

Development and Application of Porous Adsorption Materials Based on Ion Exchange and Coordination

Wenbin Qian

School of Basic Medicine, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei
Email: qianwenbin19@163.com

Received: Feb. 26th, 2019; accepted: Mar. 12th, 2019; published: Mar. 19th, 2019

Abstract

The aim of this paper is to review the species, adsorption mechanism and main applications of porous adsorption materials. The specificity and complexity of two kinds of adsorption materials including ion exchanger and coordination adsorbent are clarified in details.

Keywords

Ion Exchange, Coordination, Porous Material, Adsorption Force

离子交换型与配位型多孔吸附材料的发展及其应用

钱文斌

湖北科技学院, 基础医学院, 湖北 咸宁
Email: qianwenbin19@163.com

收稿日期: 2019年2月26日; 录用日期: 2019年3月12日; 发布日期: 2019年3月19日

摘要

本文主要综述了多孔吸附材料的种类、吸附机制及其主要用途。以离子交换型与配位型两大类型多孔吸附材料为介绍对象, 深入阐述了其在分子结构、吸附作用力类型的特异性和复杂性。

关键词

离子交换, 配位, 多孔材料, 吸附作用力

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 吸附材料的定义及种类

吸附性材料主要是指那些对某些特定离子或分子有选择性亲和作用, 使两者之间发生暂时或永久性结合的材料。吸附性材料被广泛用于环境保护过程中的空气和水的净化、工业上某些物质的富集分离、轻化工产品的脱色、混合物的分离等领域, 是重要的工业产品。吸附性材料根据材料的结构和属性可以分成无机吸附材料, 如分子筛、硅胶、活性炭等; 有机吸附材料, 如聚苯乙烯、葡聚糖凝胶、纤维素等。在有机吸附材料中主要都是高分子材料。合成高分子吸附材料主要包括离子交换树脂、高分子螯合剂、吸水性树脂、吸附性树脂等。近年来, 得益于分子设计的发展, 合成高分子吸附剂的研究和生产发展较快, 涌现出大量具有高吸附容量、高选择性的合成吸附材料, 极大地丰富了人类调控自然的能力和手段。

根据吸附性高分子材料的性质和用途, 它们还可以具体分成以下几类。

1) 非离子型吸附树脂: 这种树脂不含特殊的离子和官能团, 主要依靠分子间的范德华力。非离子型树脂对非极性和弱极性有机化合物具有特殊吸附作用, 在分析化学和环境保护领域应用中主要用于吸附分离气相和液相中的有机分子。

2) 吸水性高分子吸附剂: 这种高分子材料具有亲水性网状分子结构, 并可以被水以较大倍数溶胀, 因此具有较大吸收和保持水分的能力。这种材料被广泛用于农业的土壤保湿和作为生理卫生用品等。

3) 配位聚合物: 配位聚合物, 又称无机-有机杂化材料, 是高分子有机配体与金属离子通过配位键的结合形成的具有无限规整结构的化合物的统称, 它结合了高分子和配合物两者的特点。这种高分子材料的骨架上带有配位原子或者配位基团, 能够对特定金属离子进行络合反应, 两者进而生成配位型聚合物。是由于其具有丰富的空间拓扑结构, 以及独特的光、吸附等性质引起了研究者的广泛兴趣[1] [2] [3]。金属-有机骨架化合物的设计合成、结构及性能研究是近年来十分活跃的研究领域之一, 跨越了无机化学、配位化学、有机化学、物理化学、材料化学、生物化学、晶体工程学和拓扑学等多个学科领域。配位聚合物具有多重性质, 如催化性能、手性、导电性、发光性、磁性、非线性光学性能和多孔性[4] [5] [6]。金属的配位数由其外层空间和配位体提供的电子数决定。过渡金属单核有机配位化合物一般遵守 16 或 18 电子构型规则。单核金属与有机配位体的成键方式符合配位化学规律。通常, 金属接受配位体通过 σ 键或 π 键输送的电子, 过渡金属则通过 d 轨道向配位体反键轨道中反馈电子。

