

УДК 573.3

ТЕКСТУРЫ ПЛЕНОК Na-DNA, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЛИЧИНАХ ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУР

Г.М. Глибицкий, А.А. Красницкая, **В.И. Гудзенко**

Институт Радиофизики и электроники НАНУ, 61085, Харьков, Ул. Ак. Проскуры, 12

Поступила в редакцию 4 декабря 2006 г.

Проанализированы текстуры пленок Na-DNA, полученные испарением из растворов, содержащих соли Na, K и Rb при различных уровнях относительной влажности и температурах 25, 30 и 40°C. Полученные текстуры коррелируют с нематическими, холестерическими и смектическими жидкокристаллическими формами; некоторые текстуры образуют структуры фрактального типа. Объем образующейся жидкокристаллической фазы зависит от типа ионов в растворах Na-ДНК и определяет соотношение между площадью текстуры на пленке и площадью всей пленки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ДНК, жидкие кристаллы, пленка, текстура

Такие полиэлектролиты как ДНК, тканевые протеины и полисахариды являются составными частями многочисленных высокомолекулярных ассоциатов *in vivo*, поэтому понимание фазового поведения этих полимеров имеет фундаментальную важность. С другой стороны методы, способствующие переходу молекул ДНК в компактное состояние, представляют большой интерес для генной терапии [1]. Одним из способов компактизации является создание условий для образования молекулами ДНК жидкокристаллической (ЖК) фазы. Формирование ЖК фаз происходит при концентрациях, сравнимых с концентрациями *in vivo*. Так, в работе [2] представлены результаты экспериментов, в которых анализируются условия формирования молекулами ДНК жидких кристаллов холестерического и смектического типов; в работе [3] исследуются механизмы образования и структурная организация жидких кристаллов типа холестерических сферолитов из растворов ДНК; в работе [4] исследовалась возможность образования жидких кристаллов холестерического и нематического типа молекулами ДНК низкой молекулярной массы в интервале температур 60-85°C при изменении свойств растворителя (ПЭГ- содержащий водносолевой раствор).

Упорядочение полужестких полимеров при высоких концентрациях происходит спонтанно и с целью минимизации исключенного объема. Поведение полужестких полиэлектролитов усложняется необходимостью существования защитной заряженной оболочки. Сильные полиэлектролиты окружаются противоионным слоем, который определяет эффективное осевое отношение и исключенный объем. Фазовое поведение полимера зависит от эффективного объема полимера; критическая концентрация для упорядочения молекул ДНК является функцией ионной силы и типа противоионов. Очевидными являются четыре потенциальных механизма для уменьшения эффективного объема ДНК [2]:

- изменение к более упорядоченной фазе;
- уплотнение противоионного слоя;
- изменение конформации ДНК;
- изменения в гидратной оболочке.

Последние два фактора зависят от уровня влажности и температуры окружающей среды.

Таким образом, указанные факторы непосредственно влияют на характер упорядочивания молекул ДНК при высыхании раствора, и, следовательно, на формирование текстуры пленки, получаемой из растворов ДНК при их высушивании.

В предлагаемой работе анализируются текстуры пленок, полученные испарением из растворов при различных величинах относительной влажности (ОВ) и температур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки были получены из раствора соли Na-DNA тимуса теленка с концентрацией 0,2 мг/мл; соль Na-DNA растворялась в 0,01 М растворах NaCl, KCl или RbCl. Полученные смеси в объеме 0.5 мл заливались в квадратную стеклянную кювету, имеющую площадь ~440 мм² и высоту стенок 1 мм, которая помещалась в герметично закрываемый сосуд с вводами для прокачки воздуха. В герметично закрываемый сосуд

помещались также термометр и гигрометр для контроля параметров среды. Прокладка воздуха осуществлялась с помощью вакуумного насоса. Сосуд с кюветой помещался в термостат. Погрешность стабилизации температуры в сосуде составляла 0.5°C , влажности - 2%. Величины влажности 17-30% были получены в условиях разреженной атмосферы (-0.12кгс/м^2). Полученные пленки фотографировались в поляризованном свете.

