

分子軌道法による黄鉄鉱上への 2-メルカプトベンゾチアゾールの吸着

秋田大学・鉱山学部・資源・素材工学科 沼田 芳明*

(1993年6月7日受理)

要旨

拡張 Hückel 法を用いて、黄鉄鉱上への 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) の吸着を取り扱い、その吸着系の電子状態、結合状態、エネルギー状態を量子化学的に考察した。MBT イオンは、黄鉄鉱表面では MBT の S と N の 2 原子と鉄原子との間で結合を生じ黄鉄鉱上へ化学吸着する。黄鉄鉱上へ MBT 2 量体の吸着では、有極基の S および N 原子は中心原子の間で結合性を生じると共に端の原子との間でも各々結合性は生じている。MBT 2 量体の吸着系の方が安定化エネルギーも低く吸着性が強い。

1. 緒言

複素環式チオアミド化合物である 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) は、アニリン、二硫化炭素、硫黄を高温高压で反応させて工業的に合成する。MBT は、チオケト形 ($-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 基) とチオエノール形 ($-\text{N}=\text{C}-\text{SH}$ 基) の 2 つの互変異性を示す化合物として知られている。^{1,2)} MBT は、金属とのキレート結合では $-\text{C}-\text{SH}$ 基と環の複素原子 N とが関与している。^{3~5)} MBT は金属との反応性に富み、不溶性の金属錯体を形成する。MBT は分析試薬として用いられる。銅、鉛、金、Cd、Ta、Bi などと難溶性塩⁴⁾ をつくるのでそれぞれの検出定量 (重量法) に用いられている。浮選化学においてもこの性質が利用されて、黄鉄鉱酸性領域での浮選、^{†, 6)} 銅-硫化鉄鉱及び銅活性化閃亜鉛鉱と硫化鉄鉱との各々の優先浮選^{†, 7)}、などで使用されている。

浮選化学問題への量子化学的アプローチの一環としてシミュレートされた黄鉄鉱に対する MBT イオン、MBT 2 量体の吸着を拡張 Hückel 法⁸⁾ で計算して、半定量的に吸着系の電子状態、結合状態、エネルギー状態などを考察したものである。

2. 解析方法

拡張 Hückel 法による計算では、Atomic Orbital Population, N_r (各原子軌道の電子密度、AOP)、Atomic Orbital Bond Population, $N_{r,s}$ (原子軌道 r, s 間の結合次数、AOBP)、Atomic Population, M_x (原子 x の電子密度、AP)、Atomic Bond Population, M_{xy} (原子 x, y 間の結合次数、ABP)、

* Yoshiaki, NUMATA

† 鉱物表面の疎水性あるいは親水性の差異を利用して、鉱石懸濁液中の特定鉱物粒子のみを気泡に付着させて浮上分離する固体粒子相互の選別法である。イオンの分離を行なう場合はイオン浮選である。

‡ 鉱石中に共存する数種の硫化鉱物を別々に分離して逐次採取する浮選法である。

Total Energy (全エネルギー、TE) は以下の (1) ~ (5) 式で与えられる。⁹⁾

$$\text{AOP } N_r = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_s C_r^i C_s^i S_{rs} \quad (1)$$

$$\text{AOBP } N_{rs} = 4 \sum_i^{\text{occ}} C_r^i C_s^i S_{rs} \quad (2)$$

$$\text{AP } M_x = \sum_r^{\text{onx}} N_r \quad (3)$$

$$\text{ABP } M_{xy} = \sum_r^{\text{onx}} \sum_s^{\text{ony}} N_{rs} \quad (4)$$

$$\text{TE } E = 2 \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i \quad (5)$$

ここで C_r^i は i 番目の分子軌道における r 番目の原子軌道の係数、 S_{rs} は r, s 番目の原子間の重なり積分を示し、 \sum_i^{occ} は電子により占められているすべての分子軌道の和、 \sum_r^{onx} は原子 x に属するすべての原子軌道の和、 $\sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i$ は電子占めている軌道の一電子エネルギーの和を各々意味する。計算に用いられたクーロン積分^{10,11)}、スレーター係数¹²⁾は表1に与えられている。入力データの概要は次のようである。1) 捕収剤、鉱物の原子の総数、電子の総数を入力する。2) 原子のスレーター係数、原子の軌道別イオン化ポテンシャルの値を用いる。3) 原子の座標は直交座標とし、小数点以下6桁の数値を採用する。4) 3d 軌道をもつ原子の種類を入力し、d 軌道をもつ原子は2原子とする。

