

Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ДИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЦИС-ИЗОМЕРОВ МОНОЕНОВЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

В данной работе были изучены особенности димеризации моноеновых карбоновых кислот. В рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров, а также их абсолютные энтропии. На основе оптимизированных структур мономеров были построены димеры трех типов, для которых были рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) димеризации. Показано, что самопроизвольная димеризация кислот начинается с $\Delta = 12$ при $\omega = 12-13$ атомов углерода ($n = 24-25$ атомов), $\Delta = 13 \frac{3}{4}$ 8-9 атомов (21-22 атома), $\Delta = 14 \frac{3}{4}$ 10-11 атомов (24-25 атомов), $\Delta = 15 \frac{3}{4}$ 6-7 атома (21-22 атома).

Введение

Жирные карбоновые кислоты с длиной углеводородного радикала от 12 до 24 атомов углерода (наиболее распространены кислоты с длиной радикала 16-18 атомов углерода) входят в состав жирных цепей фосфолипидов и гликолипидов [1–2]. Они являются структурными компонентами большинства липидов. В основном это одноосновные кислоты. Благодаря длинному неполярному углеводородному радикалу этих кислот большинство липидов практически нерастворимы в воде. Все природные кислоты, как правило, состоят из четного числа атомов углерода, наиболее часто - 16 или 18. Углеводородный радикал может быть как насыщенным, так и ненасыщенным (одна и более двойных связей). В растениях и животных ненасыщенные кислоты встречаются в два раза чаще, чем насыщенные. Двойная связь ненасыщенных кислот чаще всего расположена между 9 и 10 атомами углерода. Интересно то, что в природных кислотах не встречаются сопряженные двойные связи; между ними должна находиться хотя бы одна метиленовая группа.

Известно, что структура молекулярных мембран обеспечивается преимущественно фосфолипидами, которые, как и любое дифильное соединение состоят из гидрофобного и гидрофильного участков. В результате в водных растворах такие молекулы образуют двойной слой с обращенными в водную фазу гидрофильными фрагментами и обращенными друг к другу объемными гидрофобными радикалами. Они имеют тенденцию к самопроизвольному сворачиванию в сферические микрочастицы (липосомы). Именно такие двойные слои образуют основу клеточной мембраны [2].

Следует отметить, что в природе встречается преимущественно цис-форма карбоновых кислот, тогда как доля транс-кислот незначительна [4]. Поэтому в данной работе проведено квантово-химическое исследование термодинамических параметров димеризации более распространенных цис-кислот. В качестве модельных систем были выбраны кислоты с ($\Delta = 13$ и 15 , $\omega = 11$), как одни из наиболее важных представителей моноеновых кислот (они входят в состав многих липидов). Также были рассчитаны термодинамические

параметры кластеризации для кислот ($\Delta=12$ и 14 , $\omega_6=11$) для сравнения особенностей кластеризации ненасыщенных карбоновых кислот с четным и нечетным Δ .

Методы

Оптимизация геометрических структур представленных в работе кластеров ненасыщенных карбоновых кислот была проведена в рамках программного комплекса Морас2000, с использованием BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) алгоритма [5]. Все расчеты проводились с использованием полуэмпирического метода PM3, который учитывает межмолекулярные водород-водородные взаимодействия. При расчетах энтропии в программном модуле комплекса Морас2000 отбрасываются колебательные частоты ниже 100 см^{-1} . Поскольку для молекул, содержащих межмолекулярные взаимодействия, такие частоты наблюдаются экспериментально, следует учитывать их и при проведении квантово-химических расчетов. Поэтому соответствующие вклады этих частот рассчитывались вручную.