Исследования проводились при температурах 25, 30 и 40°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуры пленок, полученных из растворов, содержащих соль NaCl с концентрацией 0.01 М, представлены на рис. 1-12 и рис.14.

Текстуры пленок, полученных при $T = 25^{\circ}\text{C}$ и $ОВ = 40\%$ представлены на рис. 1, 2. Можно заключить, что некоторая часть структур, показанных на рис.1, представляет собой набор смектических капель, объединенных на основе нематической формы. Текстуры пленок, полученных при $T = 40^{\circ}\text{C}$ и $ОВ = 11\%$, 14% и 26% представлены на рис.3-6.

Текстуры на рис.1-6 могут быть соотнесены с нематическими формами ЖК, текстуры, представленные на рис.7 получены при температуре $T=40^{\circ}\text{C}$ и $ОВ=17\%$ и соответствуют конформальным текстурам [5]. Текстуры пленок полученные при $T=30^{\circ}\text{C}$, $ОВ=43\%$ и $T=40^{\circ}\text{C}$, $ОВ=17\%$ представлены на рис.8 и рис.9. Представленные на рис.9 и рис.14 текстуры аналогичны текстурам холестерического сферолита.

Известно, что в смектическом ЖК при уменьшении температуры увеличивается упорядочение в его слоях а также их взаимное прилегание [6]. Сравнивая рис.8 и рис.9 можно сделать вывод, что образование сферолитов свидетельствует об увеличении упорядочения молекул в пленке при повышении температуры с уменьшением влажности; таким образом совокупность указанных факторов может оказывать действие, аналогичное уменьшению температуры для смектического ЖК.

Если раствором смачивается одна из стенок кюветы, влияние сил поверхностного натяжения приводит к перемещению центра массы высыхающего раствора. В этом случае в пленке образуются протяженные "волнообразные" структуры; амплитуда такой "волны" и промежутки между соседними максимумами уменьшаются в направлении перемещения центра массы раствора. Начальный и конечный фрагменты такой текстуры представлены на рис.10 и рис.11 ($T=30^{\circ}\text{C}$, $ОВ=30\%$).

Представленные иллюстрации свидетельствуют о том, что в процессе высыхания раствора молекулы ДНК образуют ЖК фазу. Образованию ЖК способствует увеличение концентрации молекул ДНК, поэтому образование ЖК зародышей наиболее вероятно в поверхностном слое. После образования ЖК фазы происходит дальнейшее испарение воды, что и приводит к образованию пленки с текстурой.

Некоторые нематические текстуры (рис.1-рис.6) образуют структуры фрактального типа. Фрагмент такой структуры представлен на рис.12 ($T=40^{\circ}\text{C}$, $ОВ=11\%$); повторяющийся элемент имеет геометрические параметры в пределах: угол α - от 90° до 180° и ширина основания β - в интервале от 5 до 25 мкм (рис.13).

Были также проведены эксперименты по получению пленок из растворов солей Na-ДНК в присутствии солей KCl и RbCl с концентрациями 0.01 М. На рис. 15-рис.20 представлены текстуры пленок, полученных из растворов Na-ДНК с концентрацией 0.2 мг/мл в присутствии солей KCl, RbCl и CaCl_2 с концентрациями 0.01 М при температурах 30 и 40°C и соответствующих величинах относительной влажности. Текстуры, аналогичных текстур холестерического сферолита также не было обнаружено.

При испарении воды концентрация ДНК в образующейся дисперсной среде приближается к величине, достаточной для образования ЖК фазы; с другой стороны, процесс испарения воды ведет к дегидратации молекул ДНК, что является одним из факторов, препятствующих образованию ЖК фаз. Кроме того, на величину объема образующейся ЖК фазы (а значит, и на величину площади формирующейся текстуры) оказывает влияние присутствие в дисперсии солей NaCl, KCl, RbCl. Таким образом, отношение C суммарной площади текстур $\sum S_i$ к площади пленки S

$$C = \frac{\sum S_i}{S}$$

характеризует способность присутствующего в растворе вещества оказывать влияние на формирование ЖК фазы.

