

МОЛЕКУЛЯРНА БІОФІЗИКА

УДК 577.3

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ РИБОГУАНОЗИН-5'-МОНОФOSФАТА

Е.Г.Березняк, М.А.Семенов, Е.Б.Стариков*, Ю.Ф.Педаш**, Т.В.Большух,
Д.А.Матвеев, В.Я.Малеев

Институт радиопизики и электроники НАН Украины, ул.Акс.Проскуры 12, г.Харьков, 310085. E-mail: berez@ire.kharkov.ua

*Institut für Kristallographie, Universität Berlin

**Харьковский государственный университет, пл.Свободы, 7, г.Харьков, 310077

Получены ИК-спектры пленок динатриевой соли рибогуанозин-5'-монофосфата ($5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$) в диапазоне $900\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ в интервале относительной влажности 0-96%. На основании анализа частот и интенсивностей полос поглощения определены центры и уровень гидратации нуклеотида. Обнаружено, что сорбция ~ 8 молекул воды приводит к кристаллизации $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$. Расчет резонансных взаимодействий показал, что кристаллическая структура $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ соответствует тетрамерной модели. Проведенный квантово-химический расчет электронной плотности свидетельствует о том, что наблюдаемые спектральные изменения при увлажнении пленок $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ качественно могут быть объяснены эффектами гидратации и влиянием катионов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: динатриевая соль рибогуанозин-5'-монофосфата, ИК-спектроскопия, гидратация, резонансные взаимодействия, квантово-химические расчеты, влияние противоионов.

В ИК-спектрах пленок ДНК и соответствующих модельных соединений в ходе увеличения относительной влажности (ОВ) на начальных этапах увлажнения образцов (до $\sim 50\%$ ОВ) наблюдаются низкочастотные сдвиги и/или рост интенсивности ряда полос поглощения валентных колебаний в диапазоне $950 - 1750\text{ см}^{-1}$ [1-4]. По общеизвестным эмпирическим правилам [5] указанные изменения принято считать проявлением образования водородных связей между молекулами воды и активными группами нуклеиновых кислот [1]. Однако, в такой схеме интерпретации совершенно не учитывается влияние противоионов, которые обязательно присутствуют в образце, если исследуются солевые формы нуклеиновых кислот. Между тем, очевидно, что даже для качественного понимания физико-химических механизмов гидратации полианионных биомолекул необходимо оценивать вклады противоионных и гидратных эффектов в наблюдаемые спектроскопические изменения. В этой связи представляется полезным детальный квантово-химический анализ природы сдвигов в ИК-спектрах гидратированных нуклеиновых кислот. Наиболее удобными объектами подобных исследований могут служить соли мононуклеотидов, поскольку для этого класса соединений накоплен более обширный и более разнообразный экспериментальный и теоретический материал, чем для соответствующих полимеров. Кроме того, относительно небольшие размеры молекул мононуклеотидов позволяют параллельно с экспериментальным изучением проводить квантово-химические расчеты. В предыдущей работе [2] было изучено влияние присутствия молекул воды вблизи гидратно-активных центров $5'$ -дезокситидинмонофосфатного ($5'$ -дЦМФ) дианиона на распределение его электронной плотности. Отклик атомных зарядов и порядков связей $5'$ -ЦМФ на протонирование соответствующего дианиона с учетом возможных конформационных изменений подробно обсужден в работе [6].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ИК-спектроскопических проявлений гидратации твердофазных пленок динатриевой соли рибогуанозин-5'-монофосфата ($5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$) и квантово-химический анализ этих проявлений с учетом противоионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Аморфные пленки $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ (производства фирмы "Reanal") готовили на подложках из флюорита путем выпаривания воды и этанола при 60°C из слабых водно-спиртовых растворов при $\text{pH}=7$. Дейтерирование пленок проводили в парах тяжелой воды. По методике, описанной в работе [5], в диапазоне $900\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ были записаны спектры дейтерированных и недейтерированных пленок $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ с различной степенью увлажнения в D_2O и H_2O . Методом кварцевого резонанса была получена изотерма гидратации этого вещества в легкой воде.

