

3,3'-二乙基-1,1'-二缩二乙二醇二羰基双硫脲的合成、表征与性能

刘广义, 任 恒, 詹金华, 钟 宏

(中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以一缩二乙二醇双氯甲酸酯与硫氰酸钾为原料, 以 N, N-二甲基苯胺为催化剂, 经相转移催化反应, 合成一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯中间体; 该中间体再与乙胺发生加成反应, 合成了一种未见报道的 3,3'-二乙基-1,1'-二缩二乙二醇二羰基双硫脲(DEOECTU)。经元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱分析, 证实所合成的化合物即为目标产物。DEOECTU 与金属离子的作用结果表明: 在实验条件下, DEOECTU 与 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 之间可能不存在化学作用, 而与 Cu^{2+} 之间存在化学作用, 其可通过分子中的 S 和 N 原子与 Cu^{2+} 作用而生成螯合环。吸附实验结果表明: DEOECTU 能以化学作用方式吸附在黄铜矿表面, 其在黄铜矿表面的吸附量远远高于在黄铁矿、闪锌矿和方铅矿表面的吸附量。纯矿物浮选实验进一步表明, DEOECTU 对黄铜矿具有优良的捕收能力, 而对黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的捕收能力弱。

关键词: 二乙氧羰基双硫脲; 合成; 金属离子; 吸附; 浮选

中图分类号: TQ 311; O63

文献标志码: A

Synthesis, characterization and properties of 3,3'-diethyl-1,1'-oxydiethylenedicarbonylbis(thiourea)

LIU Guang-Yi, REN Heng, ZHAN Jin-Hua, ZHONG Hong

(Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The synthesis and characterization of novel thiourea compounds containing two alkoxycarbonyl and two thiourea groups were reported. Using oxydiethylene bis(chloroformate) and KSCN as reactants, N,N-dimethylaniline as catalyst, an oxydiethylenedicarbonyl bis(isothiocyanate) intermediate was synthesized by a phase transfer catalytic reaction. Then, through a nucleophilic addition reaction, this intermediate reacts with ethylamine to produce 3,3'-diethyl-1,1'-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea) (DEOECTU). The compound DEOECTU was characterized by UV-visible spectra, elemental analysis, infrared spectra and ^1H NMR. The results of the interaction of DEOECTU with metal ions indicate that DEOECTU can react with Cu^{2+} in solution to form a chelated complex through bonding of its S and N atoms with Cu atom, but no reaction of DEOECTU with Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} or Fe^{2+} is observed under the experimental conditions. The results of adsorption measurement demonstrate that DEOECTU can be chemically adsorbed on chalcopyrite surface, and the adsorption amount of DEOECTU on chalcopyrite surfaces is further greater than on pyrite, sphalerite or galena surfaces. The flotation results of pure minerals were further confirmed that DEOECTU exhibits superior collecting power to chalcopyrite and good selectivity against pyrite, sphalerite and galena.

Key words: diethoxycarbonylbis(thiourea), synthesis; metal ion; adsorption; flotation

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z122); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613602); 国家“十一五”支撑计划资助项目(2007BAB22B01); 国家自然科学基金资助项目(51074183, 50604016); 全国优秀博士学位论文作者专项基金资助项目(2007B52); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0568);

收稿日期: 2012-03-01; **修订日期:** 2012-09-25

通信作者: 刘广义, 教授, 博士; 电话: 0731-88830654; E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn

硫脲是具有通式 $R-NH-C(=S)-NH-R'$ 的一类化合物,具有生物活性^[1-3]和金属螯合性能^[4-6],是重要的化工原料和有机化工中间体。在农业方面^[7-8],硫脲类化合物可以用作杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂;在医药领域^[9-11],硫脲类化合物具有抗病毒、抗肿瘤、抗癌和抗菌等生物和药理活性;在冶金和分析上^[12-16],硫脲类化合物常用于贵金属的分离和富集,也可用于电镀和化学镀;在矿物加工工程领域^[17-21],常采用硫脲类捕收剂来强化贵金属的浮选回收。分子中含1个烷氧羰基和1个硫脲基的单酯基硫脲的合成已有报道^[21-24],但鲜见分子中含2个烷氧羰基和2个硫脲基的二酯基双硫脲的合成与表征的报道。此外,分子中含2个酰基和2个硫脲基的二酰基双硫脲类化合物表现出独特的性能^[25-26]。与二酰基双硫脲相似,二酯基双硫脲分子中含有多个配位原子和配位基团,配位原子和基团的增加也会使二酯基双硫脲表现出优异的性能,特别是会提高其与金属离子的络合能力,强化其在矿物表面的吸附,因此有望成为一类新型的螯合剂和螯合浮选捕收剂,用来提高金属矿山中有价金属元素的回收。本文作者先通过一缩二乙二醇双氯甲酸酯与硫氰酸钾反应制备出一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯中间体,然后该中间体与乙胺加成制备3,3'-二乙基-1,1'-一缩二乙二醇二羰基双硫脲(DEOECTU)。通过元素分析、红外光谱及核磁共振氢谱等测试手段对DEOECTU的结构进行表征;并用紫外和红外光谱研究DEOECTU与金属离子的作用及其在矿物表面的吸附行为,同时进行了DEOECTU的纯矿物浮选实验,最后采用软硬酸碱原理对DEOECTU的性能进行了理论分析。