4) 离子型吸附树脂: 这种高分子材料的骨架中含有某些酸性或者碱性基团, 在溶液中解离后分别具有与正离子或者负离子以静电引力结合的能力。其典型的材料为各种离子交换树脂。它们被广泛应用于各种阴离子或阳离子的富集和分离, 同时也被用于水的去离子和纯净水的制备等过程。

2. 离子交换吸附的应用

早在 1850 年科学家就发现了土壤吸收铵盐时的离子交换现象, 但直到 20 世纪 40 年代, 人工合成的离子交换树脂才使得离子交换成为一种现代分离手段。Sober 和 Peterson 于 1956 年首次将离子交换基团

[结合到纤维素上,制成了离子交换纤维素,成功地应用于蛋白质的分离[7]。从此生物分子的分级分离方法取得了迅速的发展。离子交换基团不但可结合到纤维上,还可结合到交联葡聚糖(Sephadex)和琼脂糖凝胶(Sepharese)上[8] [9]。近年来离子交换色谱技术已经广泛应用于蛋白质、酶、核酸、肽、寡核苷酸、病毒、噬菌体和多糖的分离和纯化。它的优点是:1) 具有开放性支持骨架,大分子可以自由进入和迅速扩散,故吸附容量大;2) 具有亲水性,对大分子的吸附不太牢固,用温和条件使可以洗脱,不致引起蛋白质变性或酶的失活;3) 多孔性,表面积大、交换容量大,回收率高,可用于分离和制备。

离子交换操作的过程和设备,与一般性的吸附剂基本相同,但离子交换的选择性较高,更适用于高纯度的分离和净化。目前,离子交换主要用于水处理;溶液(如糖液)的精制和脱色;从矿物浸出液中提取铀和稀有金属;从发酵液中提取抗生素以及从工业废水中回收贵金属等。

离子交换剂通常是一种不溶性高分子化合物,如树脂,纤维素,葡聚糖,醇脂糖等,它的分子中含有可解离的基团,这些基团能与水溶液中的其它阳离子或阴离子发生交换作用。虽交换反应都是平衡反应,但在层析柱上进行时,由于连续添加新的交换溶液,平衡不断按正方向进行,直至完全反应。因此可以把离子交换剂上的离子全部洗脱下来,同理,当一定量的溶液通过交换柱时,由于溶液中的离子不断被交换而浓度逐渐减少,因此也可以把全部目标物分子交换并吸附于树脂上。如果有两种以上的成分被交换吸附于离子交换剂上,用解吸液解吸时,他们被洗脱的能力取决于各自解吸反应的平衡常数。吸附在离子交换剂上的蛋白质、核苷酸、肽等两性物质可以通过改变 pH 使吸附质失去电荷而达到解离,但一般采用的更多的手段是通过增加离子强度,使加入的离子与吸附质竞争离子交换剂上的电荷位点,使吸附质与离子交换剂分开。不同吸附质与离子交换剂之间形成电键数目不同,亲和力大小也有差异,因此需选择适当的解吸条件才能将混合物中的组分逐个洗脱下来,并最终达到分离纯化的目的。

3. 配位聚合物的配位吸附方式

配位聚合物,又称无机-有机杂化材料,是高分子有机配体与金属离子通过配位键的结合形成的具有无限规整结构的化合物的统称,它结合了高分子和配合物两者的特点。这种高分子材料的骨架上带有配位原子或者配位基团,能够对特定金属离子进行络合反应,两者进而生成配位型聚合物。由于其具有丰富的空间拓扑结构,以及独特的光、吸附等性质,引起了研究者的广泛兴趣[1] [2] [3]。

配位化合物也称作络合物,其络合单元由中心过渡金属的原子或离子及其周围的分子和离子(称配体)按一定的组成和空间构型组合而成。中心离子 M 通常是含 d 电子的过渡金属原子或离子,具有空的价键轨道。配位体 L 通常是分子或离子,含孤对电子或 π 键。 $L \rightarrow M$ 表示配体分子通过配位作用与金属离子或原子相结合。金属配位化合物的配位数常见的有 2、4、6、8,其中最常见是 4 和 6 两种。如下图 1 配位数为 4 的常见几何构型为正四面体和平面正方形;配位数为 6 的常为正八面体构型。

