

**МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ДЕГІДРУВАННЯ БІОПОЛІМЕРІВ ДНК
СТИМУЛЬОВАНОГО ДИСОЦІАТИВНИМ ПРИЄДНАННЯМ ЕЛЕКТРОНІВ
В ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ
ЗБУДЖЕННЯМИ**

Постановка і актуальність задачі. Радіаційні технології керованої модифікації властивостей матеріалів є одним з перспективних напрямків розвитку сучасних технологій [1]. Радіаційні технології у матеріалознавстві вже мають багаторічну історію, але розробка нових високоефективних технологій радіаційної модифікації біологічних полімерів та матеріалів електронними збудженнями належить до актуальних напрямків сучасного пошуку в області "високих технологій", і використання опромінення пучками фотонів та низькоенергетичних частинок для керованої модифікації властивостей біоматеріалів розпочато відносно недавно [2].

Потенційними перевагами подібних безреагентних технологій модифікації є екологічна чистота продуктів, а в деяких випадках і можливість отримання матеріалів з поліпшеним або навіть унікальним комплексом властивостей. Ключова наукова проблема полягає в розвитку принципів управління радіаційно-хімічними процесами. У загальному плані мова може йти про управління радіаційною чутливістю молекулярних матеріалів з метою не тільки радіаційної модифікації, але й радіаційної стабілізації матеріалів. Традиційні підходи до регулювання радіаційної чутливості органічних і полімерних матеріалів базуються на інтуїтивних уявленнях про невибірковість ранніх стадій радіаційно-хімічних процесів – так звана концепція "молекулярної палиці" [3]. При цьому як регулятори використовуються акцептори радикалів, лінкери і інші добавки подібного роду, які доводиться вводити в значних концентраціях. Такі способи часто виявляються малоефективними.

Тим часом, існує принципова альтернатива, пов'язана з можливістю управління радіаційно-хімічними процесами як на ранніх, дорадикальних, стадіях на основі уявлень про високу специфічну вибірковість цих стадій (концепція "молекулярного скальпеля" [4]), так і на етапі збудження цільового полімеру. Не дивлячись на те, що поглинання енергії опромінення речовиною не є селективним, первинні хімічні ефекти у багатьох випадках набагато більш виборчі, ніж цього можна було б чекати з формальних енергетичних міркувань. Селективність радіаційно-хімічних процесів виражається у селективному розриві певних хімічних зв'язків в молекулах, локалізації радіаційних змін на структурних і хімічних дефектах макромолекул і неадитивних ефектах при опромінюванні складних систем. Визначення способів керування функціональними властивостями біополімерів та їх асоціатів за допомогою впливу на систему чисельних внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, що стабілізують функціональну глобулярну нативну конформацію, становить одну з фундаментальних проблем молекулярної біотехнології та біоматеріалознавства. Саме опромінення біоматеріалів фотонами та частками з енергіями, недостатніми для балістичного розриву ковалентних зв'язків в біомакромолекулах, але достатніми для дисоціації цих зв'язків за рахунок збудження антизв'язуючих молекулярних станів, й використовується у клітинних системах світло-, тепло- та магнеточутливості. З іншого боку, саме процеси такого підпорогового збудження та дефектоутворення досить добре досліджені у небіологічних матеріалах [5].

Аналіз релаксаційних шляхів. Послідовність процесів в речовині, що розвиваються після поглинання енергії опромінення, умовно прийнято ділити на фізичну, фізико-хімічну і хімічну стадії. Фізична стадія відбувається за час 10^{-16} – 10^{-15} с і включає процеси поглинання, перерозподілу і деградації поглиненої енергії. В результаті іонізації і збудження молекул утворюються іони (M^+), збуджені іони (M^{+*}), електрони (e^-), збуджені стани молекул (M^*), надзбуджені стани молекул (M^{**}) з енергією, що перевищує перший потенціал іонізації молекул, а також плазмони, що є колективним надзбудженим станом ансамблю молекул. Молекулярна система знаходиться в енергетично нерівноважному стані з негомogenous розподілом активних частинок. Вихід первинних заряджених і збуджених частинок складає приблизно 1 частинку на 10 еВ.

