

УДК 622.7.017.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНТИМОНИТА С СУЛЬФИДРИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2014 г. **А.В. Канарский, П.М. Соложенкин**

ООО «Байкальская горная компания», г. Москва

Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН) РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 08.11.12 г., доработана 20.01.14 г., подписана в печать 24.01.14 г.

Физико-химические представления и компьютерное моделирование являются перспективным направлением для подбора и применения более эффективных реагентов при решении проблемы комплексного использования руд. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия сульфидрильных собирателей с сульфидом сурьмы и оценки механизма взаимодействия этих реагентов с антимонитом (основным продуктом окисления антимонита) с использованием программы ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» (Великобритания), а также MOPAC 2012 (США). Обоснована возможность применения в качестве критерия оценки флотационной активности органических соединений по отношению к катионам цветных металлов ряда индексов, являющихся компьютерными характеристиками реагентов.

Ключевые слова: пространственное моделирование, стерическая энергия, электронная плотность, молекулярная орбиталь, комплекс, сульфидрильные собиратели, антимонит, антимонил.

Physicochemical presentations and computerized modelling are promising directions for choice and application of more effective reagents in solving of ores' rational utilization. In this investigation were presented results of study of sulfhydryl collector with antimony sulphide and assessments of interaction mechanism of these reagents with antimonyl (basic products of antimonite oxidation) with the use of program ChemBio3D of customized complex ChemOffice of corporation «Cambridge Soft» (Great Britain), as well as MOPAC 2012 (US). There was demonstrated possibility of application as assessment criterion of flotation activity of organic compounds with reference to non-ferrous metals' cations of indices range, which are computer performance of reagents.

Keywords: spatial modeling, steric energy, electron density, molecular orbital, complex, sulfhydryl collector collectors, antimonite, antimonyl.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярное моделирование — бурно развивающаяся область современной компьютерной химии, играющая важную роль при конструировании веществ с полезными свойствами. В настоящее время наблюдается экспоненциальное развитие ее технологических возможностей, связанных с компьютерными технологиями. Единственным способом получения качественного результата остается правильное применение программ с учетом их ограничений [1–3].

Значительные исследования по компьютерному моделированию оксидрильных реагентов проведены в Индии [4, 5]. Детально изучены тионокарбаматы

с использованием теории функционала плотности (DFT) в КНР [6–8]. Молекулярное моделирование сульфидрильных реагентов было осуществлено в Турции и Финляндии [9–12]. Начаты работы в этой области и в России [13, 14].

В данной статье представлены результаты исследования взаимодействия сульфидрильных собирателей с сульфидом сурьмы с использованием программы ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» (Великобритания) и MOPAC 2012 (США), являющихся мощным инструментом, позволяющим химикам и технологам создавать 3D-модели кластеров

Канарский А.В. — гл. обогатитель ООО «Байкальская горная компания» (121609, г. Москва, Рублевское шоссе, 28). Тел.: (495) 645-00-45. E-mail: a.kanarskii@metalloinvest.com.

Соложенкин П.М. — докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). Тел.: (495) 360-89-39. E-mail: solozhenkin@mail.ru.

минералов и органических веществ, выполнять различные вычисления и действия над молекулярными моделями при изучении различных химических взаимодействий [15].

В литературе недостаточно сведений о природе связывания тиольных реагентов с поверхностью сурьмяных минералов, механизме взаимодействия этих соединений с антимонилем — основным продуктом окисления антимонита. Полученные новые данные будут способствовать повышению комплексного использования сурьмяных руд.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для компьютерного моделирования реагентов использовали программу ChemBio3D, а расчеты осуществляли методом PM 7 с помощью программного модуля МОРАС 2012. Компьютерные данные получали после минимизации структур молекулярным моделированием.

Используя имеющиеся химические программы, определяли основные компьютерные параметры: уровни молекулярных орбиталей (НОМО — Highest Occupied Molecular Orbital (наиболее высоко занятая молекулярная орбиталь) и LUMO — Lowest Unoccupied Molecular Orbital (низкая вакантная молекулярная орбиталь)), а также частичные заряды на отдельных атомах сульфгидрильных собирателей и минералов.