另外,金属族类离子或复合物还可作为骨架组成部分或侧链结合于聚合高分子内。按照 Ciardelli 学者的分类,它们的结合方式可分为如图 2 三种类型[10]。在 I 型聚合物内,金属离子或复合物与聚合分子之间以静电引力、配位作用或共价键方式相结合;在 II 型聚合物内,金属复合物以配位作用或共价键方式结合于聚合分子主链上;在 III 型聚合物内,金属离子或复合物通过空间作用效应埋藏于聚合物骨架之间。螯合作用是一个自发的过程,所以上述聚合物形成是一个自由能变减小的过程。目前有不少文献综述了金属类聚合物合成与性质方面的研究[11]-[19]。

4. 吸附作用力类型

配位聚合物和离子交换剂,均属于吸附性的高分子材料。它们对目标产物的吸附作用力不只局限于配位作用力或离子交换作用力,还包括金属离子与有机配体之间的其它弱的非键相互作用[20],如静电作

用, π - π 相互作用、氢键、疏水作用和范德华力等, 见表 1。


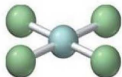
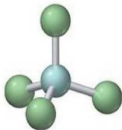
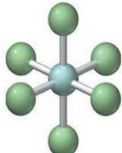
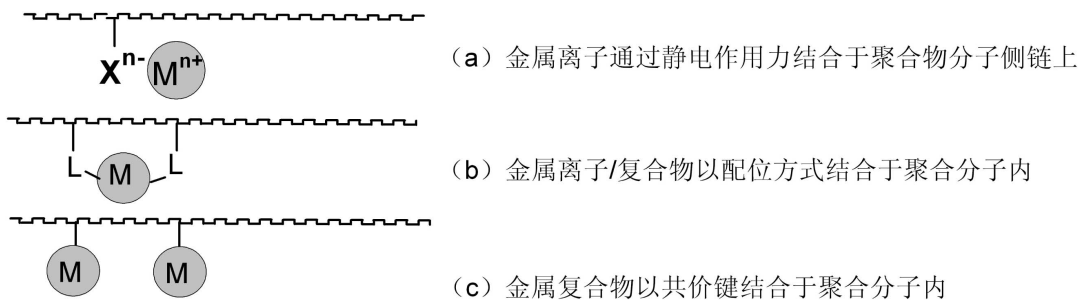
配位键数	形状	模型	例子
2	线形		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	正方形		$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
4	四面体		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	八面体		$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

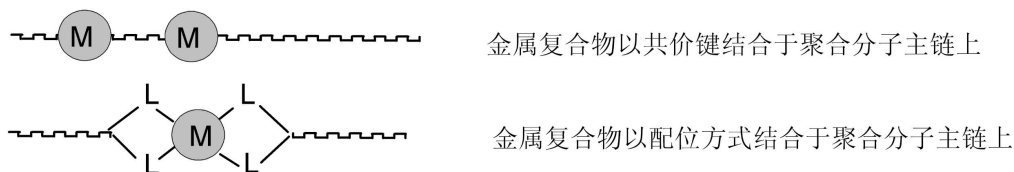
Figure 1. Several kinds of coordination in 3D space

图 1. 配位分子存在的几种空间结构类型

I 型 金属离子/复合物结合于聚合分子表面或侧链



II 型 金属离子/复合物嵌入聚合分子内



III 型 金属离子/复合物和聚合分子在空间上的相互作用

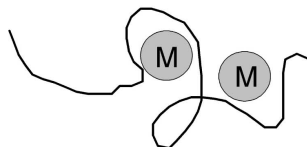


Figure 2. The potential coordination patterns of coordination polymers

图 2. 配位聚合物的配位方式

Table 1. Potential acting forces and individual strength in coordination polymers**表 1.** 配位聚合物内可能存在的几种作用力及其强度