На фізико-хімічній стадії за час 10^{-13} – 10^{-10} с перебігають реакції заряджених і збуджених частинок, процеси передачі енергії і молекулярна система переходить в стан теплової рівноваги. На хімічній стадії в шпорах, блоках і коротких треках перебігають реакції іонів, що утворилися, електронів, вільних радикалів один з одним і з молекулами середовища. У рідкій фазі за час порядку 10^{-7} с відбувається вирівнювання концентрацій продуктів радіолізу за об'ємом. У твердих матрицях складно розділяти негомogenous процеси, що перебігають в треках, і гомogenous в об'ємі. Тому радіаційно-хімічні виходи дозволяють робити лише загальну оцінку ефективності процесу радіолізу.

Утворення збуджених станів молекул (синглетних і триплетних) може відбуватися при безпосередньому збудженні молекул випромінюванням (первинне збудження) ($M \rightarrow M^*$), при нейтралізації іонів ($M^+ + e^- \rightarrow M^*$), при передачі енергії від збуджених молекул матриці молекулам домішки ($M^* + A \rightarrow M + A^*$). В окремих молекулярних системах можуть виникати складніші збуджені стани: ексимери, ексиплекси, екситони, плазмони. Можлива поява високозбуджених і надвисокозбуджених станів (з енергією 10-50 еВ). На процеси іонізації витрачається більше половини поглиненої енергії випромінювань. В процесі іонізації ($M \rightarrow M^+ + e^-$) утворюються позитивні іони і електрони. Іон (M^+) зазвичай називають материнським позитивним іоном. Первинні іони часто розпадаються на фрагменти. Електрони, що утворюються при іонізації, витрачають свою енергію в процесах іонізації, збудження і термалізуються. У конденсованому середовищі внаслідок великої частоти зіткнень з молекулами електрон не завжди встигає вийти зі сфери дії кулонівського поля іону (M^+) і може утворити зв'язану пару. Пари іонів, що стали незалежними один від одного, називаються вільними. У рідинах, мало-реакційноздатних щодо електронів, наприклад у воді, вуглеводнях, електрони після уповільнення захоплюються речовиною середовища, і утворюються сольватовані електрони (e_s^-), які у водних розчинах зветься гідратованими електронами (e_{aq}^-). У твердих органічних тілах ці електрони є локалізованими електронами. Сольватовані електрони швидко взаємодіють з багатьма молекулами, причому їх реакційна здатність залежить від природи розчинників.

При радіолізі майже будь-якої молекулярної системи як проміжні продукти виникають вільні радикали, які мають неспарений електрон (R). Вільні радикали, що мають негативний заряд, називаються аніон-радикалами (R^-), а що мають позитивний заряд – катіон-радикалами (R^+). Попередниками вільних радикалів є збуджені молекули, іони, електрони, реакції між якими призводять до їх утворення. Головні з цих реакцій – це розпад збудженої молекули на вільні радикали ($M \rightarrow M^* \rightarrow R_1 + R_2$), дисоціативне приєднання електрона до нейтральної молекули ($RX + e^- \rightarrow R + X^-$), іон-молекулярні реакції за участю позитивного іона і нейтральної молекули ($RH^+ + R_1H \rightarrow RH_2^+ + R_1$), дисоціація позитивного іона з утворенням вільного радикала і іона.

