

УДК 546.719(-022.532):543.42

М.І.Буряк, О.Г.Янко, С.В.Волков

ПЕРЕТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Re(III) НА МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ У ВОДНОМУ І СПИРТОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

На основі спектроскопічних досліджень встановлено стан і будову комплексних сполук Re(III) у водному та солянокислому середовищах, етиловому спирті та етиленгліколі при температурах 20—150 °С. Розроблено та охарактеризовано методи синтезу металевих наночастинок ренію шляхом відновлювальної деструкції комплексних сполук Re(III) у рідких середовищах.

ВСТУП. Одержання наночастинок металів [1–4], головним чином золота, срібла та інших благородних металів, є актуальною проблемою. Особливе значення у її вирішенні відіграють методи синтезу та стабілізації наночастинок металів у рідких середовищах при хімічному відновленні їх комплексних сполук. Методи синтезу наночастинок із різних комплексних сполук металів дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечувати високопродуктивні технології створення нових наноматеріалів [1, 3]. У зв'язку з цим отримання наночастинок ренію в різних середовищах при низькотемпературній деструкції утворених комплексів ренію є технологічно важливим.

Мета даної роботи — розробка методів низькотемпературних перетворень комплексних сполук ренію на металеві наночастинок. У дослідженнях застосовували електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуючу електронну мікроскопію (JEOL-100).

Для визначення стану, будови та перетворення комплексних сполук ренію на металеві наночастинок в рідкому середовищі як розчинники використовували воду, етанол, етиленгліколь.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Реній має електронну будову $[Xe]5d^56s^2$, тому для нього відомий широкий спектр комплексів починаючи з Re(I) і закінчуючи Re(VII) [5]. Нами проведено пошук сполук ренію, які були б розчинними у різних середовищах, в тому числі і в спиртах — етанолі та етиленгліколі. Такою сполукою виявився кластерний темно-чер-

воний трихлорид ренію — Re_3Cl_9 , що і використовувався в якості вихідного реагенту. Re_3Cl_9 — типовий кластер [6], в якому три атоми Re мають електронну будову $[Xe]5d^4$ і утворюють рівносторонній трикутник з довжиною подвійного зв'язку Re–Re $\sim 2.48 \text{ \AA}$ (рис. 1). Це угруповання, як відомо, дуже стійке і входить до складу багатьох комплексів [6]. До нього можуть приєднуватися максимум три іони чи молекули у положеннях X, зазначених на рис. 1. Формула таких комплексів $Re_3Cl_9X_3$. В основному переважають низькоспінові комплекси Re(III). Приєднання до Re_3Cl_9 додаткових лігандів приводить до ослаблення зв'язку Re–Cl [6, 7]. Це і було використано нами при одержанні наночастинок Re в спиртах і водних розчинах.

В ЕСП при розчиненні Re_3Cl_9 фіксуються смуги поглинання з інтенсивностями відповідно: у воді — 24600 см^{-1} , $\epsilon = 10^4 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; в етанолі — 25000 см^{-1} , $\epsilon = 9\cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; в етиленгліколі — 25200 см^{-1} , $\epsilon = 7.5\cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; у соля-

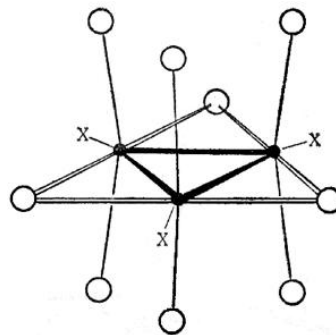


Рис. 1. Схема будови ізольованого елемента Re_3Cl_9 симетрії D_{3h} . Додаткові ліганди приєднуються в положення, позначені символом X.

