

# 核酸结构 与动力学导论

张今 张红缨 李青山 佟祥山 编著



科学出版社

1  
Q52  
2J

Y415.12  
核酸结构与动力学导论

张 今 ~~张红缨~~ ~~李青山~~ 佟祥山 编著

科学出版社

1995

(京)新登字 092 号

## 内 容 简 介

本书介绍了核酸结构与动力学的基本原理,也概括了当前国际上核酸结构与动力学研究的基本动向。主要内容包括:引论、核酸组分的构象性质、DNA 结构的多态性、DNA 动态结构模型、RNA 结构的保守性与多态性、核酸与蛋白质相互识别的构象变化。

本书可供生物化学、分子生物学和分子遗传学等研究工作者和高等院校包括研究生在内的有关专业师生参考。

## 核酸结构与动力学导论

张 今 张红缨 编著  
李青山 佟祥山

责任编辑 王惠君

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1995 年 7 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1995 年 7 月第一次印刷 印张:6 7/8

印数:1-800 字数:180 000

ISBN 7-03-004812-1/Q · 596

定价: 15.00 元

## 前 言

1953年, Watson 和 Crick 提出了 DNA 双螺旋结构学说。在此基础上, 1958年 Crick 又总结出了分子生物学中心法则, 这是生物学中最基本的规律, 它把整个生命世界统一起来了。Z-DNA 的发现, SBS 结构和 ZZ 动态结构模型的提出, 三股螺旋 DNA (ts-DNA) 研究的新进展, 丰富和发展了 DNA 结构学说。催化 RNA (ribozyme) 和 RNA 编辑以及翻译中跳跃现象的发现, 无一不是令人兴奋的里程碑, 可以说核酸推动着整个生命科学的发展。

核酸是生命活动最主要的物质基础。核酸分子在执行其生物功能时, 总是伴随着它的构象变化。核酸结构和构象的微小差异可能会给生命活动以深刻的影响。了解核酸分子的结构本质, 改造核酸分子, 改善其功能, 设计和创造出具有特定结构和功能的核酸, 这是核酸结构与动力学的目标之一; 更重要的目标是揭示生命现象的本质和破解核酸的工作语言。因此, 研究核酸结构与动力学, 不仅具有重大的理论意义, 而且更具有潜在的应用价值。但是, 目前核酸结构与动力学研究仍处于发展的早期阶段, 随着分子生物学的进展, 更多的核酸结构和构象将被发现。这个广阔的领域代表了生命科学的前沿。为了促进核酸结构与动力学研究在我国的发展, 我们以 DNA 结构学说为中心编写了《核酸结构与动力学导论》这本书。在编写过程中, 力求在有限的篇幅中, 尽可能介绍基本原理, 同时也尽可能反映出近年来的研究进展。在内容取舍方面, 既注意到避免与国内有关核酸著作内容重复, 又尽可能自成系统。关于理论计算方法在核酸结构预测中的应用, 本书从略。如读者需要, 请见张今等编著的《蛋白质工程导论》(吉林大学出版社, 1990年版)。