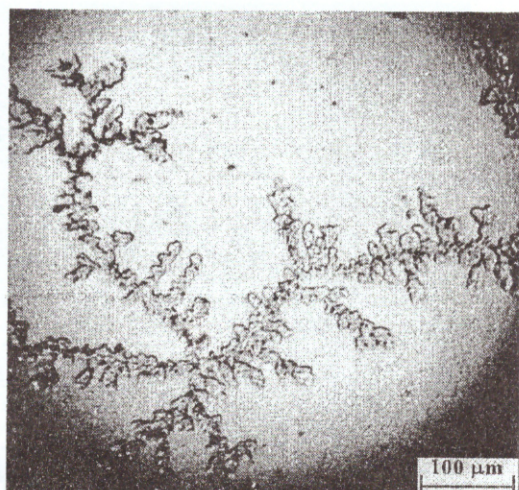


Рис.1. T=25°C, OV =40%.

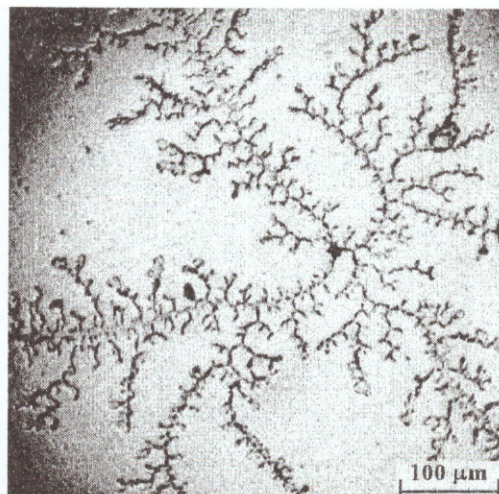


Рис.2. T=25°C, OV =40%.

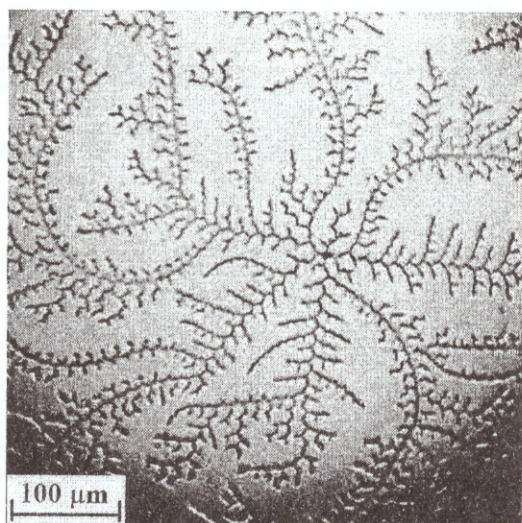


Рис.3. T = 40°C, OV = 11%.

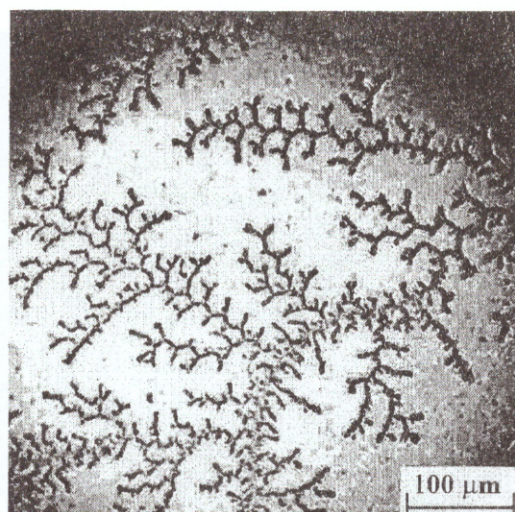


Рис.4. T = 40°C, OV = 14%.

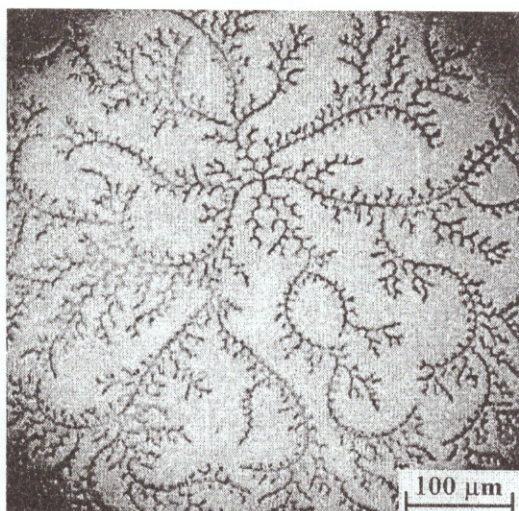


Рис.5. T = 40°C, OV = 26%.

