

Обзорная статья

УДК 542.06

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>

EDN: PNMZLC



Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения

А.Е. Бурдонов*✉, Н.В. Вчисло**, Е.А. Верочкина**, И.Б. Розенцвейг***

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

***Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Флотация руд является основным и определяющим технологическим процессом обогащения руд и производства цветных металлов. Процесс флотации требует использования множества химических реагентов, включая собиратели, пенообразователи, модификаторы поверхности, регуляторы pH. Разработка и выбор подходящих реагентов для обрабатываемого материала играют жизненно важную роль для эффективной флотации. Флотационная активность собирателей принципиальным образом зависит от состава и строения гидрофобного и гидрофильного фрагментов, образующих молекулу флотореагента, а также от природы руды, которая подвергается флотационной переработке. В связи с этим выявление и изучение зависимости «структура вещества – флотационная активность», а также поиск новых эффективных флотореагентов являются актуальными задачами прикладной органической и элементоорганической химии и связанных с ними смежных отраслей науки и технологии. В настоящем обзоре представлены синтезы эффективных реагентов-собирателей, а именно ксантогенатов и дитиокарбаматов, на основе литературных данных за последние 5 лет. При необходимости указаны более ранние литературные источники. На схемах приведены условия реакции и выходы целевых соединений. Кроме того, представлены результаты флотационных испытаний на поверхностях различных руд и данные о механизме извлечения концентрата. Представленные в обзоре работы показывают, что закрепление реагентов-собирателей на поверхности минералов можно рассматривать как процесс комплексообразования между функциональными группами собирателя и ионами металлов, находящимися на поверхности минерала.

Ключевые слова: флотация, флотационные реагенты, ксантогенаты, дитиокарбаматы, синтез

Финансирование. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-77-00009).

Для цитирования: Бурдонов А.Е., Вчисло Н.В., Верочкина Е.А., Розенцвейг И.Б. Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 160–171. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>. EDN: PNMZLC.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

Synthesis of new dithiocarbamate and xanthate complexes and their application in enrichment processes

Aleksandr E. Burdonov*✉, Nadezhda V. Vchislo**, Ekaterina A. Verochkina**,
Igor B. Rozentsveig***

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

**A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

***Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Ore flotation is the main and defining technological process in ore beneficiation and non-ferrous metals production. The flotation process requires the use of a variety of chemical reagents, including collectors, frothers, surface modifiers, and pH regulators. The development and selection of suitable reagents for the processed material play a vital role in efficient flotation. The flotation activity of collectors depends fundamentally on the composition and structure of the hydrophobic and hydrophilic fragments forming the flotation agent molecule, as well as on the nature of the ore that undergoes flotation processing. In this regard, the identification and study of the “substance structure–flotation activity” relation, as well as the search for new effective flotation reagents gain importance within applied organic and organoelement chemistry and related branches of science and technology. In this article, we review syntheses of effective collector reagents, namely xanthates and dithiocarbamates, based on the literature

data for the past five years. Where necessary, earlier sources are provided. The reaction conditions and yields of the target compounds are presented using schemes. In addition, we present the results of flotation tests on the surfaces of various ores and the data on the mechanism of concentrate extraction. According to the reviewed publications, the fixation of collector reagents on the surface of minerals can be regarded as a complexation process of the collector functional groups and metal ions located on the surface of the mineral.

Keywords: flotation, flotation reagents, xanthates, dithiocarbamates, synthesis

Funding. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project no. 22-77-00009).

For citation: Burdonov A.E., Vchislo N.V., Verochkina E.A., Rozencveig I.B. Synthesis of new dithiocarbamate and xanthate complexes and their application in enrichment processes. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):160-171. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>. EDN: PNMZLC.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое практическое значение имеют технологии извлечения цветных металлов из полиметаллических руд. При этом флотация руд является основным и определяющим технологическим процессом обогащения руд и производства цветных металлов [1–3]. В последние годы потребность общества в благородных металлах увеличивается, месторождения легкообратимых руд истощаются, и содержание металлов в руде с каждым годом снижается. Это приводит к вовлечению в эксплуатацию месторождений труднообогатимых полиметаллических руд. Отсюда возникает проблема роста объемов извлечения цветных металлов и комплексного использования сырья, соответственно, неэффективность процесса добычи и обогащения руд.

Эти трудности могут быть решены при использовании в процессе флотации разработанных реагентов-собираателей с повышенными селективными свойствами. В этом случае удобен направленный синтез таких химических реагентов, которые позволят повысить технические показатели флотации на имеющемся оборудовании. Наибольшее применение получили ксантогенаты и дитиокарбаматы. Известно, что данные реагенты могут использоваться как в индивидуальном виде, так и в сочетании с другими компонентами [4–6].

Такие селективные реагенты имеют различный диапазон pH, зависящий от их химической природы, в котором они могут работать эффективно, при этом их молекулярная структура остается стабильной (таблица).

Рабочий диапазон pH для различных собирателей

Operating pH range for various collectors

Собиратель	Значение pH
Ксантогенат (Xanthate)	8–13
Диксантогенат (Dixanthogen)	1–11
Дитиофосфат (Ditiophosphate)	4–12
Дитиокарбамат (Dithiocarbamate)	5–12
Тинокарбамат (Thinocarbamate)	4–9
Меркаптобензотиазол (Mercaptobenzothiazole)	4–9

Очень важно иметь доступную и исчерпывающую информацию о процессе флотации и синтезе, а также о свойствах используемых реагентов. Несмотря на огромное количество работ по флотационному из-

влечению ценных компонентов из полиметаллических руд [7–9], обзоры по синтезу флотационных собирателей до сих пор неизвестны. В настоящем обзоре представлены синтезы эффективных и востребованных реагентов-собираателей на основе литературных данных за последние 5 лет. При необходимости указаны более ранние источники литературы. Следует отметить, что авторы работ по описанию обогатительных процессов с использованием химических реагентов не всегда описывают их синтез. Поэтому в обзоре приведены работы только с синтетическими методами получения флотореагентов.

КСАНТОГЕНАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Ксантогенаты (дитиокарбонаты) (**1**) представляют собой соли и эфиры ксантогеновых кислот, которые эффективны при флотации сульфидных и окисленных руд тяжелых цветных металлов (медь, свинец, никель, цинк и др.) [10]. Нередко эти соединения являются исходными веществами в органическом синтезе [11–13]. Ксантогенаты представляют собой кристаллические соединения с неприятным запахом. Они относительно стабильны по сравнению с кислотами, которые в полярной среде разлагаются на сероуглерод и спирт. Стабильность ксантогенатов повышается с увеличением молекулярной массы и объема заместителей.

Получают ксантогенаты реакцией спирта с сероуглеродом (CS₂) и гидроксидом калия или натрия (рис. 1).

