

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0707- 05

苯二氧基二乙酸的相转移催化合成及其浮选性能^①

张剑锋^{1, 2}, 胡岳华², 王淀佐²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 用三丁基乙基硫酸乙酯铵作相转移催化剂, 以苯二酚、一氯乙酸和氢氧化钠为原料, 用三氯甲烷作溶剂, 合成了 3 种不同结构的苯二氧基二乙酸。分别以油酸钠、十二胺和丁黄药为浮选捕收剂, 考察了苯二氧基二乙酸对方解石、一水硬铝石和黄铁矿的抑制性能。结果表明, 苯二氧基二乙酸的抑制能力较强, 对上述 3 种矿物的抑制性能大小顺序为: 方解石> 一水硬铝石> 黄铁矿, 可作为方解石等含钙、镁脉石矿物的有效抑制剂。从基团电负性、浮选剂特性指数和亲憎平衡值等方面, 对苯二氧基二乙酸的抑制性能进行了讨论。用 MINDO 3 方法对 3 种药剂进行了量化计算, 量化计算结果表明, 它们的抑制能力大小顺序为: 对位> 间位> 邻位; 它们均以负一价离子的形式与矿物中的金属离子发生作用, 未离解的羧基则难以发生离解, 从而保证药剂与矿物作用后的亲水性, 使矿物得到抑制。

[关键词] 苯二氧基二乙酸; 相转移催化; 浮选性能; 抑制

[中图分类号] O 622. 5; TD 923⁺. 14

[文献标识码] A

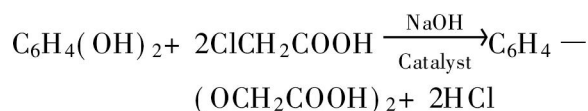
苯二氧基二乙酸有 3 种异构体(见图 1), 是一类具有多种用途的化学试剂, 可作为稀土元素的分析试剂, 可用作絮凝剂或催化剂, 还可作为合成高分子材料和新药物的原料。苯二氧基二乙酸的制备方法主要有 Williamson 法^[1~ 3]和相转移催化法^[4], 但它们都存在缺点或不足: Williamson 法的操作较复杂, 反应条件较难控制, 产率也太不稳定, 而相转移催化法所用的相转移催化剂一般为聚乙二醇和季铵盐类, 但它们的催化效率也不是很理想。

从选矿的角度来说, 新型浮选药剂的开发具有非常重要的意义。苯二氧二乙酸分子中不仅含有两个亲水性极强的羧基, 而且还含有亲水性较强的醚键, 因此, 它们有可能是一类性能较为优良的浮选抑制剂。本文作者首先采用三丁基乙基硫酸乙酯铵

作相转移催化剂, 以苯二酚、一氯乙酸和氢氧化钠为原料, 用三氯甲烷作溶剂, 合成了 3 种(对位、间位、邻位)苯二氧基二乙酸, 并分别考察了它们对方解石、黄铁矿和一水硬铝石的抑制性能。

1 苯二氧基二乙酸的相转移催化合成

以苯二酚、一氯乙酸和氢氧化钠为原料, 用三氯甲烷作溶剂, 合成了三种苯二氧基二乙酸:



所用的相转移催化剂为三丁基乙基硫酸乙酯铵($\text{Bu}_3(\text{Et})\text{NOSO}_2\text{OEt}$), 这是一个潜在的 HSO_4^- 季铵盐型催化剂, 易发生如下的水解反应^[5]:

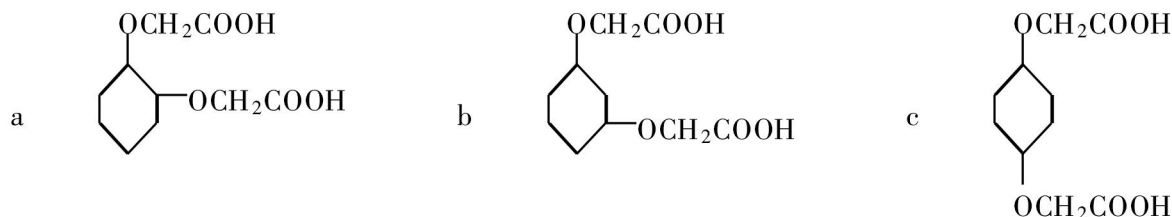
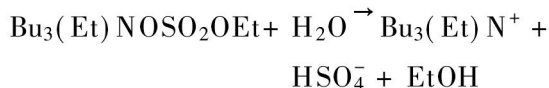


