

УДК 546.05, 544.142.2, 544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ИЗ СЕРЫ И АКТИВАТОРА – ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Хацринов А.И.,
Лыгина Т.З., Ахметова А.Ю.

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

Исследован механизм формирования сульфидов с использованием квантово-химических расчетов. Расчеты выполнены с использованием программы Priroda 6 посредством гибридного метода функционала плотности dft functional = PBE, базисом basis = 4.in, учитывающего релятивистские поправки. Синтез сульфидов идет преимущественно при высоких температурах. Высокая температура является условием протекания химических взаимодействий между компонентами с образованием сульфидов, поскольку устойчивые серные молекулы переходят в радикалы и активируются при высоких температурах. Однако известен и другой путь радикальных превращений серы и связан он с использованием электрофильных компонентов. Хлорид железа относится к кислоте Льюиса и способен выступать инициатором радикальных превращений серы с образованием сульфидов при невысоких температурах. При проведении расчетов учитывалось электронное состояние серы. Расчетами доказано формирование сложных сульфидов, содержащих S_n ($n = 1, 2, 4, 6, 8$). Установлено активирующее действие хлорида на серу, заключающееся в дестабилизации и раскрытии циклических молекул. Полученные сульфиды имеют высокую термическую стабильность с прочной полярно-ковалентной связью. Результаты квантово-химических расчетов подтверждены экспериментально.

Ключевые слова: квантово-химическая программа Priroda 6, сульфиды, кислота Льюиса, радикальное превращение

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF SULFIDE FORMATION MECHANISM FROM SULFUR AND ACTIVATOR OF FERRIC CHLORIDE

Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I.,
Lygina T.Z., Akhmetova A.Y.

Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: office@kstu.ru

The mechanism of sulfides formation with use of quantum and chemical calculations is investigated. Calculations are executed with use of the Priroda 6 program by means of a hybrid method of functionality of density of DFT functional = PBE, basis of basis = 4.in, considering relativistic amendments. Synthesis of sulfides goes mainly at high temperatures. High temperature is a condition of chemical interactions between components with formation of sulfides as steady sulfuric molecules pass into radicals and are activated at high temperatures. However also other way of radical transformations of sulfur is known and it is connected with use the electrophilic components. Ferric chloride belongs to Lewis's acid and is capable to act as the initiator of radical transformations of sulfur with formation of sulfides at low temperatures. By carrying out calculations the electronic condition of sulfur was considered. Calculations proved formation of difficult sulfides, the containing S_n ($n = 1, 2, 4, 6, 8$). The activating effect of chloride on sulfur consisting in destabilization and disclosure of cyclic molecules is established. The received sulfides have high thermal stability with strong polar and covalent bond. Results of quantum and chemical calculations are confirmed experimentally.

Keywords: quantum-chemical program Priroda 6, sulfides, Lewis acid, radical conversion

Впервые синтезированы сульфиды из серы и хлорида железа. Процесс получения сульфидов из элементов сопровождается высокими температурами [5]. В данном случае сульфиды синтезированы при температуре 160°C, поскольку при данной температуре устойчивые циклические формы элементной серы (S_4 , S_6 , S_8) переходят в радикалы. А хлорид железа является кислотой Льюиса и способен выступать инициатором радикальных превращений серы [4]. Механизм протекающих процессов исследован посредством гибридного метода функционала плотности dft functional = PBE с базисным набором basis = 4.in, включающий

релятивистские поправки four = 1, программой Priroda 6.

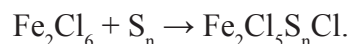
Цель: исследовать механизм процесса взаимодействия хлорида железа с серой с использованием квантово-химических расчетов.