由于我们的水平有限, 选材是否得当, 有无重大错误等等, 诚

恳地请求广大读者批评指正,不胜企盼之至。

张 今

于长春吉林大学酶工程国家重点实验室

1995年3月18日

# 目 录

## 前 言

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 1. 引 论 .....            | (1)   |
| 1.1 核酸的晶体结构 .....       | (1)   |
| 1.2 核酸的溶液结构 .....       | (2)   |
| 1.3 核酸分子的运动性 .....      | (6)   |
| 1.4 核酸构象与基因表达 .....     | (7)   |
| 2. 核酸组分的构象性质 .....      | (10)  |
| 2.1 碱基的结构 .....         | (10)  |
| 2.2 扭转角与糖的构象 .....      | (26)  |
| 2.3 磷酸基的几何形状与特性 .....   | (33)  |
| 2.4 核苷和核苷酸的构象性质 .....   | (36)  |
| 3. DNA 结构的多态性 .....     | (53)  |
| 3.1 核酸分子的结构形态 .....     | (53)  |
| 3.2 多核苷酸双螺旋的多态性 .....   | (61)  |
| 3.3 右手双螺旋 DNA 族 .....   | (65)  |
| 3.4 左手双螺旋 DNA 族 .....   | (75)  |
| 3.5 三股螺旋结构的多态性 .....    | (85)  |
| 4. DNA 动态结构模型 .....     | (105) |
| 4.1 DNA 构象柔性 .....      | (105) |
| 4.2 ZZ 动态结构模型 .....     | (118) |
| 5. RNA 结构的保守性与多态性 ..... | (128) |
| 5.1 天然 RNA 结构的保守性 ..... | (128) |
| 5.2 人工 RNA 结构的多态性 ..... | (130) |
| 5.3 RNA 三股螺旋结构 .....    | (138) |

|           |                              |              |
|-----------|------------------------------|--------------|
| 5.4       | DNA/RNA 杂合体构象 .....          | (139)        |
| 5.5       | RNA 三维结构模型化.....             | (141)        |
| 5.6       | 催化 RNA 结构的多态性 .....          | (155)        |
| 5.7       | Z-RNA .....                  | (167)        |
| <b>6.</b> | <b>核酸与蛋白质相互识别的构象变化 .....</b> | <b>(172)</b> |
| 6.1       | DNA 与蛋白质相互识别的构象变化.....       | (172)        |
| 6.2       | RNA 与蛋白质相互识别的构象变化.....       | (197)        |

# 1. 引 论

自 1953 年 Watson 和 Crick 提出的 DNA 双螺旋模型距今已经 40 多年了,可是 DNA 的精细结构究竟如何? DNA 结构怎样受外界因素影响而互相转换? 核酸构象在基因表达中的作用如何等等,一直是分子生物学发展的中心内容。

## 1.1 核酸的晶体结构

40 多年前, Watson 和 Crick 提出 DNA 双螺旋结构的科学假设,是根据生理盐溶液中抽出的 DNA 纤维在 92% 相对湿度下的 X 射线衍射图谱。在这种条件下, DNA 取 B 型构象,这是通常见到的构象。在溶液中也是此种构象。但是 DNA 分子的结构不是一成不变的。在以钠、钾或铯作平衡离子,相对湿度为 75% 时, DNA 分子的 X 射线衍射图谱却给出 A 型构象。这种构象也出现在脱水 DNA、RNA 分子的双螺旋区和 DNA/RNA 杂合体中。在不同的条件下, DNA 分子可以取不同的构象(表 1.1)。但是它们有共同之处,即都是右手双螺旋;两条反平行的核苷酸链通过 Watson-Crick 碱基配对结合在一起;链的重复单位是单核苷酸;它们都有两个螺旋沟,大沟和小沟,只是它们的深浅和宽窄程度不同而已。

Wang 和 Rich 等人在研究人工合成的 d(CGCGCG) 单晶的 X 射线衍射图谱时发现,它是左手双螺旋,主链中各磷酸残基呈锯齿排列,有如“之”字形一样,因此称 Z 型构象。它的重复单位是二核苷酸,只有一个螺旋沟,它相当于 B 型构象中的小沟,狭而深,没有大沟。Z 型构象的形成是 DNA 单链上嘌呤和嘧啶交替排列造成的。像 d(CGCGCG) 或 d(ATATAT)(我们的实验证实,后者在接近生理盐浓度时呈 Z 型构象)。因为这种顺序使糖苷键顺式和



反式构象交替存在。当碱基与糖呈反式时,它们之间离得远;当呈顺式时,则彼此接近。嘧啶糖苷键通常取反式,嘌呤糖苷键顺式和反式都可取。在 A 和 B 型构象中,所有的糖苷键都取反式,而在 Z 型构象中,嘧啶呈反式,嘌呤呈顺式,这样就使得糖苷键也呈反式与顺式交替排列,从而使 Z-DNA 呈“之”字形。

