

УДК 546.57:544.77.05/65:544.18

В.А. Литвин, Р.Л. Галаган, Б.П. Мінаєв

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ І ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ СРІБНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ У РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ Ag^+ -ЙОНА 1,2-ДИГІДРОКСИАНТРАХІНОНОМ

Досліджено стехіометрію реакції відновлення Ag^+ -йонів 1,2-дигідроксиантрахіноном (алізарином) у лужному середовищі. Ця реакція може розглядатися як модельна по відношенню до вивчених раніше процесів одержання срібних наночастинок з використанням синтетичних фульвокислот в якості відновника. Запропоновано гіпотетичний механізм утворення первинного металокластера, що відповідає знайденій стехіометрії, і проведено спектроскопічне дослідження процесу формування нанокластерної системи в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру. Для обґрунтування цього механізму виконано квантово-хімічні розрахунки ряду структур, що відповідають початковим стадіям процесу, за методом теорії функціоналу густини (ТФГ) у базисі LANL2DZ з імплементацією функціоналу B3LYP, який дає структуру та енергетику молекул з хімічно значимою точністю.

ВСТУП. Процеси відновлення Ag^+ -йона у водних розчинах за певних умов приводять до утворення нанокластерної системи, наночастинок металу в якій мають розміри в межах 1—10 нм. Такі гідрозолі привертають увагу дослідників завдяки їх особливим оптичним та електрофізичним властивостям, сильній бактерицидній та імуномодуючій діям [1, 2]. Розчини, що містять наночастинок металічного срібла, знаходять застосування у медицині, ветеринарії, легкій та харчовій промисловості, виробництві косметичних продуктів, засобів гігієни, мікроелектроніці та інших галузей виробництва, техніки і технології, де вказані властивості є істотними.

Раніше [3, 4] було показано, що ефективними відновлюючими агентами у синтезі срібних нанокластерів можуть виступати синтетичні аналоги природних фульвокислот. Такі продукти були одержані нами у реакції окиснення гематоксиліну молекулярним киснем у лужному середовищі.

Дослідження механізму реакції відновлення Ag^+ -йонів фульвокислотами є доволі складним завданням, оскільки структура і точний склад функціональних груп компонентів фульвокислотної суміші невідомі. Тому при вивченні цих реакцій доцільно використовувати як відновники модельні сполуки, які мають подібний до фульвокислот набір функціональних груп. У ролі таких сполук можна розглядати різноманітні оксиантрахінони, наприклад, алізарин або сполуки ряду дифенілпропану ($\text{C}_6\text{—C}_3\text{—C}_6$), наприклад, кверцетин.

У даній роботі вивчено стехіометрію процесу відновлення Ag^+ -йона з використанням низькомолекулярної модельної сполуки — 1,2-дигі-

роксиантрахінону — $\text{R}(\text{OH})_2$, де R означає ядро антрацендіону-9,10. Його молекула, окрім фенольних гідроксигруп, містить хіноїдну структуру, яка завжди присутня у фульвокислотах. Ця речовина легко очищається сублимацією. При довжині хвилі 400 нм, тобто у максимумі поглинання Ag -наночастинок, спектр 1,2-дигідроксиантрахінону має мінімум.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Стехіометрію процесу вивчали методом молярних відношень у серії експериментів, в яких варіювали r_{Ag} ($\text{Ag}^+ : \text{R}(\text{OH})_2$) і r_{OH} ($\text{OH}^- : \text{R}(\text{OH})_2$).

У кожному досліді серії потенціометрично відстежували рН та $\Delta p\text{Ag}$ реакційної суміші. Для вимірювання рН використовували скляний електрод, для визначення $\Delta p\text{Ag}$ — срібний електрод. За умовний нуль шкали $p\text{Ag}$ приймали його значення в момент змішування реагентів. Як електрод порівняння використовували аргентум (I) оксидний електрод з внутрішнім розчином складу — 0.1 М KNO_3 , 0.1 М NaOH . Для одночасної реєстрації обох показників електроди почергово, з періодичністю 90 с, підключалися до реєструючої комп'ютерної системи. Типові кінетичні криві наведені на рис. 1.

