

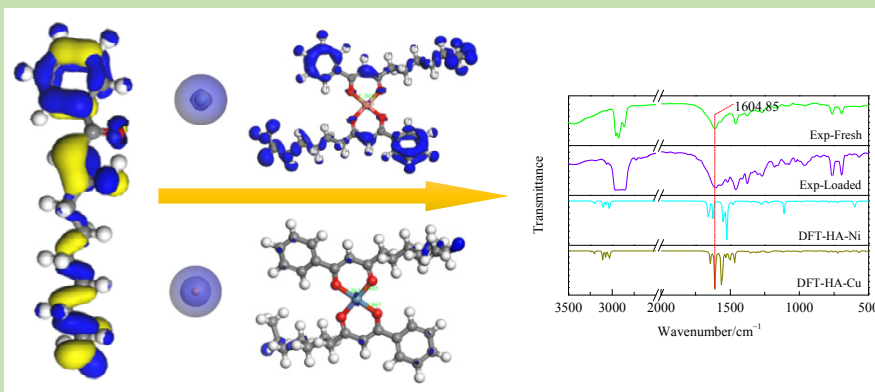


DFT study on the extraction and separation of copper and nickel with Metral54-100

Xingguo LUO, Hui HUANG, Chang WEI, Xingbin LI*, Zhigan DENG, Minting LI

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: In order to discuss the extraction and separation mechanism of copper and nickel by 1-phenyl-1,3-sebacic-diketone (Mextral54-100) from ammonia solution, the binding energy, global activity indices, local activity indices and infrared spectrum (FT-IR) of copper complexes and nickel complexes were calculated by



density functional theory DFT/B3LYP/6-31G+(d, p), based on quantum chemistry. The results showed that the extracting power of copper was beyond nickel with Mextral54-100. Global reactivity indexes pointed out that the order of the activity of the copper complexes was $a > b > c$, the order of the activity of the nickel complexes was $d > e > f$. The molecule frontal orbital analysis of the complexes indicated that the $|\Delta\epsilon|$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$) of **a** was $|\Delta\epsilon|_a = 0.158$, the $|\Delta\epsilon|$ of **d** was $|\Delta\epsilon|_d = 0.138$, thus, the reaction activity of **a** was higher than that of **d**, and the copper complexes were easier than nickel complexes in the stripping process by the theoretical calculation results. Local activity indices showed out that the carbonyl exhibited the highest reactivity and was the active center. The more substitution number of ammonia molecules in the complexes, the stronger electron-donating ability of copper(II) and nickel(II), and the structure of the complex was similar to the stable octahedral structure. The ammonia molecules were replaced one by one by the carbonyl group in extractants, avoiding the co-extraction of ammonia effectively. The experimental results of extraction and stripping of copper and nickel from ammonia solution by Mextral54-100 were in good agreement with the theoretical calculation results by DFT, and which could be verified the accuracy of theoretical calculation results by FT-IR. What was more, DFT was expected a novel method to study the extraction and separation mechanism copper and nickel from ammonia solution in the future.

Key words: density functional theory; extraction; separating of Cu and Ni; binding energy; activity index

收稿: 2019-06-17, 修回: 2019-07-10, 网络发表: 2019-08-19, Received: 2019-06-17, Revised: 2019-07-10, Published online: 2019-08-19
基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(编号: 2014CB643404); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51564030; 51664029; 51364022; 51664030; 51404120); 云南省应用基础研究计划资助项目(编号: 2016FB097)
作者简介: 罗兴国(1992-), 男, 贵州省惠水县人, 硕士研究生, 有色金属冶金专业, E-mail: 1475697675@qq.com; 李兴彬, 通讯联系人, Tel: 0871-65188819, E-mail: lixingbin2011@126.com.

引用格式: 罗兴国, 黄卉, 魏昶, 等. Metral54-100 萃取分离铜、镍的密度泛函研究. 过程工程学报, 2020, 20(3): 308-317.

Luo X G, Huang H, Wei C, et al. DFT study on the extraction and separation of copper and nickel with Metral54-100 (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(3): 308-317, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219231.

Metral54-100 萃取分离铜、镍的密度泛函研究

罗兴国, 黄卉, 魏昶, 李兴彬*, 邓志敢, 李旻廷

昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

摘要: 采用密度泛函理论 DFT/B3LYP/6-31G+(d, p)方法计算不同配位形态的铜、镍萃合物的结合能、全局活性指数、局部活性指数和红外光谱, 探讨了 1-苯基-1,3-癸二酮(Mextral54-100)萃取 Cu(II), Ni(II)的行为及机理。结果表明, Mextral54-100 对 Cu(II)的萃取能力大于 Ni(II)。在反萃过程中, 铜的萃合物更易被反萃。萃合物羰基表现出最高的反应活性, 为活性中心。萃合物中氮分子的取代数越多, 萃合物构型近似于稳定的八面体结构。配体氮逐一被萃取剂的羰基取代, 有效避免共萃氨。Mextral54-100 从铜、镍氨混合溶液中萃取-反萃 Cu(II)和 Ni(II)的实验结果与理论预测结果吻合, 进一步通过 FT-IR 证实了理论计算结果的准确性, 密度泛函理论有望成为一种研究萃取分离性能的新方法。

关键词: 密度泛函理论; 萃取; 铜、镍分离; 结合能; 活性指数

中图分类号: TF813; TF804.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)03-0308-10

1 前言

“氨浸-萃取-电积”是处理低品位氧化锌矿、硫氧混合矿和含锌冶金尘泥等非传统资源的有效途径之一, 用氨浸法处理含锌资源时, 物料中的 Zn(II), Cu(II)和 Ni(II)等有价金属与氨形成金属配合物进入氨浸出液中。为高效回收氨浸出液中的有价金属, 需对有价金属进行分离和富集。溶剂萃取技术具有产能大、过程操作简单等优点, 广泛用于多金属溶液中金属的分离和提纯。据文献报道, 目前用于氨性溶液中萃取分离 Cu(II)和 Ni(II)的萃取剂有羟肟类萃取剂^[1-7]和 β -二酮类萃取剂^[8-11]。羟肟类萃取剂萃取性能好, 但易共萃氨^[6,7]; β -二酮类萃取剂不易共萃氨^[9,10], 适用于氨性体系中萃取分离有价金属。George 等^[12]和向延鸿等^[13]用 LIX 54 (1-苯基-1,3-癸二酮)和 LIX 84 (2-羟基-5-壬基苯乙酮)混合萃取剂从氨性溶液中萃取铜的研究中, 阐述了铜氨配合物的萃取反应机理, 但铜氨物种抑制自由铜离子萃取的本质尚不清楚。目前有关氨性溶液中萃取分离 Cu(II)和 Ni(II)行为机理的报道^[14,15]中, 均采用传统热力学平衡实验方法, 该方法周期长、试剂消耗量大, 难以揭示萃取过程中萃取剂和萃合物的微观反应过程及反应机制, 如金属离子与萃取剂的成键情况、萃取剂及萃合物的分子构型、全局和局部反应活性等。计算机分子模拟方法是一种可在分子水平上研究复杂体系的有效手段^[16,17], 可提供分子优化构型、电荷分布、全局活性和局部活性等指数。量子化学理论研究能通过计算分子前线轨道、软度和福井(Fukui)函数等量化参数^[18], 从微