3. 計算結果および考察

3.1 MBT

MBT は単斜晶系に属することが知られている。文献¹³⁾より、X 線構造解析結果の直交座標値を原子座

表 1 クーロン積分 (Hrr) とスレーター係数 (ξ)

原子	H r r (e. V.)								ξ
	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	
H	-13.60								1.00
C		-21.43	-11.42						1.63
O		-35.30	-17.76						2.28
S				-20.08	-13.32				1.82
N		-27.50	-14.49						1.95
Fe						8.679	-7.07	-3.72	2.083(3d) 1.0135(4sp)

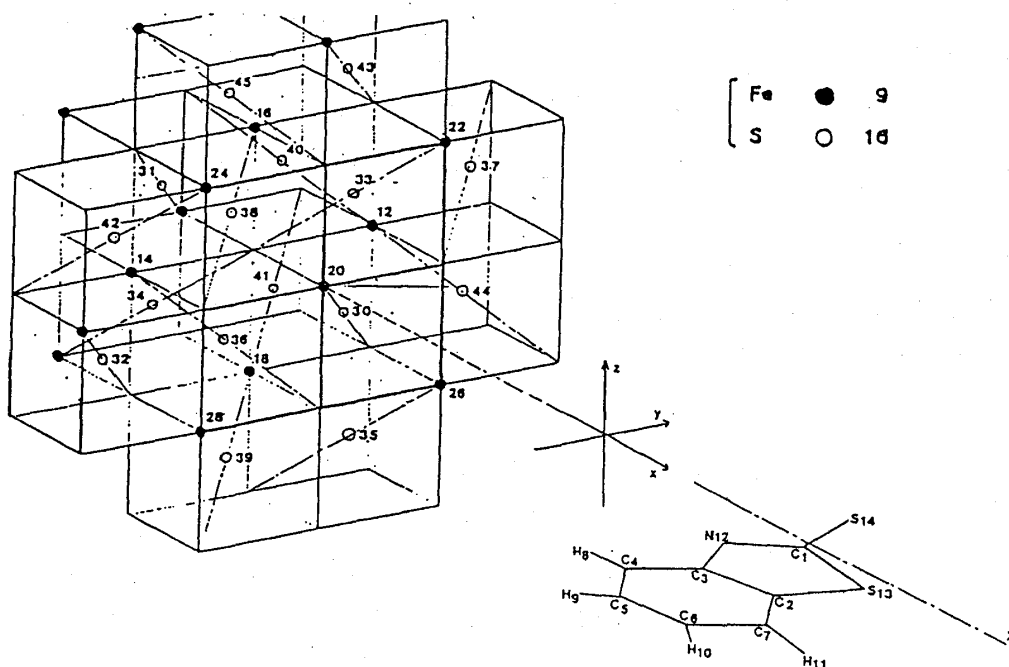


図 1 $Fe_9S_{16} + MBT$ イオンの吸着系モデル

表 2

Bond length(A)	Bond angle(deg)
$C_3-S_{16}=1.662$	$N_{14}C_3S_{16}=127.4$
$C_3-N_{14}=1.353$	$S_{15}C_3S_{16}=123.4$
$C_3-S_{15}=1.732$	$N_{14}C_3S_{16}=109.2$

表 3

Atom	Atom Population	Charge
S_{16}	6.832	-0.831
C_3	3.242	+0.758
N_{14}	6.294	-1.294
S_{15}	5.892	+0.108

表 4

Atom	Atomic Bond Population
C_3-S_{16}	0.950
C_3-N_{14}	0.900
C_3-S_{15}	0.898

標値として用い計算した。主な原子の結合距離および結合角の値は表2のようである。図1には、各原子に番号を付記したMBT イオンの図を示している。MBT 極性基の主な原子の Atom Population (AP, 原子の電子密度) と形式荷電=価電子数-電子密度は表3のようである。表3より S₁₄ と N₁₂ は負の荷電を有し、一方 C₁ は正荷電となる。Atomic Bond Population (ABP, 原子間結合次数) は表4のようである。