Результаты исследования и их обсуждение

Для правильной оценки возможности протекания той или иной реакции с участием серы следует помнить, что у молекулярной серы возможны два электронных состояния: триплетное и синглетное с разной химической активностью. Так, для атомов S_1 , S_2 и S_4 термодинамически

наиболее устойчиво триплетное состояние, это ярко выражено для одноатомной серы. Основное триплетное состояние атомарной серы с двумя неспаренными электронами лежит на 163,7 кДж/моль ниже возбужденного синглетного состояния без неспаренных электронов. Энергия перехода триплет – синглет для атомов S_2 и S_4 составляет 96,7 и 19,4 кДж/моль соответственно. Для атомов S_6 и S_8 энергия перехода близка к нулю. Изменение спинового состояния атомов серы S_1 , S_2 и S_4 приводит к ярко выраженным изменениям в геометрии и энергетике молекул, для атомов S_6 и S_8 эти изменения не существенны [1, 7].

Для моделирования процесса синтеза сульфидов из серы и хлорида железа рассмотрена димерная форма хлорида железа, поскольку в парах до 440°C хлорид железа существует в виде димера Fe_2Cl_6 (при 750°C в избытке Cl_2 – в виде мономера), строение которого аналогично Al_2Cl_6 [6]. Взаимодействие серы с хлоридом железа (III) в общем виде можно представить схемой



Механизм присоединения атомарной серы (синглет) к хлориду железа представлен на рис. 1. Присоединение одноатомной серы к хлориду железа идет безактивационно с выделением большого количества тепла.

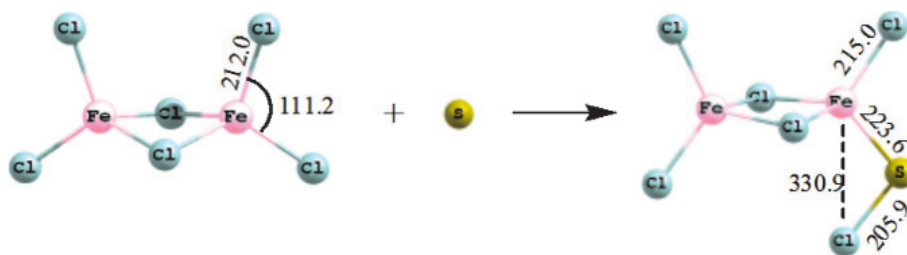


Рис. 1. Схема присоединения атомарной серы ($M = 1$) к гексахлориду дижелеза

Тепловой эффект процесса – 517,2 кДж/моль. Длина связи Fe–S в продукте составляет 223,6 пм, что характерно для связей в сульфидах железа. Длина связи Fe с дальним атомом Cl 330,9 пм.

Присоединение триплетной атомарной серы к Fe_2Cl_6 осуществляется по аналогичному механизму, незначительно меняются длины связей и углы, но в общем структура переходного состояния и продукта очень близки. Тепловой эффект присоединения одноатомной триплетной серы к гексахлориду дижелеза составляет –397,8 кДж/моль, процесс также идет безактивационно.

Не следует, однако, судить об одинаковой степени легкости присоединения синглетной и триплетной серы к хлориду железа. Один атом серы с закрытой оболочкой – это возбужденное состояние и $E_{\text{акт}}$ присоединения S_1 ($m = 1$) гексахлориду дижелеза посчитана, исходя из высокого уровня. По энергии атом S_1 ($m = 1$) лежит выше на 163,7 кДж/моль относительно S_1 ($m = 3$) и, соответственно, эффективная энергия активации процесса присоединения синглетной одноатомной серы будет порядка 164 кДж/моль.

Механизм присоединения двухатомной серы (синглет) к хлориду железа представлен на рис. 2.