观层面上研究萃取反应过程中萃取剂和萃合物的微观变化。

量子化学在研究金属有机化合物的微观结构、反应活性等领域已经广泛应用。周维中等^[18]通过量子化学与分子动力学模拟研究了 6 种类咪唑类离子液体对盐酸溶液中铁腐蚀抑制的微观机理, 发现离子液体分子的反应活性区域主要集中在阳离子的咪唑环及阴离子的 Cl 和 O 原子上。Lan 等^[19]采用密度泛函理论(DFT)研究了四齿氮配体分离 Am(III)和 Eu(III)过程的几何结构、电荷密度和结合能等量化参数, 发现随给电子基团增加配体配位能力增强。Cao 等^[20]采用 DFT 计算了 Cyanex301 萃取 Eu^{III}, Am^{III}和 Cm^{III}过程中萃合物的吉布斯自由能, 发现金属萃合物的吉布斯自由能在萃取分离中起关键作用。

本研究以 DFT 方法^[21,22]为基础, 计算萃取剂 Mextral54-100 与 Cu(II)和 Ni(II)生成萃合物的结合能、全局活性指数(如前线轨道、化学势、化学硬度、化学软度和亲电指数)和局部活性指数(如 Mulliken 电荷分布、Fukui 指数和 ESP 分子静电势等)。为验证理论计算的准确性, 进行氨-硫酸铵溶液中铜和镍的萃取-反萃实验和红外光谱分析。通过对比分析理论计算与实验结果, 研究 β -二酮类萃取剂 Mextral54-100 萃取分离 Cu(II)和 Ni(II)的行为及规律, 以期探索通过 DFT 方法研究萃取剂萃取分离多金属溶液中金属反应机理的有效途径。

2 研究方法

2.1 计算方法

根据文献[10,23], Cu(II)和 Ni(II)需结合两分子的萃取剂生成萃合物, 两个萃取剂分子组成一个四齿配体, 需加入两个自由氨基团作为配体, 分别置于铜离子与四齿配体所形成平面的上、下位置。图 1 中, **a** 和 **d** 是 Cu(II)和 Ni(II)与 Mextral54-100 反应生成无取代氨的萃合物几何结构图, **b** 和 **e** 是取代了一个氨分子的萃合物, **c** 和 **f** 是取代了两个氨分子的萃合物。

通过 GaussView 5.0 和 Gaussian 09W 软件进行分子

构型的建构、优化和计算。采用 DFT/B3LYP/6-31G+(d, p)基组水平对萃合物 **a~f** 的基态几何结构进行结构优化。C, H, O 和 N 原子采用 6-31G+(d, p)基组, Cu 原子和 Ni 原子采用 LanL2DZ 赝势基组, 计算结合能、全局活性指数、局部反应活性指数、电荷布局数分布和几何参数。Fukui 指数由 Material Studio 8.0 软件包中的 DMol3 模块中的极化双数值基组 DNP(Basis file 3.5)交换关联函数 GGA BLYP 计算得出。

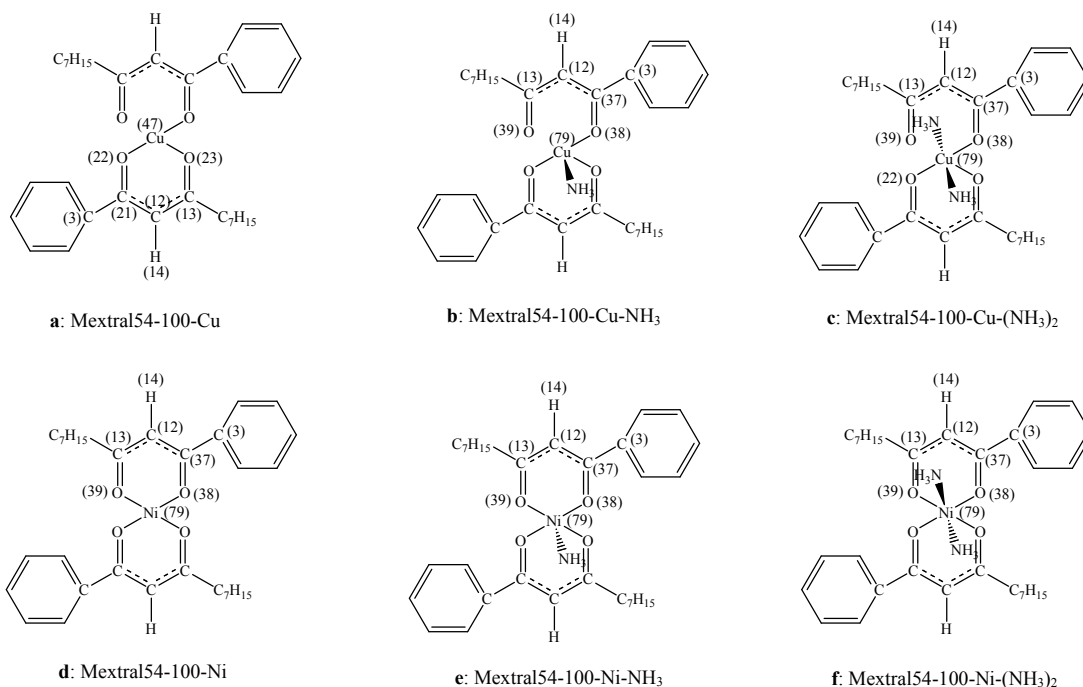
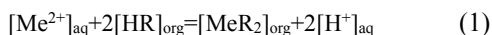


图 1 萃合物 **a~f** 的几何结构

Fig.1 Geometric structures of extraction complexes **a~f**

Mextral54-100 是一种新型的 β -二酮类萃取剂, 其官能团 β 位碳原子上的氢原子受羰基诱导而变得活跃, 转移到羰基上的氧原子, 形成烯醇式结构。烯醇式结构上的氢原子易被金属离子取代, 羰基上的氧原子与金属离子形成稳定的螯合物。Mextral54-100 从氨-硫酸铵体系萃取 Cu(II)和 Ni(II)的反应表示为式(1), 结合能的计算方法见式(2):



$$-\Delta E = E[\text{MeR}_2]_{\text{org}}(\text{corrected}) + 2E[\text{H}^+]_{\text{aq}} - 2E[\text{HR}]_{\text{org}} - E[\text{Me}^{2+}]_{\text{aq}} \quad (2)$$

