

УДК 539.193

СКІЛЬКИ КОНФОРМЕРІВ МАЄ МОЛЕКУЛА МЕТИЛДИГІДРОФОСФАТУ? ДЕТАЛЬНЕ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Т.Ю. Ніколаєнко, Л.А. Булавін, Д.М. Говорун

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, м. Київ, 03022, просп. Глушкова 4
Інститут молекулярної біології і генетики НАНУ, Україна, м. Київ, 03143, вул. Акад. Заболотного, 150
Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Україна,
м. Київ, 03022, просп. Глушкова 2
tim_mail@ukr.net

Надійшла до редакції 16 липня 2010 року

Прийнята 30 вересня 2010 року

Методами обчислювальної квантової механіки одержано і охарактеризовано усі стійкі конформери молекули метилдигідрофосфату (МДФ) — моделі фосфатної групи нуклеотидів, структурних ланок нуклеїнових кислот. Виявлено 4 пари дзеркально-симетричних конформерів молекули МДФ, відносні енергії Гіббса яких у газовій фазі лежать у межах $0,0 \div 1,3$ ккал/моль. Проаналізовано вплив базисного набору на значення електронних енергій, одержуваних методом теорії збурень Моллера-Плессета 2-го порядку і показано важливість включення у базисний набір функцій, що описують високі орбітальні моменти. Виявлено подібність п'яти із восьми конформацій ізолюваної молекули МДФ до конформацій фосфатної групи А,В і Z форм ДНК.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: конформаційний аналіз, фосфатна група, ДНК, *ab initio* розрахунки, базисний набір

СКОЛЬКО КОНФОРМЕРОВ ИМЕЕТ МОЛЕКУЛА МЕТИЛДИГИДРОФОСФАТА? ПОДРОБНОЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Т.Ю.Николаенко, Л.А.Булавин, Д.М.Говорун

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, г. Киев, 03022, просп. Глушкова 4
Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Украина, г. Киев, 03143, ул. Акад. Заболотного 150
Институт высоких технологий Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, Украина, г. Киев,
03022, просп. Глушкова 2

Методами вычислительной квантовой механики получены и охарактеризованы все устойчивые конформеры молекулы метилдигидрофосфата (МДФ) — модели фосфатной группы нуклеотидов, структурных элементов нуклеиновых кислот. Обнаружены 4 пары зеркально-симметричных конформеров молекулы МДФ, относительные энергии Гиббса которых в газовой фазе лежат в пределах $0,0 \div 1,3$ ккал/моль. Проанализировано влияние базисного набора на значения электронных энергий, получаемых методом теории возмущений Моллера-Плессета 2-го порядка и показана важность включения в базисный набор функций, описывающих высокие орбитальные моменты. Обнаружено сходство пяти из восьми конформаций изолированной молекулы МДФ с конформациями фосфатной группы А,В и Z форм ДНК.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: конформационный анализ, фосфатная группа, ДНК, *ab initio* расчеты, базисный набор

HOW MANY CONFORMERS OF THE METHYL DIHYDROGEN PHOSPHATE MOLECULE EXIST? DETAILED QUANTUM-MECHANICAL INVESTIGATION

T.Yu. Nikolaienko, L.A.Bulavin, D.M.Hovorun

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, pr. Hlushkova 4, Kyiv 03022, Ukraine
Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, vul. Zabolotnoho 150, Kyiv 03143, Ukraine
Institute of High Technologies of Taras Shevchenko National University of Kyiv, pr. Hlushkova 2, Kyiv 03022, Ukraine
With the calculus quantum-mechanics methods all possible stable conformations of methyl dihydrogen phosphate (MDP) molecule have been obtained and characterized. The molecule under investigation can serve as a physical model of the nucleic acids phosphate group. As many as four pairs of mirror-symmetrical conformers are revealed with the relative gas-phase Gibbs energies lying between 0 and 1,3 kcal/mole. The basis set dependence of the electron energies obtained with the 2-nd order Moller-Plesset perturbation theory (MP2) method is analyzed and the stress is made on the importance of inclusion of the

high angular momentum functions into the basis set. The geometries of five out of eight isolated MDP molecule conformers are found to be similar to the DNA phosphate group geometry in A, B or Z forms.

