

ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

ხელნაწერის უფლებით

ქეთევან ჯელილის ასული წაქაძე

წყალბადის იონების ზემოქმედება დნმ-ს მოლეკულაზე. სპექტროსკოპული

გამოკვლევა და

ელექტრონულ-კონფიგურაციული ანალიზი

სპეციალობა: 03.00. 02 ბიოფიზიკა

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ბიოლოგიურ მეცნიერებათა კანდიდატის

სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა

დოქტორი ვ.გ. ბრეგაძე

თბილისი _ 2006

ს ა რ ჩ ე ვ ი

შესავალი.

თავი I. ლიტერატურული მიმოხილვა.

1.1. დნმ-ს ორმაგი სპირალის ფიზიკური მახასიათებლები.

1.1.1. დნმ-ს მოლეკულის ცალკეული რგოლების დონორულ-აქცეპტორული თვისებები..

1.1.2. დნმ-ს ეფექტური დიამეტრი.

1.1.3. დნმ-ს პოლიელექტრული თვისებები.

1.2. დნმ-ს ორმაგი სპირალი სხვადასხვა გარემო პირობებში.

1.2.1 დნმ-ს ორმაგი სპირალის A,B და C კონფიგურაციები. .

1.2.2. მცირე იონების დნმ-სთან ურთიერთქმედების სხვადასხვა ტიპები.

1.2.3. მცირე ლიგანდების დნმ-სთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური მოდელი.

1.3. დნმ-ს შთანთქმის სპექტროსკოპია ულტრაიისფერ არეში.

1.3.1. დნმ-ს შთანთქმის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში.

1.3.2. ჰიპოქრომული ეფექტი.

1.4. წყალი და წყლის დისოციაციის პროდუქტები.

1.4.1. პროტონის ჰიდრატირებული ფორმები წყლის გარემოში.

1.4.2. პროტოლიზური წონასწორობების გამოკვლევა წყალხსნარებში. ხისტი და რბილი მჟავებისა და ფუძეების პირსონის კონცეფცია.

თავი II ექსპერიმენტული ნაწილი.

2.1 ექსპერიმენტის მეთოდები.

2.1.1. შთანთქმის სპექტროსკოპია ელექტრონული გადასვლების არეში.

2.1.2. სუსტი მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების

ულტრაიისფერი დიფერენციალური სპექტრომეტრია.

2.1.3. ფლორომეტრიის საფუძვლები.

2.2. ექსპერიმენტის აღწერა

2.2.1. ნულოვანი ხაზი.

2.2.2 მასალები და ხელსაწყოები.

თავი III. შედეგები და მათი მიმოხილვა.

3.1. წყალბადის იონების ადსორბცია **დნმ**-ს
ორმაგ სპირალზე.

3.2. წყალბადის იონების გავლენა **დნმ**-ს შთანთქმის
სპექტრზე ულტრაიისფერ არეში.

3.3 **დნმ**-ში ინტერკალირებული სადებავების გავლენა
 H^+ - **დნმ** უდს-ზე.

3.4. წყალბადის იონების გავლენა **დნმ**-ს
თერმოსტაბილობაზე.

3.5. H^+ - **დნმ**-ს ურთიერთქმედების
ელექტრონულ-კონფიგურაციული ანალიზი.

3.6. წყალბადის იონების მიერ მუტაციის გამოწვევის
რისკ-ფაქტორი **დნმ**-ს ორმაგ სპირალში.

დასკვნები .

ციტირებული ლიტერატურის სია.

შესავალი

თემის აქტუალობა. როგორც ცნობილია, ნუკლეინის მჟავები პოლიელექტროლიტებს წარმოადგენს, ამიტომ ისინი უკავშირდებიან სხვადასხვა ტიპის დამუხტულ ლიგანდებს, რაც მნიშვნელოვნად განაპირობებს მათი მეორადი სტრუქტურის პარამეტრებს და ფიზიოლოგიურ აქტივობას.

შეიძლება ითქვას, რომ **დნმ**-ს ურთიერთქმედებას ლითონთა იონებთან უკვე მრავალი სამუშაო მიეძღვნა და ეს საკითხი საკმაოდ ღრმად არის შესწავლილი [1_3], მაგრამ ამ მხრივ წყალბადის იონებთან დაკავშირებული შრომების რაოდენობა შედარებით ნაკლებია და აქ კვლავაც ბევრია შესასწავლი [4]

წყალბადის იონი ყველა სხვა ლიგანდისგან გამოირჩევა იმით, რომ მას არ გააჩნია ელექტრონული გარსი, რის გამოც ის ფაქტობრივად წერტილოვან დადებით მუხტს წარმოადგენს ყოველგვარი ელექტრონული ეკრანირების გარეშე. ეს კი მის უადრესად მაღალ ძვრადობასა და რეაქტიულობას განაპირობებს. მეორე მხრივ, წყალბადის იონი წყლის დისოციაციის პროდუქტია და ვინაიდან წყალი ყველა ცოცხალი ორგანიზმის უდიდეს ნაწილს შეადგენს, მათი გარკვეული რაოდენობა გარდაუვლად და ენდოგენურად არსებობს ყველა ცოცხალ ორგანიზმში. ორგანიზმში არსებობს უამრავი ბუფერული სისტემა, რომელიც უზრუნველყოფს მათს წონასწორულ pH7.4 კონცენტრაციას ცოცხალ ქსოვილებში როგორც უჯრედს შიგნით, ისე მის გარეთ.

უჯრედშიდა pH-ის გაზომვის მეთოდების შემუშავებასთან ერთად გაჩნდა საინტერესო მონაცემები ამ სიდიდის ცვლილების შესახებ უჯრედის დაყოფასთან და ავთვისებიან სიმსივნეებთან დაკავშირებით [5_9]. გამოირკვა, რომ მისი ცვლილება თუნდაც 0.05 ერთეულით იწვევს უმძიმეს შედეგებს ცოცხალი ორგანიზმებისთვის [10] მეორე მხრივ, დღეისათვის H⁺ იონებით დასხივება აქტიურად გამოიყენება ავთვისებიანი სიმსივნეების სამკურნალოდ. არსებობს მონაცემები იმის შესახებ, რომ პროტონების ნაკადს **დნმ**-ს ისეთივე დაზიანებების გამოწვევა შეუძლიათ, როგორც მაღალენერგიულ ტყვიის იონებს. ამდენად, აუცილებელია წყალბადის იონების **დნმ**-ზე ზემოქმედების უფრო გულდასმით შესწავლა და კორექტივების შეტანა მათი კლინიკური გამოყენების პრაქტიკაში. ასევე აქტუალურია ეს საკითხები კოსმოსური ექსპედიციების დროს, სადაც პროტონული დასხივებით გამოწვეული საფრთხე ჯერ კიდევ ბევრად უფრო ნაკლებად არის მიჩნეული, ვიდრე ის სინამდვილეშია [11].

ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, წყალბადის იონების ზემოქმედების შესწავლა **დნმ**-ს სტრუქტურასა და ფუნქციონირებაზე, ამ ზემოქმედების დამოკიდებულების

გამოვლენა გარემო პირობებზე (იონური ძალა, გარემოს დიელექტრიკული შეღწევადობა, დნმ-ს ნუკლეოტიდური თანმიმდევრობა, სხვა ლიგანდების არსებობა დნმ-ს მოლეკულაში) მოლეკულური ბიოლოგიისა და ბიოფიზიკის აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

სამუშაოს მიზნები და ამოცანები. წარმოდგენილი სამუშაო მიზნად ისახავდა წყალბადის იონების დნმ-ზე ზემოქმედების სპექტრალური და თერმოდინამიკური გამოვლინებების გამოკვლევას და წყალბადის იონების დნმ-ზე ზემოქმედების მექანიზმების დადგენას ფენომენოლოგიური ელექტრონულ-კონფიგურაციული ანალიზის საფუძველზე. აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დასახული იყო შემდეგი ამოცანების გადაწყვეტა:

– წყალბადის იონების მიერ დნმ-ს სპექტრალური და თერმოდინამიკური პარამეტრების ცვლილებების გამოვლენა;

– წყალბადის იონების მიერ დნმ-ს სპექტრალური და თერმოდინამიკური პარამეტრების ცვლილებების იონურ ძალაზე დამოკიდებულების შესწავლა;

– დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავების (ეთიდიუმ ბრომიდი, ნარინჯისფერი აკრიდინი) გავლენის შესწავლა წყალბადის იონებით გამოწვეულ დნმ-ს სპექტრალური და თერმოდინამიკური პარამეტრების ცვლილებებზე;

– წყალბადის იონების გავლენის შესწავლა დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავის (ეთიდიუმ ბრომიდის) ფლუორესცენციაზე.

– დნმ-ს ფუძეებს შორის წყალბადურ ბმებში მონაწილე ატომების ელექტრონული კონფიგურაციისა და წყალბადის იონების მიერ გამოწვეული მუხტების გადანაწილების ფენომენოლოგიურ ანალიზი;

– წყალბადის იონებით გამოწვეული მუტაციის რისკის რაოდენობრივი შეფასება მიღებული შედეგების საფუძველზე;

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე: წარმოდგენილი ნაშრომის მეცნიერული სიახლე მდგომარეობს შემდეგში:

– გამოვლენილია წყალბადის იონების მოძრავი ადსორბცია დნმ-ს ზედაპირზე;

– ახსნილია წყალბადის იონებით გამოწვეული სპექტრალური და თერმოდინამიკული ცვლილებების მკვეთრი შემცირება იონური ძალისაგან დამოკიდებულებით;

– მოცემულია პროტონის მიერ დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავის (ეთიდიუმ ბრომიდის და ნარინჯისფერი აკრიდინის) ფლუორესცენციის ჩაქრობის მექანიზმი;

– მოცემულია წყალბადის იონებით გამოწვეული დნმ-ს თერმული დესტაბილიზაციის ორმაგი მექანიზმი;

– ზოგიერთი გარდამავალი ლითონის იონების მიერ დნმ-ს თერმული დესტაბილიზაციის მოვლენა ახსნილია გამხსნელის პროტონიზაციით, რომელსაც ეს ლითონები იწვევენ;

– შემოტანილია დნმ-ს სტრესის ცნება, რომელიც ორმაგი პროტონული გადასვლით გამოწვეული მუტაციების რისკ-ფაქტორს ასახავს;

სამუშაოს სამეცნიერო და პრაქტიკული ღირებულება: მიღებულ შედეგები ხელს უწყობს დნმ-ს ორმაგი სპირალის სპექტრალური და თერმული თვისებების უკეთ გაგებას. აგრეთვე, ეს შედეგები კიდევ ერთხელ ადსტურებს, რომ დნმ მოქმედებს როგორც მუხტისა და ელექტრონული აღზნების ენერჯის გადამტანი მატრიცა. გარდა ამისა, მიღებული შედეგების გათვალისწინება სასურველია ავთვისებიანი სიმსივნეების ქიმიო- და ფოტოქიმიოთერაპიის ოპტიმალური რეჟიმების შემუშავებისთვის. წყალბადის იონებით გამოწვეული წერტილოვანი მუტაციების რაოდენობრივი შეფასება მნიშვნელოვანია სახეობათა ნახტომისებური ევოლუციის თეორიების ჩამოყალიბებისა და გაგებისთვის.

სამუშაოს აპრობაცია: ნაშრომში მოყვანილი ძირითადი შედეგები წარდგენილი იყო კონფერენციაზე “Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2006” ამერიკის შეერთებულ შტატებში (არიზონა, ტუსონი), ასევე ფიზიკის ინსტიტუტის ბიოლოგიური სისტემების ფიზიკის განყოფილების სხდომაზე და მოლეკულური ბიოლოგიისა და ბიოლოგიური ფიზიკის ინსტიტუტის სამეცნიერო საბჭოს სხდომაზე.

პუბლიკაციები: დისერტაციის მასალებზე გამოქვეყნებულია 4 შრომა. შრომების სია მოყვანილია ავტორეფერატის ბოლოს.

1. V. Bregadze, I. Khutsishvili, K. Tsakadze. “Double Proton Transfer in DNA: the Role of Ions, Ethanol, Polyethilenglycol, Protamines and Histones”. Bull. Georg. Acad. Sci. **173**, 1, 2006, 143-146;
2. V. Bregadze, E. Gelagutashvili, K. Tsakadze. “Glow Discharge Atomic-Emission Spectrometry. Application in Biology and Medicine”. Materials of Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Tucson, Arizona, 2006, 365-367;
3. V. Bregadze, K. Tsakadze. “The influence of Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} Ions on DNA Melting Temperature”. Bull. Georg. Acad. Sci. **174**, 1, 2006, 440-442;
4. K. Tsakadze, V. Bregadze. “Adsorption of H^+ Ions on DNA Surface”. Bull. Georg. Acad. Sci. **174**, 2, 2006;

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა.

დისერტაცია შედგება შესავლისგან, სამი თავისგან, დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის სიისგან. იგი მოიცავს 87 გვერდს, 28 ნახაზს, 5 ცხრილს და 126 დასახელების ციტირებული ლიტერატურის სიას.

თავი I. ლიტერატურული მიმოხილვა

I.1. დნმ-ს ორმაგი სპირალის ფიზიკური მახასიათებლები

I.1.1. დნმ-ს მოლეკულის ცალკეული რგოლების დონორულ-აქცეპტორული თვისებები.

დნმ-ს სხვადასხვა ლიგანდებთან ურთიერთქმედება მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ამ უკანასკნელის პოლიელექტროლიტურ და დინამიკურ მახასიათებლებზე. თავისი ბუნებით ეს ურთიერთქმედებები დონორულ-აქცეპტორული ბუნებისაა და შეიძლება გამოიხატოს იყოს როგორც იონების ადსორბციით **დნმ-ს** ზედაპირზე, ასევე იონ-**დნმ** კომპლექსების წარმოქმნით. ამ უკანასკნელის რაოდენობრივი მახასიათებელი კომპლექსის მდგრადობით

განისაზღვრება, რაც თავის მხრივ კომპლექსის სიცოცხლის ხანგრძლივობას განაპირობებს.

დეზოქსირიბონუკლეინის მჟავა (დნმ), წარმოადგენს ორგანიზმის მემკვიდრეობითი ინფორმაციის ძირითად მატარებელს. იგი შედგება ორი ანტიპარალელური პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვისგან, რომლებიც წარმოქმნიან ორმაგ სპირალს (ნახ1). თითოეული ჯაჭვი აგებულია ოთხი ტიპის ნუკლეოტიდისგან: ადენინი (A), გუანინი (G), ციტოზინი (C) და თიმინი (T). ნუკლეოტიდი შედგება 5'-მდგომარეობაში ფოსფორილირებული შაქრისაგან (β -D-რიბოზა რნმ-ის შემთხვევაში და β -D-დეზოქსირიბოზა დნმ-ის შემთხვევაში), რომელშიც C_1' ატომი გლიკოზიდური ბმით $C_1 - N$ დაკავშირებულია ერთ-ერთ ჰეტეროციკლურ აზოტოვან ფუძესთან (ნახ.2). ჰეტეროციკლურ აზოტოვან ფუძეებს კი წარმოადგენენ პურინები – ადენინი და გუანინი და პირიმიდინები – თიმინი და ციტოზინი [12,13].

აზოტოვანი ფუძეები მოქცეულია ორმაგი სპირალის შიგნით და ერთმანეთთან დაკავშირებულია წყალბადური ბმების მეშვეობით. ამასთან, ადენინის წინ ყოველთვის დგას თიმინი, ხოლო გუანინის წინ – ციტოზინი (კომპლემენტარობის პრინციპი). ნახ. 3-ზე ნაჩვენებია უოტსონ-კრიკის AT და GC წყვილების ლოკალური გეომეტრია [15]

დნმ-ს (ნუკლეოტიდების) დონორულ-აქცეპტორულ თვისებებს და ნუკლეოტიდების სპეციფიკური შეწყვილების უნარს წყალბადური ბმების წარმოქმნით ნუკლეოტიდებზე მუხტის სიმკვრივეების განაწილება განაპირობებს.

ნახ.4-ზე მოცემულია მუხტის სიმკვრივის განაწილება ნუკლეოტიდებზე, რომელიც გამოთვლილია დელ-რეს (σ -ელექტრონების წილი, სწორი შრიფტი) და ჰიუკელის (π -ელექტრონების წილი, დახრილი შრიფტიკურსივი) მეთოდით [16]. როგორც ვხედავთ, აზოტოვანი ფუძეები ერთდროულად წარმოადგენენ პროტონების დონორებსაც და აქცეპტორებსაც. პროტონის აქცეპტორებს ფუძეებში წარმოადგენენ N_1 , N_3 და N_7 ადენინში; N_3 , N_7 და O_6 გუანინში; O_2 და O_4 თიმინში და N_3 და O_2 ციტოზინში. ყველა ეს ატომი ატარებს უარყოფით მუხტს, რომელიც

იცვლება $-0.47e$ -დან (ციტოზინის O_2 ატომისთვის) $-0.65e$ -მდე (ციტოზინის N_3 ატომისთვის) [16].

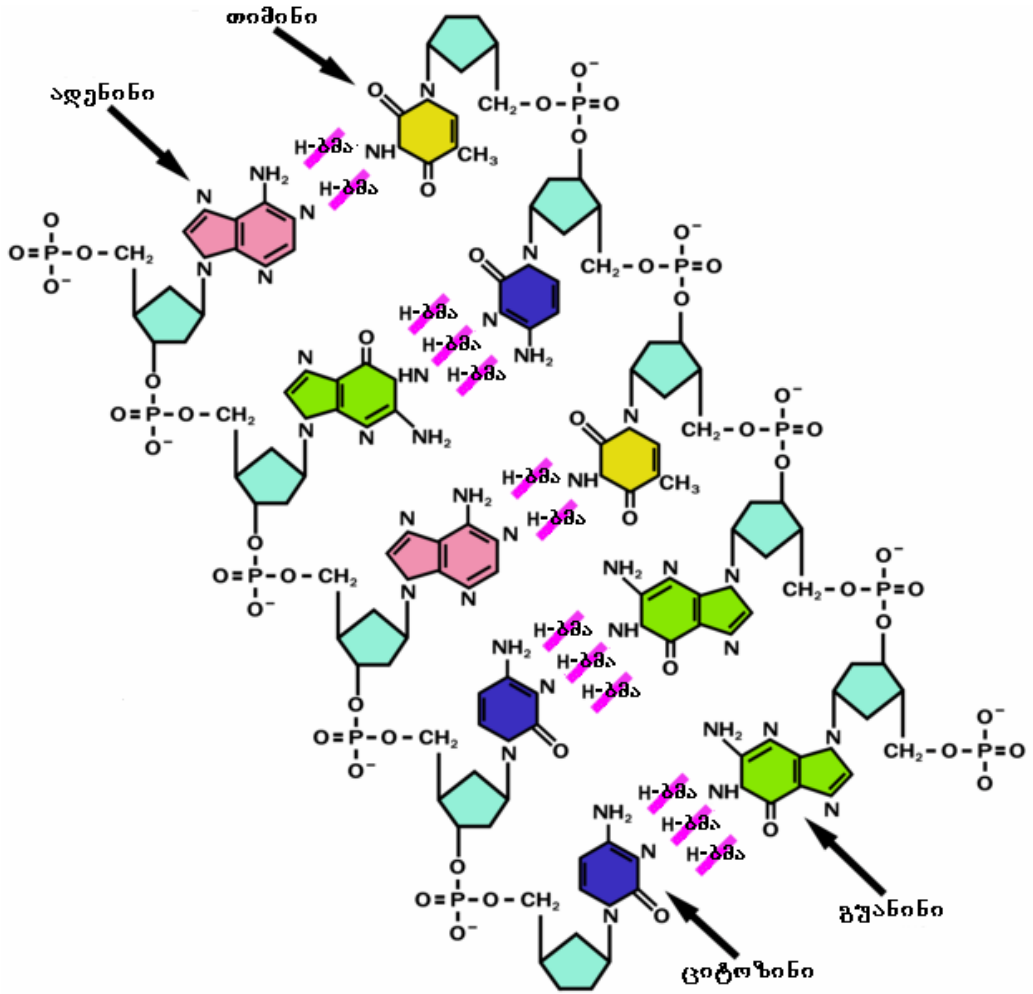
ნახ.5-ზე ნაჩვენებია ფუძეებზე პროტონის ბმის პოტენციური ადგილები, ხოლო ნახ.6-ზე კი ელექტროსტატიკური ველის პოტენციალური ენერჯის განაწილება თითოეული ფუძის შემთხვევაში [17.]

გარდა აზოტოვანი ფუძეებისა, დნმ-ს ზედაპირზე არსებობს უარყოფითად დამუხტული ატომები დეზოქსირიბოზაზე და ფოსფატურ ჯგუფებზე, რომელთა მუხტი $-0.83e$ –მდე აღწევს. ორმაგი სპირალის წარმოქმნისას ადენინის N_1 , გუანინის O_6 , თიმინის O_4 და ციტოზინის N_3 და O_2 მონაწილეობას იღებს ორმაგი ჯაჭვის ფუძეებს შორის წყალბადურ ბმებში (ნახ.3). ამგვარად, ორმაგი სპირალის შექმნის შემდეგ უარყოფითად დამუხტული თავისუფალი ატომებია N_3 და N_7 ადენინში; N_3 , და N_7 გუანინში და O_2 თიმინში. კვანტურ – ქიმიური გამოთვლები [18-20,21] აჩვენებს პროტონის აქცეპტორული უნარის მიხედვით ამ ატომების განლაგების (თანმიმდევრობას) ნატრიუმის იონებით არაეკრანირებული, ასევე ეკრანირებული B _ დნმ-თვის არის შემდეგი: $N_7G - N_3G - N_3A - O_2T - O_6G - N_7A$.

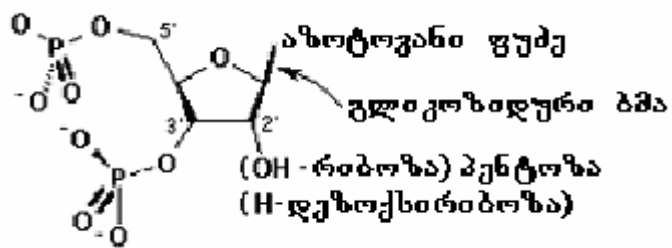
გეომეტრიული თვალსაზრისით, ადენინის N_3 და თიმინის O_2 უფრო მისაწვდომია ლიგანდებისთვის, ვიდრე გუანინის N_3 .

გარემო პირობებზე (ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევადობა, იონური ძალა, pH) დამოკიდებულებით თავისუფალ ნუკლეოტიდების წყალხსნარებში შეიძლება მოხდეს პროტონის გადასვლა ერთი ენდოციკლური აზოტიდან მეორეზე და ადგილი ჰქონდეს კეტო_ენოლურ (პურინებში) და ამინო_იმინო (პირიმიდინებში) ტაუტომერულ გადასვლებს (ნახ.7). ეს გადასვლები კი იწვევს კომპლემენტარული ფუძეების დონორულ-აქცეპტორული თვისებების ცვლილებას.

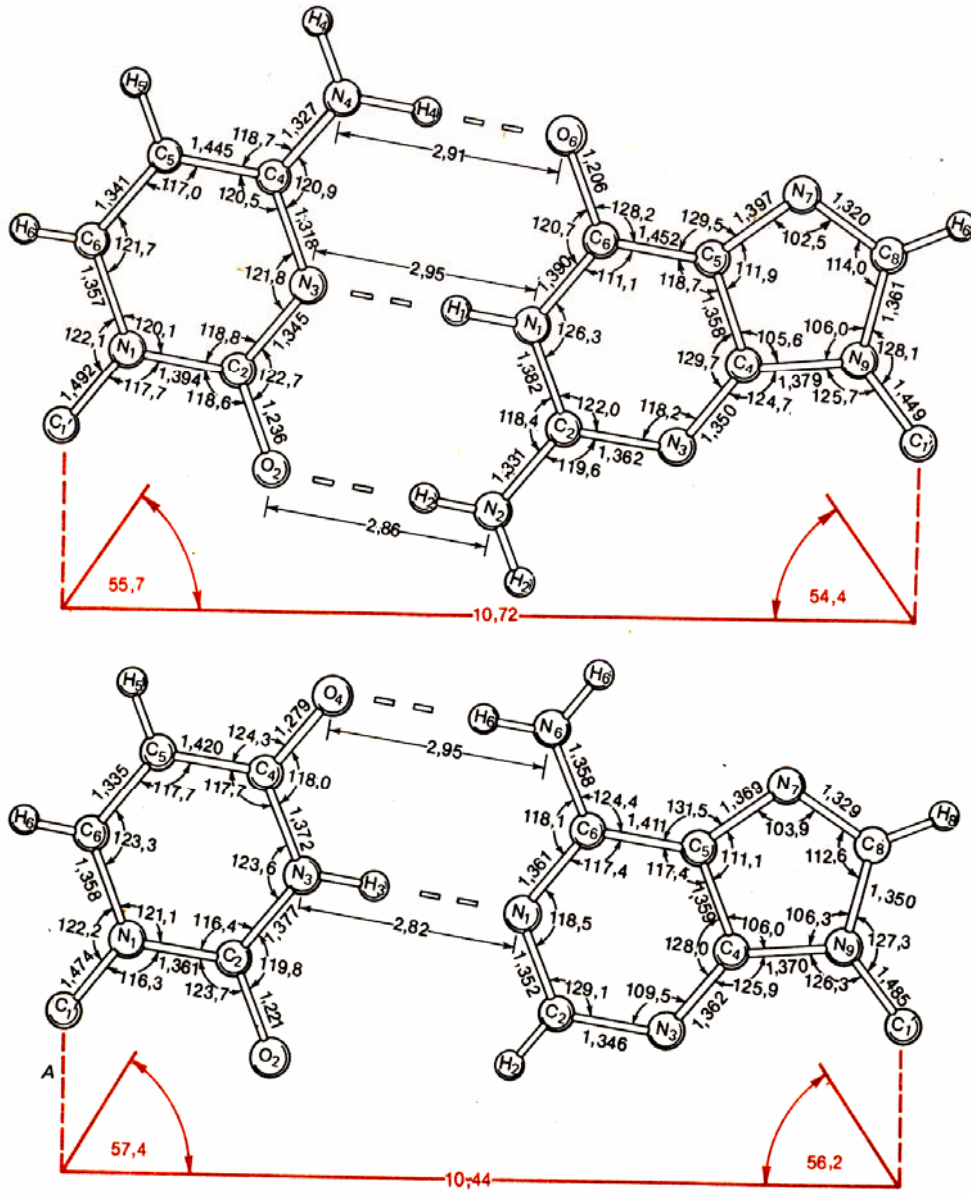
ტაუტომერული წყვილის გეომეტრია არ განსხვავდება უოტსონ-კრიკის წყვილის გეომეტრიისაგან და ამიტომ რეპლიკაციის ან ტრანსკრიპციის პროცესებში შეიძლება შეუმჩნეველი დარჩეს რეპარაციული სისტემისა და პოლიმერაზული ფერმენტების მიერ და შედეგად ადგილი ჰქონდეს მუტაციას [5,8,9,11,].



