

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 543.54;544.723;544.169

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ ИЗ ГАЗА И ЖИДКОСТИ

© 2020 г. Д. Д. Матюшин¹, *, А. Н. Уклеина¹, А. К. Буряк¹

¹ФГБУ науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: dm.matiushin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 04.03.2019 г.

Выполнено сравнительное изучение адсорбции серий изомеров алкилбензолов, алкилфенолов, алканов на углеродных сорбентах из газа и из жидкой фазы с использованием расширенного варианта метода молекулярно-статистических расчетов. При моделировании учитывалась конформационная нежесткость молекул. Показано, что данный метод позволяет удовлетворительно оценивать соотношения адсорбционных характеристик изомеров углеводородов на графитированной термической саже из газовой фазы. В случае адсорбции из жидкой фазы на пористом графитированном углероде также учитывались влияние растворителя и поляризуемости поверхности сорбента заряженными центрами молекулы сорбата. Продемонстрировано, что для правильного предсказания соотношения величин констант Генри для адсорбции из растворов изомеров алкилфенолов и алкилбензолов необходимо учитывать оба этих фактора.

Ключевые слова: молекулярно-статистический метод, хроматография, адсорбция, углеродные сорбенты, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044185619060214

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы множество научных публикаций посвящено физикохимии взаимодействия органических молекул с поверхностями углеродных материалов [1–3]. Эта проблема важна с разных точек зрения: использование углеродных материалов как адсорбентов в различных областях химии, в том числе для химического анализа; использование различных форм углерода в качестве инертных конструкционных материалов. Зачастую одни и те же подходы могут быть применены к исследованию как графитоподобных углеродных материалов, так и углеродных наночастиц: фуллеренов и нанотрубок.

Хроматография является не только методом анализа и разделения химических соединений, но и методом изучения адсорбционных явлений на поверхности неподвижной фазы, т.е. объектом изучения в этом случае служат не разделяемые вещества, а сама неподвижная фаза [4, 5]. Такой метод особенно часто применяется именно для углеродных сорбентов, в том числе для графитированных саж [5, 6], углеродных нанотрубок, фуллеренов [6, 7], активных углей [8], а также для других полимерных и неорганических материалов [4].

С другой стороны, углеродные сорбенты в аналитической хроматографии обладают значительными преимуществами по сравнению с другими видами неподвижных фаз [9]. Так, например, возможно обеспечить лучшее разделение изомеров и соединений с близкой физико-химической природой, но отличающихся геометрическим строением [10, 11].

К теоретическим методам моделирования адсорбции на углеродных поверхностях относятся квантово-химические методы и методы классической молекулярной динамики. Для количественной оценки константы адсорбции (а не детального изучения физико-химической природы взаимодействий) хорошо подходят методы классической молекулярной динамики, в том числе молекулярно-статистический метод [12], применявшийся раньше для оценки параметров адсорбционного равновесия [12–15]. Эти методы основаны на атом-атомном приближении, т.е. на рассмотрении взаимодействий между точечными атомами без явного учета квантовых эффектов и электронной структуры.

Традиционный вариант молекулярно-статистического метода рассматривает молекулы в жестком приближении, без учета конформационной

подвижности. Однако возможен и расчет для жестких молекул с применением алгоритма Метрополиса [16] для перебора конформаций.

Молекулярно-статистический метод чрезвычайно не требователен к вычислительным ресурсам. Метод хорошо изучен и часто применяется именно к хроматографии на углеродных сорбентах. Однако данный способ не позволяет напрямую учитывать влияние растворителя, а применение явной модели растворителя (рассмотрения в атом-атомном приближении значительного количества молекул растворителя) приводит к радикальному усложнению расчетов. В связи с этим представляется перспективным рассмотреть модель неявного учета растворителя на основе расчета доступной поверхности молекулы [17], без рассмотрения множества молекул в атом-атомном приближении.