Для минералов и реагентов оценивали абсолютные значения жесткости и электроотрицательности их молекул, а также степень переноса заряда, используя принцип жесткость—мягкость кислот—оснований (ЖМКО) [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены различные структуры комплексов антимонила $Sb=O$ с бутиловым ксантогенатом (БутилКх), диэтилдитиокарбаматом (ДЭДТК) и О-пропил-бутилдитиофосфонатом (ОПБДФ).

На рис. 2 показана бидентантная структуры антимонила с ОПБДФ и его молекулярная модель.

Комплексы с бидентатной структурой имеют значительную величину общей энергии. Структура характеризуется следующими данными и их значениями, ккал/моль:

- растяжение валентных связей 3,7803;
- изгиб валентных углов 89,8277;

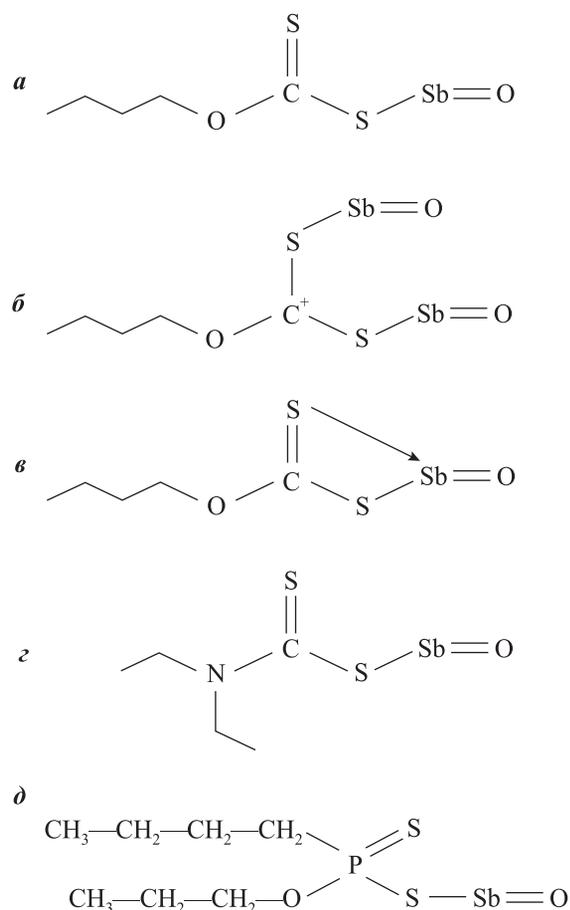


Рис. 1. Монодентатные (*a*, *z*, *д*), мостиковые (*б*) и бидентатные (*в*) структуры комплексов антимонила с сульфгидрильными реагентами: бутиловым ксантогенатом (*a–в*), диэтилдитиокарбаматом (*z*) и О-пропил-бутилдитиофосфонатом (*д*)

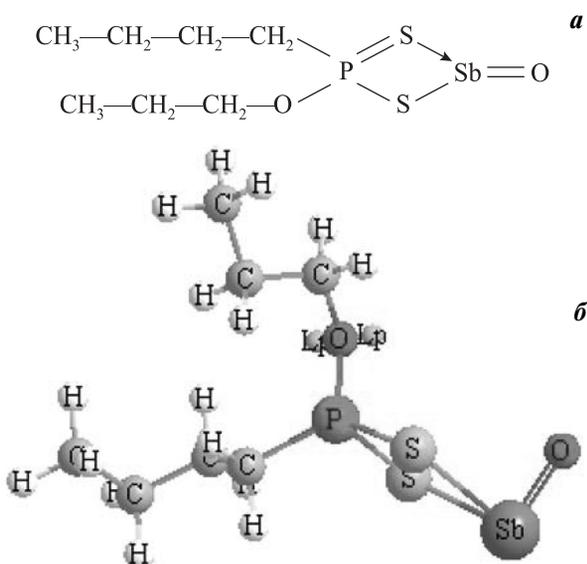


Рис. 2. Структура комплекса антимонила с О-пропил-бутилдитиофосфонатом (*a*) и его 3D-модель (*б*)

