

功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

超交联多孔材料的制备及其对色氨酸的吸附行为

闫慧君 刘安康 王爽 吴勇 刘思琦 牟洋洋 李思龙 姜艳丽 白建伟

Preparation of Hypercrosslinked Porous Materials and Its Adsorption Behavior for Tryptophan

YAN Huijun, LIU Ankang, WANG Shuang, WU Yong, LIU Siqi, MOU Yangyang, LI Silong, JIANG Yanli, BAI Jianwei

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20230226001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于溶剂原位傅克偶联反应合成杯芳烃有机多孔网络 (CalixPOF) 及其染料吸附特性

Synthesis of Calixarene-Based Porous Organic Framework (CalixPOF) *in situ* Solvent-Assisted Friedel-Crafts Coupling and Their Dye Adsorption Properties

功能高分子学报. 2017, 30(1): 46-52 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.01.004>

三嗪超交联聚苯乙烯基多孔聚合物的设计与制备

Design and Preparation of Polystyrene-Based Porous Polymers with Triazine Crosslinker

功能高分子学报. 2020, 33(6): 554-562 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200520001>

多孔载药n-HA/PEEK/CS复合材料的制备与性能

Preparation and Properties of Porous Drug-Delivery n-HA/PEEK/CS Composite Materials

功能高分子学报. 2018, 31(3): 267-272 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20171105002>

采用二氯马来酰亚胺与芳香胺的亲核取代聚合反应合成有机多孔聚合物

Preparation of Porous Organic Polymer through Nucleophilic Substitution Polymerization between Dichloromaleimide and Aromatic Amine

功能高分子学报. 2019, 32(2): 178-183 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180322001>

咔唑基噻咯微孔骨架材料的合成及其气体吸附

Synthesis and Gas Adsorption Properties of Carbazole-Functionalized Silole-Containing Microporous Frameworks

功能高分子学报. 2020, 33(4): 407-414 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190810001>

基于卟啉基多孔有机聚合物的CO₂吸附及催化性能

CO₂ Adsorption and Catalytic Performance of Porphyrin-Based Porous Organic Polymers

功能高分子学报. 2020, 33(6): 532-539 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200116001>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2023)05-0499-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20230226001

超交联多孔材料的制备及其对色氨酸的吸附行为

闫慧君¹, 刘安康², 王 爽², 吴 勇¹, 刘思琦¹, 牟洋洋¹, 李思龙¹, 姜艳丽¹, 白建伟²
(1. 哈尔滨学院化学系, 哈尔滨 150086; 2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 分别以苯、联苯和 1,3,5-三苯基苯为反应单体,二甲氧基甲烷(FDA)为交联剂,1,2-二氯乙烷为反应溶剂,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应,合成了一系列比表面积大的多孔芳香交联聚合物(HCP-PhH-3、HCP-PhH2-3、HCP-PhH3-3)。通过氮气吸附脱附分析、热失重和红外光谱对交联聚合物的结构进行表征。结果表明,聚合物的孔结构丰富,HCP-PhH-3 的比表面积可达 901.50 m²/g,另外该类聚合物表现出良好的热稳定性和化学稳定性。对色氨酸的吸附研究表明,三种聚合物吸附色氨酸的吸附量顺序为 HCP-PhH-3 > HCP-PhH2-3 > HCP-PhH3-3。经过多种溶剂的浸泡后,该类聚合物对色氨酸都表现出较好的吸附效果。HCP-PhH2-3 和 HCP-PhH3-3 吸附色氨酸的动力学和热力学拟合曲线表明,该吸附过程属于化学反应速率控制的多层吸附过程。
关键词: 超交联; 芳香骨架; 付克烷基化反应; 多孔材料; 色氨酸吸附

中图分类号: TQ317.9

文献标志码: A

Preparation of Hypercrosslinked Porous Materials and Its Adsorption Behavior for Tryptophan

YAN Huijun¹, LIU Ankang², WANG Shuang², WU Yong¹, LIU Siqi¹, MOU Yangyang¹,
LI Silong¹, JIANG Yanli¹, BAI Jianwei²

(1. Department of Chemistry, Harbin University, Harbin 150086, China; 2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: A series of hypercrosslinked porous polymer materials with high specific surface area (HCP-PhH-3, HCP-PhH2-3, HCP-PhH3-3) for tryptophan adsorption were synthesized by Friedel-Crafts alkylation reaction with benzene, biphenyl and 1,3,5-triphenylbenzene as the reaction monomer, dimethoxymethane as the crosslinking agent and 1,2-dichloroethane as the reaction solvent. The structure of the hypercrosslinked porous polymer materials were characterized by nitrogen adsorption and desorption analyses, thermal weight loss and infrared spectroscopy. The BET results showed that the hypercrosslinked porous polymer materials exhibited extremely rich steric pore size structure, such as the specific surface area of HCP-PhH-3 up to 901.50 m²/g, and thermogravimetric analysis of these cross-linked polymers showed that they exhibited good thermal stability. The adsorption behavior of HCP-PhH-3, HCP-PhH2-3 and HCP-PhH3-3 on tryptophan were studied by adsorption

