

Г. И. Сабахова, Р. Т. Ахметова, А. А. Юсупова,  
Л. Р. Бараева

## МЕХАНИЗМ РАСКРЫТИЯ МОЛЕКУЛ СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ ХЛОРИДА ЦИНКА

*Ключевые слова:* сульфиды, хлорид цинка, квантово - химические расчеты.

*Исследовано влияние активатора хлорида цинка на серный компонент с использованием современных теоретических квантово-химических методов анализа, позволяющих оценить энергии активации раскрытия циклических молекул серы. Использование активатора позволит получать сульфиды при более низких температурах, что, в конечном счете, приведет к снижению технологических затрат.*

*Keywords:* sulfides, zinc chloride, quantum-chemical calculations.

*The influence of activator zinc chloride to sulfur component was investigated by modern theoretic quantum-chemical methods of analysis, that can evaluate the energies of activation of cyclic sulfur molecules disclosing. Use of activator will obtain sulfides at lower temperatures, which ultimately will lead to decreasing of technological outlays.*

### Введение

В последнее время сульфиды завоевывают все новые области применения в частности и в инновационных технологиях. Поскольку химическое взаимодействие серы с органическими и неорганическими соединениями осложняется высокими энергиями активации и невозможностью проведения процесса при приемлемых температурах. Поэтому широко применяемая в настоящее время только термическая активация не позволяет достичь желаемых результатов.

В связи с этим изыскиваются новые способы активации серного компонента. Известно, что в присутствии ряда электрофильных и нуклеофильных соединений циклическая молекула серы может раскрыться с образованием серных цепочек различной длины. В литературе сведения о применении хлорида цинка для активации серного компонента практически отсутствуют, а имеющиеся данные подчас противоречивы. Поэтому изучение влияния электрофильного активатора на свойства серного компонента является на наш взгляд эффективным.

### Экспериментальная часть

Вначале было изучено влияние электрофильного активатора на вязкость серного расплава. В зависимости от температуры вязкость серного расплава изменяется в широких пределах, а свойства серы напрямую зависят от вязкости [1]. Низкая вязкость серного расплава обусловлена появлением химически активных коротких радикалов серы, а высокая вязкость - их полимеризацией. До 150°C расплав серы представляет собой легкоподвижную жидкость, для которой характерны радикалы с различным числом атомов в цепи. Выше 150°C в расплаве содержится 7,3 % полимерной серы, 5,4% кольцевой и 87,3% циклооктасеры. Выше 157 °C расплав становится вязким ввиду полимеризации – сшивке радикалов и образованию длинных серных цепей, содержащих до миллиона атомов серы.

Мы провели эксперимент по установлению влияния вводимой активирующей добавки хлорида цинка на серный расплав. Для сравнения брали чистый серный расплав и расплав, модифицированный 5% ZnCl<sub>2</sub>.

Как показали исследования при добавлении хлорида цинка, вязкость серного расплава остается неизменно низкой во всем температурном интервале. Следовательно, хлорид цинка способствует образованию и стабилизации огромного числа (S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>8</sub>) реакционноспособных радикалов, а значит, повышает химическую активность серного компонента [2].

Поскольку сера при температуре 150 °C существует в виде радикалов и сама является инициатором химического взаимодействия, нам было интересно сравнить механизмы раскрытия серных колец (S<sub>6</sub> и S<sub>8</sub>) в присутствии электрофильного агента - хлорида цинка и без него. Для этого в работе использовали теорию функционала плотности (DFT) программы Prigoda.

Наиболее стабильными циклическими формами серы являются молекулы с высокой симметрией: S<sub>8</sub> в виде короны и S<sub>6</sub> в виде кресла. [3] Механизм раскрытия данных циклов рассчитывался только для синглетного состояния, поскольку триплетное состояние характерно для радикалов. Схема раскрытия циклической молекулы S<sub>6</sub> представлена на рисунке 1.