KEY WORDS: conformational analysis, phosphate group, DNA, *ab initio* calculations, basis set

Метилдигідрофосфат (МДФ) $\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ є похідною ортофосфорної кислоти [1], у молекулі якої один із атомів водню замінено метильною групою (рис. 1). Молекула МДФ може слугувати моделлю фосфатної групи 5'-дезоксирибонуклеотидів — структурних ланок ДНК: це зумовлює інтерес до вивчення її конформаційних можливостей. Окрім того, ця молекула є зручним об'єктом для порівняльного аналізу точності поширених квантово-механічних обчислювальних методів, адже при невеликій кількості атомів вона містить усі (окрім азоту) атоми, що входять до складу нуклеїнових кислот.

Відомі експериментальні дослідження інших фосфорвмісних молекул [2, 3] і теоретичні дослідження кислот H_3PO_4 і H_3PO_3 з кількома замісниками [4–7] не дають вичерпного уявлення про властивості електронейтральної молекули МДФ.

У цій роботі з використанням сучасних методів неемпіричної квантової механіки нами виявлено і охарактеризовано усі стабільні конформації молекули МДФ та детально досліджено вплив базисного набору на результати обчислення електронної енергії цих конформерів методом теорії збурень Моллера-Плессета 2-го порядку (MP2).

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Конформацію молекули МДФ задавали за допомогою 4 торсійних кутів: $\tau_1 = \text{OP}O_1\text{H}_1$, $\tau_2 = \text{OP}O_2\text{H}_2$, $\tau_c = \text{OP}O_c\text{C}$ і кута φ_H , який визначає поворот метильної групи навколо зв'язку $O_c - \text{C}$ (рис. 1). Пошук повного сімейства конформерів проводили наступним чином. Спочатку було створено стартові структури, в яких кути τ_1 , τ_2 і τ_c набували усіх можливих комбінацій значень із набору $\{0^\circ, \pm 30^\circ, \pm 60^\circ, \pm 90^\circ, \pm 120^\circ, \pm 150^\circ, 180^\circ\}$, а кут φ_H складав 172° ; при цьому було використано стандартні довжини міжатомних відстаней і величини валентних кутів. Геометрії побудованих у такий спосіб 1728 стартових структур було зоптимізовано за допомогою пакету Gaussian 03 методом функціоналу густини (DFT) з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31G(d,p) із критеріями збіжності і налаштуваннями сітки інтегрування за замовчуванням. На цьому ж рівні теорії у гармонійному наближенні розраховано коливальні спектри зоптимізованих конформацій.

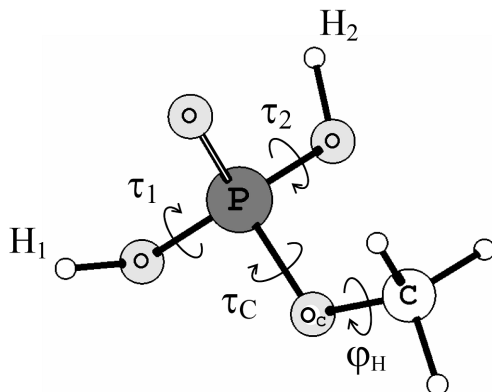


Рис. 1. Структура молекули метилдигідрофосфату (МДФ) та позначення її конформаційних параметрів

Насамкінець, із одержаного набору оптимізованих структур вилучали нестійкі конформери, у коливальних спектрах яких присутня хоча б одна уявна частота.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2, *a* наведено «конформаційні кільця» усіх 1704 стійких конформерів молекули МДФ — розподіл їх конформаційних параметрів (торсійних кутів τ_1 , τ_2 , τ_C і φ_H) у полярних координатах.

Із одержаного сімейства конформерів було виділено такий «тестовий» набір, щоб у будь-яких двох його конформерах хоча б один із кутів τ_1 , τ_2 і τ_C відрізнявся не менше, ніж на 1° . Побудований набір містив 71 конформер.