1 实验

1.1 试剂与仪器

一缩二乙二醇双氯甲酸酯(化学纯),湖南化工研究院精细化工研究所;硫酸锌(分析纯),天津市博迪化工有限公司;硫氰酸钾(分析纯)、硝酸铅(分析纯)、

无水乙醇(分析纯),天津大茂化学试剂厂;N,N-二甲基苯胺(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙胺水溶液(化学纯),中国医药集团上海化学试剂有限公司;四氢呋喃(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;硫酸铁(分析纯)、硫酸亚铁(分析纯)、硫酸铜(分析纯),天津市恒元化学试剂有限公司。黄铜矿($0.08\text{ m}^2/\text{g}$)和黄铁矿($0.102\text{ m}^2/\text{g}$)分别取自德兴铜矿、地质博物馆;方铅矿($0.041\text{ m}^2/\text{g}$)和闪锌矿($0.094\text{ m}^2/\text{g}$)取自阳朔铅锌矿,其化学组成见表1。

WRR型熔点仪;UV-2100型紫外可见分光光度计;Vario ELIII型元素分析仪;G510PFTIR型红外光谱仪;INOVA-400核磁共振仪(TMS为内标,DMSO- d_6 为溶剂,美国Varian公司)。

表1 4种单矿物的化学组成

Table 1 Element content of four pure minerals

Pure mineral	w(Cu)/%	w(S)/%	w(Pb)/%	w(Zn)/%	w(Fe)/%
Chalcopyrite	33.51	32.49	0.068	0.058	28.95
Pyrite	0.130	51.17	0.007 3	0.005 1	44.52
Sphalerite	0.051	31.13	0.154	63.14	0.790
Galena	0.030	12.20	79.67	0.115	Trace

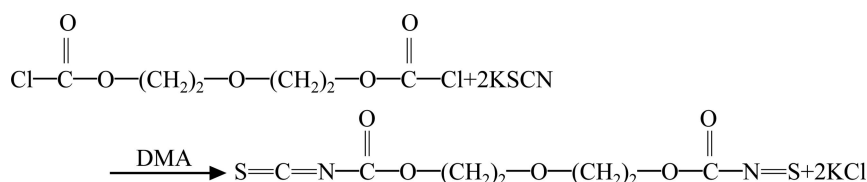
1.2 实验过程

1.2.1 一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯的制备

反应式见Scheme 1。将0.22 mol的KSCN溶于40 mL水中,加入装有温度计、机械搅拌装置的250 mL三口圆底烧瓶中,置于低温恒温器内,搅拌待KSCN完全溶解后,再加入0.012 mol N,N-二甲基苯胺(DMA),搅拌均匀后缓慢加入0.1 mol的一缩二乙二醇双氯甲酸酯,温度维持在2~3℃,充分搅拌反应2.5 h,得橙红色液体即为一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯中间体。

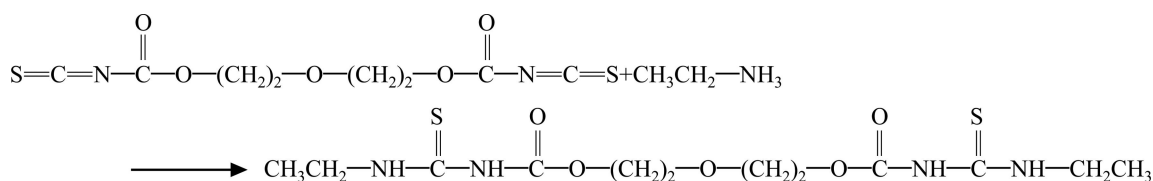
1.2.2 3,3'-二乙基-1,1'-一缩二乙二醇二羰基双硫脲的合成

反应式见Scheme 2。往上述装有一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯中间体的三口烧瓶中,用恒压滴液漏斗缓慢滴加含0.21 mol乙胺的溶液(乙胺的质量分数



