

DOI: 10.13208/j.electrochem.161051

Artical ID:1006-3471(2017)03-0322-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 322-326

Http://electrochem.xmu.edu.cn

离子液体负载的 TEMPO/离子液体聚合物/ 碳黑三元复合材料在醇的电化学氧化中的应用

林 鑫¹, 孙草草², 刘峙嵘¹, 曾程初^{2*}

(1. 东华理工大学化生材学院, 江西 南昌 330013; 2. 北京工业大学生命科学与生物工程学院, 北京 100124)

摘要: 以 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基自由基(4-OH-TEMPO)为原料合成了负载有 TEMPO 结构单元的咪唑四氟硼酸盐离子液体(TEMPO-IL-BF₄),以双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)为原料合成了聚合物离子液体 PDDA(Tf₂N),将上述两种物质和碳黑(CB)按照一定比例制备得到一种三元复合材料. 以此三元复合材料为支持电解质和电催化剂,研究了其在乙腈溶液中电化学氧化对甲氧基苯甲醇等各类醇的能力及其循环使用效果. 结果表明,在电化学条件下,此三元复合材料不仅可以有效地氧化对甲氧基苯甲醇等各类醇,生成的醛的产率都在 80%以上,并且经过 4 次循环使用该三元复合材料的回收率均在 95%以上.

关键词: 离子液体负载的 TEMPO; 电催化剂; 聚合物支持电解质; 可回收的三元复合材料

中图分类号: O646

文献标识码: A

有机电化学用阳极或阴极代替传统的化学氧化剂或还原剂,减少甚至避免了化学氧化剂或还原剂的使用及由此产生的废物排放,被视为一种“绿色合成”技术,日益受到人们的重视^[1-2].

在有机电化学合成中,常常不可避免地要使用支持电解质,而且为使该电化学反应体系具有足够的导电性,支持电解质的浓度常常远高于底物的浓度.大量支持电解质的存在增加了后处理的难度,并且所加入的支持电解质在反应后常常不能回收再使用,由此导致了成本增加、资源浪费和环境污染等问题.最近, Little 教授与作者课题组合作制备了聚合物离子液体 PDDA(Tf₂N)/碳黑复合材料^[3].该复合材料具有独特的物理性能,能稳定分散于极性溶剂乙腈或 DMF 中、可导电,因而可用作支持电解质.此外,该复合材料易于与溶于非极性溶剂中的原料和产物分离.利用这一特征,将此复合材料应用于有机电合成中,经过 5 次循环后该复合材料的稳定性和回收率没有明显改变,取得了良好的效果.

有机电合成除可直接在电极表面进行外,还可在电催化剂的存在下间接电合成. TEMPO 作为

常用的有机电催化剂,在阳极被氧化为 TEMPO⁺,它可原位选择性地氧化醇为醛或酮^[4-6],同时自身被还原为 TEMPOH,并进入到催化剂循环中^[5-6].尽管如此,反应后 TEMPO 需进行分离. Bao 等合成了 TEMPO 负载的咪唑离子液体,可以循环使用,达到了催化剂的回收的目的,为电催化剂的循环使用提供了新思路^[7-12].

本文报道了具有支持电解质功能和电催化性能的三元复合材料的制备及其在醇的电化学氧化中的应用.该复合材料由负载有电催化性能的 TEMPO 结构单元的离子液体、增强导电性的聚合物离子液体和方便回收利用的碳黑组成.结果表明,在电化学条件下,此三元复合材料不仅可以有效地氧化各种芳香族醇,生成醛的产率在 80%以上,还可多次循环使用,催化效率没有明显改变.

1 实验

1.1 试剂与仪器

4-羟基-TEMPO(纯度 98%,天津希恩思生化科技有限公司),氯乙酰氯(纯度 98%,天津希恩思生化科技有限公司),吡啶(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氟硼酸钠(纯度 98%,萨恩化学技

术有限公司),N-甲基咪唑(纯度98%,萨恩化学技术有限公司),双三氟甲烷磺酰亚胺锂(纯度98%,萨恩化学技术有限公司),聚二烯基丙二甲基氯化铵(纯度98%,天津希恩思生化科技有限公司)。