Геометрії цих конформерів було піддано подальшій оптимізації на рівні теорії DFT B3LYP/6-31G(d,p), але, на відміну від попереднього етапу, з використанням жорсткого критерію збіжності (*opt=tight*) та сітки інтегрування підвищеної точності (*int=ultrafine*). Після оптимізації розраховували коливальні спектри для усіх конформерів. Конформаційні кільця для усіх одержаних у такий спосіб стійких дооптимізованих конформерів наведено на рис. 2, *б*.

Порівняння розподілів торсійних кутів на рис. 2, *a* і рис. 2, *б* дозволяє встановити величини суто обчислювальних похибок у визначенні торсійних кутів та енергій.

Так, для методу DFT B3LYP/6-31G(d,p) при його застосуванні у пакеті Gaussian 03 значення торсійних кутів, одержані із налаштуваннями точності за замовчуванням (рис. 2, *a*), характеризуються розкидом навколо значень, одержаних у режимі підвищеної точності (опції *opt=tight* та *int=ultrafine*), на $\Delta_\tau \approx 7^\circ$. Аналогічні розкиди для електронних енергій та енергії Гіббса склали $\pm 0,05$ ккал/моль і $\pm 0,7$ ккал/моль відповідно.

Зазначимо, що у режимі підвищеної точності оптимізація усіх 71 конформера із «тестового» набору привела до 10 різних конформерів, причому у «однакових» конформерів відмінності значень торсійних кутів не перевищували $0,06^\circ$, а енергій Гіббса — $0,01$ ккал/моль.

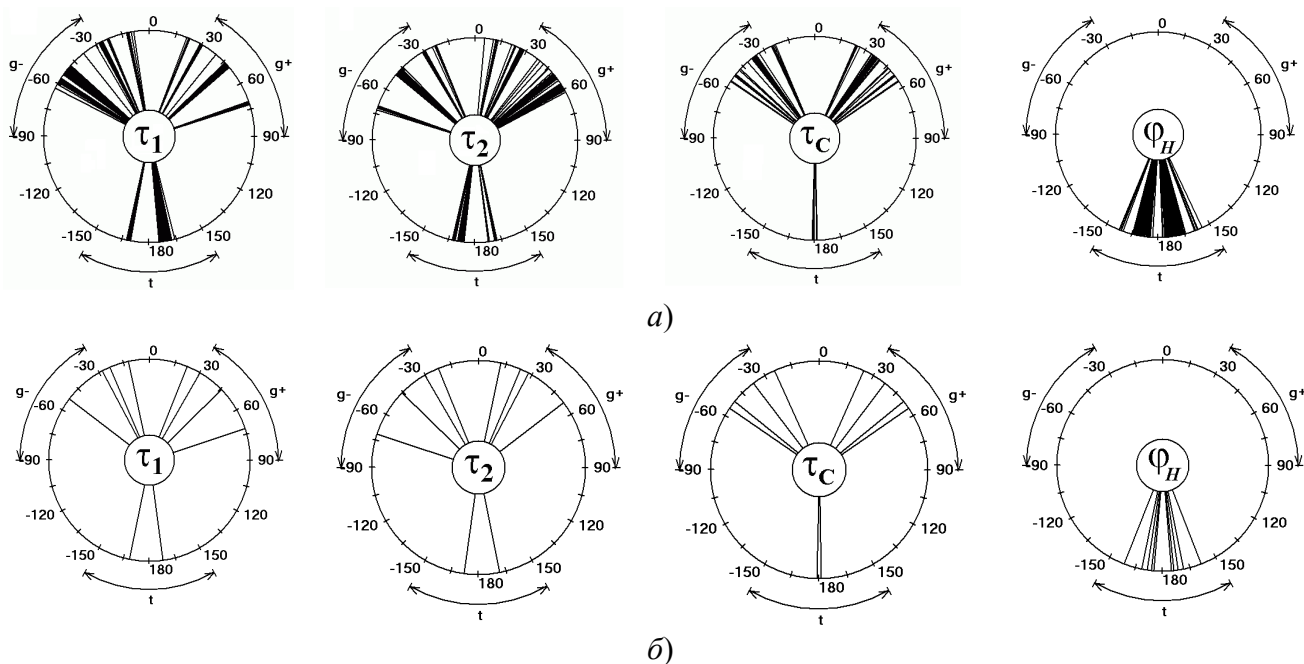


Рис. 2. Розподіл значень торсійних кутів молекули метилдигідрофосфату за результатами квантово-механічних розрахунків з точністю за замовчуванням (*a*) і підвищеною точністю (*б*)

