

Л.П. Еремин, О.Х. Полещук, Л.В. Бабовская, Н.Б. Егоров

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОЛИЗА ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Томский государственный педагогический университет

На основании литературных данных по фотолизу и радиолиту водных растворов тиоцианатов нами было сделано предположение о конечных продуктах фотораспада неорганических тиоцианатов. К таким продуктам могут относиться элементарная, сульфидная и сульфатная сера, цианид-ионы, а также продукты, образующиеся в результате превращений осколков тиоцианат-ионов, при отщеплении от них элементарной серы [1].

Выполненные нами исследования фотолиза тиоцианатов аммония, бария, олова (II) [2, 3] и меди (I) [4] показали, что в них под воздействием УФ излучения ртутно-кварцевой лампы типа ПРК действительно образуются предположенные нами продукты фотолиза, причем их качественный состав зависит от природы катиона тиоцианатов.

В тиоцианате аммония точно установлено образование элементарной и сульфатной серы и серосодержащего полимера. В тиоцианате бария относительно в большом количестве образуется сульфатная сера, и практически отсутствуют элементарная и сульфидная сера. В тиоцианате олова не найдено сульфатной серы; удалось лишь выделить продукт неустановленного состава, способный в определенных условиях давать реакцию на сульфид-ион. В тиоцианате меди (I) основными продуктами фотолиза являются сульфид меди (I) и дитиансульфид  $S(CN)_2$ .

На основании установленного качественного состава продуктов фотораспада и литературных данных по фотолизу тиоцианатов в растворах нами была предложена схема механизма фотохимического распада в твердой фазе [5]. С целью подтверждения и уточнения отдельных стадий предполагаемого механизма фотолиза в настоящей работе были выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры тиоцианат-иона – основного исходного объекта в процессах фотолиза, а также промежуточных и конечных продуктов его превращения. Расчеты молекул и ионов были проведены полуэмпирическим методом ПДДП в приближении РМЗ [6]. Нами рассмотрены лишь те стадии фотолиза, в результате которых образуются продукты, являющиеся результатом распада тиоцианат-иона.

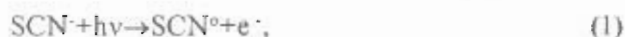
Исходным объектом для различных процессов, в которых принимает участие тиоцианатная

группа, служит тиоцианат-ион ( $NCS^-$ ). Эта группа линейна и отвечает симметрии  $C_{\infty v}$ . На основании проведенных расчетов можно интерпретировать полученный нами [7] SK $\beta$  спектр следующим образом (рис. 1): пик А соответствует переходу с дважды вырожденного уровня 2p (-3,68 эВ), максимум В – с дважды вырожденного уровня 1p (-8,40 эВ), максимум В' – с уровня 4s (-10,24 эВ), максимум С – с уровня 3s (-20,47 эВ). При этом разности энергий пиков А-В, В-В' и В'-С с хорошей точностью согласуются с экспериментальными значениями из SK $\beta$  спектров.

Известно, что геометрические характеристики, частоты валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах, а также рассчитанные заряды на атомах серы и кратности  $C=S$  и  $C=N$  связей (экспериментальные значения взяты из работ [8–10]) зависят от типа координации тиоцианатной группы. Из таблицы видно, что проведенный методом РМЗ расчет дал достаточно хорошие длины связей и валентные углы в молекулах, что позволяет с доверием относиться и к остальным рассчитанным характеристикам.

Было замечено [8], что значения частот  $\nu(CN)$  в  $M-SCN$  соединениях обычно больше, чем в  $M-NCS$  соединениях, что и подтверждается нашим расчетом. При этом, соответственно, и кратности  $CN$  связей больше в первом случае. При координации через атом серы реализуется резонансная форма  $N=C-S^-$ , что сопровождается понижением частоты  $\nu(CS)$  при одновременном повышении частоты  $\nu(CN)$ . Для изотиоцианатов кратность связи  $CS$  увеличивается, что приводит к большим частотам  $\nu(CS)$ . Все эти качественные рассуждения подтверждаются нашим расчетом. Кроме того, по результатам рентгеновских флуоресцентных спектров серы ранее нами было показано [7], что при способе координации атома азота к металлу для атома серы характерна отрицательная величина заряда, либо близкая к нулю; для координации атома серы к металлу – положительные значения заряда. Это согласуется и приведенными в таблице значениями заряда на атомах серы в изотиоцианатах и тиоцианатах.

