

文章编号:1671-6833(2010)03-0005-04

点击化学法合成1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑

李惠萍, 程 康, 郝玲芳, 牛春朋, 段 魁, 任浩源

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 目前常见的全氟磺酸膜具有较高的质子传导率,但是由于其质子传导机理决定了在较低温度、高相对湿度下才显示出功能化,使其实际应用受到限制.以4-甲氧苄基醇为原料,通过氯代,叠氮取代和Click Chemistry环加成反应制备获得一种质子导体1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑,可用于制备新型聚合物电解质膜.该工艺环保、反应条件温和.通过FTIR与NMR对合成产物的结构进行鉴定,结果证实了本次合成路线的可行性,反应总收率为38.4%.

关键词: 质子交换膜;1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑;点击化学

中图分类号: TH6;TQ164

文献标识码: A

0 引言

质子交换膜是燃料电池(PEMFCs)的核心部件之一.它在燃料电池中的主要作用是高效的质子选择透过性、对电子绝缘、隔离燃料与氧化剂.目前广泛应用于PEMFC的质子交换膜绝大多数为Nafion系列膜.Nafion膜的优点是机械性能好与质子传导率高(可达 0.1 S/cm)^[1].但是由于其质子传导机理依赖于水分子,因而其工作条件受到限制,即必须维持高相对湿度(RH)、低温度(通常为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$),从而带来催化剂CO易中毒、系统水和热的管理等一系列问题^[2-3].此外价格昂贵、高温时质子传导率又大幅度降低、燃料渗透性高等限制了其在PEM燃料电池的进一步推广使用.

将杂环化合物用于质子交换膜是可选择的方案之一.最早报道具有质子传递功能的氮杂环化合物是咪唑和吡唑.咪唑(图1),环上的质子化氮原子与非质子化氮原子在质子的传递过程中分别作为质子给体与受体,可以通过分子内传递的方式来传递质子(结构扩散),咪唑在熔点下具有 $10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的质子传导率^[4],在磺化的聚醚醚膜中以咪唑取代水作为质子溶剂,可使膜在较高温度下正常工作且拥有可观的质子传导率^[5].

2005年,Meilin Liu研究组首次报道了与咪唑有类似结构的1H-1,2,3-三氮唑(图1)的分子间质子传导机理,并测试其电化学稳定性较前者好,因此更适合作为一种质子溶剂^[6].这说明将咪唑或类似的质子传递功能团接枝到合适的聚合物骨架制备质子交换膜是可行的,相对于水能更适合在高温下工作.为此,笔者以廉价易得的对甲氧苄基甲醇为原料,经氯代、叠氮取代、环加成三步法制备出一种新型含三氮唑官能团的化合物1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑,以便将其应用于聚合物质子交换膜的制备,并通过FTIR、NMR等技术表征了其结构.

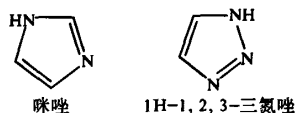


图1 咪唑和1H-1,2,3-三氮唑分子结构式

Fig.1 Structure of imidazole and 1H-1,2,3-triazole

1 实验部分

1.1 试剂、原料和仪器

试剂:对甲氧苄基甲醇;二氯甲烷;二氯亚砷;叠氮钠;无水乙醇;炔丙醇;抗坏血酸;五水硫酸铜.均为分析纯.

收稿日期:2009-12-10;修订日期:2010-02-13

基金项目:郑州大学研究生科学研究基金项目(A192)

作者简介:李惠萍(1958-),女,河南洛宁人,郑州大学教授,博士,主要从事能源新材料开发及固体废弃物利用研究,

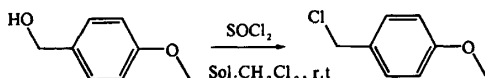
E-mail:huipingli@zzu.edu.cn.

