



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

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.

Zastosowanie cieczy jonowych o właściwościach magnetycznych

Magnetyczne ciecze jonowe w technikach ekstrakcyjnych rozpuszczalnikiem i mikroekstrakcjach

Ekstrakcje z wykorzystaniem MIL w próbkach niewodnych

Ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE) jest techniką oparta na podziale substancji rozpuszczonej pomiędzy dwie niemieszające się fazy ciekłe w celu wyodrębnienia analitów, zazwyczaj ze złożonej matrycy. Chociaż konwencjonalne ciecze jonowe IL mogą stanowić alternatywę dla łatwopalnych i toksycznych organicznych rozpuszczalników stosowanych w klasycznej metodzie LLE, proces wciąż wymaga kroku odwirowania lub odparowania w celu wyizolowania fazy wzbogaconej analitami. Oprócz korzyści wynikających z właściwości konwencjonalnych IL (np. nieznaczna prężność par w temperaturze

pokoju), MIL charakteryzujące się właściwościami paramagnetycznymi, mogą być wykorzystywane do precyzyjnej kontroli lub/i odzysku rozpuszczalnika poprzez zastosowanie pola magnetycznego [1].

Jiang i współpracownicy zastosowali MIL tetrachlorożelazian (III) 1-masłowy kwasu 3-metyloimidazoliowego $[C_3H_6COOHMIM^+][FeCl_4^-]$ w celu oksydacyjnej ekstrakcji benzotiofenu (BT) z modelowej próbki oleju. Zaobserwowano 100% usunięcie BT po 10 minutach prowadzenia procesu z zastosowaniem MIL, zarówno jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, jak i katalizatora reakcji utleniania. Po zakończeniu procesu ekstrakcji ciecz jonowa $[C_3H_6COOHMIM^+][FeCl_4^-]$ oddzielana była z modelowej próbki oleju poprzez zastosowanie pola magnetycznego i kolejno poddawana destylacji w celu usunięcia ekstrahowanych

związków. Rozpuszczalnik ekstrahujący MIL może zostać ponownie użyty do trzech razy, by z powodzeniem usunąć powyżej 90% związków siarki z modelowej próbki oleju. Badano wykorzystanie trzech magnetycznych cieczy jonowych zawierających Fe (III), a mianowicie tetrachlorożelazianu (III) 1-butylopirydynowego ($[BPY^+][FeCl_4^-]$), tetrachlorożelazianu (III) 1-butylo-1-metylopyrrolidynowego i $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ w ekstrakcji asfaltenów z pozostałości bezpośredniego upłynnienia węgla (CDLR). Najskuteczniejszym ekstraktem asfaltenów z CDLR okazał się $[BPY^+][FeCl_4^-]$. Te same trzy MIL użyto do oceny separacji ciekłych składników z popiołu z CDLR. W tym przypadku $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ charakteryzował się największą efektywnością w porównaniu do pozostałych badanych cieczy $[BPY^+][FeCl_4^-]$ i $[BMPL^+][FeCl_4^-]$. Z powodzeniem zastosowano

magnetyczną ciecz jonową $[BPY^+][FeCl_4^-]$ w procesie LLE w celu oksydacyjnej ekstrakcji organicznych związków siarki z oleju modelowego. Dzięki tej metodzie następuje efektywne usunięcie BT, dibenzotiofenu (DMDBT) z modelowej próbki oleju w 10 minut. Magnetyczne ciecze jonowe imidazoliowe $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ i $[BDMIM^+][FeCl_4^-]$ były badane jako potencjalne rozpuszczalniki mogące mieć zastosowanie w procesie ekstrakcji do wyizolowania DBT z modelowej próbki oleju. Uzyskano prawie 100% ekstrakcję DBT z wykorzystaniem MIL podczas analizy próbki z użyciem gazowej chromatografii sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) i gazowej chromatografii z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) w ciągu 30 minut [1]. DLLME (dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz) jawi się jako jedna z wiodących procedur ana-