图 1 苯二氧基二乙酸的 3 种结构式

Fig. 1 Structures of biphenoxyl bi(acetic acid)

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901- 1)
[作者简介] 张剑锋(1968-), 男, 讲师, 博士。

[收稿日期] 2001- 02- 20; [修订日期] 2001- 03- 16



对于季铵盐相转移催化剂来说,按其作用机制要求离子部分具有良好的脂溶性,而阴离子部分则应当尽可能有良好的水溶性,在各类季铵盐相转移催化剂中,硫酸铵或硫酸氢铵型季铵盐的性能最好^[6]。由于三丁基乙基硫酸乙酯铵水解后产生的 HSO_4^- 可有效地萃取 ArO^- 到有机层,催化 ArO^- 与氯乙酸进行 O-烷基化反应,因此反应产率比以其他卤素型季铵盐作相转移催化剂的产率高。具体的合成实验操作如下。

在装有机机械搅拌和回流冷凝管的 250 mL 三颈瓶中,依次加入 120 mL 三氯甲烷、5.50 g 苯二酚、11.34 g 一氯乙酸、0.68 g 三丁基乙基硫酸乙酯铵和 7.60 g 氢氧化钠,在冷凝管的上端装一本生阀装置^[7]。加热,搅拌,回流反应 1 h。将反应液冷却至室温,析出固体,加入 200 mL 蒸馏水,然后用 1:1 盐酸酸化至刚果红试纸变红,此时析出大量固体。抽滤,回收溶剂,固体用水进行重结晶即得产品。苯二氧基二乙酸的性能及元素分析结果列于表 1。

从表 1 看出,用三丁基乙基硫酸乙酯铵作相转移催化剂,产物苯二氧基二乙酸的产率相当高,均在 91% 以上,与采用传统的合成方法相比较^[1, 4],产品 a, b, c 的产率提高了 15%~20%,由此可见,三丁基乙基硫酸乙酯铵相转移催化法用于合成苯二氧基二乙酸,不仅催化剂用量少,催化效率高,而且操作较简便,产品的产率和纯度也都很高。

2 苯二氧基二乙酸的浮选抑制性能

为了探讨苯二氧基二乙酸的浮选抑制性能及其结构与性能的关系,选用碳酸钙、一水硬铝石和黄铁矿作为浮选抑制对象,考察了其对 3 种矿物的抑制性能。方解石取自北京房山,粒度小于 74 μm ,纯度 99.1%;一水硬铝石取自河南小关,粒度小于 98 μm ,纯度 90%;黄铁矿产自朱阳上堡,粒度小

于 74 μm ,纯度 99.4%。

2.1 浮选实验

单矿物方解石、一水硬铝石和黄铁矿均磨至粒径小于 74 μm ,所使用的捕收剂分别为油酸钠、十二胺和丁黄药。浮选实验过程为:取 2 g 矿样于 40 mL 浮选槽中,依次加入合成药剂搅拌 2 min,捕收剂搅拌 2 min,加氢氧化钠或盐酸调整 pH,加起泡剂 2[#] 号油搅拌 1 min,最后刮泡 3 min。合成药剂配成 4×10^{-3} mol/L 待用,起泡剂浓度 20 mg/L(用油酸钠和十二胺作捕收剂时则不加起泡剂)。XFG-76 型挂槽式浮选机转速 1 650 r/min, pH 测定使用 PHSJ-4 型 pH 计。

分别用油酸钠(1×10^{-4} mol/L)、十二胺(1×10^{-4} mol/L)和丁黄药(5×10^{-5} mol/L)作捕收剂,用苯二氧基二乙酸作抑制剂,产品 a, b, c 的用量均为 1×10^{-4} mol/L, pH 对药剂抑制性能的影响结果见图 2~4,图 5~7 所示为药剂浓度对 3 种矿物回收率的影响。