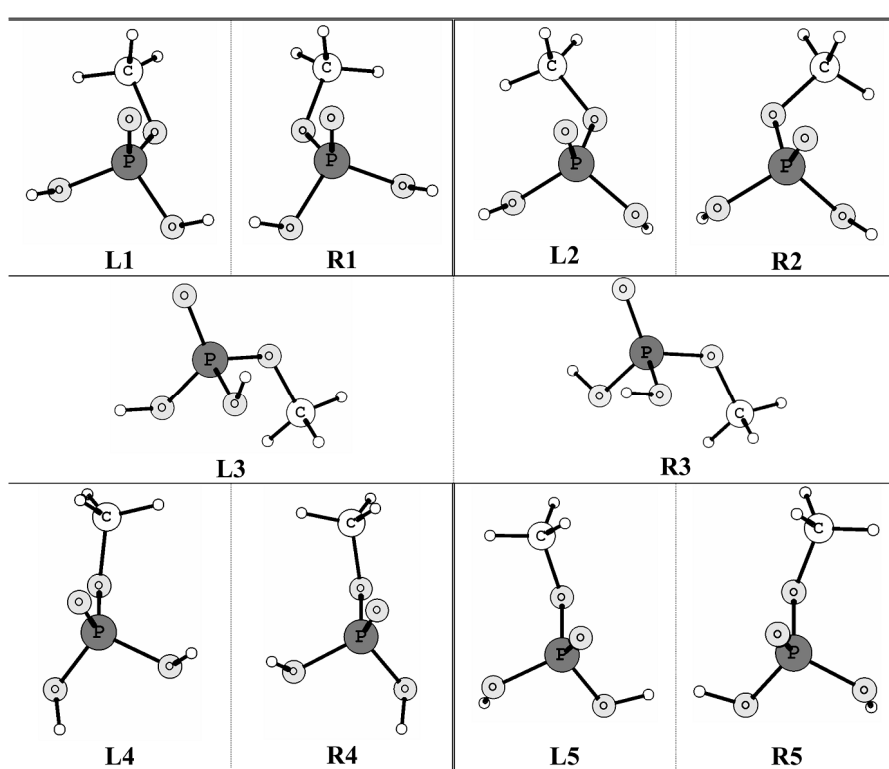


Рис. 3. Просторова будова конформерів молекули метилдигідрофосфату (розрахунок на рівні теорії B3LYP/6-31G(d,p))

Табл. 1. Структурні і енергетичні параметри усіх можливих конформерів молекули метилдигідрофосфату

Конформер	Торсійні кути, град				ΔG^1 , ккал/моль
	τ_1	τ_2	τ_C	φ_H	
MP2/aug-cc-pVQZ // B3LYP/6-31G(d,p)					
R1	30,2	28,0	51,2	-171,6	0,00
L1	-28,0	-30,2	-51,1	171,6	0,00
R2	22,2	168,4	55,6	-173,9	0,98
L2	-168,4	-22,2	-55,6	173,9	0,98
R3	45,8	23,1	-178,7	175,2	1,09
L3	-23,1	-45,8	178,7	-175,2	1,09
R4	71,8	12,2	-24,2	158,5	0,99
L4	-12,2	-71,8	24,2	-158,5	0,99
R5	172,2	52,6	37,3	-168,6	1,34
L5	-52,6	-172,2	-37,3	168,6	1,34
MP2/cc-pVQZ // B3LYP/6-31G(2df,pd)					
R1	28,8	27,4	50,5	-170,3	0,00
R2	22,0	172,1	53,2	-172,6	0,99
R3	40,4	24,2	-178,0	174,8	1,15
R5	178,4	37,6	41,2	-166,7	1,32

¹ Відносні енергії Гіббса конформерів у газовій фазі за температури 298,15 К і тиску 1 атм, відраховані від енергії Гіббса конформера R1

Таким чином, було виявлено 10 різних конформерів (див. Табл. 1 і рис. 3) молекули МДФ і кількісно охарактеризовано величини суто обчислювальних похибок при застосуванні того чи іншого режиму обчислень.

