

# ОБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОРОДОМ В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

**Рассмотрена химическая модель окисления сероводорода и сульфидов в природных водных системах, связанная с образованием сульфидрильного радикала и его взаимодействия с кислородом. Рассчитаны атомно-молекулярные частицы указанного взаимодействия полуэмпирическими методами.**



## Введение

Сульфидрильный радикал (HS-радикал) образуется в природных водных системах в результате одноэлектронного окисления гидросульфид-аниона, сульфида металла, фотохимического распада сероводорода (на поверхности воды) [1-3].

Большое количество сероводорода обнаружено на глубине Черного моря (результат деятельности соответствующих микроорганизмов). Например, на горизонте 1500 м концентрация сероводорода достигает около 10 мг/л. Данное соединение диссоциирует на ионы, одним из которых является гидросульфид-анион. Действие других микроорганизмов и наличие химических веществ – окислителей – приводит к понижению концентрации сероводорода с уменьшением глубины. В связи с этим разрабатываются биологические и химические модели окисления сероводорода. При взаимодействии сероводорода с солями металлов образуются сульфиды. Считается, что в поверхностные воды и атмосферу из глубины Черного моря сероводород не поступает. Наличие сероводорода в поверхностных водах может быть связано с промышленными выбросами. Существуют и другие водные системы, содержащие сероводород [4, 5].

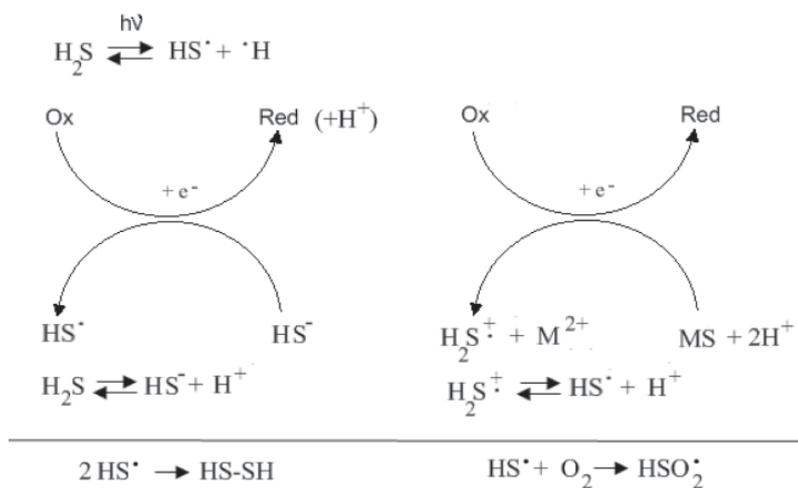
**С.А. Клюев\***,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Южное отделение ФГБУН Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук

## Результаты и их обсуждение

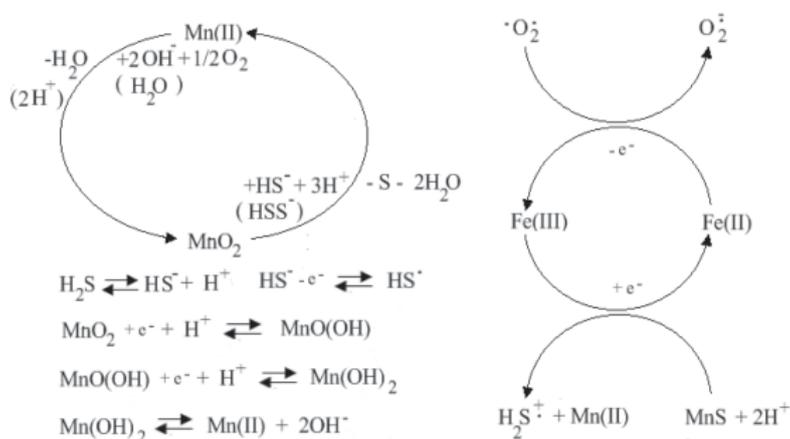
Предполагается, что HS-радикал является ключевой частицей в процессе окисления сероводорода бирадикалом кислорода (основное состояние кислорода триpletное) в водной среде. Механизм реакции, связанный с одновременным переносом электрона и акцептированием образующегося HS-радикала не рассматривается, так как считается, что движение электрона существенно быстрее движения ядер. На *рис. 1* показаны некоторые пути образования и превращения HS-радикала.

Окислителем (Ox) способен быть ион металла (например, Fe(III)) или кислородсодержащее соединение марганца. В таком случае реализуются циклы, показанные на *рис. 2*. Ионы марганца (Mn(II)) вступают в реакцию окислительного присоединения с кислородом, а ионы железа переносят электроны.

