

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96133835

※ 申請日期：96.9.11

※IPC 分類：

H01M 4/60, (2006.01)

10/40, (2006.01)

008F 20/52, (2006.01)

7/06, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

作為供能量儲存裝置用之電極材料的咪唑烷酮氮氧化物

IMIDAZOLIDINONE NITROXIDES AS ELECTRODE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE DEVICES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

席巴特製品化學股份有限公司 / CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 柯克 尼可利 / KERKER, NICOLE

2. 威特林 漢斯-彼得 / WITTLIN, HANS-PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 那斯凡霸 彼得 / NESVADBA, PETER

2. 布寧 路森尼 / BUGNON, LUCIENNE

3. 費瑞 馬庫斯 / FREY, MARKUS

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 瑞士 / SWITZERLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2006/09/12 06120493.9

2. EPO、 2007/03/27 07104943.1

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於使用立體上受遮蔽之咪唑烷酮氮氧化物
5 物自由基的氧化及還原循環作為活性元素之電能貯存裝置，諸如電化學電容器或二次電池。本發明之另外方面為用於提供此種能量貯存裝置之方法、各該化合物作為能量貯存裝置中之活性元素的用途以及特定新穎咪唑烷酮氮氧化物化合物。

10 【先前技術】

發明背景

各種自由基之用途，諸如作為二次電池之電極材料中的活性組份之氮氧化物自由基，業經揭示在EP 1 128 453
15 中。由於該電極材料在電池電解質中較佳具低溶性或不溶性，所以更特佳為聚合物或寡聚物氮氧化物。

作為有機自由基電池中之陰極活性材料的氮氧化物聚合物業經揭示在，例如Electrochimica Acta 50, 827(2004)
20 中。亦描述4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶之製法、其自由基聚合反應及後續該聚合物轉化成對應聚合物氮氧化物之氧化反應。

由於電子裝置，諸如行動電話及行動個人電腦(手提電腦)之市場快速成長，所以近年來對於具有高能量密度之小及大容量二次電池之需求日益增加。

現在此等應用最常使用之二次電池為鋰-離子二次電

池。此種鋰-離子二次電池係在正極(陰極)中使用含鋰之過渡金屬氧化物作為活性材料並在負極(陽極)中使用碳作為活性材料，且經由將Li插入這些活性材料中並自這些活性材料消除Li而進行充電及放電。

5 然而，尤其在該正極中由於該鋰-離子二次電池使用具有大比重之過渡金屬氧化物，所以其具有非所欲之每單位重量的二次電池容量。因此已嘗試研究使用較輕之電極材料的大容量二次電池。例如美國專利第4,833及2,715,778號已揭示在正極中使用具有二硫化物鍵之有機化合物的二次
10 電池，作為二次電極之原理，該二次電極係利用與二硫化物鍵之形成及解離有關的電化學氧化-還原反應。

如上述，EP 1 128 453同樣揭示，例如在二次電池之電極材料中作為活性組份的氮氧化物自由基。

最近，中國專利申請案CN 1741214-A揭示氮氧化物自由
15 基亦可作為超電容器之電極材料。

【發明內容】

發明概要

非可預期地，現在已發現咪唑烷酮氮氧化物自由基可得到具有非常高充電容量之活性電極材料。因此，本發明
20 一方面為具有充電容量至高約200Ah/kg及能量密度明顯優於最新研發的以2,2,6,6-四甲基哌啶N-氧化物為主之聚合物的新咪唑烷酮氮氧化物及自其衍生之聚合物。

已非可預期地發現含咪唑烷酮氮氧化物之電池的電壓高於本文獻所詳述之電池，亦即以2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-

氧基氮氧化物(TEMPO)為主之電池。而且，咪唑烷酮氮氧化物之氧化還原電位可藉其取代模式而調整，因此可進一步增加電池電壓。

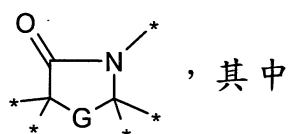
例如以TEMPO為主之電池的電動勢(EMF)為約3.6V。

- 5 與以TEMPO為主之系統比較，以咪唑烷酮氮氧化物為主之電池的EMF明顯較高。此能量含量之合適增加明顯地具高度重要性。

- 另外，當咪唑烷酮氮氧化物進行重複的氧化反應以形成對應側氧基銨鹽並逆還原而形成該氮氧化物時，該等咪唑烷酮氮氧化物顯示完全可逆的氧化還原性質。該可逆性為適用於二次電池的必要條件。

因此，當作為能量貯存裝置，諸如超電容器或二次有機基電池中之電極材料時，該等咪唑烷酮氮氧化物可提供重要優點。

- 15 本發明一方面為在該正極或負極中之至少一種內利用活性材料在可逆氧化/還原循環中之電極反應的電能貯存裝置，該活性材料包含式(I)結構元素



G為 $\text{N}^{\bullet}$ 、 $\text{N}^{\oplus} \text{An}^{-}$ 、 $\text{N}^{\bullet} \text{OH}$ 或 $\text{N}^{\ominus} \text{M}^{+}$ ；且*表示原子價；

- 20 An^{-} 為有機或無機酸之陰離子；

M^{+} 為 Li^{+} ；

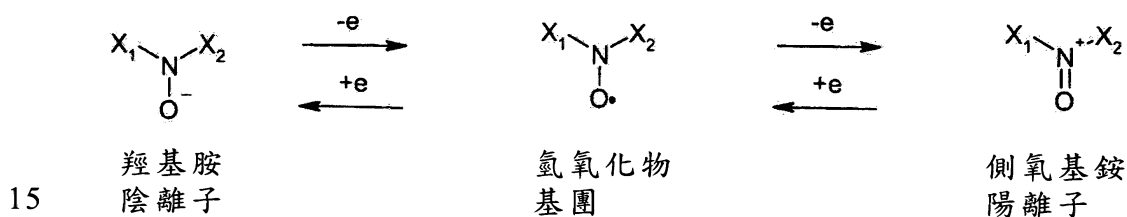
其限制條件為式(I)之結構元素並未連接至1,3,5-三吡環。

本發明提供一種能量貯存裝置，諸如使用自由基化合物作為電極活性材料之二次電池。該自由基化合物由較輕元素，諸如碳、氫及氧組成時，可預計其能得到具有每一重量單體高能量密度之二次電池。

5 如文中使用，電極活性材料係指可直接引起電極反應。諸如充電及放電反應，且在二次電池系統中起重要作用之材料。本發明之活性材料可作為正極或負極活性材料，但是更佳可作為正極活性材料，因為其具輕重量之特性且其能量密度優於金屬氧化物系統。

10 該能量貯存之基本機制為根據圖解1之氮氧化物自由基的可逆氧化反應/還原反應：

圖解1



該側氧基銨陽離子之抗衡離子，A'，可以是例如衍生自以下之陰離子：LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃及LiC(C₂F₅SO₂)₃。

20 即使可使用完全氧化還原範圍(redox window)(羥基胺陰離子<-->側氧基銨陽離子)，目前較佳之電池仍使用該氧化還原對氮氧化物自由基<-->側氧基銨陽離子。因此，該等電子係在氧化態N⁺=O與還原態N-O[·]之間變換。

在本發明中，可使用結合劑以強化組件間之結合性。

結合劑之實例包括聚二氟亞乙烯、二氟亞乙烯與六氟丙烯之共聚物、二氟亞乙烯與四氟乙烯之共聚物、聚四氟乙烯、苯乙烯與丁二烯之共聚物橡膠、及樹脂結合劑，諸如聚丙烯、聚乙烯及聚醯亞胺。

- 5 根據本發明，在正極與負極之至少一種中的該活性材料包括含量不受限制之自由基化合物。然而，由於二次電池之容量係取決於該自由基化合物在電極中之含量，所以為了獲得合適效果，其含量較佳為10至100重量%、更佳20至100重量%且更特佳50至100重量%。

- 10 亦可使用不只一種自由基化合物作為活性電極材料。

根據本發明之化合物可以與例如已知活性材料混合以作為複合活性材料。

- 當在正極中使用該自由基化合物時，適於該負極層之材料實例包括碳材料，諸如石墨及非晶形碳；鋰金屬或鋰合金、包藏鋰離子之碳；及導電聚合物。這些材料可以呈
15 合適形式，諸如薄膜、塊狀物、粒化粉末、纖維及薄片。

- 於形成該電極層期間，亦可添加導電性輔助材料或離子導電性材料以減少阻抗。此種材料之實例包括碳質顆粒，諸如石墨、碳黑及乙炔黑；及作為導電性輔助材料之
20 導電性聚合物，諸如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及聚并苯(polyacene)；與作為離子導電性輔助材料之凝膠之凝膠電解質及固體電解質。

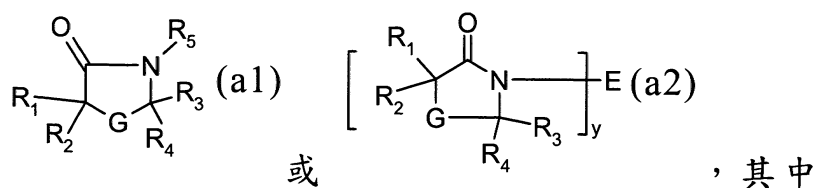
亦可使用觸媒以加速電極反應。觸媒之實例包括導電性聚合物，諸如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及聚并

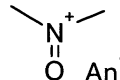
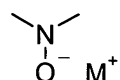
苯；鹼性化合物，諸如吡啶衍生物、吡咯啉酮衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物及吡啶衍生物；及金屬離子錯合物。

本發明中該自由基化合物之濃度較佳維持於 10^{19} 自旋數/克(spin/g)或更高、更佳 10^{12} 自旋數/克。就二次電池之容量而言，愈多自旋/克愈佳。

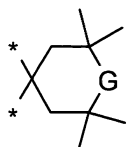
一般而言，自由基濃度可以以自旋濃度表示。亦即自旋濃度意指每單位重量之未成對電子(自由基)數，其係藉例如下述程序自電子自旋共振光譜(下文稱為“ESR”光譜)中之吸收面積強度而測定。首先藉在，例如研鉢中進行研磨而粉碎欲經由ESR光譜法而測定之試樣，藉此可將該試樣磨碎至可忽視趨膚效應(skin effect)，亦即微波不會穿透試樣之現象之粒度。將該碎試樣裝入具有2毫米或更小(較佳1至0.5毫米)內徑之石英玻璃毛細管內，抽真空 10^{-5} 毫米Hg或更低，密封並進行ESR光譜法測定。可在任何市售型號中進行ESR光譜法。可藉兩次整合所獲得之ESR信號並使其與校準曲線比較而測定自旋濃度。只要可準確地測定自旋濃度，對於譜儀或測定條件並沒有限制。就二次電池之安定性而言，自由基化合物較佳具安定性。如文中使用，安定性自由基係指其自由基形式具有長壽命之化合物。

例如式(I)結構元素具有式(a1)或(a2)



G 為 、、或 ；

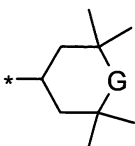
R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為 C_1 - C_6 烷基、經 $-\text{COOM}^+$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ 、 $-\text{OR}_6$ 、F、Cl取代之 C_1 - C_6 烷基、穿插-O-、 $-\text{NR}_6$ -之 C_1 - C_6 烷基；或 C_5 - C_6 環烷基、 C_3 - C_6 環亞烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ 或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；其中

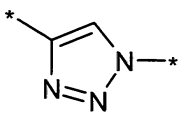
M^+ 為 Li^+ ，

An^- 為有機或無機酸之陰離子；

10 R_6 為 C_1 - C_6 烷基、經 $-\text{N}_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基

烷基或  基團；

R_5 為H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{OR}_6$ 、
15 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_6$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_6$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ ；或

