hc}{\lambda_{oi}} \quad (3)$$

სადაც, h პლანკის მუდმივაა (6.626×10^{-34} ჯ.წმ), c - სინათლის სიჩქარე, ხოლო ν_{oi} და λ_{oi} სინათლის სიხშირე და ტალღის სიგრძე, რომელიც იწვევს გადასვლას აღზნებულ მდგომარეობაში.

კლასიკურ მექანიკასთან ანალოგიით ოსცილატორის ძალა განისაზღვრება შემდეგნაირად:

$$f = 4.33 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4)$$

კვანტური მექანიკის თვალსაზრისით (o) მდგომარეობიდან (i) მდგომარეობაში გადასვლის ოსცილატორის ძალა გამოითვლება ფორმულით:

$$f_{oi} = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar e^2} \omega_{oi} |\mu_{oi}|^2 \quad (5)$$

სადაც, $\omega_{oi} = (E_i - E_0)/h$; m და e - ელექტრონის მასა და მუხტია,

$$\overrightarrow{\mu_{oi}} = \int \Psi_0^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau \quad (6)$$

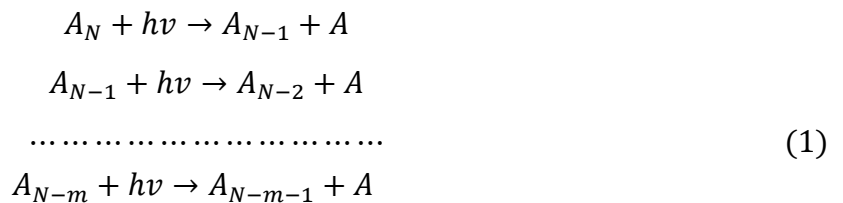
$\hat{\mu} = \sum_{n=1}^N e r_n$ - ელექტრონების რიცხვია მოლეკულაში. მე-(6) გამოსახულებას ეწოდება გადასვლის დიპოლური მომენტი და დამოკიდებულია მოლეკულაში ატომების ურთიერთგანლაგებაზე. იმ გადასვლებისათვის, რომელთათვისაც $\int \Psi_0^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$ ინტეგრალი ნულის ტოლია, „აკრძალულად“ იწოდება. მათ მაინც აქვთ ადგილი, მაგრამ შესაბამისი ინტენსივობა ძალიან მცირეა [18].

სპექტროსკოპიაში მოქმედებს თომას-კუნის წესი, რომელიც მდგომარეობს შემდეგში: ძირითადი მდგომარეობიდან (o) ყველა აღგზნებულ მდგომარეობაში (i) გადასვლის ოსცილატორის ძალთა ჯამი უდრის ელექტრონების რიცხვს ამ მოლეკულაში:

$$\sum_i f_{oi} = N \quad (7)$$

2.1.2 ნანოკლასტერებიდან ატომების ფოტოდესორბცია

ნანოკლასტერების ზედაპირიდან ატომების ფოტოდესორბციას ჩვენ განვიხილავთ, როგორც შემდეგ პროცესს:



სადაც A არის ატომი, A_N - ნანოკლასტერი, ინდექსი „ N “- ნანოკლასტერში ატომების რაოდენობა, A_{N-m} - ნანოკლასტერში m - ფოტოდესორბციის აქტის შემდეგ დარჩენილი ატომების რაოდენობა.

განვიხილოთ ფოტოდესორბციის აქტივაციის ენერგია და სიჩქარე. შემოვიღოთ შემდეგი აღნიშვნები: k - ფოტოდესორბციის სიჩქარე, τ - ფოტოდესორბციის დრო, $C_{Ao}^{(N)}$ - ნანოკლასტერებში სორბირებული ატომების კონცენტრაცია, $C_{A\tau}$ - ატომების კონცენტრაცია ფოტოდესორბირებული ნანოკლასტერებიდან τ - დროის მომენტისთვის,

$C_{A\tau}^{(m)}$ - ფოტოდესორბციის შემდგომ ნანოკლასტერებიდან სორბირებული ატომების კონცენტრაცია τ - დროის მომენტისთვის.

ლენგმიურის განტოლება ნანოკლასტერების ფოტოდესორბციისთვის შემდეგი სახით ჩაიწერება,

$$\ln \frac{C_{Ao}^{(N)}}{C_{Ao}^{(n)} - C_{A\tau}} = k\tau, \quad (2)$$

მე-(2) გამოსახულება განსაზღვრავს ფოტოდესორბირებული ატომების კონცენტრაციის ზრდის სიჩქარეს - k . შემდგომ ფოტოდესორბციის სიჩქარის მნიშვნელობის ჩასმით მე-(3) გამოსახულებაში,

$$k = v_0 e^{-\frac{E_g}{RT}} \quad (3)$$

შეგვიძლია განვსაზღვროთ ფოტოდესორბციის აქტივაციის ენერგია, E_g . ამ გამოსახულებით სადაც v_0 - პრეექსპონენციალური სიდიდეა.

k -ს მნიშვნელობა განვსაზღვროთ სინათლის შთანთქმის სპექტროსკოპიით. ფოტოდესორბციის სიჩქარე k განვსაზღვრავს ფოტოდესორბირებული ატომების კონცენტრაციის ზრდის სიჩქარეს $C_{A\tau}$ ნანოკლასტერებიდან სივრცის სხვადასხვა წერტილებში:

$$\dot{C}_{A\tau} = (C_{Ao}^{(N)} - C_{A\tau})k, \quad (4)$$

შეგახსენებთ, რომ $C_{Ao}^{(N)}$ - ნანოკლასტერებში სორბირებული ატომების საწყისი კონცენტრაციაა. τ დროს შემდეგ, ფოტოდესორბციის გამო, $C_{A\tau}$ იღებს შემდეგ მნიშვნელობას,

$$C_{A\tau} = C_{Ao}^{(N)} (1 - e^{-k\tau}), \quad (5)$$

იმის გათვალისწინებით, რომ ფოტოდესორბციისას ნაწილაკთა საერთო რიცხვი ინახება, ანუ

$$C_{A\tau} = C_{Ao}^{(N)} - C_{A\tau}^{(m)} \quad (6)$$

მე-(5) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს

$$\frac{C_{Ao}^{(N)} - C_{A\tau}^{(m)}}{C_{Ao}^{(N)}} = 1 - e^{-k\tau} \quad (7)$$

და საბოლოოდ მივიღებთ

$$\lg \frac{C_{Ao}^{(N)}}{C_{A\tau}^{(m)}} = \frac{k\tau}{2.303} \quad (8)$$

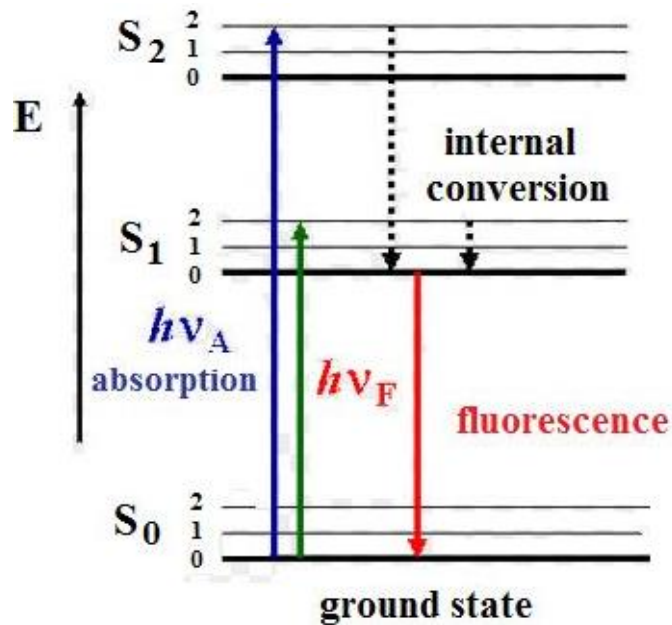
2.1.3 სპექტროფლორიმეტრია

ფლუორესცენციული მეთოდების ფართო გამოყენებას ბიოფიზიკურ, ბიოლოგიურ, სამედიცინო და ქიმიურ კვლევებში განაპირობებს მისი მაღალი მგრძნობიარობა და ასევე, მოსახერხებელი დროითი დიაპაზონი. ფლუორესცენციულ გამოსხივებას ადგილი აქვს სინათლის შთანთქმიდან 10^{-9} - 10^{-8} წმ-ის შემდეგ, დროის ამ ინტერვალში შეიძლება მოხდეს სხვადასხვა ტიპის მოლეკულური პროცესები, რომლებმაც შეიძლება გავლენა იქონიოს გამოსხივების სპექტრზე და ინტენსივობაზე. ამავე დროს, დროის ეს ინტერვალი ძალიან მცირეა იმისათვის, რომ ადგილი ჰქონდეს რაიმე კონფორმაციულ ცვლილებებს. ამიტომ ის ფართოდ გამოიყენება ისეთი ბიოლოგიურად უმნიშვნელოვანესი მოლეკულების შესასწავლად, როგორიცაა - დნმ, ცილები, ლიპიდები და სხვა.

ფლუორესცირების პროცესი სქემატურად მარტივად შეიძლება გამოვსახოთ იაბლონსკის დიაგრამის მეშვეობით (სურ. 11)

S0, S1 და S2 შესაბამისად ძირითადი, პირველი და მეორე სინგლეტური ელექტრონული მდგომარეობებია. თითოეული ეს მდგომარეობა რამდენიმე რხევითი ქვედონისგან შედგება [126]. როგორც წესი, გამოსხივებული სინათლის ტალღის სიგრძე ყოველთვის ნაკლებია შთანთქმულ სინათლესთან შედარებით. ამის მიზეზი ფლუოროფორის სწრაფი რელაქსაციაა S1 მდგომარეობის ქვედა რხევით დონეზე, ანუ ენერგიის დაკარგვა. ფლუოროფორის მდგომარეობის შესახებ ინფორმაციას იძლევა არა მარტო გამოსხივების, არამედ აგზნების სპექტრიც. გამოსხივების სპექტრი ეს არის

გამოსხივებული სინათლის ინტენსივობის დამოკიდებულება ტალღის სიგრძეზე, როდესაც აგზნების ტალღის სიგრძე უცვლელია. ანალოგიურად, აგზნების სპექტრი არის ფიქსირებული ტალღის სიგრძის ინტენსივობის დამოკიდებულება აგზნების ტალღის სიგრძეზე.



სურ. 11 იაბლონსკის დიაგრამა. აღნიშვნები ნახატზე: ლურჯი სწორი ისარი - აგზნება (შთანთქმა) 10^{-15} წამი; შავი წყვეტილი ისარი - რხევითი რელაქსაცია და შინაგანი კონვერსია 10^{-14} - 10^{-11} წამი; წითელი სწორი ისარი - ფლუორესცენცია 10^{-9} - 10^{-8} . S_0 - ძირითადი დონე; S_1 - პირველი აგზნებული სინგლეტური დონე და S_2 - მეორე აგზნებული სინგლეტური დონე.

ფლუორესცენციის ჩაქრობა შეიძლება გამოიწვიოს მრავალმა პროცესმა, მაგალითად რეაქციების მიმდინარეობამ აგზნებული მდგომარეობის დროს, ენერგიის გადასხივებამ, შეჯახებებმა აგზნებულ მდგომარეობაში და სხვა. ფლუორესცენციის ჩაქრობას ფლუოროფორსა და ჩამქრობ აგენტს შორის შემთხვევითი შეჯახების შედეგად [127-130], დინამიური ჩაქრობა ეწოდება. ჩაქრობას, რომელიც გამოწვეულია კომპლექსების ფორმირებით, ეწოდება სტატიკური ჩაქრობა. როგორც დინამიური, ისე სტატიკური ჩაქრობა აღიწერება შტერნ-ვოლმერის ფორმულით:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_q \cdot [Q] \quad (1)$$

სადაც F_0 და F ფლუორესცენციის ინტენსივობებია ჩამქრობი აგენტის გარეშე და მისი თანაობისას, K_q - ჩაქრობის კოეფიციენტი, ხოლო Q - ჩამქრობი აგენტის

კონცენტრაცია. ეს გამოსახულება არ იძლევა საშუალებას გავიგოთ, კერძოდ რომელი სახის ჩაქრობასთან გვაქვს საქმე. მეორეს მხრივ, დინამიური ჩაქრობა იწვევს არამარტო ფლუორესცენციის ინტენსივობის, არამედ ჩაქრობის დროის შემცირებასაც:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (3)$$

სტატიკური ჩაქრობის დროს კი

$$\frac{F_0}{F} = 1 \quad (4)$$

ესე იგი, ფლუორესცენციის ჩაქრობის დროის გაზომვა საშუალებას გვაძლევს გავარკვიოთ რა ტიპის ჩაქრობასთან გვაქვს საქმე.

ცხადია, დინამიური ჩაქრობის ერთ-ერთ განმსაზღვრელ ფაქტორს დიფუზია წარმოადგენს. ტემპერატურის გაზრდა ზრდის დიფუზიას, რასაც დინამიური ჩაქრობის ზრდასთან მივყავართ. კომპლექსის წარმოქმნის ალბათობა კი ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად მცირდება, ე.ი. ამ დროს ადგილი აქვს სტატიური ჩაქრობის შემცირებას.

ფლუორესცენციის ჩაქრობის ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული მექანიზმია ელექტრული აგზნების ენერგიის გადატანა დონორიდან აქცეპტორზე [126-130], რომელსაც ფორსტერის მექანიზმი ეწოდება. ამ დროს შუალედური ფოტონების გამოსხივება არ ხდება, ასეთ პროცესს ადგილი აქვს დონორსა და აქცეპტორს შორის დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების დროს.

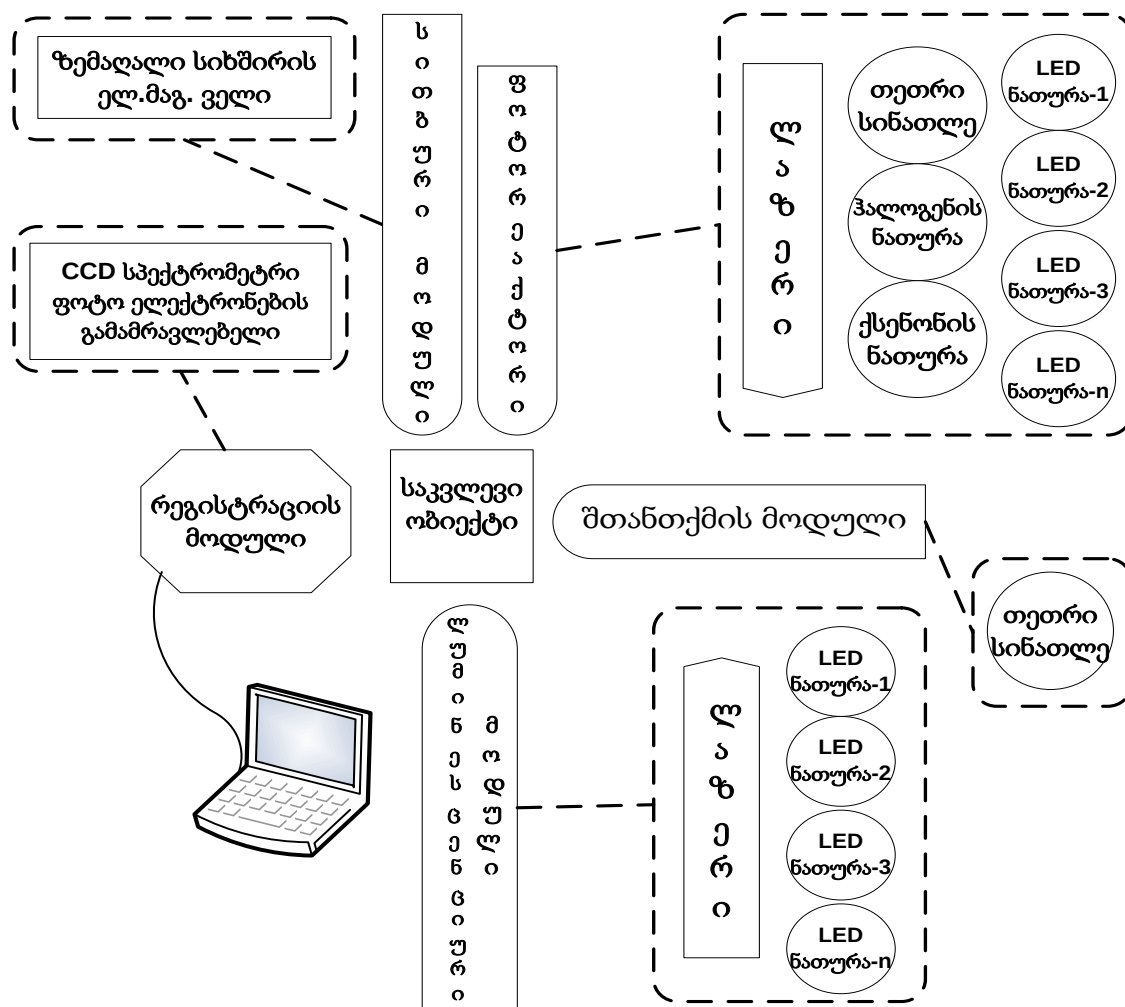
2.2. ექსპერიმენტის აღწერა

2.2.1 ხელსაწყოები

ჩვენი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ, შექმნილია ისეთი, მრავალმოდალური, უნივერსალური ოპტიკური სისტემა, რომელიც გვაძლევს საშუალებას დროის მცირე მონაკვეთებში განვახორციელოთ შესასწავლი ბიოლოგიური ობიექტების განსხვავებული ოპტიკური თვისებების კვლევები.

შექმნილი ოპტიკური სისტემის ტექნიკური რეზულტატი მდგომარეობს იმაში, რომ ერთ დგარზე აიწყო ბიოლოგიური ობიექტების ოპტიკურ-სპექტრომეტრული კვლევის სისტემა, რომელსაც შეუძლია რამოდენიმე სპექტრომეტრული მოდალობის ერთდროული კვლევა, მიღებული ფოტოელექტრონული სიგნალების იმავდროული ანალოგურ-ციფრული დამუშავებით და ამ შედეგების ციფრულ ფორმატში წარმოდენით. დამატებით რეზულტატს წარმოადგენს ისიც, რომ ამით მკვეთრად მცირდება ძვირადღირებული, დასამზადებლად შრომატევადი და სტანდარტიზაციის კუთხით ძნელად უზრუნველსაყოფი საექსპერიმენტო ბიოლოგიური ობიექტების ხარჯი და ამავე დროს იზოგება არანაკლებ ძვირად ღირებული ადამიანური რესურსები.

სიმარტივისთვის, ბლოკ-სქემაზე ოპტიკური სისტემა (სურ.12) სქემატურად შეიძლება წარმოვადგინოთ, როგორც სისტემა, რომელიც შედგება ურთიერთინტეგრირებული რამდენიმე ძირითადი მოდულისგან. ესენია: შთანთქმის მოდული, ლუმინესცენციის მოდული, ფოტორეაქციების მოდული (ფოტორეაქტორი), სითბური მოდული და რეგისტრაციისა და მონაცემთა დამუშავების მოდული. თითოეული აქ ჩამოთვლილი მოდული თავის მხრივ მრავალ კომპონენტია. მათში შედის ისეთი ოპტიკური კომპონენტები, როგორებიცაა: სინათლის წყაროები, მიმღებები, საკვლევი ობიექტის სამაგრი მაგიდა, კიუვეტები, ოპტიკური რელსები, რეიტერები, ლინზები, ოპტიკური ფილტრები, მონოქრომატორი, ფოტორეაქტორი, დიაფრაგმები, სპექტროგრაფი, შუქმტარი ბოჭკო, კომპიუტერი და სხვა.



სურ.12 ერთ ოპტიკურ დგარზე აწყობილი მრავალ ელემენტიანი ოპტიკური დანადგარის ბლოკ-სქემა.

ლაბორატორიული ოპტიკური სისტემის მრავალმოდულობა განისაზღვრება მისი ფუნქციონალური შესაძლებლობებით. კერძოდ, ხსენებული ოპტიკური სისტემის საშუალებით შესაძლებელია სხვადასხვა რაობის ოპტიკური სპექტრებისა და მათი მონოქრომატული კომპონენტების ერთდროულად გაზომვა. ოპტიკურ სპექტრებში იგულისხმება შთანთქმის, გაბნევის და ფლოუორესცენციის სპექტრები. ხსენებული ოპტიკური სისტემა შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა მასალებისა და ნივთიერებების კომპლექსური სპექტრალური ანალიზისთვის. ოპტიკურ სისტემაში გამოყენებულია აგზნების ორი არხი, რომელიც საკვლევ თხევად (კიუვეტაში მოთავსებულ) ან მყარ ნიმუშს განჭოლავს, ეს არხები სივრცულად ერთმანეთისგან

აცილებულია, თუმცა ერთი არხის სიბრტყის პროექცია მეორეზე - არხების ურთიერთმართობულ კონფიგურაციას ქმნის. თითოეულ არხს ქმნის კოლიმირებული სინათლის სხივი, რომელიც ლაზერის ან სითბური წყაროს გამოსხივებით მიიღება. შთანთქმისთვის გამოიყენება თეთრი სინათლის წყარო. რაც შეეხება გაბნევის და ფლუორესცენციის სპექტრებს, აქ სინათლის კვაზიმონოქრომატული წყაროები გამოიყენება (ლაზერი, LED - შუქდიოდის ნათურები). შთანთქმის, ფლუორესცენციისა და გაბნევის სპექტრების გაზომვა ხორციელდება ორი გზით. ერთ შემთხვევაში გამოიყენება მონოქრომატორი და ფოტოელექტრონების გამამრავლებელი (ფეგ) ხოლო, მეორე შემთხვევაში გამოიყენება სპექტროგრაფი და მკხ დეტექტორი (მკხ - მუხტით კავშირიანი ხელსაწყო, ინგლისური აბრევიატურა - CCD, Charge-Coupled Device). რეგისტრაციის ყველა შემთხვევაში ხორციელდება დეტექტორის სიგნალის ციფრულ ფორმატში გადაყვანა და პერსონალურ კომპიუტერში სპექტრალური ფორმების ვიზუალური და მისი შემადგენელი მონოქრომატული კომპონენტების ამპლიტუდების ციფრული გამოსახვა. სხვადასხვა მოდალობის გაზომვები ტარდება, პრაქტიკულად ერთდროულად.

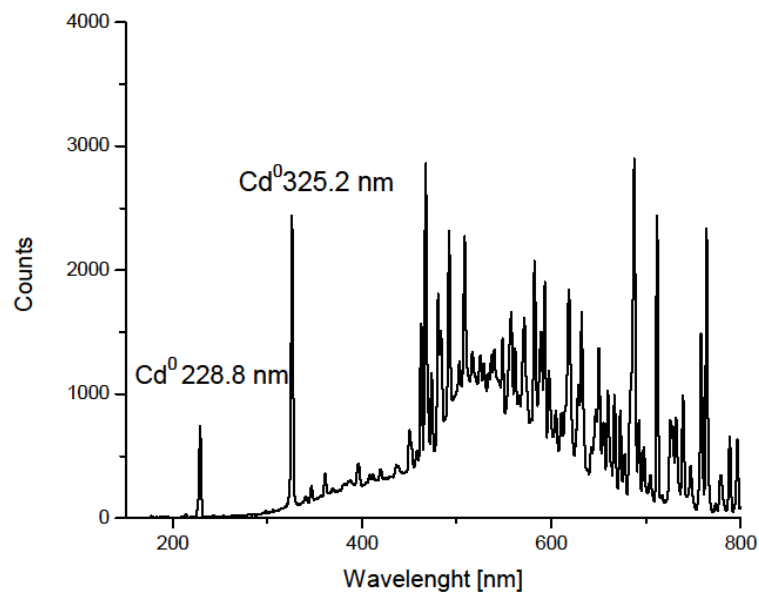
ამგვარი შედეგი მიიღწევა იმით, რომ ერთ სისტემაში ერთიანდება, როგორც შთანთქმა-გაბნევის და ლუმინესცენციის გამომწვევი სხვადასხვა წყაროები, ასევე ამ პროცესებით მიღებული ფოტოსიგნალების აღმრიცხავი დეტექტორები. აღნიშნული გაზომვებისთვის, ბიოლოგიური ობიექტით შევსებული სპექტროსკოპიული კიუვეტა განლაგდება ისე, რომ შთანთქმის სიგნალის მისაღებად, მის ერთ წახნაგს დაეცემა თეთრი სინათლე ან ამ სინათლის რომელიმე (სპეციალური ფოტორეაქტორის გამოყენებით გამოყოფილი) მონოქრომატული შემადგენელი, ხოლო კიუვეტის ზედა მხრიდან დაეცემა ასევე მონოქრომატული ტალღა ლუმინესცენციის აღსაძვრელად. ზემოდან დაცემული მონოქრომატული ტალღის მისაღებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას, თეთრი სინათლიდან გამოყოფილი სინათლის რომელიმე ფერი, შუქდიოდი და ასევე სხვადასხვა ტალღის სიგრძის როგორც უწყვეტი, ისე იმპულსურ რეჟიმში მოქმედი ლაზერი.

ოპტიკურ სისტემაში გათვალისწინებულია აგრეთვე ნიმუშების ოპტიკური თვისებების ტემპერატურული დამოკიდებულების კვლევის შესაძლებლობაც. ამ მიზნის განსახორციელებლად გამოყენებულია ელექტრო-მაგნიტური ველის ზემადი

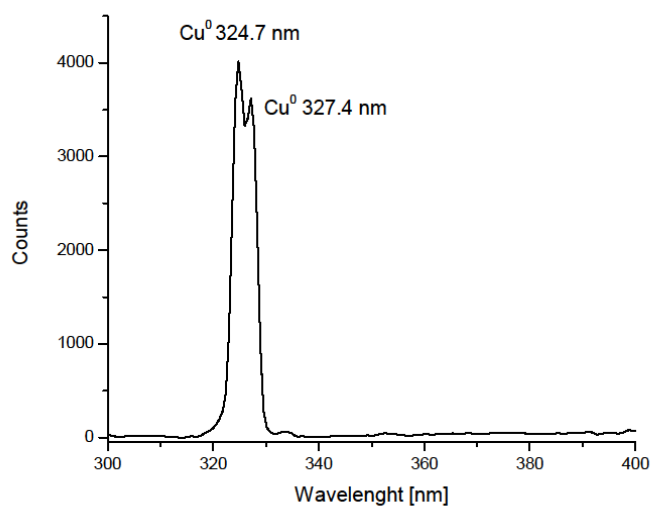
სიხშირის გენერატორი, რომელიც იძლევა კიუვეტაში მოთავსებული საკვლევი ნივთიერების ტემპერატურის მართვისა და იმავდროულად ოპტიკური მანიპულაციების ჩატარების შესაძლებლობას. კერძოდ, სპეტროსკოპიული კიუვეტა, რომელშიც მოთავსებულია ნიმუში, ისე თავსდება ელ. მაგ. გენერატორის ხვეიებში, რომ ოპტიკური სისტემის სხივთა სვლას ხელი არ ეშლება და შედეგად ვიღებთ ნიმუშის სპექტრალური მახასიათებლების სრული სპექტრის მიღების შესაძლებლობას ნიმუშის მართვადი ტემპერატურის ფონზე.

წარმოდგენილი ოპტიკური სისტემის საშუალებით ჩატარებული კვლევების შედეგები წარმოდგენილია სადოქტორო ნაშრომში.

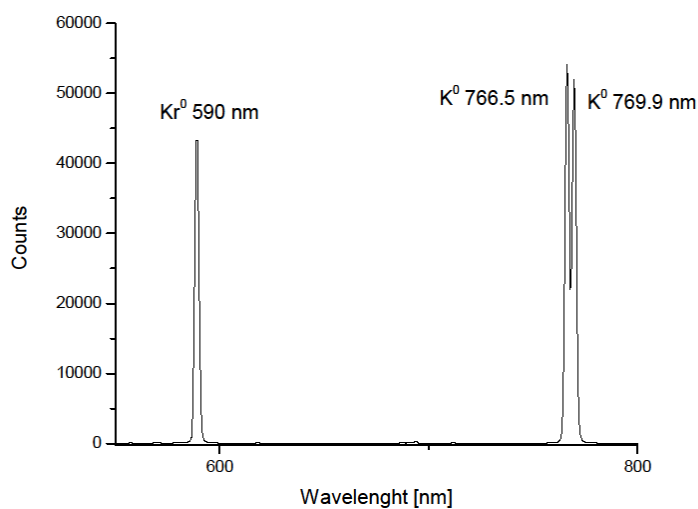
სურათებზე 13, 14 და 15-ზე მოცემულია კადმიუმის (Cd), სპილენძის (Cu), კრიპტონის (Kr) და კალიუმის (K) უელექტროდო ნათურების ატომურ-ემისიური სპექტრები.



სურ.13 კადმიუმის (Cd) უელექტროდო ნათურის ატომურ-ემისიური სპექტრი.



სურ.14 სპილენძის (Cu) უელექტროდო ნათურის ატომურ-ემისიური სპექტრი.



