第28卷,第6期
2008年6月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 28, No. 6, pp1356-1358
June, 2008

双丙酮丙烯酰胺的紫外光谱研究

叶彦春[1,2], 谭惠民[1], 张军良[2], 郭燕文[2]

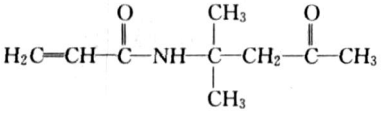
1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081
2. 北京理工大学理学院, 北京 100081

摘 要 双丙酮丙烯酰胺(DAAM)是一种应用广泛的聚合物单体, 可与其他乙烯基单体共聚得到性能各异的聚合物材料, 而对DAAM的光谱研究报道较少。文章主要研究了DAAM在水、乙腈、甲醇和环己烷四种溶剂中的紫外光谱。结果发现, 在这四种溶剂中, DAAM溶液的紫外光谱主要在200 nm左右及226 nm左右有2个强吸收峰。200 nm左右的吸收峰对溶剂的极性及溶液的浓度非常敏感。在极性溶剂中200 nm吸收峰发生蓝移, 在极性较大的乙腈及水中, 蓝移更大; 在各种溶剂中, 200 nm吸收峰都随溶液浓度增大而发生红移。而226 nm左右的吸收峰在各种极性不同的溶剂中吸收峰的位置变化不明显, 对溶液浓度也不敏感。因此, DAAM在226 nm吸收峰可以用于DAAM的定量分析, 而200 nm吸收峰可用于研究DAAM与其他分子的相互作用。另外, 溶剂极性对2个吸收峰强度的影响也不相同。

关键词 双丙酮丙烯酰胺; 紫外光谱; 溶剂效应; 浓度效应
中图分类号: O623.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)06-1356-03

引 言

N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺又名双丙酮丙烯酰胺(DAAM)是一种乙烯基单体, 其分子式见Scheme 1,



Scheme 1 Molecular formula of DAAM

由于分子结构中具有多功能基因, 因而化学性质非常活泼, 能进行多种反应, 如聚合反应、加成反应和Mannich反应等。尤其是分子中的双键可以进行典型的聚合反应, 可与丙烯酰胺、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈和氯乙烯等多种乙烯基单体配合共聚, 得到具有不同性能的聚合物, 广泛应用于各个行业[1-3]。如与N-异丙醇丙烯酰胺等共聚可以得到具有质轻、舒适性好、良好抗水性等优点的外科整形绷带[4-6]; 与N-烷基丙烯酰胺、丙烯酸及丙烯酸盐共聚可以得到可逆吸水/释水的温敏聚合物[7]; 通过互串网络等技术可与聚氨酯等形成复合物, 用于对一些胶粘剂的改性[8-11]。本文主要研究了双丙烯酰胺在溶液中的紫外光谱, 以便对双丙酮丙烯酰胺的分析检测以及探讨其在各方面的应用机理提供一些理论基础。

1 实验部分

1.1 双丙酮丙烯酰胺的合成[12]

将一定量的浓硫酸置入带有搅拌和温度计的三口瓶中, 用冰盐浴使之降温接近零度。将一定比例的双丙酮醇和丙烯腈混合均匀, 将混合物缓慢滴加入浓硫酸中, 维持体系温度在0 ℃左右。滴加完毕, 在0 ℃条件下搅拌混合物30 min。然后缓慢升温至42 ℃, 在机械搅拌下加热混合物3 h。

停止加热, 将反应体系冷却至室温, 加入丙酮, 将混合物放入冰箱冷却结晶。待结晶完全, 抽滤并用丙酮洗涤。

将抽滤所得晶体置入带有搅拌、温度计烧瓶瓶中, 加入甲苯, 在搅拌下通入氨气, 直至反应完全为止。抽滤除去不溶性盐, 收集滤液。将滤液旋转蒸发除去甲苯。将残留液体倒入烧杯中冷却结晶得到最终产物。熔点为56～57 ℃。

