

文章编号: 1004-0609(2005)10-1636-06

乙氧羰基硫代氨基甲酸酯与 Cu^+ 离子作用的量子化学计算和 FTIR 光谱^①

刘广义, 钟 宏, 戴塔根

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(EECTC)最高占据分子轨道(HOMO)主要由硫代羰基中硫原子的 p_x 和 p_y 轨道组成;最低未占据分子轨道(LUMO)由官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成,为共轭 π 键,具有接受和分散电子对的能力。 Cu^+ 离子的电子结构为 t^6e^4 ,具有反馈 d 电子对的能力。因此,当 EECTC 与 Cu^+ 离子反应时,EECTC 可向 Cu^+ 离子提供其硫代羰基中硫原子的电子对,形成 σ 键,而得到电子的 Cu^+ 离子也可向 EECTC 的 LUMO 提供 d 轨道电子,形成反馈 π 键。EECTC 及其与 Cu^+ 离子的反应产物 $\text{Cu}(\text{EECTC})$ 在 HF/3-21G(D) 和 B3PW91/6-31G(D) 水平的量子化学计算和 FTIR 光谱数据结果表明,EECTC 通过其 $\text{C}=\text{S}$ 硫原子和 $\text{C}=\text{O}$ 氧原子与 Cu^+ 离子结合,生成六员环螯合物,同时 $\text{N}-\text{H}$ 键断裂,释放出 H^+ 离子。

关键词: 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯; Cu^+ 离子; 量子化学计算

中图分类号: O 63; TQ 311

文献标识码: A

Quantum chemical calculation and FTIR spectra of interaction between ethoxycarbonyl thionocarbamate and Cu^+ ion

LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Tāgen

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The highest occupied molecular orbit (HOMO) of ethoxycarbonyl thionocarbamate (EECTC) is composed by p_x and p_y orbits of thiol sulfur atom. And its lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) which can easily accept and delocalize electrons is constituted by p_z orbits of every atoms in the conjugate of $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ group. The t^6e^4 configuration of Cu^+ ion can easily donate d -orbital electrons (feedback electrons). As a result, the interaction between EECTC and Cu^+ ion is potentially involved in forming σ bond (EECTC offers electrons of thiol sulfur atom to Cu^+ ion) and feedback π bond (Cu^+ ion donates d -orbital electrons to the LUMO of EECTC). The results of FTIR analysis and quantum chemistry calculation at the HF/3-21G(D) and B3PW91/6-31G(D) levels for EECTC and $\text{Cu}(\text{EECTC})$ which is the reactive product for EECTC and Cu^+ ion in aqueous solution show that EECTC acts as a bidentate ligand, bonding with the Cu^+ ion through the thiol sulfur and carbonyl oxygen atoms to form a six membered ring structure as in which the $\text{N}-\text{H}$ bond is shown to dissociate.

Key words: ethoxycarbonyl thionocarbamate; cuprous ion; quantum chemistry calculation

烷氧羰基硫代氨基甲酸酯是最近由 Cytec 公司开发的硫化铜矿物高性能浮选捕收剂,其在中性或弱碱性条件下对黄铜矿等硫化铜矿物具有强捕收能

力,而对硫铁矿具有好的选择性^[1~9]。烷氧羰基硫代氨基甲酸酯在硫化铜矿物表面发生化学吸附及其与 Cu^+ 离子间存在化学作用已被 UV, FTIR,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20476105); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3023)

收稿日期: 2005-04-18; 修订日期: 2005-08-10

作者简介: 刘广义(1974-),男,博士,讲师

通讯作者: 刘广义,博士; 电话: 0731-8836309; 传真: 0731-8879616; E-mail: guangyi.liu@163.com

SIMS 或 XPS 等分析技术所确认^[10-13]。但烷氧羰基硫代氨基甲酸酯与 Cu⁺ 离子作用的理论研究甚少, 也未见有关量子化学 Ab initio 及 DFT 计算的报道。本文作者结合 FTIR 光谱和量子化学 Ab initio 及 DFT 计算, 对乙氧羰基硫代氨基甲酸酯与 Cu⁺ 离子之间的作用进行理论研究。