litycznych dzięki niskiemu zużyciu rozpuszczalnika i wysokiemu współczynnikowi wzbogacenia [1,5]. Technika ta polega na dodaniu do próbki rozpuszczalnika ekstrakcyjnego oraz dyspergującego, odpowiadającego za rozbitcie rozpuszczalnika ekstrakcyjnego na drobne kropelki [1,6]. Dzięki temu następuje wstępne zatężanie analitu z próbki matrycy. Łatwość, z jaką ciecze jonowe mogą być modyfikowane w celu nabrania odpowiednich właściwości selektywnych w odniesieniu do określonych analitów, sprawia, iż rozpuszczalniki te mogą być z powodzeniem stosowane w DLLME. Dzięki wprowadzeniu paramagnetycznych związków do struktury cieczy jonowych zmniejsza się czasochłonność metody poprzez usunięcie kroku odwirowania, wymaganego w celu wyizolowania fazy ekstrakcyjnej. Opracowano metodę ekstrakcji herbicydów triazynowych z olejów roślinnych. Zastosowano ultradźwięki do rozproszenia magnetycznej cieczy jonowej $[C_6MIM^+][FeCl_4^-]$ w postaci drobnych kropelek w próbce oleju roślinnego. Pomimo faktu, iż po dyspersji właściwości magnetyczne cieczy jonowej były niewystarczające do separacji, dodatek proszku żelaza karbonylowego (CIP) zapewnił odpowiednią podatność magnetyczną do osiągnięcia szybkiej izolacji fazy ekstrakcyjnej MIL z wykorzystaniem zewnętrznego magnezu. Analizę wykonywano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Rozpuszczalniki MIL

stosowane są również do ekstrakcji herbicydów triazynowych z nasion roślin oleistych. Porównywano skuteczność procesu dla cieczy $[C_6MIM^+][FeCl_4^-]$ i $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ z użyciem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika z próbki rozproszonej w fazie stałej, kolejno DLLME wspomaganą ultradźwiękami, separacji magnetycznej przy współdziałaniu CIP i końcowej analizy techniką HPLC. Najwyższe odzyski herbicydu uzyskano dla rozpuszczalnika $[BMIM^+][FeCl_4^-]$. Metody magnetyczne charakteryzują się porównywalną skutecznością ekstrakcji do istniejących technik, jak również stanowią szybką, prostą, tanią, efektywną i bezpieczną procedurę (QuEChERS) ekstrakcji i analizy tłuszczowych próbek stałych [1].

Ekstrakcja z wykorzystaniem MIL w próbkach wodnych

Odpowiednie zaprojektowanie chemicznej struktury MIL w celu wytworzenia pożądanych właściwości hydrofobowych umożliwia ich zastosowanie w licznych systemach wodnych, szczególnie jako magnetyczne rozpuszczalniki ekstrakcyjne. Opracowano szybką metodę ekstrakcji DNA z próbek wody z wykorzystaniem MIL: bromotrichlorożelazianu (III) benzylotrikietyloamonowego $[N^{+}_{888Bn}][FeCl_3Br^-]$, bromotrichlorożelazianu (III) 1,12-di(3-heksadecylobenzimidazoliowego) dodekanu bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imidu ($[(C_{16}BenzIM)_2C_{12}^{2+}][NTf_2^-, FeCl_3Br^-]$ i $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$). Każda z trzech badanych magnetycznych cieczy jonowych

charakteryzuje się unikalnym przebiegiem ekstrakcji DNA z rozmaitych próbek matryc środowiskowych. Metoda oparta na zastosowaniu magnezu została ostatecznie wykorzystana do ekstrakcji plazmidowego DNA (pDNA) z lizatów komórkowych bakteryjnych, w rezultacie czego ilość i jakość pDNA odzyskanych z fazy ekstrakcyjnych MIL była wystarczająca do amplifikacji reakcji łańcuchowej polimerowej (PCR). Ostatnio wykorzystano $[N^{+}_{888Bn}][FeCl_3Br^-]$ i $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ jako rozpuszczalniki ekstrakcyjne kompatybilne dla PCR do bezpośredniej analizy pDNA. Projektując bufor do PCR posiadający zwiększoną zdolność buforowania, chelatory żelaza (III), $MgCl_2$ i albuminy jaj, zostaje zmniejszone hamowanie PCR, wynikające z obecności komponentów anionowych i kationowych w badanych MIL. Dzięki wyeliminowaniu konieczności czasochłonnego oczyszczania próbki i procesów odzysku DNA, metody te znacząco redukują czas analizy DNA, stanowiąc atrakcyjne rozwiązanie z punktu widzenia bezpieczeństwa żywności oraz innych zastosowań wymagających uzyskania wysokiej wydajności. Oprócz zdolności ekstrakcyjnych, magnetyczne cieczy jonowe są wykorzystywane w procesie utrzymania DNA w środowisku obfitującym w nukleazy [1].

