

**Instytut Chemii**  
**Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii**  
**Uniwersytet Śląski w Katowicach**

**Autoreferat**  
**ZAŁĄCZNIK NR 2 DO WNIOSKU**  
**O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA**  
**HABILITACYJNEGO**

**Dr Monika Geppert-Rybczyńska**

**Katowice 2015**

**1. Imię i nazwisko:** Monika Geppert-Rybczyńska (Gepert)

**2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej**

- Dyplom **doktora nauk chemicznych**, w dyscyplinie **chemia**, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, **2002 r.**

**Tytuł rozprawy doktorskiej:** „*Akustyczne i termodynamiczne właściwości wybranych binarnych mieszanin alkoholi oraz ich homomorfów: pentan-1-ol + oktan-1-ol, pentan-1-ol + n-nonan i n-heksan + n-nonan*”

**Promotor rozprawy doktorskiej:** Prof. dr hab. Stefan Ernst

- Dyplom **magistra chemii**, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, **1997 r.**

**Tytuł pracy magisterskiej:** „*Hydratacja, budowanie i burzenie struktury w wodnych roztworach soli miedzi, niklu i kobaltu*”

**Promotor pracy magisterskiej:** Prof. dr hab. Stefan Ernst

**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:**

**10.2002** Uniwersytet Śląski, Katowice, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,

- **obecnie** Instytut Chemii

*Adiunkt*

**10.2008** Uniwersytet w Rostocku, Niemcy, Wydział Matematyki i Nauk Przyrodniczych

- **07.2011** *Stażysta post-doc: badania naukowe oraz prowadzenie zajęć dydaktycznych*

**10.2002** Wyższa Szkoła Inżynierii Dentystycznej im. prof. Meissnera w Ustroniu

- **06.2004** *Wykładowca Chemii*

**10.1998** Uniwersytet Śląski, Katowice, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut

- **09.2002** Chemii

*Starszy technik*

**10.1997** Uniwersytet Śląski, Katowice, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut

- **09.2001** Chemii

*Studia doktoranckie*

**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.):**

Jako podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wybrałam 9 publikacji (**H1-H9**) o spójnej tematyce, w których jestem jedynym lub jednym z dwóch autorów do korespondencji. Wszystkie wymienione pozycje znajdują się na liście filadelfijskiej i zostały przedstawione w porządku chronologicznym. Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów opisujące indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w załącznikach 6 i 7.

**a) tytuł osiągnięcia naukowego:**

***„Binarne mieszaniny cieczy jonowych z wybranymi rozpuszczalnikami molekularnymi jako alternatywa dla projektowania nowych związków o określonych właściwościach”***

**b) Wykaz publikacji (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania):**

**H1.** M. Geppert-Rybczyńska\*, A. Heintz, J.K. Lehmann, A. Golus, Volumetric properties of binary mixtures containing ionic liquids and some aprotic solvents, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 4114–4120. (**IF = 1.693**)

**H2.** M. Geppert-Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, A. Heintz\*, Surface tensions and the Gibbs excess surface concentration of binary mixtures of the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with Tetrahydrofuran and Acetonitrile, *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 1443-1448. (**IF = 1.693**)

**H3.** J. Safarov, M. Geppert-Rybczyńska\*, E. Hassel, A. Heintz\*, Vapor Pressures and Activity Coefficients of Binary Mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with Acetonitrile and Tetrahydrofuran, *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 47, 56-61. (**IF = 2.297**)

**H4.** M. Geppert-Rybczyńska\*, A. Knorr, J.K. Lehmann, A. Heintz, Liquid phase behavior of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with 1-butanol or hexan-1-ol.

Measurements of coexistence curves, density, and interfacial tension, *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 1923–1927. (IF = 2.004)

**H5.** M. Geppert-Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, J. Safarov, A. Heintz, Thermodynamic surface properties of [BMIm][NTf<sub>2</sub>] or [EMIm][NTf<sub>2</sub>] binary mixtures with Tetrahydrofuran, Acetonitrile or Dimethylsulfoxide, *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 62, 104-110. (IF = 2.423)

**H6.** E. Zorębski, M. Geppert-Rybczyńska\*, M. Zorębski, Acoustics as a tool for better characterization of ionic liquids. A comparative study of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imide room temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 3867-3876. (IF = 3.696)

**H7.** M. Geppert-Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, A. Heintz, Physicochemical properties of two 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquids and of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with methanol or acetonitrile, *J. Chem. Thermodyn.* 2014, 71, 171-181. (IF = 2.423)

**H8.** M. Geppert-Rybczyńska\*, M. Sitarek, Acoustic and volumetric properties of binary mixtures of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide with acetonitrile and tetrahydrofuran, *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 1213-1224 dx.doi.org/10.1021/je400781b (IF = 2.045)

**H9.** M. Musiał, E. Zorębski, M. Geppert-Rybczyńska\*, Is there any sense to investigate volumetric and acoustic properties of more binary mixtures containing Ionic Liquids? *J. Chem. Thermodyn.* 2015, 87, 147-161; doi:10.1016/j.jct.2015.03.010 (IF = 2.423)

\* autor do korespondencji

*Łączny Impact Factor wymienionych prac wynosi: 20.697*

Dla publikacji z lat 2010-2013 Impact Factor dotyczy roku wydania artykułu, dla prac z lat 2014-2015 zastosowano Impact Factor z 2013 roku.

## Wprowadzenie

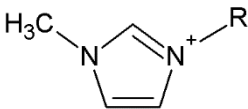
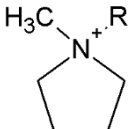
Nazwą ciecze jonowe (*Ionic Liquids*, ILs) określa się związki, które zbudowane są jedynie z jonów i mają temperatury topnienia poniżej 100°C. Podany punkt temperaturowy ma charakter jedynie orientacyjny, gdyż najbardziej użytecznymi są te substancje, które są ciekłe w temperaturze pokojowej, stąd ich angielska nazwa: *Room Temperature Ionic Liquids* (RTILs). [Wilkes, 2002; Weingartner, 2008; Wasserscheid i Welton, 2008]. Stanowisko, co do statusu cieczy jonowych w odniesieniu do stopionych soli, tzn. kwestia ich przynależności do tej grupy nie została jednoznacznie ustalona [Wilkes, 2002, 2007; Domańska i in., 2005; Dupont, 2011; Weingartner, 2008; Wasserscheid i Welton, 2008; Yau i in., 2009]. Nie mniej jednak pierwsza najważniejsza różnica pomiędzy cieczami jonowymi a klasycznymi solami, jak NaCl, to zakresy temperaturowe ciekłości tych związków. Obniżenie temperatury topnienia cieczy jonowej w porównaniu z solami jest przede wszystkim wynikiem obniżenia symetrii jonów. W niniejszej prezentacji termin ciecze jonowe będzie używany w odniesieniu do wszystkich omawianych substancji, zarówno tych określanych mianem *Ionic Liquids*, jak i *Room Temperature Ionic Liquids*.

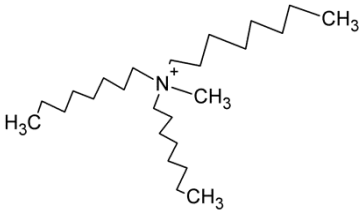
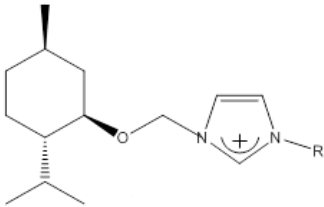
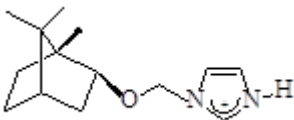
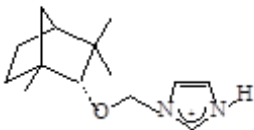
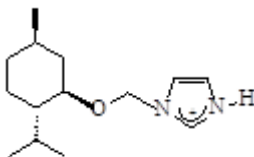
Pierwsze ciecze jonowe zsyntetyzowano już dosyć dawno temu: azotan etyloamoniowy w 1914 roku, a następnie w latach 50-tych ubiegłego wieku chlorogliniany alkilopirydyniowe [Wilkes i Zawrotko, 1992; Wasserscheid i Welton, 2008], lecz pomimo ciekawych właściwości, związki te nie od razu stały się popularne wśród badaczy. Główną przyczyną była najprawdopodobniej duża higroskopijność otrzymanych cieczy jonowych oraz zdolność do ulegania reakcjom chemicznym w obecności substancji o zdolnościach utleniających [Wilkes i Zawrotko, 1992; Wilkes, 2002]. Obecnie liczba stabilnych względem wilgoci i powietrza, znanych oraz opisanych cieczy jonowych jest dość znaczna [Wasserscheid i Welton, 2008; Zhang i in., 2011; Kokorin, 2011; Kadokawa, 2013], a przegląd literatury pokazuje, iż ich liczba ciągle wzrasta. Najbardziej docenianymi właściwościami cieczy jonowych są: ich wysoka stabilność termiczna [Kosmulski, 2004; Wasserscheid i Welton, 2008; Heym i in., 2011], niskie, lecz mierzalne prężności par [Wilkes, 2004; Chiappe i Pierracini, 2005; Ohno, 2006; Zaitsau i in., 2006], dobra wzajemna mieszalność z różnymi rozpuszczalnikami [Domańska, 2005] oraz duża odporność na spalanie, lub raczej znacznie opóźniona reakcja w przypadku zaistnienia odpowiednich warunków do spalania [Śmiglak i in., 2006]. Te właściwości, jak również zdolność do przewodzenia prądu i stabilność elektrochemiczna (szerokie okno elektrochemiczne) [Ohno, 2005; Ong, 2011] sprawiają, iż podejmowane są liczne prace w kierunku zastąpienia klasycznych rozpuszczalników

organicznych cieczami jonowymi w wielu dziedzinach praktycznych związanych z chemią i elektrochemią [Wilkes, 2004; Heintz, 2005; Ohno, 2006; McFarlane i in., 2006; Wasserscheid i Welton 2008; Kohel, 2008; Domańska i Rękawek, 2009]. Między innymi z powodu niskich prężności par ciecze jonowe traktowane są jak substancje przyjazne środowisku, co nie do końca jest prawdą wobec ich udokumentowanego negatywnego wpływu na proste organizmy żywe [Pham i in., 2010; Bubalo i in., 2014; Biczak i in. , 2014]. Zatem praca z nimi zawsze wymaga zachowania dużej ostrożności, co również dotyczy postępowania z ich pozostałościami.

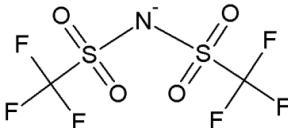
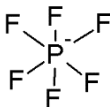
Z uwagi na fakt, iż nomenklatura cieczy jonowych jest skomplikowana i zachodzi konieczność posługiwania się akronimami, w poniższej tabelicy zestawiałam i opisałam wszystkie substancje występujące w prezentacji.

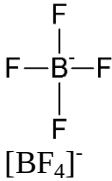
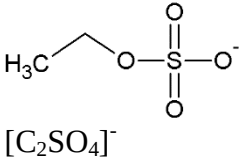
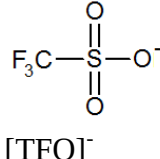
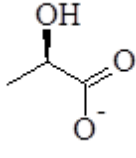
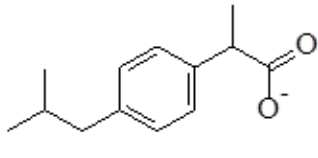
***Struktury, akronimy oraz nazwy kationów i anionów cieczy jonowych prezentowanych w tej pracy***

| Struktura i akronim                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Nazwa                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | angielska                                                                                                                                                     | polska                                                                                                                                                                  |
| KATIONY                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                         |
|  <p>R: 2, 4, 6, 8, 12<br/> <math>[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+</math>, <math>[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+</math>, <math>[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]^+</math>,<br/> <math>[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]^+</math>, <math>[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}]^+</math></p> | 1-ethyl-3-methylimidazolium,<br>1-butyl-3-methylimidazolium,<br>1-hexyl-3-methylimidazolium,<br>1-methyl-3-octylimidazolium,<br>1-dodecyl-3-methylimidazolium | 1-etylo-3-metyloimidazoliowy,<br>1-butylo-3-metyloimidazoliowy,<br>1-heksylo-3-metyloimidazoliowy,<br>1-metylo-3-oktyloimidazoliowy,<br>1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy |
|  <p>R: 2, 3, 4<br/> <math>[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}]^+</math>, <math>[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}]^+</math>,<br/> <math>[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}]^+</math></p>                                                                                                        | 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium,<br>1-methyl-1-propylpyrrolidinium, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium                                                               | 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy,<br>1-metylo-1-propylopyrolidyniowy, 1-butylo-1-metylopyrolidyniowy                                                                       |

|                                                                                                                                                |                                                                                                                                       |                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>[N<sub>8881</sub>]<sup>+</sup></p>                        | trioctylmethylammonium                                                                                                                | trioktylometyloamoniowy                                                                                                                              |
|  <p>R: 1, 2, 5, 7, 8<br/>[C<sub>n</sub>Menim]<sup>+</sup></p> | 1-alkyl-3-[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-menthoxymethyl]imidazolium<br>(alkyl: methyl-; ethyl-; pentyl-; heptyl-; octyl-) | 1-alkilo-3-[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-mentoksy-metylo]imidazoliowe<br>(grupa alkilowa: metylo-; etylo-; pentylo-; heptylo-; oktylo-) |
|  <p>[HBorim]<sup>+</sup></p>                                  | ((1 <i>S</i> )- <i>endo</i> -(-)-borneoxymethyl)imidazolium                                                                           | ((1 <i>S</i> )- <i>endo</i> -(-)-borneoksymetylo)-imidazoliowy                                                                                       |
|  <p>[HFenim]<sup>+</sup></p>                                | ((1 <i>R</i> )- <i>endo</i> -(+)-fenchoxymethyl)imidazolium                                                                           | ((1 <i>R</i> )- <i>endo</i> -(+)-fenchoksymetylo)-imidazoliowy                                                                                       |
|  <p>[HMenim]<sup>+</sup></p>                                | ((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-menthoxymethyl)imidazolium                                                                 | ((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-mentoksymetylo)-imidazoliowy                                                                              |

#### ANIONY

|                                                                                                                          |                                    |                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
|  <p>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup></p> | bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide | bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy |
|  <p>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup></p>  | hexafluorophosphate                | heksafluorofosforanowy                |

|                                                                                                                                     |                           |                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| <br>[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                | tetrafluoroborate         | tetrafluoroboranowy              |
| <br>[C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> | ethylsulfate              | etylosiarczanowy                 |
| <br>[TFO] <sup>-</sup>                             | trifluoromethanesulfonate | trifluorometylosulfonia-<br>nowy |
| <br>[Lact] <sup>-</sup>                            | L-(+)-lactate             | mleczanowy                       |
| <br>[Ibu] <sup>-</sup>                           | ibuprofen                 | ibuprofenowy                     |

### ***Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej***

Idea projektowalności cieczy jonowych, tzn. modyfikacji ich struktury tak, aby otrzymać związki o określonych właściwościach fizykochemicznych nie jest nowa [Jork i in., 2005; Ohno, 2006; Wasserscheid, 2008; Koel, 2005; 2008], natomiast wiąże się z koniecznością tworzenia nowych związków. Koszty syntezy oraz oczyszczania cieczy jonowych wciąż są dosyć znaczne, stąd powstał pomysł, aby zamiast wprowadzania nowych czystych substancji wykorzystać binarne lub trójskładnikowe mieszaniny zawierające cieczy jonowe. Zaletą takiego postępowania jest fakt, iż bardzo często ciecz jonowa może być z takiej mieszaniny odzyskiwana poprzez usunięcie bardziej lotnego rozpuszczalnika/rozpuszczalników i ponownie wykorzystana do sporządzania kolejnego roztworu. Nawet jeżeli układy takie wykażą się mniejszą trwałością, to zawsze można je sporządzić ponownie z mniejszym



zaangażowaniem czasu i środków, niż byłoby to w przypadku syntezy nowej substancji. Zgodnie z powyższym, głównym celem części publikacji stanowiących podstawę niniejszego autoreferatu była możliwie szeroka charakterystyka właściwości fizykochemicznych mieszanin binarnych zawierających ciecze jonowe oraz aprotyczne rozpuszczalniki molekularne. Takie informacje z pewnością pozwalają na wzbogacenie wiedzy o czystych cieczach jonowych i ich mieszaninach oraz na wsparcie obecnych i znalezienie nowych zastosowań.

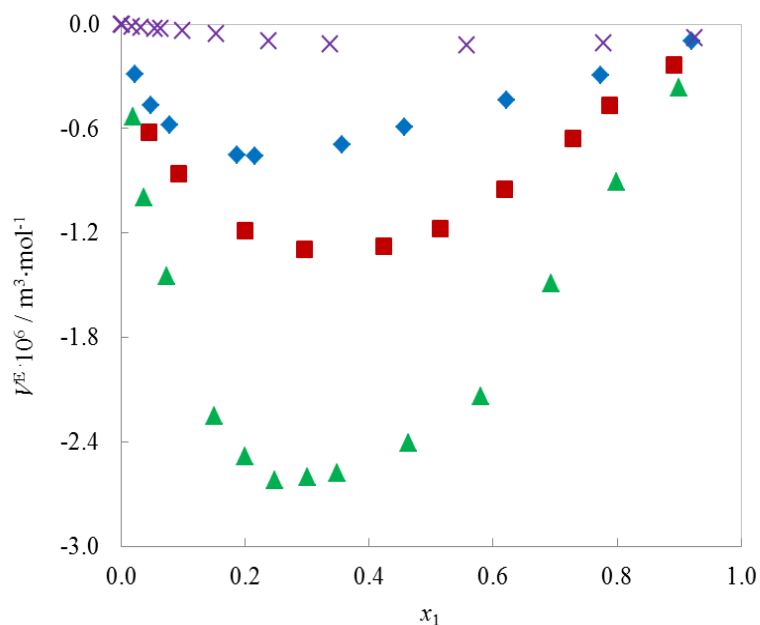
Wybór konkretnych układów do badań dokonał się zaraz na początku mojej pracy w zespole profesora Andreasa Heintza (na Uniwersytecie w Rostocku, Niemcy) pod koniec 2008 roku. W tym czasie, ciecze jonowe zawierające anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy,  $[\text{NTf}_2]^-$ , były już dosyć dobrze poznane. Szczególna popularność tej grupy cieczy wynikała z ich względnie wysokiej stabilności termicznej oraz nieulegania hydrolizie w obecności wilgoci z powietrza [Heintz, i in., JCED 2003, JCED 2005; Zaitsau i in., 2006; Wandschneider i in., 2008; Muhammad i in., 2008]. Równie obiecujące wydawały się ich względnie niskie lepkości, wysokie przewodnictwa elektrolityczne i wysokie stabilności elektrochemiczne [Zhang i in., 2006; Muhammad i in., 2008; Ong i in., 2011; Rozdziały 28 i 29 w Kokorin 2011]. Szczególnie ważny był również brak skłonności imidków  $[\text{NTf}_2]^-$  do ulegania hydrolizie, skoro wykazano już wcześniej, iż jedne z bardziej popularnych wcześniej grup cieczy jonowych zawierających aniony heksafluorofosforanowe,  $[\text{PF}_6]^-$ , czy tetrafluoroboranowe,  $[\text{BF}_4]^-$ , mogą się rozkładać w obecności niewielkich ilości wody [Archer i in., 2005; Freire i in., 2010]. Drugim istotnym ograniczeniem w interpretacji właściwości mieszanin binarnych zawierających ciecze jonowe jest brak rekomendowanych wartości podstawowych parametrów fizykochemicznych czystych cieczy, takich jak: gęstość, napięcie powierzchniowe, lepkość, przewodnictwo elektrolityczne i innych. Dla bardzo wielu takich substancji przedział zmienności wartości parametrów fizykochemicznych jest zbyt szeroki. Znacznie lepsza sytuacja jest dla substancji jonowych zawierających anion  $[\text{NTf}_2]^-$  i wydaje się, iż należą one do jednych z najlepiej opisanych w literaturze przedmiotu. Zakres zmienności podstawowych parametrów fizykochemicznych jest dla niektórych z nich dosyć wąski, dlatego dwie z nich stały się podstawowym składnikiem badanych przeze mnie układów: bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ . Ponieważ interpretacja wielu nowych właściwości czystych cieczy i układów binarnych jest pełniejsza, jeśli porównujemy je z podobnymi substancjami/układami, w przedstawionych pracach zawarto również charakterystykę innych homologów

bis(trifluorometylosulfonylo)imidków: 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych oraz 1-alkilo-3-metylopyrolidyniowych. Te ostatnie związki różnią się od bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych tym, iż zamiast aromatycznego pierścienia imidazoliowego zawierają niearomatyczny pierścień pirolidyniowy. W przypadku tych ostatnich związków pierwszym badanym homologiem mógł być bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-metylo-1-propylopyrolidyniowy  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ , gdyż bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy  $[C_2C_1pyr][NTf_2]$  (odpowiednik  $[C_2C_1im][NTf_2]$ ) w temperaturze pokojowej jest substancją stałą [MacFarlane i in., 2001]. Dla celów interpretacji wyznaczono właściwości zarówno czystych bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-1-metylopyrolidyniowych, jak i ich mieszanin z wybranymi rozpuszczalnikami molekularnymi.