Таблица 1

Химические данные для комплексов антимионита с сульфгидрильными реагентами

Соединение	Энергия, ккал/моль							
	Растяжение валентных связей	Изгиб валентных углов	Поправки на изгиб—растяжение	Внутреннее вращение	Не $\frac{1}{4}$ -ВДВ-взаимодействия	$\frac{1}{4}$ -ВДВ-взаимодействия	Взаимодействие диполь—диполь	Общая стерическая энергия
Монодентатный комплекс Sb=O с БутилКх	0,4967	2,6310	0,2030	0,0069	-0,5133	5,6384	1,1999	9,6627
Мостиковый комплекс Sb=O с БутилКх	0,2984	1,2071	0,1121	0,0230	-2,6510	3,9108	0,0000	2,9004
Бидентатный комплекс Sb=O с БутилКх	10,7184	105,4752	-1,9622	0,0040	-1,4279	4,2022	1,4198	118,4296
Монодентатный комплекс Sb=O с ДЭДТК	0,7968	7,6182	0,4318	1,1879	3,3671	4,9617	-2,1864	16,1771
Монодентатный комплекс Sb=O с ОПБДФ	0,7199	4,9115	0,2672	4,9876	-3,5477	5,3189	-0,7480	11,9093

- поправки на изгиб—растяжение -0,6923;
- внутреннее вращение 19,8292;
- не $\frac{1}{4}$ -ВДВ-взаимодействия -3,3428;
- $\frac{1}{4}$ -ВДВ-взаимодействия 5,1945;
- взаимодействие диполь—диполь -0,6011;
- общая стерическая энергия 113,9955.

В табл. 1 представлены обобщенные химические характеристики для комплекса антимионита с сульфгидрильными реагентами.

Мостиковая структура комплексов антимионита с бутиловым ксантогенатом имеет наименьшую общую энергию, а бидентатная — наибольшую. Неоднородное распределение электронной плотности можно интерпретировать как приобретение атомами частичных положительных или отрицательных зарядов.

В последнее время появилась возможность теоретически определять заряды на отдельных атомах соединения, используя программный комплекс ChemBio3D.

Распределение зарядов в комплексах антимионита с собирателями (бутиловой ксантогеновой кислотой (БутилКхН) и диметилдитиокарбаминной кислотой (ДМДТКН) показано в табл. 2. Там же приведены заселенности соответствующих орбиталей *s*-Pop, *p*-Pop и *d*-Pop. Из представленных данных видно, что в комплексе антимионита с ксантогеновой кислотой заряды атома сурьмы, суммы

Таблица 2

Распределение зарядов в комплексах антимионита с собирателями

Атом	Заряды	<i>s</i> -Pop	<i>p</i> -Pop	<i>d</i> -Pop	Диполь
Комплекс антимионита с БутилКхН					
S	-0,478473	1,90840	4,49315	0,07693	7,602
Sb	0,579088	1,94949	2,20487	0,26655	
S	-0,572560	1,81298	4,70265	0,05693	
Sb	0,797874	1,95073	2,02680	0,22460	
S	-0,665815	1,90670	4,66873	0,09038	
S	0,036489	1,88113	3,95160	0,13078	
S	-0,239009	1,88595	4,25264	0,10042	
O	-0,281863	1,85463	4,42723	—	
Комплекс антимионита с ДМДТКН					
S	-0,507884	1,90247	4,51154	0,09388	1,819
Sb	0,764632	1,95282	2,05936	0,22319	
S	-0,558961	1,80826	4,70237	0,04834	
Sb	0,767136				
S	-0,476790				
C	-0,259423	1,06672	3,19270	—	
N	-0,241804	1,52330	3,71851	—	
S	-0,124807	1,88442	4,12334	0,11704	
S	-0,548069	1,95198	4,51788	0,07821	

