

## 双功能离子液催化的 Knoevenagel 反应

汪文杰

(江阴市产品质量监督检验所,江苏 江阴 214431)

**摘要:**以 L-脯氨酸和氢溴酸为原料,合成了 L-脯氨酸离子液体,并将其固载于 CuI 之上,制成了双功能脯氨酸离子液,对 Knoevenagel 反应中催化剂的用量,反应时间,反应温度,反应溶剂等作了初步考察和优化,并得出比较适合的反应条件。这种双功能离子液具有可回收的优点,且催化剂比较稳定,可回收重复使用。

**关键词:**L-脯氨酸;双功能离子液体;Knoevenagel 缩合

**中图分类号:**O621.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2011)03-0045-03

化学工业在推动人类社会飞速发展的同时,也成为环境污染的主要来源。近年来,绿色化学引起科学界越来越多的关注,对化学反应催化剂和溶剂的优化成为绿色化学中最为重要的一环。绿色化学的兴起直接促进了离子液体研究热潮的出现,离子液体<sup>[1]</sup>(ionic liquid)作为一种新的化学反应溶剂,被誉为 21 世纪清洁绿色工业中最理想的反应介质之一,由于其具有根本不同于分子溶剂的特性,在化学反应中呈现出独特的优点,在提高反应速率和选择性<sup>[2-4]</sup>以及优化催化剂的循环利用等方面具有明显的优势,已经被广泛地用来取代传统分子溶剂而成为新的反应介质。近年来,离子液体又在催化领域显示出巨大的潜力,以离子液体催化剂替代其他有机催化剂的一些反应,具有反应产率高、易于分离且循环使用多次而催化活性依然很好的特性<sup>[5-7]</sup>。因此,离子液体作为一种新型的反应媒介和催化剂,越来越受到人们的重视。

Knoevenagel 缩合反应是醛、酮等羰基化合物和活性亚甲基反应脱去一分子水生成取代亲电烯烃的反应,是有机合成中形成碳碳双键的重要方法。长期以来受到人们的高度重视和广泛的应用,已成为有机化学中的经典反应。Knoevenagel 缩合反应通常需要在催化剂作用下才能完成,各类胺及铵盐如醋酸铵,哌啶醋酸铵,乙二胺二乙酸盐(EDDA),脯氨酸等,其他有机碱如吡啶、哌啶

或者两者同时使用都是常用的催化<sup>[8]</sup>。各类催化剂作用下的微波辐射、红外照射、超声波辐射和相转移催化技术等,在 Knoevenagel 反应中也得到了很多的应用。本论文采用新型的双功能离子液催化剂催化 Knoevenagel 反应取得较好的效果。

### 1 实验部分

#### 1.1 双功能脯氨酸离子液的合成

称取等摩尔的 L-脯氨酸 1.15 g(0.01 mol)和 40% 氢溴酸 2 g(0.01 mol),室温搅拌下向 L-脯氨酸中缓慢滴加 40% 氢溴酸,30 min 滴完,继续搅拌反应 2 h,减压蒸去水和氢溴酸得到淡黄色液体,再将其置于真空干燥箱,真空加热(80 °C)1~2 h,即可得产物 L-脯氨酸氢溴酸离子液体,用 FT-IR 鉴定物质的结构。干燥后脯氨酸离子液与 CuI 以不同比例混合均匀,呈土黄色粘稠液,再真空 80 °C 加热干燥 1.5~2 h,得到分散均匀的不同摩尔比的双功能脯氨酸离子液。脯氨酸离子液合成的反应式见图 1。

#### 1.2 催化 Knoevenagel 缩合反应

在反应管中加入 0.48 g(1.5 mmol)丙二腈、0.66 g(1 mmol)对氰基苯甲醛、3 mL 异丙醇和 5% 催化剂,在室温下搅拌反应,通过用薄层色谱点样进行检测,1.5 h 左右反应体系完全固化。用蒸馏水溶解催化剂,减压抽滤,用蒸馏水洗涤,重复多次后,将产物在 80 °C 烘干,计算产率并测

