

УДК 661.21

ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

¹Зарипов Р.И., ²Ахметова Р.Т., ¹Ахметова А.Ю., ¹Нафиков И.М.

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, e-mail: rachel13@list.ru;

²Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань

В настоящее время строительные материалы с использованием серы находят все большее применение. Связано это с огромным количеством образующихся отходов нефтегазового комплекса и преимуществом получаемых материалов при эксплуатации по сравнению с традиционными. Огромное значение для формирования свойств получаемых серобитумных композиционных материалов играет химическое взаимодействие между компонентами. Реакционная способность серы и механизм ее реакций с различными органическими соединениями зависит от уникального электронного строения. Наличие вакантных d-орбиталей и неподеленных электронных пар в молекуле серы является определяющим в каждом отдельном случае. Для объяснения особенностей реакций с участием серы с реагентами различной электронной природы проведены квантовые расчеты. Предложен механизм реакций с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

Ключевые слова Сера, химические свойства, реакционная активность, электрофильные реагенты, нуклеофильные реагенты

BEHAVIOUR OF SULPHUR IN CONTACT WITH ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC REAGENTS

¹Zaripov R.I., ²Ahmetova R.T., ¹Ahmetova A.Y., ¹Nafikov I.M.

¹Kazans National Research Technological University, Kazan, e-mail: rachel13@list.ru;

²Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan

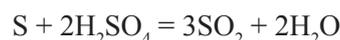
Currently, construction materials from sulfur are increasingly used. This is due to the huge amount of oil and gas industry waste and the benefits of getting the materials during operation compared to traditional. Of great importance for the formation properties of the resulting sulfurbitumenous composite materials plays chemical interaction between the components. The reactivity of sulfur and mechanism of reactions with a variety of organic compounds depends on the unique electronic structure. The presence of vacant d-orbitals and the lone pairs in the sulfur molecule is decisive in each case. To explain the characteristics of reactions involving sulfur reagent various electronic nature of quantum calculations performed. The mechanism of reactions with electrophilic and nucleophilic reagents is submitted.

Keywords: Sulfur, chemical properties, the activity of the reaction, electrophilic reagents, nucleophilic reagents

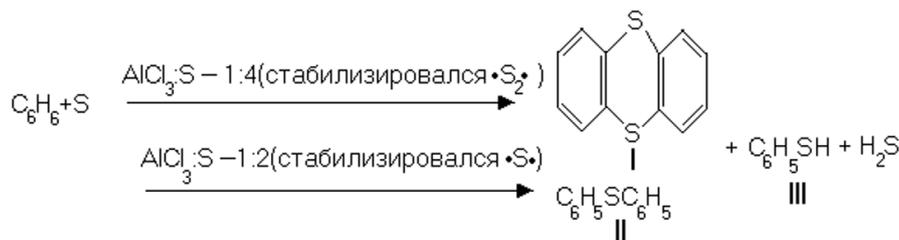
В настоящее время строительные материалы с использованием серы находят все большее применение. Связано это с огромным количеством образующихся отходов нефтегазового комплекса и эксплуатационным преимуществом получаемых материалов по сравнению с традиционными [1]. Огромное значение для формирования свойств серобитумных композиционных материалов играет химическое взаимодействие между компонентами. Реакционная способность серы и механизм ее реакций с различными органическими соединениями – составными частями битума – зависит, прежде всего, от уникального электронного строения серы. Одновременное наличие вакантных d-орбиталей и неподеленных электронных пар в молекуле серы является определяющим в каждом отдельном случае.

Известен из практики факт устойчивости серы к воздействию большинства

кислот и солей – акцепторам электронной пары [2]. Сера взаимодействует только с серной кислотой с концентрацией выше 70 %, с азотной кислотой с концентрацией выше 50 %, с хромовой и плавиковой кислотами. При этом сера взаимодействует не с протоном водорода, а с более сильными окислителями – анионами по схеме:



При прохождении реакции серы в присутствии более сильных акцепторов свойства конечного продукта реакции напрямую зависят от концентрации акцептора, чем больше его введено, тем более устойчивы более мелкие радикалы [3], а из бензола образуются тиантрен (I), дифенилсульфид (II), тиофен (III).



