

文章编号: 1004-0609(2004)08-1437-05

苯氧乙酸类浮选抑制剂性能的量子化学计算^①

张剑锋^{1, 2}, 胡岳华², 徐 竞², 王淀佐²

(1. 华东理工大学 生物化学研究所, 上海 200237; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法, 取 6-31G* 基组, 对苯氧乙酸类浮选抑制剂分子进行了量子化学计算。通过官能团羧基的键电荷密度及其比值 $\rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$ 的计算, 比较了各药剂分子离解成一价负离子的难易。根据各分子的前线轨道能量差 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 和一价负离子的 HOMO 能级, 对分子的反应活性、一价负离子与矿物表面不同金属离子作用的强弱进行了比较。从药剂与矿物表面作用前后的能量变化, 比较了各药剂的一价负离子与不同矿物表面发生作用的稳定性, 并通过对比矿物与捕收剂作用后的能量变化, 证明苯氧乙酸类抑制剂对方解石的抑制作用是靠抑制剂在矿物表面强烈的化学吸附而形成的。

关键词: 苯氧乙酸; 密度泛函理论; 键电荷密度; 量子化学计算

中图分类号: O 625.5; TD 923.14

文献标识码: A

Quantum chemical calculation on properties of phenoxy acetic acids depressants

ZHANG Jian-feng^{1, 2}, HU Yue-hua², XU Jing², WANG Dian-zuo²

(1. Research Institute of Biochemistry,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Quantum chemistry of phenoxy acetic acids depressants was studied at B3LYP/6-31G* level by density functional theory(DFT). The ratio of bond charge density ($\rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$) for dissociating carboxylic group in each reagent was put out as the judgment for dissociation extent. Frontier orbital energy calculation of the reagents and their corresponding univalence anions approved the traditional theory that molecules in lower $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ has greater reactivity, and that univalence anion in lower HOMO energy causes greater reactivity with active metal ion on the mineral surface. Energy variation between the univalence anion and the mineral surface reveals that such reagents make intensive adsorption on the surface of calcite and diascore.

Key words: phenoxy acetic acid; density functional theory; bond charge density; quantum chemistry calculation

苯氧乙酸类化合物具有多种用途, 已越来越引起人们的重视^[1], 如可用作除草剂、稀土元素的分析试剂, 可作为合成其他精细化学品的中间体, 特别是含有多个官能团的苯氧乙酸类化合物, 还有许多潜在的应用前景。在探讨铝土矿的反浮选分离过程中, 合成了 7 种苯氧乙酸类有机抑制剂(图 1)^[2, 3], 实验结果表明, 它们是一类新型的浮选抑

制剂, 特别是化合物 6 和 7 的抑制性能很强, 对方解石和一水硬铝石表现出了很好的抑制作用。但目前有关苯氧乙酸类化合物的理化性质报道得不多, 特别是在理论研究方面尚未见文献报道。本文作者在用半经验的 CNDO/2 方法^[4, 5]优化几何构型的基础上, 用密度泛函理论(DFT)^[6] B3LYP 方法^[7]对苯氧乙酸类化合物的离解性能、前线轨道及其与

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064901-1)

收稿日期: 2003-12-26; 修订日期: 2004-05-24

作者简介: 张剑锋(1968-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 张剑锋, 博士; 电话: 021-64253156; E-mail: zjf_sh@163.com

