

С. В. Борисевич, Е. Е. Стародубец, Т. П. Петрова

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ-ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА (III) МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Ключевые слова: висмут, комплекс, тиосульфат- и Edta^{4-} -ионы, квантово-химический расчет, структурные характеристики.

Методами квантовой химии изучены возможность образования и структура этилендиаминтетраацетат-тиосульфатных комплексов Bi(III). Расчеты выполнены методом функционала плотности версии B3LYP в газовой фазе и с учетом эффектов гидратации в рамках континуальной модели PCM. Установлено, что тиосульфатная группировка ведет себя как бидентатный лиганд в газовой фазе и монодентатный – в присутствии молекул воды. Рассмотрены комплексные частицы с тиосульфат-ионом в двух положениях – атомом S и атомом O к центральному атому висмута. Сделан вывод о совместном конкурентном присутствии этих форм смешаннолигандных комплексов в растворе. Приведены геометрические характеристики образующихся комплексных частиц.

Key words: bismuth, complex, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ion, Edta^{4-} -ion, quantum-chemical calculation, structural parameters.

Using a quantum chemistry methods the possibility of formation and structure of ethylenediaminetetraacetate-thiosulfate complexes of Bi (III) were studied. The calculations were performed by density functional theory B3LYP version in the gas phase and in view of the hydration effects in a continuum model PCM. It is established that the thiosulfate group behaves as a bidentate ligand in a gas phase and monodentate – in the presence of water molecules. Complex particles with thiosulfate ion in two positions - S atom and the O atom to the central atom of bismuth were considered. It is concluded that the presence of these co-competitive forms of mixed-complexes in solution is possible. Geometric characteristics of the resulting complex species are also given.

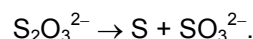
Тиосульфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде и находят широкое применение в различных технологических процессах. В качестве лиганда тиосульфат-ион образует комплексы с различными ионами металлов [1], в которых координируется различными способами. Тиосульфат-ион может быть [2]:

1) мостиком, использующим либо только один атом серы, как в $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$, либо оба атома серы и атом кислорода, как в $\text{Zn}(\text{etu})_2\text{S}_2\text{O}_3$;

2) монодентатным лигандом, связанным через атом серы (например, в $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$;

3) бидентатным, образующим помимо связи М-О слабую связь $\text{M}\cdots\text{S}$, например, как в комплексе $\text{Ni}(\text{tu})_4\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, где. Связь Ni-O имеет обычную длину (0,210 нм), а $\text{Ni}\cdots\text{S}$ (0,270 нм) длиннее нормальной (0,24...0,26 нм).

В литературе нет сведений о комплексообразовании ионов Bi(III) с тиосульфат-ионами, что является вполне объяснимым фактом. Bi (III) образует истинные растворы в очень кислых средах. В зависимости от концентрации ионов металла при $\text{pH} > 0,8$ наблюдается образование осадка гидроксида висмута. Следовательно, комплексы Bi(III) с такими лигандами как тиокарбамид, тиоцианат-ионы, которые не отличаются высокой термодинамической устойчивостью, могут существовать только в сильно кислой среде [3-5]. Аналогично можно допустить образование и тиосульфатных комплексов Bi(III). Однако, одновременное существование в тиосульфат-ионе серы в различных степенях окисления делает этот ион неустойчивым в водных растворах, и он разлагается согласно уравнению:

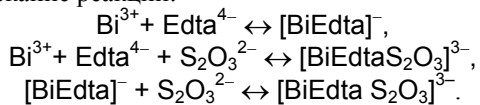


Степень устойчивости тиосульфат-иона зависит от его концентрации и от pH раствора. Так, концентрированные растворы, содержащие тиосульфат-ионы, устойчивы при $\text{pH} \geq 7$ [6]. При $\text{pH} < 6,0$ тиосульфат-ион самоокисляется - самовосстанавливается в соответствие с приведенным выше уравнением, в очень кислых растворах образующийся сульфит-ион переходит в оксид серы (IV). То есть тиосульфатные растворы устойчивы в тех условиях, при которых ионы Bi(III) образуют нерастворимые производные различного состава, например, $[\text{BiOH}]^{2+}$, $[\text{Bi}(\text{OH})_2]^+$ $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$.

Несмотря на отмеченные сложности получения тиосульфатных комплексов висмута (III), авторам [7] удалось синтезировать кристаллогидраты тритиосульфатовисмутата(III) щелочных металлов, которые характеризуются низкой температурой разложения, причем их термическое разложение протекает через три стадии. На первой стадии при температуре примерно 200°C происходит дегидратация комплекса, на второй стадии выше 200°C – резкое уменьшение массы комплекса, связанное с выделением диоксида серы и образованием сульфида висмута, а также промежуточных продуктов разложения. При температуре выше 320°C продуктами разложения является сульфид висмута и сульфат щелочного металла.