仪器:250 mL 三口烧瓶;6511 型电动搅拌器;Mettler Toledo AB204 - N 型电子天平(精度 0.1 mg);IR-200 型傅里叶红外变换光谱仪(美国 Nicolet);DPX-400 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司);RE-200B 型旋转蒸发仪(巩义市予华仪器有限公司);SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(河南省予华仪器有限公司)。

1.2 4-甲氧基苄氯(CMOB)的制备

1.2.1 反应原理及实验步骤

笔者选用廉价易得的对甲氧基苯甲醇为起始原料。芳环侧基上的卤化是一个亲电取代反应,芳环上有一OH 这样强的供电子基团时,卤化时一般可以不用催化剂^[8],在室温下即可反应生成 4-甲氧基苄氯。反应式如下:



在 250 mL 三口烧瓶中加入 0.25 mol 对甲氧基苯甲醇的二氯甲烷溶液 I。另将装入恒压滴液漏斗的体积比 1:1.5 的二氯亚砷与二氯甲烷的混合液 II 于 1 h 内缓慢滴加入溶液 I。反应中产生的氯化氢气体经 10% KOH 溶液和水二级吸收后排放。混合液在室温下继续搅拌反应 5 h,然后慢慢滴加 50 mL 水以分解掉过量的二氯亚砷。自制的薄层 TLC 板对反应进行跟踪,展开剂使用 V(乙酸乙酯):V(甲醇)=8:2。反应结束后,将有机层分离,以碳酸氢钠溶液及蒸馏水洗涤至中性,用无水硫酸钠干燥。将溶剂在减压下蒸出,得到 30.1 g 浅黄色液体产物 4-甲氧基苄氯(收率 77.3%)。

1.2.2 实验结果及讨论

考察了室温下反应时间对氯化结果的影响。在原料对甲氧基苯醇与二氯亚砷物质的摩尔比为 1:2 时,反应时间与产物对甲氧基苄氯收率关系如图 2 所示。由图 2 可看出,当时间超过 5 h 后,产率变化不明显,因此选择 5 h 为合适的氯化反应时间,此时收率达 77.3%。

图 3 是 4-甲氧基苄氯的红外光谱图,由图 3 可以看出,664 cm^{-1} 处出现 C—Cl 强吸收峰^[9],而 3 400 cm^{-1} 附近处没有—OH 伸缩振动引起的强吸收峰。这话说明羟基已经完全被 C—Cl 所取代。核磁数据:¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 3.81 (s, 3H), 4.57 (s, 2H), 6.92 (d, $J=8.76$, 2H), 7.25 (d, $J=8.75$, 2H). ¹³C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) 46.4(C-8), 55.9(C-7), 114.5(C-3), 114.5(C-5), 129.7(C-2), 129.7(C-6),

130.1(C-1), 160.7(C-4)。综合以上分析可以确定所合成化合物即目标产物 4-甲氧基苄氯。

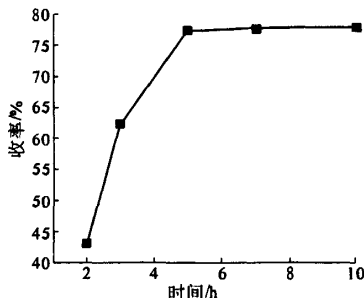


图 2 反应时间对 4-甲氧基苄氯收率的影响

Fig. 2 Influence of time on the yield of 4-Methoxybenzylchloride

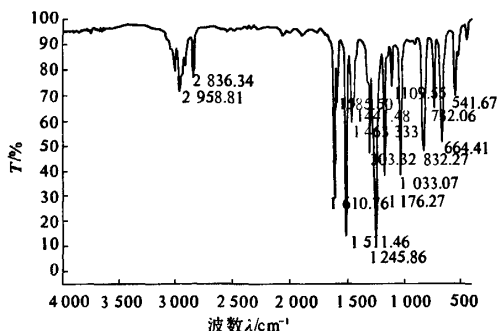


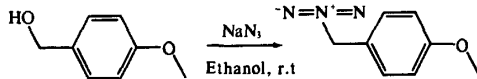
图 3 4-甲氧基苄氯的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of 4-Methoxybenzylchloride

1.3 1-(叠氮甲基)-4-苯甲醚(AMOB)的制备

1.3.1 反应原理及实验步骤

苄基卤代物与叠氮化钠反应生成苄基叠氮化物的反应属亲核取代反应,由于苯环上供电子基团甲基的存在反应速度较慢。叠氮钠性质非常活泼具有剧毒性,若反应室温且在水相中进行,4-甲氧基苄氯反应生成 AMOB 则可以平稳进行,反应式如下:



