2015. Том 56, № 1

Январь – февраль

*C.* 65 – 72

УДК 541.8

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОСПИРТОВ

## А.Г. Титова<sup>1</sup>, М.А. Крестьянинов<sup>2</sup>, А.М. Зайчиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия E-mail: zam@fromru.com <sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Статья поступила 7 октября 2013 г.

С доработки — 27 февраля 2014 г.

Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов аминоспиртов, полученных путем замещения протонов аминогруппы моноэтаноламина алкильными радикалами и не образующих сетки водородных связей. Выявлены закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—аминоспирт с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов этих аминоспиртов. Вид концентрационных зависимостей структурно-термодинамических характеристик в исследуемых системах оказался симбатен данным для смесей воды с апротонными амидами. Причины этого обсуждены путем сопоставления полученных разультатов с нашими ранее опубликованными данными для водных растворов апротонных амидов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики водных растворов аминоспиртов, вода, апротонные амиды.

Аминоспирты находят широкое применение в органической химии и промышленности [1]. Однако физико-химическая изученность их водных смесей остается достаточно низкой, а выявление и использование термодинамических характеристик, которые эффективно отражают параметры межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в таких системах, до сих пор представляет важную задачу химии растворов. Ранее нами было показано, что структурно-термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов, образующих сетки Н-связей и не образующих их, имеют существенное различие [2-5]. Как известно, для образования пространственной сетки Н-связей в аминоспиртах необходимо, чтобы в их молекулах было не меньше двух центров доноров и двух центров акцепторов протонов [6]. Диметилэтаноламин (ДМЭА) и диэтилэтаноламин (ДЭЭА), полученные путем замещения протонов аминогруппы моноэтаноламина алкильными радикалами, не удовлетворяют этому условию и не могут образовывать сетки водородных связей. В первой статье цикла будут рассмотрены структурно-термодинамические характеристики водных растворов таких аминоспиртов, а во второй статье — соответствующие растворы самоассоциированных аминоспиртов, образующих сетки Н-связей. В этой связи представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства исследуемых смесей во всей области их составов для выявления особенностей их структурной организации.

Внутреннее давление  $(p_{int})$  редко используется для анализа структурных свойств растворов. Величина  $p_{int}$  характеризует изменение внутренней энергии раствора в процессе небольшого

<sup>©</sup> Титова А.Г., Крестьянинов М.А., Зайчиков А.М., 2015

изотермического расширения [7,8] и может быть рассчитана из соотношения

$$p_{\rm int} = -(\partial U/\partial V)_T = p - T \cdot (\partial p/\partial T)_V \approx -T \cdot \alpha/\beta_T, \tag{1}$$

где V — мольный объем;  $\alpha$  и  $\beta_T$  — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет  $p_{int}$  менее 0,1 % [9]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов вычисляли из уравнений

$$\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P,\tag{2}$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \rho) + \alpha^2 V T/C_p, \tag{3}$$

где *и* — скорость ультразвука; ρ — плотность; *C<sub>p</sub>* — теплоемкость бинарных систем. Для расчета этих коэффициентов в исследуемых системах использовали данные работ [10—18].

В работе [19] отмечено, что хотя температурный коэффициент внутреннего давления  $(\partial p_{int}/\partial T)$  позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием H-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Нами показано [20, 21], что различие поведения зависимостей  $p_{int}(T)$  и коэффициентов  $\partial p_{int}/\partial T$ , отнесенных к их структурным характеристикам [7, 19], проясняется при расчете мольных величин специфической ( $U_{sp}$ ) и неспецифической ( $U_{nsp}$ ) составляющих межмолекулярного взаимодействия, использование которых для анализа структурных и термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворителей более корректно.