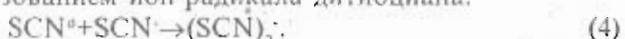
Исходя из общих представлений о механизме фотолиза в твердой фазе, можно полагать, что в неорганических тиоцианатах первичной стадией



Процесс (1) в твердых тиоцианатах подтверждается образованием тиоциана при фотолизе тиоцианата меди [4]. Дополнительным подтверждением возможности этого процесса может служить обнаружение дитиоциана в газообразных продуктах фотолиза тиоцианата аммония [3]. Очевидно, дитиоциан является вторичным продуктом превращения тиоциана, который, являясь радикалом, легко вступает в реакцию:



Тиоцианат-радикал способен также легко вступать в реакцию с тиоцианат-ионом, с образованием ион-радикала дитиоциана:



Образование этого радикала по реакции (4) показано в результате фотолиза водного раствора тиоцианата калия при комнатной температуре [11]. Ион-радикал дитиоциана имеет оптическое поглощение с  $\lambda_{\text{макс}} = 485$  нм и вызывает окрашивание растворов в красный цвет. Этот радикал также образуется в результате фотолиза замороженных при 77 К растворов тиоцианата калия [11]. Одновременно его образование фиксируется и методом ЭПР.

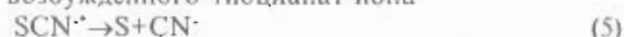
В наших экспериментах по фотолизу твердого тиоцианата аммония при 77 К образцы также окрашивались в красный цвет и давали максимум в спектрах отражения при  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм. Спектры ЭПР показывали присутствие парамагнитных частиц [3]. Все вышеперечисленные факты позволили нам сделать заключение о том, что в твер-

Таблица  
Экспериментальные и рассчитанные параметры некоторых тиоцианатов

Параметры	KNCS	HNCS	S(CN) <sub>2</sub>	Hg(SCN) <sub>2</sub>	Sn(NCS) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NCS	H <sub>3</sub> SCN
R <sub>NC</sub> (эксп), Å	1,19	1,27	1,16	1,19	-	1,22	-
R <sub>NC</sub> (расч), Å	1,19	1,23	1,16	1,17	1,33	1,25	1,19
R <sub>CS</sub> (эксп), Å	1,56	1,56	1,70	1,64	-	1,56	-
R <sub>CS</sub> (расч), Å	1,56	1,50	1,66	1,65	1,78	1,50	1,71
∠ <sub>ант</sub> (эксп)(°)	180	135	98	-	-	-	-
∠ <sub>ант</sub> (расч)(°)	179	137	101	90	110	164	-
v <sub>NC</sub> (эксп), см <sup>-1</sup>	2049	-	2190	-	2110	-	-
v <sub>NC</sub> (расч), см <sup>-1</sup>	2183	2006	2342	2328	2279	2035	2217
v <sub>CS</sub> (эксп), см <sup>-1</sup>	747	-	690	-	780	-	-
v <sub>CS</sub> (расч), см <sup>-1</sup>	741	823	689	674	633	731	725
δ <sub>NC</sub> (эксп), см <sup>-1</sup>	484	-	378	-	-	453	-
δ <sub>NC</sub> (расч), см <sup>-1</sup>	501	457	413	446	422	423	279
q <sub>NC</sub> , e	-0,34	0	0,57	0,06	-0,36	0,02	0,20
W <sub>NC</sub>	2,50	2,15	2,87	2,85	1,50	2,09	2,60
W <sub>CS</sub>	1,38	1,70	1,01	1,04	1,10	1,72	0,99

дом тиоцианате аммония также образуются ион-радикалы дитиоциана.

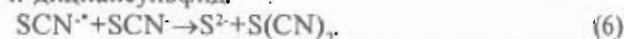
В водных растворах тиоцианата калия распад возбужденного тиоцианат-иона



приводит к образованию атомарной серы и цианид-ионов [11]. Наличие серы в продуктах фотолиза твердых неорганических тиоцианатов указывает на достаточно большую вероятность процесса (5).

