

# 酸功能化介孔 SiO<sub>2</sub> 低温催化合成 乙二胺四甲叉膦酸的研究

巫 辉, 何 康, 汪海林, 杨 鹏, 杜小弟, 雷家珩\*  
(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:**以介孔二氧化硅 SBA-15 为载体, 丙基巯基三甲氧基硅氧烷为接枝剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为巯基氧化剂制得表面磺酸改性固体酸催化剂 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H。利用小角 XRD、TEM、红外光谱、酸量测定等手段对合成的催化剂进行表征。将其应用于乙二胺四甲叉膦酸的多相催化反应。在低温 80℃ 和催化剂摩尔质量为 0.5 g/mol 的条件下反应 3 h, 乙二胺四甲叉膦酸的转化率达 86%, 且 5 次重复使用的催化性能无明显下降。

**关键词:**乙二胺四甲叉膦酸; 曼尼希反应; 多相催化; SBA-15

**中图分类号:** O669

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)02-0113-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.029

## Application of sulfonic acid functionalized mesoporous silica in green synthesis of ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid

WU Hui, HE Kang, WANG Hai-ling, YANG Peng, DU Xiao-di, LEI Jia-heng\*  
(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Mesoporous silica SBA-15 is used to obtain the surface sulfonic acid functionalized solid acid catalyst SBA-15-Pr-SO<sub>3</sub>H with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant of thiol groups. The SBA-15-Pr-SO<sub>3</sub>H catalyst is characterized by small angle XRD, TEM, IR and acidimetric method. The application of SBA-15-Pr-SO<sub>3</sub>H in heterogeneous catalytic synthesis of ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid is also studied. The yield of ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid can reach 86% under the following conditions: 80℃ of temperature, 0.5 g/mol of catalyst dosage and 3 hours of reaction time. After 5 cycles, the catalytic performance does not decrease significantly.

**Key words:** ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid; Mannich reaction; heterogeneous catalysis; SBA-15

Mannich 反应是有机合成中构建 C—C、C—N 键和 β-氨基羰基键极其重要的反应<sup>[1-2]</sup>。一般采用酸均相催化其反应。由于许多药物、天然产物以及有机中间体分子中含有 β-氨基酮结构单元<sup>[3-5]</sup>, 近年来, 考虑到 Mannich 反应均相催化的环境与分离的问题, 大量关于固体酸催化 Mannich 反应合成 β-氨基酮及其衍生物的报道是 Mannich 反应催化研究的热点<sup>[6-14]</sup>。

氨基亚甲基磷酸是一类重要的水处理剂、阻垢剂、多价螯合剂<sup>[15]</sup>, 其工业化生产一般也采用 Mannich 反应制备, 并利用盐酸或混合酸催化其反应。而对于非均相催化该反应的报道很少, 仅 Notte 等<sup>[16]</sup> 申请过相关专利。采用的固体酸包括 Amberlyst-15 树脂(转化率为 62.7%)、Amberlyst-36 树脂(转化率为 67.5%)、全氟十一烷酸(转化率为 58.6%)等。反应温度较高, 在 105~120℃ 之间, 催化比较困难。

SBA-15 是一种孔径大、孔壁厚、热稳定性好、

性能优异的有序介孔二氧化硅材料<sup>[17]</sup>, 是一种良好的催化剂载体。D. Margolese 等<sup>[18]</sup> 首先以共缩聚法合成了 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H。之后, Melero<sup>[19]</sup>、Yang<sup>[20]</sup>、Gill<sup>[21]</sup>、Niknam<sup>[22]</sup> 等相继报道了不同机酸改性 SBA-15。近年来, 磺酸基表面改性的 SBA-15 在酮类<sup>[23]</sup>、喹啉类<sup>[24]</sup>、吡啶类<sup>[25]</sup> 等天然产物绿色合成方面取得了良好的催化效果。

鉴于磺酸表面改性的 SBA-15 所表现出的良好催化活性, 笔者将其引入到甲醛、胺类和亚磷酸为原料的 Mannich 反应体系, 以乙二胺四甲叉膦酸的合成为对象, 研究了磺酸功能化 SBA-15 的低温催化反应活性。

