

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.06.075>

УДК 577:113.7: 577.3:541.6

**Н.В. Оберніхіна<sup>1</sup>, Р.О. Ніколаєв<sup>2</sup>,  
О.Д. Качковський<sup>3</sup>, З.Ю. Ткачук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця, Київ

<sup>2</sup> Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ

<sup>3</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ

E-mail: nataliya.obernikhina@gmail.com

## **$\pi$ -ЕЛЕКТРОННА АФІННІСТЬ АЗОТИСТИХ ОСНОВ НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.А. Тукалом*

*Досліджено відносно розташування фронтальних молекулярних орбіталей азотистих основ нуклеїнових кислот, пов'язане з їх донорно-акцепторними властивостями як фундаментальною характеристикою спряжених молекул. Для кількісної квантово-хімічної оцінки донорно-акцепторних властивостей пуринових та піримідинових основ запропоновано індекс  $\varphi_0$ , за яким визначається зсув енергетичних рівнів відносно збалансованої системи. Азотисті основи розділені строго на дві групи: переважно донори — пуринові основи ( $\varphi_0 > 0,5$ ) і переважно акцептори — піримідинові основи ( $\varphi_0 < 0,5$ ). Енергії молекулярних орбіталей оцінені як експериментально, так і квантово-хімічно. Різниця показників  $\varphi_0$  — здатність азотистих основ утворювати стабільні  $\pi$ -електронні комплекси.*

**Ключові слова:** пуринові та піримідинові основи,  $\pi$ -електронна афінність, топологічний індекс  $\varphi_0$ , квантово-хімічні розрахунки.

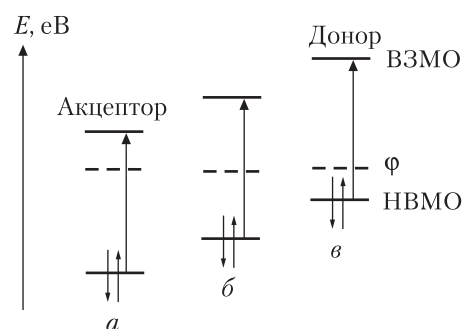
Аденін, тимін, гуанін, цитозин та урацил — широко відомі азотисті основи нуклеїнових кислот ДНК і РНК [1]; відтак оцінка їх електронних характеристик, зокрема донорно-акцепторних, має особливо важливе значення, оскільки вони утворюють надзвичайно стабільні молекулярні комплекси, стійкі до середовища та інших факторів [1]. Пуринові та піримідинові основи, як типові азотисті спряжені гетероцикли, привертають увагу з точки зору вивчення стабільності  $\pi$ ... $\pi$ -комплексів ( $\pi$ -стекинг), які закономірно утворюються під час взаємодії фармакофорів та різних біологічних мішеней [2]. Так,  $\pi$ ... $\pi$ -стекинг в біології часто є невід'ємною частиною структури та функції білків, нуклеїнових кислот, кофакторів і субстратів [3].

Раніше було показано можливість створення противірусного препарату широкого спектра дії за рахунок утворення комплексу тотальної дріжджової РНК та D-манітолу [4]. Виявлено, що така противірусна активність відсутня у вихідних РНК і D-манітолу та з'являється

© Н.В. Оберніхіна, Р.О. Ніколаєв, О.Д. Качковський, З.Ю. Ткачук, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 6

75



**Рис. 1.** Відносне розташування фронтальних рівнів у довгому полієні (б), акцепторній (а) та донорній (в) спряжених молекулах

лежать насамперед від відносного розташування фронтальних молекулярних орбіталей. Енергії ж орбіталей можуть бути оцінені як експериментально, наприклад за допомогою фотоелектронних спектрів, так і шляхом квантово-хімічних розрахунків [7].

**Матеріали та методи.** Раніше [8] нами було запропоновано оцінювати донорно-акцепторні властивості спряжених гетероциклів за топологічним індексом  $\phi_0$ , який безпосередньо зв'язаний з відносним розташуванням фронтальних молекулярних рівнів, згідно з формулою

$$\phi_0 = (\epsilon_{\text{НВМО}} - \alpha) / (\epsilon_{\text{НЗМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}), \quad (1)$$

де  $\epsilon_{\text{НВМО}}$  — енергія нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО);  $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$  — енергія верхньої заповненої молекулярної орбіталі (ВЗМО);  $\alpha$  — енергія незв'язуючого рівня (рівня Фермі). Згідно з теоремою парності [9], величина  $\alpha$  відповідає середині енергетичної щілини в нейтральних лінійних чи циклічних спряжених системах (полієнах, аценах, геліценах, поліциклічних системах тощо). У разі такого розташування фронтальних рівнів донорні та акцепторні властивості взаємно збалансовані, тобто енергетична щілина (віддаль між верхнім заповненим і нижнім вакантним рівнями) розташована симетрично відносно рівня Фермі ( $\alpha$ ) (рис. 1, б).