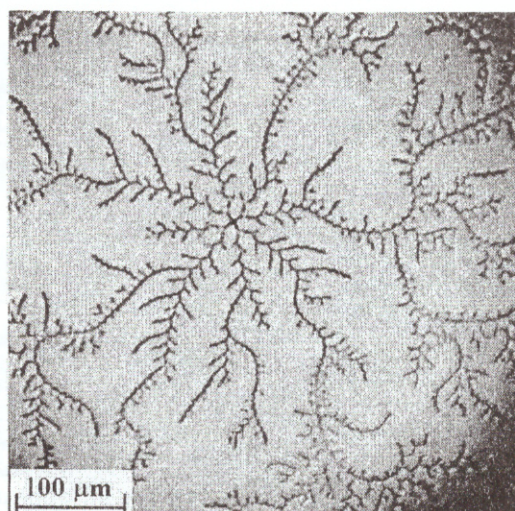
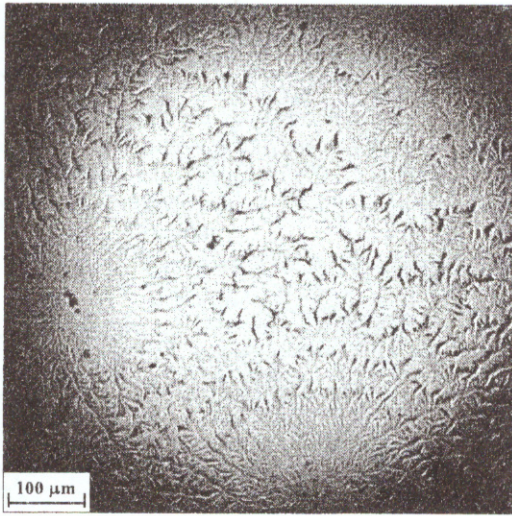
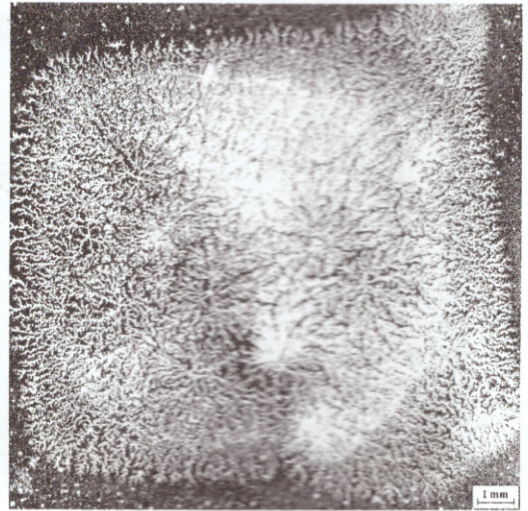
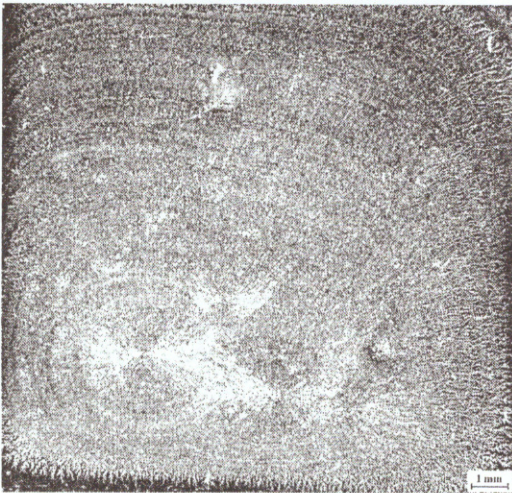
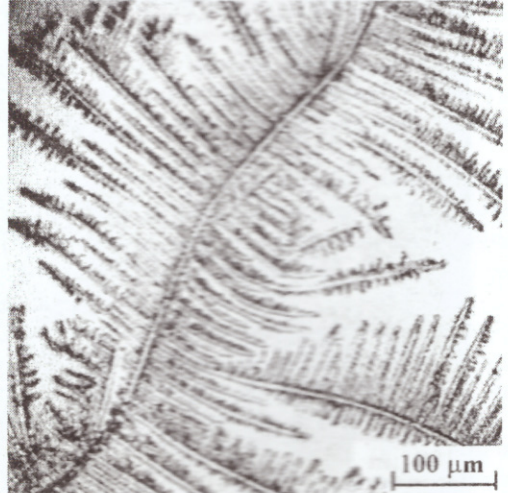
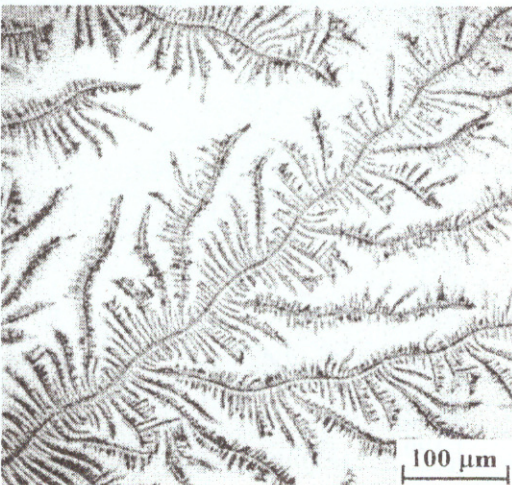
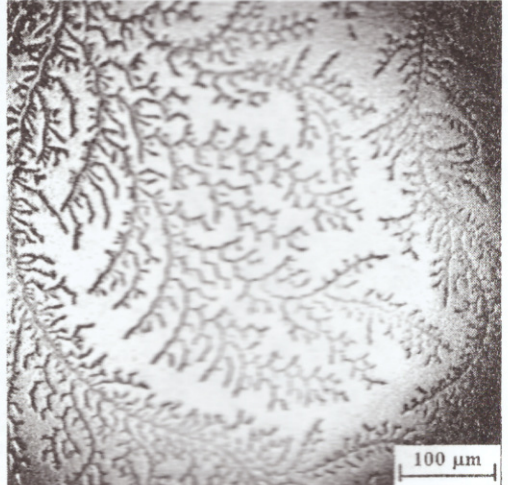