1.2 紫外光谱的测定

将双丙酮丙烯酰胺配成不同浓度(10^{-5}～10^{-4} mol·L^{-1})的水、甲醇、乙腈及环己烷溶液, 用北京谱析通用仪器有限责任公司的TU-1901双光束紫外-可见分光光度计测量紫外光谱。

收稿日期: 2006-11-28, **修订日期**: 2007-02-26
基金项目: 国家自然科学基金项目(10276007)资助
作者简介: 叶彦春, 女, 1967年生, 北京理工大学理学院副教授 e-mail: ye_yanchun@sina.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果与讨论

2.1　双丙酮丙烯酰胺水溶液的紫外光谱

双丙酮丙烯酰胺分子中存在共轭的生色团 C═C 双键和 C═O 双键，孤立的 C═O 双键以及含有孤电子对的氧原子和氮原子，因而会产生 σ—σ^*，π—π^*，n—σ^*，n—π^*等电子跃迁。而孤立 C═O 双键的紫外吸收既有由 π—π^*跃迁引起的远紫外的吸收，又有由 π—π^*跃迁引起的 275～295 nm 之间的弱吸收。一般浓度较大时(10^{-2} mol·L^{-1})可以观察到[13]。α, β不饱和酰胺由于 C═C 双键和 C═O 共轭效应，其紫外吸收在 200 nm 左右[14]。

图 1 是双丙酮丙烯酰胺水溶液的紫外光谱，由于浓度较小没有观察到孤立羰基的吸收峰。其最大吸收峰在 199～208 nm 之间，与 N 上无取代的 α, β不饱和酰胺的吸收峰是一致的。另外，双丙酮丙烯酰胺在 226 nm 左右还有一个肩峰。

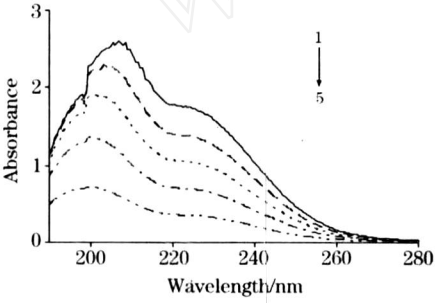


Fig. 1　UV spectra of DAAM aqueous solution

1: 0.05 g·L^{-1}; 2: 0.04 g·L^{-1}; 3: 0.03 g·L^{-1}; 4: 0.02 g·L^{-1}; 5: 0.01 g·L^{-1}

2.2　溶剂对双丙酮丙烯酰胺紫外光谱的影响

图 2 是双丙酮丙烯酰胺在水、乙腈、甲醇和环己烷中溶液的紫外光谱，从图中可以发现在极性不同的溶剂中，双丙酮丙烯酰胺的紫外吸收有所不同。随溶剂极性的增大 200 nm 左右的吸收峰发生蓝移，而 226 nm 的吸收峰却不受溶剂极性的影响。由此可知 220 nm 吸收峰对应的电子跃迁，其基态与极性溶剂的溶剂化作用较激发态强，所以极性溶剂使其基态能量降低，因而跃迁的能级差增大，紫外吸收蓝移。

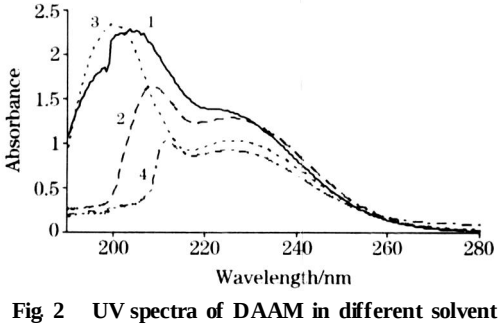


Fig. 2　UV spectra of DAAM in different solvent

1: Water; 2: Methanol; 3: Acetonitrile; 4: Cyclohexane

2.3　浓度对双丙酮丙烯酰胺紫外光谱的影响

图 3～图 5 是双丙酮丙烯酰胺在乙腈、甲醇及环己烷中的紫外光谱，由图中可以看到，在极性溶剂中，随着浓度的增大，200 nm 左右的吸收峰发生红移，而 226 nm 的吸收峰变化不大。当浓度增大时，200 nm 吸收峰对应的电子跃迁的基态溶剂化作用减小，导致能量降低减少，因而紫外吸收发生红移[15]。当用非极性溶剂环己烷时，其对基态以及激发态的溶剂化作用差别不大，所以吸收峰的位置也变化很小。

