

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ИХ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ И СПИРТАМИ

С.А. Решетов, профессор; А.К. Фролова, профессор; А.А. Музыка, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nsreshet@yandex.ru

В работе исследована степень влияния на гомогенные и гетерогенные свойства растворов ионных жидкостей с водой и спиртами ряда формализованных структурных признаков ионных жидкостей, таких как длина алкильного радикала катиона, степень симметричности катиона, тип катиона, тип аниона и некоторых других.

The article presents a study of influence of the structural characteristics of ionic liquids, such as length of alkyl chain of the cation, cation's symmetry, type of the cation, type of the anion and some others, on the homogeneous and heterogeneous characteristics of the mixtures of ionic liquids with water and alcohol.

Ключевые слова: ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость, гетерогенные и гомогенные смеси.

Key words: ionic liquids, phase equilibrium of liquid – vapor and liquid – liquid, heterogeneous and homogeneous mixtures.

Теоретический и практический интерес к ионным жидкостям (ИЖ) обусловлен набором их специфических свойств и возможностью комбинирования различных катионов и анионов с целью получения ИЖ с нужными для потребителя прогнозируемыми свойствами. В технологиях разделения сложных смесей ионные жидкости перспективны как разделяющие агенты в процессах экстракции и экстрактивной ректификации, что обусловлено их высокой селективностью в силу ионного характера, очень малым давлением насыщенных паров и, как следствие, относительно простой регенерацией. Выбор из большого числа ионных жидкостей такой, которая наилучшим образом подходила бы для разделения конкретной смеси, является достаточно сложной проблемой.

Цель настоящей работы: выявить закономерности и степень влияния некоторых формализованных структурных признаков веществ на свойства водных и спиртовых растворов ИЖ. Наибольший интерес для нас представляют данные о фазовых равновесиях жидкость-пар и жидкость-жидкость.

Свойства смесей ИЖ с органическими веществами и водой в значительной степени определяются свойствами катиона ИЖ, аниона ИЖ, свойствами других веществ, входящих в рассматриваемую смесь, некоторыми общими свойствами раствора. Таким образом, задачу выбора наиболее подходящей для практических целей ионной жидкости можно рассматривать как комбинаторную задачу по определению вклада тех или иных параметров (в том числе и структурных) в совокупные свойства как самих ИЖ, так и их смесей (например, плотность

раствора, его вязкость, взаимная растворимость и т.д.). Эти совокупные комбинаторные свойства смесей с ИЖ (f_{IL}) являются функцией нескольких переменных, к которым можно отнести: длину алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n ; структуру (симметричность) катиона ИЖ, степень разветвленности и форму радикала (радикалов) – iR_n ; класс органического вещества (веществ), входящего в состав смеси (например, спирты или ароматические соединения) – K ; длину алкильной цепи в органическом веществе – C_n ; тип катиона ИЖ – KT ; тип аниона ИЖ – AT , влияние внешних факторов – At , наличие в растворе воды – C_{H_2O} ; наличие тех или иных функциональных групп в ИЖ – C_R ; собственно свойства самой смеси (например, азеотропна она или нет) – CC . Список переменных может быть и расширен. Большинство из них связано со спецификой межмолекулярных взаимодействий, которая определяет также и взаимную растворимость компонентов смесей.

Влияние переменных на f_{IL} может существенно различаться по величине и быть разнонаправленным. В целом зависимость свойств растворов, содержащих ИЖ, от перечисленных переменных можно записать следующим образом:

$$f_{IL} = f(R_n, iR_n, K, C_n, KT, AT, At, C_{H_2O}, C_R, CC)$$

Однако, прямое решение подобной задачи весьма затруднительно (или вообще невозможно). Можно лишь попытаться оценить влияние тех или иных переменных на f_{IL} , базируясь на опубликованных данных по экспериментальным свойствам растворов с различными ИЖ. К сожалению, для выявления полной

картины взаимосвязи всех переменных экспериментальных данных пока недостаточно.

