

螯合树脂研究 XXV. 环硫(氧)氯丙烷与三(二)乙醇胺钠盐 反应合成硫氮杂冠醚型树脂*

徐羽梧 高 峰** 董世华

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 环硫(氧)氯丙烷, 不经过预先聚合, 直接与三(二)乙醇胺的钠盐进行反应, 制得交联的硫、氮杂冠醚型螯合树脂. 提出了可能的反应机理. 还研究了这类树脂对一些贵金属和非贵金属离子的吸附性能. 比较了相应的含硫、氮和氧氮树脂吸附性能的差别. 总的说来含硫氮的树脂对贵金属的吸附性能优于含氧、氮树脂.

关键词 螯合树脂, 硫、氮杂冠醚, 贵金属, 吸附性能

全氧冠醚及其聚合物对碱金属离子具有特殊的络合性能. 在某些异相的有机反应中是一类优良的相转移催化剂. 带有叔胺结构的氮杂冠醚及其聚合物亦具有优异的相转移催化性能, 且能络合除碱、碱土金属外的一些过渡金属离子. 全硫冠醚及其聚合物则对银汞等具有优良的络合性能, 但难以络合属于硬酸的碱金属离子. 说明当冠醚环上引入不同的配位原子(O, N, S等)后, 其络合或吸附性能有显著的变化. 作者曾报道用 β -氯乙基缩水甘油醚的均聚物(它由单体用三氟化硼乙醚络合物引发聚合制得)分别与多甘醇钠盐和三乙醇胺钠盐反应制得全氧冠醚聚合物^[1]和氮杂冠醚聚合物^[2], 并研究了它们的络合和催化性能. 在本工作中作者探索了一种新的合成方法, 即单体环硫(氧)氯丙烷不经过预先聚合就直接与三(二)乙醇胺钠盐反应来制备交联的硫、氮杂冠醚型螯合树脂. 还研究了这类树脂对一些贵金属和贱金属离子的吸附性能, 了解结构与性能的关系.

1 实验部分

1.1 单体

环氧氯丙烷经氯化钙、分子筛处理后重蒸, 收集沸点为115~116℃馏份. 环硫氯丙烷按文献^[3]的方法合成. $n_D^{20}=1.5285$. 三(二)乙醇胺系市售试剂(C·P)含量85%; 用前经固体氢氧化钠处理. NaH(80%)A·R未经处理.

1.2 树脂的合成

以环硫氯丙烷和三乙醇胺反应为例, 在装有回流冷凝管和电动搅拌器的三口瓶中, 加入30ml无水二氧六环和3.6g三乙醇胺(85%)(0.02mol)在干燥N₂保护下升温至50℃. 慢慢加入1.85g NaH(80%). 搅拌反应2h, 然后滴加6.5g(0.06mol)环硫氯丙

* 1993-02-12 收稿; 国家自然科学基金资助课题; ** 中山大学高分子研究所博士生

烷, 约 1h 滴完. 在 50℃ 下继续反应 3h, 则有黄色固体交联聚合物析出. 升温至 80~100℃ 再反应若干小时. 减压蒸出溶剂. 冷却. 加水. 过滤. 用蒸馏水洗聚合物至流出液呈中性, 用丙酮抽提聚合物 24h. 真空干燥至恒重, 得黄色粉末状树脂 3.62g, 产率 50%.

1.3 吸附性能的测定

参照文献^[4]的方法进行。对单个金属离子含量的测定: Au, Pd, Pt 用 I.C.P 法; Ag 用 Volhard 法; 非贵金属离子用 EDTA 法。对于混合金属离子溶液, 各离子含量的测定均用 I.C.P 法。

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成

环硫氯丙烷 (MS) 和环氧氯丙烷 (MO) 分别与三乙醇胺(N) 和二乙醇胺 (NH) 反应制得交联的硫、氮杂冠醚型树脂. 合成结果见表 1.

Tab. 1 The synthesis of resins*

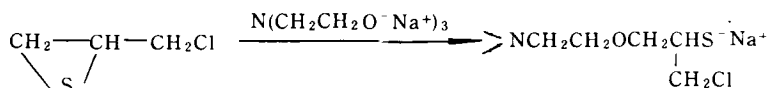
Resin	monomer		crosslinking agent		resin	yield	elemental analysis (%)				
Symbol	Symb.	g(mol)	Symb.	g(mol)	g	%	Cl	S	N	C	H
MON	MO	5.55 (0.06)	N	2.98 (0.02)	2.66	41.6	2.02 (0)	0 (0)	4.76 (4.41)	54.17 (56.16)	8.60 (8.59)
MONH	MO	5.55 (0.06)	NH	2.11 (0.02)	2.59	47.5	3.24 (0)	0 (0)	5.00 (5.13)	58.13 (57.11)	8.67 (8.49)
MSN	MS	6.50 (0.06)	N	2.98 (0.02)	3.62	49.8	0.91 (0)	28.20 (26.81)	3.12 (3.83)	48.60 (49.27)	6.78 (7.40)
MSNH	MS	6.50 (0.06)	NH	2.11 (0.02)	3.84	59.5	0.93 (0)	28.02 (29.91)	3.73 (4.36)	47.48 (48.55)	7.30 (7.22)