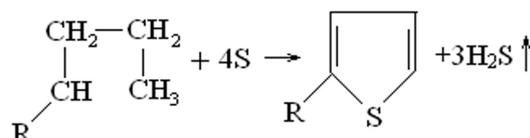
К щелочам – донорам электронной пары – сера не устойчива.



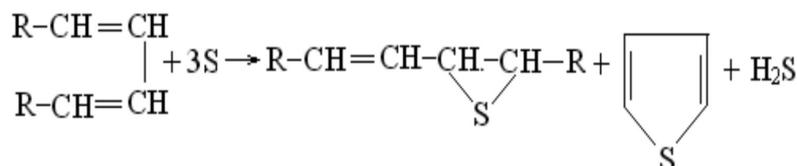
Причем доноры электронной пары могут и принимать участие в реакции серы, и просто ее активировать, например, жидкий аммиак, который прекрасно растворяет кристаллическую серу.

Обычно реакции серы с органическими веществами проходят по центрам напряжения в молекуле, двойным связям и более полярным связям. Так, при реакции с низшими алкенами реакция проходит не по менее прочной связи C – C (320 кДж/моль), а по связи C-H

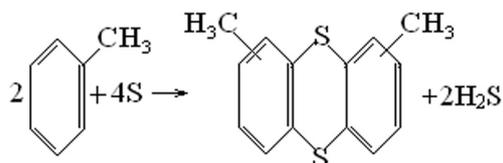
более прочной (420 кДж/моль) и более полярной [3]:



При реакции серы с алкадиенами, имеющими сопряжённую двойную связь, образуются циклосульфиды или тиокетоны. В последнем случае отщепляется сероводород. Реакция идёт за счёт замыкания тиофенового цикла. При этом одна или обе связи могут оказаться незатронутыми [3]:



Отмечается, что при реакции с ароматическими углеводородами сера вообще не взаимодействует с π-облаками ароматического кольца, а только гидрогенизирует их с образованием тиофенолов, дисульфидов либо подобных тиотрену структур. Это связано с тем, что в ароматическом кольце электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода и оттянута от водорода или имеющихся углеродных заместителей.



Для объяснения поведения серы при взаимодействии с электрофильными и нуклеофильными реагентами были проведены квантово-химические исследования с использованием программы V3LYP/6-311g(d,p) пакета программ Gaussian 98.

Как показали результаты исследований, высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) молекулы S₈ (рис. 1) обладает ярко выраженной связующей π-электронной частью по центральной линии, вдоль которой расположены атомы серы.

При взаимодействии с такими ярко выраженными донорами электронной пары как OH⁻, NH₃, у молекулы будет заполняться низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО), характерная тем, что связыванию подвергаются независимо две половины молекулы (рис. 2).

Соответственно, это будет способствовать ее разрыву по несвязанной области, и распаду молекулы на два независимых радикала S₄.

При взаимодействии с акцепторами электронной пары определенную роль начинает играть орбиталь, расположенная под ВЗМО. Отщепление электронной пары также будет способствовать разрыву молекулы по несвязанной области и образованию радикалов (рис. 3).