1 实验

1.1 FTIR 光谱

在一定浓度的 CuCl(AR) 溶液中加入乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(EECTC, 纯度> 95%) 溶液, 生成大量土蓝色沉淀, 过滤, 用水多次洗涤沉淀, 自然凉干, 采用 KBr 压片在美国 Nicolet 公司的 G510P 型 FTIR 红外光谱仪上记录 Cu⁺ 离子与 EECTC 反应产物(Cu(EECTC')) 的红外光谱图。

1.2 计算方法

用 Cambridge Soft 公司的 Chemoffice6.0 建立乙氧羰基硫代氨基甲酸酯的分子模型, 用其中的分子力学 MM2 和 MOPAC 中的 MP3 进行构型(几何) 优化; 然后用 Gaussian 公司的 Gaussian98 程序中的 HF/3-21G(D) 进行最后的构型全优化, 并用密度泛函 B3PW91/6-31G(D) 对优化后的构型进行电子结构计算。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

EECTC 和 Cu(EECTC') 的 FTIR 光谱如图 1 所示, 强吸收带的红外频率及其可能归属列于表 1。图 1 和表 1 的 FTIR 光谱数据表明, EECTC 中 N—H 在 3 209 cm⁻¹, 1 534 和 1 182 cm⁻¹ 等处有强红外吸收, 而 Cu(EECTC') 中则没有 N—H 振动的强红外吸收, 说明 Cu⁺ 与 EECTC 反应时, N—H 断裂; 与 EECTC 相比, Cu(EECTC') 中的 C=O 峰向低波数移动了 44 cm⁻¹, 其原因可能有两方面: 一方面羰基中的氧可能与铜成键, 使得羰基朝⁺ C—O⁻ 方向变, 导致振动频率降低; 另一方面, EECTC 中铜的加入, 使官能团—C(=O)—N—C(=S)—中 π 电子增加或离域性增大, 也导致 C=O 振动频率下降; EECTC 中 C—O, N—H, C—N, C=O, C=S 和部分 C—H 复合振动的强吸收频率在 1 263 cm⁻¹ 左右, 而 Cu(EECTC') 中移至

1 234 cm⁻¹ 左右, 说明 Cu(EECTC') 的官能团 —O—C(=O)—N—C(=S)—O—中电子离域性增大, 可能存在螯合环; EECTC 中 1 182 cm⁻¹ 处 C—N, N—H, C—H 复合振动在 Cu(EECTC') 中移向 1 198 cm⁻¹, 说明 C—N 间电子云密度增大, 使振动频率升高。Cu(EECTC') 中 C=S 吸收峰向低波数方向移动了 8 cm⁻¹, 说明 C=S 键中电子云密度减少, 键长增大。

根据上述 EECTC 与 Cu⁺ 反应前后红外吸收峰变化情况的分析, 溶液中 EECTC 和 Cu⁺ 离子可能存在如式(1) 所示的反应, 其中反应产物 Cu(EECTC') 中可能存在螯合环。

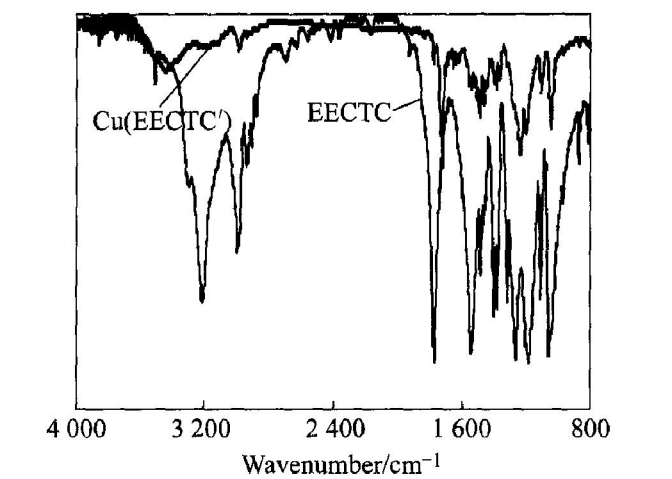
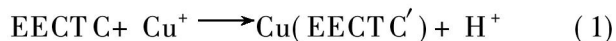


图 1 EECTC 和 Cu(EECTC') 的 FTIR 光谱
Fig. 1 FTIR spectra of EECTC and Cu(EECTC')

