



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102993196 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201210560226. 8

(22) 申请日 2012. 12. 20

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 李立东 徐新军 王金山

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C07D 417/14 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

G01N 21/64 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1391952 A2, 2004. 02. 25, 全文.

CN 101470078 A, 2009. 07. 01, 全文.

CN 102295641 A, 2011. 12. 28, 全文.

CN 102323228 A, 2012. 01. 18, 全文.

Jaap G. Haasnoot. "Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands". 《Coordination Chemistry Reviews》. 2000, 第 200-202 卷第 131-185 页.

Youtian Tao, 等. "Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Hosted by 1,2,4-Triazole-Cored Triphenylamine Derivatives: Relationship between Structure and Optoelectronic Properties". 《J. Phys. Chem. C》. 2009, 第 114 卷 (第 1 期), 第 601 - 609 页.

Ke Liu, 等. "The coordination chemistry of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 1,2,4-triazole derivatives". 《Dalton Trans.》. 2011, 第 40 卷第 8475-8490 页.

审查员 郭冰洁

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

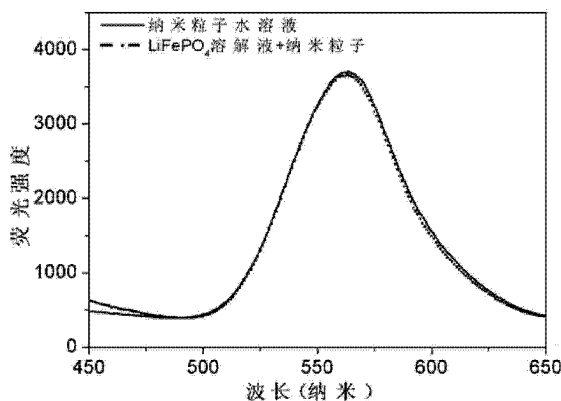
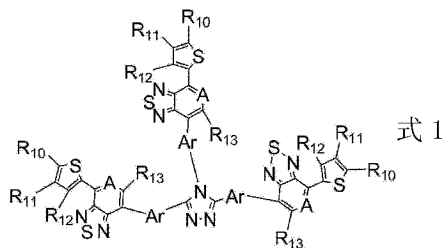
(54) 发明名称

三唑类衍生物、其制备方法及其纳米粒子和纳米粒子的应用

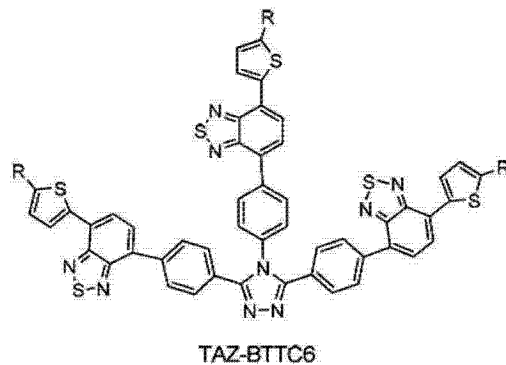
(57) 摘要

本发明涉及一类 1, 2, 4- 三唑类衍生物为核, 苯并噻吩或噻啉并噻唑衍生物为手臂的树枝状分子的合成, 及此衍生物的制备方法, 以及该类化合物纳米粒子对磷酸亚铁锂正极材料中三价铁离子的检测。该三唑类衍生物如式 1 所示, 该类化合物的荧光发射可以被三价铁离子淬灭而不受其他离子的影响, 在对磷酸亚铁锂正极材料中三价铁离子的测定中, 具有高灵敏度、快速准确、操作简便

的优点。



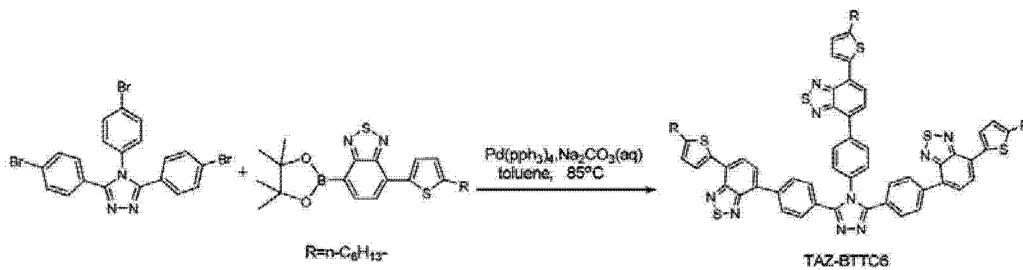
1. 一种式 1 所示三唑类衍生物：



式 1

其中 R 为 $-C_6H_{13}$ 。

2. 权利要求 1 所述化合物的制备方法,其通过如下的反应进行：



其中 R 为 $-C_6H_{13}$ 。

3. 根据权利要求 2 所述化合物的制备方法,所述的反应是在 $Pd(pph_3)_4$ 的催化作用下,反应溶剂选自脱气甲苯和脱气 Na_2CO_3 溶液,反应在 $85^\circ C$ 下进行。

