

УДК 544.18+544.183+544.18.2+547.853+547.854.4

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛОЖЕНИИ 5 ПИРИМИДИНОВОГО КОЛЬЦА НА СТАБИЛЬНОСТЬ АНИОННЫХ ФОРМ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА

© М. Г. Ильина*, Э. М. Хамитов, А. Г. Мустафин

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: margarita.kondrova@yandex.ru
Тел.: +7 (347) 229 96 94.

Изучены относительные энергии для 5-замещенных производных урацилов, а также их анионных форм в газовой фазе в рамках теории функционала плотности TPSS в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ. Посредством NBO-анализа оценена энергия донорно-акцепторных взаимодействий заместителей с пиримидиновым кольцом и показано, что природа заместителей влияет на стабильность анионных форм замещенных урацилов. Также для оценки влияния заместителей на стабильность изучаемых систем была оценена эллиптичность связи заместителя с пиримидиновым кольцом и найдена корреляция между эллиптичностью связи и энергией донорно-акцепторных взаимодействий. Найдена зависимость энергии донорно-акцепторных взаимодействий заместителя с пиримидиновым кольцом и относительной энергии Гиббса анионов урацила.

Ключевые слова: урацил, природа заместителей, стабильность анионов, NBO-анализ, эллиптичность связи, DFT, AIM.

Введение

Урацил и тимин, являясь компонентами нуклеиновых кислот, играют незаменимую роль в живой природе. Производные урацила используются в качестве лекарственных препаратов противовоспалительного [1–5], иммуномодулирующего [6], противоопухолевого действия [7].

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования [8–11] показали, что из всех возможных таутомеров самой устойчивой формой является дикето-таутомер, в котором оба атома водорода связаны с атомами азота.

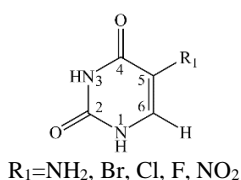
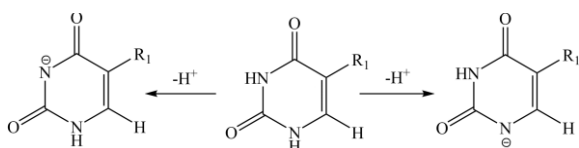


Рис. 1. Структурная формула урацила и некоторых его производных.

Известно, что урацил и его производные являются слабыми двухосновными кислотами, повышение pH приводит к отрыву протона от одного из атомов азота пиримидинового кольца, давая одну из анионных форм [12]. Урацил и его производные в слабощелочных водных растворах, вероятно, могут находиться в виде смеси этих двух анионов, депротонированных по N1 и N3 положениям:



Большой интерес к изучению кислотно-основного равновесия нуклеиновых оснований, в частности, производных урацила, обусловлен возможностью участия их анионных форм в спонтанных мутациях при репликации ДНК [10, 13–15].

В данной работе рассчитаны ряды относительной устойчивости анионных форм пяти 5-замещенных производных: 5-аминоурацила (5NH₂U), 5-бромурцила (5BrU), 5-хлорурцила (5ClU), 5-фторурцила (5FU) и 5-нитроурацила (5NO₂U). NBO-анализ проводился на том же уровне теории с целью оценки донорно-акцепторных взаимодействий заместителя с пиримидиновым кольцом. Для определения и анализа эллиптичности связей применили теорию «атомы в молекулах», реализованную в программе AIMAll 15.05.18 [16].

Метод расчета

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 Rev. D [17]. Расчеты были выполнены на кластерном суперкомпьютере ГУП ИНХП РБ. Для построения волновой функции всех молекул и их ионов применяли ограниченный метод Кона-Шама (волновая функция для закрытых электронных оболочек). Все расчеты выполнены для стандартных условий (298.15K, 1 атм).

Оптимизация всех исследуемых структур и решение колебательной задачи выполнены с применением теории функционала плотности в приближении обменного TPSS τ -зависимого градиентно-скорректированного функционала [18] в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ [19, 20]. Все представленные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии. Последнее обстоятельство подтверждено набором положительных частот колебаний, полученных при вычислении гессииана.

