

Про квантовохімічну природу стереохімічної нежорсткості канонічних нуклеотидних основ

Д. М. Говорун*, Я. Р. Міщук, І. В. Кондратюк

Інститут молекулярної біології та генетики НАН України
252143, Київ, вул. Академіка Заболотного, 150

Напівемпіричними квантовохімічними методами AM1 та MNDO/H в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта < 0.01 досліджено інтерконверсію канонічних нуклеотидних основ — аденіну, гуаніну і цитозину, а саме: площинну інверсію та анізотропне внутрішнє обертання аміногрупи навколо екзоциклічного зв'язку C-N, а також структурні збурення при протонуванні основ. Проаналізовано характер взаємоузгодженої релаксаційної поведінки істотних структурних параметрів, що описують конфігурацію валентних зв'язків аміногрупи та сусіднього з ним подвійного зв'язку C=N. Встановлено, що основним електронним чинником, котрий детермінує структурно-динамічні властивості екзоциклічної аміногрупи канонічних нуклеотидних основ, як в решті-решт і самих основ, є рπ-спряження ВЕП аміногрупи з π-електронною системою кільця. Поряд з ним помітну роль відіграють інші внутрішньомолекулярні взаємодії — внутрішньомолекулярні H-зв'язки, насамперед NH...N, стеричний фактор, а також електростатичне відштовхування ВЕП сусідніх (екзоциклічного і ендоциклічного) атомів азоту. Вони спричиняють як нееквівалентність аміногрупи та анізотропію обертання аміногрупи навколо екзоциклічного зв'язку C-N, так і асиметричну орієнтацію аміногрупи відносно кільця, яка проявляється, зокрема, у нерівності валентних кутів H'NC і H''NC та абсолютній величині двогранних кутів H'NC-N і H''NC-N + 180°.

Вступ. Раніше нами з'ясовано [1, 2], що канонічні нуклеотидні основи та їхні метильовані по глікозидному азоту похідні належать до класу стереохімічно нежорстких молекул [3], і досліджено їхні основні структурно-динамічні властивості. Ця праця є продовженням попередніх [1, 2] і присвячена вивченню квантовохімічних засад стереохімічної нежорсткості канонічних нуклеотидних основ — аденіну, гуаніну і цитозину з огляду на її важливе біологічне значення. Розцінюючи стереохімічну нежорсткість нуклеотидних основ як одну з найважливіших фізико-хімічних форм їхньої структурної мінливості, набутої еволюційним шляхом, автори вважають її необхідною передумовою біологічного функціонування нуклеїнових кислот.

Матеріали і методи. Напівемпіричними квантовохімічними методами AM1 та MNDO/H в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта < 0,01 вивчено шляхи інтерконверсії канонічних нуклеотидних основ, тобто площинної інверсії та внутрішнього обертання аміногрупи навколо екзоциклічного зв'язку C-N, а також характерні структурні збурення, що спостерігаються при протонуванні основ.

*Correspondence address.

Результати і обговорення. У процесі площинної інверсії аміногрупи гуаніну (Gua), цитозину (Cyt) і аденіну (Ade), що має, як показують розрахунки, єдину топологічну реалізацію для кожної основи, паралельно зі зменшенням кута виходу екзоциклічного зв'язку C-N з площини аміногрупи $H'NH''$ скорочується його довжина, збільшуються довжини амінних зв'язків NH' і NH'' та валентні кути амінного атома азоту $H'NH''$, $H'NC$ і $H''NC$. Зменшення пірамідальності аміногрупи зачіпає також і структуру кільця основи, поступово його сплющуючи: найбільші структурні зміни спостерігаються для сусіднього з аміногрупою подвійного зв'язку $C=N$, тобто збільшується його довжина і негативний заряд на його атомі азоту.

