

文章编号: 1000-5862(2013)04-0342-03

# *N*-十二烷基丙烯酰胺的合成研究

王 筠<sup>1</sup>, 刘 芳<sup>1</sup>, 李全良<sup>1</sup>, 许文俭<sup>2</sup>, 李铁生<sup>2</sup>

(1. 周口师范学院化学系, 河南 周口 466000; 2. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 以十二伯胺和丙烯酸为原料在室温条件下合成 *N*-十二烷基丙烯酰胺, 其结构经 IR、<sup>1</sup>H NMR 鉴定表征. 通过单因素实验研究了溶剂种类、反应温度、反应时间及物料比对产物产率的影响, 从而建立正交实验得出合成 *N*-十六烷基丙烯酰胺的最优工艺条件: 以氯仿为溶剂, 反应温度 25 ℃, 反应时间 4 h, 物料配比为 1: 1.1 时, 平均产率达到 80%.

**关键词:** *N*-十二烷基丙烯酰胺; 合成; 正交试验

中图分类号: O 623

文献标志码: A

## 0 引言

带有 *N*-长链烷基的丙烯酰胺及其聚合物含有典型的两亲性分子结构, 在水溶液中长链烷基基团发生强烈的疏水缔合作用, 产生独特流变性能, 在 3 次采油、钻井、药物控制释放等领域有着广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>. 由于其在水面上具有良好的成膜性能, 可以在适当的条件下制备高度排列一致多层 LB 膜, 然后应用于 248 nm 紫外光刻, 刻蚀图像具有较高的分辨率和灵敏度<sup>[3-5]</sup>.

基于 *N*-长链烷基丙烯酰胺的广泛应用前景, 而目前对于该类化合物合成方法国内还鲜有报道, 本文在温和反应条件下以十二伯胺为原料制备 *N*-长链烷基丙烯酰胺, 通过正交实验, 确定最佳合成工艺条件, 使 *N*-十二烷基丙烯酰胺产率达到 80%, 能满足工业规模生产的要求.

## 1 实验部分

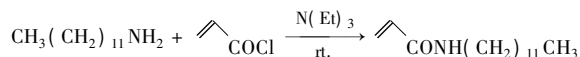
### 1.1 主要仪器与试剂

实验仪器: Bruker Vector 22 型红外光谱仪(瑞士 Bruker 公司); KBr 压片; Bruker DPX-400 MHz 型核磁共振仪(以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标); DF-1 型集热式磁力加热搅拌器(浙江省乐清市乐成电器厂); WC-1 型显微熔点仪, 温度计未校正.

丙烯酸购于天津市科密欧化学试剂开发中心; 十二烷基胺、三乙胺购于天津市化学试剂一厂, 使用前未经纯化; 其余所用药品溶剂均为分析纯, 使用前未进一步处理. 柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G(200 ~ 300 目), 常压下进行分离.

### 1.2 *N*-十二烷基丙烯酰胺的合成步骤

*N*-十二烷基丙烯酰胺的合成路线如下:



将装有带干燥管的气体回收装置、温度计、球形冷凝器和搅拌子的 500 mL 三颈瓶置入冷水浴中, 加入 0.10 mol 烷基胺, 用适量氯仿搅拌溶解, 加入 0.11 mol(15.2 mL) N(Et)<sub>3</sub> 作为缚酸剂, 用滴液漏斗逐滴滴加 0.11 mol(8.9 mL) 的新鲜制备的丙烯酰氯, 滴完后撤去冷水浴, 在室温下反应 4 h, 反应结束后反应液为微黄色. 反应液先后用 1 mol/L 的盐酸、1 mol/L 的碳酸氢钠溶液和饱和食盐水洗涤, 静置分液, 有机层用 CaCl<sub>2</sub> 干燥后减压旋蒸至较少量, 通过柱层析提纯, 旋蒸出溶剂后真空干燥得产品.

产品 *N*-十二烷基丙烯酰胺(DMA) 为白色粉末, 平均收率为 72.3%, m. p.: 50 ~ 52 ℃. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.28(d, *J* = 16.7 Hz, 1H, C=CH), 6.04 ~ 6.11(m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 5.63(d, *J* = 10.04 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 5.51(s, 1H, NH), 3.33(d, *J* = 15.12 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.52 ~ 1.55(m, 2H, N-C-CH<sub>2</sub>), 1.25(s, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.86 ~ 0.89(m,

收稿日期: 2012-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(20973157) 资助项目.