Целью данной работы является теоретическое изучение адсорбции изомерных соединений на углеродных сорбентах из жидкой и газовой фазы. Изучено влияние различных факторов на относительную величину константы адсорбции. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными по хроматографическому удерживанию на графитированной термической саже (ГТС) в условиях газовой хроматографии и пористом графитированном углероде (ПГУ) в условиях жидкостной хроматографии. Данные сорбенты обладают однородной поверхностью, содержащей сравнительно немного функциональных групп и дефектов, и часто служат модельными сорбентами при изучении адсорбции на поверхности, образованной sp^2 -гибридизированными атомами углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использованы экспериментальные данные по удерживанию на ГТС из литературных источников: для изомеров бутилбензола из работы [18] (приведены индексы удерживания, измеренные при различных температурах), для изооктанов из работы [19] (приведена хроматограмма при 150°C), для адсорбции алкилфенолов и алкилбензолов из жидкой фазы из работы [20]. Экспериментальные данные по удерживанию в условиях жидкостной хроматографии получены на колонке с пористым графитированным углеродом в изократическом режиме. В качестве элюента использовался гептан.

Расчет производился следующим образом. Взаимодействие сорбата и однородной поверхности графита описывалось атом-атомными потенциалами в форме Леннард-Джонса с параметрами из работы [21], с использованием указанных в этой работе правил смешивания. Для атомов углерода с поверхности ГТС использовались параметры

$\epsilon = 0.295$ кДж/моль; $r = 1.908$ Å. Энергия рассчитывалась в приближении, обычном для молекулярно-статистического метода [13]. Поверхность предполагалась плоской, однородной и равномерно заполненной атомами графита [22]. В тех расчетах, когда поверхность предполагалась незаряженной, использовался потенциал, аналитически проинтегрированный по бесконечной двумерной поверхности:

$$\Phi_{\text{vaw}} = \vartheta \pi \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2d^4} A_i \xi \left(\frac{z_i}{d}, 4 \right) - \frac{1}{2d^{10}} B_i \xi \left(\frac{z_i}{d}, 10 \right), \quad (1)$$

где d – расстояние между слоями графита, N – количество атомов в молекуле, ϑ – плотность расположения атомов углерода на поверхности, A_i , B_i – параметры взаимодействия для i -го атома, z_i – расстояние i -го атома от плоскости графита. Когда учитывалась поляризация, энергии межмолекулярных взаимодействий в явном виде суммировались по всем парам атомов. Константа Генри для каждой конформации записывалась в виде:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2kT}{\Phi_z''} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \sin \Theta d\Theta d\Psi, \quad (2)$$

здесь Φ – полная энергия взаимодействия сорбат-сорбент, Θ , Ψ – углы Эйлера вращения молекулы по отношению к поверхности сорбента, T – температура, k – константа Больцмана.

Выполнялся перебор конформаций посредством алгоритма Метрополиса [16]. Произвольные шаги включали в себя поворот молекулы вокруг произвольной связи, перемещение произвольного атома (до 0.1 Å) и изменение длины произвольной связи (до 0.1 Å) с вероятностями 0.25, 0.5, 0.25, соответственно.

Интегрирование по углам внутреннего вращения выполнялось методом Монте-Карло, с равномерным распределением значений переменных от $-\pi$ до π . Таким образом, константа Генри записывалась как:

$$K_1 = \frac{1}{N_{\text{step}}} \sum_{i=1}^{i=N} \left(\left(\frac{2kT}{\Phi_z''} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \right), \quad (3)$$

где N_{step} – количество шагов алгоритма Монте-Карло. При этом углы Эйлера распределены равномерно, а внутренние переменные распределены термодинамически, посредством алгоритма Метрополиса.

Внутренняя энергия конформаций, необходимая для применения алгоритма Метрополиса, рассчитывалась с использованием параметров взаимодействий MMFF94 [23] и соответствующих правил. Кулоновские взаимодействия учитывались в приближении точечных зарядов, заряды на атомах присваивались на основании обычных для MMFF94 эмпирических формул [24].

Дополнительно в некоторых расчетах учитывалась поляризация атомов сорбента зарядами атомов сорбата. При этом использовалась нейтральная модель точечных наведенных диполей [25]. Энергия взаимодействия для каждого из атомов сорбента оценивалась так:

$$\Phi_{\text{pol}} = \vec{\mu} \cdot \vec{E} = (\alpha \cdot \vec{E}) = \alpha E^2 = \alpha \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{k Q_n r_n}{r_n^3} \right)^2, \quad (4)$$

где α – коэффициент поляризуемости, принимали равным 1.0 \AA^3 [26], k – постоянная кулоновского взаимодействия, E – электрическое поле, Q_n – заряд n -ого атома сорбата, r_n – расстояние от n -ого атома сорбата до данного атома сорбента.