浮选实验的结果表明,苯二氧基二乙酸对方解石、一水硬铝石和黄铁矿均具有一定的抑制能力,且对 3 种矿物抑制能力的大小顺序为:方解石>一水硬铝石>黄铁矿,其中对方解石的抑制能力前者明显强于后两者,当 a, b, c 的浓度达到 5×10^{-4} mol/L 时,方解石的回收率均在 10% 以下。而对于 3 种苯二氧基二乙酸来说,相互之间的抑制性能也有一些差别,总的来说, c 的抑制性能最强,其次是 b, a 的抑制性能在三者之中是最差的。

2.2 讨论

2.2.1 基团电负性(x_g)、浮选剂特性指数(i)和亲憎平衡值(HLB)

苯二氧基二乙酸分子中含有的亲水性基为羧基、醚键和苯环,它们作为抑制剂时主要是靠羧基与矿物发生作用。浮选药剂理论指出:浮选剂特性指数(i)和亲憎平衡值(HLB)是药剂分子中极性基与非极性基的相对比例关系的反映,是浮选药剂分

表 1 苯二氧基二乙酸的性能及元素分析结果

Table 1 Properties and elemental analyses of biphenoxyl bi(acetic acid)

Specimen	Color	Melt point/ $^{\circ}\text{C}$	Yield/ %	Element/ %		
				C	H	O
a	Grey	191~ 192	93.7	53.05(53.10)	4.50(4.42)	42.45(42.48)
b	Light yellow	193~ 194	91.4	53.04(53.10)	4.53(4.42)	42.43(42.48)
c	Grey	250(decomposition)	92.6	53.06(53.10)	4.50(4.42)	42.44(42.48)

Note: The values in the parentheses are calculated.

