

含亚硫酸乙烯酯和碳酸乙烯酯功能基树脂的合成及其对贵金属离子的选择吸附性*

陈义镛 朱东伟

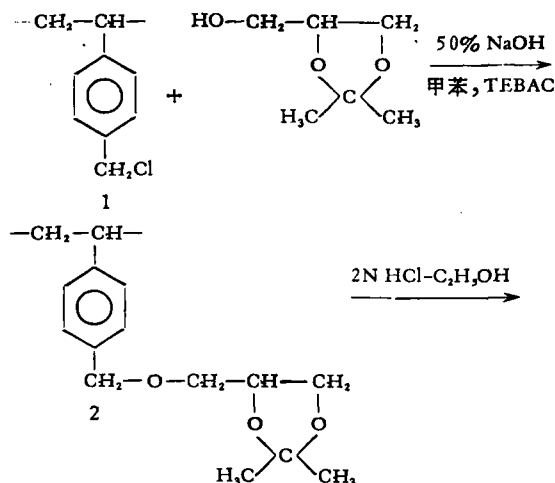
(杭州大学化学系, 杭州)

摘 要

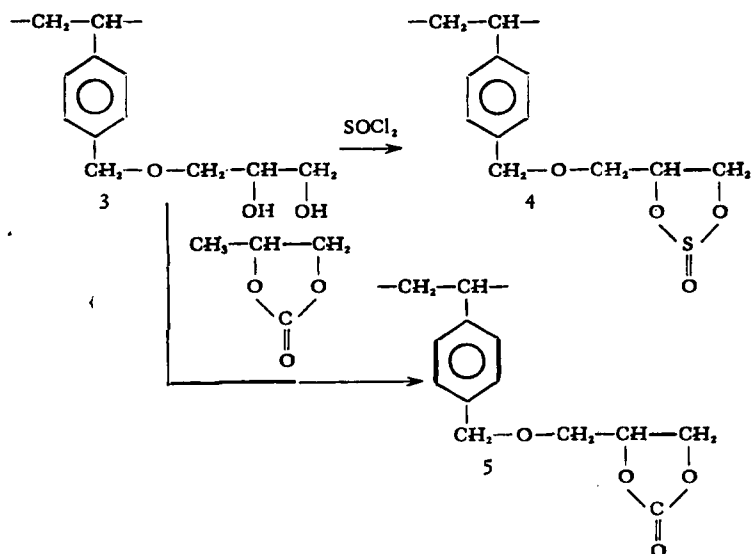
制备了高功能基转化率的季二羟基树脂, 由此合成了含亚硫酸乙烯酯功能基 (2.30 毫摩尔/克树脂) 和碳酸乙烯酯功能基 (2.57 毫摩尔/克树脂) 的树脂 4 和 5。在酸度范围内树脂 4 选择吸附 Pt(II), 两者对 Au(III) 有高选择吸附性, 而很少吸附共存的 Pd(II)、Pt(IV) 及铁、钴、镍、铜、锰、锌、铅、镉等二价金属离子。树脂 4 对金的吸附容量为 126 (毫克 Au(III)/克树脂), 分配系数 K_d 为 824 (毫升/克), 一次洗脱率达 85%。树脂 5 的吸附容量为 46.0 (毫克 Au(III)/克树脂), K_d 为 84.1 (毫升/克)。两种树脂吸附 Au(III) 的速率 $T_{1/2}$ 分别为 1、0.8 小时。

关键词 功能性树脂、环状亚硫酸酯、环状碳酸酯、选择吸附性、贵金属离子

作者等^[1]曾报道了对 Au(III) 具有高吸附容量 [920 毫克 Au(III)/克树脂] 的螯合树脂。本文按下列反应式合成了二种新型的大孔树脂:



* 本文为中国科学院科学基金资助的课题;曾在中国化学会“特殊性能高分子学术论文报告会”上宣读,本刊于1984年12月25日收到。



树脂 4 选择吸附 Pt(II) , 树脂 4、5 在宽酸度范围内高选择地吸附 Au(III) , 而很少吸附共存的 Pd(II) , Pt(IV) 和铁、钴、镍、铜、锰、锌、铅、镉等二价金属离子。因而, 对 Au(III) 、 Pt(II) 、 Pd(II) 离子具有一定的分离能力。