В водном растворе тиосульфат-ион образует координационную связь с ионом Bi(III) также в комплексе, в котором вторым лигандом является этилендиаминтетраацетат-ион. Авторы [8] потенциометрическим методом исследовали равновесия в системе, содержащей $1\cdot 10^{-3}$ моль/л

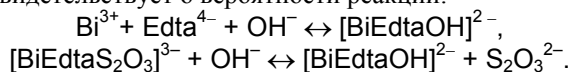
ионов Bi(III) , $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л Edta^{4-} -ионов, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, при 25°C и ионной силе, равной 5, которую поддерживали NaNO_3 . Установлено, что при $\text{pH} < 7$ в системе возможно протекание реакций:



Константы образования β комплексов $[\text{BiEdta}]^{-}$ и $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ при постоянном соотношении $[\text{Bi}^{3+}]$ и $[\text{Edta}^{4-}]$ не меняются во всей рассматриваемой области pH , и логарифмы их равны $\lg\beta(\text{BiEdta}^{-}) = 23,1$ и $\lg\beta([\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}) = 26,2$. Рассчитанная константа равновесия для третьей реакции определяется как

$$\lg K = \lg\beta(\text{BiEdtaThio}^{-}) - \lg\beta(\text{BiEdta}^{-}) = 3,1.$$

При $\text{pH} > 7$ значения β зависят от pH , что свидетельствует о вероятности реакций:



В ИК-спектрах, полученных в [8] для $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$, найдены слабые признаки, свидетельствующие о координации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с атомом висмута. Положение частот колебаний $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в области $1000 \dots 1120 \text{ см}^{-1}$ в случае смешанных комплексов изменяется незначительно. Анион Edta^{4-} в комплексе $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ гексадентатен, координация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ свидетельствует о возможном проявлении висмутом координационного числа 7. Дополнительное участие монодентантного лиганда в координации с металлом повышает устойчивость комплексов Bi(III) к гидролизу.

Цель настоящей работы – методами квантовой химии изучить возможность образования и структуру этилендиаминтетраацетат-тиосульфатных комплексов Bi(III) .

Основные квантово-химические расчеты выполнены с помощью современного высокоэффективного программного пакета GAUSSIAN 09 [9] методом функционала плотности в версии B3LYP [10-12] с использованием корреляционно-согласованного валентно-расщепленного базиса aug-cc-pvdz для легких атомов и aug-cc-pVDZ-pp для валентных электронов висмута. Электроны внутренних оболочек атома висмута описывались эффективными остоными псевдопотенциалами LanL2DZ [13-15]. Расчеты проведены как в газовой фазе, так и с учетом полярного растворителя с использованием континуальной модели PCM [16].

Строение и основные геометрические характеристики этилендиаминтетраацетатного комплекса Bi(III) в газовой фазе и с учетом растворителя подробно описаны в [17]. Увеличивая координационное число атома висмута до 7, во внутреннюю сферу комплекса $[\text{BiEdta}]^{-}$ был внедрен тиосульфат-ион в двух положениях – атомом S и атомом O к центральному атому висмута, и проведены расчеты разнолигандных комплексов, существование которых подтверждается данными работ [8]. Результаты расчетов показали, что тиосульфатная группировка

ведет себя как бидентантный лиганд, и, реализуя координационное число висмута, равное 8, присоединяется к центральному атому либо атомами кислорода и серы $[\text{BiEdtaSO}(\text{O}_2\text{S})]^{3-}$ (комплекс I), либо двумя атомами кислорода одновременно $[\text{BiEdtaO}_2(\text{OS}_2)]^{3-}$ (комплекс II) как показано на рис. 1.

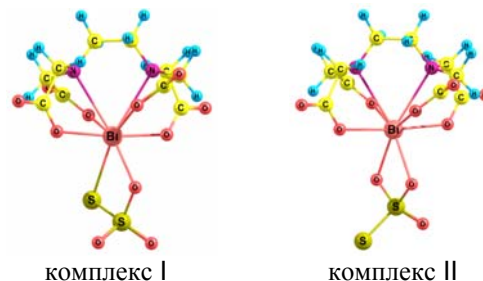


Рис. 1 – Структура комплекса $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ в газовой фазе при различной координации тиосульфат-иона

Таблица 1 – Длины связей (нм), валентные углы (град.) и полная энтальпия (H, Хартри) комплексов висмута (III) в газовой фазе

