

文章编号: 1006-9941(2009)04-0404-04

降解性离子液体催化的 Mannich 反应

方 东^{1,2}, 曹少庭², 费正皓¹, 刘祖亮²

(1. 江苏省滩涂生物资源与环境保护重点实验室 盐城师范学院, 江苏 盐城 224002;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:设计并合成了含开链季铵阳离子的功能化离子液体 *N,N*-二甲基-*N*-十二烷基-*N*-磺酸丙基硫酸氢铵盐 ([DMDAPS]·[HSO₄]), 用¹H NMR、MS 和元素分析对其结构进行了表征。所制备的 [DMDAPS]·[HSO₄] 兼具 Brønsted 酸和相转移催化双重功能, 能够在水相中催化芳香醛、酮、芳香胺的三组分 Mannich 反应, 产率达到 80% ~ 91%。催化剂可以循环使用 9 次, 而催化活性无明显变化。生物降解性能实验表明, 催化剂 [DMDAPS]·[HSO₄] 可以生物降解。

关键词:有机化学; 功能化室温离子液体; 催化; Mannich 反应

中图分类号: TJ5; O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.007

1 引 言

Mannich 反应是合成含氮化合物的重要反应之一, 在炸药、农药、医药、染料、涂料等方面应用广泛。利用 Mannich 反应可以合成奥克托今 (HMX)、二硝基五甲基撑四胺 (DPT)、四硝基甘脲等炸药或炸药中间体^[1]。该反应一般是在 Lewis 酸、碱, Brønsted 酸、碱, 以及相转移催化剂等催化下进行醛、酮、胺的三组分缩合生成 Mannich 反应产物^[2-7]。此外有报道, 微波^[4]、超声波^[8] 可用来诱导 Mannich 反应。近年来, 离子液体作为一类新型的绿色催化剂/反应介质日益受到人们的重视, 同时, 离子液体在 Mannich 反应中也得以应用, 由咪唑、三苯基膦等阳离子构成的功能化离子液体或由 RuCl₂(PPh₃)₃/中性离子液体 [bmim]PF₆ 构成的催化体系催化 Mannich 反应已有报道^[9-12]。但是, 常用的烷基咪唑型离子液体不易生物降解, 而且由 [PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [CF₃COO]⁻, [CF₃SO₃]⁻ 或 [(CF₃SO₂)₂N]⁻ 等含氟阴离子组成的离子液体对环境存在潜在的危害^[13-14]。

文献 [15] 制备了系列新型功能化离子液体, 探索了其在有机合成反应中的应用^[16]。本研究设计并合成了含开链季铵阳离子的功能化离子液体 *N,N*-二甲基-*N*-十

二烷基-*N*-磺酸丙基硫酸氢铵盐 ([DMDAPS]·[HSO₄]), 利用¹H NMR、MS 和元素分析对其结构进行了表征。该离子液体具有 Brønsted 酸和相转移催化的双重功能, 能够在水相中催化芳香醛、酮、芳香胺的三组分 Mannich 反应, 且催化剂可以回收及重复利用。同时, 该催化剂可以生物降解, 环境友好。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

所用的试剂均为化学纯, 未经处理直接使用。活性污泥由南京城北污水处理厂提供。X-6 显微熔点仪 (北京泰克公司), 温度计未校正。¹H NMR 用 Bruker DRX 300 (300MHz) 核磁共振仪测定。MS 用 FINNIGAN TSQ QUANTUM ULTRA AM (Thermal, USA) 液-质联用仪测定。元素分析用 Perkin Elmer C 型元素分析仪。