## 1 实验部分

### 1.1 药品和试剂

P123、对氨基苯磺酸、对甲苯磺酸、1,2-二氯乙烷、正硅酸乙酯(TEOS)、丙基巯基三甲氧基硅氧烷(MPTS)、双氧水、亚磷酸、乙二胺、甲醛、硫酸等均

收稿日期: 2015-08-10

作者简介: 巫辉(1959-), 男, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事有机合成、功能高分子化学的研究, wuhui@whut.edu.cn; 何康(1990-), 男, 硕士生, 主要从事有机合成与催化剂的研究, hk2016wut@139.com; 雷家珩(1957-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事介孔材料与工业脱硫、工业表面活性剂的研究, 通讯联系人, yhx2000@263.net。

为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产。

## 1.2 磺酸基功能化介孔二氧化硅 SBA-15 (SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H) 的制备

磺酸基功能化介孔二氧化硅 SBA-15 的合成方法参见文献[20]。以丙基巯基三甲氧基硅氧烷(MPTS)为接枝剂,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化巯基得到磺酸化的介孔二氧化硅。合成过程如图1所示。

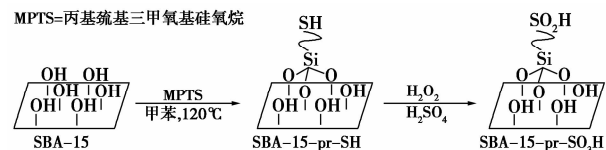


图1 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 的合成示意图

## 1.3 催化剂表征

### 1.3.1 XRD 分析

利用 Rigaku(日本)生产的 D/MX-III A 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱(CuK<sub>α</sub>, λ = 0.154 nm),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA。

### 1.3.2 TEM

利用 Jeol(日本)生产的 JEM-2100F STEM/EDS 场发射透射电子显微镜观察样品的 TEM 图,加速电压为 160~200 kV,点分辨率为 0.23 nm。试样制备方法是粉末试样超声分散于乙醇中,用铜网捞取,干燥后直接观察。

### 1.3.3 酸量的测定

通过电位滴定法测定酸性位点的数量。将 50 mg 催化剂分散在 NaCl 溶液(20 mL, 86 mmol/L)中,搅拌 24 h,让 Na<sup>+</sup> 和 H<sup>+</sup> 充分交换。用 NaOH (5 mmol/L) 滴定到终点。

### 1.3.4 红外光谱分析

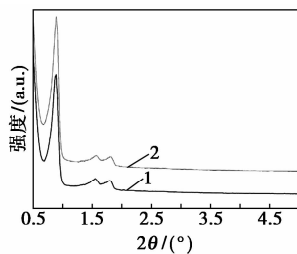
利用 Thermo Electron Corporation(美国)生产的 Nicolet AVATAR 370 型傅里叶变换红外光谱仪测定红外光谱,用 KBr 压片制样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的测试结果

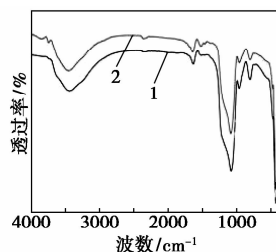
酸功能化 SBA-15 的小角 XRD 图谱如图2所示。从图2中可以明显地看出介孔特征衍射峰,从左到右3个峰分别对应(100)、(110)、(200)面,与文献[17]报导一致。磺酸改性后衍射峰强度无明显变化,说明改性后的介孔二氧化硅 SBA-15 仍然保持其有序结构。酸功能化 SBA-15 的红外光谱图如图3所示。图3中,1 100 cm<sup>-1</sup>处对应的是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动;960 cm<sup>-1</sup> 和 800 cm<sup>-1</sup> 处