Степень гидратации $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ и состояние его гидратно-активных центров определялось путем построения зависимостей частот (ν) и относительных интенсивностей (R) полос поглощения сахарофосфатных групп и гуанина от количества сорбированных молекул воды (n) на моль нуклеотида.

Относительная интенсивность полосы поглощения для i -той влажности определялась как отношение оптических плотностей максимума ИК-полосы при i -той (D_i) и нулевой (D_0) влажности:

$$R = \frac{D_i}{D_0}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (а,б) представлен общий вид спектров дейтерированных и недейтерированных пленок $5'$ -ГМФ $\cdot 2\text{Na}^+$ при разных ОВ. Видно, что спектральные параметры (частоты, полуширины и интенсивности) большинства полос в интервале 950 - 1750 cm^{-1} в ходе увлажнения пленок претерпевают существенные изменения. Ниже будут рассмотрены зависимости ν и R от n для надежно отнесенных ИК-полос $5'$ -ГМФ $\cdot 2\text{Na}^+$ с наиболее выраженными сдвигами спектральных параметров. Отнесения этих полос сделаны на основании работ [7,8].

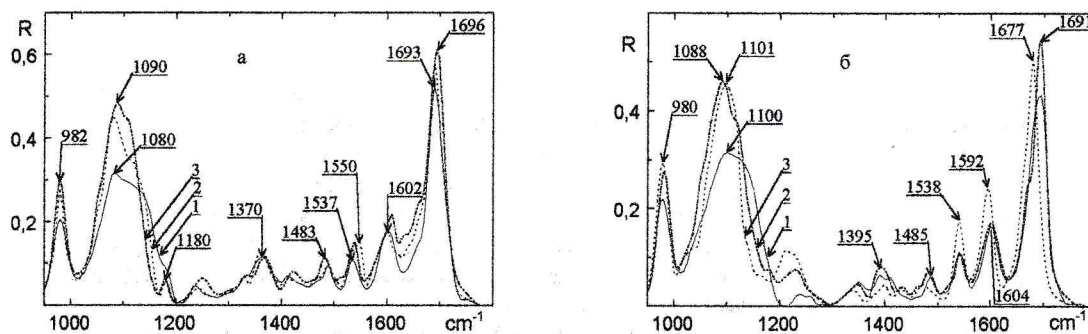


Рис.1. ИК-спектры пленок $5'$ -ГМФ $\cdot 2\text{Na}^+$ в недейтерированном (а) и дейтерированном (б) состояниях при ОВ: 1- 0%, 2 - 44%, 3 - 80%.

Область валентных колебаний сахаро-фосфатных групп (950 - 1200 cm^{-1}). На рис.2 показаны зависимости ν и R от n для полосы 980 cm^{-1} , относящейся к колебаниям С-С и С-О связей рибозы и сложной полосы с максимумом 1080 cm^{-1} , отнесенной к антисимметричным дважды вырожденным колебаниям PO_3^{2-} -групп.

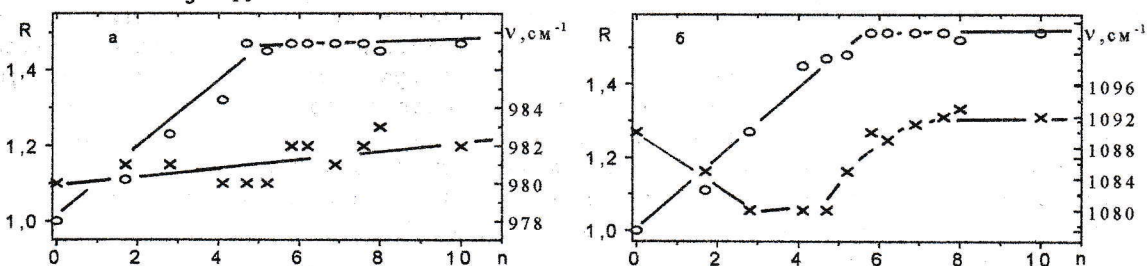


Рис.2. Зависимости ν и R от n для полос поглощения 980 cm^{-1} (а) и 1080 cm^{-1} (б).