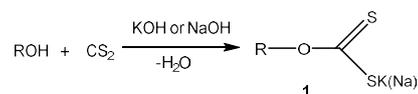


Рис. 1. Общий метод синтеза ксантогенатов (**1**)

Fig. 1. General method for the synthesis of xanthates (**1**)

Широко известными ксантогенатами являются этиловый, бутиловый, изопропиловый, изобутиловый, амиловый и гексиловый ксантогенаты. Из них наибольшее применение нашел бутилксантогенат, получаемый из бутилового спирта, гидроксида калия и сероуглерода [14–16]. Известно, что при снижении pH среды наблюдается разложение бутилксантогената до исходных веществ [17, 18], что ведет к ухудшению качества флотореагента и уменьшению сроков его хранения. Сероуглерод (CS₂), один из побочных продуктов разложения, классифицирован как опасный загрязнитель воздуха. Сам бутилксантогенат, как и другие ксантогенаты, которые остались в стоках при флотации, может нанести серьезные экологические по-

следствия. Ксантогенаты токсичны для окружающей среды и вредны для нервной системы и печени как человека, так и животных [19]. Таким образом, современные тенденции горнодобывающей промышленности таковы, что при изучении ксантогенатов в качестве собирателей необходимо ориентироваться не только на наиболее эффективные флотореагенты, позволяющие увеличить выход обогащенного сырья, но и на поиск экологически безопасных реагентов, которые существенно снижают нагрузку на окружающую среду.

В 2019 году получено новое поверхностно-активное вещество – *O*-(бензилсульфанилэтил)ксантогенат (**2**, SBEX), содержащий тиозфирную группу и впервые исследованный в процессе пенной флотации халькопирита [20]. Взаимодействие 2-бензилтиозэтанола **3**, сероуглерода и NaOH приводит к желаемому ксантогенату **2** с выходом 93% (рис. 2).

Авторами изучен механизм адсорбции реагента на поверхности халькопирита. Предполагается, что сильная собирательная способность SBEX по отношению к халькопириту обусловлена строением молекулы, возможностью его адсорбции на поверхности руды с образованием четырехчленного цикла в результате реакции между двумя атомами серы ксантогенатного фрагмента и ионами меди. Атом серы из тиозфирного фрагмента C–S–C обладает слабой способностью отдавать или принимать электроны и не принимает участие в комплексообразовании.

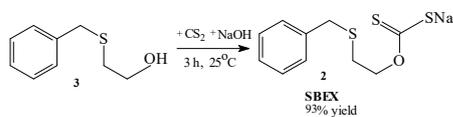


Рис. 2. Синтез *O*-бензителиоэтилксантогената натрия (**2**)

Fig. 2. Synthesis of *O*-benzithioethyl xanthate sodium (**2**)

В литературе известны различные модификации ксантогенатов, приводящие к производным, которые также перспективны в качестве флотореагентов.

Так, алкилформиаты ксантогенатов **4** синтезируют реакцией ксантогенатов **5** с алкилформиатом **6** в среде вода/пентан при комнатной температуре (рис. 3). Авторы не указывают выход целевого продукта. Такие производные **4** используются в качестве собирателей для флотационного извлечения из сульфидных медных руд и пирита. В качестве преимущества этих реагентов следует отметить их устойчивость в кислой среде, а также возможность введения в боковые цепи различных заместителей [21].

В 2019 году получен *S*-гидроксиэтил-*O*-изобутилксантогенат (**7**, HEIBX) реакцией изобутилового ксан-

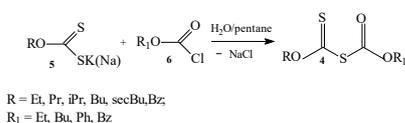


Рис. 3. Синтез производных ксантогенатов (**4**)

Fig. 3. Synthesis of xanthate derivatives (**4**)

тогената (SIBX) **8** с этиленхлоргидрином **9** без растворителя при механическом перемешивании (рис. 4) [22]. Авторы впервые показали его использование как собирателя для селективного флотационного разделения халькопирита и пирита. HEIBX химически сорбируется на поверхности халькопирита, образуя прочные связи O–Cu и S–Cu в результате реакций с участием OH и C=S групп.

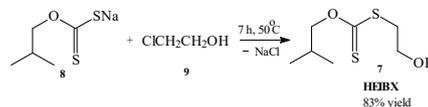


Рис. 4. Синтез *S*-гидроксиэтил-*O*-изобутилксантогената (**7**, HEIBX)

Fig. 4. Synthesis of *S*-hydroxyethyl-*O*-isobutyl xanthate (**7**, HEIBX)

В 2022 году предложен способ получения 5-метилизобутилксантогенат-1,3,4-оксадиазол-2-тиона (**10**, MIXODT) для флотации халькопирита в качестве основного собирателя для извлечения меди (рис. 5) [23, 24]. Хотя методика содержит несколько стадий, авторам удалось провести однореакторный синтез, что является преимуществом этого метода. На первой стадии изобутилксантогенат **11** и метилхлорацетат **12** в метаноле дают сложный эфир изобутилксантогената (**13**). Затем добавляют гидразин моногидрат и перемешивают при температуре 50 °C в течение 3 ч до образования гидразида эфира ксантогеновой кислоты (**14**). При охлаждении до температуры 12 °C добавляют KOH и сероуглерод, нагревают и получают калиевую соль MIXODT (**15**). Эту соль подкисляли соляной кислотой (до pH = 3–4) и перекристаллизовывали из этанола с получением светло-желтых игольчатых кристаллов MIXODT (**10**) высокой чистоты. Выход целевого продукта не указан.

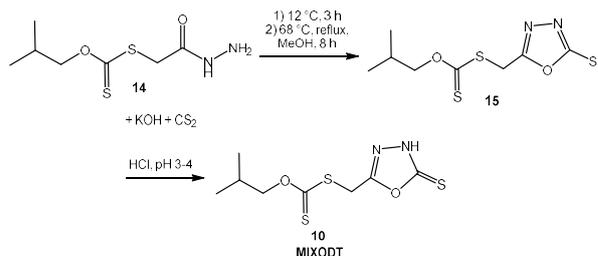


Рис. 5. Синтез 5-метилизобутилксантогенат-1,3,4-оксадиазол-2-тиона

Fig. 5. Synthesis of 5-methylisobutylxanthate-1,3,4-oxadiazol-2-thione

Механизм действия этого флотореагента изучен с помощью XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и FTIR (ИК-Фурье спектроскопия) методов. После обработки таким собирателем поверхность халькопирита становится более гидрофобной, а повышение гидрофобности способствует увеличению его содержания на поверхности пульпы. Показано, что MIXODT проявлял селективную хелатирующую способность по отношению к ионам меди. Атомы Cu связываются с атомами S и N оксадиазол-тионовой группы MIXODT и тиокар-

бонильной группой ксантогената с образованием связей Cu(I)–S и Cu(I)–N в осадках MIXODT-Cu²⁺/Cu⁺ (рис. 6).