式中, Me^{2+} 为 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} , $E[\text{MeR}_2]_{\text{org}}$, $E[\text{H}^+]_{\text{aq}}$, $E[\text{HR}]_{\text{org}}$ 和 $E[\text{Me}^{2+}]_{\text{aq}}$ 分别为校正后 Cu(II)或 Ni(II)萃合物、取代产生的氢离子、单一萃取剂和溶液中自由 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 的能量。

2.2 实验方法

采用分析纯的 CuSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 配制含铜、镍离子的氨-硫酸铵混合溶液, 其成分组成为 $[\text{NH}_3]/[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 1:1$ (摩尔比), $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = 3 \text{ mol/L}$, 铜、镍离子浓度均为 0.05 mol/L , 稀释剂为磺化煤油, 对比 Mextral54-100 在相同实验条件下萃取分离氨-硫酸铵溶液中 Cu(II)和 Ni(II)的性能。用 H_2SO_4 调节水相的初始 pH, 分别取 50 mL 水相和有机相加入梨形分液漏斗中, 并将其置于康氏振荡器上匀速振荡 10 min, 使两相均匀混合, 静置 10 min 后分相得负载有机相和萃余液。以 H_2SO_4 为反萃剂反萃负载有机相, 探究铜和镍萃合物的稳定性。通过火焰原子吸收法测定萃余液中铜和镍的离子浓度。用 TENSOR27 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 检测 Mextral54-100 和铜、镍萃合物的红外光谱。上述试剂均由天津科密欧化学试剂有限公司提供, 萃取剂 Mextral54-100 由重庆浩康医药化工集

团有限公司提供。溶液 pH 用 PHSJ-5 型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司)测定。

3 结果与讨论

3.1 几何优化构型

用 Gaussian 09W 软件进行相关量子化学计算,并用

GaussView 5.0 软件绘制萃取剂和萃合物的分子结构图。

图 2 为 Mextral54-100 及 Cu(II), Ni(II)多配位萃合物在 DFT/B3LYP/6-31G+(d, p)基组水平计算所得的优化结构。通过分析频率可知,萃取剂及萃合物分子的振动特征吸收峰均为正值且无虚频,表明计算所得的结构均为处于基态的最优构型^[21]。

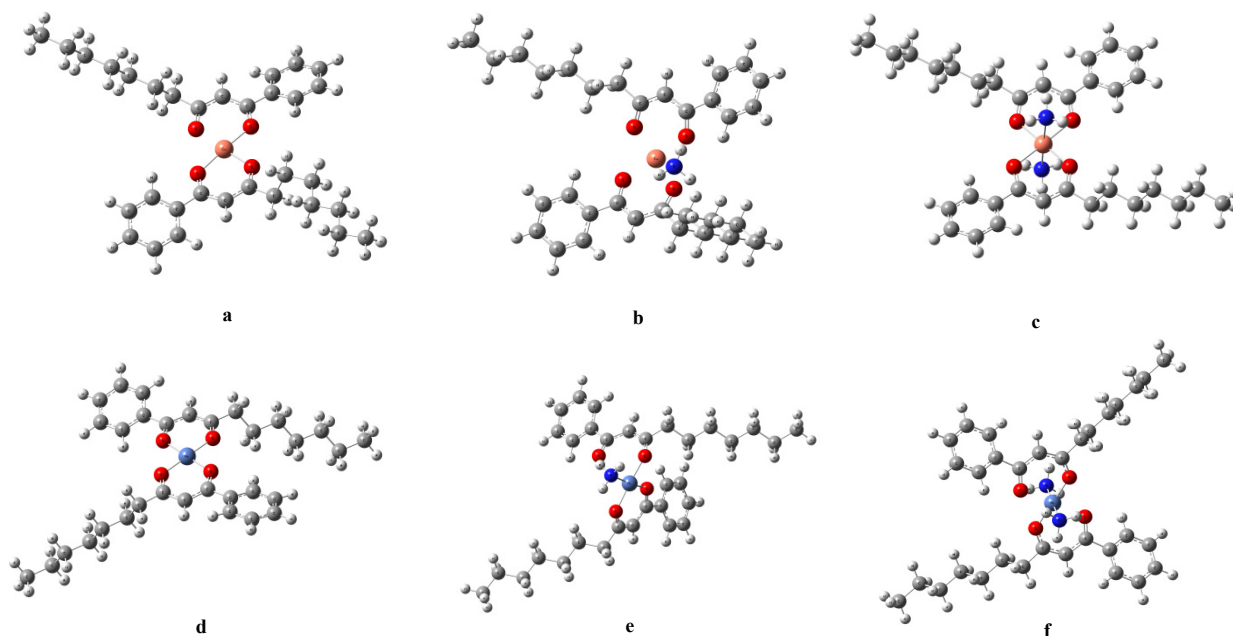


图 2 萃合物 a~f 的几何优化构型

Fig.2 Optimize molecule geometry of extraction complexes a~f

Mextral54-100 在萃取 Cu(II), Ni(II)的过程中,金属离子取代烯醇式上的氢,实现 Cu(II), Ni(II)的萃取。由图 2 可知,两分子的萃取剂与金属离子形成类八面体空间结构的萃合物。采用 DFT 方法计算得到 Mextral54-100 及铜、镍萃合物的主要几何结构参数见表 1。由表得出,羰基上的 O 与 Cu(47)形成配位键,键长为 0.194 nm,与 Ni(79)形成的配位键键长为 0.186 nm,表明萃取剂脱氢后烯醇式上的 O 对 Cu(47)的吸电子作用小于 Ni(79),因而萃合物 a 的稳定性比萃合物 d 弱。铜、镍萃合物羰基上的 C=O 键长约为 0.128 nm,在苯环的空间位阻作用下键长一致。羰基(C=O)键键长的稳定性表明在萃取 Cu(II)和 Ni(II)过程中,是金属离子与烯醇式结构上的氢离子发生离子交换反应,而羰基不参与反应^[8]。当萃合物上取代有自由氨时羰基键长被缩短,与铜萃合物相比,镍萃合物缩短程度更强,导致镍萃合物上的羰基键长更短。在萃取过程中,当萃合物分子上取代一个自由氨时(b, e),自由氨上的氮与中心铜离子和镍离子形成的配位键 Me-N 键长分别为 0.231 和 0.195 nm,取代两个

自由氨时(c, f),键长分别为 0.211 和 0.194 nm,表明当自由氨从两个氨逐一被取代时,萃合物的空间结构发生了变化。在苯环、羰基和烯醇式空间位阻作用下,连接羰基与苯环的 C-C(3,21)键长稳定在约 0.150 nm,连接羰基与烯醇式的 C=C(21,12), C=C(12,13)分别稳定在约 0.141 nm,表明高位阻的萃取剂 Mextral54-100 与 Cu(II)和 Ni(II)生成的萃合物具有很好的稳定性,能有效避免生成酮亚胺而变质^[9,10]。与碳直链相连的 C-C(13,15)键,在生成铜、镍萃合物时,键长稳定在约 0.152 nm,表明碳直链不参与萃取反应。

