

# 胺类捕收剂在石英表面吸附的定量构效关系

王本英, 徐新阳, 段 浩, 陈 熙

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为深入研究胺类阳离子捕收剂在石英表面吸附能与其结构之间的关系, 基于遗传算法构建了20种胺类捕收剂在石英表面吸附能与其结构参数之间的定量构效关系模型, 得到了模型的相关系数  $R^2 = 0.969$ , 调整系数  $R_{ad}^2 = 0.964$ , 交叉验证系数  $R_{cv}^2 = 0.955$ , 显著值  $F = 168.429$ , 表明模型预测结果与模拟计算值拟合较好. 四种未参与建模的阳离子捕收剂对所构建模型外部检验结果误差不超过5%, 证明模型具有较好的预测性, 能够较好预测胺类捕收剂在石英表面的吸附能.

**关 键 词:** 定量构效关系; 石英; 胺类捕收剂; 吸附能; 结构参数

中图分类号: TD 923.14

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)01-0131-06

## Quantitative Structure-Activity Relationship of Amine Collector Adsorption on Quartz Surface

WANG Ben-ying, XU Xin-yang, DUAN Hao, CHEN Xi

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Xin-yang, E-mail: xuxinyang@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** In order to understand the relationship between adsorption energy of amine collectors on quartz surface and their molecular structure parameters, quantitative structure-activity relationship (QSAR) model based on 20 different collectors was constructed using genetic algorithm. This model with correlation coefficient of  $R^2 = 0.969$ , adjustment coefficient of  $R_{ad}^2 = 0.964$ , cross validation factor of  $R_{cv}^2 = 0.955$ , and salience value of  $F = 168.429$  was fitted well with the calculated simulation results. External validation was carried out with four chosen amine collectors, and the error was less than 5%. The results indicated that the model has good predictability, which can be used to predict the adsorption energy of amine collectors on quartz surface.

**Key words:** QSAR (quantitative structure-activity relationship); quartz; amine collectors; adsorption energy; structure parameter

阳离子捕收剂大部分是含氮的有机化合物, 其作为硅酸盐矿物的有效捕收剂, 在铝土矿和铁矿石反浮选脱硅方面具有巨大的应用潜力. 近年来, 随着我国大力发展集约经济, 阳离子反浮选工艺因其成本低、能耗少在我国得到了快速发展. 阳离子捕收剂在矿物表面的选择性吸附是浮选过程得以进行的先决条件. 因此, 明确阳离子捕收剂在矿物表面吸附性能与其分子结构之间的相互关系, 对促进阳离子捕收剂分子结构设计理论的发展, 开发新型的阳离子捕收剂具有重要意义<sup>[1]</sup>.

定量构效关系 (quantitative structure-activity

relationship, QSAR) 是定量描述和研究有机物结构与活性之间相互关系的一种方法, 广泛应用于药物设计、环境科学、化学等领域. 在矿物加工领域, 关于浮选捕收剂的 QSAR 也有较多研究<sup>[2-3]</sup>. Yang 等研究了16种硫酯类捕收剂结构与其在黄铜矿浮选过程中选择性之间的关系, 得出了硫酯类捕收剂分子结构与黄铜矿分选效果的定量构效关系<sup>[4]</sup>. Natarajan 等利用定量构效关系研究成功地筛选并设计出对铜矿、镍矿、铀矿等具有较好浮选效果的捕收剂<sup>[5-7]</sup>. 目前定量构效关系研究大都针对硫化矿捕收剂, 而对于氧化矿捕收剂, 特别是

阳离子捕收剂的定量构效关系的研究相对较少.

本文研究了 6 类 20 种阳离子捕收剂在石英表面的吸附能与其结构参数之间的相关关系,构建了相应的定量构效关系模型,以期为后续阳离子捕收剂的筛选与设计提供参考.

