

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ВЕГНЕР Маргарита Владимировна

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА  
С H<sub>2</sub>O И ОН-ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И  
ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Воротников Юрий Андреевич

Новосибирск – 2024

## Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	15
1.1. Синтез иодидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ .....	16
1.2. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ .....	19
1.2.1. Природа люминесценции октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена .....	20
1.2.2. Влияние типов лигандов на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов .....	22
1.2.3. Влияние упаковки кристалла на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов .....	25
1.3. Материалы на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена .....	26
1.3.1. Органические матрицы .....	26
1.3.2. Неорганические матрицы .....	39
1.4. Заключение .....	48
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	50
2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы .....	50
2.2. Получение кластерных комплексов .....	51
2.2.1. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	51
2.2.2. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{OTs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	51
2.2.3. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]((\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ .....	51
2.2.4. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	52
2.2.5. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	52
2.2.6. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .....	52
2.2.7. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	52
2.2.8. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	53
2.2.9. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	53

2.2.10. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTs})_4$ .....	53
2.2.11. Изучение зависимости поглощения комплексов от pH раствора .....	53
2.2.12. Изучение люминесцентных свойств растворов при различных pH .....	54
2.3. Получение материалов на основе кластерных комплексов .....	54
2.3.1. Материалы на основе модифицированного h-BN (BNNS) и кластерного комплекса .....	54
2.3.2. Материалы на основе диоксида титана и кластерного аквагидроксикомплекса ....	54
2.4. Методы характеристики и изучения свойств материалов, фотокаталитические исследования .....	55
2.4.1. Фотокаталитические исследования .....	56
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	58
3.1. Кластерные комплексы $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ $\text{H}_2\text{O}$ и OH-лигандами .....	59
3.1.1. Получение .....	59
3.1.2. Поглощение и люминесцентные свойства комплексов в твердом теле .....	71
3.1.3. Поглощение и люминесцентные свойства комплексов в водном растворе .....	78
3.2. Материалы на основе BNNS и кластерных комплексов .....	81
3.2.1. Получение .....	82
3.2.2. Морфология и состав .....	83
3.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) материалов на основе BNNS .....	85
3.2.4. Поглощение материалов n-BNNS в твердом теле .....	86
3.2.5. Фотокаталитические исследования .....	87
3.3. Материалы на основе $\text{TiO}_2$ и кластерных комплексов .....	92
3.3.1. Получение .....	93
3.3.2. Морфология и состав .....	94
3.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) материалов на основе $\text{TiO}_2$ .....	95
3.3.4. Площадь поверхности и структура пор .....	96

3.3.5. Поглощение и люминесценция.....	98
3.3.6. Фотокаталитические исследования.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
БЛАГОДАРНОСТЬ.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	131

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- h-BN** – гексагональный нитрид бора
- BNNS** – наноразмерные листы h-BN (от англ. *h-BN nanosheets*)
- УФ** – ультрафиолет
- ИК** – инфракрасное излучение
- БИК** – ближнее инфракрасное излучение
- ИСП-АЭС** – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия
- ВРПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- Bu** - бутил
- Ph** – фенил
- Et** – этил
- OTs<sup>-</sup>** – *para*-толуолсульфонат
- OTf<sup>-</sup>** – трифторметансульфонат
- Me** – метил
- ДМСО** – диметилсульфоксид
- ДМФА** – N,N-диметилформаид
- Pu** – пиридин
- diglyme** – диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля)
- Pr** – пропил
- RhB** – родамин Б
- ПММА** – полиметилметакрилат
- dMDAEMA<sup>+</sup>** – катион [2-(метакрилоилокси)-этил]диметилдодециламмония
- ММА** – метилметакрилат
- ПУ** – полиуретан
- ПЭО** – полиэтиленоксид
- ППО** – полипропиленоксид
- ПЭОМА** – полиэтиленоксидметакрилат
- pHPMA** – поли(N-(2-гидроксипропил)-метакриламид)
- HEMA** – 2-гидроксиэтилметакрилат

**pHEMA** – поли(2-гидроксиэтилметакрилат)

**PLGA** – поли-(D,L-лактид-ко-гликолид)

**ФДТ** – фотодинамическая терапия

**ПАВ** – поверхностно-активное вещество

**ТГФ** – тетрагидрофуран

**ВЗМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь

**НСМО** – низшая свободная молекулярная орбиталь

**PEG** – полиэтиленгликоль

**ЦД** – циклодекстрин

**ТЭОС** – тетраэтоксисилан

**ЯМР** – ядерный магнитный резонанс

**БЭТ** – теория Брунауэра-Эммета-Теллера

**DFT** - теория функционала плотности (англ. *Density Functional Theory*)

**FWHM** – полная ширина на уровне половины высоты (англ. *Full Width at Half Maximum*)

**ИЮПАК** – международный союз теоретической и прикладной химии (англ. *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

**ПВЭ** – потенциал водородного электрода

**ВЗ** – валентная зона

**ЗП** – зона проводимости

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с общей формулой  $[\{Mo_6X_8\}L_6]$  (X – галоген, L – терминальный лиганд) представляют большой интерес благодаря проявлению примечательных свойств, обладающих прикладными перспективами, а именно, высокая рентгеноконтрастность, яркая люминесценция в красной и ближней ИК-области, а также способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Благодаря данному набору свойств такие соединения могут найти применение в ряде областей. Например, для области биомедицины комплексы могут быть перспективны с точки зрения создания рентгеноконтрастных препаратов, агентов для биовизуализации клеток и тканей, а также антибактериальных материалов и препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ). Помимо этого данные соединения могут найти применение в областях лазерных технологий, световодов, люминесцентных концентраторов, катализа и многих других.

Именно по этой причине химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена в настоящее время активно развивается. Помимо получения новых соединений ведется разработка материалов на их основе в целях комбинирования свойств матрицы-носителя и кластерного комплекса, а также в целях стабилизации комплекса (то есть предотвращения процесса гидролиза). В целом, гидролиз (здесь и далее под гидролизом подразумевается замещение терминальных лигандов L на молекулы воды и OH<sup>-</sup>-группы) таких соединений считается нежелательным процессом с точки зрения практического применения, однако ему подвержены большинство октаэдрических кластерных комплексов.

Кроме вопросов о практическом применении ставятся также и вопросы фундаментального характера. Одним из них является рассмотрение факторов, влияющих на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов, что впоследствии позволило бы целенаправленно получать соединения с заданными свойствами.

Продукты гидролиза, а именно различные кластерные комплексы молибдена с H<sub>2</sub>O и OH<sup>-</sup>-лигандами, могут дать более детальное представление о влиянии различных факторов на оптические свойства ввиду их схожего лигандного окружения, а также возможности изменять это окружение под действием pH среды. Среди таких факторов можно выделить плотность кристаллической упаковки вещества, а также тип внешнего лиганда в комплексе. Кроме того, комбинирование оптических свойств таких соединений с фотоактивной матрицей позволит добиться синергетического эффекта в фотоактивируемых процессах. В данной работе в качестве таких матриц предложены модифицированный нитрид бора с гексагональной решеткой (h-BN) и диоксид титана.

Изучение фотокаталитических свойств полученных материалов даст дополнительную информацию о применении октаэдрических кластерных комплексов в фотокатализе.

Таким образом, изучение химических и оптических свойств продуктов гидролиза октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена является актуальной задачей. Данная работа демонстрирует потенциал их применения с фундаментальной и практической точки зрения.

### **Степень разработанности темы исследования**

Химия октаэдрических кластерных комплексов как отдельное направление зародилась в 60-х годах прошлого века. В тот период американским профессором Франком Альбертом Коттоном впервые было введено понятие «кластерный комплекс» [1]. С тех пор началось постепенное развитие данного направления, с каждым годом набирающее все большие обороты. Если изначально фокус внимания ученых был сосредоточен на поиске путей синтеза новых соединений, то за последние десять лет наблюдается тенденция поиска их прикладных возможностей, основываясь на индивидуальных свойствах кластерных комплексов.

Одним из важнейших свойств октаэдрических кластерных комплексов является их ярко выраженная люминесценция с достаточно высокими квантовыми выходами (до 88%) и микросекундными временами жизни (до  $\sim 300$  мкс), что свидетельствует о фосфоресценции. Также отмечается, что такие соединения фотостабильны при возбуждающем облучении, причем источники излучения могут быть разнообразными: электрическое поле, электронный пучок, фотоны и ионизирующее излучение. Таким образом, в зависимости от типа источника, комплексы могут проявлять электро-, катодо-, фото- и радиолюминесценцию. Эмиссия октаэдрических кластерных комплексов носит ярко выраженный металл-центрированный характер, однако точный механизм данного процесса до сих пор до конца не ясен. В литературе отмечается, что на люминесценцию данных соединений влияют тип внутренних и внешних лигандов, а также эффект упаковки кристаллической структуры, но для последнего случая в литературе встречается всего несколько работ [2-4].

Большой интерес научного сообщества к люминесцентным свойствам октаэдрических кластерных комплексов подтверждает перспективность данного направления исследования. Различные комплексы  $\{Mo_6I_8\}$  с  $H_2O$  и  $OH^-$ -лигандами, которым посвящена данная работа, являются удобными модельными объектами для изучения влияния вышеуказанных параметров на оптические свойства, так как они обладают разнообразным соотношением  $H_2O$  и  $OH^-$ -лигандов, а также различной плотностью кристаллической упаковки, зависящей от гидратного числа. Рассмотрение

данного семейства комплексов с этих двух точек зрения позволит систематизировать полученные данные и вывести закономерности, которые в дальнейшем дадут возможность настраивать оптические свойства соединений для практического применения.

**Целью работы** является расширение семейства комплексов  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами, изучение влияния состава лигандного окружения и кристаллической упаковки на оптические свойства данного ряда веществ, а также демонстрация их возможного применения в области фотокатализа.

В рамках достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- синтез новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами;
- получение модифицированного h-BN (BNNS) и наноразмерного  $\text{TiO}_2$ ;
- получение материалов на основе модифицированного h-BN (BNNS) или  $\text{TiO}_2$ , содержащих нейтральный кластерный комплекс  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- характеристика всех полученных соединений и материалов с использованием аналитических и спектроскопических методов анализа (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ и др.);
- исследование оптических свойств (поглощение в твердом теле и растворах) и определение фотолюминесцентных параметров (квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции) полученных образцов;
- исследование фотокаталитических свойств материалов в реакции разложения родамина Б (при облучении УФ/солнечным светом, изучение фотостабильности материала, предположение механизма реакции).

### Научная новизна работы

В рамках настоящей работы была получена серия новых кластерных комплексов  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами: катионные  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (An – «anion», An =  $\text{NO}_3^-$ , n = 3; An =  $\text{OTs}^-$ , n = 2,  $\text{OTs}^-$  – п-толуолсульфонат),  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2][(\text{PhO})_2\text{PO}_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ ,  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{An})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (An =  $\text{NO}_3^-$ , n = 2; An =  $\text{OTs}^-$ , n = 0; An =  $\text{ClO}_4^-$ , n = 2; An =  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  (OTf), n = 2) и нейтральный  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Близкий состав полученных комплексов позволил изучить влияние кристаллической упаковки (плотности кристаллов) и состава лигандного окружения на оптическое поглощение и фотолюминесценцию. Для полноты сравнения в группу исследуемых веществ были включены известные нейтральные комплексы  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что на

оптическое поглощение кластеров влияет только лигандное окружение: оно уменьшается при координации большего количества электроноакцепторных лигандов ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Показан многокомпонентный характер люминесценции кластерных комплексов. Как тип лиганда, так и плотность кристалла влияют только на первые две компоненты, расположенные в коротковолновой (высокоэнергетической) части спектра, в то время как две другие низкоэнергетические компоненты остаются практически неизменными. Уменьшение плотности кристаллов, а также координация большего количества электроноакцепторных лигандов ( $\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к увеличению вклада первых двух компонент, и, как следствие, к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии и общему увеличению интенсивности эмиссии, времени жизни и квантового выхода люминесценции.

Кроме того, получены новые кластер-содержащие фотокатализаторы на основе аквагидроксикомплекса и BNNS путем взаимодействия матрицы BNNS с раствором комплекса  $(\text{V}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  в ацетоне. Анализ состава полученных материалов показал, что кластерный комплекс находится в полностью гидролизованной форме  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и его содержание остается прямо пропорциональным загрузке исходного комплекса вплоть до 3 г комплекса на 1 г BNNS. Кластерный комплекс осаждается на поверхность матрицы в виде тонкой пленки, и его присутствие приводит к увеличению поглощения материала в видимой области спектра до  $\sim 700$  нм. При изучении фотокаталитической активности было выявлено, что наибольшую скорость разложения красителя родамина Б при УФ-облучении имеет образец с наибольшим содержанием кластерного комплекса (эффективная константа скорости равна  $0,06 \text{ мин}^{-1}$ ). Данный фотокатализатор сохраняет свою активность на протяжении 6 циклов разложения красителя.

Другие фотокатализаторы на основе диоксида титана и аквагидроксикомплекса были получены методом пропитки последнего комплексом  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  в водном растворе. В отличие от катализаторов на основе BNNS, анализ состава материалов не выявил значительного влияния количества кластера на эффективность сорбции: комплекс покрывает поверхность  $\text{TiO}_2$  в одинаковом количестве практически независимо от концентрации. Осаждение кластера приводит к умеренному увеличению поглощения материала в видимом диапазоне до  $\sim 500$  нм и появлению дополнительной связанной с комплексом ширины запрещенной зоны 1,8 эВ. Оценка фотокаталитической активности образцов в реакции разложения красителя родамина Б показала, что все материалы проявляют одинаковую активность: эффективные константы скорости реакции равны  $\sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$ , как при УФ-, так и при солнечном облучении, что в  $\sim 5$  раз выше, чем у чистого

TiO<sub>2</sub>. Продемонстрировано, что кластер-содержащий материал стабилен не менее 5 циклов фотокаталитического разложения красителя без потери эффективности.

В случае фотокаталитического разложения красителя в присутствии материалов на основе BNNS, было отмечено, что наибольший вклад вносят частицы O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. На основе полученных данных предположено, что основные фотоактивные центры в материале располагаются на поверхности пленки аквагидрокомплекса, в то время как BNNS способствует наиболее эффективному разделению электрон-дырочной пары.

Для материала на основе TiO<sub>2</sub> показано, что в фотокаталитическом процессе принимают участие все активные частицы: OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, e<sup>-</sup> или h<sup>+</sup>, причем влияние частиц O<sub>2</sub><sup>•-</sup> превалирует. Высокая активность материалов по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub> при воздействии всех активных частиц, выявленная в экспериментах с ловушками, свидетельствует об образовании гетероперехода S-типа в катализаторах.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В рамках данной работы расширено число октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена. Исходя из данных, полученных при изучении их оптических свойств, выведены закономерности изменения поглощения и люминесценции от плотности упаковки кристалла и типа внешних лигандов. Подразумевается, что полученные зависимости могут быть применимы к другим семействам кластерных комплексов, что позволит проводить тонкую настройку оптических свойств для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований. Помимо этого, материалы на основе аквагидрокомплексов и BNNS или диоксида титана проявили себя как эффективные фотокатализаторы в реакциях разложения красителя родамина Б, что раскрывает потенциал применения кластерных комплексов в качестве фотокатализаторов.

Результаты данной работы вносят вклад как в фундаментальную область исследований октаэдрических кластерных комплексов, так и демонстрируют их возможное практическое применение.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методология исследования включает в себя разработку метода синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, а также разработку метода получения материалов на основе модифицированного h-BN (BNNS) или TiO<sub>2</sub> и октаэдрических кластерных комплексов {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>} с H<sub>2</sub>O и OH<sup>-</sup>-лигандами. В получение октаэдрических кластерных комплексов входят: выделение их в виде индивидуальных соединений, выращивание монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Характеризация соединений проводилась на современном оборудовании при использовании общепризнанных методов, таких как

энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), инфракрасная спектроскопия (ИК). Для изучения оптических свойств комплексов регистрировали спектры люминесценции, спектры электронного поглощения (ЭСП) водных растворов и твердых веществ. Для определения ширины запрещенной зоны твердотельных материалов были записаны спектры оптического диффузного отражения, которые затем преобразовывали в спектры поглощения в рамках теории Кубелки–Мунка.

Состав и морфологию полученных материалов на основе диоксида титана изучали с помощью элементного анализа (ИСП-АЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), адсорбции азота по БЭТ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фазовый состав отслеживали с помощью рентгенофазового анализа.

Реакции фотокаталитического разложения родамина Б проводили в присутствии материалов под действием УФ-облучения ( $\lambda = 365 \pm 5$  нм,  $\sim 13$  мВт/см<sup>2</sup>), а также солнечного света (мощность солнечного света =  $\sim 30$ - $35$  мВт/см<sup>2</sup>, температура воздуха  $\sim 25$  °С). Для оценки концентрации красителя регистрировали электронные спектры поглощения аликуот. Влияние активных частиц, участвующих в фотокаталитическом процессе, для материалов на основе BNNS оценивалось путем проведения аналогичных экспериментов с УФ-светом в присутствии ловушек: аскорбиновая кислота, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, этанол (C = 10 мМ). Для материалов на основе TiO<sub>2</sub> использовались ловушки: (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, i-PrOH), C = 10 мМ.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- методы синтеза 8 новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, охарактеризованных с помощью рентгеноструктурного анализа;
- получение материалов на основе BNNS или TiO<sub>2</sub>, содержащих нейтральный кластерный комплекс  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- результаты исследования всех полученных соединений и материалов с помощью различных аналитических и спектроскопических методов анализа (РСА, РФА, ИК- и электронная спектроскопия, элементный анализ и др.);
- результаты изучения оптического поглощения, люминесцентных свойств и определения фотофизических показателей для полученных образцов;
- результаты исследования фотокаталитических свойств полученных материалов.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом было лично проведено исследование

литературных данных по теме работы, были лично выполнены синтезы всех перечисленных в работе соединений и материалов, проведена обработка данных оптических и физико-химических характеристик образцов, а также выполнены эксперименты по фотокатализу. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

#### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2018» (Москва, 2018), Менделеевская школа-конференция – 2019 (Иваново, 2019), V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2020), «Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию со дня рождения д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова» (Новосибирск, 2021), Кластер-2022 (Нижний Новгород, 2022), VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022).

#### **Публикации**

По теме работы опубликовано 4 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

#### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых журналах различного уровня и высокой оценкой на российских и международных конференциях.

#### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

### **Объем и структура работы**

Работа изложена на 140 страницах, основной текст работы содержит 44 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (198 наименований) и приложений на 10 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (№17-03-00140) и РНФ (№19-73-20109).

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Химия октаэдрических кластерных комплексов начала развиваться во второй половине XX века. В это время американский профессор Франк Альберт Коттон, один из основоположников этой области, ввел понятие «металлокластер», согласно которому такие соединения характеризуются наличием металлического остова, в котором атомы металла ковалентно связаны друг с другом [1]. В частности, октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена состава  $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$  (Рисунок 1) представляют собой октаэдр из атомов Mo, вписанный в куб из внутренних  $\mu_3$ -мостиковых лигандов X (Cl, Br, I), которые в совокупности образуют кластерное ядро  $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ . Также к каждому атому металла координирован один внешний органический/неорганический лиганд L. Согласно нотации Шефера мостиковые лиганды называют внутренними и обозначают  $X^i$  (нем. «innen»), а внешние L-лиганды — апикальными и обозначают  $L^a$  (нем. «ausen») [5].

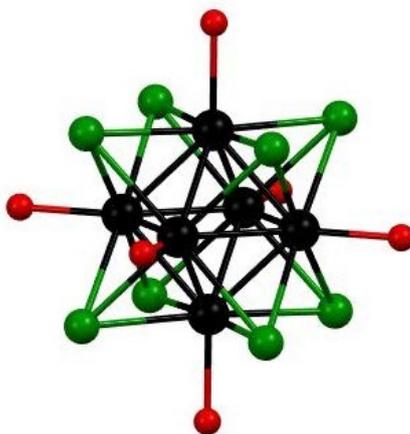


Рисунок 1. Структура октаэдрического кластерного комплекса  $[\{M_6X_8\}L_6]^n$

Данная группа соединений обладает множеством примечательных свойств, таких как рентгеноконтрастность [4,6], обусловленная близким расположением атомов тяжелых металлов в кластерном ядре, люминесценция в красном и ближнем ИК диапазоне, а также способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода  $O_2 (^1\Delta_g)$ . Рентгеноконтрастность таких комплексов позволяет рассматривать их в качестве перспективных агентов для разработки новых рентгеноконтрастных препаратов для медицинской диагностики. В то же время, благодаря своей яркой красной люминесценции (550 – 850 нм) такие комплексы могут применяться в биологии и медицине как агенты для биовизуализации клеток и тканей [7-12]. Фотоиндуцируемая генерация синглетного кислорода, в свою очередь позволяет применять данные комплексы в фотодинамической терапии для лечения раковых опухолей [7,13,14]. Кроме того, они могут выступать в качестве активных компонентов

для создания самостерилизующихся материалов [15-17] и фотокатализаторов [18-20]. В оптике данные комплексы могут использоваться в качестве компонентов солнечных ячеек [21,22] и солнечных концентраторов [23,24].

За последнее десятилетие среди октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена наибольшее внимание ученых стали привлекать иодидные комплексы с ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , поскольку они проявляют наиболее выдающиеся люминесцентные свойства по сравнению с аналогичными хлоридными и бромидными соединениями. Наиболее простыми по составу представителями октаэдрических галогенидных кластерных комплексов являются дигалогениды молибдена (II)  $\text{MoX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), имеющие в своем составе кластерное ядро  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ . При этом, среди дигалогенидов  $\text{MoX}_2$ , химические свойства иодида молибдена (II) изучены меньше всего, так как он является менее реакционноспособным, чем  $\text{MoCl}_2$  и  $\text{MoBr}_2$ . Однако постепенно химия иодидных комплексов с ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  начала развиваться, больше внимания стало уделяться изучению оптических свойств таких соединений. Таким образом, в настоящее время в литературе присутствует множество работ, посвященных синтезу новых комплексов  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , а также созданию материалов на их основе.

### 1.1. Синтез иодидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$

Синтез первого октаэдрического иодидного кластерного комплекса молибдена  $\text{Mo}_6\text{I}_{12}$  ( $\text{MoI}_2$ ) [25] был описан в работе немецкого ученого Н. Schafer в 1967 году. Данный комплекс получали путем нагревания до 400 °С стехиометрической смеси Mo и  $\text{I}_2$  в течение 4 дней. Позднее был разработан альтернативный метод синтеза, заключающийся в разложении  $\text{MoI}_3$  [26] при 400 °С. Кроме того, относительно недавно, в 2016 году, М. Ströbele и соавторами был опубликован новый способ получения  $\text{MoI}_2$  путем взаимодействия  $\text{MoCl}_5$  с  $\text{SiI}_4$  при 600 °С в течение 24 ч [27]. Кристаллы  $\text{Mo}_6\text{I}_{12}$  были впервые выращены при экзотермической транспортной реакции  $\text{MoI}_2$  в присутствии йода при температуре 800-1000 °С [28]. Данный кластерный комплекс, как и остальные дигалогениды, представляет собой двумерную цепочечную структуру  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}\text{I}_2\text{I}^{a-a}_{4/2}]$ , в которой четыре внешних атома йода являются мостиковыми между двумя соседними кластерами (Рисунок 2).

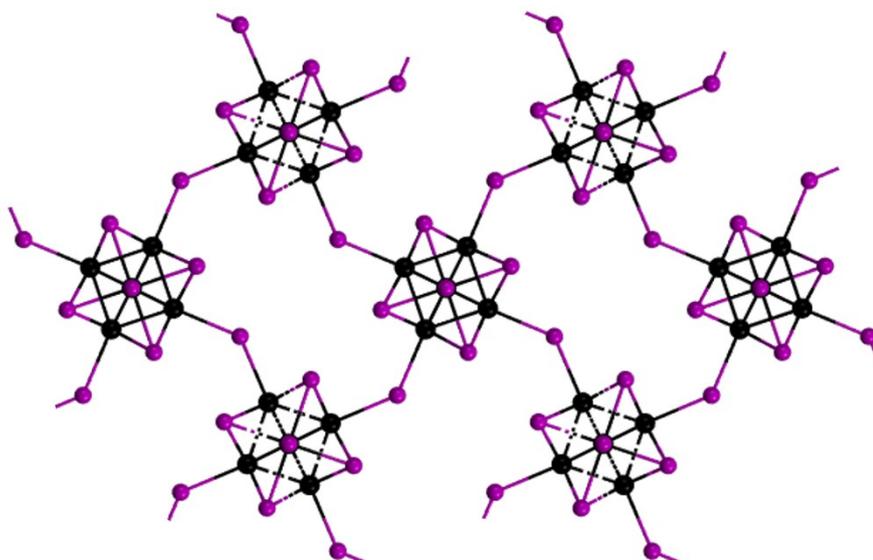


Рисунок 2. Структура кластерного комплекса  $\text{MoI}_2$ . Цветовой код: Mo (черный), I (фиолетовый)

Ввиду своей низкой реакционной способности химия  $\text{MoI}_2$  долгое время оставалась неизученной. Лишь в 90-х годах появилось первое сообщение о его реакции с  $\text{PbI}_2$  путем сплавления при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием кластерного комплекса  $\text{Pb}[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  [29]. Во время протекания данной реакции происходит разрыв мостиковых связей и, как следствие, разрушение полимерного строения  $\text{Mo}_6\text{I}_{12}$ . В свою очередь, два иодид-иона от  $\text{PbI}_2$  присоединяются к кластерному комплексу в местах разрыва, что приводит к образованию дискретного кластерного аниона  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ . Протекающий процесс разрушения полимерного строения в подобных реакциях называется «вырезанием» кластерного фрагмента.

Позднее, реакцией «вырезания», путем сплавления  $\text{MoI}_2$  с  $\text{CsI}$  в вакуумированной ампуле при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  удалось получить  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  [30]. Кроме того, была также получена серия кластерных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [31,32]. В данном случае  $\text{MoI}_2$  кипятили в растворах  $\text{Bu}_4\text{NX}$ , где для  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  использовали раствор  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а для  $\text{X} = \text{I}$  использовали раствор ацетона. При этом, для получения  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  через реакционную смесь пропускали газообразный хлор, а получение  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$  проводилось в присутствии брома. В ходе вышеописанных реакций, происходит разрушение полимерного строения исходного комплекса, причем внешние иодид-ионы  $\text{I}^{a-}$  в  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{a-}$  замещаются на другие галогениды  $\text{X}^-$  из соединения  $\text{Bu}_4\text{NX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Затем, в 2005 году, был описан другой способ получения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ : его также возможно получить путем обмена противоионов  $\text{Cs}^+$  в комплексе  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  взаимодействием с  $\text{Bu}_4\text{NI}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  [30].

$\text{Mo}_6\text{I}_{12}$  также вступает в реакции с солями натрия. Так, в литературе описаны примеры его взаимодействия с  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaNCS}$  [33] и  $\text{NaOMe}$  [34] в растворах с

образованием водорастворимых кластерных комплексов  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ , где  $\text{L} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{OMe}^-$ .