对应的是 Si—O—Si 的对称伸缩振动;470 cm 处对应的是 Si—O—Si 的弯曲振动;3500 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—OH 伸缩振动和 SO<sub>3</sub>—H 的伸缩振动的叠加特征峰,位置与文献[20]中的报导相符。SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 的 TEM 截面图如图4所示。由图4可以看出,磺酸改性后的 SBA-15 固体酸催化剂的横截面均是高度有序的二维六方结构,其晶面间距大约为 6 nm。SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 的侧面图如图5所示。由图5可以看出,侧面是长程有序的纳米孔道。通过酸量值的测定,接枝的磺酸基的数目为 1.25 mmol/g。



1—SBA-15;2—SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H

图2 酸功能化 SBA-15 的 XRD 图谱



1—SBA-15;2—SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H

图3 酸功能化 SBA-15 的红外图谱

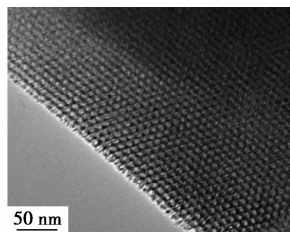


图4 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 的 TEM 截面图

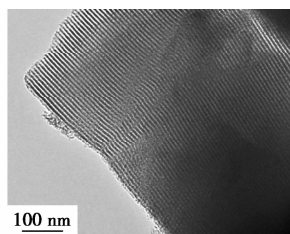


图5 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 的侧面图

### 2.2 催化剂的催化性能

乙二胺四甲叉膦酸的合成反应如图6所示。反

应过程为先将乙二胺与亚磷酸在冰水浴中缓慢滴加混合均匀,用恒压滴液漏斗将甲醛在 0.5 h 左右滴加完毕。恒温水浴控制反应温度。

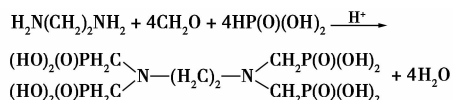


图6 乙二胺四甲叉磷酸的合成

在 80℃ 与 1 g/mol 催化剂的反应条件下,研究了催化反应时间与转化率的关系,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着反应时间的延长,反应转化率逐渐增加,反应速率逐渐减慢。SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 催化反应在 2 h 左右时,反应速率明显下降;继续增加时间,转化率缓慢增加,到 3.0 h 反应基本完成。

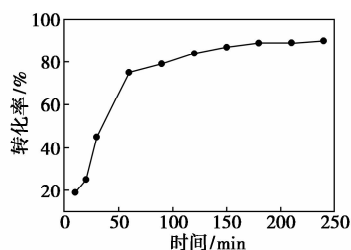


图7 反应时间与转化率的关系

在优化反应时间为 3 h,反应温度为 80℃ 的条件下,研究了催化剂用量与转化率的关系,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,在 0.1 ~ 0.5 mol/g 的范围内,随着催化剂摩尔质量的增加,反应转化率增加比较明显。摩尔质量超过 0.5 时,反应转化率增速变缓。

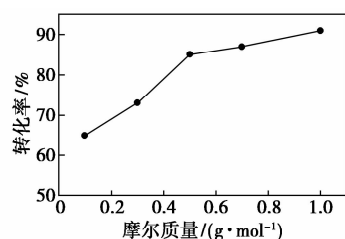


图8 催化剂用量与转化率的关系

在优化的反应时间为 3 h,催化剂摩尔质量为 0.5 g/mol 的条件下,研究了在反应温度对转化率的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,在 60 ~ 80℃ 范围内,随着温度的升高,转化率呈上升趋势;

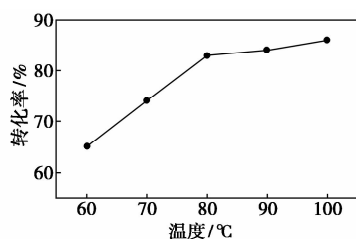


图9 反应温度与转化率的关系

在 80 ~ 100℃ 范围内,上升趋势放缓。因此,增加反应温度,转化率变化缓慢。因此,最佳的反应条件为:催化剂摩尔质量为 0.5 g/mol,反应温度为 80℃,反应时间为 3 h。

