

碳链结构对黄药捕收剂分子量子化学性质的影响

刘岱昕^{1,2}, 陈远林^{1,2}, 丁鸣援^{1,2}, 李玉琼^{1,2}

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
2. 广西高校矿物工程重点实验室, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)02-0084-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.08.001

摘要 黄药是硫化矿浮选常用的捕收剂,其碳链长度和结构影响其捕收性能。基于密度泛函理论(DFT)计算了C₁~C₅碳链长度的正构和异构黄药的极性官能团-OCSS的键结构特征、前线轨道能量,并计算了S原子的轨道系数、Mulliken电荷和亲电亲核性。结果表明,碳链长度对捕收剂官能团键结构特征影响并不显著,碳链上的H原子与极性基S原子会发生较弱的氢键作用,且随着碳链的增长而增强,造成了官能团键结构的细微差异。黄原酸根离子极性官能团中的两个S原子电荷相近,均是亲核的,但S原子的亲核性存在差异,导致在矿物表面具有不同的吸附能力。除丁基和异丁基黄原酸根离子外,异构体黄原酸根离子的最高占据分子轨道(HOMO)与黄铁矿的最低空轨道(LUMO)的能量差,低于正构体黄原酸根离子的能量差,这说明异构体有利于增强捕收剂的捕收能力,这与Fe²⁺离子和黄原酸根离子的结合能计算结果一致,其中,异丙基和异丁基黄原酸根离子与Fe²⁺离子的结合能较大。

关键词 黄原酸根离子;密度泛函理论;前线轨道;反应活性

引言

黄药是一类最常用的硫化矿浮选捕收剂,对CuFeS₂、PbS、ZnS、FeS₂等硫化矿都具有较好的捕收性能^[1-5]。乙基黄药是黄药系列产品中选择性最好的捕收剂,但其捕收能力最弱^[6]。异丙基黄药是黄药系列产品中捕收能力较强、选择性较好的有色金属硫化矿捕收剂,该药剂性能稳定,便于存放使用,原料来源广,对含金黄铁矿浮选捕收效果更好,在铅锌分离中,异丙基黄药可以部分代替丁基黄药,在精矿指标方面优于丁基黄药^[7-8]。丁基黄药在自然pH条件下浮选黄铜矿和黄铁矿特别有效,国内最常用的硫化矿浮选捕收剂,并且在碱性条件下相对稳定^[9-10]。异丁基黄药在硫化矿铅锌硫砷全浮作业中,与丁基黄药效果相当,而在分离作业中回收率均有提高,且异丁基价格更低,可降低其他浮选药剂用量^[11]。戊基黄药和异戊基黄药捕收能力较强,主要应用于需要捕收力强而不要求选择性的单一有色金属矿物的浮选^[12-13]。

从以前的单一研究可知,黄药官能团(-OCSS-)上疏水基碳链的长度及疏水基的正构体和异构体结构

都会对黄药官能团的性质产生影响,从而影响其捕收能力和选择性。近年来,基于密度泛函理论(DFT)的量子化学计算被广泛用于对原子级别现象的研究,这对现有的检测技术是难以实现的^[14]。曹飞等人采用密度泛函理论对多种黄药的前线轨道、电荷布居、电负性和绝对硬度等参数进行了计算,得出正构体疏水基黄药的浮选性能随碳链增长而增强、黄药的疏水基中支链越多捕收活性越强的结果^[15];刘凤霞通过测量不同黄药与矿物的吸附量及吸附自由能、疏水基团电负性、极性基中键合硫原子的电子密度等方法对7种不同结构的黄药进行研究,证明黄药碳链越长硫原子的电荷密度越大,对硫化铅矿捕收性越好,且异构体疏水基黄药优于正构体疏水基黄药,但异戊基黄药除外^[16];卢绿荣等使用MS软件,采用态密度研究了黄药的电子结构与性能的关系,得出黄原酸根离子的双键硫原子最活跃,而黄原酸根离子的单键硫原子态密度最活跃,并且正构体疏水基黄药的态密度随其碳链的增长逐渐增强^[17]。

但目前基于密度泛函理论的黄药类捕收剂相关研究并不全面,如只考虑了疏水基结构与碳链长度的影响,忽视了疏水基结构中可能会存在的氢键作用;

收稿日期: 2024-12-26

基金项目: 广西科技重大专项(桂科AA23073018);广西自然科学基金(2025GXNSFAA069648)

作者简介: 刘岱昕(1998—),男,山西长治人,硕士研究生,主要从事矿物浮选研究工作, E-mail: 1102114353@qq.com。

通信作者: 李玉琼(1982—),女,广西桂林人,博士,教授,博士生导师,主要从事矿物浮选研究工作, E-mail: yql@gxu.edu.cn。

只建立了黄药的结构模型, 并没有建立相关的作用模型进行整体分析。本研究基于密度泛函理论, 系统研究了黄药疏水基的碳链长度、正异结构及内部可能存在的氢键作用对黄原酸根离子结构和性质的影响, 包括前线轨道能量与系数、Mulliken 电荷值、Fukui 函数(S 原子亲电亲核性)与铁离子的结合能, 以建立黄药类捕收剂的结构和性能的关系, 研究结果对捕收剂的设计和开发具有重要意义。