Мономеры

Расчет термодинамических параметров димеризации ненасыщенных карбоновых кислот, как и предыдущих наших работах, мы начали с определения термодинамических параметров образования мономеров данного ряда соединений. В работе [6] было показано, что наиболее энергетически выгодной конформацией димеров (а затем и более сложных кластеров) является димер (см. димер 2 [6]), который характеризуется величинами торсионных углов $\text{HOCC } 180^\circ$ и величинами торсионных углов $\text{OCCC } 2840$ (-760) и 2680 (-920). Исследуемые в данной работе ненасыщенные карбоновые кислоты принципиально отличаются от изученных ранее насыщенных кислот лишь наличием двойной связи. Эта связь находится далеко от функциональной группы и не оказывает на нее существенного влияния. Так как анализ

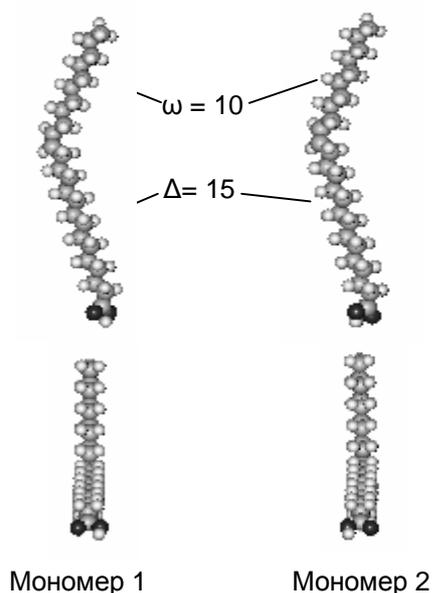


Рис.1. Оптимизированные геометрические структуры исходных мономеров

возможных взаимных ориентаций OH -группы и кетонного кислорода в кислотной группе мономера для насыщенных кислот уже проводился [6], то при построении исходных структур мономеров 1 ненасыщенных кислот были использованы указанные выше величины торсионных углов OCCC и HOCC . На рис.1 представлены структуры двух возможных мономеров исследуемых кислот: описанного выше мономера 1 и мономера 2, который является изомером мономера 1 (ему соответствует величина торсионного угла OCCC равная 92°). Расчет термодинамических параметров образования гомологического ряда мономеров 2 необходим, так как они наравне с мономерами 1 участвуют в образовании димеров. Проведенный расчет показал, что мономеры 1 и 2 (см. рис.1) изоэнергетичны (см. табл.1), что позволяет в дальнейшем использовать для расчетов только термодинамические

параметры мономера 1. В данной работе как и в [3] участок от функциональной группы до двойной связи обозначен как Δ , а от двойной связи до метильной группы — ω (см. рис.1).

Для изучения влияния расположения двойной связи на величину термодинамических параметров были рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия и энергия Гиббса) образования мономеров из простых веществ, а также их абсолютные энтропии при различных Δ и ω (т.е. при различном положении двойной связи). Общая длина углеводородного радикала ($n=\Delta+\omega$) варьировалась от 18 до 26 атомов углерода. В табл.1 приведены рассчитанные значения.

Видим, что термодинамические характеристики мономеров с одинаковой длиной радикала, но различным положением двойной связи (т.е. разными Δ и ω) совпадают в пределах погрешности, значит, расположение двойной связи практически не влияет на величины термодинамических параметров. При этом, наиболее существенны различия между рассчитанными значениями абсолютной энтропии. По-всей, видимости это связано со свободным вращением метиленовых групп.

Таблица 1. Термодинамические параметры мономеров ненасыщенных карбоновых кислот

n/ Δ	Мономер 1				Мономер 2
	12	13	14	15	15
	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
18	-672,80	-672,79	-672,81	-672,72	-672,79
19	-695,47	-695,47	-695,43	-695,47	-695,47
20	-718,15	-718,15	-718,11	-718,13	-718,15
21	-740,84	-740,83	-740,76	-740,79	-740,82
22	-763,52	-763,52	-763,45	-763,48	-763,50
23	-786,19	-786,19	-786,10	-786,15	-786,15
24	-808,88	-808,88	-808,79	-808,83	-808,83
25	-831,57	-831,57	-831,40	-831,51	-831,52
26	-854,25	-854,25	-854,10	-854,19	-854,18
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
18	792,68	795,00	792,24	800,36	791,86
19	825,66	824,02	826,19	830,98	825,26
20	853,06	855,39	851,98	860,46	852,88
21	886,95	883,30	888,06	885,93	891,83
22	914,92	914,84	914,34	916,79	918,52
23	948,63	946,91	948,00	947,69	946,74
24	980,75	977,02	975,76	978,76	976,88
25	1008,88	1007,61	1010,83	1007,06	1006,44
26	1043,09	1037,94	1044,22	1035,15	1034,72
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
18	-55,91	-56,60	-55,79	-58,13	-55,66
19	-47,81	-47,32	-47,93	-49,39	-47,69
20	-38,05	-38,74	-37,69	-40,23	-37,99
21	-30,23	-29,14	-30,48	-29,88	-31,67
22	-20,64	-20,62	-20,40	-21,15	-21,70
23	-12,76	-12,24	-12,47	-12,43	-12,15
24	-4,41	-3,30	-2,83	-3,76	-3,20
25	5,13	5,51	4,71	5,73	5,91
26	12,86	14,39	12,67	15,28	15,42