R_5 為穿插-O-、 $-\text{NR}_6$ -或  基團之 C_1 - C_6 烷基；經以

下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：F、Cl、 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ 、 OR_6 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_6$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}_6$ 、

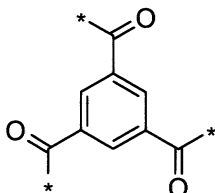
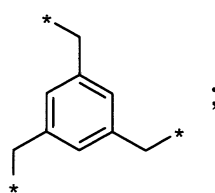
-OC(O)NHR₆、-OC(O)N(R₆)₂、-NHC(O)R₆、-NR₆C(O)R₆、
 -NCO、-N₃、NHC(O)NHR₆、-NR₆C(O)N(R₆)₂、-NHCOOR₆、
 -N(R₆)₂、-NR₆COOR₆、-N⁺(R₆)₃An⁻、S⁺(R₆)₂An⁻、P⁺(R₆)₃An⁻；
 y為自2至4之數字；

5 當y為2時

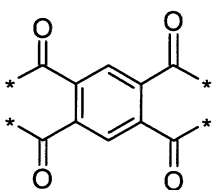
E為二價基團 $^{*}-(\text{CH}_2)_{n_1}-^{*}$ ；
 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{X}_3-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{X}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}-^{*}$ 、 $^{*}-\overset{\text{(C}_1\text{-C}_6\text{) alkyl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-^{*}$ 、
 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}-^{*}$ 、 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}(\text{CH}_2)_{n_2}-\overset{\text{O}}{\parallel}-^{*}$ 、 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-^{*}$ 、 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-^{*}$ 或 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-^{*}$ ，其中n

為自0至6之數字且n₂為自0至4之數字；X₃為-O-、-NH-或
 -NR₆-；X₄為-OR₆、-NH₂、-NHR₆或-N(R₆)₂；

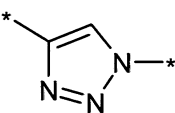
10 當y為3時

E為三價基團  或 ；

當y為4時

E為式  四價基團

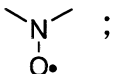
其中*表示原子價。

15 當R₅為穿插-O-、-NR₆-或  基團之C₁-C₆烷基時，

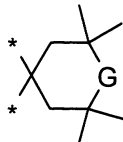
其亦同時可如上文定義經取代。

合適的陰離子An⁻係，例如衍生自C₁-C₆羧酸或錯合酸，諸

如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 。

例如，G 為 ；

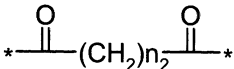
R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為甲基、 CF_3 或 C_3 - C_6 環亞烷基；或

5 R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

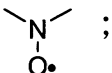
R_6 為 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 烯基；

R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_6 環烷基或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_6$ ；經 Cl 取代之 C_1 - C_6 烷基；

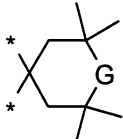
y 為 2

10 E 為二價基團  其中 n_2 為自 0 至 4 之數字；

其中 * 表示原子價。

例如 G 為 ；

R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基；或

R_1 及 R_2 為  基團；

15 R_6 為 C_1 - C_6 烷基(例如甲基)或 C_2 - C_6 烯基(例如 C_3 炔基)；

R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基(例如甲基)、 C_2 - C_6 烯基(例如乙烯基)、

C_2 - C_6 炔基(例如炔丙基)或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_6$ ；經 Cl 取代之 C_1 - C_6 烷基

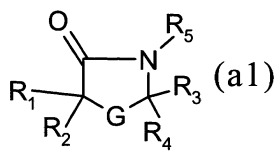
(例如乙基)；

y為2；

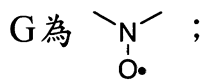
E為二價基團 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{n_2}-\text{C}(=\text{O})-\text{*}$ ，其中 n_2 為自0至4之數字(例如0)；

5 其中*表示原子價。

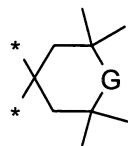
例如該化合物具有式(a1)



其中

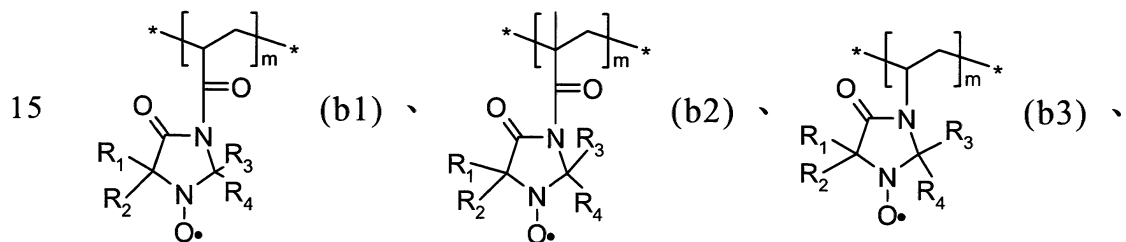


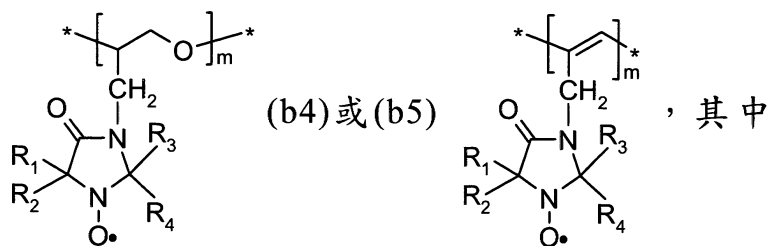
10 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基、 CF_3 或 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 環亞烷基；或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；且

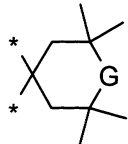
R_5 為H、甲基或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 環烷基。

在本發明另一實例中，式(I)結構元素為聚合物之重複單位且具有式(b1)、(b2)、(b3)、(b4)或(b5)



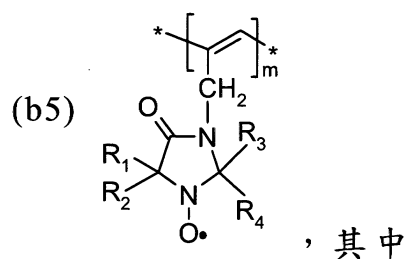


R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基或 C_3 - C_6 環亞烷基；或

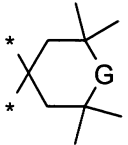
R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；且該

重複指數 m 為自2至50,000之數字、較佳5至5000、最佳5至500。

例如式(I)結構元素為聚合物之重複單位且具有式(b5)



R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基；或

R_1 及 R_2 為  ；

10 且該重複指數 m 為自2至50,000之數字、較佳5至5000、最佳5至500。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

可藉標準方法而自對應官能化單體製備該等聚合物或

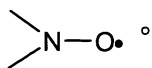
寡聚物。

該電能貯存裝置較佳為二次電池。

- 如圖解1所述，能量貯存之基本機制為該氮氧化物自由
基之可逆氧化反應/還原反應。其意指於充電及放電期間，
5 經常存在兩種類，亦即該氮氧化物自由基及根據其是該正
極或負極之活性材料而呈其氧化或還原形式。

電極反應較佳為在該正極內之電極反應。

在二次電池之較佳實施例中，G為氮氧化物自由基



- 10 本發明之較佳實施例為由能貯存裝置，其中該活性材
料包含自10至100重量%該含式(I)結構元素之化合物。

較佳為其中該活性材料具有至少 10^{21} 自旋數/克之濃度
的電能貯存裝置。

- 例如，如EP 1 128 453中所述，根據本發明之二次電池
15 具有下述情形：負極層及正極層係藉含電解質之分離器而
堆積。用於負極層或正極層之該活性材料為具有如上述結
構元素之自由基化合物。

- 在層合二次電池之另一構形中，正極集電器、正極層、
含電解質之分離器、負極層及負極集電器係按順序堆積。
20 該二次電池亦可以是多層層疊物、在兩側上具有層之集電
器組合、及捲式層疊物。

該負極集電器及正極集電器可以由，例如鎳、鋁、
銅、金、銀、鋁合金及不銹鋼製成之金屬箔或金屬板；網

狀電極；及碳電極。該集電器可作為觸媒或活性材料可化學性結合至集電器。由多孔薄膜或不織布製成之分離器可用於防止上述正極與負極接觸。

該分離器內所含之電解質可轉移該等電極，亦即負極及正極間之帶電載體，且通常於室溫下具有 10^{-5} 至 10^{-1} 西門子/厘米(S/cm)之電解質、離子導電度。用於本發明之電解質可以是藉例如使電解質鹽溶解在溶劑中而製成之電解質溶液。此種溶劑之實例包括有機溶劑，諸如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙基碳酸甲酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、二氧伍園(dioxolane)、索福烷(sulforane)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯啉酮。在本發明中，可單獨或以2或多種之組合使用這些溶劑。電解質鹽之實例包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 。電解質可以是固體。用於該固體電解質之聚合物實例包括二氟亞乙烯聚合物，諸如聚二氟亞乙烯、二氟亞乙烯及六氟丙烯之共聚物、二氟亞乙烯及乙烯之共聚物、二氟亞乙烯及單氟乙烯之共聚物、二氟亞乙烯及三氟乙烯之共聚物、二氟亞乙烯及四氟乙烯之共聚物、二氟亞乙烯、六氟丙烯及四氟乙烯之三元共聚物；丙烯腈聚合物，諸如丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯之共聚物、丙烯腈及丙烯酸甲酯之共聚物、丙烯腈及甲基丙烯酸乙酯之共聚物、丙烯腈及丙烯酸乙酯之共聚物、丙烯腈及甲基丙烯酸之共聚物、丙烯腈及丙烯酸之共聚物、丙烯腈及乙酸乙烯酯之

共聚物；聚氧化乙烯；環氧乙烷及環氧丙烷之共聚物；及這些丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之聚合物。為了形成凝膠，該聚合物可含有電解質溶液，或可單獨使用該聚合物。

本發明中之二次電池可具有習知構形，其中，例如電
5 積層疊物或捲式層物係密封在，例如金屬盒、樹脂盒或由金屬箔(諸如鋁箔)及合成樹脂膜製成之層疊物薄膜內。其可呈柱體、稜柱、硬幣或薄片之形狀，但不限於此。

根據本發明之二次電池可藉習知方法而製成。例如將
10 活性材料在溶劑中之漿體塗敷至電極層疊物上。經由分離器將相對電極堆積在該產物上。或者，捲繞該層疊物並置於盒中，然後裝填電解質溶液。可使用自由基化合物本身或使用如上述可藉氧化還原反應而轉化成該自由基化合物的化合物以製備二次電池。

該等咪唑烷酮氮氧化物之前驅化合物基本上係已知且
15 部份係市售。所有此等前驅化合物可藉已知方法而製成。彼等之製法揭示在以下參考文獻中：例如A. Khalaj等人，*Monatshefte für Chemie*, **1997**, 128, 395-398; S. D. Worley等人，*Biotechnol. Prog.*, **1991**, 7, 60-66; T. Toda等人，*Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1972**, 45, 557-561.