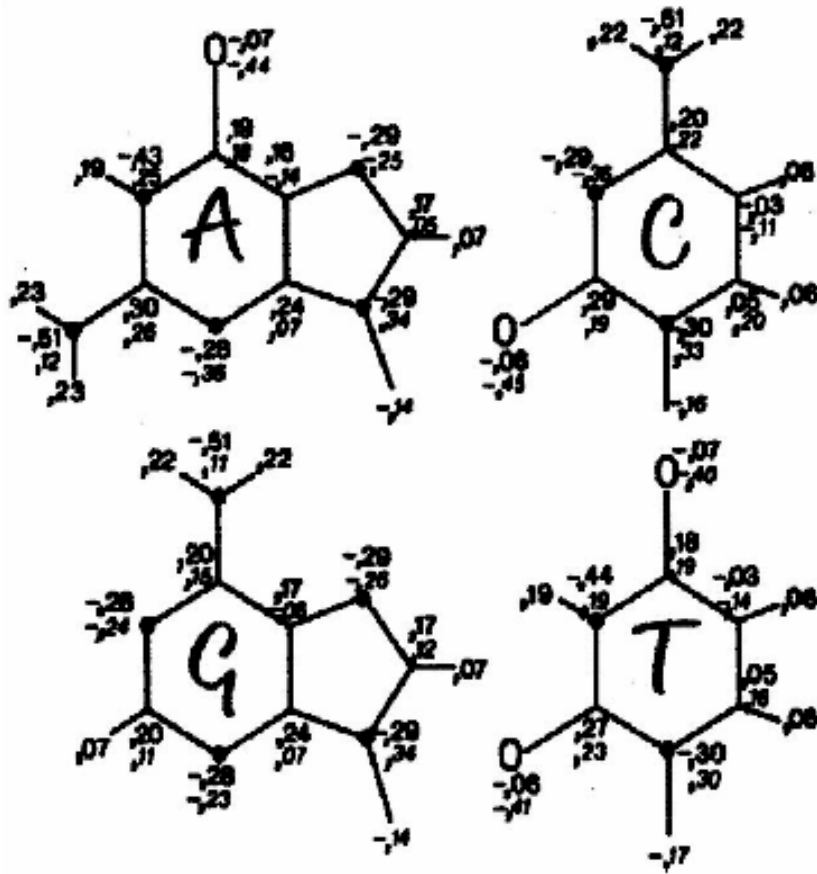
ნახ.1 დნმ-ს ორმაგი სპირალის ფრაგმენტი



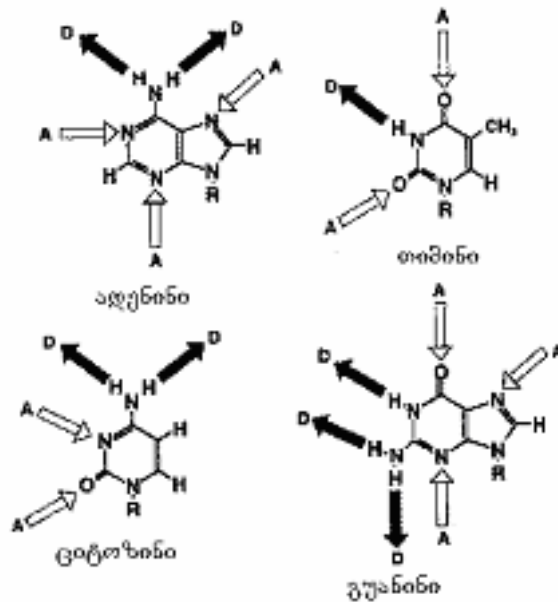
ნახ.2 კავშირები ნუკლეოტიდების ცალკეულ რგოლებს შორის.



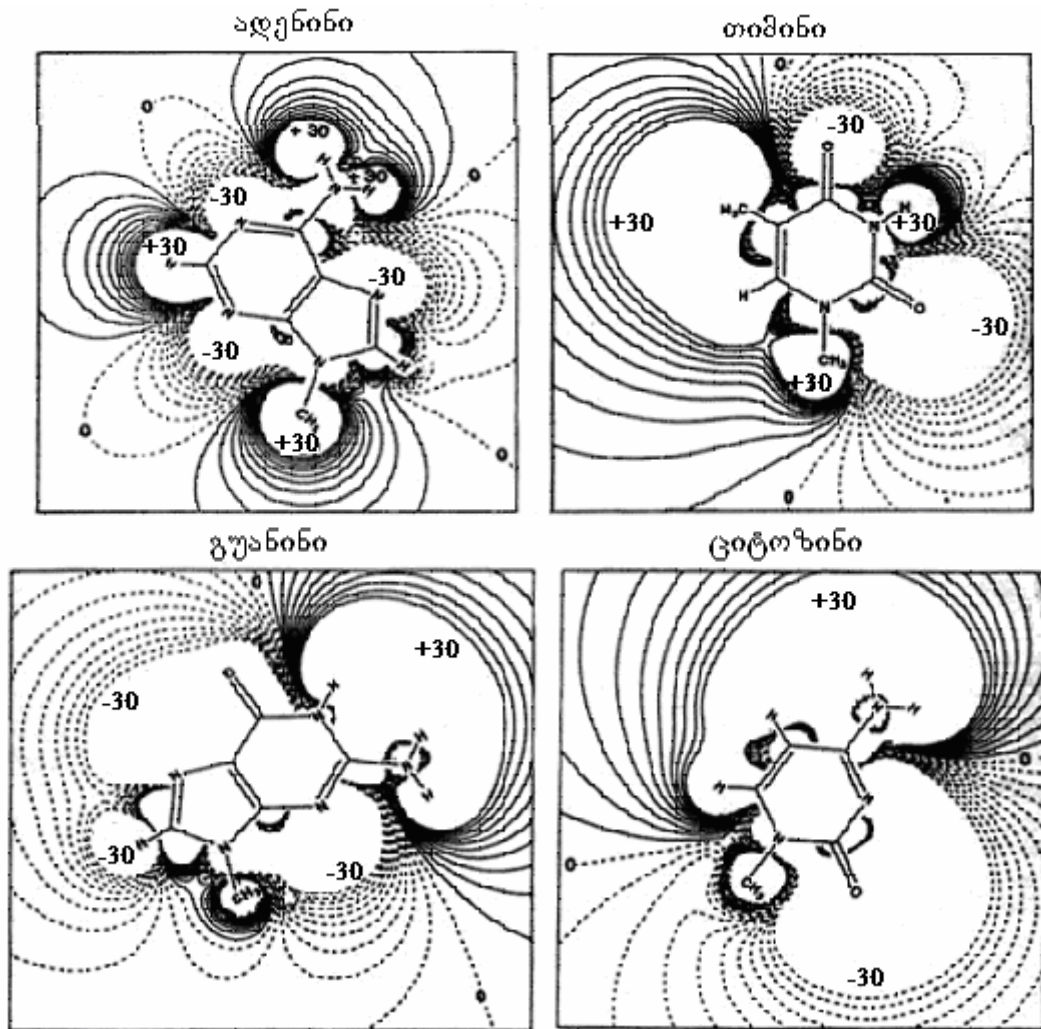
ნახ.3 უოტსონ-კრიკის წყვილების გეომეტრიული პარამეტრები.



ნახ.4 მუხტის განაწილება ადენინში (A), გუანიინში (G), ციტოზინში (C) და თიმიინში (T)



ნახ.5 პროტონის შეკავშირების პოტენციური ადგილები ცალკეულ აზოტოვან ფუძეებში.



ნახ.6 ელექტროსტატიკური ველის პოტენციალური ენერგიის განაწილება ცალკეულ ფუძეებში.

1.1.2. დნმ-ს ეფექტური დიამეტრი.

ორმაგი სპირალის ზედაპირზე განლაგებული ფოსფატური ჯგუფების გამო დნმ საკმაოდ დიდი მუხტის მქონე პოლიანიონს წარმოადგენს (2ე მუხტი ფუძეთა თითოეულ წყვილზე). ელექტრული ნეიტრალიზაციის პრინციპის თანახმად საპირისპიროდ დამუხტული იონების რაოდენობა დნმ-ს ზედაპირზე ან წყალხსნარში უნდა იყოს პოლიანიონის საკუთარი მუხტის ტოლი. დამუხტული ნაწილაკების – მაკრომოლეკულის და საპირისპირო იონების არსებობა დნმ-ს ზედაპირის მახლობლად ეგ. წ. ორმაგი ელექტრული ფენის წარმოქმნასთან მივყევართ. ეს ფენა დინამური სტრუქტურაა, რომელიც განიცდის ორი ურთიერთსაპირისპირო პროცესის – ელექტროსტატიკური მიზიდულობის და ხსნარში დიფუზიის გავლენას. ამ ორი პროცესის ერთობლიობის შედეგად ანტიიონების განაწილება აღარ არის თანაბარი. ცხადია, მაკრომოლეკულისგან დაშორებით მათი სიმკვრივე მცირდება. ამავე დროს, რაც მეტია ზედაპირული მუხტი, მით ნაკლებია ამ განაწილების სიგანე. გარდა ამისა, ის დამოკიდებულია, აგრეთვე, ხსნარის იონურ ძალაზე. რაც უფრო ნაკლებია ხსნარის იონური ძალა, მით მეტია მეტია მის გარემოში ანტიიონების განაწილების სიგანე. დნმ-სა და მის გარემოში არსებულ იონებს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ხარისხობრივი აღწერისთვის აუცილებელია შემოვიყვანოთ განსაკუთრებული სიდიდე – მაკრომოლეკულის ეფექტური დიამეტრი (ედ), რომელიც აღწერს მის გეომეტრიულ ზომას და ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას ხსნარში. [22] ნაშრომში განხილულია სხვადასხვა იონური ძალის ხსნარებში დნმ-ს ედ-ის შეფასების რამდენიმე მეთოდი. უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა მეთოდებით განსაზღვრული ოპტიმალური ედ-ები კარგ კორელაციაშია ერთმანეთთან. მაგალითად, 0.2M NaCl იონური ძალის დროს ეფექტური დიამეტრი არის 5 ნმ და დაახლოებით 15 ნმ, როცა იონური ძალაა 0.01.

1.1.3. დნმ-ს პოლიელექტრული თვისებები.

იმდენად, რამდენადაც დნმ წარმოადგენს ძლიერად დამუხტულ პოლიანიონს, მცირე კათიონებთან მისი ურთიერთქმედების აღწერისათვის მნიშვნელოვანი ხდება დნმ-ის პოლიელექტროლიტური ქცევის განხილვა.

მცირე ლიგანდებსა და დნმ-ის ურთიერთქმედებაზე ძლიერად მოქმედებს მისი ზედაპირის ელექტროსტატიკური პოტენციალი (ეპ), რომელიც განპირობებულია დნმ-ს დონორულ-აქცეპტორული ჯგუფების ჯამური მუხტით ეს კი, თავის მხრივ დამოკიდებულია როგორც ნუკლეოტიდურ შემადგენლობაზე და მათ თანმიმდევრობაზე, ისე ანტიონების კონცენტრაციაზე ხსნარში. აღსანიშნავია ისიც, რომ მუხტების განაწილება G – C (N₇O₆ HN₄) და C – G (N₄H.... O₆N₇) წყვილებში არ არის სიმეტრიული (– – + და + – – , შესაბამისად). A – T (N₇HN₆....O₄) და T –A (O₄....HN₆N₇) წყვილებში კი მუხტების განაწილება სიმეტრიულია და, შესაბამისად – ერთნარი (– + –) [23].

ზოგადად, მუხტის სიმკვრივე მოცემულ წერტილში ელექტროსტატიკური ველის პოტენციალის (φ) დივერგენციასთან დაკავშირებულია პუასონის განტოლებით [24]:

$$d^2\phi/dx^2 = \rho/\varepsilon, \quad (1)$$

სადაც ρ მუხტის სიმკვრივეა, ε – დიელექტრიკული შეღწევადობა χ წერტილში. ρ იონების კონცენტრაციისა (n_i) და თითოეული მათგანის მუხტის (z_i) ფუნქციაა:

$$\rho = \sum_i z_i e n_i ,$$

სადაც e ელექტრონის მუხტია. იმ შემთხვევაში, როდესაც დადებითი და უარყოფითი მუხტების სიდიდეები ერთნაირია და მათი განაწილება ბოლცმანის კანონს ემორჩილება:

$$n_+ = n_0 \exp(-ze\phi/kT), \quad \text{ხოლო} \quad n_- = n_0 \exp(ze\phi/kT), \quad (2)$$

პუასონის ფუნქციას პუასონ-ბოლცმანის (pb) განაწილება ეწოდება. პუასონ-ბოლცმანის განაწილების ზოგადი ანალიზური ამონახსნი არ არსებობს.

ფრანკ-კამენეცკის მიერ შემოთავაზებულ მოდელში [24,25] დნმ განხილულია როგორც თანაბრად დამუხტულ ცილინდრი და არ არის გათვალისწინებული ცალკეული იონების ზომა, ე.ი. ხსნარს განვიხილავთ, როგორც უწყვეტად

დამუხტულ გარემოს (ნახ.8). ამ შემთხვევაში პუასონ_ბოლცმანის განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:

$\varphi'(r) + r^{-1}\varphi'(r) = \xi^2 sh\varphi(r)$ – დეზაი_ჰიუკელის განტოლება სასაზღვრო პირობებით $\varphi'(a) = 2q/a; \varphi(r) \rightarrow 0, r \rightarrow R$, სადაც, ξ დეზაის ეკრანირების პარამეტრია, $\xi^{-1} = r_D = (8\pi l_B \rho_o)^{-1/2}$ კი დეზაის რადიუსი. $l_B = e^2/DkT$ – ბიერუმის სიგრძე, რომელიც იმ მანძილის ტოლია, რომელზეც ორი პროტონის ურთიერთქმედების ენერგია სითბური მოძრაობის საშუალო ენერგიის, kT -ს რიგისაა. a – ცილინდრის რადიუსი; ხოლო R ცილინდრისაგან უსასრულოდ დაშორებული წერტილი. q არის ცილინდრის ზედაპირზე მოთავსებული უარყოფით მუხტების უგანზომილებო წრფივი სიმკვრივე:

$$q = 2 \pi a l_B s = l_B / b$$

b ცილინდრის მონაკვეთის სიგრძეა, რომელზეც ლოკალიზებულია e მუხტი. დნმ-ს შემთხვევაში b არის ღერძის გასწვრივ ორ ელექტრულ მუხტს შორის საშუალო მანძილი. ოთახის ტემპერატურაზე წყლის დიელექტრიკული შეღწევადობაა $D=80$, $l_B=7\text{\AA}$. B-დნმ-ს შემთხვევაში, $2b=3.4\text{\AA}$ და $q=4.2$. შრომებში [24,25] განხილულია პუასონ_ბოლცმანის განტოლება სასრული იონური ძალისათვის და “გაზური” მიახლოების საფუძველზე გამოთვლილია ელექტროსტატიკური პოტენციალი პოლიიონის ზედაპირზე. პარამეტრების ნებისმიერი მნიშვნელობისათვის პუასონ_ბოლცმანის განტოლებას ანალიზური ამოხსნა არა აქვს. პი-დელოკალიზებული ელექტრონული ღრუბელი საშუალებას იძლევა დნმ-ს მოლეკულა განვიხილოთ როგორც უწყვეტი ცილინდრული დამუხტული ზედაპირი.

მენინგის კონდენსაციის თეორიის თანახმად [26_29], პოლიიონის ზედაპირისთვის ამ განტოლებაში შემოტანილია შემდეგი სასაზღვრო პირობები:

$$\varphi'(a) = 2q^* / a, \text{ სადაც } q^* = -1 \text{ თუ } q < 1 \text{ და } q^* = 1 \text{ თუ } q > 1$$

ამ თეორიის თანახმად, ძლიერად დამუხტულ ჯაჭვებზე ($q > 1$) (სწორედ ასეთს წარმოადგენს დნმ) იონები კონდენსირდებიან და ამცირებენ მუხტის სიმკვრივეს $q=1$ –მდე, მაგრამ [30,31,] შრომებში პუასონ_ბოლცმანის განტოლების საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ ცილინდრის რადიუსი (R_m), რომლის შიგნით არიან პოლიიონის

მუხტის მაკომპენსირებელი იონები, ხსნარის უსასრულო განზავებისას უსასრულოდ იზრდება. მართალია, პოლიიონის ზედაპირზე არ ხდება იონების კონდენსაცია, მაგრამ ნაჩვენებია, [31,32], რომ ცილინდრის ზედაპირის უშუალო მახლობლობაში იონების კონცენტრაცია არ არის დამოკიდებული იონურ ძალაზე და დნმ-სათვის ~3 მოლის ტოლია.

[39_41] შრომებში გამოთვლილია ფუძეების ელექტროუარყოფით ატომებთან სტერიულად მისაწვდომი ფართობი და მათი ელექტროსტატიკური პოტენციალი. მათი მონაცემებით, გუანინის N_7 , აგრეთვე, სტერიულად ყველაზე უფრო მისაწვდომიც არის, ხოლო სხვა ატომებისთვის სხვადასხვა ადგილს იკავებენ სტერიული მისაწვდომობისა და პოტენციალის ფარდობით რიგში.

მისაწვდომი ფართობი (Å^2)

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

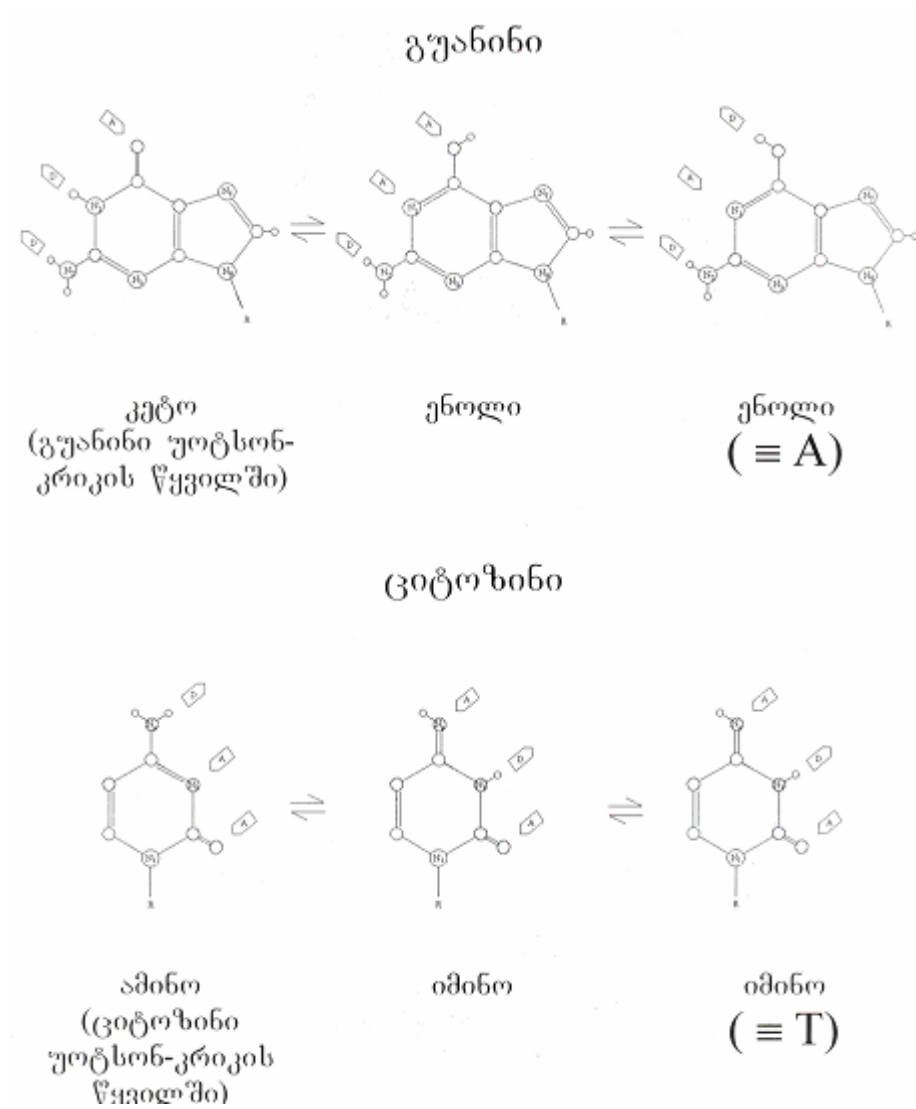
4.1 2.6 2.6 2.2 1.0 0.9 0.9 0.7 0.0 0.0

ელექტროსტატიკური პოტენციალი (კკალ/მოლი)

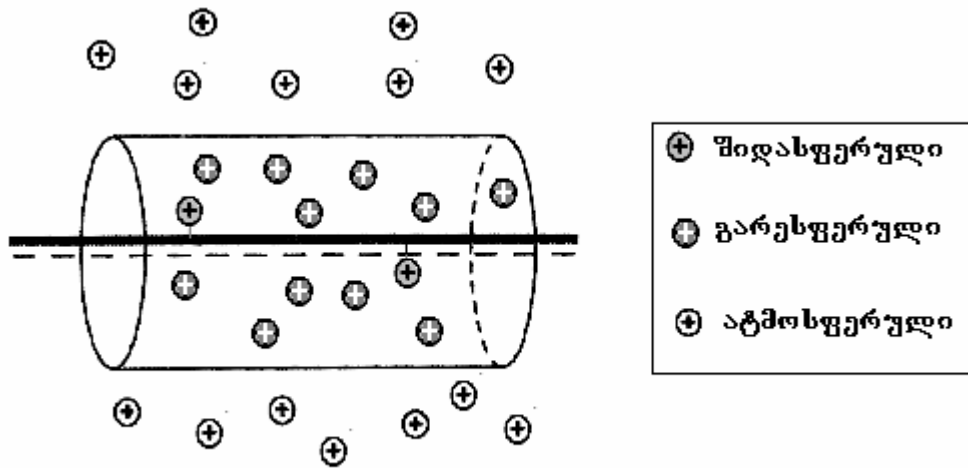
$N_7(G) > N_3(G) > N_3(A) > O_2(T) > O_6(G) > N_7(A) > O_2(C) > C_8(C) > O_4(T) > C_8(A)$

-683 -670 -668 -663 -654 -650 -645 -630 -612 -610

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



ნახ.7 ფუძეების კეტო-ენოლური და ამინო-იმინური ტაუტომერიზაცია. ისრები A და D ნიშნებით მიუთითებს ატომთა იმ ჯგუფების დონორულ და აქცეპტორულ ბუნებას, რომელთაც შეუძლიათ წყალბადური ბმის წარმოქმნა.



ნახ.8 ჰიპოთეტური ცილინდრული ზედაპირი, რომელიც განსაზღვრავს დნმ-ს ეფექტურ დიამეტრს და ანტიიონების დნმ-სთან შეკავშირების ტიპები

2. დნმ-ს ორმაგი სპირალის სხვადასხვა გარემო პირობებში.

I.2.1. დნმ-ს ორმაგი სპირალის A, B, და C კონფიგურაციები.

ისევე, როგორც ყველა ბიომაკრომოლეკულის, დნმ-ს ბიოლოგიური ფუნქციონირებაც განისაზღვრება მისი სივრცული კონფიგურაციით. დნმ-ს მეორადი სტრუქტურის სტაბილიზაცია ხდება წყალბადური ბმებით აზოტოვან ფუძეებს შორის.

ბუნებრივი დნმ სხვადასხვა გარემო პირობებში შეიძლება არსებობდეს სხვადასხვა ფორმაში. A, B და C ორმაგი სპირალის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით მიღებული დამახასიათებელი პარამეტრების საშუალო მნიშვნელობები [33_35] მოცემულია ცხრილში1.

ცხრილი.1 A, B და C ორმაგი სპირალის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით მიღებული დამახასიათებელი პარამეტრების საშუალო მნიშვნელობები

სტრუქტურის ტიპი	მანძილი მეზობელ ფუძეთა წყვილს შორის $\overset{\circ}{A}$	მეზობელ ფუძეთა წყვილის მობრუნების კუთხე	ღარების სიგანე $\overset{\circ}{A}$		ღარების სიღრმე, $\overset{\circ}{A}$		მანძილი მეზობელ ფოსფატურ ჯგუფებს შორის, $\overset{\circ}{A}$
			მცირე	დიდი	მცირე	დიდი	
A	2.56	32.7	11.0	2.7	2.8	13.5	5.9
B	3.38	36.0	5.7	11.7	7.5	8.5	7.0
C	3.32	38.6	4.8	10.5	7.9	7.5	-

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ლიგანდების ურთიერთქმედება სხვადასხვა ფორმის **დნმ**-თან განსხვავებული იქნება. მაგალითად, ჰიდრატირებული იონისათვის, რომლის რადიუსი $\sim 7.5 \overset{\circ}{A}$ -ია, B და C ფორმის **დნმ** -თან ურთიერთქმედება შესაძლებელი იქნება მთავარი ღარიდან, ხოლო A ფორმის **დნმ**-თან კი მინორული ღარიდან.

ელექტრონულად დონორული და აქცეპტორული (ედა) ჯგუფების ურთიერთგანლაგება და გახსნილობა დამოკიდებულია არამარტო ორმაგი სპირალის ფორმაზე, არამედ ფუძეთა წყვილების თანმიმდევრობაზე. (CGCGAATTCGCG) B დოდეკამერის კრისტალის რენტგენულ-სტრუქტურული ანალიზით დიკერსონმა და სხვებმა [36,37] ჩაატარეს სპირალის ლოკალური გაზომვები, მაგალითად, სპირალის ბრუნვის კუთხე იცვლება 32.2 ± 2.1 -დან (A6/T19) 44.7 ± 5.4 -მდე (G10/C15). დოდეკამერისთვის საშუალო კუთხე უდრის 36° . ეს შეესაბამება **დნმ**-ს B ფორმას ბოჭკოში. ანალოგიური სიტუაციაა დაფიქსირებული სპირალის გასწვრივ ფუძეთა წყვილებს შორის მანძილის გაზომვისას. ეს მანძილი შეიძლება იცვლებოდეს 3.14 ± 0.02 -დან (T8/A17) 3.56 ± 0.07 -მდე (C9/G16), 3.38 საშუალო მნიშვნელობით. იმავე ჯაჭვისთვის P – P მანძილი არ წარმოადგენს გამონაკლისს; ის აგრეთვე იცვლება 6.17 –დან (C21/G22) 7.12 (G16/A17)-მდე.

დნმ-ს ორმაგი სპირალის წარმოქმნისას მისი ელექტროუარყოფით ატომები განსხვავებულად მისაწვდომნი ხდებიან მცირე მოლეკულებისა და იონებისათვის. [38] შრომაში განხილულია **დნმ** -ის A და B ფორმების და **დნმ** -ის ერთმაგი ჯაჭვის ზედაპირები, რომლებიც მისაწვდომია სხვადასხვა რადიუსის წარმოსახვითი

სფეროსათვის, ფოსფატური ჯგუფების, ფუძეების, შაქრის ნაშთების მიერ დაკავებული ფართობები **დნმ**-ს ორმაგი სპირალის და ერთმაგი ჯაჭვის ზედაპირებზე საკმაოდ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. **დნმ** -ის ორმაგი სპირალის ზედაპირის 45%-ს იკავებენ ფოსფატები, 20%-ს _აზოტოვანი ფუძეები, 35%-ს შაქრის ნაშთები. **დნმ** -ის ერთმაგი ჯაჭვის 20%-ს იკავებენ ფოსფატები, 50%-ს _ ფუძეები, 30%-ს კი _ შაქრის ნაშთები.

ცხრილი 2 გვიჩვენებს **დნმ**-ს და რნმ-ის ზოგიერთ დინამიკურ მახასიათებელს [34]. დინამიკური და თერმოდინამიკური (წონასწორული) მახასიათებლების შედარებით შესაძლებელია გარკვეული კორელაციის დადგენა, რაც საშუალებას მოგვცემს, ვივარაუდოთ, რომ თუ მცირე ამპლიტუდის მქონე ატომთა ჯგუფების აღზნებისათვის საკმარისია სითბური ენერგია ($RT=0.6$ კკალ/მოლი, 208 სმ⁻¹ $T=300K$), $B \rightarrow A$ და $B \rightarrow Z$ გადასვლებისათვის საჭიროა შედარებით მეტი ენერგია, ანუ საჭიროა მოხდეს გარემოცვის (ტენიანობა, იონური ძალა, ეთანოლი, გარდამავალი მეტალის იონები და ა.შ.) ცვლილება. ამგვარად, **დნმ**-სა და სხვადასხვა სახის მცირე ლიგანდების, კერძოდ, დადებითი იონების ურთიერთქმედების შედეგად **დნმ**-ში გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებების მოდელირებისათვის აუცილებელია, დადგინდეს კორელაცია ენერგიასა და **დნმ** – დადებითი იონი კომპლექსების სიცოცხლის დროებსა და **დნმ**-ს დინამიკურ მახასიათებლებს შორის [41,42].