\* Адрес для корреспонденции: Klyuev\_Sergey@inbox.ru



**Рис. 1.** Некоторые пути образования и превращения HS-радикала.



**Рис. 2.** Окислительно-восстановительные циклы.

Элементарная сера образуется лишь при недостатке кислорода. При этом HS-радикалы рекомбинируют и получается соединение HSSH. Затем происходит образование HSS-аниона, его одноэлектронное окисление до HSS-радикала и рекомбинация радикалов. Таким образом, увеличивается число связей сера-сера, и после отщепления атомов водорода получаются устойчивые циклы из элементарной серы. В случае избытка кислорода образуются кислородосодержащие соединения серы, что является результатом взаимодействия HS-радикала с бирадикалом кислорода.

В связи с изложенным выше предположим, что в Черном море окисление сероводорода кислородом происходит как при наличии слоя совместного сосуществования сероводорода и кислорода (редокс-слое), так и при его отсутствии. В последнем случае реализуется вертикальное перемещение ионов металлов, их оксидов, гидроксидов и сульфидов. При этом ионы металлов, меняя сте-

пень окисления, переносят электроны от гидросульфид-аниона к кислороду. Рассмотрим результаты компьютерного моделирования частиц, которые являются участниками процесса образования HS-радикала и его взаимодействия с бирадикалом кислорода. Расчеты энергетических характеристик HS-радикала, частиц, взаимодействующих с ним, и продуктов взаимодействия проводились полуэмпирическими методами **PM3** и **AM1** [6]. PM3 (параметрическая модель 3) – версия параметризации метода AM1. AM1 – модель Аустин 1: полуэмпирический метод, использующий одну из параметризаций, предложенных группой М. Дьюара. Параметрами служат энергия электрона на валентной орбитали свободного атома, двухцентровые одноэлектронные интегралы, резонансные интегралы, калиброванные по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Параметры скорректированы на завышение остов-остовного отталкивания. Гидратация частиц оказывала влияние на их геометрические и энергетические характеристики. Некоторые данные (метод PM3) приводятся в табл. 1. Использование метода PM3 приводит к двум ассоциатам HS-радикала с водой и одному ассоциату бирадикала кислорода с водой. Тепловые эффекты гидратации (одна молекула воды) HS-радикала и бирадикала кислорода составляют соответственно -49,861 кДж/моль (ассоциат (1)), -4,653 кДж/моль (ассоциат (2)) и 6,707 кДж/моль. В ассоциате (1) кислород воды взаимодействует с серой HS-радикала по донорно-акцепторному механизму (вакантная орбиталь серы и неподеленная электронная пара кислорода), а в ассоциате (2) кислород воды взаимодейству-

**Таблица 1**

Расчитанные параметры атомно-молекулярных частиц

Соединение	Длина связи, Å	Энтальпия образования, кДж/моль
Сероводород	1,290	-3,820
Гидросульфид-анион	1,310	-66,342
Катион-радикал сероводорода	1,273	911,715
HS-радикал	1,297 (H-S)	157,151
Ассоциат HS- радикала с водой (1)	1,306 (H-S)	-116,248
Ассоциат HS-радикала с водой (2)	1,305 (H-S)	-71,040
Бирадикал кислорода	1,169 (O-O)	45,455
Ассоциат бирадикала кислорода с водой	1,170 (O-O)	-171,377
Молекула воды	0,95 (O-H)	-223,539

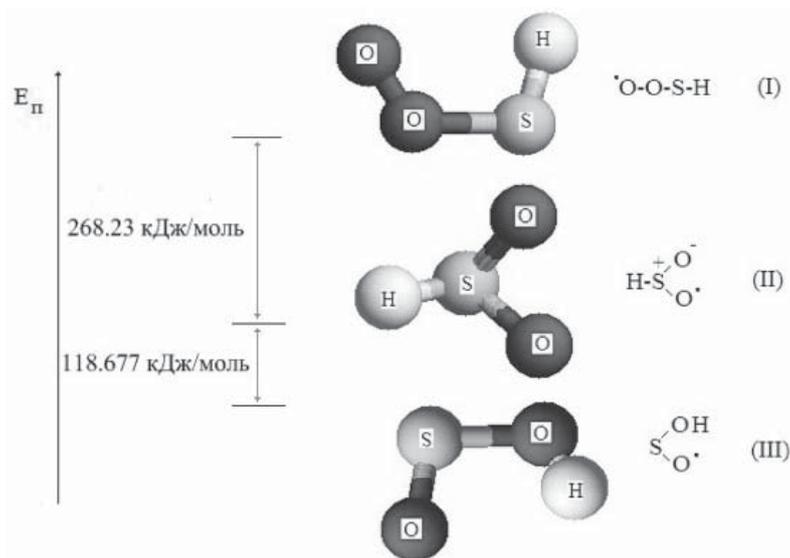


Рис. 3. Структуры радикала на энергетической шкале.