催化剂的重复使用效果如表 1 所示。重复使用 5 次催化性能没有明显降低,是由于功能基团与载体之间通过 Si—O 化学键合相连,所以他具有耐酸性较好,不容易溶脱的优点。稳定性较好还与介孔二氧化硅 SBA-15 载体孔壁较厚、水热稳定性较好有关<sup>[23-25]</sup>(注:催化剂需经过滤、硫酸酸化、去离子水洗涤、100℃ 干燥 24 h 处理后重复使用)。

表1 转化率与催化剂重复使用关系

分析项目	催化剂重复次数				
	1	2	3	4	5
转化率/%	86	79	78	76	75

### 2.3 催化反应机理

乙二胺四甲叉磷酸的合成反应在 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 有序纳米孔道的催化过程及反应机理如图 10 所示。首先由醛基进攻乙二胺上 N 原子发生亲核取代反应。然后氮原子上的质子转移到氧负离子上形成羟基<sup>[26]</sup>,N-羟基亚甲基化合物与催化剂纳米管道内的强酸性的氢结合,脱去 1 分子的水形成亚胺盐,亚磷酸在强酸性纳米孔道内脱去质子形成亲核试剂,与亲电的亚胺盐发生反应形成氨基亚甲基磷酸。随着反应的过程重复,胺基上 H 被亚甲基磷酸取代完全。

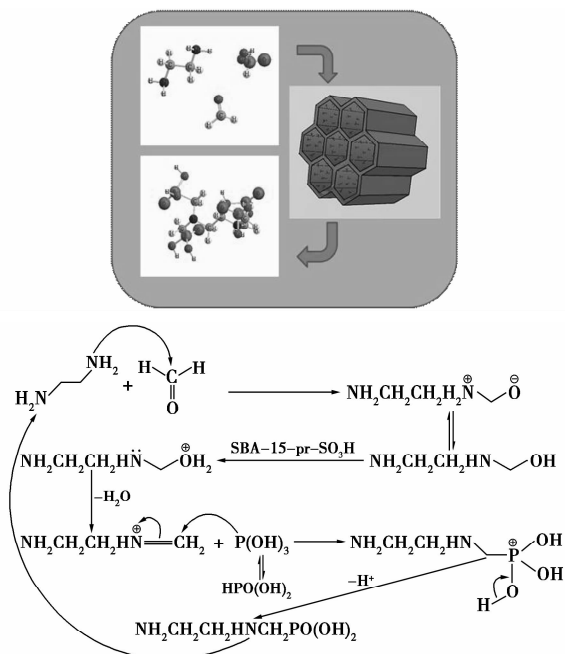


图10 催化过程示意图及催化反应机理

### 3 结论

通过后接枝法改性有序介孔二氧化硅 SBA-15, 得到 SBA-15-pr-SO<sub>3</sub>H 固体酸催化剂。将其用于催化 Mannich 反应合成乙二胺四甲叉膦酸。通过对催化剂单因素变量的研究发现, 在低温为 80℃, 催化剂摩尔质量为 0.5 g/mol, 反应 3 h 的条件下, 乙二胺四甲叉膦酸转化率为 86%, 高于目前已报道的其他固体酸催化剂。且 5 次重复使用后, 催化性能无明显下降, 具有潜在的工业应用前景。

