

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ****А.М. Зайчиков***Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: zam@fromru.com**Статья поступила 3 октября 2011 г.*

Рассчитаны структурно-термодинамические характеристики амидных растворителей с разным типом молекулярной самоассоциации за счет водородных связей. В рамках модельного подхода для первичных, вторичных и третичных амидов карбоновых кислот определены специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что первичные амиды, как и вода, обладают сетками водородных связей и относятся к классу жидкостей, в котором с ростом температуры происходит усиление неспецифических взаимодействий. Во вторичных амидах с цепочечной самоассоциацией вклад этих взаимодействий практически не зависит от температуры, а в третичных амидах ослабляется с ее ростом. На основе мольных величин специфической и неспецифической составляющих проведен анализ межмолекулярных взаимодействий и структурных свойств амидов с различной степенью N-замещения.

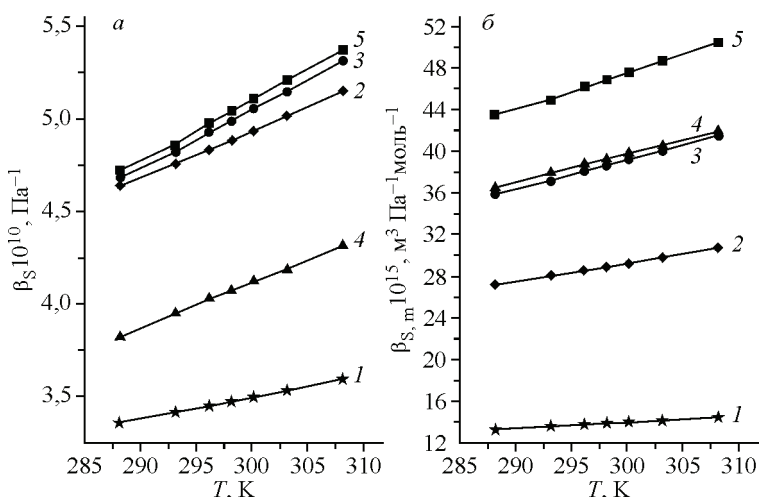
Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структурно-термодинамические характеристики, амидные растворители.

Необходимость исследования первичных и вторичных амидов алифатических карбоновых кислот обусловлена присутствием в их молекулах пептидной группы CONH, являющейся фрагментом белковых систем. Кроме того, они наряду с дизамещенными (третичными) амидами карбоновых кислот играют важную роль в современных технологиях. Несмотря на их широкое использование в различных отраслях [1] изученность структурно-термодинамических параметров амидных растворителей, имеющих разную степень самоассоциации за счет водородной связи, до сих пор остается слабой. В связи с этим актуальной задачей является поиск термодинамических характеристик жидкофазных систем, эффективно отражающих как особенности межмолекулярных взаимодействий, так и структурные изменения в индивидуальных растворителях.

В работе [2] показано, что пространственная сетка водородных связей определяет особенности структурно-термодинамических свойств жидкостей и позволяет выделить новый класс растворителей с сеткой Н-связей. Для таких растворителей характерны малые значения коэффициентов адиабатической (β_s) и изотермической сжимаемости (β_T), а также термического коэффициента объемного расширения (α). На рис. 1, а изображены зависимости $\beta_s(T)$ амидных растворителей, представленные первичными, вторичными и третичными амидами муравьиной и уксусной кислот, а также N-метилпирролидоном. Температурные зависимости мольных коэффициентов адиабатической сжимаемости $\beta_{s,m}$ ($\beta_{s,m} = \beta_s \cdot V_m$), приведенные на рис. 1, б, указывают на то, что их значения растут от формамида (ФА) до диметилацетамида (ДМА), который вместе с диметилформамидом (ДМФ) и N-метилпирролидоном (МП) является апротонным ди-

Рис. 1. Зависимость адиабатической сжимаемости (а) и мольной адиабатической сжимаемости (б) от температуры:

1 — формамид, 2 — N-метилформамид, 3 — диметилформамид, 4 — N-метилпирролидон, 5 — диметилацетамид



полярным растворителем и не относится к неэлектролитам, самоассоциированным за счет водородных связей. Значения $\beta_S(T)$ амидных растворителей заимствованы из работы [3], в которой они рассчитывались из плотности и скорости ультразвука. Данные по скорости ультразвука и коэффициенту β_S для ФА, полученные в [3], отлично согласуются с приведенными Гриневой [4], указывая на надежность данных этих работ.

