

## 己基苯并咪唑硫醚树脂固相萃取钯

黄章杰, 陈 景, 谢明进

(云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091)

**摘 要:** 合成萃取剂己基苯并咪唑硫醚(HBMS), 对其分子结构进行分析, 并将其制备成 HBMS 树脂, 研究该树脂萃取钯的性能; 考察  $H^+$  浓度对萃取钯的影响。结果表明: 在低酸度条件下, 利用 HBMS 树脂可实现铂、钯的分离。紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱研究结果表明: 盐酸介质中 HBMS 树脂萃取  $Pd(II)$  的机理为配位取代。萃合物的晶体结构表明: 培养出的 HBMS- $Pd(II)$  萃合物单晶中的 HBMS 通过苯并咪唑基上的氮原子与  $Pd(II)$  直接配位, 萃合物以钯原子为中心呈完全对称平面正方形构型, 萃合物的组成为  $n_{Pd(II)}:n_{HBMS}=1:2$ 。

**关键词:** 己基苯并咪唑硫醚; 铂; 钯; 固相萃取

中图分类号: O614.82

文献标志码: A

## Solid phase extraction of palladium with hexyl benzimidazole sulfide resins

HUANG Zhang-jie, CHEN Jing, XIE Ming-jin

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** A new extractant of hexyl benzimidazole sulfide(HBMS) was synthesized and its structure was analyzed. Then HBMS resins were prepared with this HBMS. The properties of the extraction of palladium with the HBMS resins were studied. The effects of  $H^+$  concentration on the extraction of  $Pd(II)$  were investigated. The results show that platinum and palladium can be separated with HBMS resins at a relatively low acidity. The mechanism of extracting palladium( $II$ ) with HBMS resins was determined to be coordination replacing by ultraviolet-visible spectrum and infrared absorption spectrum. The crystal structure of the HBMS- $Pd(II)$  shows that the complex is in completely symmetric plane square structure with palladium atom as the symmetric center, in which HBMS coordinates with palladium( $II$ ) via the imidazole N atom. The molar ratio of  $Pd(II)$  to HBMS is 1:2.

**Key words:** hexyl benzimidazole; platinum; palladium; solid phase extraction

带杂环取代基的硫醚或亚砷类萃取剂用于萃取分离钯, 文献报道的主要有噻唑类<sup>[1-4]</sup>, 而将咪唑类杂环硫醚用作铂族金属萃取剂尚未见报道。本文作者选取合成的己基苯并咪唑硫醚(HBMS)为研究对象, 将其制备成 HBMS 固相萃取树脂, 对 HBMS 树脂固相萃取钯的性能、萃取机理以及萃合物的组成等进行研究; 并培养出 HBMS- $Pd(II)$  萃合物单晶, 实现从分子结构

水平上研究咪唑类杂环硫醚萃取剂萃取  $Pd(II)$  的机理。李华昌等<sup>[5]</sup>合成的 HBMS 固相萃取树脂有别于传统意义上的 Levextrel 型萃淋树脂, 以苯乙烯和二乙烯苯为骨架的 Levextrel 树脂基体骨架的过强的表面疏水性会对其与萃取剂的接触产生不利影响, 萃取剂易流失<sup>[5]</sup>。本文作者以甲基丙烯酸甲酯为单体, 二乙烯苯与二甲基丙烯酸乙二醇酯组成复合交联剂, 经聚

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607); 国家自然科学基金资助项目(50764008); 国家自然科学基金-云南联合基金资助项目(U0937601)

收稿日期: 2009-06-11; 修订日期: 2009-12-11

通信作者: 陈 景, 研究员, 中国工程院院士; 电话: 0871-5032180; E-mail: chjing@ynu.edu.cn

合反应形成共聚物骨架,此骨架除具有疏水性的烷基链外,还具有带一定极性的酯基官能团,属中等极性共聚物,而被包埋于其中的萃取剂硫醚分子中带有极性基团,与传统 Levextrel 型萃淋树脂比较<sup>[6-7]</sup>,该共聚物骨架与萃取剂之间的作用力增强,萃取剂不易流失。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

己基苯并咪唑硫醚(HBMS),自制;硫脲,天津化学试剂公司,分析纯;甲基丙烯酸甲酯,国药集团化学试剂公司,分析纯;二甲基丙烯酸乙二醇酯,国药集团化学试剂公司,分析纯;二乙烯苯,国药集团化学试剂公司,分析纯;聚乙烯醇,国药集团化学试剂公司,分析纯;偶氮二异丁腈,国药集团化学试剂公司,分析纯。