ცხრილი 2. დნმ-ს შიდა მოძრაობის მახასიათებლები

მოძრაობის ტიპი	დრო, წმ	აღზნების ენერგია, კკალ/მოლი
1. ატომთა მცირე ამპლიტუდის რხევითი მოძრაობები (დაახლოებით $0,1 \text{ \AA}$) დნმ -ს შიგნით	10^{-14} — 10^{-13} (3500-300სმ ⁻¹)	$RT(T=300^{\circ}K)=$ $0.6(210 \text{ სმ}^{-1})$
2. ფუძეების, შაქრების და ფოსფატების შემოსაზღვრული მოძრაობები წონასწორული მდგომარეობის მიმართ (ორმაგი სპირალის ტორსიონული რხევები)	10^{-10} — 10^{-8}	
3. ფუძეების, შაქრების და ფოსფატების დიდი ამპლიტუდის რხევები, რომლებიც დაკავშირებულია ორმაგი სპირალის ერთი ფორმიდან მეორე ფორმაში გადასვლასთან	10^{-7} — 10^{-5}	5-6 _ $B \rightarrow A$ გადასვლაზე 21 _ $B \rightarrow Z$ გადასვლაზე [41]

<p>4. ΔG თავისუფალი ენერგიის ცვლილება, რომელიც საჭიროა ორჯაჭვიან რნმ-ში ფუძეთა წყვილების გახსნისათვის 25°C-ზე, კკალ/მოლი. [42]</p> <p> $\begin{array}{l} \text{GC} \left(\begin{array}{c} \text{G} - \text{G} - \text{G} \\ \quad \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array} \right) \text{ და} \\ \text{AU} \left(\begin{array}{c} \text{A} - \text{A} - \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{U} - \text{U} - \text{U} \end{array} \right) \end{array}$ </p>	<p>$\sim 3 \cdot 10^{-6}$ ო</p> <p>$\sim 10^{-8}$ ო</p>	<p>7.5</p> <p>4.0</p>
---	---	-----------------------

1.2.2. მცირე იონების დნმ-სთან ორთიერთქმედების სხვადასხვა ტიპები.

ნაჩვენებია, რომ Na^+ -ის დნმ-ს პოლიონთან ასოციაციის დროს ფოსფატური მუხტის კომპენსაციის ხარისხი $75 \pm 10\%$ -ზე მაღლა არ ადის [43]. მსგავსი შედეგები იქნა მიღებული დნმ-სთან Mg^{2+} -ის ურთიერთქმედების შესწავლის დროსაც. დნმ-ს Mg^{2+} -ით დიალიზ-კონტროლირებული ტიტრირების დროს მარილის 1:1 თანაფარდობის დროს დნმ-ს მუხტის ნეიტრალიზაცია მასთან დაკავშირებული Mg^{2+} -ის მიერ 85-86%-მდე ადიოდა [44,45]. პირდაპირი ბმრ გაზომვებით იქნა დამტკიცებული, აგრეთვე, მინიმალური, ნულისგან განსხვავებული მუხტის წილი, რომელიც არ არის დამოკიდებული ანტიიონების კონცენტრაციაზე კოხალტისა და მანგანუმის პოლიფოსფატური სისტემებისთვისაც [46].

ზოგადად და დნმ-ს კერძოდ, გარემოში, რომელიც შეიცავს მხოლოდ მცირე კათიონების ერთ გარკვეულ სახეს, მაგალითად, Na^+ -ს ან Mg^{2+} -ს, გააჩნიათ დამუხტული ნაწილი, რომელიც ერთეულზე ნაკლებია, მაგრამ ნულისგან საკმაოდ განსხვავებულია. მონაცემები აჩვენებს კიდევ მეტ, მეტად დაზუსტებულ განზოგადებას; ყველა შემთხვევაში დამუხტული ნაწილის სიდიდე დამოკიდებულია მხოლოდ ანტიიონის ვალენტობაზე და პოლიელექტროლიტის მუხტის აქსიალურ სიმკვრივეზე. თუ b აქსიალურ მუხტებს შორის საშუალო მანძილია (დნმ-ს ჯაჭვის ღერძის გასწვრივ, კონტურის ღერძის გასწვრივ უფრო მოქნილი პოლიმერებისთვის), და უგანზომილებო სტრუქტურული პარამეტრი ξ განისაზღვრება როგორც მუხტის სიმკვრივის პროპორციული სიდიდე:

$$\xi = q^2 / ekTb \quad (1)$$

სადაც პროტონული b მუხტია, ε – ხსნარის მოცულობითი დიელექტრიკული მუდმივა, k – ბოლცმანის მუდმივა, ხოლო T – კელვინის ტემპერატურა, მაშინ დაკვირვების შედეგის რაოდენობრივი ფორმულირება იქნება ის, რომ გაჯერებული მუხტის წილი ტოლია $(N\xi)^{-1}$, სადაც N ანტიონის ვალენტობას აღნიშნავს (ნიშნის გარეშე). წყლისთვის 25°C -ზე $b=(7.1/b)$, თუ \AA –ში იზომება (ტემპერატურული დამოკიდებულება უმნიშვნელოა და მრავალი მოსაზრების გამო, შეიძლება უგულებელყოფილ იქნას). **დნმ**-ს B ფორმის ბიჯის სიდიდე აზოტოვან ფუძეებს შორის, ანუ ფოსფატურ ჯგუფებს შორის მანძილი 3.4\AA -ია. ესე იგი, მისთვის $b 1.7 \text{\AA}$ –ის ტოლია და $b_{\text{ფს}}=4.2$. აქედან, **დნმ**-ს მუხტის სიმკვრივე Na^+ -იან და Mg^{2+} -იან წყალხსნარებში შესაბამისად 0.24 და 0.12 -ის ტოლია.

ამგვარად, ანტიონების კონდენსაციის განმარტება შეიძლება ასე ჩამოვაყალიბოთ: N ვალენტობის ანტიონების პოლინეკლეოტიდებთან შეკავშირების ტიპს კონდენსაცია ეწოდება, თუ იმ გარემოში, რომელიც ერთი სახის ანტიონებს შეიცავს, პოლინეკლეოტიდის მუხტის წილი მუდმივი სიდიდეა $(N_b)^{-1}$ ფართო კონცენტრაციულ ინტერვალში.

კონდენსირებული ანტიონების დეჰიდრატაციის ხარისხი და მათი ლოკალიზაცია ცალკეულ ჯგუფებთან, რაც მოლეკულის სიმკვრივეს განაპირობებს, შეიძლება განისაზღვროს როგორც მუხტის მატარებელი ჯგუფების ბუნებით, ასევე თვით ანტიონებით [47]. ერთი უკიდურესობის დროს, ანტიონი შეიძლება იყოს სრულად დეჰიდრირებული და პირდაპირ უერთდებოდეს რამდენიმე დამხტულ ჯგუფს მის მახლობლობაში. პოლიფოსფატურ ჯაჭვზე კონდენსირებული Mn^{2+} -ის და Co^{2+} -ის იონების ნახევარი სწორედ ასეა დაკავშირებული [46]. მეორე უკიდურესობის შემთხვევაში, როგორც ამბობენ, კონდენსირებული ანტიონი „დელოკალიზებულია“. ის სრულად ჰიდრატირებულ მდგომარეობაში რჩება მხოლოდ წყლის მოლეკულების გარემოცვაში და შეუფერხებლად და ქაოსურად მოძრაობენ პოლიონის ჯაჭვის მთელ სიგრძეზე. თუ, მაგალითად, პოლიფოსფატზე კონდენსირებული Mn^{2+} -ის და Co^{2+} -ის იონების ნახევარი, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, სრულიად დეჰიდრატირებულია, მეორე ნახევარი ჰიდრატული შრის შიგნით რჩება [46]. ბმრ რელაქსაციის გაზომვებმა აჩვენა, რომ **დნმ**-ზე კონდენსირებული თითქმის

ყველა Na^+ -სა და Rb^+ -ის იონი თითქმის შეუფერხებლად მოძრაობს მის გასწვრივ [48]. მხოლოდ ძალიან მცირე თავისებურებებია გამოვლენილი დნმ-სთან დაკავშირებული ტუტე მეტალების იონების დიფერენციალური დიალიზის ექსპერიმენტებში, სადაც ნაჩვენებია იყო, რომ Li^+ -ის და K^+ -ის იონებსაც დელიკალიზებული დაკავშირება ახასიათებს. Mn^{2+} -ის და Ca^{2+} -ის პოლი A და პოლი C-სთან კავშირების რელაქსაციის კინეტიკის შესწავლამ აჩვენა, რომ მასზე გავლენას ახდენს დიფუზია. ეს შედეგი კარგად ეთანხმება ამ ტუტე მეტალების დელიკალიზებულ მოძრაობას და სრულიად არ ეთანხმება პოლინიკლეოტიდის გარკვეულ უბნებთან მჭიდრო დეჰიდრატაციულ კავშირს [49]. არ არსებობს საფუძველი ჩავთვალოთ, რომ **dnm-s** SemTxvevaSi saqme sxvanairad iqneba. amgvarad, Zalian mcire dilatometrული ეფექტი, რომელიც ნანახი იქნა Mg^{2+} -ის დნმ-სთან კავშირის შემთხვევაში, პირდაპირი მაჩვენებელია იმისა, რომ Mg^{2+} - იონები დნმ-ს თითქმის ყოველგვარი დეჰიდრატაციის გარეშე უკავშირდება [44, 50].

უნდა აღინიშნოს, რომ თუ იონის მონომერთან შეწყვილება თუნდაც მცირე გაფართოებას ექვემდებარება, პოლიმერზე დელიკალიზაციას მაინც ექნება ადგილი კულონური ველების შორ მანძილებზე ურთიერთგადაფარვის გამო. მჭიდრო, დელიკალიზებული კავშირების (ადგილზე მიერთება) წარმოქმნა მოსალოდნელია პოლიელექტროლუტებისთვის, რომლებსაც მონოვალენტური დამუხტული ჯგუფები გააჩნია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ჯაჭვი საკმაოდ მოქნილია, ან თუ მეზობელი დამუხტული უბნები საკმაოდ ახლოს არის ერთმანეთთან იმისათვის, რომ ორმა ან მეტმა ჯგუფმა შესძლონ კოოპერირება კათიონის ერთ ადგილზე დასაკავებლად. ანუ, როდესაც „მონომერი“ სინამდვილეში ეფექტურად მრავალვალენტურია [51]. გაფართოებული პოლინიკლეოტიდური კონფორმაცია ამ მოთხოვნას არ აკმაყოფილებს [44,52]. დიფერენციალური დიალიზის გამოკვლევამ უარყო ტუტე, ან ტუტე-მიწა მეტალების მნიშვნელოვანი დაკავშირება ფუძეებთან წყალხსნარებში [53].

პოლიელექტროლიტ-ანტიონის კავშირსა და საპირისპირო ნიშნით დამუხტულ პატარა იონების ასოციაციურ რექაციებს შორის თვისობრივი განსხვავება, როგორც ფიზიკური კვლევების ობიექტი, უაღრესად მნიშვნელოვანია.

ეს უკანასკნელი მასათა ურთიერთქმედების კანონს ემორჩილება. იონების შეწყვილების არე და კომპლექსის სიმჭიდროვე ერთმანეთისგან განუყოფელია. რაც მეტია კავშირის მუდმივა, მით მეტია როგორც რეაქციის ფარგლები (იონური წყვილების რაოდენობა), ისე ყოველი წყვილის სიმჭიდროვე (სტაბილურობა). თუმცა, პოლინუკლეოტიდისთვის ერთი სახის ანტიიონების გარემოცვაში რეაქციის ფარგლები და სიმჭიდროვე ერთმანეთთან არ კორელირებს. პოლიფოსფატები და **დნმ**, რომელსაც დაახლოებით იგივე მუხტის აქსიალური სიმკვრივე გააჩნია ($b_{\text{ფფ}}=2.8$, $b_{\text{დნმ}}=4.2$), Na^+ - იონების დაახლოებით ერთსა და იმავე რაოდენობას იკავშირებენ კონდენსაციის პრინციპით. თუმცა, დაკავშირებული Na^+ -იონები **დნმ**-სთან სუსტად არიან დაკავშირებული ძალიან მცირე დეჰიდრატაციით, ან საერთოდ დეჰიდრატაციის და ლოკალიზაციის გარეშე მაშინ, როდესაც პოლინუკლეოტიდებთან დაკავშირებისას ისინი საკმაოდ დეჰიდრატირებულნი არიან [47] თუმცა, მკაცრად ლოკალიზებულნი მაინც არ არიან [54]. რამდენადაც მისი ვალენტობა მეტია, სინთეზურ პოლინუკლეოტიდ PVS-ს უფრო მეტი Mg^{2+} უკავშირდება, ვიდრე Na^+ , სხვა ექვივალენტური პირობების ემთხვევაში (სუსტი კავშირებით სულფონატურ ჯგუფებთან, რომლების პოლინუკლეოტიდების მონოვალენტური ჯგუფების მსგავსია). ამავე დროს, ამ ორიდან Na^+ იონები უფრო მჭიდროს არიან დაკავშირებული, თუ შეფასების კრიტერიუმად ყოველ ექვივალენტზე დეჰიდრატაციის ხარისხს ავიღებთ [55].

რა თქმა უნდა, თუ ანტიიონების ნათესაობა პოლიონის შეკავშირების ადგილებზე შეიცავს საკმარისად დიდ კოვალენტურ, ან სხვა სახის არა იონურ კომპონენტს, მაშინ სიტუაცია განსხვავებული იქნება. პროტონების შეკავშირება ნუკლეოტიდის ფუძეებთან, მას-ურთიერთქმედების კანონებს უფრო ემორჩილება, ვიდრე კონდენსაციის მოთხოვნებს. მისი შეკავშირების მუდმივა დამოკიდებულია შეკავშირების ხარისხზე. არსებობს აგრეთვე ფორმალური მსგავსება მას-ურთიერთქმედების საშუალებით კავშირების განაწილებასთან, როდესაც მულტივალენტური ნივთიერებები (მაგალითად, Mg^{2+} , ან პატარა ოლიგოლიზინები) წონასწორობაში მოდის **დნმ**-სთან სუფთა ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების საშუალებით დიდი რაოდენობის ერთვალენტური მარილის

გარემოში, თუმცა მნიშვნელოვანი რაოდენობრივი განსხვავება მაინც რჩება. ეს სიტუაცია უდიდეს პრაქტიკულ ინტერესს წარმოადგენს ბიოლოგებისთვის.

წყალხსნარებში **დნმ** ამჟღავნებს მცირედ გამოხატულ არჩევითობას ტუტე მეტალის კათიონების მიმართ. დიფერენციალური დიალიზის ექსპერიმენტების დროს იგი უპირატესად უკავშირდებოდა Li^+ -ს, Na^+ -თან და K^+ - თან შედარებით [56]. რამდენადაც ეს იონები ერთმანეთისგან ვერ არჩევენ **დნმ**-ს **at** და **gc** მდიდარ უბნებს, ღარებში დაკავშირების ვარაუდის საფუძველი არ არსებობს. შეკავშირებული Na^+ -ის და Rb^+ -ის თითქმის შეუზღუდავი მოძრაობა გვაფიქრებინებს [57], რომ არც ფოსფატურ ჯგუფებთან ლოკალიზებულად დაკავშირების ძალის სხვადასხვაობა უნდა იყოს სწორი ახსნა. უკვე ვნახეთ, რომ კონდენსირებული ერთვალენტური იონების ლოკალური კონცენტრაცია **დნმ**-ს უშუალო სიახლოვეს დაახლოებით 1.2 მოლია მოცულობითი იონური ძალისგან დამოუკიდებლად. უფრო მეტიც, Li^+ უფრო მეტად ჰიდრატირებულია (ანუ წყალს უფრო მჭიდროდ იკავშირებს), ვიდრე Na^+ , ან K^+ [58]. რამდენადაც **დნმ**-ს სტრუქტურა მგრძობიარეა გამხსნელის მოქმედების მიმართ, გასაკვირი იქნებოდა, რომ 1 მოლი M^+ წყალხსნარის უშუალო გარემოცვაში თუნდაც მცირე განსხვავება არ ეჩვენებინა M^+ -ის გვარობისგან დამოკიდებულებით. იგივე ნიშნით, წრიული დიქროიზმის ცვლილება Mg^{2+} - ის დამატებისას უნდა იყოს მოსალოდნელი შედეგი, რაც გამხსნელის უშუალო გარემოცვის ცვლილებით არის გამოწვეული, რადგანაც Mg^{2+} ძალიან მჭიდროდ იკავშირებს წყალს [59,60].

ერთი ასეთი ეფექტისთვის შესაძლებელია რაოდენობრივი შეფასებების გაკეთება. თუ ვიგულისხმებთ, რომ **დნმ**-ს ელექტროფორეზული ძვრადობა გამხსნელის ლოკალური სიბლანტის უკუპროპორციულია, მაშინ შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ, რომ ძვრადობები ნებისმიერი იონური ძალის დროს MCl წყალხსნარებში უნდა იცვლებოდეს 1-მოლარული MCl -ის სიბლანტის უკუპროპორციულად (Cl^- იონს სიბლანტის იონურ ეფექტში მცირე წვლილი შეაქვს). ამ საფუძველზე მოსალოდნელია, რომ 0°C -ზე **დნმ**-ს ძვრადობა უნდა იცვლებოდეს 1.23 : 1.13 : 1.00 პროპორციით K^+ , Na^+ და Li^+ -ის წყალხსნარებში შესაბამისად. ექსპერიმენტულად მიღებული შეფარდებებია 1.37 : 1.16 : 1.00 [61].

უდიდესი მნიშვნელობის აღმოჩენაა ის, რომ Na^+ ანტიიონების ნახევარი კოორდინირებულია ურაცილის და თიმინის $\text{O}2$ -თან კრისტალურ ApU და pTpT-ში შესაბამისად [62,63]. ურაცილის და თიმინის $\text{O}2$ წარმოადგენს ნახშირბადის ჟანგბადს, რომელიც ორმაგი სპირალური სტრუქტურის მცირე ღარშია მოთავსებული და არ იღებს მონაწილეობას ფუძეთა შორის წყალბადურ ბმაში. მართალია ყველა ამჟამინდელი მონაცემის მიხედვით რომ ხსნარებში Na^+ ღარში არ ჯდება (სავარაუდოდ იმიტომ, რომ მისი ელექტრული ველის ინტენსივობა უფრო იოლად კომპენსირდება ხსნარში სრული ჰიდრატაციის დროს ვიდრე თუნდაც ძლიერად ჰიდრატირებულ კრისტალში), მაგრამ $\text{O}2$ ატომი შეიძლება მნიშვნელოვანი განმსაზღვრელი იყოს იმისა, რომ **at** წყვილს აშკარად მეტი უნარი აქვს ხსნარში წყლის შეკავშირებისა **gc** წყვილთან შედარებით [65,66].

კიდევ ერთი საინტერესო შედეგია **დნმ**-ს მუხტის სრული ინვერსია MgCl_2 -ის წყალხსნარში, თუ მისი კონცენტრაცია 1N-ს აღწევს. ამ შემთხვევაში, ელექტროფორეზის ექსპერიმენტის დროს **დნმ** ისე იქცევა, როგორც კათიონი. ძალიან საინტერესო იქნებოდა გაგვეგო, ხომ არ არის ამ ფენომენტთან დაკავშირებული კონფორმაციული ცვლილება კომპაქტური ფორმისკენ. მუდმივი ანიონური მუხტის წილი 0.12, რომელიც წინა სექციაში რამდენჯერმე იქნა ნახსენები, რა თქმა უნდა, მიგვითითებს ბევრად უფრო მარტივ სიტუაციაზე Mg^{2+} იონების დაბალი კონცენტრაციების დროს [66].

I.2.3. **დნმ-ს მცირე ლიგანდებთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკული მოდელი**

უკანასკნელ დროს ჩნდება უფრო და უფრო მეტი მონაცემი იმის შესახებ, რომ **დნმ**-ს ორმაგი სპირალი მედიატორულ (კატალიზურ) როლს ასრულებს ენერჯისა და ელექტრონის გადატანის პროცესებში, სადაც მეტალის იონები, ინტერკალატორები და მეტალო-ინტერკალატორები რეაგენტებს წარმოადგენენ [67-75,76].

დნმ-ს მეტალინდუცირებული კატალიზური აქტივობა მჭიდროდა არის დაკავშირებული მცირე ლიგანდებთან ურთიერთქმედების შედეგად გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებების მოდელირებასთან. ამისათვის აუცილებელია

ვიცოდეთ კორელაცია, ერთის მხრივ, ურთიერთქმედების ენერგიასა და კომპლექსების სიცოცხლის დროს შორის და, მეორეს მხრივ, **დნმ**-ს დინამიკურ მახასიათებლებს შორის. შეიძლება დავასკვნათ, რომ გარდამავალი მეტალის იონების ლოკალური გავლენა **დნმ**-ს სტრუქტურულ ცვლილებებზე შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა კომპლექსების სიცოცხლის დროები შესადარია **დნმ**-ს შიდა მოძრაობების სპეციფიკურ დროებთან (10^{-10} წმ-დან ასეულ წამამდე). ასეთ მოძრაობებს მიეკუთვნება ატომების მცირე ჯგუფების რხევები, ორმაგი სპირალის გახსნა, ცალკეული ფუძეთა წყვილების გახსნა და უჯრედის გაყოფა. ვ.ბრეგამის მიერ მოძებნილ იქნა ეს კორელაცია [77] ფრენკელის ფენომენოლოგიური თერმოდინამიკული მიახლოების გამოყენებით [78,79,80], რომელიც გამოიყენებოდა ჯერ კიდევ 1924 წელს მყარი სხეულების ზედაპირზე გაზური აბსორბციის შესწავლის დროს. ფრენკელმა შემოიტანა ახალი ტერმინი – აბსორბციული მდგომარეობის “სიცოცხლის დრო” τ და დააკავშირა ის ადსორბატსა და ადსორბენტის ზედაპირს შორის ურთიერთქმედების $|\Delta E|$ ენერგიასთან შემდეგი გამოსახულებით:

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

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

განხილული მოდელი საკმაოდ კარგი მიახლოებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას მცირე ლიგანდებსა და წყალხსნარებში ბიომაკრომოლეკულას შორის ურთიერთქმედების შესწავლისათვის. მართლაც, თუ გამოვიყენებთ ლიგანდი-ბიოპოლიმერის რეაქციის წონასწორობის K კონსტანტის დამოკიდებულებას გიბსის თავისუფალი ენერგიის ΔG ცვლილებასთან, მივიღებთ:

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

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

$$\tau = \tau_0 \cdot K \quad (3) \quad \text{სადაც, } \tau$$

ლიგანდი – მაკრომოლეკულა კომპლექსის სიცოცხლის დროა.

ახლა განვსაზღვროთ τ_0 მნიშვნელობა ხსნარებისთვის. ფრენკელის $\tau_0^{“-s}$ არის ადგენების ფლუქტუაციის ხანგრძლივობა ადსორბირებული ატომების ან მოლეკულებისა, რომლებიც ურთიერთქმედებენ მყარი სხეულის ზედაპირთან. ის ტოლი უნდა იყოს ადსორბატის რხევის პერიოდისა ადსორბენტის ზედაპირის მიმართ. ხსნარებში τ_0 აღწერს ხსნარის მოლეკულების, იონების, გახსნილი იონების ან დაბალი მოლეკულური მასის სუბსტანციების ბრუნვით და გადატანით მოძრაობას და იცვლება $10^{-11} \div 10^{-10}$ წმ ინტერვალში [81]. ამგვარად, თუ დნმ -ის დაკავშირებისთვის პირველი რიგის გარდამავალ მეტალებთან მივიღებთ, რომ $\log K=4-6$ და $\tau_0=10^{-11}$ წმ, მაშინ ამ კომპლექსების სიცოცხლის შუალედი არის $10^{-7} - 10^{-5}$ წმ.

ჩვენ დავაკავშირეთ კომპლექსწარმოქმნის სტაბილურობის მუდმივა K – წონასწორული მდგომარეობის მახასიათებელი სიდიდე, დინამიკურ მახასიათებელთან – τ კომპლექსის სიცოცხლის დროსთან. ამგვარად, მოლეკულური ბიოლოგიის ძირითადი კონცეფცია ბიომოლეკულასთან დაკავშირებით: სტრუქტურა – დინამიკა – ფუნქცია შეიძლება შეიცვალოს, როგორც სტრუქტურა – სტაბილობა – ფუნქცია. აღსანიშნავია, რომ ასეთი მიდგომა მნიშვნელოვნად აფართოებს დროის ინტერვალს (10^{-10} წმ-დან $10^5 - 10^6$ წმ-მდე) მაკრომოლეკულების დინამიკური მახასიათებლების გამოკვლევისას.

(3) ფორმულის გამოყვანა და დაწვრილებით მოცემულია [77]-ში.

1.3. დნმ-ს შთანთქმის სპექტროსკოპია ულტრაიისფერ არეში.

1.3.1. დნმ-ს შთანთქმის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში

დნმ-ს შთანთქმა ულტრაიისფერ ში განპირობებულია აზოტოვანი ფუძეების – პურინების (ადენინი და გუანინი) და პირიმიდინების (თიმინი და ციტოზინი) აზოტოვანი ფუძეების შთანთქმით. აზოტოვან ფუძეებს, რომლებსაც აქვთ შეუღლებული ბმები, გააჩნიათ დელოკალიზებული π, π^* –ორბიტალები და n -

ორბიტალები, რომლებზეც მდებარეობენ ელექტრონების გაუყოფელი წყვილები [82].

ნახ. 9-ზე წარმოდგენილია პირიმიდინების და პურინების π, π^* და n დონეების სქემატური გამოსახულება. ძირითად მდგომარეობაში დაკავებულია π - და n -ორბიტალები და დაუკავებელია π^* -ორბიტალები, ამიტომ აღზნებისას შესაძლებელია $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები. ეს ორი გადასვლა ერთმანეთისგან განსხვავდება ინტენსივობით და პოლარიზაციით, $\pi \rightarrow \pi^*$ გადასვლის ინტენსივობა გაცილებით მეტია $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლის ინტენსივობასთან შედარებით და შთანთქმის სპექტრზე, რომლის მაქსიმუმია 260 ნმ, გადასვლა ჩანს, როგორც ძნელად გასარჩევი მხარი ~ 280 ნმ-ზე. მნიშვნელოვანია, აგრეთვე, რომ გადასვლები პოლარიზებულია ფუძეების სიბრტყეში, ხოლო გადასვლების პოლარიზაცია ამ სიბრტყის პერპენდიკულარულია [82,83].