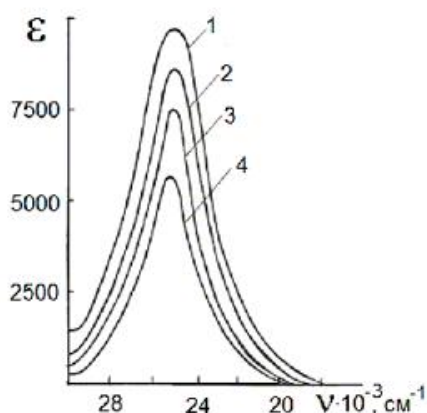


Рис. 2. ЕСП комплексів Re(III) у розчинниках при 20 °С: 1 – H₂O; 2 – C₂H₅OH; 3 – C₂H₆O₂; 4 – 12NHCl.

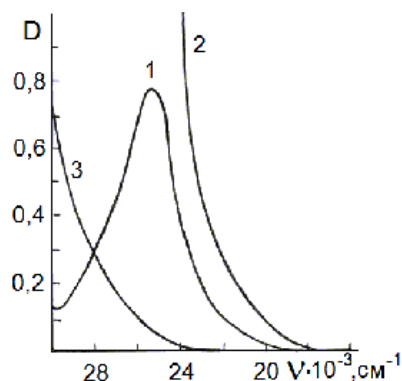


Рис. 3. ЕСП комплексів Re(III) в етанолі з відновником NaH₂PO₂ при температурі: 1 – 20; 2 – 60 °С; 3 – після витримки 60 хв.

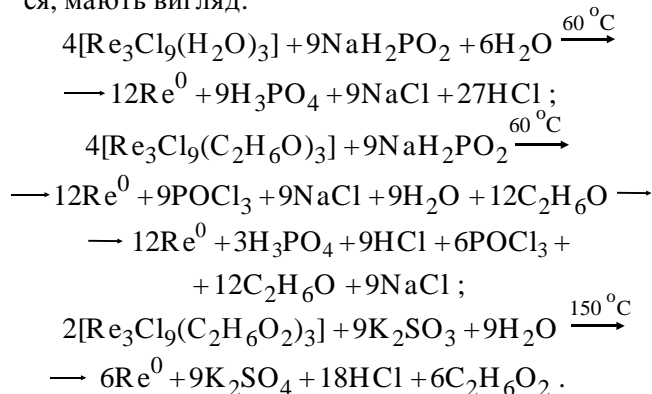
нокислому розчині — 25400 см⁻¹, ε = 6 · 10³ л/(моль · см) (рис. 2). Сму́ги маю́ть гаусівську форму і віднося́ться до пере́ходу з переносом заряду від іона хлору до ренію (π(Cl) → δ*(Re)) [6–8].

Змі́щення сму́ги погли́нання у залежності від середови́ща говори́ть про те, що розчинник координується до атомів ренію у положеннях X (рис. 1) і таким чином приймає участь в утворенні змішаних комплексів. Комплекси маю́ть склад [Re₃Cl₉X₃], де X — H₂O, C₂H₆O, C₂H₆O₂, Cl, і симетрію D_{3h}. Високі коефіцієнти екстинкції для пере́ходу π(Cl) → δ*(Re), особливо у комплексах з водою та етанолом (10⁴ та 9 · 10³ л/(моль · см) відповідно), свідча́ть про розпушення зв'язку Re–Cl і тим самим його послаблення, що необхідно при синтезі наночастинок металу.

Крім того, з підвищенням температури в ЕСП комплексів [Re₃Cl₉(H₂O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O₂)₃], [Re₃Cl₁₂]³⁻ сму́ги погли́нання переносу заряду π(Cl) → δ*(Re) не змінюють свого положення, але збільшується їх інтенсивність, що також є свідченням розпушення зв'язку Re–Cl [8]. Однак термічного руйнування утворених комплексів та відновлення Re(III) до Re(0) не відбувається.

Внесення відновників (NaH₂PO₂ або K₂S₂O₃) у досліджувані системи при кімнатній температурі (20 °С) не вплинуло на положення смуг переносу заряду π(Cl) → δ*(Re) в ЕСП. Зміни у спектрах спостерігаються при температурі вище 60 °С у воді та етанолі і при 150 °С в етиленгліколі: зникає характерна смуга поглинання для комплексів Re(III) (рис. 3, крива 1) та фіксується цілковите поглинання (рис. 3, крива 2). Це відбувається через руйнування утворених комплексів [Re₃Cl₉(H₂O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O₂)₃] та відновлення Re(III) до Re(0). У солянокислому середовищі комплекс [Re₃Cl₁₂]³⁻ не відновлюється.