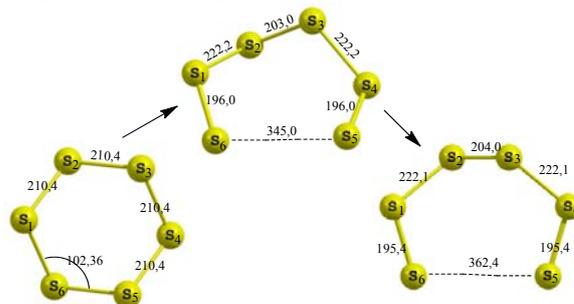
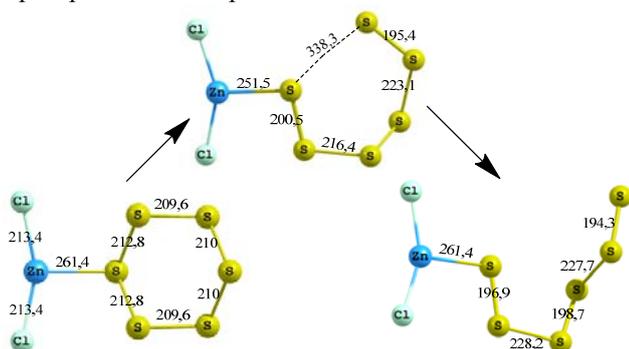


Рис. 1 - Схема раскрытия циклической молекулы S<sub>6</sub>

Установлено, что в исходном цикле все длины связей равны 210,4 пм, двухгранный угол (S—S—S) 102,36°, трехгранный угол 74,2°, что согласуется с литературными данными [4]. В переходном состоянии, связь между концевыми атомами серы в цикле ослабевает и расстояние между ними составляет 345,0 пм, а длины связей S<sub>1</sub>S<sub>6</sub> и S<sub>4</sub>S<sub>5</sub> укорачиваются до 196 пм. В конечном продукте расстояние между связями S<sub>6</sub>S<sub>5</sub> еще более удлиняется и соответствует расстоянию 362,4 пм. Энергия активации раскрытия шестиатомной молекулы составляет 105,5 кДж/моль. Процесс является эндотермическим, тепловой эффект равен 88,5 кДж/моль.

Рассмотрим влияние хлорида цинка на раскрытие гексасеры.



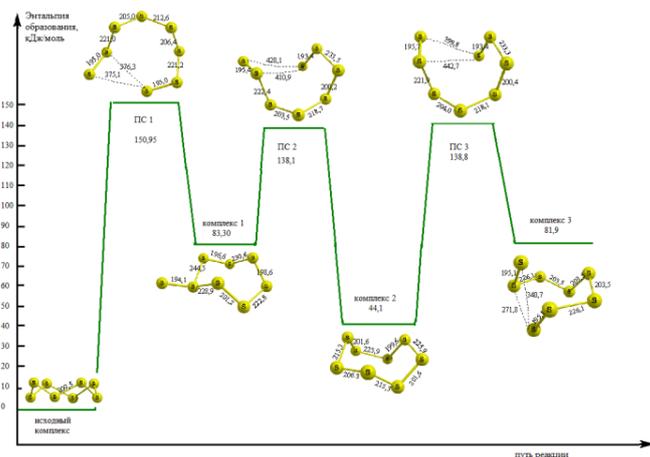
**Рис. 2 - Механизм раскрытия серного кольца S<sub>6</sub> в присутствии активатора хлорида цинка**

Как показано на рисунке 2, хлорид цинка присоединяется к серному кольцу, искажая симметрию цикла S<sub>6</sub>. В исходной гексасере все длины связей составляют 210,4 пм, в присутствии хлорида цинка за счет формирования связи Zn—S происходит попарная симметризация цикла. Наибольшие изменения в цикле претерпевают ближайшие связи серы к Zn—S, которые удлиняются до 212,8 пм, остальные же связи меняются незначительно. Длина связи Zn—S составляет 261,4 пм, прочность ее равна 29 кДж/моль. В переходном состоянии расстояние между связью S—S увеличивается до 338,3 пм, и затем происходит разворот серной цепочки. Таким образом, длина связи в продукте Zn—S равна 261,4 пм, а прочность ее составляет 27 кДж/моль. Энергия активации раскрытия шестиатомного цикла в присутствии добавки хлорида цинка составило 98 кДж/моль и снизилась на 7 кДж/моль относительно термической активации S<sub>6</sub> в отсутствие электрофильного активатора. Тепловой эффект процесса активирующего действия хлорида цинка на раскрытие S<sub>6</sub> равен 90,6 кДж/моль.

