



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101468969 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200710307474. 0

(22) 申请日 2007. 12. 28

(73) 专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所  
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路  
18 号

(72) 发明人 邓友全 张世国 张庆华

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限  
公司 62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C07D 233/60 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2009-62477 A, 2009. 03. 26, 全文.

CN 1672094 A, 2005. 09. 21, 全文.

WO 03/083981 A1, 2003. 10. 09, 全文.

Baba K. et al. Kinetic Study of Thermal Z to E Isomerization Reactions of Azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids [1-R-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with R=Butyl, Pentyl, and Hexyl]. Chem. Eur. J. . 2006, 125328-5333.

审查员 张恒君

权利要求书 1 页 说明书 5 页

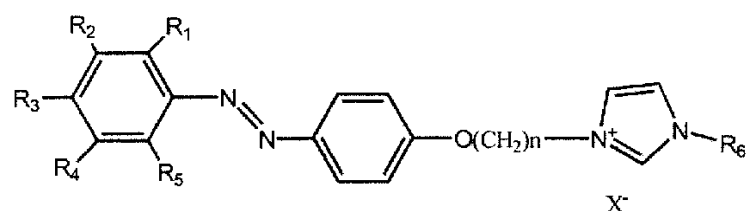
(54) 发明名称

一种光响应的离子液体及其制备方法

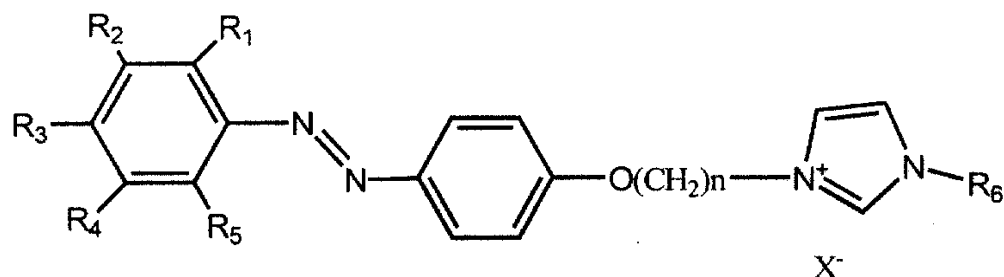
(57) 摘要

本发明公开了一种光响应的离子液体及其制备方法。离子液体的结构具有如下通式, 其中:  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  为氢、 $C_1 \sim C_4$  的直链或支链烷基、烷氧基、氟、氯、溴或硝基,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  可以相同也可以不同;  $R_6$  为  $C_1 \sim C_{18}$  的直链烷基;  $n$  代表  $1 \sim 12$  的整数;  $X^-$  为溴离子, 四氟硼酸根, 六氟磷酸根, 硫酸根, 硫酸氢根, 磷酸二氢根, 磷酸根, 硝酸根, 高氯酸根, 对甲苯磺酸根, 苯甲酸根, 醋酸根, 三氟醋酸根, 三氟甲烷磺酸根, 双(全氟烷基磺酰基)亚胺基负离子, 四氰基硼酸根, 二亚硝基胺根, 二氰基胺根, 三氰基甲烷根, 硫氰酸根, 硒氰酸根, 糖精酸根中的一种。该离子液体含有光响应的偶氮苯基团, 在溶液和纯液态情况下均可保持良好的光致变色(异构)性能, 在光的作用下能实现离子液体的物理化学性质例如紫外可见吸收光谱、荧光发射光谱和电导率的可逆变化, 可以作为一种优良的信息存储材料、光开关分子器件、导电的光致变色(异构)材料和光敏感材料。