20 可以以類似US 5,654,434中所述之4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶與過氧化氫之氧化反應進行該氧化反應。另一亦合適的氧化方法係使用過乙酸，該方法在WO 00/40550中有描述。

氮氧化物之化學性質的詳述可以在以下參考文獻中找到：例如L.B. Volodarsky, V.A. Reznikov, V.I. Ovcharenko.:

“Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides”, CRC Press, 1994。

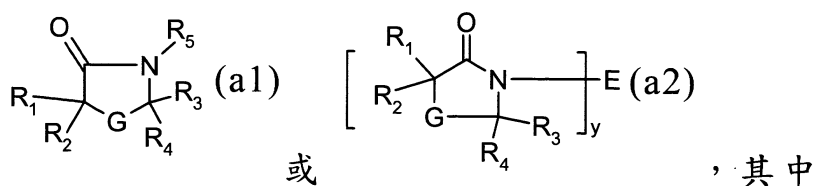
描述在WO 2004/031150中之方法可用以製備側氧基銨鹽。

本發明之其它方面為一種得到如上述之電能貯存裝置
5 的方法，該方法包括將含如上文定義之式(I)結構元素的活性材料併入該等正極或負極中之至少一種內；

且在電能貯存裝置之該等正極或負極中之至少一種內使用含式(I)結構元素之化合物作為活性材料。

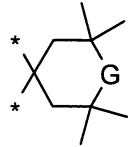
本發明又另外方面為新穎氮氧基自由基化合物，其特
10 別適用於本發明。

例如該等化合物具有式(a1)或(a2)

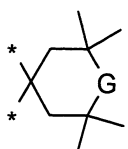


G為 $\text{N}(\text{O}^\bullet)$ 、 $\text{N}^+(\text{O}) \text{An}^-$ 、 $\text{N}(\text{OH})$ 或 $\text{N}(\text{O}^-) \text{M}^+$ ；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{烷基})$ ；或可經
15 F 、 Cl 、 OH 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{烷基})$ 、 $-\text{O}-$ 、 $\text{CO}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{烷基})$ 取代之甲基；或

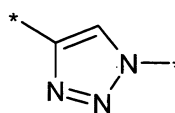
R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 較佳為可經 F 、 Cl 、 OH 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{O-COCH}_3$ 取代之甲基；或 R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3

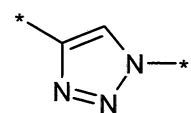
及 R_4 為  基團；

其中

R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-O^-M^+$ 、 $-OR_6$ 、
5 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)Cl$ 、 $-C(O)Cl$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ ；或

R_5 為穿插 $-O-$ 、 $-NR_6-$ 或  基團之 C_1 - C_6 烷基；或經

以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基；或經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：
F、Cl、 $-COO^-M^+$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ 、
10 $-C(O)Cl$ 、 OR_6 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、 $-OC(O)Cl$ 、 $-OC(O)NHR_6$ 、 $-OC(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHC(O)R_6$ 、 $-NR_6C(O)R_6$ 、 $-NCO$ 、 $NHC(O)NHR_6$ 、 $-NR_6C(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHCOOR_6$ 、 $-N(R_6)_2$ 、 $-NR_6COOR_6$ 、 $-N^+(R_6)_3An^-$ 、 $S^+(R_6)_2An^-$ 、 $P^+(R_6)_3An^-$ ；
例如 R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油
15 基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-O^-M^+$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ ；或

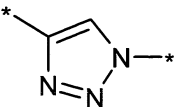
R_5 為穿插 $-O-$ 、 $-NR_6-$ 或  基團之 C_1 - C_6 烷基；或

經由以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：F、Cl、 $-COO^-M^+$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ 、 OR_6 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、
20 $-OC(O)NHR_6$ 、 $-OC(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHC(O)R_6$ 、 $-NR_6C(O)R_6$ 、

-NCO、NHC(O)NHR₆、-NR₆C(O)N(R₆)₂、-NHCOOR₆、
-N(R₆)₂、-NR₆COOR₆、-N⁺(R₆)₃An⁻、S⁺(R₆)₂An⁻、P⁺(R₆)₃An⁻；

例如R₅為C₂-C₆烯基、C₂-C₆炔基、C₅-C₆環烷基、C₇-C₉苯基
烷基、-O⁻M⁺、-OR₆、-OC(O)R₆、-OC(O)Cl、-C(O)Cl、

5 -C(O)R₆、-COOR₆、-CONHR₆、-CON(R₆)₂；

或R₅為穿插  基團之C₁-C₆烷基；或經以下基團取

代之C₁-C₆烷基：-COO⁻M⁺、-COOR₆、-CONHR₆、-CON(R₆)₂、

-C(O)Cl、OR₆、-OC(O)R₆、-OC(O)OR₆、-OC(O)Cl、

-OC(O)NHR₆、-OC(O)N(R₆)₂、-NHC(O)R₆、-NR₆C(O)R₆、

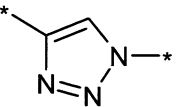
10 -NCO、NHC(O)NHR₆、-NR₆C(O)N(R₆)₂、-NHCOOR₆、

-N(R₆)₂、-NR₆COOR₆、-N⁺(R₆)₃An⁻、S⁺(R₆)₂An⁻、P⁺(R₆)₃An⁻；

例如R₅為C₂-C₆烯基、C₂-C₆炔基、C₅-C₆環烷基、C₇-C₉苯基

烷基、-O⁻M⁺、-OR₆、-OC(O)R₆、-OC(O)Cl、-C(O)Cl、

-C(O)R₆、-COOR₆、-CONHR₆、-CON(R₆)₂；

15 或R₅為穿插  基團之C₁-C₆烷基；或經以下基團取

代之C₁-C₆烷基：-COO⁻M⁺、-CONHR₆、-CON(R₆)₂、-C(O)Cl、

-OC(O)OR₆、-OC(O)Cl、-OC(O)NHR₆、-OC(O)N(R₆)₂、

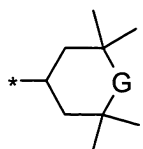
-NHC(O)R₆、-NR₆C(O)R₆、-NCO、NHC(O)NHR₆、

-NR₆C(O)N(R₆)₂、-NHCOOR₆、-NR₆COOR₆、-N⁺(R₆)₃An⁻、

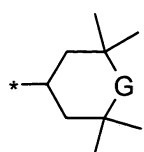
20 S⁺(R₆)₂An⁻、P⁺(R₆)₃An⁻；

R₆為-H、C₁-C₆烷基、經-N₃取代之C₁-C₆烷基；或C₂-C₆烯基、

C₂-C₆炔基、縮水甘油基、C₅-C₆環烷基、苯基、C₇-C₉苯基

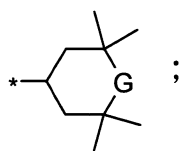
烷基或  基團；

例如 R_6 為經 $-N_3$ 取代之 C_1-C_6 烷基；或 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔

基、 C_5-C_6 環烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或  基團；

例如 R_6 為 C_1-C_6 烷基或經 $-N_3$ 取代之 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、

5 C_2-C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5-C_6 環烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或



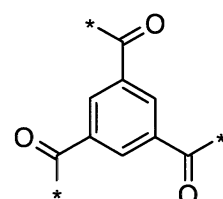
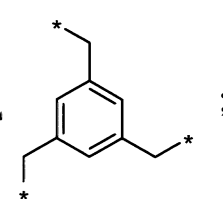
y 為自 2 至 4 之數字；

E 為二價基團 $-(CH_2)_{n_1}-$ ； $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X_3-(CH_2)_{n_1}-X_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-(C_1-C_6) \text{ alkyl }-$ 、

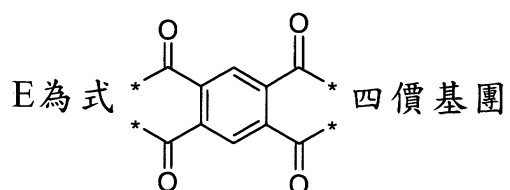
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(CH_2)_{n_2}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-C_{H_2}H_2-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}_{X_4}-$ ，其中 n

10 為自 0 至 6 之數字且 n_2 為自 0 至 4 之數字； X_3 為 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR_6-$ ； X_4 為 $-OR_6$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_6$ 或 $-N(R_6)_2$ ；

當 y 為 3 時

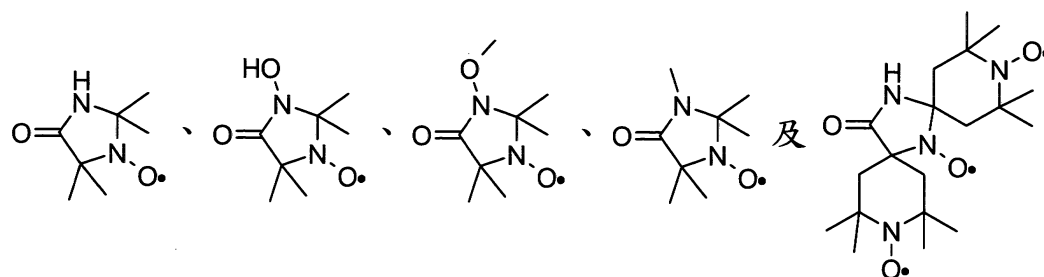
E 為三價基團  或 ；

當 y 為 4 時

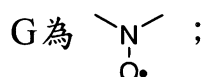


其中*表示原子價。

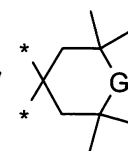
其限制條件為不包括以下化合物



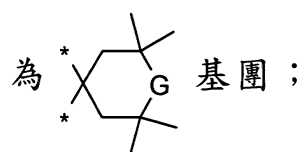
5 較佳為以下化合物，其中



R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為可經F、Cl、OH、-COOH、-COOCH₃或-O-COCH取代之甲基；或

R_1 及 R_2 、或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

10 例如 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為-COOH、-COO(C₁-C₆)烷基、可經F、Cl、OH、-COOH、-COO(C₁-C₆)烷基、-O-CO(C₁-C₆烷基)取代之甲基，或 R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4



其中

R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、-OH、-OLi、 OR_6 、-C(O) R_6 、-OC(O) R_6 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ ；或
 R_5 為穿插 -O- 或 -NR $_6$ - 之 C_1 - C_6 烷基；或經以下基團取代之

- 5 C_1 - C_6 烷基：F、Cl、-COO $^-M^+$ 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ 、OH、 OR_6 、-OC(O) R_6 、-OC(O)OR $_6$ 、-OC(O)NHR $_6$ 、-OC(O)N(R_6) $_2$ 、-NHC(O) R_6 、-NR $_6$ C(O) R_6 、-NCO、-N $_3$ 、NHC(O)NHR $_6$ 、-NR $_6$ C(O)N(R_6) $_2$ 、-NHCOOR $_6$ 、-N(R_6) $_2$ 、-NR $_6$ COOR $_6$ 、-N $^+(R_6)_3$ An $^-$ 、S $^+(R_6)_2$ An $^-$ 、P $^+(R_6)_3$ An $^-$ ；
- 10 例如 R_5 為 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基、-OH、-OLi、 OR_6 、-C(O) R_6 、-OC(O) R_6 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ ；或 R_5 為經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基；-COO $^-M^+$ 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ 、OH、 OR_6 、-OC(O) R_6 、-OC(O)OR $_6$ 、-OC(O)NHR $_6$ 、-OC(O)N(R_6) $_2$ 、-NHC(O) R_6 、-NR $_6$ C(O) R_6 、-NCO、-N $_3$ 、NHC(O)NHR $_6$ 、-NR $_6$ C(O)N(R_6) $_2$ 、-NHCOOR $_6$ 、-N(R_6) $_2$ 、-NR $_6$ COOR $_6$ 、-N $^+(R_6)_3$ An $^-$ 、S $^+(R_6)_2$ An $^-$ 、P $^+(R_6)_3$ An $^-$ ；
- 15 例如 R_5 為 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基、-OH、-OLi、 OR_6 、-C(O) R_6 、-OC(O) R_6 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ ；或 R_5 為經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：
- 20 -COO $^-M^+$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ 、-OC(O)NHR $_6$ 、-OC(O)N(R_6) $_2$ 、-NHC(O) R_6 、-NR $_6$ C(O) R_6 、-NCO、-N $_3$ 、NHC(O)NHR $_6$ 、-NR $_6$ C(O)N(R_6) $_2$ 、-NHCOOR $_6$ 、-NR $_6$ COOR $_6$ 、-N $^+(R_6)_3$ An $^-$ 、S $^+(R_6)_2$ An $^-$ 、P $^+(R_6)_3$ An $^-$ ；