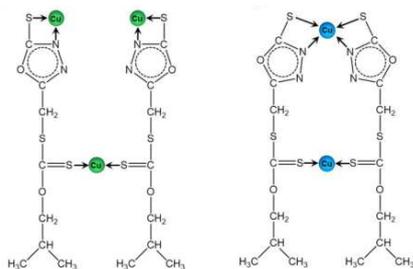


Рис. 6. Модель комплексов MIXODT-Cu⁺ и MIXODT-Cu²⁺

Fig. 6. Model of the MIXODT-Cu⁺ and MIXODT-Cu²⁺ complexes

ДИТИОКАРБАМАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Дитиокарбаматы (ДТК) представляют собой структурный элемент многочисленных соединений, которые находят применение в медицинской, агрохимической и промышленной химии [25–29]. Многие из замещенных дитиокарбаматов обладают различными видами биологической активности, включая противоопухолевую, противогрибковую, антимикробную, противовирусную (SARS-CoV-2) и др. (рис. 7) [30–35]. Хорошо известное лекарство Disulfiram (Antabuse) и его метаболит Diethyldithiocarbamate (DDC) используют в протоколах лечения алкоголизма [36, 37].

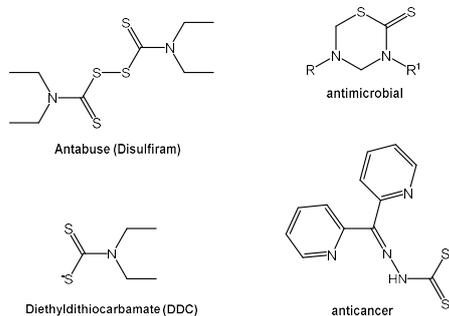


Рис. 7. Лекарственные препараты, содержащие фрагмент дитиокарбамата

Fig. 7. Medicinal preparations containing a fragment of dithiocarbamate

Дитиокарбаматы в виде солей синтезируются из сероуглерода (CS₂), первичного или вторичного амина и гидроксида калия или натрия (рис. 8, а) [38]. Дитиокарбаматные соли представляют собой твердые вещества бледного цвета, растворимые в воде и полярных органических растворителях. Также разработана однореакторная реакция аминов с карбонилсульфидом и алкилгалогенидами (рис. 8, б) [39, 40]. Продуктами такой реакции является широкий ряд производных дитиокарбаматов в зависимости от взятого амина или алкилгалогенида.

Кроме того, дитиокарбаматы в качестве сульфидрильных поверхностно-активных веществ являются универсальными собирателями для флотационного извлечения сульфидных минералов меди, включая халькопирит, ковеллит, борнит и халькоцит.

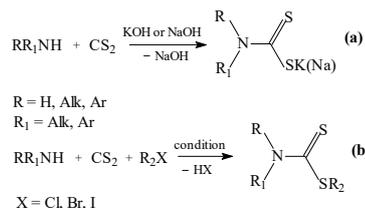


Рис. 8. Методы синтеза дитиокарбаматов

Fig. 8. Methods for the synthesis of dithiocarbamates

Новое производное дитиокарбамата – S-бензоил-N,N-диэтилдитиокарбамат (**16**, BEDTC) – было синтезировано реакцией диэтиламина **17**, сероуглерода, гидроксида натрия и бензоилхлорида **18** в одном реакторе с использованием сероуглерода в качестве растворителя (рис. 9) [41]. Выход целевого продукта – 92%.

Результаты флотационных испытаний показывают, что BEDTC является хорошим собирателем для сульфидных руд свинца. Оптимальный диапазон показателя pH для адсорбции BEDTC на поверхности галенита составляет 6–10. Данные спектров XPS и FTIR свидетельствуют об адсорбции BEDTC за счет связывания групп C=O, C=S с ионами свинца Pb. При этом возможно образование двух различных комплексов: либо в виде шестичленного кольца с одним атомом Pb, либо в виде «пули» с двумя разными атомами Pb.

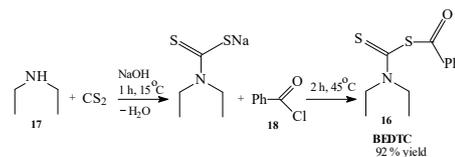


Рис. 9. Синтез S-бензоил-N,N-диэтилдитиокарбамата

Fig. 9. Synthesis of S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate

Гидроксильные производные диалкилдитиокарбаматов представляют собой класс поверхностно-активных веществ, у которых гидрофобные углеродные цепи и гидрофильная гидроксильная группа распределены по двум концам молекулы, а хелатирующая тионовая группа (C=S) находится в середине молекулы.

В 2017 году S-[(2-гидроксиамино)-2-оксо-этил]-N,N-дибутилдитиокарбамат (**19**, НАВТС) впервые был синтезирован из метилхлорацетата **20**, гидрохлорида гидроксиламина, NaOH и N,N-дибутилдитиокарбамата натрия **21** одностадийным методом, как показано на рис. 10 [42]. Выход чистого продукта составил 90%.

Исследованы собирательные свойства НАВТС в сравнении с изобутилксантогенатом натрия (SIBX) по отношению к халькопириту. Оптимальные значения pH для адсорбции на поверхности халькопирита составляли 6–10. Спектры XPS также показали, что как дитиокарбаматные, так и гидроксаматные группы НАВТС закрепляются на поверхности халькопирита через конфигурации Cu(II)-гидроксамат и Cu(I)-дитиокарбамат, что приводит к повышенной собирающей способности НАВТС к частицам халькопирита.

В 2021 году группой авторов получен S-[(2-гидроксиамино)-2-оксоэтил]-N,N-дипропилдитиокарбамат (НАПТС) (аналог НАВТС) по такой же методике с вы-

ходом 88% [43]. При изучении флотации установлено более сильное адсорбционное средство НАРТС к галениту (PbS), чем к сфалериту (ZnS) при pH 6,2 и 9,0. Методы FTIR и XPS обнаружили, что как дитиокарбаматные, так и гидроксаматные группы в НАРТС участвуют в связывающем взаимодействии с ионами Pb на поверхности галенита с образованием связей Pb-S и Pb-O.

Для селективной флотации халькопирита, галенита и сфалерита предложен новый реагент-собирающий – 2-гидроксиэтилдидибутилдитиокарбамат (**22**, НЕВТС) [44, 45]. На первой стадии синтеза происходит реакция дибутиламина **23** с сероуглеродом CS₂ и NaOH с образованием дитиокарбамата **24**. Далее без выделения промежуточного продукта добавляют 2-хлорэтанол **9**. После 5 ч перемешивания при температуре 50 °С образуется НЕВТС с выходом 88% (рис. 11).

НЕВТС обладает более сильной адсорбционной способностью и превосходной селективностью по отношению к галениту и халькопириту по сравнению с двумя традиционными собирателями сульфидов (SIBX и IPETC). Это было достигнуто за счет использования 4×10⁻⁴ моль·л⁻¹ дитиокарбаматного производного при pH = 8,0. Адсорбция достигается за счет связывания OH и C=S групп с ионами свинца или меди.

