

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

## МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции  
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,  
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі  
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,  
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері  
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған  
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»  
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

**МАТЕРИАЛЫ**

**Международной научно-практической конференции  
«Эффективные технологии производства цветных, редких и  
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической  
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,  
члена-корреспондента Академии наук РК,  
лауреата Государственной премии Республики Казахстан  
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

**PROCEEDINGS**

**of International scientific and practical conference  
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,  
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy  
science and industry concerns and in memory of well-known scientist  
of metallurgy, Associate Member of the National Academy  
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the  
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

**Алматы 2018**

**УДК 669**  
**ББК 34.3**  
**Э94**

**Ответственный редактор:** д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

**Жауапты редактор:** т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

**Редакционный совет:** д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

**Редакциялық алқа:** т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

**«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»:** Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

**«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»:** Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

**ISBN 978-601-323-132-7**

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

**УДК 669**  
**ББК 34.3**

**ISBN 978-601-323-132-7**

© АО «ИМиО», 2018

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНЫХ И КОНФОРМАЦИОННО-УСТОЙЧИВЫХ СИСТЕМ «СУБСТРАТ - РЕАГЕНТ» ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЦИНКА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.49>

\*Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Кладова А.Г., Вафин В.Р.

ORCID: 0000-0003-0973-8899

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия, \*chem@magtu.ru

**Аннотация.** Проведены квантово-химические расчёты параметров реакционной способности (ПРС) молекулы 1,2-диацилгидразина (DAH). Стабильность металлорганических комплексов оценена по значениям степени переноса заряда  $\Delta N$ , энергии комплексообразования  $\Delta E_{comp}$  и количеству внутримолекулярных водородных связей, так как эти ПРС вносят значительный вклад в общую энергетику комплексообразования и способствуют образованию устойчивых металлорганических супрамолекулярных структур. Расчёты показали, что наиболее стабильными системами являются  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$  и  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$ . Таким образом, подтверждено, что квантово-химические расчёты позволяют выявлять наиболее энергетически выгодные и конформационно устойчивые структуры.

Квантово-химические методы исследования являются надёжным инструментарием для установления геометрии молекул реагентов, изучения особенностей межмолекулярных взаимодействий, анализа структуры соединений различного происхождения [1 - 6]. Учитывая значительную роль стерического и энергетического факторов при взаимодействии металла и органического реагента, методами квантово-химического моделирования возможно проведение оптимизации геометрии молекул с выявлением наиболее термодинамически выгодных и конформационно устойчивых структур.

В данной работе приводится квантово-химическая оценка систем «субстрат-реагент», способных к эффективной самосборке при флотационном извлечении цинка из техногенных вод горных предприятий, квантово-химическое моделирование комплексов, образующихся при взаимодействии молекул реагента 1,2-диацилгидразида (А.В. Радушев, Л.Г. Чеканова и Гусев В.Ю., 2010 г) с субстратами цинка и, как результат, выявлен механизм данного взаимодействия.

Квантово-химические расчёты проводились методом параметризации РМ 3 в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри – Фока (RHF/6-311 G(d)) в полноэлектронном валентно-расщепленном базисном наборе 6-311 G(d) с использованием программных пакетов HyperChem 7.5 Pro. Методика проведения квантово-химических расчётов рассмотрена в работах [1 - 3].

Результаты квантово-химических расчётов параметров реакционной способности [1] молекулы 1,2-диацилгидразина, важнейшими из которых являются энергии верхней занятой ( $E_{HOMO}$ ) и нижней свободной ( $E_{LUMO}$ ) молекулярных орбиталей, значения абсолютной жёсткости  $\eta$  и мягкости  $S$ , химического потенциала  $\chi$ , глобальной нуклеофильности  $I_N$ , представлены в таблице.

В качестве дескрипторов квантово-химической оценки возможности образования наиболее энергетически выгодных и конформационно устойчивых систем «субстрат-реагент» использовались молекулярный электростатический потенциал (МЭР), степень переноса заряда ( $\Delta N$ ), энергия комплексообразования ( $\Delta E_{comp}$ ), а также количество водородных связей в образующихся в процессе выделения и концентрирования молекулярных системах «субстрат-реагент».