სურ.15 კრიპტონის (Kr) და კალიუმის (K) უელექტროდო ნათურების ატომურ-ემისიური სპექტრები.

ჩვენს მიერ ლაბორატორიაში შექმნილი ოპტიკური სისტემის გამოცდამ ექსპერიმენტულად დაამტკიცა ამ სისტემის ზემოთ მოყვანილი უპირატესობები. ბოლო 4 წლის განმავლობაში, ოპტიკური სისტემის გამოყენებით განხორციელდა დნმ-ის და დნმ-ინტერკალატორი-ნანონაწილაკი კომპლექსების ოპტიკური კვლევები, კერძოდ კი გაზომილ იქნა ამ ნაერთებისა და მათზე ფოტოინდუცირებული ზემოქმედების

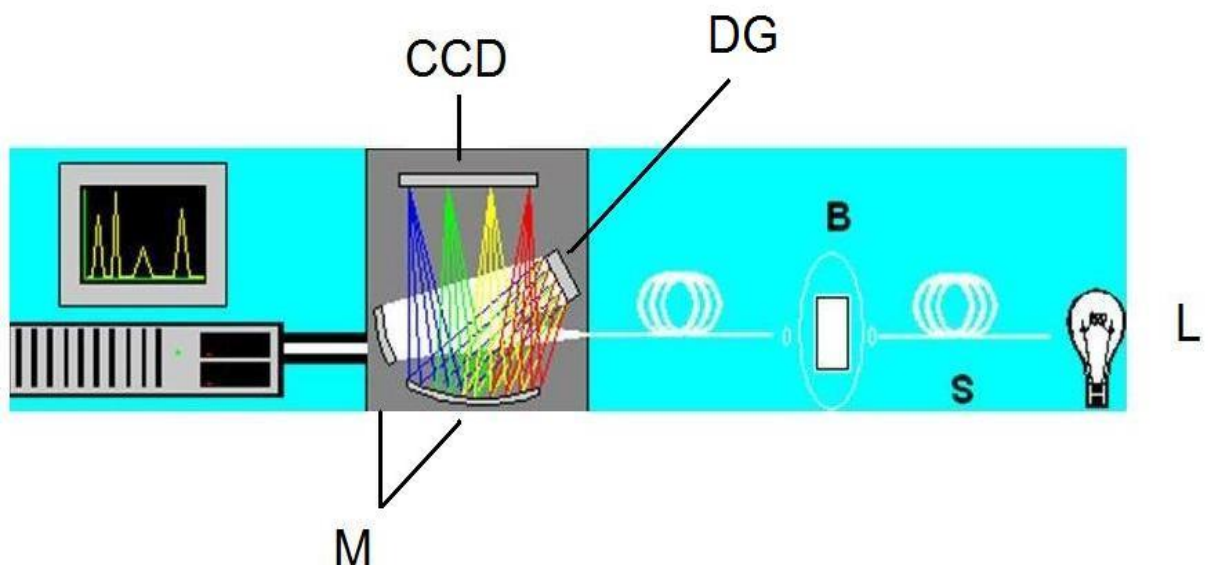
შედეგად განხორციელებული ცვლილებების ამსახველი შთანთქმისა და ფლუორესცენციის სპექტრები.

აღსანიშნავია, რომ წარმოდგენილი ოპტიკური კვლევის სისტემა წარმოადგენს ბიოლოგიური და არა მარტო ბიოლოგიური ობიექტების ოპტიკური თვისებების კვლევის მძლავრ და მეტად მოსახერხებელ ინსტრუმენტს. სამეცნიერო კვლევებში მისი გამოყენება ბევრად ზრდის ექსპერიმენტების წარმადობას და ამცირებს გაზომვების შესაძლო უზუსტობების ალბათობას, რასაც განაპირობებს ბიოლოგიური საკვლევი ობიექტებისთვის დამახასიათებელი დროის ფაქტორის მნიშვნელობა.

ოპტიკურ-ბოჭკოვანი სპექტრომეტრი

შთანთქმის სპექტრების რეგისტრაცია ხდებოდა კომპაქტური, პრეცესიული, მობილური, მცირე ენერგო მოხმარებიანი ოპტიკურ-ბოჭკოვანი სპექტრომეტრის **AvaSpec ULS2048-USB2**-ის საშუალებით (სურ.16).

ულტრაიისფერ არეში სინათლის წყაროდ ვიყენებდით დეიტერიუმის ნათურას და ხილურ არეში კი კვარცის ჰალოგენური ვარვარების ნათურას.



სურ. 16 ულტრასპექტროსკოპიის ბლოკ სქემა: L- სინათლის წყარო; S -
შუქგამტარი; B - კიუეტა ნიმუშით; M - სარკეები; DG - დიფრაქციული მესერი;
CCD – მუხტით კავშირიანი ხელსაწყო.

მონაცემთა შეგროვება, დამუშავება და ვიზუალიზაცია ხორციელდებოდა პერსონალურ კომპიუტერთან მიერთებული მუხტით კავშირიანი ხელსაწყოთი და

სპეციალური კომპიუტერული პროგრამებით, ხოლო სპექტრები გამოისახებოდა კომპიუტერის დისპლეიზე. ექსპერიმენტისთვის გამოყენებული იყო 1სმ ფლუორესცენტული კვარცის კიუვეტები, საკვლევი ნიმუშის მოცულობა კი შეადგენდა 1,5 მლ-ს.

ლაზერი ექსპერიმენტებში გამოიყენებოდა 200 მვტ-ის სიმძლავრის ნახევარგამტარული ლაზერი ($\lambda = 457\text{ნმ}$).

2.2.2 მასალები

დნმ. ცდები ჩატარებული იყო ხბოს თიმუსის დნმ-ის (40% GC) კომერციულ პრეპარატზე ფირმა SIGMA. დნმ გახსნილი იყო 0.01 მოლ. NaNO_3 -ის ხსნარში - ფონური ელექტროლიტის $\text{pH} \approx 6$ პირობებში. დნმ-ის კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით ულტრაიისფერი აბსორბციული სპექტროფოტომეტრით. ამასთან მოლეკულური ექსტინქციის კოეფიციენტი აღებული გვექონდა $\varepsilon = 6600 \text{ სმ}^{-1} \text{ მოლ}^{-1} (\text{P}) (\lambda = 260 \text{ ნმ})$.

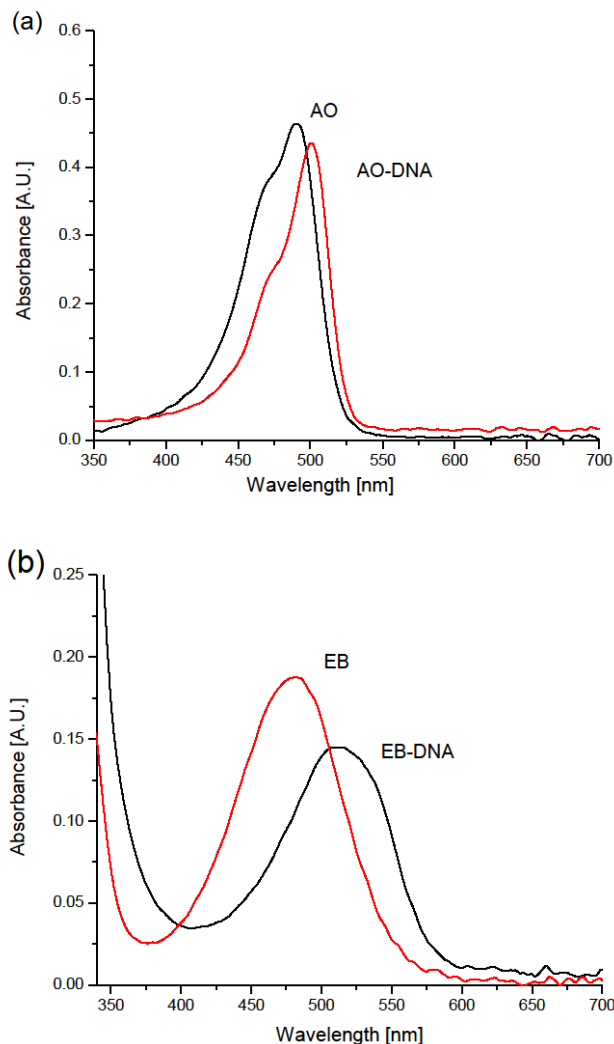
Ag ნანონაწილაკები. გამოყენებული იქნა წყალში შეტივტივებული 1-2ნმ დიამეტრის ზომის და 200 ppm კონცენტრაციის მქონე ვერცხლის ნანონაწილაკები, ფირმა DDS Inc, NJ. ამასთან მოლეკულური ექსტინქციის კოეფიციენტი აღებული გვექონდა $\varepsilon = 7160 \text{ მოლ}^{-1} (\text{Ag}^0) (\lambda = 430.15\text{ნმ} \pm 0.15\text{ნმ})$.

იონები. ცდებში გამოყენებული იყო AgNO_3 -ის მარილი, გამხსნელად გამოიყენებოდა ბიდისტილირებული წყალი. Ag^+ იონების კონცენტრაციები განსაზღვრული იყო კომპლექსომეტრული ტიტრირებით. ასევე ექსპერიმენტებში გამოყენებულ იყო Cu^{2+} ქლორიდი (CuCl_2), იონის კონცენტრაცია განსაზღვრული იყო სპექტრომეტრალურად.

ინტერკალატორები. ცდებში ასევე გამოყენებული იყო ფირმა SIGMA-ს გამოშვების აკრიდინ ნარინჯისფერი (AO) და ეთიდიუმბრომიდი (EB) (სურ. 17). AO და EB ოპტიკური მახასიათებლები წარმოდგენილია ცხრილ 5-ში. ინტერკალატორების ძირითადი ხსნარები მზადდებოდა 10^{-3} მოლარობით, რომლებიდანაც უშუალოდ ექსპერიმენტის დაწყების წინ მიიღებოდა საღებავის საჭირო კონცენტრაციები. აკრიდინ ნარინჯისფერის და ეთიდიუმბრომიდის კონცენტრაცია განსაზღვრული იყო

სპექტრომეტრულად. AO-ს მოლეკულური ექსტინქციის კოეფიციენტი აღებული გვექნა $\varepsilon = 44300 \text{ სმ}^{-1} \text{ მოლ}^{-1}$, ხოლო EB-ს მოლეკულური ექსტინქციის კოეფიციენტი აღებული გვექნა $\varepsilon = 5600 \text{ სმ}^{-1} \text{ მოლ}^{-1}$.

გამხსნელები. გამხსნელად (ყველა შემთხვევაში) გამოყენებული იყო NaNO_3 -ის ხსნარი. ეს ყოველივე გაკეთებული იყო იმისათვის, რომ ერთის მხრივ გაზრდილიყო დნმ-ის თერმოსტაბილურობა და მეორეს მხრივ ქმნიდა ვერცხლის იონების შეკავშირების თანაბარ პირობებს. ჩვენი არჩევანი შეჩერდა NaNO_3 და არა NaCl -ზე რადგანაც, ცდებში გამოყენებული ნაწილაკებისთვის და ვერცხლის იონებისთვის არ შეიძლება Cl^- -ის გარემოში მოხვედრა (ილექება).



სურ. 17 (ab) თავისუფალი და დნმ-ბმული აკრიდინ ნარინჯისფერის (AO) და ეთიდიუმბრომიდის (EB) შთანთქმის სპექტრები. [დნმ]- 2.8×10^{-4} მოლ/ლ (P), [AO]- 0.14×10^{-4} მოლ/ლ, [EB]- 0.14×10^{-4} მოლ/ლ, $[\text{NaNO}_3]$ - 10^{-2} მოლ/ლ.

ცხრილი 5. ინტერკალატორების მონომერულ და დნმ კომპლექსებში ოპტიკური და ფლუორიმეტრული მახასიათებლები.

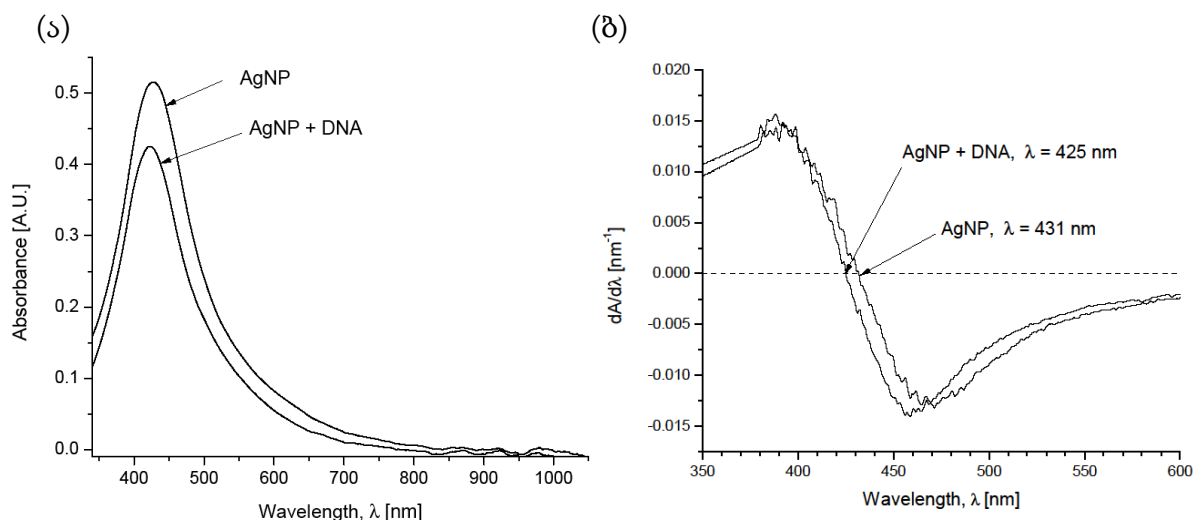
ინტერკალატორების ოპტიკური და ფლუორიმეტრული მახასიათებლები	EB		AO	
	წყალში	დნმ-ში	წყალში	დნმ-ში
შთანთქმის მაქსიმუმი (ნმ)	480 [68,69]	520 [64,57]	492 [58, 64]	502 [58, 64]
მოლარული ϵ -კოეფიციენტი (მოლ ⁻¹ სმ ⁻¹)	5600 [68,69]	4700 [64,57]	68500 [58, 64]	58500 [58, 64]
ფლუორესცენციის მაქსიმუმი (ნმ)	580 [57,63]	580 [57,63]	525 [58, 64]	522 [58, 64]
ფლუორესცენციის აბსოლუტური კვანტური გამოსავალი	0,11 [57,63]	0,68 [57,63]	0,34 [62,64]	0,78 [62,64]
სიცოცხლის დრო τ (წმ)	1,75 [57,63]	22,1 [57,63]	1,5 [62,64]	5,2 [62,64]

III შედეგები და მათი განხილვა

3.1 დნმ როგორც კატალიზატორი ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში

3.1.1 Agნნ-ის ჟანგვა

სურათ 18 (ა)-ზე მოცემულია Agნნ-ის და Agნნ-დნმ კომპლექსის შთანთქმის სპექტრები, ხოლო სურათ 18 (ბ) წარმოდგენილია აღნიშნული შთანთქმის სპექტრების პირველი რიგის წარმოებულები. ჩვენს მიერ შესწავლილ 1-25მ ზომის ვერცხლის ნანონაწილაკების კოლოიდალური სუსპენზიის შთანთქმის სპექტრების (სურ. 18(აბ)) ანალიზით დადგინდა, რომ ადგილი აქვს ურთიერთქმედებას დნმ-სა და Agნნ-ს შორის, რის შედეგადაც Agნნ-ის სპექტრი (მაქსიმუმი $\lambda=430.1\pm0.15\text{მ}$) განიცდის მოკლეტალღოვან ე.წ. ჰიფსოქრომულ წანაცვლებას 6 ნმ-ით. აგრეთვე გამოვლენილია ნანონაწილაკების შთანთქმის ინტენსივობის შემცირება დნმ-თან ურთიერთქმედების დროს, დაიმზირება შთანთქმის შემცირება ე.წ. ჰიპოქრომული ეფექტი $\approx 20\%$.



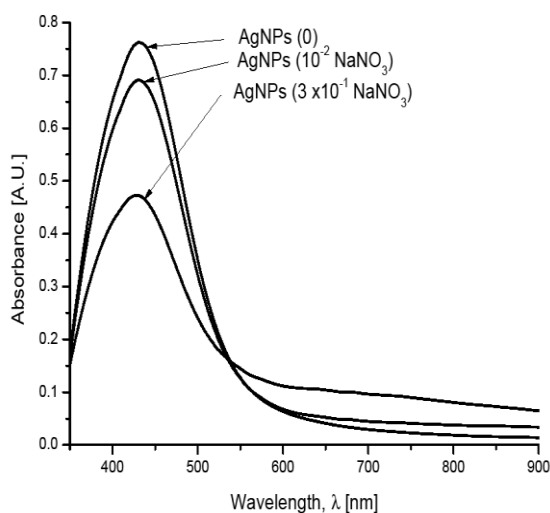
სურ.18(ა) Agნნ-ის და Agნნ-დნმ კომპლექსების შთანთქმის სპექტრები. **(ბ)** Agნნ-ის და Agნნ-დნმ კომპლექსების შთანთქმის სპექტრების პირველი რიგის წარმოებულები. $[\text{Agნნ}]-0.74 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0), $[\text{დნმ}]-1.6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{NaNO}_3]-10^{-2}$ მოლ/ლ.

Agნნ-ის სპექტრის (სურ.18 (ბ)) მოკლეტალღოვან უბნისკენ წანაცვლება გვიჩვენებს, რომ Agნნ-ის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს ვერცხლის ნანონაწილაკებში

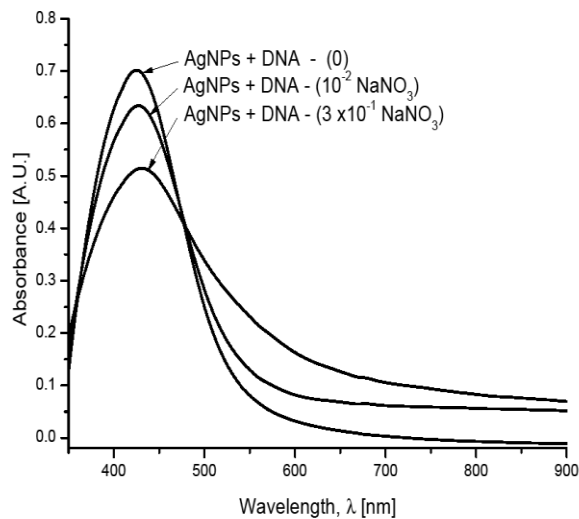
ვერცხლის ატომების (Ag^0) ურთიერთქმედების შესუსტებას, ნანონაწილაკების გარკვეული გაფაშარებით. შთანთქმის ზოლის ინტენსივობის შემცირება კი გამოწვეულია იმის გამო, რომ AgNPs -ის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს თვით AgNPs -ის ჟანგვას ე.წ. კოროზიას.

განვიხილოთ, ჰიდროქსონიუმის იონებით დნმ-თან კომპლექსში მყოფი AgNPs -ის ჟანგვის მოვლენა. წყალხსნარებში დნმ-ის ურთიერთქმედება AgNPs -თან და ჰიდროქსონიუმის (H_3O^+) იონებთან, იწვევს შემდეგი კომპლექსების წარმოქმნას, კერძოდ როგორიცაა: AgNPs -დნმ და H_3O^+ -დნმ კომპლექსები. იმის გათვალისწინებით, რომ H_3O^+ იონების ადსორბცია დნმ-ის ზედაპირზე მობილური ხასიათისაა და შესაბამისად H_3O^+ -ის კონცენტრაცია ($\sim 10^{-6}$ მოლ/ლ) სავსებით საკმარისია რათა ის შევიდეს რეაქციაში დნმ-ის ზედაპირზე ადსორბირებულ $\text{AgNPs}(n)$ -თან და მოხდეს, H_3O^+ -იონების AgNPs -თან კომპლექსების ($\text{H}_3\text{O}^+-\text{AgNPs}$) ფორმირება.

როგორც ჩვენთვის არის ცნობილი, დღეისათვის არ არსებობს ლიტერატურული და ელექტრონული მონაცემები დნმ-ის ზედაპირზე O_2 და NO_3^- მოლეკულების მობილური ადსორბციის შესახებ, თუმცა ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტებიდან ნათლად ჩანს, რომ NO_3^- (0.3 მოლ/ლ) მაღალმა კონცენტრაციებმა შეიძლება გამოიწვიოს AgNPs -ის დაჟანგვა (სურ. 19 და 20).



სურ.19 AgNPs შთანთქმის სპექტრებზე სხვადასხვა კონცენტრაციის იონური ძალის გავლენა. $[\text{AgNPs}]=0.7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0), $[\text{NaNO}_3]=10^{-2}$ მოლ/ლ (C_1); $[\text{NaNO}_3]=3 \cdot 10^{-1}$ მოლ/ლ (C_2).



სურ.20 Agნნ-დნმ კომპლექსების შთანთქმის სპექტრებზე სხვადასხვა კონცენტრაციის იონური ძალის გავლენა. $[Agნნ]-0.7 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0), $[დნმ]-1.8 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[NaNO_3]-10^{-2}$ მოლ/ლ (C_1); $[NaNO_3]-3 \times 10^{-1}$ მოლ/ლ (C_2).

ჯერ კიდევ 1980 წელს ვ. ბრეგადის მიერ [123], შემოთავაზებული იქნა განმარტება - წყალხსნარებში სხვადასხვა იონების და მოლეკულების სწრაფვა ჰიდრატირებული ელექტრონის მიმართ მიჩნეულია, როგორც ჰიდრატირებული ელექტრონის ΔG_a აქტივაციის ენერგიის შებრუნებული სიდიდე, რომელიც აუცილებელია ორგანულ და არაორგანულ ნივთიერებების წყალხსნარებში რეაქციის წარმართვისათვის. ამ შემთხვევაში სიჩქარის მუდმივა გამოითვლება შემდეგი გამოსახულებით: $k_{e^-/aq} = 10^{11} \exp(-\Delta G_a/RT)$. აღნიშნული მიდგომა იყო გამოყენებული, როგორც მაგალითი დნმ-ის ურთიერთქმედების შესასწავლად გარდამავალი მეტალის იონებთან. ულტრაიისფერი შთანთქმის სპექტროსკოპიის გამოყენებით იყო ნანახი, რომ როგორც წესით, რაც უფრო დიდია ჰიდრატირებული ელექტრონის სიჩქარის კონსტანტის ($k_{e^-/aq}$) მნიშვნელობა მეტალის იონებთან, მით უფრო ძლიერია მათი (მეტალის იონების) ურთიერთქმედება დნმ-თან [39]. ცხრილ 6-ში წარმოდგენილია ჰიდრატირებული ელექტრონის სიჩქარის კონსტანტები ($k_{e^-/aq}$) და აქტივაციის ენერგიის შებრუნებული მნიშვნელობა ($1/\Delta G_a$), შემდეგი რეაქციებისთვის: Ag^+ , H_3O^+ , NO_3^- იონებისთვის, O_2 , H_2O და დნმ მოლეკულებისთვის, ამას გარდა, ცხრილის ბოლო სვეტზე წარმოდგენილია რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა კონცენტრაციები.

ცხრილი 6. ჰიდრატირებული ელექტრონის სიჩქარის რეაქციის კონსტანტები და აქტივაციის ენერგიის შეზღუდვით მნიშვნელობა Ag^+ , H_3O^+ , NO_3^- იონებისთვის, O_2 , H_2O და დნმ მოლეკულებისთვის, და მათი კონცენტრაციები ხსნარში.

იონები და მოლეკულები	pH	$k_{e-/aq}$ ($\text{მოლ}^{-1}\text{წმ}^{-1}$)	$\Delta G a^{-1}$ (კკალ/მოლ)	კონცენტრაცია ხსნარში (მოლ/ლ)
Ag^+	7	$3.2 \cdot 10^{10}$	1.468	$1.1 \cdot 10^{-4}$
AgNPs	6	-	-	$0.74 \cdot 10^{-4} (\text{Ag}^0)$
H_3O^+	4-5	$2.36 \cdot 10^{10}$	1.157	$0.3 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	7	$1.1 \cdot 10^{10}$	0.757	10^{-2}
H_2O	8.4	$1.6 \cdot 10^1$	0.074	-
Na^+	7	$<10^5$	0.121	$0.8 \cdot 10^{-4}$
O_2	7	$1.88 \cdot 10^{10}$	1	$1.33 \cdot 10^{-6}$
DNA	7	$\sim 10^8$	0.242	$2 \cdot 10^{-4} (\text{P})$

მაშასადამე, დნმ-ის კატალიზური თვისება შეიძლება აიხსნას, როგორც დნმ-ის უნარი მოხდეს, როგორც H_3O^+ ($pK \sim 4$) ადსორბცია ასევე პირველი რიგის გარდამავალი მეტალის იონების M^{2+} ($pK = 4 - 6$) ადსორბცია დნმ-ის ორმაგ სპირალზე [93]. უნდა აღინიშნოს, რომ დნმ-ს წყალხსნარის pH ჩვეულებისამებრ ახლოა ნეიტრალურთან ($pH \cong 5.5-6$). ეს ნორმალური სიდიდეა არაბუფერული ხსნარებისათვის, რომლებიც ჩვეულებრივ გამოიყენება დნმ-ის და გარდამავალი მეტალების იონების ურთიერთქმედების შესასწავლად. ხსნარებში pH -ის ასეთი კონცენტრაციის პირობებში H_3O^+ იონებისთვის იქმნება ხელსაყრელი გარემო, მოხდეს ჰიდრატირებული ელექტრონის შეტევა დნმ-ზე, ვინაიდან H_3O^+ იონების ადსორბცია დნმ-ზე არის მობილური ხასიათის [95]. მაშასადამე, დნმ-ის ზედაპირზე შეიძლება ადსორბირდეს როგორც H_3O^+ იონები ასევე Ag^+ -ბი, დნმ როგორც კატალიზატორი უზრუნველყოფს Ag^+ -ის ჟანგვის რეაქციას. ასე რომ, შეიძლება გამოითქვას გარკვეული მოსაზრება: დნმ-ის ზედაპირზე არსებულ $\text{Ag}^+-\text{H}_3\text{O}^+$ კომპლექსებში, H_3O^+ იონები გამოიწვევენ ელექტრონის ამოგდებას ნანონაწილაკის ვერცხლის ატომებისგან, რის შედეგადაც მივიღებთ დნმ-ის ზედაპირზე როგორც Ag^+ ასევე $\dot{H}$ რადიკალს (რადგანაც $\dot{H}$

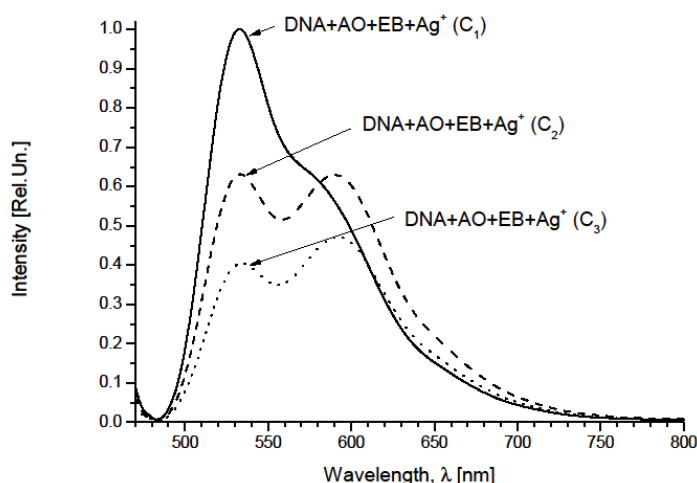
რადიკალს ახასიათებს მაღალი სწრაფვა $\dot{H}$ რადიკალის მიმართ (სიჩქარის კონსტანტა $k=1.3 \times 10^{10} \text{მოლ}^{-1} \times \text{წმ}^{-1}$) შედეგადაც ისინი წარმოქმნიან წყალბადის მოლეკულას $\text{H}_2\uparrow$) შემდგომში წყლის მოლეკულები აიძულებენ Ag^+ იონს დატოვოს Ag^{n-} -ბი და გადავიდეს წყალხსნარში, დნმ-ს კი ახასიათებს მაღალი სწრაფვა Ag^+ იონის მიმართ ($pK \geq 10$), რის შედეგადაც ჩვენ მივიღებთ შემდეგ კომპლექსებს: $\text{Ag}^+ - \text{დნმ}$ და $\text{Ag}^{n-}(n-1) - \text{დნმ}$.

