

Dr Agnieszka Boruń
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
Katedra Chemii Fizycznej
Zakład Fizykochemii Roztworów
ul. Pomorska 163
90-236 Łódź

Załącznik 3

AUTOREFERAT DO WNIOSKU
O PRZEPROWADZENIE PROCEDURY HABILITACYJNEJ

Łódź 2017



1. Imię i nazwisko Agnieszka Boruń (nazwisko panięskie Chmielewska)

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

03.07.1998 r. - magister chemii

Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Katedra Dydaktyki Chemii

Specjalność: chemia fizyczna roztworów

Tytuł pracy: Potencjometryczne i konduktometryczne badania roztworów NaI w mieszaninach woda + n-butanol oraz własności fizykochemiczne tych mieszanin w temperaturze 298.15 K.

Promotor: prof. dr hab. Adam Bald

Studia ukończone z wynikiem bardzo dobrym, nagrodzone listem gratulacyjnym Rektora Uniwersytetu Łódzkiego za wyróżniające się wyniki w nauce.

29.01.2003 r. - doktor nauk chemicznych

Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Katedra Dydaktyki Chemii

Specjalność: chemia fizyczna roztworów

Tytuł pracy: Wiskozymetryczne i konduktometryczne własności wodnych roztworów wybranych kwasów karboksylowych i ich soli.

Promotor: prof. dr hab. Adam Bald

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1998 – 2002 Doktorant - Studia doktoranckie

Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii

2002 – 2003 Asystent

Uniwersytet Łódzki, Katedra Dydaktyki Chemii

2003 – 2008 Adiunkt

Uniwersytet Łódzki, Katedra Dydaktyki Chemii

2007– 2010 Kierownik

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Podyplomowe Studium Chemii

2008 – 2014 Adiunkt

Uniwersytet Łódzki, Zakład Fizykochemii Roztworów

2014 – obecnie Adiunkt

Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Fizycznej, Zakład Fizykochemii Roztworów

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

monotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

Przewodnictwo i asocjacja jonowa wybranych imidazoliowych cieczy jonowych w różnych rozpuszczalnikach

b) Wykaz powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

- [H1] Agnieszka Boruń, Adam Bald*, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 475-481
Conductometric studies of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in N, N-dimethylformamide at temperatures from (283.15 to 318.15) K
IF = 2.004 MNiSW = 35p
- [H2] Agnieszka Boruń, Adam Bald*, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 2037-2043
Conductometric studies of sodium tetraphenylborate, tetrabutylammonium bromide, and sodium tetrafluoroborate in N,N-dimethylformamide at temperatures from (283.15 to 318.15) K
IF = 2.004 MNiSW = 35p
- [H3] Agnieszka Boruń*, Adam Bald, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 2790-2804
Conductometric studies of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in 1-propanol at temperatures from (283.15 to 318.15) K
IF = 1.5 MNiSW = 25p
- [H4] Agnieszka Boruń*, Ilona Trzcińska, Adam Bald, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7805-7818
Conductometric studies of sodium iodide, sodium tetraphenylborate, tetrabutylammonium iodide, and sodium tetrafluoroborate in 1-propanol at temperatures from (283.15 to 318.15) K
IF = 1.5 MNiSW = 25p
- [H5] Agnieszka Boruń*, Carlos Fernandez, Adam Bald, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2120-2129
Conductance studies of aqueous ionic liquids solutions [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] at temperatures from (283.15 to 318.15) K
IF = 1.692 MNiSW = 20p
- [H6] Agnieszka Boruń*, Adam Bald, *J. Chem. Thermodynamics* 96 (2016) 175-180
Ionic association and conductance of [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] in 1-butanol in a wide range of temperature
IF = 2.726 MNiSW = 30p

- [H7] Agnieszka Boruń*, Adam Bald, *Ionics* 22 (2016) 859-867
Ionic association and conductance of ionic liquids in dichloromethane at temperatures from (278.15 to 303.15) K
IF = 2.062 MNiSW = 25p
- [H8] Agnieszka Boruń*, Adam Bald, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 7714-7725
Triple-ion formation in solutions of [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] in dichloromethane at various temperatures. A new method of analysis of conductivity data.
IF = 1.469 MNiSW = 20p
- [H9] Agnieszka Boruń*, Adam Bald, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3788-3793
Conductance and ionic association of imidazolium-based ionic liquids in N,N-dimethylacetamide
IF = 2.323 MNiSW = 30p
- [H10] Agnieszka Boruń*, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 717-722
Conductometric studies of [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] in propan-2-ol. Association of ionic liquids in alcohols.
IF₂₀₁₆ = 3.648 MNiSW₂₀₁₆=30p

* Autor korespondencyjny

Wskaźnik Impact Factor (IF) oraz punkty MNiSW podano zgodnie z rokiem opublikowania.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Ciecze jonowe (ILs) to fascynująca grupa rozpuszczalników posiadająca unikalną kombinację właściwości fizykochemicznych obejmującą ekstremalnie niską prężność pary w temperaturze pokojowej, niską temperaturę topnienia, stabilność termiczną i chemiczną, zdolność rozpuszczania zarówno polarnych, jak i niepolarnych substancji organicznych i nieorganicznych oraz szeroki zakres temperatur, w którym pozostają cieką (do 400°C). Dlatego mogą one zastępować wiele lotnych rozpuszczalników organicznych w różnych procesach chemicznych np. syntezy, katalizy, ekstrakcji, separacji. Fizyczne i chemiczne właściwości cieczy jonowych są uzależnione od doboru odpowiednich kationów i anionów. Zmieniając kationy i aniony, właściwości fizyczne cieczy jonowych, takie jak punkt topnienia, gęstość, lepkość, rozpuszczalność, hydrofilowość i hydrofobowość możemy dostosować do konkretnego zastosowania; dlatego ciecze jonowe nazywa się *rozpuszczalnikami projektowanymi*. Ta swojego rodzaju dostrajalność ich właściwości wzbudziła ciekawość, a następnie zainteresowanie szerokiego grona badaczy.

Warto nadmienić, że ciecze jonowe zazwyczaj nie są stosowane same, ale jako współrozpuszczalniki lub jako dodatki. Wtedy zazwyczaj wykazują one lepsze i bardziej pożądane w wielu procesach właściwości termodynamiczne i transportowe. Z tego powodu znajomość właściwości binarnych mieszanin zawierających ciecze jonowe ma kluczowe znaczenie w zastosowaniach przemysłowych. Czyste ciecze jonowe mają szerokie okno elektrochemiczne i umiarkowane przewodnictwo (na poziomie $10\text{-}20\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), które rośnie w binarnych mieszaninach cieczy jonowych z rozpuszczalnikami molekularnymi i jest porównywalne do przewodnictwa w układzie elektrolit organiczny w rozpuszczalniku organicznym [1]. Właściwość ta sprawia, że mogą być one używane jako płyny do wymiany ciepła, do przetwarzania biomasy i jako elektrolity wspomagające w bateriach, ogniwach słonecznych i ogniwach paliwowych. Przewodnictwo cieczy jonowych jest najważniejszą właściwością transportową, którą należy brać pod uwagę podczas poszukiwania dla nich nowych elektrochemicznych zastosowań.

Konduktometria jest niezawodną, czułą i szeroko stosowaną techniką elektrochemiczną do badania roztworów elektrolitów. Spośród różnych technik pozwalających wyznaczać wartości stałych asocjacji (dielektryczna spektroskopia relaksacyjna, potencjometria, spektrofotometria, metody równowagi jonowymiennej, metody spektroskopowe), pomiary konduktometryczne i metody termodynamiczne są prawdopodobnie najbardziej dokładne [2, 3]. Badania w rozcieńczonych roztworach, z których uzyskać można wiarygodne informacje, wymagają precyzyjnych pomiarów aż do bardzo niskich stężeń ($c \sim 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ lub niższe), dokładnie znanych stężeń, wysokiej jakości sprzętu, dobrej kontroli temperatury i wysokiej czystości rozpuszczalników i substancji rozpuszczonych [4]. Jak można przypuszczać, są one dość czasochłonne. Pomiary przewodnictwa dostarczają wartościowych informacji o ruchliwości jonów, lepkości i względnej przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika, jego zdolności do tworzenia wiązań wodorowych i specyficznych oddziaływaniach z jonami. Badania prowadzone w różnych temperaturach są źródłem szczegółowych informacji o oddziaływaniach jon-jon i jon-rozpuszczalnik.

Z powodu obecności różnych oddziaływań w roztworach cieczy jonowych (jonowe, wiązania wodorowe, dipolowe, π - π , van der Waalsa) procesy solwatacji są dość unikalne. Ciecze jonowe są solwatowane w różnym stopniu przez rozpuszczalniki, a asocjacja jonowa zależy w znacznym stopniu od solwatacji jonowej [5]. Z kolei, fizykochemiczne właściwości roztworów są wynikiem wszystkich możliwych oddziaływań w roztworze. Solwatacja jest z jednym z najważniejszych czynników determinujących mechanizm i zasięg różnych fizykochemicznych procesów występujących w roztworach zawierających jony. Drugim niezmiernie ważnym procesem jest asocjacja jonowa. W roztworach niewodnych lub mieszanych asocjacja jonowa jest zjawiskiem bardzo powszechnym także dla elektrolitów zaliczanych w wodzie do mocnych. W wyniku częściowej asocjacji przeciwnie naładowanych jonów w roztworach elektrolitów powstają pary jonowe. W celu utworzenia pary jonowej, jony powinny znaleźć się wystarczająco blisko siebie, aby energia przyciągania kulombowskiego przewyciężyła energię cieplną, która rozdziela je od siebie. Czas życia pary jonowej musi być wystarczająco długi, dłuższy niż czas potrzebny na ruch termiczny

powodujący, że jony poruszają się jako niezależne indywidua [2]. Asocjacja jonowa ma wpływ nie tylko na przewodnictwo cieczy jonowych, ale też właściwości takie jak ciśnienie pary [6]. Odgrywa również ważną rolę w mechanizmie różnych reakcji, szczególnie w reakcjach wymiany oraz może wpływać na stereochemiczny wynik reakcji chemicznej [7].

Cele badawcze

Biorąc pod uwagę jonową naturę cieczy jonowych w ich roztworach należy spodziewać się asocjacji jonowej. Przegląd literatury wskazuje, że badania konduktometryczne nad zjawiskiem asocjacji i solwatacji jonowej w roztworach cieczy jonowych w różnych rozpuszczalnikach, w szerokim zakresie temperatur i niskim zakresie stężeń, nie były prowadzone dotychczas w sposób systematyczny. Dobór cieczy jonowych i rozpuszczalników wydaje się być raczej przypadkowy. Należy zaś podkreślić znaczenie takich danych pochodzących z zakresu granicznie niskich stężeń w zrozumieniu oddziaływań jon-jon i jon-rozpuszczalnik oraz możliwości przewidywania zachowania się cieczy jonowych w konkretnym zastosowaniu. Badania takie są istotne pod kątem stosowania roztworów cieczy jonowych w wysokoenergetycznych bateriach i innych urządzeniach elektrochemicznych oraz zrozumienia wpływu par jonowych na mechanizmy reakcji organicznych.

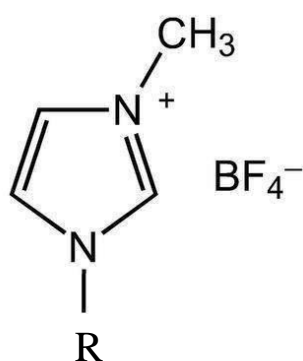
W świetle tych faktów, zaplanowałam i przeprowadziłam badania mające na celu określenie wpływu temperatury i właściwości rozpuszczalnika (względna przenikalność elektryczna, lepkość, struktura, zdolność tworzenia wiązań wodorowych) na właściwości transportowe i zjawisko asocjacji roztworów cieczy jonowych. W tym celu zostały przeprowadzone precyzyjne pomiary przewodnictwa elektrycznego rozcieńczonych roztworów imidazoliowych cieczy jonowych tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [emim][BF₄] i tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metylimidazoliowego [bmim]BF₄ w wodzie [H5], propan-1-olu (1-PrOH) [H3], propan-2-olu (2-PrOH) [H10], butan-1-olu (1-BuOH) [H6], N,N-dimetyloformamidzie (DMF) [H1], N,N-dimetyloacetamidzie (DMAc) [H9] i dichlorometanie (DCM) [H7, H8] w zakresie temperatur od (283.15 do 318.15) K w odstępach 5 K (w DCM od 278.15 do 303.15 K). Prace [H2, H4] prezentują wyniki dodatkowych badań konduktometrycznych w DMF i 1-PrOH.