Wyboru drugiego składnika mieszanin binarnych cieczy jonowych dokonałam po szczegółowej analizie danych literaturowych. Ponieważ większość układów reprezentowanych w literaturze zawiera alkohole, uwagę swoją postanowiłam poświęcić innej grupie równie popularnych rozpuszczalników. Dosyć ciekawe wydawały się nadmiarowe molowe objętości,  $V^E$  układów binarnych opisywane w pracy Zafaraniego i Majdana [Zafarani i Majdan, 2007], heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego  $[C_4C_1im][PF_6]$ , z wybranymi substancjami organicznymi (acetonitrylem, dimetylosulfotlenkiem, DMSO, oraz tetrahydrofuranem, THF) (Rysunek 1)

Z rysunku 1 wynika, iż  $V^E$  analizowanych mieszanin (z DMSO, lub metanolem, lub acetonitrylem, lub THF) są ujemne w całym zakresie stężeń oraz, zależności  $V^E(x)$  dla niemal wszystkich układów są asymetryczne; wyjątkiem jest  $V^E(x)$  mieszaniny  $[C_4C_1im][PF_6]$  + DMSO. Ujemne nadmiarowe objętości molowe są cechą charakterystyczną układów binarnych z  $[C_4C_1im][PF_6]$ , podczas gdy dla wielu układów z cieczami jonowymi zawierającymi anion  $[NTf_2]^-$  krzywe  $V^E(x)$  są s-kształtne [González i in., JCT 2012]. Dodatkowo, bezwzględne wartości  $V^E$  mieszanin binarnych  $[C_4C_1im][PF_6]$  z wieloma rozpuszczalnikami są dużo większe niż odpowiednie wielkości układów  $[C_4C_1im][PF_6]$  + alkohole [González i in., JCT 2012]. Acetonitryl, DMSO i THF uznałam za szczególnie interesujące, ze względu na to iż są substancjami aprotycznymi, wykazują zdolności protonoakceptorowe oraz mieszają się bez ograniczeń z wieloma różnymi rodzajami cieczy jonowych i z wodą. Oprócz tego kształty i rozmiary ich cząsteczek są różne, stąd różne są polarność i polaryzowalność acetonitrylu, DMSO i THF. Ich zdolności protonoakceptorowe wynikają też z obecności różnych grup atomów, stąd sposób oddziaływania tych związków z jonami cieczy jonowej również będą

odmienne. Jak przedstawiono na rysunku 1, właściwości makroskopowe układów ww. rozpuszczalników z tą samą cieczą jonową (tutaj nadmiarowe objętości molowe) rzeczywiście różnią się od siebie. Najliczniej opisywanymi w literaturze są właściwości mieszanin cieczy jonowych z acetonitrylem, najrzadziej z DMSO, najprawdopodobniej z powodu niskiej lotności tego związku.



Rysunek 1. Nadmiarowa objętość molowa binarnych mieszanin heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  z wybranymi rozpuszczalnikami w 298.15 K; punkty:  $\times$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  + DMSO;  $\blacklozenge$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  + metanol;  $\blacksquare$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  + acetonitryl;  $\blacktriangle$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  + THF [Zafarani i Majdan, 2007]

Badania układów zawierających THF – najbardziej lotny z podanych substancji, są dość popularne, choć takie układy charakteryzują się dosyć niską trwałością, stąd mogą być badane i wykorzystywane w ograniczonym zakresie temperatur. Szczególny wpływ acetonitrylu na właściwości cieczy jonowych badano już wcześniej, przykładowo rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w układzie  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl jest niższa niż w czystej cieczy jonowej [Hong i in., 2006]. Z kolei mieszaniny tetrafluoroboranów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  z acetonitrylem wykazują znacznie większe przewodnictwo elektrolityczne niż układy tej samej cieczy z metanolem [Chaban i in., 2012]. Zjawiska te mogą być spowodowane silniejszymi oddziaływaniami jon-dipol w układzie ciecz jonowa + acetonitryl i bardziej znaczącą redukcją liczby par jonowych niż w układzie ciecz jonowa + metanol [Chaban i in., 2012].

Ideą przewodnią tej pracy jest jak najpełniejsza charakterystyka właściwości fizykochemicznych binarnych mieszanin cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  i rozpuszczalników molekularnych (w szczególności aprotycznych), dlatego omówienie poszczególnych etapów zawartych w publikacjach **H1-H9** zostało przedstawione w postaci 4 wątków.

W *pierwszym wątku* przeanalizowano takie termodynamiczne właściwości mieszanin binarnych cieczy jonowych z wybranymi rozpuszczalnikami, które mogą być wyznaczone z pomiarów gęstości,  $d$ , i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej,  $u$ . W pracach **H1** i **H7** przedstawiono nadmiarowe objętości molowe binarnych mieszanin układów  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  lub  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  z THF, lub z acetonitrylem, lub z DMSO oraz układów  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  z metanolem lub z acetonitrylem. Szczegółowa analiza nadmiarowych objętości molowych, nadmiarowych prędkości dźwięku, nadmiarowych izoentropowych ściśliwości molowych szerokiej grupy układów binarnych (w tym z alkoholami), łącznie z tymi wymienionymi powyżej została zawarta w pracach **H8** i **H9**. Praca **H9** jest szczególnie ważna dla całości prezentowanego zagadnienia, ponieważ usystematyzowano w niej informacje o wielkościach nadmiarowych różnego typu układów ciecz jonowa + rozpuszczalnik molekularny. Wykorzystano tutaj nie tylko wielkości nadmiarowe, ale również względne wielkości nadmiarowe (inaczej nadmiary Balankiny,  $X_{\text{bal}} = X^{\text{E}}/X^{\text{id}}$ ). Rezultaty tej pracy nie tylko systematyzują wiedzę na temat właściwości mieszanin binarnych zawierających ciecz jonową, ale mogą być podstawą do przewidywania właściwości analogicznych układów. Wydaje się, iż dzięki tej pracy wielkości nadmiarowe niektórych typów mieszanin binarnych mogą być w prosty sposób oszacowane bez konieczności dokonywania eksperymentu.

*Wątek drugi* opisuje właściwości powierzchniowe cieczy jonowych  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , lub  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  z THF, lub z acetonitrylem, lub z DMSO. Pomiary napięcia powierzchniowego,  $\sigma$ , zostały wykorzystane do obliczenia nadmiaru powierzchniowego Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , rozpuszczalników w roztworach z cieczami jonowymi. Dane  $\sigma$  oraz aktywności rozpuszczalników (z pomiarów prężności par nad roztworami) pozwoliły dodatkowo na wyznaczenie rzeczywistych wartości  $\Gamma_2^{(1)}$  THF i acetonitrylu w badanych układach. Wyniki tych prac znajdują się w artykułach **H2**, **H3** oraz **H5**. Z pomiarów prężności par THF i acetonitrylu nad roztworami z  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , lub z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (**H3**) obliczono również współczynnik osmotyczny, będący bardzo czułą miarą odchylenia substancji od stanu idealnego. Wszystkie obserwacje zaprezentowane w tym wątku są komplementarne z przedstawionymi wcześniej dla nadmiarowych wielkości molowych. Ze względu na niską lotność DMSO,

obliczenie rzeczywistych wartości nadmiarów Gibbsa dla tego rozpuszczalnika w cieczy jonowej nie było możliwe, natomiast już wartości idealne  $\Gamma_2^{(1)}$  wykazują nietypową zależność stężeniową. Wydaje się, iż na podstawie analogicznych rozważań dla pozostałych układów można podjąć próbę oszacowania przebiegu rzeczywistych wartości nadmiaru powierzchniowego Gibbsa dla DSMO w badanych cieczach jonowych.

*Wątek trzeci*, stanowiący również samodzielnie rozwiązanie konkretnego problemu badawczego poświęcony jest opisowi wpływu struktury kationu, tutaj 1-butylo-3-metyloimidazoliowego i 1-butylo-1-metylopyrolidyniowego na mieszalność z wybranymi substancjami - przedstawicielami alkoholi wyższych 1-butanołem i 1-heksanołem. Krzywe mieszalności, gęstości obu faz w stanie równowagi, gęstości układu jednofazowego po temperaturze homogenizacji oraz napięcie międzyfazowe układu bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopyrolidyniowego + 1-butanol znajdują się w pracy **H4**. Artykuł ten postanowiłam włączyć do dyskusji, ponieważ wnosi do niej następujące argumenty. Ciecze jonowe z kationem 1-butylo-1-metylopyrolidyniowym są mniej toksyczne niż z 1-butylo-3-metyloimidazoliowym [Ventura i in., 2013], ale ich mieszalność z badanymi substancjami jest nieco gorsza. Różnice mieszalności dla układów z dwiema ww. cieczami jonowymi są na tyle wyraźne, iż mogą zaważyć w decyzji o użyciu ich do konkretnych celów. Drugą ważną kwestią są wartości napięcia międzyfazowego w układach z luką mieszalności  $[C_4C_1im][NTf_2]$ , lub  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  + alkohol, które są wyjątkowo niskie nawet w porównaniu z mieszaninami ciecz jonowa + alkan [Gardas i in., 2010]. Ta cecha jest ważna i zostanie omówiona w dalszej części pracy, natomiast niskie napięcia międzyfazowe są po prostu trudne do wyznaczenia. Warto zauważyć, że napięcie międzyfazowe badanego układu maleje liniowo z temperaturą i zanika kilka stopni przed osiągnięciem temperatury homogenizacji układu, co jest zgodne z powszechnym stanem wiedzy i stanowi dodatkowy test spójności uzyskanych wyników. Należy podkreślić, iż wyznaczanie napięcia międzyfazowego jest w sensie eksperymentalnym zadaniem trudnym. Jednakże zastosowana przez mnie metoda wiszącej kropli najprawdopodobniej jest jedną z bardziej użytecznych technik dla tego rodzaju badań.

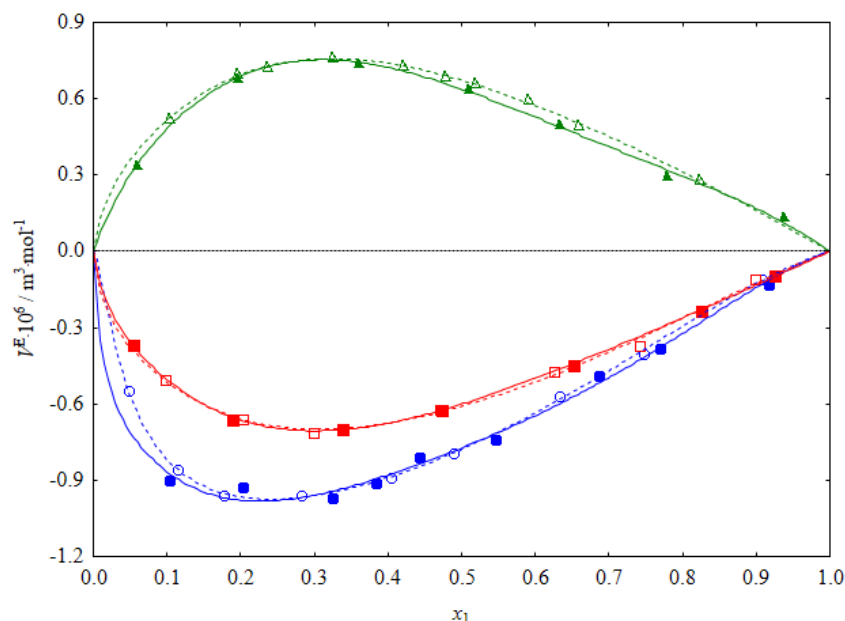
*Wątek czwarty*, stanowi materiał pozwalający na uzupełnienie informacji podanych w *pierwszym wątku*. Rozważa się w nim przede wszystkim właściwości akustyczne czystych cieczy jonowych. W literaturze przedmiotu, podobnie jak w pracach **H6** i **H7** podaje się, iż prędkość propagacji fali ultradźwiękowej zależy głównie od rodzaju anionu cieczy jonowej. Jednakże dzięki badaniom absorpcji ultradźwiękowej w rozważanych cieczach zaobserwowano

występowanie zjawiska relaksacji molekularnej, co jest zazwyczaj zależne zarówno od anionu, jak i od kationu. Zatem połączenie prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz absorpcji akustycznej pozwala na pełniejszą interpretację wpływu struktury cieczy jonowej na wartość prędkości ultradźwięków. Równie interesujący jest fakt, iż izotermiczny współczynnik ściśliwości zmienia się dla cieczy jonowych tak jak objętość molowa.

### ***Szczegółowy opis tematyki przedstawionej w pracach wyróżnionych jako zbiór publikacji do osiągnięcia naukowego***

Na początku części rozważań przedstawionych jako *wątek pierwszy* na podstawie wyznaczonych gęstości obliczono i zanalizowano objętości nadmiarowe mieszanin bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego z THF, lub z acetonitrylem, lub z DMSO. Wybrane wyniki dla temperatury 298.15 K przedstawiono na rysunku 2. Ogólnie zakres temperaturowy tych badań był od 293.15 K do 313.15 K (lub 308.15 K dla mieszanin z THF), dlatego wszystkie niezbędne analizy zależności temperaturowych zostaną, w miarę potrzeb, przedyskutowane również w niniejszym opracowaniu.

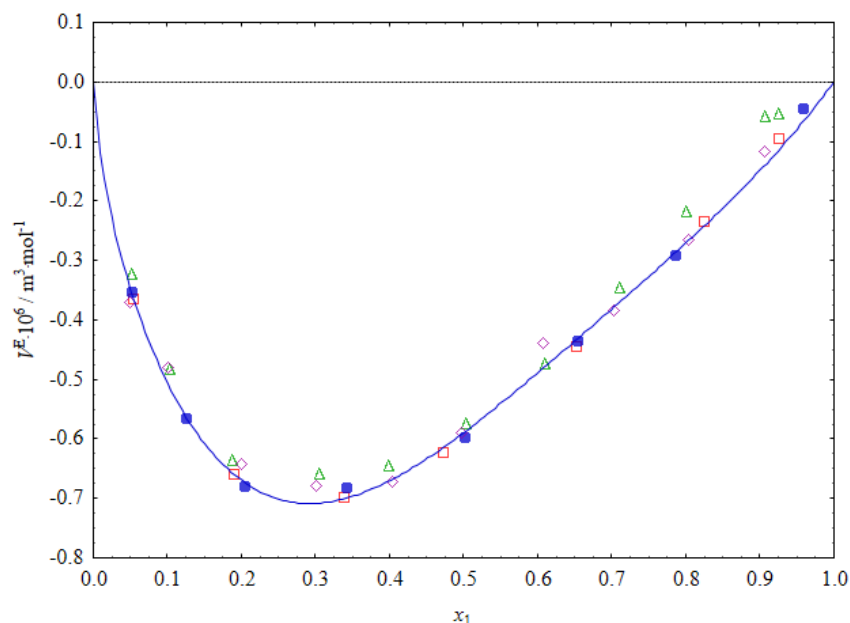
Z rysunku 2 wynika, że  $V^E$  analizowanych mieszanin binarnych maleje w szeregu: ciecz jonowa + DMSO > + acetonitryl > + THF; czyli porządek zmian tej wielkości jest podobny, jak zaobserwowano wcześniej w przypadku układów z  $[C_4C_1im][PF_6]$  [Zafarani i Majdan, 2007]. Ciekawe jest natomiast, iż nadmiarowe objętości molowe układów dwóch różnych cieczy jonowych z określonym rozpuszczalnikiem są bardzo podobne. Krzywe  $V^E(x)$  są, podobnie jak dla układów z rysunku 1, asymetryczne względem skali ułamków molowych z minimami przesuniętymi w kierunku niższych stężeń cieczy jonowej. Ujemne  $V^E$  mieszanin cieczy jonowej z THF lub z acetonitrylem maleją z temperaturą, podczas gdy dodatnie  $V^E$  układu ciecz jonowa + DMSO praktycznie od niej nie zależą [Geppert i in., 2010 (H1)]. Warto zauważyć, że dodatnie (w całym zakresie stężeń) objętości nadmiarowe stanowią cechę szczególną moich układów, gdyż dla wielu innych mieszanin binarnych cieczy jonowych z tym rozpuszczalnikiem są one ujemne ( $[C_4C_1im][BF_4]$  + DMSO [Bhagour i in., JCT, 2013] oraz  $[C_4C_1im][PF_6]$  + DMSO [Zafarani i Majdan, 2007]).



Rysunek 2. Nadmiarowe objętości molowe binarnych mieszanin cieczy jonowych (bis(trifluorometylosulfony)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych,  $[C_2C_1im][NTf_2]$  lub  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ) ( $x_1$ ) z rozpuszczalnikiem aprotycznym: THF, acetonitrylem lub DMSO ( $1-x_1$ ),  $T = 298.15$  K; punkty: ●  $[C_2C_1im][NTf_2]$  + THF; ○  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + THF; ■  $[C_2C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl; □  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl; ▲  $[C_2C_1im][NTf_2]$  + DMSO; △  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + DMSO [H1; H8]; linie poprowadzono zgodnie z równaniami podanymi w pracy [H1]

Wspomniany wcześniej brak wpływu długości łańcucha alkilowego kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego cieczy jonowej na wartości  $V^E$  dla mieszanin binarnych z acetonitrylem widać również na przedstawionym rysunku 3.

Z kolei, dla układów  $[C_nC_1im][NTf_2]$  + THF, związek nadmiarowej objętości molowej z długością łańcucha alkilowego w kationie nie jest tak jednoznaczny, jak dla mieszanin z acetonitrylem (rysunek 4). Ustalenie tego faktu wymagałoby jednak większej ilości danych do porównań, choć nie można wykluczyć, iż przyczyną obserwowanych różnic jest po prostu nieco niższa trwałość układów z THF.



Rysunek 3. Porównanie nadmiarowych objętości molowych mieszanin binarnych bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $[C_nC_1im][NTf_2]$ , gdzie  $n$ : 2 lub 4 lub 6 lub 8) ( $x_1$ ) z acetonitrylem ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty oznaczają układy z: ■  $[C_2C_1im][NTf_2]$  [H1]; □  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [H8]; △  $[C_6C_1im][NTf_2]$  [González i in., 2012]; ◇  $[C_8C_1im][NTf_2]$  [Knorr, Praca magisterska, 2012]; linia – poprowadzona dla mieszaniny  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl według równania zawartego w pracy [H8]

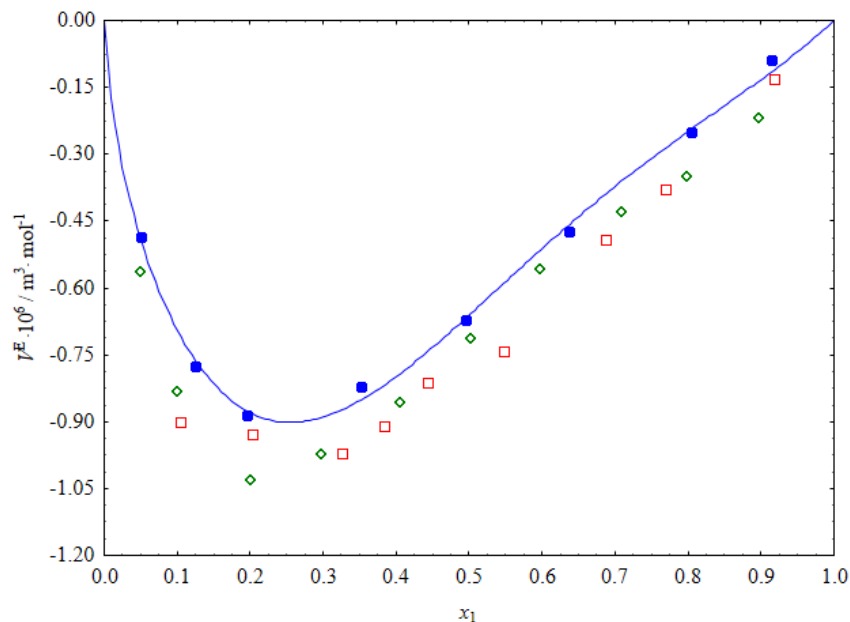
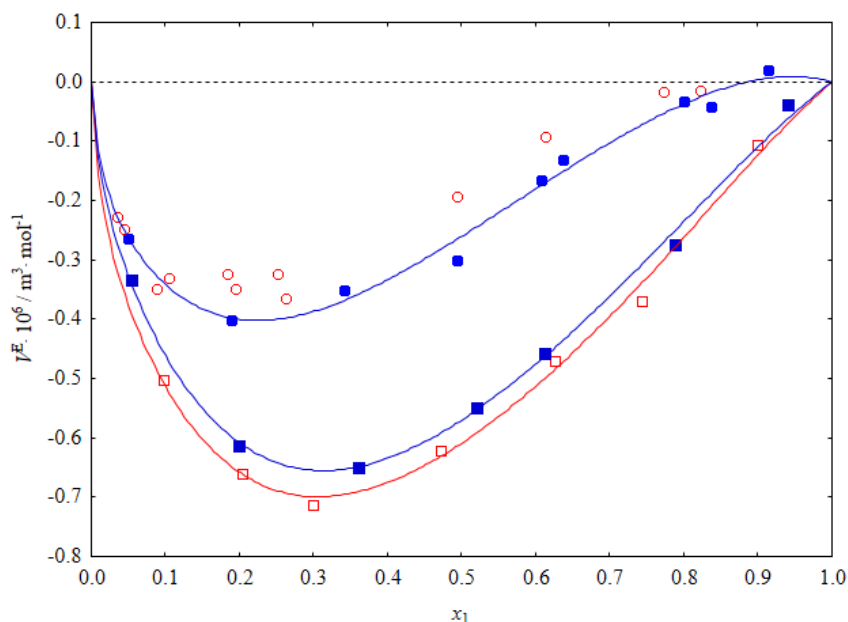


Figure 4. Porównanie nadmiarowych objętości molowych mieszanin binarnych bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $[C_nC_1im][NTf_2]$ , gdzie  $n$ : 2 lub 4 lub 8) ( $x_1$ ) z THF ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty: ●  $[C_2C_1im][NTf_2]$  [H1]; ○  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [H8]; ◇  $[C_8C_1im][NTf_2]$  [Knorr, Praca magisterska, 2012]; linia dotyczy układu  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + THF i została wyznaczona według równania zawartego w pracy [H8]



Porównanie nadmiarowych objętości molowych mieszanin binarnych zawierających ciecze jonowe bis(trifluorometylosulfonyl)imidki z różnymi kationami: 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, lub 1-butylo-1-metylopyrolidyniowym z acetonitrylem, lub z metanolem (rysunek 5) również pokazuje jak niewielki wpływ ma zamiana struktury kationu cieczy na właściwości układów. Szczegółowa analiza przeprowadzona dla dużej grupy mieszanin binarnych z cieciami jonowymi pokazała, iż dla wielu z nich objętości nadmiarowe zmieniają się przede wszystkim ze zmianą anionu [H9]. Jedynym wyjątkiem jest układ, w którym ciecz jonowa zawiera niecykliczny kation amoniowy: bis(trifluorometylosulfonyl)imidek trioktylometyloamoniowy,  $[N_{8881}][NTf_2]$ , gdzie zachowanie krzywych  $V^E(x)$  znacznie odbiega od tego obserwowanego dla pozostałych układów z cieciami jonowymi z anionem  $[NTf_2]^-$  [Sibiya i Deenadayalu, 2008].

