Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2010 3) 79-86
~ ~ ~

УДК 541.11

Протонирование и комплексообразование с Tl(I) селеномочевины в водном растворе

Н.Н. Головнев*,
А.А. Лешок, А.И. Петров
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 5.03.2010, received in revised form 12.03.2010, accepted 19.03.2010

Спектрофотометрическим методом при 298 К определены константы протонирования селеномочевины Seu (K_{SeuH}) и устойчивости $TlSeu^+$ (β_1) в водном растворе. Основные свойства Seu оказались близки к тиомочевине. Квантовохимическими расчётами установлено, что с увеличением диэлектрической постоянной растворителя для селеномочевины должны: а) стабилизироваться селенонная форма, б) увеличиться сродство к протону, в) при доминировании S-протонированного изомера уменьшиться его устойчивость по сравнению с N-протонированным изомером. Для $TlSeu^+$ при ионной силе I = 1 (0,5 M $HClO_4$ + $NaClO_4$) получено $lg\beta_1$ = 0,99. Повышенная устойчивость $TlSeu^+$ по сравнению с $TlTu^+$ (Tu – тиомочевина) связана с большей поляризуемостью атома селена.

Ключевые слова: селеномочевина, протонирование, комплексообразование, таллий(I).

Селеномочевина, $(NH_2)_2C{=}Se$, в водном растворе образует устойчивые комплексы с мягкими кислотами Льюиса, но количественные характеристики соответствующих равновесий известны только для Bi(III) [1], Zn(II), Cd(II), Hg(II) [2] и Ag(I) [3]. Эти комплексы находят широкое применение в наукоёмких производствах в качестве прекурсоров для гидротермального синтеза важных в материаловедении и электронике селенидов металлов в виде тонких пленок или нанопорошков [4].

Для селеномочевинных комплексов, если судить по результатам работ [1, 2], наблюдаются необычные соотношения ступенчатых констант устойчивости типа $K_{i+1} \geq K_i$, при которых существенно возрастает ошибка определения K_i [5]. При установлении закономерностей ступенчатого комплексообразования представляется целесообразным как можно точнее определить значение константы устойчивости монокомплекса. Ранее нами [6] найдены константы устойчивости моноселеномочевинных комплексов Bi(III) и Pb(II), представляют интерес данные по комплексообразованию для изоэлектронного с ними иона Tl(I).

При определении констант устойчивости комплексов надо учитывать протонирование лиганда. Методом pH-метрии при 303 К и ионной силе I = 0,1 ранее получено значение константы протонирования Seu (K_{Seu}), равное 3,8 [2]. Близкая по строению и свойствам тио-

* Corresponding author E-mail address: chem_inorganic@lan.krasu.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

мочевина (Tu) заметно протонируется только при $[H^+] \geq 1{,}0$ М [7]. Найденное существенное различие в глубине протонирования Seu и Tu не согласуется с близкими значениями эффективного заряда (δ) на донорных атомах S (δ = – 0,27) и Se (δ = – 0,25) [8]. pK_{TuH} лежит в пределах от 1,3 до 1,5 [7], поэтому значение K_{SeuH}, полученное в [2], по-видимому, является завышенным.

Селеномочевина перспективна для изучения реакций замещения в координационной химии, поэтому представляют интерес данные по глубине и месту ее протонирования, селенон-селенольному таутомерному равновесию в средах с различной диэлектрической проницаемостью.

Цели настоящей работы – спектрофотометрическое определение констант протонирования селеномочевины и устойчивости монокомплекса $TlSeu^+$ в водном растворе, а также квантовохимическая характеристика возможных центров протонирования Seu и селенон-селенольной таутомерии в средах с различной диэлектрической проницаемостью.

Экспериментальная часть

Использовали следующие реактивы марки «х.ч.»: CH_3COOTl, HCl, Na_2CO_3, $HClO_4$, $KBrO_3$. Приготовление и анализ исходных растворов $TlClO_4$, $NaClO_4$ описаны в [9]. Селеномочевину (Acros Organics, 99 %) применяли без дополнительной очистки.