Параметр	$[\text{BiEdta}]^{-}$ [1]	комплекс I	комплекс II
Bi-O (Edta ⁴⁻)	0,2402;	0,2473;	0,2475;
	0,2402;	0,25088;	0,2491;
	0,2339;	0,2701;	0,2539;
	0,2340	0,2531	0,2566
Bi-N	0,2559;	0,2907;	0,2901;
	0,2560	0,2931	0,2906
∠N-Bi-N	70,729	62,398	62,588
∠O-Bi-O	101,618;	96,668	97,534;
	101,685;	98,551;	97,422;
	81,545;	80,505;	80,823;
	81,556	80,044	80,695
∠Bi-S-S	-	83,858	-
∠Bi-O-S		-	99,637;
			99,092
Bi-S	-	0,2785	-
Bi-O(L)	-	0,2461	0,2439;
			0,2424
S-S	-	0,2146	0,2057
S-O(Bi)	-	0,1567	0,1576;
			0,1579;
S-O(не связанный с Bi)		0,1509;	0,1504
		0,1509	
H		-2336,6603151	-2336,6558457

Оба комплекса устойчивы, однако по величине полной энтальпии системы (табл. 1) ориентация тиосульфат-иона к атому висмута через разные атомы (O и S) немного предпочтительней. В разнолигандных комплексах происходит значительное растяжение связей центрального атома металла с атомами этилендиаминтетраацетатного фрагмента (Bi-O(Edta⁴⁻) и Bi-N) по сравнению с этилендиаминтетраацетатным комплексом Bi(III) . Валентные углы $\angle\text{N-Bi-N}$ уменьшаются, а углы $\angle\text{O-Bi-O}$, немного уменьшаясь, стремятся к большему

выравниванию между собой по сравнению аналогичными углами в комплексе [BiEdta]⁻. Тиосульфатная группировка слабее удерживается у атома висмута в комплексе I, что видно из таблицы 1 по величинам длин мостиковых связей висмут-сера и висмут-кислород тиосульфат-иона. Сравнивая эти параметры, можно отметить, что скорее всего из-за более крупных размеров атома серы, связь Bi-S существенно (примерно на 0,035 нм) длиннее связей Bi-O(L) в [BiEdtaO₂(OS₂)]³⁻. Эта же причина приводит к тому, что и длина связи Bi-O(L) в комплексе, где тиосульфатная частица привязана к атому висмута через серу и кислород, больше подобной связи в [BiEdtaO₂(OS₂)]³⁻. Геометрические размеры внутри тиосульфатной группировки обеих исследуемых комплексных частиц мало различаются. Все это позволяет предположить, что довольно легко может быть преодолен энергетический барьер в 0,0044 Хартри (что составляет ≈ 2,8 ккал/моль или 11,7 кДж/моль) между возможными к существованию формами, и произойдет конверсия комплексной частицы [BiEdtaSO(O₂S)]³⁻ в [BiEdtaO₂(OS₂)]³⁻.

Предположение, что в водном растворе молекула воды может войти во внутреннюю сферу исследуемых комплексов и учет растворителя в рамках модели PCM привели к следующим результатам. Одно положение в ближайшем окружении атома висмута занимает молекула воды. Тиосульфат-ион связывается через один атом (S или O) с атомом Bi и одним из атомов кислорода образует водородную связь с упомянутой молекулой воды. Так же как и в газовой фазе, возможно существование комплексов с разной координацией тиосульфатной группы к атому висмута - через атом серы [BiEdtaS(O₃S)(OH₂)]³⁻ (комплекс III) (рис. 2) и через атом кислорода [BiEdtaO(O₂S₂)(OH₂)]³⁻ (комплекс IV) (рис. 3), причем для поиска наиболее выгодной формы комплекса параметры для смешаннолигандного комплекса IV, в котором связь центрального атома висмута с SO₃S²⁻ осуществляется через атом кислорода, были рассчитаны для трех различных положений тиосульфатной группы. Все полученные геометрические данные приведены в табл. 2.

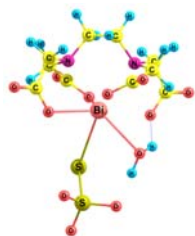


Рис. 2 – Структура комплекса III, полученная при расчете с использованием континуальной модели PCM

Можно отметить, что учет гидратного окружения этилендиаминтетраацетат-тиосульфатных комплексов приводит к значительным изменениям в величинах длин связи между атомами и валентных углов. Так, на 0,026 нм

удлиняется связь Bi-S и на ≈0,020 нм – связь висмут-кислород тиосульфатного фрагмента. Валентный угол, под которым взаимно расположены атом висмута и тиосульфатный фрагмент увеличивается при координации серой примерно на 25°, при координации кислородом на 36°. В тоже время, несколько укорачиваются все основные связи (Bi-O(Edta⁴⁻), Bi-N) и увеличиваются углы (например, ∠N-Bi-N) в этилендиаминтетраацетатном фрагменте.

