

Ю.Н. ЖУРАВЛЕВ, А.А. КАРПЕНКО, М.А. ГУЗЕВ

## К многообразию функций гуанинсодержащих структур В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ

*Приведены примеры присутствия гуанина в живых системах. Проанализирована природа соединений, в которых молекула гуанина используется как промежуточная устойчивая форма. На этом основании предлагается рабочая гипотеза, согласно которой между гуанин-инспирированными структурами и новейшими метаматериалами, создаваемыми химфизиками, существует организационное родство.*

*Ключевые слова:* гуанин, фотонные кристаллы, метаматериалы, рыбы, камуфляж, защитные реакции.

**On the diversity of functions of guanine-containing structures in living systems.** Yu.N. ZHURAVLEV<sup>1</sup>, A.A. KARPENKO<sup>2</sup>, M.A. GUZEV<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Institute of Marine Biology, A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok, <sup>3</sup>Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok).

*Examples of guanine presence in living systems are given. The nature of compounds where the guanine molecule is used as an intermediate stable form has been analyzed. On this ground a working assumption is proposed according to which there is a structural affinity between guanine-inspired structures and the advanced metamaterials created by chemists-physicists.*

*Key words:* guanine, photonic crystals, metamaterials, fishes, camouflage, defense reactions.

### Введение

Внимание к азотистым основаниям в живых системах резко возросло с установлением структуры ДНК в 1953 г. Нынче каждый старшеклассник слышал об аденине, тимине, цитозине и гуанине – четырех магических основаниях, входящих в состав нашей ДНК. Многие также знают, что функции азотистых оснований не исчерпываются участием в информационных процессах, которые завязаны на двуспиральные нуклеиновые кислоты. Лидером в исследованиях на этом информационном пространстве является аденин. В ответ на запрос «adenine» в реферативной базе данных Scopus вы получаете около 220 тыс. ссылок. Его «брат» по семейству пуриновых оснований, гуанин, представлен в базе слабее – всего 138 тыс. ссылок. Но если бы поисковик умел выделять функцию «наиболее важные в последние годы», соотношение могло бы быть обратным: в последнее время мы узнали о гуанине много такого, чего не знаем о других основаниях.

Разнообразие свойств гуанина в значительной мере определяется его положением в общей схеме пуринового метаболизма. Этой ветви принадлежит разнообразие реакций, характерных для входящих в его молекулу пиримидинового и имидазольного циклов. Эти

\*ЖУРАВЛЕВ Юрий Николаевич – академик РАН, научный руководитель (Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток), КАРПЕНКО Александр Александрович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник (Институт биологии моря Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток), ГУЗЕВ Михаил Александрович – академик РАН, директор (Институт прикладной математики ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: zhuravlev@biosoil.ru

реакции часто рассматривают в контексте превращений ксантина, считая ксантин продуктом катаболизма пуринов вообще и гуанина в частности. Под действием ксантинооксидазы ксантин далее превращается в мочевую кислоту. Однако ксантин встречается во всех живых клетках, в ходе его превращений образуются такие важные метаболиты, как кофеин, теобромин, теofilлин (рис. 1). Поэтому выделение реакции катаболизма в этом случае довольно условно. Наверное, правильнее говорить о сетях реакций, где и ксантин, и гуанин, и другие азотистые основания занимают узловыe позиции. Гуанин из такой позиции используется клеткой по многим направлениям.

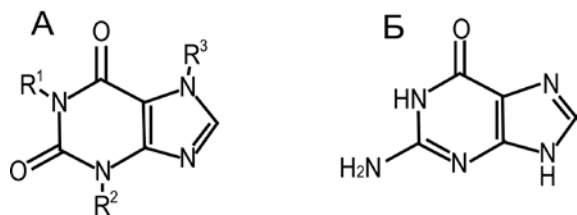


Рис. 1. Жизненно важные соединения на основе ксантина (А) и гуанина (Б).

Ксантин:  $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ; кофеин:  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ; теобромин:  $R^1 = H, R^2 = R^3 = CH_3$ ; теofilлин:  $R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = H$

В информационных молекулах-полимерах участие гуанинового основания в кодировании осуществляется через взаимодействие с его структурным антиподом – цитидином, с которым оно связывается с помощью водородных связей. Основания в нуклеиновых кислотах обеспечивают функции, зависимые от зеркальной симметрии спиралей, хотя сами не являются попарно зеркально симметричными структурами: так, в структуре гуанина есть два циклических фрагмента (шести- и пятичленный), а в его контрпартнере цитозине только один – шестичленный (рис. 2). Комплементарность обеспечивается не всей молекулой основания, а только ее частью, экспонированной к партнеру.

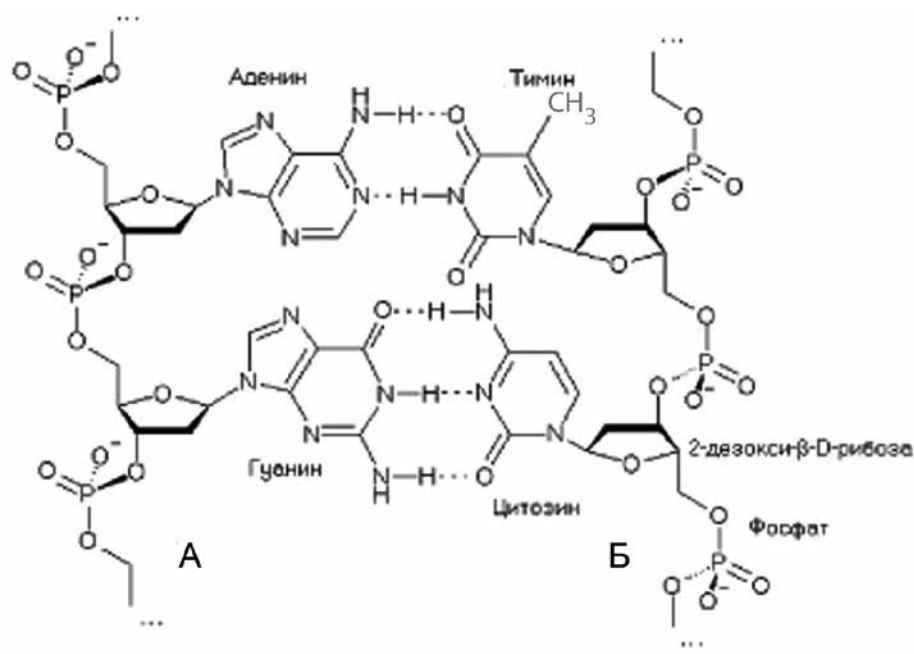


Рис. 2. Схематическое изображение комплементарных пар азотистых оснований в ДНК: фрагмент А и В спиралей и водородные связи между основаниями (--H)

Этот рисунок мы приводим исключительно с той целью, чтобы привлечь внимание к тому, что водородные связи, их образование и распад играют важную роль в динамике главных молекул органической жизни. Три добрых четверти века наука относит водородные связи к сравнительно слабым коллективным взаимодействиям, роль которых начала проявляться с развитием супрамолекулярной химии. Многочисленные слабые связи, их распад и возобновление характеризуют и структуру, и динамику живых систем.

Вскоре после открытия двойной спирали были установлены и другие динамичные процессы в живых клетках, в которых участвуют азотистые основания и их производные. Так, всем основаниям, в том числе и гуанину, в живых системах выделена роль разнообразных (внутриклеточных) вторичных мессенджеров. Циклический гуанозинмонофосфат, в частности, участвует в передаче сигнала гормонов через плазматическую мембрану, которая для гормонов является непреодолимым препятствием [6].

