

## Synthesis of Ionic Liquid Based on N-methylimidazole, Alkyl Chains and Pyrrole

Qianci Wang\*

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

**摘要:** 这篇文章报道了以市售的吡咯、N-甲基咪唑以及 1, 8-二溴辛烷经过两步反应合成[Py-C<sub>8</sub>-MIm]Br 离子液体, 并通过离子交换反应将阴离子置换为[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>的方法。这是一条一般路线, 通过简单地改变溴代烷的烷基链长度, 可适用于 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 的情况。

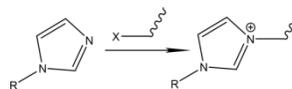
**关键词:** 离子液体, 离子交换, 烷基链功能化

[Py-C<sub>n</sub>-MIm][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>是一种离子液体, 其中的阳离子可作为制备导电聚合物离子的单体。通过电化学聚合的方法, 可以将该单体在电极表面制备与载体材料紧密结合且具有良好电接触的均匀导电有机薄膜。到目前为止, 这些薄膜涂层已经被广泛研究并应用于燃料电池、分析传感设备和萃取基质等领域<sup>1-3</sup>。由于离子液体具有流动性, 所以难以作为薄膜附着于不同的载体材料上, 聚合可以使离子液体固定化, 提高离子液体涂层的稳定性。Jon R. Kirchoff 的团队合成了一系列类似的单体, 并在可控的电位下进行电化学聚合, 得到了新型聚吡咯型离子液体聚合物。这些单体在单壁碳纳米管存在下在微电极上聚合, 制备了用于固相微萃取分析的吸附涂层<sup>4</sup>。

王亚培课题组的工作也合成了该种基于咪唑与聚吡咯通过烷基链共价连接的离子液体, 这种离子液体具有从可见光到近红外光的宽吸收<sup>5</sup>。咪唑部分起到导电体的作用, 它具有热响应性。另一方面, 作为光天线的聚吡咯部分能够将光能转化为热能<sup>6</sup>。烷基链可以用于调节聚吡咯和咪唑阳离子之间

的能量转移。这是一种本征光敏离子液体。由于聚吡咯的聚合度较小, 保留了离子液体单体的流动性。聚吡咯通过光热转换, 将光能转化为热能, 引起该离子物种的电导率变化。基于这一原理, 这类特殊的离子液体被成功地用作流体式光敏材料来制备柔性光电传感器。这种液体光敏材料非常适合制作视角更宽、像差更小、焦深更大的弯曲光学传感系统, 从而满足救援设备和内窥镜检查工具的特殊要求<sup>7</sup>。

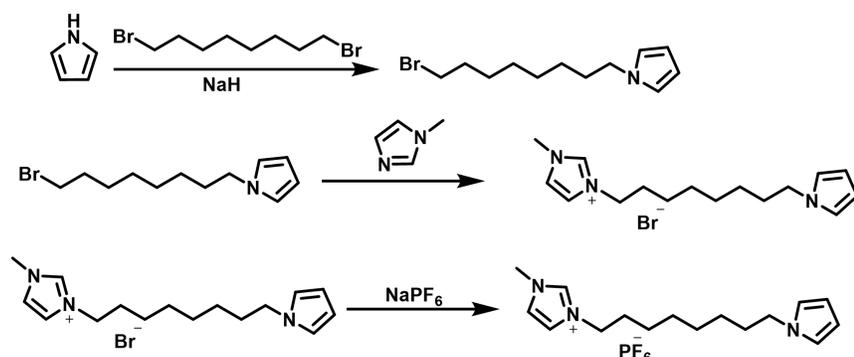
大多数功能化离子液体都是利用阳离子烷基侧链的功能化来获得, 这主要是因为合成过程比较成熟, 常用的烷基化反应效果好, 并且可引入的官能团种类也比较广泛, 可以包括诸如羟基、醚基、巯基、羧酸基、磺酸基、酯基以及酰胺等多种官能团。原料使用烷基咪唑和含有链端卤素的醇、醚、酸、酯和酰胺等, 基本的烷基化合成反应如 **Figure 1** 所示<sup>8,9</sup>。