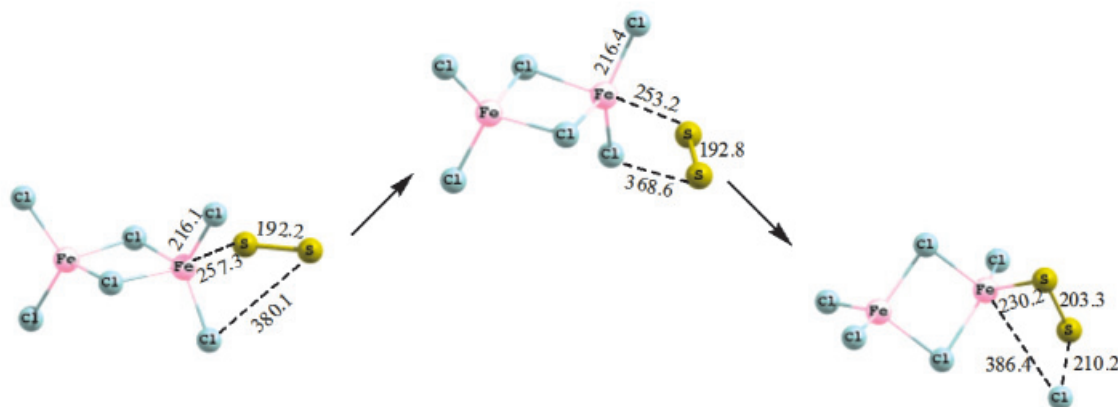


Рис. 2. Схема присоединения двухатомной серы ($M = 1$) к гексахлориду дижелеза

В переходном состоянии связь Fe-S незначительно уменьшается относительно исходной структуры (на 4,1 пм), происходит разворот вокруг связи Fe-S с приближением крайнего атома серы к ближайшему атому хлора. В результате появляется возможность перехода атома хлора к атому серы с формированием связи S-Cl (210,2 пм), длина связи Fe-S в продукте 230,2 пм. Тепловой эффект присоединения двухатомной серы (синглет) составляет -24,2 кДж/моль – реакция идет с выделением тепла, энергия активации 18,7 кДж/моль. Тепловой эффект внедрения триплетной двухатомной серы составляет 97,3 кДж/моль, энергия активации 53,2 кДж/моль.

Сходный механизм реализуется и при присоединении четырехатомной серы к хлориду железа: атом серы атакует атом железа, образуя промежуточный шестичленный комплекс FeS_4Cl со слабыми донорно-акцепторными связями: Fe-S 243,1 пм; S-Cl 249,0 пм; Fe-Cl 256,9 пм. Затем происходит перенос атома хлора к атому серы. Связи Fe-S и S-Cl уменьшаются и составляют 228,9 и 213,9 пм соответственно (рис. 3). Энергия активации присоединения четырехатомной серы к гексахлориду дижелеза составляет 58,1 кДж/моль, тепловой эффект процесса 15,6 кДж/моль.

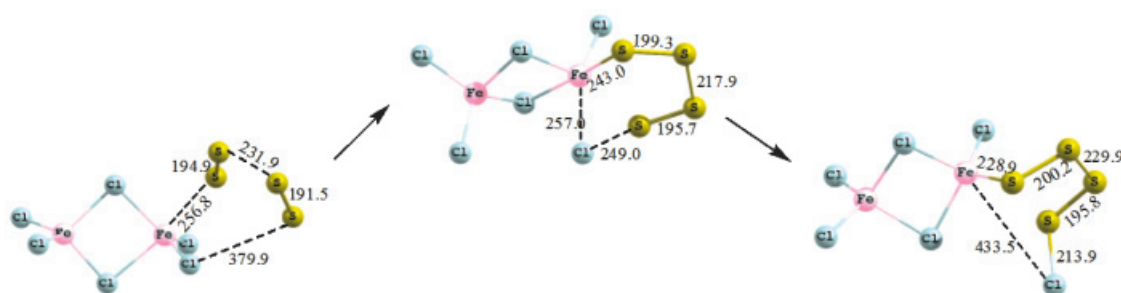


Рис. 3. Схема присоединения четырехатомной серы к гексахлориду дижелеза

В случае присоединения четырехатомной серы с мультиплетностью 3, сера в отличие от S_4 ($M=1$) присоединяется к хлориду железа, образуя пятичленный цикл FeS_5 , в ПС цикл раскрывается с приближением конечной серы к атому хлора и перегруппировкой в шестичленный промежуточный комплекс FeS_4Cl , длина связи S-Cl 220,3 пм; Fe-Cl 258,1 пм. В продукте расстояние Fe-Cl увеличивается и составляет 361,1 пм, а связь S-Cl укорачивается до 213,2 пм. Энергия активации присоединения четырехатомной серы ($M=3$) к хло-

риду железа составляет 32,2 кДж/моль, тепловой эффект процесса 11,2 кДж/моль.

