УДК 661.2

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА С СЕРОЙ

Сабахова Г.И.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, e-mail: guzja1987@mail.ru

С использованием квантово-химических методов (DFT/ базис 4.in) расчета исследован процесс взаимодействия хлорида цинка с серой. Применение электрофильного агента хлорида цинка в технологии сульфидов приводит к изменению свойств компонента и его активации. Подобрана оптимальная программа, метод и базис для исследования изучаемых систем, обеспечивающих правильность передачи энергетических и геометрических характеристик. Найдены переходные состояния двойной системы «сера–хлорид цинка», которые подтверждены процедурой сканирования вдоль внутренней координации (IRC). Проведена оценка энергий активации протекающих процессов, выполнен анализ механизма присоединения одноатомной, двух-, четырех- и шестиатомной серы к активирующей добавке. Показано, что хлорид цинка способствует снижению энергии разрыва серного кольца, дестабилизируя его и формируя реакционно-активные радикалы.

Ключевые слова: сера, хлорид цинка, квантово-химические расчеты, Priroda, Gaussian

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF PROCESS OF INTERACTION BETWEEN ZINC CHLORIDE AND SULPHUR

Sabahova G.I.

FGBOU VPO «Kazanskij Nacionalnyj Issledovatelskij Tehnologicheskij Universitet», Kazan, e-mail: office@kstu.ru

The process of interaction between zinc chloride and sulfur was investigated by using quantum-chemical methods of calculations (DFT/basis 4.in). Applying of electron-seeking agent zinc chloride in technology of sulfides leads to modification of component properties and it activation. The optimal program, method and basis for investigation of studying systems, providing a correctness of transfer of energetic and geometric characteristics, were selected. Transition states of double system «sulfur-zinc chloride», which are confirmed by scanning procedure along the inner coordination (IRC), were found. The valuation of activation energies of occurring processes was done, analysis of mechanism of accession of monatomic, diatomic, tetratomic and hexatomic sulfur to activating agent was executed. It is shown, that zinc chloride reduces the energy of rupture of the sulfur cycle, destabilizing it and forming reactive radicals.

Keywords: sulphur, zinc chloride, the quantum-chemical calculations, Priroda, Gaussian

Известно, что хлорид цинка находит широкое применение для улавливания химически связанной серы, а также как один из методов обессеривания нефтяных дестиллятов и малосернистых топлив [2]. При этом образуется сульфид цинка. До настоящего времени механизм протекающих процессов был изучен недостаточно, между тем точное представление о путях возможного взаимодействия компонентов очень важно при разработке технологий неорганических сульфидов в присутствии активатора хлорида цинка.

Исследования серосодержащих систем с использованием современных методов физико-химического анализа и их интерпретация зачастую затруднительны, поэтому в работе предпринята попытка квантово-химического моделирования процессов взаимодействия хлорида цинка с серой.

Цель работы: подбор метода, базиса и исследование взаимодействия компонентов в системе «сера–хлорид цинка» с использованием квантово-химических расчетов.

Важной предпосылкой успешного квантово-химического исследования является корректность выбора метода расчёта, прежде всего способа учёта электронной корреляции и применяемого базиса. Основными критериями выбора той или иной программы является правильность передачи характера изменения энергии при разрыве связи в различных молекулах и точность передачи геометрической структуры. Расчеты выполнены прикладными программами Gaussian [4] с использованием гибридного метода функционала плотности (B3LYP) и базиса 6-31G* и полуэмпирического метода (PM3), а также программой Priroda [6] с использованием теории функционала плотности (DFT), неэмпирического обменно-кореляционного функционала PBE, в базисном наборе basis4.in, включающего релятивистские поправки, set = L11. При исследовании наиболее выгодного механизма взаимодействия серы с хлоридом цинка была проведена оценка структуры переходных состояний (ПС) и барьеров реакций. Применялся также алгоритм релаксированного сканирования (Scan) геометрических параметров для приближения к предполагаемым переходным состояниям. Чтобы подтвердить принадлежность ПС исследуемо-

му процессу выполнялись спуски по пути реакции к реагентам и продуктам. Результаты и сравнение их с известными литературными данными приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энергии диссоциации (D) и длины связей (r) некоторых соединений

