

Characterization of Polymer Thiazolium-4-Carboxylic Acid Derived from Amino Acid and Formaldehyde

Tianxiang Guo*, Baixin Wang, Lian Su, Nan Ma

Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding Hebei
Email: *gtxhg012@163.com

Received: May 6th, 2018; accepted: May 17th, 2018; published: May 24th, 2018

Abstract

The work focused on the preparation and characterization of the polymer thiazolidine-4-carboxylic acid derived from amino acid and formaldehyde through the nucleophilic substitution reaction. Surface morphology, element composition, group distribution and thermodynamic properties of the polymer were investigated. The results showed that the product thiazolidine-4-carboxylic acid had a rod-shaped hollow crystal structure with the lateral distribution of sulfur atom and nitrogen atom on the heterocyclic toward crystal surface. The product was synthesized by nucleophilic substitution and molecular condensation of S-H and N-H groups from amino acid with formaldehyde molecular, accompanying the breakage of π bond in formaldehyde molecular. Then it exhibited a relative thermodynamic stability below 200°C, but presented 2-phase (fast pyrolysis, slow pyrolysis) pyrolysis above 200°C. The polymerization reaction can be carried out at room temperature so that it can be used for pollution control of indoor formaldehyde in the future accompanying the harmlessness and resourcefulness of formaldehyde.

Keywords

Amino Acid, Formaldehyde, Thiazolidine-4-Carboxylic Acid, Nucleophilic Substitution

氨基酸/甲醛聚合物噻唑烷-4-羧酸表征分析

郭天祥*, 王柏鑫, 苏联, 马楠

华北电力大学, 环境科学与工程系, 河北 保定
Email: *gtxhg012@163.com

收稿日期: 2018年5月6日; 录用日期: 2018年5月17日; 发布日期: 2018年5月24日

*通讯作者。

摘要

本文利用氨基酸与甲醛亲核取代反应制取噻唑烷-4-羧酸, 并进行反应聚合产物的测试表征, 研究其表面形态、元素组成、基团分布及热力学特性。结果表明, 产物噻唑烷-4-羧酸呈棒状中空晶体结构, 杂环上的硫、氮原子呈现晶体表面外侧分布; 甲醛反应时羰基键中 π 键断裂, 分别与S-H和N-H通过亲核取代和分子缩合生成噻唑烷-4-羧酸; 噻唑烷-4-羧酸在200℃以下化学特性相对稳定, 200℃以上呈现二段式(快速热解、慢速热解)热解。该聚合反应可在常温下进行, 可望在将来用于室内甲醛污染治理, 并实现甲醛的无害化和资源化。

关键词

氨基酸, 甲醛, 噻唑烷-4-羧酸, 亲核取代

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲醛常温下是一种无色、极易挥发、有特殊刺激性气味的气体, 可被呼吸道等人体器官吸收[1], 具有较高毒性, 长期生活在一定浓度甲醛的环境中, 人体的呼吸系统[2]、免疫系统[3]、内分泌系统[4]和神经系统[5]都会受到不同程度的破坏并引发相关疾病。甲醛在我国有毒化学品优先控制名单上高居第二位, 且已经被世界卫生组织(WHO)确定为致癌和致畸形物质, 是公认的变态反应源和潜在的强致突变物。

甲醛(HCHO)作为室内空气污染的主要污染物, 主要来源于室内装修、装饰材料。室内装修、装饰材的甲醛释放期为3~15年。据统计, 装修后1~6个月内, 居室甲醛超标率达80%, 会议室和办公室接近100%; 装修3年后, 超标率仍达到50%以上[6]。因此, 室内甲醛污染治理是一项具有重要社会意义和经济价值的研究开发工作。

目前, 室内甲醛污染治理方法有: 1) 通风换气法, 甲醛释放周期长, 一般要3~15年, 装修后将新房空闲三年以上显然是不现实; 2) 活性炭吸附, 吸附能力有限, 且在短时间内难以吸附距离较远空气中的有害物质; 3) 光催化氧化, 光触媒需通过紫外线光来激发[7]。4) 甲醛清除剂, 是通过与甲醛发生反应来清除, 去除性能稳定, 是未来室内甲醛去除方法的方展方向。但目前甲醛清除剂存在去除率不高、产生二次污染、同时对产品性能有不良影响等问题[8]。因此, 有必要研究如何利用生物因子[9]-[17]治理甲醛, 以期在将来开发出环境友好型甲醛去除方法。本文拟通过半胱氨酸与甲醛在常温下亲核取代反应制取抗癌药物噻唑烷-4-羧酸, 并通过SEM-EDS、FTIR及热重分析进行产物测试表征, 为后续甲醛脱除及脱除产物的资源化提供数据支撑。