С учетом всех рассчитанных термодинамических параметров были получены корреляционные зависимости энтальпии образования мономеров из простых веществ и их абсолютной энтропии от длины углеводородного радикала:

$$\Delta H_{298, \text{МОН}}^0 = -(22,68 \pm 0,003) \cdot n - (264,60 \pm 0,06)$$

$$(R = 0,99999; S = 0,04 \text{ кДж/моль}; N = 36), \quad (1)$$

$$S_{298, \text{МОН}}^0 = (30,55 \pm 0,17) \cdot n + (244,80 \pm 3,74)$$

$$(R = 0,9995; S = 2,61 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; N = 36). \quad (2)$$

Значения полученных угловые коэффициенты хорошо согласуются с рассчитанными ранее коэффициентами для насыщенных карбоновых кислот [6], а также для спиртов [7–8], тиоспиртов [9] и аминов [10].

Димеры

Исходные структуры димеров кислот были построены на основе оптимизированных структур мономеров 1 и 2.

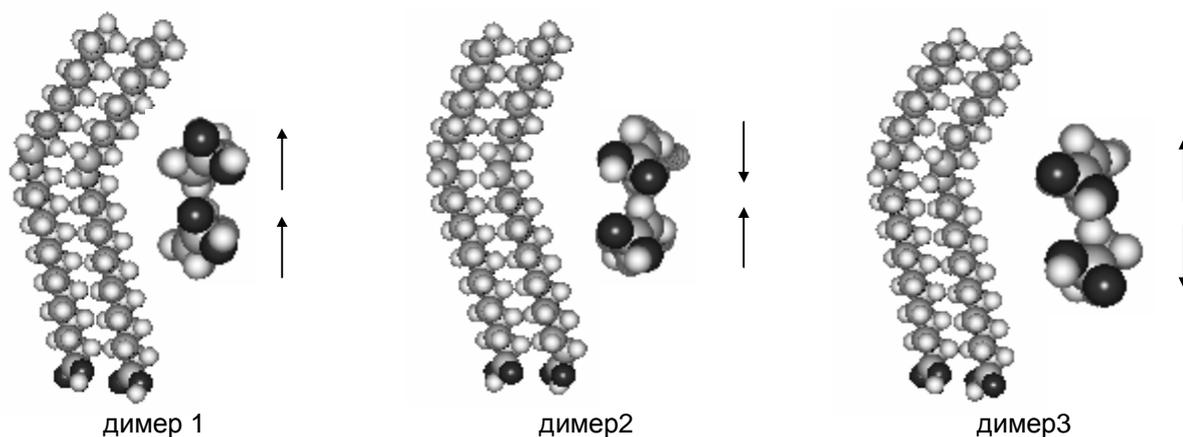


Рис. 2. Оптимизированные структуры димеров цис-моноеновых кислот ($\Delta=15$)

На рис. 2 представлены три возможные структуры димеров ненасыщенных кислот. Стрелками схематично обозначены направления дипольных моментов в функциональных группах. Так димеры, соответствующие димеру 1 образованы только мономерами 1, димеры 2 и 3 получены чередованием мономеров с 1 и 2. Соответствующие кластеры с $\Delta=14$, 13 и 12 различаются только величиной Δ , поэтому нет необходимости приводить дополнительно их структуры.