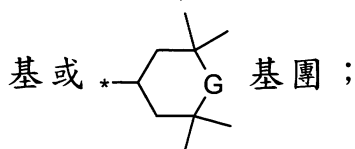
例如 R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、-OH、-OLi、 OR_6 、 $-C(O)R_6$ 、 $-C(O)Cl$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ ；或

- 5 R_5 為 -O- 或 $-NR_6$ - 之 C_1 - C_6 烷基、經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：
 F、Cl、 $-COO^+M^+$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ 、
 OH、 OR_6 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)$ - 鹵素、 $-OC(O)OR_6$ 、
 $-OC(O)NHR_6$ 、 $-OC(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHC(O)R_6$ 、 $-NR_6C(O)R_6$ 、
 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_6$ 、 $-NR_6C(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHCOOR_6$ 、
 $-N(R_6)_2$ 、 $-NR_6COOR_6$ 、 $-N^+(R_6)_3An^-$ 、 $S^+(R_6)_2An^-$ 、 $P^+(R_6)_3An^-$ ；

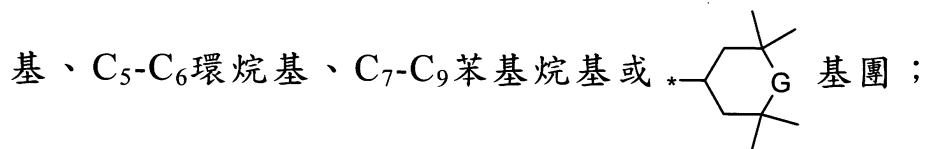
- 10 M^+ 為 Li^+

An^- 為有機或無機酸之陰離子；

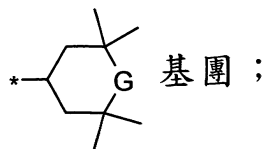
R_6 為 -H、 C_1 - C_6 烷基或經 $-N_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_9 苯基烷



- 15 例如 R_6 為經 $-N_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔



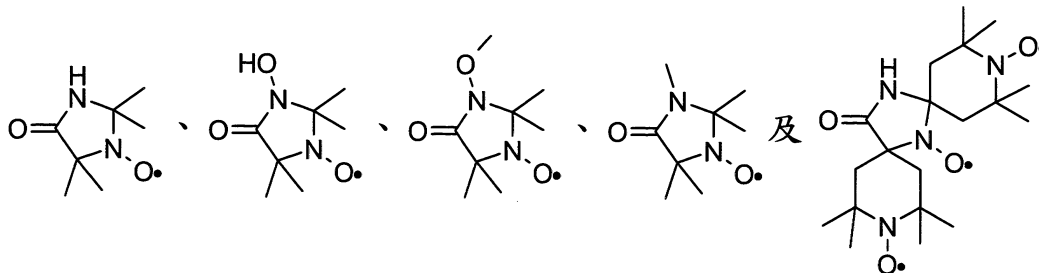
例如 R_6 為 C_1 - C_6 烷基或經 $-N_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基或



y為2；

E為二價基團 $^*\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}^*$ ，其中 n_2 為自0至4之數字；

其限制條件為不包括以下化合物



5 最佳為以下化合物，其中

G為 ；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基；或

R_1 及 R_2 為 基團；

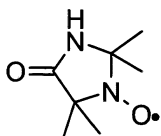
R_5 為H、 C_2 - C_6 烯基(例如乙烯基)、 C_2 - C_6 炔基(例如炔丙基)

10 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_6$ ；或經Cl取代之 C_1 - C_6 烷基(例如乙基)；

y為2；

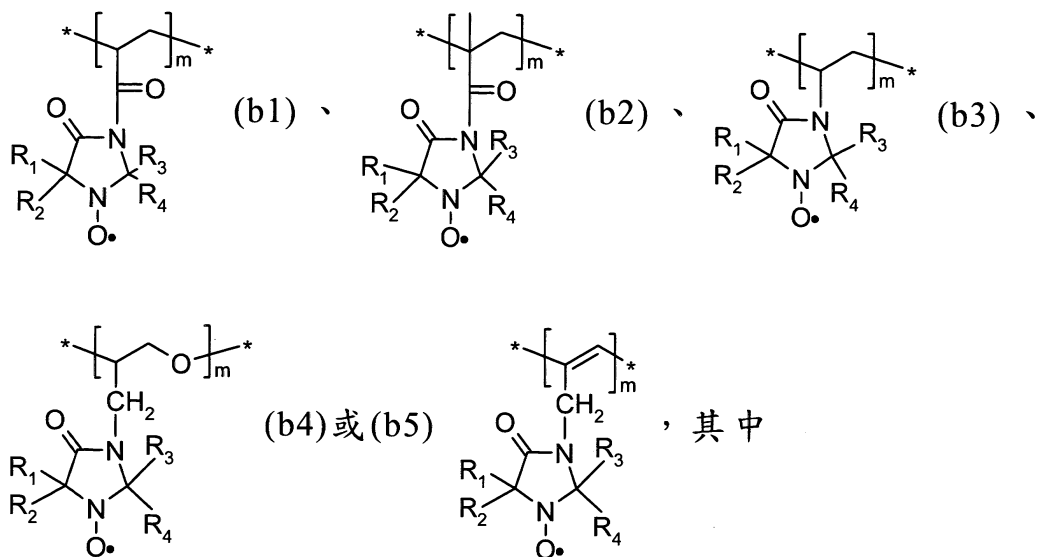
E為二價基團 $^*\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}^*$ ，其中 n_2 為自0至4(例如0)之數字；

其限制條件為不包括以下化合物

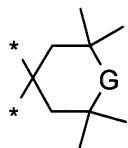


15 更合適為具有(b1)、(b2)、(b3)、(b4)或(b5)重複單位之

聚合物

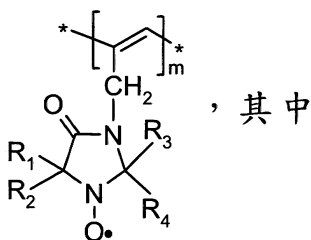


R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為甲基、 CF_3 或 C_3 - C_6 環亞烷基；或

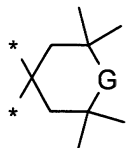
- 5 R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；且該

重複指數 m 為自2至50,000(例如50至50,000)之數字、較佳5至5000、最佳5至500。

最合適為具有式(b5)重複單位之聚合物



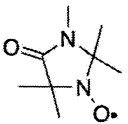
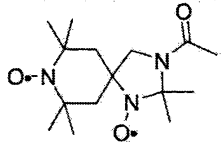
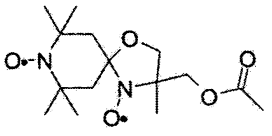
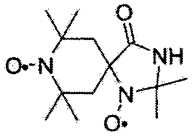
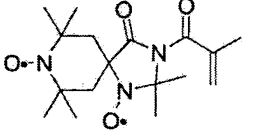
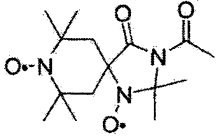
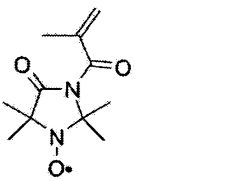
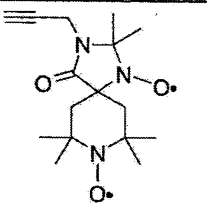
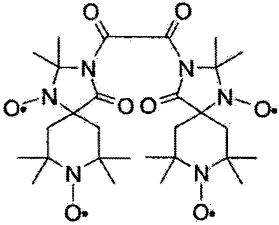
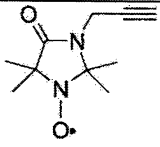
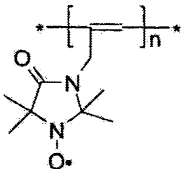
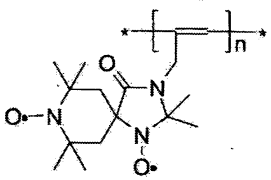
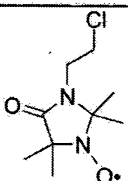
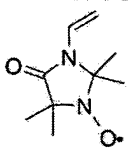
- 10 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基；或

R_1 及 R_2 為  基團；

且該重複指數m為自2至50,000(例如50至50,000)之數字、較佳5至5000、最佳5至500。

適於本發明之各該化合物實例示於表1中。

表1

1		2	
3	 比較列	4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	
13		14	

上文提供之定義及優先性適用於本發明之所有方面。

以下實例闡明本發明。

A)製法實例

實例 A1: 2,2,3,5,5-五甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(表 1 之

5 編號 1 化合物)

緩慢添加過氧化氫(水性，30%，2.5 克，22 毫莫耳)至
2,2,3,5,5-五甲基-咪唑烷-4-酮(1.85 克，10 毫莫耳)在含
EDTA(0.0497 克，0.17 毫莫耳)及 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0495 克，
0.15 毫莫耳)之乙酸(15 毫升)中之溶液內並於室溫(25°C)下
10 攪拌所形成淺黃色懸浮液，費時一夜。再饋入過氧化氫 (2.4
克，21 毫莫耳)並再攪拌橘色溶液，費時 2 天。使反應混合
物達至 Ph7(水性 NaOH，30%)並以 H_2Cl_2 (2×40 毫升)萃取所
形成橘色懸浮液。以鹽液清洗有機層，在 MgSO_4 上乾燥並
在旋轉蒸發器上蒸餾溶劑以留下可藉靜置而固化之微紅色
15 油。藉層析法(矽凝膠，己烷/乙酸乙酯 4/6)而純化以得到
0.4 克如橘色結晶之標題化合物，熔點 67 至 69°C。MS：就
 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$ (171.22)而言，實測值 $M^+=171$ 。

中間產物：

A)2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮

20 其製法如 EP-A-1283240(2003；頒予 D. Lazzar 等人, Ciba
Specialty Chemicals Holding Inc.; CAN 138:154404)所述。

B)2,2,3,5,5-五甲基-咪唑烷-4-酮

緩慢添加甲基碘(3.6 克，25 毫莫耳)至 2,2,5,5-四甲基-
咪唑烷-4-酮(3.55 克，25 毫莫耳)在含第三-丁氧基鉀(2.9 克，

25毫莫耳)之甲苯(10毫升)中之冰冷懸浮液內。移除冰浴並攪拌反應混合物，費時一夜。過濾並在旋轉蒸發器上蒸發溶劑以留下淺黃色油。使用Kugelrohr烘箱進行短程真空分餾以得到2克如無色液體之標題化合物。MS：就

5 $C_8H_{16}N_2O$ (156.23)而言，實測值 $M^+=156$ 。 1H -NMR(300MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 2.81(s, 3H)、1.78(br s, 1H)、1.39(s, 6H)、1.33(s, 6H)。

實例A2：1-(2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-3-基)-乙酮-1,8-N-氧基物(表1之編號2化合物)

