

文章编号: 1006-9941(2010)06-0630-05

离子液体中 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的绿色合成

余秦伟, 杨建明, 薛云娜, 李亚妮, 吕 剑

(西安近代化学研究所)

摘 要: 为了实现 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的绿色合成,制备了咪唑型、吡啶型和三乙胺型多种离子液体,将其应用于有机腈和三聚甲醛的反应,合成了乙酰基-、丙酰基-、丁酰基-和苯甲酰基-1,3,5-三取代六氢均三嗪化合物并进行了表征,优化了工艺条件。结果表明,磺酸功能化 Bronsted 酸性离子液体活性最高,在最优条件下,1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物收率均大于 80%,选择性大于 98%。磺酸功能化离子液体能有效提高有机腈和三聚甲醛的反应速率,反应在 1 h 内进行完全,并且重复使用三次活性基本不变。

关键词: 有机化学; 离子液体; 六氢均三嗪; 绿色合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.005

1 引 言

新型高能量密度炸药的研制开发主要是对其非爆炸性母体环的合成研究,未来高能量密度化合物合成的首要问题,是要合成它的非爆炸性母体^[1]。1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物是黑索今合成的重要母体,在火炸药领域中具有重要应用前景。三嗪类化合物还是重要的精细化工中间体,广泛应用于除草剂^[2-4]、阻燃剂^[5]和有机光电功能材料^[6-7]等的合成。以有机腈类物质和三聚甲醛为原料合成 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物路线原子利用率 100%,但合成过程中使用无机酸和大量氯代烃溶剂,对环境造成巨大压力^[8]。因此,实现 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物高效、清洁的绿色合成是亟待解决的重要课题。

室温离子液体具有可设计的物理性质和独特的催化活性,不但是传统有机溶剂的理想替代品^[9-11],也是高效、清洁的催化剂^[12-16],是一种极具潜力的绿色催化反应体系,广泛应用于多种有机反应^[17-19]。Laali^[20]首次将离子液体用于含能芳香化合物的合成,取得了较好的结果。为了探索黑索今合成重要中间体 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物绿色合成方法,本研究制

备了多种室温离子液体作为催化剂和反应溶剂用于 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的合成,其中阴离子为硫酸氢根的磺酸型功能化离子液体用于该类化合物的合成效果最好,达到了绿色合成的目的。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 丁腈,苯甲腈,成都市科龙化工试剂厂,化学纯; 三聚甲醛,天津 Alfa Aesar,纯度 98%; 1-甲基咪唑,吡啶,氯代正丁烷,成都市科龙化工试剂厂,分析纯,重新蒸馏后使用; 三乙胺,天津科密欧化学试剂有限公司,分析纯,重新蒸馏后使用; 丁烷磺酸内酯,成都市科龙化工试剂厂,分析纯。其他为常规分析纯试剂,未经过处理直接使用。

仪器: 美国惠普公司 HP5989B 型有机质谱仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪; PE-2400 元素分析仪; 美国 Varian 公司 500 MHz INOVA 核磁共振波谱仪。

2.2 实验

2.2.1 离子液体的制备

参照文献[12, 21-22]方法制备了咪唑型、吡啶型及三乙胺型离子液体,并采用¹H NMR 进行表征。

[HSO₃-BMIM]HSO₄(3-methyl-1-(4-sulfo-butyl)imidazolium-HSO₄⁻): ¹H NMR(DMSO, 500 MHz), δ: 1.51~1.57(m, 2H), 1.85~1.91(m, 2H), 2.48(t, 2H, J=7.5 Hz), 3.85(s, 3H), 4.18(t, 2H, J=7.0 Hz), 7.71

收稿日期: 2009-02-08; 修回日期: 2010-04-05

作者简介: 余秦伟(1985-),男,主要从事催化合成研究。

e-mail: qinweiyu204@163.com

通讯联系人: 吕剑(1963-),男,研究员,主要从事催化合成研究。

e-mail: lujian@263.com

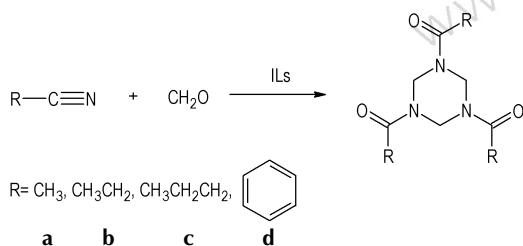
(t,1H,J=1.5 Hz),7.77(t,1H,J=1.5 Hz),9.13(s,1H)。