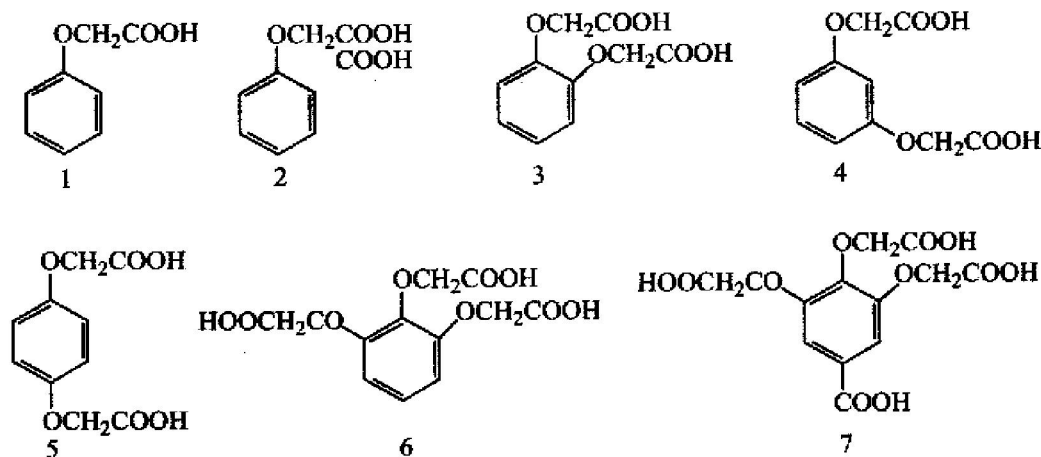


图 1 苯氧乙酸类化合物的结构图
Fig. 1 Structures of phenoxy acetic acids

矿物的作用机理进行了探讨。

1 方法

量子化学计算和分析在美国 MSI 公司的 Cerius² 软件包上进行。量子化学计算顺序如下：先按有关标准结构数据^[8, 9]在 Build 模块中构建分子模型，然后使用半经验 CNDO/2 方法对分子的几何构型进行优化，再用 B3LYP 泛函形式下的 6-31G* 基组进行 DFT 计算。

2 结果与讨论

2.1 药剂的离解性能与羧基键电荷密度比 $\rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$ 的关系

苯氧乙酸类化合物属于有机羧酸或有机多元羧酸，羧基是它们的活性官能团，羧基的离解情况直接关系到酸性的强弱，也关系到与其他物质作用的难易。

对于无机含氧酸的强度规律曾有许多研究工作^[10, 11]，基本上能够较准确地预见同类酸的酸性强弱及其变化趋势。对 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ 型的无机化合物，考虑了 $\text{H}-\text{O}-\text{X}$ 键性对其酸离解常数的影响，认为 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ 型化合物溶于水的酸性强度取决于 $\text{X}-\text{O}-\text{H}$ 中 $\text{X}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 2 个键的键电荷密度比^[12]：

$$f = \rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{X}-\text{O})$$

f 值愈小，酸性愈强。为了找到一条评判苯氧乙酸类化合物酸性强弱的标准，计算了化合物 1~7 分子中各个羧基的键电荷密度 ρ 值，并将其中最易离解羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 单键和 $\text{O}-\text{H}$ 键的键电荷密度及其

比值(亦即各个分子中最小的羧基 $\rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$ 值)和一级酸离解常数列于表 1。

表 1 苯乙酸类分子中离解羧基的键电荷密度比

Table 1 Ratio of bond charge density for dissociating carboxyl group in phenoxy acetic acid¹

Compound	$\rho(\text{O}-\text{H})$	$\rho(\text{C}-\text{O})$	f^2	$\text{pK}_{\text{a}1}^3$
1	0.967 097	1.138 82	0.849 21	3.15
2	0.951 368	1.146 42	0.829 86	2.85
3	0.967 822	1.132 87	0.854 31	3.49
4	0.967 269	1.134 68	0.852 46	3.18
5	0.967 650	1.133 65	0.853 57	3.32
6	0.968 589	1.133 94	0.854 18	3.47
7	0.968 063	1.132 86	0.854 53	3.53

1—Listed value of bond charge density and f in 2~7 is the smallest one in each compound's carboxylic group(exclusive for compound 1); 2— $f = \rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$;

3— $\text{pK}_{\text{a}1}$ is negative logarithm of first order acidic dissociation constant for compounds 2~7, while negative logarithm of acidic dissociation constant for compound 1.