收稿日期: 2023-02-26

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2021E095, LH2020B005); 哈尔滨市科技计划自筹经费项目(2022ZCZJCG031); 黑龙江省博士后科研启动金项目(LBH-Q20108); 国家级大学生创新创业训练计划重点支持领域项目(202210234057)

作者简介: 闫慧君(1981—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为异质界面多级结构先进功能材料构筑及性能。E-mail: yanhuijun0451@163.com

通信联系人: 白建伟, E-mail: baijw559@163.com

引用格式: 闫慧君, 刘安康, 王 爽, 吴 勇, 刘思琦, 牟洋洋, 李思龙, 姜艳丽, 白建伟. 超交联多孔材料的制备及其对色氨酸的吸附行为 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(5): 499-506.

Citation: YAN Huijun, LIU Ankang, WANG Shuang, WU Yong, LIU Siqi, MOU Yangyang, LI Silong, JIANG Yanli, BAI Jianwei. Preparation of Hypercrosslinked Porous Materials and Its Adsorption Behavior for Tryptophan [J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(5): 499-506.

method. The experimental results showed that the order of adsorption amount of tryptophan was as follows: HCP-PhH-3 > HCP-PhH2-3 > HCP-PhH3-3. The polymer material synthesized with benzene as monomer showed the greatest adsorption capacity for tryptophan. After immersion in five different acidic and alkaline solvents, the polymers still showed good adsorption of tryptophan, indicating that the hypercrosslinked porous polymer materials had excellent performance in carrying out adsorption processes in different environments. The kinetic fitting and thermodynamic fitting of tryptophan adsorption by HCP-PhH2-3 and HCP-PhH3-3 showed that the adsorption of tryptophan by the polymers were heat-absorbing process and chemical reaction rate-controlled multilayer adsorption process. Finally, the possible relationship between the structures of HCP prepared with different monomers and the adsorption capacity of tryptophan were also explored. This class of hypercrosslinked porous polymer materials offered new options for material applications in the field of amino acid adsorption and separation due to their simple synthesis process and excellent stability and relatively good tryptophan adsorption capacity.

Key words: hypercrosslinked; aromatic skeleton; Friedel-Crafts reaction; porous material; tryptophan adsorption

氨基酸是构成蛋白质的基础有机分子,是人体组织最基本的物质之一,我们的生命活动都与蛋白质息息相关。目前发现,组成人体的氨基酸大约有20种。氨基酸是工业饲料的重要补充成分,也是提高蛋白质品质的重要食品之一。除此之外,氨基酸还在许多领域发挥着重要作用,其中主要包括固相肽的合成、制药^[1]、农用化合物的生产以及生物医学传感器^[2,3]等领域。利用提纯法高效便利地得到高纯度氨基酸是当下重要的研究课题。目前,分离提纯氨基酸的方法众多,如毛细管电泳法^[4]、离子交换法^[5,6]、电渗析法^[7,8]、分子印迹法^[9]和吸附法^[10]等。其中,吸附法主要用于水中环境的提纯,大多数用多孔固体材料作为吸附剂,从而达到提纯或净化的目的。近年来,随着吸附技术的改进和新型吸附剂的研发,吸附技术在分离氨基酸领域也表现出一定的应用价值。同时由于吸附法的吸附剂种类多、吸附效果好、操作简单、能耗低、二次污染小、重复利用率高等优点,使其在众多领域显示出广泛的应用潜力。另一方面,对于氨基酸吸附的研究不仅有利于更好地将其应用在蛋白质或者酶在固体物质上的吸附,而且也能为氨基酸的分离或纯化等实际应用过程提供了丰富的理论指导。

超交联多孔聚合物(HCP)是一类低成本可伸缩的多孔材料,具有反应成本低、合成简单等特点。通过选择不同的功能单体可以有效提升HCP的选择性吸附能力,目前已被广泛用作吸附材料^[11]。HCP主要通过Friedel-Crafts烷基化反应制得,且孔隙主要由非紧密堆积的聚合物链之间的空隙产生^[12]。深度交联的网络结构赋予了HCP整体骨架的高度刚性,阻碍了聚合物链的紧密收缩,同时由于参与Friedel-Crafts反应的芳环结构空间体积小,单体间倾向于形成更多的交联节点,因此HCP往往能够显示出纯粹的微孔甚至是超微孔结构,这些结构特性使其在吸附领域展现出良好的发展前景^[13]。与以往吸附分离氨基酸的材料相比,合成超交联聚合物的方法具有操作方便、工艺简单、原料来源广泛且廉价、绿色环保等优点。本文通过Friedel-Crafts烷基化反应,分别以苯、联苯和1,3,5-三苯基苯为反应单体,无水FeCl₃为催化剂,1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂,二甲氧基甲烷(FDA)为交联剂,通过改变反应单体的种类来调节聚合物的孔径,合成了一系列具有成本低、产量高、比表面积大等特点的多孔芳香交联聚合物(HCP-PhH),并探究了其对色氨酸的吸附行为。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

