

B064 N-（3-二甲氨基）丙基甲基丙烯酰胺的合成

沈江南¹, 吴礼光², 张林¹, 陈欢林¹, 高从塔^{1, 2}

(1 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027; 2 国家液体分离膜工程技术研究中心, 杭州 310012)

摘要 以吩噻嗪为阻聚剂, 甲基丙烯酰胺、丙醛、33%二甲胺水溶液为原料, 合成了 N-（3-二甲氨基）丙基甲基丙烯酰胺（DMAPAM），用红外光谱、核磁共振、元素分析等方法分析了产品的结构, 通过实验提出了阻聚剂含量、反应时间等的优化条件。产品经液相色谱分析纯度高达 97%。

关键词 N-（3-二甲氨基）丙基甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 合成

中图分类号 TQ028 **文献标识** A

SYNTHESIS OF DIMETHYLAMINO PROPY METHY ACRYLAMIDE

SHEN Jiangnan¹, WU Liguang², Zhang Lin¹, CHEN Huanlin¹ and GAO Congjie^{1, 2}

(College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

National Engineering Research Center for Liquid Separation Membrane, Hangzhou 310012, China)

Abstract N,N-dimethylamino propy methacrylamide was synthesized with methyl-acrylamide and dimethylamide solution in the presence of thenothiazine as an inhibitor. The chemical structure of the copolymer was analyzed by element analysis and FTIR and H-NMR, the content of N,N-dimethylamino propy methacrylamide was analyzed by high liquid chromatogram and was over 97%. The results show that the suitable conditions of synthesis of DMAPAM are 65 °C, inhibitor content 04%, reaction time 3 hours.

Keywords N,N-dimethylamino propy methacrylamide, methy acrylamide, synthesis

引言

含叔胺基的单体是一种多功能的活性单体, 具有烯烃、酰胺、胺类化合物的特性。可进行均聚、共聚、接枝共聚等化学反应, 在水处理剂、医药、涂料等方面具有广泛的用途^[1], 俞三传等^[2]合成了含叔胺基的单体, 并采用水溶液沉淀聚合法制备了甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-丙烯腈共聚物, 用于制备超滤膜。M. Yoshikawa等^[3]也制备了甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-丙烯腈共聚物膜, 用于促进传递分离CO₂。周智敏^[4]等报道了含胺的乙烯基单体及其乳液共聚

联系人: 高从塔. 第一作者: 沈江南, 男, 28岁, 博士研究生 Corresponding author: Gao congjie.

E-mail: gaocjie@mail.hz.zj.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20276014),

Foundation: supported by the National Natural Science Foundation of China

国家重点基础研究发展计划 (2003CB615706)

(No.2027601), and the State Key Development program for basic research of China (No.2003CB615706)

物。N-(3-二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(DMAPAM)胺均聚物或与含羧基单体的共聚物，具有的伯酰胺基和叔胺基以及羧基，可望用于CO₂促进传递膜材料。

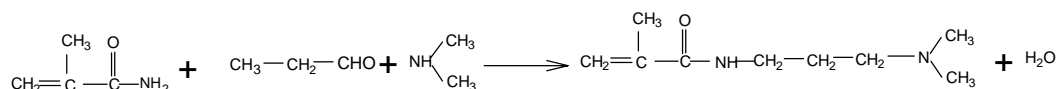
1 实验部分

1.1 仪器与试剂

红外光谱仪 (Shimadzu IR-47 型); 元素分析仪 EA1110 CHNS-O 型 (Carlo ERBA); 液相色谱仪: P680 型, 日本岛津; 旋片式真空泵: 2XZ-2A 型, 浙江黄岩真空泵厂; 甲基丙烯酰胺 (methyl amide): Fluck company; 丙醛: CP, 中国医药集团上海化学试剂公司; 33% 二甲胺水溶液: AR, 杭州化学试剂公司; 吩噻嗪: CP, 中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 实验方法

在装有电动搅拌器, 温度计的三口烧瓶中, 边搅拌, 边依次加入一定量的甲基丙烯酰胺、经饱和碳酸钠中和的丙醛和 33%二甲胺溶液, 在一定温度下反应一定时间后停止, 产物经 0.2mmHg, 97-99^oC条件下收集的馏分。产物为无色粘稠具有胺味的液体。合成反应如下:



