

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Е.А. Исаева

Исаева Евгения Андреевна

**Фотоиндуцированные превращения
в водных растворах, содержащих
перренат и тиосульфат натрия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

2.6.8 – Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Егоров Николай Борисович

кандидат химических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий

Официальные оппоненты:

Герман Константин Эдуардович

доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, ведущий научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего лабораторией и профессора научно-образовательного центра

Костин Геннадий Александрович

доктор химических наук, доцент, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов

Защита состоится 26 июня 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 2, ауд. 340.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.21,
канд. хим. наук, доцент



Егоров Н.Б.

Актуальность темы. В системе рений-сера 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 , меченые гамма-излучающими радионуклидами ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{188}Re , ^{186}Re), успешно применяются для выявления сторожевых лимфатических узлов и торможения прогрессирования костного метастазирования.

Известные способы синтеза Re_2S_7 осуществляются в сильноокислой среде при добавлении к водорастворимому перренату сульфидирующего реагента – сероводорода (H_2S), сульфида натрия (Na_2S), тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) или тиоацетамида (CH_3CSNH_2). При этом образуется значительное количество элементарной серы, от которой необходимо его очищать. Это требует проведения дополнительных стадий, что снижает выход Re_2S_7 . Кроме этого, при химическом синтезе получают полидисперсные системы, состоящие из частиц Re_2S_7 с диаметром от нанометров до микрометров, в то время как оптимальными для выявления сторожевых лимфатических узлов был признан коллоид с размерами частиц от 50 до 80 нм.

В связи с этим актуально создание нового способа синтеза Re_2S_7 . В данной работе впервые предложено для синтеза Re_2S_7 использовать фотохимический метод, достоинствами которого является высокая селективность и воспроизводимость, легкость регулирования скорости реакции и чистота получаемого продукта.

В качестве сульфидирующего реагента был выбран $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при УФ-облучении водных растворов которого в присутствии ионов металлов образуются сульфиды. Кроме этого, он не токсичен и является приемлемым для использования в медицине. В качестве исходного соединения рения был выбран хорошо растворимый перренат натрия (NaReO_4).

Диссертационная работа выполнена 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».

Степень разработанности темы исследования.

Большой вклад по синтезу и использованию Re_2S_7 в качестве катализатора в промышленности внесли Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Белоусов В.М., Broadbent H.S., Whittle C.W. и другие.

Исследованием взаимодействия NaReO_4 с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислотной среде с целью получения Re_2S_7 , пригодного для медицинского применения, занимались Кодина Г.Е., Богородская М.А., Малышева А.О., Севастьянова А.С., Антипкин Н.Р., Мануйлов Б.М., Ермаков А.В., Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B. и другие.

Синтез и осаждение Re_2S_7 с использованием H_2S , Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ изучали Noddack I., Noddack W., Druce J.G.F., Geilmann W., Bode H., Weibke F., Briscoe H.V.A., Taimni I.K., Traore K., Brene J., Бреусов О.Н., Лаврентьева В.Г., Шипачев В.А., Водопьянов А.Г., Герман К.Э. и другие.

Осаждение Re_2S_7 тиоацетамидным способом изучал Юденич Д.М.

К моменту начала работы над диссертацией в литературе отсутствовала какая-либо информация по исследованию фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Целью работы является исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих перренат и тиосульфат натрия, для разработки фотохимического способа синтеза наночастиц гептасульфида рения.

Основные задачи исследований:

1. Идентифицировать продукты фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Установить физико-химические закономерности фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3. Исследовать качественный и количественный состав твердофазных продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Определить механизм образования продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образуются тиоперренат-ионы (ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- , ReS_4^-) и Re_2S_7 .

2. Показано, что наиболее эффективно накопление продуктов фотоиндуцированных превращений происходит при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эксимерной лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс}} = 222$ нм) в интервале рН от 6,8 до 7,1, реакция при этом протекает по нулевому порядку с квантовым выходом по рению равным, $0,009 \pm 0,002$.

3. С использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза изучены фотоиндуцированные превращения $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах и показано, что их фотохимия зависит от наличия растворенного кислорода. В его присутствии образуется ранее неизвестный анион-радикал $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$, возможность существования которого доказана квантово-химическими расчетами.

4. Предложен механизм фотоиндуцированных превращений в воздушно-насыщенных водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который является многостадийным и начинается с фотораспада $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, приводящего к образованию политионат-ионов, которые, фотодеградируя под действием УФ-излучения, генерируют H_2S . При его взаимодействии с ReO_4^- -ионами происходит замещение атомов кислорода на атомы серы (со степенью замещения от 1 до 4) и накопление в растворе тиоперренат-ионов. Фотораспад высокозамещенного тетратиоперренат-иона приводит к синтезу наночастиц Re_2S_7 .

Теоретическая значимость. Проведенные исследования вносят вклад в развитие методов синтеза тиоперренатов и Re_2S_7 , а также способствуют более полному пониманию закономерностей фотохимического синтеза других сульфидов редких металлов в водных растворах в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

Практическая значимость заключается в том, что результаты исследования фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, являются основой для разработки фотохимического способа синтеза наночастиц Re_2S_7 , который имеет практическое применение в катализе и в медицине.

Методология и методы исследования. В основу диссертационного исследования положена гипотеза о том, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образуются серосодержащие соединения рения. Методология исследования включает в себя исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах NaReO_4 и/или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также оценку стабильности нанокolloидного Re_2S_7 , установление его состава и свойств.

Для установления продуктов и закономерностей фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, были использованы квантово-химические расчеты и физико-химические методы исследований: наносекундный лазерный импульсный фотолиз; РФЭС, ИК-, КР- и рентгенфлуоресцентная спектроскопия; масс-спектральный, спектрофотометрический, атомно-эмиссионный и рентгенофазовый анализы; ВЭЖХ, растровая и электронная микроскопия, а также лазерная дифракция и ЭПР.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту

1. Идентификация продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и/или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, с использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза, физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов.

2. Закономерности фотоиндуцированных превращений в растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (влияние соотношения и концентрации реагентов, pH-растворов, длины волны возбуждения), приводящие к максимальному выходу тиоперренат-ионов и Re_2S_7 .

3. Механизм фотоиндуцированных превращений в растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, установленный на основании идентификации конечных продуктов и короткоживущих интермедиатов методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, проведении лабораторных экспериментов, анализе результатов и выявлении закономерностей, подготовке статей и тезисов докладов к публикации.

Степень достоверности. Достоверность результатов и выводов обусловлена многосторонним подходом к проведенным исследованиям с использованием современного научного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, непротиворечивостью уже имеющимся экспериментальным данным, а также согласием с квантово-химическими расчетами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: VI международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии,

материалы и применение», г. Томск, 2020 г.; X Школе-конференции молодых атомщиков Сибири, г. Томск, 2020 г.; Всероссийской научно-методической конференции «Современные технологии, экономика и образование», г. Томск, 2020 г.; XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2021 г.; VI Международной научной конференции по химии и химической технологии, г. Иваново, 2021 г.; VI и VII Всероссийские научно-практические конференции студентов и молодых ученых «Химия: Достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 2021 г. и 2022 г.; XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2022 г.; XI Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине», г. Томск, 2022 г.; XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков, г. Нижний Новгород, 2023 г.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных публикациях, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 3 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science, 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа изложена на 185 страницах печатного текста, содержит 89 рисунков, 9 таблиц, 304 источника литературы и состоит из введения, 4 глав и заключения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены известные варианты химического синтеза Re_2S_7 , которые заключаются в добавлении к кислоте водному раствору, содержащему ReO_4^- -ионы сульфидирующих реагентов H_2S , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или CH_3CSNH_2 . Сероводородный, сульфидный и тиосульфатный способы осаждения используют чаще всего в гидрометаллургии рения, а сульфидный и тиоацетамидный способы – в его аналитической химии.