实 验 部 分

1. 试剂

(1) 氯甲基化聚苯乙烯珠体 (简称氯球): 大孔型, 交联度 6% (DVB), 含氯量 21.66%, 比表面用 Carlo Erba Stramentazione Sorptomatic 1800 型吸附仪测得为 13.03 米²/克树脂。

(2) 异丙叉甘油: 按文献 [2] 制备, n_D^{25} 1.4333, d_4^{25} 1.063, b. p. 80—81°C/11 mmHg; 文献值分别为 1.4339, 1.062, 80—81°C/11 mmHg^[2]。

(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3\text{Cl}^-$ (TEBAC): 自制, 无色晶体, m. p. 82.5°C。

2. 树脂的合成

(1) 氯球在甲苯中溶胀过夜。依次加入异丙叉甘油, TEBAC, 50% NaOH 水溶液。100°C 反应一定时间后, 抽滤。树脂用乙醇和水交替洗涤到中性, 晾干得树脂 2。

(2) 树脂 2 在 95% 乙醇中溶胀过夜。加入 2N 盐酸乙醇溶液, 室温搅拌 75 小时, 抽滤。后处理同上, 得树脂 3。

(3) 树脂 3 在无水 1,4-二氧六环中溶胀过夜。加入氯化亚硫酸, 反应后抽滤。后处理同上, 40°C 真空干燥, 得树脂 4。

(4) 树脂 3 在无水 1,4-二氧六环中溶胀过夜。加入碳酸丙烯酯和催化量的甲醇钠。反应后的树脂在索氏抽提器中用乙醇抽提。40°C 真空干燥, 得树脂 5。

3. 树脂的结构与吸附性的测定

氯、硫用氧瓶燃烧法测定, 碳、氢、氧用元素分析仪测定。金、铂、钯的离子浓度除注明者外, 皆用比色法测定。其他金属离子用原子吸收光谱仪测定。

结果和讨论

1. 影响树脂 2 合成的诸因素

Leznoff 等^[3]用氯球和异丙叉甘油钠在 50 倍量的异丙叉甘油中制得树脂 2, 反应要求无水条件下进行, 而且异丙叉甘油用量很大, 又难回收, 功能基转化率也不高。本文采用了相转移催化体系, 异丙叉甘油用量大幅度地减少, 且在有机液相、水相、固相共存的条件下制得了功能基含量很高的树脂 2。

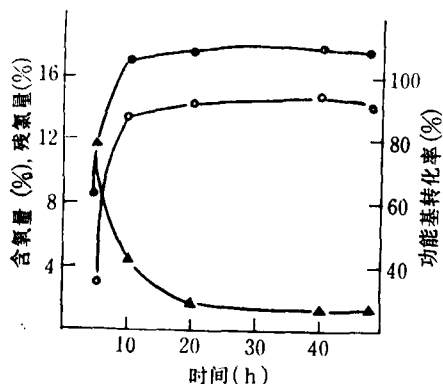


图 1 反应时间对树脂 2 含氧量、残氯量、功能基转化率的影响

● 含氧量 ▲ 残氯量 ○ 功能基转化率

氯球: 异丙叉甘油: 氢氧化钠: TEBAC = 1:10:10:0.1
(摩尔比)

氯球 2.000 克, 甲苯 3.0 毫升/克氯球, $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应

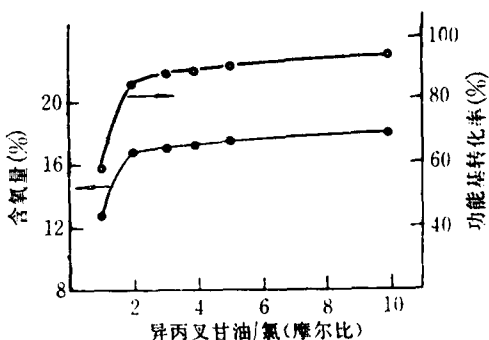
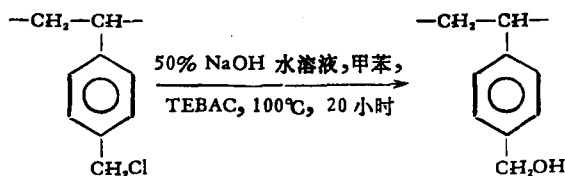


图 2 试剂摩尔比对树脂 2 功能基转化率的影响

反应时间 40 小时

由图 1 知, 反应 20 小时, 树脂 2 功能基转化率已达 91.2%; 由图 2 知, 试剂摩尔比为 5 时, 树脂 2 功能基转化率已达 91.7%。延长反应时间或增加试剂摩尔比, 树脂 2 功能基转化率稳定在 91.2—94.2% 之间, 相应的功能基含量为 3.64—3.71 (毫摩尔/克树脂)。

红外光谱在 1090 cm^{-1} 处的强吸收峰表明了 C—O—C 键的存在^[3]。另一方面, 不加异丙叉甘油的对照试验表明: 反应 20 小时后所得的树脂, 其残氯仍高达 20.63%; 而且, 红外光谱中氯球原有的 670 cm^{-1} 处 C—Cl 键强吸收峰及 1260 cm^{-1} 处因 Cl 邻近而加强的 CH_2 非平面摇摆振动吸收峰依然存在^[4], 而 3400 cm^{-1} 处也无明显的羟基峰出现, 这都说明了在此反应条件下, 树脂 1 很难发生下列水解反应:



2. 影响树脂 3 合成的诸因素

在树脂 3 的合成中,以 95% 乙醇代替了价格较贵的 1,4-二氧六环为溶胀剂。所得树脂 3 的元素分析结果: C 69.49%, H 7.61%, O 20.22%。功能基转化率 95.9%, 功能基含量 4.07 (毫摩尔 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ /克树脂)。

3. 影响树脂 4 合成的诸因素

在 1,2-二氯乙烷、1,4-二氧六环、苯、甲苯、DMF 五种溶剂中,树脂 4 的含硫量分别为 10.21、9.96、9.90、9.85、2.85%, 功能基转化率分别为 92.3、89.8、89.2、85.5、22.8%。由于 1,4-二氧六环中树脂功能基转化率较高,且此溶剂易溶于水,后处理方便,故树脂 4 合成中以它为溶剂。

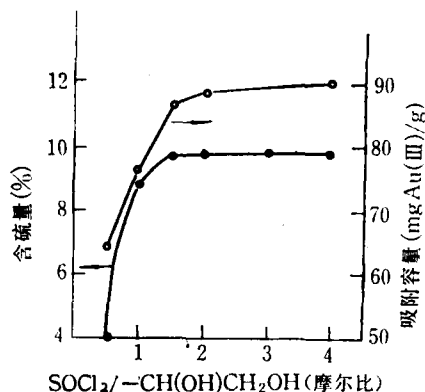


图 3 试剂摩尔比对树脂 4 的含硫量和吸附容量的影响
树脂 3 1.50 克,溶剂 1,4-二氧六环 4.50 毫升,45°C,4 小时。吸附容量: 100 毫克树脂 4,酸度 6N, 19.4 毫克 Au(III), 总体积 50 毫升,振荡 8 小时

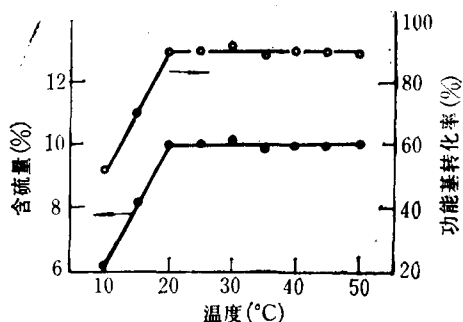


图 4 反应温度对树脂 4 功能基含量的影响
SOCl₂ / -CH(OH)CH₂OH = 2 (摩尔比), 其他条件同图 3

图 3、图 4 表明: SOCl₂ / -CH(OH)CH₂OH 的摩尔比在 1.5—4、反应温度在 20—

50°C 范围内变化时, 树脂 4 的含硫量稳定在 $9.9 \pm 0.1\%$ 。反应温度超过 50°C 树脂 4 含硫量开始下降,这可能是高温下, SOCl₂ 使羟基部份氯代而降低了酯化率之故。由于 SOCl₂ 性能活泼, 因而反应速率相当快。由图 5 知: 反应 30 分钟就完成了。红外光谱中 1195 厘米⁻¹ 处强吸收峰表明了

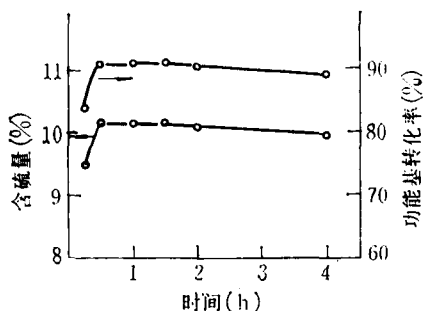
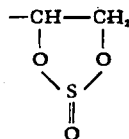


图 5 反应时间对树脂 4 功能基转化率的影响
45°C, 其他条件同图 4

4. 树脂 4 的成环率

SOCl₂ 与树脂 3 可能发生单连接、分子间交联、甚至醚键断裂等副反应。但通过含硫量、残氯量和 H⁺ 交换容量的测定可确定树脂 4 的成环率。由表 1 数据可知: SOCl₂ 与



的存在。

表 1 反应温度对树脂 4 成环率的影响

反应温度(°C)	10	15	20	25	40	50
H ⁺ 交换容量(毫摩尔 H ⁺ /克)	0.014	0.023	0.026	0.031	0.028	0.020
含硫量(%)	6.13	8.17	9.97	10.02	10.02	9.95
残氯量(%)*	3.80	3.92	3.64	3.08	2.64	2.58
成环率(%)	43.4	55.7	66.2	71.3	75.3	75.9

* 表中残氯量已扣除树脂 3 中留下的苯氯量。实验条件同图 4。

树脂 3 反应时确有部分不成环的单酯存在,但 $-\text{SOCl}$ 水解成 $-\text{SO}_2\text{H}$ 甚困难。随着反应温度的提高,成环率也增大,最高可达 76% 左右。

5. 影响树脂 5 合成的诸因素

树脂 3 用光气法或碳酸二乙酯法合成树脂 5 皆不甚理想。光气法制得的树脂含氯量高,成环率为 40% 左右;碳酸二乙酯法所得树脂的功能基转化率低,仅有 20% 左右。采用碳酸丙烯酯(PC)在醇钠催化下的酯交换法比较好。由图 7 知:当试剂摩尔比在 10 以上,曲线开始趋向平坦。由图 6 知:反应温度为 130°C 时,功能基转化率最高,为 62%。

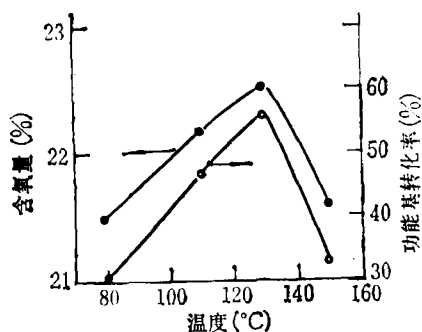


图 6 反应温度对树脂 5 功能基转化率的影响
PC/ $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ = 10 (摩尔比), 2.00 克
树脂 3, 4 毫升 1,4-二氧六环, 7 小时

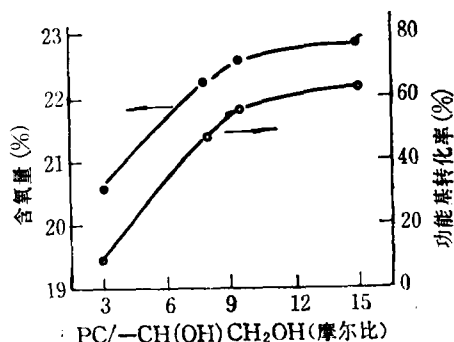


图 7 试剂摩尔比对树脂 5 功能基转化率的影响
130°C, 其他同图 6

6. 树脂 4、树脂 5 对金属离子的选择吸附性

由图 8—10 知: 树脂 4、5 在 10 种金属离子共存下,在宽酸度范围内对 $\text{Au}(\text{III})$ 有高选择吸附性。这与低分子模型化合物 PC 从水溶液中萃取 $\text{Au}(\text{III})$ 的情况相似^[5],但克服了 PC 在水中溶解度大易损失的缺点。树脂 4、5 对 $\text{Au}(\text{III})$ 有高选择性,是因为它们的功能基在酸性溶液中质子化后,其硫或碳原子皆以 SP^2 杂化成平面结构,而 AuCl_4^- 也是平面结构,有利于吸附。但 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 PtCl_6^{2-} 是正八面体结构,不利于吸附。但还原成 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 PtCl_4^{2-} 时,转变为平面结构。几何结构的匹配使树脂 4 对 $\text{Pt}(\text{II})$ 的吸附率在 4N HCl 时达到 75%,而 $\text{Pt}(\text{IV})$ 在相同条件下则为零。 PdCl_4^{2-} 虽是平面结构,但此络离子中“氯桥”作用力大^[6]而不利于吸附。其他七种阳离子由于带正电荷故也难以吸附。