273A 电化学工作站(Princeton Instruments, 美国),核磁共振仪(Bruker 400 MHz, 德国)。

1.2 样品的制备

1) 催化剂 TEMPO-IL-BF₄ 的合成

催化剂 TEMPO-IL-BF₄ 的合成根据文献进行^[6]。向装有 30 mL 干燥二氯甲烷的 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 4-OH-TEMPO (25 mmol, 4.30 g) 和氯乙酰氯 (27.5 mmol, 3.11 g)。冰浴搅拌下缓慢滴加吡啶 (27.5 mmol, 2.18 g), 滴加完毕后常温搅拌 6 h。反应结束后, 依次用水 (3 × 30 mL)、10% 的 NaHCO₃ (3 × 30 mL)、2 mol·L⁻¹ HCl (3 × 30 mL) 溶液和水 (3 × 30 mL) 萃取。合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 旋蒸除去溶剂得到 4.98 g 红色固体 (中间体 1), 产率为 80.1%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1.22 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 1.68 (t, ³J = 11.6 Hz, 2H), 1.94-1.98 (m, 2H), 4.02 (s, 2H), 5.11-5.16 (m, 1H)。

向装有 60 mL 乙腈的 100 mL 圆底烧瓶中依次加入中间体 1 (2 g, 8 mmol), N-甲基咪唑 (0.92 g, 11.2 mmol)。80 °C 油浴条件下回流 36 h 后, 旋蒸除去溶剂得到的淡红色固体用丙酮洗涤多次, 过滤干燥得 2 g 淡红色固体 (中间体 2), 产率为 75.3%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ = 1.08 (s, 6H), 1.11 (s, 6H), 1.51 (t, ³J = 11.6 Hz, 2H), 1.88-1.94 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 5.02-5.07 (m, 1H), 5.28 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 9.22 (s, 1H)。

向装有 25 mL 丙酮的 100 mL 圆底烧瓶依次加入中间体 2 (1.06 g, 3.21 mmol), NaBF₄ (0.43 g, 3.95 mmol), 60 °C 油浴条件下回流 48 h 后, 过滤, 滤液经旋蒸除去溶剂得到 0.97 g 红色油状液体, 产率为 79.4%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ = 0.97 (s, 6H), 1.11 (s, 6H), 1.62 (t, ³J = 11.6 Hz, 2H), 1.93-1.97 (m, 2H), 3.82 (s, 2H), 5.01-5.06 (m, 1H), 5.21 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 9.05 (s, 1H)。

2) 聚合物离子液体 PDDA(Tf₂N) 的合成

称取 LiTFSI (25 g) 溶于 40 mL 的去离子水中, 将其缓慢滴加到溶解有 PDDA (24.8 mL) 的 200 mL 去离子水溶液中, 伴随着滴加, 出现白色絮状不溶物, 搅拌 36 h, 过滤, 得到的固体用去离子水清洗后在真空干燥器中 80 °C 除水至恒重即得到 PDDA(Tf₂N)。

3) 三元复合材料的制备

称取 PDDA(Tf₂N) (1.253 g) 和 TEMPO-IL-BF₄ (0.064 g), 溶于 10 mL 乙腈中, 加入碳黑 (0.025 g), 超声 90 min 后得到均一分散的体系。

4) 控制电位电解

向装有 10 mL 三元复合材料乙腈溶液的双室电解池阳极中加入醇 (1 mmol)、吡啶 (10 mmol), 以相同面积的铂网为工作电极和对电极, 银丝为参比电极, 通电量为 4 F·mol⁻¹, 在控制电压为 0.9 V 的条件下电解。待反应结束后, 将体系转移到圆底烧瓶中, 旋蒸除去溶剂即可得到由三元复合材料和产物组成的黑色固体, 加入乙醚萃取出产物, 过滤后, 得到的黑色固体为三元复合材料, 经过干燥即可回收再利用, 溶于乙腈则可进行下次实验。

5) 产物的表征

对甲氧基苯甲醛^[6] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.88 (s, 3H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 9.88 (s, 1H);

苯甲醛^[6] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.48-7.52 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.62-7.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.88-7.90 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 10.03 (s, 1H);

对甲基苯甲醛^[13] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.46 (s, 3H), 7.34 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 9.98 (s, 1H);