2. 实验部分

2.1. 实验材料与仪器

2.1.1. 实验材料

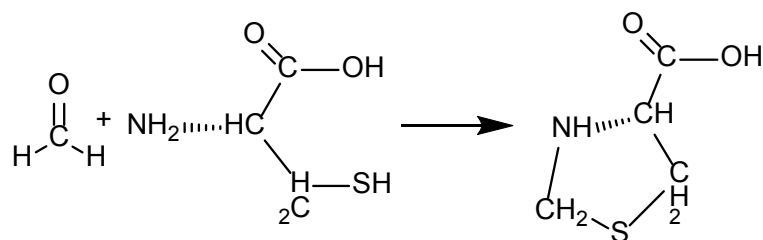
L-半胱氨酸盐酸盐(生化试剂), 天津市科密欧化学试剂有限公司, 甲醛溶液(分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司, 无水碳酸钾(天津市福晨化学试剂厂), 乙醇(分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

2.1.2. 实验仪器

79HW-1 磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)、PHB-8 型笔式 pH 计(上海佑科仪器仪表有限公司)、SHZ-D(III)型真空抽滤机(河南省予华仪器有限公司)、JEOL7800F 型扫描电子显微镜(日本电子 JEOL 公司)、TD-3500 型 X 射线能谱仪(丹东通达科技有限公司)、TGA4000 型热重分析仪(上海铂金埃尔默仪器有限公司)、Tensor II 型红外分析仪(德国布鲁克 BRUKER 公司)。

2.2. 产物样品制备

取 L-半胱氨酸盐酸盐 5 g 于 6 ml 水中溶解, 此后加入 6 ml 浓度 37% 甲醛溶液, 室温搅拌 3 h 后, 加入碳酸钾调溶液 pH 值至 4, 再加入 16 ml 95% 乙醇, 冰水冷却, 抽滤, 95% 乙醇洗涤三次, 干燥得粗品。将粗品用水 25 ml 加热溶解, 趁热过滤, 滤液中加入 95% 乙醇 25 ml, 冷却至 3℃, 抽滤, 用 95% 乙醇洗涤三次, 干燥得白色晶体 2.28g。具体反应为:



3. 结果与讨论

3.1. SEM-EDS 表征

图 1 显示了氨基酸与甲醛反应产物的 SEM 形貌。从图 1 形貌图上看(100 μm, 10 μ, 1 μ), 产物样品外观呈棒状, 棱角分明, 表面呈现规则的线状纹理; 内表面呈现锯齿状且呈现线状中空结构。这表明甲醛与氨基酸的反应为单一反应, 甲醛以某一固定成键方式与氨基酸键合, 并通过氢键等方式进行结构重构形成规则外观和超分子中空结构。

为了表征样品表面结构, 图 2 和表 1 显示了样品的 EDS 分析结果。从图 2 可以看出, 样品表面硫元素 X 射线强度最高, 其次为碳、氧、氮元素, 钾元素 X 射线强度几乎看不到。这表明样品表面主要有碳、氮、氧、硫元素组成, 几乎不含钾元素, 且硫原子位于样品分子结构的外侧。根据表 1 中不同样品点位的原子数分析结果, 样品碳、氮、氧、硫元素的表面组成是较为均匀的, 其原子比例近似为 6:3:2:3。其碳氮硫比例为 2:1:1, 表明噻唑-4 酸酸的环状结构中硫、碳、氮原子位于表面分子结构的外侧, 分子之间通过羧基以氢键的形式形成超分子聚合物, 对外呈现中空棒状结构。