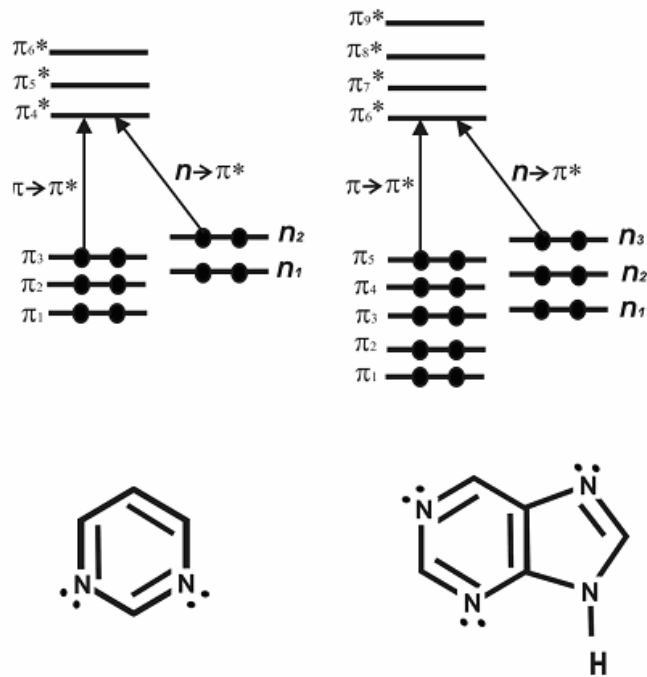
ნუკლეოზიდებიდან პოლიმერის წარმოქმნისას მათ შორის ჩნდება კოვალენტური ბმები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ფოსფატურ ჯგუფებსა და რიბოზებს შორის. რადგან დნმ-ს შთანთქმის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში განპირობებულია აზოტოვანი ფუძეებით, მათი პოლიმერიზაცია პრაქტიკულად არ ცვლის შთანთქმის სპექტრს. ორმაგი სპირალის ფორმირებისას კომპლემენტარულ ნუკლეოტიდებს შორის წარმოიქმნება წყალბადური ბმები და ეს იწვევს π -ელექტრონული სისტემის დელოკალიზაციას, ე.ი. ფუძეების A—T და G—C წყვილებს გააჩნიათ ერთიანი π -ელექტრონული სისტემა. კვანტურ-მექანიკურმა გამოთვლებმა აჩვენა, რომ სხვადასხვა აზოტოვანი ფუძეებით განპირობებულ π -ელექტრონულ დონეებს შორის გადასვლის ალბათობა ძალიან მცირეა [84]. ამითი აიხსნება, რომ დნმ-ს სპექტრის მაქსიმუმი ემთხვევა ცალკეული ფუძეების შთანთქმის სპექტრების მაქსიმუმის საშუალო მნიშვნელობას.

1.3.2. ჰიპოქრომული ეფექტი

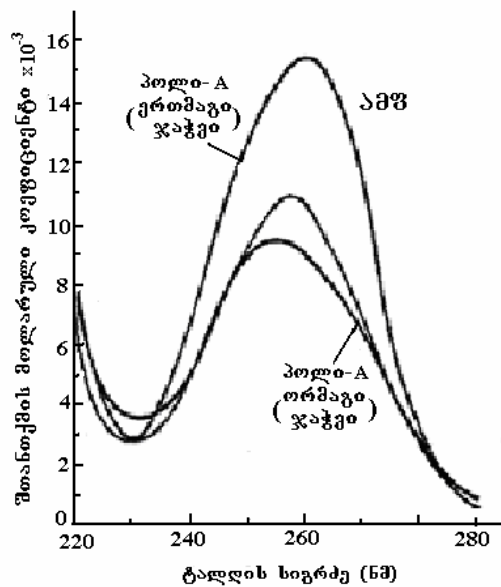
დნმ-სა და თავისუფალი ნუკლეოტიდების შთანთქმის სპექტრები ერთმანეთისგან განსხვავდება სპექტრის ინტენსივობით: დნმ-ს სპექტრის

ინტენსივობა მაქსიმუმია წერტილში $\sim 40\%$ -ით მეტია თავისუფალი ნუკლეოტიდების შთანთქმის სპექტრის საშუალო ინტენსივობაზე. ამ მოვლენას ეწოდება **დნმ**-ს ულტრაიისფერი სპექტრის ჰიპოქრომიზმი (ნახ. 10). ჰიპოქრომიზმის ზუსტი ახსნა ჯერჯერობით არ არსებობს, ერთ-ერთი მოდელის მიხედვით **დნმ**-ს სპექტრის ეს თვისება შეიძლება აიხსნას ერთმანეთის ქვეშ პარალელურად განლაგებული ნუკლეოტიდების ურთიერთქმედებით [83,84]. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდით გამოთვლილი დინუკლეოტიდის ოსცილატორის ძალა 4-21%-ით ნაკლები აღმოჩნდა მისი შემადგენელი ნუკლეოტიდების ოსცილატორის ძალების ჯამზე [84].

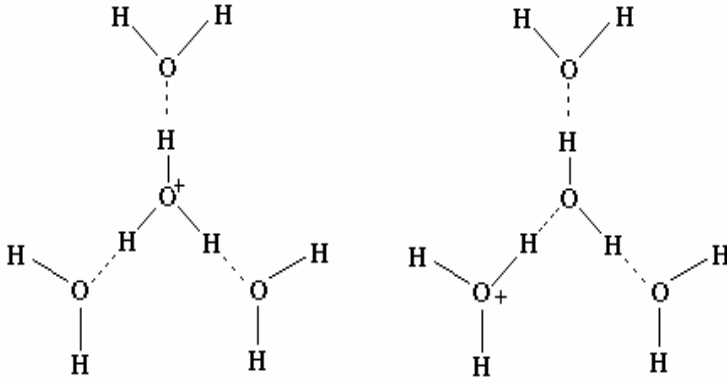
სხვადასხვა ლიგანდების **დნმ**-ს აზოტოვან ფუძეებთან ურთიერთქმედება იწვევს **დნმ**-ს ელექტრონული სისტემის შეშფოთებას და შესაძლებელია მოხდეს **დნმ**-ს შთანთქმის სპექტრის წანაცვლება. მაგალითად, თუ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია აღზნებულ π^* -ელექტრონულ დონესთან ძირითად, π -ელექტრონულ დონესთან შედარებით, მოხდება შთანთქმის სპექტრის გრძელტალღოვანი წანაცვლება [85].



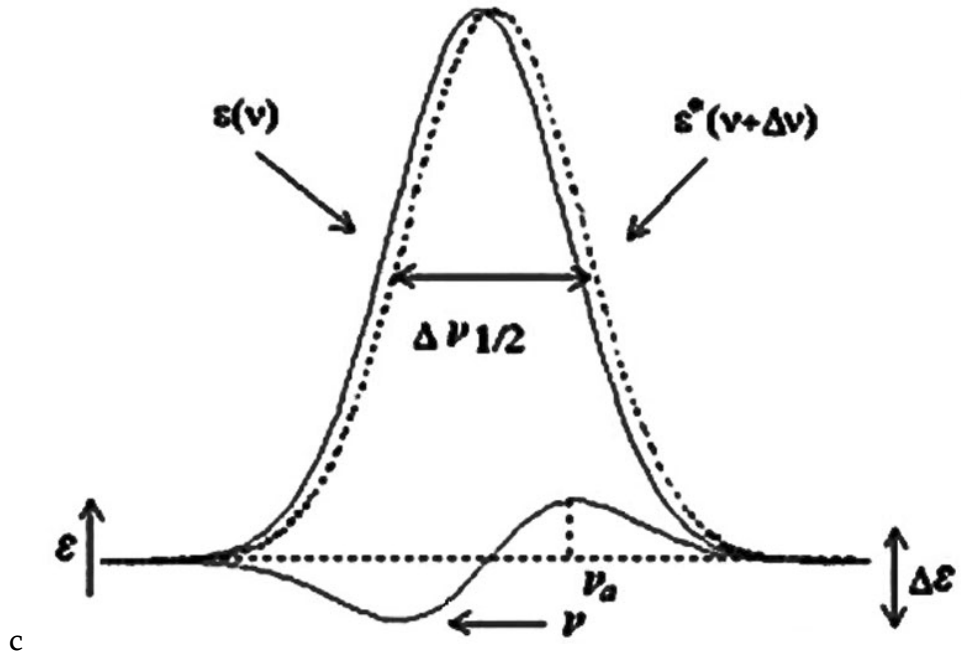
ნახ. 9 პირიმიდინებისა და პურინების π, π^* და n დონეების სქემატური გამოსახულება. ისრებით ნაჩვენებია $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები.



ნახ. 10 თავისუფალი ადენინის (ადენოზინმოზოფოსფატი), ერთჯაჭვიანი და ორჯაჭვიანი პოლი A-ის ულტრაიისფერი შთანთქმის სპექტრები. ნათლად ჩანს პოლიმერიზაციის შედეგად შთანთქმის ინტენსივობის ცვლილება [86].



ნახ.11 H⁺ –ის გაცვლა წყლისა და H₃O⁺-ს პროტონებს შორის



ნახ. 12 შთანთქმის ზოლის წანაცვლებისა და დიფერენციალური სპექტრის დემონსტრირება

1.4.1. პროტონის ჰიდრატირებული ფორმები წყლის გარემოში

წყლის H_2O მოლეკულის ათი ელექტრონიდან ორი ლოკალიზებულია ჟანგბადის S_1 ორბიტალზე,

არსებობს სარწმუნო მტკიცებულება H_3O^+ ნაწილაკის არსებობის შესახებ მყარ მდგომარეობაში [87 – 89]. მოსალოდნელი იყო, რომ H_3O^+ იონი შეინარჩუნებდა თავის ინდივიდუალობას ხსნარებშიც.

აღმოჩნდა, რომ მჟავების წყალხსნარებში H_3O^+ იონის არსებობის დადასტურება ბევრად ფრო ძნელია. ამისთვის სამი მიზეზი არსებობს. უპირველეს ყოვლისა, H_3O^+ -ს დამახასიათებელი თვისებები (მაგალითად სპექტრალური სიხშირეები) არსებითად არ განსხვავდება H_2O -სგან, რომელიც დიდი რაოდენობით არის. მეორე – H_3O^+ იონი უქველად განიცდის შემდგომ ჰიდრატაციას მეტ-ნაკლებად მტკიცედ მიიერთებს რა წყლის დამატებით მოლეკულებს, რაც მის იდენტიფიკაციას ართულებს. მესამე – არსებობს საიმედო მტკიცებულება ძალიან სწრაფი ცვლისა წყლის პროტონებსა და H_3O^+ –ის პროტონებს შორის (ნახ.11). ამის გამო ცალკეული H_3O^+ იონის სიცოცხლის ხანგრძლივობა იმდენად მცირეა, რომ იგი ვერ ასწრებს მისი დამახასიათებელი თვისებების გამოვლენას [90, 91, 92]. უკანასკნელი გარემოება შეუძლებელს ხდის რაიმე ინფორმაციის მიღებას ხსნარებში ბმრ სპექტრების საშუალებით, რადგანაც სწრაფი ცვლის გამო ხსნარში დამზერილი ყველა ტიპის წყალბადის სიხშირეები საშუალოდება. არსებობდა მრავალი წარუმატებელი მცდელობა ჰიდრონიუმის იონის წყალხსნარებში იდენტიფიცირებისა ინფრაწითელი და კომბინაციური გაბნევის სპექტრების საშუალებით. სუფთა წყალი იძლევა არამკვეთრ რხევით სპექტრს, კარგად გამოკვეთილი გარჩევითი ხაზების გარეშე, რომელიც მჟავის დამატებისას რამდენადმე იცვლება, მაგრამ ავტორების უმეტესობამ ვერ მოახერხა რამე ახალი ხაზების აღმოჩენა [93]. თუმცა, პროტონის ძვრადობას ყინულში მივყავართ ინდივიდუალური H_3O^+ ნაწილაკის სიცოცხლის ხანგრძლივობის $(0.8 - 1.0) \cdot 10^{-13}$ წმ [94,95]. მნიშვნელობამდე. თხევად წყალში კი პროტონის ძვრადობა დაახლოებით 30-ჯერ ნაკლებია, ვიდრე ყინულში. ეს განპირობებულია იმით, რომ პროცესი,

რომელიც განაპირობებს მისი გადაადგილების სიჩქარეს, არის წყლის მოლეკულების ბრუნვა და არა პროტონის მოძრაობა. წყალში პროტონის ძვრადობის თეორიული ანალიზის თანახმად, H_3O^+ -ს სიცოცხლის საშუალო ხანგრძლივობა ტოლი უნდა იყოს $2 \cdot 10^{-13}$ წმ.-ისა [91,96].

სხვადასხვა მას-სპექტრო-მეტრული მეთოდებით ნაჩვენებია იყო $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ და $H_{11}O_5^+$ იონების არსებობა [97], რომელთა შორის წონასწორობის პირობებში უმეტეს შემთხვევაში დაიმზირება $H_9O_4^+$, ხოლო $H_{11}O_5^+$ წარმოიქმნება მხოლოდ უმნიშვნელო რაოდენობით. ასევე, ნაჩვენებია იყო მნიშვნელობათა ინტერვალი ენერგიების ცვლილებისა თანმიმდევრული ჰიდრატაციის დროს. უკანასკნელი გამოკვლევები კი წყლის სამი მოლეკულის საფეხურებრივი H_3O^+ -თან მიერთებისას გვაძლევს ΔH -ის შემდეგ მნიშვნელობებს -32, -23 და -17 კკალ/მოლი შესაბამისად [89]. ეს ეთანხმება წყალბადური ბმის კავშირს $H_9O_4^+$ -ში, რომელიც ტოლია 24 კკალ/მოლის, რომელიც მნიშვნელოვნად უფრო მყარია ვიდრე წყალბადური ბმა წყალში (~ 7 კკალ/მოლი), მაგრამ რა თქმა უნდა ბევრად უფრო მცირეა, ვიდრე 170 კკალ/მოლი H_3O^+ -ს წარმოქმნის სითბო H_2O -დან და H^+ -დან.

უმეტეს შემთხვევაში ფორმა H_3O^+ სავსებით დამაკმაყოფილებელია წყალბადის იონის აღსაწერად წყალხსნარებში, ხოლო ხშირად შეიძლება შემოვისაზღვროთ შემოკლებული ვარიანტით H^+ .

4.2. პროტოლიზური წონასწორობების გამოკვლევა წყალხსნარში.

დისოციაციის მუდმივების განსაზღვრის ყველაზე ძველი მეთოდი, რა თქმა უნდა, ელექტრულ გამტარობას ეყრდნობა.

H_3O^+ და OH^- -ის ძვრადობები ბევრად აღემატება სხვა ნებისმიერი იონების ძვრადობებს. წყალხსნარებში შესაძლებელია ორი ტიპის მჟავურ-ფუძოვანი წყვილის არსებობა $H_3O^+ \text{---} H_2O$ ან $H_2O \text{---} OH^-$; თუმცა, როგორც წესი, ირჩევენ ამათგან პირველს. სტანდარტულ წყვილ $H_3O^+ \text{---} H_2O$ -სთან შედარებით, ნებისმიერი A მჟავას ძალა განისაზღვრება შეფარდების $[B][H_3O^+]/[A][H_2O]$ სიდიდით. განზავებულ წყალხსნარებში წყლის კონცენტრაცია პრაქტიკულად მუდმივია. ამიტომ

ფორმულებში იგი, ჩვეულებრივ, გამოტოვებულია. ამგვარად, მივედით მჟავური დისოციაციის მუდმივას ცნობილ გამოსახულებამდე $K_c = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$. ამგვარად განსაზღვრული K სიდიდე მუდმივია მხოლოდ ძალიან განზავებული ხსნარების შემთხვევაში. ეს გარემოება ნაწილობრივ იმას უკავშირდება, რომ K -ს გამოსახულებაში $[H_2O]$ წევრი უგულებელყოფილია. უფრო მნიშვნელოვანი მიზეზი კი ის არის, რომ სულ მცირე ორი ნაწილაკი სამიდან (A , B და H_3O^+) იონს წარმოადგენს და, შესაბამისად, გარდა ძალიან განზავებული ხსნარებისა, მათ შორის ურთიერთქმედება მოქმედი მასების კანონს უბრალო ფორმით არ ემორჩილება. რა თქმა უნდა, ფორმალურად შეიძლება K_c გამოსახულების შესწორება, თუ კონცენტრაციების მაგივრად მათში აქტივობებს შევიტანთ, მაგრამ სიმარტივის გულისთვის ბევრ შემთხვევაში გამოსაყენებლად უფრო მარტივ კონცენტრაციულ მუდმივებს გამოვიყენებთ. სიმბოლო K შენარჩუნებული იქნება დისოციაციის თერმოდინამიკური მუდმივის აღსანიშნავადაც (რაც ძლიერ განზავებულ ხსნარებში K_c -ს ემთხვევა). გარდა ამისა, რამდენადაც განსახილველი დისოციაციის მუდმივების ცვლილების ზღვარი ბევრ რიგს მოიცავს, ხშირად მოსახერხებელია საქმე ვიქონიოთ $pK = -\lg K$ და $pK_c = -\lg K_c$ სიდიდეებთან, ცხადია, რაც მეტია pK , მით სუსტია მჟავა A და მით ძლიერია მასთან შეუღლებული B ფუძე.

სხვადასხვა განმარტებები, რომლებიც შემოთავაზებულია მჟავებისა და ფუძეებისთვის, მჭიდროდ არის დაკავშირებული ფიზიკური ქიმიის განვითარებასთან და ხშირად შეუსრულებიათ სტიმულის როლი ექსპერიმენტული გამოიკვლევებისთვის და ქიმიური პროცესების გაგებისთვის. ბრენსტედის განმარტების მიხედვით მჟავა ეწოდება ნაერთს, რომელსაც შეუძლია პროტონის გაცემა, ხოლო ფუძე კი – ნივთიერებას, რომელსაც მისი მიღება შეუძლია. სქემატურად ეს შეიძლება გამოვსახოთ განტოლებით $A \leftrightarrow B + H^+$, სადაც A და B შეუღლებული მჟავა და ფუძეა.

სიმბოლო H^+ აღნიშნავს პროტონს, და არა „წყალბადის იონს“, რომელიც სხვადასხვა გამხსნელში სხვადასხვა ფორმაში არსებობს. არ არის აუცილებელი, რომ მჟავა ნეიტრალური მოლეკულა იყოს, როგორც მაგალითად HCl და CH_3CO_2H , არამედ შეიძლება იყოს ანიონიც (HSO_4^- , $CO_2H \cdot CO_2^-$) და კათიონიც (NH_4^+ , $Fe(H_2O_6^{3+})$).

იგივე შეიძლება ითქვას ფუძეზე, სადაც ამ სამი კლასის მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ: RNH_2 , H_2O , CH_3COO^- , HPO_4^{2-} და $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$. რამდენადაც თავისუფალ იონს არ შეუძლია ხსნარში გაზომვადი კონცენტრაციებით არსებობა, რეალური მჟავა-ფუძის პროცესი შემდეგ ტიპს განეკუთვნება $\text{A}_1 + \text{B}_2 \leftrightarrow \text{B}_1 + \text{A}_2$, სადაც $\text{A}_1 - \text{B}_1$ და $\text{A}_2 - \text{B}_2$ მჟავისა და ფუძის შეუღლებული წყვილია. წყვილი მჟავა-ფუძე შეიძლება წარმოიქმნას გამხსნელის მოლეკულებიდანაც (წყლისთვის $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$, ან $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$). ეს იმაზე მიუთითებს, რომ ისეთი იონები, როგორებიც არის H_3O^+ და OH^- , პრინციპში მხოლოდ კერძო მაგალითებია მჟავებისა და ფუძეების ფართო კლასისა, თუმცა, რა თქმა უნდა, ისინი პრაქტიკულად განსაკუთრებით მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ.

ტერმინი „მჟავა“ უკანასკნელ დროს გამოიყენება სხვა მნიშვნელობითაც, როგორც ეს პირველად ლუისმა შემოგვთავაზა [91]. ლუისის მჟავები განსაზღვრულია როგორც ნაწილაკები, რომლებსაც შეუძლიათ იყვნენ ელექტრონული წყვილის აქცეპტორები და ამ დროს წარმოქმნან კოვალენტური ბმები. ამის ტიპიურ მაგალითს წარმოადგენს BF_3 , SO_3 და Ag^+ . შესაბამისად, ფუძეს უწოდებენ ნაწილაკებს, რომლებიც წარმოადგენენ ელექტრონული წყვილის დონორებს და ასევე წარმოქმნიან კოვალენტურ ბმას. რადგანც ამ ნაწილაკებს შეუძლიათ პროტონის მიერთება, ისინი შედიან ბრენსტედ-ლოურის ფუძის განმარტებაში. ბრენსტედის მიხედვით მჟავა ყოველთვის შეიცავს პროტონს მაშინ, როდესაც ლუისის თანახმად მას ის არ სჭირდება და, ჩვეულებრივ, პროტონს არ შეიცავს. თვითონ პროტონი, თავისთავად ცხადია, ლუისის მჟავას წარმოადგენს.

ხისტი და რბილი მჟავების კონცეფციის განვითარებამ უარყო მჟავიანობის ერთიანი სკალის შემოტანის შესაძლებლობა [95,98], რომელიც მოიცავდა ლუისის მჟავების ფუძეებთან ურთიერთქმედების მთელ არეს. ამ კონცეფციის მიზანია გაყოს მჟავები და ფუძეები ორ კატეგორიად ისე, რომ ხისტმა მჟავებმა უპირატესად ხისტ ფუძეებთან იმოქმედონ, ხოლო რბილმა მჟავებმა – რბილ ფუძეებთან.

ხისტი და რბილი მჟავებისა და ფუძეების კონცეფცია პირსონმა [98] განავითარა. მისი განმარტების თანახმად, რბილი ფუძეები ადვილად გასცემენ

ვალენტურ ელექტრონებს, ხოლო ხისტი ფუძეები პირიქით _ ძნელად. შესაბამისად, რბილი მჟავები იოლად იღებენ ელექტრონებს, ხოლო ხისტი მჟავები _ ძნელად.

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

ცხრილი 3 მჟავების და ფუძეების პირსონისეული კლასიფიკაცია

მ ჟ ა ვ ე ბ ი		
ხისტი	რბილი	შუალედური
H ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ CH ₃ Hg ⁺ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ Ti ³⁺ , BH ₃ , I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ O, Cl, Br, N	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ SO ₂ , NO ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺
ფ უ ძ ე ე ბ ი		
ხისტი	რბილი	შუალედური
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , N ₂ H ₄	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻ , CO, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻

თავი II ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. ექსპერიმენტის მეთოდები

2.1.1. შთანთქმის სპექტროსკოპია ელექტრონული გადასვლების არეში.

ნივთიერებაში გამავალი სინათლის ინტენსივობა იცვლება ლამბერტ-ბერის კანონით:

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

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

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

$$D = \varepsilon(\lambda)lc \quad (2)$$

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

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

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

კლასიკურ მექანიკასთან ანალოგიით ოსცილატორის ძალა განისაზღვრება შემდეგნაირად:

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

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

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

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

$$\vec{\mu}_{oi} = \int \psi_o^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (6)$$

$\hat{\mu} = \sum_{n=1}^N e r_n$ N -ელექტრონების რიცხვია მოლეკულაში. (6)-ს ეწოდება გადასვლის დიპოლური მომენტი და დამოკიდებულია მოლეკულაში ატომების ურთიერთგანლაგებაზე. იმ გადასვლებისათვის, რომელთათვისაც $\int \psi_o^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$ ინტეგრალი ნულის ტოლია, “აკრძალულად” იწოდება. მათ მაინც აქვთ ადგილი, მაგრამ შესაბამისი ინტენსივობა ძალიან მცირეა [99].

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

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

2.1.2. სუსტი მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების ულტრაიისფერი დიფერენციალური სპექტრომეტრია

მოლეკულის შთანთქმის სპექტრი ხასიათდება შთანთქმის ინტენსივობის მაქსიმუმით, შთანთქმის ზოლის სიგანით და მდებარეობით ენერგეტიკულ სკალაზე. მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედებები ძირითადად ვლინდება ქრომოფორის მოლეკულის შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობაში, ანუ სუსტი მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედებები აღზნებულ და ძირითად მდგომარეობაში ქრომოფორის მოლეკულის გამხსნელის მოლეკულებთან სხვადასხვა ხარისხის ურთიერთქმედების შედეგია. გამხსნელის მოლეკულებს შორის ვგულისხმობთ ნებისმიერი ლიგანდის მოლეკულას, რომლებიც ურთიერთქმედებენ ქრომოფორის მოლეკულასთან ვან-დერ-ვაალსის უნივერსალური ურთიერთქმედებით და მათ შორის სპეციფიკური ურთიერთქმედებას ისეთებს, როგორებიცაა დონორ-აქცეპტორული ურთიერთქმედება (H-ბმა, კოორდინაციული ბმა სხვადასხვა მეტალის იონებთან და ა.შ.)

ცნობილია, რომ ქრომოფორის შთანთქმის სპექტრში გარემოცვის ცვლილება ვლინდება ინტენსივობის ცვლილებით და შთანთქმის ზოლის წანაცვლებით. როცა ურთიერთქმედება სუსტია, წანაცვლების სიდიდე მცირეა და მისი სიდიდის განსაზღვრა ჩვეულებრივ სპექტრებში პრაქტიკულად შეუძლებელი ხდება. ეს სირთულე დაიძლევა დიფერენციალური სპექტრების რეგისტრაციით. დადგენილია კორელაცია ჯამურ ინტენსივობასა და სიხშირულ წანაცვლებას შორის მცირე წანაცვლებების შემთხვევაში [100].

განვიხილოთ შთანთქმის ზოლის წანაცვლება, მიღებული მექანიკური წანაცვლებით სპექტრის წითელ უბანში (ნახ.12), წყვეტილი ხაზი).

შემოვიღოთ შემდეგი შეზღუდვა: წანაცვლება მცირეა, როცა $\Delta\nu \ll \Delta\nu_{1/2}$, სადაც $\Delta\nu_{1/2}$ ნახევარსიგანეა ან ზოლის სიგანე ნახევარსიმაღლეზე, ν ტალღური რიცხვია, რომელიც λ ტალღის სიგრძის მეშვეობით შემდეგნაირად გამოისახება $\nu = 1/\lambda$. $\varepsilon(\nu)$ ფუნქცია და მისი წანაცვლებული ანალოგი $\varepsilon^*(\nu)$ განსაზღვრის თანახმად ერთმანეთთან დაკავშირებულია შემდეგნაირად: $\varepsilon(\nu) = \varepsilon^*(\nu + \Delta\nu)$. ნახ.12-ზე მოცემული ფუნქცია $\varepsilon^*(\nu)$ შეიძლება გაიშალოს ტეილორის მწკრივად $(\nu - \nu_0)$ სხვაობის ხარისხების მიხედვით :

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon^*(\nu_0) + \sum_{n=1}^{n=\infty} (\nu - \nu_0)^n \cdot \varepsilon^{*(n)}(\nu_0) / n! \quad (1)$$

თუ შემოვისაზღვრებით $(\nu - \nu_0)$ სხვაობის მცირე მნიშვნელობით (=თუ გავითვალისწინებთ $(\nu - \nu_0)$ სხვაობის სიმცირეს) და მხედველობაში მივიღებთ, რომ $\varepsilon^{*(n)}(\nu_0)$ მაღალი რიგის წარმოებულები მცირეა, მაშინ (1) განტოლებაში კარგი მიახლოებით შეგვიძლია შემოვიფარგლოთ ჯამის პირველი წევრით:

$$\varepsilon^*(\nu) \approx \varepsilon^*(\nu_0) + \varepsilon^{*(1)}(\nu - \nu_0)$$

მაშინ $\nu_0 + \Delta\nu$ წერტილში

$$\varepsilon^*(\nu_0 + \Delta\nu) \approx \varepsilon^*(\nu_0) + \Delta\nu \cdot \varepsilon^{*(1)}(\nu_0),$$

სადაც $\Delta\nu$ სპექტრული წანაცვლებაა $\varepsilon^*(\nu)$ -სა და $\varepsilon(\nu)$ -ს შორის. რადგან განსაზღვრის თანახმად $\varepsilon(\nu_0) = \varepsilon^*(\nu_0 + \Delta\nu)$, ამიტომ $\varepsilon^*(\nu_0) \approx \varepsilon^*(\nu_0) + \Delta\nu \cdot \varepsilon^{*(1)}(\nu_0)$.

