

Обозначения и аббревиатуры с – концентрация (М) РТСХ – радиотонкослойная хроматография Rf – отношение пути, пройденного веществом с растворителем, к пути, пройденному фронтом растворителя (в РТСХ) ДФ – дисперсная фаза (наночастицы Re2S7) ПО – первичный осадок Re2S7 ДС – дисперсионная среда (содержание рения) v – скорость химической реакции (мм·мин⁻¹, мкм·мин⁻¹) Y – доля рения в конкретной фазе (в частности, в дисперсной фазе, т.е. выход) I – скорость счёта импульсов с⁻¹ T – температура (K) t – температура (oC) Введение Наночастицы гептасульфида рения (Re2S7) благодаря сочетанию ценных физико-химических свойств можно использовать как в качестве эффективного и чрезвычайно селективного катализатора гидрирования с высокой удельной поверхностью и устойчивого по отношению к «отравлению», так и в качестве структурно-механического носителя радионуклидов диагностического назначения в технике интраоперационной визуализации [1-3]. Поэтому исследование реакции образования Re2S7, а также условий, обеспечивающий максимальный выход Re2S7 в целом и наночастиц в частности, представляет практический интерес. В литературе описано два основных метода получения Re2S7: а) путем осаждения из кислых растворов перренатов сероводородом и б) взаимодействием кислых растворов перренатов с тиосульфатом [4, 5, 6]. В присутствии стабилизаторов (например, амфифильных полиэлектролитов) образуется гидрозоль Re2S7. В настоящей работе исследованы кинетические характеристики обменной реакции тиосульфата с перренатом, (которая представляется предпочтительной, так как позволяет избежать применения токсичного сероводорода): $2\text{NaReO}_4 + 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Re}_2\text{S}_7 + 7\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$ (1) и реакции разложения тиосульфата в кислой среде: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2) Методы быстрой остановки («замораживания») реакции и определения количества рения приведены в работах [6,7 наши]. В процессе синтеза рений распределяется по фазам: 1) дисперсная фаза (ДФ) – наночастицы Re2S7; 2) первичный осадок (ПО) Re2S7; 3) остаточный перренат и другие водорастворимые формы рения, остающиеся в дисперсионной среде (ДС). Общий гептасульфид рения $\Sigma\text{Re}_2\text{S}_7$ складывается из первичного осадка и дисперсной фазы: $\Sigma\text{Re}_2\text{S}_7 = \text{ДФ} + \text{ПО}$ В опытах с радиоактивным индикатором использовали генераторный радионуклид рений-188 (β--распад, T_{1/2} = 17,005 ч) в виде раствора [188Re]NaReO₄, которым метили раствор нерадиоактивного перрената натрия. Рений-188 образуется в изотопном генераторе 188W/188Re в результате β- - распада материнского радионуклида вольфрама-188 (T_{1/2} = 69,4 сут). 1. Экспериментальная часть 1.1. Приборы 1. Spectrograph Specord UV VIS (Carl Zeiss) 2. Radiometer Robotron 20046 (Robotron) 3. Mini-Scan radio-TLC Strip Scanner (Bioscan) 4. Centrifuge 5415C (Eppendorf) 5. Генератор рения-188 ТУ 9452-031-08-624390-2006 1.2. Основные реактивы 1. Перренат натрия NaReO₄ 2. Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃·5H₂O 3. Желатин Gelita фармацевтического качества 1.3. Материалы 1. Хроматографические пластины, Art 5553 (MERCK) 1.4. Методика