- 10 緩慢添加過氧化氫(水性，30%，0.61克，9毫莫耳)至1-(2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-3-基)-乙酮(0.53克，2毫莫耳)在含EDTA(0.01克，0.035毫莫耳)及 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0.02克，0.06毫莫耳)之水(2.5毫升)中之溶液內並於室溫(25°C)下攪拌所形成淺黃色懸浮液，費時一夜。
- 15 再饋入 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0.02克，0.06毫莫耳)及乙腈(1克)並再攪拌橘色溶液，費時24小時。以 CH_2Cl_2 (20毫升)萃取反應混合物並以氫氧化鈉(水性，1莫耳濃度)及鹽液清洗有機相。在 $MgSO_4$ 上乾燥後，在旋轉蒸發器上蒸餾溶劑以留下可藉
- 20 以得到0.1克如紅色固體之標題化合物，熔點111至115°C。MS：就 $C_{15}H_{27}N_3O_3$ (297.40)而言，實例值 $M^+=297$ 。

中間產物：

A)4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈

其製法如實例A4(中間產物A)所述。

B)4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈

其製法如實例A4(中間產物B)所述。

C)N-(4-氰基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-乙醯基

緩慢添加乙酸酐(99%，3.88克，37.6毫莫耳)至4-胺基
 5 -2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈(92.5%，7.37克，37.6毫莫耳)
 在CHCl₃(40毫升)中之冰冷溶液內。移除冰浴並攪拌反應混
 合物，費時一夜。添加乙醇(35毫升)以溶解經固化之反應物
 料並在旋轉蒸發器上蒸餾溶劑。使殘留之固體溶解在水(25
 毫升)中，使其達Ph12(水性NaOH，4莫耳濃度)，經NaCl飽
 10 和並經CH₂Cl₂(50毫升)萃取。在Na₂SO₄上乾燥有機相並在旋
 轉蒸發器上蒸餾該溶劑以得到7.9克如近純白色固體之標
 題化合物，熔點153至160°C。MS：就C₁₂H₂₁N₃O(223.32)而
 言，實例值M⁺=223。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃)，δ [ppm]：
 5.90(br s, 1H), 2.46(d, J=13.5Hz, 2H), 2.02(s, 3H), 1.53(d,
 15 J=13.5Hz, 2H), 1.44(s, 6H), 1.19(s, 6H), 0.86(br s, 1H)。

D)4-胺基甲基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基胺

於100°C/60巴(bar)氫壓下，氫化N-(4-氰基-2,2,6,6-四甲
 基-哌啶-4-基)-乙醯胺(6克，27毫莫耳)、甲醇(15毫升)及雷
 尼鎳(Raney-Ni)(0.6克)之混合物，費時24小時。冷卻並釋壓
 20 後，排放熱壓器，濾出觸媒並蒸發溶劑以留下由2,7,7,9,9-
 五甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-2-烯(主要組份；MS：就
 C₁₂H₂₃N₃(209.34)而言，實測值M⁺=209)及N-(4-胺基甲基
 -2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-乙醯胺(次要組份；MS：就
 C₁₂H₂₅N₃O(227.35)而言，實測值M⁺=227)之混合物所組成之

黃色油。緩慢添加NaOH(水性，30%，36.5克)至已溶於甲醇(26克)中之該粗油內，使反應混合物回流並攪拌一夜。蒸餾甲醇，使殘留水溶液經NaCl飽和並經二乙醚萃取。在Na₂SO₄上乾燥有機相對在旋轉蒸發器上蒸餾該溶劑以留下

- 5 橘色油。使用Kugelrohr烘箱進行短程真空分餾以得到1.5克如無色部份晶化液體之標題化合物。MS：就C₁₀H₂₃N₃(185.31)而言，實測值M⁺=185。¹³C-NMR(75MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 57.92、52.95、50.19、46.12、35.86、31.59。
E)2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸烷

- 10 添加丙酮(0.33克，5.7毫莫耳)至4-胺基甲基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基胺(1.06克，5.7毫莫耳)在CHCl₃(5.3克)中之懸浮液內並於室溫(25°C)下攪拌反應混合物，費時2.5小時，於其間該懸浮液轉變成溶液。在旋轉蒸發器上蒸發溶劑以留下1.1克如微黃色油之標題化合物。MS：就
 15 C₁₃H₂₇N₃(225.38)而言，實測值M⁺=225。

F)1-(2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-3-基)-乙酮

- 緩慢添加乙酸酐(0.5克，5毫莫耳)至2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸烷(1.1克，5毫莫耳)在氯仿中之冰冷溶液內並攪拌反應混合物，費時2小時。在旋轉蒸發器上蒸
 20 餾溶劑並使所獲得固體殘留物溶解在水(8毫升)中。使該溶液達pH12(水性NaOH，4毫莫耳濃度)，經NaCl飽和並經CH₂Cl₂(3×15毫升)萃取。在Na₂SO₄上乾燥有機相並在旋轉蒸發器上蒸餾溶劑以留下1.2克如微黃色油之標題化合物。MS：就C₁₅H₂₉N₃O(267.42)而言，實測值M⁺=267。

實例A3：乙酸3,7,7,9,9-五甲基-1-噁-4,8-二氮雜-螺[4.5]癸-3-基-甲酯-4,8-N-氧基物(表1之編號3比較例化合物)

一起添加固體NaHCO₃(17克, 0.2莫耳)及25毫升水至乙酸3,7,7,9,9-五甲基-1-噁-4,8-二氮雜-螺[4.5]癸-3-基-甲酯
 5 (9.6克, 0.033莫耳, 其製法如B)所述)在50毫升二氯甲烷中之溶液內。然後一滴滴添加過乙酸(21.8克, 在乙酸中40%, 0.115莫耳)至該攪拌混合物內, 費時20分鐘, 其後於室溫下攪拌17小時。然後添加2M NaHCO₃溶液, 分離有機層, 經10毫升水清洗3次, 在MgSO₄上乾燥並蒸發。藉層析法在矽
 10 凝膠(己烷-EtOAc 2:1)上純化殘留物並自二氯甲烷-己烷晶化以得到5.72克如紅色結晶之標題化合物, 熔點93-95°C。就C₁₅H₂₆N₂O₅(314.38)而言, 計算值/實測值: C 57.31/57.39, H 8.34/8.53, N 8.91/8.88. MS: M⁺=314。

中間產物

15 A)(3,7,7,9,9-五甲基-1-噁-4,8-二氮雜-螺[4.5]癸-3-基)-甲醇

在迪安-斯塔克(Dean-Stark)水分離器上使三丙酮胺(62.1克, 0.4莫耳)及2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇(21.0克, 0.2莫耳)在100毫升二甲苯內回流, 費時11小時。使反應混合物冷卻至室溫, 濾出沈澱固體, 經50毫升甲苯沖洗並棄置。
 20 在旋轉蒸發器上蒸發濾液並於減壓0.01毫巴, 30至40°C)下蒸餾殘留物(67.7克)以得到37.4克黃色黏性液體。於-20°C下自己烷進行晶化以得到15.3克如無色結晶之標題化合物, 熔點90-92°C。MS: 就C₁₃H₂₆N₂O₂(242.36)而言, 實測值M⁺=242。

B) 乙酸3,7,7,9,9-五甲基-1-喹-4,8-二氮雜-螺[4.5]癸-3-基-甲酯

於0°C下添加乙醯氯(3.2克, 0.041莫耳)在5毫升二氯甲烷中之溶液至4-二甲胺基吡啶(0.37克)及3,7,7,9,9-五甲基-1-喹-4,8-二氮雜-螺[4.5]癸-3-基)-甲醇(9克, 0.037莫耳)在
 5 30毫升二氯甲烷中之溶液內。於室溫下攪拌該混合物。費時1小時, 其後添加1.8克NaOH在20毫升水中之溶液。分離有機層, 經10毫升水清洗2次, 在MgSO₄上乾燥並蒸發以得到9.75克如黃色油之標題化合物。

實例 A4: 2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮

10 -1,8-N-氧基物(表1之編號4化合物)

將2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮(23.95克, 0.1莫耳, 其製法如D)所述)、250毫升二氯甲烷、60毫升水及NaHCO₃(50.4克, 0.6莫耳)裝入750毫升燒瓶內。然後於5°C下一滴滴添加過乙酸(60.8克, 在乙酸中
 15 40%, 0.32莫耳)至該攪拌混合物內, 費時25分鐘, 其後於室溫下攪拌3小時。接著再添加過乙酸(22.9克, 0.12莫耳)並於室溫下持續攪拌, 費時15小時。再添加過乙酸(5.73克, 0.03莫耳)並持續攪拌24小時。然後分離有機層, 經50毫升2M Na₂CO₃清洗, 在MgSO₄上乾燥並蒸發。自甲醇晶化殘留
 20 物以得到20.7克如紅色結晶之標題化合物, 熔點132至134°C。MS: 就C₁₃H₂₃N₃O₃(269.35)而言, 實測值M⁺=269。

中間產物A) 4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈

將三丙酮胺(155.2克, 1莫耳)及丙酮氰醇(154.4克, 1.81

- 莫耳)裝入750毫升4頸燒瓶內。於75至80°C下攪拌該懸浮液，費時1小時並連續蒸餾該反應中所產生之丙酮。接著使該混合物冷卻至室溫並添加100毫升甲基-第三-丁基醚。使該漿體冷卻至5°C，過濾，經150毫升冷甲基-第三-丁基醚清洗並乾燥以得到149.7克如白色結晶之標題化合物。

B)4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈

- 添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈(148.8克，0.816莫耳)至NH₃氣體(230克，16.6重量%NH₃)之甲醇系溶液內並於室溫下攪拌該懸浮液，費時17小時。於約25°C在減壓下蒸發所形成無色溶液以得到163克如無色油之粗標題化合物，其可藉靜置而緩慢晶化。

C)4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-羧酸鹽胺

- 將水(16.8毫升)及H₂SO₄(420毫升，98%，7.73莫耳)裝入1500毫升燒瓶體內。使該酸冷卻至10°C並在劇烈攪拌下緩慢添加4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-甲腈(160克，~0.8莫耳，粗)，費時1小時並維持該溫度在40°C以下。然後於50°C下攪拌該混合物，費時23小時，冷卻至35°C並倒在3.5公斤冰上。添加固體NaOH(640克，16莫耳)並以300毫升THF+200毫升EtOAc、250毫升THF+100毫升EtOAc、350毫升THF、250毫升THF+100毫升EtOAc、300毫升EtOAc連續萃取該溶液。以100毫升飽和NaCl清洗合併萃取物，在K₂CO₃上乾燥並蒸發。使殘留物經冷卻EtOAc濕磨以得到87.1克如無色結晶之標題化合物，熔點142至144°C。MS：就C₁₀H₂₁N₃O(199.3)而言，實測值M⁺=199。

D)2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮

將4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-羧酸醯胺(40克，0.2莫耳)、丙酮(46.4克，0.8莫耳)、丙酮二甲基縮酮(25克，0.24莫耳)及Fulcat 22B觸媒(4克)裝入250毫升熱壓器內。然後於
 5 150°C下加熱該混合物，接著冷卻，溶解在800毫升甲醇中並過濾。以300毫升EtOAc稀釋濾液，然後蒸發至188克。使該結晶漿體冷卻至3°C，過濾，經50毫升冷EtOAc清洗並乾燥以得到43.6克如白色結晶之標題化合物，熔點247至250°C。MS：就C₁₃H₂₅N₃O(239.36)而言，實測值M⁺=239。

10 實例A5：2,2,7,7,9,9-六甲基-3-(2-甲基-丙烯醯基)-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(表1之編號5化合物)