При введенні розчину Ag^+ -йонів у реакційну суміш при інтенсивному перемішуванні осад оксиду не випадає, тому можна припустити, що у присутності органічного компонента оксид Ag_2O знаходиться у колоїдному стані, утворюючи мікрофазу. З іншого боку, дисоціація гідратованого оксиду у водному розчині ($\text{DP} = 1.95 \cdot 10^{-8}$) у діапазоні рН 10—13 створює концентрацію вільних Ag^+ -йонів від $1.4 \cdot 10^{-4}$ до $1.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Ми припус-

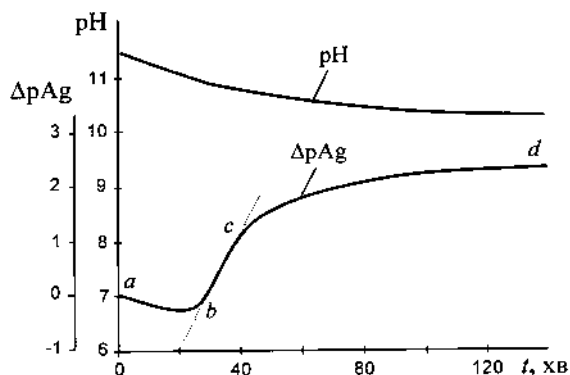


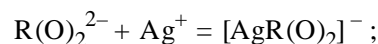
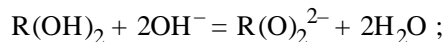
Рис. 1. Кінетичні криві зміни pH і ΔpAg у досліді з $r_{Ag} = 9$, $T = 303$ К.

каємо можливість комплексоутворення цих йонів з аніонами гідроксидантрахінону. Саме атом Ag у цьому комплексі може, на нашу думку, бути центром формування первинного металокластера.

Зниження pAg на ділянці ab відповідає збільшенню рівноважної концентрації Ag^+ -йона внаслідок зміщення рівноваги дисоціації аргентум (I) оксиду через зниження концентрації OH^- -йонів у системі. Вони витрачаються у реакції окиснювального гідроксидування органічної компоненти комплексу. Це веде до поступового розчинення мікрофази Ag_2O . Точка b на кривій $pAg = f(t)$ відповідає повному розчиненню мікрофази. На ділянці bc кінетичної кривої спостерігається лінійне зростання pAg . Оскільки після точки b у системі вже відсутня мікрофаза Ag_2O , то лінійне зростання pAg відповідає першому кінетичному порядку реакції за Ag^+ -йоном [3]. На цій стадії, ймовірно, відбувається також агрегування первинних кластерів і формування частинок значно більшого розміру, кількість атомів у яких може відповідати одному з так званих "магічних" значень.

Ряд $r_{Ag}(1,3,5,7\dots)$ у рамках прийнятої концепції пояснюється таким чином: першою стадією формування первинного кластера є утворення комплексу $[AgR(O)_2]^-$ складу 1:1. Далі цей комплекс діє як молекулярний гальванічний елемент, анодом якого є молекула гідроксидантрахінону, яка зазнає окиснювального гідроксидування. Введення кожної наступної гідроксигрупи за Елбсом [5] веде до втрати двох електронів молекулою органічного відновника, саме тому крок зміни r_{Ag} дорівнює двом. Атом Ag, до якого координується молекула алізарину, є центром, на якому відбувається катодна реакція відновлення Ag^+ -йонів з оточуючого розчину. Основні реакції, які лежать

в основі процесу формування первинного металокластера, ми зображаємо такими рівняннями:



У кожному з експериментів серії значення r_{Ag} задавалося, а значення r_{OH} підбиралося таким чином, щоб pH реакційної суміші після зникнення у системі мікрофази Ag_2O не був нижчим за 10.5 і система залишалася агрегативно стійкою.

