

非水体系中磺酸铜型树脂对有机碱的配位吸附*

李家政^{1,2} 史作清^{1**} 范云鸽¹

(¹南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

(²河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130)

摘 要 研究了磺酸铜型树脂在乙醇、乙酸乙酯和正己烷中对苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附规律,并与水中的结果相对照.树脂在正己烷中对苯胺等的吸附量最大,在乙醇、乙酸乙酯和水中依次减小.在 4 种不同的介质中,树脂对苯胺的吸附均表现出相同的吸附选择性,即对苯胺的吸附亲和力最大,*N,N*-二甲基苯胺最小.在不同的介质中,树脂对苯胺的吸附基本符合 Freundlich 吸附方程,并计算了在不同介质中对苯胺吸附的吸附焓.在水中,吸附速率最高,在乙醇、乙酸乙酯和正己烷中,吸附速率依次降低.

关键词 配位吸附, 吸附选择性, 苯胺, 吸附焓

自上个世纪 60 年代吸附树脂问世以来,树脂吸附法已在天然产物的提取分离中获得了广泛的应用^[1~3].但目前树脂吸附法对天然产物的分离一直是在水介质中进行的,吸附的机理仍以疏水吸附为主,常规吸附树脂很难在非水介质实现对天然产物的分离.由于天然产物中有许多有效成分是难溶于水的,因此常规的吸附树脂在天然产物的吸附分离上仍受到一定的限制.研究适于非水体系中天然产物分离的新型吸附树脂及其吸附机理,对天然产物中难溶于水的有效成分的分离具有重要的意义.

目前针对非水介质中的吸附仅见少量关于在正己烷中进行氢键吸附的报道^[4~6].根据 Payne 等的研究结果,在正己烷中氢键吸附树脂的吸附量很小,而且只能在正己烷这样既不含氢供体又不含氢受体的介质中进行.当介质为乙醇或乙酸乙酯等含氢供体和(或)氢受体的介质中时,氢键吸附便受到很大程度的抑制.因为这些方面的限制,非水介质中的氢键吸附并未在实践中得到应用.

许多过渡金属能与其配体发生较强的配位作用.将这些过渡金属离子载于树脂上,能使树脂对相应的配体具有较好的吸附性能.这种载有过渡金属离子的树脂对相应配体的吸附是基于配位机理,因而被称为配位吸附树脂.目前,这种树脂已在色谱分离^[7~10]、手性氨基酸对映体的拆分^[11,12]及污水中微量有机物的富集和回收^[13,14]等方面得到应用,但它们均是在水介质中进行的.许多天然

产物如多种生物碱等本身就是一种天然配体,因此配位吸附树脂有可能在天然产物的分离上得到应用.配位吸附树脂通常有大孔磺酸树脂或大孔丙烯酸树脂经过渡金属盐转化而成,制备比较方便.由于配位作用是比较强的化学作用,配位吸附的吸附量可能会比氢键吸附的吸附量大得多,而且在乙醇和乙酸乙酯等这样含氢供体和(或)氢受体的介质中也可能会得到较大的吸附量.为了探索将配位吸附树脂用于非水介质中对天然产物吸附分离的可行性,有必要对非水介质中配位吸附的规律进行系统的研究.本文中,我们制备了一系列磺酸型配位吸附树脂,并以苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N,N*-二甲基苯胺作为模型化合物,重点研究了磺酸铜型树脂对这 3 种吸附质在乙醇、乙酸乙酯和正己烷中的吸附规律.作为对比,水中的吸附行为也包括在本工作的范围内.这些结果对配位吸附树脂在天然产物分离中的进一步应用具有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 配位吸附树脂的制备

磺酸铜型配位吸附树脂由大孔磺酸树脂(D72)经 CuSO_4 转化而成.大孔磺酸树脂由南开大学化工厂提供.使用前先用丙酮抽提 8 h 以上,再装柱,分别以蒸馏水、1 mol/LHCl、蒸馏水和 1 mol/LNaOH 洗之,后用大量蒸馏水洗至流出液呈中性.以过量的饱和 CuSO_4 溶液过柱,过完后用蒸

