

氮川三乙酸的脱水反应机理

唐新村¹, 陈静波¹, 贾殿赠², 罗卓¹, 李连兴¹, 曾智文¹, 肖元化¹

1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐, 830046)

摘要: 运用量子化学密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-311++G(d,p)的计算水平上研究氮川三乙酸(NTA)的脱水反应机理。通过对反应物、过渡态和产物进行优化, 对频率和自然键轨道进行分析, 得到对应的稳定构型; 频率分析结果表明过渡态只存在 1 个虚频, 并通过振动分析和内禀反应坐标对过渡态进行确认。运用 Gaussian03 程序进行计算。研究结果表明: 氮川三乙酸脱水反应的微观途径为 $\text{NTA} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{O}$, 其所需活化能为 163 kJ/mol, 反应物和产物的能量差为 69 kJ/mol, 该反应为吸热反应; 采用经典过渡态理论计算得到反应的速率常数为 $5.825 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词: 氮川三乙酸; 反应机理; 密度泛函理论; 过渡态

中图分类号: O641.12⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0446-04

Process of dehydration of nitrilotriacetic acid

TANG Xin-cun¹, CHEN Jing-bo¹, JIA Dian-zeng², LUO Zhuo¹, LI Lian-xing¹,
ZENG Zhi-wen¹, XIAO Yuan-hua¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083 China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumuqi 830046, China)

Abstract: Quantum chemistry density functional theory (DFT) on the level of B3LYP/6-311++G (d, p) calculations is used to study the dehydration reaction mechanism of nitrilotriacetic acid (NTA). The corresponding stable configuration was gotten by optimizing the reactants, the transition state and the product, and analyzing the frequency and the natural bond orbital. Frequency analysis results of the transition state show that there is only one virtual band, and it is confirmed by analysis of the vibration and the intrinsic reaction coordinate. The results from the Gaussian03 calculation show that: NTA dehydration reaction as a means of microcosm is $\text{NTA} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{O}$. The activation energy required and the energy of the reaction product are 160.206 0 and 68.961 3 kJ/mol, respectively. The reaction is endothermic reaction. The reaction rate constant is calculated to be $5.825 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ using classical transition state theory.

Key words: nitrilotriacetic acid; reaction mechanism; density functional theory; transition states

氮川三乙酸又叫氨三乙酸, 分子式为 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, 简称 NTA, 具有很强的生物可分解性^[1-3], 其作为氨羧络合剂广泛应用于洗涤、阻垢和除垢、无氰电镀、聚氨酯泡沫发泡催化等精细化工领

域^[4-13], 但人们对其在有机合成中的应用研究较少。本文作者试图在溶液态下对 NTA 的 3 个羧基基团进行酯化和酰胺化反应。NTA 在水和常规中性或酸性有机溶剂中的溶解性能非常差, 在碱性溶剂(如乙二胺)中虽

收稿日期: 2008-10-22; 修回日期: 2009-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676152)

通信作者: 唐新村(1972-), 男, 湖南郴州人, 博士, 副教授, 从事电化学、固相反应和材料化学研究; 电话: 0731-85117774; E-mail: tangxincun@163.com

然可以解决溶解度问题,但由于 NTA 与碱性溶剂形成稳定的酸根离子,无法得到目标产物。采用有机固相合成的方法虽然从根本上避开了由溶解度较差带来的系列问题,但 NTA 在受热过程中存在脱水现象,脱水后的中间体阻止反应进一步进行,而且对反应的微观理论研究未见相关报道。在此,本文作者拟用量子化学密度泛函理论(DFT)对该反应机理进行理论计算,讨论反应过程中的过渡态、反应可行性以及反应途径和机理,以便深入了解该反应的微观过程和反应特征。

1 计算方法

采用量子化学密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-311++G(d,p)计算水平^[14-15]上对反应物、过渡态和产物的结构进行优化,得到氮三乙酸分子的稳定构型,在同一水平上计算反应过程中所有驻点的频率,得过渡态有唯一虚频,并用内禀反应坐标(IRC)对过渡态进行进一步确认。在同一理论水平上计算其能量,并对零点能进行校正,得到正、逆反应的活化能,采用经典过渡态理论计算反应速率常数。所有的量子化学计算都通过 Gaussian03 程序^[16]完成。

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

反应物、中间体和过渡态的结构示意图如图 1 所示。其中:IM1 是优化得到的氮三乙酸的稳定分子构型,但它不能直接脱水生成氮三乙酸酐,需经由 C(6)—N(1)—C(10)—C(11) 旋转得到 IM2,再由 N(1)—C(10)—C(11)—C(19) 旋转从 IM2 得到 IM3,由 IM3 可以得到过渡态(TS)。过渡态的振动模式为: C(7), O(19) 在成环方向上振动; H(20) 和 O(18) 分别向远离 O(19) 和 C(7) 方向振动。因而,本文拟研究的反应微观途径为 NTA→TS→P+H₂O。IM3 和过渡态的结构优化参数见表 1 和表 2。