NBO-анализ также был выполнен при помощи программного пакета Gaussian 09 Rev. D на том же уровне теории. Эллиптичность была рассчитана по формуле: $\varepsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$ [21]. Для расчета эллиптичности (ε) связи применяли программный пакет AIMAll [16].

Результаты и их обсуждение

Вычисление абсолютных энергий Гиббса анионных форм урацила и его производных позволяет установить ряды относительной устойчивости анионных форм. Эти результаты в виде избыточной энергии Гиббса ΔG представлены в табл. 1. Величину ΔG вычисляли в виде разности абсолютных энергий Гиббса анионов N1 и N3.

Таблица 1

Устойчивость аниона N3 относительно аниона N1 (ΔG) и его производных в газовой фазе, кДж/моль, энергия донорно-акцепторных взаимодействий аниона N3 относительно аниона N1 (ΔE_{ij}), эллиптичность связи между заместителем и пиримидиновым кольцом (ε). Расчет в приближении TPSS/aug-cc-pVTZ.

Соединение	ΔG	ΔE_{ij}	ε (N1)	ε (N3)
5NH ₂ U	35.47	26.15	0.106	0.094
5BrU	49.06	4.73	0.108	0.095
5ClU	49.08	6.49	0.109	0.089
5FU	44.73	9.87	0.143	0.053
5NO ₂ U	68.80	-11.69	0.057	0.164

Очевидно, что физико-химическая основа стабильности в ряду анионов заключается в особенностях перераспределения электронной плотности при переходе от одной анионной формы к другой. В связи с этим, проведен NBO-анализ волновых функций всех исследуемых систем в приближении TPSS/aug-cc-pVTZ.

Так как все исследуемые структуры различаются только заместителями в 5 положении при NBO-анализе рассматривались только взаимодействия заместителя с соседними одинарной C–C и двойной C=C связями. Количественные характеристики данных взаимодействий представлены в табл. 2. LP (Lone Pair) – неподеленная электронная пара.

BD (Bond), BD*(antibond) – связывающая/несвязывающая σ -связь.

На рис. 2 представлены взаимодействия, принятые во внимание в NBO- и AIM-анализах.

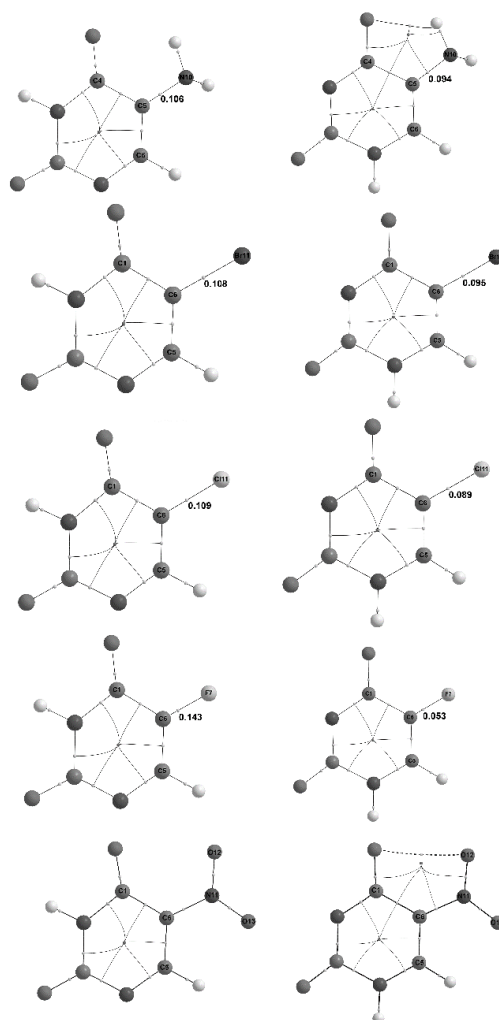


Рис. 2. Анионы N1(слева) и N3(справа) производных урацила, с обозначением атомов, критических точек и эллиптичностей связей.