### 参考文献

- [1] Arend M, Westermann B, Risch N. Modern variants of the mannich reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(8): 1044-1070.
- [2] Guo Qunsheng, John Cong-Gui Zhao. Highly enantioselective three-component direct Mannich reactions of unfunctionalized ketones catalyzed by bifunctional organocatalysts[J]. *Organic Letters*, 2013, 15(25): 508-511.
- [3] Müller R, Goesmann H, Waldmann H. *N,N*-Phthaloylamino acids as chiral auxiliaries in asymmetric mannich-type reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(1/2): 184-187.
- [4] Tramontini M, Angiolini L. Further advances in the chemistry of mannich bases[J]. *Tetrahedron*, 1990, 46(6): 1791-1837.
- [5] Mukherjee S, Yang J W, Hoffmann S, et al. Asymmetric enamine catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(12): 5471-5569.
- [6] Li Z, Ma X, Liu J, et al. Silica-supported aluminum chloride: A recyclable and reusable catalyst for one-pot three-component Mannich-type reactions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2007, 272: 132-135.
- [7] Azizi N, Torkiyan L, Saidi M R. Highly efficient one-pot three-component mannich reaction in water catalyzed by heteropoly acids[J]. *Organic Letters*, 2006, 8(37): 2079-2082.
- [8] Patil S B, Singh P R, Surpur M P, et al. Cation-exchanged resins: Efficient heterogeneous catalysts for facile synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols from one-pot, three-component condensations of amides/ureas, aldehydes, and 2-naphthol[J]. *Synthetic Communications An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 2007, 38(10): 1659-1664.
- [9] Imura S, Nobuto D, Manabe K, et al. Mannich-type reactions in water using a hydrophobic polymer-supported sulfonic acid catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2003, 34(43): 1644-1645.
- [10] Wang L, Han J, Sheng J, et al. Rare earth perfluorooctanoate [RE(PFO)<sub>3</sub>] catalyzed one-pot Mannich reaction; three component synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds[J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(3): 201-204.
- [11] Wang R, Li B, Huang T, et al. NbCl<sub>5</sub>-catalyzed one-pot Mannich-type reaction: Three component synthesis of beta-amino carbonyl compounds[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(12): 2071-2073.
- [12] Vadivel P, Maheswari C S, Lalitha A. Synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds via mannich reaction using sulfated MCM-41[J]. *International Journal of Innovative Technology & Exploring Engineering*, 2013, 2(5): 267-270.
- [13] Sachdev D, Dr. Amit-Dubey, Wilson G R, et al. Mesoporous silica polymer nanocomposites encapsulated with polyphosphoric acid for synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds under environmental benign conditions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(4): 2633-2641.
- [14] Kidwai M, Mishra N K, Bansal V, et al. Novel one-pot Cu-nanoparticles-catalyzed Mannich reaction[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(12): 1355-1358.
- [15] Knepper T P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 708-724.
- [16] Patrick P Notte, Isabelle Emmanue l Vanesse, Jan H J Van Bree. Process for the manufacture of aminoalkylenephosphonic acid compounds in the presence of a heterogeneous catalyst: WO, WO2006074730 A1[P]. 2006-07-20.
- [17] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 30 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [18] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, et al. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous Silica containing sulfonic acid groups[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(8): 2448-2459.
- [19] Melero J A, Stucky G D, Grieken R V, et al. Direct syntheses of ordered SBA15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(6): 1664-1670.
- [20] Yang L M, Wang Y J, Luo G S, et al. Functionalization of SBA15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2005, 84(1): 275-282.
- [21] Gill C S, Price B A, Jones C W. Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 145-152.
- [22] Niknam K, Saberi D, Mohagheghnejad M. Silica bonded S-sulfonic acid: a recyclable catalyst for the synthesis of quinoxalines at room temperature[J]. *Molecules*, 2009, 14(5): 1915-1926.
- [23] Ziarani G M, Badiei A, Mohtasham N H, et al. Sulfonic acid functionalized nanoporous silica (SBA-pr-SO<sub>3</sub>H) as an efficient catalyst for the one-pot synthesis of 2H-indazolo[1,2-B]phthalazine-triones[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2014, 59(1): 2271-2274.
- [24] Gh M, Badiei A R, Khaniania Y, et al. One pot synthesis of polyhydroquinolines catalyzed by sulfonic acid functionalized SBA-15 as a new nanoporous acid catalyst under solvent free conditions[J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering International English Edition*, 2010, 29(2): 1-10.
- [25] Ziarani G M, Lashgari N, Badiei A, et al. Facile one-pot synthesis of spirocyclic (5,6,7,8-tetrahydro-chromene)-4,3'-oxindoles using sulfonic acid functionalized nanoporous silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H)[J]. *Chemija*, 2013, 24(2): 142-150.
- [26] Zon J, Garczarek P, BiaLek M. Chapter 6 synthesis of phosphonic acids and their esters as possible substrates for reticular chemistry [M]//The Royal Society of Chemistry, 2012: 170-191. ■