

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.35 : 544.353.2 : 001.891.57

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТНОГО
ОКРУЖЕНИЯ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
ЭТАНОЛ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2019 г. М. А. Волкова^{а,*}, И. А. Кузьмина^а, Е. Г. Одинцова^б, В. А. Шарнин^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^б Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.volkova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 14.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

С использованием метода молекулярной динамики определено число молекул этанола (EtOH) в сольватном окружении эфира 18-краун-6 (18C6) в зависимости от концентрации диметилсульфоксида (DMSO) в бинарной смеси EtOH–DMSO ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.0\text{--}0.8$ мол. доли); рассчитаны вероятности образования водородных связей (ВС), средние числа ВС и продолжительные времена жизни ВС между молекулами 18C6–EtOH, DMSO–EtOH и EtOH–EtOH. Предположено, что пересольватация макроцикла практически завершается при $\chi_{\text{DMSO}} \sim 0.6$ мол. доли. Установлено, что способность молекул EtOH к образованию ВС с 18C6, DMSO и друг с другом уменьшается с ростом концентрации DMSO в бинарной смеси. Показано, что продолжительные времена жизни ВС EtOH–DMSO выше, чем для 18C6–EtOH и EtOH–EtOH.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, сольватация, координационное число, водородная связь, эфир 18-краун-6, этанольно-диметилсульфоксидные растворители

DOI: 10.1134/S0044453719080326

Краун-эфиры аналогичны некоторым биолигандам, способным избирательно взаимодействовать с ионами металлов и нейтральными молекулами путем включения их в полость своей кольцевидной молекулы [1–4]. Данное свойство макроциклических соединений открывает широкие перспективы их использования в научных исследованиях в области химии координационных соединений [5–7], а также дает возможность применять их в хроматографии, экстракции, при разделении ионов и изотопов, в химической сенсорики, моделировании биохимических процессов и т.д. [8–11].

Процессы, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются взаимодействиями “растворитель–растворенное вещество” и “растворитель–растворитель”. В соответствии с представлениями о растворах, в окружении сольватированного иона, молекулы, ассоциата, комплекса или другой подобной частицы структура растворителя меняется по мере удаления от центра сольватируемой частицы (ядра) [12]. Отличительная особен-

ность сольваток комплексов, образующихся в смешанных растворителях, – соотношение молекул разных растворителей в сольватном окружении частицы и в массе раствора не одинаково. Поэтому определение сольватного окружения частиц – одна из важных задач при изучении сольватации в смешанных растворителях.

Интенсивное развитие новых расчетных методов, таких как молекулярно-динамическое моделирование (МД) [13–15], дает возможность детально изучить процессы, происходящие на молекулярном уровне, а именно: получить данные о сольватном окружении частиц в среде растворителей, исследовать динамику водородных связей (ВС), в которых участвует каждая молекула ансамбля в любой, произвольно выбранный момент времени и др.

Цель настоящего исследования – молекулярно-динамическое моделирование сольватного окружения молекулы эфира 18-краун-6 (18C6) в среде смешанных неводных растворителей эта-

нол–диметилсульфоксид (EtOH–DMSO) при различных концентрациях второго компонента в бинарной смеси ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.0 - 0.8$ мол. доли).

EtOH и DMSO отличаются донорно-акцепторными свойствами [16] и способностью к образованию ВС. Известно, что в спиртах сольватация эфира 18C6 осуществляется, преимущественно благодаря образованию ВС между O-донорными атомами макроцикла и атомами водорода гидроксильных групп растворителя [17]. Вопрос об участии атомов водорода метильных групп DMSO в образовании ВС остается дискуссионным [18–21]. На практике данные растворители применяются как вспомогательные вещества для улучшения растворимости медицинских препаратов, поскольку обеспечивают полярность среды, близкую к таковой в биологических объектах [22, 23].

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Классическое молекулярно-динамическое моделирование проведено в *NVT*-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS-4.5.4 [24] в полноатомном силовом поле OPLSAA [25–27].