Извлечение касситерита и бастнезита увеличилось при использовании в качестве собирателя *N*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата (**25**, ОАНД) [46, 47]. Синтетический путь *N*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата **25** включает однореакторный 3-стадийный подход на основе октиламина **26**, метилакрилата **27**, гидрохлорида гидроксиламина, CS₂, KOH (рис. 12). Выход желаемого дитиокарбамата **25** составляет 75%.

Совместная адсорбция групп -NC(=S)S- и -C(=O)NHON по отношению к атомам Sn и Se обеспечивает эффективное флотационное обогащение. Происходит образование нескольких конфигураций в поверхностных комплексах ОАНД-Sn⁴⁺ и ОАНД-Ce³⁺.

Годом позднее авторами получен гексильный аналог – *N*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-гексилдитиокарбамат (НАНД) – и впервые применен во флотации шеелита [48]. Синтез аналогичен описанному выше на рис. 11. Дитиокарбаматные и гидроксаматные группы являются реакционными центрами по отношению к активированному атому Pb (II), образуется комплекс НАНД-Pb (II) на поверхности шеелита.

В 2022 году авторы расширили ряд флотореагентов, синтезировав *S*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-октилдитиокарбамат (**28**, DTCHА) однореакторным способом с участием октиламина **26**, CS₂, метилакрилата **27** и гидроксиламина, согласно представленной схеме (рис. 13) [49]. Авторы не приводят выход продукта. По данным исследований, DTCHА показывает сильную улавливающую способность и селективность при флотационном отделении касситерита от кальцита. Спектроскопия XPS с высоким разрешением показала, что гидроксаматная группа DTCHА связана с ионами Sn (IV) в водных растворах касситерита.

Реакцией тиоцианата натрия **29**, бензоилхлорида **18** и этанола получен *O*-этил-*N*-бензоилтиокарбамат (**30**, EBZTC) с выходом 82% (рис. 14) [50]. Синтез проходит при комнатной температуре без выделения промежуточного соединения **31**.

Авторы продемонстрировали, что EBZTC успешно используют при флотации халькопирита при pH=6,5 за счет химических реакций групп C=O и C=S с ионами меди с образованием связей C-O-Cu и C-S-Cu. Возможно образование двух вариантов комплексов: шестичленного кольца (с одним атомом меди) и комплекса с разными атомами меди. Хемосорбция протекает экзотермично, гидрофобность поверхности халькопирита значительно улучшается.

Этой же командой авторов получен собиратель *N*-октаноил-*S*-карбоксиэтилтиокарбамат (**32**, ОСЕТС), содержащий группы =O, C=S и -COOH (рис. 15) [51]. В синтезе были использованы тиоцианат натрия **29**, октаноилхлорид **33** и тиогликолевая кислота **34**. Метод аналогичен описанному выше.

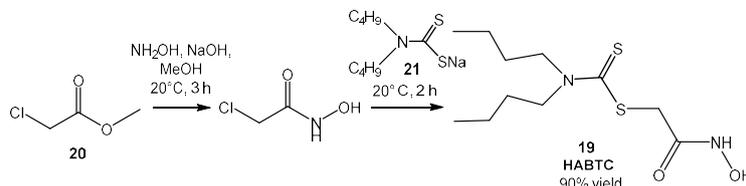


Рис. 10. Синтез *S*-[(2-гидроксиамино)-2-оксоэтил]-*N,N*-дибутилдитиокарбамата (НАВТС)

Fig. 10. Synthesis of *S*-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-*N,N*-dibutylthiocarbamate (HABTC)

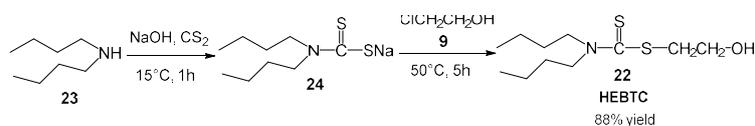


Рис. 11. Синтез 2-гидроксиэтил дибутилдитиокарбамата (НЕВТС)

Fig. 11. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutylthiocarbamate (HEBTC)

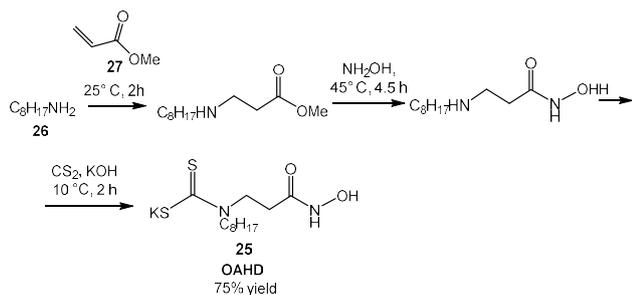


Рис. 12. Синтез *N*-[(3-гидроксиамино)пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата (OAHN)

Fig. 12. Synthesis of *N*-[(3-hydroxyamino)propoxy]-*N*-octyldithiocarbamate (OAHN)

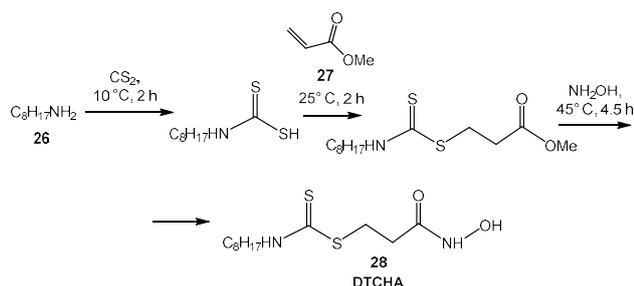


Рис. 13. Синтез *S*-[(3-гидроксиамино)-пропокси]-*N*-октилдитиокарбамата (DTCHA)

Fig. 13. Synthesis of *S*-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-*N*-octyldithiocarbamate (DTCHA)

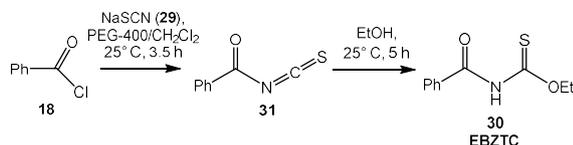


Рис. 14. Синтез *O*-этил-*N*-бензоилтиокарбамата (EBZTC)

Fig. 14. Synthesis of *O*-ethyl-*N*-benzoylthionocarbamate (EBZTC)

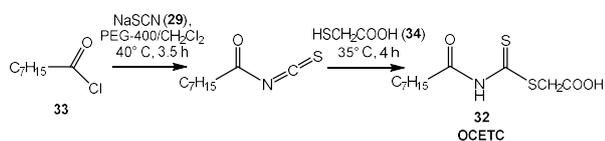


Рис. 15. Синтез *N*-октаноил-*S*-карбоксиэтилтиокарбамата (OCETC)

Fig. 15. Synthesis of *N*-octanoyl-*S*-carboxyethylthiocarbamate (OCETC)

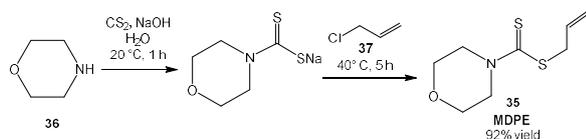


Рис. 16. Синтез дитиокарбамата (MDPE)

Fig. 16. Synthesis of dithiocarbamate (MDPE)

Карбамат **32** (OCETC) был использован для извлечения малахита. Анализы FTIR и XPS показали, что OCETC закрепляется на поверхности малахита посредством химических реакций групп $-C(=O)-NH-C(=S)-$ и $-COOH$ с ионами $Cu(II)$ с образованием комплексов. При этом ионы $Cu(II)$ на поверхности малахита восстанавливаются до ионов $Cu(I)$ с образованием связей $C-O-Cu(I)$ и $C-S-Cu(I)$ [52].