Згідно з розрахунками (в неемпіричному наближенні HF/6-31(d,p), Gaussian-03 [10]) порівняно довгих полієнів,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ , маємо:  $\epsilon_{\text{НВМО}} = -1,296$  eV;  $\epsilon_{\text{ВЗМО}} = -5,747$ eV, а отже:  $\alpha = -2,589$ eV; відповідно,  $\phi_0 = 0,5$ .

Якщо ж енергетична щілина зсунута вгору (по енергетичній шкалі) і, відповідно, топологічний індекс зростає ( $\phi_0 > 0,5$ ), як показано на рис. 1, в, то це вказує на переважно донорний характер спряженої молекули; якщо ж, навпаки,  $\phi_0 < 0,5$ , то рівні, відповідно, зсунуті вниз (див. рис. 1, а), що вказує на переважно акцепторні властивості молекули.

Водночас параметр  $\phi_0$  можна пов'язати з експериментальними характеристиками молекули. Так, згідно з теоремою Купманса [11], енергії ВЗМО відповідають потенціалам іонізації, енергії НВМО — спорідненості до електрона, а різницю між енергетичними рівнями можна отримати зі спектрів поглинання — як енергії електронних переходів. Тоді формулу для обчислення параметра  $\phi_0$  (1) можна записати

$$\phi_0 = [-(\text{IP}_1 + \Delta E) - \alpha] / \Delta E, \quad (2)$$

тільки в утворених комплексах з певним співвідношенням вихідних складових [5]. Більше того, в такому комплексі D-манітол приєднується тільки до аденинової і цитозинової азотистої основи і не приєднується до гуанінової і уридинової [6].

Отже, можливість оцінити кількісно енергетичні особливості подібної взаємодії дуже важлива і корисна в процесі моделювання біологічних явищ, а здатність ДНК/РНК основ, як і їх хімічних аналогів, утворювати стабільні  $\pi$ -електронні комплекси можна трактувати як їх  $\pi$ -електронну афінність. У свою чергу, такі  $\pi$ -електронні характеристики спряжених молекул, як донорність та акцепторність (а отже, їх афінність), залежать

Тут  $IP_1$  – потенціал іонізації з ВЗМО;  $\Delta E$  – енергія першого електронного переходу (між фронтальними рівнями), відповідає довгохвильовій смузі поглинання; енергія НВМО обчислюється як  $-(IP_1 + \Delta E)$ .

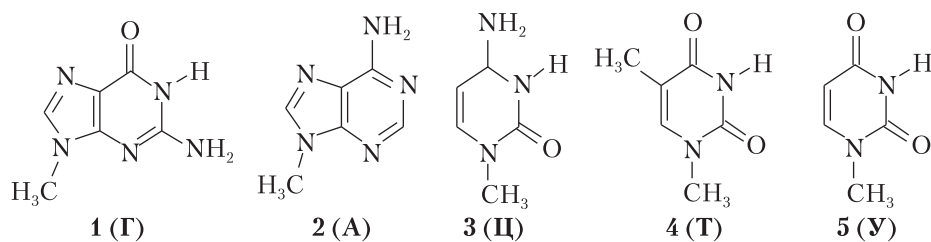
Енергію Фермі рівня ( $\alpha$ ) вдається оцінити, виходячи з теореми парності та експериментальних даних поліядерних альтернантних вуглеводнів, для яких фронтальні рівні розташовані симетрично, а отже:

$$\varphi_0 = 0,5; \quad \alpha \approx -(IP_1 + \Delta E/2). \quad (3)$$

З використанням вимірних спектральних характеристик для серії геліценів [12] і  $\alpha,\omega$ -дифенілзаміщених полієнів [13] знайдено, що з подовженням рядів регулярно зростає потенціал іонізації, тоді як енергія переходу падає, проте середина енергетичної щілини,  $IP_1 + \Delta E/2$ , змінюється мало і прямує до постійної величини:  $\approx -5,50 \div -5,60$  еВ. Варто зауважити, що ця величина близька до енергії  $2p_z$ -електронів, з яких формується  $\pi$ -система спряжених молекул.

