

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

内容

1 原料及试剂	2
2 合成方法和表征	3
2.1 仪器和表征	3
2.2 合成方法	3
3 附图	5

1 原料和试剂

吡咯、1-甲基咪唑购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 1,8-二溴辛烷、硫酸钠、氢化钠、六氟磷酸钾由萨恩化学技术(上海)有限公司提供, 硝酸银、乙醚、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈、甲醇购自北京化工厂, N, N-二甲基甲酰胺用 4Å 分子筛(购自国药集团化学试剂有限公司)干燥, 石油醚和二氯甲烷购自北京市通广精细化工公司, CDCl_3 由北京博雅大北科技开发公司提供。除非另有说明, 所有市售的化学制品都是未经进一步纯化而使用的

2 合成方法和表征

2.1 仪器和表征

$^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer in CDCl_3 .

2.2 合成方法

(1) Py-C8-Br 的合成: 将 13.4 g 的 1,8-二溴辛烷和 1.8 g 氢化钠(60% w/w)溶于 40 mL 的 DMF 中, 向该体系中逐滴滴加 20 mL 含有 1 g 吡咯的 DMF 溶液, 整个滴加过程在冰水浴中进行, 并需要剧烈的搅拌。滴加完成后持续反应 24 小时。反应结束后加入 60 mL 蒸馏水进行淬灭, 得到的混合物用 30 mL 乙醚萃取, 反复萃取三次后收集有机相, 加入无水硫酸钠干燥, 最后旋蒸除去乙醚, 得到黄色 (或褐色) 透明液体; 石油醚作为洗脱剂进行柱层析, 得到无色透明液体 Py-C8-Br, 产率 50%~70%。

Py-C8-Br

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.67 (t, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.16 (t, $J = 2.1$ Hz, 2H), 3.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.42 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.92-1.83 (m, 2H), 1.82-1.74 (m, 2H), 1.49-1.40 (m, 2H), 1.37-1.28 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 120.48, 107.81, 49.61, 34.00, 32.75, 31.55, 29.04, 28.64, 28.08, 26.68.

(2) [Py-C8-MIm]Br 的合成: 称取 3.14 g Py-C8-Br 溶于 5 mL 乙腈中, 然后将该溶液逐滴加入含有 1.5 g 1-甲基咪唑的 25 mL 乙腈溶液中, 在氮气保护下加热至 60°C 反应 48 小时, 反应完成后将所得到的产物旋干, 然后用 DCM/MeOH(10:1)作为洗脱剂进行柱层析, 最终得到黄色 (褐色) 液体[Py-C8-MIm]Br, 产率 70~80%。

[Py-C8-MIm]Br

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.37 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.39 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.62 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.09 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.09 (s, 3H), 3.83 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.94-1.82 (m, 2H), 1.76-1.67 (m, 2H), 1.35-1.23 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 137.43, 123.55, 121.88, 120.44, 107.70, 50.05, 49.47, 36.71, 31.40, 30.17, 28.82, 28.74, 26.49, 26.04.

(3) [Py-C8-MIm]PF₆ 的合成: 搅拌下, 将 10 mL 溶有 4.41 g KPF₆ 的水溶液缓慢滴加到 3.39 g [Py-C8-MIm]Br 中, 在氮气保护下搅拌过夜。用 5 mL 二氯甲烷分三次萃取, 然后用蒸馏水反复进行洗涤, 直至用硝酸银溶液检验无沉淀为止, 取二氯甲烷层, 旋转蒸发除去溶剂, 将产品放在真空干燥箱 40°C 真空干燥至恒重, 得到黄色黏性液体, 称量并计算产率, 约 80%左右。

由 www.nmrdb.org 预测[Py-C8-MIm]PF₆核磁数据:

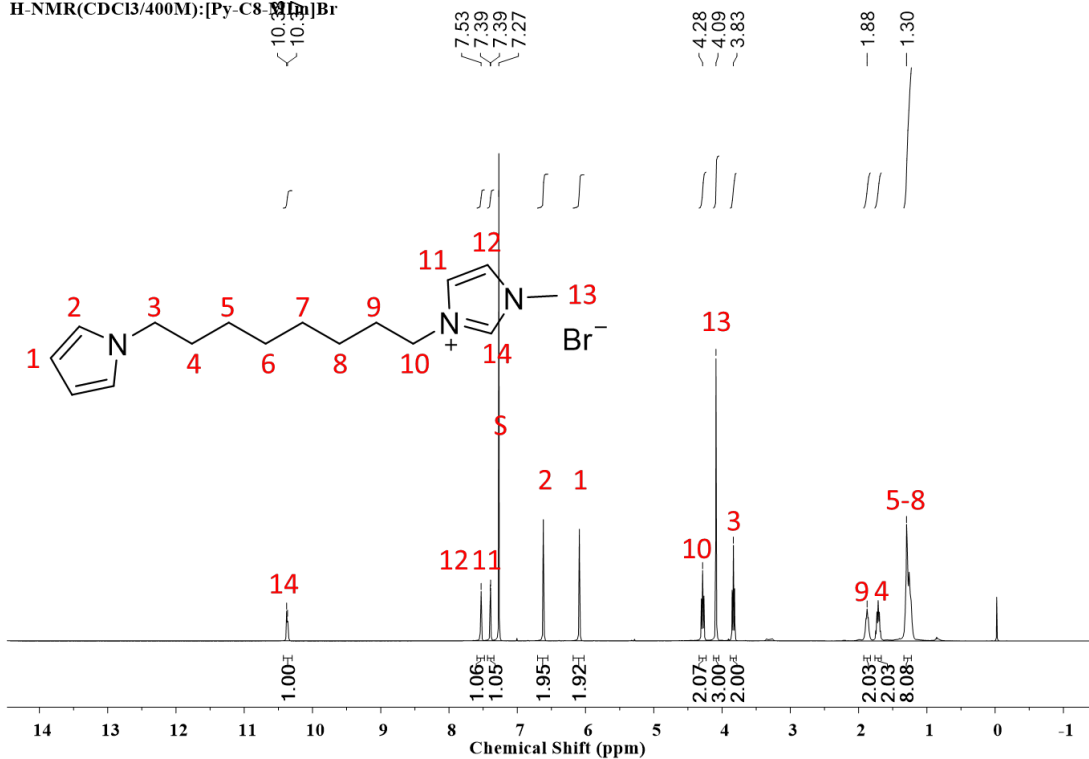
^1H NMR: δ 0.87 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.20-1.36 (8H, 1.25 (tt, $J = 7.0, 6.6$ Hz), 1.32 (quint, $J = 6.6$ Hz), 1.28 (h, $J = 7.0$ Hz), 1.24 (quint, $J = 7.0$ Hz)), 1.96 (2H, tt, $J = 7.4, 6.6$ Hz), 3.60 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 6.17 (2H, ddd, $J = 3.2, 2.9, 1.5$ Hz), 7.21 (2H, ddd, $J = 2.9, 1.5, 1.3$ Hz).

^{13}C NMR δ (ppm) 120.43333 120.43333 124.085 23.62382 53.79429 48.3 129.00285 29.164 29.14111 137.828 27.1425 24.34 27.50911 108.35625 108.35625

