

02

Идентификация продуктов реакции комплексов железа по колебательному спектру на примере гидроксокатиона железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ в водной среде

© К.В. Симон, А.В. Тулуб[¶]Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия[¶] e-mail: tulub@nk7099.spb.edu

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

В окончательной редакции 10.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

Исследовано изменение колебательного спектра гидроксокатиона железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ в ходе его взаимодействия с пероксинитритом $[\text{NO}-\text{O}_2]^-$ в водной среде, описываемой PCM–SMD-моделью, с целью идентификации продуктов реакции, в первую очередь диоксида азота. Квантово-химический расчет комплекса методом CASSCF идентичен ранее использованному в описании реакций в активном центре туберкулезной палочки *M. tuberculosis* (trHbN). Сопоставлены продукты реакции в этих процессах, найдена наиболее характерная частота колебаний, позволяющая установить появление диоксида азота. Оценен энергетический эффект в обратном процессе — захвате диоксида азота комплексом железа.

Ключевые слова: инфракрасные спектры, пероксинитрит, оксиды железа, квантовая химия, диоксид азота, туберкулезная палочка.

DOI: 10.21883/OS.2021.10.51492.2427-21

Введение

Изменение колебательного спектра молекулярного комплекса служит указанием на изменение структуры комплекса, на протекание в нем химической реакции. Этот подход был, в частности, использован при анализе взаимодействия железопроtopтеинового кольца (FeP) с молекулой кислорода и с оксидом азота в газовой фазе [1,2].

В настоящей работе выполнен расчет структуры и колебательного спектра относительно небольшого комплекса железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OONO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который образуется в результате взаимодействия катиона $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ с пероксинитритом $[\text{NO}-\text{OO}]^-$ в водной среде. Последняя описывается в смешанной дискретно-континуальной модели, две молекулы воды учтены в явном виде в кластере железа. Целью расчета является выяснение продуктов реакции, прежде всего возможность образования токсичного диоксида азота.

Интерес к взаимодействию пероксинитрита с железом возник в связи с тем, что как раз эти реагенты ответственны за организацию защитной реакции бактерии туберкулеза (*tubercular bacillus*, *M. tuberculosis*), как это стало известно относительно недавно. Реакция происходит в активном центре усеченного гемоглобина N (Truncated hemoglobin N), сокращенно trHbN. В результате активации иммунной системы организма в кровь начинает поступать радикал NO, который, вступая в реакцию с молекулой кислорода, мог бы образовать сильнейший оксидант $[\text{NO}-\text{OO}]^-$. Бактерия trHbN, избегая с ним прямого контакта, организует процесс по иной

схеме. В природе осуществляется разделение движения кислорода и радикала NO к железу, первый из них проникает через оболочку trHbN вдоль длинного канала, второй — вдоль короткого канала. В активном центре бактерии происходит встреча O_2 и NO и основная реакция [3–6]



продуктом которой является нитратный анион $[\text{NO}_3]^-$ с симметрией D_{3h} . Этот последний удаляется из активного центра trHbN по третьему каналу и не воспринимается иммунной системой как опасный. В итоге бактерия может существовать длительное время в организме в латентном состоянии.

Структура активного центра известна [3–6]. Она включает ферропорфириновое (FeP) кольцо и связанное с железом имидазольное кольцо. Путь реакции (1) в активном центре рассмотрен в [7] на уровне многоконфигурационной теории самосогласованного поля (MCSCF). Активный центр окружен в природе полостью, содержащей довольно значительное число различных аминокислот. Было высказано предположение, что в зависимости от условий другим продуктом реакции (1) может являться диоксид азота NO_2 , который токсичен и вероятно присущ активному состоянию бактерии trHbN или их совокупности. Возможность протекания такой реакции подробно рассматривалась методом QM/MM с учетом взаимодействия активного центра с аминокислотами „биологической“ полости [8], содержащей в общей сложности вместе с водой значительное число (6867) атомов. Подобное развитие реакции представляется вероятным и

Таблица 1. Сравнительные характеристики комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OONO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в вакууме и в водном растворе в модели PCM-SMD