Совокупное влияние перечисленных переменных на взаимную растворимость компонентов смесей с ИЖ можно оценить по размеру гетерогенной области (ГО) (фазовому равновесию жидкость–жидкость), ее форме, направлению нод жидкость–жидкость (для тройных смесей) и селективности.

СМЕСИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ВОДОЙ

Существуют два механизма взаимодействия ионных жидкостей с водой. Некоторые ИЖ обычно гидролизуются [1], в то время как другие растворяются в воде обычным образом. Так, ИЖ, основанные на хлориде алюминия, обычно очень гигроскопичны и их исследование необходимо проводить в отсутствие влаги [2]. ИЖ с анионом [I₃] могут вызывать коррозию оборудования и их применение в промышленности невозможно [3]. ИЖ типа [R₁R₂im][PF₆] распадаются в присутствии воды и при повышенных температурах с образованием фтористоводородной кислоты, что также ограничивает возможность использования таких ИЖ из-за проблем с оборудованием и техникой безопасности [3, 4]. ИЖ, анионом которых является [BF₄], обычно стабильны в условиях влажности и имеют относительно высокую растворимость в воде. ИЖ, имеющие в качестве аниона [PF₆] или [NTf₂], обычно мало растворимы в воде.

Рассмотрим влияние некоторых из выше перечисленных переменных на гомогенные и гетерогенные свойства смесей ионных жидкостей с водой.

Влияние типа аниона ИЖ – АТ и длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ - R_n

При наличии в ИЖ аниона [Cl] и имидазольных катионов [R_imim] при R_i от C₂H₅ до C₆H₁₃ все растворы воды с ИЖ гомогенны [5–9]. Аналогичная картина наблюдается и для аниона [Br] [7, 10]. Гомогенны и системы, образованные водой и ИЖ с анионом [BF₄] и имидазольным катионом [R_imim] при R_i C₂H₅ [8, 10–17], с анионом [DMP] и имидазольным катионом [R_imim] при R_i от C₁H₃ до C₂H₅ [7, 18, 19], с анионом [N(CN)₂] и имидазольным катионом [R_imim] при R_i от C₂H₅ до C₄H₉ [8], с анионом [Ac] и имидазольным катионом [R_imim] при R_i от C₂H₅ до C₆H₁₃ [8, 9], с анионом [Ac] и аммонийным катионом [HR_iA] с моно-, ди- и триэтанольным радикалом R_i [20]. Известны и другие ИЖ, гомогенные с водой [21–26].

Ряд ИЖ образует с водой гетерогенные растворы. К таким ИЖ относятся [R_ibim][PF₆], [R_imim][NTf₂], [R_impyr][NTf₂], [R_ipip][NTf₂], [R_ieim][NTf₂], [R_immim][NTf₂] (табл. 1). Во всех этих смесях, чем больше R_i тем больше размер ГО при одинаковой температуре. При этом, как видно из табл. 1, часто увеличение ГО не слишком выражено.

Таблица 1. Гетерогенные системы, образованные водой и ИЖ.

Катион	Анион	R _i	Размеры ГО, конц. воды,	%	Температура, °С	Литературная ссылка
[R _i bim]	[PF ₆]	CH ₃	98.04 – 2.3	вес.	23.5	6, 14, 25, 26
		C ₂ H ₅	100 - 18	мол.	25	
	[NTf ₂]	C ₂ H ₅	98.29 – 2.02	вес.	23.5	14
		C ₄ H ₉	99.23 – 1.6	вес.	23.5	14
		C ₆ H ₁₃	99.77 – 1.07	вес.	23.5	14
		C ₈ H ₁₇	99.81 – 0.91	вес.	23.5	14
[R _i mim]	[NTf ₂]	C ₂ H ₅	98.29 – 2.02	вес.	к.т. ^a	25
		C ₃ H ₇			25	28
		C ₄ H ₉	99.27 – 1.58	вес.	к.т. ^a	25
		C ₄ H ₉	99.72 – 1.1	вес.	23.5	14, 28
		C ₆ H ₁₃	99.83 – 0.88	вес.	23.5	14
		C ₈ H ₁₇	99.85 – 0.74	вес.	23.5	14, 28
[R _i mpip]	[NTf ₂]	C ₃ H ₇	6900 – 8000 ^b	ppm	25	28
		C ₄ H ₉	3600 – 4400 ^b	ppm	25	28
		C ₈ H ₁₇	<200 ^b	ppm	25	28
[R _i eim]	[NTf ₂]	C ₂ H ₅	100 – 39.8	мол.	60	27
		C ₄ H ₉	100 – 22.4	мол.	25	27
		C ₆ H ₁₃	100 – 22.8	мол.	47.9	27
[R _i mmim]	[NTf ₂]	C ₂ H ₅	98.84 – 1.5	вес.	к.т. ^a	25
		C ₃ H ₇	99.25 – 1.33	вес.	к.т. ^a	25