Соединение	Литературные данные [1]		Расчётные данные в Gaussian базис PM3		Расчётные данные в Gaussian базис B3LYP/6-31G(d,p)		Расчётные данные в Gaussian базис B3LYP/6-311++G(df)		Расчётные данные в Priroda	
	r, пм	*D*, кДж/ моль	*r*, пм	*D*, кДж/ моль	*r*, пм	*D*, кДж/ моль	*r*, пм	*D*, кДж/моль	*r*, пм	*D*, кДж/ моль
S2	188,9	422,14 ± 6,3	188,9	435,85	188,9	397,2	189	397,4	193	434,5
SH	134,1	340,6 ± 12	130,2	350,2	131	346,3	131	336,7	136	348,2
SO	148,9	516,2 ± 0,13	148,1	619,59	148,1	754,9	148	636,8	153	582,5
SiS	192,9	619 ± 12,6	192,9	810,17	192,9	681,3	193	677,1	197	634,3
SiO	150,9	803,24 ± 21,3	150,9	970,92	150,9	734	151	739,4	155	875,5
ZnO	191,0	271,96 ± 41,8	191,0	283,55	191	306,4	191	230,6	191	290,3
ZnCl	224,0	221,75 ± 8,37	224,0	259,3	224	233,5	224	190,2	218	204,7
ZnS	198,0	200,83 ± 12,5	198,9	189,76	198,9	169,5	199	114,7	107	187

Для сравнения результатов расчета использовали средние арифметические значения затраченного времени на расчёты (τ) и отклонения полученных энергий диссоциации (*D*) от литературных данных по формуле (1, 2):

$$\xi_i = \frac{D_{лi} - D_{эi}}{D_{лi}} \cdot 100, \%; \quad (1)$$

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^{n} \xi_i}{n}, \%, \quad (2)$$

где ξ_i – *i*-е отклонение экспериментальных данных от литературных, %; ξ – среднее арифметическое отклонение экспериментальных данных, полученных той или иной программой, от литературных данных, %; $D_{лi}$ – *i*-е литературное значение энергии диссоциации соединения, кДж/моль; $D_{эi}$ – *i*-е экспериментальное значение энергии диссоциации соединения, полученное той или иной программой, кДж/моль; *n* – количество используемых соединений.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение программ по критериям времени и точности

Программа, базис	τ, мин	ξ, %
Gaussian 09W PM3	5,67	23,44
Gaussian 09W B3LYP/6-31G(d,p)	7,5	12,65
Gaussian 09W B3LYP/6-311++G(df)	10,4	17,3
Priroda	9,57	8

Таким образом, погрешность экспериментальных данных составляет 1–6 %, что не превышает погрешности известных литературных данных.

Поскольку наиболее точными и экономичными по временным затратам являются расчеты с применением программы Priroda, нами для дальнейших исследований использовался этот метод.

Исследование двойной системы

Для оценки наиболее выгодного механизма взаимодействия серы с хлоридом цинка была проведена оценка структуры переходных состояний и барьеров реакций. Все расчеты проводились для синглетного состояния. Выполнен анализ присоединения одноатомной, двух-, четырех- и шестиатомной серы к активирующей добавке. Присоединение одноатомной серы к хлориду цинка происходит безактивационно, с большим выделением тепла –219,16 кДж/ моль.

Реакция присоединения двухатомной серы к хлориду цинка (рис. 1) является экзотермической. Энергия активации составляет 27,24 кДж/моль, т.е. взаимодействие протекает легче. В переходном состоянии происходит поворот ближайшего атома хлора к атому серы. В результате спуска образуется связь S–Cl (210,9 пм), а связь Zn–S укорачивается до 218,5 пм. Прочность сформировавшейся связи Zn–S составляет 219,3 кДж/моль.

Схожий механизм можно увидеть и при присоединении четырехатомной серной молекулы к хлориду цинка (рис. 2). Молекула серы закрепляется к хлориду цинка в виде разомкнутого цикла, где цинк повышает свою координацию до четырех. Затем в переходном состоянии серное кольцо раскрывается с приближением конечной серы к атому хлора. В продукте реакции связи S–Cl и Zn–S укорачивается и составляет 213 и 222,5 пм соответственно. Прочность сформировав-

шейся связи Zn–S составляет 247 кДж/моль. Энергия активации данного процесса близка к энергии присоединения двухатомной серы и составляет 26,82 кДж/моль.

