

氨基吡啶树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性*

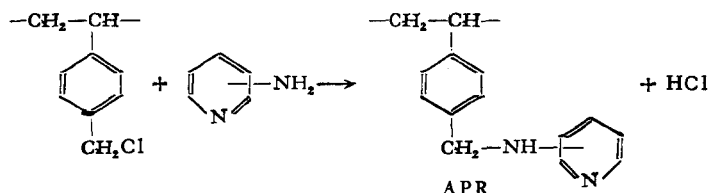
陈义 卢步祥**
(杭州大学化学系, 杭州)

摘 要

合成了三种氨基吡啶树脂 (APR)。功能基含量 3.22—3.71 mmol $-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}/\text{gAPR}$, 吸附容量 614.8—665 mg $\text{Au(III)}/\text{gAPR}$ 。摩尔络合比 $\text{Au(III)}/-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} = 1.0$, $\text{Pt(IV)}/-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} = 0.48$ 。选择吸附性 $\text{Pt(IV)} > \text{Au(III)} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pd(II)} > \text{Mn}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 。吸附的 Au(III) 可用 2% 硫脲水溶液定量地洗脱, 再生的 4-APR 可重复使用。氨基吡啶树脂有应用开发前景。

关键词 氨基吡啶、功能性树脂、金铂的吸附

含有吡啶^[1]、8-巯基喹啉^[2]等功能性树脂^[3-5]对贵金属离子有优良的吸附性。本文按下列反应式合成了三种新型的氨基吡啶树脂 (APR)——4-APR、3-APR、2-APR。



测定了 APR 对金、铂等离子的吸附性。吸附的 Au(III) 可定量地洗脱, 再生的 4-APR 可重复使用。

实 验 部 分

1. 试剂

大孔型交联的氯甲基化聚苯乙烯珠体(简称氯球): 南开大学提供, 交联度 6% DVB, 含氯量 21.65%。用 Sorptomatic Mod Series 1800 仪测得比表面 $13.03\text{m}^2/\text{g}$ 。

4-氨基吡啶 (4-AP): 按文献 [6, 7] 制备, 收率 46%, 白色粉末, 熔点 $155\text{—}157^\circ\text{C}$ 。元素分析测定值(计算值) C 63.27% (63.80%), H 6.59% (6.43%), N 28.67% (29.77%)。NMR δ 6.52, 8.02 ppm, 文献值 6.50, 8.03 ppm^[8]。3-AP, 2-AP 纯度皆大于 98%。

* 1987 年 9 月 30 日收到; 国家自然科学基金资助项目; 本文曾在“精细高分子化学学术论文报告会”上宣读, 1986, 广州。 ** 陈希文同志参加部分工作。

2. 氨基吡啶树脂的合成方法

0.5g 氯球在 1, 4-二氧六环中溶胀, 加入一定摩尔比的氨基吡啶, 加热搅拌。反应结束后, 水洗。用 5% NaOH 水溶液浸泡一天, 以除去反应生成的酸。再用去离子水洗至 pH6。用丙酮洗涤数次, 晾干、50℃ 真空干燥至恒重。

3. 树脂的吸附性能测定

APR 对金铂等离子的吸附性测定参照前文^[3-5,9]。

结果与讨论

1. 影响树脂合成的诸因素

(1) 反应介质的影响: 数据表明在 1, 4-二氧六环场合下, 树脂有较高的功能基转化率。且 1, 4-二氧六环易溶于水, 后处理方便。本文选用它为反应介质。

表 1 反应介质对 4-APR 功能基转化率的影响

反应介质	4-APR 元素分析		功能基转化率 (%)
	N(%)	残 Cl(%)	
1,4-二氧六环	8.90	4.38	63.7
甲苯(经精制)	8.67	4.24	61.7