3.2 黄鉄鉱モデル

黄鉄鉱は FeS₂ の化学式を有し NaCl 型の Na の代わりに Fe, Cl の代わりに亜鉛型の S-S の重心を置き、S-S 間の距離は 2.172Å, Fe-S 間の距離は 2.259Å で格子定数は 5.404Å である。黄鉄鉱のシミュレーションにおいて Fe₉S₁₆ の場合を考えた。

図1には、Fe₉S₁₆ の場合が図示されている。このモデルは固体表面を Fe 原子5個が占め、第2層を4個の Fe 原子が占めている型である。S 原子は第2層の後方に4個、第1層と第2層の間に4個、第1層と第2層で形成される直方体の上方、下方、左側、右側にそれぞれ2個ずつ配置したもので計16個となっている。図1の Fe₉S₁₆ に MBT イオンが吸着する配置図では、第1層の中心原子 Fe₂₀ を MBT イオンがはさみ込む形で近づいて行くと仮定している。

Fe₉S₁₆ についての計算結果は Fe の荷電として+2.4, S の荷電として-1.4 となり、分極している。黄鉄鉱の表面を倍にしたモデルでは、両原子の荷電の値は小さくなる。

3.3 Fe₉S₁₆+ MBT イオン

表5には、黄鉄鉱 Fe₉S₁₆ に MBT イオンが遠方から中心原子 Fe₂₀ をはさむ方向で接近する場合の MBT イオンの各原子の電子座席 (AP 値) が示されている。表5より S₁₄ について言えば、5Å ぐらいまでは殆んど変化なく 4Å ぐらいから少し減少し、2Å で 0.4 電子程度減少し、1Å ではさらに減少する。C₁ は僅かに減少するが、表面に近づくにつれて増加し、1Å では、0.6 電子程度増加する。N₁₂ では表面に近づくにつれて僅かに減少する。

図2は、黄鉄鉱 Fe₉S₁₆ の表面に MBT イオンが吸着する場合の距離の関数としての全エネルギー変化が示

表 5 Fe₉S₁₆+MBT⁻系におけるMBT⁻の各原子のAP値

距離(Å)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	N ₁₂	S ₁₃	S ₁₄
0										
1	3.893	4.027	3.867	4.155	4.324	4.391	4.583	6.710	6.027	5.630
2	3.880	3.963	3.755	4.618	4.271	4.380	4.603	6.290	5.955	6.700
3	3.797	3.963	3.764	4.658	4.273	4.431	4.708	6.299	5.928	6.877
4	3.763	3.964	3.763	4.662	4.274	4.439	4.723	6.309	5.926	6.913
5	3.756	3.965	3.764	4.664	4.274	4.441	4.727	6.313	5.927	6.932
6	3.755	3.965	3.764	4.665	4.274	4.441	4.727	6.314	5.927	6.935
7	3.755	3.965	3.764	4.665	4.274	4.441	4.727	6.314	5.927	6.936
8	3.755	3.965	3.764	4.665	4.274	4.441	4.724	6.314	5.927	6.936

されている。図2において、表面から5Å ぐらいまでは全エネルギーは殆んど変化はなく、それ以上に MBT が表面に近づくと減少して行く。3Åで全エネルギーは最も低く安定状態を生じ、それ以上に近づくと、全エネルギーは高くなり、不安定になって行く。従って、黄鉄鉱 Fe_9S_{16} に MBT イオンが吸着する時は表面から3Å前後の層に特異吸着すると考えられる。これに要する安定化エネルギーは、 -20.3 Kcal/mol で化学吸着であると見なす。

図3に示される主な ABP の値と MBT イオンの黄鉄鉱 Fe_9S_{16} 表面からの距離の関係をみると、ABP の変化は6Åぐらいからあらわれ、これは吸着全エネルギーの変化と対応している。黄鉄鉱表面の中心原子 Fe_{20} と MBT イオンの S_{14} との間に強い結合を生じ、また、 S_{14} と Fe_{22} および Fe_{26} との間にも結合が認められる。一方 S_{14} と Fe_{28} および Fe_{24} との間には反結合性が生じていることがわかる。