Одержані 10 структур можна розділити на 5 пар, кожену із яких складають «правий» і «лівий» конформери, взаємно-симетричні щодо віддзеркалення у площині O=P-O_C (рис. 3). Наявність цієї симетрії дозволяє зосередити увагу на детальнішому дослідженні лише 5 «правих» конформерів (R1—R5).

Відсутність інших правих конформерів було перевірено наступним чином. Для кожного із конформерів R_i ($i=1...5$) створювали 16 нових стартових конформацій, у кожній з яких один із торсійних кутів τ_1 , τ_2 , τ_C і φ_H відрізнявся від свого значення у конформері R_i на $\pm 10^\circ$ і $\pm 15^\circ$. В процесі оптимізації геометрії новостворених конформацій у режимі підвищеної точності не було виявлено жодного нового конформера.

Вплив базисного набору на електронні енергії

Зважаючи на те, що метод DFT B3LYP передає геометричні параметри молекул значно краще, ніж їхні енергії, стандартним прийомом для уточнення значень електронної енергії є її розрахунок методом MP2 при фіксованій геометрії, одержаній на рівні теорії DFT B3LYP. Тому вагоме прикладне значення має вивчення впливу вибору базисного набору на величини електронних енергій, одержаних методом MP2 при фіксованій геометрії молекули.

Таблиця 2. Електронні енергії правих конформерів молекули метилдигідрофосфату (ккал/моль), відраховані від енергії конформера R1

Базисний набір	Відносні електронні енергії ΔE , ккал/моль					Час розрахунку (відносні одиниці)
	$E_{R2} - E_{R1}$	$E_{R3} - E_{R1}$	$E_{R4} - E_{R1}$	$E_{R5} - E_{R1}$	Похибка ² δE	
MP2 // B3LYP/6-31G(d,p)						
3-21G	-0,09	0,30	0,34	0,28	1,03	3
3-21G*	0,25	0,04	1,14	0,70	0,73	4
4-31G	-1,27	-0,64	0,55	-1,08	1,95	3
4-31G*	0,46	0,64	1,15	1,13	0,38	15
6-31G	-1,45	-0,52	0,70	-1,05	1,95	3
6-31G(d)	0,54	0,77	1,33	1,28	0,26	15
6-31G(d,p)	0,61	0,79	1,30	1,31	0,23	27
6-31G(2d)	1,00	0,99	1,50	1,79	0,12	54
6-31G(2d,p)	0,97	0,91	1,43	1,65	0,04	83
6-31G(2df)	0,93	0,90	1,42	1,71	0,05	165
6-31G(df,pd)	0,78	0,98	1,34	1,43	0,12	202
6-31G(2df,pd)	0,93	0,85	1,38	1,64	0,04	421
6-31G(3df,3pd)	0,89	0,77	1,66	1,64	0,16	1245
6-31+G	-1,96	-1,03	1,02	-1,17	2,24	9
6-31+G(d)	0,28	0,54	1,39	1,27	0,41	37
6-31+G(d,p)	0,32	0,56	1,35	1,22	0,40	59
6-31++G	-1,83	-0,85	1,18	-1,07	2,12	11