Біополімери ДНК – носії генетичної інформації – функціонують у водному середовищі клітини, тому найбільш впливовими іонами і радикалами, щодо модифікації структури ДНК, вважаються продукти радіолізу води. Первинними продуктами радіолізу води в субпікосекундному інтервалі часу є радикали (OH^\bullet), іони (H_3O^+) та гідратовані електрони (e_{aq}^-). В пікосекундному і наносекундному діапазонах часу перебігають бімолекулярні реакції радикалів і іонів в шпорах і блобах: ($\text{H}_3\text{O}^+ + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$), ($\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$), ($\text{OH}^\bullet + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH}^-$), ($\text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), ($e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$), ($\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$), ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) та ін. [6]

Внаслідок високої концентрації молекул у воді з процесами дисоціації іонів успішно конкурують іон-молекулярні реакції, тобто взаємодія позитивних іонів з нейтральними молекулами, наприклад, ($\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$). У конденсованому середовищі утворенню радикалів можуть перешкоджати навколишні молекули середовища, які заважають відходу радикалів з місця їх народження. Це так званий ефект клітки (cage-effect), особливо істотний в твердій фазі. Для виходу радикала (особливо значних розмірів) з клітки необхідно, щоб поблизу пари радикалів знаходився мікроскопічний вільний об'єм. Докази істотного впливу вільного об'єму, обумовленого тепловими флуктуаціями і дефектами структури матриці, були отримані, зокрема, при вивченні радіаційно-хімічних процесів в полімерах в умовах дії високого тиску [7].

Біологічна дія опромінення зумовлена головним чином вторинними частинками, що генеруються вздовж треків. Оскільки ці частинки далі реагують в межах опромінених клітин, вони можуть викликати мутагенні, генотоксичні і інший потенційно небезпечні пошкодження ДНК, такі як, наприклад, модифікація азотистих основ та пентоз, дисоціацію азотистих основ, розрив одностандового полінуклеотидного ланцюга (single strand break, SSB), комплексні, або кластерні, пошкодження, які включають комбінацію двох поодиноких модифікацій, наприклад, розрив дволанцюгової ДНК (double strand break, DSB) одночасно з утворенням крос-лінків [8]. Найбільш чисельними серед вторинних частинок є вторинні електрони [9]. Наприклад, 1 МеВ первинний γ -квант або електрон при попаданні до біологічної речовини породжує близько $3 \cdot 10^4$ вторинних електронів низької енергії ($E < 30$ еВ). Після створення такі низькоенергетичні електрони генерують велику кількість надзвичайно реактивних радикалів, катіонів і аніонів. Ці продукти у свою чергу утворюють нові реакційні сполуки, що й ушкоджують біомолекули в опромінені клітинах. Якщо треки первинних часток пролягають поблизу клітинної ДНК, такі сполуки можуть утворюватися безпосередньо з молекул ДНК, молекул води і інших суміжних біомолекул, таких як, наприклад, протеїни гістонів. Таким чином, вторинні низькоенергетичні електрони або пошкоджують ДНК безпосередньо, або роблять це за допомогою утворених ними реакційних сполук [10]. І тому актуальною проблемою є визначення механізмів дії низькоенергетичних електронів на ДНК, де вони здатні індукувати генотоксичні пошкодження.

Дисоціативне приєднання електронів. Як було експериментально встановлено нещодавно основним каналом ініціювання процесу пошкодження ДНК електронами з енергіями у діапазоні 3–20 еВ є дисоціативне приєднання електрону до азотистих основ нуклеотидів (аденін (А), гуанін (G), тимін (Т) та цитозин (С)), внаслідок якого утворюється метастабільний молекулярний аніон, розпад якого призводить до розриву міжатомного зв'язку [11]. Найбільш вірогідними місцями пошкодження при цьому є $\text{C3}'\text{--O3}'$ і $\text{C5}'\text{--O5}'$ σ -зв'язки та $\text{C1}'\text{--N}$ глікозидний зв'язок [12] (рис. 1(а)). Взаємодія електрона з атомом або молекулою може бути описане в термінах сил, що породжені потенціалом взаємодії. При низьких енергіях (0–20 еВ) існує три види сил, які діють між електроном і молекулою: (1) електростатична сила; (2) обмінна сила внаслідок антисиметричності

хвильової функції взаємодії електрона з молекулою; і (3) поляризаційне індуковане притягіння, внаслідок деформації молекулярних орбіталей електричним полем електрону. При певних енергіях інтерференція цих сил може продукувати ефективний потенціал, який в змозі захопити електрон. Таке резонансне явище і викликає утворення метастабільного аніону [13].