Учет влияния растворителя велся по модели SASA [17] (расчет поверхности, доступной для растворителя). Энергия взаимодействия сорбата и растворителя и сорбента и растворителя принималась равной:

$$\Phi_{\text{solv}} = E \sigma_i A_i, \quad (5)$$

где A_i – площадь i -ого атома, доступная для растворителя, $\sigma_i = -0.01$ (ккал/(моль \AA)) – коэффициент, характеризующий сольватацию данного атома. Значение выбрано в результате предварительной серии расчетов по оценке энергии сольватации, и носит ориентировочный характер. Доступная поверхность оценивалась по алгоритму из работы [27], радиус молекулы растворителя принимался равным 2.0 \AA , что приблизительно соответствует толщине алкильной цепи.

Таким образом, суммарная энергия системы на каждом шаге выражалась (для расчета с учетом влияния поляризации и растворителя) как:

$$\Phi = \Phi_{\text{vdW}} + \Phi_{\text{pol}} + \Phi_{\text{solv}} \quad (6)$$

В тех случаях, когда поляризацией пренебрегали, а адсорбция велась из газовой фазы, последние два члена уравнения (6) отсутствовали.

Все расчеты выполнялись при помощи собственного программного обеспечения и собственной имплементации MMFF94, которая была предварительно протестирована с помощью тестового набора MMFF94 Validation Suite [28]. Для каждой молекулы выполнялось не менее 10000000 шагов алгоритма Метрополиса, изменения результата при дальнейшем увеличении числа шагов составляли не более 0.05 в единицах логарифма константы Генри адсорбции ($\ln K_1$).

Адсорбция рассматривалась только в области Генри при предельно малых заполнениях поверхности. Расчеты для газовой фазы выполнялись для 423 К, для жидкости – при 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты молекулярно-статистического расчета логарифмов кон-

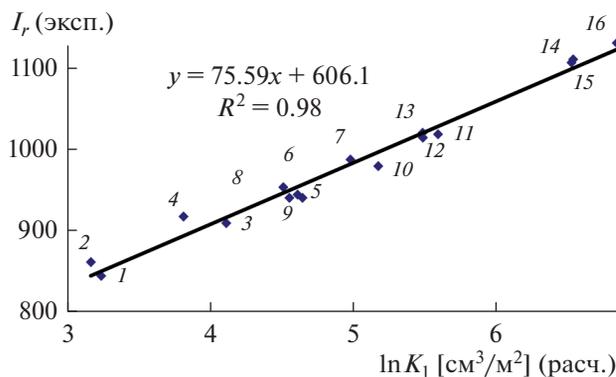


Рис. 1. Корреляционная зависимость между экспериментальными индексами удерживания I_r и теоретически рассчитанными константами Генри адсорбции $\ln K_1$ [$\text{см}^3/\text{м}^2$] на графитированной термической саже.

стант Генри адсорбции для всех рассмотренных изомеров бутилбензола и индексы удерживания на ГТС. Экспериментальное [18] определение индексов удерживания выполнялось при разных температурах, все расчеты выполнялись для 150°C . Выполнение расчетов для одной температуры необходимо, чтобы получить данные для разных соединений, сравнимые между собой.

Корреляционная зависимость между индексами удерживания и рассчитанными константами Генри приведена на рис. 1. Зависимость описывается уравнением (7):

$$I_r = 75.59 \ln K_1 + 606.1 \quad (7)$$

Коэффициент корреляции составляет 0.98. Среднеквадратичное отклонение между индексами, рассчитанными по уравнению (7), и экспериментальными составляет 11.5 в единицах индексов удерживания.

Кроме алкилбензолов были рассмотрены и изооктаны. В табл. 2 приведены рассчитанные константы Генри адсорбции для ряда изомеров октана и логарифмы коэффициентов удерживания для этих веществ. Соответствующая корреляционная зависимость описывается уравнением (8):

$$\ln k = 1.036 \ln K_1 - 0.217 \quad (8)$$

Коэффициент корреляции составляет 0.98. По неустановленным причинам, экспериментальный коэффициент удерживания для 2,4-диметилгексана значительно (на 0.36) отличается от рассчитанного по уравнению (2).