² Середньоквадратичне відхилення порівняно зі значеннями MP2/aug-cc-pVQZ

6-31++G(d)	0,31	0,55	1,40	1,28	0,39	43
6-31++G(d,p)	0,36	0,59	1,36	1,22	0,38	68
6-31++G(df,pd)	0,39	0,66	1,45	1,30	0,33	369
6-31++G(3df,3pd)	0,88	0,89	1,52	1,63	0,07	1860
6-311G	-1,38	-0,71	1,24	-1,11	1,96	13
6-311G(d)	0,35	0,29	1,75	1,10	0,53	41
6-311G(d,p)	0,52	0,60	1,66	1,32	0,33	65
6-311+G	-1,53	-0,47	1,11	-0,99	1,92	33
6-311+G(d)	-0,08	0,34	1,61	0,87	0,70	83
6-311+G(d,p)	0,14	0,56	1,49	0,99	0,53	123
6-311++G	-1,62	-0,53	1,08	-1,02	1,97	39
6-311++G(d)	-0,12	0,31	1,62	0,81	0,73	95
6-311++G(d,p)	0,10	0,54	1,50	0,95	0,56	139
6-311++G(df,pd)	0,34	0,79	1,52	1,29	0,34	553
6-311++G(2df,pd)	0,74	0,80	1,43	1,52	0,12	908
6-311++G(3df,3pd)	0,85	0,88	1,38	1,58	0,04	2118
cc-pVDZ	0,52	0,59	1,35	1,25	0,32	22
cc-pVTZ	0,78	0,85	1,40	1,52	0,09	679
cc-pVQZ	0,88	0,91	1,37	1,61	0,02	10513
aug-cc-pVDZ	0,75	1,08	1,41	1,39	0,16	185
aug-cc-pVTZ	0,85	0,89	1,37	1,57	0,04	4433
aug-cc-pVQZ	0,90	0,93	1,38	1,63	0,00	54874
B3LYP // B3LYP/6-31G(d,p)						
6-31G(d,p)	0,74	0,89	1,24	1,41	0,15	–
MP2 // B3LYP/6-31G(2df,pd)						
cc-pVQZ	0,82	0,91	–	1,50	–	10513

У Таблиці 2 наведено відносні електронні енергії прaviх конформерів молекули МДФ, отримані методом MP2 з використанням різних базисних наборів, відраховані від відповідних енергій конформера R1. Для порівняння наведено також величини відносних електронних енергій, обчислених методом DFT B3LYP із тим же базисним набором 6-31G(d,p), із яким проводилася оптимізація геометрії.

Аналіз одержаних даних показує, що обчислені значення електронних енергій суттєво залежать від вибору базисного набору.

Прийнявши електронні енергії, обчислені методом MP2/aug-cc-pVQZ за точні, можна визначити середньоквадратичну похибку, яку вносить той чи інший базисний набір. Так, із досліджених лише базисні набори 6-31G(2d), 6-31G(2d,p), 6-31G(df,pd), 6-31G(2df), 6-31G(2df,pd), 6-31++G(3df,3pd), 6-311++G(2df,pd), 6-311++G(3df,3pd), cc-pVTZ, cc-pVQZ і aug-cc-pVTZ (в Табл. 2 виділені жирним) дають із методом MP2 кращі результати, аніж розрахунок методом DFT B3LYP/6-31G(d,p). Саме їх використання є доцільним при застосуванні методу MP2 для уточнення електронних енергій конформерів.

Відзначимо також, що розширення базисних наборів cc-pVXZ (X=D,T,Q) до aug-cc-pVXZ несуттєво підвищує точність, хоча вимагає у кілька разів більших затрат машинного часу. При цьому точність підвищується істотно при переході від cc-pVDZ до cc-pVTZ.

Можна зробити висновок, що включення у базисний набір дифузних функцій («+» і «++» у позначенні набору) не покращує одержуваних результатів. Натомість, суттєве зниження похибки дає включення у базисний набір хоча б однієї додаткової d-функції.

Схожий випадок описаний в роботах [8, 9], автори яких за результатами дослідження ізомерів сполук із вмістом сірки – наступного за фосфором атома періодичної таблиці – наголошували на важливості включення у базисний набір додаткових функцій для опису високих значень орбітального моменту.

Вплив базисного набору на геометрію

З огляду на важливість включення у базисний набір функцій із високими орбітальними числами, нами було проведено додаткову оптимізацію геометрії конформерів R1–R5 методом DFT B3LYP із використанням базисного набору 6-31G(2df,pd). У результаті геометрія конформера R4 збіглася із геометрією конформера L1, тоді як у конформерів R1, R2 і R3 геометричні параметри зазнали лише незначних змін (див. Табл. 1), а у конформера R5 кут τ_2 змінився на 15° .