Таблица 2

Донорно-акцепторные взаимодействия (E_{ij}) заместителей для 5-замещенных производных урацила, кДж/моль

	Анион N1			Анион N3		
	Донор (i)	Акцептор (j)	E_{ij}	Донор (i)	Акцептор (j)	E_{ij}
NH ₂	LP N10	BD* C4 – C5	24.14	LP N10	BD* C5 – C6	55.48
	LP N10	BD* C5 – C6	14.27	LP N10	BD* C4 – C5	9.08
			38.41			64.56
Br	LP Br11	BD* C5 – C6	26.40	LP Br11	BD* C5 – C6	33.81
	LP Br11	BD* C1 – C6	17.82	LP Br11	BD* C1 – C6	15.15
			44.22			48.95
Cl	LP Cl11	BD* C5 – C6	35.10	LP Cl11	BD* C5 – C6	44.60
	LP Cl11	BD* C1 – C6	22.01	LP Cl11	BD* C1 – C6	19.00
			57.11			63.60
F	LP F7	BD* C5 – C6	64.35	LP F7	BD* C5 – C6	77.95
	LP F7	BD* C1 – C6	31.30	LP F7	BD* C1 – C6	27.57
			95.65			105.52
5NO ₂ U	LP O12	BD* C5 – C6	11.62	LP O12	BD* C5 – C6	10.93
	LP O13	BD* C1 – C6	16.00	LP O13	BD* C1 – C6	5.00
			27.62			15.93

В результате, установленная зависимость между свободной энергией Гиббса (ΔG) и энергией донорно-акцепторных взаимодействий (E_{ij}) НВО-анализа (рис. 3) с коэффициентом корреляции $R^2=0.95$ указывает на то, что выявленные взаимодействия действительно влияют на стабильность анионных форм со стороны заместителя. Проанализировав сказанное можно установить следующий ряд относительной устойчивости производных в зависимости от заместителей: $Br < Cl < F < NH_2 < 5NO_2U$.

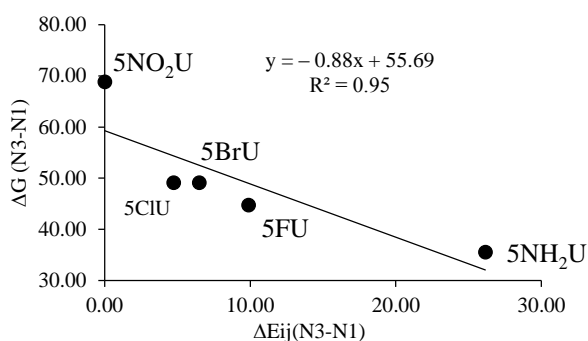


Рис. 3. Корреляция между ΔG и ΔE_{ij} как иллюстрация гипотезы о влиянии заместителей на стабилизацию анионных форм.

Для подтверждения гипотезы о влиянии природы заместителей на стабильность анионных форм была использована теория «атомы в молекулах», в частности понятие об эллиптичности связи. Эллиптичность связи – количественная характеристика, которая численно отражает насколько данная химическая связь имеет эллиптическое поперечное сечение и оценивает вклад π -электронов в данную связь.

Параметр ϵ рассчитывался при помощи программного пакета AIMAll и во внимание принималась связь между заместителем и пиримидиновым кольцом. По результатам проведенного анализа можно установить корреляцию между эллиптичностью данной связи и донорно-акцепторной энергией взаимодействия данной связи с пиримидиновым кольцом для каждого из анионов в отдельности (рис. 4, рис. 5).

Выводы

Изучена относительная стабильность N1 и N3 анионных состояний 4 урацилов и количественно выявлена ее зависимость от заместителей. Теоретическое моделирование в приближении TPSS/aug-cc-pVTZ позволило установить ряд относительной стабильности N1/N3 анионных состояний, охарактеризованных разностью стандартных энергий Гиббса $\Delta G = \Delta G^0(N3) - \Delta G^0(N1)$. В частности, ряд, построенный по увеличению относительной стабильности N3 аниона имеет вид: $5NO_2U, 5NH_2U, 5FU, 5BrU, 5ClU$.

