

Synthesis of an Imidazole-based Ionic Liquid Bearing a Terminal Pyrrole Moiety and Its Derivatives

Gang Zhang*

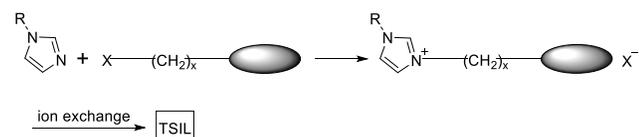
中国人民大学化学系, 北京 100872, 中国

摘要: 本文介绍了以甲基咪唑为基础和吡咯基团以烷基链相连的功能化离子液体的合成方法, 以 3-(8-(1-吡咯)辛基)-1-甲基咪唑六氟磷酸盐 (3-(8-(1H-pyrrol-1-yl)octyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate, [Py-C8-MIm]PF₆) 为例, 通过三步反应合成了该物质, 之后又对其衍生物的合成作了一些分析。

关键词: 功能化离子液体、吡咯、烷基咪唑

功能性离子液体 (Task-specific Ionic Liquids, TSIL) 的合成一直是非常热门的研究领域, 将一个功能团与离子液体的阳离子或阴离子共价结合, 使其不仅有离子液体本身的性质, 更带有功能团的性质¹。其中, 以咪唑类离子液体为基础已经制备了数个 TSIL, 其方法均类似 (Scheme 1), 即以含功能团的卤代烷与烷基咪唑发生反应得到卤化的咪唑盐, 最后再与适当阴离子的盐进行离子交换即可制得。

Scheme 1. 烷基咪唑与含功能团的卤代烷反应制得 TSIL.



在众多功能基团之中, 吡咯是非常具有吸引力的一个。吡咯的优点在于其易于氧化聚合或电化学聚合, 且聚合后的产物聚吡咯 (Polypyrrole, PPy) 不仅是具有长共轭链的性能优异的导电聚合物, 更是极佳的光热材料, 它具有宽的光谱吸收范围和较强的非辐射跃迁能力, 因而具有较强的光热转换能力。而将吡咯与咪唑盐之间以烷基链相连接, 可以构建新型的功能性离子液体²。甲基咪唑和吡咯基团以己烷烷基链相连接构成阳离子的离子液体可以因其不规则的分子链结构制备液态的聚离子液体电子器件。以十二烷相连接构成阳离子的离子液体则可利用其两亲性, 以其水相中组装的聚集状态为模板, 构筑具有不同结构的介孔二氧化硅材料, 再通过原位聚合介孔中紧密堆积的吡咯单元, 可以得到导电高分子外包裹着绝缘二氧化硅的复合物, 构成聚吡咯的纳米电缆^{3,4}。而本文要讨论的正是该类离子液体的合成方案, 这里主要以辛烷烷基链连接甲基咪唑和吡咯基团构成阳离子和 PF₆⁻为阴离子的离子液体 ([Py-C8-MIm]PF₆) 为例 (Scheme 2), 选择 PF₆⁻作为阴离子的原因是其具有良好的稳定性。

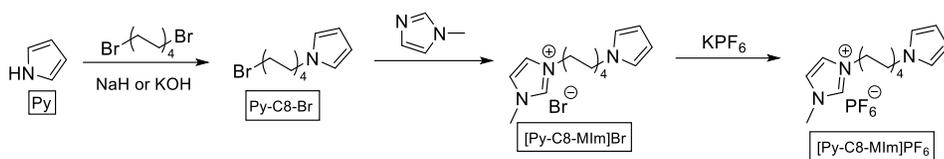
构筑该类离子液体, 往往以吡咯为起始原料。由于吡咯上氮原子失去氢原子成为负离子后离域程度更高, 使得吡咯具

有一定的酸性, 其 pK_a=16.5, 因而容易碱拔去氮上的氢原子成为吡咯负离子。而吡咯负离子是极佳的起始原料, 可以在氮原子上引入各种取代基, 在这里我们要用强碱使之发生烷基化反应。该步反应往往使用碱 NaH²⁻⁶ 或 KOH⁷, 而相比 KOH, NaH 更经常被使用。以干燥 DMF 为溶剂。选择 1,8-二溴辛烷为烷基化试剂, 使之与吡咯以 3:1 的当量反应, 目的是尽可能得到一端被吡咯取代的产物。为了减少二取代的产物, 采用的是在冰浴下将吡咯的 DMF 溶液滴加到 1,8-二溴辛烷的 DMF 溶液的方式, 并延长反应时间, 使反应体系达到一个相对的平衡状态。反应中要有惰性气体保护, 以免吡咯被氧化。反应完后加水淬灭, 再用乙醚提取、干燥后旋蒸, 最后以石油醚作为洗脱剂经柱色谱分离得到淡黄色液体 1-(8-溴代辛基)吡咯(1-(8-bromooctyl)-1H-pyrrole, Py-C8-Br)^{2,4,6}。