Ostatnio zastosowano MIL do ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z próbek wodnych metodą DLLME. Badano skuteczność trzech MIL,

mianowicie $[N^{+}_{888Bn}][FeCl_3Br^-]$, bromotrichlorożelazianu (III) metoksybenzylotrikietyloamonowego $[N^{+}_{888MBn}][FeCl_3Br^-]$ i bromotrichlorożelazianu (III) 1,12-di(3-benzylbenzimidazoliowego)dodekanu bis[(trifluorometylosulfonylo)imidu] ($[(BnBenzIM)_2C_{12}^{2+}][NTf_2^-, FeCl_3Br^-]$) w metodzie łączącej mikroekstrakcję z HPLC i detekcją fluorescencyjną (HPLC-FD). Rozpuszczalnik ekstrakcyjny MIL został rozproszony w próbce matrycy wodnej w postaci drobnych kropelek z zastosowaniem rozpuszczalnika dyspergującego acetonu i wstrząsania przez 5 min. Szybka separacja fazy ekstrakcyjnej była możliwa dzięki wykorzystaniu zewnętrznego pola magnetycznego, prowadząc do wyeliminowania procesu odwirowywania. WWA były następnie ekstrahowane z MIL i rozpuszczane w acetonitrylu (ACN) przed analizą HPLC-FD. Przy użyciu MIL o najwyższej skuteczności $[N^{+}_{888Bn}][FeCl_3Br^-]$ uzyskano wartość granicy wykrywalności na poziomie 5 ng/ml dla badanych WWA oraz dobre poziomy odzysków dla próbek wód rzeczywistych [1].

Potrzeba usunięcia toksycznych fenoli ze ścieków przed procesami recyklingu lub składowaniem odpadów stanowi przedmiot zainteresowania ze względu na potencjalną możliwość ich akumulacji w środowisku. W trakcie badań magnetycznej cieczy jonowej $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ zastosowanej jako ekstrahent dla związków fenolowych w roztworach wodnych, równowaga została osiągnięta po 20 minutach



ekstrakcji opartej na wykorzystaniu magnezu. Podatność paramagnetyczna MIL w obszarze oddziaływań magnezu neodemowego pozwalała na łatwą separację fazy po ekstrakcji, uzyskując dzięki temu wyższe efektywności procesu w porównaniu do konwencjonalnych rozpuszczalników ekstrakcyjnych IL. Ponadto wysoka skuteczność i dobra precyzja ekstrakcji pentachlorofenolu z zanieczyszczonej próbki gleby była związana z użyciem MIL $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^{-}]$. Do ekstrakcji fenolowych „*endocrine disruptors*” (substancji zaburzających gospodarkę hormonalną) i kwasowych środków farmaceutycznych w roztworach wodnych zastosowano tetrachlorożelazian trioktylometyloamonowy $[N^{+}_{8881}][FeCl_4^{-}]$. Dyspersja magnetycznej cieczy jonowej poprzez mieszanie sprzyjające wytwarzaniu drobnych kropelek rozpuszczalnika ekstrahującego, znacznie zwiększa powierzchnię MIL, zapewniając szybką ekstrakcję docelowych związków. Rozpuszczalnik MIL wzbogacony analitami jest odzyskiwany poprzez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego, rozpuszczalny w mieszaninie woda/ACN i bezpośrednio nastrzykiwany do HPLC-UV. Wykorzystując technikę ekstrakcji, opartą na zastosowaniu magnetycznych cieczy jonowych, uzyskano wysoką skuteczność ekstrakcji powyżej 90% dla badanych fenoli i farmaceutyków [1]. Ekstrakcję z użyciem MIL zastosowano do usunięcia uranu ze ścieków przemysłowych. W technice ekstrakcyj-