В первую очередь обращает на себя внимание существенный (до 60%) рост интенсивности этих полос, который происходит в процессе связывания первых пяти молекул воды на нуклеотид, после чего обе зависимости R от n выходят на "плато". Указанный рост интенсивностей сопровождается "красным" сдвигом частоты полосы 1080 cm^{-1} , а при изменении n от 5 до 8 частота этой полосы увеличивается на 11 cm^{-1} . При этом полуширины полос уменьшаются на 25 - 30 cm^{-1} . Такое изменение спектральных параметров свидетельствует о том, что в интервале $5 \leq n \leq 8$ (или 64 - 90% ОВ) нуклеотид $5'$ -ГМФ $\cdot 2\text{Na}^+$, по-видимому, переходит из аморфного состояния в кристаллическую фазу.

Область внутри- и внекольцевых колебаний гуанина (1200 - 1750 cm^{-1}). На рис. 3 (а-г) изображены зависимости ν и R от n для полос поглощения 1485 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} и 1691 cm^{-1} . Первые три полосы представляют собой суперпозиции валентных мод С-С и С-N гуанинового остатка, последняя полоса отвечает, в основном, валентным колебаниям карбонила $\text{C}=\text{O}$ [7,8]. Эти зависимости характеризуются весьма существенными изменениями спектральных параметров в двух интервалах сорбции воды на пленках $5'$ -ГМФ $\cdot 2\text{Na}^+$: $0 < n \leq 6$ и $6 \leq n \leq 8$. В ходе увлажнения пленок в первом интервале n интенсивность полосы 1485 cm^{-1} (рис.3а) без частотного смещения увеличивается на 40%, затем во втором интервале она претерпевает низкочастотный сдвиг на $\Delta\nu \cong 5$ cm^{-1} и уменьшается по

ИК-спектроскопическое и квантово-химическое изучение гидратации ...

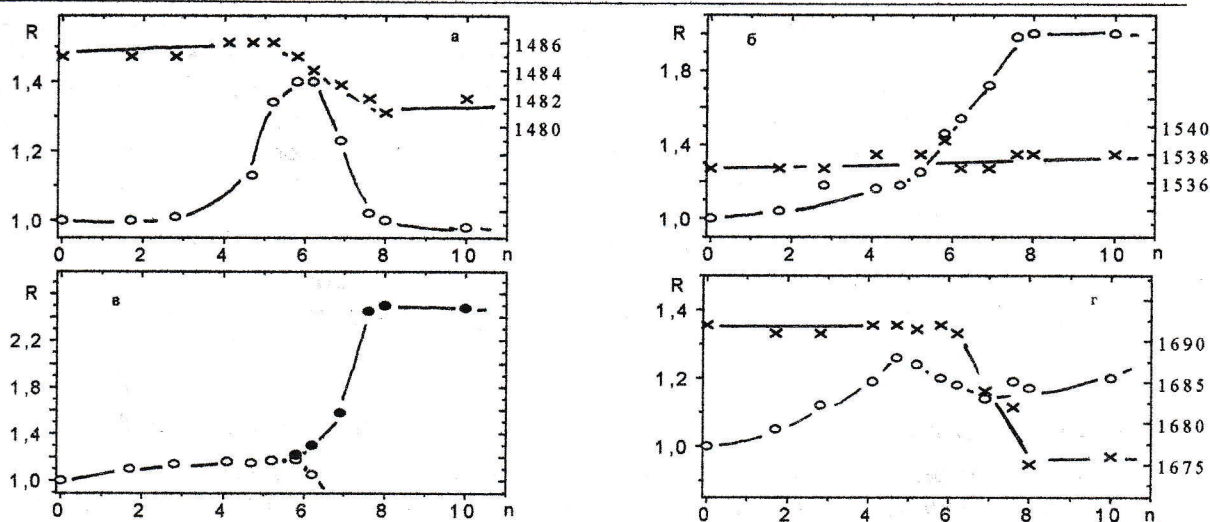


Рис.3. Зависимости ν и R от n для полос поглощения 1485 см^{-1} (а), 1537 см^{-1} (б), 1604 см^{-1} (в) и 1691 см^{-1} .