Внутреннее давление P_{int} ($P_{int} = -T\alpha/\beta_T$) в качестве структурно-термодинамической характеристики индивидуальных растворителей редко используется для исследования жидкостей. Карцев и соавторы, изучавшие температурные зависимости $P_{int}(T)$, показали различия в поведении температурного коэффициента внутреннего давления ($\partial P_{int}/\partial T$) растворителей различных классов [5]. Ими установлено, что для слабоассоциированных жидкостей, структура которых близка к плотной упаковке, этот коэффициент положителен; для растворителей с цепочками Н-связей, например моноспиртов, близок к нулю, а для жидкостей с сетками водородных связей — отрицателен. На рис. 2 в качестве примера представлены температурные зависимости внутреннего давления N-метилпирролидона, формамида и воды, рассчитанные нами ранее [6, 7]. Видно, что зависимости $P_{int}(T)$ у этих растворителей имеют противоположный наклон, который определяет различие знаков коэффициента $\partial P_{int}/\partial T$ этих жидкостей (рис. 2, б). Если МП в соответствии с [5] относится к группе слабоассоциированных растворителей, у которых температурный коэффициент внутреннего давления положителен, то для N-монозамещенных амидов, не показанных на рис. 2 и обладающих цепочечной структурой (так же как для спир-

Внутреннее давление P_{int} ($P_{int} = -T\alpha/\beta_T$) в качестве структурно-термодинамической характеристики индивидуальных растворителей редко используется для исследования жидкостей. Карцев и соавторы, изучавшие температурные зависимости $P_{int}(T)$, показали различия в поведении температурного коэффициента внутреннего давления ($\partial P_{int}/\partial T$) растворителей различных классов [5]. Ими установлено, что для слабоассоциированных жидкостей, структура которых близка к плотной упаковке, этот коэффициент положителен; для растворителей с цепочками Н-связей, например моноспиртов, близок к нулю, а для жидкостей с сетками водородных связей — отрицателен. На рис. 2 в качестве примера представлены температурные зависимости внутреннего давления N-метилпирролидона, формамида и воды, рассчитанные нами ранее [6, 7]. Видно, что зависимости $P_{int}(T)$ у этих растворителей имеют противоположный наклон, который определяет различие знаков коэффициента $\partial P_{int}/\partial T$ этих жидкостей (рис. 2, б). Если МП в соответствии с [5] относится к группе слабоассоциированных растворителей, у которых температурный коэффициент внутреннего давления положителен, то для N-монозамещенных амидов, не показанных на рис. 2 и обладающих цепочечной структурой (так же как для спир-

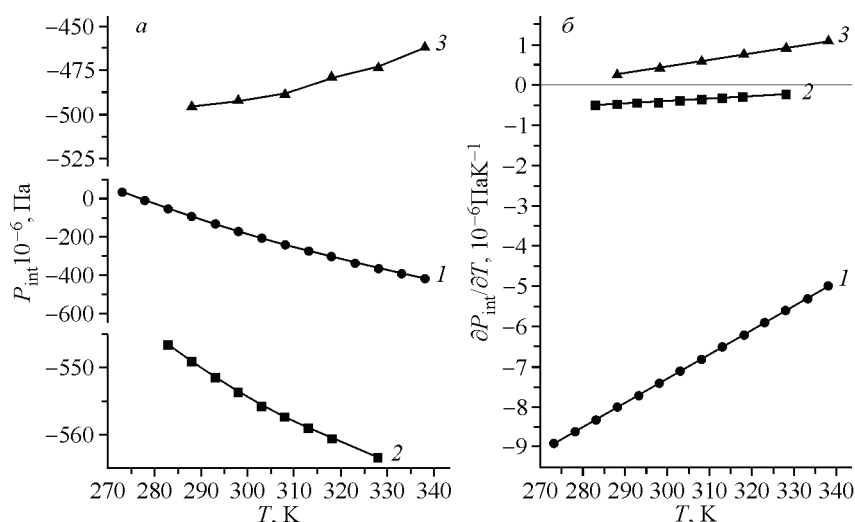


Рис. 2. Зависимость внутреннего давления (а) и температурного коэффициента внутреннего давления (б) от температуры:

1 — вода, 2 — формамид, 3 — N-метилпирролидон

тов), этот коэффициент близок к нулю. Вода, формамид и диолы (не показанные на рис. 2) попадают в группу жидкостей с отрицательным коэффициентом $\partial P_{\text{int}}/\partial T$. Однако позднее Карцевым и соавторами отмечено [8], что, хотя температурный коэффициент внутреннего давления позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), использование внутреннего давления для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием.

В недавно выполненных исследованиях [9, 10] показано, что плотность энергии когезии содержит объемно-независимую часть, обусловленную наличием специфических взаимодействий, а также объемно-зависимую часть, которая для алканов совпадает с величинами P_{int} и обусловлена неспецифическими взаимодействиями. Очевидно, что внутреннее давление является важной характеристикой жидкости. При этом различие поведения зависимостей $P_{\text{int}}(T)$ для отдельных классов жидкостей, как и коэффициентов $\partial P_{\text{int}}/\partial T$, отнесенных к их структурным характеристикам [5, 8], 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.

Согласно известным теоретическим представлениям [11] неспецифическая составляющая полной энергии межмолекулярного взаимодействия для одного моля растворителя рассчитывается из соотношения:

$$U_{\text{nsp}} = P_{\text{int}} V_{\text{m}} = -TV_{\text{m}} \cdot \alpha/\beta_T, \quad (1)$$

где V_{m} — мольный объем. Величина P_{int} является мерой неспецифических взаимодействий в единичном объеме жидкости. Эта удельная величина отражает для разных растворителей взаимодействие различного количества частиц в одном и том же объеме, например, в одном кубическом сантиметре. По этой причине представляется очевидным, что более корректными для проведения сравнительного анализа структурно-термодинамических свойств жидкостей являются мольные величины вкладов U_{nsp} и U_{sp} . Специфическая составляющая с учетом (1) рассчитывается из соотношения:

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsp}} = -\Delta_{\text{v}}H + RT + TV_{\text{m}} \cdot \alpha/\beta_T, \quad (2)$$

в котором $\Delta_{\text{v}}H$ — мольная энтальпия испарения растворителя; R — универсальная газовая постоянная. Правомерность применения этих представлений для получения достоверной информации о природе межмолекулярных взаимодействий и структурных изменениях подтверждена в исследовании свойств моноспиртов [12].

В таблице представлены коэффициенты объемного расширения и изотермической сжимаемости амидов, необходимые для расчета составляющих U_{nsp} и U_{sp} . Коэффициенты изотер-

Термодинамические свойства амидных растворителей при 298,15 К

| Растворитель | $\alpha \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$ | $\beta_T \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$ | $-P_{\text{int}} \cdot 10^{-8},$ Дж/м ³ | $-U_{\text{nsp}},$ кДж/моль | $-U_{\text{sp}},$ кДж/моль | $-U_{\text{nsp}},$ кДж/моль | $-U_{\text{sp}},$ кДж/моль |
|---------------------|------------------------------------|---|---|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Формамид | 7,51 | 4,08 | 5,48 | 21,85 | 35,80 | 16,53 ¹⁸ | 42,00 ¹⁸ |
| Н-метилформамид | 8,73 | 5,98 | 4,40 | 26,02 | 27,75 | 22,88 ¹⁸ | 27,53 ¹⁸ |
| Н-ацетамид | 7,78* | 6,38* | 3,76* | 29,05* | 27,20* | | |
| Н-метилпропионамид | 8,50 | 6,10 | 4,15 | 38,89 | 23,52 | 41,01 ¹⁹ | 21,40 ¹⁹ |
| Н,Н-диметилформамид | 10,12 | 6,52 | 4,63 | 35,79 | 8,62 | 38,10 ²⁰ | 9,83 ²⁰ |
| Н,Н-диметилацетамид | 9,64 | 6,44 | 4,47 | 41,53 | 6,22 | | |
| Н-метилпирролидон | 8,88 | 5,22 | 5,08 | 48,94 | 2,14 | | |
| Метанол | 12,03 | 12,61 | 2,83 | 11,52 | 24,57 | 11,47 ²¹ | 19,83 ²¹ |