Таблица 3
Частичные заряды О-алкил-алкилдитиофосфоновых кислот

Соединение	O	S _{тион}	S _{тиол}	H _{тиол}	Общая стерическая энергия, ккал/моль	Заряд P, e
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇ O)P(S)SH	-0,5194070	-0,9394450	-0,1797420	0,0387218	13,53030	1,68862
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇ O)P(S)SH	-0,5092510	-0,9406100	-0,2016480	0,0376834	10,76340	1,69262
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇ O)P(S)SH	-0,7576850	-0,5455040	-0,1112970	0,0350820	71,82290	
C ₄ H ₉ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	-0,7525210	-0,5628430	-0,1002980	0,0344451	74,71930	
C ₄ H ₉ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	-0,7297880	-0,5727490	-0,1137780	0,0372029	75,24300	
C ₄ H ₉ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	-0,5187530	-0,9493400	-0,1995190	0,0375378	9,34680	1,69593
C ₄ H ₉ (C ₈ H ₁₇ O)P(S)SH	-0,7253600	-0,5766850	-0,1170500	0,0379503	77,61030	
C ₄ H ₉ (C ₈ H ₁₇ O)P(S)SH	-0,5168460	-0,9508810	-0,1969200	0,0369478	14,22100	1,69519
C ₄ H ₉ (C ₈ H ₁₇ O)P(S)SH	-0,5161960	-0,9444390	-0,1995290	0,0426818	11,72130	1,70206
C ₆ H ₁₃ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	-0,5158850	-0,9468670	-0,2024300	0,0441281	17,18120	1,69768

атомов серы меньше, чем в соединении с диметилдителиокарбаминовой кислотой, а диполь, наоборот, больше в 3 раза.

В табл. 3 представлены частичные заряды на отдельных атомах кислорода (O), серы тионной и тиольной (S_{тион} и S_{тиол}), водорода тиольного (H_{тиол}) и фосфора (P) различных О-алкил-алкилдитиофосфоновых кислот.

В зависимости от конформации диалкилдитиофосфоновых кислот частичные заряды изменяются в значительной степени на атомах кислорода и тионной серы. Тиольная сера несет отрицательный заряд в пределах от -0,1002980 до -0,2024300 e. Заряд тиольного водорода положительный и колеблется от 0,0344451 до 0,0441281 e. Атом фосфора имеет высокую электронную плотность в диапазоне 1,6886200—1,7020600 e.

На рис. 3 и 4 представлены иллюстрации молекулярных орбиталей О-октил-бутилдитиофосфоната антимоила и О-октил-бутилдитиофосфоновой кислоты, для которой характерна значительная разница в энергии молекулярных орбиталей.

Взаимодействие электрофильных участков поверхности минерала с нуклеофильными молекулами реагентов может осуществляться по орбитально- или зарядно-контролируемому механизмам с образованием донорно-акцепторных комплексов, прочность которых определяется степенью переноса заряда (ΔN). Этот показатель является характеристикой силы взаимодействия электрофила (A) и нуклеофильного реагента (B), имеет размерность доли электрона и связан соответствующими урав-

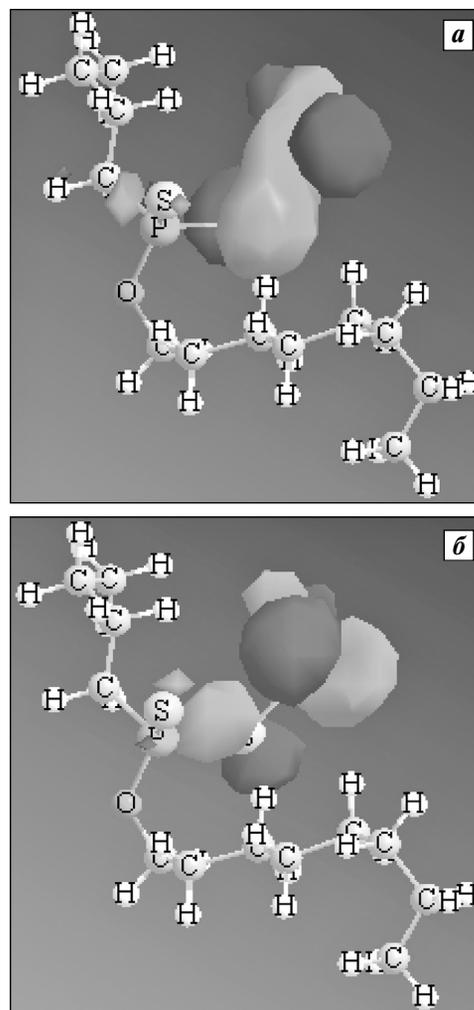


Рис. 3. Молекулярные орбитали НОМО -7,415 эВ (а) и LUMO -3,508 эВ (б) О-октил-бутилдитиофосфоната антимоила