在 250 mL 三口烧瓶中加入对甲氧基苄氯 23 g 与叠氮钠 12.5 g、乙醇-水溶液(50 mL:25 mL)混合,室温下搅拌 24 h。薄层 TLC 板对反应进行跟踪,展开剂使用 V(环己烷):V(乙酸乙酯)=1:1。反应结束后在减压下蒸出乙醇,将 50 mL 二氯甲烷与 25 mL 水加入釜液中。用萃取法将有机层分离,无水硫酸钠干燥。再将二氯甲烷蒸出,得到 17.6 g 黄色液体产物 AMOB(收率 70%)。

1.3.2 结果与讨论

当 $n(\text{CMOB}):n(\text{NaN}_3)=1:1.27$ 时,考察了

室温下反应时间对产物收率的影响,如图4所示。当时间超过24 h时,产率变化不明显,因此选择24 h为合适的反应时间。

对照图3与图5可以看出,在 $2\ 091\text{ cm}^{-1}$ 附近新出现一个强吸收峰,这是芳香族化合物中 RN_3 基团的强吸收峰^[9],而 664 cm^{-1} 附近的C—Cl吸收峰由于叠氮取代而基本消失。核磁数据: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) 3.82 (s, 3H), 4.27 (s, 2H), 6.89 (d, $J = 8.67$, 2H), 7.31 (d, $J = 8.62$, 2H). $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz), 55.5 (C-8), 55.9 (C-7), 114.2 (C-3), 114.2 (C-5), 130.1 (C-2), 130.1 (C-6), 131.2 (C-1), 157.7 (C-4). 综合以上分析可以确定所合成化合物即目标产物1-(叠氮甲基)-4-苯甲醚。

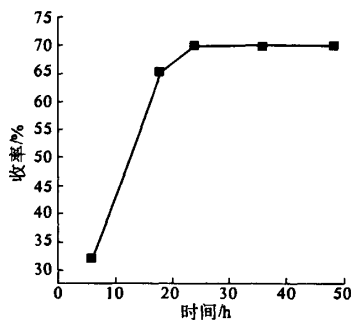


图4 反应时间对1-(叠氮甲基)-4-苯甲醚收率的影响

Fig.4 Influence of time on the yield of 1-(azidomethyl)-4-methoxybenzene

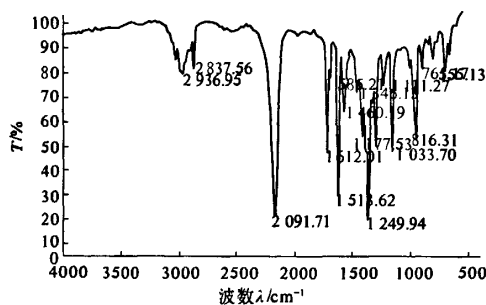


图5 1-(叠氮甲基)-4-苯甲醚的红外图

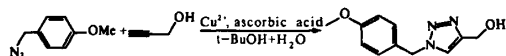
Fig.5 FTIR spectra of 1-(azidomethyl)-4-methoxybenzene

1.4 点击化学法制备1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑 (CTMOB)

1.4.1 反应原理及实验步骤

通过叠氮化合物与带有取代基团的炔烃环加成反应生成1,2,3-三唑类化合物,类似于Diels-Alder反应的1,3-偶极加成生成五元环状化

合物1,2,3-三氮唑^[10]。催化剂的选择参考Sharpless等^[11]“点击反应”,使用硫酸铜与抗坏血酸产生的 Cu^+ 作为催化剂,反应条件温和,对水和空气都很稳定。AMOB与炔丙醇反应生成(CTMOB)反应式如下:



AMOB(11 g)与丙炔醇(6 g),还有50 mL 特丁醇与50 mL 水的混合液一并混合加入250 mL 三口烧瓶。使用抗坏血酸与硫酸铜产生的 Cu^+ 作为催化剂。室温下搅拌72 h,薄层TLC板跟踪反应,展开剂使用环己烷。反应结束后,将特丁醇与水在减压下蒸出。将75 mL 乙酸乙酯加入釜液,搅拌1 h将有机层溶解。过滤将沉淀去除,减压下蒸出乙酸乙酯。然后加入25 mL 乙醚,使产物沉淀。通过乙醚多次洗涤,过滤,得到10.1 g 灰色固体产物CTMOB(收率71%)。