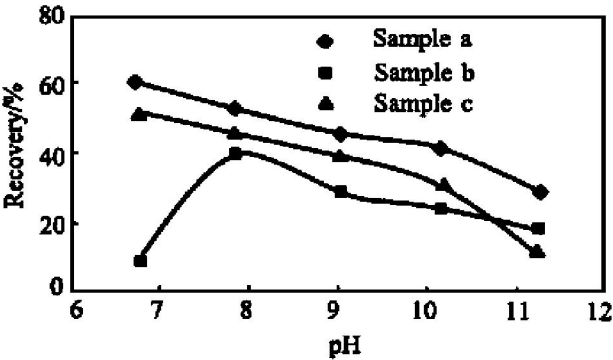


图 2 苯二氧基二乙酸对方解石的抑制性能

Fig. 2 Effects of pH value on calcite flotation

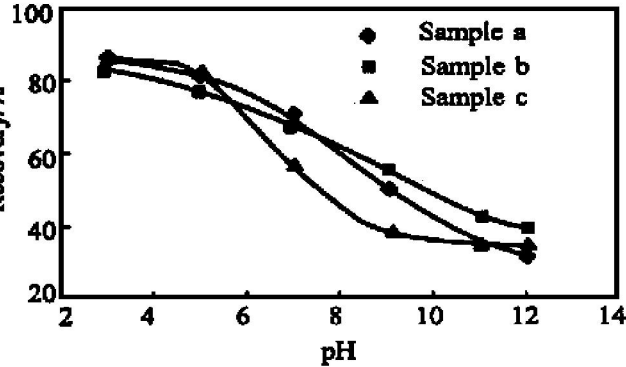


图 3 苯二氧基二乙酸对一水硬铝石的抑制性能

Fig. 3 Effects of pH value on diaspore flotation

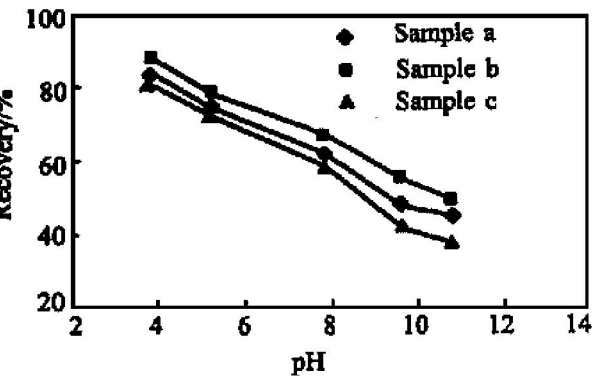


图 4 苯二氧基二乙酸对黄铁矿的抑制性能

Fig. 4 Effects of pH value on pyrite flotation

子亲水或疏水能力的定量判据; 而极性基的基团电负性(x_g)与矿物中金属原子电负性的差值大小, 决定了药剂与金属间发生作用的化学键的类型和强弱。按照文献[8]的计算方法, 计算了苯二氧基二乙酸分子中极性基 $-OCH_2COOH$ 的 x_g 值、 i 值和 HLB 值, 结果列于表 2。表 3 所列为方解石、一水硬铝石和黄铁矿中对应的金属元素电负性与药剂的基团电负性之差值(Δx)。

由表 2 可知, 苯二氧基二乙酸分子的亲水性较大、亲水能力较强, 从理论上来说是一类较好的浮

选抑制剂。表 3 中 Ca, Al, Fe 与药剂的基团电负性之差值表明, 药剂分子中的极性基与 Ca, Al, Fe 形

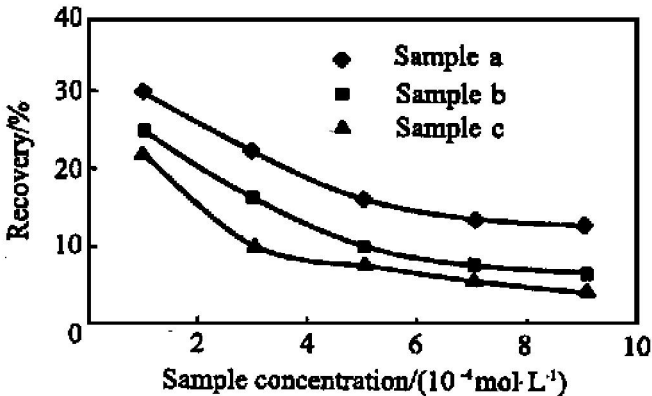


图 5 药剂浓度对方解石回收率的影响

Fig. 5 Effects of dosage on calcite flotation

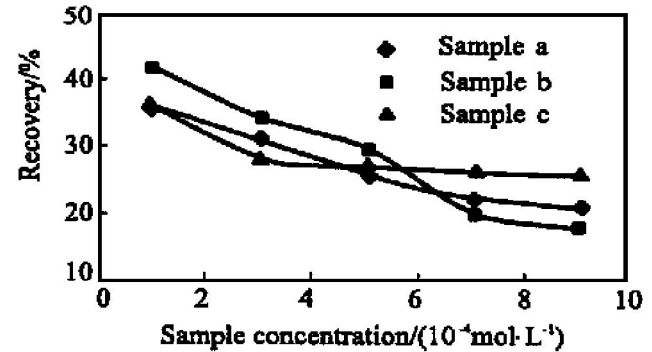


图 6 药剂浓度对一水硬铝石回收率的影响

Fig. 6 Effects of dosage on diaspore flotation

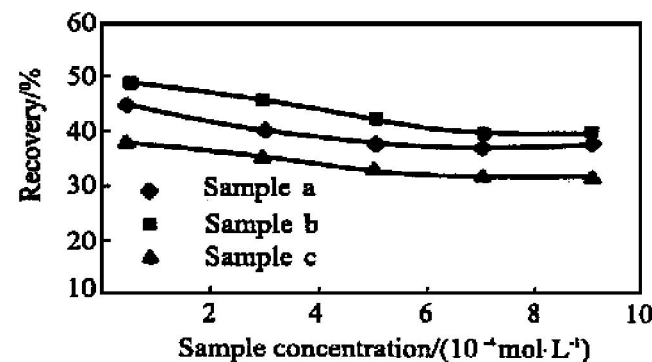


图 7 药剂浓度对黄铁矿回收率的影响

Fig. 7 Effects of dosage on pyrite flotation

表 2 合成药剂的基团电负性、
浮选剂特性指数和亲憎平衡值

Table 2 Electronegativity of group,
reagent specific exponent and HLB of
synthesized reagents

x_g	i		HLB
	i_1	i_2	
4. 16	2. 83	25. 49	11. 43

表 3 元素 Ca, Al, Fe 与药剂的基团电负性之差

Table 3 Contrasts of electronegativity between atoms of Ca, Al, Fe and reagents group