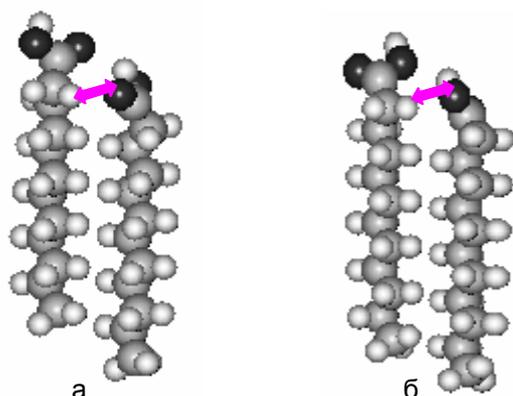


Рис.3. Ориентация дополнительных межмолекулярных водородных связей у кислот: а) $\text{H}\cdots\text{OH}$; б) $\text{H}\cdots\text{O}$

Следует отметить, что структуры димеров $\Delta=13$ и 15 и $\Delta=12$ и 14 несколько различаются между собой: так в кластерах $\Delta=12$ и 14 присутствуют две межмолекулярные водородные связи, отсутствующие в кластерах $\Delta=13$ и 15. Одна из этих связей расположена между атомом кетонного кислорода одной молекулы и α -атомом водорода второй (как в димере2); а вторая — между атомом гидроксильного кислорода одной

молекулы и α -атомом водорода второй (как в димере3). На рис.3 показаны эти взаимодействия.

Необходимо было выяснить, не являются ли эти связи краевыми эффектами, т.е. не исчезают ли они при переходе к бесконечномерным кластерам. Оптимизация более крупных кластеров (содержащих 16 мономеров) показала, что данные межмолекулярные водородные связи сохраняются в более крупных кластерах, где они окружены вторым слоем молекул (т.е. данные взаимодействия не являются краевым эффектом). Это означает, что для корректного описания кластеров с $\Delta=12$ и 14 необходим их учет. Поэтому в дальнейшем мы будем учитывать вклад этих связей суммарно с вкладом от взаимодействий между функциональными группами кислот с $\Delta=12$ и 14. Вследствие этого вклады от взаимодействий между функциональными группами кислот с четным и нечетным Δ будут различны.

Для всех димеров с $\Delta=12\div 15$ были рассчитаны термодинамические параметры их кластеризации (см. табл.2). Отметим, что для расчета использовали следующие формулы: для энтальпии димеризации $\Delta H^{\text{dim}}_{298} = \Delta H^0_{298} - 2\Delta H^0_{298, \text{мон}}$, для энтропии димеризации — $\Delta S^{\text{dim}}_{298} = S^0_{298} - 2S^0_{298, \text{мон}}$, а для энергии Гиббса $\Delta G^{\text{dim}}_{298} = \Delta H^{\text{dim}}_{298} - T \cdot \Delta S^{\text{dim}}_{298}$, где ΔH^0_{298} и S^0_{298} — энтальпия и энтропия образования соответствующих димеров, а $\Delta H^0_{298, \text{мон}}$ и $S^0_{298, \text{мон}}$ — энтальпия и энтропия соответствующих мономеров.

В таблице 2 термодинамические параметры димеризации представлены в зависимости от общей длины радикала. Таким образом, значения термодинамических характеристик структур с равными длинами радикалов, но различными Δ и ω (т.е. различным положением двойной связи) находятся на одном уровне. Видим, что, как и в случае рассмотренных выше мономеров, параметры кластеризации димеров с равной длиной цепи достаточно близки.