CN 101468969 B



1. 一种光响应的离子液体的结构具有如下通式：



其中： $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  为氢、 $C_1 \sim C_4$  的直链或支链烷基、烷氧基、氟、氯、溴或硝基， $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  可以相同也可以不同； $R_6$  为  $C_1 \sim C_{18}$  的直链烷基； $n$  代表 1 ~ 12 的整数； $X^-$  为溴离子，四氟硼酸根，六氟磷酸根，硫酸根，硫酸氢根，磷酸二氢根，磷酸根，硝酸根，高氯酸根，对甲苯磺酸根，苯甲酸根，醋酸根，三氟醋酸根，三氟甲烷磺酸根，双（全氟烷基磺酰基）亚胺基负离子，四氰基硼酸根，二亚硝基胺根，二氰基胺根，三氰基甲烷根，硫氰酸根，硒氰酸根，糖精酸根中的一种。

2. 如权利要求 1 所述离子液体的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将取代的 4-(n-溴代烷氧基)偶氮苯与烷基咪唑按摩尔比 1 : 1.1 ~ 1 : 1.2 和有机溶剂混合于反应容器中，避光搅拌回流反应，减压蒸馏除去有机溶剂，洗涤，干燥，得到纯的  $Br^-$  为阴离子的咪唑盐；

(2) 将步骤 (1) 合成的  $Br^-$  为阴离子的咪唑盐与含有目标阴离子的无机或有机盐按摩尔比 1 : 1 和溶剂混合于反应容器中，室温下避光搅拌反应 1 ~ 2 小时，过滤，滤液浓缩，干燥，得到纯的含有目标阴离子的离子液体。

## 一种光响应的离子液体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光响应的离子液体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 室温离子液体是指由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的有机盐。与固态离子化合物相比较,它是液态的;与传统的液态有机物相比较,它是离子的。因此,相比于其他固体或液体材料,离子液体往往具有出独特的物理化学性质,主要体现在:蒸汽压极低,这应是离子液体被认为有绿色性的重要依据;低熔点( $-100^{\circ}\text{C}$ )、宽液程(可达 $200^{\circ}\text{C}$ 以上)、强的静电场,这应是区别于分子型介质与材料的重要特征;宽的电化学窗口(5-7V),这意味着在如此宽的电压范围内离子液体不会被电化学降解,这是通常的电解液所不具备的特性;良好的离子导电性(电导率为 $25\text{mS/cm}$ )与导热性、高热容及热能储存密度(比现今使用的储热油的热能存储密度 $9\text{MJ/m}^3$ 高7.4倍);高的热稳定性(分解温度可高达 $400^{\circ}\text{C}$ );选择性溶解力。这些特点使得离子液体成为兼有液体与固体功能与特性的“固体”液体(solid liquid),也被称为“液体”分子筛(liquid zeolite)。因为阴阳离子几乎可以任意组合,而且取代基可以任意选择,理论上讲,可以合成超过万亿种可能的离子液体。同时,可以根据需要选择特定的阴阳离子,特殊的官能团,从而设计出具有特殊物理化学性质的离子液体,使其作为介质与功能材料在不同领域中的应用成为可能。

[0003] 另一方面,光响应的基团例如偶氮苯,螺吡喃,二芳基乙烯等在光的作用下分子结构能可逆变化,从而实现其物理化学性质,例如吸收光谱,介电常数,折光率,氧化/还原电势等的调变。近年来,光致变色化合物作为高密度光信息存储、分子开关与器件以及对光响应的特殊功能材料的研究在国内外倍受关注。