Существенно то, что для всех членов этого ряда $\Delta G \gg 0$ (табл. 1), т.е. вероятность образования анионов N3 без внешних факторов стабилизации этих состояний крайне мала.

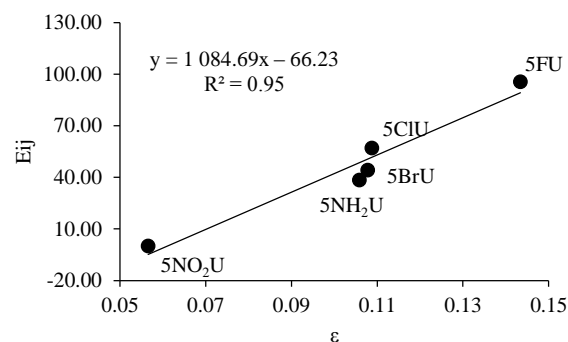


Рис. 4. Корреляция между эллиптичностью связи (ϵ) и энергией донорно-акцепторных взаимодействий (E_{ij}) данной связи с пиримидиновым кольцом анионов N1 производных урацила.

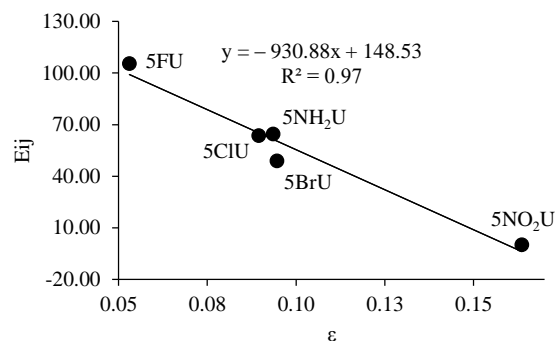


Рис. 5. Корреляция между эллиптичностью связи (ϵ) и энергией донорно-акцепторных взаимодействий (E_{ij}) данной связи с пиримидиновым кольцом анионов N3 производных урацила.

Количественный анализ энергии взаимодействия заместителей с пиримидиновым кольцом удовлетворительно коррелирует с ΔG (рис. 3). Рассчитанная с помощью AIM-анализа эллиптичность связи удовлетворительно коррелирует с энергией НВО. Таким образом, можно говорить о корреляции ΔG и эллиптичностью связи между заместителем и пиримидиновым кольцом, как о новой оценке стабильности анионных форм.

Мы предполагаем, что результаты наших исследований будут полезными при изучении кислотных свойств урацилов.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гимадиева А. Р., Мышкин В. А., Мустафин А. Г., Чернышенко Ю. Н., Борисова Н. С., Зимин Ю. С., Абдрахманов И. Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48. №2. С. 25–28.