При кількості атомів Ag у первинному кластері, рівній 13, у молекулі органічного субстрату вже немає позицій, у які може бути введена гідроксигрупа. Тобто $r_{Ag}=13$ відповідає вичерпному гідроксидуванню молекули 1,2-дигідроксидантрахінону за Елбсом. Однак і при $r_{Ag}>13$ система не втрачає агрегативної стійкості, хоча нахил графіка залежності $r_{OH} = f(r_{Ag})$ різко зменшується (рис. 2), що свідчить про зміну характеру реакції за участю органічного субстрату. При $r_{Ag}>17$ система втрачає агрегативну стійкість і руйнується.

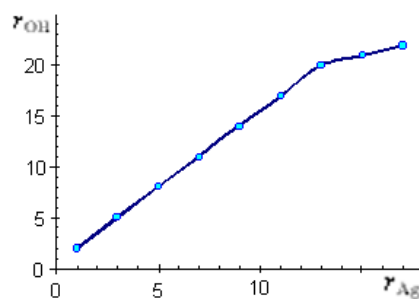


Рис. 2. Залежність r_{OH} від r_{Ag} для системи $R(OH)_2-Ag^+-OH^-$.

Спектроскопічне дослідження реакції модельної сполуки з Ag^+ -йоном проводили на спектрофотометрі СФ-26. Взаємодію алізарину з сіллю срібла в лужному середовищі вивчали у серії експериментів, в якій послідовно збільшували молярні відношення r_{Ag} і r_{OH} у межах 1—17 і 3—23 відповідно (рис. 3).

Криві на рис. 3 побудовано з урахуванням розведення s ($D^*=D \cdot s$). Наявність інтенсивної смуги поглинання при довжині хвилі 400 нм свідчить про те, що утворений розчин містить наночастинки срібла. Дана смуга характерна для наночастинок металічного срібла розміром 3—8 нм, а її по-

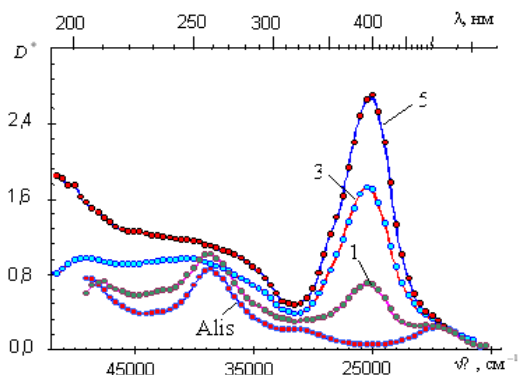


Рис. 3. Криві поглинання моноаніона алізарину (Alis) та ряду реакційних сумішей для $r_{Ag} = 1, 3, 5$ (цифри на кривих).

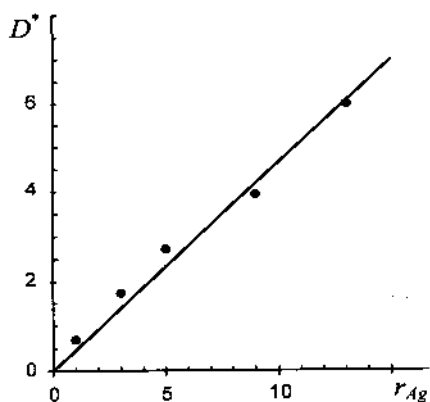


Рис. 4. Залежність оптичної густини ($\lambda=395$ нм) серії з $r_{Ag}=1-13$ від r_{Ag} .

ява пояснюється резонансним поглинанням поверхневих плазмонів.