Таким чином, саме цей параметр,  $\varphi_0$ , оцінений квантово-хімічно та експериментально [14, 15], був використаний для визначення донорно-акцепторних властивостей, а отже, й афінності спряжених пуринових та піримідинових основ. Усі розрахунки виконувалися в тому ж неемпіричному наближенні HF/6-31(d,p) (пакет Gaussian-03 [10]).

**Результати та обговорення.** В нуклеїнових кислотах азотисті основи зв'язані із залишками пентози і фосфату і не спряжені між собою; тому в дослідженні залишок пентози і фосфату моделювалися метильною групою ( $-CH_3$ ), як представлено формулами **1–5**:



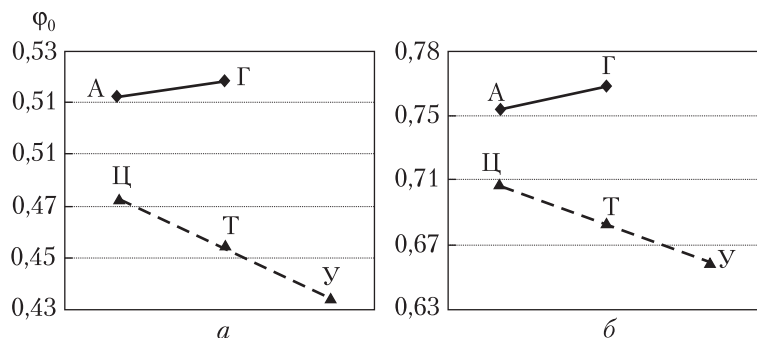
Обчислені енергії фронтальних рівнів та інші характеристики основ **1–5** наведено в табл. 1.

Для трьох піримідинових основ – **У**, **С**, **Т**, індекс  $\varphi_0 < 0,5$ , незважаючи на донорні екзоциклічні замісники цитозину **С** та тиміну **Т**. Тобто хоча основи **У**, **С**, **Т** є електроно-

**Таблиця 1. Енергії фронтальних рівнів (еВ) пуринових (1 (Г), 2 (А)) та піримідинових (3 (Ц), 4 (Т), 5 (У)) основ**

Молекула	ВЗМО	НВМО	$\Delta$	$\alpha$	$\varphi_0$
<b>1 (Г)</b>	-8,209	3,447	11,656	-2,381	0,518
<b>2 (А)</b>	-8,462	3,568	12,030	-2,447	0,512
<b>3 (С)</b>	-9,157	3,285	12,442	-2,936	0,472
<b>4 (Т)</b>	-9,514	3,164	12,679	-3,175	0,454
<b>5 (У)</b>	-9,898	3,009	12,907	-3,445	0,434
<b>Полієн, n = 15</b>	<b>-6,502</b>	<b>1,323</b>	<b>7,825</b>	<b>2,589</b>	<b>0,500</b>

Примітка.  $\Delta = (\epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}})$ .



**Рис. 2.** Індекс  $\phi_0$  для пуринових (1 (Г), 2 (А)) та піримідинових (3 (Ц), 4 (Т), 5 (У)) основ: а – обчислений за допомогою квантово-хімічної моделі, б – обчислений із експерименту

надлишковими  $\pi$ -системами, вони принципово є акцепторами внаслідок того, що до їх складу входять атоми оксигену та гідрогену, які містять вільні пари електронів на останньому енергетичному рівні. Дві пуринові основи – А і Г, навпаки, містять імідазольний п'ятичленний цикл, тому стабільність електронної оболонки забезпечується неподіленою парою електронів трикоординованого атома нітрогену імідазолу. Відтак обидві основи є принципово донорними  $\pi$ -системами і для них індекс  $\phi_0 > 0,5$ .

Варто відзначити, що до складу РНК входить урацил (У), тоді як ДНК містить тимін (Т) – заміщений аналог урацилу з донорною метильною групою, що супроводжується підвищенням донорності такого гетероциклу, як видно з табл. 1 (зростання індексу  $\phi_0$  на 0,02), хоча причина такої модифікації хімічної будови до кінця не з'ясована.