2.2 离子液体的制备

用于催化剂的离子液体 [DMDAPS]·[HSO₄] 参照文献 [15] 的方法制备。100 mL 圆底烧瓶中加入 0.1 mol *N,N*-二甲基-十二胺和 50 mL 无水乙醇, 缓慢加入 0.1 mol 1,3-丙烷磺内酯, 在 55 ~ 60 °C 下搅拌反应 2 h, 抽滤得白色固体, 用少量无水乙醇洗涤后干燥。将等摩尔的浓硫酸缓慢滴加到白色固体中, 在 60 °C 下搅拌反应 4 h 后变为无色透明的液体, 分别用甲苯和乙醚洗涤除去未反应的原料, 真空干燥后备用。其光谱分析如下: ¹H NMR (D₂O) δ: 2.136 (t, 2H, *J* = 8.25 Hz, —CH₂—C—SO₃), 2.975 (t, 2H, *J* = 7.95 Hz, —CH₂—N), 2.772 (s, 6H, CH₃), 2.598 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz, —CH₂—SO₃), 1.829 ~ 1.873 (m, 2H,

收稿日期: 2009-01-19; 修回日期: 2009-03-28

基金项目:江苏省教育厅自然科学基金 (批准号: 07KJD530238), 江苏省滩涂生物资源与环境保护重点实验室科研基金 (批准号: JCLBE07020), 盐城师范学院高层次人才启动基金

作者简介:方东 (1968 -), 男, 研究员, 博士, 研究方向为绿色化学工艺, 含能材料设计与制备。e-mail: fangdong106@163.com

—CH₂—C—SO₃), 1.417 (m, 2H, —CH₂—C—N), 0.952 ~ 1.024 (m, 18H, —(CH₂)₉—), 0.526 (t, 3H, *J* = 6.6 Hz, —CH₃). MS (*m/z*): *c*-MS 432.18 (*M*⁺-1), 96.88 (100, HSO₄⁻). 元素分析 (%) C₁₇H₃₉NO₇S₂ 计算值 (实测值): C 47.09 (47.21), H 9.07 (9.06), N 3.23 (3.47)。该离子液体的 0.05 mol · L⁻¹ 水溶液的 pH 值为 4。

2.3 离子液体的生物降解性

该离子液体的生物降解性实验采用活性污泥法,对 [DMDAPS] · [HSO₄] 进行可生化降解性研究。生化反应条件: 室温环境条件, 污泥浓度为 2000 mg · L⁻¹, 气水比为 20 : 1, 曝气时间为 24 h。生化工段进水水质 COD 为 1200 mg · L⁻¹, pH 为 6.5。

2.4 离子液体催化 Mannich 反应

50 mL 圆底烧瓶中加入 1.0 mmol [DMDAPS] · [HSO₄], 用 20 mL 水溶解, 加入 10 mmol 芳香醛和 10 mmol 酮, 搅拌 5 min, 再加入 10 mmol 芳香胺, 室温下搅拌反应一定时间 (TLC 监测), 反应结束后放置过夜。抽滤得到白色固体, 无水乙醇重结晶得到白色晶体, 用重结晶得到的实际产量除以根据芳香醛用量计算得到的理论产量可得反应产率。滤液无需处理可以直接投料进行下一次反应。

3 结果与讨论

3.1 离子液体的生物降解性

活性污泥中的好氧微生物是凝聚、吸附、氧化分解废水中有机物的生力军, 其原理是生物降解。以活性污泥对含有催化剂 [DMDAPS] · [HSO₄] 样品的废水进行降解实验, 降解效果、废水的可生化性能结果见表 1。

在运行的过程中, 出水 COD 稳定在 120 ~ 135 mg · L⁻¹ 左右, COD 去除率为 85% ~ 90%。表明该废水容易进行生化反应, 催化剂 [DMDAPS] · [HSO₄] 可以生物降解。

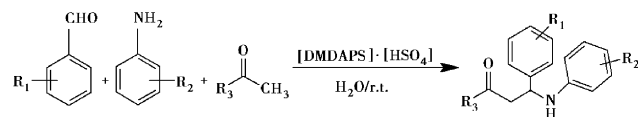
表 1 离子液体的生物降解性能

Table 1 Biodegradation of ionic liquid [DMDAPS] · [HSO₄]

