

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИОПЕРРЕНАТОВ

© 2020 г. Н. Б. Егоров^а, *, Д. В. Гусева^а, Е. А. Исаева^а, О. С. Толкачев^а^аТомский политехнический университет, пр. Ленина, 2, Томск, 634050 Россия

*E-mail: egorov@tpu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2019 г.

После доработки 23.07.2019 г.

Принята к публикации 23.07.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320010052

Получение тиоперренатов в водных растворах представляет интерес для изучения геохимических процессов [1], а также для усовершенствования способов синтеза гептасульфида рения [2, 3], который используется в промышленности в качестве катализатора [4] и в медицине в качестве ре-агента для лимфосцинтиграфии [5].

В настоящем сообщении впервые показана возможность получения тиоперренатов при УФ-облучении водных растворов, содержащих перренат натрия (NaReO_4) и тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Предварительно было установлено, что смеси растворов, содержащие NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, подвергаются фотолизу, только если в растворе содержится избыток последнего. Для изучения фотолиза в качестве источников УФ-излучения использовали ртутные лампы низкого (лампа ДКБУ-9) и высокого (лампа ДРТ-125) давлений, а также эксимерные лампы KrBr ($\lambda_{\text{max}} = 207$ нм) и KrCl ($\lambda_{\text{max}} = 222$ нм). Исследования показали, что из перечисленных источников УФ-излучения при использовании эксимерной лампы KrCl в фотолите спектрофотометрическим методом регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза. Также было обнаружено, что заметное влияние на процесс фотолиза оказывает кислород воздуха и только в аэрированных растворах возникает интенсивная окраска, обусловленная продуктами фотолиза. Поэтому в дальнейших исследованиях УФ-облучение водных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, осуществляли на воздухе с использованием эксимерной лампы KrCl .

Электронные спектры продуктов фотолиза, образующихся в водных растворах, регистрировали на спектрофотометре Evolution 600. Для спектрофотометрических исследований общий объем облучаемого раствора всегда составлял 2 мл. Для его приготовления смешивали по 1 мл водных растворов NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На рис. 1 представлен электронный спектр раствора, содержащего 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который имеет поглощение с $\lambda_{\text{max}} \sim 210$ нм. После УФ-облучения в спектре исходный пик раздваивается и возникают поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 198$ нм и при $\lambda_{\text{max}} \sim 212$ нм. Согласно работе [6] поглощение при ~ 198 нм соответствует $n \rightarrow \pi^*$ переходу, вовлекающему несвязанные электроны на атомах кислорода иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а поглощение при ~ 212 нм соответствует переносу заряда с иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на растворитель. С увеличением времени УФ-облучения интенсивность этих поглощений снижается, что указывает на уменьшение концентрации иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в фотолите, при этом раствор приобретает желтую окраску, а в электронном спектре появляется поглощение с $\lambda_{\text{max}} \sim 300$ нм (рис. 1, кривые 2–4).

Для идентификации продуктов фотолиза, имеющих поглощение при ~ 300 нм, был исследован фотолиз водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 1×10^{-3} моль/л. Условия его фотолиза были идентичны условиям фотолиза раствора, содержащего 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

С увеличением времени фотолиза водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в электронном спектре происходит уменьшение интенсивности поглощения при ~ 198 нм и при ~ 214 нм, а также появление поглощения в области ~ 300 нм (рис. 1, вставка, кривые 2'–4'). Однако при этом в растворе визуально наблюдается образование коллоидной серы, и он не окрашивается в желтый цвет.

Сопоставление электронных спектров облученных в течение 4 мин раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1×10^{-3} моль/л) и раствора, содержащего 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 1, вставка, кривые 4' и 5'), показало, что интенсивность поглощения при ~ 300 нм не одинаково-

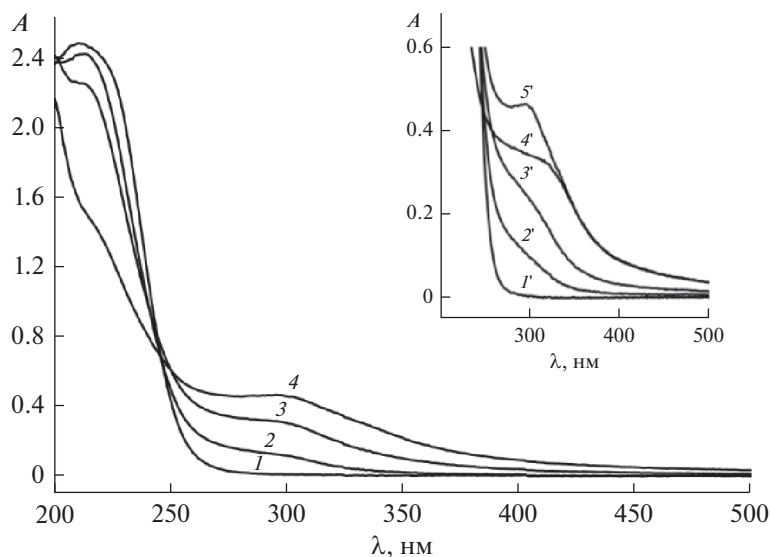


Рис. 1. Электронные спектры смеси водных растворов 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при различном времени УФ-облучения: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4 мин. Вставка – электронные спектры водного раствора 1×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при различном времени УФ-облучения: 1' – 0; 2' – 1; 3' – 2; 4' – 4 мин. 5' – электронный спектр раствора, содержащего 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после 4 мин УФ-облучения.