В копланарному перехідному стані площинної інверсії нуклеотидних основ (симетрія C_s), що відповідає планарній конфігурації аміногрупи, довжина екзоциклічного зв'язку C-N мінімальна, а відповідні величини валентних кутів амінного азоту $H'NH''$, $H'NC$ і $H''NC$, довжини амінних зв'язків NH' і NH'' , довжина сусіднього до екзоциклічного зв'язку C-N подвійного зв'язку $C=N$ і негативний заряд на його атомі азоту є максимальними для кожної основи (табл. 1 і 2).

При цьому валентні кути амінного атома азоту найменше відхиляються від 180° , а амінні зв'язки NH' і NH'' , як і в основному стані молекули [4], є нерівноцінними. Незалежно від нуклеотидної основи з-поміж усіх структурних параметрів, що описують конфігурацію валентних зв'язків амінного атома азоту та сусіднього з ним подвійного зв'язку $C=N$, лише два демонструють практично лінійну взаємозалежність при інверсії. Це кут нахилу площини аміногрупи $H'NH''$ до екзоциклічного зв'язку C-N і довжина останнього.

Взаємозалежність інших параметрів при інверсії складніша, ніж лінійна, і змінюється при переході від основи до основи. Окрім того, має місце наступна структурно-енергетична кореляція: більшої пірамідальності аміногрупи в основному стані відповідає більший бар'єр площинної інверсії (табл. 3).

У процесі внутрішнього обертання аміногрупи канонічних нуклеотидних основ навколо екзоциклічного зв'язку C-N, що на відміну від площинної інверсії здійснюється, згідно з розрахунками, двома топологічно нееквівалентними шляхами [5], спостерігаються взаємопов'язані структурні релаксації, характер яких діаметрально протилежний описаним вище.

Паралельно зі збільшенням кута виходу екзоциклічного зв'язку C-N з площини аміногрупи $H'NH''$ збільшується довжина останнього, зростають довжини амінних зв'язків NH' і NH'' та валентні кути амінного атома азоту $H'NH''$, $H'NC$ і $H''NC$. Суттєве збільшення пірамідальності аміногрупи при обертанні відбивається і на структурі кільця, симбатно його сплющуючи: найбільших структурних змін зазнає при цьому сусідній подвійний зв'язок $C=N$: зменшується його довжина і величина негативного заряду на його атомі азоту. В плоскосиметричних (симетрія C_s) перехідних станах обертання аміногрупи, які для кожної основи є нееквівалентними, довжина екзоциклічного зв'язку C-N максимальна, відповідні величини валентних кутів амінного атома азоту HNH і HNC ($H'NC=H''NC$), довжини рівноцінних амінних зв'язків ($NH'=NH''$), довжина сусіднього до зв'язку C-N подвійного зв'язку $C=N$ і негативний заряд на його атомі азоту — максимальні (див. табл. 1 і 2). При цьому валентні кути амінного атома азоту найбільше відхиляються від 120° (до менших кутів).

Як і в попередньому випадку, з усіх структурних параметрів, що описують конфігурацію валентних зв'язків амінного атома азоту та сусіднього з ним подвійного зв'язку $C=N$, лише два незалежно від основи — кут нахилу площини аміногрупи $H'NH''$ до екзоциклічного зв'язку C-N і довжина останнього — перебувають практично у лінійній взаємозалежності.

Таблиця 1
Структурні параметри канонічних нуклеотидних основ, що описують конфігурацію валентних зв'язків амінного атома азоту та сусіднього з ним подвійного зв'язку C=N в основному стані, а також у перехідних станах площинної інверсії аміногрупи та її анізотропного внутрішнього обертання навколо екзоциклічного зв'язку C-N, розраховані напівемпіричним методом AM1 в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта < 0,01

