

Jul 1, 2021
Volume 1
Issue 1
chem.ruc.edu.cn

JACS FAKE

Journal of Academic Chemists' Start
(For Academic Knowledge Exercises)



中国人民大学化学系
DEPARTMENT OF CHEMISTRY OF RENMIN UNIVERSITY OF CHINA

chem.ruc.edu.cn
仅教育用途，不做商业发行

Contents

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 1.

Preface

Preface to This Journal and This Issue

Editorial Board of This Journal*

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 2-3.

Communication

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

Gang Zhang*

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 4-5.

Communication

Synthetic Route for an Ionic Liquid Precursor

Xintong Liu*

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 6-7.

Communication

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

Qianci Wang*

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 8-9.

Communication

Synthetic Strategy and Structure Characterization of a New Ionic Liquid

Nan Zhang*

J. Acad. Chem. Start 2021, 1, 10-11.

Communication

Synthesis of Imidazolium-Based Functionalized Ionic Liquid

Yuhang Yang*

Preface to This Journal and This Issue

Editorial Board of This Journal*

中国人民大学化学系，北京 100872，中国

实践是最好的学习！综合的、实战的训练可以增强学生学习的动力、提升学生运用不同知识的能力。

本期刊不做商业发行，诞生的目的就是服务于本科学生实践教学，为本科生提供一个演练场，这里允许他们犯错、给予他们操练的机会，为未来开展真正的研究提供基础。本期刊服务于本系培育掌握化学理论基础和科研技能、具备综合素质与竞争能力的化学人才的培养目标，不做课程、年级等限制，对所有愿意服务于这一目标的项目永远持开放态度。

本期内容是本期刊的第一期内容，按照目前的规划，它不会是最后一期。

本期内容来源于 2021 年春季学期《化学信息学》课程的两项大作业。在第一次大作业中，任课老师要求学生通过文献调研，设计如 **Figure 1** 所示分子的具体合成路线，要求使用最经济、可通过一般试剂供应商获取的原料，并且合成路线必须在 3 步内（含 3 步）。实际上，由于该分子并不能通过常见数据库直接检索到（暂未收录），因此学生需要综合运用一些课程知识和检索逻辑链来完成，最后大部分同学经过摸索都比较好的完成了本次作业。

第二次大作业则要求学生将第一次设计的合成路线、检索得到的相关谱图等整理成研究论文。该次作业中，研究内容的创新性、语言等都不是考察的重点内容，学生在这一过程中的规范性是考察的重点，通过研究论文可以让学生熟悉科研论文的基本组成、了解每部分的具体含义，同时融入了引文格式、专利编号、化学绘图等课程知识点。值得一提的是，第二次作业中学生不仅提交了研究论文，还参与完成了审稿、修改等环节，所有提交论文的学生最终都获得了自己的同行评议结果。本期同行评议采取了比较严格的标准，最终投稿的二十篇研究论文中，有十一篇被拒稿、七篇被要求大改、两篇被要求小改。本期的五篇最终出版的稿件都是经过小改或者大改后刊出的。

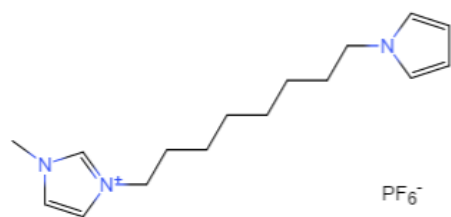


Figure 1. 第一次大作业的目标产物

本期刊在上述过程中，也形成较为完善的架构与流程。审稿过程中，借助现有的在线问卷系统，可以实现与实际审稿

一定程度上类似的体验；在此过程中，也积累了邀请审稿模板、稿件决议模板等材料，同时形成了自己的投稿排版要求和图像、标识等系统，这些都为未来开展类似项目提供了可操作的、现成的规范和经验。

经由编辑部和编委会商议，本期刊最终确定全称为 Journal of Academic Chemists' Start (For Academic Knowledge Exercises)，中文全称为《学院派化学家之开端杂志(用于学术知识训练)》，标准缩写为 J. Acad. Chem. Start，简称为 JACS(FAKE)。

本期的编委会由 Dr. Yonglin He、Dr. Yi Wang、Dr. Leiyang Lv、Dr. Haoyi Wang 和 Dr. Shenglong Liao 组成，本期的特邀审稿人包括 Dr. Yonglin He、Dr. Shenglong Liao、Dr. Qinyuan Gui、Shanzhi Lyu、Zhiwu Chen、Xinglei Tao，其余审稿人从 2021 年《化学信息学》课程的选修学生中产生。

本期编辑部由 Nan Zhang 担任封面编辑、Gang Zhang 担任格式编辑、Xintong Liu 和 Yuhang Yang 担任文字编辑、Qianci Wang 担任宣发。

如本刊有不当、侵权之处，欢迎及时指出！希望本期的登出能代表一次有益尝试的开端，希望所有投稿人能够在这里厉兵秣马，面对未来踔厉奋发！

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*heman@ruc.edu.cn

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

Gang Zhang*

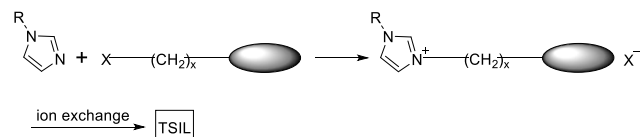
中国人民大学化学系, 北京 100872, 中国

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。

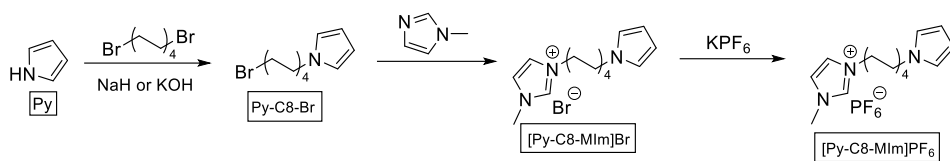
构筑该类离子液体, 往往以吡咯为起始原料。由于吡咯上氮原子失去氢原子成为负离子后离域程度更高, 使得吡咯具

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}。

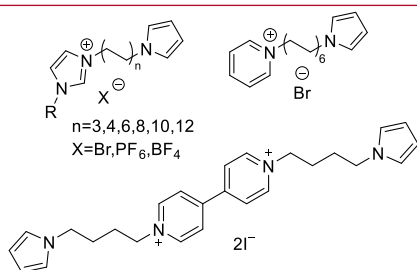
得到了 Py-C8-Br, 就已经完成了将吡咯功能团引入到烷基链上的工作。下面要讨论的是功能性离子液体[Py-C8-MIm]Br的合成。咪唑的一烷基化产物由于互变异构不会成盐, 因此不能直接选择咪唑为底物, 而应选择其一烷基化产物 1-甲基咪唑为底物进一步烷基化成盐制备离子液体。以乙腈为溶剂, 将 1-甲基咪唑与 Py-C8-Br 在当量比为 1.5:1 的条件下反应。将 Py-C8-Br 的乙腈溶液滴加到 1-甲基咪唑的乙腈溶液中, 在惰性气体保护下于 60°C 反应两天, 使之充分成盐, 反应完后旋干, 用 DCM/MeOH(10:1)作为洗脱剂经过柱层析即得到黄色液体产物[Py-C8-MIm]Br。

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.; Kirchoff, 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.

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。

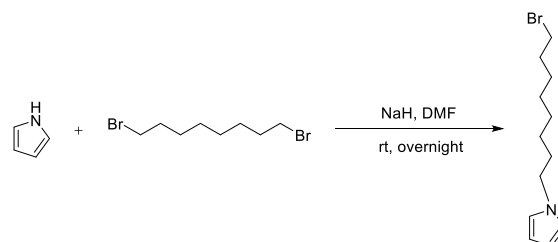
本实验所用的光热转换基元为吡咯，通过共价键与六氟磷酸咪唑盐连接，接着在空气中加热，吡咯基团发生聚合。聚吡咯的光热转换性能与咪唑阳离子的电响应性能相结合，共同实现了以热信号作为中介的从光信号到电信号的转化。聚合物前体的合成参考了清华大学李广涛教授的方法^{14, 15}，以吡咯、1-甲基咪唑、1,8-二溴辛烷和六氟磷酸铵为原料进行前体的合成，并用核磁验证了产物的结构。接下来本文将对合成方法进行具体阐释。

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%。

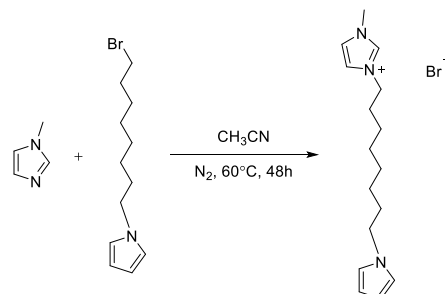
Scheme 1. Synthesis of Py-C8-Br



[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

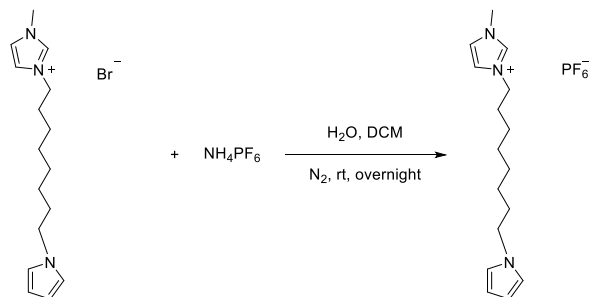


[Py-C8-MIm]PF₆ (c)

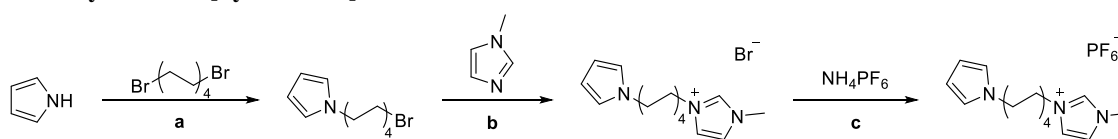
将 3.0 g 第二步中得到的产物(9 mmol)与 3.9 g 六氟磷酸铵(24 mmol)加入 100 mL 去离子水与 DCM 比例为 1:1 的混合物，

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.