На первом этапе моделирования создавались кубические ячейки с периодическими граничными условиями, содержащие 512 молекул индивидуального или бинарного растворителя. Количество молекул DMSO в ячейке составляло 102, 205, 307 или 410, в зависимости от состава бинарной смеси ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.2, 0.4, 0.6$ и 0.8 мол. доли соответственно). В каждом случае размеры ячейки подбирались таким образом, чтобы соответствовать экспериментальным плотностям индивидуальных или смешанных растворителей при 298 К и 1 атм [28]. После минимизации энергии и уравновешивания системы в течение 0.5 нс к молекулам растворителя определенного состава добавлялась одна молекула краун-эфира. При этом длина ребра ячеек трехкомпонентной системы корректировалась таким образом, чтобы сохранялась плотность среды, после чего проводилась минимизация энергии и выполнялось уравновешивание системы в течение 0.5 нс. Общая продолжительность моделирования систем с требуемыми параметрами температуры и плотности составила 1 нс. Для интегрирования уравнений Ньютона использовался алгоритм Верле [29] с шагом по времени 1 фс, для поддержания постоянной температуры – термостат Нозе–Хувера [30, 31], для учета дальнедействующих электростатических взаимодействий – модифицирован-

ный метод суммирования Эвальда [32, 33], для ограничения по всем длинам связей – алгоритм LINCS [34].

Исходная геометрия молекул эфира 18-краун-6 (I), этанола (II) и диметилсульфоксида (III) получена путем оптимизации в программном пакете GAUSSIAN 03 [35] с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP [36–38] с применением корреляционно-согласованного трехэкспонентного базисного набора cc-pVTZ [39]. Зарядовые характеристики молекул получены из распределения электронной плотности в рамках программы NBO 3.1 [40], входящей в состав программного комплекса GAUSSIAN 03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Информацию об относительной вероятности нахождения пары атомов (или молекул) на определенном расстоянии один от другого в зависимости от межъядерного расстояния можно получить из функций радиального распределения (ФРР). В усредненном виде в них заложена вся информация о траекториях движения каждой отдельной частицы, а также обо всех возможных молекулярных конфигурациях.

В численном моделировании существование ВС между парой молекул определяется в соответствии с заранее сформулированными критериями их образования. Одним из наиболее широко используемых критериев, который позволяет оценить взаимное расположение частиц, является геометрический критерий [41, 42]. Пороговые значения критерия R_{OO}^c и R_{OH}^c оцениваются либо экспериментально, либо по положению первых минимумов на соответствующих ФРР, и поэтому считается, что они индивидуальны для каждого вещества. Для спиртов (метанола и этанола) приняты следующие значения: $R_{\text{OO}}^c = 3.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}}^c = 2.6 \text{ \AA}$ [43, 44].

На рис. 1 приведены усредненные ФРР по всем атомам кислорода молекулы эфира 18-краун-6 и атомам водорода и кислорода молекул EtOH ($g_{\text{O(I)}-\text{H(II)}}(r)$ и $g_{\text{O(I)}-\text{O(II)}}(r)$ на рис. 1а и 1б соответственно), на рис. 2 – ФРР центров масс 18C6 и EtOH, $g_{\text{I-II}}(r)$. Сравнение положения пиков на ФРР O(I)H(II) и O(I)O(II) (рис. 1) с пороговыми значениями, определяемыми геометрическим критерием ВС [41, 42] и высот пиков при изменении состава растворителя (рис. 1), анализ областей экстремального поведения $g_{\text{I-II}}(r)$ на ближних расстояниях и областей пологого спада на удаленных расстояниях (рис. 2) позволили в пер-