^a – комнатная температура, ^b – растворимость ИЖ в воде.

Для гетерогенных смесей ИЖ с водой, исследованных при одинаковой температуре,

соотношения размеров ГО в случае различных катионов и анионов ИЖ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем вода – ионная жидкость.

Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
[emim]	$[NTf_2] > [B(CN)_4]$	15
[bmim]	$[Tf_3C] > [NTf_2] > [PF_6]$	15
[beim]	$[PF_6] > [NTf_2]$	29

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность в растворах вода – ИЖ практически нет. В [15] есть данные для двух ИЖ [hmpug][NTf₂] и [hDMArug][NTf₂]. Размер ГО для первой при 23.5⁰С 99.83 – 0.88% вес. воды, для второй 99.92 – 0.94% вес. В [27] сравниваются размеры ГО для [emim][NTf₂] и [emmim][NTf₂] (см. табл. 1). В обоих случаях говорить о представительном влиянии переменной iR_n несколько затруднительно.

Влияние изменения внешних факторов - At

Влияние внешних факторов на растворимость ИЖ в рассматриваемых системах удается проследить только на примере изменения температуры. Из литературы [31, 32] известны данные о растворимости в системах ИЖ – вода для ряда бинарных смесей. Для ИЖ [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][BF₄] растворимость в воде при изменении температуры с 288.53⁰С до 303.36⁰С изменяется от 72.08% мол. до 48.14% мол. То есть, с ростом температуры растворимость ИЖ в воде уменьшается. Для шести ИЖ, имеющих одинаковый катион [(C₆H₁₃)₃P(C₁₄H₂₉)], и анионы [NTf₂] (I), [N(CN)₂] (II), [Br] (III), [Cl] (IV), [CH₃(CH₂)₈CO₂] (V), [PO₂(C₂H₅(CH₃)CH₂C(CH₃)₃)] (VI), была определена растворимость воды в ИЖ. При увеличении температуры от 15⁰С до 45⁰С растворимость воды в ИЖ увеличивалась незначительно в диапазоне 1.9–3.3% мол и в ряду анионов VI > V > IV > III > II > I растворимость падала.

По имеющейся в нашем распоряжении информации, можно сделать вывод: все гетерогенные смеси ИЖ с водой имеют верхнюю критическую температуру растворения и чем больше R_i, тем больше верхняя критическая температура растворения [29, 31].

СМЕСИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СО СПИРТАМИ

Значительное число смесей ИЖ с метанолом и этанолом, исследованных к настоящему времени экспериментально, гомогенны. Смесей ИЖ и спиртов с большим числом углеродных атомов в той или иной степени могут быть гетерогенны.

Влияние длины алкильной цепи в спирте – C_n

Рассмотрим, как влияет изменение числа углеродных атомов в молекуле спирта на гетерогенные свойства его смеси с ИЖ. Начиная с *n*-пропанола и далее, спиртовые растворы с [bmim][BF₄] гетерогенны, причем с ростом

числа атомов углерода (от 3 до 6) гетерогенная область увеличивается [8, 12, 13, 27, 33]. Гетерогенны и смеси [bmim][BF₄] с 1-бутанолом (I), 2-бутанолом (II), 3-бутанолом (III) и изобутанолом (IV) [27]. По величине ГО эти смеси можно расположить следующим образом: ГО(III)<ГО(II)<ГО(IV)<ГО(I). Отметим лишь, что ГО трех последних смесей отличаются не слишком сильно.