На основе рассчитанных значений энтальпий и энтропий димеризации моноеновых кислот были построены соответствующие корреляционные зависимости от числа межмолекулярных водород-водородных взаимодействий и числа межмолекулярных взаимодействий в функциональных группах. Как и в предыдущих работах [6] были использованы инкременты спиртового остова. Ниже представлены данные корреляционные зависимости для кислот с нечетным Δ — уравнения (3)–(4) и для кислот с четным Δ — уравнения(5)–(6). Вклады «голов» кислот с нечетным и четным Δ различаются за счет того, что в случае последних образуются дополнительные межмолекулярные водородные связи.

$$\Delta H^{\text{dim}}_{298} = -(9,2 \pm 0,08) \cdot K_a - (26,64 \pm 1,35) \\ (R = 0,99992, S = 1,36 \text{ кДж/моль}, N = 36), \quad (3)$$

$$\Delta S^{\text{dim}}_{298} = -(18,4 \pm 0,60) \cdot K_a - (183,20 \pm 7,28) \\ (R = 0,9998, S = 7,47 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 36), \quad (4)$$

$$\Delta H^{\text{dim}}_{298} = -(9,2 \pm 0,08) \cdot K_a - (27,23 \pm 1,39) \\ (R = 0,9998, S = 2,11 \text{ кДж/моль}, N = 36), \quad (5)$$

$$\Delta S^{\text{dim}}_{298} = -(18,4 \pm 0,60) \cdot K_a - (202,78 \pm 9,30) \\ (R = 0,997, S = 27,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 36), \quad (6)$$

где K_a — число межмолекулярных водород-водородных взаимодействий; R — коэффициент корреляции; S — стандартное отклонение; N — объем выборки.

Таблица 2. Термодинамические параметры димеризации цис-ненасыщенных карбоновых кислот

<i>n</i>	$\Delta = 13$			$\Delta = 15$		
	ΔH_{298}^{Cl} , kJ/mol	ΔS_{298}^{Cl} , J/mol·K	ΔG_{298}^{Cl} , kJ/mol	ΔH_{298}^{Cl} , kJ/mol	ΔS_{298}^{Cl} , J/mol·K	ΔG_{298}^{Cl} , kJ/mol
Димер 1						
19	-88,13	-307,32	3,45	-	-	-
20	-89,43	-310,51	3,10	-	-	-
21	-98,54	-329,70	-0,29	-98,51	-323,71	-2,04
22	-99,95	-332,02	-1,01	-99,85	-329,39	-1,69
23	-108,87	-358,85	-1,93	-108,91	-352,76	-3,79
24	-110,40	-356,38	-4,20	-110,25	-350,84	-5,70
25	-	-	-	-119,29	-375,26	-7,46
26	-	-	-	-120,68	-365,93	-11,63
Димер 2						
19	-89,13	-304,16	1,51	-	-	-
20	-90,41	-306,38	0,89	-	-	-
21	-99,54	-326,38	-2,28	-99,19	-317,13	-4,68
22	-101,01	-330,66	-2,47	-100,55	-321,48	-4,75
23	-109,91	-355,43	-3,99	-109,58	-344,69	-6,87
24	-111,40	-355,25	-5,54	-111,16	-350,06	-6,85
25	-	-	-	-119,95	-384,40	-5,40
26	-	-	-	-121,47	-384,94	-6,76
Димер 3						
19	-89,13	-304,16	1,51	-	-	-
20	-90,41	-306,38	0,89	-	-	-
21	-99,54	-326,38	-2,28	-98,51	-323,71	-2,04
22	-101,01	-330,66	-2,47	-99,85	-329,39	-1,69
23	-109,91	-355,43	-3,99	-108,91	-352,76	-3,79
24	-111,40	-355,25	-5,54	-110,25	-350,84	-5,70
25	-	-	-	-119,29	-375,26	-7,46
26	-	-	-	-120,68	-365,93	-11,63
$\Delta = 12$				$\Delta = 14$		
Димер 1						
18	-78,50	-292,06	8,53	-	-	-
19	-80,43	-297,62	8,26	-	-	-
20	-88,91	-311,42	3,89	-89,72	-340,75	11,83
21	-91,01	-332,97	8,22	-90,73	-325,93	6,40
22	-99,26	-339,36	1,87	-100,12	-358,83	6,81
23	-100,67	-340,87	0,91	-101,76	-365,65	7,21
24	-	-	-	-110,40	-384,50	4,18
25	-	-	-	-112,03	-391,86	4,74
Димер 2						
18	-82,13	-307,34	9,46	-	-	-
19	-83,30	-305,66	7,79	-	-	-
20	-92,54	-327,18	4,96	-92,63	-319,82	2,67
21	-93,81	-334,30	5,82	-94,14	-334,32	5,49
22	-102,88	-353,87	2,57	-103,06	-334,14	-3,48
23	-102,03	-356,95	4,34	-104,73	-357,26	1,74
24	-	-	-	-113,24	-368,03	-3,56
25	-	-	-	-115,09	-388,51	0,69
Димер 3						
18	-80,40	-303,74	10,12	-	-	-
19	-79,07	-307,29	12,51	-	-	-
20	-90,81	-323,74	5,66	-88,65	-332,83	10,53
21	-89,60	-335,92	10,50	-89,55	-312,69	3,63
22	-101,16	-352,89	4,01	-98,96	-355,88	7,09
23	-102,52	-348,29	1,27	-100,55	-360,64	6,93
24	-	-	-	-109,15	-377,93	3,48
25	-	-	-	-110,92	-386,72	4,32