* 2002-02-04 收稿,2002-04-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974015);** 通讯联系人

馏水洗至流出液中无铜离子.再分别以无水乙醇、乙酸乙酯和正己烷过柱.每次过柱时均检验流出液在紫外区的吸光度,直到此值在 0.003 以下.树脂中的正己烷挥发完后,筛取 30~40 目组分置于干燥器中被用.树脂呈蓝色.其它离子型磺酸树脂制备过程与此相同,分别以 NaCl, AgNO₃, Fe₂Cl₃, ZnSO₄, Co(NO₃)₂ 转型,制备成磺酸 Na⁺、Ag⁺、Fe³⁺、Zn²⁺ 和 Co²⁺ 型吸附树脂.

1.2 试剂及主要设备

用以转型的无机盐, NaCl、AgNO₃、Fe₂Cl₃、ZnSO₄、Co(NO₃)₂ 和 CuSO₄ 均为分析纯.吸附质苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N,N*-二甲基苯胺亦为分析纯,使用前经重蒸.作为介质用的无水乙醇、乙酸乙酯和正己烷亦为分析纯.

主要设备有恒温摇床和 754 型分光光度计.

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附率和树脂吸附量的测定 将 0.1 g 树脂置于 100 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 一定浓度的吸附质溶液,塞紧瓶口后置于恒温摇床中,连续摇动约 24 h,此时吸附已达平衡.吸附前后吸附质的浓度以分光光度计测定,吸附率 *Q* 和树脂的吸附量 *q* 分别按下式计算:

$$Q = [(c_0 - c)/c_0] \times 100\%;$$
$$q = (c_0 - c)V/M$$

式中 *c*₀ 和 *c* 分别为吸附前和平衡后吸附质的浓度, *V* 为吸附液的体积, *M* 为树脂的质量.配制一系列不同浓度的吸附质溶液并测定树脂的吸附量,可得一定温度下的吸附等温线.

1.3.2 吸附速率的测定 将 60 mL 200 × 10⁻⁶ 的吸附质溶液置于 200 mL 锥形瓶中,塞紧瓶口后置于恒温摇床中,将温度设定为 25℃,开动摇床约 0.5 h 后瓶中吸附液温度基本维持在 25℃,此时加入 0.6 g 树脂并开始计时,隔时取样 0.4 mL 测其浓度并计算吸附率.

2 结果与讨论

2.1 不同离子型磺酸树脂对苯胺的吸附率

不同离子型磺酸树脂对水、无水乙醇、乙酸乙酯和正己烷中苯胺的吸附率见表 1.由表 1 可见,具配位能力的几种过渡金属离子载于树脂上后,树脂均对苯胺表现出较高的吸附率.磺酸钠型树脂对苯胺基本不吸附,因为钠不具备配位能力.由此可推测磺酸铜、铁等离子型树脂对苯胺的吸附

是基于配位机理.由于磺酸铜型树脂对苯胺的吸附率较高,且 CuSO₄ 较其它几种过渡金属盐相对廉价易得,故在本实验中选用磺酸铜型树脂进一步考察配位吸附的规律.

Table 1 The adsorption percentage (%) of aniline on D72 Cu²⁺ resin loaded with different ions*

Medium	Na ⁺	Ag ⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
Water	8.6	83	87	75	76	68
Ethanol	2.1	90	82	73	78	92
Ethyl acetate	2.6	85	78	71	71	88
Hexane	2.4	96	62	66	85	96