Рабочие растворы всегда содержали постоянную концентрацию селеномочевины (C_{Seu}), равную 0,0002 М**.** Протонирование Seu изучали в растворах HCl, использование концентрированной $HClO_4$, по-видимому, приводило к окислению селеномочевины. Концентрацию HCl (C_{HCl}) изменяли от 0,007 до 10,56 М. Равновесие образования $TlSeu^+$ исследовали при постоянной кислотности раствора (0,5 М $HClO_4$), а постоянство I поддерживали $NaClO_4$. Концентрацию Tl^+ (C_{Tl}) варьировали от 0,06 до 0,14 М.

Оптическую плотность рабочих растворов измеряли в диапазоне длин волн 220-400 нм на сканирующем спектрофотометре «Evolution 300» (фирма ThermoChem) с использованием кварцевых кювет (l=1 см). Термостатирование растворов осуществляли с помощью термостата “Haake DC10”.

Протонирование селеномочевины изучали при переменной ионной силе, создаваемой HCl. Электронные спектры поглощения (ЭСП) одной серии измерений приведены на рис. 1.

Квантовохимические расчёты проводили в программе PCGAMESS/Firefly [10], частично использующей исходный код программы GAMESS (US) [11]. Применяли гибридные функционалы плотности B3LYP и PBE0 в базисе aug-cc-pVDZ в модели PCM. Термокоррекция на нулевые колебания в PCM методе не проводится. В расчетах использованы встроенные параметры для растворителей.

При изучении равновесия образования $TlSeu^+$ из спектральных данных рассчитывали изменение оптической плотности за счет комплексообразования (ΔA) [12]. На рис. 2 приведены полученные зависимости ΔA – длина волны (λ, нм) при различных C_{Tl}.

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, заметное протонирование Seu происходит только при $C_{HCl} >$ 1 М. Это указывает на то, что она является более слабым основанием, чем это следует из работы [2]. Наблюдаемые спектральные изменения практически совпадали с полученными ранее в аналогичных условиях для тиомочевины [7], т.е. способность Seu к протонированию близка к найденной для Tu. Из-за слабо

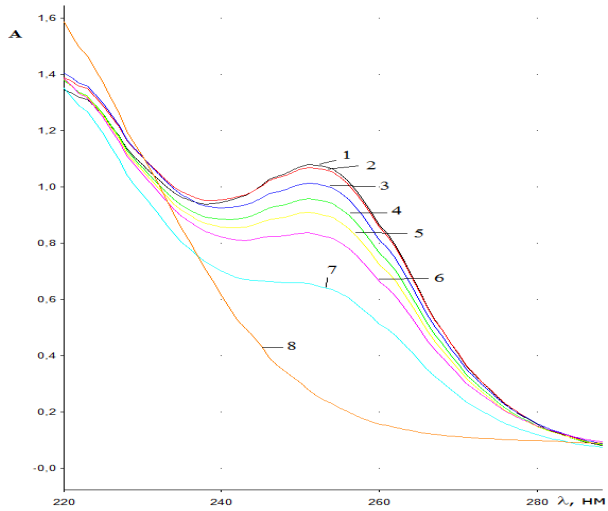

Рис.1. ЭСП селеномочевины при концентрациях HCl (М): 0,007 (1); 0,46 (2); 0,92 (3); 1,15 (4); 1,38 (5); 1,84 (6); 2,30 (7); 10,56 (8) . $C_{Seu} = 2{\cdot}10^{-4}$ М, 295 К, $l = 1$ см

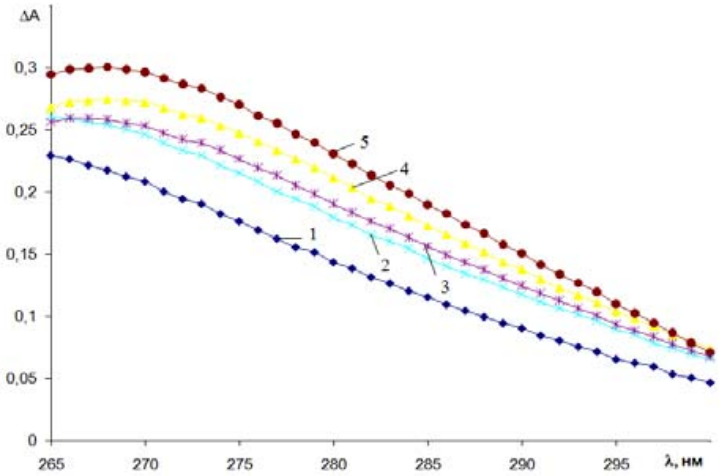

Рис. 2. Зависимости ΔA – λ для системы Tl(I) – Seu C_{Tl}(моль/л): 0,06 (1), 0,08 (2), 0,1 (3), 0,12 (4), 0,14 (5); $C_{Seu} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; 0,5 М $HClO_4$; I = 1 ($NaClO_4$); 298 К; $l = 1$ см

выраженных основных свойств определение pK_{SeuH} возможно только при использовании функций кислотности H, например Гаммета H_0 [13].