萃合物 a 中,二面角 Cu47O45C76C42 和 Cu47O22C21C3 均为-179.7°,表明苯环与萃取剂官能团上的四个 O 在同一平面内,而 Cu 位于平面中心^[24]。萃合物 b 中取代一个自由氨分子时结构改变,二面角 Cu79O77C76C42 和 Cu79O38C37C3 分别为 175.4°和 176.98°,表明苯环和四个 O 位于同一平面内,Cu 位于平面的中心;角 O77Cu79C3 为 93.7°,表明取代的自由氨分子位于中心铜离子所处平面的垂直面上。结合萃合

表1 萃合物 a~f 的键长分布
Table 1 Bond length distributions of extraction complexes a~f

Parameter	Bond length/nm					
	a	b	c	d	e	f
R(23,47)O-Me	0.194	0.198	0.198	0.186	0.188	0.188
R(22,47)O-Me	0.193	0.197	0.226	0.186	0.262	0.280
R(13,23)C=O	0.128	0.128	0.128	0.128	0.129	0.130
R(21,22)C=O	0.128	0.128	0.126	0.128	0.126	0.125
R(3,21)C-C	0.150	0.150	0.151	0.149	0.151	0.151
R(21,12)C=C	0.141	0.141	0.143	0.141	0.143	0.144
R(12,13)C=C	0.140	0.141	0.140	0.140	0.139	0.139
R(13,15)C-C	0.152	0.152	0.153	0.152	0.152	0.152
R(79,80)Me-N	-	0.231	0.211	-	0.195	0.194

物 **b** 中的两个二面角和直角分析, N 原子与四个 O 组成一个正四面体结构, 而 Cu 位于正四面体的中心。萃合物 **c** 中, 二面角 Cu79O77C76C42 和 Cu79O77C76C42 分别为 164.9° 和 -169.3°, 角 O39Cu79N80 和角 O39Cu79N80 分别为 89.46° 和 90.97°, 表明萃合物 **c** 中的四个 O、苯环和 Cu 位于同一平面上, Cu 位于几何平面的中心, 两个氨分子位于中心金属离子所处平面的垂直面上; 萃合物 **c** 分子中, 四个氧、两个氨分子和 Cu 构成一个空间正八面体结构, Cu 位于正八面体的中心。O-Me 键键长的差异性表明萃合物 **a** 的稳定性小于萃合物 **d**。Cu(II)和 Ni(II)分别与 Mextral54-100 反应生成的萃合物 **a, b, c** 及萃合物 **d, e, f** 的空间结构一致。

3.2 结合能

萃合物 **a~f** 的结合能可根据 DFT 和式(2)计算得到, 图 3 为萃合物 **a~f** 的结合能随氨配位数的变化。由图可看出, 铜萃合物的结合能整体高于镍萃合物, 由于 Me-N 键能大于 Me-O 键, 随 NH₃ 分子的取代数增多, 萃合物的总结合能逐渐增大, 内部作用力逐渐增大。表明萃取过程中 Mextral54-100 对铜离子的萃取能力大于镍离子, 通过萃取可实现 Cu(II)和 Ni(II)的分离。

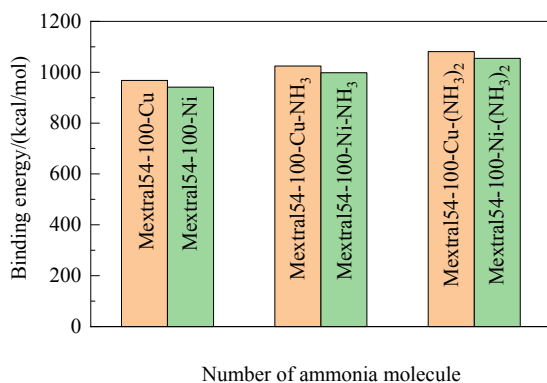


图3 萃合物 a~f 的结合能

Fig.3 Binding energies of extraction complexes a~f

3.3 全局反应活性

根据文献[16,25], 化合物的全局活性指数有分子前线轨道(NBO)、化学势(μ)、电负性(χ)、化学硬度(β)、软度(S)和亲电性(ω)等, 局部活性指数主要包含 Fukui 指数、Mulliken 电荷分布和分子静电势分布等。

前线轨道理论^[26,27]认为, 反应物间的相互作用仅发生在分子的前线轨道间。若探索同一种萃取剂与不同金属离子间的作用力, 须考虑不同萃合物分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)。萃合物分子的全局活性指数可通过密度泛函理论计算得出。对于包含 N 个电子的体系, 在外场一定的情况下, 化学势等于电负性的负值, 定义为体系总能量(E)对电子数(N)的一阶导数^[28]。在 DFT 中, 化学硬度(β)定义为体系总能量(E)对总电子(N)的二阶导数^[29,30]:

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (3)$$

软度^[31]定义为

$$S = \eta^{-1} \quad (4)$$

萃合物 **a~f** 的总能量(E)、分子前线轨道参数(LUMO 和 HOMO)和化学势等全局活性指数的计算数据见表 2。可知铜萃合物(**a~c**)的全局活性参数的数值相差不大, 镍萃合物(**d~f**)同样相差不大, 故从全局活性指数既不能判断铜萃合物(**a~c**)间反应活性的差异, 也不能判断镍萃合物(**d~f**)间的反应活性差异。但铜萃合物和镍萃合物间的全局活性参数有明显差异, 故可根据全局活性参数来对比分析 Cu(II)和 Ni(II)萃合物反应活性的差异。

根据前线轨道理论^[26], 萃合物 **a~f** 分子的前线轨道都具有一个满填的轨道作为 σ -电子给体, 一个空轨道作为 π -电子受体, 这些轨道几乎总是分别为配体的 HOMO 和 LUMO 轨道。图 4 分别为萃合物分子 **a~f** 的 HOMO 和 LUMO 分布图, 可看出官能团位和苯环上均存在共轭大键, HOMO 和 LUMO 均离域在分子主要的官能团

上, 可使官能团表现出很好的活性。萃合物 **a~f** 中, 萃取剂 Mextral54-100 作为配体, 其 HOMO 轨道向 Cu(II), Ni(II) 的 LUMO 提供电子, Mextral54-100 配体的 LUMO 轨道接受 Cu(II), Ni(II) 的 HOMO 轨道即满填的 d 轨道对它的反馈。Cu(II), Ni(II) 和 Mextral54-100 配体的 HOMO 和 LUMO 轨道称作前线轨道, 对两者间的成键起决定性作用。金属和配体的 HOMO 轨道, 在能量上与对方的 LUMO 轨道更接近。如果 HOMO 轨道与 LUMO 轨道间的能级差($|\Delta\epsilon|=\epsilon_{\text{HOMO}}-\epsilon_{\text{LUMO}}$)很小, 成键作用增强, 对任何分子, 能级差小可导致高反应活性。

表 2 萃合物 **a~f** 的全局反应活性指数
Table 2 Global reactivity indexes of extraction complexes **a~f**