интенсивности (инфракрасный гипохромизм). Ранее подобный эффект на этой полосе (рамановский гипохромизм) наблюдался в спектрах комбинационного рассеяния при самоассоциации $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ в концентрированных растворах [9]. Можно предположить, что в первом интервале изменения n молекулы воды связываются с атомами гуанина N1, N7 и N9, поскольку полоса 1485 см^{-1} связана с колебаниями именно этих атомов [7,8]. Такое взаимодействие, как известно [2], приводит к перераспределению зарядов на атомах и, как следствие, к росту интенсивностей полос поглощения. Естественно предположить, что на распределение электронной плотности гуанинового кольца оказывает влияние катион Na^+ , который взаимодействует с атомами N7 и O6 [10].

Во втором интервале изменения n , по всей вероятности, произошла кристаллизация нуклеотида, что привело к появлению межплоскостного взаимодействия соответствующих внутрикольцевых колебательных моментов переходов, являющегося причиной уменьшения интенсивности полосы поглощения 1485 см^{-1} [11]. Уменьшение частоты этой полосы по-видимому связано с различным вкладом указанного типа взаимодействия и вкладом Н-связей между молекулами воды и центрами гидратации гуанина.

В отличие от рассмотренной полосы, полоса поглощения 1537 см^{-1} , связанная с колебаниями тех же атомов, что и полоса 1485 см^{-1} , в ходе увлажнения пленок в интервале сорбции молекул воды $0 < n \leq 8$ без заметного изменения частоты увеличивается по интенсивности в 2 раза (рис.3б). Этот эффект, как и в предыдущем случае, объясняется влиянием катиона и взаимодействием молекул воды с гидратно-активными центрами гуанина, расположенными на атомах N1, N7 и N9.

Интенсивность полос поглощения 1604 см^{-1} и 1691 см^{-1} (рис.1 и рис.3в,г), связанных в основном с колебаниями атомов N3-C2 и C6=O6 [7,8], в первом интервале изменения n увеличивается незначительно (на 15-25%). Во втором интервале сорбции молекул воды спектральные параметры этих полос резко изменяются: частоты уменьшаются до 1592 см^{-1} и 1677 см^{-1} , соответственно, полосы сужаются, интенсивность полосы 1592 см^{-1} возрастает (рис.1). Возрастание интенсивности R этих полос в первом интервале изменения n свидетельствует о гидратации гуанина по атомам N3 и O6, а уменьшение частот и полуширин полос во втором интервале изменения n связано с изменением аморфного состояния пленки $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ и с появлением другого типа взаимодействия. Как и в случае с сахаро-фосфатными группами, гуаниновые остатки при кристаллизации $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ образуют в этом интервале n "стопки", что, как известно, приводит к появлению межплоскостных резонансных взаимодействий колебательных моментов переходов соответствующих связей [11]. В зависимости от вкладов этих взаимодействий будут наблюдаться смещения полос поглощения различного знака. По-видимому, в "красное" смещение полос 1604 см^{-1} и 1691 см^{-1} большой вклад вносят Н-связи.