1,3,5-三苯基苯: w=99%, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司; 苯: w=99%, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 联苯: w=99.5%, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司; FDA: w=98%, 分析纯, 上海笛生物科技有限公司; DCE: w=99%, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 无水三氯化铁: w=99%, 分析纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司; 色氨酸: w=99%, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司; 氮气: 高纯气体, 哈尔滨黎明气体有限公司; 甲醇、氢氧化钠、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO): 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器与测试方法

傅里叶红外光谱(FT-IR): 美国PE公司Spectrum100型; BET比表面积与孔径分析通过北京彼奥德电子

公司的 SSA-4200 孔隙及表面积分析仪测试, 通过 Brunner-Emmet-Teller 方程计算多孔聚合物的比表面积, 经过密度泛函理论分析聚合物的孔径分布及孔体积; 美国 TA 公司的 Q50 型热重分析仪用于测试材料的热稳定性; 紫外-可见光谱(UV-Vis)分析通过北京普析通用仪器公司的 TU-1800 型紫外分光光度计测定。

1.3 HCP-PhH 的制备

如图 1 所示, 基于 Friedel-Crafts 烷基化反应, 在干燥气氛下, 将苯(30 mmol)与 FDA(150 mmol)加入到 DCE(30 mL)溶剂中, 均匀搅拌, 待溶液升温到 35 ℃ 后, 将 FeCl₃(150 mmol)快速加入到溶液中。混合溶液在 45 ℃ 反应 5 h 后, 将反应温度保持在 80 ℃, 继续反应 19 h。反应产物用甲醇多次洗涤, 所得固体用甲醇索氏提取 24 h, 得到的产物在 60 ℃ 真空干燥 24 h 后获得聚合产物, 命名为 HCP-PhH-3。

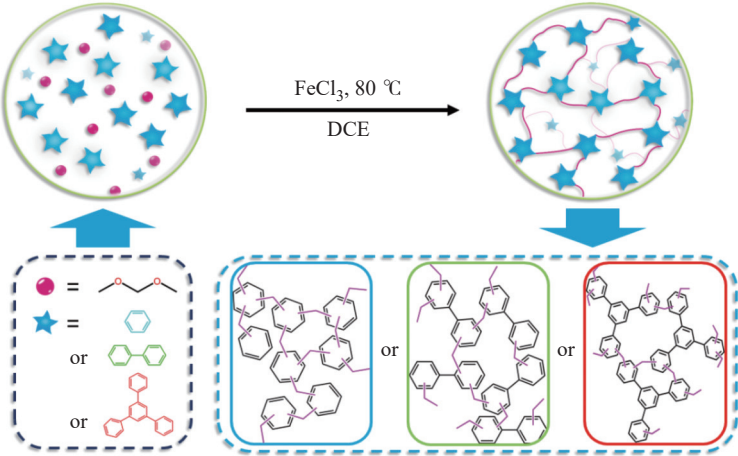


图 1 多孔芳香交联聚合物的制备过程
Fig. 1 Preparation process of porous aromatic crosslinked polymer

为了进行对比, 将反应单体苯分别调整为联苯和 1,3,5-三苯基苯, 投料配比如表 1 所示, 重复上述步骤获得相对应的聚合物样品, 分别命名为 HCP-PhH2-3 和 HCP-PhH3-3。

表 1 Friedel-Crafts 烷基化反应合成 HCP-PhH 的投料比例

Table 1 Feed ratio for synthesis of HCP-PhH by Friedel-Crafts alkylation						
Sample	<i>n</i> (Benzene)/mmol	<i>n</i> (Diphenyl)/mmol	<i>n</i> (Triphenyl benzene)/mmol	<i>n</i> (FDA)/mmol	<i>n</i> (FeCl ₃)/mmol	<i>V</i> (DCE)/mL
HCP-PhH-3	30	—	—	150	150	30
HCP-PhH2-3	—	30	—	150	150	30
HCP-PhH3-3	—	—	30	150	150	30

