

N,N-二羟乙基甘氨酸的螯合性能应用

陈均志 冯练享 刘军海

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要 以二乙醇胺和乙二醛为原料,合成 N,N-二羟乙基甘氨酸.利用其螯合性能,加以碱式氯化铝、氧氯化锆和丙二醇为原料,合成一种带阳离子性的新型水溶性铝锆偶联剂,并用红外光谱对其结构作出表征.将此偶联剂初步应用于造纸涂布中,结果表明效果良好.

关键词 N,N-二羟乙基甘氨酸,螯合,偶联剂,造纸涂布

中图分类号 O 623.734; TS 727+.3

文献标识码 A

螯合剂^[1]在分析、印染、化工、造纸、食品、皮革、废水处理等方面,都有着广泛的应用. N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)是一种易溶于水的白色结晶状氨基酸类似物,含有两个—OH,一个—COOH,有良好的螯合性能.在 pH 值为 9 时,它可螯合铁离子,稳定常数略小于 EDTA,不能螯合钙镁离子,但可以螯合其他金属离子^[2].有关 Bicine 的报道多集中于其作为生物体系或医学研究的 pH 缓冲剂使用方面,关于利用良好的螯合性能合成其他的物质鲜有报道.本文利用其螯合性能,合成了一种阳离子型的水溶性铝锆偶联剂,并初步应用于造纸涂布中,取得良好的效果.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

碱式氯化铝(工业级),氧氯化锆(化学纯),乙二醛、二乙醇胺、1,2-丙二醇、甲醇等均为分析纯. PHS-25B 型数字酸度计,傅里叶变换红外光谱仪,超导核磁共振仪,台式干燥箱,SHB-3 循环水多用真空泵,三口烧瓶,电炉等.

1.2 N,N-二羟乙基甘氨酸和阳离子铝锆偶联剂的合成

(1) N,N-二羟乙基甘氨酸的合成.称取等摩尔量的乙二醛水溶液(体积分数为 40%)和二乙醇胺加入三口烧瓶中,充分混合后,加热到回流温度,反应约 1 h.冷却至室温后加入无水乙醇,将会有 Bicine 析出.减压过滤,并用无水乙醇多次洗涤,得滤饼.滤液置于-5℃左右的冰箱中静止,回收部分结晶,同样过滤,无水乙醇洗涤,合并两次滤饼,于 40℃的烘箱中干燥至恒重,得回收率 65%左右.其反应式为



该反应低温下生成 7-羟基全氢化嘌呤并噻^[3],因而反应过程中注意控制温度在 100℃左右.

(2) 碱式氯化铝-丙二醇络合物的合成.将一定量的碱式氯化铝和水在装有搅拌和回流装置的三口烧瓶中搅拌至完全溶解,于 30 min 内慢慢滴加浓盐酸,控制温度不超过 50℃.加入甲醇,加热至回流,再加入 1,2-丙二醇,反应一定时间,减压抽出溶剂,剩余物于 100℃烘箱中烘干备用.

(3) 铝-锆有机金属络合物偶联剂的合成.称取一定量氧氯化锆,1,2-丙二醇和有机配位基 N,N-二羟乙基甘氨酸,加热.反应一段时间后,加入(2)中的产物 1,2-丙二醇溶液,保持温度,反应一定时间减压抽出部分溶剂,得淡黄色粘稠状液体即为新型铝-锆有机金属络合物偶联剂.该偶联剂的化学结构,参见文[4].

收稿日期 2005-09-29

作者简介 陈均志(1948-),男,教授,主要从事轻化工材料与助剂开发的研究. E-mail:chenjz@sust.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 整合机理及偶联剂作用机理

锆是化学周期表中第五周期第四副族元素, 通常的配位数可高达 8, 铝是第三周期第三主族元素, 最高配位数 6, 络合能力都很强. 丙二醇和 $-\text{COOH}$ 作为配位体都含有给电子基团, 均为二齿配体. 铝原子和锆原子通过丙二醇的 $-\text{OH}$ 及 N,N -二羟乙基甘氨酸的 $-\text{COOH}$ 连接成稳定的六元环结构. 其中 $-\text{COOH}$ 与铝和锆原子形成氧络桥联结构. 此时, $-\text{COOH}$ 形了成 3 原子 4 电子大 π 键 Π_4^3 . 这种偶联剂比硅烷偶联剂有更多的无机反应点(铝和锆), 可以增强与无机填料或颜料的表面作用. 有机配位基 N,N -二羟乙基甘氨酸的叔胺基显阳离子性, 更好的与带负电荷的纤维表面相结合, 使无机填料或颜料和有机基体之间产生具有特殊功能的“分子桥”. 它可以抑制无机填料的团聚, 使粒子分散, 降低粘度. 本文合成的偶联剂突破传统铝锆偶联剂为油溶性不带电荷的局限, 使得铝锆偶联剂不但能处理塑料、橡胶等填料的处理, 还延伸到涂料、造纸、皮革等水性系统中粉体的处理, 扩展了其应用领域.