Аналогічно можна оцінити відносні донорно-акцепторні властивості азотистих основ, використовуючи експериментальні спектральні характеристики, за допомогою формули (2). Однак, аналізуючи отримані величини індексу  $\phi_0$ , необхідно враховувати особливості подібних вимірювань, зокрема спорідненості до електрона (СЕ), оскільки існує проблема вибору референтної молекули. Нами використані величини  $IP_1$  зі статті [14] і величини спорідненості (СЕ) – зі статті [15]. Експериментальні характеристики та індекси донорності/акцепторності, обчислені за формулою (2), зведено в табл. 2.

Отримані величини  $\phi_0$  (див. табл. 2) значно вищі, ніж обчислені за допомогою квантово-хімічних моделей. Однак відносні величини для всіх основ виявляють однакову тенденцію в обох підходах: їх  $\pi$ -електронна афінність регулярно зростає в ряді: Г > А > С > Т > У. Наочно це відображено на рис. 2, де наведено квантово-хімічні результати (а) і для порівняння – величини, отримані експериментально (б). Розташування основ на обох графіках

аналогічне, що свідчить про коректність обох підходів (квантово-хімічного та експериментального) до оцінки відносної  $\pi$ -афінності азотистих основ і важливість такої характеристики.

Вочевидь, зі зміною індексу  $\phi_0$  повинен змінюватися й розподіл електронної густини на атомах у молекулах основ так, щоб різниця  $\pi$ -електронної афінності була най-

**Таблиця 2.** Експериментальні характеристики пуринових (1 (Г), 2 (А)) та піримідинових (3 (Ц), 4 (Т), 5 (У)) основ

Молекула	$IP_1$ , eV	СЕ, eV	$\Delta E$ , eV	$\phi_0$
1 (Г)	7,77	1,51	-5,6	0,768
2 (А)	8,26	0,95	-5,6	0,754
3 (С)	8,68	0,80	-5,6	0,706
4 (Т)	8,87	0,79	-5,6	0,683
5 (У)	9,32	0,56	-5,6	0,659

Примітка.  $\alpha = -5,60$  eV.

більш оптимальною для створення стабільного  $\pi$ ... $\pi$ -комплексу між пуриновими чи піримідиновими основами та іншими субстратами, такими як амінокислоти в білках, коферменти тощо.

Таким чином, запропонований підхід до оцінки донорно-акцепторних властивостей, а отже, й  $\pi$ -афінності пуринових та піримідинових основ може бути успішно застосований для аналізу біологічних процесів; параметр  $\phi_0$ , який дає змогу кількісно оцінити відносне розташування фронтальних рівнів, обчислюється як за допомогою квантово-хімічних розрахунків, так і на підставі експериментальних вимірювань, що може бути корисним під час створення нових біологічно активних комплексів на основі олігонуклеотидів та нуклеїнових кислот.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Saenger W. Principles of nucleic acid structure. New York: Springer, 1984. 584 p. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
2. Grabowski S.J. Hydrogen bonding strength – measures based on geometric and topological parameters. *J. Phys. Org. Chem. A*. 2001. **105**. P. 10739–10746. doi: <https://doi.org/10.1002/poc.685>
3. Wesolowski S.S., Leininger M.L., Pentchev P.N., Schaefer H.F. Electron affinities of the DNA and RNA bases. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123**. P. 4023–4028. doi: <https://doi.org/10.1021/ja003814o>
4. Multiantivirus compound, composition and method for treatment of virus diseases: Pat. 20120232129 US. Publ. 13.09.2012.
5. Вівчарик М.М., Ільченко О.О., Левченко С.М., Ткачук З.Ю. Комплексоутворення РНК з манітолом, його спектральні характеристики та біологічна активність. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 10. С. 78–83. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.078>
6. Щодрий В.Б., Качковський О.Д., Сломінський Ю.Л., Шайдюк Є.О., Ткачук З.Ю. Дослідження взаємодії манітолу з нуклеозидами за допомогою флуоресцентного зонду. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 7. С. 85–90. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.07.085>
7. Svozil D., Jungwirth P., Havlas Z. Electron binding to nucleic acid bases. Experimental and theoretical studies. A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2004. **69**. P. 1395–1428. doi: <https://doi.org/10.1135/cccc20041395>
8. Obernikhina N., Kachaeva M., Shchodryi V., Prostota Ya., Kachkovsky O., Brovarets V., Tkachuk Z. Topological index of conjugated heterocyclic compounds as their donor/acceptor parameter. *Polycycl. Aromat. Comp.* 2019. **39**, № 1. P. 1–14. doi: <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1538056>
9. Dewar M.J.S. The molecular orbital theory of organic chemistry. New York: McGraw Hill, 1969. 484 p. doi: <https://doi.org/10.1002/ange.19700820418>
10. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B. et al. (2003). GAUSSIAN 03; Revision B.05. Pittsburgh, PA.
11. Hoffmann, R. An extended hückel theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 1963. **39**. P. 1397–1412. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1734456>
12. Obenland S., Schmidt W. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. IV. The helicenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. **97**. P. 6633–6638.
13. Hudson B.S., Ridyard N.A., Diamond J. Polyene spectroscopy. Photoelectron spectra of the diphenylpolyenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1976. **98**. P. 1126–1129. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00421a700>
14. Orlov V.M., Smirnov A.N., Varshavsky Ya.M. Ionization potentials and electron-donor ability of nucleic acid bases and their analogues. *Tetrahedron Lett.* 1976. **17**, Iss. 48. P. 4377–4378. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(76\)80120-7](https://doi.org/10.1016/0040-4039(76)80120-7)
15. Chen E.C.M., Chen E.S.D., Sane N. The electron affinities of the radicals formed by the loss of an aromatic hydrogen atom from adenine, guanine, cytosine, uracil, and thymine. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1998. **246**. P. 228–230. doi: <https://doi.org/10.1006/bbrc.1998.8584>