1.4 吸附实验

首先配制一定浓度的色氨酸溶液, 通过吸附剂吸附以后, 利用 0.22 μm 过滤器过滤混合物, 接着利用紫外分光光度计测定吸附前后色氨酸在 279 nm 处的吸光度, 计算色氨酸的吸附量。每个样品至少测试三次。色氨酸的平衡吸附量(*q_e*)可按式计算:

$$q_e=V(c_0-c_e)/m$$
 (1)

式中: *c₀* 为初始溶液浓度 (mmol/L); *c_e* 为平衡溶液浓度 (mmol/L); *V* 是溶液体积 (L); *m* 为吸附剂质量 (g)。

1.4.1 时间对 HCP-PhH 吸附色氨酸的影响 采用 6 g/L 的固液比。在环境温度为 25 ℃ 的条件下, 将吸附材料置于初始浓度为 1.5 mmol/L 的色氨酸溶液中进行 24 h 吸附, 定时取出溶液测定色氨酸的吸附量。同时为了进一步了解吸附行为, 利用准一级动力学模型 (公式 (2)) 和准二级动力学模型 (公式 (3)) 对 HCP-PhH 的吸附曲线进行拟合。

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e(k_1/2.303)t$$
 (2)

$$t/q_t=1/(k_2q_e^2)+(t/q_e)$$
 (3)

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量; k_1 、 k_2 分别为一、二级速率常数; t 为吸附时间。

1.4.2 温度对 HCP-PhH 吸附色氨酸的影响 采用 6 g/L 的固液比, 将吸附材料 HCP-PhH 分别放入色氨酸初始浓度为 0.5~35 mmol/L 的溶液中, 在温度分别为 25、35 °C 和 55 °C 的情况下进行 24 h 吸附, 最终测定色氨酸的吸附量。为了进一步验证聚合物 HCP-PhH-3 对氨基酸的吸附机理, 采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对其进行吸附等温线拟合。

一般 Langmuir 吸附模型主要用来模拟均相或单层吸附行为, 其公式如下:

$$c_e/q_e = 1/(q_m b) + c_e/q_m \quad (4)$$

式中: q_m 为理论最大吸附量; b 为亲和系数。

以 Freundlich 吸附模型描述多相或多层吸附行为, 公式如下:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

式中: K_f 为 Freundlich 常数; $1/n$ 为吸附过程中的吸附强度常数。

1.4.3 化学稳定性对 HCP-PhH 吸附色氨酸的影响 选用 5 种溶剂: H_2O 、 HCl 、 $NaOH$ 、 THF 、 DMF 、 $DMSO$ 浸泡 HCP-PhH 吸附剂 12 h, 将浸泡后的吸附剂对浓度为 1.5 mmol/L 的色氨酸再进行 24 h 吸附, 通过紫外分光光度计测定色氨酸的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 HCP-PhH 的表征

HCP-PhH 的红外光谱如图 2 所示。三种样品在 1600、1500、1450 cm^{-1} 处出现了明显的芳香环骨架振动峰, 以及 2900 cm^{-1} 附近归属于 $-CH_2-$ 的振动吸收峰^[14]。同时在 3415 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 这是聚合物网络中的 FDA 一部分形成 $-OH$ 导致。FT-IR 说明通过 Friedel-Crafts 烷基化反应成功制备了三种聚合物样品。

三种样品的 TGA 曲线如图 3 所示。聚合物的热分解过程可以分为三个阶段: 50~100 °C, 此阶段失重可能是由于吸附剂中水的脱附及有机小分子的挥发; 100~200 °C, 此阶段失重是由于聚合物结构中低聚物的分解; 200~800 °C, 失重是由于聚合物结构中芳香环的断裂及热分解。当温度达到 800 °C 时, 聚合物的残炭率仍保持在 65% 以上, 上述结果表明三种样品均具有一定的热稳定性。

另外, 本文通过 FT-IR 光谱(图 4)考察了聚合物样品的化学稳定性。HCP-PhH3-3 分别在 HCl (0.5 mol/L)、 $NaOH$ 溶液 (0.5 mol/L)、 THF 、 DMF 和 $DMSO$ 中浸泡 24 h, 对比浸泡前后的 FT-IR 光谱, 样品中芳香环骨架的振动峰和 $-CH_2-$ 振动吸收峰位置几乎没有变化, 说明样品具有一定的化学稳定性。