синтеза гидрозоля Re_2S_7 с радиоактивным индикатором Элюируют ^{188}Re из изотопного генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ в виде $[\text{Re}^{188}]\text{NaReO}_4$ изотоническим раствором NaCl . Добавляют к раствору перрената натрия элюат генератора в таком количестве, чтобы скорость счёта была равна приблизительно $(2,5-3,5) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$, а концентрация NaReO_4 соответствовала необходимой. Гидрозоль Re_2S_7 синтезируют из меченого перрената натрия по методике [6]. Выход общего Re_2S_7 определяют методом РТСХ в системе силикагель-ацетон. В выбранных условиях коллоидные формы рения и осадок Re_2S_7 остаются на старте хроматограммы (R_f 0,1-0,2), интермедиаты реакции проявляются в средней части хроматограммы (R_f 0,5-0,8), остаточный перренат с фронтом растворителя продвигается до финиша (R_f 0,9-1). Скорость счёта каждого участка хроматограммы измеряли по тормозному рентгеновскому излучению рения-188. Распределение радиоактивности по длине хроматограммы приведено в табл. 1 и на рис. 1. Таблица 1 - Распределение радиоактивности по длине хроматограммы

R_f	Смесь после синтеза	Гидрозоль + NaReO_4	Элюат генератора I
0,1	258	29,9	243
0,2	37,68	5	0,4
0,3	0,2	3	0,4
0,4	9	0,90	6
0,5	0,3	0,3	7
0,6	0,83	6	0,6
0,7	0,4	8	0,9
0,8	0,7	0,80	6
0,9	0,4	0,5	13
1,0	1,5	7	1,10
1,1	76	0,5	0,6
1,2	59	6,8	13
1,3	1,70	12	0,5
1,4	0,7	104	12,1
1,5	25	2,76	19
1,6	0,5	0,8	120
1,7	13,9	83	6,69
1,8	461	0,7	0,9
1,9	196	22,7	144
2,0	16,57	114	8,7
2,1	1	94	10,9
2,2	154	30,98	213
2,3	87,4		

Выход общего Re_2S_7 вычисляли, как отношение активности первых двух участков к общей активности хроматограммы. Рис. 1 - Радиотонкослойные хроматограммы: а) элюат генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ NaReO_4 ; б) реакционная смесь; в) модельная смесь гидрозоля NaReO_4 с элюатом генератора Результаты и обсуждение Для определения зависимости выхода Re_2S_7 от времени была выполнена серия опытов с использованием радиоактивного индикатора $[\text{Re}^{188}]\text{NaReO}_4$ с последующей РТСХ (рис. 1). На старте хроматограммы остается Re_2S_7 (R_f 0,1-0,2), и, таким образом, доля активности на старте соответствует выходу Re_2S_7 . Интересно отметить, что наряду с остаточным перренатом (R_f 0,9-1,0) в реакционной смеси присутствуют и другие растворимые формы рения (R_f 0,5-0,8, рис. 1б). В опытах с радиоактивным индикатором было показано, что синтез заканчивается за 5 мин (рис. 2). Рис. 2 - Зависимость выхода Re_2S_7 от времени синтеза (метод радиоактивных индикаторов) Однако метод РТСХ не позволяет различить ПО и ДФ. Кроме того метод в принципе не дает возможности определить, какая часть ПО (вместе с ДФ) перенесена на хроматографическую пластину, а какая успела осадиться. Поэтому для уточнения выхода Re_2S_7 в виде наночастиц была выполнена серия опытов с разделением фаз (рис. 3). а б в г Рис. 3 - Зависимость распределения рения по фазам от времени: а - ПО; б - (ПО+ДФ); в - ДФ; г - ДС Показано, что образование частиц при температуре 100 оС заканчивается в течение 2-5 мин; увеличение времени синтеза не приводит к увеличению выхода дисперсной фазы, но увеличивает риск ее коагуляции, которая происходит при достаточно длительном нагревании гидрозоля в кислой