1.3 分析测试

采用液相色谱测定了最后馏分的 DMAPAM 的含量, 用红外光谱、核磁共振、元素分析等方法分析了产品的结构。

2 结果与讨论

2.1 产物的纯度分析

用四氢呋喃作淋洗液, 高效液相色谱分析了产物的纯度。图 1 是产物的液相色谱分析图。产品的纯度达到 97% 以上。

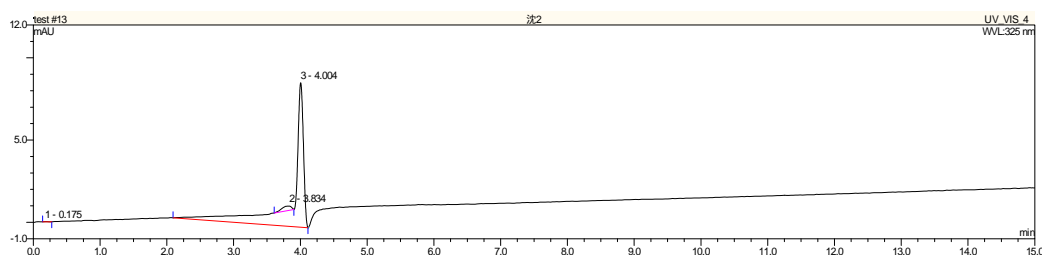


Fig 1 Liquid chromatogram spectrum of DMAPAM

2.2 产物的结构分析

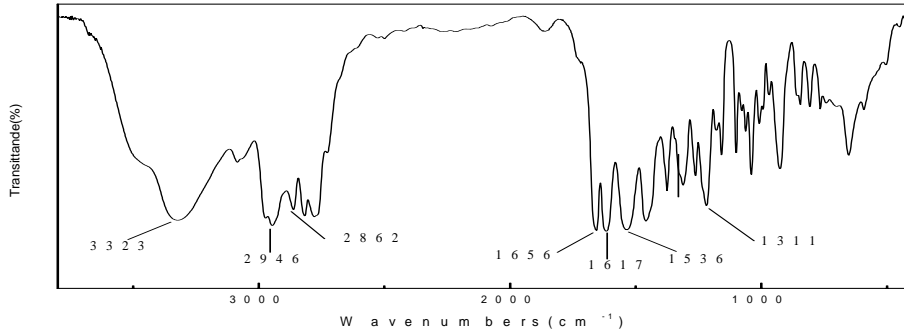


图 2 FT-IR spectrum of DMAPMA

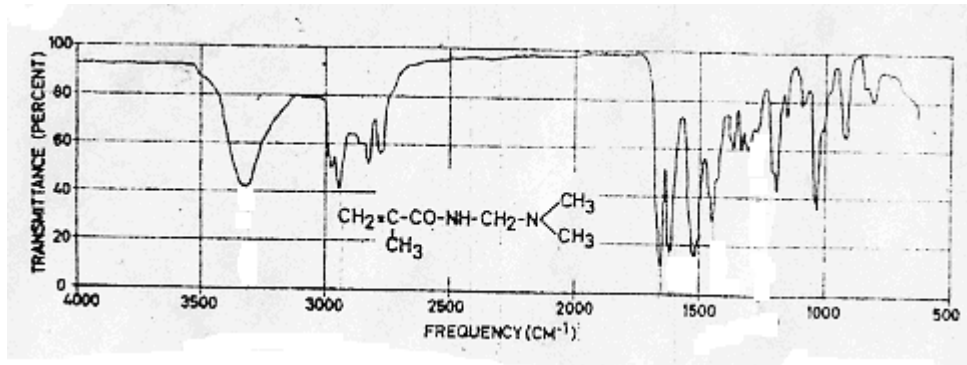


图 3 FT-IR spectrum of N,N-dimethylamino ethyl methacrylamide (DMAEAM)

图 2 是 DMAPMA 单体的红外光谱图。从图中可以看出， 3323cm^{-1} 为酰胺的 N-H 伸缩振动峰； 2946cm^{-1} 与 2862cm^{-1} 是 CH_3 的非对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰； 1656cm^{-1} 是酰胺的 C=O 的伸缩振动峰， 1617cm^{-1} 是 C=C 的伸缩振动峰； 1536cm^{-1} 是 C-N 的伸缩振动峰； 1311cm^{-1} 是叔胺基的特征吸收峰。和图 3 的 DMAEAM 的红外谱图相比较，两者的结构相类似^[5]。

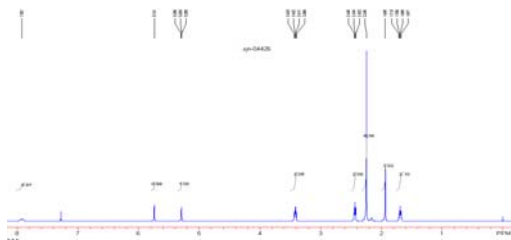


Fig4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DMAPMA

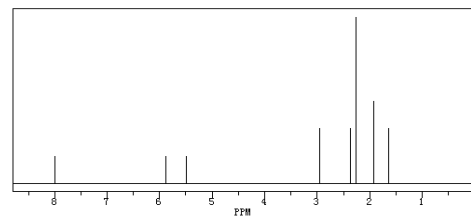


Fig5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DMAPMA simulated by chemoffice