მეორეს მხრივ, $\varepsilon^*(\nu_0) - \varepsilon(\nu_0) = \Delta\varepsilon(\nu_0)$ და აქედან გამომდინარე, $\Delta\varepsilon(\nu_0) \approx -\Delta\nu \cdot \varepsilon^{*(1)}(\nu_0)$. მცირე წანაცვლებების მიახლოებაში $\varepsilon^{*(1)}(\nu_0)$ შეიძლება შეიცვალოს $\varepsilon^{(1)}(\nu_0)$ -თი მივიღებთ:

$$\varepsilon(\nu_0) \approx -\Delta\nu \cdot \varepsilon^{(1)}(\nu_0) \quad (2)$$

ამ მიახლოებაში დიფერენციალურ სპექტრში მინიმუმი და მაქსიმუმი ლოკალიზებული იქნება $\varepsilon(\nu)$ ფუნქციის გადაღუნვის წერტილებში, სადაც $\varepsilon^{(2)} = 0$. აქედან გამომდინარე, $\Delta\varepsilon(\nu)$ დიფერენციალური სპექტრის რეგისტრაციით და $d\varepsilon/d\nu$ წარმოებულით შესაძლებელია განისაზღვროს $\Delta\nu$ სიდიდე. $\Delta\nu$ -ის განსაზღვრისათვის უფრო მოსახერხებელია გაიზომოს ორივე, $\Delta\varepsilon(\nu_{\max})$ და $\Delta\varepsilon(\nu_{\min})$ და ამის შემდეგ გამოვიყენოთ შემდეგი გამოსახულება:

$$\Delta\nu = \Delta\varepsilon_s / K_s \quad (3)$$

$$\text{სადაც, } \Delta\varepsilon_s = |\Delta\varepsilon(\nu_{\max})| + |\Delta\varepsilon(\nu_{\min})|, \quad K_s = |\varepsilon^{(1)}(\nu_{\max})| + |\varepsilon^{(1)}(\nu_{\min})|$$

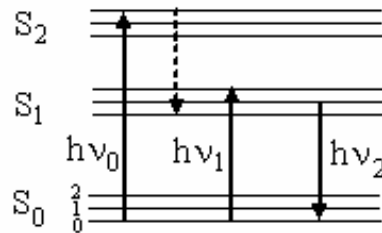
ეს მნიშვნელოვანი შედეგია, რადგან საშუალებას გვაძლევს გავზარდოთ მოლეკულური სპექტროსკოპიის ინფორმაციული ტევადობა. თანამედროვე ორსხვიანი სპექტრომეტრები საშუალებას იძლევა 2-3 რიგით “გაკჭიმოთ” ოპტიკური სიძვერვის რეგისტრაციის შკალა და ამ გზით გავზარდოთ $\Delta\varepsilon(\nu)$ და, შესაბამისად, $\Delta\nu$ -ის გაზომვის სიზუსტე.

2.1.3. ფლუორომეტრიის საფუძვლები.

ფლუორესცენციული მეთოდების ფართო გამოყენებას ბიოფიზიკურ, ბიოლოგიურ, სამედიცინო და ქიმიურ კვლევებში განაპირობებს მისი მაღალი მგრძობიარობა და, ასევე, მოსახერხებელი დროითი დიაპაზონი. ფლუორესცენციულ გამოსხივებას ადგილი აქვს სინათლის შთანთქმიდან 10^{-9} - 10^{-8} წმ.-ის შემდეგ. დროის ამ ინტერვალში შეიძლება მოხდეს სხვადასხვა ტიპის მოლეკულური პროცესები, რომლებმაც შეიძლება გავლენა იქონიოს გამოსხივების

სპექტრზე და ინტენსივობაზე. ამავე დროს, დროის ეს ინტერვალი ძალიან მცირეა იმისათვის, რომ ადგილი ჰქონდეს რაიმე კონფორმაციულ ცვლილებებს. ამიტომ ის ფართოდ გამოიყენება ისეთი ბიოლოგიურად უმნიშვნელოვანესი მოლეკულების შესასწავლად, როგორებიც არის დნმ, ცილები, ლიპიდები და სხვ.

ფლუორესცირების პროცესი სქემატურად მარტივად შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი დიაგრამის მეშვეობით:



S_0 , S_1 და S_2 შესაბამისად ძირითადი, პირველი და მეორე სინგლეტური ელექტრონული მდგომარეობებია. თითოეული ეს მდგომარეობა რამდენიმე რხევითი ქვედონისგან შედგება. როგორც წესი, გამოსხივებული სინათლის ტალღის სიგრძე ყოველთვის ნაკლებია შთანთქმულ სინათლესთან შედარებით. ამის მიზეზი ფლუოროფორის სწრაფი რელაქსაციაა S_1 მდგომარეობის ქვედა რხევით დონეზე, ანუ ენერჯის დაკარგვა. ფლუოროფორის მდგომარეობის შესახებ ინფორმაციას იძლევა არა მარტო გამოსხივების, არამედ ალგზნების სპექტრიც. გამოსხივების სპექტრი ეს არის გამოსხივებული სინათლის ინტენსივობის დამოკიდებულება ტალღის სიგრძეზე, როდესაც ალგზნების ტალღის სიგრძე უცვლელია. ნალოგიურად, ალგზნების სპექტრი არის ფიქსირებული ტალღის სიგრძის ინტენსივობის დამოკიდებულება ალგზნების ტალღის სიგრძეზე.

ფლუორესცენციის ჩაქრობა შეიძლება გამოიწვიოს მრავალმა პროცესმა, მაგალითად რეაქციების მიმდინარეობამ ალგზნებული მდგომარეობის დროს, ენერჯის გადასხივებამ, შეჯახებებმა ალგზნებულ მდგომარეობაში და სხვ. ფლუორესცენციის ჩაქრობას ფლუოროფორსა და ჩამქრობ აგენტს შორის შემთხვევითი შეჯახების შედეგად, დინამური ჩაქრობა ეწოდება. ჩაქრობას, რომელიც გამოწვეულია კომპლექსების ფორმირებით, ეწოდება სტატიკური

ჩაქრობა როგორც დინამიური, ისე სტატიკური ჩაქრობა აღიწერება შტერნ-ფოლმერის ფორმულით:

$$F_0/F = 1 + K_Q \cdot [Q],$$

სადაც F_0 და F ფლუორესცენციის ინტენსივობებია ჩამქრობი აგენტის გარეშე და მისი თანაობისას, K_Q – ჩაქრობის კოეფიციენტი, ხოლო Q – ჩამქრობი აგენტის კონცენტრაცია. ეს ფორმულა არ იძლევა საშუალებას გავიგოთ, კერძოდ რომელი სხვის ჩაქრობასთან გვაქვს საქმე. მეორე მხრივ, დინამიური ჩაქრობა იწვევს არამარტო ფლუორესცენციის ინტენსივობის, არამედ ჩაქრობის დროის შემცირებასაც :

$$F_0/F = \tau_0 / \tau,$$

სტატიკური ჩაქრობის დროს კი

$$F_0/F = 1.$$

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

ცხადია, დინამიური ჩაქრობის ერთ-ერთ განმსაზღვრელ ფაქტორს დიფუზია წარმოადგენს. ტემპერატურის გაზრდა ზრდის დიფუზიას, რასაც დინამიური ჩაქრობის ზრდასთან მივყავართ. კომპლექსის წარმოქმნის ალბათობა კი ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად მცირდება, ესე იგი, ამ დროს ადგილი აქვს სტატიკური ჩაქრობის შემცირებას. ამგვარად, ჩაქრობის მექანიზმის დასადგენად შეიძლება ვისარგებლოთ აგრეთვე ჩაქრობის პროცესის ტემპერატურული დამოკიდებულებითაც.

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

2.2. ექსპერიმენტის აღწერა

2.1 ნულოვანი ხაზი

დნმ-ს სპექტრალური მახასიათებლების მცირე ცვლილებების რეგისტრირების დროს და კერძოდ დიფერენციალური სპექტრების ჩაწერისას აუცილებელია ნულოვანი ხაზის ზუსტად გატარება. ამ დროს დაშვებული 1-2% შეცდომაც კი დიდ ზეგავლენას მოახდენს ΔD სიდიდეზე. სპექტრომეტრის მგრძობიარობა დამოკიდებულია ნიმუშების ოპტიკურ სიმკვრივეზე და ჩვეულებრივი ნულოვანი ხაზი (ცარიელი არხები) შეიძლება არ შეესაბამებოდეს ნამდვილს. ჩვენს ექსპერიმენტებში ნულოვანი ხაზის რეგისტრაციისას ორივე არხში მოთავსებული იყო **დნმ**-ის ხსნარი, რომელიც წარმოადგენდა მოცემული ცდის ნიმუშს. არსებობს ნულოვანი ხაზის ჩაწერის მეორე ხერხი: ჩავწერთ დიფერენციალური სპექტრი, მაგალითად, **დნმ**-ისა $M(II)$ მეტალის იონთან. შემდეგ კიუვეტებს შევუცვალთ ადგილი და ხელახლა ჩავწერთ დიფერენციალური სპექტრი. ამ შემთხვევაში ნულოვანი ხაზი იქნება იმ წერტილთა გეომეტრიული ადგილი, რომლებიც თანაბრად არის დაშორებული დიფერენციალური და შექცეული დიფერენციალური სპექტრებიდან. ორივე ხერხით გავლებული ნულოვანი ხაზი დიდი სიზუსტით ემთხვევა ერთმანეთს.

დიფერენციალური სპექტროსკოპიისათვის ოპტიმალურია შთანთქმის მაქსიმუმში ოპტიკური სიმკვრივე 1.2_1.3 ოპტიკური ერთეული, რაც **დნმ**-ისთვის შეესაბამება $2 \times 10^{-4} M$ კონცენტრაციას. ექსპერიმენტის ჩატარებისას მოცემული კონცენტრაციის და 3 მლ მოცულობის **დნმ**-ის ხსნარს ვასხამდით ორ, სიგანის მიხედვით ზუსტად შერჩეულ 1 სმ-იან კვარცის კიუვეტებში და ნულოვანი ხაზის რეგისტრაციის შემდეგ ნიმუშის კიუვეტაში ეპენდორფის ტიპის პიპეტით ვუმატებდით 10 მკლ მარილმჟავას ხსნარს. კონცენტრაციული შეცდომის თავიდან ასაცილებლად შედარების კიუვეტაში ემატებოდა იმავე რაოდენობის გამხსნელი. კიუვეტებში ხსნარის არევის შემდეგ ხდება უდ სპექტრის რეგისტრაცია. უნდა აღინიშნოს, რომ იმ შემთხვევაში, როდესაც ემატება შთანთქმის მქონე ნივთიერება, აუცილებელია ტანდემურად განლაგებული ოთხი კიუვეტის გამოყენება.

წყალბადის იონებს შთანთქმის სპექტრი არ გააჩნიათ, ამიტომ ჩვენ ვიყენებდით ორ კიუვეტას.

ყველა ჩვენს მიერ აღწრილი ექსპერიმენტი ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე. ჩვენს ექსპერიმენტებში, uds სპექტების რეგისტრაციის დროს $C_{\text{ფ68}}=2 \cdot 10^{-4} \text{M(P)}$; იქ, სადაც წყალბადის იონების კონცენტრაცია უცვლელ პარამეტრს არ წარმოადგენს $C_{\text{H3O}^+} / C_{\text{ფ68(P)}} = 0.25$; იმ ცდებში, სადაც ხსნარის იონური ძალა უცვლელ პარამეტრს არ წარმოადგენს $C_{\text{NaCl}}=2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, ხოლო საღებავით ინტერკლირებისას, როგორც ეთიდიუმ ბრომიდის, ასევე ნარინჯისფერი აკრიდინის რაოდენობა აღებული იყო 1:10 თანაფარდობით დნმ-ს ფოსფატურ წყვილებთან.

2..2.2 მასალები და ხელსაწყოები

გამოკვლევებში ვიყენებდით ხბოს თიმუსის დნმ-ს (40%GC), ფირმა “სერვა”. დნმ-ის კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით ულტრაიისფერი შთანთქმის საშუალებით, ექსტინქციის მოლარული კოეფიციენტის გათვალისწინებით ($\epsilon = 6600 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$, $\lambda = 260 \text{nm}$). დნმ-ის ორმაგი სპირალის სტრუქტურა მოწმდებოდა მისი ჰიპერქრომოლობით (>30%) და მისი ტიპური თერმული დენატურაციული გადასვლით (გაზომვები ტარდებოდა 0.1M NaCl. pH7.0 პირობებში).

ინტერკალატორებად გამოენებული იყო “სიგმა”-ს წარმოების ნარინჯისფერი აკრიდინი (na) და ეთიდიუმ ბრომიდი (eb).

მარილმჟავას 0.03M ხსნარი მზადდებოდა ფიქსანალიდან, შემდეგ ამ ხსნარს კიდევ ვაზავებდით 10-ჯერ.

დნმ-ს შთანთქმის და დიფერენციალური სპექტრების ჩასაწერად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ორსხივიანი ავტომატური სპექტროფოტომეტრი Specord M40 (Karl Zeiss).

ფლუორესცენციის რეგისტრაცია ხდებოდა საბჭოური წარმოების ორმაგი დიფრაქციული მონოქრომატორით SDL-1 (LOMO) (600 შტრიხი/მმ), ხოლო აღზნების სინათლეს ვიღებდით ასევე საბჭოური მონოქრომატორით _MDR-2

(LOMO) (1200 შტრიხი/მმ). ჩვენი ექსპერიმენტების დროს შერჩეული იყო ხვრელის სიგანე 2მმ.

pH-ს ვზომავდით მაღალმგრძობიარე კაპილარული pH-მეტრით – OP-212 (Radelkis, Hungary), რომელიც იძლეოდა მონაცემებს მეასედი ციფრის სიზუსტით.

ფლუორიმეტრული გაზომვები ჩატარებული იქნა საბჭოური წარმოების ორმაგი დიფრაქციული მესრით აღჭურვილი სპექტრომეტრი СДЛ-1 (ЛОМО). ჩვენს ცდებში ვიყენებდით დიფრაქციულ მესრებს 600შტრიხით ყოველ მმ-ზე. შესასვლელი და გამოსასვლელი ხვრელების სიგანე იყო 2 მმ. ადგენების სინათლის მისაღებად გამოვიყენეთ ასევე საბჭოური წარმოების МДР-2(ЛОМО), სადაც ვიყენებდით დიფრაქციულ მესრებს 1200 შტრიხით ყოველ მმ-ზე. შესასვლელი და გამოსასვლელი ხვრელების სიგანე იყო 2 მმ.

pH-ს გაზომვები ტარდებოდა უნგრული წარმოების მაღალი გარჩევითობის (მეასედი სიზუსტით) კაპილარულ pH -მეტრზე OP-212 (Radelkis).

თავი III. შედეგები და მათი მიმოხილვა

3.1. წყალბადის იონების ადსორბცია დნმ-ს ორმაგ სპირალზე..

ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო დნმ-ის წყალხსნარის pH-ის დამოკიდებულება ხსნარში ჩამატებული H^+ იონების რაოდენობაზე (ნახ. 13). ნახაზზე მრუდი **a** აღნიშნავს გამხსნელის (H_2O , $2 \cdot 10^{-2} M NaCl$) pH-ის ცვლილებას მასში წყალბადის იონების ჩამატებისას, რაც, როგორც მოსალოდნელი იყო, ზუსტად ექსპონენციალურად იცვლება. ეს იმას ნიშნავს, რომ გარემოში NaCl-ის არსებობა, არ ცვლის ხსნარის pH-ს. მრუდი **b** შეესაბამება დნმ-ს ხსნარს და აშკარად სიგმოიდალური ფორმა აქვს. მიღებული შედეგი ცხადყოფს, რომ $C_{H^+/dnm}=0.35$ კონცენტრაციამდე, ხდება წყალბადის იონების მნიშვნელოვანი ადსორბცია დნმ-ზე. შემდეგ კი პრაქტიკულად, ყველა დამატებული H^+ იონი ხსნარში რჩება.

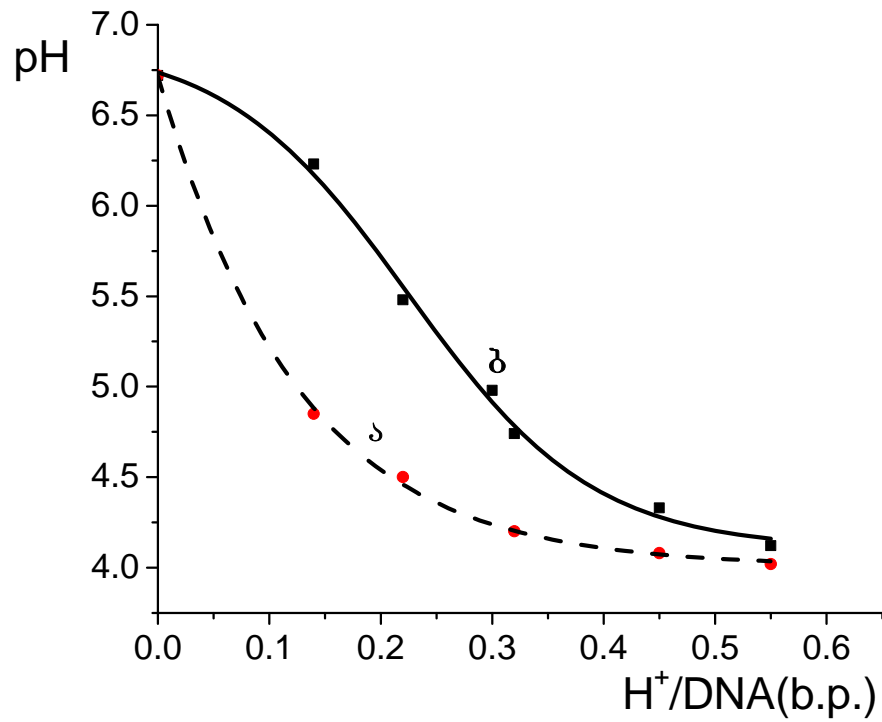
დნმ-ს შთანთქმის სპექტრზე დაკვირვებამ ულტრაიისფერ არეში დაგვანახა, რომ პრაქტიკულად კონცენტრაციათა იგივე ინტერვალში ადგილი აქვს მკვეთრ სპექტრალურ ცვლილებას (ნახ.14). ამ ცვლილების შესაფასებლად ჩვენს მიერ შერჩეული იყო დნმ-ს ექსტინქციების ϵ (ერთი მოლი ნივთიერების შთანთქმა ერთ სმ. სისქის შთანთქმელ ფენაში გავლისას) შეფარდება 294ნმ და 260ნმ ტალღის სიგრძეებზე. ამ ტალღის სიგრძეების შერჩევა განპირობებული იყო იმით, რომ ორივე მათგანი შთანთქმის პიკის მთავარ მახასიათებელს წარმოადგენს – 260 ნმ ტალღის სიგრძეზე დნმ-ს გააჩნია შთანთქმის მაქსიმუმი, სადაც მისი წარმოებული ნულის ტოლია, ხოლო 294ნმ. ტალღის სიგრძეზე, მრუდს აქვს მაქსიმალური დახრა, ანუ მისი წარმოებული მაქსიმალურია და შთანთქმა ამ წერტილში პიკის ნახევარსიმაღლეს შეესაბამება. ყოველი კონკრეტული გაუსის მრუდისთვის ამ შეფარდებას გარკვეული ფიქსირებული მნიშვნელობა აქვს და მისი ცვლილება მრუდის წანაცვლების ხარისხს ასახავს.

მიღებული გრაფიკის ფორმა ნახ.14-ზე მიუთითებს, რომ წყალბადის იონების დნმ-ს ზედაპირზე ადსორბცია ანტიკოოპერატიულ ხასიათს ატარებს.

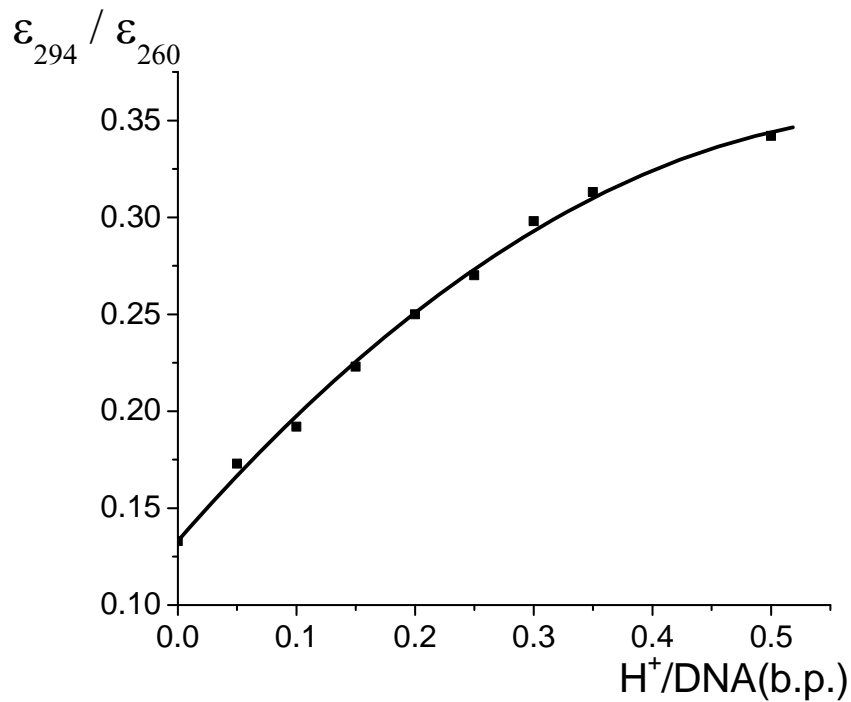
ჩვენს მიერ მიღებული შედეგები კარგად ეთანხმება ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს, რომლის თანახმადაც, ჩვენი ექსპერიმენტის ჩატარების პირობებში

($2 \cdot 10^{-2} \text{M NaCl}$, 20°C) წყალბადის დნმ-სთან ურთიერთქმედების $\text{pK}=3.7$ [101-105], რაც საკმაოდ მაღალი მაჩვენებელია და წყალბადის იონების დნმ-ს აზოტოვან ფუძეებთან თან პირდაპირ კავშირზე მიუთითებს. დადებითად დამუხტული მცირე ზომის ლიგანდების pK -ს დამოკიდებულებით იონურ ძალაზე [105] შესაძლებელია მოხდეს მათი მჟავიანობის შეფასება სუსტი და ხისტი მჟავების პირსონის კლასიფიკაციის თანახმად. ნახ.15-ზე მოცემულია ზოგიერთი გარდამავალი იონის pK -ს დამოკიდებულება იონურ ძალაზე. ამავე გრაფიკზე ჩვენს მიერ დამატებული იქნა წყალბადის იონების შესაბამისი მრუდი. აქვეა მოცემული დნმ-ს ზედაპირული პოტენციალის (ψ) ცვლილება Na^+ კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად [76]. ნახაზზე წარმოდგენილია რბილი – Ag^+ , ხისტი – Mg^{+2} და შუალედური Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} და Zn^{+2} იონები. როგორც ვხედავთ, მათი განლაგება დახრის კუთხის მიხედვით კარგად ასახავს გარდამავალ ლითონთა იონების მჟავურ თვისებებს. მართალია ამ რიგში წყალბადის იონები რბილ იონებზე “ქვევით” არის მოთავსებული, მაგრამ მაინც მათს ჯგუფში რჩება და ხისტი Mg^{+2} -სგან უფრო მეტად არის დაშორებული, ვიდრე რბილი Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} და Zn^{+2} იონებისგან.

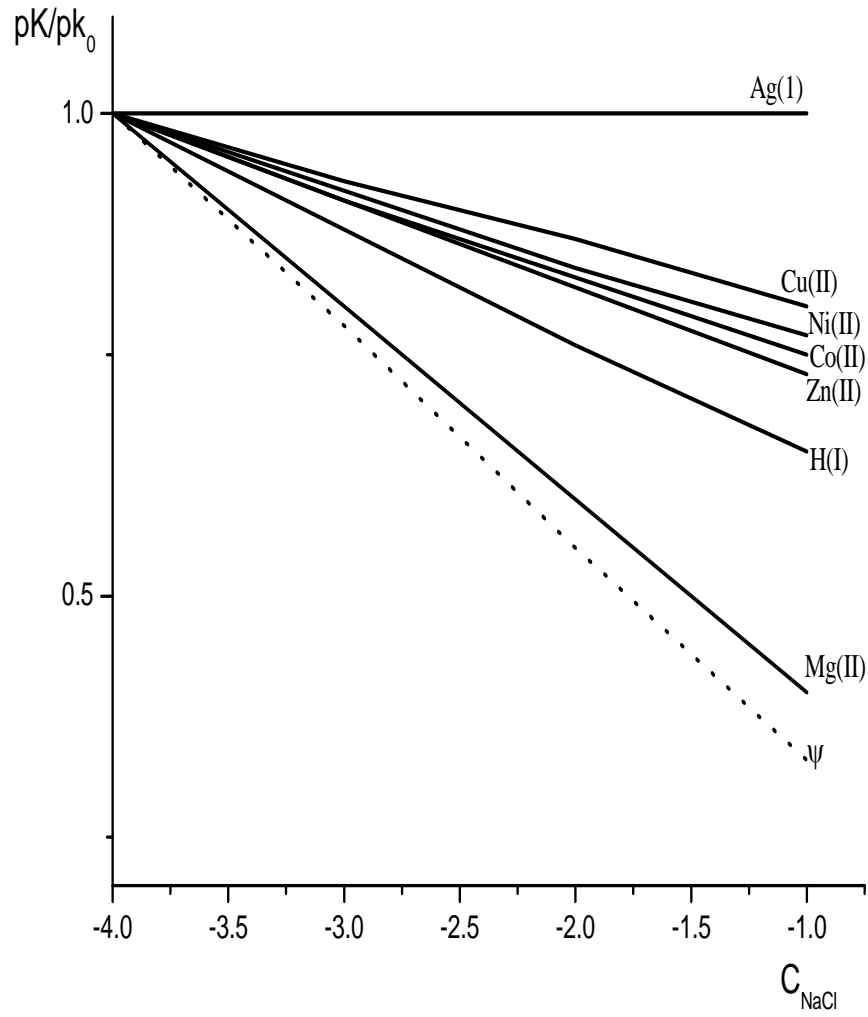
აქედან გამომდინარე, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ დნმ-თან მიმართებაში, როდესაც ფონურ ელექტროლიტს Na^+ იონები წარმოადგენს, წყალბადი რბილი იონის თვისებებს უფრო ამჟღავნებს, ვიდრე ხისტისას.



ნახ. 13 ხსნარის pH-ის დამოკიდებულება მასში ჩამატებული H⁺ იონების რაოდენობაზე.



ნახ. 14 დნმ-ს სპექტრის ცვლილების დამოკიდებულება მასში ჩამატებული H⁺ იონების რაოდენობაზე.