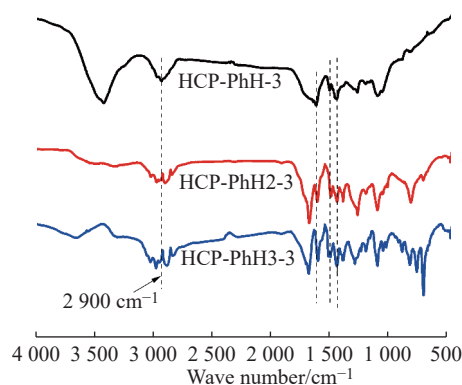


图2 HCP-PhH 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of HCP-PhH

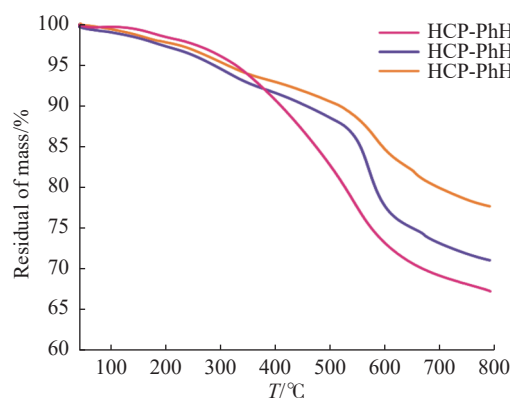


图3 HCP-PhH 的热稳定性

Fig. 3 Thermal stability of HCP-PhH

表 2 汇总了三种样品的比表面积以及孔隙体积。通过数据可以看出, 以苯为单体交联的多孔芳香聚合物比表面积最大, 而以 1,3,5-三苯基苯为单体交联的多孔芳香聚合物比表面积最小。三种聚合物的 N_2 吸附-

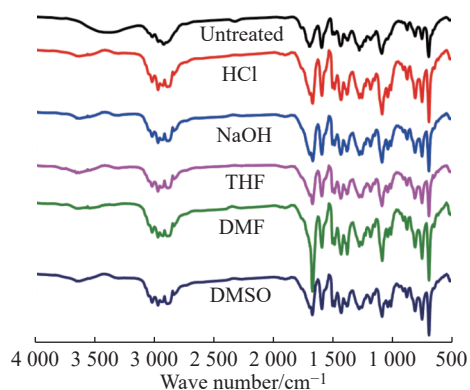


图4 HCP-PhH3-3 经不同溶剂处理 24 h 后的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of HCP-PhH3-3 treated for 24 h with different solvents

表2 HCP-PhH 的比表面积和孔参数

Table 2 Surface area and porosity of HCP-PhH

Sample	$S_{\text{BET}}^1/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{L}}^2/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MP}}^3/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{P}}^4/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
HCP-PhH-3	901.50	1 027.20	0.40	1.23
HCP-PhH2-3	832.51	947.10	0.36	0.52
HCP-PhH3-3	693.47	773.90	0.29	0.44

1) Surface area calculated from nitrogen adsorption isotherms at 77.3 K using BET equation; 2) Surface area calculated from nitrogen adsorption isotherms at 77.3 K using Langmuir equation; 3) Micropore volume derived from the nitrogen isotherm at $p/p_0=0.050$; 4) Total pore volume at $p/p_0=0.995$

脱附等温曲线如图 5 (a) 所示, 在 77.3 K、较低的相对压力 ($p/p_0 < 0.001$) 下, 三种样品的氮气吸附-脱附曲线快速上升, 说明所有的样品中均存在较多的微孔结构。不同的是在高压范围 ($p/p_0=0.9 \sim 1.0$), HCP-PhH-3 的吸附-脱附曲线同样也有一个快速上升, 此现象说明该聚合物结构中含有较多大孔结构。如图 5 (b) 所示, 孔径分布进一步验证了样品的非均质孔隙结构, 孔径分布主要集中在 0.3~10 nm 的微孔区域内, 说明三种样品均存在丰富的孔结构。

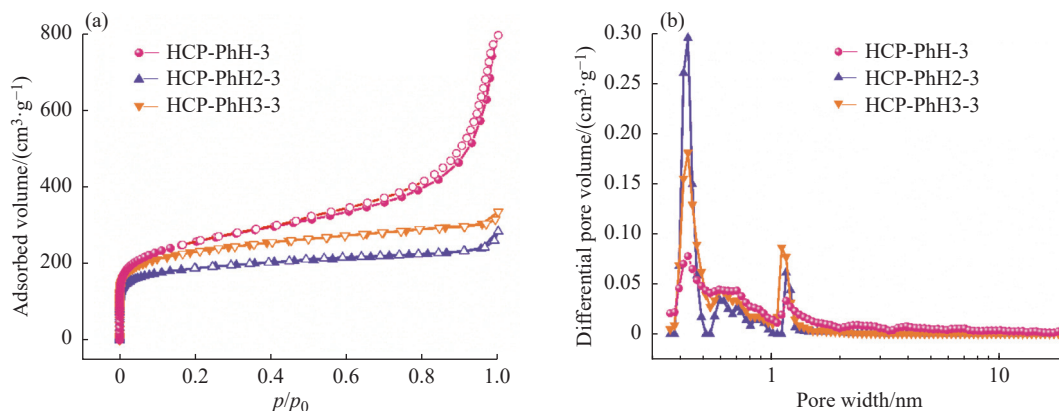


图5 HCP-PhH 的(a)氮气吸附-脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 5 (a) Nitrogen adsorption-desorption curves and (b) pore size distribution curves of HCP-PhH