Свойства в вакууме	Свойства в воде
Полная энергия $E = -1844.501755$ а.е.	Полная энергия $E = -1844.547399$ а.е. Энергия гидратации -28.64 kcal/mol.
Заряды на атомах $q(\text{O1}) = -0.417$, $q(\text{O2}) = -0.746$, $q(\text{N3}) = 0.724$, $q(\text{O4}) = -0.519$, $q(\text{O5}) = -0.374$, $q(\text{H6}) = 0.205$, $q(\text{H7}) = 0.188$, $q(\text{O8}) = -0.341$, $q(\text{H9}) = 0.191$, $q(\text{H10}) = 0.135$, $q(\text{Fe11}) = 2.698$, $q(\text{O12}) = -0.877$, $q(\text{O13}) = -0.885$, $q(\text{H14}) = 0.010$, $q(\text{H15}) = 0.010$.	Заряды на атомах $q(\text{O1}) = -0.386$, $q(\text{O2}) = -0.753$, $q(\text{N3}) = 0.735$, $q(\text{O4}) = -0.528$, $q(\text{O5}) = -0.363$, $q(\text{H6}) = 0.173$, $q(\text{H7}) = 0.176$, $q(\text{O8}) = -0.407$, $q(\text{H9}) = 0.193$, $q(\text{H10}) = 0.186$, $q(\text{Fe11}) = 2.780$, $q(\text{O12}) = -0.973$, $q(\text{O13}) = -0.977$, $q(\text{H14}) = 0.076$, $q(\text{H15}) = 0.069$.
Дипольный момент $ \mathbf{d} = 2.041$ D.	Дипольный момент $ \mathbf{d} = 3.209$ D. Дипольный момент системы, включая поверхностные заряды, $ \mathbf{d} = 0.156$ D.
Длины связей, Å $r(\text{O1O2}) = 1.467$, $r(\text{O1N3}) = 1.353$, $r(\text{N3O4}) = 1.208$, $r(\text{O4H6}) = 2.215$, $r(\text{O2Fe11}) = 1.949$, $r(\text{O8Fe11}) = 2.193$, $r(\text{O8H9}) = 0.950$, $r(\text{O8H10}) = 0.947$, $r(\text{O5Fe11}) = 2.167$, $r(\text{O5H6}) = 0.952$, $r(\text{O5H7}) = 0.949$, $r(\text{O12Fe11}) = 1.844$, $r(\text{O12H14}) = 0.939$, $r(\text{O13Fe11}) = 1.848$, $r(\text{O13H15}) = 0.939$.	Длины связей, Å $r(\text{O1O2}) = 1.464$, $r(\text{O1N3}) = 1.353$, $r(\text{N3O4}) = 1.206$, $r(\text{O4H6}) = 3.730$, $r(\text{O2Fe11}) = 1.966$, $r(\text{O8Fe11}) = 2.121$, $r(\text{O8H9}) = 0.949$, $r(\text{O8H10}) = 0.949$, $r(\text{O5Fe11}) = 2.135$, $r(\text{O5H6}) = 0.949$, $r(\text{O5H7}) = 0.950$, $r(\text{O12Fe11}) = 1.870$, $r(\text{O12H14}) = 0.944$, $r(\text{O13Fe11}) = 1.872$, $r(\text{O13H15}) = 0.944$.
Колебательные частоты, cm^{-1} Интенсивности ($\text{D}^2/(\text{AMU}\text{Å}^2)$) 36 ($2 \cdot 10^{-3}$), 75 (0.04), 94 (0.09), 117 (0.04), 132 (0.12), 149 (0.37), 163 (0.05), 187 (0.04), 196 (0.32), 222 (2.47), 243 (0.13), 273 (0.41), 273 (0.49), 317 (2.98), 326 (1.42), 334 (3.44), 376 (1.52), 402 (0.45), 550 (0.92), 568 (6.15), 640 (4.48), 650 (1.85), 663 (2.18), 671 (9.42), 683 (0.42), 733 (2.18), 744 (6.72), 772 (1.55), 868 (0.82), 1017 (2.45), 1582 (2.76), 1738 (2.82), 1758 (2.07), 4035 (2.42), 4055 (2.15), 4128 (4.81), 4165 (4.18), 4242 (2.93), 4243 (1.12)	Колебательные частоты, cm^{-1} Интенсивности ($\text{D}^2/(\text{AMU}\text{Å}^2)$) 24 (0.05), 40 (0.01), 73 (1.02), 101 (0.71), 126 (0.03), 137 (0.99), 172 (0.72), 179 (0.06), 197 (0.88), 202 (1.93), 213 (3.51), 222 (0.17), 254 (7.58), 268 (2.64), 295 (1.27), 326 (0.75), 339 (4.21), 375 (5.69), 396 (0.22), 415 (9.39), 552 (1.71), 617 (0.29), 623 (7.14), 633 (1.65), 641 (14.12), 744 (1.09), 756 (3.85), 773 (3.38), 871 (1.14), 1004 (4.51), 1576 (5.48), 1710 (4.27), 1724 (4.11), 4052 (4.93), 4058 (3.58), 4125 (7.57), 4136 (7.72), 4156 (3.40), 4161 (2.63)

