文章编号: 1004-0609(2010)11-2248-06

溶液中巯基苯并噻唑、咪唑和恶唑反应性的理论研究

刘广义, 詹金华, 钟宏, 夏柳荫, 王帅

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要:在B3LYP/6-31+G(d, p)水平,对2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-巯基苯并恶唑(MBO)和2-巯基苯并咪唑(MBI)的真空结构进行优化,然后采用积分连续介质模型(IEF-PCM)进一步优化它们及其相应离子在水溶液(介电常数为78.39)中的结构;通过反应中心原子电荷以及前线分子轨道能量和组成分析O、N、S杂原子对MBO、MBI、MBT 反应性的影响规律。理论研究结果表明:在真空中和溶液中,MBO、MBI、MBT的硫酮形式均比其硫醇形式稳定,且反应活性更高,但在溶液中MBO、MBI、MBT存在硫酮--硫醇--离子3种互变形式,其中离子形式反应性最高;作为硫化矿捕收剂,3种苯并杂环巯基捕收剂的捕收能力从大到小的顺序为MBT,MBI,MBO;其选择性从大到小的顺序为MBT,MBI,MBO。

关键词: 2-巯基苯并噻唑; 2-巯基苯并咪唑; 2-巯基苯并恶唑; 密度泛函理论; 化学反应性中图分类号: TD923.1; O641.121 文献标志码: A

Theory study on chemical reactivity of 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzoxazole and 2-mercaptobenzimidazole in solution

LIU Guang-yi, ZHAN Jin-hua, ZHONG Hong, XIA Liu-yin, WANG Shuai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The molecular structures of 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzoxazole (MBO), 2-mercaptobenzimidazole (MBI) were fully optimized at the B3LYP/6-31+G(d, p) level in the vacuum phase. The integral equation formalism for the polarizable continuum model (IEF-PCM) was employed to optimize the structures of the three agents and their ions in water with dielectric constant of 78.39. The effects of the O, N and S atoms on the chemical reactivities of MBO, MBI and MBT molecules were inferred by the energies of frontier molecular orbital and the atomic charges which were related to the reactive behavior of them. The results of the calculation indicate that their thione forms of MBO, MBI and MBT are more stable and have stronger reactivities than their thiol forms, both in the vacuum and aqueous phases. But in aqueous phase, there are three forms of thione–thiol–ion tautomerizations for MBO, MBI and MBT, and the ion forms have the strongest reactivities. As collectors for the flotation of sulfide minerals, the following collecting ability order form high to low is theoretically obtained as MBT, MBI, MBO, and their selectivity against pyrite is followed as the order from low to high as MBT, MBI, MBO.

Key words: 2-mercaptobenzothiazole; 2-mercaptobenzoxazole; 2-mercaptobenzimidazole; density functional theory; chemical reactivity

2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-巯基苯并咪唑(MBI)和 2-巯基苯并恶唑(MBO)常用于预富集和分析贵金属和 过渡金属元素^[1-3],也是铜、铁等金属的优良抗腐蚀 剂^[4-5],MBT、MBI、MBO及其衍生物还是高效的螯

通信作者: 刘广义,副教授,博士; 电话: 0731-88830603; 传真: 0731-88879616; E-mail: guangyi.liu@163.com, zhongh@mail.csu.edu.cn

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z122); 国家重大基础研究发展计划资助项目(2007CB613602); 国家自然科学基金资助项 目(50604016); 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(2007B52); 教育部"新世纪优秀人才支持计划"资助项目(NCET-08-0568); 国家"十一五"支撑计划资助项目(2007BAB22B01)

收稿日期: 2009-10-12; 修订日期: 2010-01-20

合捕收剂^[6-9]。MBT 可用于浮选硫化铜矿物、氧化铅 矿物、铜活化的闪锌矿镍矿物以及黄铁矿^[9-10];MBI 对方铅矿和闪锌矿(氧化铅矿和氧化锌矿)都有良好的 捕收性;MBO 为硫化铜矿物的优良捕收剂^[11-14];MBI 和 MBO 对黄铁矿的捕收能力明显低于MBT。