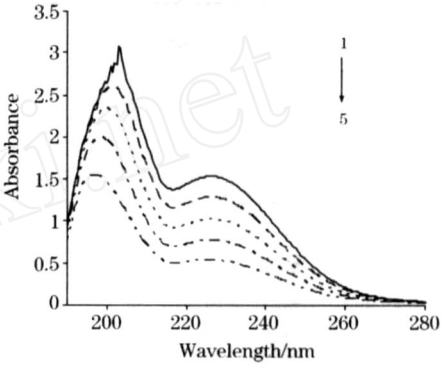


Fig. 3　UV spectra of DAAM in acetonitrile

1: 0.05 g·L^{-1}; 2: 0.04 g·L^{-1}; 3: 0.03 g·L^{-1}; 4: 0.02 g·L^{-1}; 5: 0.01 g·L^{-1}

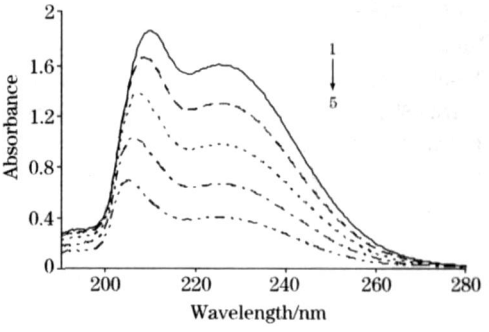


Fig. 4　UV spectra of DAAM in methanol

1: 0.05 g·L^{-1}; 2: 0.04 g·L^{-1}; 3: 0.03 g·L^{-1}; 4: 0.02 g·L^{-1}; 5: 0.01 g·L^{-1}

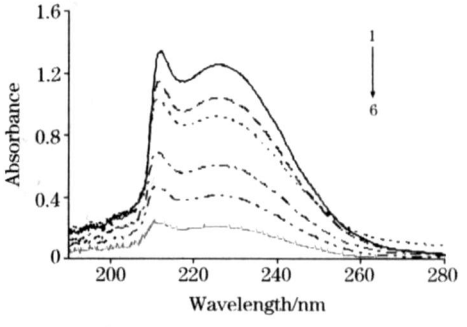


Fig. 5　UV spectra of DAAM in cyclohexane

1: 0.06 g·L^{-1}; 2: 0.05 g·L^{-1}; 3: 0.04 g·L^{-1}; 4: 0.03 g·L^{-1}; 5: 0.02 g·L^{-1}; 6: 0.01 g·L^{-1}

2.4　溶剂对吸收峰强度的影响

两个吸收峰的相对强度受溶剂的影响也不同，如表 1，在不同溶剂中，200 nm 左右的吸收强度有很大变化，而 226 nm 处的吸收强度的变化不如前者显著。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Table 1 The UV absorbance of DAAM in different solvent

溶剂	第一个吸收峰		第二个吸收峰	
	λ/nm	A	λ/nm	A
水	203.5	2.288	_	_
乙腈	200.0	2.348	226.5	1.022
甲醇	208.5	1.636	225.5	1.229
环已烷	211.5	1.024	225.5	0.915

注: 溶液浓度为 0.04 g·L^{-1}

3 结 论

双丙酮丙烯酰胺的紫外光谱在 200 及 226 nm 左右有两个强吸收峰。其中 200 nm 左右的吸收峰受溶剂的极性及溶液的浓度影响较大, 随浓度的增大及溶剂极性的增大而蓝移, 而 226 nm 处的吸收峰对溶剂及浓度并不敏感, 因此此峰可用于双丙酮丙烯酰胺定量分析, 而 200 nm 的吸收峰可用来研究双丙酮丙烯酰胺与其他分子的相互作用。

参 考 文 献

[1] Jong Beom Baek, Hai Hu Qin, Patrick T Mather, et al. Macromolecules, 2002, 35: 4951.

