

N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺的制备方法研究

王 峰 彭 丹 牟秋红 张方志

(齐鲁工业大学(山东省科学院),山东省科学院新材料研究所,
山东省特种含硅新材料重点实验室,济南 250014)

摘 要 以甲醇为溶剂,草酸二乙酯与单乙醇胺为原料制备了 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺,并对其进行红外光谱分析。研究溶剂用量、反应物配比、反应温度与保温时间对 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺产率的影响。结果表明:最佳工艺条件为甲醇作溶剂,甲醇与草酸二乙酯质量比=5:1,反应物摩尔比 $n(\text{草酸二乙酯}):n(\text{单乙醇胺})=1:2.3$,反应温度为 70℃,保温时间 1.5h,此时 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺产率达到 97.1%。

关键词 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺,合成,研究

Research on preparation of N',N -bis(2-hydroxyethyl) oxamide

Wang Feng Peng Dan Mu Qiuhong Zhang Fangzhi

(Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Advanced Materials Institute,
Shandong Provincial Key Laboratory for Special Silicone-Containing Materials, Jinan 250014)

Abstract N',N -bis (2-hydroxyethyl) oxamide was prepared from diethyl oxalate and monoethanolamine in the presence of methanol as solvent. The structure of product was characterized by FT-IR. The effects of solvent amount, reaction temperature and holding time, reactant ratio on the yield were discussed. The results showed that optimum conditions for reaction were obtained; methanol as solvent, mass ratio of methanol to diethyl oxalate=5:1; molar ratio of diethyl oxalate to monoethanolamine=1:2.3; reaction temperature=70℃, holding time 1.5h. The yield was 97.1%.

Key words N',N -bis (2-hydroxyethyl) oxamide, synthesis, research

N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺是一种多羟烷基官能团化合物,广泛应用于高分子材料合成与改性^[1-2]。由于两端的羟基具有较高的活性,在无催化剂的条件下也可与聚酯、聚丙烯酸酯等含羧基聚合物反应^[3],因此可用作聚酯涂料的固化剂,与传统固化剂相比, N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺具有更加优异的性能。

以 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺为原料,通过分子内环化能够制备双噁唑啉化合物 2,2'-双(2-噁唑啉)(BOZ)^[4],BOZ 是一种优良的扩链剂,可用于对聚酯材料的增粘改性^[5-8],能够显著改善材料的加工性能和机械性能。另外, N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺由于具有特殊的桥联结构,可作为桥联配体应用于金属配合物的设计与合成^[9]。

N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺的合成方法有多种,其中较常用的合成路线有两种:一是利用草酸与单乙醇胺直接反应得到;二是草酸酯与单乙醇胺通

过酰胺化反应得到。路线一虽然操作简单、成本较低,但在生成酰胺的同时,容易产生氨基酯、酰胺酯等副产物,导致目标产物提纯困难,产率较低。第二种路线以草酸酯代替草酸与乙醇胺反应,避免了副产物的生成,产率高且工艺简捷,是工业生产中比较理想的制备方法。De Beukeleer 等^[10]利用草酸二甲酯与乙醇胺常温下反应,制备了 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺。王玉环等^[11]以草酸二乙酯与乙醇胺为原料,乙醇作溶剂,制备了 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺,并着重考查了反应条件对产率的影响。

然而,本课题组通过实验发现,路线二的合成方法仍然存在一定问题,需要进一步优化。首先,草酸二乙酯与单乙醇胺反应活性较高(无催化剂常温即可反应),并且由于反应放热,导致反应温度较难控制。另外,由于反应生成的酰胺在体系中呈固态,随着反应进行,体系固含量不断增大,最终可能因粘杆导致反应无法正常进行。这给该产品的工业化生产

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2015YL002)

作者简介:王峰(1981-),男,硕士,主要研究方向为高分子材料合成与应用。

造成较大隐患。控制反应温度以及降低体系固含量,是保障反应顺利进行的关键。

本研究在前人工作的基础上,以甲醇为溶剂,不加催化剂,通过草酸二乙酯与单乙醇胺反应制备 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺。利用溶剂来降低体系固含量,常温下分批滴加原料以控制反应温度,解决了反应中存在的问题;研究反应条件对产率的影响,找到一条简捷、温和、高效的合成工艺路线。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

草酸二乙酯(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;单乙醇胺、甲醇,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

恒温搅拌器,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;循环水真空泵,郑州长城仪器有限公司;电子天平,德国 Sartorius 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Magna 2500 型),美国 Nicolet 公司。