表6は、MBT イオンが黄鉄鉱 Fe_9S_{16} の表面に近づく時の結合状態を示す ABP 値の変化を示したもので図3に対応するものである。 Fe_9S_{16} 表面から MBT イオンが5Å 離れた位置で $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{20}$, $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{26}$ に結合が生じていることがわかり、この $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{20}$, $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{26}$ はその結合性を MBT イオンが Fe_9S_{16} 表面に近づくにつれて強めて行く。 $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{26}$ の結合性は特に強くなる。一方2Å 前後で、 $\text{N}_{12}-\text{Fe}_{20}$, $\text{S}_{14}-\text{Fe}_{28}$ に反結合性を生じていることがわかる。結合に関与する軌道は Fe の 3d 軌道と 4sp 軌道の両軌道が関与している。

3.4 黄鉄鉱 + MBT 2量体

MBT 2量体の黄鉄鉱上への吸着をシミュレートして計算し、その電子状態、結合状態、安定性について論及することは黄鉄鉱の浮選に関する基礎的研究として重要である。今回、MBT 2量体の吸着をシミュレートするため黄鉄鉱の表面を2倍に大きくした $\text{Fe}_{15}\text{S}_{17}$ のモデルを組み立てた。 $\text{Fe}_{15}\text{S}_{17}$ についての計算結果は Fe の荷電として+1.27, S の荷電として-1.1 となり分極している。 Fe_9S_{16} のモデルでは、両原子の値は大きくなっている。

MBT 2量体の配置には (I) 2つの MBT が平行して並ぶ場合 (図4) で硫黄-硫黄間の距離を多くの化合物から得られた値 2.04Å とした。(I) の配置で硫黄-硫黄間の距離を変えた場合の全エネルギーの MBT 2量体の計算結果より S-S の距離 4Å ぐらいから近づいてゆくと全エネルギーは低く安定化してゆき $\text{S}-\text{S} = 2.04\text{Å}$ が 2.15Å と比較して全エネルギーの値は低く安定している (表7、8、9)。これより、MBT 2量体の配置としては硫黄間の距離は 2.04Å として (I) の場合の配置をとるようにした。第1層の Fe を挟む場合の (I) 型の配置で MBT 2量体が無限大の位置から表面に近づいた時の吸着系の全エネルギーの変化が表10に与えている。表面からの距離 4Å から全エネルギーの変化は明瞭にあらわれ約 2.0Å 付近で全エネルギーは最も低くなり、その安定化エネルギーは約 -100 Kcal/mol と計算される。電子密度に関して2量体と単量体を比べてみると表8に見られるように2量体をつくる時接合点となる S_1 の電子密度が著しく小さくなることが特徴である。MBT 2量体と黄鉄鉱の結合は主として MBT 2量体の S および N とその両者に挟まれた Fe および端の Fe 原子と MBT 2量体の場合は、edge effect として、端の Fe 原子の電子密度が他の Fe の電子密度より大きいことと結び付いている。MBT 2量体の他の C, S と黄鉄鉱との結合は相