4. 根据权利要求 1 所述化合物制成的纳米颗粒,所述的纳米颗粒平均粒径介于 110-190 纳米之间,该纳米颗粒在室温下稳定保存 30 天以上。

5. 根据权利要求 4 所述的纳米颗粒的应用,其特征在于,所述纳米颗粒可用于检测 Fe^{3+} 含量。

6. 根据权利要求 5 所述的纳米颗粒的应用,其特征在于,所述纳米颗粒用于检测 $LiFePO_4$ 正极材料中的 Fe^{3+} 浓度。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的纳米颗粒的应用,其特征在于,所述的纳米颗粒检测是通过检测 Fe^{3+} 离子对于纳米颗粒荧光的淬灭前和淬灭后荧光强度的对比来进行。

三唑类衍生物、其制备方法及其纳米粒子和纳米粒子的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一类 1, 2, 4- 三唑类衍生物为核, 苯并噻吩或嘧啶并噻唑衍生物为手臂的树枝状分子的合成, 及此衍生物的制备方法, 以及该类化合物纳米粒子对磷酸亚铁锂正极材料中三价铁离子的检测。

背景技术

[0002] 磷酸亚铁锂 (LiFePO_4) 电池材料自 1997 年首次被报道以来 (A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 1188), 已经引起了足够的重视。相对于传统的正极材料如 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 来说, LiFePO_4 有许多优势, 例如它的理论容量为 170mAhg^{-1} , 锂离子脱出和嵌入电压为 3.5V, 良好的循环稳定性和热稳定性 (K. Tang, J. Sun, X. Yu, H. Li, X. Huang, Electrochimica Acta. 2009, 54, 6565)。除此之外, 制备 LiFePO_4 的原料价格低廉, 无毒, 环境友好, 从而使 LiFePO_4 材料成为最具开发和应用潜力的新一代动力锂离子电池正极材料之一。

[0003] 目前在使用二价铁、三价铁源制备 LiFePO_4 时, 引入杂质的三价铁是难以避免的。三价铁的存在会使磷酸亚铁锂正极材料自放电变大, 比电容下降, 所以三价铁离子的含量是判断 LiFePO_4 正极材料品质好坏的一个重要指标。但目前对于 LiFePO_4 正极材料中三价铁离子的含量检测, 没有特别有效的检测手段和方法, 普遍灵敏度较低且检测方法复杂。

[0004] 目前已经公开的关于检测 LiFePO_4 三价铁离子含量的文献有 CN102323228、CN101470078, 方法包含有滴定法和分光光度计法。滴定法并不能直接检测三价铁离子的含量, 检测灵敏度不高, 误差较大, 而且在滴定过程中用到重铬酸钾会对环境造成污染。分光光度法操作起来复杂, 并且检测灵敏度也不高。

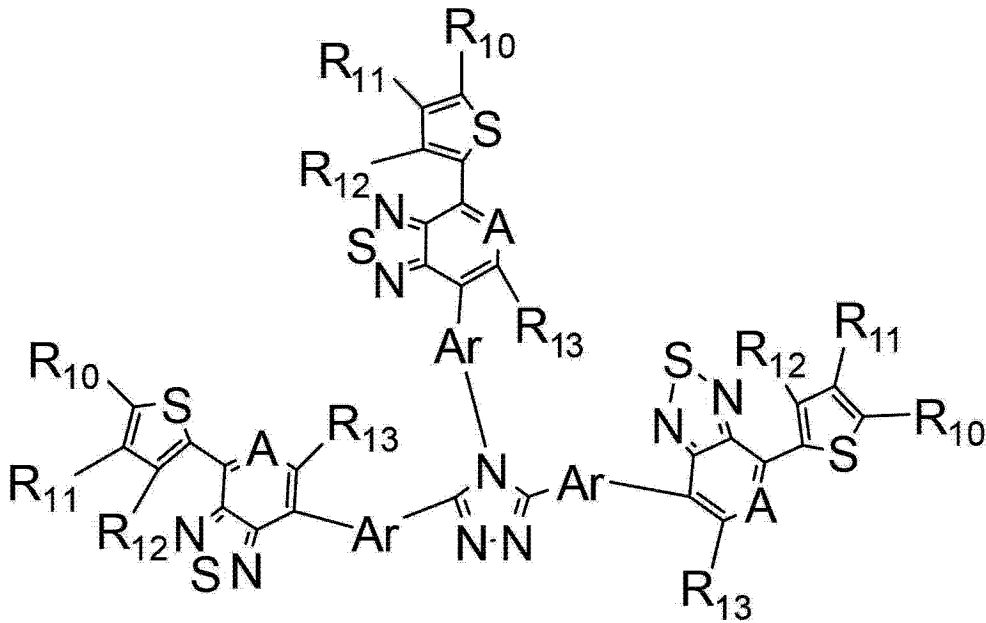
发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种三唑类衍生物及其合成方法, 优选的, 本发明还涉及用于三价铁离子检测的三唑类衍生物。在本发明中, 若无特殊说明, 当化合物的化学名与结构式出现不一致的情况时, 以结构式所代表的化合物为准, 并且申请人保留根据结构式修改化合物化学名的权利。