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-C₈-MIm]Br 离子液体, 并通过离子交换反应将阴离子置换为[PF₆]⁻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 C₄-C₁₂ 的情况。

关键词: 离子液体, 离子交换, 烷基链功能化

[Py-C_n-MIm][PF₆]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¹⁻³。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⁴。

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⁵。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⁶。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⁷。

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^{8,9}。

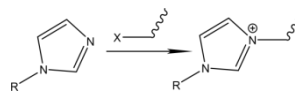
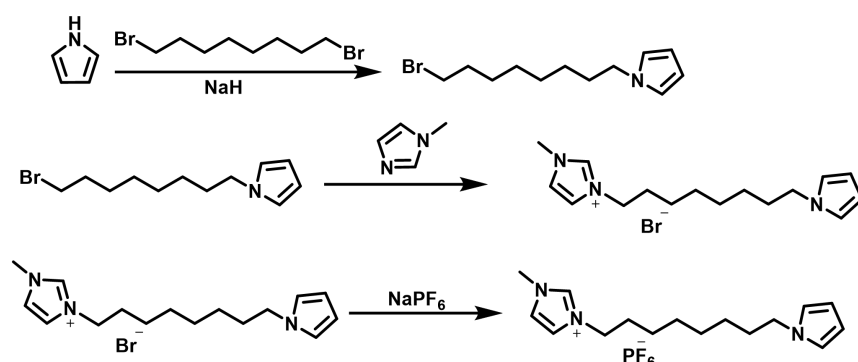


Figure 1. Functionalization of cationic alkyl side chain

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, 8-二溴辛烷在氢化钠的催化下反应, 得到 Py-C₈-Br, 然后再以 Py-C₈-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-C₈-MIm]PF₆



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[PF₆]⁻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¹⁰。

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_n-MIm][PF₆]⁻，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.

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。

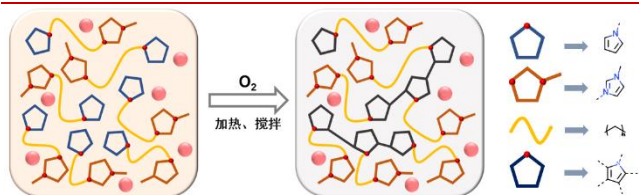
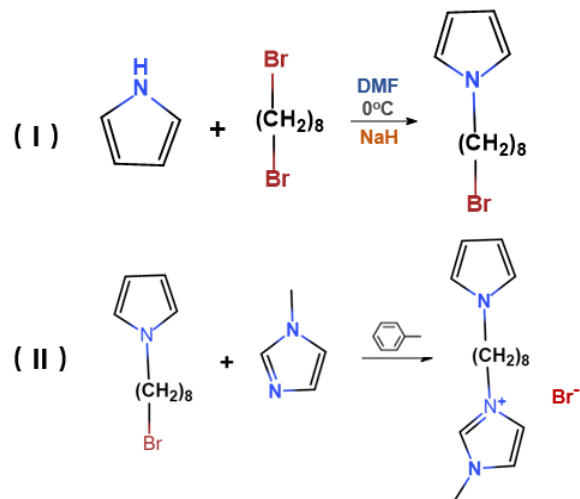


Figure 1. 吡咯在空气中加热、搅拌后形成低聚物, 用于合成离子液体。

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



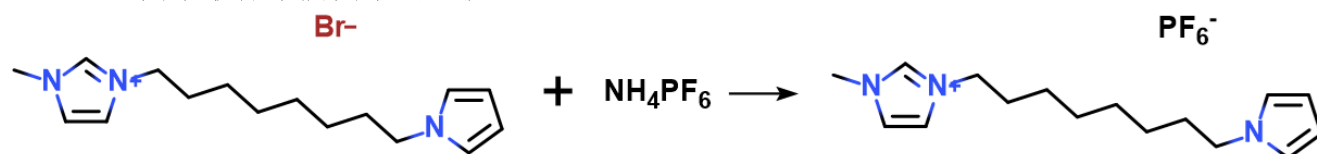
制备 Py-C8-Br: 在 0°C 条件下将 15 mmol 吡咯逐滴加入到 150 mL 溶有 43 mmol 1, 8-二溴辛烷和 43 mmol NaH 的干燥 DMF 溶液中, 搅拌过夜 (Scheme 1); 之后加入 150 mL 去离子水, 用 75 mL 无水乙醚萃取混合液 (重复操作四次), 萃取液用无水 MgSO₄ 干燥, 再进行蒸馏得褐色液体。以石油醚作洗脱剂进行柱色谱纯化, 产率约为 45%。

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}。

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

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。

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.

Synthesis of Imidazolium-Based Functionalized Ionic Liquid

Yuhang Yang*

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

ABSTRACT: 本文主要介绍了一种功能化咪唑基离子液体 (PyC₈MIM⁺PF₆⁻) 的合成方法, 在该合成路线中, 利用吡咯的亲核性, 与卤代烷烃发生取代反应生成反应前体, 再与甲基咪唑取代后生成双核阳离子的离子液体, 再通过阴离子交换便能得到含 PF₆⁻ 的离子液体。该离子液体在光热转化方面的性能和导电能力都十分良好, 其聚合物在纳米电子和光电子器件领域也有着重要的应用。

KEYWORDS: 吡咯功能化离子液体、咪唑、阴离子交换

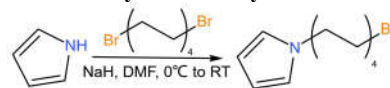
近年来, 离子液体, 尤其是咪唑基型离子液体, 作为新型电子材料得到了广泛的研究和应用。离子液体因其优越的热学和电学性质, 以及不同于传统电子元件材料的良好柔韧性和自愈能力, 被广泛应用在纳米级电子元件中。离子液体, 通常是指全部由离子组成的液体, 通常的离子化合物具有熔点较高的性质, 在常温状态下都呈固态, 而大多数有机离子盐类, 具有较低的熔点, 在常温下能够以液态形式存在, 这类物质便属于离子液体。一般而言, 可以通过更换阴阳离子的种类, 或经由相似的反应过程, 选取带有特定官能团的原料, 便能获得能够得到各种功能化的离子液体^{2,6,10}。在此, 我们采用本文所制备的末端带有吡咯基团的咪唑基离子液体在一定条件下还可以聚合形成含聚吡咯的咪唑基型离子液体¹。

通常情况下, PyC_nMIM⁺Br⁻ 在标准大气压力下加热到 100 °C 时, 能够使吡咯基氧化并聚合生成聚吡咯基团。由于聚吡咯基团优异的光热转换能力^{7,8}, 这种离子液体对可见光和近红外波段都具有广泛的吸收, 同时吡咯基功能化离子液体能够将光信号转换为热信号, 并不改变离子液体的电导率, 基于这个原理, 我们能够将该离子液体作为柔性光电子传感器的流体光传感材料以及可以用其制备柔性光探测器, 并用于弯曲状态下的特殊传感测试¹。此外, 利用 MCM-41 中结构硅酸盐的高度有序的六角形通道结构和均匀的可调孔径, 我们得以将离子液体封装在硅酸盐结构中, 通过热液合成过程制备通道内密集包装吡咯单元中结构二氧化硅, 由于二氧化硅框架内的约束, 共轭聚合物链排列分离, 从而实现对半导体聚合物中电子或能量转移的控制, 这对纳米尺度的电子和光电子器件的发展有重要意义²。即该末端含有吡咯部分的离子液体表面活性剂, 能够作为结构导向剂来促成核心-壳结构介孔硅球⁹ 或者通道形硅管的形成^{2,4}。除以上用途外, 该种离子液体还能够用于固相微萃取⁵。除了上述的传统化学聚合以外, 吡咯基咪唑基离子液体也能够通过电化学方法聚合制备可控薄膜厚度的及部分密度的类似膜材料, 并可以在各种基质上实现该合成³, 但在此将不再多加阐述。

而在本文中, 我们将主要介绍含吡咯基的咪唑基离子液体的制备途径。合成步骤总共有三步, 包括 PyC₈Br 前体的合成, PyC₈MIM⁺Br⁻ 的合成以及阴离子交换。我们将用吡咯与二卤代烃进行亲核取代, 再与 1-甲基咪唑亲核取代, 得到含有双核阳离子的离子液体¹⁰, 后续通过阴离子交换获得以六氟磷酸根作为阴离子的离子液体^{2,3}。

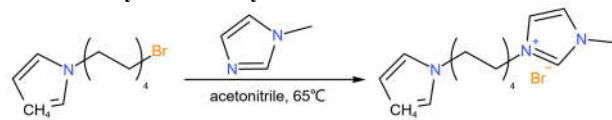
PyC₈Br 前体可以按照以下方式制备, 在 0 °C 条件下将吡咯逐滴加入到含 1,8-二溴辛烷和氢氧化钠的无水 DMF 溶液中, 将所得溶液搅拌过夜; 后加入 150 mL 水, 得到混合物 (Scheme 1), 用无水二乙醚萃取 (每次 75 mL, 共 4 次), 将萃取液合并待用; 将合并后的萃取液用无水硫酸镁干燥并进行常温蒸馏除去乙醚, 得到澄清的褐色液体 (粗产品); 将粗产品通过硅胶色谱法纯化, 用石油醚作为洗脱剂, 得到纯的 PyC₈Br (产率约为 55%)。该步反应利用吡咯基团的亲核性, 在碱性环境下与卤代烃亲核取代, 生成卤代烃取代的吡咯。

Scheme 1. Synthesis of PyC₈Br

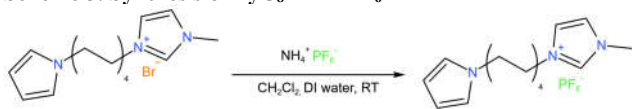


中间体 PyC₈MIM⁺Br⁻ 的制备方式如下, 对第一步反应中所得的 PyC₈Br 进行处理, 在剧烈搅拌下将 PyC₈Br 逐滴添加含 1-甲基咪唑的甲苯溶液中, 并将所得混合物回流 10 h (Scheme 2), 然后冷却至室温, 对粗产品通过硅胶色谱法纯化, 用 CH₂Cl₂/CH₃OH (10 : 1) 作为洗脱剂, 得到预期产物, 为褐色油状物质 (产率约为 75%)。该步反应中, 也经历了一步亲核取代的过程, 生成了功能化的双核阳离子的离子液体。

