



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073714 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202210942567.5

(22) 申请日 2022.08.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115073714 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 浙江吉泰新材料股份有限公司
地址 312369 浙江省绍兴市杭州湾上虞经
济技术开发区纬三路8号

(72) 发明人 施姝娴 吴文良 李美超 沈振陆
严泽华 尹凯 任应能 罗文利
徐伟伟 阮浩华 张政 毛伟
贾成国 杨小云 周毛措 刘听说
雷玉清 吕佳婕 何星帅 杜明
杨静

(74) 专利代理机构 浙江专橙律师事务所 33313
专利代理师 黄春英

(51) Int.Cl.
C08G 61/12 (2006.01)
C25B 3/09 (2021.01)
C25B 3/23 (2021.01)
C25B 11/085 (2021.01)

审查员 桑晓慧

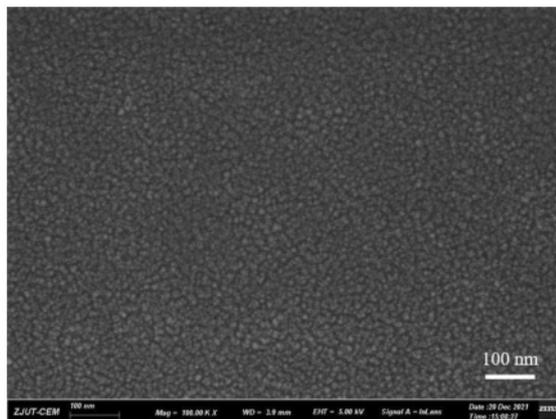
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种侧链含有氮氧自由基的聚咪唑的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种侧链含有氮氧自由基的聚咪唑及其制备方法和应用,属于电化学技术领域。先以9-咪唑己酸和9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇为反应原料,以二环己基碳二亚胺为脱水剂,以4-二甲氨基吡啶为催化剂,反应原料在二氯甲烷溶剂中反应得到Cz-ABN-Bn;然后以Pd/C为催化剂,对Cz-ABN-Bn进行脱苄基反应得到Cz-ABNH;然后以Cz-ABNH为原料,以Na₂WO₄·2H₂O为催化剂,以双氧水为氧化剂,在乙腈溶剂中室温条件下反应得到Cz-ABNO;最后进行电聚合反应,在四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液中,加入少量的乙酸,再加入Cz-ABNO,进行电聚合;结束电聚合,将工作电极取出,冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。将其应用在电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应中,其具有良好的催化效果。



1. 一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:

所述制备方法包括如下步骤:

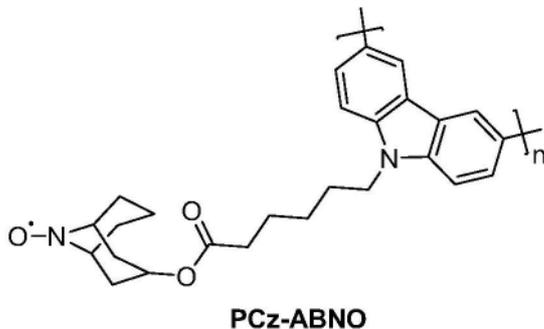
S1、以9-咔唑己酸和9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇为反应原料,以二环己基碳二亚胺为脱水剂,以4-二甲氨基吡啶为催化剂,在二氯甲烷溶剂中反应得到Cz-ABN-Bn;

S2、以Pd/C为催化剂,在氢气氛围下,对Cz-ABN-Bn进行脱苄基反应得到Cz-ABNH;

S3、以Cz-ABNH为原料,以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,以双氧水为氧化剂,在乙腈溶剂中反应得到Cz-ABNO;

S4、电聚合反应在电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为Pt电极,辅助电极为Pt电极,以Ag/Ag⁺电极作为参比电极,硝酸银乙腈溶液作为参比电极溶液;在四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液中,加入乙酸,再加入Cz-ABNO,进行电聚合,结束电聚合,将工作电极取出,冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO;

PCz-ABNO为侧链含有氮氧自由基的聚咔唑,其具有如下结构式:



上式中, $120 \geq n \geq 4$, n 为自然数。

2. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中,聚合电位为0~1.8V,扫描速度为50mV/s,扫描一定的圈数后,结束电聚合,将工作电极取出,分别用去离子水和乙腈冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

3. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中,9-咔唑己酸、9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇、二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶的物质的量之比为100:80-120:150-250:20-50。

4. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,所述Pd/C催化剂的Pd质量含量为5%-10%,Pd/C催化剂的质量用量为Cz-ABN-Bn质量的5%-20%。

5. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中,Cz-ABNH、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及双氧水的物质的量之比为100:5-15:200-500。

6. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中所述的四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液,四丁基四氟硼酸铵在乙腈中的物质的量浓度为0.07-0.14mol/L。

7. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中所述的Cz-ABNO在四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液中聚合,Cz-ABNO在乙腈中的物质的量浓度为0.008-0.012mol/L。

8. 根据权利要求1所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中,所述的乙酸在乙腈中的物质的量浓度为0.2-0.3mol/L。

9. 一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶的应用,其特征在于:所述聚吡啶由根据权利要求1-8任一权利所述的一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶的制备方法所制备,所述聚吡啶在电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应中作为催化剂。

一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学技术领域,更具体地说,涉及一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 稳定的氮氧自由基2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)及其衍生物已经被广泛应用于各类氧化反应中,2-氮杂金刚烷氮氧自由基(AZADO)及其衍生物由于氮氧自由基处位阻较小,在氧化反应中活性比TEMPO高更多,但AZADO类型的氮氧自由基合成步骤长,制备困难。9-氮杂双环[3.3.1]壬-氮氧自由基(ABNO)具有与AZADO相似的催化活性,但其合成步骤相对简单,容易制备。在电化学或化学氧化反应中,ABNO如果作为均相催化剂使用,它存在两方面的问题:一方面反应后不易与产物分离,残留的ABNO会影响产物纯度;另一方面,ABNO不能重复使用,增加了经济和环境成本。因此如何有效地回收ABNO,已经成为ABNO应用的重要研究内容。

[0003] 导电聚合物是一类需求量很大的材料,因为它们在电子和光学设备、传感器等方面具有广泛的用途。导电聚合物包括在其骨架上包含交替的简单(σ 型)和双(π 型)碳键或共轭芳香环的有机分子。常见的共轭聚合物包括聚乙炔(PA)、聚噻吩(PT)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)、聚对亚苯基(PPP)、聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)和聚芴(PF)等。导电聚合物可以通过不同的方法合成,其中化学聚合法和电化学聚合法是最常用的方法。

[0004] 近几十年来,聚吡啶因其较好的稳定性和较高的氧化还原电位受到了越来越多的关注。由于具有较高的空穴输运迁移率和在紫外光谱区域的强吸收,它们也表现出良好的电光活性。这些特性扩展了这类聚合物在多个应用领域的应用,如晶体管、智能窗口、发光二极管、生物传感器和光伏器件等。如果将ANBO直接枝接到吡啶聚合物上,则可以在ABNO催化电化学氧化反应后很方便地从反应体系中分离出来,达到重复使用的目的。

发明内容

[0005] 1.要解决的技术问题

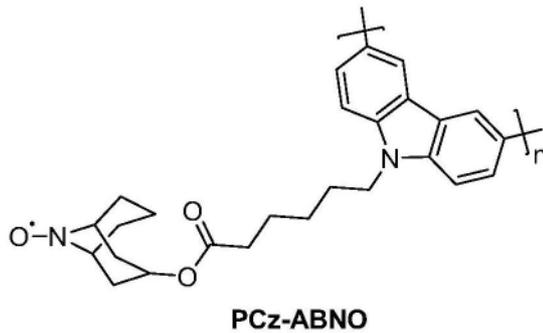
[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明的第一个目的在于提供一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶,本发明的第二个目的是提供一种上述侧链含有氮氧自由基的聚吡啶的制备方法;本发明的第三个目的是提供侧链含有氮氧自由基的聚吡啶在电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应中作为催化剂的应用。

