

苯二氧基二乙酸的酸离解常数及浮选性能的量化研究

胡岳华 张剑锋** 王淀佐

(中南大学矿物工程系 湖南长沙 410083)

摘 要 本文通过采用本生阀密封装置和控制反应体系的 pH 值,较好地实现了苯二酚与一氯乙酸在碱性条件下的成醚反应,制备了三种苯二氧基二乙酸,减少了酚羟基的氧化和一氯乙酸的水解反应,提高了反应的产率和选择性。用自动电位滴定仪测定了三种苯二氧基二乙酸的酸离解常数,利用 MSI 工作站上的 C² 软件,采用其中 Mopac 模块下的 MINDO/3 方法,计算分析了苯二氧基二乙酸分子的羟基上氢原子电荷密度、氢氧键长及氢氧键离解能与其它酸离解常数的关系,讨论了其浮选抑制性能。

关键词 合成 苯二氧基二乙酸 酸离解常数 浮选性能

Study on Acidic Dissociation Constants and Flotation Ability of Biphenoxyl bi(acetic acid)

HU Yuehua, ZHANG Jianfeng, WANG Dianzuo

(Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha China 410083)

Abstract Three kinds of biphenoxyl bi(acetic acid) were prepared by dealing dihydroxybenzene with chloroacetic acid in an alkali solution. Controlling the reaction pH value and developing a new self-sealing method performed a good synthesizing result with high yield and selectivity. The acidic dissociation constants is determined by electric potential titration and the acidic dissociation constants were obtained. The electron density on hydrogen of the hydroxyl group and the bond length between oxygen and hydrogen of the three acids were calculated by Mopac Method of Cerius² software on MSI workstation, and then the relationship between the structure and the acidic dissociation constants is figured out. A certain depression ability of the biphenovgl bi(acetic acid) in alkaline medium is observed by depression test of three biphenoxyl bi(acetic acid) on bauxite flotation.

Key words Synthesis, biphenoxyl bi(acetic acid), Acidic dissociation constants, Flotation ability

苯二氧基二乙酸有三种同分异构体,即 1,2-, 1,3-和 1,4-苯二氧基二乙酸,是一类用途很广的化学试剂和工业原料,可作为稀土元素的分析试剂,可用作絮凝剂或催化剂和合成聚酯、新药物的原料。同时,苯二氧基二乙酸由于分子中含多个羟基、羧基,有可能成为一类性能优良的矿物浮选抑制剂。但迄今为止,苯二氧基二乙酸的合成方面还不尽人意,存在着操作复杂、产率太低的缺点,特别是关于它们的一些物理及化学方面的性能几乎未见文献报道,这在一定程度上阻碍了苯二氧基二乙酸的应用。为此,本文采用了一种简易的合成装置制备了三种苯二氧基二乙酸,提高了合成的产率和选择性,并在此基础上测定了它们的酸离解常数,用量子化

胡岳华 男, 38 岁, 教授, 博士生导师, 主要从事浮选溶液化学及有关矿物加工方面的研究。 **联系人 国家重点基础发展规划项目(G1999064901-1)资助课题。

2000-11-05 收稿, 2001-01-10 修回

学计算方法分析了它们结构与酸离解常数的关系。此外,反浮选脱硅是“国家重点基础研究发展规划项目(973)”中的重点课题,选择性抑制一水硬铝石是反浮选脱硅的关键,本工作通过浮选实验探索了苯二氧基二乙酸用作一水硬铝石抑制剂的可能性。

1 苯二氧基二乙酸的制备

苯二氧基二乙酸通常是用苯二酚(*o*-,*m*-或 *p*-)与一氯乙酸在碱性条件下发生威廉姆逊(Williamson)反应而制得:



化合物 1: 1,3-苯二氧基二乙酸

化合物 2: 1,4-苯二氧基二乙酸

化合物 3: 1,2-苯二氧基二乙酸

但文献报道的合成反应操作复杂,产率也不高。

酚羟基的氧化和一氯乙酸的水解是该醚化反应的主要副反应,故为了减少副反应,应从以下两方面考虑:一是控制反应体系的 pH 值。从理论上来说,反应液的碱性越强,越有利于该醚化反应,但碱性太强,又会加速酚羟基的氧化和一氯乙酸的水解反应。实验发现,当反应液的 pH 控制在 10.5~11 时,反应有较好的产率和选择性。二是采用密封装置,减少原料苯二酚的氧化。为此,本工作使用了一个简便的密封装置——本生阀装置,以减少空气与反应体系的接触,减少反应物的氧化。本生阀的具体做法为:反应容器口用塞子塞紧,塞子中心插一段玻璃管,玻璃管上再套一小段另一端密封着的橡皮管,用刀片在橡皮管上划一条纵向裂缝,这样就构成了一个本生阀密封装置。通过以上两条措施,减少了酚羟基的氧化和一氯乙酸的水解,较好地实现了苯二酚与一氯乙酸在碱性条件下的成醚反应,提高了反应的产率和选择性。具体的合成实验操作如下:

称取 11.0g 苯二氧基二乙酸于三颈烧瓶中,加入 10g 40(wt)%NaOH 溶液,边加边在冰水中冷却,加入一氯醋酸(按反应式计算过量 20%),使之完全溶解。装上搅拌机、回流冷凝管和本生阀密封装置,逐渐升温至 90℃,加热搅拌 30 min,冷却,加 1:1 盐酸到刚果红变蓝(pH 2.0),析出沉淀,用冰水冷却,滤集沉淀,用水重结晶纯化,真空干燥。

苯二氧基二乙酸的有关物理性质、产率及元素分析测定结果见表 1。

表 1 苯二氧基二乙酸的物理性质、产率及元素分析结果

	颜色与状态	熔点/℃	产率/%	元素分析 ⁽¹⁾		
				C	H	O
1	黄色粉末	194~195 ⁽²⁾	87.6	53.01(53.10)	4.50(4.42)	42.49(42.48)
2	灰白色粉末	250(分解) ⁽³⁾	85.5	53.03(53.10)	4.48(4.42)	42.49(42.48)
3	灰白色粉末	191~192	86.4	53.05(53.10)	4.53(4.42)	42.42(42.48)

注: (1) 括号内的数值为理论计算值; (2) 文献值为 195℃; (3) 文献值为 251℃

表 1 的结果表明, 采用该合成条件所得到的化合物产率较高, 与文献^[1-4]相比较, 不仅大大地缩短了反应时间, 而且产率均提高了近 10%, 熔点测定和元素分析结果表明, 合成化合物的纯度较高, C、H、O 含量的实验值与理论计算基本吻合。另外, IR 和 ¹H NMR 的分析结果验证了以上三种苯二氧基二乙酸的结构。综上所述, 该合成方法简单、可靠, 是合成苯二氧基二乙酸的行之有效的办法。

2 苯二氧基二乙酸离解常数的测定

测定酸离解常数的方法有多种, 其中以电位滴定法 (即 pH 法) 最为常用。本工作采用电位滴定法来测定三种苯二氧基二乙酸的离解常数。

2.1 测定步骤

离解常数的测定在 ZDJ-4A 自动电位滴定仪上进行。准确称取 0.1400~0.1500g 的被测样品于滴定杯中, 加入 5.00mL 1mol/L KNO₃ 溶液, 再加入 45.00mL 水, 把滴定杯固定在自动电位滴定仪上, 先充分搅拌使样品完全溶解, 然后用标准 KOH 溶液进行滴定 (标准 KOH 溶液的标定选用邻苯二甲酸氢钾作基准物质, 在自动电位滴定仪上自动完成)。设定每次加入 KOH 溶液的体积 $dV=0.2\text{mL}$, 记录每次加入 KOH 溶液后的碱液的总体积 V_B 及该条件下溶液的 pH 值。

2.2 数据处理方法

运用 Office 97 中的 Excel 电子表格对滴定数据进行处理。苯二氧基二乙酸均为二元酸, 根据已知的实验数据: 酸的初始浓度 C_A , 初始体积 V_A (50mL), 溶液中 H^+ 的活度系数 f_H (25℃, 离子强度 $I=0.1$ 时 $f_H=0.83$), 标准碱浓度 N_B 以及滴定数据 V_{Bk} 、 pH_k , 本文参照文献^[5], 通过建立线性方程组的方法求算多元酸的酸离解常数。

由于在本方法中对实验数据进行了筛选和线性回归, 避免了近似计算, 故计算结果较其它方法精确、可靠。用测定酒石酸的酸离解常数来检验本方法的准确性, 实验测得其 $pK_1=2.86$, $pK_2=4.01$, 而文献^[6]的结果为 $pK_1=2.90$, $pK_2=4.10$, 这说明该方法是准确、可靠的。由实验测得三种苯二氧基二乙酸的酸离解常数见表 2。