[0006] 本发明另一个目的是公开一种三唑类衍生物制备的纳米粒子对三价铁离子的检测作用。该检测具有直接, 高灵敏度, 快速准确, 操作简便等优势, 可以检测 LiFePO_4 正极材料中三价铁离子的含量。

[0007] 本发明一种式 1 所示三唑类衍生物:

[0008]



[0009] 式 1

[0010] 其中 Ar 选自六元的芳环和 / 或六元的杂芳环, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 独立的选自氢、直链烷基或者支链烷基、氨基、硝基; 其中 3 个 R_{10} 可以相同也可以不相同, 和 R_{10} 一样, 3 个 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 可以相同也可以不相同; A 为 $-CR_0$ 或者 N, R_0 选 H, C1-C12 的直链烷基或支链烷基, 优选的, R_0 选自氢、甲基、乙基、正丙基和异丙基; 三个 R_0 可以相同也可以不同。

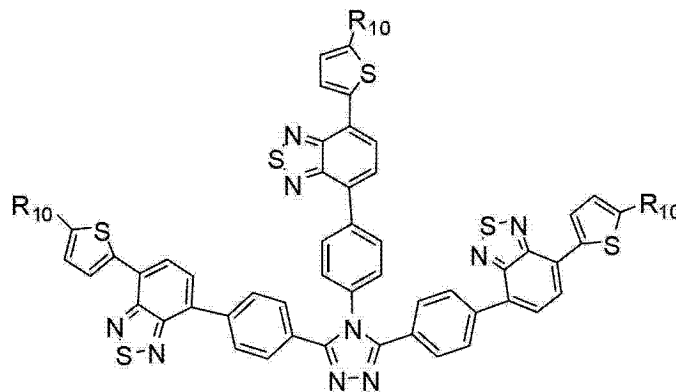
[0011] 在本发明的一个优选实施方式中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 中的至少一个选自 C_6-C_{18} 的直链烷基; 进一步优选的, 每个噻吩上的 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 中的至少一个选自 C_4-C_{18} 的直链烷基; 所述 C_4-C_{18} 的直链烷基优选为 C_4-C_8 的直链烷基。

[0012] 在本发明的另一个优选实施方式中, 其中的 3 个 R_{10} 都选自 C_4-C_8 的直链烷基, 3 个 R_{10} 可以相同也可以不同。

[0013] 在本发明的另一个优选实施方式中, 所述的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 独立的选自氢和 C_1-C_6 的直链和 / 或支链烷基; 优选的, 所述的 C_1-C_6 的直链和 / 或支链烷基选自甲基、乙基、正丙基和异丙基。

[0014] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述的化合物为 TAZ-BTTC6:

[0015]

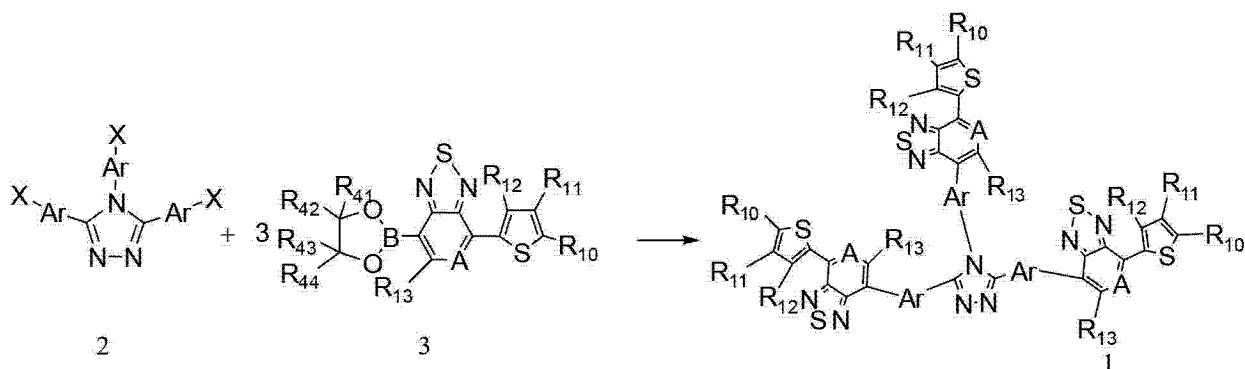


[0016] TAZ-BTTC6 式

[0017] 其中 3 个 R_{10} 都选自 C_4-C_8 的直链烷基, 3 个 R_{10} 可以相同也可以不同; 优选的, 3 个 R_{10} 同时选自正己烷基。

[0018] 本发明另一方面还涉及上述化合物的制备方法,其通过如下的反应进行:

[0019]



[0020] 其中,Ar、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 的定义如式 1 所定义的那样;此外,X 表示氯、溴和 / 或碘; R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 和 R_{44} 独立的选自氢、甲基、乙基、丙基和异丙基;3 分子的反应物 3 可以相同也可以不同。