式(1) 一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯的合成

Scheme 1 Synthesis of oxydiethylenedicarbonyl bis(isothiocyanate)



式(2) DEOECTU的合成

Scheme 2 Synthesis of DEOECTU

为35%), 在0~5℃下滴加时间0.5 h, 然后在该温度下继续反应2 h后再室温反应1 h, 反应完成。抽滤、滤饼用蒸馏水多次洗涤、真空干燥后用四氢呋喃和无水乙醇重结晶, 得到白色针状晶体3,3'-二乙基-1,1'-二缩二乙二醇二羰基双硫脲(DEOECTU), 产率为75.2%, 熔点温度为119.1~120.2℃。

2 结果与讨论

2.1 DEOECTU的结构表征

DEOECTU的元素分析实测值, 质量分数($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_5$ 计算值, 质量分数): C 39.41% (39.34%), H 6.28% (6.01%), N 14.93% (15.30%), S 17.66% (17.49%)。

在DEOECTU的IR(KBr, 透射)光谱中(见图1), 3 313 cm^{-1} 附近的吸收峰为C—NH—C(=S)官能团中N—H伸缩振动峰, 3 238 cm^{-1} 附近的吸收峰为C(=S)—NH—C(=O)官能团中N—H伸缩振动峰, 2 969和2 896 cm^{-1} 附近的峰为C—H伸缩振动峰, 1 712 cm^{-1} 处为C=O伸缩振动峰, 1 558和1 532 cm^{-1} 处为—C(=O)—N—复合振动峰, 1 412和1 331 cm^{-1}

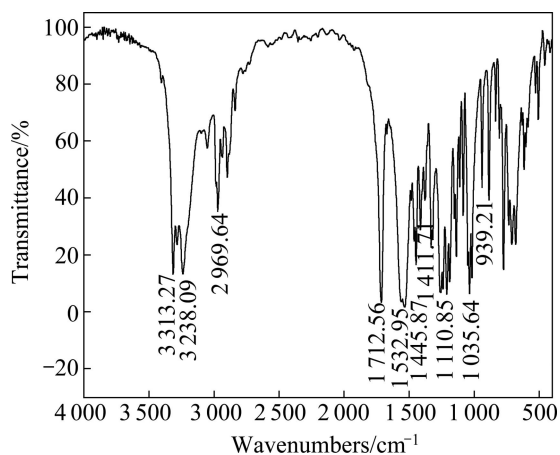


图1 DEOECTU的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of DEOECTU

为C—N—H伸缩振动峰, 1 110 cm^{-1} 处为—O—C(=O)—N—C—振动峰, 939和885 cm^{-1} 附近的吸收峰为C=S伸缩振动峰。

DEOECTU的 ^1H NMR(400MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.567(s, 2H, —NH—), 8.253(s, 2H, —NH—), 4.320(s, 4H, —CH₂—), 3.715~3.739(m, 4H, —CH₂—), 3.664~3.701(m, 4H, —CH₂—), 1.286(m, 6H, —CH₃)。

2.2 DEOECTU的性能

2.2.1 DEOECTU与金属离子的作用

当 1×10^{-4} mol/L的DEOECTU溶液(4.4%四氢呋喃-1.1%乙醇)与 2×10^{-4} mol/L的 Cu^{2+} 溶液等体积混合时, 有黄绿色沉淀生成, 溶液离心后, 取上层清液, 测得其紫外吸收光谱见图2。而相同条件下DEOECTU与 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 溶液混合时, 溶液颜色保持不变, 图2也没有反映出DEOECTU与这些离子作用后其浓度的显著变化, 说明该种条件下, DEOECTU与这些离子之间可能不存在化学作用。因此, DEOECTU能选择性地与 Cu^{2+} 作用, 可从 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 溶液选择性回收铜。

