

Paulina Papis

Pracownia Radiochemii

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

Liquid phase behavior of tetrafluoroborate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with dihydroxy alcohols. Effect of deuterium substitution.

Tytuł w języku polskim: ***„Równowagi fazowe ciecz- ciecz tetrafluoroboranowych i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowych cieczy jonowych z alkoholami diwodorotlenowymi. Efekt podstawienia izotopowego.”***

Promotor: prof. dr hab. Jerzy Szydłowski

Ciecze jonowe stanowią bardzo interesującą klasę związków chemicznych, dzięki swoim właściwościom takim jak niska prężność par, szerokie okno elektrochemiczne, wysoka stabilność termiczna, szeroka gama rozpuszczanych związków oraz szeroki zakres występowania w stanie ciekłym. Zastosowanie cieczy jonowych w różnych procesach technologicznych wymaga znajomości podstawowych właściwości fizykochemicznych.

Głównym celem pracy doktorskiej było wyznaczenie równowag fazowych ciecz- ciecz w układach dwuskładnikowych oraz zbadanie wpływu podstawienia izotopowego H/D na mieszalność cieczy jonowych z diolami. Zaobserwowano wpływ różnych czynników na mieszalność m. in.: rodzaj kationu oraz anionu cieczy jonowej, długość łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, wzajemne położenie grup hydroksylowych w diolu, długość łańcucha alkilowego alkoholu. Ponadto zastąpienie jednej grupy hydroksylowej aminową znacząco wpływa na mieszalność. Obliczono parametry krytyczne za pomocą równania skalującego stanu. Wyniki eksperymentalne skorelowano również równaniem NRTL. Znaczną część pracy poświęcono badaniom nad cieczami jonowymi opartymi na kationie amoniowym i anionie bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym. Dla cieczy tych wyznaczono nie tylko diagramy fazowe, ale także współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz zmierzono wartości gęstości i lepkości dla wybranych układów.

W niniejszej pracy wyznaczono 66 diagramów fazowych. W eksperymencie wykorzystano następujące cieczy jonowe: [Emim][BF₄], [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄], [Omim][BF₄], [Bmim][PF₆], [Omim][PF₆], [P₆₆₆₁₄][BF₄], [N₁₁₁₄][NTf₂], [N₂₁₁₄][NTf₂], [N₂₁₁₂₀₁][NTf₂], [N_{21130H}][NTf₂] [N_{11120H}][NTf₂] [N_{11420H}][NTf₂] oraz odpowiednie alkohole: etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,5-diol, heksano-1,2-diol, etano-1,2-diol-d₂, etano-1,2-diol-d₄, etano-1,2-diol-d₆, butano-1,2-diol-d₂, heksano-1,2-diol-d₂ oraz 2-aminoetanol i 3-aminopropan-1-ol.

Wszystkie wyznaczone diagramy fazowe charakteryzują się górną krytyczną temperaturą mieszalności (UCST). W przypadku imidazoliowych cieczy jonowych: [Emim][BF₄] oraz [Bmim][BF₄] wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego 1,2-dioli wzrasta wartość górnej krytycznej temperatury mieszalności. Tendencja ta ulega zmianie w miarę wydłużania łańcucha alkilowego cieczy jonowej od [Bmim][BF₄] do [Omim][BF₄]. We wszystkich zbadanych przypadkach lepszą mieszalność wykazują układy z 1,2-diolami niż z odpowiednimi 1,ω-diolami. Zbadano również wpływ położenia grup hydroksylowych w butanodiolu na mieszalność z różnymi cieczami jonowymi. We wszystkich przypadkach najgorszą mieszalność zaobserwowano dla butano-1,4-dioli. Wzrost odległości pomiędzy grupami hydroksylowymi diolu pogarsza mieszalność. Otrzymane wyniki wykazują wyraźną korelację górnej krytycznej temperatury mieszalności z polarnością dioli.

Dla fosfoniowej cieczy jonowej [P₆₆₆₁₄][BF₄] zaobserwowano odwrotną tendencję. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego 1,2-dioli mieszalność się poprawia. Niestety dla układów z etano-1,2-diolem oraz heksano-1,2-diolem nie udało się zaobserwować punktu zmętnienia ze względu na zbyt wysoką lub zbyt niską temperaturę przejścia fazowego.