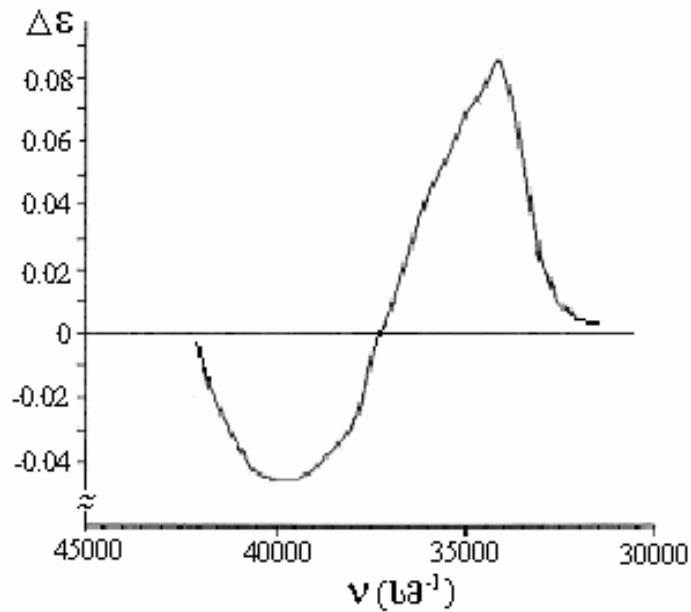
ნახ.15 პირსონის ხისტი და რბილი მჟავების კონცენტრაციის გრაფიკული წარმოდგენა

3.2. წყალბადის იონების გავლენა დნმ-ს შთანთქმის სპექტრზე ულტრაიისფერ არეში.

დნმ-ს შთანთქმას ულტრაიისფერ არეში განაპირობებენ აზოტოვანი ფუძეები. ნუკლეოტიდების პოლიმერიზაციისას კოვალენტური ბმები წარმოიქმნება შაქრებსა და ფოსფატებს შორის, ამიტომ ერთჯაჭვიანი და შემდგომ ორმაგ-სპირალური ნუკლეინის მჟავების წარმოქმნისას შთანთქმის სპექტრი თვისობრივად არ იცვლება. ადგილი აქვს შთანთქმის ზოლის მცირე გაგანიერებას (ორმაგი სპირალის ფორმირებისას ფუძეებს შორის წარმოიქმნება წყალბადური ბმები), ხოლო შთანთქმის მაქსიმუმი ემთხვევა თავისუფალი ნუკლეოტიდების შთანთქმის მაქსიმუმების საშუალო მნიშვნელობას. აქედან გამომდინარე, პიკის მდებარეობა საბოლოო ჯამში მცირედ, მაგრამ მაინც არის დამოკიდებული დნმ-ს პირველად სტრუქტურაზე. ხბოს თიმუსის დნმ-ს შემთხვევაში, სადაც გც წყვილების რაოდენობა 40%-ს შეადგენს, კარგი მიახლოებით შეგვიძლია ჩავთვალოთ, რომ შთანთქმის მაქსიმუმი $\lambda=260$ ნმ. ტალღის სიგრძეზე მდებარეობს. პოლიმერიზაციის დროს იცვლება, კერძოდ კლებულობს, მხოლოდ შთანთქმის ინტენსიურობა, ანუ ადგილი აქვს ჰიპოქრომიზმს და შეადგენს 4-21%-ს.

გარდამავალ ლითონთა იონების ზემოქმედების შედეგად ხდება დნმ-ს სპექტრის მარჯვნივ წანაცვლება. ეს წანაცვლება ძირითადად გც წყვილების სპექტრის ცვლილების ხარჯზე ხდება [76,106].

H^+ იონებით გამოწვეული დნმ-ის დიფერენციალური სპექტრის შესწავლამ ($\lambda=260$ ნმ.) აჩვენა, რომ სპექტრის წითელი წანაცვლება $2 \cdot 10^{-2} M NaCl$ –ის დროს ანომალურად დიდია იგივე პროპორციით დამატებულ გარდამავალ ლითონთა იონებით გამოწვეულ ანალოგიურ ეფექტს ($\Delta\varepsilon=440$ მოლ $^{-1}$ ·სმ $^{-1}$) (ნახ.16) მიუხედავად იმისა, რომ დნმ-სთან H^+ იონების კავშირის მუდმივა (pK) მათზე ნაკლებია (ცხრ. 4).



ნახ. 16 ულტრაიისფერი დიფერენციალური სპექტრი თიმუსის დნმ- H_3O^+ კომპლექსისათვის; $[\text{დნმ}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (P). H^+ იონების კონცენტრაცია – 0.25 დნმ-ის ფოსფატზე; $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$

ცხრილი 4. H^+ და გარდამავალი იონების მიერ გამოწვეული დნმ-ს დიფერენციალური სპექტრის სიდიდე და მათი pK.

იონები	ჯამური ექსტინქცია $\Delta\epsilon$	$\Delta\nu$ (სმ ⁻¹)	pK
H_3O^+	440	300	3.7
Mg^{2+}	25	15	4.9
Mn^{2+}	100	6	3.9
Co^{2+}	170	110	4.3
Ni^{2+}	220	150	4.6
Cu^{2+}	290	190	5.1
Zn^{2+}	130	85	4.2

აქვე აღვნიშნოთ, რომ წყალბადის იონების საპირისპიროდ, მაგნიუმის იონების მიერ გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრი ანომალურად დაბალია თავის pK -სთან შედარებით. მაგნიუმის იონების **დნმ**-სთან ურთიერთქმედება კარგად არის შესწავლილი და ცნობილია, რომ ის მხოლოდ ფოსფატურ ჯგუფებს უკავშირდება. აქედან გამომდინარე, იგი არც იწვევს **დნმ**-ს სპექტრის წანაცვლებას [107,108].

თავისუფალ ნუკლეოტიდებთან პროტონის ურთიერთქმედების დრო ძალიან მცირეა $\sim 10^{-12}$ წმ, ამიტომ კეტო-ენოლური ტაუტომერიის გამოწვევისათვის საჭიროა ამ იონების საკმაოდ დიდი კონცენტრაცია. **დნმ**-ის შემთხვევაში კი $pK = 3.7$ ($2 \times 10^{-2} M$ NaCl დროს) არც ისე მაღალია. ანომალურად ძლიერი ზემოქმედება **დნმ**-ის ულტრაიისფერ სპექტრზე. თუ გავითვალისწინებთ ჩვენს მიერ I თავში აღწერილ, მცირე ლიგანდებთან **დნმ**-ის ურთიერთქმედების თერმოდინამიკული მოდელს, ($\tau = \tau_0 K$), პროტონი-**დნმ** ურთიერთქმედების დრო გახდება $\sim 10^{-8}$ წმ. ეს მოვლენა გვაფიქრებინებს, რომ ადგილი აქვს პროტონის მოძრავ ადსორბციას **დნმ**-ის ზედაპირზე.

მიღებული შედეგიდან შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ H^+ იონების ძლიერი გავლენა **დნმ**-ს ულტრაიისფერ სპექტრზე გამოწვეულია მისი მცირე ზომით, რის შედეგადაც იგი ძალიან ახლოს მიდის აზოტოვან ფუძეებთან. მართლაც, თუ მის მოქმედებას სხვა იონებთან შევადარებთ, დავინახავთ, რომ სპექტრის წანაცვლების უნარის მიხედვით H^+ იონებთან ყველაზე ახლოს სპილენძის იონები დგას. როგორც ცნობილია, სპილენძის იონებს აქვთ უნარი, საკმაოდ ახლოს მივიდნენ აზოტოვან ფუძეებთან, მაგრამ მათ ამავე დროს **დნმ**-სთან კავშირის მუდმივაც შედარებით მაღალი აქვთ. მიუხედავად ამისა, მათ მიერ გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრი მაინც უფრო მცირეა H^+ -ის მიერ გამოწვეულ დიფერენციალურ სპექტრთან შედარებით.

როგორც ვიცით, წყალბადის იონებს ახასიათებთ უაღრესად მაღალი ძვრადობა (წყლიან გარემოში 10^{-11} წმ., ხოლო ყინულში $\sim 10^{-13}$ წმ.). თუ გავითვალისწინებთ **დნმ**-ის მცირე ლიგანდებთან ურთიერთობის თერმოდინამიკურ მოდელს, რომლის თანახმადაც $\tau = \tau_0 K$, წყალბადის აზოტოვან

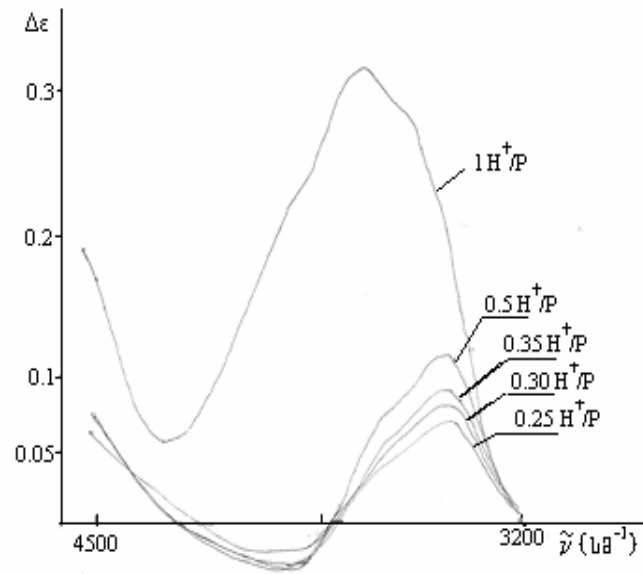
ფუძეებთან ურთიერთქმედების დრო 10^{-8} წმ-ის რიგის ხდება. ამ პირობებში ასეთი რიგის დიფერენციალური სპექტრის გამოსაწვევად იონთა ბევრად უფრო მეტი კონცენტრაციაა საჭირო, ვიდრე ეს ჩვენს ექსპერიმენტში იყო. ასეთი წინააღმდეგობის დაძლევა მოხერხდება, თუ დავუშვებთ, რომ წყალბადის იონებს ახასიათებთ ეგ. წ. მოძრავი ადსორბცია **დნმ**-ს ზედაპირზე და თითოეულ მათგანს შეუძლია გამოიწვიოს ელექტრონული კონფიგურაციების ცვლილება ფუძეთა რამდენიმე წყვილში. ამგვარად, ეფექტი, რომელსაც იწვევს H^+ იონების გარკვეული რაოდენობა, რამდენჯერმე აღემატება მათი კონცენტრაციიდან გამომდინარე მოსალოდნელ სიდიდეს. ჩვენ დაშვებას აქვს საკმაოდ მყარი საფუძველი სხვა ავტორთა მონაცემების სახით [109 _ 113], რომელთა თახმადაც შესქადლებელია **დნმ**-ს მოლეკულის ზედაპირზე მუხტის გადატანა, თუმცა, თეორიული სქემა, რომელიც ამ მონაცემებს აღწერდა, ჯერ არ არსებობს. ეს მონაცემები საკმაოდ საფუძველს იძლევა იმის ვარაუდისთვის, რომ მუხტის გადაადგილება სპირალის გასწვრივ, ნაწილობრივ მაინც მუხტის ჯაჭვის გასწვრივ “ხეტილის” მექანიზმით აიხსნება. [112] ჩაი ლის და სევილას მონაცემებით ადგილი აქვს ელექტრონის და პროტონების (ხვრელი) გადატანას **დნმ**-ს “პი-სისტემის” (“ π -way”) გასწვრივ. ამას ხელს უწყობს **დნმ**-ს აზოტოვანი ფუძეების დელოკალიზებული π -ელექტრონული სისტემა [112]

ნახ.17 -ზე მოცემულია **დნმ**-ს დიფერენციალური სპექტრების დამოკიდებულება ხსნარში დამატებული H^+ იონების სხვადასხვა თანაფარდობაზე **დნმ**-ის ფოსფატურ ჯგუფებთან (ფ.გჯ.) $10^{-2}M$ NaCl იონური ძალის დროს. დიფერენციალური სპექტრის დადებითი მნიშვნელობა კონცენტრაციათა მთელ დიაპაზონში (მრუდი _ 1 H^+ /ფ. გჯ.) ორმაგი სპირალის დენატურაციაზე მეტყველებს.

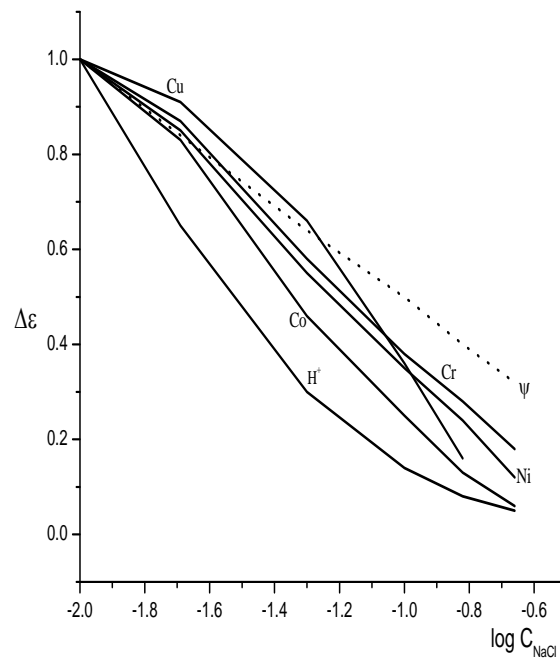
H^+ იონების მიერ გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრის იონური ძალაზე დამოკიდებულების შესწავლამ გვაჩვენა, მისი კლება იონური ძალის ზრდის დროს ისევე ანომლურად სწრაფია, როგორც მისი თავდაპირველი მაღალი მნიშვნელობა (ნახ.18). გარდა H^+ იონების მიერ გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრის დამოკიდებულებისა გარემოს იონურ ძალაზე, ამ ნახაზზე მოცემულია სპილენძის,

ქრომის, ნიკელის და კობალტის დამოკიდებულება იონურ ძალაზე და აგრეთვე დნმ-ს ზედაპირული პოტენციალის შემცირება ამ დროს (φ) [114]. ცხადია, ზედაპირული პოტენციალი წრფივად ეცემა ნატრიუმის იონების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად. ლითონთა იონების გრაფიკი დაახლოებით ისევე იცვლება, როგორც ზედაპირული პოტენციალი. ანუ, უნდა ვიფიქროთ, რომ მათ მიერ გამოწვეული ეფექტი ზედაპირზე მათი ადსორბციის პროპორციულად მცირდება.

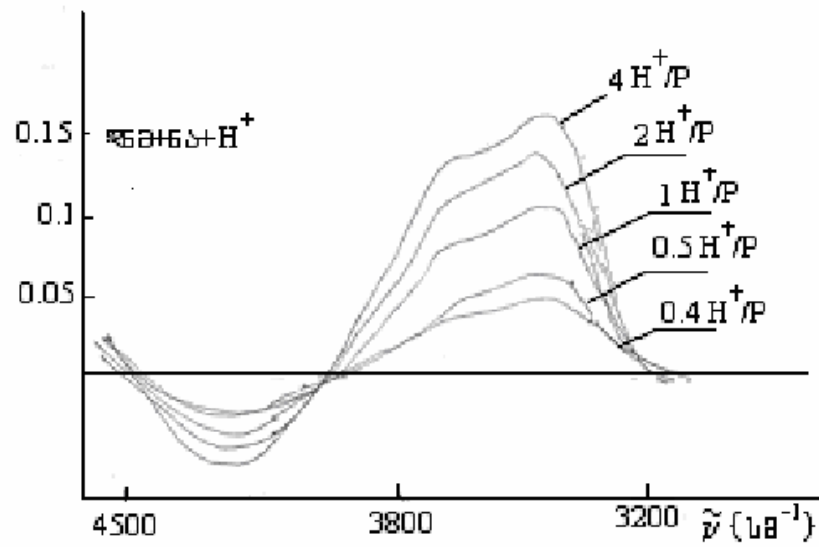
წყალბადის იონების გრაფიკი სხვებთან შედარებით ბევრად უფრო სწრაფად ეცემა – ზედაპირული პოტენციალის ორჯერ შემცირების დროს ΔE_{H^+} ათჯერ მცირდება. ამავე დროს მცირდება მისი pK_{H^+} -ს მნიშვნელობაც, მაგრამ ამ შემთხვევაში პირიქით, მისი ვარდნა ზედაპირულ პოტენციალზე ნაკლებია და φ -ს ორჯერ შემცირების დროს pK_{H^+} -ს მნიშვნელობა დაახლოებით 1.3-ჯერ მცირდება (ნახ. 15). ამ მონაცემებიდან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ თავისი მცირე ზომების გამო, ლითონთა იონებისგან განსხვავებით, წყალბადის იონებს შეუძლიათ ადსორბირება არა მხოლოდ **gc**, არამედ **aT** წყვილებთანაც მცირე ღარის მხრიდან, რაც არ აისახება დიფერენციალურ სპექტრში. მეორე მხრივ, ნატრიუმის იონები მცირე ღარში ვერ აღწევენ თავისი ზომების გამო და არ შეუძლიათ იქედან წყალბადის იონების გამოძევება.



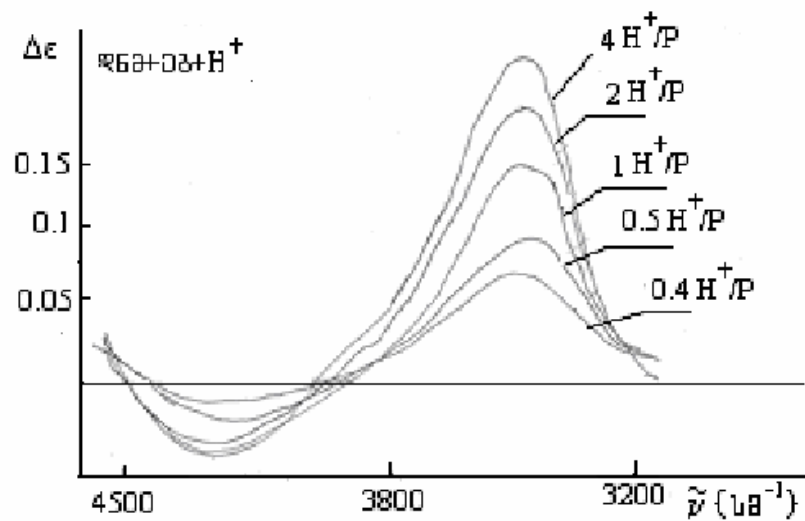
ნახ. 17 დნმ-ს დიფერენციალური სპექტრები H^+ იონების სხვადასხვა თანაფარდობისას $10^{-2}M$ NaCl იონური ძალის დროს.



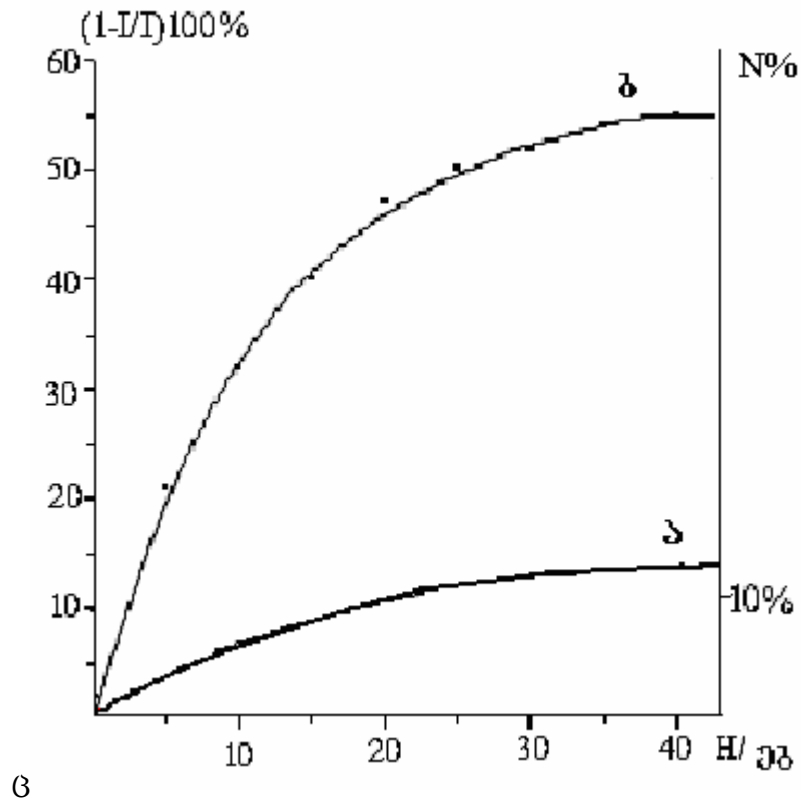
ნახ. 18 იონების მიერ გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრის დამოკიდებულება გამხსნელის იონურ ძალაზე.



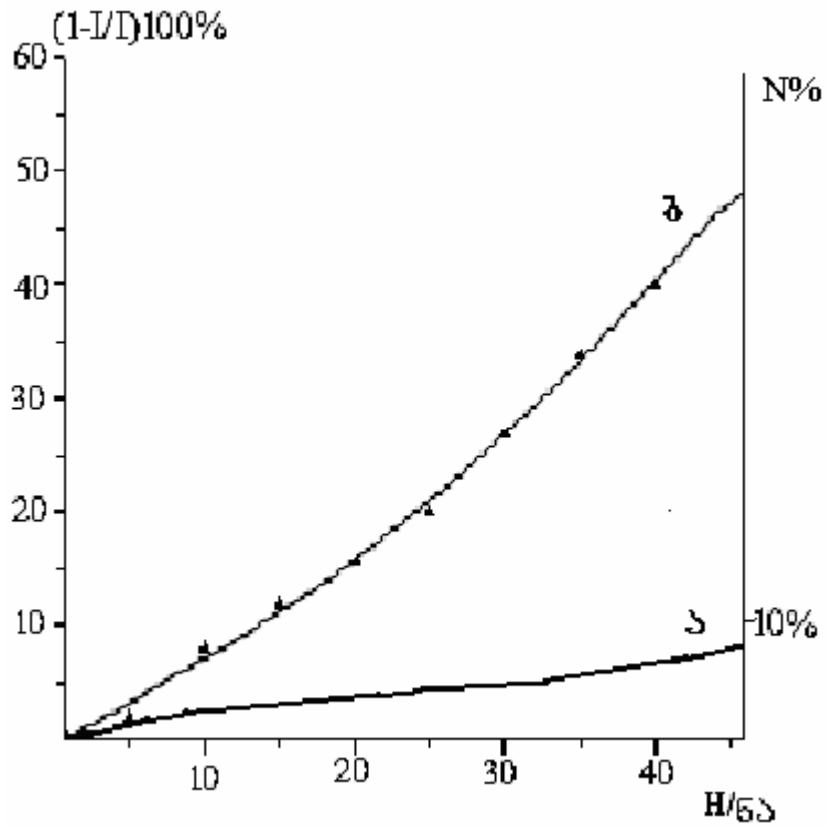
ნახ. 19 ნარინჯისფერი აკრიდინის გავლენა H^+ იონებით გამოწვეულ სპექტრალურ ცვლილებებზე



ნახ. 20 ეთიდიუმ ბრომიდის გავლენა H^+ იონებით გამოწვეულ სპექტრალურ ცვლილებებზე



ნახ.21 დნმ-ში ინტერკალირებული eb-ს (მრუდი ბ) ფლოორესცენციის ჩაქრობა H^+ იონების მიერ. იონების ჩამატების შედეგად ორმაგი სპირალიდან ამოვარდნილი საღებავის მოლეკულების რაოდენობა(%)



ბ

ნახ.22 დნმ-ში ინტერკალირებული ნა-ს (მრუდი ბ) ფლუორესცენციის ჩაქრობა H^+ იონების მიერ. იონების ჩამატების შედეგად ორმაგი სპირალიდან ამოვარდნილი საღებავის მოლეკულების რაოდენობა(%)

3.3. დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავების გავლენა H^+ - დნმ დიფერენციალურ სპექტრზე.

როგორც აღმოჩნდა, დნმ-ს მოლეკულაში ინტერკალირებული საღებავები გავლენას ახდენს როგორც H^+ იონებით გამოწვეულ სპექტრალურ ცვლილებებზე (ნახ. 19 და 20), ისევე მის სტაბილურობაზე. ორივე შემთხვევაში დნმ-ში ინტერკალირებული საღებავის რაოდენობა შეადგენდა ერთ მოლეკულას დნმ-ს ყოველ ათ წყვილზე. როგორც ნახაზიდან ჩანს, როგორც ერთ, ისე მეორე შემთხვევაში ადგილი აქვს დიფერენციალური სპექტრის შემცირებას. ჩვენი აზრით, ეს შედეგი საფუძველს უმყარებს ჩვენს მიერ ადრე გამოთქმულ მოსაზრებას წყალბადის იონების მიერ გამოწვეული ანომალურად დიდი დიფერენციალური სპექტრის მიზეზების შესახებ. ცხადია, ორმაგ სპირალში ინტერკალირებული საღებავები აფერხებენ მოლეკულის გასწვრივ მოძრაობას. ეს გამოწვეულია ჯერ ერთი იმით, რომ ინტერკალირების დროს აზოტოვან ფუძეებს შორის მანძილი იზრდება და ხდება ერთიანი ჰიდრატული შრის რღვევა, რომლის არსებობაც ხელს უწყობს წყალბადის იონების სრიალს დნმ-ს ორმაგი სპირალის გასწვრივ. ამ მოძრაობას ხელს უშლის აგრეთვე ის, რომ თვით ინტერკალატორები დადებითად არიან დამუხტულნი და მათი ველი განიზიდავს წყალბადის იონებს.

მართალია ამ შემთხვევაში უშუალოდ დნმ-ის დნობა არ ჩაგვიტარებია, მაგრამ აშკარად ჩანს, რომ ნახ. 18-სგან განსხვავებით, დნმ ნატიური რჩება $H^+/\text{დნმ}=4$ კონცენტრაციის დროსაც კი.

საინტერესო ფაქტია ის, რომ თავის მხრივ, HH^+ იონებიც ნა-ს და ებ-ის ფლუორესცენციის ჩაქრობას იწვევენ (ნახ.21 და 22). ამავე ნახაზებზე მოცემულია მრუდები (ა), რომლებიც გამოსახავენ ხსნარში პროტონის დამატების შედეგად ორმაგი სპირალიდან ამოვარდნილი საღებავის მოლეკულების რაოდენობა. ფლუორესცენციის ჩაქრობის (ბ) მრუდებში, რომლებიც ამ ნახაზებზეა მოყვანილი, ეს ეფექტი უკვე გათვალისწინებულია და მასზე ასახულია მხოლოდ ინტერკალირებული საღებავის მოლეკულების ფლუორესცენციის შემცირება. საღებავების ფლუორესცენციის ჩაქრობა

ლითონთა იონების მიერ ცნობილი ფაქტია და ეს შეიძლება აიხსნას საღებავის მიერ გამოსხივებული ენერგიის შთანთქმით ლითონთა იონების მიერ, მაგრამ ამ შემთხვევაში ეს გამორიცხულია, რადგან წყალბადის იონებს ელექტრონული გარსი და, აქედან გამომდინარე, სპექტრალური შთანთქმის უნარი არ გააჩნია. როგორც ჩანს, ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს ალგუნების ენერგიის გადასხივებას საღებავიდან ჯერ დნმ-ზე, რის შემდეგაც ხდება მისი ატომების ელექტრონული ალგუნება. წყალბადის იონებს, რა თქმა უნდა, ელექტრონთან მაღალი ნათესაობა ახასიათებს და ადვილად შეუძლიათ ალგუნებული ელექტრონის მოწყვეტა დნმ-დან, რის შემდეგაც თავად წყალბადის ატომამდე აღდგებიან. ესე იგი, ამ შემთხვევაში, დნმ მოქმედებს როგორც მოწესრიგებული მატრიცა, რომლის მეშვეობითაც ხდება საღებავის ალგუნების ენერგიის გადატანა და წყალბადის იონების ფოტონდუცირებული აღდგენა.

3.4. წყალბადის იონების გავლენა დნმ-ს თერმოსტაბილობაზე.