Совсем недавно получен дитиокарбамат (**35**, MDPE) на основе морфолина **36** и аллилхлорида **37** (рис. 16) [53]. Однореакторный синтез происходит в воде как растворителе при температуре 20–40 °C с высоким выходом целевого продукта **35** (92%). MDPE был использован как эффективный собиратель при флотационном разделении $Pb-Zn$ сульфидных минералов (система галенит–сфалерит) при $pH=8,5$. УФ-спектры свидетельствуют о том, что MDPE лучше взаимодействует с Pb^{2+} , а не с Zn^{2+} . Эксперименты по адсорбции показали, что адсорбционная способность MDPE к галениту выше, чем к сфалериту. Спектры FTIR и XPS доказали, что MDPE может химически адсорбироваться на поверхности галенита через формирование структурных фрагментов $C-S-Pb$.

Кроме того, дитиокарбаматные соединения также нашли применение при извлечении драгоценных металлов из полиметаллических руд. Стоит отметить, что технологии извлечения золота из полиметаллических руд включают большое число операций перемешивания промежуточных концентратов, что всегда приводит к большим потерям драгметаллов. Оптимальный путь решения этой проблемы – использование современных селективных собирателей. Например, недавно изучен процесс комплексообразования морфолиндитиокарбамата (MDTC) и *S*-цианоэтил-*N,N*-диэтилдитиокарбамата (CEDETC) с ионами золота и анализ их адсорбции на поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита [54–56]. К сожалению, авторы работы не приводят синтез этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс флотации требует использования множества химических реагентов, включая собиратели, пенообразователи, модификаторы поверхности, регуляторы pH. Разработка и выбор подходящих реагентов для обрабатываемого материала играют жизненно важную роль для эффективной флотации. Собиратели отвечают за повышение гидрофобности поверхности минералов. Поэтому важно уделить внимание выбору собирателей, способствующих увеличению контрастности поверхностных свойств разделяемых минералов.

Согласно данным обзора литературы, особенности хемосорбции при флотации можно объяснить с позиций образования комплексных соединений. В работах авторы рассматривают специфическое действие функциональных группировок, природу комплексообразующих групп реагентов, описывают механизмы комплексообразования. Таким образом, сорбция собирателя на поверхности минерала, а значит, и повышение селективности флотореагентов-собирателей зависит от эффективности комплексообразования. Функциональная группировка собирателя, длина углеводородного радикала собирателя, проч-

ность образовавшихся комплексных соединений, оптимальное значение pH флотации являются определяющими факторами флотационного процесса.

Обзор показывает получение реагентов-собира- телей (ксантогенатов и дитиокарбаматов), при этом количество работ по модификациям дитиокарба- матов больше. Известно, что дитиокарбаматы щел- очных металлов образуют значительно более труд- норастворимые соединения с катионами тяжелых

металлов.

Мы надеемся, что настоящий обзор поможет вы- брать нужные реагенты-собираатели для флотации в современных условиях обеднения минерального сырья, усложнения его состава, а также поможет в решении проблемы обеспечения отрасли нужными флотационными реагентами, а следовательно, повы- шению технологических показателей извлечения и улучшению качества концентратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bulatovic S.M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice flotation of sulfide ores. Elsevier Science, 2007. 458 p.
2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Integrated technology for processing gold-bearing ore // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. 2021. Vol. 102, no. 2. P. 397–411. <https://doi.org/10.1007/s40033-021-00291-0>.
3. Федотов П.К., Сенченко А.Е., Федотов К.В., Бур- донов А.Е. Исследование обогатимости полиметал- лической руды месторождения Забайкальского края // Обогащение руд. 2019. N 3. С. 4–15. <https://doi.org/10.17580/or.2019.03.01>.
4. Bradshaw D.J., Franzidis J.-P. Froth flotation // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23, no. 11-13. P. 833–1072.
5. Матвеева Т.Н., Громова Н.К. Анализ селектив- ности действия комбинированных сульфидрильных соби- рателей при флотации золотосодержащих суль- фидов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. N 8. С. 61–69.
6. Lopez-Valdivieso A., Celedón Cervantes T., Song S., Robledo Cabrera A., Laskowski J.S. Dextrin as a non- toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector // Minerals Engineering. 2004. Vol. 17, no. 9-10. P. 1001–1006. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.003>.
7. Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flo- tation of iron oxide minerals: a review // Mineral Pro- cessing and Extractive Metallurgy Review. 2018. Vol. 39, no. 2. P. 89–124. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245>.
8. Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D. Flotation of fine particles: a review // Mineral Processing and Ex- tractive Metallurgy Review. 2021. Vol. 42, no. 7. P. 473–483. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793140>.
9. Gao Z., Wang C., Sun W., Gao Y., Kowalczyk P.B. Froth flotation of fluorite: a review // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 290. P. 102382. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102382>.
10. Roy K.-M. Xanthates. In: Ullmann's Encyclo- pedia of Industrial Chemistry. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_423.
11. Zard S.Z. The xanthate route to organoflu- orine derivatives. A brief account // Organic and Bio- molecular Chemistry. 2016. Vol. 14, no. 29. P. 6891–6912. <https://doi.org/10.1039/C6OB01087C>.
12. Zard S.Z. The xanthate route to indolines, indo- les, and their aza congeners // Chemistry: A Eu- ropean Journal. 2020. Vol. 26, no. 56. P. 12689–12705. <https://doi.org/10.1002/chem.202001341>.
13. Pan C., Chen R., Shao W., Yu J.-T. Metal-free radical addition/cyclization of alkynoates with xan- thates towards 3-(β -carbonyl)coumarins // Organic and Biomolecular Chemistry. 2016. Vol. 14, no. 38. P. 9033–9039. <https://doi.org/10.1039/C6OB01732K>.
14. Rajalingam P., Radhakrishnan G. Potassi- um-n-butylxanthate as a new antioxidant for natural rubber // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1991. Vol. 30, no. 4. P. 405–411. <https://doi.org/10.1080/03602559108021003>.
15. Пат. N 2211831, Российская Федерация, С07С329/14. Способ получения алкилксантогенатов щелочных металлов / В.И. Савран, В.П. Эндюскин, Н.В. Симакова; заявитель и патентообладатель ОАО «Химпром». Заявл. 22.05.2002; опубл. 10.09.2003.
16. Пат. N 2508285, Российская Федерация, С07С 29/70, С07С 31/30. Способ получения алко- гольных щелочных и щелочноземельных металлов (ва- рианты) / В.С. Глуховской, Ю.А. Литвин, Е.В. Блинов, Ю.К. Гусев, В.В. Ситникова, А.Г. Сахабутдинов, И.Г. Ах- метов; заявитель и патентообладатель ФГУП «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Науч- но-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева». Заявл. 06.07.2012; опубл. 27.02.2014. Бюл. N 6.
17. Chocklingam E., Subramanian S., Natara- jan K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa* // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 71. P. 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00163-4).
18. Shao-Hua Ch., Wen-Qi G., Guang-Jun M., Qi Zh., Cui-Ping B., Nian X. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors // Minerals Engi- neering. 2011. Vol. 8, no. 24. P. 953–955. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.003>.
19. Fu P., Feng J., Yang H., Yang T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O3) in comparison with ozone and VUV photolysis // Process Safety and Environmental Protection. 2016. Vol. 102. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.010>.
20. Han X., Wang M., Yan R., Wang H. Cassie state sta- bility and gas restoration capability of superhydrophobic surfaces with truncated cone-shaped pillars // Langmuir. 2021. Vol. 44, no. 37. P. 12897–12906. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01909>.
21. Ackerman P., Harris G., Klimpel R., Aplan F. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite // International Journal of Mineral Processing. 2000. Vol. 58. P. 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00068-X).