晶体结构分析目前还只能给出分子处于静止的晶体状态的二级结构。然而,生物体内的核酸实际上是处于溶液状态,它又处于不断的运动状态之中。虽然大体上可以认为,核酸在晶体状态的结构与其溶液构象是一致的,但也可能存在一定的差异,而这些差异可能对于核酸功能的发挥是至关重要的。因此,人们的注意力越来越转向核酸的溶液结构及其运动性的研究。

## 1.2 核酸的溶液结构

围绕核酸的水是非常重要的。它不只是溶质溶解的溶剂,更重要的是稳定核酸等生物大分子的二级和三级结构。磷酸之间的静电排斥是由水的高介电常数和水合平衡离子所减少。各种碱基本身组装成有序结构,部分是由于疏水力,但也涉及水分子的积极参与。在某程度上可以说,没有水就没有核酸的构象变化,也很难谈上基因的表达。

根据水分子对磷酸、糖以及碱基的亲合力不同,可以把水合分为 3 类:① 磷酸中的氧水合。在相对湿度小于 65% 的 DNA 中,每个核苷酸水合 5—6 个水分子;② 磷酸二酯和呋喃糖  $O_4$  部分水合,相对湿度在 60% 以下发生;③ 碱基的氨基、亚胺基和酮基水合。相对湿度 65% 以上时水合 8—9 个水分子。相对湿度在 80% 时, DNA 双螺旋的水合完全,大约每个核苷酸水合 20 个水分子。这 20 个水分子不完全直接同 DNA 接触,而是其中 8—9 个水分子同内部的 11 或 12 个水分子结合。后者对阳离子是不渗透的,其在 0°C 下也不进入类冰状态,但是水合层可能或多或少存在有序结构。

DNA 在高度水合的情况下取 B 型,不受阳离子的影响和干扰。如果 DNA 纤维或膜中的相对湿度减少,或者 DNA 溶液的盐浓度升高,结果在每核苷酸水合 20 个水分子临界值之下,很明显 B-DNA 转变为 C-DNA 或 A-DNA。B→C 跃迁是连续的,B→A 或 C→A 是逐步和协同的,这是由于糖折叠  $C_2'$ -endo→ $C_3'$ -endo。在高盐和乙醇溶液中也发生结构跃迁。加入盐,在 DNA 族内会出现连续的结构跃迁,即 B→C→A。如果加入足够的盐,发生协同跃迁,即 C→A 或 B→A。如果介质的极性通过增加乙醇、异丙醇或二氧杂环己烷而改变的话,在 DNA 族之间发生协同跃迁,即 B→A 或 C→A。

Monte Carlo 方法计算结果表明,对于双螺旋 DNA 来讲,第一水合层有一特征模型。它是以磷酸-磷酸距离作为重复型主,在一条链的连续磷酸之间形成水桥。在 B-DNA 中,水犹如细丝一样穿过大沟桥连相反股的磷酸。

超分子途径指出,5 个水分子被结合在 B-DNA 的磷酸基上。在 G·C 碱基对中,3 个水分子被结合在大沟侧的酮基的氧和鸟嘌呤及胞嘧啶的氨基氮上;3 个以上的水分子被定位在小沟并与糖的  $O_4'$ 、鸟嘌呤的  $N_3$  和胞嘧啶的  $O_2$  形成氢键。这样在第一水合层(最内部的水合层)的水分子总数是每核苷酸水合 8 个水分子。水合可以稳定双螺旋,最明显的是降低相邻的负电荷磷酸之间的排斥,此外,水合增加了碱基和磷酸残基之间的吸引力,并给相邻碱基的堆积以明显地影响。水合通过静电和色散效应赋予碱基堆积。