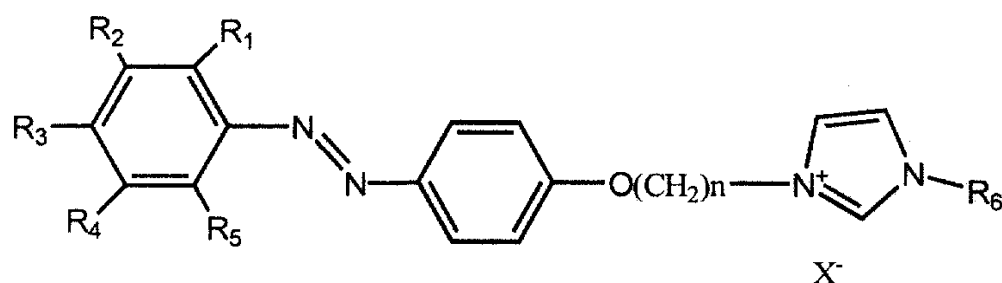
[0004] 将光致变色基团与离子液体结合,得到的光响应的离子液体兼具离子液体和光致变色官能团的双重性质,既可以通过离子液体的离子性影响其光致变色性质,也可以通过光致变色基团的光响应来可逆地调变离子液体的物理化学性质,从而拓宽离子液体的应用范围。迄今为止,含偶氮苯基团的光响应的离子液体尚未见文献和专利报道。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种光响应的离子液体及其制备方法。

[0006] 一种光响应的离子液体的结构具有如下通式:

[0007]



[0008] 其中: $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  为氢、 $C_1 \sim C_4$  的直链或支链烷基、烷氧基、氟、氯、溴或硝基,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  可以相同也可以不同;  $R_6$  为  $C_1 \sim C_{18}$  的直链烷基;  $n$  代表  $1 \sim 12$  的整数;  $X^-$  为溴离子, 四氟硼酸根, 六氟磷酸根, 硫酸根, 硫酸氢根, 磷酸二氢根, 磷酸根, 硝酸根, 高氯酸根, 对甲苯磺酸根, 苯甲酸根, 醋酸根, 三氟醋酸根, 三氟甲烷磺酸根, 双(全氟烷基磺酰基)亚胺基负离子, 四氰基硼酸根, 二亚硝基胺根, 二氰基胺根, 三氰基甲烷根, 硫氰酸根, 硒氰酸根, 糖精酸根中的一种。

[0009] 本发明合成的离子液体它是导电的, 在摄氏 100 度以下, 它是液态的。

[0010] 本发明合成的离子液体都经过红外光谱 (IR)、核磁共振氢谱 ( $^1H-NMR$ )、核磁共振碳谱 ( $^{13}C-NMR$ ) 和元素分析进行结构表征和确认。UV-Vis 采用美国 Agilent 8453 紫外-可见光谱仪测定, 荧光采用日本 HITACHI F-7000 荧光光谱仪测定。

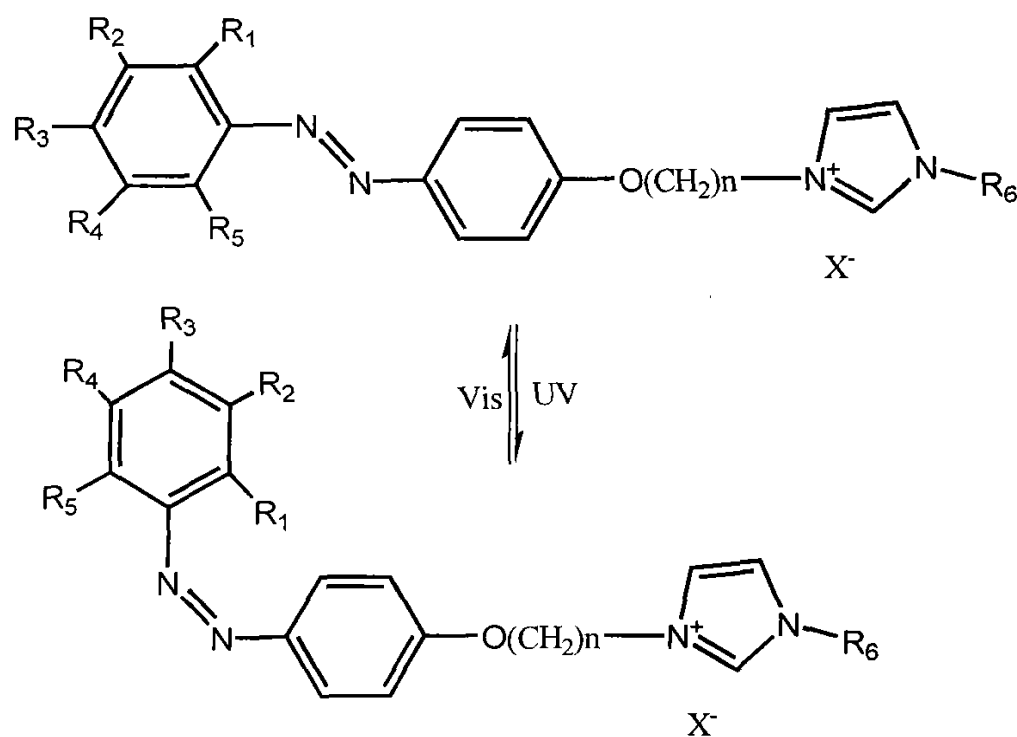
[0011] 本发明的离子液体, 在用紫外光照射时, 偶氮苯由反式变为顺式, 用可见光照射时、避光或受热时, 返回到原来稳定状态。这种光致变色过程可以往返多次。