图 1 中,从 IM1 到 IM2 再到 IM3,原子间的键长几乎没有变化,但其中二面角的变化比较大;从 IM1 到 IM2, C(6)—N(1)—C(10)—C(11) 二面角由 162.024 5° 变为 59.593 3°,从 IM2 到 IM3, N(1)—C(10)—C(11)—C(19) 二面角由 -167.870 1° 变为 -7.629 3°。因而,在此过程中氮三乙酸分子中 C(6)—N(1)—C(10)—C(11)—C(19) 发生旋转,2 个羧基有相互靠近的趋势,由于氧原子的强电负性,IM3 中, O(18) 和 H(20) 形成分子内氢键。

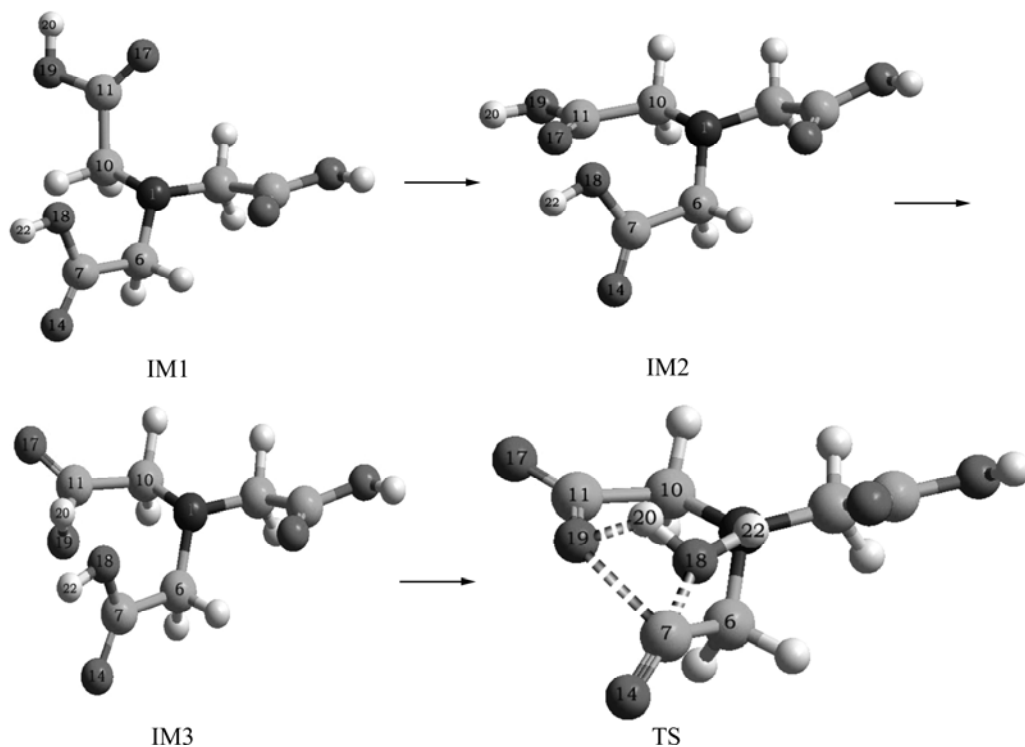


图 1 反应物、中间体和过渡态的结构示意图

Fig.1 Schematic map of reactant, intermediates and transition state

表 1 IM3 和 TS 的键长

键型	IM3	TS
N(1)—C(10)	0.145 3	0.145 70
C(10)—C(11)	0.152 0	0.153 70
C(7)—O(14)	0.121 1	0.114 00
C(7)—O(18)	0.135 0	0.165 30
C(11)—O(17)	0.120 9	0.119 69
C(11)—O(19)	0.135 4	0.127 00
O(19)—H(20)	0.097 2	0.191 80

表 2 IM3 和 TS 的键角

键型	IM3	TS
C(6)—C(7)—O(14)	122.754 6	133.710 1
C(6)—C(7)—C(18)	114.252 1	107.772 4
N(1)—C(10)—C(11)	113.715 8	112.178 8
C(10)—C(11)—C(19)	109.900 6	115.180 6
C(11)—C(19)—C(20)	106.292 4	128.878 6
C(7)—C(8)—C(22)	105.555 2	112.301 5
N(1)—C(6)—C(7)	116.027 8	113.281 5