Данное различие не может быть объяснено случайной погрешностью в соответствии с критерием Шапиро–Уилка [29] (доверительная вероятность 95%). Разница между вычисленными и измеренными характеристиками удерживания для остальных соединений подчиняется нормальному закону, в то же время для этого соединения она

Таблица 1. Экспериментально измеренные индексы удерживания Ковача изомеров бутилбензола на ГТС (I_p) и рассчитанные константы Генри адсорбции ($\ln K_1$ [$\text{см}^3/\text{м}^2$])

N	Наименование	$\ln K_1$ [$\text{см}^3/\text{м}^2$], расч.	I_p , эксп.
1	трет-Бутилбензол	3.24	845
2	втор-Бутилбензол	3.17	862
3	Изобутилбензол	4.11	910
4	1-Метил-4-изопропилбензол	3.81	918
5	1,3-Диэтилбензол	4.55	941
6	н-Бутилбензол	4.61	945
7	1-Метил-4-н-пропилбензол	4.98	988
8	1,4-Диэтилбензол	4.51	954
9	1,2-Диэтилбензол	4.64	941
10	1-Метил-2-н-пропилбензол	5.17	980
11	1,4-Диметил-2-этилбензол	5.59	1019
12	1,3-Диметил-4-этилбензол	5.48	1015
13	1,2-Диметил-4-этилбензол	5.48	1021
14	1,2,4,5-Тетраметилбензол	6.53	1111
15	1,2,3,5-Тетраметилбензол	6.52	1107
16	1,2,3,4-Тетраметилбензол	6.84	1131

Таблица 2. Экспериментально измеренные [19] индексы удерживания изомеров октана на ГТС при 150°C ($\ln k$) и рассчитанные константы Генри адсорбции ($\ln K_1$ [$\text{см}^3/\text{м}^2$])

Наименование	$\ln k$, эксп.	$\ln K_1$ [$\text{см}^3/\text{м}^2$], расч.
2,2,3,3-Тетраметилбутан	1.02	0.91
2,2,3-Триметилпентан	1.84	1.68
2,2,4-Триметилпентан	1.91	1.76
3-Метил-3-этилпентан	2.03	1.81
2,3,4-Триметилпентан	2.06	1.88
3,3-Диметилгексан	2.18	1.94
2,2-Диметилгексан	2.26	2.02
2,4-Диметилгексан	2.34	2.56
3,4-Диметилгексан (диастереомер)	2.39	2.19
3,4-Диметилгексан (диастереомер)	2.43	2.24
3-Этилгексан	2.64	2.58
2,5-Диметилгексан	2.72	2.54
4-Метилгептан	2.86	2.75
3-Метилгептан	2.92	2.80
2-Метилгептан	3.05	2.98

более чем в 30 раз превосходит среднеквадратичное отклонение. Причина этого отличия неизвестна, это может быть связано с ошибкой в экспериментальных данных (пик на хроматограмме неверно соотношен с данным соединением).

Корреляционная зависимость между вычисленными и измеренными характеристиками с исключенным 2,4-диметилгексаном приведена на рис. 2. Коэффициент корреляции составляет 0.99.

Следует отметить, что разделение изооктанов, описанное в работе [19], производилось не с ис-

пользованием обычной набивной или микронабивной колонки с ГТС, а на капиллярной колонке с пористым слоем ГТС. Механизм разделения и порядок элюирования соединений для таких колонок может отличаться от такого на микронабивных колонах из-за применения органических клеящих материалов для нанесения ГТС на внутреннюю поверхность капилляра.

Показано, что для алканов и алкилбензолов на ГТС метод предсказания позволяет достаточно надежно предсказывать порядок элюирования

изомеров и сравнительные величины адсорбции, однако для соединений, константы адсорбции которых очень близки между собой, точность этого метода не всегда достаточна.

Кроме адсорбции из газовой фазы на ГТС, рассмотрена и адсорбция из жидкости на ПГУ. Данный сорбент, как считается [9, 10], достаточно близок по структуре к ГТС, и его поверхность так же представляет собой достаточно однородную поверхность графитового слоя. Однако при рассмотрении адсорбции из жидкой фазы, кроме взаимодействия сорбата-сорбент, важно также учитывать взаимодействие сорбата и сорбента с элюентом.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные и результаты расчета адсорбции из жидкой фазы, выполненные с учетом различных факторов: взаимодействия сорбата с растворителем и поляризации сорбента. Расчет без учета растворителя выполнялся так, словно рассматривается адсорбция из газовой фазы. Также приведены коэффициенты корреляции в соответствующих корреляционных уравнениях. Правильный порядок элюирования в каждой из групп изомеров, а также наилучший коэффициент корреляции, наблюдается при учете обоих факторов.