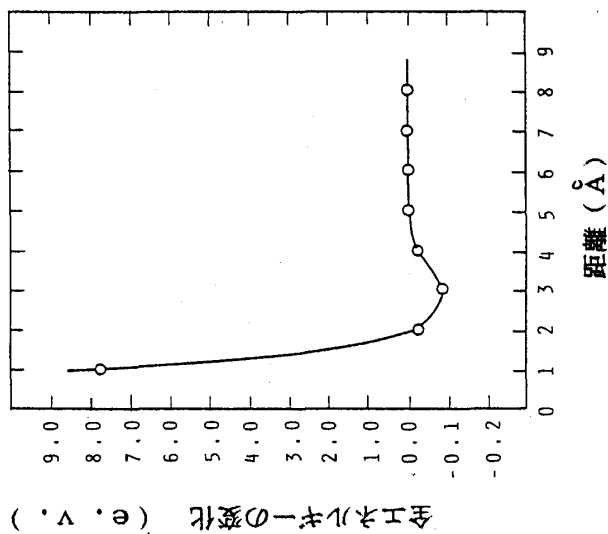


図 2 Fe_9S_{16} にMBTイオンが吸着する場合の全エネルギーの変化

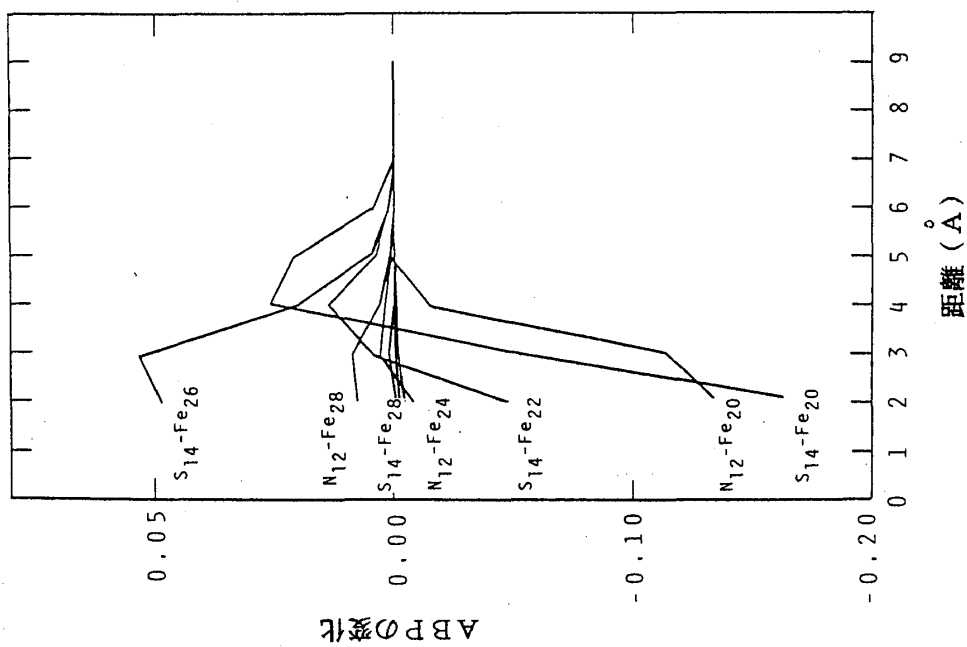


図 3 MBTイオンと黄鉄鉱 Fe_9S_{16} の結合状態を示すABP値の変化

表 6 ABP値 Fe_9S_{16} +MBTイオン

距離 (Å)	N ₁₂					S ₁₄				
	Fe ₂₀	Fe ₂₂	Fe ₂₄	Fe ₂₆	Fe ₂₈	Fe ₂₀	Fe ₂₂	Fe ₂₄	Fe ₂₆	Fe ₂₈
1	-0.135	-0.001	-0.008	-0.000	0.008	-0.174	-0.048	-0.003	0.048	-0.005
2	-0.114	0.001	0.003	0.000	0.009	-0.051	0.005	-0.002	0.053	-0.003
3	-0.015	-0.000	0.002	-0.000	0.003	0.026	0.014	-0.001	0.020	-0.002
4	0.001	-0.000	0.001	-0.001	0.001	0.021	0.004	-0.001	0.005	-0.001
5	0.000		0.000		0.000	0.004	0.001	-0.000	0.001	-0.000
6						0.000	0.000		0.000	

