(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116497375 A
(43)申请公布日 2023.07.28

(21)申请号 202210053674.2

(22)申请日 2022.01.18

(71)申请人 中国科学院化学研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

(72)发明人 彭芳芳 康欣晨 陈兵峰 韩布兴 吴天斌 杨冠英

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
专利代理师 吴爱琴

(51)Int.Cl.
C25B 3/07(2021.01)
C25B 3/23(2021.01)
C25B 3/25(2021.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种电化学制备苄基醇的方法

(57)摘要

本发明公开了一种电化学制备苄基醇的方法。在支持电解质/水/有机溶剂三元电解质体系中，以苄基碳衍生物或苄基酮为原料，使用惰性电极进行电化学反应，得到苄基醇。本发明具有电解质和电极材料可重复利用、反应转化率高、苄基醇选择性高、反应条件温和、操作简单等优点。

CN 116497375 A

1.一种电化学制备苄基醇的方法，为：在支持电解质/水/有机溶剂三元体系中，以苄基碳衍生物或苄基酮为原料，进行电化学反应，得到苄基醇。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述支持电解质为：1-烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-烷基-3-甲基咪唑氯盐、1-烷基-3-甲基咪唑碘盐、1-烷基-3-甲基咪唑氢氧化物、1-烷基-3-甲基咪唑乙酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑硝酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐，四烷基氢氧化铵、四烷基乙酸铵、四烷基溴化铵、四烷基氯化铵和四烷基碘化铵等一种或几种的混合物，其中，所述烷基为C_2-C_{12}直链或支链烷基。

3.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于：所述有机溶剂为：DMF、乙腈、乙醇和DMSO中一种或几种的混合物，水与有机溶剂的体积比为2:100～20:100；

所述支持电解质/水/有机溶剂三元体系中，支持电解质与水的质量比为1:0.5～1:5。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的方法，其特征在于：所述苄基为普通芳环或含氮、含氧杂芳环，所述苄基碳衍生物具体可为芴、占吨、9,10-二氢蒽、二苯甲烷、苯乙烷、二吡啶-3-甲烷、3-苄基吡啶、2,3-苯并二氢呋喃中的任一种；

所述苄基酮为芴酮、占吨酮、蒽酮、二苯甲酮、苯乙酮、二(吡啶-3-基)甲酮、苯基-2-吡啶基甲酮、异苯并呋喃酮中的任一种。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其特征在于：原料与电解液的质量体积比为0.1g:100mL～7g:100mL。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其特征在于：以苄基碳衍生物为原料，所述电化学反应为电催化氧化反应，所述电催化氧化反应在1.5V～5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池中进行。

7.根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其特征在于：以苄基酮为原料时，所述电化学反应为电催化还原反应，所述电催化还原反应在-1.5V～-5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池或H型电解池中进行。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的方法，其特征在于：所述电化学反应阴极为铂、碳、铜、铁电极；阳极为铂电极或碳电极。

所述电化学反应在搅拌下进行。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其特征在于：所述电化学反应的时间为4～30h。

一种电化学制备苄基醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电化学制备苄基醇的方法，属于有机合成领域。

背景技术

[0002] 苄基醇是化学工业的重要化工原料，在精细化工和医药领域有广泛的应用。例如芴醇是重要的有机合成中间体，在手性合成中具有重要作用。占吨醇是合成用于治疗消化性溃疡的M胆碱受体拮抗剂溴丙胺太林的重要中间体以及脲、胺等物质的检测剂。传统苄基醇合成方法需要使用有毒化学试剂，存在合成成本高，严重环境污染等问题。

[0003] 电能是一种清洁能源，用电子取代危险和有毒的氧化还原试剂进行电化学合成，可以实现反应物温和条件下化学转化，高效且环境友好。电化学中，电解质在改变化学反应平衡和选择性方面起着至关重要的作用。该方法通过调节电解质性能，在温和条件下实现苄基醇高选择性一步合成。与传统方法相比，无需使用氧化剂或还原剂，反应体系简单，电解质体系和电极材料均可重复利用，具有广阔的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种电化学制备苄基醇的方法。