於2°C下一滴滴添加甲基丙烯醯氯(0.4克，0.0038莫耳)至2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(0.94克，0.0035莫耳)，0.021克4-二甲胺基吡啶及三乙胺
 15 (0.56毫升，0.004莫耳)在12毫升二氯甲烷中之溶液內。於室溫下攪拌該混合物，費時3小時，然後經5毫升水清洗3次，在MgSO₄上乾燥有機層並蒸發。自甲醇進行晶化以得到0.95克如紅色結晶之標題化合物，熔點108-110°C。

20 實例A6：3-乙醯基-2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(表1之編號6化合物)

於3°C下一滴滴添加乙醯氯(0.86克，0.011莫耳)至2,2,7,7,9,9-六甲基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(2.7克，0.01莫耳)、0.069克4-二甲胺基吡啶及三乙胺(1.5毫升，0.0108莫耳)在30毫升二氯甲烷中之溶液內。於室溫

下攪拌該混合物，費時10小時，然後經15毫升水清洗3次，在MgSO₄上乾燥有機層並蒸發。在矽凝膠(CH₂Cl₂-EtOAc(8:1))上進行層析並自甲醇進行晶化以得到2.12克如紅色結晶之標題化合物，熔點124-127°C。

5 實例A7：2,2,5,5-四甲基-3-(2-甲基-丙烯醯基)-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號7化合物)

於0至5°C下緩慢添加甲基丙烯醯氯(1.27克，12.1毫莫耳)至2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(1.73克，11毫莫耳)、三乙胺(1.7毫升，12.1毫莫耳)及4-二甲氨基吡啶(67
10 毫克)在二氯甲烷(12毫升)中之溶液內。然後於室溫下攪拌該混合物，費時2小時，經水(3×10毫升)清洗，在MgSO₄上乾燥，然後蒸發溶劑。自甲醇再晶化殘留物以得到2.0克如紅色結晶之標題化合物，熔點93至96°C。MS：就C₁₁H₁₇N₂O₃[225.2]而言，實測值MH⁺=226。

15 中間產物

A)2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物

其製法如Todda等人在Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1802 (1972)中所述。

20 實例A8：2,2,7,7,9,9-六甲基-3-丙-2-炔基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(編號8化合物)

添加氫化鈉(0.46克，10.5毫莫耳，在礦油中55%)至2,2,7,7,9,9-六甲基-3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(編號4化合物，2.7克，10毫莫耳)在無水二甲基甲醯胺(60毫升)中之溶液內並於40°C下攪拌該混合物，費時1小時。

然後使其冷卻至3°C並緩慢添加炔丙溴(1.35克，11毫莫耳)。於室溫下攪拌該混合物，費時2小時，然後經水(250毫升)稀釋。濾出沈澱物，乾燥並自二氯甲烷-己烷進行再晶

5 °C。MS：就C₁₆H₂₅N₃O₃[307.4]而言，實測值MH⁺=308。

ATR-IR：於3253厘米⁻¹下為-C≡C-H，於1705厘米⁻¹下>C=O。

實例A9：1,2-雙-(2,2,7,7,9,9-六甲基-4-側氧基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-3-基-1,8-N-氧基)-乙烷-1,2-二酮(編號9化合物)

於5°C下緩慢添加乙二醯二氯(0.51克，4毫莫耳)至
10 2,2,7,7,9,9-六甲基-3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物
(編號4化合物，2.4克，9毫莫耳)、三乙胺(1.4毫升，10毫莫耳)及4-二甲氨基吡啶(200毫克)在二氯甲烷(25毫升)中之溶液內。於室溫下攪拌該混合物，費時22小時，然後經水(3×20
15 毫升)清洗，在MgSO₄上乾燥，接著蒸發溶劑。自甲醇再晶
化殘留物以得到1.88克如紅色結晶之標題化合物。熔點195
至197°C。MS：就C₂₈H₄₄N₆O₈[592.4]而言，實測值MH⁺=593。
實例A10：2,2,5,5-四甲基-3-丙-2-炔基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號10化合物)

添加氫化鈉(0.7克，15.75毫莫耳，在礦物中55%)至
20 2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(實例7，中間產物
A，2.36克，15毫莫耳)在無水二甲基甲醯胺(15毫升)中之溶液內並於40°C下攪拌該混合物。費時1.5小時。然後冷卻至
3°C並緩慢添加炔丙溴(1.96克，16.5毫莫耳)。於室溫下攪拌
該混合物，費時2小時，然後經水(150毫升)稀釋。濾出沈澱

物，乾燥並自二氯甲烷-己烷再晶化以得到1.5克如紅色結晶之標題化合物。熔點119至121°C。MS：就C₁₀H₁₅N₂O₂[195.2]而言，實測值MH⁺=196。ATR-IR：於3233厘米⁻¹下為-C≡H，於1696厘米⁻¹下>C=O。

5 實例A11：聚(2,2,5,5-四甲基-3-丙-2-炔基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物)(編號11化合物)

A)非交聯聚合物

使2,2,5,5-四甲基-3-丙-2-炔基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號10化合物，1.952克，10毫莫耳)在二甲基甲醯胺(20
10 毫升)中之溶液經氫滌洗，費時10分鐘。然後添加觸媒，Rh(原冰片二烯)B(C₆H₅)₄(52毫克，0.1毫莫，其製法如R. R. Schrock及J. A. Osborn在Inorg. Chem. 9, 2339, (1970)中所述)並於室溫在氫下攪拌該混合物，費時17小時。然後將其
15 倒入甲醇(200毫升)中，攪拌2小時，濾出橘色沈澱物，經甲醇清洗並於50°C/100毫巴下乾燥72小時以得到1.94克如橘色粉末之標題化合物。

B)交聯聚合物

使2,2,5,5-四甲基-3-丙-2-炔基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號10化合物，2.93克，15毫莫耳)及交聯劑，N,N'-炔
20 丙基草醯胺(74毫克，0.45毫莫耳，其製法如H. Reimlinger在Justus Liebigs. Ann. Chem. 713, 113 (1968)中所述)在二甲基甲醯胺(25毫升)中之溶液經氫滌洗，費時10分鐘。然後添加該觸媒，Rh(原冰片二烯)B(C₆H₅)₄(77毫克，0.15毫莫耳，其製法如R. R. Schrock及J. A. Osborn在Inorg. Chem. 9,

2339, (1970)中所述)並於室溫在氫下攪拌該混合物，費時20小時。然後將紅色凝膠移入二氯甲烷(100毫升)內並攪拌4小時。濾出沈澱物、再分散於甲醇(100毫升)中並攪拌4小時。濾出橘色沈澱物，再分散於甲醇中，攪拌12小時濾出，
 5 經甲醇清洗並於50°C/100毫巴下乾燥72小時以得到2.94克如橘色粉末之標題化合物。

ATR-IR：非交聯聚合物： $-C\equiv C-H$ 吸收帶缺乏，於1705厘米⁻¹下 $>C=O$ ；交聯聚合物： $-C\equiv C-H$ 吸收帶缺乏，於1700厘米⁻¹下 $>C=O$ 。於3233厘米⁻¹下該 $-C\equiv C-H$ 吸收帶之缺乏，其係
 10 在該單體(編號10化合物)中發現，表示成功的聚合反應。

TGA(25至350°C，在氫下以10°C/分鐘之速率進行)：非交聯聚合物：高至190°C，實際上並無質量損失，分解作用發生於200至350°C之間；交聯聚合物：高至190°C，實際上並無質量損失，分解作用發生於200至350°C之間。

15 實例A12：聚(2,2,7,7,9,9-六甲基-3-丙-2-炔基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物)(編號12化合物)

A)非交聯聚合物

使2,2,7,7,9,9-六甲基-3-丙-2-炔基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]癸-4-酮-1,8-N-氧基物(編號8化合物，1.537克，5毫莫耳)在
 20 二甲基甲醯胺(10毫升)中之溶液經氫滌洗10分鐘。然後添加該觸媒，Rh(原冰片二烯) $B(C_6H_5)_4$ (52毫克，0.1毫莫耳，其製法如R. R. Schrock及J. A. Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339, (1970)中所述)並於40°C在氫下攪拌該混合物，費時20小時。然後將該混合物倒入甲醇(250毫升)內，攪拌2小時，濾

出橘色沈澱物，經甲醇清洗並於50°C/100毫巴下乾燥12小時以得到1.49克如橘色粉末之標題化合物。

B)交聯聚合物

使2,2,7,7,9,9-六甲基-3-丙-2-炔基-1,3,8-三氮雜-螺[4.5]

- 5 癸-4-酮-1,8-N-氧基物(編號8化合物，3.074克，10毫莫耳)及該交聯劑N,N'-炔丙基草醯胺(49.2毫克，0.3毫莫耳，其製法如H. Reimlinger.: Justus Liebigs. Ann. Chem. 713, 113 (1968)中所述)在二甲基甲醯胺(25毫升)中之溶液經氫滌洗15分鐘。然後添加該觸媒，Rh(原冰片烷)B(C₆H₅)₄(51毫克，10 0.1毫莫耳，其製法如R. R. Schrock, J. A. Osborn在Inorg. Chem. 9, 2339,(1970)中所述)並於室溫在氫下攪拌該混合物，費時23小時。然後將紅色凝膠移入水(400毫升)內並攪拌3小時。濾出沈澱物，再分散於甲醇(300毫升)中並攪拌90小時。濾出橘色沈澱物，經甲醇清洗並於50°C/100毫巴下15 乾燥72小時以得到2.9克如橘色粉末之標題化合物。

ATR-IR：非交聯聚合物：-C≡C-H吸收帶缺乏，於1705厘米⁻¹下>C=O；交聯聚合物：-C≡C-H吸收帶缺乏，於1705厘米⁻¹下>C=O。於3253厘米⁻¹下該-C≡C-H吸收帶之缺乏，其係在該單體(編號8化合物)中發現，表示成功的聚合反應。

- 20 TGA(25至350°C，在氮下以10°C/分鐘之速率進行)：非交聯聚合物：高至210°C，實際上並無質量損失，分解作用發生於220至350°C之間；交聯聚合物：高至210°C，實際上並無質量損失，分解作用發生於220至350°C之間。

實例A13：3-(2-氯-乙基)-2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-

氧基物(編號13化合物)

緩慢添加氫化鈉(55%；1.4克，32毫莫耳)2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(4.7克，30毫莫耳)在DMF(55毫升)中之懸浮液內並於25°C下攪拌反應混合物，費時2小時。使該反應混合物經冰冷卻並緩慢饋入1-溴-2-氯乙烷(97%；6.65克，45毫莫耳)。移除冰浴並攪拌該反應混合物，費時一夜。添加乙醇(10毫升)，在旋轉蒸發器上濃縮該反應混合物並在油泵上乾燥殘留物。藉層析法(矽凝膠，己烷/乙酸乙酯1/1)而純化該殘留物以得到2.0克如橘色結晶之標題化合物，熔點58至59°C。 $C_9H_{16}ClN_2O_2$ (219.69)之元素分析計算值：C, 49.21%；H, 7.34%；Cl, 16.14%；N, 12.75%；實測值：C, 49.88%；H, 7.38%；Cl, 15.8%；N, 12.63%。

實例A14：2,2,5,5-四甲基-3-乙烯基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號14化合物)