[HSO₃⁻-BPY]HSO₄(1-(4-sulfo-butyl)-pyridinium-HSO₄⁻):¹H NMR(DMSO,500 MHz), δ : 1.55~1.61(m,2H),1.99~2.05(m,2H),2.52(t,2H,J=7.5 Hz),4.64(t,2H,J=7.5 Hz),8.17(t,2H,J=7.0 Hz),8.61(t,1H,J=8.0 Hz),9.11(d,2H,J=6.0 Hz)。

其他离子液体表征结果与文献[12,21-22]值一致。

2.2.2 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的合成

采用有机腈和三聚甲醛为原料,在适量的离子液体中无溶剂条件下合成1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物,反应方程式见Scheme 1。



典型1,3,5-三取代六氢均三嗪化合物合成操作如下。单口瓶中加入三聚甲醛,4-5倍摩尔量有机腈,适量离子液体,60~80℃搅拌,反应0.5~4h,经过滤,重结晶,干燥得白色固体即为目标化合物1,3,5-三取代六氢均三嗪。采用高效液相色谱仪对粗产品进样纯度分析,以产物选择性和收率作为考察催化剂活性的指标。离子液体用二氯甲烷洗涤后减压蒸馏,除去水分和挥发性杂质后重复使用。

2.2.3 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的表征结果

所得产物采用¹H NMR、IR、MS和有机元素分析进行表征,数据如下:

1,3,5-三乙酰基六氢均三嗪(**a**): m. p. 70.3~71.8℃。¹H NMR(DMSO,500 MHz), δ :2.12(s,9H,CH₃),5.22(s,6H,N—CH₂—N)。IR(KBr), ν (cm⁻¹):2970,1635。MS(*m/z*):213(M⁺),154(39),129(31),100(40),87(38),43(100)。Anal calcd for C₉H₁₅O₃N₃: C 50.70, H 7.042, O 22.54, N 19.72; found: C 50.61, H 7.031, O 22.61, N 19.61。

1,3,5-三丙酰基六氢均三嗪(**b**): m. p. 173.1~173.8℃。¹H NMR(DMSO,500 MHz), δ :0.96~0.99(t,9H,CH₃),2.45~2.51(q,6H,CH₂),5.23(s,6H,N—CH₂—N)。IR(KBr), ν (cm⁻¹):2980,2943,2881,1464,1369,1650。MS(*m/z*):255(M⁺),157(30),114(50),101(60),57(100),42(30)。Anal

calcd for C₁₂H₂₁O₃N₃: C 56.47, H 8.235, O 18.82, N 16.47; found: C 56.51, H 8.231, O 18.90, N 16.41。

1,3,5-三丁酰基六氢均三嗪(**c**): m. p. 69.2~71.2℃。¹H NMR(DMSO,500 MHz), δ :0.94~0.97(t,3H,CH₃),1.61~1.69(q,2H,CH₂),2.49~2.52(t,2H,CH₂),5.28(s,6H,N—CH₂—N)。IR(KBr), ν (cm⁻¹):2960,2934,2873,1466,1649。MS(*m/z*):297(M⁺),185(53),128(50),115(94),71(71),43(100)。Anal calcd for C₁₅H₂₇O₃N₃: C 60.61, H 9.091, O 16.16, N 14.14; found: C 60.54, H 9.085, O 16.21, N 14.09。

1,3,5-三苯甲酰基六氢均三嗪(**d**): m. p. 220.3~223.0℃。¹H NMR(DMSO,500 MHz), δ :5.33(s,6H,N—CH₂—N),7.36~7.42(m,15H,苯环)。IR(KBr), ν (cm⁻¹):3034,3058,1670,1649,1601,721,697。MS(*m/z*):398(M⁺-1),253(13),147(12),105(100),77(31)。Anal calcd for C₂₄H₂₁O₃N₃: C 72.18, H 5.263, O 12.03, N 10.53; found: C 71.95, H 5.270, O 12.10, N 10.45。