表 1 强吸收带的红外频率及其可能归属
Table 1 Infrared frequencies of strongest absorption band and assignments(cm⁻¹)

EECTC	Cu(EECTC')	Assignments
3 209		ν (N—H)
Around 2 900	Around 2 900	ν (C—H(CH ₃ and CH ₂))
1 768	1 724	ν (C=O)
1 534		δ (N—H)
1 263		ν (C—O), δ (N—H), ν (C—N), ν (C=O), ν (C=S), δ (C—H(com vib))
	1 234	ν (C—O), δ (C—H(com vib))
	1 198	ν (C—O), ν (C—N), δ (C—H(com vib))
1 182		ν (C—N), δ (N—H), δ (C—H(com vib))
1 053	1 045	ν (C=S), ν (C—O—C(com vib))

ν —Stretch; δ —Bend; com vib—Complex vibration.



2.2 量子化学计算

EECTC 的前线轨道组成及其系数列于表 2, 最高占据轨道 HOMO 和最低未占据轨道 LUMO 的 0.01 a. u. 的等表面见图 2。

EECTC 的 HOMO 主要由硫代羰基中的硫原子组成, 其中贡献较大的为硫原子的 p_x 、 p_y 轨道, 其它原子的贡献可忽略。EECTC 的 LUMO 由官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成, 从官能团的结构、LUMO 的能量和轨道系数分析, LUMO 为一个大 π 键, 具有较强的接受和分散电子对能力。而 Cu^+ 的电子结构为 $t^6 e^4$, 具有反馈电子对的能力。因此, 当 EECTC 与 Cu^+ 离子发生反应时, 首先是 EECTC 向 Cu^+ 离子

提供其硫代羰基中硫原子的电子对, 然后得到电子的 Cu^+ 离子可能向 EECTC 的 LUMO 提供 d 轨道电子, 形成反馈 π 键。

根据 EECTC、 $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ 的红外光谱以及 EECTC 的前线轨道特性, 可设计如式 (2) 所示的 EECTC 与 Cu^+ 离子反应路线。

溶液中 EECTC 先与 Cu^+ 离子生成 Cu-EECTC1 , 然后用 Gaussian98 的 HF/3-21G(D) 对 Cu-EECTC1 进行结构优化, 看其是否形成含有螯合环结构的 Cu-EECTC2 , 最后对优化的结构采用 B3PW91/6-31G(D) 进行了计算。EECTC 和 $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ 的优化结构见图 3, 根据密度泛函 B3PW91/6-31G(D) 计算所得的键长列于表 3。

图 3 和表 3 表明, EECTC 通过其 $\text{C}=\text{S}$ 硫原子和 $\text{C}=\text{O}$ 氧原子与 Cu^+ 离子结合, 产生 $\text{S}-\text{Cu}$

表 2 EECTC 的前线轨道组成及其系数

Table 2 Frontier molecular orbital composition and coefficients of EECTC

Atom	Combined orbit	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO
^3O	$2p_z$	0.084 06	- 0.005 28	0.130 85	- 0.190 57
	$3p_z$	0.058 23	- 0.005 33	0.109 05	- 0.195 09
^6C	$2p_z$	- 0.035 29	0.003 29	- 0.242 73	0.537 34
	$3p_z$	0.004 90	0.005 53	- 0.184 24	0.545 78
^{10}N	$2p_z$	- 0.217 51	0.001 75	- 0.115 79	- 0.308 90
	$3p_z$	- 0.216 05	0.004 40	- 0.165 29	- 0.407 26
^{11}O	$2p_z$	0.077 42	0.007 34	0.199 28	- 0.331 74
	$3p_z$	0.057 52	0.005 78	0.192 79	- 0.366 68
^{12}C	$2p_z$	0.161 82	0.003 79	0.489 76	0.243 02
	$3p_z$	0.143 06	0.018 72	0.495 03	0.318 63
^{14}O	$2p_z$	- 0.192 10	0.032 88	- 0.228 77	- 0.073 03
	$3p_z$	- 0.172 17	0.033 79	- 0.233 62	- 0.108 56
	$2p_x$	0.011 19	- 0.234 53	- 0.006 60	- 0.000 46
	$2p_y$	0.026 99	- 0.093 15	- 0.016 76	- 0.006 59
	$2p_z$	- 0.220 41	- 0.023 80	0.125 51	0.040 53
	$3s$	0.002 04	0.030 74	0.002 23	0.001 09
^{15}S	$3p_x$	- 0.029 16	0.615 61	0.017 92	0.000 69
	$3p_y$	- 0.070 45	0.246 06	0.045 36	0.017 92
	$3p_z$	0.574 02	0.062 64	- 0.338 96	- 0.108 46
	$4s$	0.000 35	- 0.029 22	0.002 41	- 0.009 24
	$4p_x$	- 0.017 66	0.335 16	0.021 52	0.006 24
	$4p_y$	- 0.039 32	0.147 13	0.044 40	0.032 04
	$4p_z$	0.321 36	0.034 65	- 0.354 57	- 0.175 17