IM3 最后经过过渡态生成氨三乙酸酐和水,从表 1 和表 2 所示构型参数可以看出: C(7)—O(18)的键长从 0.135 0 nm 增大到 0.165 3 nm。从自然键轨道(NBO)分析可知:随着反应的进行, O(14)上的电子自旋密度逐渐增大(由-0.599 变化至-0.471),而 C(7)上的电子自旋密度逐渐减小(由 0.797 变化至 0.774)。由反应的键长和键级可知: O(18)和 C(7)断裂后,部分单电子逐渐由 C(7)转移到 O(14)上, C(7)—O(14)的键长则由 0.121 1 nm 缩短到 0.114 0 nm,因而, O(14)上的电子自旋密度增大, C(7)上的电子自旋密度减小。从图 1 可以看出: C(7)和 O(14)形成三键结构。另外, O(19)—H(20)键长从 0.097 2 nm 增大到 0.191 8 nm,而 O(18)和 H(20)在 IM3 已经形成分子内氢键,随着 O(18)与 C(7)断裂,而夺得 H(20), O(18)—H(20)的键长进一步减小,直至接近形成过渡态时,键长为 0.095 8 nm,而正常的水分子氢氧键键长为 0.097 4 nm,两者十分接近。同时,随着 H(20)与 O(19)的逐渐分离, O(19)上的自由电荷密度从-0.691 减小到-0.775, O(19)和 C(11)形成双键结构, O(19)上的部分单电子逐渐转移到 C(11)上,因而, C(11)上的自由电荷密度从 0.784 增大到 0.805。

由以上分析可知:从反应物到过渡态经过了 N(1)—C(10)—C(11)—C(19)—C(6)旋转; O(18)逐渐与 C(7)断裂,同与 O(19)断裂的 H(20)结合生成水分子;而 C(7)和 O(19)也逐渐靠近,它们的距离为 0.199 8 nm,产物中 C(7)和 O(19)的键长为 0.139 0 nm,说明它们有成键的趋势,这与过渡态的振动模式一致。由此可以看出:在过渡态中存在以 C(7), O(18), H(20)和 O(19)为骨架的四元环和以 N(1), C(10), C(11), O(19), C(7)和 C(6)为骨架的六元环。

2.2 能量分析

反应物、过渡态和产物的分子能量以及零点能如表 3 所示。其中: E_0 为分子的能量; E_{ZP} 为零点能; E_0+E_{ZP} 为进行零点能校正后的分子总能量。由表 3 可知:产物的能量低于反应物的能量。因此,该反应为吸热反应,与热重差热实验结果一致。

表 3 反应物、过渡态和产物的能量

物质类型	E_0 /GJ	E_{ZP} /MJ	(E_0+E_{ZP}) /GJ
反应物	-1.943 956	0.434 192	-1.943 522
过渡态	-1.943 787	0.427 983	-1.943 359
产物	-1.943 871	0.418 476	-1.943 453

设 E_r , E_{TS} 和 E_p 分别为反应物、过渡态和产物的能量。根据正、逆反应活化能定义,经零点能校正,可以得到正反应活化能为: $E_f=E_{TS}-E_r=163$ kJ/mol,逆反应活化能为: $E_r=E_{TS}-E_p=94$ kJ/mol。在优化出的过渡态结构和频率计算基础上,对过渡态结构进行内禀反应坐标(IRC)反应路径解析,得到反应过程中能量以及过渡态构型的变化,能量曲线如图 2 所示。

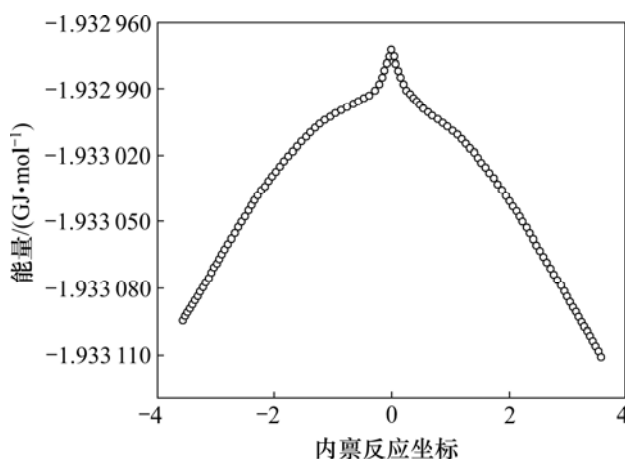


图 2 过渡态的内禀反应坐标与能量的关系

Fig.2 Relationship between IRC of transition state and energy

2.3 反应速率常数计算

根据过渡态理论,计算该反应的速率常数公式为:

$$k = AT^{\beta} \exp(-E_a / RT) = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger}}{\prod f_i} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

