

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНОКАРБАМАТОВ С КЛАСТЕРАМИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2016 г. П.М. Соложенкин

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

Статья поступила в редакцию 01.06.15 г., доработана 08.10.15 г., подписана в печать 15.10.15 г.

Разработаны модели сульфидных минералов (ковеллина, борнита, халькопирита и пирита). Созданы молекулярные модели тионокарбаматов, содержащие связанные с атомами азота электроакцепторный (О-бутил-N-этилтионокарбамата) и электронодонорный (О-бутил-N-бензоилтионокарбамата) радикалы. Рассмотрены реакции взаимодействия тионокарбаматов с сульфидными минералами по бидентатной связи с образованием комплекса типа MeSN или бидентатного комплекса с координацией CuSNH при сохранении связи водорода с азотом. Предложен прогноз оценки активности О-бутил-N-бензоилтионокарбамата и О-бутил-N-этилтионокарбамата в реакциях с медными минералами и пиритом и показано, что энергетически более выгодно образование комплекса с координацией CuSNH.

Ключевые слова: сульфидные минералы, молекулярное моделирование, тионокарбаматы, программа MOPAC 2012, прогноз оценки активности собирателей.

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

Для цитирования: Соложенкин П.М. Взаимодействие тионокарбаматов с кластерами сульфидных минералов по данным компьютерного моделирования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 4—13.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-4-13.

Solozhenkin P.M.

Interaction of thionocarbamates with sulfide mineral clusters based on computer modeling data

The models of sulfide minerals (covellite, bornite, chalcopyrite and pyrite) are developed. The molecular models of thionocarbamates containing electron-accepting (O-butyl-N-ethylcarbamothioate (BETC)) and electron-donating (O-butyl-N-benzoylcarbamothioate (BBTC)) radicals bonded to nitrogen atoms are built. The interaction reactions between thionocarbamates and sulfide minerals by bidentate bond are reviewed to form a complex such as MeSN or bidentate complex with coordinated CuSNH and retained hydrogen/nitrogen bond. The paper offers a forecast of O-butyl-N-benzoylcarbamothioate (BBTC) and O-butyl-N-ethylcarbamothioate (BETC) activity estimation (PEC) in reactions with copper minerals and pyrite and shows that it is more energy-efficient to form a complex with coordinated CuSNH.

Keywords: sulfide minerals, molecular modeling, thionocarbamates, program MOPAC 2012, forecast of collector activity estimation.

Solozhenkin P.M. —Dr. Sci. (Tech.), Prof., General Scientists Employer of IPKON the RAS (111020, Russia, Moscow, Kryukovsky tupik, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

Citation: Solozhenkin P.M. Vzaimodeistvie tionokarbamatov s klasterami sul'fidnykh mineralov po dannym komp'yuternogo modelirovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 4—13.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-4-13.

Введение

В практике флотации широко используются тионокарбаматы. Эти реагенты по сравнению с ксантогенатами проявляют высокую селективность действия при отделении пирита от других сульфидных минералов и в ряде других случаев [1]. Если О-пропил-N-метилтионокарбамат селективен по отношению к цинковой обманке, то О-бутил-N-фенилтионокарбамат уже флотирует сульфиды цинка [2].

В работе [3] изучен механизм действия тионокарбаматов, а в [4, 5] показано, что наиболее эффективно их применение в процессе селекции или в качестве дополнительных собирателей совместно с ксантогенатами или дитиофосфатами. Автором [6—8] выполнены фундаментальные исследования механизма их действия, приведены критерии их подбора с использованием радиоактивных тионокарбаматов и инфракрасной спек-

троскопии, показаны различные структуры образования комплексов меди с тионокарбаматами типа *O*-бутил-*N*-бензоилтионокарбамата (ББК) и *O*-бутил-*N*-этилтионокарбамата (БЭТК). Актуальность полученных в этих работах результатов сохраняется до настоящего времени. Изучение адсорбции тионокарбамата $C_4H_9OSCNHCOOC_2H_5$ на полупроводнике Cu_2S с использованием спектроскопии, в том числе рентгенофотоэлектронной, представлено в [9].

Ранее [10] нами методом ЭПР было установлено, что в комплексах катионов металлов с тионокарбаматами координация осуществляется между катионом металла и атомами S и N.

В настоящее время имеется возможность систематического представления о механизме действия тионокарбаматов и критериях их подбора на основе квантовой химии. Для глубокого понимания вопросов взаимосвязи пространственного строения молекул не только с физическими и химическими свойствами веществ, но и с проявляемой ими химической активностью очень продуктивной формой процесса исследования является использование компьютерных технологий и химических программ.

Молекулярное моделирование интенсивно развивается в последние годы, и ему посвящены многочисленные исследования. Так, компьютерное моделирование оксигидрильных реагентов проведено индийскими авторами в [11, 12]; с использованием теории функционала плотности (DFT) детально изучены тионокарбаматы в КНР [13, 14], тиольные собиратели рассмотрены в работах [15, 16].

Поэтому основными задачами настоящего исследования являлись:

- создание молекулярных моделей основных сульфидных минералов и тионокарбаматов;
- их моделирование;
- изучение физико-химических свойств кластеров сульфидных минералов;
- создание основы для прогноза оценки активности собирателей флотации по различным схемам химической связи с широким использованием компьютерной химии и химических программ;
- термодинамическая оценка возможности образования комплексов с исследованными тионокарбаматами типа *O*-бутилOCSNHC₂H₅Me и *O*-бутилOCSNC₂H₅Me, а также *O*-бутилOCSNHCOC₆H₅Me и *O*-бутилOCSNCOC₆H₅Me.