1 计算方法

采用 Materials Studio (MS) 软件中的 DMol³ 模块, 在密度泛函理论^[18]的框架下, 分别对具有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基和异戊基的黄原酸根离子结构进行几何优化。为了确定几何构型优化中基组和泛函的选择, 以乙基黄原酸根离子模型为例(见图 1), 分别选取三种不同基组 DNP3.5、DND3.5 和 DNP+, 以及 LDA-VWN、LDA-PWC、GGA-PW91、GGA-PBE、GGA-BLYP、GGA-RPBE 和 B3LYP 等不同交换泛函, 对所建模型的碳氧键 C-O、碳硫单键 C-S(S1) 和碳硫双键 C=S(S2) 的键长以及 $\angle S1-C-S2$ 大小进行了计算比较, 在几何优化的收敛精度标准中, 能量改变的收敛阈值为 2.7×10^{-4} eV/atom, 原子间作用力的收敛阈值为 0.54 eV/nm, 原子位移的收敛阈值为 0.005 nm; 自洽迭代收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom; 密度混合电荷为 0.2 e, DIIS 大小为 6。表 1 为乙基黄原酸根离子在不同基组和泛函下的计算结果, 包括碳氧键 C-O、碳硫单键 C-S(S1) 和碳硫双键 C=S(S2) 的键长以及 $\angle S1-C-S2$ 大小。

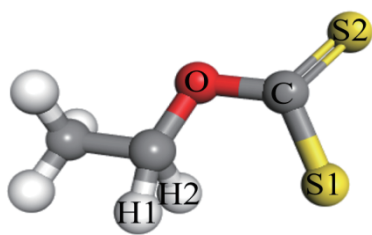


图 1 乙基黄原酸根离子结构
Fig. 1 Ionic structure of ethyl xanthate

将表 1 中各个计算结果与实验值^[19]对比, 得到 GGA-BLYP 泛函和 DNP3.5 基组下的值与实验值最接近, 证明参数设置是可靠的, 后续计算均采用该泛函和基组。

2 结果与讨论

2.1 黄药极性官能团结构

表 2 列出了 8 种黄原酸根离子的结构, 正构体疏

表 1 乙黄药官能团(-OCSS-)在不同泛函和基组下几何结构优化后的结构参数

Table 1 Structures of ethyl xanthate in different functionals and basis sets after the geometric optimization

基组	泛函	键长/Å (1 Å=0.1 nm)			键角 ($\angle S1-C-S2$)/(°)
		R(C-O)	R(C-S1)	R(C=S2)	
DNP3.5	LDA VWN	1.380	1.672	1.687	126.7
	LDA PWC	1.382	1.673	1.687	126.7
	GGA PW91	1.385	1.725	1.705	125.2
	GGA PBE	1.380	1.726	1.703	126.4
	GGA BLYP	1.377	1.727	1.722	126.8
	GGA RPBE	1.383	1.725	1.713	125.7
DND3.5	B3LYP	1.386	1.724	1.710	127.3
	LDA VWN	1.378	1.671	1.686	126.6
	LDA PWC	1.378	1.669	1.686	126.6
	GGA PW91	1.381	1.667	1.703	126.6
	GGA PBE	1.383	1.723	1.702	126.2
	GGA BLYP	1.377	1.725	1.721	127.2
DNP+	GGA RPBE	1.385	1.724	1.713	125.5
	B3LYP	1.322	1.727	1.710	127.3
	LDA VWN	1.321	1.666	1.680	125.9
	LDA PWC	1.321	1.668	1.681	125.9
	GGA PW91	1.377	1.668	1.697	125.9
	GGA PBE	1.377	1.670	1.704	125.9
实验值	GGA BLYP	1.378	1.724	1.714	126.2
	GGA RPBE	1.381	1.725	1.705	125.1
实验值		1.350	1.700	1.670	124.0

水基分别从甲基到戊基, 异构体疏水基为异丙基、异丁基和异戊基。

为了探究黄原酸根离子中不同官能团对其结构的影响, 对 8 种捕收剂离子结构进行了几何优化, 优化后的键长和键角如表 3 所示。同种捕收剂离子中的 C-S1 键与 C=S2 键长相近, 这是由于 C 与两个 S 原子之间形成了共轭键, 使得两个 S 原子具有相似的性质, 即可以不用区分单双键, 但为了表述方便, 后面涉及到的相关内容还是以 C-S1 和 C=S2 表示。但也有例外, 如正丁基和异丁基黄药的 C=O 键较为接近, 但 C-S1 和 C=S2 键长差别稍大。

异丙基黄原酸根离子中 S1-C-S2 的键角最小 (125.4°), 而甲基黄原酸根离子的键角最大 (127.0°), 乙基黄原酸根离子和丁基黄原酸根离子的 C-S 键长明显大于其他离子 (1.727 Å)。乙基黄药的 C-O 键长最短, 为 1.377 Å; 异丙基黄药的 C-O 键最长, 为 1.402 Å; 其他黄药的 C-O 键长在 $1.390 \sim 1.395$ Å 之间, 并且正构体和异构体取代黄药的 C-O 键长相近。预测乙基黄药的 C-O 键最强, C-S 键最弱, 两个 S 之间的排斥作用较大, S 原子上的电荷最多; 异丙基黄药的

表 2 黄原酸根离子结构

Table 2 Ionic structure of xanthate collectors

结构式	名称	疏水基
$\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$	甲基黄药	$-\text{CH}_3$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$	乙基黄药	$-\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$	丙基黄药	$-\text{C}_3\text{H}_7$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CHOC}(=\text{S})\text{S}^- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙基黄药	$-\text{C}_3\text{H}_7$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$	丁基黄药	$-\text{C}_4\text{H}_9$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}^- \end{array}$	异丁基黄药	$-\text{C}_4\text{H}_9$
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$	戊基黄药	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}^- \end{array}$	异戊基黄药	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$