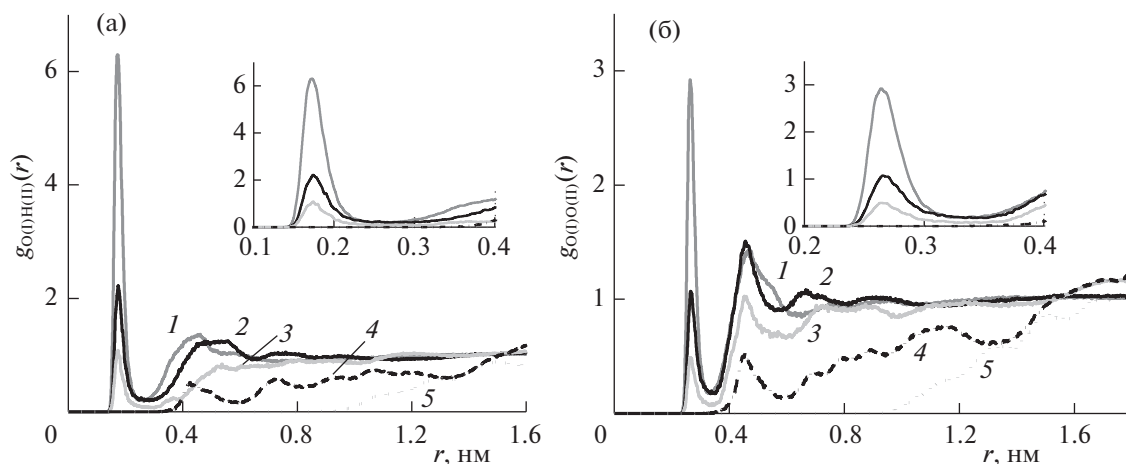


Рис 1. Атом-атомные ФРР: а) $g_{O(I)-H(II)}(r)$ и б) $g_{O(I)-O(II)}(r)$ при различных значениях χ_{DMSO} : 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8 мол. доли.

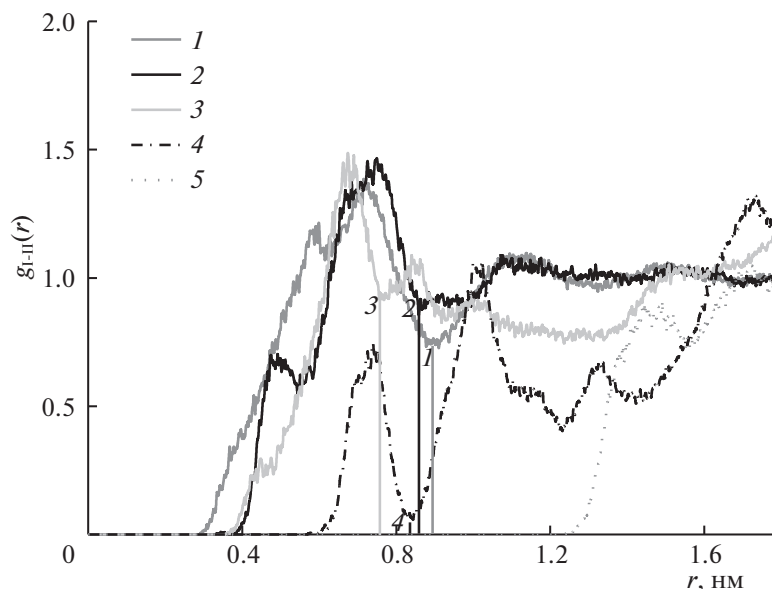


Рис. 2. ФРР “центр масс 18С6 – центр масс EtOH”, $g_{I-II}(r)$; 1–5 – см. рис. 1.

вом приближении оценить возможность образования ВС между молекулами 18С6 и EtOH при смене состава растворителя EtOH \rightarrow (EtOH–DMSO).

Как следует из рис. 1, высокая степень локализации молекул EtOH вокруг молекулы макроцикла наблюдается лишь в индивидуальном растворителе. При переходе от чистого EtOH к его смесям с DMSO уменьшаются высоты соответствующих пиков на ФРР, что связано с уменьшением количества молекул EtOH в ближнем окру-

жении молекулы 18С6 в результате процесса пересольватации.