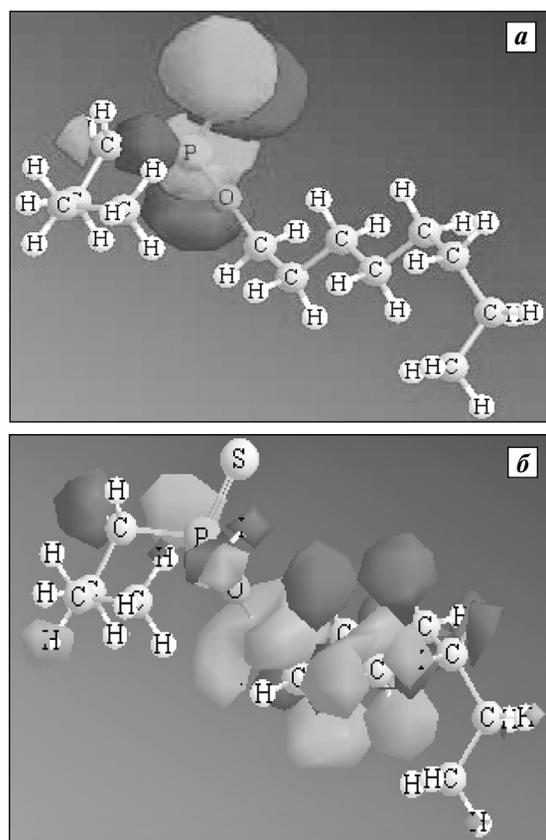


Рис. 4. Молекулярные орбитали НОМО $-8,672$ эВ (а) и LUMO $27,965$ эВ (б) О-октил-бутилдитиофосфоновой кислоты

нениями с абсолютной жесткостью (η) и молекулярной электроотрицательностью (χ) [17–19].

Если степень переноса заряда велика, то реакция протекает по орбитально-контролируемому механизму, если она имеет низкое значение, — по зарядно-контролируемому.

Квантово-химические параметры флотационных реагентов и катионов представлены в табл. 4, а комплекса антимонила с флотационными реагентами — в табл. 5.

Рассчитанная величина ΔN в комплексе антимонила с сульфгидрильными реагентами составила: $-1,180$ с бутиловым ксантогенатом, $-1,715$ с диэтилдитиокарбаматом и $-0,825$ с О-пропил-бутилдитиофосфонатом.

Результаты оценки степени переноса в комплексе антимонил—О-алкил-алкилдитиофосфонат показали, что ΔN имеет низкие значения, что свидетельствует о большой жесткости взаимодействующих молекул. Энергетическое различие между нижней вакантной молекулярной орбиталью минерала и верхней занятой молекулярной орбиталью

Таблица 4
Квантово-химические параметры флотационных реагентов и катионов

Реагент, соединение	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	E_{LUMO} , эВ	η , эВ	χ , эВ
БутилКх	$-7,882$	$2,364$	$10,246$	$2,760$
ДТК	$-6,328$	$4,431$	$10,759$	$0,949$
ОПБДФ	$-9,043$	$27,577$	$36,620$	$-9,267$
ООБДФ	$-8,446$	$27,817$	$36,637$	$-9,647$
HSbO_2	$-4,558$	$-8,958$	$4,400$	$2,200$
Pb(OH)_2	$-7,508$	$-4,489$	$3,019$	$6,000$

Таблица 5
Квантово-химические параметры комплекса антимонила с флотационными реагентами

Реагент, структура	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	E_{LUMO} , эВ	η , эВ	χ , эВ
Монодентатный комплекс Sb=O с БутилКх	$-7,218$	$-3,797$	$3,421$	$5,508$
Мостиковый комплекс Sb=O с БутилКх	$-4,600$	$-3,476$	$1,124$	$4,038$
Бидентатный комплекс БутилКх	$0,659$	$1,080$	$0,421$	$-0,870$
Монодентатный комплекс Sb=O с ДЭДТК	$-6,275$	$-3,436$	$2,839$	$4,856$
Мостиковый комплекс Sb=O с ДЭДТК	$-4,389$	$-3,283$	$1,106$	$3,836$
Монодентатный комплекс Sb=O с ОПБДФ	$-7,415$	$-3,508$	$3,907$	$5,462$