[0021] 在本发明的合成反应中,所述的反应是在 $Pb(PPh_3)_4$ 以及碱的催化下进行;优选的,所述的反应溶剂选自甲苯,反应在 75-100°C 下进行。

[0022] 本发明另一方面还涉及由上述化合物所形成的纳米颗粒,所述的纳米颗粒平均粒径介于 110-190 纳米之间。

[0023] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述的纳米颗粒在室温下稳定保存 30 天以上。

[0024] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述的纳米颗粒通过共沉淀法制备而成。

[0025] 本发明另一方面还涉及上述纳米颗粒在检测 Fe^{3+} 含量中的应用。

[0026] 在本发明所述的应用中,某一个优选的实施方式中,用于检测 $LiFePO_4$ 正极材料中的 Fe^{3+} 浓度。

[0027] 在本发明的一个优选实施方式中,所述的检测通过检测 Fe^{3+} 离子对于纳米颗粒荧光的淬灭前和淬灭后荧光强度的对比来进行。

[0028] 合成式 1 化合物的具体方法包括如下步骤:

[0029] 在圆底烧瓶中加入 1 当量的化合物 2,4-7 当量的化合物 3,0.15-0.5 当量的四(三苯基膦)钼,0.15-0.5 当量的四正丁基溴化铵,惰性气体保护,加入脱气甲苯和脱气 Na_2CO_3 溶液,经过抽真空 / 充氩气反复三次之后,升到 70-100°C 反应 40 小时以上,冷却,加水用氯仿萃取三次,干燥有机层,除去溶剂,得到的固体用柱层析法提纯得到化合物 1。

[0030] 共沉淀法制备成纳米粒子的方法包括如下步骤:

[0031] 将含有化合物 1 的四氢呋喃溶液注入处于超声状态下的去离子水中,继续超声过滤得到化合物 1 的纳米粒子。

[0032] 进一步的,纳米颗粒用于 $LiFePO_4$ 三价铁离子检测的应用包括如下步骤:

[0033] 1) 称取 $LiFePO_4/C$ 复合材料,加入浓盐酸和去离子水,盖上表面皿,氩气保护下,在 70-100°C 下加热 10min 以上,冷却,过滤除去炭黑,称量过滤所得炭黑的重量,确定该溶液中 $LiFePO_4$ 的含量;

[0034] 2) 氩气保护下,取 $LiFePO_4$ 溶液于比色皿中,加入纳米粒子,加入去离子水,测荧光强度,与标准曲线对比即得到铁离子浓度。

[0035] 本发明的部分或者全部实施方式中至少具有以下优势中的一种、两种、三种或者全部：

[0036] 1) 化合物 1 的纳米粒子对三价铁离子的选择性好， LiFePO_4 材料用酸溶解并定容后，除铁离子外其他离子对纳米粒子荧光强度几乎没有影响，见图 1。