В рамках модели [8] неспецифическая составляющая  $U_{\rm nsp}$  полной энергии межмолекулярного взаимодействия  $U_{\rm tot}$  в одном моле раствора оценивается как

$$U_{\rm nsp} = p_{\rm int} V_{\rm m},\tag{4}$$

а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из

$$U_{\rm sp} = U_{\rm tot} - U_{\rm nsp} = -\Delta H_{\rm v} + RT + TV_{\rm m}\alpha/\beta_T.$$
(5)

Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения

$$\Delta H_{\nu} = \left[ (1 - X) \Delta H_{\nu}^{1} + X \Delta H_{\nu}^{2} \right] - H^{\mathrm{E}}, \tag{6}$$

где  $\Delta H_v^1$  и  $\Delta H_v^2$  — энтальпии испарения компонентов растворов, а  $H^E$  — их энтальпии, численные значения которых заимствованы из работ [ 23—25 ].



На рис. 1 представлены температурные зависимости вкладов  $U_{nsp}$  в полную энергию межмолекулярного взаимодействия в исследуемых аминоспиртах. С ростом температуры неспецифические составляющие ослабляются симбатно, что ранее было установлено для апротонных амидов [20]. Для аминоспиртов, полученных путем замещения протонов аминогруппы моноэтаноламина алкильными радикалами и не образующих сетки водородных связей, такое характерное поведение зависимости  $U_{nsp}(T)$  можно было бы предполагать. Однако выявить, что такой же наклон будет иметь температурная зависимость для моноэтилэтаноламина (МЭЭА)

*Рис.* 1. Температурная зависимость вкладов U<sub>nsp</sub> в полную энергию межмолекулярного взаимодействия аминоспиртов и апротонных амидов.

МЭЭА — моноэтилэтаноламин, ДМЭА — диметилэтаноламин, АМП — 2-амино-2-метил-1-пропанол, ДЭЭА — диэтилэтаноламин; ДМФА — диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид, N-МП — N-метилпирролидон Рис. 2. Зависимость внутреннего давления (темные символы) и производной энтропии по объему (светлые символы) от состава водных растворов аминоспиртов и ДМФА при 298,15 К: МЭЭА (1), ДМЭА (2, 4) (4 — 313,15 К), ДЭЭА (3), ДМФА (5). (X — здесь и далее мольная доля органического неэлектролита)

и 2-амино-2-метил-1-пропанола (АМП), способных к образованию сеток Н-связей, *а priori* невозможно. Представляется интересным найти подтверждение отсутствия сеток Н-связей в этом



и других исследуемых аминоспиртах на структурно-термодинамических характеристиках их водных растворов, к обсуждению которых будут привлечены соответствующие параметры водных растворов апротонных амидов.

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов аминоспиртов и апротонных амидов (здесь в качестве примера представлен раствор диметилформамида) имеют однотипный характер, причем с ростом молярного объема аминоспиртов экстремумы функций  $p_{int}(X)$  смещаются в сторону чистой воды (рис. 2). Аналогичным образом с ростом концентрации аминоспиртов изменяется энтропия растворов в процессе изотермического расширения [4], которую рассчитывали из соотношения

$$(\partial \mathbf{S}/\partial V)_T = \alpha/\beta_T. \tag{7}$$

В водных растворах неэлектролитов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимально плотной упаковке растворов, на которую указывают экстремумы функций  $p_{int}(X)$ . Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. С другой стороны, установлено, что увеличение концентрации органических растворителей в воде всегда приводит к разрушению ее сетки водородных связей [22]. Например, в водных растворах ДМФА это происходит при мольной доле амида 0,3 [22]. В этой связи представляет интерес выявить и другие термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.

В водных растворах аминоспиртов, так же как, например, в растворах N-метилпирролидона (N-MП), при повышении концентрации органического компонента абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается вследствие разрушения сетки H-связей воды (рис. 3, a). Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (см. рис. 3,  $\delta$ ) пред-



*Рис. 3.* Вклады  $U_{sp}(a)$  и  $U_{nsp}(b)$  в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в водных растворах аминоспиртов и N-MП при 298,15 К: МЭЭА (1), ДМЭА (2, 5) (5 — 313,15 К), ДЭЭА (3), N-MП (4, 6) (6 — 328,15 К)