აუცილებელია აღინიშნოს, რომ ექსპერიმენტში გამოყენებულ იქნა Ag^{n-} -ბი რომელთა ზომებია 1-2 ნმ, შესაბამისად მათი (Ag^{n-}) კონცენტრაცია მინიმუმ ორი რიგით ნაკლებია ვიდრე ატომური კონცენტრაცია (ერთი ატომის), რომელიც წარმოდგენილია ნანონაწილაკებში. თუ დავუშვებთ, რომ ყველა ნანონაწილაკი ადსორბირებულია დნმ-ის ზედაპირზე და ისინი ურთიერთქმედებენ დნმ-ის ორმაგ სპირალთან მაჟორული (დიდი) ღარიტ და მათი (Ag^{n-} -ბის) საშუალო ზომა 1.5 ნმ-ია, ჩვენ შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ საშუალო მანძილი დნმ-ზე ადსორბირებული Ag^{n-} -თვის თითქმის 60 ნმ-ია (1 ნაწილაკი 170 ფუძეთა წყვილზე).

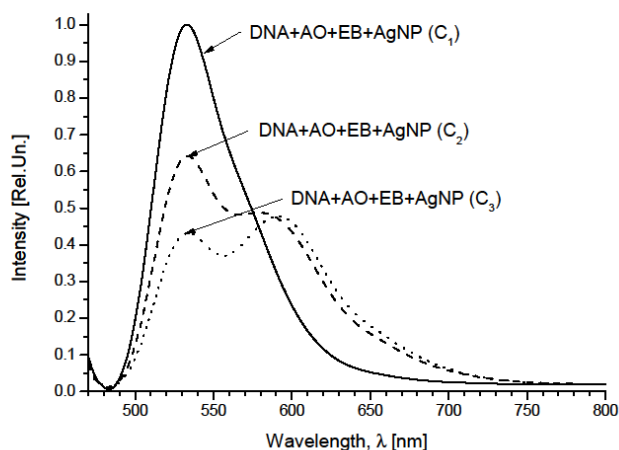
Ag^{n-} -ის დაჟანგვის შედეგად ხსნარში როგორც კი იწყება H_3O^+ შემცირება წყალი განიცდის დისოციაციას OH^- და H^+ , რის შედეგადაც ხსნარში H_3O^+ იონების რაოდენობა იმატებს, სანამ სისტემაში არ მიიღწევა ახალი დინამიკური ბალანსი. ე.ი. ვერცხლის ნანონაწილაკების ადსორბციის დროს დნმ-ის ზედაპირზე, ხდება Ag^{n-} -ის კოროზია Ag^+ -ის დონეზე, რაც გამოწვეულია ხსნარში ჰიდროქსონიუმის (H_3O^+) იონებით. ვერცხლის ნანონაწილაკების ადსორბციის დროს დნმ-ი წარმოადგენს მასთან მიმართებაში საკმაოდ აგრესიულ გარემოს, ვინაიდან Ag^+ იონებს დნმ-თან ახასიათებს საკმაოდ მაღალი სტაბილობის კონსტანტა ($pK \geq 10$). ჯერ კიდევ ვილჰელმა და დონმა (1969 წელს) [125] აჩვენეს, რომ Ag^+ იონები წარმოქმნიან დნმ-ის G-C წყვილში ორი ტიპის შიდა სფერულ კომპლექსებს: ხელატურ (N7G და O6G) და ხაზოვან ჯაჭვებს შორის ე.წ. *inter-strend* კროსლინკ (N1G-N3C) კომპლექსებს. ავტორებს მიაჩნიათ, რომ მეორე ტიპის კომპლექსის ფორმირება [125] შესაძლებელია, იმ შემთხვევაში როდესაც დნმ-ის N1G-დან გამოთავისუფლდება ჰიდრატირებული H_3O^+ იონები. მაშასადამე ეს არის კიდევ ერთი დამატებითი მექანიზმი იმისა, რომ ხსნარში მოხდეს H_3O^+ -ის წარმოქმნა.

ჩვენი მიდგომის, დნმ-ზე ადსორბირებული Ag^{n-} კოროზიის უკეთესად შესასწავლად, ჩვენ ჩავატარეთ Ag^{n-} -ის და Ag^+ -ის (AgNO_3) შედარებითი ფლუორიმეტრული ანალიზი

ელექტრონული აგზნების ენერგიის არაგამოსხივებად გადატანაზე დნმ-ში, ინტერკალირებული დონორიდან (AO-ს მოლეკულა) აქცეპტორზე (EB-ს მოლეკულა). შედეგები წარმოდგენილია სურათ 21 და 22-ზე, დნმ-ის (2.8×10^{-4} მოლ/ლ (P) და 1.4×10^{-4} მოლ/ლ ფუზე წყვილი) და ინტერკალატორების (0.14×10^{-4} მოლ/ლ) კონცენტრაციები შერჩეულ იქნა ისეთი თანაფარდობით, რომ ინტერკალატორები საშუალოდ იყოს განლაგებული, დნმ-ის ყოველ 6 ფუძეთა წყვილზე ან მანძილი მათ შორის იყოს 2 ნმ-ი ($0.34 \text{ ნმ} \times 6 \text{ დნმ B ფორმისთვის}$). ორივე სურათზე წარმოდგენილი ფლუორესცენციის სპექტრები ცხადყოფს, რომ AO-დან EB-ზე ენერგიის გადატანის ეფექტურობა არის დაბალი, სანამ ხსნარს არ დავამატებდით Ag^+ იონებს და AgN -ს. მცირე რაოდენობით Ag^+ და AgN -ის დამატების შემდეგ კი ენერგიის გადატანის ეფექტურობა განსაკუთრებით იზრდება. ე.ი. AgN და Ag^+ იონების მსგავსი ზემოქმედება AO-დან EB-ზე ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე მიუთითებს AgN -ის კოროზიაზე დნმ-თან ურთიერთქმედებისას (Ag^+ იონების დონემდე) და არ გამორიცხავს სხვა ქცევას AO-სა და EB-ს ბმის ადგილების გადანაწილებას, რის შედეგადაც AO და EB მოლეკულები დნმ-ში უფრო ახლოს განლაგდება, რაც ასევე ხელს უწყობს მათ შორის ენერგიის გადატანის ეფექტურობის გაზრდას.



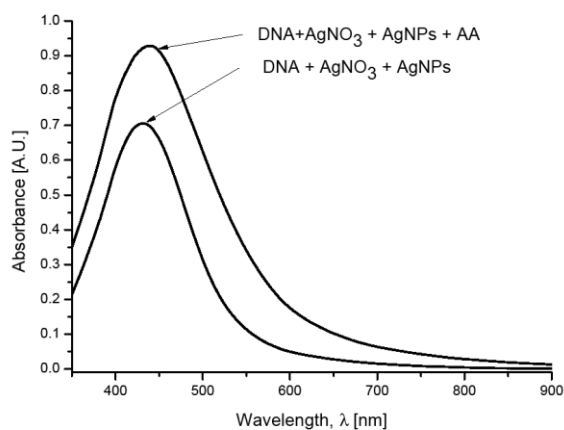
სურ.21 Ag^+ იონების მიერ ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში. [დნმ]- $2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [Ag^+]-0 მოლ/ლ (C_1), [Ag^+]- $6.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_2), [Ag^+]- $30.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_3), [NaNO_3]- 10^{-2} მოლ/ლ $\lambda_{ex} = 457 \text{ ნმ}$.



სურ.22 Agნნ-ის მიერ ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში. [დნმ]- $2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [Agნნ]-0 მოლ/ლ (C_1), [Agნნ]- $6.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_2), [Agნნ]- $18.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_3), [NaNO₃]- 10^{-2} მოლ/ლ. $\lambda_{ex} = 457$ ნმ.

3.1.2 Ag⁺ იონების აღდგენა

Ag⁺ იონების აღდგენის პროცესს ჩვენ შევისწავლიდით დნმ-ის კატალიზური თვისებების გამოყენებით. სურათ 23-ზე ნაჩვენებია Agნნ-ის სამმაგ დნმ-Ag⁺-Agნნ და ოთხმაგ დნმ-Ag⁺-Agნნ-AA კომპლექსების შთანთქმის სპექტრები. საინტერესო მოვლენას აქვს ადგილი Agნნ-ის ოთხმაგ კომპლექსში (დნმ-Ag⁺-Agნნ-AA), დაიკვირვება შთანთქმის ზოლის მნიშვნელოვანი ზრდა (~62%) და შთანთქმის მაქსიმუმის წანაცვლება წითელი უბნისკენ ე.წ. ბატოქრომული წანაცვლება ($\lambda=6-7$ ნმ).



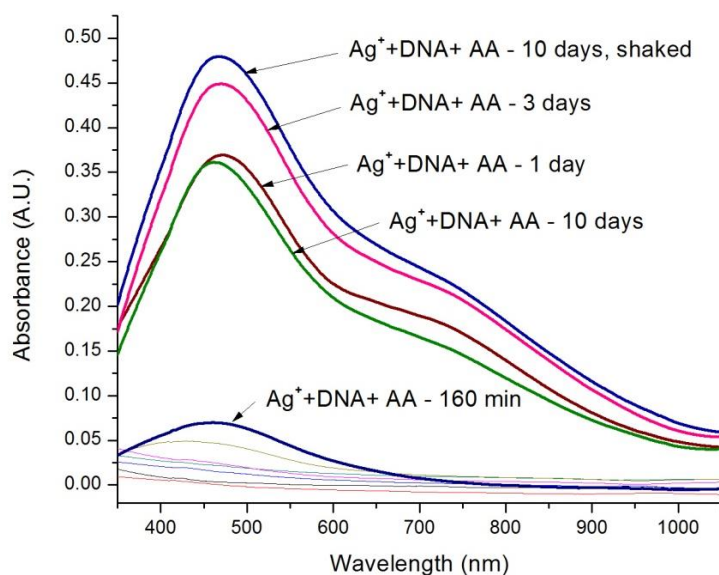
სურ.23 Agნნ-ის შთანთქმის სპექტრები სამმაგ დნმ-Ag⁺-Agნნ და ოთხმაგ დნმ-Ag⁺-Agნნ-AA კომპლექსებში. [Agნნ]- 0.7×10^{-4} მოლი/ლ (Ag^0), [დნმ]- 1.8×10^{-4} მოლ/ლ (P), [Ag⁺]- 0.7×10^{-4} მოლ/ლ, [AA]- 1.4×10^{-4} მოლ/ლ, [NaNO₃]- 10^{-2} მოლ/ლ.

შთანთქმის სპექტრების (სურ.23) ანალიზი ცხადყოფს, რომ Ag^{I} -ის სამმაგ კომპლექსში ($\text{დნმ-Ag}^+-\text{Ag}^{\text{I}}$) რედუქტანტ ასკორბინის მჟავას (AA) დამატება იწვევს ვერცხლის იონების აღდგენას. ე.ი. Ag^{I} -ში აქტივაციას უკეთებენ Ag^+ -იონებს მოხდეს მათი სწრაფი აღდგენა ვერცხლის ატომებად ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$). მაშასადამე, ჩვენ შეგვიძლია გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნა, პირველ შემთხვევაში Ag^{I} -ის სამმაგ კომპლექსში ($\text{დნმ-Ag}^+-\text{Ag}^{\text{I}}$) Ag^+ იონები ხელს უშლიან ჰიდროქსონიუმის იონების (H_3O^+) მობილურ აღსორბციას დნმ-ის ზედაპირზე და იწვევენ Ag^{I} -ის ჟანგვის პრევენციას, ხოლო მეორე შემთხვევაში Ag^{I} -ის ოთხმაგ კომპლექსში ($\text{დნმ-Ag}^+-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{AA}$) AA-ს თანაობისას Ag^{I} -ში თავის მხრივ ააქტივებენ Ag^+ იონების აღდგენის პროცესს Ag^0 -დე ($\text{დნმ-Ag}^+-\text{Ag}^{\text{I}} \xrightarrow{\text{AA}} \text{დნმ-Ag}^0-\text{Ag}^{\text{I}}$) რაც იწვევს შთანთქმის ზოლის ძლიერ ზრდას. Ag^{I} -ის შთანთქმის სპექტრების ინფრაწითელი უბნისკენ წანაცვლება (6-7ნმ) და შთანთქმის ზოლის მნიშვნელოვანი ზრდა (~62%) უდავოდ აღნიშნავს Ag^{I} ზომის ზრდას დნმ-თან კომპლექსში. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ დნმ-ის გარეშე აღნიშნული პროცესი არ დაიკვირვება, რაც კიდევ ერთხელ ადასტურებს ჩვენს მოსაზრებას იმის შესახებ, რომ დნმ-ი არის კარგი კატალიზატორი აღდგენით რეაქციებში.

სურათ 24-ზე ნაჩვენებია რედუქტანტ AA-ით ინდუცირებული დნმ-თან კომპლექსში მყოფი ვერცხლის იონების შთანთქმის სპექტრები. Ag^+ -იონებს არ გააჩნიათ სპექტრი არც ახლო უი (ულტრაიისფერ) და არც ხილულ არეში, ამიტომ ჩვენ დნმ- Ag^+ -ის კომპლექსს ვუმატებთ რედუქტანტ AA-ს იმისათვის, რომ მოვახდინოთ ვერცხლის იონების აღდგენა ატომურ მდგომარეობამდე ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$), ხოლო Ag^0 ატომებს აქვთ სპექტრი ხილულ არეში, რაც შესაძლებელს ხდის დავაკვირდეთ აღნიშნულ პროცესს.

Ag^+ იონების აღდგენა დროში გახანგრძლივებული პროცესია და დაახლოებით 160 წთ-ის შემდეგ ჩვენ ნათლად შეგვიძლია დავაკვირდეთ, შთანთქმის სპექტრის გამოჩენას $\lambda = 464$ ნმ-ზე ე.ი. 160 წთ-ის შემდეგ იწყება ვერცხლის იონების აღდგენა ატომურ მდგომარეობამდე, ხოლო 24 საათის შემდეგ შესაძლებელი ხდება ატომებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის სპექტრის დაკვირვება და გარკვეული ალბათობით შესაძლებელია ადგილი აქვს მათ შემდგომ კლასტერიზაციას, არსებული მოსაზრება შეიძლება გამოვსახოთ, შემდეგი გამოსახულებით: $\text{დნმ} + \text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{AA}} \text{დნმ} + \text{Ag}(0)_n$. შთანთქმის სპექტრების რეგისტრაციას ვახდენდით გარკვეული პერიოდულობით (1, 3 და 10 დღე).

10 დღის შემდეგ დაიკვირვება, შთანთქმის ზოლის შემცირება და უნდა აღინიშნოს, რომ შეინიშნება ხსნარში მუქი ფერის კრისტალური წარმონაქმნები, რამაც ჩვენი ყურადღება მიიქცია და გადაწყვიტეთ 10 დღის ნიმუში შეგვენჯღრია და ისე გადაგველო შთანთქმის სპექტრი, რის შედეგადაც დაიკვირვება შთანთქმის სპექტრის ~27%-ით ზრდა. ყოველივე ეს გვაძლევს საშუალებას ვიფიქროთ, რომ ადგილი აქვს ვერცხლის იონების აღდგენას, მათი შემდგომი კონდენსაციით ნანონაწილაკებად და რომელთა ზომები უფრო მეტია ვიდრე >50 ნმ [40].

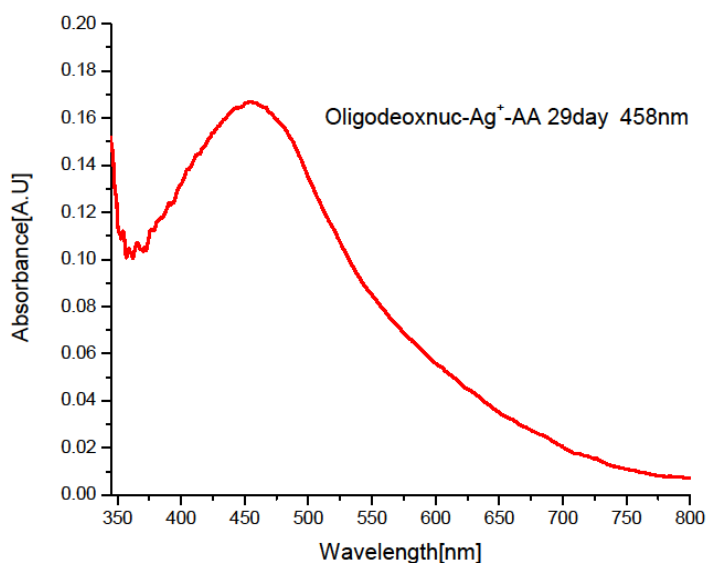


სურ.24 დნმ- Ag^+ -AA კომპლექსებში Ag^+ იონების Ag^0 ატომებად აღდგენის პროცესის ამსახველი, დროზე დამოკიდებული, შთანთქმის სპექტრები. [დნმ] - $5.6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{Ag}^+]$ - $3.4 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{AA}]$ - $6.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ $[\text{NaNO}_3]$ - 10^{-2} მოლ/ლ.

შთანთქმის სპექტრები (სურ. 24) ცხადყოფს, რომ სპექტრებს აქვთ რთული ფორმა, ისინი მოგვაგონებენ სუბსტანციის შთანთქმის სპექტრებს, რომელთაც აქვთ სპეციფიკური რეზონანსური ურთიერთქმედებები. რეზონანსური ურთიერთქმედება დამახასიათებელია სპეციფიკური სტრუქტურებისთვის, რომელთაც იდენტური ქრომოფორული ჯგუფები და ხისტი სტრუქტურა აქვთ [40], მაგალითად დამახასიათებელია მსგავსი შთანთქმის სპექტრების სტრუქტურა პოლი-პეპტიდების α -სპირალისთვის [114]. მაშასადამე, შთანთქმის სპექტრების სირთულის პირველი მიზეზი არის ვერცხლის იონების, ურთიერთქმედება დნმ-თან, რომელიც ხასიათდება *inter-strend* კროსლინკის ფორმირებით დნმ-ში, რაც ამცირებს დნმ-ის ორმაგ სპირალში

დინამიკურ მახასიათებლებს და ხდის უფრო რთულს. შთანთქმის სპექტრების სირთულის მეორე მიზეზი კი არის, ვერცხლის იონების აღდგენა და მათი შემდგომი კონდენსაცია კლასტერებად. ასეთივე მოვლენას აქვს ადგილი ოლიგოდეზოქსინუკლეოტიდების (ოდნ) მაგალითზე (სურ. 25). Ag^+ იონების აღდგენის პროცესს შევისწავლიდით დიკერსონის დოდეკამერის მაგალითზე (3'CGCGAATTCGCG 5'). ვერცხლის იონების აღდგენა ხბოს თიმუსის დნმ-სგან განსხვავებით დროში გახანგრძლივებული პროცესია და Ag^+ იონების აღდგენა ოლიგოდეზოქსინუკლეოტიდებში დაიკვირვება 29 დღის შემდეგ ($\lambda=458\text{nm}$).

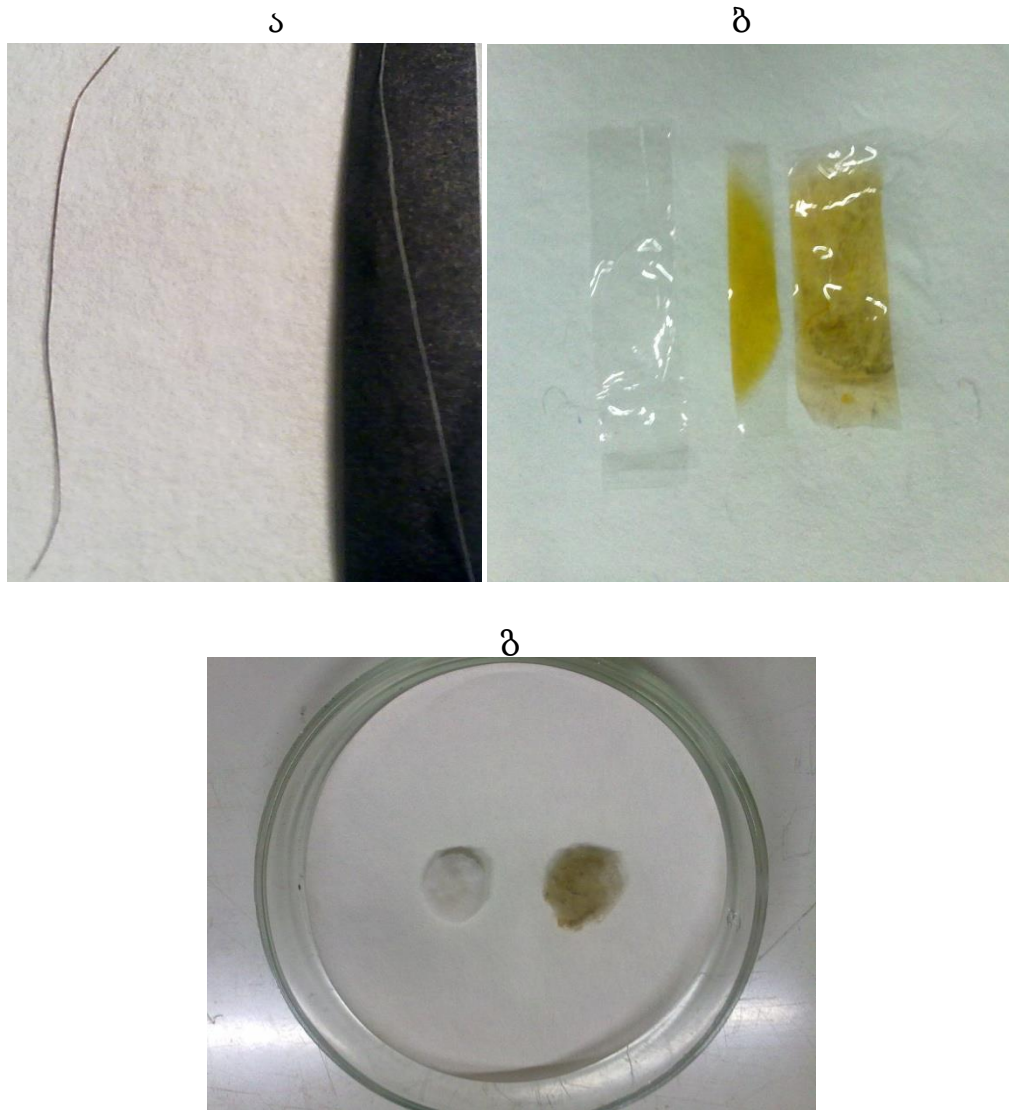
Ag^+ იონების აღდგენის პროცესს ასკორბინის მჟავას გამოყენებით ჩვენ ასევე ვაკვირდებოდით თმის ღერში (მამაკაცის), ცელოფნის მემბრანაში და ზამბის ბოჭკოებში (სურ. 26). Ag^+ იონების აღდგენა რედუქტანტ ასკორბინის მჟავას გამოყენებით დაიკვირვება: თმის ღერში 3-10 დღის ინტერვალით, ცელოფნის მემბრანაში 2-10 დღის ინტერვალით და ზამბის ბოჭკოში 2-10 დღის ინტერვალით.



სურ. 25 რედუქტანტ ასკორბინის მჟავით (AA) ინდუცირებული ოდნ-თან კომპლექსში მყოფი ვერცხლის იონების აღდგენის შთანთქმის სპექტრი. [ოდნ] - 5.6×10^{-4} მოლ/ლ (P); $[\text{Ag}^+]$ - 3.4×10^{-4} მოლ/ლ; [AA] - 6.8×10^{-4} მოლ/ლ, $[\text{NaNO}_3]$ - 10^{-2} მოლ/ლ.

შეიძლება გამოითქვას მოსაზრება, რომ ნანოზომების (3-5ნმ) ოლიგოდეზოქსინუკლეოტიდების (ოდნ) და დნმ-ის მოლეკულების მეტალის ატომებთან, კეძოდ ვერცხლის ატომებთან კომპლექსების შექმნას დიდი მნიშვნელობა აქვს

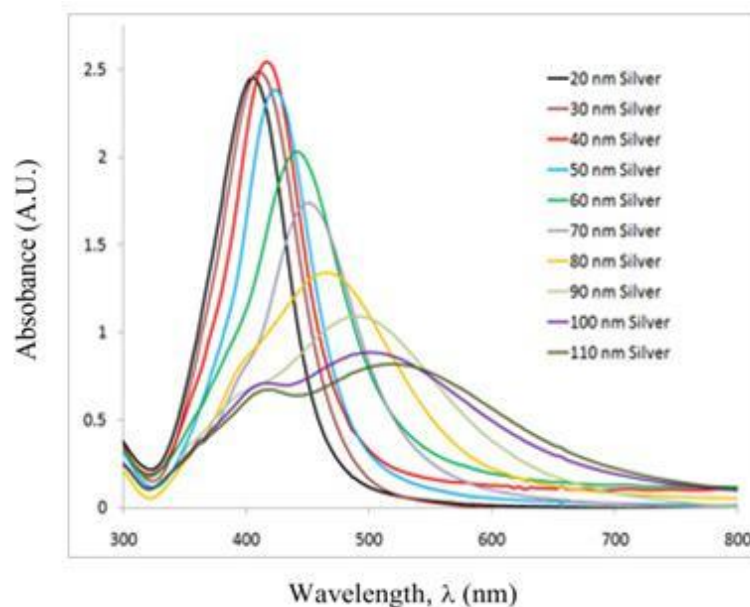
ფოტოთერმოთერაპიისთვის, რომლებსაც გააჩნიათ საშუალება ადვილად შეაღწიონ ცოცხალ უჯრედში და რაც მთავარია უჯრედის ბირთვში, რომლის მემბრანის ფორები არ აღემატება 8-9ნმ-ს. ამას გარდა მათ უნდა გააჩნდეთ სინათლის შთანთქმის უნარი ხილურ არეში რის გამოც ეს კომპლექსი ხდება პოტენციალური ტოქსიკური ნივთიერება ფოტოთერმულ და ფოტოინდუცირებულ პროცესებში.



სურ. 26 ვერცხლის იონების აღდგენა ვიტამინ C-ს გამოყენებით (ა) თმის ღერში, (ბ) ცელოფნის მემბრანაში და (გ) ბამბის ბოჭკოებში. $[Ag^+] - 3.4 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ; $[AA] - 6.8 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[NaNO_3] - 10^{-2}$ მოლ/ლ.

3.2 ფოტონდუცირებული დნმ დამოკიდებული კონფორმაციული გადასვლები ვერცხლის ნანონაწილაკებში

Ag₂S-ის მწარმოებელი ფირმის მიერ [39,40] მოყვანილია ვერცხლის ნანონაწილაკების შთანთქმის სპექტრები - 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; და 110ნმ-დე დიამეტრისთვის ერთი და იგივე მასური კონცენტრაციით 0.02მლ.გ/მლ-ში (სურ.27). სურათი 27 ცხადყოფს, რომ 40ნმ დიამეტრის ნანონაწილაკებს გააჩნიათ ყველაზე დიდი შთანთქმის ინტენსივობა, ამას გარდა ზომის ზრდასთან ერთად ხდება შთანთქმის ზოლის წითელი წანაცვლება და დაიკვირვება შთანთქმის ზოლის გაგანიერება. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რომ მიუხედავად ნანონაწილაკების ზომის გაზრდისა ნანონაწილაკების შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა 20ნმ; 30ნმ; 40ნმ და 50ნმ-დე Ag₂S-ისთვის პრაქტიკულად არ იცვლება, მხოლოდ ადგილი აქვს შთანთქმის ზოლის ინტენსივობის მცირე წანაცვლებას წითელ არეში. ეს ცალსახად მიუთითებს, რომ ქრომოფორულ ანუ მშთანთქმელ ერთეულებს წარმოადგენენ ვერცხლის ატომები და არა ვერცხლის ნანონაწილაკები, წითელი წანაცვლება კი მიუთითებს ელექტრონების ურთიერთქმედების გაზრდას (შეუღლების გადიდებას) [133], რომელიც დამახასიათებელი არის მოლეკულური სისტემებისთვის.



სურ. 27 ვერცხლის ნანონაწილაკების სპექტრები 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; და 110ნმ-დე დიამეტრისთვის ერთი და იგივე მასური კონცენტრაციით (0.02მლ.გ/მლ) [39,40].

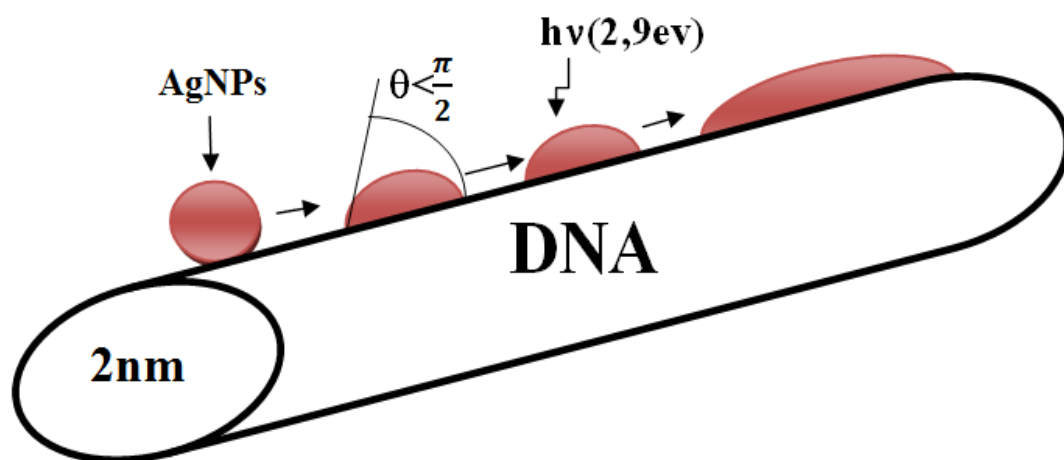
აქედან გამომდინარეობს შემდეგი დასკვნა, რომ Ag⁰-ში ვერცხლის ატომები არიან ერთმანეთისგან იზოლირებული და არიან შეკავშირებული ლონდონის ძალებით (მყისი დიპოლი-მყისი დიპოლი), მაგრამ რადგანაც ურთიერთქმედება ხდება წყლის გარემოში, მაშასადამე საკმარისად გაძლიერებული ჰიდროფობული ეფექტის გამო, ადგილი აქვს Ag⁰-ბის კომპაქტიზაციას და შემდგომი მათი ზედაპირის მინიმიზაციას. ეს სიტუაცია რამდენადმე გვახსენებს ცილის პოლიპეპტიდური ჯაჭვის გლობულარიზაციას (ცილის გლობულის შიგნით ჰიდროფობულ ურთიერთქმედებას აქვს ადგილი).

