

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 РЕЗУЛЬТАТІВ.** Реній має електронну будову  $[Xe]5d^5 6s^2$ , 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 —  $24600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon = 10^4 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$ ; в етанолі —  $25000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon = 9 \cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$ ; в етиленгліколі —  $25200 \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon = 7.5 \cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$ ; у соля-

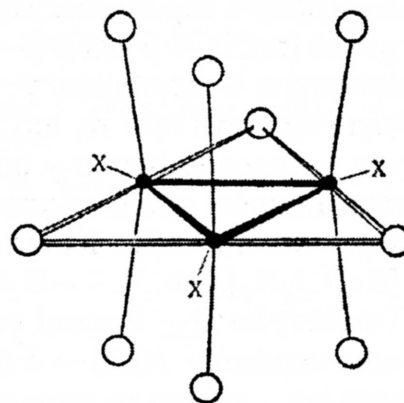


Рис. 1. Схема будови ізолюваного елемента  $Re_3Cl_9$  симетрії  $D_{3h}$ . Додаткові ліганди приєднуються в положення, позначені символом X.

© М.І.Буряк, О.Г.Янко, С.В.Волков, 2013

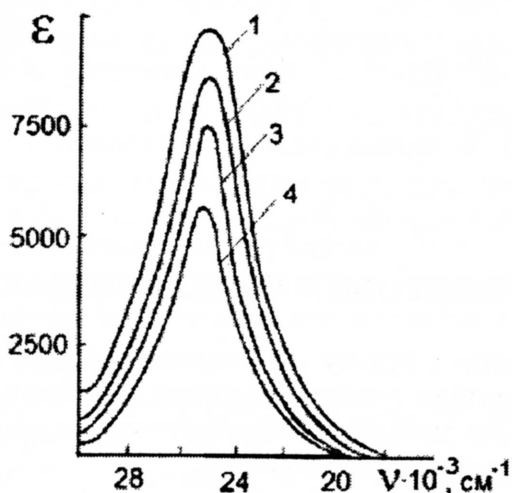


Рис. 2. ЕСП комплексів Re(III) у розчинниках при 20 °С: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 3 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; 4 – 12NHCl.

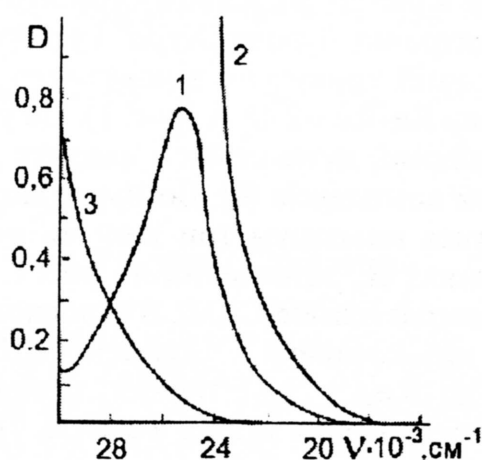


Рис. 3. ЕСП комплексів Re(III) в етанолі з відновником NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> при температурі: 1 – 20; 2 – 60 °С; 3 – після витримки 60 хв.

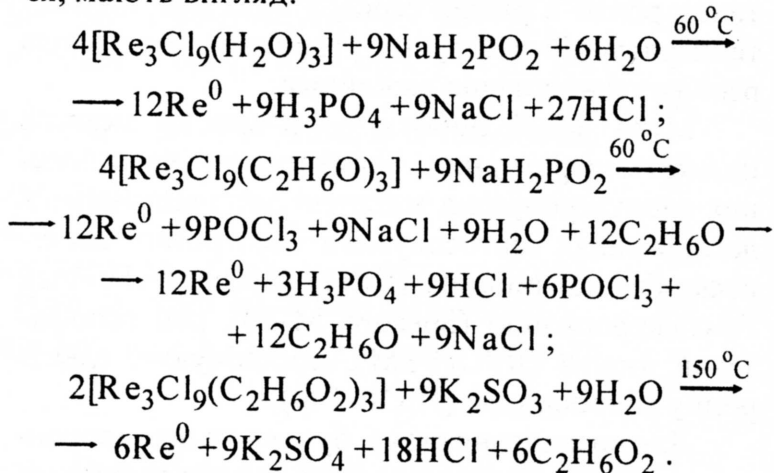
нокислому розчині — 25400 см<sup>-1</sup>, ε = 6 · 10<sup>3</sup> л/(моль · см) (рис. 2). Смуги мають гаусівську форму і відносяться до переходу з переносом заряду від іона хлору до ренію (π(Cl) → δ\*(Re)) [6–8].