在 RNA 中, $O_2'$  羟基参与结构稳定化。在 A 型 RNA 中(天然 RNA 总是 A 型构象),超分子途径表明  $O_2' \cdots H$  羟基可能导致三种不同类型的相互作用,这取决于氢原子的定向。①可能在相邻核糖之间形成一种弱的氢键;②如果  $O_2'-H$  相对于  $C_2'-C_3'$  键是 cis 平面,一个水分子在分子内可以桥连  $O_2'$  和嘧啶的  $O_2$ (或嘌呤的  $N_3$ ),即  $O_2' \cdots H-O-H \cdots O_2(N_3)$ ;③桥连  $O_2'$  和同一核糖的  $O_3'$  形成很强的氢键。 $3'$ -氧更具电负性,因为它是磷酸二酯键的一部分。因此,

RNA 中的  $O_2$  羟基可能是天然 RNA 构象保守性的重要因素。

如果降低水合度,碱基和糖的水合崩溃,只有极性强的磷酸中的氧原子被水合,结果诱导  $B \rightarrow A$  跃迁。A-DNA 由磷酸中氧之间水链所稳定。如果水合度再次升高,DNA 双螺旋更易水合,并且出现  $A \rightarrow B$ 。

多核苷酸折叠成有序的二级和三级结构是与原子基团的遮蔽有关。为了估计在多核苷酸链折叠中溶剂效应,引入了溶剂表面可及性的概念,以定量测定遮蔽和暴露的原子基团的比例。

在 DNA 双螺旋中,磷酸占整个表面的 45%,碱基约占 20%,糖约占 35%。一般来讲,如果 DNA 折叠成双螺旋结构,极性增加。这一点是与蛋白质的三维结构相似。极性基团暴露在外,非极性基团(疏水基团)在内部。每一个核苷酸水合的分子数,计算值为:A-DNA,10.5;B-DNA,19.3。这与前述 B-DNA 所测得的 20 个水分子数相吻合。

表面可及性取决于 DNA 中的 A/T 和 G/C 含量。A·T 比 G·C 可以多结合一或两个水分子。A·T 对的疏水甲基基本外露,因此可以促进水-水的凝聚,结果形成一宽的大沟,与已知的富 A/T 的 DNA 勉强转化为 A-DNA 结构(其大沟更窄)是一致的。另一方面,G·C 对的亲水氨基沿两个沟排列,促进碱基-水的相互作用,不明显倾向哪种 DNA 型。即富 G/C 的 DNA 结构跃迁较之富 A/T 的 DNA 更易。在 B-DNA 的大沟中,胞嘧啶的  $N_4$  和胸腺嘧啶的甲基优先暴露。A-DNA 的小沟中鸟嘌呤  $N_2$  也是如此。蛋白质-核酸相互作用,碱基对和氨基酸侧链之间特异地接触优先出现在 B-DNA 的大沟和 A-DNA 的小沟。

总之,DNA 的水合度在它的构象中起关键作用。相对湿度高有利于 B 型,降低湿度或增加离子强度导致 B 型转变为 C、A 甚至 D 和 Z 型 DNA。

一些研究结果也表明,温度、离子浓度与类型以及有机溶剂等因素均可使 dsDNA 发生构象转换(图 1.1)。无疑地,这些外因对 dsDNA 构象的影响,都是通过改变其内在运动实现的。