2.2.2 DEOECTU与铜离子的作用机理

当pH值为5.77的 1×10^{-4} mol/L的DEOECTU

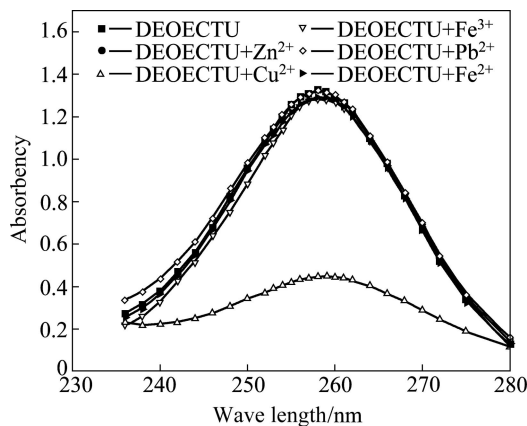


图2 化合物与金属离子作用的紫外光谱

Fig. 2 UV spectra of compound in presence or absence of metal ions

溶液(4.4%四氢呋喃-1.1%乙醇)与 pH 值为 5.43 的 2×10^{-4} mol/L Cu^{2+} 溶液等体积混合时, 有黄绿色沉淀生成, 溶液离心后, 上层清液 pH 值为 4.34, 说明 DEOECTU 与 Cu^{2+} 反应后, 会释放出 H^+ 。与 DEOECTU 的红外光谱相比, DEOECTU 与 Cu^{2+} 反应产物的红外光谱中缺失的吸收峰有: 939 和 885 cm^{-1} 附近 C—S 伸缩振动峰、 $3\ 238\text{ cm}^{-1}$ 附近的 N—H 伸缩振动峰、 $1\ 412$ 和 $1\ 331\text{ cm}^{-1}$ 的 C—N—H 伸缩振动峰; 同时, $1\ 712\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=O 伸缩振动峰显著减弱。并且, 反应产物在 $1\ 657\text{ cm}^{-1}$ 附近出现新强吸收峰, 其可能归属于 C(—S)—N—C(—O) 复合振动。这表明 DEOECTU 与 Cu^{2+} 反应时, DEOECTU 的 C(=S)—NH—C(=O) 官能团重排成 HS—C=N—C(=O), 然后 Cu 原子与 S 原子键合, 释放出 H^+ , S 原子由于供给 Cu 原子孤对电子, 带上部分正点荷, 使得 C=N—C(=O) 基团通过共轭效应和诱导效应向 S 原子提供电子, 使 N 原子带上部分正电荷^[20]。得到电子的 Cu 原子, 有富裕的 d 轨道电子, 其可将部分 d 轨道电子反馈给带部分正电荷的 N 原子, 从而形成 Cu—N 键。由于 DEOECTU 中含双 C(—S)—N—C(—O) 官能团, Cu^{2+} 可以与一个化合物形成内环或与两个化合物成环, 可能的机理见 Scheme 3。

2.2.3 DEOECTU 在矿物表面的吸附

分别取 0.5 g 的黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿或方铅矿纯矿物, 加入到 5×10^{-5} mol/L 的 DEOECTU 溶液(50 mL, 2.2%四氢呋喃+0.55%乙醇)中, 调节 pH 值, 在 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下恒温振荡 30 min, 离心分离, 取上层清液用紫外分光光度计测定。根据标准曲线测得溶液中化合物的剩余浓度, 从而得到药剂在矿物表面的吸附量和药剂的吸附率。

DEOECTU 在矿物表面的吸附量 Q_e 与溶液 pH 的关系见图 3。由图 3 可知, 在 pH6~8 时, DEOECTU 在黄铜矿表面的吸附量远远大于其在闪锌矿、黄铁矿和方铅矿表面的吸附量。同时, 在 pH6~8 的条件下,

DEOECTU 在黄铜矿表面的吸附较大, 酸性或强碱性条件下都不利于其在黄铜矿表面的吸附。

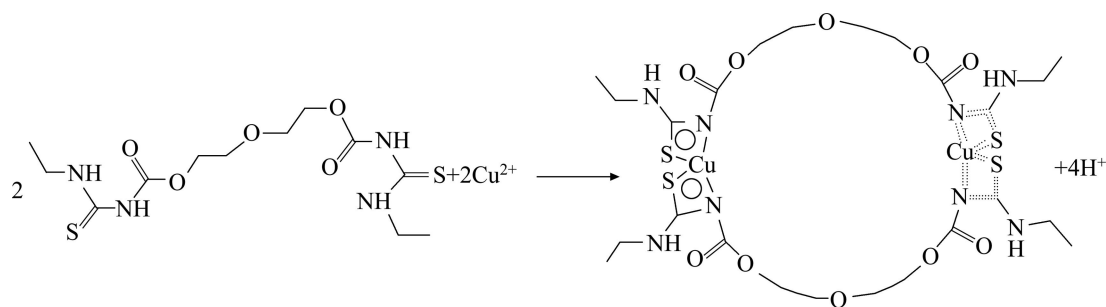
当 pH 值为 8.5 时, DEOECTU 在矿物表面的吸附量与药剂用量的关系如图 4 所示。由图 4 可知, 随着用量的增加, DEOECTU 在矿物表面的吸附量增大, 但黄铜矿吸附的药剂量要远远大于方铅矿、黄铁矿或闪锌矿吸附的药剂量。说明 DEOECTU 可选择性吸附在黄铜矿表面, 在浮选时能实现黄铜矿选择性地从闪锌矿、黄铁矿或方铅矿中分离, 吸附实验结果与离子作用结果一致。