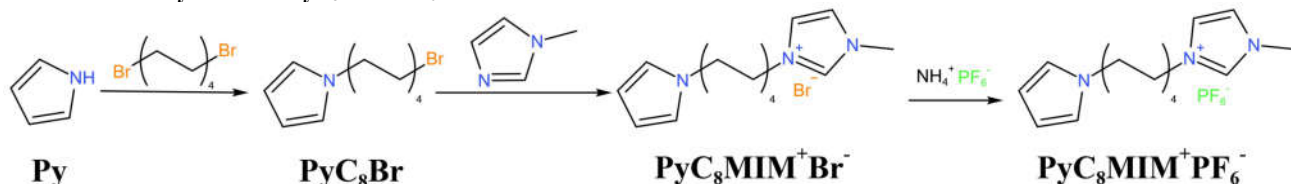
Scheme 2. Synthesis of PyC₈MIM⁺Br⁻



预期产物 PyC₈MIM⁺PF₆⁻ 的合成方法如下, 在剧烈搅拌下, 在 60 °C 将第二步反应中得到的 PyC₈MIM⁺Br⁻ 滴加到溶有六氟磷酸铵的 25 mL 去离子水溶液, 反应 30 分钟 (Scheme 3), 冷却至室温后, 用去离子水洗涤混合物, 将棕色固体过滤, 并将黄色液体与水分离 (产率约为 83%)。此步过程中, 我们利用的是溴化铵与产物不互溶从而达到固液分离, 也能够采用六氟磷酸锂代替六氟磷酸铵, 两者都具有较高的产率, 在制备时, 可以根据药品价格进行选择。

Scheme 3. Synthesis of PyC₈MIM⁺PF₆⁻

综上所述，我们完成了 PyC₈MIM⁺PF₆⁻ 离子液体的合成 (Scheme 4)，并经过测试得到了中间体及产物的核磁谱图

Scheme 4. Total synthesis of PyC₈MIM⁺PF₆⁻

(Figure S1, S2, S3 and S4)。除此之外，我们还可以通过改变二溴化物的碳链长度，合成了具有不同碳数的离子液体，经对比发现，随着二溴化物链长增长，反应速率以及产物产率都会下降，并且我们也尝试将第二步反应过程中的甲基咪唑换成吡啶，发现该物质也具有较高的产率，同样具有良好的光热和电导性能，这一类含咪唑基团的离子液体在纳米光电子元件领域有着重要的应用¹。

ASSOCIATED CONTENT***Supporting Information**

The Supporting Information is attached to this issue.

AUTHOR INFORMATION**Corresponding Author**

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

Notes

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

ACKNOWLEDGMENT

The author thanks Dr. Yonglin He and Gang Zhang for advice and experimental help. This work was mainly supported by Development Foundation of RUCHEM (RUCHEM.20210005). The nuclear magnetic prediction spectrum come from the CHEMDRAW and SDBS.

REFERENCES

- (1) He, Y.; Xu, X.-Q.; Lv, S.; Liao, H.; Wang, Y. *Langmuir*, **2019**, *35*, 1192–1198.
- (2) Zhang, W.; Cui, J.; Lin, C.; Wu, Y.; Ma, L.; Wen, Y.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3962–3970.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) Devasurendra, A. M.; Zhang, C.; Young, J. A.; Tillekeratne, L. M. V.; Anderson, J. L.; Kirchoff, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 24955–24963.
- (6) Seddon, K. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 363–365.
- (7) He, Y.; Gui, Q.; Liao, S.; Jia, H.; Wang, Y. *Adv. Mater. Technol.* **2016**, *1*, 1600170.
- (8) Qi, G.; Huang, L.; Wang, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8246–8248.
- (9) Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W.; Vartuli, J.; Beck, J. *Nature*, **1992**, *359*, 710–712.

(10) Zhang, X. *Ionic liquids: from theoretical basis to research progress*. Chemical Industry Press, **2008**.

JACS FAKE

附录

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。

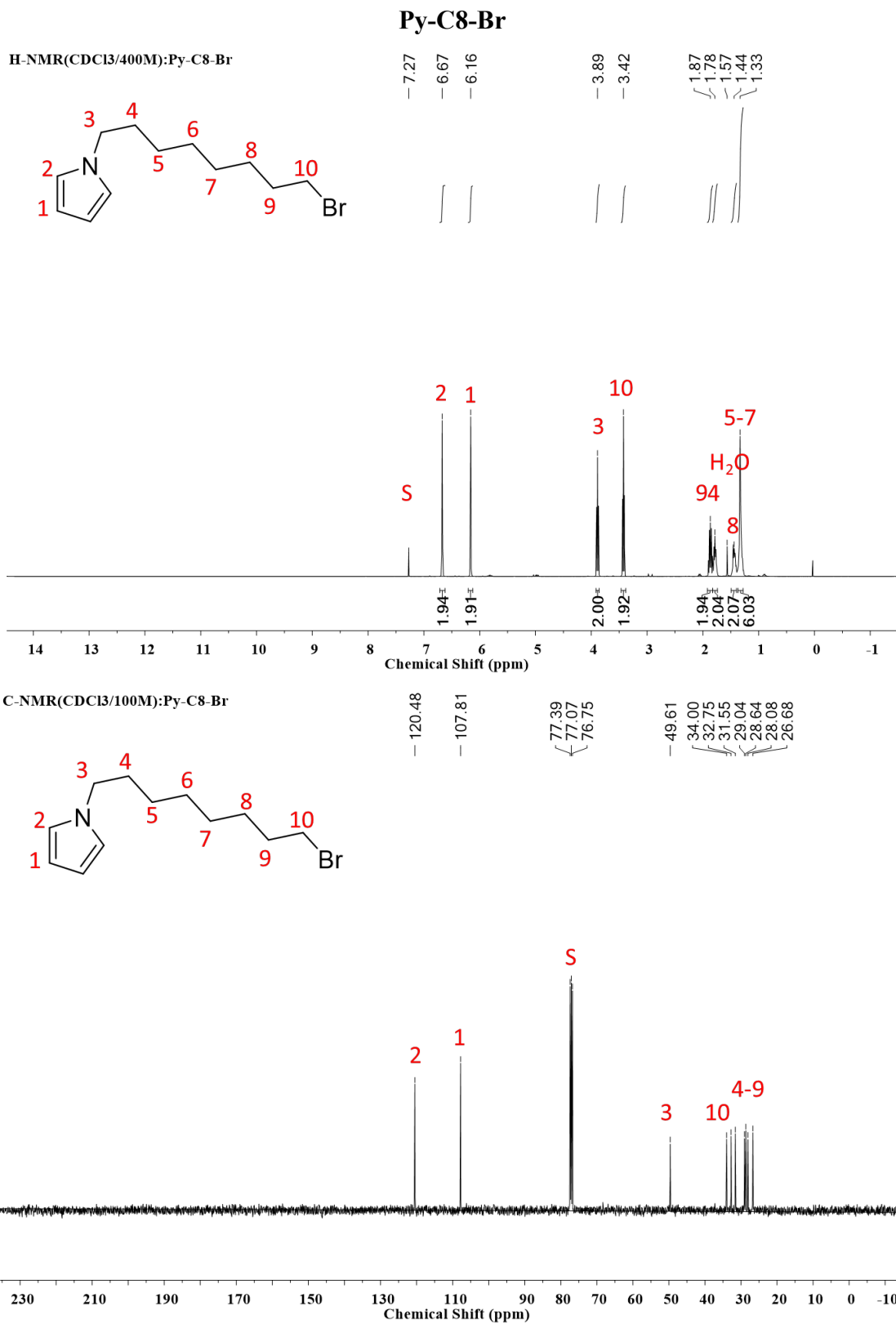
由 www.nmrdb.org 预测[Py-C8-MIm]PF₆核磁数据:

^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).

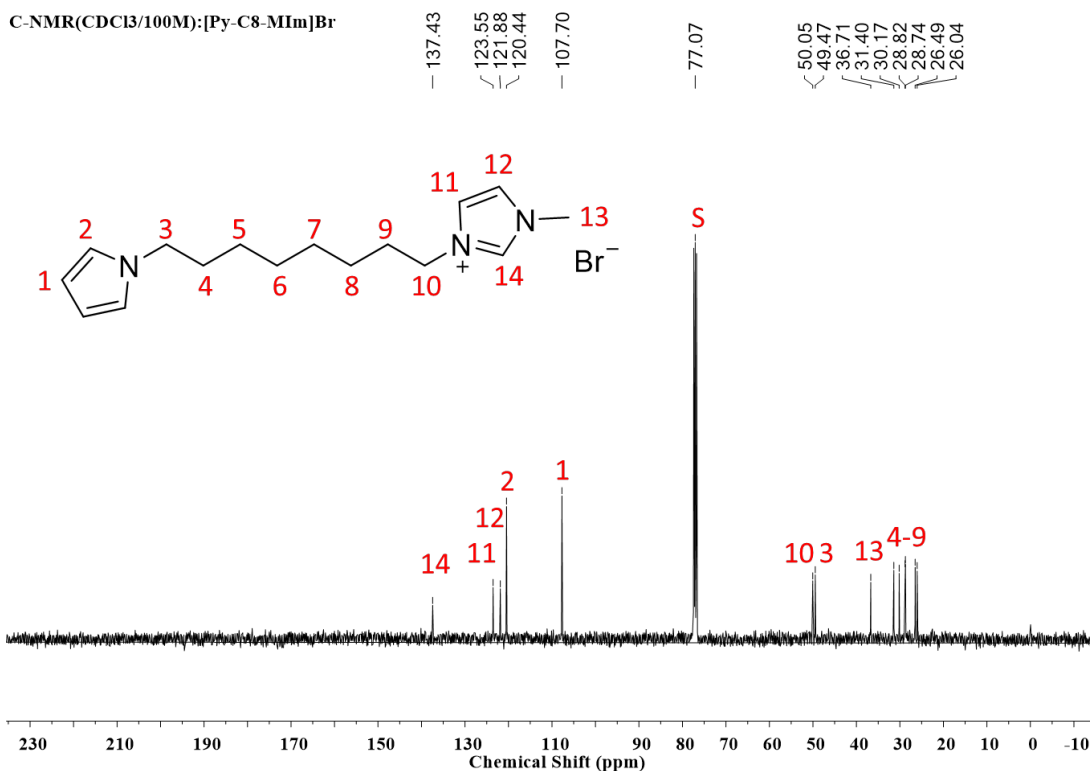
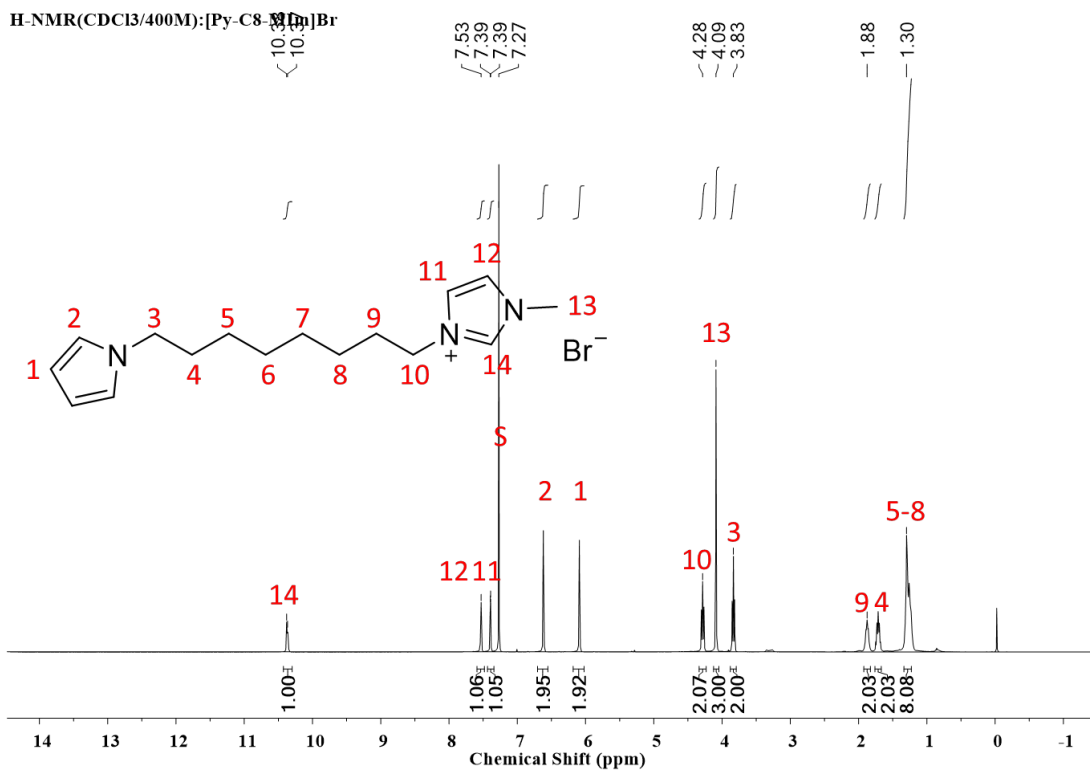
^{13}C NMR δ (ppm) 120.43333 120.43333 124.085 23.62382 53.79429 48.3 129.00285 29.164 29.14111 137.828 27.1425 24.34 27.50911 108.35625 108.35625