Для спиртов нормального строения аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][BF₄] со спиртами C₁ – C₁₀ [31], ИЖ [hmim][BF₄] со спиртами C₄ – C₈ [27], ИЖ [emim][NTf₂] со спиртами C₁ – C₈ [15, 29, 34–36], ИЖ [bmim][NTf₂] со спиртами C₄ – C₆ [27], ИЖ [hmim][NTf₂] со спиртами C₁, C₂, C₆, C₈ [34, 37], ИЖ [pmmim][NTf₂] со спиртами C₄ – C₆ [27]. При этом смеси двух первых членов ряда спиртов во всех случаях гомогенны. Размер ГО в смеси спирт–ИЖ увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта. Те же закономерности соблюдаются и для смесей ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] со спиртами нормального строения C₄ – C₈ [31]. При этом смесь *n*-бутанола (C₄) с данной ИЖ гомогенна. Смесей остальных спиртов в этом случае гетерогенны.

Определенный интерес представляет склонность спиртов к образованию гетерогенных растворов в смеси с ИЖ на базе аниона [PF₆] и при катионе [bmim] (спирты C₂ – C₅) [2, 4, 7, 33, 38–40], [hmim] (спирты C₂ – C₅) [2, 4, 39–41], [omim] (спирты C₂ – C₈) [2, 37–41]. Смесь [bmim][PF₆] с этанолом одна из немногих, если не единственная из известных смесей этанола с ИЖ, проявляющая гетерогенные свойства [4, 38, 42]. В остальных случаях смеси этанола с ИЖ на базе имидазольного катиона и аниона [PF₆] гомогенны. Смесей ИЖ на базе аниона [PF₆] и при катионе [emim] со спиртами этанолом (I), 1-пропанолом (II), 2-пропанолом (III), 1-бутанолом (IV), 2-бутанолом (V), 3-бутанолом (VI) и изобутанолом (VII) образуют гетерогенные растворы [43]. Величины ГО в них можно расположить в следующем порядке: ГО(I)<ГО(III)<ГО(VI)<ГО(II)<ГО(V)<ГО(IV)<ГО(VII).

Отметим, что всегда размер гетерогенной области в смесях спиртов нормального строения и ИЖ увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта.

Некоторые ИЖ образуют с рядами спиртов гомогенные смеси. К ним относятся: [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][NTf₂] со спиртами C₆ – C₁₀

[31], [omim][Cl] со спиртами C₁ и C₂ [44, 45], [HDEA][Cl] со спиртами C₁ и C₂ [20], [emim][triflate] со спиртами C₁ – C₃ [26, 46–49].

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Для гетерогенных смесей спиртов и ионных жидкостей отмечено, что для всех спиртов и любых видов анионов ИЖ при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается. Для *n*-пропанола в качестве примера таких смесей можно привести смеси с [R_imim][PF₆] [33, 38, 40], [R_imim][NTf₂] [35]. Причем в случае последней ИЖ, если R_i = C₂H₅, то смесь гетерогенна, а при R_i = C₄H₉ – гомогенна. Это означает, что с той или иной степенью достоверности можно судить о граничном (в смысле гомогенности или гетерогенности) значении R_i.

Для изопропанола, *n*-бутанола и *n*-

пентанола аналогичное поведение показывают смеси с [R_imim][PF₆] [33, 38, 40]. Для *n*-октанола – это смеси с [R_imim][NTf₂] [37], [R_iem][NTf₂] [15, 29], [R_ipyr][NTf₂] [15], [R_iR_jpyr][NTf₂] [15].

Обратим внимание на то, что в случае гетерогенных смесей ИЖ с водой, чем большее значение имела переменная R_i, тем больше был размер ГО. В случае смесей ИЖ со спиртами зависимость обратная: чем большее значение имеет переменная R_i, тем меньше размер ГО.