其中: A 为指前因子; β 为温度指数(一般情况下为0); E_a 为活化能; k_B 为玻尔兹曼常数; h 为普朗特常数; f^{\ddagger} 为过渡态的配分函数; $\prod f_i$ 为所有反应物配分函数的乘积; T 为热力学温度(298 K); R 为普适气体常数。

由计算所得该反应的活化能,利用传统过渡态理论,得到反应



的反应速率常数 $k=5.825 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ ($T=298 \text{ K}$ 时)。

3 结论

(1) 得到氮三乙酸脱水生成酸酐的微观途径为 $\text{NTA} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{O}$; 最稳定的氮三乙酸结构(IM1)不能直接转化为酸酐,需经过 C(6)—N(1)—C(10)—C(11)—C(19)旋转得到 IM3,才有利于酸酐的生成。

(2) 氮三乙酸的脱水过程是吸热反应,其所需的活化能为 163 kJ/mol,在由氮三乙酸制备酸酐的过程中,在脱水剂存在的条件下,加热反应有利于酸酐的生成。

参考文献:

- [1] Nancharaiyah Y V, Schwarzenbeck N, Mohan T V K, et al. Biodegradation of nitrilotriacetic acid (NTA) and ferric-NTA complex by aerobic microbial granules[J]. *Water Research*, 2006, 40(8): 1539-1546.
- [2] HU Qing-hao, LI Xiu-fen, DU Guo-cheng, et al. Effect of nitrilotriacetic acid on bioavailability of nickel during methane fermentation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1/3): 111-116.
- [3] HU Qing-hao, LI Xiu-fen, DU Guo-cheng, et al. Effect of nitrilotriacetic acid on batch methane fermentation of sulfate-containing wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(5): 553-558.
- [4] 王蕾, 陈克宁, 郭翔. 氮三乙酸钠无磷催化剂在BTCA防皱整理中的应用[J]. *天津工业大学学报*, 2003, 22(1): 29-32.
WANG Lei, CHEN Ke-ning, GUO Xiang. Application of sodium ammonium triacetate as a non-phosphorus catalyst in crease-resist finishing of cotton with BTCA[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2003, 22(1): 29-32.
- [5] 任吉民, 王文韵, 景凤英. 氮三乙酸稀土络合物配体交换反应的NMR研究[J]. *物理化学学报*, 1994, 10(9): 785-789.
REN Ji-min, WANG Wen-yun, JING Feng-ying. Ligand exchange reactions of lanthanide complexes with nitrilotriacetate $\text{Ln}(\text{NTA})_2$ by ^{13}C and ^1H NMR[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1994, 10(9): 785-789.
- [6] 杨德俊. 络合滴定的理论和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1966: 20.
YANG De-jun. The theory and application of titration of complex compound[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1966: 20.
- [7] Khallaf H, O.Oladeji I, Chow L. Optimization of chemical bath deposited CdS thin films using nitrilotriacetic acid as a complexing agent[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(18): 5967-5973.
- [8] 王君, 张向东, 马睿, 等. 九配位钇-氮三乙酸配合物 $\text{K}_3[\text{Y}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成及分子结构[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(1): 119-123.
WANG Jun, ZHANG Xiang-dong, MA Rui, et al. Synthesis and molecular structure of nine-coordinate complex $\text{K}_3[\text{Y}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17(1): 119-123.
- [9] Elhabiri M, Carrër C, Marmolle F, et al. Complexation of iron() by catecholate-type polyphenols[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360(1): 353-359.
- [10] Gharib F, Zare K, Mohammadi B. Solvent effects on complexation of molybdenum() with nitrilotriacetic acid in different aqueous solutions of methanol[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 124(1/3): 63-67.
- [11] Krishnan K A. Adsorption of nitrilotriacetic acid onto activated carbon prepared by steam pyrolysis of sawdust: Kinetic and isotherm studies[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 317(1/3): 344-351.
- [12] Demmink J F, Mehra A, Beenackers A A C M. Absorption of hydrogen sulfide into aqueous solutions of ferric nitrilotriacetic acid: local auto-catalytic effects[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(10): 1723-1734.
- [13] Starynowicz P. Europium() complexes with nitrilotriacetic acid(NTA)[J]. *Polyhedron*, 2003, 22(20): 2761-2765.
- [14] Becke A D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange[J]. *Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5252.
- [15] 李来才, 查东, 田安民. 丁二酸脱水制备丁二酸酐的微观反应机理研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(16): 1545-1550.
LI Lai-cai, ZHA Dong, TIAN An-min. Theoretical study on the microcosmic mechanism of succinic acid dehydration to produce succinic anhydride[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(16): 1545-1550.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 Revision B09[R]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

(编辑 刘华森)