Впоследствии было выявлено, что полученное соединение  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OMe})_6]$  легко вступает в реакцию с органическими кислотами, и потому является удобным прекурсором для осуществления реакций замещения апикальных лигандов  $\text{OMe}^-$  на органические кислотные остатки. Основные исследования в данной области были проведены научной группой под руководством профессора К. Lang'a. Таким образом, взаимодействием  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OMe})_6]$  с органическими кислотами был получен ряд новых кластерных комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{RCOO})_6]^{2-}$ , где  $\text{R} =$  пирен-1, антрацен-9 [34], адамантан-1 [35],  $\text{C}_4\text{H}_8\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NMe}$  [9], бензо-15-краун-5, холат (кислотный остаток холевой кислоты) [36]. Кроме того, таким же методом были получены кластерные комплексы с фосфинатными апикальными лигандами  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OPhPh})_6]$  и  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OPhPh}_2)_6]$  [37].

Кластерный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  также отказался удобным прекурсором для замещения внешних лигандов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  на другие кислотные остатки. В литературе присутствует ряд работ, посвященных реакциям обмена с участием данного соединения и органических кислот, более сильных по сравнению с уксусной кислотой [38,39]. Также подобные реакции обмена возможно проводить, используя соли триметилсилила  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ . Например, в работе [40,41] был получен кластерный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$  путем взаимодействия  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  с  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ .

На примере комплексов  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  был разработан метод замещения внешних лигандов  $\text{I}^-$ , используя соли серебра  $\text{AgL}$ , где  $\text{L}$  – кислотный остаток органической либо неорганической кислоты. В данном случае протекает реакция обмена, в результате которой выделяется труднорастворимый иодид серебра. Так, например, с использованием данного подхода был получен ряд комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ , где  $\text{L} =$   $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$  [42],  $\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe}^-$  [43],  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$  [44],  $\text{PhSO}_3^-$ ,  $\text{OTs}^-$  [45],  $\text{RCOO}^-$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$  [46],  $\text{C}_3\text{F}_7$  [47],  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$  [48]),  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{-p}(\text{NO}_2)^-$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,4}(\text{NO}_2)_2^-$  [49],  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SC}_{12}\text{F}_9$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$  [50]. Кроме того, присутствует также пример синтеза и с неорганическим апикальным лигандом, осуществленный таким же образом:  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  [51].

Внешние  $\text{NO}_3^-$ -лиганды в комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  тоже оказались достаточно лабильными. Так, в литературе присутствуют работы, в которых удалось заместить их на  $\text{NCS}^-$  [52],  $\text{N}_3^-$  [53] и даже нейтральные лиганды ДМСО [54].

Помимо этого, встречаются примеры, в которых замещение апикальных лигандов происходит не полностью. К примеру, при взаимодействии кластерного комплекса

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  с пиридином (py) происходит частичная замена двух внешних лигандов на нейтральные молекулы пиридина с образованием *транс*- $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{py}_2\text{I}_4]$  [55]. Синтез данного соединения был осуществлен диссертантом. Причиной неполного замещения являются выделяющиеся в ходе реакции иодид-ионы, которые сдвигают равновесие в сторону реагентов.

Еще одним примером комплексов с различными внешними лигандами является ряд  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 12, 14$ ) [56]. Такие соединения были получены путем гидролиза  $[\text{K}(\text{diglyme})(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в буферном растворе бората натрия. Причем количество сокристаллизованных молекул воды варьируется в зависимости от разбавления буферного раствора ацетонитрилом и водой в различных пропорциях. Так, в чистом водном растворе бората натрия образуется аквагидроксо-кластерный комплекс с четырнадцатью сольватными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , при разбавлении буферного раствора ацетонитрилом в соотношении 2:1 образуется комплекс с двенадцатью сокристаллизованными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , если же разбавить раствор ацетонитрилом и водой в соотношении 2:1:1 – образуется комплекс с двумя сольватными молекулами воды.

Комплекс с  $\text{H}_2\text{O}$  и OH-лигандами также можно получить при гидролизе упомянутого ранее  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  путем выдерживания в водном растворе, либо в питательной среде [54,57]. Автором Прониной Е.В. и соавторами была проведена масштабная работа в данной области, в результате чего было определено время полупревращения комплекса в реакции гидролиза, составляющее 52 минуты [54]. В питательной среде свежий раствор данного кластерного комплекса полностью гидролизуетеся в течение суток с образованием  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в то время как состаренный раствор  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  гидролизуетеся сначала до  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который затем превращается в  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  [57].

Таким образом, за последние 60 лет было получено всего около ста новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с различными внешними лигандами. Тип лиганда в таких соединениях определяет как химические свойства, так и фотофизические параметры. Среди таких параметров важно уделить внимание оптическому поглощению и люминесценции, поскольку благодаря им октаэдрические кластерные соединения молибдена могут найти применение в области сенсорики, катализа и др.

## 1.2. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$

Интерес к галогенидным комплексам молибдена начал постепенно возрастать после публикации работы Н. Gray et al. в 1983 году [58], в которой было показано, что

октаэдрические кластерные комплексы молибдена (II) с общей формулой  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{n+}$  (X – внутренний лиганд Cl, Br или I, Y – внешний (апикальный) органический/неорганический лиганд) могут быть получены из соответствующих твердых веществ  $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$  реакциями «вырезания» кластерных фрагментов с источником Y, и демонстрируют фотолюминесцентные свойства с выдающимися характеристиками. С этих пор началось подробное изучение люминесцентных свойств октаэдрических галогенидных комплексов молибдена. Так, было показано, что соединения молибдена с ядром  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  (X = Cl, Br или I) проявляют яркую люминесценцию в красной и ближней ИК-области. Длительные времена жизни фотолюминесценции (до 300 мкс [47]) свидетельствуют о фосфоресценции. Интересно отметить, что такие соединения могут проявлять различные типы люминесценции. Так, в литературе были отмечены электро- [59], катодо- [60], фото- [16,26,36,47,48,51,61-63], и радиолюминесценция [4,26,35] октаэдрических кластерных комплексов. Дополнительным преимуществом является высокая фотостабильность комплексов под действием возбуждающего облучения.

### 1.2.1. Природа люминесценции октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена

Первые квантово-химические расчеты молекулярных орбиталей октаэдрических кластерных комплексов молибдена  $\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$  (M = Mo, W) были проведены в 1964 году учеными F. A. Cotton и T. E. Haas [64]. В данной работе было установлено, что молекулярные орбитали комплекса  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  состоят из 4d-атомных орбиталей шести атомов молибдена. Высшая занятая молекулярная орбиталь (**ВЗМО**) состоит из атомных орбиталей  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ , образующих  $T_{2g}$ . В свою очередь, низшая свободная молекулярная орбиталь (**НСМО**) состоит из атомных орбиталей  $d_z^2$  и представляет собой  $T_{1u}$ . Позднее в работе Saito Y. et al на основании этих расчетов и полученных экспериментальных данных температурной зависимости времени жизни люминесценции определили, что при возбуждении от  $T_{2g}$  к  $T_{1u}$  возникают четыре триплетных состояния  $^3T_{1u}$ ,  $^3T_{2u}$ ,  $^3E_u$  и  $^3A_{2u}$  [65]. Низшим возбужденным триплетным состоянием является  $^3T_{1u}$ , и при учете спин-орбитального взаимодействия оно расщепляется на четыре спиновых подуровня  $T_{2u}$ ,  $E_u$ ,  $T_{1u}$  и  $A_{1u}$  (Схема 1). Таким образом, электроны под действием возбуждающего излучения переходят из основного синглетного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_1$ , откуда происходит переход в возбужденное триплетное состояние  $^3T_{1u}$ , расщепленное на четыре подуровня. В следствие искажения Яна-Теллера происходит расщепление вырожденного подуровня  $\phi_1$  ( $T_{2u}$ ) на  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  (Схема 1).

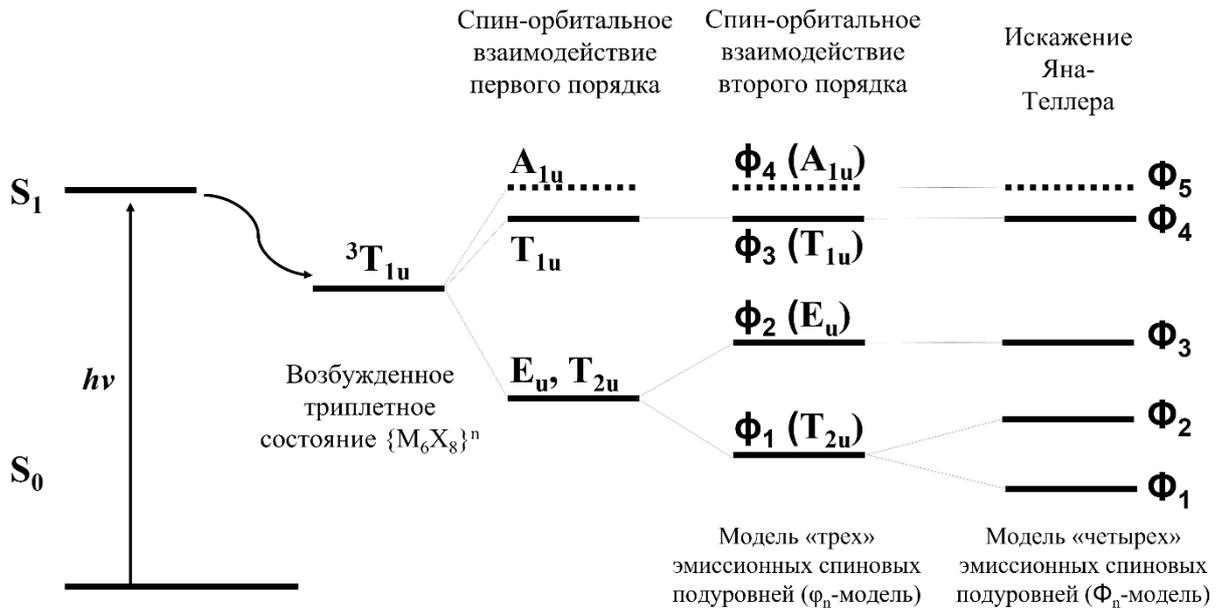


Схема 1. Модель возбужденного триплетного состояния  ${}^3T_{1u}$  комплексов  $\{M_6X_8\}^n$  ( $M = Mo, W; X = Cl, Br, I; n = +4; M = Re, X = S; n = +2$ ). Адаптировано из [3,66]

Затем, в последующих работах авторам удалось смоделировать спектры излучения каждого из подуровней и сопоставить теоретические данные с экспериментальными [67]. Было отмечено, что смоделированные спектры совпадают не в полной мере при увеличении температуры, однако представленный в работе [67] метод довольно хорошо описывает исследуемую систему. Позднее авторам удалось объяснить причину возникших несовпадений [66]. В случае более высоких температур, при рассмотрении спин-орбитального взаимодействия второго порядка, происходит заселение различных по энергии орбиталей ( $T_{2u}$ ,  $E_u$ ,  $T_{1u}$  и  $A_{1u}$ ), которые также вносят вклад в общий спектр люминесценции, тогда как при низкой температуре 30 К преобладает заселенность подуровня  $\phi_1$  ( $T_{2u}$ ), тем самым исключая заселенности более высоких по энергии подуровней. Кроме того, в данной работе был экспериментально показан четырехкомпонентный характер люминесценции октаэдрических кластерных комплексов на примере  $[\{Re_6S_8\}X_6]^{4+}$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Полученные данные хорошо соотносятся с исследуемым ранее молибденовым комплексом  $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ , поскольку они являются изоэлектронными по отношению друг к другу. В данной работе предполагалось, что все четыре  $\phi_n$  подуровня являются эмиссионными. Однако в более поздней работе этих авторов было показано, что переход с  $\phi_4$  ( $A_{1u}$ ) является безызлучательным, а наличие «четвертой» компоненты обусловлено дополнительным расщеплением подуровня  $\phi_1$  ( $T_{2u}$ ) за счет эффекта Яна-Теллера [3]. Ученые подтвердили свою теорию путем сравнения полученных экспериментальных данных для кластерных комплексов  $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ ,  $[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$  и  $[\{Re_6S_8\}Cl_6]^{4+}$  [3]. По мнению авторов, четырехкомпонентный характер

люминесценции присущ всем октаэдрическим кластерным комплексам молибдена, вольфрама и рения, и потому может быть описан одной общей моделью. Таким образом, в настоящее время установлено, что четырехуровневая схема верна.

### 1.2.2. Влияние типов лигандов на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов

По мере развития химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама было выявлено, что природа внутренних и апикальных лигандов оказывает влияние на эмиссионные свойства соединений [26,45-48,51,68,69].

Ярким примером служат кластерные комплексы  $[\{Mo_6X_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [47], которые проявляют необычайно яркую фосфоресценцию как в растворе, так и в твердой фазе, с высокими значениями квантовых выходов излучения и времен жизни (Таблица 1).

Таблица 1

Основные фотофизические параметры  $[Mo_6X_8(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в растворе  $CH_3CN$  (а) и твердом теле (б) при 298К

Комплекс	$\lambda_{em}, \text{нм}$	$\Phi_{em}$	$\tau_{em}, \text{мкс}$
$[\{Mo_6Cl_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$	745 (а)	<0,01 (а)	1,7, 0,4 (а)
	730 (б)	0,08 (б)	124, 36 (б)
$[\{Mo_6Br_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$	715 (а)	0,36 (а)	370 (а)
	700 (б)	0,23 (б)	206 (б)
$[\{Mo_6I_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$	668 (а)	0,59 (а)	303 (а)
	659 (б)	0,36 (б)	150 (б)

Для данных кластерных комплексов продемонстрировано также влияние внутренних галогенидных лигандов ( $Cl, Br, I$ ) на люминесцентные свойства. Так, было отмечено, что при переходе от  $Cl$  к  $I$  в кластерном ядре  $\{Mo_6X_8\}$  наблюдается сдвиг максимума эмиссии в коротковолновую область с 730 до 659 нм в твердом состоянии, и с 745 до 668 нм в растворе ацетонитрила. При этом в обоих случаях возрастает квантовый выход люминесценции. Кроме того, авторы объясняют эмиссионные различия приведенных комплексов с точки зрения вкладов компонент  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$ . Коротковолновое смещение спектра излучения иодидного комплекса  $[\{Mo_6I_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$  можно объяснить большим вкладом излучения более высокой по энергии составляющей  $\varphi_3$  с меньшими вкладами более низких по энергии  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Кроме того, существует ряд работ, посвященных изучению влияния акцепторных свойств внешних лигандов комплексов на люминесценцию. Увеличение количества электроотрицательных элементов в лиганде (кислотном остатке) приводит к повышению

его электроноакцепторности, что, в свою очередь, отражается на силе кислоты. Поскольку силу кислоты можно охарактеризовать величиной  $pK_a$ , то в приведенных ниже исследованиях приводится зависимость люминесценции именно от этого параметра.

Первое исследование в данной области было проведено на примере комплексов  $[\{Mo_6I_8\}(RCOO)_6]^{2-}$  (R = фторированные и нефторированные ароматические и алифатические кислотные остатки) [48]. Авторы обсуждают влияние свойств внешних лигандов на фотофизические характеристики соединений и демонстрируют, что при более низких значениях  $pK_a$  кислот соответствующих карбоксилатных лигандов положение максимума эмиссии смещается в сторону более высоких энергий (Таблица 2). Таким образом, самые высокоэнергетические положения максимумов имеют комплексы с перфторированными лигандами, такими как  $CF_3COO^-$  ( $pK_a = 0,52, 0,67$ ),  $C_2F_5COO^-$  ( $pK_a = 0,18$ ) и  $C_3F_7COO^-$  ( $pK_a = 0,18$ ). Для них  $\lambda_{em}$  составляет 668 нм в растворе ацетонитрила и 667, 661 и 659 нм в твердом теле соответственно. В то же время, наибольшее значение  $\lambda_{em}$ , равное 711 нм в растворе ацетонитрила и 704 нм в твердом теле, имеет соединение с пивалатным лигандом  $(CH_3)_3CCOO^-$  ( $pK_a = 5,03$ ). Кроме того, для фторированных лигандов наблюдается повышение значений квантового выхода и времени жизни люминесценции.

Таблица 2

Фотофизические свойства комплексов  $[\{Mo_6I_8\}(RCOO)_6]^{2-}$  в растворах деаэрированного  $CH_3CN$  (а) и в твердом состоянии (б). Адаптировано из [48].

R	$pK_a$	$\lambda_{em}$ , нм	$\Phi_{em}$	$\tau_{em}$ , МКС
CH <sub>3</sub>	4,76	705 (а)	0,48 (а)	288 (а)
		699 (б)	0,18 (б)	122, 35 (б)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	5,03	711 (а)	0,51 (а)	285 (а)
		704 (б)	0,16 (б)	80, 24 (б)
2-фуранил	3,16	696(а)	0,58 (а)	283 (а)
		696 (б)	0,34 (б)	149, 43 (б)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,20	702 (а)	0,62 (а)	299 (а)
		698 (б)	0,30 (б)	128, 50 (б)
1-нафтил	3,69, 3,68	701 (а)	0,59 (а)	297 (а)
		704 (б)	0,18 (б)	139, 40 (б)
CF <sub>3</sub>	0,52, 0,67	668; 673 [46] (а)	0,67 (а)	333; 182 [46] (а)
		667; 670 [46] (б)	0,13 (б)	52, 29; 215 [46] (б)
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	0,18	668 (а)	0,73 (а)	353 (а)
		661 (б)	0,32 (б)	133, 47 (б)
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	0,18	668 (а)	0,60 (а)	359; 303 [47] (а)
		659 (б)	0,36 (б)	166, 124; 150 [47] (б)

В работах Akagi S. и соавторов исследовалось влияние  $pK_a$  лигандов на величину расщепления уровней энергии в нулевом магнитном поле (положение спиновых

подуровней  $\Phi_3$  и  $\Phi_4$  в  $\Phi_n$ -модели) [70,71]. Согласно полученным данным для серии комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$  ( $\text{L}$  = ароматические карбоксилатные лиганды), величина расщепления возрастает по мере увеличения  $pK_a$ . Такое поведение авторы объясняют частичным экранированием заряда ядра  $\text{Mo}$  за счет  $\sigma$ -донирования и обратного  $\pi$ -донирования между атомом(ами)  $\text{Mo}$  и атомами  $\text{O}$  в апикальных лигандах. Данное экранирование позволяет перейти к рассмотрению эффективного заряда ядра  $\text{Mo}$  ( $Z_{\text{eff}}$ ). Чем больше значение  $pK_a$ , тем сильнее обратное  $\pi$ -донирование от металлического центра  $\text{Mo}$  к координирующемуся атому  $\text{O}$ , и тем больше  $Z_{\text{eff}}$  ( $\text{Mo}$ ). Стоит отметить, что данная работа является первой, где продемонстрирована зависимость энергии расщепления уровней в нулевом магнитном поле от  $pK_a$  лиганда.

Наиболее наглядно влияние лигандов октаэдрических кластерных комплексов на их эмиссионные свойства отражено в работах [61,72]. Авторами было проведено подробное сравнение эмиссионных свойств различных галогенидных кластерных комплексов молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в растворе ацетонитрила. Так, среди приведенной серии из девяти комплексов в ряду внутренних лигандов  $\text{X}$ :  $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (при фиксированном  $\text{Y}$ ) наблюдается сдвиг максимума люминесценции в коротковолновую область спектра, а также увеличение квантового выхода и времени жизни люминесценции, в то время как в ряду внешних лигандов  $\text{Y}$ :  $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (при фиксированном  $\text{X}$ ) максимум смещается в длинноволновую область, а квантовый выход и время жизни люминесценции уменьшаются (Таблица 3). Также на примере данной серии  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) была доказана применимость модели типа  $\Phi_n$  (Схема 1). Исследование температурной зависимости показало, что вклад излучения наиболее высокого по энергии спинового подуровня ( $\Phi_4$ ) в наблюдаемый спектр излучения при 300 К уменьшается в ряду  $\text{Y} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  или  $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .

Таблица 3

Фотофизические свойства  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{I}$ ) в деаэрированном  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 298 К. Адаптировано из [61]

Комплекс	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	$\Phi_{\text{em}}$	$\tau_{\text{em}}$ , мкс
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	748	0,19	205
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	787	0,14	170
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	813	0,09	100
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	747	0,22	220
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	778	0,14	150
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	812	0,09	85
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	705	0,47	300
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	713	0,23	205
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	738	0,11	95

### 1.2.3. Влияние упаковки кристалла на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов

Помимо влияния лигандов, в литературе также сообщается о влиянии плотности упаковки кристаллов на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов. Так, в статье [2] на основе экспериментальных измерений фотолюминесценции кластера  $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$  продемонстрировано влияние внешнего окружения (противоионы, кристаллическая упаковка) на процессы релаксации. Авторы выбрали для сравнения два комплекса: в первом кластерная единица связана с органическим объемным противоионом тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ , а другой – с неорганическим катионом  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ . Сравнение люминесцентных свойств проводили как в растворе, так и для порошков. В растворах ацетона и ацетонитрила оба комплекса обладают одинаковыми профилями люминесценции, в то время как в твердом состоянии они отличаются. В своем исследовании авторы пришли к выводу, что расположение противоионов и кристаллическая упаковка влияют не только на излучательную, но и на безызлучательную релаксацию, а также на геометрическую релаксацию (деформации октаэдрического каркаса  $\text{Mo}_6$  либо за счет вытягивания вершины октаэдра, либо за счет удлинения одной связи  $\text{Mo}-\text{Mo}$ ).

В другой работе [73,74] при обсуждении люминесцентных свойств соединений на основе катионных комплексов кальция, координированных трифенилфосфиноксидом ( $\text{OPPh}_3$ ), и кластерными анионами  $[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) также было отмечено аналогичное влияние упаковки. Оценка расстояний между центрами кластеров в *цис*- $\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  и в *транс*- $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) показала, что в случае молибденовых соединений кратчайшие расстояния между соседними кластерными анионами (12,466 Å и 13,051 Å соответственно) значительно больше, чем у аналогичного комплекса с противоионом  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (8,645 Å). Такая «изоляция» кластерных анионов приводит к более длинному времени жизни эмиссии и большему квантовому выходу по сравнению с соответствующей солью  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

Таким образом, вышеописанные примеры демонстрируют, что такие факторы как лигандное окружение кластера, а также плотность кристаллической упаковки играют важную роль в определении люминесцентных свойств октаэдрических кластерных комплексов. При этом, люминофором с наибольшим квантовым выходом считаются кластерные комплексы молибдена с иодидными внутренними лигандами и наиболее электроноакцепторными внешними лигандами.

### **1.3. Материалы на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена**

По мере поиска методов синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов и изучения их оптических свойств, активные исследования велись также и в области разработки материалов на основе данных соединений. Несмотря на ряд преимуществ, данные комплексы имеют один существенный недостаток – низкая гидролитическая стабильность, приводящая к частичному или полному гидролизу, что ограничивает практическое применение кластеров. Однако, кластерные комплексы возможно стабилизировать путем включения их в матрицы, получая тем самым функциональные материалы. Кроме того, такой подход позволяет придать получаемому материалу свойства матрицы или добиться синергетического эффекта. Под определением «матрица» в данном контексте подразумевается любое вещество, на которое нанесен кластерный комплекс, например, полимеры, частицы, поверхности и т.д. Такой подход возымел успех, и, начиная с 2013 года, число публикаций, посвященных материалам на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена, стало расти. Особое внимание в данной области уделяется разработке материалов на основе иодидных комплексов  $\{Mo_6I_8\}$ , поскольку они проявляют наиболее ярко выраженные фотолюминесцентные свойства по сравнению с бромидными и хлоридными аналогами. Кроме того, еще одним ценным свойством таких соединений является способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода  $O_2 (^1\Delta_g)$  под действием света с определенной длиной волны. Данная активная форма кислорода способна воздействовать на эукариотические клетки, бактерии, вирусы и грибки, разрушая их. Такие особенности позволяют создавать материалы, имеющие перспективы практического применения в областях медицины и биологии.

Применяемые для разработки функциональных материалов матрицы разнообразны по своему составу и направлены на использование в определенных областях. Так, в данном литературном обзоре типы матриц будут разделяться на органические и неорганические. Каждый раздел, в свою очередь, будет содержать подразделы в зависимости от способа получения конечных функциональных материалов.

#### **1.3.1. Органические матрицы**

Кластер-содержащие материалы на основе органических матриц представлены в литературе в виде большого пласта работ, а сами матрицы разнообразны по своему составу. Так, например, получены материалы на основе полиуретана, полиметилметакрилата, полистирола, циклодекстрина, декстрана и т.д. При этом, обычно выбираются наиболее люминесцентные кластерные комплексы, способствующие

фотосенсибилизации активных форм кислорода  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^n$  ( $\text{L} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTs}^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и др.). Разработано множество способов получения данных материалов, в основном заключающиеся либо в полимеризации органического мономера в присутствии кластерного комплекса, либо в обработке предварительно полученного полимера раствором кластерного комплекса. Так, в данном обзоре выделены такие способы как сополимеризация кластерного комплекса, имеющего в составе полимеризуемую функциональную группу в катионе, с мономером; обмен катионов в кластерных комплексах на катионные полимеры; связывание катионов щелочных металлов кластерных комплексов с фрагментами полиэтиленоксида/полипропиленоксида; полимеризация кластерного комплекса с мономером, способным связываться с атомами молибдена в ядре кластера; замещение лабильных лигандов в кластерных комплексах на функциональные группы матрицы; полимеризация мономера в присутствии кластерного комплекса; смешивание кластерного комплекса с предварительно синтезированным/коммерческим полимером. Сами кластерные комплексы в некоторых случаях могут содержать внешние лиганды или противоионы с функциональными группами, способными взаимодействовать с группами полимера, либо встраиваться в полимерную цепь в процессе полимеризации. Как правило, в получаемых материалах наблюдаются ионные и ковалентные, а также слабые (электростатические и водородные) взаимодействия между матрицей и кластерным комплексом [75].

### **1.3.1.1. Сополимеризация кластерного комплекса, имеющего в составе полимеризуемую функциональную группу в катионе, с мономером**

В данном подходе обычно используются кластерные комплексы, полученные путем обмена катиона щелочного металла в  $\text{kat}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  с органическим полимеризуемым катионом. В литературе встречаются примеры катионов, содержащих двойные связи в углеродном скелете ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) [24,69,76-78],  $\text{OH}^-$ -группы [79], а также силоксановые группы [62].

Одна из первых работ, посвященных радикальной сополимеризации с участием иодидных кластерных комплексов, была опубликована в 2016 году Ефремовой О.А. и соавторами [69]. Авторам удалось разработать материал на основе полиметилметакрилата (ПММА) и кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$  ( $\text{OTs}^-$  – ион п-толуолсульфоната). Для внедрения  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$  в ПММА было получено соединение  $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ , содержащее полимеризуемый органический катион [2-(метакрилоилокси)-этил]диметилдодециламмоний ( $\text{dMDAEMA}^+$ ). Затем данное соединение было сополимеризовано с ПММА для создания гибридных материалов ПММА/кластер. Поскольку ПММА имеет низкую кислородную проницаемость,

материалы на их основе нечувствительны к атмосфере кислорода и демонстрируют яркую фотолюминесценцию. Полученные в данной работе материалы имеют достаточно высокие значения квантового выхода люминесценции – 20–22%, что демонстрирует возможность объединения оптических свойств кластерного комплекса с прозрачностью и практичностью матрицы ПММА. Аналогичный подход был использован для создания полимерных пластин и пленок для солнечных концентраторов в работах Choi et al. [78] и Khlifi et al. [24] соответственно.