Воспользовавшись известной формулой $\Delta G = \Delta H - (T/1000) \cdot \Delta S$, рассчитали параметры регрессионной зависимости энергии Гиббса димеризации от числа межмолекулярных Н-Н-взаимодействий и взаимодействий между функциональными группами:

$$\Delta G_{298}^{dim} = -(3,72 \pm 0,26) \cdot K_a - (27,95 \pm 3,52), \quad (7)$$

$$\Delta G_{298}^{dim} = -(3,72 \pm 0,26) \cdot K_a - (33,20 \pm 4,16). \quad (8)$$

Используя зависимости (3)–(6) были построены графики стандартной энтальпии димеризации моноеновых карбоновых кислот от ω . Ранее в наших работах [6–10] подобные зависимости строились от общей длины углеводородного радикала n , но, если строить указанные выше зависимости подобным образом произойдет наложение кривых друг на друга, что затруднит восприятие информации в целом.

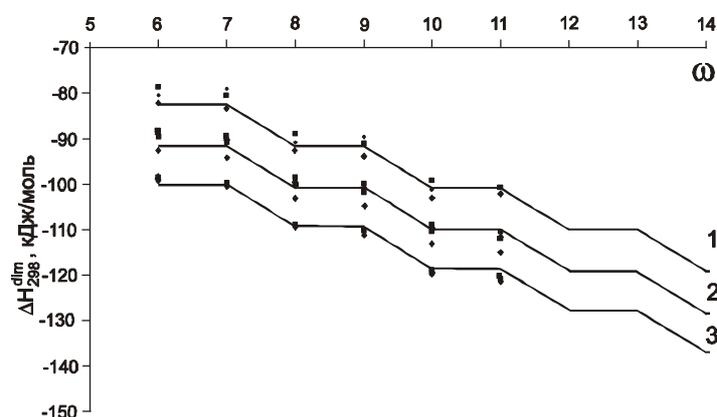


Рис.4. Зависимость энтальпии димеризации от длины участка углеводородного радикала ω (1 — димеры с $\Delta=12$; 2 — димеры с $\Delta=13, 14$; 3 — димеры с $\Delta=15$)

На рис.4 представлены графики энтальпии димеризации от ω . Кривыми показаны представленные выше корреляционные зависимости, а точками — результаты прямого расчета в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Видно, что значения энтальпии димеризации димеров 1–3 для равных Δ совпадают (см. также табл.2). То есть, основной вклад в энтальпию

димеризации вносят межмолекулярные водород-водородные взаимодействия, число которых для димеров с равными Δ и ω равно. С равенством числа межмолекулярных Н-Н-взаимодействий связано и совпадение значений энтальпии димеризации для димеров с $\Delta = 13$ и 14 . В тоже время, вклад от взаимодействия кислотных групп в энтальпию процесса кластеризации сравнительно невелик.