Из данных рис. 1 (l = 1см) рассчитывали индикаторное отношение (I):

$$I = \frac{[SeuH^+]}{[Seu]} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{Seu})}{(\varepsilon_{SeuH^+} - \varepsilon)}.$$

Здесь ε_{Seu}, ε_{SeuH} – молярные коэффициенты экстинкции Seu и $SeuH^+$ соответственно, а ε – эффективный молярный коэффициент экстинкции при сосуществовании в равновесии форм $SeuH^+$ и Seu. ε_{Seu}, ε_{SeuH} определяли при кислотностях 0,007 и 10,56 М, предполагая, что при данных условиях преобладают депротонированная и протонированная формы соответственно.

Для вычисления pK_{SeuH} использовали обобщённое уравнение Гаммета (метод Эйтса-МакКлелланда) [13]:

Таблица 1. Результаты расчёта pK_{SeuH}

Метод расчета	tg α	pK_{SeuH}	R^2
Эйтса-МакКлелленда	-0,95	1,40±0,10	0,97
Кокса-Эйтса	1,67 (m*)	1,27±0,10	0,95

$$\lg I = -mH_x + pK_{SeuH},$$

где m – угловой коэффициент (dH_x/dH_0), отражающий взаимосвязь между различными функциями кислотности, H_0 – шкала кислотности по Гаммету, H_x – шкала кислотности, найденная по иным индикаторам, чем H_0.

Полученное МНК значение m ≈ 2 указывает, что селеномочевина не является гамметовским основанием, подходящей для расчёта pK_{SeuH} оказалась функция кислотности H_R [13]. Правильность ее выбора подтверждается тем, что при замене H_0 на H_R m ≈ 1.

В методе Кокса-Эйтса использовали предложенную авторами функцию избыточной кислотности X [13]. Её преимущество заключается в универсальности и большей точности определения констант протонирования слабых оснований. Расчёт проводили по двухпараметрической зависимости:

$$\lg I - \lg \mathbf{C_H} = m^* X + pK_{SeuH},$$

где C_H – молярная концентрация гидратированных протонов, m* – сольватационный параметр, определяемый природой основания. X и C_H для растворов HCl находили методом интерполяции литературных данных [13].

Значения pK_{SeuH}, полученные двумя методами, в пределах ошибок совпали (табл. 1), они практически не отличаются от pK_{TuH} [7].

Согласно результатам квантовохимических расчетов (рис. 3), в газовой фазе селенонная форма более устойчива по сравнению с селенольной формой, при переходе к жидким растворителям ее относительная устойчивость асимптотически увеличивается с ростом диэлектрической постоянной растворителя (ε) от 18,2 ккал/моль для газа до 22,6 ккал/моль для воды.