#### 1.1.2 主要仪器

Z-2000 偏振塞曼原子吸收光谱仪,日本日立公司;BRUKER AV-500 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;Vario EL 有机元素分析仪,德国 Elementar 公司;Bruker AXS APEX CCD 面探 X 射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;岛津 IR-450 型红外光谱仪,日本岛津公司;UV-2401 PC 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;PHILIPS XL30 ESEM TMP 扫描电镜,荷兰 Philips-FEI 公司;HY-2 多用调速振荡器,江苏医疗仪器厂。

### 1.2 固相萃取固定相的合成及表征

#### 1.2.1 萃取剂 HBMS 的合成及结构鉴定

在装有回流冷凝管和滴液漏斗的500 mL三口烧瓶中加入2-巯基苯并咪唑30 g (0.2 mol)、丙酮300 mL,搅拌下加入氢氧化钾 11.8 g (0.21 mol),搅拌回流30 min,用滴液漏斗滴加33 g (0.2 mol) 溴代正己烷,滴毕,继续加热搅拌回流4 h,过滤,蒸去滤液中的溶剂得到 HBMS粗品,硅胶柱层析分离,得纯品,产率为80.1%。合成路线如图1所示。

IR 光谱(KBr 压片): 2 924 和 2 858  $\text{cm}^{-1}$  对应—CH<sub>2</sub>—的碳氢伸缩振动; 1 618, 1 506 和 1 436  $\text{cm}^{-1}$  对应杂环骨架振动; 1 352  $\text{cm}^{-1}$  对应甲基面内弯曲振动; 1 401 和 1 269  $\text{cm}^{-1}$  对应 C—N 的伸缩振动; 1 233 和 984  $\text{cm}^{-1}$  对应 C—S 的伸缩振动; 743  $\text{cm}^{-1}$  对应—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动。

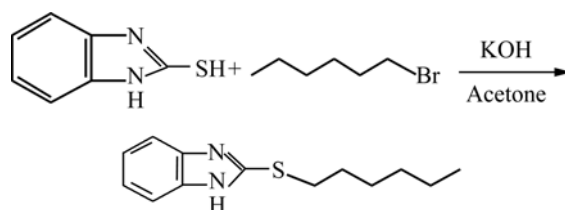


图1 己基苯并咪唑硫醚的合成路线

Fig.1 Synthetic route of hexyl benzimidazole sulfide

<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.61~7.59 (m, 2H), 7.24~7.18(m, 2H), 3.37 (t,  $J$ =7.4 Hz, 2H), 1.76~1.72 (m, 2H), 1.35~1.30 (m, 2H), 1.21~1.18(m, 4H), 0.82 (t,  $J$ =6.9 Hz, 3H)。

<sup>13</sup>C NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  151.52, 139.78, 122.62, 114.46, 33.21, 31.67, 29.99, 28.78, 22.88, 14.37。

HRMS(ESI)  $m/z$ : 实验结果为 235.122 8(M+H)<sup>+</sup>; 理论值为 235.1263 (M+H)<sup>+</sup>。

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S的元素分析理论值(质量分数, %): C 66.63%, H 7.75%, N 11.96%; 元素含量的实验值(质量分数, %): C 66.75%, H 7.65%, N 11.79%。

#### 1.2.2 HBMS树脂的合成

HBMS 树脂的合成方法详见文献[8],筛洗粒径为200~270  $\mu\text{m}$  的产品用于固相萃取。硫醚的含量通过氧瓶燃烧法<sup>[9]</sup>测定其中含硫量,从含硫量算出树脂中萃取剂的含量。实验测得萃取剂的含量:  $w(\text{HBMS})=48\%$ 。

#### 1.2.3 HBMS树脂的扫描电子显微镜分析

用扫描电子显微镜对 HBMS 树脂的结构进行观察,结果如图2所示,树脂外形呈规则圆球形。

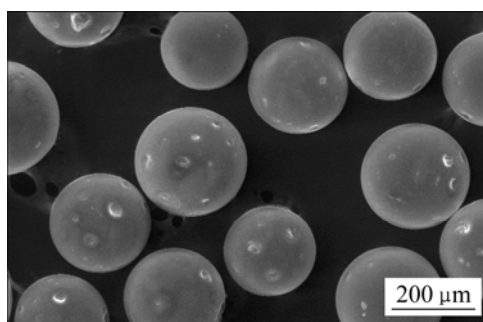


图2 HBMS 树脂的 SEM 像

Fig.2 SEM image of HBMS resin

### 1.3 固相萃取实验

#### 1.3.1 静态法

称取一定量的 HBMS 树脂,在选定的酸度下,加入一定浓度的 Pd( )溶液,室温振荡至平衡,过滤,滤液用原子吸收法测定。用减量法计算静态分配比

(D)及萃取率(E)。实验测得,在0.1 mol/L的盐酸介质中,20 min时HBMS树脂萃取Pd(II)的静态萃取容量为每克干树脂萃取0.87 mmol Pd(II)。