# 1 实验材料及方法

## 1.1 因变量(吸附能)计算

利用 Materials studio 6.1 (MS) 软件中 CASTEP 模块,采用 PBEsol 泛函对石英原胞进行结构优化,优化精度为“Ultra fine”.在此基础上,沿石英(1 0 1)面切割 4 层构建 6×6 表面模型,并在模型上方增添 2 nm 的真空层<sup>[8]</sup>.选取 6 类 24 种捕收剂考察捕收剂分子结构对其吸附性能的影响,捕收剂分子结构简式及缩写如表 1 所示.捕收剂的分子结构由 Gaussian 软件绘制且在 B3LYP/6-31G(d) 基组下对其进行结构优化.药剂分子与石英表面吸附能由 MS 中 Forcite 模块在 COMPASS 力场下计算所得,在 NVT 正则系综下,采用 Nosé-Hoover 算法将温度控制为 298 K,动力学模拟步长为 1 fs,精度为“Ultra fine”,电荷处理选择力场分配,使用 Ewald 与 Atom based 求和方法分别计算静电作用力与范德华作用力,吸附能公式为  $E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{mineral}} + E_{\text{reagent}})^{[9-10]}$ .

## 1.2 自变量(结构参数)计算

选取拓扑指数、量子化学参数以及物理化学参数对捕收剂分子结构进行表征.拓扑指数与物理化学参数由 MS 软件中 QSAR 模块内置的理论公式计算所得.将 Gaussian 软件优化好的捕收剂分子结构模型导入 MS 软件,由 MS 软件中 DMol3 模块在 B3LYP 基组下计算相应的量子化学参数,参数精度为“Fine”.

## 1.3 模型构建与验证

利用 MS 软件中 QSAR 模块中遗传算法(GFA)对吸附能与结构参数之间的定量构效关系进行建模,参数设置如下:模型方程的最大因子数为 3,种群数为 200,子代数为 5 000,变异概率为 0.1.选取基础统计学参数评估模型的拟合度, $R^2$  用于评估模型拟合能力, $R^2$  越接近 1,拟合程度越好;采用  $R^2_{\text{ad}}$  考察样本数量是否合适,当  $R^2_{\text{ad}}$  与  $R^2$  相差不大,表示模型选取的自变量个数较为合适; $R^2_{\text{cv}}$  用于评估模型预测能力, $R^2_{\text{cv}}$  大于 0.6 时,模型即具有可靠的预测能力,且  $R^2_{\text{cv}}$  越接近 1,模型预测能力越强.构建模型过程中,随机选取 20 个捕收剂分子作为训练集构建模型,剩余 4 个捕收

剂作为测试集用于模型的外部检测.

# 2 结果与讨论

## 2.1 吸附能计算

吸附能够反映药剂分子与矿物相互作用的强弱,在一定程度上可以衡量药剂分子浮选效果的“好坏”<sup>[11]</sup>.因此本文选取阳离子捕收剂与石英的吸附能作为定量构效关系方程的因变量,计算结果如表 1 所示.

表 1 阳离子捕收剂与石英表面作用的吸附能  
Table 1 Adsorption energy of different cationic collectors on the quartz(101) surface

阳离子捕收剂	吸附能 kJ·mol <sup>-1</sup>
癸胺(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>2</sub> , DA)	-192.830
十二胺(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub> , DDA)	-213.912
十四胺(C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NH <sub>2</sub> , TDA)	-260.122
十六胺(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NH <sub>2</sub> , HDA)	-256.376
N-甲基-N-十二烷基仲胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> )NH, NMDDA)	-220.922
N-丙基-N-十二烷基仲胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )NH, NPDDA)	-233.312
N-正丁基-N-十二烷基仲胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH, NBDDA)	-273.241
N-异丁基-N-十二烷基仲胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> NH, NIBDDA)	-266.494
十二烷基二甲基叔胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, NDMDDA)	-214.701
十二烷基二乙基叔胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, NDEDDA)	-231.602
十二烷基二丙基叔胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, NDPDDA)	-234.428
十二烷基二异丙基叔胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, NDIPDDA)	-259.928
十六烷基二甲基叔胺 (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, NDMHDA)	-284.431
十八烷基二甲基叔胺 (C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, NDMODA)	-271.830
己基醚胺 (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , EA6)	-190.785
辛基醚胺 (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , EA8)	-214.666
癸基醚胺 (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , EA10)	-233.710
十二烷基乙醇胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, NDEA)	-209.405
十二烷基丙醇胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH, NDPA)	-194.526
十二烷基异丙醇胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH, NDIPA)	-251.075
十二烷基仲丁醇胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH, NDSA)	-248.274
N-十二烷基-1,3 丙二胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , NDDAP1)	-192.922
N-十二烷基-1,2 丙二胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> , NDDAP2)	-252.349
N-十二烷基-1,4 丁二胺 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NHCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , NDDAB)	-242.622

对比表 1 中伯胺、仲胺与叔胺的吸附能可知,随着中心原子 N 上取代基数目增多,吸附能的绝对值有所增加;醚基(—O—)、醇羟基(—ROH)以及仲胺基(—NH—)的引入在一定程度上增加了吸附能的绝对值.