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。

3 附图

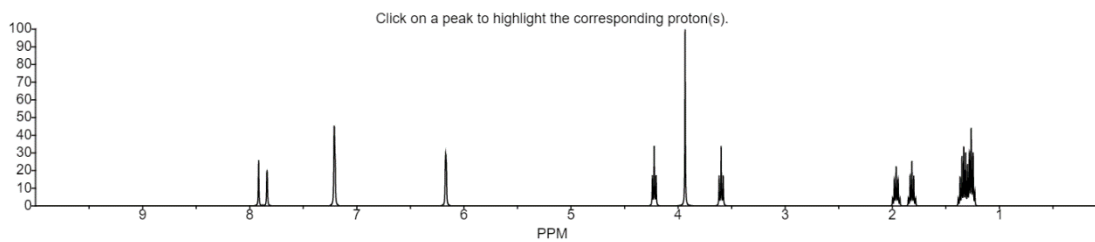


[Py-C8-MIm]Br

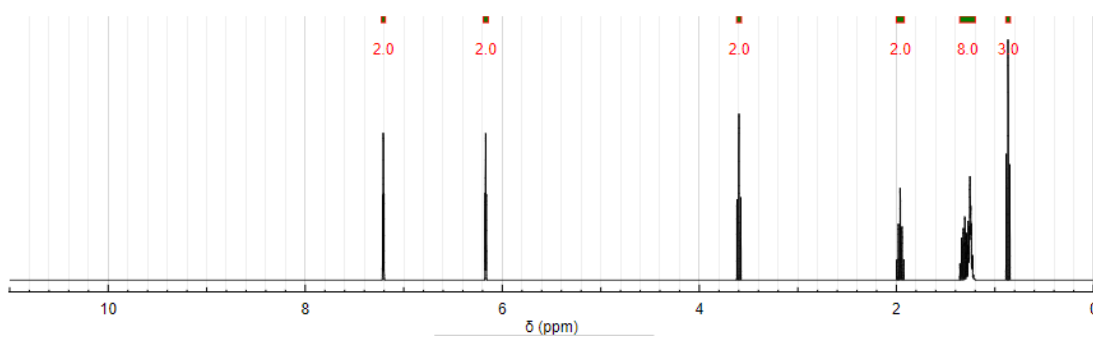


[Py-C8-MIm]PF₆ 预测图谱

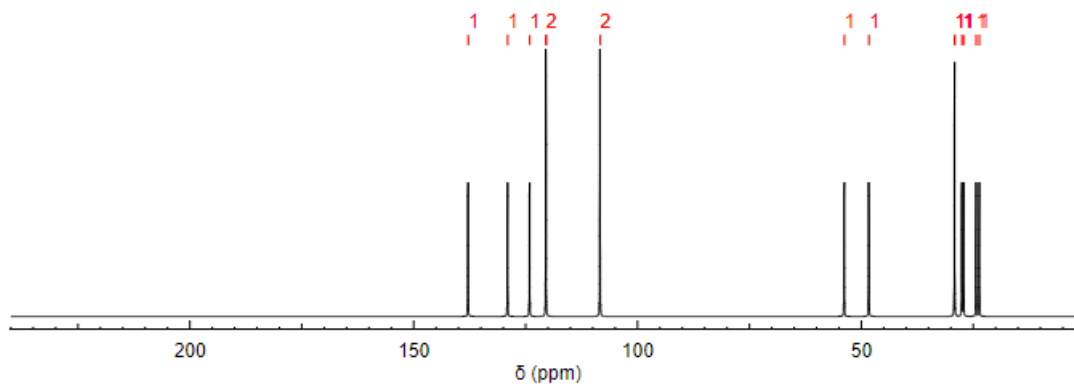
SPINUS 预测 ¹H NMR



www.nmrdb.org 预测 ¹H NMR



www.nmrdb.org 预测 ¹³C NMR



Synthetic Route for an Ionic Liquid Precursor

Xintong Liu*

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

Contents

1 Materials	2
2 Instruments	3
3 Experimental details	4
4 Spectroscopy data	5

1 Materials

Pyrrrole, 1-methylimidazole, sodium hydride and ammonium hexafluorophosphate were purchased from Shanghai Aladdin Biochemical Technologies Co., Ltd.. 1,8-Dibromooctane, sodium sulphate, chloroform-d, dimethyl sulfoxide-d₆ (DMSO-d₆) and methanol were purchased from Beijing Tongguang Fine Chemicals Co., Ltd.. N,N-Dimethylformamide (DMF), dichloromethane (DCE), acetonitrile, petroleum ether (PE) and silica gel were purchased from Meryer Shanghai Chemical Technology Co., Ltd.. All commercially available chemicals were used without further purification unless otherwise noted.

2 Instruments

¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra spectra were recorded on a Bruker Avance DMX 400 MHz Spectrometer in CDCl₃ or DMSO-d₆. Chemical shifts (δ) are given in ppm and they were referenced to the internal solvent signals. Rotary evaporation was performed with an EYELA SB-2000 rotary evaporator and SHB-III circulating water vacuum pump. All the reactions were carried out on a ETS-D5 magnetic heating stirrer. Silica gel column chromatography and thin layer chromatography were used to isolate and purify the reaction mixture.

3 Experimental details

(a) Synthesis of Py-C8-Br:

Pyrrole (15 mmol) dissolved in 20 mL DMF was added dropwise to a mixture of 1,8-dibromooctane (50 mmol), NaH (1.8 g, 60% w/w) and dry DMF (40 mL) at 0°C. The reaction mixture was stirred overnight and quenched with H₂O (60 mL). The resulting mixture was extracted with DCM (4×30 mL). The combined organic layers were dried by anhydrous Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure to afford a clear, brownish liquid. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether as eluent to obtain pure product as a colorless and transparent liquid in 50-70% yield.

(b) Synthesis of (Py-C8-MIm)Br:

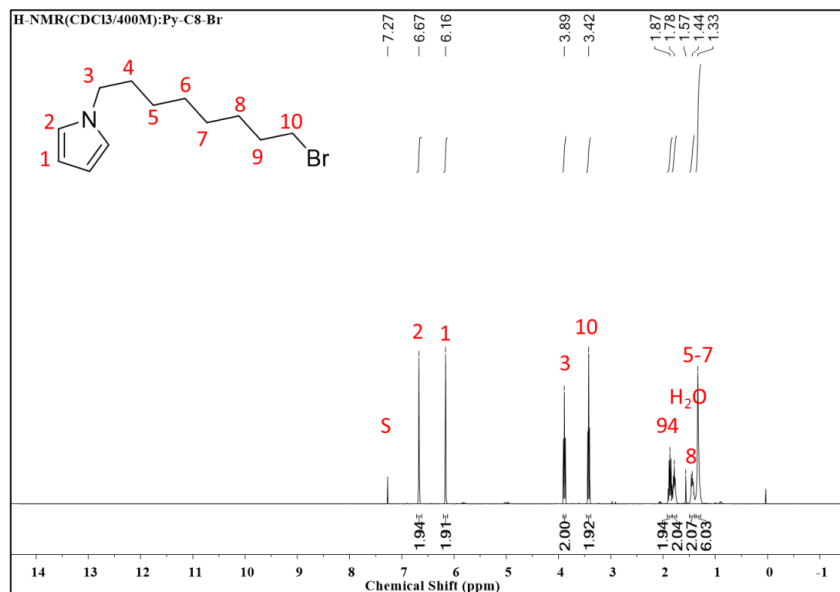
To a solution of 1-methylimidazole (18 mmol) in CH₃CN (25 mL) was added a mixture of Py-C8-Br (12 mmol) and CH₃CN (5 mL) dropwise. The mixture was stirred at 60°C for 48 hours under nitrogen atmosphere. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using CH₂Cl₂/CH₃OH (10 : 1) as eluent to afford the pure product as a brownish liquid in 70-80% yield.

