6. Sclafani A., Herrmann J. M. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1998. Vol. 113. P. 181-192.

7. Claus P., Hofmeister H. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 2766-2769.

8. de Oliveira A. L., Wolf A., Schuth F. // Catal. Lett. 2001. Vol. 73. P. 157.

9. Giordano L., Pacchioni G., Bredow T., Sanz J. F. // Surf. Sci. 2001. Vol. 471. P. 21-31.

10. Pillay D., Wang Y., Hwang G. S. // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 78-84.

11. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 16533-16539.

12. Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S. et al. // www.pwscf.org.

13. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 7892-7895.

14. Charlton G., Howes P. B., Nicklin C. L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 495-498.

15. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 664-665. P. 291-308.

16. Zhao G. F., Lei Y., Zeng Z. // Chem. Phys. 2006. Vol. 327. P. 261-268.

УДК 541.18:546.59:547.796

М. Н. НИЧИК, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ 5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы золота привлекают все большее внимание исследователей в связи с их необычными свойствами, существенно отличающимися от свойств массивного материала. Это обусловливает широкие перспективы применения наночастиц золота в катализе [1], электронике [2], медицине [3, 4] и других областях науки и техники.

В последнее десятилетие существенный прогресс достигнут в химическом синтезе наночастиц методами коллоидной химии [5]. Получаемые таким способом наночастицы представляют собой кристаллическое ядро, окруженное слоем молекул стабилизатора. Молекулы стабилизатора связываются с поверхностью наночастиц при их формировании и препятствуют быстрому росту и коагуляции частиц. Наличие оболочки стабилизатора обеспечивает редиспергируемость наночастиц в различных растворителях. Для синтеза наноразмерных частиц золота в качестве стабилизатора применяются реагенты различной природы, включая амины [6—8], диалкилсульфиды [9, 10], фосфины, карбоновые кислоты [5]. Однако наиболее распространенным является использование тиолов, что обусловлено высокой прочностью связи Au—S, обеспечивающей стабильность наночастиц [5, 11, 12]. При этом среди тиолов в качестве стабилизаторов наночастиц наиболее изучены алкильные и арильные производные, недостатком которых являются неприятный запах и неустойчивость, обусловленная склонностью к окислению кислородом воздуха, что ограничивает их применение.

Недавно было показано, что для стабилизации наночастиц, в частности сульфида кадмия, могут быть использованы 1-монозамещенные 5-меркаптотетразолы [13]. Данные соединения, являющиеся тиолами гетероциклического ряда, характеризуются стабильностью и способностью образовывать устойчивые комплексы с ионами различных металлов, что широко используется в фотографических процессах, при защите металлов от коррозии [14, 15].

Цель данной работы — получение и исследование наночастиц золота, стабилизированных 5-меркаптотетразолами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1-Алкил-5-меркаптотетразолы 1—3 (алкилы 1 — этил, 2 — трет-бутил, 3 — 1-адамантил) были получены циклоприсоединением азида натрия к алкилизотиоцианатам [16]. 1-Фенил-5-меркаптотетразол, Aliquat 336 были приобретены в компании Sigma-Aldrich.

Размер и состав дисперсной фазы полученных коллоидных растворов определяли методами оптической и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа.

Оптические спектры коллоидных растворов золота в толуоле в области видимого и УФ-излучения записывали на двухлучевом спектрофотометре «Specord M40 UV-VIS» в диапазоне длин волн 300—900 нм, используя кварцевую кювету 1 мм. Размеры и форму частиц золей определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе «JEOL JEM 1010» при рабочем напряжении 200 кВ. Для приготовления образцов коллоидный раствор золота наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе.

ИК-Фурье спектры записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet AVATAR-300 в интервале частот 4000 ÷ 400 см⁻¹. Образцы готовили нанесением капли растворов образцов на подложки с последующим высушиванием при 20 °С на воздухе. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе «NETZSCH STA429» в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ дисперсной фазы полученных коллоидных растворов золота проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, используя Со K_{α} -излучение в интервале углов 2 $\theta = 40 \div 100^{\circ}$. Для выделения дисперсной фазы наночастиц коллоидный раствор в хлороформе наносили на подложку и оставляли на воздухе до испарения растворителя.

Синтез наночастиц. Предлагаемый синтез наночастиц золота стабилизированных меркаптотетразолами представляет собой модификацию классического метода, основанного на восстановлении тетрахлороаурат-иона борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии межфазного переносчика [17—19]. Тетразолы 1—3 (2,5 \cdot 10 ⁴ моль) добавляли к органической фазе полученной взаимодействием раствора Aliquat 336 в толуоле (5 \cdot 10⁻² M, 30 см³) с водным раствором, содержащим AuCl⁻₄ (4 \cdot 10⁻² M, 10 см³). К образовавшемуся раствору при интенсивном перемешивании добавляли свежеприготовленный водный раствор борогидрида натрия (0,4 M, 8 см³) и перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Полученные коллоидные частицы промывали гексаном и этиловым спиртом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии, при восстановлении тетрахлороаурат ионов борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии 1-R-5-меркаптотетразолов 1—3 и межфазного переносчика Aliquat 336 образуется дисперсная фаза коллоидных растворов сферических наночастиц золота согласно схеме:



Полученные частицы имеют достаточно однородное распределение по размеру, который существенно зависит от природы заместителя R в молекуле стабилизатора. Наиболее крупные частицы (диаметр ≈ 4.7 нм; $\sigma = 0.09$) получены в случае наименее объемного этильного (Et) заместителя R. Наличие более объемных трет-бутильного (t-Bu) и 1-адамантильного (1-Ad) заместителей приводит к наночастицам, диаметр которых составляет 2,8 нм ($\sigma = 0,42$) и 3,2 нм ($\sigma = 0,36$) соответственно (рис. 1). В спектрах поглощения синтезированные наночастицы формируют плохо выраженный пик с максимумом при 515 нм, 508 нм и 510 нм для R = Et, t-Bu, 1-Ad соответственно (рис. 2). Положение и интенсивность пиков в спектрах поглощения близки к таковым для аналогичных наночастиц, стабилизированных лигандами других типов [20, 21].

Частицы, стабилизированные 5-меркаптотетразолами, хорошо редиспергируются в органических неполярных растворителях, хлороформе и стабильны в растворах в течение нескольких месяцев. Отметим, что в качестве лиганда в синтезе наночастиц золота нами также исследован 1-фенил-5-меркаптотетразол. Однако оказалось, что частицы, стабилизированные данным лигандом, имеют склонность к коагуляции и стабильны в растворах не более недели. Такое поведение наночастиц, стабилизированных 1-фенил-5-меркаптотетразолом, наблюдалось ранее и в синтезе частиц сульфида кадмия и, по-видимому, обусловлено π - π взаимодействием между бензольными кольцами лиганда отдельных наночастиц, приводящим к их агломерации [13].

На рентгенограмме дисперсной фазы, выделенной из коллоидного раствора наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (рис. 3) присутствуют пики в области $2\theta = 40 - 100^{\circ}$, свидетельствующие об образовании кристаллических частиц золота. Рефлексы от кристаллографических плоскостей (111), (200), (220) и (311) наблюдаются при



Рис. 1. Микрофотографии (а, в, д) и распределения частиц по размерам (б, г, е) частиц золота, стабилизированных 1-R-5-меркаптотетразолами: а, б — R = Et, в, г — R = t-Bu, д, е — R = 1-Ad



Рис. 3. Рентгенограмма дисперсной фазы коллоидного раствора золота, стабилизированного 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом

углах, равных 44,7; 52,1; 76,7; 93,5° соответственно, что согласуется с литературными данными (JCPDS File No. 4-0784). Узкие рефлексы свидетельствуют о хорошо сформированной кристаллической решетке. Частицы, стабилизированные 1-этил- и 1-адамантил-5-меркаптотетразолами 1, 3, проявляют подобные рефлексы с незначительными отличиями в положении и ширине пиков. Сравнительный анализ ИК-Фурье спектров дисперсной фазы наночастиц и соответствующих свободных лигандов подтверждает присутствие тетразолов на поверхности наночастиц. Для примера на рис. 4 приведены ИК-спектры 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола 2 и наночастиц золота, полученных в присутствии данного тетразола. Провести детальный анализ приведенных спектров достаточно сложно, поскольку литературные данные по ИК-спектроскопии 5-меркаптотетразолов весьма противоречивы, что связано, в том числе с тиол-тионной таутомерией, свойственной данному типу соединений [22, 23].