Помимо сополимеризации кластерных комплексов с матрицей, возможно также вводить третий компонент для придания материалу дополнительных свойств. Khlifi et al. в своей работе [77] удалось сополимеризовать матрицу ММА (метилметакрилат), комплекс  $[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5OCO)_6]^{2-}$  с катионами додецил(11-(метакрилоилокси)ундецил)диметиламмония (красный люминофор) и производное 3-оксидола с двойной связью (зеленый люминофор) для получения люминесцентных материалов. Полученный в виде тонких пленок материал эффективно реагирует на УФ-излучение, изменяя цвет на темно-красный. Эту способность авторы успешно использовали для печати информации непосредственно на полимерной пленке.

Примером использования катионов, содержащих гидроксогруппы, для интеграции неорганического люминофора в полиуретановый (ПУ) нанокомпозит, является работа Amela-Cortes et al. [79]. Авторы получили гибридные полиуретановые нанокомпозиты методом объемной сополимеризации с использованием гексаметилендиизоцианата, кластерного комплекса с противоионами ундецил(3-гидроксипропил)диметиламмония и бутандиола или смеси бутандиола и полиэтиленоксида (ПЭО) в качестве удлинителя цепи. В отличие от ПММА, ПУ обладает высокой кислородопроницаемостью, что позволяет получать кислородочувствительные или фотосенсибилизационные материалы. Так, было отмечено, что кислородопроницаемость зависит от длины используемого диольного мономера, т.е. при добавлении ПЭО в полимерную цепь увеличивается проницаемость. В свою очередь, это позволяет влиять на эмиссию кластеров в материале: при переходе от воздуха к атмосфере  $N_2$  наблюдается резкое обратимое увеличение значения абсолютного квантового выхода с 0,10 до 0,7 для образца, содержащего наибольшее количество комплекса.

Другим интересным примером получения кластерсодержащих материалов на основе полимеров является работа [80], в которой полиуретаны были синтезированы из масла семян брокколи, модифицированного циклокарбонатными группами, и различных ди- или триаминов. Синтез таких материалов проводился в три этапа: масло семян брокколи сначала подвергалось эпоксицированию, затем карбонизации  $CO_2$  под давлением 50 бар

для превращения оксиранов в циклические карбонаты, и, наконец, полиуретаны были получены при взаимодействии циклокарбонатного масла с тремя различными ди- или триаминами в присутствии предварительно синтезированного  $\text{kat}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ , где  $\text{kat}$  – 4-амино-N-этилпиридиний. Используя разные амины и/или разные соотношения карбонатов к аминам, можно синтезировать полиуретаны с регулируемыми механическими свойствами и формировать из них люминесцентные кластерсодержащие пластины.

Для получения кластерсодержащих силиконов используют мономеры с силоксановыми группами. В работе [62] гибридный материал на основе полидиметилсилоксана был получен реакцией гидросилилирования смеси мономеров: 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана и 2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана (кросс-линкер) с  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$  с катионами додецил(5-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)пентил)диметиламмония. Реакция проводилась в ацетоне в присутствии платинового катализатора Карстеда. Авторы показали, что в результате процесса двухфотонного поглощения кластерного комплекса в растворе, в твердом теле, а также при внедрении его в матрицу полидиметилсилоксана, комплекс проявляет эмиссию в ближней ИК-области спектра, а также способен фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода.

### 1.3.1.2. Обмен катионов в кластерных комплексах на катионы полимерной цепи

Получение гибридных материалов в рамках данного подхода осуществляется посредством модификации коммерчески доступной или предварительно синтезированной матрицы кластерным комплексом  $\text{kat}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{kat}$  – ион щелочного металла). Реакции обычно проводятся в органических растворителях. Ярким примером такого метода получения материалов являются работы Beltrán et al. [15] и Felip-León et al. [81]. В ней авторам удалось создать материал на основе кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  и коммерческой катионной смолы Amberlite IRA 900 на основе полистирола, функционализированного постоянными положительными зарядами за счет триметиламмонийных групп, сбалансированных противоионами  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, в процессе обмена хлорид-анионы в смоле замещаются на анионы кластера, выделяя в раствор хлорид тетрабутиламмония. Полученный полимерный материал проявил фотосенсибилизирующие свойства и продемонстрировал не только стабильность при многократном использовании в фотокаталитических циклах окисления молекул-ловушек, но и фотодинамическую антимикробную активность против грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*. Затем, в продолжении данной работы

[81] было проведено сравнение фотодинамической активности двух ионообменных смол, модифицированных комплексом: гелеобразной ( $P_{gel}$ ) и макропористой ( $P_{mp}$ ). Было обнаружено, что образец  $P_{mp}$  при облучении светом уничтожает 99,999999% популяции *S. Aureus*, тогда как активность  $P_{gel}$  ограничивается снижением на 99,99%. Авторы объясняют такие различия в антибактериальных свойствах повышенной пористостью материала  $P_{mp}$ , что обеспечивает более эффективное его взаимодействие с молекулярным кислородом.

### 1.3.1.3. Связывание катионов щелочных металлов кластерных комплексов с фрагментами полиэтиленоксида/полипропиленоксида

Данный подход основан на взаимодействии полимеров полиэтиленоксида/полипропиленоксида (ППО) с щелочными катионами кластерных комплексов, в результате чего образуются ионные связи между кластерным комплексом и матрицей. Так, в серии работ Elistratova et al. [82,83] была представлена супрамолекулярная сборка триблок-сополимеров на основе ПЭО и ППО с кластерными комплексами  $[K(diglyme)(CH_3CN)]_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$  и  $[K_2(diglyme)(CH_3CN)_5][\{Mo_6I_8\}I_6]$ . Благодаря взаимодействию с триблок-сополимерами повышается растворимость комплекса  $[K(diglyme)(CH_3CN)]_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$  в воде без замещения апикальных лигандов  $I^-$  на  $H_2O$  и  $OH^-$ , что было подтверждено при помощи масс-спектрометрии. Интересной особенностью является температурно-зависимая кластер-центрированная люминесценция растворенных материалов. При этом, авторы отмечают, что в случае стабилизации кластерного аниона дифлоксацином, усиливается термическое инициирование люминесценции. Авторы объясняют данное явление взаимодействием ионов  $[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$  с противоионами, отдающими энергию (на примере протонированного дифлоксацина). Таким образом, эта система может действовать как эффективный люминесцентный сенсор для дифлоксацина и других фторхинолоновых антибиотиков.

В работе Robin et al. использовали подход с предварительно синтезированной матрицей сополимеров полиметилметакрилата-полиэтиленоксидметакрилата (ПММА-ПЭОМА), которую затем смешивали с раствором кластерного комплекса  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  с последующим выпариванием растворителя [84]. Данная стратегия основана на образовании взаимодействий между атомами кислорода, содержащимися в цепочках ПЭО, и ионами щелочных металлов кластерного комплекса. Комплексообразование катиона  $Cs^+$  было подтверждено методом  $^{133}Cs$  ЯМР спектроскопии. Полученные материалы излучают в красной области спектра (679 нм). Благодаря наличию цепочек ПЭО, данный материал обладает кислородопроницаемостью

и способствуют процессу генерации синглетного кислорода. Аналогичный подход был использован в работе [85].

#### **1.3.1.4. Полимеризация кластерного комплекса с мономером, способным связываться с атомами молибдена в ядре кластера**

Как правило, для данного подхода используют кластерные комплексы с лабильными апикальными лигандами, такими как  $-\text{NO}_3^-$  [86],  $-\text{EtOH}$  [87],  $-\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  [87],  $-\text{F}^-$  [88] и др. [89,90]. В то же время мономеры должны иметь функциональные группы, способные связываться с кластерным ядром. Примерами таких групп являются  $-\text{Py}$  ( $\text{Py}$  — пиридин) и  $-\text{COOH}$  [86]. При этом, в процессе полимеризации происходит частичное или полное замещение лабильных лигандов на данные функциональные группы мономера.

В литературе ярким примером такого подхода, является работа Воротниковой Н.А. и др. [86]. В ней сообщается о получении сферических полистирольных кластер-содержащих микрочастиц путем дисперсионной свободнорадикальной сополимеризации стирола с функциональными мономерами (метакриловой кислотой или 4-винилпиридином) в присутствии кластерных комплексов молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), содержащих лабильные апикальные  $\text{NO}_3$ -лиганды. Было показано, что кластеры молибдена ингибируют реакцию свободнорадикальной сополимеризации. В частности, с увеличением загрузки кластера снижается как конверсия мономера, так и молекулярная масса полимера. Согласно данным ПЭМ, частицы полученного материала имеют сферическую морфологию с субмикронными размерами в диапазоне 400–700 нм. Связывание кластеров с матрицей карбоксилированного полимера приводит к образованию фотолюминесцентных материалов, в то время как, аналогичный полимер, функционализированный пиридином, демонстрирует полное отсутствие эмиссии кластерного комплекса. Такое наблюдение объясняется заменой высокоэлектроотрицательных нитратных лигандов молекулами пиридина с сильным донорным характером, что позднее было продемонстрировано в работе диссертанта [55].

#### **1.3.1.5. Замещение лабильных лигандов в кластерных комплексах на функциональные группы матрицы**

Данный метод обработки готовой матрицы кластерным комплексом гораздо более распространен, по сравнению с предыдущим подходом, в котором реализовывалась полимеризация мономера в присутствии кластерного комплекса.

В литературе известны примеры работ, где в рамках данного подхода используются такие матрицы как поли(4-винилпиридин) [87,91], полистирол, модифицированный трифенилфосфином [91] или тиольными [51,92] группами, сополимеры поли(метилметакрилата-со-метакриловой кислоты) [35] и N-(2-

гидроксипропил)метакриламид (pHPMA) [93]. Приготовление материала заключается в выдерживании порошкообразного или растворенного материала в растворе кластерного комплекса.

Среди работ, посвященных кластерным комплексам с ядром  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  можно выделить исследования Ефремовой О.А. и др. и Воротниковой Н.А. и др. [51,92], в которых тиол-модифицированные микросферы полистирола (PS-SH) использовались в качестве «полимерных лигандов» для внедрения кластерного комплекса молибдена  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) с лабильными апикальными лигандами  $NO_3^-$ . Микросферы PS-SH были суспендированы в растворе кластерного комплекса в хлороформе. При этом происходило замещение лабильных  $NO_3^-$ -лигандов в кластерном комплексе на тиольные группы полимерной матрицы с образованием ковалентных связей Mo-S. Полученный материал представлял собой суспензию светло-желтого цвета, демонстрирующую ярко-красную люминесценцию при УФ-излучении. Успешное замещение  $NO_3^-$ -лигандов на тиольные группы было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, где не наблюдалось полос колебания лигандов  $NO_3^-$ . Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия показала, что кластерный комплекс распределен по всему объему микросфер. Кроме того, дисперсии полученных материалов оказались стабильны в воде, что позволило исследовать биологическую активность образцов *in vitro* в отношении культуры клеток Нер-2 (эпидермоидной карциномы гортани человека). Все полученные материалы нетоксичны во всех экспериментальных концентрациях.

### **1.3.1.6. Взаимодействие апикальных лигандов комплексов с реакционноспособными группами полимера**

При реализации такого подхода необходимо использование кластерных комплексов с лигандами, способными взаимодействовать с матрицей напрямую или после некоторых химических реакций с группами, входящими в состав полимера.

Например, в работе Tavares et al. [93] были получены материалы из гидрофильного полимерного носителя на основе N-(2-гидроксипропил)-метакриламида (pHPMA) и кластерного комплекса  $Na_2[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]$  при помощи реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Для облегчения протекания данной реакции, полимер pHPMA был модифицирован 3-амино-1-(11,12-дидегидродибензо[b,f]азоцин-5(6H)-ил)-1-пропанолом. Для нейтрализации отрицательного заряда кластерного комплекса, полученный модифицированный полимер дополнительно обрабатывали 3-азидо-1-пропиламином. Реакцию проводили следующим образом: 3-азидо-1-пропиламин добавляли в раствор pHPMA в N,N-диметилацетамиде, а затем – кластерный комплекс, растворенный в метаноле. Эффективность азид-алкинового циклоприсоединения отслеживали при

помощи ИК-спектроскопии по положению сильной асимметричной моды валентных колебаний азидных групп. Полученные материалы проявляли замечательную стабильность в фосфатном буферном растворе: в течение пяти дней не наблюдалось изменений гидродинамического диаметра, значений зета-потенциала, максимумов эмиссии, квантовых выходов и константы тушения кислорода.

В работе [94] был получен материал на основе изопорфирина и комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COO})_6]$ , внешние лиганды которого содержат пиридиновые группы. Такой материал образуется в виде тонких пленок в результате электрополимеризации цинк-5,15-бис(птолил)порфирина в присутствии кластерного комплекса. Электросинтез данного полимера требует атаки пиридинного лиганда на электрогенерируемый  $\pi$ -радикальный катион порфирина, получаемый в результате окисления. Таким образом, кластерный комплекс молибдена может соединяться с порфирином через боковые пиридиловые лиганды с образованием пиридиниевых линкеров между порфириновыми макроциклами. Существование радикала изопорфирина было доказано методом спектроскопии электронного спинового резонанса. Полученные полимеры были охарактеризованы методами спектрофотометрии в УФ, видимом и ближнем ИК диапазоне спектра, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для полученных тонких пленок наблюдался хороший фототок даже при освещении только в ближнем ИК-диапазоне, причем их толщина имеет большое значение для оптимизации генерации фототока при видимом освещении. Кроме того, было отмечено, что кластерный комплекс в материале сохраняет свой состав при длительном хранении (до года).

#### 1.3.1.7. Полимеризация мономера в присутствии кластерного комплекса

Данный подход, как правило, представляет собой простое смешивание кластерного комплекса и мономера с органическим растворителем (ацетон,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) или без него с последующей фотоиндуцированной или радикальной полимеризацией. Обычно в данном подходе выбирают высокоэмиссионные комплексы с выраженными фотосенсибилизирующими свойствами.

В серии работ [95,96] высокоэмиссионный кластерный комплекс  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$  включали в чернила на основе эпоксидной смолы SU8 2000 (состоящей из восьми бензольных колец и восьми низкомолекулярных эпоксидных групп) для струйной печати. Таким образом, полученные люминесцентные чернила содержали 5 мас.% кластерного комплекса. Реологические свойства этих гибридных чернил удовлетворяют критериям струйной печати. Кроме того, из данного материала были изготовлены пленки. При возбуждении светом с длиной волны 375 нм для них

наблюдалась фосфоресценция с максимумом эмиссии 680 нм, что является хорошим показателем для кластер-содержащей полимерной пленки. В работе [96] авторы показали перспективность использования таких пленок в качестве волноводов видимого и ближнего ИК-диапазона.

Также представленным способом были получены гидрогели на основе поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (pHEMA), содержащие кластерный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  [97]. Синтез таких материалов заключается в радикальной полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (HEMA, полимеризуемый мономер) в присутствии комплекса, инициатора радикальной полимеризации (азобисизобутиронитрил) и сшивающих агентов – диметакрилата этиленгликоля или поли(этиленгликоль)диметакрилата. Все полимерные гидрогели способствуют генерации синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) при облучении видимым светом (400–700 нм), о чем свидетельствует их реакционная способность по отношению к двум химическим ловушкам (9,10-диметилантрацен и 1,5-дигидроксинафталин). Кроме того, такие материалы оказались эффективны против биопленок *S. aureus* при облучении синим светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 460$  нм). Авторы подчеркивают, что включение кластерного комплекса в pHEMA обеспечивает для первого защитную среду от гидролиза, сохраняя при этом фотохимическую и фотобактерицидную активность.

В работе [98] были получены фотоактивные антипатогенные материалы на основе силикона, содержащие кластерные комплексы молибдена и вольфрама  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  и  $\text{L} = \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-, \text{CF}_3\text{COO}^-$ ). Силиконовую матрицу получали из коммерческого силикона (RTV2 SF33), функциональный кластер-содержащий материал образовывался при полимеризации мономера и катализатора в присутствии раствора кластерного комплекса в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Полученную смесь наносили на подложку и высушивали на воздухе. Авторы полагают, что в случае материалов на основе молибденового кластерного комплекса происходит частичный гидролиз, что влечет за собой снижение эмиссионных свойств материала по сравнению с исходным комплексом молибдена. Кроме того, данные материалы проявляют выраженную фотоиндуцированную противомикробную активность против таких бактерий как *S. aureus* и *P. aeruginosa* (*Pseudomonas aeruginosa*), а также грибов *C. albicans* (*Candida albicans*).

### **1.3.1.8. Смешивание кластерного комплекса с предварительно синтезированным/коммерческим полимером**

Такой подход является наиболее распространенным для получения гибридных материалов, о чем свидетельствует большое количество работ [16,17,35,46,93,99-103].

Суть данного метода заключается в выдерживании предварительно синтезированной, либо коммерческой матрицы в растворе кластерного комплекса.

Одним из ярких примеров такого подхода является серия работ Воротниковой Н.А. [16,17], в которой были получены функциональные фотоактивные пленки на основе фторированного полимера Ф-32Л (сополимер трифторхлорэтилена и винилидендифторида  $[-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_m-]$ ) и кластерных комплексов с ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ . Поскольку Ф-32Л хорошо растворим в сложных эфирах, для создания материалов на его основе был синтезирован кластерный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$  с длинной алифатической цепью в апикальных лигандах, что позволило комплексу также растворяться в бутилацетате (40 мг/мл) [16]. Кластер-содержащие гладкие покрытия получали путем высушивания на воздухе гомогенных растворов в бутилацетате, разлитых в чашки Петри, а волокнистые пленки получали методом электропрядения из раствора в этилацетате. Данные материалы чувствительны к присутствию молекулярного кислорода, благодаря высокой кислородной проницаемости матрицы. Кроме того, был продемонстрирован ряд полезных свойств, в том числе хорошие люминесцентные свойства, а также антипатогенные свойства против четырех протестированных патогенов – *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. Coli (Escherichia coli)* и *S. typhimurium (Salmonella Typhimurium)*, при облучении видимым светом. В следующей своей работе авторы разработали гетерогенные самостерилизующиеся пленки на основе того же полимера Ф-32Л и кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  [17]. Кластерный комплекс диспергировали в бутилацетате и добавляли к раствору Ф-32Л. Гетерогенные покрытия получали путем погружения предметных стекол в дисперсии полимера с комплексом. В данном случае не происходит растворения комплекса в полимере, что приводит к образованию гетерогенного материала, где комплекс присутствует в форме частиц. Такой подход привел к расширению окна возбуждения кластерного комплекса в сторону больших длин волн по сравнению с пленками из растворенного кластера (приблизительно до 650 нм). Отличительной особенностью полученных пленок является их высокая стабильность в водных средах (исследованная при 60-дневной выдержке в воде). Кроме того, была продемонстрирована высокая фотоиндуцированная антимикробная активность полимерных материалов при облучении белым светом в отношении пяти типов распространенных возбудителей, включая бактерии (*E. coli*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa* и *S. aureus*) и грибы (*C. albicans*).

Интересным способом получения гибридных наноразмерных материалов является наноосаждение. Такой метод заключается в медленном (капельном) добавлении раствора комплекса и полимера в растворитель, в котором конечный материал нерастворим. Для

получения монодисперсных частиц можно также добавлять в систему поверхностно-активного вещества (**ПАВ**), чтобы предотвратить их агломерацию. Группа профессора Cordier S. активно применяла данный подход в своих работах [100,103] для получения гибридных материалов на основе поли-(D,L-лактид-ко-гликолида) (**PLGA**). В одной из таких работ были получены наночастицы PLGA с кластерными комплексами  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ ,  $kat_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$  ( $kat = Cs^+, Bu_4N^+$ ). Для этого раствор полимера PLGA и кластерного соединения в ацетоне медленно добавляли по каплям (1 мл/мин) в водный раствор полисорбата 20. Затем полученный коллоидный раствор упаривали на роторном испарителе, наночастицы промывали с помощью центрифугирования. С помощью ИК-спектроскопии было показано отсутствие сильного химического взаимодействия между кластерными соединениями и полимером внутри наночастиц. Также было установлено, что материалы, содержащие комплекс  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ , проявляют наибольшую гидролитическую стабильность по сравнению с остальными кластерными комплексами (4 недели). Фотофизические свойства кластерных соединений сохранялись после введения в матрицу PLGA. Авторы показали, что наночастицы PLGA являются стабильными и эффективными системами доставки кластерных соединений для дальнейших экспериментов *in vitro* и *in vivo*. В дальнейшем аналогичным способом были получены кластер-содержащие материалы с использованием модифицированного PLGA – диблок-сополимера поли(этиленгликоля) метилового эфира-блок-поли(молочно-ко-гликолевой кислоты) (PLGA-PEG) и  $Na_2[\{Mo_6I_8\}(1-OOC-1,2-C_2B_{10}H_{11})_6]$  с апикулярными лигандами о-карборан-карбоксилата [103]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано образование наночастиц диаметром ~50 нм, состоящих из ядра из тяжелых элементов (кластерных комплексов), окруженного оболочкой из более легких элементов (полимер PLGA-PEG). При УФ-облучении наночастицы проявляют интенсивную красную фосфоресценцию и производят  $O_2 (^1\Delta_g)$ , что делает их полезными тераностическими инструментами для фотодинамической терапии. Биологические эксперименты *in vitro* на клетках рака яичников SKOV-3 продемонстрировали высокую фотодинамическую эффективность, связанную с эффективным проникновением наночастиц в клеточную мембрану и цитоплазму с последующей выработкой активных форм кислорода. Авторы утверждают, что полученные материалы привлекательны для альтернативных терапевтических методов, таких как рентген-индуцированная ФДТ и бор-нейронная/протонная захватывающая терапия.

В работе [104] авторам удалось внедрить комплекс  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CH_3COO)_6]$  в органогель, в результате чего был получен новый мягкий фотоактивный материал. Органогель представлял собой молекулы L-валина, модифицированные нониламидом по

карбоновому звену и ацилированные янтарной кислотой по аминогруппе. Авторы предполагают, что в процессе полимеризации бутильные группы в катионах  $Bu_4N^+$  комплекса связываются с нонильными цепями гелеобразователя посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Полученный в результате темно-красный люминесцирующий гибридный материал имеет максимум фосфоресценции около 680 нм, и способен эффективно генерировать синглетный кислород при облучении белым светом. Масс-спектрометрический анализ с ионизирующим электрораспылением продемонстрировал полное сохранение структуры кластеров во время гелеобразования, при этом, наблюдался небольшой гипсохромный сдвиг максимума эмиссии по сравнению с чистым комплексом, что указывает на некоторые взаимодействия между кластером и матрицей.

В отдельную группу работ в данном разделе можно выделить разработку кластер-содержащих материалов на основе циклодекстринов и их полимерных производных [99,101,102]. Циклодекстрин (ЦД) представляет собой циклический полисахарид, полученный из крахмала путем ферментативного гидролиза с тремя нативными формами:  $\alpha$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД и  $\gamma$ -ЦД, содержащими шесть, семь и восемь глюкопиранозных единиц. Циклодекстрин представляет собой усеченный конус с внутренним гидрофобным карманом и внешними гидрофильными группами. Он является привлекательным материалом для различных фармацевтических применений, поскольку он имеет гидрофобную внутреннюю полость, позволяющую образовывать супрамолекулярные ансамбли «гость-хозяин» [105]. Внедрение гидролитически неустойчивых кластерных комплексов в циклодекстрины позволяет существенно повысить стабильность первых в водной среде.

Kirakci et al. [99] является одной из первых работ в получении материалов на основе ЦД. В ней описаны получение и характеристика частиц гидрогеля, образованных путем самосборки полимерного  $\beta$ -циклодекстрина и октаэдрического кластерного комплекса молибдена с икосаэдрическими С-карбоксилатами клозо-дикарборана в качестве апикальных лигандов  $Na_2[Mo_6I_8(1-OOC-1,7-клозо-C_2B_{10}H_{11})_6]$ . Такой материал образуется при взаимодействии раствора комплекса в ТГФ со взвесью полимерного  $\beta$ -ЦД в воде с последующей ультразвуковой обработкой. Частицы гидрогеля имели монодисперсное распределение, а их гидродинамический диаметр изменялся от 240 нм после приготовления до 160 нм через 14 дней. Максимумы эмиссии и время жизни люминесценции не менялись в течение 14 дней после старения из-за защитного эффекта полостей  $\beta$ -ЦД от гидролиза, в то время как для чистого комплекса наблюдалось красное смещение максимума люминесценции.

Еще одним блоком можно выделить исследования, посвященные материалам на основе  $\gamma$ -ЦД и кластерных комплексов, между которыми устанавливается взаимодействие типа «гость-хозяин» [101,102]. Например, в работе [102] были получены кристаллические материалы, представляющие собой супрамолекулярные комплексы, из  $\gamma$ -ЦД и кластерных комплексов  $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Реакцию проводили в водном растворе с последующим медленным упариванием растворителя. Авторы продемонстрировали, что  $\gamma$ -ЦД в полученных материалах образует защитную оболочку, предотвращающую замещение хлора молекулами воды и, следовательно, радикально улучшающих их стабильность в водных средах (кинетика процесса гидролиза возрастает в ряду  $\{\text{W}_6\text{I}_8\} < \{\text{W}_6\text{Br}_8\} \approx \{\text{Mo}_6\text{I}_8\} < \{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}$ ). Образцы демонстрируют низкую темновую цитотоксичность, низкое клеточное поглощение, а также полное отсутствие фототоксичности при их облучении *in vitro* на клеточных линиях HeLa и NAF2nor (иммortalизованные фибробласты человека), что вызвано экранирующим действием циклодекстрина.

Другими примерами материалов, отличающимися от предыдущих типом связывания между комплексом и матрицей, являются окисленный полисахарид декстран [106] и белая хлопчатобумажная ткань [107], с включенным кластерным комплексом  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ . В первом случае использовался водорастворимый полисахарид декстран, предварительно окисленный пероксидом водорода с образованием карбонильных и карбоксильных функциональных групп [108]. Данные группы способны связываться с кластерными комплексами, тем самым повышая их стабильность в водных растворах. Таким образом, в приведенных работах были использованы октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама  $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), а кластер-содержащие материалы получали сосаждением исходных реагентов из раствора в ДМСО. Авторы показали, что количество и соотношение функциональных групп сильно влияют на эффективность стабилизации комплекса. Все материалы демонстрируют ярко-красную/оранжевую чувствительную к кислороду эмиссию, которая сохраняется даже после первой недели пребывания в фосфатном буферном растворе. Наиболее стабильным в таких условиях оказался материал, содержащий  $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$ . Он продемонстрировал низкую темновую и умеренную фотоиндуцированную цитотоксичность, а также высокое клеточное поглощение.

Материалы на основе хлопчатобумажных тканей и октаэдрического кластерного комплекса молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  [107] были получены путем пропитки тканей раствором комплекса в этаноле. Авторы предполагают, что в процессе синтеза происходит полный гидролиз комплекса с образованием ковалентных и водородных

связей между апикальными лигандами комплекса и матрицей. Прочное связывание молекул кластерного комплекса с хлопком обеспечило высокую стабильность материалов при стирке стиральным порошком. Полученные текстильные материалы проявили фотоиндуцированную антипатогенную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов, вирусов COVID-19 (SARS-CoV-2) и гриппа В.