ставляют функции, которые вогнуты вниз. С добавлением к воде аминоспиртов, так же как в системах вода—апротонный амид, неспецифические взаимодействия в растворах усиливаются в противоположность специфическим взаимодействиям, которые ослабляются. При повышении температуры значения  $|U_{\rm sp}|$  уменьшаются во всем диапазоне составов (см. рис. 3, *a*), а вклад  $|U_{\rm nsp}|$  в области с высоким содержанием воды, наоборот, усиливается, как это показано для водных растворов диметилэтаноламина и N-MП соответственно, в области  $X \le 0,2$  и  $X \le 0,3$  (см. рис. 3,  $\delta$ ). Это указывает на сохранение сетки H-связей воды в этой области составов, вследствие ослабления связанности которой с повышением температуры наблюдается усиление неспецифических взаимодействий. По данным компьютерного моделирования водных растворов апротонных амидов, сетка H-связей воды в таких системах разрушается при  $X \sim 0,3$  [22]. При дальнейшем понижении содержания воды в смесях наблюдается ослабление неспецифической составляющей  $|U_{\rm nsp}|$  с увеличением температуры, что характерно для индивидуальных апротонных неэлектролитов.

В работах [26, 27] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в  $H^{E}$ , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, могут быть рассчитаны из соотношения

$$H_{\rm nsp}^{\rm E} = U_{\rm nsp} - (1 - X)U - XU_{\rm nsp}^2 \tag{8}$$

после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (4). Вклады специфических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях из соотношения

$$H_{\rm nsp}^{\rm E} = H^{\rm E} - H_{\rm nsp}^{\rm E} = U_{\rm sp} - (1 - X)U_{\rm sp}^{1} - XU_{\rm sp}^{2}.$$
(9)

Нами из данных по  $U_{nsp}(X)$  и  $U_{sp}(X)$  определены соответствующие количественные вклады в  $H^{E}$ , обусловленные неспецифическими взаимодействиями в трех исследуемых системах (рис. 4, *a*). Причиной отрицательных величин (экзотермичности) энтальпий смешения воды со всеми из рассмотренных аминоспиртов, так же как, например, в системе вода—ДМФА (см. рис. 4,  $\delta$ ), являются неспецифические взаимодействия, вопреки гидрофильному характеру аминоспиртов, обладающих полярными группами. Это указывает на то, что экзотермический



*Рис. 4.* Вклады  $H_{sp}^{E}$  и  $H_{nsp}^{E}$  в энтальпии смешения воды с аминоспиртами при 298,15 К (*a*) и с ДМЭА и ДМФА при разных температурах (б)

ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ. 2015. Т. 56, № 1

эффект от образующихся за счет H-связей гетероассоциатов аминоспиртов с водой не компенсирует эндоэффект от разрушения ее сетки водородных связей. На рис. 4, *а* видно, что с ростом мольного объема аминоспиртов от моноэтилэтаноламина к диэтилэтаноламину в том же направлении усиливается экзотермичность вкладов  $H_{nsp}^{E}$ , чему способствует увеличение площади поверхности алкильных групп, которая доступна для взаимодействия с окружающими молекулами воды. С другой стороны, вследствие увеличения диспергирующей способности аминоспиртов с ростом их мольного объема наблюдается последовательное увеличение вкладов  $H_{sp}^{E}$ . Однако в результате компенсации вкладов  $H_{nsp}^{E}$  и  $H_{sp}^{E}$  энтальпии смешения в этих смесях мало отличаются друг от друга. Увеличение температуры практически не отражается на виде функций  $H_{sp}^{E}(X)$  и  $H_{nsp}^{E}(X)$  в водных растворах аминоспиртов, которые, так же как и величины  $H^{E}$ в системе вода—ДМФА (см. рис. 4,  $\delta$ ), уменьшаются по абсолютной величине. Поскольку во всех исследуемых смесях отрицательные величины энтальпий смешения обусловлены неспецифическими взаимодействиями, то представляется важным провести сравнение данных по вкладам  $H_{nsp}^{E}$  в смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки ( $y^{E}$ ), предложенными в работе [28] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, не связанных с образованием гетерокомпонентных ассоциатов за счет водородной связи.