**Figure 1. Functionalization of cationic alkyl side chain**

本篇工作正是采用了这种方法来合成该离子液体的阳离子部分。首先用吡咯与 1, 8-二溴辛烷在氢氧化钠的催化下反应, 得到 Py-C<sub>8</sub>-Br, 然后再以 Py-C<sub>8</sub>-Br 与 N-甲基咪唑反应, 合成了该离子液体的阳离子部分, 阴离子为溴离子。合成过程如 **Scheme 1** 所示。

**Scheme 1. Synthesis of [Py-C<sub>8</sub>-MIm]PF<sub>6</sub>**



本合成路线以吡咯为起始原料。从表面上看吡咯为仲胺，但是因为氮上的未成键电子对参与环的共轭，不能与酸结合，因而只有极其微弱的碱性。相对地，吡咯失去质子后，由于氮上孤对电子参与共轭，负离子的离域程度更高，其酸性远远强于仲胺。故而吡咯可以在强碱作用下成盐，可作为合成该类离子液体的理想原料。此外，为了防止吡咯发生氧化聚合反应，上述两步反应均需低温下进行，第二步反应需在氮气气氛保护下进行。

咪唑由于其具有对称的共轭酸，共轭使得正电荷得以均匀分布，稳定性大大提高，因而具有较强的碱性。而经甲基化修饰后可提高其亲核性，便于实现侧链的功能化。

接下来，可通过进一步用[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>等阴离子对制备的离子液体进行离子交换，可导致该离子液体具有不同的性质，如溶剂化强度和疏水性等。于是，该离子液体可在表面活性剂领域发挥用处<sup>10</sup>。

综上所述，我们以市售的常见试剂吡咯、甲基咪唑、端链溴代烷等物质为起始原料，通过三步反应制备了离子液体[Py-C<sub>n</sub>-MIm][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>，开发了一种通用的合成功能化离子液体阳离子的方法。该路线灵活，可以合成许多类似的离子液体，以方便后续的科学研究所。

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is attached to the Communications.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

2019\*\*\*\*@qq.com (为保护个人信息，在此不给出完整邮箱)

### Notes

已申请项目专利，专利申请号为202110273250.2。

## ACKNOWLEDGMENT

We thank Dr. Yonglin He for his helpful guidance, thank Gang Zhang, Xiaoqi Xu and Yanji Chu for their advice on writing this article. This work was mainly supported by Development Foundation of RUCHEM (RUCHEM.20210003).

## REFERENCES

- (1) Feng, C.; Wan, Q.; Lv, Z.; Yue, X.; Chen, Y.; Wei, C. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 3953-3957.
- (2) Al-Mashat, L.; Debiemme-Chouvy, C.; Borensztajn, S.; Wlodarski, W. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13388-13394.
- (3) Tian, T.; Zhang, C.; Hu, W.; Kang, X.; Yang, J.; Gu, Z. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 7066-7071.
- (4) Devasurendra, A. M.; Zhang, C.; Young, J. A.; Tillekeratne, L. M.; Anderson, J. L.; Kirchoff, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24955-24963.
- (5) He, Y.; Gui, Q.; Liao, S.; Jia, H.; Wang, Y. *Adv. Mater. Technol.* **2016**, *1*, 160-170.
- (6) Zhao, Y.; Stoddart, J. F. *Langmuir* **2009**, *25*, 8442-8446.
- (7) He, Y.; Xu, X.-Q.; Lv, S.; Liao, H.; Wang, Y. *Langmuir* **2019**, *35*, 1192-1198.
- (8) Zhang, S.; Lv, X. *Ionic liquids-from basic research to industrial application*. Beijing: Science Press, **2006**.
- (9) Zhang, Y. *Application and research of ionic liquids*. Shaanxi: Shaanxi Science and Technology Press, **2009**.
- (10) Zhang, W.; Cui, J.; Lin, C.; Wu, Y.; Ma, L.; Wen, Y.; Li, G. *J. Mater. Chem. A*, **2009**, *19*, 3962-3970.