EECTC is $\text{C}_2\text{H}_5-^3\text{O}-^6\text{C}(=\text{O})-^{10}\text{NH}-^{12}\text{C}(=\text{S})-^{14}\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

Frontier molecular orbital energies of SOMO, HOMO, LUMO and SUMO are - 0.245 37, - 0.217 29, - 0.034 96 and 0.062 15 a. u.

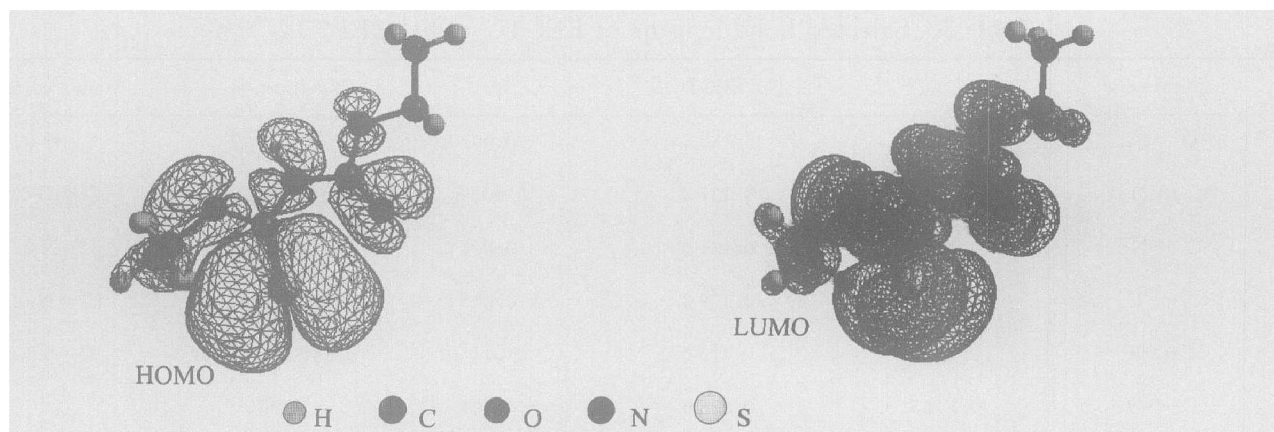
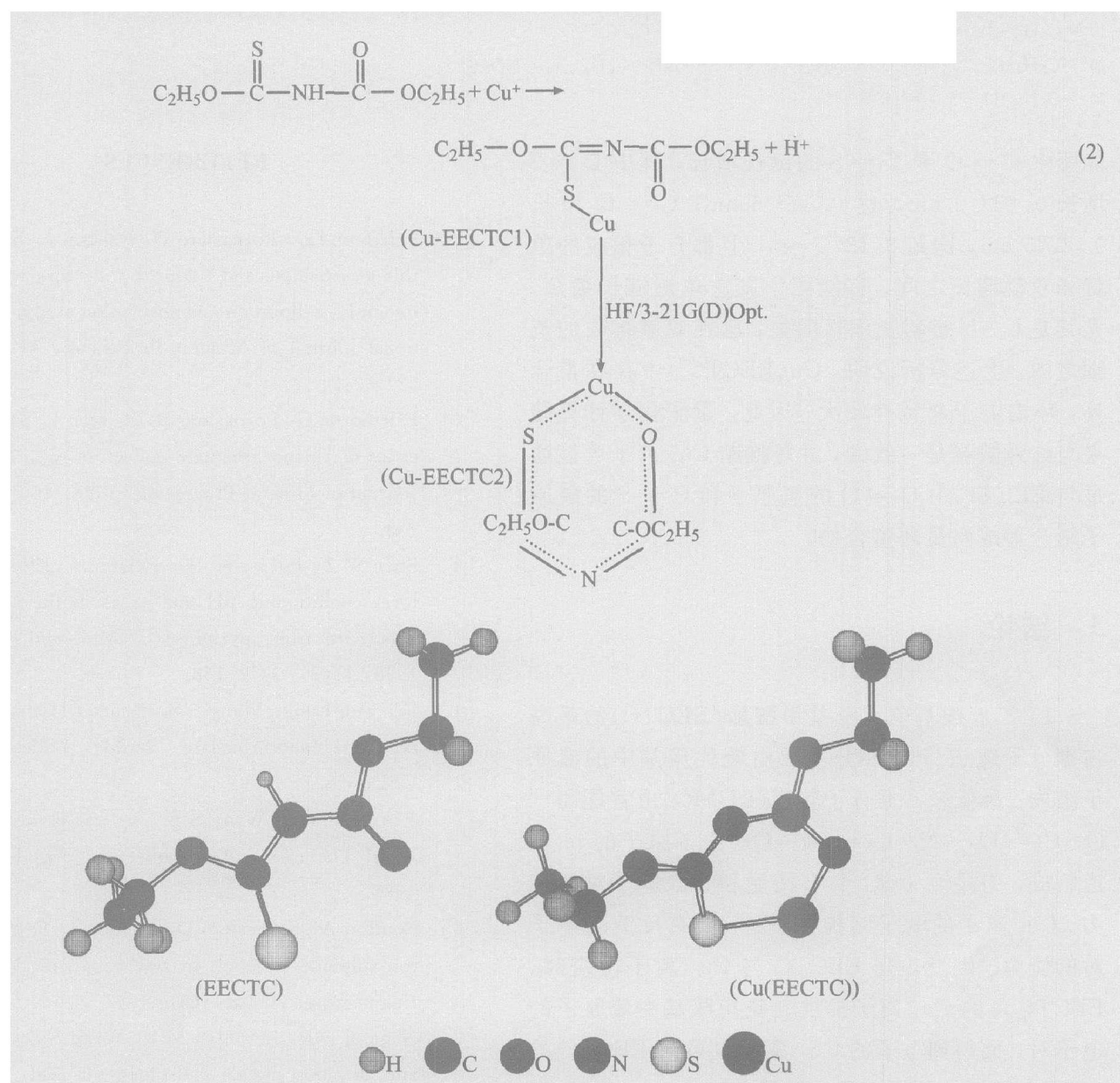