W przypadku amoniowych cieczy jonowych najgorszą mieszalność z 1,2-diolami zaobserwowano dla układów zawierających etano-1,2-diol oraz heksano-1,2-diol. Podobnie jak w przypadku cieczy imidazoliowych lepiej mieszalne są amoniowe cieczy jonowe z 1,2-diolami niż z odpowiednimi 1,ω-diolami. Wydłużając łańcuch alkilowy w kationie [N₁₁₁₄]⁺ → [N₂₁₁₄]⁺ odnotowano różnice w górnej krytycznej temperaturze mieszalności dla krótkich 1,2-dioli. Gorzej mieszalna jest ciecz z dłuższym łańcuchem alkilowym. Natomiast dla heksano-1,2-dioli różnica ta jest praktycznie niezauważalna. Zamiana grupy n-butylowej na n-hydroksopropylową lub metoxyetylową w cieczy jonowej poprawia mieszalność z pentano-1,2-diolem, pentano-1,5-diolem oraz hexano-1,2-diolem. Najlepiej mieszalne są cieczy jonowe z grupą hydroksylową, a najgorzej z grupą alkilową. Odwrotną zależność zaobserwowano dla cieczy jonowych [N₁₁₁₄][NTf₂] oraz [N₂₁₁₂₀₁][NTf₂] z 3-aminopropan-1-olem. Wyższą górną krytyczną temperaturę mieszalności przedstawia układ z [N₂₁₁₂₀₁][NTf₂]. Poza tym diagram fazowy jest przesunięty w stronę wyższych zawartości cieczy jonowej.

Wpływ podstawienia izotopowego H/D na mieszalność cieczy jonowych z diolami zbadano dla imidazoliowych cieczy jonowych z anionem heksafluorofosforanowym oraz z tetrafluoroboranowym. We wszystkich przypadkach podstawienie wodoru deuterem w alkoholu poprawia mieszalność z odpowiednią cieczą jonową. Ciekawą relację

zaobserwowano dla [Bmim][PF₆] i [Omim][PF₆] z etano-1,2-diolem deuterowanym w różnych pozycjach: etano-1,2-diol-d₂- deuterowany w grupach hydroksylowych, etano-1,2-diol-d₄-deuterowany w grupach alkilowych oraz etano-1,2-diol-d₆- deuterowany zarówno w grupach hydroksylowych jak i alkilowych. Największy efekt izotopowy mieszalności zaobserwowano dla etano-1,2-diolu-d₂, natomiast najmniejszy dla etano-1,2-diolu-d₄. Z otrzymanych danych widoczny jest również wpływ długości łańcucha alkilowego kationu cieczy jonowej na wielkość efektu izotopowego.

Kolejnym etapem pracy było wyznaczenie współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim dla związków organicznych oraz wody w cieczy jonowej [N_{1112OH}][NTf₂] metodą chromatografii gazowo- cieczowej w sześciu temperaturach (318.15-368.15)K z wyjątkiem dioli, dla których eksperyment prowadzono w zakresie temperatur (388.15-418.15)K. Największą wartość współczynnika aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim otrzymano dla dekanu w temp. 318.15K, a najmniejszą dla pirydyny w tej samej temperaturze. Z danych eksperymentalnych obliczono nadmiarowe funkcje termodynamiczne oraz współczynnik podziału badanego związku pomiędzy fazę ciekłą a gazową, selektywność oraz wydajność w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

W eksperymencie wyznaczono również wartości gęstości oraz lepkości dla sześciu układów:

- [N_{1112OH}][NTf₂] z propano-1,2-diolem, propano-1,3-diolem, propano-1,5-diolem
- [N₁₁₁₄][NTf₂] z propano-1,2-diolem, butano-1,2-diolem oraz z butano-2,3-diolem

Większe wartości gęstości i lepkości zaobserwowano dla cieczy [N_{1112OH}][NTf₂]. Na wartość gęstości i lepkości wpływa również długość łańcucha alkilowego diolu. W przypadku pomiarów fizykochemicznych bardzo ważna jest czystość odczynników. Nawet małe ilości wody w badanych układach drastycznie zmieniają wartości gęstości czy lepkości. Zbadane układy przedstawiają dodatnie wartości nadmiarowych objętości molowych oraz ujemne odchylenia lepkości od addytywności.