(c) Synthesis of (Py-C8-MIm)PF₆:

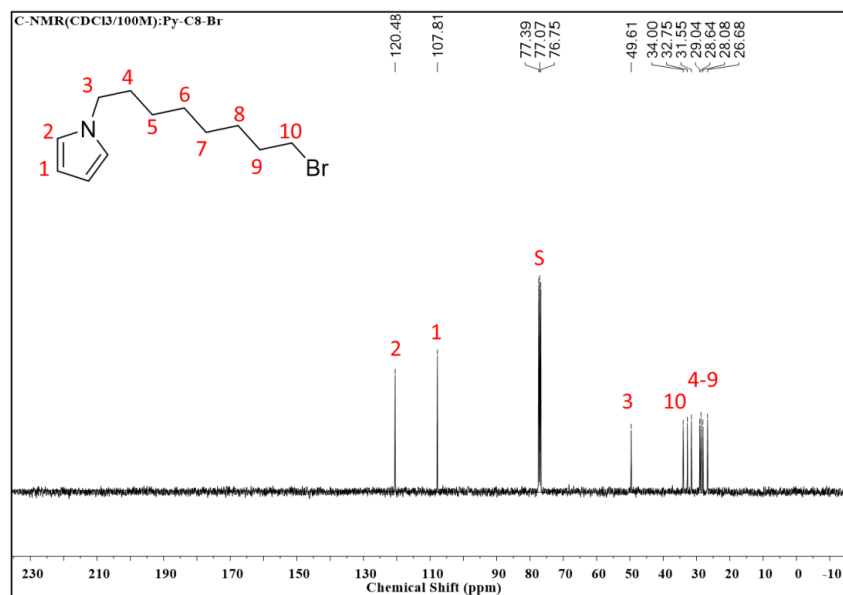
(Py-C8-MIm)Br (9 mmol) was added dropwise to a solution of ammonium hexafluorophosphate (24 mmol) in 100 mL mixture of deionized water and DCM (1 : 1). The mixture was stirred vigorously overnight at room temperature under nitrogen atmosphere. After separated and washed with deionized water, the organic phase was dried over anhydrous Na₂SO₄, then filtered and evaporated under reduced pressure to afford a clear, brownish liquid in 80-90% yield.

4 Spectroscopic data

Py-C8-Br:

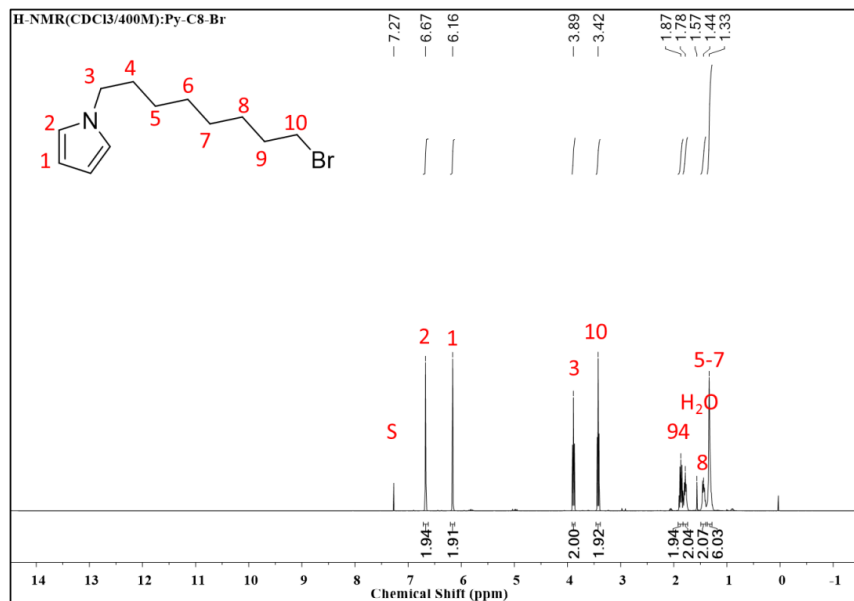


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.67 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 6.16 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 3.89 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.42 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.92-1.83 (m, 2H), 1.82-1.74 (m, 2H), 1.49-1.40 (m, 2H), 1.37-1.28 (m, 6H).

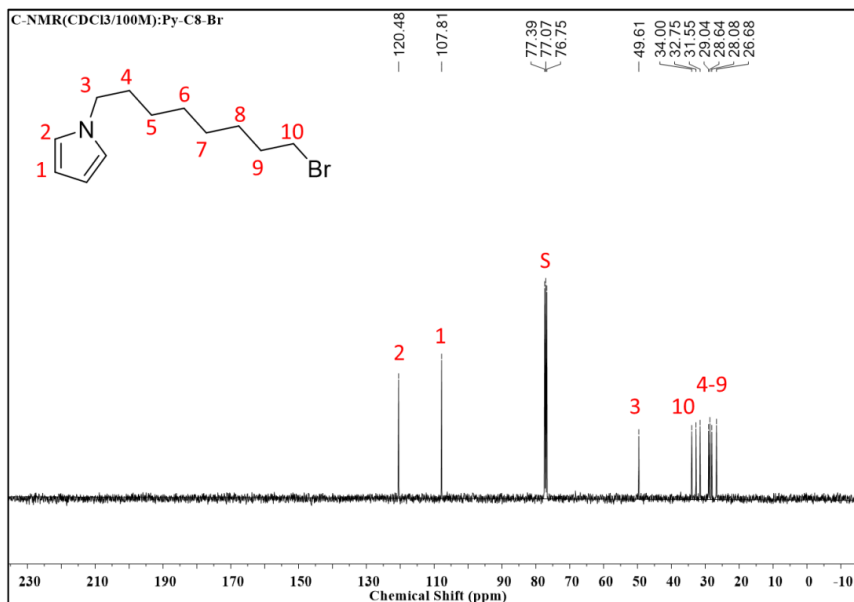


¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 120.48, 107.81, 49.61, 34.00, 32.75, 31.55, 29.04, 28.64, 28.08, 26.68.

(Py-C8-MIm)Br:



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 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).



¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 120.48, 107.81, 49.61, 34.00, 32.75, 31.55, 29.04, 28.64, 28.08, 26.68.

Synthesis of ionic liquid based on N-methylimidazole, alkyl chains and pyrrole

Qianci Wang*

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

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	4

1 原料和试剂

吡咯、1-甲基咪唑、氯化钠、无水硫酸钠购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，1, 8-二溴辛烷购自上海皓鸿生物医药科技有限公司乐研试剂，六氟合磷酸钠购自上海麦克林生化科技有限公司，无水乙醚购自西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司，N,N-二甲基甲酰胺（DMF）购自上海迈瑞尔化学技术有限公司，乙腈购自北京海灵威科技有限公司， 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

采用改进的 Li 法合成了 $[\text{Py-C}_8\text{-MIm}]\text{Br}$

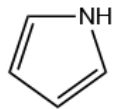
(1) Py-C₈-Br 的合成: 在 0°C 下, 将吡咯滴加到 1, 8-二溴辛烷(13.4 g)、NaH(1.8 g, 60%w/w)和干 DMF(40 mL)的混合溶液中。反应混合物搅拌过夜, 然后用 60 mL 的 H_2O 冷却。用无水乙醚(4×30 mL)萃取。合并后的有机层用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸馏, 得到透明的棕色液体。粗品经硅胶柱层析纯化, 以石油醚为洗脱剂, 得无色透明液体, 收率 50~70%。

(2) $[\text{Py-C}_8\text{-MIm}]\text{Br}$ 的合成: 将 Py-C₈-Br(3.14 g)和 CH_3CN (5 mL)的混合物滴加到 1-甲基咪唑(1.5 g)的 CH_3CN (25 mL)溶液中。在氮气气氛下, 在 60°C 下搅拌 48 h。粗品用硅胶柱层析纯化, 洗脱液为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (10: 1), 收率为 70-80%。

(3) $[\text{Py-C}_8\text{-MIm}]\text{PF}_6$ 的合成: 搅拌下, 将 10 mL 溶有 4.41 g NaPF_6 的水溶液缓慢滴加到 3.39 g $[\text{Py-C}_8\text{-MIm}]\text{Br}$ 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。

3 附图

^1H NMR、 ^{13}C NMR of reactants and products



^1H NMR

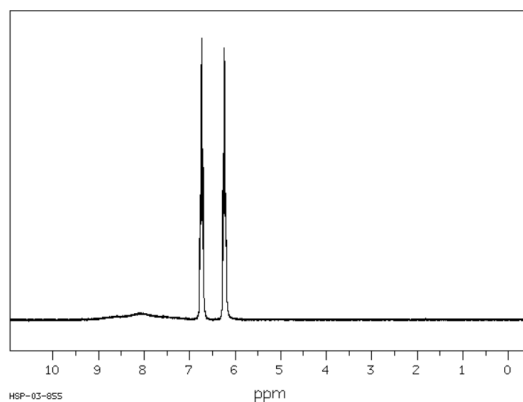


Figure S1. 实验谱图, 检索于 SDBS 数据库, 氘代试剂: 0.04 ml : 0.5 ml CDCl_3

^{13}C NMR

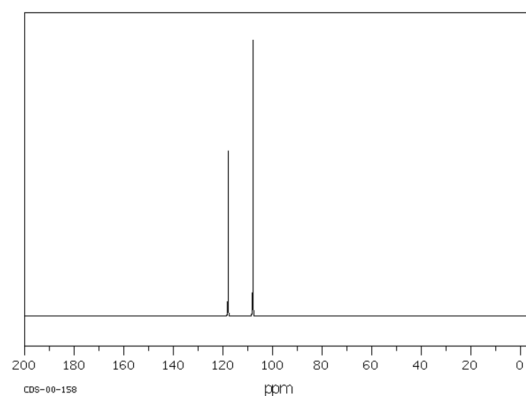
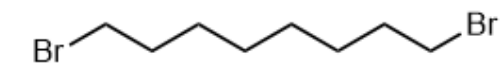