### 1.3.2. Неорганические матрицы

Для создания кластер-содержащих функциональных материалов на основе неорганических матриц зачастую используются оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), кремний, аморфный углерод и графен. Большое множество работ посвящено созданию материалов на основе  $\text{SiO}_2$ , поскольку он является доступным, простым в получении и биосовместимым. Выбор кластерных комплексов в данном случае основывается на наличии лабильных внешних лигандов в составе, например  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTs}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  или  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ . Существует несколько подходов для получения таких материалов: замещение апикальных лигандов кластерного комплекса на функциональные группы матрицы, полимеризация мономера в присутствии комплекса, выдерживание предварительно синтезированной/коммерческой матрицы в растворе комплекса, а также электрофоретическое осаждение кластера на проводящую поверхность. Таким образом, в конечных материалах кластерные комплексы связываются с матрицей преимущественно посредством ковалентных и ионных связей, в некоторых случаях сопровождающимися слабыми взаимодействиями.

#### 1.3.2.1. Замещение апикальных лигандов кластерного комплекса на функциональные группы матрицы

Как правило, в случае данного подхода выбирают кластерные комплексы с лабильными апикальными лигандами, способными замещаться на функциональные группы матрицы.

В серии работ группы Cordier S. были разработаны материалы на основе кремния  $\text{Si}(111)$  [109-111] и аморфного углерода [112] с поверхностью, модифицированной функциональными группами, способными замещать внешние лиганды кластерных комплексов. В частности, был использован комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ . Для Si-содержащих материалов на первом этапе в результате фотохимической реакции монокристаллического  $[\text{Si}(111)\text{-H}]$  с ундециленовой кислотой получали органический монослой, содержащий связи  $\text{Si-C}$ , с концевыми карбоксильными группами. Затем, карбоксильные группы были вовлечены в реакцию амидирования с (4-аминометил)пиридином, образуя углеродную цепь с пиридиновыми группами на конце. Полученный материал пропитывали раствором кластерного комплекса в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Комплекс закреплялся на модифицированной поверхности кремния путем замещения одной или нескольких апикальных трифлатных групп  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  концевым пиридиновым звеном или несколькими звеньями. Полученные материалы демонстрируют необычное электрохимическое поведение, обусловленное эффектами, возникающими при формировании контакта кластер-матрица. Авторы утверждают, что ковалентное связывание кластеров переходных металлов на поверхности Si с помощью органического линкера открывает новые возможности для создания функциональных поверхностей.

Аналогичным способом были приготовлены пленки тетраэдрического аморфного углерода, предварительно модифицированного алкильным монослоем с концевыми пиридиновыми группами, и комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$  [112]. Таким образом, каждый кластер  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  связывается с углеродной поверхностью через 3, либо 4 апикальных позиции. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено содержание кластерного комплекса в материале  $9 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . По мнению авторов, подобные углеродные материалы, включая подложки из аморфного углерода, стеклоуглерода, пиролизированных пленок фоторезиста и графена, могут быть интересны для потенциального применения в фотохимии и катализе.

### **1.3.2.2. Полимеризация тетраэтоксисилана в присутствии кластерного комплекса**

Поскольку в литературе существует большое множество работ, посвященных синтезу материалов на основе диоксида кремния, в данном обзоре они будут выделены в отдельный блок. Однако стоит отметить, что  $\text{SiO}_2$  – далеко не единственный оксид, который можно использовать в качестве матрицы, поэтому другие примеры таких матриц будут рассмотрены в следующем разделе.

Интерес ученых к  $\text{SiO}_2$  вызван большим количеством его полезных свойств: (1) высокой химической инертностью и термической стабильностью, (2) высокой коллоидной стабильностью частиц при нейтральном или щелочном pH (изоэлектрическая точка при  $\text{pH} = \sim 2-3$ ) [113], (3) прозрачностью для света ( $\sim 9 \text{ эВ}$  [114,115]) и магнетизма — он не поглощает свет и не взаимодействует с магнитными полями, (4) умеренной кислородопроницаемости, (5) простотой и относительной дешевизной получения и модификации частиц [116-118]. Также важно отметить, что  $\text{SiO}_2$  биосовместим и обладает низкой токсичностью [119-122]. Благодаря таким свойствам на сегодняшний день большинство материалов на основе  $\text{SiO}_2$  и кластерных комплексов направлены на применение в области биомедицины [123].

Основным исходным соединением для синтеза частиц  $\text{SiO}_2$  является тетраэтоксисилан (ТЭОС), который подвергают гидролизу в присутствии щелочного

агента (например, водного раствора  $\text{NH}_3$ ). Существует два основных подхода к получению непористых частиц  $\text{SiO}_2$  или материалов на его основе — процесс Штобера и метод обратной микроэмульсии (микроэмульсии «вода в масле»). Первый способ заключается в аммиачном гидролизе ТЭОС в смеси этанола и воды. Основным недостатком процесса Штобера является сложность получения монодисперсных частиц диаметром менее 100 нм. Второй, микроэмульсионный подход, помогает решить эту проблему. В данном случае в качестве основной фазы коллоидной системы используется неполярный растворитель, несмешивающийся с водой, и ПАВ. При этом вода, в которой происходит гидролиз ТЭОС, захватывается обратными мицеллами, образованными ПАВ, которые служат «шаблонами» для образующихся частиц. Такие мицеллы имеют очень узкое распределение с диаметром менее 100 нм, которым легко управлять, регулируя концентрацию ПАВ. Оба этих метода часто используются для получения кластер-содержащих материалов [7,10,12,46,110,124-128].

Grasset et al. была первой работой в данной области, демонстрирующей потенциальную эффективность частиц  $\text{SiO}_2$ , содержащих кластерные комплексы молибдена  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [124]. Наночастицы гибридного материала были приготовлены методом низкотемпературной микроэмульсии «вода в масле». Микроэмульсию готовили добавлением кислого золя  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$  к смеси ПАВ/гептан. В готовую микроэмульсию добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС), который затем подвергался гидролизу путем повышения pH раствором аммиака, который катализирует конденсацию ТЭОС. Диаметр частиц полученного материала составил 45 нм, нанопорошок редуцируется в водных или органических растворителях. Частицы обладают кластерцентрированной эмиссией с заметным смещением максимумов эмиссии в красную область по сравнению с исходными соединениями, что, вероятно, связано с гидролизом кластеров. Авторы утверждают, что благодаря этому такие материалы могут стать подходящими кандидатами для биовизуализации.

В другой работе Воротникова Ю.А. и др. [126] были изучены наночастицы  $\text{SiO}_2$ , получаемые в присутствии кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Материал получали реакцией Штобера в присутствии ацетонового раствора кластерных комплексов в различных концентрациях (0,0001-5 мас%). При этом, происходит гидролиз комплексов. Исходя из данных  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР было установлено, что внедрение кластеров в матрицу  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию водородных связей между  $\text{Si}-\text{OH}$  и  $\text{Mo}-\text{OH}$  или  $\text{Mo}-\text{OH}_2$ , а также ковалентных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mo}$ . Таким образом, состав кластерного комплекса внутри матрицы можно выразить общей формулой  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_{6-y-z}(\text{OH})_y(\text{OSi})_z]^{4-y-z}$ . Было показано, что фотолюминесцентные свойства полученных

материалов зависят не только от состава ядра кластера  $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ , но и от содержания комплекса в материале. В частности, наибольшие квантовые выходы фотолюминесценции демонстрируют материалы, содержащие комплекс с кластерным ядром  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ .

Поскольку такие материалы являются кислородопроницаемыми, они способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Причем эффективность сильно зависит от размера частиц – чем меньше размер, тем выше эффективность. Дальнейшие исследования вышеописанной системы были посвящены ее модификации для биовизуализации и доставки белков *in vitro* [10]. На первом этапе путем щелочного гидролиза (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана в присутствии предварительно синтезированных частиц  $SiO_2$  в гексане поверхность материала модифицировалась глицидильными группами, способными легко взаимодействовать с аминогруппами аминокислот, белков и антител. Затем, поверхность микрочастиц была модифицирована зеленым флуоресцентным белком с целью изучения трансдукционных свойств материала. Такой конъюгат способен свободно проникать в клетки, а его присутствие в них отслеживали с помощью конфокальной или флуоресцентной микроскопии.

Кроме того, материалы на основе  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$  и  $SiO_2$  были также получены микроэмульсионным методом в смеси гептан-вода [126]. Синтез проводили в присутствии ПАВ и водного раствора аммиака. Данный подход позволил получить фотолюминесцентные частицы размером 50 нм, обладающие низкой темновой цитотоксичностью. Они способны быстро проникать в клетки и длительное время оставаться в цитоплазме. Эксперименты по фотооблучению клеточной линии эпидермоидной карциномы гортани человека (Нер-2), инкубированных с данными наночастицами, однозначно показали высокую фотоиндуцированную клеточную токсичность материалов [7]. Поверхность микрочастиц также была модифицирована наноантителами C7b, специфичных к рецептору 2 эпидермального фактора роста человека (рецептор HER2) [12]. Конфокальные исследования *in vitro* показали значительно более высокую скорость поглощения наночастиц на основе диоксида кремния, конъюгированных с C7b, клеточной линией SKBR3, сверхэкспрессирующей HER2, по сравнению с клетками с низкой экспрессией HER2 – клетками Нер-2. Кроме того, наблюдался значительный фотодинамический эффект при облучении видимым светом *in vivo* при лечении мышей с ксенотрансплантированной опухолью.

Еще одной интересной работой является создание гибридных материалов на основе наночастиц золота, покрытых слоем диоксида кремния, модифицированного кластерными комплексами  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}L_6]$  ( $L = NO_3^-$ ,  $OTs^-$ ) [128]. Для этого проводили

модифицированную реакцию Штобера: в присутствии предварительно полученных наночастиц золота. В коллоидный раствор частиц с pH 10-11 добавляли ТЭОС для образования внутренней оболочки из диоксида кремния различной толщины. Затем в реакционную смесь вводили смесь ТЭОС с ацетоном и раствор кластерного комплекса в ацетоне для формирования внешней кластер-содержащей оболочки. Полученные материалы демонстрировали синергетический эффект, проявляющийся в усилении фототермических свойств наночастиц золота и фотоэмиссионных/фотосенсибилизационных свойств кластерных комплексов. Так, наличие наночастиц золота в материале привело как к значительному увеличению поглощения света в УФ-видимой области, так и к увеличению интенсивности излучения в 2,2 раза, а также к увеличению скорости выделения синглетного кислорода в ~2,4 раза.

### **1.3.2.3. Пропитка предварительно синтезированной или коммерческой матрицы в растворе кластерного комплекса**

Данный раздел посвящен работам, в которых готовую неорганическую матрицу выдерживали в растворах кластерных комплексов молибдена [ $\{Mo_6I_8\}L_6\}^{2-}$ ]. В литературе известны несколько типов таких матриц: оксиды [11,129-135], соединения со слоистой структурой [19,136-138], а также металл-органические координационные полимеры (МОКП) [8,139,140].

Подобно предыдущему блоку, в таком подходе распространены материалы на основе диоксида кремния, однако для их приготовления используется предварительно синтезированный, либо коммерческий  $SiO_2$ . Например, в работе Nguyen et al. коммерческий псевдокубический полый  $SiO_2$  был пропитан раствором комплекса  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  [132]. Процедуру проводили при помощи вакуумной пропитки, которая заключалась в вакуумном удалении воздуха из полых частиц непосредственно в растворе комплекса, что приводит к заполнению полостей этим раствором. Получившийся многофункциональный нанокомпозит имеет поглощение в УФ-области спектра, а также способен рассеивать ближний ИК-свет через поры стенки  $SiO_2$ . Авторы утверждают, что данный изоляционный материал потенциально применим для изготовления окон, позволяющих снижать температуру воздуха в зданиях.

В серии работ научной группы под руководством Мустафиной А.Р. был разработан интересный подход, в котором поверхность диоксида кремния предварительно модифицировали перед пропиткой комплексом [11,131,133]. Например, в работе [131] были получены наночастицы  $SiO_2$  диаметром 60 нм, модифицированные аминогруппами с помощью 3-аминопропилтриэтоксисилана. Отмечается, что данные группы способствуют

концентрации комплекса на поверхности наночастиц. Таким образом, полученный гибридный материал проявляет темновую и фотоиндуцированную цитотоксичность по отношению к линии раковых клеток MCF-7. Подобный метод был применен в исследовании de la Torre et al. [134], в котором коммерческий мезопористый диоксид кремния MCM-41 был модифицирован аминогруппами. После включения в него кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  конечный материал способствовал генерации синглетного кислорода, а также проявлял выраженную фотоиндуцированную цитотоксичность в отношении клеток рака шейки матки человека (HeLa).

Помимо  $\text{SiO}_2$  используются и другие оксиды, такие как  $\text{TiO}_2$  [135],  $\text{NiO}$  [129] и  $\text{ZnO}$  [130]. В работе Бардина В.А. был получен фотокатализатор на основе наночастиц анатаза ( $\text{TiO}_2$ ), пропитанных растворами кластерных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{L} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTs}^-$ ) в ацетоне. По данным РФЭС, при сорбции происходит полный гидролиз комплекса независимо от типа лиганда с возможным образованием ковалентных и водородных связей. Авторы показали, что внедрение кластерного комплекса приводит к значительному увеличению поглощения в видимой области спектра и уменьшению значения энергии запрещенной зоны (до 1,75 эВ). Полученный материал показал превосходную активность в фотокаталитическом разложении бромфенолового синего под действием УФ, видимого и солнечного света относительно активности чистого  $\text{TiO}_2$ , причем эта активность сохранялась на протяжении пяти циклов облучения. При помощи ловушек активных частиц было установлено, что в фотокаталитическом процессе принимают участие  $\text{h}^+$ ,  $\text{e}^-$ ,  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , и на основе полученных результатов предположен гетеропереход S-типа в фотокатализаторе.

Оксид графена (окисленный графен) представляет собой соединение со слоистой структурой. Благодаря высокой удельной поверхности и отличной диспергируемости в воде и полярных растворителях, обусловленной гидрофильностью, оксид графена является удобной матрицей для создания композитных материалов. В литературе представлена всего одна работа, посвященная материалу на основе оксида графена и иодидного кластерного комплекса молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , применяемому в качестве катализатора для разложения воды [141]. Учитывая наличие кислородсодержащих групп ( $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$ ) на поверхности оксида графена, комплексы способны ковалентно связываться с ними, а также взаимодействовать с функциональными группами посредством водородных связей. Исследования каталитического фотовосстановления паров воды показали, что полученный материал более эффективен в данной системе по сравнению с чистым кластерным комплексом, и сохранял свою каталитическую активность не менее 24 часов. Авторы объясняют такие наблюдения

большим количеством кластерных центров в материале, доступных для молекул воды в газовой фазе. Наибольший выход водорода составил 174 мкмоль/Г<sub>кат</sub>. Однако аналогичные эксперименты в растворе привели к гидролизу комплекса в материале.

В работе Casanova-Chafer et al. были получены газочувствительные наногибридные материалы на основе октаэдрического кластерного комплекса молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , предварительно приготовленного из  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  и нанесенного на чешуйки графена [138]. Процесс создания заключается в смешивании суспензий графена и комплекса в дихлорметане с последующей обработкой ультразвуком. Гомогенизированную суспензию затем наносили распылением на подложки из оксида алюминия, получая тем самым однородные пленки с толщиной 1 мкм. Авторы полагают, что в данном материале осуществляются супрамолекулярные взаимодействия, такие как Ван-дер-Ваальсовы, электростатические и полярные взаимодействия. Полученные пленки проявили хорошую стабильность и низкую чувствительность к влаге. Кроме того, они продемонстрировали чувствительность к присутствию  $\text{NO}_2$ , показав предел количественного определения около 10 ppb и хорошую воспроизводимость ответа. Между тем, присутствие  $\text{NO}_2$  не повлияло на фотолюминесценцию материала, тогда как присутствие  $\text{NH}_3$  вызывает изменение интенсивности люминесценции. Изменение эмиссии кластеров в присутствии аммиака авторы объясняют изменением эффективности переноса энергии за счет водородных связей между апикальными лигандами кластера и  $\text{NH}_3$ . Ученые утверждают, что данные материалы открывают путь к разработке новых, высокоселективных и многопараметрических датчиков газа.

Отдельно от остальных матриц можно выделить работу, посвященную материалу на основе металл-органического координационного полимера [8]. Для его создания использовалось два подхода внедрения комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  в МОКП – терефталат хрома MIL-101: первый был основан на классической технике включения гостей – пропитка MIL-101 раствором кластерного комплекса; второй заключался в постсинтетической модификации матрицы MIL-101 путем замены  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов у атомов хрома на пиразин и последующего прочного связывания пиразина с кластерными комплексами. Полученные материалы сохранили свою структуру и пористость и продемонстрировали типичную для кластерных комплексов красную долгоживущую фотолюминесценцию, а также низкую цитотоксичность. При помощи конфокальной микроскопии авторы подтвердили, что MIL-101 выступает в качестве наноразмерного носителя для октаэдрических кластерных комплексов, которые могут проникать через клеточную мембрану, высвобождаясь из наночастиц MIL-101, прилипших к внешней

поверхности клетки. Однако в случае кластерных комплексов, связанных с MIL-101 через пиразиновый лиганд, проникновения через клеточную мембрану не происходит. При этом, установлена фотоиндуцированная генерация активных форм кислорода в живых клетках за счет высвобождаемых кластерных комплексов из MIL-101. Таким образом, авторы утверждают, что описанный подход может привести к созданию нового семейства эффективных материалов для фотодинамической терапии.

#### **1.3.2.4. Электрофоретическое осаждение кластерного комплекса на проводящую поверхность**

Электрофоретическое осаждение является популярным методом получения покрытий благодаря простоте установки, малому времени изготовления материала и легкому контролю толщины пленки [142,143]. При протекании такого процесса происходит миграция заряженных частиц к поверхности электрода под действием электрического поля, что приводит к их коагуляции и осаждению. Electroдами в таких системах часто выступают проводящие стекла, покрытые оксидами индия-олова (ITO) или оксидами олова, легированными фтором (FTO) [75]. При приготовлении функционального материала возможно использовать как раствор кластерного комплекса, так и его дисперсию в органическом растворителе [144], или предварительно модифицировать электрод дополнительным слоем перед нанесением покрытия [21,145]. Полученные таким образом материалы могут быть применимы в таких областях, как фотоэлектрические устройства [21,22], очки, блокирующие УФ/ближнее ИК излучение (БИК) [146], датчики газа и влажности [145,147], антибактериальные покрытия [148], и т.д.

Например, в работе Kirakci et al. [148] были получены такие материалы из кластерных комплексов  $[Mo_6I_8]L_6^n$  ( $L = OPOPh_2^-$ ,  $n = 2-$ ;  $OOC_4H_8PPh_3$ ,  $n = 4+$ ), электрофоретически нанесенных на стеклянные пластины, покрытые оксидом индия-олова. Было продемонстрировано, что данные материалы проявляют антибактериальные свойства при непрерывном облучении светом длиной волны 460 нм, и их активность ингибирует образование биопленок и уничтожает зрелые биопленки грамположительных бактерий *S. Aureus* и *E. Faecalis (Enterococcus faecalis)*, а также грамотрицательных *P. aeruginosa* и *E. coli* на поверхности. Таким образом, данные материалы привлекательны для разработки светоактивируемых антибактериальных поверхностей для стерилизации медицинских изделий и имплантатов. Помимо этого, они также защищают от UVA/синего света, преобразуя его в красный свет, а зависимое от кислорода тушение люминесценции может послужить мерой измерения локальной концентрации кислорода. Таким образом, эти многофункциональные пластины можно использовать в качестве оптических датчиков кислорода или фильтров UVA-лучей и синего света.

Еще одним интересным примером являются нанокompозитные пленки на основе иодидного кластерного комплекса, сульфированного в токе  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  [147]. Подложкой в данном материале служило коммерческое стекло FTO, на которое электрофоретически наносился кластерный комплекс  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ . Авторы отмечают, что в процессе нанесения молекулы кластера  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$  теряют два апикальных лиганда  $\text{I}^-$ , которые замещаются на  $\text{H}_2\text{O}$ -лиганды с образованием  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  на поверхности стекла. Затем полученную пленку сульфировали в токе  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  в интервале температур 250–450°C в течение одного часа, в результате чего комплекс разлагался/реагировал с  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием смеси  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{Mo}_x\text{S}_y$  и  $\text{MoS}_2$ , легированной атомами йода. При температуре 250°C происходит полная сульфуризация кластерного комплекса до  $\text{MoS}_2$ . Полученные таким образом пленки использовали в качестве сенсоров на  $\text{NH}_3$ . Было доказано, что материал, содержащий  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , при определении аммиака при комнатной температуре реагирует как полупроводник p-типа. После процесса сульфуризации при температуре 250°C реакция на газ  $\text{NH}_3$  увеличилась в три раза, при этом произошла конверсия полупроводника p-типа в n-тип.

Метод электрофоретического осаждения позволяет изготавливать и солнечные ячейки. Большой вклад в данную область внесли исследования А. Renaud, в ходе которых был продемонстрирован потенциал октаэдрических кластерных комплексов в качестве активных компонентов солнечных ячеек [21,22,129]. Так, авторам удалось получить оранжевые мезопористые фотоаноды и фотокатоды путем осаждения кластерных однородных аморфных слоев  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  на электроды на основе стекла FTO, покрытого  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NiO}$  соответственно [21]. Приготовленные таким образом пленки продемонстрировали увеличение эффективности фотопреобразования фотоэлектрических ячеек до 300% по сравнению с методом пропитки матрицы раствором комплекса. В своей дальнейшей работе авторы разработали прототип неорганического солнечного элемента на основе кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , образующегося в процессе электрофоретического осаждения  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ , и электродов  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$  [22]. Слой кластерного комплекса в данной системе является фотоактивным, причем дырки и электроны, генерирующиеся внутри этого слоя, переносятся одновременно в противоположных направлениях к электродам-экстракторам дырок ( $\text{NiO}$ ) и электронов ( $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ ). Полученный образец продемонстрировал значительный фотоотклик с диодной характеристикой при освещении искусственным солнечным светом AM1,5.

\*\*\*

Анализируя вышеописанные исследования, можно сказать, что на сегодняшний день разработано множество разнообразных методов получения гибридных материалов,

содержащих октаэдрические кластерные комплексы. Стоит подчеркнуть, что в данном обзоре основной акцент был сделан преимущественно на комплексах с ядром  $\{Mo_6I_8\}$ , что составляет только часть от общего числа исследований. Как правило, для создания материалов используются высокоэмиссионные комплексы с лабильными апикальными лигандами или лигандами, способными взаимодействовать с функциональными группами матрицы.

В целом, наблюдается общая тенденция в стремлении к простоте синтеза, предотвращению гидролиза кластерного комплекса и сохранению механических свойств матрицы после включения в нее комплекса. Однако при использовании конечного материала в водной среде часто не удается полностью избежать гидролиза кластерного комплекса, особенно если между комплексом и матрицей установлены слабые типы взаимодействий. К тому же подходы, подразумевающие изменение состава комплекса (модификация внешних лигандов или катионов) могут привести к непредсказуемому изменению эффективности эмиссии из-за появления новых механизмов передачи энергии между комплексом и матрицей. В случаях, когда готовую/коммерческую матрицу модифицируют кластерным комплексом, есть риск вымывания комплекса из материала. Из преимуществ отдельных методов можно отметить простоту синтеза в случае модификации комплексами предварительно синтезированных/коммерческих матриц, а также установление прочных связей между комплексом и полимером в случае участия комплекса в полимеризации с мономером, что приводит к большей устойчивости кластера к гидролизу и сохранению эмиссионных свойств материала в течение длительного времени.

#### 1.4. Заключение

Интерес к октаэдрическим иодидным кластерным комплексам молибдена с каждым годом все больше растет, так как они являются перспективными объектами для прикладных применений ввиду большого набора полезных свойств (поглощение в УФ- и видимой областях спектра, яркая красная/БИК эмиссия, возбуждаемая различными источниками и т.д.). При этом, некоторые области, такие как люминесценция, до сих пор остаются не до конца изученными. Несмотря на это, на сегодняшний день разработано множество подходов к получению функциональных материалов, содержащих кластерные комплексы молибдена. Большинство этих методов привлекают своей простотой, при этом они направлены на стабилизацию комплекса в данной системе. Однако стоит отметить, что в получаемых конечных продуктах кластерные соединения часто находятся в частично или полностью гидролизованных формах, что в некоторой степени негативно сказывается на функциональных свойствах материала. С другой стороны, отмечается, что

нейтральные частично или полностью гидролизованные комплексы, наименее подвержены дальнейшему гидролизу, что может обеспечить стабильность материала, и потому такие соединения являются удобными объектами для синтеза функциональных материалов на их основе.

Исходя из всего вышесказанного, более подробное изучение закономерностей в оптических свойствах октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, а также разработка гидролитически стабильных материалов на их основе на сегодняшний день являются актуальными задачами, исходя из чего вытекают поставленные цели и задачи работы, представленные в главе «Введение».

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{L} = \text{NO}_3, \text{OTs}$ ) и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  были получены по методикам, описанным в [45,51,54]. Все реактивы относятся к классу чда и выше и приобретены в Sigma Aldrich либо в Alfa Aesar.

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматических дифрактометрах: Bruker-Nonius X8 Apex и Bruker D8 VENTURE, оснащенных рентгеновской трубкой с излучением  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) с использованием графитового монохроматора при 150 К.

**Рентгенографические исследования.** Порошковые дифрактограммы были получены на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и Philips PW 1820/1710 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения, графитового монохроматора и внутреннего кремниевого стандарта.

**Элементный анализ.** Элементный анализ проводили на анализаторе EuroVector EA3000 Elemental Analyzer. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС) выполняли на Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS, результаты представляли как соотношение тяжелых элементов Mo и I для кластерных комплексов, относительная погрешность метода составила около 5%. Содержание молибдена в материалах определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ThermoScientific iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа и распылителем «SeaSpray».

**Инфракрасная спектроскопия.** ИК-спектры в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  записывали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на Фурье-спектрометре VERTEX 80.

**Термогравиметрический анализ.** Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Thermo Microbalance TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в диапазоне температур от 25 до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в токе гелия ( $30 \text{ мл}/\text{мин}$ ).

**Электронные спектры поглощения.** Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов регистрировали на спектрометре Agilent Cary 60 в диапазоне  $200\text{--}800 \text{ нм}$ . Спектры оптического диффузного отражения твердых образцов измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-Vis-NIR 3101 PC, снабженном интегрирующей сферой, и воспроизводили в форме теории Кубелки–Мунка. Для определения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) образцов была построена зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения материала), где пересечение прямых с  $y = 0$  дает значения  $E_g$ .

**Люминесцентные измерения.** Скорректированные спектры люминесценции получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 с охлаждаемым детектором фотонов PC177CE-010 с фотоумножителем R2658 и ксеноновыми лампами (непрерывного и импульсного действия). Абсолютные значения квантового выхода люминесценции были получены с использованием устройства Fluorolog 3 Quanta-phi. Времена жизни люминесценции определяли при помощи двух ксеноновых ламп - непрерывного излучения (450 Вт) для записи спектров люминесценции и возбуждения люминесценции и импульсной (полная ширина на уровне половины высоты - 3 мкс, 50 Вт) для записи кинетических кривых затухания люминесценции. Также для записи кинетических кривых затухания люминесценции были использованы NanoLED импульсные лазеры (время-коррелированный счёт одиночных фотонов).

## 2.2. Получение кластерных комплексов

### 2.2.1. Синтез $\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O ([M]^{2+}-NO_3)$

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$  (100 мг, 0,041 ммоль) растворяли в 96% этаноле (10 мл) при нагревании до 65 °С. Полученный раствор фильтровали. Продукт реакции выделяли из раствора добавлением избытка диэтилового эфира (50 мл), дважды промывали ацетоном (10 мл) и сушили на воздухе. Выход: 50 мг (70%). ЭДС: Mo/I = 6:8. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(NO_3)$  – 1384. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был выращен путем медленной диффузии диэтилового эфира в раствор комплекса в этаноле.