作用力类型	作用力大小(kcal/mol)
离子 - 离子相互作用	24~100
偶极 - 离子相互作用	12~50
偶极 - 偶极相互作用	1.2~12
阳离子 - π	15~40
π - π (π 堆积作用)	10~30
氢键	5~10
范德华力	1.2~10
疏水或憎水效应	—

1) 范德华力

范德华力是指分子偶极间的作用力。分子间的偶极分为永久偶极、诱导偶极和瞬间偶极。上述三种偶极间的作用将范德华力分为取向力、色散力和诱导力。a) 取向力：极性分子之间靠永久偶极 - 永久偶极相互作用产生的力称为取向力，仅存在于极性分子之间；b) 诱导力：诱导偶极与永久偶极之间的作用称为诱导力。诱导力既存在于极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子与极性分子之间。c) 色散力：瞬间偶极 - 瞬间偶极之间的作用为色散力。由于各种分子均有瞬间偶极，因此色散力存在于极性分子 - 极性分子、极性分子 - 非极性分子及非极性分子 - 非极性分子之间。

2) 氢键

以 HF 为例，F 的电负性相当大，分子间的电子对偏向 F，使 H 几乎成了质子，这种 H 与其它分子中电负性大、r 小的原子相互接近时，产生一种特殊的分子间力氢键。氢键产生的两个必要条件：a) 与电负性大且半径小的原子(如 F、O、N 等)相连的 H；b) 在 H 附近有电负性大半径小的原子(如 F、O、N 等)。根据 Lewis 酸碱理论[21]，溶剂与溶质之间的氢键作用可以分为氢键酸性和氢键碱性，氢键碱性指的是氢键受体(碱性)溶剂。

3) 疏水效应

弱溶剂化的粒子或颗粒对溶剂分子(如水分子)存在排斥作用，这种分子间相互作用称为疏水效应。水分子的相互作用强烈使得其他物质(弱极性分子)形成一个聚集体而被挤出水的相互作用之外。从能量角度，疏水效应分为两种情况：熵和焓。溶液中主体和客体的存在使得大量水分子结构中产生两个孔，主体和客体的结合形成配合物使得溶剂的结构有序性破坏减小，熵增加。焓效应是指客体把水分子从空腔内替换出来的稳定性作用。两者相比较焓占主要成分，对疏水效应起主导作用。

4) 空间作用

空间位阻效应主要指分子中某些原子或基团彼此接近而引起的空间阻碍作用，如酶反应中空间位阻会降低其催化活性。在配位化合物中，当向一个配体引入某些较大基团后，由于产生空间位阻，会影响它与中心原子形成配位化合物。每个原子在分子中占有一定的空间。如果原子太接近了，两个相邻的原子就会形成重叠的电子云(表现为斥力)，这可能会影响分子间的反应。

5. 结论与展望

拥有微米或纳米级孔道和表面的高分子吸附剂是色谱分离技术的关键，被广泛用于石油化工、生物医药、环保等领域。新型高分子吸附剂及色谱分离技术发展迫切需要足够的、准确的理论：如描述吸附