* Resin 0.1 g in 10 mL of 200 × 10⁻⁶ aniline solution, *T* = 298 K

2.2 不同吸附质的吸附亲和性和介质对配位吸附的影响

吸附质浓度较低时,树脂的吸附量 *q* 与吸附质的平衡浓度 *c* 成线性关系,直线的斜率 *q/c* 即吸附的亲和性,反应了树脂对吸附质的吸附能力的大小^[15].图 1 显示了低浓度下磺酸铜型树脂在正己烷中对苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附等温线及吸附亲和性,其中对苯胺的吸附亲和性最大, *N*-甲基苯胺次之, *N,N*-二甲基苯胺最小.3 种吸附质的吸附亲和性的差异反映了吸附质与树脂上的铜离子配位作用的强弱不同.配位作用的强弱与配体的碱性及配位时的空间位阻有关.对这里的 3 种吸附质而言, *N,N*-二甲基苯胺的氮上有两个推电子的甲基,使其氮上的电子云密度略增加.而苯胺的氮上电子云密度略小.但 3 种苯胺的碱性差异很小,其 *pK_b* 值分别为 8.32、8.3 和 8.94.因而他们的碱性不会对吸附的亲和性产生多大的影响.3 种吸附质的吸附亲和性的差异应归因于吸附质中配位原子 *N* 与树脂上的 Cu²⁺ 配位时空间位阻的不同.与苯胺相比, *N,N*-二甲基苯胺的 *N* 原子上多了

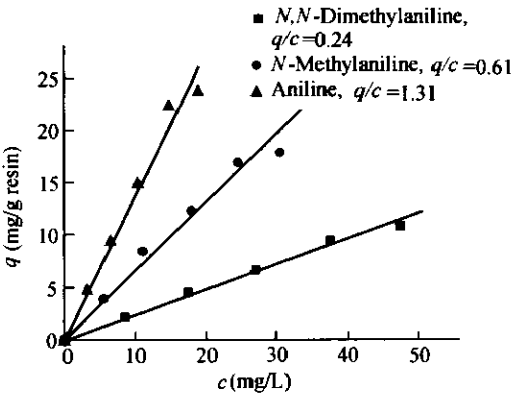


Fig. 1 Adsorption of aniline, *N*-methylaniline and *N,N*-dimethylaniline on D72 Cu²⁺ resin from hexane(*T* = 298 K)

两个甲基,因而它与 Cu^{2+} 配位时的空间位阻要比苯胺大得多,使得 N,N -二甲基苯胺的吸附亲合性要比苯胺小得多。

在水、乙醇和乙酸乙酯中,磺酸 Cu^{2+} 型树脂对 3 种苯胺的吸附亲和性顺序与在正己烷中完全相同。各种介质中树脂对 3 种苯胺的吸附亲合性见表 2。

Table 2 The adsorption affinities of three anilines on D72 Cu^{2+} resin ($T = 298 \text{ K}$)

Medium	Water	Ethanol	Ethyl acetate	Hexane
Aniline	1.02	1.21	1.17	1.31
<i>N</i> -Methylaniline	0.52	0.65	0.55	0.61
<i>N,N</i> -Dimethylaniline	0.19	0.23	0.20	0.624

尽管介质对不同苯胺的吸附亲和性的顺序没有影响,但对同一种吸附质的吸附亲合性却有很大影响。由表 2 可知,对同一吸附质,树脂在正己烷中的吸附亲合性最大,乙醇、乙酸乙酯和水中依次减小,从表 1 中也可看出类似的结果(但 D72 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 型例外,说明介质对配位吸附的影响还与树脂上的金属离子类型有关。见另文报到)。一般说来,介质对吸附性能的影响与吸附质在介质中的溶解度有关,即溶解度小者易被吸附。但这种结论显然不能用以解释介质对表 2 配位吸附的

影响,因为几种苯胺在水中溶解度最小,但其吸附亲合性同样也是最小。介质对配位吸附的影响只能用配位的机理来解释。因为氧原子也是一种弱的配位原子,故含氧原子的介质也会与树脂上的 Cu^{2+} 发生较弱的配位作用,这在一定程度上抑制了树脂对苯胺的吸附。而 4 种吸附介质中只有正己烷不含氧原子,故在正己烷中的吸附亲合性最大。水中氧的含量最多,故对配位吸附的抑制也最大,树脂在水中 对苯胺的吸附亲合性最小。而乙酸乙酯中羰基上的氧要比乙醇中的氧具有较强的配位能力^[16],因而乙酸乙酯中的吸附能力要比乙醇中的略小一些。