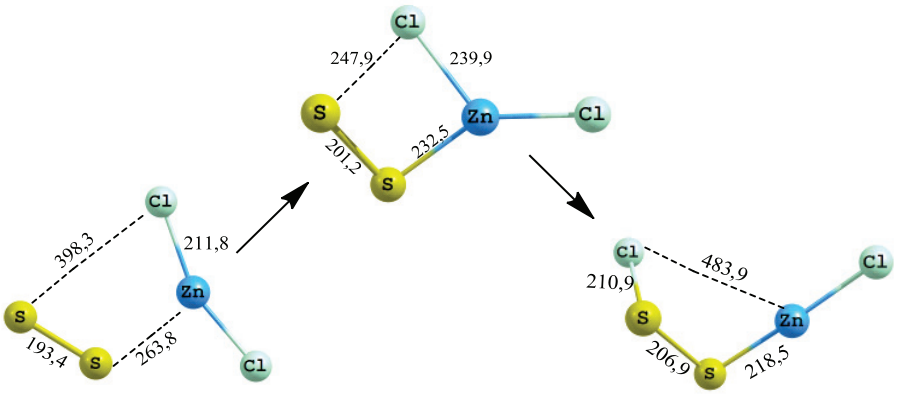

Рис. 1. Схема присоединения двухатомной серы к хлориду цинка

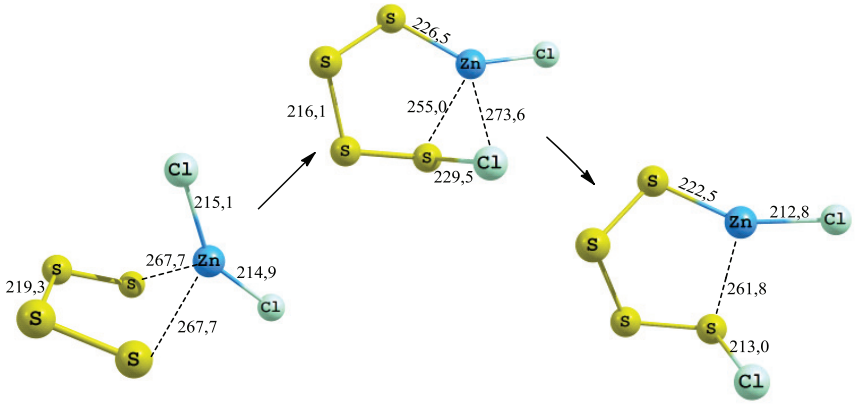

Рис. 2. Схема присоединения четырехатомной серы к хлориду цинка

Известно [5], что наиболее стабильными циклическими формами серы являются молекулы с высокой симметрией: S_8 в виде короны и S_6 в виде кресла.

В результате оптимизации исходного комплекса (рис. 3) молекула S_6 присоединяется к хлориду цинка в виде замкнутого цикла. Более близкое приближение атома цинка к сере, по-видимому, вызвано стерическим препятствием, формируется длинная связь Zn–S – 261,4 пм, а для сульфидов свойственна связь Zn–S, равная 217 пм. Прочность образовавшейся связи равна 29 кДж/моль. В переходном состоянии цикл S_6 раскрывается, связь Zn-Cl удлиняется до 229,6 пм и появляется вероятность ее разрыва, связь Zn–S укорачивается до 234,5 пм. В результате спусков получен сложный сульфидный комплекс, где формируются короткие связи Zn–S и S–Cl, которые составляют 223,2 и 210,2 пм соответственно. Прочность образовавшейся связи Zn–S равна 262,7 кДж/моль. Энергия активации данного процесса составляет 93,63 кДж/моль. По сравнению с процессом присоединения хлорида цинка к S_2 и S_4 представленны в табл. 3 энергетический барьер присоединения активатора к S_6 выше. поскольку взаимодействие протекает в две стадии (раскрытие цикла S_6 и переход атома хлора к сере). Однако он легко преодолевается в температурных условия синтеза.

Можно предположить, что присоединение восьмиатомной серы будет происходить аналогично присоединению молекулы S_6.