Образование сульфидных комплексов, содержащих шести- и восьмиатомную серу протекает в несколько последовательных стадий: сера S_6 и S_8 присоединяется к исходному хлориду железа в виде конфигураций, свойственных для гекса- и октасеры («кресло» и «корона»), затем происходит раскрытие циклов и перемещение атома хлора к ближайшему атому серы. Так, взаимодействие хлорида железа с S_6 ($M=1$) протекает через одно ПС (рис. 4).

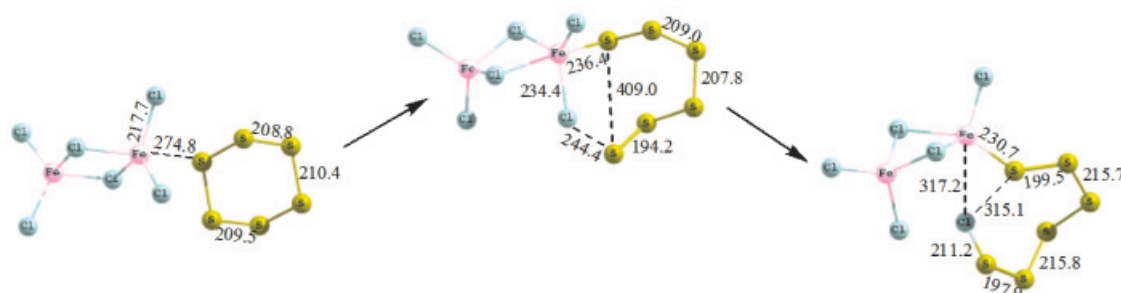


Рис. 4. Схема присоединения шестиатомной серы ($M=1$) к гексахлориду дижелеза

В исходном комплексе молекула S_6 приближается к хлориду железа в виде замкнутого цикла без нарушения симметрии и пе-

регруппировок, расстояние между атомом железа и атомом серы 274,8 пм. После раскрытия серной молекулы в ПС появляется

возможность сближения атомов с формированием связи Fe–S длиной 236,4 пм. Одновременно с раскрытием молекулы S_6 происходит раскручивание серного «хвоста» с приближением конечного атома серы к атому хлора. После чего атом серы оттягивает на себя атом хлора, длина связи S–Cl в конечном продукте 212 пм.

Механизм образования сульфидного комплекса, содержащего 8 атомов серы, представ-

лен на рис. 5. Восьмиатомная серная «корона» присоединяется к хлориду железа, затем происходит раскрытие кольца S_8 : в ПС расстояние между концевыми атомами серы составило 311,2 пм, а в интермедиате уже 475 пм. После сокращения связи S–Cl с 372,4 пм в ПС 1 до 347,3 пм в интермедиате появляется возможность перехода атома хлора к атому серы. А после формирования связи S–Cl происходит раскрытие серной короны.