В предыдущих публикациях [30–32] рассматривалось непосредственное применение молекулярно-статистического метода (без учета растворителя) для предсказания порядка элюирования (соотношения величин констант адсорбции между собой) изомеров и рядов одноподобных соединений. Предполагалось, что характер взаимодействия

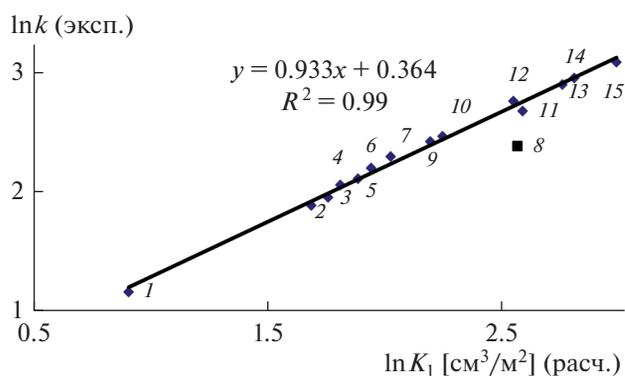


Рис. 2. Корреляционная зависимость экспериментально измеренных [19] коэффициентов удерживания изомеров октана на ГТС ($\ln k$) и рассчитанных констант Генри адсорбции ($\ln K_1$ [cm^3/m^2]). При построении линейной корреляции 2,4-диметилгексан (номер 8) не учтен. Данные подписаны в соответствии с табл. 2.

схожих соединений с растворителем примерно одинаков и основное влияние оказывает взаимодействие с поверхностью, которое можно грубо оценить и рассчитать *in vacuo*.

Однако, как следует из табл. 3, только учет обоих факторов одновременно – поляризуемости поверхности графита и взаимодействия с растворителем, приводит к удовлетворительному предсказанию соотношения величин адсорбции (и соответственно, порядка элюирования изомеров в условиях жидкостной хроматографии).

Таблица 3. Экспериментально измеренные коэффициенты удерживания и рассчитанные с учетом различных факторов константы Генри адсорбции из жидкой фазы на пористом графитированном углероде. I – без учета растворителя и поляризации, II – с учетом поляризации сорбента, III – с учетом растворителя, IV – с учетом обоих факторов

Соединение	lgk	$\ln K_1$ [cm^3/m^2]			
		I	II	III	IV
п-Крезол	0.46	4.34	5.52	-0.65	0.89
4-Этилфенол	0.28	4.99	6.44	0.04	1.47
4-н-Пропилфенол	0.31	5.52	6.79	0.68	2.38
2-Изопропилфенол	-0.17	4.61	6.50	-0.57	1.00
2-трет-Бутилфенол	-0.42	4.95	6.04	0.26	1.02
4-трет-Бутилфенол	-0.02	5.85	6.48	0.12	1.67
Карвакрол	-0.19	5.29	6.67	-0.43	0.35
Тимол	-0.15	5.50	7.45	-0.08	0.44
Толуол	-0.79	3.14	4.08	-1.93	-1.20
о-Ксиллол	-0.43	4.77	6.02	-0.81	-0.19
м-Ксиллол	-0.67	4.90	5.75	-1.58	-0.98
п-Ксиллол	-0.66	5.13	5.56	-2.04	-0.88
Коэффициент корреляции		0.13	0.26	0.52	0.71

Следует отметить, что абсолютные значения констант Генри очень сильно отличаются при расчете с учетом и без учета растворителя – сольватация молекулы растворителем очень значительно сдвигает влево адсорбционное равновесие. Также наблюдается значительная разница при учете поляризуемости и при его отсутствии. Однако точные (а не относительные) значения констант Генри сложно сравнивать с экспериментом ввиду отсутствия таких экспериментальных данных в большинстве работ, а также ввиду того, что точные параметры колонки и сорбента зачастую неизвестны, что делает затруднительным определение абсолютных величин констант Генри адсорбции.