### 2.2.2. Синтез $\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2(OTs)_2 \cdot 2H_2O ([M]^{2+}-OTs)$

Синтез данного соединения производился аналогично предыдущему.  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$  (100 мг, 0,032 ммоль) помещали в 96% этанол (10 мл) и нагревали при 65 °С до растворения кластера. Затем полученный раствор фильтровали. Продукт реакции выделяли из раствора добавлением избытка диэтилового эфира (50 мл), дважды промывали ацетоном (10 мл) и сушили на воздухе. Выход: 55 мг (83%). ЭДС: Mo/I/S = 6:8:1,8. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(SO_2)$  – 1259;  $\nu_s(SO_2)$  – 1153;  $\nu(SO)$  – 997. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был выращен медленным испарением водного раствора комплекса при комнатной температуре.

### 2.2.3. Синтез $\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2((PhO)_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O \cdot 2EtOH \cdot 2(PhO)_2PO_2H ([M]^{2+}-OPO(OPh)_2)$

$\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2(NO_3)_2$  (100 мг, 0,055 ммоль) растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Затем, к полученному раствору приливали  $(PhO)_2PO_2H$  (136 мг, 0,55 ммоль), растворенный в этаноле, в 10-кратном избытке по отношению к комплексу. В результате сразу выпадал оранжевый осадок кластерного комплекса  $\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2((PhO)_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O \cdot 2EtOH \cdot 2(PhO)_2PO_2H$ . Продукт дважды

промывали водой и дважды ацетоном и сушили на воздухе. Выход: 145 мг (98%). ЭДС: Mo/I/P = 6:8,2:3,7. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, выращивали методом наложения растворов реагентов в стеклянной трубке с перетяжкой.

#### 2.2.4. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^0\text{-h2}$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (150 мг, 0,08 ммоль) растворяли в 7 мл 96%-ного этанола или в смеси этанол/вода в соотношении 1:1, а затем при перемешивании добавляли 1 мл 2,5% водного раствора  $\text{NH}_3$ , что приводило к немедленному образованию осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов. Осадок отфильтровывали, дважды промывали ацетоном (10 мл) и сушили на воздухе. Выход: 45 мг (42%) для 96% этанола и 70 мг (66%) для смеси этанол/вода. ЭДС: Mo/I = 6:8. По данным рентгенофазового анализа полученный порошок соответствует фазе  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 2.2.5. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^0\text{-h12}$ )

Синтез данного кластерного комплекса может быть осуществлен из  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а также из  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  по одной методике.  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (150 мг, 0,08 ммоль) или  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  (150 мг, 0,06 ммоль) растворяли в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и затем добавляли 1 мл 2,5% водного раствора  $\text{NH}_3$ . Полученный мутный раствор отстаивали в течение 6 дней, что приводило к росту красных кристаллов на дне и стенках сосуда. Кристаллический продукт отделяли от раствора декантацией, промывали один раз водой (10 мл), один раз ацетоном (10 мл) и сушили в токе воздуха. Выход: 139 мг (89%) и 105 мг (91%) соответственно. ЭДС: Mo/I = 6:8. Из кристаллического продукта был выбран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

#### 2.2.6. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^0\text{-h14}$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0,05 ммоль) помещали в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и затем добавляли несколько капель 1М раствора KOH до растворения комплекса. Полученный раствор отстаивали в течение 12 часов при комнатной температуре до образования красных кристаллов. Продукт отделяли от раствора декантацией, промывали один раз водой (5 мл), один раз ацетоном (5 мл) и сушили в токе воздуха. Выход: 78 мг (77%). ЭДС: Mo/I = 6:8.

#### 2.2.7. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0,05 ммоль) помещали в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и затем добавляли несколько капель 1М раствора  $\text{HClO}_4$  до растворения комплекса. Полученный раствор фильтровали, и затем упаривали при комнатной температуре до образования кристаллов. Продукт отделяли от раствора декантацией, промывали один раз

этилацетатом (5 мл), один раз диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 96 мг (90%). ЭДС: Mo/I/Cl = 6:8,3:4,1. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{ClO}) - 1106, 934$ . Из кристаллического продукта был выбран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

#### 2.2.8. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0,05 ммоль) помещали в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и затем добавляли несколько капель 1М раствора трифторметансульфоновой кислоты ( $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ ). Полученный окрашенный раствор упаривали на воздухе до образования красных кристаллов. Кристаллы декантировали от маточного раствора, промывали один раз этилацетатом (5 мл), один раз диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 101 мг (86%). ЭДС: Mo/I/S = 6:8:4. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SO}_3) - 1256, 1026, \nu(\text{CF}_3) - 1173$ . Из кристаллического продукта был выбран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

#### 2.2.9. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0,05 ммоль) помещали в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и затем добавляли несколько капель 1М раствора  $\text{HNO}_3$  до растворения комплекса. Полученный раствор упаривали при комнатной температуре до образования кристаллов. Продукт отделяли от раствора декантацией, промывали один раз этилацетатом (5 мл), один раз диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 86 мг (83%). ЭДС: Mo/I = 6:8. Из кристаллического продукта был выбран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

#### 2.2.10. Синтез $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTs})_4$ ( $[\text{M}]^{4+}\text{-OTs}$ )

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0,05 ммоль) растворяли в 7 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и приливали несколько капель 1М раствора  $\text{HOTs}$ . Полученный мутный раствор отстаивали в течение 30 мин до выпадения красных игольчатых кристаллов. Кристаллический продукт отделяли от маточного раствора декантацией, промывали один раз этилацетатом (5 мл), один раз диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 108 мг (90%). ЭДС: Mo/I/S = 6:8,7:4,7. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) - 1196; \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) - 1167; \nu(\text{SO}) - 1011$ . Из кристаллического продукта был выбран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

#### 2.2.11. Изучение зависимости поглощения комплексов от pH раствора

3,5 мг ( $1,4 \times 10^{-3}$  ммоль)  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 10 мл раствора  $\text{HClO}_4$  со значениями pH 3,4 и 0. Затем, 450 мкл полученных растворов разбавляли в 1550 мкл дистиллированной воды до достижения финальной концентрации  $3,15 \times 10^{-2}$  мМ, после чего записывали ЭСП. Для достижения pH 11,7 и 12,9 к аналогичной навеске

комплекса в 10 мл воды прикапывали 1М раствор КОН. Значения pH полученных растворов определяли с помощью pH-метра OHAUS Starter 300, оснащенного гелевым pH-электродом ST320 3-в-1 (США). Для регистрации фоновых линий использовали водные растворы HClO<sub>4</sub> и КОН с аналогичными концентрациями.

### **2.2.12. Изучение люминесцентных свойств растворов при различных pH**

Для изучения люминесцентных свойств комплекс  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяли в растворах HClO<sub>4</sub> с pH 0 и 3,4, а также в растворе КОН с pH = 11,2. Примерная концентрация растворенного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^y$  составляла  $2,6 \times 10^{-2}$  mM (A = 0,1 на длине волны возбуждения 350 нм). Полученные спектры люминесценции растворов раскладывали на составляющие компоненты с помощью функции Гаусса.

## **2.3. Получение материалов на основе кластерных комплексов**

### **2.3.1. Материалы на основе модифицированного h-BN (BNNS) и кластерного комплекса**

#### **2.3.1.1. Получение матрицы BNNS**

150 мг (6,05 ммоль) h-BN помещали в цилиндрический тефлоновый автоклав (номинальное давление 2–3 атм), приливали 30 мл раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц. 30%), и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Затем термостатировали на водяной бане в течение 20 ч при 80 °С. После реакции твердую фазу смеси отделяли центрифугированием, дважды промывали дистиллированной водой и этанолом, затем сушили при температуре 50 °С до достижения постоянной массы. Выход ~70%.

#### **2.3.1.2. Получение материалов n-BNNS**

В колбе смешивали 100 мг (4,0 ммоль) BNNS со 100 мл ацетона и добавляли различные количества (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]: 100, 300 и 500 мг, с последующей обработкой ультразвуком в течение 5 часов. Затем осадок отделяли центрифугированием, трижды промывали ацетоном и сушили на воздухе при 50 °С до достижения постоянной массы. Образцы обозначены как n-BNNS (n — масса добавляемого комплекса в граммах на 1 г BNNS, равная 1, 3, 5).

### **2.3.2. Материалы на основе диоксида титана и кластерного аквагидроксикомплекса**

#### **2.3.2.1. Получение TiO<sub>2</sub>**

Диоксид титана получали гидролизом изопропоксида титана (IV) (Ti(<sup>i</sup>OPr)<sub>4</sub>). Изопропоксид титана (IV) добавляли по каплям в горячую дистиллированную воду (80°C) в объемном соотношении 1:50 при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию сразу обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут, а затем выдерживали при

перемешивании при 80°C в течение 4 часов. Полученный белый порошок промывали 3 раза водой и 2 раза ацетоном. Чистый TiO<sub>2</sub> сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход: ~100%.

#### 2.3.2.2. Получение материалов n-TiO<sub>2</sub>

В колбе смешивали 100 мг (1,25 ммоль) TiO<sub>2</sub> с 10 мл воды и добавляли различные количества [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>](DMCO)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: 10, 50, 100 и 150 мг с последующим интенсивным перемешиванием в течение 20 часов. Полученные светло-желтые порошки несколько раз промывали водой до обесцвечивания раствора над осадком, а затем 3 раза ацетоном. Материалы сушили на воздухе при комнатной температуре. Образцы обозначены как n-TiO<sub>2</sub> (n – масса добавляемого комплекса в граммах на 1г TiO<sub>2</sub>, равная 0,1, 0,5, 1 и 1,5).

### 2.4. Методы характеристики и изучения свойств материалов, фотокаталитические исследования

#### Площадь поверхности и структура пор

Анализ пористой структуры диоксида титана и образцов на его основе проводили методом адсорбции азота с использованием Autosorb iQ компании Quantochrome при 77 К. Сначала соединение активировали в динамическом вакууме при 200 °С в течение 2 часов. Изотермы адсорбции–десорбции N<sub>2</sub> измеряли в диапазоне относительных давлений от 10<sup>-6</sup> до 0,995. Удельную поверхность рассчитывали по данным, полученным на основе традиционных моделей БЭТ и ДПФ. Распределение пор по размерам рассчитывали методом ДПФ.

#### Просвечивающая электронная микроскопия

Размер частиц и морфологию материалов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 60 кВ. На основе полученных снимков производился статистический анализ размера частиц. Кривую нормального распределения по размеру строили по 100 точкам.

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и РФЭС валентной зоны проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием немонахроматического Al K<sub>α</sub>-облучения (hν = 1486,6 эВ). Тонкий слой порошкообразного образца наносился на токопроводящую двухстороннюю медную ленту (3М, США). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота (Au4f<sub>7/2</sub>, 84,0 эВ), серебра (Ag3d<sub>5/2</sub>, 368,3 эВ) и меди (Cu2p<sub>3/2</sub>, 932,7 эВ). Для калибровки записанных спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию Ti2p<sub>3/2</sub> (458,8 эВ) от матрицы TiO<sub>2</sub> и C1s (до 285,0 эВ) от матрицы BNNS.

### 2.4.1. Фотокаталитические исследования

Облучение УФ-светом в экспериментах по фотокаталитическому разложению красителя проводилось с помощью устройства Hamamatsu Photonics со светодиодами L11921-400 (длина волны  $365 \pm 5$  нм,  $\sim 13$  мВт/см<sup>2</sup>), используемого со светодиодным контроллером C11924-211

#### 2.4.1.1. Разложение родамина Б при облучении УФ светом

Фотокаталитическую активность материалов n-BNNS и n-TiO<sub>2</sub> исследовали в реакции разложения родамина Б (RhB) под действием УФ-облучения ( $\lambda = 365 \pm 5$  нм,  $\sim 13$  мВт/см<sup>2</sup>). В фотокаталитическом эксперименте 20 мг фотокатализатора и 60 мл воды смешивали в кварцевом реакторе и обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут. Затем в реактор добавляли 20 мл раствора RhB ( $C = 10$  мг/л) и полученную смесь перемешивали в течение 2 ч в темноте до установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Общий объем 80 мл, концентрация RhB 2,5 мг/л, концентрация фотокатализатора 0,25 мг/л. Затем, реакцию смесь облучали УФ-светом в течение 45-120 мин в зависимости от фотокаталитической активности образца. Во время облучения отбирали несколько аликвот растворов (8 мл) и центрифугировали. Электронные спектры поглощения выделенных растворов регистрировали для оценки концентрации RhB. Снижение концентрации RhB отслеживали по его характеристическому поглощению при 554 нм. Константы скорости реакции ( $k_{\text{eff}}$ ) определяли как кинетику псевдопервого порядка путем линейной аппроксимации графика зависимости  $\ln(C/C_0)$  от  $t$ , где  $C$  — концентрация RhB при соответствующем  $t$ ,  $C_0$  — начальная концентрация RhB,  $t$  — время, когда были отобраны аликвоты растворов.

#### Циклические эксперименты

Циклические эксперименты проводились аналогично фотокаталитическому эксперименту. После каждого круга облучения УФ-светом (60 мин) отбирали аликвоту (10 мл), центрифугировали и для 5 мл выделенного раствора регистрировали электронный спектр поглощения. Оставшиеся 5 мл раствора вместе с осадком снова помещали в реакцию смесь и восстанавливали исходную концентрацию RhB (2,5 мг/л) и общий объем (80 мл) добавлением 5 мл раствора RhB с концентрацией 40 мг/л.

#### 2.4.1.2. Разложение RhB при облучении солнечным светом

Для изучения разложения красителя под действием солнечного света был проведен аналогичный фотокаталитический эксперимент в ясный день в середине августа (мощность солнечного света =  $\sim 30-35$  мВт/см<sup>2</sup>, температура воздуха  $\sim 25$  °С.). Географические координаты места проведения эксперимента  $54.855924^\circ$ ,  $83.103446^\circ$ .

Реакционную смесь в кварцевом реакторе без перемешивания подвергали облучению в течение 90-120 мин в зависимости от фотокаталитической активности образца.

#### **2.4.1.3. Оценка влияния активных форм кислорода на фотокаталитический процесс**

Влияние активных форм кислорода, участвующих в фотокаталитическом процессе, оценивалось путем проведения аналогичных экспериментов с УФ-светом в присутствии поглотителей активных частиц: для материалов BNNS использовались аскорбиновая кислота (поглощает  $O_2^{\bullet-}$ ,  $C = 10$  мМ),  $(NH_4)_2C_2O_4$  (поглощает дырки ( $h^+$ ),  $C = 10$  мМ), EtOH (поглощает  $OH^{\bullet}$ ,  $C = 10$  мМ); для материалов  $TiO_2$  использовались  $Na_2C_2O_4$  (поглощает дырки ( $h^+$ ),  $C = 10$  мМ),  $AgNO_3$  (поглощает  $e^-$ ,  $C = 10$  мМ),  $i-PrOH$  (поглощает  $OH^{\bullet}$ ,  $C = 10$  мМ), для оценки влияния  $O_2^{\bullet-}$  реакцию смесь предварительно барботировали газообразным аргоном в течение 20 минут. Относительную активность (ОА) рассчитывали по следующей формуле:

$$ОА = \frac{k_{eff(с\ ловушкой)}}{k_{eff}} \times 100\% \quad (1),$$

где  $k_{eff(с\ ловушкой)}$  – эффективная константа скорости в присутствии определенного поглотителя,  $k_{eff}$  – эффективная константа скорости в эксперименте без поглотителя.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из вышеописанного обзора литературы, октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена являются перспективными агентами для применения в таких областях, как биология и медицина [7,13,149], разработка солнечных ячеек [22,150] и пр. Одним из наиболее выраженных их свойств является яркая люминесценция в красной и ближней ИК областях спектра, однако на сегодняшний день изучение влияния различных факторов на эмиссию октаэдрических кластерных комплексов изучено на относительно небольшой выборке соединений.

Данная диссертационная работа посвящена расширению семейства иодидных кластерных комплексов молибдена с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами, а также получению материалов на их основе. Долгое время аквагидроксикомплексы считались нежелательным продуктом гидролиза, которому неизбежно подвергаются все октаэдрические кластерные комплексы молибдена в водной среде. Однако в данной работе продемонстрировано, что такие соединения могут послужить удобным объектом для изучения влияния лигандного окружения и плотности упаковки кристалла на оптические свойства и выявления закономерностей. Удобство именно данной серии комплексов обусловлено схожим лигандным окружением, а также возможностью изменять это лигандное окружение при варьировании рН среды. Кроме того, в данной работе показано возможное применение материалов, содержащих кластерные комплексы молибдена с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами, на примере фотокаталитического разложения красителя родамина Б (RhB). Были получены материалы на основе кластерных комплексов и неорганических матриц h-BN и диоксида титана, проведено сравнение их фотокаталитических активностей как между собой, так и с активностью кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Подразумевается, что в материалах на основе  $\text{TiO}_2$  будет проявляться синергетический эффект ввиду взаимодействия комплекса с фотокаталитически активной матрицей. В качестве модельного красителя был выбран родамин Б (RhB), так как он является популярным модельным объектом ввиду своей фотостабильности, и его процесс разложения хорошо изучен в литературе [18,136,151-153].

Все полученные комплексы и материалы на их основе были охарактеризованы набором современных физико-химических методов анализа. Особое внимание уделялось оптическим свойствам соединений, таким как поглощение и люминесценция, причем спектры люминесценции были разложены на составляющие компоненты. В данной работе, в том числе, оценено влияние различных факторов на эти компоненты.

Все полученные кластерные комплексы приведены в таблице П1 в приложении.

Перейдем к более подробному рассмотрению полученных результатов.

### 3.1. Кластерные комплексы $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{OH}^-$ -лигандами

#### 3.1.1. Получение

Нейтрально заряженные кластерные комплексы  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 12, 14$ ) были описаны ранее в литературе, и их получение подробно описано в работах [54,56]. В частности, один из методов получения таких соединений – контролируемый гидролиз комплекса  $[\text{K}(\text{diglyme})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$  в буферном растворе бората натрия ( $\text{pH} = 9,18$ ) [56]. Причем количество сокристаллизованных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в данном случае удалось варьировать путем изменения количества воды в реакционной среде: из водного раствора выкристаллизовывается нейтрально заряженный комплекс с четырнадцатью сольватными молекулами воды; при разбавлении буферного раствора ацетонитрилом в соотношении 2:1 образуется комплекс с двенадцатью сокристаллизованными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ; если же разбавить раствор ацетонитрилом и водой в соотношении 2:1:1 – образуется комплекс с двумя сольватными молекулами воды.

В то же время, в работе [54] был приведен другой метод получения таких соединений: гидролиз комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  в водной среде. Практически полное превращение данного соединения в аквагидроксикомплекс протекает за 8 часов. В работе [57] отмечалось, что в питательной среде гидролиз протекает до образования  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при шестичасовом отстаивании.

В данной работе представлены методы получения новых положительно заряженных кластерных комплексов с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами, а также предложен альтернативный метод получения нейтрально заряженных кластерных комплексов. Описание синтеза и характеристика кластерных комплексов представлены в работах [154,155]. Кристаллографические данные для всех новых полученных кластерных комплексов приведены в таблице П2 в приложении. Основные внутрикластерные расстояния для всех полученных соединений суммированы в таблице 4.

В качестве исходных соединений для синтеза таких комплексов были выбраны кластерные комплексы  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ . Внешние (апикальные)  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{OTs}^-$ -лиганды в них являются лабильными, и потому могут легко замещаться на лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ . Так, в 96%-м этаноле при нагревании протекает гидролиз с образованием катионных комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{2+}-\text{NO}_3$ ) и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{OTs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{2+}-\text{OTs}$ ) соответственно. Путем диффузии паров диэтилового эфира в спиртовые растворы комплексов были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Таким образом, данные кластерные комплексы являются типичными представителями октаэдрических кластерных

комплексов молибдена  $[\{Mo_6I_8\}L_6]^n$ , содержащих 24 кластерных скелетных электрона, и в ядре которого атомы металла связаны двенадцатью двухэлектронными ковалентными связями. К каждой грани октаэдра координировано по одному  $\mu_3$ -мостиковому лиганду I. Каждый атом молибдена дополнительно связан с атомами кислорода внешних (апикальных) лигандов  $H_2O$  и  $OH^-$ . Состав полученных кластерных комплексов был подтвержден с помощью ЭДС, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа, представленного на рисунке 3.

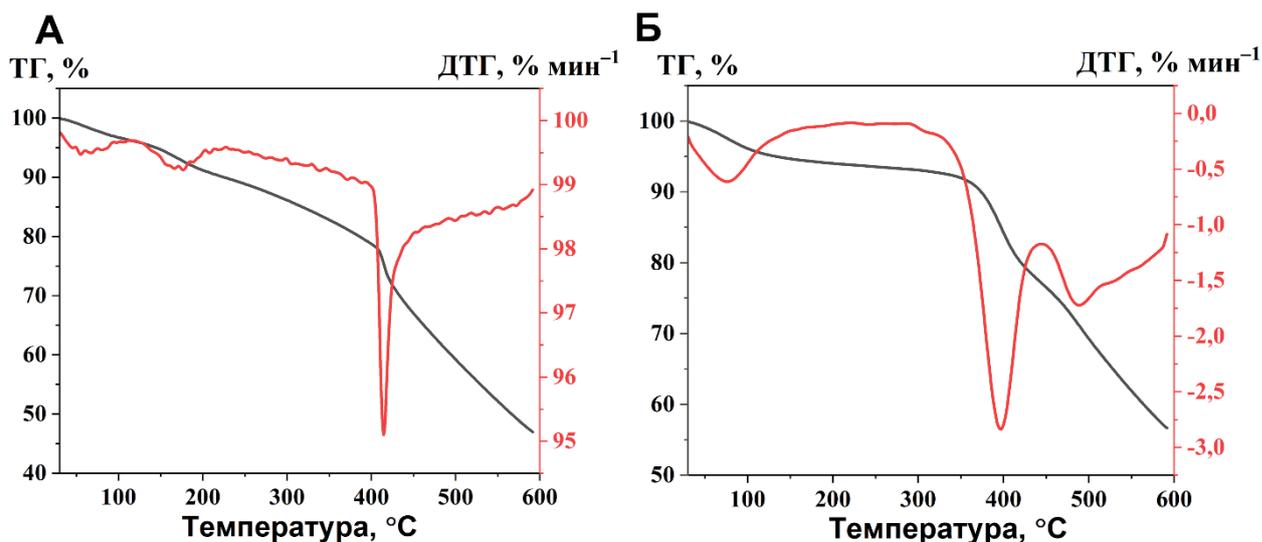


Рисунок 3. Кривая ТГ комплекса  $[M]^{2+}-NO_3$  (А) и  $[M]^{2+}-OTs$  (Б)

Согласно полученным данным, потеря массы комплекса в диапазоне температур 30–210 °С составляет ~9% для комплекса  $[M]^{2+}-NO_3$  (Рисунок 3 А) и ~6% для комплекса  $[M]^{2+}-OTs$  (Рисунок 3 Б), что соответствует потере всех сокристаллизованных молекул воды и внешних лигандов.

Кластерное соединение  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  кристаллизуется в виде тригидрата в триклинной сингонии (пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ) (Рисунок 4). Элементарная ячейка содержит шесть независимых атомов Мо, восемь атомов I и шесть атомов О, принадлежащих двум кристаллографически независимым кластерным молекулам. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центры кластеров совпадают с частными позициями  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  и  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Основные внутрикластерные расстояния в таблице 4 хорошо согласуются с литературными данными [4,36,37,45,47,54,56,126]. Каждый катионный кластер  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$  связан с четырьмя соседними кластерами водородными связями  $MoOH_2 \cdots OH-Mo$  (2,475(4) и 2,500(4) Å), образуя слои. Два противоиона  $NO_3^-$ , а также три молекулы кристаллизационной воды, вовлечены в широкую сеть водородных связей, которые соединяют эти слои. Интересно отметить, что длины связей между атомами Мо и

экваториальными лигандами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (2,113(2) – 2,135(3) Å и 2,114(2) – 2,120(3) Å соответственно), участвующими в сильном водородном взаимодействии, заметно короче аксиальных связей  $\text{Mo}-\text{OH}_2$  (2,189(3) – 2,196(3) Å). Вероятно, это указывает на то, что атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей между слоями, разупорядочены между четырьмя экваториальными атомами кислорода, что приводит к усреднению расстояний  $\text{Mo}-\text{O}$ . Расстояния кластер-кластер (между центрами кластеров) равны 8,885, 8,945 и 10,555 Å. Расчетная плотность кристаллов ( $D_{\text{calc}}$ ) составляет 4,420 г/см<sup>3</sup>.

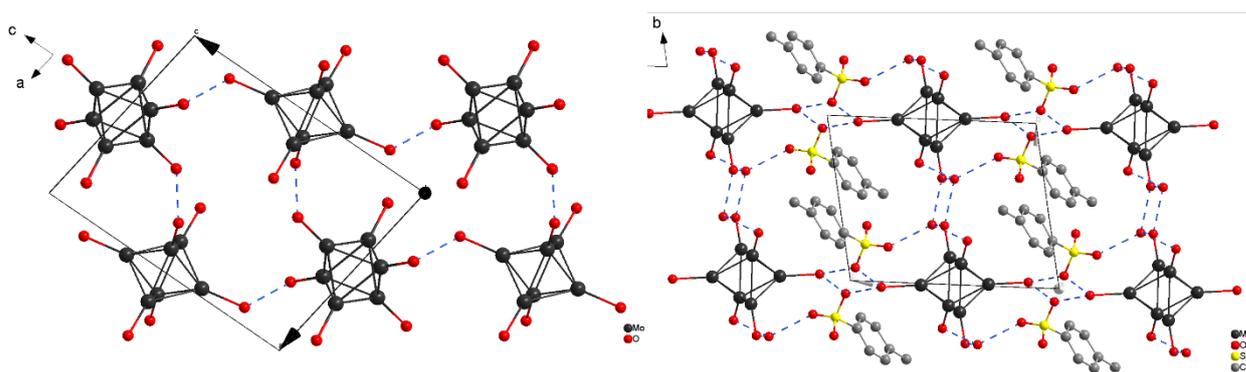


Рисунок 4. Водородные связи между апикальными лигандами в  $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$  (слева). Атомы H и I, группы  $\text{NO}_3$  и сокристаллизованные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  опущены. Водородные связи в  $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$  (справа), отмеченные голубым цветом. Атомы H и I опущены

Кластерное соединение  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{OTs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$ ) кристаллизуется в виде дигидрата в триклинной сингонии (пространственная группа  $\text{P } \bar{1}$ ,  $Z = 1$ ) (Рисунок 4). Элементарная ячейка содержит три независимых атома Mo, четыре атома I и три атома O, принадлежащих одной кластерной единице. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центр кластера совпадает с центром инверсии ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Основные внутрикластерные расстояния также хорошо согласуются с литературными [4,36,37,45,47,54,56,126]. Анализ длин связей  $\text{Mo}-\text{O}$  позволил локализовать лиганды  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Согласно литературным данным [56], а также характеру полярных связей, наименьшие расстояния  $\text{Mo}-\text{O}$  (2,053(7) Å) соответствуют координированным гидроксо-группам, расположенным в *транс*-положении, а остальные лиганды – координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (2,156, 2,175 Å). В отличие от  $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$  прямого взаимодействия между кластерами нет. Однако каждая кластерная единица взаимодействует с другими через молекулы кристаллизационной воды, т.е. путем образования водородных связей  $\text{Mo}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{Mo}$  и  $\text{Mo}-\text{OH}_2 \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{Mo}$  (2,579, 2,595 и 2,621 Å), образуя слоистую структуру. Тозилат-анионы, расположенные между слоями, участвуют в образовании сети водородных связей с кластерными

единицами ( $\text{Mo-O(H)H}\cdots\text{OTs} = 2,695, 2,712 \text{ \AA}$ ) и молекулами кристаллизационной воды ( $\text{HOH}\cdots\text{OTs} = 2,727 \text{ \AA}$ ). Расстояния между центрами кластеров равны 9,447, 9,459 и 11,504  $\text{\AA}$ ,  $D_{\text{calc}} = 3,609 \text{ г/см}^3$ .