表 3 捕收剂离子官能团的键长和键角

Table 3 Bond length and bond angle of functional group of the collectors

疏水基	名称	键长/Å			键角 ($\angle \text{S1-C-S2}$)/(°)
		$R(\text{C-O})$	$R(\text{C-S1})$	$R(\text{C-S2})$	
$-\text{CH}_3$	甲基黄药	1.394	1.717	1.713	127.0
$-\text{C}_2\text{H}_5$	乙基黄药	1.377	1.727	1.722	126.8
$-\text{C}_3\text{H}_7$	丙基黄药	1.393	1.719	1.716	126.1
	异丙基黄药	1.402	1.718	1.710	125.4
$-\text{C}_4\text{H}_9$	丁基黄药	1.395	1.727	1.710	125.8
	异丁基黄药	1.395	1.723	1.712	126.1
$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	戊基黄药	1.390	1.720	1.718	126.5
	异戊基黄药	1.394	1.718	1.715	126.4

C-S1 键最强, 但它的 C-O 键远远弱于其他黄药, 两个 S 原子之间排斥作用最小, 预测 S 原子上的电荷最少。正戊基和异戊基黄药的 C-O 和 C、S 单双键长相近, $\angle \text{S1-C-S2}$ 键角也接近。

以上结果表明, 对于正构体取代, 除了乙基取代的-OCSS 官能团结构与其他烃基取代有明显差别外, 碳链的增长对官能团结构影响不明显; 对于正构体和异构体取代, 碳链为 C₃ 和 C₄ 时的结构差别明显大于 C₅, C₅ 时正构体和异构体中的 C-S 与 C=S 键长以及 $\angle \text{S1-C-S2}$ 差别已经非常小, 这说明碳链增长后碳链异构对-OCSS 官能团结构的影响越来越小。

为了考察产生 C-S 键长和 $\angle \text{S1-C-S2}$ 差异的原因, 我们研究了黄原酸根离子中的 S 原子与碳链上的 H 之间的作用, 计算了 8 种黄原酸根离子中的 S1 原子与 2 个 H 原子之间的距离, 如表 4 所示。其中, H1 原子距离 S1 原子较近, H2 原子距离 S1 原子较远(见图 1)。

表 4 黄原酸根离子中的 S1 原子与碳链上 H 原子之间的距离

Table 4 The distance between the S atom and the hydrogen in the carbon chain of different xanthate ions

疏水基	名称	距离/Å	
		$D(\text{S1-H1})$	$D(\text{S1-H2})$
$-\text{CH}_3$	甲基黄药	2.541	3.504
$-\text{C}_2\text{H}_5$	乙基黄药	2.927	3.061
$-\text{C}_3\text{H}_7$	丙基黄药	2.896	3.375
	异丙基黄药	3.345	—
$-\text{C}_4\text{H}_9$	丁基黄药	2.880	3.301
	异丁基黄药	2.848	3.351
$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	戊基黄药	2.827	3.253
	异戊基黄药	2.789	3.246

从表 4 可以看出, S1-H1 距离在 3.0 Å 以下(除异丙基黄药), 特别是甲基中 S1-H1 距离低至 2.541 Å, 说明它们之间是有一定的弱相互作用的, 而 S1-H2 之间的距离大于 3.0 Å, 明显弱于 S1-H1 间作用。

对于正构体取代的黄原酸根离子, 当疏水基上的 C 原子数大于 2 时, S1-H1 原子之间的距离随着碳链增长而逐渐减小, 表明 S1-H1 原子之间的氢键作用逐渐增强。对于异构体取代的黄原酸根离子, 异丙基黄原酸根离子中与 O 原子相连的 C 原子上只存在一个 H 原子, 这个 H 原子和 S1 原子之间的距离为 3.345 Å, 超过了氢键形成的距离(1~3 Å)。异丁基和异戊基取代黄原酸根离子的 S1-H1 距离小于正丁基和异丁基取代的黄原酸根离子, 表明异构体取代的黄原酸根离子中 S1-H1 原子之间存在的氢键作用强于正构体取代的黄原酸根离子中 S1-H1 间的氢键作用。

结合之前的官能团结构分析可以看出, 甲基黄原酸根离子的 S1-H1 距离最小(2.541 Å), 较强的 S-H 氢键作用造成了甲基黄原酸根离子中 S1-C-S2 的键角最大(127°); 而乙基黄原酸根离子的 S1-H1 距离最大(2.927 Å), 较弱的 S-H 作用使得异丙基黄原酸根离子中 S1-C-S2 的键角最小(125.4°)。从上述分析可以看出, S 原子和 H 原子之间存在氢键, 这对黄原酸根离子的官能团结构有一定的影响。

2.2 黄药前线分子轨道

前线分子轨道理论是由日本化学家福井谦一提出的, 其核心是许多分子的化学性质和相关反应的选择性主要由这些分子中的两种轨道——最高占据分

子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的性质决定的, HOMO 的轨道能量最高, 最容易给出电子, LUMO 的轨道能量最低, 最容易得到电子^[20]。

捕收剂分子的 HOMO 或 LUMO 轨道能量和矿物表面的 LUMO 或 HOMO 轨道能量越接近(捕收剂分子的 HOMO 轨道能量和矿物表面的 LUMO 轨道能量或捕收剂分子的 LUMO 轨道能量与矿物表面的 HOMO 轨道能量越接近), 它们之间的作用就越强^[21], 因此, 根据计算出的 HOMO 和 LUMO 轨道能量可以预测捕收剂的捕收能力。本文以最常见的硫化矿黄铁矿作为研究对象, 计算了药剂和黄铁矿的前线轨道能量。表 5 列出了不同黄药分子和黄铁矿 (FeS₂) 的 HOMO 和 LUMO 轨道能量, 并计算了 ΔE 值。其中 ΔE_1 为捕收剂的 HOMO 轨道能量与 FeS₂ 的 LUMO 轨道能量差的绝对值, ΔE_2 为捕收剂的 LUMO 轨道能量与 FeS₂ 的 HOMO 轨道能量之差的绝对值。根据前线分子轨道理论, 差值越小, 预测分子间作用越强。

