

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки: 14.06.01 «Ядерная, тепловая и возобновляемая энергетика и сопутствующие технологии»
профиль: 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»
Инженерная школа ядерных технологий
Отделение ядерно-топливного цикла

**Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы**

Тема научного доклада
Фотохимический синтез, исследование структуры и свойств гептасульфида рения

УДК 547.057:661.8.051.1:661.876.7

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A8-81	Исаева Евгения Андреевна		

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЯТЦ	Жерин И.И.	д.х.н., профессор		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЯТЦ	Горюнов А.Г.	д.т.н., доцент		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Егоров Н.Б.	к.х.н., доцент		

Актуальность исследования. В системе рений-сульфид известно два устойчивых сульфида рения – дисульфид рения (ReS_2) и гептасульфид рения (Re_2S_7). В промышленности ReS_2 и Re_2S_7 используют в качестве катализаторов в процессах органического синтеза, где Re_2S_7 проявляет большую каталитическую активность, чем ReS_2 .

Другой областью применения Re_2S_7 является медицина, где наночастицы Re_2S_7 , меченные радионуклидами ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{188}Re , ^{186}Re) применяются для непрямой лимфосцинтиграфии/

Методы получения Re_2S_7 имеют недостатки. В сероводородном методе применяется токсичный сероводород, наличие которого недопустимо в медицинских препаратах. Во тиосульфатном методе, который представляется более предпочтительным, так как позволяет избежать применения токсичного сероводорода, образуется значительное количество элементной серы, которая адсорбирует коллоидный Re_2S_7 , что снижает его выход и требует дополнительной нейтрализации раствора и его очистки от элементной серы. Кроме этого, в этом случае получают полидисперсные системы, содержащие частицы Re_2S_7 с различными размерами – от нанометров до микрометров. В то время как оптимальными размерами частиц Re_2S_7 , применяемыми в качестве носителей гамма-излучающих радионуклидов, считаются частицы с диаметром от 20 нм до 120 нм.

Для сокращения времени и увеличения выхода наночастиц с заданными размерами актуально создание нового способа получения коллоидного раствора Re_2S_7 без использования токсичных реагентов и в нейтральной среде.

Работы по данной тематике в литературе отсутствуют, а также неизвестны сведения о фотохимическом синтезе Re_2S_7 и других продуктов фотолиза водных растворов, содержащих тиосульфат и перренат натрия, физико-химических закономерностях протекания этого процесса.

Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217 «Разработка физико-химических основ фотохимического способа получения коллоидного гептасульфида рения, пригодного для радиоизотопной диагностики».

Объект исследования – растворы, содержащие тиосульфат- и перренат-ионы, а также гептасульфид рения, образующийся при УФ-облучении этих растворов.

Предмет исследования – фотохимический способ синтеза гептасульфида рения и исследование его структуры и свойств.

Целью работы является исследование физико-химических закономерностей фотохимического получения гептасульфида рения, определение его структуры и свойств.

Основные задачи исследований:

1. Идентифицировать продукты фотолиза смеси водных растворов тиосульфата и перрената натрия.
2. Установить закономерности фотолиза смеси водных растворов тиосульфата и перрената натрия.
3. Исследовать состав, структуру и свойства твердофазных продуктов фотолиза смеси водных растворов тиосульфата и перрената натрия.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые установлено, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих тиосульфат- и перренат-ионы, образуются тиоперренат-ионы и гептасульфид рения.
2. Установлено, что наиболее эффективно накопление продуктов фотолиза происходит при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,008 М NaReO_4 , эксимерной лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс}}=222$ нм) в интервале рН от 6,8 до 7,1 и протекает по нулевому порядку с квантовым выходом по рению равным 0,1.
3. Установлено, что соотношение между рением и серой в полученном фотохимическим способом гептасульфиде рения составляет 1:3,69 ($\text{Re}_2\text{S}_{7,38}$), структурно и по физико-химическим свойствам не отличается от гептасульфида рения, полученного известными химическими способами (тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием в работе физико-химических методов исследований: РФЭС, ИК- и рентгенфлуоресцентной спектроскопии, спектрофотометрического, атомно-эмиссионного, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, растровой и электронной микроскопией, а также лазерной дифракции и ЭПР.

Практическая значимость заключается в том, что представленные в научно-квалификационной работе Исаевой Е.А. результаты исследования физико-химических закономерностей фотохимического получения гептасульфида рения позволяют рекомендовать их использование в технологии синтеза коллоидных радиофармпрепаратов.

Общие выводы по работе.

1. С использованием рентгенофотоэлектронной, УФ- и ИК-спектроскопии, а также ЭПР, рентгенофазового анализа и рН-метрии впервые показано, что продуктами фотолиза водных растворов, содержащих тиосульфаты и перренаты являются тиоперренат-ионы, H^+ , SO_4^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, элементная сера и Re_2S_7

2. Для стационарного изучения фотолиза водных растворов, содержащих тиосульфат- и перренат-ионы, в качестве источников УФ-излучения использовали ртутные лампы и эксимерные лампы. Установлено, что при использовании эксимерной лампы KrCl ($\lambda_{\max}=222$ нм) в фотолите спектрофотометрическим методом регистрируется наибольшая концентрация сернистых соединений рения (тиоперренаты, гептасульфид рения).

3. С использованием спектрофотометрии и рН-метрии впервые показано, что фоторазложение тиосульфат-ионов в присутствии и отсутствии перренат-ионов зависит от рН растворов. Определено, что образование сернистых соединений рения при УФ-облучении водных растворов, содержащих тиосульфат- и перренат-ионы, начинается при значении рН равному 10,8. Кроме этого показано, что фоторазложение тиосульфат-иона с образованием элементной серы начинается при рН в растворе меньше 5,9.

4. С использованием спектрофотометрии показано, что кинетика образования гептасульфида рения при УФ-облучении водных растворов, содержащих тиосульфат- и перренат-ионы, протекает по нулевому порядку. Наиболее эффективно накопление продуктов фотолиза происходит при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,008 М NaReO_4 , эксимерной лампой KrCl ($\lambda_{\max}=222$ нм) в интервале рН от 6,8 до 7,1 с квантовым выходом по рению равным 0,1.

5. Состав гептасульфида рения, полученного фотохимическим способом, был сопоставлен с составом образцов гептасульфида рения, полученных известными из литературы способами его синтеза (тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным). Состав установлен по данным химического анализа, ИК- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Определено, что по составу они практически не отличаются. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что рений в полученных образцах имеет нечетную степень окисления.