Влияние типа аниона ИЖ – АТ

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – спирт можно проследить для конкретного спирта и катиона ИЖ при различных анионах по данным, приведенным в табл. 3. В целом можно отметить, что более склонны образовывать гетерогенные области со спиртами ИЖ с анионами [PF₆], [BF₄], [NTf₂].

Таблица 3. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем спирт – ионная жидкость.

Спирт	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
<i>n</i> -пропанол	[emim]	[HSO ₄] > [PF ₆] > [NTf ₂] > [BF ₄] = [triflate] = 0	13, 26, 35, 36, 43, 50
<i>n</i> -пропанол	[bmim]	[PF ₆] > [NTf ₂] > [BF ₄]	13, 27, 33, 35, 38, 40
изопропанол	[C ₂ OHmim]	[PF ₆] > [BF ₄] > [NTf ₂] = [triflate] = 0	4, 12, 13, 39
изопропанол	[bmim]	[PF ₆] > [BF ₄]	37
<i>n</i> -бутанол	[bmim]	[PF ₆] > [BF ₄] > [NTf ₂]	27, 33, 38, 40
3-бутанол	[bmim]	[BF ₄] > [Cl] = [Ac] = 0	9, 27
<i>n</i> -пентанол	[bmim]	[PF ₆] > [BF ₄]	33, 40
<i>n</i> -гексанол	[hmim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	27, 37
<i>n</i> -гексанол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	31
<i>n</i> -октанол	[omim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	37
C ₆ – C ₁₀	[(C ₆ H ₁₃ OCH ₂) ₂ im]	[BF ₄] > [NTf ₂] = 0	31

Влияние изменения внешних факторов – Δt

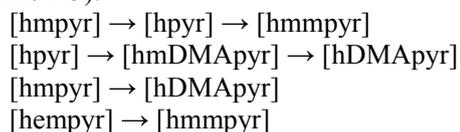
Имеющиеся литературные данные указывают на гетерогенность смесей ИЖ со спиртами и наличием верхней критической температуры растворения. Причем, чем больше C_n и/или чем меньше R_i, тем выше верхняя критическая температура растворения [15, 29, 31, 33, 37, 38]. Отметим, что для смесей ИЖ с водой наблюдалась обратная ситуация: чем больше R_i тем больше верхняя критическая температура растворения.

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность в растворах спирт – ИЖ немного. В [15] исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в смесях, образованных *n*-октанолом с ИЖ, которые содержат катион на базе пиридина и анион [NTf₂]. Используя эти экспериментальные данные, можно проанализировать, как меняется величина ГО в результате изменения структуры пиридинового катиона при «появлении» в нем новых R_j или «замене» одних R_i на другие R_k. Существенную роль при

этом играет характер изменения структуры катиона в целом. Если, при прочих равных условиях, «появление» или «замена» радикалов в катионе ИЖ приводят к ухудшению его симметричности (асимметричности), то увеличивается размер ГО; если катион становится более симметричным – ГО уменьшается. То же можно сказать и о смесях, образованных *n*-октанолом с ИЖ [hmim][NTf₂] и [hmmim][NTf₂] [37], смесях *n*-бутанола и ИЖ [bmim][NTf₂] и [pmmim][NTf₂] [27], смесях *n*-октанола и ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] (менее симметричный катион) и [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][NTf₂] (более симметричный катион) [31], [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] гетерогенна с *n*-октанолом, а [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][NTf₂] – нет.

Схема сравнения структур катионов ИЖ (iR_n) приведена ниже, символ → указывает направление улучшения симметрии (уменьшение ГО).



[hmmim] → [hmim]
 [C₆H₁₃OCH₂mim] → [(C₆H₁₃OCH₂)₂mim]
 [pmmim] → [bmim]
 [hmmpyr] → [hmDMApyr]

ВЫВОДЫ

Нами рассмотрено влияние переменных *AT*, *R_n*, *iR_n*, *At*, *C_n*, *K* на гетерогенные свойства систем вода – ИЖ и спирт – ИЖ.