Fe: ● 29-57:16
S: ○ 59-74:17

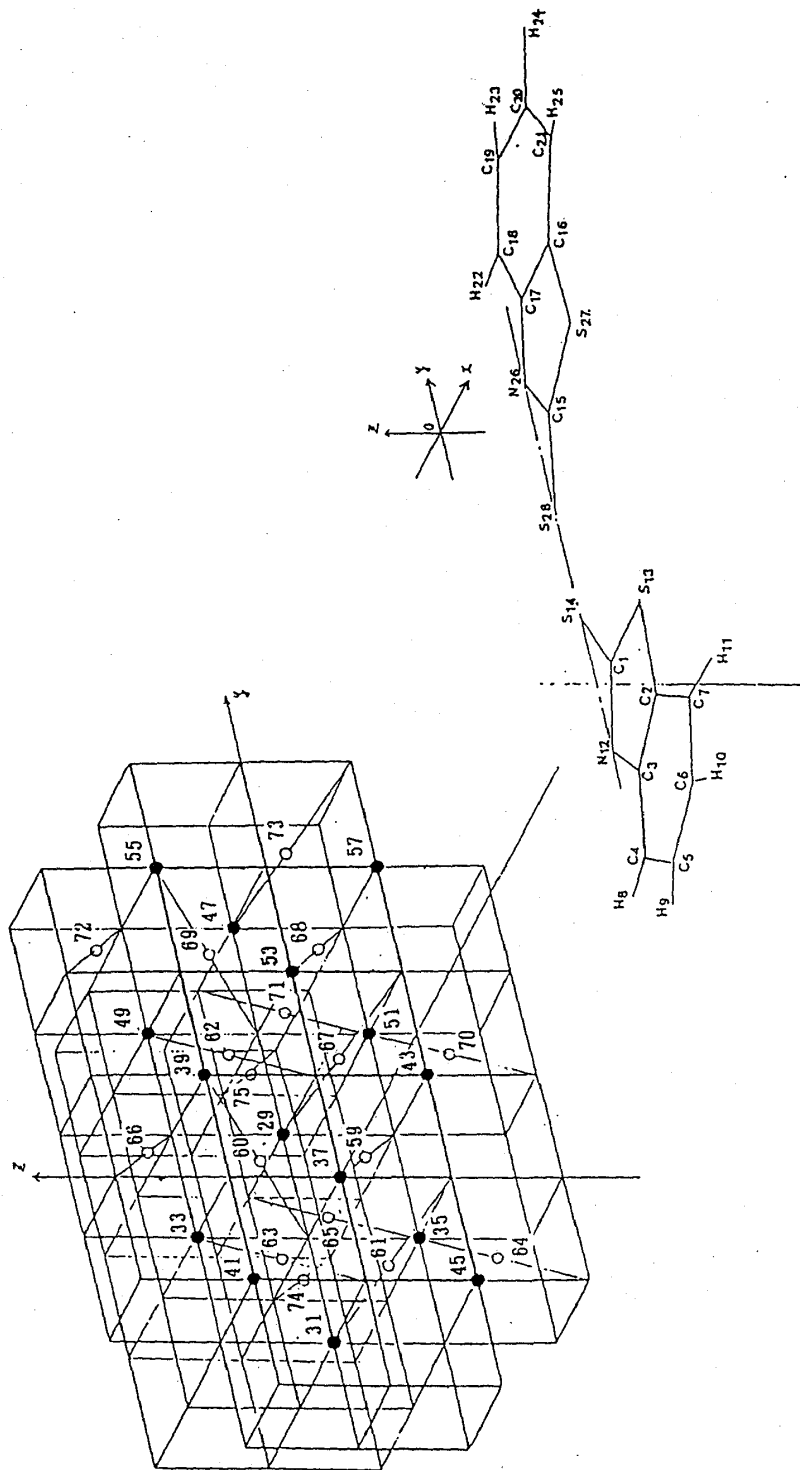


図 4 黄鉄鉱 (Fe₁₅S₁₇) MBT 2 量体が吸着する吸着系の配置図

表 7 各種MBTの全エネルギーの値

	MBT	MBT ₂ S-S=2.04Å	MBT ₂ S-S=2.15Å
全エネルギー T. F. (eV)	-873.036	-1722.226	-1722.099

表 8 AP値
(MBT単量体、2単体)

原子	MBT ⁻	(MBT) ₂
1C	3.242	3.266
2C	3.922	3.922
3C	3.634	3.633
4C	4.252	4.256
5C	4.224	4.225
6C	4.226	4.228
7C	4.253	4.256
8H	0.801	0.801
9H	0.808	0.808
10H	0.818	0.818
11H	0.802	0.802
12N	6.294	6.298
13S	5.892	5.903
14S	6.831	5.786

表 9 ABP値 (MBT単量体、2単体)