* NaH (80%) 1.8 g; dioxane 30 ml

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{resin (g)}}{\text{monomer (g)} + \text{crosslinking agent (g)} - (\text{mol. of removed HCl} \times 36.5) \text{ (g)}} \times 100\%$$

Values in parentheses are calculated

三元环硫(氧)单体不但很易进行阳离子开环聚合(例如用三氟化硼乙醚络合物作催化剂)而且很易进行阴离子开环聚合(例如用醇钠作催化剂),因此,我们在合成树脂时先将三(二)乙醇胺与 NaH 反应,使 $-OH$ 转变成 $-O^-Na^+$ (或 $\geq NH$ 转变为 $\geq N^-Na^+$)。然后加入环硫(氧)单体,在醇钠引发下单体进行阴离子开环聚合,生成聚合物。同时在聚合物分子内和分子间与醇胺钠盐进行脱氯化钠反应,最后得到交联聚合物。其主要反应过程可用下式表示。(以 MS 和 N 反应为例):



映了它们具有冠醚结构的特点.

从红外光谱图可看出: MON 和 MONH 型树脂在 1358cm^{-1} 处有叔胺的 C—N 吸收峰 (中强), 在 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处有羟基特征峰 (宽而弱); 在 1120cm^{-1} 处有聚醚 C—O—C 的特征吸收峰 (强); 在 2858cm^{-1} 处有亚甲基吸收峰 (中强). 对于 MSN 和 MSNH 树脂则在 1110cm^{-1} 处有醚键 (C—O—C) 吸收峰 (强); 在 1358cm^{-1} 处有叔胺 C—N 吸收峰 (中强); 在 $2914, 2857\text{cm}^{-1}$ 处有亚甲基吸收峰, 在 3450cm^{-1} 附近有羟基吸收峰 (宽, 弱). 这些结果与树脂预期结构相符.

2.2 树脂的吸附性能

2.2.1 对某些金属离子的吸附性能 用静态法测定了树脂对下列单个金属离子的吸附容量. 实验结果见表 2.

四种树脂对 Au (III), Pd (II), Pt (IV) 的吸附容量大小顺序均为 $\text{Au} > \text{Pd} > \text{Pt}$; 对 Au (III) 的吸附容量相当高 ($2.5\sim 4.4\text{mmol/g}$ 树脂). 树脂中除配位原子 N、S 对 Au (III) 具有吸附能力外^[3], 含氧的冠醚环对 AuCl_4^- 亦有一定的吸附作用^[4]. 因此树脂对 Au (III) 的吸附容量是上述三种影响因素综合效应的结果.

Tab-2 The adsorption capacities of resins for metal ions*

Capacity (mmol/g) Resin	M ⁿ⁺	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)	Ag (I)	Ag (I)	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
		HCl**			HNO ₃ **	pH=7		pH=5-6				pH=7
MON		4.43	1.55	0.56	1.16	2.48	0.72	0.12	0.86	0.14	0	0
MONH		3.72	1.37	0.76	1.09	2.52	0.20	0	1.43	0.10	0	0
MSN		2.54	1.22	0.62	6.72	5.83	1.23	0.12	0.92	0.03	0	0
MSNH		3.66	2.88	0.58	6.62	5.83	1.34	0	0.25	0.15	0	0

* i. Resin: ~ 25 mg, [Au (III)], [Pd (II)], [Pt (IV)]=1 mg/ml; solution: 50, 25, 25 ml
ii. Resin: 250 mg, [Ag⁺]=0.1 mol/l, 25 ml
iii. Resin: ~ 125 mg, [Hg²⁺], [Cu²⁺], [Pb²⁺], [Zn²⁺], [Mg²⁺], [K⁺]=0.025 mol/l, 50 ml respectively
iv. Oscillated 12h and sat 12h at room temp.
** HCl: 2 mol/l; HNO₃: 1 mol/l