$\text{NH}_2/\text{Cl} = 3$ (摩尔比), 60℃

(2) 试剂摩尔比的影响: 当试剂摩尔比为 2 时, 功能基转化率已达最大值。本文选用试剂摩尔比大于 2。

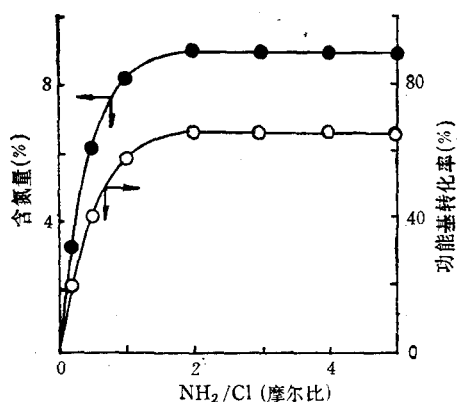


图 1 试剂摩尔比对 4-APR 含氮量、功能基转化率的影响

60℃, 反应 25h

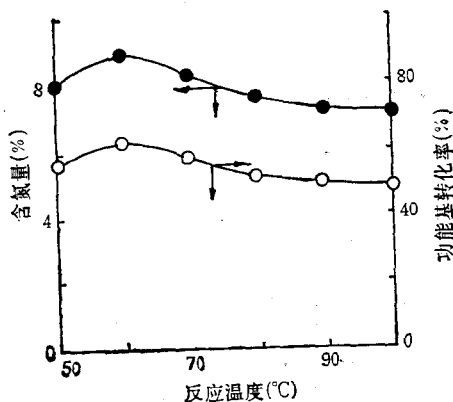
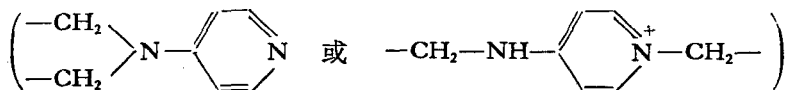


图 2 反应温度对 4-APR 含氮量、功能基转化率的影响

$\text{NH}_2/\text{Cl} = 2.8$ (摩尔比), 反应 25h

(3) 反应温度的影响: 胺化反应温度在 60℃ 时, 树脂的功能基转化率达最大值。进一步提高反应温度, 4-APR 含氮量却降低。这可能由于在高温下, 附加交联反应



更易进行之故。

(4) 反应时间的影响 反应时间为 10h 时, 4-APR 含氮量、功能基转化率已达到最大值。本文选用的反应时间为 15h。

2. 氨基吡啶树脂的结构及功能基含量

(1) 红外光谱分析: 氯球中 670cm^{-1} 处的 C-Cl 键强吸收峰和 1260cm^{-1} 处因与邻近 Cl 而加强的 CH_2 非平面摇摆振动吸收峰, 在 APR 的红外光谱中已大为削弱或基本消失。在 4-、3-及 2-APR 的红外光谱中, 在 995, 1225; 1050 及 995, 1580cm^{-1} 处分别有吸收峰。这些皆是吡啶的特征吸收峰, 与文献值吻合。在相应的 APR 中分别在 1010, 1210; 1030 及 1020, 1580cm^{-1} 处重现此吡啶特征吸收峰。表明了树脂功能基的转化。

(2) 元素分析: 数据表明 APR 的功能基转化率、功能基含量按 2-APR > 4-APR > 3-APR 顺序递降。由于 APR 中残氯的理论计算值皆高于实测值, 因而这部分差额氯消耗于附加交联反应中, 即有部分氨基吡啶与二个 $-\text{CH}_2-$ 相连接。故 APR 存在部分附加交联。

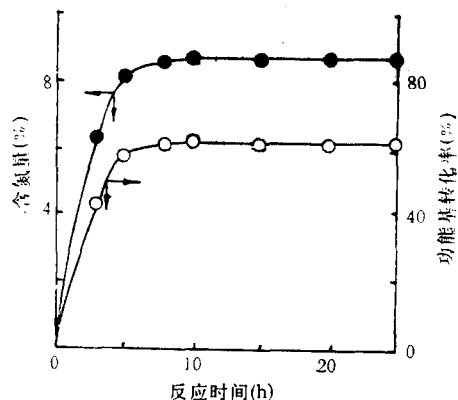


图3 反应时间对 4-APR 含氮量、功能基转化率的影响

$\text{NH}_2/\text{Cl} = 2.6$ (摩尔比), 60°C 反应

表 2 APR 的元素分析、功能基转化率、功能基含量

树 脂	元 素 分 析*		功能基转化率 (%)	功能基含量 (mmol $-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}/\text{g}$)
	N(%)	残 Cl(%)		
4-APR	9.32	4.22	67.4	3.33
3-APR	9.03	1.26	64.8	3.22
2-APR	10.40	3.28	77.3	3.71