Молекула	Параметр	Основний стан	Перехідні стани (сідлові точки)			
			площинної інверсії аміногрупи	внутрішнього обертання аміногрупи		
				цис-орієнтація	транс-орієнтація	
Gua	C—N	1,4139	1,3899	1,4474	1,4398	
	NH'	0,9958	0,9864	1,0034	1,0003	
	NH''	0,9980	0,9896	1,0034	1,0003	
	τ	39,2	0	53,6	49,8	
	CNH'	115,4	121,1	109,9	111,2	
	CNH''	114,6	119,2	109,9	111,2	
	H'NH''	114,0	119,7	111,9	110,0	
	C=N	1,3551	1,3614	1,3459	1,3394	
	Q_N	-0,2486	-0,2663	-0,2263	-0,1392	
	Cyt	C—N	1,3812	1,3734	1,4359	1,4347
		NH'	0,9897	0,9897	1,0049	1,0015
		NH''	0,9927	0,9866	1,0049	1,0015
		τ	23,7	0	53,4	54,1
CNH'		119,3	121,0	110,3	109,5	
CNH''		117,3	119,2	110,3	109,5	
H'NH''		117,7	119,8	108,9	110,6	
C=N		1,3452	1,3474	1,3307	1,3263	
Q_N		-0,2931	-0,3006	-0,2527	-0,1667	
Ade		C—N	1,3686	1,3683	1,4279	1,4286
		NH'	0,9890	0,9889	1,0042	1,0033
		NH''	0,9889	0,9888	1,0042	1,0033
		τ	4,9	0	52,9	55,1
	CNH'	120,8	120,9	110,4	109,2	
	CNH''	118,9	119,0	110,4	109,2	
	H'NH''	120,0	120,1	109,3	109,8	
	C=N	1,3755	1,3756	1,3626	1,3565	
	Q_N	-0,2734	-0,2737	-0,2348	-0,1586	

П р и м і т к а. C-N, C=N — довжина екзоциклічного зв'язку C-N та сусіднього з ним подвійного зв'язку C=N відповідно; Q_N — заряд на атомі азоту останнього в е; NH', NH'' — довжини амінних зв'язків; H'NH'', H'NC, H''NC — валентні кути амінного атома азоту; τ — кут виходу екзоциклічного зв'язку C-N з площини аміногрупи H'NH''. Довжини зв'язків наведено в Å, кутів — у градусах. Цис- і транс-орієнтація аміногрупи в перехідних станах обертання задана відносно сусіднього подвійного зв'язку C=N

Взаємозалежність інших структурних параметрів при внутрішньому обертанні аміногрупи є нелінійною і помітно змінюється при переході від однієї молекули до іншої.

Характерні структурні зміни спостерігаються також при протонуванні нуклеотидних основ. Так, протонування аміногрупи спричиняє суттєве

Таблиця 2

Структурні параметри канонічних нуклеотидних основ, що описують конфігурацію валентних зв'язків амінного атома азоту та сусіднього з ним подвійного зв'язку C=N в основному стані, а також у перехідних станах площинної інверсії аміногрупи та її анізотропного внутрішнього обертання навколо екзоциклічного зв'язку C-N, розраховані напівемпіричним методом MNDO/H в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта < 0,01 з урахуванням всіх внутрішньомолекулярних водневих зв'язків [18]

Молекула	Параметр	Основний стан	Перехідні стани (сідлові точки)		
			площинної інверсії аміногрупи	внутрішнього обертання аміногрупи	
				цис-орієнтація	транс-орієнтація
Gua	C—N	1,4087	1,3699	1,4341	1,4316
	NH'	1,0059	0,9908	1,0111	1,0102
	NH''	1,0070	0,9938	1,0111	1,0102
	τ	52,2	0	59,1	56,8
	CNH'	111,7	122,2	108,1	109,1
	CNH''	110,0	119,0	108,1	109,1
	H'NH''	109,0	118,8	105,6	106,5
	C=N	1,3318	1,3416	1,3273	1,3231
	Q_N	-0,3146	-0,3505	-0,3063	-0,2169
	Cyt	C—N	1,4032	1,3698	1,4321
NH'		1,0061	0,9951	1,0073	1,0066
NH''		1,0043	0,9919	1,0073	1,0066
τ		47,6	0	54,7	56,2
CNH'		111,3	118,9	109,6	110,0
CNH''		114,2	122,9	109,6	110,0
H'NH''		110,1	118,2	109,4	109,0
C=N		1,3283	1,3369	1,3181	1,3158
Q_N		-0,3567	-0,3933	-0,3349	-0,2473
Ade		C—N	1,3921	1,3625	1,4252
	NH'	1,0042	0,9941	1,0074	1,0081
	NH''	1,0033	0,9932	1,0074	1,0081
	τ	41,9	0	54,6	55,2
	CNH'	112,6	119,7	109,5	110,0
	CNH''	114,3	121,6	109,5	110,0
	H'NH''	111,2	118,7	109,4	109,0
	C=N	1,3581	1,3643	1,3511	1,3484
	Q_N	-0,3538	-0,3823	-0,3368	-0,2592