Таблица 3

Тепловой эффект и энергия активации присоединения серы S_1, S_2, S_4, S_6

Процесс	$\Delta H_{реакции}$, кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль
Присоединение атомарной серы	–219,16	0
Присоединение двухатомной серы	–12,43	27,24
Присоединение четырехатомной серы	20,84	26,82
Присоединение шестиатомной серы	55,14	93,63

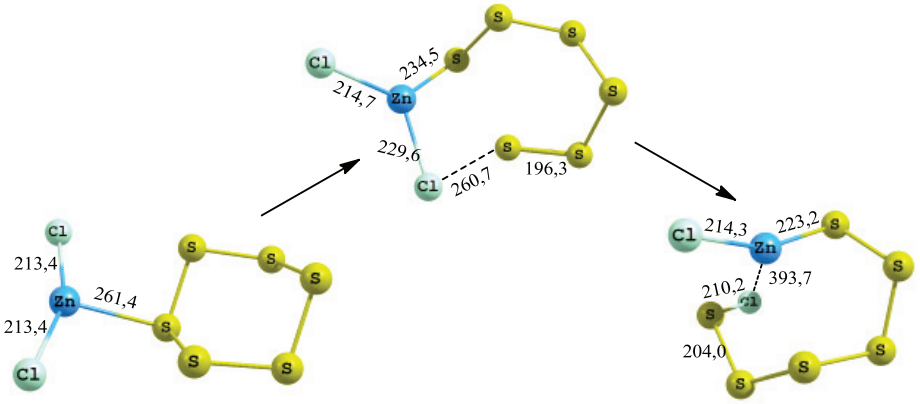

Рис. 3. Схема присоединения шестиатомной серы к хлориду цинка

Результаты квантово-химических расчетов были подтверждены результатами исследований свойств физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, исследование реологических свойств, рентгенофазовый анализ [7]).

Таким образом, предложена квантово-химическая модель процесса взаимодействия хлорида цинка с серой, заключающаяся в дестабилизации серного компонента, раскрытия молекул с образованием реакционно-активных радикалов и последующего присоединения к хлориду цинка с образованием устойчивых молекул сульфида цинка.

Основные результаты и выводы

1. Исследовано взаимодействие хлорида цинка к молекулам серы: S, S_2, S_4, S_6.

2. В результате взаимодействия активатора хлорида цинка с серой образуются стабильные сульфидные компоненты с энергией связи Zn–S порядка 219–263 кДж/моль, что указывает на их высокую термическую стабильность полученных сульфидов цинка.

3. Квантово-химические расчеты показали, что активатор хлорида цинка способствует снижению энергии разрыва серного кольца S_6. Таким образом, можно утверждать, что активатор способствует дестабилизации циклов, активирует их разрыв и образование радикалов.

Списки литературы

1. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник – Л.: Химия, 1979. – С. 448.

2. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – 1981. – С. 368.

3. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы // Химия. – М.: 1985. – 327 с.

4. Foresman J.B., Frish A. Exploring Chemisnry with Electronic Stryctyre Methods – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1996. – P. 304.

5. Ахметов Т.Г., Бусыгин В.М., Порфирьева Р.Т. Химическая технология неорганических веществ // Химия. – М., 1998. – С. 488.

6. Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 2000. – С. 102.

7. Туктарова Г.И., Юсупова А.А., Ахметов Т.Г., Ахметова Р.Т., Наумкина Н.И., Губайдуллина А.М., Лин А.И. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 20. – С. 43–46.

References

1. Krasnov K.S., Filippenko N.V., Bobkova V.A. Molekuljarnye postojannye neorganicheskih soedinenij: Spravochnik L.: Himija, 1979. pp. 448.

2. Gorbunov B.N. Himija i tehnologija stabilizatorov polimernyh materialov, 1981, 368 p.

3 Menkovskij M.A., Javorskij V.T. Tehnologija sery / Himija. M.: 1985, 327 p.

4. Foresman J.B., Frish A. Exploring Chemisnry with Electronic Stryctyre Methods Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1996. pp. 304.

5. Ahmetov T.G., Busygin V.M., Porfir'eva R.T. Himicheskaja tehnologija neorganicheskih veshhestv. Himija, M., 1998. pp. 488.

6. Lajkov D.N. Razvitie jekonomnogo podhoda k raschetu molekul metodom funkcionala plotnosti i ego primenenie k resheniju slozhnyh himicheskih zadach.: Dis. kand. fiz.-mat. nauk. Moskva. 2000. pp. 102.

7. Tuktarova G.I., Jusupova A.A., Ahmetov T.G., Ahmetova R.T., Naumkina N.I., Gubajdullina A.M., Lin A.I. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2012. no. 20, pp. 43–46.

Рецензенты:

Сайфуллин Р.С., д.т.н., профессор кафед_ры «Технологии неорганических веществ и материалов», ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г. Казань;

Корнилов А.В., д.т.н., профессор, зав. отделом технологических испытаний, ФГУП ЦНИИ «Геолнеруд», г. Казань.

Работа поступила в редакцию 30.04.2013.