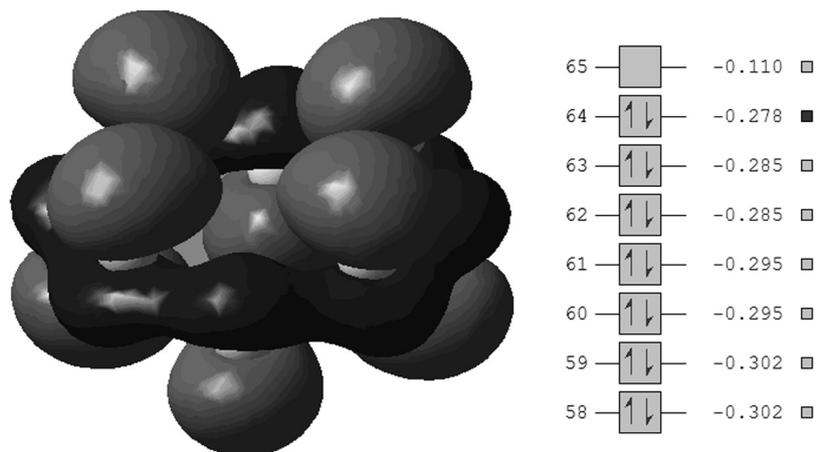


Рис. 1. Структура молекулы S_8 при нормальных условиях

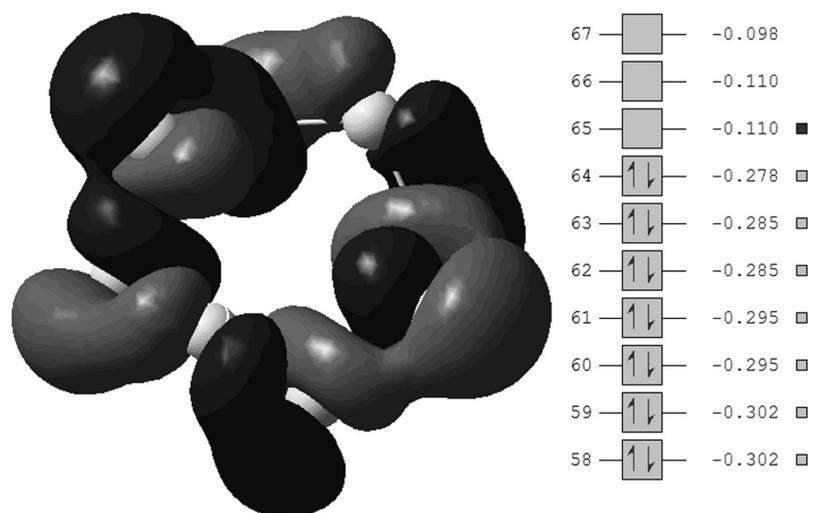


Рис. 2. Структура молекулы S_8 при взаимодействии с донорами электронной пары

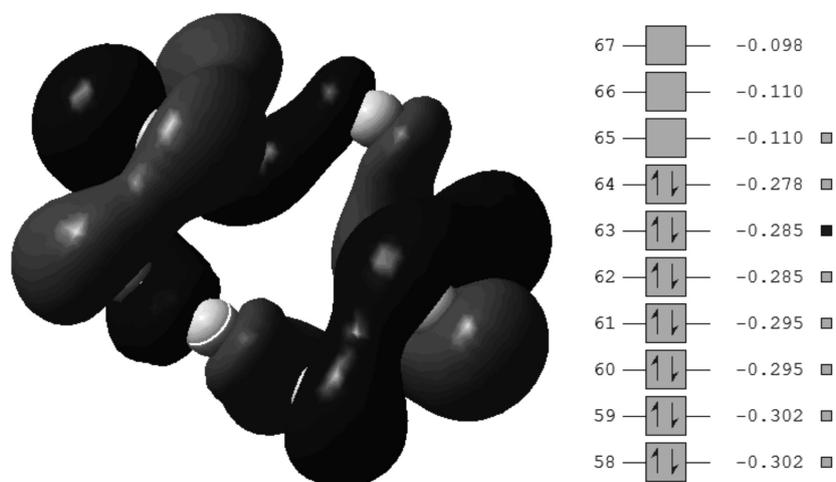


Рис. 3. Структура молекулы S_8 при взаимодействии с акцепторами электронной пары

Установлено, что для разрыва молекулы S_8 достаточно присоединение одной электронной пары. При удалении из молекулы серы электронов, благодаря наличию π -орбитали, процесс проходит более затруднительно и возможен только в присутствии сильных акцепторов, например, соединений алюминия.

Выводы

Таким образом, в реакциях серы с органическими веществами возможны два механизма взаимодействия – электрофильный и нуклеофильный, заключающиеся в ослаблении химической связи между атомами серы в молекуле, разрыву

ее с образованием преимущественно четырехатомных радикалов. Нуклеофильная атака протекает довольно просто, электрофильный механизм затруднен наличием π -орбитали и требует присутствия сильных акцепторов электронной пары.

Список литературы

1. Ресурсосберегающие технологии серных бетонов из техногенных отходов / Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф. // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2/22. – С. 4861–4866.
2. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия*. – С-Петербург: «Лань», 2014. – 752 с.
3. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М.Г. Воронкова – Новосибирск: «Наука», 1979. – 368 с.