Figure S2. 实验谱图, 检索于 SDBS 数据库, 氘代试剂: 0.25 ml : 0.75 ml CDCl_3



^1H NMR

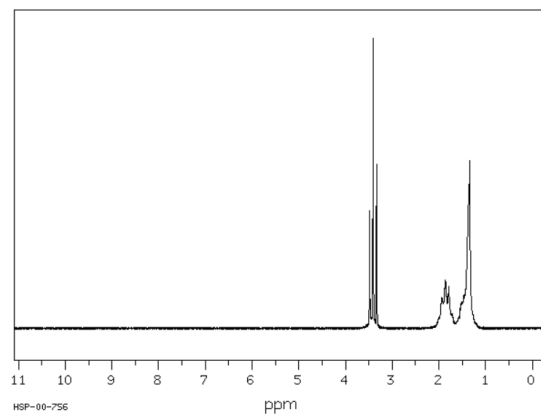


Figure S3. 实验谱图，检索于 SDBS 数据库，氘代试剂：0.04 ml : 0.5 ml CDCl_3

^{13}C NMR

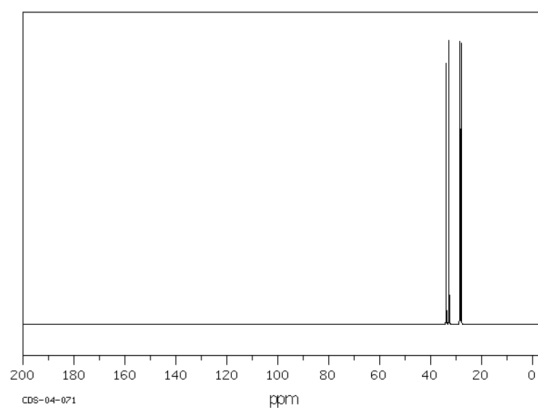
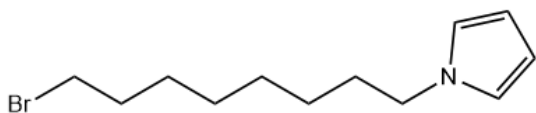


Figure S4. 实验谱图，检索于 SDBS 数据库，氘代试剂：0.5 ml : 1.5 ml CDCl_3



^1H NMR

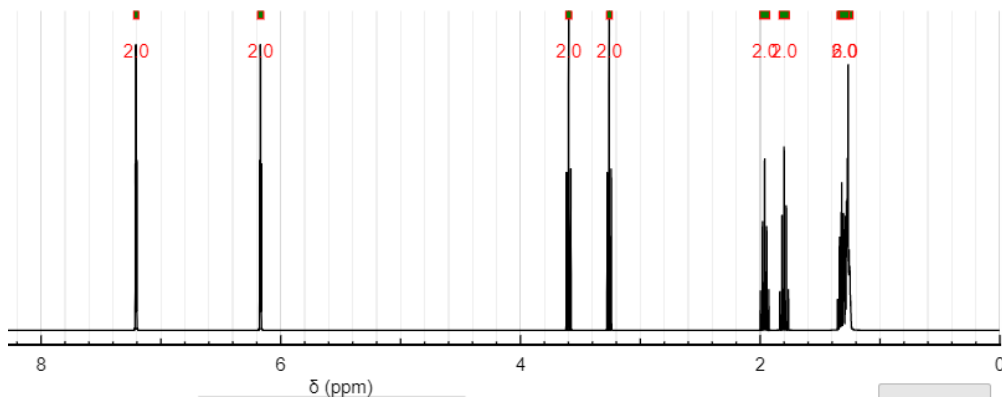


Figure S5.预测谱图, 检索于nmrdb核磁预测平台

^{13}C NMR

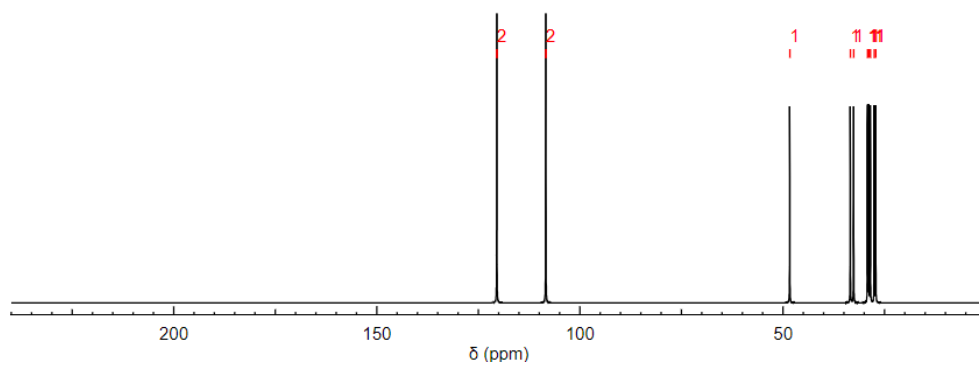
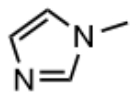


Figure S6.预测谱图, 检索于nmrdb核磁预测平台



^1H NMR

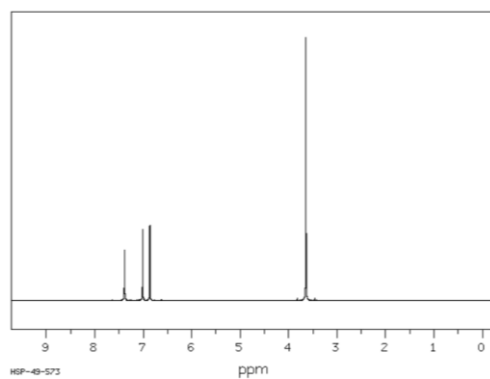


Figure S7. 实验谱图，检索于 SDBS 数据库，氘代试剂：0.05 ml : 0.5 ml CDCl_3

^{13}C NMR

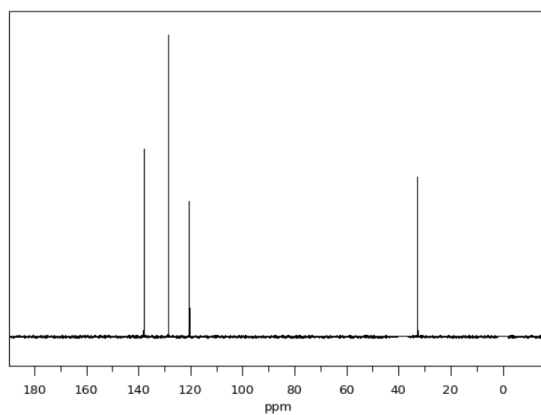
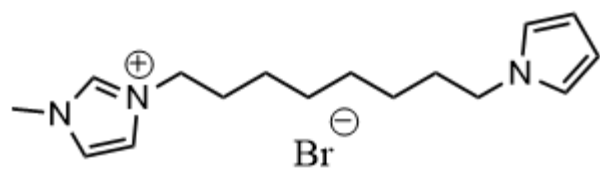


Figure S8. 实验谱图，检索于 SDBS 数据库，氘代试剂：0.023 g : 0.5 ml DMSO-d_6



^1H NMR

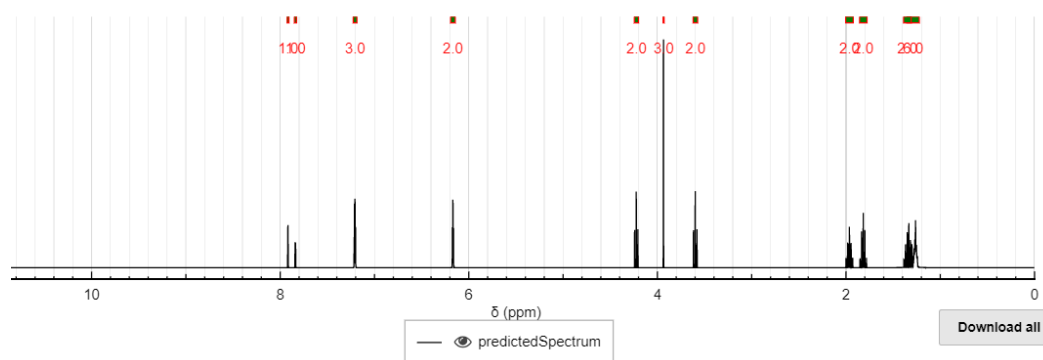


Figure S9.预测谱图，检索于nmrdb核磁预测平台

^{13}C NMR

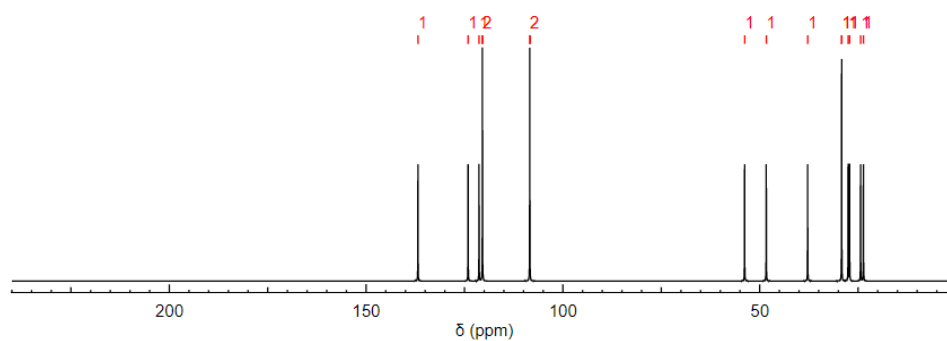


Figure S10.预测谱图，检索于nmrdb核磁预测平台

Synthetic Strategy and Structure Characterization of a New Ionic Liquid

Nan Zhang*

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

内容

1 原料	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 表征图像	4

1 原料

吡咯、1-甲基咪唑、1,8-二溴辛烷、硫酸镁购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，六氟磷酸铵购自上海麦克林生化科技有限公司，氢化钠购自上海易恩化学技术有限公司，乙醚购自北京化工厂，甲苯购自 Sigma-Aldrich。所有化学品均未经进一步纯化使用。

2 合成方法和表征

2.1 仪器和表征

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 无特殊说明均为通过 SDBS 预测获得, *标记为由 Chemdraw 预测

2.2 合成方法

(1) Py-C8-Br 的合成:

0°C 条件下将 15 mmol 吡咯逐滴加入到 150 mL 包含有 43 mmol 1,8-二溴辛烷和 43 mmol NaH 的干燥 DMF 溶液中, 搅拌过夜; 之后加入 150 ml 去离子水, 混合液用 75 mL 无水乙醚萃取 (重复操作四次), 萃取液用 MgSO_4 干燥, 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%。