Рис.6. T = 40°C, OV = 26%.

Рис.7. $T=40^{\circ}\text{C}$, $OB=17\%$.Рис.8. $T=30^{\circ}\text{C}$, $OB=43\%$.Рис.9. $T=40^{\circ}\text{C}$, $OB=17\%$.Рис.10. $T=30^{\circ}\text{C}$, $OB=30\%$, начальный фрагмент.Рис.11. $T=30^{\circ}\text{C}$, $OB=30\%$, конечный фрагмент.Рис.12. Структуры фрактального типа.
 $T=40^{\circ}\text{C}$, $OB=11\%$.

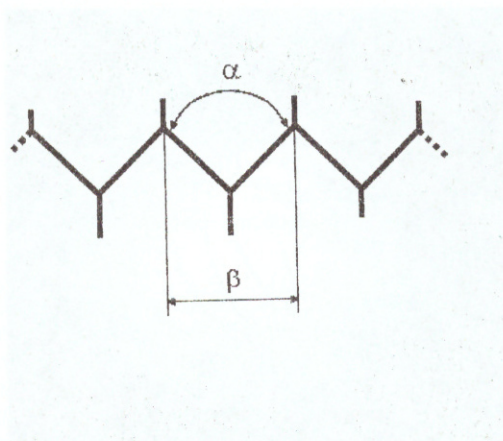


Рис.13. Геометрические параметры фрактальной структуры.