3 结果与讨论

3.1 不同离子液体对反应的影响

将制备的咪唑型、吡啶型和三乙胺型离子液体分别用于1,3,5-三丙酰基六氢均三嗪和1,3,5-三苯甲酰基六氢均三嗪化合物的合成,结果见表1。

从表1可以看出,在有机腈类物质和三聚甲醛反应中,[BMIM]BF₄等阴阳离子都不含氢质子的离子液体几乎没有催化作用,当离子液体与三聚甲醛摩尔比为0.5时,无目标产物生成;阴离子为硫酸氢根的[BMIM]HSO₄离子液体作为催化剂和反应溶剂,催化活性较低,1,3,5-三丙酰基六氢均三嗪收率仅为25.9%,但选择性为99.2%;从表中5~10数据可以看出,磺酸功能化阳离子的硫酸氢根离子液体不但对烷基有机腈物质和三聚甲醛的反应有高的催化活性,而且对芳香有机腈也有很好的催化作用,目的产物收率都在80%以上,选择性高于98%。

从上述结果可以看出,酸强度对催化活性有重要影响,说明该反应过程为质子酸催化过程。离子液体的酸性主要由阴离子决定,阳离子结构对离子液体的酸性也有重要影响^[23]。含有磺酸功能化基团离子液体的酸性比不含磺酸功能化基团离子液体的酸性强,阴离子相同的离子液体磺酸功能化基团越多酸性越强^[24]。

[BMIM]BF₄ 和 [BMIM]pTSA 离子液体中阴离子没有 Bronsted 酸性或者酸性很弱, 阳离子中也不含磺酸功能基团, 所以其整体酸性很弱, 对于有机腈和三聚甲醛反应没有催化活性。[HSO₃-BMIM]pTSA 离子液体含有丁基磺酸功能基团和对甲苯磺酸阴离子, 但其酸性也很弱, 主要是由于对甲苯磺酸根离子磺酸基团氧原子和阳离子上磺酸基团氢原子之间距离远小于普通氧氢原子之间的距离, 形成了强烈的氢键所致^[25-27]。[BMIM]HSO₄ 离子液体含有 HSO₄⁻ 酸性相对较强, 对该反应有一定的催化作用, 但活性较低。[HSO₃-BMIM]HSO₄、[HSO₃-BPY]HSO₄ 和 [HSO₃-BTEA]HSO₄ 离子液体不但含有硫酸氢根阴离子, 并且阳离子都含有一个磺酸功能基团, 因此酸性都很强, H₀ (Hammett 法) 都在 -2.0 以下^[27], 对于有机腈和三聚甲醛的反应催化活性很高, 目的产物收率高。因此, 强酸性的磺酸功能化离子液体是 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物绿色合成的良好反应介质和催化体系。

表 1 不同离子液体对产物收率的影响

Table 1 Effects of various ILs on yields of the products at 80 °C

product	Ionic liquids ¹⁾	$n_{ILs} : n_{1,3,5\text{-trioxane}}$ ²⁾	selectivity /%	yield /%
1	[BMIM] BF ₄	1: 2	-	~0 ³⁾
2	[BMIM] pTSA	1: 2	-	~0 ³⁾
3	[HSO ₃ -BMIM] pTSA	1: 2	-	~0 ³⁾
4	[BMIM] HSO ₄	1: 2	99.2	25.9 ³⁾
5	[HSO ₃ -BMIM] HSO ₄	1: 10	99.1	81.6 ⁴⁾
6	[HSO ₃ -BPY] HSO ₄	1: 10	99.1	87.1 ⁴⁾
7	[HSO ₃ -BTEA] HSO ₄	1: 20	98.9	87.0 ⁴⁾
8	[HSO ₃ -BMIM] HSO ₄	1: 10	99.8	92.3 ⁴⁾
9	[HSO ₃ -BPY] HSO ₄	1: 20	98.8	87.9 ⁴⁾
10	[HSO ₃ -BTEA] HSO ₄	1: 20	99.4	87.3 ⁴⁾