Запропоновано схеми відновлення комплексів Re(III) до Re(0). Процеси, що відбуваються, маю́ть вигляд:



Продукти реакцій — H₃PO₄, HCl, K₂SO₄ ідентифіковано наявністю характерних для них смуг поглинання в ІЧ-спектрах розчинів після відновлення комплексів: 1065 см⁻¹ ν₃(ν_d(P–O)) та 567 см⁻¹ ν₄(δ_d(O–P–O)) для H₃PO₄; 2990 см⁻¹ ω_e для HCl; 1100 см⁻¹ ν₃(ν_d(S–O)) та 610 см⁻¹ ν₄(δ_d(O–S–O)) для K₂SO₄, які співпадають з літературними даними [9].

Рентгенофазовий аналіз осадів, виділених та відмитих після відновлення комплексів, засвідчив утворення металічного ренію у вигляді ульт-

радисперсних частинок. Величина кристалітів ренію, оцінених по фізичному уширенню піків на рентгенограмах [10], становить ~5 нм. За даними просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 4) розмір отриманих частинок ренію складає: у H_2O — 15–20 (а), в етанолі — 15–25 (б), в етиленгліколі — 17–30 нм (в).

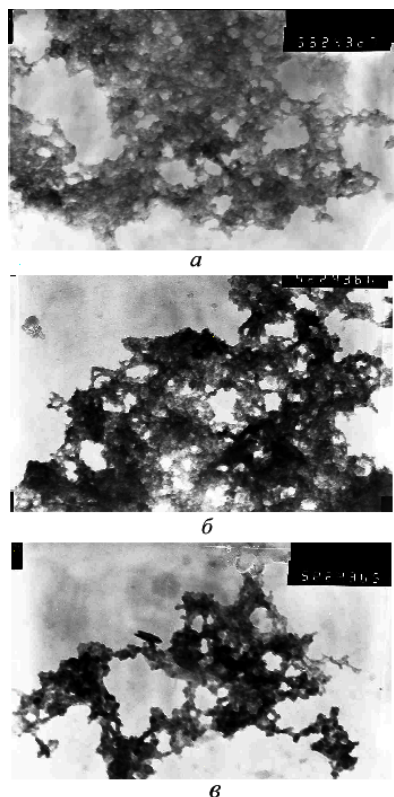


Рис. 4. Мікрофотографії просвічуючої електронної спектроскопії металевих наночастинок ренію 15–30 нм, отриманих відновленням комплексів Re(III).

Таким чином, шляхом відновлювальної термодеструкції комплексів Re(III) у водному та спиртових середовищах можливе отримання наночастинок металевого ренію різного розміру,

що може стати у пригоді при створенні нових ренійвмісних наноматеріалів.

РЕЗЮМЕ. На основі спектроскопічних досліджень установлено состояние и строение комплексных соединений Re(III) в водной и солянокислой среде, этиловом спирте и этиленгликоле при температурах 20–150 °С. Разработаны и охарактеризованы методы синтеза металлических наночастиц рения путем восстановительной деструкции комплексных соединений Re(III) в жидких средах.

SUMMARY. The state and structure of Re(III) complex compounds in an aqueous and a hydrochloric acid medium, ethyl alcohol and ethylene glycol at 20–150 °C have been determined on the basis of spectroscopic studies. Methods for synthesis of rhenium nanoparticles by the reductive destruction of Re(III) complex compounds in liquid media have been developed and characterized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: МГУ, 2003.
2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -P. 6620–6625.
3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО “Азбука-2000”, 2006.
4. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242–269.
5. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1964.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.
7. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1–2.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–79.

Надійшла 05.07.2013

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