1.2 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺的合成

将草酸二乙酯与甲醇按一定比例混合,加入带有温度计及冷凝装置的四口烧瓶中。室温下,边搅拌,边用滴液漏斗分 2—3 批向烧瓶中缓慢滴加单乙醇胺。控制滴加速度,使温度缓慢上升,体系温度保持在 50℃ 以内。滴加完毕,继续升温到反应温度,保温至反应结束,以薄层色谱(TLC)监测反应终点。反应完毕,冷却到室温,真空抽滤,剩余物用甲醇重结晶,得到白色针状晶体即为目标产物 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,3294 cm^{-1} 处为 —OH 和 —NH₂ 的伸缩振动吸收峰;1655 cm^{-1} 处为酰胺 C=O 的伸缩振动峰;1541 cm^{-1} 处为 NH 的面内变形振动吸收

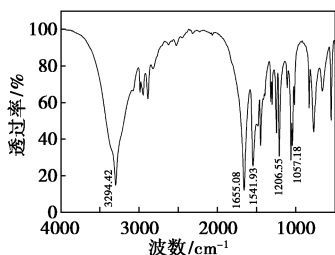


图 1 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺的 FT-IR 谱图

峰;1206 cm^{-1} 处为 C—C 振动峰;1057 cm^{-1} 处为 C—N—C 的振动吸收峰。与文献[12]基本一致。

2.2 各因素对反应的影响

2.2.1 甲醇用量

为了避免粘杆现象发生,加入适量甲醇作反应溶剂,以降低体系固含量。实验中固定草酸二乙酯与乙醇胺的摩尔比 1:2.3,反应温度 70℃,保温时间 1.5h,考察甲醇用量对反应过程以及产率的影响,结果见表 1 和图 2。

表 1 甲醇用量对反应的影响

质量比/ $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二乙酯})$	搅拌状态	产率/%
0	大量结块,无法搅拌	83.2
2:1	大量结块,无法搅拌	85.7
3:1	少量结块,搅拌困难	90.3
4:1	少量结块,搅拌容易	94.5
5:1	无结块,搅拌容易	97.1
6:1	无结块,搅拌容易	96.9
7:1	无结块,搅拌容易	96.8

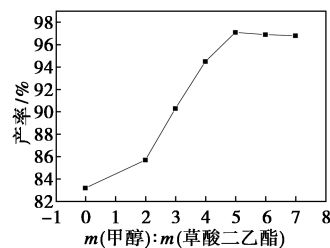


图 2 甲醇用量对产率的影响

由图表可知,随着甲醇用量的增加,产率不断增加, $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二乙酯})=5:1$ 时,产率达到最高,继续增加甲醇用量,反应产率变化不大。观察搅拌状态可以看出,随着甲醇用量的增加,结块逐渐减少。当 $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二乙酯})=5:1$ 时,结块现象完全消失,搅拌变得容易,产率同时达到最高。

由于产物 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺不溶于反应液,随着反应进行,体系固含量不断升高。无溶剂或溶剂较少的情况下,反应体系出现大量结块,最终难以搅拌。结块部位的包覆作用使部分草酸二乙酯无法参与反应,因此造成产率较低。随着甲醇用量不断增加,由于溶剂的稀释作用,结块现象逐渐消失,反应充分进行,因而产率提高。因此,甲醇最佳加入量为 $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二乙酯})=5:1$,继续增加甲醇,产率变化不大,反而增加成本,造成浪费。

2.2.2 反应物配比

在 $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二乙酯})=5:1$,反应温度 70℃,保温时间 1.5h 的条件下,考察反应物对比对反应的影响,结果见表 2 和图 3。

表2 反应物配比对反应的影响

原料摩尔比/ n (草酸二酯): n (单乙醇胺)	1:2	1:2.1	1:2.2	1:2.3	1:2.4	1:2.5
产率/%	90.4	94.7	96.3	97.1	97.0	96.9

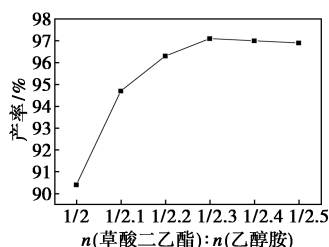


图3 反应物配比对产率的影响

由于乙醇胺在反应过程中存在挥发现象,因此,反应原料中乙醇胺过量将有利于产率提高。由图表可知,当反应物摩尔比为理论值,即 $n(\text{草酸二酯}):n(\text{单乙醇胺})=1:2$ 时,产率为 90.4%。随着乙醇胺加入量的增加,产率逐渐升高,反应物配比为 1:2.3 时,产率达到最高,97.1%。继续增加乙醇胺用量,产率基本不再变化。乙醇胺过量太多反而会造成浪费,同时对后处理造成不利影响,故 $n(\text{草酸二酯}):n(\text{单乙醇胺})$ 的最佳配比为 1:2.3。