Методология

В работе использована программа ChemBio специализированного 3D-комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» для создания 3D-моделей минералов, реагентов (композигов) и комплексов, структуры которых оптимизировались и минимизировались с помощью молекулярной механики MM2 и сохранялись с расширением *top*.

Расчет основных данных при компьютерном моделировании минералов и реагентов осуществлялся методом PM7 с помощью программного модуля MOPAC 2012 с использованием файлов типа ARC и Gaussian Output (последний выводит результаты расчета основных термодинамических свойств молекулы).

В работе были созданы (сконструированы) модели различных минералов (реагентов), названные нами «кластерами минералов (реагентов)», так их строение соответствует химической формуле, а расстояние между отдельными атомами — известным табличным данным. Безусловно, данные кластеры не полностью отражают структуру минералов, но в настоящее время это пока один из самых удобных способов представления поверхностного слоя минерала в процессе флотации.

Были рассчитаны молекулярные орбитали для исследуемых соединений: HOMO (highest occupied molecular orbital, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) и SOMO (second occupied molecular orbital).

В работе использовали следующие реагенты: *O*-бутилэтилтионокарбамат (БЭТК) $C_4H_9OSCNHC_2H_5$, *O*-бутил-*N*-бензоилтионокарбамат (ББК) $C_4H_9OSCNHCOC_6H_5$ и *O*-изопропилэтилтионокарбамат. На рис. 1—3 показаны их исходные формулы и 3D-модели.

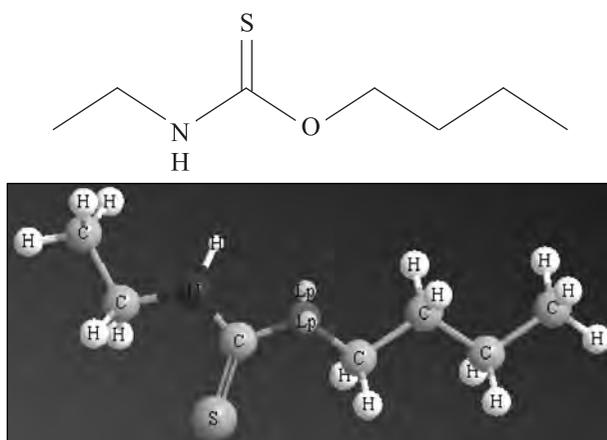


Рис. 1. Исходная формула и 3D-модель *O*-бутилэтилтионокарбамата $C_4H_9OSCNHC_2H_5$

Таблица 1
Компьютерные параметры исследованных тионокарбаматов

Параметр	О-бутилэтилтионокарбамат $C_4H_9OCSNHC_2H_5$ Итерация 246	О-изопропилэтилтионокарбамат Итерация 166	О-бутил-N-бензоилтионокарбамат $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ Итерация 253
Растяжение валентных связей, ккал/моль	0,5621	0,5539	0,8408
Изгиб валентных углов, ккал/моль	2,8474	3,2134	8,1969
Поправки изгиб–растяжение, ккал/моль	0,1384	0,1511	0,1967
Внутреннее вращение, ккал/моль	-0,2766	-0,4309	2,8595
He-1,4 ВДВ	-0,8343	-0,9755	-0,1268
1,4 ВДВ	5,5518	4,2163	8,3431
Диполь/диполь	-1,9172	-1,8376	0,9511
Общая энергия, ккал/моль	6,0714	4,8907	21,2613
	—	—	π -системы на нумерованных атомах 10, 9, 8, 7, 11, 6, 5, 12

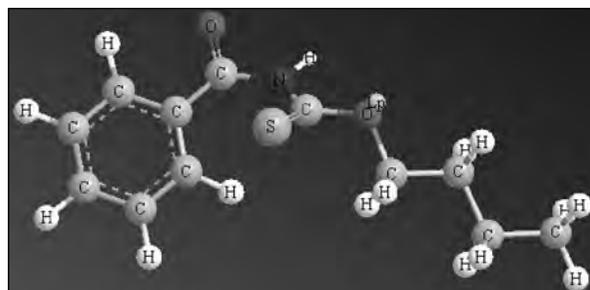
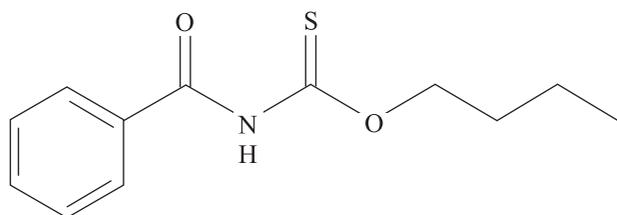


Рис. 2. Исходная формула и 3D-модель О-бутил-N-бензоилтионокарбамата (БТК) $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$

Компьютерные параметры тионокарбаматов приведены в табл. 1. Из ее данных следует, что для $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ характерно наличие значительных величин внутреннего вращения и ван-дер-ваальсового (ВДВ) взаимодействия, положительного значения диполь/дипольного взаимодействия и большой общей энергии, а кроме того, обнаружена π -система на нумерованных атомах 10, 9, 8, 7, 11, 6, 5, 12. Все это положительно влияет на взаимодействие тионокарбаматов с поверхностью сульфидных минералов.