Таблица 2

Рассчитанные параметры радикальных структур

Соединение	Длина связи, Å	Энтальпия образования, кДж/моль
I	1.312 (S-H); 1.758 (S-O); 1.231 (H)	65.614
II	1.466 (S-O); 1.252 (O-H)	-202.501
III	1.489 (S-O); 1.689 (S-OH); 0.950 (O-H)	-321.465

ет с водородом HS-радикала, образуя водородную связь. Метод PM3 дает утрированную модель ассоциата (1). Аналогичные результаты получаются и для молекулы сероводорода. Известно, что при пропускании сероводорода через воду образуется его ассоциат с водой (1:1), теплопроводность которого выше, чем теплопроводность сухо-

го сероводорода. Чувствительность детектора по теплопроводности к ассоциату выше чувствительности его к сухому сероводороду. Кроме того, время выхода ассоциата из хроматографической колонки меньше времени выхода сухого сероводорода [7]. С другой стороны, в водной среде как сероводородные частицы, так и кислород способны ассоциироваться с большим количеством молекул воды и находиться в ячейке кластера, образованного молекулами воды [8]. Молекулы воды могут сильнее взаимодействовать друг с другом, чем с сероводородом или его радикалом. Однако кластеры не всегда устойчивы и, в целом, структуры мобильны. Приведенные расчеты помогут лучше понять противоречивые экспериментальные данные. Ассоциат бирадикала кислорода с водой является крайне неустойчивым, как следует из расчетов.

Моделирование взаимодействия HS-радикала с бирадикалом кислорода приводит к структурам, показанным на рис. 3.

В табл. 2 приводятся некоторые параметры для рассматриваемых структур (метод PM3).

Возможна изомеризация радикалов. Дальнейшие превращения связаны с отщеплением иона водорода и образованием анион-радикала диоксида серы, который отдает электрон кислороду, превращаясь в диоксид серы [9].

## Заключение

Рассмотрена химическая модель окисления сероводорода и сульфидов, связанная с образованием HS-радикала как промежуточной частицы, и его взаимодействия с кислородом. Рассчитаны геометрические и энергетические характеристики атом-



но-молекулярных частиц и их ассоциатов с водой. Применение полуэмпирического метода РМЗ дает набор структур, соответствующих продукту соединения HS-радикала с бирадикалом кислорода, которые различаются по энергии. Аналогичные структуры получаются и при использовании полуэмпирического метода AM1.

### Литература

1. Schippers A. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur/S. Wolfgang // *Applied and Environmental Microbiology*. 1999. V. 65. № 1. P. 319–321.
2. Fang H.J. Spectrum of HS-radical and its reactions with oxygen in aqueous solution / H.J. Fang, W.B. Dong, R.X. hang, H.Q. Hou // *Acta Physico Chimica Sinica*. 2006. V. 22. № 6. P. 761–763.
3. Pos W.H. Carbonyl sulfide (OCS) and carbon monoxide (CO) in natural waters: evidence of a coupled production pathway / W.H. Pos, D.D. Riemeer, R.G. Zika // *Marine Chemistry*. 1998. V. 62. P. 89–101.
4. Millero F.J. The oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH and ionic strength /S. Hubinger, M. Fernandez, S. Gar-

### Ключевые слова:

сероводород,  
сульфгидрильный  
радикал,  
окисление,  
вода

nett // *Environmental Science and Technology*. 1987. V. 11. P. 1114–1120.

5. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию: Учеб. пособие для хим. и хим.-технолог. спец. Вузов / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: ВШ. 1994. 400 с.
6. Ключев С.А. Моделирование в естествознании: Монография. Волжский: ВПИ ВолгГТУ. 2009. Электронный ресурс <http://window.edu.ru>.
7. Пат. 2062462 РФ / Вигдергауз М.С., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Платонов И.А. Способ хроматографического определения сероводорода в газовых смесях. Заявлено 14.05.1993. Опубликовано 20.06.1996.
8. Кузнецов Ф.А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомина, Т.В. Родионова // *Российский химический журнал*. 2003. Т. 48. № 3. С. 5-18.
9. Pitari G. Impact of future climate and emission changes on stratospheric aerosols and ozone/ G. Pitari, E. Mancini, V. Rizi, D.T. Shindell // *J. Atmos. Sci*. 2002. V. 59. P. 414-440.



S.A. Klyuev

## SULFHYDRYL RADICAL FORMATION AND ITS INTERACTION WITH OXYGEN IN NATURAL WATER SYSTEMS

The chemical model of oxidation of hydrogen sulfide and sulfide in natural aquatic systems associated with the formation of sulfhydryl radical and its interaction with oxygen was observed. Calculated atomic and molecular particles of this interaction by semiempirical methods was carried out.

**Key words:** hydrogen sulfide, sulfhydryl radical oxidation, water