Отсутствие пиков на ФРР O(I)H(II) и O(I)O(II) (рис. 1), а также отсутствие четко выделенных областей экстремального поведения на ближних расстояниях и областей пологого спада на удаленных расстояниях на $g_{I-II}(r)$ (рис. 2) при $\chi_{DMSO} > 0.4$ мол. доли может свидетельствовать о том, что при данном составе смешанного растворителя возможность образования ВС 18С6–EtOH стремится к нулю. На основании данных рис. 1 и

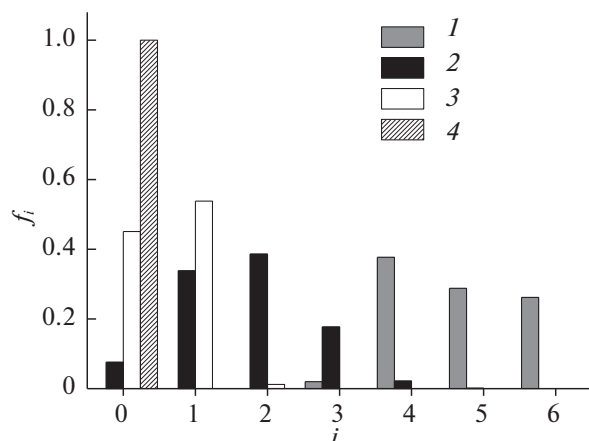


Рис. 3. Вероятности образования ВС (f_i , где $i = 0-6$) между молекулами 18С6 и EtOH в смешанных растворителях EtOH–DMSO; 1–4 – см. рис. 1.

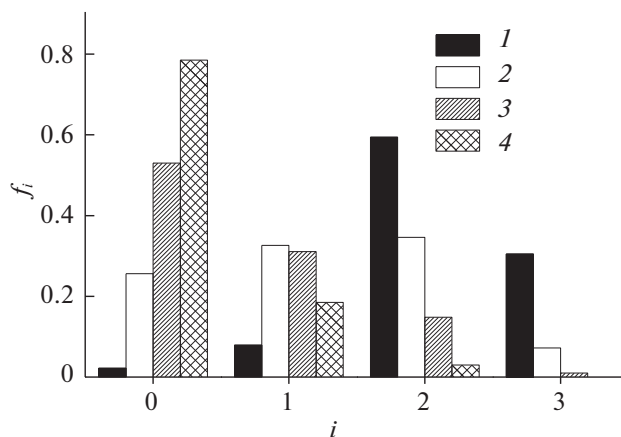


Рис. 4. Вероятности образования водородных связей (f_i , где $i = 0-3$) между молекулами DMSO = 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 (3) и 0.8 мол. доли (4).

2 можно предположить, что пересольватация эфира 18С6 практически завершается при $\chi_{\text{DMSO}} \sim 0.6$ мол. доли.

Сделанные предположения подтверждаются расчетом вероятности образования ВС между молекулами 18С6 и EtOH в бинарной этанольно-диметилсульфоксидной смеси (f_i на рис. 3, где i – это число ВС). Значения f_i определялись как отношение суммарного количества шагов, на которых было зафиксировано существование молекулы растворенного вещества в состоянии i ВС с EtOH, к общему числу шагов наблюдения.

Состав сольватного окружения 18С6 можно оценить через координационное число (КЧ), под которым понимают статистически усредненное количество частиц сорта β в сольватном окружении частицы сорта α . Средние КЧ ($n_{\text{coord}}(\text{I-II})$), характеризующие число молекул EtOH в сольват-

ном окружении 18С6 в зависимости от состава смешанного растворителя, получены интегрированием ФРП $g_{\text{I-II}}(r)$ (рис. 2) и приведены в табл. 1. Расчет $n_{\text{coord}}(\text{I-II})$ производился по формуле [45]:

$$n_{\text{coord}}(\text{I-II}) = 4\pi\rho_{\text{II}} \int_0^{r_{\text{border}}} r^2 g_{\text{I-II}}(r) dr,$$

где ρ_{II} – численная плотность EtOH в системе; r_{border} – граница первой сольватной оболочки, которая определяется как положение 1-го минимума, находящееся между областью экстремального поведения на ближних расстояниях и областью пологого спада на удаленных расстояниях на ФРП $g_{\text{I-II}}(r)$.