四种树脂对 Ag⁺ 亦具有较高的吸附容量, S 含量较高的 MSN 和 MSNH 对 Ag⁺ 的吸附容量远大于不含 S 的 MON 和 MONH. 看来配位原子 S 对 Ag⁺ 的吸附起重要作用. 含 S 的树脂在 1 mol/l 的硝酸溶液中对 Ag⁺ 的吸附容量 ($6.6\sim 6.7\text{mmol/g}$) 大于在中性溶液中的吸附容量 (5.83mmol/g). 这是带有硫醚结构的树脂的特点^[7]. 而不含 S 只含 N、O 的 MON 和 MONH 树脂则在中性溶液中对 Ag⁺ 的吸附容量 ($\sim 2.5\text{mmol/g}$) 大于在 1 mol/l 的 HNO₃ 溶液中的吸附容量 ($\sim 1.1\text{mmol/g}$). 这是因为在酸性溶液中树脂上的胺基转变为铵盐, 大大降低了它对 Ag⁺ 的吸附能力. 但由于 MON 和 MONH 带有冠醚结构故在此酸性液中对 Ag⁺ 仍有相当的吸附容量. 这和无冠醚结构的胺树脂有所不同. 例如带—NH₂ 基的壳聚糖在中性溶液中对 Ag⁺ 的吸附容量为 2.98mmol/g , 但在 1 mol/l HNO₃ 中则只有 0.05mmol/g , 即接近于零^[4]. 含 S 的 MSN 和 MSNH 对汞亦有相当的吸附容量, 比不含 S 的 MON 和 MONH 高的多. 这是因为硫醚属于软碱, 对于属

于软酸的 Hg^{2+} Ag^+ Au(III) 、 Pd(II) 等具有较大的亲和力。两类树脂对硬酸或中间偏硬的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等则不吸附或很少吸附。对中间酸的 Cu^{2+} 则有一定的吸附。

2.2.2 树脂对贵金属离子的吸附率 用静态法测定了树脂对低浓度的 Au(III) 、 Pd(II) 、 Pt(IV) 单个离子的吸附率。其结果 (表 3) 表明: 含 S、N 的 MSN 和 MSNH 树脂对溶

Tab.3 The adsorption percentages of resins for noble metals

Percentage (%) Resin	M ⁿ⁺			
		Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)
MON		92	15	50
MONH		90	10	60
MSN		98	99	94
MSNH		98	98	99

[Au(III)]=0.051 μg/ml, [Pd(II)]=0.044mg/ml, [Pt(IV)]=0.022 μg/ml Solution: 25ml; Acidity: 2mol/l HCl; resin: ~ 25mg

液中含量为 20 ~ 50 μg/ml 的 Au (III)、Pd (II)、Pt(IV) 具有高的吸附率 (94 ~ 99%), 而含 O、N 的 MON 和 MONH 则较低。对 Au (III) 为 90 ~ 92%, Pt (IV) 为 50 ~ 60%, 而对 Pd (II) 则只有 10 ~ 15%。这说明对贵金属的吸附性能 MSN 型树脂优于 MON 型树脂。

Tab.4 The adsorption selectivity of resins for binary mixture*

Mixture Resin		Au (III)-Pd (II)		Au (III)-Pt (IV)		Pd (II)-Pt (IV)	
		Au (III)	Pd (II)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Pt (IV)
MSN	Before adsorption**	0.989	0.33	0.752	0.049	0.239	0.049
	After adsorption**	0.0029	0.054	0.024	0.041	0.161	0.036
	Adsorption percentage (%)	99.7	84	96.8	15.6	33	26
	Selectivity efficiency	$k_{Pd}^{Au}=67$		$k_{Pt}^{Au}=169$		$k_{Pt}^{Pd}=1.39$	
MSNH	Before adsorption**	0.989	0.33	0.752	0.049	0.239	0.049
	After adsorption**	0.003	0.011	0.004	0.0087	0.0012	0.010
	Adsorption percentage (%)	99.6	97	99.5	82	99.7	79
	Selectivity efficiency	$k_{Pd}^{Au}=11$		$k_{Pt}^{Au}=37$		$k_{Pt}^{Pd}=51.3$	

* Resin: 25mg; Mixture: 25ml; Acidity of solution: 2mol/l HCl

** Concentration: μg/ml

Tab.5 The adsorption selectivity of resin for trinary mixture*

Mixture MSN	Au (III)-Pd (II)-Pt (IV)		
	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)
Before adsorption**	203.4	88.63	44.68
After adsorption**	0.35	2.85	19.02
Adsorption percentage (%)	99.8	96.8	56.8

* Resin: 25mg; Mixture: 25ml; Acidity of solution: 2mol/l HCl

** Concentration: μg/ml

2.2.3 吸附选择性 用静态法测定了 MSN 型树脂对 Au, Pd, Pt 二元和三元混合物的吸附选择性. 实验结果 (表 4 和表 5) 表明: 含 S、N 的树脂对 Au(III)、Pd(II) Pt(IV) 无明显的选择性, 或选择性不高. 从吸附率看大小顺序为 Au(III) > Pd(II) > Pt(IV). 这与树脂对它们的吸附容量大小顺序基本相同.