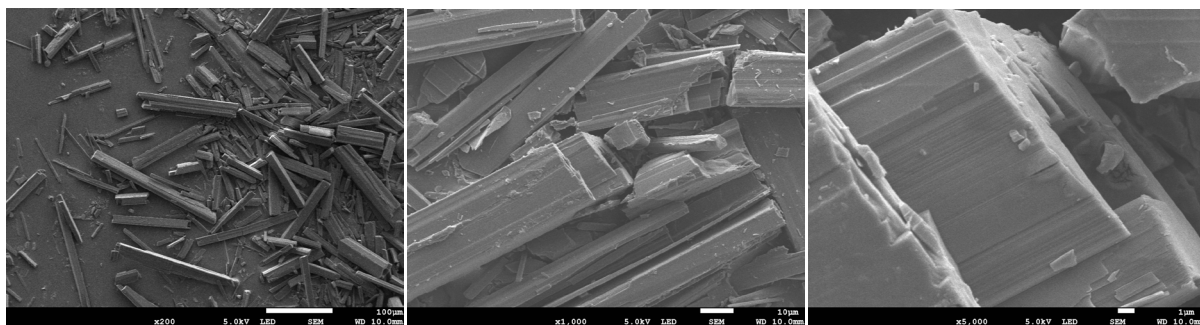


Figure 1. SEM morphology of reaction product
图 1. 反应产物 SEM 形貌图

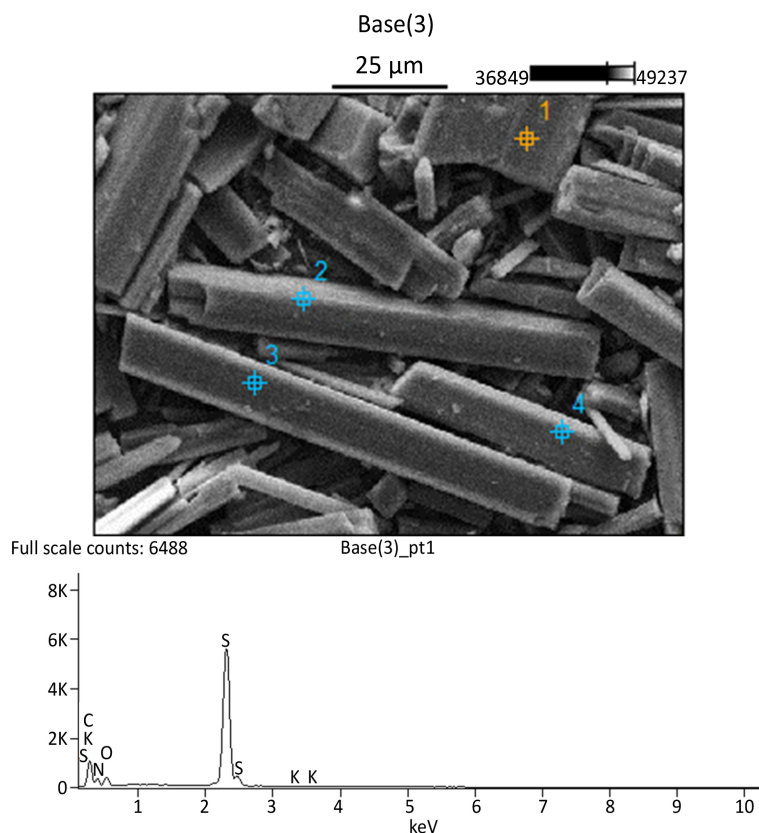


Figure 2. EDS sample points
图 2. 样品 EDS 取样点位分析

Table 1. Analysis results of EDS on sample surface
表 1. 样品表面 EDS 分析结果

Atom %	C-K	N-K	O-K	S-K	K-K
样品点 1	42.61	21.78	14.99	20.62	0.00
样品点 2	41.28	19.27	17.37	22.05	0.04
样品点 3	44.47	20.24	14.20	21.06	0.03
样品点 4	43.21	21.63	15.65	19.50	0.00

3.2. FTIR 表征

为了确立样品表面基团分布,图 3 显示出甲醛、氨基酸及样品的红外分析结果。图 3 显示甲醛在 2900 cm^{-1} 附近表现出 C-H 的伸缩振动双峰特征。氨基酸在 1700 cm^{-1} 附近表现出特有的羰基伸缩振动峰。相比甲醛和氨基酸,样品在 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 间振动峰强度大为减弱。其主要由于氨基酸在与甲醛反应过程中其 S-H 和部分 N-H 伸缩振动峰消失。