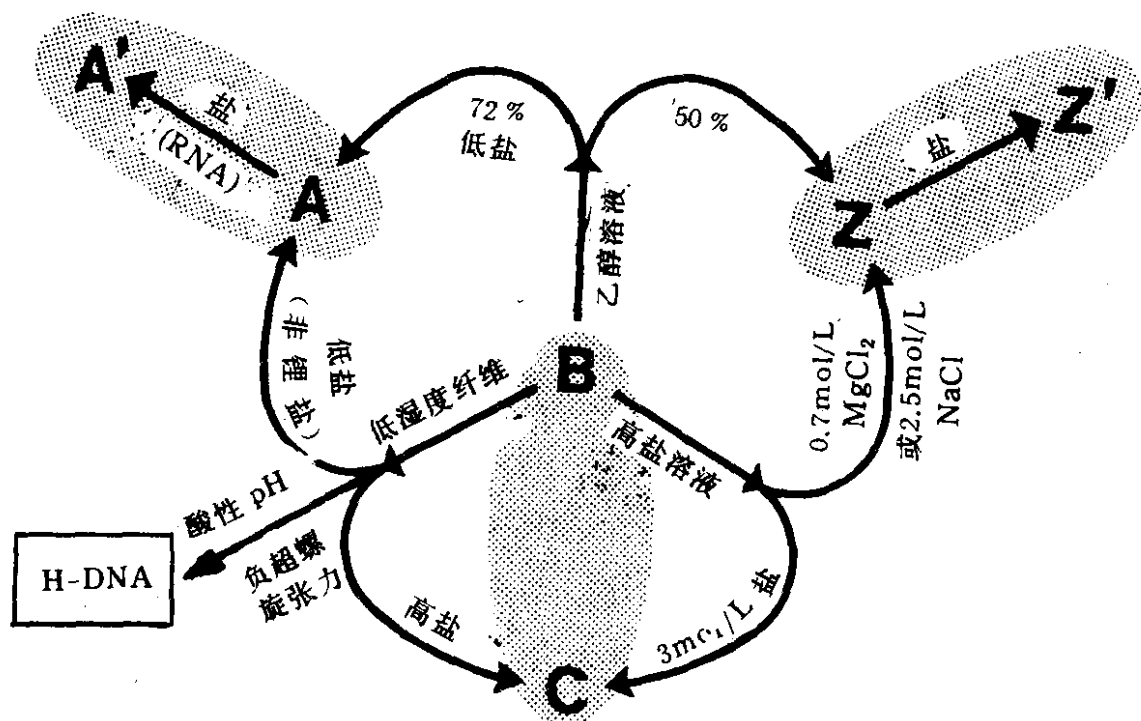


图 1.1 DNA 双螺旋族、型转换图

椭圆表示族内各型之间的转换,它是由盐浓度决定的;细箭头表示族间转换,可通过改变盐量、离子强度或溶剂极性实现之;圆周线表示 B 族转换的三种途径:低湿度、增加醇浓度、提高离子强度。在酸性 pH 和负超螺旋张力下, B-DNA→H-DNA。

型间的转换主要是盐(包括特殊的离子)诱导的。Z→Z'就是阴离子结合造成的;碱土金属阳离子诱导 B→C。关于 A-DNA→A'-DNA,所知信息甚少。不过 A-RNA→A'-RNA 是盐诱导的。型间转换大概不是协调的。

类、族之间的转换由醇、盐诱导的,而且是急剧、协调的。可以想像,在骨架上某一位点改变时,容易使邻近区接受同样的改变,并使其沿螺旋传播。B→A 和 B→Z 主要是等焓过程,与温度无关。

盐离子可能有 3 种作用:① 与 DNA 特异结合;② 排除磷酸-磷酸骨架电子之间的排斥;③ 由于离子的水合作用,降低了水分子的活性。醇可能通过降低周围环境介质的介电常数增加了负电荷的排斥强度。

目前,普遍认为 DNA 分子在水溶液中呈 B 型,它是极性溶液中最稳定的结构。近年来一些实验表明,水溶液中的 DNA 结构可能稍偏离 B 型,螺矩是 10.5 个 bp(而不是 B 型的含 10 个 bp), $h = 2.9 \text{ \AA}$  (B 型,  $3.4 \text{ \AA}$ ; A 型,  $2.55 \text{ \AA}$ )。