[0012] 本发明的离子液体, 在用紫外光和可见光照射时, 其荧光发射强度可以进行可逆调制。这种光致变色过程可以往返多次。

[0013] 本发明以取代的 4-羟基偶氮苯分子片段为光致异构单元, 得到了具有光致变色(异构)性能的新型离子液体。

[0014] 本发明的离子液体的光致变色(异构)反应原理为:

[0015]



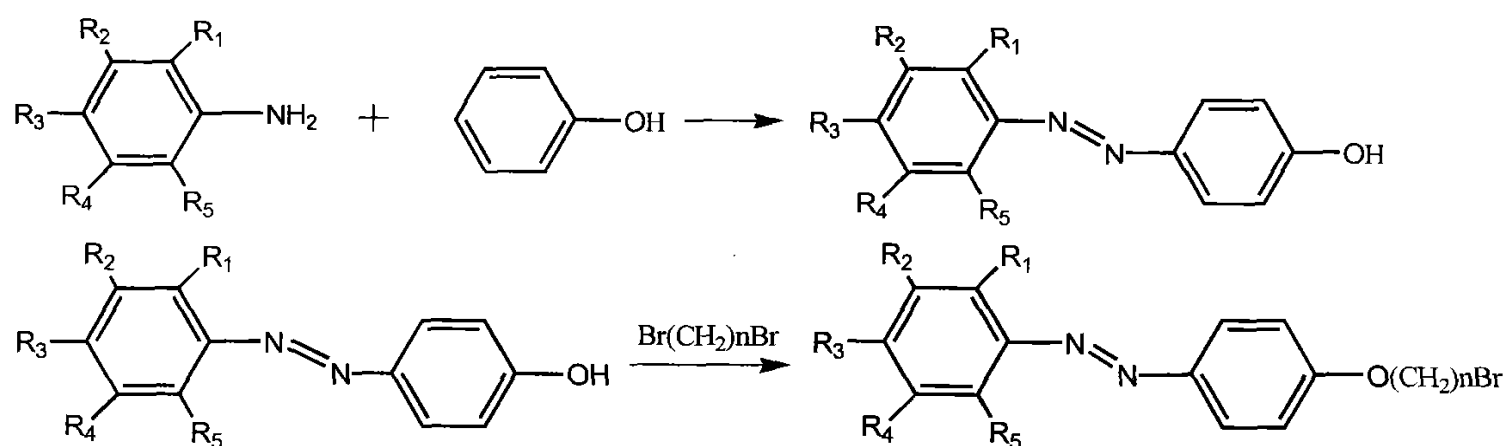
[0016] 本发明的响应的离子液体的制备方法, 包括以下步骤:

[0017] (1) 将取代的 4-(n-溴代烷氧基)偶氮苯与烷基咪唑按摩尔比  $1 : 1.1 \sim 1 : 1.2$  和有机溶剂混合于反应容器中, 避光搅拌回流反应, 减压蒸馏除去有机溶剂, 洗涤, 干燥, 得到纯的  $Br^-$  为阴离子的咪唑盐;