среде (на рис. 3 видно, что доля ПО увеличивается). Так как синтез наночастиц заканчивался неожиданно быстро, было интересно определить энергии активаций реакций (1) и (2). В работе [6] было показано, что с увеличением концентрации соляной кислоты вплоть до 4 моль·л⁻¹ скорость образования Re₂S₇ увеличивается. Однако зависимость выхода наночастиц от концентрации кислоты имеет экстремальный характер, так как кислота не только катализирует упомянутые реакции, но и провоцирует коагуляцию дисперсной фазы. В качестве оптимального был определён диапазон кислотности 0,4-0,5 моль·л⁻¹. Энергию активации определяли при концентрации соляной кислоты 0,45 моль·л⁻¹. Для определения энергии активации температуру синтеза варьировали от 40 до 100 оС и измеряли начальную скорость реакции. По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости логарифма начальной скорости (lnv) от обратной температуры (1/T) определили энергию активации реакции (1). Она оказалась равной 75±5 кДж/моль, что позволяет отнести эту реакцию к реакциям, идущим со средней скоростью. Температурный коэффициент реакции – около 2,5, и при увеличении температуры скорость реакции резко увеличивается. Энергия активации реакции разложения тиосульфата (2) в кислой среде оказалась равной 16 кДж/моль, т.е. это быстрая реакция, а ее температурный коэффициент – 1,2. В работе [7] было показано, что реакции (1) и (2) не параллельные, а последовательные, и реакция (1) следует за реакцией (2), поэтому их скорости должны быть согласованными. Если скорость реакции (2) больше скорости реакции (1), происходит образование свободной серы. Поэтому желательно подобрать условия таким образом, чтобы скорость реакции (1) не была меньше скорости реакции (2). При увеличении температуры от 20 до 100 оС скорость образования Re₂S₇ увеличивается в 600-800 раз, а скорость разложения тиосульфата – только в 4 раза. Экспериментально показано, что синтез наночастиц Re₂S₇ целесообразно проводить при максимально возможной температуре (на кипящей водяной бане). Для быстрого нагревания до температуры около 100 оС охлажденную смесь реагентов (5-7 оС) необходимо быстро переносить в разогретый реакционный сосуд при перемешивании. Для определения частного порядка реакции по перренату реакцию проводили в условиях псевдонулевого порядка по тиосульфату, т.е. в избытке тиосульфата (метод изолирования Оствальда). Начальная скорость реакции оказалась прямо пропорциональной концентрации перрената, т.е. частный порядок реакции по перренату – первый. Зависимость скорости реакции образования Re₂S₇ от концентрации тиосульфата более сложная (рис. 4), что неудивительно. Замещение четырёх атомов кислорода у рения на атомы серы в реакции (1), очевидно, не элементарная реакция, а сложная. $\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{ReO}_3\text{S}^- \rightarrow \text{ReO}_2\text{S}_2^- \rightarrow \text{ReOS}_3 \rightarrow \text{ReS}_4^- \rightarrow \text{Re}_2\text{S}_7$ Рис. 4 - Зависимость скорости реакции образования Re₂S₇ от концентрации Na₂S₂O₃ Для определения формального порядка реакции по тиосульфату график зависимости скорости реакции от

концентрации построили в логарифмических координатах (рис. 5). Формальный порядок реакции оказался равным 1,35. Дробный порядок реакции подтверждает её сложный механизм. Рис. 5 - Зависимость логарифма начальной скорости реакции образования Re_2S_7 от логарифма концентрации тиосульфата

По результатам работы можно сделать следующие выводы: процесс синтеза наночастиц Re_2S_7 при стехиометрическом соотношении реагентов, температуре 100 °C и концентрации хлороводородной кислоты 0,40-0,45 моль·л⁻¹ заканчивается за 2-3 мин; обменная реакция перрената с тиосульфатом относится к реакциям, идущим со средней скоростью, её энергия активации 75 ± 5 кДж·моль⁻¹, а температурный коэффициент 2,5; реакция разложения тиосульфата с энергией активации 16 ± 5 кДж·моль⁻¹ и температурным коэффициентом 1,2 – быстрая реакция; порядок реакции образования гептасульфида рения по перренату – 1-й, по тиосульфату – 1,35. Выдержка реакционной смеси при нагревании более 5 мин приводит к коагуляции дисперсной фазы.