



Е. В. Павлечко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Низкотемпературные ионные жидкости (room-temperature ionic liquids, ИЖ) — соли с температурой плавления ниже 373 К [1]. Большинство современных ИЖ остаются жидкими при $T = 298$ К. Интервал нахождения этих веществ в жидком состоянии (от температуры плавления до температуры разложения или кипения при атмосферном давлении) может достигать нескольких сот градусов, что значительно больше, чем у традиционных молекулярных растворителей и водных растворов солей.

Как правило, ИЖ состоят из объемных асимметричных органических катионов и неорганических или органических анионов (рис. 1).

Считается, что первая ИЖ — нитрат 1-этилимидазолия ($t_{пл} = 12$ °C) — была синтезирована в 1914 г. П. Вальденом [2]. В последующие 80 лет были син-

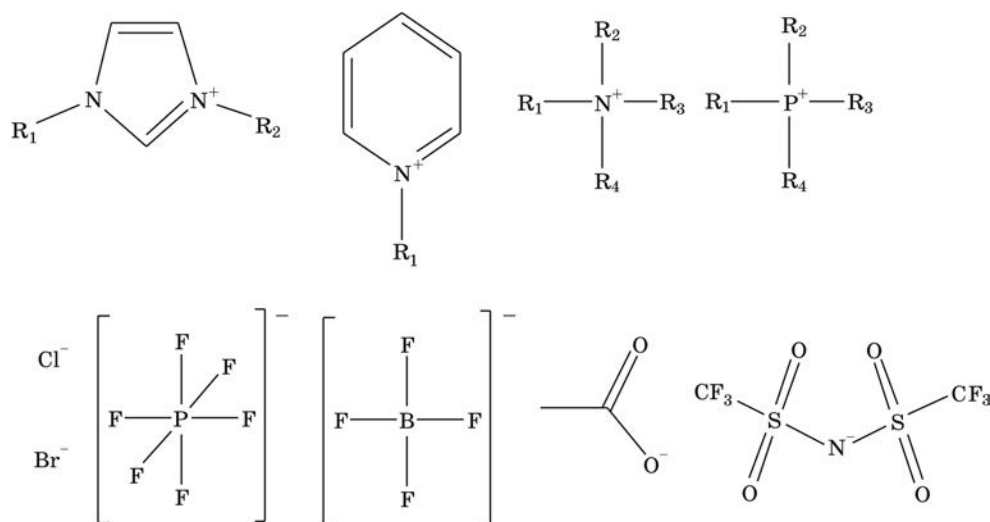


Рис. 1. Некоторые катионы и анионы ионных жидкостей, R₁—R₄-заместители

тезированы ИЖ с галогенид-ионами, комплексными металл-галогенидными анионами (главным образом, AlCl_4^-). Основным недостатком таких жидкостей была их чувствительность даже к следовым количествам влаги. К 1980-м гг. наиболее исследуемыми стали ИЖ с имидазольевыми и пиридиниевыми катионами. С середины 1990-х гг. интерес к этим веществам стал расти, что было связано в первую очередь с появлением в 1992 г. сообщения о синтезе ИЖ, устойчивых к влаге [3]. В 2007 г. было опубликовано свыше 900 статей, посвященных исследованию соединений этого класса.

Характерными особенностями ИЖ являются [4]:

- широкий интервал существования в жидком состоянии;
- очень низкое давление насыщенного пара;
- низкая воспламеняемость;
- высокая электропроводность;
- высокая сольватирующая способность по отношению к органическим и неорганическим веществам и, как следствие, возможность использования в качестве среды для проведения химических реакций, растворителя и в некоторых случаях — катализатора.

К основным направлениям возможного практического использования ИЖ относятся:

1. Применение ИЖ как реакционных сред в каталитических и некаталитических реакциях, при этом сама ИЖ может обладать каталитической активностью.

2. Использование в качестве электролитов в аккумуляторах, конденсаторах, топливных элементах, солнечных батареях, а также для проведения электрохимических процессов (электролитическое нанесение покрытий, электрополировка).

3. Разделение систем жидкость — жидкость, жидкость — газ, жидкость — сверхкритические среды.

4. Растворение полимеров и биополимеров, в том числе целлюлозы, а также синтез полимеров в ИЖ.

5. Технические приложения — теплоносители, аккумуляторы тепла, смазки, антикоррозионные покрытия.

Для создания процессов с участием ИЖ необходимо знание их физико-химических свойств, в первую очередь, термодинамических и транспортных. Среди термодинамических свойств можно выделить температуры плавления и стеклования, энтальпию плавления, теплоемкость, энтальпию, энтропию и энергию Гиббса. Температуры плавления и стеклования определяют нижний температурный предел возможного использования ИЖ. Знание величин энтальпии и температуры плавления необходимо для создания аккумуляторов тепла, определения коэффициентов активности в смесях с ИЖ и построения фазовых диаграмм «кристалл — жидкость» [5, 6]. Данные по теплоемкости применяют для составления энергетического баланса процессов с участием ИЖ, учета влияния температуры на фазовые и химические равновесия с их участием. Кроме того, на основании величин теплоемкости в различных фазах и параметров фазовых переходов проводится расчет термодинамических свойств веществ. Термодинамические свойства в свою очередь могут быть использованы для анализа химических процессов с участием ИЖ, проверки гипотез о структуре ионных пар этих веществ, разработки методов компьютерного моделирования и прогнозирования физико-химических свойств ИЖ.

С целью получения комплекса взаимно согласованных физико-химических данных для одной ИЖ, бис(трифторметилсульфонил)имида 1-гексил-3-метил-имидазолия, был выполнен проект ИЮПАК [7]. В проекте принимали участие более 15 исследовательских групп из разных стран, в том числе лаборатория термодинамики органических веществ (ЛТОВ) НИИ ФХП БГУ.

В ЛТОВ НИИ ФХП изучение ИЖ проводится по следующим направлениям:

- измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов этих веществ в интервале температур 5—370 К методом адиабатической калориметрии;
- изучение термической устойчивости и давления насыщенного пара ИЖ;
- исследование фазовых равновесий бинарных систем;
- разработка методов прогнозирования и расчета физико-химических свойств ИЖ.

В настоящей работе представлены основные результаты, полученные в ЛТОВ при калориметрических исследованиях ИЖ и разработке методов прогнозирования и расчета их термодинамических свойств.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Адиабатическая калориметрия является наиболее точным экспериментальным методом определения теплоемкости, температур и энтальпий фазовых переходов при температурах от 5 до 300—370 К. Лаборатория термодинамики органических веществ является лидером в исследовании ИЖ этим методом. Так, к настоящему времени измерения методом адиабатической калориметрии выполнены примерно для 20 ИЖ, из них для 15 результаты были получены в ЛТОВ (табл. 1) [8—19]. Общее количество ИЖ, для которых выполнены измерения теплоемкости, не превышает 60.

Измерения выполнены в адиабатическом калориметре ТАУ-10, описанном в работе [11]. Погрешность измерений не превышает 2 % при 5 К и 0,4 % выше 40 К.

Таблица 1

ИЖ, исследованные методом адиабатической калориметрии в ЛТОВ

Катионы	Анионы								
	Br ⁻	AcO ⁻	CF ₃ COO ⁻	BF ₄ ⁻	EtSO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	PF ₆ ⁻	Tos ⁻	NTf ₂ ⁻
[C ₂ mim] ⁺	+				+				+
[C ₃ mim] ⁺	+								
[C ₄ mim] ⁺	+	+	+			+	+	+	+
[C ₆ mim] ⁺									+
[C ₈ mim] ⁺				+					+
[C ₁₄ mim] ⁺									+

Примечание. [C_nmim]⁺ обозначает катион 1-*n*-алкил-3-метилимидазолия, где *n* — число атомов углерода в алкильном заместителе. Обозначения анионов: AcO⁻ — ацетат (CH₃COO⁻); EtSO₄⁻ — этилсульфат (C₂H₅OSO₃⁻); Tos⁻ — тозилат (*n*-CH₃C₆H₄SO₃⁻); NTf₂⁻ — бис(трифторметилсульфонил)имид (CF₃SO₂)N⁻.

