

# 1-(2-氨基乙基)吡咯烷树脂的合成及其对贵金属的吸附\*

陈义镛 袁兴中

季明荣 徐文英

(杭州大学化学系,杭州,邮政编码: 310028)

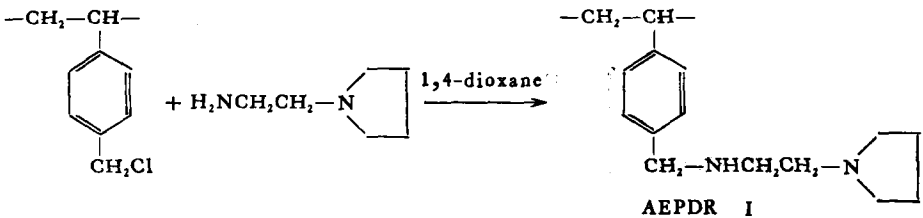
(中国科学技术大学,合肥,邮政编码: 230026)

## 摘 要

研究了试剂摩尔比、反应温度、反应时间对 1-(2-氨基乙基)吡咯烷树脂合成的影响规律。此树脂的功能基含量 2.74 mmol/g 树脂,对 Au(III)、Os(IV)、Pt(IV)、Ir(IV)、Ru(III)、Pd(II) 的吸附容量分别高达 950、520、436、418、314、302 mg/g 树脂。FT-IR、元素分析表征了树脂结构。测定了吸附速率曲线,配位比,表现吸附活化能  $\Delta E_{Au} = 6.4$ 、 $\Delta E_{Pt} = 33.7$  kJ/mol。XPS 研究了吸附机理。

**关键词** 1-(2-氨基乙基)吡咯烷树脂、吸附、金铂钨铱钼、XPS、吸附机理

前文<sup>[1-4]</sup>已报道了一些含杂环功能基树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性。本文按下列反应式合成了 1-(2-氨基乙基)吡咯烷树脂 [1-(2-aminoethyl) pyrrolidine resin (AEPDR)]:



AEPDR 对 Au(III)、Os(IV)、Pt(IV)、Ir(IV)、Ru(III)、Pd(II) 有高的吸附容量,研究了树脂对贵金属离子的吸附性,XPS 探讨了吸附机理。

## 实 验 部 分

### 1. 试剂

大孔型交联氯甲基化聚苯乙烯珠体(氯球): 交联度 6% DVB, 含氯量 22.08%, 比表面 43m<sup>2</sup>/g, 平均孔径 19nm; 1-(2-氨基乙基)吡咯烷 (AEPD): 纯度 > 98% (GC), Fluka AG; 1,4-二氧六环: AR, 上海试剂一厂按文献[5]精制; 氯金酸、氯铂酸、氯化钨: AR, 上海试剂一厂; 氯铱酸铵: SP, 上海试剂一厂; 钼酸: BDH; 氯化亚钨酸铵: SP, Johnson Mathey Chemicals LTD.

\* 1991年8月17日收到;国家自然科学基金资助课题

## 2.1-(2-氯乙基)吡咯烷树脂的合成

0.200 g 氯球在 10 ml 1,4-二氧六环中溶胀过夜。加入一定摩尔比的 AEPD。在设定温度下搅拌反应一定时间后,过滤。用 1,4-二氧六环洗涤,然后用蒸馏水洗涤。再用 2% 氢氧化钠水溶液浸泡、水洗。多次用丙酮、乙醚洗涤。晾干后 50℃ 真空干燥。

## 3. AEPDR 的分析、表征

树脂的含氮量用意大利 Carlo Erba Strumentazione 公司 Mod 1106 Elemental Analyzer 分析测定。树脂残氯量用氧瓶燃烧半微量分析法测定<sup>[6]</sup>。树脂红外光谱用 Mattson Instruments Inc. Alpha Centauri FT-IR 测得。X-射线光电子能谱用 VG Scientific Instruments 公司 ESCALAB MK-II X-Ray Photoelectroscopy 测得,测定以 MgK 21.2 X-射线 ( $E_x = 1253.6\text{eV}$ ) 作为激发光源,用 CAE (Constant Analyzer Energy) 方式在  $10^{-8}$  mbar 真空下,分别测定组成元素的窄扫描谱,以苯环碳及双面纸的  $C_{1s}$  峰为 285.0eV,作为结合能校准。