作者简介: 王 筠(1975-), 男, 河南周口人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事有机合成、纳米光刻材料方面的研究.

3H,CH<sub>3</sub>). IR  $\mu/\text{cm}^{-1}$ : 3 271.8, 1 653.0, 1 619.7, 1 551.4, 1 473.3, 1 406.8, 964.4, 697.3.

2 结果与讨论

十二伯胺与丙烯酰氯的反应是合成目标产物的决定步骤,该步反应决定了最终收率.本文以 *N*-十二烷基丙烯酰胺的合成为例,考察了溶剂种类、反应温度、反应时间、物料配比 4 个因素对产率的影响.

2.1 溶剂的选择

常见溶剂可用乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF)和氯仿,其中乙酸乙酯会发生副反应从而影响产率;DMF 溶解性强但后处理困难,不利于产物提纯.由于该反应基本保持在室温进行,所以本实验选择沸点适中、溶解性较强的氯仿为溶剂最合适.

2.2 反应温度对产率的影响

由图 1 可见,在其他条件不变的情况下,随着反应温度的升高,产物产率逐渐升高,当反应温度在 25 ℃ 时产率达到最高.进一步升温会导致产率迅速下降.分析原因是温度过高会导致丙烯酰氯挥发加速,造成原料损失;同时在较高温度反应条件下,反应液残留有粘性油状物,说明有低聚物生成,这都导致产率下降.

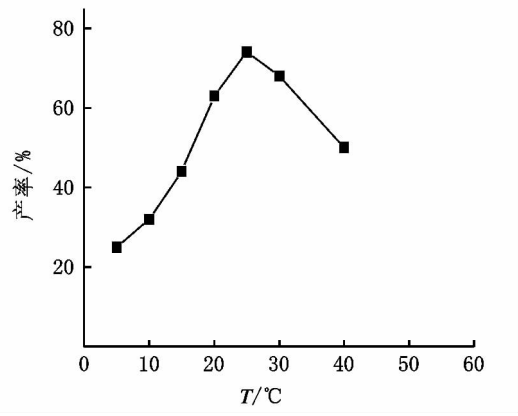


图 1 反应温度对产率的影响

2.3 反应时间对产率的影响

从图 2 可知,在其他条件不变的情况下,适当延长反应时间可以使产物产率提高.当反应时间为 4 h 时,产率最高达 78%,随后产率基本趋于稳定.综合考虑生产成本,反应时间控制在 4 h 最佳.

2.4 物料摩尔比对产率的影响

从图 3 可知,丙烯酰氯与十六烷基伯胺的摩尔配比在 0.9~1.1 范围内,产物产率随物料配比增大而增加,当丙烯酰氯和十六烷基伯胺的摩尔比为 1.1:1 时产物产率达最大.继续增大物料配比,产率

反而小幅减小,原因是丙烯酰氯适当过量有助于反应速率增加,而过量太多时有副反应发生,并且会增加后处理的难度,因此最佳物料摩尔配比为  $n(\text{丙烯酰氯}):n(\text{十六烷基伯胺})=1.1:1$ .

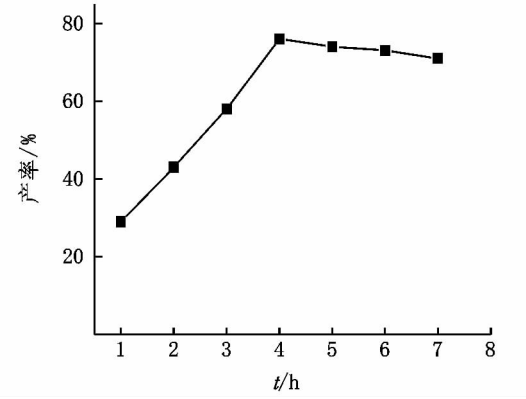


图 2 反应时间对产率的影响

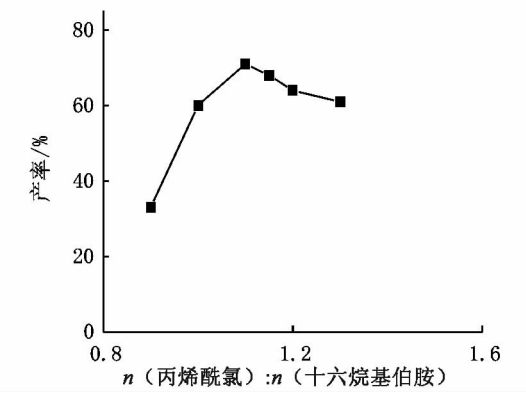


图 3 物料摩尔比对产率的影响

2.5 正交实验结果分析

进一步通过正交实验来确定最优合成工艺条件.以反应温度(*A*)、反应时间(*B*)、物料配比(*C*)为因素,每个因素取 3 个水平,采用 *L*<sub>9</sub> 正交式样表(表 1)设计实验,反应采用氯仿为溶剂.