Element	χ_M	χ_g	$\Delta\chi$
Ca	1.0	4.16	3.16
Al	1.5	4.16	2.66
Fe	1.8	4.16	2.36

成化学键的趋势依次由易到难, 这说明了苯二氧基二乙酸的极性基易与电负性较小的金属离子 Ca^{2+} 发生作用, 形成离子键型的化学吸附或表面化学反应, 而与金属性较小的金属离子 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 作用较弱。故苯二氧基二乙酸对方解石的抑制能力较强, 而对一水硬铝石和黄铁矿的抑制能力则相对要弱些。

2.2.2 量化计算结果

为了从理论上探讨苯二氧基二乙酸与矿物的作用机理及其结构与性能的关系, 利用 MSI 工作站的 Cerius2 软件对苯二氧基二乙酸分子及其负一价离子进行了量化计算。在 Builder 模块中构造模型, 用 Minimizer 进行优化, 再选择量化中的 Mopac 模块, 运用 MINDO3/Geometry Optimization 方法进行运算, 运算结果分别见表 4 和表 5, 其中 ΔH 和 Φ 分别表示各物质的生成热和总能量, ϵ_{HOMO} 和 ϵ_{LUMO} 表示最高占据轨道和最低空轨道的能量, Q_A 表示羧基中羟基上的氧原子和氢原子的净电荷。

由表 4 可知, 从能量和电荷密度看来, 3 种苯二氧基二乙酸分子的稳定性次序为: $b > c > a$, 而从前线轨道看来, 它们与金属离子作用时是提供 HOMO 轨道上的电子与之成键, 属于电荷控制反应^[9], 故与金属离子作用的活泼性顺序为: $b > a > c$, 由此看来, 在以分子态存在时, b 的抑制能力应该是最强的。但是, 在实际的浮选过程中, 苯二氧基二乙酸在水中很容易电离, 变成负一价离子, 药剂利用已产生电离的羧基与矿物作用, 而另外一个羧基则成为亲水基团, 使整个结合体亲水, 从而产生对矿物的抑制。从 3 种药剂分子的结构上来看, 虽然均含有两个亲水性很强的 $-\text{OCH}_2\text{COOH}$, 但由于它们所处的相对位置不同, 将会使有部分疏水性的苯环仍有不同程度地朝外露出而疏水, 从而产生抑制性能上的差异, 按这样的推算, 它们应该有如下的抑制顺序: $c > b > a$ 。实际的浮选实验结果证实了这种推测的正确性。而表 5 的量化计算结果则从理论上证明了这一点。生成热和总能量的数值表明, 在 3 种负一价离子中, c^{-1} 的能量最低、最容易生成, 而它的 ϵ_{HOMO} 也是最小的, 故它最易与金属离子作用, b^{-1} , a^{-1} 离子与金属离子的作用将依次减弱; 另外, 电荷密度的数据也说明, 形成负一价离子后, 由于已电离的羧基氧的电荷密度增大, 药剂与金属离子作用的成键能力增加, 而另一个羧基上氧和氢的电荷密度均明显减小, 电离的能力明显降低, 结果它仍以羧基的形式存在, 药剂与矿物作用后的亲水性也因此得到了保证。

表 4 苯二氧基二乙酸分子的量化计算结果

Table 4 Results of quantum calculation for synthesized reagents

Specimen	$\Delta H / \text{kJ}$	Φ / eV	$\epsilon_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$\epsilon_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	Q_A	
					O	H
a	-1048.7275	-3285.22653	-8.53597	0.13404	-0.5273	0.2728
b	-1083.7333	-3285.58914	-8.58408	0.14187	-0.5237	0.2729
c	-1071.9256	-3285.46683	-8.30042	0.25373	-0.5238	0.2726

表 5 苯二氧基二乙酸负一价离子的量化计算结果

Table 5 Results of quantum calculation for reagents ions

Ion	$\Delta H / \text{kJ}$	Φ / eV	$\epsilon_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$\epsilon_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	Q_A		
					O^{-*}	O	H
a^{-1}	-1026.5878	-3339.94143	-4.52647	2.38498	-0.5941	-0.3030	0.2427
b^{-1}	-1033.1662	-3340.00958	-4.58954	2.36694	-0.5767	-0.2987	0.2091
c^{-1}	-1036.6738	-3340.04591	-4.59988	2.37187	-0.5796	-0.2962	0.2091