22. Huang X., Huang K., Jia Y., Wang S., Cao Z., Zhong H. Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopyrite from pyrite // *Chemical Engineering Science*. 2019. Vol. 205. P. 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.051>.
23. He S., Huang Y., Wang M., Zhang Y., Chen L., Jia Y., et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 345. P. 118254. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04566>.
24. Huang S.H.Y., Zhang Y., Wang M. The preparation and application of diminerophile oxadiazole-thione collector. Patent CN, no. 202110422188.9. 2021.
25. Ajiboye T.O., Ajiboye T.T., Marzouki R., Onwudiwe D.C. The versatility in the applications of dithiocarbamates // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. P. 1317. <https://doi.org/10.3390/ijms23031317>.
26. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The revival of dithiocarbamates: from pesticides to innovative medical treatments // *iScience*. 2021. Vol. 24. P. 102092. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102092>.
27. Viola-Rhenals M., Patel K.R., Jaimes-Santamaria L., Wu G., Liu J., Dou Q.P. Recent advances in antabuse (disulfiram): the importance of its metal-binding ability to its anticancer activity // *Current Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 25, no. 4. P. 506–524. <https://doi.org/10.2174/0929867324666171023161121>.
28. Kurian J.K., Peethambaran N.R., Mary K.C., Kuriakose B. Effect of vulcanization systems and antioxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78, no. 2. P. 304–310. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G).
29. Cvek B., Dvorak Z. Targeting of nuclear factor-kappaB and proteasome by dithiocarbamate complexes with metals // *Current Pharmaceutical Design*. 2007. Vol. 30, no. 13. P. 3155–3167. <https://doi.org/10.2174/138161207782110390>.
30. Bala V., Gupta G., Sharma V. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 14, no. 12. P. 1021–1032. <https://doi.org/10.2174/1389557514666141106130146>.
31. Cvek B. Targeting malignancies with disulfiram (Antabuse): multidrug resistance, angiogenesis, and proteasome // *Current Cancer Drug Targets*. 2011. Vol. 3, no. 11. P. 332–337. <https://doi.org/10.2174/156800911794519806>.
32. Harrison J.J., Turner R.J., Ceri H. A subpopulation of *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilm cells are highly tolerant to chelating agents // *FEMS Microbiology Letters*. 2011. Vol. 272, no. 2. P. 172–181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00745>.
33. Xu L., Tong J., Wu Y., Zhao S., Lin B.L. A computational evaluation of targeted oxidation strategy (TOS) for potential inhibition of SARS-CoV-2 by disulfiram and analogues // *Biophysical Chemistry*. 2021. Vol. 276. P. 106610. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106610>.
34. Oliveira J.W., Rocha H.O., De Medeiros W.M., Silva M.S. Application of dithiocarbamates as potential new antitrypanosomatids-drugs: approach chemistry, functional and biological // *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 15. P. 2806. <https://doi.org/10.3390/molecules24152806>.
35. Venkatesh R., Shankar G., Aswathi C., Narayanan Modi G., Sabiah S., Kandasamy J. Multicomponent synthesis of S-benzyl dithiocarbamates from para-quinone methides and their biological evaluation for the treatment of Alzheimer's disease // *Journal of Organic Chemistry*. 2022. Vol. 87, no. 10. P. 6730–6741. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00423>.
36. Soyka M., Roesner S. New pharmacological approaches for the treatment of alcoholism // *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. 2006. Vol. 7, no. 17. P. 2341–2353. <https://doi.org/10.1517/14656566.7.17.2341>.
37. Singh A.N., Srivastava S., Jainar A.K. Pharmacotherapy of chronic alcoholism: a review // *Drugs Today (Barc)*. 1999. Vol. 35, no. 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1358/dot.1999.35.1.522944>.
38. Schubart R. Dithiocarbamic acid and derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a09_001.
39. Rafin C., Veignie E., Sancholle M., Len C., Villa P., Ronco G. Synthesis and antifungal activity of novel bis-dithiocarbamate derivatives of carbohydrates against *Fusarium oxysporum* f. sp. lini. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. Vol. 48, no. 11. P. 5283–5287. <https://doi.org/10.1021/jf0003698>.
40. Azizi N., Aryanasab F., Saidi M.R. Straightforward and highly efficient catalyst-free one-pot synthesis of dithiocarbamates under solvent-free conditions // *Organic Letters*. 2006. Vol. 8, no. 23. P. 5275–5277. <https://doi.org/10.1021/ol0620141>.
41. Ma X., Hu Y., Zhong H., Wang S., Liu G., Zhao G. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 365. P. 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.048>.
42. Liu S., Liu G., Zhong H., Yang X. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopyrite flotation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 52. P. 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.
43. Liu S., Dong Y., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Uncovering the hydrophobic mechanism of a novel dithiocarbamate-hydroxamate surfactant towards galena // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 245. P. 116765. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.
44. Huang X., Huang K., Wang S., Cao Z., Zhong H. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate and its adsorption mechanism on chalcopyrite // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 476. P. 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.053>.
45. Huang X., Jia Y., Cao Z., Wang S., Ma X., Zhong H. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 583. P. 123908.
46. Qi J., Liu G., Dong Y. Probing the hydrophobic mechanism of N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-octyl dithiocarbamate toward bastnaesite flotation by in situ AFM, FTIR and XPS // *Journal of Colloid and Interface*

Science. 2020. Vol. 572. P. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.080>.

47. Qi J., Dong Y., Liu Sh., Liu G. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 538. P. 147996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02126>.

