

4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物的合成及其电化学性质

周文博 许娟 曹剑瑜*

(常州大学石油化工学院,常州 213164)

摘要 以 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶为初始反应物,先通过 Clauson-Kaas 反应合成 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶(PyTEMP),接着经由 3-氯过氧苯甲酸氧化得到电化学活性的 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(PyTEMPO)。核磁共振氢谱和红外光谱证实了 PyTEMPO 的化学结构。循环伏安测试结果揭示 PyTEMPO 在水溶液中的氧化还原反应的平衡电位(E^0)为 0.75V(vs.SHE),与 pH 无关。动力学研究显示在 5 个不同支持电解质中,PyTEMPO 在 Na_2SO_4 溶液中的电子传递速率常数最高,为 $3.58 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。此外,在 NaCl 中的电化学稳定性最高,经 100 次循环伏安(CV)循环后峰电流保持率约为 93.0%。

关键词 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物,电化学性质,动力学,电化学稳定性

中图分类号 O646.54

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0146-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.033

Synthesis and electrochemical property of 4-pyrrolyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-l-oxyl

Zhou Wenbo Xu Juan Cao Jianyu

(School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract 4-Pyrrolyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (PyTEMP) was firstly synthesized by Clauson Kaas reaction with 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine as the initial reactant, and 4-pyrrolyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-l-oxyl (PyTEMPO) was then obtained by an oxidation reaction using 3-chloroperoxybenzoic acid as the oxidizer. The chemical structure of PyTEMPO was confirmed by ^1H NMR and FT-IR spectra. The cyclic voltammetry results showed that the equilibrium potential (E^0) of PyTEMPO in aqueous solution was 0.75V (vs. SHE), and independent of pH. The kinetic studies indicated that PyTEMPO possessed a highest electron transfer rate constant (k_0) in Na_2SO_4 , which was about $3.58 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$. In addition, PyTEMPO displayed the highest electrochemical stability in NaCl with the peak current retention rate of 93.0% after 100 CV cycles.

Key words 4-pyrrolyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-l-oxyl, electrochemical property, kinetics, electrochemical stability

近年来,由于优秀的安全性、电解质体系高的导电性以及商业化离子交换膜之间良好的兼容性,水系液流电池在电化学储能领域获得了快速的发展^[1-2]。而水系液流电池性能主要取决于电池电压、电化学动力学速率和氧化还原电解质的溶解度以及化学/电化学稳定性等^[2]。2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)作为一类化学稳定的氮氧自由基

化合物,可在中性和酸性介质中发生可逆的单电子氧化还原过程^[3-4]。因此,TEMPO 及其衍生物被广泛用作液流电池的氧化还原电解质^[5-7]。例如,Wei 等^[6]报道了一种以 TEMPO 为阴极活性电解质的非水系液流电池,其具有 3.5V 的开路电压和高达 126Wh/L 的能量密度。Takechi 等^[6]通过使用溶剂化的离子液体作为溶剂介质,显著地提升了 4-甲

收稿日期:2020-02-18;修回日期:2021-02-18

基金项目:国家自然科学基金(21573025 和 21773018)

作者简介:周文博(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为有机电极材料,E-mail:1663840706@qq.com。

通讯作者:曹剑瑜(1976-),教授,博士研究生导师,主要研究方向为有机电极材料,E-mail:jycao@cczu.edu.cn。

氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物 (4-MeO-TEMPO) 的溶解度,使用该体系的液流电池的体积能量密度可达到 200 Wh/L。2016 年, Liu 等^[7]报道了一个使用 4-羟基 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物 (4-OH-TEMPO) 为阴极氧化还原电解质的全有机水系液流电池体系,其电压约为 1.25 V,理论能量密度可达到 8.4 Wh/L,并表现出较好的循环稳定性。

本研究以 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (4-NH₂-TEMP) 为初始反应物,首先通过 Clauson-Kaas 反应^[8]合成了 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶 (4-Py-TEMP),接着经由 3-氯过氧苯甲酸 (m-CPBA) 氧化得到电化学活性的 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物 (PyTEMPO)。通过核磁共振氢谱、红外光谱、紫外-可见光谱和电化学表征技术,PyTEMPO 的化学结构及其在水溶液体系中的溶解度和电化学性能被详细研究和讨论。