收稿日期:2011-08-10

作者简介:汪文杰(1983-),男,南京工业大学硕士,主要研究方向为食品及化工产品的安全检测。

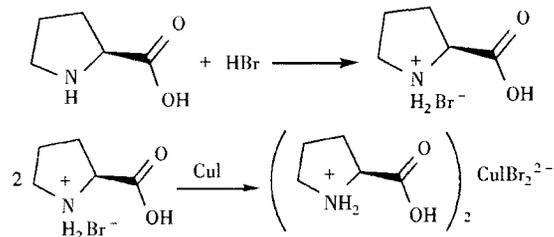


图 1 脯氨酸离子液体的合成

Fig. 1 Synthesis of proline ionic liquid

定熔点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应溶剂对催化性能的影响

在不同溶剂(3 mL)的环境中,取摩尔比为 2:1 的双功能脯氨酸离子液催化丙二腈与对氰基苯甲醛(1.2:1)的反应(图 2),在室温下搅拌反应,隔 15 min 用薄层色谱点样进行检测,2~3 h 左右反应体系完全固化,反应完成。用蒸馏水洗涤溶解催化剂,减压抽滤,重复多次后,得到纯净的产物,将产物在 80 °C 烘干,计算产率并测定熔点,结果见表 1。

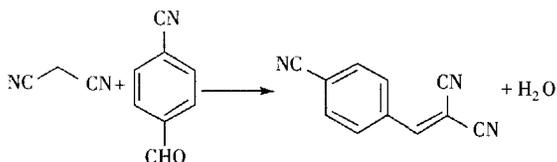


图 2 无催化剂下丙二腈与对氰基苯甲醛的反应

Fig. 2 Reaction of propanedinitrile and 4-cyanobenzaldehyde without catalyst

表 1 不同溶剂中的 Knoevenagel 反应

Table 1 Knoevenagel reaction in different solvents

溶剂	反应时间/h	产物熔程/°C	理论熔程/°C	产率/%
DMF	3	156.5 ~ 157.0		74.4
DMSO	3	157.0 ~ 158.0		88.3
正己烷	3	157.0 ~ 157.5		83.8
丙酮	3	156.0 ~ 157.0	156.0 ~ 158.0 <sup>[9]</sup>	61.8
氯仿	3	157.0 ~ 157.5		11.7
乙醇	2	157.0 ~ 158.0		77.5
异丙醇	2	156.0 ~ 158.0		97.1

结果表明:在相同条件下的同一反应体系中,以异丙醇作溶剂,反应时间较其他溶剂短,而且产率也很高,因此确定异丙醇是最佳的反应溶剂。

### 2.2 离子液体与 CuI 混合比例对催化性能的影响

以丙二腈与对氰基苯甲醛(1.2:1)为反应,

催化剂量为 5%,用异丙醇做溶剂,通过选择不同摩尔比的催化剂,考察其催化性能,结果见表 2。从表中可知,反应相同时间后,摩尔比为 1:2 的催化剂产率最高,因此最佳催化剂的摩尔比 1:2。

表 2 不同摩尔比催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic efficiency with different ratio

催化剂	反应时间/h	产物熔程/°C	理论熔程/°C	产率/%
1:1	1	157.0 ~ 158.0		95.4
1:2	1	157.0 ~ 157.5	156.0 ~ 158.0	100.0
2:1	1	156.0 ~ 157.0		94.5

### 2.3 双功能离子液体对不同底物的催化性能

将丙二腈、氰乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯分别与不同醛进行正交实验,取最佳溶剂异丙醇(3 mL),最佳催化剂摩尔比(1:2)的双功能脯氨酸离子液 5%,催化丙二腈与不同醛(1.2:1)反应为例,通过薄层色谱点样进行监测,待反应完全后,用蒸馏水溶解催化剂,减压抽滤,用蒸馏水洗涤,重复多次后,将产物在 80 °C 烘干后计算产率并测定熔点,再与文献值相比较,实验结果见表 3,可以看出,实验产物的熔点与文献值相近,丙二腈与对氰基苯甲醛的反应见于图 3。

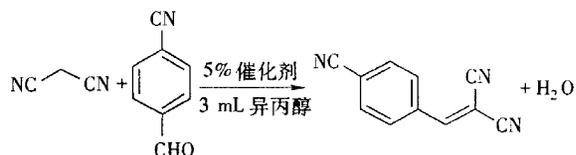


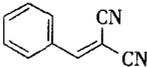
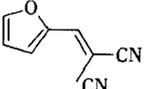
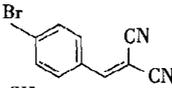
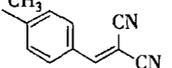
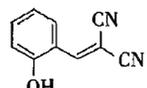
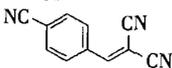
图 3 有催化剂下丙二腈与对氰基苯甲醛的反应