Таблица - Рассчитанные параметры реакционной способности молекулы 1,2-диацилгидразина.

| $E_{НОМО}$ | $E_{ЛУМО}$ | $\eta$ , эВ | $\chi$ , эВ | $S$ , эВ | $I_N$ , эВ |
|------------|------------|-------------|-------------|----------|------------|
| -9,864     | 0,457      | 10,321      | 4,704       | 0,097    | 0,933      |

Квантово-химические расчеты [5 -7] возможных структур комплекса  $Zn - DAH$ , где  $DAH$  - комплексообразующий фрагмент 1,2-диацилгидразида, показали, что для такого комплекса возможно существование нескольких координационно-насыщенных структур, таких как  $[Zn(H_2O)_n(DAH)_3]$ ,  $[Zn(H_2O)_n(DAH)_2]$ ,  $[Zn(H_2O)_n(DAH)]^{2+}$ ,  $[Zn(H_2O)_n(DAH)]^+$  и др. Все возможные структуры были проанализированы, далее приводятся результаты квантово-химических расчётов наиболее прочных и конформационно стабильных комплексов, способных к существованию во флотационных системах.

Так, например, комплекс  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$ , в котором лиганд присоединяется через один из атомов азота гидразидной группы, характеризуется значением  $\Delta N=0,503$ . Его пространственная структура и проекция 3d-образа МЕР представлены на рис. 1.

Рассчитанное значение энергии комплексообразования составляет -86,63 ккал/моль. Образование комплекса происходит по схеме:

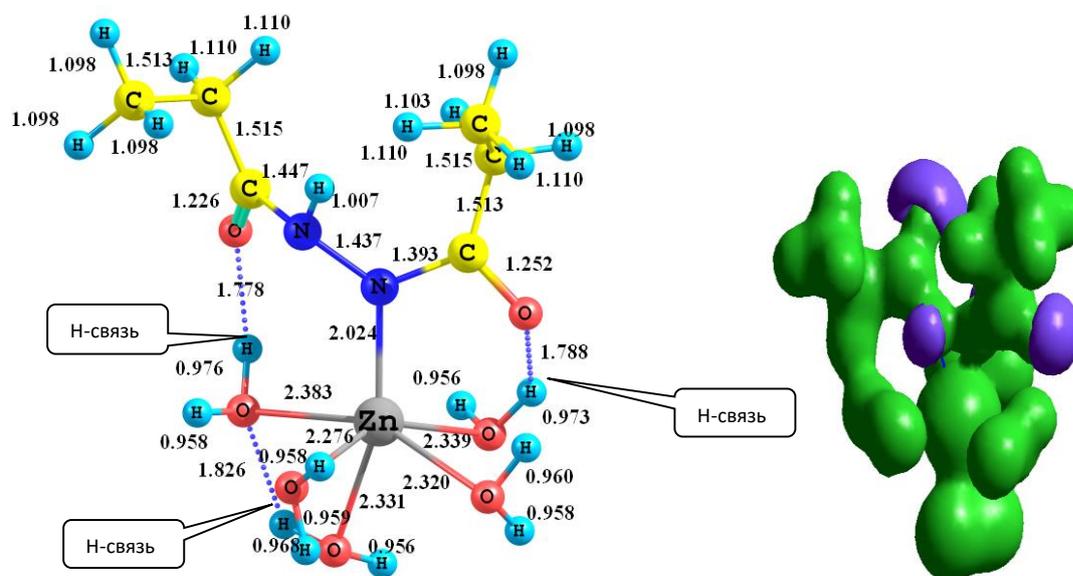
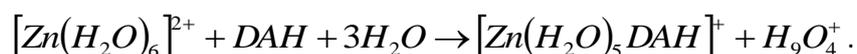


Рисунок 1 – Фрагмент пространственной структуры и проекция 3d-образа МЕР  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$  с указанием длины связей (Å)

Согласно проекции МЕР, такая структура комплекса  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$  во флотационных системах характеризуется хорошей конформационной и термодинамической стабильностью благодаря высоким значениям  $\Delta N$ , наличию трех водородных связей и  $\Delta E_{comp} < 0$ . Возможность перехода, образованного комплекса  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$  в более крупные полиассоциаты за счет электростатического взаимодействия между отдельными фрагментами структуры прослеживается, так как на проекция 3d-образа МЕР имеются как положительно, так и отрицательно заряженные участки.