Zaproponowane przeze mnie badania miały głównie charakter poznawczy. Głównym ich celem było otrzymanie oryginalnych i bardzo dokładnych danych dotyczących granicznego przewodnictwa molowego (Λ_0) i w niektórych przypadkach granicznego przewodnictwa jonowego (λ_0) oraz stałych asocjacji (K_A) dla badanych układów. Innym ważnym celem było zbadanie procesów asocjacji jonowej i solwatacji w roztworach i wyznaczenie termodynamiki asocjacji. Wyjaśnienie tych zjawisk wymaga fundamentalnego zrozumienia zachowania się ILS w różnych rozpuszczalnikach. Znajomość termodynamiki i fizykochemicznych właściwości roztworów ma zaś duże znaczenie teoretyczne jak i przemysłowe.

Z kolei, badania w dichlorometanie miały głównie charakter metodologiczny. Ich celem, pośród innych, było opracowanie nowej metody analizy danych konduktometrycznych dla roztworów zawierających wolne jony, pary i trójki jonowe.

Obiekty badawcze

Ciecze jonowe oparte na kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym $[C_n\text{mim}]^+$ są jednymi z najbardziej ważnych i obiecujących klas ILs. Dlatego w tych badaniach skupiłam się na popularnych imidazoliowych solach: tetrafluoroboranie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym i tetrafluoroboranie 1-butylo-3-metylimidazoliowym, które są dostępne w sprzedaży jako wysokiej czystości związki (~99%).



Rys. 1 Wzór tetrafluoroboranu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego

Do badania wpływu rozpuszczalnika na asocjację ILs zostały wybrane różne rozpuszczalniki molekularne obejmujące wartości względnej przenikalności elektrycznej (ϵ_r) i lepkości (η) z zakresu: 8.82 (DCM) [8] $< \epsilon_r < 78.36$ (woda) [9] i 0.415 (DCM) [8] $< \eta < 2.5772$ (1-BuOH) mPa·s (wartość ta została obliczona w oparciu o moją daną gęstości oraz lepkość kinematyczną pochodzącą z [10]) w 298.15 K. Reprezentują one rozpuszczalniki o stosunkowo niskiej i wysokiej polarności. Wśród nich są rozpuszczalniki polarne aprotyczne (N,N-dimetyloformamid, N,N-dimetyloacetamid), protyczne (woda, alkohole) i rozpuszczalnik o niskiej polarności i niskiej zdolności solwatacyjnej względem jonów (dichlorometan).

Analiza danych

Dla każdego układu zakres mierzonych stężeń dobierałam indywidualnie. Pomiary prowadziłam w bardzo rozcieńczonych roztworach od około $3 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³ do maksymalnego granicznego stężenia, które zależy od wartości względnej przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika; stężenie to zostało podane przez Fuossa [11], $c_{\text{max}} = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot \epsilon_r^3$ mol·dm⁻³.

Przewodnictwa molowe (Λ) obliczone zostały z eksperymentalnych przewodnictw właściwych (κ) i stężeń molowych roztworów (c) z równania $\Lambda = 1000 \cdot \kappa / c$. Do analizy

danych przewodnictwa służy wiele różnych równań, na przykład: równanie Pittsa [12], Fernandez-Printa i Prue (PFPP) [13], Fuossa-Hsia/Fernandez-Prini (FHFP) [14], Fuossa [15, 16], chemiczny model niskich stężeń (lcCM) oparty na równaniu Fuossa-Justice'a [17]. Można też używać równania Lee-Wheatona [18] i Quinta-Viallarda [19], które stosuje się często dla elektrolitów o różnym typie symetrii. Wartości granicznych przewodnictw molowych (Λ_0) uzyskane przy użyciu różnych równań są praktycznie takie same, jednak zdecydowanie większe różnice istnieją pomiędzy wartościami stałych asocjacji (K_A). Dlatego wszystkie dane analizowane były w ramach chemicznego modelu niskich stężeń, szeroko stosowanego ostatnio zarówno w wodnych jak i niewodnych roztworach:

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - S(ac)^{1/2} + E(ac)\ln(ac) + J_1(ac) + J_2(ac)^{3/2}] \quad (1)$$

$$K_A = (1 - \alpha) / (\alpha^2 c y_{\pm}^2) \quad (2)$$

i

$$\ln y_{\pm} = - (A\alpha^{1/2}c^{1/2}) / (1 + BR\alpha^{1/2}c^{1/2}) \quad (3)$$

W równaniach tych Λ_0 jest granicznym przewodnictwem molowym; α jest stopniem dysocjacji elektrolitu; K_A jest stałą asocjacji; R jest parametrem zbliżenia jonów; y_{\pm} jest współczynnikiem aktywności w skali molowej; A i B są współczynnikami równania Debye'a-Hückel'a. Analityczne formy parametrów S , E , J_1 , i J_2 zostały podane przez Barthel'a i współpracowników [17]. Parametry S i E zależą od gęstości, lepkości i względnej przenikalności rozpuszczalnika. Współczynniki J_1 i J_2 są funkcjami parametru odległości R , reprezentującego odległość, do której jony przeciwnego znaku mogą przemieszczać się jako swobodnie poruszające się cząstki w roztworze. Wartości Λ_0 , K_A i R zostały obliczone przy użyciu dobrze znanej nieliniowej metody iteracyjnej najmniejszych kwadratów zaproponowanej przez Fuossa [16]. Wartość początkowa Λ_0 została przyjęta z ekstrapolacji danych Debye'a-Hückel'a-Onsagera. Obliczenia wykonywano poszukując trzech powyżej wspomnianych parametrów, które minimalizowały odchylenie standardowe (σ) między obliczonymi i doświadczalnymi wartościami przewodnictwa dla sekwencji wartości R . Jeśli wartości R nie mogły być zoptymalizowane w wystarczająco wiarygodny sposób, obliczane wówczas były niezależnie [H7].

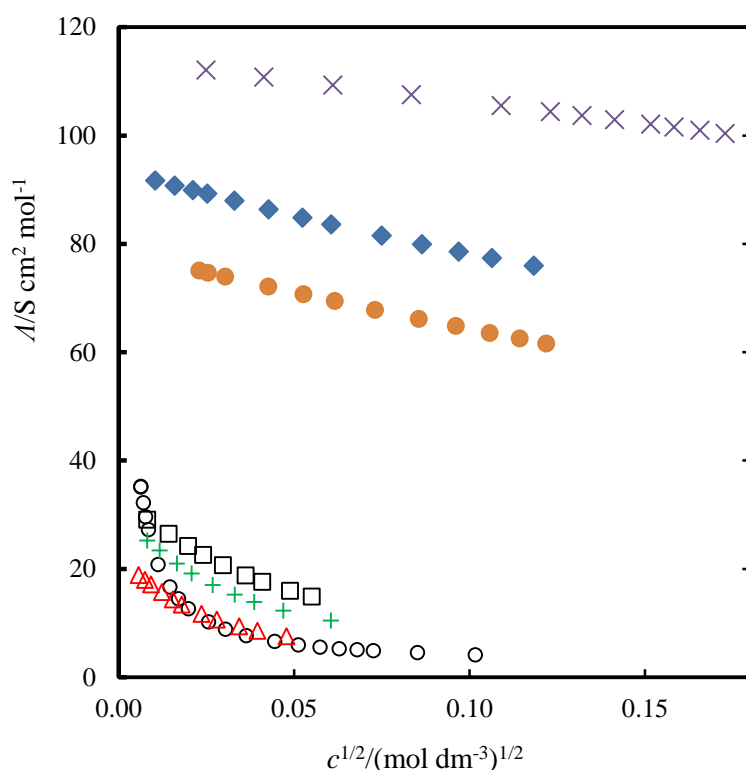
Należy podkreślić, że obliczone wartości granicznych przewodnictw molowych, stałych asocjacji czy parametrów zbliżenia jonów dla badanych cieczy jonowych w różnych rozpuszczalnikach i temperaturach są zupełnie nowymi danymi, nigdy wcześniej nie publikowanymi w literaturze.

Oprócz pomiarów przewodnictwa elektrycznego wykonałam również pomiary dodatkowe, wiskozymetryczne dla rozpuszczalnika [H1, H3] i densymetryczne dla rozpuszczalnika oraz roztworów [H1-H10]. Dane gęstości i lepkości rozpuszczalnika były niezbędne do obliczeń na podstawie lcCM, dane gęstości roztworu i rozpuszczalnika-do wyrażenia stężeń w skali molowej.

Własności konduktometryczne

Wpływ struktury i właściwości rozpuszczalnika na graniczne przewodnictwo molowe

Na wykresie 2 zaprezentowałam dla porównania molowe przewodnictwa [emim][BF₄] w funkcji pierwiastka ze stężenia molowego w badanych przez mnie rozpuszczalnikach [H1, H3, H5, H6, H7, H8, H9, H10] w $T = 298.15$ K. We wszystkich rozpuszczalnikach przewodnictwo molowe maleje ze wzrostem stężenia cieczy jonowej. Wyraźna krzywizna tej zależności oraz niskie wartości przewodnictwa w DCM i alkoholach wskazują na znaczną asocjacje jonową w tych układach. Druga badana ciecz jonowa [bmim][BF₄], wykazuje jedynie nieznacznie mniejsze przewodnictwo niż [emim][BF₄] w badanych rozpuszczalnikach.



Rys. 2 Przewodnictwo molowe (Λ) [emim]BF₄ w funkcji $c^{1/2}$ w badanych rozpuszczalnikach w 298.15 K: x woda, ♦ DMF, ● DMAc, □ PrOH, + 2-PrOH, Δ BuOH, ○ DCM [H1, H3, H5, H6, H7, H8, H9, H10]

Znaczny wpływ na wartości przewodnictw molowych mają właściwości rozpuszczalnika. Z danych granicznych przewodnictw molowych (Tabela 1) dla badanych przeze mnie ILs w różnych rozpuszczalnikach i tych pochodzących z literatury dla acetonitrylu [20, 21], dimetylosulfotlenku [22] i metanolu [22, 23] wynika, że Λ_0 spełniają zależność: acetonitryl > dichlorometan > metanol > woda > N,N-dimetyloformamid > N,N-dimetyloacetamid > dimetylosulfotlenek > propan-1-ol > propan-2-ol > butan-1-ol. Wzrost przewodnictwa związany jest ze zmniejszaniem się lepkości rozpuszczalnika. Jednak dla serii

podanej powyżej, zależność ta nie jest w pełni spełniona. Wyniki te wskazują, że jeśli rozważyć protyczny i aprotyczny charakter rozpuszczalnika, przewodnictwo maleje w szeregach: MeOH > woda > 1-PrOH > 2-PrOH > 1-BuOH dla protycznych rozpuszczalników i ACN > DCM > DMF > DMAc > DMSO dla aprotycznych rozpuszczalników, co dobrze koreluje ze wzrostem lepkości [H7]. Oczywiście stosuje się to do wszystkich badanych przez mnie temperatur. Jedynie dla [bmim][BF₄] w 2-PrOH w 313.15 K i 318.15 K wartości Λ_0 są wyższe niż w 1-PrOH, ale należy zwrócić uwagę na fakt, że lepkość 2-PrOH w tych temperaturach jest również niższa niż w 1-PrOH. Rozgałęzienie łańcucha alkilowego alkoholu (1-PrOH i 2-PrOH) wydaje się powodować jedynie niewielką zmianę w mobilności jonów i przewodnictwie molowym [H10].