Трифосфаты оснований заняты в большинстве энергоемких процессов в клетке, включая синтез белка. Работа рибосомы, прежде всего относительные перемещения ее субъединиц, обеспечивается энергией гуанин-трифосфата (ГТФ). Присоединение аминокислоты к растущему полипептиду требует расхода четырех макроэнергетических связей, две из них приходится на ГТФ. Также две молекулы ГТФ расходуются при инициации и терминации каждой молекулы белка [10].

Кроме того, гуанин представляет собой 5'-концевое основание тРНК, поставляющих к рибосоме активированные аминокислоты. Рибосомные факторы элонгации EF-Tu и EF-Ts также являются гуанин-нуклеотидсвязывающими белками [15]. Они принадлежат к широко распространенному в природе семейству G-белков, известных своей функцией переключателей сигналов [30].

Гуанин и гуанидиновая группировка входят в состав зоотоксинов, встречающихся у животных разной таксономической принадлежности. Есть экспериментальные подтверждения, что гуанидиновая группа сакситоксина избирательно блокирует натриевые каналы электровозбудимых мембран [2].

В приведенных примерах роль гуанина в клетках определяется преимущественно через его химические свойства. Сходным образом он использовался и в промышленности. Так, одно время гуанин применялся для синтеза кофеина. Однако давно известно, что гуанин иногда представлен в живых объектах в виде кристаллов [11]. Это открывает возможность использования его физических свойств. Пример тому – жемчужный лак из чешуи рыб, украшения и другие поделки из него. Мы также знаем, что физические свойства гуанина используются и в живых системах, например в защитных реакциях [1, 38, 59].

Новейшие открытия физики, химии, топологии в области изучения сложных органических кристаллов заставляют нас смотреть на гуанин и производные от него структуры и соединения другими глазами, учитывая их особые физико-химические свойства. Фотоника открывает и создает другую вселенную, в которой, можно полагать, гуанин тоже занимает достойное место.

### **Новое в физико-химии материалов**

«Другие глаза» позволяют нам видеть дальше, больше и подробнее. «Другие глаза» для биолога – это, конечно, новые микроскопы: люминесцентные, атомно-силовые, микроскопы-спектростропы комбинационного рассеяния, а также новые техники подготовки препаратов, в частности техника криомикроскопии и прижизненных наблюдений, флуоресцентная наноскопия, наконец. Они позволяют увидеть в живых объектах новые структуры с новыми функциями. Эти функции вряд ли могли быть открыты в живых системах прежде, чем были открыты в физике и химии на примере более простых моделей. Простота здесь, конечно, очень условная. Особый интерес вызывают свойства «новых» структур, обнаруживающиеся в зависимости от масштаба, чистоты вещества и сочетаний,

в которых они используются. Многие такие поиски привели к открытию и созданию так называемых метаматериалов.

В настоящее время метаматериалы определяются как «искусственно сформированные и особым образом структурированные среды, обладающие электромагнитными свойствами, сложно достижимыми технологически либо не встречающимися в природе» [9, с. 44]. Развивая и обобщая это определение, авторы русскоязычной Википедии относят к метаматериалам «композиционные материалы, свойства которых обусловлены не столько свойствами составляющих его элементов, сколько искусственно созданной периодической структурой». Они считают, что метаматериалы представляют собой искусственно сформированные и особым образом структурированные среды, обладающие электромагнитными или акустическими свойствами, сложнодостижимыми технологически, либо не встречающимися в природе.

А.Н. Лагарьков с соавторами считают, что «метаматериалы – это композитные материалы, обладающие уникальными электрофизическими, радиофизическими и оптическими свойствами, отсутствующими в природных материалах» [7, с. 1031].

Как видно, авторы определений заостряют внимание на композиции, периодичности и особой организации. Вопрос встречаемости в природе присутствует в определениях, но, на наш взгляд, остается дискуссионным, требует уточнения: не встречено до сих пор или не может встретиться в принципе, либо уже встречается, но мы смотрим и не видим, потому что ждем чего-то привычного? Авторы одной из первых монографий на эту тему позиционируют метаматериалы где-то за пределами кристаллов, некристаллов и квазикристаллов [25].

По нашим представлениям, метаматериалы можно считать продуктами конверсии становления (естественной или искусственной – неважно). В нашей публикации [4] мы определили конверсию как переход объекта в новое пространство (или в набор пространств), в процессе которого сопряжение функций, создающих новый промежуточный устойчивый объект (форму), снабжает этот объект всеми атрибутами нового пространства (новых пространств). Сопрягающиеся в новом объекте функции могут иметь как вещественный, так и виртуальный характер. К функциям виртуального характера мы относим, например, передаваемый носителями порядок: последовательность становления и положение в пространстве. Часто виртуальная составляющая задается с помощью носителя, который имеет вещественную природу, но, задав порядок, в дальнейших превращениях конвертированного объекта этот носитель не участвует. В своих ранних исследованиях супрамолекулярных комплексов Д. Крам называл это явление предорганизацией [23].

Конечно, далеко не каждый конверсионный продукт может быть встречен в живой природе, а тем более в объектах органического мира. Но резонно ожидать, что и в области конверсии жизнь достигла результатов более сложных, чем доступные химфизике начала XXI в. Но опять важно понимать, что мы не можем увидеть эти особенности живых систем, пока не овладеем азами представления о порядке и организации в простых системах. Порядок и организация в том аспекте, в каком они относятся к теме метаматериалов, имеют сложный, перекрывающийся смысл. В контексте, объединяющем представления Д. Крама о предорганизации и данные о зависимости свойств метаматериалов от таких как бы геометрических свойств среды, как наличие циклов, периодическая повторяемость организационных мотивов, метаматериалы можно рассматривать как тип вещества новой нетривиальной организации, где аффордансы объектов оказываются важнее самих объектов и сред. Возможно, именно метаматериалы окажутся теми «простыми» системами, исследование которых приведет к математически выразимым определениям виртуальной составляющей организации и самого становления.

Среди таких относительно простых систем важно открытие двухмерных кристаллических объектов и одномерных «одноатомных» нитей – биопроволок. Те и другие метаматериалы отличаются и особым порядком, и особой организацией. Под влиянием исследований таких структур формируются не только новые представления о функциях

отдельных структур в живых организмах, само происхождение живых систем получает новое освещение [3, 65]. В этом новом освещении особого, на наш взгляд, внимания заслуживает факт, что метаматериал рассматривается и как объект, и как среда. Возможно, исследования в этом направлении откроют новые свойства дуальности нашего окружения.

## 2D кристаллы

С каждым днем науке становится известно все больше кристаллов, в основе дизайна которых лежит структура, подобная «плоскому» циклу из 6 атомов углерода. Так устроен графен – вещество, использование которого в практике началось задолго до того как была установлена его принадлежность к 2D структурам. Собственно, он был первым двумерным кристаллом, полученным в 2004 г. Среди прочих замечательных свойств (механическая жесткость, анизотропия, близкая к одноатомной толщина) кристаллы графена обладают исключительной теплопроводностью и высочайшей подвижностью носителей заряда, что открывает широкую перспективу его использования в нанотехнологии. Однако было бы неправильно думать, что то, до чего додумались нынешние инженеры, осталось в стороне от эволюции живых систем.

В живых системах графен не обнаружен, но есть структуры, его напоминающие, более или менее графеноподобные. Таковы биогенные кристаллы гуанина, которые, например, у декоративного карпа представлены плоскими слоистыми образованиями, где слои кристаллического гуанина чередуются со слоями цитоплазмы [33].