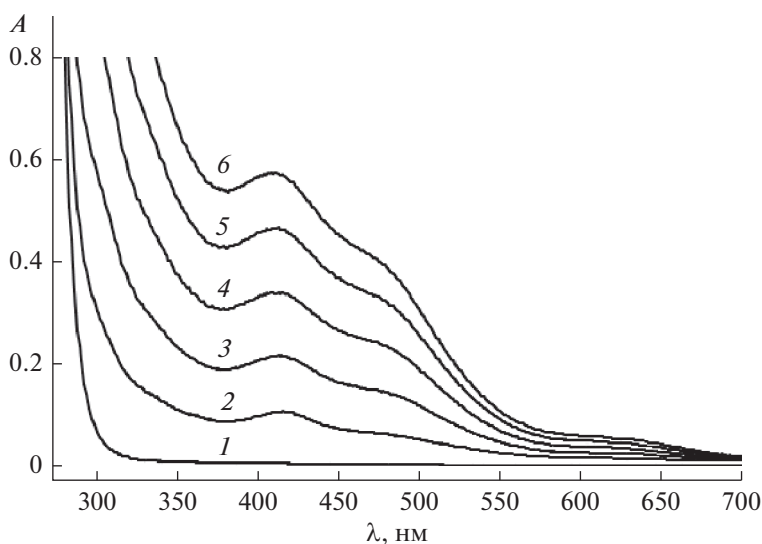


Рис. 2. Электронные спектры смеси водных растворов 6×10^{-3} моль/л NaReO_4 и 4×10^{-1} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при различном времени УФ-облучения: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10 мин.

ва. Для раствора, содержащего NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, оптическая плотность фотолита выше. Учитывая, что исходные растворы не поглощают в этой области спектра, был сделан вывод, что в облученном растворе, содержащем 1×10^{-4} моль/л NaReO_4 и 2×10^{-3} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при ~ 300 нм поглощают как минимум два продукта фотолитиза, одним из которых является элементарная сера.

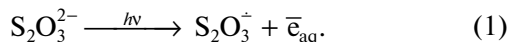
Облучение более концентрированных растворов, содержащих NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приводит к

появлению в электронном спектре, помимо поглощения при ~ 300 нм, поглощений при $\lambda_{\text{макс}} \sim 415$ нм и при $\lambda_{\text{макс}} \sim 480$ нм, при этом раствор окрашивается в светло-коричневый цвет (рис. 2, кривые 2–6).

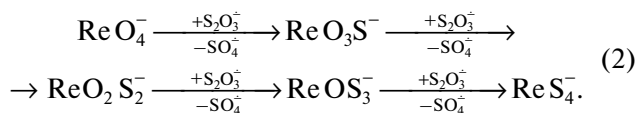
Согласно [7] фотолитиз иона ReO_4^- происходит в присутствии восстановителя только в сильноокислых растворах. Раствор, содержащий 6×10^{-3} моль/л NaReO_4 и 4×10^{-1} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, имеет почти нейтральную реакцию. Облучение 10 мл раствора в течение 10 мин сопровождается изменением pH

от 6.3 до 5.3. Это указывает, что образование окрашенных продуктов фотолиза в водном растворе происходит при взаимодействии ReO_4^- с продуктами фотолиза $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Согласно работе [6] фотораспад $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в водных растворах при УФ-облучении излучением с $\lambda_{\text{max}} = 228.8$ нм преимущественно протекает по реакции:



Это позволяет предположить, что образующиеся при фотолизе ион-радикалы $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot-}$ способны реагировать с ионами ReO_4^- , последовательно замещая в них атомы кислорода на атомы серы, с образованием тиоперренат-ионов по схеме:



Поэтому отнесение полос поглощения, наблюдаемых после фотолиза смеси водных растворов NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в электронных спектрах было сделано на основании анализа литературных данных по светопоглощению тиоперренат-ионов в водных растворах [1, 8, 9]. Из имеющихся в литературе сведений следует, что тиоперренат-ионы имеют индивидуальные электронные спектры поглощений в видимой и ультрафиолетовой областях, которые частично перекрываются.

Наличие поглощения, наблюдаемого в электронных спектрах при ~ 480 нм указывает на присутствие в фотолите ионов ReS_4^- и, а при ~ 415 нм можно отнести к присутствию ионов ReOS_3^- и

ReO_2S_2^- . Полоса поглощения при ~ 300 нм характерна для всех четырех тиоперренат-ионов, в том числе и для ионов ReO_3S^- , поэтому она обладает самой высокой интенсивностью.

С помощью ИК-спектроскопии, как это описано в работе [10], в водном растворе, содержащем NaReO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после его УФ-облучения обнаружены ионы SO_4^{2-} и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, образование которых может осуществляться в результате расходования ион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot-}$ соответственно.

Работа выполнена в рамках реализации программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helz G.R., Dolor M.K. // *Chemical Geology*. 2012. V. 304–305. P. 131.
2. Антупкин Н.Р., Богородская М.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Т. 25. № 6. С. 105.
3. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. *Аналитическая химия рения*. М.: Наука, 1974.
4. Ряшенцева М.А. // *Успехи химии*. 1998. V. 67. № 2. С. 175.
5. Manuilov V.M., Ermakov A.V. // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2017. V. 53. № 8. P. 823.
6. Sperling R., Treinin A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 4. P. 897.
7. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. *Фотохимические реакции в аналитической химии*. М.: Химия, 1972.
8. Krebs V.B., Kindler E. // *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*. 1969. V. 368. P. 293.
9. Müller A., Diemann E., Jostes R., Bogge H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981. V. 20. P. 934.
10. Егоров Н.Б. // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. № 4. С. 327.