В калориметре можно поддерживать заданную температуру в интервале 80—370 К с погрешностью $\pm 0,1$ К в течение десятков часов, а также осуществлять ее изменение с заданной скоростью в пределах от 0 до ~ 5 К $\cdot$ мин $^{-1}$. Благодаря этому появляется возможность закристаллизовать медленно кристаллизующиеся вещества, к которым относятся многие ИЖ. Более того, поскольку температурная программа при получении кристаллов ИЖ хорошо воспроизводима, в калориметре удастся получать различные кристаллические модификации указанных веществ.

Еще одним преимуществом адиабатической калориметрии является возможность определения общего содержания примесей в образце методом фракционного плавления. Чистота лучших образцов ИЖ составляет величину порядка 99 мол. %, поэтому для ее калориметрического определения необходимо использовать не традиционное в адиабатической калориметрии линейное уравнение $T - T_{\text{пл}} = -RT_{\text{пл}}^2 x_{\text{примеси}} / \Delta_{\text{пл}}H$, а его более полную форму

$$\ln\left(\frac{v}{f} + 1\right) = \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{RT_{\text{пл}}^2} \Delta T \left(1 + \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta_{\text{пл}}H}\right) \Delta T\right), \quad (1)$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$; T — равновесная температура, соответствующая доле расплава f ; $T_{\text{пл}}$ — температура тройной точки вещества; $\Delta_{\text{пл}}H(T_{\text{пл}})$ — энтальпия плавления чистого вещества; ΔC_p — скачок теплоемкости при плавлении чистого вещества; v — химическое количество примесей в образце, моль/моль основного вещества.

Наибольшее внимание было уделено двум рядам ИЖ: производным 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ и ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом NTf_2^- . Наиболее исследуемыми веществами данного класса являются ИЖ с катионом $[\text{C}_4\text{mim}]^+$. Бистрифлиламидные ИЖ обладают высокой термической и химической устойчивостью, могут быть легко синтезированы и очищены. Не случайно именно для этих жидкостей впервые было измерено давление насыщенного пара [20, 21].

Термодинамические свойства ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ представлены в табл. 2. Температуры плавления веществ изменяются от 270 до 351 К в зависимости от аниона. Энтальпии и энтропии плавления также изменяются значительно.

Твердофазные переходы наблюдаются только в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$ [16] и $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tos}$ [13]. В первом случае имеют место три фазовых перехода с $\Delta_{\text{крIV}}^{\text{крIII}} H^\circ$ (278,2 К) = 2,08 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{крIII}}^{\text{крII}} H^\circ$ (288,1 К) = 0,36 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{крII}}^{\text{крI}} H^\circ$ (292,2 К) = 0,15 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Как отмечено в работе [16], аналогичные твердофазные переходы имеют место в RbNO_3 , TlNO_3 , AgNO_3 и NH_4NO_3 . Полиморфизм также свойственен NaNO_3 , KNO_3 , CsNO_3 . Все эти факты дают основание предположить, что твердофазные переходы в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$ связаны с присутствием в нем нитрат-иона.

Энтальпия твердофазного перехода в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tos}$ равна $\Delta_{\text{крII}}^{\text{крI}} H^\circ$ (152,77 К) = 0,19 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Природа данного фазового перехода не известна.

Таблица 2

Термодинамические свойства ИЖ состава $[C_4mim]X$

X	Br ⁻	AcO ⁻	CF ₃ COO ⁻	NO ₃ ⁻	PF ₆ ⁻	Tos ⁻	NTf ₂ ⁻
$T_{пл} / K$	351,35	305*	296,42	309,14	283,51	343,89	270,22
$\Delta_{пл}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	22,88		19,14	17,99	19,59	21,57	23,78
$\Delta_{пл}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	65,12		64,57	58,19	69,10	62,72	88,00
$\Sigma \Delta_{пер}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	65,12		64,57	67,43	69,10	64,10	88,00
$T_{ст} / K$	218,9	203,6	187,1		190,6		181,5
$\Delta_{ст}C_p^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	84,2	110	107		81,6		155
$S^\circ_0 / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	16,6		17,6		14,6		19,3
$T = 298 \text{ K}$							
Фаза	кр	ж**	ж	крI	ж	крI	ж
$C_p^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	241,6	383,2	408,8	306,6	408,7	412,7	565,1
$S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	300,3		498,9	365,8	493,1	486,5	688,6
$\Delta_0^{298}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	41,39		80,83	53,74	80,32	68,69	108,3

* Оценка по правилу $T_{ст} / T_{пл} = 2/3$.

** Переохлажденная жидкость.

Сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ$ для всех рассматриваемых соединений, кроме $[C_4mim]NTf_2$, находится в пределах 64—69 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ (табл. 2). Конформационный вклад в $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ$, равный энтропии смешения конформеров $[C_4mim]^+$, был вычислен по результатам работы [22]: он составляет 20—22 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ для всех указанных соединений.

Величина $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ = \Delta_{пл}S^\circ$ для $[C_4mim]NTf_2$ значительно выше, чем для других изученных веществ ряда $[C_4mim]An$. Анион NTf_2^- имеет два существенных отличия от других анионов исследованных соединений. Во-первых, он больше по размеру, а во-вторых, только NTf_2^- образует различные конформеры в жидкости (рис. 2). Для изолированного аниона устойчивыми являются только *цис*- и *транс*-конформеры, а *цис**-конформер является переходным состоянием. Однако в ионной паре *цис**-конформер может быть стабилизирован за счет межмолекулярных взаимодействий. По данным квантово-химических расчетов на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df), полная энергия *транс*-конформера примерно на 3,5 кДж · моль⁻¹ ниже полной энергии двух других конформеров.

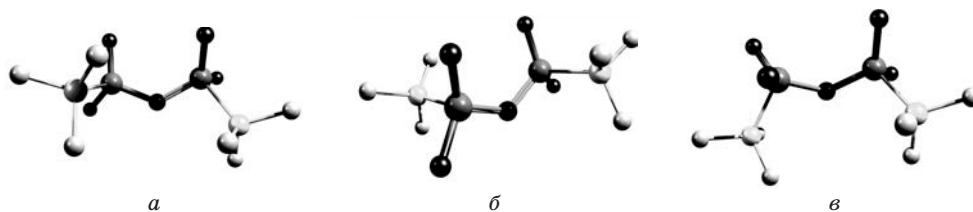


Рис. 2. Конформеры аниона NTf_2^- :

a — *цис*-; *б* — *транс*; *в* — *цис**

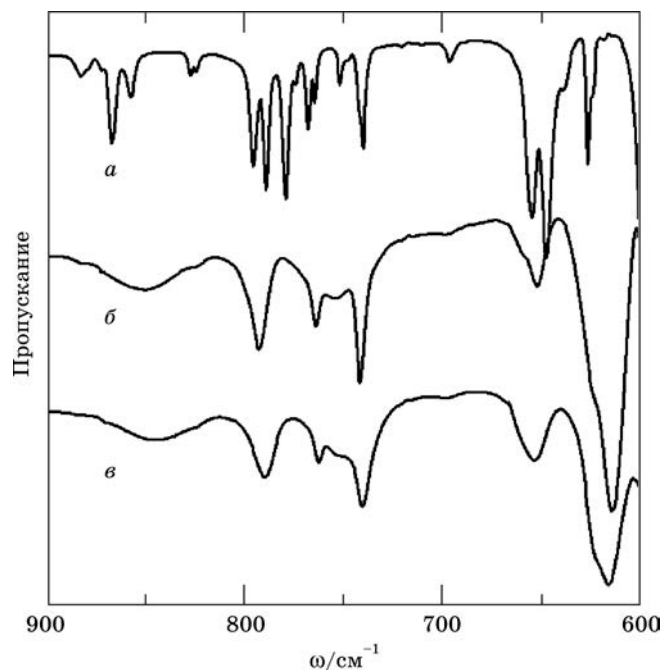


Рис. 3. ИК-спектры $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$:
 а — кристалл при 112 К; б — стекло при 109 К;
 в — жидкость при 305 К