Примітка. Див. табл. 1.

подовження ординарного екзоциклічного зв'язку C-N на 0.087; 0.106 і 0.107 Å в гуаніні, аденіні і цитозині відповідно (розрахунок методом AM1). Протонування нуклеотидних основ по інших протофільних місцях призводить до їхнього сплюснення (симетрія C_s). Характер структурних змін, що відбуваються при цьому, такий же, як і при переході з основного стану в перехідний стан площинної інверсії — найбільші їхні величини мають місце при протонуванні ендациклічного атома азоту сусіднього з аміногрупою подвійного зв'язку C=N.

Така взаємоузгоджена релаксаційна поведінка структурних параметрів

Таблиця 3
Енергетичні бар'єри (кал/моль) площинної інверсії аміногрупи та її анізотропного внутрішнього обертання навколо екзоциклічного зв'язку C-N, розраховані напівемпіричними квантовохімічними методами AM1 і MNDO/H в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта < 0,01 (при розрахунковій методі MNDO/H враховано всі внутрішньомолекулярні H-зв'язки [18])

Молекула	Площинна інверсія аміногрупи		Внутрішнє обертання аміногрупи			
	AM1	MNDO/H	цис-орієнтація		транс-орієнтація	
			AM1	MNDO/H	AM1	MNDO/H
Gua	600	3090	2206	3305	6715	8847
Cyt	67	2016	6010	3724	11070	10470
Ade	1,4	1522	8370	6270	9450	10068

при інтерконверсії канонічних нуклеотидних основ, а також при їхньому протонуванні добре корелює з концепцією $\rho\pi$ -спряження [7].

У рамках методу валентних зв'язків $\rho\pi$ -спряження розглядають як внутрішньомолекулярну донорно-акцепторну взаємодію з перенесенням заряду від вільної електронної пари (ВЕР) амінного атома азоту на π -систему сусіднього з ним (ароматичного) фрагмента молекули [6, 7]. Ця взаємодія значною мірою визначається умовами перекривання орбіталі ВЕР амінного атома азоту та π -орбіталі зв'язаного з ним атома вуглецю [6, 7]. В свою чергу, спроможність ВЕР амінного атома азоту до $\rho\pi$ -спряження визначається типом її гібридизації — зі зростанням p -характеру останньої збільшується здатність гібридної ВЕР до $\rho\pi$ -спряження [8].

У перехідних станах внутрішнього обертання аміногрупи p -орбіталі ВЕР амінного атома азоту ортогональна π -орбіталі і тому з нею не взаємодіє. Відсутність $\rho\pi$ -спряження спричиняє максимальну довжину екзоциклічного зв'язку C-N та його вихід з площини аміногрупи і мінімальне значення відповідних валентних кутів амінного атома азоту та довжин амінних зв'язків, а також довжину сусіднього до екзоциклічного зв'язку C-N подвійного зв'язку C=N і негативного заряду на його атомі азоту [9, 10]. Конфігурація амінного атома азоту в цьому випадку близька до sp^3 -гібридизації. Навпаки, в перехідному стані площинної інверсії орбіталі є колінеарними і взаємодіють максимально. Найможливіше підсилення $\rho\pi$ -спряження призводить до зворотного ефекту: мінімізує довжину екзоциклічного зв'язку C-N, що еквівалентно деякій його двозв'язності, та стабілізує планарну геометрію аміногрупи; максималізує відповідні валентні кути амінного атома азоту (їх сума дорівнює 360°) та довжини амінних зв'язків, а також довжину сусіднього до екзоциклічного зв'язку C-N подвійного зв'язку C=N і негативний заряд на його атомі азоту [9, 10]. Планарна конфігурація амінного атома азоту близька до sp^2 -гібридизації.