Резонансные взаимодействия. Оценку влияния Н-связей и резонансных взаимодействий на C6=O6 связь мы провели на примере рассмотрения резонансного взаимодействия карбонильных колебаний в диполь-дипольном приближении. Расчет резонансных частот проводился в рамках элементарной теории молекулярных экситонов, как и в работе [11]. При этом использовали координаты атомов C6 и O6 из рентгеноструктурной модели Висмамитры и др. [10] для тетрамерной структуры $5'\text{-ГМФ}\cdot 2\text{Na}^+$ с

геометрией гуаниновых "стопок", предложенной Липановым и др. [12]. Для связи С6=О6 была взята величина дипольного момента 0,49D, что соответствует значению интенсивности $10,2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ [13]. Расчет частотных сдвигов $\Delta\nu$ резонансного взаимодействия моментов переходов каждой карбонильной группы проводили для пяти ближайших соседних групп в "стопке" гуаниновых оснований, поскольку учет следующих оснований не давал существенного частотного сдвига. Из-за большого расстояния между соседними стопками гуанинов (более 29Å) взаимодействие их карбонильных колебаний не учитывалось.

Для расчета экспериментально наблюдаемых частот в ИКС и СКР величина невозмущенной частоты ν_0 карбонильного колебания была взята равной 1690 см^{-1} [14], что отвечает частоте этого колебания, наблюдаемой для аморфного состояния пленки 5'-ГМФ·2Na⁺ (рис.1). Активные колебательные моды в ИКС - E_u, и в СКР - A_g и B_g [9], рассчитывались по формуле:

$$\nu = \nu_0 - \Delta\nu_{\text{H-св}} + \Delta\nu_{\text{рез}} \quad (1)$$

где $\Delta\nu_{\text{H-св}}$ - сдвиг частоты за счет образования Н-связи между карбонилем и молекулой воды, $\Delta\nu_{\text{рез}}$ - частотный сдвиг резонансного взаимодействия. В Табл.1 приведены рассчитанные и экспериментально наблюдаемые частоты, а также направления момента перехода карбонильного колебания относительно плоскости гуанина, найденного нами и рассчитанного из рентгеноструктурной модели [10]. Видно хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений. Оно достигнуто путем смещения оси спирали гуаниновых "стопок" относительно такой же оси в тетрамерной модели, предложенной в работе [12].

Таблица 1. Резонансные частоты в ИКС и СКР и направление момента перехода карбонильного колебания С6=О6 в тетрамерной структуре 5'-ГМФ·2Na⁺

Мода	ИКС расчет (см ⁻¹)	ИКС exper. (см ⁻¹)	СКР расчет (см ⁻¹)	СКР exper. (см ⁻¹)	Направление мом. перех. Расчет(°)	Направление мом. перех. Рентген(°)
E _u	1676	1677	не активно	не активно	7	1
A _g	не активно	не активно	1708	1708 [13]	-	-
B _g	не активно	не активно	1664	1664 [13]	-	-

Из формулы (1) можно найти, что частотный сдвиг за счет Н-связи карбонила и молекулы воды равен $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что эта величина близка к частотному сдвигу за счет образования водородной связи в ГЦ-паре [14].

Квантово-химический расчет. Проведенный ранее квантово-химический расчет 5'-дЦМФ·2Na⁺ [2] показал, что присоединение молекул воды приводит к осязательному изменению порядка связей и распределению зарядов на гидратно-активных атомах. Этим эффектом были объяснены изменения частот и интенсивностей полос поглощения цитозина и фосфата PO₃⁻² в ходе увлажнения пленок 5'-дЦМФ·2Na⁺. Выше было указано, что наряду с молекулами воды на спектральные параметры полос поглощения будут оказывать влияние и перемещения противоионов Na⁺. Поскольку молекулы воды, как это следовало из вышеприведенных ИК-спектроскопических данных для 5'-ГМФ·2Na⁺, а также для 5'-дЦМФ·2Na⁺ [2], непосредственно взаимодействуют с гидратно-активными центрами, расположенными на основаниях и PO₃⁻²-группах, то естественно, это должно привести к перемещению противоионов, что в свою очередь также скажется на спектральных параметрах соответствующих полос поглощения.