Расчет возможных структур комплекса  $[Zn(H_2O)_n(DAH)_2]$  показал, что для такого состава существуют две координационно-насыщенные структуры. Пространственная структура и проекция МЕР комплекса  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$ , характеризующегося значением  $\Delta N = 0,545$ , в котором один лиганд присоединяется через одну карбонильную группу и один из атомов азота гидразидной группы, а второй - только через один из атомов азота гидразидной группы, представлены на рис. 2.

Комплексы  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$  можно охарактеризовать как наиболее прочные и склонные к самосборке в супрамолекулярные полиассоциаты благодаря возможности как электростатического взаимодействия (на проекции 3d-образа МЕР имеются отрицательно и положительно заряженные участки) между образованными структурами, так и за счет образования 5 межмолекулярных водородных связей. Образование комплекса  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$  конформационно и термодинамически обосновано ( $\Delta E_{comp} \ll 0$ ).

Расчитанное значение энергии комплексообразования составляет  $-99,31$  ккал/моль. Образование комплекса происходит по схеме

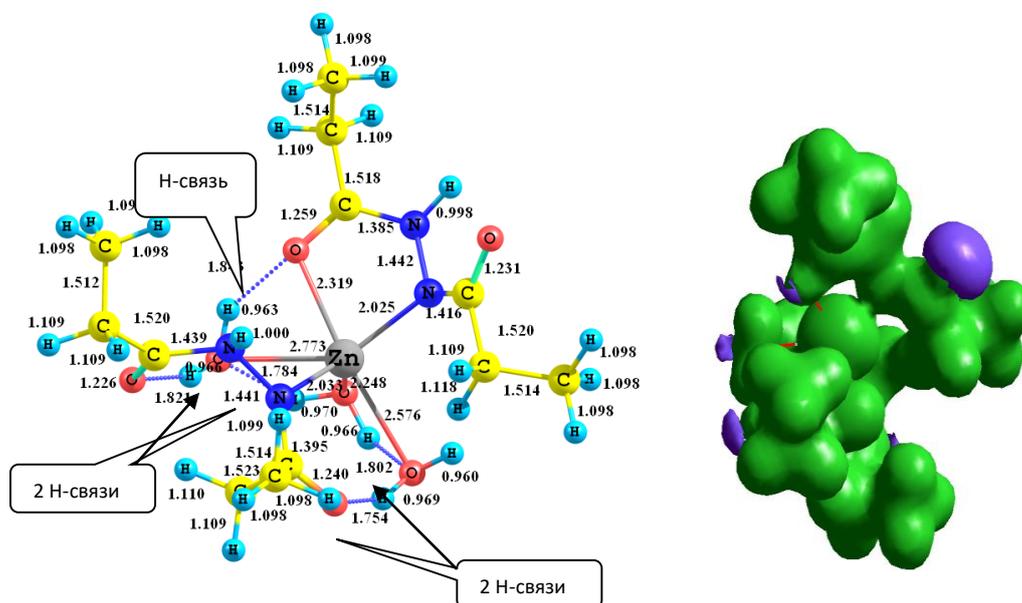
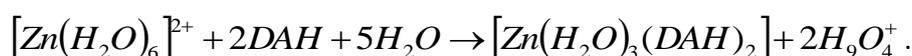


Рисунок 2 – Фрагмент пространственной структуры и проекция 3d-образа МЕР комплекса  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$  с указанием длины связей (Å)