从表 1 可以看出，化合物 1~7 中各离解羧基的 f 值与它们的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 值的大小顺序是完全对应的，其中 f 值最小的化合物 2 具有最小的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 值和最强的酸性，化合物 7 的 f 值最大，其对应的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 最大，具有最弱的酸性。因此由量子化学计算得到的羧基键电荷密度比 $\rho(\text{O}-\text{H})/\rho(\text{C}-\text{O})$ 值完全可以作为比较苯氧乙酸类化合物酸性强弱的依据。

由此可知，苯氧乙酸类抑制剂在水溶液中容易离解出氢离子，变成一价负离子，从而与矿物表面的金属离子作用并吸附于矿物表面，如果抑制剂分

子本身的亲水性足够大, 则将会对矿物产生有效的抑制。

2.2 前线轨道能量与反应活性

按照化学反应性的前线分子轨道理论, 过渡态的形成是由于反应物的前线轨道的相互作用导致的。对于化合物本身来说, HOMO-LUMO 能级差 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 又是一个重要的稳定性指标(又叫稳定化能), $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 值大意味着具有高稳定性, 在化学反应中有低的反应活性, 而 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 值小时, 则易给出电子, 具有高的反应活性^[13]。各种药剂分子的前线轨道能量列于表 2。

表 2 的结果表明, 药剂分子 6 和 7 的 HOMO 与 LUMO 之间能量差要小于其它的药剂分子, 故它们的反应活性在苯氧乙酸类分子中相对来说要大些, 而药剂分子 1 的前线轨道能量相差最大, 故它的反应活性最低, 其它几种药剂分子的前线轨道能级差和反应活性则介于这两者之间。

在浮选过程中, 苯氧乙酸类抑制剂在弱碱性条件下对矿物的抑制能力强, 这时的抑制剂分子大多是以离子形式存在, 离子的状态参数对药剂与矿物的作用有着密切关系。各药剂一价负离子的前线轨道能级对应地列于表 2 中。

根据软硬酸碱理论, 药剂负离子与矿物阳离子作用时属于碱的范畴, 其 HOMO 能级越低, 其硬度也就越大。由表 2 可以看出: 所有苯氧乙酸类抑制剂负离子的 HOMO 能级均较低, 它们都是较硬的碱, 但相对说来药剂 7 的负离子最硬, 药剂 6 的负离子次之, 其余的 5 种药剂负离子相对要软一些。由于方解石、一水硬铝石和黄铁矿表面的阳离子作为酸的硬度大小顺序为^[14]: $\text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$, 故当苯氧乙酸类化合物分别吸附于 3 种矿物

表面时, 根据“硬亲硬, 软亲软”原则, 可以得出: 1) 所有苯氧乙酸类抑制剂与方解石表面的钙离子作用最强, 与一水硬铝石表面的铝离子作用次之, 而与黄铁矿表面的铁作用最弱, 这正好体现了苯氧乙酸类抑制剂对 3 种矿物抑制性能的差异; 2) 在与方解石作用时, 因药剂 7 和药剂 6 的离子相对较硬, 故与矿物表面钙离子的作用要强于其它的 5 种药剂, 然后依靠药剂分子较大的亲水性产生对矿物的抑制, 这也符合浮选实验的结果。

由此可知: 尽管药剂分子 6 和 7 在水溶液里的离解相对要稍难一点, 但是在碱性体系中变成一价负离子以后, 则成了较硬的碱, 故与硬酸 Ca^{2+} 的作用变得容易, 从而产生对方解石很强的抑制作用。

2.3 药剂与矿物表面作用前后的能量变化

一水硬铝石的晶体模型按其结构数据在工作站上自建, 方解石和黄铁矿的晶体模型来自工作站本身的数据库。分别选取每一种矿物的 2 个晶胞作为计算对象。矿物与药剂离子作用的表面为矿物的解理面, 分别为^[15]: 方解石 {1011} 面, 一水硬铝石 {010} 面, 黄铁矿 {100} 面。通过计算吸附前后的能量变化, 调整药剂离子在矿物表面作用的不同位置和距离, 根据能量最优原则, 选取能量最低的吸附模型用于量子化学计算。7 种苯氧乙酸类化合物的一价阴离子与矿物表面作用前后的能量变化列于表 3。

由表 3 可知, 所有苯氧乙酸类化合物与方解石 {1011} 面和一水硬铝石 {010} 面作用后的能量变化均为负值, 而与黄铁矿 {100} 面作用后的能量变化为正, 故从能量变化的角度来说, 苯氧乙酸类化合物与方解石和一水硬铝石的吸附作用可以发生, 而与黄铁矿的作用是不稳定或不可能发生。这也就解

表 2 苯氧乙酸类化合物分子及其一价阴离子的前线轨道能量

Table 2 Calculation of HOMO and LUMO energy for molecule and anion of reagents(eV)

Compound(anion)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
1(1^{-})	- 9. 048 06(- 4. 415 59)	- 1. 121 91(1. 671 34)	- 7. 926 15(- 6. 086 93)
2(2^{-})	- 8. 912 28(- 4. 310 83)	- 1. 204 23(1. 811 87)	- 7. 708 05(- 6. 122 70)
3(3^{-})	- 8. 571 72(- 4. 273 28)	- 1. 187 35(1. 522 22)	- 7. 384 37(- 5. 7955 0)
4(4^{-})	- 8. 694 73(- 4. 484 98)	- 1. 281 50(1. 676 37)	- 7. 413 23(- 6. 161 35)
5(4^{-})	- 8. 577 84(- 4. 376 68)	- 1. 116 33(1. 632 56)	- 7. 461 51(- 6. 009 24)
6(6^{-})	- 8. 574 04(- 4. 583 20)	- 1. 194 56(1. 689 16)	- 7. 379 48(- 6. 272 36)
7(7^{-})	- 8. 337 58(- 4. 655 05)	- 1. 286 14(1. 719 76)	- 7. 051 44(- 6. 374 81)

Data in parentheses associate with corresponding univalence anions.

表 3 苯氧乙酸类化合物一价阴离子与矿物作用后的能量变化

Table 3 Energy variation between mineral surface and univalence anion(eV)

Reagents	Calcite { 10 $\bar{1}$ 1 } site	Diaspore { 010 } site	Pyrite { 100 } site
1 ⁻	- 21. 049 7	- 26. 783 6	25. 912 1
2 ⁻	- 21. 696 7	- 29. 531 0	7. 000 31
3 ⁻	- 21. 429 0	- 29. 586 8	4. 221 6
4 ⁻	- 21. 597 4	- 29. 501 4	4. 519 8
5 ⁻	- 21. 406 4	- 29. 672 8	5. 007 7
6 ⁻	- 24. 690 4	- 30. 255 6	2. 392 8
7 ⁻	- 28. 277 4	- 29. 383 0	1. 787 7
Collector	- 21. 784 1	- 28. 425 8	- 55. 949 7

Collector for calcite, diaspore and pyrite is oleate, lauryl amine and *n*-butyl xanthate, respectively.

释了苯氧乙酸类化合物对方解石和一水硬铝石的作用依次较强, 而对黄铁矿的作用很弱。

表 3 的结果还说明: 1) 当用油酸钠作捕收剂浮选方解石时, 方解石{10 $\bar{1}$ 1}面与药剂 6 和药剂 7 作用后的能量变化要明显低于与油酸根离子作用后的能量变化, 故药剂 6 和药剂 7 可以优先吸附在方解石表面, 从而对其产生强烈的抑制, 而对其他的几种药剂来说, 它们和方解石作用后的能量变化值与油酸根和方解石作用后的能量变化值非常接近, 故有可能与油酸钠共同吸附在方解石表面, 但由于抑制剂分子本身的亲水能力不够, 故产生的抑制作用不强; 2) 虽然苯氧乙酸类化合物与一水硬铝石作用后的能量变化为负, 能量上有利, 但其值只比十二胺与一水硬铝石作用后的能量变化值稍大, 容易与捕收剂发生共吸附, 而使其抑制作用受到一定的影响。

3 结论

1) 药剂分子的羧基 C—O—H 键电荷密度比值 $\rho(\text{O—H})/\rho(\text{C—O})$ 可以作为判断苯氧乙酸类分子离解难易的定量依据。