Известные в литературе сведения по применению Re_2S_7 показывают, что существенное значение он имеет как катализатор гидрирования и как носитель $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Кроме этого, использование Re_2S_7 возможно в качестве присадки к минеральным смазочным материалам или в качестве прекурсора для получения ReS_2 .

Благодаря своим свойствам Re_2S_7 не растворим в воде, что делает его полезным в качестве носителя $^{99\text{m}}\text{Tc}$. При исключении доступа кислорода воздуха Re_2S_7 не растворяется в HCl и H_2SO_4 , а также в сульфидах щелочных металлов, что делает возможным его использование в качестве осаждаемой формы в гидрометаллургии и аналитической химии рения. В щелочных растворах H_2O_2 , растворах HNO_3 или бромной воде Re_2S_7 растворяется с образованием ReO_4^- -ионов, что позволяет на последующих стадиях отделить от

рения примесные металлы и получить его в чистом виде. Информации о структурных и химических свойствах Re_2S_7 в литературе имеется крайне мало. Он относится к аморфным полисульфидам и его структура еще точно не установлена.

В литературном обзоре обобщены известные данные о тиоперренатах и их применению. Тиоперренат-ионы образуются в водных растворах в широком интервале pH через последовательное замещение атомов кислорода в перренат-ионах на атомы серы и имеют общую формулу $\text{ReO}_{(4-x)}\text{S}_x^-$, где x от 1 до 4. Тиоперренаты представляют интерес для изучения процессов геохимической миграции рения в природных растворах, а также как предшественники Re_2S_7 в кислых растворах.

Анализ имеющихся в литературе сведений по фотохимии ReO_4^- -ионов и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах показал, что их фотохимия изучена плохо и в основном касается изучения спектральных характеристик интермедиатов и идентификации конечных продуктов фотолиза.

В литературном обзоре также отмечается возможность получения сульфидов редких, цветных и благородных металлов при УФ-облучении водных растворов их тиосульфатных соединений, что является основанием для проведения исследования фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Во **второй главе** описаны используемые материалы и реагенты, приготовление растворов для фотолиза и образцов для физико-химического анализа, физико-химические методы анализа, приборы и оборудование.

Для изучения первичных фотохимических процессов использовали метод лазерного импульсного фотолиза. Эксперименты были выполнены совместно с сотрудниками лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск. В качестве источника возбуждающего света использовали Nd:YAG-лазер (Lotis ТП, Беларусь). Возбуждение осуществляли излучением четвертой гармоники (266 нм). Длительность лазерного импульса составляла 5-6 нс, энергия лазерных импульсов варьировалась в пределах 1-20 мДж. Энергия лазерного импульса измерялась с помощью измерителя мощности света SOLO 2 (Gentec) с фотодиодной головкой PH100-SiUV. Установка лазерного импульсного фотолиза в данной конфигурации позволяет снимать кинетические кривые в спектральном диапазоне от 300 до 760 нм с временным разрешением до 50 нс. Чувствительность по оптической плотности при этом достигает $5 \cdot 10^{-4}$.

Квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения серосодержащих анионов и анион-радикалов проводили с использованием двух пакетов программ ORCA 4.2.1 и Gaussian 16. Для визуализации результатов расчетов использовали программу ChemCraft. Используемый функционал: чистый - BP86, гибридный - B3LYP, B3PW9 и M06, дальнодействующий - CAMB3LYP и дисперсно-скорректированный - WB97X-D3 рассматривались вместе с базисом def2-TZVP в ORCA и стандартным базисом 6-311G++(d,p) в Gaussian 16. Кроме того, в ORCA использовался функционал B2PLYP вместе с базисом def2-TZVP/C.

В качестве источников УФ-излучения при стационарном фотолизе использовали эксимерные разрядные лампы производства Института сильноточной электроники СО РАН, г. Томск. В работе применяли эксилампы: KrBr ($\lambda_{\text{макс.}}=207$ нм, $I_{\text{потока}}=4,1 \times 10^{15}$ фотонов/(см²·с)), KrCl ($\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм, $I_{\text{потока}}=6,9 \times 10^{15}$ фотонов/(см²·с)) и XeBr ($\lambda_{\text{макс.}}=283$ нм, $I_{\text{потока}}=9,9 \times 10^{15}$ фотонов/(см²·с)). Кроме этого использовали ртутно-кварцевую лампу низкого давления БУВ ($\lambda_{\text{макс.}}=254$ нм, $I_{\text{потока}}=21,3 \times 10^{15}$ фотонов/(см²·с)).

Исследования исходных растворов и водорастворимых продуктов фотолиза исследовали методами УФ-, ИК- и КР-спектроскопии, ВЭЖХ, рН-метрии и лазерной дифракции.

Электронные спектры поглощения водных растворов исходных реагентов и их смесей, а также продуктов фотолиза регистрировали на спектрофотометре Evolution 600 в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Величину рН измеряли на иономере inoLab pH/Ion 740 WTW с использованием комбинированного электрода Sentix 81.

ИК-спектры водных растворов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 600-4000 см⁻¹ на приставке НПВО.

Продукты фотолиза в водных растворах определяли методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax Eclipse Plus C18 (3,5 мкм, 4,6 мм×250 мм). Тетрабутилгидроксид аммония (ТБГА) был использован в качестве ион-парного реагента. Элюентом служила смесь ацетонитрил:водный раствор ТБГА в соотношении 25:75.

Спектры КР растворов были получены на спектрометре LabRAM HR Evolution, Horiba с возбуждением линией 632,8 нм He-Ne лазера. Измерения были выполнены со спектральным разрешением 0,6 см⁻¹.

Гидродинамический диаметр и распределение частиц по размеру, а также их ζ -потенциал в фотолите, определяли с помощью анализатора DelsaMax PRO.

Исследования твердофазных образцов после выделения их на центрифуге и высушивания в вакуумном эксикаторе над хлоридом кальция исследовали методами РФЭС, ЭПР, электронной микроскопии, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного, термогравиметрического, атомно-эмиссионного анализов и ИК-спектроскопией. Для выделения твердофазных продуктов фотолиза из раствора использовали центрифугу Allegra 64R (26200 об/мин).

ИК-спектры поглощения или отражения снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Образцы прессовали или перетирали с бромидом калия.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре D8 DISCOVER CuK α - излучение ($\lambda = 0,154056$ нм).

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом AlK α (1486,74 эВ)).

Размеры частиц и морфология полученного фотохимическим способом коллоидного Re₂S₇ были изучены методами электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 и сканирующем

электронном микроскопе JEOL 6000, обладающих возможностью осуществлять спектральное картирование и анализ элементного состава в отдельных точках.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ($\nu \sim 9,4$ ГГц) Spinscan X (ADANI) в интервале магнитных полей от 50 до 550 мТ при амплитуде модуляции 0,3 мТ и мощностью 0,3 мВт.

Идентификацию образующихся газообразных соединений при УФ-облучении водных растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или смесь NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра DELTA V ADVANTA.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей фотолиза и идентификации водорастворимых и твердофазных продуктов, образующихся при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Исследование закономерностей фотолиза. Облучение водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, приводит к появлению в электронном спектре поглощений при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 300$ нм, при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 410$ нм, при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 480$ нм и при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 610$ нм (рис. 1). Бесцветный раствор при этом приобретает сначала желтый, а затем темно-коричневый цвет. Также было обнаружено, что заметное влияние на процесс фотолиза оказывает кислород воздуха и только в аэробных условиях возникает интенсивная окраска, обусловленная продуктами фотолиза.

Исследования показали, что на значение оптической плотности в растворе после УФ-облучения влияют длина волны источника УФ-излучения (рис. 2), мольное соотношение между $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 (рис. 3) и pH раствора (рис. 4).