განსაკუთრებით უნდა ავლნიშნოთ, რომ ნანონაწილაკები რომლებიც შედგებიან ერთი ტიპის ატომებისაგან, მათ უნდა ახასიათებდეთ ე.წ. რეზონანსული ურთიერთქმედება [114]. ამ ტიპის ურთიერთქმედებები დამახასიათებელია მოლეკულური კრისტალებისთვის და მათ ყოველთვის მივყავართ ექსიტონურ გახლეჩვამდე, მთავარი შთანთქმის ზოლის. ექსიტონური გახლეჩვის მთავარ პირობას კი წარმოადგენს ჩვენს შემთხვევაში, Ag⁰-ის (1-2 ნმ) ერთნაირი ჯგუფების (ვერცხლის ატომები) და ხისტი გეომეტრიის არსებობა.

მაშასადამე, კიდევ ერთხელ გავაანალიზოთ სურ. 18(ა)-ზე წარმოდგენილი შთანთქმის სპექტრები, Ag⁰ სპექტრის მოკლეტალღოვან უბნისკენ წანაცვლება ნმ-ით გვიჩვენებს, რომ Ag⁰-ის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს ვერცხლის ნანონაწილაკებში ვერცხლის ატომების (Ag⁰) ურთიერთქმედების შესუსტებას, ნანონაწილაკების გარკვეული გაფაშარებით. სურათი 18-ის ხელახალი ანალიზი გვიჩვენებს რომ ადგილი აქვს Ag⁰-ის შთანთქმის სპექტრის წანაცვლებას (დნმ-ის თანაობისას), ხოლო სპექტრის გაგანიერების არ არსებობა მიუთითებს იმ ფაქტზე, რომ ნაწილაკი არ წარმოადგენს ხისტი გეომეტრიის სტრუქტურას, აქედან გამომდინარეობს შემდეგი დასკვნა, რომ ჩვენს მიერ შესწავლილი 1-2 ნმ ზომის Ag⁰-ბი წარმოადგენენ თხევად წვეთებს.

ამას გარდა სურათ 18(ა)-ზე წარმოდგენილი Ag⁰ სპექტრის მოკლეტალღოვან უბნისკენ წანაცვლება გვიჩვენებს, არა მარტო ვერცხლის ნანონაწილაკების გაფაშარებას არამედ, ადგილი აქვს კომპაქტური სეგმენტის (წვეთის) გადასხმას (იხ. სურათი 28) დნმ-ის ზედაპირზე (დასველების კუთხე $\theta < \pi/2$) ეს კი ნიშნავს იმას, რომ დნმ-ის ზედაპირი სველდება Ag⁰-ით. ცნობილია, რომ დნმ-ის ორმაგი სპირალი ხასიათდება როგორც

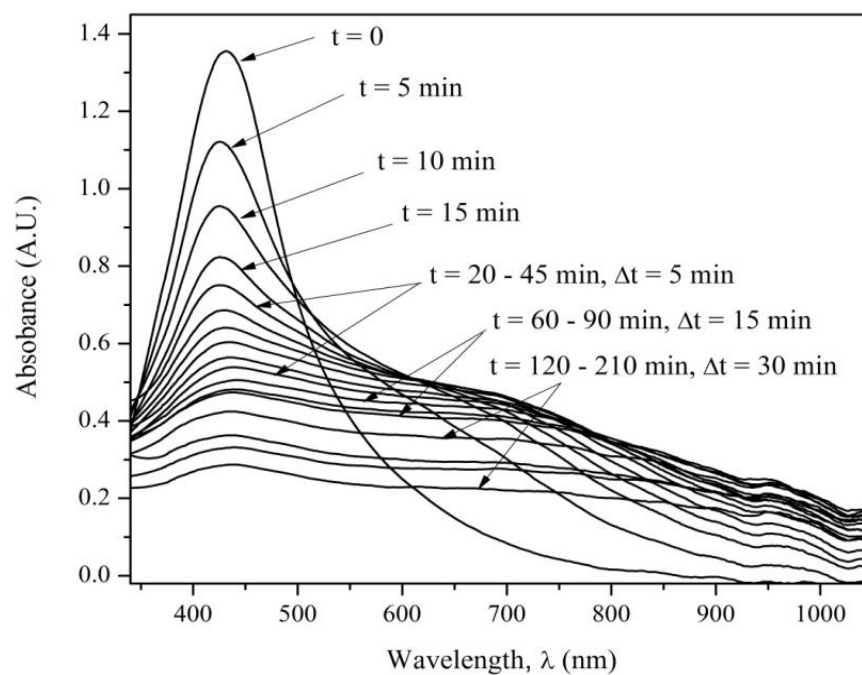
რბილ იონებთან (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{++} ა.შ) ისე მეტალის ატომებთან M^0 ძლიერი შეკავშირების უნარით [95,107].



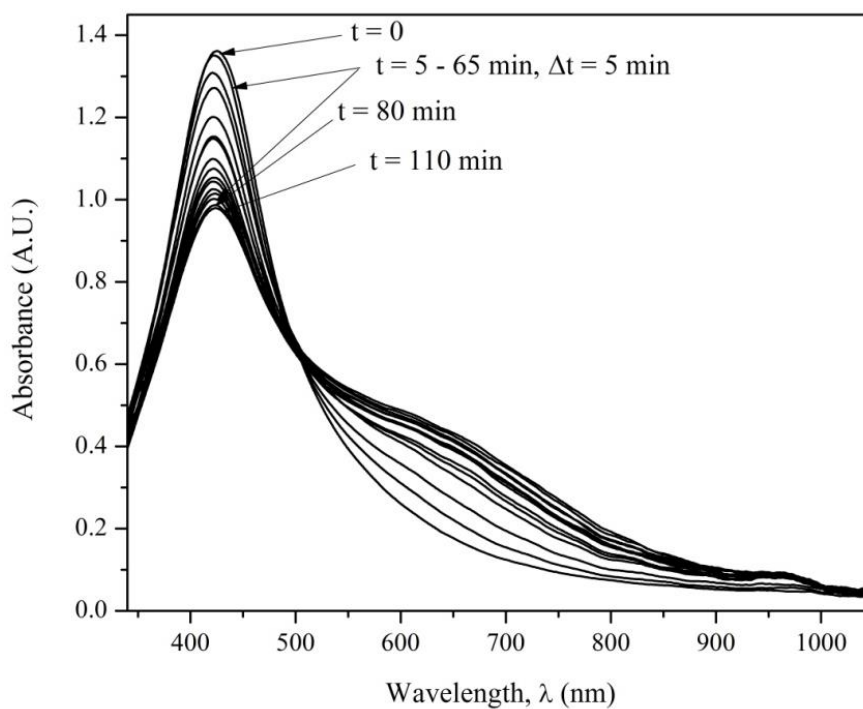
სურ.28 Ag ნანონაწილაკებით დნმ-ის ზედაპირის დასველების მოდელი.

3.2 .1 Agნნ ფოტოდესორბცია

შევისწავლიდით Agნნ-ის და Agნნ-დნმ კომპლექსების ფოტოდასხივებას (სურ. 29, 30). Agნნ-ის ზედაპირიდან ატომების ფოტოდესორბცია დნმ-ის ორმაგ სპირალზე (სურ.30) გარკვეული მიახლოებით შეიძლება აღიწეროს, როგორც ფლემ-დესორბციის მოვლენა კერძოდ, ფოტოდასხივების შემდეგ ადგილი აქვს ვერცხლის ატომების დესორბციას ნაწილაკის ზედაპირიდან, ვერცხლის ატომები აღწევენ რა დნმ-ის ორმაგი სპირალის შიგნით და წარმოქმნიან კროსლინკს. ამრიგად ადგილი აქვს ფოტოდინამიურ ეფექტს, რაც გამოიხატება ვერცხლის ნანონაწილაკების გაშლით დნმ-ის მოლეკულაზე (სურ. 28). ცნობილია, რომ სორბციის-ადსორბციის პროცესს ახასიათებს მრავალსტადიური ხასიათი რის გამოც სორბციის (შესაბამისად დესორბციის) სიჩქარე განისაზღვრება ყველაზე ნელი სტადიით. ადსორბციის დროს, ხშირად ასეთი მოვლენა არის ზედაპირიდან სორბატის დიფუზიის პროცესი ნიმუშის სიღრმეში, მაგრამ რიგ შემთხვევაში უფრო ნელი პროცესი შეიძლება იყოს სტრუქტურის ან მაკრომოლეკულის კონფორმაციის ცვლილება.



სურ. 29. Agნნ-ის შთანთქმის სპექტრი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ (5 წუთის ინტერვალით). $[Ag_n] - 1.94 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0), $[NaNO_3] - 10^{-2}$ მოლ/ლ.



სურ. 30 . Agნნ-დნმ შთანთქმის სპექტრი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ (5 წუთის ინტერვალით). $[Ag_n] - 1.94 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0), $[დნმ] - 1.6 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[NaNO_3] - 10^{-2}$ მოლ/ლ.

შევისწავლიდით, Ag⁺ ფოტოდასხივების კინეტიკას, სურათ 29 და 30-ზე წარმოდგენილია თავისუფალი და დნმ ბმული Ag⁺-ის კომპლექსის შთანთქმის სპექტრები დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ. როგორც, Ag⁺-ის ისე Ag⁺-დნმ ორმაგი კომპლექსის დასხივებას ვახდენდით 5 წუთის ინტერვალით. დასხივება მიმდინარეობდა ფოტორეაქტორში იმისათვის, რომ მოგვეხდინა თავისუფალი და დნმ ბმული Ag⁺-ის კომპლექსის ფოტოდასხივება, ჩვენს მიერ ლაბორატორიაში კონსტრუირებული იქნა ორიგინალური ტექნოლოგიური შუქმძლავრი, სითბური წყლის ფილტრით, შუქფილტრებით და Xe განმუხტვის სინათლის წყაროთი აღჭურვილი ფოტორეაქტორი, რომელსაც გააჩნია ერთდროული კომპიუტერული სპექტროფოტომეტრული ანალიზის საშუალება რეალურ დროში 8 მწ-ის ინტერვალით იმისათვის, რომ თავიდან აგვეცილებინა ხსნარების (Ag⁺, Ag⁺-დნმ) გაცხელება ფოტორეაქტორში გამოიყენებოდა წყლის ფილტრი.

შთანთქმის სპექტრების ანალიზით (სურ. 29, 30) დადგინდა, რომ მხოლოდ Ag⁺-დნმ ორმაგ კომპლექსის ფოტოდასხივებისას მკაფიოდ გამოიხატება ე.წ. იზოსბესტიკური (*isosbestic*) წერტილი, ხოლო თავისუფალი Ag⁺ ფოტოდასხივების შედეგად ადგილი აქვს ვერცხლის ნანონაწილაკების კოროზიას, რამაც საბოლოოდ შეიძლება გამოიწვიოს ვერცხლის ატომების გამოსვლა ანუ დესორბცია ხსნარში და მათი დაჟანგვა Ag⁺ იონამდე.

Ag⁺-დნმ ორმაგი კომპლექსების ფოტოდასხივების შთანთქმის სპექტრებზე იზოსბესტიკური წერტილის არსებობა ამტკიცებს, იმას რომ სისტემას გააჩნია ორი მდგომარეობა ე.ი. Ag⁺-დნმ კომპლექსს აქვს ორი მდგომარეობა დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ. მაგალითად, დასხივებამდე ერთი მდგომარეობა - კომპაქტური ფორმა, და მეორე მდგომარეობა - ფოტოდასხივების შემდეგ, ვერცხლის ატომები აღწევნა რა დნმ-ის ორმაგი სპირალის შიგნით და წარმოქმნიან გაჭიმულ მოგრძო ერთგანზომილებიან სტრუქტურას. სპექტრების ანალიზით დადგინდა კორელაცია ($\leq 5\%$), სპექტრის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე $\Delta\lambda_{1/2}$ იცვლება 140ნმ-დან 360ნმ-მდე. Ag⁺ შთანთქმის სპექტრის წითელი წანაცვლება და შთანთქმის ზოლის გაგანიერება მიუთითებს, ტიპური მოლეკულური სისტემების გაზრდილი ელექტრონების რაოდენობაზე [133].

ჩვენს მიერ იქნა დათვლილი ის ენერგია, რომელიც საჭიროა 1-25მ Agნნ გაცხელებისთვის, იმ პირობებში როცა თხევადი სტრუქტურის ატომური სითბო არის $30.5 \text{ ჯ/(გ.ატომ} \times \text{გრად)}$, ხოლო ერთი ფოტონის ენერგია ($\lambda = 430 \text{ ნმ}$) არის 46.2×10^{-20} ჯოული, აქედან გამომდინარე 15მ-ი დიამეტრი ზომის Agნნ-ბისთვის, რომელიც შედგება 30 ვერცხლის ატომისგან ის შეიძლება გაცხელდეს 610 K-მდე, ხოლო იმ შემთხვევაში როცა ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომა არის 25მ ე.ი. ისინი შესაბამისად შედგებიან 240 ვერცხლის ატომისგან, ის შეიძლება გაცხელდეს 340 K-მდე. ყოველივე ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, Agნნ ფოტოდასხივებას ($\lambda = 430 \text{ ნმ}$) აქვს აბსოლუტური უნარი გამოიწვიოს Agნნ-ის ფოტოდიფუზია განსაკუთრებით კი 15მ Agნნ-თვის. ჩვენი კონცეფციის შესამოწმებლად ჩვენ ჩავატარეთ შთანთქმის სპექტრების თერმოდინამიკური კინეტიკური ანალიზი Agნნ-დნმ კომპლექსში (სურ. 30).

განვიხილოთ Agნნ-დნმ კომპლექსებში, ფოტოდასხივებით გამოწვეული შთანთქმის სპექტრების ცვლილების დამოკიდებულება დასხივების ხანგძლივობაზე, რომელიც მოყვანილია სურათ 30-ზე, და რომელიც არის წინააღმდეგობრივი ხანგძლივი დასხივების პროცესისა, გამოსახული M_t/M_e და $t^{1/2}$ კოორდინატებში (იხ. სურ. 31). სადაც M_e ($M_e \equiv A_{t=0} - A_{t=6600}$) არის დასხივების საწყის ეტაპზე ვერცხლის ატომების რაოდენობა ვერცხლის ნანონაწილაკში, ხოლო M_t ($M_t \equiv A_{t=0} - A_t$) არის ვერცხლის ატომების მოლარული რაოდენობა დესორბირებული t დროის მომენტისთვის. როგორც, სურათი 31 გვიჩვენებს მრუდს აქვს S-ის მაგვარი ფორმა, რომელიც მიუთითებს, რომ ატომების ფოტონდუცირებული დესორბცია არის კომპლექსური და მულტიფაზური პროცესი, ე.ი. ადგილი აქვს: 1. ვერცხლის ატომების დესორბციას ნაწილაკის ზედაპირიდან, რაც თავისთავად გამოიწვევს კონფორმაციულ ცვლილებას ნანონაწილაკებში; და 2. Agნნ-დან დესორბირებული ვერცხლის ატომები ადსორბირდებიან დნმ-ის ზედაპირზე.

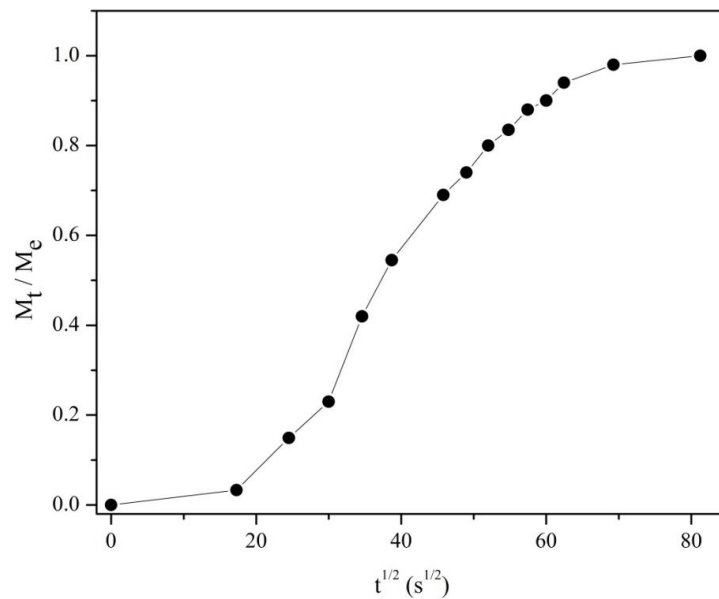
სურათ 32 ნაჩვენებია ფოტოდასხივების შემდეგ ვერცხლის ატომების დესორბციის კინეტიკური მრუდი Agნნ-დნმ კომპლექსისთვის $\ln[Me / (Me - Mt)]$ და t კოორდინატებში, სადაც t დესორბციის დროა. როგორც სურათი 32 გვიჩვენებს ლენგმიურის განტოლებას

$$\ln[Me / (Me - Mt)] = kt, \quad (1)$$

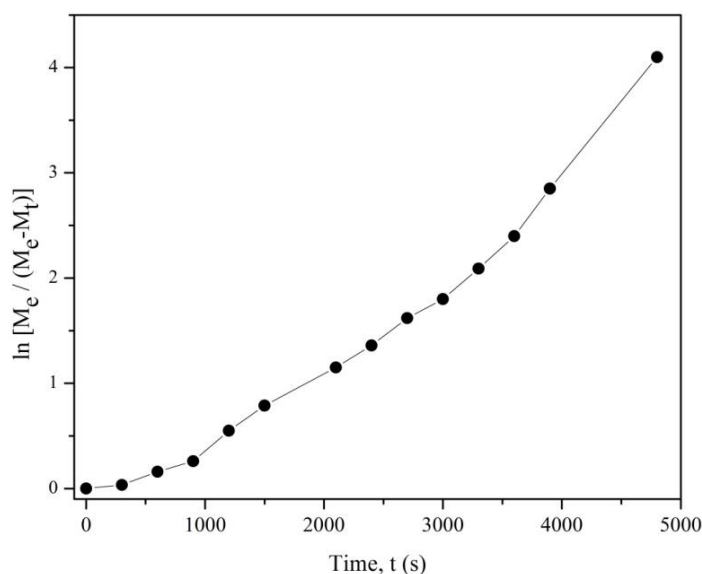
ემორჩილება მხოლოდ მრუდის საწყისი უბანი, ამ უბნიდან უმცირესი კვადრატების მეთოდით განსაზღვრულია დესორბციის სიჩქარის კონსტანტა k_d , რომელიც უდრის $k_d \cong 9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ Agნნ-დნმ კომპლექსისთვის. დესორბციის სიჩქარის კონსტანტა k_d პირველი რიგის რეაქციის შემთხვევაში უდრის,

$$k_d = v_0 \exp(-E_d/RT), \quad (2)$$

სადაც, v_0 - ექსპონენტის წინ მყოფი ფაქტორია, ხოლო E_d - დესორბციის აქტივაციის ენერგიაა. თუ მივიღებთ, რომ $v_0 = 10^{10} \text{ წმ}^{-1}$ (ვერცხლის ატომების მოძრაობების შებრუნებული სიდიდის მნიშვნელობაა), მაშინ E_d -ს შემდეგ მნიშვნელობას მივიღებთ ნანონაწილაკებისთვის, რომლებიც არიან შეკავშირებული დნმ-თან $E_d \cong 80 \text{ კჯ/მოლი}$ (Ag⁰) ერთ მოლ ვერცხლის ატომებზე $T=300 \text{ K}$. რადგანაც $E_d = E_a + Q_a$, სადაც E_a - ადსორბციის აქტივაციის ენერგიაა და Q_a - ადსორბციის სითბო ვერცხლის ნანონაწილაკებისთვის, $Q_a \geq 80 \text{ კჯ/მოლი Ag}^0$ იმ პირობით, რომ ეს ადსორბცია არ არის აქტივიზირებული.



სურ. 31 Agნნ-დნმ კომპლექსის ფოტოდესორბციის კინეტიკური მრუდი M_t/M_e და $t^{1/2}$ კოორდინატებში.



სურ. 32 Agნნ-დნმ კომპლექსში ფოტოდასხივების შემდეგ ვერცხლის ატომების დესორბციის კინეტიკური მრუდი $\ln[Me/(Me - Mt)]$ და t კოორდინატებში.

Agნნ-დნმ-ის კომპლექსების ფოტონდუცირებული შთანთქმის სპექტრების განხილვა (სურ.30) გვაძლევს საშუალებას გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნა: დასხივებამდე ვერცხლის ნანონაწილაკის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას დნმ-ი ნაწილაკს უკეთებს გარკვეულ კოროზიას Ag^+ -ის დონეზე, მიუხედავად ამისა ნანონაწილაკი ინარჩუნებს კომპაქტურ ფორმას, ფოტოდასხივების შემდეგ კი ხდება ვერცხლის ატომების დესორბცია ნაწილაკის ზედაპირიდან და ატომები წარმოქმნიან კროსლინკს, აღწევენ რა ორმაგი სპირალის შიგნით და წარმოქმნიან გაჭიმულ მოგრძო ერთგანზომილებიან სტრუქტურას.

შეიძლება გამოითქვას მოსაზრება, რომ Ag^0 -ბი უფრო ძლიერად შევლენ ურთიერთქმედებაში დნმ-თან ვიდრე Ag^+ -ბი, მიუხედავად ამისა ძლიერი ურთიერთქმედება Ag^0 -ის საჭიროებს დნმ-ის ორმაგი სპირალის უფრო ძლიერ დარღვევას, ანუ ჯაჭვები უნდა დაშორდნენ ერთმანეთს, უფრო მეტად ვიდრე Ag^+ იონების შემთხვევაში. ვინაიდან ვერცხლის ატომები ნანონაწილაკებში ერთმანეთს უკავშირდებიან ძირითადად ე.წ. დისპერსიული (ლონდონის) ძალებით (მყისიდიპოლი - მყისიდიპოლი) რომელთა ურთიერთქმედების ენერგია U პროპორციულია ამ ატომების პოლარიზებულობის ნამრავლის ($\sim \alpha_1 \times \alpha_2$) ანუ ერთნაირი ატომების შემთხვევაში $\sim \alpha^2$, სადაც α არის ატომის, ჩვენს შემთხვევაში ვერცხლის ელექტრონული

პოლარიზებადობა. α_e სიდიდე წარმოადგენს მოცულობით სიდიდეს და პროპორციულია r_a^3 -ის, სადაც r_a -არის ატომის რადიუსი.

მაშასადამე, ვერცხლის ატომები გაცილებით უფრო ძლიერად უნდა ურთიერთქმედებდნენ დნმ-ის ორმაგ სპირალთან, რადგანაც ვერცხლის ატომებს ($r_{Ag}^0=0.1445\text{მ}$) გააჩნიათ უფრო დიდი პოლარიზებადობა ვიდრე ვერცხლის იონებს ($r_{Ag}^+=0.1135\text{მ}$) და ამრიგად ისინი მეტწილად ვიდრე Ag^+ გამოავლენენ კოვალენტურ თვისებას ისეთ ძლიერი ელექტრონების დონორებთან, როგორიც არის აზოტოვანი ფუძეების პირიდინის ტიპის აზოტები.

განვიხილოთ Ag^0 -ის დნმ-თან ურთიერთქმედების კომპლექსის სიცოცხლის დრო, 1996 წელს ვ. ბრეგამის [93] მიერ იქნა შემოთავაზებული პატარა ლიგანდების დნმ-თან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური მოდელი. მაგალითად გარდამავალი მეტალის იონების ურთიერთქმედება დნმ-თან, შედეგად იქნა ნაჩვენები, რომ კომპლექსების სიცოცხლის დრო τ დაკავშირებულია წონასწორობის სტაბილობის კონსტანტაზე $-k$,

$$\tau = \tau_0 \times K, \quad (3)$$

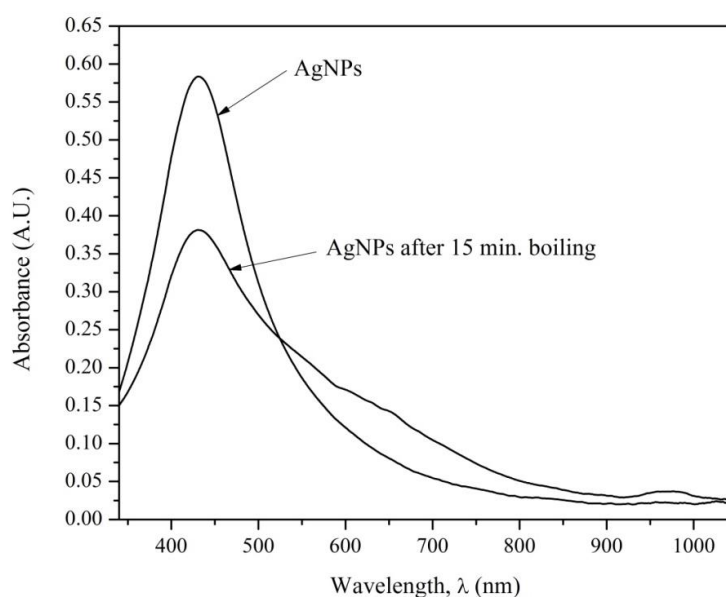
სადაც, τ_0 არის ფლუქტუაციის ხანგრძლივობა (ან რხევის დრო) აღზნებული ადსორბირებული ლიგანდების ან მოლეკულების ურთიერთქმედება მყარ ზედაპირზე 10^{-11} - 10^{-10} წმ ინტერვალში. ვერცხლის ატომების ფოტოდესორბცია ვერცხლის ნანონაწილაკების ზედაპირიდან დნმ-თან კომპლექსში, გააჩნიათ დესორბციის აქტივაციის ენერგია 80 კჯოული/მოლ Ag^0 და შესაბამისად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ Ag^0 ფოტოინდუცირებული დიფუზია ხდება, დნმ-ის ორმაგ სპირალზე თანმიმდევრობით (ერთდროულად) ვერცხლის ატომების დესორბციით, რომლის აქტივაციის ენერგია, უდრის 80კჯოული/მოლ Ag^0 -თვის. შესაბამისად ჩვენ შეგვიძლია კონსტანტირება, რომ Ag^0 ურთიერთქმედების ენერგია დნმ-ის ორმაგ სპირალთან არის არა ნაკლებ 80კჯოული/მოლ Ag^0 , გიბსის ΔG განტოლების შესაბამისად

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (4)$$

იმის გათვალისწინებით, რომ განხორციელდა ურთიერთქმედების ენერგიის შეფასება 80 კჯოული/მოლ Ag^0 , ჩვენ შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ კომპლექსის სტაბილობის კონსტანტა, რომელიც არის არანაკლებ 10^{14} და შესაბამისად კომპლექსის სიცოცხლის დრო უდრის 10^4 წმ-ს. სიცოცხლის დრო 1წმ-ი უფრო მეტად

დამახასიათებელია გარდამავალი მეტალის იონებისთვის, რომლებიც წარმოქმნიან *inter-strand* კროსლინკს დნმ-ში.

ჩვენ ასევე შევისწავლეთ სითბური ზემოქმედების გავლენა ვერცხლის ნანონაწილაკებზე (სურ. 33), ამ ეფექტის შესასწავლად ვერცხლის ნანონაწილაკების 1-2 ნმ კოლოიდალურ სუსპენზიის ხსნარს ვასხამდით ჰერმეტიკულ მინის ჭურჭელში, რომელსაც ვათავსებდით მდუღარე წყლის აბაზანაში (373K) 15 წთ-ის განმავლობაში, 15 წთ-ის შემდეგ ვახდენდით საკვლევი ნიმუშის სწრაფ გაცივებას ყინულის აბაზანაში. სპექტრების ანალიზი (სურ. 33) გვიჩვენებს, რომ AgNPs-ის ადუღება იწვევს შთანთქმის სპექტრის შემცირებას (~32%) და რაც მთავარია ადგილი აქვს შთანთქმის სპექტრის გაგანიერებას 140ნმ-დან 215ნმ-დე. AgNPs-ის სითბური ეფექტი გვიჩვენებს ერთი მხრივ, რომ ადგილი აქვს AgNPs-ში თვით ვერცხლის ნანონაწილაკების ურთიერთქმედების შესუსტებას, მაშასადამე ადგილი აქვს გამხსნელი წყლის მოლეკულების შეღწევადობის ზრდას, ვინაიდან წყლის პოლარიზებადობა უფრო დიდია ვიდრე ვერცხლის ატომების, სურათ 33-ზე წარმოდგენილი სპექტრები კარგ შესაბამისობაში მოდის თავისუფალი AgNPs-ის ფოტოდასხივების შთანთქმის სპექტრებთან (სურ. 29).