Note: * Means O in ionized COO^-

3 结论

1) 用三丁基乙基硫酸乙酯铵作相转移催化剂, 以苯二酚、一氯乙酸和氢氧化钠为原料, 用三氯甲烷作溶剂, 合成了 3 种苯二氧基二乙酸, 不仅催化剂用量少, 催化效率高, 而且操作简便, 产品的产率和纯度也很高。

2) 苯二氧基二乙酸对方解石、一水硬铝石和黄铁矿都有一定的抑制能力, 且抑制能力的大小有如下的规律: 方解石 > 一水硬铝石 > 黄铁矿, 可作为方解石和一水硬铝石有效的抑制剂。3 种苯二氧基二乙酸之间的抑制能力顺序为: c > b > a。

3) 浮选剂特性指数和亲憎平衡值表明, 苯二氧基二乙酸分子的亲水性较大, 是一类较好的抑制剂, 而其基团电负性与 Al, Ca, Fe 的电负性之差值大小导致了苯二氧基二乙酸分子与方解石、一水硬铝石和黄铁矿之间作用的强弱, 从而产生浮选上的差异。

4) 量化计算结果表明, 苯二氧基二乙酸以负一价离子的形式与矿物中的金属离子发生作用, 未离解的羧基则难以发生离解, 从而保证药剂与矿物作用后的亲水性, 使矿物得到抑制。

[REFERENCES]

[1] Mirci L E. Production and Purification of Phenylene-

dioxyacetic acid [P]. RO10013227, 1990.

[2] Suguro Y, Matsumoto M. Preparation of 1, 3-phenylene-dioxydiacetic Acid with Low Discoloration [P]. JP0417376422, 1992.

[3] Suguro Y, Matsumoto M. Preparation of 1, 3-phenylene-dioxydiacetic acid with low discoloration [P]. JP0417376522, 1992.

[4] WEI Tai-bao (魏太保), CHEN Ji-chou (陈继畴), WANG Xi-cun (王喜存), et al. Phase transfer catalyzed synthesis of N, N'-diaryl-1, 4-phenylenedioxydiacetamides [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 1995, 3(4): 355-359.

[5] LI Yi-qun (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]. Chemical Agent (化学试剂), 2000, 22(1): 47.

[6] Dehmlow E V, Pehmlow S S. Phase Transfer Catalysis (相转移催化作用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 19.

[7] ZHANG Jian-feng (张剑锋), HU Yue-hua (胡岳华), WANG Dian-zuo (王淀佐). 苯氧乙酸类化合物的制备及其浮选抑制性能 [J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 2001, 32(2): 146-149.

[8] WANG Dian-zuo (王淀佐). Flotation Reagents—Fundamentals and Application (浮选剂作用原理及应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982. 113.

[9] YANG Pin (杨频), GAO Xiao-hui (高孝恢). Chemical Bonding and Structure—Property Relations (性能-结构-化学键) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. 184.

Phase transfer catalyzed synthesis and flotation performance of biphenoxyl bi(acetic acid)

ZHANG Jian-feng, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] In the presence of tributylethylammonium ethosulfate as a phase-transfer catalyst, three kinds of biphenoxyl bi(acetic acid) are synthesized from biphenol, chloroacetic acid and sodium hydroxide in a chloroform solvent. The depressing performance of biphenoxyl bi(acetic acid) to calcite, diaspor and pyrite was studied. The results show that biphenoxyl bi(acetic acid) possesses good depressing ability to the three minerals in the following order: calcite > diaspor > pyrite. It can be used as an efficient depressant for calcite and diaspor. The electronegativity of group, reagent specific exponent and HLB of biphenoxyl bi(acetic acid) are discussed. Quantum calculation was operated by Mopac Method on MSI workstation, which has explained the depressing mechanism and the structure-performance relations of the synthesized reagents.

[Key words] biphenoxyl bi(acetic acid); phase transfer catalysis; flotation; depression

(编辑 龙怀中)