图 2 EECTC 的前线轨道等表面图

Fig. 2 Frontier molecular orbitals for EECTC at isosurface value of 0.010 a. u.图 3 EECTC 和 $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ 的 HF/3-21G(D) 优化结构**Fig. 3** Optimized geometries of EECTC and $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ at HF/3-21G(D) level

键和 $\text{O}-\text{Cu}$ 键, 生成六员环螯合物 $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ 。表 3 的键长结果还表明, 计算的键长数据与相应测

量值以及标准键长相一致。与 EECTC 相比, $\text{Cu}(\text{EECTC}')$ 的 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 官

表 3 EECTC 和 Cu(EECTC') 的键长

Table 3 Selected bond lengths of EECTC and Cu(EECTC') (nm)

Chemical bond	EECTC ¹⁾	Cu(EECTC')	Δr	Experimental value	Standard value ^[14]
³ O— ⁶ C	0.135 0	0.133 2	- 0.001 8	0.132 2 ²⁾	C—O 0.143
⁶ C— ¹¹ O	0.119 8	0.127 3	0.007 5	0.120 0 ²⁾	C=O 0.121
⁶ C— ¹⁰ N	0.137 9	0.131 9	- 0.006 0	0.137 4 ²⁾	C—N 0.147
¹⁰ N— ¹² C	0.136 2	0.129 3	- 0.006 9	0.137 4 ²⁾	C=N 0.134
¹² C— ¹⁵ S	0.163 7	0.175 6	0.011 9	0.166 6 ²⁾ 、0.167 ³⁾	C—S 0.182
¹² C— ¹⁴ O	0.134 3	0.133 0	- 0.001 3	0.135 ³⁾	
¹⁵ S—Cu		0.204 7			
¹¹ O—Cu		0.179 9		0.192 6 ²⁾	

