

Liquides ioniques magnétiques (LIM)

Les liquides ioniques magnétiques sont des phases homogènes de faible pression de vapeur (liquides ou bas point de fusion solides) qui montrent une attraction notable à de puissants aimants, et ont attiré une attention considérable dans la littérature récente [43]. En règle générale, ils sont constitués d'un cation organique et d'un anion tétrahalogénoferrate (III) [44], mais d'autres anions à base de métaux de transition ont également été rapportés [45].

La nature de l'anion exerce une influence significative sur les propriétés des LI : température de fusion, la viscosité, la densité. Les liquides ioniques dont l'anion est composé d'halogénure de métal de transition comme (Fe, Co, Ni, Mn etc.) donnent une réponse au champ magnétique (ils possèdent alors une susceptibilité magnétique). Cette nouvelle fonctionnalité de LI [46] a permis l'isolement de composés similaires dans le groupe " **des liquides ioniques magnétiques** " (LIM) qui sont généralement basés sur l'anion tétrachloroferrate leur susceptibilité magnétique a été étudiée. Des études ont montré que les liquides ioniques contenant l'anion FeCl_4^- tétraédrique sont paramagnétiques. En fonction de la nature des cations et d'anions ces LI ont une stabilité thermique différente. Les LI peuvent être décomposés sous l'action d'autres substances telles que des solvants protiques, par exemple, de l'eau, qui décompose facilement les liquides ioniques, à des températures élevées. Dans ce dernier cas, la température de décomposition est déterminée par la nature du cation organique. Les sels d'alkylammonium sont moins stables et peuvent être soumis à une transalkylation et une désalkylation, par chauffage à 150°C, tandis que l'imidazole et les sels de pyridine sont beaucoup plus stables. La connaissance de la stabilité thermique des LIM permet de

déterminer un intervalle de température, dans lequel ils peuvent être utilisés sans précaution particulière.

1. Préparation des liquides ioniques magnétiques

Les liquides ioniques magnétiques peuvent être obtenus simplement en mélangeant un sel halogénure et un halogénure métallique. Par exemple les liquides ioniques brun foncé $[\text{RR}'\text{im}][\text{FeCl}_4]$ sont formés en mélangeant exactement une quantité équimolaire de $[\text{RR}'\text{im}]\text{Cl}$ et de FeCl_3 sous atmosphère inerte à température ambiante [47]. Cette procédure nécessite un solvant de réaction et un processus d'échange d'ions. (Figure 5)

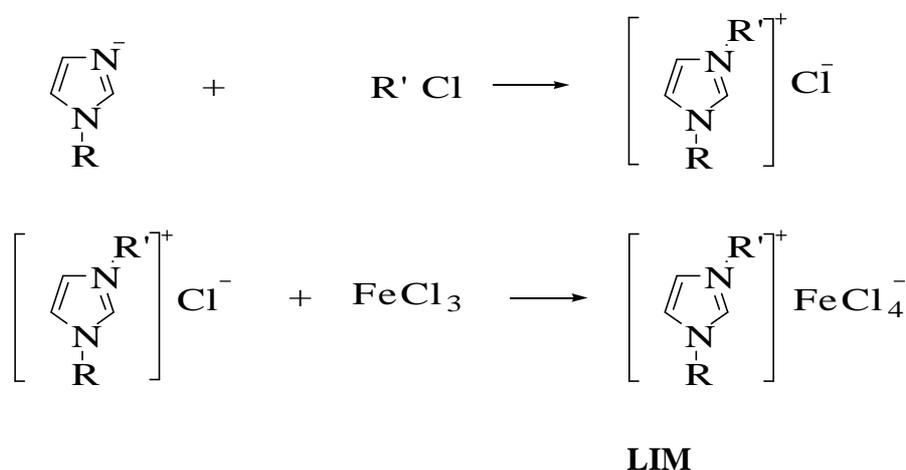


Schéma 5 : préparation d'un LIM à base d'imidazolium et de chlorure de fer

2. Propriétés des liquides ioniques magnétiques

Les propriétés physico-chimiques uniques de liquide ionique magnétique (LIM) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans différents domaines (dans les réactions catalytiques [48], dans les effets de solvant [49] et dans les processus de séparation [50]). Ils sont hydrophiles, solubles dans l'eau (ils sont fortement hydrolysés et l'anion FeCl_4^- est instable en solution aqueuse) et dans d'autres solvants polaires (le dichlorométhane, l'acétone, l'acétonitrile, l'éthanol).