В графеноподобных материалах атомы углерода (все или несколько) могут быть заменены другими, отчего они могут образовывать двух- и трехмерные кристаллы, часто с особыми свойствами, которых нет в графене [55]. Замена не только расширяет диапазон свойств двумерных материалов, но и делает их зависимыми от среды, которая в определенных условиях может привести к глубоким, но обратимым изменениям. Это сильно ограничивает их использование в живых системах, с одной стороны, а с другой – обеспечивает динамику создания и распада, характерную для жизни. Динамика двумерных материалов обнаруживается под воздействием электрического поля, деформационного воздействия, адсорбции и химической модификации элементов поверхности [25, 47]. Двумерные кристаллы стали более доступны для исследования после открытия метода эксфолиации – расслоения анизотропного материала с образованием тонких пленок и хлопьев [39]. С тех пор открыты и изучаются десятки таких кристаллических материалов. Станным образом, но их родство с графеном заключается не в родстве химических элементов, а в принципе организации: в основе таких кристаллов лежат плоские гексагональные структуры.

Особого внимания заслуживают гибридные (с графеном или графеноподобным) материалы, где в образовании структур участвуют атомы металлов: селениды и теллуриды вольфрама, нитрид бора или черный фосфор. Их получают путем смешивания с фрагментами графена, часто при обычной температуре. Полученный продукт похож на композит холодной сварки.

Совсем недавно выяснилось, что шестиугольные структуры не являются абсолютными гегемонами в образовании 2D графеноподобных структур [8]. Теоретически возможна аллотропная форма графена – фаграфен, где наряду с шестиугольными есть также пяти- и семиугольные конфигурации.

Среди гибридных материалов внимание привлекают композитные гибриды графена с природными (целлюлоза [45]) или искусственными (полигидроксиалкоанат [17]) материалами. Эти работы были инспирированы задачами создания промышленно ценных биодegradативных материалов для пищевой и пластик-электронной промышленности, но оказалось, что изучение их физических свойств имеет не только практическую ценность. Полигидроксиалкоанат (ПГА) оказался очень интересным матриком для нанокомпозитов

с участием графена. Гибридные материалы обнаруживали повышенную термостабильность и механическую прочность. Электрическая проводимость в определенных диапазонах была в 6 раз выше проводимости чистого графена. В значительной мере менялись параметры интерференционной картины и росла теплопроводность. Разнообразие измененных свойств делает полифункциональными материалы, совмещающие в своей структуре шестиугольные решетки графеновых наночастиц и нановолокна ПГА [20].

Одним из вариантов использования полифункциональности метакристаллов в микро-волокнах текстиля позволяет материалу контролировать пропускание инфракрасного излучения. Другим примером служит возможность создания упаковочных полимеров с низкой проницаемостью для кислорода и углекислого газа (например, для производства бутылок для пива и газировки). Предположение, что гуанин ограничивает диффузию газов в плавательном пузыре, выдвигалось еще в середине прошлого века [62].

Именно здесь важно напомнить, что полифункциональность структур есть одно из удивительных свойств живых систем. Поэтому чем больше мы узнаем о полифункциональных композитных метаматериалах, тем больше вероятность, что их изучение будет полезно для открытия и исследования новых функций в живых системах. Среди таких полифункциональных структур выделяются фотонные кристаллы. Википедия определяет фотонный кристалл как твердотельную структуру с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью либо неоднородностью, период которой сравним с длиной волны света. Важные особенности фотонных кристаллов связаны с наличием у них особых зон, разрешенных и запрещенных для носителей зарядов. Другими словами, в фотонных кристаллах есть зоны, где заряженные частицы, например электроны, могут двигаться только в определенных направлениях. Именно это свойство фотонных кристаллов открывает перспективу их практического применения в нанофотонике и оптоэлектронике в качестве элементов эффективного управления световыми потоками (см., например, [12]). Конечно, сам факт существования структур, управляющих движением заряженных носителей, не является новым для исследования живых систем. Именно так работают фотосистемы хлоропластов.

Здесь в высшей степени уместно напомнить, что тетрапиррольная часть хлорофилла содержит в своем координирующем центре ион магния, который связывает четыре пиррольных кольца – четыре повторяющиеся органические структуры (рис. 3). Это позволяет говорить об организации, ориентации и регулярности в строении данного природного центра. Как будет показано в следующем разделе, эти закономерности строения характерны для метаматериалов.

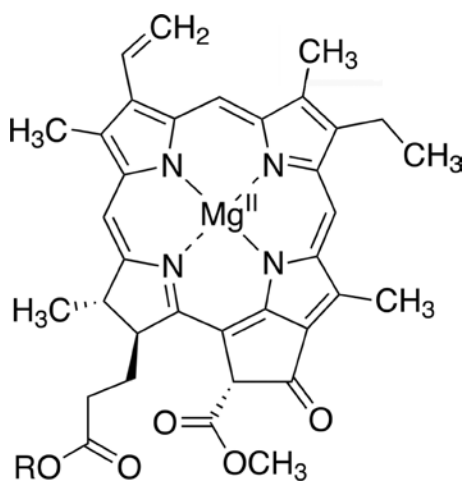


Рис. 3. Структура молекулярного центра хлорофилла

В одном из методов формирования фотонных кристаллов используются коллоидные частицы, которые находятся в жидкости и по мере ее испарения осаждаются в некотором объеме. В процессе осаждения эти частицы формируют трехмерный фотонный кристалл и упорядочиваются преимущественно в гранцентрированную или гексагональную кристаллические решетки. Это наблюдение еще раз подчеркивает роль гексагональных решеток в трансформации света, а с другой стороны, позволяет думать о том, что ранние варианты оптически активных природных структур могли создаваться в ходе естественных процессов осаждения и перетолжения, а затем вовлекаться в эволюцию живых систем [64]. Но возможно и более радикальное предположение, что гексагональность принадлежит к

фундаментальным свойствам пространства–времени. Вульгарно это предположение может звучать примерно так: гексагональность наблюдаемых структур текущего момента становления есть следствие ранней предорганизации становления, где гексагональные формы оказались наиболее динамичны и наиболее устойчивы одновременно. В качестве примера таких форм часто приводят ячейки Бенара – правильные шестигранные структуры, возникающие в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры [14].

Среди немногих биогенных кристаллов, обнаруженных в живых системах, особое место занимают кристаллы гуанина, представленные пластинками этого основания, перемежающимися со слоями цитоплазмы. Наличие гексагональных структур в самой молекуле гуанина указывало на возможность особых свойств у таких кристаллов. Но еще раньше особые свойства гуанинсодержащих биомолекул были обнаружены в теломерах.

Гуанин-нуклеотид присутствует в теломерах – повторяющихся концевых структурах хромосом, с динамикой которых связывают продолжительность жизни эукариотических организмов [13]. У позвоночных повторяющийся фрагмент имеет 5'-ТТАGGG-3' структуру и направленность. С помощью повторяющихся фрагментов решается проблема сохранения хромосомной ДНК, которая возникает потому, что ДНК-полимеразы не могут двигаться в направлении 3'-конца матрицы. Открытие того, как теломеры и фермент теломеразы защищают хромосомы, было удостоено Нобелевской премии по физиологии и медицине 2009 г. Еще задолго до этого особая роль гуанина в решении проблем пространственной ориентации вдохновляла специалистов в нано- и супрамолекулярной химии на поиски ее возможных применений [50]. В этих работах установлено, что особые свойства гуанинбогатых фрагментов нуклеотидов есть следствие особых свойств гуанинов-оснований. Было показано в частности, что в присутствии одновалентных металлов четыре гуанина (основания) могли образовывать планарную структуру [32, 49]. Эта структура во многом напоминает тетрапиррольную часть хлорофилла, отчего возникает повод искать сходство свойств этих супрамолекул как преобразователей света. Если такие молекулы будут обнаружены в организмах, скажем, рыб, это может свидетельствовать об их участии не только в отражении света, но и в локализации световой энергии в химической или иной форме.