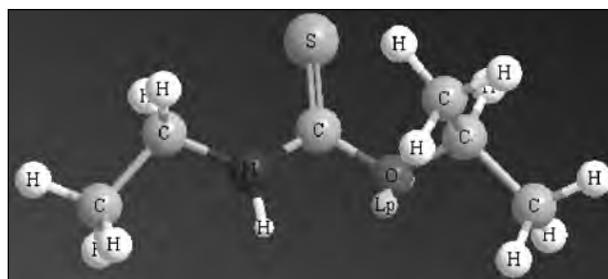
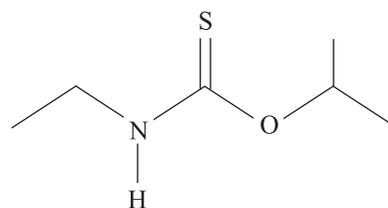


Рис. 3. Исходная формула и 3D-модель О-изопропилэтилтионокарбамата

По известным уравнениям были вычислены жесткость (η) и электроотрицательность (χ):

$$\eta = -(\text{HOMO} - \text{LUMO}),$$

$$\chi = -\frac{(\text{HOMO} + \text{LUMO})}{2}.$$

Интенсивности электрофильности (I_E) и нуклеофильности (I_N) определены в [17].

В табл. 2 представлены полученные данные, из которых следует, что значения HOMO, LUMO, η и

Таблица 2
Уровень НОМО и LUMO кластеров исследованных реагентов

Параметр	О-бутилэтилтионокарбамат $C_4H_9OCSNHC_2H_5$	О-изопропилэтилтионокарбамат	О-бутил-N-бензоилтионокарбамат $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$	Бутилксантогеновая кислота
НОМО, эВ	-8,332	-8,478	-8,800	-9,018
LUMO, эВ	0,106	0,083	-0,723	-1,164
Общая энергия, эВ	-1720,88490	-1571,20824	-2629,98998	-1397,72518
η	8,438		9,523	7,854
χ	4,113		4,0385	5,091
I_E	1,002416		1,142058	1,650005
I_N	0,99759		0,875612	0,606059

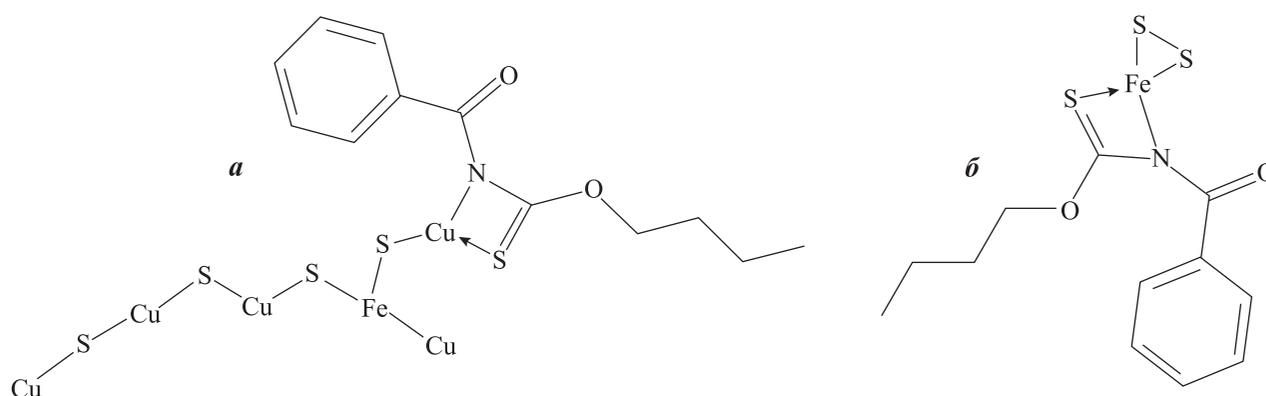


Рис. 4. Схемы прикрепления атома меди борнита (а) и атома железа пирита (б) к циклическому тионокарбамату $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ по бидентантной схеме

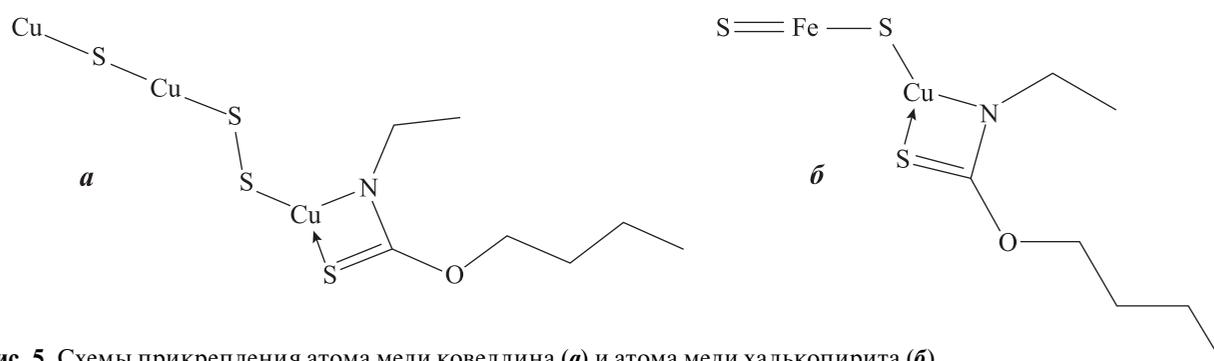


Рис. 5. Схемы прикрепления атома меди ковеллина (а) и атома меди халькопирита (б) к тионокарбамату $C_4H_9OCSNC_2H_5$ по бидентантной схеме

I_N уменьшаются в порядке слева направо, а электроотрицательность, наоборот, возрастает.