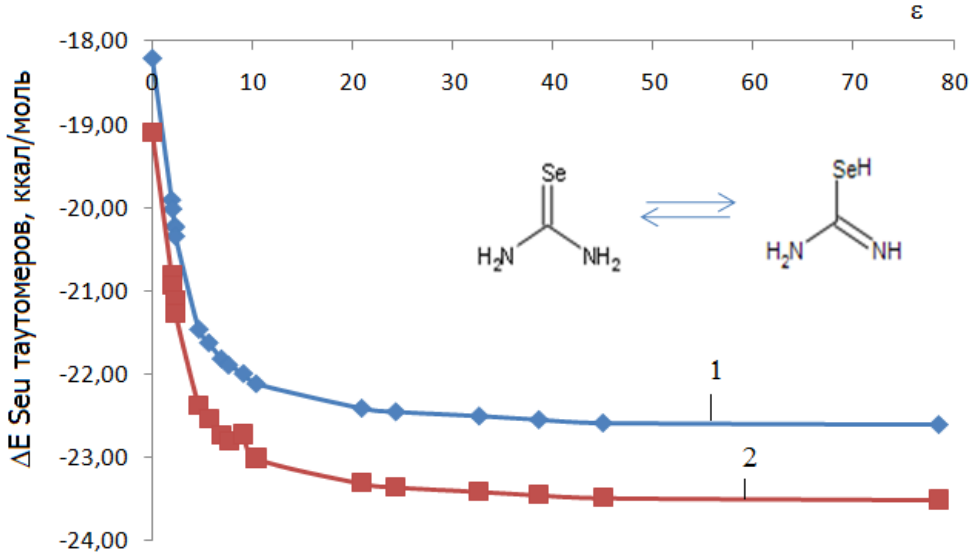

Рис. 3. Влияние диэлектрической постоянной растворителя на таутомерное равновесие селеномочевины: 1-B3LYP; 2-PBE0

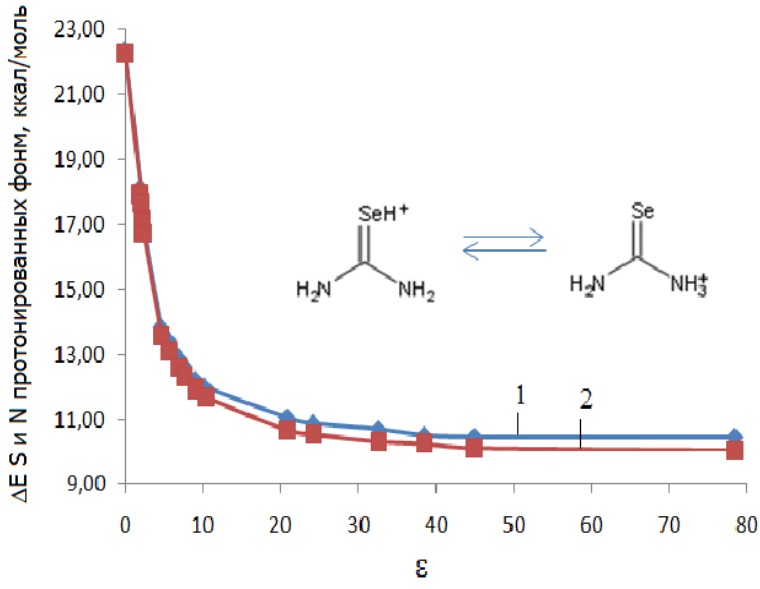

Рис. 4. Энергетическое различие между S и N протонированными формами Seu в зависимости от диэлектрической постоянной: 1-B3LYP; 2-PBE0

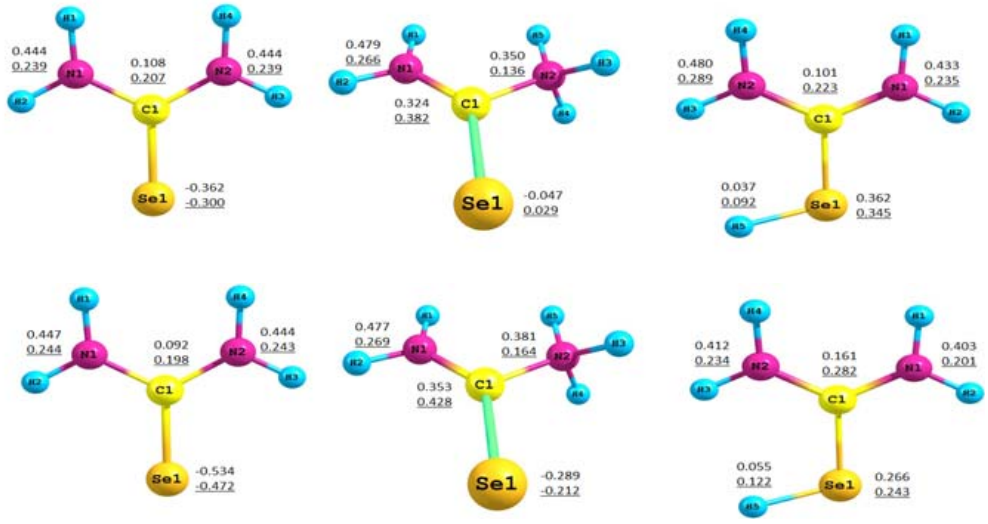

Рис. 5. Распределение Малликеновских зарядов в селеномочевине и ее Se- и N-протонированных формах 1-B3LYP и 2-PBE0 (заряды подчеркнуты)

При переходе от газа (ε = 0) к воде (ε = 78,53) энергетическое предпочтение Se-протонирования по сравнению с N-протонированием уменьшается с 22,3 до 10,4 ккал/моль (рис. 4). Это легко объясняется распределением зарядов (рис. 5): в N-протонированной форме сравнительно большой положительный заряд локализован на атоме азота, для Se-протонированного изомера распределение заряда более равномерное. Более эффективная сольватация N-протонированной формы по мере увеличения ε объясняет характер наблюдаемой зависимости.