Для качественного выяснения этого влияния нами был проведен квантово-химический расчет методом ПШДП/2 в spd-базисе [15] в два этапа: 1) расчет дианиона 5'-ГМФ в комплексе с двумя ионами Na⁺ и одной молекулой воды согласно координатам атомов кристаллографически различимой модификации 5'-ГМФ-А [10]; 2) то же самое для модификации 5'-ГМФ-В. Эти модификации имеют по данным РСА практически идентичные конформации, но отличаются по расположению ионов Na⁺ и молекул воды относительно них [10]. Это дало возможность проанализировать влияние перемещения ионов Na⁺ относительно дианиона на распределение электронной плотности последнего, отвлекаясь от эффектов возможных конформационных изменений. Интересно отметить, что сходимость процедуры самосогласования достигалась только в том случае, когда один из ионов Na⁺ помещался вблизи N7 гуанина, а второй ион Na⁺ контактировал с одним из кислородов фосфата через "мостик" из одной молекулы воды. Относительные расстояния между ионами Na⁺, молекулами H₂O и центрами дианиона при расчете полностью соответствовали тем же расстояниям, определенным с помощью РСА для

модификаций А и В [10]. Попытки рассчитать изолированные дианионы, а также другие варианты расположения противоионов относительно дианиона согласно рентгеноструктурным данным, не увенчались успехом (координаты атомов из работы [10] изменениям не подвергали). На рис.4 представлены заряды и порядки связей комплексов $5'$ -ГМФ· 2Na^+ · H_2O для кристаллических модификаций А и В, соответственно.

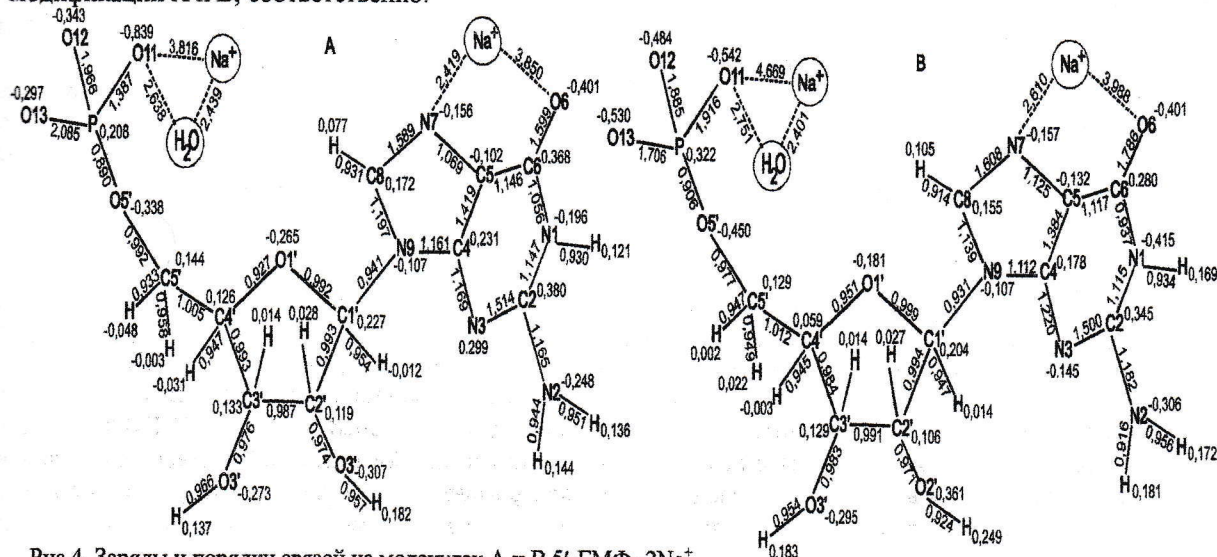


Рис.4. Заряды и порядки связей на молекулах А и В $5'$ -ГМФ· 2Na^+ .

Видны существенные изменения в распределении электронной плотности $5'$ -ГМФ, которые можно отнести на счет перемещений противоионов относительно дианиона, поскольку конформации $5'$ -ГМФ-А и $5'$ -ГМФ-В, согласно данным РСА практически не изменяются [10], а наличие гидратной оболочки $5'$ -ГМФ в кристаллогидрате в настоящих расчетах не учитывалось. Рассмотрим подробнее эти изменения для каждого из фрагментов $5'$ -ГМФ.