Tabela 1. Porównanie wartości granicznych przewodnictw molowych (Λ_0), stałych asocjacji (K_A) i swobodnej energii Gibbsa (ΔG_A°) dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] w różnych rozpuszczalnikach o lepkości η i względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w 298.15 K [H1, H3, H5, H6, H7, H9, H10]

Solvent	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	ϵ_r	$\Lambda_0/\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_A/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_A^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
DCM	0.415 [8]	8.82 [8]	181.07 ^a	595110 ^a	-33.0	[H7]
			161.08 ^b	478920 ^b	-32.4	[H7]
1-BuOH	2.5772 ^c	17.58 [24]	20.682 ^a	2671 ^a	-19.6	[H6]
			20.546 ^b	2780 ^b	-19.7	[H6]
2-PrOH	2.052[25]	19.45 [26]	28.285 ^a	1662 ^a	-18.9	[H10]
			27.881 ^b	1780 ^b	-18.6	[H10]
1-PrOH	1.957 [H3]	20.45 [9]	31.43 ^a	943 ^a	-17.0	[H3]
			30.29 ^b	987 ^b	-17.1	[H3]
MeOH	0.5438 [22]	32.63 [22]	134.0 ^a	66.1 ^a	-10.4	[23]
			121.84 ^b	37.7 ^b	-9.0	[22]
			126.9 ^b	53.7 ^b	-9.9	[23]
ACN	0.3413 [8]	35.96 [20]	197.10 ^a	15.9 ^a	-6.9	[20]
			198.3 ^a	17.9 ^a	-7.2	[21]
			189.29 ^b	15.7 ^b	-6.8	[20]
			190.3 ^b	18.2 ^b	-7.2	[21]
DMAc	0.9335 ^d	38.75 ^d	78.33 ^a	14.79 ^a	-6.7	[H9]
			75.04 ^b	10.24 ^b	-5.8	[H9]
DMF	0.8455 [H1]	36.81 [27]	93.47 ^a	11.30 ^a	-6.0	[H1]
			89.83 ^b	10.57 ^b	-5.9	[H1]
DMSO	1.9946 [22]	46.52 [22]	41.51 ^b	4.6 ^b	-3.8	[22]
Woda	0.8903 [9]	78.36 [27]	114.27 ^a	0.89 ^a		[H5]
			107.39 ^b	016 ^b		[H5]

^a [Emim][BF₄], ^b [Bmim][BF₄], ^c wartość ta została obliczona w oparciu o moją daną gęstości oraz lepkość kinematyczną pochodzącą z [10], ^d dane interpolowane z literatury (szczegóły podano w pracy [H9])

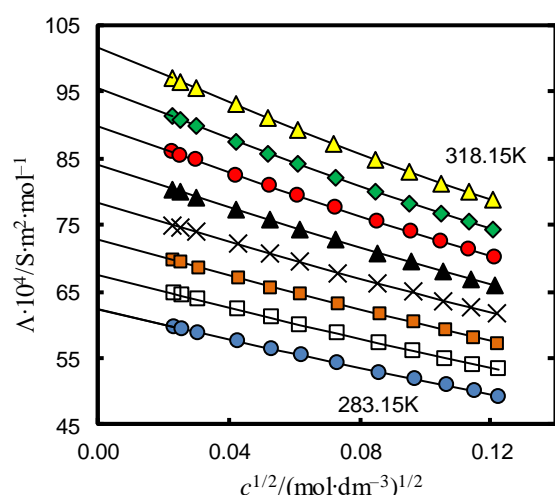
Wpływ kationu cieczy jonowej na graniczne przewodnictwo molowe

W każdym z badanych układów wartości Λ_0 (i Λ) dla [emim][BF₄] są zawsze nieznacznie wyższe w porównaniu do tych dla [bmim][BF₄] (Tabela 1). Dotyczy to każdej badanej temperatury. Wskazuje to, że wartości te maleją ze wzrostem długości łańcucha alkilowego cieczy jonowej. Największe różnice między wartościami Λ_0 w całym zakresie badanych temperatur obserwowane były w przypadku DCM (od około 13 do 22 S·cm²·mol⁻¹) [H7], najmniejsze w 1-BuOH (poniżej 0.5 S·cm²·mol⁻¹) [H6].

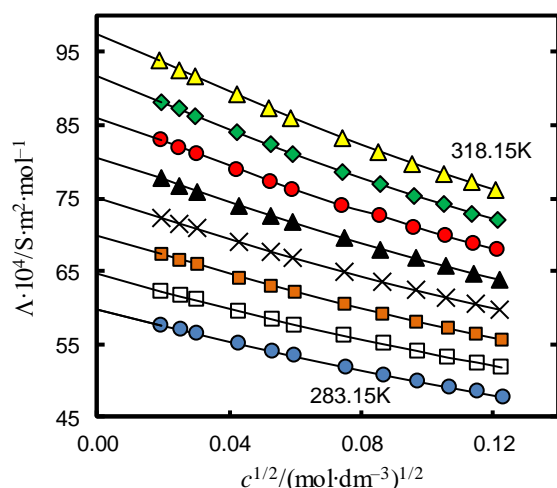
Wpływ temperatury na graniczne przewodnictwo molowe

Badałam również wpływ temperatury na przewodnictwo molowe. Oczywiście było, że wartości Λ_0 rosną ze wzrostem temperatury, co jest wynikiem zmniejszania się lepkości roztworu i wzrostu mobilności jonów. Promienie solwatowanych jonów stają się mniejsze w wyniku zmniejszania oddziaływań między cieczą jonową i rozpuszczalnikiem, dlatego mobilność jonów wzrasta. Ponadto największy wzrost przewodnictwa molowego z temperaturą zaobserwowałam w wodzie [H5], zaś jedynie nieznaczny w DCM [H7].

Wpływ zarówno temperatury jak i kationu cieczy jonowej na graniczne przewodnictwo molowe na przykładzie N,N-dimetyloacetamidu [H9] przedstawiają wykresy 3 i 4.



Rys. 3 Przewodnictwa molowe (Λ) [emim][BF₄] w DMAc w funkcji $c^{1/2}$ w różnych temperaturach Linie wygenerowano w oparciu o obliczenia na podstawie równań (1)-(3) [H9]



Rys. 4 Przewodnictwa molowe (Λ) [bmim][BF₄] w DMAc w funkcji $c^{1/2}$ w różnych temperaturach. Linie wygenerowano w oparciu o obliczenia na podstawie równań (1)-(3) [H9]

Asocjacja jonowa

Wpływ właściwości rozpuszczalnika na asocjację jonową ILs

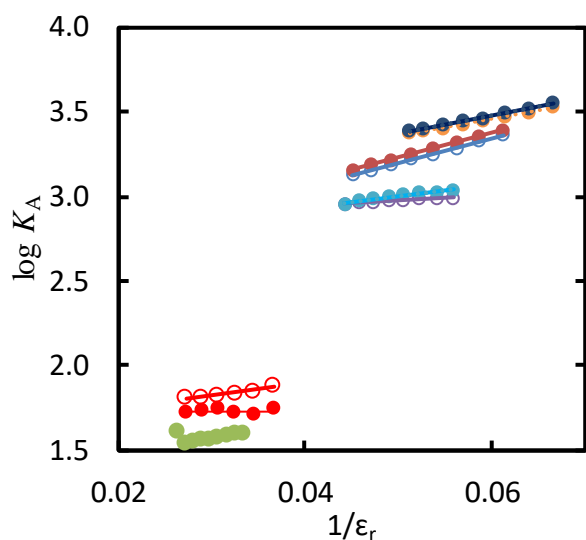
Tabela 1 prezentuje obliczone stałe asocjacji dla obu cieczy jonowych w badanych rozpuszczalnikach w temperaturze 298.15 K. Uzupełniłam je o dostępne w literaturze dane w trzech innych rozpuszczalnikach: MeOH, ACN i DMSO. Obliczone przeze mnie wartości K_A wskazały, że obie cieczy jonowe są silnie zasocjowane w dichlorometanie [H7], butan-1-olu [H6], propan-2-olu [H10] i dość silnie w propan-1-olu [H3] w badanym zakresie temperatur. Umiarkowana asocjacja jonowa występuje w metanolu [22, 23], nieznaczna w acetonitrylu [20, 21], N,N-dimetyloacetamidzie [H9], N,N-dimetyloformamidzie [H1] i dimetylosulfotlenku [22]. Woda znacznie sprzyja dysocjacji cieczy jonowych [H5]. Stałe asocjacji są w tym przypadku praktycznie nieznaczne i można przyjąć, że elektrolity te istnieją w wodzie głównie jako wolne jony. Dzieje się to prawdopodobnie dlatego, że woda tworzy silne wiązania wodorowe z anionami i ma tendencję do rozdzielania kationów i anionów w wodnych roztworach i rozrywania agregujących struktur ILs.

Wyniki te sugerują, że kationy i aniony są słabo zasocjowane w rozpuszczalnikach posiadających wysoką względną przenikalność elektryczną z powodu niezależnej solwatacji jonów. W dichlorometanie o niskiej względnej przenikalności elektrycznej, posiadającym niską zdolność solwatacyjną względem jonów, asocjacja jest najsilniejsza.

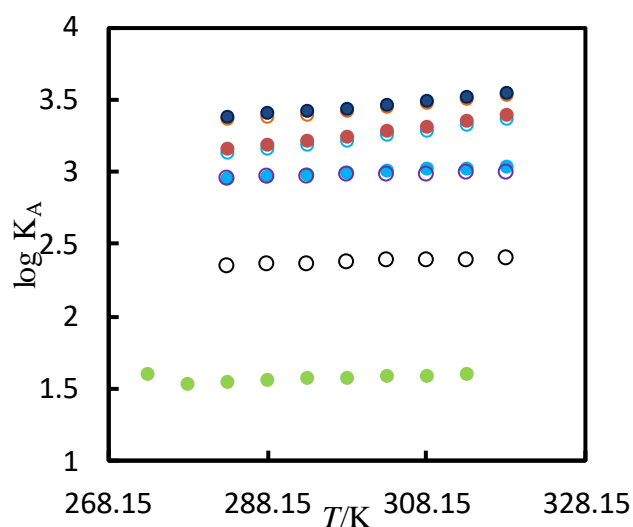
W alkoholach wartości stałych asocjacji cieczy jonowych zmieniają się w odwrotnym szeregu niż Λ_0 : 1-BuOH > 2-PrOH > 1-PrOH > MeOH, co koreluje dobrze z obserwowanym zmniejszaniem się względnej przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika [H10].

Wykres 5 ilustrujący zależność $\log K_A$ względem odwrotności względnej przenikalności elektrycznej ($1/\epsilon_r$) przedstawia porównanie asocjacji cieczy jonowych w propan-2-olu i alkoholach pierwszorzędowych. Zależności te dla obu cieczy jonowych w

propan-1-olu, propan-2-olu and butan-2-olu są liniowe, jak w procedurze proponowanej przez Fuossa [28]. Liniowość ta świadczy o tym, że w układach tych jonowe oddziaływania elektrostatyczne są głównie odpowiedzialne za asocjację jonową. Jednak należy zauważyć, że stałe asocjacji w propan-2-olu wyznacza linia o innym nachyleniu niż w alkoholach pierwszorzędowych, co wskazuje, że stałe asocjacji ze zmianą względnej przenikalności elektrycznej w propan-2-olu zmieniają się w inny sposób; w tym przypadku, możemy zauważyć większy wzrost wartości K_A ze zmniejszaniem się względnej przenikalności elektrycznej, a zatem ze zwiększeniem się temperatury (patrz wykres 6). Wykres 6 przedstawia również przewidywane wartości stałych asocjacji [bmim][BF₄] w etanolu ($K_A \approx 235 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w 298.15 K).