(2) [Py-C8-MIm]Br 的合成:

取第一步产物 16 mmol 在剧烈搅拌下逐滴滴入 50 mL 含 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。粗产物通过硅胶色谱柱纯化, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}(10:1)$ 作洗脱剂, 产物为褐色油状液体, 产率约为 70%。

(3) [Py-C8-MIm]PF₆ 的合成:

取第二步产物 20 mmol, 向其中加入 NH_4PF_6 20 mmol, 搅拌, 加热回流约 30 min, 冷却至室温过滤出去固体杂质, 得要求产物, 产率约为 95 %。

3 附图

SDBS-¹H NMR
SDBS No. 481HSP-03-855
C₄H₅N
pyrrole

89.56 MHz
0.04 ml : 0.5 ml CDCl₃

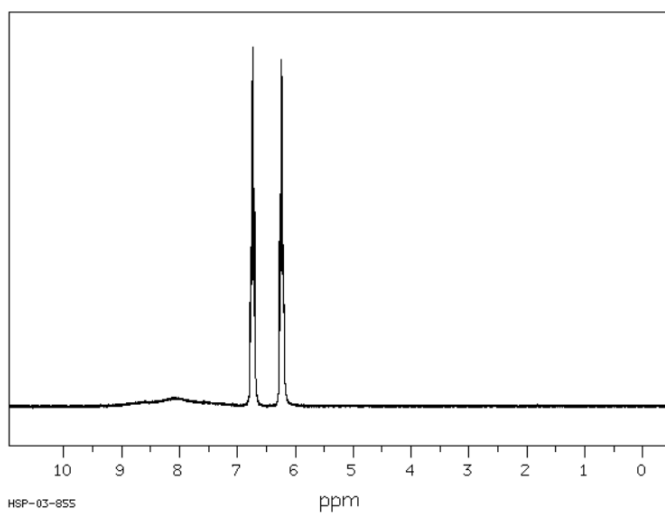


Figure S1.吡咯氢谱图

SDBS-¹H NMR
SDBS No. 10369HSP-00-756
C₈H₁₆Br₂
1,8-dibromooctane

89.56 MHz
0.04 ml : 0.5 ml CDCl₃

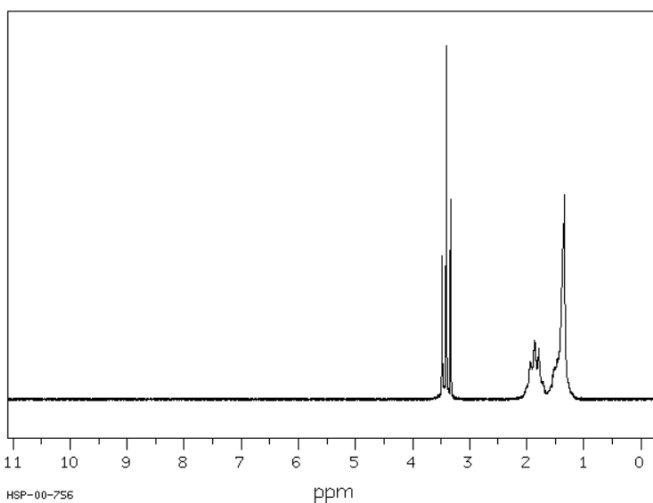


Figure S2.1, 8-二溴辛烷氢谱图

SDBS-¹H NMR SDBS No. 3569HSP-49-573

C₄H₆N₂

1-methylimidazole

399.65 MHz

0.05 ml : 0.5 ml CDCl₃

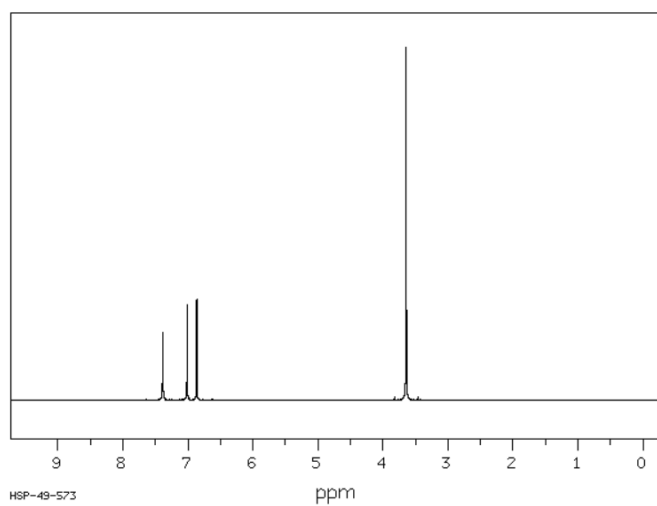


Figure S3.1-甲基咪唑氢谱图

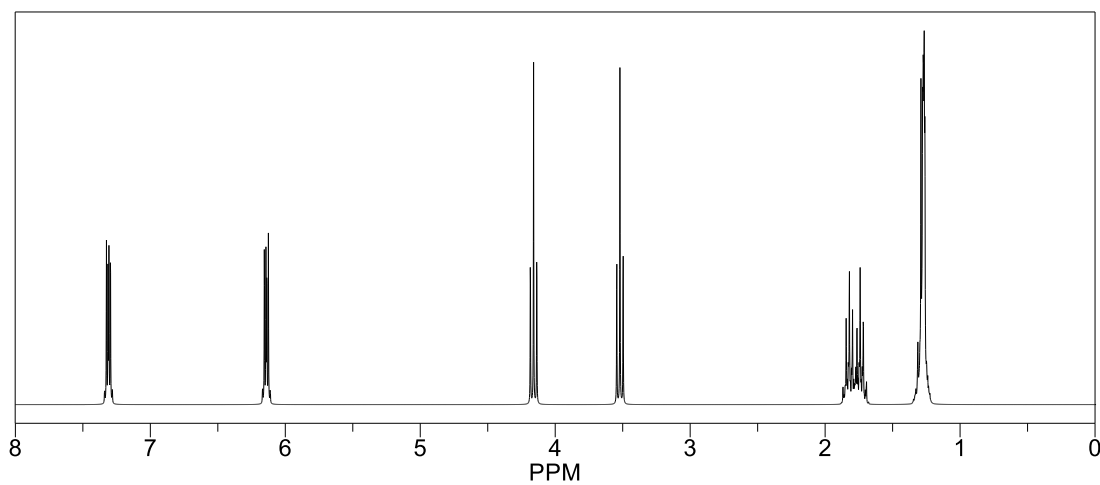


Figure S4.Py-C8-Br 氢谱图*

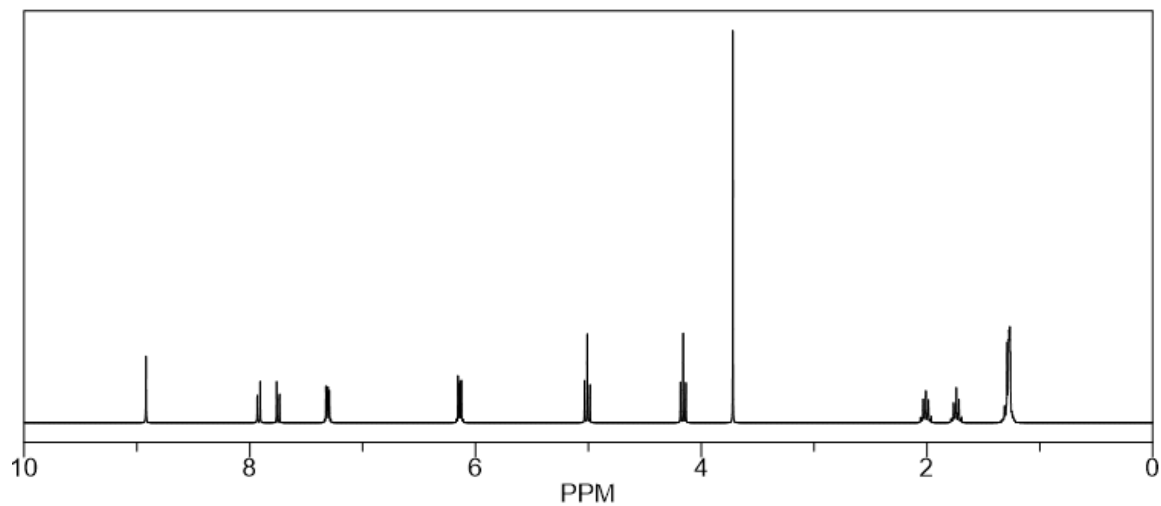


Figure S5. [Py-C8-MIm]Br 氢谱图*

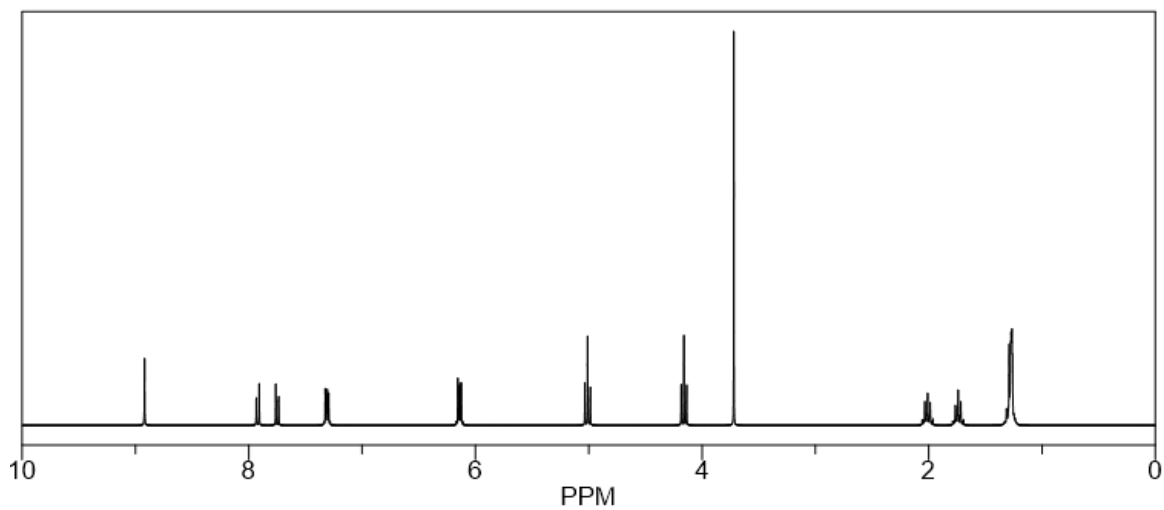


Figure S6. [Py-C8-MIm]PF₆ 氢谱图*

Synthesis of Imidazolium-Based Functionalized Ionic Liquid

Yuhang Yang*

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

Contents

1 Materials	2
2 Synthesis and Characterization	3
2.1 Instruments and Characterization	3
2.2 Synthesis	3
3 Appendix	4

1 Materials

1,8-二溴辛烷, 吡咯, 1-甲基咪唑购自上海阿拉丁生化科技; 二氯甲烷, N,N-二甲基酰胺 (DMF), 氢化钠 (NaH), 硫酸镁 (MgSO₄), 甲苯, 六氟磷酸铵 (NH₄PF₆) 购自 ACROS Organic; 甲醇, 石油醚, 无水二乙醚购自 Fisher Scientific, 所有化学品均未经进一步纯化使用。