2.2.4 两类树脂对 Ag^+ 的吸附速率 称取约 125mg 树脂, 加入 25ml 0.1mol/l AgNO_3 溶液 (溶液为中性或 1mol/l HNO_3) 摇荡后静置不同时间. 过滤. 用 Volhard 法测定吸附前后 Ag^+ 的浓度. 根据吸附容量与反应时间的关系作图, 得吸附速率曲线如图 1. 其结果表明: MSN 和 MON 树脂对 Ag^+ 的起始吸附速率是比较快的. 吸附 1h, 其吸附容量已超过吸附 24h 的吸附容量的 1/2. 吸附 8—9 h 则已接近平衡吸附. 但要达到平衡吸附则需时较长. 这可能是树脂属凝胶型之故.

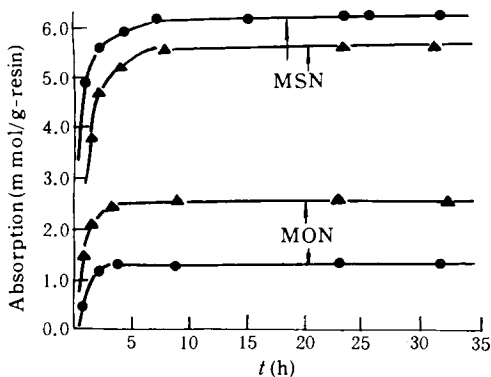


Fig-1 The adsorption curves of MSN and MON for Ag(I)

▲: pH=7; ●: 1mol/l HNO_3

总之, MO 或 MS 单体直接与三 (二) 乙醇胺钠盐反应合成氮杂和硫、氮杂冠醚型螯合树脂是可行的. 其中以 MS 和 NH 反应制得的 MSNH 树脂产率较高些, 吸附性能也较好.

参 考 文 献

- [1] 徐羽梧, 董世华, 白续铎等. 高分子通讯, 1983, (4): 266
- [2] 陈正国, 王富华, 张超灿等. 应用化学, 1985, (1): 8
- [3] 徐羽梧, 杨亚核. 武汉大学学报 (自), 1991, (1): 63
- [4] 徐羽梧, 倪才华. 高分子学报, 1991, (1): 57
- [5] 倪才华, 徐羽梧. 化学通报, 1992, (7): 36
- [6] Warshawskv A, Kalir R, Deshe A, et al., JACS, 1979, (15): 4249
- [7] 董世华, 唐万雄, 胡运华. 高分子学报, 1990, (2): 142

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF CHELATING RESINS CONTAINING AZA-AND THIO-AZACROWN ETHERS STRUCTURE

XU Yuwu, GAO Feng, DONG Shihua

(*Chemistry Department of Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract Four crosslinked resins containing aza- or thio-azacrown ether structure were synthesized by the reaction of chloromethylthiirane (MS) [or chloromethyloxirane (MO)] with triethylamine (N) and diethylamine (NH) respectively in the presence of NaH using dioxane as solvent at the temperature of 50—80 °C. The possible mechanism is that the monomer MS (or MO) is carried out anionic ring-opening polymerization by the initiation of $\text{—O}^-\text{Na}^+$ (or $\text{=N}^-\text{Na}^+$) to form linear polymer at first, and then the further reaction of elimination of NaCl between the macromolecules and sodium salt of N (or NH) gives the crosslinked resin at last. The order of adsorption capacities of resins for noble metals is Au (III) (2.5 ~ 4.4 mmol/g), Pd (II) (1.3 ~ 2.9 mmol/g), Pt (IV) (0.56 ~ 0.76 mmol/g). The adsorption capacities of resins containing S and N (MSN, MSNH) for Ag^+ are much higher (6.6 ~ 6.7 mmol/g) than those of the resins containing N (1.0 ~ 2.5 mmol/g). The adsorption percentages of MSN and MSNH for Au (III), Pd (II), Pt (IV) in low concentration (20 ~ 50 $\mu\text{g/ml}$) are also higher (94 ~ 99%) than those of the resins of MON and MONH (10 ~ 92%).

Key words Chelating resin, Crown ether, Adsorption, Noble metal