На рис. 2 приведена диаграмма заполненных энергетических уровней возбужденного иона SCN<sup>·-</sup>, а также продуктов фотохимической реакции CN<sup>·</sup> и S. В методе корреляционных диаграмм обычно проводится сравнение количества и симметрии энергетических уровней реагентов и получающихся в результате химической реакции продуктов [12]. Из рис. 2 видно, что реакция (5) вполне возможна вследствие практически одинаковой симметрии уровней реагентов и продуктов реакции фотолиза. При этом, несмотря на повышение энергии уровней иона CN<sup>·</sup> по сравнению с возбужденным SCN<sup>·-</sup> ионом, происходит значительное понижение уровней, отвечающих атомам серы, что и приводит к образованию стабильных продуктов.

В принципе можно предположить другой вариант превращения возбужденного тиоцианат-иона путем его взаимодействия с тиоцианат-ионом. В результате могут образовываться обнаруженные в твердых тиоцианатах сульфидная сера и дитиансульфид:



Однако рассмотрение диаграммы молекулярных уровней на рис. 2, 3 показывает на невозможность такой реакции. Об этом свидетельствует не-

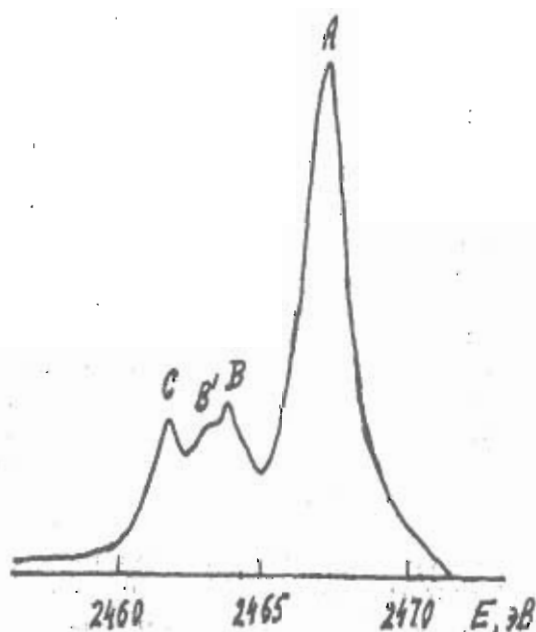


Рис. 1. СКВ спектр тиоцианат-иона в KNCS

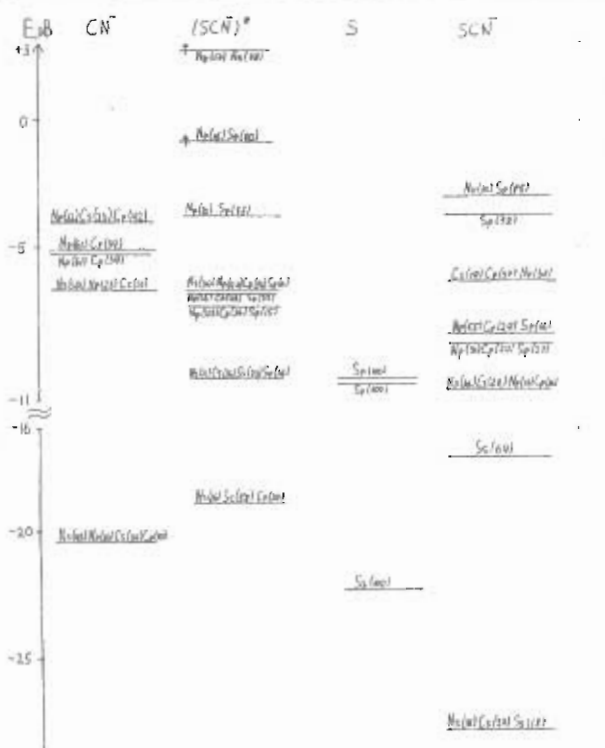
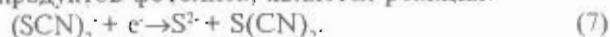


Рис. 2. Молекулярные диаграммы тиоцианат-иона, возбужденного тиоцианат-иона, цианид-иона и элементарной серы. В скобках приведены вклады соответствующих АО в МО

ность такой реакции. Об этом свидетельствует несовпадение симметрии уровней реагентов и продуктов реакции.