2.2 N,N -二羟乙基甘氨酸的红外谱图分析

对合成的 Bicine 提纯后做红外光谱扫描, 结果如图 1 所示. 由图 1 可看出, $3\,187\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{OH}$ 键的伸缩振动峰; $2\,903\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,844\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动峰; $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; $1\,397\text{ cm}^{-1}$ 为与 N 相连的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰; $1\,355\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 的单键伸缩振动峰; $1\,205\text{ cm}^{-1}$ 为叔胺中 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰; $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 为与羟基相连的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰. 从而可确定产物确实是 N,N -二羟乙基甘氨酸. 用熔点测定仪测其熔点为 $192\sim 193\text{ }^\circ\text{C}$, 也与文献报道相符合.

2.3 N,N -二羟乙基甘氨酸的核磁共振谱图分析

对合成的 Bicine 提纯后做核磁共振, 溶剂为 D_2O , 结果如图 2 所示. 从图 2 可知^[5], $\delta=3.467$ 是连有羧基及胺基的亚甲基峰. 而在 $\delta=3.891\sim 3.946$ 处两个三重峰是典型的 CH_2-CH_2 结构, 由峰面积可知有两个这样的结构. $\delta=4.831$ 是羟基峰, 由峰面积可知有两个羟基. 由于 Bicine 为氨基酸衍生物, 在水中以内盐形式存在, 故羧基没有出峰. 结合红外谱图结果, 确定产物确实是 N,N -二羟乙基甘氨酸.

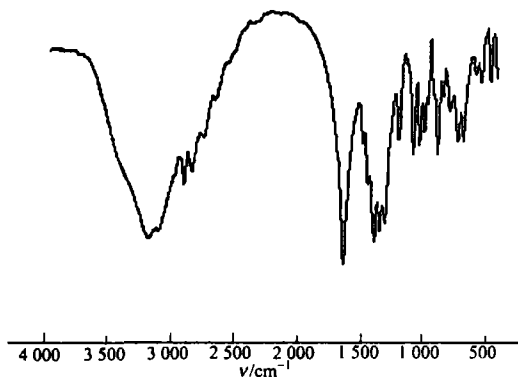


图 1 N,N -二羟乙基甘氨酸的红外谱图

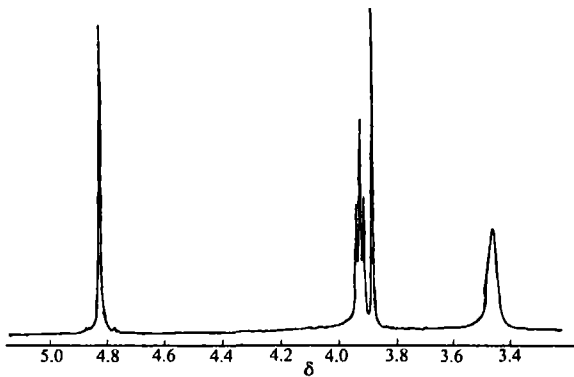


图 2 N,N -二羟乙基甘氨酸的核磁共振谱图

2.4 偶联剂离子性的测定

离子型表面活性剂可与带相反电荷的大有机离子(如染料分子的极性基团结合), 引起脱水而产生沉淀. 该法简便, 可鉴别大多数离子型活性剂^[6]. 偶联剂在广义上也是一种表面活性剂, 因此也可以使用此法检测. 取上述偶联剂配成质量分数为 2% 的水溶液, 另配质量分数为 1% 的酸性红阴离子染料溶液. 用试管装 5 mL 阴离子染料溶液, 往其中滴加上述偶联剂水溶液 10 滴, 静置观察. 如果产生沉淀, 说明合成的偶联剂具有阳离子性. 另外, 用毛细管电泳仪检测也表明了此偶联剂具有阳离子性.