სურ.33 AgNPs-ის შთანთქმის სპექტრზე სითბური ზემოქმედების გავლენა (15 წთ ინტერვალით). [AgNPs] - $0.74 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (Ag^0); $[\text{NaNO}_3]$ - 10^{-2} მოლ/ლ.

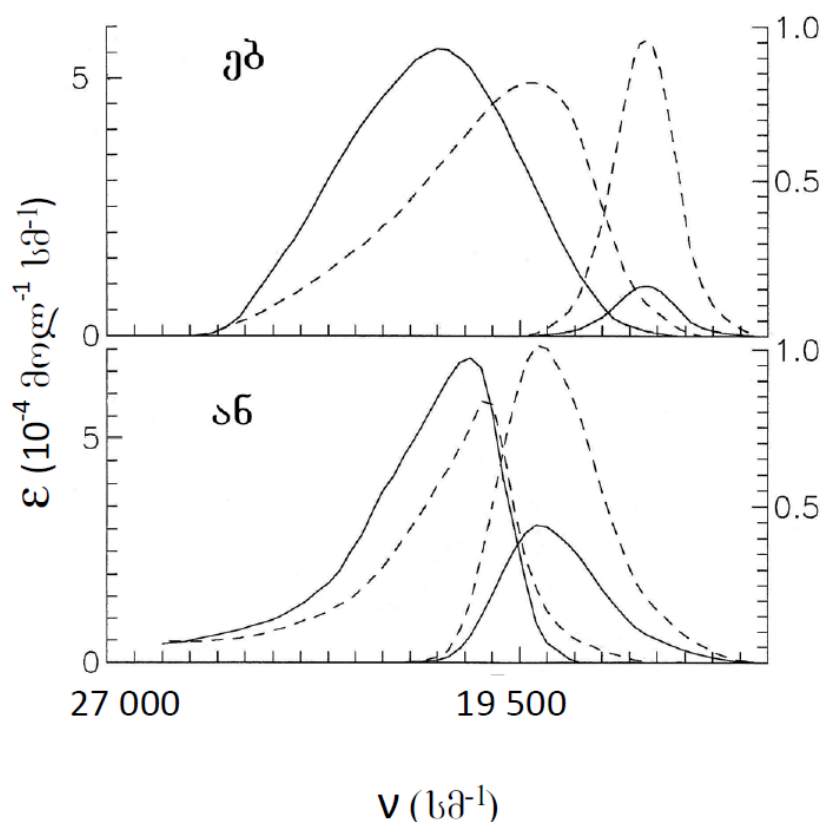
მაშასადამე, ჩვენს მიერ განხილულია ვერცხლის ნანონაწილაკების ტოქსიკურობა დნმ მაკრომოლეკულის მაგალითზე. ნაჩვენებია, რომ ვერცხლის ნანონაწილაკების გაცხელება ($373K$) და ფოტოდასხივება იწვევს მათ დაშლას ვერცხლის ატომებამდე - იონების ჩათვლით, რაც წარმოადგენს ძლიერ ტოქსიკურ საშუალებას პათოლოგიური უჯრედების დასაშლელად და ის შეიძლება იყოს პოტენციალური სამკურნალო პრეპარატი.

3.3 არაგამოსხივებადი ენერგიის გადატანა ინტერკალატორების მოლეკულებს შორის დნმ-ის ორმაგ სპირალში

დნმ მოლეკულების ინტერკალატორებთან კერძოდ, AO-ის (აკრიდინ ნარინჯისფერი) და EB-ის (ეთიდიუმბრომიდი) ურთიერთქმედება დამოკიდებულია ხსნარის იონურ ძალაზე, დნმ ნუკლეოტიდურ თანმიმდევრობაზე [94] და დნმ-ის სპირალის სტრუქტურაზე. გარდა ამისა, დნმ-ის ინტერკალატორებთან ურთიერთქმედება დამოკიდებულია გარდამავალი მეტალის იონებზე [93], რომელთა მაღალი კონცენტრაციები იწვევენ დნმ-ში ინტერკალატორების ამოგდებას, თუმცა ინტერკალატორების მოლეკულებს და იონებს ახასიათებთ დნმ-თან დაკავშირების სხვადასხვა ადგილები (საიტები). უნდა აღინიშნოს, რომ დნმ-ის მაკრომოლეკულას შეუძლია ერთდროულად ურთიერთქმედება, როგორც გარდამავალი მეტალის იონებთან (Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) და Zn (II)) ასევე AO და EB მოლეკულებთან, რომელთაც ახასიათებთ ერთნაირი სტაბილობის კონსტანტები დნმ-ის ორმაგ სპირალთან და რომელთა pK არის 4-6 ინტერვალში [93]. როგორც ცნობილია, გარდამავალი მეტალის იონების ურთიერთქმედება დნმ-თან იწვევენ წერტილოვანი დეფექტების წარმოქმნას, როგორიცაა: ორმაგ პროტონული გადასვლები GC წყვილში, დეპურიზაცია, ჯაჭვებს შორის კროსლინკის ფორმირება [107], და ასევე იწვევენ ისეთი პროცესის ინიცირებას, როგორიც არის დნმ-ის ორმაგ სპირალში ინტერკალატორების ამოგდება [93]. თავის მხრივ, ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი ფაქტორი, გავლენას ახდენს ელექტრონული აგზნების ენერგიის არაგამოსხივებადი

გადატანის ეფექტურობაზე (დონორიდან (D) აქცეპტორზე (A)), სწორედ ამ უკანასკნელს (FRET) ჩვენ ვიყენებდით ექსპერიმენტში დნმ-ზე სტრესული ფაქტორების შესასწავლად.

დნმ-ი შეიძლება გამოყენებულ იქნას, როგორც დონორიდან აქცეპტორზე ენერგიის გადატანის მედიატორი. დონორიდან აქცეპტორზე ენერგიის გადატანისათვის ფიორსტერის (Förster) თანახმად აუცილებელია, რომ დონორის ფლუორესცენციის სპექტრმა და აქცეპტორის შთანთქმის სპექტრმა ერთმანეთი გადაფარონ [93]. ჩვენ ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო აკრიდინ ნარინჯისფერის და ეთიდიუმბრომიდის წყვილი, სადაც დონორს წარმოადგენს აკრიდინი, ხოლო აქცეპტორს ეთიდიუმბრომიდი. სურათ 34-ზე ნაჩვენებია თავისუფალი და დნმ-ში ინტერკალირებული ეთიდიუმბრომიდის და აკრიდინ ნარინჯისფერის შთანთქმის სპექტრები, დნმ-აკრიდინ ნარინჯისფერის კომპლექსის, აკრიდინ ნარინჯისფერის გამოსხივების სპექტრი. სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 522 ± 2 ნმ-ზე. აქვე ნაჩვენებია დნმ-ეთიდიუმბრომიდის კომპლექსის გამოსხივების სპექტრი, ამ სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 580 ± 2 ნმ-ზე, სურათ 34-ზე კარგად ჩანს ეთიდიუმბრომიდის შთანთქმის სპექტრისა და აკრიდინ ნარინჯისფერის გამოსხივების სპექტრების გადაფარვის არსებობა.



სურ. 34.1. თავისუფალი ეთიდიუმბრომიდის შთანთქმის სპექტრი. სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 480 ნმ-ზე. ინტერკალირებული ეთიდიუმბრომიდის შთანთქმის და გამოსხივების სპექტრები. შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 520 ნმ-ზე.

სურ. 34.2. თავისუფალი აკრიდინ ნარინჯისფერის შთანთქმის სპექტრი. სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 492-ზე ნმ-ზე. ინტერკალირებული აკრიდინ ნარინჯისფერის შთანთქმის და გამოსხივების სპექტრები. შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი მოთავსებულია 502 ნმ-ზე. [NaCl] - 0.01 მოლ/ლ, pH 7.

ელექტრონული აგზნების არაგამოსხივებადი ენერგიის გადატანა ე.წ. ინდუქციური-რეზონანსური ენერგიის გადატანა ხორციელდება Förster-ის მექანიზმით - დონორი მოლეკულიდან (AO) აქცეპტორ მოლეკულაზე (EB), სადაც განმსაზღვრელი არის დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედება [132]. Förster-ის თანახმად ჩვენს შემთხვევაში ენერგიის გადატანის სიჩქარე k_{ET} არის პირდაპირ პროპორციული: დონორის გამოსხივების (ემისიის) კვანტურ გამოსავლის (q_{OD}), დონორის ემისიის და აქცეპტორის ექსტინქციის კოეფიციენტის სპექტრებს შორის გადაფარვის ინტეგრალის (I), უკუპროპორციულია: გამხსნელის გარდატეხის მაჩვენებლის (n) მეოთხე ხარისხის

და AO-სა და EB-ს შორის მანძილის მეექვსე ხარისხის, და დონორის გამოსხივების ჩაქრობის დროის (τ_D) [136]

$$k_{ET} = \frac{9c^4 \kappa^2 Q_{oD}}{8\pi \tau_D n^4 R^6} \quad (1)$$

მეორეს მხრივ, ცნობილია ინდუქციური-რეზონანსური ენერგიის გადატანა აქცეპტორის და დონორის ცვლადი სისქის თხელ ფენებს შორის. თუ დონორსა და აქცეპტორს შორის კონცენტრაცია უცვლელია, მაშინ გამოსხივების ინტენსიობათა თანაფარდობა აღიწერება შემდეგი გამოსახულებით [137, 138].

$$\frac{q_D}{q_{oD}} = 1 - \frac{q_A}{q_{oA}} = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^S \right]^{-1}, \quad (2)$$

სადაც d_0 არის კრიტიკული სისქე ფენაში, ხოლო $S = 2, 4$ და 6 , წარმოადგენენ ელექტრონული გადასვლების ხასიათს. როდესაც $S = 2$ გვაქვს ენერგიის გადატანა მაგნიტურ დიპოლსა და ელექტრულ დიპოლს შორის, როდესაც $S = 4$ გვაქვს ენერგიის გადატანა ელექტრულ დიპოლსა და ელექტრულ დიპოლს შორის, ხოლო როდესაც $S = 6$ გვაქვს ენერგიის გადატანა ელექტრულ კვადრუპოლსა და ელექტრულ დიპოლს შორის. მე-(2) გამოსახულების კორელაცია ჩვენს შემთხვევაში, ანუ დნმ-ის ორმაგ სპირალში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე აგზნების ენერგიის გადატანისას შეიძლება ჩაიწეროს შემდეგნაირად

$$\frac{q_{AO}}{q_{oAO}} = 1 - \frac{q_{EB}}{q_{oEB}} = \left[1 + \left(\frac{R_0}{R} \right)^S \right]^{-1} \quad (3)$$

სადაც q_{oAO} არის დონორი მოლეკულების ფლუორესცენციის კვანტური გამოსავალი აქცეპტორის გარეშე, როდესაც დონორსა და აქცეპტორს შორის მანძილი არის $R \rightarrow \infty$, ხოლო q_D იგივე მოცემული R -თვის. ანალოგიურად, q_{oA} არის აქცეპტორის ფლუორესცენციის კვანტური გამოსავალი დონორი მოლეკულებიდან აგზნების ენერგიის სრული გადაცემის პირობებში ($R \rightarrow 0$), ხოლო q_A იგივე მოცემული R -თვის. აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობა გამოისახება დონორის ფლუორესცენციების კვანტური გამოსავლების შეფარდებით,

$$e_{ET} = 1 - \frac{q_{AO}}{q_{oAO}} \quad (4)$$

მაშასადამე, დონორის (AO) და აქცეპტორის (EB) მუდმივი კონცენტრაციების პირობებში, ცვლადი სისქის თხელ ფენებში კერძოდ, დნმ-ის ორმაგი სპირალის

კონცენტრაციის ცვლილებამ შეიძლება საკმარისად შეცვალოს ენერგიის გადატანის ეფექტურობა D-დან A-ზე. ამდენად, ენერგიის გადატანის ეფექტურობა პირდაპირ პროპორციულია დნმ ორმაგი სპირალის უბნების კონცენტრაციისა. ქვემოთ ჩვენ საფუძვლიანად განვიხილავთ დნმ-AO-EB სამმაგ კომპლექსებში ამგვარ მიდგომას.

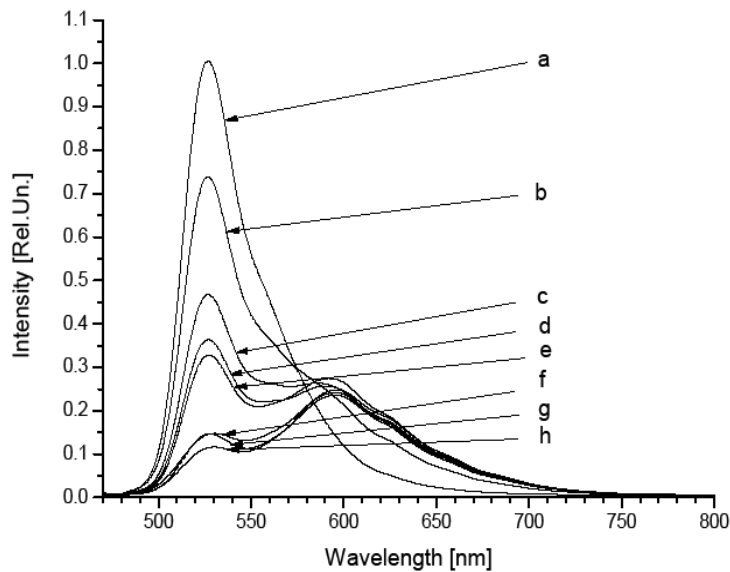
სურათ 35-ზე ნაჩვენებია AO-ს ფლუორესცენციის სპექტრები ორმაგ AO-დნმ და სამმაგ AO-EB-დნმ კომპლექსებში, სადაც დნმ-ის კონცენტრაცია შერჩეულ იყო ინტერკალატორებთან ისეთი თანაფარდობით, რომ შეგვეცვალა მანძილი დონორსა (AO) და აქცეპტორს (EB) შორის. მაშასადამე AO და EB შორის მანძილის შესაცვლელად გამოყენებულ იქნა დნმ-ის სხვადასხვა კონცენტრაციები, რომელიც იცვლებოდა $0.5 \times 10^{-4} - 10 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ (ფუძე წყვილზე (*bp*)) ინტერვალში, ხოლო AO და EB კონცენტრაცია იყო მუდმივი ($0,14 \times 10^{-4}$ მოლ/ლ).

სურათ 36-ზე წარმოდგენილია AO ფლუორესცენციის ანთების მრუდი დამოკიდებული დნმ-ში ინტერკალირებული AO და EB შორის მანძილზე. დონორსა (AO) და აქცეპტორს (EB) შორის მანძილი მოცემულია ნანომეტრებში (ნმ) და დნმ-ის ფუძე წყვილების (*bp*) ერთეულებში. AO-ს ფლუორესცენციის ანთების მრუდი აგებულია მე-(3) გამოსახულების შესაბამისად, სადაც *S*-ის მაჩვენებელი არის 4, 6 ან 2. თეორიული მრუდი (სურ.36), რომელიც აღწერს ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის შემთხვევას ელექტრული დიპოლური - ელექტრული დიპოლური (*S* = 4) ყველაზე უკეთესად შეესაბამება ექსპერიმენტულ მონაცემებს. როგორც უკვე ავღნიშნეთ მნიშვნელოვანი დამახასიათებელი ენერგიის გადატანის პროცესის ეფექტურობას განსაზღვრავს ფიორსტერის (Förster) მანძილი - R_0 . ამ მანძილზე აღგზნებული დონორი მოლეკულების რაოდენობა ნახევრდება ფიორსტერის მექანიზმის ხარჯზე, ანუ დონორიდან→აქცეპტორზე ენერგიის გადატანით, ხოლო აღგზნებული მოლეკულების (დონორი) ენერგიის მეორე ნახევარი კი რელაქსირებს ჩვეულებრივი გამოსხივებითი და არაგამოსხივებითი პროცესებით [128]. Förster მანძილი გამოითვლება შემდეგი ფორმულით

$$R_0 = 0.211 \times 10^{-1} (\kappa^2 n^{-4} Q_{od} J(\lambda))^{1/6} \quad (5)$$

კვლევის მიზნებისათვის დაგვჭირდა R_0 დათვლა, შესაბამისად მე-(5) გამოსახულების წევრების ნაწილი გავზომეთ და გამოვთვალეთ, ხოლო ნაწილი

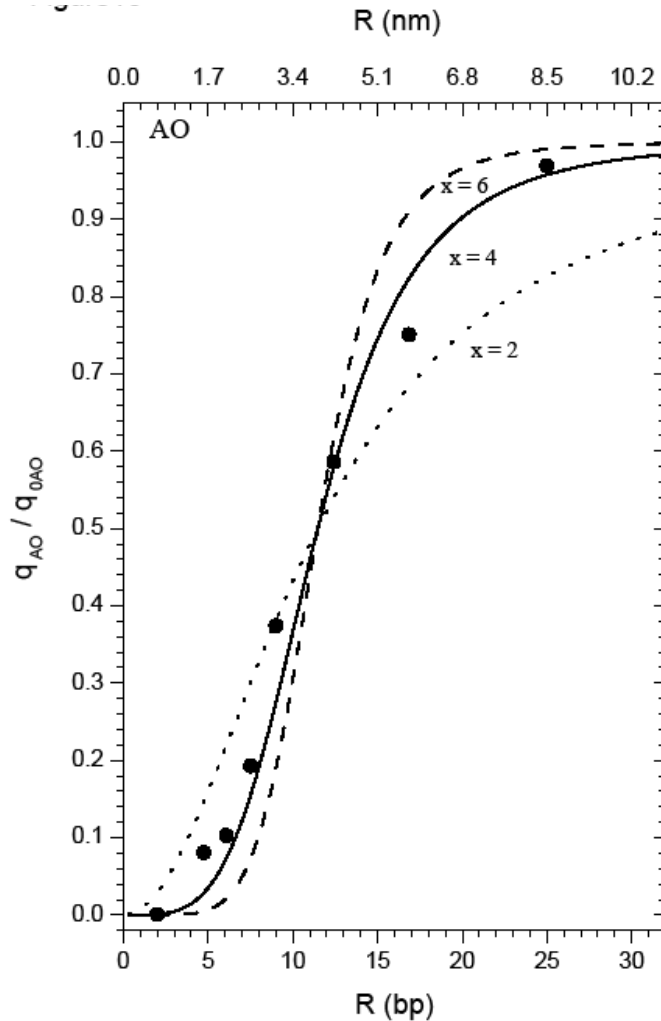
მოვიძიეთ ლიტერატურიდან კერძოდ, გადაფარვის ინტეგრალი ($J(\lambda)$) მიღებულია ცდიდან და რომელიც უდრის: $J(\lambda) = 2,72 \times 10^{14} \text{ მოლ}^{-1}(\text{სმ})^{-1}(\text{ნმ})^4$. დონორის კვანტური გამოსავალი აღებულია ლიტერატურიდან და რომელიც უდრის $q_{od} = 0,75$ [129]. გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობასთან (n) და ფლუორესცენტული მოლეკულებისთვის ორიენტაციის ფაქტორის მნიშვნელობასთან (κ^2) დაკავშირებით ლიტერატურაში კონსენსუსი არ არსებობს [128, 129, 130]. შესაბამისად მოგვიწია R_0 გამოთვლა n -ის და κ^2 -ის სხვადასხვა მნიშვნელობებისათვის.



სურ. 35 ფლუორესცენციის სპექტრები დნმ-AO ორმაგ და დნმ-AO-EB სამმაგ კომპლექსებში, დონორსა (AO) და აქცეპტორს (EB) შორის მანძილის დამოკიდებულება დნმ-ის სხვადასხვა კონცენტრაციაზე. (a) დნმ-AO [დნმ]- $2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{NaNO}_3]$ - 10^{-2} მოლ/ლ. (b) დნმ-AO-EB [დნმ]- $10 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [EB]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, (c) დნმ-AO-EB [დნმ]- $8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P); (d) დნმ-AO-EB [დნმ]- $6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P); (e) დნმ-AO-EB [დნმ]- $4 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P); (f) დნმ-AO-EB [დნმ]- $2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P); (g) დნმ-AO-EB [დნმ]- $1.4 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P); (h) დნმ-AO-EB [დნმ]- 10^{-4} მოლ/ლ (P).

ცხრილ 7-ში წარმოდგენილია ჩვენს მიერ გამოთვლილი R_0 -ის აბსოლუტური მნიშვნელობა სხვადასხვა n -ის და κ^2 -ის. როგორც გარდატეხის მაჩვენებელს ზოგიერთი ავტორი იყენებს $n = 1.33$ (წყლის) [131], ზოგიერთი იყენებს $n = 1.40$, რომელიც სამართლიანია ბიომოლეკულების წყალხსნარებში [128] და ზოგიერთნიც კი იყენებს დნმ-ის გარდატეხის მაჩვენებელს, რომელიც უდრის $n = 1.60$ [130], ყველა შემთხვევაში ნებისმიერი დისპერსიული მოვლენები იგნორირებულია. ხშირად თვლიან რომ დონორი და აქცეპტორის დიპოლების ყველა ურთიერთორიენტაცია სივრცეში

თანაბრად ალბათურია და მათ ყველა შესაძლო ორიენტაციების მიხედვით ასაშუალოებენ. ამ შემთხვევაში $\kappa^2 = 2/3$. როდესაც დონორი და აქცეპტორი ორიენტირებულია პარალელურად სიბრტყეებში, მაშინ $\kappa^2 = 1/2$ [128]. ცხადია, რომ ორიენტაციის ფაქტორი κ^2 და გარდატეხის მაჩვენებლის n სხვადასხვა მნიშვნელობები უნიშვნელოდ იმოქმედებს R_0 მნიშვნელობაზე.



სურ.36 AO ფლუორესცენციის ანთების მრუდი დამოკიდებული დნმ-ში ინტერკალირებული AO და EB შორის მანძილზე.

ცხრილის და ექსპერიმენტული მონაცემების (სურ. 36) ანალიზი ცხადჰყოფს, რომ ჩვენს შემთხვევაში $\kappa^2 = 2/3$ და გარდატეხის მაჩვენებლი $n = 1.6$. ამ შემთხვევაში გამოთვლილი Förster მანძილი $R_0 = 3,5 \pm 0,3$ ნმ რომელიც კარგ შესაბამისობაშია ექსპერიმენტულ მნიშვნელობასთან $R_0 = 3,9 \pm 0,3$ ნმ.

ცხრილი 7. R_0 აბსოლიტური მნიშვნელობა სხვადასხვა n და k^2 .

N	$R_0(bp)$		$R_0(n\theta)$	
	$\kappa^2 = \frac{2}{3}$	$\kappa^2 = \frac{1}{2}$	$\kappa^2 = \frac{2}{3}$	$\kappa^2 = \frac{1}{2}$
1.33	11.72	11.17	3.98	3.79
1.40	11.32	10.79	3.85	3.67
1.60	10.36	9.87	3.52	3.35

როგორც ვხედავთ თეორიული მრუდი კარგი მიახლოებით ემთხვევა ექსპერიმენტულ მრუდს, ამიტომ ჩვენ შეგვიძლია თამამად ვთქვათ, რომ დნმ-ში ინტერკალირებულ საღებავს შორის, ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის პროცესი მიმდინარეობს (ინდუქციურ-რეზონანსული მექანიზმი), რის გამოც ხდება აკრიდინის ფლუორესცენციის ჩაქრობა.

ჩვენ დავითვალეთ ენერგიის გადატანის ეფექტურობა ($e_{ET} = (1 - q_D/q_{oD})$) AO-დან (დონორ) EB-ზე (აქცეპტორი), დამოკიდებული დნმ-ს ფუძე წყვილებს შორის მანძილზე (ცხრილი 8). ცხრილი 8 საშუალებას იძლევა შევაფასოდ AO და EB შორის მანძილები e_{ET} შესაბამისობის მნიშვნელობით, რომელიც შეფასებული იქნა FRET სპექტრებით.

ცხრილი 8. ენერგიის გადატანის ეფექტურობა $e_{ET} = (1 - q_D/q_{OD})$ AO-დან (დონორ) EB-ზე (აქცეპტორი) დამოკიდებული მათ შორის R მანძილზე.

e_{ET}	R (bp)	e_{ET}	R (bp)
0.999	1	0.164	16
0.995	2	0.135	17
0.985	3	0.112	18
0.963	4	0.093	19
0.927	5	0.078	20
0.872	6	0.066	21
0.800	7	0.055	22
0.715	8	0.047	23
0.622	9	0.040	24
0.529	10	0.035	25
0.442	11	0.030	26
0.365	12	0.026	27
0.300	13	0.023	28
0.245	14	0.020	29
0.201	15	0.018	30

3.4 ნანომასშტაბური დონორ-აქცეპტორული ფლუორესცენტული

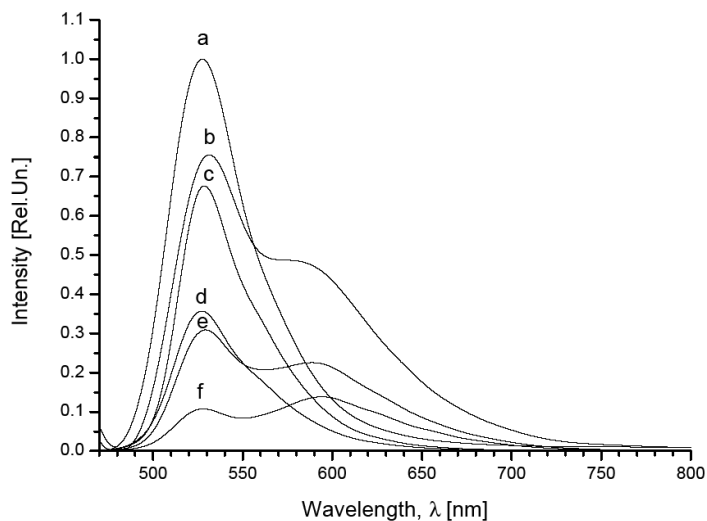
ზონდირება დნმ-ის ორმაგ სპირალში და სტრეს ფაქტორები: მოდელი და მექანიზმები

ეს პარაგრაფი ეხება Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ -იონების, Ag^+ -ის და სითბური ეფექტის გავლენას, დნმ-ში ინტერკალატორების ელექტრონული აგზნებით, ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე ფლუორესცენტულ მოლეკულებს შორის, აკრიდინ ნარინჯისფერიდან (დონორი) ეთიდიუმ ბრომიდზე (აქცეპტორი). გარდა ამისა, პარაგრაფი ეხება დნმ-ში დეფექტების მოდელის და მექანიზმების ფორმირებას.

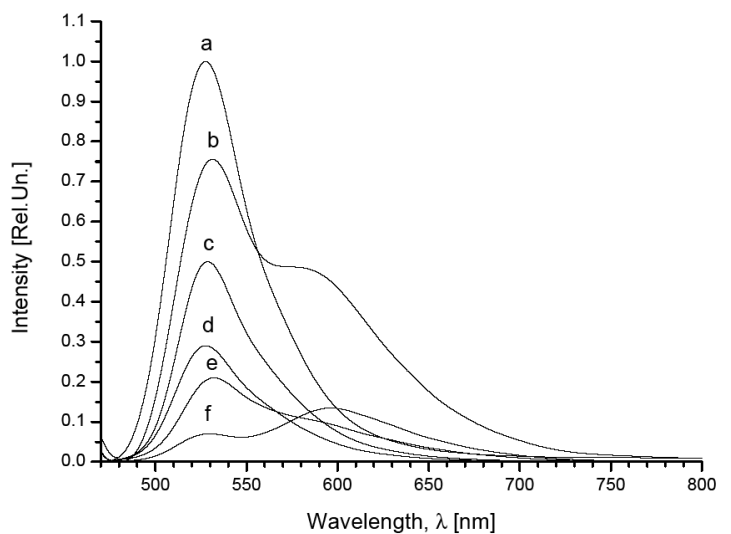
3.4.1 Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ -იონებით და $\text{Ag}^{\text{ნნ}}$ -ით გამოწვეული სტრეს ფაქტორები დნმ-ში

ბუნებაში არსებობს მრავალი ფაქტორი, რომელიც სტრესულ გავლენას ახდენს დნმ-ის ორმაგ სპირალზე. ასეთ ფაქტორებს განეკუთვნება გარდამავალი მეტალის იონები. მაგალითად: Cu(II) -ს შეუძლიათ გამოიწვიონ დნმ-ის ორმაგი სპირალის ჰიდრატაციის ცვლილება, ხოლო Ag(I) იონები იწვევენ დეპურიზაციას, *inter-strand* კროსლინკის ფორმირებას და ასევე იწვევენ ინტერკალატორების ამოგდებას, ეს მოვლენა პირველად (1996 წელს) ჩვენს ლაბორატორიაში იქნა ნანახი. ამ მიმართულებით ჩვენ დნმ-ზე გავაგრძელებთ სხვადასხვა სტრესული ფაქტორების შესწავლა გავლენის. ამ მიზნით გამოვიყენეთ აგზნების ენერგიის რეზონანსური გადატანის სპექტროსკოპია, კერძოდ AO-EB ინტერკალატორული წყვილით.