[0018] (2) 将步骤 (1) 合成的  $Br^-$  为阴离子的咪唑盐与含有目标阴离子的无机或有机盐按摩尔比  $1 : 1$  和溶剂混合于反应容器中, 室温下避光搅拌反应  $1 \sim 2$  小时, 过滤, 滤液浓缩, 干燥, 得到纯的含有目标阴离子的离子液体。

[0019] 本发明所需原料取代的 4-羟基偶氮苯和 4-(n-溴代烷氧基)偶氮苯可以参考文献 (ZIENKIEWICZ, J. ;GALEWSK, Z. ;Liquid Crystals, 1997, 23, 9-16) 中的方法合成

[0020]



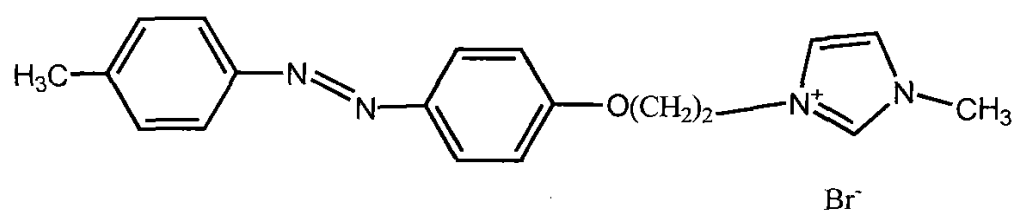
[0021] 本发明涉及的光响应的离子液体与传统的光致变色物质相比,它是导电的,在 100 度以下,它是液态的且热稳定性好。而且与传统的功能化离子液体比较,具有以下优点:对光敏感,在紫外光和可见光的交替作用下能实现离子液体的物理化学性质的调变,例如紫外可见吸收光谱可逆变化、荧光发射光谱和电导率的反复调制。本发明的光响应的离子液体的性能独特,作为一种特殊的光致变色(异构)导电材料,可以用信息存储、光开关、分子器件和光敏感材料。

### 具体实施方式

[0022] 为了进一步说明本发明的详细情况,下面列举若干实施例,但不受此限制。

[0023] 实施例 1

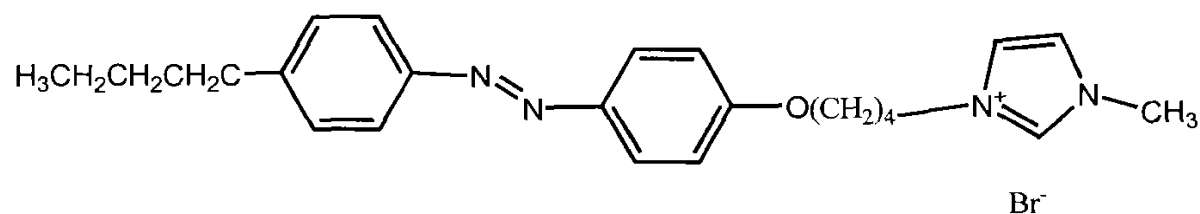
[0024]



[0025] 称取 4-甲基-4'-(2-溴代乙氧基)偶氮苯 3.51 克与 0.82 克甲基咪唑,向其中加入 20 毫升无水乙醚,搅拌待其充分溶解,再加入 30 毫升乙腈,避光回流搅拌 24 小时,减压蒸馏除去有机溶剂,得到的固体用乙醚洗涤,除去乙醚,60 度抽真空干燥 24 小时,得到黄色固体 3.2 克,产率为 79.8%。