Позднее было показано, что некоторые глинистые минералы могут выполнять координирующую роль металлов, так что в принципе G-квадруплексы могут быть получены в отсутствие металлов. Более того, на расщепленных глинистых координаторах квадруплексы могли создавать структуры более сложного порядка, выстраиваясь в стопки значительной длины [51, 70], которые получили название G-wire – проволока из гуанин-олигонуклеотидов.

Многие работы по взаимной координации слоев были проведены с использованием свежесколотых поверхностей слюды в качестве координирующего материала. Подложка осуществляла ориентацию G-квартетов в нанопроволоку, где минеральный Mg замещал одновалентный металл, необходимый для координации.

Биопроволоки характеризуются нанометровой толщиной, однако подобно тому, как слои фотонных кристаллов не являются моноатомными, биопроволоки тоже не моноатомны. Тем не менее их близость к одномерным структурам обеспечивает им исключительную прочность, необычно высокую проводимость и другие свойства, важные для конструкции систем высокой функциональной плотности. Можно ожидать их открытия в нервных тканях, где содержание гуанина значительно.

### **Роль азотистых оснований в ориентации молекул**

Молекулы азотистых оснований имеют в своей основе шестиугольную, преимущественно углеродсодержащую структуру, в связи с чем можно ожидать, что их кристаллы будут демонстрировать какие-то черты, свойственные кристаллам графеноподобных

материалов. Эти ожидания могут в большей мере относиться к пиримидинам, поскольку в пуринах присутствует также пятичленная имидазольная группа. Кроме того, в каждом шестичленном кольце оснований два атома углерода замещены атомами азота, не говоря уже о наличии радикалов. Принимая во внимание эти и другие отличия азотистых оснований от гексагональных структур метаматериалов, можно полагать, что живая природа вряд ли ставила перед гуаниновыми производными задачу как можно больше походить на графен. Устойчивость ее систем связана с обменом.

И все-таки в главном эта похожесть налицо: гуанин кристаллизуется, важную роль в кристаллизации играют решетки циклов, и его кристаллы трансформируют свет и передают энергию.

Молекулы гуанина не симметричны как структурно, так и функционально. С одной стороны (буквально) азот имидазольной группы тяготеет к образованию ковалентной связи, а с другой – скелетный азот, а также азот и кислород радикалов легко образуют водородные связи. Такая выраженная ориентация промежуточной формы, по-видимому, должна отражаться и на свойствах кристаллов с ее участием.

Трансформации света «техническими» фотонными кристаллами тоже как-то связаны с наличием гексагональной периодичности, не обязательно генетически связанной с углеродом. Решение загадки необходимости шестиугольной основы, возможно, содержится в работах немецкого физика В.М. Хекля и его соавторов [34]. Это направление охватывает исследования, где ориентирующая подложка способствует выстраиванию 2D молекулярных плоскостей из молекул гуанина. Структуры поверхности подложки и молекулы гуанина, объединяющиеся в слой с водородными связями, образуют систему, которая стремится минимизировать энергию решетки, и в каком-то смысле минимум энергии достигается при гексагональной конфигурации. Установлено также, что под влиянием приложенного потенциала пуриновые основания (аденин и гуанин) образуют мономолекулярные пленки, адсорбируясь на твердых поверхностях со специфическими свойствами, например, на графите или дисульфиде молибдена [34].

В пленках на электродах из пиролитического графита отмечены ди- и тримеры гуанина, индуцированные окислением при восьмом атоме в молекуле основания (гуанин окисляется легче других оснований, представленных в нуклеиновых кислотах). Связь пленки с субстратом слабая, легкообратимая, по природе своей нековалентная с использованием водородных связей, электростатических, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий [21, 34]. Если такие сочетания играют роль в жизнедеятельности, обнаружить их будет весьма непросто.

### **Биогенный гуанин**

Можно сколько угодно утверждать, что жизнь изобретательнее, чем все химики, физики и биотехнологи-математики вместе взятые, но заметить и понять изобретения жизни мы можем только тогда, когда в базовых науках уже имеется некоторое представление о событиях и фактах, где живые системы преуспели в большей степени.

Возьмем, к примеру, кожу рыбы, схематическая структура которой представлена на рис. 4. Авторитетные ихтиологи [1] приводят этот рисунок, ссылаясь на работу Дж. Оостена 1957 г. К этому времени уже многое было известно о структуре нуклеиновых кислот и роли азотистых оснований в передаче информации. Даже кристаллы гуанина из кожи рыб уже использовались в промышленности. Однако содержащиеся гуанин структуры на этой схеме кожи еще не выделены. Нет их на схемах кожи рыб и во многих последующих публикациях. Внимание биологов к гуанину было возрождено открытиями в физике и химии последних лет.

Кристаллы гуанина были обнаружены в иридофорах, которые принято относить к группе хроматофоров – клеток, ответственных за окраску живых организмов [26, 40, 52].



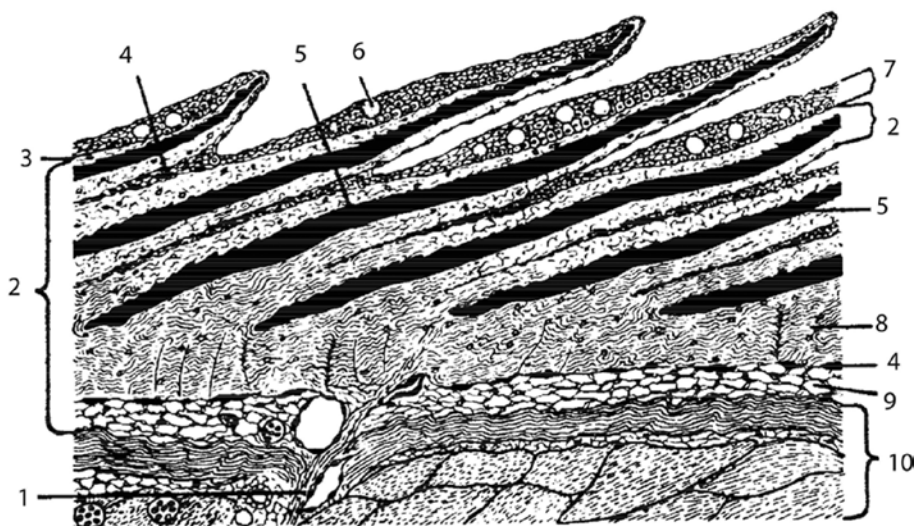


Рис. 4. Строение кожи костистых рыб на примере желтого окуня *Perca flavescens*, Percidae, Perciformes (по: van J. Oosten, 1957). 1 – септа; 2 – дерма; 3 – базальная мембрана; 4 – пигментная клетка; 5 – чешуя; 6 – слизистая железа; 7 – эпидермис; 8 – плотная фиброзная ткань; 9 – подкожная ткань; 10 – мышцы

В общем случае они происходят из нервного валика в коже [57, 61]. Среди таких клеток наиболее известны меланофоры, которые содержат пигмент меланин и под влиянием гормонов могут менять распределение меланина в пространстве клетки. Сочетание такой способности с особой структурой покровных тканей обеспечивает большое разнообразие окраски у наземных позвоночных, особенно птиц. Иридофоры изучены в меньшей степени, хотя известны сравнительно давно, иногда их называют гуанофорами. Их освещение сопровождается радужной окраской вследствие дифракции света на сложенных друг на друга пластинках гуанина. Наблюдаемая окраска зависит от ориентации кристаллов, на темном фоне наблюдается яркое голубое или зеленое окрашивание, вызванное рассеянием в неоднородной среде.