Значения энтропии димеризации различаются значительно больше, что связано с тем, что функциональные группы в димерах слабо фиксированы друг относительно друга (подобная фиксация сильнее в более крупных кластерах, где между функциональными группами осуществляется больше межмолекулярных взаимодействий). Различные вклады энтропии димеризации в энергию Гиббса

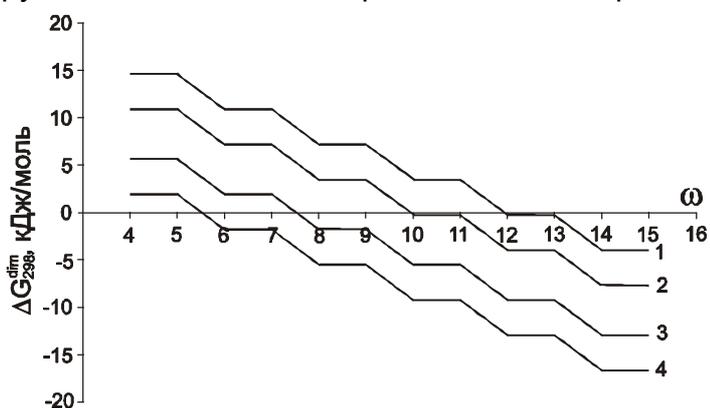


Рис.5. Зависимости энергии Гиббса димеризации от длины участка углеводородного радикала ω (1 — димеры с $\Delta=12$; 2 — димеры с $\Delta=14$; 3 — димеры с $\Delta=13$, 4 — димеры с $\Delta=15$)

димеризации обуславливают ее различия для димеров с различными Δ , отличаются энергии Гиббса димеризации и для кластеров с $\Delta = 13$ и 14 (сказывается также наличие у кислот с $\Delta = 14$ дополнительных межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами и радикалом).

На рис.5 приведены зависимости энергии Гиббса димеризации от длины участка углеводородного радикала ω для димеров с $\Delta=12\div 15$.

Видим, что самопроизвольная димеризация кислот с $\Delta = 12$ начинается при $\omega = 12-13$ атомов углерода ($n = 24-25$ атомов), $\Delta = 13 - 8-9$ атомов ($21-22$ атома), $\Delta=14 - 10-11$ атомов ($24-25$ атомов), $\Delta = 15 - 6-7$ атома ($21-22$ атома).

Выводы

В данной работе были рассчитаны термодинамические параметры димеризации цис-ненасыщенных карбоновых кислот на границе раздела фаз вода/пар. Рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров кислот из простых веществ, а также их абсолютные энтропии. Показано, что при равной длине углеводородного радикала, местоположение двойной связи не влияет на величину термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса). Были построены регрессионные зависимости рассчитанных термодинамических параметров от длины углеводородного радикала. Коэффициенты данных регрессий превышают 0,9995, стандартное отклонение не превышает 0,04 кДж/моль для энтальпии образования и 2,61 Дж/моль·К для энтропии. Были рассчитаны термодинамические параметры димеризации димеров цис-ненасыщенных карбоновых кислот различной структуры. Было показано, что самопроизвольная димеризация кислот с $\Delta = 12$ начинается при $\omega = 12-13$ атомов углерода ($n = 24-25$ атомов), $\Delta = 13 - 8-9$ атомов ($21-22$ атома), $\Delta=14 - 10-11$ атомов ($24-25$ атомов), $\Delta = 15 - 6-7$ атома ($21-22$ атома).

Литература

1. **Surface, interface, and colloids.** – N-Y.: VCH Publishers, Inc., 1991. — 429 p.
2. **Кноппе Д.Г., Мызина С.Д.** Биологическая химия. — М.: Высш.шк., 2000. — 479 с.
3. **Vollhardt D. J.** Effect of Unsaturation in Fatty Acids on the Main Characteristics of Langmuir Monolayers // J. Phys. Chem C, 2007. — V. 111. — P. 6805–6812.
4. **Общая органическая химия.** — М.: «Химия», 1986. — 735 с.
5. **Мопас 2000 manual** / Edited by Stewart James J. P. - N-Y.: Fujitsu Limited, 1999. — 535 p.
6. **Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D. and Miller R.** Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Carboxy Acids at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
7. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd n-Alcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
8. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.** Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 209 (2002). — P. 1–14.
9. **Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman D. Vollhardt D., Miller R.** Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Thioalcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.
10. **Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman D., Aksenenko E.V, Vollhardt D., Miller R.** Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111(42). — P. 15342–15349.

Ó Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2008