1.4.2 实验结果与讨论

合成的目标产物CTMOB的红外光谱图见图6。可以看出,环合反应结束后,2091 cm^{-1} 处的 RN_3 基团吸收峰消失,反应所产生的三氮唑基团在1004.7 cm^{-1} 处显示出强吸收峰,3395 cm^{-1} 附近的强吸收峰是O—H的伸缩振动引起。NMR数据: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) 2.0 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.65 (s, 2H), 5.43 (s, 2H), 6.88 (d, $J = 8.35$, 2H), 7.22 (d, $J = 8.35$, 2H), 7.45 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) 55.9 (C-11), 57.0 (C-4), 59.5 (C-3), 114.2 (C-7), 114.2 (C-9), 120.9 (C-2), 128.6 (C-5), 130.1 (C-6), 130.1 (C-10), 142.4 (C-1), 157.7 (C-8)。

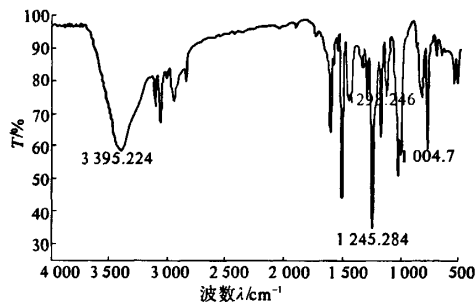


图6 1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of 1-(4-methoxybenzyl)-4-(hydroxymethyl)-1,2,3-triazole

2 结论

笔者以氯代、叠氮取代、点击化学环加成三步

法实现了三氮杂环化合物 1-(4-甲氧苄基)-4-羟甲基-1,2,3-三氮唑的合成,总收率达到 38.4%。通过 FTIR 与 NMR 表征了合成的中间物及产物的结构,证实了反应路线的可行性。由于 1,2,3-三氮唑衍生物与咪唑的结构类似,因此它可以作为质子溶剂应用于高温及低相对湿度下工作的质子交换膜。

参考文献:

- [1] DINGLEY A J, GRZESIEK S. Direct observation of hydrogen bonds in nucleic acid base pairs by internucleotide 2JNN couplings[J]. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120(33): 8293-8297.
- [2] HAILE S M, BOYSEN D A, CHISHOLM C R I, et al. Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. Nature, 2001, 410(6831): 910-913.
- [3] ALBERTI G, CASCIOLA M. Layered metal IV phosphonates, a large class of inorganic-organic proton conductors[J]. Solid State Ion. 1997, 97(4): 177-186.
- [4] KAWADA A, MCGHIE A R, LABES M M. Protonic conductivity in imidazole single crystal[J]. Chem. Physics, 1970, 52(6): 3121-3125.
- [5] KREUER K D, FUCHS A ISE M, et al. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids[J]. Electrochim. Acta, 1998, 43: 1281-1283.
- [6] Zhen Zhou, Li Siwen, Zhang YI, et al. Promotion of proton conduction in polymer electrolyte membranes H-1,2,3-triazole[J]. J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127(31): 10824-10825.
- [7] MUNCH W, KREUERA K D, SILVESTRI W, et al. The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study[J]. Solid State Ionics, 2001, 145: 437-443.
- [8] 蒋登高, 章亚东, 周彩荣. 精细有机合成反应及工艺[M]. 化学工业出版社, 北京, 2001, 109.
- [9] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 科学出版社, 北京: 1987.
- [10] Christian W, CHRISTENSEN C, MELDAL M. Peptidotriazoleson solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides[J]. J. Org. Chem. 2002, 67: 3057-3064.
- [11] HARTMUTH C, KOLB M G, SHARPLESS. Barry sharpless. click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40: 2004-2021.

Synthesis of 1-(4-Methoxybenzyl)-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazole with Click Chemistry

LI Hui-ping, CHENG Kang, HAO Ling-fang, NIU Chun-peng, DUAN Kui, REN Hao-yuan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The development of novel electrolyte membranes with dense structure, good mechanical flexibility, and high proton conductivity, but with little or no dependence on humidity at temperatures above 100 °C remains an important challenge to the practical operation of PEMFCs. In this paper, 1-(4-methoxybenzyl)-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazole (CTMOB), one of the proton conducting species, was synthesised with Click Chemistry using 4-methoxybenzyl alcohol as the starting material. The structures of synthesized materials were characterized with FTIR and NMR. The results show that the proposed synthesis route of CTMOB is feasible and the total yield of CTMOB is 38.4%.

Key words: proton exchange membrane; 1-(4-methoxybenzyl)-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazole; click chemistry