

УДК 577.323: 577.332

DOI: 10.17223/00213411/63/8/24

В.М. КОМАРОВ, А.А. САМЧЕНКО

**БИ-СТАБИЛЬНОСТЬ ПИРАМИДАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ  $\text{NH}_2$ -ГРУПП АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ И ЕЕ РОЛЬ В СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ГЕНОМНОЙ ДНК**

Рассмотрено влияние устойчивого  $sp^3$ -гибридного строения валентных орбиталей аминогрупп азотистых оснований на организацию скрытого полиморфизма водородного связывания уотсон-криковских пар. Используя методы компьютерной химии и сравнительной геномики, показана ключевая роль отличий полиморфизма АТ- и GC-пар в инициировании наблюдаемых структурно-функциональных особенностей геномной ДНК.

**Ключевые слова:** аминогруппа, непланарность азотистых оснований, уотсон-криковские АТ- и GC-пары, полиморфизм водородного связывания, ДНК, нуклеотидные треки, геном, ген, кодоны.

**Введение**

В истории развития отечественной молекулярной спектроскопии работы В.Г. Плотникова занимают особое место. Как специалист-химик свои исследования в области структурной химии и теории процессов безызлучательной дезактивации возбужденных электронных состояний органических соединений В.Г. Плотников начал еще в 60-е годы прошлого столетия. Это было время активного освоения в нашей стране представлений квантовой химии для решения разнообразных молекулярных задач. Выделяя специфику орбитальной природы нижних электронно-возбужденных состояний у разных типов молекул ему удалось развить здесь оригинальный и единый подход для оценки своеобразия соотношения констант скоростей внутренних и интеркомбинационных конверсий. Развитее им к началу 70-х годов эти представления оказались востребованными обширной статистикой экспериментальных данных, накопленных в лаборатории молекулярной спектроскопии НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва), по люминесцентным характеристикам разных классов ароматических и ненасыщенных соединений. Объединение в данном направлении усилий двух школ привело к созданию уникальной спектрально-люминесцентной систематики молекул (систематики Р.Н. Нурмухаметова, В.Г. Плотникова и Д.Н. Шигорина [1–4]), в которой наблюдаемые спектральные особенности многоатомных молекул впервые были увязаны с отличительным характером относительного расположения у них электронных состояний различной орбитальной природы.

Одному из авторов нынешней статьи (В.М.К.) в свое время посчастливилось работать вместе с В.Г. Плотниковым над детализацией электронного строения молекул класса ароматических и ненасыщенных аминов. Тогда впервые удалось показать, используя расчетные методы полуэмпирической квантовой химии, что появление  $\text{NH}_2$ -группы, имеющей пирамидальное строение своих валентных связей, в электронной системе молекул с сопряженными связями всегда сопровождается эффективным « $\sigma$ – $\pi$ -смешиванием электронов». Учет устойчивого  $sp^3$ -гибридного характера орбиталей аминогруппы дал весьма заметный вклад одно- и двухцентровых матричных элементов в спин-орбитальную связь нижних электронных  $S$ - и  $T$ -состояний в таких замещенных. Полученные значения энергии этой связи оказались лежащими в области  $1\text{--}3\text{ см}^{-1}$  и существенно превышали величину в  $0.3\text{ см}^{-1}$ , считавшуюся ранее характерной для энергии спин-орбитального взаимодействия чистых  $\pi$ -электронных состояний и определяемой преимущественно вкладом трехцентровых матричных элементов. Была также выявлена важная роль возникающей делокализации неподеленной пары  $l$ -электронов («lone»-pair electrons) атома азота в формировании смешанной,  $\pi/l$ ,  $\pi^*$ -природы нижних электронно-возбужденных состояний у этих соединений. Все полученные результаты [5–9] нашли свое подтверждение в наблюдаемых величинах радиационных времен жизни нижних  $T$ -состояний, в поляризации  $T \rightarrow S_0$ -переходов, в характере колебательной структуры электронных спектров поглощения и люминесценции молекул ароматических аминов. Развитее представления закрепились тогда в работах и других авторов [10, 11].

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала  
**«Известия высших учебных заведений. Физика»**  
осуществляется на платформе  
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU  
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>