为了预测这类新型苯并杂环巯基捕收剂的性质, NUMATA 等^[10]采用 Hückel 分子轨道方法研究了 MBT 的电子和键合状态及其在黄铁矿表面的吸附;杨刚 等^[15-16]采用 MOAN (Molecular orbital analysis) 计算 了 MBT、MBO 和 MBI 的电子结构,并采用 Materials Studio 计算了 MBT 与方铅矿矿物表面的相互作用: YEKELER 等^[17-18]采用密度泛函理论计算了真空体系 中 MBT、MBO 及其部分衍生物的最高占据分子轨道 和原子电荷,并推导了这些捕收剂的化学反应性和可 能的螯合机制。然而, MBT、MBI 或 MBO 与矿物表 面的作用是在溶液中进行的,溶剂可影响有机物质的 分子结构和化学反应性。溶液中有机分子的电荷分布、 电子结构等物理化学性质通常不同于真空中的,溶液 中还存在有机物质的电离平衡^[19],因此,研究溶液中 MBT、MBO 和 MBI 及其离子的电子结构及其化学反 应性,对于深入了解 MBT、MBO 和 MBI 的螯合捕性 能,发展新型高效捕收剂具有指导意义。

1 量子化学计算方法

MBT、 MBI 和 MBO 的最初分子模型用 Chemoffice2005 程序包中的 MM2 和 MP3 方法优化。 优化后的分子模型用 Gaussian03 中的密度泛函方法在 B3LYP/6-31+G(d,p)水平进一步优化,并对优化后的构 型进行单点能计算。然后,采用积分连续介质模型 (IEF-PCM)进一步优化 MBT、MBI 和 MBO 及其相应 离子在水溶液(介电常数为 78.39)中的结构,并对优化 后的结构进行单点能计算。

2 结果与讨论

在 MBT、MBI 和 MBO 分子中存在硫酮形式与硫 醇形式,在溶液中还存在硫醇的电离形式,它们之间 的互变形式如图 1 所示。

2.1 MBT、MBO 和 MBI 的几何结构

MBT、MBO 和 MBI 优化结构后选择的部分几何 结构参数见表 1。从表 1 中键长和键角的变化可看出, 溶剂效应对所研究的螯合捕收剂硫酮形式的影响比硫 醇形式的大,其中 C—S 的变化最明显,可能是水分 子与捕收剂中 C—S 的硫原子存在微弱的氢键,使 C—S 中的电子对向硫原子部分转移,从而增长了 C—S 的键长。这也暗示溶液中 C—S 双键的反应性增 大。无论是在真空或溶液中,也不管是硫醇形式、硫 酮形式、还是离子形式,MBT、MBO 和 MBI 分子中 C—S(或 C—S[¬])的键长存在如下规律: *r*_{MBO} <*r*_{MBT} < *r*_{MBI}。这说明 MBO 分子中 C—S(或 C—S[¬])最稳定,可 能其 C—S 中硫原子提供电子的能力最弱。



图 1 MBT、MBO 和 MBI 中硫酮、硫醇、离子的互变结构及部分原子标号 Fig.1 Schematic representation of thione-thiol-ion tautomerism of MBT, MBO and MBI and numbering of some atoms