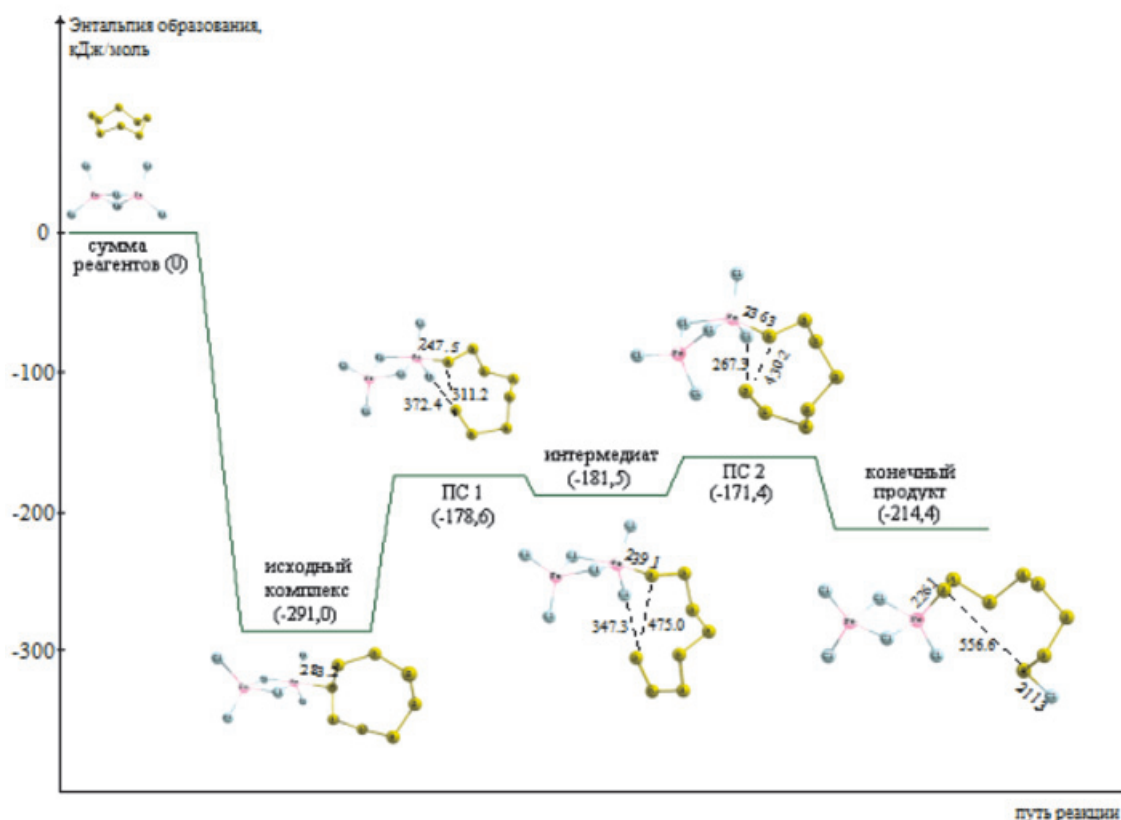


Рис. 5. Схема присоединения S_8 к гексахлориду дижелеза

Хлорид железа несколько облегчает раскрытие циклических молекул: $E_{\text{акт}}$ раскрытия серной «короны» S_8 в присутствии электрофильного активатора составляет 112,46 кДж/моль, а без активатора (термическая активация) 142 кДж/моль. Для S_6 $E_{\text{акт}}$ раскрытия серной молекулы в присутствии хлорида железа составляет 91,8 кДж/моль, а в отсутствии $FeCl_3$ 105,4 кДж/моль.

Следовательно, хлорид железа способствует снижению энергии разрыва серных молекул S_6 и S_8 на 13,6 и 29,54 кДж/моль соответственно, т.е. способствует дестабилизации циклов и активирует их разрыв. Проведена оценка термической стабильности полученных сульфидов, определены энер-

гии связи Me–S. Энергия диссоциации синтезированных сульфидов при разрыве на два фрагмента $FeCl_3$ и $FeCl_3S_n$ лежит в пределах 268,46–322,6 кДж/моль, что указывает на прочную полярно-ковалентную связь и высокую термическую стабильность образованных сульфидов.

На устойчивость полученных сульфидных комплексов указывает и высокое значение энергии активации процесса отщепления хлорида серы, которое лежит в пределах 180–275 кДж/моль.

Полученные результаты по определению энергии активации ($E_{\text{акт}}$) и теплового эффекта (ΔH) процесса взаимодействия исследуемого хлорида с серой S_n ($n = 1–8$) представлены в таблице.

Тепловые эффекты и энергии активации процесса взаимодействия серы S_n с хлоридом железа

Атомарность серы	M = 1		M = 3	
	$\Delta H_{\text{реакции}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{реакции}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + S_n$		$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + S_n$	
S_1	–517,2	0	–397,8	0
S_2	–24,2	18,7	97,3	53,2
S_4	15,6	58,1	11,2	32,2
S_6	48,2	91,8	–	–
S_8	77,14	119,6	–	–

Выводы

Таким образом, исследован механизм процесса взаимодействия хлорида железа с серой с использованием квантово-химических расчетов. Установлено активирующее действие хлорида на серу, заключающееся в дестабилизации и раскрытии циклических молекул и образовании реакционно активных радикалов с их последующим присоединением к хлориду и образованием устойчивых сульфидных комплексов [2, 8, 9].