nej DLLE (dyspersyjna ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz) do osiągnięcia separacji ekstraktu z matrycy próbki zbiorczej została wykorzystana wystarczająca duża objętość MIL (około 0,5 ml) $[BMIM^{+}][FeCl_4^{-}]$. Nastryk mieszaniny organicznego rozpuszczalnika i MIL do próbki ścieków powoduje powstanie drobnych kropelek MIL, zapewniając wysoką efektywność ekstrakcji uranu. Następnie faza ekstraktu separowana była z próbki wody poprzez zastosowanie pola magnetycznego o indukcji 1,5T. W zoptymalizowanych warunkach można odzyskać ok. 86% uranu z próbki ścieków [1]. Zastosowano dwukationowy MIL do ekstrakcji złota i srebra z próbek wody i rudy z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną. Ekstrahent tetrachlorożelazian (III) 1,3-di(3-metyloimidazoliowy)propanu ($[(MIM)_2C_3^{2+}][FeCl_4^{-}]_2$) rozpuszczono w octanie etylu i rozproszono w próbce zawierającej Au(III), Ag(I) i tioketon Michlera (TMK) jako czynnik chelatujący. Rozpuszczalnik ekstrakcyjny MIL został łatwo odseparowany od próbki wody poprzez zastosowanie pola magnetycznego [1]. Badano wykorzystanie nanowłókien domieszkowanych MIL do ekstrakcji docelowych analitów metodą ekstrakcji do fazy stałej w mikroskali (μ -SPE) sprzężoną online z HPLC. Wprowadzenie bromotrichlorożelazianu (III) 1-decylo-3-metyloimidazoliowego ($[DMIM^{+}][FeCl_3Br^{-}]$) w połączeniu z nanowłóknami

μ -SPE pozwoliło na uzyskanie sorbentów o mniejszych średnicach. Domieszkowanie sorbentu μ -SPE za pomocą 10% $[DMIM^{+}][FeCl_3Br^{-}]$ zwiększa efektywność ekstrakcji imidaklopyrydu, metrybuzy, ametryny i chlorpyrifosu w porównaniu do sorbentów pozbawionych MIL, zapewniając dobre odzyski na poziomach stężeń analitu 20 ppb w próbkach wody rzeczywistej [1].

Wykorzystanie magnetycznych cieczy jonowych w zastosowaniach membranowych oraz do adsorpcji gazów

Nośniki polimerowe z osadzonymi na nich magnetycznymi cieczami jonowymi (SMILM) są wytwarzane poprzez unieruchomienie MIL w porach hydrofobowego lub hydrofilowego filmu mikroporowatego. W celu selektywnego usuwania CO_2 z mieszaniny gazów przygotowano cztery SMILM, oparte na wykorzystaniu MIL: $[P^{+}_{66614}]_2[CoCl_4^{2-}]$, $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^{-}]$, $[P^{+}_{66614}]_2[MnCl_4^{2-}]$ i $[P^{+}_{66614}]_3[GdCl_6^{3-}]$ i porowatego nośnika z polifluorku winylidenu (PVDF). $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^{-}]$ charakteryzował się najwyższą przepuszczalnością dla CO_2 , N_2 i powietrza w porównaniu z innymi badanymi cieczami. Natomiast najlepszą separację CO_2/N_2 w połączeniu z porowatym hydrofobowym nośnikiem PVDF uzyskano dla $[P^{+}_{66614}]_2[MnCl_4^{2-}]$. Wyniki wskazują na możliwość potencjalnego zastosowania SMILM do usuwania/odzysku CO_2 ze strumienia gazu. Zdolność do modyfikowania przepuszczalności gazów przez SMILM w celu separacji