Таким чином, кількість одержуваних у результаті розрахунків стійких конформерів молекули метилдигідрофосфату виявляється залежною від обраного методу. Однак, прийняття до уваги даних [1] робить більш імовірним існування саме 4, а не 5 правих конформерів молекули МДФ. Дійсно, якщо метильну групу молекули МДФ розглядати як замісник атома водню у молекулі ортофосфорної кислоти (ОФК), який не справляє істотного впливу на її хімічні властивості, то єдина відмінність молекули МДФ від молекули ОФК полягає у нижчій симетрії першої (замість трьох еквівалентних гідроксильних груп молекула МДФ має лише дві). Згідно з [1], конформер R₁ молекули ОФК відрізняється від енергетично найвигіднішого її конформера R₀ тим, що *одна із* гідроксильних груп зорієнтована паралельно до зв'язку O=P, причому з огляду на еквівалентність усіх трьох гідроксильних груп молекули ОФК, «енергетично збуджений» конформер R₁ у ОФК єдиний. У молекулі ж МДФ таке «виродження» зникає, оскільки завдяки метильній групі існує виділена площина OPO_C і є *три* можливості конформаційного «збудження» (конформери R₂, R₃ і R₅ в Табл. 1) відносно єдиного правого енергетично найвигіднішого конформера R₁.

Таблиця 3. Значення торсійних кутів молекули МДФ, аналогічних номенклатурним конформаційним параметрам ДНК (розрахунок на рівні теорії B3LYP/6-31G(2df,pd))

Конформер	Торсійні кути, град					Форма ДНК
	HCO _C P	CO _C PO ₁	O _C PO ₁ H ₁	CO _C PO ₂	O _C PO ₂ H ₂	
R1	-170,3	-76,7	157,1	177,7	-100,7	АП (β, α, ζ)
L1	170,3	-177,7	100,7	76,7	-157,1	–
R2	-172,6	-72,7	151,1	178,2	43,6	АП ($\varepsilon, \zeta, \alpha$)
L2	172,6	-178,2	-43,6	72,7	-151,1	–
R3	174,8	54,2	165,8	-51,2	-102,4	ВІ (β, α, ζ), ЗІІ пур. ($\varepsilon, \zeta, \alpha$)
L3	-174,8	51,2	102,4	-54,2	-165,8	–
R5	-166,7	-85,0	-53,9	169,6	-89,3	АІ, АП (β, α, ζ)
L5	166,7	-169,6	89,3	85,0	53,9	ЗІІ пур. (β, α, ζ)

Таблиця 4. Усереднені експериментальні значення номенклатурних торсійних кутів різних форм ДНК [11—15] (характерна величина дисперсії складає 20°)

Форма ДНК	Номенклатурні торсійні кути, град			
	α	β	ε	ζ
AI	-69	175	-155	-73
BI	-62	168	-173	-98
ZI (пурини)	70	-175	-110	-64
ZI (піримідини)	-159	-130	-95	74
AI	145	-166	-163	-71
BI	-60	146	-114	170
ZII (пурини)	70	-175	-175	59
ZII (піримідини)	167	165	-95	74

МДФ як модель фосфатної групи ДНК

У Табл. 3 для усіх 8 стабільних конформерів молекули МДФ наведено значення торсійних кутів, аналогічних номенклатурним конформаційним параметрам ДНК [10]. Наведені свідчать, що у 5 із 8 конформерів МДФ значення кутів HCO_2P , CO_2PO_n і $\text{O}_2\text{PO}_n\text{H}_n$ ($n = 1,2$) близькі до типових (див. Табл. 4) значень номенклатурних кутів ДНК, відповідно, β , α і ζ (атом карбону МДФ моделює атом C_5' [10] хребта ДНК) або ε , ζ і α (атом карбону МДФ моделює атом C_3'). Це означає, що в складі ДНК конформація фосфатної групи відповідає одному із мінімумів (але не обов'язково глобальному) її гіперповерхні потенціальної енергії.

ВИСНОВКИ

Показано, що молекула МДФ має 4 пари стійких дзеркально-симетричних конформерів, структурно подібних до відомих конформерів молекули ортофосфорної кислоти. Виявлено суттєву залежність електронних енергій конформерів молекули МДФ, обчислених методом MP2, від наявності у базисному наборі функцій із високими орбітальними моментами. Продемонстровано важливість використання режиму підвищеної точності при виконанні конформаційного аналізу фосфоровмісних молекул. Встановлено, що геометрії 5 із 8 конформерів молекули МДФ близькі до геометрій фосфатної групи у одній із форм ДНК.