2.5 偶联剂的红外光谱图分析

图 3 为偶联剂的红外光谱图. $3\,356\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $1\,134\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 是醇中 $-\text{OH}$ 弯曲振动前移出的峰, 它原来应在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 以后出峰, 因羟基与铝原子的络合作用而破坏. 原在 $1\,683\text{ cm}^{-1}$ 羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰前移在 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处出峰, 这是由于络合作用 Π 键在 $-\text{O}-\text{C}$

—O—三原子的离域形成的. 说明铝原子和锆原子之间的桥连已形成, 得到预期的偶联剂.

2.6 应用实验

本实验目的是初步探讨合成的偶联剂在涂布生产中对涂布纸性能的影响, 因而涂料配方中尽量减少干扰因素, 其配方(质量分数)如表 1 所示. 涂布纸板物性指标按国家标准 GB 12911—91, GB 10341—89, GB 7974—87 进行测定, 粘度(η)测定时室温 20 ℃. 检测结果如表 2 所示. 表中, w 为固体质量分数, m 为涂布量. 由表 2 可以看出, 在相同涂布量的情况下, 添加了偶联剂后并不影响纸张的白度(B), 而且拉毛速度(v)和油墨吸收性(ϕ)有所改善. 同时粘度大大下降, 涂料流变性增强, 这有利于涂布作业的进行, 减少能耗.

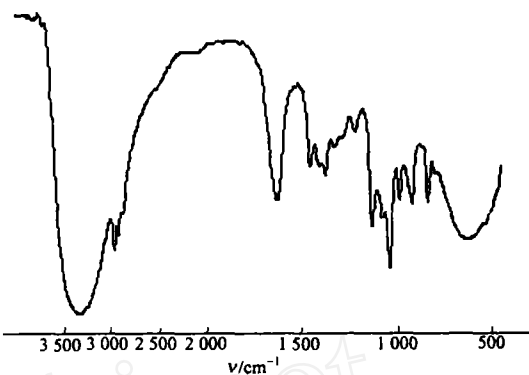


图 3 偶联剂的红外光谱图

表 1 涂料配方(%)

项目	水	轻质碳酸钙	丁苯乳胶	瓷土	聚乙烯醇	偶联剂
1	90	80	27.74	20	20	0
2	90	80	27.74	20	20	0.5

表 2 纸张性能测定结果

项目	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$w/(\%)$	pH	m	B	$v/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\phi/(\%)$
1	80	46	8.0	20	79.4	136	31
2	36	47	8.0	20	79.6	165	40

3 结束语

(1) 通过红外谱图及核磁共振谱图分析, 结果表明合成了 N,N-二羟乙基甘氨酸及最终目标产物阳离子铝锆偶联剂. (2) N,N-二羟乙基甘氨酸螯合性能良好, 其参与合成的偶联剂应用在造纸涂布上的效果令人满意.

本实验得到了刘军海、任便利等同志帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

1 胡慰望, 谢笔钧. 食品化学[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 106
2 黄茂福. 螯合剂及其在印染工业中的应用[J]. 印染, 2001, (1): 37~41
3 Blanc, Perhydro-[2,3,c]-oxazolo-1,4-oxazines and their process of preparation[P]. US, 4595751. 1986-06-17
4 Yuan S C, Mich F H. Primers containing zircoaluminate coupling agents for improved adhesion[P]. US, 5468791. 1995-11-21
5 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004. 122~187
6 钟振声, 章莉娟. 表面活性剂在化妆品中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 123

Chelated Property of N, N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-Glycine
and Its Application

Chen Junzhi Feng Lianxiang Liu Junhai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract N, N-bis-(2-hydroxyethyl)-glycine has been synthesized from diethanolamine and glyoxal . By making use of its chelated property , a new type water-soluble cationic Aluminum-Zirconiumcoupling agent was successfully prepared by adding alkaline aluminum chloride, zirconium oxychloride and propanediol to the as prepared N, N-bis-(2-hydroxyethyl)-glycine. Its structure was characterized by infrared spectrum. The Aluminum-Zirconium coupling agent was proved to be good as paper coating .

Keywords N, N-bis-(2-hydroxyethyl)-glycine, chelated, coupling agents, paper coating