[0026] 实施例 2

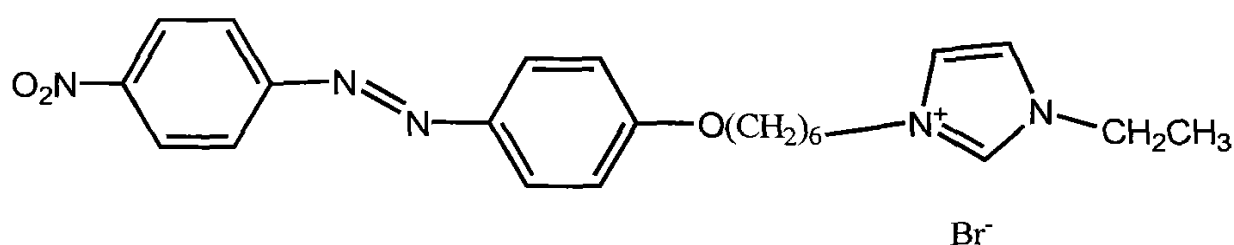
[0027]



[0028] 称取 4-正丁基-4'-(4-溴代丁氧基)偶氮苯 4.67 克与 0.82 克甲基咪唑,向其中加入 20 毫升无水乙醚,搅拌待其充分溶解,再加入 30 毫升乙腈,避光回流搅拌 24 小时,减压蒸馏除去有机溶剂,得到的固体用乙醚洗涤,除去乙醚,60 度抽真空干燥 24 小时,得到黄色固体 6.20 克,产率为 76.0%。

[0029] 实施例 3

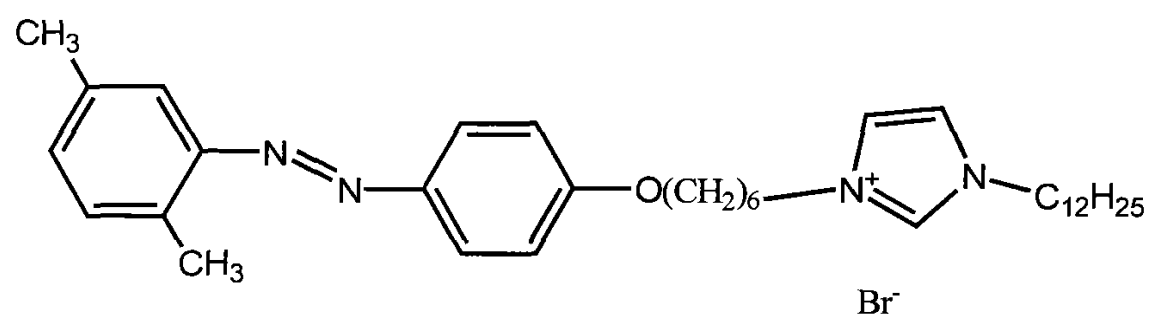
[0030]



[0031] 称取 4-硝基-4-(6'-溴代己氧基)偶氮苯 4.67 克与 0.96 克乙基咪唑,向其中加入 20 毫升无水乙醚,搅拌待其充分溶解,再加入 30 毫升乙腈,避光回流搅拌 24 小时,减压蒸馏除去有机溶剂,得到的固体用乙醚洗涤,除去乙醚,60 度抽真空干燥 24 小时,得到黄色固体 4.21 克,产率为 82.0%。

[0032] 实施例 4

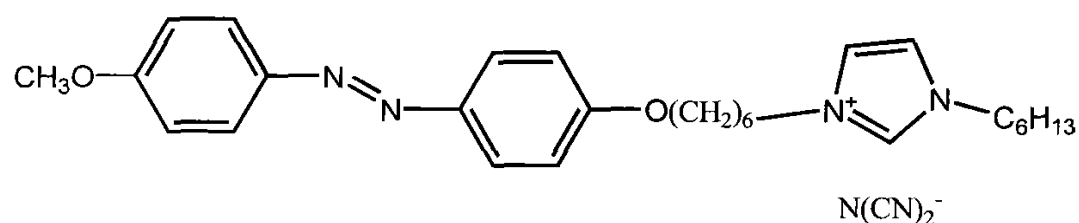
[0033]