При взаимодействии водного раствора комплекса  $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$  с раствором дифенилфосфорной кислоты  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$  в этаноле образуется мелкокристаллический оранжевый порошок состава  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$  ( $[\text{M}]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$ ), нерастворимый в воде и типичных органических растворителях, таких как этанол, ацетон, ДМСО, ДМФА,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и др. Строение полученного соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа, а состав и фазовая чистота подтверждены методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа (Рисунок 5). Исходя из данных РФА, дифрактограмма  $[\text{M}]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$  не отличается от теоретической, что указывает на фазовую чистоту комплекса (Рисунок 5 А). По данным ТГ-анализа (Рисунок 5 Б), потеря массы медленно начинается при  $\sim 40^\circ\text{C}$  и продолжается до  $\sim 110^\circ\text{C}$ , достигая  $\sim 7\%$  от общей массы, что в точности соответствует двум молекулам  $\text{EtOH}$  и шести молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ . Остаточное твердое вещество (93 %) соответствует фазе  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ , которая, вероятно, претерпевает потерю фосфат-ионов и разрушение ядра кластера при дальнейшем нагреве.

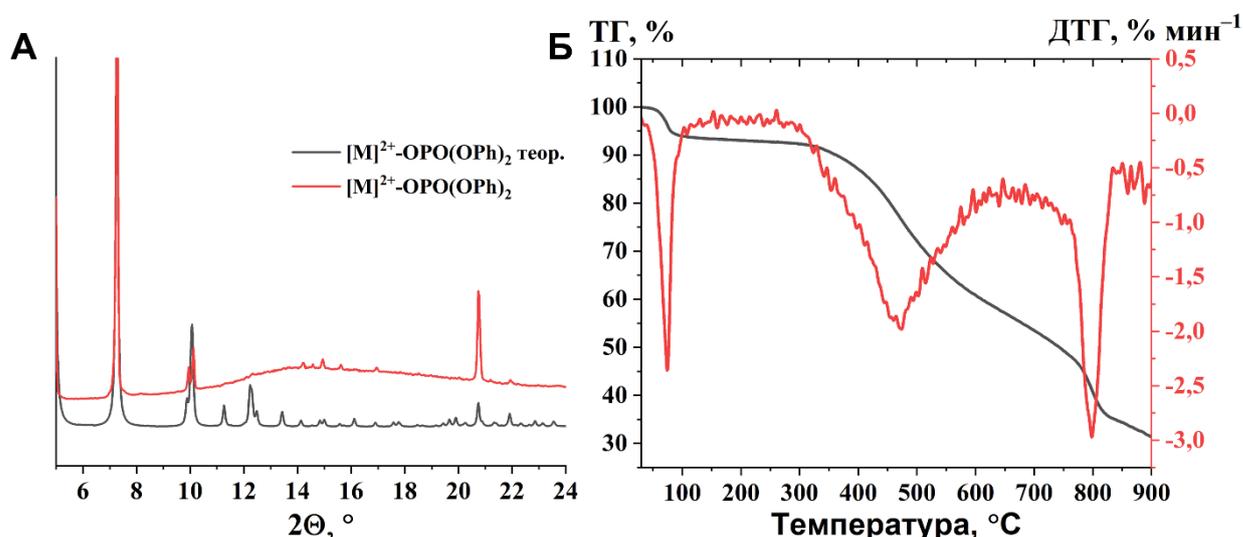


Рисунок 5. Дифрактограмма (А) и кривая ТГ (Б) комплекса  $[\text{M}]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$

Соединение  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $\text{P } 2_1/n$ ,  $Z = 2$ ). Элементарная ячейка содержит три независимых атома Мо, четыре атома I и три атома О, принадлежащие одному фрагменту кластера. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центр кластерного комплекса совпадает с центром инверсии (0, 0, 0). Катион  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2+}$  имеет структуру, типичную для

кластерных комплексов молибдена, а расстояния Mo–Mo, Mo–I, Mo–O хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для аналогичных соединений [4,36,37,45,47,54,56,126]. Помимо кластерного фрагмента в элементарной ячейке присутствуют два кристаллографически независимых фрагмента  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$ . Анализ межатомных расстояний P–O показал разницу между двумя фосфатными фрагментами (Рисунок 6 А). Расстояния P(1)–O(13) и P(1)–O(14), принадлежащие одному и тому же структурному фрагменту, близки и равны 1,467(9) и 1,479(10) Å соответственно. В то же время во второй частице  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$  расстояния P(2)–O(23) и P(2)–O(24) различаются более существенно – 1,459(11) и 1,503(10) Å соответственно. Такое различие межатомных расстояний P–O может свидетельствовать о том, что первый фрагмент представляет собой анион  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2^-$ , а второй – сокристаллизованную молекулу кислоты  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ . Дифенилфосфорная кислота, как и большинство других фосфорорганических кислот, является кислотой средней силы ( $\text{pK}_a = 1,9$  [156]), поэтому может сокристаллизовываться в протонированной форме, что характерно для семейства соединений  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  [157-160]. В целом расстояния P–O лежат в диапазоне от 1,45 до 1,50 Å, а P–OH – от 1,50 до 1,55 Å, что согласуется с предложенным составом  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\{(\text{PhO})_2\text{PO}_2\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ .

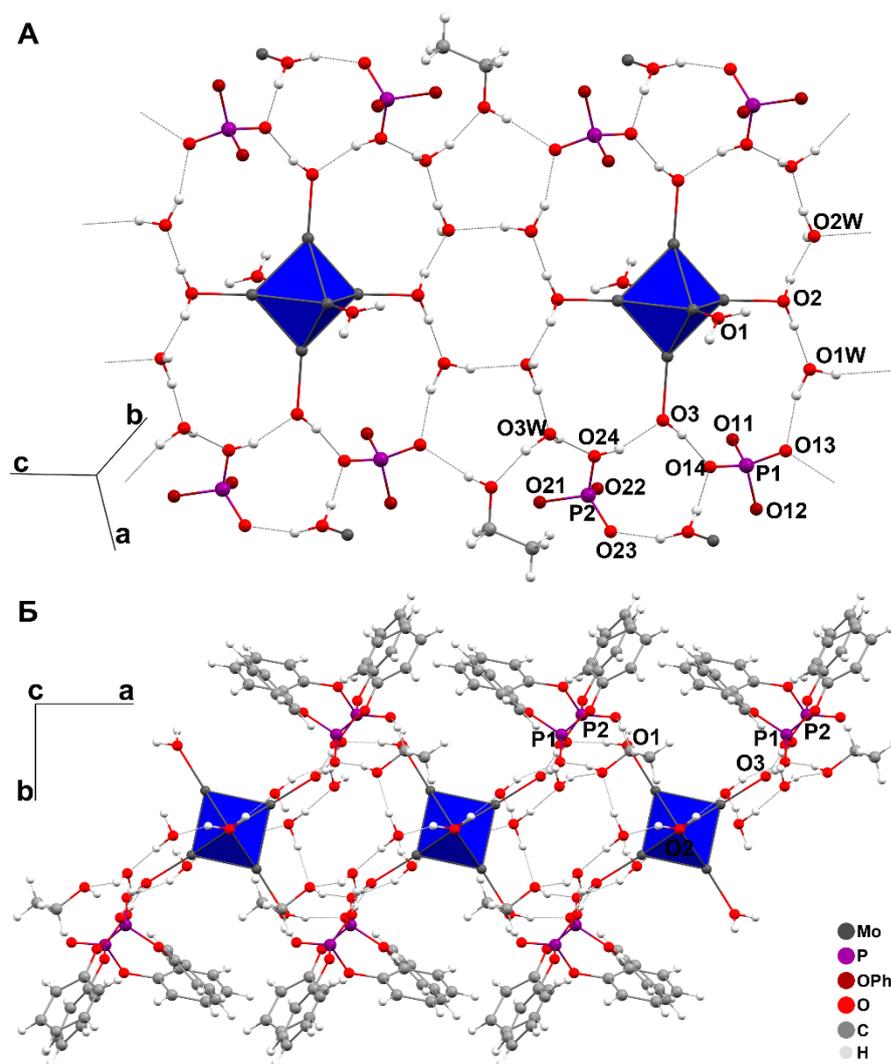


Рисунок 6. Водородные связи в кластерном комплексе  $[Mo]^{2+}-OPO(OPh)_2$

Кроме того, в элементарной ячейке также присутствуют три независимые сольватные молекулы воды и одна молекула этанола, участвующие в широкой сети водородных взаимодействий. Каждый кластерный катион взаимодействует с четырьмя сольватными молекулами воды и восемью дифенилфосфатными фрагментами (4 аниона  $(PhO)_2PO_2^-$  и 4 сольватных молекулы кислоты  $(PhO)_2PO_2H$ ). Каждая из двух координированных молекул  $H_2O$  (O(1)) в *транс*-положении взаимодействует с  $(PhO)_2PO_2^-$  ( $Mo-OH_2 \cdots O-P(1) = 2,705 \text{ \AA}$ ) и  $(PhO)_2PO_2H$  ( $Mo-OH_2 \cdots O-P(2) = 2,546 \text{ \AA}$ ), а две оставшиеся молекулы воды (O(2)) взаимодействуют с двумя молекулами кристаллизационной воды O(1W) и O(2W) ( $Mo-O(H)H \cdots OH_2 = 2,601$  и  $2,617 \text{ \AA}$ ). Две OH-группы (O(3)) в *транс*-положении взаимодействуют с  $(PhO)_2PO_2^-$  ( $Mo-OH \cdots O-P(1) = 2,662 \text{ \AA}$ ) и  $(PhO)_2PO_2H$  ( $Mo-OH \cdots HO-P(2) = 2,533 \text{ \AA}$ ). Таким образом, кластерный катион  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2+}$  представляет собой *транс*-изомер, в котором отсутствуют прямые взаимодействия через водородные связи между апикальными лигандами соседних катионов кластера. Катионы упакованы слоями вдоль кристаллографической плоскости *ac*

и разделены анионами и сольватными молекулами кислоты. Фрагменты  $\text{PO}_2$  направлены к катиону кластера и вовлечены в сеть водородных взаимодействий (Рисунок 6 Б), а  $\text{C}_6\text{H}_5-$  фрагменты направлены от кластера и взаимодействуют с фрагментами соседнего слоя. Расстояния между центрами кластерных катионов составляют 9,037, 12,849 и 17,681 Å,  $D_{\text{calc}} = 2,356 \text{ г/см}^3$ .

В процессе изучения химических свойств водорастворимого комплекса  $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$  были получены кристаллы кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^0\text{-h12}$ ) путем подщелачивания водного раствора раствором аммиака с последующим отстаиванием в течение 6 дней. Выход продукта реакции составил 89%. Аналогичным способом данный продукт получается из комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  с выходом 91%. Стоит отметить, что комплекс такого состава был получен ранее в работе [56], однако его кристаллическая структура отличается от структуры комплекса, полученного в данной работе. Соединение  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде додекагидрата в триклинной сингонии (пространственная группа  $\text{P } \bar{1}$ ,  $Z = 1$ ), когда как ранее известный в литературе аналог кристаллизуется в тригональной пространственной группе  $\text{R } \bar{3}\text{m}:\text{H}$ . Элементарная ячейка  $[\text{M}]^0\text{-h12}$  содержит три независимых атома Mo, четыре атома I и три атома O, принадлежащих одной кластерной единице. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центр кластера совпадает с частной позицией  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Анализ длин связей Mo–O позволил локализовать лиганды  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Как и в случае  $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$ , наименьшие расстояния Mo–O (2,090(3), 2,095(3) Å) соответствуют координированным гидроксо-группам, тогда как остальные лиганды представляют собой координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , расположенные в *транс*-позиции (2,193(3) Å). Двенадцать молекул кристаллизационной воды вовлечены в широкую сеть водородных связей (Рисунок 7) с расстояниями между координированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ -группами и молекулами кристаллизационной воды варьирующимися в пределах 2,879(9)-2,975(9) Å и 2,680(8)-2,917(11) Å соответственно. Расстояния между некоординированными молекулами воды находятся в пределах 2,688(8)-2,864(8) Å. Расстояния между центрами кластеров равны 9,428, 9,799 и 10,008 Å,  $D_{\text{calc}} = 3,880 \text{ г/см}^3$ .

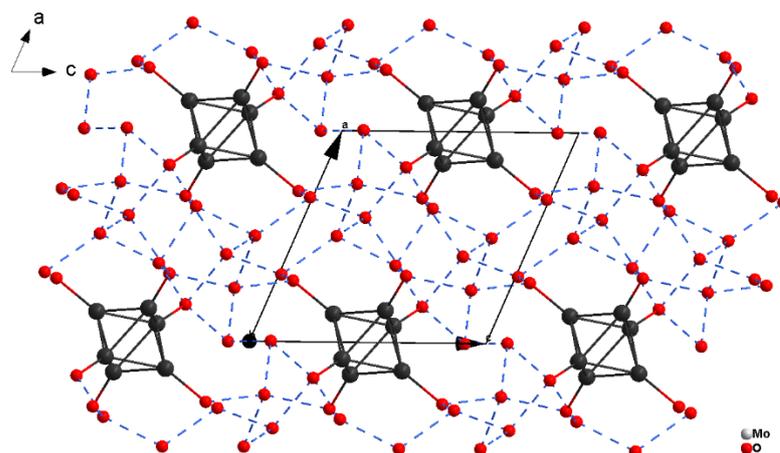


Рисунок 7. Водородные связи в  $[M]^{0-h12}$ , отмеченные голубым цветом. Атомы H и I опущены

Кластерное соединение  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$  ( $[M]^{0-h2}$ ), а также его кристаллическая структура известны [56], однако в данной работе предложен альтернативный метод его получения – гидролиз комплекса  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  в растворе этанола или смеси этанол/вода с добавлением 2,5%-го раствора аммиака. Интересно отметить, что  $[M]^{0-h2}$  образовывался при концентрации этанола 50% и более (выход 66%). Таким образом, можно сделать вывод, что гидратное число строго контролируется соотношением вода/этанол, т.е. концентрацией воды в реакционной смеси. Состав полученного комплекса был подтвержден методом рентгенофазового анализа (Рисунок 8). Для дальнейшего обсуждения важно отметить некоторые особенности его кристаллической структуры. В кристаллической структуре  $[M]^{0-h2}$  каждый апикальный лиганд кластерной единицы  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4]$  связан с апикальными лигандами четырех соседних кластеров водородными связями  $MoOH_2 \cdots OH-Mo$  (2,654(7) Å) (Рисунок 9). Расстояния между центрами кластеров равны 9,138 Å и 9,634 Å,  $D_{calc} = 4,931$  г/см<sup>3</sup>.

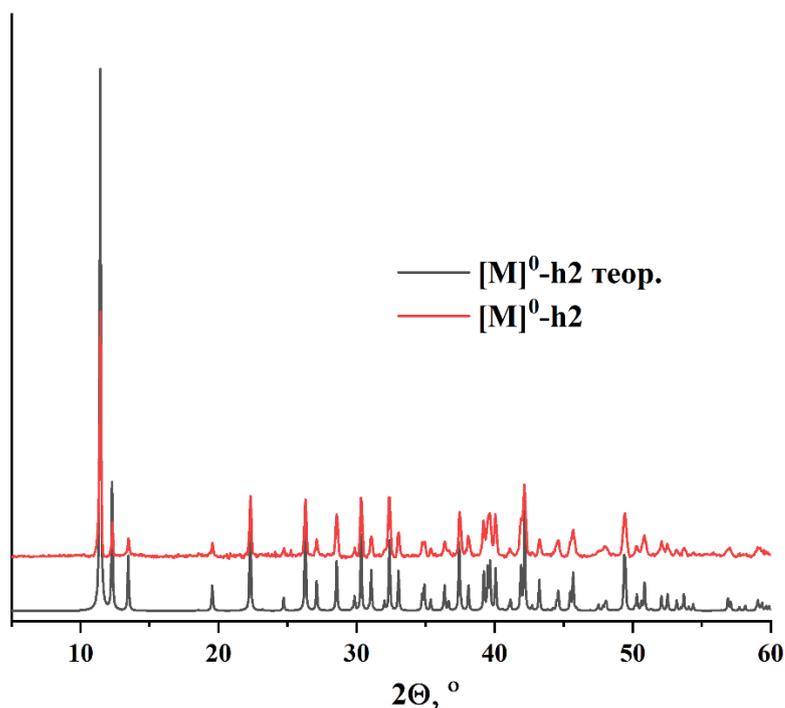


Рисунок 8. Рентгенограмма  $[M]^0-h2$ , соотнесенная с теоретической

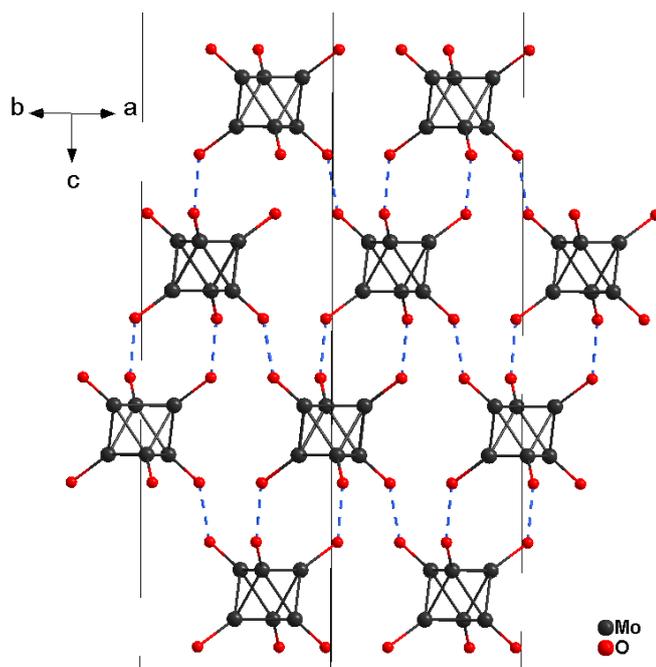


Рисунок 9. Водородные связи в  $[M]^0-h2$ , отмеченные голубым цветом. Прямые контакты между апикальными лигандами отмечены голубым цветом. Атомы H, I и сокристаллизованные молекулы  $H_2O$  опущены

Из комплекса  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$  возможно получить  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 14H_2O$  ( $[M]^0-h14$ ) путем его растворения в водном растворе сильного основания с последующей кристаллизацией. Выход продукта составил 77%. Полученный в результате комплекс  $[M]^0-h14$  также известен в литературе [56], его состав был подтвержден путем соотнесения параметров кристаллической решетки с

литературными данными, а также с помощью рентгенофазового анализа (Рисунок 10). На дифрактограмме присутствуют сигналы примесной фазы, что связано с низкой устойчивостью комплекса. Апикальные лиганды в кластерных единицах  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  связаны широкой сетью из водородных связей, образованных сокристаллизованными молекулами воды (Рисунок 11). Контакты между центрами кластеров равны 9,342, 9,462 и 10,044 Å,  $D_{\text{calc}} = 3,695 \text{ г/см}^3$ .

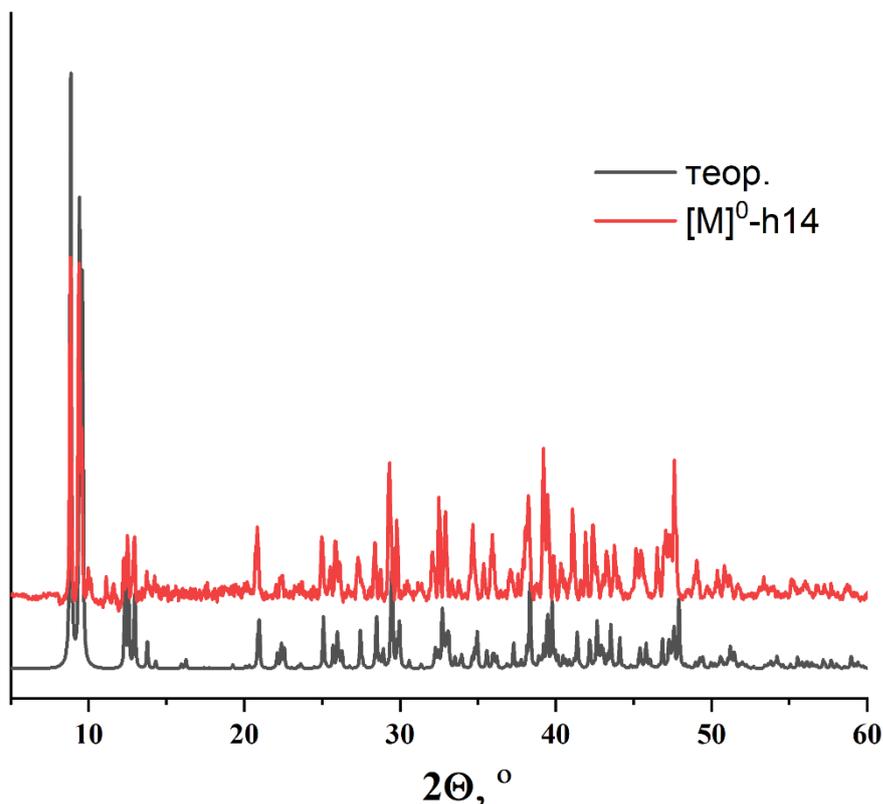


Рисунок 10. Рентгенограмма  $[\text{M}]^0\text{-h14}$ , соотнесенная с теоретической

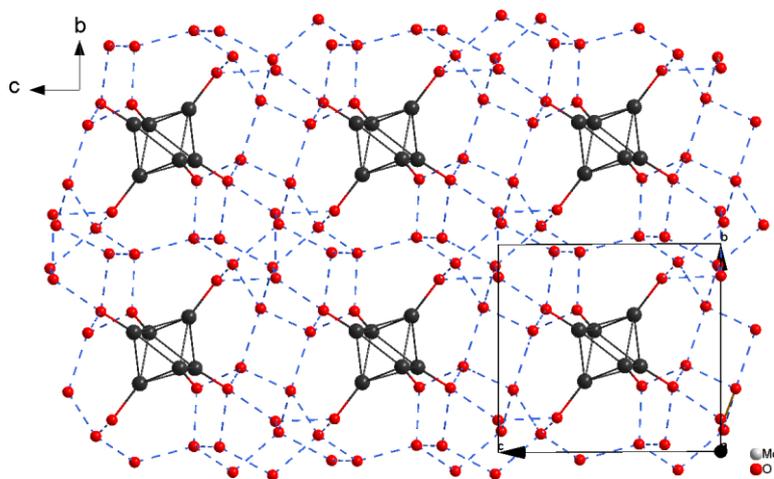


Рисунок 11. Водородные связи в  $[\text{M}]^0\text{-h14}$ , отмеченные голубым цветом. Атомы H и I опущены

В кислой среде происходит протонирование апикальных  $\text{OH}^-$ -лигандов в аквагидрокомплексах. Так, в данной работе получена серия соединений

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  из нейтрально заряженного  $[\text{M}]^0\text{-h12}$ . Кластерные комплексы  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$ ),  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$ ) и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$ ) образуются при растворении  $[\text{M}]^0\text{-h12}$  в 1М растворе хлорной, азотной или трифторметансульфоновой кислот соответственно, и кристаллизуются при упаривании на воздухе. Выходы продуктов реакций составили 90%, 83% и 86%.

Кластерное соединение  $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$  кристаллизуется в виде дигидрата в триклинной сингонии (пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ). Элементарная ячейка содержит три независимых атома Мо, четыре атома I и три координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащие одной независимой кластерной единице. Кроме того, присутствуют два независимых аниона  $\text{ClO}_4^-$  и одна молекула кристаллизационной воды. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центр кластера совпадает с центром инверсии  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .

Соединение  $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$  кристаллизуется в виде дигидрата в триклинной сингонии (пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ). Элементарная ячейка содержит шесть независимых атомов Мо, восемь атомов I и шесть координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащих двум кристаллографически независимым кластерным молекулам. Также в ячейке присутствуют четыре независимых аниона  $\text{NO}_3^-$  и две сольватных молекулы воды. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центры кластеров совпадают с центрами инверсии  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  и  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Кластерный комплекс  $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$  кристаллизуется в виде дигидрата в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ). Элементарная ячейка содержит три независимых атома Мо, четыре атома I и три координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащие одной независимой кластерной единице. Кроме того, в ячейке присутствуют два независимых аниона  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  и одна молекула кристаллизационной воды. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центры кластеров совпадают с центром инверсии  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ .

В кристаллических структурах  $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$ ,  $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$  и  $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$  каждая кластерная единица  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  связана с соседней посредством сети водородных связей, образованных сокристаллизованными молекулами воды и анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  (Рисунок 12) или  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  соответственно (Рисунок 13). Межкластерные расстояния в соединении  $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$  составляют 9,577, 11,144 и 11,251 Å,  $D_{\text{calc}} = 3,978$  г/см<sup>3</sup>. Расстояния между центрами кластеров для  $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$  равны 10,015, 10,598 и 10,798 Å,  $D_{\text{calc}} = 4,051$  г/см<sup>3</sup>. В случае комплекса  $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$  межкластерные расстояния составляют 11,113, 12,506 и 12,577 Å, а плотность упаковки  $D_{\text{calc}}$  равна 3,631 г/см<sup>3</sup>.