### 1.3 核酸分子的运动性

核酸分子虽然有其特定的空间结构,但它不是绝对的刚性,而是相对柔性,即在一定范围内它的空间结构是可变的。核酸分子的这种运动性不仅表现在其分子结构能够因环境因素,诸如相对湿度,平衡离子类型,离子强度,多胺类化合物,特异结合蛋白等存在而改变,而且核酸中的碱基组成,排列顺序,修饰基团等均可影响 DNA 的构象,使之构象类型发生改变。例如,胞嘧啶第五位碳原子的甲基化,在甲基周围形成局部的疏水区,这一区域扩伸到 B-DNA 的大沟中,使 B-DNA  $\rightarrow$  Z-DNA。即使上述因素都不存在的情况下,核酸分子本身也是处于一种固有的不断运动的状态之中。这种运动不仅包括整个分子在溶液中的运动,而且也包括分子内部结构的相对运动。诸如前熔和呼吸、多核苷酸链的折叠等等。核酸分子在执行其生物功能时,总是伴随着它的运动,特别是分子内的运动,这种运动表现为核酸分子的构象变化。这种变化往往是由于核酸分子与其它物质相互作用引起的。例如核酸与蛋白质,核酸与药物相互作用也伴随着核酸的构象变化。因此可以认为,生物体内的核酸是处于一种可以相互转变的多种构象的平衡状态之中。晶体结构则可能是其中一种能级较低、较为稳定,因而也是丰度最高的构象状态。在不同的条件下,这些构象状态之间的相对丰度可以发生变化,也可以有新的构象状态出现。我们所指的构象实际上是构象体的子集合。这就是核酸分子结构的柔性或可变性。也就是说,核酸分子的柔性或可变性的基础是核酸分子本身的运动。无论是柔性,可变性或运动性都可能与核酸分子的生物功能密切相关。

大量实验表明,巨大的柔性存在于核苷酸单元和多聚物中两种相邻核苷酸连接点上。我们可以把右手和左手 DNA 结构视为柔性的天然结果,形成了 DNA 结构多态性的分子基础。研究核酸结构与动力学,必将对揭示生命现象的本质和破解核酸的工作语言起巨大的推动作用,使分子生物学的发展达到一个新的水平。

## 1.4 核酸构象与基因表达

我们可以把核酸分子的结构分为三个层次:化学结构、物理结构和生物结构(执行生物功能时的空间结构)。很可能这种复杂的空间结构使得不同的核酸各自具有各种专一的功能。就 DNA 来讲,它的优势构象可能有 3 种情况: ${}^2E(C_2\text{-endo})$ ;  ${}^3E(C_3\text{-endo})$ ;  ${}^3E + {}^2E$ (交替)。我们可以按照螺旋方向及优势构象体对 DNA 的构象进行分类:右手为类 I、左手为类 II。 ${}^3E$ 定为 A 族, ${}^2E$ 定为 B 族, ${}^3E + {}^2E$ 定为(A+B)族,即 Z 族(类 I 和类 II 中都可能有三族,见第 4 部分)。各构象体定为型。这样,把 DNA 构象体分为类—族—型(表 1.1)(tsDNA 也可分为类—族—型,见第 3 部分)。

表 1.1 DNA 构象体的分类

| 螺旋方向 | 右            |                             |                             | 左                |                  |                        |
|------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| 类    | I            |                             |                             | II               |                  |                        |
| 糖环构象 | ${}^3E$      | ${}^2E$                     | ?<br>( ${}^3E + {}^2E$ )或其它 | ?<br>( ${}^3E$ ) | ?<br>( ${}^2E$ ) | ( ${}^3E + {}^2E$ )或其它 |
| 族    | A            | B                           | ?<br>(A+B)                  | ?<br>A           | ?<br>B           | Z<br>(A+B)             |
| 型    | A<br>A'<br>⋮ | B<br>C<br>C'<br>D<br>T<br>⋮ |                             |                  |                  | Z<br>Z'<br>⋮           |