Анализ представленных результатов квантово-химических исследований позволяет сделать заключение, что с наибольшей вероятностью во флотационных системах «цинк - реагент ДАН» находятся наиболее прочные, конформационно устойчивые и энергетически выгодные структуры, способные к самосборке ДАН с  $Zn^{2+}$ :

- комплекс  $[Zn(H_2O)_3(DAH)_2]$ , в котором один лиганд присоединяется через одну карбонильную группу и один из атомов азота гидразидной группы, а второй - только через один из атомов азота гидразидной группы, характеризующийся  $\Delta E_{comp} = -99,31$  ккал/моль,  $\Delta N = 0,545$  и наличием пяти водородных связей;

- комплекс  $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^+$ , в котором лиганд присоединяется через один из атомов азота гидразидной группы,  $\Delta E_{comp} = -86,63$  ккал/моль,  $\Delta N = 0,503$  и три водородные связи.

Следовательно, квантово-химические расчёты МЕР,  $\Delta N$ ,  $\Delta E_{comp}$ , число водородных связей и моделирование пространственных структур флотационных систем «субстрат-реагент» позволяют выявлять наиболее стабильные - энергетически выгодные и

конформационно устойчивые комплексы, способные к существованию во флотационных системах и оценивать возможность их самосборки в супрамолекулярные полиассоциаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Медяник Н.Л., Шадрюнова И.В., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. Оценка стабильности металлорганических комплексов квантово-химическим методом // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2 (часть 6). – С. 1198-1203.
2. Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Бодьян Л.А. Прогнозный подход к выбору реагентов для флотации цинка и меди (II) из рудничных вод // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 10 (часть 3). – С. 492-496.
3. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Строкань А.М. Прогнозирование флотационной активности реагентов для извлечения цинка и меди (II) по квантово-химическим дескрипторам // *Известия высших учебных заведений // Горный журнал*. – 2011. – № 3. – С. 83–89.
4. Применение ионной флотации для извлечения меди и цинка из техногенных рудничных вод // *Сталь*. – 2014. – № 7. – С. 1191–23.
5. Parr R.G., Szentpaly L., Liu S. Electrophilicity index // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – 1922 p.
6. Chattaraj P.K., Maiti B., Sarkar U. Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity // *J. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 107. – 4973 p.
7. Padmanabhan J., Parthasarathi R., Sarkar U., Subramanian V., Chattaraj P. K. Effect of solvation on the condensed Fukui function and the generalized philicity index // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 383. – 122 p.

#### QUANTUM-CHEMICAL MODELING AND ENERGETICALLY FAVORABLE CONFORMATION-SUSTAINABLE SYSTEMS “SUBSTRATE – REAGENT” AT A FLOTATION RECOVERY OF COPPER AND ZINC FROM TECHNOGENIC WATER OF MINING ENTERPRISES

**\*Medyanik N.L., Shevelin I.Y., Kladova A.G., Vafin V.R.**

ORCID: 0000-0003-0973-8899

Nosov Magnitogorsk state technical university, Magnitogorsk, Russia, \*chem@magtu.ru

**Abstract.** *The quantum-chemical calculations of the parameters of reactivity (PR) of the 1,2-diacylhydrazine (DAH) molecule were performed. The DAH-molecule contains four active donor center: on the oxygen atoms are two hard centers and on the nitrogen atoms are two less hard ones as was found. There are three rotameric isomers of 1,2-diacylhydrazine molecules was established. These reasons make possible the existence of several complexes «zinc-diacylhydrazine». The stability of organometallic complexes was evaluated by the values of the degree of the charge transfer  $\Delta N$ , the complexation energy  $\Delta E_{comp}$  and the number of intermolecular hydrogen bonds since these PR as have significantly affect to the complexation energy and they contribute the formation of organometallic supramolecular structures. The most stable complexes are  $[Zn(H_2O)_3 (DAH)_2]$  and  $[Zn(H_2O)_5 (DAH)]^+$ . The quantumchemical calculations allow to identify the most energetically favorable conformation and stable structures thus was confirmed.*