No.	biodegradation time/d	COD removal rate/%
1	1	88.8
2	2	90
3	3	89.6
4	4	90

3.2 离子液体对 Mannich 反应的催化效果

离子液体 [DMDAPS] · [HSO₄] 催化 Mannich 反应见 Scheme 1。



Scheme 1

选取不同的芳香醛、酮和芳香胺为反应底物进行 Mannich 反应, 考察 [DMDAPS] · [HSO₄] 对该反应的催化性能, 结果见表 2。可以看出该催化剂对三组分 Mannich 反应具有良好的催化性能, 对于芳香醛, 无论芳环上是推电子取代基 (entry 7 ~ 9) 还是吸电子取代基 (entry 10 ~ 12), 反应都能顺利进行, 但相比之下吸电子取代基的产率稍高; 对于芳香胺, 芳环上推电子取代基或吸电子取代基对产率影响不大; 除了芳香酮外, 脂肪酮的 Mannich 反应也可顺利进行 (entry 4 ~ 6)。

表 2 离子液体催化醛、酮、胺三组分 Mannich 缩合反应实验结果

Table 2 Three-component condensation of aldehydes, ketones and anilines via Mannich reaction catalyzed by [DMDAPS] · [HSO₄]¹⁾

entry	R ₁	R ₂	R ₃	time/h	<i>T</i> _{m.p.} / °C	yield/% ²⁾
1	H	H	C ₆ H ₅	6	168 - 169	90
2	H	<i>p</i> -CH ₃	C ₆ H ₅	6	170 - 171	90
3	H	<i>p</i> -Cl	C ₆ H ₅	6	171 - 172	88
4	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	87 - 88	80
5	H	<i>p</i> -CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	97 - 98	82
6	H	<i>p</i> -Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	85 - 86	83
7	<i>p</i> -OCH ₃	H	C ₆ H ₅	6	150 - 151	85
8	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	C ₆ H ₅	6	160 - 161	87
9	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Cl	C ₆ H ₅	6	117 - 118	83
10	<i>p</i> -NO ₂	H	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	10	130 - 131	91
11	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	10	136 - 137	89
12	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	10	126 - 127	90

Note: 1) 10 mmol benzaldehyde, 10 mmol aniline and 10 mmol acetophenone, 1.0 mmol catalyst, room temperature; 2) isolated yield.

代表化合物 1,3-二苯基-3-苯基氨基-1-丙酮(见表 2. entry 1): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.47 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz), 4.01 (bs, 1H), 5.01 (t, 1H, $J = 6.0$ Hz), 6.58 (s, 2H), 6.68 (s, 1H), 7.09 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.44 (m, 4H), 7.56 (s, 1H), 7.90 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz)。

由于 Mannich 反应是个典型的酸、碱催化的有机反应,本文所制备的离子液体具有酸性,可以在水溶液中电离出质子,起到酸催化的作用,这与一般的酸催化的机理类似;此外,所用的离子液体结构中具有亲油和亲水基,能够起到相转移催化的作用,有利于水相有机反应的进行。因此,该离子液体对 Mannich 反应具有良好的催化活性。

3.3 离子液体的重复使用性能

无论从经济的角度还是从环境保护出发,催化材料的可再生利用性能都是考察催化材料的一项极为重要的指标,本研究考察了离子液体催化剂的循环使用性能。在循环使用实验中仍以苯甲醛、苯乙酮和苯胺三组分反应作为探针反应,反应结束后将分离出来的含有离子液体 $[\text{DMDAPS}] \cdot [\text{HSO}_4]$ 的水溶液不经处理直接投料进行下一批次的反应,结果如图 1 所示。由图 1 可见,离子液体经过 9 次循环使用,其催化活性无明显变化。