[2] Cormick C L Mc, Roger D Hester, Sarah E Morgan, et al. Macromolecules, 1990, 23: 2124.

[3] McCormick C L, Hester R D, Sarah E Morgan, et al. Macromoleculles, 1990, 23: 2132.

[4] Spiros Gianakos, Highland Park, Nei H Rpson. Orthopedic Bandage. US. 4134397, 1979. 1, 16.

[5] Spiros Gianakos, Highland Park, Franklin Boardman. Orthopedic Bandage having improved conformability. US. 4214578, 1980. 1, 29.

[6] Tiichi murayama, Takashi Maruyama. Temprature Sensitive Water Absorbing and Discharging Polymer Composition. US. 5672656, 1997. 9, 30.

[7] Richmond H. Process for Preparation of Diacetoneacrylamide. US, 4239885, 1980. 12, 16.

[8] ZHANG Fu-sheng, WU Yu, ZHUANG Yan(张复盛, 吴 瑜, 庄 严). Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics (北京航空航天大学学报), 1998, 24(2): 129.

[9] Kurokawa Y, Yasuda H, Oya A. Journal of Materials Science Letter, 1996, 15(17): 1481.

[10] Yasuharu Nakayama. Progress in Organic Coating, 1997, 31: 105.

[11] JIANG Shuo-jian(蒋硕健). China Paint(中国涂料), 2003, 3: 24.

[12] HUANG Jun-li, BAO Zhi-yu(黄君礼, 鲍治宇). Ultraviolet Absorption Spectral Method and Its Application(紫外吸收光谱法及其应用). Beijing: Publishing Company of Science and Technology of China(北京: 中国科学技术出版社), 1992. 12.

[13] Williams D H, Fleming I. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Beijing: Beijing World Publishing Corporation/ McGraw-Hill(北京: 世界图书出版公司), 2004. 17.

[14] JIANG Long-ping, WANG Ying, LI Ren-qing, et al(蒋龙平, 王 颖, 李润卿, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 17.

[15] CHAI Shu-ling, YANG Li-yan, LI Xiao-meng, et al(柴淑玲, 杨莉艳, 李晓萌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 757.

Study on the Ultraviolet Spectra of Diacetone Acrylamide

YE Yan-chun[1,2], TAN Hui-min[1], ZHANG Jun-liang[2], GUO Yan-wen[2]

1. School of Material Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Diacetone acrylamide (DAAM) is an important monomer which can be copolymerized with other monomers, so the copolymers with different properties can be obtained. In the present paper, the ultraviolet spectra of diacetone acrylamide solutions in four different solvents (water, acetonitrile, methanol, cyclohexane) were studied, and it was found that there were two strong absorption peaks around 200 nm and 226 nm, respectively. The absorption peak around 200 nm was sensitive to the polarity of the solvent. The absorption shifted to the lower wavelength as the polarity of the solvent was increased, especially in water and acetonitrile. And the adsorption shifted to longer wavelength with the increase in the concentration. However, the other absorption peak at 226 nm remained basically stable when the concentration or the polarity of the solvent was changed. Obviously the absorption at 226 nm is reasonably considered as a characteristic peak of DAAM in the ultraviolet quantitative analysis. And the other absorption peak at 200 nm which is sensitive to the solvent and concentration can be taken to study the interactions between DAAM and solvent molecules. Also, the strength of the adsorption was affected by the polarity of the solvent.

Keywords Diacetone acrylamide; Ultraviolet spectra; Concentration effect; Solvent effect

(Received Nov. 28, 2006; accepted Feb. 26, 2007)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net