С использованием геометрического критерия [41, 42] рассчитаны средние числа ВС, образуемых молекулой 18-краун-6 с молекулами EtOH, входящими в сольватное окружение макроцикла ($n_{\text{HB}}(\text{I-II})$ в табл. 1).

Как следует из табл. 1, значения $n_{\text{coord}}(\text{I-II})$ изменяются от 28.79 в EtOH до 2.00 при $\chi_{\text{DMSO}} = 0.6$ мол. доли. Количество ВС 18С6–EtOH снижается от 4.58 в EtOH до 0.56 при $\chi_{\text{DMSO}} = 0.4$ мол. доли (табл. 1). При $\chi_{\text{DMSO}} > 0.4$ мол. доли ВС не образуются. Сравнение значений $n_{\text{coord}}(\text{I-II})$ и $n_{\text{HB}}(\text{I-II})$ показывает, что в образовании ВС с молекулой 18С6 участвуют не все молекулы EtOH, находящиеся в ближайшем окружении макроцикла. Это может быть обусловлено тем, что сольватация 18С6 осуществляется не только отдельными молекулами EtOH, но и молекулами спирта, связанными между собой.

Таблица 1. Средние координационные числа (n_{coord}), и средние числа ВС (n_{HB}) при значениях $\chi_{\text{DMSO}} = 0.2-0.8$ мол. доли

n_i	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
$n_{\text{coord}}(\text{I-II})$	28.79	19.14	8.13	2.00	–
$n_{\text{HB}}(\text{I-II})$	4.58	1.73	0.56	–	–
$n_{\text{HB}}(\text{III-II})$	–	2.18	1.23	0.64	0.25
$n_{\text{HB}}(\text{II-II})$	1.78	0.82	0.32	0.08	0.02

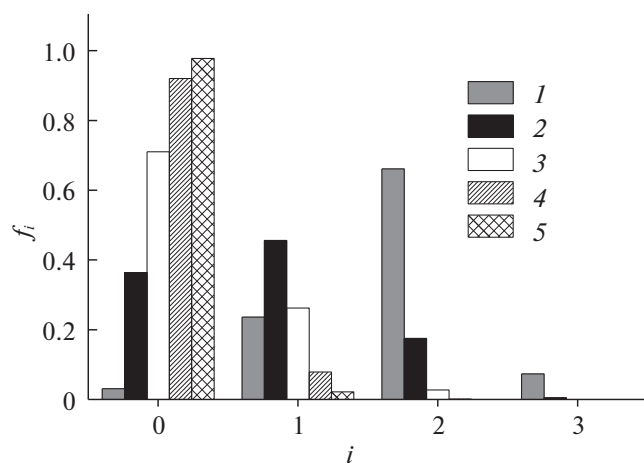


Рис. 5. Вероятности образования водородных связей (f_i , где $i = 0-3$) между молекулами этанола в системе 18C6–EtOH–DMSO при $\chi_{DMSO} = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4) и 0.8 мол. доли (5).

Согласно [20], ассоциация молекул DMSO осуществляется, преимущественно, за счет диполь-дипольного взаимодействия по атомам серы и кислорода с образованием цепочечной структуры. В работе [21] отмечено, что атомы кислорода молекулы DMSO способны к образованию ВС с молекулами воды. Наличие в молекуле спирта, как и в молекуле воды, полярной химической связи O–H, позволило предположить, что между молекулами DMSO и EtOH возможно образование ВС O...H–O.

Сделанные предположения подтверждаются расчетами вероятности образования ВС между молекулами DMSO и EtOH (рис. 4) и между молекулами спирта (рис. 5) в системе 18C6–EtOH–DMSO. Как видно из рис. 4 и 5, вероятность образования ВС DMSO–EtOH и EtOH–EtOH варьируется от 2 до 3 и от 1 до 3 соответственно в зависимости от состава бинарной смеси.