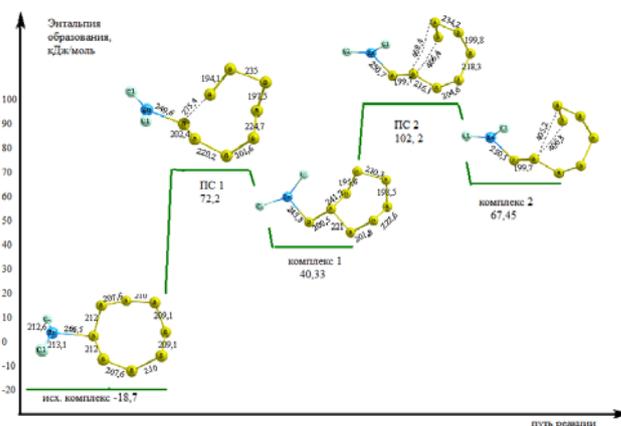
Сравнительная оценка механизмов раскрытия молекул циклооктасеры в присутствии хлорида цинка и при его отсутствии представлена на рисунках 3 и 4.

Из приведенных данных видно, что молекула S<sub>8</sub> является очень симметричной и гибкой. В процессе термического раскрытия данной молекулы возможно образование различных

пространственных перегруппировок, некоторые из которых предстали на рисунке 3. Циклооктасера существует в виде «короны», структура которой была взята за исходное состояние. Первая стадия раскрытия серного кольца идет с образованием комплекса 1 и протекает с максимальной энергией активации равной 150,95 кДж/моль. В комплексе 1 происходит вытеснение из цикла одного атома серы и формирование S<sub>7</sub>, разрываются внутренние связи S—S, образуются короткие бирадикалы с длиной межатомами связями от 194,1-201,2 пм. Далее идет стабилизация длинных связей внутри цикла и увеличение расстояния между крайними атомами серы до 428,1 пм (ПС 2). В комплексе 2, замкнутый цикл обладает пространственной ориентацией «ванна». Близким к переходному состоянию 3 (ПС 3) по структуре является переходное состояние 2 (ПС 2), после чего происходит полное раскрытие циклической молекулы. Расстояние между концевыми атомами серного радикала составляет 340,7 пм. Энергия активации данного процесса равна 150,95 кДж/моль, тепловой эффект 160,31 кДж/моль.



**Рис. 3 - Механизм раскрытия циклооктасеры при термической активации**



**Рис. 4 - Механизм раскрытия циклооктасеры в присутствии активатора хлорида цинка**

С добавкой ZnCl<sub>2</sub> процесс раскрытия серной молекулы протекает значительно проще, в две

стадии. На первой стадии раскрытия происходит аналогичная перегруппировка в комплекс 1, вытеснение одного атома серы и формирование цикла S<sub>7</sub>. Энергия активации раскрытия циклооктасеры в присутствии активатора составляет 120,9 кДж/моль, тепловой эффект равен 85,7 кДж/моль.

Таким образом, энергия активации раскрытия октасеры с использованием хлорида цинка снижается на 30 кДж/моль относительно раскрытия циклооктасеры без добавки. Этот факт доказывает активирующее влияние добавки на серный компонент, приводящий к раскрытию циклических серных молекул при более низких

температурах, что, в конечном счете, приведет к снижению технологических затрат.

### Литература

- 1 В.Н. Воронков, Реакции серы с органическими соединениями – Новосибирск.: Наука, 1979. – 638 с;
- 2 А.П. Грошин, Строительные материалы, №7.-с. 6-9 (2005);
- 3 Г.И. Сабахова, Фундаментальные исследования, №6.- часть 5, с.1137-1140 (2013);
- 4 Г.И. Туктарова, А.А. Юсупова, Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина, А.И. Лин, Вестник Казанского Технологического Университета, Том 15.- №20.- с.43-46 (2012).

---

© **Г. И. Сабахова** – асп. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; **Р. Т. Ахметова** – д-р тех наук, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; **Л. Р. Бараева** – асс. той же кафедры; **А. А. Юсупова** – канд. техн. наук, доц., зав. каф. Набережночелнинского госуд. торгово-технологического ин-та, romanova\_rg@mail.ru.