[0037] 2) 化合物 1 纳米粒子荧光不随 pH 变化而发生变化，因而定容后的溶液不用调节 pH 值可以直接用来检测铁离子含量，简化了操作步骤。

[0038] 3) 该方法灵敏度高对三价铁离子的检测限可以达到 10^{-7}M ，实施过程中不引入重金属粒子，更环保。

[0039] 4) 式 1 的纳米粒子溶液具有很好的稳定性，可以保持数月而不产生聚集，更简化了操作。

附图说明

[0040] 图 1： LiFePO_4 材料溶解液对实施例 2 中 TAZ-BTTC6 纳米粒子荧光强度的影响；

[0041] 图 2：实施例 2 中 TAZ-BTTC6 纳米粒子粒径分布；

[0042] 图 3：实施例 2 中 TAZ-BTTC6 纳米粒子扫描电镜照片 a) $\times 10000$ ；b) $\times 30000$ ；

[0043] 图 4：实施例 3 中 TAZ-BTTC6 在四氢呋喃中的归一化紫外-可见吸收光谱和归一化荧光发射光谱；

[0044] 图 5：实施例 3 中 TAZ-BTTC6 纳米粒子水溶液中的归一化紫外-可见吸收光谱和归一化荧光发射光谱；

[0045] 图 6：实施例 3 中 TAZ-BTTC6 纳米粒子水溶液在不同 pH 值下荧光发射光谱；

[0046] 图 7：实施例 4 中 Fe^{3+} 浓度与荧光强度的标准曲线。

具体实施方式

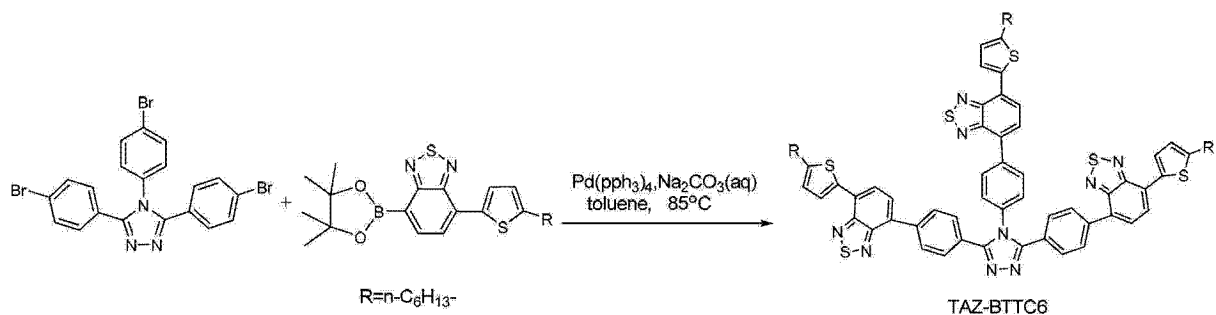
[0047] 以下结合实施例对本发明做进一步的说明，实施例仅作为解释性的，而非限制本发明。

[0048] 实施例 1：

[0049] 式 1 衍生物 TAZ-BTTC6 的合成：

[0050] TAZ-BTTC6 的结构式、合成方法和表征结果如下：

[0051]



[0052] 在 25ml 圆底烧瓶中加入 3, 4, 5-三(4-溴苯)-4H-1, 2, 4-三唑 (280mg, 0.52mmol)，4-(5-正己烷基噻吩)-7-(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二杂氧戊硼烷) 苯并 [c] [1, 2, 5-噻二唑] (1.22g, 2.85mmol) (反应物的合成参考 ACS Appl. Mater. Inter. 2010, 2, 2679.)，四(三

苯基膦) 钯 (164mg, 0.13mmol), 四正丁基溴化铵 (40mg, 0.13mmol), 氩气保护 10 分钟, 加入脱气甲苯 12ml 和 2mol/L 的脱气 Na_2CO_3 溶液 5ml, 经过抽真空 / 充氩气反复三次之后, 升到 85°C 反应 42 小时, 冷却, 加水用氯仿萃取三次, 有机层用无水 Na_2SO_4 干燥后, 除去溶剂, 得到的固体用柱层析法提纯得到化合物 TAZ-BTTC6 红棕色固体 400mg, 相对于 3, 4, 5-三(4-溴苯)-4H-1, 2, 4-三唑的产率为 64%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 8.18-8.16 (t, 3H), 7.97-7.91 (m, 6H), 7.84-7.82 (d, 1H), 7.79-7.77 (d, 2H), 7.69-7.64 (m, 6H), 7.49 (m, 1H), 7.41-7.39 (d, 2H), 6.87-6.84 (m, 3H), 1.73-1.72 (m, 6H), 1.43-1.22 (m, 18H), 0.96-0.88 (m, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 154.66, 153.72, 153.59, 152.78, 152.73, 148.63, 148.57, 148.28, 148.22, 138.76, 138.51, 136.55, 136.38, 130.77, 130.65, 129.64, 128.87, 128.75, 128.66, 128.39, 128.19, 128.11, 127.89, 127.33, 126.60, 125.37, 125.26, 124.89, 124.74, 33.70, 31.57, 30.31, 29.98, 28.82, 24.87, 22.57, 22.23, 14.05, 13.80. MS (matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF)); m/z: M^+ $\text{C}_{68}\text{H}_{63}\text{N}_9\text{S}_6$ 理论值: 1198.68; 测定值: 1198.6; 元素分析: $\text{C}_{68}\text{H}_{63}\text{N}_9\text{S}_6$ 理论值 C 68.14, H 5.30, N 10.52; 测定值 C 67.44, H 5.58, N 10.23。

[0053] 实施例 2:

[0054] TAZ-BTTC6 纳米粒子制备

[0055] 将化合物 TAZ-BTTC6, 以 2mg/ml 的浓度溶解在四氢呋喃溶液中, 取 0.25ml 该溶液, 注入到 10ml 处于超声状态下的去离子水中, 继续超声 10min, 用 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤头过滤得到化合物的 TAZ-BTTC6 纳米粒子, 该粒子的平均粒径为 175 纳米, zate 电位为 -26.1mV, 由于粒子带有相同电荷而相互排斥, 使纳米粒子可以在溶液中稳定存在。纳米粒子的粒径分布见图 2, 由纳米粒子溶液滴加到硅片上挥发干溶剂所测得扫描电镜照片(喷铂) 见图 3,。

[0056] 实施例 3:

[0057] 测得 TAZ-BTTC6 纳米粒子水溶液中的归一化紫外-可见吸收光谱和归一化荧光光谱, 并测得该纳米粒子水溶液在不同 pH 值下荧光发射光谱, 结果如图 4-6 所示。

[0058] 实施例 4:

[0059] LiFePO_4 试样制备和三价铁离子对荧光的淬灭曲线绘制

[0060] 称取 LiFePO_4/C 复合材料 0.1000g, 加入浓盐酸 1ml, 去离子水 10ml, 盖上表面皿, 氩气保护下, 在 85°C 下加热 20min, 冷却, 过滤除去炭黑, 称量炭黑的重量, 得知 LiFePO_4/C 有效含量约为 0.0800g。氩气保护下, 加入 $2.5 \times 10^{-4}\text{mol}$ 氯化亚锡, 在加热条件下保持 20min, 确保将三价铁完全氧化为二价铁离子, 加入 $5 \times 10^{-4}\text{mol}$ 二价铜离子将亚锡离子全部氧化, 冷却, 氩气保护下转移到 1000ml 容量瓶中定容, 测得该溶液的 pH 值为 2.55。

[0061] 氩气保护下, 分别取上述 1.96ml 的溶液于比色皿中, 加入 20 μl 化合物 TAZ-BTTC6 的纳米粒子, 加入 20 μl 不同浓度的三价铁离子, 测得不同三价铁离子浓度下荧光强度, 不同三价铁离子浓度对 TAZ-BTTC6 纳米粒子荧光淬灭结果如表 1 所示。

[0062] 表 1: 不同三价铁离子浓度下 TAZ-BTTC6 荧光强度

[0063]

$[\text{Fe}^{3+}]$ (molL^{-1})	I

0	3655
1E-7	3489
5E-7	3299
1E-6	3221
2E-6	3061
4E-6	2734
6E-6	2578
8E-6	2354
1E-5	1823
2E-5	1598
4E-5	1247
6E-5	1187
8E-5	1015
1E-4	774
2E-4	571
4E-4	304

[0064] 所述 I 为荧光强度,绘制的标准曲线如图 7 所示。

[0065] 实施例 5 :

[0066] 选取一个 LiFePO_4/C 样,实施按照本发明的方法进行 Fe^{3+} 的检测 :

[0067] 称取 LiFePO_4/C 复合材料 0.1000g,加入浓盐酸 1ml,去离子水 10ml,盖上表面皿,氩气保护下,在 85°C 下加热 20min,冷却,过滤除去炭黑。氩气保护下,分别取上述 1.96ml 的溶液于比色皿中,加入 20 μl 化合物 TAZ-BTTC6 的纳米粒子,测荧光强度。

[0068] 实验测得荧光强度为 3390,对比标准曲线得到 Fe^{3+} 的浓度为 $3.6 \times 10^{-7}\text{M}$,计算得到该样品中 Fe^{3+} 的含量为 0.202%。

[0069] 以上内容是几个具体的优选实施方法对本发明所做的进一步说明,但本发明不局限于该说明,在不脱离本发明的构思前提下,任何经过简单更换类似药品,或改变药品用量以及替换实验条件,或进行简单的推理替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