於25°C下緩慢添加甲氧化鈉(在MeOH中5.4毫莫耳濃度；0.92毫升，5.0毫莫耳)至3-(2-氯-乙基)-2,2,5,5-四甲基-咪唑烷-4-酮-1-N-氧基物(編號13化合物，1.0克，4.6毫莫耳)在甲苯(10毫升)中之攪拌溶液內，藉GLC而監測該反應之進行。24小時後再饋入甲氧化鈉(在MeOH中5.4毫莫耳濃度；0.92毫升，5.0毫莫耳)並持續攪拌2天。經由矽凝膠管塞過濾該混合物，蒸餾溶劑並藉層析法(矽凝膠，己烷/乙酸乙酯4/1)而純化殘留物以得到0.4克如橘色固體之標題化合物，熔點76-78°C。MS：就 $C_9H_{15}N_2O_2$ (183.2)而言，實測值 $M^+=183$ 。

B)應用實例

縮寫：工作電極WE；相對電極CE；參考電極RE；標準甘汞電極SCE；正常氫電極NHE；陽極尖峰電位 $E_{p,a}$ ；莫耳/升M。

循環伏安法(CV)-一般條件：

- 5 使用3電極玻璃電解槽(WE, CE, RE)及電腦控制之恆定電位器，施用線性電位掃描(見，例如B. Schoellhorn等人，*New Journal of Chemistry*, 2006, 30, 430-434; CAN144:441363)進行CV。記錄所使用每一化合物之多CV-掃描且採取尖峰電位之平均值。結果示於表2中。
- 10 CV-實驗條件A：

恆定電位器：757 VA Comptrace(Metrohm)

-0.1M Bu_4NBF_4 、 $2.6\text{E}-3\text{M}$ 氮氧化物、MeCN

-Pt盤 $d=5$ 毫米(WE)、Pt導線(CE)、SCE(RE； $+0.244\text{V}$ 對NHE)

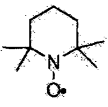
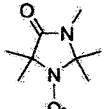
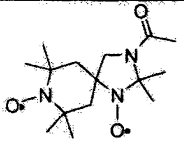
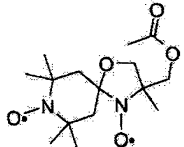
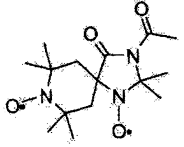
-0至 1.2V (TEMPO)/0至 2.0V ， 0.1V/s ， 25°C
- 15 CV-實驗條件B：

恆定電位器：VersaStat II(EG&G Instruments)

-0.1M Bu_4NBF_4 ， $2.7\text{E}-3\text{M}$ 氮氧化物，MeCN

-Pt盤 $d=\sqrt{5}$ 毫米(WE)、Pt導線(CE)、Ag/NaCl sat'd(RE； $+0.194\text{V}$ 對NHE)
- 20 -0至 1.2V (TEMPO)、0至 2.0V ， 0.1V/s ， 25°C

表2

化合物編號	結構	$E_{p,a}$ [V] 對 Ag/Ag^+	氧化反應
C1 比較例		0.75	可逆
B1	 化合物1	1.23	可逆
C2 比較例	 化合物2	1.35	不可逆
C3 比較例	 化合物2	1.32 (對 SCE)	不可逆
B3	 化合物6	1.62	可逆

上述CV實驗清楚地表示與其它5種環雜環物比較，本發明該等咪唑烷酮化合物具有可逆氧化/還原循環。而且證明咪唑烷酮氮氧化物之氧化電位高於TEMPO且可調整。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

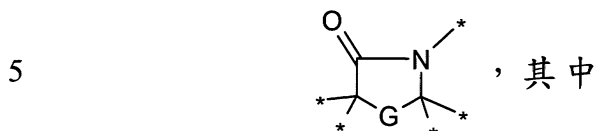
本發明係有關於使用立體上受遮蔽之咪唑烷酮氮氧化物基團的氧化及還原循環作為活性元素之電能貯存裝置，諸如電容器或二次電池。本發明之另外方面為用於提供此種能量儲存裝置之方法、各該化合物作為能量貯存裝置中之活性元素的用途以及特定新穎咪唑烷酮氮氧化物化合物。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a an electrical energy storage device, such as a capacitor or a secondary battery, utilizing as active element the oxidation and reduction cycle of a sterically hindered imidazolidinone nitroxide radical. Further aspects of the invention are a method for providing such an energy storage device, the use of the respective compounds as active elements in energy storage devices and selected novel imidazolidinone nitroxide compounds.

十、申請專利範圍：

1. 一種具有改良容量之電能貯存裝置，其係在正極或負極中之至少一個內利用活性材料在可逆氧化/還原循環中之電極反應，該活性材料包含式(I)結構元素



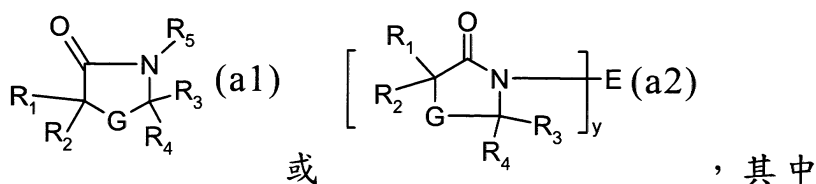
G為 $\text{N}^\bullet$ 、 $\text{N}^+ \text{An}^-$ 、 $\text{N}^\bullet \text{OH}$ 或 $\text{N}^- \text{M}^+$ ；且*表示原子價；

An^- 為有機或無機酸之陰離子；

M^+ 為 Li^+ ；

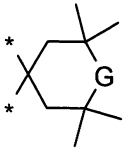
其限制條件為式(I)之結構元素並未連接至1,3,5-三吡環。

- 10 2. 如申請專利範圍第1項之電能貯存裝置，其中該式(I)結構元素具有式(a1)或(a2)



G為 $\text{N}^\bullet$ 、 $\text{N}^+ \text{An}^-$ 、 $\text{N}^\bullet \text{OH}$ 或 $\text{N}^- \text{M}^+$ ；

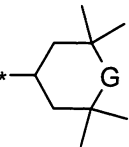
- 15 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為 C_1 - C_6 烷基、經 $-\text{COOM}^+$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ 、 $-\text{OR}_6$ 、F、Cl取代之 C_1 - C_6 烷基、穿插 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_6-$ 之 C_1 - C_6 烷基；或 C_5 - C_6 環烷基、 C_3 - C_6 環亞烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_6)_2$ 或

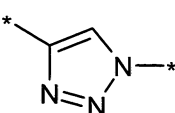
R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；其中

M^+ 為 Li^+ ，

An^- 為有機或無機酸之陰離子；

5 R_6 為 C_1 - C_6 烷基、經- N_3 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9

苯基烷基或  基團；

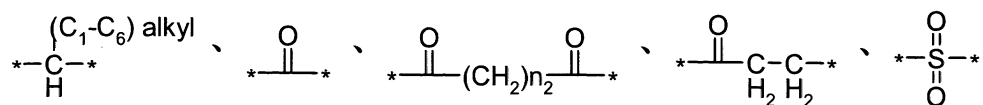
R_5 為H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-O^-M^+$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ ；或
10 R_5 為穿插-O-、 $-NR_6$ -或  基團之 C_1 - C_6 烷基；經

以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基： F 、 Cl 、 $-COO^-M^+$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ 、 OR_6 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、 $-OC(O)NHR_6$ 、 $-OC(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHC(O)R_6$ 、 $-NR_6C(O)R_6$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_6$ 、 $-NR_6C(O)N(R_6)_2$ 、
15 $-NHCOOR_6$ 、 $-N(R_6)_2$ 、 $-NR_6COOR_6$ 、 $-N^+(R_6)_3An^-$ 、 $S^+(R_6)_2An^-$ 、 $P^+(R_6)_3An^-$ ；

y 為自2至4之數字；

當 y 為2時

E 為二價基團 $^{*}-(CH_2)_{n_1}-^{*}$; $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X_3-(CH_2)_{n_1}-X_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-^{*}$ 、

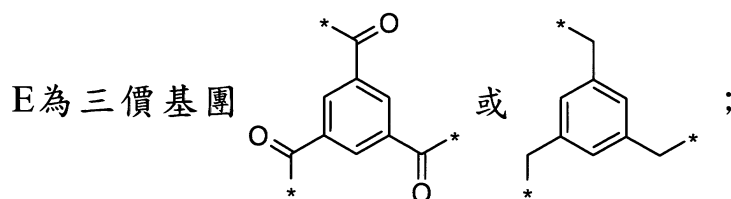


或 $^{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-^{*}$, 其中 n 為自 0 至 6 之數字且 n_2 為自 0 至 4 之數字 ;

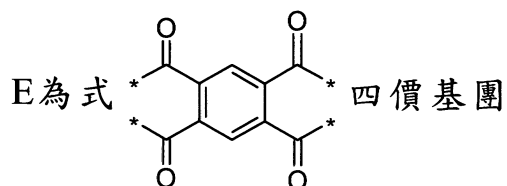
X_3 為 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR_6-$; X_4 為 $-OR_6$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_6$ 或 $-N(R_6)_2$;

5

當 y 為 3 時



當 y 為 4 時



其中 * 表示原子價。

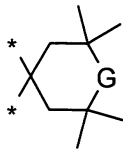
10

3. 如申請專利範圍第 2 項之電能貯存裝置，其中該 G 為



R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為甲基、 CF_3 或 C_3-C_6 環亞烷基；

或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、 或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

R_6 為 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 烯基；

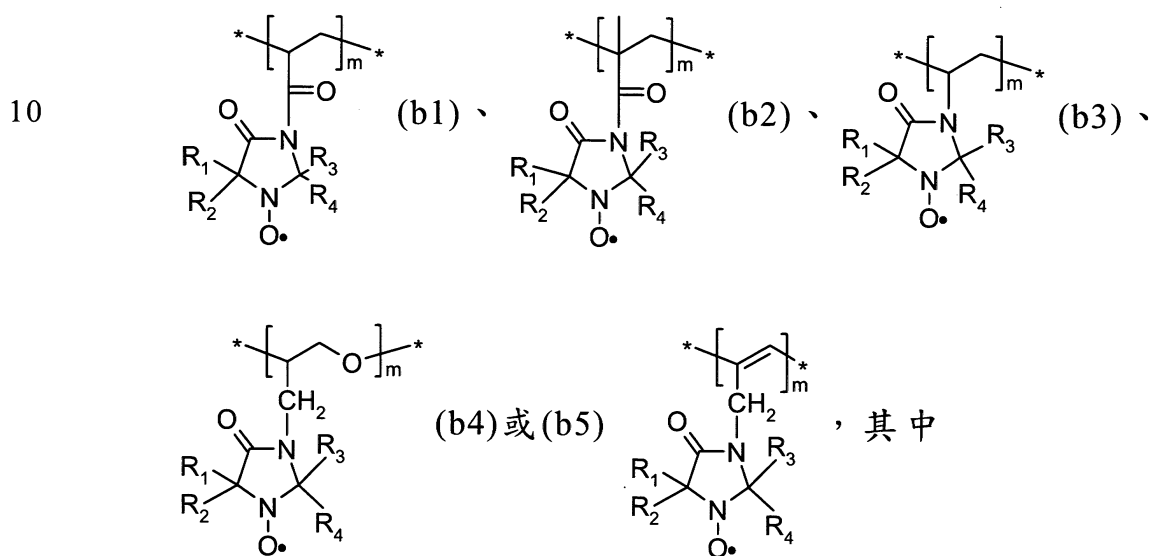
R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_6 環烷基或 $-C(O)R_6$ ；經 Cl 取代之 C_1 - C_6 烷基；

y 為 2

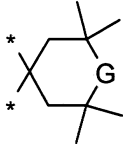
5 E 為二價基團 $\text{*}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}(\text{CH}_2)_{n_2}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--}\text{*}$ 其中 n_2 為自 0 至 4 之數字；