Molecule	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$\Delta\epsilon$	μ/eV	χ/eV	η/eV	S/eV^{-1}	$E/\text{a.u.}$	ω/eV
a	-0.196	-0.058	-0.138	-0.069	0.069	0.138	7.257	-1771.624	3.271×10^{-3}
b	-0.200	-0.053	-0.147	-0.073	0.073	0.147	6.803	-1828.200	3.970×10^{-3}
c	-0.210	-0.059	-0.151	-0.076	0.076	0.151	6.617	-1715.066	4.314×10^{-3}
d	-0.207	-0.049	-0.158	-0.079	0.079	0.159	6.304	-1798.457	4.989×10^{-3}
e	-0.218	-0.058	-0.160	-0.080	0.080	0.160	6.246	-1741.883	5.129×10^{-3}
f	-0.201	-0.040	-0.161	-0.081	0.081	0.161	6.199	-1855.023	5.248×10^{-3}

Note: $\Delta\epsilon$, energy difference; μ , chemical potential; χ , electronegativity; η , chemical properties; S , chemical softness; E , total energy of system; ω , electrophilicity

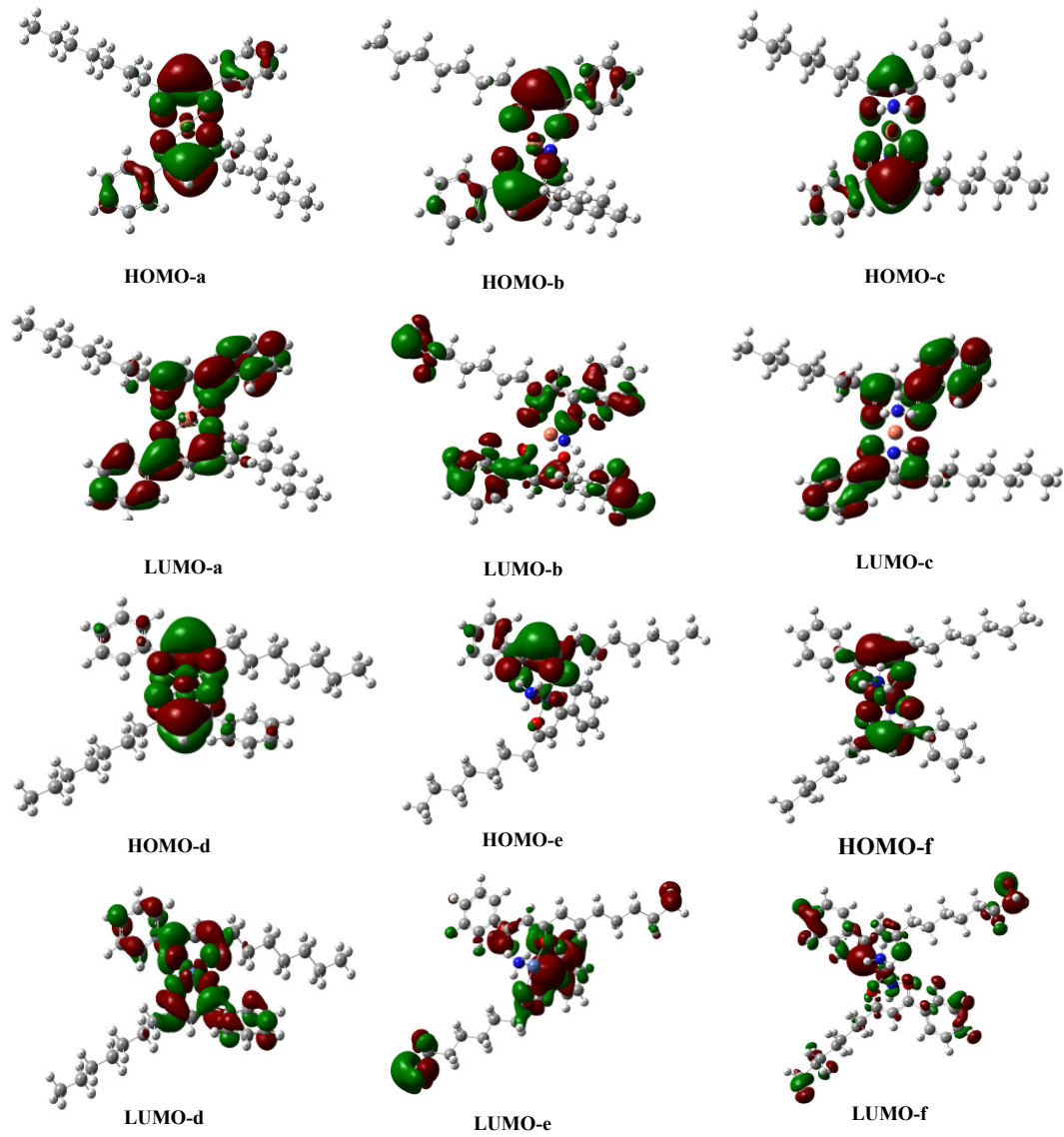


图 4 萃合物 **a~f** 的前线分子轨道图
Fig.4 Frontier molecular orbitals of extraction complexes **a~f**

由表 2 可知, 三种铜萃合物 **a**, **b**, **c** 的 $|\Delta\epsilon|$ 的顺序为 $\mathbf{a}<\mathbf{b}<\mathbf{c}$, 萃合物反应活性的顺序为 $\mathbf{a}>\mathbf{b}>\mathbf{c}$, 结合图 2 分析表明, 萃合物中氨的配位数越多, 萃合物最终越易形成具有稳定结构的近似八面体结构, 故萃合物越不易被反萃; 萃合物 **d**, **e**, **f** 的 $|\Delta\epsilon|$ 的顺序为 $\mathbf{d}<\mathbf{e}<\mathbf{f}$, 萃合物反应活性的顺序为 $\mathbf{d}>\mathbf{e}>\mathbf{f}$. 萃合物 **a** 的轨道能级差 $|\Delta\epsilon|_{\mathbf{a}}=0.158$, 萃合物 **d** 的轨道能级差 $|\Delta\epsilon|_{\mathbf{d}}=0.138$, 萃合物 **a** 的反应活性高于 **d**, 反萃过程中铜的萃合物更易反萃.

3.4 局部反应活性

3.4.1 Fukui 函数

为进一步探究 Mextral54-100 对 Cu(II)和 Ni(II)的萃取性能, 采用 Fukui 指数对萃取剂及萃合物的局部反应活性进行表征. Fukui 指数可测定分子的化学活性点位和强弱, 还可确定活性区域的亲核或亲电子特性^[32]. 在外加电势场一定时, Fukui 函数定义为电子密度对电子数 N 的一阶偏导^[32]. 应用有限差分近似, Fukui 函数 $f_i(\vec{r})$ 可表示为

$$f_i(\vec{r})^+ = q_i(N+1) - q_i(N) \tag{5}$$

$$f_i(\vec{r})^- = q_i(N) - q_i(N-1) \tag{6}$$

式中 $q_i(N)$, $q_i(N+1)$ 和 $q_i(N-1)$ 分别是分子、阴离子和阳离子时, 分子中原子 i 所带的电量; $f_i(\vec{r})^+$ 和 $f_i(\vec{r})^-$ 分别为亲核攻击指数和亲电子攻击指数, 表示分子中原子 i 得/给电子能力的强弱, 数值越大, 得/给电子能力越强.