## 4. 吸附性、金属离子浓度的测定

吸附是在 THZ-80 型恒温振荡仪中进行。测定吸附前、后溶液中金属离子浓度差值来计算树脂对金属离子的吸附量。单一金属离子的溶液浓度用 53W<sub>B</sub> UV/VIS Spectrophotometer 测定。在混合离子溶液中诸金属离子的浓度用 Leeman Labs Inc. 的 Plasma-Spectrophotometer 等离子发射光谱仪测定。

# 结果与讨论

## 1. 影响 AEPDR 合成的诸因素

选用 1,4-二氧六环为溶剂,因它是 AEPD 的良溶剂,且能使氯球很好溶胀,有利于反应的进行。它又易溶于水、丙酮、乙醚,便于树脂的后处理。

采用高含氯量 (6.228mmol Cl/g), 平均孔径 (19nm) 大的大孔型氯球,有利于低分子试剂进入树脂颗粒内部,以提高 AEPDR 的功能基含量。

图 1、2、3 分别为试剂摩尔比、反应温度、反应时间对 AEPDR 的含氮量、功能基转化率、残氯量的影响规律。试剂摩尔比 AEPD/Cl = 2—4 时,树脂含氮量十分近似,但试剂摩尔比 = 3 时,树脂有较高的含氮量。反应温度在 25—100℃ 范围内,随着反应温度的提高,树脂的含氮量持续地提高,到 100℃ 时达到了最高值。在另一方面树脂的残氯量,随反应温度的提高而连续下降。当反应温度提高到 120℃,树脂含氮量略有降低,而残氯量却进一步明显减少。这是由于高温下有利于双连接副反应进行所致。最佳反应温度为 100℃。图 3 表明反应时间在 3—12h 范围内,树脂含氮量很近似,但 12h 时,有较高的含氮量。AEPDR 的最佳合成条件

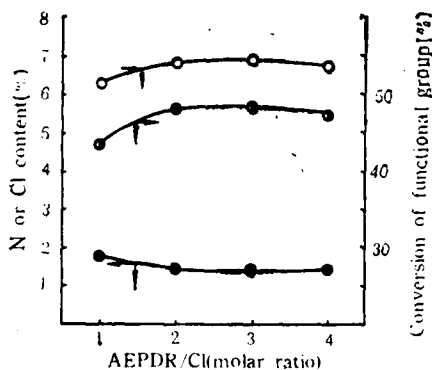


Fig. 1 Influence of molar ratio of reagent on AEPDR

○ N%, ● residual Cl%, reaction temperature 100℃, reaction time 6 h

100℃ 时达到了最高值。在另一方面树脂的残氯量,随反应温度的提高而连续下降。当反应温度提高到 120℃,树脂含氮量略有降低,而残氯量却进一步明显减少。这是由于高温下有利于双连接副反应进行所致。最佳反应温度为 100℃。图 3 表明反应时间在 3—12h 范围内,树脂含氮量很近似,但 12h 时,有较高的含氮量。AEPDR 的最佳合成条件