შემდეგ ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო H^+ იონების გავლენა დნმ-ს თერმოსტაბილობაზე. აღმოჩნდა, რომ $10^{-2}M NaCl$ –იონური ძალის დროს H^+ იონების დამატება იწვევს დნობის ტემპერატურის მონოტონურ წრფივ შემცირებას (ნახ.23). მენინგის პოლიელექტროლიტური თეორიის თანახმად, ხსნარში არსებული ნატრიუმის იონები ახდენენ ფოსფატური ჯგუფების მხოლოდ 75%-იან კომპენსირებას, ანუ მის ზედაპირზე მაინც რჩება უარყოფითი მუხტის გარკვეული რაოდენობა [1,2,43]. ერთი შეხედვით, დადებითი მუხტების დამატებით რაოდენობას უნდა მოეხდინა ზედაპირული მუხტის დამატებითი კომპენსაცია და თერმოსტაბილურობა გაეზარდა. აქ კი საპირისპირო ეფექტი გვაქვს.

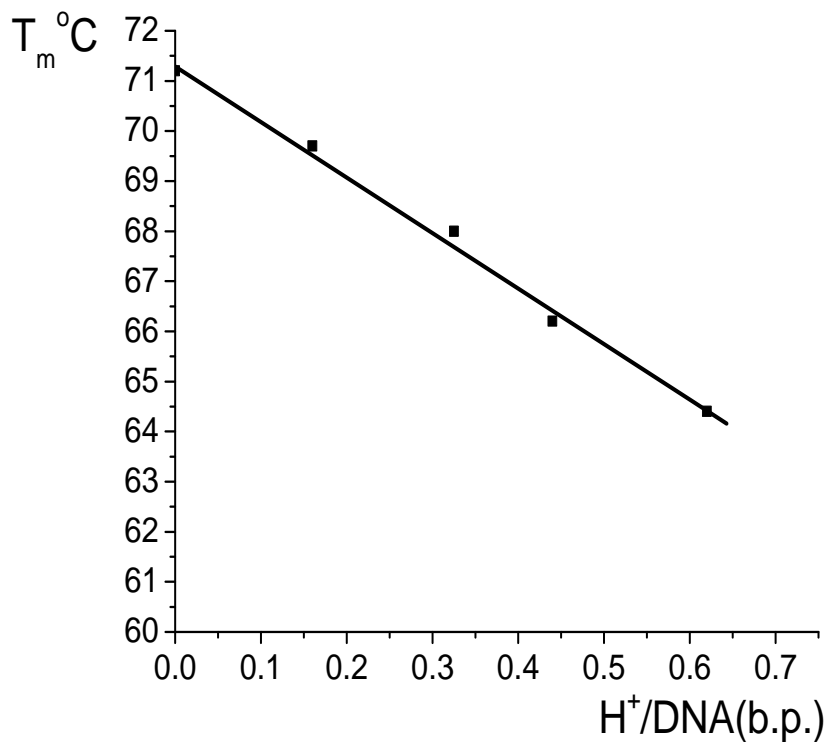
წყალბადის იონების მიერ გამოწვეული თერმული დესტაბილიზაცია შეიძლება აიხსნას ერთის მხრივ იმით, რომ გარემოში მათი არსებობა აუცილებლად გამოიწვევს დნმ-ს ჰიდრატული შრის რღვევას, რაც ორმაგი

სპირალის სტაბილიზაციის მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს [115,116]. თუმცა, ჩვენი აზრით, უფრო საგულისხმოა მეორე შესაძლო მექანიზმიც. ნუ გარკვეულ უბნებში ისინი პერიოდულად იხსნებიან და იხურებიან [117,76], თითქოს მოლეკულა “სუნთქავს”. როგორც ადრე აღვნიშნეთ, H^+ ძალიან სწრაფად მოძრავი იონია, მას თავისუფლად შეუძლია იმ ადგილების დაკავება, რომლებიც ჯაჭვებს შორის წყალბადურ ბმებში მონაწილეობენ და დიდი ელექტროუარყოფითობით ხასიათდებიან (ადენინის N_1 და თიმინის $O_4:F$ ციტოზინის N_3 და O_2 და გუანინის O_6) მანამ, სანამ ეს ადგილი გახსნილია. ამის შემდეგ კი **დნმ**-ს შემდგომი დნობა, ცხადია, ენერგეტიკულად გაადვილებულია.

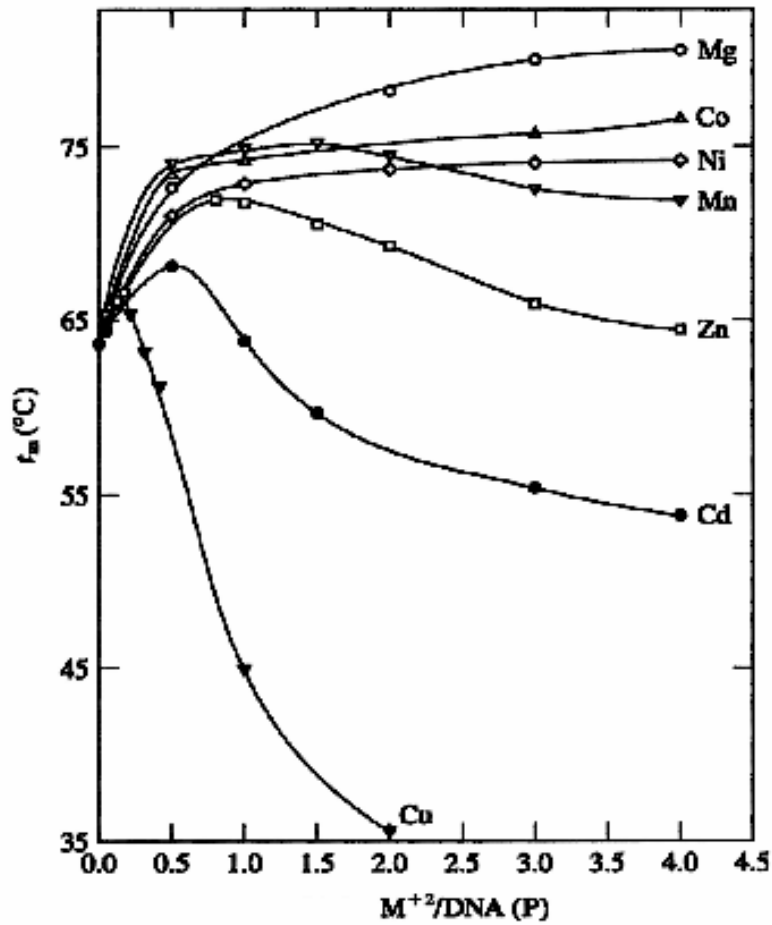
წყალბადის იონების მიერ გამოწვეული **დნმ**-ს დესტაბილიზაციით შეიძლება აიხსნას ეიჰორნის მონაცემები [118] (ნახ. 24). როგორც ვხედავთ, აქაც არსებობს რიგი დადებითი იონებისა, რომლებიც გარკვეული კონცენტრაციის შემდეგ **დნმ**-ის დესტაბილიზაციას ახდენენ. საინტერესოა, რომ მაგნიუმის იონები არ იწვევს თერმულ დესტაბილიზაციას, რაც ისინი მყარად უკავშირდებიან ფოსფატურ ჯგუფებს. რაც შეეხება სპილენძს ის აქაც ყველაზე მეტ დესტაბილიზაციას იწვევს, უკვე მცირე კონცენტრაციებიდან რაც გვაფიქრებინებს, რომ **დნმ**-ზე ზემოქმედების ხასიათის მიხედვით წყალბადის იონები **დნმ**-ზე ზემოქმედების ხასიათის მიხედვით ყველაზე ახლოს სწორედ ამ იონებთან დგანან. საინტერესო ფაქტია ის, რომ ლითონთა იონების მიერ **დნმ**-ს დესტაბილიზაციის უნარი კარგად კორელირებს მათ მიერ გამოწვეულ დიფერენციალურ სპექტრთან, რომელიც ანომალურად დიდია H^+ იონების მცირე კონცენტრაციის დროსაც კი. ჩვენ დავინტერესდით, ხომ არ იყო ეს ფაქტი როგორღაც დაკავშირებული ამ ლითონების მიერ გამხსნელის პროტონირების უნართან. ჩვენ გამოვიკვლიეთ, თუ როგორ ცვლიან ისინი გარემოს pH -ს (ცხრ.5). როგორც ვხედავთ, ამ ცხრილის მონაცემები კორელაციაში მოდის ამ იონების მიერ **დნმ**-ს დესტაბილიზაციის უნართანაც და მათს შესაბამის დიფერენციალური სპექტრებთანაც. ჩვენი ეს შედეგი დასტურდება ცუნდელის მონაცემებით [119], სადაც მოცემულია OH კავშირის

სიგრძის დამოკიდებულება გარემოში გარდამავალ ლითონთა იონების შემცველობაზე, რაც ფაქტობრივად ხსნის წყლის დისოციაციის ხარისხის ამაღლებას ამ ლითონების გავლენით.

როგორც ჩანს, გარდამავალ ლითონთა იონები იწვევენ H^+ იონების კონცენტრაციის მომატებას ხსნარში რაც, თავის მხრივ, დნმ-ს სტაბილურობას ამცირებს. ამგვარად, ორვალენტური იონების ზემოქმედება შეიძლება აიხსნას დნმ-ის ორმაგ სპირალზე მათი ორმაგი მოქმედებით – მასტაბილიზირებელი ეფექტით და ხსნარის pH-ის შემცირებით, რაც ერთმანეთის საპირისპირო ზეგავლენას ახდენს.



ნახ.23 დნმ-ს დნობის ტემპურატურის დამოკიდებულება H^+ იონების რაოდენობაზე.



ნახ.24 ეიპორნის მრუდები.

ცხრილი 5 გამხსნელის pH მასში ლითონთა იონების დამატებისას ($c_{Me^{2+}}=10^{-2}M$, $c_{NaI}10^{-2}M$).

Me ²⁺	-	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
pH	6.72	6.42	5.97	6.12	6.27	4.78	5.67

3.5. H⁺ - დნმ ურთიერთქმედების ელექტრონულ-კონფიგურაციული ანალიზი

სურათზე 17 მოცემულია თავისუფალი გუანინის და ციტოზინის ჯამური სპექტრი pH7 და pH2 პირობებში. H⁺ იონებით გამოწვეული ცვლილებები

აიხსნებოდა მათში კეტო-ენოლური (გუანინში) და ამინო-იმინური (ციტოზინში) ტაუტომერული გადასვლებით [120,121]. სავარაუდოა, რომ პროტონის გადასვლები დონორულ და აქცეპტორულ ჯგუფებს (N_1 და O_6 გუანინში, N_4 და N_3 ციტოზინში) შორის მიმდინარეობს ჰიდრატული წყლის მოლეკულების მონაწილეობით, რომლებიც ქმნიან ერთგვარ ციკლურ სტრუქტურებს გუანინის და ციტოზინის ამ ჯგუფებთან (სურათი 18).

შეიძლება იმის მტკიცება, რომ ციკლური სტრუქტურის არსებობა წარმოადგენს აუცილებელ და საკმარის პირობას კეტო-ენოლური და ამინო-იმინური ტაუტომერული გადასვლებისათვის პოლარული ორგანული მოლეკულების (კერძოდ, გუანინის, ციტოზინის და ადენინის) ხსნარებში [122]. ასეთ პროცესებში წყლის მოლეკულები გამოდიან მედიატორის როლში, რომლებიც გახსნილი ნივთიერების მოლეკულებთან ერთად ქმნიან მთლიან ელექტრონულ-პროტონულ კომპლემენტარულ კომპლექსს, ერთის მხრივ გახსნილი მოლეკულების პროტონულად დონორულ-აქცეპტორულ ჯგუფებსა და მეორეს მხრივ გამხსნელის ასეთივე ჯგუფებს შორის.

ცალკეულ აზოტოვან ფუძეებში პროტონის შესაძლო აქცეპტორებს წარმოადგენს N_1 , N_3 და N_7 ადენინში; N_3 , N_7 და O_6 გუანინში; O_2 და O_4 თიმინში და N_3 და O_2 ციტოზინში. ყველა ეს ატომი უარყოფით მუხტს ატარებს, რომელთა სიმკვრივეები $-0.47e$ -დან (ციტოზინის O_2 ატომისთვის) $-0.65e$ -მდე (ციტოზინის N_3 ატომისთვის) იცვლება (ნახ.4) [123]. წყალბადის იონების მიერთების უნარის მიხედვით ადენინის $N_1 > N_7$, თიმინის $O_4 > O_2$, გუანინის $N_7 > N_3$, ციტოზინის $N_3 > O_2$. ამავე დროს, ადენინის N_3 და თიმინის O_2 გეომეტრიულად უფრო მისაწვდომია ლიგანდებისთვის, ვიდრე გუანინის N_3 . რაც შეეხება ორმაგ სპირალს, აქ ადენინის N_1 , გუანინის O_6 , თიმინის O_4 , ციტოზინის N_3 და O_2 ჯაჭვებს შორის წყალბადური ბმების წარმოქმნაში იღებენ მონაწილეობას (ნახ.3). დარჩენილი ატომების მუხტის სიმკვრივეებისა და აზოტოვანი ფუძეების სტექიომეტრული ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პროტონის აქცეპტორული უნარის მქონე ატომები, შემდეგ რიგად ლაგდება: $N_7G - N_3G - N_3A - O_2T - O_6G - N_7A$. მცირე ზომებისგან გამომდინარე, წყალბადის იონებს შეუძლიათ დაიკავონ ადგილი დნმ-ის როგორც ფართო, ისევე მცირე ღარის

მხრიდან და, თანაც, ორივე ტიპის წყვილზე. ცხადია, ამას მოჰყვება ფუძეების ერთიანი ელექტრონული კონფიგურაციის ცვლილება. ჩვენთვის საინტერესოა განვიხილოთ იმ ატომების ელექტრონული კონფიგურაციები, რომლებიც წყალბადურ ბმებში მონაწილეობენ.

გუანინის პირიდინული ტიპის N_7 აზოტის გაუყოფელი ელექტრონული წყვილი (ანუ ელექტრონთა ის წყვილი, რომელიც არ მონაწილეობს კოვალენტურ ბმაში) მოთავსებულია sp^2 ჰიბრიდულ ორბიტალზე. გარკვეული ალბათობით ეს ორბიტალი გადაიფარება გუანინის ინდოლური რგოლის π -ელექტრონულ სისტემასთან. როდესაც დადებითად დამუხტული იონი ურთიერთქმედებს N_7 აზოტთან, ხდება ელექტრონული სიმკვრივის შემცირება ინდოლურ რგოლზე, N_1 აზოტის ჩათვლით. ეს პირველ რიგში გამოიწვევს პოტენციალური ენერჯის ორმოს სიღრმის შემცირებას გუანინის N_1 მხარეს (ნახ.25) და გაზრდის პროტონის ტუნელირების ალბათობას ციტოზინის N_3 აზოტზე [124_126]. დამატებითი დადებითი მუხტის გაჩენის გამო, ციტოზინის N_3 აზოტის p_z ორბიტალზე მოხდება ელექტრონის გადმოტანა N_4 აზოტის p_z ორბიტალიდან, რის შემდეგაც ეს ატომი პროტონის აქცეპტორიდან მის დონორად გადაიქცევა. ელექტრონის ანალოგიურ გადატანას აქვს ადგილი გუანინის O_6 -დან N_1 -ზე, რაც მას პროტონის აქცეპტორად აქცევს. ამიტომ მოხდება პროტონის გადატანა ციტოზინის N_4 -დან გუანინის O_6 -ზე (ნახ.26ბ). ესე იგი, პროტონის ტუნელირება გუანინის N_1 -დან ციტოზინის N_3 -ზე, ავტომატურად გამოიწვევს პროტონის გადატანას N_4 -დან O_6 -ზე. ანუ მოხდება თვითშეთანხმებული ორმაგი პროტონული გადასვლა. წყვილი, რომელიც მიიღება ორმაგი პროტონული გადასვლის შემდეგ, ისევ უოტსონ-კრიკის წყვილს წარმოადგენს, მაგრამ მასში მომხდარი ელექტრონული ცვლილების გამო, მას მცდარი უოტსონ-კრიკის წყვილი ეწოდა (ნახ.27). ორმაგ პროტონულ გადასვლამდე გუანინის O_6 -ის sp^2 ჰიბრიდულ ორბიტალზე ელექტრონთა ორი გაუყოფელი წყვილი იმყოფება, არასწორი წყვილის შემთხვევაში კი ელექტრონთა ერთი წყვილი მოთავსებულია ჰიბრიდულ ორბიტალზე, ხოლო მეორე – p_z ორბიტალზე (ნახ.26ბ). სიმეტრიიდან გამომდინარე, p_z ორბიტალი გადაიფარება გუანინის მოლეკულურ π -ელექტრონულ სისტემასთან, ამიტომ ამ ორბიტალის გაუყოფელი წყვილი ცუდ

დონორად გადაიქცევა წყალბადური ბმის წარმოქმნისას გამხსნელის მოლეკულებთან. ანალოგიური სიტუაციაა aT წყვილში მთავარი ღარის მხარეს (ნახ.26გ,დ), სადაც ორმაგი პროტონული გადასვლის შემდეგ თიმინის O_4 ატომის sp^2 ჰიბრიდულ ორბიტალზე დარჩება ერთი ელექტრონული წყვილი.

ნუკლეოტიდებზე მუხტის განაწილების გათვალისწინებით, **დნმ**-ის მთავარ და მინორულ ღარში გვექნება მუხტების შემდეგი განლაგება:

მთავარი ღარი: gc

$N_7O_6 \dots HN_4$ (-0.54,-0.51... +0.05) \rightarrow $N_7O_6H \dots N_4$ (-0.54,-0.21.....-0.17)

მთავარი ღარი: aT

$N_7N_6H \dots O_4$ (-0.55,+0.44..... -0.47) \rightarrow $N_7N_6 \dots HO_4$ (-0.55,-0.16..... -0.17)

მინორული ღარი: gc

$O_2 \dots HN_2N_3$ (-0.51,+0.07,-0.64) \rightarrow $O_2H \dots N_2N_3$ (არ იცვლება)

მინორული ღარი: aT

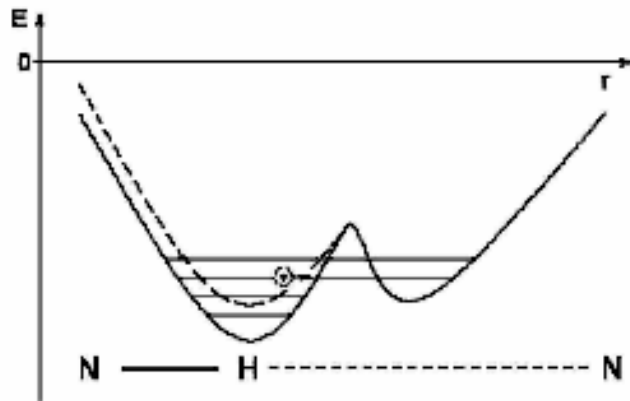
$O_2 \dots H N_3$ (-0.47,+0.07,-0.51.) \rightarrow არ იცვლება.

ამგვარად, **დნმ**-ის ფუძეთა წყვილებში ორმაგი პროტონული გადასვლის დროს მთავარ ღარში იცვლება (მცირდება) aT და gc წყვილების ატომების დონორულ-აქცეპტორული თვისებები, რაც ხელს უწყობს კეტო-ენოლურ და ამინო-იმინურ გადასვლებს (ნახ.7) და ასევე, ცვლის **დნმ**-ის გარემომცველი წყლის ჰიდრატაციის უნარს. ამ შედეგებიდან პირველი **დნმ**-ს სპექტრალური მახასიათებლების ცვლილებაში გამოიხატება, ხოლო მეორე – მის თერმოსტაბილობაში.

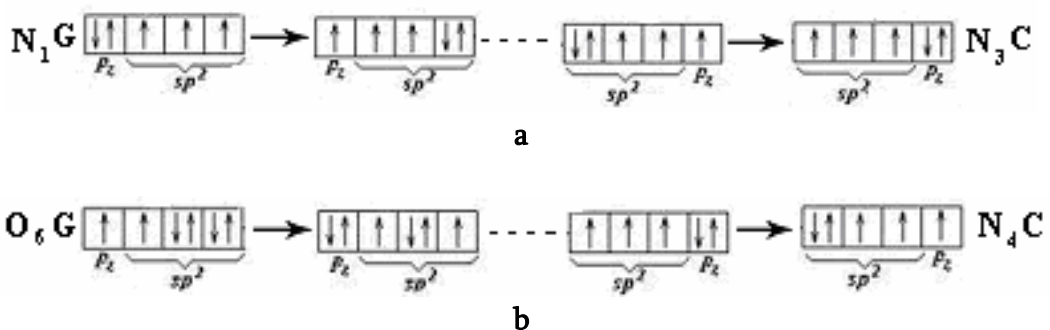
აღსანიშნავია, რომ არც $NaCl$ -ის მაღალი კონცენტრაცია, არც ჰისტონების ოქტამერის დამატება და არც ნუკლეოსომის კორის ფორმირება არ იწვევს ორმაგ პროტონულ გადასვლებს **დნმ**-ის ორმაგ სპირალში და, შესაბამისად, – არც დიფერენციალურ სპექტრს რაც, როგორც III. 2.@2. პუნქტში აღვნიშნეთ, კორელაციაშია **დნმ**-ს მადესტაბილიზირებელ მოქმედებასთან.

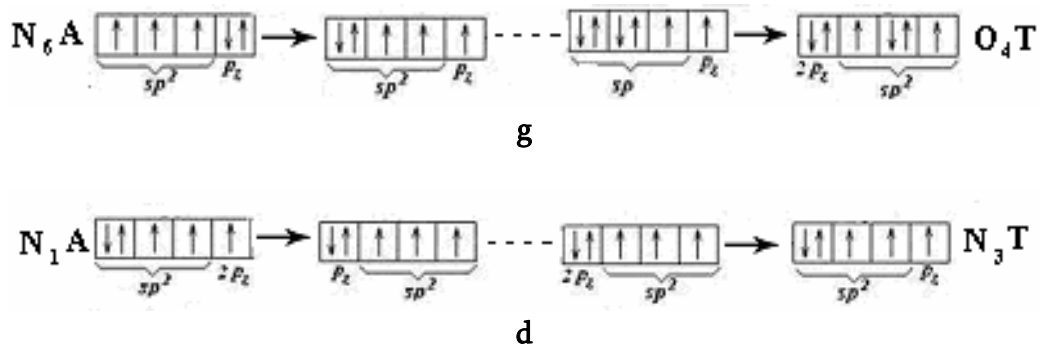
იმდენად, რამდენადაც მცდარი უოტსონ-კრიკის წყვილი არ გამოვლინდება რეპარაციული სისტემის მიერ და ის დაკავშირებულია ნორმალური ჰიდრატული შრის ცვლილებასთან, ამ მდგომარეობაში მყოფი **დნმ** არასტაბილურ

მდგომარეობაში იმყოფება. კეტო-ენოლურ და ამინო-იმინურ გადასვლებთან დაკავშირებული წყლის აქტივობის შემცირება იწვევს $B \rightarrow C$ გადასვლებს. შემდეგ კი, იმისდა მიხედვით, თუ რა ტიპის არის **დნმ**, და რა პირობებია წყლის აქტივობის შესამცირებლად, ხდება **დნმ**-ის გადასვლა A ფორმაში, B ფორმაში, ან Ψ კონფორმაციაში [115]. ამიტომ ეს მდგომარეობა შეიძლება შეავაფასოთ როგორც სტრესი, რის შემდეგაც შეიძლება მოლეკულა დაუბრუნდეს ნორმალურ მდგომარეობას, ან პირიქით – მოხდეს მეტი დაშორება ნატიური სტრუქტურიდან.

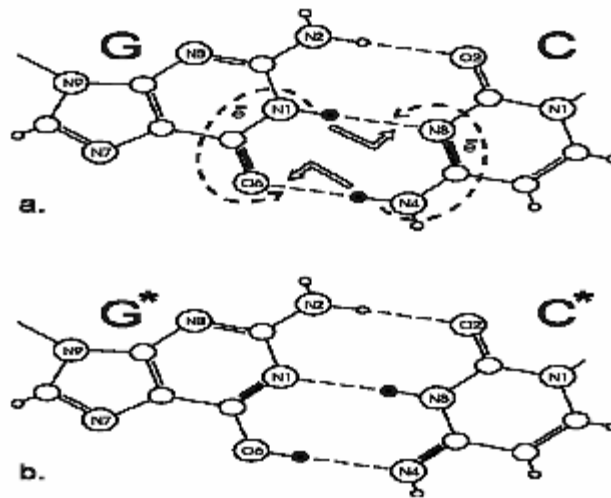


ნახ. 25 N – H-----N ტიპის წყალბადური კავშირის პოტენციალური ენერჯის ჰიპოთეტიური ფუნქცია

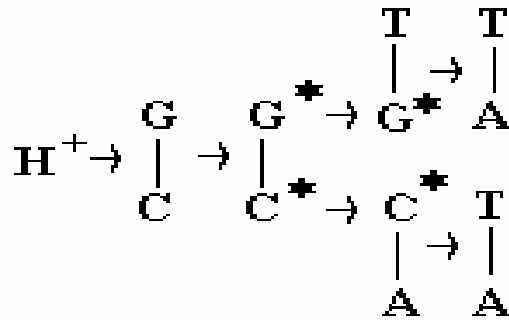




ნახ.26 gc და aT წყვილების წყალბადურ ბმაში მონაწილე ატომების ელექტრონული კონფიგურაცია პროტონის თვითშეთანხმებულ გადასვლამდე და მის შემდეგ.



ნახ.27 თვითშეთანხმებული ორმაგი პროტონული გადასვლა gc წყვილში (a). მცდარი უოტსონ კრიკის წყვილი (b)



ნახ.28 წერტილოვანი მუტაციის სქემა

3.6. წყალბადის იონების მიერ მუტაციის გამოწვევის რისკ-ფაქტორი დნმ-ს ორმაგ სპირალში

პროტონის თვითშეთანხმებული გადასვლის დროს უოტსონ – კრიკის წყვილის გეომეტრია არ იცვლება და მცდარი გც წყვილი შეიძლება არ გამოვლინდეს რეპარაციული სისტემისა და პოლიმერაზული ფერმენტების მიერ. შეიძლება ითქვას, რომ ამ შემთხვევაში დნმ იმყოფება სტრესულ მდგომარეობაში. თუ ამ დროს მოხდა დნმ-ის რეპლიკაცია ან ტრანსკრიპცია, შედეგად მივიღებთ ტრანზიციის ტიპის წერტილოვან მუტაციას (ნახ. 28).

წყალბადის იონების მიერ დნმ-ის დიფერენციალურ სპექტრის სიდიდე სწორედ მცდარი უოტსონ-კრიკის წყვილების რაოდენობით განისაზღვრება. ამდენად, დიფერენციალური სპექტრის სიდიდე შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც წყალბადის მიერ გამოწვეული მუტაციების რისკ-ფაქტორი. მცდარი უოტსონ-კრიკის წყვილების რაოდენობა ულტრაიისფერი სპექტრის გრძელტალღოვან წანაცვლებასთან შემდეგი განტოლებით არის დაკავშირებული [76]:

$$n = \frac{\Delta \nu_{H^+}}{700} N \quad (2)$$

სადაც $\Delta\nu_{H^+}$ ყოველ 10^6 ფუძეთა წყვილზე. სადაც $\Delta\nu_{H^+}$ წყალბადის მიერ გამოწვეული წანაცვლების სიდიდეა, ხოლო $N_{\text{დნმ-ს}}$ ზედაპირზე ადსორბირებული H^+ იონების რაოდენობა ყოველ 10^6 ფუძეთა წყვილზე. რიცხვი 700 შეესაბამება სპექტრის წანაცვლებას, რომელსაც იწვევს 1 მოლი არასწორი **gc** წყვილი. ჩვენს პირობებში ($pH = 6.72$, $C_{\text{DNA}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ b.p, $pK_{\text{H}^+-\text{DNA}} = 3.7$, $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NaCl) $N = 860$, $\Delta\varepsilon = 440 \text{ მოლ}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$ (ცხრ. 4), ხოლო $\Delta\nu_{H^+} = 300 \text{სმ}^{-1}$ (1). შესაბამისი გამოთვლები გვიჩვენებს, რომ $n \approx 541$.