表 2 三种苯二氧基二乙酸的酸离解常数测定结果

化合物	K_1	K_2	pK_1	pK_2
1	7.85×10^{-4}	4.38×10^{-4}	3.10	3.36
2	4.78×10^{-4}	1.58×10^{-10}	3.32	9.80
3	3.27×10^{-4}	2.91×10^{-11}	3.49	10.54

表 2 的结果表明, (1) 的酸性要比 (2)、(3) 的酸性稍强, 而 (2) 与 (3) 的酸性相近, 且各自的一级酸离解常数与二级酸离解常数相差较大, 相反地, (1) 的两级酸离解常数之间差不多。

2.3 离解常数的 Mopac 算法分析

为了试图从理论上探讨它们这种酸性强弱变化的原因并找出其酸性与结构之间的变化关系, 从量子化学方面的角度对实验结果进行了讨论。在 MSI 工作站上通过 Cerius2 软件进行量化计算, 先在 Builder 模块中构造模型, 再选择量化中的 Mopac 模块, 运用 MINDO3 / Single Point Energy 方法, 运算的分子模型图见图 1, 有关的计算结果列于表 3。

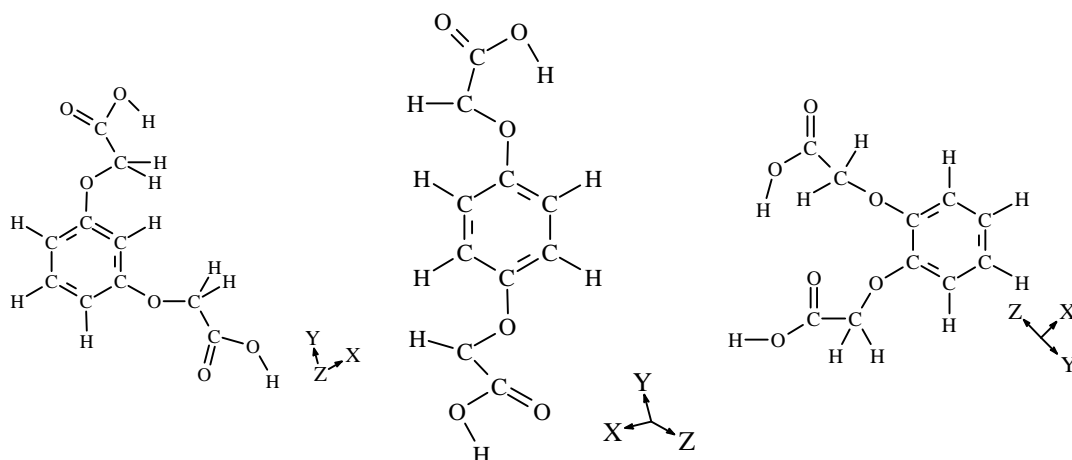


图 1 苯二氧基二乙酸的分子模型图

表 3 三种苯二氧基二乙酸的量化计算结果

化合物	中性分子		负一价离子		一级离解能 / kcal	二级离解能/kcal
	羟基氢电荷	氢氧键长/nm	羟基氢电荷	氢氧键长/nm		
1	0.2731	0.0953	0.2091	0.0951	123.25658	166.95355
2	0.2726	0.0952	0.2083	0.0949	123.83562	177.80300
3	0.2630	0.0948	0.2027	0.0946	124.13126	184.62263

从表 3 中可以看出, 虽然它们羟基上的氢原子电荷密度和氢氧键长分别相差不大, 但对酸性的影响较大, 同时体现着一定的对应关系, 即羟基上的氢原子电荷密度越大、氢氧键长越长, 则酸性越强。这样的量化计算结果与经典的价键理论和实验测得的结果是完全一致的。对于有机羧酸来说, 从羧基上氢氧原子的电荷密度和氢氧键长, 可以大致判断出氢氧键断裂的难易, 如果氢原子上的电荷密度越大、氢氧键越长, 则氢氧键越易被断开, 其酸性越强, 酸离解常数也就越大; 相反, 氢原子上的电荷密度越小、氢氧键越短, 则氢氧键越难被断开, 其酸性越弱, 酸离解常数也就越小。

从表 3 中还可看出, 氢氧键的离解能对分子的酸性也有着较大的影响, 离解能的大小顺序与离解常数的大小顺序是完全对应的。键的离解能是评判化学键牢固程度的重要因素, 对于结构相近的化合物来说, 通过离解能的相对大小可以判断出断裂某个化学键的难易。对于三种苯二氧基二乙酸分子来说, 氢氧键的离解能越大, 则氢越难离解, 酸性也就越弱, 反之, 也就越强。