1 实验部分

1.1 试剂

4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (4-NH₂-TEMP)、氘代二甲基亚砜和 2,5-二甲氧基四氢呋喃、四氢呋喃 (THF),百灵威公司;冰醋酸,上海申博化工有限公司;氯化钠、氯化钾、硫酸钠,江苏强盛功能化学有限公司;氢氧化钠、氯化锂、硝酸钠,国药集团上海化学试剂有限公司;所有实验用水为超纯水。

1.2 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶 (PyTEMP) 的合成

冰浴下,将 4 mL 4-NH₂-TEMP 加入至 10 mL 乙酸中,接着加入 1 mL 2,5-二甲氧基四氢呋喃。在磁力搅拌下,反应液于 110℃ 回流 3 h。自然冷却至室温,加入 4 mL 水,然后用二氯甲烷萃取,所得有机层用 NaHCO₃ 溶液洗涤,然后用 Na₂SO₄ 干燥,减压蒸馏除去溶剂,得到的 PyTEMP 收率为 61%。

1.3 4-吡咯-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物 (PyTEMPO) 的合成

PyTEMPO 的合成反应路线见图 1^[9]。冰浴下,首先将 80 mg PyTEMP (3.9 mmol) 溶于 3 mL THF。接着将 80 mg 3-氯-过氧苯甲酸 (M-CPBA, 0.46 mmol) 溶于 2 mL THF,并将该溶液缓慢滴加至 PyTEMP 的 THF 溶液中。室温下搅拌 3 h,加入 40 mL 乙醚,用 10% (wt, 质量分数,下同) NaHCO₃ 溶液洗涤 3 次,所得有机层用 Na₂SO₄ 干燥,减压蒸馏除去溶剂。用柱色谱纯化 (展开溶剂 V_{乙酸乙酯}/

V_{己烷} = 1/3) 得到产物,收率 83%。

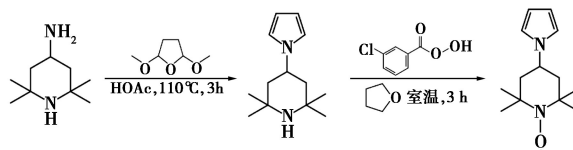


图1 PyTEMPO 的合成反应路线图

1.4 表征与测试

使用紫外光谱仪 (UV-Vis, UVmini-1240 型, 日本岛津公司) 测试样品浓度;使用电化学工作站 (CHI 660E 型, 上海辰华仪器有限公司) 测试样品的电化学性能,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE);使用气相色谱仪 (A91 型)、核磁共振谱仪 (AVANCE III 400M 型, 布鲁克公司) 和红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet PROTÉGÉ-460 型) 表征样品的化学结构。

取 2 mg PyTEMPO 样品和 2 mg 炭黑,加入 0.5 mL 超纯水和 0.5 mL 异丙醇,超声 30 min,加入 75 μL 5% Nafion 溶液,继续超声 1 h,配制成墨水。取 3 μL 墨水滴至面积为 0.0707 cm² 的干净玻碳电极表面,自然干燥过夜,作为工作电极。采用三电极体系测试样品电极的循环伏安 (CV) 和计时电流曲线。工作电极为滴涂 PyTEMPO 样品的玻碳电极,参比电极为 SCE 电极,对电极为铂片电极。电解液分别用 0.5 mol/L 的 NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃、KCl 和 LiCl 溶液。

1.5 动力学参数计算

PyTEMPO 电极层活性位点的扩散系数 (D) 可使用半无限扩散的 Cottrell 方程^[10]计算,见式(1)。

$$j = nFC_E[D/(\pi t)]^{1/2} = nFC_E(D/\pi)^{1/2}t^{-1/2} \quad (1)$$

式中, j 为电流密度, mA/cm²; n 为转移电子数, $n=1$; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; C_E 为电极层中活性位点的浓度, mol/L; π 为 3.142; t 为扫描时间, 取值为 1—50 s。