Таблица 2. Продолжительные времена жизни ВС (τ_{HB}^I , пс) при значениях $\chi_{DMSO} = 0.2-0.8$ мол. доли

τ_{HB}^I	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
$\tau_{HB}^I(I-II)$	98.82	96.75	54.25	–	–
$\tau_{HB}^I(II-II)$	41.74	42.54	50.14	52.33	56.21
$\tau_{HB}^I(III-II)$	–	134.25	142.49	147.04	160.68

Расчет средних чисел ВС между молекулами 18C6 и EtOH ($n_{HB}(I-II)$ в табл. 1), молекулами DMSO и EtOH ($n_{HB}(III-II)$ в табл. 1) и молекулами спирта ($n_{HB}(II-II)$ в табл. 1) показывает, что способность молекул EtOH образовывать ВС с 18C6, DMSO и друг с другом, уменьшается с ростом концентрации DMSO в трехкомпонентной системе. Значения $n_{HB}(III-II)$ при концентрациях DMSO от 0.2 до 0.8 мол. доли выше, чем значения $n_{HB}(II-II)$ и $n_{HB}(I-II)$. Это может быть связано с более высокой плотностью отрицательного заряда на атоме кислорода в молекуле DMSO по сравнению с таковыми в молекулах 18C6 и EtOH. Величины точечных зарядов на атомах кислорода составляют -0.961 , -0.683 и $-0.537 |e|$ в DMSO, EtOH и 18C6 соответственно.

В разное время были предложены различные подходы к расчету времени жизни ВС из данных численного эксперимента [46–48]. Широко распространены методы вычисления времен жизни ВС непосредственно из автокорреляционной функции параметра существования ВС [49, 50].

Время жизни ВС (τ_{HB}^I) [49] длится до того момента, пока какая-то из молекул-партнеров не просто разорвет ее (т.е. в данной паре молекул нарушится геометрический критерий существования связи [41, 42]), а образует при этом ВС с другой молекулой; при этом промежуточные разрывы, не сопровождающиеся образованием новой связи, не принимаются во внимание, сколько бы они не длились.

Величины τ_{HB}^I , рассчитанные для связей I–II, II–II и III–II в стандартном программном пакете GROMACS 4.5.4 [24] с использованием автокорреляционной функции параметра существования ВС, представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что ВС 18C6–EtOH и EtOH–EtOH характеризуются значительно меньшей продолжительностью существования, чем ВС DMSO–EtOH.

Таким образом, повышение содержания DMSO в бинарной смеси приводит к снижению количества молекул EtOH в сольватном окружении макроцикла от 28.79 (в чистом EtOH) до 2.00 (при $\chi_{DMSO} = 0.6$ мол. доли) и уменьшению числа ВС, образующихся между молекулами 18C6 и спирта от 4.58 (в чистом EtOH) до их полного отсутствия (при $\chi_{DMSO} > 0.4$ мол. доли).

Предполагается, что пересольватация макроцикла практически завершается при $\chi_{DMSO} \sim 0.6$ мол. доли. Установлено, что способность молекул EtOH к образованию ВС с 18C6, DMSO и друг с другом, уменьшается с ростом концентрации DMSO в бинарной смеси. Показано, что продолжительные времена жизни ВС изменяются в ряду: $\tau_{HB}^I(EtOH-EtOH) < \tau_{HB}^I(18C6-EtOH) <$

$\tau_{\text{НВ}}^1$ (DMSO–EtOH). Сделан вывод, что изменение сольватного окружения молекулы эфира 18-краун-6 определяется не только взаимодействиями “растворитель–растворенное вещество”, но и взаимодействиями “растворитель–растворитель”, причем не только молекул одного сорта.

