

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:544.431:544.342

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ В ОЛЕУМЕ

© 2022 г. А. А. Дегтярев<sup>a,\*</sup>, Р. Ю. Павлинов<sup>b</sup>, Т. П. Дьячкова<sup>a</sup><sup>a</sup> Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия<sup>b</sup> АО “Пигмент”, 392000, Тамбов, Россия

\*e-mail: ad.dycost@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Изучены механизмы образования катионов  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$  и  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , которые могут быть истинными сульфлирующими агентами за счет диссоциации и перегруппировки в олеуме. Моделирование проведено на уровне теории функционала плотности и теории связанных кластеров с использованием неявного (COSMO) и комбинированного явного и неявного учета растворителя, в качестве которого выступала серная кислота. Определены термодинамические характеристики реакций образования сульфлирующих агентов. Исследован механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  посредством взаимодействия катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  с молекулой  $\text{SO}_3$ , а также распада катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ . Рассчитана константа автопротолиза пиросерной кислоты в серной кислоте ( $5.37 \times 10^7$ ). Показано, что наиболее вероятно его образование из катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , а не из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , как считалось ранее. Рассчитана константа равновесия образования  $\text{HSO}_3^+$  из  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  ( $K = 5.8 \times 10^{-8}$ ,  $\Delta G = 41.28$  кДж/моль).

**Ключевые слова:** олеум,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , DFT, COSMO, энергия Гиббса

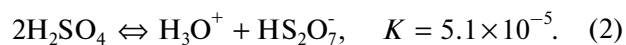
**DOI:** 10.31857/S0044453722110073

Олеум представляет собой достаточно сложную систему. В его состав входят серная кислота, триоксид серы (в том числе, в различных полимерных формах), пиросерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) и полисерные кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ ) [1]. Концентрация компонентов олеума зависит от различных факторов, наиболее важные из них – температура и относительное содержание  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Основное применение олеум нашел как сульфлирующий агент. При этом истинными сульфлирующими частицами могут быть как нейтрально заряженные молекулы указанных компонентов, так и катионы:  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и т.д. [2]. Сульфлирующий агент должен обладать ярко выраженными электрофильными свойствами, поэтому именно катионы наиболее активны в реакциях сульфирования.

Цель данной работы – исследование термодинамического равновесия процессов образования катионов  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  в олеуме и оценка их способности выступать в роли истинных сульфлирующих агентов.

Механизмы реакций диссоциации, проходящих в чистой серной кислоте либо ее водных рас-

творах достаточно хорошо изучены теоретически. Выяснено, что реакция воды с серным ангидридом может катализироваться как молекулой воды [3], так и молекулой серной кислоты [4]. В [1] приведены значения констант автопротолиза безводной серной кислоты при 298 К:

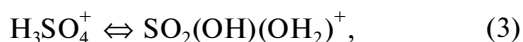


В работе [5] представлены данные о концентрации нейтральных молекул, полученные на основании анализа интенсивности характерных пиков в спектрах комбинационного рассеяния. Показано, что при содержании  $\text{SO}_3$  ниже 35 мас. % олеум представляет собой смесь серной и пиросерной кислот при отсутствии свободного триоксида серы и полисерных кислот.

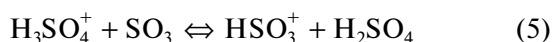
Имеются немногочисленные данные о термодинамических параметрах формирования различных частиц, которые могут выступать в качестве сульфлирующих агентов. В [6] экспериментально определена энтальпия образования катиона из  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  в газовой фазе ( $225 \pm 18$  кДж/моль). В [7] на основании континуальной модели растворителя

рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  образования ионов  $\text{HSO}_3^+$  в жидкой фазе, которые составили 186.30 и 139.85 кДж/моль соответственно.

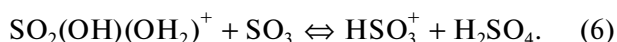
Катион  $\text{HSO}_3^+$  может быть получен отщеплением воды от предварительно изомеризованного катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  по схеме [6, 7]:



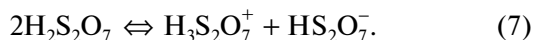
либо взаимодействием триоксида серы с катионом  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  [8]:



или его изомером:



Для катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  термодинамические параметры образования ранее не определялись, однако известно, что в олеуме он может формироваться при автопротолизе пироксерной кислоты [9]:



Наличие катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  экспериментально подтверждено в растворах персульфата калия в суперкислотах  $\text{HF}/\text{AsF}_5$  и  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  при низких температурах [10]. Однако, согласно [8], катион  $\text{HSO}_3^+$  – самый активный сульфлирующий агент, в связи с чем важно выяснить влияние молекул  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в явном виде на механизм его образования. Молекула серного ангидрида участвует в образовании катиона  $\text{HSO}_3^+$  в реакциях (5), (6), молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может выступать в качестве дегидратирующего агента в реакции (4), либо непосредственно отщеплять воду от катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ . Установление механизмов процесса формирования катионов  $\text{HSO}_3^+$  в олеуме и оценка термодинамической возможности их реализации – цель данной работы.

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния растворителя применяли континуальную модель COSMO [11]. Использовали известные характеристики безводной серной кислоты: диэлектрическую проницаемость (101 [12]) и эффективный радиус растворителя (1.3 Å [13]). Для расчета термодинамических характеристик использовали гибридный метод. Электронную энергию системы определяли на уровне теории связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T) [14]), трансляционные, вращательные и колебательные поправки – на уровне теории

функционала плотности (DFT) с гибридным, пространственно-разделенным функционалом  $\omega\text{B97x}$  [15], трехэкспоненциальным базисным набором aug-cc-pVTZ [16, 17] и коррекцией на дисперсионное взаимодействие D3BJ [18]. Оптимизацию геометрии также проводили на уровне теории DFT/ $\omega\text{B97x-D3BJ}/\text{aug-cc-pVTZ}$ , корректность которой показана при исследовании превращений серосодержащих катионов [7].

На уровне теории связанных кластеров использовали пятиэкспоненциальный базисный набор aug-cc-pV5Z [16, 17], где это возможно, либо экстраполяцию на полный базисный набор (CBS) [19] с использованием двух- и трехэкспоненциальных базисов семейства aug-cc.

Механизм реакций изучали по следующему алгоритму: 1) оптимизация геометрии пред- и постреакционных комплексов; 2) поиск предполагаемого пути реакции по методу упругой ленты (NEB и NEB-CI) [20, 21]; 3) оптимизация переходного состояния и спуск из переходного состояния в долины продуктов и реагентов с целью подтверждения, что переходное состояние соответствует именно заданным продуктам и реагентам. Все расчеты проводили в программном комплексе ORCA [22], визуализацию осуществляли посредством wxMacMolPlt [23].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Расчет термодинамических характеристик реакций (1)–(7) для вакуума и для неявно заданного растворителя*

Термодинамические характеристики реакций (1)–(7) рассчитывали для условия бесконечно удаленных реагентов и продуктов при температуре 298 К. Для реакций в жидкой фазе расчет гесса проводили при использовании континуальной модели [24], при определении энергии Гиббса также приняли поправки на реорганизацию растворителя и дисперсионное взаимодействие, учитываемые в модели COSMO [24]. Концентрационные эффекты принимали во внимание только в реакциях с изменением числа молекул (4), концентрация реагентов в жидкой фазе принимали равной 1 моль/л [25]. Результаты моделирования и рассчитанные из известных констант равновесия значения представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, значения энергии Гиббса, рассчитанные из констант равновесия, не коррелируют с полученными на уровне континуальной модели растворителя, что обусловлено значительным вкладом специфической сольватации, не учитываемой при проведенных расчетах, в стабилизацию ионов.

*Расчет термодинамических характеристик при явно заданном растворителе*

Для учета специфической сольватации попробуем оценить понижение электронной энергии при образовании сольватной оболочки у исследуемой частицы. Минимальное количество молекул в сольватной оболочке можно определить на основании числа мест (сайтов), по которым частица может взаимодействовать с молекулами растворителя. Для оценки размера сольватного слоя, адекватно описывающего термодинамические характеристики представленных реакций, было рассчитано изменение электронной энергии реакции (1) с разным числом частиц в сольватном слое. Добавление одной молекулы понизило энергию диссоциации на 144 кДж/моль, второй – еще на 23 кДж/моль, между ансамблями с 4 и 5 молекулами в сольватной оболочке разница составила ~3 кДж/моль, что меньше погрешности применяемого метода, на этом основании остановимся на четырех молекулах растворителя в сольватной оболочке.

Ранее на уровне теории DFT/PBE/aug-cc-pVDZ/COSMO, нами уже были рассмотрены возможные ансамбли, которые могут образовать некоторые компоненты олеума ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ ) при взаимодействии с 4 молекулами серной кислоты [26]. Для катиона  $\text{HSO}_3^+$  не было обнаружено ни одного локального минимума энергии. При взаимодействии с молекулой серной кислоты  $\text{HSO}_3^+$  переходит в катион  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  без активационного барьера. Таким образом, реакции (4)–(6) не могут быть исследованы при использовании статического подхода и доступны только для метода молекулярной динамики.

Для  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  был проведен конформационный анализ ансамблей с 4 молекулами серной кислоты на уровне теории DFT/PBE/L1 [27, 28] в программном комплексе Prigoda [29], всего было получено ~20–30 ансамблей для каждой из частиц. Ансамбли для ионов  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  были получены из наиболее стабильного ансамбля с  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , перемещением одного атома водорода, т.е. они скорее соответствуют не глобальному минимуму, а наиболее близкой точке по координате реакции. Наиболее стабильные конформеры в дальнейшем были дооптимизированы на уровне теории DFT/ $\omega$ B97x-D3BJ/aug-cc-pVTZ/COSMO так же, как и ансамбли для частиц  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  и  $\text{HSO}_4^-$  из работы [26]. Структура полученных комплексов представлена на рис. 1. Для всех ансамблей была проведена оценка электронной энергии DLPNO-CCSD(T) с экстраполяцией на полный базисный набор.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики реакций для вакуума и континуальной модели растворителя (кДж/моль)

Реакция	$\Delta H$		$\Delta G$		$\Delta G_{\text{эксп}}$
	вакуум	COSMO	вакуум	COSMO	
(1)	590.06	113.41	588.57	104.88	20.36
(2)	536.07	61.01	547.66	58.91	24.49
(3)	70.74	49.03	69.46	48.86	–
(4)	148.41	129.67	101.79	95.2	–
(5)	124.54	75.63	123.28	76.1	–
(6)	53.8	26.6	53.82	27.24	–
(7)	520.98	104.88	514.39	85.54	–

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики реакций при комбинированном явном (четыре молекулы серной кислоты) и неявном (COSMO) учете растворителя (кДж/моль)

Реакция	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta G_{\text{эксп}}$
(1)	33.90	25.36	20.36
(2)	34.45	32.35	24.49
(3)	34.89	34.73	–
(7)	61.54	42.2	–

Термодинамические поправки брались как для одиночных молекул и неявно заданного растворителя. Расчетные значения изменений энтальпии и энергии Гиббса, полученные по данной методике, представлены в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что явный учет растворителя существенно улучшает точность прогнозирования изменения энергии Гиббса. Если сравнивать с данными, рассчитанными по уравнению из [8], для реакций (1) и (2) ошибки составляют соответственно ~5 и ~8 кДж/моль.

Для реакции (7) примем скорректированное значение  $\Delta G = 35.77$  кДж/моль (коррекция с использованием средней арифметической погрешности реакций (1) и (2)), что дает значение константы диссоциации  $K = 5.37 \times 10^{-7}$ .

Для реакции (3) коррекции не требуется в связи с тем, что ошибка вычисления  $\Delta G$ , по-видимому, – следствие недостаточной делокализации заряда, который может частично переноситься на молекулы растворителя первого сольватного слоя. В реакции (3) происходит изомеризация катиона, и ошибка расчета энергии Гиббса в правой и левой частях уравнения реакции будет примерно одинакова.

Для того, чтобы оценить возможность образования  $\text{HSO}_3^+$  было проведено моделирование рас-

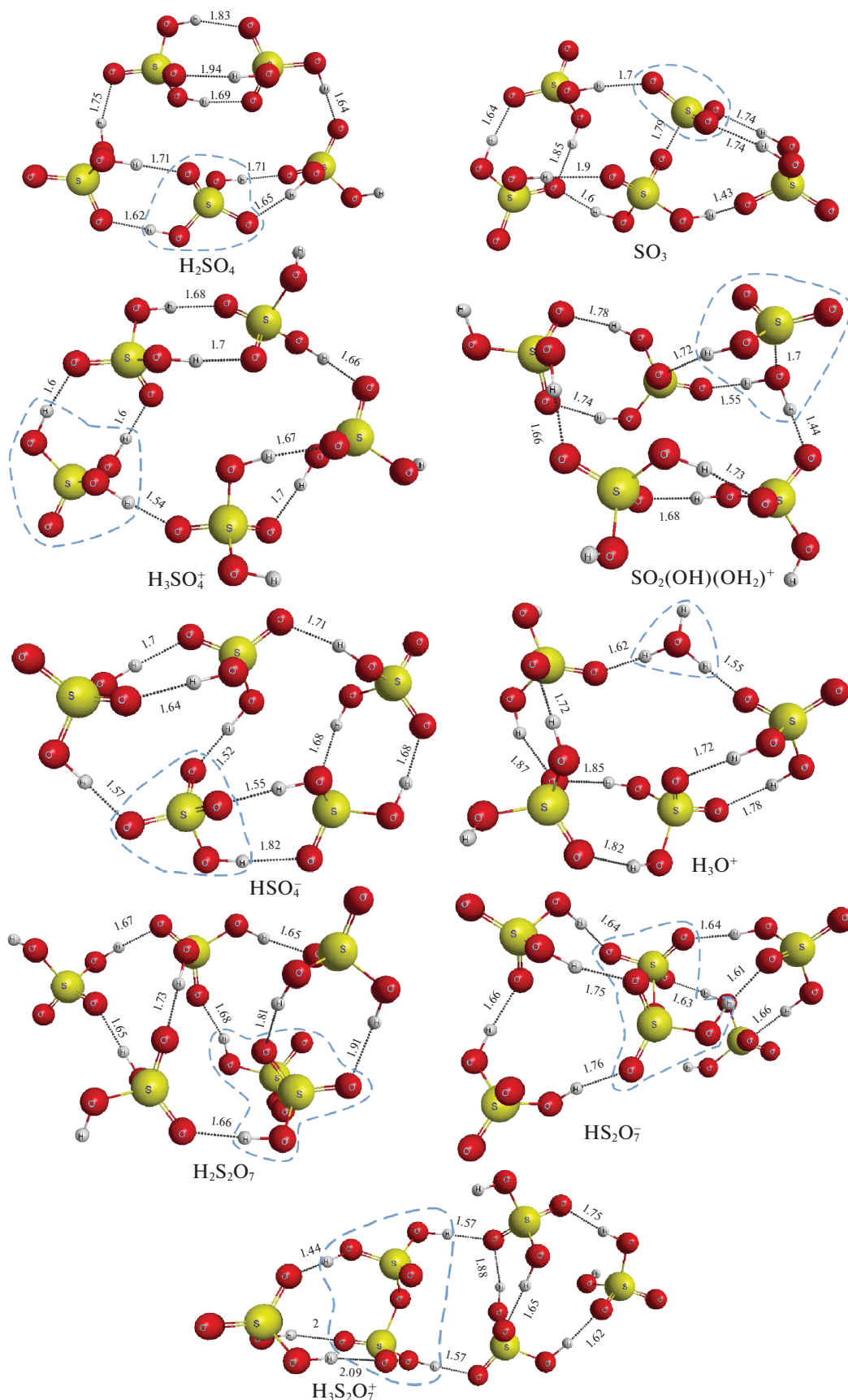


Рис. 1. Структуры наиболее стабильных ансамблей исследуемых молекул и ионов с четырьмя молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , рассчитанные методом DFT/ $\omega$ B97x-D3BJ/aug-cc-pVTZ.

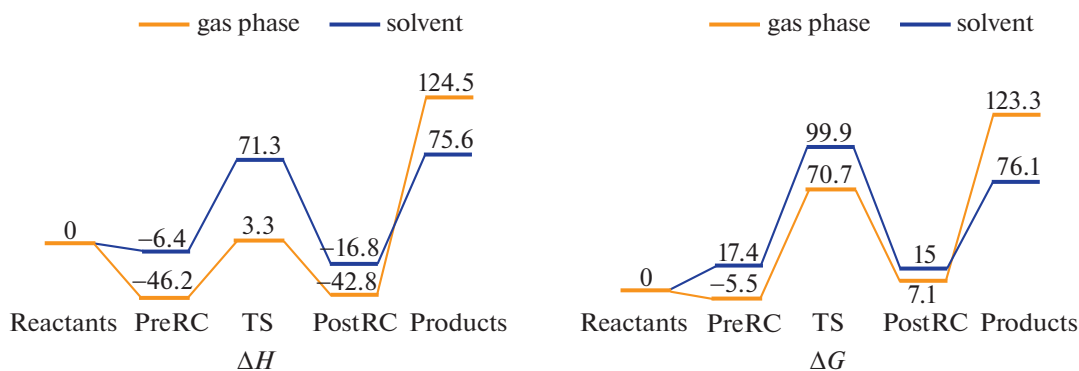


Рис. 2. Профили изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции (5) при 298 К (кДж/моль).

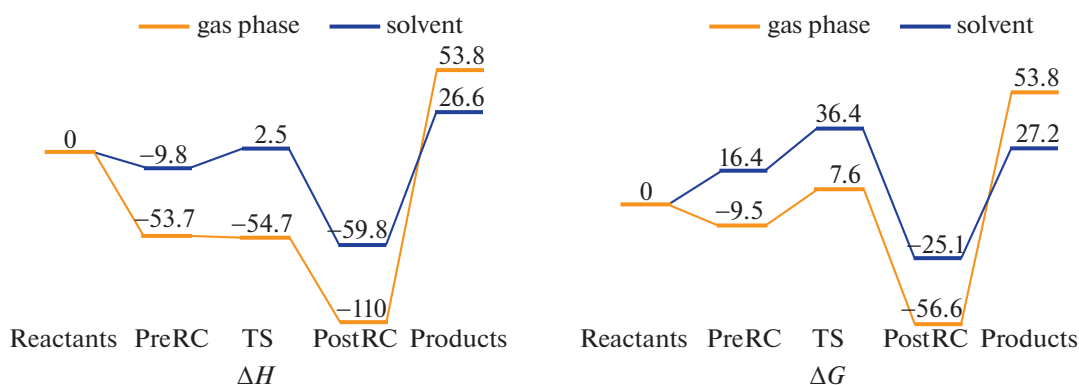


Рис. 3. Профили изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции (6) при 298 К (кДж/моль).

пада  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$  путем фиксации связи S—O в ансамбле с 4 молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1) и релаксационного сканирования с увеличением длины этой связи от 1.69 до 3 Å. При сканировании сначала произошло образование ансамбля с частицами  $\text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ , который в дальнейшем перегруппировался в  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{SO}_3$  (при длине связи S—O более 2.27 Å). Для ансамбля, соответствующего частицам  $\text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $r_{\text{S-O}} = 2.27$  Å) изменение энтальпии и энергии Гиббса составило  $\Delta H = 44.6$  и  $\Delta G = 5.51$  кДж/моль, что соответствует константе равновесия 0.11.

#### Расчет термодинамических характеристик и определение механизма реакций (5) и (6)

Механизм реакций исследовали с использованием континуальной модели, без явного учета растворителя. Исследование взаимодействия катионов  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  и  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  с серным ангидридом показало, что обе реакции протекают через стадии образования предреакционного комплекса (PreRC), одно переходное состояние (TS) и по-

стреакционный комплекс (PostRC). Энергетические профили реакций представлены на рис. 2 и 3, структура предреакционных, постреакционных комплексов и переходных состояний — на рис. 4 и 5.

Трансляционные вклады в энтропию, которые ответственны за различия в изменениях энтальпии и энергии Гиббса при изменении числа частиц в системе, учитывали по-разному для газовой фазы и растворителя: для газовой фазы по уравнению Сакура–Тетроде, для растворителя — через объем полости растворителя, в котором молекула может совершать поступательные движения.

Анализ данных рис. 2 и 3 показывает, что введение растворителя затрудняет протекание реакций за счет увеличения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  образования промежуточных комплексов, однако несколько увеличивает вероятность образования продуктов. Предреакционные комплексы в растворах нестабильны, хотя в газовой фазе вполне могут существовать (для реакции (5) даже являясь самым термодинамически выгодным состоянием на всем пути реакции).

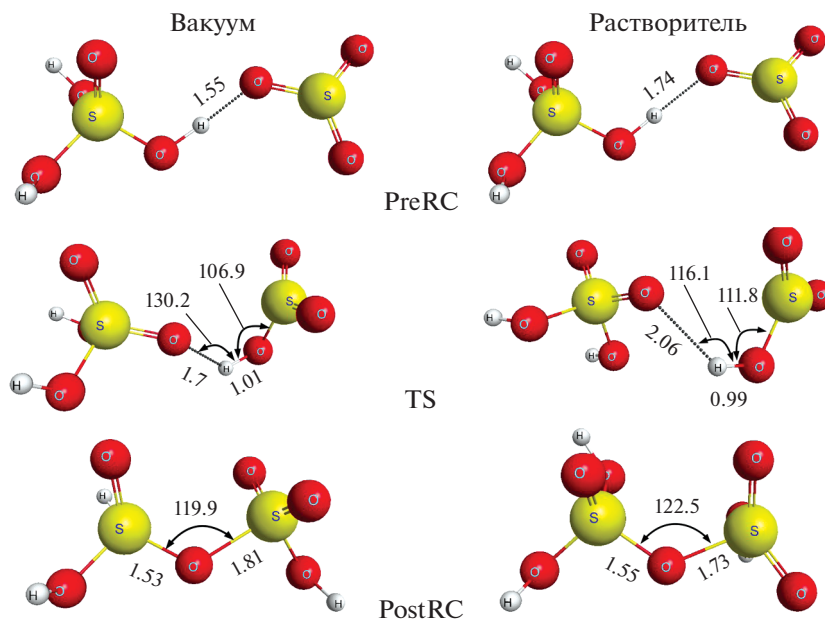


Рис. 4. Предреакционные, постреакционные комплексы и переходное состояние реакции (5).

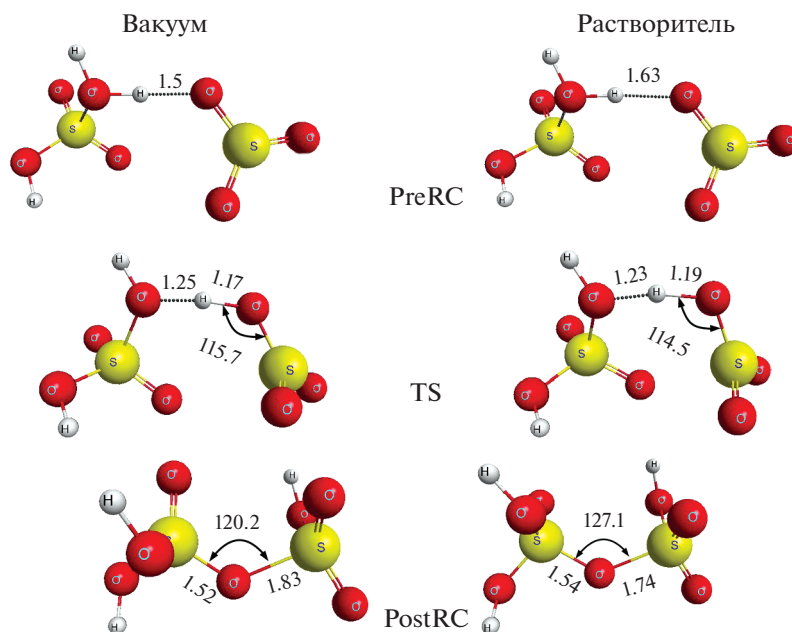


Рис. 5. Предреакционные, постреакционные комплексы и переходное состояние реакции (6).

В реакции (5) наиболее стабильны исходные реагенты. Однако и постреакционные комплексы имеют достаточно низкие значения  $\Delta G$ , чтобы присутствовать в реакционной массе в случае установления термодинамического равновесия. Константы равновесия образования постреакционных комплексов из реагентов при 298 К равны 0.0563 (в газовой фазе) и 0.0023 (в растворе). Ак-

тивационный барьер  $\Delta H$  реакции в газовой фазе – достаточно низкий для образования постреакционного комплекса, но значительно увеличивается для образования продуктов. В жидкой фазе оба реакционных барьера примерно одинаковы.

В реакции (6) самыми стабильными являются постреакционные комплексы, причем в газовой фазе образование постреакционного комплекса

протекает без активационного барьера. В растворе активационный барьер практически неотличим от нуля (2.47 кДж/моль). Разложение постреакционного комплекса на продукты в растворе протекает значительно легче, чем в газовой фазе.

Если в процессе сульфирования не происходит образования воды, реакция практически необратима, и сульфлирующий агент удаляется из реакционной системы. При достаточно высокой скорости реакции сульфирования характерной, определяющей активность сульфлирующего агента, будет не его равновесная концентрация, а скорость реакции его образования, как характеристика быстроты восстановления концентрации сульфлирующего агента при необратимом расходе.

Определим скорости прямых реакций образования катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и константы равновесия его распада на катион  $\text{HSO}_3^+$  и серную кислоту. Для оценки констант скорости реакций можно использовать уравнение Эйринга [30, 31]:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

где  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент (обычно принимают равным 1),  $k_B$  – константа Больцмана,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура (298 К),  $\Delta G^\ddagger$  – энергия Гиббса образования переходного состояния.

Для реакций в газовой фазе:

$$k = 2.52 \quad \text{реакция (5),}$$

$$k = 2.86 \times 10^{11} \quad \text{реакция (6).}$$

Для реакций в жидкой фазе:

$$k = 1.94 \times 10^{-5} \quad \text{реакция (5),}$$

$$k = 2.63 \times 10^6 \quad \text{реакция (6).}$$

Таким образом, реакция (5) будет медленной в растворе, но вполне может протекать в газовой фазе. Рост температуры до 100°C приведет к увеличению константы скорости в растворе до  $7.89 \times 10^{-3}$  (при условии независимости  $\Delta H$  и  $\Delta S^\circ = -95.98$  Дж/(моль К) от температуры), что тоже недостаточно для быстрого протекания реакции. Для протекания реакции (6) необходимо образование катиона  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  по реакциям (1) и (3). Для реакции (3)  $\Delta G$  переходного состояния возьмем из работы [7]. Тогда константа скорости в растворе при 298 К:

$$\Delta G = 172.42 \text{ кДж/моль}, \quad k = 3.7 \times 10^{-18}.$$

Это указывает на невозможность образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  по механизму (1)–(3)–(6).

Как видно из рис. 4, 5, предреакционные комплексы в растворе характеризуются более длинными межмолекулярными водородными связями, что приводит к уменьшению стабильности. Существенное изменение геометрии переходного состояния наблюдается только для реакции (5), для реакции (6) оно практически идентично тому, что получено в газовой фазе.

Постреакционные комплексы представляют собой катионы  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  (комплекс реакции (6) выгодней на  $\Delta G = -8.53$  кДж/моль, для всех дальнейших расчетов используется более стабильный конформер). Асимметрия связи O–S–O, связанная с протонированием одной из частей, более выражена в газовой фазе. Одна из связей S–O (протонированная) на  $\sim 0.1$  Å короче аналогичной связи в пиросерной кислоте (1.665 Å [32]), в то время как другая связь настолько же длиннее.

Можно предложить альтернативный механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  – через реакцию (7) и дальнейшую диссоциацию катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , константа равновесия суммарной реакции по континуальной модели равна  $K = 1.05 \times 10^{-17}$ , что недостаточно для присутствия  $\text{HSO}_3^+$  в заметных количествах. Если учитывать и явное влияние растворителя, суммарное изменение энергии Гиббса образования  $\text{HSO}_3^+$  из пиросерной кислоты составит 41.28 кДж/моль, что соответствует константе равновесия  $K = 5.8 \times 10^{-8}$  и дает гораздо большую вероятность присутствия данного катиона в реакционной массе.

Также открывается более быстрый путь образования катиона  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$ , через обратную реакцию (6):  $\Delta G = 70.01$  кДж/моль,  $k = 3.31$ .

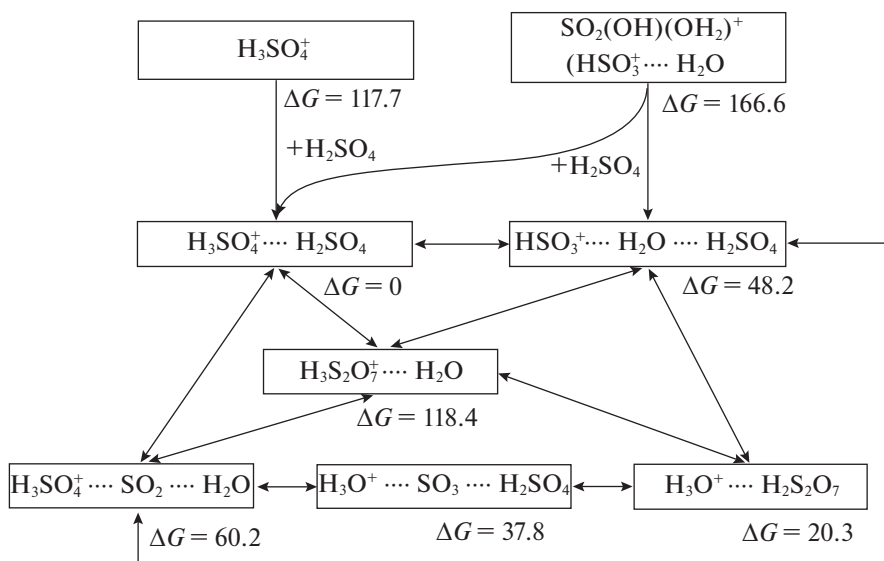
Однако данный механизм возможен только при наличии в реакционной массе пиросерной кислоты, концентрация которой растет при увеличении доли  $\text{SO}_3$  в олеуме и достигает максимума при  $\omega(\text{SO}_3) = 45\%$  [5].

Очевидно, аналогичный механизм образования  $\text{HSO}_3^+$  может наблюдаться и при замене пиросерной кислоты на полисерные.

#### *Расчет термодинамических характеристик реакций $\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$*

При добавлении молекулы серной кислоты к исследуемым катионам образуются водородно-связанные комплексы (рис. 6), имеющие достаточно много конформаций (21 – для комплекса  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Все термодинамические характеристики приведены для наиболее стабильного конформера.





**Рис. 6.** Схема превращений при добавлении серной кислоты к катионам  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  и  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$ , растворитель  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{COSMO})$ , изменение энергии Гиббса приведено в кДж/моль.

Схема (рис. 6) показывает, что наиболее стабилен комплекс  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ , который может образовываться как из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , так и из его изомера (за счет переноса протона на молекулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Все комплексы, за исключением  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ , могут распадаться с выделением воды (либо катиона  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), что будет приводить к обратимости реакций сульфирования. Таким образом, даже образование комплексов, способных продуцировать катион  $\text{HSO}_3^+$  ( $\text{HSO}_3^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+ - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) не будет увеличивать скорость восстановления данного сульфлирующего агента, так как одновременно образуется молекула воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механизмы автопротолиза серной и пирсерной кислот. Показано, что неявный учет растворителя (континуальная модель COSMO) не позволяет дать адекватную оценку энергий диссоциации. При комбинированном явном и неявном учете растворителя получено значение константы автопротолиза пирсерной кислоты в сернокислой среде, которое составляет  $5.37 \times 10^{-7}$ .

Изучен механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$ . Показано, что наиболее вероятно его образование не из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , как ранее считалось, а

из катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ . С использованием уравнения Эйринга рассчитаны константа скорости образования  $\text{HSO}_3^+$  из  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ ,  $k = 120.74$  моль/с ( $\Delta G = 61.1$  кДж/моль) и константа равновесия образования  $\text{HSO}_3^+$  из пирсерной кислоты,  $K = 5.8 \times 10^{-8}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry. Pearson Education Limited, 2005. 987 p.
2. Weller M., Overton T., Armstrong F., Rourke J. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2018. 943 p.
3. Morokuma K., Muguruma C. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 22. P. 10316. <https://doi.org/10.1021/ja00101a068>
4. Torrent-Sucarrat M., Francisco J.S., Anglada J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 51. 100. P. 20632. <https://doi.org/10.1021/ja307523b>
5. Warlafen G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2326. <https://doi.org/10.1063/1.1725511>
6. Pommerening C.A., Steven M.B., Lee S.S. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 9. P. 1214. <https://doi.org/10.1021/jp984104w>
7. Degtyarev A.A., Dyachkova T.P., Rostova D.P., Rukhov A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 8. P. 1612. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080082>
8. Bruckner R. Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms. Academic Press, 2001. 636 p.
9. Arotzky J., Symons M.C.R. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 1426. <https://doi.org/10.1039/TF9605601426>
10. Hopfinger M. Protonierte Schwefelsäuren: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Che-



- mie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. München, 2012. 238 p.
11. *Klamt A., Schüürmann G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1993. V. 2. P. 799.  
<https://doi.org/10.1039/P29930000799>
  12. *Liller M.* Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and other Strong Acid Solutions. San Diego: Academic Press inc., 1971. 364 p.
  13. *Klamt A., Eckert F., Arlt W.* // Ann. Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2010. V. 1. № 1. P. 101.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100903>
  14. *Riplinger C., Pinski P., Becker U. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 024109.  
<https://doi.org/10.1063/1.4939030>
  15. *Najibi A., Goerigk L.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 5725.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842>
  16. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.  
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
  17. *Woon D.E., Dunning T.H.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 1358.  
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
  18. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
  19. *Neese F., Hansen A., Liakos D.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 6. P. 064103.  
<https://doi.org/10.1063/1.3173827>
  20. *Henkelman G., Jónsson H.* // Ibid. 2000. V. 113. № 22. P. 9978.  
<https://doi.org/10.1063/1.1323224>
  21. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* // Ibid. 2000. V. 113. № 22. P. 9901.  
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
  22. *Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.* // Ibid. 2020. V. 152. № 22. P. 224108.  
<https://doi.org/10.1063/5.0004608>
  23. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graphics Mod. 1998. V. 16 (3). P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9)
  24. *Ribeiro R.F., Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 14556–14562.  
<https://doi.org/10.1021/jp205508z>
  25. *Cramer C.J.* Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Wiley, 2004. 607 p.
  26. *Degtyarev A.A., Rostova D.P.* // Butlerov Comm. 2020. V. 62. № 4. P. 51.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-51>
  27. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  28. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
  29. *Laikov D.N., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 2. P. 820.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
  30. *Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 107.  
<https://doi.org/10.1063/1.1749604>
  31. *Ryu H., Park J., Kim H.K. et al.* // Organometallics. 2018. V. 37. № 19. P. 3228.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00456>
  32. *Givan A., Loewenschuss A., Nielsen K.J., Rozenberg M.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 830. № 1. P. 21.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.027>