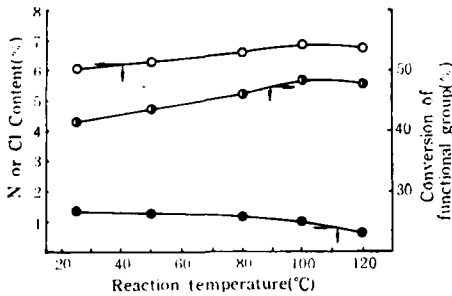


Fig. 2 Influence of reaction temperature on AEPDR

○ N%, ● residual Cl, molar ratio of reagent AEPD/Cl = 3.0, reaction time 6 h

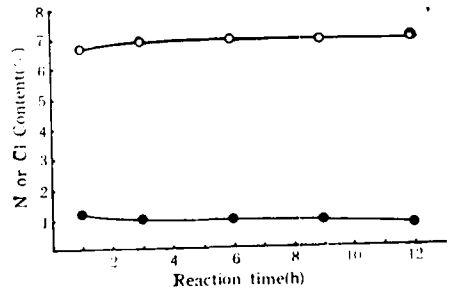


Fig. 3 Influence of reaction time on AEPDR

○ N%, ● residual Cl, molar ratio of reagent, AEPD/Cl = 3.0, reaction temperature 100°C

为试剂摩尔比为 3、反应温度 100°C、反应时间 12h。

## 2. AEPDR 结构的表征

图 4a 中  $670\text{cm}^{-1}$  处 C—Cl 键强吸收峰和  $1260\text{cm}^{-1}$  处因与邻近 Cl 而加强的  $\text{CH}_2$  非平面摇摆振动吸收峰在曲线 c 中已大为削弱或基本消失。AEPD 中  $3270$ 、 $1580$ 、 $820\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  峰在 AEPDR 中消失或大为减弱, 在 AEPDR 中却出现  $3440\text{cm}^{-1}$  强峰和  $1490\text{cm}^{-1}$  峰它们是  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$  峰。AEPD 中  $1020$ 、 $1110$ 、 $1220\text{cm}^{-1}$  的叔胺峰, 在 AEPDR 中红移为  $1015$ 、 $1060$ 、 $1150\text{cm}^{-1}$  而重现, 同时在  $1660\text{cm}^{-1}$  处新出现表征季铵的强峰。

在最佳合成工艺条件下, 制得的 AEPDR 的含氮量为 7.69%、残氯量 0.87%。从而测得树脂的功能基含量为  $2.74\text{mmol}$  AEPD 基/g 树脂, 功能基转化率为 56.0%。但树脂的残氯量极低, 计算表明原氯球中已有 95% 的氯与 AEPD 反应。综合 FT-IR 与元素分析的结果, 可以认为 AEPDR 的结构为上列 I 式, 但有相当高程度的双连接:

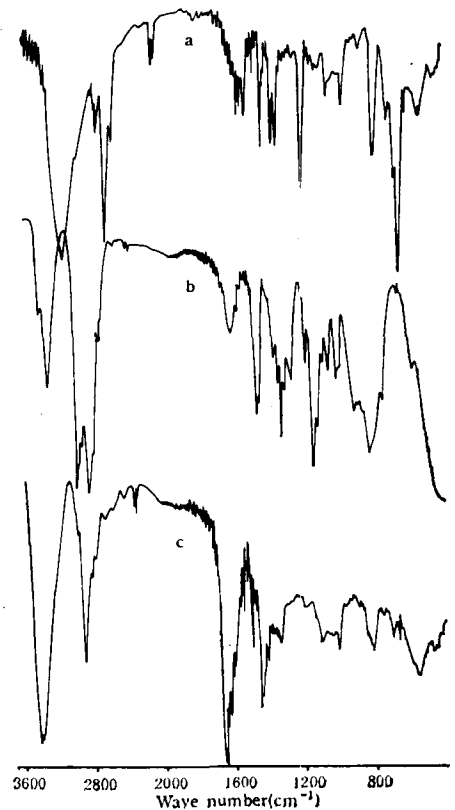


Fig. 4 FT-IR spectra

a, chlorobeads b, AEPD c, AEPDR

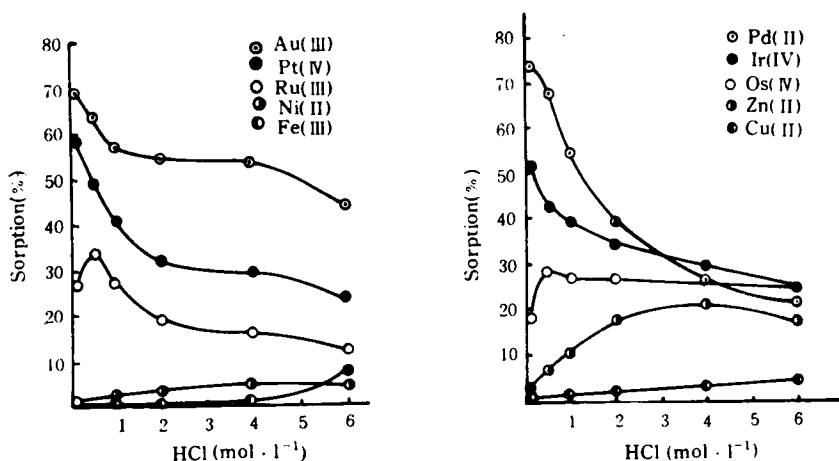
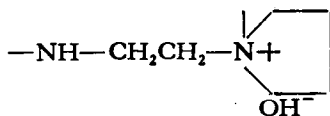


Fig. 5 Influence of acidity on the sorption of AEPDR for coexistent metal ions

AEPDR 30.0 mg, Au (III)  $4.06 \times 10^{-3}$ , Pt (IV)  $4.10 \times 10^{-3}$ , Pd (II)  $4.60 \times 10^{-3}$ , Ir (IV)  $4.53 \times 10^{-3}$ , Ru (III)  $5.64 \times 10^{-3}$ , Os (IV)  $3.63 \times 10^{-3}$  mmol; Ni (III)  $1.35 \times 10^{-2}$ , Cu (II)  $1.27 \times 10^{-2}$ , Fe (III)  $1.43 \times 10^{-2}$ , Zn (II)  $1.21 \times 10^{-2}$  mmol, total volume of solution 30ml, 25°C, shaking for 2 h



### 3. AEPDR 对金属离子的吸附性

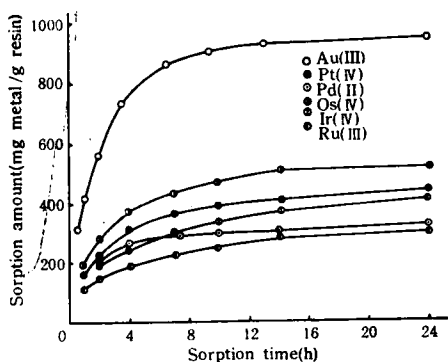


Fig. 6 Sorption rate curve of AEPDR for noble metal ions

Six parts of AEPDR, each part 30.0mg AEPDR; amount of ion added/total volume of solution are Au (III) 54 mg/25 ml, Pt (IV) 20mg/25 ml, Pd(II) 24.5 mg/30 ml, Os(IV) 17.3 mg/27.5 ml, Ir(IV) 17.3 mg/30 ml, and Ru(III) 24.5 mg/30 ml, respectively; definite acidity, 25°C, shakings after shaking for a definite period of time 0.100 ml solution used for determination

(1) 酸度对 AEPDR 吸附共存金属离子的影响

酸度在 0.1—6mol/l 范围内,虽然贱金属离子的起始浓度约为贵金属离子的三倍,但 AEPDR 仍优先吸附贵金属离子。除 Zn(II) 外,其它三种贱金属离子的吸附率都低于 10%。Pd(II)、Au(III)、Pt(IV)、Ir(IV) 的最佳吸附酸度为 0.1mol/l, Ru(III)、Os(IV) 则为 0.5mol/l。随着介质酸度的提高,吸附率显著地降低。这是由于质子化了的 AEPDR 在吸附贵金属络阴离子时遇到了高浓度  $\text{Cl}^-$  的强烈竞争。

