



Magnetyczne ciecze jonowe – właściwości i zastosowanie (cz. I)

Aleksandra Kozarska

Ciecze jonowe o właściwościach magnetycznych (MIL) składają się z organicznych lub nieorganicznych paramagnetycznych jonów i charakteryzują się wysoką czułością na pole magnetyczne, często wykazując aktywność fluorescencyjną. Najczęściej ciecze jonowe swoje paramagnetyczne właściwości zawdzięczają obecności w strukturze anionów kompleksów metali przejściowych i lantanowców. Dokładne zaprojektowanie struktury MIL pozwala na wytworzenie specyficznych fizykochemicznych właściwości: wysokiego momentu magnetycznego, zwiększonej hydrofobowości, zdolności do solwatacji szerokiego zakresu cząsteczek. MIL znalazły szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach: w procesach katalizy, syntezy nanomateriałów, ekstrakcji, rozpuszczania celulozy, magnetycznej separacji, adsorpcji gazowej, pomiarach gęstości i remediacji środowiska.

Wprowadzenie

Ciecze jonowe (IL) to określenie stopionych soli, których temperatury topnienia są niższe od 100°C. Zazwyczaj składają się z organicznych kationów i organicznych/nieorganicznych anionów. Posiadają wiele korzystnych właściwości fizykochemicznych, w tym nieznaną prężność pary wodnej w temperaturze otoczenia, wysoką stabilność termiczną, szeroki zakres stabilności elektrochemicznej (tzw. okno elektrochemiczne), solwatację podlegającą regulacji. Dzięki łatwemu wymiennym i konfiguracjom kationom i anionom, szacuje się możliwość wytworzenia 10^{18} kombinacji cieczy jonowych. Początkowo ciecze jonowe znalazły zastosowanie w elektrochemii, procesach katalizy i organicznych syntezach, później korzystne właściwości i chemiczna struktura cieczy jonowych doprowadziły do ich wprowadzenia w dziedzinę chemii analitycznej [1].

W ostatnim czasie obiektem zintensyfikowanego zainteresowania stały się ciecze jonowe o właściwościach magnetycznych (MILs, tzw. „magnetic ionic liquids”). Te rozpuszczalniki magnetyczne wytwarza się przez wprowadzenie komponentu paramagnetycznego w strukturę anionu lub kationu cieczy jonowej. Magnetyczne ciecze jonowe, często posiadające jony metalu przejściowego lub lantanowca, charakteryzują się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi do konwencjonalnych cieczy jonowych, przy czym dodatkowo silnie reagują na zewnętrzne pole magnetyczne. Paramagnetyczne właściwości magnetycznej cieczy jonowej tetrachlorożelazianu (III) (anion) 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (kation) ([BMIM⁺][FeCl₄⁻]) zostały potwierdzone przez Hayashi i współpracowników z wykorzystaniem magnetometru (SQUID). Podobnie wykazano

paramagnetyczne właściwości cieczy jonowych, zawierających metale przejściowe, tj. mangan i kobalt. Metale ziem rzadkich, w tym neodym, gadolin, dysproz, są również wprowadzane do magnetycznych cieczy jonowych, skutkując wytworzeniem materiału luminescencyjnego o znacząco wyższych momentach magnetycznych [1].

Właściwości fizykochemiczne MIL

W tabeli 1 przedstawiono najczęściej stosowane kationy wykorzystywane w syntezie MIL. Oprócz szeroko używanych kationów 1-etylo-3-metyloimidazoliowych [EMIM⁺], 1-butylo-metyloimidazoliowych [BMIM⁺] i kationów imidazoliowych opartych na dłuższych łańcuchach alkilowych, powszechne są również sole z jonami triheksylo(tetradecylo)fosfoniowymi [P⁺_{6,6,6,14}], choliny i Aliquat 336. Kationy te są często wy-

korzystywane z uwagi na ich łatwą dostępność i przystępną cenę [2].

Aktualnie następuje wzrost zainteresowania kationami z grupami funkcjonalizowanymi, przykładowo pirymidyny, amonu, pirolidyny czy łańcuchami związków powierzchniowo-czynnych [2].

Spośród anionów (Tabela 2.) początkowo największym zainteresowaniem cieszyły się sole oparte na [FeCl₄⁻] z uwagi na obfitość i niski koszt żelaza. Uzyskano również magnetyczne ciecze jonowe poprzez zintegrowanie Fe, Co, Mn lub Gd z kationem [P⁺_{6,6,6,14}] lub też z kationami tetraalkilofosfoniowymi czy alkilometyloimidazoliowymi. Ostatnio syntetyzuje się MIL oparte na występowaniu pierwiastków ziem rzadkich (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Yb i Dy) [2].