2.2 HCP-PhH 对色氨酸的吸附

HCP-PhH 对色氨酸的吸附如图 6 所示。三种样品对色氨酸的吸附量在初始 100 min 内快速增加, 在 100~200 min, 吸附量增长速率减缓并逐渐达到平衡。与其他两种样品相比, HCP-PhH-3 的平衡时间较短、吸附量更高。氨基酸在样品上的吸附过程主要由于聚合物的孔径结构、 π - π 相互作用以及聚合物芳环中的范德华力的协同效应。对于不同单体制备的 HCP-PhH 结构来说, 由于苯可交联的位点多, 形成的亚甲基桥键多, 使合成的样品具有较大的比表面积, 从而提高了其吸附能力。

图 7 为利用准一级动力学模型和准二级动力学模型对 HCP-PhH2-3 和 HCP-PhH3-3 的吸附数据进行拟合。拟合数据如表 3 所示, 两种聚合物吸附剂对氨

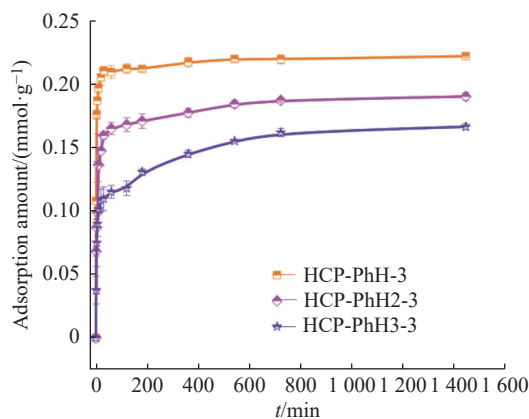


图6 HCP-PhH 对色氨酸的吸附曲线

Fig. 6 Adsorption curves of HCP-PhH for tryptophan

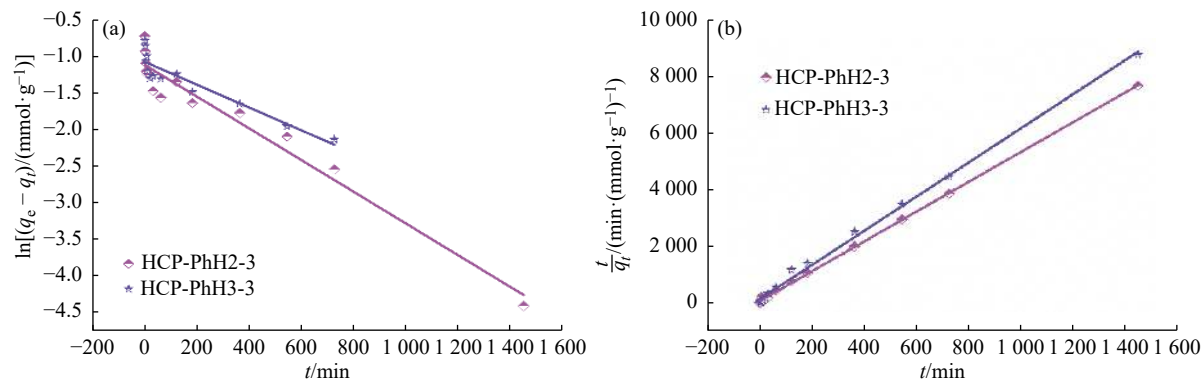


图 7 HCP-PhH 吸附色氨酸的 (a) 准一级动力学和 (b) 准二级动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitting lines of (a) pseudo-first-order model and (b) pseudo-second-order model for tryptophan adsorption by HCP-PhH

表 3 HCP-PhH 吸附色氨酸的动力学参数

Adsorbent	$q_{\text{exp}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-first order kinetic			Pseudo-second order kinetic		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/((\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
HCP-PhH2-3	0.190	5.02×10^{-3}	7.65×10^{-2}	0.949	0.383	0.189	0.999
HCP-PhH3-3	0.168	3.62×10^{-3}	8.43×10^{-2}	0.853	0.262	0.165	0.997

q_{exp} is theoretical adsorption capacity

基酸吸附的准二级动力学模型系数 R^2 分别为 0.999 和 0.997, 计算的吸附量与实验数据基本一致, 表明 HCP-PhH2-3 和 HCP-PhH3-3 对色氨酸的吸附行为符合准二级动力学模型, 即吸附过程主要是化学速率控制步骤。

HCP-PhH2-3 和 HCP-PhH3-3 吸附色氨酸的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型曲线如图 8 所示。拟合数据

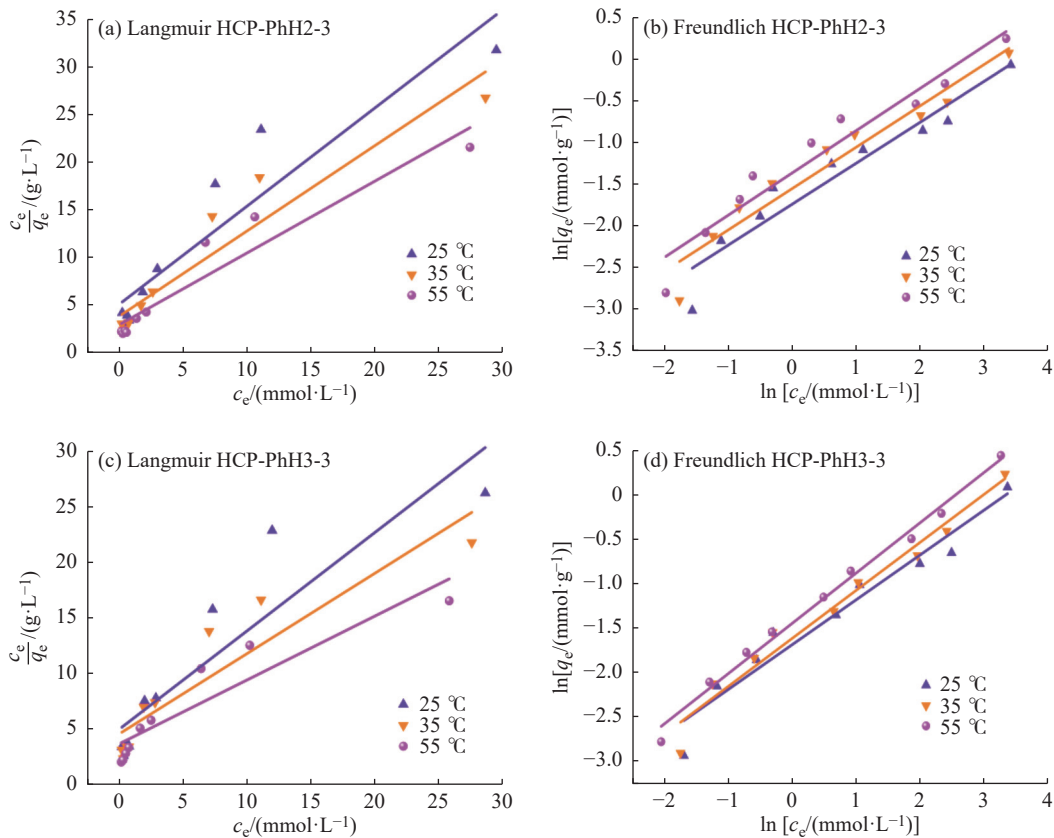


图 8 HCP-PhH 吸附色氨酸的热力学模拟

Fig. 8 Thermodynamic simulation for tryptophan adsorption by HCP-PhH

如表 4 所示, Freundlich 模型的相关系数优于 Langmuir 模型, 基于 Freundlich 模型的吸附量与实验值吻合较好, 表明 Freundlich 模型可以很好地描述吸附行为。说明色氨酸在该类聚合物表面的吸附属于多层均匀吸附。随着温度的逐渐升高, 聚合物对色氨酸的吸附量也随之增加, 表明聚合物对色氨酸的吸附过程属于吸热过程。

表 4 HCP-PhH 吸附色氨酸的热力学拟合参数
Table 4 Thermodynamic fitting parameters for tryptophan adsorption by HCP-PhH

Adsorbent	T/K	Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
HCP-PhH2-3	298	0.971	0.200	0.865	0.177	2.032	0.907
	308	1.117	0.230	0.898	0.213	2.011	0.928
	328	1.327	0.252	0.906	0.257	1.968	0.930
HCP-PhH3-3	298	1.125	0.177	0.811	0.187	1.985	0.938
	308	1.378	0.158	0.835	0.201	1.854	0.961
	328	1.733	0.156	0.839	0.238	1.770	0.990

$q_{\max}$ is theoretical adsorption capacity

为了考察该类聚合物材料对色氨酸的吸附稳定性, 利用 5 种不同溶剂浸泡 HCP-PhH 后对色氨酸进行吸附。将浸泡后的材料对浓度为 1.5 mmol/L 的色氨酸进行吸附, 结果如图 9 所示, 三种 HCP-PhH 仍然对色氨酸具有良好的吸附效果, 说明在 5 种溶液中浸泡过的 HCP-PhH 对氨基酸仍然具有较高的吸附性, 也说明 HCP-PhH 具备一定的化学稳定性。