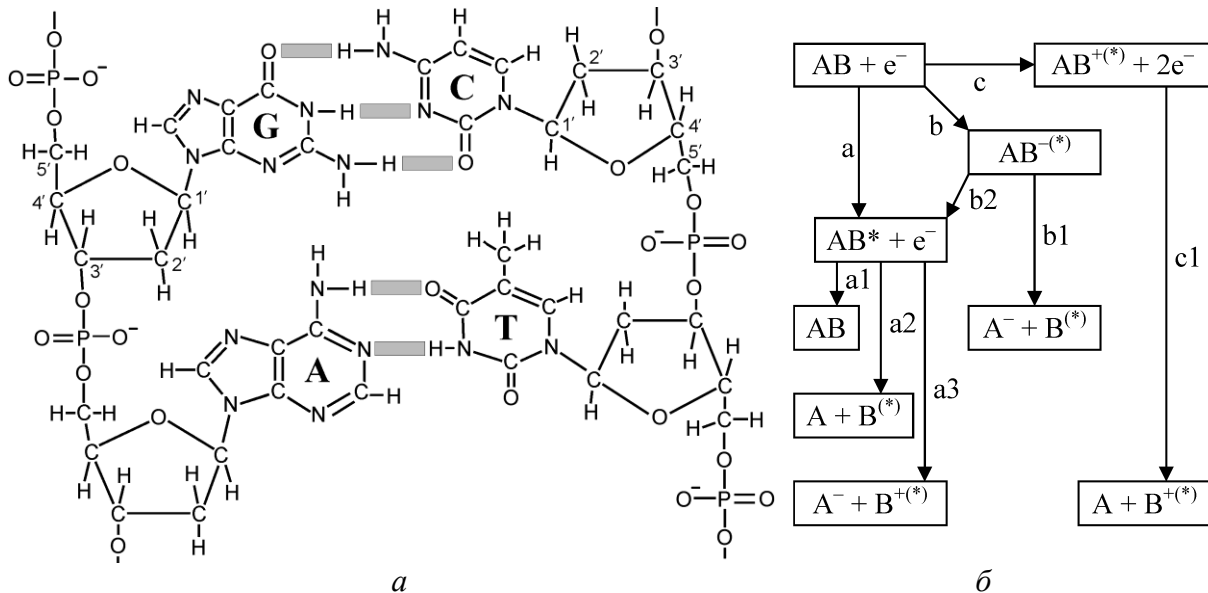


Рисунок 1 – Збудження молекули ДНК: а – структура хімічних зв'язків; б – шляхи фрагментації

Таким чином, електронно-молекулярна взаємодія в діапазоні енергій 1–20 еВ може бути описана в термінах резонансного та нерезонансного розсіювання. Останнє відбувається при всіх енергіях вище певного порогу, оскільки потенційна взаємодія завжди присутня, і обумовлює безструктурний фон. Резонансне розсіювання, навпаки, здійснюється тільки коли вторинний електрон займає порожню вже існуючу орбіталь, яка має фіксовану енергію, що й відповідає утворенню метастабільного аніону. В умовах резонансу ефективність формування метастабільних аніонів значно збільшується. Тому загальний вихід фрагментів ДНК і нейтральних та іонізованих частинок складається з системи смуг резонансного розсіювання та монотонно зростаючого з енергією електронів фону від нерезонансного розсіювання електронів на молекулах ДНК.