2.2 结构参数计算

从吸附能计算结果可以看出,吸附能大小与

药剂分子的分支程度、线性程度、空间几何构型密切相关,拓扑指数中形状指数及其修正( $K$  与  $K^v$ )能较好表示分子环状与分支程度,连接性指数及其修正( $\chi$  与  $\chi^v$ )可以较好表示分子星状与线性信息<sup>[12]</sup>,因此选取这几类拓扑指数用于表征药剂分子的结构,相应计算结果如表 2 所示.

表 2 构建定量构效模型所选用的拓扑指数  
Table 2 The topological indices used in the construction of QSAR models

阳离子捕收剂	<sup>1</sup> $K$	<sup>2</sup> $K$	<sup>3</sup> $K$	<sup>1</sup> $K^v$	<sup>2</sup> $K^v$	<sup>3</sup> $K^v$	<sup>0</sup> $\chi$	<sup>1</sup> $\chi$	<sup>2</sup> $\chi$	<sup>0</sup> $\chi^v$	<sup>1</sup> $\chi^v$	<sup>2</sup> $\chi^v$
DA	11.00	10.00	10.00	10.96	9.96	9.96	8.36	5.41	3.47	7.94	5.12	3.26
DDA	13.00	12.00	12.00	12.96	11.96	11.96	9.78	6.41	4.18	9.36	6.12	3.97
TDA	15.00	14.00	14.00	14.96	13.96	13.96	11.19	7.41	4.89	10.77	7.12	4.68
HDA	17.00	16.00	16.00	16.96	15.96	15.96	12.61	8.41	5.60	12.18	8.12	5.38
NMDDA	14.00	13.00	13.09	13.96	12.96	13.05	10.49	6.91	4.54	10.28	6.56	4.29
NPDDA	16.00	15.00	15.08	15.96	14.96	15.04	11.90	7.91	5.24	11.69	7.62	4.93
NBDDA	17.00	16.00	16.00	16.96	15.96	15.96	12.61	8.41	5.60	12.40	8.12	5.29
NIBDDA	17.00	14.06	16.00	16.96	14.02	15.96	12.77	8.27	6.07	12.56	7.98	5.78
NDMDDA	15.00	12.07	14.00	14.96	12.03	13.96	11.36	7.27	5.36	11.23	6.92	4.99
NDEDDA	17.00	14.06	12.25	16.96	14.02	12.21	12.77	8.35	5.65	12.64	8.07	5.21
NDPDDA	19.00	16.06	14.22	18.96	16.02	14.18	14.18	9.35	6.41	14.05	9.07	6.02
NDIPDDA	19.00	13.01	11.52	18.96	12.97	11.48	14.51	9.09	7.12	14.38	8.85	6.61
NDMHDA	19.00	16.06	18.00	18.96	16.02	17.96	14.18	9.27	6.78	14.05	8.92	6.40
NDMODA	21.00	18.05	20.00	20.96	18.01	19.96	15.60	10.27	7.49	15.47	9.92	7.11
EA6	11.00	10.00	10.00	10.92	9.92	9.92	8.36	5.41	3.47	7.64	4.69	2.82
EA8	13.00	12.00	12.00	12.92	11.92	11.92	9.78	6.41	4.18	9.06	5.69	3.52
EA10	15.00	14.00	14.00	14.92	13.92	13.92	11.19	7.41	4.89	10.47	6.69	4.23
NDEA	16.00	15.00	15.08	15.92	14.92	15.00	11.90	7.91	5.24	11.14	7.23	4.66
NDPA	17.00	16.00	16.00	16.92	15.92	15.92	12.61	8.41	5.60	11.85	7.73	5.01
NDIPA	17.00	14.06	13.94	16.92	13.98	13.86	12.77	8.31	5.84	12.01	7.65	5.22
NDSA	18.00	15.06	17.07	17.92	14.98	16.99	13.48	8.77	6.43	12.72	8.16	5.57
NDDAP1	17.00	16.00	16.00	16.92	15.92	15.92	12.61	8.41	5.60	11.98	7.82	5.07
NDDAP2	17.00	14.06	16.00	16.92	13.98	15.92	12.77	8.27	6.07	12.14	7.73	5.36
NDDAB	18.00	17.00	17.07	17.92	16.92	16.99	13.31	8.91	5.95	12.68	8.32	5.43