Для случая Se-протонирования Seu, как и S-протонирования Tu [7], энергия сродства

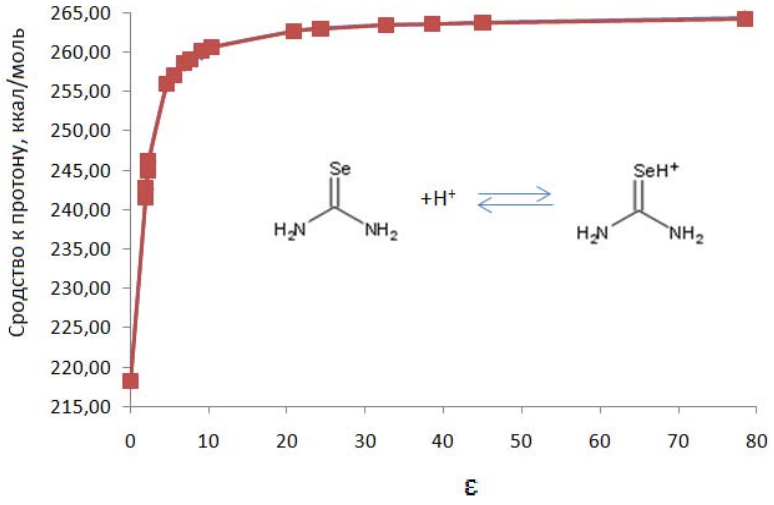

Рис. 6. Зависимость сродства Seu к протону от диэлектрической постоянной растворителя

к протону асимптотически увеличивается с ростом ε (рис. 6) и наблюдается энергетическая стабилизация формы $SeuH^+$ относительно Seu с -218,2 (газ) до -264,3 ккал/моль (вода). Это можно объяснить большей стабилизацией положительно заряженной формы $SeuH^+$, по сравнению с нейтральной Seu, в полярных растворителях.

В электронных спектрах растворов, содержащих Tl^+ и Seu (рис. 2), наблюдались неаддитивные значения A в интервале 270-290 нм**.** Условие $C_{Tl} >> C_{Seu}$ позволяет образование только монокоординированного комплекса. При $[H^+] = 0,5$ M протонированием селеномочевины можно пренебречь (табл. 1) и считать полученную при этих условиях константу устойчивости $TlSeu^+$ (β_1) «истинной».

Значение β_1 при l = 1 см рассчитывали по уравнению [12]

$$\frac{\Delta A}{C_{Tl}} = \Delta\varepsilon\beta_1 C_{Seu} - \beta_1 \Delta A .$$

Здесь $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{TlSeu} - \varepsilon_{Tl} - \varepsilon_{Seu})$ – изменение молярного коэффициента экстинкции раствора за счет комплексообразования, ε_{TlSeu} , ε_{Tl} и ε_{Seu} – молярные коэффициенты экстинкции $TlSeu^+$, Tl^+ и Seu.

Параметры $lg\beta_1$ и ε_{TlSeu}, вычисленные при трех λ, приведены в табл. 3.

Относительно большая ошибка определения константы устойчивости $TlSeu^+$ и низкие значения коэффициентов корреляции R (табл. 2) объясняются возрастающими погрешностями определения величины ΔA из-за неблагоприятного соотношения спектральных характеристик существующих в равновесии химических форм. Полученное среднее значение $lg\beta_1 = 0,99$ на порядок выше, чем для тиомочевины [9].