Иридофоры чаще, но не исключительно, встречаются у животных водных местообитаний. Роль гуанина в иридофорах долгое время получала довольно простые эколого-поведенческие объяснения. Считается, что иридофоры содержат гуанин, организованный как отражатель световых волн [53], что позволяет вводить в заблуждение хищников, спасать от перегрева [42], быть участниками зрительных систем [48]. Факт, что слои гуанина в иридофорах чередуются со слоями «цитоплазмы» [36, 56], приводился для объяснения способности животных, например донных рыб, осьминогов, хамелеонов, произвольно менять окраску тела [48, 63, 68, 71]. Предполагалось даже, что иридофоры могут участвовать в ограничении диффузии газов [62], но большая часть публикаций до сих пор освещает вопросы их взаимодействия со светом [28, 29, 35].

Иридофоры разных организмов различаются по размерам, форме и функциям. Длина волны отраженного света зависит от размера, формы, ориентации, числа и взаимного расположения отражающих пластинок [43, 44, 53, 58, 60]. Важную роль играют также элементы цитоплазмы и цитоскелета, регулирующие расстояние между кристаллами [60, 63]. Иридофоры коричневой кожи отражают свет более длинной волны, чем иридофоры зеленой кожи, что может быть связано и с большей толщиной пластинок и с большими расстояниями между пластинками в бурой коже [43].

Взаимодействия иридофора со светом в сочетании с элементами структурной окраски обеспечивают участие гуанина в таких жизненно важных адаптациях, как защитные реакции, камуфляж [22, 37, 69] и половой отбор [18, 28, 35, 67, 68].

В последнее время были выявлены более сложные модели, демонстрирующие изобретательность живых систем. Так, С. Россбах с соавторами [59] показали, что гигантская тридакна способна переизлучать ультрафиолет в свет с длиной волны, более удобной и безвредной для жизнедеятельности ее внутренних симбионтов – водорослей. С помощью гуанина мантии тридакна поглощает ультрафиолетовый свет с длиной волны 325 нм, а испускает его уже как свет с большей длиной волны. В эксперименте с возбуждающим источником 473 нм тридакна испускала свет 676 нм, тогда как у чистого гуанина наблюдался едва различимый пик при 530 нм. При этом длина волны переиспускаемого света зависела от глубины, на которой проводился опыт, и от длины волны света возбуждения. Чистый же гуанин обнаруживал гораздо меньшую разницу в длинах волн света возбуждения и люминесценции, а при освещении красным светом не люминесцировал [59].

### Гуанин в коже рыб

Бытует представление, что гуанин в коже рыб находится в чешуе. Характерно, например, название статьи Д. Гура с соавторами – «Guanine-based photonic crystals in fish scales form from an amorphous precursor» [33]. В какой-то мере это связано с тем, что издавна для получения жемчужного лака в качестве сырья использовалась чешуя частичковых рыб. Однако гуанинсодержащая пленка довольно легко отделяется от чешуи рыбы после небольшого нагревания. Чешуя при этом сохраняет свою структуру. Детальные микроскопические исследования показали, что иридофоры на начальных этапах своего формирования придерживаются общего для хроматофоров пути в структурах нервного валика [41, 46, 54], в то время как закладка и образование чешуи происходят в специальных выростах – кармашках. По мере роста рыбы иридофоры мигрируют и оказываются между двумя слоями последовательно накладывающихся чешуй. При этом они подстилают внутреннюю сторону верхней чешуйки преимущественно в области так называемого фокуса – области, с которой начинается структурирование чешуи.

Чешуя рыб исследована весьма подробно в связи со значением рыбы в питании человека и с тем, что в структуре чешуи нашли отражение многие аспекты истории, экологии, физиологии и промышленного использования рыб. Богатые сведения о структуре, свойствах и значении чешуи представлены в монографии Ю.Ю. Дгебуадзе, О.Ф. Черновой [1]. Однако в ранних работах практически не освещены вопросы возможной связи оптических свойств чешуи и гуанинсодержащего слоя, которые, имея разное происхождение, оказываются пространственно сближены, скорее всего не случайно [40, 63].

В таком контексте важно отметить, что чешуи костистых рыб могут рассматриваться как монокристаллы, имеющие форму металлинзы, и в этом случае тесная связь слоя гуанина с областью фокуса чешуй приобретает новый смысл, согласно которому чешую можно рассматривать как первичный преобразователь света, а слой гуаниновых кристаллов – как вторичный. Такое толкование сосредоточивается не на отражающих свойствах гуанина и сопряженных с ним структурах, а на поглощении излучения. Исторически это далеко не ново. Еще в 1948 г. Е.К. Суворов писал, ссылаясь на Шименец, что рыбы отличают ультрафиолет от других цветов, так что им на глубине не так уж и темно [11, с. 131]. Обсуждая роль гуанина в живых системах, мы часто исходим из допущения, что свет и другие излучения воспринимаются всеми живыми организмами одинаково, хотя знаем, что это не так. Например, глаза птиц содержат четыре, против трех наших, типов светочувствительных клеток, что позволяет им различать отсутствующие в нашем видимом спектре цвета [66]. Но этот путь расширения диапазона восприятия, по-видимому, ограничен. Недавно благодаря работам под руководством Д. Джулиуса (в 2020 г. присвоена премия Кавли) стала более понятна способность змей «видеть» в ИК-области. О наличии специальных рецепторов тепла, расположенных не в глазах, а в чувствительных углублениях на морде змеи, было известно достаточно давно [31].

Те же иридофоры, меняя свое состояние, преобразуют спектр отражения так, что новая волна может на 100 нм отличаться от своего первоначального значения; под действием ацетилхолина у кальмара *Loligo pealeii* неотражаемая, по человеческим представлениям, волна может отразиться как красная или оранжевая [52]. В мантии этого головоногого есть область с плотно упакованными иридофорами. Человеку она тоже кажется неотражающей, однако она обладает способностью к эффективному отражению в ИК-области (около 800 нм). Как расходуется энергия, приходящаяся на разность частот, пока не вполне ясно.

Механизмы, ответственные за сдвиг спектра отражения в длинноволновую (красную) область у кальмара, тоже еще не до конца понятны. Некоторые авторы связывают их с деятельностью белков-рефлектинов, обнаруженных только у этих головоногих [19].

Для понимания оптических систем организмов важно исследование физических свойств не только кристаллов, но и других органических элементов живой клетки, с которыми взаимодействуют кристаллы. В случае костистых рыб речь идет о связи кристаллов (?) гуанина с микрофибриллами коллагена, кальцинированным слоем чешуи и пленками, выстилающими внутренние органы. У рыб и некоторых других видов позвоночных присутствие гуанина в коже связывается с наличием там плоских структур: чешуи у рыбы, чешуек кутикулы у насекомых и т.д.