CO_2 , N_2 i powietrza badano z zastosowaniem zewnętrznego pola magnetycznego. Analogicznie przygotowano SMILM z wykorzystaniem MIL: $[P^{+}_{66614}]_2[CoCl_4^{2-}]$, $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^{-}]$, $[P^{+}_{66614}]_2[MnCl_4^{2-}]$ i $[P^{+}_{66614}]_3[GdCl_6^{3-}]$ unieruchomionych na porowatym nośniku z PVDF. Zaobserwowano zwiększenie przepuszczalności gazu przy zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego, a najwyższy wzrost przepuszczalności CO_2 uzyskano dla MIL $[P^{+}_{66614}]_3[GdCl_6^{3-}]$. Pomimo faktu, iż rozpuszczalność CO_2 w MIL jest mniejsza niż w konwencjonalnych cieczach jonowych, lepsza selektywność CO_2 przewyższająca inne gazy stanowi istotną zaletę możliwości wykorzystywania MIL do separacji CO_2 z mieszaniny gazowej [1]. Badano przepuszczalność związków przez membrany SMILM w próbkach ciekłych w obecności cieczy jonowych o właściwościach magnetycznych: jonów tribromotrichlorogadoliny (III) 1-(3-hydroksy-2-metylopropylo)-3-butyloimidazoliowych ($[C_{11}H_{21}N_2O^{+}]_3[GdCl_3Br_3^{3-}]$), $[BMIM^{+}][FeCl_4^{-}]$ i $[C_8MIM^{+}][FeCl_4^{-}]$. Przy zastosowaniu pola magnetycznego o indukcji 1,2T współczynniki dyfuzji i przepuszczalności ibuprofenu i α -pinenu przez membrany uległy zwiększeniu w porównaniu do transportu analitów bez przyłożonego pola magnetycznego. Stwierdzono, iż zastosowanie pola magnetycznego prowadzi do zmniejszenia lepkości oraz zwiększenia rozpuszczalności analitu w MIL [1].



Do absorpcji O_2 i K_2 zastosowano MIL $[CO_2(HisCH_3)_4IM^{4+}][NTf_2^-]_4$. W trakcie odwracalnego i selektywnego wiązania O_2 zaobserwowano zmianę koloru MIL, co może być podstawą do wykorzystania zjawiska jako czujnika kolorymetrycznego dla O_2 . Ponadto zaadsorbowany O_2 jest łatwo usuwany poprzez podgrzanie cieczy. Gdy porowaty nośnik polimerowy PTFE zaimpregnowano cieczą $[CO_2(HisCH_3)_4IM^{4+}][NTf_2^-]_4$, otrzymana membrana charakteryzowała się większą absorpcją O_2 niż N_2 [1].

W celu zbadania absorpcji emitowanego benzenu wykorzystano reaktor magnetyczno-rotacyjny (MRR). Zastosowano azot jako gaz nośny do transportu benzenu do MRR i następujące rozpuszczalniki do ekstrakcji: $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ lub $[BMIM^+][BF_6^-]$ i $[BMIM^+][BF_4^-]$. W reaktorze MRR za instalowanie stałego rdzenia magnetycznego pozwala na mieszanie układu gaz-ciecz, prowadząc do zwiększenia przechodzenia analitów do ekstrahenta. Magnetyczna ciecz jonowa $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ była zdolna do wyekstrahowania większej ilości benzenu w porównaniu z konwencjonalnymi badanymi cieczami jonowymi. Ponadto przejście benzenu do fazy ekstrakcyjnej ulegało zwiększaniu wraz ze wzrostem prędkości rotacyjnej [1].

MIL w separacjach chromatograficznych

Badano możliwość wykorzystania MIL jako faz stacjonarnych w kompletnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GC x GC). Porówna-

no separację węglowodorów alifatycznych w próbce kerosenu w zależności od zastosowanych faz stacjonarnych MIL i IL w GC x GC. Magnetyczna ciecz jonowa $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ wykazuje większą zdolność do rozdzielania węglowodorów alifatycznych w porównaniu do IL $[P^{+}_{66614}][NTf_2^-]$, jak i IL $[P^{+}_{66614}]$ tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu [FAP-]. Faza stacjonarna $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ o wartości MAOT na poziomie $320^\circ C$ przewyższa komercyjnie dostępne fazy stacjonarne oparte na wykorzystaniu cieczy jonowych. Lepszą rozdzielczość węglowodorów alifatycznych w próbce kerosenu otrzymano dla fazy stacjonarnej MIL z dłuższymi łańcuchami bocznymi alkilowymi, jak i fragmentami łącznikowymi w związku ze wzmocnieniem oddziaływań dyspersyjnych [1].

Magnetyczne ciecze jonowe w pomiarach gęstości

Badano ruch materiału niemagnetycznego w obrębie MIL. Przepuszczano azot w postaci pęcherzyków przez MIL $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ w temperaturze 300K przy ciśnieniu otoczenia. Efektem działania pola magnetycznego o indukcji 0,5T było odpychanie pęcherzyków azotu od magnesu. Stwierdzono zależność toru pęcherzyków od gradientu pola magnetycznego oraz gęstości pęcherzyków, co może być podstawą do opracowania metody dynamicznej separacji materiału niemagnetycznego w MIL w oparciu o gęstość [1].