В інших випадках, що відповідають основному стану молекули, має місце проміжна ситуація.

Протонування основи по аміногрупі унеможливує $\rho\pi$ -спряження [6]; протонування її по інших протофільних місцях і, в першу чергу, по атому азоту подвійного зв'язку C=N, сусіднього з екзоциклічним зв'язком C-N, навпаки, значно його підсилює. В обох випадках спостерігаються характерні

структурні зміни, що відбивають зміну величини $\rho\pi$ -спряження, про які йшлося вище.

На наявність $\rho\pi$ -спряження в канонічних нуклеотидних основах вказує також величина співвідношення ІЧ-інтенсивностей «антисиметричного» (I_{as}) і «симетричного» (I_s) валентних NH-коливань аміногрупи (лапки означають наближеність такого загальноприйнятого тлумачення симетрії валентних коливань аміногрупи, оскільки амінні зв'язки в нуклеотидних основах не є рівноцінними [4]). ІЧ-інтенсивність «симетричного» коливання аміногрупи, на відміну від такої «антисиметричного» коливання, котра визначається лише електрооптичними властивостями NH-зв'язків і не зачіпає в першому наближенні ВЕП екзоциклічного атома N, істотно залежить від типу її гібридизації — порушення $\rho\pi$ -спряження призводить до зниження відносної інтенсивності «симетричної» моди [11]. Так, у гуаніні, де, згідно з розрахунками, величина $\rho\pi$ -спряження в основному стані найменша, $I_s \approx I_{as}$ [12, 13], а в цитозині і аденіні, де воно значно зростає (особливо в останньому випадку), $I_s \approx 2I_{as}$ [12].

Окрім того, саме підсиленням величини $\rho\pi$ -спряження за рахунок збільшення розмірів π -електронної системи при Н-зв'язуванні канонічних нуклеотидних основ, зокрема Уотсон-Криківському, коли аміногрупа виступає виключно в ролі протонодонора, можна пояснити стабілізацію копланарного перехідного стану площинної інверсії воднево-зв'язаних пар, що призводить до неадитивного зменшення бар'єра площинної інверсії порівняно з вільними основами [14].

Нарешті, саме послаблення $\rho\pi$ -спряження при переході нуклеотидних основ з вільного стану в кристалічний призводить до деяких характерних змін в особливостях їхніх спектрів УФ-поглинання [15]. Про послаблення $\rho\pi$ -спряження при переході з вільного стану в кристалічний, що має своїм наслідком значне зростання бар'єра площинної інверсії ($\gg kT$), однозначно свідчать дані нейтронографії [16]: як у кристалах, так і в співкристалізатах нуклеотидні основи утворюють некопланарні воднево-зв'язані шари.

Очевидно, міжшарові взаємодії (так званий стекінг), переважаючи вплив на $\rho\pi$ -спряження міжмолекулярних Н-зв'язків, стабілізують пірамідальну конфігурацію аміногрупи (зокрема, за рахунок підвищення s -характеру ВЕП амінного атома азоту), підвищуючи тим самим її бар'єр площинної інверсії. На жаль, експериментальні дані для термодинамічних характеристик інверсії екзоциклічного атома азоту як канонічних нуклеотидних основ в кристалічному стані, так і в їхніх співкристалізатах в літературі відсутні. Вони можуть бути отримані методом рентгеноструктурного аналізу з температурної залежності заселеності аксиальних і екваторіальних позицій екзоциклічного атома азоту [17].