[0007] 2.技术方案

[0008] 为解决上述问题,本发明采用如下的技术方案。

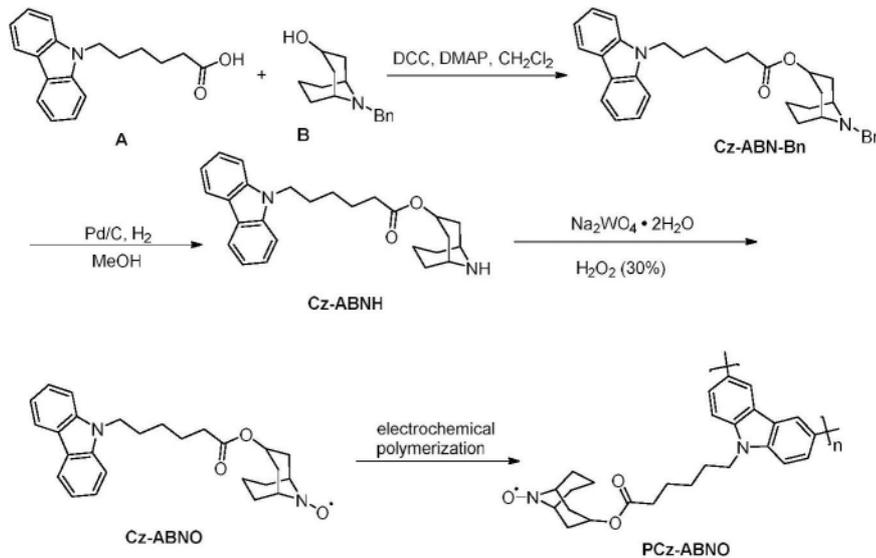
[0009] 一种侧链含有氮氧自由基的聚吡啶,侧链含有氮氧自由基的聚吡啶PCz-ABNO的结构式如下所示:

[0010]

[0011] 上式中, $120 \geq n \geq 4$, n 为自然数。

[0012] 一种侧链含有氮氧自由基的聚咔唑的制备方法, 所述制备方法包括如下步骤:

[0013]



[0014] S1、以9-咔唑己酸(A)和9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇(B)为反应原料,以二环己基碳二亚胺(DCC)为脱水剂,以4-二甲氨基吡啶(DMAP)为催化剂,反应原料在二氯甲烷溶剂中在室温下反应8~24h,反应结束后反应液经后处理得到Cz-ABN-Bn;

[0015] S2、以Pd/C为催化剂,常压至0.3MPa的氢气氛围下,Cz-ABN-Bn在甲醇溶剂中,25~50℃的条件下脱苄基反应6~36h,反应结束后,反应液经后处理得到Cz-ABNH;

[0016] S3、以Cz-ABNH为原料,以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,以浓度为30%的双氧水为氧化剂,在乙腈溶剂中室温条件下反应8-24h,反应结束后反应液经后处理得到Cz-ABNO;[0017] S4、电聚合反应在电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为Pt电极,辅助电极为Pt电极,以Ag/Ag⁺电极作为参比电极,0.1mol/L的硝酸银乙腈溶液作为参比电极溶液;在四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液中,加入少量的乙酸,再加入Cz-ABNO,在室温下进行电聚合;结束电聚合,将工作电极取出,冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

[0018] 进一步的,所述步骤S4中,聚合电位为0~1.8V,扫描速度为50mV/s,扫描一定的圈数后,结束电聚合,将工作电极取出,分别用去离子水和乙腈冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

[0019] 进一步的,所述步骤S1中,9-咔唑己酸(A)、9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇(B)、二环己基碳二亚胺(DCC)和4-二甲氨基吡啶(DMAP)的物质的量之比为100:80-120:150-250:20-50。

[0020] 进一步的,所述步骤S1中,反应结束后反应液经后处理的方法为:反应结束后,过滤反应液得滤液,对滤液进行减压蒸除溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:5的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得Cz-ABN-Bn;洗脱液中包含产物Cz-ABN-Bn和洗脱剂。

[0021] 进一步的,所述步骤S2中,所述Pd/C催化剂的Pd质量含量为5%-10%,Pd/C催化剂的质量用量为Cz-ABN-Bn质量的5%-20%。

[0022] 进一步的,所述步骤S2中,反应结束后,反应液后处理的方法为:反应结束后,过滤反应液,滤液进行减压蒸除溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:4的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得Cz-ABNH,洗脱液中包含产物Cz-ABNH和洗脱剂。

[0023] 进一步的,所述步骤S3中,Cz-ABNH、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及双氧水的物质的量之比为100:5-15:200-500。

[0024] 进一步的,所述步骤S3中,反应结束后,反应液后处理的方法为:反应结束后,加入一定量的水,用二氯甲烷萃取,合并有机相,减压蒸除溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:5的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得Cz-ABNO,洗脱液中包含产物Cz-ABNO和洗脱剂。。

[0025] 进一步的,所述步骤S4中所述的四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液,四丁基四氟硼酸铵在乙腈中的物质的量浓度为0.07-0.14mol/L。