В кристалле $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ анион присутствует в *цис*-конформации, как было установлено методом ИК-спектроскопии (рис. 3) [23]. Характеристическими частотами *цис*-конформера являются 603 (600 в кристалле) и 654 (649) см^{-1} , а *транс*-конформера — 616 см^{-1} . Конформационный вклад в изменение энтропии при переходе «кристалл → жидкость» составляет примерно 5 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Остаточная энтропия стеклообразных ИЖ относительно невелика (15—19 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сопоставима с аналогичной величиной для типичных молекулярных жидкостей [24]. Основной вклад в остаточную энтропию связан с энтропией смешения различных конформеров катиона $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ (17—19 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \times \times \text{моль}^{-1}$ в зависимости от $T_{\text{ст}}$). Скачки теплоемкости при стекловании $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ также сравнимы с аналогичными величинами для молекулярных жидкостей [24].

В отличие от ИЖ с другими анионами, для производных NTf_2^- характерно образование большого числа кристаллических модификаций (рис. 4, табл. 3). Так, например, $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ образует четыре кристаллических модификации с различными температурами плавления. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в крI и крIII анион находится в *транс*-конформации, а в крIV — в *цис*-конформации (рис. 5) [23]. На основании этих результатов доказано, что кристаллическая модификация, исследованная рентгеноструктурным анализом в работе [25], — это крIV.

Модификация крI является наиболее термодинамически устойчивой выше 140 К (рис. 6). Ее энтропия в этом температурном интервале также максимальна.

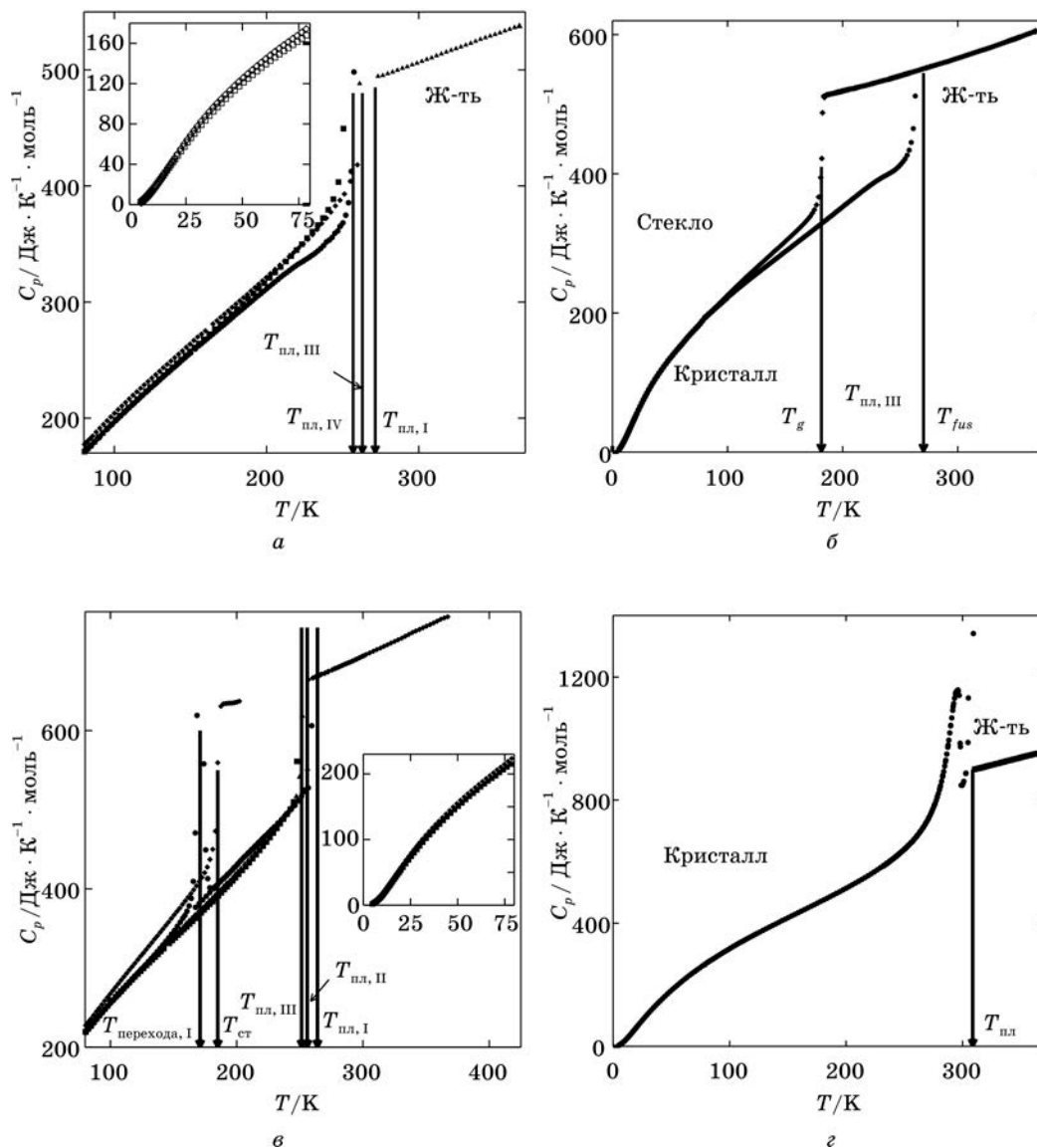


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости для ИЖ с анионом NTf_2^- :
а — $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$; б — $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$; в — $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$; г — $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{NTf}_2$

$[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ образуют по одной кристаллической модификации.

У $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$ нами установлено наличие трех последовательностей кристаллических модификаций. Твердофазные переходы имеют место во всех последовательных фазах $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$: неизотермический переход в последовательности I и изотермические переходы в последовательностях II и III. Появление данных фазовых переходов при удлинении углеродной цепи можно бы-

ло ожидать, поскольку аналогичные фазовые переходы наблюдаются в гомологических рядах *n*-алканов и *n*-алканолов (см. напр. [26, 27]). Высокотемпературные кристаллы являются ротационно-разупорядоченными фазами, в которых возможны конформационные превращения в алкильных цепях. Значительно более высокая энтропия крI₁ по сравнению с другими фазами подтверждает наличие разупорядоченности в ней. Тем не менее следует отметить, что величины ($\Delta_{\text{перехода}}^H + \Delta_{\text{пл}}^H$) и ($\Delta_{\text{перехода}}^S + \Delta_{\text{пл}}^S$) в 1,5—3 раза ниже, чем соответствующие величины в рядах *n*-алканов и *n*-алканолов C₁₂—C₂₀ [28].