萃取剂和萃合物的 Fukui 指数采用 DNP (Basis file 3.5)和 GGA BLYP 交换关联函数计算得出, 结果如图 5 所示. 综合亲电攻击和亲核攻击两方面而言, 萃取剂和萃合物最可能的活动中心均集中在羰基上的 12C 和 23O 原子, 其 $f_i(\vec{r})^+$ 分别为 0.04 (Mextral54-100), 0.02(**a**)和 0.01(**d**), 因此 12C 和 23O 点位的化学反应活性强弱为 Mextral54-100>**a**>**d**. 萃合物 **a** 的局部反应活性明显优于 **d**, 同等条件下萃合物 **a** 更容易反萃.

3.4.2 Mulliken 布局

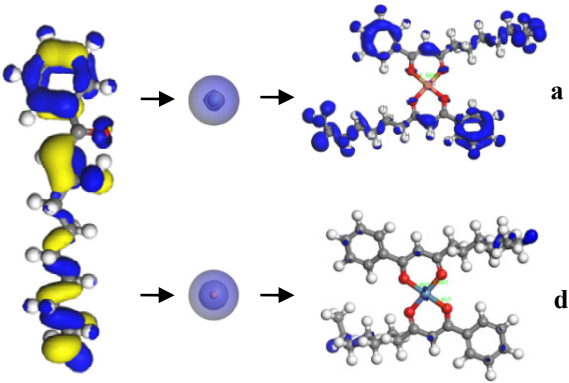


图 5 萃取剂及萃合物 **a** 和 **d** 的 Fukui 函数
Fig.5 Fukui functions of extractant and extraction complexes **a** and **d**

表 3 为在 DFT/B3LYP/6-31G+(d, p)基组水平下计算萃合物的电荷分布. Mextral54-100 分子中 22O 和 23O 分别为两个羰基上的 O, 电荷与氨分子的取代数成反比. Mextral54-100 萃取 Cu(II)和 Ni(II)后, Cu(II), Ni(II)连接 O 和 C 形成六元螯合环, 同时金属离子为 O 提供电子而导致自身电荷降低, 自身电荷与氨分子取代数成反比. 13C 和 21C 分别为两个羰基上的 C, 反应过程中形成的螯合环具有强空间位阻, 导致 C 原子的电荷降低. Mulliken 电荷分布分析表明, 当萃合物中氨分子的取代数越多, 金属离子给电子能力越强.

3.4.3 萃合物分子静电势

通过分子静电势图中的色阶可判断富电子和缺电子区域及分子电势的高低, 结合量子化学研究分子结构与其理化性质的关系^[33]. 在 SCF 自洽场获得总电势密度的基础上, 计算萃合物的静电势(−0.08~0.08 eV), 结果如图 6 所示. 由图可看出, 氮原子(NH₃)在蓝色区域, 为正电势; 氢原子(C–H)在绿色区域, 静电势为零; 氧原子(C=O, H–O)在黄色区域, 为负电势. 萃合物分子静电势分析表明, 萃合物羰基上的 O 原子和氨分子上 N 均表现了较高的反应活性, 氨被羰基上的氧取代, 有效避免了共萃氨, 此结论与前期研究结果吻合^[9,14].

表 3 萃合物 **a~f** 的 Mulliken 电荷分布
Table 3 Mulliken charge distributions of extraction complexes **a~f**

Atom	a	b	c	d	e	f
Me	0.691	0.617	0.508	0.549	0.472	0.410
O(22)	−0.565	−0.552	−0.518	−0.535	−0.527	−0.515
O(23)	−0.554	−0.543	−0.554	−0.524	−0.560	−0.557
C(13)	0.430	0.423	0.409	0.430	0.430	0.397
C(12)	−0.249	−0.256	−0.275	−0.245	−0.257	−0.268
H(14)	0.082	0.075	0.066	0.083	0.067	0.044
C(21)	0.407	0.399	0.377	0.408	0.370	0.369
C(3)	0.049	0.049	0.049	0.047	0.047	0.046
N	−	−0.693	−0.686	−	−0.644	−0.666

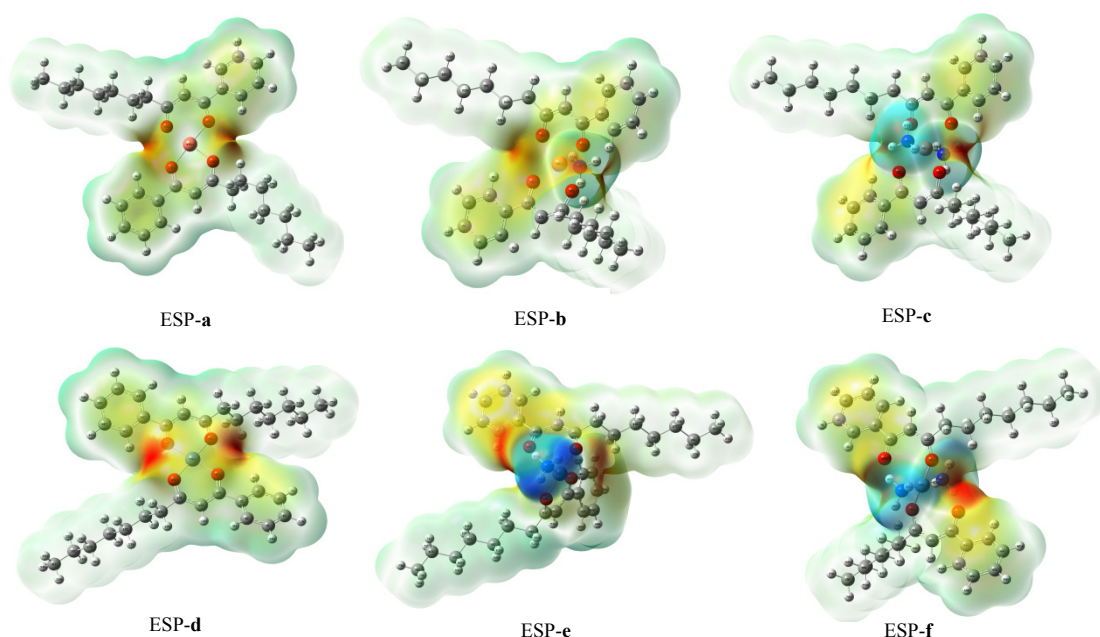


图6 萃合物 a~f 的分子轨道分布
Fig.6 Molecular orbital distributions of extraction complexes a~f

