

Synthetic Strategy and Structure Characterization of a New Ionic Liquid

Nan Zhang*

Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China

摘要: 在本篇文章中, 我们设计合成并报道了一种新型的 [Py-C8-MIM]PF₆ 离子液体, 该离子液体阳离子通过 1-甲基咪唑、吡咯以及 1, 8-二溴辛烷三种分子合成, 并且由于 1-甲基咪唑与吡咯分子对应的功能基团具有良好的光热光电性能, 该离子液体及其聚合物在光热光电器件方面有着广阔的前景。

关键词: 离子液体, [Py-C8-MIM]PF₆, 功能基团

离子液体又称室温离子液体或室温熔融盐, 是一类完全由阴、阳离子组成的, 在室温或临近温度下呈液体的化合物¹⁻⁷。离子液体与传统无机盐不同, 其阴阳离子间的尺寸差别较大, 晶格结构易被破坏, 室温下流动性较好。除熔点低于室温这一特性外, 离子液体的载流子迁移率也较高, 室温下电导率可达到 0.1~10.0 mS/cm, 并且具有较低的饱和蒸气压、较好的热稳定性与电化学稳定性, 基于这些性质, 离子液体在绿色电子器件的设计中吸引着人们的注意, 理论上能够利用离子液体生产出便于回收, 具有优良柔性、自修复性能与可重塑性能的电子器材³。

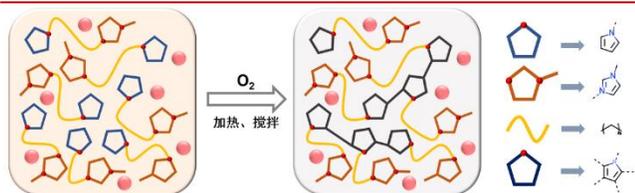
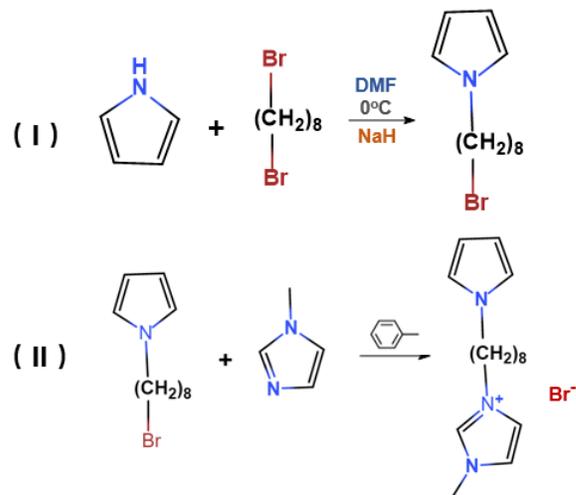


Figure 1. 吡咯在空气中加热、搅拌后形成低聚物, 用于合成离子液体。

离子液体的另一优势在于可以通过合成不同的阴、阳离子, 或利用其优良的溶解性掺杂其他物质进而调控离子液体的宏观性质, 得到多种不同功能性的离子液体。基于离子液体特别是功能化离子液体在开发和应用中的巨大潜力, 我们尝试向二烷基咪唑的侧链上引入新的具有光电能力的功能基团, 从而赋予其对应的性质与功能^{1,2}。在此基础上, 我们受到李广涛等人工作的启发, 引入咪唑作为离子液体新的功能基团, 得到具有良好光热光电性能的 [Py-C8-MIM]PF₆ 离子液体⁵。吡咯作为光热功能基团, 可以通过烷基链的连接与咪唑基团实现“光—热—电”的转化。另外, 吡咯本身易于氧化聚合, 将其在一定条件下生成的聚吡咯低聚物用于合成该离子液体, 在保证离子液体流动性的同时, 能够提供更宽的光谱吸收范围, 在可见光与近红外光热中能够发挥重要作用 (Figure 1)^{6,7,8,9}。

本文合成的 [Py-C8-MIM]PF₆ 离子液体主要通过吡咯、1-甲基咪唑和 1, 8-二溴辛烷作为原料, 并通过三步反应合成得到: (I) 制备 Py-C8-Br; (II) 制备 [Py-C8-MIM]Br; (III) 制备 [Py-C8-MIM]PF₆。文章后续将具体阐述该离子液体合成的步骤。