由表可知, 8 种捕收剂离子的 ΔE_1 值都很低 (<0.18 eV), 而 ΔE_2 值远大于 ΔE_1 值, 说明捕收剂的 HOMO 轨道与黄铁矿的 LUMO 轨道相互作用很强, 远强于捕收剂的 LUMO 轨道与黄铁矿的 HOMO 轨道相互作用。

对于正构体取代, 甲基黄药的 HOMO 轨道能量最低, 乙基、丙基和丁基黄药的 HOMO 轨道能量相近且较高, 戊基黄药的 HOMO 能量又略有降低。这造成了甲基黄药的 ΔE_1 值最大, 乙基、丙基和丁基黄药的 ΔE_1 值较低且相近, 戊基黄药的 ΔE_1 值仅低于甲基黄药。对于异构体取代, 随着碳链增长, 正构体和异构体取代黄药的 HOMO 轨道能量之间以及 LUMO 轨道能量之间的差值越来越小, 使得 ΔE_1 值的差距越来越小。

正构体取代黄药的 ΔE_2 值随着碳链增加没有明显的变化规律, 其中甲基黄药的 ΔE_2 值最小, 乙基黄药的 ΔE_2 值最大; 对于异构体取代黄药, 与正构体的变化相似, 值得注意的是, 随着碳链增长, 正构体和异构体

取代黄药的 HOMO 轨道能量之间以及 LUMO 轨道能量之间的差值越来越小, 使得 ΔE_2 值的差距越来越小。

从以上可以看出, 除甲基黄药的 ΔE_1 值最大外, 随着碳链增加, ΔE_1 值和 ΔE_2 值有略微增加和减小, 虽然变化的值并不明显, 但前线轨道能量结果表现出了碳链变化对药剂与黄铁矿作用强度的影响。从结构上看, 除异丁基黄药外, 异构体黄药的 ΔE_1 值和 ΔE_2 值都比正构体的值低, 说明异构体黄药与黄铁矿的作用更强。值得注意的是, 异丙基的 ΔE_1 值和 ΔE_2 值明显低于其他碳链, 预测异丙基黄药与黄铁矿的作用可能更强。

图 2 显示了黄原酸根离子的 HOMO 和 LUMO。从图可以看出, 8 种捕收剂的 HOMO 和 LUMO 轨道形状都很相似, 主要集中在 S 原子上, 少部分分布在 O 原子上, 即前线轨道贡献主要是由两个 S 原子提供。

进一步计算了各原子对前线轨道的贡献。根据分子轨道的线性组合原理, 分子轨道可以由原子轨道线性组合而成, 其关系如式 (1) 所示^[22]:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \cdots + c_n\varphi_n \tag{1}$$

其中, Ψ 是分子轨道, φ 是原子轨道, c 是原子轨道系数, 原子轨道系数的绝对值越大, 表明它对分子轨道的贡献越大。对 8 种捕收剂的原子轨道系数进行了计算, 如表 6 所示。

由表 6 可知, 对于 HOMO 轨道, S 3p 轨道系数最大, 并且远远大于 O 2p 轨道和 C 2p 轨道, 这说明 S 3p 轨道对 HOMO 的贡献远远大于 O 2p 和 C 2p, 特别是 C 2p 轨道系数小于 0.05, 几乎可以忽略其对 HOMO 的贡献。因为在药剂与矿物作用过程中, S1 和 S2 原子都会参与吸附过程, 所以应该观察两个 S 原子对轨道的总贡献。从表可以看出, 从甲基到戊基取代, 以及正构体和异构体取代, 两个 S 原子的总贡献并没有明显变化, 这也说明疏水基结构和碳链长度对 S 原子的 HOMO 轨道总贡献影响不大。

表 5 捕收剂与黄铁矿前线轨道能量
Table 5 Collector with pyrite frontier orbital energy

疏水基	名称	前线轨道能量/eV		$\Delta E_1= E_{\text{HOMO-X}}-E_{\text{LUMO-pyrite}} $	$\Delta E_2= E_{\text{HOMO-pyrite}}-E_{\text{LUMO-X}} $
		HOMO	LUMO		
-CH ₃	甲基黄药	-3.991	-1.398	0.171	3.815
-C ₂ H ₅	乙基黄药	-3.953	-1.191	0.134	4.022
-C ₃ H ₇	丙基黄药	-3.955	-1.338	0.136	3.875
	异丙基黄药	-3.853	-1.595	0.034	3.618
-C ₄ H ₉	丁基黄药	-3.957	-1.293	0.138	3.920
	异丁基黄药	-3.962	-1.367	0.143	3.846
-C ₅ H ₁₁	戊基黄药	-3.974	-1.319	0.155	3.894
	异戊基黄药	-3.968	-1.386	0.149	3.827
	黄铁矿	-5.213	-3.819		

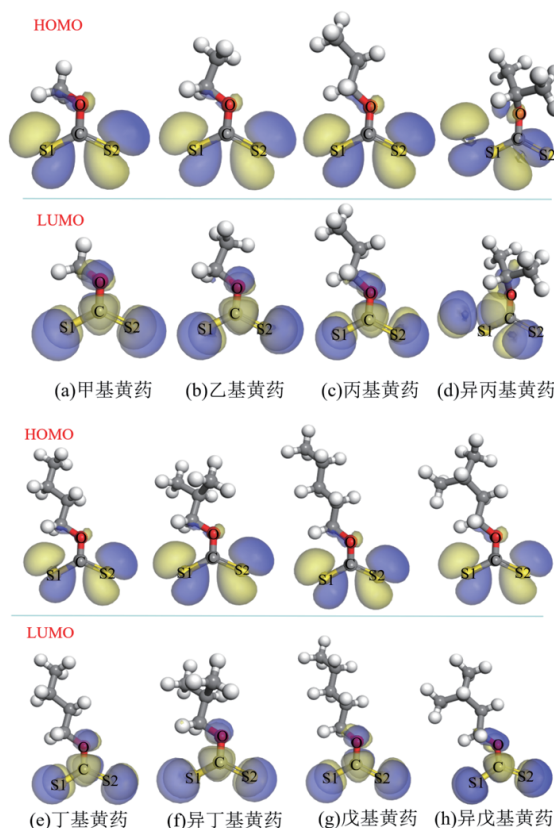


图 2 捕收剂前线分子轨道构型
Fig. 2 Frontier orbital configuration of collectors

表 6 官能团中原子前线轨道系数
Table 6 Frontier orbital coefficients of atoms in functional groups