Отже, основним електронним чинником, що детермінує структурно-динамічні властивості екзоциклічної аміногрупи канонічних нуклеотидних основ, як в решті-решт і самих основ, є $\rho\pi$ -спряження ВЕП амінного атома азоту з π -електронною системою кільця. Поряд з ним помітну роль відіграють інші внутрішньомолекулярні взаємодії, а саме — внутрішньомолекулярні Н-зв'язки, насамперед NH...N [18], стеричний фактор, а також електростатичне відштовхування ВЕП сусідніх (екзоциклічного і ендациклічного) атомів азоту [5]. Вони спричиняють як нееквівалентність амінних зв'язків [4] та анізотропію обертання аміногрупи навколо екзоциклічного зв'язку C-N [5], так і асиметричну орієнтацію аміногрупи відносно кільця, яка проявляється, зокрема, у нерівності валентних кутів H'NC і H''NC та абсолютної величини двогранних кутів H'-NC=N і H''-NC=N+180° [1, 2].

Д. Н. Говорун, Я. Р. Мищук, І. В. Кондратюк

О квантовохимической природе стереохимической нежесткости канонических нуклеотидных оснований

Резюме

Полуэмпирическими квантовохимическими методами AM1 и MNDO/H в режиме оптимизации всех структурных параметров с нормой градиента <0.01 исследована интерконверсия канонических нуклеотидных оснований — аденина, гуанина и цитозина, а именно: плоскостная инверсия и анизотропное внутреннее вращение аминогруппы вокруг экзоциклической связи C–N, а также структурные возмущения при протонировании оснований. Проанализирован характер взаимосогласованного релаксационного поведения существенных структурных параметров, которые описывают конфигурацию валентных связей аминного атома азота и соседней с ним двойной связи C=N. Установлено, что основным электронным фактором, определяющим структурно-динамические свойства экзоциклической аминогруппы канонических нуклеотидных оснований, как и самих оснований, является р π -сопряжение неподеленной электронной пары аминного атома азота с π -электронной системой кольца. Кроме того, заметную роль играют другие внутримолекулярные взаимодействия — внутримолекулярные H...N, стерический фактор, а также электростатическое отталкивание неподеленных электронных пар соседних (экзоциклического и эндоциклического) атомов азота. Они определяют как неэквивалентность связей NH аминогруппы и несимметричную ее ориентацию относительно кольца в основном состоянии, так и анизотропный характер внутреннего вращения аминогруппы.

D. M. Hovorun, Ya. R. Mishchuk, I. V. Kondratyuk

On a quantum-chemical nature of a stereochemical nonrigidity of canonical nucleotide bases