Control 曲线以 j 对 $t^{-1/2}$ 作图, $nFC_E(D/\pi)^{1/2}$ 为直线的斜率 K , 则活性位点的扩散系数 $D = (K/nFC_E)^2\pi$ 。其中, C_E 值为 1.15 mol/L。接着使用 Lavagnini [式(2)] 改进的 Nicholson [式(3)] 方法^[11] 求算电荷转递速率常数 (k^0)。

$$\Psi = (0.0021\Delta E_p - 0.6288)/(1 - 0.017\Delta E_p) \quad (2)$$

$$\Psi = k^0[\pi DnF\nu/(RT)]^{-1/2} = k^0[\pi DnF/(RT)]^{-1/2}\nu^{-1/2} \quad (3)$$

式中, ΔE_p 为氧化和还原峰电位的差值, mV; k^0 为电荷转递速率常数; ν 为扫速, mV/s; R 为普适气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为开氏温度, 298.15 K。

2 结果与讨论

2.1 PyTEMPO 的结构与物性表征分析

图 2(a) 为 PyTEMPO 的核磁氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 谱图。为表征 PyTEMPO 的氮氧自由基结构, 在样品中添加异抗坏血酸 (iso-AA) 以还原氮氧自由基^[12]。由图可见, iso-AA 在 $8 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 间有两组峰存在, 当加入 PyTEMPO 后, iso-AA 被 PyTEMPO 氧化成脱氢抗坏血酸, 这两组峰消失, 证实氮氧自由基结构的存在。同时, 在添加 iso-AA 的 PyTEMPO 样品中, 6.0×10^{-6} 和 6.9×10^{-6} 附近的峰为吡咯上 a, a', b, b' 这 4 个 H, 1.1×10^{-6} 处的峰则归属于甲基 e, e', f, f' 的 12 个 H, 约 1.8×10^{-6} 处的峰是亚甲基 d, d' 的 4 个 H, 吡咯环与 TEMPO 环连接处的 $-\text{CH}$ 的核磁 H 峰位于 4.3×10^{-6} 处。此外, 在 $3.2 \sim 3.4 \times 10^{-6}$ 处可以看出一个小的单峰 g, 归属于 $-\text{N}-\text{OH}$ 上的 H。图 2(b) 为 PyTEMPO 的 FT-IR 谱图。由图可见, 2958cm^{-1} 和 2927cm^{-1} 处峰分别归属于甲基和亚甲基的拉伸振动, 而 1488cm^{-1} 和 1419cm^{-1} 处吸收峰与 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动有关^[13]。 1363cm^{-1} 处峰则可归属于 $\text{N}-\text{O}$ 自由基的振动吸收。

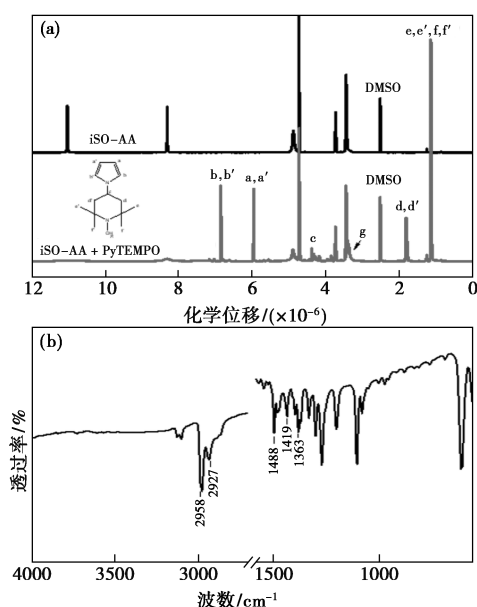


图 2 PyTEMPO 的 $^1\text{H-NMR}$ 图(a, 溶剂氘代 DMSO)和 FT-IR 谱图(b)

电活性材料在电解质溶液中的溶解性能对电池性能有着重要影响。因此, 使用 UV-Vis 测试 TEMPO 基材料在水溶液体系中的溶解度。进一步考虑到 TEMPO 一般用于中性和弱酸性电解液, 选择在两个不同的 pH 环境 (pH=2, 7) 下测试其溶解