原子	MBT ⁻	(MBT) ₂	(MBT) ₂
14S-1C	0.950	0.961	0.950
1C-12N	0.900	0.886	0.897
1C-13S	0.898	0.892	0.890
12N-3C	0.801	0.801	0.801
3C-4C	1.054	1.055	1.054
3C-2C	1.092	1.092	1.092
4C-5C	1.079	1.078	1.078
5C-6C	1.040	1.042	1.041
6C-7C	1.025	1.024	1.024
7C-2C	1.062	1.063	1.062
2C-13S	0.826	0.825	0.825
4C-8H	0.912	0.912	0.912
5C-9H	0.928	0.928	0.928
6S-10H	0.931	0.931	0.931
7C-11H	0.924	0.924	0.924
S-S間の距離 (Å)		S-S=2.04Å	S-S=2.15Å

対的に小さい。また MBT 2 量体の S の電子密度は大きく減じ、黄鉄鉱との結合に用いられている。

(表11、12)。

4. 結言

硫化鉄物に対する捕収剤の吸着性に関する量子化学的考察の一環として、シミュレートされた黄鉄鉱の表面上への MBT イオンおよび MBT 2 量体の吸着を拡張 Hückel 法で計算し、半定量的にそれぞれの吸着系の電子状態、結合状態、エネルギー状態などを究明した。得られた結果は次のようである。

- 1) MBT イオンの黄鉄鉱 (Fe_9S_{16}) 表面上への吸着では、MBT イオンの有極基の S および N 原子が黄鉄鉱表面上の中心原子並びに周端原子との間で結合性は認められ化学結合する。MBT イオンの有極基の S 原子の方が N 原子より黄鉄鉱表面上の Fe 原子との結合性は強い。その結合性は Fe の 3d, 4sp の両軌道が形成に関与している。
- 2) MBT 2 量体が平行に並ぶ形で黄鉄鉱 ($\text{Fe}_{15}\text{S}_{17}$) 表面上の中心原子を MBT の1つが挟む形で接近し化学吸着する。MBT 2 量体の有極基の S および N 原子は中心原子の間で結合性を生じると共に端の Fe 原子との間でも各々結合性を生じている。黄鉄鉱の端の Fe 原子と MBT 2 量体の場合は、edge effect として端の Fe 原子の電子密度が他の電子密度より大きいことに結び付いている。MBT 2 量体の有極基の S 原子は N 原子より黄鉄鉱表面上の Fe 原子との結合性は強い。
- 3) 黄鉄鉱表面上の MBT 1 量体および 2 量体の吸着では MBT 2 量体の吸着系の方が安定化エネルギーも低く吸着性が強い。

表 1 0 全エネルギー
($\text{Fe}_{15}\text{S}_{17}\text{-MBT}_2$)

距離(D)(Å)	全エネルギー(T.E.)(eV)
1	-4519.338
2	-4523.748
3	-4521.468
4	-4519.915
5	-4519.548
6	-4519.494
7	-4518.960

表 1 1 AP 値 (Fe₁₅S₁₇-MBT₂)

距離D(Å)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	H8	H9	H10	H11	N12	S13	S14
1	3.882	4.012	3.879	4.617	4.297	4.453	4.634	0.864	0.816	0.819	0.806	6.151	6.013	4.866
2	3.790	3.949	3.716	4.473	4.262	4.326	4.487	0.836	0.810	0.818	0.803	6.285	5.961	5.682
3	3.645	3.934	3.683	4.435	4.249	4.319	4.453	0.814	0.808	0.818	0.803	6.301	5.936	5.789
4	3.617	3.933	3.678	4.436	4.249	4.322	4.457	0.804	0.808	0.818	0.803	6.314	5.936	5.805
5	3.612	3.934	3.678	4.437	4.250	4.323	4.459	0.802	0.808	0.818	0.803	6.320	5.937	5.818
6	3.611	3.934	3.768	4.437	4.250	4.423	4.459	0.801	0.808	0.818	0.803	6.321	5.937	5.821
7	3.611	3.934	3.768	4.437	4.250	4.423	4.459	0.801	0.808	0.818	0.803	6.321	5.937	5.821
距離D(Å)	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	H22	H23	H24	H25	N26	S27	S28
1	3.988	4.026	4.230	4.585	4.303	4.721	4.706	0.807	0.826	0.820	0.807	5.816	6.033	5.361
2	3.848	3.961	3.780	4.545	4.275	4.368	4.537	0.844	0.813	0.818	0.804	6.250	5.962	5.824
3	3.654	3.935	3.690	4.448	4.251	4.323	4.462	0.819	0.809	0.818	0.803	6.296	5.936	5.797
4	3.619	3.937	3.679	4.438	4.250	4.323	4.459	0.806	0.808	0.818	0.803	6.313	5.936	5.809
5	3.612	3.934	3.678	4.437	4.250	4.323	4.459	0.802	0.808	0.818	0.803	6.319	5.937	5.819
6	3.611	3.934	3.678	4.437	4.250	4.323	4.456	0.801	0.808	0.818	0.803	6.321	5.937	5.821
7	3.611	3.934	3.678	4.437	4.250	4.323	4.459	0.801	0.808	0.818	0.803	6.321	5.937	5.821