2.2.3 反应温度与保温时间

草酸二酯与乙醇胺常温下即可发生反应,随着反应放热,反应温度逐渐升高。过快的反应速率会使体系固含量急剧上升,造成粘杆、结块,导致反应不完全。本实验中,采用常温下分批滴加乙醇胺的方法,控制反应温度缓慢升高。滴加完毕后,继续升温至一定温度,保温至反应结束。

在 $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二酯})=5:1$, $n(\text{草酸二酯}):n(\text{单乙醇胺})=1:2.3$, 考察反应温度与保温时间对产率的影响,结果见表 3。

表3 反应温度与保温时间对反应的影响

反应温度/℃	50	60	65	70
保温时间/h	>6	4	2	1.5
产率/%	83.2	85.7	93.3	97.1

由表可知,当反应温度较低时(60℃以下),由于保温时间延长,导致乙醇胺损失严重,因此产率较低。随着反应温度升高,产率不断增加,保温时间缩短,70℃时,产率达到最高。由于此时溶剂开始回流,反应温度不再升高。因此,最佳反应温度为 70℃,保温时间为 1.5h。

综上,最佳反应条件为: $m(\text{甲醇}):m(\text{草酸二酯})=5:1$, $n(\text{草酸二酯}):n(\text{单乙醇胺})=1:2.3$,

反应温度为 70℃,保温时间为 1.5h,此时产率达到最高,为 97.1%。

3 结论

利用草酸二酯与单乙醇胺反应制备了 N',N -二-(2-羟乙基)-草酰胺,并对其制备工艺进行优化:以甲醇为反应溶剂,避免了粘杆、结块现象发生;采用分批滴加乙醇胺的方法,使反应温度缓慢上升,保证反应顺利进行。通过实验研究,最佳反应条件为:甲醇为溶剂,甲醇与草酸二酯质量比为 5:1;反应物摩尔比为 $n(\text{草酸二酯}):n(\text{单乙醇胺})=1:2.3$;反应温度为 70℃,保温时间 1.5h。产率达到 97.1%。

参考文献

- [1] 黄超群,徐少铁,赵京波,等.由脂肪族二酰胺二醇合成聚酯酰胺及表征[J].高分子学报,2010(5):574-581.
- [2] Zarzyka I, Naróg D, Stagraczyński R. Polyurethane foams with the contribution of products of hydroxyalkylation of N,N' -bis(2-hydroxyalkyl)oxamides with alkylene carbonates-obtaining and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 755-764.
- [3] 朱文君,史铁钧,吴星林,等. N,N -二-(2-羟乙基)己二酰胺新型固化剂的合成及表征[J].广东化工,2010,37(12):27-29.
- [4] 刘生鹏,童身毅.2,2'-双(2-噁唑啉)的合成[J].精细石油化工进展,2001,2(12):12-14.
- [5] 钱震宇,郭宝华,史建中,等.双恶唑啉扩链尼龙 1010[J].高分子学报,2004(4):506-510.
- [6] Dong W, Zou B, Ma P, et al. Influence of phthalic anhydride and bioazoline on the mechanical and morphological properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] blends[J]. Polymer International, 2013, 62(62): 1783-1790.
- [7] 陈玉君,何国山,陈仕国,等.双恶唑啉化合物增容 PET/PA66 共混体系的研究[J].塑料工业,2002,30(5):13-15.
- [8] 钱震宇,郭宝华,徐军,等.尼龙 1010 扩链反应的动力学模型和分析[J].高分子学报,2004(4):511-517.
- [9] Quaeysaegens F J, Perlepes S P, Desseyn H O. Syntheses, solid state electronic and infrared spectra of the $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ complexes of N -(2-hydroxyethyl) and N -(3-hydroxypropyl) oxamide[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1989, 45(8): 809-819.
- [10] De Beukeleer S H J, Desseyn H O, Perlepes P S. Synthesis, spectroscopy and thermal analysis of nickel(II), palladium(II) and copper(II) complexes with N,N' -bis(2-hydroxyethyl)-oxamide[J]. Transition Metal Chemistry, 1994, 19(5): 542-547.
- [11] 王玉环,刘书志. N',N -二-(2-羟乙基)-乙二酰胺的合成工艺研究[J].河北化工,2009,32(11):21-23.
- [12] 王顶. PET 的反应挤出扩链及扩链剂的合成研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.

收稿日期:2017-04-10