

新型离子交换与吸附树脂的研究进展

何炳林 林 雪

(南开大学高分子化学研究所)

摘要 新型离子交换与吸附树脂的研究为国家自然科学基金委员会重点项目(1988—1990)。共包括四个子课题:1. 手性配体高聚物的合成及 D、L-氨基酸的光学拆分;2. 尿素吸附树脂的合成、结构及其在血液灌流中的应用;3. 亲水性载体的合成及接肽性能研究;4. 金的离子交换与吸附化学及应用的研究。本文介绍项目的内容和实施进展。

当前,新型离子交换与吸附树脂的研究是高分子化学的重要发展方向之一。这一研究已应用于氨基酸的分离和具有光学活性的 D、L-氨基酸的拆分,固相有机合成多肽,血液中有毒物质的分离以及湿法冶金等。在这个领域,我们开展了以下四方面的工作。

一、对氨基酸的分离拆分机理研究

氨基酸广泛用于基础医学、食品、临床治疗等方面。近年来,随着生命科学的发展,在多肽和蛋白质的合成、人体输液、特效药物的制备及生命起源等诸多领域,都需高纯度的氨基酸。因此,光学纯氨基酸的获取和氨基酸光学纯度的鉴定等已成了急待解决的问题。

氨基酸的生产不外水解法、化学合成法、发酵法、酶法等,所有这些方法均涉及提取、分离、纯化问题。化学合成法还涉及提纯后的拆分问题。因此具有生理活性氨基酸的生产是一个比较复杂的问题。特别要指出的是,光学拆分并不是单纯的技术问题,而是涉及到络合物稳定性、反应机理、动力学及热力学等,是一个多学科相互交叉与渗透的新的研究领域。在这方面,我们做了两项工作:

1. 离子交换树脂分离氨基酸的机理

研究工作是从猪血粉水解液提取、分离氨基酸开始的。由于我国氨基酸生产处于落后状态,我们首先重点解决了用树脂法脱酸代替加热赶酸。这一方法的优点是操作简单、效率高、节省能源、树脂可再生并可反复多次使用、经济效益高且可防止污染。此后,又完成了用树脂法代替活性炭脱色。

通过三年多的研究,合成出了对苯丙氨酸和酪氨酸有选择性分离纯化的吸附树脂;筛选出了适用于酸性氨基酸分离的弱碱树脂;以及用于中性氨基酸的配体树脂。将这三类树脂和强酸阳离子交换树脂配合使用,分别制备了苯丙氨酸、酪氨酸、组氨酸、精氨酸、亮氨酸、赖氨酸、缬氨酸等七种氨基酸。从猪血粉水解液中提取这七种氨基酸的总效率达 33%(目前国内最好水平为 18—20%)。是一项有经济效益的研究成果,计划 1990 年第一季度进行小试鉴定。此外,通过实践,现已初步探讨了树脂结构与分离性能间的关系。以上基本上实现了开题报告中的设计思想。下一步工作准备开展“固定化酶催化合成天然氨基酸”,以期实现工业性优化生产。逐步解决我国氨基酸生产落后和医药用氨基酸的原料主要依靠进口的状况。

2. 手性配体树脂的合成及其应用于 D, L-氨基酸拆分的研究

这项工作,国际上开始于70年代初。我国何炳林教授领导的研究小组于1979年开始研究,现已能同时分离和拆分多种氨基酸,并且对拆分机理提出了我们的看法。此外,还探讨了酶法拆分,也取得了有实用价值的进展。在研究工作中合成了多种类型的不对称树脂,对手性环境进行了设计,研究了结构和功能基的关系,目前还在扩展不对称树脂的种类并寻求有效的拆分。

今后主要是在合成不同类型手性树脂的基础上,深入研究树脂结构以及色谱条件对拆分结果的影响,争取对最优化拆分性能的树脂做进一步机理研究及制备级色谱的应用研究。

通过该项研究工作,培养了三位博士生和两位硕士生,其中一位博士生已获中国化学会授予的“青年化学家”称号,另一位博士生获我校“杨石先奖学金”。

二、尿素吸附树脂的合成、结构及其在血液灌流中的应用研究

尿素吸附树脂是吸附型人工肾的关键材料。人工肾的作用是代替人体肾脏的正常代谢功能,把人体中的有毒物质尿素、肌酸酐、尿酸等代谢废物及时有效地排出体外,在临床上治疗肾功能衰竭或尿毒症。目前,临床上使用透析型人工肾的缺点是透析装置庞大,操作费用昂贵,治疗时间长。开发吸附型人工肾将带来尿毒症医疗上的一次革命。关键问题是要找到高容量尿素吸附树脂,找出在人体生理条件下有利于吸附尿素的功能基团,然后合成带有吸附尿素功能基团的树脂,提高尿素吸附树脂的吸附容量,研究树脂结构与吸附性能的关系。

尿素吸附树脂的研制是生物医学高分子领域的一个热点,世界上许多先进国家的科学工作者都在探索。该项工作难度很大。我们从两个方面进行:其一是合成一种配位树脂,要求它的配位离子在生理条件下(37℃, pH7.4)易于吸附尿素,且树脂对尿素的吸附容量足够高;其二是合成具有能与尿素进行化学反应的功能基(如醛基)的高分子材料。目前我们研制出的尿素吸附剂的吸附容量已达到48mg/g,属世界先进水平,引起国际上的重视。

尿素吸附树脂在医药上属A级药品,在生理条件下要求性能稳定,所以要制做大量的样品以供进一步的病理、毒理、动物实验、临床实验等的需要,为此,现在我们的研究工作正从实验室进一步走向实用化阶段。

三、亲水性聚合物载体的合成及接肽性能的研究

由氨基酸进行缩合反应可以获得肽链,一般分子量在1万以上的肽被看做蛋白质(严格地说,蛋白质是由约20种氨基酸,互相按一定顺序排列组合连接起来的生物大分子)。在生物体内蛋白质的功能是极为复杂的,有调节新陈代谢的激素,有起催化作用的酶,有预防疾病的抗体,有与遗传相关的核蛋白……等等。为了研究蛋白质,反过来就要了解它的序列,然后可以仿制。而一些小肽本身即有生物活性,它们可以做为酶起催化作用,可以做为激素,也可用做药物。过去多肽合成是在液相进行的,分离提纯很困难,自从固相合成出现,多肽的合成大大向前推进了一步。经典的固相合成所用载体为交联氯甲基化聚苯乙烯,由于其结构的疏水性以及非均相反应(载体上的功能基的非均相分布)的原因,造成肽合成的产量不高,缩合-反应很难达到定量进行,并有大批难于分离的副产物。本课题选用亲水性载体为聚苯乙烯接枝聚乙二醇树脂(以下简称PEG树脂)。

PEG树脂是在液相法(使用PEG可溶性载体)基础上发展起来的新型载体。PEG的引

入增加了树脂的亲水性和功能基的等价性,提高了接肽效率。其主要理论依据是将固液法的优点综合起来,做到了在非均相体系中的均相反应条件,因而改进了多肽合成方法。今后准备将此载体用于合成多肽,合成疏水肽以及合成较大的肽片断,以体现此种载体的优越性。

迄今,只有联邦德国和我国在进行此项研究。从 1984 年以来,我们一直在进行从 PEG 树脂的合成到应用于多肽合成的研究,在合成方法上有创新,在研究多肽合成动力学方面进行得比较深入细致,测定了反应速率常数,并与经典方法进行了比较。在美国第十届、第十一届多肽会议上,都宣读了我们的论文,做为多肽合成方法中的一个新进展,外国学者对我们的工作表示出较大的兴趣。

四、金的离子交换与吸附化学及其应用的研究

随着现代社会对黄金需要的不断增加,以及黄金资源的逐渐减少和贫化,因而,从低品位矿石中、从其它矿的矿尾中、工业废渣废液中、以及用湿法冶金从难于过滤的高泥砂含量的氰化物矿浆中,提取、分离回收黄金,势必成为今后黄金生产中的一个重要方向。

自然界中金多是以单质存在的,同时还有大量的贱金属伴生,为了富集,可将其氧化为三价金(多以氯金酸形式出现)。国内外已发表的用于提取 Au^{3+} 的离子交换树脂(主要是螯合树脂)很多。1985—1987 年,南开大学高分子化学研究所承担的国家自然科学基金项目“提取黄金用新型离子交换树脂的结构设计及对金吸附性能的研究”,曾系统的合成了交联聚甲基丙烯酸酯类吸附剂,以及交联聚苯乙烯酰胺类吸附剂,并开展了聚合反应动力学及孔道形成机理的研究与树脂的应用性研究。在此基础上,加强了金的离子交换与吸附化学方向的基础研究,目的在于选择评价各类不同树脂,以指导进一步改进树脂的化学结构和物理结构,从而提高金的两相传质速率,了解传质过程中的化学反应作用,研究吸附机制和解析方法,把高分子化学研究与物理化学结合起来,这对学术上的探讨和应用基础研究都将很有意义。在何炳林教授领导下组成的研究小组,一部分侧重于树脂合成、性能、结构与应用研究,由南开大学高分子化学研究所和成都科技大学化学系承担;另一部分侧重于吸附机理和吸附动力学研究,由兰州大学化学系(现部分研究人员调往华南师范大学)承担。在协作组的共同努力下,开展了 MET 系列及酰胺树脂系列的吸金动力学和吸金基础理论研究,并又合成出了一些新型离子交换树脂。

在金的湿法冶炼中,有实用价值和引起国内同行重视的,是从碱性氰化物体系中提取一价金(常以 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 形式存在)。目前,我们已完成一篇研究强碱树脂吸附 $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$ 的动力学的研究论文。在合成方面研制出两类新型吸附树脂(WQ 型及 HW 型)。发现吸附树脂中填加 TMB 组分后,树脂对 $\text{Au}(\text{I})$ 的吸附选择性和吸金能力大为提高。目前,正在深入开展 TMB 在氰化液中的存在形态及其在 $\text{Au}(\text{I})$ 吸附,解析、电解过程中的化学行为及循环使用问题,研究这类树脂的吸金机理和动力学。

南开大学高分子化学研究所与吉林冶金研究所协作,由南开大学负责树脂的合成工作,开展从碱性氰化物矿浆中提取黄金的研究。研制的新树脂 NK-884 已放大投产,用在日处理量 25 吨矿石的金矿,已运行一年多,生产正常,新树脂经受住了生产的考验。该树脂的优点是对金和银选择性吸附好,吸附容量高,耐磨性优于活性炭,吸附速度快,常温解析,节省能源。现已通过专家评审,正在进行推广应用。此项工作在国内为首创,填补了用树脂从氰化物矿浆中直接提取金的空白,国家黄金局对树脂研制工作给予充分肯定。这一应用性研究成果是国家自然科学基金会数年

来对应用基础研究工作支持的结果,再一次地证明了,科学研究在适当的时机和条件下就会变成生产力。今后,我们将继续开展 NK-884 树脂合成工艺的改进并研制新树脂。

STUDIES ON NEW RESINS OF ION-EXCHANGE AND ADSORPTION

Ho Pinglin Lin Xue

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University)

Abstract

Investigation on new type of ion-exchange resins and adsorption resins which are key research and approved by the Natural Science Foundation of China from 1988—1990. The item consisting of four parts: 1. syntheses of chiral ligand polymer of optical resolution of D,L-amino acids; 2. syntheses of urea adsorbents and investigating their structures of application on hemoperfusion; 3. syntheses of hydrophilic support and investigation on their properties for the peptide syntheses; 4. studies on their application in gold refining and recovery.

· 信息 ·

国家自然科学基金在“八五”期间将对 25 个 高强度数学项目实施资助

为推动我国数学各分支学科的发展,国家自然科学基金委员会在广泛征求各方面数学家意见的基础上,确定“八五”期间的 30 个数学高强度资助项目。

去年九月初,该委员会已将其中 12 项高强度资助项目通告数学界,这 12 个项目是:

(1) 解析数论。(2) 代数数论。(3) 代数几何。(4) 经典复分析。(5) 调和和分析。(6) 优化的理论和算法。(7) 代数拓扑和微分拓扑。(8) 整体微分几何及其物理应用。(9) 粒子系统和随机场。(10) 常微分方程分支问题及多项式系统。(11) 偏微分方程的一般理论。(12) 椭圆型偏微分方程。这 12 个项目已在去年组织评议和审批。

前不久,本委又将下列 8 个课题列入数学学科的重点项目。

(1) 计算机数学。(2) 非线性分析。(3) 非线性发展方程。(4) 多复变函数论。(5) 随机分析及其应用。(6) 多维数据的统计理论。(7) 随机系统和分布参数系统的数学理论。(8) 算子理论和算子代数。这 8 个重点项目将于今年受理申请,组织同行评议和评审。

另有 5 个项目也已通过论证立项,将在晚些时候受理申请。这 5 个项目是:

(1) 动力系统和哈密尔顿系统。(2) 计算复杂性有在优化中的应用。(3) 李群及表示论。(4) 组合数学。(5) 应用统计。

这样,“八五”期间基金委员会在数学方面组织实施的 25 个高强度研究项目,将基本覆盖数学学科的各二级学科和重点三级学科的主要研究领域。这些项目将把国内数学界一批高水平的研究人员组织起来,给予高强度的支持,争取在一些重要的研究领域取得一批高水平的成果,推动学科发展,为自然科学和社会科学的发展提供必要的工具。同时培养和锻炼一批年轻的数学工作者,为下世纪数学进一步的发展打下良好的基础。

国家自然科学基金委员会的这一部署在数学界引起了强烈的反响。据悉,著名数学家吴文俊、王元、杨乐、陈景润、潘承纲、张恭庆、姜伯驹、李邦河和一些优秀的年轻数学家堵丁柱、肖刚、丁伟岳、陈木法、李安民等都正在相互联合,组织研究工作梯队,申请承担这批数学研究项目。

(忠勤 辛文供稿)