Note: 1) [BMIM] BF₄ = 1-butyl-3-methylimidazolidine-BF₄⁻, [BMIM] pTSA (= 1-butyl-3-methylimidazolidine-p-toluenesulfonic acid), [HSO₃-BMIM] pTSA = 3-methyl-1-(4-sulfo-butyl) imidazolium-p-toluenesulfonic acid, [BMIM] HSO₄ = 1-butyl-3-methylimidazolidine-HSO₄⁻, [HSO₃-BMIM] HSO₄ = 3-methyl-1-(4-sulfo-butyl) imidazolium-HSO₄⁻, [HSO₃-BPY] HSO₄ = 1-(4-sulfo-butyl)-pyridinium-HSO₄⁻, [HSO₃-BTEA] HSO₄ = Triethyl-(4-sulfo-butyl)-ammonium-HSO₄⁻; 2) it is molar ratio of ionic liquids and 1,3,5-trioxane; 3) reaction time is 4 h; 4) reaction time is 1 h.

3.2 离子液体用量对反应的影响

以丙腈和三聚甲醛反应合成 1,3,5-三丙酰基六氢均三嗪为例, 在反应温度 80 °C, 反应时间 45 min 条件下研究了离子液体的用量对反应的影响, 结果如图 1 所示。

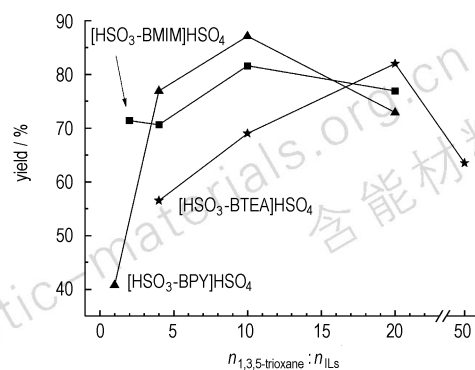


图 1 离子液体用量对产物收率的影响

Fig. 1 Effects of the quantities of ILs on yields of 1,3,5-tri-propionyl Perhydro-s-triazines

从图 1 可以看出, 离子液体用量对反应有较大影响, 三种离子液体的影响呈现出先升后降的趋势。离子液体用量较大时, 如离子液体与三聚甲醛摩尔比分别为 0.5, 1, 0.25 时, 目的产物收率较低, 其中吡啶磺酸功能化离子液体作用时收率最低为 40.8%; 随着离子液体用量减小目的产物收率升高, 并分别在 1: 10, 1: 10, 1: 20 达到最大值; 当离子液体用量减小到一定程度时, 目的产物收率又下降。在反应温度 80 °C 条件下, 三种离子液体粘度都大幅度降低^[23], 能充分溶解反应物, 使反应体系成为均相, 迅速生成目的产物, 包覆了部分反应物使反应难以完全进行; 同时瞬间放出的大量热使部分反应物逸出反应体系, 甚至在离子液体用量较大时反应物溅出反应体系, 也导致目的产物收率降低。如 [HSO₃-BTEA] HSO₄ 离子液体作用下当摩尔用量大于 1: 4 时发生喷料, 反应无法顺利进行。当离子液体与三聚甲醛摩尔比为 1: 10 (或 1: 20) 时, 目的产物收率最高。当离子液体用量再减少时, 离子液体催化作用减弱, 目的产物收率下降。

3.3 温度对反应的影响

以苯甲腈和三聚甲醛反应合成 1,3,5-三苯甲酰基六氢均三嗪为例, 在反应时间 35 min 条件下研究了温度对反应的影响, 结果如表 2 所示。

从表 2 结果可以看出, 离子液体作用下有机腈类物质和三聚甲醛反应需要在一定的温度下才能进行, 不同的离子液体需要的最低反应温度也不相同 (如表中 1, 2, 6, 11 所示); 在一定温度范围内, 目的产物的收率随着反应温度的升高而增高, 超过 80 °C (或 60 °C) 后目的产物收率下降 (表中 4, 9, 13)。这是由反应的热力学和动力学所决定。当温度较低时, 反应

物没有足够的能量发生有效碰撞,反应不能发生,只有温度升高到一定程度,体系的热量足以达到需要的活化能反应才能发生;当温度逐步升高时,三聚甲醛和有机腈类物质在离子液体的作用下充分反应,目的产物收率增高并在一定温度下达到峰值;当反应温度超过一定范围后,反应物过度活化产生副反应,是动力学的竞争过程,目的产物收率下降。