В соответствии с определением, коэффициент упаковки y рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя ( $V_0$ ) к его мольному объему ( $V_m$ ):

$$y = V_0 / V_{\rm m} = \pi N_{\rm A} \sigma^3 / (6V_{\rm m}).$$
 (10)

Здесь  $\sigma$  – диаметр молекулы растворителя;  $N_A$  — число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента *y*. Например, для апротонных диполярных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [28] предложено рассчитывать из объемных долей ( $\varphi$ ) и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{1d} = \varphi_1 y_1 + \varphi_2 y_2, \tag{11}$$

а отклонение коэффициента у от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей:

$$y^{\rm E} = y - y^{\rm id} = -y^{\rm id} V_{\rm m}^{\rm E} / V_{\rm m}.$$
 (12)

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [28], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 5, а представлены избыточные коэффициенты упаковки в водных растворах исследуемых аминоспиртов. Эти данные указывают на то, что максимально плотная упаковка рас-



*Рис. 5.* Зависимость от состава вкладов  $H_{nsp}^{E}$  в энтальпии смешения (светлые символы) и избыточных коэффициентов упаковки  $y^{E}$  (темные символы) в системах вода—аминоспирт (*a*) и вода—амид при 298,15 К (*б*) (вода—АМП при 298,15 К )

творов находится в диапазоне составов  $X \sim 0,2$ . С уменьшением степени замещения протонов аминогруппы алкильными радикалами и возрастанием вклада  $U_{\rm sp}$  в полную энергию межмолекулярного взаимодействия упаковка растворов становится менее плотной (см. рис. 5,  $\delta$ ), что ранее было установлено для водных растворов амидов с разной степенью N-замещения [29]. Как показано на примере водных растворов АМП, упаковка водных растворов ухудшается с ростом температуры. Из рис. 5 видно, что координаты минимумов  $H_{\rm nsp}^{\rm E}$  в смесях воды с аминоспиртами и амидами находятся в области растворов с их максимальной упаковкой; на то же указывают изменения энтропии растворов в процессе изотермического расширения (см. рис. 1).

Корреляция этих параметров во всей области составов (см. рис. 5) указывает на то, что упаковка является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов  $H_{nsp}^{E}$ . Можно предполагать, что величины избыточных коэффициентов упаковки, так же как и абсолютные значения вкладов  $H_{nsp}^{E}$ , возрастают от чистой воды до концентрации неэлектролитов, при которой разрушается сетка H-связей воды. Ее разрушение, например, в водных растворах диметилацетамида (ДМАА) при  $X \sim 0,3$  подтверждено дифракционными методами [30]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост  $y^{E}$ ), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—аминоспирт с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов исследуемых аминоспиртов.

Как показано в работе [31], в водных растворах неэлектролитов на переход от одной структурной области к другой указывают точки перегиба функций взаимодействия компонентов. Например, энтальпийная функция взаимодействия неводного компонента имеет вид

$$H_{A-A}^{E} = (1 - X_{A})\partial H_{A}^{E} / \partial X_{A}).$$
(13)

Здесь  $H_{\rm A}^{\rm E}$  – избыточная парциальная мольная энтальпия второго компонента (аминоспирта). Энтальпийные функции взаимодействия аминоспирт—аминоспирт  $H_{\rm A}^{\rm E}$  и вода—вода  $H_{\rm W}^{\rm E}$  рассчитывались после вычисления соответствующих парциальных избыточных энтальпий  $H_{\rm W}^{\rm E}$  и  $H_{\rm A}^{\rm E}$ 

$$H_{\rm W}^{\rm E} = H^{\rm E} - X_{\rm A} (\partial H^{\rm E} / \partial X_{\rm A})_{T,P}, \qquad (14)$$

$$H_{\rm A}^{\rm E} = H^{\rm E} + (1 - X_{\rm A})(\partial H^{\rm E}/\partial X_{\rm A})_{T,P}.$$
(15)

При этом отрицательные значения  $H_{A-A}^{E}$  ( $H_{W-W}^{E}$ ) показывают, что взаимодействие A—A (W—W) является притягивательным, а положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным в энтальпийных терминах.