		1 0	1						
Medium	MBT species	r(C2-S1)/Å	r(C2-N4)/Å	r(C2-S3)/Å	r(S3-C)/Å	<i>r</i> (N4-C)/Å	Bond angle (N4-C2-S3)/(°)	τ(H5-S1-C2-S3)/(°)	
Vanne	Thione	1.654	1.368	1.783	1.766	1.391	107.82	_	
vacuum	Thiol	1.767	1.293	1.780	1.759	1.390	116.41	179.97	
	Thione	1.683	1.351	1.768	1.766	1.393	109.11	-	
Solution	Thiol	1.765	1.297	1.777	1.759	1.393	116.17	179.99	
	Ion	1.728	1.313	1.813	1.756	1.388	112.95	_	
Medium	MBO	r(C2-S1)/Å	r(C2-N4)/Å	r(C2-O3)/Å	r(O3-C)/Å	r(N4-C)/Å	Bond angle of	τ (H5-S1-C2-O3)/(°)	
Wiedrum	species	7(02-01)/11	/(C2-114)//I				(N4-C2-O3)/(°)	<i>t</i> (113-51-62-65)/()	
Vacuum	Thione	1.644	1.371	1.378	1.380	1.392	106.44	-	
	Thiol	1.755	1.294	1.372	1.382	1.401	116.40	180.00	
	Thione	1.671	1.351	1.369	1.387	1.394	107.80	_	
Solution	Thiol	1.752	1.298	1.372	1.384	1.403	115.88	0.15	
	Ion	1.716	1.318	1.407	1.374	1.393	112.47	_	
Medium	MBI		$()/\delta = (C2 N4)/\delta$			$-(N_1 A_1 C)/\lambda$	Bond angle of	-(115 S1 C2 N2)/(°)	
	species	r(C2-51)/A	r(C2-IN4)/A	r(C2-N3)/A	<i>r</i> (N3-C)/A	r(114-C)/A	(N4-C2-N3)/(°)	$t(H_3-S_1-C_2-N_3)/()$	
Voouum	Thione	1.667	1.378	1.378	1.391	1.391	104.56	_	
vacuum	Thiol	1.767	1.309	1.379	1.390	1.393	113.69	179.91	
	Thione	1.701	1.364	1.364	1.391	1.391	106.17	_	
Solution	Thiol	1.766	1.319	1.370	1.387	1.395	113.56	179.83	
	Ion	1.741	1.338	1.386	1.382	1.389	110.93	_	

Table 1	Selected optimized	geometrical n	arameters for M	BT. MBO and MBI

表1 MBT、MBO和 MBI优化结构后选择的部分几何结构参数

Note: Numbering of atoms see Fig.1.

2.2 捕收剂与矿物化学反应性的理论基础

根据普遍化微扰理论 (Generalized perturbation theory)^[20-22], 捕收剂与矿物化学反应的总能量变化主要由静电作用、正配键共价作用、反馈键共价作用造成。其中:静电作用与捕收剂反应中心原子的电荷成正比;正配键共价作用与矿物接受电子能力和捕收剂给出电子能力有关;反馈键共价作用与矿物反馈电子能力和捕收剂接受电子能力有关。而硫化矿捕收剂与硫化矿物之间的化学反应为轨道控制反应,其中正配键共价作用和反馈键共价作用起决定性的作用。

捕收剂的化学反应能力与其给出电子能力、接受 电子能力以及反应中心原子的电荷有关。这些能力对 应其相应的量子化学参数,其中捕收剂的 HOMO 和 LUMO 等前线轨道在解释化学反应性方面尤为重要: HOMO 的能量对应捕收剂分子的给电子能力,其组成 对应化学反应的中心原子;LUMO 的能量与捕收剂分 子的接收电子能力有关,其组成与螯合环的大小有关; 反应中心原子的电荷与捕收剂给电子能力和形成静电 作用有关。因此,根据捕收剂的量子化学参数和普遍 化微扰理论,来研究 MBT、MBO 和 MBI 的化学反 应性。

2.3 捕收剂反应性的量子化学解释

所研究的螯合捕收剂的体系总能量 $E_{\rm T}$ 、总能量差 $\Delta E_{\rm T}$ (硫醇形式与硫酮形式总能量差)、前线分子轨道能 量以及偶极距 μ 计算结果见表 2。表 2 的数据表明, 不管是在真空中还是在水溶液中,所研究的螯合捕收 剂的硫酮形式比硫醇形式稳定。这与 SZARGAN 等^[9] 和 CONTINI 等^[23]的试验结果一致:溶剂效应对 MBT、 MBO 和 MBI 硫酮形式的偶极距增加很大,达到 60%, 说明溶液中 MBT、MBO 和 MBI 的硫酮形式形成范德 华力的能力增大。这与表 1 中键长的增长趋势是一致 的。溶液中 MBT、MBO 和 MBI 离子形式的偶极距达 到 13D,远远大于其它 2 种存在形式(硫醇和硫酮)的 偶极距,MBT、MBO 和 MBI 以离子形式发生静电吸 引的能力最强。

MBT、MBO和MBI等巯基捕收剂主要应用于硫化矿物的浮选,而巯基捕收剂与硫化矿物之间的作用 主要为轨道控制反应,即巯基捕收剂的最高占据分子 轨道(HOMO)向硫化矿物界面的金属提供电子形成正