表 1 2 ABP 値 (Fe₁₅S₁₇-MBT₂)

距離	N12										S14					
	Fe37	Fe39	Fe41	Fe43	Fe45	Fe53	Fe55	Fe57	Fe37	Fe39	Fe41	Fe43	Fe45	Fe53	Fe55	Fe57
1	-0.144	-0.001	0.010	-0.001	0.008	0.000			-0.174	-0.087	-0.004	-0.050	-0.005	-0.038		
2	-0.127	0.000	0.011	0.000	0.011			-0.084	-0.044	-0.002	-0.019	-0.002	-0.002	-0.027		
3	-0.022		0.003		0.003			0.038	-0.011	-0.001	-0.006	-0.001	-0.013			
4	-0.000		0.000		0.00			0.027	-0.002	-0.000	-0.001	-0.000	-0.004			
5	0.000							0.005	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001			
距離	N26										S28					
	Fe37	Fe39	Fe41	Fe43	Fe45	Fe53	Fe55	Fe57	Fe37	Fe39	Fe41	Fe43	Fe45	Fe53	Fe55	Fe57
1		0.001		-0.001		0.204	-0.015	-0.007	-0.157	-0.029	-0.001	0.093	-0.001	-0.232	0.002	-0.003
2	0.000	0.000		-0.000		-0.149	-0.001	0.001	-0.089	0.004	-0.000	0.052	-0.000	-0.053	-0.001	-0.000
3		-0.000		-0.001		-0.013	0.000	0.000	-0.038	0.013	0.020	0.020	0.018	-0.001	-0.001	-0.001
4						0.004			-0.010	0.001		0.005		0.003	-0.000	-0.000
5						0.001			-0.002			0.001				

謝辞

計算処理に関して御指導賜わった山口大学工学部機能材料工学科高橋克侑教授に対して厚く御礼申し上げます。日頃何かと御指導賜わっております京都大学工学部資源工学科 若松貴英教授に対して厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) R. D. Gasstti, J. F. Murray, M. E. Brokke, and D. Guttman: *J. Med. Chem.*, **13**, 273 (1970).
- 2) M. Flett: *J. Chem. Soc.*, 347 (1953).
- 3) M. M. Mhan and A. Malik: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1847 (1972).
- 4) I. P. Khullar and U. Mgawala: *Can. J. Chem.*, **53**, 1165 (1975).
- 5) S. Banerji and R. E. Byrne: *Transition Metal Chem.*, **7**, 5 (1982).
- 6) L. A. Good: NIM Report No.1439, Johannesburg (1972).
- 7) 斎藤 有町, 小林 慎一郎: 日特開, 昭50-54501.
- 8) R. Hoffmann: *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- 9) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- 10) H. B. Gray: *Electrons and Chemical Bonding*, 217 (1965), W. A. Benjamin, Inc. (New York).
- 11) J. A. Pople and D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*, **27**, 30 (1970), McGraw-Hill (New York).
- 12) J. Hize and H. H. Jaffe: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
- 13) J. P. Chesick and J. Donohue: *Acta Crystallogr.*, **B27**, 1441 (1971).