* 当试剂 NH_2/Cl (摩尔比) 对 3-APR、4-APR、2-APR 分别为 2.5、3.0、3.0 时, 在上述最佳合成工艺条件下, 制得三种 APR 的元素分析

3. 树脂的吸附性

图 4 表明 4-APR 在 1-6N 酸度范围内对 Au(III) 、 Pt(IV) 有很好的选择吸附性, 但在低酸度环境中对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的吸附性甚差。选择吸附性按 $\text{Pt(IV)} > \text{Au(III)} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pd(II)} > \text{Mn}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 顺序递降。

(1) 酸度和 pH 对树脂吸附性的影响: 在 $\text{pH}4-5\text{NHCl}$ 范围内, 4-APR 对 Au(III) 的吸附率达 95% 以上; 在 $\text{pH}1-1\text{NHCl}$ 范围内, 则高达 100%。2-APR 对 Au(III) 的吸附率低于 4-APR, 尤其在 $\text{pH}1-6$ 范围内差别更大。在 $\text{pH}1-5$, $1-5\text{N}$

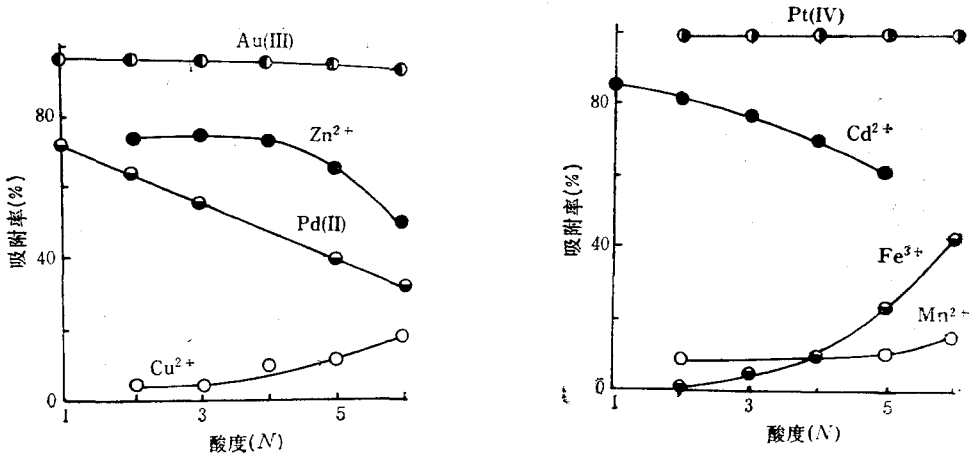


图 4 在不同酸度下 4-APR 对不同金属离子的吸附率
各种金属离子各 1.0mg, 4-APR100mg, 溶液总体积 25ml, 30℃, 振荡 5h

HCl 范围内, 3-APR 对 Au(III) 的吸附率皆达 95% 以上。

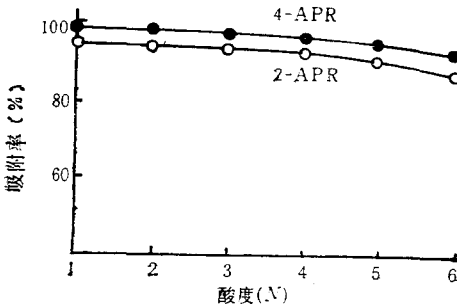


图 5 酸度及 pH 对树脂吸金率的影响
APR100mg, 3.55mgAu(III), 溶液总体积 20.0ml,
30℃ 振荡 3h

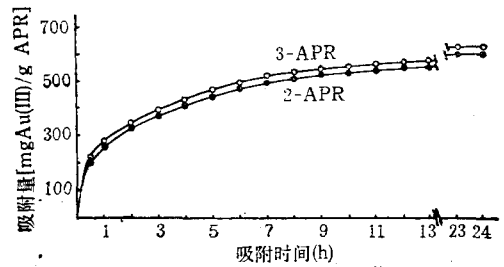


图 6 APR 对 Au(III) 的吸附速率
3-APR 99.6mg, 0.1NHCl 25ml; 2-APR
102.1mg, 1NHCl 25ml; 4.45 mgAu(III)/
ml 溶液各 20.0ml, 34℃ 振摇