2) 药剂分子 6 和 7 的前线轨道能量差 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 较小, 它们的反应活性较大, 与矿物表面的作用相对较强。药剂离解后产生的一价负离子 HOMO 能级均较低, 它们都是较硬的碱, 与方解石、一水硬铝石和黄铁矿表面的金属离子产生吸附程度上的差异, 从而产生对不同矿物抑制性能上的差别。

3) 药剂离子与方解石和一水硬铝石表面作用后的能量变化均为负值, 有利于吸附作用的产生, 从而产生抑制作用。药剂与黄铁矿作用后的能量变化为正值, 不利于吸附, 故抑制作用不明显。

REFERENCES

- [1] 李毅群. 新型相转移催化剂三丁基乙基硫酸乙酯铵催化合成芳氧乙酸的研究[J]. 化学试剂, 2000, 22(1): 47-48.
LI Yiqun. Synthesis of aryloxy carboxylic acids using tributylethylammonium ethosulfate as phase transfer catalyst[J]. Chemical Reagents, 2000, 22(1): 47-48.
- [2] 张剑锋, 胡岳华, 王淀佐. 苯二氧基二乙酸的相转移催化合成及其浮选性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 707-711.
ZHANG Jianfeng, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Phase transfer catalyzed synthesis and flotation performance of biphenoxyl bi(acetic acid) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 707-711.
- [3] 张剑锋, 胡岳华, 王淀佐. 苯氧乙酸类化合物的制备及其浮选抑制性能[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001, 32(2): 146-149.
ZHANG Jianfeng, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Preparation of phenoxy carboxylic acid and its depression on calcite[J]. Journal of Central South University of Technology(Natural Science), 2001, 32(2): 146-149.
- [4] Pople J A, Santry D P, Segal G A. Approximate self-consistent molecular orbital theory(I) —invariant procedures[J]. Journal of Chemical Physics, 1965, 43(10): 129-135.
- [5] Pople J A, Beveridge D L, Dobosh P A. Approximate self-consistent molecular orbital theory(V) —intermediate neglect of differential overlap[J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 47(6): 2026-2033.
- [6] Seminario J M, Politzer P. Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry[M]. New York: Elsevier, 1995. 1.
- [7] Becke A D. Density functional thermochemistry(III) —the role of exact exchange-correlation functions[J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [8] Hehre W J, Ditchfield R, Stewart R F, et al. Self-consistent molecular orbital methods(IV) —use of gaussian expansions of slater-type orbitals extension to second-row molecules[J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 52(5): 2769-2773.
- [9] Lathan W A, Hehre W J, Pople J A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds (VI) —geometries and energies of small hydrocarbons

- [J]. Journal of the American Chemical Society, 1971, 93(4): 808 - 815.
- [10] Ricci J E. The aqueous ionization constants of inorganic oxygen acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70(1): 109 - 113.
- [11] 徐光宪, 吴瑾光. 无机含氧酸的强度的规律性[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1956, 4: 489 - 493.
- HSU Kwang-hsien, WU Chin-Kwang. Regularity of the strength of inorganic oxy-acids[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(Natural Science), 1956, 4: 489 - 493.
- [12] 杨 频. 有效键电荷及其应用[J]. 科学通报, 1977, 22(9): 398 - 402.
- YANG Pin. Effective bond charge with applications to chemistry[J]. Chinese Science Bulletin, 1977, 22(9): 398 - 402.
- [13] 俞庆森, 朱龙观. 分子设计导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 68.
- YU Qing-sen, ZHU Long-guan. An Introduction to Molecular Design [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. 68.
- [14] 杨 频, 高孝恢. 性能—结构—化学键[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 257.
- YANG Pin, GAO Xiao-hui. Chemical Bonding and Structure Property Relations[M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. 257.
- [15] 王根元. 矿物学[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1989. 83.
- WANG Gen-yuan. Mineralogy[M]. Beijing: Chinese Geological University Press, 1989. 83.
- (编辑 李向群)