с позиции квантовой механики [7], если учесть найденное значительное обособление группы NO_2 в области минимума между двумя переходными состояниями.

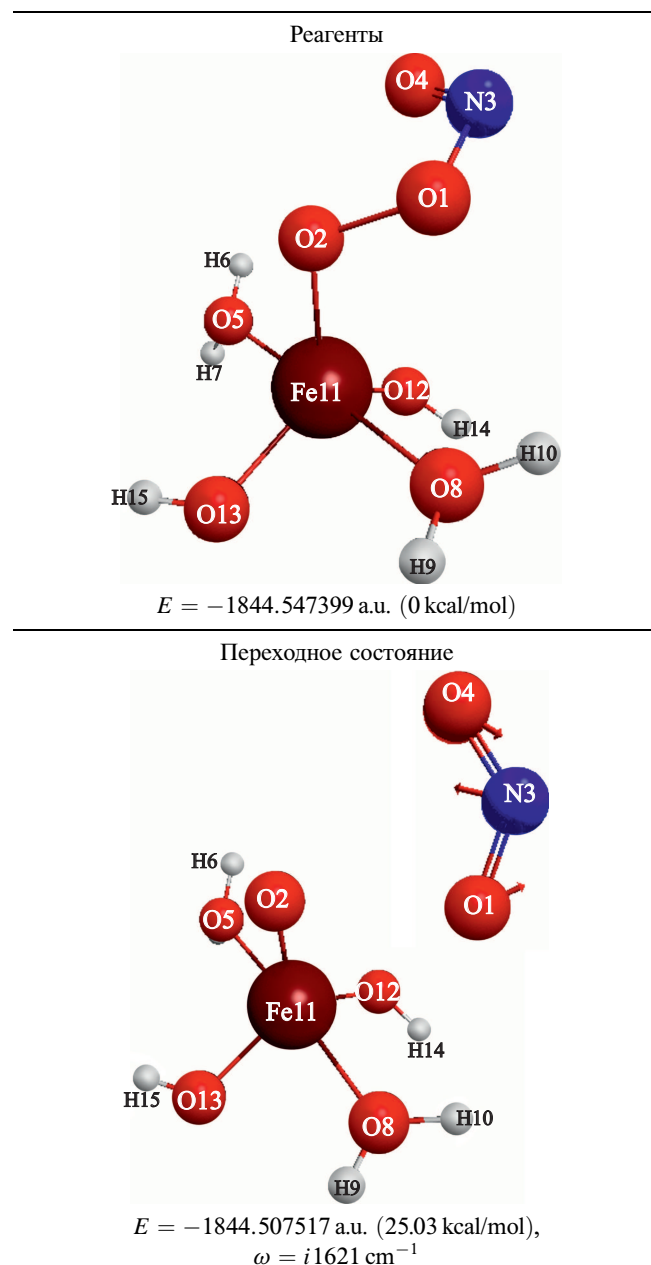
Возникает вопрос, как будут реагировать с пероксинитритом малые кластеры железа в водной среде, каковы будут продукты реакции? Эти кластеры могут возникнуть в результате разрушения эритроцитов под влиянием внешних воздействий, например вирусов. Образование относительно свободных ионов железа сопровождается их дальнейшим взаимодействием с окружающей средой, прежде всего с водой, с содержащимися в ней молекулами кислорода O_2 , а также с радикалами OH . В водных средах известны катионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В качестве модельной системы ниже выбран гидроксокомплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OONO}$.

Структура пероксинитрита рассматривалась как в газовой фазе, так и в воде в [9,10] и в дальнейшем на уровне CASSCF в различных спиновых состояниях в [11]. Пероксинитрит представляет слабосвязанную димерную структуру, в этих условиях детальный учет эффекта электронной корреляции становится особо существенным. При переходе из газовой фазы в воду происходит некоторая стабилизация системы [11]. Основная роль отводится двум молекулам воды, которые присоединяются к кислороду в группе $\text{O}-\text{O}$ пероксинитрита [4], по этой причине в состав кластера и были включены в явном виде две молекулы воды.