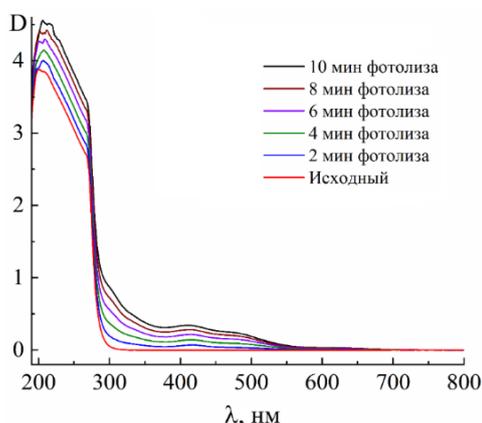


Рисунок 1 – Электронные спектры водных растворов, содержащих 0,006 М NaReO_4 и 0,4 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при различном времени УФ-облучения (лампа KrCl). Естественное значение pH. $V_{\text{обл. р-ра}}=10$ мл.

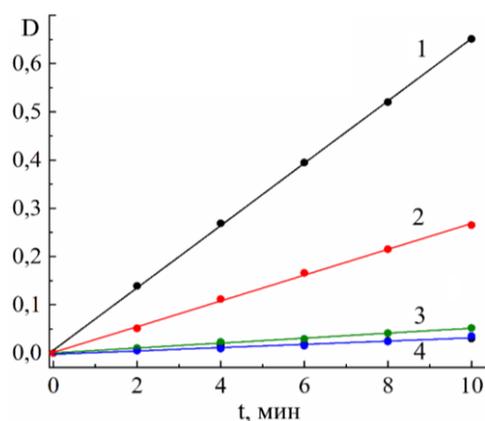


Рисунок 2 – Кинетические кривые фотолиза водных растворов при 410 нм, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в зависимости от длины волны УФ-излучения (pH=7,0): 1 – 222 нм (KrCl); 2 – 207 нм (KrBr); 3 – 254 нм (БУВ); 4 – 283 нм (XeBr). $V_{\text{обл. р-ра}}=10$ мл.

Определено, что при использовании эксимерной лампы KrCl в фотолите спектрофотометрическим методом регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза (рис. 2).

Для изучения влияния концентрации и мольного соотношения реагентов на выход продуктов фотолиза были приготовлены растворы NaReO_4 с

концентрациями от 0,006 М до 0,03 М и растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрациями 0,012 М до 0,82 М. К смеси растворов NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляли буферный раствор с $\text{pH} = 7,0$ и облучали в течение 6 мин.

Было установлено, что с ростом концентрации NaReO_4 в растворе до 0,008 М оптическая плотность фотолита увеличивается, а соотношение между $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , при котором образуется наибольшее количество продуктов фотолиза, уменьшается. При концентрации NaReO_4 в растворе, равной 0,008 М, соотношение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$, при котором регистрируется максимальная оптическая плотность, равно 12 (рис. 3). Поэтому в дальнейших исследованиях использовали водные растворы, содержащие 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для изучения влияния pH на выход продуктов фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, были приготовлены фосфатные буферные растворы со значениями от 4,8 до 8,0. К смеси растворов, содержащей NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляли раствор с определенным значением pH , облучали в течение 6 мин и далее определяли оптическую плотность раствора при 410 нм. Из полученной зависимости следует, что наибольший выход продуктов фотолиза наблюдается в растворах, имеющих значение pH от 6,8 до 7,1 (рис. 4).

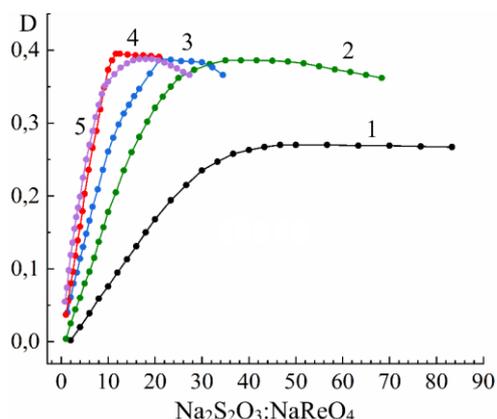


Рисунок 3 – Изменение оптической плотности при 410 нм от концентрации NaReO_4 при различном мольном соотношении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$ в фотолите при $\text{pH}=7,0$ и УФ-облучении в течение 6 мин лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм). Концентрация NaReO_4 : 1 – 0,002 М; 2 – 0,004 М; 3 – 0,006 М; 4 – 0,008 М; 5 – 0,01 М. $V_{\text{облуч. р-ра}}=10$ мл.

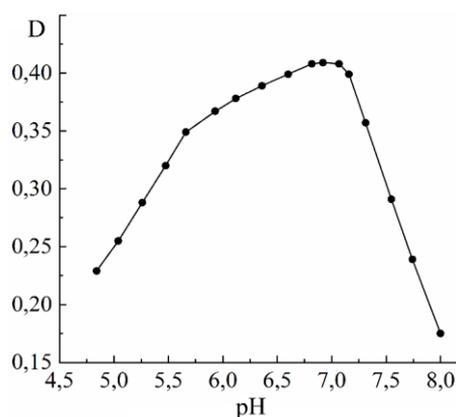


Рисунок 4 – Изменение оптической плотности при 410 нм в водных растворах 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в зависимости от pH при УФ-облучении в течение 6 мин лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм). $V_{\text{облуч. р-ра}}=10$ мл.

Идентификация продуктов фотолиза, образующихся в водных растворах. Органолептически было отмечено, что УФ-облучение водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сопровождается выделением серосодержащего газа, а при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образование серосодержащего газа не наблюдается. Масс-спектральный анализ показал, что образующимся газом при УФ-облучении водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является H_2S . Его отсутствие в продуктах фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ указывает,

что в момент возникновения H_2S вступает во взаимодействие с ReO_4^- -ионами с образованием тиоперренат-ионов.

Поэтому полосы поглощения в электронных спектрах, наблюдаемые после УФ-облучения водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, были отнесены к тиоперренат-ионам (рис. 1). Полоса поглощения при ~ 300 нм присутствует в спектре всех четырех тиоперренат-ионов, поэтому она обладает самой высокой интенсивностью. В области ~ 410 нм поглощение характерно для ионов ReO_2S_2^- и ReOS_3^- . В области ~ 480 нм интенсивная полоса характерна для ReS_4^- и перекрывается с поглощением, характерным для иона ReOS_3^- . Кинетика образования тиоперренат-ионов при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, протекает по нулевому порядку (рис. 2).

Раствор, содержащий 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, имеет почти нейтральную реакцию. УФ-облучение 10 мл раствора в течение 10 мин сопровождается изменением рН от 6,3 до 5,3, что указывает на образование ионов H^+ в процессе фотолиза.

Исследование фотолита с помощью ИК- и КР-спектроскопии показало, что в растворе после УФ-облучения происходит образование тиоперренат-ионов, тритионат-ионов ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) и гидросульфат-ионов (HSO_4^-).

Таким образом, водорастворимыми продуктами фотолиза водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ являются ионы ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- , ReS_4^- , H^+ , HSO_4^- и $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$. Газообразным продуктом УФ-облучения водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является H_2S .

Идентификация твердофазных продуктов фотолиза. Фотолиз водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, более 8 ч приводит к образованию в нем черно-коричневого осадка. Образующийся осадок выделяли из раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой, затем 5 М соляной кислотой и далее дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

Определение содержания рения и серы в полученном при фотолизе осадке проводили с использованием атомно-эмиссионного анализа. Пробу растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали содержание рения и серы. Результаты количественного анализа показали, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном осадке составляет 1:3,69 ($\text{Re}_2\text{S}_{7,38}$).