2.3 吸附热力学分析

图 2 为不同温度下磺酸铜型树脂在各介质中对苯胺的吸附等温线。在 25°C 下当平衡浓度为 200×10^{-6} 时,磺酸铜型树脂在水中 对苯胺的吸附量为 35 mg/g ,在乙醇中为 105 mg/g ,在乙酸乙酯中 30 mg/g ,在正己烷中为 110 mg/g 。可见在乙醇和正己烷中的吸附量要比在水中的大得多。将 25°C 下树脂在不同介质中对苯胺的吸附量与平衡浓度按 Freundlich 吸附方程 $\lg q = 1/n \lg c + \lg K$ 进行拟合, $\lg q$ 与 $\lg c$ 成较好的线性关系(表 3)。说明配位吸附的等温线基本可用 Freundlich 吸附方程来描述。

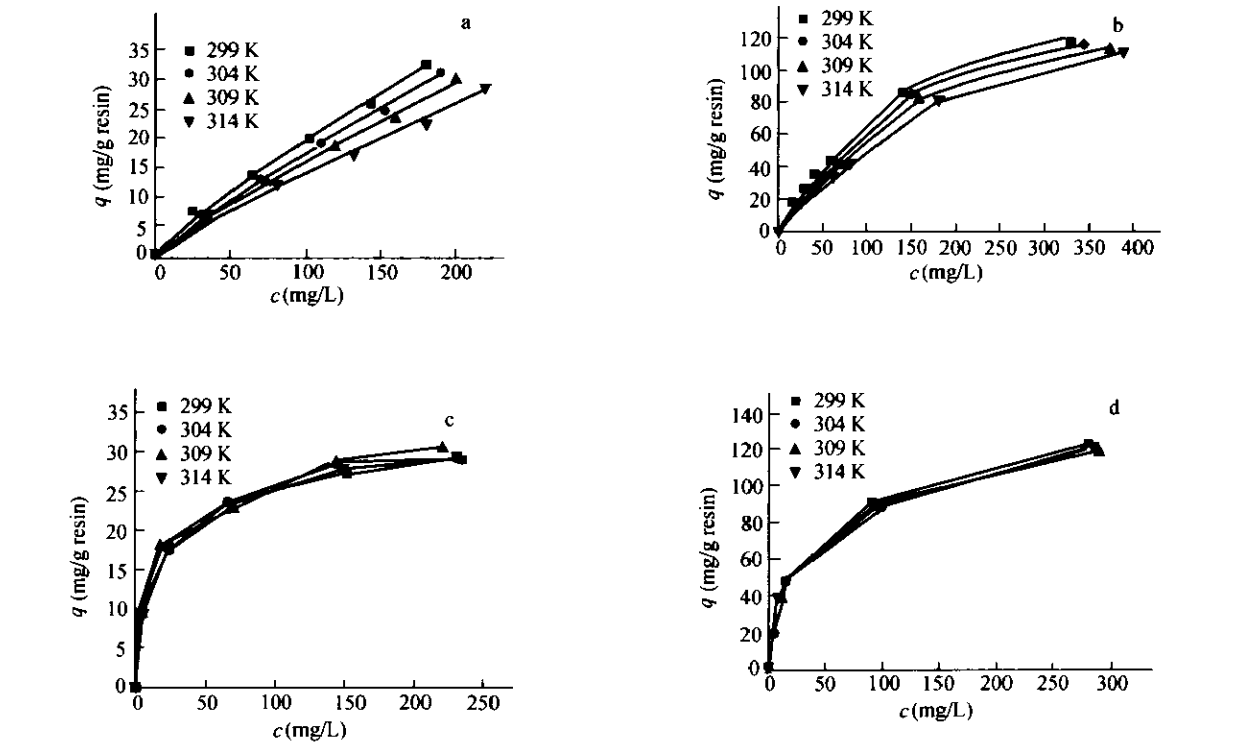


Fig. 2 Sorption of aniline on D72 Cu^{2+} resin at various temperature
a) Water; b) Ethanol, c) Ethyl acetate, d) Hexane

Table 3 The Freundlich parameters of aniline sorption on D72 Cu²⁺ resin and correlation coefficient r ($T = 299\text{ K}$)

Medium	n	K	r
Water	0.73	0.682	0.997
Ethanol	0.63	3.32	0.995
Ethyl acetate	0.29	6.74	0.995
Hexane	0.42	13.15	0.998