注:拓扑指数中左上标表示拓扑指数的阶数,如<sup>1</sup> $K$ 表示一阶形状指数.

量子化学参数中,HOMO( $E_H$ )与LUMO( $E_L$ )能够很好地反映分子的反应活性;分子力场能量如静电能( $E_{静}$ )、范德华力( $E_{范}$ )、键能( $E_{键}$ )、扭转能( $E_{扭}$ )、键角能( $E_{角}$ )、总能( $E_{总}$ )可以反映药剂分子内部结构特征,与分子的稳定程度、分子内部键的强弱、分子自身的相互作用力等有着很大的关系;原子电荷对药剂分子与矿物表面的吸附有着重要的影响;偶极矩( $\mu$ )及其分量反映了

药剂分子的极性以及电荷分布情况<sup>[13-14]</sup>,因此选取了以上量子化学参数量化分子结构,其计算结果如表 3 所示.

药剂分子在矿物表面的吸附与药剂分子形成氢键能力(氢键供体与受体)、辛醇-水分配系数( $\lg P$ )、分子折射率、密度、体积、表面积等宏观物理化学性质息息相关<sup>[15-16]</sup>,因此选取以上物理化学参数表征分子结构,相关计算结果如表 4 所示.

表 3 构建定量构效模型所选用的量子化学参数  
Table 3 The quantum parameters used in the construction of QSAR models

阳离子 捕收剂	$E_H/\text{eV}$	$E_L/\text{eV}$	$\frac{E_{\text{静}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{范}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{键}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{扭}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{角}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{总}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\mu}{\text{C}\cdot\text{m}}$	$\frac{\mu_x}{\text{C}\cdot\text{m}}$	$\frac{\mu_y}{\text{C}\cdot\text{m}}$	$\frac{\mu_z}{\text{C}\cdot\text{m}}$	电荷
DA	-5.18	1.35	-1.88	64.68	77.78	7.36	0.50	115.39	5E-30	-1E-30	3E-30	4E-30	-0.45
DDA	-5.19	1.35	-1.88	66.94	82.26	8.41	0.59	127.03	5E-30	-1E-30	3E-30	4E-30	-0.45
TDA	-5.29	1.35	-1.88	64.68	82.47	9.37	0.71	133.60	5E-30	-1E-30	3E-30	4E-30	-0.45
HDA	-5.19	1.34	-1.88	81.80	106.4	11.42	2.93	172.92	5E-30	-3E-30	1E-30	5E-30	-0.45
NMDDA	-4.94	1.39	-1.76	74.31	94.98	7.03	0.71	147.03	4E-30	-1E-30	2E-30	4E-30	-0.42
NPDDA	-4.84	1.34	-1.72	64.43	88.49	8.16	0.75	145.39	4E-30	0	2E-30	3E-30	-0.41
NBDDA	-4.99	1.34	-1.72	54.98	80.08	8.74	1.09	139.62	4E-30	0	1E-30	3E-30	-0.41
NIBDDA	-4.86	1.26	-1.72	-33.01	-3.56	9.54	0.96	54.35	4E-30	-1E-30	3E-30	3E-30	-0.41
NDMDDA	-4.69	1.43	-1.67	-27.36	12.84	7.24	0.96	70.37	4E-30	0	1E-30	-4E-30	-0.40
NDEDDA	-4.66	1.41	-1.67	-9.41	42.84	9.92	5.10	116.78	3E-30	0	1E-30	3E-30	-0.40
NDPDDA	-4.43	1.32	-1.67	74.77	125.0	11.17	2.26	221.12	3E-30	1E-30	1E-30	3E-30	-0.40
NDIPDDA	-4.45	1.26	-1.63	-222.1	-103.7	19.00	5.90	7.45	3E-30	1E-30	0	3E-30	-0.39
NDMHDA	-4.75	1.42	-1.67	-31.80	12.55	9.37	1.00	82.93	4E-30	0	2E-30	-3E-30	-0.40
NDMODA	-4.49	1.42	-1.67	-33.18	13.39	10.38	1.09	90.67	4E-30	0	2E-30	-3E-30	-0.40
EA6	-5.27	1.29	-1.88	36.48	57.82	10.33	0.25	97.78	8E-30	-1E-30	7E-30	4E-30	-0.45
EA8	-5.27	1.29	-1.88	36.99	61.21	11.46	0.33	107.19	8E-30	-1E-30	7E-30	4E-30	-0.45
EA10	-5.26	1.29	-1.88	33.26	58.87	12.47	0.46	113.39	8E-30	-1E-30	7E-30	4E-30	-0.45
NDEA	-4.96	0.91	-1.76	94.93	120.1	11.55	0.63	177.90	4E-30	-3E-30	2E-30	2E-30	0.42
NDPA	-4.99	0.91	-1.72	49.04	76.69	11.92	1.00	140.37	9E-30	-6E-30	4E-30	-5E-30	-0.41
NDIPA	-4.94	0.81	-1.72	44.85	79.08	13.85	0.96	157.65	4E-30	-2E-30	3E-30	2E-30	-0.41
NDSA	-4.66	0.84	-1.76	-118.1	-83.35	14.43	0.75	-13.60	8E-30	1E-30	7E-30	0	-0.42
NDDAP1	-4.92	1.23	-1.88	62.59	89.29	11.05	0.96	158.45	6E-30	-6E-30	2E-30	-1E-30	-0.45
NDDAP2	-4.99	1.27	-1.84	-49.92	-18.83	11.59	1.09	47.99	3E-30	-2E-30	-1E-30	2E-30	-0.44
NDDAB	-4.85	1.29	-1.88	55.48	84.22	11.21	0.75	149.62	1E-30	-1E-30	-1E-30	1E-30	-0.45