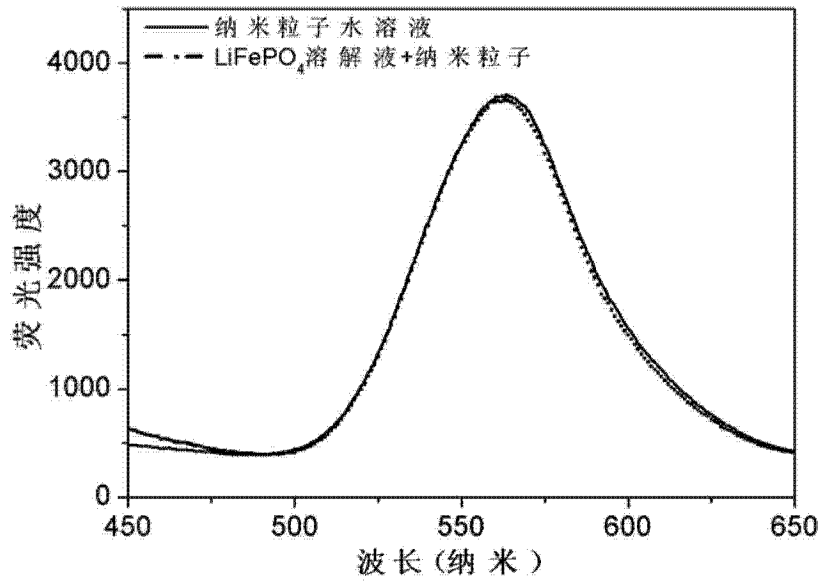


图 1

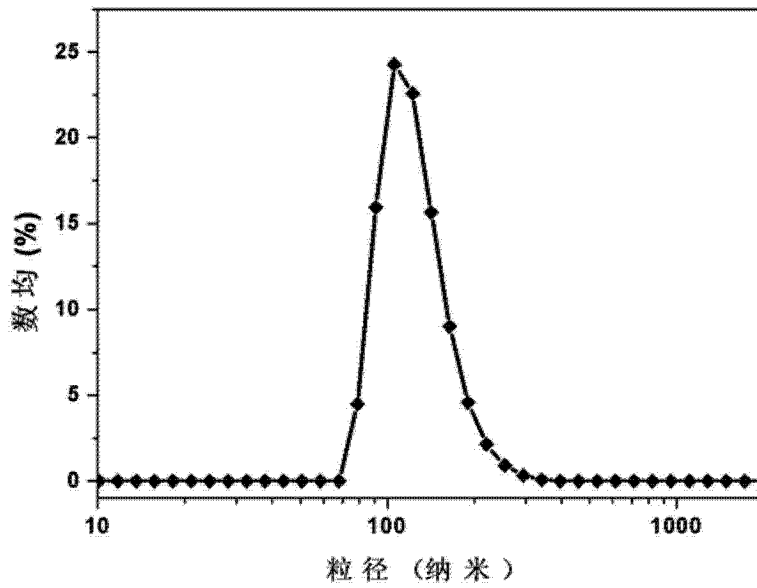


图 2

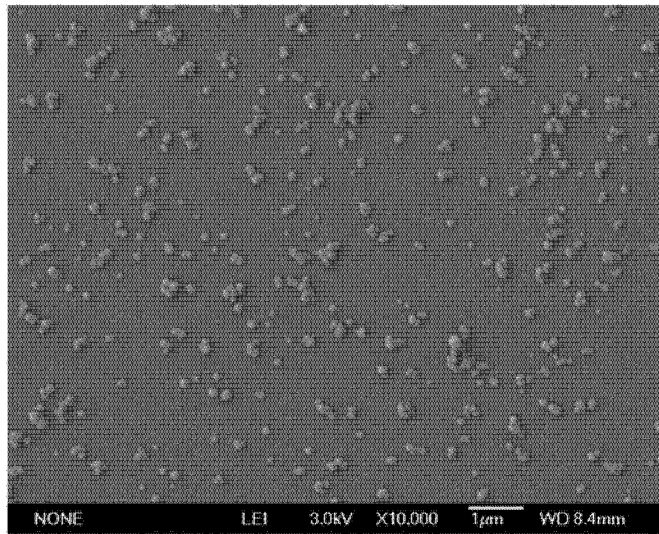


图 3a

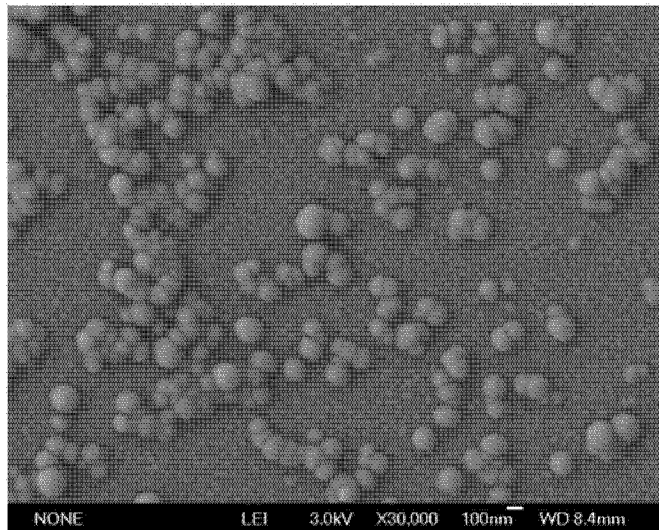


图 3b