225	1
223	1

表 2	捕收剂的偶极距、	前线轨道能量、	总能量和能量差
12 4	111 1X JULI 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	的现在地里、	心化里但化里左

Table 2 Calculated dipole moments(μ), HOMO and LUMO energies, E_T and
--

Medium MBT species		μ /D	E(HOMO)/eV	E(LUMO)/eV	$E_{\rm T}/{\rm eV}$	$\Delta E_{\rm T}/{\rm eV}$
Massar	Thione	5.11	-0.222 5	-0.059 2	-1 120.925	-
vacuum	Thiol	0.91	-0.236 4	-0.048 1	-1 120.911	0.014
	Thione	8.46	-0.224 8	-0.058 8	-1 120.946	-
Solution	Thiol	1.14	-0.234 3	-0.047 2	-1 120.924	0.022
	Ion	13.58	-0.198 3	-0.029 9	-1 120.479	
Medium	MBO species	$\mu/{ m D}$	E(HOMO)/eV	E(LUMO)/eV	$E_{\rm T}/{\rm eV}$	$\Delta E_{\rm T}/{\rm eV}$
Veguum	Thione	5.41	-0.226 7	-0.053 1	-797.950	-
vacuum	Thiol	0.59	-0.237 5	-0.040 2	-797.936	0.014
	Thione	8.71	-0.229 4	-0.050 0	-797.973	-
Solution	Thiol	0.64	-0.235 7	-0.039 0	-797.950	0.023
	Ion	13.20	-0.199 9	-0.024 7	-797.508	
Medium	MBI species	μ/D	E(HOMO)/eV	E(LUMO)/eV	$E_{\rm T}/{\rm eV}$	$\Delta E_{\rm T}/{\rm eV}$
Veguum	Thione	4.72	-0.210 7	-0.044 5	-778.105	-
vacuum	Thiol	2.39	-0.224 6	-0.028 5	-778.083	0.022
	Thione	7.69	-0.216 1	-0.038 7	-778.134	-
Solution	Thiol	3.78	-0.223 5	-0.028 0	-778.107	0.027
	Ion	13.47	-0.190 1	-0.016 4	-777.657	

Note: Numbering of atoms see Fig.1.

配共价键。若硫化矿物界面的金属有提供反馈电子的 能力,则还存在由硫化矿物界面的金属提供反馈电子 给巯基捕收剂的最低未占据分子轨道(LUMO)形成的 反馈配键。表 2 还表明,MBT、MBO和 MBI等巯基 捕收剂硫酮形式的 HOMO 能量高于硫醇形式的 HOMO 能量,因 HOMO 能量越低,其越稳定,其提 供电子的能力越弱。因此,与硫醇形式相比,这些苯 并杂环巯基捕收剂的硫酮形式更易提供电子给矿物界 面、金属表面或溶液中的金属离子从而形成正配共价 键,硫酮形式的反应性高于硫醇形式的。

溶剂效应对 MBT、MBO 和 MBI 的硫酮形式和硫 醇形式的 HOMO 能量影响不同。与真空相比,溶液 中这些苯并杂环巯基捕收剂的硫酮形式的 HOMO 能 量降低,而硫醇形式的 HOMO 能量增加,说明溶剂 效应降低了硫酮形式提供电子的能力,增加了硫醇形 式提供电子的能力,硫醇形式提供电子的能力逐渐向 硫酮形式靠近。

在溶液中另一个显著特点是 MBT、MBO 和 MBI 的离子形式的 HOMO 能量最高,其提供电子给矿物 界面、金属表面或溶液中的金属离子形成正配共价键 的能力最大。因此,在溶液中的反应,可能是 MBT、 MBO 和 MBI 通过硫酮形式向硫醇形式再向离子形式 变化,再通过离子形式与金属离子反应,同时,释放 出氢离子。

表 2 表明, MBT、MBO 和 MBI 的 HOMO 能量的顺序如下: $E_{HOMO}(MBI) > E_{HOMO}(MBT) >$ $E_{HOMO}(MBO)$, 其规律正好与 MBT、MBO 和 MBI 分 子中 C—S 的键长顺序一致。说明在这 3 种苯并杂环 巯基捕收剂中, MBO 给电子的能力最弱, 其捕收能力 可能最弱, 但其选择性可能最好。