В более ранних работах гуанин рассматривался как продукт распада нуклеиновых кислот, однако в последнее время появляется все больше сообщений, что гуанин в коже рыб выполняет важную экологическую функцию, взаимодействуя с падающим на рыбу светом. Возвращаясь к ссылке на работу С. Россбах с соавторами [59], следует подчеркнуть, что многолетние исследования отражательных способностей кристаллов гуанина начинают дополняться исследованиями, в которых гуанин-инспирированные структуры рассматриваются как основа для проявления новых свойств и функций живых систем. По-видимому, они должны основываться на таких особенностях кристалла гуанина, как высокий коэффициент преломления, анизотропия, шестиугольная ячейка. Эти свойства обеспечивают особенности поглощения инфракрасных волн. Для узкого интервала волн облучения это недавно показано для кристаллов нитрида бора. Важно, что добавки нитрида бора к алмазу сопровождаются увеличением проводимости и сверхпроводимостью последнего [27].

Гуанин выделяют не только из чешуи [5, 11]. Содержание гуанина в коже кильки, сельди, воibly, леща, судака и сазана колеблется в пределах от 0,0008 до 0,4 % массы свежей рыбы. В покровных тканях сабля-рыбы содержится 20–30 % кристаллического гуанина. В заметных количествах гуанин присутствует в плавательном пузыре рыб (мелководных обитаний). В какой форме он там присутствует, с чем соседствует и какие функции выполняет, ясно не всегда.

### **Рефлектины и коллагены – первые кандидаты на роль природных метаматериалов**

Два животных белка имеют прямое отношение к трансформациям света, обнаруживая при этом свойства метаматериалов: их особая организация приводит к особым физическим эффектам. Это коллаген в форме чешуи и рефлектин в форме фотоактивных пластинок. Обе структуры можно считать кристаллами. Коллаген встречается у всех животных, но в виде кристаллов присутствует в чешуях и вне их у многих видов рыб, пресмыкающихся. Рефлектин установлен только у головоногих.

В состав белков рефлектинов входят такие редкие аминокислотные остатки, как тирозин, метионин, аргинин и триптофан, в то время как отсутствуют аланин, лейцин, изолейцин и лизин. Рефлектинам свойственны 5 повторяющихся высококонсервативных доменов, которые складываются в плоские структурированные пластинки [16, 24].

Коллаген широко распространен в мире животных (<https://ru.wikipedia.org/wiki/Коллаген>). Для первичной структуры (аминокислотного состава) белка коллагена характерны высокое содержание глицина, низкое содержание серосодержащих аминокислот и отсутствие триптофана. Коллаген построен в значительной мере из остатков «редких» аминокислот: около 30 % приходится на пролин, гидроксипролин и гидроксизин. Низкое содержание серы говорит о мобильности структуры, так как дисульфидные мостики придают молекуле белка жесткость. Большая часть коллагена в теле рыбы сохраняет гибкость, создание жестких слоев на чешуе достигается кальцификацией.

Цепи коллагена строятся из триад аминокислот, где центральное место занимает остаток пролина или лизина. Триаду всегда замыкает остаток глицина. В первой позиции может быть любой остаток, за исключением пролина, лизина и глицина.

Триады образуют левозакрученную спираль из трех  $\alpha$ -цепей. Каждый виток спирали содержит три аминокислотных остатка. Молекулярная масса коллагена около 300 кДа, длина 300 нм, толщина 1,5 нм (<https://ru.wikipedia.org/wiki/Коллаген>).

Итак, в коллагене отсутствует триптофан, который есть в рефлектине, но присутствует пролин, которого нет в рефлектине. С точки зрения возможности образования оптически активных кристаллов это значит, что кристаллы коллагена содержат преимущественно пятичленные циклы, а рефлектины – шестичленные (рис. 5).

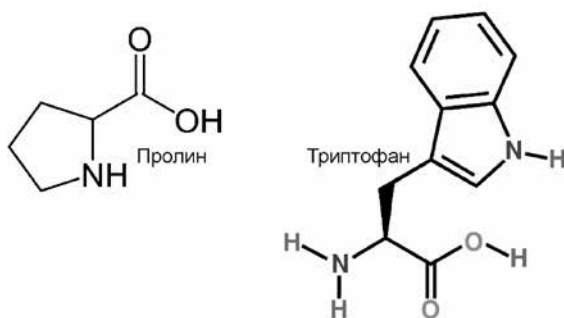


Рис. 5. Структурообразующие аминокислоты коллагена (пролин) и рефлектина (триптофан)

Очевидно, что такие структуры создают разные оптические решетки. Уже одно это может навести на мысль, что функции этих двух оптически активных белков различны. Но если рефлектин определенно участвует в отражении, то в чем, кроме отражения, участвует коллаген чешуи и как это связано с пространственной близостью кристаллических слоев коллагена и гуанина у рыб?

Гуанин обычен в глазном тапетуме, где часто соседствует с другими пигментами и присутствует как в отражающем, так и в поглощающем слоях, иногда в близкой концентрации [48]. Это наводит на мысль, что функция гуанина в организме может сильно зависеть от окружения. Именно такая зависимость характерна для метакристаллов.

## Заключение

Гуанин действительно многолик. Оставаясь азотистым основанием по своей химической сути, он участвует в разнообразных процессах жизнедеятельности: разворачивании генетической информации, запасании и целевом расходовании энергии химической связи, передаче сигналов, восприятию и трансформации световых и акустических волн, в компартиментализации организма и, возможно, в регуляции давления в органах обитателей водной среды. Разнообразие участия оказывается возможным в результате разнообразия

состояний молекулы и ее функциональных областей, вовлеченных в процесс жизнедеятельности и экспонированных в области взаимодействия.

В составе кристаллических структур гуанин участвует в физиологических и адаптационных процессах. По сравнению со структурами, основанными на гексагональных формах, возможности гуанинсодержащих кристаллов и пленок расширяются за счет наличия в молекуле пятичленного цикла и атомов азота, роль которых в фотонике кристалла еще предстоит выяснить.