Lewitacja magnetyczna jest techniką wykorzystującą roz-

twór paramagnetyczny do dokładnego pomiaru gęstości obiektu diamagnetycznego. Medium paramagnetycznym są zazwyczaj roztwory wodne lub rozpuszczalniki organiczne z solami paramagnetycznymi, co często ogranicza zakres dostępnych gęstości pomiarowych w związku ze zmniejszoną rozpuszczalnością komponentów paramagnetycznych. W celu rozszerzenia lewitacji magnetycznej, badano możliwości zastosowania MIL jako cieczy paramagnetycznych do pomiarów gęstości. Dzięki połączeniu anionów opartych na Fe(III), Mn(II), Gd(III), Ho(III) i Dy(III) z kationami alkilowanymi imidazoliowymi, amonowymi oraz estrów aminokwasów otrzymano szeroki zakres MIL z unikalnymi dostępnymi zakresami gęstości. Metoda ta została z powodzeniem zastosowana do separacji mieszanin H_2O i D_2O w oparciu o gęstość z użyciem MIL $[Aliquat^+][HOCl_6^{3-}]$ jako medium w magnetycznej lewitacji [1].

Zastosowanie biomedyczne i toksyczność MIL

Określono możliwość zastosowania MIL $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ jako środka kontrastującego w obrazowaniu biomedycznym. Badania 1H NMR mieszanin $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ i $[P^{+}_{66614}][Cl^-]$, jak również $[P^{+}_{66614}][FeCl_4^-]$ w DMSO pokazały, iż powyższe MIL charakteryzują się wzmocnionym wskaźnikiem relaksacji spinowo-sieciowej, zbliżonym do typowych środków kontrastujących. Badanie toksyczności MIL przeprowadzono w oparciu o kationy imidazoliowe i cholinowe po-

łączone z anionami $[CoCl_4^{2-}]$, $[MnCl_4^{2-}]$, $[FeCl_4^-]$ i $[GdCl_6^{3-}]$ oraz komórki fibroblastów skóry (CRL-1502) i gruczolakoraków jelita grubego (CaCo-2). MIL posiadające dłuższe łańcuchy alkilowe wykazują wyższą toksyczność. Badano toksyczność magnetycznych cieczy jonowych cholinowych na komórki CaCo-2. Stężenie, przy którym proliferacja komórek została zahamowana w 50% (IC_{50}) kształtowało się w zakresie od 1 mM do 5 mM dla badanych MIL funkcjonalizowanych grupami hydroksylowymi [1, 7].

MIL w zastosowaniach elektrochemicznych i detekcji

Badano MIL jako czuły materiał w innowacyjnych zastosowaniach elektrochemicznych i w czujnikach. Zademonstrowano elektrochemiczne i magnetyczne właściwości MIL oparte na kompleksach kobaltu EDTA. $[Aliquat^+][Co(EDTA)]$ został wykorzystany w mokrych ogniwach elektrochemicznych, zdolnych do detekcji oksydacji ferrocenu do ferrocenium. Redukcja kompleksu $[EMIM^+][Co(EDTA)]$ prowadzi nie tylko do zmiany koloru, lecz także do transformacji magnetyzmu z diamagnetyzmu do paramagnetyzmu. MIL oparte na Co(II), skoordynowane z ligandami izotiocyjanianowymi, charakteryzują się zależną od temperatury, odwracalną zmianą barwy, jak również zmiennym zachowaniem magnetyzmu. Badano możliwość identyfikacji chiralnych MIL, wynikających z obecności aminokwasów. Intensywności fluorescencji enancjomerów, głównie (R)



i (S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-antrylo)etanolu, były rozróżnialne w roztworze etanolowym, zawierającym MIL $[AlaC1^+][FeCl_4^-]$. Magnetyczna ciecz jonowa oparta na stabilnych cząsteczkach rodników nitroksylowych $[PrMIM^+][NTf_2^-]$ została wykorzystana jako próbnik spinowy w elektronowym rezonansie paramagnetycznym (EPR) w celu oznaczenia struktur achiralnych diamagnetycznych IL. Badano selektywną detekcję Fe(III) z użyciem $[BMIM^+][Dy(NO_3)_4^-]$ i $[BMIM^+][Sm(NO_3)_4^-]$. MIL zawierające w swojej strukturze lantanowce były zdolne do detekcji Fe(III) w roztworach wodnych na niskich poziomach μM poprzez monitorowanie gaszenia luminescencji MIL. MIL posiadają również doskonałą selektywność dla Fe(III) w mieszaninie jedenaśtu jonów metali [1].