На рис. 6 представлены энтальпийные функции взаимодействия вода—вода  $H_{W-W}^{E}$  (см. рис. 6, *a*) и аминоспирт—аминоспирт  $H_{A-A}^{E}$  (см. рис. 6, *б*) при 298,15 К. Точки перегиба на соответствующих зависимостях (приведены для системы вода—ДЭЭА) разделяют весь концентрационный диапазон на несколько областей. Согласно подходу [31], в этих системах можно выделить три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок Z < X < Y, в границах которого начинается разрушение структуры воды  $H_{W-W}^{E} > 0$ . Дальнейшее ее разрушение происходит во II структурной области, где также  $H_{W-W}^{E} > 0$ . На рис. 6, *б* видно, что имеется достаточно широкая область III, в которой доминирует структура индивидуальных аминоспиртов. Область растворов, в которой доминирует структура воды (0 < X < Z), занимает существенно меньший концентрационный интервал. Обращает на себя внимание появление участков (см. рис. 6, *a*), где величины  $H_{W-W}^{E} \le 0$ , что ранее было обнаружено для водных растворов апротонных амидов [32], указывающее на самоассоциацию воды. Подтверждение ее самоассоциации в этой области растворов, например в системе вода—ДМФА, было получено нами путем расчета уточненных параметров предпочтительной сольватации  $\delta X'_{WW}$  и  $\delta X'_{WA}$ . В пред-



*Рис. 6.* Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия  $H_{W-W}^{E}(a)$  и  $H_{A-A}^{E}(\delta)$  в водных растворах аминоспиртов при 298,15 К: МЭЭА (1), ДМЭА (2), ДЭЭА (3), АМП (4) при 308,15 К

ставленной работе эти параметры для системы вода—ДМЭА были вычислены так же, как в работе [32] с привлечением данных [33], и представлены на рис. 7 вместе с зависимостями, полученными для водных растворов ДМФА.

Параметры предпочтительной сольватации в системе вода—диметилэтаноламин дополняют набор термодинамических характеристик, представленных выше. Здесь видно, что в широкой области составов этой системы наблюдается разрушение структуры воды ( $\delta X'_{WW} < 0$ ). При этом вода преимущественно сольватирует диметилэтаноламин ( $\delta X'_{WA} > 0$ ). В области растворов с низким содержанием воды проявляется ее тенденция к самоассоциации ( $\delta X'_{WW} > 0$ ) при отсутствии предпочтительной сольватации ДМЭА ( $\delta X'_{WA} \sim 0$ ). Подобная же тенденция была обнаружена на функции  $H^E_{W-W}(X)$ . Вид зависимостей  $\delta X'_{WW}(X)$  и  $\delta X'_{WA}(X)$  симбатен соответствующим кривым для водных растворов ДМФА. Велика вероятность того, что при концентрации воды в растворе (X < 0,7) гетероассоциаты  $H_2O \cdot 2ДМЭА$  и  $H_2O \cdot 2MЭA$  способны к ассоциации за счет молекул воды с образованием водных димеров и тримеров. Ранее подобный характер самоассоциации воды был установлен в водных растворах ДМФА [2, 34]. Сопоставление функций  $H^E_{W-W}(X)$  и  $\delta X'_{WW}$ , а также  $H^E_{A-A}(X)$  и  $\delta X'_{AA} = -\delta X'_{WA}$ ) указывает на наличие корреляции (высокой степени антибатности) в водных растворах исследуемых аминоспиртов, что ранее было установлено для смесей воды с апротонными амидами [32].