(2) 氨基吡啶树脂对 Au(III)、Pt(IV) 的吸附容量、络合比、吸附速率 ($T_{1/2}$)、分配系数 (K_d): 4-APR、3-APR 对 Au(III) 的络合比 $[Au(III)]/-NH-C_5H_4N$ 摩尔比] 皆为 1.0, 这表明每个 $-NH-C_5H_4N$ 基最多可吸附一个 Au(III)。4-APR、3-APR 对 Pt(IV) 的络合比 $[Pt(IV)]/-NH-C_5H_4N$ 摩尔比] 皆为 0.48, 接近 0.5, 这表明每二个 $-NH-C_5H_4N$ 基可吸附一个 Pt(IV)。这些结果与低分子模型化合物 $(H_2N-C_5H_4N) \cdot HAuCl_4$ 、 $(H_2N-C_5H_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ 是完全一致的。但是 2-APR 对 Au(III)、Pt(IV) 的络合比分别下降了 16.0%、29.2%。这可能由于 2-APR 有较大的空间位阻之故。表 3、表 4 数据还表明在三种 APR 中, 4-APR 对 Au(III)、Pt(IV) 皆有最低的 $T_{1/2}$ 值, 即最快的吸附速率, 以及最高的分配系数 K_d 值。这些都表明 4-APR 是三种 APR 中性能最好的。

(3) 洗脱性与再生: 吸附在 4-APR 或再生的 4-APR 上的 Au(III) 可用 2% 硫脲水溶液定量地洗脱。图 7 表明前者的 Au(III) 洗脱率为 99.4%。

表 3 APR 对 Au(III) 的吸附容量、络合比、吸附速率、分配系数

树 脂	功能基含量 (mmol-NH- C ₅ H ₄ N/g)	吸 附 容 量		络合比 [Au(III)/ -NH-C ₅ H ₄ N]	T _{1/2} (h)	K _d (ml/g)
		[mgAu(III)/g]	[mmolAu(III)/ g]			
4-APR	3.33	635 (30℃)	3.22 ^a	0.97	0.3	1380
		665 (50℃)	3.37	1.01		
3-APR	3.22	636.5 (34℃)	3.23 ^b	1.00	1.5	1170
2-APR	3.71	614.8 (34℃)	3.12 ^b	0.84	1.7	1102

a. 4-APR100mg, 0.1NHCl25ml, Au(III) 86.4mg, 30° 振摇; b 条件同图 6

表 4 APR 对 Pt(IV) 的吸附容量、络合比、吸附速率、分配系数

树 脂	功能基含量 (mmol-NH- C ₅ H ₄ N/g)	吸 附 容 量		络合比 [Pt(IV)/ -NH-C ₅ H ₄ N]	T _{1/2} (h)	K _d (ml/g)
		[mgPt(IV)/g]	[mmolPt(IV)/ g]			
4-APR	3.33	311.2	1.60	0.48	0.7	1408
3-APR	3.22	299.3	1.53	0.48	1.7	1174
2-APR	3.71	247.1	1.27	0.34	1.5	657

4-APR 96.7mg, pH2 缓冲溶液 25ml; 3-APR95.5mg, 2NHCl25ml; 2-APR99.1mg, pH1 缓冲溶液 25ml; 3.82mgPt(IV)/ml 溶液各 10.0ml, 35℃ 振摇 24h

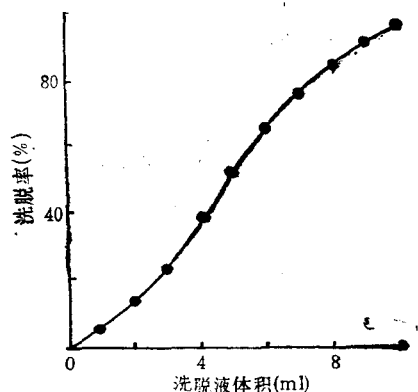


图 7 吸附在 4-APR 上的 Au(III) 的洗脱曲线
树脂床 $\phi 10 \times 30\text{mm}$, 1.0g 4-APR; 动态吸附 Au(III) 29mg; 用 2% 硫脲水溶液为洗脱剂, 流速 0.2ml/min