Термогравиметрический анализ полученного при фотолизе твердофазного осадка, проведенный в инертной атмосфере в интервале от 293 до 1073 К, показал, что его термическое разложение по данным рентгенофазового анализа заканчивается образованием ReS_2 . При этом наблюдается последовательное отщепление двух молекул H_2O и элементарной серы.

На основании результатов химического и термического анализов был сделан вывод, что твердофазным продуктом, полученным после УФ-облучения растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, является $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для однозначной идентификации твердофазного продукта фотолиза, образующегося при УФ-облучении водных растворов 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, и безусловного отнесения его к Re_2S_7 были синтезированы образцы

Re_2S_7 по известным из литературы способам – тиосульфатному, сульфидному и тиоацетамидному в солянокислой среде.

Для сопоставления спектральных характеристик и состава Re_2S_7 , полученного при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, со спектральными характеристиками и составом синтезированных образцов Re_2S_7 , использовали рентгеновские методы анализа – РФА, РФЭС, а также атомно-эмиссионный анализ, ИК-спектроскопию и ЭПР.

В табл. 1 представлены результаты количественного химического анализа полученных образцов Re_2S_7 . Из данных таблицы следует, что во всех исследованных образцах содержится небольшой избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом Re_2S_7 .

Таблица 1. Результаты количественного соотношения между рением и серой в образцах Re_2S_7 , полученных различными способами

Способ получения Re_2S_7	Среднее значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ в объеме Re_2S_7	Значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ РФЭС на поверхности Re_2S_7
Фотохимически	3,69	2,83
Тиосульфатный	3,59	2,88
Сульфидный	3,86	2,50
Тиоацетамидный	3,74	3,18

На рис. 5 представлены дифрактограммы исследуемых образцов Re_2S_7 . Для всех образцов в области углов 2θ от 30° до 65° наблюдаются один широкий рефлекс и один более выраженный пик в диапазоне углов от 10° до 25° . Наличие в дифрактограммах широких полос указывает, что все они рентгеноаморфны.

Анализ ИК-спектров (рис. 6) показал, что в них присутствуют сложная расщепленная система полос с максимумами в области $1030\text{-}1410\text{ см}^{-1}$, раздвоенная полоса с максимумами $\sim 855\text{ см}^{-1}$ и 880 см^{-1} , а также полосы с максимумами $\sim 585\text{ см}^{-1}$, $\sim 612\text{ см}^{-1}$ и $\sim 457\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний SO -групп и SO_H -групп, принадлежащих HSO_4^- -ионам. Кроме этих полос в ИК-спектре исследуемых образцов присутствуют пики в области $900\text{-}950\text{ см}^{-1}$ с максимумами $\sim 910\text{ см}^{-1}$ и $\sim 930\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний ReO -групп. Широкие полосы валентных колебаний OH -групп и наличие нескольких максимумов в области деформационных колебаний OH -групп имеются у всех образцов Re_2S_7 . Это свидетельствует о наличии неравноценных по прочности водородных связей молекул воды, входящих в состав образцов Re_2S_7 и находящихся на их поверхности.

Соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления (Re^{3+} , Re^{5+} , Re^{7+}), не дают сигнала ЭПР в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления (Re^{2+} , Re^{4+} , Re^{6+}). Результаты показали, что независимо от получения в образцах Re_2S_7 отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует, что рений, входящий в состав синтезированных образцов Re_2S_7 , имеет нечетную степень окисления.

На рис. 7 и 8 представлены $\text{Re}4f_{7/2}$ - и $\text{S}2p_{3/2}$ -спектры, а в табл. 2 представлены значения максимумов в спектрах РФЭС исследуемых образцов Re_2S_7 . В $\text{Re}4f$ -спектре каждого образца присутствуют два пика, которые

относятся к спин-орбитальному дублету $Re4f_{7/2}$ и $Re4f_{5/2}$, характерному для атомов рения (рис. 7).

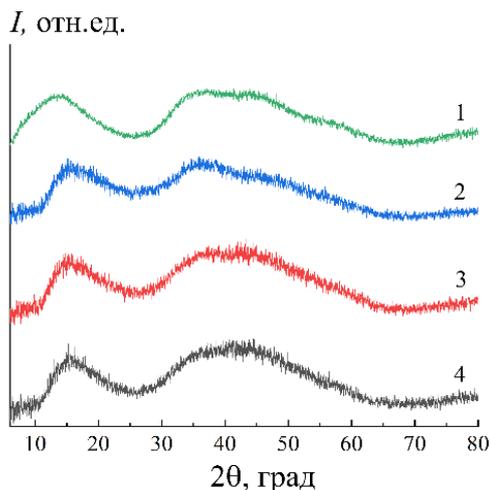


Рисунок 5 – Дифрактограммы: 1 – Re_2S_7 , полученного фотохимически; 2 – Re_2S_7 , полученного тиосульфатным способом; 3 – Re_2S_7 , полученного сульфидным способом; 4 – Re_2S_7 , полученного тиоацетамидным способом.

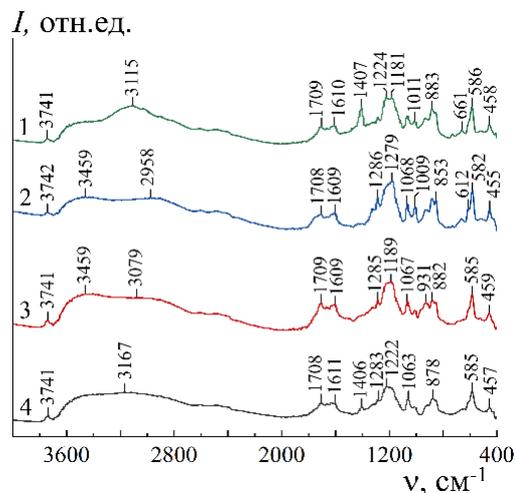


Рисунок 6 – ИК-спектры поглощения Re_2S_7 , полученного: 1 – тиоацетамидным способом; 2 – сульфидным способом; 3 – тиосульфатным способом; 4 – фотохимически.

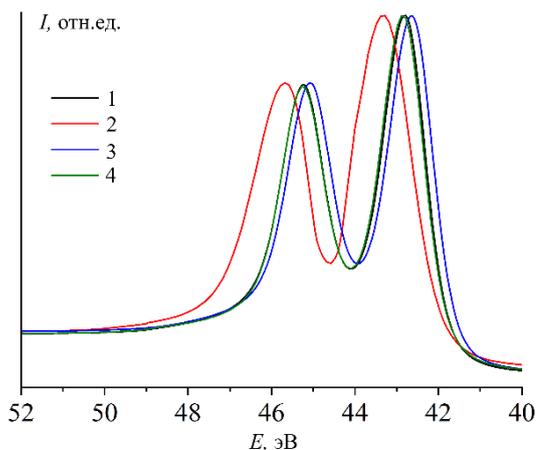


Рисунок 7 – Нормированные сглаженные $Re4f$ -спектры Re_2S_7 , полученного: 1 – тиоацетамидным способом; 2 – тиосульфатным способом; 3 – сульфидным способом; 4 – фотохимически.

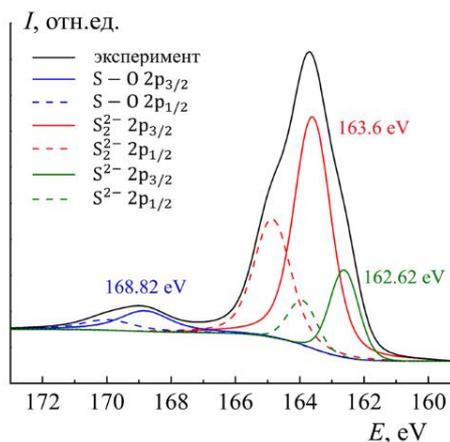


Рисунок 8 – $S2p$ -спектр Re_2S_7 , полученного фотохимически

Положения максимумов $Re4f_{7/2}$ образцов, полученных фотохимически и тиоацетамидным способом, различаются незначительно (0,04 эВ). Относительно них у образца, полученного сульфидным способом, максимум смещен на ~0,2 эВ в область меньших энергий связи, а у образца, полученного тиосульфатным способом, максимум смещен на ~ 0,5 эВ в область больших значений. В литературе значение энергии связи $Re4f_{7/2}$ для Re_2S_7 колеблется от 42,4 до 43,5 эВ в зависимости от способа и условий синтеза.