1) $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$;

2) $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{p}-\text{NO}_2)^{[15]}$;

3) $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$;

能团中 C=O 和 C=S 的键长增长, 其中 C=S 增长 0.011 9 nm, 达 0.175 6 nm; C=O 增长 0.007 5 nm, 达到 0.127 3 nm, 但都介于相应的单键和双键键长之间。官能团中其它单键键长缩短, 尤其是 C—N 键键长缩短明显, 已在双键键长的范围之内。上述分析说明, Cu(EECTC') 中存在螯合环, 环内电子离域性较大。因此, 量子化学计算结果与红外数据是一致的, 并可推断 Cu⁺ 离子可能通过与 EECTC 中 C=O 的氧原子和 C=S 的硫原子结合形成六员环螯合物。

3 结论

1) 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(EECTC) 的最高占据分子轨道(HOMO) 主要由硫代羰基中的硫原子组成; 最低未占据分子轨道(LUMO) 由官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成, 为共轭 π 键, 具有接受和分散电子对的能力。Cu⁺ 离子的电子结构为 t⁶e⁴, 具有反馈 d 电子对的能力。因此, 当 EECTC 与 Cu⁺ 离子反应时, EECTC 可向 Cu⁺ 离子提供其硫代羰基中硫原子的电子对, 而得到电子的 Cu⁺ 离子也可向 EECTC 的 LUMO 提供 d 轨道电子, 形成反馈 π 键。

2) FTIR 光谱和量子化学计算结果表明, EECTC 通过其 C=S 硫原子和 C=O 氧原子与 Cu⁺ 离子结合, 生成六员环螯合物 Cu(EECTC'), 同时 N—H 键断裂, 释放出 H⁺ 离子。

REFERENCES

- [1] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 50(4): 227-242.
- [2] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Solution properties of thionocarbamate collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 46(1-2): 137-153.
- [3] Shen W Z, Fornasiero D, Ralston J. Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(2): 145-158.
- [4] FU Yun-Lung, Wang S S. Neutral Hydrocarboxycarbonyl Thionocarbamate Sulfide Collectors [P]. USRE32827, 1989.
- [5] FU Yun-lung, Wang S S. Neutral Hydrocarboxycarbonyl Thiourea Sulfide Collectors[P]. USRE32786, 1988.
- [6] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers[J]. Minerals Engineering, 2000, 14(9): 1067-1079.
- [7] Nagaraj D R, Lewellyn M E, Wang S S. New sulfide and precious metals collector: for acid, neutral and mildly alkaline circuits[A]. Forssberg E. XVI International Mineral Processing Congress [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988. 1221-1232.
- [8] Fairthorne G, Brinen J S, Fornasiero D, et al. Spec-

- troscopic and electrokinetic study of the adsorption of butyl ethoxycarbonyl thiourea on chalcopyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 54(3-4): 147-163.
- [9] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 346(2): 237-248.
- [10] Basilio C I. Fundamental Studies of Thionocarbamate Interactions with Sulfide Minerals[D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1989.
- [11] Mielczarski J A, Yoon R H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate(II) —on the cuprous sulfide [J]. Langmuir, 1991, 7(1): 101-108.
- [12] Nagaraj D R, Brinen J S. SIMS and XPS study of the adsorption of sulfide collectors on pyroxene: a case for inadvert metal in activation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 116(3): 241-249.
- [13] Nagaraj D R, Brinen J S. SIMS study of adsorption of collectors on pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63(1): 45-57.
- [14] Yekeler H, Yekeler M. Reactivities of some thiol collectors and their interactions with Ag^+ ion by molecular modeling[J]. Applied Surface Science, 2004, 236: 435-443.
- [15] SHEN Xu, SHI Xiara-fa, KANG Bei-sheng, et al. Preparation and crystal structure of a new $\text{Cu}(\text{II})$ complex derived from the desulfurization of N -(p -nitrophenyl) — N -ethoxycarbonylthiourea[J]. Polyhedron, 1999, 18: 33-37.

(编辑 龙怀中)