表 2 温度对产物收率的影响

Table 2 Effects of temperatures on yields of 1,3,5-tri-benzoyl Perhydro-s-triazines

ILs	$n_{\text{ILs}}: n_{1,3,5\text{-trioxane}}$	temperature / $^{\circ}\text{C}$	yield /%
1	[HSO ₃ -BMIM]HSO ₄ 1: 10	40	-
2		50	-
3		60	86.7
4		80	91.9
5		100	72.2
6	[HSO ₃ -BPY]HSO ₄ 1: 20	40	-
7		50	81.7
8		60	87.1
9		80	83.2
10		100	79.7
11	[HSO ₃ -BTEA]HSO ₄ 1: 20	40	-
12		50	82.2
13		60	86.7
14		80	73.2

Note: - represents no reaction.

3.4 反应时间对产物收率的影响

以苯甲腈和三聚甲醛反应合成 1,3,5-三苯甲酰基六氢均三嗪为例,在离子液体与苯甲腈摩尔比为 1: 10,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下研究了反应时间对目的产物收率的影响,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,离子液体作用下,在较短时间内,有机腈类物质和三聚甲醛不能发生反应;当反应时间延长后,目的产物收率逐步升高达到最高之后保持平稳,不再增加。

3.5 离子液体的回收利用

以丙腈和三聚甲醛反应生成 1,3,5-三丙酰基六氢均三嗪为例,以 [HSO₃-BTEA]HSO₄ 离子液体为反应溶剂和催化剂研究了离子液体的重复使用性能,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,离子液体可经洗涤、减压蒸馏后回收,循环使用 3 次活性没有明显下降,是一种高效、可循环利用的清洁催化反应体系。

3.6 离子液体中合成方法与传统方法比较

离子液体中 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的合成在无溶剂条件下进行,不需要加入其它催化剂,不使用氯代烃等溶剂,能有效克服传统合成方法给环

境带来的压力,实现绿色合成。有机腈类物质和三聚甲醛的反应是亲核反应历程^[28],强极性的酸性离子液体能有效诱导反应物发生极化作用,使反应活性增强。同时,该反应在无溶剂反应体系中进行,反应物浓度大,分子有效碰撞几率大幅度提升,有效加快了反应速率,使反应在 1 h 内进行完全。

表 3 时间对产物收率的影响

Table 3 Effects of reaction times on the yields of 1,3,5-tri-benzoyl Perhydro-s-triazines

ILs	reaction time/min	yield/%
1	[HSO ₃ -BMIM]HSO ₄ 10	-
2	20	70.7
3	35	91.9
4	60	92.3
5	240	91.9
6	[HSO ₃ -BPY]HSO ₄ 10	-
7	20	-
8	35	87.1
9	60	87.9
10	240	86.2
11	[HSO ₃ -BTEA]HSO ₄ 10	-
12	20	70.2
13	35	86.7
14	60	87.3
15	240	86.7

表 4 离子液体循环使用结果

Table 4 Recycle of [HSO₃-BTEA]HSO₄

recycle times	yield of products/%
1	87.0
2	87.1
3	86.8

4 结论

研究了多种离子液体作为催化剂和反应溶剂用于有机腈类物质和三聚甲醛的反应,制备了系列 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物。结果表明,离子液体的酸性是其催化性能的决定因素。其中含有磺酸功能化基团的咪唑、吡啶、三乙胺阳离子的硫酸氢根离子液体活性最高,大幅度提高了反应速率,使反应在 1 h 内进行完全,循环使用 3 次活性保持不变,为实现 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的绿色合成提供了一种新方法。

参考文献:

[1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司编辑出版,2001.