S2p-спектры образцов Re_2S_7 одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим параметрам, поэтому на рис. 8 приведен S2p-спектр Re_2S_7 , полученного при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов (рис. 8). Данные полосы были отнесены к сульфид-ионам (S^{2-}), дисульфид-ионам (S_2^{2-}) и SO_4^{2-} -ионам (табл. 2).

Таблица 2. Результаты РФЭС образцов Re_2S_7

Способ получения Re_2S_7	Рентгеноэлектронные данные, эВ				$\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$
	Re4f _{7/2}	S2p _{3/2}			
		S^{2-}	S_2^{2-}	SO_4^{2-}	
Фотохимически	42,79	162,62	163,60	168,82	3,66
Тиосульфатный	43,28	162,91	163,87	169,36	2,38
Сульфидный	42,62	162,49	163,50	168,75	3,91
Тиоацетамидный	42,83	162,50	163,50	169,09	4,30

Количественные соотношения на поверхности образцов Re_2S_7 между рением и серой определяли по отношению площадей уровней Re4f_{7/2,5/2} и S2p_{1/2,3/2} в спектрах РФЭС (табл. 2). Найденные соотношения $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ у образцов Re_2S_7 , синтезированных в данном исследовании, которые определяли по отношению их площадей уровня S2p_{3/2}, показывают, что S_2^{2-} -ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем S^{2-} -ионов

Обнаружение SO_4^- -ионов на поверхности образцов Re_2S_7 в спектрах РФЭС согласуется с данными ИК-спектроскопии, согласно которым в образцах присутствуют HSO_4^- -ионы.

Проведенные исследования показали, что Re_2S_7 полученный фотохимически, по составу и по положению полос в спектрах РФЭС, РФА, ИК и ЭПР практически не отличается от Re_2S_7 , полученного известными из литературы химическими способами (тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным). Независимо от способа получения Re_2S_7 содержит воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и HSO_4^- -ионы. Совпадение состава и спектральных характеристик Re_2S_7 , полученного фотохимически, с составом и спектральными характеристиками гептасульфидов рения, полученных химическими методами, однозначно подтверждает образование Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в данной работе реализован принципиально новый вариант синтеза Re_2S_7 , который основан на фотохимической реакции и осуществляется без использования токсичных реагентов в нейтральной среде.

Квантовый выход ренийсодержащих продуктов фотолиза составил $0,009 \pm 0,002$. Квантовый выход фоторазложения $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, составил $0,276 \pm 0,017$.

Размеры и морфология Re_2S_7 , образующегося при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, были изучены методами электронной спектроскопии.

Электронные микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц Re_2S_7 показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 5 мин) в растворе происходит формирование частиц, имеющих размеры от 10 до 80 нм (рис. 9). После 9 ч фотолиза в растворе образуются плотные сферические частицы, имеющие размер ~ 100 нм и широкое гало на картинах микродифракций, что типично для аморфной структуры (рис. 10).

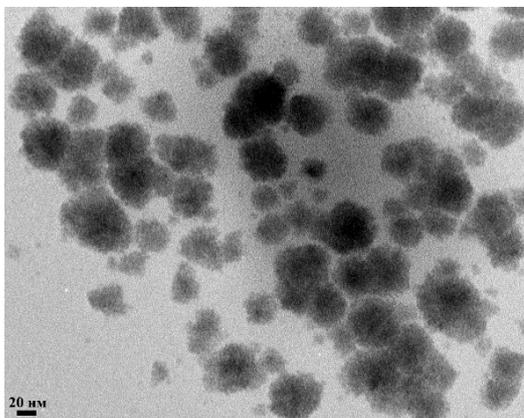


Рисунок 9 – Электронные микрофотографии частиц Re_2S_7 , образующихся при УФ-облучении на формваровой подложке водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 5 мин лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм). Естественное значение pH.

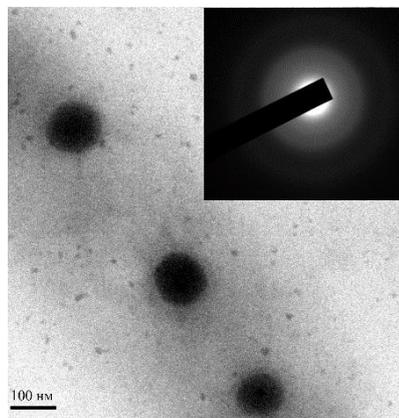


Рисунок 10 – Электронные микрофотографии частиц Re_2S_7 , образующихся при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 9 ч лампой KrCl ($\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм). $V_{\text{обл. р-ра}} = 250$ мл. pH = 7,0. На вставке представлена микродифракция.

Для оценки изменения гидродинамических диаметров и ζ -потенциала образующихся в процессе УФ-облучения частиц Re_2S_7 были исследованы водные растворы объемом 250 мл, содержащие 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, стабилизированные фосфатным буферным раствором при pH = 7,0.

В результате показано, что после 530 мин УФ-облучения образующиеся частицы Re_2S_7 обладают монодисперсностью, так как характеризуются узким интервалом распределения гидродинамического диаметра с максимумом ~ 167 нм ($\text{PdI}=0,02$).

ζ -потенциал получаемых при фотолизе водных коллоидных растворов Re_2S_7 находится в области отрицательных значений, что указывает на адсорбцию анионов на поверхности частиц Re_2S_7 . После 530 мин фотолиза значение ζ -потенциала составило около -34 мВ.

На основании полученных результатов можно утверждать, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO_4 и 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и стабилизированных фосфатным буферным раствором при pH = 7,0, можно получить высокостабильный монодисперсный нанокolloид Re_2S_7 с размерами частиц ~ 100 нм.

На рис. 11 представлены электронные спектры водных растворов тиоперенат-ионов при различном времени УФ-облучения лампой KrCl . В процессе УФ-облучения раствор меняет цвет с темно-коричневого на желто-коричневый. В электронных спектрах фотолита появляется и нарастает со временем облучения поглощение при 298 нм, относящееся к ReO_3S^- -ионам. При

этом уменьшается интенсивность полос поглощения, принадлежащих высокозамещенным тиоперренат-ионам – ReO_2S_2^- , ReOS_3^- и ReS_4^- . Кроме этого, в процессе УФ-облучения происходит повышение поглощения в области от 600 до 800 нм (рис. 11, вставка). В этой области спектра поглощает суспензия наночастиц Re_2S_7 . В связи с этим был сделан вывод о том, что образование Re_2S_7 происходит при фотораспаде высокозамещенных тиоперренат-ионов.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, записывали кинетические кривые изменения промежуточного поглощения, относящегося к полосе поглощения радикала $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, образующегося при фотолизе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов по реакции (1). Как видно из рис. 12 добавление NaReO_4 к растворам $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вплоть до концентрации $4,8 \cdot 10^{-4}$ М не влияет на вид кинетических кривых. Это свидетельствует, что влияние ReO_4^- -ионов на образование и кинетику гибели интермедиатов, образующихся при фотораспаде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в исследованном временном промежутке, отсутствует.