* Данные для 308,15 К.

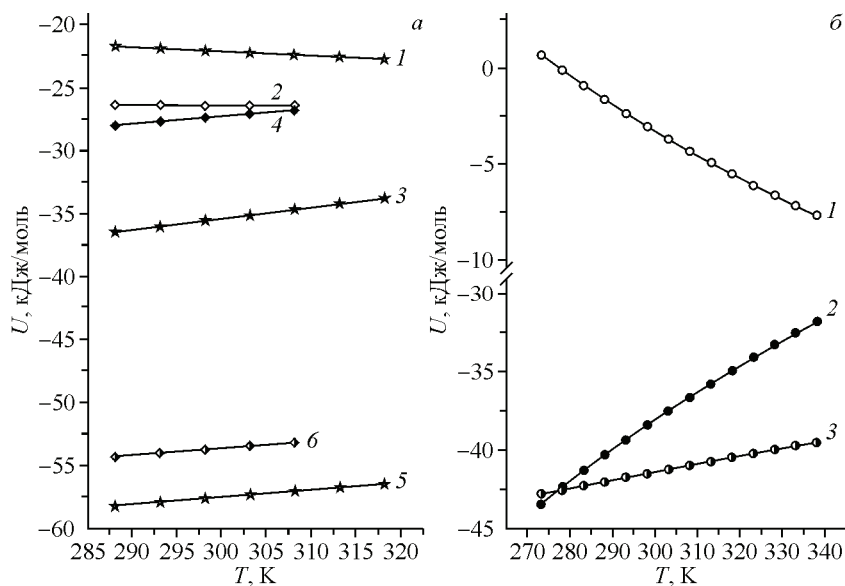


Рис. 3. Температурная зависимость вкладов U_{nsp} (1, 2) и U_{sp} (3, 4) в полную энергию межмолекулярного взаимодействия U_{tot} формамида (1, 3, 5) и N-метилформамида (2, 4, 6) (а) и вкладов U_{nsp} (1) и U_{sp} (2) в полную энергию межмолекулярного взаимодействия U_{tot} воды (3) (б)

мической сжимаемости β_T рассчитывались в наших работах [6, 7, 13—15] из соотношения

$$\beta_T = 1/(\rho u^2) + \alpha^2 V_m \cdot T / C_{p,m}, \quad (3)$$

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность; $C_{p,m}$ — мольная теплоемкость. Приведенное в таблице значение β_T для N-метилпирролидона, рассчитанное в работе [7] из соотношения (3), хорошо согласуется с величиной β_T , полученной в работе [16]. Сравнение данных по коэффициентам β_T амидов муравьиной кислоты, представленных в таблице, с их величинами, полученными из сжимаемости [17] при 298,15 К, указывает на отличную согласованность значений, полученных двумя различными способами. Поскольку N-метилацетамид при 298,15 К находится в кристаллическом состоянии, то соответствующие расчеты выполнены для жидкого состояния этого амида при 308,15 К. Температурные зависимости энтальпий испарения амидов рассчитаны ранее [6, 7, 13—15]. В двух правых колонках таблицы приведены литературные оценки составляющих U_{nsp} и U_{sp} , полученных различными методами для амидов и метанола [18—21].

На рис. 3 представлены температурные зависимости вкладов U_{nsp} и U_{sp} в полную энергию межмолекулярного взаимодействия U_{tot} в первичном (ФА) и вторичном (МФА) амидах муравьиной кислоты и воде. Поскольку ацетамид и пропионамид (первичные амиды уксусной и пропионовой кислот) при комнатной температуре являются кристаллическими веществами, то представляется целесообразным сравнить вклады U_{nsp} и U_{sp} в формамиде и воде как наиболее изученном растворителе с сетками водородных связей. Наличие сеток Н-связей в воде и формамиде было доказано главным образом с помощью методов компьютерного моделирования [22, 23]. В формамиде, как и воде (см. рис. 3), доминирующую роль играют специфические взаимодействия. Однако с ростом температуры у этих растворителей наблюдается уменьшение вкладов $|U_{\text{sp}}|$ с одновременным усилением вкладов $|U_{\text{nsp}}|$, что требует более подробного рассмотрения.

Известно, что вода образует слабые Н-связи с энергией ~ -21 кДж/моль [24]. С повышением температуры водородные связи между ее молекулами начинают разрываться, что сопровождается снижением среднего числа Н-связей, образуемых водой [25]. Это приводит к уменьшению степени упорядоченности в расположении ее молекул и уменьшению расстояния, на котором эта упорядоченность сохраняется, что подтверждено экспериментальными данными о термодинамических, кинетических, спектральных и дифракционных характеристиках воды

[26]. В дополнение к этому средняя энергия водородной связи становится слабее [25], а повышение температуры приводит в целом к уменьшению вклада $|U_{sp}|$ (см. рис. 3, б). В [26] отмечено, что, несмотря на уменьшение вклада Н-связей в общую энергию межмолекулярных взаимодействий, даже при 300 °С их доля составляет ~50 %, подтверждая выводы высокотемпературных исследований ИК спектров воды. Однако изменение степени связанности молекул воды в сетке Н-связей при подъеме температуры оказывает противоположный эффект на неспецифические взаимодействия, которые с увеличением температуры, наоборот, усиливаются. Из-за роста вклада $|U_{nsp}|$ (см. рис. 3, б) происходит частичная компенсация уменьшения вклада $|U_{sp}|$, в результате которой с увеличением температуры наблюдается только слабая убыль полной энергии межмолекулярного взаимодействия в воде $|U_{tot}|$. Данные рис. 3, б подтверждают выводы работ [26, 27] о том, что при повышении температуры в воде возрастает вклад неспецифических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий, которые наряду со специфическими взаимодействиями играют существенную роль в структурной организации и межмолекулярном взаимодействии в воде и водно-органических смесях [27, 28]. Величина неспецифического вклада в воде, оцененная в рамках модели [11], коррелирует, например, с ее численными оценками, полученными в работе [29].

Специфические взаимодействия являются доминирующим межмолекулярным взаимодействием в жидком ФА при 298,15 К, что согласуется с данными расчетов [18] (см. таблицу), а вклад $|U_{nsp}|$ усиливается при возрастании температуры. Однако в воде из-за аномального поведения коэффициентов α и β_T вклад $|U_{nsp}|$ растет с увеличением температуры быстрее, чем в органических растворителях с сетками Н-связей. В этих растворителях коэффициент α изменяется слабо, а их сжимаемость β_T быстро возрастает [2]. По этой причине соответствующее усиление вкладов $|U_{nsp}|$, например в ФА, происходит менее резко (см. рис. 3, а), чем в воде. Большая часть молекул ФА образует три Н-связи с соседними молекулами [30, 31], что приводит к образованию пространственной сетки Н-связей формамида, а количество мономерных молекул не превышает 5 % и зависит от используемого критерия Н-связи. Формирование характерных молекулярных построек приводит к структурной неоднородности системы Н-связей [23], ранее обнаруженной в воде. Из имеющихся оценок среднего числа водородных связей, в которых участвует молекула ФА, наиболее оптимальными представляются результаты исследований [31, 32]. При 298,15 К в обеих работах получено среднее число Н-связей, равное трем, которое, как и в воде, медленно убывает с ростом температуры [31]. При повышении температуры, вследствие разрушения надмолекулярных структур, увеличивается доля цепочечных образований [23, 31]. Все эти данные указывают на то, что вода и формамид являются растворителями с сетками Н-связей и относятся к классу жидкостей, в которых с ростом температуры происходит ослабление специфических взаимодействий с одновременным усилением неспецифических взаимодействий, вследствие чего возрастает внутреннее давление.

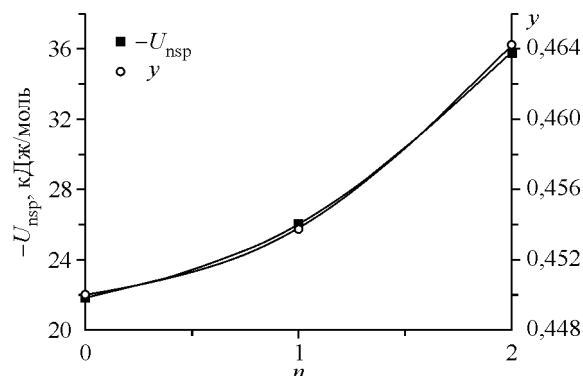
Замещение водорода аминогруппы на метильный радикал в ФА приводит к тому, что в МФА сетки Н-связей отсутствуют, а имеется только цепочечная ассоциация [33], которая ослабляется с ростом температуры [34]. В МФА вклад U_{sp} перестает быть доминирующим ($U_{sp} \approx U_{nsp}$) и при 298,15 К составляет ~ -27,8 кДж/моль (см. таблицу). В [19] эта величина, полученная для двух моделей ассоциации, соответствует -25,6 и -28,1 кДж/моль при 293,15 К, а при 298,15 К оценена ~ -27,5 кДж/моль [18] (см. таблицу). В соответствии с данными таблицы при увеличении ацильного радикала наблюдается усиление неспецифических вкладов от МФА к N-метилпропионамиду (МПА), а специфические вклады в том же направлении ослабляются. Доля неспецифических взаимодействий в МПА достигает ~60 % от U_{tot} , что совпадает с ранее установленной величиной в работе [19], а вклад U_{sp} при 298,15 К составляет -23,5 кДж/моль, что близко соответствует полученной в [19] величине -21,4 кДж/моль (см. таблицу). С учетом данных [19, 35] вклад U_{nsp} в N-этилацетамиде, имеющем те же алкильные радикалы, что и N-метилпропионамид, при 293,15 К также составляет ~60 % от U_{tot} . Из таблицы видно, что неспецифические вклады от МФА к МПА усиливаются, а специфические вклады в том же направлении ослабляются. В целом хорошее согласие оцененных специфиче-

Рис. 4. Зависимость вкладов $U_{\text{ns}}^{\text{sp}}$ и коэффициентов упаковки (γ) от степени N-замещения в молекулах амидов муравьиной кислоты (0 — ФА, 1 — МФА, 2 — ДМФА)

ских вкладов в МФА и МПА с данными [18, 19] служит дополнительным подтверждением адекватности подхода Дэка [11]. Как уже было показано ранее для алканолов [5], имеющих цепочечную структуру, в интервале температур 283—323 К их внутреннее давление остается практически постоянным. То же характерно и для монозамещенных амидов. Это является следствием того, что за счет ослабления цепочечной самоассоциации $|U_{\text{sp}}|$ с ростом температуры вклады $|U_{\text{ns}}^{\text{sp}}|$ в N-замещенных амидах (см. рис. 3, а) и метаноле [36] остаются неизменными.

Сейчас уже хорошо известно, что с удлинением углеводородной цепи молекул алканов последовательно возрастает коэффициент упаковки (γ), отражающий отношение собственного объема молекул растворителя к его мольному объему ($\gamma = V/V_m$). Как показано, например, в [37], коэффициент упаковки не характеризует специфические взаимодействия, обусловленные самоассоциацией за счет Н-связей. Он отражает взаимодействия универсальной природы, которые в алканах усиливаются вместе с увеличением этого коэффициента. Известно несколько способов расчета этого коэффициента [37], который в настоящей работе рассчитывался из данных по коэффициенту изотермической сжимаемости в рамках теории масштабных частиц [38]. Представляется интересным проследить за изменениями этого коэффициента при увеличении степени N-замещения в амидах муравьиной кислоты относительно вкладов $|U_{\text{ns}}^{\text{sp}}|$. Расчеты указывают (рис. 4) на то, что с увеличением степени N-замещения в амидных растворителях существенно возрастает коэффициент упаковки, что коррелирует с данными моделирования [39]. С другой стороны, что вполне закономерно, с ростом этого коэффициента последовательно возрастает вклад неспецифических взаимодействий, который достигает максимальных величин в диметилформамиде.