В ряде работ [18–20] рассмотрены кластеры минералов и механизмы создания комплексов. Эти реакции впервые позволили сформировать комплекс, практически подобный соединению при закреплении собирателя на поверхности минерала

в процессе реальной флотации. Атомы меди борнита и атомы железа пирита прикрепляются к циклическому тионокарбамату $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ по бидентантной схеме, как показано на рис. 4. На рис. 5 представлены схемы прикрепления атомов меди халькопирита и ковеллина к тионокарбамату $C_4H_9OCSNC_2H_5$ по бидентантной схеме.

Исследовали кластеры циклических пирита и халькопирита. Были также прикреплены атом железа пирита и атом меди халькопирита к тионокарбамату $C_4H_9OCSNC_2H_5$ по бидентатной схеме и изучены физико-химические константы (в данной работе полученные результаты не приводятся).

Результаты и их обсуждение

Для установления флотационной способности предложен прогноз оценки активности собирателя (ПОАС) — взаимодействия собирателя с кластером минерала — в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергий кластера и собирателя, определяемый по выражению

$$\Delta E = E_{\text{кмпл}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}}) [\text{эВ}].$$

Чем меньше величина ПОАС, тем более предпочтительно взаимодействие собирателя с кластером минерала.

Для сульфидных минералов с $C_4H_9OCSNHC_2H_5$ ПОАС соответствует порядку, эВ:

$$\begin{aligned} & (FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 10,0293) > \\ & > (Cu_3S_3 + C_4H_9OCSNC_2H_5 + 10,9569) > \\ & > (CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 15,5566) > \\ & > (Cu_5FeS_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 33,5537) > \\ & > (Cu_5FeS_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 32,1039). \end{aligned}$$

Для циклических моделей пирита и халькопирита с $C_4H_9OCSNC_2H_5$ обобщенные данные по ПОАС выглядят следующим образом, эВ:

$$\begin{aligned} & (Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 9,626) > \\ & > (Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 9,9064). \end{aligned}$$

Для кластеров сульфидных минералов с $C_4H_9OCSNCOC_6H_5$ ПОАС соответствует порядку, эВ:

$$\begin{aligned} & (Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + 9,0864) > \\ & > (Cu_3S_3 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + 11,3226) > \\ & > (Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 11,4839). \end{aligned}$$

Из представленных данных следует, что тионокарбаматы преимущественно взаимодействует с пиритом. Параметр ПОАС практически одинаков для тионокарбаматов, прикрепленных по различ-

ным связям (монодентатная, бидентатная или мостиковая):

$$\begin{aligned} & FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 10,0293, \\ & FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{бидент.}) + 9,256, \\ & FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{мостик.}) + 10,291, \\ & CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 15,5566, \\ & CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{бидент.}) + 15,6084, \\ & CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{мостик.}) + 11,3216. \end{aligned}$$

Величина ПОАС для исследованных кластеров минералов значительна и имеет положительное значение. Можно предположить, что образование бидентатных комплексов для сульфидных минералов в этом случае будет затруднительным. Поэтому были построены модели, в которых к кластерам минералов были прикреплены тионокарбаматы с водородом при сохранении его связи с азотом, т.е. закрепление тионокарбамата было подобно поглощению аполярного собирателя минералов.

Для представления процесса помещения собирателей использовались или донорно-акцепторная связь в виде стрелки (мультисвязь, по версии программы) к атому водорода собирателя, или реакции присоединения (чрезвычайно редко). Связывание собирателя (композита) с кластером минерала осуществлялось следующими способами.

1. Сульфгидрильный собиратель в виде кислоты с помощью стрелки (мультисвязи) прикреплялся к атому металла кластера с использованием программы ChemBioDraw Ultra 12.0.

Согласно [21] в этом случае связь можно рассматривать как частный случай координационной связи, так как число связей, образуемых центральным атомом Н, превышает его формальную валентность. Созданный комплекс трансформировался при помощи программы ChemBioDraw Ultra 12.0 в виде соответствующей 3D-модели для получения необходимых данных MOPAC 2012.

3D-модель позволяет получить ряд стереохимических параметров (длины и углы связи, двугранные углы), которые являются предметом отдельного рассмотрения.

2. Связывание собирателя с атомами кластера осуществлялось с использованием реакции присоединения.

На рис. 6 и 7 показано прикрепление О-бутил-

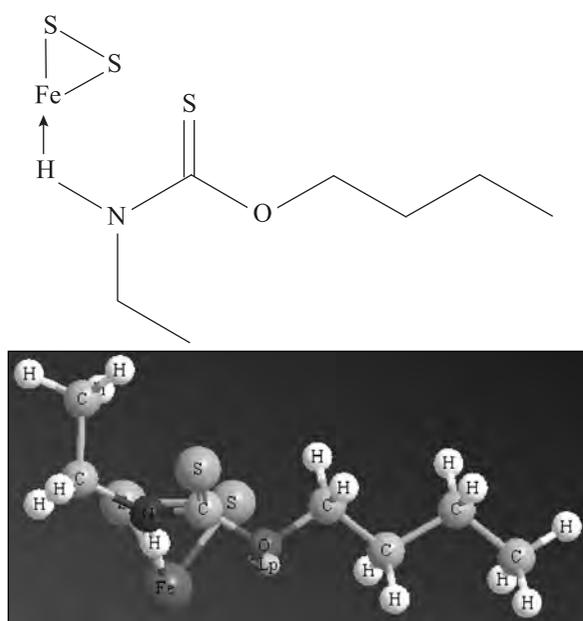


Рис. 6. Схема прикрепления О-бутил-N-этилтиокарбамата (БЭТК) к пириту и его 3D-модель