(2) AEPDR 对贵金属离子的吸附速率曲线与吸附容量

由图 6 得表 1 诸吸附参数。AEPDR 对这六种贵金属络阴离子的吸附容量都是极高的。Ion/FG 是配位比,是已被吸附的离子

Tab. 1 Sorption parameters of AEPDR for noble metal ions

Noble metal ion <sup>1</sup>	Sorption (mg/g)	capacity (mmol/g)	$T_{\frac{1}{2}}$ (h)	Ion/FG
Au(III)	950	4.82	1.4	1.76
Ru(III)	314	3.11	2.2	1.14
Pd(II)	302	2.84	1.0	1.04
Os(IV)	502	2.64	1.6	0.96
Pt(IV)	436	2.23	2.0	0.81
Ir(IV)	418	2.18	2.5	0.80

与功能基 (FG, functional group) 之间的摩尔比,它由吸附容量/树脂功能基含量算得,也可用其它方法直接测定。AEPDR 对  $\text{AuCl}_4^-$  的配位比特别高,接近理论值 2。其它五种贵金属离子的配位比为  $0.97 \pm 0.17$ , 接近理论值 1。这是因为  $\text{RuCl}_6^{3-}$ 、 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{OsCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{IrCl}_6^{2-}$  这些氯络阴离子都带有二个负电荷。而在酸性介质中功能基是

经过质子化了的  $-\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$ 。  $T_{\frac{1}{2}}$  是指吸附量达到吸附容量一半时所需的时间。通常用它来表示吸附速率的快慢。例如对于 Pd(II)  $T_{\frac{1}{2}} = 1.0\text{h}$ , 图 6 中曲线很快达到水平状,但 Ir(IV)  $T_{\frac{1}{2}} = 2.5\text{h}$ , 曲线要达到水平状甚缓慢。

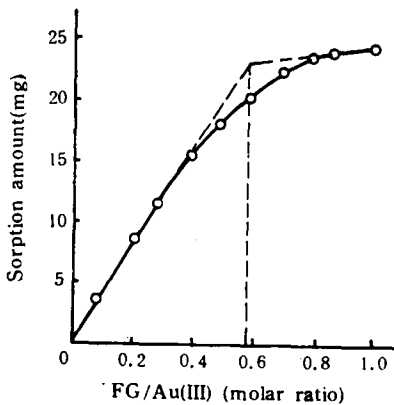


Fig. 7 Complex ratio, FG/Au(III) determined by molar ratio method.

10 parts of Au(III) solution, each part 25.0 mg Au(III), acidity 0.1 mol/l HCl, total volume 25 ml, different amount of AEPDR, 25°C, Shaking for 24 h

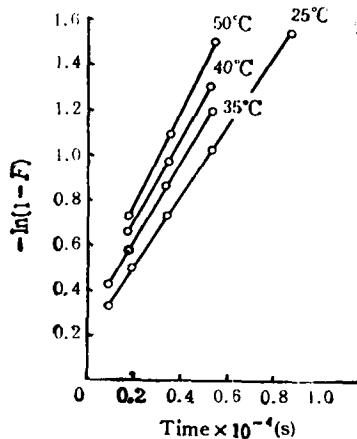


Fig. 8 Sorption rates of AEPDR for Au(III) at various temperature

AEPDR 30.0 mg, Au(III) 12.5 mg, acidity 0.1 mol/l HCl, total volume 25 ml, under definite temperature, shaking, after shaking a period of time 0.100ml solution was taken out for determination

### (3) 摩尔比法测配位比

图 7 是摩尔比法<sup>[6]</sup>测定配位比。FG/Au(III) = 0.570 (摩尔比)。用同样的方法测得 FG/Pt(IV) = 1.22 (摩尔比)。它们的倒数 Au(III)/FG = 1.75, Pt(IV)/FG = 0.82。这与表 1 的数据吻合。

## (4) AEPDR 对 Au(III)、Pt(IV) 的静态吸附动力学

吸附速率方程式<sup>[7]</sup>  $-\ln(1-F) = kt + C$  式中  $F = Q_t/Q_\infty$ ,  $Q_t$  是时间  $t$  时的吸附量,  $Q_\infty$  是平衡吸附量,  $k$  是吸附速率常数,  $C$  是常数。由图 8 诸直线的斜率测得不同温度下的  $k$  值列于表 2。