В газовой фазе в результате реакции аниона молекулы кислорода с оксидом азота образуется сильнейший оксидант — это пероксинитрит $[\text{NO}-\text{OO}]^-$. Структура аниона известна из квантовых расчетов [1–3] как в основном электронном состоянии (спин $S = 0$), так и в других спиновых состояниях [4], в том числе и водной среде [3,4]. Водное окружение несколько стабилизирует систему. Основная роль отводится двум молекулам воды, которые присоединяются к кислороду в группе $\text{O}-\text{O}$ пероксинитрита [4]. Основным состоянием комплекса $(\text{ONOO})^-$ является нитратный анион $[\text{NO}_3]^-$ с симметрией D_{3h} , переход в который из димерной формы пероксинитрита сопровождается значительным выделением энергии, что оказывает деструктивное воздействие на ткани организма. Однако в вакууме этот переход затруднен из-за очень высокого активационного барьера [11]. В этой статье в табл. 5 допущена ошибка: величина активационного барьера составляет $+17.99 \text{ kcal/mol}$ относительно энергии свободных фрагментов NO и O_2^- .

Взаимодействие пероксинитрита с железом в составе железопропротеинового кольца (FeP) привлекает внимание в связи с защитной реакцией бактерии туберкулеза *M. tuberculosis*. Реакция возникает в активном центре вблизи иона железа в составе FeP с участием молекулы кислорода O_2 и оксида азота NO . Структура комплекса была, в частности исследована в [12,13] на уровне неэмпирического метода многоконfigurационной теории самосогласованного поля (MCSCF). В последнее время был прослежен и путь реакции $(\text{ONOO})^- \rightarrow [\text{NO}_3]^-$, ведущей к образованию нитратного аниона, так и к другим

Таблица 2. Оптимальная геометрия точек стационарности вдоль пути реакции $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OONO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{O} \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO}_2$ по гекстетному каналу

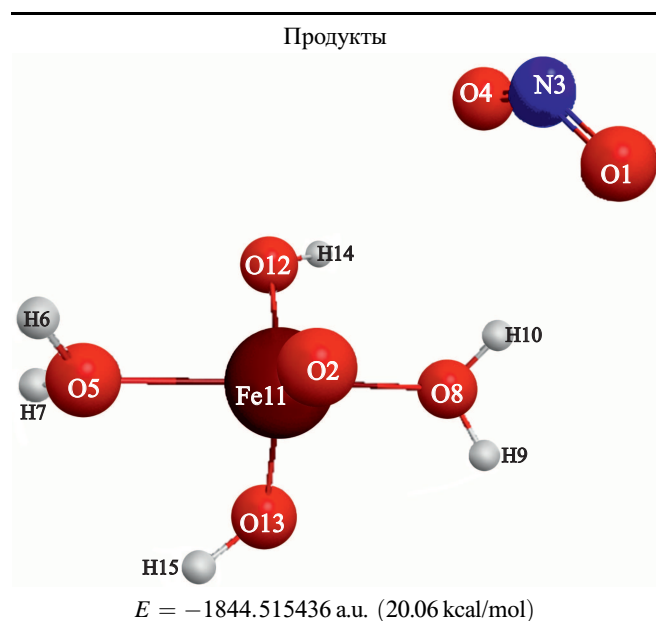


продуктам реакции, в первую очередь это диоксид азота NO_2 [7,8].

Вычислительная схема

Сопоставление характеристик процессов (это активационные барьеры, переходные состояния (TS)) в комплексе $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OONO}$ и в активном центре *M. tuberculosis* предполагает однотипность вычислительной схемы в двух задачах, в том числе учет

Таблица 2 (продолжение).