ВЫВОДЫ

Изучена применимость молекулярно-статистического метода к сравнительному изучению адсорбции на углеродных сорбентах (ГТС и ПГУ) изомеров алкилбензолов, алкилфенолов и алканов. Впервые показано, что молекулярно-статистический метод с учетом внутреннего вращения позволяет достаточно эффективно оценивать порядок элюирования из хроматографической колонки изомеров, содержащих длинные алкильные цепи. Показана возможность расширения молекулярно-статистического метода на случай адсорбции из жидкой фазы при условии учета взаимодействия с растворителем и поляризуемости сорбента.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 14 П (ранее N 36 П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apul O.G., Karanfil T.* // Water Research. 2015. V. 68. P. 34–55.
2. *Wang Y., Chen J., Tang W., Xia D., Liang Y., Li X.* // Chemosphere. 2019. V. @. № 1. P. 79–84.
3. *Wang H., Wang B., Li J., Zhu T.* // Separation and Purification Technology 2019. V. 209. № 1. P. 535–541.
4. *Mohammadi-Jam S., Waters K.E.* // Advances in colloid and interface science. 2014. V. 212. P. 21–44.
5. *Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. № 6. P. 605–626. [Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551.]
6. *Papirer E., Brendle E., Ozil F., Balard H.* // Carbon. 1999. V. 37. № 8. P. 1265–1274.
7. *Menzel R., Bismarck A., Shaffer M.S.P.* // Carbon. 2012. V. 50. № 10. P. 3416–3421.
8. *Wang W., Hua Q., Sha Y., Wu D., Zheng S., Liu B.* // Talanta. 2013. V. 112. P. 69–72.
9. *West C., Elfakir C., Lafosse M.* // J. Chromatography A. 2010. V. 1217. № 19. P. 3201–3216.
10. *Pereira L.* // J. Liquid Chromatography & Related Technologies®. 2008. V. 31. № 11–12. P. 1687–1731.
11. *Gundersen J.L.* // J. Chromatography A. 2001. V. 914. № 1–2. P. 161–166.
12. *Buryak A.K.* // Russian Chemical Reviews. 2002. V. 71. № 8. P. 695–706. [Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 799–800.]
13. *Kiselev A.V., Poshkus D.P., Grumadas A.J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1979. V. 75. P. 1288–1300.
14. *Comer J., Chen R., Poblete H., Vergara-Jaque A., Riviere J.E.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 12. P. 11761–11774.
15. *Zeng Y., Do D.D., Nicholson D.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 14. P. 4196–4204.
16. *Beichl I., Sullivan F.* // Computing in Science & Engineering. 2000. V. 2. № 1. P. 65.
17. *Ferrara P., Apostolakis J., Caflisch A.* // Proteins: Structure, Function and Genetics. 2002. V. 46. № 1. P. 24–33.
18. *Engewald W., Wennrich L., Pörschmann J.* // Chromatographia. 1978. V. 11 № 8. P. 434–439.
19. *Welsch T., Engewald W., Poerschmann J.* // J. Chromatography A. 1978. V. 148. № 1. P. 143–149.
20. *Kaliskan R., Osmiaowski K., Bassler B.J., Hartwick R.A.* // J. Chromatography A. 1990. V. 499. P. 333–344.
21. *Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A.* // J. Computational Chemistry. 2004. V. 25. № 9. P. 1157–1174.
22. *Steele W.A.* // Surface Science. 1973. V. 36. № 1. P. 317–352.
23. *Halgren T.A.* // J. Computational Chemistry. 1996. V. 17. № 5–6. P. 490–519.
24. *Halgren T.A.* // J. Computational Chemistry. 1996. V. 17. № 5–6. P. 520–552.
25. *Jorgensen W.L., McDonald N.A., Selmi M., Rablen P.R.* // J. American Chemical Society. 1995. V. 117. № 47. P. 11809–11810.
26. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Physical Chemistry. 1987. V. 91. № 24. P. 6269–6271.
27. *Hasel W., Hendrickson T.F., Still W.C.* // Tetrahedron Computer Methodology. 1988. V. 1. № 2. P. 103–116.
28. <http://www.ccl.net/ccl/data/MMFF94/> (проверено 23.04.2018).
29. *Kobayashi K., Pillai K.S.* A Handbook of Applied Statistics in Pharmacology. Boca Raton: CRC Press. 2012. P. 230.
30. *Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. V. 383. № 1–3. P. 73–79.
31. *Kuznetsova E.S., Ul'yanov A.V., Buryak A.K.* // Protection of Metals. 2008. Vol. 44. № 3. P. 241–247. [Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 260–266.]
32. *Milyushkin A.L., Laktyushina A.A., Buryak A.K.* // Russian Chemical Bulletin. 2017. Vol. 66. № 1. P. 56–61. [Милюшкин А.Л., Лактюшина А.А., Буряк А.К. // Известия академии наук. Серия химическая. 2017. Т. 66. № 1. С. 56–61.]