3 结 论

- (1) 分别用苯、联苯和 1,3,5-三苯基苯作为反应单体合成了三种多孔芳香交联聚合物 HCP-PhH。
- (2) 三种聚合物样品均具有较好的化学稳定性, 且均含有丰富的孔结构。
- (3) 三种样品中, 以苯为单体合成的交联聚合物对色氨酸具有最大的吸附能力。

参考文献:

[1] MENG M, STIEVANO L, LAMBERT J F. Adsorption and thermal condensation mechanisms of amino acids on oxide supports: 1. Glycine on silica [J]. [Langmuir](#), 2004, 20(3): 914-923.

[2] VINU A, HOSSAIN K Z, KUMAR G S, ARIGA K. Adsorption of *L*-histidine over mesoporous carbon molecular sieves [J]. [Carbon](#), 2006, 44(3): 530-536.

[3] MERRIFIELD R B. Solid phase synthesis (Nobel lecture) [J]. [Angewandte Chemie International Edition in English](#), 1985, 24(10): 799-810.

[4] DESIDERIO C, IAVARONE F, ROSSETTI D V, MESSANA I, CASTANGNOLA M. Capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of amino acids [J]. [Journal of Separation Science](#), 2010, 33(16): 2385-2393.

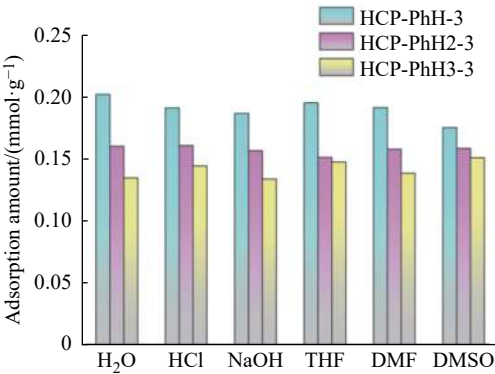


图 9 化学稳定性对聚合物吸附色氨酸的影响

Fig. 9 Influence of chemical stability on polymer adsorption of tryptophan

- [5] LUO W, WEI P L, CHEN H, FAN L M, HUANG L, HUANG J, XU Z N, CEN P L. Kinetics and optimization of *L*-tryptophan separation with ion-exchange chromatography [J]. [Korean Journal of Chemical Engineering](#), 2011, 28(5): 1280-1285.
- [6] RIBEIRO M H L, PRAZERES D M F, CABRAL J M S, FONSEA M M R. Adsorption studies for the separation of *L*-tryptophan from *L*-serine and indole in a bioconversion medium [J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 1995, 12(1-2): 95-102.
- [7] NOVALIN S, ZWECKMAIR T. Renewable resources-green biorefinery: Separation of valuable substances from fluid-fractions by means of membrane technology [J]. [Biofuels Bioprod Biorefin](#), 2009, 3(1): 20-27.
- [8] READI O M K, GIRONES M, NIJMEIJER K. Separation of complex mixtures of amino acids for biorefinery applications using electrodialysis [J]. [Journal of Membrane Science](#), 2013, 429: 338-348.
- [9] 唐守万. 芳香氨基酸及内毒素吸附剂的制备及应用 [D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.
TANG S W. The Preparation and application of adsorbents for aromatic Amino acids and endotoxin [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [10] BAI J W, ZHANG W P, MA X F, CHEN L Q, LIU L J, ZHANG C H. Synthesis of novel hyper-cross-linked chiral porous polymers and their applications in enantioselective adsorption of amino acids [J]. [Microporous and Mesoporous Materials](#), 2020, 294: 109892-109898.
- [11] 李漂洋, 饶丹梅, 胡晓荣. 超交联有机聚合物的合成及其吸附性能应用进展 [J]. [辽宁化工](#), 2021, 50(12): 1830-1832.
LI P Y, RAO D M, HU X R. Research progress in synthesis and adsorption properties of hypercrosslinked organic polymers [J]. [Liaoning Chemical Industry](#), 2021, 50(12): 1830-1832.
- [12] GERMAIN J, FRECHET J M, SVEC F. Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area: Potential adsorbents for hydrogen storage [J]. [Journal of Materials Chemistry](#), 2007, 17(47): 4989-4997.
- [13] 谭良骁. 形貌可控超交联微孔聚合物的合成及应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
TAN L X. Synthesis and applications of hypercrosslinked microporous polymers with controlled morphology [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [14] LI B Y, GONG R N, WANG W, HUANG X, ZHANG W, LI H M, HU C X, TAN B E. A new strategy to microporous polymers: Knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker [J]. [Macromolecules](#), 2011, 44(8): 2410-2414.