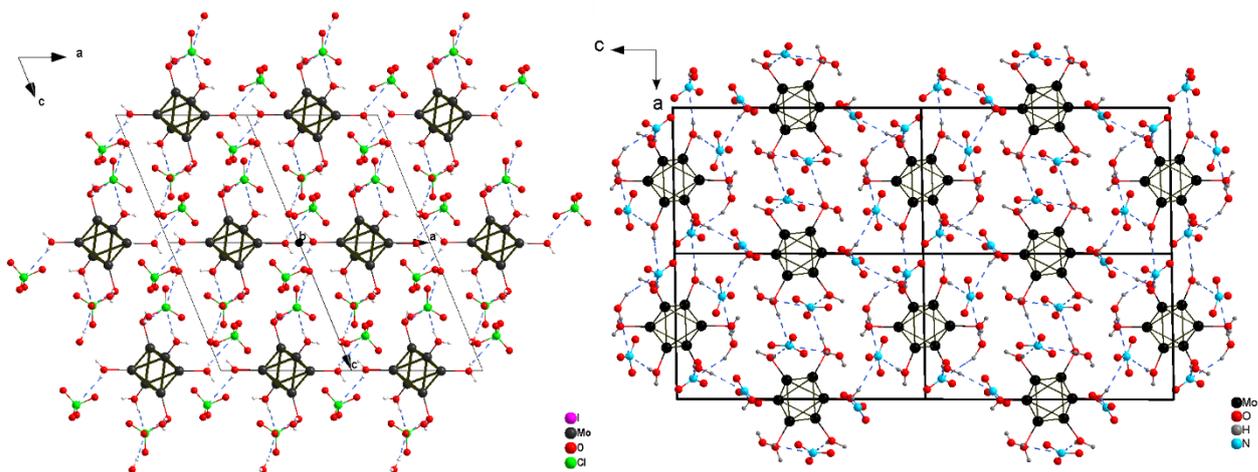


Рисунок 12. Водородные связи в  $[M]^{4+}-ClO_4$  (слева) и  $[M]^{4+}-NO_3$  (справа), отмеченные голубым цветом. Атомы I опущены

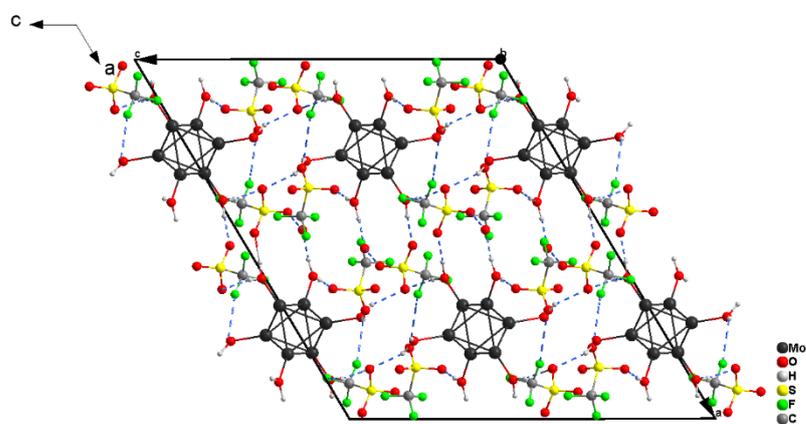


Рисунок 13. Водородные связи в  $[M]^{4+}-OTf$ , обозначенные голубым цветом. Атомы I опущены

Если к водному раствору комплекса  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](NO_3)_4$  добавить избыток *para*-толуолсульфоновой кислоты (1M), то уже через ~30 минут из раствора выпадают игольчатые кристаллы соединения  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](OTs)_4$  ( $[M]^{4+}-OTs$ ) с выходом 90%.

$[M]^{4+}-OTs$  кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ). В элементарной ячейке находится три независимых атома Mo, четыре атома I и три координированные молекулы воды, принадлежащих одной независимой кластерной единице. Кроме этого, в элементарную ячейку также входит два независимых тозилат-аниона. Все атомы в кристаллической структуре находятся в общих позициях, а центр кластера совпадает с центром инверсии  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ . Данный кластерный комплекс представляет собой слоистое соединение, в котором слои соединены водородными связями, образованными тозилат-анионами (Рисунок 14), прямые контакты между апикальными лигандами отдельных кластерных единиц отсутствуют. Расстояния между кластерами составляют 10,144, 12,296 и 12,649 Å,  $D_{calc} = 2,936$  г/см<sup>3</sup>.

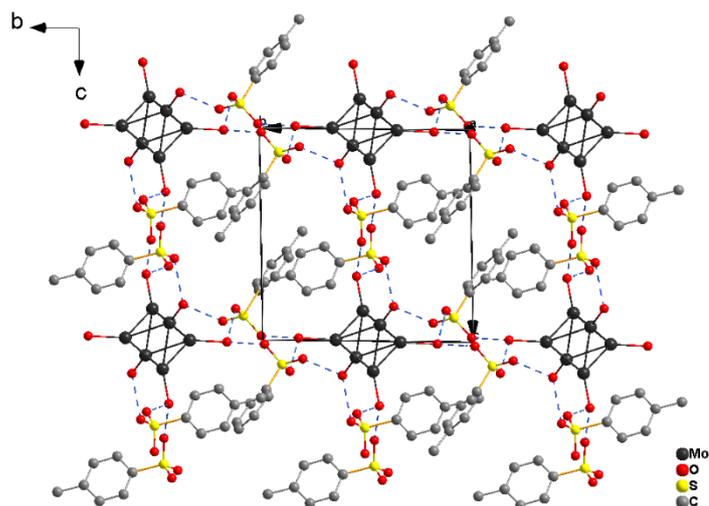


Рисунок 14. Водородные связи в  $[M]^{4+}$ -OTs. Цветовой код: Mo (черный), O (красный), S (желтый), C (серый). Атомы H и I опущены

Основные внутрикластерные расстояния всех соединений  $[M]$  (Таблица 4) хорошо согласуются с литературными данными [4,36,37,45,47,54,56].

Таблица 4

Основные внутрикластерные расстояния в полученных комплексах (Å)

Связь	Mo–Mo	Mo–I	Mo–O
$[M]^{2+}$ -NO <sub>3</sub>	2,6509(4)–2,6751(4)	2,7599(4)–2,8049(4)	2,113(2)–2,189(3)
$[M]^{2+}$ -OTs	2,647(1)–2,662(1)	2,781(1)–2,801(1)	2,053(7)–2,175(8)
$[M]^{2+}$ -OPO(OPh) <sub>2</sub>	2,6444(15)–		
	2,6626(17)	2,7653(15)–2,7904(14)	2,122(9)–2,135(9)
$[M]^{0}$ -h12	2,6566(5)–2,6670(5)	2,787(5)–2,8057(5)	2,089(3)–2,192(3)
$[M]^{4+}$ -ClO <sub>4</sub>	2,6507(4)–2,6560(4)	2,7579(4)–2,7877(4)	2,165(2)–2,191(3)
$[M]^{4+}$ -NO <sub>3</sub>	2,6449(6)–2,6646(6)	2,7615(5)–2,7863(5)	2,147(3)–2,181(3)
$[M]^{4+}$ -OTs	2,6509(9)–2,6588(8)	2,7606(8)–2,7901(8)	2,163(5)–2,173(5)
$[M]^{4+}$ -OTf	2,6513(8)–2,6763(8)	2,7571(8)–2,7643(8)	2,155(6)–2,212(6)

### 3.1.2. Поглощение и люминесцентные свойства комплексов в твердом теле

Все полученные соединения имеют схожее лигандное окружение  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_{6-y}(OH)_y]^{4-y}$  ( $y = 0, 2$  или  $4$ ), и потому на примере данного семейства комплексов можно оценить влияние таких факторов как кристаллическая упаковка, тип лиганда и противоиона на поглощение и люминесценцию кластерных комплексов.

Октаэдрические кластерные комплексы являются фотоактивными соединениями [7,15,16,35-37,51], и потому важно оценивать их диапазон поглощения для потенциальных

практических применений. В литературе приведен ряд работ, демонстрирующих влияние внутренних и внешних лигандов на оптические свойства кластерных комплексов [26,45,48,61].

Для каждого полученного комплекса в твердом теле были записаны спектры диффузного отражения, которые затем преобразовывали в спектры поглощения при помощи функции Кубелки-Мунка (Рисунок 15 А). Формы профилей катионных и нейтральных аквагидроксикомплексов характерны для известных соединений этого типа [26,45,53]. Для всех катионных кластерных комплексов  $[M]^{2+}$  и  $[M]^{4+}$  характерно поглощение до 625 нм несмотря на различия в плотности упаковки кристаллов. Для нейтрально заряженных кластерных комплексов наблюдается сдвиг поглощения в видимую область спектра примерно на 125 нм, что, вероятно, связано с уменьшением количества  $H_2O$ -лигандов.

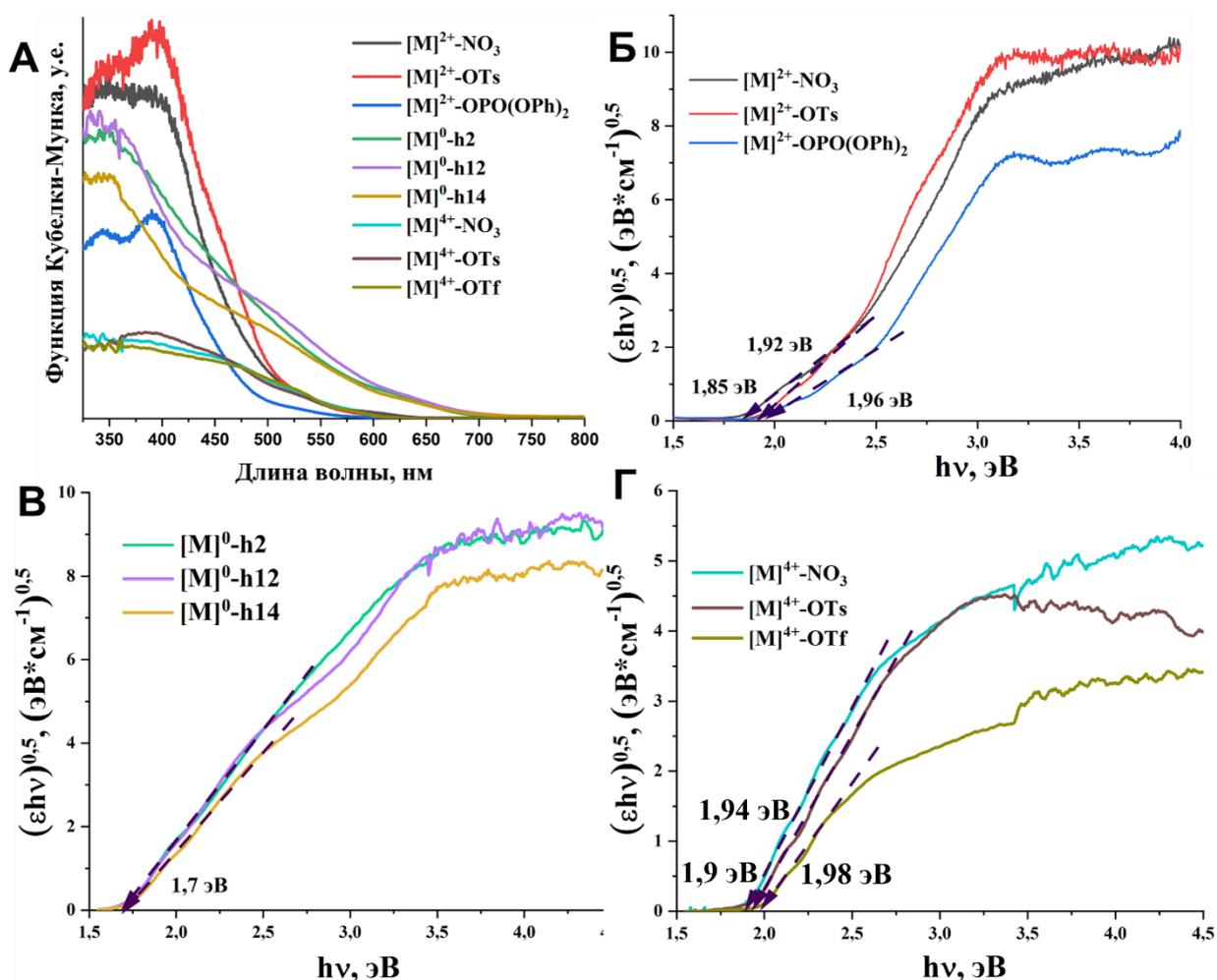


Рисунок 15. Спектры поглощения кластерных комплексов в твердом теле (А); оценка энергетических щелей с помощью графиков Тауца комплексов  $[M]^{2+}$  (Б),  $[M]^0$  (В) и  $[M]^{4+}$  (Г)

Помимо лигандного окружения, вклад в поглощение вносят также и противоионы в кластерных комплексах. Кристаллическую структуру последних можно представить как

упаковку кластерных катионов слоев  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{OH})_y]^{4-y}$  ( $y = 0$  или  $2$ ), разделенных анионной частью. В свою очередь, размер противоиона влияет на кристаллическую упаковку данных веществ: чем больше противоион, тем меньше плотность упаковки кластерных фрагментов и, следовательно, тем больше межкластерное расстояние. Таким образом, при увеличении размера аниона серии комплексов  $[\text{M}]^{2+}$  в ряду  $\text{NO}_3^- < \text{OTs}^- < \text{OPO}(\text{OPh})_2^-$  межслоевое расстояние увеличивается ( $9,179 \text{ \AA} < 11,228 \text{ \AA} < 17,681 \text{ \AA}$ ), а расчетная плотность кристаллов уменьшается ( $4,420 > 3,609 > 2,356$ ).  $\text{г/см}^3$ . В том же порядке имеют тенденцию к увеличению и межкластерные расстояния в слое ( $8,885/8,945 \text{ \AA} < 9,450/9,454 \text{ \AA} < 12,849/9,037 \text{ \AA}$ ). Согласно расчетам DFT, выполненным в [161,162], межмолекулярные электронные взаимодействия, происходящие в твердых образцах, приводят к образованию зонной структуры, что приводит к уменьшению минимальной энергии поглощаемого фотона, т.е. сдвигает край поглощения в красную область спектра. Недавно этот эффект был использован в работе [17] для получения фотоактивного полимерного материала. Рабочий диапазон длин волн возбуждения полученного материала был значительно расширен по сравнению с аналогичным материалом с диффузно распределенным кластерным комплексом [16], что еще раз подтверждает влияние плотности упаковки и распределения кластерных комплексов в твердых материалах на их оптические свойства.

По данным поглощения с помощью графика Тауца были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), относящиеся к спин-разрешенным переходам (из синглетного состояния в синглетное состояние). Полученные значения хорошо коррелируют со спектрами поглощения, а именно, значения  $E_g$  уменьшаются при депротонировании двух  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов и с увеличением размера противоиона (Рисунок 15 Б-Г, Таблица 5). В целом, полученные значения типичны для известных кластерных комплексов молибдена [26,45,53]. Таким образом, плотность упаковки кристаллов оказывает небольшое влияние на поглощение в твердом теле, в то время как увеличение количества  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов приводит к уменьшению поглощения комплексов до 625 нм.

Значения  $E_g$  кластерных комплексов

Связь	$E_g$ , эВ
$[M]^{2+}-NO_3$	1,85
$[M]^{2+}-OTs$	1,92
$[M]^{2+}-OPO(OPh)_2$	1,96
$[M]^0-h2$	1,70
$[M]^0-h12$	1,70
$[M]^0-h14$	1,70
$[M]^{4+}-NO_3$	1,90
$[M]^{4+}-OTs$	1,94
$[M]^{4+}-OTf$	1,98

Помимо поглощения, для полученных комплексов в аналогичных условиях были зарегистрированы спектры возбуждения и люминесценции. Для удобства восприятия спектры эмиссии каждой группы комплексов с одинаковым лигандным окружением рассмотрены по отдельности.

В группе нейтрально заряженных кластерных комплексов  $[M]^0$  наблюдаются увеличение квантового выхода люминесценции и времени жизни в ряду  $[M]^0-h2 - [M]^0-h12 - [M]^0-h14$  (Таблица 6, Рисунок 16). Такая зависимость, вероятно, связана с эффектами упаковки, то есть плотностью кристаллов. Увеличение межкластерных расстояний в данном ряду приводит к уменьшению эффективности процесса безызлучательной передачи энергии с возбужденного комплекса на невозбужденный. Аналогичное наблюдение было упомянуто в работе [3], где авторы утверждают, что различия в молекулярной упаковке  $(Et_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$  и  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$  влияют на время жизни их эмиссии. Сокращение расстояний между апикальными и внутренними Cl-лигандами, принадлежащими соседним кластерным единицам, приводит к уменьшению  $\tau_{em}$  при 300 К: ~150 мкс для  $(Et_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$  (расстояние Cl-Cl 3,61 Å) и ~130 мкс для  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$  (расстояние Cl-Cl 2,90 Å).

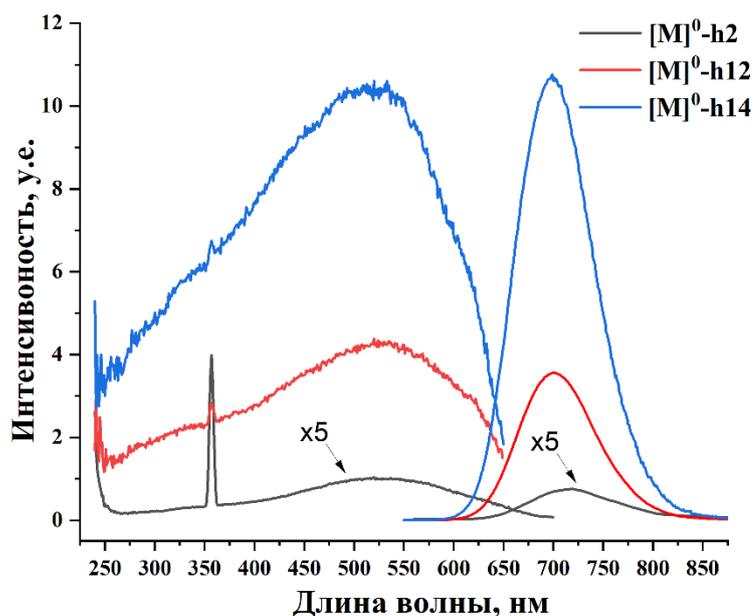


Рисунок 16. Спектры возбуждения ( $\lambda_{em} = 715$  нм) и люминесценции ( $\lambda_{ex} = 455$  нм) группы комплексов  $[M]^0$

В случае катионных аквагидроксикомплексов  $[M]^{2+}$  и гексааквакомплексов  $[M]^{4+}$  наблюдается аналогичная зависимость (Таблица 6, Рисунок 17). Наличие прямых контактов между апикальными лигандами в  $[M]^{2+}-NO_3$  способствует безызлучательной передаче энергии, что приводит к снижению квантовых выходов люминесценции.

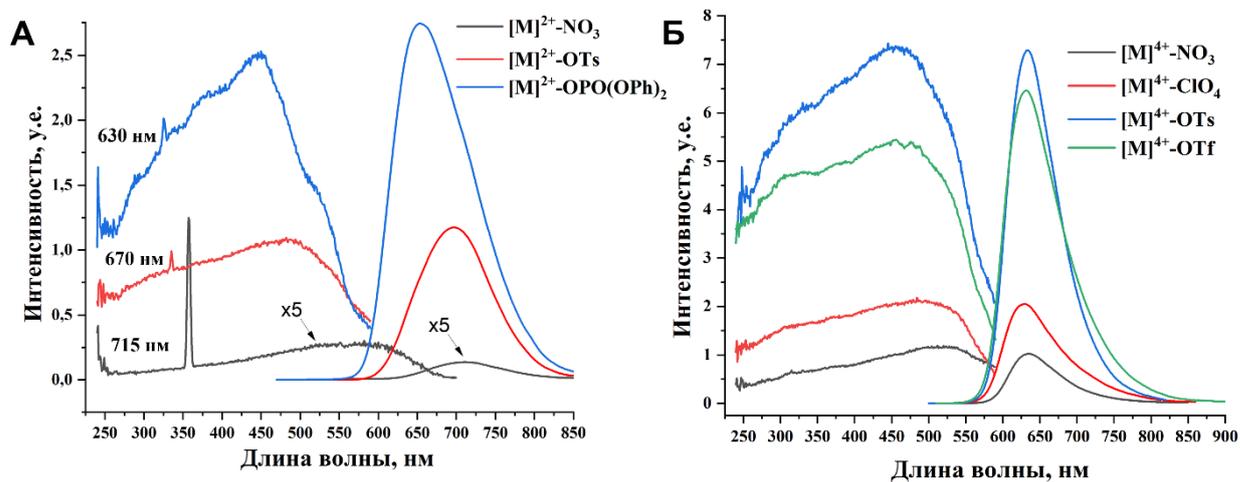


Рисунок 17. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов  $[M]^{2+}$  ( $\lambda_{ex} = 455$  нм) (А) и  $[M]^{4+}$  ( $\lambda_{em} = 630$  нм,  $\lambda_{ex} = 440$  нм) (Б)

В то же время можно отметить, что увеличение количества электроноакцепторных апикальных лигандов  $H_2O$  приводит к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии. Так, при попарном сравнении  $[M]^{2+}-NO_3$  с  $[M]^{4+}-NO_3$  и  $[M]^{2+}-OTs$  с  $[M]^{4+}-OTs$  наблюдаются смещения в коротковолновую область спектра на 75 и 64 нм соответственно (Рисунок 18).

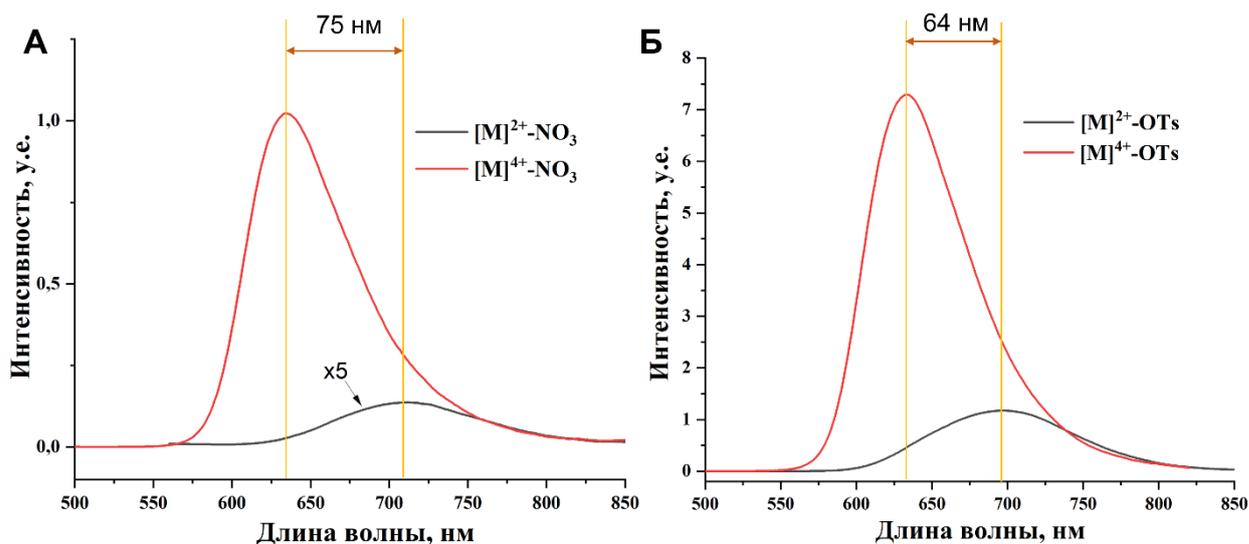


Рисунок 18. Сравнение спектров люминесценции комплексов  $[M]^{2+}-NO_3$  и  $[M]^{4+}-NO_3$  (А);  $[M]^{2+}-OTs$  и  $[M]^{4+}-OTs$  (Б)

Такое наблюдение хорошо согласуется с литературными данными о том, что максимумы эмиссии кластеров с апикальными лигандами, обладающими ярко-выраженными электронно-акцепторными свойствами, такими как фторированные карбоксилаты ( $C_3F_7COO^-$  и  $CF_3(CF_2)_6COO^-$ ) [16,47], сульфонаты ( $PhSO_3^-$  и  $OTs^-$ ) [45],  $NO_3^-$  [51],  $Cl^-$  [163] и др., расположены в более высокоэнергетической области спектра.

Таблица 6

Максимум эмиссии, квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов

Комплекс	$D_{calc}$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda_{em}$	$\Phi_{em}$	$\tau_{em}$ , МКС
$[M]^{2+}-NO_3$	4,420	709	$\ll 1$ %	-
$[M]^{2+}-OTs$	3,609	697	1,3 %	28
$[M]^{2+}-OPO(OPh)_2$	2,356	656	4,33 %	51
$[M]^0-h2$	4,931	719	$\ll 1$ %	-
$[M]^0-h12$	3,880	701	5 %	44
$[M]^0-h14$	3,695	699	8 %	63
$[M]^{4+}-NO_3$	4,051	634	1 %	8,5
$[M]^{4+}-ClO_4$	3,978	630	3 %	17
$[M]^{4+}-OTs$	2,936	633	8 %	56
$[M]^{4+}-OTf$	3,631	629	0,5 %	23,5

В литературе отмечается, что люминесценция октаэдрических кластерных комплексов имеет многокомпонентный характер [2]. В связи с этим, полученные спектры

эмиссии преобразовали путем перевода шкалы длины волны в шкалу волновых чисел, а затем разложили на составляющие компоненты методом подбора при помощи функции Гаусса (Рисунок 19). Спектр  $[M]^{2+}$ -OTs разложен ( $R^2 = 0,999$ ) на четыре компоненты с максимумами, равными 16189, 15319, 14170 и 12575  $\text{см}^{-1}$ . В свою очередь, спектр  $[M]^{2+}$ -NO<sub>3</sub> был разложен ( $R^2 = 0,999$ ) на три составляющих со значениями максимумов, близкими к значениям трех компонент люминесценции  $[M]^{2+}$ -OTs, однако вклад составляющей при 15319  $\text{см}^{-1}$  оказался в  $\sim 4$  раза ниже, чем у  $[M]^{2+}$ -OTs, а компонента при 16189  $\text{см}^{-1}$  вовсе отсутствует. Такое поведение хорошо коррелирует со структурными данными соединений. Несмотря на одинаковый состав кластерных единиц, т.е. лигандного окружения,  $[M]^{2+}$ -OTs и  $[M]^{2+}$ -NO<sub>3</sub> имеют разную плотность упаковки кристаллов (3,609  $\text{г}/\text{см}^3$  и 4,420  $\text{г}/\text{см}^3$  соответственно) и расстояния между кластерами (9,447-11,504 и 8,885-10,555 Å соответственно), что приводит к образованию прямых водородных связей между кластерными единицами в структуре  $[M]^{2+}$ -NO<sub>3</sub>. По-видимому, такое различие в кристаллической упаковке играет ключевую роль в подавлении компонент при 16189 и 15319  $\text{см}^{-1}$ , что приводит к смещению  $\lambda_{\text{эм}}$  в красную область спектра. Аналогичная тенденция наблюдается и среди нейтрально заряженных кластерных комплексов.