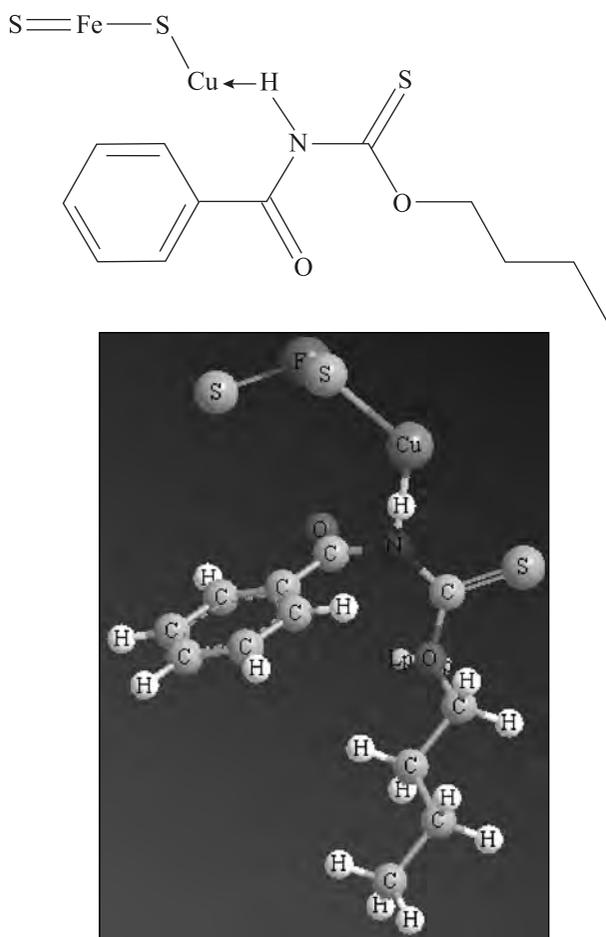


Рис. 7. Схема прикрепления О-бутил-N-бензоилтиокарбамата (ББТК) к халькопириту и его 3D-модель

N-этилтиокарбамата (БЭТК) к пириту и О-бутил-N-бензоилтиокарбамата (ББТК) к халькопириту.

Были созданы и детально изучены комплексы металлов с тиокарбаматами. Установлено преимущественное образование тиокарбаматов меди, чем тиокарбаматов железа.

В табл. 3 показаны величины ПОАС для исследованных кластеров минералов и различных тиокарбаматов.

При тиокарбамате $C_4H_9OCSNC_2H_5$ значение ПОАС для пирита составляет $-1,3121$ эВ, что больше, чем для халькопирита с О-изопропилэтилтиокарбаматом ($-1,41106$ эВ), и наблюдается определенная селективность. При тиокарбамате $C_4H_9OCSNCO_6H_5$ ПОАС для пирита меньше, чем для медных минералов, т.е. имеет место высокая активность взаимодействия.

Для медных минералов ковеллина и халькопирита наблюдаются дополнительные свободные орбитали ALPHA SOMO LUMO, BETA SOMO LUMO. Эти минералы могут не только принимать электроны с атомов серы собирателя, но и передавать их на орбитали ALPHA SOMO LUMO, BETA SOMO LUMO.

Для халькопирита с прикрепленным тиокарбаматом к атому железа ПОАС составляет $-1,19027$ эВ), т.е атомы железа халькопирита так же активно взаимодействуют с тиокарбаматом, как и атомы меди.

Для борнита ПОАС соответствует, эВ:



Известно, что наиболее эффективно тиокарбаматы применяются в процессе селекции или в качестве дополнительных собирателей совместно с ксантогенатами и дитиофосфатами. Поэтому были изучены бинарные собиратели в системе бутилКх + БЭТК, БЭТК + БЭТК и дибутилДТФН + БЭТК. На рис. 8 показаны схемы их прикрепления одновременно к атомам меди и железа халькопирита.

Для $S_2Fe + \text{бутилКхCu} + \text{БЭТК}$ наблюдается перенос электронной плотности с атома железа на атом серы. Заряд на атоме Fe увеличивается до $1,015681$ е, атоме Cu — до $0,467313$ е и атоме S — до $-0,798918$ е.

Таблица 3

Значения ПОАС для исследованных кластеров минералов и различных тионокарбаматов

$E_{\text{кмпл}}, \text{эВ}$	$E_{\text{кл}}, \text{эВ}$	$E_{\text{сбр}}, \text{эВ}$	$E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}}, \text{эВ}$	ПОАС, эВ $E_{\text{кмпл}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}})$
FeS₂ + C₄H₉OCSNC₂H₅				
-2470,41071 HOMO LUMO -7,925 -1,319	-748,06866	-1721,03001	-2469,0986	-1,3121
FeS₂ + C₄H₉OCSNCOC₆H₅				
-3380,73579 HOMO LUMO -8,830 -1,951	-748,06866	-2629,98998	-3378,05864	-2,67715
CuFeS₂ + C₄H₉OCSNC₂H₅				
-3148,98984 ALPHA SOMO LUMO -8,796 -1,541 BETA SOMO LUMO -8,959 -1,244	-1427,27287	-1721,03001 (-1721,02744)	-3148,3028 (-3148,30031)	-0,687 (-0,68953)
CuFeS₂ + C₄H₉OCSNCOC₆H₅				
-4056,32153 ALPHA SOMO LUMO -8,767 -2,248 (59 e) BETA SOMO LUMO -8,854 -1,139 (58 e)	-1427,27287	-2629,98998	-4057,26285	+0,94132
CuFeS₂ + О-изопропилэтилтионокарбамат				
-2999,89217 ALPHA SOMO LUMO -8,742 -1,700 BETA SOMO LUMO -9,021 -1,700	-1427,27287	-1571,20824	-2998,48111	-1,41106
S₂Fe + бутилКхCu + БЭТК				
-4548,20518 ALPHA SOMO LUMO -8,493 -2,023 (70 e) BETA SOMO LUMO -8,547 -1,639 (69 e)	-1427,27287	-1721,03001 -1397,6979 3118,7279	-4546,00077	-2,20441