Гуанин. Весьма значительные изменения как зарядов, так и порядков связей при переходе от $5'$ -ГМФ-В к $5'$ -ГМФ-А можно наблюдать во всем гуаниновом остатке в целом. Для более детального анализа влияния присутствия ионов Na^+ на распределение электронной плотности азотистого основания были проведены расчеты изолированных гуаниновых фрагментов $5'$ -ГМФ-В и $5'$ -ГМФ-А, взятых с атомом водорода в положении N9, в приближении ПДП/2-spd. Сравнение полученных результатов показало, что расположение Na^+ вблизи гуанина в $5'$ -ГМФ-А вызывает практически только резкое локальное уменьшение порядка связи C8-N7 и мало влияет на атомные заряды гуанинового остатка. В то же время появление иона Na^+ вблизи гуанина в $5'$ -ГМФ-В приводит к ярко выраженному общему перераспределению электронной плотности гуанинового остатка. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что по данным РСА [10] в $5'$ -ГМФ-А· 2Na^+ · H_2O расположение противоиона относительно гуанинового остатка существенно отличается от того, что наблюдается в $5'$ -ГМФ-В· 2Na^+ · H_2O (рис.4). Таким образом, наблюдаемые на начальных этапах увлажнения значительные изменения интенсивности колебательных полос гуанинового остатка (рис.1) могут быть связаны с перемещениями иона Na^+ вблизи соответствующих полярных групп $5'$ -ГМФ.

Рибоза. Сравнение результатов расчетов для $5'$ -ГМФ-А· 2Na^+ · H_2O и $5'$ -ГМФ-В· 2Na^+ · H_2O показало, что, несмотря на значительное удаление противоионов от атомов рибозы, перемещение иона Na^+ относительно гуанина и фосфата влияет на атомные заряды O'1, C'4 и O'2, однако, порядки связей рибозного остатка практически не изменяются (рис.4). Поэтому наблюдаемое значительное изменение интенсивности полосы поглощения рибозы при 980 см^{-1} может быть связано с перемещением иона Na^+ .

Фосфат. Согласно данным РСА [10] имеется достаточно широкий выбор вариантов расположения противоионов относительно фосфатной группы $5'$ -ГМФ. Причем, интересно отметить, что для любого из этих вариантов контакт ионов Na^+ с кислородами фосфата осуществляется через водные "мостики". В настоящей работе для исследования влияния перемещения ионов Na^+ на распределение электронной плотности фосфата выбраны следующие варианты: $\text{Na}^+\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}11$ в $5'$ -ГМФ-А и $\text{Na}^+\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}13$ в $5'$ -ГМФ-В. Координаты ионов Na^+ и молекул H_2O взяты из данных РСА [10]

В результате расчета оказалось, что изменение расположения противоиона Na^+ относительно PO_3^{-2} вызывает крайне резкие изменения как атомных зарядов, так и порядков связей последнего (рис.4). Это

обстоятельство может служить качественным объяснением наблюдаемых в диапазоне 1000-1200 см⁻¹ изменений в спектрах 5'-ГМФ · 2Na⁺ на начальных этапах увлажнения (рис. 1,2).

Полезная с точки зрения анализа ИК-спектроскопических изменений информация содержится также в суммарных квантово-химических характеристиках изученных в настоящей работе комплексов. Эти характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2. Суммарные квантово-химические характеристики комплексов 5'-ГМФ-А · 2Na⁺ · 1H₂O и 5'-ГМФ-В · 2Na⁺ · 1H₂O и их фрагментов в приближении ППДП/2-spd