Tab 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum data of DMAPMA

单体	溶剂	a	b	c	d	e	f	g	h
DMAPMA	CDCl_3	5.30	5.74	1.94	7.28	3.42	1.70	2.43	2.45

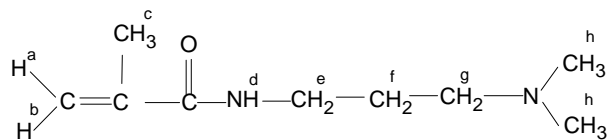


图 4 是 N-(3-二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺的 H-NMR 谱图, 与图 5 的用 ChemOffice 模拟的 H-NMR 谱图相比, 所对应峰齐全, 杂峰极少。

产物经对元素分析, C 含量为 63.57%, H 含量为 16.72%, N 含量为 16.41%; 而对 $C_9H_{18}N_2O$ 的计算, C 含量为 63.51%, H 含量为 16.67%, N 含量为 16.47%;

2.3 阻聚剂对产率的影响

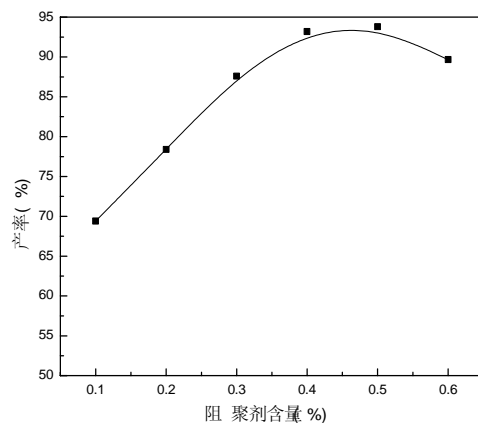


Fig 6 Effect of inhibitor on yield

图 6 是阻聚剂质量分数对产率的影响。加入阻聚剂的目的是防止反应过程中反应物和反应产物的聚合。如果阻聚剂质量分数小, 则起不到阻聚作用; 如果阻聚剂质量分数过大, 则会造成后处理的困难。从图中可以看出, 随着阻聚剂质量分数的增加, 产率也随之增加, 当阻聚剂质量分数为 0.5% 时, 产率趋于恒定。继续增加时, 产率下降, 故以阻聚剂质量分数为反应液总质量的 0.5% 为佳。

2.4 反应温度对产率的影响

从表 1 中可以看出, 反应温度在 $65^{\circ}C$ 左右较为理想。这是由于温度过低, 反应时间长, 使收率降低。温度过高, 是反应产物发生聚合反应, 从而是收率降低。

Table 1 Effect of temperature on yield

反应温度/ $^{\circ}C$	产率/%
45	89.5
55	91.4
65	93.8
75	89.2
85	80.6

2.5 反应时间对产率的影响

图 7 是反应时间对产率的影响, 从图中可以看出, 在反应初期, 反应产物收率随时间的增加而增加; 当反应 3 小时时, 收率可达 93.8%, 之后收率略有下降。因此确定适宜的反应时间为 3 小时。

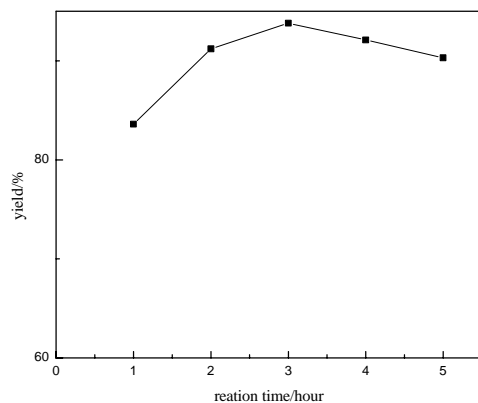


Fig 7 Effect of reaction time on yield

3 结论

制备了N-(3-二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺, 较适宜的条件为 65 °C, 以吩噻嗪为阻聚剂, 反应 3 小时, 得到产物的收率达 93.8%, 纯度为 97%以上。所制备的膜用于促进传递分离CO₂还在进一步研究。

References

- 1 Wang Zhonghua, Oil field chemical product [M]: China petrochemicals press Beijing ,2001,pp35
- 2 Yu Sanchaun(俞三传), Gao Congjie(高从塔), Study of functional membranes of alkyl aminoalkyl acrylate copolymers, Water treatment(in Chinese) 1996, 22 (3): 141-145
- 3 M.Yoshikawa, K. Fujimoto, Selective permeation of carbon dioxide through synthetic polymeric membranes having amine moiety, Chemistry letters 1994, 243-246
- 4 Zhou Zhimin(周智敏), Li Mianguai(李绵贵), Vinyl monomer containing amine and it' s emulsion copolymerization, Speciality petrochemicals (in Chinese) 2001,3: 25-27
- 5 Von Z. Miller Synthesis of Monomer containing amine Makromol Chemi 1962,57,27