3.5 Mextral54-100 萃取分离铜、镍

为验证 DFT 计算的准确性,用 Mextral54-100 萃取铜、镍及硫酸反萃实验验证结合能和全局反应活性指数,通过 FT-IR 研究萃取剂及萃合物的结构特征。

3.5.1 Mextral54-100 萃取铜、镍的性能

为验证结合能和全局活性指数的计算结果,研究不同初始 pH 下 Mextral54-100 对 Cu(II)和 Ni(II)萃取率的影响,探究萃取剂的萃取性能。在温度 25℃、相比(质量比)为 1:1、萃取时间 10 min、水相中 $[\text{NH}_3]_{\text{T}}$ 为 3 mol/L、Mextral54-100 浓度为 0.4 mol/L 的条件下,考察初始 pH 对 Cu(II)和 Ni(II)萃取率的影响,如图 7 所示。由图可知,在实验条件范围内 Cu(II)和 Ni(II)的萃取率随 pH 升高而降低,结果与 Przeszlakowski 等^[8]研究一致。相同实验条件下, Cu(II)的萃取率均比 Ni(II)约高 25%。结果表明,实验范围内实验结果与 DFT 方法计算的结合能参数相吻合。

3.5.2 萃取剂及萃合物的结构特征

为探究萃取剂及萃合物在反应过程中的微观变化,对比 DFT 方法和实验所得的 FT-IR 光谱分析不同官能团的特征吸收峰,验证局部活性指数的准确性。

对萃取剂及萃合物进行 FT-IR 检测,结果如图 8 所示。其中 Exp-Fresh, Exp-Loaded 分别为未萃取的 Mextral54-100 和萃取得到的铜镍萃合物, DFT-HA-Ni

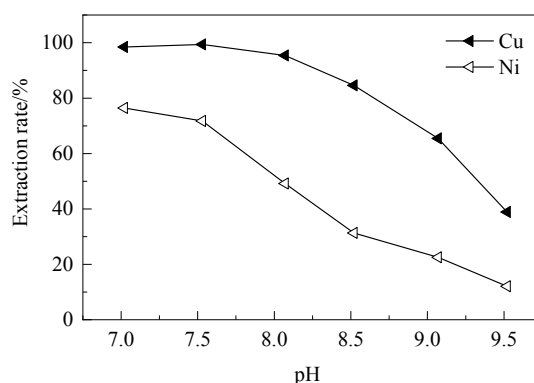


图7 pH 对铜镍萃取率的影响
Fig.7 Effect of pH on extraction rate of Cu(II) and Ni(II)

和 DFT-HA-Cu 分别为 Gaussian 09W 在 DFT/B3LYP/6-31G+(d, p)基组水平下计算得到的 Ni(II)和 Cu(II)萃合物红外光谱。结合图 8 和 GaussView 5.0 可视化软件分析可知,波数为 1604.85 cm^{-1} 的特征吸收峰为 C=O 双键的伸缩震动峰。对比计算得到的 Cu(II)和 Ni(II)萃合物的光谱可知,铜萃合物 C=O 键的特征吸收峰强度比镍萃合物中 C=O 键的特征吸收峰大,表明铜萃合物活性强,证实了相同实验条件下铜萃合物的稳定性弱、易反萃。在 $645, 1145, 1596$ 和 3350 cm^{-1} 处无氨的特征吸收峰,表明 Mextral54-100 萃取 Cu(II)和 Ni(II)时不会共萃氨,证实局部反应活性指数所得结论^[14]。

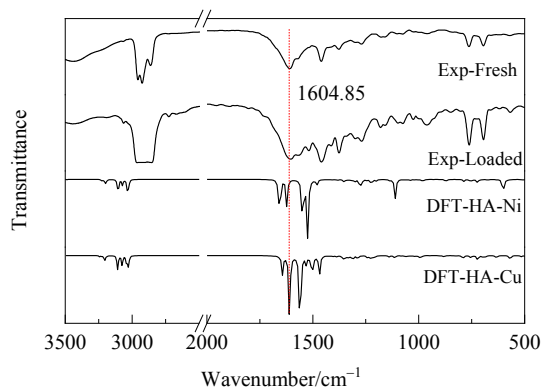


图8 萃取剂及萃合物的红外光谱
Fig.8 FT-IR spectra of extractant and extraction complexes

3.5.3 萃合物的稳定性分析

局部活性指数表明,铜萃合物的反应活性优于镍萃合物,更易反萃。为验证此结论,以不同浓度的硫酸溶液为反萃剂,相同条件下对铜、镍的负载有机相进行反萃实验,考察Cu(II)和Ni(II)反萃率的变化。

在温度25℃、反萃时间10 min、负载有机相中Cu(II)和Ni(II)的浓度均为0.05 mol/L,考察硫酸浓度对Cu(II)和Ni(II)反萃率的影响,结果如图9所示。由图可知,Cu(II)和Ni(II)的反萃率随硫酸浓度升高而提高,在相同实验条件下铜的反萃率比镍的反萃率约高20%,铜更易反萃。在实验范围内,实验结果与DFT方法计算中全局指数所表征的结论一致。

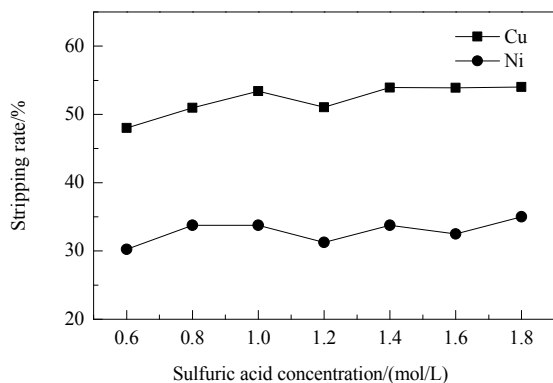


图9 硫酸浓度对铜镍反萃率的影响
Fig.9 Effect of sulfuric acid concentration on stripping rate of Cu(II) and Ni(II)

4 结 论

为探索 β -二酮类萃取剂 Mextral54-100 萃取分离Cu(II)和Ni(II)的行为,在DFT/B3LYP/6-311G+(d, p)基础水平下计算萃取剂及萃合物的结合能、反应活性

指数和红外光谱等微观参数,并通过实验验证,得出以下结论:

(1) Mextral54-100 对Cu(II)的萃取能力大于Ni(II)。铜萃合物的反应活性高于镍萃合物,在反萃过程中,铜萃合物更易反萃。

(2) 萃合物羰基上的23O原子和12C原子均表现了较高的反应活性,为反应活性中心;萃合物中氮分子的取代数越多,金属离子给电子能力越强,萃合物分子愈趋于不稳定,氮分子逐一被羰基上的氧取代,有效避免了氮的共萃。

(3) Mextral54-100 在氨性溶液中萃取和反萃Cu(II), Ni(II)的实验结果与DFT理论计算结果完全吻合,FT-IR实验也证实了理论计算的准确性。