Максимум поглинання при довжині хвилі 260 нм, що характерний для алізарину, при $r_{Ag} > 1$ зникає. Це свідчить про те, що всі молекули органічного відновника зазнають часткового окиснення вже на початкових стадіях формування первинних кластерів. Процес агрегування первинних кластерів дає наночастинки срібла, концентрація яких є пропорційною загальній концентрації Ag у розчині. Залежність $D^*(\lambda=395) = f(r_{Ag})$ може бути апроксимована лінійною функцією, для якої параметр a є не значимим (рис. 4). При більш високих значеннях r_{Ag} на ділянці довжин хвиль 200—350 нм спостерігається безструктурне поглинання, характерне для розчинів фульвокислот.

Для обґрунтування запропонованого механізму утворення первинного кластера срібла нами проведені квантово-хімічні розрахунки ряду струк-

тур, що відповідають початковим стадіям процесу. Було використано метод теорії функціоналу густини (ТФГ) в базисі LANL2DZ [6] з імплементацією функціоналу B3LYP [7—9], який дає структуру і енергетику молекул з хімічно значущою точністю. Розрахунки проводили на комп'ютері кафедри теоретичної хімії вищої королівської технічної школи в Стокгольмі за допомогою програми Gaussian [9].

Було досліджено можливість комплексоутворення як в синглетному, так і в триплетному спінових станах, оскільки природа координації йона Ag^+ з алізарином до цих пір не вивчалась. Відомо, що всі стабільні органічні молекули є діаманітними, тобто завжди знаходяться в основному синглетному стані зі спареними спінами. Як показав розрахунок комплексу алізарину з йоном Ag^+ (рис. 5), координація йона аргентуму здійснюється не тільки по атому оксигену йонізованої гідроксигрупи, але ще більшою мірою по атому карбону C_{10} , для якого відстань до йона металу є мінімальною (2.759 Å). На рис. 5 наведено оптимізовану структуру для триплетного стану (T) комплексу, енергія якої всього лише на 4.83 ккал/моль вища, ніж енергія оптимізованої структури синглетного (S_0) стану із замкнутою оболонкою. У S_0 стані довжини координаційних зв'язків менші, ніж ті, що дані на рис. 5, а саме: $R(Ag-C_{11}) = 2.723$ Å, $R(Ag-C_{10}) = 2.456$ Å, $R(Ag-O_2) = 3.556$ Å. Квантовий $S \rightarrow T$ перехід може бути індукований тепловою активацією, оскільки матричний елемент спін-орбітальної взаємодії (COB) між S - і T -станами включає великий одноцентровий внесок від атома аргентуму.

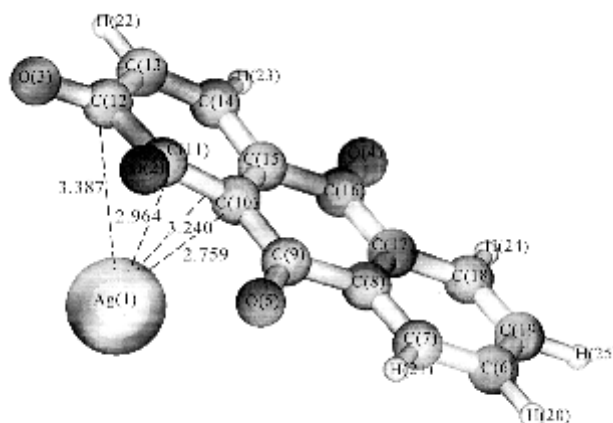


Рис. 5. Структура триплетного стану комплексу $[AgR(O_2)]^-$, де R — продукт гідроксидування алізарину.

Розподіл зарядів на атомах (z) та спінової густини (ρ) триплетного стану комплексу $[\text{AgR}(\text{O})_2]^-$ свідчить про те, що при його утворенні має місце перенесення заряду з ліганду на метал.

Як видно з таблиці, майже цілий спін локалізовано на атомі Ag, а другий неспарений спін розподілено по атомах π -системи алізарину (головним чином на атомах кисню). Таким чином, завдяки переходу у T -стан виникає делокалізація та розпарювання спінів, необхідне для подальшого формування електронної структури металічного типу.

Заряди та спінові густини на атомах комплексу $[\text{AgR}(\text{O})_2]^-$ у триплетному стані

Атом	z	ρ	Атом	z	ρ
Ag (1)	-0.056	0.994	C (11)	-0.098	-0.04
O (2)	-0.2	0.184	C (12)	-0.056	0.994
O (3)	-0.263	0.172	C (13)	-0.2	0.184
O (4)	-0.304	0.198	C (14)	-0.263	0.172
O (5)	-0.271	0.126	C (15)	-0.304	0.198
C (6)	-0.230	0.003	C (16)	-0.271	0.126
C (7)	-0.388	-0.005	C (17)	-0.230	0.003
C (8)	+0.234	0.01	C (18)	-0.388	-0.005
C (9)	-0.196	-0.025	C (19)	+0.234	0.01
C (10)	+0.127	0.151			

Нами також проведені розрахунки трьохатомного Ag-кластера, зв'язаного з молекулою алізарину (рис. 6). У T -стані цього комплексу координаційні зв'язки з атомом металу утворюють атоми кисню O_{15} і O_{17} . Довжини координаційних зв'язків $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{15}) = 2.402 \text{ \AA}$ і $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{17}) = 2.416 \text{ \AA}$ істотно менші, ніж у триплетному стані комплексу з одним атомом аргентуму. При цьому T -стан кластера, що включає три атоми аргентуму, на 18.5 ккал/моль стійкіший, ніж оптимізований синглетний стан того ж кластера, в якому зв'язки метал-кисень дещо коротші: $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{15}) = 2.373 \text{ \AA}$ і $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{17}) = 2.344 \text{ \AA}$ відповідно.

Розмір блоку когерентного розсіювання рентгенівських променів, визначений за дифрактограмою нанокластерів, виділених у тверду фазу, дорівнює приблизно 3 нм. Отже, кінцева наночастинка включає близько 500 атомів аргентуму, тобто кристалічна структура в ній аналогічна тій у масивному металі. Оскільки поняття спіну

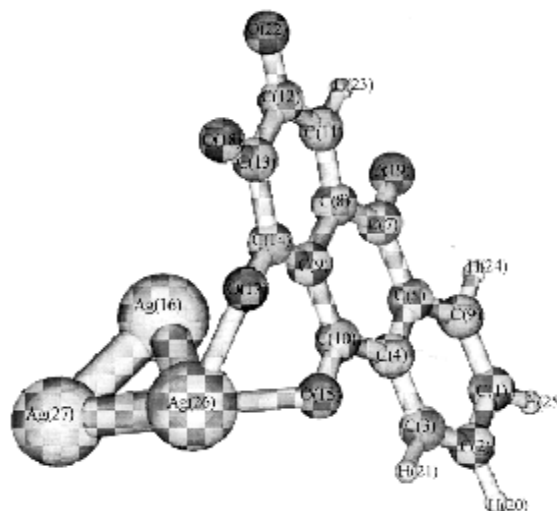


Рис. 6. Структура триплетного стану кластера $[\text{Ag}_3\text{R}(\text{O})_3]^{2-}$.

для електронного газу втрачає сенс (будь-які спінові стани квазивироджені), то формування наночастинки, починаючи від первинних структур (рис. 5, 6), є процесом, не забороненим по спіну. При цьому та обставина, що $E_S \rightarrow T \approx kT$ ($S \rightarrow T$ -перехід для комплексу, представленого на рис. 5) здається нам принципово важливою, оскільки на якісному рівні пояснює перехід від суто діаманітних початкових структур (алізарин, йони аргентуму, гідроксид-йони) до кластерних утворень псевдометалічного типу.