48. Qi J., Zhao G., Liu Sh., Chen W., Liu G. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. Vol. 114. P. 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

49. Qi J., Liu Sh., Dong Y., Liu G. Revealing the role of dithiocarbamate ester group in hydroxamic acid flotation of cassiterite with *in situ* AFM, DFT and XPS // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 604. P. 154521. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

50. Yang H., Huang K., Cao X., Huang X., Cao Z., Zhong H., et al. Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopyrite surface // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 176. P. 107316. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107316>.

51. Cao X., Liu C., Huang X., Zeng J., Xu J., Zhang R., et al. Uncovering the flotation performance and adsorption mechanism of a multifunctional thiocarbamate collector on malachite // *Powder Technology*. 2022. Vol. 407. P. 117676. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117676>.

52. Biniak S., Pakuła M., Szymański G.S., Świątkowski A. Effect of activated carbon surface oxygen-

and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution // *Langmuir*. 1999. N 15. P. 6112–6117.

53. Zou S., Wang S., Ma X., Yang J., Zhong H. Synthesis of a novel dithiocarbamate collector and its selective adsorption mechanism in galena flotation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 657. P. 130649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130649>.

54. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Анализ комплексообразующих и адсорбционных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации золотосодержащих руд // *Физико-технические проблемы разработки полезных и скопаемых*. 2020. N 2. С. 121–127. <https://doi.org/10.15372/FTPRPI20200214>.

55. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Experimental proof of applicability of cyclic and aliphatic dithiocarbamate collectors in gold-bearing sulphide recovery from complex ore // *Journal of Mining Science*. 2021. Vol. 57, no. 1. P. 123–130. <https://doi.org/10.1134/S1062739121010130>.

56. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B., Gladysheva O.I. Mechanism of interaction between morpholine dithiocarbamate and cyanoethyl diethyldithiocarbamate reagents and low-dimensional gold on the surface of sulfide minerals in flotation of difficult gold-bearing ore // *Journal of Mining Science*. 2022. Vol. 58. P. 610–618. <https://doi.org/10.1134/S106273912204010X>.

REFERENCES

1. Bulatovic S.M. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice flotation of sulfide ores*. Elsevier Science; 2007. 458 p.

2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Integrated technology for processing gold-bearing ore. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*. 2021;102(2):397-411. <https://doi.org/10.1007/s40033-021-00291-0>.

3. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Study of the supply of polymetallic ore with reserves of the Trans-Baikal Territory. *Obogashchenie rud*. 2019;(3):4-15. (In Russian). <https://doi.org/10.17580/or.2019.03.01>.

4. Bradshaw D.J., Franzidis J.-P. Froth flotation. *Minerals Engineering*. 2010;23(11-13):833-1072.

5. Matveeva T.N., Gromova N.K. Analysis of selective action of combined sulfhydryl collectors in the flotation of gold-bearing sulfides. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tehnicheskii zhurnal) = Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. 2015;(8):61-69. (In Russian).

6. Lopez-Valdivieso A., Celedón Cervantes T., Song S., Robledo Cabrera A., Laskowski J.S. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Minerals Engineering*. 2004;17(9-10):1001-1006. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.003>.

7. Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2018;39(2):89-124.

<https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245>.

8. Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D. Flotation of fine particles: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021;42(7):473-483. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793140>.

9. Gao Z., Wang C., Sun W., Gao Y., Kowalczyk P.B. Froth flotation of fluorite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021;290:102382. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.102382>.

10. Roy K.-M. Xanthates. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_423.

11. Zard S.Z. The xanthate route to organofluorine derivatives. A brief account. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2016;14(29):6891-6912. <https://doi.org/10.1039/C6OB01087C>.

12. Zard S.Z. The xanthate route to indolines, indoles, and their aza congeners. *Chemistry: A European Journal*. 2020;26(56):12689-12705. <https://doi.org/10.1002/chem.202001341>.

13. Pan C., Chen R., Shao W., Yu J.-T. Metal-free radical addition/cyclization of alkynoates with xanthates towards 3-(β -carbonyl)coumarins. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2016;14(38):9033-9039. <https://doi.org/10.1039/C6OB01732K>.

14. Rajalingam P., Radhakrishnan G. Potassium-n-butyl xanthate as a new antioxidant for natural rubber. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 1991;30(4):405-411. <https://doi.org/10.1080/03602559108021003>.