注:“?”表示可能存在的构象体或族。

由表 1.1 可见,目前至少有三族可以认定,即 A,B,Z 三族,它们之间是可以转换,如下图所示:

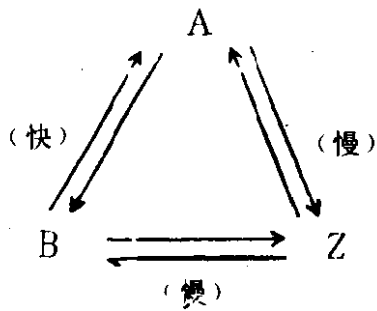


图 1.2

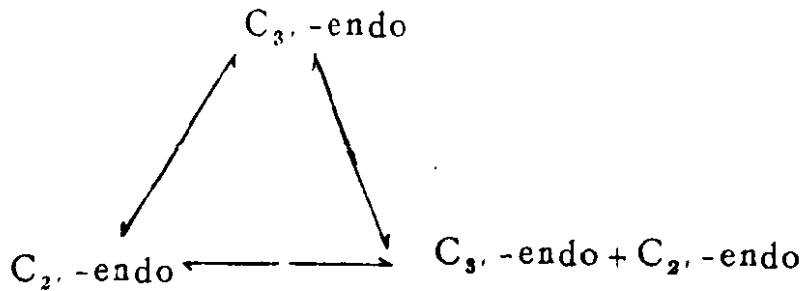
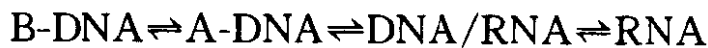


图 1.3

由糖构象来看,即由图可见,Z 族可能与基因表达的调控有关。现在已知  $C_{3'}$ -endo 的(d)NTP(N 为碱基)是聚合酶的底物。转录时, $B\text{-DNA} \rightarrow A\text{-DNA}$ ,即  $C_{2'}$ -endo  $\rightarrow$   $C_{3'}$ -endo。DNA/RNA 是属 A 族( $C_{3'}$ -endo),RNA 总是 A 族。从糖构象转换来看,便于遗传信息流在 DNA 与 RNA 之间转移,即



这样,遗传信息转移的基本图式似乎可以写为

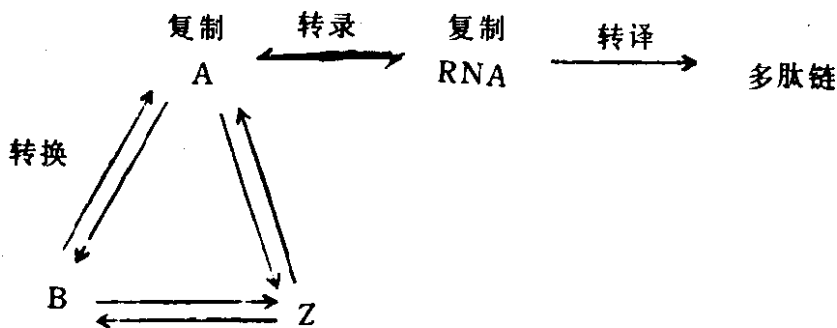


图 1.4

据上图式,我们可以解释转录起始的机理:① 在无阻遏蛋白存在时,CAP-cAMP 与启动基因相应位置结合,转录便开始。这可能因为 CAP-cAMP 与启动基因结合后,使  $C_{2'}$ -endo  $\rightarrow$   $C_{3'}$ -endo,即

B-DNA→A-DNA,并传到 RNA 聚合酶的作用位点,转录便进行。  
② 阻遏蛋白与操纵基因结合,转录便不能起始。这可能因为阻遏蛋白改变了 DNA 的构象,使  $C_3$ -endo→ $C_2$ '-endo,即 A-DNA→B-DNA,并传到与 RNA 聚合酶结合的启动基因,转录便不能起始。转录是基因表达的第一步,也是关键的一步。这说明核酸构象的变化对基因表达起至关重要的作用。