Il peut être absorbé sur l'aimant, et présente une certaine magnétisation en présence d'un champ magnétique externe.

L'utilisation d'un petit aimant permanent (avec champ magnétique de 0,2 T) est suffisante pour observer l'attraction magnétique du liquide ionique dans la cellule. (Figure 1) [51]

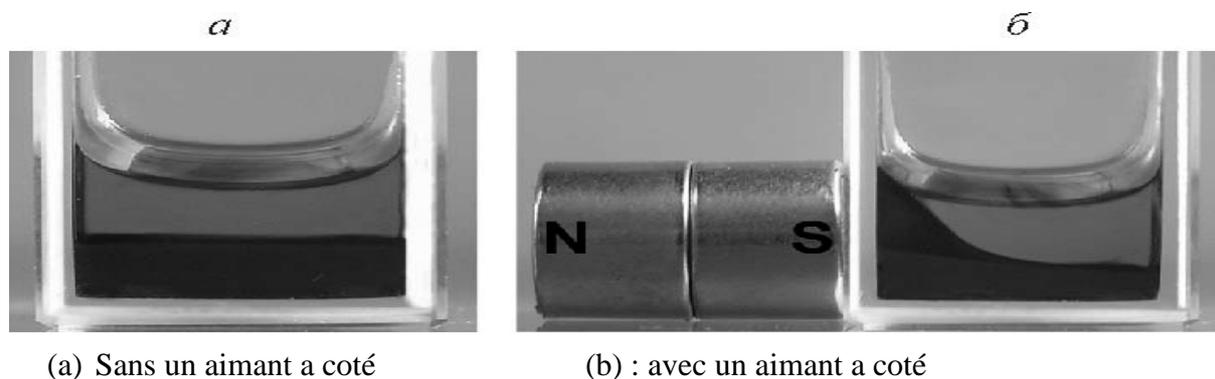


Figure 1 : montre des clichés de visualisation de la réponse 3-benzyl-1-méthylimidazole tétrachloroferrate au champ magnétique. Le pétrole a été ajouté au système pour une meilleure visibilité.

3. Stabilité thermique des liquides ioniques magnétiques

La raison de l'augmentation de la stabilité thermique de ces composés par rapport aux LI traditionnels (non magnétiques) doit être considérée comme un résultat de fortes interactions coulombiennes entre le cation et l'anion par rapport à une interaction d'anion halogénure. Il convient également de noter que les LIM à base d'imidazolium ont une certaine structure, qui fait qu'en dehors des interactions Coulombiennes, la formation de liaisons hydrogènes est possible avec des atomes d'hydrogène en position 2 du cycle imidazole qui conduit à un renforcement de la structure (stabilisation de la structure). Aussi l'ordre spécifique d'arrangement et de l'alternance de cations et d'anions doit être comptabilisé dans le réseau cristallin du sel [52].

Dans le cas des halogénures de dialkylimidazolium le processus de décomposition des sels commence entre 150-170°C et est essentiellement liée à la décomposition du cation.

Dans le cas des ions halogénures, l'état de transition est facilement mis en œuvre, et, en règle générale, les chlorures (Cl^- 0,181 Å) sont moins stables thermiquement dans un ordre Cl^- , Br^- , I^- . Lorsque les contre-ions sont encombrants, tels que ClO_4^- (2,36 Å), NO_3^- (2,53 Å), la stabilité thermique des sels augmente, en raison du fait qu'elles ne prennent pratiquement que la structure en trois dimensions et empêchent la mise en œuvre de l'état de transition [53].

Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude de la stabilité thermique de l'ammonium quaternaire tétrafluoroborate [54]. Là il y'a un ralentissement de la réaction de décomposition thermique du tétrafluoroborate qui est dû à la déstabilisation de l'état de transition due à la répulsion stérique d'un anion plus volumineux. La présence dans la structure de l'anion de substituants alkyles conduit principalement à la décomposition de l'anion [55]

- **Exemple des LIM à base d'imidazolium tétrachloroferrate**

Les substituants du cation imidazolium jouent un rôle très important dans la stabilité des liquides ioniques magnétiques avec comme anion le tétrachloroferrate. Les sels d'imidazolium tétrachloroferrate sont caractérisés par une plus grande stabilité à la chaleur que les liquides ioniques traditionnels. Tous les LIM d'anion le tétrachloroferrate et de cation l'imidazolium substitué sont stables jusqu'à 400°C et se décomposent progressivement dans une gamme de 440 à 500°C. L'anion $[\text{FeCl}_4^-]$ peut être associé à différent type de cation imidazolium, dont leur stabilité thermique est étudiée. La stabilité thermique de l'acide hydrogenotétrachloroferrate hydraté ($\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été étudiée en tant que référence lors de l'examen de l'effet de la structure de cations sur la stabilité thermique des liquides ioniques $[\text{RRim}][\text{FeCl}_4^-]$. On voit que ce composé est stable jusqu'à 80°C, puis dans une plage de 80 à environ 200°C, il commence à se décomposer.