Комп-лекс	Суммарные заряды (e)							Дипольный момент (D)	Полная энергия (eV)
	Na1 на N7	Na2 на фосфате	фосфат	рибоза	гуанин	H ₂ O в "мостике"	весь дианион нуклеотида		
5'-ГМФ-А	0,5745	0,6024	-1,6089	0,1714	0,1209	0,1393	-1,3166	21,5	-8509,8
5'-ГМФ-В	0,5573	0,6081	-1,6842	0,2799	0,1132	0,1255	-1,2911	5,2	-8443,3

Видно, что перемещения иона Na⁺ практически не изменяют заряд дианиона 5'-ГМФ в целом и его гуанинового фрагмента, но вызывает значительный обмен электронной плотностью между рибозой и фосфатом. Интересно отметить, что энергетически более выгодный комплекс 5'-ГМФ-А · 2Na⁺ · 1H₂O обладает более высоким значением дипольного момента. Последнее обстоятельство позволяет на качественном уровне понять наблюдаемую в эксперименте общую тенденцию роста интенсивностей колебательных полос 5'-ГМФ с повышением ОБ образцов во всем исследованном в работе диапазоне частот.

ВЫВОДЫ

Сравнение представленных выше результатов с данными предыдущей работы [2], касающейся анализа влияния связанных молекул воды на распределение электронной плотности 5'-дЦМФ, показывает, что противоионные эффекты намного более значительны по величине и разнообразны по своим проявлениям, чем гидратные. Кроме того, в отличие от протонуклеотида, трактуемого как образование ковалентной связи с протоном и приводящем к значительным изменениям электронной плотности в местах присоединения протона [6], влияние перемещения противоионов на распределение электронной плотности нуклеотидов оказывается глобальным. Таким образом, мы приходим к необходимости конкретизировать использовавшуюся до сих пор [1-4] схему отнесения наблюдаемых ИК-спектроскопических изменений в ходе гидратации пленок моно- и полинуклеотидов, привязав их к тем или иным процессам на молекулярном уровне. Наблюдаемые ИК-спектроскопические изменения на начальных этапах увлажнения пленок (до ~50% ОБ) связаны с образованием водных "мостиков" между противоионами и гидратно-активными центрами нуклеотида, перемещением противоионов относительно нуклеотида, образованием Н-связей, упорядочением нуклеотидов в кристаллические структуры и влиянием противоионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов М.А., Сухоруков Б.И., Малеев В.Я.// Биофизика. 1981. Т.26. С.979-984
2. Стариков Е.Б., Семенов М.А.// Журнал физ. химии. 1988. Т.12. N.8. С.2120-2126
3. Semenov M.A., Bolbukh T.V., Starikov E.B.// Studia biophysica. 1985. V.106. N 3, p.181-192
4. Семенов М.А., Больбух Т.В., Малеев В.Я.// Биофизика. 1985. Т.30. С.571-577
5. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М. Мир, 1964. С.462
6. Starikov E.B., Semenov M.A., Maleev V.Ya., Gasan A.J.// Biopolymers. 1991 V.31, p.255-261
7. Tsuboi M. Infrared and Raman spectroscopy. In: Basic principles nucleid acid chemistry// N.Y.-L., Acad.Press. 1974. V.1, p.399-453
8. Majoube M.// J.De Chimie Physique. 1981. V.81. N 5, p.303-315
9. Andet P., Simard Ch. and Savole R.// Biopolymers. 1991. V.31, p.243-251
10. Katti S.K., Seshadri T.R. and Vismamitra M.A.// Acta Cryst. 1981. V.37, p.1825-1851
11. Semenov M.A. and Bolbukh T.V.// Studia Biophysika. 1984. V.102, p.215-220
12. A.A.Lipmanov, J.Quintana, R.E.Dickerson// J.Biomol.Struc. and Dyn. 1990. V.8. p.489-503
13. Е.Г.Березняк, М.А.Семенов.// Препринт N 379, Харьков: Изд. ИПЭ АН УССР. 1989
14. Kyogoka G., Lord R.C. and Rich A// J.Am.Chem.Soc. 1967. V.89, p.496-504
15. Губанов В.А., Жуков В.П., Литвинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М. Наука, 1976. С.219