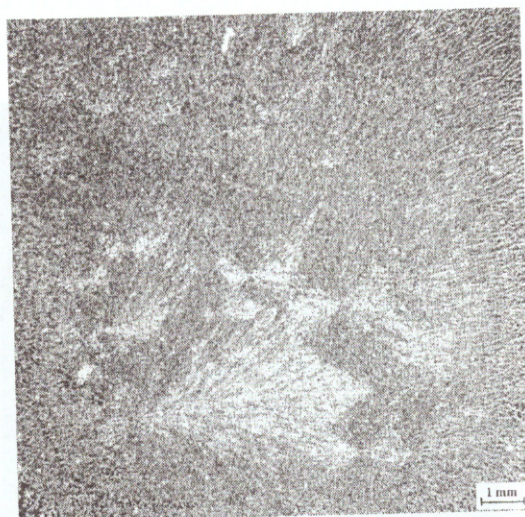


Рис.14. $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{OB} = 30\%$, NaCl

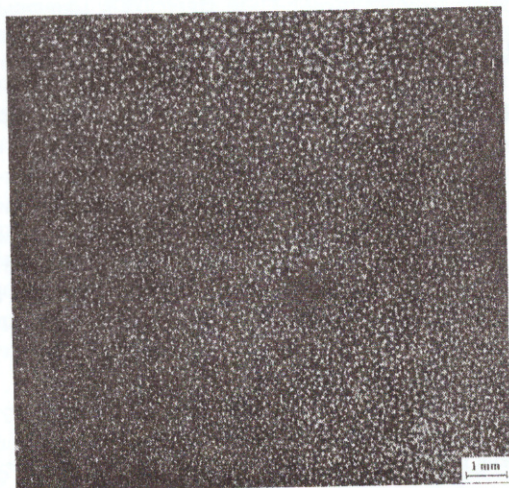


Рис.15. $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{OB} = 30\%$, KCl

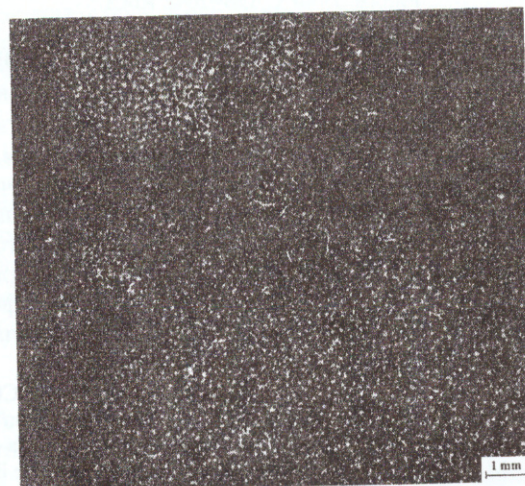


Рис.16. $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{OB} = 30\%$, RbCl

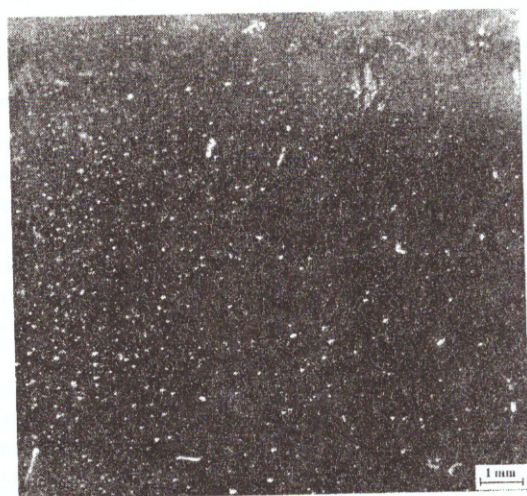


Рис.17. $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{OB} = 30\%$, CaCl_2