3.3. TGA

图 4 为反应产物的热重曲线(TG)。产物样品热重曲线呈现三段,稳定段、快速热阶段和慢速热阶段。样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前热重曲线呈水平状。这表明噻唑烷-4-羧酸在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下较为稳定,没有失重现象出现,但存在状态可能由晶体转化为无定态。在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间样品迅速失重,进入快速热解阶段,包括失去

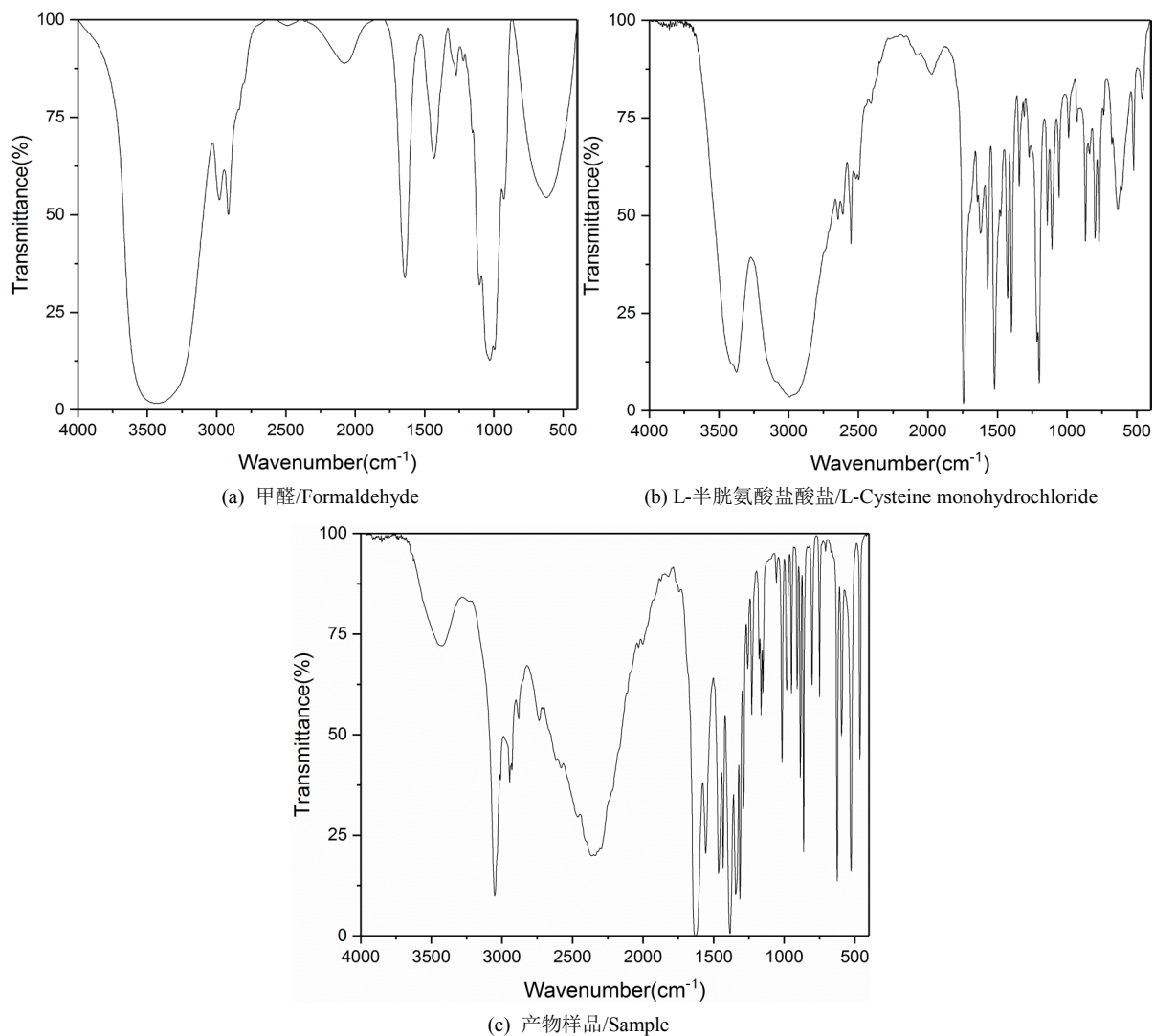


Figure 3. FTIR analysis

图3. 红外光谱分析

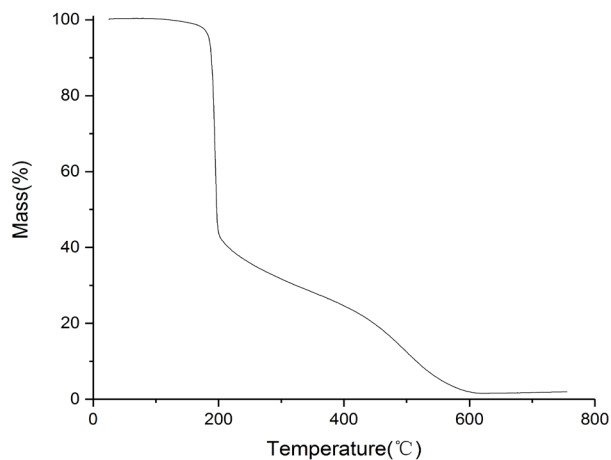


Figure 4. Thermogravimetric curve of the product

图4. 产品热重分析曲线

晶态水, 缩合脱水及其它小分子挥发等, 形成杂碳环结构。在 220℃到 610℃为样品的慢速热解阶段, 主要为杂碳环的开环分解形成小分子挥发掉, 直至完全分解。

4. 结论

氨基酸可在常温下与甲醛亲核取代反应制取噻唑烷-4-羧酸, 其生成物呈棒状中空结构, 呈现三段分解特性, 有望在将来用于脱除室内环境中的甲醛污染物。

基金项目

北京市自然科学基金项目资助(2184123), 大学生创新创业训练计划项目(201710054194)资助。

参考文献

- [1] 阙惠芬, 袁陈敏. 甲醛与人体健康[J]. 环境与健康杂志, 1993(1): 46-48.
- [2] 樊冬梅, 谢华. 甲醛对呼吸系统毒性作用的研究现状[J]. 广东医学院学报, 2009, 27(5): 584-586.
- [3] 牛凤兰, 宋德锋, 吕喆, 等. 甲醛的毒性及预防研究进展[J]. 现代预防医学, 2010, 37(12): 2220-2222.
- [4] 杨振洲, 蔡同建. 室内甲醛的危害及其预防[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(6): 137-140.