Zastosowanie MIL w katalizie i degradacji celulozy

Badano katalityczne właściwości cieczy jonowych imidazoliowych, zawierających metale przejściowe i grupy głównej. Zastosowano tetrachlorożelazian butylometyloimidazoliowy $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ jako katalizator w celu syntezy wysoko funkcjonalizowanych pochodnych chinazoliny poprzez bezrozpuszczalnikową reakcję 2-aminobenzofenu, aromatycznego aldehydu i octanu amonu [8]. Magnetyczne ciecze jonowe mogą być wykorzystywane jako skuteczne katalizatory w syntezach chemicznych organicznych. Badano proces depolimeryzacji poli(tereftalanu etyleny) (PET) w glikolu

etylenowym katalizowany przez tetrachlorożelazian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy $[BMIM^+][FeCl_4^-]$. $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ charakteryzował się porównywalnie wysoką aktywnością katalityczną glikolizy PET do $FeCl_3$ czy chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego $[BMIM^+][Cl^-]$. Strukturalne zaprojektowanie magnetycznych cieczy jonowych może posłużyć do ich wykorzystania do specjalnych zadań [8].

Ciecze jonowe mające zdolność rozpuszczania celulozy wykazują ogromną przydatność jako środki wstępne do przygotowania w przetwarzaniu biomasy celulozy i w przemyśle recyklingowym celulozy. Właściwości te posiadają ciecze jonowe posiadające następujące aniony $HCOO^-$ i $(MeO)(R)PO_2^-$ ($R = H, Me, MeO$). Odnotowano również zdolność do rozpuszczania celulozy przez niektóre magnetyczne ciecze jonowe, w tym rozpuszczającą krystaliczną celulozę ciecz $[CMMIM^+][FeCl_4^-]$ [8].

Zastosowanie MIL w syntezie nanomateriałów

Prowadzono badania nad syntezą i charakterystyką magnetycznie czułych jednościennej nanorurek węglowych połączonych kowalencyjnie z tetrachlorożelazianem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym $[BMIM^+][FeCl_4^-]$. Oprócz funkcjonalizacji powierzchni, obserwuje się słabą adsorpcję MIL na powierzchni CNT w wyniku rozmaitych możliwych oddziaływań warstwowych Π pomiędzy kationami cieczy jonowych i powierzchnią CNT.

Magnetyczne ciecze jonowe mogą być również wykorzystywane jako rozpuszczalniki do produkcji polimerów sprzężonych (zawierających układy wiązań sprzężonych typu Π) [8,9]. Przeprowadzono syntezę nanostrukturalnego przewodzącego polipirolu i poli(N-metylopirolu) poprzez dodanie monomerów do $[BMIM^+][FeCl_4^-]$. W powyższym procesie syntezy ciecz $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ może pełnić rolę katalizatora, domieszki, jak również rozpuszczalnika, eliminując konieczność wprowadzania dodatkowych domieszek czy utleniaczy podczas reakcji syntezy. Prowadzono syntezę nanosfer poli(3-metylotiofenu) i poli(3,4-etylenodioksytiofenu) o wymiarach od 50 do 60 nm w procesie ulepszonej polimeryzacji, wydajności i przewodności poprzez dodanie monomerów do $[BMIM^+][FeCl_4^-]$. Odnotowano właściwości utleniające $[BMIM^+][FeCl_4^-]$ na płaszczyźnie styku woda/magnetyczna ciecz jonowa podczas syntezy nanokompozytów polianiliny/AgCl [8].

Wnioski

Ciecze jonowe z wprowadzonymi atomami metali przejściowych, np. żelaza, kobaltu, manganu i miedzi lub metali ziem rzadkich, tj. neodymu, gadolinu i dysprozu nabierają określonych właściwości magnetycznych. Paramagnetyczne właściwości mogą pochodzić z kationów lub anionów lub też z obydwu jonów. MIL ponadto charakteryzują się bardzo ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi: znikomą prężnością par, nie-

palnością, wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz dużą przewodnością. Wytworzono również magnetyczne ciecze jonowe chiralne uzyskane z aminokwasów, posiadające równocześnie właściwości magnetyczne i chiralne.