Автори висловлюють вдячність Інституту теоретичної фізики НАН України та Центру суперкомп'ютерних обчислень НТУУ КПІ за люб'язно надане програмне забезпечення та обчислювальні ресурси, а також — д.х.н. Горбу Л.Г. та Кукліній Ю.І. за увагу до роботи і участь в обговоренні результатів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. L.A. Bulavin, T.Yu. Nikolaenko, D.M. Hovorun. Strukturna nezhorstkist' molekuli ortofosforної kisloti: neempirichne kvantovo-mehanichne doslidzhennya // Dopovidi NAN Ukraїni. – 2009, V.10. – P. 80 – 87.
2. George L., Sankaran K., Viswanathan K. S., Mathews C. K. Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy of Organic Phosphates // Applied Spectroscopy. – 1994, Vol. 48. — P. 7–12.
3. Sundararajan K., Sankaran K. Conformations of Dimethylhydrogen Phosphonate (DMHP): A Matrix Isolation Infrared and ab Initio Study // J. Phys. Chem. A. – 2008, Vol. 112. – P. 5917—5924.
4. Van Wazer J. R., Ewig C. S. Ab Initio Structures of Phosphorus Acids and Esters. 2. Methyl Phosphinate, Dimethyl Phosphonate, and Trimethyl Phosphate // J. Am. Chem. Soc. – 1986, Vol. 108. – P. 4354—4360.

5. Reva I., Simao A., Fausto R. Conformational properties of trimethyl phosphate monomer // *Chemical Physics Letters*. — 2005, Vol. 406. — P. 126–136.
6. George L., Viswanathan K. S., Singh S. Ab Initio Study of Trimethyl Phosphate: Conformational Analysis, Dipole Moments, Vibrational Frequencies, and Barriers for Conformer Interconversion // *J. Phys. Chem. A*. — 1997, Vol. 101. — P. 2459–2464.
7. Hu Ch.-H., Brinck T. Theoretical Studies of the Hydrolysis of the Methyl Phosphate Anion // *J. Phys. Chem. A*. — 1999, Vol. 103. — P. 5379–5386.
8. Vijay D., Sastry G. N. Peculiar basis set dependence of the energetics of C₂S₂H₂ isomers. In search of adequate and affordable basis set for routine calculations // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. — 2005, Vol. 732. — P. 71–78.
9. Timoshkin A., Frenking G. Relative energies of the C₂H₂S₂ isomers 1,2-dithiete and dithioglyoxal: Peculiar basis set dependencies of density functional theory and *ab initio* methods // *Journal of Chemical Physics*. — 2000, Vol. 113. — P. 8430–8433.
10. Zenger V. *Printsipy strukturnoy organizatsii nukleinovyh kislot*. — Moskva: Mir, 1987. — 584 p.
11. Foloppe N., MacKerell A. D. Ab initio Conformational Analysis of Nucleic Acid Components: Intrinsic Energetic Contributions to Nucleic Acid Structure and Dynamics // *Biopolymers*. — 2002, Vol. 61. — P. 61–76.
12. Berman H. Crystal studies of B-DNA: The answers and the questions. // *Biopolymers*. — 1997, Vol. 44, Issue 1. — P. 23–44.
13. Schneide B., Neidle St., Berman H. M. Conformations of the Sugar–Phosphate Backbone in Helical DNA Crystal Structures // *Biopolymers*. — 1997, Vol. 42. — P. 113–124.
14. Svozil D., Kalina J., Omelka M., Schneider B. DNA conformations and their sequence preferences // *Nucleic Acids Research*. — 2008, Vol. 36, No. 11. — P. 3690–3706.
15. Gessner R. V., Frederick C. A., Quigley G. J., Rich A., Wang A. H.-J.. The Molecular Structure of the Left-handed Z-DNA Double Helix at 1.0-Å Atomic Resolution // *The Journal of Biological Chemistry*. — 1989, Vol. 264, No. 14. — P. 7921–7935.