表 2 还表明, MBT、MBO 和 MBI 等巯基捕收剂 硫酮形式的 LUMO 能量低于硫醇形式的 LUMO 能量, 因 LUMO 能量越低, 其越稳定, 其接收电子的能力越 强。因此, 与硫醇形式相比, 这些苯并杂环巯基捕收 剂的硫酮形式更易从矿物界面、金属表面或溶液中的 金属离子接收电子形成反馈共价键。因从硫酮形式的 反应性高于硫醇形式。

溶剂效应增大 MBT、MBO 和 MBI 的硫酮形式和 硫醇形式的 LUMO 能量,说明溶剂效应降低了 MBT、 MBO 和 MBI 接收电子的能力。同时,溶液中 MBT、 MBO 和 MBI 的离子形式的 LUMO 能量是最大的,其 接收电子的能力应该是最小的。

密度泛函计算还表明,MBT、MBO和MBI的硫 酮、硫醇和离子形式的 HOMO 主要由 S1 原子的 3p_z

轨道组成,也就是说这些苯并杂环巯基捕收剂的环外 硫原子是捕收剂的给电子中心,即化学反应中心,捕 收剂在矿物界面的吸附作用始于 MBT、MBO 和 MBI 分子中环外硫原子与矿物界面金属离子的化学反应。 MBT、MBO 和 MBI 的硫酮、硫醇和离子形式的 LUMO 主要由(-N4-C2(=S1)-X3-)中各原子的 p₂轨道组成(X 代表 MBT、MBO 和 MBI 中的 S、O 和 N),由于 (-N4-C2(=S1)-X3-)中各原子共面(表 1),其官能团中 各原子的 p₂轨道能形成共轭的反键 π *轨道,其中 C2 所占的比例最高,MBT、MBO 和 MBI 可能以 (-N4-C2-S1)或(-X3-C2-S1)官能团接收金属离子反 馈的电子,与金属离子形成四元环的结构。

所研究的螯合捕收剂中部分原子的 Mulliken 电荷和自然电荷的计算结果见表 3。表 3表明,不管是在真空还是在水溶液中,MBT、MBO和 MBI 硫酮形式中 S1和 N4的电荷为负值,而硫醇形式中 S1 的电荷为正值。这说明硫酮形式中反应中心 S1 原子的给电子能力能力强于硫醇形式中 S1 原子的。因而,MBT、MBO和 MBI 主要以硫酮形式与金属离子的作用发生

表 3 捕收剂部分原子的 Mulliken 电荷和自然电荷 **Table 3** Calculated Mulliken and natural charges(electror

化学反应;并且溶液效应增大了 MBT、MBO 和 MBI 硫酮形式中 S1 的负电荷,使得 MBT、MBO 和 MBI 在溶液中反应其 S1 原子提供电子的能力进一步增强。 然而,溶液中 MBT、MBO 和 MBI 的离子形式中 S1 和 N4 的电荷也为负值,并且其负电荷的绝对值大于 溶液中 MBT、MBO 和 MBI 的硫酮形式中 S1 和 N4 的负电荷的绝对值。因此,溶液中 MBT、MBO 和 MBI 以离子形式与矿物界面、金属表面或溶液中的金 属离子发生化学反应的可能性最大。

MBT 的 C2 原子的电荷与 MBO 和 MBI 中的 C2 原子有明显的差异,在 MBO 和 MBI 的硫酮、硫醇和 离子形式中 C2 的电荷为正值,而在 MBT 的硫酮、硫 醇和离子形式中 C2 的电荷却为负值(自然电荷)。MBT 分子(-N4-C2=S1)官能团中每个原子都带负电荷,其 给 电子能力可能大于 MBO 和 MBI 分子中的 (-N4-C2=S1)官能团的。这可能是 MBT 对硫化矿物捕 收能力较强,而黄铁矿的选择性略低于 MBO 和 MBI 的原因。理论结果与试验结论一致。