До недавнего времени о свойствах биогенных кристаллов думали в рамках парадигмы деструктивной интерференции, и все внимание исследователей было направлено на описание картины отражения видимого света. Теперь парадигма меняется, и внимание обращается почти в противоположную сторону – на изучение идеального поглощения (perfect absorption) и дальнейшего использования энергии поглощения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дгебуадзе Ю.Ю., Чернова О.Ф. Чешуя костистых рыб как диагностическая и регистрирующая структура. М.: Т-во науч. изданий КМК, 2009. 396 с.
2. Гелашвили Д.Б., Крылов В.Н., Романова Е.Б. Зоотоксикология: биоэкологические и биомедицинские аспекты: учеб. пособие. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2015. 770 с.
3. Журавлев Ю.Н., Гузев М.А. Квантовые аспекты изучения жизни // Вестн. ДВО РАН. 2014. № 5. С. 5–17.
4. Журавлев Ю.Н., Гузев М.А., Гудименко А.И. Роль конверсии в становлении действительности // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 1. С. 46–59.
5. Куликов П.И. Производство муки, жира и белково-витаминных препаратов в рыбной промышленности. Изд. 3-е. М.: Пищ. пром-сть, 1971. 264 с.
6. Кулинский В.И. Передача и трансдукция гормонального сигнала в разные части клетки // СОЖ. 1997. Т. 3, № 8. С. 14–19.
7. Лагарьков А.Н., Кисель В.Н., Сарычев А.К., Семенов В.Н. Электрофизика и электродинамика метаматериалов // ТВТ. 2010. Т. 48, № 6. С. 1031–1048.
8. Подливаев А.И., Опенов Л.А. Возможная непланарная структура фаграфена и его термическая устойчивость // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103, № 3. С. 204–208.
9. Слюсар В.Ю. Метаматериалы в антенной технике: основные принципы и результаты // Первая миля. 2010. Т. 18/19, № 3/4. С. 44–60.
10. Спирин А.С. Молекулярная биология. Структура рибосомы и биосинтез белка. М.: Высш. школа, 1986. 303 с.
11. Суворов Е.К. Основы ихтиологии: учеб. пособие для ун-тов. М.: Сов. наука, 1948. 579 с.
12. Федотов В.Г., Селькин А.В. Многоволновая брэгговская дифракция и интерференционные эффекты в 3D фотоннокристаллических пленках // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2, № 1. С. 109–115.
13. Хейфлик Л. Как и почему мы стареем. М.: Вече, 1999. 432 с. (Серия: Ваше здоровье).
14. Эйдельман Е.Д. Конвективные ячейки. Три приближения теории опытов Бенара // СОЖ. 2000. Т. 6, № 5. С. 94–100.
15. Bosch L. The Guanine – nucleotide binding proteins: Common structural and functional properties / eds L. Bosch, B. Kraal, A. Parmeggiani. Springer, 2013. 409 p.
16. Cai T., Han K., Yang P. et al. Reconstruction of dynamic and reversible color change using reflectin protein // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. Art. 5201. DOI: 10.1038/s41598-019-41638-8.
17. Cataldi P., Steiner P., Raine T. et al. Multifunctional biocomposites based on polyhydroxyalkanoate and graphene/carbon-nanofiber hybrids for electrical and thermal applications // ACS Appl. Polym. Mat. 2020. Vol. 2, N 8. P. 3525–3534. DOI: 10.1021/acsapm.0c00539.
18. Chae J., Nishida S. Integumental ultrastructure and color patterns in the iridescent copepods of the family Sapphirinidae (Copepoda: Poecilostomatoida) // Mar. Biol. 1994. Vol. 119. P. 205–210. DOI: 10.1007/BF00349558.
19. Chatterjee A., Norton-Baker B., Bagge L.E. et al. An introduction to color-changing systems from the cephalopod protein reflectin // Bioinspir. Biomim. 2018. Vol. 13, N 4. Art. 045001. DOI: 10.1088/1748-3190/aab804.
20. Chen G.Q., Albertsson A.C. Polyhydroxyalkanoates and other biopolymers // Biomacromolecules. 2019. Vol. 20, N 9. P. 3211–3212. DOI: 10.1021/acs.biomac.9b01044.
21. Chiorcea A.-M., Oliveira Brett A.M. AFM of guanine adsorbed on HOPG under electrochemical control // Scanning probe microscopy: characterization, nanofabrication and device application of functional materials / eds P.M. Vilarinho, Y. Rosenwaks, A. Kington. Dordrecht: Springer, 2005 (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 186). DOI: 10.1007/1-4020-3019-3\_28.
22. Cooper K.M., Hanlon R.T., Budelmann B.U. Physiological color-change in squid iridophores. II. Ultrastructural mechanisms in *Lolliguncula brevis* // Cell Tissue Res. 1990. Vol. 259. P. 15–24. DOI: 10.1007/BF00571425.

23. Cram D.J., Stewart K.D., Goldberg I., Trueblood K.N. Complementary solutes enter nonpolar preorganized cavities in lipophilic noncomplementary media // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107, N 8. P. 2574–2575. DOI: 10.1021/ja00294a075.
24. Crookes W.J., Ding L., Huang Q.L. et al. Reflectins: the unusual proteins of squid reflective tissues // *Science*. 2004. Vol. 303. P. 235–238. DOI: 10.1126/science.1091288.
25. Cui T.J., Tang W.X., Yang X.M. et al. Metamaterials: beyond crystals, noncrystals, and quasicrystals. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2016. 341 p. DOI: 10.1201/9781315373614.
26. Deravi L.F., Magyar A.P., Sheehy S.P. et al. The structure-function relationships of a natural nanoscale photonic device in cuttlefish chromatophore // *J. R. Soc. Interface*. 2014. Vol. 11, N 93. P. 20130942. DOI: 10.1098/rsif.2013.0942.
27. Ekimov E., Sidorov V., Bauer E. et al. Superconductivity in diamond // *Nature*. 2004. Vol. 428. P. 542–545. DOI: 10.1038/nature02449.
28. Fox D.L. Animal biochromes and structural colours: Physical, chemical, distributional and physiological features of coloured bodies in the animal world. Berkeley, CA: Univ. of California Press, 1976. 433 p.
29. Ghoshal A., Eck E., Gordon M., Morse D.E. Wavelength-specific forward scattering of light by Bragg-reflective iridocytes in giant clams // *J. R. Soc. Interface*. 2016. Vol. 13. Art. 20160285. DOI: 10.1098/rsif.2016.0285.
30. Gilman A.G. G proteins: transducers of receptor-generated signals // *Annu. Rev. Biochem.* 1987. Vol. 56. P. 615–649. DOI: 10.1146/annurev.bi.56.070187.003151.
31. Gracheva E.O., Ingolia N.T., Kelly Y.M. et al. Molecular basis of infrared detection by snakes // *Nature*. Vol. 464. P. 1006–1011. DOI: 10.1038/nature08943.
32. Guanine Quartets: structure and application / eds W. Fritzsche, L. Spindler. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2013. 356 p.
33. Gur D., Politi Y., Sivan B. et al. Guanine-based photonic crystals in fish scales form from an amorphous precursor // *Angew. Chem.* 2013. Vol. 125. P. 406–409. DOI: 10.1002/anie.201205336.
34. Heckl W.M., Smith D.P.E., Binning G. et al. Two-dimensional ordering of the DNA base guanine observed by scanning tunneling microscopy // *PNAS*. 1991. Vol. 88. P. 8003–8005. DOI: 10.1073/pnas.88.18.8003.
35. Holt A.L., Vahidinia S., Gagnon Y.L. et al. Photosymbiotic giant clams are transformers of solar flux // *J. R. Soc. Interface*. 2014. Vol. 11. Art. 20140678. DOI: 10.1098/rsif.2014.0678.
36. Ide H., Hama T. Guanine formation in isolated iridophores from bullfrog tadpoles // *BBA*. 1972. Vol. 286, N 2. P. 269–271. DOI: 10.1016/0304-4165(72)90264-4.
37. Ikeda T., Kohshima S. Why is the neon tetra so bright? Coloration for mirror-image projection to confuse predators? «Mirror-image decoy» hypothesis // *Environ. Biol. Fishes*. 2009. Vol. 86. P. 427–441. DOI: 10.1007/s10641-009-9543-y.
38. Ikoma T., Kobayashi H., Tanaka J. et al. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major* // *J. Struct. Biol.* 2003. Vol. 142, N 3. P. 327–333. DOI: 10.1016/S1047-8477(03)00053-4.
39. Kang J., Wood J.D., Wells S.A. et al. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9. P. 3596–3604. DOI: 10.1021/acsnano.5b01143.
40. Kelsh R.N. Genetics and Evolution of Pigment Patterns in Fish // *Pigment Cell Res.* 2004. Vol. 17. P. 326–336. DOI: 10.1111/j.1600-0749.2004.00174.x.
41. Kelsh R.N., Brand M., Jiang Y.J. et al. Zebrafish pigmentation mutations and the processes of neural crest development // *Development*. 1996. Vol. 123. P. 369–389.
42. Kobelt F., Linsenmair K. Adaptations of the reed frog *Hyperolius viridiflavus* (Amphibia: Anura: Hyperoliidae) to its arid environment. VI. The iridophores in the skin as radiation reflectors // *J. Comp. Physiol. B*. 1992. Vol. 162. P. 314–326. DOI: 10.1007/BF00260758.
43. Kuriyama T., Murakami A., Brandley M., Hasegawa M. Blue, black, and stripes: evolution and development of color production and pattern formation in lizards and snakes // *Front. Ecol. Evol.* 2020. Vol. 8. Art. 232. DOI: 10.3389/fevo.2020.00232.
44. Land M.F. The physics and biology of animal reflectors // *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 1972. Vol. 24. P. 75–106. DOI: 10.1016/0079-6107(72)90004-1.
45. La Notte L., Cataldi P., Ceseracciu L. et al. Fully-sprayed flexible polymer solar cells with a cellulose-graphene electrode // *Materials Today Energy*. 2018. Vol. 7. P. 105–112. DOI: 10.1016/j.mtener.2017.12.010.
46. Lapedriza A., Petratou K., Kelsh R.N. Neural crest cells and pigmentation // *Neural crest cells: Evolution, development and disease* / ed. P.A. Trainor. Acad. Press, 2014. P. 287–311. DOI: 10.1016/B978-0-12-401730-6.00015-6.
47. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77. Art. 125416. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.125416.
48. Locket N. Deep-sea fish retinas // *Br. Med. Bull.* 1970. Vol. 26, N 2. P. 107–111. DOI: 10.1093/oxfordjournals.bmb.a070759.
49. Lubitz I., Borovok N., Kotlyar A. Interaction of monomolecular G4-DNA nanowires with TMPyP: evidence for intercalation // *Biochemistry*. 2007. Vol. 46. P. 12925–12929. DOI: 10.1021/bi701301u.
50. Marsh T.C., Henderson E. G-Wires: Self-assembly of a telomeric oligonucleotide, d(GGGGTTGGGG), into large superstructures // *Biochemistry*. 1994. Vol. 33. P. 10718–10724. DOI: 10.1021/bi00201a020.
51. Marzano M., Falanga A.P., Dardano P. et al.  $\pi$ - $\pi$  stacked DNA G-wire nanostructures formed by a short G-rich oligonucleotide containing a 3'-3' inversion of polarity site // *Org. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 2187–2195. DOI: 10.1039/D0QO00561D.