Tab. 2 Sorption rate constant of AEPDR for Au(III)

Temperature (°C)	25	35	40	50
$k_{\text{Au(III)}}$	$1.50 \times 10^{-4}$	$1.65 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$	$2.07 \times 10^{-4}$

Arrhenius 方程  $\lg k = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + Q$  将表 2 数据,  $\lg k_{\text{Au(III)}}$  对  $1/T(\text{K})$  作图, 得一直线。从直线的斜率测得 AEPDR 对 Au(III) 的表观吸附活化能  $\Delta E_{\text{Au(III)}}$  为 10.6 kJ/mol。用同样方法测得 AEPDR 对 Pt(IV) 的表观吸附活化能  $\Delta E_{\text{Pt(IV)}}$  为 30.6 kJ/mol。

$\Delta E_{\text{Au(III)}}$  值远低于  $\Delta E_{\text{Pt(IV)}}$ , 这表明 AEPDR 吸附 Au(III) 要比吸附 Pt(IV) 容易得多。这可能由于  $\text{AuCl}_4^-$  具有平面构型, 而  $\text{PtCl}_6^{2-}$  具有八面体构型所致。

## 4. AEPDR 对金、铂氯络阴离子的吸附机理

表 4 中列  $\text{Au}_{4f_{7/2}}$  和  $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$  数据是由 AEPDR 质子化后吸附了 Au(III) 和 Pt(IV) 所得 XPS 图, 并经计算机处理分峰后所测得的数据。

Tab. 3 XPS data of  $\text{HAuCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 

XPS (eV)	$\text{Cl}_{2p}$	$\text{Au}_{4f_{7/2}}$	$\text{Pt}_{4f_{7/2}}$
$\text{HAuCl}_4$	199.1	87.6	
$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	199.3		75.6

Tab. 4 XPS data of protonated AEPDR which  $\text{AuCl}_4^-$  or  $\text{PtCl}_6^{2-}$  was adsorbed

XPS (eV)	$\text{N}_{1s}$	$\text{Cl}_{2p}$	$\text{Au}_{4f_{7/2}}$	$\text{Pt}_{4f_{7/2}}$
Protonated AEPDR	399.7 402.15	197.8		
Au(III) adsorbed	polypeaks	199.55	85.35 87.95	
Pt(IV) adsorbed	polypeaks	199.10		73.30 75.45

比较表 3、表 4 数据可知  $\text{Cl}_{2p}$  的结合能有了明显的变化。这是由于 AEPDR 质子化后结合的是  $\text{Cl}^-$ , 而吸附贵金属氯络阴离子后测得的是氯络阴离子中的氯, 它们相对于  $\text{Cl}^-$  是给电子的, 结合能升高了。

AEPDR 吸附 Pt(IV) 后, 得到的 XPS 是一个三重峰。三重峰经计算机分峰得到二个双重峰, 被吸附的 Pt(IV) 的  $\text{Pt}_{4f}$  自旋轨道也分裂为  $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$  和  $\text{Pt}_{4f_{5/2}}$ 。每个双重峰的左峰为  $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ , 右峰为  $\text{Pt}_{4f_{5/2}}$ 。峰间距结合能差值为 3.18 eV。表 4、图 9 中  $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$  有两个值, 其中 75.45 eV 与表 3 的一致, 这说明了 AEPDR 吸附了  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 。另一个值是 73.30 eV, 结合能发生了明显变化, 降低了 2.3 eV, 这表明 Pt 接受了 N 提供的电子, 发生了配

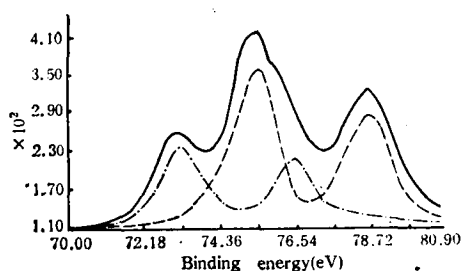


Fig. 9  $Pt_{4f}$  XPS of Pt(IV) adsorbed on AEPDR (—) and its division peaks (-----, -·-·-)