реагента настолько велико, что их взаимодействие по орбитально-контролируемому механизму невозможно. Стабилизация комплекса осуществляется в процессе кулоновского взаимодействия между атомами электрофила, несущими максимальный положительный заряд, и атомами нуклеофила с отрицательным зарядом, в результате чего в реакции проявляется зарядный контроль.

На основании проведенных исследований предложена методика по созданию моделей различных минералов, сульфгидрильных собирателей флотации, флотационных комплексов, включающих кластер минерала и связанных с атомом (атома-

Таблица 6
Расчет ПОАС (числитель – общая энергия, знаменатель – электронная)
для антимонита с сульфгидрильными собирателями

Соединение	Энергия, эВ				
	$E_{\text{компл}}$	$E_{\text{класт}}$	$E_{\text{соб}}$	$E_{\text{класт}} + E_{\text{соб}}$	ΔE
Sb ₂ S ₃ с БутилКхН	-2176,37078	-777,97117	-1397,69790	-2175,66907	-0,70171
	-11889,13944	-2036,02969	-6491,62119	-8527,65088	-3361,48856
Sb ₂ S ₃ с ДМДТК	-1780,72087	-777,97117	-990,79802	-1768,76919	-11,95168
	-8880,63708	-2036,02969	-4042,95194	-6078,98163	-2801,65545
SbOS ₂ с БутилКхН	-2293,79322	-895,67667	-1397,69790	-2293,37457	-0,41865
	-11759,72306	-2231,01066	-6491,62119	-8722,63185	-3037,09121
SbOS ₂ с ДМДТК	-1898,43558	-895,67667	-990,79802	-1886,47469	-11,96089
	-9041,98315	-2231,01066	-4042,95194	-6273,96260	-2768,02055

ми) минерала различных сульфгидрильных собирателей (композитов), определению их энергии и вычислению прогноза оценки активности собирателя (ПОАС) — его взаимодействия с кластером минерала.

ПОАС представлен в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергий кластера и собирателя:

$$\Delta E = E_{\text{компл}} - (E_{\text{класт}} + E_{\text{соб}}).$$

Полученные результаты его расчета для антимонита с сульфгидрильными собирателями приведены в табл. 6.

Наибольшие показатели ПОАС для антимонита и кермезита, рассчитанные для комплекса с прикрепленным собирателем, указывают на слабую их флотированность бутилксантогеновой кислотой. При применении диметилдтиокарбаминовой кислоты ПОАС для антимонита уменьшается в 17,03 раза. Известно, что данный реагент способствует повышению извлечения сурьмы, что было установлено многолетней практикой.

Связывание собирателя (композиата) с кластером различных минералов осуществляли по монодентатной, бидентатной и мостиковой схемам. Эти реакции впервые позволили создать комплекс, практически подобный соединению при закреплении собирателя на поверхности минерала в процессе реальной флотации. Схема связывания бутилового ксантогената с кластером антимонита показана на рис. 5.

Диалкилдитиофосфоновые кислоты по своей физико-химической структуре занимают промежуточное положение между дитиофосфатами и дитио-

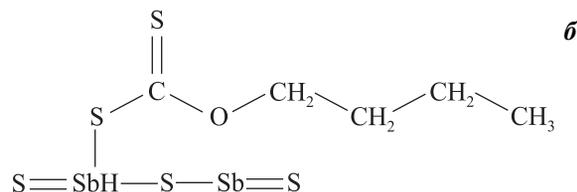
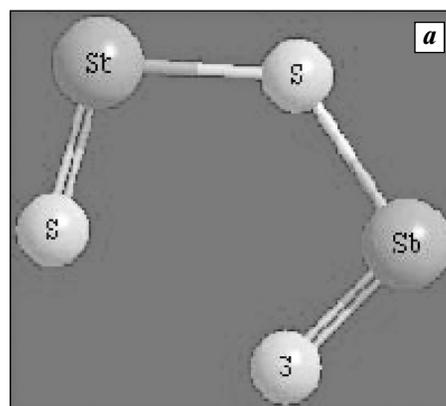