Розділяють два головні види електронних резонансів або метастабільних аніонів [13]. Якщо додатковий електрон займає попередньо незаповнену орбіталь молекули в основному стані, то такий стан метастабільного аніону зветься шейп-резонансом (shape-resonance) або одночастинковим резонансом. Термін "шейп" вказує на те, що захват електрону відбувається внаслідок специфічної форми електронно-молекулярного потенціалу. А от у випадку, коли в метастабільному аніоні внаслідок захоплення електрону утворюється стан у якому два електрони займають попередньо вільні орбіталі, то такий перехідний стан зветься "коровим" резонансом (core-excited resonance), або двочастинковим-однодірковим резонансом. Взагалі кажучи, такі резонанси можуть лежати як нижче, так і вище за енергією відповідно до початкового нейтрального стану. Якщо енергія знижується, тобто електрон захоплюється головним чином за рахунок електронної спорідненості електронно-збудженого стану молекули, то такий резонанс є резонансом фешбахівського типу. У випадку перебільшення енергії резонансного стану над енергією основного стану захопленню допомагає бар'єр кутового моменту від не-

нульового компоненту моменту електрону, і в цьому випадку резонанс називають "коровий-шейп-резонанс" (core-excited shape resonance).

На рис. 1(б) зображена схема шляхів фрагментації при збудженні електронами низьких енергій простого молекулярного конденсованого середовища, що складається з двоатомних молекул АВ [14]. Пряма електронна взаємодія, може продукувати збуджений нейтральний стан молекули (АВ*) по шляху (а). Далі (АВ*) може поволі втрачати свою додаткову енергію через емісію фотонів і/або в процесах переміщення енергії до навколишнього середовища (наприклад, по шляху (а1)). Якщо конфігурація електронного збудженого стану є дисоціативною, то (АВ*), може швидко фрагментувати на два атоми (або нейтральні радикали у разі більш складнішої молекули), що зображено на рис. 1(б) шляхом (а2). Вище за певний енергетичний поріг (~14–16 eВ), фрагментація може відбуватися через діпольярну дисоціацію, шлях (а3), породжуючи аніон і катіон. У випадку резонансного розсіювання, шлях (b), створений метастабільний аніон (АВ^{-*}) може аутоіонізуватися шляхом (b2) або, для достатньо довговічного аніону в дисоціативному стані, може по шляху (b1) фрагментувати на стабільний аніон (А⁻) та нейтральний атом або радикал (В^(*)). Саме цей останній механізм відомий під назвою дисоціативне приєднання електрону (dissociative electron attachment, DEA). Якщо енергія (АВ^{-*}) стану є вищою за енергію первинного стану (АВ), то молекула після приєднання електрону може перейти до електронно збудженого стану (АВ*) по шляху (b2). Після цього вона може релаксувати по одному з шляхів (a1), (a2), або (a3). Нарешті, електрон може безпосередньо іонізувати молекулу по шляху (c), і якщо катіон утворюється в дисоціативному стані, то він може фрагментувати по шляху (c1). Цей останній канал дисоціації зазвичай не є резонансним.

Результати та обговорення. Найбільш інтенсивним продуктом фрагментації зразків ДНК, стимульованого дисоціативним приєднанням електрону, є гідрид-іони (H⁻). Саме індукований перенос протонів між азотистими основами є фізичною основою їх таутомеризації у комплементарних парах за механізмом Льовдіна [15], або за рахунок перенесення протона в парі за участі мутагенних таутомерів [16]. В усіх випадках характерна енергія активації переносу протона по порядку величини дорівнює 1 eВ, що стимулює проведення досліджень з низькоенергетичними електронами. Характерний вигляд спектрів виходу (H⁻) для зразків ДНК, плівки тиміну, аморфного льоду, та аналогу дезоксирибози α-тетрагідрофурилового спирту (ТНФ) представлені на рис. 2(а) [17–20]. Експериментальна кінетична крива дегідрування зразка ДНК від часу опромінення струмом електронів I = 1,5 nA представлена на рис. 2(б) точками. Спектри виходу всіх азотистих основ подібні до спектру тиміну (рис. 2(а)-2). Спектри ТНФ та інших аналогів пентоз з остовів полінуклеотидних ланцюгів ДНК практично співпадають з кривою 4 на рис. 2(б). З порівняння кривих 1–4 виходить, що головний резонансний пік виходу H⁻ при 9 eВ формується переважно дегідруванням азотистих основ, оскільки вихід гідрид-іонів зі зразків води з максимумом при 7 eВ на співпадає з резонансом для ДНК і має низьку інтенсивність, а вихід з пентоз також є занадто малим і може вносити лише неістотний вклад в загальну інтенсивність резонансної смуги дегідрування ДНК, стимульованого дисоціативним приєднанням електрону.