[0026] 进一步的,所述步骤S4中所述的Cz-ABNO在四丁基四氟硼酸铵乙腈溶液中聚合,Cz-ABNO在乙腈中的物质的量浓度为0.008-0.012mol/L。

[0027] 进一步的,所述步骤S4中,所述的乙酸在乙腈中的物质的量浓度为0.2-0.3mol/L。

[0028] 进一步的,所述步骤S4中,聚合电位为0~1.8V,扫描速度为50mV/s,扫描一定的圈数后,结束电聚合,将工作电极取出,分别用去离子水和乙腈冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

[0029] 进一步的,所述步骤S4中,所述扫描圈数为15-20圈。

[0030] 侧链含有氮氧自由基的聚咪唑,在电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应中作为催化剂的应用。

[0031] 本发明的PCz-ABNO具有类似ABNO的催化活性;将PCz-ABNO用于电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应,结果表明,其具有良好的催化氧化性能。

[0032] 3.有益效果

[0033] (1) 相比于现有技术提供的PCz-ABNO具有类似ABNO的催化活性,其在电催化氧化苯甲醛制备苯甲腈的反应中可作为催化剂,并且具有良好的催化氧化性能。

[0034] (2) 本发明提供的PCz-ABNO的制备方法,使其附着在电极表面,使得其在电催化氧化反应中,可以很方便的从反应体系中分离出来,从而达到重复使用的目的。

附图说明

[0035] 图1为本发明的PCz-ABNO聚合物膜的扫描电镜图;

[0036] 图2为本发明的PCz-ABNO聚合物膜的元素Mapping图。

具体实施方式

[0037] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0038] 实施例1Cz-ABN-Bn的合成

[0039] 在100mL两口烧瓶中,加入2.31g 9-苄基-9-氮杂双环[3.3.1]壬-3-醇(B, 10mmol), 2.81g 9-咪唑己酸(A, 10mmol), 0.61g 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 5mmol), 40mL二氯甲烷;待溶液澄清后,再加入4.13g二环己基碳二亚胺(DCC, 20mmol), 室温搅拌16h;过滤,减压旋干溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:5的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得淡黄色固体Cz-ABN-Bn。分离收率73%。

[0040] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.09-8.07 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.46-7.43 (m, 2H), 7.39-7.28 (m, 6H), 7.24-7.19 (m, 3H), 5.23-5.18 (m, 1H), 4.30-4.28 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 2H), 3.77 (s, 2H), 2.99-2.97 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 2.36-2.30 (m, 2H), 2.27-2.24 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 2.19-2.10 (m, 1H), 1.96-1.86 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 2H), 1.44-1.34 (m, 5H), 1.13-1.09 (m, 2H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 173.1, 140.5, 128.4, 128.3, 126.9, 125.7, 123.0, 120.5, 118.9, 108.7, 67.3, 56.3, 49.4, 42.9, 34.7, 31.7, 28.8, 26.9, 25.3, 24.9, 14.8。

[0041] 实施例2Cz-ABN-Bn的合成

[0042] 反应步骤同实施例1相同,所不同的是9-咪唑己酸(A)的用量改为12mmol, DMAP用量改为3mmol, DCC用量改为25mmol, 反应12h, Cz-ABN-Bn的分离收率为76%。

[0043] 实施例3Cz-ABNH的合成

[0044] 将2.47g Cz-ABN-Bn(5mmol), 0.48g Pd/C(10% Pd)和30mL甲醇加入到100mL圆底烧瓶,在常压氢气氛围下50℃搅拌反应24小时;反应结束后,过滤反应液,滤液进行减压蒸除溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:4的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得淡黄色固体Cz-ABNH。分离收率70%。

[0045] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.10-8.08 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.46-7.43 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 7.39-7.37 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.23-7.20 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 5.00-4.95 (m, 1H), 4.31-4.28 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 3.32-3.31 (d, $J=4.6\text{Hz}$, 2H), 2.63 (s, 1H), 2.27-2.22 (m, 4H), 2.14-2.06 (m, 1H), 1.91-1.86 (m, 2H), 1.73-1.62 (m, 4H), 1.50-1.36 (m, 7H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 172.5, 140.1, 125.3, 122.6, 120.1, 118.5, 108.3, 66.3, 45.1, 42.5, 34.3, 31.8, 30.9, 28.4, 26.5, 24.5, 14.2。