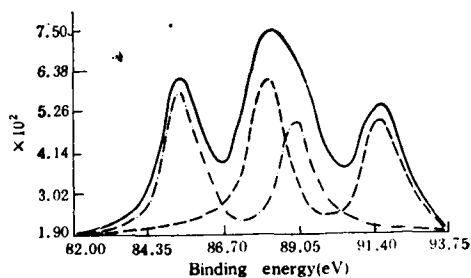


Fig. 10  $Au_{4f}$  XPS of Au(III) adsorbed on AEPDR (—) and its division peaks (-----, -·-·-)

位反应。树脂的  $N_{1s}$  变成了多峰, 也同样表明氮原子向 Pt 提供了电子, 氮-铂之间发生了配位反应。但是从峰高和峰面积来判断, 虽然配位占有相当大的份额, 但是吸附仍然是主要的。

AEPDR 吸附 Au(III) 后, 也得到三重峰。经分峰得二个双重峰。  $Au_{4f}$  自旋轨道也分裂为  $Au_{4f_{7/2}}$  和  $Au_{4f_{5/2}}$ , 峰间能差为 3.65eV。表 4 87.95eV 与表 3 的 87.6eV 一致, 表明 AEPDR 吸附了  $AuCl_4^-$ ; 85.35eV 较 37.6eV 降低了 2.25eV, 这表明 Au 接受了 N 提供的电子, 发生了配位反应。  $N_{1s}$  变成多峰也是同样原因。从峰高和峰面积来判断, 吸附与配位的程度几乎相同。

### 参 考 文 献

- [1] CHEN Yi-Yong, CAI Guo-Ping, WANG Nai-Dong, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **1990**, A27 (9-11), 1321-1333
- [2] CHEN Yi-Yong, FAN Wei-Rong, XI'AN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNCTIONAL AND FINE POLYMERS (October 21-24, 1988, XI'AN, CHINA) Preprints 96-97
- [3] 陈义镛, 卢步祥, 高分子学报, **1989**, (4), 437-442
- [4] 王耐冬, 陈义镛, 钱 钰, 吴红丽, 功能高分子学报, **1989**, 2(3), 174-178
- [5] 李述文, 范如霖, “实用有机化学手册”, 上海科技出版社, **1981**
- [6] 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社, **1981**, 159-163
- [7] Брыкина, Г. Д., Марчук Т. В., Крысина Л. С., и Белявская Т. А., *ЖАХ*, **1980**, 35(12), 2294-2299

## SYNTHESIS OF 1-(2-AMINOETHYL) PYRROLIDINE RESIN AND ITS SORPTION FOR NOBLE METAL IONS

CHEN Yiyong, YUAN Xingzhong

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou, Post code: 310028)

JI Mingrong, XU Wenyong

(University of Science and Technology of China, Hefei, Post code: 230026)

### ABSTRACT

The influences of molar ratio of reagent, reaction temperature, and reaction time on the synthesis of 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine resin (AEPDR) have been studied. The functional group capacity of AEPDR is 2.74 mmol/g resin. The sorption capacities of AEPDR for Au(III), Os(IV), Pt(IV), Ir(IV), Ru(III), and Pd(II) are as high as 950, 520, 436, 418, 314, and 302 mg ion/g resin, respectively. The structure of AEPDR was confirmed by FT-IR and elementary analysis. The sorption rate curves and complex ratio were determined. The apparent sorption activation energies for Au(III) and Pt(IV) are  $\Delta E_{\text{Au}}=6.3$  and  $\Delta E_{\text{Pt}}=33.7$  kJ/mol, respectively. The sorption mechanism has been investigated by XPS.

**Key words** 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidine resin, Sorption, Au, Pt, Ru, Os, Ir, Pd, XPS, Sorption mechanism