Надійшло до редакції 19.03.2019

REFERENCES

1. Saenger, W. (1984). Principles of nucleic acid structure. New York: Springer. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
2. Grabowski, S. J. (2001). Hydrogen bonding strength – measures based on geometric and topological parameters. *J. Phys. Org. Chem. A.*, 105, pp. 10739-10746. doi: <https://doi.org/10.1002/poc.685>
3. Wesolowski, S. S., Leininger, M. L., Pentchev, P. N. & Schaefer, H. F. (2001). Electron affinities of the DNA and RNA bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp. 4023-4028. doi: <https://doi.org/10.1021/ja003814o>
4. Pat. 20120232129 US, Multiantivirus compound, composition and method for treatment of virus diseases, Tkachuk, Z., Publ. 13.09.2012.
5. Vivcharyk, M. M., Ilchenko, O. O., Levchenko, S. M. & Tkachuk, Z. Yu. (2016). Complexation of RNA with mannitol, its spectral characteristics and biological activity. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 78-83 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.078>
6. Shchodryi, V. B., Kachkovskiy, O. D., Slominskyi, Yu. L., Shaudyk, Ye. O. & Tkachuk, Ze. Yu. (2017). Study of the interaction between mannitol and nucleosides using fluorescent probe. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 85-90 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.07.085>
7. Svozil, D., Jungwirth P. & Havlas Z. (2004). Electron binding to nucleic acid bases. Experimental and theoretical studies. review. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69, pp. 1395-1428. doi: <https://doi.org/10.1135/cccc20041395>
8. Obernihina, N., Kachaeva, M., Shchodryi, V., Prostota, Ya., Kachkovsky, O., Brovarets, V. & Tkachuk, Z. (2019). Topological index of conjugated heterocyclic compounds as their donor/acceptor parameter. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 39, No. 1, pp. 1-14. doi: <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1538056>
9. Dewar, M. J. S. (1970). The molecular orbital theory of organic chemistry. New York: McGraw Hill. doi: <https://doi.org/10.1002/ange.19700820418>
10. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B. et al. (2003). GAUSSIAN 03; revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
11. Hoffmann R. (1963). An extended hückel theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39, pp. 1397-1412. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1734456>
12. Obenland, S. & Schmidt, W. (1975). Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. IV. The Helicenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, pp. 6633-6638.
13. Hudson, B. S., Ridyard, N. A. & Diamond, J. (1976). Polyene spectroscopy. Photoelectron spectra of the diphenylpolyenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, pp. 1126-1129. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00421a700>
14. Orlov, V. M., Smirnov, A. N. & Varshavsky, Ya. M. (1976). Ionization potentials and electron-donor ability of nucleic acid bases and their analogues. *Tetrahedron Lett.*, 48, pp. 4377-4378. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(76\)80120-7](https://doi.org/10.1016/0040-4039(76)80120-7)
15. Chen, E. C. M., Chen, E. S. D. & Sane, N. (1998). The electron affinities of the radicals formed by the loss of an aromatic hydrogen atom from adenine, guanine, cytosine, uracil, and thymine. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 246, pp. 228-230. doi: <https://doi.org/10.1006/bbrc.1998.8584>