En remplaçant l'hydrogène de l'acide HFeCl_4 par un cation imidazolium, la stabilité thermique des LIM augmente de façon significative, pratiquement tous les composés sont stables jusqu'à 400°C et perdent 50% de la masse à 440-480°C (figure 2). Ces résultats indiquent que le cation organique participe à la formation de la structure cristalline dans la composition du LI.

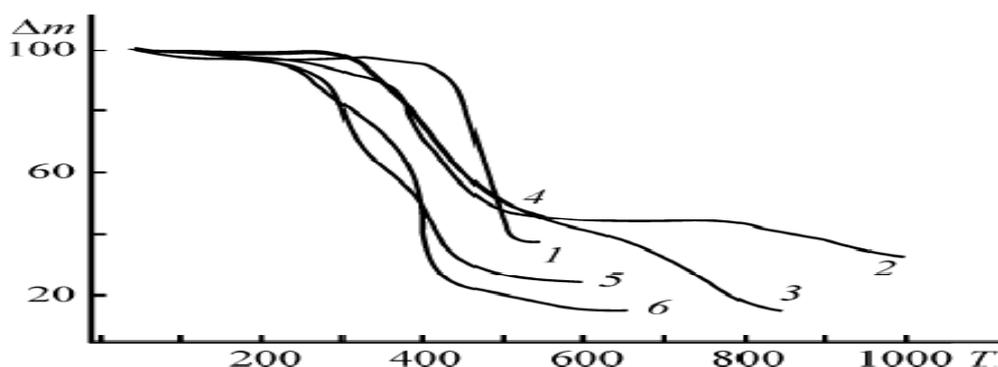
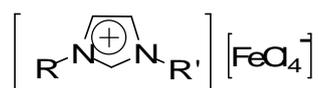


Figure 2 : courbe de perte de poids en fonction de la température des composés (1 à 6) du tableau 3 suivant (Δm : poids perdu en % ; T : température en °C)



N° de composés	R	R'	T ₅₀ (°C)	Poids perdu (en %) à T (°C)			
				200	300	400	500
1	CH ₃	C ₄ H ₉	480	3	3	3	55
2	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	480	3	6	28	52
3	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	500	0	0	24	50
4	CH ₃	CH ₂ CHCH ₂	440	0	0	16	66
5	CH ₂ CH ₂ CN	C ₄ H ₉	400	2	20	50	72
6	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ COOC ₂ H ₅	400	4	18	50	80
7	HFeCl ₄ .2H ₂ O		200	50	50	53	53

Tableau 3 : stabilité thermique de quelques LIM [RRim][FeCl₄]

[T₅₀(°C) : température à laquelle le composé perd 50% de son poids]

Dans le cas de 1,3- dialkylimidazolium tétrachloroferrate la présence dans la structure de l'anion volumineux [FeCl₄⁻] (3,7 Å) même dans la plus large mesure complique la mise en œuvre de l'état de transition qui conduit à une augmentation significative de la stabilité thermique par rapport aux halogénures-initiaux. Le LIM [bmim][FeCl₄] devrait être considéré comme la plus stable à la chaleur parmi les composés (tableau 3, composé 1), car stable jusqu'à environ 450°C et sa décomposition se passe en une étape. Les composés 2-4 sont stables jusqu'à 400°C, la décomposition se produit en deux étapes. Les composés 5, 6, dans la série de LIM étudiés sont les moins stables ; le remplacement du groupe méthyle dans la structure de l'imidazole par un groupe β-cyanoéthyle conduit à une diminution de la stabilité thermique, la décomposition du sel commence après 250°C, et le processus est multi-étape et correspond à la destruction progressive des liaisons C-----N⁺.

- Les liquides ioniques contiennent en général l'anion [FeCl₄⁻] et divers cations basés sur l'imidazolium 1,3 -disubstitué.
- Il a été établi que tous les liquides ioniques magnétiques étudiés étaient stables jusqu'à 380-400°C, dans l'air la décomposition a été réalisée en plusieurs étapes avec formation du résidu non décomposé.