

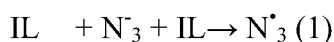
**BADANIE METODĄ RADIOLIZY IMPULSOWEJ REAKCJI RODNIKÓW  $N_3^\bullet$  I  $N_6^\bullet$   
W CIECZY JONOWEJ N,N-BIS (TRIFLUOROMETYLOSULFONYLO)IMIDZIE  
METYLOTRIBUTYLOAMONIOWYM  $R_4NNTf_2$**

**Małgorzata Nyga, Rafał Kocia, Tomasz Szreder, Jan Grodkowski,  
Jacek Mirkowski**

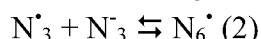
*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Zakład Naukowy – Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych,  
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, m.nyga@ichtj.waw.pl*

Ciecze jonowe (ionic liquids, IL) mogą przyczynić się do rozwiązania wielu problemów technologicznych. Ich właściwości takie jak niska prężność par, niepalność i możliwość ponownego wykorzystania czyni je bardzo atrakcyjnymi jako alternatywa dla klasycznych rozpuszczalników. Poznanie mechanizmów procesów jonorodnikowych to dodatkowa charakterystyka tego nowego środowiska reakcji, a specyficzne cechy tych układów, polarność, zależne od typu jonów własności solwatacyjno koordynacyjne, niska lepkość, pozwalają także na lepsze poznanie samego mechanizmu procesów.

Celem pracy było zbadanie mechanizmu powstawania i kinetyczna charakterystyka rodnika  $N_6^\bullet$  w cieczy jonowej N,N bistrifluorometylosulfonylo imidzie metylotributyloamoniowym  $R_4NNTf_2$ . Tworzenie  $N_6^\bullet$  badano metodą radiolizy impulsowej. W wyniku jonizacji w ciecz jonowej powstaje dziura (IL<sup>+</sup>), która może być zlokalizowana zarówno na kationie jak i anionie oraz elektron termiczny, który w wyniku dalszych przemian przechodzi w elektron presolwatowany a następnie solwatowany. W wyniku rekombinacji dziury i anionu azydkowego  $N_3^-$  powstaje rodnik azydkowy  $N_3^\bullet$  (1)



$N_3^\bullet$  jest doskonałym selektywnym utleniaczem z potencjałem  $E(N_3^\bullet / N_3^-) = 1,33 \text{ V}$ . [1]. W układzie  $N_3^-$  pozostaje w równowadze z  $N_6^\bullet$  zgodnie ze schematem reakcji (2)



W roztworze wodnym rodnik  $N_6^\bullet$  posiada pasmo absorpcji z maksimum przy  $\lambda = 650 \text{ nm}$  i molowym współczynnikiem absorpcji  $8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . [2] Podobne pasmo absorpcji z  $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$  obserwowano w cieczy jonowej (BMIM +  $N_3^-$ ). [3] W naszych badaniach obserwowane przez nas w czystej  $R_4NNTf_2$  pasmo absorpcji z  $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$  również zostało przypisane rodnikowi  $N_6^\bullet$ . Maksimum absorpcji wykazuje silne przesunięcie w stronę podczerwieni ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) w stosunku do roztworu wodnego. Stała równowagi dla reakcji (2) w wodzie wynosi  $0,33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [4] w acetonitrylu  $200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . [5] Wyznaczona przez nas stała równowagi  $K_{2/2}$  (2) w  $R_4NNTf_2$  wynosi  $6 \pm 2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

[1] Alfassi Z.B.; Harriman. A.; Huie.R.E.; Mosseri.s.; Neta.P.; *J.Phys. Chem*, **1987**, *91*, 2120.

[2] Alfassi Z. B.; Prutz W.A.; Schuler R. H. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 1198.

[3] Michalski R.; Sikora J.; Adamus J.; Marcinek A.; *J.Phys.Chem. A*, **2010**, *114*, 861.

[4] Butler, J.; Land, E.J.; Swallow, A.J.; Prutz, W.; *Radiat. Phys. Chem.*, **1984**, *23*, 265.

[5] Workentin.M.S; Wagner,B.D; Negri,F.; Zgierski,M,Z.; Luszytk,J.; Siebrand,W.; Wayner D,M.; *J.Phys.Chem.*, **1995**, *99*, 94.