疏水基	名称	HOMO				LUMO			
		S1 3p	S2 3p	C 2p	O 2p	S1 3p	S2 3p	C 2p	O 2p
-CH ₃	甲基黄药	0.573	0.632	0.023	0.133	0.558	0.559	0.854	0.324
-C ₂ H ₅	乙基黄药	0.524	0.708	0.025	0.102	0.550	0.523	0.863	0.405
-C ₃ H ₇	丙基黄药	0.509	0.683	0.025	0.129	0.556	0.538	0.854	0.341
	异丙基黄药	0.677	0.533	0.019	0.253	0.520	0.521	0.752	0.209
-C ₄ H ₉	丁基黄药	0.630	0.563	0.021	0.084	0.497	0.537	0.817	0.392
	异丁基黄药	0.556	0.641	0.020	0.082	0.440	0.419	0.684	0.327
-C ₅ H ₁₁	戊基黄药	0.535	0.656	0.034	0.121	0.547	0.541	0.853	0.358
	异戊基黄药	0.508	0.668	0.038	0.132	0.545	0.554	0.839	0.324

此外, 8 种捕收剂中正丁基和异丁基黄药的 O 原子对 HOMO 贡献最小, 与图 2 的结果一致。

对于 LUMO 轨道, 图 2 中 8 种捕收剂 C 原子周围均有明显电子云分布, 前线轨道系数表明贡献最大的是 C 2p 轨道, 贡献最小的是 O 2p 轨道, S 3p 轨道的贡献居于中间。正丙基和正丁基中 S 3p 的贡献大于异丙基和异丁基, 而正戊基和异戊基中的 S 3p 贡献差别不大, 这说明随着碳链的增长, 疏水基的正异结构对 LUMO 轨道的影响差距变小。

2.3 黄药极性官能团中 S 原子电荷及亲电亲核性

捕收剂官能团中的 S 原子为反应活性原子, 通过

与矿物表面的金属离子作用从而吸附在矿物表面上, 因此本节主要研究了 S 原子的电荷及亲电亲核性质, 根据 R.S.Mulliken 提出的电负性计算公式, 其关系如式 (2) 所示^[23]:

$$X = 1/2(I + E) \quad (2)$$

其中, X 为绝对电负性, I 为电离能, E 为电子亲和能。表 7 为 8 种捕收剂的 Mulliken 电荷值, 可以看出, S1 原子电荷值和 S2 原子电荷值接近。随着碳链长度增加, S 原子的电荷变化没有规律, 其中异丙基取代 S 原子负电荷值最小。此外, 正构体和异构体疏水基之间的差异随着碳链的增长也越来越小。

表 7 S 原子的 Mulliken 电荷值
Table 7 Mulliken charge value of the S atom

疏水基	名称	S1/e	S2/e
-CH ₃	甲基黄药	-0.663	-0.674
-C ₂ H ₅	乙基黄药	-0.681	-0.701
-C ₃ H ₇	丙基黄药	-0.671	-0.683
	异丙基黄药	-0.663	-0.649
-C ₄ H ₉	丁基黄药	-0.691	-0.667
	异丁基黄药	-0.667	-0.683
-C ₅ H ₁₁	戊基黄药	-0.673	-0.686
	异戊基黄药	-0.668	-0.678

Fukui 函数根据电子的得失情况来判断电荷密度的敏感性, 从而获得分子或者原子的亲核性和亲电性^[24]。DMol³ 提供了三个指数——亲核攻击指数 f^+ 、亲电攻击指数 f^- 以及 f^2 ^[25-27], 其理论计算公式如式 (3)、(4) 和 (5) 所示:

$$f^+(r) = \frac{1}{\Delta n} [\rho_{n+\Delta}(r) - \rho_n(r)] \quad (3)$$

$$f^-(r) = \frac{1}{\Delta n} [\rho_n(r) - \rho_{n-\Delta}(r)] \quad (4)$$

$$f^2(r) = f^+(r) - f^-(r) \quad (5)$$

式中, n 是电子数, Δn 是得失电子数, ρ 是电荷密度。从上述计算公式可知, f^+ 反映了一个分子或原子得到电子后电荷密度的变化程度, 程度越大表明该分子或原子亲电性越强; f^- 越大, 表明该分子或原子亲核性越强。 $f^2(r) > 0$ 表明该分子或原子是亲电的, $f^2(r) < 0$ 则表明该分子或原子是亲核的。

计算了 8 种捕收剂离子的 Fukui 指数, 结果见表 8。在正构体中, 甲基、乙基、丙基和戊基的 S1 原子的 f^- 值都较为接近 (0.420), S2 原子的 f^- 值也都较为接近 (0.470), 且 S2 原子 f^- 值更大, 说明 S2 原子的亲核性强于 S1 原子。而丁基黄药的 S1 原子 f^- 值最大 (0.483), S2 原子值最小 (0.409), 说明丁基的 S1 原