[0046] 实施例4Cz-ABNH的合成

[0047] 反应步骤同实施例3,所不同的是Pd/C(10% Pd)用量改为0.32g,氢气压力改为0.25MPa, 40℃搅拌反应24小时, Cz-ABNH的分离收率为68%。

[0048] 实施例5Cz-ABNO的合成

[0049] 将1.21g Cz-ABNH(3mmol)溶解在10mL乙腈中,加入0.10g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.3mmol)和30%双氧水(11mmol), 室温下搅拌12h;反应结束后,加入一定量的水,用二氯甲烷萃取,合并有机相,减压蒸除溶剂,再进行柱层析分离,以乙酸乙酯/石油醚体积比1:5的混合液为洗脱剂,收集含目标化合物的洗脱液,蒸除溶剂即得红色固体Cz-ABNO。分离收率72%。

[0050] 由于Cz-ABNO分子中存在自由基,不能直接用核磁表征。高分辨质谱结果(ESI+): m/z calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot [\text{M}]^+$ 419.2329, found 419.2335。

[0051] 实施例6Cz-ABNO的合成

[0052] 反应步骤同实施例5相同,所不同的是 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量改为0.2mmol,30%双氧水用量改为10mmol,反应16小时,Cz-ABNO的分离收率为65%。

[0053] 实施例7PCz-ABNO的制备

[0054] 电聚合反应在电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为Pt电极,辅助电极为Pt电极, Ag/Ag^+ (0.1mol/L的硝酸银乙腈溶液)电极作为参比电极;在25ml的烧杯内加入0.1mol/L四丁基四氟硼酸铵的乙腈溶液(15mL)、200mg乙酸和0.15mmol的Cz-ABNO,在室温下进行电聚合;聚合电位为0~1.8V,扫描速度为50mV/s,扫描15圈后,将工作电极取出,分别用去离子水和乙腈冲洗电极表面,得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

[0055] 实施例8PCz-ABNO的制备

[0056] 反应步骤同实施例7相同,所不同的是四丁基四氟硼酸铵的乙腈溶液浓度改为0.12mol/L,Cz-ABNO的用量改为0.18mmol,扫描圈数改为12圈,制备得到附在电极表面的聚合物PCz-ABNO。

[0057] 实施例9PCz-ABNO的电催化性能

[0058] 将实施例7中得到的表面包覆有PCz-ABNO的Pt电极记为PCz-ABNO/Pt;电催化氧化反应在电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为上述制备的PCz-ABNO/Pt,辅助电极为Pt电极, Ag/Ag^+ (0.1mol/L的硝酸银乙腈溶液)电极作为参比电极;在25ml的烧杯内加入0.1mol/L高氯酸钠的乙腈溶液10mL、苯甲醛(0.1mmol)、六甲基二硅氮烷(0.25mmol)和乙酸(0.25mmol);常温,1.5V下恒电位电解,电解12h后气相色谱检测电解液,产物苯甲腈的收率为81%。