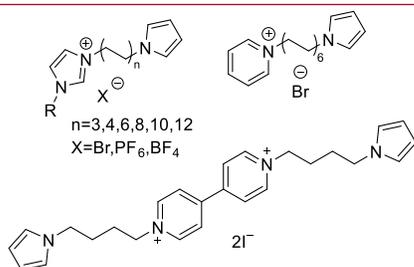
得到了 Py-C8-Br, 就已经完成了将吡咯功能团引入到烷基链上的工作。下面要讨论的是功能性离子液体[Py-C8-MIm]Br的合成。咪唑的一烷基化产物由于互变异构不会成盐, 因此不能直接选择咪唑为底物, 而应选择其一烷基化产物 1-甲基咪唑为底物进一步烷基化成盐制备离子液体。以乙腈为溶剂, 将 1-甲基咪唑与 Py-C8-Br 在当量比为 1.5:1 的条件下反应。将 Py-C8-Br 的乙腈溶液滴加到 1-甲基咪唑的乙腈溶液中, 在惰性气体保护下于 60°C 反应两天, 使之充分成盐, 反应完后旋干, 用 DCM/MeOH(10:1)作为洗脱剂经过柱层析即得到黄色液体产物[Py-C8-MIm]Br。

再由[Py-C8-MIm]Br 经阴离子交换制得[Py-C8-MIm]PF₆。该步的关键是采取一定的手段使复分解反应进行得尽量完全。而促进复分解反应的条件包括形成新相, 如新的液相、沉淀或气体, 或改换反应溶剂使复分解产物之一沉淀析出¹。对于 [Py-C8-MIm]Br, 一种方法是生成卤化银沉淀而促进反应, 但由于成本较高, 不适于实际使用。这里则使用 2.4 倍于 [Py-C8-MIm]Br 当量的 KPF₆ 进行离子交换。在剧烈搅拌下, 将 [Py-C8-MIm]Br 逐滴加入到含有 KPF₆ 的水溶液中, 然后在氮气保护下搅拌过夜。反应后用 CH₂Cl₂ 分三次萃取, 并用蒸馏水洗涤几次, 用 AgNO₃ 溶液检验无沉淀生成后, 取有机相旋蒸除去 CH₂Cl₂, 得到黄色黏性液体[Py-C8-MIm]PF₆^{5,6}。

以上便是[Py-C8-MIm]PF₆的合成方案, 其中前两步是制备该类离子液体的通法, 即先在吡咯上接上一端有溴原子的烷基链得到 Py-Cn-Br (n 表示烷基链上碳原子数), 再用 Py-Cn-Br 与甲基咪唑反应成盐制得以 Br⁻ 为阴离子的功能化离子液体, 最后通过阴离子交换得到最终的目标产物。目前已经被报导的该类离子液体中连接甲基咪唑与吡咯的烷基链碳原子数有 3,4,6,8,10,12 六种 (Figure 1)^{8,9}, 其中以 4 个碳原子和 12 个碳原子的最为常见^{10,11}, 也是较早就被报导的, 其相应阴离子则以 Br⁻、PF₆⁻和 BF₄⁻最为常见。对于该类离子液体,

Scheme 2. 合成[Py-C8-MIm]PF₆的思路.

其反应原料中的甲基咪唑可以将侧链甲基更换为苯基等其他基团，咪唑本身也可以更换为吡啶或联吡啶¹² (Figure 1)，然后采用相似的合成方法也可以得到更多功能化的离子液体。比如将甲基咪唑换成吡啶，制备 1-(8-(1-吡咯)辛基)吡啶溴盐 (1-(8-(1H-pyrrol-1-yl)octyl)pyridin-1-ium bromide, [Py-C8-Pyr]PF₆)，基本的合成路线近似，需要更换的是第二步反应的溶剂，即将乙腈更换为甲苯，且第二步反应后经柱色谱分离时需要重新调整 CH₂Cl₂ 和 CH₃OH 洗脱剂的比例⁴。

Figure 1. 与[Py-C8-MIm]PF₆合成路线相近的衍生化合物.

该类吡咯功能化的离子液体可以在三步反应之内制备，制备过程较为简便，且其碳链长短和阳离子相关基团可以很容易地调控。而该类离子液体本身又具有非常独特的性质，有非常广阔的应用空间，在今后的科学研究中定能继续大放异彩！

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is attached to this issue.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*95890xxxx@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

感谢中国人民大学化学发展基金 (RUCHEM.20210001) 的资助。

REFERENCES

- (1) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Weinheim, Germany Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga, 2007.
- (2) He, Y.; Xu, X.-Q.; Lv, S.; Liao, H.; Wang, Y. *Langmuir* **2019**, *35*, 1192–1198.
- (3) Zhang, W.; Cui, J.; Tao, C.; Lin, C.; Wu, Y.; Li, G. *Langmuir* **2009**, *25*, 8235–8239.

(4) Zhang, W.; Cui, J.; Lin, C.; Wu, Y.; Ma, L.; Wen, Y.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3962.

(5) Devasurendra, A. M.; Zhang, C.; Young, J. A.; Tillekeratne, L. M. V.; Anderson, J. L.; Kirchhoff, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24955–24963.

(6) Zhang, W.; Li, Y.; Lin, C.; An, Q.; Tao, C.; Gao, Y.; Li, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4151–4161.

(7) Guo, J.; Zhao, J.; Wang, B.; Yan, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1600–1605.

(8) Wang, Y.; Li, C.; Wu, T.; Ye, X. *Carbon* **2018**, *129*, 21–28.

(9) Chatterjee, P.; Nofen, E. M.; Xu, W.; Hom, C.; Jiang, H.; Dai, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 140–148.

(10) Li, J.; Zhu, W.; Ji, J.; Wang, P.; Wang, C.; Yin, X.; Wang, H.; Lan, Y.; Gao, N.; Li, G. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3093–3099.

(11) Li, J.; Zhu, W.; Ji, J.; Wang, P.; Lan, Y.; Gao, N.; Yin, X.; Wang, H.; Li, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11008–11017.

(12) Cosnier, S.; Galland, B.; Innocent, C. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 113–119.