Порівняння кривих 1 і 2 демонструє те, що саме азотисті основи є основним джерелом гідрид-іонів щонайменш втричі більш потужним, ніж пентодні кільця (крива 4). Таким чином, порівняння форми та інтенсивності резонансних смуг свідчить про те, що десорбція гідрид-іонів з молекули ДНК в діапазоні енергій збуджуючих електронів нижче 15 eВ здійснюється головним чином внаслідок дисоціативного приєднання електронів до азотистих основ з імовірним незначним внеском від дезоксирибозних кілець.

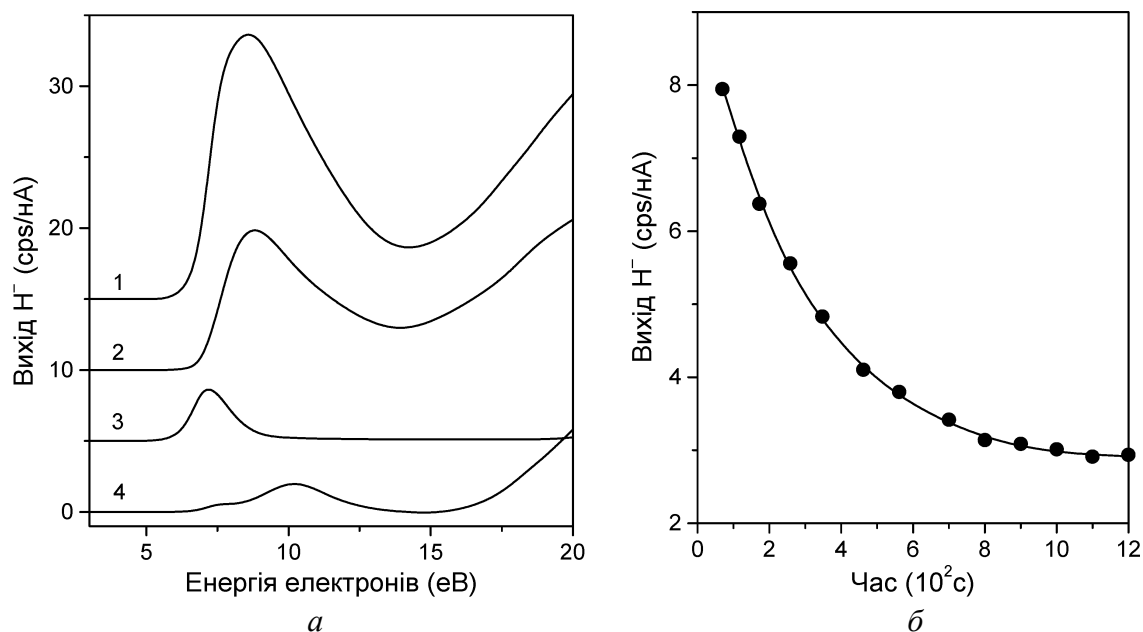


Рисунок 2 – Вихід H⁻: а – спектри виходу від зразків: 1 – ДНК; 2 – тимін; 3 – вода; 4 – ТНФ; б – кінетична крива дегідровання ДНК

Процес дегідровання азотистих основ ДНК будемо розглядати як комбінацію трьох різних процесів [21]:

- 1) процес захоплення електрону азотистою основою і формування метастабільного іону ($A + e^- \rightarrow A^{-(*)}$) з константою швидкості (k_{EA});
- 2) процес втрати електрону метастабільним іоном і повернення азотистої основи у вихідний стан ($A^{-(*)} \rightarrow A + e^-$) з константою швидкості (k_{ER});
- 3) процес дисоціативного розпаду метастабільного іону з продукуванням гідрид-іону ($A^{-(*)} \rightarrow A\# + H^-$) з константою швидкості (k_{DR}).