2. Гимадиева А. Р., Мышкин В. А., Мустафин А. Г., Чернышенко Ю. Н., Фаттахов А. Х., Абдрахманов И. Б., Толстиков Г. А. 5-Амино-6-метилурацил – перспективный антиоксидант пиримидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. №4. С. 484–486.
3. Мустафин А. Г., Гимадиева А. Р., Фаттахов А. Х., Абдрахманов И. Б. Синтез новых пиримидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15. №3. С. 575–577.
4. Терентьев А. О., Борисова Н. С., Хамитов Э. М., Зимин Ю. С., Мустафин А. Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследование взаимодействия 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №12. С. 1908–1913.
5. Фаттахов А. Х., Лобов А. Н., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. №4. С. 1710–1714.
6. Химия нуклеиновых кислот и их компонентов. / Шабарова З. А., Богданов А. А.; Под ред. Химия. Москва, 1978.
7. Hanus M., Kabeláč M., Nachtigallová D., Hobza P. Mutagenic Properties of 5-Halogenuracils: Correlated Quantum Chemical ab Initio Study // Biochemistry. 2005. Т. 44. №5. С. 1701–1707.
8. Хамитов Э. М., Гимадиева А. Р., Фаттахов А. Х., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // 2010. Т. 4. №1124–1126.
9. Даутова И. Ф., Хурсан С. Л. Реакционная способность таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила при отрыве атома водорода пероксильными радикалами // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. №1. С. 49–54.
10. Lukmanov T. I., Abdrakhimova G. S., Khamitov E. M., Ivanov S. P. Quantum-chemical calculations of the relative stability of the keto-enol tautomers of 5-chlorouracyl // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. Т. 86. №7. С. 1104–1108.
11. Lukmanov T., Ivanov S. P., Khamitov E. M., Khursan S. L. Relative stability of keto-enol tautomers in 5,6-substituted uracils: Ab initio, DFT and PCM study // Computational and Theoretical Chemistry. 2013. Т. 1023. С. 38–45.
12. Markova N., Enchev V., Ivanova G. Tautomeric Equilibria of 5-Fluorouracil Anionic Species in Water // The Journal of Physical Chemistry A. 2010. Т. 114. №50. С. 13154–13162.
13. Watson J. D., Crick F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid // Nature. 1953. Т. 171. №4356. С. 737–738.
14. Samijlenko S. P., Yurenko Y. P., Stepanyugin A. V., Hovorun D. M. Tautomeric Equilibrium of Uracil and Thymine in Model Protein–Nucleic Acid Contacts. Spectroscopic and Quantum Chemical Approach // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. Т. 114. №3. С. 1454–1461.
15. Orozco M., Hernández B., Luque F. J. Tautomerism of 1-Methyl Derivatives of Uracil, Thymine, and 5-Bromouracil. Is Tautomerism the Basis for the Mutagenicity of 5-Bromouridine // The Journal of Physical Chemistry B. 1998. Т. 102. №26. С. 5228–5233.
16. Keith T. A. AIMAll // Book AIMAll / Editor, 2008.
17. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota M., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09, Revision C.1 // Book Gaussian 09, Revision C.1 / Editor. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
18. Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // Physical Review Letters. 2003. Т. 91. №14. С. 146401.
19. Papajak E., Leverentz H. R., Zheng J., Truhlar D. G. Efficient Diffuse Basis Sets: cc-pVxZ+ and maug-cc-pVxZ // Journal of Chemical Theory and Computation. 2009. Т. 5. №12. С. 3330–3330.
20. Woon D. E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // The Journal of Chemical Physics. 1993. Т. 98. №2. С. 1358–1371.
21. Bader R. F. W., Slee T. S., Cremer D., Kraka E. Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions // Journal of the American Chemical Society. 1983. Т. 105. №15. С. 5061–5068.

Поступила в редакцию 12.02.2016 г.

**THE INFLUENCE OF SUBSTITUTS IN THE 5th POSITION
OF THE PYRIMIDINE RING ON THE STABILITY
ON THE ANION FORMS OF URACIL DERIVATIVES**

© M. G. Ilyina*, E. M. Khamitov, A. G. Mustafin

*Bashkir State University
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 96 94.

**Email: margarita.kondrova@yandex.ru*

Uracil and Thymine are components of nucleic acids, which play a key part in the nature. The derivatives of uracil are widely used in development and production of drugs. The biggest interest in studying the acid-base equilibrium of nucleic bases, for example of uracil derivatives, is because of the possibility of their anion forms taking part in random mutations while making DNA replication. In this work relative energies for 5-substituted uracil derivatives are studied, as well as their anion form in the gas phase in terms of the density functional theory. Quantum-chemical calculations were performed with the use of the software package Gaussian 09 Rev. D. The wave functions of all molecules and their ions were built using the restricted Kohn-Sham method (wave function for closed electron shells). All calculations were carried out for standard conditions (298.15 K, 1 atm). All the structures of interest were optimized and the frequency calculations were performed within the density functional theory in approximation of τ -dependent gradient-corrected functional TPSS/TPSS in conjunction with the basis set aug-cc-pVTZ. All the structures presented correspond to the minima on the potential energy surface. The latter fact was confirmed by obtaining a set of only positive vibration frequencies in Hessian calculations. Using the NBO-analysis the energy of donor-acceptor interactions of substituents with the pyrimidine ring was evaluated and it was showed that the nature of substituent influences the stability of anion forms of substituted uracils. Also to evaluate the influence of the substituents on the stability of the studied systems the elliptical bond of the substituent and the pyrimidine ring as a result the correlation between the elliptical bond and donor-acceptor energies was found.