В то же время ИК-спектры однозначно свидетельствуют о том, что в качестве стабилизатора наночастиц выступает 1-R-тетразолил-5-тиолат-анион 4, являющийся стабильной 6р-электронной кольцевой системой. На это, в частности, указывают исчезновение дублета линий связи S-H при 2540 и 2575 см⁻¹, наблюдаемое при переходе к спектру наночастиц, а также формирование дублета при 1733 и 1621 см⁻¹, характерного для анионной формы меркаптотетразолов:



По данным термогравиметрического анализа 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола и наночастиц, стабилизированных этим лигандом (рис. 5), процесс термолиза тетразола, связанного с наночастицей, характеризуется более плавной потерей веса и протекает в более широком температурном интервале в сравнении со свободным тетразолом. Поскольку известно [13], что соли, со-



Рис. 4. ИК-Фурье спектры 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола (1) и наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (2)



Рис. 5. Термогравиметрический анализ 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола (1) и наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (2)

держащие анион 4, обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с нейтральными 1-R-5-меркаптотетразолами, наблюдаемые различия в термическом поведении могут быть обусловлены присутствием аниона 4 на поверхности частиц.

На основании данных по комплексообразованию 5-меркаптотетразолов можно предположить, что взаимодействие тиолат-аниона 4 с кристаллическим ядром наночастиц осуществляется за счет координации атома серы и атома N⁴ гетероцикла с атомами золота на поверхности частиц [15].

выводы

Предложен новый тип лигандов — 1-R-5-меркаптотетразолы, которые могут быть использованы для стабилизации наноразмерных частиц золота. Наночастицы, стабилизированные этими доступными и устойчивыми лигандами, были получены восстановлением тетрахлороаурата калия борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии меркаптотетразолов и межфазного переносчика Aliquat 336. В ходе синтеза происходит формирование кристаллических наночастиц золота, близких к сферическим, с достаточно однородным распределением по размерам. В зависимости от природы заместителя R средний размер частиц золота составляет 2,8—4,7 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmid G., Corain B. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 17. P. 3081-3098.

2. Shenhar R., Rotello, V. M. // Acc. Chem. Res. 2003. Vol. 36. № 7. P. 549-561.

3. Clostranec J. M., Chan W. C. W. // Adv. Mater. 2006. Vol. 45. P. 1953-1964.

4. Huang X., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 2115-2120.

5. Park J., Joo J., Kwon S. G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 4630-4660.

6. Heath J. R., Knobler C. M., Leff D. V. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 189-197.

7. Aslam M., Fu L., Su M. et al. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1795-1797.

8. Liu X., Wu N., Wunsch B. H. et al. // Small. 2006. Vol. 2. № 8-9. P. 1046-1050.

9. Li X.-M., de Jong M. R, Inoue K. et al. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1963-1965.

10. Shelley E. J., Ryan D., Johnson S. R., et al. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 1791-1795.

11. Masala O., Seshadri R. // Annu. Rev. Mater. Res. 2004. Vol. 34. P. 41-81.

12. Hasan M., Bethell D., Brust M. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 1132-1133.

13. Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C. et al. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 4545-4547.

14. Butler R. N. in Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 4 (Eds: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, New York, USA. 1996. P. 621–678.

15. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 569—603.

16. Meier H. R., Heimgartner H. in Metoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Schaumann E., Ed.; George Thieme: Stuttgart, Germany, Bd. E8d. 1994. 664 s.

17. Brust M., Kiely C. J. in Colloids and Colloid Assemblies. Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles (Ed. F. Caruso), Wiley-VCH, Weinheim. 2004. P. 96-119.

18. Vorobyova S. A, Sobal N. S., Lesnikovich A. I. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2001. Vol. 176. P. 273–277.

19. Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 58—63.

20. Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 3529-3533.

21. Hussain I., Wang Z., Cooper A. I., Brust M. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 2938-2941.

22. Pergolese B., Bigotto A. // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 655. P. 479-489.

23. Gomez-Zavaglia A., Reva I. D., Frija L. et al. // J. Mol. Struct. 2006. Vol. 86. P. 182-192.

УДК 666.3-127:66.097.5:541.183

А. И. ИВАНЕЦ, А. И. РАТЬКО, С. М. АЗАРОВ, Е. А. МОРОЗОВ

КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КРУПНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем, с которой приходится сталкиваться при использовании вод артезианских источников для питьевого водоснабжения, является повышенное содержание железа. Более чем в 90 % подземных водоносных комплексов Беларуси, используемых для питьевого водоснабжения, содержание железа (II) превышает допустимую величину — 0,3 мг/дм³ [1]. Из из-