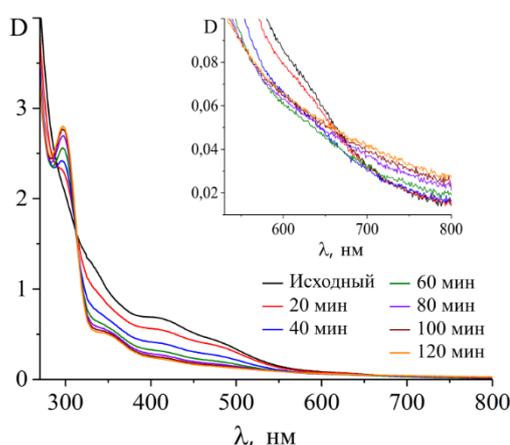


Рисунок 11 – Электронные спектры водных растворов, содержащих тиоперренат-ионы при различном времени УФ-облучения (лампа KCl). pH = 7,0. V_{облуч.} p-ра = 10 мл. На вставке показана часть спектра в более крупном масштабе.

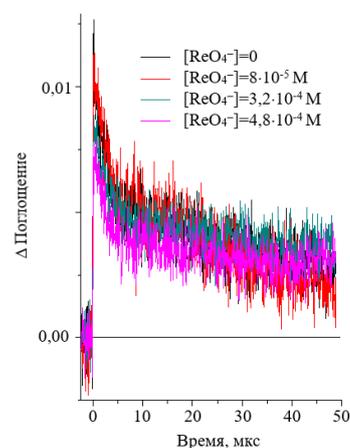


Рисунок 12 – Кинетические кривые изменения поглощения радикала $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ при 360 нм водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ без добавки и с добавкой NaReO_4

С учетом этого был сделан вывод, что за светочувствительность в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, отвечают $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы, а тиоперренаты, образующиеся при УФ-облучении, являются продуктами вторичных процессов. В связи с этим для выяснения механизма образования тиоперренат-ионов при УФ-облучении водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, потребовалось отдельное изучение фотохимии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах.

В четвертой главе рассматриваются результаты стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, с помощью которого были зарегистрированы первичные продукты фотолиза, а также результаты квантово-химических расчетов, позволившие идентифицировать короткоживущие ион-радикалы. Применение такого комплексного подхода, сочетающего практические и теоретические

исследования фотолиза водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, позволило объяснить влияние кислорода на кинетическое поведение ион-радикала $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, а также установить механизм образования тиоперренат-ионов и Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Стационарный фотолиз водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На рис. 13 и 14 представлены изменения в электронных спектрах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бескислородных и воздушно-насыщенных водных растворах.

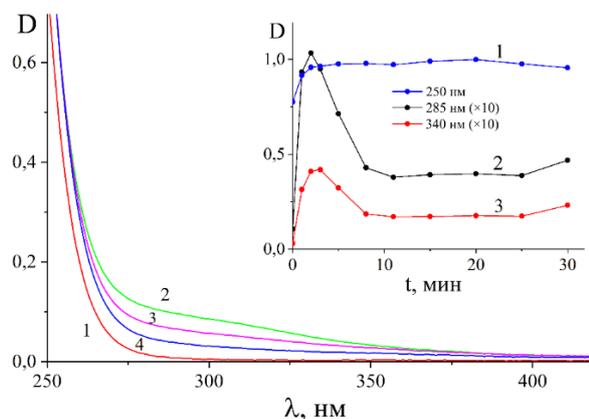


Рисунок 13 – Изменения в электронных спектрах поглощения в бескислородных водных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией $2,1 \times 10^{-3}$ М при облучении лампой KrCl: 1 – 0 мин; 2 – 1 мин; 3 – 2 мин; 4 – 3 мин. На вставке - фотокинетические кривые при: 1 – 250 нм, 2 – 285 нм ($\times 10$); 3 – 340 нм ($\times 10$).

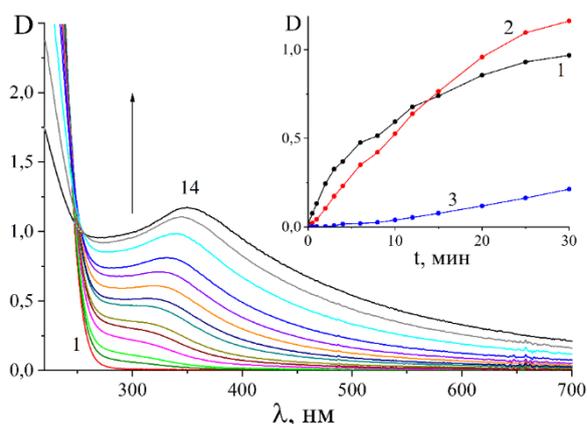


Рисунок 14 – Изменения в электронных спектрах поглощения в воздушно-насыщенных водных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией $2,1 \times 10^{-3}$ М при облучении лампой KrCl: 1 – 0 мин; 2 – 0,5 мин; 3 – 1 мин; 4 – 2 мин; 5 – 3 мин; 6 – 4 мин; 7 – 6 мин; 8 – 8 мин; 9 – 10 мин; 10 – 12 мин; 11 – 15 мин; 12 – 20 мин; 13 – 25 мин; 14 – 30 мин. На вставке - фотокинетические кривые, полученные при: 1 – 285 нм, 2 – 370 нм; 3 – 700 нм.

При УФ-облучении бескислородных водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 13) в спектре в начальный момент (60 с) появляется широкая бесструктурная полоса поглощения, которая при увеличении времени фотолиза уменьшается (рис. 13, вставка). Присутствие кислорода в водных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ резко изменяет их фотохимические свойства. УФ-облучение воздушно-насыщенных водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 14) приводит к образованию в растворе коллоида, который является аналогом золя Раффо, состоящим в основном из полимерной серы и политионат-ионов.

Наличие в фотолитах политионат-ионов было доказано с использованием метода ВЭЖХ. В облученном УФ-излучением растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ были идентифицированы тетратионат-ионы ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) и пентатионат-ионы ($\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$). Показано, что их образование происходит с первых минут УФ-облучения раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и они регистрируются в фотолите до полного расходования $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ -ионов. Образование политионат-ионов может проходить по реакциям (6-8). Помимо $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов, $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов и элементарной серы, в облученных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ были обнаружены ионы H^+ и SO_4^{2-} -ионы.

Дополнительно проведенные эксперименты по фотолизу воздушно-насыщенных 0,001 М водных растворов $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ и $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ показали, что их УФ-облучение сопровождается образованием в растворе элементарной серы,

H_2S и ионов H^+ , вероятно по реакциям (10 и 11). Полученные результаты позволили предположить, что образование элементарной серы, H_2S и ионов H^+ при УФ-облучении водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, происходит не в результате фотораспада $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, а в результате фотораспада $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов и $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов.

Лазерный импульсный фотолиз водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для установления первичных продуктов, образующихся при УФ-облучении водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ были проведены эксперименты по наносекундному лазерному импульсному фотолизу. В результате обнаружено несколько интермедиатов, различающихся по спектральным свойствам (рис. 15).

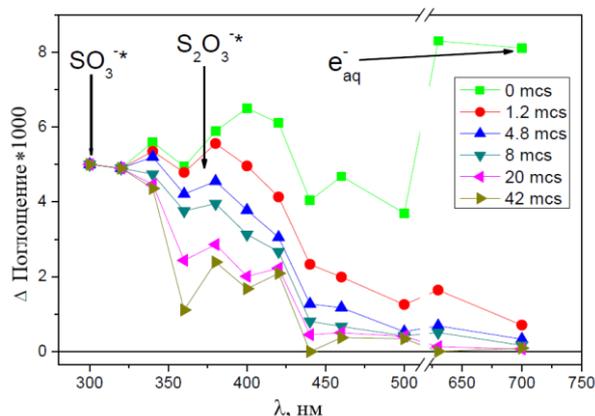


Рисунок 15 – Спектры промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) в 0,027 М воздушно-насыщенном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, наблюдаемые через разное время после лазерного импульса.