Невозможность процесса (6) дает основание предположить, что сульфидная сера и дициансульфид являются продуктами превращений нон-радикала дитиоциана. Наиболее вероятным процессом, приводящим к образованию указанных продуктов фотоллиза, является реакция:



По значениям энергетических уровней (рис. 3) видно, что молекула дициансульфида является весьма стабильной (об этом говорит значительное понижение энергетических уровней относительно иона дитиоциана). И в этом случае, как и в результате процесса (5), наблюдается достаточно близкое совпадение симметрии энергетических уровней реагентов и продуктов реакции фотоллиза.

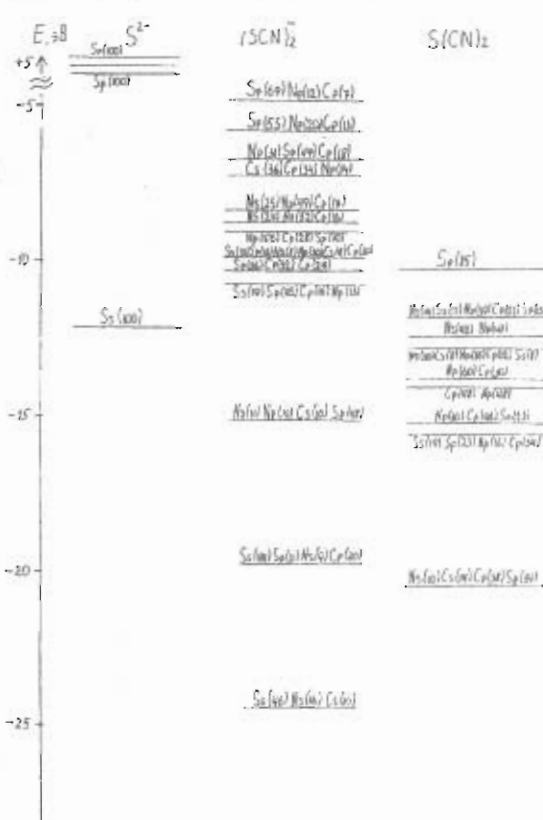


Рис. 3. Молекулярные диаграммы сульфид-иона, ион-радикала дитиоциана и дициансульфида. В скобках приведены вклады соответствующих АО в МО

Представить другой вариант превращений нон-радикала дитиоциана с образованием в итоге элементарной серы и цианид-ионов весьма затруднительно.

Таким образом, использование полуэмпирических квантово-химических расчетов для исследования механизма фотоллиза твердых неорганических тиоцианатов позволило прийти к следующему заключению. По-видимому, под воздействием УФ излучения элементарная сера и цианид-ионы образуются в результате непосредственной диссоциации возбужденного тиоцианат-иона, а сульфидная сера и дициансульфид - в результате вторичных превращений нон-радикала дитиоциана.

## Литература

1. Еремин Л.П. // Вестник ТГПУ. 1999. Данный выпуск. С. 56.
2. Еремин Л.П. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 5. С. 371-373.
3. Лукьянова В.А. Фотоллиз тиоцианатов аммония, бария и олова (II). Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХИХТ СО РАН, 1990. 189 с.
4. Ильин А.П. Термоллиз и фотоллиз роданидов меди и бессеребряный фотографический процесс на основе роданида меди (I). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1979.
5. Еремин Л.П., Лукьянова В.А., Полещук О.Х. и др. // Ж. ф. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1891-1897.
6. Dewar M. J. S., Stewart J. J. P. // QCPE Bull. 1986. V. 6. № 3. P. 506-570.
7. Доленко Г.Н., Полещук О.Х., Еремин Л.П. и др. // Координац химия. 1987. Т. 13. № 3. С. 293-296.
8. Голуб А. М., Калер Х., Скопенко В. В. Химия псевдогалогенидов. Киев: Высшая школа, 1981. 352 с.
9. Burger K., Liptay Gy., Varhelyi Cs. // Acta Chim. Acad. Science Hung. 1974. V. 83. № 3-4. P. 315-320.
10. Pierce L., Nelson R., Thomas C. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 10. P. 3423-3431.
11. Dogliotti L., Hayon E. // J. Chem. Phys. 1968. V. 72. № 5. P. 1800-1807.
12. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М: Мир, 1971. 206 с.