Передбачається, що низька інтенсивність стаціонарного опромінення створює низьку постійну концентрацію електронів n_E , що є набагато меншою концентрації азотистих основ, $n_A \gg n_E$, і на початку опромінення n_A може вважатися постійною. Тоді з кінетичного рівняння

$$\frac{dn_A}{dt} = k_{ER}n_{A^{(*)}} - k_{EA}n_A n_E \quad (1)$$

можна визначити константу $C_1 = k_{ER}/k_{EA} = n_A n_E (n_{A^{(*)}})^{-1}$, і, з огляду на те, що азотисті основи можуть бути або немодифікованими, або дегідрованими, $n_A^0 = n_A + n_{A\#}$, отримати $dn_{A\#}/dt = C_2$, де $C_2 = k_{DR}n_A^0 n_E (C_1 + n_E)$ є постійною величиною. Таким чином, на початковому етапі опромінення, коли концентрація дегідрованих основ мала, їх концентрація зростає лінійно з часом, $n_{A\#} = C_2 t$, з синхронним зменшенням концентрації немодифікованих основ $n_A = n_A^0 - n_{A\#}$. При $t \rightarrow \infty$ здійснюється насичення дозових кривих і залежність інтенсивності дегідровання від часу в умовах стаціонарного опромінення може бути представлена у вигляді

$$Y(t) = Y(0) - K \cdot t \cdot (L + t)^{-1}, \quad (2)$$

де $Y(0)$ – початкова величина виходу дегідрованих основ; K – значення $(Y(0) - Y(t))$ при $t \rightarrow \infty$; $L = (k_{ER} + k_{DR})/(k_{EA}C_2)$ – характеристичний параметр системи. На рис. 2(б) ліні-

єю представлена апроксимація експериментальних даних за формулою (2). Для даного експерименту ця апроксимація дає значення характеристичного параметру $L = 200$ с, $K = 880$ cps/nA, що демонструє достатньо високий перетин захоплення електронів та утворення метастабільного аніонного стану азотистих основ, з формування яких починається електронно-стимульований процес дисоціації гідрид-іонів з біополімерів ДНК.

Висновки. Застосування кінетичного аналізу процесу дегідрування біополімерів ДНК стимульованої дисоціативним приєднанням електронів дозволило визначити значення параметрів кінетики процесу та відносну стабільність метастабільних аніонів азотистих основ у складі ДНК. Такий підхід дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію зразків біополімерів ДНК та, в перспективі, керувати структурою та впливати на функції молекул ДНК за допомогою селективного опромінення біоматеріалу електронами з енергією 9 еВ. Запропонований метод може бути використаний також для кінетичного аналізу більш складних процесів, наприклад, процесу розриву поліуклеотидного ланцюга ДНК, стимульованого дисоціативним приєднанням електронів з наднизькими енергіями [22]. Результати цього аналізу та їх порівняння з результатами дегідрування азотистих основ, які будуть наведені в наступних публікаціях є частиною створення фізико-хімічних та біофізичних основ технології модифікування біоматеріалів опроміненням.