Таблица 2. $lg\beta_1$ и ε_{TlSeu} (0,5 M $HClO_4$, I = 1, 298 K)

λ, нм	$lg\beta_1$	ε_{TlSeu}	R^2
275	1,07±0,09	3570	0,92
280	0,97±0,09	2790	0,92
285	0,93±0,08	2220	0,91

Таким образом, установлено, что селеномочевина проявляет примерно такие же основные свойства, как и тиомочевина, но образует более устойчивые, чем Tu, комплексы с Tl^+ и ранее исследованными Bi(III), In(III), Cd(II) и Pb(II) [6], что можно связать с большей поляризуемостью донорного атома селена. В ряду

изоэлектронных ионов Tl(I) – Pb(II) – Bi(III) наблюдается монотонное увеличение констант устойчивости моноселеномочевинных комплексов с увеличением заряда иона металла.

Квантовохимические расчеты производились на Кластере СФУ. Выражаем благодарность отделу высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ за поддержку проекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (государственный контракт № 02.740.11.0269).

Список литературы

1. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Отношение селеномочевины к катионам тяжелых металлов, состав и устойчивость селеномочевинных комплексов висмута //Журн. аналит. химии. – 1958. Т. 13. № 1. – С. 3-10.
2. Goddard D.R., Lodam B.D., Ajayi S.O. et al. Metal complexes involving heavier donor atom. Stability of complexes of urea, semicarbazide and sulphur and selenium analogues with zinc, cadmium, and mercury// J. Chem. Soc. – 1969. A. N 3. – P. 506-512.
3. Wazeer M.M., Isab A.A., Ahmad S. Solution and solid-state NMR studies of thiourea, selenourea, N,N-dimethylselenourea and their Ag(I) complexes //Canad. J. Anal. Sci. Spectr. – 2006. V. 51. N 1. – P.43-48.
4. Monteiro O.C., Trindade T., Paz A.F. et al. Aerosol-assisted metallo-organic assisted chemical vapour deposition of Bi_2Se_3 film using single molecule precursor the crystal structure of bismuth(III) dibutyldiselenocarbamate// J. Mater. Chem. – 2003. V.13. No.12. – P.3006-3010.
5. Steger H.F. Anomalous Ratios of Formation Constants: Possible Invalidity n the Successive Constants// Canad. J. Chem. – 1972. V. 50. N 5. – P. 641-645.
6. Головнев Н.Н., Лешок А.А., Новикова Г.В., Петров А.И. Устойчивость монокомплексов Bi(III), In(III), Pb(II) и Cd(II) с селеномочевиной и тиомочевиной // Журн. неорган. химии. – 2010. Т. 55. № 1. С. 1-3.
7. Schiessl W.C., Summa N.K., Weber C.F. et al Theoretical studies on electron delocalisation in selenourea // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. V.631. – P.2812-2819.
8. Moudgil R., Bharatam P., Kaur R et al. Theoretical studies on electron delocalisation in selenourea // Proc. Indian Acad. Sci/ (Chem. Sci.). – 2002. V. 114. No. 3. – P. 223-230.
9. Головнев Н.Н., Зорина Н.В., Чащина Л.В. и др. Потенциометрическое изучение равновесий образования тиомочевинных комплексов таллия(I) и свинца(II) // Журн. неорган. химии. – 1998. Т.43. № 3. – С. 444-446.
10. A.A.Granovsky, PCGAMESS/Firefly version 7.1.G http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
11. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis and J.A. Montgomery, General atomic and molecular electronic structure system, J. Comput. Chem. – 1993. V. 14. – P. 1347–1363.
12. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. – Новосибирск: Наука, 1978. – 252 с.

13. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. – 146 с.

The Protonation and Complex Formation With Tl(I) Selenourea in Aqueous Solution

Nikolay N. Golovnev,
Alexander A. Leshok and Alexander I. Petrov
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Protonation constant (KSeuH) of selenourea (Seu) and $TlSeu^+$ stability constant (β_1) were determined by spectrophotometry in aqueous solution (298 K). In general, selenourea reveals the same protonation affinity as thiourea. Quantum-chemical calculations prove that increase of solvent dielectric constant leads to: a) stabilization of selenourea's selenone species, b) rise of selenourea's proton affinity, c) while S-protonated species dominates it becomes less stable than the N-protonated one. The $TlSeu^+$ stability constant, determined under ionic strength I = 1 (0,5 M $HClO_4$ + $NaClO_4$), made up lgβ = 0,99. Increased $TlSeu^+$ stability in comparison with $TlTu^+$ (Tu – thiourea) may be explained in terms of higher Se atom polarizability.

Keywords: selenourea, protonation, complex formation, thallium(I).