Зміщення смуги поглинання у залежності від середовища говорить про те, що розчинник координується до атомів ренію у положеннях X (рис. 1) і таким чином приймає участь в утворенні змішаних комплексів. Комплекси мають склад [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>X<sub>3</sub>], де X — H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Cl, і симетрію D<sub>3h</sub>. Високі коефіцієнти екстинкції для переходу π(Cl) → δ\*(Re), особливо у комплексах з водою та етанолом (10<sup>4</sup> та 9 · 10<sup>3</sup> л/(моль · см) відповідно), свідчать 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 [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>3</sub>], [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [Re<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> смуги поглинання 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 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> або K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>3</sub>], [Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] та відновлення Re(III) до Re(0). У солянокислому середовищі комплекс [Re<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> не відновлюється.

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



Продукти реакцій — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ідентифіковано наявністю характерних для них смуг поглинання в ІЧ-спектрах розчинів після відновлення комплексів: 1065 см<sup>-1</sup> ν<sub>3</sub>(ν<sub>d</sub>(P–O)) та 567 см<sup>-1</sup> ν<sub>4</sub>(δ<sub>d</sub>(O–P–O)) для H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2990 см<sup>-1</sup> ω<sub>e</sub> для HCl; 1100 см<sup>-1</sup> ν<sub>3</sub>(ν<sub>d</sub>(S–O)) та 610 см<sup>-1</sup> ν<sub>4</sub>(δ<sub>d</sub>(O–S–O)) для K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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  $\sim 5$  нм. За даними просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 4) розмір отриманих частинок ренію складає: у  $\text{H}_2\text{O}$  — 15–20 (а), в етанолі — 15–25 (б), в етиленгліколі — 17–30 нм (в).

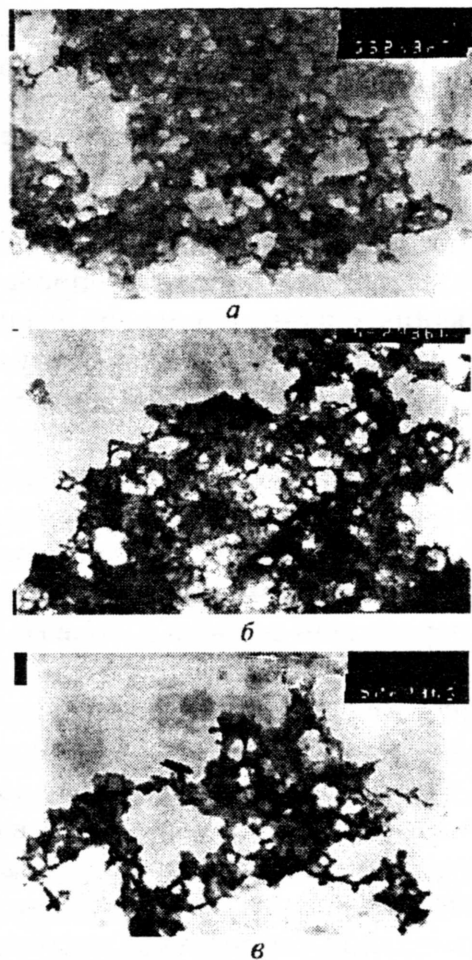


Рис. 4. Мікрофотографії просвічуючої електронної спектроскопії металевих наночастинок ренію 15–30 нм, отриманих відновленням комплексів  $\text{Re(III)}$ .

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

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

що може стати у пригоді при створенні нових ренійвмісних наноматеріалів.

**РЕЗЮМЕ.** На основі спектроскопічних досліджень встановлено состояние и строение комплексных соединений  $\text{Re(III)}$  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  $\text{Re(III)}$  в жидких средах.

**SUMMARY.** The state and structure of  $\text{Re(III)}$  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  $\text{Re(III)}$  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