间甲氧基苯甲醛^[14] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.80 (s, 3H), 7.10-7.13 (m, 1H), 7.33-7.40 (m, 3H), 9.91 (s, 1H);

苯乙酮^[6] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.63 (s, 3H), 7.47-7.51 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.57-7.61 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H);

糠醛^[6] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 6.62 - 6.64 (m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.72 (m, 1H), 9.69 (s, 1H; CHO);

二苯甲酮^[13] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.48 - 7.52 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.62-7.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.88-7.90 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H)。

2 结果与讨论

负载有 TEMPO 结构单元的离子液体 TEMPO-IL-BF₄ 根据文献方法合成^[6]。如图 1 所示, 首先 4-OH-TEMPO 与氯乙酰氯反应生成中间体 1, 再于乙腈中与 N-甲基咪唑反应生成 TEMPO-IL-Cl, 最后与 NaBF₄ 发生阴离子交换制备得到 TEMPO-IL-BF₄。

离子液体聚合物的合成如图 2 所示, 聚二烯基二甲基氯化铵与 LiTFSI 反应生成 PDDA(Tf₂N),

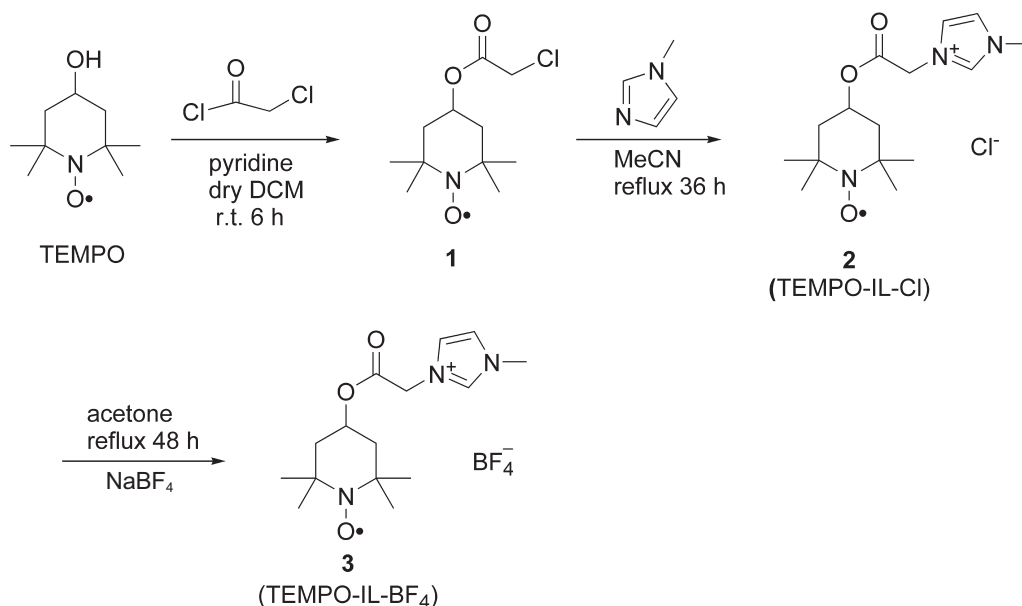


图 1 TEMPO-IL-BF₄ 的合成

Fig. 1 Synthesis of TEMPO-IL-BF₄

将其与碳黑(CB)混合得到 PDDA(Tf₂N)/CB^[3].

将合成所得的 TEMPO-IL-BF₄ 和离子液体聚合物与碳黑按照 0.5%~4%的比例混合,制得三元复合材料.在此基础上,以对甲氧基苄醇为模型底物,以此三元复合材料为电催化剂和支持电解质,研究其回收效率和选择性电氧化能力(图 3).

在双室电解池中加入 1.241 g 三元复合材料和 10 mL 乙腈,超声 10 min,得到黑色稳定的电解质体系.在阳极室中加入 1 mmol 对甲氧基苄醇和 10 mmol 吡啶.以相同面积的铂网(1 cm × 1 cm)为阳极和阴极,银丝为参比电极,控制电位在 0.9 V 进行电解,结果示于表 1.当通电量为 4 F · mol⁻¹(时间

约 8 h)时,分离得到 82%产率的对甲氧基苯甲醛,同时回收到 1.234 g 的三元复合材料,回收率为 99%.这些结果表明,此复合材料不仅具有导电能力,还是一种电催化剂,可选择性地将对甲氧基苄醇氧化为对甲氧基苯甲醛.将回收到的三元复合材料进行循环使用,在反应时间和通电量相同的情况下,对甲氧基苯甲醛的产率均不低于 80%,同时三元复合材料的回收率都在 99%以上.由此说明,此离子液体负载的 TEMPO/离子液体聚合物/碳黑体系是一种兼具有导电和电催化性能的材料,可用于电有机合成中.