3 苯二氧基二乙酸对一水硬铝石的抑制性能

由于苯二氧基二乙酸分子中含有两个羧基、两个醚键和苯环, 故它们的亲水能力较强, 在选矿中有可能成为氧化矿的浮选抑制剂。一水硬铝石的选择性抑制是反浮选脱硅的关键, 本文选用一水硬铝石作为浮选抑制的对象, 考察了三种苯二氧基二乙酸对一水硬铝石的抑制情况。

一水硬铝石矿样取自河南小关, 经手选、破碎、粗磨、细磨后, 粒度为 -0.074mm 。浮选实验程序如下: 取 2g 矿样于 50mL 浮选槽中, 加水 40mL , 依次加入苯二氧基二乙酸搅拌 2min ,

捕收剂十二胺搅拌 2min, 加氢氧化钠或盐酸调整 pH, 最后刮泡 5 min。XFG-76 型挂槽式浮选机转速 1650r/min, pH 测定使用 PHSJ-4 型 pH 计。浮选结果见图 2。

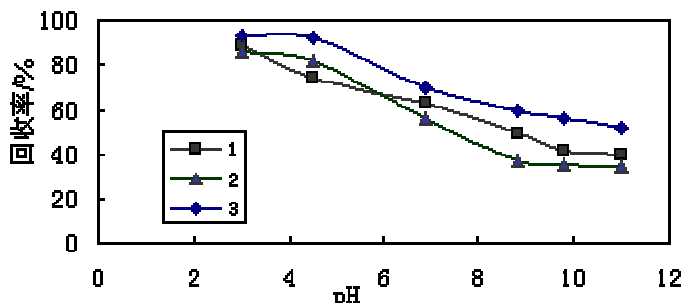


图 2 苯二氧基二乙酸对一水硬铝石的抑制实验结果

苯二氧基二乙酸浓度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 捕收剂十二胺浓度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

从图 4 可以看出, 苯二氧基二乙酸对一水硬铝石均有一定的抑制作用, 在三种苯二氧基二乙酸分子中, 它们的抑制能力有如下的大小顺序: $2 > 1 > 3$, 且随着 pH 值的增加, 它们的抑制能力增加, 一水硬铝石的回收率明显降低, 当 $\text{pH}=11$ 时, 加入试剂 2 作抑制剂, 一水硬铝石的回收率降至 35%。

4 结论

采用苯二酚、一氯乙酸和氢氧化钠为原料, 通过控制反应体系的 pH 值和使用本生阀密封装置, 减少了酚羟基的氧化和一氯乙酸的水解反应, 制备了三种苯二氧基二乙酸, 缩短了反应时间, 简化了操作, 提高了产率。

用电位滴定法测定了三种苯二氧基二乙酸的酸解常数, 其值分别为: 间-苯二氧基二乙酸 $\text{pK}_1 3.10$, $\text{pK}_2 3.36$; 对-苯二氧基二乙酸 $\text{pK}_1 3.32$, $\text{pK}_2 9.80$; 邻-苯二氧基二乙酸 $\text{pK}_1 3.49$, $\text{pK}_2 10.54$ 。

对三种苯二氧基二乙酸分子进行了量化计算, 量化计算结果与经典的价键理论和实验结果是一致的, 羟基上的氢原子电荷、氢氧键长以及氢氧键的离解能与分子酸性的强弱存在着一定的联系。

浮选实验表明, 三种苯二氧基二乙酸对一水硬铝石均具有一定的抑制作用, 其抑制能力的相对大小为: 对位 > 间位 > 邻位, 且随着 pH 值的增大, 它们的抑制能力增强。

参考文献

- [1] Brzyska W, Krol A. Thermochim. Acta, 1994, 237(1): 111-118.
- [2] Mirci L E. Production and purification of phenylenedioxyacetic acid. Romania: RO 100132, 27 Jun, 1990.
- [3] Suguro Y, Matsumoto M. Preparation of 1,3-phenylenedioxydiacetic acid with low discoloration. Japan: Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 173764, 22, Jun, 1992.
- [4] Suguro Y, Matsumoto M. Preparation of 1,3-phenylenedioxydiacetic acid with low discoloration. Japan: Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 173765, 22, Jun, 1992.
- [5] 王孙准, 杨俊英. 分析化学, 1990, 18(3): 275-279.
- [6] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册. 北京: 北京大学出版社, 1981.