

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 ищутся 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% $ZnCl_2$. 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_2 , S_4 , S_6 , S_8) реакционноспособных радикалов, а значит, повышает химическую активность серного компонента [2]. Поскольку сера при температуре 150 оC существует в виде радикалов и сама является инициатором химического взаимодействия, нам было интересно сравнить механизмы раскрытия серных колец (S_6 и S_8) в присутствии электрофильного агента - хлорида цинка и без него. Для этого в работе использовали теорию функционала плотности (DFT) программы Priroda. Наиболее стабильными циклическими формами серы являются молекулы с высокой симметрией: S_8 в виде короны и S_6 в виде кресла. [3] Механизм раскрытия данных циклов рассчитывался только для синглетного состояния, поскольку триплетное состояние характерно для радикалов. Схема раскрытия циклической молекулы S_6 представлена на рисунке 1. Рис. 1 - Схема

раскрытия циклической молекулы S₆ 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 S₁S₆ и S₄S₅ укорачиваются до 196 пм. В конечном продукте расстояние между связями S₆S₅ 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 S₆ в присутствии активатора хлорида цинка Как показано на рисунке 2, хлорид цинка присоединяется к серному кольцу, искажая симметрию цикла S₆. 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 S₆ в отсутствии электрофильного активатора. Тепловой эффект процесса активирующего действия хлорида цинка на раскрытие S₆ 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 S₈ 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 активацией равной 150,95 кДж/моль.. В комплексе 1 происходит вытеснение из цикла одного атома серы и формирование S₇, разрыхляются внутренние связи S—S, образуются короткие бирадикалы с длиной межатомными 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 $ZnCl_2$ 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 S7. 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.