Один атом серы несет положительный заряд +0,003941 е. Заряды на атомах серы можно классифицировать следующим образом:

- I группа — около -0,305141 е;
- II группа — около -0,423353 е;
- III группа — от -0,530860 до +0,798918 е.

Заселенность *D*-орбиталей увеличивается в следующем порядке S > Fe > Cu. Сумма зарядов на сере бутилКх составила -0,309082 е, ПОАС = -2,20441 эВ — самый значительный показатель на халькопирите при закреплении бутилового ксантогената и тионокарбамата.

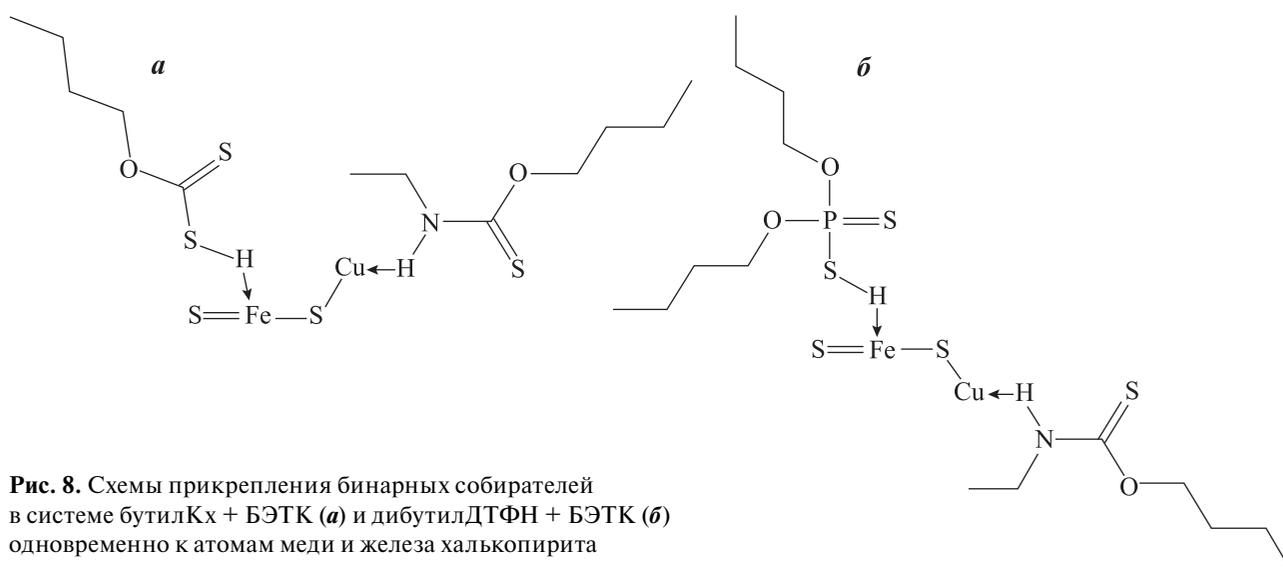


Рис. 8. Схемы прикрепления бинарных собирателей в системе бутилКх + БЭТК (а) и дибутилДТФН + БЭТК (б) одновременно к атомам меди и железа халькопирита

В случае тиокарбамата, прикрепленного к железу халькопирита, ван-дер-ваальсово взаимодействие (1,4 ВДВ) составило 8,709, диполь/диполь — $-1,0018$, а общая энергия — $8,0839$ ккал/моль.

Для S_2Fe + дибутилДТФНСу + БЭТК наблюдается перенос электронной плотности с атома железа на атом серы. Заряд на атоме Fe увеличивается до $0,612905$ е, атоме Cu — до $0,528609$ е, а на атоме S — до $0,719574$ е. Группы зарядов на атомах серы выглядят следующим образом:

I группа — от $0,03413$ до $0,03430$ е;

II группа — $0,09087$ е;

III группа — от $-0,499552$ до $-0,719574$ е.

Заселенность D-орбиталей увеличивается в ряду $S > P > Fe > Cu$. Заряд на атоме фосфора положительный и равен $0,175084$ е. Сумма зарядов на сере дибутилДТФН составила $-0,097711$ е, т.е. меньше в 3,1632 раза, чем у бутилКх.

Было вычислено значение ПОАС циклического пирита и халькопирита:

для $Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHC_2H_5$ оно составило $-1,1616$, для $Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ равно $-123,851$;

для $Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHC_2H_5$ равно $+1,015$;

для $Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ равно $-123,309$.

При тиокарбамате $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ величина ПОАС для пирита практически одинакова, как и для медных минералов. При прикреплении 2 молекул $C_4H_9OCSNHC_2H_5$ к циклическому халькопириту ПОАС практически не изменился ($+1,05149$ эВ), хотя общая энергия возросла и составила $-6296,84684$ эВ, НОМО LUMO от $-7,408$ до $-1,557$, т.е. практически на величину общей энергии

дополнительной прикрепленной одной молекулы тиокарбамата. Ван-дер-ваальсово взаимодействие (1,4 ВДВ) составило значительную величину $17,0150$ ккал/моль, диполь/диполь — $1,9633$ и общая энергия — $13,6586$ ккал/моль.