Fig. 3 Reaction of propanedinitrile and 4-cyanobenzaldehyde with novel

## 3 结论

本实验合成了 Proline 离子液体催化剂,进一步将 Proline 离子液体负载于金属盐 CuI 之上得到了一种分散的粉末状的双功能脯氨酸离子液催化剂。将该催化剂应用于 Knoevenagel 缩合反应,通过实验优化反应溶剂、物料比等来提高反应速度及产率。结果发现该催化剂以其独特的结构——包含 Lewis 酸和 Brønsted 酸,能有效促进上述反应,与传统其他催化剂相比,成本低、催化剂可重复使用以及优良的化学选择性,是一种新型的高效催化剂。

表3 丙二腈与不同醛的反应  
Table 3 Knoevenagel reaction in different solvents

醛	反应时间/h	产物分子式	产物熔程/°C	理论熔程/°C	产率/%
苯甲醛	2.5		121 ~ 128	(120 ~ 128) <sup>[10]</sup>	71.95
糠醛	2.5		113 ~ 114	(113 ~ 115) <sup>[11]</sup>	60.00
对溴苯甲醛	3.0		165.0 ~ 165.5	(165 ~ 166) <sup>[12]</sup>	100.0
对甲基苯甲醛	2.5		138.0 ~ 139.0	(137 ~ 139) <sup>[13]</sup>	96.0
水杨醛	3.0		179.0 ~ 180.0	(178 ~ 180)	100.0
对氰基苯甲醛	2.5		156.0 ~ 157.0	(156 ~ 158)	100.0

### 参考文献:

- [1] 杨文龙, 许丹倩, 徐振元. L-脯氨酸对离子液体介质中的不对称 Michael 反应催化性能研究[J]. 化学学报, 2006, 64(14): 1483 - 1488.
- [2] Holbrey J D, Seddon K R. Ionic liquids[J]. Clean Prod Process, 1999, 1: 223 - 237.
- [3] Olivier - Bourbigou H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, 182: 419 - 437.
- [4] Yadav J S, Reddy B V S, Baishya G. Green Protocol for Conjugate Addition of Thiols to  $\alpha, \beta$  - Unsaturated Ketones Using a [Bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O System[J]. J Org Chem, 2003, 68: 7098 - 7100.
- [5] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 3772 - 3789.
- [6] Chowdhury S, Mohan R S, Scott J L. Reactivity of ionic liquids[J]. Tetrahedron, 2007, 63: 2363 - 2389.
- [7] Pörvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids[J]. Chem Rev, 2007, 107: 2615 - 2665.
- [8] Bigi F, Conforti M L, Maggi R, et al. Clean synthesis in water: uncatalysed preparation of ylidenemalononitriles[J]. Green Chem, 2000, 2: 101 - 103.
- [9] Kharas G B, Hanawa E, Lachenberg J, et al. Novel Copolymers of Vinyl Acetate and Some Ring - Substituted 2 - Phenyl - 1,1 - dicyanoethylenes[J]. J. Macromolecular Sci, Part A: Pure and Appl Chem, 2008, 45(6): 420 - 424.
- [10] Sekiya M, Ito K, Saito M. Reaction of Amide Homologs. XII. Reaction of N - Arylmethylene - 1 - acylamino - 1 - arylmethylamine with Active Methylene Compound[J]. Chem & Pharm Bull 1964, 12(6): 674 - 677.

## Bifunctional Proline Ionic Liquid Knoevenagel Condensation

WANG Wen-jie

( Jiangyin Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangyin Jiangsu 214431, China)

**Abstract:** L-proline ionic liquid was synthesized with L-proline and hydrobromic acid, and it was immobilized CuI to form bifunctional proline ionic liquid. It was applied in Knoevenagel reaction, Amount of catalyst, reaction time, reaction temperature, and reaction solvent, was investigated and the parameters were optimized. We concluded that the bifunctional proline ionic liquid was suitable for Knoevenagel condensation, and the catalyst can be recycled.

**Keywords:** L-proline; bifunctional proline ionic liquid; Knoevenagel condensation

(责任编辑: 范大和)