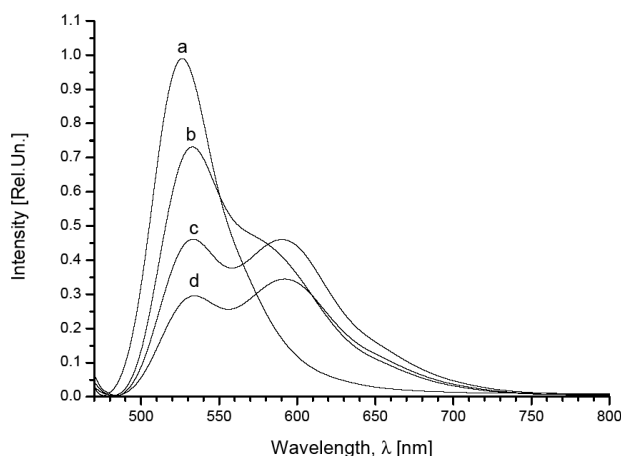
სურათ 37, 38, 39 და 40-ზე წარმოდგენილია Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ -იონებზე და $\text{Ag}^{\text{ნნ}}$ -ზე ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457\text{ნმ}$), ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე, რომლებზეც ნაჩვენებია ფლუორესცენტული რეზონანსური ენერგიის გადატანის (FRET) გაზრდილი ეფექტურობა. აღნიშნული მონაცემები მოცემულია ცხრილ 9-ში, ასევე მოცემულია მონაცემები ფუძე წყვილების ერთეულებს შორის რა მანძილზეა განლაგებული AO და EB-ის მოლეკულები, ასევე ინტერკალაციისთვის დნმ-ის ვარგისი უბნების შეფარდებითი კონცენტრაციები.



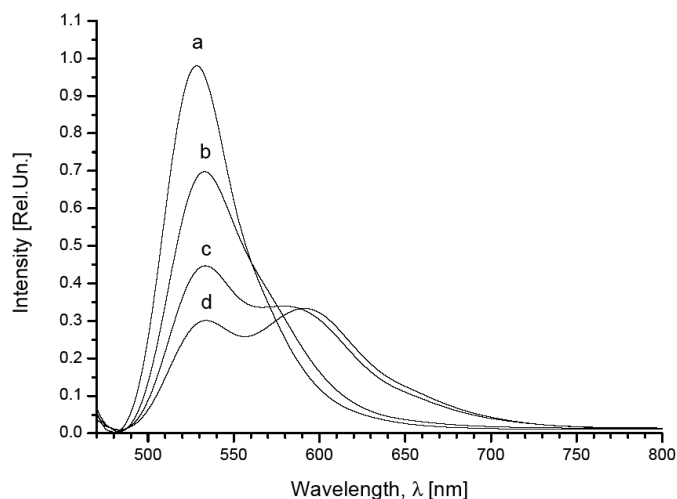
სურ.37 Cu (II)-იონების და ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457\text{ნმ}$) დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე. (a) დნმ-AO; (b) დნმ-AO-EB; (c) დნმ-AO-Cu(II); (d) დნმ-AO-Cu(II) 10წთ დასხივება; (e) დნმ-AO-Cu(II)-EB; (f) დნმ-AO-Cu(II) 10 წთ დასხივებულ კომპლექსს ვუმატებთ EB. [დნმ]- $9.6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [CuCl₂]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [NaNO₃]- 10^{-2} მოლ/ლ.



სურ.38 Cu (I)-იონების ([ასკორბინის მჟავა]/[Cu²⁺] 2:1) და ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457\text{ნმ}$) დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე ელექტრონული აგზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე. (a)დნმ-AO; (b)დნმ-AO-EB; (c)დნმ-AO-Cu(II); (d)დნმ-AO-Cu(I) 10წთ დასხივება; (e)დნმ-AO-Cu(I)-EB; (f)დნმ-AO-Cu(I) 10წთ. დასხივებულ კომპლექსს ვუმატებთ EB. [დნმ]- $9.6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [CuCl₂]- $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [AA]- $0.24 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ [NaNO₃]- 10^{-2} მოლ/ლ.



სურ.39 Ag^+ იონების სხვადასხვა კონცენტრაციით გამოწვეული ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში. (a) დნმ-AO, (b) დნმ-AO-EB- Ag^+ (C_1), (c) დნმ-AO-EB- Ag^+ (C_2), (d) დნმ-AO-EB- Ag^+ (C_3). $[\text{დნმ}]=2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{AO}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{EB}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{Ag}^+]=0$ (C_1), $[\text{Ag}^+]=6.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_2), $[\text{Ag}^+]=30.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_3), $[\text{NaNO}_3]=10^{-2}$ მოლ/ლ $\lambda = 460$ ნმ.



სურ.40 AgNPs -ის სხვადასხვა კონცენტრაციით გამოწვეული ფლუორესცენციის ჩაქრობა დნმ-AO-EB კომპლექსებში. (a) დნმ-AO, (b) დნმ-AO-EB- AgNPs (C_1), (c) დნმ-AO-EB- AgNPs (C_2), (d) დნმ-AO-EB- AgNPs (C_3). $[\text{დნმ}]=2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{AO}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{EB}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{AgNPs}]=0$ (C_1), $[\text{AgNPs}]=6.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_2), $[\text{AgNPs}]=18.0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ (C_3), $[\text{NaNO}_3]=10^{-2}$ მოლ/ლ. $\lambda = 460$ ნმ.

ფლუორესცენციის სპექტრები (სურ.37-40) გვიჩვენებს, რომ მეტალის იონები და AgNPs აქრობენ AO ფლუორესცენციას, რომელიც დიდი ხანია კვლევის საგანს წარმოადგენს. ჩვენ შევისწავლეთ მეტალის იონებით (Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+) და ნანონაწილაკებით AO ფლუორესცენციის დინამიური ჩაქრობის მექანიზმი, რაც უპირველეს ყოვლისა დაკავშირებულია AO-ს არაგამოსხივებადი აგზნებული ენერგიის

გადატანით. ერთის მხრივ, Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ -იონების და Ag^{I} -ის ლაზერული დასხივებით ($\lambda = 457 \text{ ნმ}$) გამოწვეული AO ფლუორესცენციის ჩაქრობა, ხოლო მეორეს მხრივ FRET ინტენსივობის გაზრდა, ეს აშკარად მიუთითებს, რომ არსებობს ამ მოვლენის სხვადასხვა მიზეზი, კერძოდ, FRET-ის ინტენსივობა დამოკიდებულია ორმაგ სპირალის ხარისხზე, ე.ი. დამოკიდებულია AO-სა და EB-ის დნმ-თან სტაბილობის კონსტანტაზე.

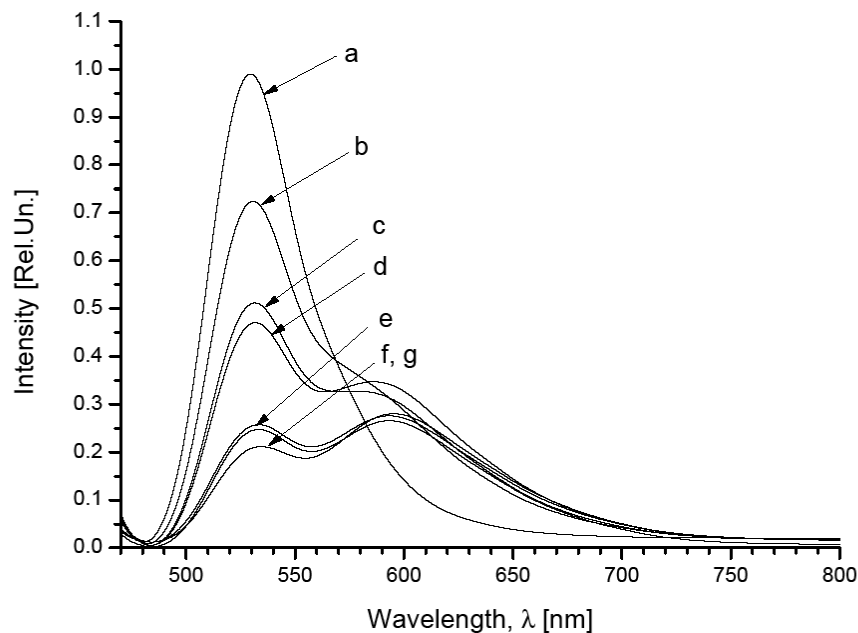
3.4.2 სითბური სტრეს ფაქტორები დნმ-ში

შევისწავლიდით ფლუორესცენციის რეზონანსური ენერგიის გადატანაზე (FRET) ტემპერატურულ გავლენას (სურ. 41, 42). სურათ 41-ზე წარმოდგენილია, დნმ-ის ხსნარის სითბური ეფექტის გავლენა ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე $D^* \rightarrow A$. ჰერმეტულ სინჯარაში 2 მლ დნმ-ის ხსნარს ვათბობდით თერმოსტატში სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($T = 323, 333, 343, 353$ და 363 K), შემდეგ ვახდენდით ექსპერიმენტული ნიმუშების სწრაფ გაცივებას ყინულის აბაზანაში ($T = 273 \text{ K}$). მაშასადამე, დნმ-ის ხსნარებში სხვადასხვა სითბური ეფექტით გამოწვეული დნმ-ის ორმაგი სპირალის bp უბნების შემცირებას ვაკვირდებოდით, დონორიდან AO აქცეპტორზე EB ენერგიის გადატანით.

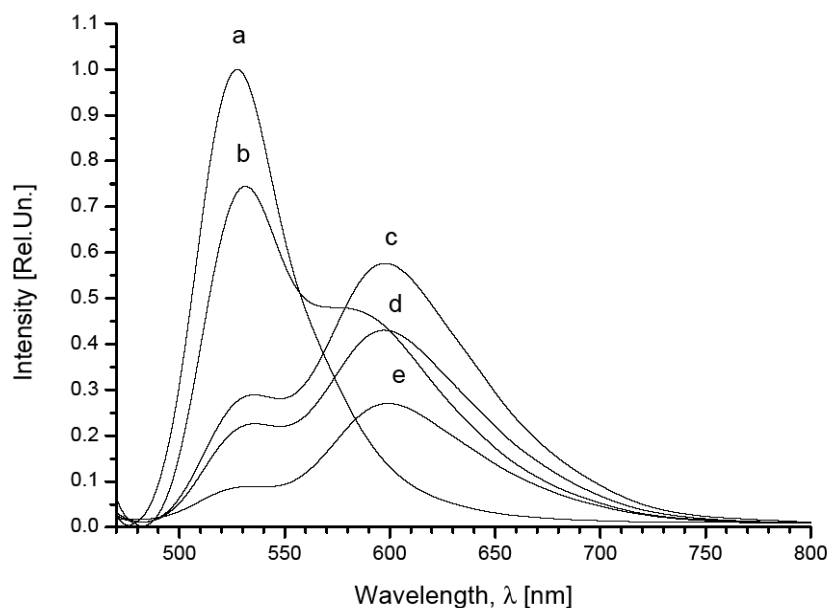
სურათ 42-ზე წარმოდგენილია ფლუორესცენციის სპექტრები სამმაგ კომპლექსებში დნმ-AO-EB. კომპლექსები მიიღებოდა შემდეგნაირად: *in vitro* ჰერმეტულ მინის სინჯარაში დნმ-ის ხსნარს გარკვეული კონცენტრაციით ვათბობდით წყლის აბაზანაში, სადაც ტემპერატურა იყო $T=373 \text{ K}$, ინკუბაცია მიმდინარეობდა სხვადასხვა დროის პერიოდულობით (5, 10 და 20 წუთი). შემდეგ ვახდენდით ნიმუშების სწრაფ გაცივებას ყინულის აბაზანაში ($T=273 \text{ K}$). სითბური ეფექტის გავლენის შემდეგ, ხსნარში ვამატებდით ინტერკალატორების კომპლექსს (AO-EB), რის შემდგომაც ვახდენდით ფლუორესცენციის სპექტრების რეგისტრაციას. სურათ 41 და 42 მოყვანილ ფლუორესცენციის სპექტრებიდან მიღებულია FRET ეფექტურობა, მონაცემები მოყვანილია მე-8 ცხრილში, ასევე ცხრილში წარმოდგენილია მონაცემები, თუ რა მანძილზეა AO და EB დაშორებული ფუძეთა წყვილებში, ამავდროულად წარმოდგენილია შეფარდებითი კონცენტრაციები დნმ-ის იმ უბნების, რომელიც

ვარგისია სტრესის შემდგომი ინტერკალაციისათვის, შედეგები მოცემულია მე-9 ცხრილში.

მაშასადამე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნანომასშტაბური (1-10ნმ) ენერგიის გადატანის ფლუორესცენტული რეზონანსური მეთოდი იძლევა საშუალებას განვსაზღვროთ დნმ-ის ორმაგი სპირალის იმ უბნების კონცენტრაცია, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ. ეს მეთოდი იძლევა საშუალებას ჩავატაროთ დნმ-ის შედარებითი ანალიზი, კერძოდ: სხვადასხვა დაზიანებულ დნმ-ში, სხვადასხვა უჯრედული წარმოშობის დნმ-ში და ბოლოს, შეიძლება ჩავატაროთ დნმ-ის ანალიზი სხვადასხვა ფუნქციონალურ მდგომარეობაში.



სურ.41 დნმ-ის ხსნარზე სითბური ეფექტის გავლენა სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($T = 323, 333, 343, 353$ და 363 K), (a) დნმ-AO, (b) დნმ-AO-EB, (c) დნმ-AO-EB 323 K , (d) დნმ-AO-EB 333 K , (e) დნმ-AO-EB 343 K , (f) დნმ-AO-EB 353 K , (g) დნმ-AO-EB 363 K . $[\text{დნმ}]-2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{AO}]-0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{EB}]-0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{NaNO}_3]-10^{-2}$ მოლ/ლ.



სურ.42 დნმ-AO-EB კომპლექსის ფლუორესცენციის სპექტრები. *in vitro* გერმეტულ მინის სინჯარაში დნმ-ის ხსნარს გარკვეული კონცენტრაციით ვათბობდით თერმოსტატში - წყლის აბაზანაში სადაც ტემპერატურა იყო $T=373\text{ K}$, ინკუბაცია მიმდინარეობდა სხვადასხვა დროის პერიოდულობით (5, 10 და 20 წუთი). (a) დნმ-AO, (b) დნმ-AO-EB (0 წთ), (c) დნმ-AO-EB (5 წთ), (d) დნმ-AO-EB (10წთ), (e) დნმ-AO-EB (20წთ). $[\text{დნმ}]=2.8 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), $[\text{AO}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{EB}]=0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, $[\text{NaNO}_3]=10^{-2}$ მოლ/ლ.

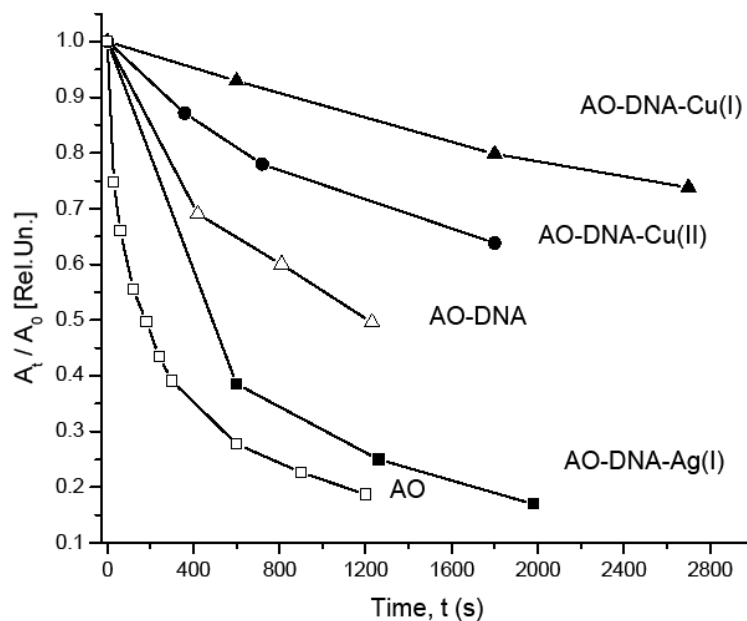
ჩვენს მიერ შესწავლილ აკრიდინ ნარინჯისფერის მოლეკულების ორმაგ (დნმ-AO) და სამმაგ კომპლექსებში (დნმ-AO- Cu^{2+} , დნმ-AO- Cu^+ , დნმ-AO- Ag^+) ლაზერით დასხივების გავლენა შთანთქმის სპექტრების მაქსიმუმის მნიშვნელოვანი ცვლილებებით წარმოდგენილია სურათ 43-ზე. მონაცემთა ანალიზი ცხადყოფს, რომ Cu^{2+} და Cu^+ იონები ამცირებენ დასხივების დამანგრეველ ეფექტს, ხოლო Ag^+ იონები ზრდის AO-ის დასხივების დამანგრეველ ეფექტს.

ენერგიის გადატანის ეფექტურობის ცვლილებას 13 ფუძე წყვილიდან 7 ფუძე წყვილამდე, შევისწავლიდით შემდეგი მექანიზმით, კერძოდ: AO-დნმ -ის კომპლექსს ვასხივებდით 20 წთ-ის განმავლობაში, რის შემდეგაც კომპლექსს ვუმატებდით ეთიდიუმ ბრომიდის ხსნარს, რის შემდგომაც ტარდებოდა FRET სპექტროსკოპია (სურ.44).

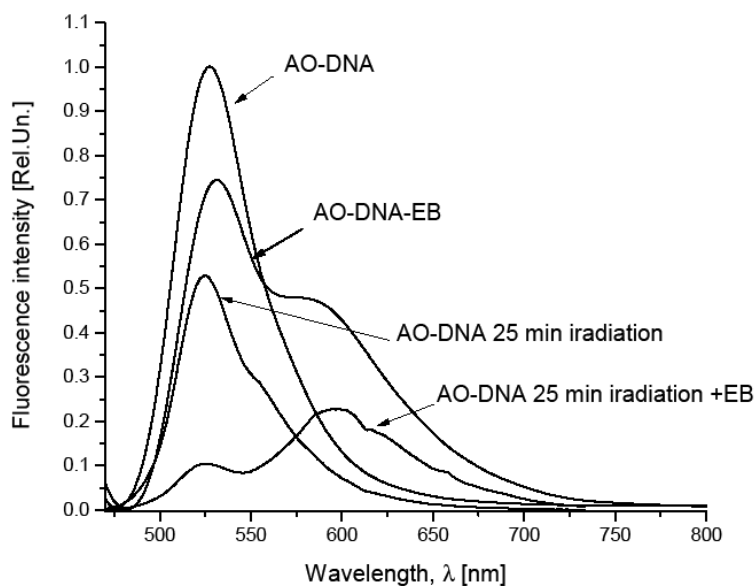
ცხრილი 9. Cu(II), Cu(I), Ag(I) იონებით, Ag⁺ და სითბური სტრეს ეფექტის გავლენა ენერგიის გადატანაზე e_{ET} ¹⁾ და $C_{dh}^{st}/C_0 = R_{AO-EB}^{st}/R_{AO-EB}^0$ ²⁾ სიდიდეზე

სტრეს ფაქტორები DNA - AO - EB ³⁾	e_{ET} (%) ¹⁾	R_{AO-EB} (bp) ⁴⁾	$\frac{C_{dh}^{st}}{C_0} = \frac{R_{AO-EB}^{st}}{R_{AO-EB}^0}$ ²⁾
-	20	15	1
Cu(II)	58	10-9	0.63
Cu(I)	53	10	0.67
Ag(I)	67	8-9	0.57
Ag ⁺	62	9	0.6
სითბო			
293 K (20°C)	20	15	1
323 K (50°C)	48	10-11	0.7
333 K (60°C)	52	10	0.67
343 K (70°C)	76	8-7	0.5
353 K (80°C)	81	7	0.47
363 K (90°C)	82	7	0.47
დუდილი			
293 K (20°C)	30	13	1
373 K, (100°C) 5 წთ	80	7	0.54
373 K, (100°C) 10 წთ	87	6	0.46
373 K, (100°C) 20 წთ	95	4	0.31

¹⁾ენერგიის გადატანის ეფექტურობა $e_{ET} = (1 - q_D/q_{OD})$ AO-დან (დონორ) EB-ზე (აქცეპტორი) დამოკიდებული მათ შორის R მანძილზე.²⁾ დნმ-ის ორმაგი სპირალის იმ უბნების კონცენტრაციები, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ ინტერკალაციისთვის AO-დან EB-ზე, სადაც C_{dh}^{st} - არის ორმაგი სპირალის bp ვარგისი უბნების კონცენტრაცია სტრესის გავლენის შემდეგ, C_0 - დნმ-ის bp საწყისი მოლარული კონცენტრაცია, R_{AO-EB}^0 - AO და EB შორის მანძილი დნმ საწყისი კონცენტრაციისთვის, R_{AO-EB}^{st} - სტრესის შემდეგ AO და EB შორის მანძილი; ³⁾ სხვადასხვა ეფექტის გავლენა დნმ ორმაგ სპირალზე; ⁴⁾ R_{AO-EB} - AO და EB შორის მანძილი bp ერთეულების ეფექტურობით შეფასდეს e_{ET} (იხ. ცხრილი 8).



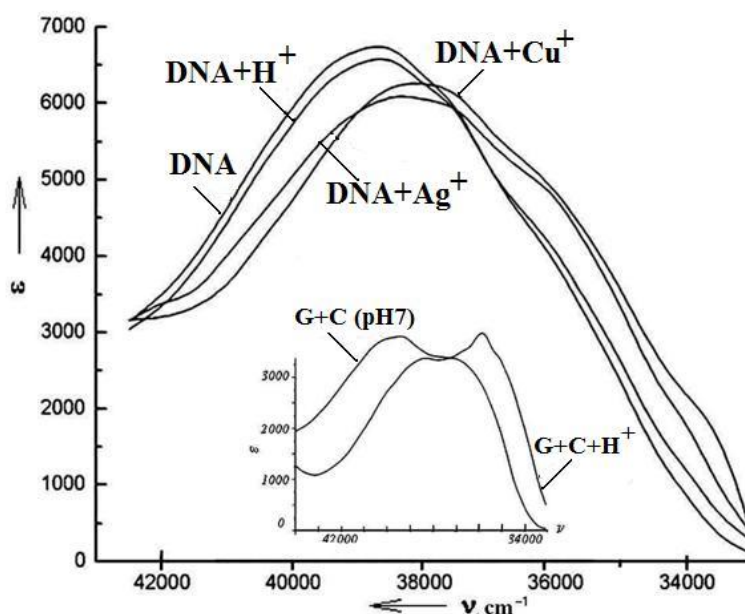
სურ.43 ლაზერით დასხივების ეფექტი AO მოლეკულების ორმაგ და სამმაგ კომპლექსებში: AO-დნმ, AO-დნმ-Cu(II), AO-დნმ-Cu(I), დნმ-AO-Ag⁺ და AO. $\blacktriangle$ — AO-დნმ-Cu(I); $\bullet$ — AO-დნმ-Cu(II), $\triangleright$ — AO-დნმ, $\blacksquare$ — დნმ-AO-Ag(I) $\square$ — AO. [დნმ]– $0.7 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ (P), [AO]– $0.7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]– $0.7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [AA]– $1.4 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [Ag⁺]– $0.7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [CuCl₂]– $0.7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [NaNO₃]– 10^{-2} მოლ/ლ.



სურ.44 დნმ-ში ინტერკალირებული AO-დან EB-ზე, ლაზერით დასხივების გავლენა ($\lambda = 457$ ნმ) ელექტრონული აღზნების ენერგიის გადატანის ეფექტურობაზე. (a) AO-დნმ; (b) AO-დნმ-EB; (c) AO-დნმ დასხივება 25 წთ; (d) AO-დნმ დასხივებულ კომპლექსს (25 წთ) ვამატებთ EB. [დნმ]– $7 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ (P), [AO]– $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [EB]– $0.14 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, [NaNO₃]– 10^{-2} მოლ/ლ.

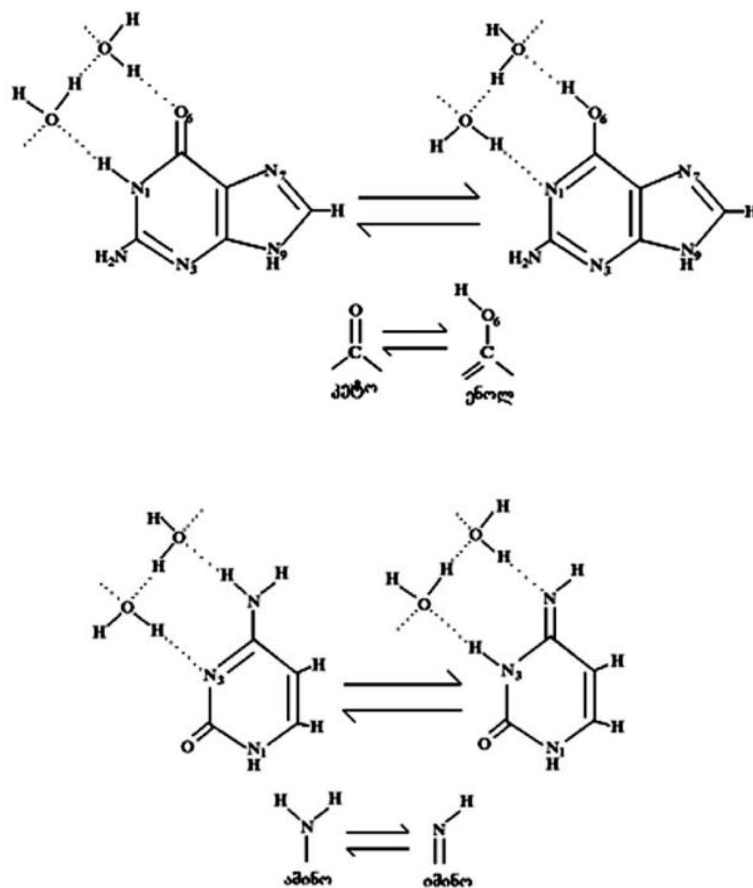
3.4.3 დნმ-ის GC წყვილებში პროტონის თვითშეთანხმებული გადასვლის განხილვა

სურათ 45-ზე მოცემულია შთანთქმის სპექტრები თავისუფალი დნმ-თვის და მისი კომპლექსებისათვის H^+ , Cu^+ და Ag^+ იონებთან, ასევე სურათზე ფრაგმენტის სახით წარმოდგენილია თავისუფალი გუანინის და ციტოზინის ჯამური სპექტრი pH7 და pH2 პირობებში. H^+ იონებით გამოწვეული ცვლილებები აიხსნება მათში კეტო-ენოლური (გუანინში) და ამინო-იმიური (ციტოზინში) ტაუტომერული გადასვლებით [103,104].



სურ.45 H_3O^+ , Cu^+ და Ag^+ იონების გამოვლენა ხბოს თიმუსის დნმ-ის შთანთქმის სპექტრზე. [დნმ]- 10^{-4} მოლ/ლ (P), იონების კონცენტრაცია 0.25 ფოსფატზე; $[NaCl]$ - 10^{-2} მოლ/ლ; ექსპერიმენტში H_3O^+ და Cu^+ იონებთან [ასკორბინის მჟავა]/ $[Cu^{2+}]$ =2:1; Ag^+ იონის შემთხვევაში ვიყენებდით მარილს $AgNO_3$ ფონური ელექტროლიტი კი იყო - 0.005მოლ/ლ $NaNO_3$. ფრაგმენტი გუანინის და ციტოზინის ჯამური სპექტრის pH7 და pH2-ზე. $[GMP]$ - 3×10^{-5} მოლ/ლ $[CMP]$ - 3×10^{-5} მოლ/ლ $[NaCl]$ - 2×10^{-2} მოლ/ლ.

პროტონის გადასვლები დონორულ და აქცეპტორულ ჯგუფებს (N1 და O6 გუანინში, N4 და N3 ციტოზინში) შორის მიმდინარეობს ჰიდრატული წყლის მოლეკულების მონაწილეობით, რომლებიც ქმნიან ერთგვარ ციკლურ სტრუქტურებს გუანინის და ციტოზინის ამ ჯგუფებთან (სურ. 46).