РЕЗЮМЕ. Исследована стехиометрия реакции восстановления Ag^+ -ионов 1,2-дигидроксиантрахиноном (ализарином) в щелочной среде. Эта реакция может рассматриваться как модельная по отношению к изученным ранее процессам получения серебряных наночастиц с использованием синтетических фульвокислот в качестве восстановителя. Предложен гипотетический механизм образования первичного металлокластера, согласующийся с найденной стехиометрией и проведено спектроскопическое исследование процесса формирования нанокластерной системы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Для обоснования этого механизма выполнены квантово-химические расчеты ряда структур, отвечающих начальным стадиям процесса, с использованием метода теории функционала плотности (ТФП) в базе LANL2DZ с имплементацией функционала B3LYP, который дает структуру и энергетику молекул с химически значимой точностью.

SUMMARY. Reaction stoichiometry of Ag^+ -ions reduction with use of modelling compound 1,2-dihydroxy-antraquinon (alizarine) as a reducing agent in the alkaline

medium is investigated. This reaction is considered to be modelling in respect to the earlier studied processes of the silver nanoparticle production with the use of synthetic fulvic acids in the quality of reducing agents. The hypothetical mechanism of the primary metallic cluster formation is proposed, that corresponds to the found stoichiometry. Spectroscopic research in the UV-visible region of the reaction process of the nanocluster formation is performed. For support of the proposed mechanism of the primary silver cluster formation the quantum-chemical calculations of some structures, which simulate the initial stages of process, are carried out. The density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional and the LANL2DZ basis set are implemented, which usually provides structure and energy of molecules with chemically significant accuracy.

1. Баранова Е.К., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н. и др. // Научные технологии. -2005. -6, № 5. -С. 103—108.

2. Rentz E.J. // J. Nutritional & Environmental Medicine. -2003. -№ 13(2). -P. 109—118.
3. Литвин В.А., Галаган Р.Л. // Наук. записки Тернопільського націон. пед. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -№ 13. -С. 47—50.
4. Пат. № 80074 України, МПК6 А61К 33/38, МПК7 А61К 31/765, С07F 1/00. -Опубл. 10.08.2007; Бюл. № 12.
5. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. Справочник. -М.: Химия, 1982. -С. 118—120.
6. Hay P.I., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -82, № 1. -P. 299.
7. Burke A.D. // Ibid. -1993. -98, № 7. -P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. -1988. -37, № 2. -P. 785.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, rev. C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

Черкаський національний університет

Надійшла 25.11.2009

УДК 546.165

Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СТРОНЦИЯ ГАДОЛИНИЕМ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСОВАНАДАТА

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами гадолиния в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксипатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.32$). Установлено, что твердые растворы на основе гидроксипатита стронция, синтезированные при температуре 800 °С, образуются в области $x = 0—0.06$. ИК-спектры полученных образцов свидетельствуют о том, что параллельно с основной схемой замещения происходит дегидратация гидроксипатита в соответствии со схемой $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$.

ВВЕДЕНИЕ. Возросший в последнее время интерес к проблеме изоморфных замещений обусловлен тем, что многие важные для практики материалы (полупроводники, сегнетоэлектрики, люминофоры и т.д.) модифицируют, вводя в их структуру различные изоморфные примеси, что позволяет значительно изменять и регулировать их свойства. Для соединений класса апатитов характерен широкий спектр изовалентных и гетеровалентных замещений, благодаря чему повышается эффективность использования таких веществ в качестве биоактивных материалов, катализаторов, сенсоров, сорбентов и т.п. Это явление более подробно изучено для фосфатных апатитов. Что же касается ванадатных аналогов, то такие соеди-

нения остаются малоизученными, несмотря на то, что подобие их структур апатитам может способствовать и сходству некоторых физико-химических характеристик. Ванадаты со структурой апатита, допированные различными элементами, могут найти применение как люминесцентные и лазерные материалы, катализаторы [1—3]. Поэтому актуальным является определение областей существования однофазных твердых растворов на основе таких соединений, поскольку только гомогенные материалы характеризуются закономерными изменениями свойств в зависимости от состава.

В данной работе было исследовано замещение стронция на гадолиний в структуре стронциевого гидроксванадата по схеме:

© Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка, 2010