[0005] 本发明所提供的电化学制备苄基醇的方法，为：在支持电解质/水/有机溶剂三元体系中，以苄基碳衍生物或苄基酮为原料，进行电化学反应，得到苄基醇；

[0006] 上述方法中，所述支持电解质可为：1-烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-烷基-3-甲基咪唑氯盐、1-烷基-3-甲基咪唑碘盐、1-烷基-3-甲基咪唑氢氧化物、1-烷基-3-甲基咪唑乙酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑硝酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐，四烷基氢氧化铵、四烷基乙酸铵、四烷基溴化铵、四烷基氯化铵和四烷基碘化铵中的一种或几种的混合物，其中，所述烷基为C_2-C_{12}直链或支链烷基，具体可为乙基、丁基、辛基、C_{12}烷基；

[0007] 所述有机溶剂可为：DMF、DMSO和乙腈中的一种或几种的混合物。其中，水与有机溶剂的体积比为2:100～20:100；

[0008] 所述支持电解质/水/有机溶剂三元体系中，支持电解质与水的质量比为1:0.5～1:5；

[0009] 所述苄基为普通含碳芳环或含氮、含氧杂芳环，苄基碳衍生物可为芳环或含N或含氧杂环化合物，具体可为芴、占吨、9,10-二氢蒽、二苯甲烷、苯乙烷、二吡啶-3-甲烷、3-苄基吡啶、2,3-苯并二氢呋喃中的任一种；

[0010] 所述苄基酮具体可为芴酮、占吨酮、蒽酮、二苯甲酮、苯乙酮、二(吡啶-3-基)甲酮、苯基-2-吡啶基甲酮、异苯并呋喃酮中的任一种；

[0011] 原料与电解液的配比为0.1g:100mL～7g:100mL；

[0012] 以苄基碳衍生物为原料时，所述电化学反应为电催化氧化反应，所述电催化氧化反应在1.5～5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池中进行；

[0013] 以苄基酮为原料时，所述电化学反应为电催化还原反应，所述电催化还原反应在-1.5V～-5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池或H型电解池中进行；

[0014] 所述电化学反应所用电极的阴极可为铂、碳、铜、铁电极，阳极为铂电极或碳电极；

[0015] 所述电化学反应在搅拌下进行；

[0016] 所述电化学反应的时间可为4-30h。

[0017] 本发明具有电解质和电极材料可重复利用、反应转化率高、苄基醇选择性高、反应条件温和、操作简单等优点。

附图说明

[0018] 图1为本发明中电化学反应所用单电解池(左)与H型电解池(右)的结构图。

[0019] 图2为本发明实施例1中占吨氧化合成占吨醇反应前后化合物的H谱，其中a为反应前占吨的H谱；b，反应后占吨醇的H谱。

[0020] 图3为本发明实施例2中占吨酮还原合成占吨醇反应前后化合物的H谱，其中a为反应前占吨酮的H谱；b，反应后占吨醇的H谱。

[0021] 图4为本发明实施例4中9-芴酮还原合成9-羟基芴反应前后化合物的H谱，其中a为反应前9-芴酮的H谱；b，反应后9-羟基芴的H谱。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述，给出的实施例仅为了阐明本发明，而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为本技术领域普通技术人员进行进一步改进的指南，并不以任何方式构成对本发明的限制。

[0023] 下述实施例中的实验方法，如无特殊说明，均为常规方法，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

[0024] 本发明提供一种电化学制备苄基醇的方法，为：在支持电解质/水/有机溶剂三元电解质体系中，以苄基碳衍生物或苄基酮为原料，进行电化学反应，得到苄基醇；

[0025] 上述方法中，所述支持电解质可为：1-烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-烷基-3-甲基咪唑氯盐、1-烷基-3-甲基咪唑碘盐、1-烷基-3-甲基咪唑氢氧化物、1-烷基-3-甲基咪唑乙酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑硝酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐，四烷基氢氧化铵、四烷基乙酸铵、四烷基溴化铵、四烷基氯化铵和四烷基碘化铵等一种或几种的混合物，其中，所述烷基为C_2-C_{12}直链或支链烷基，具体可为乙基、丁基、辛基、C_{12}烷基；

[0026] 所述苄基碳衍生物可为芴、占吨、9,10-二氢蒽、二苯甲烷、苯乙烷、二吡啶-3-甲烷、3-苄基吡啶、2,3-苯并二氢呋喃中的任一种；

[0027] 所述苄基酮可为芴酮、呫吨酮、蒽酮、二苯甲酮、苯乙酮、二(吡啶-3-基)甲酮、苯基-2-吡啶基甲酮、异苯并呋喃酮中的任一种；

[0028] 以苄基碳衍生物为原料时，所述电化学反应为电催化氧化反应，所述电催化氧化反应在1.5V～5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池中进行；