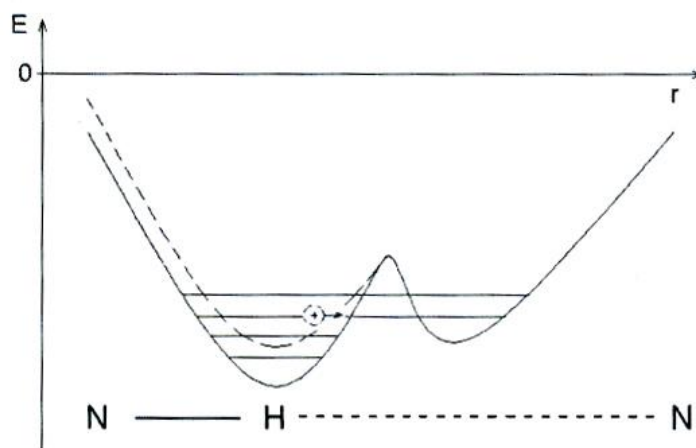
სურ.46 ტაუტომერული გადასვლები თავისუფალ გუანინში და ციტოზინში ჰიდრატული წყლის მოლეკულების მონაწილეობით.

მეტალინდუცირებული პროტონის თვითშეთანხმებულ გადასვლას დნმ-ის ფუძეთა წყვილებში ჩვენ დეტალურად განვიხილავთ GC წყვილების მაგალითზე. ეს არჩევანი განპირობებულია შემდეგით:

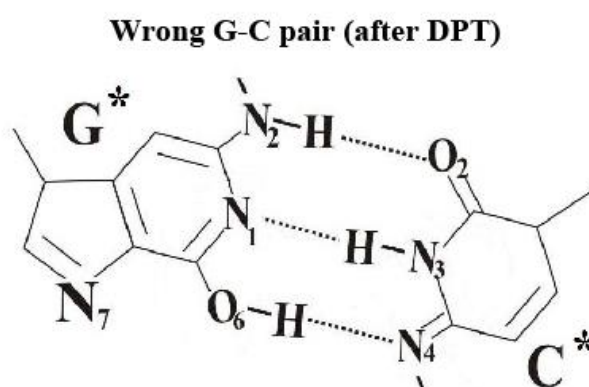
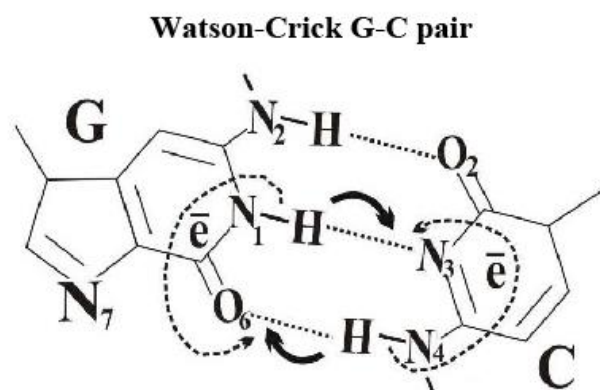
1. გარდამავალი მეტალის იონების ურთიერთქმედება გუანინთან ხსნარებში კარგად დაიკვირვება სპექტრის ულტრაიისფერ დიაპაზონში [110];
2. GC წყვილები შეადგენენ გენომის არასტაბილურ ნაწილს: უფრო ხშირად იწვევენ სპონტანურ მუტაციებს, ვიდრე AT წყვილები [110-112, 14];
3. G-ნი და C-ნი ხასიათდებიან მათში იშვიათი ენოლური და იმინო ფორმების არსებობით [115-117];
4. GC წყვილები ნაკლებად მდგრადია ტუნელური გადასვლების მიმართ AT წყვილებთან შედარებით [118-120,109]; და ბოლოს

5. დნმ-ის დუპლექსში მეტალის იონების დაკავშირების უპირატესი ადგილი, G-ის პირიდინული ტიპის N_7 ენდოციკლური აზოტი, მოთავსებულია დნმ-ის დიდ ღარში. C-ის ასევე ელექტროუარყოფითი ატომი - N_3 აზოტი დაკავშირებულია ჯაჭვებს შორის წყალბადურ ბმაში და ამდენად, მეტალის იონების მიმართ ყველაზე მეტად მგრძნობიარე ციტოზინზე, ამ იონებით ზემოქმედება შესაძლებელია მხოლოდ მისი კომპლემენტარული გუანინის საშუალებით.

G-ს პირიდინული ტიპის N_7 აზოტის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილი (ანუ ელექტრონთა ის წყვილი, რომელიც არ მონაწილეობს კოვალენტურ ბმაში) მოთავსებულია sp^2 ჰიბრიდულ ორბიტალზე. გარკვეული ალბათობით ეს ორბიტალი გადაიფარება გუანინის ინდოლური რგოლის π ელექტრონულ სისტემასთან, როდესაც დადებითად დამუხტული იონი ურთიერთქმედებს N_7 აზოტთან, ხდება ელექტრონული სიმკვრივის შემცირება ინდოლურ რგოლზე, N_1 აზოტის ჩათვლით. ეს პირველ რიგში გამოიწვევს პოტენციალური ენერგიის ორმოს სიღრმის შემცირებას G-ის N_1 მხარეს და გაზრდის პროტონის ტუნელირების ალბათობას C-ის N_3 აზოტზე (სურ. 47). ამის შედეგად განხორციელდება თვითშეთანხმებული ორმაგი პროტონული გადასვლა (Double Proton Transfer -DPT) სურათი 48.



სურ.47 N – H-----N ტიპის წყალბადური ბმის პოტენციალური ენერგიის ჰიპოთეტიური ფუნქცია.



სურ.48 ნორმალური უოტსონ-კრიკის წყვილი, თვითშეთანხმებული ორმაგი პროტონული გადასვლა (DPT).

აუცილებელია იმის აღნიშვნა, რომ დადებითად დამუხტულ გარდამავალ მეტალების იონებს შეუძლიათ ორმაგი პროტონული გადასვლის გამოწვევა მხოლოდ GC წყვილებში, რადგან მათთვის ერთადერთ ბმის ადგილს, რომელიც პასუხისმგებელია ორმაგ პროტონულ გადასვლაზე, სტერიული ფაქტორების გამო N₇G წარმოადგენს. დადებითი იონების ბმამ O₂T და N₃G ადგილებზე შეიძლება აგრეთვე გამოიწვიოს ორმაგი პროტონული გადასვლა, მაგრამ ერთადერთი იონი, რომელიც ამ ადგილებს შეიძლება მიუახლოვდეს არის H⁺ იონი. ასე, რომ ლოგიკურია შემდეგი დასკვნა, გარდამავალი მეტალების იონებს შეუძლიათ ორმაგი პროტონული გადასვლის გამოწვევა მხოლოდ GC წყვილებში N₇G მეშვეობით.

პროტონის თვითშეთანხმებული გადასვლის დროს უოტსონ - კრიკის წყვილის გეომეტრია არ იცვლება და არასწორი GC წყვილი შეიძლება არ გამოვლინდეს რეპარაციული და პოლიმერაზული ფერმენტების სისტემის მიერ. თუ ამ

მდგომარეობაში მოხდა დნმ-ის რეპლიკაცია ან ტრანსკრიპცია, შედეგად მივიღებთ ტრანზიციის ტიპის წერტილოვან მუტაციას (სურ 48), რაც რიგ შემთხვევებში შეიძლება კატასტროფული აღმოჩნდეს უჯრედის ფუნქციონირებისა და სიცოცხლისათვის. სწორედ ამაში მდგომარეობს მეტალების მუტაგენური მოქმედების ერთ-ერთი მიზეზი.

თუ სურათ 45-ზე მოყვანილ სპექტრებს შევადარებთ ერთმანეთს, დავინახავთ, რომ ყველა ამ შემთხვევაში აღინიშნება სხვადასხვა ინტენსივობის ერთიდაიგივე ხასიათის ეფექტები: ადგილი აქვს შთანთქმის ზოლის მცირე ჰიპოქრომიზმს და ბატოქრომულ წანაცვლებას (წანაცვლება სპექტრის წითელ უბანში). ჰიპოქრომული ეფექტი მიუთითებს B-დნმ-ის სპირალიზაციის გაზრდაზე.

ამგვარად, ორმაგი პროტონული გადასვლა დნმ-ის შთანთქმის სპექტრში გამოჩვენდება შთანთქმის ზოლის წითელი წანაცვლების სახით, სუსტი ჰიპოქრომული ეფექტით და მცირე გაგანიერებით. ამის ახსნა მდგომარეობს შემდეგში: ოთხ აზოტოვან ფუძეს შორის, H^+ და მეტალის იონებთან ურთიერთქმედებისას, ადენინის და თიმინის სპექტრები არ იცვლიან ადგილს, ანუ ზემოხსენებული ურთიერთქმედება არ გამოვლინდება სპექტრში. გუანინის და ციტოზინის შემთხვევაში კი H^+ იონების გავლენით მოხდება სპექტრის წითელი წანაცვლება (იხ.სურ.45), მეტალის იონების ზეგავლენით კი ხდება გუანინის სპექტრის წითელი წანაცვლება. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ დნმ-ის აზოტოვან ფუძეებს შორის გუანინს და ციტოზინს აქვს შთანთქმის უფრო ფართე სპექტრი და იძლევიან უფრო მნიშვნელოვან წვლილს დნმ-ის შთანთქმის გრძელტალღოვან უბანში, ვიდრე ადენინი და თიმინი, ამიტომ G-C წყვილებში შთანთქმის სპექტრის წითელი წანაცვლება გამოიწვევს მთლიანად დნმ-ის შთანთქმის სპექტრის წითელ წანაცვლებას, გაგანიერებას და ამის გამო სპექტრის ინტენსივობის შემცირებას, რაც კარგად ჩანს სურათზე 45. ამას გარდა დნმ-ის სპექტრის ინტენსივობის შემცირება - გამოწვეული მეტალების იონებით (ასეთსავე ეფექტს დნმ-ის შთანთქმის სპექტრზე, - წითელ წანაცვლებას და ჰიპოქრომიზმს, - იწვევს დნმ-ზე პოლიეთილენგლიკოლის ზემოქმედება) შეიძლება იყოს ახსნილი დნმ-ის B ფორმის დამატებითი დახვევით, ანუ C ფორმის წარმოქმნით.

3.4.4 დნმ-ში *inter-strand* კროსლინკის ფორმირების მოდელი და მექანიზმები

პირსონის კონცეფციის თანახმად (იხ. ცხრილი 3) რბილი იონები როგორიცაა: Ag^+ , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ შეუძლიათ წარმოქმნან ე.წ. *inter-strand* კროსლინკი დნმ-ის ორ ჯაჭვს შორის. *inter-strand* კროსლინკი ფორმირების პროცესი განვიხილოთ Ag^+ -იონების მაგალითზე.

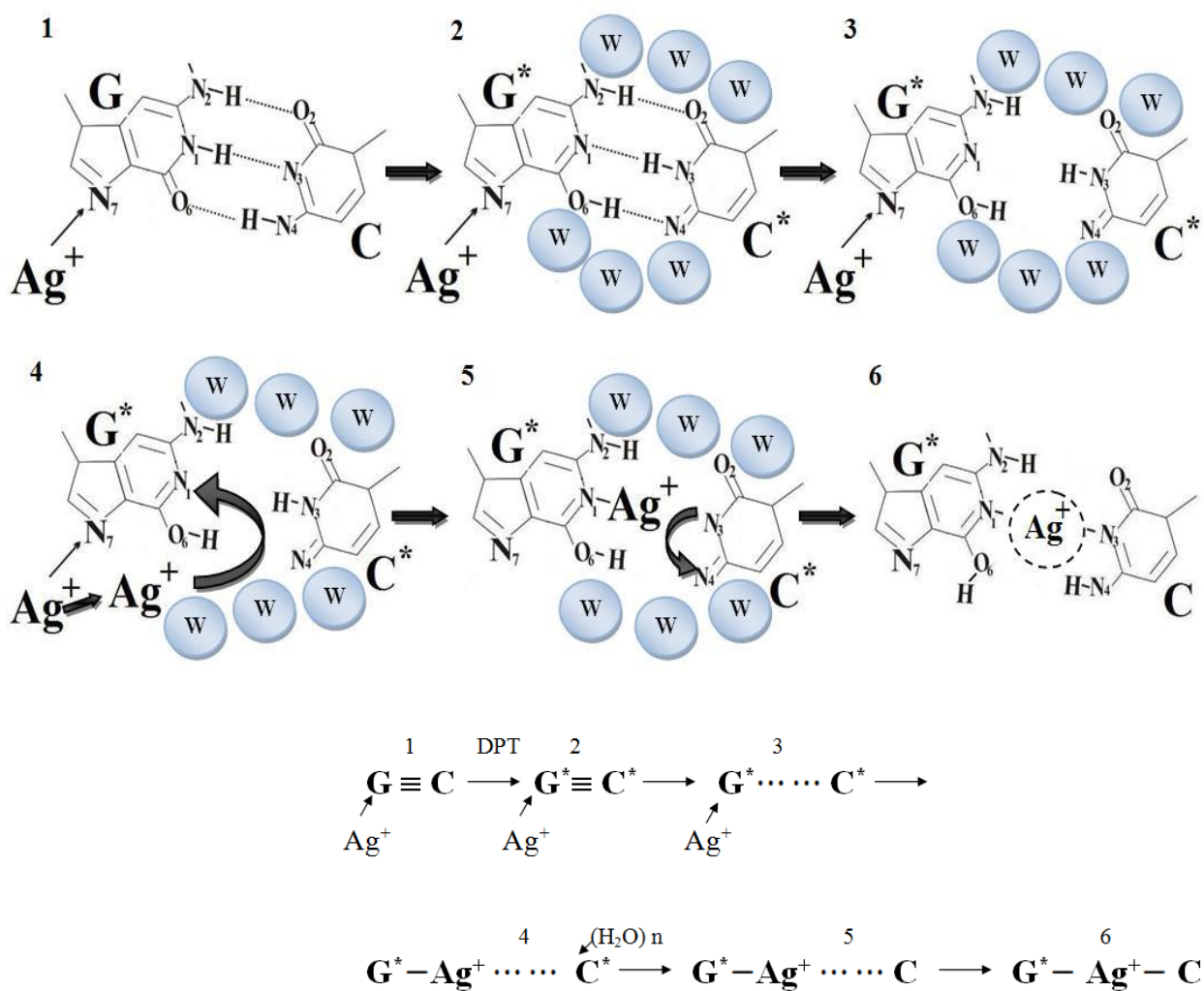
თავდაპირველად Ag^+ იონები ადსორბირდებიან დნმ-ის დიდ ღარზე (გუანინის N7) ან ხელატურ კომპლექსებზე (G-N7 და G-O6). ამ მოსაზრებას ასაბუთებს ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტი სადაც ნაჩვენებია, რომ ვერცხლის იონების დაბალი კონცენტრაციები დნმ-ზე არ იწვევს AO და EB-ის ამოგდებას. მეორეს მხრივ ვერცხლის იონები დნმ-თან ურთიერთქმედებისას იწვევს ორმაგ პროტონულ გადასვლებს G-C წყვილში (სურ. 48) ხელატური კომპლექსები ვერცხლის იონებთან ქმნის გარემოს მოხდეს დნმ-ის ორმაგი სპირალის ადვილად გაშლა, რის შედეგადაც G-C წყვილისათვის ფორმირდება უოტსონ-კრიკის არასწორი წყვილი. შედეგად, გუანინის O6 ატომი იმყოფება ენოლურ მდგომარეობაში, ხოლო გუანინის N1-ატომი პირიდინის მდგომარეობაში და ციტოზინის N3-ატომი პიროლის მდგომარეობაში. ორმაგი პროტონული გადასვლის შემდეგ ლოკალურად დაზიანებული ადგილების ფუძეების მთავარი ტაუტომერული ფორმების რეკონსტრუქცია საკმაოდ ნელი პროცესია, რადგან ციტოზინს შეუძლია იმინო ტაუტომერულ მდგომარეობაში ყოფნა საკმაოდ დიდი დროის განმავლობაში, სანამ არ მოხდება წყლის მოლეკულების ციკლური ჰომოდრომული სტრუქტურის ჩამოყალიბება, მიუხედავად იმისა, რომ ციტოზინის იმინო ფორმა ენერგეტიკულად არახელსაყრელია, მის ამინო ფორმაზე.

მაშასადამე, ორმაგი პროტონული გადასვლის შემდეგ ნეიტრალური წყლის ხსნარში N3-C ატომს არ შეუძლია შეინარჩუნოს პიროლური მდგომარეობა ხანგრძლივი დროით და ის უნდა გადავიდეს პირიდინულ მდგომარეობაში. ამავე დროს ვერცხლის იონებმა შესაძლებელია გამოიწვიოს გარკვეული შეტევა N1-G-ის აზოტზე აქამდე არსებული პირიდინულ მდგომარეობაში. რის შედეგადაც ფორმირდება ორმაგი სპირალის შიგნით *inter-strand* კროსლინკი N1-G* და N3-C შორის.

inter-strand კროსლინკის პროცესის ფორმირება შეიძლება ჩაითვალოს ისეთ მარტივ პროცესად, რომელიც შედგება ურთიერდაკავშირებული რამდენიმე ეტაპისგან, კერძოდ:

1. ვერცხლის იონები ადსორბირდებიან გუანინის N7 ატომზე, კომპლექსის წარმოქმნის პროცესში ხდება პროტონის გადატანა გუანინის N1-დან ციტოზინის N3-სკენ ე.ი. ადგილი აქვს ორმაგი პროტონულ გადასვლას GC წყვილში. ამ პროცესის სიცოცხლის ხანგრძლივობა არის τ_1 ;
2. უოტსონ-კრიკის არასწორ წყვილში ადგილი აქვს დნმ-ის ორმაგი სპირალის გახსნას, რის შედეგადაც ფორმირდება ვერცხლის იონების კავშირი გუანინის N1-აზოტზე ($N1G^+-Ag^+$), გახსნილ წყვილში წყლის ციკლური სისტემა ციტოზინში (H-N3C) აიძულებს პროტონს გადავიდეს $N3 \rightarrow N4$, რის შედეგადაც ფორმირდება $N1G^+-Ag^+-N3C$ კავშირი, პროცესის ფორმირების საერთო დრო, რომელიც საჭიროა ამ კომპლექსის მისაღებად არის τ_2 ; და ბოლოს 3. დნმ-ში ფორმირდება სტერეოსკოპულად გამრუდებული ორმაგი სპირალი, რომელშიც წარმოიქმნება ჯაჭვებს შორის *inter-strand* კროსლინკი, რომლის სიცოცხლის ხანგრძლივობა არის τ_3 . პროცესი განვიხილოთ სქემატურად სურათ 49.

მაშასადამე, დნმ-ზე Ag^+ იონების ადსორბციის შემთხვევაში ფორმირდება *inter-strand* კროსლინკი, რომელიც შედგება რამდენიმე უფრო მარტივი ადსორბციული პროცესისგან და ამ ადსორბციული პროცესის დრო შეადგენს თითოეული ადსორბციების დროების ჯამს $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$.



სურ.49 ვერცხლის იონებით ინდუცირებული *inter-strand* კროსლინკის ფორმირების მოდელი, რომელიც შედგება რამოდენიმე უბრალო ადსორბციული პროცესისგან, კერძოდ: 1. ნორმალური უოტსონ-კრიკის წყვილი, 2. არასწორი უოტსონ-კრიკის წყვილი (ორმაგ პროტონული გადასვლა), 3. გახსნილი აზოტოვანი ფუძეები, 4. გახსნილ წყვილში წყლის მოლეკულებთან ერთად ვერცხლის იონები იწყებს გადაადგილებას $N7 \rightarrow N1$; 5. გახსნილ წყვილში წყლის ციკლური სისტემა აიძულებს პროტონს გადავიდეს $N3 \rightarrow N4$, 6. *inter-strand* კროსლინკი.

დასკვნები

1. თანამონაწილე ვარ, ორიგინალური ტექნოლოგიური შუქმძლავრი, სითბური წყლის ფილტრით, შუქფილტრებით და Xe განმუხტვის სინათლის წყაროთი აღჭურვილი ფოტორეაქტორის შექმნაში;
2. დადგინდა, რომ 1-2 ნმ ზომის ვერცხლის ნანონაწილაკებს ($\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$) და ხბოს თიმუსის დნმ-ს შორის ადგილი აქვს ურთიერთქმედებას, რის შედეგადაც $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ის სპექტრი განიცდის მოკლელტალღოვან ე.წ. ჰიფსოქრომულ წანაცვლებას 6 ნმ-ით, აგრეთვე გამოვლენილია ნანონაწილაკების შთანთქმის ინტენსივობის შემცირება $\approx 20\%$ დნმ-თან ურთიერთქმედების დროს. ერთის მხრივ ჰიფსოქრომული წანაცვლება გვიჩვენებს, რომ $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ში ვერცხლის ატომების ურთიერთქმედების შესუსტებას ნანონაწილაკების გარკვეული გაფაშარებით, ხოლო მეორეს მხრივ შთანთქმის ინტენსივობის შემცირება გვიჩვენებს, რომ $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ის დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს თვით ვერცხლის ნანონაწილაკების კოროზიას;
3. 1-2 ნმ ზომის ვერცხლის ნანონაწილაკების შთანთქმის სპექტრების (მაქსიმუმი $\lambda=430.1\pm 0.1$ ნმ) ანალიზით დადგინდა, რომ $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ში ერთნაირი ჯგუფების და ფიქსირებული გეომეტრიის არარსებობა წარმოადგენს მტკიცე პირობას, რომ ვერცხლის ნანონაწილაკები წარმოადგენენ თხევად წვეთებს, რომლებიც დნმ-თან ურთიერთქმედებისას ასველებენ დნმ-ის ზედაპირს;
4. განხილულია ჰიდროქსონიუმის (H_3O^+) იონებით $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ის კოროზიის მექანიზმი დნმ-თან ურთიერთქმედების დროს. ნაჩვენებია, რომ ადგილი აქვს დნმ-ის ზედაპირზე ერთდროულად H_3O^+ იონების და ვერცხლის ნანონაწილაკების ადსორბციას, რაც თავის მხრივ იწვევს $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}-\text{H}_3\text{O}^+$ კომპლექსების ფორმირებას, იმის გათვალისწინებით, რომ H_3O^+ იონების ადსორბცია დნმ-ის ზედაპირზე მობილური ხასიათისაა და ამ კომპლექსის წარმოქმნა ($\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}-\text{H}_3\text{O}^+$) ხდება უფრო ალბათური;
5. შესწავლილია შთანთქმის სპექტროფოტომეტრიის გამოყენებით Ag^+ იონების აღდგენის პროცესი დნმ- $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ კომპლექსებში რედუქტანტ ასკორბინის მჟავას გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ში ოთხმაგ კომპლექსში (დნმ- $\text{Ag}^+-\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}-\text{AA}$) რედუქტანტ AA-ს თანაობისას ააქტივებენ Ag^+ იონების აღდგენის პროცესს Ag^0 -მდე. $\text{Ag}_{\text{N}}^{\text{N}}$ -ის შთანთქმის სპექტრის ინფრაწითელი უბნისკენ წანაცვლება (6-7ნმ) და

შთანთქმის ზოლის მნიშვნელოვანი ზრდა (~62%) ერთმნიშვნელოვნად აღნიშნავს Ag⁺ ზომის ზრდას დნმ-თან კომპლექსში. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ დნმ-ის გარეშე აღნიშნული პროცესი არ დაიკვირვება, რაც კიდევ ერთხელ ადასტურებს ჩვენს მოსაზრებას იმის შესახებ, რომ დნმ-ი არის კარგი კატალიზატორი აღდგენით რეაქციებში. ასევე შესწავლილია ვერცხლის იონების აღდგენის პროცესი რედუქტანტ ასკორბინის მჟავას თანაობისას: დნმ-ში, ოლიგოდეზოქსინუკლეოტიდებში (3'CGCGAATTCGCG 5'), თმის ღერში, ცელოფნის მემბრანაში და ბამბის ბოჭკოში;

6. მიღებულია და დათვლილია ის ენერგიები, რომელიც საჭიროა 1-2 ნმ ზომის Ag⁺ გაცხელებისთვის. განსაზღვრულია, რომ 1ნმ დიამეტრი ზომის Ag⁺-ბი, რომლებიც შედგებიან ~30 ვერცხლის ატომებისგან ის შეიძლება გაცხელდეს 610 K-მდე, ხოლო 2 ნმ დიამეტრი ზომის Ag⁺-ბი, რომლებიც შედგებიან ~240 ვერცხლის ატომებისგან, ის შეიძლება გაცხელდეს 340 K-მდე;
7. შესწავლილია, ფოტოდასხივებით გამოწვეული დნმ დამოკიდებული კონფორმაციული გადასვლები ვერცხლის ნანონაწილაკებში. ნაჩვენებია, რომ ფოტოდასხივების შემდეგ ადგილი აქვს ვერცხლის ატომების დესორბციას ნაწილაკის ზედაპირიდან, რაც თავის მხრივ იწვევს კონფორმაციულ ცვლილებას ნანონაწილაკებში. ვერცხლის ნანონაწილაკებიდან დესორბირებული ვერცხლის ატომები ადსორბირდებიან დნმ-ის ზედაპირზე, აღწევენ რა დნმ-ის ორმაგი სპირალის შიგნით და წარმოქმნიან გაჭიმულ მოგრძო ერთგანზომილებიან სტრუქტურას (სპექტრის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე $\Delta\lambda_{1/2}$ იცვლება 140ნმ-დან 360ნმ-მდე);
8. Ag⁺-დნმ კომპლექსის ფოტოდესორბციის კინეტიკური შესწავლით მიღებულია დესორბციის სიჩქარის კონსტანტა k_d და ადსორბციის სიძლიერე Q_a რომლებიც უდრიან: $k_d \cong 9 \times 10^{-5} \text{ წმ}^{-1}$ და $Q_a \geq 80 \text{ კვადრული/მოლ Ag}^+$, ვერცხლის ნანონაწილაკებისთვის რომლებიც არიან დაკავშირებული დნმ-თან;
9. შექმნილია ნანომასშტაბური (1-10ნმ) ლაზერით ინდუცირებული ფლუორესცენტული რეზონანსური ენერგიის გადატანის მეთოდი (FRET) დონორ აქცეპტორულ ინტერკალატორულ წყვილში იმისათვის, რომ რეალურ დროში რაოდენობრივად და ხარისხობრივად შევაფასოდ დნმ-ის ორმაგი სპირალის

სტაბილურობის ხარისხი. მიდგომა ეფუძნება დნმ-ში ინტერკალირებული აკრიდინ ნარინჯისფერის (დონორი) და ეთიდიუმბრომიდის (აქცეპტორი) მოლეკულების მაგალითს. ნაჩვენებია Cu(II), Cu(I), Ag(I) იონების, Ag⁺-ის და სითბური ეფექტის გავლენა დნმ-ის ორმაგ სპირალში, იმ უბნების კონცენტრაციის შემცირებაზე, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ ინტერკალაციისთვის, ისეთი მოლეკულებისთვის როგორიცაა AO და EB.

10. FRET მეთოდი იძლევა საშუალებას განვსაზღვროთ დნმ-ის ორმაგი სპირალის იმ უბნების კონცენტრაცია, რომლებიც ვარგისია სტრესის გავლენის შემდეგ ინტერკალაციისთვის. კერძოდ, მეთოდი იძლევა საშუალებას ჩავატაროთ დნმ-ის შედარებითი ანალიზი, სხვადასხვა დაზიანებულ დნმ-ში, სხვადასხვა უჯრედული წარმოშობის დნმ-ში და დნმ-ის ანალიზი სხვადასხვა ფუნქციონალურ მდგომარეობაში.
11. განხილულია, დნმ-ის ორმაგ სპირალში Ag⁺ იონებით ინდუცირებული *inter-strend* კროსლინკის ფორმირების მოდელი. ნაჩვენებია, რომ *inter-strend* კროსლინკი წარმოადგენს აბსორბციულ პროცესს, რომელიც შედგება რამდენიმე უფრო მარტივი ადსორბციული პროცესისაგან და ამ აბსორბციული პროცესის დრო შეადგენს თითოეული ადსორბციების დროების ჯამს.
12. განხილულია ვერცხლის ნანონაწილაკების ტოქსიკურობა ქიმიო-, ფოტოქიმიო- და ფოტოთერმოთერაპიაში დნმ მაკრომოლეკულის მაგალითზე. ნაჩვენებია, რომ ვერცხლის ნანონაწილაკების გაცხელება (373K), ფოტოდასხივება იწვევს მათ დაშლას ვერცხლის ატომებამდე - იონების ჩათვლით, რაც წარმოადგენს ძლიერ ტოქსიკურ საშუალებას პათოლოგიური უჯრედების დასაშლელად და ის შეიძლება იყოს პოტენციალური სამკურნალო პრეპარატი.