52. Mähger L.M., Denton E.J., Marshall N.J., Hanlon R.T. Mechanisms and behavioural functions of structural coloration in cephalopods // *J. R. Soc. Interface*. 2009. Vol. 6. Suppl. 2. P. S149–S163. DOI: 10.1098/rsif.2008.0366.focus.
53. Morrison R.L., Frost-Mason S.K. Ultrastructure analysis of iridophore organogenesis in a lizard, *Sceloporus graciosus* (Reptilia, Phrynosomatidae) // *J. Morphol.* 1991. Vol. 209. P. 229–239. DOI: 10.1002/jmor.1052090209.
54. Owen J.P., Kelsh R.N., Yates C.A. A quantitative modelling approach to zebrafish pigment pattern formation // *Elife*. 2020. Vol. 9. Art. e52998. DOI: 10.7554/eLife.52998.
55. Qian W., He D., Li B. Recent progress on graphene-based materials for electromagnetic interference shielding applications // *J. Mater. Eng.* 2020. Vol. 48, N 7. P. 14–23. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000914.
56. Rohrlich S.T., Rubin R.W. Biochemical characterization of crystals from the dermal iridophores of a chameleon *Anolis carolinensis* // *J. Cell Biol.* 1975. Vol. 66. P. 635–645. DOI: 10.1083/jcb.66.3.635.
57. Rohrlich S.T. Fine structural demonstration of ordered arrays of cytoplasmic filaments in vertebrate iridophores. A comparative survey // *J. Cell Biol.* 1974. Vol. 62. P. 295–304. DOI: 10.1083/jcb.62.2.295.
58. Rohrlich S.T., Porter K.R. Fine structural observations relating to the production of color by the iridophores of a lizard *Anolis carolinensis* // *J. Cell Biol.* 1972. Vol. 53. P. 38–52. DOI: 10.1083/jcb.53.1.38.
59. Roszbach S., Subedi R.Ch., Ng T.K. et al. Iridocytes mediate photonic cooperation between giant clams (Tridacninae) and their photosynthetic symbionts // *Front. Mar. Sci.* 2020. Vol. 7. Art. 465. DOI: 10.3389/fmars.2020.00465.
60. Saenko S.V., Teyssier J., Van der Marel D., Milinkovitch M. Precise co-localization of interacting structural and pigmentary elements generates extensive color pattern variation in Phelsuma lizards // *BMC Biol.* 2013. Vol. 11. Art. 105. DOI: 10.1186/1741-7007-11-105.
61. Salis P., Lorin T., Lewis V. et al. Developmental and comparative transcriptomic identification of iridophore contribution to white barring in clownfish // *Pigment Cell Melanoma Res.* 2019. Vol. 32. P. 391–402. DOI: 10.1111/pcmr.12766.
62. Scholander P. Secretion of gases against high pressures in the swimbladder of deep sea fishes. II. The rete mirabile // *Biol. Bull.* 1954. Vol. 107. P. 260–277. DOI: 10.2307/1538612.
63. Sköld H.N., Aspöngren S., Cheney K.L., Wallin M. Fish chromatophores – from molecular motors to animal behavior // *Int. Rev. Cell Mol.* 2016. Vol. 321. P. 171–219. DOI: 10.1016/bs.ircmb.2015.09.005.
64. Sowerby S.J., Edelwirth M., Heckl W.M. Self-assembly at the prebiotic solid–liquid interface: structures of self-assembled monolayers of adenine and guanine bases formed on inorganic surfaces // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102. P. 5914–5922. DOI: 10.1021/jp980684l.
65. Sowerby S.J., Heckl W.M. The role of self-assembled monolayers of the purine and pyrimidine bases in the emergence of life // *Orig. Life Evol. Biosph.* 1998. Vol. 28. P. 283–310. DOI: 10.1023/a:1006570726326.
66. Stoddard M.C., Eyster H.N., Hogan B.G. et al. Wild hummingbirds discriminate nonspectral colors // *PNAS*. 2020. Vol. 117. P. 15112–15122. DOI: 10.1073/pnas.1919377117.
67. Stuart-Fox D., Moussalli A., Whiting M.J. Predator-specific camouflage in chameleons // *Biol. Lett.* 2008. Vol. 4. P. 326–329. DOI: 10.1098/rsbl.2008.0173.
68. Teyssier J., Saenko S.V., Van der Marel D., Milinkovitch M.C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. Art. 6368. DOI: 10.1038/ncomms7368.
69. Théry M., Casas J. Visual systems: predator and prey views of spider camouflage // *Nature*. 2002. Vol. 415. P. 133. DOI: 10.1038/415133a.
70. Troha T., Drevenšek-Olenik I., Webba da Silva M., Spindler L. Surface-adsorbed long G-quadruplex nanowires formed by G:C linkages // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 7056–7063. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01222.
71. Williams T.L., Senft S.L., Yeo J. et al. Dynamic pigmentary and structural coloration within cephalopod chromatophore organs // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. Art. 1004. DOI: 10.1038/s41467-019-08891-x.