შესაბამის გამოთვლების ჩავატარებისას ფიზიოლოგიურთან მიახლოებულ პირობებში ($pH = 7.4$, $I = 0.18 \text{M}$ NaCl), როდესაც ნახ.18-ის თანახმად $\Delta\nu_{H^+} \approx 30 \text{სმ}^{-1}$, ხოლო $pK_{\text{H}^+-\text{DNA}} = 2.8$ [105], **დნმ**-ის იგივე კონცენტრაციის დროს მივიღეთ $n \approx 7$. თანაფარდობა ნატრიუმის იონებისა და **დნმ**-ს კონცენტრაციებს შორის უჯრედში დაახლოებით იგივეა, რაც ჩვენს ექსპერიმენტში. აქედან შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ფიზიოლოგიურ პირობებში ყოველ მილიონ ფუძეთა წყვილზე დაახლოებით 7 მცდარი უოტსონ-კრიკის წყვილი მოდის. ეს შეიძლება შევავსოთ როგორც წყალბადის იონების მიერ გამოწვეული სპონტანური მუტაციების რისკი ნორმალურ უჯრედებში, რომელიც ბუნებრივად არსებობს მასზე მავნე გარეშე ფაქტორების ზემოქმედების გარეშეც.

როგორც დავინახეთ, ფიზიოლოგიურ პირობებშიც კი არსებობს ერთი შეხედვით უმნიშვნელო ალბათობა ტაუტომეტული გადასვლის, და ამასთან დაკავშირებული სპონტანური წერტილოვანი მუტაციის წარმოქმნისა. მართლია, ეს შეიძლება არასასურველი იყოს ცალკეული ინდივიდისთვის, მაგრამ, მეორე მხრივ, ის ევოლუციური განვითარების ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს.

დასკვნები.

1. დადგენილია, რომ $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NaCl იონური ძალის დროს წყალბადის იონებით გამოწვეული **დნმ**-ს ულტრაიისფერი დიფერენციალური სპექტრი (**უდს**) ანომალურად დიდია, მისივე მსგავსი pK -ს მქონე ლითონის იონებთან

- შედარებით. წყალბადის იონების ბუნების გათვალისწინებით, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ეს **დნმ**-ის აზოტოვან ფუძეებზე წყალბადის იონებს **დნმ**-ს ზედაპირზე მობილური ადსორბცია ახასიათებთ.
2. განხილულია პროტონის მიერ **დნმ**-ის თერმული დესტაბილიზაციის ორი მექანიზმი. ერთი მდგომარეობს მის მიერ გამოწვეული ორმაგი პროტონული გადასვლის შედეგად გამოწვეული ჰიდრატაციის ხარისხის შემცირებაში, ხოლო მეორე – წყალბადის იონების უშუალო შეკავშირებაში ციტოზინის N3, ადენინის N1 და თიმინის O6 იონებთან იმ მომენტში, როდესაც ჯაჭვები გახსნილია მათი ფლუქტუაციური ძვრადობის გამო;
 3. **დნმ**-ს ორმაგ სპირალში ინტერკალირებული საღებავის მოლეკულები ზრდის ორმაგი სპირალის მდგრადობას წყალბადის იონების ზემოქმედების მიმართ. ეს გამოწვეულია ჯერ ერთი იმით, რომ ინტერკალირების დროს აზოტოვან ფუძეებს შორის მანძილი იზრდება და ხდება ერთიანი ჰიდრატული შრის რღვევა. გარდა ამისა, თვით ინტერკალატორები დადებითად არის დამუხტული და მათი ველი განიზიდავს წყალბადის იონებს. ორივე ეს ფაქტორი წყალბადის იონებს არ აძლევს ჯაჭვის გასწვრივ სრიალის საშუალებას. ამავე დროს, საღებავი ხელს უშლის **დნმ**-ს კომპლემენტარული წყვილების სპონტანურ ფლუქტუაციურ გახსნას და წყალბადის იონების უშუალო შეკავშირებას ციტოზინის N3, ადენინის N1 და თიმინის O6 იონებთან (დასკვ.2).
 4. წყალბადის იონები იწვევს **დნმ**-ში ინტერკალირებული ნარინჯისფერი აკრიდინის ფლუორესცენციის ჩაქრობას. ამ მოვლენას საფუძვლად უდევს წყალბადის იონების ფოტონდუცირებული აღდგენა. სადაც **დნმ**-ს ორმაგი სპირალი, როგორც მოწესრიგებული გარემო, ასრულებს მატრიცის როლს, რომელზეც ხდება ენერჯის გადასხივება.
 5. ფენომენოლოგიური ელექტრონულ-კონფიგურაციული ანალიზის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ წყალბადის იონები იწვევს **დნმ**-ის ჰიდრატული შრის დესტრუქტურიზაციას და ტაუტომერულ გადასვლებს აზოტოვან ფუძეებში, რაც საბოლოოდ ორმაგი პროტონული გადასვლის

მიზეზი ხდება. ორმაგი პროტონული გადასვლა გვ წყვილში გამოვლინდება დნმ-ის შთანთქმის ზოლის წითელი წანაცვლებით ულტრაიისფერ არეში.

6. დნმ-ს გვ წყვილებში H_3O^+ იონების მიერ ინდუცირებული ტაუტომერიების და მასთან დაკავშირებული არასწორი უოტსონ-კრიკის გვ წყვილების რაოდენობრივი ანალიზის საფუძველზე განსაზღვრულია H_3O^+ იონებით გამოწვეული მუტაციის რისკ-ფაქტორი, რომლის სიდიდეც დამოკიდებულია გარემოს პიობებზე. როდესაც $pH = 6.72$, $C_{DNA} = 2 \cdot 10^{-4} M$ b.p, $pK_{H^+-DNA} = 3.7$, $I = 2 \cdot 10^{-2} M$ NaCl, $n \approx 541$ ყოველ 10^6 ფუძეთა წყვილზე. ფიზიოლოგიურ გარემოსთან მიახლოებულ პირობებში $n \approx 7$ ყოველ 10^6 ფუძეთა წყვილზე. ეს სიდიდე ახასიათებს სპონტანური მუტაციების რისკ ფაქტორს ცოცხალ უჯრედში.

ციტირებული ლიტერატურის სია:

1. Manning G.S. (1978) The Molecular Theory of Polyelectrolyte solutions, with Applications to the Electrostatic Properties of Polynucleotides. *Quart.Rev.Biophys.*, **11**, 2, 179-246;
2. Record M.T., Anderson C. F., Lohman T.M., (1978) Thermodynamic Analysis of Ion Effects on the Binding and Conformational Equilibria of proteins and Nucleic Acids: the Roles of Ion Association or Release, Screening, and Ion Effects on Water Activity. *Quart.Rev.Biophys.*, **11** , 2, 103-178;
3. Mirsa V.K., Shiman, R., and Draper, D.E. (2003) A thermodynamic framework for the magnesium-dependent folding of RNA. *Biopolymers*, **6**, 118–136;
4. Moody E.M. and Bevilacqua, P.C. (2003) Folding of a stable DNA motif involves a highly cooperative network of interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 16285–16293;
5. Yeo M.et al. (2004) Selective Induction of Apoptosis with Proton Pump Inhibitor in Gastric Cancer Cells. *Clinical Cancer Research*, **10**, 8687-8696;

6. Helmlinger G, Yuan F, Dellian M, Jain RK. (1997) Interstitial pH and pO₂ gradients in solid tumor in vivo: high resolution measurements reveal a lack of correlation. *Nat Med.*, 3,177-82;
7. Stubbs M, McSheeh PM, Griffiths JR. (1999) Causes and consequences of acidic pH in tumors: a magnetic resonance study. *Adv Enzyme Regul.*, 39, 13-30;
8. Subbs M, Rodrigues LM, Howe FA, et al. (1994) The methabolic consequences of a reversed pH gradient in rat tumors. *Cancer Res*, 54, 4011-6;
9. Mc'Coy CL, Parkins CS, Chaplin DJ, Griffiths JR, Rodrigus LM, Stubbs M. (1995) The effect of blood flow modification on intra- and extracellular pH measured by ³¹P MRS in murine tumors. *Br. J. Cancer*,72, 905-11;
10. Wei Yau-Huei and Lee Hsin-Chen, (2002) Oxidative Stress, Mitochondrial DNA Mutation, and Impairment of Antioxidant Enzymes in Aging, *Experimental Biology and Medicine*, 227, 671-682;
11. Hada, M. and Sutherland, B. M., (2006) Spectrum of Complex DNA Damages Depends on the Incident Radiation. *Radiat. Res.* 165, 223–230;
12. Watson J., Crick F.H. (1953) Molecular structure of nucleic acids. *Nature*, 171, 737.
13. Bloomfield V.A., Crothers G.M., Tinoco I., Ed. (1999) *Nucleic Acids: Structres, Properties, and Functions*. Univ.Sc.Books, Sausalito, Cal.
14. Seeman N.C., Rosenberg J.M., Suddath F.L., Kim J.J.P., Rich A. (1976) RNA double-helical fragment at atomic resolution. I. The Crystal and molecular structure of sodium adenylyl-3',5'-uridine hexahydrate, *J. Mol. Biol.* 104, 109-144;
15. Rosenberg J.M., Seeman N.C., Day R.O., Rich A. (1976) RNA double-helical fragment at atomic resolution. II. The Crystal structure of guanylyl adenylyl-3',5'-cytidine nonahydrate, *J. Mol. Biol.* 104, 145-167;
16. Renugopalakrishnan V. et.al. (1971) Stereochemistry of Nucleic Acids and Polynucleotides. III. Electronic charge distribution, *Biopolymers*, 10, 1159-1167;
17. Pearlman D. Kim S. (1990) *J.Mol.Biol.*, 211, 171-18;

18. Pullman A., Pullman B. (1968) Aspects of Electronic Structure of the Purine and Pyrimidine Bases of the Nucleic Acids and their Interactions. *Adv. Quant. Chem.*, **4**, 267-325;
19. Jordan F, Pullman B. (1968) Molecular Orbital Calculations on the Preferred Conformation of Nucleosides. *Theor. Chim. Acta*, **9**, 242-252;
20. Pullman B., Pullman A. (1971) Electronic Aspects of Purine Tautomerism. *Adv. Heterocyc. Chem.*, **13**, 77-159;
21. Löwdin P.O. (1963) *Rev. Mol. Phys.*, **35**, 724;
22. Rubenkov V.V. and Vologodskii A.V. (1992) *Mol.Biol.*, **26**, 1433
23. Weiner P.K., Langridze R., Blaney J.M., Shaefler R. and Kollman P. (1982) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 3754;
24. Гродберг А.Ю. (1989) Статистическая физика макромолекул. М.: Наука., 211
25. Anchelevich V.V., Lukashin A.V., Frank-Kamenetskiy M.D. (1984) Towards and Exact Theory of polyelectrolites. *Chemical Physics*, **91**, 2 , 225-236;
26. Bacquet R., Rossky P. (1984) Ionic Athmosphere of Rodlike Polyelectrolites . A Hypernetted Chain Study. *J.Chem.Phys.*, **88**, 12, 2660-2669;
27. Manning G.S. (1969) Limitind Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte solutions, I. Colligative Properties. *J.Chem. Phys.*, **51**, 2, 924-933;
28. Manning G.S. (1977) Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte solutions, IV. The Approach to the Limit and the Extraordinary Stability of the Charge Fraction. *Biophys.Chem.Phys.*, **7**, 1, 924-933;
29. Manning G.S. (1978) The Molecular Theory of Polyelectrolyte solutions, with Applications to the Electrostatic Properties of Polynucleotides. *Quart.Rev.Biophys.*, **11**, 2, 179-246;
30. Le Brett M., Zimm B.H. (1984) Distribution of Counterions around a Cylindrical Polyelectrolyte and Manning's condensation theory. *Biopolymers*, **23**, 2, 287-321;
31. Gueron M., Weisbuch G. (1982) Polyelectrolite Theory.I.Counterion Accumulation, Site-Binding and Their Intensivity to Polyelectrolyte Shape in Solution Containing Finite Salt Concentrations. *Biopolymers*, **21**, 219-232;

32. Conrad J., Troll M., Zimm B.H. (1988) Ions around DNA: Monte-Carlo Estimates of Distribution with Improved Electrostatic potentials. *Biopolymers*, **27**, 11, 1722-1733;
33. Corner B.N., Takano T., Tanaka S., Itakura K., Dickerson R.E. (1982) The Molecular Structure of d(¹CpCpGpGp), a Fragment of Righthanded Double Helical A-DNA. *Nature*, **295**, 294-299;
34. Saenger W. Ed.(1984) *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York Inc.;
35. Sundarilingam M. (1974) Principles Governing Nucleic Acids and Polynucleotide Conformations in Structure and Conformation of Nucleic Acids and Protein-Nucleic Acid Interactions, *Univ.Park Press*, Baltimore. 487-524;
36. Dickerson R.E., Drew H.R. (1981) Structure of B-DNA dodecamer. II. Influence of sequence on helix structure. *J. Mol.Biol.*, **149**, 761;
37. Drew H.R., Wing R.M., Takano T., Broca C., Tanaka S., Itakura K., Dickerson R.E. (1981) Structure of B-DNA dodecamer: conformation and dynamics. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **78**, 2179;
38. Alden C.J., Kim S.H. (1979) Solvent-Accessible Surface of Nucleic Acids. *J.Mol.Biol.*, **132**, 411-434;
39. Lavery R., Pullman B., Corbin S. (1981) The Molecular Electrostatic Potential and Steric Accessibility of Poly(dA-dT)Poly(dA-dT) in Various Conformations: B-DNA, D-DNA and "Alternating" B-DNA. *Nucleic Acid Research*, **9**, 23, 6539-6552;
40. Lavery R., Pullman A., Pullman B. (1981) Steric Accessibility of Reactive Centers in B-DNA. *Int. J. of Quant.Chem.*, **XX**, 49-62;
41. Pohl F.M. and Jovin T.M. (1972) *J. Mol. Biol.*, **67**, 375;
42. Gralla. J. and Crothers D.M. (1973) *J. Mol. Biol.*, **78**, 301
43. Anderson C.F., Record M.T., Hart P.A. (1978) Sodium-23 NMR Studies of Cation-DNA Interactions. *Biophys.Chem.* **7**, 301-316;
44. Skerjanc J., Strauss U.P. (1968) Interactions of Polyelectrolytes with Simple Electrolytes. III. The Binding of Magnesium Ion by Deoxyribonucleic Acid. *J.Am.Chem.Soc.*, **90**, 3081-3085;

45. Bhat K.R. (1974) Psychochemical Investigations of Magnesium-DNA-Proflavine System. *Ph.D.Thesis*, Rutgers University;
46. Spegt P., Weill G. (1976) Magnetic Resonance Distinction Between Site Bound and Atmospherically Bound Paramagnetic Counterions in Polyelectrolyte Solutions. *Biophys. Chem.*, **4**, 143-149;
47. Strauss U.P., (1974) Short-Range Interactions Between Polions and Small Ions. in: *Polyelectrolytes* (ed. Selegny), Dordrecht-Holland, Reidel;
48. Reuben J., Shporer M., Gabbay E.J. (1975) The Alkali-Ion-DNA Interaction as Reflected in the Nuclear Relaxation Rates of ^{23}Na and ^{87}Rb . *Proc.Natn Acad. Sci. USA*, **72**, 342-247;
49. Pörschke D. (1976) Thermodynamic and Kinetic Parameters of Ion Condensation to Polynucleotides. Outer Sphere Complex Formed by Mg^{2+} Ions. *Biophys. Chem.*, **4**, 383-394;
50. Gellert R. et al. (1982) Nucleotides and Derivatives: their Ligating Ambivalency. in: *Metal Ions in Biological Systems*, v.8, (Siegel H. ed.) Marcel Decker Inc., New York and Basel;
51. Strauss U.P., Siegel A. (1963) Counterion Binding by Polyelectrolytes VI. The Binding of Magnesium Ion by Polyphosphates in Aqueous Solutions. *J.Phys.Chem.*, **67**, 2683-2687;
52. Olson W.K. (1975) Configuration-Dependent Properties of Randomly Coiling Polynucleotide Chains. *Biopolymers*, **14**, 1775-1595;
53. Shapiro J.T., Stannard B.S., Felsenfeld G. (1969) The Binding of Small Cations to Deoxyribonucleic Acids. *Biopolymers*, **14**, 299-307;
54. Kielman H.S. et al. (1976) Nuclear Magnetic Relaxation of ^{23}Na and ^7Li Ions in Polyphosphate Solutions. *Biophys.Chem.*, **4**, 103-111;
55. Hen J., Strauss U.P. (1974) Studies of Counterion Binding by PolyVinylSulfonate. *J.Phys.Chem* **78**, 1013-1017;

56. Gruenwedel D.W., Hsu C.H., Lu D.S. (1971) The Effects of Aqueous Neutral-Salt Solutions on the Melting Temperatures of Deoxyribonucleic Acids. *Biopolymers*, **10**, 47-68;
57. Reuben J., Shporer M., Gabbay E.J. (1975) The Alkali-ion-DNA Interactyion as Reflected in the Nuclear relaxation Rates of ²³Na and ⁸⁷Rb. *Proc.Nan.Acad.Sci.USA*, 72,245-247; -46
58. Robinson R.A. Strpokes R.H. (1959) *Electrolyte Solutions*. Lomdon, Butterworths;
59. Eigen M. (1963) Fast Elementary Steps in Chemical Reaction Mechanisms. *Pure Appl. Chem.*, **6**, 97-115;
60. Clement R.M., Strum J., Daune M.P. (1973) Interaction of Metallic ions with DNA. *Biopolymers*, **12**, 287-297;
61. Ross P.D., Scruggs R.L. (1964) Electrophoresis of DNA. III. The Effect of Several Electolytes on the Mobility of DNA. *Biopolymrs*, **2**, 231-236;
62. Seeman et al. (1976) RNA Double-Helical Fragments at Atomic Resolution. *J. Molec. Biol.*, **104**, 109-144;
63. Camerman N., Fawcett J.K., Camerman A. (1976) Molecular Structure of a Deoxyribose-Dinucleotide and a Possible Structural Model Polythymidylate. *J. Molec. Biol.*, **107**, 601-621;
64. Tunis M.J., Hearst J.E. (1968) On the Hydration of DNA. *Biopolymers* **6**, 1345-1353;
65. Melchior W.B., von Hippel P.H. (1973) Alteration of the Relative Stability of dA·dT and dG·dC Base Pairs in DNA. *Proc. Natn. Acad. Sci. USA*. **70**, 298-302;
66. Manning G.S. (1977) Theory of the Delocalized Binding of Mg(II) to DNA: Preliminary Analysis for Low Binding Levels. *Biophys. Chem.*, **7** 141-145;
67. Boudvillain M., Pablies R., Leng M. (1996) in: *Metal Ions in Biological Systems*,**33** (A.Siegel and H.Siegel,eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Bsel, Chap. 4., 87;
68. Barton J.K., Arkin M.R., Stemp E.D.A., Holmin R.E. and Jenkins Y. (1995) *J. Inorganic Biochemistry*, **59**, 2-3, 132;
69. Stemp E.D.A. and Barton J.K. (1996) in *Metal Ions in Biological Systems*, **33** (H.Siegel and A.Siegel,eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Chap. 11, 325;

70. Harmon H.L. and Morrison H. (1995) *Inorganic Chemistry*, **34**, 4937;
71. Barton J.K, Delaney S. (2003) Long range charge transport, *J.Org.Chem.* **68**, 6475-83;
72. Billadeau M.A. and Morrison H. (1996) in: *Metal Ions in Biological Systems*, **33** (A.Siegel and H.Siegel, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Chap. 9, 269;
73. Mohamad T., Chen C., Cuo P. and Morrison H. (1999) *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* **9**, 1703.
74. Mohamad T., Morrison H. (2000) Simultaneous Photoconjugation of Methilene Blue and cis-Rh(phen)₂Cl₂⁺ to DNA via a Synergetic Effect , *Photochem.Photobiol.*, **71** 369;
75. Sessler J. et.al. (2001) *J. Am.Chem.Soc.* **123**, 3655-3660;
76. Bregadze V.,Khutsishvili I., Chkhaberidze J., Sologhashvili Kh. (2002) *Inorganica Chmica Acta*, Vol 339 145-159;
77. Bregadze V.G. (1996) in: *Metal Ions in Biological Systems*, **32** (A.Siegel and H.Siegel,eds.) Marcel Dekker, New York, Chap. 12, 419;
78. Frenkel J., (1924) *Z.Phys*, **26**, 117;
79. Frenkel J. (1948) *Statistical physics, M.-L. Acad. Sci. USRR*, 760;
80. Slutsker A.I., Mikhailin A.L., and Slutsker I.A. (1994) *Physics-Uspekhi (Russia)*, **164**, 357
81. Франк-Каменецкй М.Д. (1967) Спектрофотометрия в области электронных переходов. в книге "Физические методы исследования белков и нуклейновых кислот, М.Наука, 115-131;
82. Ладик Я. (1975) *Квантовая биохимия для химиков и биологов*. М. Мир. 144;
83. Felsenfeld G., Hirschman S.Z. (1965) A neighbor-Interaction Analysis of the Hypochromism and Spectra of DNA. *J.Mol.Biol.*, **13**, 407-427;
84. Cantor C.R. and Schimmel P.R.(1985) *Biophysical Chemistry*, Part 3, Mir. Moscow,
85. Bregadze V.G. and Kharatishvili M.G. (1980), *Biofizika*, **25**,615;
86. Bishop D.M. (1965) *J.Chem.Phys.*, **43**, 4453;
87. Moskowitz J.W., Harrison M.C. (1965) *J. Chem. Phys.* **43**, 3550;
88. Hopkinson A.C. (1968) et al. *J. Chem. Phys.* **49**, 3596;
89. Bell R.P. in: *The Proton in Chemistry*, Chapman and Hall, London;

90. Suhrmann R., Breyer F. (1933) *Z.Phys.Chem.* **23B**, 193;
91. Lewis G.N. (1923) *Valency and the Structure of Atoms and Molecules*, Reinhold, New York;16
92. Satchell D.P., Satchell R.S. (1971) *Chem .Soc. Quart. Rew.*, 25, 171;
93. Eigen M. (1963) *Angrew. Chem.*, **75**, 489;
94. Falk M., Giguere P.A. (1958) *Cand. J. Chem.* **36**, 1680;
95. Ackerman T. (1961) *Z.Phys.Chem.***27**, 253;-58
96. More O'Ferrall., Koeppel G.W., Kresge A.J. (1971) *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1-59
97. Kebarle P. (1968) *Advances in Chemistry*, **72**, 24;
98. Pearson R.G. (1967) *Hard and Soft Acids and Bases*, Chemistry in Britain. 103-107;
99. Chou T. Johnson G. L. (1993). *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1205-1204 ;
100. Sessler J. et.al. (2001) *J. Am.Chem.Soc.* **123**, 3655-3660;
101. Кочетков Т.К., Будовский Э.И., Свердлов Е.В. и др. (1970) в кн.: Органическая химия нуклеиновых кислот. М., Химия, 729;
102. Cox R.A., Peacocke A.R. (1956) *Electrometric TiTration of the Sodium Salts of Deoxyribonucleic Acids. III. The Effect of Sodium Chloride.* *J. Chem. Soc.*, 7, 2499-2512;
103. Cox R.A., Peacocke A.R. (1958) *Electrometric TiTration of the Sodium Salts of Deoxyribonucleic Acids. VI. The Forward Titration Curve.* *J. Chem. Soc.*, 12, 4117-4127;
104. Cavalieri L.P., Stone A.L. (1955) *Studies on the Structure of Nucleic Acids.* *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 24, 6499-6501;
105. Гладченко Г. О. (1987) *Влияние Ионов Металлов Переход Спораль-Клубок ДНК. Диссертация на соискание ученой степени кандидата Физико-математических наук.* Физ.-тех. инст. низк. темп.. Харьков
106. Wilhelm F.X., Daune M. (1969) *Biopolymers*, **8**, 121;
107. Misra, V.K. and Draper, D.E. (1999) *The interpretation of Mg²⁺ binding isotherms for nucleic acids using Poisson-Boltzmann theory.* *J. Mol. Biol.* **294**, 1135-1147;

108. Laing, L.G., Gluick, T.C., and Draper, D.E. (1994) Stabilization of RNA structure by Mg ions. Specific and non-specific effects. *J. Mol. Biol*, **237**, 577–587;
109. Hall D. B., Barton J. K. (1999) Long-range oxidative damage to DNA: effects of distance and sequence, *Chemistry & Biology*, **6**, 85-97;
110. Hall D.B., Kelley S.O., Barton J.K. (1998) Long-Range and Short-Range Oxidative Damage to DNA: Photoinduced Damage to Guanines in Ethidium –DNA Assemblies. *Biochemistry*, **37**, 15933-40;
111. Arkin M.R., Stomp E.D.A., Pulver S.C., Barton J.K. (1997) Long-Range Oxidation of Guanine by Ru(III) in Duplex DNA. *Chem. Biol.* **4**, 389-400;
112. Cai Zh., Li X., Sevilla M. D. (2002) Excess Electron Transfer in DNA: Effect of Base Sequence and Proton Transfer, *J. Phys. Chem. B*, **106** , 10, 2755 -2762;
113. Gasper S.M., Schuster G.B. (1997) Intramolecular Photoinduced Electron Transfer to Anthraquinones Linked to Duplex DNA: the Effect of Gaps and Traps on Long-Range Radical Cation Migration. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12762-12771;
114. Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич .В., Лукашин А.В., (1987) Полиэлектrolитная модель ДНК. Успехи физических наук. **151**, 4, 595-618;
115. Dickerson R.E. et al. (1982) The Anatomy of A-, B-, and Z-DNA. *Science*, **216**, 475-484;
116. Mrevlishvili G. et al. (2001) The Role of Bound Water on the Energetics of DNA Duplex Melting, *J. Therm. Anal. Cal.*, **66**, 133-144;
117. Krueger A., Protozanova E., and Frank-Kamenetskii M. D. (2006) Sequence-Dependent Basepair Opening in DNA Double Helix. *Biophys. J.*, **90**, 9, 3091 – 3099;
118. Eichhorn G.L (1978)(G.L.Eichhorn, ed) *Inorganic Biochemistry*. Mir, Moscow;
119. Zundel G. (1969) *Infrared Investigations with Polyelectrolyte Membranes*, Academic press, New York and London. 404;
120. Boumans P.W.I.M. and Vallee F.J. (1975) *Anal. Chem.*, **47**, 1029;
121. Bregadze V.G. (1987) in: *New Physical Methods in Biological Investigations*, Nauka, Moscow, 33;
122. Lavery R., Pullman A., Pullman B. (1981) *Teor. Chim. Acta*, **62**, 7041;

123. Renugopalakrishnan V., Lakshminarayanan A.V., Sasisekharan V. (1965)
Biopolymers, **10**, 1159-1167;
124. Löwdin P.O. (1963) *Rev. Mol. Phys.*, **35**, 724;
125. Löwdin P.O. (1964) *Electronic Aspects of Biochemistry* (Pullman B. ed.), Acad. Press,
167
126. Löwdin P.O. (1965) *Adv. Quantum Chemistry*, **2**, 213;.