Możliwość modyfikowania MIL w zakresie właściwości magnetycznych i strukturalnych pozwala na dostosowanie się do wymagań specyficznych zastosowań. W próbkach wodnych istotne jest kontrolowanie hydrofobowości MIL. Natomiast zastosowanie hydrofilowych MIL ogranicza się w zasadzie do próbek niewodnych. W przypadku, gdy MIL rozpuszcza się w roztworze próbki niemożliwe jest przeprowadzenie odzysku/izolacji z wykorzystaniem właściwości magnetycznych cieczy jonowych. Technologie MIL opracowuje się również dla cząsteczek biologicznych, tj. białek i kwasów nukleinowych, często występujących w roztworach wodnych.

MIL mogą znajdować zastosowanie w istotnych obszarach chemii syntetycznej w procesach katalizy, usuwania zanieczyszczeń ze środowiska i gazowej adsorpcji. Ponadto odnotowano możliwość wykorzystania MIL w chemii polimerów, podczas usprawniania urządzeń elektrochemicznych i medycznych, i jako płyny magnetyczne. Możliwe użycie MIL jest nieustannie badane ze względu na ich zmienne właściwości w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Opracowanie nowych zastosowań dla MIL było również możliwe dzięki ich właściwościom optycznym i luminescencyjnym.



Literatura

- [1] Clark D.K., Nacham O., Pur-slow A.J., Pierson A.S., Ande-son L.J. Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A re-view. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 934, 9-21.
- [2] Santos E., Albo J., Irabien A. Magnetic ionic liquid: syn-thesis, properties and applica-tions. *RSC Advances*, 2014,4, 40008-40018.
- [3] Szymanowski J. Wybrane fizykochemiczne aspekty wy-dzielania jonów metali. Mem-brany - teoria i praktyka, 2003, 30-46.
- [4] Tomé C.L., Marrucho M.I. Ionic liquid-based materials: a platform to design enginee-red CO₂ separations mem-branes. *Chemical Society Re-views*, 2016, 45, 2785-2824.
- [5] Strona internetowa: <http://zcha.amu.edu.pl/pliki/mikroekstrakcja/5.pdf>

- [6] Makoś P., Boczkaj G. Che-mometryczne podejście do optymalizacji dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz (DLLME), jako me-tody przygotowania próbek do rozdzielania i oznaczania krezoli w ściekach rafineryj-nych. *Camera Separatoria*, 2014, 6(2), 65-71.
- [7] Anuszevska L.E. Badanie aktywności cytotoksycznej produktów leczniczych i wy-robów medycznych. *Gazeta Farmaceutyczna*, 2010, 5, 36-38.
- [8] Joseph A., Żyła G., Thomas I.V., Nair R.P., Padmanabhan A.S., Mathew S. Paramagnetic ionic liquids for advanced ap-plications: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 218, 319-331.
- [9] Strona internetowa: <http://www.kfm.p.lodz.pl/dydaktyka/FPI/FPI-wyklad-13b.pdf>

Dokończenie ze str. 22.

Realizacja przekrojów optycz-nych umożliwia – w przy-padku badań materiałowych – tworzenie obrazów topo-graficznych; przykładem zastosowania mikroskopii konfokalnej w obrazowaniu topografii materiałów jest ob-ras teksturowanej laserowo powierzchni stali pokrytej po-włoką TiN przedstawiony na rysunku 8. Zastosowanie mikroskopii konfokalnej umożliwia ponad-to pomiar głębokości wytarc po

testach odporności na ścieranie (rys. 9), nieciągłości i uszkodzeń powierzchni materiałów meta-lowych, polimerowych oraz ceramicznych (rys. 10) lub zmian spowodowanych ko-rozją (rys. 11) przez tworzenie profilu powierzchni.

* *Zakład Technologii Proce-sów Materiałowych, Zarządza-nia i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Insty-tut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Me-chaniczny Technologiczny, Po-litechnika Śląska w Gliwicach*

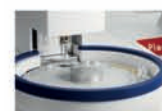


Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych
Wagi, ważenie laboratoryjne
Instrumenty analityczne
Pipety i końcówki
Analiza termiczna



www.mt.com

METTLER TOLEDO