При взаимодействии серы с хлоридом железа образуются термодинамически устойчивые сульфиды переменного состава. Невысокая энергия активации процесса присоединения серы к гексахлориду дижелеза порядка 0–119,6 кДж/моль указывает на вероятность образования сульфидов даже при незначительном нагревании системы.

Следовательно, результаты квантово-химических расчетов подтверждают известные из литературы сведения о выступлении кислот Льюиса, к которым относятся хлорид железа, к катализаторам реакций элементной серы.

Результаты квантово-химических расчетов были подтверждены результатами физико-химических исследований, так, рентгенофазовым анализом зафиксированы рефлексы сульфидов железа в продукте взаимодействия хлорида железа с серой и хлорида цинка с серой, а также обнаружены полосы поглощения на ИК-спектрах, свойственные для связей Fe–S [3].

Список литературы

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с.
2. Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т., Сабахова Г.И., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Ахметова А.Ю. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 71–74.
3. Бараева Л.Р. Технология сульфида полисиликата железа на основе серы нефтехимического комплекса и аморфного диоксида кремния: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2013. – 20 с.

4. Воронков М.Г. Реакции серы с органическими соединениями / М.Г. Воронков, Н.С. Вязанкин, Э.Н. Дерягина. – Новосибирск: Наука, 1979. – 368 с.

5. Самсонов Г.В. Сульфиды неорганические / Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. – М.: Metallurgia, 1972. – 304 с.

6. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.

7. Юсупова А.А. Технология неорганических веществ на основе серы и кремнеземных соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2004. – 19 с.

8. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Туктарова Г.И., Бараева Л.Р. // Сера и серная кислота: тезисы докл. 4-й Международ. научно-прак. конф. – М., 2013. – С. 111–114.

9. Юсупова А.А., Бараева Л.Р., Сабахова Г.И., Ахметов Т.Г., Первушин В.А., Ахметова А.Ю. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 84–87.

References

1. Akhmetov N.S. Obschaya i neorganicheskaya khimiya: ucheb. dlya vuzov. 4-e izd. M.: Vyssh. Shk., 2001. 473 p.
2. Baraeva L.R., Akhmetova R.T., Sabakhova G.I., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Akhmetova A.Yu. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. T. 16, no. 10. pp. 71–74.
3. Baraeva L.R. Tekhnologiya sulfide polisilikata zheleza na osnove sery neftekhimicheskogo kompleksa i amorfnoho dioksida kremniya: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk. Kazan, 2013. 20 p.
4. Voronkov G.V. Reaktsii sery s organicheskimi soedineniyami / G.V. Voronkov, N.S. Vyazankin, E.N. Deryagina. Novosibirsk: Nauka, 1979. 368 p.
5. Samsonov G.V. Sulfidy neorganicheskije / G.V. Samsonov, S.V. Drozdova. M.: Metallurgiya, 1972. 304 p.
6. Furman A.A. Neorganicheskie sulfidy (khimiya i tekhnologiya). M.: Khimiya, 1980. 416 p.
7. Yusupova A.A. Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv na osnove sery i kremnesemnykh soedineniy: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk. Kazan, 2013. 20 p.
8. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Tuktarova G.I., Baraeva L.R. // Sera i sernaya kislota: tezisy docl. 4-y Mezhdunarod. nauchno-prak. konf. Moskva, 2013. pp. 111–114.
9. Yusupova A.A., Baraeva L.R., Sabakhova G.I., Akhmetov T.G., Pervushin V.A., Akhmetova A.Yu. // Vestnic Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. T. 16, no. 10. pp. 84–87.

Рецензенты:

Ахметов Т.Г., д.т.н., профессор, КНИТУ, г. Казань;

Сагадеев Е.В., д.х.н., профессор, КГАСУ, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 18.11.2014.