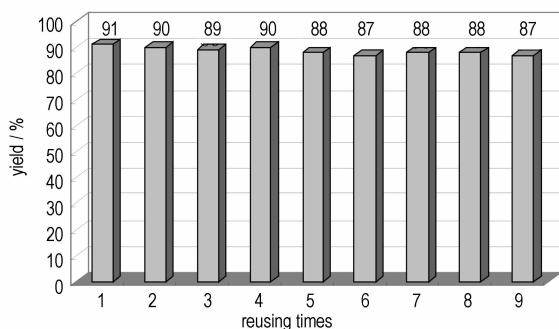


图 1 催化剂的循环使用性能

Fig. 1 Reusing of the catalyst

4 结论

设计并合成的新型离子液体 $[\text{DMDAPS}] \cdot [\text{HSO}_4]$, 能够在水相中催化芳香醛、酮、芳香胺的三组分 Mannich 反应,产率达 80% 以上,后处理简便,催化剂至少可以循环使用 9 次而活性未见明显降低,催化剂具有良好的生物降解性, COD 去除率为 85% ~ 90%, 该工艺符合绿色化学的要求,具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000: 132 - 137.
- [2] Loh T P, Wei L L. Novel one-pot Mannich-type reaction in water: Indium trichloride-catalyzed condensation of aldehydes, amines and silyl enol ether for the synthesis of β -amino ketones and esters[J]. *Tetrahedron Letters*, 1998, 39(2): 323 - 326.
- [3] 邹君华, 易林. 2-(α -氨基) 苄基环己酮的合成新法[J]. 西南师范大学学报, 1991, 16(2): 199 - 204.
ZOU Jun-hua, YI Lin. A new method for the synthesis of 2-(α -aryl-amino) benzyl cyclohexanone [J]. *Journal of Southwest Teachers University*, 1991, 16(2): 199 - 204.
- [4] George W K, Zhou L L, Wang L, et al. A microwave-enhanced, solventless Mannich condensation of terminal alkynes and secondary amines with para-formaldehyde on cuprous iodide doped alumina[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 857 - 867.
- [5] Yang Y Y, Shou W G, Wang Y G. Synthesis of β -amino carbonyl compounds via a Zn(OTf)₂-catalyzed cascade reaction of anilines with aromatic aldehydes and carbonyl compounds[J]. *Tetrahedron*, 2006, 69: 10079 - 10086.
- [6] Takashi O, Minoru K, Junichi F, Keiji M. Catalytic asymmetric synthesis of a nitrogen analogue of dialkyl tartrate by direct Mannich reaction under phase-transfer condition[J]. *Org Lett*, 2004, 6(14): 2397 - 2399.
- [7] Satoshi K, Takayuki K, Yukihiko H. Reductive Mannich-type reaction using the composite reagents of phosphine and Lewis acid[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47: 1973 - 1975.
- [8] 胡德禹, 宋宝安, 张国平, 等. 超声辐射下 O, O'-二正丁基- α -(4-三氟甲基苯胺基)-2-氟苯基磷酸酯合成与晶体结构[J]. 有机化学, 2005, 25(7): 854 - 858.
HU De-yu, SONG Bao-an, ZHANG Guo-ping, et al. Synthesis and crystal structure of O, O'-di-n-butyl- α -(4-trifluoro-methylphenylamino)-2-fluorophenyl phosphonate under ultrasonic irradiation [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25(7): 854 - 858.
- [9] 巩凯, 方东, 施群荣, 等. 碱性功能化离子液体催化 Mannich 反应研究[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 121 - 124.
GONG Kai, FANG Dong, SHI Qun-rong, et al. Green nitration of toluene in ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 121 - 124.
- [10] Li J, Peng Y, Song G. Mannich reaction catalyzed by carboxyl-functionalized ionic liquid in aqueous media [J]. *Catalysis Lett*, 2005, 102: 159 - 162.
- [11] Yang X F, Wang M, Varma R S, et al. Aldol-and Mannich-type reactions via in situ Olefin migration in ionic liquid [J]. *Org Lett*, 2003, 5(5): 657 - 660.
- [12] LIU B Y, ZHAO D S, XU D Q, et al. Amide ionic liquids (AILs)/L-proline synergistic catalyzed asymmetric Mannich reactions [J]. *Chem Res Chinese U*, 2007, 23(2): 163 - 168.
- [13] Garcia M T, Gathergood N, Scammells P J. Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology [J]. *Green Chem*, 2005, 1: 9 - 14.
- [14] Wasserscheid P, Hal R, Bösmann A. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate-an even greener ionic liquid [J]. *Green*