表 4 构建定量构效模型所选用的物理化学参数  
Table 4 The physic-chemical parameters used in the construction of QSAR models

阳离子捕收剂	氢键 受体	氢键 供体	分子 折射率	体积 $\text{nm}^3$	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	表面积 $\text{nm}^2$	占据表面积 $\text{nm}^2$	$\lg P$
DA	2.00	1.00	51.40	0.192	0.82	2.369	2.042	2.97
DDA	2.00	1.00	60.60	0.226	0.82	2.756	2.420	3.77
TDA	2.00	1.00	69.80	0.259	0.82	3.141	2.792	4.56
HDA	2.00	1.00	79.00	0.294	0.82	3.492	3.126	5.35
NMDDA	1.00	1.00	65.37	0.243	0.82	2.951	2.587	4.17
NPDDA	1.00	1.00	74.65	0.276	0.82	3.341	2.940	4.98
NBDDA	1.00	1.00	79.25	0.293	0.82	3.534	3.153	5.38
NIBDDA	1.00	1.00	79.12	0.294	0.82	3.500	3.143	5.39
NDMDDA	0.00	1.00	70.67	0.260	0.82	3.099	2.768	4.53
NDEDDA	0.00	1.00	80.17	0.293	0.82	3.437	3.126	5.22
NDPDDA	0.00	1.00	89.21	0.327	0.82	3.818	3.507	6.16
NDIPDDA	0.00	1.00	89.00	0.326	0.83	3.703	3.504	6.05
NDMHDA	0.00	1.00	89.07	0.327	0.82	3.873	3.487	6.12
NDMODA	0.00	1.00	98.28	0.361	0.82	4.260	3.838	6.91
EA6	2.00	2.00	48.90	0.184	0.87	2.292	1.961	1.27
EA8	2.00	2.00	58.10	0.218	0.86	2.677	2.318	2.07
EA10	2.00	2.00	67.31	0.251	0.86	3.065	2.698	2.86
NDEA	2.00	2.00	71.67	0.268	0.86	3.248	2.857	3.73
NDPA	2.00	2.00	76.53	0.285	0.85	3.439	3.050	3.78
NDIPA	2.00	2.00	76.09	0.286	0.85	3.385	3.034	4.14
NDSA	2.00	2.00	80.95	0.302	0.85	3.611	3.226	4.20
NDDAP1	3.00	2.00	78.19	0.289	0.84	3.480	3.084	3.43
NDDAP2	3.00	2.00	77.74	0.288	0.84	3.450	3.088	3.80
NDDAB	3.00	2.00	82.83	0.306	0.84	3.675	3.254	3.89