- [2] Menicagl R, Samaritani S, Signore G. In vitro cytotoxic activities of 2-alkyl-4, 6-di-heteroalkyl -1, 3, 5-triazines: new molecules in anticancer research[J]. *J Med Chem*, 2004, 47(19): 4649–4652.
- [3] Nishik K, Ishiuchi O H, Morimune K. Molecular and immunological characteristics of monoclonal and recombinant antibodies selective for the triazine herbicide simetryn and application to environmental analysis[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(13): 5096–5104.
- [4] Kuo G H, DeAngelis A, Emanuel S. Synthesis and identification of [1, 3, 5] triazine-pyridine biheteroaryl as a novel series of potent cyclin dependent kinase inhibitors [J]. *J Med Chem*, 2005, 48(14): 4535–4546.
- [5] Camino G, Costa L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers-A review [J]. *Polymer degradation and stability*, 1988, 20(3-4): 271–294.
- [6] Chi-Han Lee, Takakazu Yamamoto. Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2, 4, 6-triphenyl-1, 3, 5-triazine unit[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(24): 3993–3996.
- [7] John M Lupton, Leon R Hemingway, Ifor D W Samuel, et al. Electroluminescence from a new distyrylbenzene based triazine dendrimer[J]. *J Mater Chem*, 2000, (10): 867–871.
- [8] William D E, Henry A R, Willam N. Solvent effects in the conversion of nitriles to perhydro-s- triazines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(21): 5524–5525.
- [9] Thomazeau C, Olivier-Bourbigou H, Magna L, et al. Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(18): 5264–5265.
- [10] Greaves T L, Weerawardena A, Fong C, et al. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physico-chemical Properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(45): 22479–22487.
- [11] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: properties and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 108(1): 206–237.
- [12] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 5962–5963.
- [13] Wilkes J S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 214(1): 11–17.
- [14] Mehnert C P. Supported ionic liquid catalysis[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(1): 50–56.
- [15] FANG Dong, LUO Jun, ZHOU Xinli, et al. One-pot green procedure for Biginelli reaction catalyzed by novel task-specific room-temperature ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 274(1-2): 208–211.
- [16] Parvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2615–2665.
- [17] Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(7): 2238–2264.
- [18] Martins M A P, Frizzo C P, Moreira D N, et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(6): 2015–2050.
- [19] Morris R E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials[J]. *Chemical Communications*, 2009, (21): 2990–2998.
- [20] Laali K K, Gettewert V J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2000, 66(1): 35–40.
- [21] Gui Jian-zhou, Cong Xiao-hui, Liu Dan, et al. Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for etherification[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(9): 473–477.
- [22] Li D, Shi F, Peng J, et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(10): 3582–3585.
- [23] Shiro Seki, Takeshi Kobayashi, Yo Kobayashi, et al. Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids[J]. *J Mol Liq*, 2009, in press.
- [24] Dan-Qian Xu, Jian Wu, Shu-Ping Luo, et al. Fischer indole synthesis catalyzed by novel SO₃H-functionalized ionic liquids in water[J]. *Green Chem*, 2009, (11): 1239–1246.
- [25] John M Slattery, Corinne Dagueuet, Paul J. Dyson, et al. How to predict the physical properties of ionic liquids: avolume-based approach. *Angew*[J]. *Chem Int Ed*, 2007, (46): 5384–5388.
- [26] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis*[M]. Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2002.
- [27] XING Hua-bin, WANG Tao, ZHOU Zhen-huan, et al. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations; acidities and their acidity-catalytic activity relationships [J]. *J Mol Catal A: Chem.*, 2007, 264: 53–59.
- [28] Louis B Conte, Walter T Reichle. Solution synthesis of 1, 3, 5-triacrylylhexahydro-s-triazine; US 4413123[P]. 1982.

Green Synthesis of 1,3,5-tri-substituted Perhydro-s-triazines in Ionic Liquids

YU Qin-wei, YANG Jian-ming, XUE Yun-na, LI Ya-ni, Lü Jian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The green synthesis of three 1,3,5-substituted (acetyl, propionyl and butanoyl) hexahydro-s-triazines was performed in various ionic liquids (ILs). The effects of the type and addition of IL, reaction temperature and time were investigated and discussed. The IL's activity and selectivity depend on their acidity. The ideal ILs are sulfuric acid functional ones which could give a yield of target compounds up to 80% at 1 h reaction time. These kinds of ILs have selectivity of higher than 98%, and could be reused for three times without reducing activity. The characterizations of prepared ILs and triazine derivatives have been done with FTIR, ¹HNMR, MS and elemental analysis.

Key words: organic chemistry; ionic liquids; perhydro-s-triazines; green synthesis

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.005