Gęstość

Określono gęstość [BMIM⁺][FeCl₄⁻], tetrachlorożelazianu



Tabela 1. Kationy najczęściej występujące w magnetycznych cieczach jonowych (MIL) [2, 3]

| Nazwa kationu MIL | Wzór strukturalny kationu MIL |
|---|-------------------------------|
| Kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy [EMIM ⁺] | |
| Kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM ⁺] | |
| Kation triheksylo (tetradecylo) fosfoniowy [P ⁺ _{6,6,6,14}] | |
| Kation choliny | |
| Kation chlorku trialkilo (C ₈ :C ₁₀ = 2:1) metyloamoniowego [Aliquat 336] | |

1-heksylo-3-metyloimidazoliowego [HxMIM⁺][FeCl₄⁻] i tetrachlorożelazianu 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego [OMIM⁺][FeCl₄⁻] w zakresie 1,3-1,38 g·cm⁻³. Ponadto przedziały przewidywanych gęstości w temperaturze 298 K dla kombinacji anionu [FeCl₄⁻] z kationami: 1-metylo-3-metyloimidazoliowym [MMIM⁺], [EMIM⁺], [BMIM⁺], [HxMIM⁺] i [OMIM⁺] kształtowały się na poziomie od 1,28 d 1,57 g·cm⁻³.

W powyższych pomiarach w celu oszacowania gęstości wykorzystano COSMO-RS, model termodynamiczny oparty na obliczeniach chemii kwantowej. Gęstości dla różnych kompleksów lantanowców [BMIM]_{x-3}[Ln(NCS)_x(H₂O)_y] (x=6-8; y=0-2), gdzie Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er i Yb, w temperaturze 294 K, kształtowały się w granicach od 1,29 do 1,53 g·cm⁻³. [P⁺66614]₂[CoCl₄²⁻], [P⁺66614]

Tabela 2. Aniony najczęściej występujące w magnetycznych cieczach jonowych (MIL) [2, 4]

| Nazwa anionu MIL | Wzór strukturalny anionu MIL |
|--|---|
| Anion tetrachlorożelazianowy [FeCl ₄ ⁻] | |
| Anion tetrachloromanganianowy [MnCl ₄ ²⁻] | |
| Anion tetrachlorokobaltanowy [CoCl ₄ ²⁻] | |
| Anion tetrachlorogadolini [GdCl ₆ ³⁻] | |
| [Ln(NCS) _x (H ₂ O) _y] (x=6-8; y=0-2; Ln=Y, La-Yb) | [Ln(NCS) _x (H ₂ O) _y] |

[FeCl₄⁻], [P⁺66614]₂[MnCl₄²⁻] i [P⁺66614]₃[GdCl₆³⁻] w zakresie temperatur 293,15 do 303,15 K charakteryzowały się wartościami od 1,012 do 0,943 g·cm⁻³. Większość magnetycznych cieczy jonowych ma większą gęstość od wody [2].

Podatność magnetyczna

Zdolność do precyzyjnego kontrolowania ruchu cieczy jonowej poprzez pole magnetyczne stanowi istotną przewagę tych materiałów w porównaniu z konwencjonalnymi cieczami jonowymi. Dzięki wprowadzeniu rozmaitych metali paramagnetycz-

nych w strukturę kationu lub anionu cieczy jonowych, podatność magnetyczna może być regulowana w zależności od wymaganych zastosowań. Wyższy moment magnetyczny rozpuszczalników MIL jest szczególnie korzystny w przypadku ich użycia do ekstrakcji analitycznej, w operacjach w dziedzinie urządzeń mikroprzepływowych, czujnikach opartych na wykorzystaniu magnesu i innych. Wcześniejsze badania magnetycznych cieczy jonowych skupiały się na przygotowaniu i ocenie właściwości magnetycznych MIL, zawierających Fe (III), włączając