表 8 S 原子的亲电亲核指数
Table 8 Electrophilic and nucleophilic index of S atom

疏水基	名称	亲电攻击指数 f^-		亲核攻击指数 f^+		$f^2(r)$	
		S1	S2	S1	S2	S1	S2
-CH ₃	甲基黄药	0.420	0.469	0.359	0.371	-0.061	-0.098
-C ₂ H ₅	乙基黄药	0.418	0.477	0.358	0.362	-0.060	-0.115
-C ₃ H ₇	丙基黄药	0.418	0.474	0.359	0.367	-0.059	-0.107
	异丙基黄药	0.435	0.447	0.375	0.374	-0.060	-0.073
-C ₄ H ₉	丁基黄药	0.483	0.409	0.363	0.360	-0.120	-0.049
	异丁基黄药	0.412	0.479	0.361	0.368	-0.051	-0.111
-C ₅ H ₁₁	戊基黄药	0.422	0.468	0.358	0.366	-0.064	-0.102
	异戊基黄药	0.421	0.468	0.358	0.370	-0.063	-0.098

子亲核性强于 S2, 且在正构体中亲核性也最强。在异构体中, 异丙基的 S1 原子的 f^- 值大于正丙基, 而 S2 原子的 f^- 值小于正丙基; 异丁基的情况与异丙基正好相反, 而戊基和异戊基的两个 S 原子 f^- 值差别不大。以上结果表明, 两个 S 原子之间的亲核性是有差异的, 但随着碳链的增长, 正构体和异构体取代黄药中 S 原子的亲核性差异变小。对于 S 原子的亲核攻击指数 f^+ (即亲电性), 碳链长度的影响不明显, 并且 S1 和 S2 的亲电性差异也很小。

8 种捕收剂离子的两个 S 原子的 f^2 值均小于 0, 说明 S 原子是亲核的, 碳链增长对 S 原子的亲核性影响较小。S1 原子的亲核性弱于 S2 原子, 但是正丁基相反; 正戊基 S1 和 S2 原子的亲核性与异戊基相近, 说明随着碳链增长, 疏水基的正异结构对 S 原子亲核性差异的影响变小。

2.4 黄药与 Fe²⁺ 的相互作用

由于黄药和黄铁矿之间的相互作用是黄原酸根离子中的 S 原子与黄铁矿表面的铁离子之间的结合, 因此本节将黄铁矿和黄药之间的相互作用模型简化为黄铁矿中的铁离子与黄原酸根离子中 S 原子的相互作用模型, 研究了疏水基变化对黄原酸根离子与 Fe²⁺ 结合强度的影响, 结合后的模型如图 3 所示, 该模型优化方法、泛函与基组的选择同上文一致。表 9 列出了 S 原子与 Fe²⁺ 之间的作用距离以及药剂离子与 Fe²⁺ 的结合能。从作用距离来看, 8 种药剂的 S 原子与 Fe²⁺ 之间的距离都在 2.20~2.32 Å 之间, 具体的作用强度可以从结合能看出来。

甲基黄药与 Fe²⁺ 的结合能绝对值最小, 说明甲基黄药与 Fe²⁺ 的作用最弱; C 原子数大于 2 后, 结合能绝对值增加并且非常接近, 说明碳链增长增强了黄药与 Fe²⁺ 之间的作用。正构体和异构体疏水基之间的差异较为明显, 特别是 C 原子较少的时候差异最明显, 随着 C 原子增加, 这种差距变小, 如戊基和异戊基取代的结合能绝对值几乎相同。值得注意的是, 异丙基和