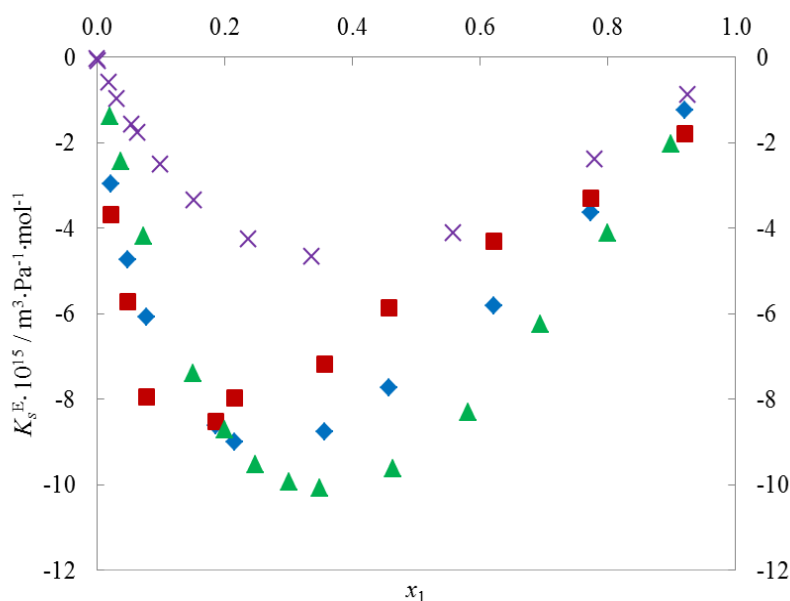


Rysunek 5. Porównanie nadmiarowych objętości molowych mieszanin dwóch bis(trifluorometylosulfonyl)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych: 1-butylo-3-metyloimidazoliowego,  $[C_4C_1im][NTf_2]$  lub 1-butylo-1-metylopyrolidyniowego,  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  ( $x_1$ ) z metanolem lub acetonitrylem ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\circ$   $[C_4C_1im][NTf_2]$  + metanol [Wandschneider i in., 2008];  $\bullet$   $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  + metanol [H7];  $\square$   $[C_4C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl [H1; H8];  $\blacksquare$   $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  + acetonitryl [H7]; linie – poprowadzono według równań zawartych w publikacji [H8; H7]

Z danych prędkości propagacji fali ultradźwiękowej i gęstości można wyznaczyć izoentropową nadmiarową ściśliwość molową  $K_S^E$ , ( $K_S^E = K_S - V^{id} \cdot \kappa_S^{id}$ ) - kolejną wielkość termodynamiczną, która jest użyteczna dla charakterystyki mieszanin binarnych. W podanej zależności  $\kappa_S$  oznacza izoentropowy współczynnik ściśliwości ( $\kappa_S = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_S \equiv$

$d^{-1}(\partial d/\partial p)_S$ ,  $V$  jest objętością molową,  $p$  oznacza ciśnienie, natomiast „id” w indeksie górnym oznacza, iż podana właściwość dotyczy mieszaniny idealnej. Izoentropowy współczynnik ściśliwości oblicza się przy użyciu równania Newtona-Laplace’a  $\kappa_S = 1/(d \cdot u^2)$ .  $K_S^E$  wyznacza się dla binarnych mieszanin z cieczami jonowymi niezmiernie rzadko, gdyż wielkość ta uzyskiwana przy zastosowaniu równań ściśłych termodynamicznie wymaga dodatkowo znajomości pojemności cieplnych,  $C_p$ , czystych substancji tworzących układ [Douch  ret i in., 2001]. Wydaje się jednak, iż w niektórych przypadkach  $C_p$  czystych cieczy jonowych można oszacowa  z dobrą dokładnością stosując metody udziałów grupowych, jak model Jobacka szczeg  lowo opisany przez Ge i współpracowników w pracy [Ge i in., 2008].

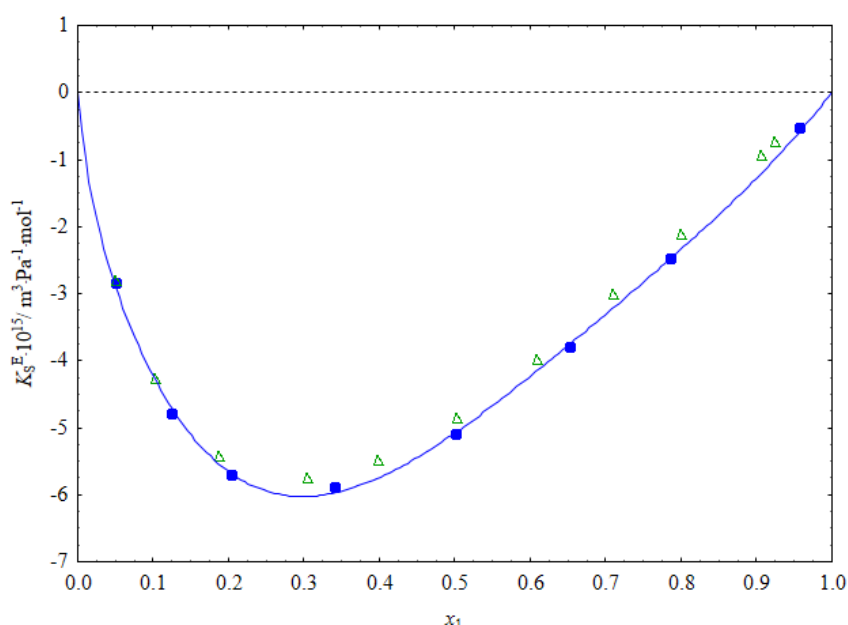
W pierwszej kolejności słusznym wydawało się obliczenie, nieprezentowanych jak dotąd w literaturze nadmiarowych izoentropowych ściśliwości molowych pierwszych układów analizowanych przez Zafarani  i współpracowników [Zafarani i Shekaari, 2005; Zafarani i Majdan 2007] i ich porównanie z nadmiarowymi objętościami molowymi (rysunek 6).



Rysunek 6. Nadmiarowe izoentropowe ściśliwości molowe mieszanin binarnych heksafluorofosforanów 1-butylo-3-metyloimidazoliowych ([C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>]) ( $x_1$ ) z różnymi rozpuszczalnikami ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\times$  [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] + DMSO;  $\blacklozenge$  [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] + metanol;  $\blacksquare$  [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] + acetonitryl;  $\blacktriangle$  [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] + THF [H9], dane zaczerpnięto z pracy [Zafarani i Shekaari, 2005; Zafarani i Majdan, 2007]

Z rysunku 6 wynika, że relacje pomiędzy  $K_S^E$  dla prezentowanych układów są takie, jak te dla  $V^E$ . Inna jest jedynie symetria krzywych  $K_S^E(x)$  i odległości pomiędzy nimi; dotyczy to w szczeg  lno ci układu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] + acetonitryl. Porównanie przebiegu zależności stężeniowych  $V^E$  i  $K_S^E$  mieszanin z [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] i różnymi rozpuszczalnikami molekularnymi

pozwała wnioskować, iż wobec różnych właściwości tych substancji czystych oddziaływania jon – rozpuszczalnik również będą inne, co skutkuje odmiennymi właściwościami makroskopowymi mieszanin. Jednakże we wszystkich analizowanych przypadkach podczas mieszania składników dochodzi do kontrakcji objętości i usztywnienia „struktury” układu w porównaniu z tą obecną w czystych składnikach. Wydaje się, że dosyć istotną rolę odgrywają też niewielkie rozmiary cząsteczek acetonitrylu, THF i DMSO, które pozwalają im na swobodne wniknięcie w puste przestrzenie najprawdopodobniej obecne w „ażurowej strukturze” jonów cieczy jonowych.



Rysunek 7. Porównanie nadmiarowych izoentropowych ściśliwości molowych mieszanin binarnych bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , gdzie  $n$ : 4 lub 6) ( $x_1$ ) z acetonitrylem ( $1-x_1$ ) w  $T = 298.15 \text{ K}$ ; punkty dla układów zawierających: ■  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [H8]; △  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [González i in., 2012]; linię poprowadzono dla układu  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl zgodnie z równaniem zawartym w pracy [H8]

Wracając do właściwości układów charakteryzowanych w tej prezentacji, pomimo dosyć skromnego materiału dla porównań udało się ustalić, iż  $K_S^E$  mieszanin ciecz jonowa + acetonitryl, podobnie jak wcześniej  $V^E$ , zmienia się bardzo nieznacznie gdy długość łańcucha alkilowego w kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym cieczy jonowej wzrasta (rysunek 7).

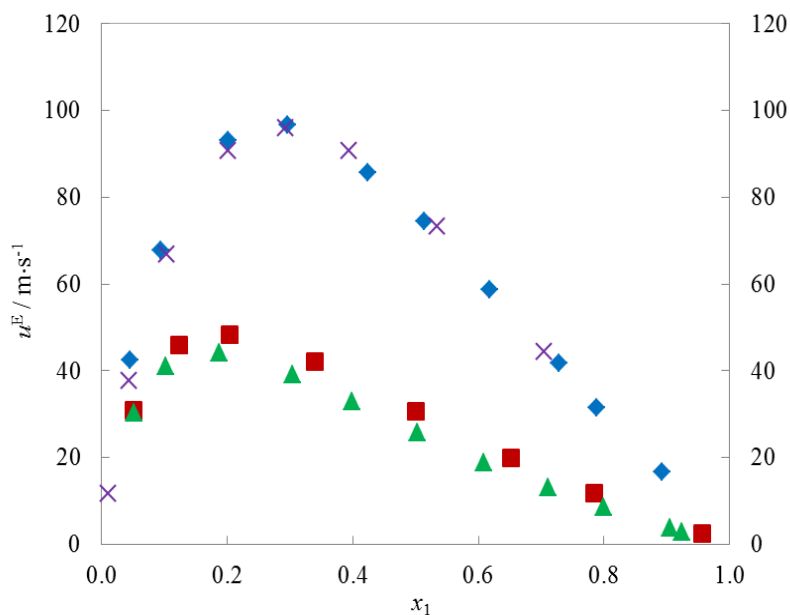
Z przedstawionych powyżej rozważań wynika też, iż obie wielkości  $V^E$  i  $K_S^E$  dla wielu binarnych mieszanin cieczy jonowych, w tym także tych analizowanych w przedstawionych przeze mnie pracach, zmieniają się przede wszystkim ze zmianą anionu. Natomiast w przypadku układów z cieczami o tym samym anionie np.  $[\text{NTf}_2]^-$ , tylko bardzo wyraźna

zmiana budowy kationu, tj. zastąpienie cyklicznego pierścienia kationem trioktylometyloamoniowym może spowodować zmianę wartości wielkości nadmiarowych.

Wpływ rodzaju anionu cieczy jonowej oraz rozpuszczalnika na nadmiarową objętość molową oraz izoentropową nadmiarową ściśliwość molową mieszanin binarnych został dokładnie omówiony w pracy wykonanej pod moim kierunkiem [H9]. Można w niej znaleźć również dokładną analizę danych  $V^E$  i  $K_S^E$  układów ciecz jonowa + alkohole i właśnie obserwacje dokonane dla tych mieszanin były podstawą dla znalezienia bardziej ogólnych reguł zachowania wielkości nadmiarowych większej grupy układów binarnych. W toku pracy wyznaczono, zebrano i zanalizowano  $V^E$ ,  $K_S^E$ , jak również  $u^E$  oraz odpowiednie wielkości nadmiarowe względne, tzn. nadmiary Balankiny,  $X_{bal}$  ( $=X^E/X^{id}$ ) objętości molowej, izoentropowej ściśliwości molowej oraz prędkości dźwięku. Ostatnie z wymienionych wielkości wykorzystywane są w literaturze niezmiernie rzadko, pomimo iż uważa się nadmiary Balankiny za niemal niezależne od wpływu wynikającego z odmiennej struktury czystych składników [Balankina, 2009; Reis i in., 2010, Reis i Lampreia, 2013; Zorębski i Deć, 2012; H9]. Z kolei nadmiarowa prędkość dźwięku jest tutaj dyskutowana, m. in. z powodu związku występującego pomiędzy ww. względnymi wielkościami nadmiarowymi; można ją przedstawić następująco [Reis i in., 2010]:

$$\left(1 + \frac{u^E}{u^{id}}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{K_S^E}{K_S^{id}}\right) = \left(1 + \frac{V^E}{V^{id}}\right)^2 \quad (1)$$

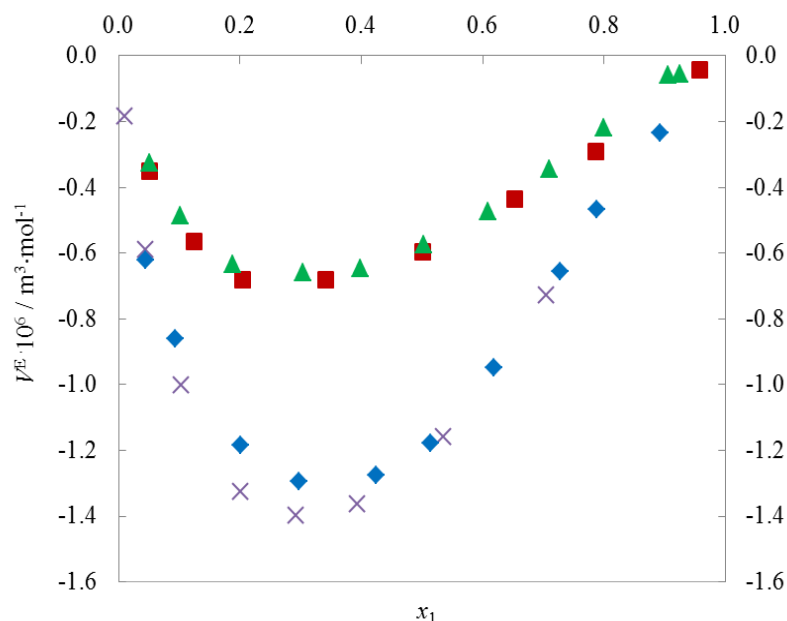
Ważne jest jeszcze, iż dla wyznaczenia  $u^{id}$ , jak w przypadku  $K_S^{id}$  użyto ścisłego formalizmu termodynamicznego opisanego m. in. w następujących pracach [Douch  ret i in., 2001; H9]. Z równania (1) wynika jeszcze, że w przypadku gdy  $V_{bal} \approx 0$ , co obserwuje się  o   r e o r ownie  dla mieszanin w analizowanym opracowaniu, wtedy  $K_{S,bal} \approx -2u_{bal}$ . Co więcej, ekstrema  $u_{bal}(x)$  oraz  $K_{S,bal}(x)$ , znajdują się niemal w tym samym miejscu w odniesieniu do skali ułamków molowych. Inaczej jest dla  $V_{bal}$ , gdyż wielkości te są rzeczywiście znikomo małe, przez co krzywe  $V_{bal}(x)$  są  r e o s-kształtne lub mają ekstrema dla st e en innych, niż  $u_{bal}(x)$  i  $K_{S,bal}(x)$ . Bardziej szczegółowa analiza klasycznych wielkości nadmiarowych ( $u^E$ ,  $V^E$  oraz  $K_S^E$ ) oraz nadmiarów Balankiny zosta  przedstawiona w pracy [H9], a dla potrzeb niniejszej prezentacji, na rysunkach 8-11 zosta  przedstawiony wpływ anionów ( $[NTf_2]^-$ ,  $[BF_4]^-$  lub  $[PF_6]^-$ ), lub kationów 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, lub 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego cieczy jonowych na właściwości ich mieszanin z acetonitrylem.



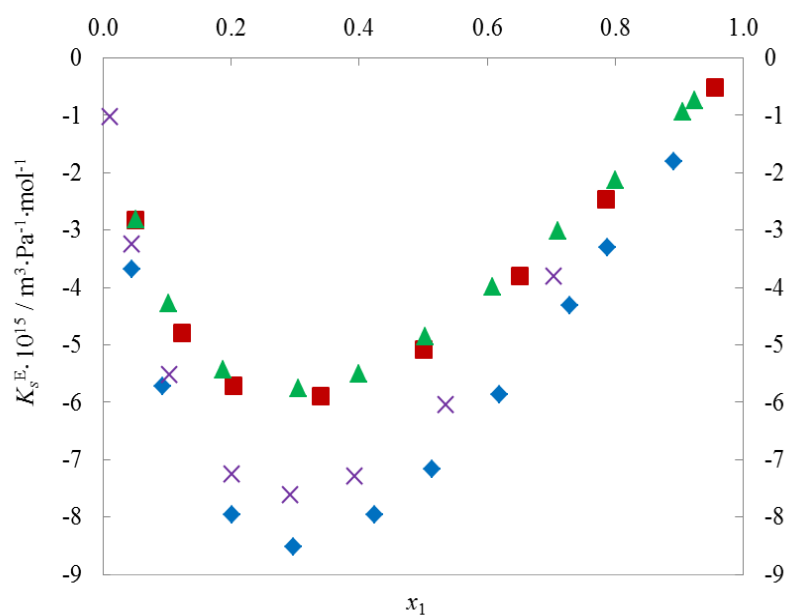
Rysunek 8. Nadmiarowa prędkość dźwięku mieszanin binarnych cieczy jonowych ( $x_1$ ) z acetonitrylem ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\times$  +  $[C_4C_1im][BF_4]$ ;  $\blacklozenge$  +  $[C_4C_1im][PF_6]$ ;  $\blacksquare$  +  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ;  $\blacktriangle$  +  $[C_6C_1im][NTf_2]$  (d, u: mieszanin z  $[C_4C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [H1; H8]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][PF_6]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2005]; dla mieszanin z  $[C_6C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [González i in., JCT 2012]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][BF_4]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2006]) [H9]

Wnioski wynikające z analizy Rysunków 8-11 dla  $u^E$ ,  $V^E$ ,  $K_S^E$  oraz  $X_{bal}$ , są identyczne z wcześniej opisanymi, tj. wszystkie właściwości obu układów  $[C_4C_1im][NTf_2]$ , lub  $[C_6C_1im][NTf_2]$  + acetonitril są zbliżone. Niespodzianką jest natomiast duże podobieństwo analizowanych wielkości układów dla  $[C_4C_1im][PF_6]$ , lub  $[C_4C_1im][BF_4]$  + acetonitril. Przyczyną może być tutaj podobny sposób oddziaływań akurat tych dwóch anionów cieczy jonowych z acetonitrylem w analizowanych mieszaninach.

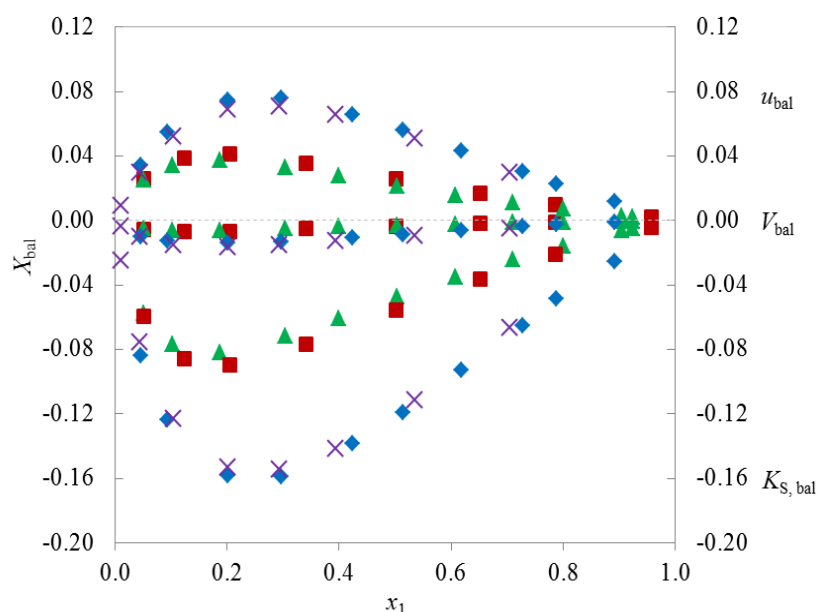
Warto zaznaczyć, iż nie przeprowadziłam badań akustycznych roztworów cieczy jonowych  $[C_2C_1im][NTf_2]$ , lub  $[C_4C_1im][NTf_2]$  z DMSO, choć roztwory te ze względu na niską lotność DMSO są najbardziej trwałe oraz istnieje duże prawdopodobieństwo, że  $K_S^E$  oraz  $u^E$ , jak wcześniej  $V^E$ , są niezależne od temperatury. Stało się tak m. in. ze względów praktycznych, gdyż DMSO z roztworów nie da się usunąć poprzez destylację próżniową, czyli dana ciecz jonowa z tych układów nie mogłaby być dalej wykorzystana do tworzenia nowych mieszanin binarnych.



Rysunek 9. Nadmiarowa objętość molowa binarnych mieszanin cieczy jonowej ( $x_1$ ) + acetonitryl ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\times$  +  $[C_4C_1im][BF_4]$ ;  $\blacklozenge$  +  $[C_4C_1im][PF_6]$ ;  $\blacksquare$  +  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ;  $\blacktriangle$  +  $[C_6C_1im][NTf_2]$  ( $d, u$ : dla mieszanin z  $[C_4C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [H1; H8]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][PF_6]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2005]; dla mieszanin z  $[C_6C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [González i in., JCT 2012]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][BF_4]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2006]) [H9]



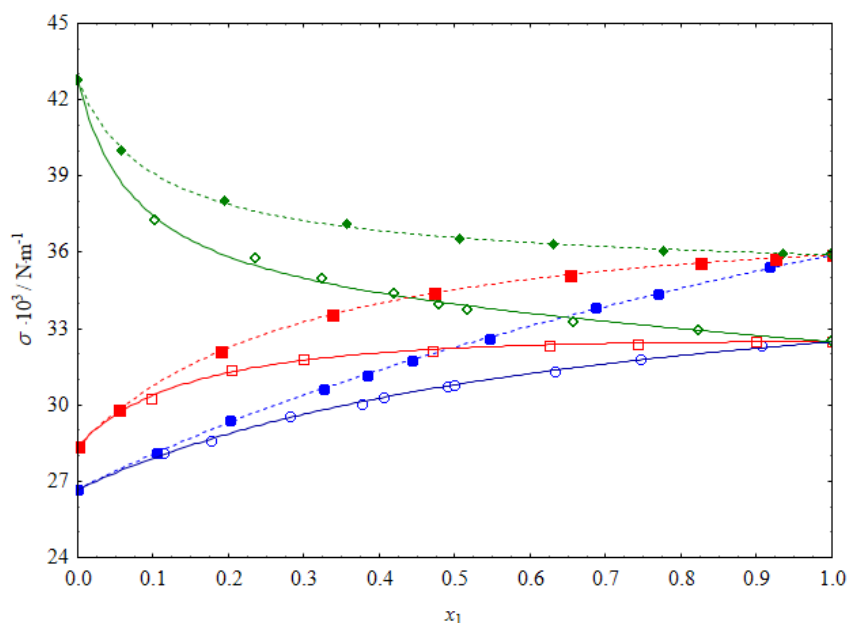
Rysunek 10. Nadmiarowa izoentropowa ściśliwość molowa mieszanin binarnych cieczy jonowej ( $x_1$ ) + acetonitryl ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\times$  +  $[C_4C_1im][BF_4]$ ;  $\blacklozenge$  +  $[C_4C_1im][PF_6]$ ;  $\blacksquare$  +  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ;  $\blacktriangle$  +  $[C_6C_1im][NTf_2]$  ( $d, u$ : dla mieszanin z  $[C_4C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [H1; H8]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][PF_6]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2005]; dla mieszanin z  $[C_6C_1im][NTf_2]$  zaczerpnięto z [González i in., JCT 2012]; dla mieszanin z  $[C_4C_1im][BF_4]$  zaczerpnięto z [Zafarani i Shekaari, 2006]) [H9]



Rysunek 11. Względna prędkość dźwięku, objętość molowa i izoentropowa ściśliwość molowa binarnych mieszanin cieczy jonowych ( $x_1$ ) + acetonitryl ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty:  $\times$  +  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ ;  $\blacklozenge$  +  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ;  $\blacksquare$  +  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ;  $\blacktriangle$  +  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [H9]

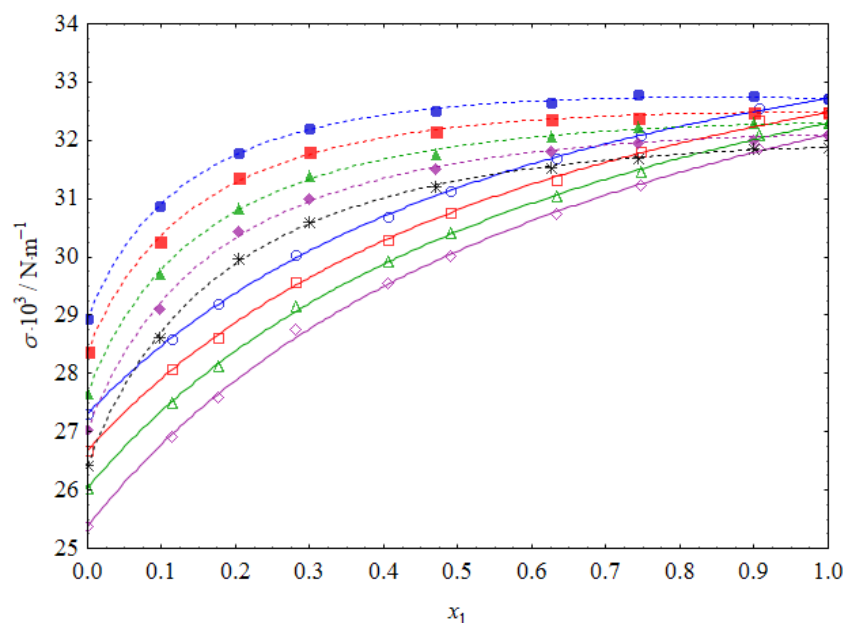
Podsumowując można powiedzieć, iż badania zaprezentowane w pracach **H1**, **H7**, **H8**, **H9** pozwoliły na w miarę dokładną analizę właściwości termodynamicznych binarnych mieszanin cieczy jonowych z różnymi rozpuszczalnikami molekularnymi. Zauważono w bardzo wielu przypadkach, że wielkości namiarowe uzyskane z pomiarów gęstości lub/i pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej praktycznie nie zależą od struktury kationu cieczy. Wydaje się, że rola acetonitrylu (być może również THF) jako rozpuszczalników jest tutaj szczególna. Z praktycznego punktu widzenia, dzięki zgromadzonym danym i przeprowadzonym analizom, można spróbować oszacować odpowiednie właściwości mieszanin binarnych z cieczami jonowymi, w szczególności tych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ , bez konieczności prowadzenia eksperymentu. Dodatkowo, wykazano iż właściwości wielu binarnych mieszanin cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  oraz protycznym lub aprotycznym rozpuszczalnikiem są odtwarzalne, co sprawia, że mogą być one wykorzystane w wielu przypadkach, np. jako układy dostarczające takie właśnie składniki do środowiska reakcji.

Wątek drugi omawia właściwości powierzchniowe binarnych mieszanin cieczy jonowych  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , lub  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  z rozpuszczalnikami aprotycznymi: acetonitrylem, THF, lub DMSO, gdzie składniki badanych roztworów mają napięcia powierzchniowe niższe (acetonitryl i THF) lub wyższe (DMSO) niż ww. cieczы jonowe. Porównanie  $\sigma$  dla 6 układów w 298.15 K zamieszczono na rysunku 12. Temperaturowe zależności napięcia powierzchniowego są zgodne z intuicją [H2; H5]; natomiast izotermy  $\sigma(x)$  układów  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl i  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + DMSO (rysunki 2b i 2d w pracy [H5]) mają dosyć specyficzny przebieg. Dla szerokiego zakresu stężeń cieczy jonowej,  $x_{\text{IL}} > 0.3$ , napięcie powierzchniowe tych mieszanin binarnych jest zbliżone do  $\sigma$  obserwowanego dla czystej cieczy jonowej, czyli najbardziej znaczące zmiany  $\sigma$  obserwuje się tylko tam, gdzie stężenie rozpuszczalnika jest dominujące. Opisany wyżej kształt izoterm napięcia powierzchniowego dla mieszanin binarnych  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl, przedstawiono na rysunku 13. Przedstawiono na nim, dla porównania, również wartości  $\sigma$  mieszaniny  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + THF. Kształty izoterm  $\sigma(x)$  wydają się jeszcze bardziej interesujące, skoro wiadomo, iż zależności stężeniowe prędkości dźwięku dla tego samego układu mają podobnie nietypowy przebieg (rysunek 14). Oznaczałoby to, iż acetonitryl jest w stanie wpływać na powierzchniowe i transportowe właściwości układu tylko w bardzo wąskim przedziale stężeń.

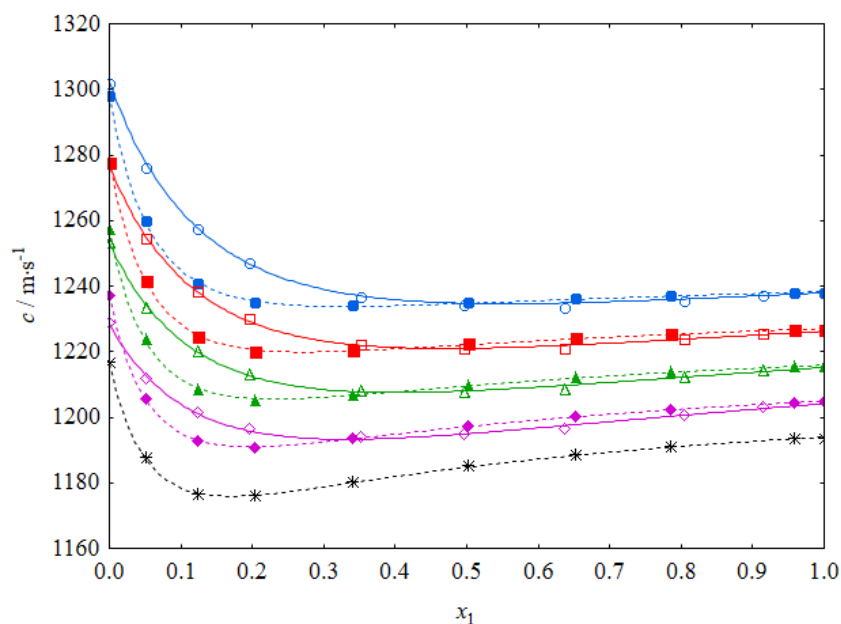


Rysunek 12. Napięcie powierzchniowe binarnych roztworów cieczy jonowych ( $x_1$ ) z rozpuszczalnikami aprotycznymi ( $1-x_1$ ) w 298.15 K; punkty: ●  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + THF; ○  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + THF; ■  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl; □  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + acetonitryl; ◆  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + DMSO; ◇  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  + DMSO [H2; H5]; linie poprowadzono zgodnie z równaniami zaprezentowanymi w pracach [H2; H5]





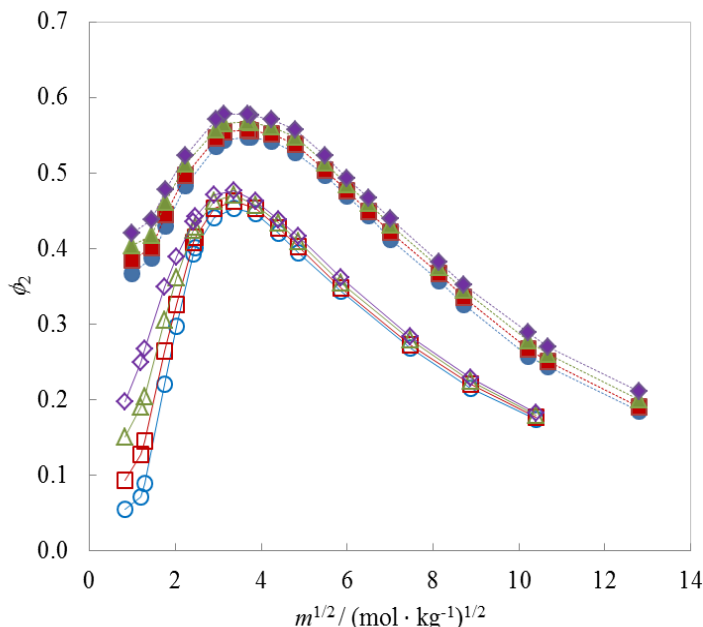
Rysunek 13. Napięcie powierzchniowe binarnych roztworów cieczy jonowych  $[C_4C_1im][NTf_2]$  ( $x_1$ ) z THF (puste punkty) lub acetonitrylem (wypełnione punkty) ( $1-x_1$ ) w kilku temperaturach; punkty:  $\circ$ ,  $\bullet$  293.15 K;  $\square$ ,  $\blacksquare$  298.15 K;  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$  303.15 K;  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  308.15 K;  $*$  313.15 K [H2; H8]; linie poprowadzono zgodnie z równaniami zaprezentowanymi w pracy [H2]



Rysunek 14. Prędkość ultradźwięków w binarnych mieszaninach  $[C_4C_1im][NTf_2]$  ( $x_1$ ) z THF (puste punkty) lub acetonitrylem (wypełnione punkty) ( $1-x_1$ ) w kilku temperaturach; punkty:  $\circ$ ,  $\bullet$  293.15 K;  $\square$ ,  $\blacksquare$  298.15 K;  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$  303.15 K;  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  308.15 K;  $*$  313.15 K [H8]; linie poprowadzono zgodnie z równaniami zaprezentowanymi w pracy [H8]

Dla pełniejszej analizy właściwości powierzchniowych szczególnie ważne było wyznaczenie prężności par acetonitrylu lub THF nad mieszaninami z  $[C_2C_1im][NTf_2]$ , lub  $[C_4C_1im][NTf_2]$ . Pozwoliło to na obliczenie aktywności rozpuszczalnika,  $a_2$ , który mógł być

dalej wykorzystany do wyznaczenia rzeczywistego przebiegu nadmiaru powierzchniowego Gibbsa oraz współczynnika osmotycznego,  $\phi_2$  [H2; H3]. Współczynnik osmotyczny THF i acetonitrylu w mieszaninach z cieczą jonową  $[C_4C_1im][NTf_2]$  przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15. Współczynnik osmotyczny acetonitrylu lub THF ( $m$ ) w mieszaninach z  $[C_4C_1mim][NTf_2]$ ; puste punkty – z THF; wypełnione punkty – z acetonitrylem; punkty  $\circ, \bullet$  283.15 K;  $\square, \blacksquare$  293.15 K;  $\diamond, \blacklozenge$  303.15 K;  $\triangle, \blacktriangle$  313.15 K [H2; H3]

Wielkość ta jest o wiele bardziej czułą miarą odchyżeń od doskonałości niż współczynnik aktywności, a definicja  $\phi_2$  wprowadzonego przez Bjerruma [Lee, 2008] jest następująca:

$$\mu_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mu_2^0(T, p) + \phi_2 \cdot RT \cdot x_2 \quad (2),$$

gdzie  $\mu_2$  oznacza potencjał chemiczny rozpuszczalnika w mieszaninie oraz  $\mu_2^0(T, p)$  jest potencjałem chemicznym czystego rozpuszczalnika. Podane równanie ma analogiczną postać do zależności definiującej aktywność ( $a_2 \stackrel{\text{def}}{=} \gamma_2 \cdot x_2$ ):

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, p) + RT \cdot \ln x_2 \cdot \gamma_2 \quad (3);$$

zatem, związek pomiędzy aktywnością i współczynnikiem osmotycznym można wyrazić jako:

$$\phi_2 - 1 = -\ln \gamma_2 / \ln x_2.$$

Współczynnik osmotyczny obu rozpuszczalników w mieszaninie z tą samą cieczą jonową jest mniejszy od jedności, co oznacza występowanie silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami i jonami. Niższe wartości  $\phi_2$  THF niż acetonitrylu mogą wynikać z silniejszych oddziaływań jonów cieczy  $[C_4C_1im][NTf_2]$  z cząsteczkami THF w porównaniu z cząsteczkami acetonitrylu. Wniosek ten jest dosyć interesujący wobec faktu, iż tylko cząsteczki acetonitrylu są polarne. Dodatkowo  $V^E$  układu  $[C_4C_1im][NTf_2] + THF$  były bardziej ujemne, a  $K_S^E$  mniej ujemne, niż te

dla mieszaniny  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl (rysunek 2 oraz rysunki 4a,b w pracy [H8]). Silne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami THF i jonami cieczy jonowej powodują zatem większą kontrakcję objętości podczas mieszania niż dla układu z acetonitrylem, czemu towarzyszy jednak mniej znaczący wzrost sztywności układu. Zgodnie z powyższym, brak wyraźnej zmiany dla napięcia powierzchniowego i prędkości ultradźwięków układu  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + acetonitryl powyżej  $x_{IL} > 0.3$  musiałby wynikać ze słabszych oddziaływań dipol-jon (w porównaniu oddziaływaniami cząsteczek THF z jonami cieczy jonowej) i tym samym ze względnie mniejszych zdolności acetonitrylu do zmiany właściwości zarówno powierzchni, jak i całej objętości roztworu.

Miarą nadmiaru powierzchniowego Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , oznacza różnicę pomiędzy liczbą moli składnika,  $n_2$ , w warstwie powierzchniowej oraz w głębi roztworu,  $n_2'$ , rozpuszczonego w innej substancji (tutaj cieczy jonowej), odniesiona do jednostki powierzchni w warunkach stałej temperatury i ciśnienia:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{n_2 - n_2'}{s} = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_{T,p} \quad (4)$$

gdzie  $\mu_2$  jest potencjałem chemicznym substancji rozpuszczonej w cieczy jonowej. Z uwagi na  $d\mu_2 = RT d \ln a_2 = \frac{RT}{a_2} da_2$ , nadmiar powierzchniowy można wyrazić następująco :

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_{T,p} \quad (5)$$

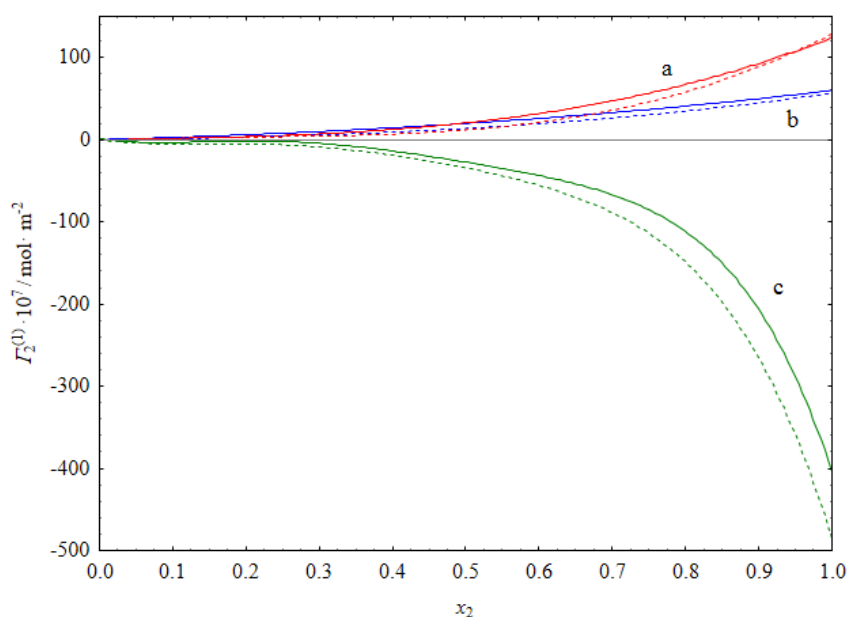
lub dla roztworów idealnych:

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{x_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6)$$

Idealne  $\Gamma_2^{(1)}$  są więc wyznaczone ze stężeniowej zależności napięcia powierzchniowego, podczas gdy obliczenie wartości rzeczywistych wymaga znajomości aktywności tego składnika w rozważanym roztworze [H5].

Na rysunku 16 przedstawiono idealny przebieg izoterm Gibbsa obliczonych przy pomocy równania (6) dla acetonitrylu, THF, DMSO w  $[C_2C_1im][NTf_2]$ , lub w  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ,  $T = 298.15$  K. Wpływ temperatury na  $\Gamma_2^{(1)}$  dla idealnych i rzeczywistych przypadków wszystkich analizowanych układów jest zgodny z intuicją [H5]. Im wyższa temperatura, tym cząsteczki bardziej lotnego składnika łatwiej gromadzą się na powierzchni roztworu, stąd wyższe są wtedy  $\Gamma_2^{(1)}$ . Niestety, zbyt niska lotność DMSO nie pozwoliła na pomiar jego prężności par nad roztworami z cieczą jonową badaną metodą, zatem rozważane były tylko idealne wartości nadmiaru powierzchniowego dla układów z DMSO. Jednakże wobec obserwacji dokonanych

dla pozostałych układów nie wydaje się, aby wartości rzeczywiste  $\Gamma_2^{(1)}$  były znacząco różne od wartości idealnych [H5]. Ujemne wartości  $\Gamma_2^{(1)}$  oznaczają, iż DMSO wykazuje silniejszą tendencję do pozostawania w głębi roztworu niż gromadzenia się na powierzchni, a efekt ten jest nawet wyraźniejszy dla roztworów z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  niż z  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ . Takie zachowanie  $\Gamma_2^{(1)}$  podobnie, jak wcześniej dodatnie wartości  $V^E$  układów  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , lub  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{DMSO}$  (rysunki 16 i 2) najprawdopodobniej wynikają z silnych oddziaływań jon-dipol, które z jakichś względów (być może również geometrycznych) prowadzą do zwiększenia objętości roztworu i jednocześnie utrudniają cząsteczkom DMSO przemieszczanie się w kierunku powierzchni. Bardzo pomocna dla interpretacji powyższych obserwacji byłaby znajomość  $K_S^E$  dla układów z DMSO, jednakże takie badania nie były jak dotąd prowadzone. Również analiza danych literaturowych nie pozwala na jakiegokolwiek przypuszczenia, gdyż dodatnie  $V^E$  w całym zakresie składu dla układów zawierających ciecze jonowe są rzadkością [H8] i właściwie nie wiadomo, jakie miałyby odpowiadać im (dodatnie lub ujemnie) izoentropowe nadmiarowe ściśliwości molowe.

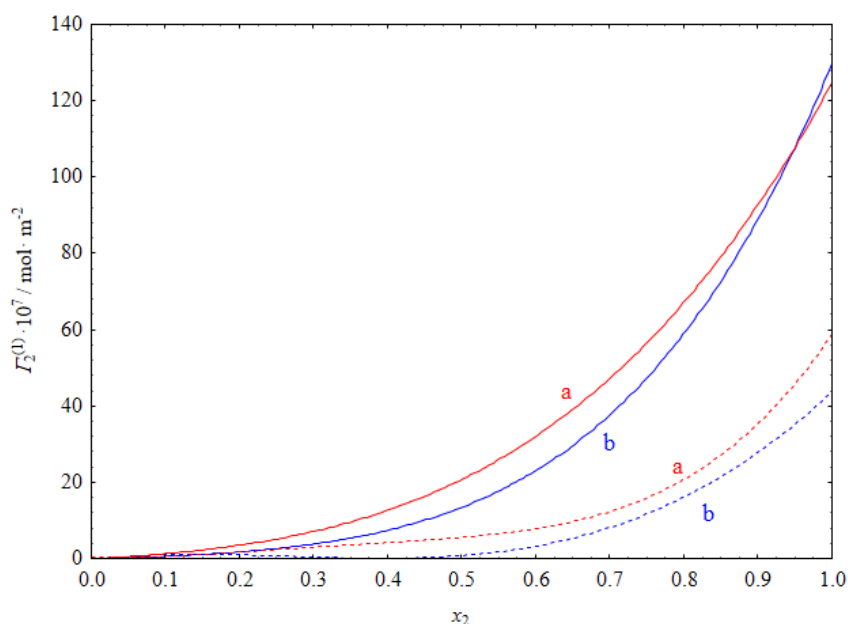


Rysunek 16. Nadmiar powierzchniowy Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , acetonitrylu (a) lub THF (b), lub DMSO (c) ( $x_2$ ) w mieszaninach z dwiema cieczami jonowymi ( $1-x_2$ ) w 298.15K; linie ciągłe oznaczają wartości idealne dla rozpuszczalników w roztworach z  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ; linie przerywane oznaczają wartości idealne dla rozpuszczalników w roztworach z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [H2; H5]

Z rysunków 2, 3, 5 i 7, wynikało, iż  $V^E$  i  $K_S^E$  binarnych mieszanin cieczy jonowych z acetonitrylem nie były zależne w istotny sposób od struktury kationu cieczy jonowej. Z kolei rysunek 16 pokazuje, że idealne wartości  $\Gamma_2^{(1)}$  acetonitrylu (podobnie jest dla THF i DMSO) w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  są nieco niższe niż w  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ . Oznaczałoby to, iż cząsteczki tej

substancji wykazują większą łatwość występowania na powierzchni roztworu wtedy, gdy łańcuch alkilowy w kationie cieczy jonowej jest krótszy. Podsumowując, wydaje się, iż  $\Gamma_2^{(1)}$  badanych substancji w cieczach jonowych zależy jednak, choć bardzo słabo od budowy kationu cieczy jonowej.

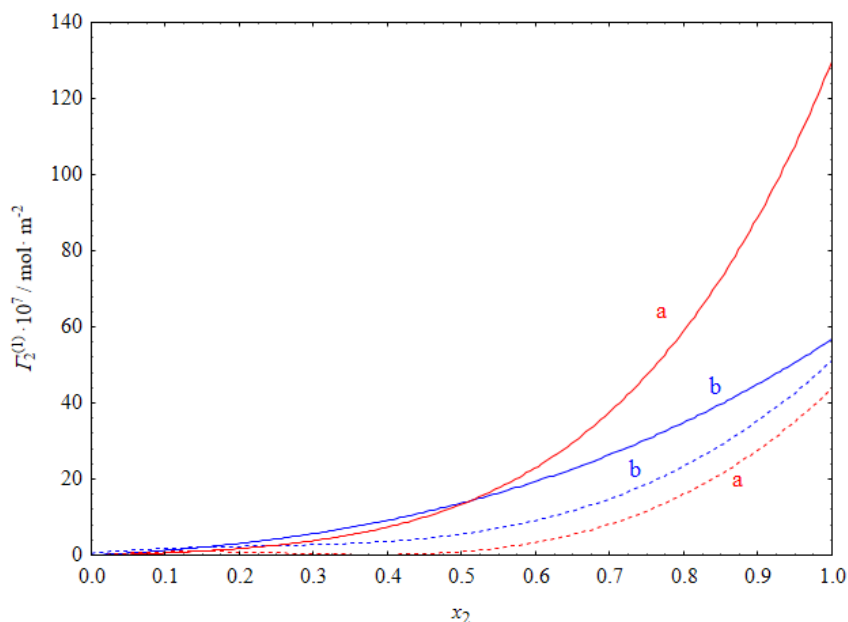
Na rysunku 17 pokazano nadmiar powierzchniowy Gibbsa (wartości rzeczywiste i idealne) acetonitrylu w roztworach z dwiema cieczami jonowymi  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  lub  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  w 298.15 K, a na rysunku 18 znajdują się  $\Gamma_2^{(1)}$  acetonitrylu lub THF w mieszaninach z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  w 298.15 K. Na obu rysunkach widać, iż rzeczywiste wartości (z równania (5))  $\Gamma_2^{(1)}$  są zawsze niższe niż te obliczone dla roztworów idealnych (z równania (6)). Oznaczałoby to, iż w mieszaninach rzeczywistych oddziaływania pomiędzy składnikami są silniejsze, zatem gromadzenie się cząsteczek rozważanych substancji na powierzchni ich roztworów z cieczami jonowymi zachodzi w mniejszym stopniu niż dla roztworów idealnych.



Rysunek 17. Nadmiar powierzchniowy Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , acetonitrylu ( $x_2$ ) w roztworach z  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (a) lub z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (b) ( $1-x_2$ ) w 298.15 K; linie ciągłe oznaczają przebieg idealny; linie przerywane - rzeczywisty [H2; H5]

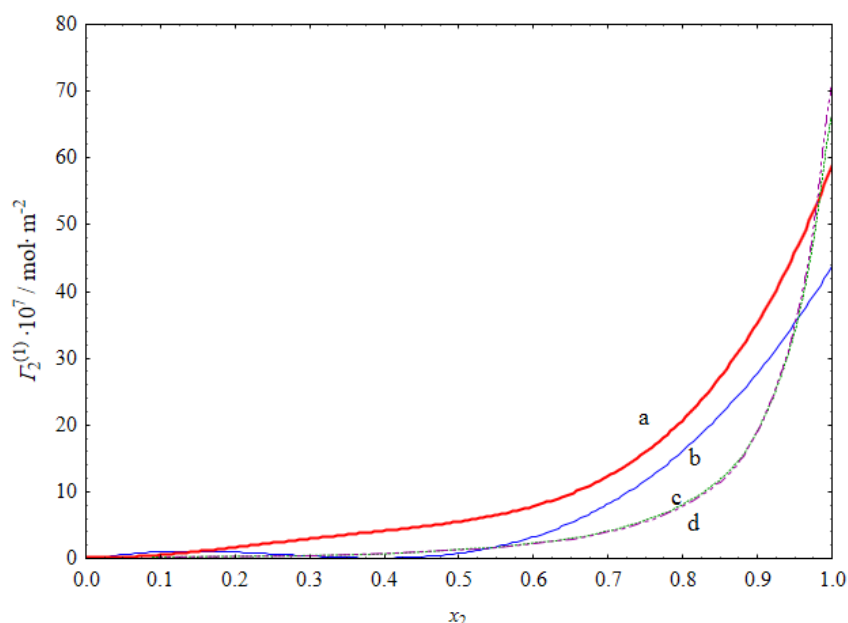
Z rysunku 18 wynika również, iż w szczególności dla niższych stężeń THF, rzeczywiste i idealne  $\Gamma_2^{(1)}$  są bardzo podobne, o wiele bardziej niż odpowiednie zależności dla acetonitrylu w mieszaninach z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ . Przebieg krzywych  $\Gamma_2^{(1)}(x)$  przedstawiony na rysunku 18 pozwala również na zrozumienie kształtu zależności  $\sigma(x)$  znajdujących się na wcześniej omawianym rysunku 13, a dokładniej na wyjaśnienie braku zmian napięcia powierzchniowego dla stężonych roztworów cieczy jonowej z acetonitrylem. Widać na nim, iż dla przypadku

rzeczywistego acetonitrylu jest praktycznie nieobecny na powierzchni roztworu aż do  $x_2 \approx 0.5$ , zatem nie może przed osiągnięciem tego stężenia zmieniać jego właściwości powierzchniowych.



Rysunek 18. Nadmiar powierzchniowy Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , acetonitrylu (a) lub THF (b) ( $x_2$ ) w roztworach z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $1-x_2$ ) w 298.15 K; linie ciągłe oznaczają przebieg idealny; linie przerywane - rzeczywisty [H2; H5]

Wpływ budowy kationu cieczy jonowej, a dokładniej długości łańcucha alkilowego w kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym na nadmiar powierzchniowy Gibbsa substancji w binarnych mieszaninach jest trudny do określenia, jeśli dysponujemy danymi dla układów z zaledwie dwoma homologami. Dlatego do porównań postanowiłam wykorzystać również rezultaty pracy Anne Knorr z Uniwersytetu w Rostocku, które są kontynuacją moich prac [Knorr, Praca magisterska, 2012]. Dotyczą one mieszanin kolejnych homologów bis(trifluorometylosulfonylo)imidków:  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  z acetonitrylem lub z THF. Porównanie to uwzględniające tylko przypadki idealne dla roztworów z acetonitrylem zostało zamieszczone na rysunku 19. Wynika z niego wyraźnie, iż wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym, począwszy od podstawnika etylowego poprzez butylowy do oktylowego powoduje obniżenie  $\Gamma_2^{(1)}$ , natomiast dalsze wydłużanie tego łańcucha nie ma już praktycznie żadnego wpływu na wartości nadmiaru powierzchniowego.



Rysunek 19. Nadmiar powierzchniowy Gibbsa,  $\Gamma_2^{(1)}$ , acetonitrylu ( $x_2$ ) w różnych cieczach jonowych ( $1-x_2$ ) w 298.15 K (przebieg idealny); (a) w roztworach z  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ; (b) w roztworach z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ; (c) w roztworach z  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ; (d) w roztworach z  $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [H2; H5; Knorr, Praca magisterska, 2012]

Wydaje się, iż takie zachowanie  $\Gamma_2^{(1)}$  jest zgodne z intuicją i wynika z faktu, iż cząsteczki lotnych składników chętniej przesuwają się w kierunku powierzchni roztworu (i na niej gromadzą) jeśli znajdują się roztworach cieczy jonowych o krótszych łańcuchach alkilowych w kationie. Dla roztworów homologów cieczy jonowych o dłuższych łańcuchach zdolność acetonitrylu do przemieszczania się ku powierzchni jest wyraźnie ograniczona, stąd brak różnicy  $\Gamma_2^{(1)}$  dla roztworów  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  i  $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  z tym składnikiem. Jako uzupełnienie dyskusji przedstawionej powyżej warto przypomnieć, iż zmiany napięcia powierzchniowego w szeregach homologicznych czystych cieczy jonowych również nie są monotoniczne. Zazwyczaj  $\sigma$  maleje tylko dla niższych homologów, gdy długość łańcucha węglowodorowego w kationie cieczy rośnie, podczas gdy dla wyższych przyjmuje praktycznie stałą wartość [Almeida i in., 2014].

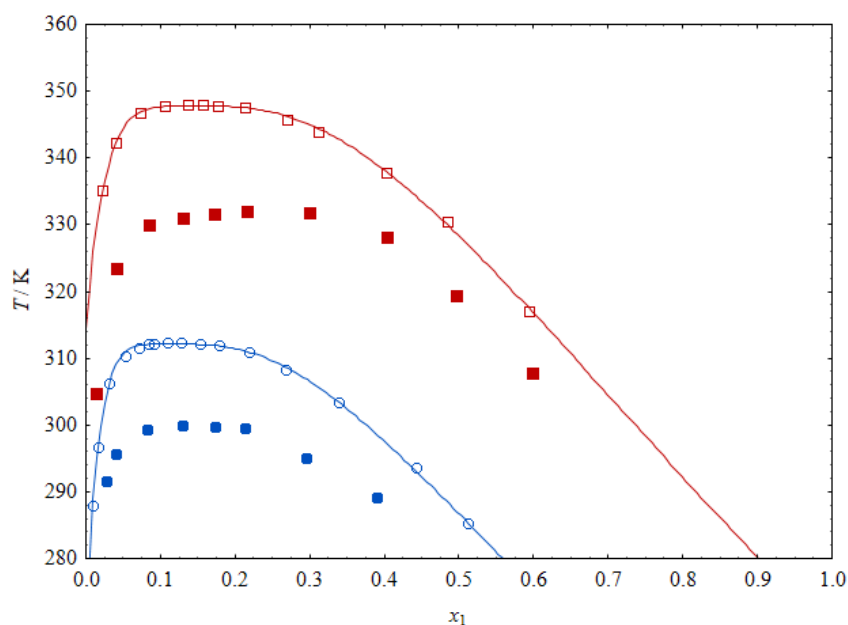
Zgodnie z przedstawionymi powyżej rezultatami właściwości powierzchniowe binarnych mieszanin bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych z rozpuszczalnikami aprotycznymi wydają się interesujące. W grupie badanych układów znalazły się substancje, które wykazują tendencję do gromadzenia się na powierzchni roztworu z cieczą jonową (w ograniczonym zakresie stężeń), jak acetonitryl i THF oraz takie, które będą przeważały w głębi roztworu (DMSO). Na szczególną uwagę zasługuje acetonitryl, który ma wpływ na właściwości powierzchniowe i na prędkość ultradźwięków w badanych roztworach

jedynie wtedy, gdy występuje w nich w większym stężeniu. Wydaje się, iż wnioski wynikające z badań powierzchniowych stanowią ciekawe i cenne uzupełnienie tych przedstawionych w *pierwszym wątku* niniejszej prezentacji. Dodatkowo, napięcia powierzchniowe większości znanych cieczy jonowych znajdują się bardzo często pomiędzy 25 i 45 mN·m<sup>-1</sup> [Tariq i in., 2012], czyli wartościami napięcia powierzchniowego czystych składników mieszanin opisywanych w tej pracy. Wydaje się zatem, że prezentowane układy mogą być z powodzeniem wykorzystane jako zamienniki wielu czystych substancji, jeśli potrzebny jest układ charakteryzujący się konkretną wartością  $\sigma$ .

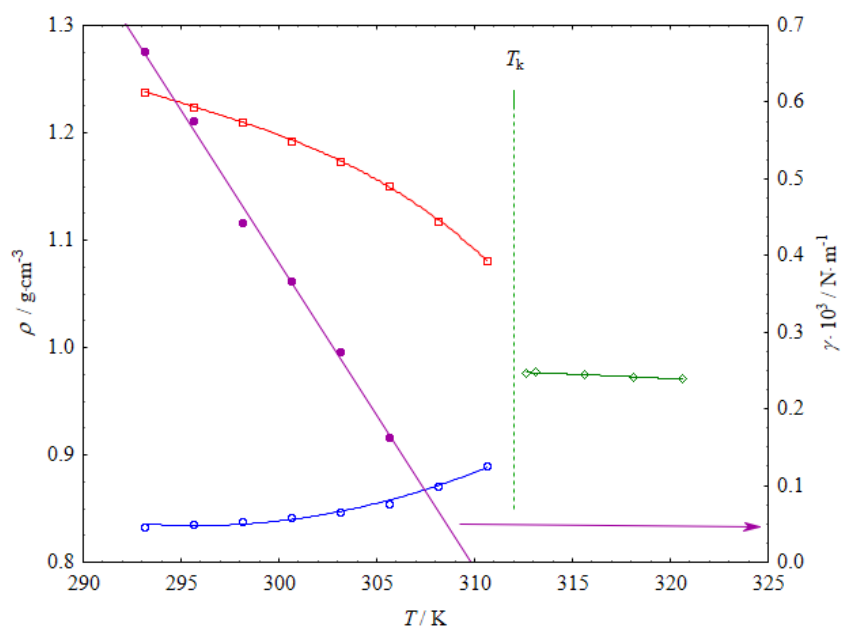
W pierwszej części *trzeciego wątku* przedstawiono rezultaty badań napięcia międzyfazowego,  $\gamma$ , cieczy jonowej bis(trifluorometylosulfonylowego)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>], z 1-butanołem. Ponieważ ww. ciecz jonowa wykazuje ograniczoną mieszalność tylko z wyższymi alkoholami, celowe wydawało się wyznaczenie luki mieszalności w układach [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] z 1-butanołem oraz 1-heksanołem. Wybór [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>], jako składnika mieszaniny binarnej był podyktowany tym, że w czasie kiedy podjęłam próbę badania napięcia międzyfazowego w mieszaninie ciecz jonowa + alkohol krzywe mieszalności układów zawierających bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metyloimidazoliowy, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], z alkoholami były już dostępne w literaturze m. in w pracy [Crosthwaite i in., 2004]. Rezultaty pomiarów wraz z danymi dla [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] + 1-butanol, lub + 1-heksanol przedstawiono na rysunku 20 [Crosthwaite i in., 2004].

Z rysunku 20 wynika, że układy binarne zawierające ciecze jonowe z kationem pirolidyniowym oraz 1-butanol, lub 1-heksanol mają górne krytyczne temperatury homogenizacji,  $T_k$ , wyższe niż układy z cieczami z kationem imidazoliowym. Jak podano w pracy [H4] wynika to najprawdopodobniej z różnicy w sposobie i w energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami alkoholi oraz aromatycznym (imidazoliowym) lub niearomatycznym (pirolidyniowym) kationem cieczy jonowych. Przedstawiony wpływ struktury kationu na mieszalność z wybranymi rozpuszczalnikami może być istotny przy poszukiwaniach odpowiedniego układu do ekstrakcji.





Rysunek 20. Krzywe mieszalności w układach binarnych bis(trifluorometylosulfonyl)imidków z 1-butanołem, lub 1-heksanołem; punkty:  $\circ$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  ( $x_1$ ) + 1-butanol ( $1-x_1$ );  $\square$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  ( $x_1$ ) + 1-heksanol ( $1-x_1$ ) [H4];  $\bullet$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $x_1$ ) + 1-butanol ( $1-x_1$ );  $\blacksquare$   $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $x_1$ ) + 1-heksanol ( $1-x_1$ ) [Crosthwaite i in., 2004]; linie poprowadzono według równań zawartych w pracy [H4]



Rysunek 21. Gęstości dolnej i górnej fazy w układzie dwufazowym, gęstości jednej fazy po punkcie homogenizacji oraz napięcie międzyfazowe w układzie binarnym  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  + 1-butanol;  $\circ$  gęstość dolnej fazy;  $\square$  gęstość górnej fazy;  $\diamond$  gęstość układu jednofazowego;  $\bullet$  napięcie międzyfazowe [H4]; linie poprowadzono dla poprawienia czytelności rysunku

Napięcie międzyfazowe wyznaczyłam jedynie w układzie  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  + 1-butanol, gdyż jego górna krytyczna temperatura mieszalności była na tyle niska, aby można było

dotatkowo wyznaczyć gęstość układu jednofazowego. Dzięki temu możliwe było zgromadzenie pełnej wiedzy o badanym układzie, tj. gęstości obu faz w równowadze, gęstości układu jednofazowego po temperaturze homogenizacji, jak i samego napięcia międzyfazowego; rezultaty tych badań przedstawiono na rysunku 21.