[0029] 以苄基酮为原料时，所述电化学反应为电催化还原反应，所述电催化还原反应在-

1.5V～-5.0V vs.Ag/Ag^+恒电位单电解池或H型电解池中进行；

[0030] 所述电化学反应的时间可为4～30h。

[0031] 本发明具有电解质和电极材料可重复利用、反应转化率高、苄基醇选择性高、反应条件温和、操作简单等优点。

[0032] 实施例1

[0033] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。占吨(Xanthene，98％，Tci X0003，CasNo:92-83-1)为反应物，在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EmimBr)-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，EmimBr为1.6g，水为3.2g，DMF为40mL。将0.1g占吨加入到电解质溶液中，不断搅拌下，将电位设置为3V vs.Ag/Ag^+进行电化学反应。反应10h后，通过核磁氢谱对产物进行分析，得到产率为96％的占吨醇(图2所示)。

[0034] 实施例2

[0035] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。占吨酮(Xanthone，98％，Innochem A91761，CasNo:90-47-1)为反应物，在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EmimBr)-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EmimBr)为1.6g，水为3.2g，DMF为40mL。将0.1g占吨酮加入到电解液中，不断搅拌下，将电位设置为-3V vs.Ag/Ag^+进行电化学反应。反应10小时后，通过核磁氢谱对产物进行分析，得到产率95％的占吨醇(图3所示)。

[0036] 实施例3

[0037] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。占吨为反应物，在四丁基氢氧化铵-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，四丁基氢氧化铵(40％水溶液)为4g，水为0.8g，DMF为40mL。将0.1g占吨加入到电解液中，不断搅拌下，将电位设置为3V vs.Ag/Ag+进行电化学反应。反应10小时后，通过核磁氢谱对产物进行分析，得到产率93％的占吨醇。

[0038] 实施例4

[0039] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。占吨为反应物，在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，EmimBr为1.6g，水为3.2g，DMF为40mL。将2.0g占吨分批次加入到电解质溶液中，不断搅拌下，将电位设置为3V vs.Ag/Ag^+进行电化学反应。反应30h后，通过核磁氢谱对产物进行分析，得到产率为95％的占吨醇。

[0040] 实施例5

[0041] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。9-芴酮(9-Fluorenone，98％，Innochem A82345，CasNo:486-25-9)为反应物，在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EmimBr)-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，EmimBr为1.6g，水为3.2g，DMF为40mL。将0.1g 9-芴酮加入到电解液中，不断搅拌下，将电位设置为-3V vs.Ag/Ag^+进行电化学反应。反应10小时后，通过核磁氢谱对产物进行分析，得到产率92％的9-羟基芴(图4所示)。

[0042] 实施例6

[0043] 35℃条件下，以铂电极为工作电极和对电极、Ag/Ag^+参比电极。占吨酮为反应物，在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EmimBr)-水-DMF中用单电解池进行恒电位电解实验。其中，

EmimBr为1.6g,水为3.2g,DMF为40mL。将2.0g占吨酮分批次加入到电解液中,不断搅拌下,将电位设置为-3V vs.Ag/Ag^+进行电化学反应。反应30小时后,通过核磁氢谱对产物进行分析,得到产率94%的占吨醇。

[0044] 以上对本发明进行了详述。对于本领域技术人员来说,在不脱离本发明的宗旨和范围,以及无需进行不必要的实验情况下,可在等同参数、浓度和条件下,在较宽范围内实施本发明。虽然本发明给出了特殊的实施例,应该理解为,可以对本发明作进一步的改进。总之,按本发明的原理,本申请欲包括任何变更、用途或对本发明的改进,包括脱离了本申请中已公开范围,而用本领域已知的常规技术进行的改变。按以下附带的权利要求的范围,可以进行一些基本特征的应用。