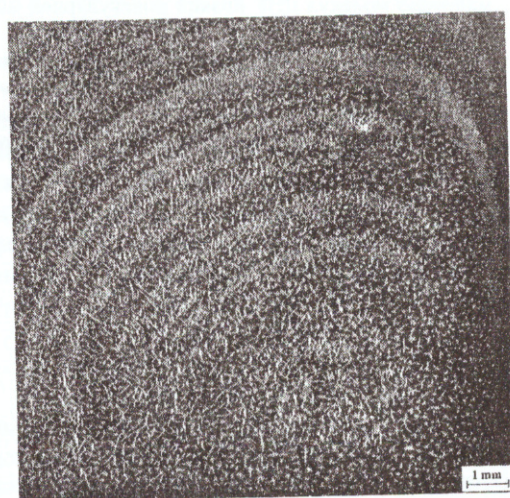


Рис.18. $T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{OB} = 20\%$, KCl

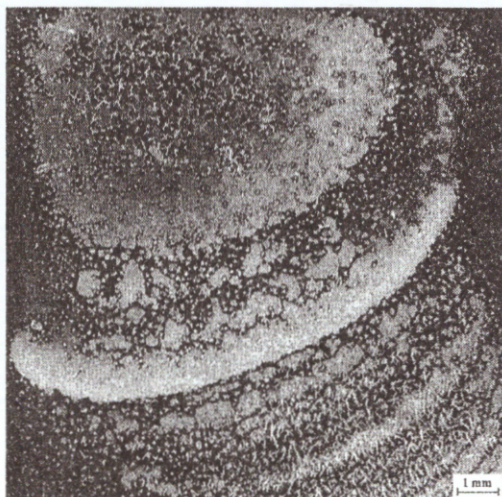


Рис.19. T=40°C, OB=20%. RbCl

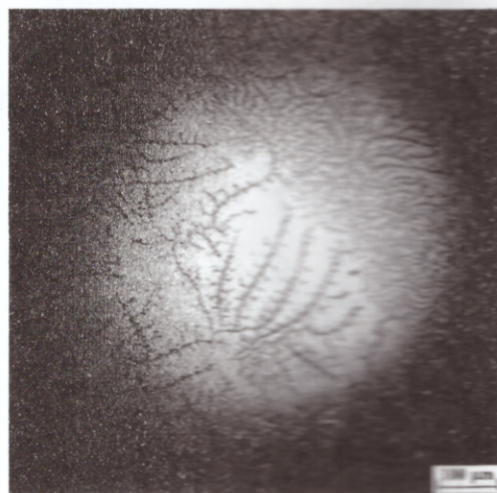


Рис.20. T=40°C, OB=30%. RbCl

ВЫВОДЫ

В пленках, полученных из растворов с солью NaCl при температурах 25°C регистрируются текстуры, характерные для нематических и смектических форм ЖК; при температурах 30 и 40°C регистрируются текстуры, характерные для холестерических форм. В пленках, полученных из растворов с солями KCl и RbCl образуются текстуры, соответствующие нематической и смектической формам. Некоторые нематические текстуры являются текстурами фрактального типа. Площади текстур, образующихся на пленках, зависят от присутствующих в растворах типов ионов, что является следствием изменений в протекании в слое, занимаемом объемом, уровне гидратации, структуры водородных связей растворителя [7]. Присутствие ионов металлов приводит к изменению объема ЖК фазы в дисперсии, что и определяет соотношение между площадью текстуры на пленке и площадью всей пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. К. S. Pillai, Neethu Sunderesan, M. Radhakrishnan Pillai, T. Thomas, T.J. Thomas. Investigations on the liquid crystalline phases of cation-induced condensed DNA. // *Pranama - journal of physics*. - 2005. - 4. - P.725-730.
2. M.W. Davidson, T.E. Strzelecka, R.L. Rill. Multiple liquid crystal phases of DNA at high concentration. // *Nature*. - 1988. - 331. - P.457-460.
3. Y. Bouland, F. Lilovant. The organization of cholesteric spherulites. // *J.Physique*. - 1984. - 45. - P.1049-1053.
4. Ю.М. Евдокимов, С.Г. Скуридин, Н.С. Бадаев. Доказательство образования двух типов мезокристаллических микрофаз молекул ДНК низкой молекулярной массы в водно-солевых растворах полиэтиленимина // *ДАН СССР*. - 1986. - 286. - С. 997-1000.
5. И.Г. Чистяков. Жидкие кристаллы. - Москва: Наука, 1966. - 127 с.
6. А. Адамчик, З. Стругальский. Жидкие кристаллы. - Москва: Советское Радио, 1978. - 156 с.
7. В.Л. Голо, Ю.М. Евдокимов, Е.И. Кац, В.И. Саянов. Взаимодействие сегментов полимерной цепи вследствие модификации сети водородных связей растворителя. // *ЖЭТФ*. - 2000. - 118. - 564-572. - С.564-572.