2.2.4 DEOECTU 的浮选性能

采用 40 mL 的 XFG 型挂槽浮选机, 主轴转速为 1650 r/min。每次试验时称取单矿物 2.0 g 放入浮选槽中, 往槽内加入 30 mL 蒸馏水, 超声波清洗 5 min, 用一组浓度梯度的 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值后再搅拌 3 min, 加入 DEOECTU(溶解在 10%乙醇水溶液中), 调浆 2 min, 然后浮选 5 min, 分别收集泡沫产品和槽底产品。泡沫产品和槽底产品分别经过滤、烘干、称量后计算回收率。单矿物浮选流程见图 5。

在 DEOECTU 的用量为 3×10^{-5} mol/L 时, pH 值对矿物可浮性的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 在整个 pH 值范围内, 矿物的可浮性由大到小依次为黄铜矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿。在中碱性条件下, 黄铜矿可浮性最好, 最大回收率达到 92%, 在强碱性或酸性条件下, 其回收率都急剧下降。

在 pH 值为 8.5 时, DEOECTU 用量对黄铜矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿 4 种矿物的浮选结果如图 7 所示。由图 7 可知, 在研究的用量范围内, DEOECTU 对这 4 种矿物的捕收能力由大到小依次为黄铜矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿。当用量从 0 mol/L 增加时, 矿物的回收率也随之增加, 当用量增加到 1×10^{-5} mol/L 时, 回收率基本达到最大值。浮选结果与离子作用及吸附量实验结果一致, 表明 DEOECTU 对黄铜矿有优异的捕收能力。



式(3) DEOECTU和铜离子的反应机理

Scheme 3 Suggested reaction mechanism of DEOECTU with Cu^{2+}

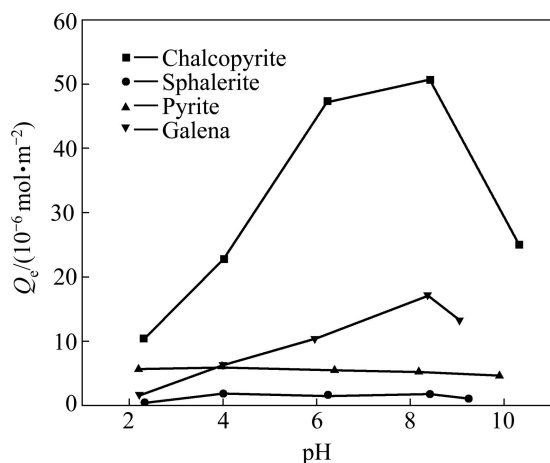


图 3 矿物表面对 DEOECTU 的吸附量与溶液 pH 的关系

Fig. 3 Adsorption of DEOECTU on mineral surfaces as function of pH

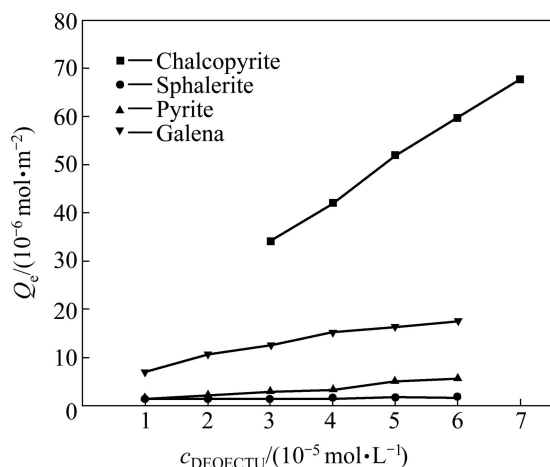


图 4 矿物表面 DEOECTU 的吸附量与其初始浓度的关系

Fig. 4 Adsorption of DEOECTU on mineral surfaces as function of initial concentration of DEOECTU (pH=8.5)