Таблица 3. Значения межатомных расстояний вдоль пути реакции $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OONO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{O} \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO}_2$

r , Å	Реагенты	Переходное состояние	Продукты
$r(\text{O1}-\text{O2})$	1.464 *	2.152	4.595
$r(\text{O1}-\text{N3})$	1.353 *	1.207 *	1.195 *
$r(\text{O2}-\text{N3})$	2.351	2.876	4.708
$r(\text{N3}-\text{O4})$	1.206 *	1.199 *	1.177 *
$r(\text{O2}-\text{Fe11})$	1.966 *	1.935 *	1.915 *

Примечание. * chemical bonds

энергии электронной корреляции, выбор базиса, что достигнуто ниже. Выбор базиса на атоме железа был описан ранее в [12,13], водная среда ниже учтена в смешанной дискретно-континуальной модели. На легких атомах был использован атомный базис aug-cc-pVDZ. Первоначально структура и характеристики комплекса рассматриваются в газовой фазе, затем расчет выполняется в водной среде в приближении поляризующегося континуума (модель PCM-SMD). Схема построения многоконфигурационной волновой функции метода CASSCF(15,14) полностью аналогична использованной ранее для активного центра гемоглобина trHbN [7,12,13]. Во всех случаях, как и ранее, рассматривалась гекстетная ($S = 2.5$) волновая функция. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программы GAMESS-US(2020) [14], для визуализации результатов расчетов использовалась программа wxMacMolPlt [15]. Величины зарядов атомов определялись по Малликену.

Результаты вычислений

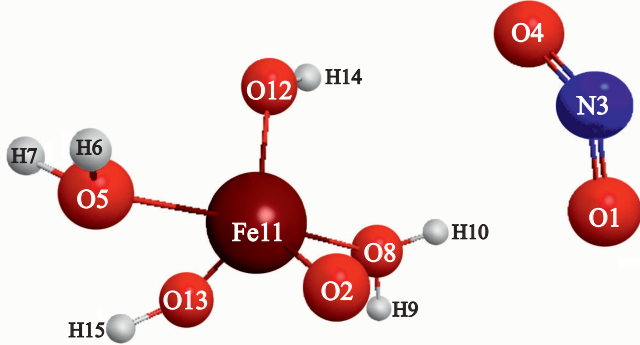
В качестве стартовой системы был выбран гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, взаимодействующий с пероксинитритом в воде, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OONO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Было выяснено, что две молекулы воды, первоначально связанные с пероксинитритной структурой, начинают координироваться к иону железа. Опуская эту стадию перегруппировки, примем ниже в качестве стартовой геометрии структуру, приведенную в табл. 1, в которой сопоставлены основные характеристики комплекса в вакууме и в воде — это геометрия, дипольные моменты, заряды на атомах и колебательные частоты. Сравнение полных энергий позволяет оценить энергию гидратации величиной порядка -29 kcal/mol. Включение в расчет растворителя приводит к разрыву водородной связи O4–H6 и незначительным изменениям длин связей и зарядов на атомах. Величина заряда на атоме железа остается примерно равной +2.7, что достаточно хорошо согласуется со степенью окисления +3.

Расчет точек стационарности вдоль пути возможной реакции выделения NO_2 выполнен для модели PCM-SMD в водном растворе. Результаты представлены в табл. 2. Реакция характеризуется хорошо выраженной точкой переходного состояния с мнимой частотой $\omega = i1621$ cm^{-1} . В табл. 3 представлено изменение межатомных расстояний вдоль пути реакции, заканчивающейся выделением диоксида азота.

Энергия активации составляет примерно 25 kcal/mol, что достаточно близко к величине 26.6 kcal/mol, полученной ранее для активного центра гемоглобина. Энергетический эффект этой эндотермической реакции в воде составляет примерно +20 kcal/mol, что также весьма близко к энергетическому эффекту на активном центре гемоглобина в точке промежуточного минимума +22.8 kcal/mol. Таким образом, замена окружения очень незначительно сказывается на энергетическом эффекте, необходимом для выделения NO_2 . Свойства продуктов реакции подробно рассмотрены в табл. 4. Обращает на себя внимание наличие в спектре колебательной частоты 1704 cm^{-1} с крайне высокой интенсивностью. Эта частота соответствует асимметричному валентному колебанию фрагмента NO_2 .

Реакции в растворе существенно отличаются от реакции в газовой фазе в том отношении, что обе подсистемы могут длительное время находиться вблизи друг друга — „топтаться на месте“. Возникает вероятность развития обратного процесса — это реакция присоединения диоксида азота к комплексу железа. Схема рассмотрения остается прежней. Анализ поверхности потенциальной энергии (PES) позволил установить некоторое промежуточное состояние, отличное от рассмотренного выше, с мнимой частотой $\omega = i59$ cm^{-1} , геометрические и энергетические его характеристики представлены в табл. 5.