根据吸附焓的计算公式^[17], $\ln c = \Delta H/RT + B$, 以某一吸附量 q 所对应的各平衡浓度的 $\ln c$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率可求出不同吸附量 q 时的微分吸附焓, 结果见表 4. 由表 4 可知, 水中的吸附焓最大, 乙醇中较小. 而乙酸乙酯和正己烷中各温度下的等温线几乎重合, 说明在这两种介质中的吸附焓接近于零. 不同介质中吸附焓的差异与树脂上的铜离子络合有水分子及介质与树脂间的作用强弱有关. 从前面制备的 D72Cu²⁺ 树脂的颜色来看, 树脂上的铜离子仍络合有大量水分子. 在乙酸乙酯和正己烷中, 当苯胺被吸附时, 原先络合的水分子将被置换下来. 吸附苯胺时放热, 而水的置换会吸热. 两者抵消, 使总的吸附焓很小. 在水和乙醇中, 当苯胺被吸附时, 虽然原先络合的水分子也会被置换下来, 但可能会有更多的水和乙醇分子与树脂发生作用, 这从下面的树脂在不同介质中的溶胀率中可以得到映证. D72Cu²⁺ 在水中溶胀度最大, 说明水与树脂间发生了较强的作用, 有较多的水结合到树脂上. 这一过程是放热的, 因而使水中的吸附焓最大. 树脂在乙醇中溶胀度较小, 说明乙醇也与树脂间发生作用, 但较弱. 故乙醇中吸附焓较水中的小. 而树脂在乙酸乙酯和正己烷中不溶胀, 说明树脂与这两种介质之间几乎没有作用.

Table 4 Sorption enthalpies of aniline on D72 Cu²⁺ resin from water and ethanol

Medium	Water			Ethanol		
q (mg/g)	15	20	25	40	60	80
$-\Delta H$ (kJ/mol)	18	15.8	14.1	15.3	14.4	13.2

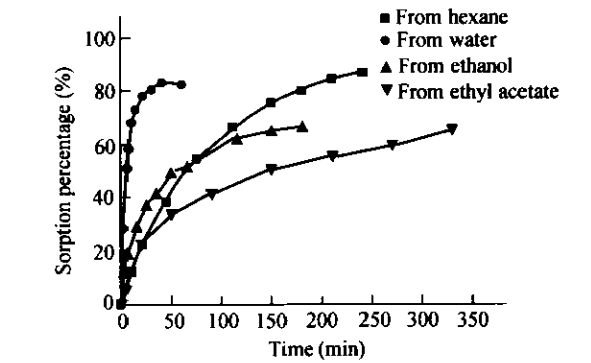


Fig. 3 Sorption rate of aniline on D72Cu²⁺ resin from various medium (0.6 g resin in 60 mL of 200×10^{-6} aniline solution; $T = 298\text{ K}$)

2.4 吸附速率

图 3 为磺酸 Cu²⁺ 型树脂对不同介质中苯胺的吸附速率曲线, 可见水中吸附速率最大, 吸附 40 min 即达饱和. 乙醇、正己烷和乙酸乙酯中依次减小. 在乙酸乙酯中吸附 5 h 尚未平衡. 不同介质中吸附速率的差异与树脂在不同介质中的溶胀度有关. 磺酸铜型树脂在水中的溶胀度最大为 63%, 在乙醇中约为 21%, 而在乙酸乙酯和正己烷中几乎不溶胀. 水中的溶胀度最大, 使吸附质很容易扩散到树脂内部的吸附位点, 因而水中吸附速率最高. 在正己烷和乙酸乙酯中不溶胀, 吸附质只有通过树脂内部原有的孔道缓慢扩散才能到达树脂内部的吸附位点, 故吸附速度最小.