Summary

An interconversion of canonical nucleotide bases adenine, guanine and cytosine, exactly an inversion about a plane, and anisotropic inner rotation around exocyclic C–N bonds, and structural perturbations and the bases' protonation as well, have AM1 and MNDO/H methods with an optimization of full structural parameters and a gradient norm < 0.01. An mutually coordinated relaxational behaviour of essential structural parameters which describe valence bond configurations of amino group N atoms and neighbouring double C=N bonds were analysed. It was found that π -conjugation of an electron lone pair of an amino group nitrogen atom with a ring π -electron system is a main factor to determine structural-dynamical properties of exocyclic amino groups of canonical nucleotide bases, and moreover, of the bases themselves. Besides appreciable effects of other intramolecular interactions, namely intramolecular H-bonds (first of all of NH...N type), steric factors, and an electrostatic repulsion of electron lone pairs of neighbouring (endo- and exocyclic) nitrogen atoms as well, were estimated. They determine both nonequivalence of amino group NH bonds (as well as amino group ground-state orientation about a ring plane) and an anisotropy of amino group inner rotation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Говорун Д. М., Данчук В. Д., Мищук Я. Р. та ін. Дзеркально-симетричні стани канонічних нуклеотидних основ // Доп. АН України.—1992.—№ 2.—С. 66—69.
2. Говорун Д. М., Данчук В. Д., Мищук Я. Р. та ін. Про неплоскостність та дипольну нестійкість канонічних нуклеотидних основ, метильованих по глікозидному азоту // Там же.—1995.—№ 6.—С. 117—119.
3. Спиридонов В. П., Ищенко А. А., Засорина Е. З. Исследование стереохимически нежестких молекул электронографическим методом // Успехи химии.—1978.—47, № 1.—С. 101—126.
4. Говорун Д. М., Кондратюк І. В., Мищук Я. Р., Желтовський М. В. Нееквівалентність амініних атомів водню в канонічних нуклеотидних основах // Доп. НАН України.—1995.—№ 8.—С. 130—132.
5. Говорун Д. М., Кондратюк І. В. Анізотропія обертальної рухливості аміногрупи в канонічних нуклеотидних основах // Там же.—1996.—№ 10.
6. Ромм І. П., Гурьянова Е. Н. р π -сопряжение в ароматических соединениях элементов V и VI групп // Успехи химии.—1986.—55, № 2.—С. 225—250.
7. Шорыгин П. П., Бурштейн К. Я. Сопряжение и периодическая система элементов // Там же.—1991.—60, № 1.—С. 3—44.
8. Цветков Е. Н., Бочвар Д. А., Кабачник М. И. р π -сопряжение и характер гибридизации

- атомной орбитали неподеленной пары электронов // Теор. и эксперим. химия.—1967.—3, № 1.—С. 3—8.
9. Садова Н. И., Хайкин Л. С., Вилков Л. В. Некоторые проблемы стереохимии соединений азота в газовой фазе // Успехи химии.—1991.—61, № 12.—С. 2129—2171.
 10. Шустов Г. В., Каганов А. В., Денисенко С. Н., Костяновский Р. Г. Асимметрический азот. Сообщ. 76. Квантово-химическое исследование геометрии и конфигурационной устойчивости кетениминов // Изв. РАН. Сер. хим.—1992.— № 11.—С. 2572—2578.
 11. Krueger P. J., Smith D. W. Amino group stretching vibrations in primary aliphatic amines // Can. J. Chem.—1967.—45, N 14.—P. 1605—1610.
 12. Радченко Е. Д., Плохотниченко А. М., Иванов А. Ю. и др. Кетенольная таутомерия молекул гуанина и изоцитозина // Биофизика.—1986.—31, № 3.—С. 373—381.
 13. Szczepaniak K., Szczesniak M., Person W. B. Infrared studies and the effect of ultraviolet irradiation on the tautomers of 9-methylguanine isolated in an argon matrix // Chem. Phys. Lett.—1988.—153, N 1.—P. 39—44.
 14. Говорун Д. М., Мищук Я. Р., Кондратиук І. В., Желтовський М. В. Динамічна стереоізомерія Уотсон-Кріківських пар нуклеотидних основ // Доп. НАН України.—1995.— № 11.—С. 121—123.
 15. Govorun D. M., Kondratyuk I. V., Mishchuk Ya. R., Zheltovsky M. V. The manifestation of Jahn-Teller effect in electronic absorption spectra of nucleic acids and their constituents // Междунар. науч. конф. «Физика и химия органических люминофоров»: Тез. докл.—Харьков, 1995.—С. 126.
 16. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот.—М.: Мир, 1987.—584 с.
 17. Антипин М. Ю. Прецизионный низкотемпературный рентгеноструктурный анализ: возможности в решении химических задач // Успехи химии.—1990.—59, № 7.—С. 1052—1084.
 18. Говорун Д. М., Мищук Я. Р., Кондратиук І. В., Желтовський М. В. Внутрішньо-молекулярні кооперативні водневі зв'язки в нуклеотидних основах // Доп. НАН України.—1996.—№ 8.—С. 141—144.