დისერტაციის თემაზე გამოქვეყნებული შრომების სია:

სტატიები:

1. Vasil G. Bregadze, **Tamar G. Giorgadze**, Zaza G. Melikishvili., “DNA and nanophotonics: original methodological approach”, *Nanotechnology Reviews*. Volume 3, Issue 5, Pages 445–465, 2014.
2. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**., “Nanophotonics and DNA: New approaches” arXiv:1406.7272v1 [physics.bio-ph] 2014.
3. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**., Photo-Induced DNA-Dependent Conformational Changes in Silver Nanoparticles., *Advances in Nanoparticles*, Vol.2 No.2, Pages 176-181, 2013.
4. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**, Zaza V. Jaliashvili, Jemal G. Chkhaberidze, Jamlet R. Monaselidze, Temur B. Khuskivadze., “Förster Resonance Energy Transfer and Laser Fluorescent Analysis of Defects in DNA Double Helix;”, arXiv:1306.1846v1 [physics.bio-ph]., 2013.
5. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**, Jamlet R. Monaselidze, Zaza V. Jaliashvili, Temur B. Khuskivadze., “Point Defects in Double Helix Induced by Interaction of Silver Nanoparticles with DNA”, *arXiv:1206.4816v1 [physics.bio-ph]*., 2012.
6. V. Bregadze, T. Khuskivadze, Z. Melikishvili, Z. Jaliashvili, **T. Giorgadze**, M. Lomidze., „Original Multifunctional Optical System for R&D in Bio-Nano-Photonics”, *Basic Paradigms in Science and Technology Development for the 21st Century*., Pages 134-140. Tbilisi, Georgia, 2012.
7. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**., “Photodiffusion of Silver Nanoparticles on DNA and Medicine”, *International Scientific Conference, Physical Research Methods in Medicine*, Tbilisi, Pages 20-23., 2011.
8. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**, Jamlet R. Monaselidze, Zaza V. Jaliashvili, Temur B. Khuskivadze., “Interaction of Silver Nanoparticles with DNA and Point Defects”, *International Scientific Conference, Physical Research Methods in Medicine*, Tbilisi, Pages 27-31., 2011.

თეზისები:

9. Vasil G. Bregadze, **Tamar G. Giorgadze**, Zaza G. Melikishvili, Irine G. Khutsishvili, Temur B. Khuskivadze. "Metal ions sorption by DNA double helix as a multistep nanomolecular adsorption process", *3rd International Conference "Nanotechnologies"*, Tbilisi, Georgia, Pages 15-16., 2014.
10. Vasil G. Bregadze, **Tamar G. Giorgadze**, Zaza G. Melikishvili, "DNA and Nanotechnology", *3rd International Conference "Nanotechnologies"* Tbilisi, Georgia, Pages 15, 2014.
11. Vasil G. Bregadze, Zaza G. Melikishvili, **Tamar G. Giorgadze**, Zaza V. Jaliashvili, Jemal G. Chkhaberidze, Jamlet R. Monaselidze, Temur B. Khuskivadze and Ketevan I. Sigua., „Nanoscale nonradiative energy transfer between intercalator molecules in DNA duplex“, *3rd International Conference "Nanotechnologies"*, Tbilisi, Georgia, pp. 16. 2014.
12. თ. გ. გიორგაძე, ზ. გ. მელიქიშვილი, ზ. ვ. ჯალიაშვილი, თ. ბ. ხუსკივაძე, ვ. გ. ბრეგაძე., "ფოტოდასხივების შესწავლა ვერცხლის ნანონაწილაკები-დნმ კომპლექსებზე", *ბიოლოგიისა და ბიომედიცინის აქტუალური პრობლემები*, 10-11. თბილისი 2012.
13. Bregadze V. G., **Giorgadze T. G.**, Melikishvili Z. G., Monaselidze J. R., Jaliashvili Z. V., Khuskivadze T. B., "Detection of Silver Nanoparticles Toxicity at Interactions with DNA – *in vitro*", *International Scientific Conference, Physical Research Methods in Medicine*, Tbilisi, pp. 11-12., 2011.
14. Bregadze V. G., Melikishvili Z. G., **Giorgadze T. G.**, "Photonics of Nanoparticles and Medicine: Silver Nanoparticles Diffusion on DNA Double Helix", *International Scientific Conference, Physical Research Methods in Medicine*, pp. 13-15. Tbilisi, 2011.

ავტორი დიდ მადლობას უცხადებს სამეცნიერო ხელმძღვანელს ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორს პროფესორ ვასილ ბრეგამეს - თემის შერჩევისათვის, უაღრესად სასარგებლო და საინტერესო დისკუსიებისთვის და სამუშაოს მუდმივი ხელმძღვანელობისთვის; პროგრამის ხელმძღვანელს და სამეცნიერო ნაშრომის ხელმძღვანელს ბიოლოგიის მეცნიერებათა დოქტორს პროფესორ გიორგი ალექსიძეს - სასარგებლო და საინტერესო დისკუსიებისთვის; ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა აკადემიურ დოქტორს ზაზა მელიქიშვილს თემაზე მუშაობის პერიოდში გაწეული დახმარებისა და საინტერესო რჩევებისათვის; ფიზიკა-მათემატიკის აკადემიურ დოქტორს ქალბატონ ირინა ხუციშვილს სასარგებლო რჩევებისა და დისკუსიებისთვის.

ასევე დიდ მადლობას ვუხდით მეგობრებსა და ოჯახის წევრებს თანამშრომლობისა და მხარდაჭერისთვის.

სამუშაო ნაწილობრივ შესრულებულია გრანტების მხარდაჭერით:

- სესფ-ის GNSF/ST09-508-2-230 გრანტი;
- ახალგაზრდა მეცნიერთათვის პრეზიდენტის სამეცნიერო N12/24 გრანტი.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Watson J. & Crick F.H. *Molecular structure of nucleic acids* in Nature Vol 171, (1953) p.737.
2. Seeman N.C., Rosenberg J.M., Suddath F.L., Kim J.J.P., Rich A. RNA double-helical fragment at atomic resolution. I. The Crystal and molecular structure of sodium adenylyl-3',5'-uridine hexahydrate, *J. Mol. Biol.* 104, (1976) p.109-144.
3. Rosenberg J.M., Seeman N.C., Day R.O., Rich A. RNA double-helical fragment at atomic resolution. II. The Crystal structure of guanylyl adenylyl-3',5'-cytidine nonahydrate, *J. Mol. Biol.* 104, (1976) p.145-167.
4. Renugopalakrishnan V. et.al. Stereochemistry of Nucleic Acids and Polynucleotides. III. Electronic charge distribution, *Biopolymers*, 10, (1971) p.1159-1167.
5. Pearlman D. & Kim, *J.Mol.Biol.* Vol 211, (1990) p.171-187
6. Saenger W., *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York Inc. (1984).
7. Yakushevich L.V., *Mol. Biol. (Russia)*, 23, (1989) p.652.
8. Pohl FM, Jovin TM. Salt-induced co-operative conformational change of a synthetic DNA: equilibrium and kinetic studies with poly (dG-dC). *J. Mol. Biol.*, 67, (1972) p.375.
9. Gralla J, Crothers DM. Free energy of imperfect nucleic acid helices. 3. Small internal loops resulting from mismatches. *J. Mol. Biol.*, 78, (1973) p.301
10. Weiner P.K., Langridze R., Blaney J.M., Shaeffer R. and Kollman P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 79, (1982) p.3754.
11. Lavery R., Pullman B., The molecular electrostatic potential and steric accessibility of poly (dI. dC). Comparison with poly (dG.dC); *Nucleic Acids Res.* Vol.9, (1981) p.7041-7052.
12. Lavery R., Pulman A, and Pulman P., *Theor.Chim. Acta*, 62, (1982) p. 93.
13. Rubenkov V.V. and Vologodskii A.V., *Mol.Biol. (Russia)*, 26, (1992) p.1433
14. Manning G S., The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides, quarterly reviews of Biophysics II,2, (1978) p. 179-246.
15. Bell, R.P., *The Proton in chemistry*: Champan and Hall. London (1973).

16. Франк-Каменецкий М.Д. *Спектрофотометрия в области электронных переходов в книге "Физические методы исследования белков и нуклейновых кислот*, М.Наука, (1967) 115-131 с.
17. Ладик Я. Квантовая биохимия для химиков и биологов.М. Мир., (1975) 144 с.
18. Chou and Johnson, *J.Am.Chem.Soc.* Vol 115, (1993) p.1205-1204
19. Felsenfeld G., Hirschman S.Z. *A neighbor-Interaction Analysis of the Hypochromism and Spectra of DNA*. J.Mol.Biol., V.13, (1965) p. 407-427
20. Cantor C.R. and Schimmel P.R., *Biophysical Chemistry*, Part 3, Mir. Moscow, (1985)
21. Уильямс Д.Р. Металлы жизни, Москва, Мир, (1975), 236 с.
22. Loganathan, D.; Morrison, H., Photocisplatin' reagents; *Current Opinion in Drug Discovery & Deve.* 8, (2005), p.478-486.
23. Loganathan, D.; Morrison, H.; Photochemistry and Photobiology, Effect of ring methylation on the photophysical, photochemical and photobiological properties of cis-dichlorobis(1,10-phenanthroline)rhodium(III)chloride; 82, (2006), p.237-247.
24. Eichhorn G.L. Berger N.A., Butzow J.J. Clark P., Heim J., Pitha J., Richardson C., Rifkind J.M., Shin Y., Tarien E. Some Effects of Metal Ions on the Structure and Function of Nucleic Acids in *Metals in Biological Systems*, (1973), p.43-66
25. Lippard S., Bertini I., and Gray H. *Bioinorganic Chemistry* , California University Press, San Francisco (2000)
26. Billadeau, M.A. and Morrison, H., Photolytic covalent binding of metal complexes to DNA. in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.33 (A.Sigel and H.Sigel,eds.) Marcel Dekker Inc.; New York, Basel; Chap. 9, (1996), p.269-292.
27. Menon, E.L.; Perera, R; . Navarro, M; Kuhn, R; Morrison, H., Phototoxicity against tumor cells and sindbis virus by an octahedral rhodium bisbipyridyl complex and evidence for the genome as a target in viral photoinactivation; *Inorganic Chemistry*, 43, (2004), p.5373-5381.
28. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases, *Chemistry in Britain*, (1967), p. 103-107
29. Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K.. "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity". (2007) *Biointerphases* 2 (4): MR17–MR71.[doi:10.1116/1.2815690](https://doi.org/10.1116/1.2815690)

30. Taylor, Robert; Coulombe, Sylvain; Otanicar, Todd; Phelan, Patrick; Gunawan, Andrey; Lv, Wei; Rosengarten, Gary; Prasher, Ravi; Tyagi, Himanshu "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids". *Journal of Applied Physics* 113: 011301. (2013).
31. Roy L. Johnston., *Atomic and Molecular Clusters*, (2002) p.250
32. Attfield, J.P., Johnston, R.L., Kroto, H.W. and Prassides, K., New science from new materials. In *The Age of the Molecule*, edited by Hall, N., (London, Royal Society of Chemistry), (1999), p. 181–208.
33. Berry, R.S., In *Clusters of Atoms and Molecules*, Vol.I, edited by Haberland, H., (Berlin, Springer),. (1994), p. 187–205
34. Echt, O., Convergence of cluster properties towards bulk behavior: how large is large? In *Large Clusters of Atoms and Molecules*, edited by Martin, T.P., (Dordrecht, Kluwer), (1996) p. 221–239.
35. Haberland, H., Experimental methods. In *Clusters of Atoms and Molecules*, Vol.I, edited by Haberland, H., (Berlin, Springer), (1994), p. 207–252.
36. Müller, H., Fritsche, H.-G. and Skala, L., Analytical cluster models and interpolation formulae for cluster properties. In *Clusters of Atoms and Molecules*, Vol.I, edited by Haberland, H., (Berlin: Springer), (1994), p.114–140.
37. Julio A. Alonso., *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, (Book) (2005) p.401.
38. Shvartsburg, A.A., Hudgins, R.R., Dugourd, P. and Jarrold, M.F., Structural information from ion mobility measurements: applications to semiconductor clusters. *Chemical Society Reviews*, 30, (2001) p. 26–35,
39. The Effect of Size on Optical Properties: Data of Firm NanoComposix, Silver Nanoparticles: Optical Properties. <http://nanocomposix.com/kb/silver/optical-properties>.
40. The Effect of Aggregation on Optical Properties: Data of Firm NanoComposix, Silver Nanoparticles: Optical Properties. <http://nanocomposix.com/kb/silver/optical-properties>.
41. Физическая энциклопедия. Кластерные ионы. 2том. М. 372-373, (1990).
42. Химическая энциклопедия. Кластеры. 2том. М. 400-403, (1990).
43. Stradi D., Illas F., Bromley S. T., Prospective Role of Multicenter Bonding for Efficient and Selective Hydrogen Transport, *Phys. Rev. Lett.* 105, 045901. (2010)

44. Zwijnenburg M. A., Illas F., Bromley S. T., Apparent Scarcity of Low Density Inorganic Materials, *Phys. Rev. Lett.* 104, 175503. (2010)
45. Sangthong W., Limtrakul J., Illas F., Bromley S. T., Persistence of Magic Cluster Stability in Ultra-thin Semiconductor Nanorods, *Nanoscale* 172. (2010)
46. Hamad S., Bromley S. T., Low Reactivity of Non-bridging Oxygen Defects on Stoichiometric Silica Surfaces, *Chem. Commun.* 4156. (2008)
47. Carrasco J., Illas F., Bromley S. T., Ultralow-Density Nanocage-Based Metal-Oxide Polymorphs, *Phys. Rev. Lett.* 99, 235502. (2007)
48. Lerman L. S. Structure consideration in the interaction of DNA acridines. *J. Mol. Bio.*, vol 3 no 3, p. 18-30, (1961)
49. Saucier J. M., Festy B., Le Pecq J.B. The change of the torsion of the DNA helix caused by intercalation. 2. Measurement of relative change of torsion induced by various intercalating drugs. *Biochimie*, vol 53, no 9, p.973-980. (1971)
50. Брикенштейн В. Х., Баранов Е. П., Питина Л. Р., Бушелев С. Н., Влияние молекулярной структуры соединений антрациклинового ряда на их интеркаляцию в ДНК. *Биоорг. Химия*, т. 11 N7 с. 934-943. (1985)
51. Howe-Grant M., Lippard S. J. Binding of platinum (2) inter-calation reagents to deoxyribonucleic acid. Dependence on base-pair composition, nature of the intercalator and ions strength, *Biochemistry*, vol 18 no 26, p.5762-5769, (1979)
52. Бабаян Ю. С., Манузин Дж. Взаимодействие Этидия Бромид с синтетическими двуспиральными полинуклеотидами. *Мол. Биол.* т. 22, N 4, с. 898-910, (1988)
53. Карапетян А.Т., Пемогоров В.И., Франк-каменецкий М.Д. Термодинамические характеристики ДНК и её комплексов с красителями. в кн. "Конформационные изменения биополимеров в растворах" под ред. Андроникашвили Э.Л. Москва, "Наука" с. 42-48. (1973)
54. Shieh H. S., Berman H.M., Dabrow M., Neidle S. The structure of drug deoxydinucleoside phosphate complex. Generalized conformational behavior of intercalation complex with RNA and DNA fragments. *Nucl. Acids Res.*, vol. 8, p.85-97, (1980)
55. Kure N. Kinetic Studies on Interaction of Acridine Orange with DNA by Temperature – jump method. *J. Sci. Hiroshima Univ.*, vol 48, no 3, p.153-172, (1984)

56. Macgregor R. B., Cleggy R. M., Jovin T. M. Pressure – jump Study of the Kinetic of Ethidium Bromide to DNA. *Biochemistry*, vol24, no 20, p.5503-5510, (1985)
57. Le Pecq J.B., Paoletti C.A. A fluorescent complex between ethidium bromide and nucleic acide. *J. Mol. Biol.*, vol. 27., no 1, p.87-106, (1967)
58. Kapuscinski J., Darzynkiewicz Z. Interaction of acridine orange with double stranded Nucleic Acids. Spectral and affinity studies. *J. of Biom. Struc. and Dyn.*, vol. 5, no 1, p. 127-144, (1987)
59. Ojha R. P., Roychoudhury M., Sanial N. K. Mode of action of intercalators: A Theoretical study., *Indian J. Biochem. And Biophys.*, vol 27, no 4, p. 228-239, (1990)
60. Kure N., Sano T., Harada S. Kinetics of the Interaction between DNA and Acridine Orange. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, vol 61, no 3, p.643-653, (1988)
61. Lybrand T., Kollman P., Molecular mechanical calculations on the interaction of ethidium cation with the double helical DNA. *Biopolymers*. Vol 24. no 10. p. 1863-1879, (1985)
62. Ван де Ворст. Фотосенсибилизация комплексов ДНК акридиновыми красителями; Исследования Методом ЭПР. в кн. “Физико - химические свойства нуклейновых кислот”, Москва, Мир, с. 281-305, (1976)
63. Борисова О. Ф., Суровая А. Н. Применение флуоресцирующих красителей для изучения структуры нуклейновых кислот. в кн. „Молекулярная Биология т. 1“ Москва, „Наука“ с. 141-197, (1973)
64. Booij M.L., Maud I., Clinton-Soeteman, van Oortmerssen A.C. Fluorescence of Acridine Orange Bound to DNA. *Histochemie*, vol.21, no 3, p. 203-207, (1976)
65. Wakelin L.P.G., Waring M. J. The unwinding of circular deoxyribonucleic acid by phenantridinium drugs: Structure-activity relations for the intercalation reaction. *Molecular Pharmacology*, vol 10, no 3, p. 544-561, (1974)
66. Wilson W.D., Jones R. L. Intercalating drugs: DNA binding and molecular pharmacology. *Adv. Pharma. Chemother.*, vol 18, p. 177-222, (1981)
67. Lamos M. L., Walker G. T., Krugh T. R., Turner D. H. Fluorescence-detected Circular Dichroism of Ethidium Bromide to poly(dGC)-poly(dGC) and poly(dG-m⁵C)-poly(dG-m⁵C) under B and Z- Form Condition. *Biochemistry*, vol 25, no 3, p.687-691, (1986)

68. Cuniberti C., Guenza M. Environment – Induced Changes in DNA conformation as Probed by Ethidium Bromide fluorescence. *Biophys. Chem.*, vol 38, no 1-2, p.11-12, (1990)
69. Baguley B. S., Falkenhaus E.M. The interaction of ethidium with synthetic double-stranded polynucleotides at low ionic strength. *Nucl. Acids Res.*, vol. 5, no1, p. 161-171, (1978)
70. Lavery R., Pullman B., *Nucleic Acids Research*, 9, 7041, (1981)
71. Eichhorn G.L. Berger N.A., Butzow J.J. Clark P., Heim J., Pitha J., Richardson C., Rifkind J.M., Shin Y., Tarien E. Some Effects of Metal Ions on the Structure and Function of Nucleic Acids in *Metals in Biological Systems*, (H.Sigel eds) NY, 43-66, (1973)
72. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров. М.Мир., p. 592, (1981)
73. Clement R.M., Sturn J., Daune M.P. Interaction of Metallic Cations with DNA VI Specific binding of Mg(II) and Mn(II). *Biopolymers*, V.12 No 2, p.405-421, (1973)
74. Steenwinkel R.V., Campagnari F., Merlini M. Interaction of Mn(II) with DNA as Studied by Proton-Relaxation Enhancement of Solvent Water. *Biopolymers*, V 20, No 5, p.915-923, (1981)
75. Zimmer Ch., Luck G., Fritzsche H. Rtiebel H. DNA-Copper (II) Complex and DNA Conformation. *Biopolymers*, V.10. No3, p.441-463, (1971)
76. Eihhorn G.L., Shin I.A. Interaction of Metal Ions with Polynucleotides and Related Compounds. *J.Amer.Chem. Soc.*, V 90, No 26 7323-7328, (1968)
77. Williams D. *Metals of Life* M.Mir, 236, (1975)
78. Sundarilingam M. Principles Governing Nucleic Acids and Polinucleotide Conformations in Structure and Conformation of Nucleic Acids and Protein-Nuclein Acid Interactions (Sundarilingam M and Rao S.T.eds) *Univ.Park Press*, Baltimore., p. 487-524, (1974)
79. Corner B.N., Takano T., Tanaka S., Itakura K., Dicherson R.E. The Molecular Structure of d(¹CpCpGpGp), a Fragment of Righthanded Duple Helical A-DNA. *Nature*, 295, p. 294-299, (1982)
80. Dickerson R.E., Drew H.R. *Structure of B-DNA dodecamer.II. Influence of sequence on helix structure*. *J. Mol.Biol. Vol.149*, 761 (1981)

81. Drew H.R., Wing R.M., Takano T., Broca C., Tanaka S., Itakura K., Dickerson R.E.
Structure of B-DNA dodecamer: conformation and dynamics. Proc. Nat. Acad. Sci., **78**,
2179 (1981).
82. Alden C.J., Kim S.H. Solvent-Accessible Surface of Nucleic Acids. *J.Mol.Biol.*, v.132, p.
411-434, (1979)
83. Lavery R., Pullman B., Corbin S. The Molecular Electrostatic Potential and Steric
Accessibility of Poly(dA-dT)Poly(dA-dT) in Various Conformations: B-DNA, D-DNA and
"Alternating" B-DNA. *Nucleic Acid Research*, V9, No23, p.6539-6552, (1981)
84. Lavery R., Pullman A., Pullman B. Steric Accessibility of Reactive Centers in B-DNA. *Int.*
J. of Quant.Chem. Vol XX, 49-62, (1981)
85. Boudvillain M., Pablies R., Leng M. in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.33 (A.Sigel
and H.Sigel,eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Chap. 4, p. 87 (1996)
86. Barton J.K., Arkin M.R., Stemp E.D.A., Holmin R.E. and Jenkins Y. in *J. Inorganic*
Biochemistry, Vol.59, N2 and 3, 132, (1995).
87. Stemp E.D.A. and Barton J.K. in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.33 (H.Sigel and
A.Sigel,eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Chap. 11, p. 325 (1996).
88. Harmon H.L. and Morrison H., *Inorganic Chemistry*, **34**, 4937 (1995).
89. Barton J.K & Delaney S. *Long range charge transport* *J.Org.Chem.* Vol 68, p.6475-83
(2003)
90. Billadeau M.A. and Morrison H., in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.33 (A.Sigel and
H.Sigel,eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Chap. 9, p. 269 (1996).
91. Mohamad T., Chen C., Cuo P. and Morrison H., *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* **9**, 1703
(1999).
92. Mohamad T. and Morrison H. *Simultaneous Photoconjugation of Methylene Blue and cis-*
Rh(phen)₂Cl₂⁺ to DNA via a Synergetic Effect, *Photochem.Photobiol.* Vol.71 (2000) 369
93. Bregadze V.G. in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.32 (A.Sigel and H.Sigel,eds.)
Marcel Dekker, New York, Chap. 12, p.419 (1996).
94. Bregadze V.G., Chkhaberidze J.G., Khutsishvili I.G. in *Metal Ions in Biological Systems*,
Vol.33 (A.Sigel and H.Sigel,eds.) Marcel Dekker, New York, Chap. 8, 269 (1996).

95. Bregadze V.G., Khutsishvili I.G., Chkhaberidze J.G., Sologashvili K., DNA as a Mediator for Proton, Electron and Energy Transfer Induced by Metal Ions, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 339, p.145-159, (2002).
96. Frenkel, J., Theorie der adsorbtion und verwandter erscheinungen; *Z.Phys*, 26, 117 (1924).
97. Frenkel, J. *Statistical physics, M.-L. Acad. Sci. USRR*, 760 (1948).
98. Slutsker A.I., Mikhailin A.L., and. Slutsker I.A, *Physics-USpekhi (Russia)*, 164, 357 (1994).
99. Smirnov B.M., Pysics of Weakly-Ionized Gas, *Nauka*, Moscow, (1978).
100. Braun S., Elementary Processes in Plasma of Gas Discharfe, *Gosatomizdat*, Moscow, (1961)
101. Vinogradov G.K, Ivanov Yu.A., and Lebdev Yu A., Plasma-Chemical Reactions and Processes, *Nauka*, Moscow, , p108, (1977)
102. Kawoguchi H. and. Vallee B.L, *Anal. Chem.*, 47 1029 (1975)
103. Boumans P.W.I.M. and Vallee F.J., *Anal.Chem.*, 47, 1029 (1975)
104. Bregadze V.G. in New Physical Methods in Biological Invetigations, *Nauka*, Moscow, p33, (1987).
105. Bregadze V.G. and Gelagutashvili E.S., Method for Determination of the Copper Content in Blood Serum, Patent #1276989, B.I.,46, (1986)
106. Scheiber J.P. and Daune M., *Biopolymers*, 8, 139 (1969).
107. Bregadze, V. E. Gelagutashvili, K. Tsakadze, Thermodynamic Models Of Metal Ion-DNA Interactions; in: Metal-Complex DNA Interactions, N. Hajiliadis and E. Sletten (Eds), 31-53 (Blackwell Publishing, Oxford, UK), (2009).
108. Sessler J. et.al. in *J. Am.Chem.Soc.* Vol 123, pp3655-3660 (2001)
109. Löwdin P.O., *Adv.Quantum Chemistry*, 2, 213 (1965).
110. Bregadze V.G. and Khutsishvili I.G., *Proc. Acad. Sci. Georgia, Biol.Ser., Vol.20 (1-6)*, 267 (1994).
111. Freese E.B., *Molecular Genetics, Part 1, (Taylor J.H. ed.)*. Acad. Press, 135 (1963).
112. Drake J.W., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 55, 738 (1966).
113. Danilov, *Biofizika*, 12, 540 (1967).
114. Davidov AS, *Theory of Molecular Excitons*, McGrow -Hill Book Company, New York, 1962.
115. Pullman B., Pullman A., *Biochem. Biophys. Acta*, 64, 403 (1962).

116. Pullman B., Pullman A., *Nature*, 196, 1137 (1963).
117. Pullman B., *In Electronic Aspects of Biochemistry (Pullman B., ed.)* Acad. Press, 135, (1964).
118. Löwdin P.O., *Rev. Mol. Phys.*, 35, 724 (1963).
119. Löwdin P.O., *Biopolym. Symp.*, 1, 161, 293 (1964).
120. Löwdin P.O., *Electronic Aspects of Biochemistry (Pullman B. ed.)*, Acad. Press, 167 (1964).
121. Kaizer H., *Anal. Chem.*, 42, 21, 24A; 41, 26A (1970)
122. Winefordner, in *Spectroscopic Methods for Elements (Winefordner ed.)*. Chap. 11, Mir, Moscow (1987)
123. Q. Lu and R.N. Barnes, *Microchemical Journal*, 54, 129 (1996)
124. Angelici R.J. in *Inorganic Biochemistry*, Vol. 1 (G.L. Eichhorn, ed.), Mir, Moscow, Chap. 2. (1978)
125. Bregadze VG "Nature of DNA Interactions with Cations: UV Spectroscopic Investigation and Marcus Theory" *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol: XVII, p. 1213-1219. (1980).
126. Hart E.J. and Anbar M., *The Hydrated Electron*, At, Moscow, (1973).
127. Wilhelm F.X. and Daune M., *Biopolymers*, 8, p. 121 (1969)
128. Lakowicz JR, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition (Springer, New York), (1983).
129. Kubota Y, and Steiner RF, —Fluorescence decay and quantum yield characteristics of acridine orange and proflavine bound to DNA, *Biophys Chem.*, 6(3), p. 279-289 (1977).
130. Harrington RE, Flow birefringence of persistence length deoxyribonucleic acid. Hydrodynamic properties, optical anisotropy, and hydration shell anisotropy, *J Am Chem Soc.*, 92(23), p. 6957-6964. (1970)
131. Navotny L, and Hecht B, "Principles of Nano-Optics," (Cambridge University Press, Cambridge, New York), (2006).
132. Förster W, Bauer E, Schütz H, Berg H, Akimenko NM, Minchenkova LE, Evdokimov YuM, and Varshavsky YaM, Thermodynamics and kinetics of the interaction of copper (II) ions with native DNA, *Biopolymers*, 18(3), p. 625-661, (1979)

133. Higasi K, Baba H, and Rembaum A, Quantum Organic Chemistry, Nterscience Publishers, New York, (1965)
134. Chemical Encyclopaedia (in Russian), "Clusters," Vol. 2, *Sovetskaia Entsiklopedia*, Moscow, (1990).
135. Gralla J, Crothers DM. Free energy of imperfect nucleic acid helices. 3. Small internal loops resulting from mismatches. *J. Mol. Biol.*, **78**, 301 (1973).
136. Barltrop JA, and Coyle JD, Excited States in Organic Chemistry, Wiley- Interscience, New York, (1977).
137. Ermolaev VL, Bodunov EN, Sveshnikova EB, Shakhverdov TA, in: M.D. Galanin (Ed.), Radiationless Electron Excitation Energy Transfer, Nauka, Leningrad, (1977).
138. Kuhn H, Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems, *J. Chem. Phys.* **53**, p.101-108 (1970).