- [5] 王小玲. 甲醛对小鼠中枢神经系统毒性的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 山西医科大学, 2008.
- [6] 刘盛璜. 人体工程学与室内设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- [7] 何运兵, 纪红兵, 王乐夫. 室内甲醛催化氧化脱除的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(8): 1104-1109.
- [8] 王雨群, 张庆松. 人造板材甲醛清除剂研究进展[J]. 江苏建筑, 2009(3): 77-80.
- [9] 邓斌, 李旭, 李强国, 杨旭武. 硫代脯氨酸的热化学性质[J]. 化学工程, 2005, 33(5): 69-71.
- [10] 夏明德, 唐伟方, 倪沛洲, 胡智胜. L-硫代脯氨酸的合成[J]. 江苏化工, 1994(2): 8-44.
- [11] 廖水和. 硫代脯氨酸合成的探讨[J]. 氨基酸杂志, 1987(4): 4-5.
- [12] 冯高阔, 赵惠萍. 硫代脯氨酸的实验研究进展[J]. 江西医学院学报, 1984(2): 83-88.
- [13] 袁履冰, 王清文. 从甲醛和 L-半胱氨酸合成硫杂脯氨酸方法的改进[J]. 氨基酸杂志, 1985(1): 12-15.
- [14] 王璧人, 彭勤纪, 贺旻, 袁履冰. 2-芳基硫杂脯氨酸结构特征的研究[J]. 应用化学, 1989(4): 26-31.
- [15] 崔胜峰, 王艳, 吕敬松, Damu Guri L.V., 周成合. 噻唑类化合物应用研究新进展[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(8): 1105-1131.
- [16] 邱滔, 吴增辉, 吕新宇. 噻唑-4-甲酸的合成[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2012, 24(1): 21-23.
- [17] 傅滨, 齐卿卿, 路绪红, 程学明, 肖玉梅, 李楠. 噻唑啉化合物的合成进展[J]. 有机化学, 2008, 28(8): 1358-1365.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org