w to najbardziej popularną sól [BMIM⁺][FeCl₄⁻], która charakteryzuje się efektywnym momentem magnetycznym (μ_{eff}) na poziomie 5,8 magnetonu Bohra (μ_B). W warunkach zmiennych długości łańcuchów alkilowych kationu imidazoliowego, Yoshida i współpracownicy zaobserwowali niewielką różnicę w podatności magnetycznej otrzymanych cieczy jonowych sparowanych z anionami [FeCl₄⁻] lub [FeBr₄⁻]. Natomiast magnetyczne ciecze jonowe o szerszym zakresie podatności magnetycznej uzyskano w kombinacji kationu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego z anionami, zawierającymi rozmaite metale (np. Mn (II), Co (II), Gd (III)). Magnetyczne ciecze jonowe oparte na Fe (III) i Mn (II) charakteryzują się podobną podatnością magnetyczną, podczas gdy wprowadzenie Co (II) przyczynia się do redukcji tych właściwości. Znacznie większą podatnością magnetyczną charakteryzuje się ciecz [P⁺₆₆₆₁₄₃][GdCl₆³⁻] z uwagi na obecność pojedynczego jonu metalu z grupy lantanowców w porównaniu do metali przejściowych. W związku z wysoką wartością μ_{eff} , związaną z występowaniem metali lantanowców, Mallick i współpracownicy przeprowadzili badania cieczy jonowej, zawierającej aniony tiocyjanianowe dysprozu Dy (III) o wzorze chemicznym [C₆MIN]_{5-x}[Dy(SCN)_{8-x}(H₂O)_x] (x=0-2). Uzyskano wartości μ_{eff} na tak wysokich poziomach jak 10,6 μ_B , dzięki aktywnemu magnetycznie anionowi o konfiguracji elektronowej 4f⁹. Bwambok i współpracownicy badali magnetyczne

ciecze jonowe z wprowadzonymi metalami przejściowymi i ziem rzadkich, tj. Fe (III), Mn (II), Gd (III), Ho (III) i Dy (III). W przypadku, gdy ten sam anion oparty na danym metalu połączony został z różnymi kationami, głównie [BMIM⁺], 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowym ([BDMIM⁺]), [Aliquat⁺] i estrem metylowym L-alaniny ([AlaC1⁺]), zaobserwowano różnicę w podatności magnetycznej (na jednostkę objętości MIL) [1]. Oprócz używania różnych metali, magnetyczne właściwości MIL mogą być regulowane poprzez zastosowanie komponentów wielokationowych z dwoma lub większą ilością anionów paramagnetycznych w strukturze chemicznej. Przeprowadzono syntezę cieczy jonowych dwukationowych imidazoliowych z dwoma anionami paramagnetycznymi [FeCl₃Br⁻]. W przypadku, gdy MIL posiadała pojedynczy anion paramagnetyczny uzyskano wartość μ_{eff} na poziomie 5,36 μ_B , natomiast przy dwukationowej cieczy jonowej z dwoma anionami [FeCl₃Br⁻] otrzymano wyższe μ_{eff} równe 8,75 μ_B . Wytworzono również trójkationową strukturę cieczy jonowych MIL w celu dalszego zwiększenia ich wartości magnetycznych. Poprzez wprowadzenie trzech anionów [FeCl₃Br⁻] w strukturę trójkationową imidazoliową osiągnięto wysoką wartość μ_{eff} na poziomie 11,56 μ_B . Powyższe komponenty oparte na zastosowaniu Fe (III) mogą stanowić tanią alternatywę dla metali ziem rzadkich, gdy za cel stawiane jest osiągnię-

cie wysokich wartości magnetycznych MIL [1].

W przeciwieństwie do magnetycznych cieczy jonowych, opartych na anionach magnetoaktywnych, właściwości paramagnetyczne mogą być również „wszczepione” w część kationowej struktury MIL. Przykładem magnetycznych cieczy jonowych z kationami paramagnetycznymi są ciecze ferrocenowe. Przeprowadzono syntezę cieczy jonowej butylooktametyloferrocenium bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imidu [BOMF⁺][NTf₂⁻], która zachowuje właściwości paramagnetyczne w temperaturze pomiędzy 2 a 330 K z wyższymi podatnościami magnetycznymi w niższych temperaturach. Niestety niestabilność kompleksów ferrocenowych w powietrzu, jak również wieloetapowy proces syntezy, wymagany do wytworzenia magnetycznych cieczy jonowych ferrocenowych, stanowią poważne utrudnienia w badaniach [1].