Keywords: *uracil, nature of substituents, stability of anions, NBO analysis, ellipticity of bond, DFT, AIM.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Gimadieva A. R., Myshkin V. A., Mustafin A. G., Chernyshenko Yu. N., Borisova N. S., Zimin Yu. S., Abdrakhmanov I. B. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*. 2014. Vol. 48. No. 2. Pp. 25–28.
2. Gimadieva A. R., Myshkin V. A., Mustafin A. G., Chernyshenko Yu. N., Fattakhov A. Kh., Abdrakhmanov I. B., Tolstikov G. A. *Doklady Akademii nauk*. 2013. Vol. 448. No. 4. Pp. 484–486.
3. Mustafin A. G., Gimadieva A. R., Fattakhov A. Kh., Abdrakhmanov I. B. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2010. Vol. 15. No. 3. Pp. 575–577.
4. Terent'ev A. O., Borisova N. S., Khamitov E. M., Zimin Yu. S., Mustafin A. G. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014. Vol. 88. No. 12. Pp. 1908–1913.
5. Fattakhov A. Kh., Lobov A. N., Gimadieva A. R., Mustafin A. G., Abdrakhmanov I. B. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2012. Vol. 17. No. 4. Pp. 1710–1714.
6. *Khimiya nukleinykh kislot i ikh komponentov.* / Shabarova Z. A., Bogdanov A. A.; Pod red. Khimiya. Moscow: 1978.
7. Hanus M., Kabeláč M., Nachtigallová D., Hobza P. *Biochemistry*. 2005. Vol. 44. No. 5. Pp. 1701–1707.
8. Khamitov E. M., Gimadieva A. R., Fattakhov A. Kh., Mustafin A. G., Abdrakhmanov I. B. 2010. Vol. 4. No. 1124–1126.
9. Dautova I. F., Khursan S. L. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2010. Vol. 17. No. 1. Pp. 49–54.
10. Lukmanov T. I., Abdrakhimova G. S., Khamitov E. M., Ivanov S. P. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012. Vol. 86. No. 7. Pp. 1104–1108.
11. Lukmanov T., Ivanov S. P., Khamitov E. M., Khursan S. L. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2013. Vol. 1023. Pp. 38–45.
12. Markova N., Enchev V., Ivanova G. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2010. Vol. 114. No. 50. Pp. 13154–13162.
13. Watson J. D., Crick F. H. C. *Nature*. 1953. Vol. 171. No. 4356. Pp. 737–738.
14. Samijlenko S. P., Yurenko Y. P., Stepanyugin A. V., Hovorun D. M. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114. No. 3. Pp. 1454–1461.
15. Orozco M., Hernández B., Luque F. J. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102. No. 26. Pp. 5228–5233.
16. Keith T. A. *AIMAll*. Book *AIMAll* / Editor, 2008.
17. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M.,

- Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Book Gaussian 09, Revision Pp. 1 / Editor. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
18. Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. *Physical Review Letters*. 2003. Vol. 91. No. 14. Pp. 146401.
 19. Papajak E., Leverentz H. R., Zheng J., Truhlar D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2009. Vol. 5. No. 12. Pp. 3330–3330.
 20. Woon D. E., Dunning T. H. *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 98. No. 2. Pp. 1358–1371.
 21. Bader R. F. W., Slee T. S., Cremer D., Kraka E. *Journal of the American Chemical Society*. 1983. Vol. 105. No. 15. Pp. 5061–5068.

Received 12.02.2016.