Все гетерогенные смеси ИЖ с водой и спиртами имеют верхнюю критическую температуру растворения. В смесях с водой, чем больше *R_i*, тем выше критическая температура растворения. В смесях со спиртами, чем меньше *R_i*, тем больше верхняя критическая температура растворения.

Во всех гетерогенных смесях ИЖ с водой

при одинаковой температуре, чем больше длина алкильной цепи в катионе ИЖ *R_i*, тем больше размер гетерогенной области. В смесях со спиртами наблюдается обратная ситуация.

В гетерогенных смесях спиртов с ИЖ, чем больше число углеродных атомов в молекуле спирта *C_n*, тем больше размер ГО в смеси с одной и той же ионной жидкостью. Кроме того, чем больше *C_n*, тем больше верхняя критическая температура растворения.

Если, при прочих равных условиях, при «появлениях» или «заменах» радикалов в катионе ИЖ изменения структуры приводят к асимметрии катиона, то размер ГО в смесях ИЖ со спиртами увеличивается, если катион становится более симметричным, гетерогенная область уменьшается.

Список сокращений

Типы катионов ионных жидкостей

[R₁R₂R₃R₄N] – аммонийный; [R₁R₂im] – имидазольный; [R₁R₂mim] – метилимидазольный; [R₁R₂R₃ im] – имидазольный; [R₁pip] – пиперидиновый; [R₁R₂pyr] – пиридиновый; [R₁R₂R₃pyr] – пиридиновый; [R₁R₂pyrго] – пирролидиновый; [R₁R₂R₃R₄P] – фосфорный; [R₁Chin] – хинолиновый; [C_n] – холиновый.

Заместители *R_i* и группы заместителей в катионах ионных жидкостей

C_nH_{2n+1}, при n ≥ 0 – алкильные; C₂OH – 2-гидроксиэтильный; C₆H₁₃OCH₂ – гексилоксиметильный; C₆H₅ – фенильный; ME, DE, TE – моноэтанольный, диэтанольный, триэтанольный; DMA – диметиламинный.

Анионы ионных жидкостей

[Ac] – ацетат; [B(CN)₄] – тетрацианборат; [BF₄] – тетрафторборат; [Br] – бромид; [CH₃(CH₂)₈CO₂] – деканоат; [Cl] – хлорид; [DEP] – диэтилфосфат; [DMP] – диметилфосфат; [EtOEtSO₄] – этоксиэтилсульфат; [EtSO₄] – этилсульфат; [HSO₄] – гидросульфат; [I₃] – трийодид; [MeSO₄] – метилсульфат; [MDEGSO₄] – диэтиленгликоля монометилового эфира сульфат; [N(CN)₂] – дицианамид; [NTf₂] – бис(трифторметилсульфонил)имид; [OsSO₄] – октилсульфат; [PF₆] – гексафторфосфат; [PO₂(C₂H₃(CH₃)CH₂C(CH₃)₃)] – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат; [Tf₃C] – трис(трифторметилсульфонил)месид; [TOS] – тосилат; [triflate] – трифторметилсульфонат.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Experimental measurement of the hydroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids / S. Cuadrado-Prado [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – Vol. 278. – P. 36–40.
2. Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol / C.-T. Wu [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 486–491.
3. Meindersma, G. W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1814–1819.
4. Pereiro, A. B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2138–2142.
5. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-1-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa / N. Calvar [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51, № 6. – P. 2178–2181.
6. Study of the behavior of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids / N. Calvar [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – Vol. 259. – P. 51–56.
7. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure / J. Zhao [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – Vol. 242. – P. 147–153.
8. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) / Y. Ge [et al.] // J. Chem. Thermodyn. – 2008. – Vol. 40. – P. 1248–1252.
9. Effect of ionic liquids on (vaper + liquid) equilibrium behavior of (water + 2-methyl-2-propanol) / L. Zhang [et al.] // J. Chem. Thermodyn. – 2009. – Vol. 41. – P. 138–143.