[0034] 称取 2',5'-二甲基-4-(6"-溴代己氧基)偶氮苯 1.17 克与 0.59 克十二烷基咪唑,向其中加入 20 毫升无水乙醚,搅拌待其充分溶解,再加入 30 毫升乙腈,避光回流搅拌 24 小时,减压蒸馏除去有机溶剂,得到的固体用乙醚洗涤,除去乙醚,60 度抽真空干燥 24 小时,得到黄色固体 1.126 克,产率为 72.1%。

[0035] 实施例 5

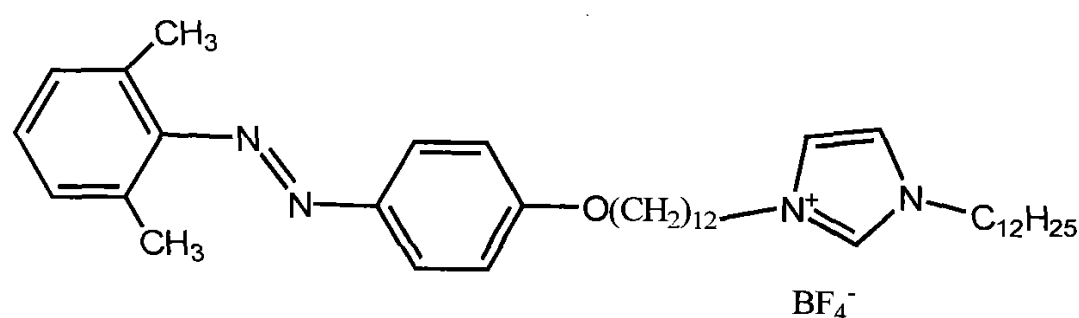
[0036]



[0037] 称取前体溴盐 1.96 克,加入 40 毫升去离子水配成水溶液,将 0.87 克二氰胺银加入到其中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂水后,升温到 120 度磁力搅拌下抽真空处理 2 小时,室温下得到黄色固体,产率为 93%。

[0038] 实施例 6

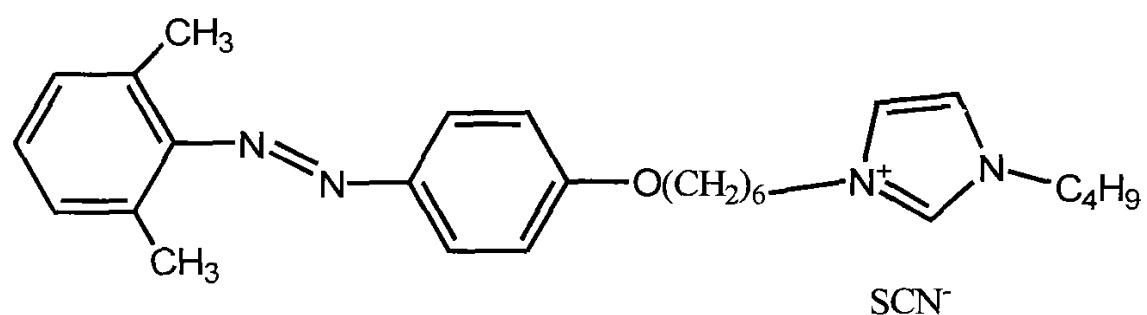
[0039]



[0040] 称取前体溴盐 1.39 克,加入 40 毫升丙酮配成溶液,将 0.28 克四氟硼酸钠加入到其中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂,60 度抽真空干燥 24 小时,室温下得到红色固体,产率为 95%。