2.3 QSAR 模型的构建

遗传算法是一种模拟生物进化过程求解极值问题的搜索算法,能够很好地避免过拟合现象,并具有很高的准确性.因此,本文采用遗传算法构建了阳离子捕收剂在石英表面吸附能与其结构参数之间的定量构效关系模型,其数学表达式为

$$E_{\text{ads}} = -31.54X_1 + 104.65X_2 - 38.14X_3 + 460.43,$$
$$R^2 = 0.969, R^2_{\text{ad}} = 0.964, R^2_{\text{cv}} = 0.955, F = 168.429.$$

式中: $X_1$  为偶极矩沿  $X$  方向分量; $X_2$  为分子 HOMO 能量值; $X_3$  为二阶价连接指数.

模型 1 中  $X_1$  表示了药剂分子在  $X$  方向电子分布, $X_1$  数值越小,表示药剂分子在  $X$  方向电子密度越低,与荷负电的石英表面静电作用力越强; $X_2$  值越高,表明药剂分子越容易失去最高轨道电子,带正电,易与荷负电的石英表面发生静电吸附; $X_3$  越低,表明药剂分子线性程度越高,药剂分子与石英表面空间位阻越小,越有利于药剂分子在石英表面的吸附.

从模型 1 可以看出, $R^2$  数值接近 1,说明该模型的拟合效果较好; $R^2_{\text{ad}}$  与  $R^2$  差较小,表明模型选取的变量个数适中,无需增减变量个数再构建方程;交叉验证相关系数  $R^2_{\text{cv}}$  大于 0.6,且与  $R^2$  较为接近,说明此模型具有较好的预测性.另外,通过对模型 5% 显著水平进行查询可知,模型 1 的  $F$  值为 168.429,远大于其临界值 3.446,表明该模型的显著性很好.为进一步验证模型 1 的拟合能力与预测能力,以 MS 软件模拟的吸附能值为横坐标,模型 1 计算的吸附能为纵坐标进行线性拟合,对模型 1 进行内部检测,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,Error 趋近于 0,SD 较小, $R^2$  接近于 1.在统计学中,Error 的数值越接近于 0,SD 的数值越小,则表明线性拟合得越好; $R^2$  的数值越大且接近于 1,说明该曲线的线性相关性越强.内部检测结果表明,模型 1 的计算值在一定程度上可以反映模拟值,具有较好的拟合结果与预测效果.

高精度的 QSAR 模型需要庞大的数据库资源.在矿物加工领域,目前这方面数据库并不完善,因此本实验中的数据比较有限.为此,在保证构建准确模型的基础上,随机抽取少量数据(十二胺、十二仲胺、十二叔胺、十二烷基丙醇胺)用于对所建立模型 1 进行外部检验,检测结果如表 5 所示.

由表 5 可知,模型 1 对十二胺、十二仲胺、十二叔胺、十二烷基丙醇胺四种阳离子捕收剂在石

英表面吸附能误差均在 5% 以下,说明模型 1 具有可靠的预测性.结合模型 1 统计学参数、内部检测结果以及外部检测结果,模型 1 较为准确可靠,且具有一定的预测能力,能够为阳离子捕收剂的筛选和性能预测提供一定的理论依据.

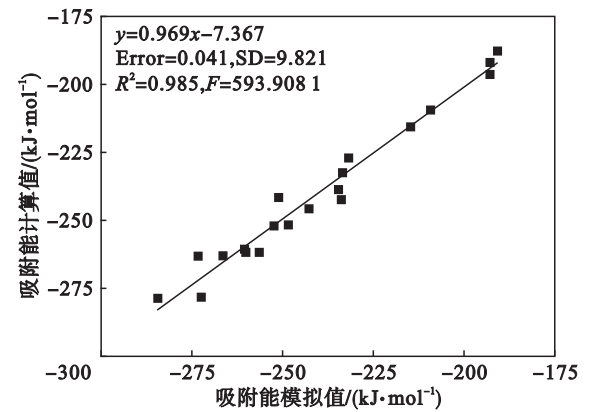


图 1 MS 模拟值与模型 1 计算值拟合曲线  
Fig. 1 Fitted curve between MS simulation value and calculated value of model 1