10. Vapor Pressures of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Systems / K.-S. Kim [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 6. – P. 1550–1553.
11. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Isopropanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / Q. Li [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 275–279.
12. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Z. Zhang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 1. – P. 199–205.
13. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Three Ternary Systems: Water + 2-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1401–1407.
14. Aqueous biphasic composed of ionic liquids and fructose / Y. Zhang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 257. – P. 173–176.
15. Liquid Phase Behavior of Ionic Liquids with Water and 1-Octanol and Modeling of 1-Octanol/Water Partition Coefficients / A. Chapeaux [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2462–2467.
16. Wu, B. Aqueous Biphasic Systems of Hydrophilic Ionic Liquids + Sucrose for Separation / B. Wu, Y. M. Zhang, H. P. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 4. – P. 983–985.
17. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. York [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 852–857.
18. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid / J. Zhao [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – Vol. 247. – P. 190–198.
19. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their mixtures in the presence of an ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate / J.-F. Wang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 255. – P. 186–192.
20. Boiling temperature measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of a hydrochloric or acetic salt of mono-, di-, or tri-ethanolamine at 101,3 kPa / J.-F. Wang [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – Vol. 41. – P. 167–170.
21. Vapor Pressures for 1,4-Dioxane + Tetrabutylammonium Nitrate, Water + Tetrabutylammonium Nitrate, and 1,4-Dioxane + Water + Tetrabutylammonium Nitrate / A.V. Kurzin [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 207–210.
22. Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems / D. Constantinescu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1280–1285.
23. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-1-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquids at 101.3 kPa / N. Calvar [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 3. – P. 820–825.
24. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-1-ethylimidazolium diethylphosphate / X.-C. Jiang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 39. – P. 841–846.
25. Wang, J. F. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate / J. F. Wang, C. X. Li, Z. H. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1307–1312.
26. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orhilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2426–431.
27. Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols / J.M. Crosthwaite [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, № 16. – P. 5113–5119.
28. Anthony, J. L. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water / J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, № 44. – P. 1094–10949.
29. Domanska, U. Solubility of 1-alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol / U. Domanska, A. Rekawek, A. Marciniak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1126–1132.
30. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids / J. Salminen [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 261. – P. 421–426.
31. Domanska, U. Phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – V. 260. – P. 9–18.

32. Solubility of Water in Tetradecyltriethylphosphonium-Based Ionic Liquids / M.G. Freire [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2378–2382.
33. Huo, Y. Solubility of Alcohols and Aromatic Compounds in Imidazolium-Based Ionic Liquids / Y. Huo, S. Xia, P. Ma // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 11. – P. 2535–2539.
34. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and γ° data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(Ol) / R. Kato, J. Gmehling // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 603–619.
35. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol, and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 956–960.
36. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol / A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 472–474.
37. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions / J.M. Crosthwaite [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – Vol. 228–229. – P. 303–309.
38. Liquid-Liquid Equilibria in Mixtures of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and an Alkanol / K. Sahandzhieva [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1516–1525.
39. Pereiro, A. B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1608–1613.
40. Pereiro, A. B. Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 4. – P. 1408–1412.
41. Pereiro, A. B. A study on the liquid-liquid equilibria 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 270. – P. 23–29.
42. Pressure, Isotope, and Water Co-solvent Effects in Liquid-Liquid Equilibria of (Ionic Liquid + Alcohol) Systems / V. Najdanovic-Visak [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107, № 46. – P. 12797–12807.
43. Domanska, U. Solubility of Ionic Liquid [emim][PF₆] in Alcohols / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, № 7. – P. 2376–2382.
44. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alcanol + an Alcanol at 298.2 K and 1 bar / T.M. Letcher [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 4. – P. 904–907.
45. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 514–517.
46. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A.V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 1. – P. 141–147.
47. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 3. – P. 915–920.
48. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2325–2330.
49. Isobaric Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Chloroform + Ethanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 11. – P. 2642–2648.
50. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 43–47.
51. Domanska, U. Liquid phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 577–585.