Таблица 4. Свойства продуктов реакции $\text{FeO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$ в водном растворе в модели PCM-SMD

Свойства в воде	
	
Полная энергия $E = -1844.515436$ а.е. (20.06 kcal/mol)	
Заряды на атомах	
$q(\text{O1}) = -0.384, q(\text{O2}) = -0.937, q(\text{N3}) = 0.950, q(\text{O4}) = -0.563,$ $q(\text{O5}) = -0.349, q(\text{H6}) = 0.167, q(\text{H7}) = 0.173, q(\text{O8}) = -0.370,$ $q(\text{H9}) = 0.172, q(\text{H10}) = 0.179, q(\text{Fe11}) = 2.757, q(\text{O12}) = -0.961,$ $q(\text{O13}) = -0.970, q(\text{H14}) = 0.070, q(\text{H15}) = 0.065.$	
Длины связей (Å)	
$r(\text{O1O2}) = 4.595, r(\text{O1N3}) = 1.195, r(\text{N3O4}) = 1.177, r(\text{O2Fe11}) = 1.915,$ $r(\text{O8Fe11}) = 2.144, r(\text{O8H9}) = 0.949, r(\text{O8H10}) = 0.949,$ $r(\text{O5Fe11}) = 2.148, r(\text{O5H6}) = 0.950, r(\text{O5H7}) = 0.950,$ $r(\text{O12Fe11}) = 1.879, r(\text{O12H14}) = 0.944, r(\text{O13Fe11}) = 1.877, r(\text{O13H15}) = 0.944$	
Колебательные частоты, cm^{-1}	
Интенсивности ($\text{D}^2/(\text{AMU} \text{ \AA}^2)$)	
$\text{FeO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NO_2
110 (1.43), 114 (1.11), 151 (0.95), 167 (1.52), 181 (3.02), 188 (1.17), 191 (0.58), 202 (3.34), 212 (1.14), 249 (3.92), 259 (5.43), 292 (0.17), 327 (2.96), 388 (4.24), 402 (11.42), 566 (2.33), 607 (0.03), 612 (0.36), 620 (7.36), 626 (13.92), 737 (0.92), 748 (4.61), 1713 (4.35), 1725 (3.99), 4050 (4.75), 4055 (3.15), 4123 (7.51), 4130 (7.51), 4155 (3.30), 4158 (2.27)	789 (0.16), 1432 (0.22), 1704 (31.42)

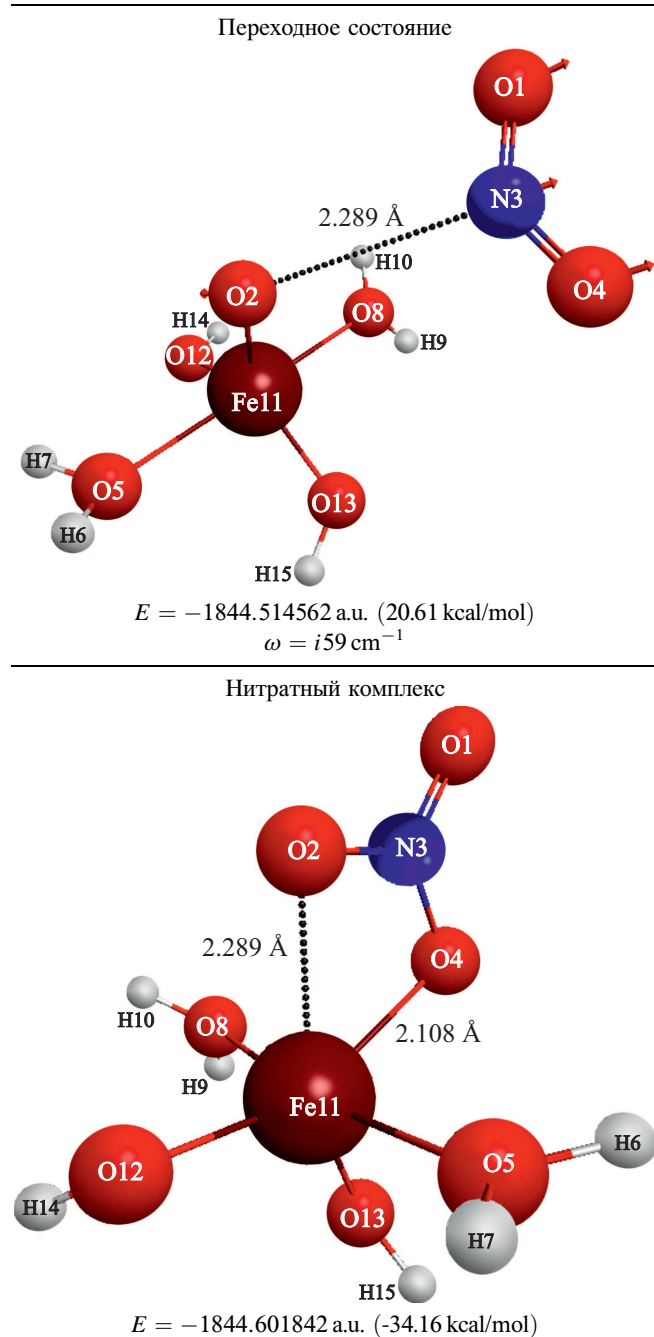
Спуск в долину продуктов ведет к приведенной в табл. 5 структуре, содержащей нитрат-анионный фрагмент. Обратим внимание на значительный энергетический эффект реакции -34.16 kcal/mol. Связанный со структурой комплекса ион железа оказывается дополнительно координирован к двум атомам кислорода O2 и O4, которые относительно легко могут совершать вращение относительно оси симметрии этого фрагмента.

Заключение

1. Реакция малых кластеров железа с пероксинитритом заканчивается образованием диоксида азота. Процесс может быть фиксирован появлением в спектре интенсивной полосы в районе частоты 1704 cm^{-1} .

2. Процесс захвата диоксида азота малыми кластерами железа заканчивается значительным выделением энер-

Таблица 5. Переходное состояние и конечный нитратный комплекс в реакции $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{O} \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ по гекстетному каналу в воде в модели PCM-SMD



гии, ведущем к деструктивному воздействию на ткани организма.

3. Появление диоксида азота, можно полагать, имитирует присутствие бактерии туберкулеза в ее активном состоянии. Что же касается энергетического эффекта, то он может быть сопоставим с воздействием сильных оксидантов.

Благодарность

Авторы с благодарностью вспоминают беседы с М.О. Буланиным по поводу биологической активности пероксинитрита в связи со статьей [11].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kurtikyan T.S., Ford P.C. // *Angew. Chem. Int.* 2006. V. 45. N 3. P. 492.
- [2] Kurtikyan T.S., Hovhannisyanyan A.A., Hakobian M.E., Patterson J.C., Iretskii A., Ford P.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. N 12. P. 3576.
- [3] Milani M., Pesce A., Ouellet Y. et al. // *J. Biol. Chem.* 2004. V. 279. N 20. P. 21520.
- [4] Crespo A., Marti M.A., Kalko S.G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 12. P. 4433.
- [5] Bidon-Chanal A., Marti M.A., Estrin D.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. N 21. P. 6782.
- [6] Marti M.A., Bidon-Chanal A., Crespo A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 5. P. 1688.
- [7] Simon K.V., Tulub A.V. // *Math. Biology and Bioinformatics.* 2020. V. 15. N 2. P. 172.
- [8] Mishra S., Meuwly M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 9. P. 2968.
- [9] Harkless J.A.W., Rodriguez J.H., Mitas L., Lester Jr. W.A. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 11. P. 4987.
- [10] Lebrero M.C.G., Perissinotti L.L., Estrin D.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. N 42. P. 9598.
- [11] Simon K.V., Tulub A.V. // *Opt. Spectrosc.* 2009. V. 107. N 1. P. 46.
- [12] Simon K.V., Tulub A.V. // *J. Structur. Chem.* 2016. V. 57. N 1. P. 14.
- [13] Simon K.V., Tulub A.V. // *Math. Biology and Bioinformatics.* 2011. V. 6. N 1. P. 23.
- [14] Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L., Datta D., De Silva N., Deustua J.E., Fedorov D.G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivancic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J., Mironov V., Nakata H., Pham B.Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S.R., Rendell A.P., Roskop L.B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M.W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., Galvez Vallejo J.L., Westheimer B., Wloch M., Xu P., Zahariev F., Gordon M.S. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. N 15. P. 154102.
- [15] Bode B.M., Gordon M.S. // *J. Mol. Graphics and Modeling.* 1998. V. 16. N 3. P. 133.