

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 $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_3^{2-}$. 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 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 1×10^{-3} моль/л ионов Bi(III) , 5×10^{-3} моль/л Edta^{4-} -ионов, 5×10^{-3} моль/л $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, при 25 $^\circ\text{C}$ и ионной силе, равной 5, которую поддерживали NaNO_3 . Установлено, что при pH 7 в системе возможно протекание реакций: $\text{Bi}^{3+} + \text{Edta}^{4-} \rightleftharpoons [\text{BiEdta}]^-$, $\text{Bi}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$, $[\text{BiEdta}]^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$. Константы образования b 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 $\lg b(\text{BiEdta}^-) = 23,1$ и $\lg b([\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}) = 26,2$. Рассчитанная константа равновесия для третьей реакции определяется как $\lg K = \lg b(\text{BiEdtaThio}^-) - \lg b(\text{BiEdta}^-) = 3,1$. При $\text{pH} > 7$ значения b зависят от pH, что свидетельствует о вероятности реакций: $\text{Bi}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{BiEdtaOH}]^{2-}$, $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{BiEdtaOH}]^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. 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...1120 cm^{-1} в случае смешанных комплексов изменяется незначительно. Анион Edta^{4-} в комплексе $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ гексадентантен, 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 остоновыми 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. комплекс I комплекс II Рис. 1 – Структура комплекса $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$

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	[BiEdta]-	I комплекс	II комплекс
Bi-O (Edta4-)	0,2402; 0,2402; 0,2339; 0,2340	0,2473; 0,25088; 0,2701; 0,2531	0,2475; 0,2491; 0,2539; 0,2566
Bi-N	0,2559; 0,2560	0,2907; 0,2931	0,2901; 0,2906
DN-Bi-N	70,729	62,398	62,588
DO-Bi-O	101,618; 101,685; 81,545; 81,556	96,668	98,551; 80,505; 80,044
DS-Bi-S	83,858	99,637; 99,092	0,2785
Bi-O(L)	0,2461	0,2439; 0,2424	0,2146
S-S	0,2146	0,2057	0,1567
S-O(Bi)	0,1567	0,1576; 0,1579	0,1509; 0,1509
S-O(не связанный с Bi)	0,1509	0,1504	-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 DN-Bi-N уменьшаются, а углы DO-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-серы 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)]3в [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 SO_3S_2 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, $\angle \text{N-Bi-N}$) в этилендиаминтетраацетатном фрагменте.

а б в 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

Комплекс	Bi-O(Edta ⁴⁻)	Bi-N	$\angle \text{N-Bi-N}$	Bi-S-S	Bi-O-S	Bi-S	Bi-O(L)	S-S	S-O(Bi)	S-O(в сторону H ₂ O)
а)	0,2440	0,2614	69,40	108,29	136,48	0,3044	0,2616	0,2120	0,1551	0,1541
б)	0,2475	0,2651	70,00	108,29	139,84	0,3044	0,2625	0,2076	0,1549	0,1541
в)	0,2527	0,2612	69,85	108,29	141,44	0,3044	0,2612	0,2077	0,1553	0,1521

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 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.