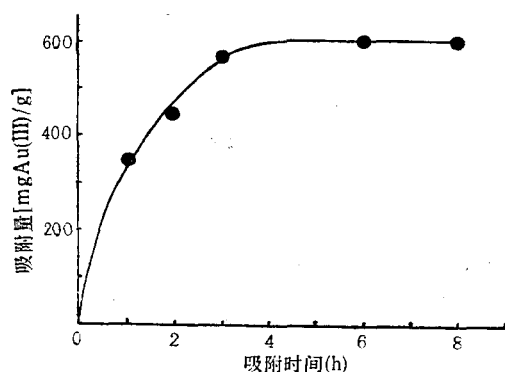


图 8 再生 4-APR 对 Au(III) 的吸附速率
再生 4-APR100mg, Au(III)86.4mg, 0.1N HCl, 溶液总体积 25ml, 30℃, 振摇

元素分析: 再生的 4-APR N 9.40%, S < 1%; 4-APR N 9.32%, S 0% 再生的 4-APR 的含氮量略有升高, 且含有少量硫, 这可能是由于少量硫脲尚未彻底洗净之故。元素分析及红外光谱皆证明 4-APR 在整个使用过程中功能基及功能基含量皆未发生变

化。

图 8 表明再生的 4-APR 仍有很快的吸 Au(III) 速率。其吸附容量为 605 mg Au(III)/g 再生 4-APR, 比 4-APR 仅降低了 4.7%。树脂可再生, 可重复使用。

参 考 文 献

- [1] Антокольская, И. И., Мясоедова, Г. В., Большакова, Л. И., Езерницкая, М. Г., Волюнец, М. П., Карякин, А. В., и Саввин, С. Б., *Журн. Анал. Химий*, **1976**, 31(4) 742.
- [2] Savvin, S. B., Antokolskaja, I. I., Myasoedova, G. V. Bolshakova, L. I. and Shvoeva, O. P., *J. Chromatography*, **1974**, 102, 287.
- [3] 陈义镛、华放、吴小彬, 高分子通讯, **1985**, (3), 355.
- [4] 陈义镛、朱东伟, 高分子学报, **1987**, (2)111.
- [5] 陈义镛、朱东伟、汪鐸, 高等学校化学学报, **1986**, 7(8), 732.
- [6] Ochiai, E., *J. Org. Chem.*, **1953**, 18(5), 534.
- [7] Hertog, H. J. Den and Overhoff, J., *Recueil Des Travaux Chimiques*, **1950**, 69, 468.
- [8] "Nuclear Magnetic Resonance Spectra", Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Vol. 25—27, 16048M.
- [9] Chen Yi-Yong, Gu Zhen-Mei, Ren Xin-Min and Cheng xin-Liang, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1987**, A24 (3&4), 319.
- [10] Simons, W. W., THE SADTLER HANDBOOK OF INFRARED SPECTRA, Sadtler Research Laboratories, Inc., Subsidiary of Block Engineering, Inc., USA, **1978**, 215, 207.

SYNTHESES OF NEW FUNCTIONAL RESINS BEARING AMINOPYRIDINE GROUP AND THEIR SORPTION PROPERTIES FOR NOBLE METAL IONS

CHEN Yiyong LU Buxiang

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

ABSTRACT

The new functional resins bearing aminopyridine group have been synthesized by the amination of crosslinked chloromethylated polystyrene beads with aminopyridine. The influence of reaction mediums, the molar ratio of reagents, reaction temperature and reaction time on the quality of the resins have been studied. The contents of functional group of the resins are 3.22—3.71 mmol $\text{-NH-C}_5\text{H}_4\text{N/g}$ resin. The structures of aminopyridine resins (APR) are confirmed by IR spectra and elementary analysis. The sorption capacities of the APR are 614.8—665 mg Au(III)/g [3.12—3.37 mmol Au(III)/g] and 247.1—311.2 mg Pt(IV)/g [1.27—1.60 mmol Pt(IV)/g], respectively. The complex ratio of functional group to Au(III) and Pt(IV) are 1.0 and 0.48, respectively. The gold (III) adsorbed on 4-APR can be eluted quantitatively by 2% aqueous solution of thiourea. The resin can be regenerated and reused. The sorption capacity of regenerated 4-APR for Au(III) is still high to 605 mg Au (III)/g. The sorption selectivity of 4-APR is $\text{Pt(IV)} > \text{Au(III)} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pd(II)} > \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. These resins may be used in industry.

Key words Aminopyridine, Functional resin, Adsorption of gold, Adsorption of platinum.