接着,又进一步考察了该三元复合材料在其

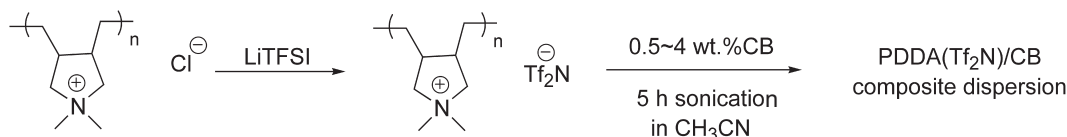


图 2 离子液体聚合物的合成

Fig. 2 Synthesis of PDDA(Tf₂N)/CB

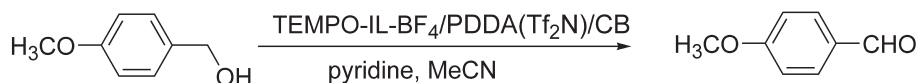


图 3 三元复合材料存在时对甲氧基苄醇的电氧化


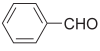
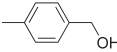
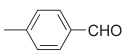


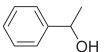
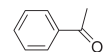
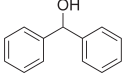
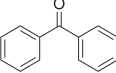


Fig. 3 The electrooxidation of *p*-methoxybenzyl alcohol using ternary composite

表 1 三元复合材料的回收
Tab. 1 Recovery of the ternary composite

Run	Yield of benzaldehyde/%	Mass of composite material/g	Recovery yield/%
1	82	1.241	
2	80	1.234	>99
3	81	1.230	>99
4	80	1.230	>99
5	81	1.229	>99

Conditions: Mixture of 1 mmol of 4-methoxybenzyl alcohol and 10 mmol of pyridine in 10 mL CH₃CN was electrolyzed at the controlled potential of 0.9 V vs. Ag wire, Pt plates as the working and counter electrodes, Ag wire as the reference electrode, 4 F·mol⁻¹, divided cell

表 2 底物拓展
Tab. 2 Scope of the substrates

Entry	Substrate	Product	Yield/%	Recovery yield/%
1			81	>95
2			81	>95
3			86	>95
4			90	>95
5			82	>95
6			82	>95

Conditions: Mixture of 1 mmol of alcohol and 10 mmol of pyridine in 10 mL CH₃CN was electrolyzed at the controlled potential of 0.9 V vs. Ag wire, Pt plates as the working and counter electrodes, Ag wire as the reference electrode, 4 F·mol⁻¹, divided cell

他醇的电化学氧化中的应用. 如表 2 所示, 在相同的电化学条件下, 苄醇、对甲基苄醇和间甲基苄醇可分别氧化为对应的苯甲醛, 产率在 81%~86%之间, 同时三元复合材料的回收率都大于 95% (entries 1-3). 当 1-苯基-乙醇和二苯甲醇在相同条件下电解时, 分别分离到产率为 90% 的苯乙酮和 82% 的二苯甲酮, 由此说明该体系不仅可用于伯醇的氧化, 也适用于仲醇(entries 4-5). 该体系也可应用于杂环取代的醇的电化学氧化. 如实验 6 所示, 呋喃甲醇在相同条件下生成 82% 的呋喃甲醛, 同时 95% 以上的三元复合材料得到回收.

3 结 论

将负载有 TEMPO 的离子液体、聚合物离子液体和碳黑制备成三元复合材料, 并将其应用到醇的电化学氧化中. 实验结果表明, 此三元复合材料不仅在没有其他外加支持电解质存在时能够导电, 而且可以实现 TEMPO 的催化性能, 高产率地将醇氧化为对应的醛或酮. 更为重要的是, 三元复合材料在经过简单的处理后, 可以多次回收并循环使用, 催化效果没有明显减小, 回收率均高于 95%.