度。图 3 为不同浓度的 PyTEMPO 溶液的 UV-Vis 谱图。由图可见, PyTEMPO 的最大吸收峰出现在约 212nm 处。最大吸收峰强度与浓度呈现良好的线性相关(图 3 插图)。通过测量稀释 5 倍后的 PyTEMPO 饱和溶液的吸光度并代入图 3 中的吸光度-浓度线性方程, 得到 pH 为 2 和 7 时, PyTEMPO 的溶解度分别为 $0.84 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 和 $0.74 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。相比于 4- $\text{H}_2\text{N-TEMPO}$ (室温下溶解度为约 8.4 mol/L), PyTEMPO 显示了低得多的溶解度, 这主要是由于吡咯基团强疏水性。

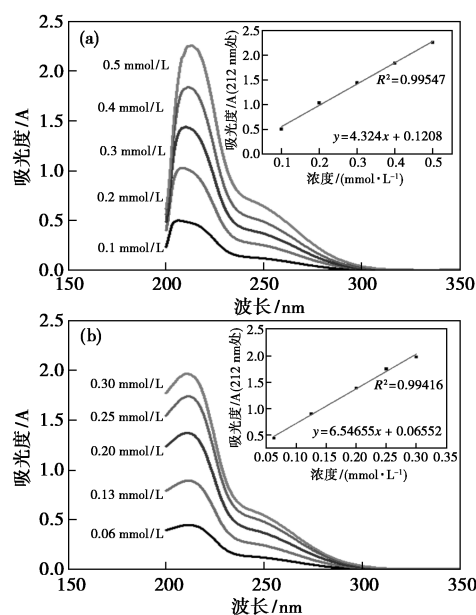


图 3 不同浓度的 PyTEMPO 溶液在 pH 为 2(a) 和 7(b) 的电解质溶液中的 UV-Vis 谱图 (插图为吸光度与浓度的相关性曲线图)

2.2 PyTEMPO 的电化学性能分析

有机分子的氧化还原电位不仅与自身的化学结构有关, 一般也会受到溶液 pH 和支持电解质的影响^[14], 因此研究了 PyTEMPO 在不同 pH 和支持电解质时的电化学性能。PyTEMPO 在不同 pH 下电解质溶液中的 CV 曲线见图 4(a), pH 范围在 1—10。由图可见, 随着 pH 的增加, 峰电流先增加后减小。pH 在 2—3 时, 峰电流最大, 表明此时 PyTEMPO 的氮氧自由基的利用率最高。图 4(b) 为 PyTEMPO 的标准电极电位 (E^0) 与 pH 的关系图。由图可见, PyTEMPO 的氧化还原电位与 pH 无关, 其值基本保持在约 0.75 V (vs SHE) , 表明 PyTEMPO 的氧化还原反应是无质子参与的电荷转移反应。通常分子结构中给电子基团 (如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{OH}$ 等) 的存在会降低氧化还原电位, 而相反吸电子基团 (如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{CN}$ 等) 则会提升

电位^[15]。吡咯作为典型的共轭基团, $p-\pi$ 共轭导致电子流动性变大,从而表现出明显的供电子效应。因此,相比于 TEMPO,PyTEMPO 的电位出现明显负移,从约 0.80V 降至 0.75V。

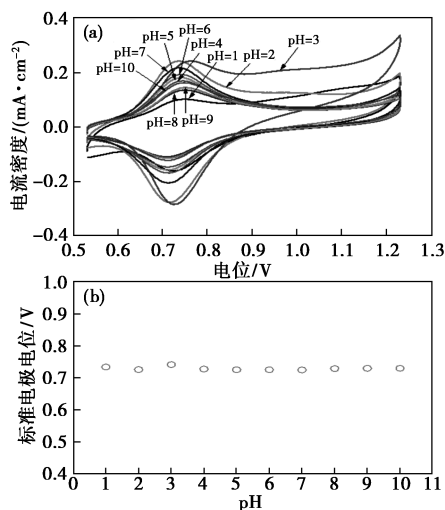


图 4 PyTEMPO 在不同 pH 下的 CV 曲线图
(a, 扫速 25mV/s, 电解液为 0.5mol/L NaCl 溶液)和其
 E^0 与 pH 的关系图(b)