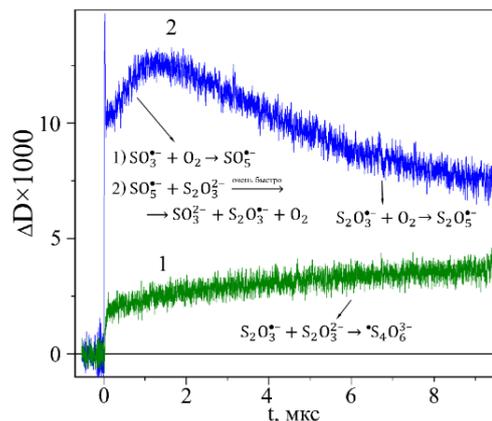


Рисунок 16 – Кинетические кривые при 375 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) с одинаковой энергией возбуждающего импульса (3,5 мДж/импульс) и концентрацией водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,02 М): 1) бескислородного; 2) воздушно-насыщенного.

С использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза показано, что процесс фотоиндуцированных превращений $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах начинается с его фоторазложения и фотодиссоциации по реакциям (1 и 2). При этом фотохимия $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах зависит от наличия растворенного кислорода. В бескислородных растворах обнаружены ион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{3-\bullet}$, $\text{S}^{\bullet-}$, $\text{SO}_3^{\bullet-}$, а также e_{aq}^- . В воздушно-насыщенных растворах первичными продуктами являются ион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{3-\bullet}$, $\text{S}^{\bullet-}$, $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_2^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, а также e_{aq}^- . Были вычислены константы скорости реакций этих ион-радикалов.

На рис. 16 представлены кинетических кривые, полученные при 375 нм в воздушно-насыщенных и бескислородных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ во временном интервале < 9 мкс после лазерного импульса, а также приведены основные реакции, отвечающие за ход кинетических кривых. Из их сопоставления следует, что в отсутствие кислорода наблюдается медленное нарастание поглощения, которое может объясняться образованием анион-радикала $\text{S}_4\text{O}_6^{3-\bullet}$, а в присутствии кислорода после быстрого увеличения поглощения при 375 нм наблюдается его довольно быстрое уменьшение. Такое быстрое уменьшение

поглощения ион-радикала $S_2O_3^{\bullet-}$ в аэрированных растворах может быть связано с его взаимодействием с растворенным кислородом по реакции (5) с образованием анион-радикала $S_2O_5^{\bullet-}$. Ранее такое взаимодействие радикала $S_2O_3^{\bullet-}$ с растворенным кислородом не рассматривалось и существование анион-радикала $S_2O_5^{\bullet-}$ в литературе не обсуждалось. В последующих реакциях (6, 7) ион-радикал $S_2O_5^{\bullet-}$ распадается в радикально-радикальных реакциях с образованием $S_4O_6^{2-}$ -ионов.

Для подтверждения существования ион-радикала $S_2O_5^{\bullet-}$ были выполнены квантово-химические расчеты его геометрического и электронного строения, а также рассчитаны их электронные спектры поглощения. Проведенные для $S_2O_5^{\bullet-}$ квантово-химические расчеты, показали, что анион-радикал может существовать в двух изомерных состояниях: $S_2O_3O_2^{\bullet-}$ и $SO_3SO_2^{\bullet-}$ (рис. 17).

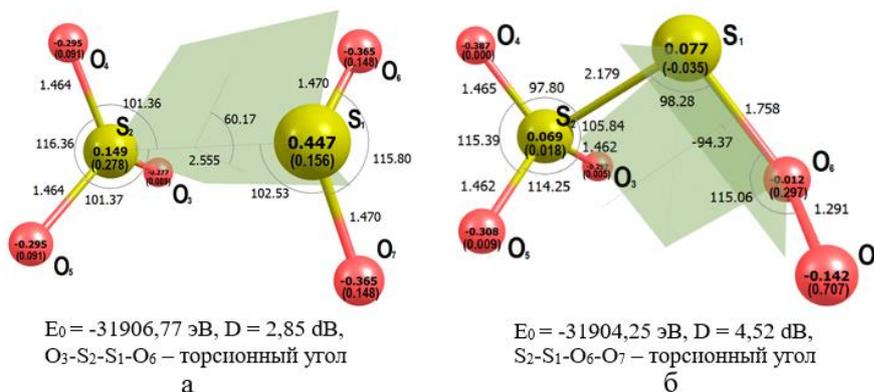


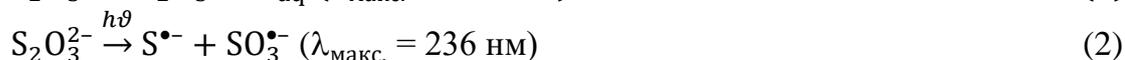
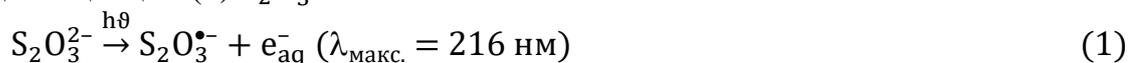
Рисунок 17 – Геометрическое и электронное строение ион-радикалов: а – $SO_3SO_2^{\bullet-}$; б – $S_2O_3O_2^{\bullet-}$. Расчеты: 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(water). Длины связей даны в ангстремах, валентные и торсионные углы в градусах. Заряды указаны на атомах. Значения в скобках показывают спиновую заселенность. E_0 - полная энергия; D - дипольный момент.

Обе структуры $S_2O_5^{\bullet-}$ сильно различаются по своим спектральным характеристикам. Так, $S_2O_3O_2^{\bullet-}$ слабо поглощает в области 300 нм, а $SO_3SO_2^{\bullet-}$ значительно сильнее поглощает в области 350 нм. При этом силы их осцилляторов различаются в десять раз. Можно предположить, что анион-радикал $S_2O_3O_2^{\bullet-}$ может возникать на первой стадии взаимодействия с кислородом, а потом трансформируется в более энергетически выгодную структуру $SO_3SO_2^{\bullet-}$.

Таким образом, роль кислорода в фотоиндуцированных превращениях водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, сводится к образованию ион-радикала $S_2O_5^{\bullet-}$, способного в последующих радикальных реакциях, давать соединения с удлинением полисульфидной цепочки (политионат-ионы), которые при фотораспаде генерируют H_2S , являющийся сульфидирующим агентом ReO_4^- -ионов. Из этого следует, что $S_2O_5^{\bullet-}$ является ключевым интермедиатом в образовании конечных продуктов фотолиза водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$.

На основании полученных экспериментальных и расчетных данных предложен механизм образования тиоперренатов и Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов излучением с $\lambda_{\text{макс.}}=222$ нм, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$ в нейтральной среде.

Начало процесса фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, определяется реакциями фоторазложения (1) и фотодиссоциации (2) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов:

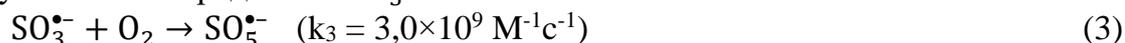


Образование в фотолите анион-радикалов $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, $\text{S}^{\bullet-}$, $\text{SO}_3^{\bullet-}$ и e_{aq}^- доказано с использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

Дальнейшее поведение интермедиатов зависит от того, присутствует или отсутствует кислород в фотолизуемом растворе. Образующиеся интермедиаты в водных растворах, оказываясь в «клетке», образованной молекулами растворителя, могут рекомбинировать с образованием исходных ионов или способны взаимодействовать как с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами, так и между собой. В воздушно-насыщенных растворах дополнительно происходят реакции взаимодействия промежуточных частиц с растворенным кислородом.