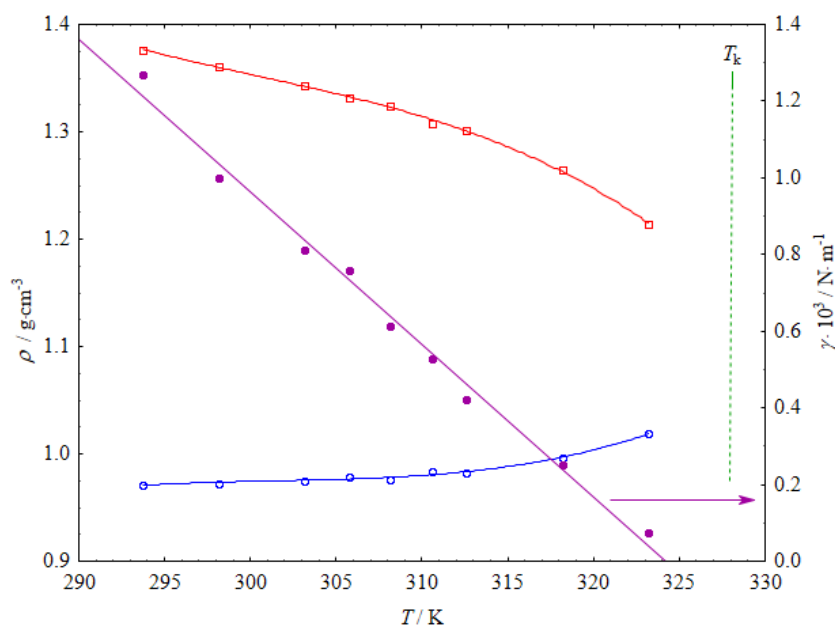
Analiza danych na rysunku 21 pokazuje, iż krzywe temperaturowe gęstości fazy górnej i dolnej układu dwufazowego powinny się przeciąć w punkcie homogenizacji,  $T_k$ , po czym od tego momentu dla gęstości powinna być obecna tylko jedna krzywa  $\rho(T)$ . Przedstawienie rezultatów pomiarów gęstości i napięcia międzyfazowego na tym samym diagramie (rysunek 21) pokazuje nie tylko zachowanie gęstości, ale pozwala również zauważyć, iż  $\gamma$  najwyraźniej zanika kilka stopni przed osiągnięciem  $T_k$ , co jest zgodne z doświadczeniem. Z równania Eötvösa-Ramsay'a-Shielda wynika, że napięcie międzyfazowe zanika w temperaturze o 6 stopni poniżej  $T_k$ :

$$\gamma \cdot V^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6) \quad (7),$$

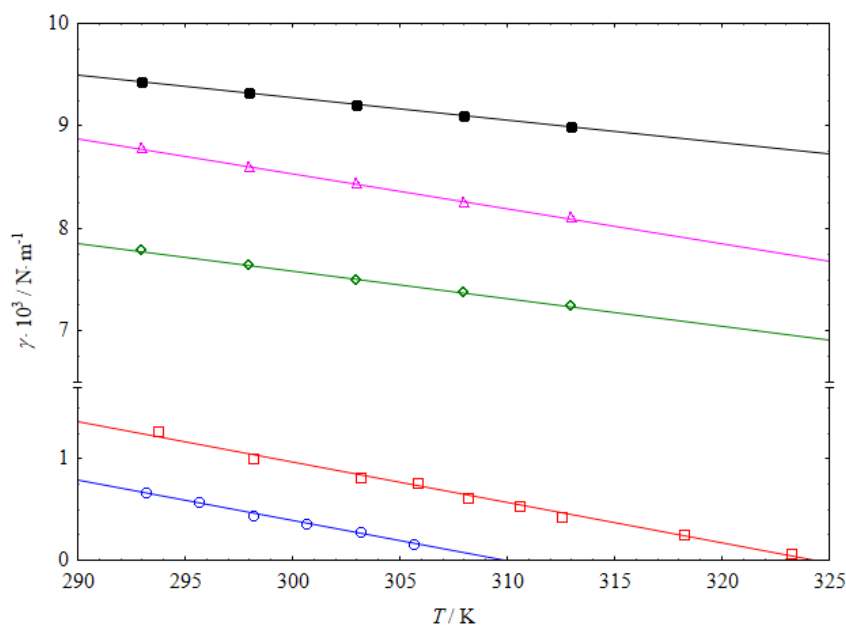
gdzie  $k$  jest stałą wynoszącą 2,12 dla cieczy niezasocjowanych i mniejszą od tej wartości dla zasocjowanych.

Jedynie wyniki dla mieszanin binarnych z cieczami jonowymi, które pozwoliłyby na potwierdzenie przedstawionych wyżej rezultatów i na sporządzenie odpowiedniego diagramu to dane dla układu  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + 1,2-heksanodiol [Wertz i in., 2007] (rysunek 22).

Analiza rysunków 21 i 22 pozwoliła dodatkowo zauważyć, że wartości  $\gamma$  w analizowanych układach  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  + 1-butanol lub  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + 1,2-heksanodiol są bardzo niewielkie. Potwierdza to przedstawione na rysunku 23 porównanie, gdzie zestawiono napięcia międzyfazowe ww. układów z tymi w mieszaninach  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + heksan, lub + oktan, lub + dekan [Gardas i in., 2010]. Jak widać, w roztworach binarnych cieczy jonowych z alkanami wartości  $\gamma$  są nieco wyższe, ale i tak niewielkie w porównaniu z tymi w roztworach cieczy jonowych z wodą [Carrera i in., 2010]. Ogólnie można stwierdzić, że hydrofobowe ciecze jonowe z anionem  $[NTf_2]^-$  wykazują w temperaturze pokojowej nieograniczoną mieszalność z wieloma różnymi rozpuszczalnikami molekularnymi, a w przypadku, jeśli luka mieszalności występuje obserwowane  $T_k$  z reguły nie są wysokie [Crosthwaite i in., 2005; Wertz i in., 2007; Vale i in., 2010]. Dla porównania można podać, iż krzywa mieszalności układu  $[C_4C_1im][PF_6]$  + 1-butanol została opisana tylko częściowo, ponieważ jej fragmenty znajdują się w zakresie dość wysokich temperatur tj. powyżej 373 K [Wu i in., 2003].



Rysunek 22. Gęstości dolnej i górnej fazy w układzie dwufazowym oraz napięcie międzyfazowe w układzie binarnym  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + 1,2-heksanodiol [Wertz i in., 2007]; ○ gęstość dolnej fazy; □ gęstość górnej fazy; ● napięcie międzyfazowe [Wertz i in., 2007]; linie poprowadzono dla poprawienia czytelności rysunku



Rysunek 23. Napięcie międzyfazowe w układach cieczy jonowych z różnymi substancjami z luką mieszalności: ○  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  + 1-butanol [H4]; □  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + 1,2-heksanodiol [Wertz i in., 2007]; ◇  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + heksan [Gardas i in., 2010]; △  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + oktan [Gardas i in., 2010]; ●  $[C_4C_1im][NTf_2]$  + dekan [Gardas i in., 2010]

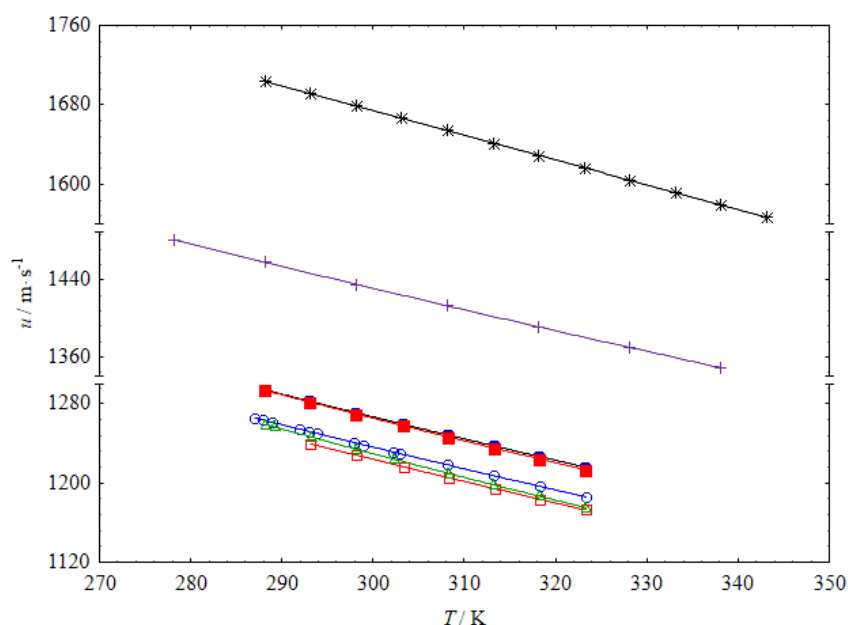
Podsumowując, z informacji podanych w *wątku trzecim* oraz z analizy danych literaturowych wynika, iż mieszalność cieczy jonowych z rozpuszczalnikami jest zależna od rodzaju kationu i anionu cieczy. Nie ma powodu przypuszczać, aby napięcie międzyfazowe

zachowywało się inaczej. Z praktycznego punktu widzenia niewielkie wartości napięcia międzyfazowego mieszanin binarnych nie są korzystne [H4], jak przy ekstrakcji, kiedy to tworzenie emulsji będzie utrudniało efektywny rozdział dwóch faz. Z drugiej strony niskie napięcia międzyfazowe oznaczają, że ciecz jonowa wykazuje duże powinowactwo do innych faz. Jest to szczególnie ważne w niektórych procesach katalitycznych, gdzie niskie wartości napięcia międzyfazowego w układach ciecz jonowa + alkohol mogłyby sprzyjać szybkiej nukleacji lub zwiększyć stopień rozdrobnienia nano-cząsteczek.

*Wątek czwarty* przedstawia akustyczne właściwości cieczy jonowych i stanowi uzupełnienie informacji dotyczących akustycznych oraz termodynamicznych właściwości mieszanin binarnych z cieczami jonowymi prezentowanymi w *wątku pierwszym*. W wielu pracach dotyczących prędkości propagacji fali ultradźwiękowych autorzy skupiają się na właściwościach mieszanin, a analizy zależności  $u$  od budowy cieczy jonowych są rzadko prezentowane [Seoane i in., 2012; H6]. Jak wspomniano wcześniej, prędkość ultradźwięków w połączeniu z gęstością pozwala na wyznaczenie izoentropowego współczynnika ściśliwości.  $\kappa_s$  dla cieczy jonowych przyjmuje wartości niższe niż dla wielu rozpuszczalników molekularnych, co może wskazywać na znaczą sztywność układu tworzonego przez jony [H6]. Ciekawe jest, iż kolejny współczynnik termoelastyczny, izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha_p = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p \equiv -d^{-1}(\partial d/\partial T)_p$ , dla cieczy jonowych również przyjmuje dosyć niskie wartości [H6]; zatem wpływ temperatury na odległości pomiędzy jonami w czystych cieczach jonowych jest mniejszy, niż w wielu rozpuszczalnikach molekularnych.

Analiza danych literaturowych oraz tych uzyskanych w toku moich prac pokazuje, że związek pomiędzy strukturą jonów cieczy jonowej a prędkością propagacji fali ultradźwiękowej nie da się przedstawić jedynie w postaci kilku prostych zasad. Jak pokazano w pracy [Seoane i in., 2012] oraz nieco później w artykule [H6] prędkość dźwięku w cieczach jonowych jest zależna w dość przejrzysty sposób od rodzaju anionu cieczy, natomiast wpływ struktury kationu na wartości  $u$  jest dosyć skomplikowany. Przykładowo, w szeregu homologicznym bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, najwyższe wartości  $u$  zaobserwowano dla najniższego homologu, tzn. dla  $[C_2C_1im][NTf_2]$ , po czym prędkość dźwięku maleje w następujący sposób:  $[C_2C_1im][NTf_2] > [C_8C_1im][NTf_2] > [C_4C_1im][NTf_2]$  (jak na rysunku 24) [H6]. Z przeglądu literatury znaleziono, że  $u$  w  $[C_6C_1im][NTf_2]$  jest nawet niższe niż w  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [Seoane i in., 2012]. Należy tutaj wspomnieć, iż w badanym szeregu cieczy jonowych maksymalna różnica prędkości fali ultradźwiękowej pomiędzy homologami jest bardzo niewielka i wynosi maksymalnie  $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w 293.15 K. Wobec znacznego nachylenia krzywych  $u(T)$  zależność  $u$  od długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej wydaje się niewielka. Podobną zależność do przedstawionej powyżej zaobserwowałam również ostatnio podczas badań innego szeregu homologicznego bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowych,  $[C_nMenim][NTf_2]$ . Na rysunku 25 przedstawiono prędkości ultradźwięków w wybranych związkach tego szeregu i można na nim znaleźć, że  $u$  maleje

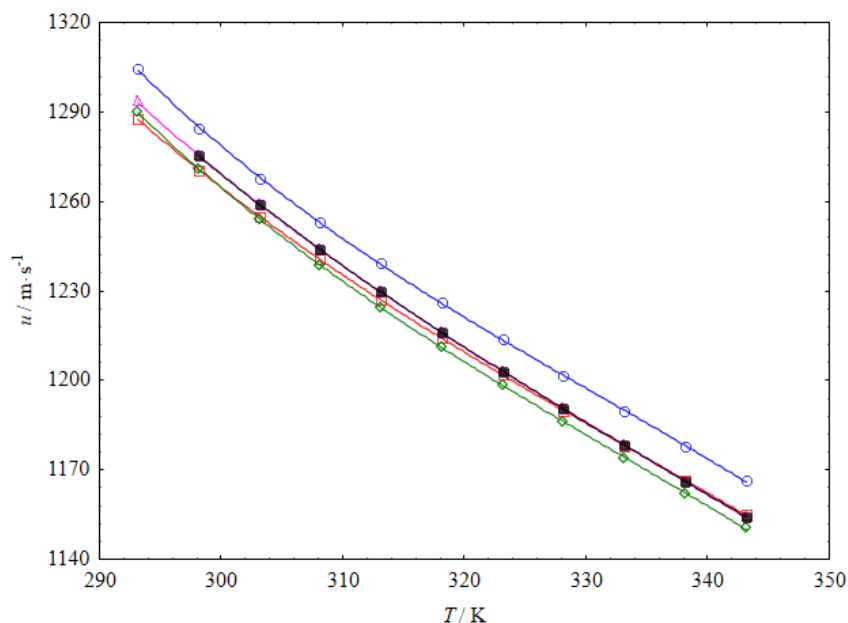
w  $T = 298.15$  K w następującym porządku:  $[C_1Menim][NTf_2] > [C_7Menim][NTf_2] \approx [C_8Menim][NTf_2] > [C_5Menim][NTf_2] \approx [C_2Menim][NTf_2]$ , czyli dosyć przypadkowo, przy czym w wyższych temperaturach kolejność ta ulega zmianie. Znowu jak poprzednio, wydaje się, że zmienność prędkości ultradźwięków w analizowanym szeregu nie jest duża (różnica  $u$  pomiędzy  $[C_1Menim][NTf_2]$  i  $[C_2Menim][NTf_2]$  wynosi ok.  $14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) i wobec znacznego nachylenia zależności  $u(T)$  krzywe te dla poszczególnych cieczy niemal się nakładają. Ostatnią obserwacją jest, że prędkości dźwięku w cieczech z kationem opartym na pirolidynie:  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  oraz  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  są praktycznie takie same, ale nieco wyższe niż te w cieczech 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[C_nC_1im][NTf_2]$  (rysunek 24); oznacza to, iż zmiana rdzenia kationu z pierścienia imidazoliowego na pirolidyniowy powoduje wzrost wartości  $u$  w cieczech z anionem bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowym.



Rysunek 24. Porównanie prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczech jonowych w kilku temperaturach; punkty: ●  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  [H7]; ■  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  [H7]; ○  $[C_2C_1im][NTf_2]$  [H6]; □  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [H6]; Δ  $[C_8C_1im][NTf_2]$  [H6]; +  $[C_2C_1im][TFO]$  [Vercher i in., 2007]; \*  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Gómez i in., 2006]; linie – wielomiany 2-go stopnia

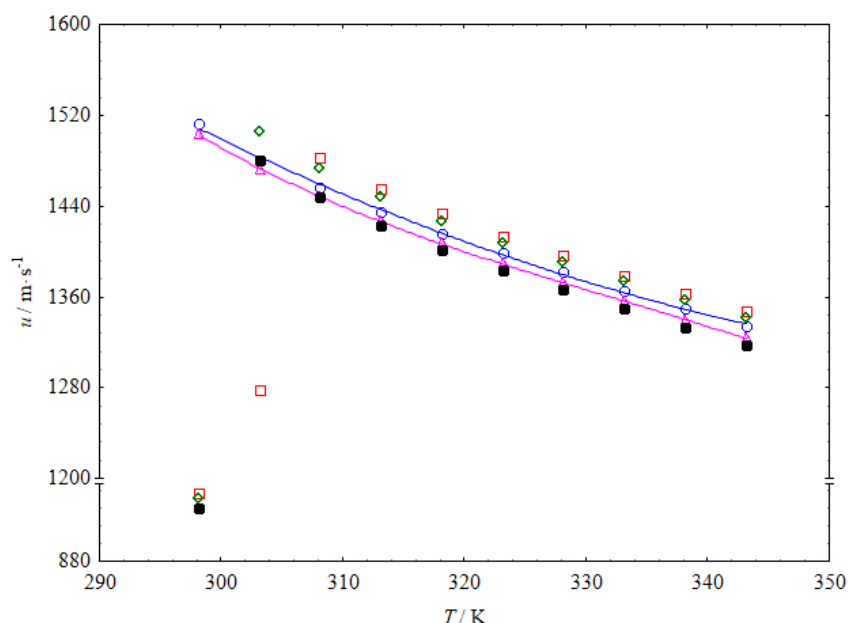
W przeciwieństwie do dość nieokreślonego związku pomiędzy prędkością ultradźwięków a długością łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, wpływ anionu na  $u$  jest dość łatwy do opisanie. Okazuje się, iż wartości  $u$  w bis(trifluorometylosulfonyl)imidkach są jednymi z najniższych, natomiast w cieczech jonowych z anionami takimi jak  $[TFO]^-$ , lub  $[C_2SO_4]^-$  (rysunek 24), lub  $[N(CN)_2]^-$  są one znacznie wyższe [Seoane i in., 2012; H6]. Liczne trudności w określeniu związku pomiędzy budową cieczy jonowej, a właściwie jej kationu, na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej zupełnie nie przekładają się na zachowanie  $\kappa_s$ . Wielkość ta

zmienia się praktycznie tak jak objętość molowa w danym szeregu homologicznym, tj. im wyższe  $V$ , tym wyższy jest izoentropowy współczynnik ściśliwości [H6].



Rysunek 25. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w bis(trifluormetylosulfonylo)imidkach 1-alkilo-3-[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowych,  $[C_n\text{Menim}][\text{NTf}_2]$  w kilku temperaturach; punkty:  $\circ$   $[C_1\text{Menim}][\text{NTf}_2]$ ;  $\square$   $[C_2\text{Menim}][\text{NTf}_2]$ ;  $\diamond$   $[C_5\text{Menim}][\text{NTf}_2]$ ,  $\Delta$   $[C_7\text{Menim}][\text{NTf}_2]$ ;  $\bullet$   $[C_8\text{Menim}][\text{NTf}_2]$ , [komunikat prywatny 2015, pomiary wykonano za pomocą przyrządu Anton Paar DSA 5000M na Uniwersytecie w Rostocku, Niemcy]; linie – wielomiany 3-go stopnia

Ostatnie badania właściwości akustycznych, które prowadziłam dla nowych związków z grupy protycznych cieczy jonowych pokazały, iż prędkość propagacji fali ultradźwiękowej może zmieniać się z temperaturą w nietypowy sposób, jak pokazano na rysunku 26. Wartości  $u$  w niektórych cieczach w  $T = 293.15$  K są bardzo niskie i zmieniają się ze wzrostem temperatury niemonotonicznie tak, że krzywe  $u(T)$  mają maksima. Widać, iż w niskich temperaturach następuje bardzo silne tłumienie fali ultradźwiękowej. Konsekwencją tego jest, iż dla takich przypadków, izoentropowy współczynnik ściśliwości najprawdopodobniej może być niespójny termodynamicznie, zatem nie powinien być wtedy dyskutowany. Przyczyny silnego tłumienia fali ultradźwiękowej mogą zostać wyjaśnione dzięki niezwykle rzadko stosowanym dla cieczy jonowych pomiarom absorpcji fali ultradźwiękowej. Propagacja fali ultradźwiękowej przez roztwór jest rozpatrywana jako następujący po sobie szereg procesów kompresji i dekompresji, podczas których część energii fali jest absorbowana głównie wskutek występowania zjawiska tarcia wewnętrznego (czyli następuje zmniejszenie amplitudy fali).



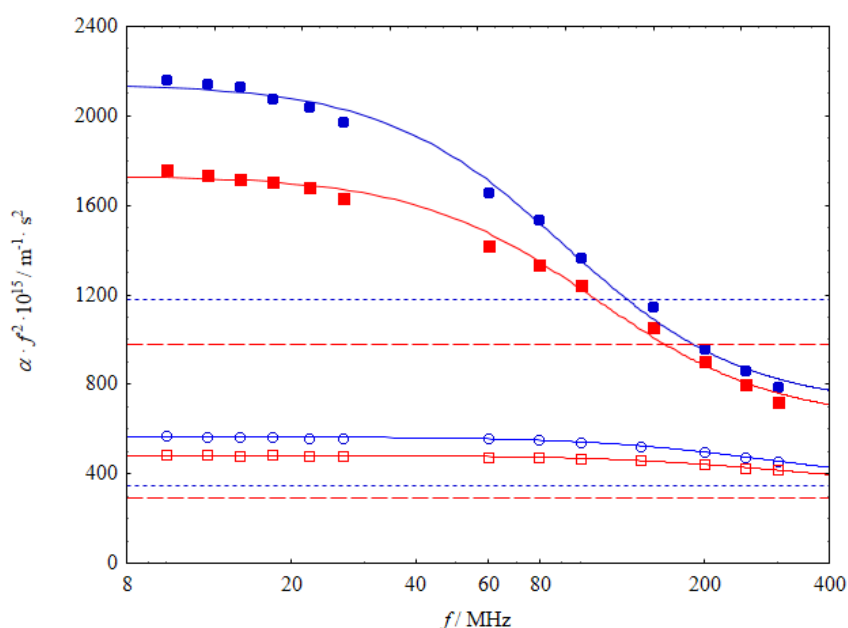
Rysunek 26. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w wybranych cieczach protycznych w kilku temperaturach; punkty: ○ mlecjan ((1S)-endo(-)-borneoksy)imidazoliowy, stosunek molowy kwas:zasada: 1:1; □ mlecjan ((1S)-endo(-)-borneoksy)imidazoliowy, stosunek molowy kwas:zasada: 1:1.2; ◇ mlecjan ((1S)-endo(-)-borneoksy)imidazoliowy, stosunek molowy kwas:zasada: 1:1.5, △ ibuprofen ((1R)-endo(+)-fenchoksy)imidazoliowy; ● ibuprofen ((1R,2S,5R)-(-)-mentoksy)imidazoliowy, [komunikat prywatny 2015, pomiary wykonano za pomocą przyrządu Anton Paar DSA 5000M na Uniwersytecie w Rostocku, Niemcy](#); linie – wielomiany 2-go stopnia

Ta utrata energii opisywana jest jako absorpcja klasyczna i towarzyszy jej odpowiednia dyspersja prędkości fali ultradźwiękowej. Jednakże w wielu przypadkach ma miejsce również dodatkowa absorpcja fali, wywołana obecnością tzw. lepkości objętościowej, wynikająca z występowania różnego rodzaju procesów molekularnych w badanym medium, włącznie z tworzeniem agregatów, zmian konformacyjnych itp. To czy w danych układzie występuje dodatkowa absorpcja może być stwierdzone właściwie tylko na podstawie badań absorpcji fali ultradźwiękowej (współczynnika tłumienia) [Zorębski i in., 2006; Fukuda i in., 2008]. Bezpośrednio z pomiarów wyznacza się wtedy współczynnik absorpcji, który przedstawia się następnie jako  $\alpha/f^2$  w funkcji częstotliwości. Jeśli w układzie w danym przedziale częstotliwości występuje tylko absorpcja klasyczna, wtedy  $\alpha/f^2$  praktycznie nie zależy od  $f$ ; w przeciwnym przypadku  $\alpha/f^2$  maleje z częstotliwością, a z opisu tej krzywej za pomocą odpowiednich równań wyznacza się częstotliwość relaksacji (lub czas relaksacji).