其中 * 表示原子價。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電能貯存裝置，其中該式 (I) 結構元素為聚合物之重複單位且具有式 (b1)、(b2)、(b3)、(b4) 或 (b5)



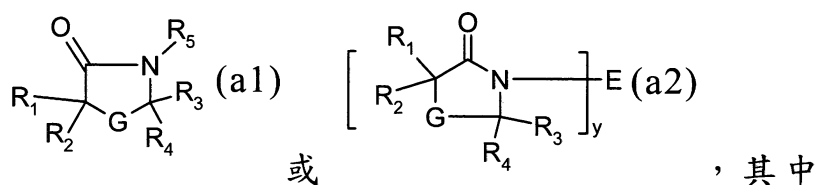
R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為甲基或 C_3 - C_6 環亞烷基；或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

且該重複指數 m 為自 2 至 50,000 之數字。

15 5. 如申請專利範圍第 1 項之電能貯存裝置，其係為二次電池。

6. 如申請專利範圍第1項之電能貯存裝置，其中該電極反應係在正極內進行。
7. 如申請專利範圍第1項之電能貯存裝置，其中該活性材料包含自10至100重量%該含式(I)結構元素之化合物。
- 5 8. 如申請專利範圍第1項之電能貯存裝置，其中該活性材料具有至少 10^{21} 自旋數/克之自旋濃度。
9. 一種提供如申請專利範圍第1項之電能貯存裝置的方法，該方法包括將如申請專利範圍第1項之活性材料併入該正極或負極中之至少一個內。
- 10 10. 一種含如申請專利範圍第1項之式(I)結構元素的化合物作為在電能貯存裝置之該正極及負極中之至少一個內之活性材料的用途。
11. 一種式(a1)或(a2)化合物



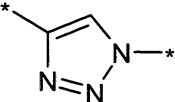
- 15 G為 $\text{N}^\bullet$ 、 $\text{N}^+ \text{An}^-$ 、 $\text{N}(\text{OH})$ 或 $\text{N}^- \text{M}^+$ ；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基})$ ；
或可經 F、Cl、OH、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基})$ 或 $-\text{O-CO}(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 取代之甲基；或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

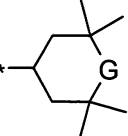
其中

5 R_5 為 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 $-O^-M^+$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)Cl$ 、 $-C(O)Cl$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ ；或

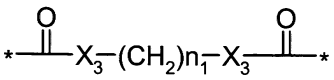
R_5 為穿插 $-O-$ 、 $-NR_6-$ 或  基團之 C_1 - C_6 烷基；

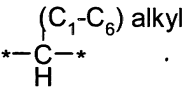
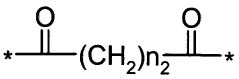
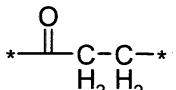
或經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基；或經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：F、Cl、 $-COO^-M^+$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CONHR_6$ 、 $-CON(R_6)_2$ 、 $-C(O)Cl$ 、 OR_6 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、
10 $-OC(O)Cl$ 、 $-OC(O)NHR_6$ 、 $-OC(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHC(O)R_6$ 、 $-NR_6C(O)R_6$ 、 $-NCO$ 、 $NHC(O)NHR_6$ 、 $-NR_6C(O)N(R_6)_2$ 、 $-NHCOOR_6$ 、 $-N(R_6)_2$ 、 $-NR_6COOR_6$ 、 $-N^+(R_6)_3An^-$ 、 $S^+(R_6)_2An^-$ 、 $P^+(R_6)_3An^-$ ；

15 R_6 為 $-H$ 、 C_1 - C_6 烷基、經 $-N_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、

C_7 - C_9 苯基烷基或  基團；

y 為自 2 至 4 之數字；

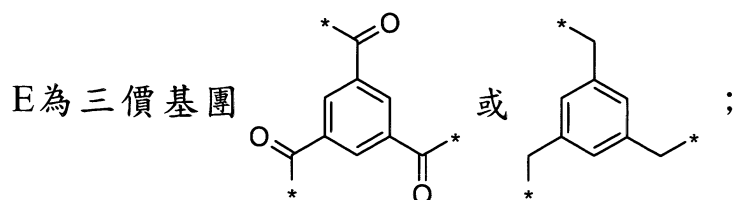
E 為二價基團 $*(CH_2)_{n_1}*$ ；、

、、、、

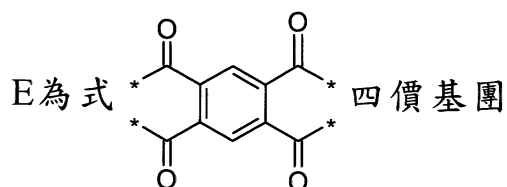
或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ *-\text{P}-* \\ | \\ \text{X}_4 \end{array}$ ，其中n為自0至6之數字且n₂為自0至4之數字；

X₃為-O-、-NH-或-NR₆-；X₄為-OR₆、-NH₂、-NHR₆或-N(R₆)₂；

當y為3時

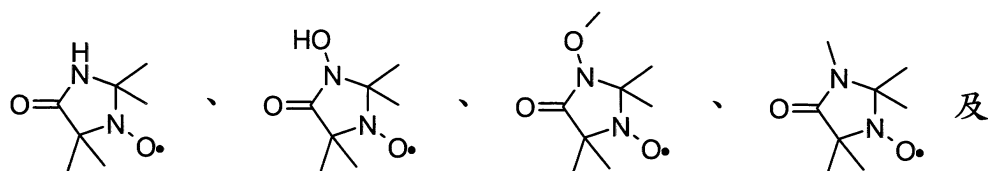


5 當y為4時

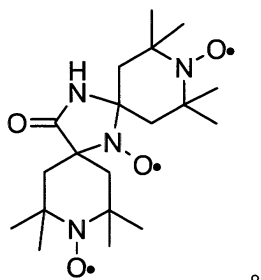


其中*表示原子價。

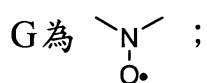
其限制條件為不包括以下化合物



10



12. 如申請專利範圍第11項之化合物，其中



R₁、R₂、R₃及R₄為可經F、Cl、OH、-COOH、-COOCH₃

或-O-COCH取代之甲基；或

其中

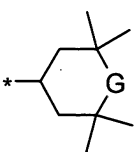
5 R_5 為H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、-OH、-OLi、 OR_6 、-C(O) R_6 、-OC(O) R_6 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ ；或

10 R_5 為穿插-O-或-NR $_6$ -之 C_1 - C_6 烷基；或經以下基團取代之 C_1 - C_6 烷基：F、Cl、-COO M^+ 、-COOR $_6$ 、-CONHR $_6$ 、-CON(R_6) $_2$ 、OH、 OR_6 、-OC(O) R_6 、-OC(O)OR $_6$ 、-OC(O)NHR $_6$ 、-OC(O)N(R_6) $_2$ 、-NHC(O) R_6 、-NR $_6$ C(O) R_6 、-NCO、-N $_3$ 、NHC(O)NHR $_6$ 、-NR $_6$ C(O)N(R_6) $_2$ 、-NHCOOR $_6$ 、-N(R_6) $_2$ 、-NR $_6$ COOR $_6$ 、-N $^+(R_6)_3$ An $^-$ 、S $^+(R_6)_2$ An $^-$ 、P $^+(R_6)_3$ An $^-$ ；

M^+ 為Li $^+$

15 An $^-$ 為有機或無機酸之陰離子；

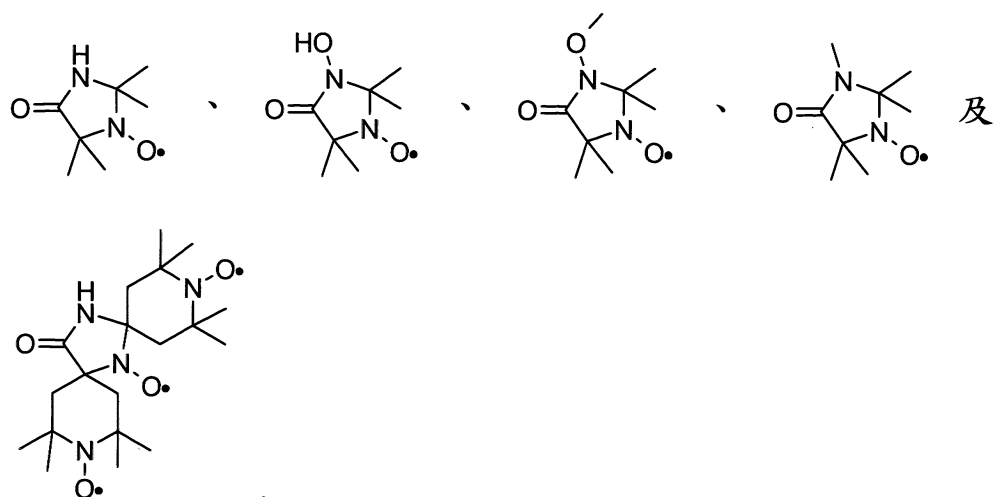
R_6 為-H、 C_1 - C_6 烷基或經-N $_3$ 取代之 C_1 - C_6 烷基；或 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、縮水甘油基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_9 苯

基烷基或  基團；

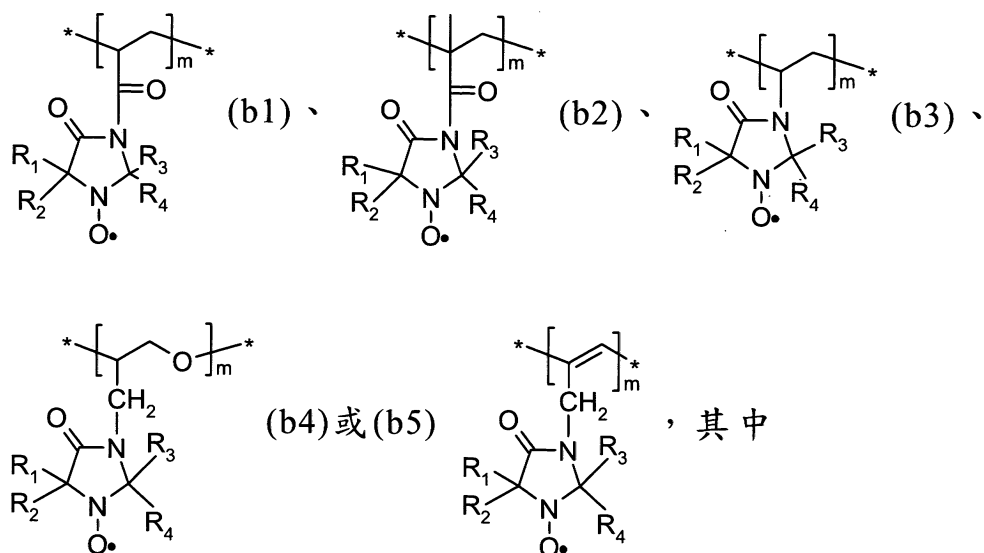
y為2；

20 E為二價基團 $\text{*}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_{n_2}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{*}$ ，其中 n_2 為自0至4之數字；

其限制條件為不包括以下化合物

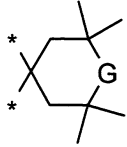


13. 一種具有式(b1)、(b2)、(b3)、(b4)或(b5)之重複單位



5

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為甲基、 CF_3 或 C_3 - C_6 環亞烷基；
或

R_1 及 R_2 或 R_3 及 R_4 、或 R_1 及 R_2 、 R_3 及 R_4 為  基團；

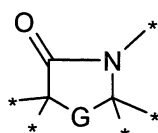
且該重複指數 m 為自 2 至 50,000 之數字。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)