REFERENCES

1 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Shanghai Science and Education Press(上海科教出版社), 1995. 418 ~ 421

2 Shi Zuoqing(史作清), Xu Mingcheng(许名成), Shi Rongfu(施荣富), Lu Yanling(路延龄), Jin Xiaolong(金小龙), Fan Yunge(范云鸽), He Binglin(何炳林). Chines Food Additive(中国食品添加剂), 1996, 3: 38 ~ 44

3 Xu M, Shi Z, Feng L, Liu J, Shi R, Xu M, Lu Y, He B. React Funct Polym, 2001, 46: 273 ~ 282

4 Payne G F, Payne N N, Ninomiya Y, Shuler M. Sep Sci Technol, 1989, 24(5&6): 457 ~ 465

5 Payne G F, Maity N. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 2024 ~ 2033

6 Maity N, Payne G F. Langmuir, 1991, 7: 1247 ~ 1254

7 Doury-Berthod M, Poitrenaud C, Tremillon B. J Chromatogr, 1979, 179: 37 ~ 61

8 Pehlivan E, Salih Y. Sep Sci Technol, 1994, 29(7): 887 ~ 895

9 Cecilia M, Hernandez D, Walton H F. Anal Chem, 1972, 44(6): 890 ~ 894

- 10 Eduardo M, Walton H F. *J Chromatogr*, 1975, 104: 417 ~ 427
- 11 Davankov V A, Rogozhin S V. *J Chromatogr*, 1971, 60: 280 ~ 283
- 12 Davankov V A, Rogozhin S V, Semechkin A V. *J Chromatogr*, 1973, 82: 359 ~ 365
- 13 Chanda M, O'driscoll K F, Rempel G L. *React Funct Polym*, 1983, 1: 183 ~ 196
- 14 Chanda M, O'driscoll K F, Rempel G L. *React Funct Polym*, 1984, 2: 279 ~ 290
- 15 Maity N, Payne G F, Chipchovsky J L. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 2456 ~ 2463
- 16 Yang Kunshan(杨昆山). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Chengdu(成都): Sichuan University Press(四川大学出版社), 1987. 210 ~ 211
- 17 Garcia-Delgado R A, Cotoruelo-Minguez L M, Rodriguez J J. *Sep Sci Tech*, 1992, 27(7): 975 ~ 987

COORDINATION SORPTION OF AMINES ON SULPHONIC RESIN IN Cu^{2+} FORM FROM NONAQUEOUS SYSTEM

LI Jiazheng^{1,2}, SHI Zuoqing¹, FAN Yunge¹

(¹ State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation,

Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(² Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Some of the natural products are water unsolvable. For such products, it's better that the sorption should be carried out in nonaqueous system. But common sorption resins are not effective in nonaqueous system, the simple reason for which is that the sorption on common resins is mainly based on the hydrophobic interaction between the resins and the adsorbate. So it is practically important to exploit resins which fit the nonaqueous system and study their sorption behavior. In this paper, a series of coordination sorption resins have been prepared by loading different transition metal ions on the macroporous sulphonic resin, and the sorption of aniline, *N*-methyl aniline and *N,N*-dimethyl aniline on sulphonic resin in Cu^{2+} form from ethanol, ethyl acetate and hexane has been studied and compared with that from water. The sulphonic resin in Cu^{2+} form has the highest sorption capacity from hexane, and has lower sorption capacities from ethanol, ethyl acetate and water sequentially. In all the media, the resin shows the highest sorption affinity for aniline, moderate for *N*-methylaniline and the lowest for *N,N*-dimethylaniline. The different sorption affinities for the three anilines are attributed to the different steric hindrance of different anilines coordinating to Cu^{2+} on the resin. The sorptive isotherms of the anilines from different media fit the Freundlich equation, and the sorption enthalpies have been calculated. The sorption enthalpies of aniline from water and ethanol are higher, but nearly zero from ethyl acetate and hexane. The difference of sorption enthalpies from different media is attributed to the coordination of water to Cu^{2+} on the resin and the different swelling ratio in various media. The sorption rate of the anilines from water is the highest and decreases from ethanol, ethyl acetate and hexane sequentially. The different sorption rates are also attributed to the different swelling ratio in different media. All these conclusions will be useful for applying the coordination resin to the sorptive separation of some water unsolvable natural products.

Key words Coordination sorption, Sorption selectivity, Aniline, Sorption enthalpy