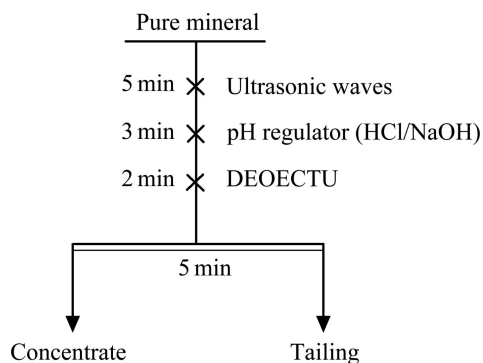


图 5 纯矿物浮选实验流程

Fig. 5 Flowsheet of pure mineral flotation

DEOECTU 在黄铜矿表面吸附前后黄铜矿的红外光谱见图 8。由图 8 可知, DEOECTU 与黄铜矿表面

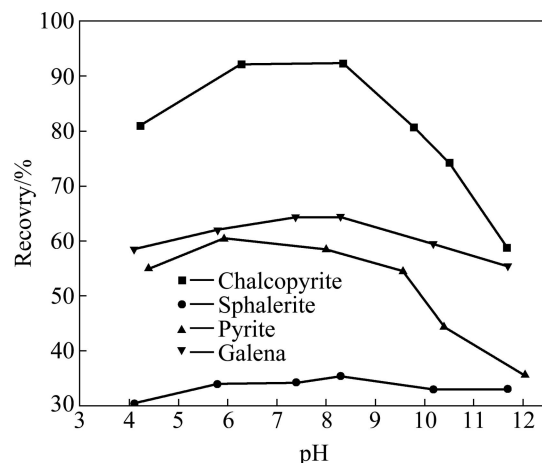


图 6 DEOECTU 对矿物的捕收性能与 pH 值的关系

Fig. 6 Flotation recovery of minerals with DEOECTU collector as function of pH

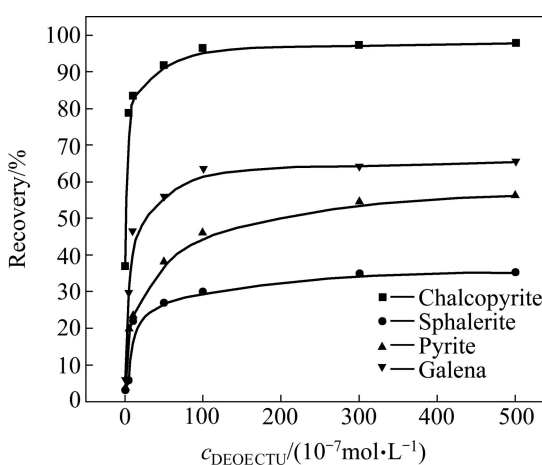


图 7 DEOECTU 用量对矿物可浮性的影响

Fig. 7 Effect of DEOECTU dosage on floatability of minerals

作用后(见图 8(b)), 1714 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰、 1651 cm^{-1} 处出现了 $-\text{C}(\text{S})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ 复合振动峰(新的吸收峰,不同于 DEOECTU 红外光谱中的吸收峰)、 1558 cm^{-1} 处出现了 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ 复合振动峰,这些吸收峰在 DEOECTU 与铜离子作用产物中相应地出现在 1712 、 1657 和 1558 cm^{-1} 处。这表明化合物可能通过与黄铜矿表面的 Cu 原子发生化学作用而吸附黄铜矿表面。

2.2.5 DEOECTU 与铜的选择性作用

根据软硬酸碱划分, Cu^{2+} 是软酸, Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 是交界酸, Fe^{3+} 是硬酸, DEOECTU 中硫代羰基中的硫原子为软碱,是化合物的反应中心。Pearson 软硬酸碱定则认为:软碱亲软酸,硬碱亲硬酸^[27-29],因此软酸 Cu^{2+} 易与软碱化合物作用。此外, DEOECTU 中硫代羰基与 $-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 官能团相连,其中的

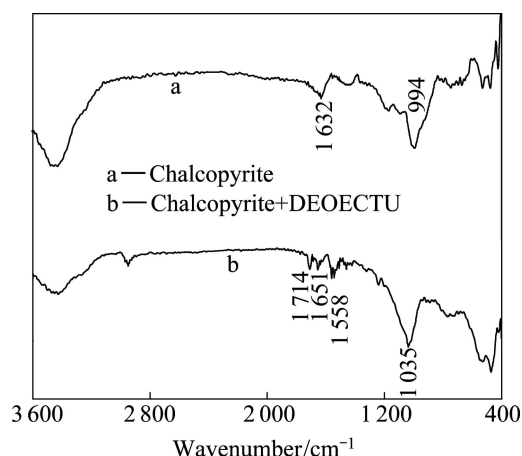


图 8 DEOECTU 与黄铜矿作用前后的红外光谱

Fig. 8 IR spectra of chalcopryite before (a) and after (b) adsorption of DEOECTU

氧基羰基(酯基)为强电子吸引基, 可通过诱导效应降低反应中心硫代羰基中硫原子的电子密度, 降低其碱性; 同时—N—C(=O)—O—官能团可通过共轭效应增强硫代羰基中电子的流动性, 进一步降低其碱性, 并增强其接受反馈电子的能力。因此, 软碱 DEOECTU 对软酸 Cu^{2+} 有选择性化学作用, 其也能以化学方式吸附在黄铜矿表面, 是硫化铜矿物的选择性捕收剂。