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов аминоспиртов, полученных путем замещения протонов аминогруппы моноэтаноламина алкильными радикалами и не образующих сетки водородных связей. Это позволило выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Структурнотермодинамические характеристики этих растворов оказались симбатны соответствующим за-

висимостям в водных растворах апротонных амидов. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—аминоспирт с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства исследуемых водных растворов. Струк-

Рис. 7. Параметры предпочтительной сольватации  $\delta x'_{\rm WW}$  (1, 3) и  $\delta x'_{\rm WA}$  (2, 4) в первой сольватной оболочке компонентов системы вода—ДМЭА (1, 2) и вода— ДМФА (3, 4) при 298,15 К



турно-термодинамические параметры водных растворов МЭЭА и АМП оказались подобны соответствующим характеристикам смесей ДМЭА и ДЭЭА с водой. В соответствии с результатами работы [35], это обусловлено тем, что наличие одной этильной группы у атома азота или двух метильных групп у соседнего атома углерода создает существенные стерические препятствия для образования межмолекулярных водородных связей молекулами МЭЭА и АМП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований — грант № 13-03-00251а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Frauenkron M., Melder J.-P., Ruider G. et al. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001. **13**, N 1. P. 405.
- 2. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. 2008. 49, № 2. С. 289.
- 3. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. 2006. 47, Приложение. С. S77.
- 4. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 2006. 76, № 4. С. 660.
- 5. Кундий О.С., Зайчиков А.М. // Изв. вузов. Хим. хим. технол. 2013. 56, № 6. С. 24.
- 6. *Родникова М.Н.* Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: ЛКИ, 2008. С. 151 186.
- 7. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Журн. физ. химии. 2002. 76, № 6. С. 1016.
- 8. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. 1975. 4, N 1. P. 211.
- 9. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989.
- 10. Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G. et al. // Thermochim. Acta. 2002. 386, N 1. P. 111.
- 11. Lebrette L., Maham Y., Teng T.T. et al. // Thermochim. Acta. 2002. 386, N 1. P. 119.
- 12. Chan C., Maham Y., Mather A.E. et al. // Fluid Phase Equil. 2002. 198, N 1. P. 239.
- 13. Reis J.C.R., Santos A.F.S., Lampreia I.M.S. // Chem. Phys. Chem. 2010. 11, N 2. P. 508.
- 14. Reis J.C.R., Santos A.F.S., Dias F.A. et al. // Chem. Phys. Chem. 2008. 9, N 8. P. 1178.
- 15. Hawrylak B., Burke S.E., Palepu R. // J. Solut. Chem. 2000. 29, N 6. P. 575.
- 16. Alvarez E.A., Cerdeira F., Gomez-Diaz D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. 55, N 7. P. 2567.
- 17. Mundhwa M., Henni A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. 52, N 2. P. 491.
- 18. Chiu L.-F., Li M.-H. // J. Chem. Eng. Data. 1999. 44, N 6. P. 1396.
- 19. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. 2004. 45, N 1. С. 99.
- 20. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. 2012. 53, № 5. С. 924.
- 21. Зайчиков А.М., Макаров С.В. // Журн. общ. химии. 2012. 82, № 7. С. 1071.
- 22. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. С. 255 313.
- 23. Kapteina S., Slowik K., Verevkin S.P. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2005. 50, N 2. P. 398.
- 24. Maham Y., Mather A.E., Hepler L.G. // J. Chem. Eng. Data. 1997. 42, N 5. P. 988.
- 25. Maham Y., Mather A.E., Hepler L.G. // J. Chem. Eng. Data. 1997. 42, N 5. P. 993.
- 26. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. 1973. 77, N 23. P. 2794.
- 27. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. 81, N 1. P. 387.
- 28. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. 2006. **103-104**, N 1. P. 211.
- 29. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. 2013. 54, Приложение 2. С. S341.
- 30. *Takamuku T., Matsuo D., Tabata M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**, N 25. P. 6070.
- 31. Koga Y. // J. Phys. Chem. 1996. 100, N 13. P. 5172.
- 32. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. 2009. 50, № 4. С. 676.
- 33. Touhara H., Okazaki S., Okino F. et al. // J. Chem. Thermod. 1982. 14, N 1. P. 145.
- 34. Ohtaki H., Niwa Y., Ozutsumi K. et al. // J. Mol. Liq. 2006. 129, N 1. P. 49.
- 35. da Silva E.F., Svendsen H.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. 42, N 19. P. 4414.

72