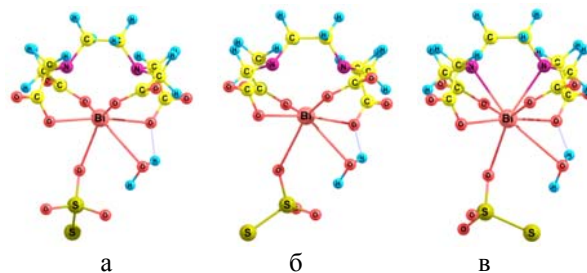


Рис. 3 – Возможные структуры комплекса IV, полученные при расчете с использованием континуальной модели PCM

Таблица 2 – Длины связей (нм) и валентные углы (град.) комплексов висмута (III) в газовой фазе

Параметр	комплекс III	комплекс IV		
		а)	б)	в)
Bi-O(Edta ⁴⁻)	0,2440;	0,2450;	0,2402;	0,2525;
	0,2475;	0,2498;	0,2496;	0,2403;
	0,2527;	0,2390;	0,2423;	0,2431;
	0,2387	0,2433	0,2452	0,2382
Bi-N	0,2614;	0,2612;	0,2601;	0,2593;
	0,2651	0,2597	0,2613	0,2619
∠N-Bi-N	69,40	70,00	69,85	69,86
∠Bi-S-S	108,29	-	-	-
∠Bi-O-S	-	136,48	139,84	141,44
Bi-S	0,3044	-	-	-
Bi-O(L)	-	0,2616	0,2625	0,2612
S-S	0,2120	0,2076	0,2077	0,2098
S-O(Bi)	-	0,1551	0,1549	0,1553
S-O(в сторону H ₂ O)	-	0,1541	0,1541	-
S-O	0,1521;	0,1520	0,1521	0,1522;
	0,1520;			
	0,1540			

Из трех рассмотренных вариантов положения тиосульфатной группировки для комплекса IV энергетически более выгодными являются положения а) и б). Различия в величине полной энтальпии между ними и комплексом комплексом III настолько малы (≈1,5 кДж/моль), что говорить о преимущественном преобладании какой-либо из двух ориентаций тиосульфатной группы в этилендиаминтетраацетатном комплексе Bi(III) становится бессмысленно. Поэтому можно сделать вывод о совместном конкурентном присутствии

этих форм смешаннолигандных комплексов в растворе.

Литература

1. A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, V.5. Plenum Press, London, 1982;
2. А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*, Т.2. Мир, Москва, 1987. 694 с.;
3. В.А. Прокуев, В.Ю. Шендаков, *Ж. неорг. химии*, **38**, 9, 1568-1571 (1993);
4. Н.Н. Головнев, М.Б. Егизарян, В.А. Федоров, В.Е. Миронов, *Ж. неорг. химии*, **41**, 1, 104-107 (1996);
5. В.А. Федоров, Т.Н. Калош, Г.Е. Черникова, В.Е. Миронов, *Ж. физ. химии*, **45**, 6, 1364-1367 (1971);
6. M.J. Liew, S. Sobri, S. Roy, *Electrochemical Acta*, **51**, 877-881 (2005);
7. A. Cyganski, J. Kobylecka, *Thermochimica Acta*, **45**, 65-77 (1981);
8. С.Д. Ершова, А.Я. Фридман, Н.М. Дятлова. *Ж. неорг. химии*, **27**, 10, 2510-2514 (1982);
9. M.J. Frisch, G.W. Trucks, 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. Bloino, 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, J.M. 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, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
10. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1988);
11. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988);
12. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 200-206 (1989);
13. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270-283 (1985);
14. W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284-298 (1985);
15. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299-310 (1985);
16. V. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **117**, 43 (2002);
17. Т.П. Петрова, С.В. Борисевич, Е.Е. Стародубец, *Вестник Казанск. технол. ун-та*, 15, 12-15 (2012).

© С. В. Борисевич - канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, s_borisevich@kstu.ru; Е. Е. Стародубец - канд. хим. наук, доцент той же кафедры, estarodubets@yandex.ru; Т. П. Петрова - канд. хим. наук, доцент той же кафедры, tpetrova45@inbox.ru.