Przeprowadzano również syntezę magnetycznych cieczy jonowych imidazoliowych chelatujących żelazo (III), podczas których następuje połączenie grup funkcyjnych karboksylowych z częścią kationową cieczy jonowych, pełniąc funkcję ligandu dla Fe (III). Magnetyczne ciecze jonowe karboksylowe nie wykazują spektakularnych właściwości magnetycznych, a wartości μ_{eff} kształtują się w granicach od 3,56 do 4,71 μ_B . Poprzez wprowadzenie elementów paramagnetycznych w obręb kationu syntetyzowane mogą być MIL, zawierające aniony przeznaczone do wyspecyfi-

kowanych zadań, bez poświęcania ich właściwości magnetycznych [1].

Przeprowadzono syntezę MIL z wykorzystaniem Fe (III) N,N'-bis(acetyloaceton)-etylenodiaminy ([Fe(acacen)⁺]) jako składnikiem paramagnetycznym. W reakcji [Fe(acacen)(BIM)₂⁺][NTf₂⁻] z 1-butyloimidazolem (BIM) i AgNTf₂ otrzymano magnetyczną ciecz jonową [Fe(acacen)(BIM)₂⁺][NTf₂⁻], charakteryzującą się właściwościami paramagnetycznymi i efektem typu „spin crossover”. W temperaturze pokojowej MIL charakteryzowała się wartością μ_{eff} na poziomie 5,92 μ_B , lecz po zmniejszeniu temperatury poniżej 210 K, μ_{eff} uległa obniżeniu do 1,73 μ_B , wskazując na przejście z wysokiego do niskiego spinu. Wzrost temperatury do 310 K prowadził do uzyskania momentu magnetycznego pomiędzy stanem wysokiego i niskiego spinu ($\mu_{\text{eff}} = 3,06 \mu_B$). Oprócz wykorzystania metali przejściowych i metali lantanowców w celu wytworzenia magnetyzmu w objętości cieczy jonowej, jako paramagnetyczny materiał badane były również rodniki nitroksylowe. Różnorodne aniony [NTf₂⁻], [BF₄⁻] lub [BF₆⁻], pomimo znacznie słabszych właściwości paramagnetycznych w porównaniu do MIL, opartych na metalach, wprowadzane są również w ich strukturę w celu uzyskania powyższych cech [1].

Hydrofobowość

Choć wiele cieczy jonowych o właściwościach magnetycznych z powodzeniem zastosowano w niewodnych technikach opartych na wyko-



rzystaniu rozpuszczalnika, ich użycie w systemach wodnych jest ograniczone w związku z charakterem hydrofilowym i hydrolityczną niestabilnością związków paramagnetycznych. Magnetyczna separacja faz nie jest możliwa dla rozpuszczalników MIL, które wykazują całkowitą mieszalność z wodą. Skutkuje to brakiem efektywności zastosowań hydrofilowych MIL w aplikacjach wodnych. Badano separację faz $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ w roztworach wodnych. Przy stężeniach mniejszych niż 20% MIL ma miejsce całkowita mieszalność z MIL i nie obserwuje się separacji faz w polu magnetycznym o indukcji 1T. W celu wykorzystania właściwości paramagnetycznych MIL w próbkach wodnych, wytwarzane są właściwości hydrofobowe poprzez odpowiednie zaprojektowanie struktury MIL [1]. Obecne techniki obejmują generowanie hydrofobowych MIL poprzez funkcjonalizowanie kationów grupami hydrofobowymi lub wprowadzenie słabo koordynujących i stosunkowo hydrofobowych anionów (np. $[NTf_2^-]$) w strukturę MIL. Wytworzono MIL o właściwościach hydrofobowych poprzez sprzężenie wysoko alkilowanego kationu $[P^{+66614}]$ z szerokim zakresem anionów metali przejściowych oraz lanthanowców [1].

Stabilność termiczna

Stabilność termiczna materiałów używanych w chemii

analitycznej musi być brana pod uwagę przy wykorzystaniu technik wymagających zastosowania podwyższonej temperatury. Właściwie zaprojektowanie struktur cieczy jonowych o wysokiej stabilności termicznej umożliwia ich użycie jako faz stacjonarnych w gazowej chromatografii (GC), sorbentów w mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME) sprzężonej z GC, termicznie stabilnego rozcieńczalnika dla techniki headspace GC. Choć uzyskane temperatury rozkładu (T_d) dla MIL są zależne od szybkości grzania, składu gazowego i/lub odpowiadającego procentu ubytku masy, cechy strukturalne wpływające na termiczną stabilność, mogą być identyfikowane poprzez badanie i porównywanie wartości T_d [1].