表 1 列出了 PyTEMPO 在 5 种支持电解质 (LiCl、KCl、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 NaCl) 中的动力学参数。由表 1 可见,在不同的电解质中 PyTEMPO 的平衡电位稍有差别。PyTEMPO 在 KCl 中的平衡电位最高,为 0.76V。而在 LiCl 中最低,为 0.72V。这可能是由于 Li^+ 与 $\text{N}-\text{O}\cdot$ 会形成相对稳定的 $\text{O}-\text{Li}$ 键,降低了氧化还原反应的活化能,从而导致电位的降低^[16-17]。PyTEMPO 在 Na_2SO_4 中的 ΔE 最小,仅为 26mV,而在 NaCl 中的 ΔE 最大,为 44mV。

表 1 PyTEMPO 在不同支持电解质溶液(0.5mol/L)中的
动力学参数

支持电解质	$\Delta E/\text{mV}$	E^0/V	$j_{\text{pa}}/j_{\text{pc}}$
NaCl	44	0.75	1.05
Na_2SO_4	26	0.75	0.86
LiCl	34	0.72	0.92
NaNO_3	36	0.74	1.05
KCl	36	0.76	1.13

注: ΔE 为峰电位差值; $j_{\text{pa}}/j_{\text{pc}}$ 为峰电流值之比。

PyTEMPO 在 0.5mol/L LiCl 中不同扫速下的 CV 曲线测试结果显示氧化和还原峰电流密度与扫速的平方根呈线性关系,这表明 PyTEMPO 的氧化还原反应受扩散控制。表 2 列出了 PyTEMPO

在不同支持电解质中的动力学参数。由表 2 可见,PyTEMPO 在 0.5mol/L LiCl 中的平均扩散系数 (D) 为 $2.97 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。而在高扫速(扫速大于 200mV/s)下的 CV 测试表明,随着扫速的增加,PyTEMPO 的氧化和还原峰电位差随之增大,实验测得电荷转移速率常数(k^0)约为 $2.10 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。在 5 种支持电解质中,PyTEMPO 在 NaCl 中的扩散系数最大,约为 $5.71 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$,而在 Na_2SO_4 中的扩散系数最小,为 $1.86 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。PyTEMPO 在 Na_2SO_4 中的电子传递速率常数最高,为 $3.58 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。

表 2 PyTEMPO 在不同支持电解质中的动力学参数

支持电解质	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$k_0/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
NaCl	5.71×10^{-12}	2.27×10^{-4}
Na_2SO_4	1.86×10^{-12}	3.58×10^{-4}
NaNO_3	4.17×10^{-12}	2.26×10^{-4}
KCl	2.56×10^{-12}	1.66×10^{-4}
LiCl	2.97×10^{-12}	2.10×10^{-4}

本实验进一步比较了 PyTEMPO 在 5 个支持电解质中的电化学稳定性。结果发现在经历 100 圈 CV 循环后,PyTEMPO 在 NaCl 中的峰电流保持率最高,约为 93.0%,而在 KCl 中呈现了相对低的电化学稳定性,其峰电流保持率约为 83.7%。

3 结论

合成了一种具有电化学活性的吡咯基 TEMPO 衍生物(PyTEMPO)。吡咯基团的存在显著地降低了其在水溶液中的溶解度。PyTEMPO 的氧化还原电位为 0.75V,不受 pH 影响。在 5 种支持电解质中,PyTEMPO 在 NaCl 中扩散系数最大,在 Na_2SO_4 中电子转移速率常数最高。此外,PyTEMPO 在 NaCl 中的电化学稳定性最高。

参考文献

- [1] Lin K, Chen Q, Gerhardt M R, et al. Alkaline quinone flow battery[J]. Science, 2015, 349: 1529-1532.
- [2] Liu W Q, Lu W J, Zhang H M, et al. Aqueous flow batteries: research and development[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25: 1649-1664.
- [3] Janoschka T, Martin N, Hager M D, et al. An aqueous redox-flow battery with high capacity and power; the TEMPTMA/MV system[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55: 14427-14430.

(下转第 153 页)