Rys. 5 Logarytm stałej asocjacji ($\log K_A$) względem odwrotności względnej przenikalności elektrycznej ($1/\epsilon_r$) dla [emim][BF₄] (kółka otwarte) i [bmim][BF₄] (kółka zamknięte) w alkoholach w funkcji temperatury; od dołu ● MeOH [22], ○ i ● MeOH [23], ○ i ● 1-PrOH, ○ i ● 2-PrOH, ○ i ● 1-BuOH [H10]



Rys. 6 Stałe asocjacji (K_A) względem temperatury dla [emim][BF₄] (kółka otwarte) i [bmim][BF₄] (kółka zamknięte) w alkoholach; od dołu ● MeOH [22], ○ EtOH, ○ i ● 1-PrOH, ○ i ● 2-PrOH, ○ i ● 1-BuOH [H10]

Biorąc pod uwagę wpływ rozgałęzienia w łańcuchu alkilowym alkoholu na asocjację jonową (1-PrOH i 2-PrOH) [H10], zauważyłam, że rozgałęzienie powoduje duży wzrost stałych asocjacji. Wzrost ten wynosi około 49% i 135% w $T = 283.15$ K, kolejno dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] oraz odpowiednio 58% i 126% w $T = 318.15$ K. Ponadto, alkohole pierwszorzędowe są bardziej kwasowe (szczególnie MeOH) niż propan-2-ol, a zatem można oczekiwać, że będą tworzyć wiązania wodorowe przede wszystkim z anionami [29, 30]. Z kolei, solwatacja anionów znacząco wpływa na stopień asocjacji jonowej. W 2-PrOH pary jonowe są mniej stabilizowane przez wiązanie wodorowe niż w 1-PrOH, co wpływa na wyższe wartości K_A w 2-PrOH. I odwrotnie, metanol wykazuje większą niż inne alkohole tendencję do tworzenia wiązania wodorowego, co wpływa na niższe wartości K_A w MeOH [H10]. Ale dodatkowo oprócz wiązań wodorowych między grupą OH a anionem BF₄⁻ w mieszaninie metanol (lub inny alkohol)-ciecz jonowa zidentyfikowano też słabe oddziaływania między grupą OH metanolu a kationem imidazoliowym, a nawet między C-H metanolu a anionem BF₄⁻ [31]. Wiązania wodorowe między metanolem a anionem BF₄⁻ są słabsze w porównaniu do tych między cząsteczkami metanolu [22]. W dodatku, wiązanie wodorowe między alkoholem a anionem staje się mniej znaczące ze wzrostem znaczenia oddziaływań między alkoholem a kationem cieczy jonowej [32]. Ze zwiększaniem się łańcucha alkilowego alkoholu oddziaływania z niepolarną częścią cieczy jonowej mogą się zwiększać.

Wpływ temperatury na asocjację jonową ILs

W badanych układach ciecz jonowa-rozpuszczalnik (w alkoholach, N,N-dimetyloformamidzie, N,N-dimetyloacetamidzie, dichlorometanie) [H1, H3, H6, H7, H9, H10] wyraźna jest też zależność stałych asocjacji od temperatury. Stałe asocjacji rosną ze wzrostem temperatury, co może być spowodowane zmniejszaniem się ze wzrostem temperatury oddziaływań IL-rozpuszczalnik.

Wpływ innych czynników na asocjację jonową cieczy jonowych

Oddziaływania jon-rozpuszczalnik mogą także mieć wpływ na niewielkie różnice między wartościami K_A w DMF i DMAc [H9]. Dla [emim][BF₄] w DMAc wartości K_A są wyższe niż w DMF. Z kolei, dla [bmim][BF₄] w DMAc są one nieznacznie niższe niż odpowiednie wartości w DMF, za wyjątkiem tych w 313.15 K i 318.15 K (odpowiednio 11.45 i 11.96 dm³·mol⁻¹ w DMF i 11.53 i 12.23 w DMAc).

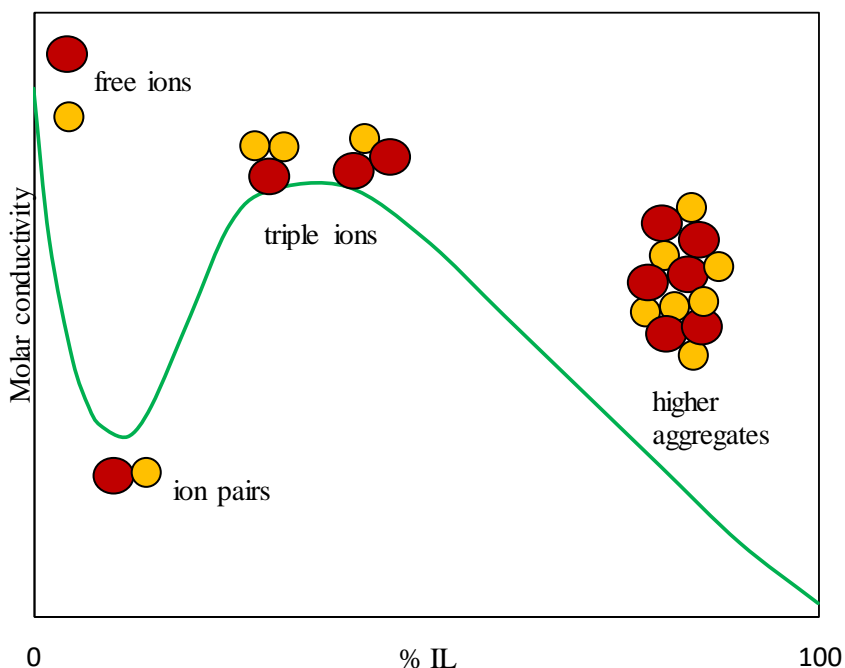
Moje wyniki wskazują również, że podczas gdy [bmim][BF₄] jest bardziej zasocjowanym elektrolitem niż [emim][BF₄] w badanych przeze mnie alkoholach [H3, H6, H10] (patrz Tabela 1), w pozostałych rozpuszczalnikach [H1, H7, H9] jest dokładnie odwrotnie. To potwierdza, że rozmiar podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym oraz oddziaływania jon-rozpuszczalnik mają duży wpływ na stałe asocjacji.

Moje badania w dichlorometanie potwierdzają też, że wartości K_A zależą znacznie od przyjętego modelu par jonowych. W przypadku par jonowych rozdzielonych rozpuszczalnikiem (SSIP) wartości K_A (i Λ_0) są wyższe [H7].

Ogólnie rzecz biorąc moje wyniki wskazują, że proces tworzenia par jonowych w badanych roztworach cieczy jonowych zależy od właściwości i względnej przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika, co może być zweryfikowane przez zależność $\log K_A$ względem $1/\epsilon_r$. Ważną rolę odgrywają też oddziaływania jon-rozpuszczalnik, rozmiar podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym i temperatura.

Tworzenie trójek jonowych. Nowa metoda analizy danych konduktometrycznych

Jest dobrze udokumentowane, że w wysokich stężeniach lub w rozpuszczalnikach o niskiej przenikalności elektrycznej nawet w niskich stężeniach, elektrolity mogą istnieć jako pary jonowe, trójki jonowe, czwórki czy wyższe agregaty [33]. Trójki jonowe mogą tworzyć się w rozpuszczalnikach, dla których ϵ_r jest mniejsza niż 15. Dalsze zmniejszanie się względnej przenikalności elektrycznej poniżej wartości około 10 może sprzyjać tworzeniu się większych agregatów złożonych z czterech, pięciu i więcej jonów. Pomiary przewodnictwa dostarczają bezpośrednich informacji o dominujących formach w roztworze. W bardzo rozcieńczonych roztworach, w którym dominują w roztworze wolne jony, obserwujemy maksimum przewodnictwa molowego. Tworzenie nieprzewodzących par jonowych powoduje zmniejszanie przewodnictwa molowego do pewnego stężenia w zależności od rozpuszczalnika [34]. Jeśli w roztworze tworzą się trójki jonowe, można się spodziewać wzrostu przewodnictwa molowego. Z kolei, tworzenie wyższych agregatów powoduje zmniejszenie przewodnictwa (Rys. 7). Struktura i stabilność agregatów zależy od jonów i rozpuszczalnika, przyciągania kulombowskiego oraz wiązań wodorowych między anionem a atomami wodoru w pierścieniu imidazoliowym cieczy jonowej [7].



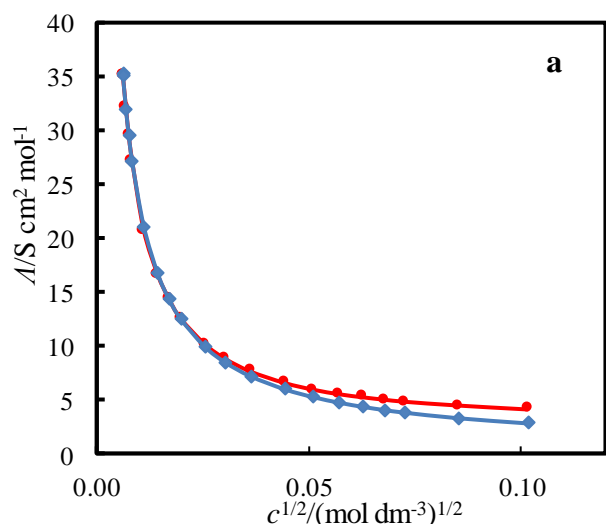
Rys. 7 Możliwe struktury agregatów ciecchy jonowych w rozcieńczonych i stężonych roztworach

Praca [H7] prezentuje wyniki pomiarów przewodnictwa bardzo rozcieńczonych roztworów ($c = 0.4$ do $4 \cdot 10^{-4}$ mol \cdot dm $^{-3}$) ciecchy jonowych [emim][BF $_4$] i [bmim][BF $_4$] w dichlorometanie w $T = (278.15$ do $303.15)$ K. W pracy [H8] opublikowałam podobne wyniki, ale dla wyższych stężeń niż poprzednio, w zakresie od $(6 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2})$ mol \cdot dm $^{-3}$.

Wyniki otrzymane w [H7] analizowane były na podstawie założenia, że w badanych roztworach obecne są jedynie wolne jony i pary jonowe. Według Fuossa [11] założenie to może nie być prawdziwe, jeśli maksymalne stężenie elektrolitu przekracza $c_{\max} = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot \epsilon_r^3$ mol \cdot dm $^{-3}$ (w DCM $c_{\max} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ mol \cdot dm $^{-3}$). Rzeczywiście okazało się, że dla stężeń wyższych niż c_{\max} , obliczone wartości przewodnictw molowych (Λ_{calc}) są niższe niż eksperymentalne (Λ_{exp}) (Rys. 8). Do porównania użyłam wartości Λ_{exp} dla [emim][BF $_4$] i [bmim][BF $_4$] podane w pracy [H7] i Λ_{exp} otrzymane w pracy [H8] w 298.15 K. Natomiast, wartości Λ_{calc} uzyskałam na podstawie granicznych przewodnictw molowych (Λ_0) i stałych asocjacji (K_A) wyznaczonych w pracy [H7] zakładając, że w roztworze tworzą się kontaktowe pary jonowe. Różnice między obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami Λ rosną ze wzrostem stężenia i przy stężeniu $c \approx 0.01$ mol \cdot dm $^{-3}$ sięgają około 35% i 30% wartości eksperymentalnej Λ_{exp} odpowiednio dla [bmim][BF $_4$] i [emim][BF $_4$]. Sugeruje to, że ze wzrastającym stężeniem ciecchy jonowej, powyżej stężenia c_{\max} , w roztworze pojawiają się indywidua chemiczne posiadające ładunek, to jest trójki jonowe. Różnice ($\Lambda_{\text{exp}} - \Lambda_{\text{calc}}$) są bardzo znaczące i pokazują, że w wyższych stężeniach analiza przewodnictw molowych musi uwzględniać zjawisko tworzenia trójek jonowych w roztworach [emim][BF $_4$] i [bmim][BF $_4$] w dichlorometanie.

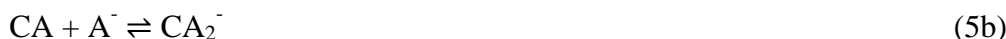
Dlatego opracowałam nową metodę analizy danych przewodnictwa opartą na modelu niskich stężeń (lcCM) dla roztworów zawierających wolne jony, pary jonowe i trójki jonowe [H8]. Umożliwia ona wyznaczenie stałych tworzenia trójek jonowych (K_T) i granicznych

przewodnictw molowych trójek jonowych ($\Lambda_{o,T}$). Praca [H8] jest pierwszą próbą użycia wspomnianego modelu do analizy danych konduktometrycznych w tego typu roztworach.



Rys. 8 Porównanie ●, eksperymentalnych i ♦, obliczonych przewodnictw molowych dla **a.** [emim][BF₄] in DCM [H8]

W roztworze elektrolitu składającego się z kationów C⁺ i anionów A⁻ oraz par jonowych CA i trójek jonowych C₂A⁺ i CA₂⁻ ustalają się następujące równowagi:



Ilości poszczególnych jonów wynikają ze stężenia całkowitego elektrolitu c i wartości stałych równowag opisanych równaniami (6), (7a) i (7b)

$$K_A = [CA]y_{CA} / [C^+] y_{C^+} [A^-] y_{A^-} = [CA] / [C^+] [A^-] y_{\pm}^2 \quad (6)$$

$$K_{T1} = [C_2A^+]y_{C_2A^+} / [CA] [C^+] y_{C^+} = [C_2A^+] / [CA] [C^+] \quad (7a)$$

$$K_{T2} = [CA_2^-]y_{CA_2^-} / [CA] [A^-] y_{A^-} = [CA_2^-] / [CA] [A^-] \quad (7b)$$

gdzie K_A i K_T są stałymi tworzenia odpowiednio par jonowych i trójek jonowych.

W równaniach (6), (7a) i (7b) założono, że $y_{CA} = 1$, $y_{C^+} y_{A^-} = y_{\pm}^2$, $y_{C_2A^+} = y_{C^+}$ i $y_{CA_2^-} = y_{A^-}$.

Przyjmując tworzenie symetrycznych trójek jonowych, $K_{T1} = K_{T2} = K_T$ i $[C^+] = [A^-]$, stężenia poszczególnych jonów można zapisać jako

$$[C^+] = [A^-] = \beta_1 c \quad (8)$$

$$[C_2A^+] = [CA_2^-] = \beta_T c \quad (9)$$

$$[CA] = (1 - \beta_1 - 3\beta_T) c \quad (10)$$

Z równań (6)-(10) wynika, że

$$\beta_1 = [-1 + (1 + 4K_A c y_{\pm}^2 (1 - 3\beta_T))^{1/2}] / (2K_A c y_{\pm}^2) \quad (11)$$

$$\beta_T = K_T c \beta_1 (1 - \beta_1) / (1 + 3K_T \beta_1 c) \quad (12)$$

gdzie współczynnik aktywności (y_{\pm}) i siła jonowa roztworu (I) opisane są równaniami

$$\ln y_{\pm} = -A \sqrt{I} / (1 + BR \sqrt{I}) \quad (13)$$

$$I = (\beta_1 + \beta_T)c \quad (14)$$

R jest parametrem zbliżenia jonów, A i B są współczynnikami Debye'a – Hückel'a.

Dla określonych wartości K_A i K_T wyznaczyłam z równań (11)-(14), stosując numeryczne metody optymalizacyjne, wartości β_1 i β_T dla dowolnych stężeń elektrolitu.

W przypadku, gdy trójki jonowe są obecne w roztworze, przewodnictwo molowe elektrolitu opisuje następujące równanie [33, 35]

$$\Lambda = \beta_1 \Lambda_1 + \beta_T \Lambda_T \quad (15)$$

gdzie Λ_1 jest przewodnictwem elektrolitu w postaci jonów C^+ i A^- , Λ_T jest przewodnictwem elektrolitu składającego się z jonów C_2A^+ i CA_2^- .

W przypadku skrajnie niskich stężeń elektrolitu, do opisu wartości Λ_1 i Λ_T były używane wartości granicznych przewodnictw molowych odpowiednio Λ_0 i $\Lambda_{0,T}$ [33, 36]. Do analizy przewodnictw molowych Λ_1 i Λ_T był stosowany chemiczny model niskich stężeń (lcCM) i przewodnictwa były obliczone przy użyciu następujących równań

$$\Lambda_1 = \Lambda_0 - S_{(1)}\sqrt{I} + E_{(1)}I \ln I + J_{1(1)}I + J_{2(1)}I^{3/2} \quad (16)$$

$$\Lambda_T = \Lambda_{0,T} - S_{(T)}\sqrt{I} + E_{(T)}I \ln I + J_{1(T)}I + J_{2(T)}I^{3/2} \quad (17)$$

W przypadku trójek jonowych w roztworach, analiza zależności przewodnictwa molowego od stężenia elektrolitu wymaga wyznaczenia wartości czterech parametrów: Λ_0 , $\Lambda_{0,T}$, K_A i K_T . Wartości Λ_0 i K_A zostały wyznaczone w pracy [H7]. W tym przypadku, należało więc wyznaczyć tylko dwa parametry $\Lambda_{0,T}$ i K_T lub też tylko jeden parametr K_T , jeśli zastosuje się określoną wartość $\Lambda_{0,T}/\Lambda_0$. Niemniej jednak, znaczący aspekt niniejszej pracy to również próby jednoczesnego wyznaczenia wartości $\Lambda_{0,T}$ i K_T w szerokim zakresie temperatur 278.15 – 303.15 K i ocena, jaka jest najbardziej realna wartość ilorazu $\Lambda_{0,T}/\Lambda_0$. Obliczone wartości $\Lambda_{0,T}$ i K_T zebrane są w Tabeli 2. W części (a) Tabeli 2 zebrane są wartości $\Lambda_{0,T} = \Lambda_0/3$ oraz optymalizowane wartości K_T . W części (b) zebrane są wyniki jednoczesnej optymalizacji wartości $\Lambda_{0,T}$ i K_T . Wszystkie obliczenia były przeprowadzone przy użyciu parametru najbliższego zbliżenia jonów (R), odpowiadającego kontaktowym parom jonowym.

Tabela 2. Graniczne przewodnictwa molowe trójek jonowych ($\Lambda_{0,T}$), stałe tworzenia trójek jonowych (K_T) i odchylenie standardowe $\sigma(\Lambda_{0,T})$ dla badanych elektrolitów w DCM w różnych temperaturach [H8]

T/K	$\Lambda_{0,T}/S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$K_T/dm^3 \cdot mol^{-1}$	$\sigma(\Lambda_{0,T})$	$\Lambda_{0,T}/S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$K_T/dm^3 \cdot mol^{-1}$	$\sigma(\Lambda_{0,T})$
	(a)			(b)		
	[emim][BF ₄]					
278.15	49.91	197.5	0.009	48.51	205.6	0.025
283.15	52.13	198.5	0.028	51.80	200.3	0.010
288.15	54.85	200.1	0.028	54.04	204.2	0.017
293.15	57.50	200.2	0.031	58.33	196.3	0.023
298.15	60.35	199.3	0.013	58.86	205.8	0.023
303.15	63.54	199.4	0.013	63.24	200.6	0.024

		[bmim][BF ₄]				
278.15	45.50	189.6	0.022	47.04	180.9	0.022
283.15	47.41	190.9	0.022	49.38	180.3	0.031
288.15	49.31	191.1	0.026	50.75	183.6	0.036
293.15	51.67	195.1	0.027	53.34	186.7	0.029
298.15	53.69	190.7	0.063	53.69	188.2	0.053
303.15	56.17	193.8	0.020	57.61	187.2	0.019

Jak wynika z Tabeli 2, wartości $\Lambda_{o,T}$ uzyskane przy użyciu metod optymalizacyjnych były zadziwiająco bliskie wartościom wynikającym z założenia $\Lambda_{o,T} = \Lambda_o/3$, używanego wcześniej przez kilku autorów [33, 36, 37]; w dodatku wartości K_T otrzymane przy użyciu tych dwóch metod również były bardzo podobne. Dlatego wywnioskowałam, że założenie to może być z powodzeniem stosowane w badanych układach do wyznaczenia stałych tworzenia trójek jonowych.

W pracy [H8] na podstawie wartości K_T wyznaczyłam również wartości funkcji termodynamicznych, które sugerują, że spontaniczność tworzenia trójek jonowych jest głównie procesem napędzanym entropowo. Zaś wartości entalpii aktywacji przeniesienia ładunku wyznaczone z zależności temperaturowej $\Lambda_{o,T}$ dla [emim][BF₄] są wyższe niż dla [bmim][BF₄] i są praktycznie takie same jak te obserwowane dla elektrolitów składających się z prostych jonów.

Transport jonów

Wartości Λ_o w różnych temperaturach były użyte do obliczenia entalpii aktywacji przeniesienia ładunku Eyring'a ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) [38]

$$\ln \Lambda_o + 2/3 \ln \rho_o = - \Delta H_\lambda^\ddagger / RT + D \quad (18)$$

gdzie D jest stałą empiryczną. Wartości $\Delta H_\lambda^\ddagger$ prezentowane w Tabeli 3 zostały wyznaczone z nachylenia liniowych zależności $\ln \Lambda_o + 2/3 \ln \rho_o$ względem odwrotności temperatury ($1/T$).

Tabela 3. Entalpia aktywacji przeniesienia ładunku Eyring ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] w badanych rozpuszczalnikach [H1, H3, H5, H6, H7, H9, H10]

rozpuszczalnik	$\Delta H_\lambda^\ddagger / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	[emim][BF ₄]	[bmim][BF ₄]
DCM	6138	5257
DMF	8541	8669
DMAc	9922	9959
Woda	16078	16727
1-PrOH	16335	16665

BuOH	18623	18674
2-PrOH	20698	20798

Dodatnie wartości $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ sugerują, że mniej stabilny jest układ solwatowanych par jonowych niż solwatowanych jonów, co oznacza, że oddziaływania pary jonowe-rozpuszczalnik są słabsze niż oddziaływania jon-rozpuszczalnik [39]. W badanych rozpuszczalnikach wartości $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ są wyższe dla [bmim][BF₄] niż [emim][BF₄]. Jest to wynikiem obecności większego podstawnika w kationie [bmim]⁺ w porównaniu do [emim]⁺. Wydaje się, że ten wniosek dotyczy zarówno protycznych, jak i aprotycznych rozpuszczalników. Tylko w przypadku dichlorometanu wartość [emim][BF₄] jest wyższa niż dla [bmim][BF₄]. Może to sugerować, że w DCM efektywny promień jonowy [emim]⁺ jest większy niż [bmim]⁺.

Na podstawie otrzymanych wartości entalpii aktywacji przeniesienia ładunku Eyringa, stwierdziłam, że zależą one głównie od typu rozpuszczalnika i zdolności tworzenia wiązań wodorowych między cząsteczkami rozpuszczalnika. Dlatego wartości te w rozpuszczalnikach protycznych są prawie dwukrotnie lub więcej niż dwukrotnie wyższe niż w rozpuszczalnikach aprotycznych.

Bardziej szczegółowe informacje na temat mobilności jonów w aspekcie oddziaływań jon-rozpuszczalnik można uzyskać na podstawie granicznych przewodnictw molowych (λ_{\pm}°). Dlatego zostały zaplanowane dodatkowe badania konduktometryczne dla NaBPh₄, Bu₄NBr i NaBF₄ w N,N-dimetyloformamidzie [H2] oraz NaI, NaBPh₄, Bu₄NI i NaBF₄ w propan-1-olu [H4] w zakresie temperatur od 283.15 do 318.15 K. Wybór tych elektrolitów podyktowany był faktem, że NaBPh₄, Bu₄NI, Bu₄NBr i NaI mogą być użyte do rozdzielania granicznych przewodnictw molowych na ich udziały jonowe; w tym celu zastosowałam założenie Fuossa-Hirscha o równości mobilności jonowych dla Bu₄N⁺ i BPh₄⁻ [40]. Graniczne przewodnictwa molowe NaBF₄ były niezbędne do rozdzielania wartości Λ_0 dla badanych cieczy jonowych. Wartości wyznaczonych granicznych przewodnictw jonowych w DMF i 1-PrOH są zebrane w Tabelach 4 i 5.

Tabela 4. Graniczne przewodnictwa jonowe (λ_{\pm}°) w DMF [H2]

T/K	$\lambda_{\pm}^{\circ} \cdot 10^4 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	BPh ₄ ⁻ = Bu ₄ N ⁺	Na ⁺	Br ⁻	BF ₄ ⁻	[emim] ⁺	[bmim] ⁺
283.15	19.91	24.29	43.67	44.33	32.38	28.79
288.15	21.52	26.03	46.98	47.76	34.45	30.94
293.15	23.15	27.81	50.31	51.23	36.57	33.03
298.15	24.91	29.70	53.57	54.67	38.81	35.17
303.15	26.70	31.61	56.85	58.16	41.09	37.29
308.15	28.55	33.58	60.13	61.68	43.46	39.42
313.15	30.46	35.59	63.41	65.25	45.83	41.47
318.15	32.43	37.66	66.69	68.82	48.31	43.53

Tabela 5. Graniczne przewodnictwa jonowe λ_{\pm}° w 1-PrOH [**H4**]

<i>T</i> /K	$\lambda_{\pm}^{\circ} \cdot 10^4 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	$\text{BPh}_4^- = \text{Bu}_4\text{N}^+$	Na^+	Γ	BF_4^-	$[\text{emim}]^+$	$[\text{bmim}]^+$
283.15	7.60	7.26	9.36	9.75	12.00	11.39
288.15	8.65	8.15	10.61	10.73	13.98	12.77
293.15	9.75	9.24	12.08	11.77	16.14	15.21
298.15	10.94	10.48	13.72	12.87	18.56	17.43
303.15	12.45	11.64	15.37	14.21	21.01	19.71
308.15	13.96	13.07	17.28	15.51	23.85	22.27
313.15	15.58	14.61	19.37	16.93	26.79	25.02
318.15	17.23	16.37	21.71	18.32	30.24	28.14

Obie prace [**H2**, **H4**] prezentują stałe asocjacji, graniczne przewodnictwa molowe, entalpie aktywacji przeniesienia ładunku Eyring'a i termodynamiczne funkcje asocjacji dla badanych elektrolitów. Jednak najbardziej interesujące obserwacje i wnioski dotyczą granicznych przewodnictw jonowych i procesu solwatacji.

Duże jony organiczne takie jak BPh_4^- i Bu_4N^+ mają niskie przewodnictwo i wysokie wartości entalpii aktywacji przeniesienia ładunku zarówno w DMF jaki i 1-PrOH. Niskie przewodnictwo i wysoka entalpia aktywacji jonu Na^+ wynika z silnych oddziaływań tego jonu z DMF i 1-PrOH przypisywanych wysokiej gęstości ładunku powierzchniowego tego jonu. W wyniku tych oddziaływań, efektywny promień jonu sodowego jest porównywalny do promieni dużych jonów organicznych. Ale wartości granicznych przewodnictw jonowych dla tych jonów w DMF są zdecydowanie wyższe.

W kationach $[\text{emim}]^+$ i $[\text{bmim}]^+$ ładunek dodatni zlokalizowany na atomie azotu jest otoczony grupą $-\text{CH}_3$, co utrudnia solwatację kationu. W propan-1-olu kationy te mają najwyższe przewodnictwo spośród badanych jonów, co oznacza, że są one słabiej solwatowane przez cząsteczki propan-1-olu, ale zdecydowanie silniej niż przez cząsteczki DMF (patrz Tabele 4 i 5). Przewodnictwo jonowe $[\text{emim}]^+$ jest wyższe niż $[\text{bmim}]^+$ z powodu różnic w rozmiarach grupy etylowej i butylowej występujących w tych kationach.

Analiza granicznych przewodnictw jonowych i promieni krystalograficznych wskazuje, że jony Br^- , BF_4^- , $[\text{emim}]^+$ i $[\text{bmim}]^+$ są słabo solwatowane przez cząsteczki DMF. Z kolei, w 1-PrOH, Γ i BF_4^- są słabiej solwatowane niż Na^+ , a organiczne jony BPh_4^- i Bu_4N^+ są bardzo słabo solwatowane (lub nie są solwatowane). Anion BF_4^- posiada małe wartości entalpii aktywacji przeniesienia ładunku, co może potwierdzać inny model oddziaływań tego jonu z cząsteczkami propan-1-olu w porównaniu do bardziej polaryzowalnego anionu jodkowego, który ma podobny promień krystalograficzny.

Wszystkie omawiane oddziaływania są prawdopodobnie osłabiane przez wzrost temperatury, efektywny rozmiar jonów nieznacznie się zmniejsza, powodując dodatkowy wzrost przewodnictwa.

Na podstawie obliczonych stałych asocjacji, elektrolity mogą być uszeregowane w następującą serię od najslabiej do najsilniej zasocjowanego w propan-1-olu: NaBPh_4 ($K_A = 62.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w 298.15 K) $<$ $\text{NaI} < \text{Bu}_4\text{NI} < \text{NaBF}_4$ ($K_A = 906.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w 298.15 K). W DMF wszystkie badane elektrolity są słabo zasocjowane we wszystkich badanych temperaturach.

Informacji o oddziaływaniach jon-rozpuszczalnik w roztworze dostarcza również iloczyn Waldena. Proste modele hydrodynamiczne zakładają, że wartości iloczynu Waldena ($\Lambda_o\eta$) zależą w bardzo niewielkim stopniu od zmian temperatury. Wartości prezentowane w Tabeli 6 pokazują, że reguła Waldena jest spełniona dla obu cieczy jonowych w badanych rozpuszczalnikach [**H3**, **H5**, **H10**]. Te same termodynamiczne modele zakładają, że wartości $\Lambda_o\eta$ są odwrotnie proporcjonalne do efektywnego rozmiaru jonów zgodnie z równaniem

$$\Lambda_o\eta = 8.204z_i^2/r_s \quad (19)$$

gdzie r_s jest efektywnym promieniem solwatowanym (promieniem Stokesa), z_i jest ładunkiem jonu, η jest dynamiczną lepkością rozpuszczalnika.

Dlatego, analizując iloczyny Waldena w DMF i propan-1-olu w pracy [**H3**], przyjąłem, że efektywne rozmiary jonów w 1-PrOH są dużo większe niż w DMF. Jest to spowodowane słabą solwatacją anionów BF_4^- w aprotycznym DMF w porównaniu z protycznym 1-PrOH. Choć promień krystalograficzny jonu BF_4^- jest nieznacznie większy niż Br^- i Cl^- , wartości granicznych przewodnictw molowych tych jonów w DMF są bardzo podobne (Tabela 4). Fakt, że małe polaryzowalne aniony są słabo solwatowane w dipolarnych aprotycznych rozpuszczalnikach wydaje się być dość dobrze uzasadniony [41-44]. Dane zaprezentowane w Tabelach 4, 5 i 6 wskazują, że graniczne przewodnictwa jonowe (λ_o^+), a zatem i iloczyny Waldena ($\lambda_o^+\eta$) dla $[\text{emim}]^+$ są wyższe niż te dla $[\text{bmim}]^+$ zarówno w 1-PrOH jak i w DMF [**H3**]. Z Tabeli 6 wynika, że różnice między wartościami $\lambda_o^+\eta$ dla $[\text{emim}]^+$ i $[\text{bmim}]^+$ rosną nieznacznie ze wzrostem temperatury w przypadku 1-PrOH (od 0.017 do 0.026) i maleją nieznacznie (od 0.035 do 0.030) w przypadku DMF.

Wartości iloczynów Waldena dla $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ i $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ w wodzie były analizowane w pracy [**H5**]. Biorąc pod uwagę równanie (19) przyjąłem, że zmiana temperatury w stosowanym zakresie praktycznie nie ma wpływu na efektywny rozmiar jonów, a efektywny rozmiar jonu $[\text{bmim}]^+$ jest większy niż jonu $[\text{emim}]^+$ w zakresie badanych temperatur. Zauważyłam również, że iloczyny Waldena w wodzie, DMF i propan-1-olu spełniają następujące zależności: $\Lambda_o\eta$ $[\text{emim}][\text{BF}_4] > \Lambda_o\eta$ $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ i $\Lambda_o\eta$ (woda) $> \Lambda_o\eta$ (DMF) $> \Lambda_o\eta$ (1-PrOH). Pierwsza zależność sugeruje, że jon $[\text{bmim}]^+$ ma większy efektywny promień, co dobrze koresponduje z faktem, że posiada on też większą entalpię aktywacji przeniesienia ładunku Eyringa.

W moim ostatnim artykule [**H10**], analizowałam również zmiany iloczynów Waldena w alkoholach. Zauważyłam, że wartości $\Lambda_o\eta$ w danej temperaturze zmieniają się w tej samej kolejności, co wartości granicznych przewodnictw molowych (są najwyższe w metanolu i najniższe w butan-1-olu), co potwierdza dominację Λ_o nad η . Efektywny rozmiar jonów w butan-1-olu jest oczywiście większy niż w metanolu. Stwierdziłam również, że mobilność

jonów w granicznym rozcieńczeniu jest kontrolowana głównie przez lepkość makroskopową i należy raczej oczekiwać słabej solwatacji jonów. Szczegółowa analiza procesów solwatacji na podstawie granicznych przewodnictw jonowych i promieni Stokesa w metanolu [22, 23], propan-1-olu [H4, 45] i butan-1-olu [45] dowodzi, że jony [emim]⁺ i [bmim]⁺ są słabo solwatowane przez cząsteczki alkoholi. Oddziaływania jon-rozpuszczalnik anionu BF₄⁻ są również słabe, ale trochę mocniejsze niż dużych organicznych kationów cieczy jonowych.

Tabela 6. Porównanie iloczynów Waldena ($\Lambda_0\eta$) w funkcji temperatury dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] w różnych rozpuszczalnikach [H3, H5, H10]

T/K	$10^{-2} \cdot \Lambda_0\eta / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$					
	DMF	Woda	MeOH ^a	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH
[emim][BF ₄]						
283.15	0.747	1.035		0.617	0.570	0.532
288.15	0.748	1.028		0.616	0.582	0.531
293.15	0.748	1.022		0.615	0.576	0.531
298.15	0.746	1.017		0.615	0.580	0.533
303.15	0.745	1.014		0.609	0.581	0.521
308.15	0.742	1.011		0.607	0.576	0.529
313.15	0.740	1.011		0.604	0.574	0.525
318.15	0.739	1.013		0.600	0.568	0.523
[bmim][BF ₄]						
273.15			0.683			
278.15			0.677			
283.15	0.712	0.977	0.673	0.600	0.558	0.525
288.15	0.716	0.963	0.670	0.597	0.573	0.524
293.15	0.718	0.958	0.666	0.594	0.567	0.526
298.15	0.717	0.956	0.663	0.593	0.572	0.530
303.15	0.716	0.958	0.659	0.586	0.571	0.517
308.15	0.713	0.964	0.656	0.583	0.568	0.523
313.15	0.711	0.971	0.652	0.579	0.565	0.520
318.15	0.709	0.983		0.574	0.561	0.518

^a Iloczyn Waldena obliczony na podstawie danych z pracy [22].

Termodynamika procesu asocjacji

Jedynym z celów moich badań była charakterystyka własności termodynamicznych procesu asocjacji [H1, H3, H6, H7, H9, H10]. Do obliczenia energii swobodnej Gibbsa asocjacji jonowej (ΔG_A^o) skorzystałam z zależności temperaturowej stałych asocjacji

$$\Delta G_A^o(T) = -RT \ln K_A(T) \quad (20)$$

$\Delta G_A^o(T)$ można również wyrazić wielomianem

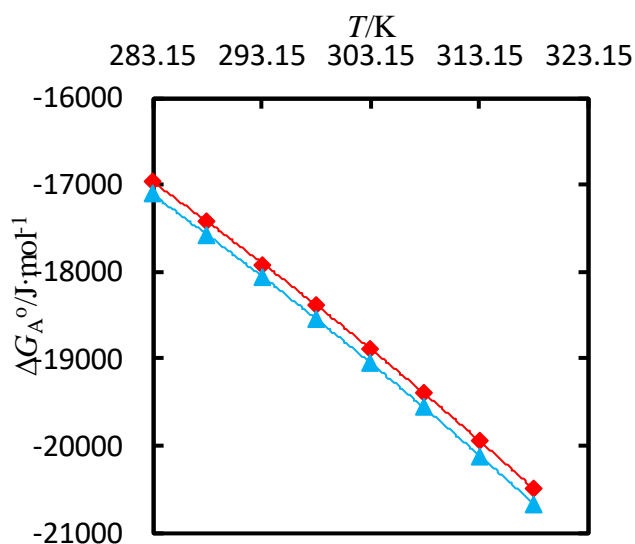
$$\Delta G_A^{\circ}(T) = A + BT + CT^2 \quad (21)$$

Entropia i entalpia asocjacji jest zdefiniowana jako

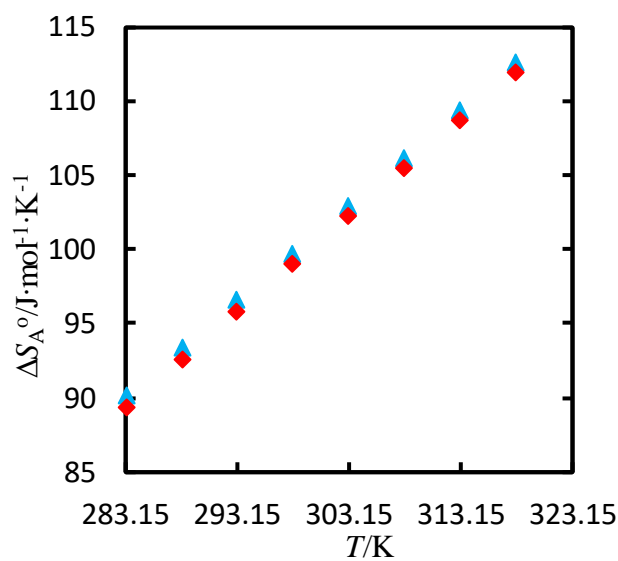
$$\Delta S_A^{\circ} = -(\partial \Delta G_A^{\circ} / \partial T)_p = -B - 2CT \quad (22)$$

$$\Delta H_A^{\circ} = \Delta G_A^{\circ} + T \Delta S_A^{\circ} = A - CT^2 \quad (23)$$

Termodynamiczne funkcje procesu tworzenia par jonowych ($\Delta G_A^{\circ}, \Delta S_A^{\circ}, \Delta H_A^{\circ}$) w różnych temperaturach na przykładzie propan-2-olu są przedstawione na Rys. 9, 10 i 11.



Rys. 9 Zmiana swobodnej energii Gibbsa asocjacji (ΔG_A°) w funkcji temperatury T dla \blacklozenge [emim][BF₄] i \blacktriangle [bmim][BF₄] w 2-PrOH



Rys. 10 Zmiana entropii asocjacji (ΔS_A°) w funkcji temperatury T dla \blacklozenge [emim][BF₄] i \blacktriangle [bmim][BF₄] w 2-PrOH

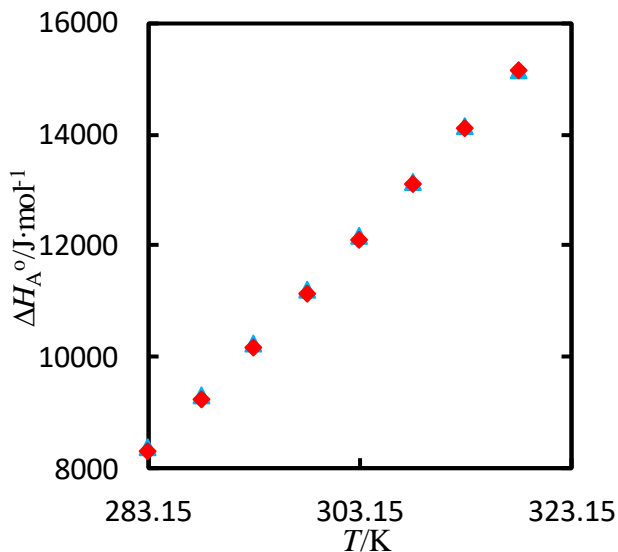


Fig. 11 Zmiana entalpii asocjacji (ΔH_A^0) w funkcji temperatury T dla \blacklozenge [emim][BF₄] i \blacktriangle [bmim][BF₄] w 2-PrOH

Wartości swobodnej energii Gibbsa cieczy jonowych we wszystkich rozpatrywanych rozpuszczalnikach (DMF, 1-PrOH, 1-BuOH, DCM, DMAc, 2-PrOH i MeOH, ACN, DMSO; patrz Tabela 1) są ujemne i stają się bardziej ujemne ze wzrostem temperatury [H1, H3, H6, H7, H9, H10]. Zachowanie to wskazuje, że tworzenie się par jonowych jest procesem samorzutnym i samorzutność ta rośnie ze wzrostem temperatury. Jest to spowodowane zmniejszeniem preferencyjnej solwatacji jonów wraz z temperaturą (oddziaływania między IL a rozpuszczalnikiem stają się słabsze ze wzrostem temperatury). Wartości ΔG_A^0 wskazują również, że samorzutność tworzenia par jonowych w przypadku obu cieczy jonowych w badanych rozpuszczalnikach jest porównywalna.

Z kolei, zarówno wartości entropii jak i entalpii asocjacji są dodatnie i rosną ze wzrostem temperatury dla obu badanych elektrolitów. Fakt, że wartości entropii są dodatnie dowodzi, że przejście od wolnych solwatowanych jonów do par jonowych powoduje, że system staje się mniej uporządkowany, co związane jest z częściową desolvatacją jonów jeszcze przed tworzeniem par jonowych. Ponadto, porównując badane przez mnie alkohole zauważyłam, że zarówno wartości ΔS_A^0 jak i ΔH_A^0 zmieniają się w tej samej kolejności, to jest 2-PrOH > 1-BuOH > 1-PrOH i w 2-PrOH system wykazuje najmniejsze uporządkowanie. Dodatkowo wartości ΔH_A^0 wskazują, że proces tworzenia par jonowych jest endotermiczny. Z równania (24)

$$\Delta G_A^0(T) = \Delta H_A^0(T) - T \Delta S_A^0(T) \quad (24)$$

wynika, że efekty entropowe wydają się dominować nad efektami entalpowymi: swobodna energia Gibbsa ΔG_A^0 jest ujemna, zatem tworzenie par jonowych jest egzoergiczne dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] w badanych rozpuszczalnikach [H1, H3, H6, H7, H9, H10].

Główne osiągnięcia

1. Wyzaczyłam wartości przewodnictwa molowego rozcieńczonych roztworów tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego i tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego w wodzie [H5], propan-1-olu [H3], propan-2-olu [H10], butan-1-olu [H6], N,N-dimetyloformamidzie [H1], N,N-dimetyloacetamidzie [H9] i dichlorometanie [H7, H8] w szerokim zakresie temperatur.
2. Obliczyłam wartości granicznych przewodnictw molowych oraz stałych asocjacji badanych cieczy jonowych w różnych rozpuszczalnikach i temperaturach. W oparciu o obliczone wartości K_A wywnioskowałam, że badane ciecze jonowe są silnie zasocjowane w dichlorometanie [H7, H8], butan-1-olu [H6], propan-2-olu [H10] i dość silnie w propan-1-olu [H3] w badanym zakresie temperatur. Średnia asocjacja jonowa występuje w N,N-dimetyloacetamidzie [H9] i N,N-dimetyloformamidzie [H1], z kolei woda znacznie sprzyja dysocjacji cieczy jonowych [H5]. Asocjacja jonowa cieczy jonowych we wszystkich badanych rozpuszczalnikach rośnie ze wzrostem temperatury.
3. Wykazałam i przedyskutowałam wpływ struktury i własności rozpuszczalnika, typu kationu cieczy jonowej i temperatury na graniczne przewodnictwo molowe cieczy jonowych w badanych rozpuszczalnikach [H1, H3, H5, H6, H7, H9, H10].
4. Wykazałam i przedyskutowałam wpływ własności rozpuszczalnika, oddziaływań jon-rozpuszczalnik, rozmiaru podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym i temperatury na asocjacje jonową [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] [H1, H3, H6, H7, H9, H10].
5. Opracowałam nową metodę analizy danych konduktometrycznych, która może być stosowana dla roztworów zawierających wolne jony, pary jonowe i trójki jonowe [H8]. Pozwala ona obliczyć stałe tworzenia trójek jonowych (K_T) i graniczne przewodnictwa molowe trójek jonowych ($\Lambda_{o,T}$).
6. Opisałam procesy transportu jonów w badanych układach. W tym celu obliczyłam i przeanalizowałam entalpie aktywacji przeniesienia ładunku Eyringa ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) [H1, H3, H5, H6, H7, H9, H10], iloczyny Waldena ($\Lambda_o\eta$) [H3, H5, H10] i wartości granicznych przewodnictw jonowych (λ_\pm^o) dla BPh₄⁻, Bu₄N⁺, Na⁺, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, [emim]⁺ i [bmim]⁺ w DMF oraz w 1-PrOH w różnych temperaturach [H2, H4].
7. Wyzaczyłam graniczne przewodnictwa molowe i stałe asocjacji roztworów NaBPh₄, Bu₄NBr i NaBF₄ w N,N-dimetyloformamidzie [H2] oraz NaI, NaBPh₄, Bu₄NI i NaBF₄ w propan-1-olu [H4] w zakresie temperatur od 283.15 K to 318.15 K.
8. Scharakteryzowałam termodynamiczne własności procesu tworzenia par jonowych (swobodna energia Gibbsa, entropia i entalpia) dla [emim][BF₄] i [bmim][BF₄] w badanych rozpuszczalnikach [H1, H3, H6, H7, H9, H10].

Przeprowadzone przez mnie badania rzucają nowe światło na własności konduktometryczne i termodynamiczne roztworów imidazoliowych cieczy jonowych, na mechanizm i zasięg oddziaływań jon-jon i jon-rozpuszczalnik.

Badania te wykazały, że w rozcieńczonych roztworach badane cieczy jonowe zachowują się jak klasyczne elektrolity z organicznym kationem.

Spis literatury

- [1] M. Anouti, Room-temperature molten salts: protic ionic liquids and deep eutectic solvents as media for electrochemical application, in: A.A.J Torriero (Ed), *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals*. Springer International, Cham, Switzerland, 2015, p.225
- [2] Y. Marcus, G. Hefter, Ion Pairing, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4585-4621
- [3] G. Hefter When spectroscopy fails: The measurement of ion pairing. *Pure Appl. Chem.* 2006, 78, 1571-1586
- [4] R.K. Srour, L.M. McDonald, Solution properties of inorganic contamination in mixed solvents: theory, progress, and limitations. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 2011, 41, 521–621
- [5] H. Wang, J. Wang, S. Zhang, Y. Pei, K. Zhuo, Ion association of the ionic liquids [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], and [C_nmim]Br in molecular solvents, *ChemPhysChem* 2009, 10, 2516-2523.
- [6] C.A. Angell, N. Byrne, J.P. Belieres, Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 1228–1236.
- [7] H.K. Stassen, R. Ludwig, A. Wulf, J. Dupont, Imidazolium salt ion pairs in solution, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 8324-8335
- [8] M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate in water, acetonitrile, and dichloromethane: molar conductivities and association constants, *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 1261-1267
- [9] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents*. Wiley, New York, 1986
- [10] http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VSK_C39.php
- [11] R.M. Fuoss, Conductance-concentration function for associated symmetrical electrolytes, *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 525-540.
- [12] E. Pitts, An Extension of the Theory of the Conductivity and Viscosity of Electrolyte Solutions, *Proc. Roy. Soc. London*, 1953, 217A, 43-70
- [13] R. Fernandez-Prini, J.E. Prue, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, A comparison of conductance equations for unassociated electrolytes, 1965, 227, 373-379
- [14] R. Fernandez-Prini, Conductance of electrolyte solutions. A modified expression for its concentration dependence, *Trans. Faraday Soc.* 1969, 65, 3311-3313
- [15] R.M. Fuoss, Paired ions: Dipolar pairs as subset of diffusion pairs, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1978, 75, 16-20
- [16] R.M. Fuoss, Conductance-concentration function for the paired ion model, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2427-2440
- [17] M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects*, Springer, New York, 1998
- [18] W.H. Lee, R.J. Wheaton, Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed

- electrolytes. Part 1.- Relaxation terms, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1978, 74, 743-766
- [19] J. Quint, A. Viillard, Electrical conductance of electrolyte mixtures of any type, *J. Solution Chem.* 1978, 7, 533-548
- [20] M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner, Ion association of imidazolium ionic liquids in acetonitrile, *Phys. Chem. B* 2014, 118, 1426-1435
- [21] O.N. Kalugin, I.V. Voroshylova, A.V. Riabchunova, E.V. Lukinova, V.V. Chaban, Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range, *Electrochim Acta* 2013, 105, 188-199
- [22] M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, Molar conductivities and association of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in methanol and DMSO, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 1799-1803
- [23] I.V. Voroshylova, S.R. Smaga, E.V. Lukinova, V.V. Chaban, O.N. Kalugin, Conductivity and association of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in methanol, *J. Mol. Liq.* 2015, 203, 7-15
- [24] K. Klimaszewski, A. Boruń, A. Bald, R. J. Sengwa *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 3164-3170
- [25] S. Paez, M. Contreras, Densities and viscosities of binary mixtures of 1-propanol and 2-propanol with acetonitrile, *J. Chem. Eng. Data* 1989, 34, 455-459
- [26] C.M. Kinart, W.J. Kinart, A. Kolasiński, A. Ćwiklińska, T. Dzikowski, Studies on associated solutions. Part II. Physicochemical properties of acetonitrile-propan-2-ol mixtures, *Phys. Chem. Liq.* 2000, 38, 695-704
- [27] G.A. Krestov, V. N. Afanas'ev, L. S. Efremova *Fizikokhimicheskie svoistva binarnykh rastvoritelei (Physicochemical properties of binary solvents)*, Khimiya, Leningrad, 1988
- [28] R.M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolytic conductance*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959
- [29] D.F. Evans, S.M.A. Matesich, Ionic association in hydrogen-bonding solvents. *J. Solution Chem.* 1973, 2, 193-216
- [30] M.A. Matesich, J.A. Nadas, D.F. Evans, Transport processes in hydrogen-bonding solvents. V. Conductance of tetraalkylammonium salts in 2-propanol, *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 4568-4573
- [31] G. Gonfa, M.A. Bustam, Z. Man, M. I. Abdul Mutalib, Unique structure and solute-solvent interaction in imidazolium based ionic liquids: a review, *Asian Trans. Eng.* 2011, 1, 24-34
- [32] J.M. Crosthwaite, S.N.V.K. Aki, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions, *Fluid Phase Equilib.* 2005, 228-229, 303-309
- [33] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd edn, Dover, Publications INC, Mineola, New York, 2002
- [34] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A.P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, On the concept of ionicity in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 4962-4967
- [35] M. Hojo, T. Ueda, H. Hamada, Z. Chen and S. Umetani, Conductometric studies on higher ion-aggregation from lithium fluoroalkanoates in propylene carbonate and N,N-dimethylformamide, *J. Mol. Liq.* 2009, 145, 24-32
- [36] R. M. Fuoss and C. A. Kraus *Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces*, *J. Am. Chem. Soc.* 1933, 55, 2387-2399

- [37] M. Hojo, Y. Miyauchi, A. Tanio and Y. Imai, Specific interactions between anions and cations in protophobic aprotic solvents. Triple-ion and higher aggregate formation from lithium and tributylammonium thiocyanates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, 87, 3847-3852
- [38] S.B. Brummer, G.J. Hills, Kinetics of ionic conductance. 1. Energies of activation and the constant volume principle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1961, 57, 1816-1822
- [39] I. Shehata, Thermodynamics of ion-pair association. Part 1. Conductance of sodium tetraphenylborate in 1-alkanols, *Thermochim. Acta* 1994, 239, 243-251
- [40] R.M. Fuoss, E. Hirsch, Single ion conductances in non-aqueous solvents, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 1013-1017
- [41] A.K. Covington, T. Dickinson, *Physical chemistry of organic solvent systems*, Plenum Press, London, New York, 1973
- [42] J.E. Gordon, *The organic chemistry of electrolyte solutions*, Wiley, New York, 1975
- [43] A.J. Parker, The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents, *Quart. Rev.* 1962, 16, 163-187
- [44] B.G. Cox, G.R. Hedwig, A.J. Parker and D.W. Watts, Solvation of ions. XIX. Thermodynamic properties for transfer of single ions between protic and dipolar aprotic solvents, *Austr. J. Chem.*, 1974, 27, 477-501
- [45] M.Ch. Roy, M.N. Roy, Conductometric investigation of ion-solvent interactions of an ionic liquid {[emim]CH₃SO₃} in pure n-alkanols. *J. Mol. Liq.* 2014, 195, 87-91

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Wartym podkreślenia jest fakt, że dopiero, gdy rozpoczęłam pracę w Zakładzie Fizykochemii Roztworów w 2008 roku, mogłam w pełni poświęcić się realizacji badań naukowych z zakresu chemii fizycznej. Od ukończenia studiów doktoranckich w 2002 r, pracując w Katedrze Dydaktyki Chemii, zaangażowana byłam głównie w działalność dydaktyczną.

Moje pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze opublikowane zostały w 14 recenzowanych artykułach naukowych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports. Moje zainteresowania badawcze koncentrują się wokół badań fizykochemicznych elektrolitów w wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych i wodno-organicznych. Dotyczą one głównie własności konduktometrycznych, wolumetrycznych, wiskozymetrycznych i dielektrycznych roztworów elektrolitów. Wyzaczyłam wartości wielu parametrów fizykochemicznych i wyjaśniłam wiele procesów zachodzących w roztworach na poziomie molekularnym. W ostatnim roku, zakup nowej aparatury (miernik gęstości i prędkości dźwięków Anton Paar DSA 5000M i tensjometr pęcherzykowy KRÜSS BP50) umożliwił mi również badania prędkości dźwięków oraz napięcia powierzchniowego roztworów cieczy jonowych.

Wykazałam, że w analizie danych wiskozymetrycznych słabych elektrolitów należy uwzględniać zjawisko asocjacji jonowej. Opracowałam metodę analizy danych wiskozymerycznych dla roztworów słabych elektrolitów o różnym typie symetrii, uwzględniając ich niepełną dysocjację. Sporym osiągnięciem tych badań było wyprowadzenie równań opisujących lepkość roztworów z uwzględnieniem: po pierwsze dimeryzacji

niezdysocjowanej części elektrolitu (bazując na przykładzie kwasów karboksylowych), po drugie zjawiska hydrolizy (bazując na przykładzie soli kwasów karboksylowych) [artykuły 2, 3, 5, 6, załącznik 4, punkt II].

Artykuły [8, 9, 11] dotyczą własności konduktometrycznych NaCl, KCl, NaBr, NaI, NaBPh₄, Bu₄NI i NaClO₄ w mieszaninach woda + 2-metoksyetanol, woda + 2-etoksyetanol i woda + 2-butoksyetanol zawierających od 0.01 do 0.2 ułamka molowego alkoksyletanolu w 298.15 K. Wyznaczyłam wartości granicznych przewodnictw molowych, stałych asocjacji, iloczynów Waldena, a także graniczne przewodnictwa jonowe oraz jonowe iloczyny Waldena. Wykazałam, że badane sole w rozpuszczalnikach mieszanych praktycznie nie asocjują w badanym zakresie składów, zaś wartości Λ_0 znacząco maleją przy dodawaniu alkoksyletanolu do wody. Omówiłam szczegółowo proces solwatacji w badanych układach i wykazałam, że w badanym zakresie składów niewielki dodatek 2-alkoksyletanolu do wody nie powoduje znacznych zmian w sferze hydratacyjnej jonów. Podobne badania prowadziłam też dla KI, LiBr, LiNO₃, AgNO₃, Et₄NI, NaBPh₄, Bu₄NI, NaI, NaCl i NaBr w mieszaninach woda + propan-1-ol w 298.15 K [artykuły 4, 13]. Pozwoliły one w pełni scharakteryzować procesy solwatacji w badanych mieszaninach. Opisałam zmiany efektywnych rozmiarów jonów będące wynikiem zmian w składzie mieszanego rozpuszczalnika woda + propan-1-ol oraz opisałam możliwe wyjaśnienie tych zmian. Wykazałam odmiennosc zachowania małych kationów nieorganicznych i dużych kationów organicznych pod względem wzajemnych oddziaływań z rozpuszczalnikiem. Podobne badania konduktometryczne oraz dodatkowo potencjometryczne prowadziłam dla NaI w mieszaninach woda + butan-1-ol [artykuł 1].

Zajmowałam się również badaniami dielektrycznymi w binarnych mieszaninach alkoholi w całym zakresie składów w różnych temperaturach [artykuły 7, 12]. Analizowałam zależności względnej przenikalności elektrycznej, względnych współczynników temperaturowych i ich wartości nadmiarowych w funkcji składu i wykazałam, że wartości te związane z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi, zależą od długości łańcucha węglowego składnika mieszaniny oraz od typu dodanego alkoholu (pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowy).

W binarnych mieszaninach alkoholi badałam również gęstości pod kątem nadmiarów objętości molowych oraz nadmiarowego współczynnika rozszerzalności cieplnej [artykuł 10].

Byłam również zaangażowana w badania nad elektrochemicznym zachowaniem paracetamolu na grafenowych elektrodach drukowanych przy użyciu cyklicznej woltamperometrii [artykuł 14]. Elektrody te wykazały wyjątkową aktywność elektrokatalityczną wobec paracetamolu. W zaproponowanej metodzie po raz pierwszy pomyślnie zastosowano elektrody grafenowe do oznaczania paracetamolu w produktach farmaceutycznych, jak również w próbkach płynu ustrojowego człowieka z doskonałą czułością i selektywnością.

Aktywnie rozwijam i kontynuuję współpracę z zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Publikacje [12, 13, 14] oraz [H5] powstały we współpracy z naukowcami z ośrodków zagranicznych (Dr Carlos Fernandez, Robert Gordon University, School of Pharmacy and Life Sciences, Aberdeen, UK; Prof. dr Ram Jeewan Sengwa, JNV University, Jodhpur, Department of Physical and Theoretical Chemistry, India; Prof. dr Jan Benko, Comenius University, Faculty of Natural Science, Bratislava, Slovakia). W 2016 roku przystąpiłam do udziału w projekcie międzynarodowym dotyczącym fizykochemicznych właściwości cieczy

jonowych w ramach programu COST Action CM1206. W ramach programu ERASMUS nawiązałam współpracę, zarówno dydaktyczną jak i naukową z Prof. dr Renato Tomáš (University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Department of Physical Chemistry, Croatia) dotyczącą badań wiskozymetrycznych, wolumetrycznych oraz akustycznych roztworów cieczy jonowych. Badaniami tymi zajmuję się obecnie.

Za swoje osiągnięcia naukowe otrzymałam dwa razy zespołowe Nagrody Rektora Uniwersytetu Łódzkiego za cykl publikacji (w 2012 i 2016 roku).

Bonin Agnieszka