Received 19.03.2019

Н.В. Обернихина<sup>1</sup>, Р.О. Николаев<sup>2</sup>,  
О.Д. Качковський<sup>3</sup>, З.Ю. Ткачук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца, Киев

<sup>2</sup> Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

<sup>3</sup> Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины, Киев

E-mail: nataliya.obernihina@gmail.com

**π-ЭЛЕКТРОННАЯ АФФИННОСТЬ АЗОТИСТЫХ  
ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ**

Исследовано относительное расположение фронтальных молекулярных орбиталей азотистых оснований нуклеиновых кислот, связанное с их донорно-акцепторными свойствами как фундаментальной характеристикой сопряженных молекул. Для количественной квантово-химической оценки донорно-акцепторных свойств пуриновых и пиримидиновых оснований предложен индекс  $\phi_0$ , который позволяет определить

сдвиг энергетических уровней относительно сбалансированной системы. Азотистые основания разделены строго на две группы: преимущественно доноры — пуриновые основания ( $\varphi_0 > 0,5$ ) и преимущественно акцепторы — пиримидиновые основания ( $\varphi_0 < 0,5$ ). Энергии молекулярных орбиталей были оценены как экспериментально, так и квантово-химически. Разница показателей  $\Delta\varphi_0$  — способность азотистых оснований образовывать стабильные  $\pi$ -электронные комплексы.

**Ключевые слова:** пуриновые и пиримидиновые основания,  $\pi$ -электронная аффинность, топологический индекс  $\varphi_0$ , квантово-химические расчеты.

N.V. Obernikhina<sup>1</sup>, R.O. Nikolaev<sup>2</sup>,  
O.D. Kachkovsky<sup>3</sup>, Z.Yu. Tkachuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bogomolets National Medical University, Kiev

<sup>2</sup> Institute of Molecular Biology and Genetics of the NAS of Ukraine, Kiev

<sup>3</sup> V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: nataliya.obernikhina@gmail.com

#### $\pi$ -ELECTRON AFFINITY OF THE NITROGENOUS BASES OF NUCLEIC ACIDS

The relative position of the frontier molecular orbitals (MO) of nucleic acid bases is investigated. It allows one to analyze their donor/acceptor properties in more details, and is a fundamental characteristic of conjugated molecules. Non-covalent interaction specify the spatial constitution of the chains of nucleic acids and their physical and chemical properties in the ground and excited states. Aromatic  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions are generally defined as the attractive interactions that occur between the  $\pi$ -clouds of aromatic systems in a parallel, face-to-face orientation, thus, it could be considered as an affinity of the conjugated molecules. They play a fundamental role in many aspects of chemistry and biochemistry, for example, in the fields molecular recognition self-assembly supramolecular chemistry, and general host-guest interactions.  $\pi$ - $\pi$ -stacking in biology is of the integral to the structure and function of proteins, cofactors and substrates. Although this interaction is comparatively weak, it leads to large effects; so, DNA (deoxyribonucleic acid) structure being can be considered as an essential example. In such case in tricate scenarios, the  $\pi$ - $\pi$  interaction is considered very often as some sort of “deus ex machine”, intervening in reactions, provides the additional stabilizing of helix complexes, and influencing the structure. Therefore, the energetic and structural features of these interactions can be estimated, which would be extremely useful in the modeling and understanding of many biological important phenomena. For the quantitative quantum-chemical evaluation of the donor-acceptor properties of the purine and pyrimidine bases, an index  $\varphi_0$ , indicating a shifting of the frontier levels in respect to the balanced system is proposed. The nucleic bases are strictly divided into two groups: predominantly, donors are purine bases ( $\varphi_0 > 0.5$ ), and, preferably, acceptors are pyrimidine bases ( $\varphi_0 < 0.5$ ). The energies of the MO were evaluated both experimentally and quantum-chemically. Difference of the indices  $\Delta\varphi_0$  is the ability of nitrogenous bases to form stable  $\pi$ -electronic complexes.

**Keywords:** purine and pyrimidine bases,  $\pi$ -electron affinity, topological index  $\varphi_0$ , quantum-chemical calculations.