[0059] 实施例10PCz-ABNO的电催化性能

[0060] 在实施例8中制备得到的表面包覆有PCz-ABNO的Pt电极记为PCz-ABNO/Pt。电催化性能测试实验步骤同实施例9,苯甲腈的收率为78%。

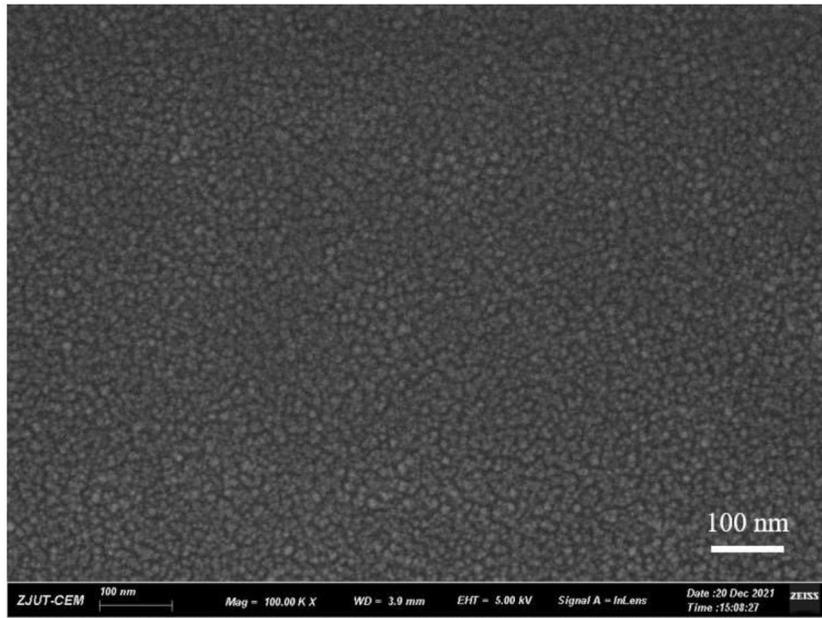


图1

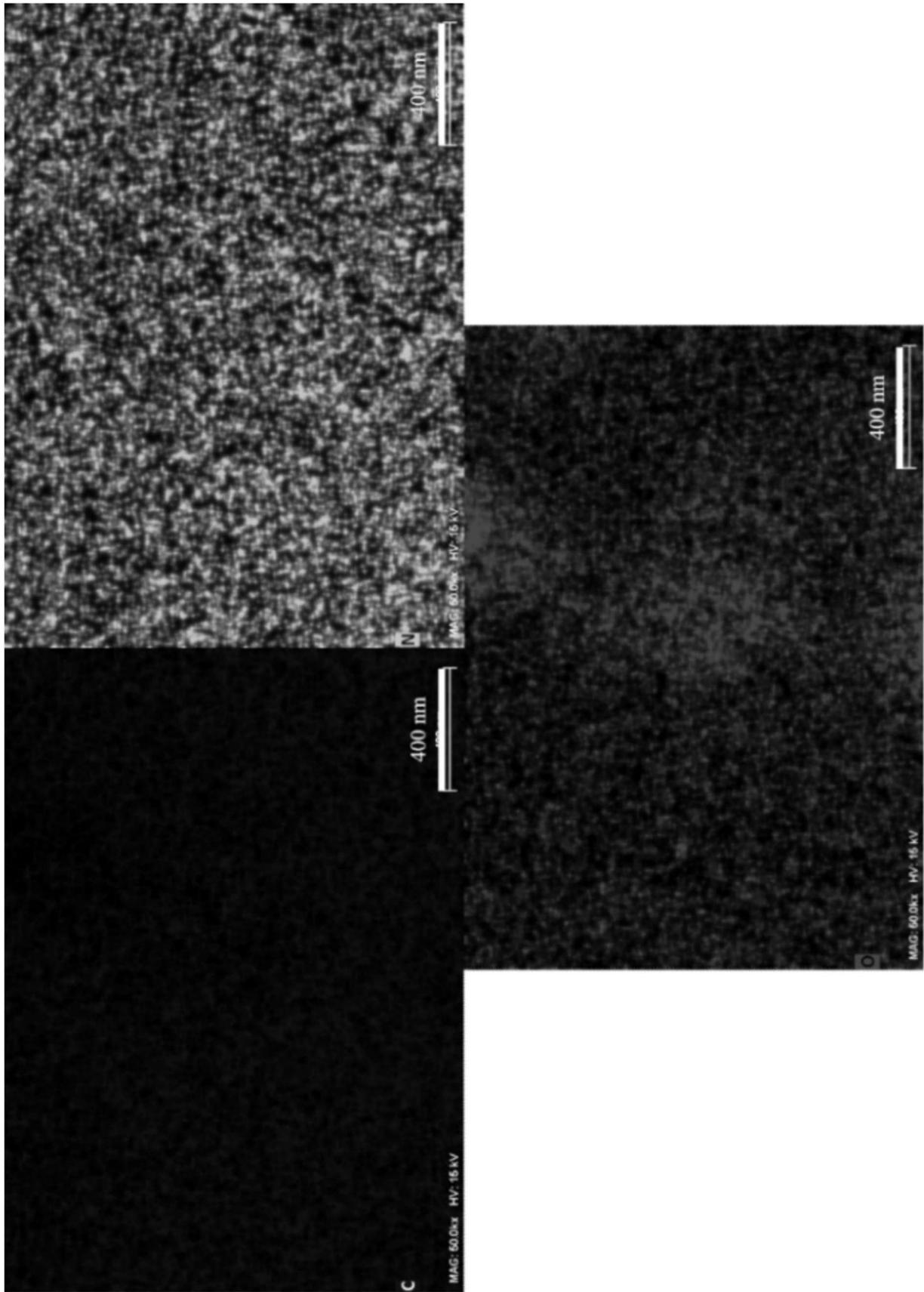


图2