Рис. 5. Кластеры антимонита в виде 3D-модели (а) и флотационный комплекс (б), включающий кластер минерала и связанный с атомом сурьмы бутиловый ксантогенат

Таблица 7
Результаты флотации антимонита
О-алкил-алкилдитиофосфоновыми кислотами

Собиратель	Выход, %, при концентрации собирателя, мг/л		
	1,25	2,50	5,00
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇ O)P(S)SH	84	89	91
C ₄ H ₉ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	93	94	94
C ₄ H ₉ (C ₈ H ₁₇ O)P(S)SH	89	92	95
C ₆ H ₁₃ (C ₂ H ₅ O)P(S)SH	57	86	82
C ₆ H ₁₃ (C ₆ H ₁₃ O)P(S)SH	81	93	94

фосфинатами. Они являются более эффективными, чем ксантогенат, и при их использовании не требуется активация антимонита катионами тяжелых металлов.

В табл. 7 представлены результаты флотации антимонита О-алкил-алкилдитиофосфоновыми кислотами.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована возможность использования в качестве критерия оценки флотационной активности органических соединений по отношению к катионам цветных металлов ряда индексов, являющихся компьютерными характеристиками реагентов.

2. Рассчитан ряд параметров, характеризующих взаимодействие тиольных собирателей с сульфидом сурьмы, и предложен показатель ПОАС для оценки активности собирателей.

3. Показано, что использование установленных физико-химических представлений и компьютерного моделирования является перспективным направлением для подбора и применения более эффективных реагентов при решении проблемы комплексного использования руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: Солон-Пресс, 2005.
2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: Учеб. пос. для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
3. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View. М.: Солон-Пресс, 2011.
4. Pradip, Rai B. // Int. J. Miner. Proces. 2003. Vol. 72, № 1-4. P. 95—110.
5. Rai B., Pradip. Design of Selective Industrial Performance Chemicals based on Molecular Modeling Computations // Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials / Ed. B. Rai. 2012. Ch. 2 [El. Book].
6. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia // Mineral Eng. 2008. Vol. 21. P. 1650—1654.
7. Wang D., Lin Q., Jiang Y. // Molecular Design of Reagents for Mineral and Metallurgical Processing. Changsha: Central South University of Technology, 1996. P. 88—110.
8. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia // XXVI Intern. Mineral Processing Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24—28, 2012). Vol. 2. P. 2947—2958.
9. Yekeler M., Yekeler H. // Appl. Surface. Sci. 2004. № 236. P. 435—443.
10. Yekeler M., Yekeler H. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. № 286. P. 121—125.
11. Porento M., Hirva P. // Theor. Chem. Acc. 2002. № 107. P. 200—205.
12. Porento M., Hirva P. // Surface Sci. 2004. № 555. P. 75—82.
13. Solozhenkin P.M., Solozhenkin O.I., Krausz S. // XXVI Intern. Mineral Processing Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24—28, 2012). Vol. 2. P. 638.
14. Соложенкин П.М. Создание и прогнозирование свойств эффективных, малотоксичных флотационных реагентов на основе квантово-механических представлений с целью комплексного извлечения цветных и благородных металлов. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обз. инф. М.: ВИНТИ, 2013. Вып. 1.
15. Соложенкин П.М. // Тр. междунар. науч. симп. «Неделя горняка-2012»: Сб. ст. М.: Горная книга, 2012. С. 431—455.
16. Соложенкин П.М. // Тр. междунар. науч. симп. «Неделя горняка-2013»: Сб. ст. М.: Горная книга, 2013. С. 397—424.
17. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я., Варламова И.А. // Кокс и химия. 2006. № 1. С. 8—13.
18. Куликова Т.М., Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А. // Матер. междунар. совещ. «Плаксинские чтения-2011» (Верхняя Пышма, Свердловская обл., сент. 2011 г.). Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. С. 198—201.
19. Медяник Н.Л. // Там же. С. 213—217.