剂微结构传递和吸附质与吸附剂的相互作用规律以及这种作用规律与宏观吸附环境的变化关系；孔结构、尺寸、形状和分子保留时间等因素与吸附功能之间的定量关系。随着各行业和科技水平的不断进步和发展，相关离子交换树脂和配位聚合吸附剂将在未来发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] Weng, D., Zheng, X. and Jin, L. (2006) Assembly and Upconversion Properties of Lanthanide Coordination Polymers Based on Hexanuclear Building Blocks with (μ -OH) Bridges. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 4184-4190. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600491>
- [2] Zhang, M.B., Zhang, J., Zheng, S.T. and Yang, G.Y. (2005) A 3D Coordination Framework Based on Linkages of Nanosized Hydroxo Lanthanide Clusters and Copper Centers by Isonicotinate Ligands. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 1385-1388. <https://doi.org/10.1002/anie.200461424>
- [3] Wang, X.L., Qin, C., Wang, E.B. and Su, Z.M. (2006) Metal Nuclearity Modulated Four-, Six-, and Eight-Connected Entangled Frameworks Based on Mono-, Bi-, and Trimetallic Cores as Nodes. *Chemistry: A European Journal*, **12**, 2680-2691. <https://doi.org/10.1002/chem.200501242>
- [4] Kong, L.Y., Zhu, H.F., Huang, Y.Q., Okamura, T., Lu, X.H., Song, Y., *et al.* (2006) Cadmium (II) and Copper (II) Complexes with Imidazole-Containing Tripodal Polyamine Ligands: pH and Anion Effects on Carbon Dioxide Fixation and Assembling. *Inorganic Chemistry*, **45**, 8098-8107.
- [5] Wang, S.N., Xing, H., Li, Y.Z., Bai, J., Scheer, M., Pan, Y., *et al.* (2007) Unprecedented Interweaving of Single-Helical and Unequal Double-Helical Chains into Chiral Metal-Organic Open Frameworks with Multiwalled Tubular Structures. *Chemical Communications*, No. 22, 2293-2295. <https://doi.org/10.1039/B701186E>
- [6] Wang, S.N., Bai, J., Li, Y.Z., Scheer, M. and You, X.Z. (2007) Metal Disordering Cu (II) Supramolecular Polymers Constructed from a Tripodal Ligand Possessing Two Different Functional Groups. *CrystEngComm*, **9**, 228-235. <https://doi.org/10.1039/b616315g>
- [7] Peterson, E.A. and Sober, H.A. (1954) Preparation of Crystalline Phosphorylated Derivatives of Vitamin B6. *Journal of the American Chemical Society*, **76**, 169-175. <https://doi.org/10.1021/ja01630a045>
- [8] 龚玲莉, 白姝, 余林玲. 基于荷电葡聚糖接枝的离子交换介质及在抗体纯化中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2016, 32(6): 501-510.
- [9] 卢慧丽, 林东强, 姚善泾. 琼脂糖 DEAE 离子交换介质的配基密度和孔径对 BSA 吸附的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(11): 3165-3169.
- [10] Ciardelli, F., Tsuchida, E. and Wöhrle, D. (1996) *Macromolecule-Metal Complexes*. Springer Verlag, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-60986-2>
- [11] Archer, R.D. (2001) *Inorganic and Organometallic Polymers*. Vch Verlagsgesellschaft Mbh. <https://doi.org/10.1002/0471224456>
- [12] Abd-El-Aziz, A.S. and Todd, E.K. (2003) Organoiron Polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, **246**, 3-52. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00107-3)
- [13] Manners, I. (2004) *Synthetic Metal-Containing Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [14] Abd-El-Aziz, A.S., Okasha, R.M. and Afifi, T.H. (2004) First Example of Benzothiazole Azo Dyes Containing Cyclopentadienyliron Polynorbornene Macromolecules. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **14**, 269-278. <https://doi.org/10.1023/B:JOIP.0000048031.82464.ac>
- [15] Abd-El-Aziz, A. and Manners, I. (2005) Neutral and Cationic Macromolecules Based on Iron Sandwich Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **15**, 157-195. <https://doi.org/10.1007/s10904-004-2384-4>
- [16] Abd-El-Aziz, A., Carruthers, S., Aguiar, P., Krocker, S. (2005) Hyperbranched Polymers Containing Cyclopentadienyliron Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **15**, 349-359. <https://doi.org/10.1007/s10904-005-7876-3>
- [17] Puddephatt, R.J. (2005) Advances in Organometallic Polymers, Ring-Opening Polymerization and the Self-Assembly of Supramolecular Polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **15**, 371-388. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9012-4>
- [18] Wolf, M. (2006) Recent Advances in Conjugated Transition Metal-Containing Polymers and Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **16**, 189-199. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9049-4>

-
- [19] Wong, W.-Y. (2005) Metallated Molecular Materials of Fluorene Derivatives and Their Analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, **249**, 971-997. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.10.007>
- [20] 斯蒂德, 阿特伍德. 超分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [21] 王福安, 蒋元力. 分子热力学与色谱保留[M]. 北京: 气象出版社, 2002.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org