Badano termiczną stabilność MIL imidazoliowych, tj. kationów 1-etylo-3-metyloimidazoliowych ($[EMIM^+]$), $[BMIM^+]$, 1-heksylo-3-metyloimidazoliowych ($[C_6MIM^+]$) z anionami $[FeCl_4^-]$ i $[FeBr_4^-]$ z wykorzystaniem skaningowej kolorymetrii różnicowej (DSC). Zarówno kationy, jak i aniony mają wpływ na stabilność termiczną MIL. Najwyższą stabilnością termiczną charakteryzowała się $[C_6MIM^+][FeCl_4^-]$ o wartości T_d 320°C, a najniższą stabilność T_d 260°C uzyskano dla $[EMIM^+][FeBr_4^-]$. Określono stopień rozkładu termicznego dla magnetycznych cieczy jonowych imidazoliowych z anionowymi kom-

pleksami izotiocyjanianowymi ziem rzadkich. Wartość T_d dla $[BMIM^+]_4[La(NCS)_7(H_2O)^{4-}]$ wyniosła 304°C, podczas gdy $[BMIM^+]_5[La(NCS)_8^{5-}]$ był stabilny do 349°C. Przeprowadzono badanie stabilności termicznej cieczy jonowych MIL, zawierających aniony metali ziem rzadkich i przejściowych z kationami $[Aliquat^+]$, $[BDMIM^+]$, $[BMIM^+]$ i $[AlaC1^+]$ z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej (TGA). Magnetyczne ciecze jonowe oparte na $[Aliquat^+]$ z anionami $[GdCl_6^{3-}]$, $[HoCl_6^{3-}]$ i $[HoBr_6^{3-}]$ charakteryzowały się 10% ubytkiem masy poniżej 200°C, natomiast $[Aliquat^+]_2[MnCl_4^{2-}]$ był termicznie stabilny do temperatury 248°C. Ciecze jonowe imidazoliowe posiadały najwyższą stabilność termiczną w zakresie od 280°C do 334°C. Dla $[BDMIM^+]_3[DyCl_6^{3-}]$ uzyskano najwyższą wartość T_d (334°C), a dla $[AlaC1^+]_3[DyCl_6^{3-}]$ najniższą na poziomie $T_d=159°C$, wskazując na silną zależność termicznej stabilności od rodzaju kationu [1].

Lepkość

Ciecze o dużej lepkości wyługane są w rozmaitych zastosowaniach, takich jak fazy stacjonarne w GC, podczas gdy niższa lepkość jest preferowana w celu ułatwienia mieszania czy przenoszenia masy w technikach ekstrakcyjnych. Badano zależności stopnia lepkości od długości bocznego łańcucha alkilowego dla różnych magnetycz-

nych cieczy jonowych imidazoliowych. Kationy $[EMIM^+]$, $[BMIM^+]$, $[C_6MIM^+]$ i $[C_8MIM^+]$ sprzężone z anionem $[FeCl_4^-]$ charakteryzują się lepkościami, odpowiednio 18, 34, 45 i 77 cP. $[BMIM^+][FeBr_4^-]$, $[C_6MIM^+][FeBr_4^-]$ i $[C_8MIM^+][FeBr_4^-]$ cechują się zwiększaniem lepkości wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego [1].

Odmiernym podejściem stosowanym w celu regulacji lepkości MIL jest mieszanie dwóch komponentów o różnych lepkościach. Dokonano pomiarów lepkości dwukationowych cieczy jonowych imidazoliowych. W temperaturze 75°C dikationowa ciecz z dwoma anionami $[FeCl_3Br^-]$ cechowała się lepkością 199 cP, natomiast ciecz z dwoma anionami hydrofobowymi $[AOT^-]$ posiadała lepkość na poziomie 7176 cP. Po zmieszanu wyżej wymienionych związków w stosunku równomolowym, wytworzono dwukationową ciecz MIL z anionami $[FeCl_3Br^-]$ i $[AOT^-]$ o wartości lepkości 1868 cP. Zaobserwowano również, że lepkość 1% mieszaniny $[Aliquat^+][FeCl_4^-]$ w $[Aliquat^+][Cl^-]$ jest uzależniona od siły przyłożonego pola magnetycznego. Wraz ze wzrostem pola magnetycznego z 0,47T do 1,8T następowało zmniejszenie lepkości mieszaniny $[Aliquat^+][FeCl_4^-]/[Aliquat^+][Cl^-]$ z 1240 cP do 1170 cP, podczas gdy lepkość czystej cieczy $[Aliquat^+][Cl^-]$ pozostawała bez zmian na poziomie 1330 cP [1].