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук Валентине Евгеньевне Петренко – старшему научному сотруднику Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН за консультативную помощь при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pedersen C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 26. P. 7017. doi: 10.1021/ja01002a035
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. 363 с.
3. Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Т. 1. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 480 с.
4. Davis F., Higson S. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. 596 p.
5. Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. // Ch. 1 in Monograph “Glycine. Biosynthesis, Physiological Functions and Commercial Uses” / Ed. by W. Vojak. New York: Nova Science Pub. Inc. 2013. P. 1–33.
6. Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. // Ch. 5 in Monograph “Advances in Chemistry Research”. V. 22 / Ed. by J.C. Taylor. New York: Nova Science Pub. Inc. 2014. P. 127–157.
7. Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Volkova M.A. et al. // Ch. 7 in Monograph “Advances in Chemistry Research”. V. 33. Ed. by J.C. Taylor. New York: Nova Science Pub. Inc. 2016. P. 205–223.
8. Цивадзе А. Ю., Жилов В. И., Демин С. В. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 243.
9. Richens D.A., Simpson D., Peterson S. et al. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1016. P. 155. doi: 10.1016/S0021-9673(03)01330-X
10. Gokel G.W., Leevy W.M., Weber M.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2723. doi: 10.1021/cr020080k
11. Kakhki R.M.Z., Rounaghi G. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. N 7. P. 3169. doi: 10.1021/jc200220d
12. Крестов Г. А. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 6. С. 70.
13. Товбин Ю. К. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. 334 с.
14. Virk A.S., Stait-Gardner T., Willis S.A. et al. // Front. Phys. 2015. V. 3. doi: 10.3389/fphy.2015.00001
15. Horowitz S., Trievel R.C. // J. Biol. Chem. 2012. V. 287. № 50. P. 41576. doi: 10.1074/jbc.r112.418574
16. Фалков Ю. А. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.
17. Баранников В. П., Гусейнов С. С., Вьюгин А. И. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 3. С. 163.
18. Fuchs R., McCravy G.E., Bloomfield J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 20. P. 4281. doi: 10.1021/ja01481a043
19. Safford G.J., Schaffer P.C., Leung P.S. et al. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 5. P. 2140. doi: 10.1063/1.1671344
20. Arey R.L. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3358. doi: 10.1021/j100855a061
21. Верстаков Е. С., Ястремский П. С., Кесслер Ю. М. и др. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 5. С. 91.
22. Гулякин И. Д., Оборотова Н. А., Печенников В. М. // Химико-фармацевтич. журн. 2014. Т. 48. № 3. С. 46.
23. Цицуашвили М. Д., Павлова С. И., Албегова Д. З., Козлов И. Г. // Международный журнал по иммунореабилитации (Int. J. Immunorehabilitation). 2010. Т. 12. № 2. С. 105a.
24. Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C. GROMACS-4.5.4 // Sweden. 2001–2010. <http://www.gromacs.org>
25. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11225.
26. Zwier M.C., Kaus J.W., Chong L.T. // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 1189. doi: 10.1021/ct100626x
27. Borin I.A., Skaf M.S. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6412. doi: 10.1063/1.478544
28. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с. ISBN 5-7245-0039-6
29. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. L.: Clarendon Press, 1987.
30. Nose S. // Mol. Phys. 1984. V. 52. № 2. P. 255.
31. Hoover W.G. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. № 3. P. 1695.
32. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
33. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // *Idid*. 1995. V. 103. P. 8577.
34. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463.
35. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, Revision B.03* // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
36. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345.
37. Hehre W.J., Ditchfield K., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2257.
38. Dill J.D., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 7. P. 2921.
39. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
40. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E. et al. // QCPE Bull. V. 10. 1990. P. 58.

41. *Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 8. P. 1619. doi:10.1351/PAC-REP-10-01-01
42. *Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 8. P. 1637. doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02
43. *Guardia E., Marti J., Padro J.A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2002. V. 96–97. P. 3.
44. *Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 19. P. 4934.
45. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
46. *Маленков Г.Г., Тытик Д.Л.* Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996. 204 с.
47. *Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.М., Гривцов А.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1987. Т. 28. № 2. С. 81.
48. *Волошин В.В., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* // *Там же.* 2007. Т. 48. № 6. С. 1133.
49. *Rapaport D.C.* // *Mol. Phys.* 1983. V. 50. № 5. P. 1151.
50. *Антипова М.Л., Петренко В.Е.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1196.