7. 树脂 4 对 $\text{Au}(\text{III})$ 的吸附速率、容量及分配系数

由图 11 知,树脂 4 的吸附容量为 126 [毫克 $\text{Au}(\text{III})$ /克树脂],达到吸附容量一半所

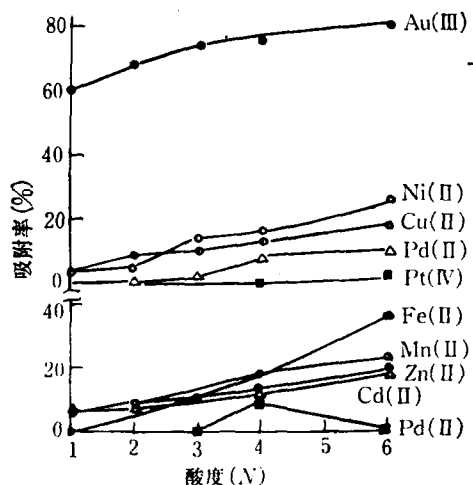


图 8 酸度对树脂 4 吸附性能的影响

树脂 4 100 毫克, 10 种金属离子各 100 微克, 酸度用 AR 盐酸调节, 总体积 50 毫升, 振荡 8 小时

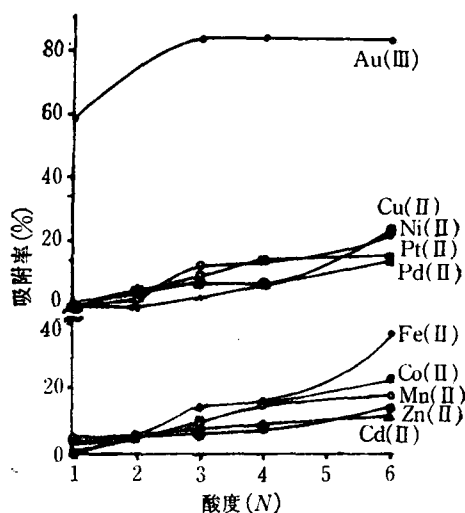


图 9 酸度对树脂 5 吸附性能的影响

测定条件同图 8

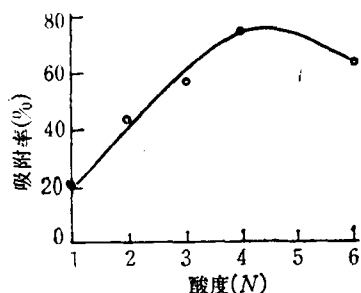


图 10 酸度对树脂 4 吸附 Pt(II) 的影响

条件同图 8

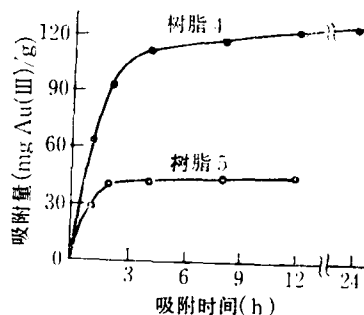


图 11 树脂 4、5 对 Au(III) 的吸附速率

条件同图 3 中吸附容量的测定

需的时间 $T_{1/2} = 1.0$ 小时。对 Au(III) 的分配系数 $K_d^{[7]} = 824$ (毫升/克)。树脂 5 的吸附容量为 46.0 [毫克 Au(III) /克树脂], $T_{1/2} = 0.8$ 小时, $K_d = 84.1$ (毫升/克)。

8. 洗脱方法及树脂的热稳定性

由表 2 知: 树脂 4 吸附 Au(III) 后, 可用热的 2% 硫脲水溶液洗脱。一次洗脱率达

表 2 吸附在树脂 4 上的 Au(III) 的各种洗脱方法的比较

编号	洗 脱 方 法	洗脱时间(分)	洗脱量(毫克)	洗脱率(%)
1	常温淋洗(动态)	20	2.51	62.8
2	加热淋洗(动态)	20	2.63	65.8
3	常温搅拌(静态)	15	2.21	55.3
4	加热搅拌(静态)	15	3.42	85.5

* 树脂 4 1.000 克, 加入 4.00 毫克 Au(III) 。20 毫升 2% 硫脲的水溶液为洗脱液, 用原子吸附光谱法测 Au(III) 的洗脱量。

85%。由热失重曲线知道,树脂 4、树脂 5 在 100℃ 以下使用时是热稳定的。

致谢 氯球由南开大学化学系提供, 含氧量由中科院上海有机所测定, 原子吸收光谱数据由浙江大学中心实验室协助测定。谨致谢意。

参 考 文 献

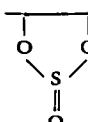
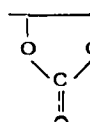
- [1] 陈义镛、华放、吴小彬, 高分子通讯, **1985**, (5), 355.
- [2] E. C. 霍宁主编, 南京大学化学系译, 《有机合成》, 卷 3, 309.
- [3] Leznoff C. C. and Wang, J. Y., *Can. J. Chem.*, **1973**, 51 (22), 3756.
- [4] 陈义镛、顾振楣, *Polymer Communications*, **1983**, (2), 152.
- [5] 王耐冬、徐景华、沈秀杭, 杭州大学学报(自然科学), **1982**, 9(3), 317.
- [6] Koster, G., Schmuckler, G., *Anal. Chim. Acta*, **1967**, 38, 179.
- [7] 河瀬計明, 菅家惇, 樹村竜秀, 山内美和子, 分析化学(日), **1976**, 25(4), 213.

SYNTHESIS OF MACRO-POROUS RESINS BEARING CYCLIC SULFITE AND CARBONATE FUNCTIONAL GROUPS AND THEIR SELECTIVE SORPTION PROPERTIES OF NOBLE METAL IONS

CHEN Yiyong and ZHU Dongwei

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

ABSTRACT

Title resins containing 2.30 (mmol  /g) and 2.57 (mmol  /g) functional

groups have been prepared. The intermediate resin with¹ adjacent dihydroxyl groups was prepared in a phase transfer catalysis system with high percentage of conversion of functional group. In aq. HCl solution, the sulfite resin absorbs Pt (II) selectively, title resins absorb Au (III) with high selectivity in the presence of Fe(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu (II), Pd(II), Pt(IV), Pb(II), Mn(II). The sulfite resin has the capacity 126 mg Au(III)/g, separation coefficient $K_d = 824$ (ml/g), and the Au(III) adsorbed can be eluted to 85% with one eluting. The carbonate resin has the capacity 46.0 mg Au (III)/g, $K_d = 84.1$ (ml/g). The sorption rates were $T_{1/2} = 1.0$ h, $T_{1/2} = 0.8$ h, respectively.

Key words Functional resins, Cyclic sulfite, Cyclic Carbonate, Selective adsorption, Noble metal ions