参考文献(References):

[1] Ma C A(马淳安). Introduction of organic electrochemistry

- [M]. Beijing: Science Publisher(科学出版社), 2002: 5-6.
- [2] Huang P Q(黄培强), Gao J X(高景星). Green synthesis: An emerging frontier in organic synthesis[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 1998, 10(3): 265-272.
- [3] Yoo S J, Li L J, Zeng C C, et al. Polymeric ionic liquid and carbon black composite as a reusable supporting electrolyte: Modification of the electrode surface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3744-3747.
- [4] Dijkman A, Marino-González A, Mairata I P A, et al. Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones using ruthenium/TEMPO as the catalytic system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(28): 6826-6833.
- [5] Rohlmann R, Stopka T, Richter H, et al. Iron-catalyzed oxidative tandem reactions with TEMPO oxoammonium salts: Synthesis of dihydroquinazolines and quinolones[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(12): 6050-6064.
- [6] Qian W X, Jin E L, Bao W L, et al. Clean and selective oxidation of alcohols catalyzed by ion-supported TEMPO in water[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(4): 556-562.
- [7] Mitsui M, Takeda K, Kobori Y, et al. Unusually large dynamic electron polarization in an $O_2(^1\Delta_g)$ -2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical system[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(7): 1120-1126.
- [8] Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, et al. Supported ionic liquid catalysis - a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(44): 12932-12933.
- [9] Miao W S, Chan T H. Ionic-liquid-supported peptide synthesis demonstrated by the synthesis of leu(5)-enkephalin[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(8): 3251-3255.
- [10] Grotli M, Gotfredsen C H, Rademann J, et al. Physical properties of poly (ethylene glycol) (PEG)-based resins for combinatorial solid phase organic chemistry: A comparison of PEG-cross-linked and PEG-grafted resins[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2000, 2(2): 108-119.
- [11] Sun Q(孙茜), Liu Y L(刘元兰), Lu J X(陆嘉星). Application of ionic liquids in electrochemistry[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2003, 66(2): 112-114.
- [12] Zhu Y G, Zhu Y, Zeng H Y, et al. A promising electro-oxidation of methyl-substituted aromatic compounds to aldehydes in aqueous imidazole ionic liquid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 751: 105-110.
- [13] Yuan Y, Shi X, Liu W. Transition metal-free chemoselective aerobic oxidations of sulfides and alcohols with potassium nitrate and pyridiniumtribromide or bromine[J]. *Synlett*, 2011, 4: 559-564.
- [14] Cacchi S, Fabrizi G, Goggiamani A. Palladium-catalyzed synthesis of aldehydes from aryl iodides and acetic formic anhydride[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2004, 6(5): 692-694.

Ionic Liquid-Supported TEMPO/Polymeric Ionic-Liquid/Carbon Black Ternary Composite: Preparations and Applications in Electrochemical Oxidation of Alcohols

LIN Xin¹, SUN Cao-cao², LIU Zhi-rong¹, ZENG Cheng-chu^{2*}

(1. School of Chemistry, biology & Materials Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiang xi, China; 2. Collage of Life Science & Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing, China, 100124)

Abstract: To effectively recover redox catalyst and supporting electrolyte, a novel ternary composite consisting of ionic liquid-supported TEMPO, polymeric ionic-liquid and carbon black was prepared. The ionic-liquid supported redox catalyst TEMPO-IL-BF₄ was firstly synthesized from 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl, and followed by the reaction of polydimethylidiallylammonium chloride (PDDA) and bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) to form poly[diallyldimethylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide] (PDDA(Tf₂N)). A combination of the above mentioned two synthesized materials and carbon black afforded to obtain the ternary composite, which was used as the recoverable supporting electrolyte and mediator for the electrochemical oxidation of alcohol. The results indicate that various alcohols could be oxidized efficiently to the corresponding aldehydes or ketones with the more than 80% yields in the presence of the ternary composite under electrochemical conditions. In addition, the composite could be recovered with 95% recovery yield after being used for 4 times in experiments. The development of the ternary composite provides an efficient and sustainable approach for the recovery of supporting electrolyte and redox catalyst.

Key words: ionic liquid-supported TEMPO; redox catalyst; polymeric ionic liquid; recoverable ternary composite