

Synthetic Route for an Ionic Liquid Precursor

Xintong Liu*

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

ABSTRACT: Because of the advantages of flexibility and self-healing, ionic liquids are becoming intriguing electronic materials for flexible and stretchable electronics. We designed a new kind of light-sensitive ionic liquid with rapid response in the ranges from visible to near-infrared light, which had great potential in the fabrication of optoelectronic devices. A polypyrrole oligomer was introduced to an imidazolium-based ionic liquid and they were covalently linked to each other by alkyl chain of eight carbon atoms. The photothermal conversion of polypyrrole and the electric response of imidazolium were combined to realize the function of light-sensing. Herein, we presented the synthetic route of the precursor 1-[8-(N-Pyrrolyl)octyl]-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, from commercially available materials pyrrole, 1-methylimidazole, 1,8-dibromooctane and ammonium hexafluorophosphate. NMR spectroscopy was used to confirm the structures.

KEYWORDS: Ionic liquid, polypyrrole, imidazolium, photothermal conversion, organic optoelectronics

离子液体通常是熔点低于 100°C 的有机盐类，因其良好的柔性与自修复性能在近年来受到广泛关注¹⁻⁵。与传统的平面光电子器件相比，柔性光电子器件具有很多优势。曲面传感具有更大的视角和更小的偏差，器件能获得更大的景深⁶⁻⁸。但是，现有的无机半导体集成电路加工工艺都是平面加工，无法实现曲面应用场景⁹⁻¹¹。离子液体具有优异的柔性，在曲面传感材料的制备方面有潜在的应用价值。目前离子液体作为电子器件的功能较为单一，主要是用作温度传感器^{11, 12}。因此十分有必要进一步拓宽离子液体的传感功能。

中国人民大学王亚培教授课题组研究发现¹³，在离子液体中引入光热转换基元，能够将光能转换为热能，离子液体的热敏特性又将其转换成电信号。在较宽的波长范围内，该离子液体都具有响应能力，而且响应时间较短。这一发现为离子液体传感功能的开发提供了新的思路。

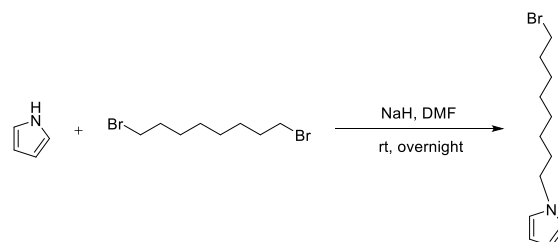
本实验所用的光热转换基元为吡咯，通过共价键与六氟磷酸咪唑盐连接，接着在空气中加热，吡咯基团发生聚合。聚吡咯的光热转换性能与咪唑阳离子的电响应性能相结合，共同实现了以热信号作为中介的从光信号到电信号的转化。聚合物前体的合成参考了清华大学李广涛教授的方法^{14, 15}，以吡咯、1-甲基咪唑、1,8-二溴辛烷和六氟磷酸铵为原料进行前体的合成，并用核磁验证了产物的结构。接下来本文将对合成方法进行具体阐释。

前体 1-[8-(N-吡咯基)辛基]-3-甲基咪唑六氟磷酸盐{以下都用[Py-C8-MIm]PF₆代替}的合成分三步进行：**a)**合成Py-C8-Br；**b)**合成[Py-C8-MIm]Br；**c)**合成[Py-C8-MIm]PF₆。

Py-C8-Br (a)

将 1.0 g 吡咯(15 mmol)与 1.8 g 氢氧化钠(质量分数 60%)溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，将该溶液逐滴加入到 13.4 g 1,8-二溴辛烷(50 mmol)与 40 mL 无水 DMF 的混合物中，投料过程在冰水浴中进行，并剧烈搅拌(Scheme 1)。反应过夜后，用 60 mL 水淬灭。反应液用二氯甲烷(DCM)提取，提取 4 次，每次用 30 mL。将有机相合并，用无水硫酸钠干燥，过滤后通过旋蒸除去 DCM，得到黄色、澄清的液体。粗产品经过柱层析纯化，石油醚(PE)作为洗脱剂，最终得到无色、透明的纯品，收率为 50-70%。

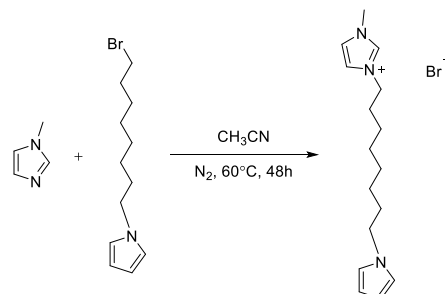
Scheme 1. Synthesis of Py-C8-Br



[Py-C8-MIm]Br (b)

将 3.1 g 第一步反应中得到的产物(12 mmol)溶于 5 mL 乙腈，将该溶液逐滴加入到 1.5 g 1-甲基咪唑(18 mmol)与 25 mL 乙腈的混合物中。在氮气保护的条件下，反应温度设为 60°C，搅拌 48 h (Scheme 2)。旋蒸除去溶剂，粗产品通过柱层析纯化，洗脱剂的组成及比例为 DCM: 甲醇=10:1，最终以 70-80% 的收率得到纯品，纯品为黄色液体。