Как показало наше моделирование методом Монте-Карло [40], доминирующую роль в жидком ДМФ при 298,15 К играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Этот результат коррелирует с данными таблицы. Для локального окружения молекулы ДМФ характерен широкий спектр значений параметров взаимного расположения и ориентации молекул. На близких расстояниях преобладают такие конфигурации димеров, в которых одна молекула расположена над другой в параллельной плоскости так, что векторы дипольных моментов оказываются антипараллельными. Часть таких димеров образует цепочки за счет взаимодействия между метильными группами и кислородом карбонильных групп. В ДМФ водородные связи отсутствуют, но, как было установлено нами [40], имеются сильные диполь-дипольные взаимодействия. Это и последующие исследования ДМФ тем же методом подтвердили, что величина этого вклада, предсказанного Дэком более 30 лет назад [11], при 298,15 К составляет ~ -9 кДж/моль (см. таблицу) и ослабляется с повышением температуры [20] (рис. 5). Доля диполь-дипольных димеров в диметилацетамиде (ДМАА) и N-МП уменьшается относительно ДМФА, что вызвано ростом стерических препятствий для их образования [41]. В апротонных амидных растворителях неспецифические взаимодействия с увеличением температуры ослабляются (см. рис. 5), что коррелирует с данными [20]. Специфические взаимодействия в амидах с различной степенью N-замещения независимо от того, обусловлены ли они сильными диполь-дипольными взаимодействиями, как в третичных амидах, или их совокупностью с вкладами от Н-связей, как в первичных и вторичных амидах, с ростом температуры всегда ослабляются. Отличное согласие специфической и неспецифической составляющих, рассчитанных по модели Дэка, с данными других моделей и компьютерного моделирования (см. таблицу) подтверждает адекватность



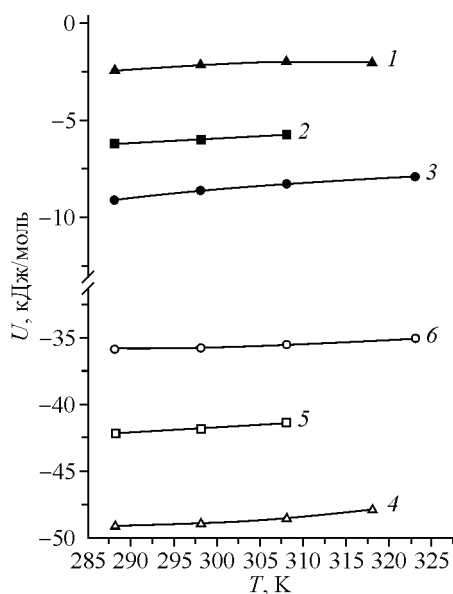


Рис. 5. Температурная зависимость вкладов U_{nsf} (4—6) и U_{sp} (1—3) в полную энергию межмолекулярного взаимодействия N-метилпирролидона (1, 4), диметилацетамида (2, 5) и диметилформамида (3, 6)

этого подхода для расчета составляющих межмолекулярного взаимодействия в растворителях различной природы.