Тиокарбамат $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ более активен, чем тиокарбамат $C_4H_9OCSNC_2H_5$, и, соответственно, менее селективен. Заселенность для атомов меди d-Pop составляет $9,99871$, что значительно больше, чем для атомов железа ($d-Pop = 6,07364$). Это и является основной причиной лучшего взаимодействия кластеров минералов меди с тиокарбаматами.

Заключение

Установлено, что наиболее эффективно и выгодно взаимодействие тиокарбаматов по бидентатной схеме с сохранением связи азота с водородом.

Для кластеров медных минералов — ковеллина, халькопирита и борнита — наблюдаются дополнительные занятые орбитали ALPHA SOMO LUMO и BETA SOMO LUMO. Эти минералы могут не только принимать электроны с атомов серы собирателя, но и передавать их на указанные дополнительные орбитали.

При взаимодействии тиокарбаматов с халькопиритом участвует различное количество электронов: от 46—45 до 62—61 е.

Наибольшую селективность показал тиокарбамат $C_4H_9OCSNC_2H_5$; для него ПОАС составляет от $-0,687$ до $-1,3121$ эВ, а максимальная флотационная активность присуща тиокарбамату

$C_4H_9OCSNCO_6H_5$: его величина ПОАС составляет от $-120,1243$ до $-123,851$ эВ, что подтверждено практикой использования этих реагентов при флотации сульфидно-окисленных руд.

Литература

1. Богданов О.С., Вайншенкер И.А., Елисеева Е.Н., Поднек А.К. Изучение механизма действия производных тионокарбаматов при флотации сульфидов. Ч. 1. Исследования по теории и технологии обогащения руд цветных металлов // Обогащение руд цветных металлов. 1974. No. 141. С. 3–26.
2. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. М.: Недра, 1986.
3. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Пуццукова Б.Т., Алексейчук Д.А. Исследование селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматами // ФТПРПИ. 2010. No. 3. С. 105–114.
4. Rao S. Ramachandra. Surface chemistry froth flotation. Vol. 2. Reagent and Mechanism. 2-nd ed. Kluwer Academic, Plenum Publ.
5. Недосекина Т.В., Глембоцкий А.В., Бехтле Г.А., Новгорова Э.Э. О механизме действия сочетания тионокарбаматов с ксантогенатом при флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд // Цвет. металлы. 1968. No. 10. С. 45–49.
6. Рябой В.И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. 2008. No. 6. С. 24–30.
7. Рябой В.И. Создание и применение более эффективных реагентов на основе физико-химических представлений // Обогащение руд. 2002. No. 1. С. 19–23.
8. Рябой В.И. О возможности образования дативной π -связи при взаимодействии тионокарбаматов с медью и халькопиритом // Журн. физ. химии. 1981. Т. 4. No. 4. С. 56–58.
9. Mielczarski J.A., Yoon R.H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate. Pt. 2. On cuprous sulfide // Langmuir 1991. No. 7. P. 101–108.
10. Соложенкин П.М., Швенглер Ф.А., Копица Н.А., Иванов А.В., Семенов Е.С., Комаров Ю.И. Синтез и изучение комплексов меди с О-бутил-N-метилтиокарбаматом // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. No. 4. С. 869–900.
11. Pradip Beena Rai. Molecular modeling and rational design of flotation reagents // Int. J. Miner. Process. 2003. No. 72. P. 95–110.

12. Beena Rai (Ed.). Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials. Boca Raton (USA): CRC Press, Taylor&Francis Group, 2012.
13. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations // Mineral Eng. 2008. No. 21. P. 1650–1654.
14. Guangyi Liu, Yongquan Wang, Lu Yuan, Zhenghe Xu, Yiping Lu, Hongbo Zeng, Hong Zhong. A DFT on the flotation performance of thiol collectors for copper sulfide flotation // Books of Abstracts of XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24–28, 2012). Vol. 2. P. 02947–02958.
15. Porento M., Hirva P. Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions // Theor. Chem. Acc. 2002. No. 107. P. 200–205.
16. Porento M., Hirva P. A theoretical study on the interaction of sulfhydryl surfactants with a covellite (001) surface // Surf. Sci. 2004. No. 555. P. 75–82.
17. Реутов О.А., Курц А.П., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
18. Solozhenkin P.M., Solozhenkin O.I., Krausz S. // Books of Abstracts of XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24–28, 2012). Vol. 2. P. 638.
19. Соложенкин П.М. Создание прототипов сульфидных минералов и взаимодействие их с реагентами в процессе флотации и выщелачивания руд, квантово - механическим методом // Тр. Междунар. науч. симп. «Неделя горняка 2013». М.: Горная книга, 2013. No. 1. С. 397–424.
20. Соложенкин П.М. Молекулярное моделирование тионокарбаматов и их взаимодействие с матрицами медных минералов и пирита // Обогащение руд. 2014. No. 4. С. 38–44.
21. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997.