2 Synthesis and Characterization

2.1 Instruments and Characterization

^1H NMR 和 ^{13}C -NMR 是通过 Chemdraw 预测获得。

2.2 Synthesis

Synthesis of PyC_8Br (1)

在 0°C 将吡咯 (15 mmol) 逐滴加入到含 1,8-二溴辛烷 (43 mmol) 和 NaH (43 mmol) 的无水 DMF (150 mL) 溶液中, 将所得溶液搅拌过夜; 后加入 150 mL 水, 得到混合物, 用无水二乙醚萃取 (每次 75 mL, 共 4 次), 将萃取液合并待用; 将合并后的萃取液用无水 MgSO_4 干燥并进行常温蒸馏除去乙醚, 得到澄清的褐色液体 (粗产品); 将粗产品通过硅胶色谱法纯化, 用石油醚作为洗脱剂, 得到纯的 PyC_8Br (产率约为 55%)。

Synthesis of $\text{PyC}_8\text{MIM}^+\text{Br}^-$ (2)

对第一步反应中所得的 PyC_8Br 进行处理, 在剧烈搅拌下将 PyC_8Br (16 mmol) 逐滴添加至 50 mL 的 1-甲基咪唑 (18 mmol) 甲苯溶液中, 并将所得混合物回流 10 h, 然后冷却至室温, 对粗产品通过硅胶色谱法纯化, 用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (10:1) 作为洗脱剂, 得到预期产物, 为褐色油状物质 (产率约为 75%)。

Synthesis of $\text{PyC}_8\text{MIM}^+\text{PF}_6^-$ (3)

在剧烈搅拌下, 在 60°C 将第二步反应中得到的 $\text{PyC}_8\text{MIM}^+\text{Br}^-$ (5 mmol) 滴加到溶有六氟磷酸铵 (12 mmol) 的 25 mL 去离子水溶液, 反应 30 分钟, 冷却至室温后, 用去离子水洗涤混合物, 将棕色固体过滤, 并将黄色液体与水分离 (产率约为 83%)。

3 Appendix

PyC₈Br:

¹H-NMR PyC₈Br

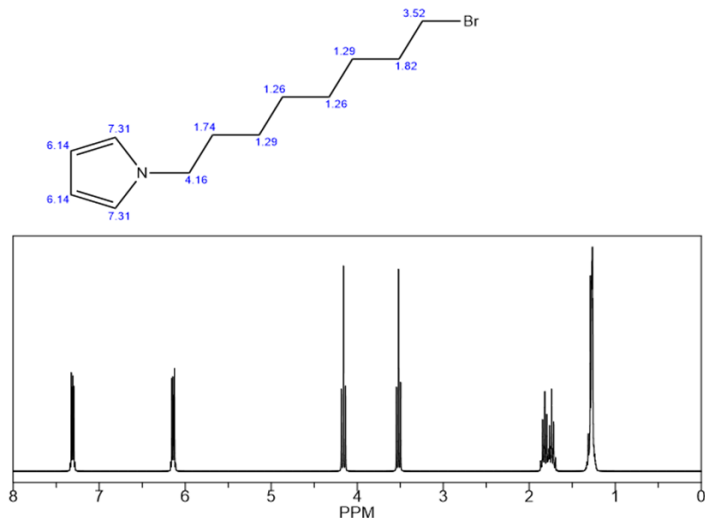


Figure S1

¹H NMR: δ 1.23-1.36 (6H, 1.27 (quint, $J = 6.6$ Hz), 1.32 (quint, $J = 6.6$ Hz), 1.27 (tt, $J = 7.0, 6.6$ Hz)), 1.30 (2H, tt, $J = 7.5, 7.0$ Hz), 1.80 (2H, tt, $J = 7.5, 6.9$ Hz), 1.96 (2H, tt, $J = 7.4, 6.6$ Hz), 3.26 (2H, t, $J = 6.9$ 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).

¹³C-NMR PyC₈Br

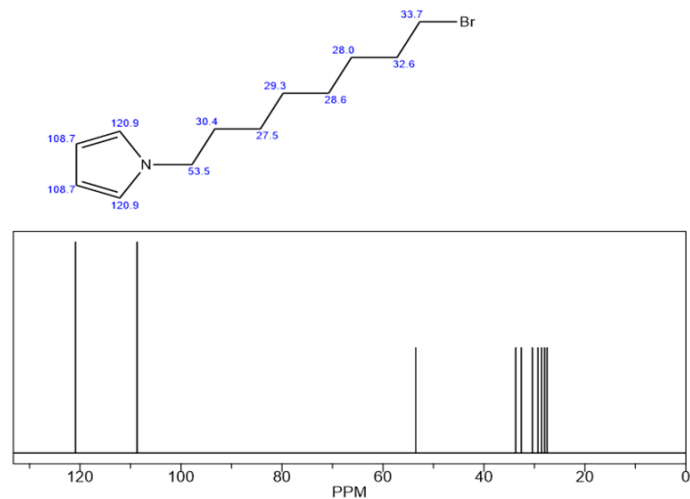


Figure S2

¹³C NMR: δ 120.48, 107.81, 49.61, 34.00, 32.75, 31.55, 29.04, 28.64, 28.08, 26.68.

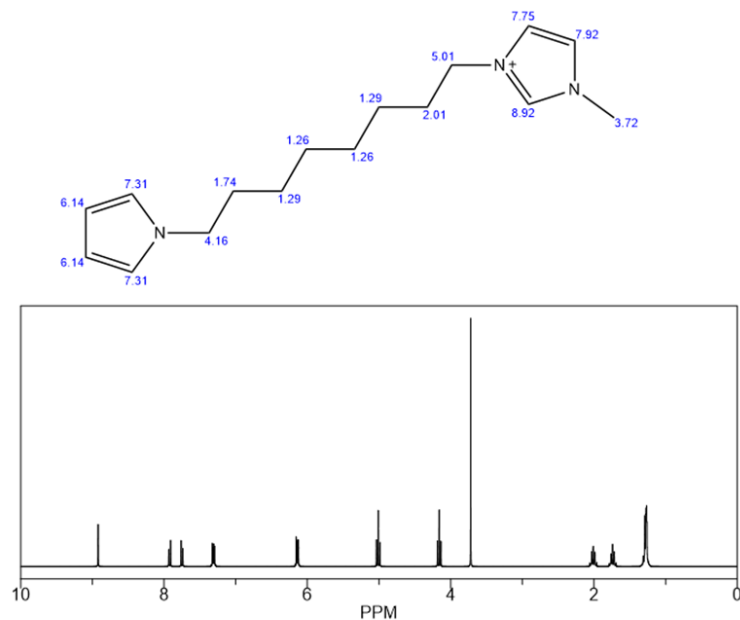
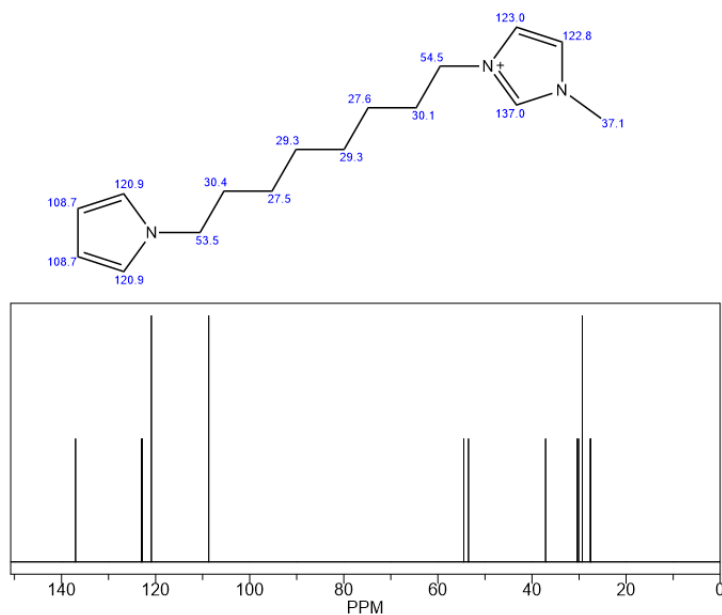
PyC₈MIM⁺Br⁻ or PyC₈MIM⁺PF₆⁻¹H-NMR PyC₈MIM⁺

Figure S3

¹H NMR: δ 1.22-1.35 (6H, 1.26 (quint, $J = 6.6$ Hz), 1.31 (quint, $J = 6.6$ Hz), 1.26 (tt, $J = 7.1, 6.6$ Hz)), 1.35 (2H, tt, $J = 7.1, 6.8$ Hz), 1.82 (2H, tt, $J = 6.9, 6.8$ Hz), 1.96 (2H, tt, $J = 7.4, 6.6$ Hz), 3.60 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 3.93 (3H, s), 4.22 (2H, t, $J = 6.9$ Hz), 6.17 (2H, ddd, $J = 3.2, 2.9, 1.5$ Hz), 7.19-7.23 (3H, 7.21 (dd, $J = 1.8, 0.9$ Hz), 7.21 (ddd, $J = 2.9, 1.5, 1.3$ Hz)), 7.84 (1H, dd, $J = 1.8, 0.8$ Hz), 7.92 (1H, dd, $J = 0.9, 0.8$ Hz).

¹³C-NMR PyC₈MIM⁺

¹³C NMR: δ 120.48, 107.81, 49.61, 34.00, 32.75, 31.55, 29.04, 28.64, 28.08, 26.68.