Таблица 3

Термодинамические свойства ИЖ с анионом NTf₂[−]

Катион	[C ₂ mim] ⁺	[C ₄ mim] ⁺	[C ₆ mim] ⁺	[C ₈ mim] ⁺	[C ₁₄ mim] ⁺
Тип перехода	крIV—ж	кр—ж	кр—ж	крIII ₂ —крIII ₁ —ж	крIII—крII
$T_{\text{перехода}} / \text{К}$	256,91	270,22	272,03	250,09/251,42*	295,9**
$\Delta_{\text{перехода}}^H / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	21,76	23,78	28,09	28,48	
$\Delta_{\text{перехода}}^S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	84,70	88,00	103,3	113,3	
Тип перехода	крIII—ж			крII ₂ —крII ₁ —ж*	крII—крI—ж*
$T_{\text{перехода}} / \text{К}$	263,0			253,2/255,9	307,8/308,72
$\Delta_{\text{перехода}}^H / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	22,54			31,75	45,41
$\Delta_{\text{перехода}}^S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	85,70			124,1	147,1
Тип перехода	крII—ж			крI ₂ —крI ₁	
$T_{\text{перехода}} / \text{К}$	264,9			171**	
$\Delta_{\text{перехода}}^H / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$				3,38	
$\Delta_{\text{перехода}}^S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$				19,8	
Тип перехода	крI—ж			крI ₁ —ж	
$T_{\text{перехода}} / \text{К}$	271,44			263,96	
$\Delta_{\text{перехода}}^H / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	21,89			25,18	
$\Delta_{\text{перехода}}^S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	80,64			95,39	
$T_{\text{ст}} / \text{К}$		181,5	184,3	185,0	
$\Delta_{\text{ст}}^C / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		155	171	198	
$S_0 / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$		19,3	24,1	20,4	
$T = 298 \text{ К}$					
Фаза	ж	ж	ж	ж	кр***
$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	505,7	565,1	629,2	692,7	969,5
$S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	628,7	688,6	755,8	816,2	860,3
$\Delta_0^{298} H / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	98,95	108,3	120,8	130,8	126,7

* Первое значение соответствует температуре твердофазного перехода, а второе — температуре плавления.

** Неизотермический фазовый переход.

*** Область фазового перехода.

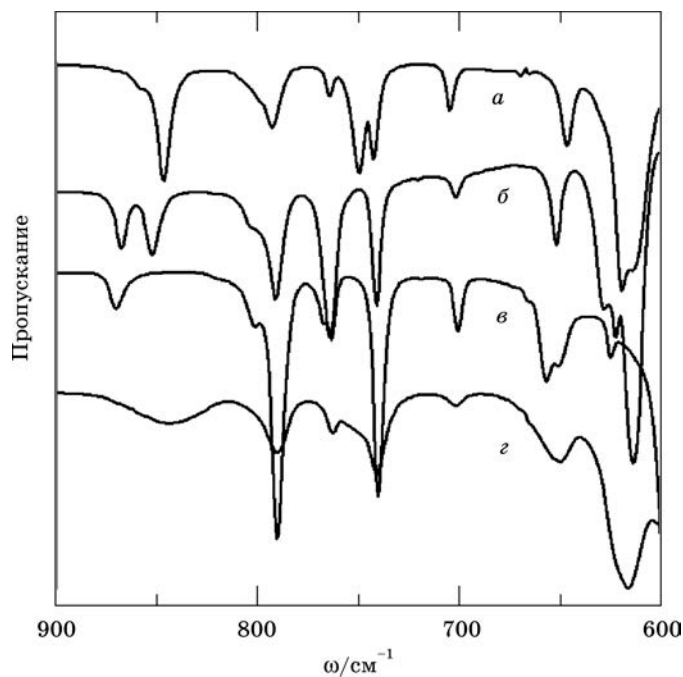


Рис. 5. ИК-спектры $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ в различных фазах:
а — крI при 266 К; б — крIII при 243 К;
в — крIV при 243 К; г — жидкость при 300 К

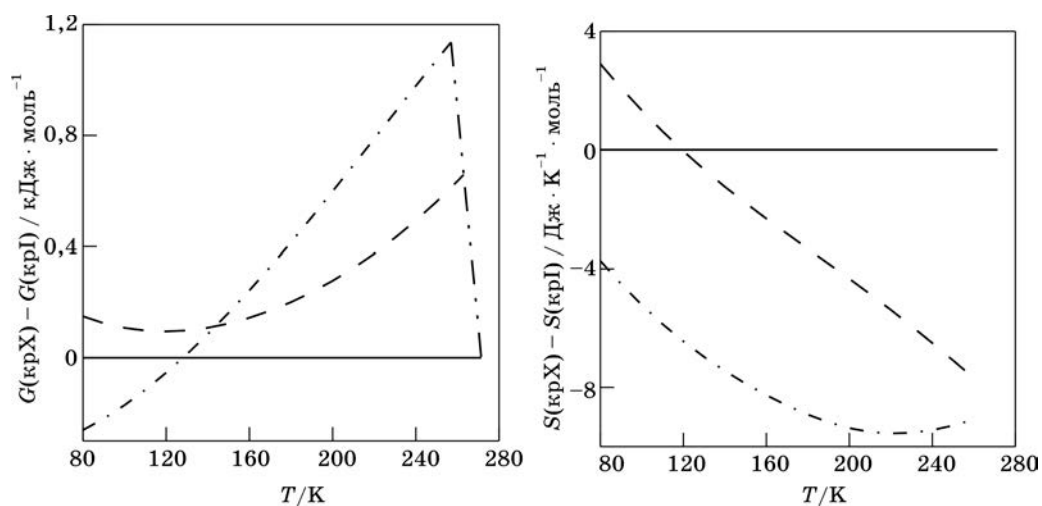


Рис. 6. Разность энергий Гиббса и энтропий различных фаз $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$,
где — — крI; — — — крIII; — · — крIV; ··· — жидкость

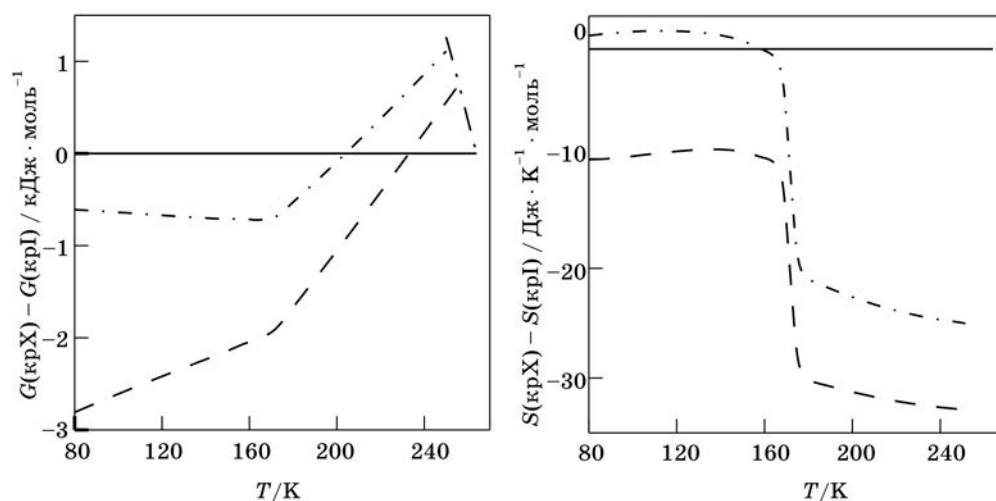


Рис. 7. Разность энергий Гиббса и энтропий различных фаз $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$,
 где — — последовательность I; — — — — — последовательность II;
 — · — — — — последовательность III; — · — — — — жидкость