References

1. Bogdanov O.S., Vajnshenker I.A., Eliseeva E.N., Podnek A.K. Izuchenie mekhanizma dejstviya proizvodnykh tionokarbamatov pri flotacii sulfidov [Study of the mechanism of action derivative thionocarbamate at flotation sulfides]. Pt. 1. Issledovaniya po teorii i tekhnologii obogashheniya rud cvetnykh metallov [Research on the theory and technology of enrichment of ores of non-ferrous metals]. *Obogashhenie rud tsvetnykh metallov*. 1974. No. 141. P. 3–26.
2. Han G.A., Gabrielova I.I., Vlasova N.S. Flotacionnye rea-

- genty i ikh primenenie [Flotation reagents and their application]. Moscow: Nedra, 1986.
3. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Puncukova B.T., Aleksejchuk D.A. Issledovanie selektivnosti dejstviya sochetanii ksantogenata i ditiofosfata s tionokarbamatami [Research of selectivity of action a combination xanthenes and dithiophosphate with thionocarbamate]. *FTPRPI*. 2010. No. 3. P. 105—114.
 4. Rao S. Ramachandra. Surface chemistry froth flotation. Vol. 2. Reagent and Mechanism. 2-nd ed. Kluwer Academic, Plenum Publ.
 5. Nedosekina T.V., Glembockij A.V., Bextle G.A., Novgorodova E.E. O mekhanizme dejstviya sochetaniya tionokarbamatov s ksantogenatom pri flotacii medno-molibdenovykh piritsoderzhashhikh rud [About the mechanism of action of a combination thionocarbamate with xanthenes at flotation copper-molybdenum pyrite bearing of ores]. *Tsvet. metally*. 1968. No. 10. P. 45—49.
 6. Ryaboj V.I. O poverxnostnykh reakciyakh flotoreagentov s mineralami na osnove ikh donorno-akceptornogo vzaimodejstviya [About superficial reactions flotation reagents with minerals on the basis of them donor-acceptor of interaction]. *Obogashhenie rud*. 2008. No 6. P. 24—30.
 7. Ryaboj V.I. Sozdanie i primenenie bolee effektivnykh reagentov na osnove fiziko-khimicheskikh predstavlenii [Creation and application more effective flotation reagents on a basis physical-chemical representation]. *Obogashhenie rud*. 2002. No. 1. P. 19—23.
 8. Ryaboj V.I. O vozmozhnosti obrazovaniia dativnoj π -svyazi pri vzaimodejstvii tionokarbamatov s medyu i khalkopiritom [About an opportunity formation dativnoi π -band at interaction thionocarbamate with copper and chalcopyrite]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1981. Vol. 4. No. 4. P. 56—58.
 9. Mielczarski J.A., Yoon R.H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate. Pt. 2. On cuprous sulfide. *Langmuir*. 1991. No. 7. P. 101—108.
 10. Solozhenkin P.M., Shvengler F.A., Kopicya N.I., Ivanov A.V., Semenov E.S., Komarov Ya.I. Sintez i izuchenie kompleksov medi s O-butyl-N-metilitionokarbamatom [Synthesis and study of complexes copper with O-butyl-N-methyl thionocarbamate]. *Doklady AN SSSR*. 1982. Vol. 264. No. 4. P. 869—900.
 11. Pradip Beena Rai. Molecular modeling and rational design of flotation reagents. *Int. J. Miner. Process*. 2003. No. 72. P. 95—110.
 12. Beena Rai (Ed.). Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials. Boca Raton (USA): CRC Press, Taylor&Francis Group, 2012.
 13. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations. *Mineral Eng*. 2008. No. 21. P. 1650—1654.
 14. Guangyi Liu, Yongquan Wang, Lu Yuan, Zhenghe Xu, Yiping Lu, Hongbo Zeng, Hong Zhong. A DFT on the flotation performance of thiol collectors for copper sulfide flotation. In: *Books of Abstracts XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012* (New Delhi, India, Sept. 24—28. 2012). Vol. 2. P. 02947—02958.
 15. Porento M., Hirva P. Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions. *Theor. Chem. Acc*. 2002. No. 107. P. 200—205.
 16. Porento M., Hirva P. A theoretical study on the interaction of sulfhydryl surfactants with a covellite (001) surface. *Surf. Sci*. 2004. No. 555. P. 75—82.
 17. Reutov O.A., Kurc A.P., Butin K.P. Organicheskaya khimiya [Organic chemistry. Pt.1]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanij, 2005.
 18. Solozhenkin P.M., Solozhenkin O.I., Krausz S. In: *Books of Abstr. of XXVI Int. Mineral Process. Congress IMPC-2012* (New Delhi, India, Sept, 24—28. 2012). Vol. 2. P. 638.
 19. Solozhenkin P.M. Sozdanie prototipov sulfidnykh mineralov i vzaimodejstvie ikh s reagentami v processe flotacii i vyshhelachivaniya rud, kvantovo-mekhanicheskim metodom [Creation of the prototypes sulfides of minerals and interaction them with reagents in process flotation and leaching of ores by quantum-mechanical method]. In: *Trudy mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma «Nedelya gornyaka 2013»* [Proc. Int. Sci. Symp. «Miner's Week 2013»]. Moscow: Gornaya kniga, 2013. No. 1. P. 397—424.
 20. Solozhenkin P.M. Molekulyarnoe modelirovanie tionokarbamatov i ikh vzaimodejstviya s matricami mednykh mineralov i piritu [Molecular modeling thionocarbamates and their interaction with matrixes of copper minerals and pyrite]. *Obogashhenie rud*. 2014. No. 4. P. 38—44.
 21. Minkin V.I., Simkin B. Ya., Minyaev P.M. Teoriya stroeniya molekyl [The theory structure the molecule]. Rostov-na-Donu, 1997.