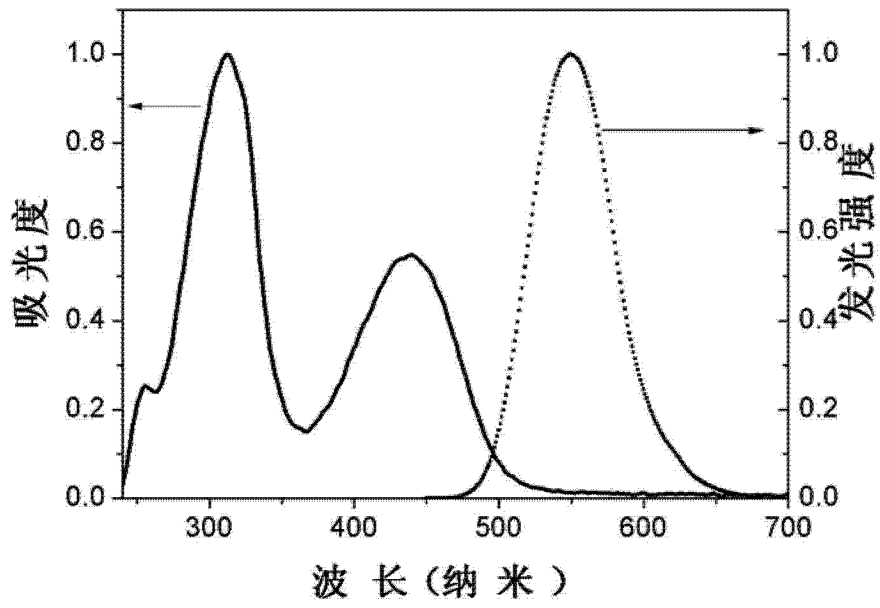


图 4

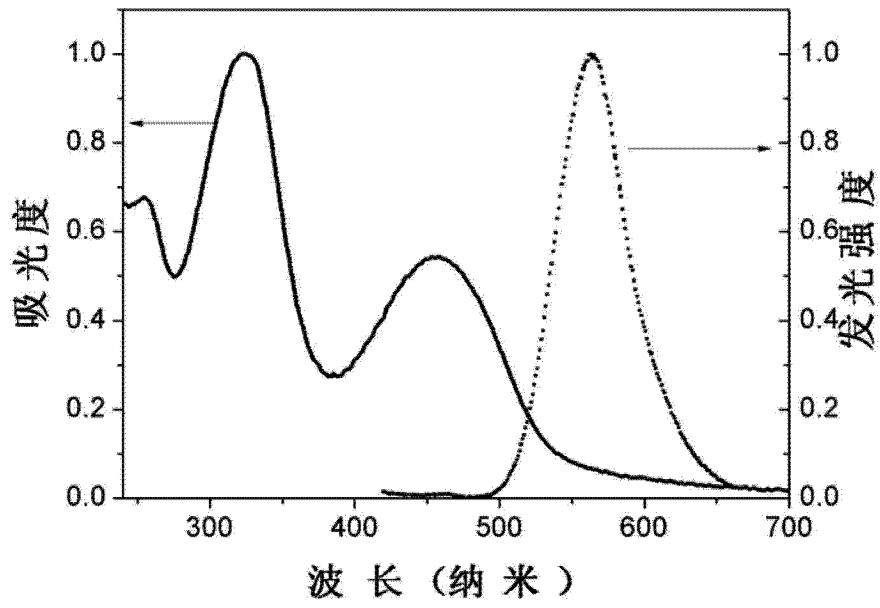


图 5

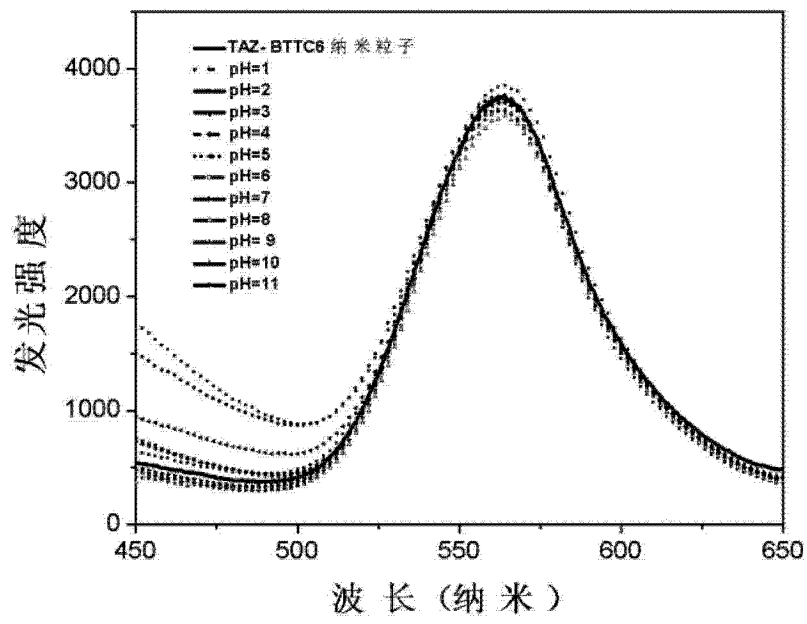


图 6

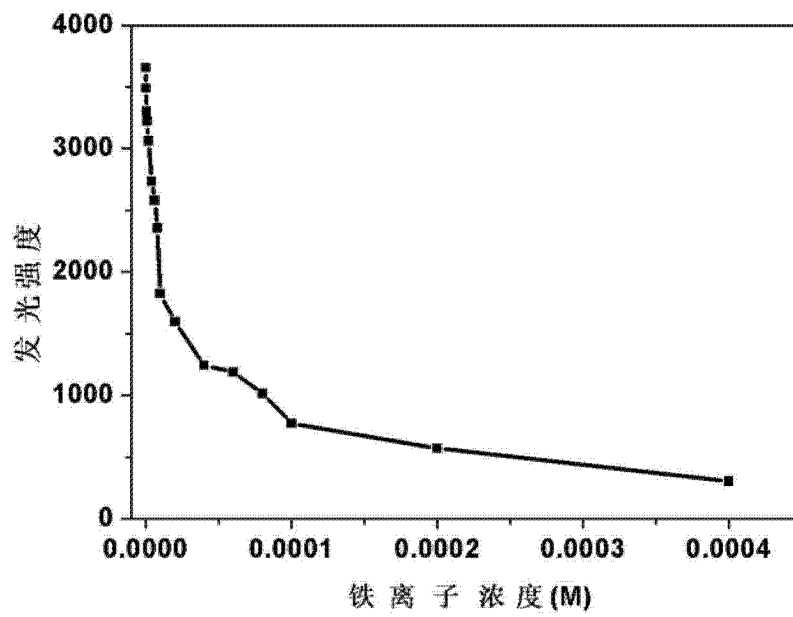


图 7