[0041] 实施例 7

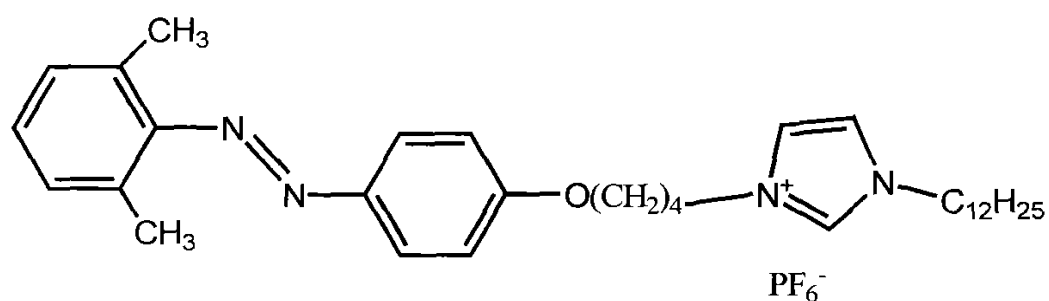
[0042]



[0043] 称取前体溴盐 1.39 克,加入 40 毫升去离子水配成水溶液,将 0.42 克硫氰酸银加入到其中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂水后,升温到 120 度磁力搅拌下抽真空处理 2 小时,室温下得到红色固体,产率为 95%。

[0044] 实施例 8

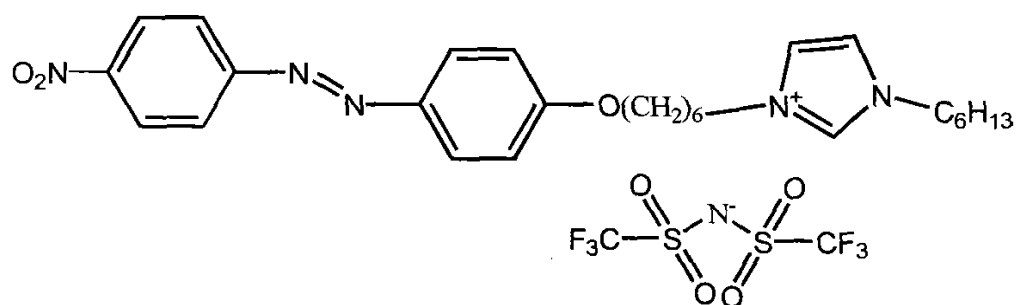
[0045]



[0046] 称取前体溴盐 1.49 克,加入 40 毫升去离子水配成水溶液,将 0.41 克六氟磷酸铵加入到其中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂水后,升温到 120 度磁力搅拌下抽真空处理 2 小时,室温下得到红色固体,产率为 95%。

[0047] 实施例 9

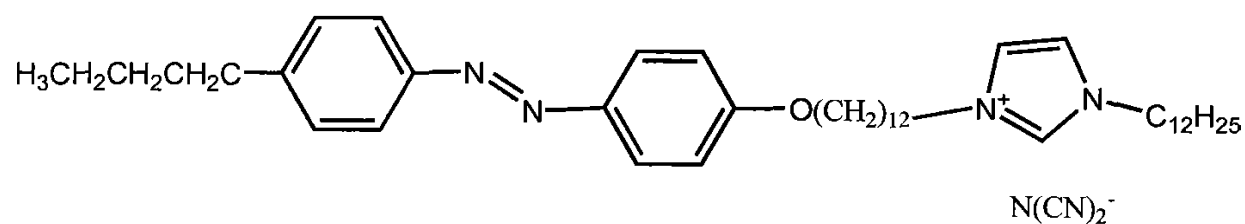
[0048]



[0049] 称取前体溴盐 1.40 克,加入 40 毫升去离子水配成水溶液,将 0.72 克二(三氟甲烷磺酰)亚胺基锂加入到上述水溶液中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂水后,用蒸馏水洗涤 3 次后,在 100 度下抽真空 4 小时,得到浅红色固体,产率为 93%。

[0050] 实施例 10

[0051]



[0052] 称取前体溴盐 1.93 克,加入 20 毫升二氯甲烷配成溶液,将 0.43 克二氰胺银加入到其中,室温下避光搅拌反应 2 小时,静置,过滤,旋转蒸发除去溶剂水后,60 度抽真空处理 24 小时,室温下得到黄色固体,产率为 93%。