Далее приведены реакции, приводящие к образованию тиоперренат-ионов и Re_2S_7 при УФ-облучении воздушно-насыщенных водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, с учетом значений констант скоростей реакций, найденных в данной работе.

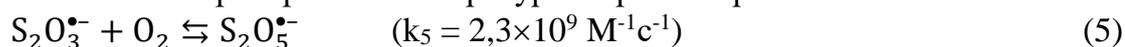
При взаимодействии ион-радикала $\text{SO}_3^{\bullet-}$ с кислородом в водном растворе образуются анион-радикалы $\text{SO}_5^{\bullet-}$:



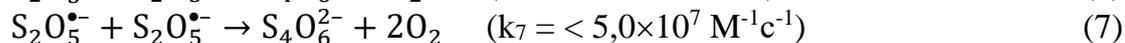
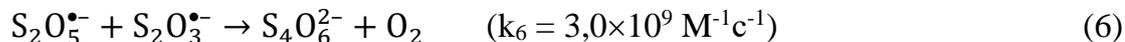
Их взаимодействие с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами приводит к дополнительному накоплению в растворе анион-радикалов $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$, что спектрально регистрируется при проведении наносекундного лазерного импульсного фотолиза



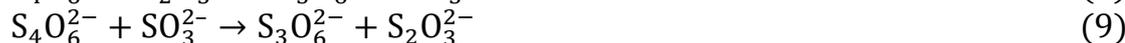
Образующиеся по реакциям (1) и (4) анион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ исчезают при взаимодействии с кислородом с возникновением анион-радикалов $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$, существование которых ранее в литературе не рассматривалось:



Далее анион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$ распадаются в радикально-радикальных реакциях (6) и (7) с появлением в растворе $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов, существование которых при фотолизе доказано методом ВЭЖХ:

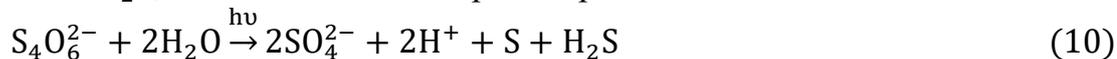


Ионы $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ способны вступать в реакции с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами или SO_3^{2-} -ионами с образованием политионат-ионов:



Существование $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -ионов при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, доказано ИК- и КР-спектроскопией, а образование $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов доказано методом ВЭЖХ.

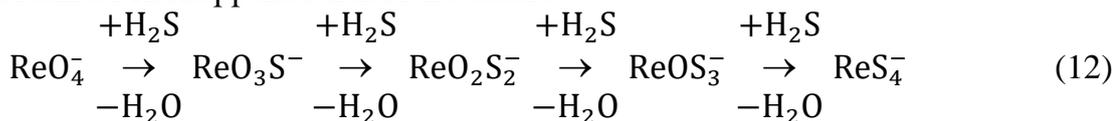
При УФ-облучении $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов и $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов по реакциям (10) и (11) образуются H_2S , ионы H^+ и элементарная сера:





Образование H_2S при УФ-облучении водных растворов $Na_2S_2O_3$ излучением $\lambda_{\text{макс.}} = 222$ нм доказано масс-спектрометрией. Накопление ионов H^+ в процессе фотолиза водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, доказано рН-метрией.

Данные масс-спектрометрии указывают, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, сероводород отсутствует. Это может означать, что он в момент своего возникновения реагирует с ReO_4^- -ионами с образованием тиоперренат-ионов по схеме:



Формирование Re_2S_7 при УФ-облучении происходит в результате фотораспада ReS_4^- по реакции:



Образование тиоперренатов при УФ-облучении водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, доказано спектрофотометрией, а образование Re_2S_7 доказано химическим анализом, а также РФЭС, ИК-спектроскопией, ЭПР и РФА.

Общие выводы по работе

1. С использованием УФ- и ИК-спектроскопии, а также РФЭС, РФА, рН-метрии и ВЭЖХ, впервые показано, что продуктами фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, являются тиоперренат-ионы (ReO_3S^- , $ReO_2S_2^-$, $ReOS_3^-$, ReS_4^-), Re_2S_7 , а также ионы H^+ , SO_4^{2-} , $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$ и элементарная сера.

2. Наиболее эффективно накопление продуктов фотолиза происходит при УФ-облучении воздушно-насыщенных водных растворов, содержащих 0,008 М $NaReO_4$ и 0,096 М $Na_2S_2O_3$, эксимерной лампой $KrCl$ ($\lambda_{\text{макс}} = 222$ нм) в интервале рН от 6,8 до 7,1 с квантовым выходом по рению равным $0,009 \pm 0,002$. Реакция образования тиоперренат-ионов и Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, протекает по нулевому порядку.

3. Рентгеноаморфный Re_2S_7 , полученный фотохимически, по составу и по положению полос в спектрах РФЭС, РФА, ИК и ЭПР практически не отличается от Re_2S_7 , полученного известными из литературы химическими способами (тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным). Независимо от способа получения Re_2S_7 содержит воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и гидросульфат-ионы. Совпадение состава и спектральных характеристик Re_2S_7 , полученного фотохимически, с составом и спектральными характеристиками образцов Re_2S_7 , полученных химическими методами, однозначно подтверждает образование Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$.

4. При УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М $NaReO_4$ и 0,096 М $Na_2S_2O_3$ и стабилизированных фосфатным буферным раствором при

pH=7,0, можно получить высокостабильный монодисперсный нанокolloид Re_2S_7 с размерами частиц ~100 нм.

5. Установлен механизм образования тиоперренат-ионов и Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Фотолиз протекает в несколько стадий. Первичными процессами, приводящими к фотохимической реакции, являются реакции фоторазложения и фотодиссоциации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. Образующиеся в результате фотолиза в аэробных условиях ион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ и $\text{SO}_3^{\bullet-}$, вступают в реакции с растворенным кислородом, что приводит к возникновению интермедиатов $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$ и $\text{SO}_5^{\bullet-}$, способных взаимодействовать как с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами, так и между собой. Основными продуктами этих реакций являются политионат-ионы ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$), которые, фотодеградируя под действием УФ-излучения, генерируют H_2S . Его реакции с ReO_4^- -ионами приводят к замещению атомов кислорода на атомы серы (со степенью замещения от 1 до 4) и накоплению в растворе ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- , ReS_4^- . Фотораспад высокозамещенного ReS_4^- приводит к синтезу наночастиц Re_2S_7 .

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК

1. **Исаева, Е.А.** Фотохимический синтез тиоперренатов / Н.Б. Егоров, Д.В. Гусева, **Е.А. Исаева**, О.С. Толкачёв // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 78-80.
2. **Исаева, Е.А.** Фотохимический синтез гептасульфида рения / Н.Б. Егоров, **Е.А. Исаева** // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 251-252.
3. **Исаева, Е.А.** Исследование состава гептасульфида рения, полученного различными способами / Н.Б. Егоров, **Е.А. Исаева** // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 931-937.

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных

Scopus и Web of Science

4. **Isaeva, E.A.** Photochemistry of sodium thiosulfate in aqueous solutions revisited / E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, **E.A. Isaeva**, N.B. Egorov // Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry. 2022. V. 427. 113818.
5. **Isaeva, E.A.** Sulfur-Containing Radical Anions Formed by Photolysis of Thiosulfate: Quantum-Chemical Analysis / R.G. Fedunov, I.P. Pozdnyakov, **E.A. Isaeva**, I.I. Zherin, N.B. Egorov, E.M. Glebov // Journal of Physical Chemistry A. 2023. V. 127. № 21. P. 4704-4714.
6. **Isaeva, E.A.** Identification of photolysis products of aqueous sodium thiosulfate solutions / N.B. Egorov, **E.A. Isaeva**, A.A. Dmitrieva, A.V. Kulikova, F.A. Voroshilov, I.I. Zherin // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. Suppl. 3. P. S397-S401.