表 5 模型 1 的外部检验结果  
Table 5 Results of external validation for model 1  
kJ·mol<sup>-1</sup>

捕收剂	吸附能 计算值	模型预 测值	残差
十二胺	-213.912	-223.942	-10.030
十二仲胺	-220.922	-211.566	9.357
十二叔胺	-214.701	-217.864	-3.163
十二烷基丙醇胺	-194.526	-194.507	0.019

3 结 论

1) 阳离子捕收剂在矿物表面的吸附能与其结构参数之间满足如下构效关系方程: $E_{\text{ads}} = -31.54X_1 + 104.65X_2 - 38.14X_3 + 460.43$ .该模型表明,捕收剂偶极矩沿  $X$  方向分量、HOMO 能量值以及二阶价连接指数与阳离子捕收剂的吸附性能密切相关.

2) 模型相关系数为 0.969,交叉验证系数为 0.955,模型真实有效;且对外部测试集验证效果较好,模型具有很好的预测能力,可以为胺类阳离子捕收剂的筛选与设计提供参考与指导.

参考文献:

[1] Liu G Y, Yang X L, Zhong H. Molecular design of flotation collectors; a recent progress [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 181 - 195.  
[2] Wang X Y, Liu W G, Duan H, et al. Degradation mechanism

- study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure-activity relationship analysis [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54(3): 713 – 721.
- [3] Hu Y H, Chen P, Sun W. Study on quantitative structure-activity relationship of quaternary ammonium salt collectors for bauxite reverse flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 26: 24 – 33.
- [4] Yang F, Sun W, Hu Y H. QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives; xanthogen formates and thionocarbamates [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39: 140 – 148.
- [5] Natarajan R, Nirdosh I. Quantitative structure-activity relationship(QSAR) approach for the selection of chelating mineral collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(12): 1038 – 1043.
- [6] Natarajan R, Nirdosh I, Basak S C, et al. QSAR modeling of flotation collectors using principal components extracted from topological indices[J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2002, 42(6): 1425 – 1430.
- [7] Natarajan R, Nirdosh I. Application of topochemical, topostructural, physicochemical and geometrical parameters to model the flotation efficiencies of N-arylhydroxamic acids [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 71(1): 113 – 129.
- [8] Wang X Y, Liu W G, Duan H, et al. The adsorption mechanism of calcium ion on quartz(101) surface; a DFT study[J]. *Powder Technology*, 2018, 329: 158 – 166.
- [9] Duan H, Liu W G, Wang X Y, et al. Effect of secondary amino on the adsorption of N-dodecylethylenediamine on quartz surface; a molecular dynamics study [J]. *Powder Technology*, 2019, 351: 46 – 53.
- [10] Liu W B, Liu W G, Wang B Y, et al. Novel hydroxy polyamine surfactant N-(2-hydroxyethyl)-N-dodecylethanediamine; its synthesis and flotation performance study to quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105894.
- [11] Liu W B, Liu W G, Dai S J, et al. Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine-based collector: insights from experiment and theory [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 268: 215 – 222.
- [12] 王鹏. 定量构效关系及研究方法[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 68 – 118.  
(Wang Peng. Quantitative structure-activity relationship and research methods [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004: 68 – 118.)
- [13] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 149 – 187.  
(Zhou Gong-du, Duan Lian-yun. Foundation of structural chemistry [M]. Beijing: Peking University Press, 2002: 149 – 187.)
- [14] Liu W G, Duan H, Wei D Z, et al. Stability of diethyl dithiocarbamate chelates with Cu(II), Zn(II) and Mn(II) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1184: 375 – 381.
- [15] Malerich J P, Hagihara K, Rawal V H. Chiral squaramide derivatives are excellent hydrogen bond donor catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(44): 14416 – 14417.
- [16] Wang B Y, Xu X Y, Duan H, et al. QSAR study of amine collectors for iron ore reverse flotation[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(5): 1059 – 1069.