### 1.3.2 动态法

保持一定的流速,在室温下将Pd(II)溶液通过由HBMS树脂填装的固相萃取柱(树脂质量经准确称量),取一定浓度的Pd(II)溶液,连续过柱,控制一定线速度,分段测定流出液中的Pd(II)含量,直至流出液中的Pd(II)浓度等于或接近原溶液浓度时停止操作,绘制穿透曲线,计算动态萃取容量(0.71 mmol/g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HBMS树脂固相萃取钯的性能

#### 2.1.1 HCl浓度对HBMS树脂萃取分离Pd(II)的影响

称2 g树脂(HBMS的质量分数为48%,树脂的粒径为200~270  $\mu\text{m}$ )湿法装柱。将直径为1 cm的柱用相应浓度盐酸溶液平衡后,分别用一定体积的1 mg/mL的Pd(II)和Pt(IV)溶液过柱,原子吸收测定各种金属离子的浓度,计算萃取率。实验结果表明(见图3):在盐酸介质中,当盐酸浓度为0.1 mol/L时,HBMS树脂对Pd(II)的萃取率>99%;随着盐酸浓度从0.1 mol/L增高到6.0 mol/L,HBMS树脂对Pd(II)的萃取率逐渐降低。可见,在低酸度下HBMS树脂对Pd(II)有很高的萃取率;另外,盐酸浓度对HBMS树脂萃取Pt(IV)有显著影响。当盐酸浓度为0.1 mol/L时,HBMS树脂对Pt(IV)的萃取率很小;随盐酸浓度的增加,萃取率迅速上升。在高酸度下,HBMS树脂对Pt(IV)有很好

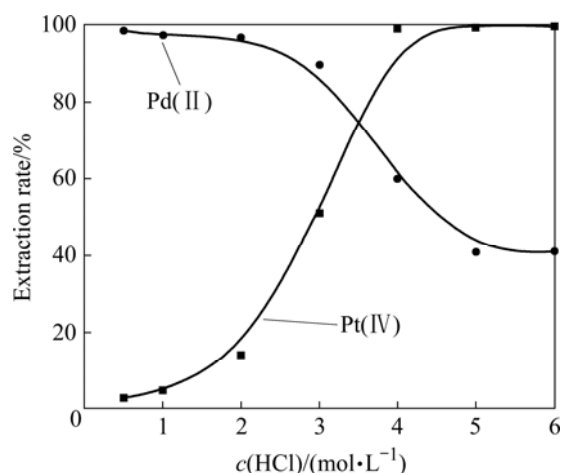


图3 盐酸浓度对HBMS树脂萃取Pd(II)和Pt(IV)的影响

Fig.3 Effects of concentration of hydrochloric acid on extraction rates of Pd(II) and Pt(IV) with HBMS resin

的萃取能力。利用HBMS树脂这一性质,可在低盐酸浓度下选择性萃取Pd(II),实现Pd(II)与Pt(IV)的分离。

HBMS树脂对Pd(II)的萃取率随着盐酸浓度的增高逐渐降低。这是由于HBMS树脂中的配位原子主要为咪唑硫醚功能基中的N原子,在高盐酸浓度下N原子易被质子化,所以,在酸度较大时,N原子失去部分配位能力,影响树脂对Pd(II)的萃取量;与Pd不同,Pt属于重铂族,在高酸度下HBMS以离子缔合机理萃取Pt(IV)<sup>[10-11]</sup>,故HBMS树脂对Pt(IV)的萃取率随着盐酸浓度的增加而增高。

室温下酸性硫脲溶液可将钯从HBMS树脂上反萃。1次循环和60次循环的树脂动态萃取容量、反萃体积、反萃率等数据均比较接近<sup>[8]</sup>,表明该树脂稳定、循环性能较好。

#### 2.1.2 固相萃取分离钯与铂的实验

将钯与铂的混合溶液在低酸度下进行选择性萃取钯的实验,结果如表1所列。

表1 HBMS树脂萃取Pd(II)与Pt(IV)的分离因子

Table 1 Separation factors of extraction of Pt(IV) and Pd(II) with HBMS resin

| Total mass <sup>1)</sup> /mg |       | Raffinate mass <sup>2)</sup> /mg |      | Extraction rate/%         |     | Eluate mass/mg |     |
|------------------------------|-------|----------------------------------|------|---------------------------|-----|----------------|-----|
| Pd                           | Pt    | Pd                               | Pt   | Pd                        | Pt  | Pd             | Pt  |
| 102.1                        | 54.25 | 1.0                              | 51.8 | 99.0                      | 4.5 | 95.5           | 2.2 |
| Separation factor            |       |                                  |      | Recovery rate of Pd(II)/% |     |                |     |
| $2.1 \times 10^3$            |       |                                  |      | 93.5                      |     |                |     |

1) Total mass of Pd(II) and Pt(IV) before extraction with HBMS resin; 2) Total mass of Pd(II) and Pt(IV) in extraction residue.