图1

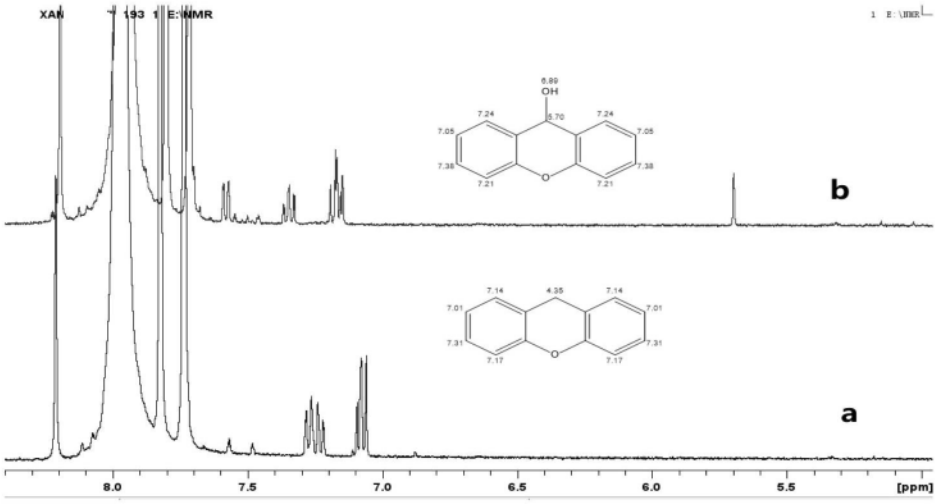


图2

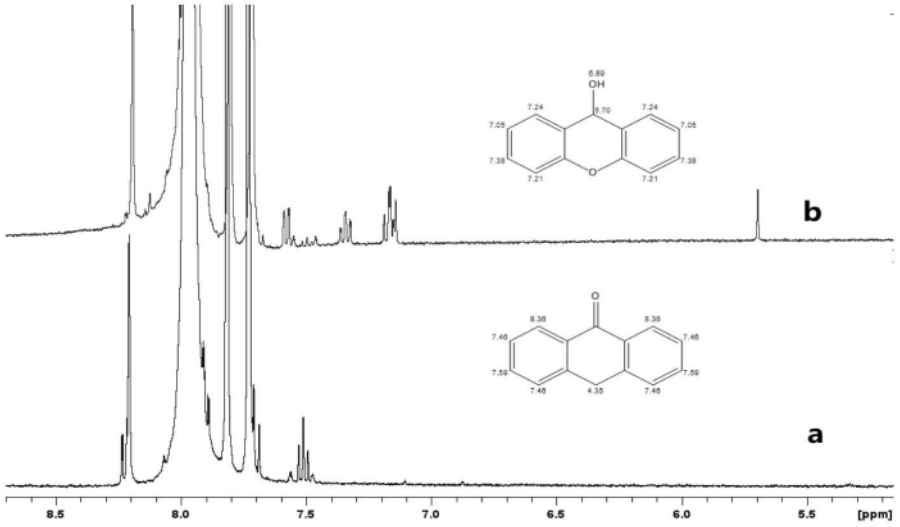


图3

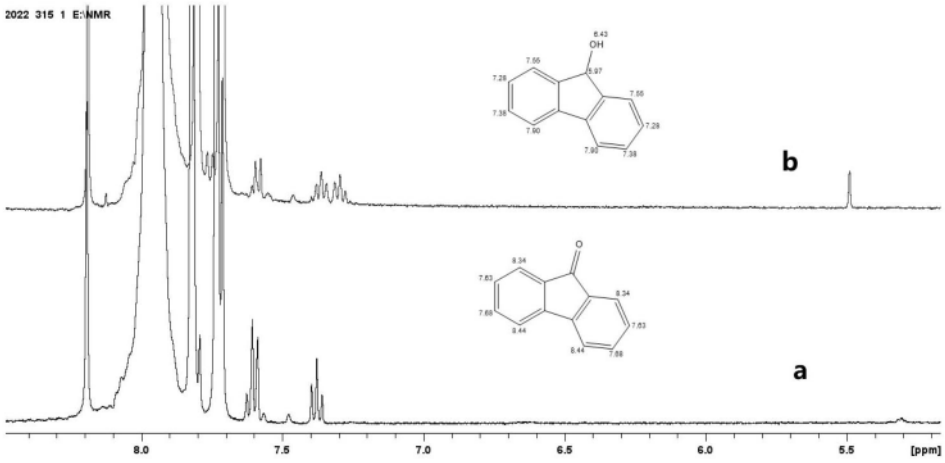


图4