	MBT	Mulliken charge				Natural charge			
Medium	species	S1	C2	S3	N4	S1	C2	S3	N4
17	Thione	-0.071 7	-0.335 5	0.385 0	-0.154 8	-0.101 7	-0.165 1	0.451 0	-0.592 3
vacuum	Thiol	0.139 2	-0.004 3	0.158 1	-0.069 5	0.074 2	-0.118 0	0.413 0	-0.484 3
	Thione	-0.253 2	-0.293 8	0.383 1	-0.140 3	-0.282 4	-0.127 8	0.470 6	-0.577 1
Solution	Thiol	0.042 3	0.038 0	0.173 9	-0.162 3	0.034 5	-0.118 8	0.424 5	-0.520 1
	Ion	-0.396 8	-0.153 3	0.129 2	-0.226 7	-0.496 1	-0.111 9	0.331 9	-0.583 5
Madium	MBO	Mulliken charge				Natural charge			
Medium	Species	S1	C2	O3	N4	S1	C2	O3	N4
Vacuum	Thione	-0.020 3	0.275 9	-0.275 0	-0.439 6	-0.120 5	0.323 3	-0.469 6	-0.604 1
	Thiol	0.133 4	0.537 7	-0.315 7	-0.270 9	0.075 8	0.359 2	-0.478 0	-0.502 3
Solution	Thione	-0.186 3	0.357 0	-0.301 7	-0.411 1	-0.291 4	0.372 6	-0.476 4	-0.585 6
	Thiol	0.061 4	0.576 3	-0.323 6	-0.361 3	0.036 8	0.367 8	-0.485 2	-0.541 2
	Ion	-0.388 0	0.369 0	-0.357 8	-0.456 6	-0.499 5	0.329 8	-0.517 0	-0.604 7
Medium	MBI	Mulliken charge			Natural charge				
Medium	Species	S1	C2	N3	N4	S1	C2	N3	N4
Vacuum	Thione	-0.061 5	0.253 0	-0.397 1	-0.397 1	-0.211 4	0.212 1	-0.592 7	-0.592 7
	Thiol	0.107 1	0.499 0	-0.393 3	-0.294 0	0.031 8	0.233 6	-0.599 9	-0.516 0
	Thione	-0.260 6	0.345 5	-0.399 1	-0.399 1	-0.408 0	0.257 5	-0.583 8	-0.583 8
Solution	Thiol	0.051 6	0.514 2	-0.391 4	-0.426 0	0.001 2	0.237 9	-0.597 8	-0.578 6
	Ion	-0.439 8	0.360 3	-0.440 3	-0.497 9	-0.580 3	0.226 4	-0.617 7	-0.631 2

Note: Numbering of atoms see Fig.1.

3 结论

1) MBO、MBI 和 MBT 的环外硫原子是捕收剂的 给电子中心,即化学反应中心;溶剂效应略为降低了 MBO、MBI 和 MBT 的硫酮形式形成正配共价键的能 力,而增强了它们的硫醇形式形成正配共价键的能力, 溶剂效应同时增强了 MBO、MBI 和 MBT 形成静电作 用的能力。

2) 在真空中和溶液中, MBO、MBI、MBT 的硫 酮形式比其硫醇形式稳定, 且反应活性更高, 但溶液 中 MBO、MBI、MBT 存在硫酮--硫醇--离子 3 种互变 形式,其中离子形式反应活性最高。O、N、S 杂原子 显著影响 MBO、MBI 和 MBT 的化学反应性。从这些 捕收剂的环外硫原子电荷和前线分子轨道能量来分 析,3 种苯并杂环巯基捕收剂的捕收能力从大到小依 次为 MBT, MBI, MBO; 其选择性从小到大依次为 MBT, MBI, MBO。