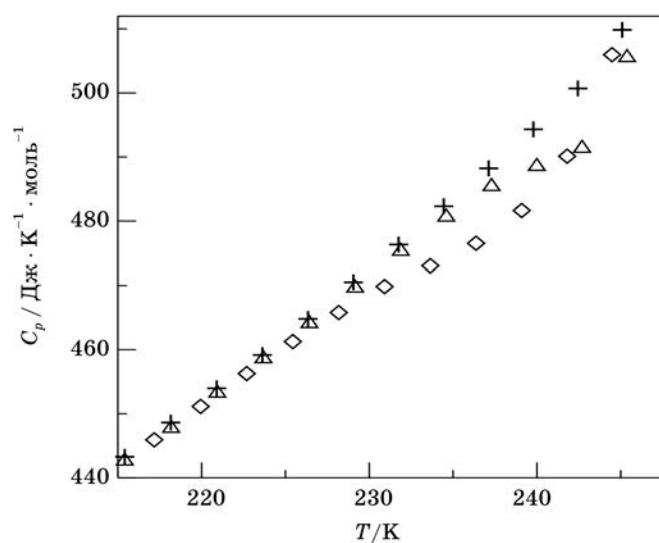


Рис. 8. Аномалии теплоемкости
 для кристалла III_2 $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$,
 где + — серия с $T_{\text{выд}} = 246$ К; $\diamond$ — кристалл,
 охлажденный от 250 К без выдерживания;
 Δ — серия с $T_{\text{выд}} = 244$ К

Как следует из рис. 7, выше 235 К крI₁ термодинамически более устойчив, чем крII₂ и крIII₂. Разности энергии Гиббса различных кристаллических модификаций не превышают 3 кДж · моль⁻¹. Энтропия крI₁ на 20—35 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ выше, чем у крII₂ и крIII₂. Величины ($\Delta_{\text{перехода}}H + \Delta_{\text{пл}}H$) для последовательностей I и III [C₈mim]NTf₂ сопоставимы с величиной $\Delta_{\text{пл}}H$ для [C₆mim] [NTf₂], а ($\Delta_{\text{перехода}}H + \Delta_{\text{пл}}H$) для последовательности II примерно на 10 % выше.

У [C₁₄mim]NTf₂ нами были обнаружены два твердофазных перехода — не-изотермический с максимумом на 13 К ниже $T_{\text{пл}}$ и изотермический на 0,9 К ниже $T_{\text{пл}}$. Как и в случае [C₈mim]NTf₂, можно предположить, что эти фазовые переходы связаны с образованием ротационно-разупорядоченных фаз.

Было установлено, что в некоторых кристаллических фазах [C_nmim]NTf₂ теплоемкость кристалла выше 210 К зависит от способа его получения (рис. 8). Наличие этих аномалий впоследствии было подтверждено в работе [17]. Поскольку данное явление не наблюдалось для ИЖ с другими анионами, есть основание полагать, что оно связано со свойствами аниона NTf₂⁻. Температурную область данной аномалии теплоемкости можно изменять, изменяя температуру выдерживания кристалла перед измерениями ($T_{\text{выд}}$). Если при этой температуре доля расплавленного кристалла не превышает нескольких процентов, то точка перегиба на кривой теплоемкости будет совпадать с $T_{\text{выд}}$ в пределах ± 3 К.

Повторное выдерживание кристаллов [C₄mim]NTf₂ и [C₈mim]NTf₂ при $T > T_{\text{выд}}$ приводит к переходу в кристалл с большей теплоемкостью, а обратного перехода при охлаждении не происходит. Для [C₆mim]NTf₂ такой переход имеет место, если температура выдерживания превышает 265 К. Если же $T_{\text{выд}}$ достаточно высока, то образуется кристалл без перегиба на кривой теплоемкости в данной области.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Температуры плавления

Основными факторами, влияющими на температуры плавления ИЖ, являются распределение зарядов в ионах, их симметрия, способность образовывать водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия [29]. Во многих работах существует неопределенность со значениями $T_{\text{пл}}$, которая связана с медленной кристаллизацией данных жидкостей, а также с тем, что за температуру плавления принимают температуру стеклования образца.

Как правило, при переходе от метильного заместителя в катионе к этильному температура плавления вещества понижается, что обусловлено понижением симметрии иона. При дальнейшем увеличении алкильной цепи температуры плавления изменяются мало до C₈, а при дальнейшем увеличении длины алкильной цепи $T_{\text{пл}}$ вновь увеличивается (рис. 9) из-за увеличения энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В случае ИЖ, как и молекулярных жидкостей, выполняется эмпирическое соотношение $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} = 2/3$ (табл. 4). Для гидрофильных ИЖ ([C_nmim]Br, [C₄mim]

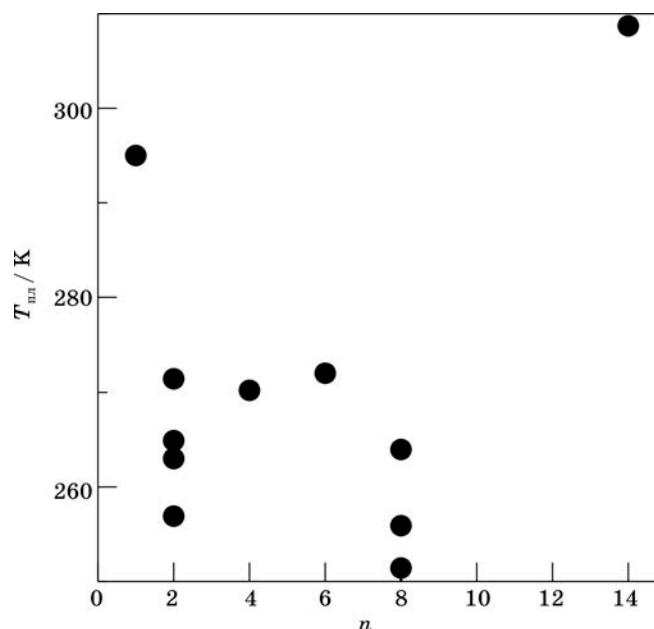


Рис. 9. Изменение температур плавления в ряду $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. $T_{\text{пл}} [C_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ взята из работы [30]

CF_3COO) оно несколько ниже (0,62—0,66), а для гидрофобных ($[C_4\text{mim}]\text{PF}_6$, $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$) — выше (0,67—0,70). Если вещество образовывало несколько кристаллических модификаций, то отношение вычисляли для кристаллической модификации с наибольшей температурой плавления. Единственная жидкость, которая отклоняется от данного правила, — $[C_8\text{mim}]\text{BF}_4$.

Для прогнозирования $T_{\text{пл}}$ ИЖ также используются методы QSPR (quantitative structure-property relationships) ([31] и ссылки в ней). В работе [32] температуры плавления ИЖ были оценены на основании величин энергии Гиббса кристаллической решетки, найденной из корреляции с объемом ионов, и энергии Гиббса сольватации ионов в ИЖ по данным квантово-химических расчетов в рамках модели COSMO.

Таблица 4

Отношение $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ для ИЖ, исследованных методом адиабатической калориметрии

Катионы	Анионы				
	Br^-	CF_3COO^-	BF_4^-	PF_6^-	NTf_2^-
$[C_3\text{mim}]^+$	0,66*				
$[C_4\text{mim}]^+$	0,62	0,63		0,67	0,67
$[C_6\text{mim}]^+$					0,68
$[C_8\text{mim}]^+$			0,78		0,70*

* Для кристаллической модификации с максимальной $T_{\text{пл}}$.

Энтропия и энтальпия фазовых переходов

Как видно из данных табл. 5, сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии растет при увеличении длины алкильной цепи заместителя в катионе. Инкремент на группу CH_2 , определенный по данным для $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$ и $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, составляет $5,9 \pm 1,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ранее было отмечено, что $\sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ$ остается в пределах $66 \pm 3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для всех $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$, кроме $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$. Комбинация двух указанных соотношений может быть использована для прогнозирования $\sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ$ производных 1-алкил-3-метилимидазолия. Если в веществе нет твердофазных переходов и известна его температура плавления, то энтальпию плавления можно оценить по соотношению $\Delta_{\text{пл}} H^\circ = T_{\text{пл}} \sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ = T_{\text{пл}} \Delta_{\text{пл}} S^\circ$.

Таблица 5

Сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии для ИЖ

Катионы	Анионы						
	Br^-	CF_3COO^-	BF_4^-	NO_3^-	PF_6^-	Tos^-	NTf_2^-
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	52,62						80,64*
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	65,12	64,57		67,43	69,10	64,10	88,00
$[\text{C}_6\text{mim}]^+$							103,3
$[\text{C}_8\text{mim}]^+$			59,83				115,2*
$[\text{C}_{14}\text{mim}]^+$							>147

* Для последовательности с максимальной $T_{\text{пл}}$.

$[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$ обладает аномально низкой энтропией плавления. Причины этого не известны.

Корреляции теплоемкости

Ряд корреляций был предложен для оценки теплоемкости имидазолиевых ИЖ [14, 16]. Теплоемкость $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ предложено вычислять по соотношению

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = \left[-2,12 \cdot 10^{-2} T - 1,17 \cdot 10^{-2} M + 2,27 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,11 \cdot 10^{-5} TM + \right. \\ \left. + 9,77 \cdot 10^{-6} M^2 + 7,71 \right] \cdot C_{\text{кол}}, \quad (2)$$

где T — температура в К, M — молярная масса в г · моль⁻¹, $C_{\text{кол}}$ — внутримолекулярный колебательный вклад ионов в теплоемкость, вычисленный на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Температурный интервал применения корреляции — 190—370 К. Коэффициент корреляции равен 0,995, среднеквадратичное отклонение составляет 0,9 %, а максимальное отклонение — 4,0 %.

Теплоемкость имидазолиевых ИЖ при 298 К можно оценить по соотношению

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = A \cdot [(V_m / \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) - 2,56 \cdot 10^{-4}] + B, \quad (3)$$

где $A = (1,75 \pm 0,05) \cdot 10^6$ и $B = (4,85 \pm 0,04) \cdot 10^2$. Коэффициент корреляции уравнения (3) равен 0,989. Среднеквадратичное отклонение расчетных величин от экспериментальных не превышает 3,4 %. Максимальное отклонение составляет 7,6 %.

Аддитивность термодинамических свойств

Разработка аддитивных методов прогнозирования термодинамических свойств ИЖ в настоящее время не может быть реализована в полной мере. Для определения параметров инкрементных схем необходимы экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпиям фазовых переходов с погрешностью менее 1 %, которые могут быть получены либо адиабатической калориметрией, либо прецизионной ДСК. Такие данные доступны только для $[C_n\text{mim}]X$.

Особенностью ИЖ, как и других ионных соединений, является невозможность определить вклад в свойства каждого иона только на основании термодинамических данных. Это предполагает использование некоторого соединения в качестве базового в аддитивной схеме и определение инкрементов при замещении одних функциональных групп и ионов на другие.

Аддитивность термодинамических свойств при увеличении длины алкильной цепи была исследована в рядах $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ [10] и $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ [12]. Показано, что теплоемкость и энтропия $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ в жидком состоянии являются аддитивными. В интервале температур 200—370 К они связаны уравнениями

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (b_0 + b_1 n) + 10^{-2} (c_0 + c_1 n)(T/\text{К}) + 10^{-4} (d_0 + d_1 n)(T/\text{К})^2, \quad (4)$$

$$S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (a_0 + a_1 n) + (b_0 + b_1 n) \ln(T/298,15 \text{ К}) + 10^{-2} (c_0 + c_1 n)((T/\text{К}) - 298,15) + 10^{-4} (d_0 + d_1 n)((T/\text{К})^2 - 298,15^2)/2, \quad (5)$$

$$a_0 = 564,1; a_1 = 31,61; b_0 = 311,8; b_1 = 34,19;$$

$$c_0 = 48,348; c_1 = -5,8374; d_0 = -1,5539; d_1 = 1,6178.$$

Стандартная ошибка регрессии составляет $1,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а максимальная относительная ошибка — 0,41 %.

Инкременты в теплоемкость и энтропию на CH_2 -группу при температуре T могут быть найдены по соотношениям

$$\Delta C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = b_1 + 10^{-2} c_1 (T/\text{К}) + 10^{-4} d_1 (T/\text{К})^2, \quad (6)$$

$$\Delta S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = a_1 + b_1 \ln(T/298,15 \text{ К}) + 10^{-2} c_1 ((T/\text{К}) - 298,15) + 10^{-4} d_1 ((T/\text{К})^2 - 298,15^2)/2. \quad (7)$$

При 298 К инкременты составляют $31,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для C_p и $31,6 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для S , что близко к соответствующим значениям для четных n -алканов $C_{12}-C_{18}$ [28]: $\Delta C_p(H \rightarrow CH_3) = 31,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S(H \rightarrow CH_3) = 32,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данный факт свидетельствует о том, что в ИЖ существуют микрогетерогенные области, структура которых сходна со структурой жидких алканов. Образование такого рода неоднородностей прогнозировалось ранее по результатам молекулярного моделирования [33, 34].

Если предположить, что соотношение (6) выполняется для всех ИЖ состава $[C_n\text{mim}]X$, то по доступным экспериментальным данным можно найти инкременты замещения анионов $C_p(NTf_2 \rightarrow X)$ (табл. 6). Параметры b'_0 , c'_0 , d'_0 аналогичны параметрам b_0 , c_0 , d_0 уравнения (6).

Таблица 6

Инкременты замещения $C_p(NTf_2 \rightarrow X)$

X	Br	BF ₄	CF ₃ SO ₃	EtSO ₄	PF ₆	AcO	CF ₃ CO ₂	Tos	NO ₃
b'_0	-189,0	-170,0	-49,2	304,5	-157,8	-62,9	-117,0	-73,5	-145,6
c'_0	-26,913	-3,431	-27,871	-81,118	-4,945	-76,776	-18,736	1,909	-27,324
d'_0	1,5539	-1,4332	1,5539	13,762	1,5539	12,172	1,5539	1,5539	1,5539
Интервал/К	230—370	250—370	315—425	200—370	200—330	210—370	190—370	350—370	310—370

Термодинамические свойства ИЖ в состоянии идеального газа

Расчеты термодинамических функций ИЖ в состоянии идеального газа позволяют оценить возможность их испарения, получить информацию о составе пара веществ, проверить взаимную согласованность термодинамических экспериментальных данных из различных методов, вычислить конфигурационный вклад в термодинамические свойства веществ в жидком состоянии. К настоящему времени такого рода расчеты выполнены для $[C_4\text{mim}]PF_6$ [35], $[C_4\text{mim}]N(CN)_2$ [36] и ряда $[C_n\text{mim}]NTf_2$ [22].

На основании расчетов методом статистической термодинамики для $[C_4\text{mim}]PF_6$ [35] было оценено давление насыщенного пара этого вещества, которое составило $\sim 10^{-10}$ Па при 298 К и $\sim 0,5$ Па при 500 К. Несмотря на то, что давление насыщенного пара $[C_4\text{mim}]PF_6$ измерить не удалось из-за его разложения, было установлено, что в случае увеличения термической устойчивости ИЖ ее $P_{\text{нас}}$ может быть определено. Впоследствии это подтвердилось для $[C_n\text{mim}]NTf_2$ [20, 21].

Расчет методом статистической термодинамики включает следующие этапы:

а) поиск возможных конформеров (конфигураций) частиц, определение их относительной энергии и геометрии;

б) нахождение полного набора частот нормальных колебаний;

в) собственное вычисление термодинамических функций.

Ниже подробно описаны расчеты термодинамических свойств $[C_n\text{mim}]NTf_2$ в состоянии идеального газа.

В анионе NTf_2^- возможно внутреннее вращение волчков CF_3- и CF_3SO_2- . По данным расчетов, барьер внутреннего вращения в первом случае составляет

9,4 кДж · моль⁻¹, а соответствующая статистическая сумма может быть найдена по уровням энергии заторможенного ротатора, если известен приведенный момент инерции волчка. Как было указано выше, внутреннее вращение волчков CF₃SO₂— приводит к образованию конформеров, указанных на рис. 2. Вследствие сложной формы поверхности потенциальной энергии совместного вращения данных волчков и сложностей с расчетом приведенных моментов инерции при этом движении, вклад внутреннего вращения волчков CF₃SO₂— рассчитывался как колебательный с поправкой на существование равновесной смеси конформеров.

В катионах [C_nmim]⁺ возможно внутреннее вращение в алкильной цепи, а также внутреннее вращение метильной группы CH₃—(N). Не известно, насколько сильно взаимодействуют волчки при внутреннем вращении в алкильной цепи и как в этом случае рассчитывать приведенные моменты инерции. Автором была предложена процедура для расчета вклада этого вида движения в термодинамические функции.

Если известны потенциальная функция V(φ) и приведенный момент инерции I_r для волчка, то уровни его энергии могут быть найдены решением уравнения Шредингера. По этим уровням может быть вычислен вклад внутреннего вращения данного волчка в термодинамические функции. С другой стороны, если известна энергия перехода между двумя нижними энергетическими уровнями такой системы ΔE, то ее термодинамические функции могут быть найдены в приближении гармонического осциллятора с $\nu_0 = \Delta E/h$. Было установлено, что разность термодинамических функций заторможенного ротатора и гармонического осциллятора для алкильных волчков зависит только от температуры, но не зависит от I_r. Таким образом, если частота торсионного колебания волчка известна, например, из квантово-химических расчетов, то вклад внутреннего вращения в термодинамические функции может быть рассчитан по V(φ). Данный подход был использован при расчете методом статистической термодинамики для катионов [C_nmim]⁺ и ионных пар [C_nmim]NTf₂.

Можно ожидать, что ионные пары [C_nmim]NTf₂ имеют большое число конфигураций, однако в наиболее низких по энергии конфигурациях *транс*-конформер аниона будет расположен вблизи атома C(2) катиона. Был предпринят систематический поиск таких конфигураций на уровне теории B3LYP/6-31+G(d), его результаты представлены на рис. 10. Следует отметить, что на более высоком уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p) наиболее устойчивой является конфигурация 5, а не 3.

Потенциальный барьер внутреннего вращения аниона NTf₂ относительно оси N_{ан} — C(2) был найден на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p) и составил 11 кДж · моль⁻¹.

Вращательные вклады в термодинамические функции были найдены по геометрическим параметрам, найденным на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p).

Основной вклад в термодинамические свойства вносят внутримолекулярные колебания. Однако расчеты с большими базисами отличаются большими затратами машинного времени. Были проведены расчеты колебательных спектров [C₂mim]⁺ и NTf₂⁻ при использовании функционала B3LYP с различными поплоскими базисами. Показано, что результаты, полученные в базисе 6-31+G(2df, p), близки к результатам в базисе 6-311++(3df, 3dp).

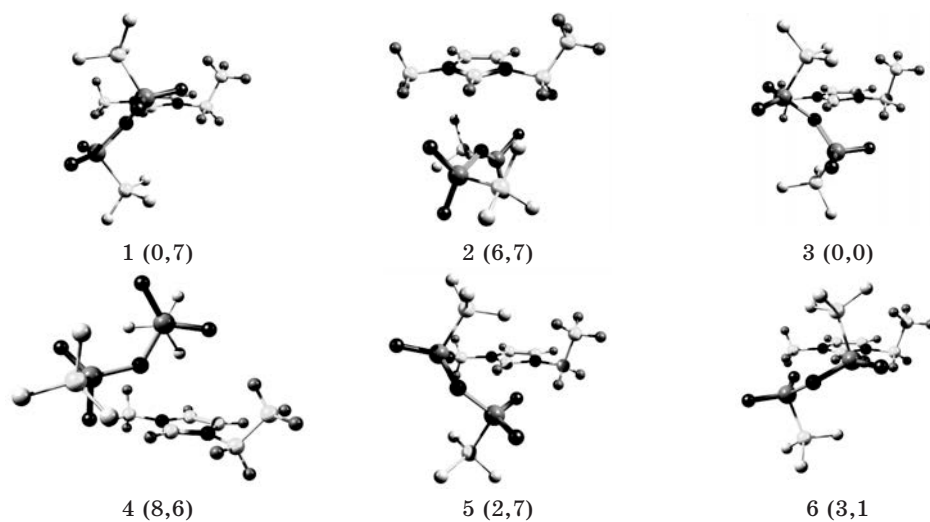


Рис. 10. Конфигурации ионной пары $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ и их относительные энергии ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) на уровне теории $\text{B3LYP}/6\text{-}31+\text{G(d)}$

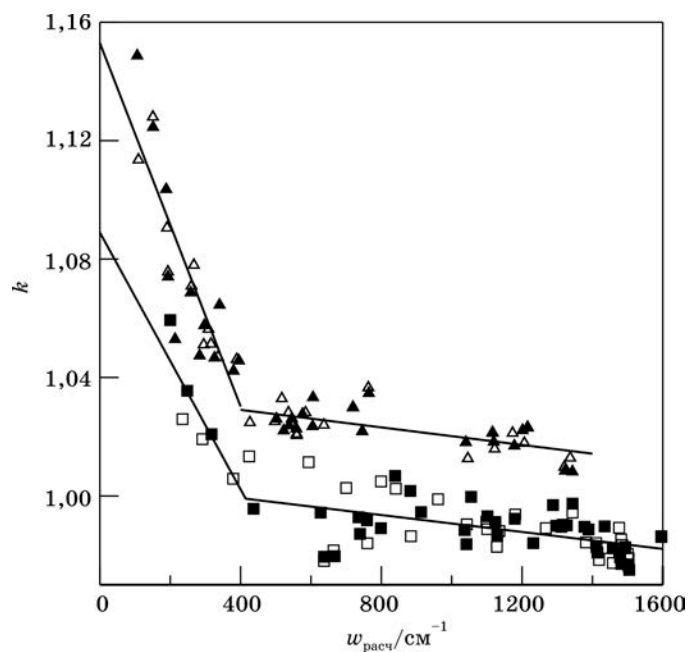


Рис. 11. Зависимость масштабирующих множителей $k = w_{\text{эксп}}/w_{\text{расч}}$ для ионов, где $\blacktriangle$ — *транс*-конформер NTf_2^- , $\triangle$ — *цис*-конформер NTf_2^- , $\square$ — $[\text{C}_2\text{mim}]^+$, $\blacksquare$ — $[\text{C}_4\text{mim}]^+$. Прямыми показаны расчетные зависимости

С использованием расчетных колебательных частот были определены полные наборы колебательных частот для катионов $[C_n\text{mim}]^+$, аниона NTf_2^- и ионных пар $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. Установлено, что масштабирующие множители k для расчетных значений частот нормальных колебаний отличаются в катионах и анионе. Кроме того, следует применять различные зависимости $k(w_{\text{расч}})$ в интервалах $0-400\text{ см}^{-1}$, $400-1600\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11). В последнем интервале значение масштабирующего множителя для катионов равно 0,950, в отличие от 0,957 для алкилимидазолов.

Используя результаты адиабатической калориметрии для $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, результаты по исследованию $\Delta_{\text{исп}}H$ [21, 37, 38] и $p_{\text{нас}}$ [21, 36], можно вычислить энтропию газообразных веществ по соотношению

$$S^\circ_r(T) = S^\circ_{\text{ж}}(T) + \Delta_{\text{исп}}H^\circ(T)/T + R \ln(p_{\text{нас}}(T)/p^\circ). \quad (8)$$

Экспериментальные данные позволяют провести такие вычисления для температур, близких к 470 К (табл. 7, рис. 12). Значения $S^\circ_r(470\text{ К})$ $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, найденные по [21] и [37], согласуются в пределах $11\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Инкремент на CH_2 -группу составляет $(51,7 \pm 3,5)$ и $(51,9 \pm 4,0)\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Величины $S^\circ_r(470\text{ К})$ $[C_4\text{mim}]\text{NTf}_2$, $[C_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[C_8\text{mim}]\text{NTf}_2$, найденные с использованием величин $\Delta_{\text{исп}}H$, определенных калориметрически [38], значительно их превышают, а инкремент на CH_2 -группу в этом случае составляет $(66,5 \pm 2,8)\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

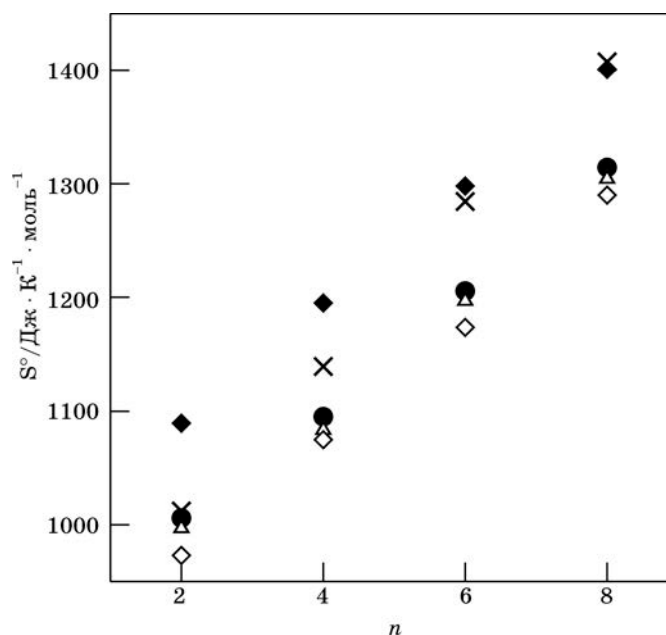


Рис. 12. Энтропия $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ в газообразном состоянии при 470 К, где Δ — с использованием [37]; $|$ — [21]; $\times$ — [38]; $\diamond$ — расчет для ионных пар; $\blacklozenge$ — расчет для смеси ионов $[C_n\text{mim}]^+ + \text{NTf}_2^-$

Таблица 7

Значения энтропии $[C_{n,mim}NTf_2]$ в газообразном состоянии, полученные из эксперимента и рассчитанные методом статистической термодинамики ($Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$)

n	2	4	6	8
$S^\circ(470\text{ K})$ по данным [21]	1006	1095	1205	1314
$S^\circ(470\text{ K})$ по данным [37]	997	1084	1197	1305
$S^\circ(470\text{ K})$ по данным [38]	1012	1140	1284	1407
$S^\circ(470\text{ K})$, расчет	973	1075	1174	1290

Как следует из проведенных расчетов методом статистической термодинамики, в газовой фазе ионные пары ИЖ диссоциируют незначительно. При давлениях ниже 1 Па вещество находится в виде ионных пар. При повышении давления следует ожидать образования ди-, три-, ... n -меров ионных пар.

Результаты [21, 38] были получены на основании предположения о том, что пар состоит из ионных пар. Хорошее согласование значений энтропии, полученных из эксперимента и расчетов, подтверждает данное допущение. Если бы пар представлял собой смесь отдельных ионов, энтропия была бы на $100\text{ Дж} \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$ выше (рис. 12).

Автор благодарен профессору Г. Я. Кабо за постоянное внимание к данной работе, а также доктору химических наук А. В. Блохину и А. А. Стреченю за сотрудничество в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071.
2. Вальден П. // Изв. Импер. акад. наук. 1914. № 8. С. 405.
3. Wilkes J. S., Zaworotko M. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 965.
4. Holbrey J. D. // Chemistry Today. 2004. № 6. P. 35–37.
5. Павлечко Е. В., Кабо Г. Я. // Журн. физ. хим. 2008. Т. 82, № 8. С. 1586.
6. Shevelyova M. P., Zaitsau Dz. H., Paulechka Y. U. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. P. 1360.
7. <http://www.iupac.org/objID/Institution/2002-005-1-100>.
8. Kabo G. J., Blokhin A. V., Paulechka Y. U. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 453–461.
9. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J. // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 445. P. 75.
10. Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. P. 158.
11. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J. // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377.
12. Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo G. J., Strechan A. A. // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. P. 866.
13. Strechan A. A., Paulechka Y. U., Kabo A. G. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. P. 1791.
14. Strechan A. A., Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo G. J. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 632.
15. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Strechan A. A., Kabo G. J. // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 4357.

16. *Strechan A. A., Kabo G. J., Paulechka Y. U. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2008. Vol. 474. P. 25.
17. *Shimizu Y., Ohte Y., Yamamura Y., Saito K.* // *Chem. Lett.* 2007. Vol. 36. P. 1484.
18. *Yamamuro O., Minamimoto Y., Inamura Y. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 423. P. 371.
19. *Zhang Z.-H., Tan Z.-C., Sun L.-X. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 447. P. 141.
20. *Paulechka Y. U., Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A.* // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 439. P. 158.
21. *Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110. P. 7303.
22. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Emel'yanenko V. N.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008 (in press).
23. *Paulechka Y. U., Strechan A. A., Shaplov A. S. et al.* IR and X-ray study of polymorphism in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides) // 2nd International Congress on Ionic Liquids: Book of Abstracts/ Yokohama, Japan, Aug. 5—10, 2007. Yokohama, 2007. P. 131.
24. *Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U.* // *J. Chem. Therm.* 2001. Vol. 33. P. 305.
25. *Choudhury A. R., Winterton N., Steiner A. et al.* // *Cryst. Eng. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 742.
26. *Sirota E. B., King H. E. Jr., Singer D. M., Shao H. H.* // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5809.
27. *Sirota E. B., Wu X. Z.* // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105. P. 7763.
28. TRC/NIST Thermodynamic Tables. Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons. 2008.
29. *Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R.* // *Fluid Phase Equilib.* 2004. Vol. 219. P. 93—98.
30. *Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 1168—1178.
31. *Varnek A., Kireeva N., Tetko I. V. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47. P. 1111—1122.
32. *Krossing I., Slattery J. M., Daguenet C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 13427.
33. *Wang Y., Voth G. A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 12192.
34. *Canonglia Lopes J. N. A., Padua A. A. H.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 3330.
35. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2003. Vol. 48. P. 457.
36. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 3930.
37. *Armstrong J. P., Hurst C., Jones R. G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 982.
38. *Santos L. M. N. B. F., Canonglia Lopes J. N., Coutinho J. A. P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 284.