Scheme 1. 离子液体中的阳离子 [Py-C8-MIM] 的制备



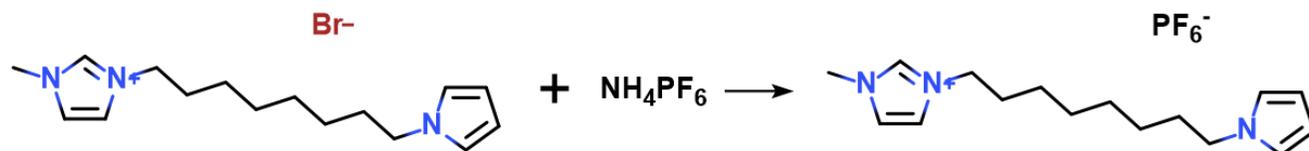
制备 Py-C8-Br: 在 0°C 条件下将 15 mmol 吡咯逐滴加入到 150 mL 溶有 43 mmol 1, 8-二溴辛烷和 43 mmol NaH 的干燥 DMF 溶液中, 搅拌过夜 (Scheme 1); 之后加入 150 mL 去离子水, 用 75 mL 无水乙醚萃取混合液 (重复操作四次), 萃取液用无水 MgSO₄ 干燥, 再进行蒸馏得褐色液体。以石油醚作洗脱剂进行柱色谱纯化, 产率约为 45%。

制备 [Py-C8-MIM]Br: 取 16 mmol 第一步所得粗产物, 剧烈搅拌下逐滴滴入到 50 mL 溶有 18 mmol 1-甲基咪唑的甲苯溶液中, 所得混合物加热回流 10 h, 然后冷却至室温 (Scheme 1)。粗产物通过硅胶色谱柱纯化, 洗脱剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH (10:1), 本步产物为褐色油状液体, 产率约为 70%。

制备 [Py-C8-MIM]PF₆: 最后通过两步法进行阴离子置换, 取 20 mmol 第二步产物, 向其中加入等量的 NH₄PF₆, 搅拌, 加热回流约 30 min, 此时第二步制得的离子液体中的溴离子以溴化氢气体的形式与氨气一同脱离体系 (Scheme 2)。最终将产物冷却至室温, 过滤除去固体杂质, 即得要求产物, 该步产率约为 95%。

综上所述, 我们通过 1-甲基咪唑、吡咯以及 1, 8-二溴辛烷三种分子设计合成了 [Py-C8-MIM]Br 离子液体的阳离子, 并通过阴离子置换得到了最终产物 [Py-C8-MIM]PF₆ 离子液体。

Scheme 2. 离子液体中阴离子的置换



而这一离子液体又可以通过吡咯的聚合生成分子量更大的低聚物，无论在单体的使用还是聚合物的光热方面均有着突出的表现，在柔性的多功能电子器件的应用中有着广阔的前景^{3,6,9,10}。

文章中涉及的工作由中国人民大学化学发展基金（RUCCHEM.20210004）提供资金支持。

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is attached to this issue.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: 2019*****@ruc.edu.cn (for protection of personal information)

Notes

该项目已申请专利，专利申请号为 202110273250.2.

ACKNOWLEDGMENT

REFERENCES

- (1) Gao, N.; Ma, Q.; He, Y.; Wang, Y. *Chem. J. Chin. U.* **2020**, *41*, 901-908.
- (2) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196-1221.
- (3) Zhang, W.; Cui, J.; Lin, C.; Wu, Y.; Ma, L.; Wen, Y.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3962-3970.
- (4) Hao, L.; Zhao, Y.; Yu, B.; Yang, Z.; Zhang, H.; Han, B.; Gao, X.; Liu, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4989-4993.
- (5) He, Y.; Gui, Q.; Liao, S.; Jia, H.; Wang, Y. *Adv. Mater. Technol.* **2016**, *1*, 1600170.
- (6) He, Y.; Xu, X.-Q.; Lv, S.; Liao, H.; Wang, Y. *Langmuir* **2019**, *35*, 1192-1198.
- (7) Skotheim T. A., R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- (8) Zhang, W.; Cui, J.; Tao, C.; Lin, C.; Wu, Y.; Li, G. *Langmuir*, **2009**, *25*, 8235-8239.
- (9) Zhao, Y.; Stoddart, J. F. *Langmuir*, **2009**, *25*, 8442-8446.
- (10) Wegner, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4787-4788.