15. Savran V.I., Ehndjus'kin V.P., Simakova N.V. *Method for preparing alkaline metal alkylxanthogenates*. Patent RF, no. 2211831; 2003. (In Russian).
16. Glukhovskoj V.S., Litvin J.A., Blinov E.V., Gusev J.K., Sitnikova V.V., Sakhabutdinov A.G., Akhmetov I.G. *Method of producing alcoholates of alkali and alkali-earth metals (versions)*. Patent RF, no. 2508285; 2014. (In Russian).
17. Chocklingam E., Subramanian S., Natarajan K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*. 2003;71:249-256. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00163-4).
18. Shao-Hua Ch., Wen-Qi G., Guang-Jun M., Qi Zh., Cui-Ping B., Nian X. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors. *Minerals Engineering*. 2011;8(24):953-955. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.003>.
19. Fu P., Feng J., Yang H., Yang T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O3) in comparison with ozone and VUV photolysis. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;102:(64-70). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.010>.
20. Han X., Wang M., Yan R., Wang H. Cassie state stability and gas restoration capability of superhydrophobic surfaces with truncated cone-shaped pillars. *Langmuir*. 2021;44(37):12897-12906. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01909>.
21. Ackerman P., Harris G., Klimpel R., Aplan F. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*. 2000;58:1-13. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00068-X).
22. Huang X., Huang K., Jia Y., Wang S., Cao Z., Zhong H. Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopyrite from pyrite. *Chemical Engineering Science*. 2019;205:220-229. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.051>.
23. He S., Huang Y., Wang M., Zhang Y., Chen L., Jia Y., et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;345:118254. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00423>.
24. Huang S.H.Y., Zhang Y., Wang M. *The preparation and application of diminerophile oxadiazole-thione collector*. Patent CN, no. 202110422188.9; 2021.
25. Ajiboye T.O., Ajiboye T.T., Marzouki R., Onwudiwe D.C. The versatility in the applications of dithiocarbamates. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022;23:1317. <https://doi.org/10.3390/ijms23031317>.
26. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The revival of dithiocarbamates: from pesticides to innovative medical treatments. *iScience*. 2021;24:102092. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102092>.
27. Viola-Rhenals M., Patel K.R., Jaimes-Santamaria L., Wu G., Liu J., Dou Q.P. Recent advances in antabuse (disulfiram): the importance of its metal-binding ability to its anticancer activity. *Current Medicinal Chemistry*. 2018;25(4):506-524. <https://doi.org/10.2174/0929867324666171023161121>.
28. Kurian J.K., Peethambaran N.R., Mary K.C., Kuriakose B. Effect of vulcanization systems and anti-oxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;78(2):304-310. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<304::AID-APP100>3.0.CO;2-G).
29. Cvek B., Dvorak Z. Targeting of nuclear factor-kappaB and proteasome by dithiocarbamate complexes with metals. *Current Pharmaceutical Design*. 2007;30(13):3155-3167. <https://doi.org/10.2174/138161207782110390>.
30. Bala V., Gupta G., Sharma V. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2014;14(12):1021-1032. <https://doi.org/10.2174/1389557514666141106130146>.
31. Cvek B. Targeting malignancies with disulfiram (Antabuse): multidrug resistance, angiogenesis, and proteasome. *Current Cancer Drug Targets*. 2011;3(11):332-337. <https://doi.org/10.2174/15680911794519806>.
32. Harrison J.J., Turner R.J., Ceri H. A subpopulation of *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilm cells are highly tolerant to chelating agents. *FEMS Microbiology Letters*. 2011;272(2):172-181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00745>.
33. Xu L., Tong J., Wu Y., Zhao S., Lin B.L. A computational evaluation of targeted oxidation strategy (TOS) for potential inhibition of SARS-CoV-2 by disulfiram and analogues. *Biophysical Chemistry*. 2021;276:106610. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106610>.
34. Oliveira J.W., Rocha H.O., De Medeiros W.M., Silva M.S. Application of dithiocarbamates as potential new antitrypanosomatids-drugs: approach chemistry, functional and biological. *Molecules*. 2019;24(15):2806. <https://doi.org/10.3390/molecules24152806>.
35. Venkatesh R., Shankar G., Aswathi C., Narayanan Modi G., Sabiah S., Kandasamy J. Multicomponent synthesis of S-benzyl dithiocarbamates from para-quinone methides and their biological evaluation for the treatment of Alzheimer's disease. *Journal of Organic Chemistry*. 2022;87(10):6730-6741. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00423>.
36. Soyka M., Roesner S. New pharmacological approaches for the treatment of alcoholism. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. 2006;7(17):2341-2353. <https://doi.org/10.1517/14656566.7.17.2341>.
37. Singh A.N., Srivastava S., Jainar A.K. Pharmacotherapy of chronic alcoholism: a review. *Drugs Today (Barc)*. 1999;35(1):27-33. <https://doi.org/10.1358/dot.1999.35.1.522944>.
38. Schubart R. Dithiocarbamic acid and derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a09_001.
39. Rafin C., Veignie E., Sancholle M., Len C., Villa P., Ronco G. Synthesis and antifungal activity of novel bis-dithiocarbamate derivatives of carbohydrates against *Fusarium oxysporum* f. sp. lini. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000;48(11):5283-5287. <https://doi.org/10.1021/jf0003698>.
40. Azizi N., Aryanab F., Saidi M.R. Straightforward and highly efficient catalyst-free one-pot synthesis of dithiocarbamates under solvent-free conditions. *Organic Letters*. 2006;8(23):5275-5277. <https://doi.org/10.1021/ol0620141>.
41. Ma X., Hu Y., Zhong H., Wang S., Liu G., Zhao G. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate

synthesis and its flotation performance to galena. *Applied Surface Science*. 2016;365:342-351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.048>.

42. Liu S., Liu G., Zhong H., Yang X. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopyrite flotation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;52:359-368. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.

43. Liu S., Dong Y., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Uncovering the hydrophobic mechanism of a novel dithiocarbamate-hydroxamate surfactant towards galena. *Chemical Engineering Science*. 2021;245:116765. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015>.

44. Huang X., Huang K., Wang S., Cao Z., Zhong H. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate and its adsorption mechanism on chalcopyrite. *Applied Surface Science*. 2019;476:460-467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.053>.

45. Huang X., Jia Y., Cao Z., Wang S., Ma X., Zhong H. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;583:123908.

46. Qi J., Liu G., Dong Y. Probing the hydrophobic mechanism of N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-octyl dithiocarbamate toward bastnaesite flotation by in situ AFM, FTIR and XPS. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;572:179-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.080>.

47. Qi J., Dong Y., Liu Sh., Liu G. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid. *Applied Surface Science*. 2021;538:147996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02126>.

48. Qi J., Zhao G., Liu Sh., Chen W., Liu G. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022;114:338-346. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024>.

49. Qi J., Liu Sh., Dong Y., Liu G. Revealing the role of dithiocarbamate ester group in hydroxamic acid flotation of cassiterite with *in situ* AFM, DFT and XPS. *Applied Surface Science*. 2022;604:154521. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.07.024>.

[org/10.1016/j.jiec.2022.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.024).

50. Yang H., Huang K., Cao X., Huang X., Cao Z., Zhong H., et al. Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopyrite surface. *Minerals Engineering*. 2022;176:107316. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107316>.

51. Cao X., Liu C., Huang X., Zeng J., Xu J., Zhang R., et al. Uncovering the flotation performance and adsorption mechanism of a multifunctional thiocarbamate collector on malachite. *Powder Technology*. 2022;407:117676. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117676>.

52. Biniak S., Pakuła M., Szymański G.S., Świątkowski A. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution. *Langmuir*. 1999;15:6112-6117.

53. Zou S., Wang S., Ma X., Yang J., Zhong H. Synthesis of a novel dithiocarbamate collector and its selective adsorption mechanism in galena flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;657:130649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130649>.

54. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Analysis of complexing and adsorption properties of dithiocarbamates based on cyclic and aliphatic amines for gold ore flotation. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh = Journal of Mining Science*. 2020;(2):121-127. <https://doi.org/10.15372/FTPRI20200214>.

55. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Experimental proof of applicability of cyclic and aliphatic dithiocarbamate collectors in gold-bearing sulphide recovery from complex ore. *Journal of Mining Science*. 2021;57(1):123-130. <https://doi.org/10.1134/S1062739121010130>.

56. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B., Gladysheva O.I. Mechanism of interaction between morpholine dithiocarbamate and cyanoethyl diethyldithiocarbamate reagents and low-dimensional gold on the surface of sulfide minerals in flotation of difficult gold-bearing ore. *Journal of Mining Science*. 2022;58:610-618. <https://doi.org/10.1134/S106273912204010X>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурдонов Александр Евгеньевич,

к.т.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉burdonovae@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-5298-445X>

Вчисло Надежда Викторовна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
vchislo@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1921-0257>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksandr E. Burdonov,

Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉burdonovae@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-5298-445X>

Nadezhda V. Vchislo,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
vchislo@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1921-0257>

Верочкина Екатерина Александровна,
к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
kleptsova84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4907-5612>

Розенцвейг Игорь Борисович,
д.х.н., доцент, заведующий лабораторией
галогенорганических соединений,
заместитель директора по научной работе,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация;
профессор,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1,
Российская Федерация,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.02.2023.
Одобрена после рецензирования 27.02.2023.
Принята к публикации 30.05.2023.

Ekaterina A. Verochkina,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
kleptsova84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4907-5612>

Igor B. Rozentsveig,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Laboratory of Organohalogen Compounds,
Deputy Director for Research,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation;
Professor,
Irkutsk State University
1, K. Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 03.02.2023.
Approved after reviewing 27.02.2023.
Accepted for publication 30.05.2023.