3 结论

1) 以 N,N-二甲基苯胺为催化剂, 一缩二乙二醇双氯甲酸酯与硫氰酸钾反应制备出一缩二乙二醇二羰基双异硫氰酸酯中间体, 然后该中间体与乙胺加成反应得到 3,3'-二乙基-1,1'-缩二乙二醇二羰基双硫脲(DEOECTU)。经元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱分析, 证实所合成的化合物即为目标产物。

2) 采用紫外和红外光谱, 研究了 DEOECTU 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的作用及其在黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿和方铅矿表面的吸附行为。结果表明: DEOECTU 与 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 之间可能不存在化学作用, 而与 Cu^{2+} 之间存在化学作用, 其可通过分子中的 S 和 N 原子与 Cu^{2+} 作用而生成螯合环; DEOECTU 也能以化学作用方式吸附在黄铜矿表面, 其在黄铜矿表面的吸附量远远高于在黄铁矿、闪锌矿和方铅矿表面的吸附量。纯矿物浮选实验进一步表明 DEOECTU 对黄铜矿具有优良的捕收能力, 而对黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的捕收能力弱。

3) 软硬酸碱原理分析表明, DEOECTU 中硫代羰

基与—N—C(=O)—O—官能团相连, 其中的氧基羰基(酯基)为强电子吸引基, 可通过诱导效应降低反应中心硫代羰基中硫原子的电子密度, 降低其碱性; —N—C(=O)—O—官能团也可通过共轭效应增强硫代羰基中电子的流动性, 进一步降低其碱性和增强其接受反馈电子的能力。为此, 软碱 DEOECTU 对软酸 Cu^{2+} 有选择性化学作用, 其也能以化学方式吸附在黄铜矿表面, 是硫化铜矿物的选择性强力捕收剂。

REFERENCES

- [1] SCHROEDER D C. Thioureas[J]. Chem Rev, 1955, 55: 181-228.
- [2] RODGER A, PATEL K K, J SANDERS K J, DATT M, SACHT C, HANNON M J J. Anti-tumour platinum acylthiourea complexes and their interactions with DNA[J]. Chem Soc, Dalton Trans, 2002, (19): 3656-3663.
- [3] HU Jing-han, WANG Liang-cheng, LIU Hong, WEI Tai-bao. Biological activities studies and phase transfer catalysts promoting the one-pot synthesis of N-aryl-N'-(4-ethoxy benzoyl)thiourea derivatives[J]. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2006, 181(12): 2691-2698.
- [4] KOCH K R. New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N'-acyl(aryl) thioureas in co-ordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2001, 216/217: 473-488.
- [5] HABTU M M, BOURNE S A, KOCH K R, LUCKAY R C. Competitive bulk liquid membrane transport and solvent extraction of some transition and post-transition metal ions using acylthiourea ligands as ionophores[J]. New J Chem, 2006, 30: 1155-1162.
- [6] GUILLON E, MOHAMADOU A, DIGCHAMPS-OLIVIER I, BARBIER J P. Synthesis and characterization of copper, nickel and cobalt complexes with N-disubstituted, N'-ethoxycarbonyl thioureas[J]. Polyhedron, 1996, 15(5/6): 947-952.
- [7] 匡宇明, 李中华. N,N-二(2-氯乙基)-磷酸基双硫脲的合成及除草活性研究[J]. 化学通报, 2004, 67(6): 449-451.
KUANG Yu-ming, LI Zhong-hua. Studies on the Synthesis and Herbicidal Activities of N,N-di(2-chloroethenyl)-phosphorylbithioureas[J]. Chemistry Online, 2004, 67(6): 449-451
- [8] 李淑贤, 王焱钢. N'-5-四唑基-N-芳基酰基硫脲的合成及其生物活性研究(I)[J]. 有机化学, 2003, 23(11): 1311-1313.
LI Shu-xian, WANG Yan-gang. Synthesis and biological activity of N'-5-Tetrazolyl-N-aryl formyl thiourea (I)[J]. Chinese J Org Chem, 2003, 23(11): 1311-1313.
- [9] 胡惟孝, 孙楠, 杨忠愚. 缩胺硫脲化合物的合成及其抗癌活性的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(12): 2014-2017.
HU Wei-xiao, SUN Nan, YANG Zhong-yu. Studies on synthesis