参考文献

- [1] Sandhibigraha A, Sarma P V R B. Co-extraction and selective stripping of copper and nickel using LIX87QN [J]. Hydrometallurgy, 1997, 45(1): 211-219.
- [2] Tanaka M, Alam S. Solvent extraction equilibria of nickel from ammonium nitrate solution with LIX841 [J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 134-139.
- [3] Mackenzie M, Virnig M, Feather A. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product-LIX®, 84-INS technology [J]. Minerals Engineering, 2006, 19(12): 1220-1233.
- [4] Yang R S, Wang S X, Duan H P, et al. Efficient separation of copper and nickel from ammonium chloride solutions through the antagonistic effect of TRPO on Acorga M5640 [J]. Hydrometallurgy, 2016, 163: 18-23.
- [5] 乐善堂, 李平, 唐小勇, 等. N902 从氨/氯化铵溶液中萃取铜的研究 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006, (4): 78-81.
Le S T, Li P, Tang X Y, et al. Solvent extraction of copper by N902 [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2006, (4): 78-81.
- [6] Sridhar V, Verma J K, Kumar S A. Selective separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 984N [J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2): 124-126.
- [7] Alguacil F J, Cobo A. Solvent extraction equilibrium of nickel with LIX 54 [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(3): 291-299.
- [8] Przeszlakowski S, Wydra H. Extraction of nickel, cobalt and other metals [Cu, Zn, Fe(III)] with a commercial β -diketone extractant [J]. Hydrometallurgy, 1982, 8(1): 49-64.
- [9] Hu J G, Chen Q Y, Hu H P, et al. Extraction behavior of nickel(II) in ammoniacal sulfate solution with sterically hindered β -diketone [J]. Separation & Purification Technology, 2012, 95: 136-143.
- [10] Fu W, Chen Q Y, Wu Q, et al. Solvent extraction of zinc from ammoniacal/ammonium chloride solutions by a sterically hindered β -diketone and its mixture with tri-n-octylphosphine oxide [J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 116-121.
- [11] 易筱筠, 古国榜, 贾宝琼. Lix54-100 从氨性蚀铜废液中萃取回收铜 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 755-757.
Yi X J, Gu G B, Jia B Q. Recover copper from spent ammoniacal

- etchant by extraction using Lix54-100 [J]. Chemical Research and Application, 2002, 14(6): 755–757.
- [12] George K, Bogacki M B, Jan S. Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(10): 4084–4089.
- [13] 向延鸿, 尹周澜, 冉盈, 等. 高位阻 β -二酮和 LIX 84 混合萃取剂从氨性溶液中萃取铜 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1171–1177.
- Xiang Y H, Yin Z L, Ran Y, et al. Solvent extraction of copper from ammonia solutions by sterically hindered β -diketone and LIX 84 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1171–1177.
- [14] Nasr-Eddine B, Mohamed Amine D, Didier V. Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexyl-phosphoric acid-based synergistic mixture [J]. Solvent Extraction & Ion Exchange, 2005, 23(5): 677–693.
- [15] Chou M Y, Lam P K, Cohen M L. *Ab initio* study of structural and electronic properties of beryllium [J]. Physical Review B, 1983, 28(8): 4179–4185.
- [16] 刘述斌. 概念密度泛函理论及近来的一些进展 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 590–600.
- Liu S B. Conceptual density functional theory and some recent developments [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(3): 590–600.
- [17] Joseph T, Varghese H T, Panicker C Y, et al. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis of 2,4-bis(2-methoxyphenyl)-1-phenylanthracene-9,10-dione by *ab initio* HF and density functional methods [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2014, 117(1): 413–421.
- [18] 周维中, 田国才. 烷基咪唑离子液体缓蚀剂缓蚀机理的理论研究 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, (3): 1–9.
- Zhou W Z, Tian G C. Theoretical studies of mechanism of alkylimidazolium ionic liquids as corrosion inhibitors [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, (3): 1–9.
- [19] Lan J H, Shi W Q, Yuan L Y, et al. Trivalent actinide and lanthanide separations by tetradentate nitrogen ligands: a quantum chemistry study [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(19): 9230–9237.
- [20] Cao X, Heidelberg D, Ciupka J, et al. First-principles study of the separation of $\text{Am}^{\text{III}}/\text{Cm}^{\text{III}}$ from Eu^{III} with Cyanex301 [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(22): 10307.
- [21] Jana S, Dalapati S, Alam M A, et al. Fluorescent chemosensor for $\text{Zn}(\text{II})$ ion by ratiometric displacement of $\text{Cd}(\text{II})$ ion: a spectroscopic study and DFT calculation [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2012, 238(9): 7–15.
- [22] Tsuchida N, Isoi M, Nakazawa H, et al. A DFT study on geometric preference of non-bridging form to bridging form in molybdenum complexes with phosphonium ligand [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2012, 1: 41–50.
- [23] 崔俐丽, 周丹红, 李苗苗. 红移型 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子比率荧光探针的光物理性质 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(4): 745–753.
- Cui L L, Zhou D H, Li M M. Photophysical properties of a red-shift $\text{Cu}(\text{II})$ ratiometric fluorescent chemosensor [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(4): 745–753.
- [24] 张军, 赵卫民, 郭文跃, 等. 苯并咪唑类缓蚀剂缓蚀性能的理论评价 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1239–1244.
- Zhang J, Zhao W M, Guo W Y, et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of benzimidazole corrosion inhibitors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1239–1244.
- [25] Chen P, Hu Y H, Gao Z Y, et al. Discovery of a novel cationic surfactant: tributyltetradecyl-phosphonium chloride for iron ore flotation: from prediction to experimental verification [J]. Minerals, 2017, 7(12): 240.
- [26] 罗伯特·H·卡伯特里. 过渡金属有机化学 [M]. 马海燕, 译. 第六版. 上海: 华东理工大学出版社, 2017: 22.
- Robert H Crabtree. The organometallic chemistry of the transition metals [M]. Ma H Y, trans. 6th Ed. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2017: 22.
- [27] Parr R G, Donnelly R A, Levy M, et al. Electronegativity: the density functional viewpoint [J]. Journal of Chemical Physics, 1978, 68(8): 3801.
- [28] Parr R G, Chattaraj P K. Principle of maximum hardness [J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(5): 1854–1855.
- [29] Parr R G, Szentpaly L, Liu S, et al. Electrophilicity index [J]. Chemical Reviews, 1999, 106(6): 2065–2091.
- [30] Yang W, Parr R G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1985, 82(20): 6723–6726.
- [31] Senet P. Nonlinear electronic responses, Fukui functions and hardnesses as functionals of the ground-state electronic density [J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 105(15): 6471–6489.
- [32] Senet P. Chemical hardnesses of atoms and molecules from frontier orbitals [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 275(5): 527–532.
- [33] Rajesh P, Guansekaran S, Manikandan A. Structural, spectral analysis of ambroxol using DFT methods [J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1144: 379–388.