Jak dotąd częstości relaksacyjne nie występowały przy  $f \approx 2-4$  MHz, które są częstotliwościami pracy przetworników w wykorzystywanych przeze mnie urządzeniach i komercyjnych aparatach pomiarowych (aparatura działająca według metody krążącego



impulsu (sing-around), lub otwartej pętli akustycznej z nakładaniem ech (pulse echo overlap), oraz Anton Paar DSA 5000M) [Fukuda i in., 2008; H6]). Na rysunku 27 przedstawiono porównanie absorpcji ultradźwiękowej w bis(trifluormetylosulfonylo)imidkach 1-metylo-3-oktyloimidazoliowym,  $[C_8C_1im][NTf_2]$ , oraz 1-etylo-3-metyloimidazoliowym,  $[C_2C_1im][NTf_2]$ . Częstotliwość relaksacyjna niższego homologu wynosi 108 MHz w 298.15 K, a wyższego 309 MHz w 298.15 K [H6]; zatem znacząca dyspersja prędkości fali ultradźwiękowej w tych układach będzie miała miejsce dla wyższych częstotliwości. Podsumowując, można się spodziewać, iż silne tłumienie fali ultradźwiękowej w niskich temperaturach w niektórych cieczach na rysunku 26 może być wynikiem określonych procesów molekularnych w nich zachodzących. Jednakże ich obecność i charakter nie da się określić jednoznacznie bez pomiarów absorpcji ultradźwiękowej w tych związkach. Jak wspomniano wcześniej izoentropowy współczynnik ściśliwości wyznaczony w takich warunkach nie powinien być interpretowany.



Rysunek 27. Porównanie absorpcji ultradźwiękowej w  $[C_2C_1im][NTf_2]$  (punkty otwarte) i  $[C_8C_1im][NTf_2]$  (punkty wypełnione) w dwóch temperaturach 293.15 K i 298.15 K; punkty: ○, ● 293.15 K; □, ■ 298.15 K [H6]; linie: ciągłe - poprowadzono zgodnie z równaniem zawartym w pracy [H6]; kropkowane - (górna dla  $[C_8C_1im][NTf_2]$ , dolna dla  $[C_2C_1im][NTf_2]$ ) - absorpcja klasyczna w 293.15 K; linia (górna dla  $[C_8C_1im][NTf_2]$ , dolna dla  $[C_2C_1im][NTf_2]$ ) - absorpcja klasyczna w 298.15 K, dalsze szczegóły znajdują się w pracy [H6]

Ostatnią ciekawą obserwacją związana z absorpcją ultradźwiękową w badanych przeze mnie cieczach jonowych są anomalnie wysokie wartości  $\alpha$  przy wyższych częstotliwościach. Są one znacznie wyższe niż  $\alpha_{klasyczna}$  dana równaniem Stokesa:  $\alpha_{class}/f^2 = (8 \cdot \pi^2 / 3 \cdot \rho \cdot c^3)$

·  $\eta_S$ , (gdzie  $\eta_S$  jest lepkością ścinania), co być może wynika ze szczególnej specyfiki procesów molekularnych występujących w cieczach jonowych. Podobna sytuacja miała jak dotąd miejsce tylko dla oleju rycynowego [Wuensch i in., 1956] i dodekanolu [Behrends i Kaatze, 2001].

Podsumowując treści zawarte w *wątku czwartym* można powiedzieć, iż badania prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczach jonowych mogą być użyteczne, szczególnie jeśli towarzyszą im jednocześnie badania absorpcji ultradźwięków. Niestety, te ostatnie choć niezwykle istotne, prowadzone są bardzo rzadko w odniesieniu do cieczy jonowych i poza rezultatami przedstawionymi w mojej pracy [H6] w literaturze można znaleźć jedynie wyniki uzyskane w kilku temperaturach dla 3 częstotliwości w wybranych heksafluorofosforanach 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych,  $[C_nC_1im][PF_6]$ , gdzie  $n = 4, 6, 8$  oraz w  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [Makino i in., 2008]. Łatwo zauważyć, iż to zdecydowanie za mało, aby móc wnioskować o procesach molekularnych zachodzących w tych cieczach. We wszystkich opisywanych przypadkach  $\alpha f^2$  silnie zależało od temperatury, podobnie jak częstotliwości relaksacji, które były tym wyższe im wyższa była temperatura pomiaru. Zgodnie z powyższym można powiedzieć, iż systematyczne badania absorpcji ultradźwiękowej, choć prowadzone niezmiernie rzadko, mogą być cennym uzupełnieniem w wyjaśnieniu wpływu struktury kationu cieczy jonowych na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej.

### ***Najważniejsze osiągnięcia zaprezentowane w pracach należących do cyklu habilitacyjnego***

- A.) Przedstawiłam charakterystykę właściwości termodynamicznych (nadmiarowych objętości molowych, izoentropowych nadmiarowych ściśliwości molowych, jak również nadmiarowych prędkości dźwięku) wybranych binarnych mieszanin cieczy jonowych, głównie z rozpuszczalnikami aprotycznymi oraz podjęłam próbę usystematyzowania tych informacji dla szerszej grupy binarnych mieszanin ciecz jonowa + rozpuszczalnik molekularny (prace **H1, H7, H8, H9**).
- B.) Przeprowadziłam badania i zaproponowałam wyjaśnienie, jak rozpuszczalniki aprotyczne wpływają na właściwości powierzchniowe ich roztworów z cieczami jonowymi. W tym celu wykorzystałam idealne i rzeczywiste wartości nadmiarów powierzchniowych Gibbsa i ich zależności od struktury kationu cieczy jonowej w różnych rozpuszczalnikach (prace **H2, H3, H5**).

- C.) Określiłam wpływ budowy kationu wybranych cieczy jonowych na mieszalność w układach z rozpuszczalnikami z luką mieszalności. Wykonałam pomiary napięcia międzyfazowego i wykazałam, iż jest ono wyjątkowo niewielkie w porównaniu z wieloma typowymi układami, również tymi zawierającymi ciecze jonowe. Badania te wykonałam pomimo dużych trudności natury eksperymentalnej (należało przedtem m. in. wyznaczyć gęstości obu faz w równowadze). Można zauważyć, iż pomiary napięcia międzyfazowego wykonywane są niezmiernie rzadko, natomiast wyniki uzyskane przeze mnie są zgodne z intuicją (praca **H4**).
- D.) Zastosowałam wyniki badań absorpcji ultradźwiękowej dla określenia związku pomiędzy budową cieczy jonowej a prędkością rozchodzenia się ultradźwięków w tych substancjach. Ważnym wnioskiem jest, że właściwie każde pomiary prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczach jonowych powinny być uzupełnione o pomiary absorpcji ultradźwiękowej, aby móc stwierdzić z całą pewnością występowanie lub brak zjawiska dyspersji  $u$  (prace **H6, H7**).

Wydaje się, iż materiał, który przedstawiłam w niniejszym opracowaniu pozwolił na uporządkowanie i wzbogacenia stanu wiedzy o właściwościach licznej grupy binarnych mieszanin cieczy jonowych z rozpuszczalnikami molekularnymi oraz czystych cieczy jonowych. Taka charakterystyka z pewnością umożliwia wykorzystanie roztworów binarnych w miejsce bardziej czasochłonnego i droższego procesu projektowania nowych cieczy jonowych o wymaganych właściwościach. W toku niniejszej prezentacji wykazałam jak ważna jest charakterystyka właściwości fizykochemicznych substancji/roztworów oraz analiza ich właściwości termodynamicznych w określaniu przyszłych zastosowań, bądź nawet we wspieraniu już obecnych. Takie podejście wydaje się dosyć efektywne natomiast stosowane jest niezmiernie rzadko, pomimo licznej już bazy danych dla binarnych roztworów zawierających ciecze jonowe. Jest tak najprawdopodobniej dlatego, gdyż umiejętne połączenie różnych informacji wymaga jednak dość dużej uwagi i wiedzy obejmującej odpowiednio duży zakres informacji z dziedziny chemii fizycznej oraz znajomości specyfiki pracy z cieczami jonowymi.

### ***Literatura uzupełniająca:***

H.F.D. **Almeida**, M.G. Freire, A.M. Fernandes, J.A. Lopes-da-Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E.J.M. Filipe, J.N. Canongia Lopes, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Cation Alkyl Side Chain Length and Symmetry Effects on the Surface Tension of Ionic Liquids, *Langmuir* 2014, 30, 6408–6418.

D.G. **Archer**, J.A. Widegren, D.R. Kirklin, J.W. Magee, Enthalpy of Solution of 1-Octyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in Water and in Aqueous Sodium Fluoride, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 1484-1491.

E.S. **Balankina**, The effect of the size and packing of molecules on the thermodynamic properties of mixtures, *High Temp+* 2009, 47, 56-62.

R. **Behrends**, U. **Kaatze**, Hydrogen Bonding and Chain Conformational Isomerization of Alcohols Probed by Ultrasonic Absorption and Shear Impedance Spectrometry, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 5829-5835.

S. **Bhagour**, S. Solanki, N. Hooda, D. Sharma, V.K. Sharma, Thermodynamic properties of binary mixtures of the ionic liquid [emim][BF<sub>4</sub>] with acetone and dimethylsulphoxide, *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 60, 76-86.

R. **Biczak**, B. Pawłowska, P. Bałczewski, P. Rychter, The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.* 2014, 274, 181-190.

G.V.S.M. **Carrera**, C.A.M. Afonso, L.C. Branco, Interfacial Properties, Densities, and Contact Angles of Task Specific Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 609-615.

V.V. **Chaban**, I. V. Voroshylova, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo, Acetonitrile Boosts Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 7719-7727.

C. **Chiappe**, D. **Pieraccini**, Ionic liquids: solvent properties and organic reactive, *J. Phys. Org. Chem.* 2005, 18, 275-297.

J.M. **Crosthwaite**, S.N.V.K. Aki, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 5113-5119.

M. **Cvjetko Bubalo**, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, V.G. Srček, A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids, *Ecotox. Environ. Safe.* 2014, 99, 1-12.

U. **Domańska**, Solubilities and thermophysical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 2005, 77, 543-557.

U. **Domańska**, A. **Rękawek**, Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids, *J. Solution Chem.* 2009, 38, 739-751.

G. **Douhéret**, M.I. Davis, J.C.R. Reis, M.J. Blandamer, Isentropic compressibilities experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures, *ChemPhysChem* 2001, 2, 148 - 161.

J. **Dupont**, From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey, *Accounts Chem. Res.* 2011, 44, 1223-1231.

M.G. **Freire**, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 3744-3749.

M. **Fukuda**, M. Terazima, Y. Kimura, Sound velocity dispersion in room temperature ionic liquids studied using the transient grating method, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 114508.

R.L. **Gardas**, R. Ge, N. Ab Manan, D. Rooney, Ch. Hardacre, Interfacial tensions of imidazolium-based ionic liquids with water and n-alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 2010, 294, 139–147.

R. **Ge**, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, D. Rooney, Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. measurement and prediction, *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 2148–2153.

E. **Gómez**, B. González, N. Calvar, E. Tojo, A. Dominguez, Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 2096–2102.

E.J. **González**, Á. Domínguez, E.A. Macedo, Excess properties of binary mixtures containing 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and polar organic compounds, *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 47, 300–311.

A. **Heintz**, J.K. Lehmann, Chr. Wertz, 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-1-ol, *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 472–474.

A. **Heintz**, J.K. Lehmann, Chr. Wertz, J. Jacquemin, Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C<sub>2</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol and [C<sub>4</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] with Cyclohexanol and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 956–960.

A. **Heintz**, Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 525–535.

F. **Heym**, B.J.M. Etzold, Chr. Kerna, A. Jessa, Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum, *Green Chem.* 2011, 13, 1453–1466.

G. **Hong**, J. Jacquemin, P. Husson, M.F. Costa Gomes, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, Effect of Acetonitrile on the Solubility of Carbon Dioxide in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 8180–8188.

C. **Jork**, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y.A. Beste, W. Arlt, Tailor-made ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 2005, 37, 537–558.

J. **Kadokawa** (Ed.), Ionic Liquids – New Aspects For The Future. InTech-Open Access Company. <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-new-aspects-for-the-future> (2013). Accessed 10 April 2015.

A. **Knorr**, Oberflächenspannung von Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln (Surface tension of mixtures of Ionic Liquids with organic solvents), *Master Thesis*, Rostock, 2012

M. **Koel**, Ionic Liquids in Chemical Analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005, 35, 177–192.

M. **Koel**, Ed. Ionic Liquids in Chemical Analysis; CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.

- A. **Kokorin**, (Ed.) Ionic Liquids: Applications and Perspectives. InTech-Open Access Company. DOI: 10.5772/1782 <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-applications-and-perspectives> (2011). Accessed 6 April 2015.
- M. **Kosmulski**, J. Gustafsson, J.B. Rosenholm, Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited, *Thermochim. Acta* 2004, 412, 47–53.
- L.L. **Lee**, Molecular Thermodynamics of Electrolyte Solutions; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2008.
- D.R. **MacFarlane**, P. Meakin, N. Amini, M. Forsyth, Structural studies of ambient temperature plastic crystal ion conductors, *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13, 8257–8267.
- D.R. **MacFarlane**, K.R. Seddon, Ionic Liquids—Progress on the Fundamental Issues, *Aust. J. Chem.* 2007, 60, 3–5.
- W. **Makino**, R. Kishikawa, M. Mizoshiri, S. Takeda, M. Yao, Viscoelastic Properties of Room Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 104510.
- A. **Muhammad**, M.I.A. Mutalib, C.D. Wilfred, T. Murugesan, A. Shafeeq, Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions, *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, 1433–1438.
- S.P. **Ong**, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder, Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations, *Chem. Mater.* 2011, 23.11, 2979–2986. Available on line: <http://hdl.handle.net/1721.1/71594>.
- H. **Ohno**, Functional Design of Ionic Liquids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006, 79, 1665–1680.
- T.P.T. **Pham**, Ch.-W. Cho, Y.-S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* 2010, 44, 352–372.
- J.C.R. **Reis**, Â.F.S. Santos, I.M.S. Lampreia, Chemical thermodynamics of ultrasound speed in solutions and liquid mixtures, *ChemPhysChem.* 2010, 11, 508-516.
- J.C.R. **Reis**, I.M.S. **Lampreia**, The thermodynamic link between excess ultrasound speed, excess molar volume and excess molar isentropic compression of liquid mixtures, *J. Molecular Liq.* 2013, 179, 130–132.
- R.G. **Seoane**, S. Corderí, E. Gómez, N. Calvar, E.J. Gonzalez, E.A. Macedo, A. Domínguez, Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 2492-2504.
- P.N. **Sibiya**, N. **Deenadayalu**, Excess molar volumes and isentropic compressibility of binary systems{trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + methanol or ethanol or 1-propanol} at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, 1041–1045.
- M. **Śmiglak**, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? *Chem. Commun.* 2006, 2554-2556.
- M. **Tariq**, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 829–868.

V.R. **Vale**, B. Rathke, S. Will, W. Schröer, Liquid–Liquid Phase Behavior of Solutions of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide ( $C_{12}mimNTf_2$ ) in n-Alkyl Alcohols, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 4195–4205.

S.P.M. **Ventura**, A.M.M. Goncalves, T. Sintra, J.L. Pereira, F. Goncalves, J.A.P. Coutinho, Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity Ecotoxicology 2013, 22, 1–12.

E. **Vercher**, A.V. Orchilles, P.J. Miguel, A. Martinez-Andreu, Volumetric and Ultrasonic Studies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Water at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1468–1482.

A. **Wandschneider**, J.K. Lehmann, A. Heintz, Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol, *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 596–599.

P. **Wasserscheid**, T. **Welton**, (Eds.): Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).

H. **Weingärtner**, Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 654 – 670.

Chr. **Wertz**, A. Tschersich, J.K. Lehmann, A. Heintz, Liquid–liquid equilibria and liquid– liquid interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2007, 131–132, 2–6.

J.S. **Wilkes**, M.J. **Zaworotko**, Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965–967.

J.S. **Wilkes**, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 2002, 4, 73–80.

J.S. **Wilkes**, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2004, 214, 11–17.

J.S. **Wilkes**, Molten Salts and Ionic Liquids-Are They Not the Same Thing? *ECST* 2007, 35, 3–7.

C.-T. **Wu**, K.N. Marsh, A.V. Deev, J.A. Boxall, Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol, *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 486–491

B.J. **Wuensch**, T.F. Hueter, M.S. Cohen, Ultrasonic Absorption in Castor Oil: Deviations from Classical Behavior, *J. Acoust. Soc. Am.* 1956, 28, 311–312.

H.M. **Yau**, S.J. Chan, S.R.D. George, J.M. Hook, A.K. Croft, J.B. Harper, Ionic Liquids: Just Molten Salts After All? *Molecules* 2009, 14, 2521–2534.

M.T. **Zafarani-Moattar**, H. **Shekaari**, Volumetric and speed of sound of ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with acetonitrile and methanol at  $T = (298.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ , *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 1694–1699.

M.T. **Zafarani-Moattar**, H. **Shekaari**, Application of Prigogine–Flory–Patterson theory to excess molar volume and speed of sound of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate or 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in methanol and acetonitrile, *J. Chem. Thermodyn.* 2006, 38, 1377–1384.

M.T. **Zafarani-Moattar**, R. **Majdan-Cegincara**, Viscosity, density, speed of sound, and refractive index of binary mixtures of organic solvent + ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 2359-2364.

D.H. **Zaitsau**, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 7303-7306.

Q. **Zhang**, S. Zhang, Y. Deng, Recent advances in ionic liquid catalysis, *Green Chem.* 2011, 13, 2619-2637.

S. **Zhang**, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2006, 35, 1475-1517.

E. **Zorebski**, E. **Deć**, Speeds of sound and isentropic compressibilities for binary mixtures of 1,2-ethanediol with 1-butanol, 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from 293.15 to 313.15 K, *J. Molecular Liq.* 2012, 168, 61-68.

### **Opis pozostałych osiągnięć naukowo badawczych**

Symbole **A1-A28** nadano pracom, które znajdują się w bazie Journal Citation Reports, natomiast **D1-D5**, to prace spoza tej bazy. Oznaczenia **H1-H9** odnoszą się do moich publikacji należących do cyklu monotematycznych prac o spójnej tematyce. Lista artykułów **A1-A28** oraz **D1-D5** znajduje się przy końcu niniejszego opracowania.

Pierwszym moim zadaniem badawczym realizowanym pod kierunkiem profesora dra hab. Stefana Ernsta w toku wykonywanej pracy magisterskiej w *Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach, było uzupełnienie i opracowanie wcześniej zgromadzonych wyników z pomiarów wolumetrycznych i badań akustycznych oraz lepkości wodnych roztworów metali przejściowych. Celem tych badań było określenie wpływu soli lub nawet ich jonów na „strukturę” wody dzięki analizie wielkości termodynamicznych: cząstkowych molowych objętości i izotermicznych ściśliwości, odpowiednich wielkości pozornych oraz współczynników w równaniu Jones’a-Dole’a. W 1997 roku obroniłam pracę magisterską zatytułowaną “Hydratacja, budowanie i burzenie struktury w wodnych roztworach soli miedzi, niklu i kobaltu”. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracach (**A1-A2** oraz **D1**).

W latach 1997-2001 byłam słuchaczką Studiów Doktoranckich w *Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach. W tym czasie przygotowując materiał do rozprawy doktorskiej zajmowałam się badaniem właściwości wolumetrycznych i akustycznych



mieszanin binarnych alkoholi wyższych oraz ich homomorfów, tj. związków o budowie zbliżonej do alkoholi, ale nie ulegających asocjacji. Homomorfami mogą być różne związki w zależności od potrzeb, natomiast w mojej pracy były to takie alkany (*n*-heksan oraz *n*-nonan), które powstałyby z danego alkoholu (1-pentanolu lub odpowiednio 1-oktanolu) poprzez zastąpienie grupy hydroksylowej metylową. W ten sposób ani kształt, ani objętość cząsteczki nie uległy znaczącej zmianie. Zastosowanie tej idei pozwoliło na pełniejszą interpretację bardzo niewielkich wielkości nadmiarowych binarnych mieszanin zawierających alkohole. Prowadziłam nie tylko prace eksperymentalne, ale również badania teoretyczne z wykorzystaniem modeli opartych na równaniach stanu (głównie Flory’ego oraz ERAS - Extended Real Associated Solution Model) pozwalających na opis nadmiarowych objętości molowych oraz na przewidywanie nowych właściwości, jak nadmiarowa entalpia. Rozprawa doktorska, w dziedzinie chemii, zatytułowana ”Akustyczne i termodynamiczne właściwości wybranych binarnych mieszanin alkoholi oraz ich homomorfów: pentan-1-ol + oktan-1-ol, pentan-1-ol + *n*-nonan i *n*-heksan + *n*-nonan” została przygotowana pod promotorstwem profesora dra hab. Stefana Ernsta (z obroną w styczniu 2002 r.). Eksperymentalne i teoretyczne badania właściwości termodynamicznych i akustycznych binarnych mieszanin zawierających alkohole (o prostym i rozgałęzionym łańcuchu alkilowym oraz diole) były przedmiotem moich badań do 2008 roku. W tym czasie opublikowałam 11 prac poświęconych ww. zagadnieniom (**D2-D4, A3-A5, A8-A11**). Do 2008 roku zajmowałam się również badaniami właściwości wolumetrycznych i transportowych wodnych roztworów cukrów (mono- i disacharydów) oraz absorpcji ultradźwiękowej w tych roztworach. Wyniki tej pracy oraz raport dotyczący prac modyfikacyjnych i charakterystyki niekomercyjnej aparatury do badań absorpcji ultradźwiękowej zawarto w artykułach **A6** i **A7**. Najbardziej znaczącymi osiągnięciami publikacyjnymi w tym czasie były prace **A3** i **A4**, omawiające problematykę wykorzystania metody homomorfów oraz zakres stosowalności modelu Flory’ego do opisu lub/i przewidywania właściwości nadmiarowych mieszanin binarnych. Prace te ukazały się w czasopismach: *Journal of Solution Chemistry* (17 cytowań zgodnie z bazą WoS) oraz *Fluid Phase Equilibria* (21 cytowań zgodnie z bazą WoS)

W październiku 2008 roku rozpoczęłam pracę z nową grupą substancji - z cieczami jonowymi i ich binarnymi mieszaninami z różnymi rozpuszczalnikami molekularnymi. Taka możliwość pojawiła się w czasie pobytu na stażu post-doktorskim na *Uniwersytecie w Rostocku*, w Niemczech. Od października 2008 do września 2010 byłam członkiem zespołu badawczego profesora Andreasa Heintza oraz od października 2010 do lipca 2011, profesora Ralfa Ludwiga. W tym czasie mogłam realizować w dużym stopniu własne pomysły dotyczące

wspomnianej grupy substancji korzystając z aparatury dostępnej w laboratorium Uniwersytetu. Miałam też okazję pracować z wieloma różnymi grupami cieczy jonowych oraz poznać kilka nowych technik badawczych, od tych stosowanych do przygotowywania cieczy jonowych substancji do pomiarów, aż do zaawansowanych metod służących wyznaczaniu napięcia powierzchniowego i międzyfazowego (pendant drop), lepkości, przewodnictwa elektrolitycznego, równowagi ciecz - ciecz, ciecz - para (metodą dynamiczną). Zaznajomiłam się również z podstawami metod spektroskopowych do pomiarów właściwości cieczy jonowych (IR oraz UV-Vis). Wszystkie szkolenia i badania były możliwe dzięki mojemu uczestnictwu (nieformalnemu) w programie badawczym Niemieckiej Fundacji Badawczej (DFG SPP-1191). Niektóre prace pochodzące z tego okresu (**A14**, **A16**, **A18-A19**) zapoczątkowały cykl badań, który był podstawą do powstania *zbioru prac o spójnej tematyce* wykazanych jako osiągnięcie do postępowania habilitacyjnego. Niektóre z prac pochodzących z tego okresu, w szczególności te dotyczące syntezy i charakterystyki właściwości termodynamicznych paramagnetycznych cieczy jonowych o niskiej lepkości (**D5**, **A13**, **A15**) oraz wpływu wiązań wodorowych w cieczach jonowych na ich właściwości fizykochemiczne (**A17**) stały się dosyć popularne w środowisku badaczy zajmujących się podobną tematyką. Pracę **A13** opublikowaną w prestiżowym czasopiśmie wydawanym przez Niemieckie Towarzystwo Chemiczne *Angewandte Chemie, Int. Ed.* cytowano dotąd 40 razy (wg. WoS), a pracę **A17** w *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 64 razy (wg. WoS). Współpraca nawiązana podczas mojego pobytu w Rostocku i kontakty naukowe są aktywne do dzisiaj. W tym czasie byłam zaangażowana nie tylko w prace badawcze, ale również w pracę dydaktyczną, tj. prowadziłam zajęcia w ramach zajęć laboratoryjnych z podstawowej oraz zaawansowanej Chemii Fizycznej oraz byłam nieformalnym opiekunem jednej pracy magisterskiej.

Po powrocie ze stażu post-doktorskiego w październiku 2011 kontynuuję pracę dydaktyczną i badawczą w *Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego* w obszarze właściwości fizykochemicznych dostępnych komercyjnie oraz nowo zsyntetyzowanych cieczy jonowych. Moje obecne prace dotyczą substancji w stanie czystym i w mieszaninach binarnych. Szczególną uwagę poświęcam właściwościom substancji, które mogą znaleźć zastosowania praktyczne. Prowadzę nie tylko samodzielne wątki badawcze, ale angażuję się również we wspólne prace z pracownikami *Zakładu Chemii Fizycznej* (**A22** oraz **A27**). Uczestniczę obecnie w przygotowaniu i opracowaniu materiałów do artykułu w czasopiśmie *Chemical Review* zatytułowanym „Speed of sound, applications and structure-property relationship of room temperature ionic liquids”, którego projekt zainicjowany przed dr hab. Marzeną Dzidę

uzyskał akceptację edytora na jesieni 2013 roku z terminem złożenia pracy w listopadzie 2015 r.

W grudniu 2013 rozpoczęłam również współpracę naukową z dr Joanną Feder-Kubis z *Zakładu Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej* i od tego czasu jestem wykonawcą w projekcie naukowym NCN - Sonata 5 zatytułowanym „Synteza i właściwości fizykochemiczne nowych chiralnych cieczy jonowych bazujących na komponentach naturalnych” (DEC-2013/09/D/ST5/03904). Jestem odpowiedzialna za charakterystykę właściwości fizykochemicznych licznej grupy nowo zsyntetyzowanych substancji. Badane substancje mają charakter protyczny lub aprotyczny i zawierają naturalny chiralny składnik (mentol, fenchol lub borneol) oraz aniony: ibuprofenowy, salicylanowy i mleczanowy. W niniejszym projekcie zajmuję się również:

- wsparciem procesu oczyszczania cieczy jonowych tak, aby parametry próbek tej samej substancji pochodzącej z różnych syntez były powtarzalne, a także przygotowaniem próbek do pomiarów;
- przygotowaniem w miarę pełnej charakterystyki właściwości fizykochemicznych substancji (gęstości, lepkości, napięcia powierzchniowego, mieszalności lub rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach molekularnych, kątów zwilżania na wybranych powierzchniach, przewodnictwa elektrolitycznego) w szerokim zakresie temperatur;
- poszukiwaniem związku pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a budową cieczy jonowych;
- badaniami aktywności powierzchniowej cieczy jonowych w roztworach;
- badaniami właściwości powierzchniowych i wolumetrycznych rozcieńczonych roztworów cieczy jonowych w wybranych rozpuszczalnikach;
- badaniami w celu wyjaśnienia, jak stosunek stechiometryczny zasada:kwasy w przypadku protycznych cieczy jonowych (otrzymanych z reakcji zasady z kwasem) wpływa na właściwości fizykochemiczne tych układów.

Część wyników tych prac (dotyczących głównie czystych substancji) będzie prezentowana na konferencjach 16th Tetrahedron Symposium Challenges in Bioorganic & Organic Chemistry 2015 w Berlinie (16-19 czerwca) oraz Joint EMLG/JMLG Annual Meeting 2015 w Rostocku w Niemczech (6-10 września). Pozostałe rezultaty są przygotowywane do publikacji.

### ***Współpraca i kontakty naukowe***

- a) Od 2008 roku współpracuję z profesorem dr. Sergeyem Verevkinem z *Uniwersytetu w Rostocku* (Zakład Chemii Fizycznej) - artykuły **A13, A17, A20, D5**;
- b) Dzięki konsultacjom z profesorem dr. hab. inż. Tadeuszem Hofmanem z Zakładu Chemii Fizycznej *Politechniki Warszawskiej* powstała praca **A10**;
- c) Od wielu lat utrzymuję kontakty naukowe z profesorem dr. Andreasem Heintzem (Zakład Chemii Fizycznej) – prace **A13-A16, A.18 -A19, A.21, A.24** oraz z dr. inż. Javidem Safarovem z *Uniwersytetu w Rostocku* (Katedra Termodynamiki Technicznej) – prace **A18, A21** oraz **A26**;
- d) Od 2014 roku rozpoczęłam współpracę z dr inż. Magdaleną Bendową z *Czeskiej Akademii Nauk* w Pradze – przygotowana do publikacji jest wspólna praca poświęcona możliwie szerokiej charakterystyce właściwości fizykochemicznych (lepkości, napięciu powierzchniowemu, gęstości i przewodnictwu elektrolitycznemu) szeregu chiralnych cieczy jonowych z komponentem terpenowym bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-[(1R,2S,5R)-(-) mentoksymetylo]imidazoliowych;
- e) Z dr Joanną Feder-Kubis z *Politechniki Wrocławskiej* (Zakład Inżynierii Chemicznej) – współpracuję w ramach wymienionego wyżej projektu badawczego, jak również w obszarze innych projektów, w których uczestniczy dr Kubis – kilka prac poświęconych charakterystyce fizykochemicznej chiralnych cieczy jonowych jest w przygotowaniu, w tym na ukończeniu charakterystyka właściwości cieczy jonowych ze słodkim anionem sacharynianowym;
- f) Dzięki współpracy z grupą profesora dr. Ralfa Ludwiga z *Uniwersytetu w Rostocku* (Zakład Chemii Fizycznej) powstała praca **A17**; obecnie wspólne prace związane są z badaniami uzupełniającymi w projekcie naukowym, w którym jestem wykonawcą. Są to pomiary spektroskopowe (IR, NMR) oraz obliczenia teoretyczne dla protycznych chiralnych cieczy jonowych o różnym stosunku zasada:kwasy.

### ***Lista wszystkich publikacji***

**A1.** S. Ernst\*, M. Gepert, R. Manikowski, Apparent Molar Compressibilities of Aqueous Solutions of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> and CuCl<sub>2</sub> from 288.15 K to 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 1199-1203. (IF = 1.081)

**A2.** S. Ernst\*, M. Gepert, R. Manikowski, Measurements of the Speed of Sound and Density of Aqueous Solutions of the First-Row Transitions-Metal Halides. 3. Apparent Molar

Compressibilities and Volumes of Aqueous  $\text{CoI}_2$  and  $\text{NiI}_2$  within the Temperature Range 291.15 K to 297.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45, 1064 -1068. (IF = 0.988)

**A3.** M. Gepert\*, S. Ernst, Interpretation of the Excess Molar Volumes and Excess Molar Compressions of Pentan-1-ol + Octan-1-ol Mixture on the Basis of the Homomorph Concept, *J. Solution Chem.* 2003, 32, 831-852. (IF = 1.228)

**A4.** M. Gepert\*, E. Zorębski, A. Leszczyńska, Is Flory's model the best tool for studying the thermodynamic properties of any kind of binary mixtures? A critical study of selected binary systems of hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibr.* 2005, 233, 157-169. (IF = 1.857)

**A5.** M. Gepert\*, B. Stachowska, Experimental and theoretical description of binary mixtures containing monohydric alcohols, *J. Solution Chem.* 2006, 35, 425-454. (IF = 1.026)

**A6.** M. Gepert\*, A. Moskaluk, Acoustic and thermodynamic investigations of aqueous solutions of some carbohydrates, *J. Phys. IV France* 2006, 137, 209-212. (IF = 0.351)

**A7.** E. Zorębski\*, M. Zorębski, M. Gepert, Ultrasonics absorption measurements by means of a megahertz – range measuring set, *J. Phys. IV France* 2006, 137, 231-235. (IF = 0.351)

**A8.** M. Gepert\*, B. Hachuła, Thermodynamic properties of binary mixtures of two alcohols. An application of the SERAS model to the description of very small excess molar functions, *J. Mol. Liq.* 2007, 135, 196-206. (IF = 0.982)

**A9.** M. Geppert - Rybczyńska\*, B. Hachuła, M. Bucek, Theoretical description of excess molar functions in case of very small excess values. Investigation of excess molar volumes of propan-2-ol + alkanol mixtures, *J. Solution Chem.* 2008, 37, 1747-1773. (IF = 1.241)

**A10.** M. Geppert - Rybczyńska\*, T. Hofman, In Quest of the Best Theoretical Description of Excess Molar Functions of Binary Mixtures of Alcohols, *Acta Phys. Pol. A* 2008, 114, 91- 96. (IF = 0.321)

**A11.** E. Zorębski\*, M. Geppert - Rybczyńska, B. Maciej, Densities, Speeds of Sound, and Isentropic Compressibilities for Binary Mixtures of 2-Ethyl-1-hexanol with 1-Pentanol, 1-Heptanol, or 1-Nonanol at the Temperature 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 1025-1029. (IF = 2.089)

**A12.** E. Zorębski\*, M. Geppert - Rybczyńska, Thermodynamic and transport properties of (1-Butanol + 1,4-Butanediol) at temperatures from (298.15 to 318.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 2010, 42, 409-418. (IF = 2.794)

**A13.** T. Peppel, M. Köckerling\*, M. Geppert - Rybczyńska, R.V. Ralys, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, A. Heintz\*, Low-Viscosity Paramagnetic Ionic Liquids with Doubly Charged  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  Ions, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010, 49, 7116-7119. (IF = 12.73)

**A14. H1.** M. Geppert - Rybczyńska\*, A. Heintz, J.K. Lehmann, A. Golus, Volumetric properties of binary mixtures containing ionic liquids and some aprotic solvents, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 4114-4120. (IF = 1.693)

**A15.** M. Geppert - Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, T. Peppel, M. Köckerling, A. Heintz, Studies of physicochemical and thermodynamic properties of the paramagnetic 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] and (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>], *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5534-5538. (IF = 2.089)

**A16. H2.** M. Geppert-Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, A. Heintz\*, Surface tensions and the Gibbs excess surface concentration of binary mixtures of the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with Tetrahydrofuran and Acetonitrile, *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 1443-1448. (IF = 1.693)

**A17.** K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert - Rybczyńska, D.H. Zaitsau, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, M. Köckerling\*, R. Ludwig\*, The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 14064-14075. (IF = 3.412)

**A18. H3.** J. Safarov, M. Geppert-Rybczyńska\*, E. Hassel, A. Heintz\*, Vapor Pressures and Activity Coefficients of Binary Mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with Acetonitrile and Tetrahydrofuran, *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 47, 56-61. (IF = 2.297)

**A19. H4.** M. Geppert - Rybczyńska\*, A. Knorr, J.K. Lehmann, A. Heintz, Liquid phase behavior of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with 1-butanol or hexan-1-ol. Measurements of coexistence curves, density, and interfacial tension, *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 1923-1927. (IF = 2.004)

**A20.** S.P. Verevkin\*, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, R.V. Ralys, Ch. Schick, M. Geppert-Rybczyńska, S. Jayaraman. E.J. Maginn, Benchmark values: thermochemistry of the ionic liquid [C<sub>4</sub>Py][Cl], *Aust. J. Chem.* 2012, 65, 1487-1490. (IF = 2.342)

**A21. H5.** M. Geppert - Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, J. Safarov, A. Heintz, Thermodynamic surface properties of [BMIm][NTf<sub>2</sub>] or [EMIm][NTf<sub>2</sub>] binary mixtures with Tetrahydrofuran, Acetonitrile or Dimethylsulfoxide, *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 62, 104-110. (IF = 2.423)

**A22.** M. Dzida\*, M. Chorążewski, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Żarska, B. Czech, Speed of Sound and Adiabatic Compressibility of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide under Pressures up to 100 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58, 1571-1576. (IF = 2.045)

**A23. H6.** E. Zorębski, M. Geppert - Rybczyńska\*, M. Zorębski, Acoustics as a tool for better characterization of ionic liquids. A comparative study of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide room temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 3867-3876. (IF = 3.696)

**A24. H7.** M. Geppert - Rybczyńska\*, J.K. Lehmann, A. Heintz, Physicochemical properties of two 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquids and of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with methanol or acetonitrile, *J. Chem. Thermodyn.* 2014, 71, 171-181. (IF = 2.423)

**A25. H8.** M. Geppert - Rybczyńska\*, M. Sitarek, Acoustic and volumetric properties of binary mixtures of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide with acetonitrile and tetrahydrofuran, *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 1213-1224; doi: dx.doi.org/10.1021/je400781b. (IF = 2.045)

**A26.** J. Safarov\*, M. Geppert - Rybczyńska\*, I. Kul, E. Hassel, Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate in a wide range of temperatures and pressures, *Fluid Phase Equilib.* 2014, 383, 144-155. (IF = 2.241)

**A27.** J. Skowronek, M. Geppert - Rybczyńska\*, J. Jacquemin, P. Goodrich, J. Alvarez Vicente, M. Chorążewski, S. Jęzak, M. Zorębski, E. Zorębski, M. Żarska, W. Kaca, P. Berdyczko, M. Dzida, Acoustic and Volumetric Properties of Diluted Solutions of Water in Ionic Liquids, *J. Solution Chem.* 2015, 44, 824-837. (IF = 1.083)

**A28. H9.** M. Musiał, E. Zorębski, M. Geppert - Rybczyńska\*, Is there any sense to investigate volumetric and acoustic properties of more binary mixtures containing Ionic Liquids? *J. Chem. Thermodyn.* 2015, 87, 147-161; doi:10.1016/j.jct.2015.03.010. (IF = 2.423)

**D1.** M. Gepert, R. Manikowski, S. Ernst\*: Wpływ hydratacji na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w roztworach wodnych  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  i  $\text{NiCl}_2$ , *Akustyka Molekularna i Kwantowa, Molecular & Quantum Acoustics* 1998, 19, 83-89. (IF = 0)

**D2.** M. Gepert\*, S. Ernst, Acoustic properties of pure alcohols and binary mixtures containing alcohols, *Akustyka Molekularna i Kwantowa, Molecular & Quantum Acoustics* 2001, 22, 77-84. (IF = 0)

**D3.** M. Gepert\*, S. Ernst, Properties of Binary Mixtures of Alcohols Interpreted Using the Homomorph Concept, *Fortschritte der Akustik DAGA* 2002, 704-705. (IF = 0)

**D4.** M. Gepert\*, A. Moskaluk, Acoustic and thermodynamic investigations of aqueous solutions of some carbohydrates, *Molecular & Quantum Acoustics* 2007, 28, 95-100 (IF = 0)

**D5.** T. Peppel, M. Köckerling\*, M. Geppert - Rybczyńska, R.V. Ralys, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, A. Heintz\*, Niedrigviskose paramagnetische Ionische Flüssigkeiten mit zweifach negativ geladenen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]^{2-}$  Ionen, *Angew. Chemie* 2010, 122, 7270-7274. (IF = 0)

\*autor/autorzy do korespondencji

### **Przyszłe plany badawcze**

W ramach współpracy z *Uniwersytetem w Rostocku* oraz projektu naukowego (trwającego do końca 2016 roku) chciałabym realizować zadania dotyczące badań fizykochemicznych chiralnych cieczy jonowych. Szczególną uwagę chciałabym zwrócić na właściwości transportowe (lepkość i przewodnictwo elektrolityczne) tych związków dla określenia tzw. jonowości oraz na badania spektroskopii w zakresie podczerwieni i NMR. Problem ten jest

niezwykle istotny w przypadku protycznych cieczy jonowych, które można rozpatrywać jako układy zasada:kwasy, a w których stopień przeniesienia protonu nie jest z góry określony.

Interesujące dla mnie są również badania właściwości powierzchniowych wymienionych powyżej cieczy jonowych, w szczególności w powiązaniu z ich wykazaną już aktywnością biologiczną wobec bakterii i grzybów niszczących drewno.

Jako, że ciecze jonowe bardzo dobrze zwilżają niektóre powierzchnie chciałabym również podjąć systematyczne badania kątów zwilżania różnych typów cieczy na wybranych powierzchniach, w tym na metalach (w sytuacji jeśli dana ciecz mogłaby stanowić warstwę ochronną metalu).

Poza badaniem właściwości substancji czystych przewiduję również badania aktywności powierzchniowej cieczy jonowych i innych substancji w roztworach wodnych i niewodnych. Moje plany obejmują również aplikowanie o wsparcie finansowe dla rozwinięcia prowadzonych badań właściwości powierzchniowych oraz właściwości reologicznych czystych substancji i roztworów.

### ***Krótkie podsumowanie***

| Lp. | Wykaz osiągnięć                                          | Przed<br>doktoratem | Po doktoracie | Łącznie   |
|-----|----------------------------------------------------------|---------------------|---------------|-----------|
| 1.  | Prace znajdujące się w bazie<br>Journal Citation Reports | 2                   | 26            | 28        |
| 2.  | Inne prace                                               | 2                   | 3             | 5         |
| 3.  | Formalny udział w projektach<br>badawczych               | 0                   | 1             | 1         |
| 4.  | Liczba cytowań z/bez<br>autocytowań (WoS)                | 6                   | 282/237       | 288/243   |
| 5.  | Liczba cytowań średnio na pracę<br>(WoS)                 | 3                   | 10.44/8.78    | 9.93/8.38 |
| 6.  | Impact Factor prac (WoS)                                 | 2.069               | 58.879        | 60.948    |
| 7.  | Liczba punktów MNiSW                                     | 48                  | 697           | 745       |
| 8.  | Index Hirsha (WoS)                                       | 1                   | 9             | 9         |

*Monika Giepert-Rybczyńska*