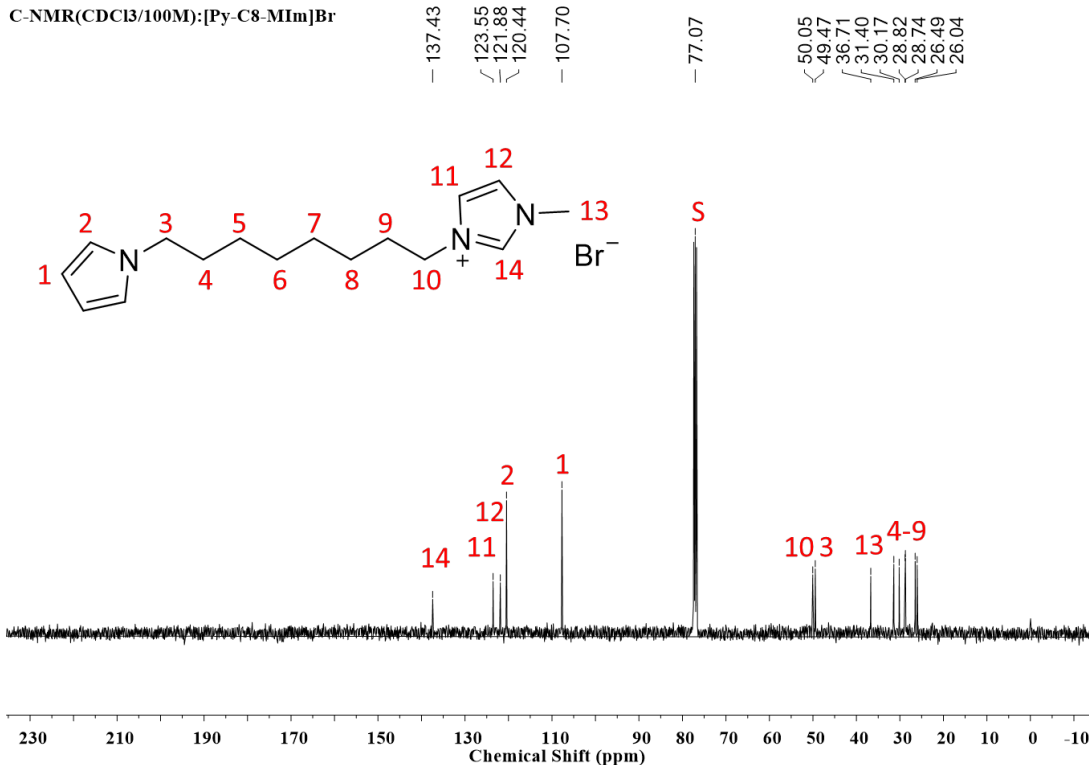
其实阴离子交换后与 Br^- 相差最大的应为咪唑环上两个氮之间酸性最强的那个氢，它的化学位移会由低场移向高场，化学位移可能改变接近 2.0 ppm。

[Py-C8-MIm]Br

¹H-NMR(CDCl₃/400M):[Py-C8-MIm]Br

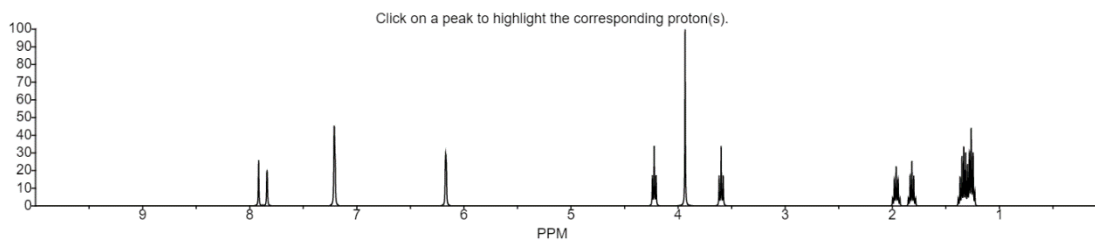


¹³C-NMR(CDCl₃/100M):[Py-C8-MIm]Br

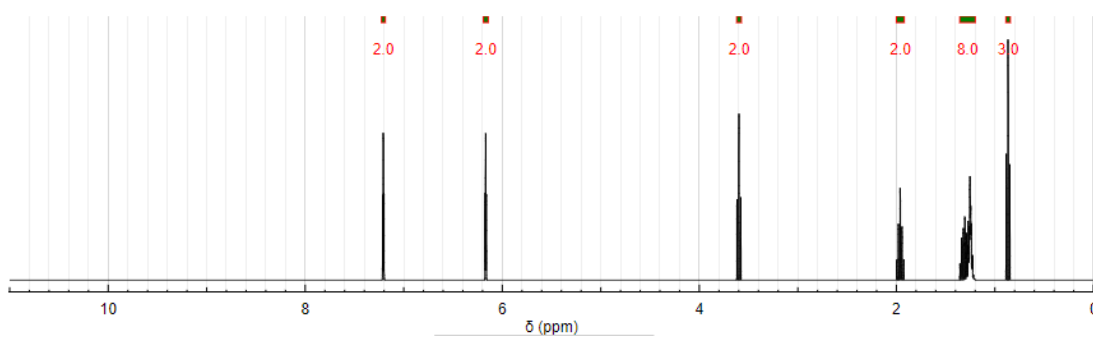


[Py-C8-MIm]PF₆ 预测图谱

SPINUS 预测 ¹H NMR



www.nmrdb.org 预测 ¹H NMR



www.nmrdb.org 预测 ¹³C NMR