Література

1. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
2. Biomaterials Fabrication and Processing Handbook / Ed. by P.K. Chu, X. Liu. – Boca Raton : CRC Press, 2008. – 701 p.
3. Фельдман В.И. Молекулярные механизмы селективных эффектов в радиационной химии органических и полимерных систем / В.И. Фельдман // Вестн. МГУ. – 2001. – Т.42, №3. – С. 194–205.
4. Control of Chemical Reactions by Core Excitations / K. Tanaka, E.O. Sako, E. Ikegami [та ін.] // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2001. – V. 119, № 2. – P. 255–266.
5. Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Х. : НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.
6. von Sonntag C. Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair. A Chemical Perspective / C. von Sonntag. – Berlin : Springer, 2006. – 523 p.
7. Drobny J.D. Radiation Technology for Polymers. – London : CRC , 2003. – 224 p.
8. Шарпатый В.А. Радиационная химия биополимеров / В.А. Шарпатый. – М. : Геос, 2008. – 250 с.
9. Michael B.D A Sting in the Tail of Electron Tracks / B.D. Michael, P.O'Neill // Science. – 2000. – V.287. – P.1603–1604.
10. Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids / Ed. by M.K. Shukla, J. Leszczynski. – Dordrecht : Springer, 2008. – 677 p.
11. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons / B. Boudaïffa, P. Clotier, D. Hunting [та ін.] // Science. – 2000. – V. 287. – P. 1658–1660.
12. Gu J. Electron Attachment-Induced DNA Single-Strand Breaks at the Pyrimidine Sites / J. Gu, J. Wang, J. Leszczynski // Nucl. Ac. Res. – 2010. – V.38, №16. – P. 5280-5290.
13. Schulz G.J. Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules / G.J. Schulz // Rev. Mod. Phys. – 1973. – V.45, №3. – P. 423–486.
14. Mechanisms for Low-Energy (0.5–30 eV) Electron-Induced Pyrimidine Ring Fragmentation within Thymidine- and Halogen-Substituted Single Strands of DNA / P.C. Dugal,

- H. Abdoul-Carime, L. Sanche [та ін.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V.104. – P. 5610–5617.
15. Löwdin P.-O. Proton Tunneling in DNA and its Biological Implications / P.-O. Löwdin // *Rev. Mod. Phys.* – 1963. – V.35, №3. – P. 724–732.
16. Броварець О.О. Новий фізико-хімічний механізм перетворення вотсон-криківської пари основ ДНК Ade·Thy в пари за участі мутагенних таутомерів / О.О. Броварець, Д.М. Говорун // *Ukr. Bioorg. Acta.* – 2010. – №1. – С. 3–10.
17. Pan X. Dissociative Electron Attachment to DNA / X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.90, №20. – P. 208102–5.
18. Abdoul-Carime H. Low-Energy (5-40 eV) Electron-Stimulated Desorption of Anions from Physisorbed DNA Bases // H. Abdoul-Carime, O. Cloutier, L. Sanche // *Radiat. Res.* – 2001. – V.155, №4. – P. 625–633.
19. D⁻, O⁻ and OD⁻ desorption induced by low-energy (0–20) electron impact on amorphous D₂O films / X. Pan, H. Abdoul-Carime, P. Cloutier, A.D. Bass [та ін.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2004. – V. 72, №2-3. – P. 193–199.
20. Low-Energy Electron Damage to Condensed-Phase Deoxyribose Analogues Investigated by Electron Stimulated Desorption of H- and Electron Energy Loss Spectroscopy / D. Antic, L. Parenteau, M. Lepage [та ін.] // *J. Phys. Chem. B.* – V.103, №31. – P. 6611–6619.
21. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под. ред. М.Я. Мельникова. – М. : Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
22. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances / F. Martin, P.D. Burrow, Z. Cai [та ін.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93, №6. – P. 68101–4.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.7

Огурцов А.Н., Масалитина Н.Ю., Близнюк О.Н.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ДНК
СТИМУЛИРОВАННОГО ДИССОЦИАТИВНЫМ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ
ЭЛЕКТРОНОВ В ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ**

Исследован процесс дегидрирования биополимеров ДНК индуцированный диссоциативным присоединением электронов к азотистым основаниям нуклеотидов как одного из каналов управления структурой ДНК в радиационной технологии модификации материалов электронными возбуждениями. Предложена кинетическая модель процесса и определены кинетические параметры дегидрирования ДНК пучком низкоэнергетичных электронов.

Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N.

**SIMULATION OF DNA BIOPOLYMERS DEHYDRIDIZATION KINETICS
INDUCED BY DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT IN TECHNOLOGY OF
MATERIALS MODIFICATION BY ELECTRONIC EXCITATIONS**

The process of DNA biopolymers dehydrization induced by dissociative electron attachment to nucleic bases of nucleotides as one of the channels of DNA structure engineering in radiation technology of materials modification by electronic excitations was studied. The kinetic model of the process was proposed and the kinetic parameters of DNA dehydrization by low-energy electron beam were determined.