REFERENCES

- XUE G, LU Y. Various adsorption states of 2-mercaptobenzoimidazole on the surfaces of gold and silver studied by surface-enhanced Raman scattering[J]. Langmuir, 1994, 10(3): 967–969.
- [2] WOODS R, HOPE G A, WATLING K. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole with copper, silver and gold surfaces[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(11): 1209–1222.
- [3] REZA K S, ABDOLHAMID H, MOHSEN K B. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 7051–7060.
- [4] ZHANG D, GAO L, ZHOU G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing by mercapto group[J]. Corrosion science, 2004, 46: 3031–3040.
- [5] REFAEY S A M, TAHA F, ABD-El MALAK A M. Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole[J]. Applied Surface Science, 2004, 236(1/4): 175–185.
- [6] MARABINI A M, CIRIACHI M, PLESCIA P, BARBARO M. Chelating reagents for flotation[J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1014–1025.
- [7] MARABINI A M, CIRIACHI M, BARBARO M. Thermodynamic approach for the evaluation of the reactivity of mercaptobenzothiazole reagents with Pb and Zn cations; correlation with results of flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Trans Inst Min Metall C, 2008, 117(1): 43–47.
- [8] HOPE G A, BUCKLEY F M, MUNCE C G, WOODS R. Gold enhanced spectroelectrochemical investigation of 2-mercaptobenzothiazole, isopropyl xanthate and butylethoxycarbonylthiourea adsorption on minerals[J]. Minerals

Engineering, 2007, 20(10): 964-969.

- [9] SZARGAN R, SCHAUFUSZ A, ROSZBACH P. XPS investigation of chemical states in monolayers. Recent progress in adsorbate redox chemistry on sulphides[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1999, 100(1/3): 357–377.
- [10] NUMATA Y, TAKAHASHI K, LIANG R, WAKAMATSU T. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 53(1/2): 75–86.
- [11] MAIER G S, DOBIAS B. 2-mercaptobenzothiazole and derivatives in the flotation of galena, chalcocite and sphalerite: A study of flotation, adsorption and microcalcorimetry[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(12): 1375–1395.
- [12] MAIER G S, QIU X, DOBIAS B. New collectors in the flotation of sulphide minerals: a study of the electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite, galena and chalcocite[J]. Colloids and Surfaces A, 1997, 122(1/3): 207–225.
- [13] MARABINI A, ALESSE V, BELARDI G. A new reagent for the selective flotation of Cu-sulphides[C]//Proceedings XVIII International Mineral Processing Congress. Parkville: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1993, 3: 561–566.
- [14] MARABINI A, ALESSE V, BARBARO M. New synthetic collectors for flotation of Zn and Pb oxidised minerals[C]//XVI International Mineral Processing Congress. Amsterdam: Elsevier, 1988: 1197–1207.
- [15] 杨 刚,杨高文,徐 桦,侯文华. 巯基苯并类浮选剂的浮选作 用机理及其分子设计[J]. 化学学报,2004,62(2):153-159. YANG Gang, YANG Gao-wen, XU Hua, HUO Wen-hua. Flotation mechanism and molecular design of mercaptobenzo flotation reagents[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(2): 153-159.
- [16] 杨 刚, 龙翔云. 巯基类浮选药剂电子结构及其与金属离子作用的量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 86-90. YANG Gang, LONG Xiang-yun. A quantum chemistry study on the electronic structure of mercapto flotation reagents and its coordination with metal ions[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 22(1): 86-90.
- [17] 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 and Surfaces A, 2006, 286(1/3): 121–125.
- [18] YEKELER M, YEKELER H. Predicting the efficiencies of 2-mercaptobenzothiazole collectors used as chelating agents in flotation processes: a density-functional study[J]. Journal of Molecular Modeling, 2006, 12(6): 763–768.
- [19] FIELD M J, BASH P A, KARPLUS M. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations[J]. Journal of Computational Chemistry, 1990, 11(6): 700–733.
- [20] KLOPMAN G. Chemical reactivity and paths[J]. Journal of American Chemical Society, 1968, 90(2): 223–230.
- [21] 王淀佐,林强,蒋玉仁.选矿与冶金药剂分子设计[M].长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 88-110.
 WANG Dian-zuo, LIN Qiang, JIANG Yu-ren. Molecular design of reagents for mineral and metallurgical processing[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 88-110.
- [22] LIU G Y, ZHONG H, DAI T, XIA L. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by abinitio calculations[J]. Minerals Engineering, 2008, 21: 1050–1054.
- [23] CONTINI G, LAAJALEHTO K, SUONINEN E, MARABINI A. 5-methyl-2-mercaptobenzoxazole adsorbed onto chalcocite (Cu₂S): An XPS and X-AES study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 171(1): 234–239.

(编辑 杨华)