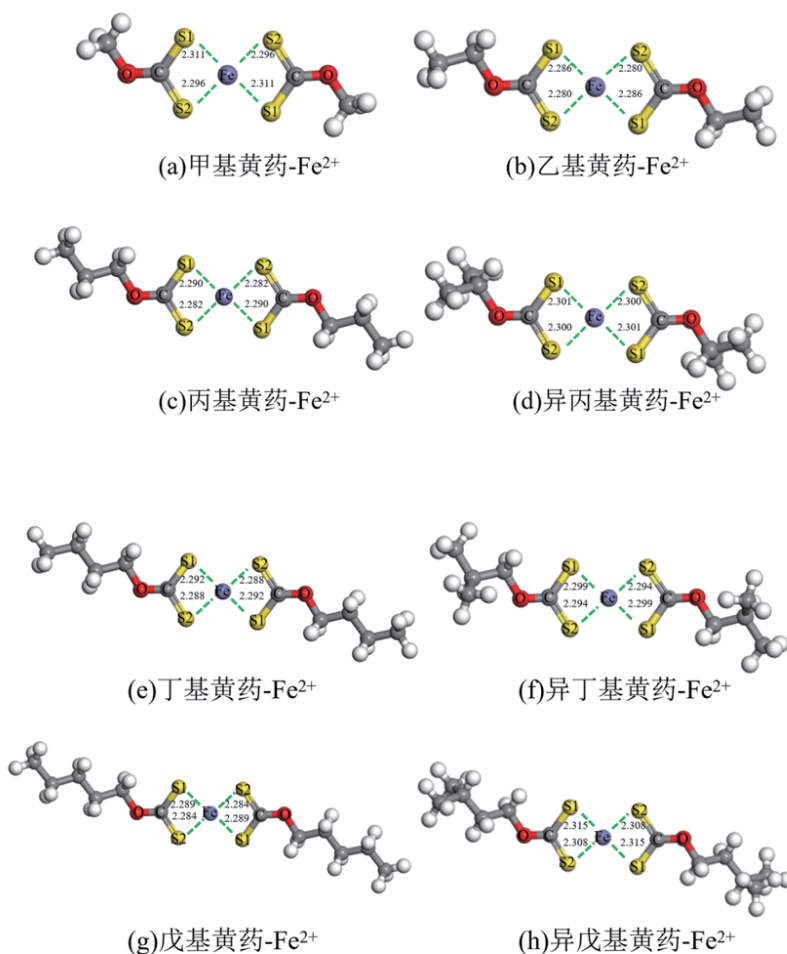


图 3 药剂离子与铁离子作用模型

Fig. 3 Model of the interaction between agent ions and iron ions

表 9 药剂与 2 价铁离子作用结果

Table 9 Result of the interaction of the reagent with iron ions

疏水基	名称	键长/Å		结合能/(kJ·mol ⁻¹)
		Fe-S1	Fe-S2	
-CH ₃	甲基黄药	2.311	2.296	-306.088
-C ₂ H ₅	乙基黄药	2.286	2.280	-309.522
-C ₃ H ₇	丙基黄药	2.290	2.282	-311.101
	异丙基黄药	2.301	2.300	-311.944
-C ₄ H ₉	丁基黄药	2.292	2.288	-311.216
	异丁基黄药	2.299	2.294	-312.000
-C ₅ H ₁₁	戊基黄药	2.289	2.284	-311.502
	异戊基黄药	2.315	2.308	-311.303

异丁基黄药与 Fe²⁺之间的结合能绝对值明显大于其他疏水基,说明他们与 Fe²⁺的作用最强。

3 结论

基于密度泛函理论,进行不同碳链结构的黄药捕收剂的量子化学计算,研究了不同疏水基黄原酸根离

子的官能团结构、前线轨道能量、S 原子前线轨道系数、Mulliken 电荷值、亲电亲核性以及与 Fe²⁺的结合能,主要得到以下结论:

(1)黄药极性官能团中碳链长度对黄原酸根离子官能团结构的影响并不显著,但疏水基中的 S 原子和 H 原子之间存在弱氢键作用,且对黄原酸根离子官能

团结构的影响随着碳链的增长而增强;异构体疏水基黄原酸根离子的HOMO轨道与黄铁矿LUMO轨道的能量差都低于正构体取代,说明异构体能增强黄原酸根离子的捕收能力,这与黄原酸根离子和 Fe^{2+} 的结合能计算结果一致。

(2)黄原酸根离子中两个S原子的 f^2 值均小于0,这反映出S原子是亲核的,容易与带正电的原子核结合,但碳链长度和异构的影响较小;两个S原子电荷值相近,不同黄原酸根离子和 Fe^{2+} 的结合能也相近,但其中一个S原子的亲核性明显更强,因而在矿物表面吸附时将具有不同的作用能力。

(3)建立了不同疏水基黄原酸根离子与黄铁矿中 Fe^{2+} 的作用模型,结果表明碳链增长的确可以增强黄原酸根离子与 Fe^{2+} 之间的结合能,同时具有异构体疏水基的黄原酸根离子与 Fe^{2+} 的结合能要强于具有正构体疏水基的黄原酸根离子与 Fe^{2+} 的结合能,其中异丙基和异丁基黄原酸根离子与 Fe^{2+} 的结合能较强。

结论可为后续黄药类选矿药剂的开发设计提供参考。

参考文献:

- [1] 汤亦婧,罗思岗,陆红羽.辽宁某金矿选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2022(4):105-110.
TANG Y J, LUO S G, LU H Y. Experimental research on mineral processing for a gold ore in Liaoning province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(4): 105-110.
- [2] ZHONG C H, FENG B, CHEN Y G, et al. Flotation separation of molybdenite and talc using tragacanth gum as depressant and potassium butyl xanthate as collector[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(12): 3879-3890.
- [3] 朱永道.黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展[J].世界有色金属,2020(18):59-60.
ZHU Y Y. Research progress of chalcopryrite flotation technology and collectors[J]. World Nonferrous Metals, 2020(18): 59-60.
- [4] 姜毛,张覃,李龙江.黄药类捕收剂与载金黄铁矿的作用机理研究[J].矿冶工程,2015,35(3):44-47.
JIANG M, ZHANG Q, LI L J. Interaction mechanism between xanthate collectors and gold-bearing pyrite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(3): 44-47.
- [5] R 普雷西斯,崔洪山,李长根.黄铁矿浮选中硫代碳酸盐捕收剂的基础理论和应用[J].国外金属矿选矿,2004(8):14-18.
R. PRESIS, CUI H S, LI C G. Basic theory and application of thiocarbonate collectors in pyrite flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2004(8): 14-18.
- [6] 冯真真,陶强,车礼东.黄原酸盐的应急处理[J].安全,2011,32(3):51-54.
FENG Z Z, TAO Q, CHE L D. Emergency treatment of xanthate[J]. Safety & Security, 2011, 32(3): 51-54.
- [7] 韩德红.异丙基黄原酸钠的生产工艺[J].河北化工,2011,34(2):44-45.
HAN D H. Production process of sodium isopropyl xanthate[J]. Coal and Chemical Industry, 2011, 34(2): 44-45.
- [8] 张华谦.异丙基黄药性能简介[J].有色金属(选矿部分),1983(4):56-57.
ZHANG H Q. Introduction to the properties of isopropyl xanthate[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1983(4): 56-57.
- [9] 朱一民.2023年浮选药剂研究进展[J].有色金属(选矿部分),2024(3):1-22.
ZHU Y M. Progress of flotation reagents in 2023[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(3): 1-22.
- [10] 李双棵,顾幅华,邱冠周,等.N-丙基-N'-乙氧羰基硫脲对黄铜矿和黄铁矿的浮选及其电化学行为(英文)[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(6): 1241-1247.
LI S K, GU G H, QIU G Z, et al. Flotation and electrochemical behaviors of chalcopryrite and pyrite in the presence of N-propyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(6): 1241-1247.
- [11] 肖文革,范志鸿,李红艳,等.异戊基黄原酸钾合成品及粒状干制品配方的生产工艺研究[J].有色矿冶,2018,34(3):28-30.
XIAO W G, FAN Z H, LI H Y, et al. Study of the formula for production technology of potassium isoamyl xanthate synthesis and drying pellet product[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2018, 34(3): 28-30.
- [12] CASES J. M., 郑昕.细磨方铅矿和戊基钾黄药的反应与浮选的关系:pH、磨矿及捕收剂浓度的影响[J].国外金属矿选矿,1992(9):15-20.
CASES J. M., ZHENG X. The relationship between the reaction and flotation of finely ground galena and amyl potassium xanthate: The effects of pH, grinding and collector concentration[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1992(9): 15-20.
- [13] 阎赞,王想,王闻单,等.商洛某金矿石浮选正交试验研究[J].当代化工,2022,51(10):2274-2277.
YAN Z, WANG X, WANG W D, et al. Orthogonal experimental study on flotation of a certain gold ore in Shangluo[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(10): 2274-2277.
- [14] YEKELER M, YEKELER H. A density functional study on the efficiencies of 2-mercaptobenzoxazole and its derivatives as chelating agents in flotation processes[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2006, 286(1/2/3): 121-125.
- [15] 曹飞,孙传尧,王化军,等.烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J].北京科技大学学报,2014,36(12):1589-1594.
CAO F, SUN C Y, WANG H J, et al. Effect of alkyl structure on the flotation performance of xanthate collectors[J]. Chinese Journal of Engineering, 2014, 36(12): 1589-1594.
- [16] 刘凤霞.氧化铅浮选黄药分子结构与性能研究[D].南宁:广西大学,2007.
LIU F X. Study on the molecular structure and properties of xanthate from lead oxide flotation[D]. Nanning: Guangxi University, 2007.
- [17] 卢绿荣,陈建华,李玉琼.硫化矿浮选捕收剂分子结构与性能的电子态密度研究[J].中国有色金属学报,2018,28(7):1482-1490.
LU L R, CHEN J H, LI Y Q. Electronic states density study of molecular structures and activity of sulfide floatation collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7): 1482-1490.
- [18] CHERMETTE H. Chemical reactivity indexes in density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 1999, 20(1). DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:13.0.CO;2-A.
- [19] HUNG A, YAROVSKY I, P. RUSSO S. Density-functional theory studies of xanthate adsorption on the pyrite FeS_2 (110) and (111) surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 118(13): 6022-6029.
- [20] GREENWOOD H H. Molecular orbital theory of reactivity in aromatic