以含钯2.042 g/L、铂1.085 g/L的合成样进行实验;用4 g粒径为200~270  $\mu\text{m}$ ,HBMS树脂质量分数为48%的萃取剂作固定相;直径为1.5 cm的固相萃取柱湿法填充后用100 mL 0.1 mol/L HCl溶液平衡。合成样过柱体积为50 mL,介质盐酸溶液浓度为0.1 mol/L,控制过柱流速为1 mL/min(线速度约为0.6 cm/min);过柱完毕后用50 mL的0.1 mol/L HCl溶液作挤压液,将过柱液与挤压液合并测Pd(II)与Pt(IV)的浓度;用2%的酸性硫脲溶液120 mL以2 mL/min流速(线速度约为1.2 cm/min)作反萃液反萃柱上的Pd(II),测出反萃液中Pd(II)的浓度,固相萃取柱用0.1 mol/L盐酸溶液再生。

从表1可以看出,HBMS树脂对Pd(II)与Pt(IV)的分离因子>10<sup>3</sup>,说明在低酸度下HBMS树脂对Pd(II)

具有较高的萃取选择性, HBMS树脂在低盐酸浓度介质中能较好地分离钯与铂。

## 2.2 HBMS 树脂固相萃取和反萃钯的机理

用红外吸收光谱、紫外-可见吸收光谱、萃合物单晶结构分析等研究 HBMS 树脂固相萃取 Pd( ) 的机理。培养 HBMS-Pd( ) 萃合物单晶, 实现从分子结构水平上研究 HBMS 树脂固相萃取 Pd( ) 的机理。

### 2.2.1 红外光谱分析

苯并咪唑基上—C=N—的特征峰在萃取钯前、后变化明显(见图 4 所示), 萃取前  $\nu_{\text{C=N}}$  在 1 506、1 401  $\text{cm}^{-1}$  处为强吸收, 萃取后在 1 506  $\text{cm}^{-1}$  处吸收强度明显减弱, 在 1 401  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰消失。这与文献[12]报到的杂环氮与金属配位的特征相似, 表明—C=N—的氮与 Pd( ) 发生了配位取代反应。

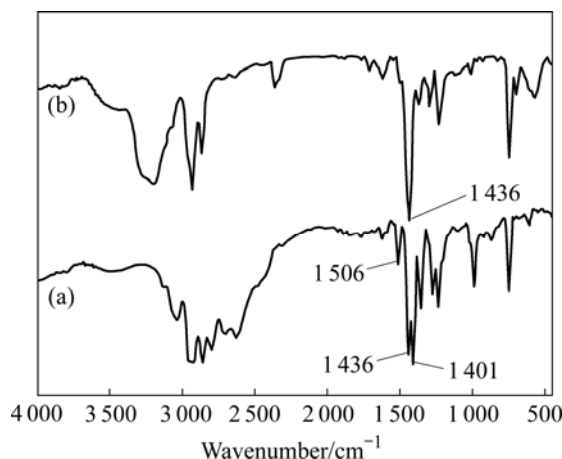


图 4 HBMS 萃取剂与 HBMS-Pd( ) 萃合物的红外吸收光谱

Fig.4 IR spectra of HBMS(a) and HBMS-Pd( ) complex(b)

### 2.2.2 紫外-可见光谱分析

$\text{PdCl}_4^{2-}$  在 0.1 mol/L HCl 溶液中在 400~800 nm 可见光谱区的最大吸收峰出现在 458 nm 处。当 HBMS 萃取 Pd( ) 后, 在 458 nm 处的吸收峰消失, 在 409 nm 处有一个弱吸收峰(见图 5), 表明 HBMS 与  $\text{PdCl}_4^{2-}$  没有形成离子缔合物而是形成了配合物, 发生了配位取代反应。在 200~400 nm 的紫外区, Pd( ) 在 224 nm 和 280 nm 处有明显的吸收峰, HBMS 与 Pd( ) 所形成的萃合物在 224 和 280 nm 处的吸收峰消失, 在 251 nm 和 305 nm 处出现新吸收峰(见图 6), 表明 HBMS 与 Pd( ) 发生了配位取代反应生成了新配合物<sup>[13-14]</sup>。固体紫外可见分析也显示 HBMS 树脂萃取钯后在 409 nm 处出现明显吸收峰, 有别于 Pd( ) 在 458 nm 处出现的吸收峰(见图 7)。紫外-可见光谱研究表明:

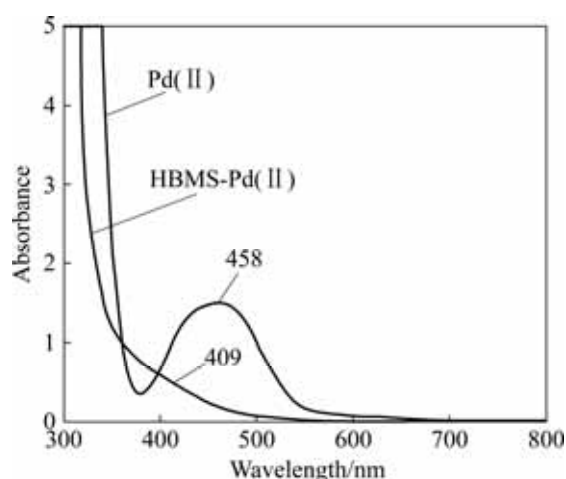


图 5 Pd( ) 水相与 HBMS-Pd( ) 萃合物的可见光谱

Fig.5 Visible spectra of Pd( ) and HBMS-Pd( ) complex

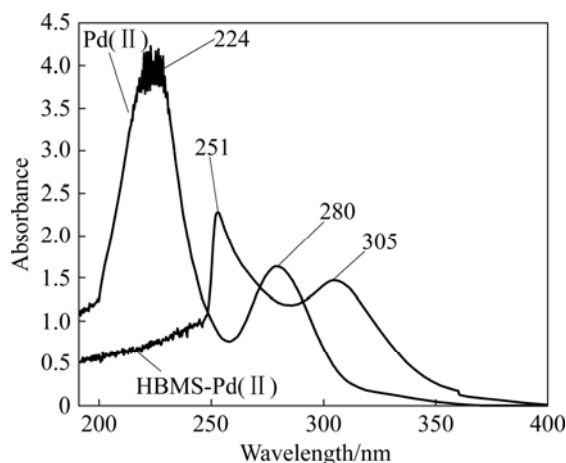


图 6 Pd( ) 水相和 HBMS-Pd( ) 萃合物的紫外光谱

Fig.6 Ultraviolet spectra of Pd( ) and HBMS-Pd( ) complex

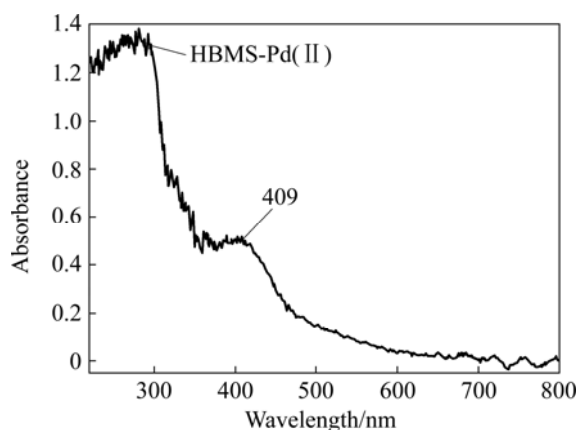


图 7 HBMS 树脂萃取 Pd( ) 后的紫外-可见光谱

Fig.7 UV-vis spectrum of HBMS resin after extraction of Pd( )

HBMS 树脂与  $\text{PdCl}_4^{2-}$  没有形成离子缔合物而是形成了配合物。

2.2.3 萃合物的结构分析

得到的 HBMS-Pd( ) 萃合物为单晶结构(CCDC: 663561)(见图 8)。

晶体的 XRD 数据在 Bruker Smart CCD 单晶衍射仪上收集,采用石墨单色器单色化的  $\text{MoK}_\alpha(\lambda=0.710\ 73$

$\text{\AA})$ 射线,测量温度为 298(2)K,在  $1.54^\circ\ \theta\ 28.26^\circ$  范围内以  $\omega/2\theta$  扫描方式共收集到 12 251 个衍射点,其中独立衍射点有 3 515 个,  $R(\text{int})=0.022\ 3$ ,可观察衍射点有 2 649 个 [ $I>2\sigma(I)$ ]。应用 SHELXTL 程序包还原数据,并对数据进行经验吸收校正。晶体结构用直接法解出(SHELXTL-97),经差值 Fourier 合成获得其余非氢原子坐标。用 SHELXTL 全矩阵最小二乘法精修所有的非氢原子的各向异性参数;在差值电子云密度图上确定所有的氢原子,并采用各向同性的固定模型修正,最终偏离因子  $R_1=0.044\ 8$ ,  $wR_2=0.129\ 4$  [ $I>2\sigma(I)$ ];  $R_1=0.058\ 6$ ,  $wR_2=0.146\ 5$  (所有数据),  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.108\ 0P)^2+0.595\ 9P]$ ,  $P=(F_o^2+2Fc^2)/3$ ,  $S=0.930$ ,差值 Fourier 合成的残余峰:最大电子密度峰值为  $1.353\ \text{electron}/\text{\AA}^3$ ,最大电子密度洞值为  $-0.488\ \text{electron}/\text{\AA}^3$ 。详细的晶体学数据和结构参数列于表 2。晶体的部分键长和键角数据列于表 3。

从图 8 所示的萃合物的晶体结构和表 3 所列的晶体的键长和键角数据可以看出,己基苯并咪唑硫醚通过咪唑基上的 N 原子与  $\text{PdCl}_4^{2-}$  配位; $\text{Pd}(\ )$  分别与 2 个氯原子和 2 个正己基苯并咪唑硫醚配位,处于对位的 2 个  $\text{Pd}-\text{N}$  的键长相等( $2.009\ \text{\AA}$ ), $\text{Pd}$  原子与 2 个 N 原子间的键角为  $180.00^\circ$ , $\text{Pd}$  原子与 2 个  $\text{Cl}(1)$  原子间的键角也为  $180.00^\circ$ , $\text{Pd}$ 、N、Cl 原子处于同一平面上。苯环中除  $\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)$  的键角偏小外

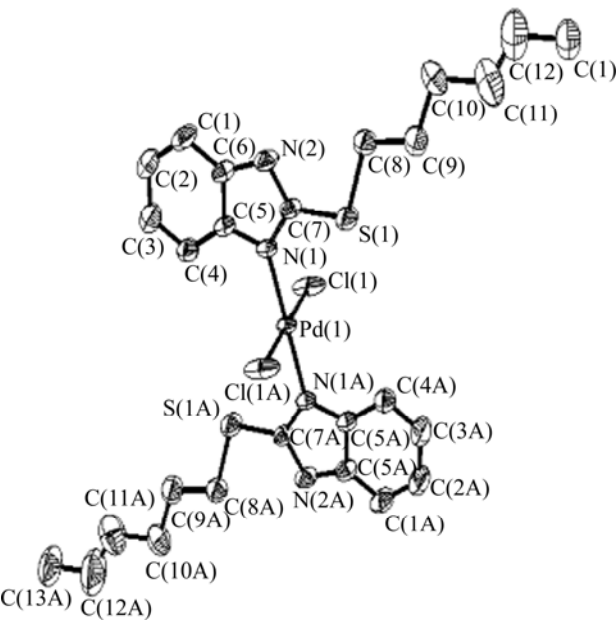


图8 HBMS-Pd( )的晶体结构  
Fig.8 Crystal structure of HBMS-Pd( )

表 2 HBMS-Pd( )晶体数据和结构参数

Table 2 Crystal data and structural refinements for HBMS- Pd( )

| Empirical formula  |                | $F_w$  | $T/\text{K}$                     | Wavelength/ $\text{\AA}$                  |   | Crystal system       |   | Space group                                  |
|--|----------------|--|----------------------------------|---|---|----------------------|---|--|
| $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PdS}_2$                                    |                | 646.01   | 298 (2)                          | 0.710 73                                  |   | Monoclinic           |   | $P2(1)/c$                                    |
| Unit cell dimension  |                |  | Volume/ $\text{\AA}^3$           | $z$                                       | $\rho_{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$ | $\mu/\text{mm}^{-1}$ | $F(000)$  | Crystal dimension                            |
| $a = 14.3559(11)\text{ \AA}$ ,<br>$b = 7.768\ 8(6)\text{ \AA}$<br>$c = 14.556\ 6(11)\text{ \AA}$ |                | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 113.0730^\circ(10)$<br>$\gamma = 90^\circ$ | 1 493.6(2)                       | 2   | 1.436   | 0.961                | 664   | 0.20 mm $\times$ 0.16 mm<br>$\times$ 0.11 mm |
| $\theta/^\circ$  | Limiting index | Reflection collected   | Independent reflection           | Completeness to $\theta$ of $28.26^\circ$ | Transmission                                      |                      | Refinement method                                     |  |
|  |                |  |                                  |   | Max   | Min                  |   |  |
| 1.54–28.26   | –19 $h$ 18     | 12 251   | 3 515 [ $R(\text{int})=0.0223$ ] | 98.9%                                     | 0.9017  | 0.8310               | Full-matrix least-squares on $F^2$                    |  |
|  | –10 $k$ 10     |  |                                  |   |   |                      |   |  |
|  | –19 $l$ 19     |  |                                  |   |   |                      |   |  |
| Data   | Restraint      | Parameters   | Goodness-of-fit on $F^2$         | Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]    | $R$ indices (all data)                            |                      | Largest difference/(electron $\cdot\text{\AA}^{-3}$ ) |  |
|  |                |  |                                  |   |   |                      | Peak  | Hole   |
| 3 515  | 0              | 161  | 0.930                            | $R_1 = 0.044\ 8$ ,<br>$wR_2 = 0.129\ 4$   | $R_1 = 0.058\ 6$ ,<br>$wR_2 = 0.146\ 5$           |                      | 1.353   | –0.488                                       |

表3 HBMS-Pd( )晶体的部分键长和键角数据

Table 3 Selected bond length and bond angle for HBMS-Pd( ) crystal

| Bond                      | Bond length/Å | Bond   | Bond angle/(°) |
|---------------------------|---------------|--|----------------|
| Pd(1)—N(1 <sup>i</sup> )  | 2.009(3)      | N(1 <sup>i</sup> )—Pd(1)—N(1)                | 180.00(16)     |
| Pd(1)—N(1)                | 2.009(3)      | N(1)—Pd(1)—Cl(1 <sup>i</sup> )               | 88.35(7)       |
| Pd(1)—Cl(1)               | 2.278 8(12)   | N(1)—Pd(1)—Cl(1)                             | 91.65(7)       |
| Pd(1)—Cl(1 <sup>i</sup> ) | 2.278 8(12)   | N(1 <sup>i</sup> )—Pd(1)—Cl(1 <sup>i</sup> ) | 88.35(7)       |
| S(1)—C(7)                 | 1.729(4)      | Cl(1)—Pd(1)—Cl(1 <sup>i</sup> )              | 180.0          |
| S(1)—C(8)                 | 1.823(4)      | C(7)—S(1)—C(8)                               | 101.6(2)       |
| N(1)—C(7)                 | 1.331(5)      | C(7)—N(1)—C(5)                               | 106.0(3)       |
| N(1)—C(5)                 | 1.396(5)      | C(7)—N(1)—Pd(1)                              | 126.9(3)       |
| N(2)—C(7)                 | 1.350(4)      | C(5)—N(1)—Pd(1)                              | 126.8(3)       |
| N(2)—C(6)                 | 1.377(6)      | C(7)—N(2)—C(6)                               | 107.9(3)       |
| N(2)—H(2A)                | 0.860 0       | C(2)—C(1)—C(6)                               | 116.6(5)       |
| C(1)—C(2)                 | 1.369(9)      | C(1)—C(2)—C(3)                               | 122.2(5)       |
| C(1)—C(6)                 | 1.398(6)      | C(4)—C(3)—C(2)                               | 121.1(6)       |
| C(2)—C(3)                 | 1.369(9)      | C(3)—C(4)—C(5)                               | 117.5(5)       |
| C(3)—C(4)                 | 1.375(7)      | C(4)—C(5)—C(6)                               | 121.0(4)       |
| C(4)—C(5)                 | 1.388(6)      | C(4)—C(5)—N(1)                               | 130.5(4)       |
| C(11)—C(12)               | 1.468(9)      | N(2)—C(6)—C(5)                               | 106.1(3)       |
| C(12)—C(13)               | 1.495(14)     | N(2)—C(6)—C(1)                               | 132.3(4)       |
| C(1)—H(1)                 | 0.930 0       | C(5)—C(6)—C(1)                               | 121.6(4)       |
| C(2)—H(2)                 | 0.930 0       | N(1)—C(7)—N(2)                               | 111.4(3)       |
| C(3)—H(3)                 | 0.930 0       | N(1)—C(7)—S(1)                               | 121.8(3)       |
| C(4)—H(4)                 | 0.930 0       | N(2)—C(7)—S(1)                               | 126.7(3)       |

Symmetry codes:(i)—x or -y+1 or -z

(117.5°), 其他C—C—C的键角都在120°左右, 苯并咪唑基团为平面结构, 说明萃合物以钯原子为中心构成对称构型, 2个Pd—N的键长(2.009 Å)与2个Pd—Cl的键长(2.278 8 Å)比 Shannon的离子半径经验值(Pd—N的键长为2.10 Å; Pd—Cl的键长为2.45 Å)稍短, Pd—N的键长与2-2苯并恶唑苯酚化钯分子中的Pd—N的键长(2.002 Å)接近<sup>[15]</sup>, 以Pd原子为中心, N(1)—Pd(1)—Cl(1)和N(1)—Pd(1)—Cl(1<sup>i</sup>)并不互相垂直, 稍偏移90°, 分别为91.65°和88.35°, 萃合物以钯原子为中心呈完全对称平面正方形构型。

### 3 结论

1) 合成萃取剂 HBMS, 制成具有一定亲水性的 HBMS 树脂, 用于固相萃取钯。该 HBMS 树脂的共聚

物骨架与传统萃取树脂苯乙烯-二乙烯苯骨架相比, 骨架极性适中, 共聚物骨架与萃取剂之间的作用力增强, 树脂与包埋的萃取剂亲和性更好, 萃取剂不易流失, 树脂的再生和循环性能良好。在 0.1 mol/L 盐酸介质中, HBMS 树脂 ( $w(\text{HBMS})=48\%$ , 树脂粒径为 200~270 μm) 对 Pd( ) 的萃取率 > 99%, Pt( ) 少量被萃取; 在低酸度下 HBMS 树脂对 Pd( ) 具有较高的萃取选择性, 用 HBMS 树脂萃取 Pd( ) 的静态萃取容量为 0.87 mmol/g, 动态萃取容量为 0.71 mmol/g, HBMS 树脂在低盐酸浓度介质中能较好地分离钯、铂。

2) 紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱及萃合物晶体结构分析等表明, HBMS 树脂萃取 Pd( ) 的机理为配位取代。HBMS 树脂通过氮原子与 Pd( ) 配位, 形成摩尔比为 2:1 的配合物, 萃合物以钯原子为中心呈完全对称平面正方形构型。

### REFERENCES

- [1] 陈剑波, 古国榜. 新型硫醚萃取剂萃取分离钯、铂的性能[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1): 61-64.  
CHEN Jian-bo, GU Guo-bang. Property of novel sulfide extractant in extraction of palladium and platinum[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(1): 61-64.
- [2] 李耀威, 古国榜. 盐酸介质中异戊基苯并噻唑亚砷萃取Pd( )的机理[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 1014-1018.  
LI Yao-wei, GU Guo-bang. Mechanism of extraction of Pd( ) with iso-amyl benzothiazolyl sulfoxide from hydrochloric acid media[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 1014-1018.
- [3] LI Y W, GU G B, LIU H Y, SUNG H H Y, WILLIAMS I D, CHANG C K. A new iso-amyl benzothiazolyl sulfoxide as an extractant for palladium and the crystal structure of its palladium( ) complex[J]. Molecules, 2005, 10: 912-921.
- [4] 朱萍, 古国榜, 陈剑波. 正丁基苯并噻唑硫醚萃取分离钯、铂的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 474-477.  
ZHU Ping, GU Guo-bang, CHEN Jian-bo. Extraction and separation of palladium and platinum with normal butyl benzothiazole sulfide ether[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 474-477.
- [5] 李华昌, 周春山, 符斌. 铂族元素分离中的萃淋树脂技术[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 49-53.  
LI Hua-chang, ZHOU Chun-shan, FU Bin. Separation of platinum group elements by solvent impregnated resins technique[J]. Chinese Journal of Precious, 2001, 22(4): 49-53.
- [6] 黄文强, 李晨曦. 吸附分离材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 23-26.  
HUANG Wen-qiang, LI Chen-xi. Adsorption separation material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 23-26.

- [7] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 16–57.  
HE Bing-lin, HUANG Wen-qiang. Ion exchange and adsorption resin[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Education Press, 1995: 16–57.
- [8] 黄章杰. 固相萃取剂的合成及分离铂、钯、铑的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.  
HUANG Zhang-jie. Synthesis of solid-phase extractant and research for separation of platinum, palladium and rhodium[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [9] 陈耀祖, 杜棣华. 有机微量定量分析[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 175–178.  
CHEN Yao-zu, DU Di-hua. Quantitative analysis of trace organic[M]. Beijing: Science Press, 1978: 175–178.
- [10] 陈 景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 1995: 1–26.  
CHEN Jing. The platinum group metal chemical metallurgy theory and practice[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1995: 1–26.
- [11] 陈 景. 钯( )氯配离子在一些化学反应中的两种反应现象与机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 327–333.  
CHEN Jing. Two different phenomena and mechanisms of  $\text{PdCl}_4^{2-}$  in some chemical reactions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 327–333.
- [12] ITO M, FURUHASHI A, SHIMOI M. Crystal and molecular structures of bis[2-(2-benzox-azoly)phenol-N] dichloropalladium ( ) [J]. Polyhedron, 1997, 16(11): 1889–1893.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 949–951.  
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 949–951.
- [14] 陈 景. 铂族金属冶金化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 258–262.  
CHEN Jing. Platinum-group metals metallurgy chemical[M]. Beijing: Science Press, 2008: 258–262.
- [15] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst A, 1976, 32(5): 751–767.

(编辑 杨 华)