早在三十多年前就已经知道了 DNA 结构型主之一——三股螺旋结构,但是知道它的生物学意义还是在 H-DNA 发现之后(关于 H-DNA,详见本书 3. DNA 结构的多态性)。Firulli 等实验表明,DNA 的构象可能决定转录活性,体内转录的相关结构是 tsDNA。也就是说,DNA 可能是基因表达的一种动态成分,而不是简单的静态模板。

核酸序列分析似乎揭示一个原理:顺序对于构象来讲是简并的,即不同顺序给出同一构象。例如, Poly[d(AAC)]·Poly[d(GTT)]和 Poly[d(GAT)]·Poly[d(ATC)],它们之间的核苷酸顺序是不同的,但在相对湿度 66%的情况下它们的钠盐都呈 A 型构象。天然 RNA 的结构具有保守性,只限于 A 族构象。DNA 在转录时也只是 A 型构象。与一级结构相比,核酸分子的空间结构在进化过程中是更保守的,这说明核酸的空间结构与其生物功能的密切关系。似乎可以说,核酸特定的生物功能寓于其复杂的空间结构之中。

## 参 考 文 献

- 张 今等,1983,吉林大学自然科学学报,3,91。  
张 今等,1990,生物化学杂志,6(2):107。  
张 今等,1990,蛋白质工程导论,吉林大学出版社。  
Leslie, A. G. W. et al., 1980, 5. Mol. Biol., 43, 49。  
Mizobuchi, K., Watanabe, I. and Wason, J. D. (eds.), 1983, Nucleic Acid Research, Future Development, Academic Press. Inc.  
Rich, A., 1993, Gene, 135, 99.



## 2. 核酸组分的构象性质

核酸组分的构象主要包括：① 呋喃糖环的构象；② 糖—碱基的构象；③ 糖—磷酸骨架的构象。研究核酸组分的构象性质旨在阐明核酸的结构、运动性与功能的关系，它是以组分的构象和相互作用为基础。

### 2.1 碱基的结构

#### 2.1.1 碱基的几何形状

一般来讲，碱基不完全是平面的，环上的原子稍偏离平面( $< 0.1 \text{ \AA}$ )，由最小二乘法计算，环上的取代基明显偏离( $< 0.3 \text{ \AA}$ )。在溶液中，碱基和带有取代基的碱基的时间平均几何形状将是平面的。碱基的几何形状见图2.1。

嘌呤和胞嘧啶的氨基一体化为共振系统。环外  $C-NH_2$  键长大约  $1.34 \text{ \AA}$ ，其明显短于  $C-N$  单键长 ( $1.472 \text{ \AA}$ )。它部分表现出双键特性(双键是  $0.41$  和  $0.47 \text{ \AA}$  之间)，即它介于单键和双键之间。同  $C-NH_2$  键相比较，鸟嘌呤和嘧啶的环外  $C=O$  键更具双键特性。 $C-O$  键长 ( $1.22-1.24 \text{ \AA}$ ) 几乎与标准的  $C=O$  双键 ( $1.215 \text{ \AA}$ ) 相同，这反映了内酰胺互变异构形式的存在。嘌呤和嘧啶的环内键长：嘌呤的  $C_2-N_3$  短于相应的嘧啶的  $N_1-C_2$ ；嘧啶的  $C_5-C_6$  短于嘌呤的  $C_4-C_5$ 。在嘌呤系列中， $C_8-N_9$  双键性质弱于  $N_7-C_8$ ，这是由于键长不同所致。 $N$  原子上的环内价角表现一种有趣倾向：在嘧啶环中， $N$  未取代的内角小于  $N$  取代(约  $6^\circ-8^\circ$ )。 $N$  取代的价角扩大通过相邻  $N-C-C$  角的减少所补偿，以维持平面性。