- hydrocarbons[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 20(10): 1653.
- [21] FUKUI K. Theory of orientation and stereoselection[M]. Springer: berlin, Heidelberg, 1975.
- [22] PARR R G, YANG W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity[J]. Journal of The American Chemical Society, 2002, 106(14): 4049–4050.
- [23] R. S. Mulliken. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities[J]. The Journal of Chemical Physics, 1934, 2(11): 782–793.
- [24] R. K. Roy. Stockholders Charge Partitioning Technique. A Reliable Electron Population Analysis Scheme to Predict Intramolecular Reactivity Sequence[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107(48): 10428–10434.
- [25] CHRISTOPHE MORELL, PAUL W, AYERS, ANDRE GRAND, et al. Rationalization of diels-alder reactions through the use of the dual reactivity descriptor $\Delta f(r)$ [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10: 7239–7246.
- [26] CHRISTOPHE MORELL, ANDRE GRAND, ALEJANDRO TORO-LABBE. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor[J]. Chem. Phys. Lett., 2006, 425: 342–346.
- [27] CHRISTOPHE MORELL, ANDRE GRAND, ALEJANDRO TORO-LABBE. New dual descriptor for chemical reactivity[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(1): 205–212.

Effect of Carbon Chain Structure on the Quantum Chemical Properties of Xanthate Collector Molecules

LIU Daixin^{1,2}, CHEN Yuanlin^{1,2}, DING Mingyuan^{1,2}, LI Yuqiong^{1,2}

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

2. Guangxi Higher School Key Laboratory of Minerals Engineering, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract: Xanthates are commonly used as flotation collectors for sulfide ores, and the length and structure of the carbon chain will affect their capture performance. Based on density functional theory (DFT), the bond structure characteristics and frontier orbital energies of polar functional groups $-\text{OCSS}^-$ of normal and isomeric xanthate ions with C_1 to C_5 carbon chain lengths were calculated, the orbital coefficient, Mulliken charge, electrophilicity and nucleophilicity of the S atoms were also calculated. The results show that the length of the carbon chain has no significant effect on the structural characteristics of the functional group bonds of the collector, the H atoms on the carbon chain have weak hydrogen bonding with the polar group S atoms, which increase with the growth of the carbon chain, resulting in subtle differences in the functional group bond structure. The two S atoms in the polar functional groups of xanthate ions have similar charges and are both nucleophilic, but the nucleophilicity of the S atoms varies, resulting in different adsorption abilities on mineral surfaces. Except for butyl and isobutyl xanthate ions, the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) of isomeric xanthate ions and the lowest unoccupied orbital (LUMO) of pyrite is lower than that of the normal xanthate ions. This indicates that isomers are beneficial for enhancing the collection ability of collectors, which is consistent with the calculated binding energy of xanthate ions and Fe^{2+} . Among them, isopropyl and isobutyl xanthate ions have higher binding energies with Fe^{2+} .

Keywords: xanthate ions; density functional theory; frontier orbital; reactivity

引用格式: 刘岱昕, 陈远林, 丁鸣援, 李玉琼. 碳链结构对黄药捕收剂分子量子化学性质的影响[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(2): 84–92.

LIU Daixin, CHEN Yuanlin, DING Mingyuan, LI Yuqiong. Effect of carbon chain structure on the quantum chemical properties of xanthate collector molecules[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(2): 84–92.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn