

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 544-971

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-40-49

КОМПЛЕКСЫ И КЛАСТЕРЫ ВОДЫ, ТИОНИЛХЛОРИДА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОЛИЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© М.А. Засовская*, С.К. Игнатов**

* Ухтинский государственный технический университет, Российская Федерация, Республика Коми, 169300, г. Ухта, ул. Первомайская, д. 13.

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Российская Федерация, 603600, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Методами квантово-химического моделирования B3LYP/6-311++G(2d,2p), MP2/aug-cc-pVTZ и G4 были исследованы параметры реакций образования комплексов и кластеров воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе. Были установлены структурные и термодинамические характеристики комплексов $H_2O(H_2O)_n$, $n=1-5,7$, $SOCl_2(H_2O)_n$, $H^+(H_2O)_n$, $OH^-(H_2O)_n$, $Cl^-(H_2O)_n$, $SOCl^+(H_2O)_n$, $(SOCl_2(H_2O)_n)^-$, $SOCl(OH)(H_2O)_n$, $n=1-4$; $HCl(H_2O)_n$, $n=1-5$. Рассматривались различные варианты образования и разложения этих частиц. Было установлено, что в качестве наиболее вероятных каналов гидролиза следует рассматривать реакции нейтральных кластеров $(H_2O)_n$ и $SOCl_2(H_2O)_n$.

Ключевые слова: кластеры воды, тионилхлорид, гидролиз, DFT, MP2.

Формат цитирования: Засовская М.А., Игнатов С.К. Комплексы и кластеры воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе. термодинамические характеристики // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, N 1. С. 40–49. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-40-49

COMPLEXES AND CLUSTERS OF WATER, THIONYL CHLORIDE AND PRODUCTS OF ITS HYDROLYSIS IN A GAS PHASE. THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

© М.А. Zasovskaya*, S.K. Ignatov**

*Ukhta State Technical University, 13, Pervomayskaya St., Ukhta, 169300, Russian Federation.

**N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation.

Parameters of formation reactions of complexes and water clusters, thionyl chloride and its hydrolysis products in a gas phase were investigated by methods of quantum and chemical simulation B3LYP/6-311++G(2d,2p), MP2/aug-cc-pVTZ and G4. Structural and thermodynamic characteristics of such complexes as $H_2O(H_2O)_n$, $n=1-5,7$, $SOCl_2(H_2O)_n$, $H^+(H_2O)_n$, $OH^-(H_2O)_n$, $Cl^-(H_2O)_n$, $SOCl^+(H_2O)_n$, $(SOCl_2(H_2O)_n)^-$, $SOCl(OH)(H_2O)_n$, $n=1-4$; $HCl(H_2O)_n$, $n=1-5$ were determined. Various variants of formation and decomposition of these particles were considered. It was found that we should consider reactions of neutral clusters $(H_2O)_n$ and $SOCl_2(H_2O)_n$ as the most probable channels of hydrolysis.

Keywords: water clusters, thionyl chloride, hydrolysis, DFT, MP2

For citation: Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. Complexes and clusters of water, thionyl chloride and products of its hydrolysis in a gas phase. Thermodynamic characteristics. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no 1, pp. 40–49. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-40-49 (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Исследование гидролиза и гидратации, протекающих в газовой фазе, являются одним из важных направлений физической химии [1–10], поскольку эти реакции лежат в основе многих процессов, важных для развития современных технологий, химии атмосферы и экологии. Среди этих реакций особое место занимает гидролиз тионилхлорида SOCl_2 [2, 3, 11, 12]. Реакции гидролиза этого соединения являются источником загрязнений технологических материалов, а их продукты ухудшают качество изделий, таких как высокоёмкие источники тока.

Наибольшее значение SOCl_2 в настоящее время приобрел благодаря своей роли при производстве литиевых источников тока (батарей), которые отличаются высокой энергетической плотностью и длительным сроком хранения. Эти батареи применяются там, где требуется наибольшая энергетическая эффективность (авиация, космическая, военная промышленность), и их производство является основным потребителем SOCl_2 .

В связи с этим важной задачей является устранение побочных процессов гидролиза тионилхлорида и определение пределов очистки, необходимых для высокотехнологичных производств. Для определения таких пределов требуется знание термодинамических параметров комплексов и кластеров тионилхлорида с водой, а также констант гидролиза в составе этих комплексов.

Комплексы и кластеры могут изменять кинетику многих принципиально важных природных и технологических процессов, являясь своеобразными «газовыми катализаторами» без участия которых невозможно описать реакционный механизм. Однако до настоящего времени только в единичных работах делались попытки прямого термодинамического кинетического анализа этих реакций на основе квантово-химического расчета.

Участие в реакциях гидролиза и гидратации комплексов и кластеров воды предполагает протекание сложных многостадийных реакций по различным механизмам. Концентрация нейтральных и заряженных комплексов и кластеров в реакционной смеси влияет на скорость и механизм гидролиза. Константы скорости и механизм реакции тионилхлорида с одной и двумя молекулами воды будут исследованы позднее, на основе данных описанных в этой работе.

Исходя из вышесказанного, цель данной работы изучить термодинамические параметры образования нейтральных и заряженных комплексов и кластеров воды, тионилхлорида, а также продуктов его гидролиза в газовой фа-

зе, для оценки вероятности реакций с участием этих частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предполагаемый механизм гидролиза SOCl_2 в газовой фазе соответствует следующему уравнению



Предыдущие теоретические исследования не рассматривали элементарные реакции гидролиза второй связи S–Cl и, кроме того, константа скорости бимолекулярного гидролиза первой связи S–Cl, найденная с использованием методов квантовой химии высокого уровня [11, 12], существенно отличается от экспериментальных значений [2, 3]. Чтобы объяснить такое расхождение было выдвинуто предположение, что в газовой фазе реакцию вступают не одна, а n -ное количество молекул воды, т.е. кластер $(\text{H}_2\text{O})_n$



Однако и эти реакции, очевидно, не являются элементарными. Можно предположить, что механизм включает несколько основных элементарных стадий, а так же сопровождается процессами распада комплексов с выделением конечных продуктов.

Концентрация нейтральных и заряженных комплексов и кластеров в реакционной смеси влияет на скорость и механизм гидролиза. Поэтому для оценки вероятности реакций с участием этих частиц целесообразно изучить термодинамические параметры образования нейтральных и заряженных комплексов и кластеров воды, тионилхлорида, а также продуктов его гидролиза в газовой фазе

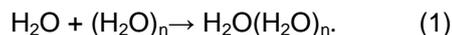
Для теоретического изучения нейтральных молекулярных и ионных систем среднего размера с замкнутыми электронными оболочками, к которым относятся комплексы и кластеры воды с молекулами оксидов и галогенидов, наибольшее значение имеют методы, основанные на теории функционала плотности и теории возмущений, а также экстраполяционные методы, применяемые для высокоточной оценки термодинамических характеристик [13].

Для достижения цели для всех изученных молекулярных структур и переходных состояний проведена полная оптимизация геометрии с последующим расчетом колебательных частот. Для всех оптимизированных структур в рамках гармонического приближения рассчитаны термодинамические функции.

Молекулярная геометрия всех комплексов и кластеров оптимизирована с помощью теории возмущений MP2 (MP2/6-311++G(3df,3pd)) и методом функционала плотности (B3LYP/6-311++G(2d,2p)). Для описания термодинамических параметров была использована неэмпирическая экстраполяционная схема G4 [13]. В случае молекул большого размера, использование экстраполяционных методов было невозможно, термодинамические параметры оценивались на основе энергий и частот, рассчитанных методами DFT и MP2. Расчеты на уровнях DFT и MP2 проводились с помощью программ Gaussian03 [14], а для расчетов G4 использовался пакет программ Gaussian09 [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция образования кластеров
 $H_2O(H_2O)_n$ описывается следующими схемами



Эта реакция характеризуется меньшими значениями $\Delta_r G$, чем образование кластера из изолированных молекул

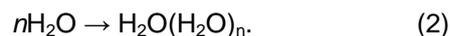
В табл. 1 приведены термодинамические параметры образования кластеров $H_2O(H_2O)_n$, рассчитанные методами B3LYP/6-311++G(2d,2p), MP2/aug-cc-pVTZ и G4. Все процессы образования этих кластеров характеризуются положительной свободной энергией Гиббса и отрицательными энергиями образования из мономеров.

Энергия образования $\Delta_r E$ указанная в таблице показывает изменение свободной энергии, которым сопровождается образование одного моля вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях. Знак

$\Delta_r E$ показывает возможность осуществления реакции только в условиях, для которых проводились вычисления. Для более глубокого анализа необходимо раздельное рассмотрение энергетического и энтропийного факторов, что показано с помощью $\Delta_r G$.

Энергия Гиббса является одной из важнейших термодинамических характеристик реакции, именно по ней можно определить возможность протекания реакции в нормальных условиях, т.к. $\Delta_r G$ является критерием самопроизвольного протекания процессов.

$\Delta_r G$ первой реакции обычно на 10-30 кДж·моль⁻¹ меньше, чем для второго процесса, что воспроизводится на всех используемых уровнях расчета. Образование кластера из 8 молекул H_2O характеризуется значением $\Delta_r G = 54,4$ кДж·моль⁻¹, что всего на 1,5 кДж·моль⁻¹ выше, чем для 5 молекул H_2O . Образование кластеров с большим количеством молекул H_2O характеризуется значительным понижением энергии образования



Реакция (1) характеризуется меньшими значениями $\Delta_r G$, чем образование кластера из изолированных молекул, реакция (2).

Реакции образования кластеров
 $SOCl_2(H_2O)_n$ и $HCl(H_2O)_n$ описываются схемами

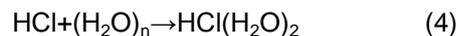
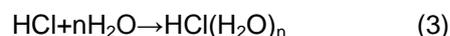


Таблица 1

**Рассчитанные термодинамические характеристики (кДж·моль⁻¹)
 реакций образования нейтральных кластеров воды $(H_2O)_n$, $n=1-5,8$**

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			MP2/aug-cc-pVTZ			G4		
	$\Delta_r E$,	$\Delta_r H$,	$\Delta_r G$,	$\Delta_r E$,	$\Delta_r H$,	$\Delta_r G$,	$\Delta_r E$,	$\Delta_r H$,	$\Delta_r G$,
$2H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)$	-20,8	-13,8	12,0	-21,7	-14,8	10,5	-19,5	-15,0	14,9
$3H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_2$	-64,2	-40,8	21,1	-68,1	-52,8	16,2	-59,8	-42,7	30,7
$4H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_3$	-84,9	-65,5	33,8	-90,4	-68,3	26,6	-85,8	-60,8	51,2
$5H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_4$	-110,7	-81,1	52,9	-120,9	-91,5	40,3	-109,9	-80,0	64,3
$8H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_7$	-273,7	-218,9	54,4						
$H_2O + H_2O \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)$	-20,8	-13,8	12,0	-21,7	-14,8	10,5	-19,5	-15,0	14,9
$H_2O + (H_2O)_2 \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_2$	-43,4	-34,8	9,1	-46,5	-38,1	5,6	-40,3	-27,7	15,8
$H_2O + (H_2O)_3 \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_3$	-20,8	-13,9	12,7	-22,3	-15,5	10,4	-26,0	-18,1	20,5
$H_2O + (H_2O)_4 \rightarrow H_2O \cdot (H_2O)_4$	-25,8	-18,5	19,0	-30,5	-23,2	13,7	-24,1	-20,1	13,1

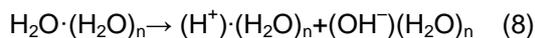
В табл. 2 приведены термодинамические параметры образования кластеров $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-5$. Обычно реакции характеризуются отрицательными энергиями образования на всех уровнях расчета, энергия образования уменьшается по мере координации дополнительных молекул воды. Однако для процесса



энергия образования ниже, чем для процесса с большим количеством молекул воды, этот факт подтверждается на всех уровнях расчета.

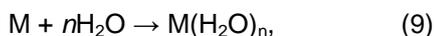
Все представленные в табл. 2 процессы характеризуются положительными свободными энергиями Гиббса, изменение которой уменьшается с координацией дополнительной молекулы воды, как и в случае с энергией образования. Свободная энергия Гиббса для процессов, протекающих по схеме (6) практически одинакова для всех n .

Реакции разложения кластеров воды на заряженные комплексы $(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ протекают по схеме



Все подобные реакции характеризуются очень большими положительными энергиями реакции и свободными энергиями Гиббса. Значения энергий достигают $1500 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что воспроизводится на всех использованных уровнях расчета. Это свидетельствует о том, что данные реакции термодинамически очень невыгодны и характеризуются малыми константами равновесия.

Реакции образования заряженных кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{SOCl}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ соответствуют общей схеме

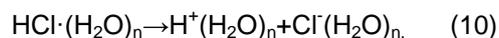


где M – заряженный ион H^+ , OH^- , Cl^- и SOCl^+ .

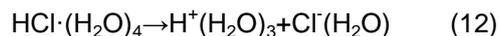
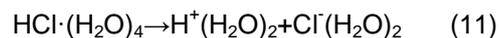
Образование таких заряженных кластеров характеризуется отрицательными и очень низкими энергиями и свободными энергиями Гиббса, т.е. являются весьма выгодными процессами с точки зрения термодинамики. Значения энергий достигают очень высоких отрицательных значений, до $-1020 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, причем, чем больше в кластере молекул H_2O , тем ниже энергия и $\Delta_r G$. Для всех остальных кластеров энергии и энергии Гиббса обычно от -40 до $-360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тенденция уменьшения энергии с увеличением размера кластера для них также сохраняется. Результаты всех трех использованных

квантово-химических методов расчета находятся в хорошем согласии, и разница между ними не превышает $5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этот факт демонстрирует возможность использования результатов ВЗЛР/6-311++G(2d,2p) для больших кластеров, когда применение методов более высокого уровня невозможно.

Поскольку образование ионов путем диссоциации молекулы воды очень невыгодно, была рассмотрена возможность образования заряженных кластеров при диссоциации HCl , которая является продуктом гидролиза и всегда присутствует в реакционной смеси. Процесс описывается уравнением

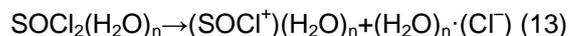


Все реакции также характеризуются очень высокими положительными энергиями. Наиболее выгодны реакции с образованием гидратированных ионов



Энергия этих процессов лежит в пределах $500-570 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Свободная энергия Гиббса колеблется в интервале $460-514 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти величины значительно ниже, чем в случае образования ионизированных кластеров при диссоциации молекулы воды (энергии от 738 до $1560 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энергия Гиббса от 630 до $1530 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако, абсолютные значения остаются весьма большими и концентрации ионизированных кластеров не могут быть высокими. Наибольшей энергией и энергией Гиббса характеризуются процессы с образованием иона H^+ .

Процессы ионной диссоциации SOCl_2 в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ описываются схемой



Расчеты, выполненные тремя квантово-химическими методами, хорошо согласуются между собой. Все реакции характеризуются положительными энергиями и энергиями Гиббса. Значения энергий реакции достигают $730 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а свободные энергии Гиббса около $690 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что говорит о том, что данные процессы термодинамически менее выгодны, чем диссоциация HCl , но выгоднее, чем диссоциация молекул воды.

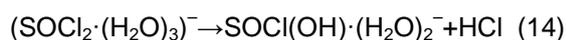
Помимо ионов H^+ , OH^- , Cl^- в процессах гидролиза часто предполагается участия т.н. «гидратированного электрона», т.е. отрицательно заряженных кластеров типа $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$.

Таблица 2

Рассчитанные термодинамические характеристики (кДж·моль⁻¹) реакций образования нейтральных кластеров воды HCl(H₂O)_n, n=1-5 и SOCl₂(H₂O)_n, n=1-4

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			MP2/aug-cc-pVTZ			G4		
	Δ _r E,	Δ _r H,	Δ _r G,	Δ _r E,	Δ _r H,	Δ _r G,	Δ _r E,	Δ _r H,	Δ _r G,
HCl+H ₂ O→HCl(H ₂ O)	-23,0	-17,8	10,4	-24,7	-19,7	7,8	-19,7	-14,3	15,3
HCl+2H ₂ O→HCl(H ₂ O) ₂	-54,4	-42,2	23,7	-60,6	-48,6	17,2	-48,7	-35,6	33,7
HCl+3H ₂ O→HCl(H ₂ O) ₃	-100,0	-81,0	25,0	-107,3	-88,5	16,2	-89,0	-71,0	38,3
HCl+4H ₂ O→HCl(H ₂ O) ₄	-125,3	-98,8	43,0	-137,6	-111,3	28,9	-140,8	-109,5	50,9
HCl+5H ₂ O→HCl(H ₂ O) ₅	-152,9	-119,3	58,9	-171,0	-137,2	39,2	-145,2	-110,5	74,5
HCl+(H ₂ O) ₂ →HCl(H ₂ O) ₂	-33,6	-28,4	11,9	-39,0	-33,8	6,7	-29,2	-20,7	18,8
HCl+(H ₂ O) ₃ →HCl(H ₂ O) ₃	-35,8	-32,4	3,8	-39,2	35,6	0,01	-29,1	-28,3	7,6
HCl+(H ₂ O) ₄ →HCl(H ₂ O) ₄	-40,4	-36,3	9,2	-47,2	-43,0	2,3	-54,9	-48,7	-0,3
SOCl ₂ +H ₂ O→SOCl ₂ (H ₂ O) _c	-14,7	-9,1	20,3	-20,4	-15,1	13,4	-17,0	-11,2	21,6
SOCl ₂ +H ₂ O→SOCl ₂ (H ₂ O) _t	-11,1	-5,8	19,5	-17,3	-14,7	19,3	-13,5	-7,8	23,9
SOCl ₂ +2H ₂ O→SOCl ₂ (H ₂ O) ₂	-43,7	-31,0	36,3	-53,3	-40,9	29,1	-43,8	-30,4	39,7
SOCl ₂ +3H ₂ O→SOCl ₂ (H ₂ O) ₃	-75,4	-55,4	50,0	-92,4	-72,7	33,3	-77,0	-56,5	54,4
SOCl ₂ +4H ₂ O→SOCl ₂ (H ₂ O) ₄	-104,8	-77,5	60,1	-133,1	-105,9	40,1	-118,7	-90,1	60,1
SOCl ₂ +(H ₂ O) ₂ →SOCl ₂ (H ₂ O) ₂	-22,9	-17,1	24,3	-31,7	-26,2	18,5	-24,2	-15,4	24,8
SOCl ₂ +(H ₂ O) ₃ →SOCl ₂ (H ₂ O) ₃	-11,2	-6,7	28,8	-24,2	-19,9	17,1	-17,1	-13,8	23,8
SOCl ₂ +(H ₂ O) ₄ →SOCl ₂ (H ₂ O) ₄	-19,9	-14,9	26,7	-42,6	-37,6	13,5	-32,9	-29,3	8,9

Чтобы оценить возможный вклад этих структур в реакции гидролиза, методом B3LYP/6-311++G(2d,2p) были рассчитаны термодинамические параметры реакций с участием отрицательно заряженных ионов (H₂O)_n⁻, (SOCl₂(H₂O)_n)⁻, (SOCl(OH)(H₂O)_n)⁻. В работе рассмотрены как процессы разложения данных комплексов, так и процессы их образования из ионов (SOCl₂)⁻, (H₂O)_n и SOCl₂(H₂O)_n⁻. Реакции разложения ионов (SOCl₂(H₂O)_n)⁻ характеризуются положительной энергией реакции. Наибольшая энергия и свободная энергия Гиббса имеет место для процесса



и составляет 116,9 кДж·моль⁻¹, что говорит о том, что данный процесс является самым невыгодным из описанных. Реакции образования ионных кластеров (SOCl₂(H₂O)_n)⁻ имеют отрицательные энергии, которые для реакций



становятся меньше с увеличением числа молекул воды. Для реакций, протекающих по схеме



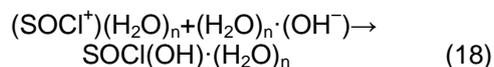
такая тенденция не наблюдается, здесь все энергии реакций имеют практически одинаковое значение, и наименьшей энергией обладает процесс с одной отрицательно заряженной молекулой воды, причем находящейся в цисо-

идном положении. Положительная свободная энергия Гиббса наблюдается лишь в одном случае, в реакции



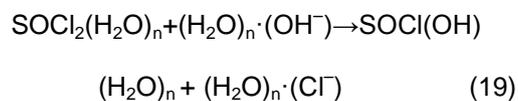
и составляет 4 кДж·моль⁻¹ для трансoidalной конформации. Во всех остальных случаях энергия Гиббса отрицательна, для реакций с отрицательно заряженным ионом (SOCl₂)⁻ ее значения от -4 до -22 кДж·моль⁻¹, а для реакций с отрицательно заряженными молекулами воды она достигает -362 кДж·моль⁻¹, что является наибольшим ее значением по абсолютной величине. Это значение соответствует реакции с одной молекулой воды, что делает эту реакцию термодинамически наиболее выгодной.

Реакций ионной рекомбинации, протекают по общей схеме



Все эти реакции характеризуются отрицательной энергией и свободной энергией Гиббса, причем значения энергий находятся в пределах от 800 до 900 кДж·моль⁻¹ вне зависимости от количества молекул воды.

Реакции, протекающие по схеме



Разложение кластера $(\text{H}_2\text{O})_8$ на два одинаковых кластера $(\text{H}_2\text{O})_4$ имеет положительные значения энергий и свободной энергии Гиббса, 103,9 и 13,2 кДж·моль⁻¹ соответственно. Диссоциация кластера $\text{HCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ на заряженные ионы $(\text{H}^+) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ и $(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{Cl}^-)$ характеризуется значением энергии реакции 429 кДж·моль⁻¹ и свободной энергии Гиббса 361 кДж·моль⁻¹, что делает этот процесс значительно менее вероятным.

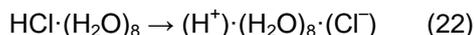
Координация молекул SOCl_2 , $\text{SOCl}(\text{OH})$ и HCl на кластере $(\text{H}_2\text{O})_8$ является термодинамически выгодной, для молекулы $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_8$ энергия активации составляет 37,9 кДж·моль⁻¹, для $\text{SOCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8$ – 27,2 кДж·моль⁻¹.

Координация HCl на внешней грани кубического кластера $(\text{H}_2\text{O})_8$



характеризуется энергией –29,2 кДж·моль⁻¹ и положительной энергией Гиббса 18 кДж·моль⁻¹. Если рассматривается образование кластера из 8 изолированных молекул воды, то энергетический барьер снижается до –300 кДж·моль⁻¹, а энергия Гиббса становится равной 72,4 кДж·моль⁻¹.

Нами была рассмотрена возможность самодиссоциации координированной молекулы HCl в составе кластера $\text{HCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$, протекающей по схеме



Однако, во всех случаях оптимизации ионная пара $(\text{H}^+) \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{Cl}^-)$ самопроизвольно рекомбинировала в исходную структуру $\text{HCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$. Этот процесс имел место как при соседнем расположении ионов H^+ и Cl^- , так и при их расположении на противоположных гранях кубического кластера. В последнем случае в процессе оптимизации реализовывалась передача протона по сетке молекул воды по механизму «протонного реле».

Таким образом, проведенный поиск устойчивых состояний в кластере $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_8$ показывает, что до $n = 8$ самопроизвольная диссоциация с образованием ионной пары в пределах одного кластера невыгодна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

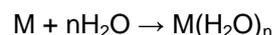
На основе полученных термодинамических данных можно сделать несколько выво-

дов. Образование нейтральных и заряженных комплексов в газовой фазе из нейтральных молекул и ионов процесс энергетически выгодный и экзотермический, но характеризующийся положительными значениями энергии Гиббса. Образование в газовой фазе гидратированных ионов H^+ , OH^- , Cl^- и SOCl^+ путем диссоциации нейтральных комплексов и кластеров является энергетически невыгодным процессом даже при числе гидратирующих молекул воды до 4, т.е. для процесса



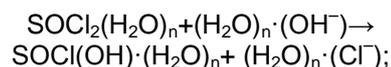
Энергии реакций ионной диссоциации кластеров $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n=1-4$ достигают сотен кДж·моль⁻¹. В то же время образование нейтральных кластеров является весьма выгодным процессом, который, возможно, будет давать наибольший вклад в реакцию гидролиза.

Хотя образование $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SOCl}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ путем координации ионов на кластерах воды по схеме



является термодинамически выгодным процессом, образование исходных ионов в газовой фазе крайне невыгодно, и, таким образом, их количество очень мало.

Образование кластеров $\text{SOCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$ по схемам



имеет низкий активационный барьер и обладает отрицательными значениями свободной энергии Гиббса. Однако, поскольку образование исходных ионов, вступающих в эти реакции, термодинамически очень невыгодно, то протекание основного канала гидролиза SOCl_2 по этому пути вероятно только в том случае, если энергия активации гидролиза в нейтральных кластерах будет значительно выше энергии Гиббса образования ионных кластеров.

Исходя из полученных результатов, в качестве наиболее вероятных каналов гидролиза следует рассматривать реакции нейтральных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications. New York: Academic Press, 2000. 993 p.

2. Johnson T.J., Disselkamp R.S., Su Y.-F., Fellows R. J., Alexander M. L., Driver C.J. Gas-phase Hydrolysis of SOCl_2 // J. Phys. Chem. A. 2003. Т. 107, N 32. P. 107. DOI: 10.1021

/jp022090v

3. Driver C.J., Johnson T.J., Su Y.-F., Alexander M.L., Fellows R.J., Magnuson J., Disselkamp R.S., Roberts B.A. The Impact of Humidity, Temperature and Ultraviolet Light on the Near-Field Environmental Fate of Pinacolyl Alcohol, Methyl Iodide, Methylphosphonic Dichloride (DCMP) and Thionyl Chloride Using an Environmental Wind Tunnel. Washington: PNNL-14172, 2003. 59 p.

4. Re S., Suzuki Y., Schaefer H.F. III Structures and stability of hydrated clusters of hydrogen chloride, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-5$ // *J. Chem. Phys.* 1998. T. 109, N 3. P. 973–977.

5. Rovira C., Constans P., Whangbo M.-H., Novoa J.J., Theoretical study of the structure and vibrational spectra of the $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HF}$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{HF})_2$ molecular complexes // *Int. J. Quant. Chem.* 1994. T. 52, N 1. P. 177–189.

6. Bacelo D.E., Ishikava Y., Ab Initio Monte Carlo Simulated Annealing Study of $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3,4$) Clusters // *J. Phys. Chem. A*. 1999. N 103. P. 4631–4640.

7. Geiger F.M., Hicks J.M., Dio A.C., Ab Initio Study of HOCl , HCl , H_2O and Cl_2 Interacting with Four Water Molecules // *J. Phys. Chem. A*. 1998. N 102. P. 1514–1522.

8. Chaban G.M., Gerber R.B., Janda K.C. Transition from hydrogen bonding to ionization in $(\text{HCl})_n(\text{NH}_3)_n$ and $(\text{HCl})_n(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters: consequences for anharmonic vibrational spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. 2001. N 105. P. 8323–8332.

9. Chaban G.M., Gerber R.B. Ab initio calculations of anharmonic vibrational spectroscopy for hydrogen fluoride $(\text{HF})_n$ ($n=3,4$) and mixed hydrogen fluoride/water $(\text{HF})_n(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2, 4$) clusters // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular Spectroscopy*. 2002. N 58. P. 887–898.

10. Zvereva N.A., Abinitio study of $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ (1:1, 1:2, 2:1) complexes // *Rus. J. Struct. Chemistry*. 2001. N 42. P. 730–738.

11. Ignatov S. K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G., Schrems O. Ab-initio and DFT Study of the Molecular Mechanisms of SO_3 and SOCl_2 Reactions with water in the Gas Phase // *J. Phys. Chem. A*. 2004. 108. P. 3642–3649.

12. Yeung C.S., Ng P.S., Guan X., Phillips D.L. Water-Assisted Dehalogenation of Thionyl Chloride in the Presence of Water Molecules // *J. Phys. Chem. A*. 2010. N 114. P. 4123–4130.

13. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari

K. Gaussian-4 theory // *J. Chem. Phys.* 2007. N 126. P. 84–108.

14. Frisch M.J., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., X. Li, Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 2003. 03.

15. M.J. Frisch, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Iaino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, G. Inc., Editor 2010, Wallingford CT.

16. Yoo S., Zeng X.C., Xantheas S.S. High-Level Ab Initio Electronic Structure Calculations of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{17}$: A New Global Minimum for $(\text{H}_2\text{O})_{16}$. // *Phys. Chem. Lett.* 2010. N 1. P. 3122–3127.

REFERENCES

1. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. New York, Academic Press, 1999, 993 p.

2. Johnson T.J., Disselkamp R.S., Su Y.-F., Fellows R.J., Alexander M.L., Driver C.J. Gas-phase Hydrolysis of SOCl_2 . *J. Phys. Chem. A*

2003, vol. 107, no. 32, p. 107.

3. Driver C.J., Johnson T.J., Su Y.-F., Alexander M.L., Fellows R.J., Magnuson J., Disselkamp R.S., Roberts B.A., *Temperature and Ultraviolet Light on the Near-Field Environmental Fate of Pinacolyl Alcohol, Methyl Iodide,*

Methylphosphonic Dichloride (DCMP) and Thionyl Chloride Using an Environmental Wind Tunnel. Washington, PNNL-14172, 2003, 59 p.

4. Re S., Suzuki Y., Schaefer H.F. III Structures and stability of hydrated clusters of hydrogen chloride, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-5$. *J. Chem. Phys.* 1998, vol. 109, no. 3, pp. 973–977.

5. Rovira C., Constans P., Whangbo M.-H., Novoa J.J., Theoretical study of the structure and vibrational spectra of the $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HF}$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{HF})_2$ molecular complexes. *Int. J. Quant. Chem.*, 1994, vol. 52, no. 1, pp. 177–189.

6. Bacelo D.E., Ishikawa Y., Ab Initio Monte Carlo Simulated Annealing Study of $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3, 4$) Clusters. *J. Phys. Chem. A.* 1999, no. 103, pp. 4631–4640.

7. Geiger F.M., Hicks J.M., Dio A.C., Ab Initio Study of HOCl , HCl , H_2O , and Cl_2 Interacting with Four Water Molecules. *J. Phys. Chem. A.* 1998, no.102, pp. 1514–1522.

8. Chaban G.M., Gerber R.B., Janda K.C., Transition from hydrogen bonding to ionization in $(\text{HCl})_n(\text{NH}_3)_n$ and $(\text{HCl})_n(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters: consequences for anharmonic vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. A.* 2001, no. 105, pp. 8323–8332.

9. Chaban G.M., Gerber R.B., Ab initio calculations of anharmonic vibrational spectroscopy for hydrogen fluoride $(\text{HF})_n$ ($n=3, 4$) and mixed hydrogen fluoride/water $(\text{HF})_n(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2, 4$) clusters. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular Spectroscopy.* 2002, no. 58, pp. 887–898.

10. Zvereva N.A., Abinitio study of $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ (1:1, 1:2, 2:1) complexes. *Rus. J. Struct. Chemistry.* 2001, no. 42, pp. 730–738.

11. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G., Schrems O. Ab-initio and DFT Study of the Molecular Mechanisms of SO_3 and SOCl_2 Reactions with water in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A.* 2004, no. 108, pp. 3642–3649.

12. Yeung C.S., Ng P.S., Guan X., Phillips D.L. Water-Assisted Dehalogenation of Thionyl Chloride in the Presence of Water Molecules. *J. Phys. Chem. A.* 2010, no. 114, pp. 4123–4130.

13. Curtiss L.A., Redfern P.C., K. Raghavachari K. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* 2007, no. 126, pp. 84–108.

14. Frisch M.J., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr.,

Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian 03, 2003.

15. Frisch M.J., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Iaino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, G. Inc., Editor 2010, Wallingford CT.

16. Yoo S., Zeng X.C., Xantheas S.S., High-Level Ab Initio Electronic Structure Calculations of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{17}$: A New Global Minimum for $(\text{H}_2\text{O})_{16}$. *Phys. Chem. Lett.* 2010, no. 1, pp. 3122–3127.

Критерии авторства

Засовская М.А., Игнатов С.К. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Засовская М.А., Игнатов С.К. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Contribution

Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Мария А. Засовская

Ухтинский государственный
технологический университет,
Российская Федерация, Республика Коми,
169300, г. Ухта, ул. Первомайская, д. 13,
К.х.н., заведующий кафедрой химии
aspect51@yandex.ru

Станислав К. Игнатов

Нижегородский государственный универси-
тет им. Н.И. Лобачевского
Российская Федерация, 603600,
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Д.х.н., доцент, профессор кафедры
спектроскопии
skignatov@gmail.com

Поступила 20.05.2016

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regard-
ing the publication of this article.

AUTHORS' INDEX
Affiliations

Maria A. Zasovskaya

Ukhta State Technical University,
13, Pervomayskaya street, Ukhta,
169300, Russian Federation
Ph.D. (Chemistry)
Head of the Department of Chemistry
aspect51@yandex.ru

Stanislav K. Ignatov

N.I. Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Avenue,
Nizhny Novgorod 603950, Russia
Russian Federation
Doctor of Chemistry, Associate Professor,
Professor, Department of Spectroscopy
skignatov@gmail.com

Received 20.05.2016