Таким образом, установлено три типа поведения неспецифических взаимодействий в исследуемых амидных растворителях: в первичных амидах с сетками Н-связей неспецифические взаимодействия с ростом температуры усиливаются, в апротонных третичных амидах — ослабляются, а во вторичных амидах с цепочечной самоассоциацией за счет Н-связей — не зависят от температуры. По этой причине для амидов с разной степенью N-замещения наблюдается различное влияние повышения температуры на внутреннее давление и его температурный коэффициент. Специфические взаимодействия независимо от степени N-замещения при увеличении температуры в амидных растворителях ослабляются вследствие разрушения надмолекулярных структур. Величины коэффициентов упаковки и вкладов неспецифических взаимодействий последовательно возрастают от первичного к третичному амиду муравьиной кислоты. Полученные в рамках модельного подхода результаты коррелируют с литературными данными, обнаруженными для исследуемых амидных растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.J. Data of Selective Solvents. — Berlin: Verlag der Wissenschaften, 1989.
2. Родникова М.Н. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Ред. А.Ю. Цивадзе. — М.: ЛКИ, 2008. — С. 151 — 198.
3. Papamatthaiakis D., Aroni F., Havredaki V. // J. Chem. Thermod. — 2008. — **40**, N 1. — P. 107.
4. Гринева О.В. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 1. — С. 185.
5. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Журн. физ. химии. — 2002. — **76**, № 6. — С. 1016.
6. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 2. — С. 299.
7. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. — 2006. — **76**, № 4. — С. 660.
8. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 1. — С. 99.
9. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 5. — С. 959.
10. Rai N., Siepmann J.I., Schultz N.E. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, № 43. — P. 15634.
11. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. — 1975. — **4**, № 1. — P. 211.
12. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 5. — С. 889.
13. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. физ. химии. — 2006. — **80**, № 8. — С. 1422 — 1428.
14. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, Прилож. — С. S77.
15. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 1. — С. 95.
16. Garsia B., Aparicio S., Alcalde R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. — 2004. — **43**, N 12. — P. 3205.
17. Uosaki Y., Kitaura S., Iwama F. et al. // J. Chem. Thermod. — 1991. — **23**, N 12. — P. 1125.
18. Gao J., Pavelities J.J., Habibolasadeh D. // J. Phys. Chem. — 1996. — **100**, N 7. — P. 2689.
19. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. — 1991. — **65**, № 8. — С. 2066.
20. Chalaris M., Samios J. // J. Chem. Phys. — 2000. — **112**, N 19. — P. 8581.
21. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. — 2007. — **81**, № 2. — С. 249.
22. Malenkov G.G. // J. Phys. Condens. Matter. — 2009. — **21**, N 28. — P. 283101/1.
23. Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1998. — **47**, № 10. — С. 1911.
24. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е. Вода: структура, состояние, сольватация / Ред. А.М. Кутепов. — М.: Наука, 2003. — С. 6 — 106.
25. Jorgensen W.L., Madura J.D. // Mol. Phys. — 1985. — **56**, N 6. — P. 1381.
26. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. — М.: Наука, 1990.

27. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритич. флюиды: теор. и практ. – 2007. – **2**, № 2. – С. 5.
28. Finney J.L. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. B. – 2004. – **359**, N 8. – P.1145.
29. Guillot B., Guissani Y. // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 15. – P. 6720.
30. Jorgensen W.L., Swenson C.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – **107**, N 3. – P. 569.
31. Radnai T., Megyes T., Bako I.T. et al. // J. Mol. Liq. – 2004. – **110**, N 1. – P. 123.
32. Elola M.D., Ladanyi B.M. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 18. – P. 184506/1.
33. Ohtaki H., Itoh S., Rode V.M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1986. – **59**, N 1. – P. 271.
34. Карамян Г.Г., Шахпаронов М.И. Современные проблемы физической химии. Т. 12 / Ред. Я.И. Герасимов. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – С. 306 – 330.
35. Starzewski P., Wadsö I., Zielenkiewicz W. // J. Chem. Thermod. – 1984. – **16**, N 4. – P. 331.
36. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1196.
37. Valankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. – 2006. – **103-104**, N 1. – P. 211.
38. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. – 1987. – **61**, № 12. – С. 3226.
39. Бушурев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 255 – 313.
40. Бушурев Ю.Г., Зайчиков А.М. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – **47**, № 1. – С. 21.
41. Bittrich H.J., Kirsch D. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). – 1975. – **256**, N 5. – S. 808.