Scheme 2. Synthesis of [Py-C8-MIm]Br

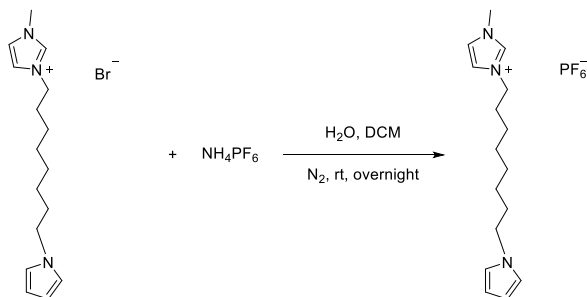


[Py-C8-MIm]PF₆ (c)

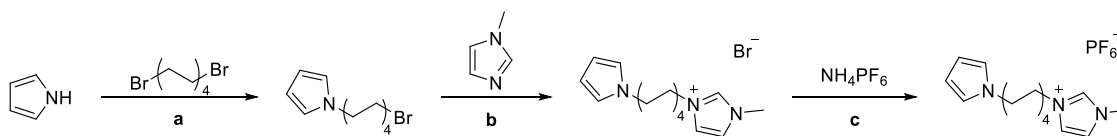
将 3.0 g 第二步中得到的产物(9 mmol)与 3.9 g 六氟磷酸铵(24 mmol)加入 100 mL 去离子水与 DCM 比例为 1:1 的混合物，

在氮气保护的条件下，室温搅拌过夜(Scheme 3)。分离出有机层，用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂。最终得到黄色、粘稠液体，产率为 80-90%。

Scheme 3. Synthesis of [Py-C8-MIm]PF₆



Scheme 4. Total synthesis of [Py-C8-MIm]PF₆



ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is attached to this issue.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: 2018****@ruc.edu.cn (for protection of personal information)

Notes

The author has applied for a patent (202110273250.2) on this work.

ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by Development Foundation of RUCHEM (RUCHEM. 20210002).

REFERENCES

- Jia, H.; He, Y.; Zhang, X.; Du, W.; Wang, Y. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500029.
- He, Y.; Liao, S.; Jia, H.; Cao, Y.; Wang, Z.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4622–4627.
- Gui, Q.; He, Y.; Gao, N.; Tao, X.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702050.

实验证明，咪唑上的取代基由甲基换成苄基，碳链的长度在 4 个碳到 12 个碳之间，都能以较高的收率得到目标产物，而且碳链越短，产率越高¹³⁻¹⁶。

综上所述，本文介绍了一种合成离子液体前体[Py-C8-MIm]PF₆的新方法(Scheme 4)，所使用的原料为吡咯、甲基咪唑、1,8-二溴辛烷、六氟磷酸铵。如果使[Py-C8-MIm]PF₆在空气中发生聚合反应，聚吡咯的光热转化性能与咪唑阳离子的电响应性能相结合，得到的离子液体聚合物将会具有光传感作用。该物质能够将光信号转化为热信号，继而转化成电信号，响应时间短，而且在可见-近红外波段都有较强的吸收。由于离子液体优异的柔性与光传感性能，在电子器件的制备方面有广阔的应用前景，填补了曲面传感材料制备领域的空白。

- Ota, H.; Chen, K.; Lin, Y.; Kiriya, D.; Shiraki, H.; Yu, Z.; Ha, T.; Javey, A. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5032–5032.
- Jia, H.; Ju, Z.; Tao, X.; Yao, X.; Wang, Y. *Langmuir* **2017**, *33*, 7600–7605.
- Song, Y.; Xie, Y.; Malyarchuk, V.; Xiao, J.; Jung, I.; Choi, K.; Liu, Z.; Park, H.; Lu, C.; Kim, R.; Li, R.; Crozier, K.; Huang, Y.; Rogers, J. *Nature* **2013**, *497*, 95–99.
- Ko, H.; Stoykovich, M.; Song, J.; Malyarchuk, V.; Choi, W.; Yu, C.; Geddes, J.; Xiao, J.; Wang, S.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *Nature* **2008**, *454*, 748–753.
- Qiao, S.; Liu, J.; Niu, X.; Liang, B.; Fu, G.; Li, Z.; Wang, S.; Ren, K.; Pan, C. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707311.
- Gao, X.; Yan, X.; Yao, X.; Xu, L.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2213–2217.
- Heung, C.; Mark, P.; Song, J.; Viktor, M.; Won, M.; Chang, J.; Joseph, B.; Xiao, J.; Wang, S.; Huang, Y.; John, A. *Nature* **2008**, *454*, 748–753.
- Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124–1159.
- Zhang, S.; Xu, C.; Lv, X.; Zhou, Q. *Ionic Liquids and Green Chemistry*, 1st ed. Science Press, **2009**.
- He, Y.; Xu, X.-Q.; Lv, S.; Liao, H.; Wang, Y. *Langmuir* **2019**, *35*, 1192–1198.
- Zhang, W.; Cui, J.; Lin, C.; Wu, Y.; Ma, L.; Wen, Y.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3962–3970.
- Zhang, W.; Li, Y.; Lin, C.; An, Q.; Tao, C.; Gao, Y.; Li, G. *J. Polym. Sci.* **2008**, *46*, 4151–4161.
- Amila, M.; Cheng, Z.; Joshua, A.; L. M. Viranga, T.; Jared, L.; Jon, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24955–24963.