表 1 正交试验结果

序号	反应温度/℃	反应时间/h	物料配比	产率/%
1	20	3	0.9	50.2
2	20	4	1.0	53.3
3	20	5	1.1	55.6
4	25	3	1.0	67.4
5	25	4	1.1	80.5
6	25	5	0.9	73.7
7	30	3	1.1	68.6
8	30	4	0.9	66.3
9	30	5	1.0	65.8
<i>k</i> <sub>1</sub> /%	53.0	62.1	63.4	
<i>k</i> <sub>2</sub> /%	73.9	66.7	62.2	
<i>k</i> <sub>3</sub> /%	66.9	65.0	68.2	
<i>R</i> /%	20.8	4.6	6.1	

## 2.6 强化实验

根据上述的正交实验结果,在最佳反应工艺条件下进行 5 次强化实验,反应平均收率在 80% 相比文献 [6] 中报道的收率有明显地提高.

## 3 结论

( i ) 以十二伯胺作为原料在室温条件下制备了 *N*-十二烷基丙烯酰胺,产物经 IR、<sup>1</sup>H NMR 进行了结构表征,证实为目标产物.

( ii ) 由正交实验获得最优合成工艺条件:以氯仿为溶剂,当反应温度 25 ℃、反应时间为 4 h、丙烯酰氯与十二烷基伯胺的配比为 1.1:1 时,产物产率达到 80% .

( iii ) 通过规律性实验得到影响 *N*-十二烷基丙烯酰胺产率的各个因素,其中各因素对产率的影响作用顺序为反应温度 > 物料配比 > 反应时间.

( iv ) 经过强化实验得到验证,这为实验室合成及未来工业生产不同碳链的 *N* 取代长链烷基丙烯酰胺类化合物提供了一条可行的合成路线.

## 4 参考文献

- [1] Carmen Rossini, Lucía Castillo, Andrés González. Plant extracts and their components as potential control agents against human head lice [J]. *Phytochemistry Reviews*, 2008, 7(1): 51-63.
- [2] Larson R J, Rothgeb T M. Method for producing lower alkyl acetate [J]. *Catal Today*, 2001, 69(1/2/3/4): 315-322.
- [3] Li T, Mitsubishi M, Miyashita T. Fabrication of nanometer scale patterns with polymer Langmuir-Blodgett films [J]. *Adv in Tech of Mater and Mater Proc*, 2005, 7: 209-214.
- [4] Banejee A, Lando J B. Radiation-induced solid state polymerization of oriented ultrathin films of octadecylacrylamide [J]. *Thin Solid Films*, 1980, 68: 67-75.
- [5] Guo Y, Feng F, Miyashita T. Preparation of Poly ( *N*-alkylmethacrylamide ) langmuir-blodgett films for application to a novel dry-developed positive deep UV resist [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1115-1118.
- [6] Mizusaki M, Kopeck N, Morishima Y, et al. Interactions of amphiphilic polyelectrolytes and neutral polymeric micelles: A study by nonradiative energy transfer [J]. *Langmuir*, 1999, 15(23): 8090-8099.

## The Researches on Synthesis of *N*-Dodecylacrylamide

WANG Jun<sup>1</sup>, LIU Fang<sup>1</sup>, LI Quan-liang<sup>1</sup>, XU Wen-jian<sup>2</sup>, LI Tie-sheng<sup>2</sup>

( 1. Department of Chemistry, Zhoukou Normal University, Zhoukou Henan 466000, China;

2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450052, China)

**Abstract:** *N*-dodecylacrylamide was synthesised under moderate reaction condition by dodecanamine and acrylic, which was characterized by IR and <sup>1</sup>H NMR. A variety of reaction effects were investigated such as solvent type, temperature, time and feed ratio which impact on the yield. Thus the optimum reaction condition of preparation of *N*-dodecylacrylamide obtained by orthogonal test were as follows: using trichloromethane as solvent, reaction temperature 25 ℃, reaction time 4 h, feed ratio 1.1, the average yield reached 80% .

**Key words:** *N*-dodecylacrylamide; synthesis; orthogonal test

( 责任编辑: 刘显亮)