- and anticancer activity of thiosemicarbazones[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2001, 22(12): 2014–2017.
- [10] SONG B A, JIN L H, YANG S, BHADURY P S. Synthesis and antiviral activities of chiral thiourea derivatives[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, 27(3): 593–601.
- [11] MADDANI M R, PRABHU K R. A concise synthesis of substituted thiourea derivatives in aqueous medium[J]. *J Org Chem*, 2010, 75(7): 2327–2332.
- [12] 王云燕, 柴立元. 硫脲在碱性介质中的电化学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 733–737.
WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, Electrochemical behaviors of thiourea in alkaline medium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 733–737.
- [13] SHEN C B, HAN D Y, DING Z M. The inhibition effect of thiourea on bulk nanocrystallized ingot iron in acidic sulfate solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(2/3): 417–421.
- [14] ZHON L, WANG Y, LIU Z, HUANG Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 995–1002.
- [15] RAMESH A, HASEGAWA H, SUGIMOTO W, MAKI T, UEDA K. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3801–3809.
- [16] BIRINCI E, GÜLFEN M, AYDIN A O. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine– formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(1/2): 15–21.
- [17] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulfide minerals: a flotation and adsorption study[J]. *Int J Miner. Process*, 1997, 50(4): 227–242.
- [18] LIU G Y, ZHONG H, XIA L Y, WANG S, XU Z H. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8): 817–824.
- [19] LIU G Y, ZHONG H, XIA L Y, WANG S, DAI T G. Effect of N-substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(4): 695–701.
- [20] 刘广义, 钟 宏, 戴塔根, 夏柳荫. 中碱度条件下乙氧羰基硫脲浮选分离铜硫[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 389–396.
LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen, XIA Liu-yin. Flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals by ethoxycarbonyl thiourea under middle alkaline conditions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 389–396.
- [21] YUN-LUNG F, SAMUEL S W. Neutral hydrocarboxycarbonyl thiourea sulfide collectors. USRE32786 [P]. 1988–11–22.
- [22] KULKARNI S V, DESAI V C. Process for manufacture of N-alkoxy(or aryloxy)carbonyl isothiocyanate derivatives in the presence of N,N-dialkylarylamine catalyst and aqueous solvent. US 6184412[P]. 2001–02–06.
- [23] 钟 宏, 刘广义, 王 晖, 符剑刚, 李海普. 一种 N-炔氧羰基异硫氰酸酯及其衍生物的制备方法. CN 1220678C[P]. 2005–9–28.
ZHONG Hong, LIU Guang-yi, WANG Hui, FU Jian-gang, LI Hai-pu. Process for manufacture of N-alkoxy(or aryloxy) carbonyl isothiocyanate and its derivatives. CN 1220678C[P]. 2005–9–28.
- [24] 张有明, 杨莉梓, 林奇, 魏太保. N-乙氧羰基-N'-3-吡啶基硫脲的合成及其超分子晶体结构[J]. *有机化学*, 2006, 26(1): 134–138.
ZHANG You-ming, YANG Li-zi, LIN Qi, WEI Tai-bao. Synthesis and the Crystal Structure of N-ethoxycarbonyl–N'-(3-pyridyl)thiourea[J]. *Chinese J Org Chem*, 2006, 26(1): 134–138.
- [25] STOCKMANN S, BRUCE J, MILLER J, KOCH K R. Bipodal 1,1'-acyl-3,3,3',3'-tetraalkylbis (thiourea)ligands with flexible C₃, C₄ and C₆ spacer groups[J]. *Acta Cryst*, 2008, C64: o166–o170.
- [26] KONIG K H, KUGE M, KAUL L, PLETSCHE H J. Symmetrical 3,3,3',3'-tetraalkyl-1,1'-alkanediolbis(thioureas) as new chelate ligands[J]. *Chem. Ber.*, 1987, 120(7): 1251–1253.
- [27] 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.
- [28] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases [J]. *Am Chem Soc*, 1962, 85 (22): 3533–3539.
- [29] 朱一民. 苯基肿酸浮选黑钨矿的化学原理[J]. *稀有金属*, 1988(5): 321–323.
ZHU Yi-min. The principles of chemistry on flotation of wolframite with benzyl arsonic acid[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1988(5): 321–323.

(编辑 何学锋)