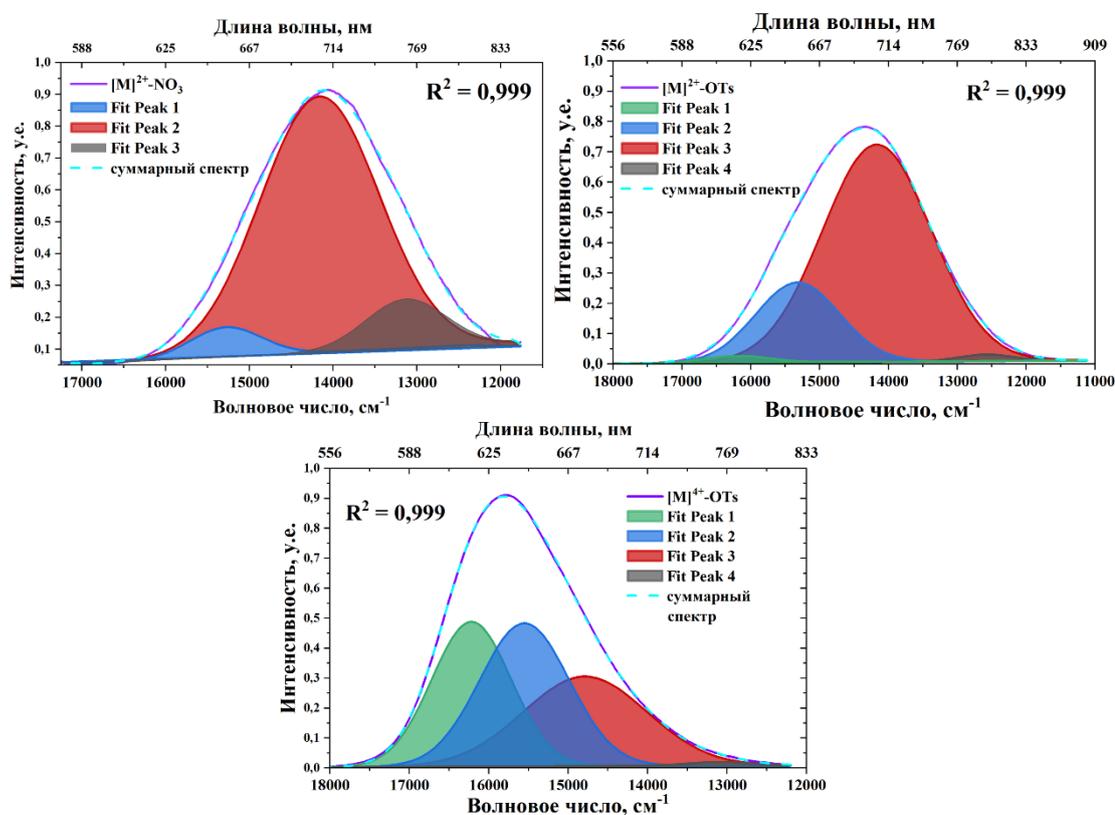


Рисунок 19. Разложенные спектры эмиссии  $[M]^{2+}$ -NO<sub>3</sub>,  $[M]^{2+}$ -OTs и  $[M]^{4+}$ -OTs соответственно в твердом теле

Если же сравнивать  $[M]^{2+}$ -OTs с  $[M]^{4+}$ -OTs, основное отличие которых состоит в количестве  $H_2O$ -лигандов, то в случае последнего можно отметить увеличение вклада первой, высокоэнергетической компоненты спектра в районе  $16218\text{ см}^{-1}$  в  $\sim 21,5$  раза и второй в  $\sim 1,5$  раза. Такие изменения приводят к смещению максимума эмиссии с синюю область спектра. Также стоит отметить, что кристаллическая структура  $[M]^{4+}$ -OTs менее плотная, чем с  $[M]^{2+}$ -OTs ( $2,936\text{ г см}^{-3}$  против  $3,609\text{ г см}^{-3}$ ), а расстояния между кластерами длиннее ( $10,144\text{--}12,649$  против  $9,447\text{--}11,504\text{ \AA}$ ), что хорошо подтверждает вышесказанное предположение о влиянии плотности упаковки кристалла на эмиссионные свойства. Аппроксимированные подобным образом спектры люминесценции остальных комплексов приведены в приложении (Рисунок П1, П2 и П3), и для них наблюдаются аналогичные зависимости. Положения максимумов компонент спектра люминесценции каждого комплекса, FWHM (полная ширина на уровне половины высоты) и относительный вклад интегральной площади компонент суммированы в таблице в приложении (Таблица П3).

### **3.1.3. Поглощение и люминесцентные свойства комплексов в водном растворе**

Для более детальной оценки влияния лигандного окружения на оптические свойства был проведен дополнительный эксперимент. Было отмечено, что при добавлении к комплексу  $[M]^{0}$ -h12, находящемуся в воде, некоторого количества кислоты  $HClO_4$ , со значения рН 3,4 и ниже наблюдалось растворение комплекса. С другой стороны, при добавлении щелочи и достижении рН 11,  $[M]^{0}$ -h12 также растворялся с образованием люминесцирующего раствора. Причем оба описанных процесса обратимы, и их переход друг в друга протекает через образование нерастворимой фазы нейтрального аквагидроксикомплекса. В связи с этим, были записаны спектры поглощения растворов со значениями рН 0,1, 3,4 и 12,9 (Рисунок 20). Спектр раствора с рН = 3,43 имеет четыре характерные полосы поглощения при 209, 236, 292 и 339 нм. Постепенное снижение рН приводит к уменьшению поглощения при 236 нм и появлению двух новых пиков при 254 и 389 нм. Кроме того, при рН = 0,1 наблюдался гипсохромный сдвиг положения пиков с 236 до 235 нм и с 292 до 288 нм. В щелочной среде наблюдаются bathochромные сдвиги положений пиков с 236, 292 и 339 до 242, 298 и 361 нм соответственно.

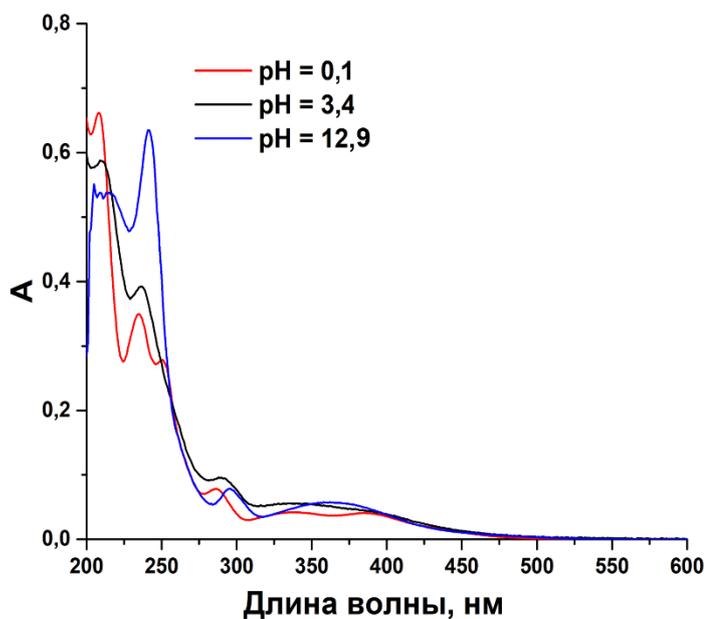


Рисунок 20. Спектр поглощения водных растворов  $[M]^{0-h12}$  при  $pH = 0,1, 3,4$  и  $12,9$

Интересно отметить, что аналогичные изменения происходят и с раствором  $[M]^{2+}-NO_3$  при варьировании  $pH$ . Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что в растворе кластерный комплекс находится в форме  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_{6-y}(OH)_y]^{4-y}$  ( $y = 0, 2$  или  $6$ ), причем при уменьшении  $pH$  параметр  $y$  возрастает и достигает значения  $6$ , начиная с  $pH=1,2$ , образуя гексааквакомплекс  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6]^{4+}$ . В случае же повышения  $pH$  параметр  $y$  достигает нуля, образуя гексагидрокомплекс  $[\{Mo_6I_8\}(OH)_6]^{2-}$ .

Так как в водных растворах при варьировании  $pH$  происходит изменение лигандного окружения в комплексах, мы также можем провести оценку влияния апикальных лигандов на люминесценцию. Так, для водных растворов с  $pH = 0, 3,4$  и  $11,2$  были записаны спектры эмиссии (Рисунок 21) при длине волны возбуждения  $350$  нм.

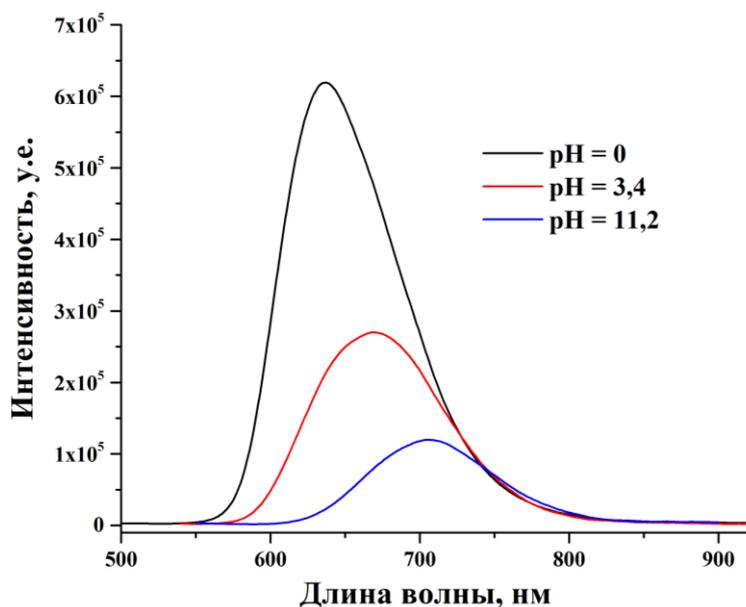


Рисунок 21. Люминесценция растворов комплексов с  $pH = 0, 3,4$  и  $11,2$  ( $\lambda_{ex} = 350$  нм)

Уменьшение рН приводит к увеличению интенсивности люминесценции наряду с гипсохромным сдвигом максимума эмиссии, что связано с изменением лигандного окружения, то есть протонированием  $\text{OH}^-$ -групп с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов. Разложение спектров люминесценции (Рисунок 22) подтвердило многокомпонентную эмиссию кластеров в растворах.

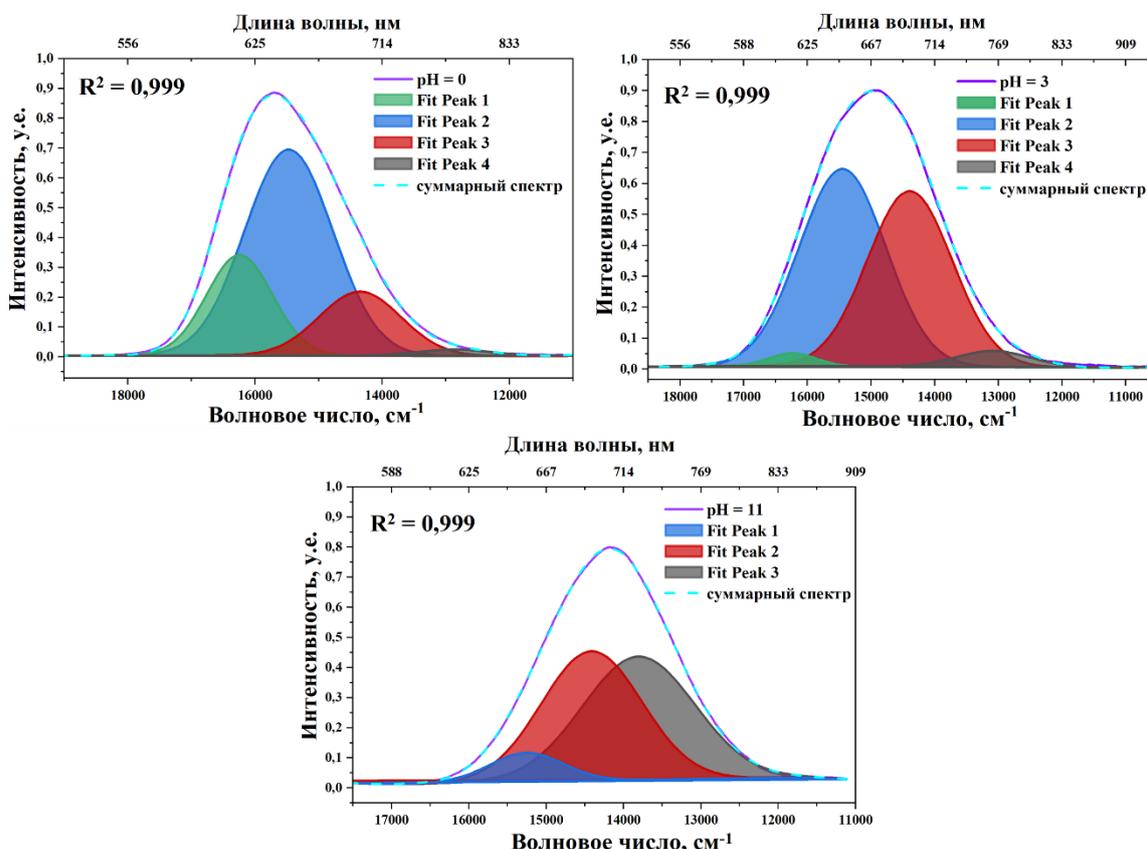


Рисунок 22. Разложенные спектры эмиссии растворов с рН = 0, 3,4 и 11,2 ( $\lambda_{\text{ex}} = 350\text{нм}$ )

Спектр излучения при рН 11,2 был разложен на три полосы:  $15255\text{ см}^{-1}$ ,  $14412\text{ см}^{-1}$  и  $13805\text{ см}^{-1}$ . Последующее снижение рН приводит к появлению более высокоэнергетической составляющей при  $16214\text{ см}^{-1}$  с последующим увеличением ее вклада (на 18% для рН 0), а также вклада составляющей при  $15432\text{ см}^{-1}$  (на 15% для рН 0). Поскольку уменьшение рН приводит к протонированию  $\text{OH}^-$ -групп с образованием более электроноакцепторных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , можно предположить, что две первые, более высокоэнергетические компоненты, тесно связаны с природой внешнего лиганда. Аналогично себя проявляли компоненты и в случае твердотельной люминесценции. Примечательно, что максимумы всех четырех компонент близки или равны таковым для всех исследованных здесь соединений в твердом состоянии.

Таким образом, была получена серия аквагидрокомплексов состава  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{OH})_y]^{4-y}$  ( $y = 0, 2$  или  $4$ ). Близкий состав данных соединений позволил изучить влияние упаковки (плотности кристаллов) и лигандного окружения на оптическое

поглощение и фотолюминесценцию. Кроме того, показан четырехкомпонентный характер люминесценции кластеров, причем как тип лиганда, так и плотность кристалла влияют только на первые две компоненты, расположенные в коротковолновой (высокоэнергетической) части спектра, в то время как две другие низкоэнергетические компоненты остаются неизменными. Уменьшение плотности кристаллов приводит к увеличению вклада второй высокоэнергетической компоненты, а также к появлению или увеличению вклада (при ее наличии ранее) первой компоненты. Координация большего количества электроноакцепторных лигандов, в свою очередь, приводит к увеличению вклада первых двух компонент. Оба явления приводят к сдвигу максимума эмиссии в синюю область спектра, общему увеличению интенсивности эмиссии, а также увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции. В свою очередь, на поглощение кластеров влияет только лигандное окружение. Оно уменьшается при координации большего количества электроноакцепторных лигандов вплоть до ~625 нм в случае рассматриваемого семейства комплексов.

Благодаря своим примечательным оптическим свойствам, таким как высокая фотостабильность, широкий диапазон поглощения в видимой области спектра (до ~600 нм) и низкие значения  $E_g$  (1,7-2,5 эВ), октаэдрические кластерные комплексы могут найти применение в качестве агентов для люминесцентных методов анализа (например, агенты для биовизуализации клеток и тканей, pH-сенсоры), солнечных ячеек и т.д. Еще одной возможной областью их применения является фотокатализ.

Впервые фотокаталитические свойства октаэдрических комплексов молибдена были продемонстрированы в 2012 году на примере комплекса  $[\{Mo_6Vr_8\}(N_3)_6]^{2-}$  [18,136]. Также было показано, что различные типы материалов, содержащих кластеры, эффективны в фотокаталитическом восстановлении  $CO_2$  [19] и разложении воды [20]. В данной диссертационной работе изучена фотокаталитическая активность октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена на примере гидролизированных  $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]^{2-}$  и  $[\{Mo_6I_8\}(DMCO)_6]^{4+}$ , нанесенных на модифицированный h-BN и диоксид титана соответственно. Полученные результаты опубликованы в работах [164] и [165].

### 3.2. Материалы на основе BNNS и кластерных комплексов

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является перспективной матрицей из-за своей высокой термической и химической стабильности, прозрачности в видимом и ближнем УФ-диапазоне, а также способности эффективно разделять носители заряда, предотвращая их рекомбинацию. Однако h-BN в своей исходной форме представляет собой химически инертный, гидрофобный материал с малой площадью поверхности. При использовании в

композитах эти проблемы можно успешно преодолеть за счет функционализации поверхности и добавления потенциальных мест для закрепления кластерного комплекса. Поэтому в данной работе был использован h-BN, предварительно обработанный  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что приводит к появлению гидрофильных OH-групп на поверхности, способствующими диспергируемости матрицы в воде (Рисунок 23 С) и закреплению молекул кластерного комплекса. В дальнейшем модифицированный h-BN будет обозначаться как BNNS.

### 3.2.1. Получение

Матрицу h-BN предварительно обрабатывали  $\text{H}_2\text{O}_2$  в автоклаве при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  по разработанному ранее методу [153]. Данная процедура позволяет получить слоистый BNNS толщиной до нескольких слоев и средними латеральными размерами 200–600 нм (Рисунок 23 А, В, D), при сохранении кристаллической структуры h-BN (Рисунок 25).

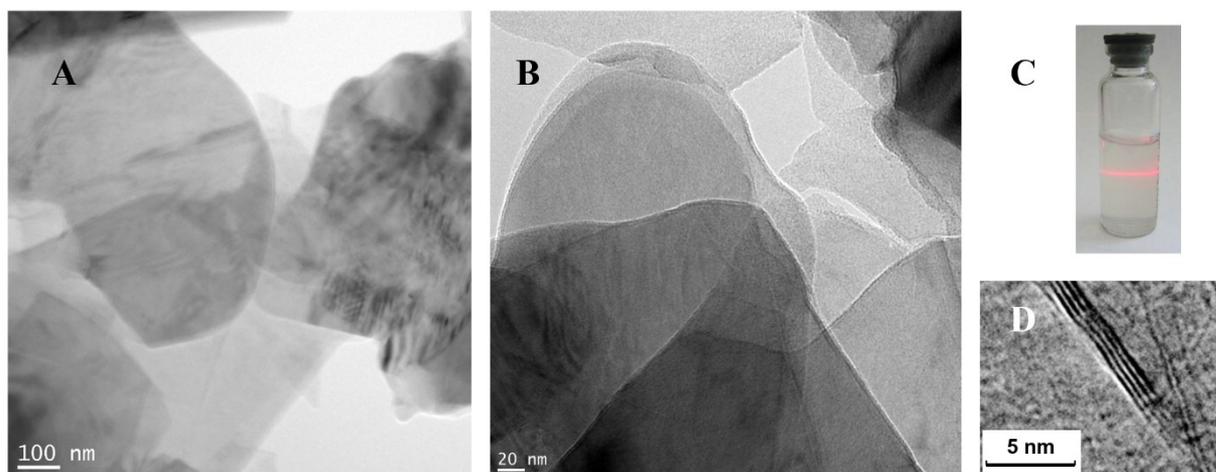


Рисунок 23. Характеристика образца BNNS. А и В — изображения ВРПЭМ, показывающие морфологию тонкого листа; С — фотография коллоидной дисперсии образца BNNS (след лазерной точки указывает на рассеяние света); D — ВРПЭМ-изображение 4-слойной частицы

Получение фотокатализаторов на основе BNNS и кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  заключается в гидролизе *in situ* соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  с лабильными лигандами  $\text{NO}_3^-$  в присутствии матрицы BNNS в ацетоне. При этом, систему подвергали ультразвуковой обработкой для расщепления матрицы. Учитывая, что в растворе ацетона присутствует вода, кластерный комплекс претерпевает гидролиз, переходя в аквагидроксо-форму. Варьированием состава исходной смеси была получена серия образцов n-BNNS ( $n = 1, 3, 5$  г кластера  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  на 1 г BNNS). Полученные образцы имели оранжевую окраску, что указывает на успешное включение кластерного комплекса.

Для сравнения фотокаталитических свойств полученных материалов был также синтезирован нейтрально заряженный наноразмерный кластерный комплекс  $[\text{M}]^0$ -нано

путем отстаивания раствора комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  в ацетоне. Через 1 неделю наблюдается помутнение раствора, а осаждение продукта гидролиза происходит через 2 месяца. Полученный порошок промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Данное соединение рентгеноаморфно, его состав был предположен исходя из элементного анализа (ЭДС: Mo:I = 6:8). Средний размер частиц полученного комплекса составляет  $90 \pm 20$  нм (Рисунок П11).

### 3.2.2. Морфология и состав

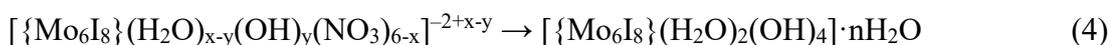
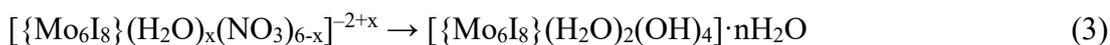
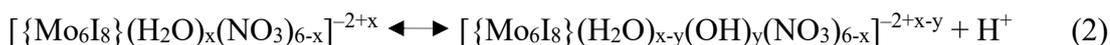
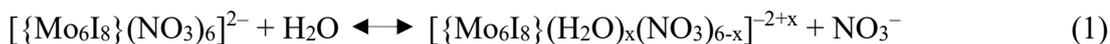
Содержание молибдена в полученных материалах определяли методом ИСП-АЭС (Таблица 7). Исходя из полученных данных, содержание кластерного комплекса зависит от исходного соотношения компонентов в синтетической смеси.

Таблица 7

Данные ИСП-АЭС для n-BNNS

n	Содержание Mo, масс%	Содержание $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ , ммоль( $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}) \times \Gamma(\text{BNNS})^{-1}$
1	2,0	0,0347
3	7,7	0,1419
5	3,4	0,0599

При  $n = 1$  и  $3$  содержание молибдена в образцах возрастает с увеличением концентрации кластеров в исходной смеси. Однако при  $n = 5$  наблюдается резкое снижение содержания молибдена, что указывает на меньший выход нерастворимого  $[\text{M}]^0$ . Этот эффект хорошо воспроизводим и, по-видимому, обусловлен как кинетическими, так и термодинамическими причинами. Гидролиз комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  в растворе ацетона представляет собой процесс, который можно разделить на три стадии. Первая стадия начинается с замещения лигандов  $\text{NO}_3^-$  молекулами воды (реакция 1), после чего часть молекул воды депротонируются (реакция 2). Эти две стадии гидролиза протекают быстро, и могут быть параллельны. В результате образуется множество растворимых частично замещенных форм, которые в конечном итоге переходят в нерастворимый комплекс  $[\text{M}]^0$  ( $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (реакции 3-4).



В случае высокого содержания  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $n = 5$ ) в растворе ацетона заключительные стадии гидролиза ингибируются. Для объяснения этого явления можно выдвинуть два предположения. Во-первых, это может быть связано с пониженной концентрацией воды в смеси. В данных экспериментах примесь воды, необходимая для

процессов гидролиза, тратилась в качестве лиганда в реакции 1 и соосаждалась с  $[M]^0$  в реакциях 3-4. Во-вторых, осаждение  $[M]^0$  приводит к увеличению концентрации свободного иона  $NO_3^-$  по отношению к общей концентрации кластерного комплекса в растворе, тем самым смещая равновесие реакции 1 влево. Аналогичное поведение наблюдалось в работе [54], где увеличение концентрации ДМСО в растворе приводило к снижению скорости гидролиза комплекса  $[Mo_6I_8](DMCO)_6^{4+}$ .

Дополнительные данные о составе, а также о морфологии образцов были получены с помощью ПЭМ/ЭДС (Рисунок 24).

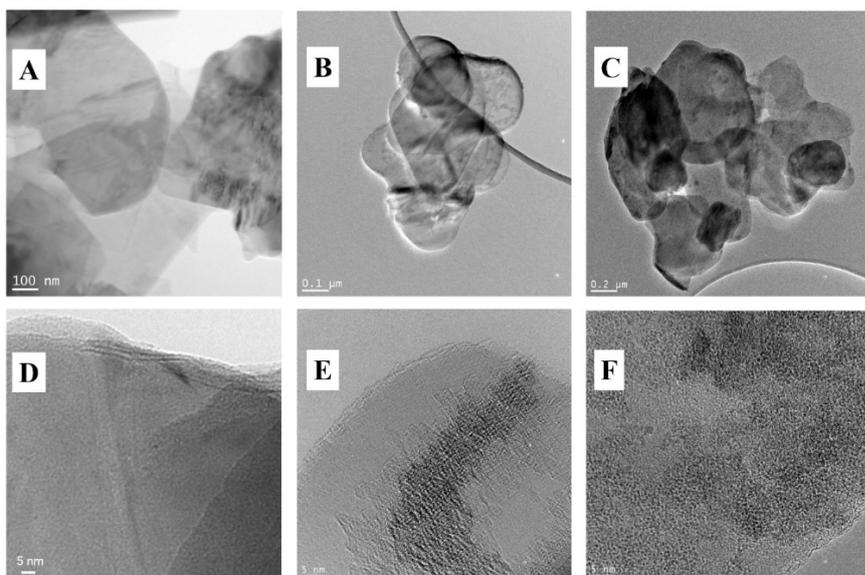


Рисунок 24. ПЭМ/ВППЭМ-изображения образцов BNNS (A, D), 1-BNNS (B, E) и 5-BNNS (C, F)

В случае образцов, содержащих кластерный комплекс, наблюдаемые размеры частиц составляют около нескольких сотен нанометров (Рисунок 24 B, C), что хорошо соответствует размеру BNNS (Рисунок 24 A, D). На изображениях ВППЭМ (Рисунок 24 E, F) отчетливо видно, что поверхность BNNS покрыта тонкой пленкой, содержащей атомы Мо и I, что подтверждается картированием элементов (Рисунки П4 C, F, G и П5 C, F, G в приложении). Эта пленка, вероятно, является аморфной, поскольку рентгенограммы порошка показывают только рефлексы от кристаллического h-BN даже при самом высоком содержании молибдена (Рисунок 25). В композите 1-BNNS имеются участки свободной поверхности матрицы BNNS, поскольку содержание молибдена относительно низкое (Рисунок 24 B, E и Рисунок П4 в приложении). С другой стороны, в 5-BNNS большая часть поверхности BNNS покрыта аморфной фазой кластерного комплекса (Рисунок 24 C, F и Рисунок П5 в приложении).

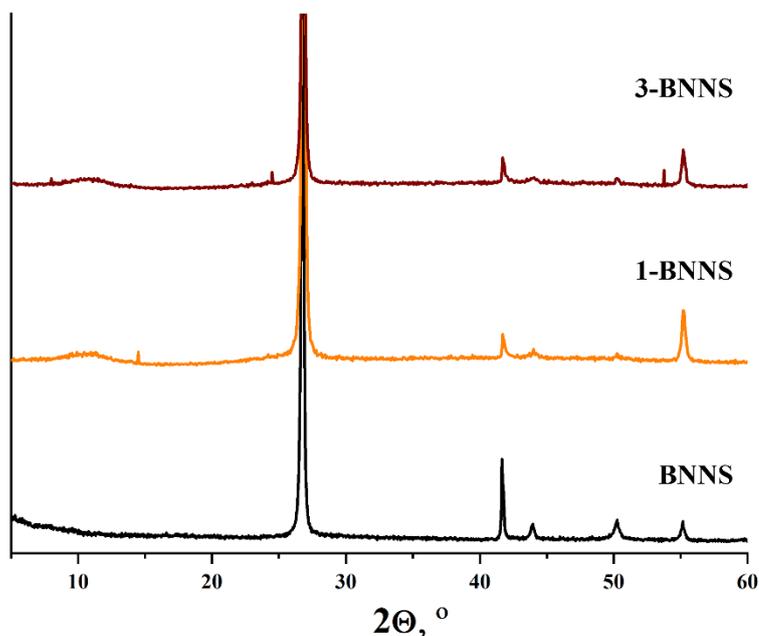


Рисунок 25. Рентгенограммы образцов BNNS, 1-BNNS и 3-BNNS

### 3.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) материалов на основе BNNS

Для подтверждения состава полученных материалов и уточнения типа связывания кластерного комплекса с матрицей были записаны спектры РФЭС (Рисунок 26).

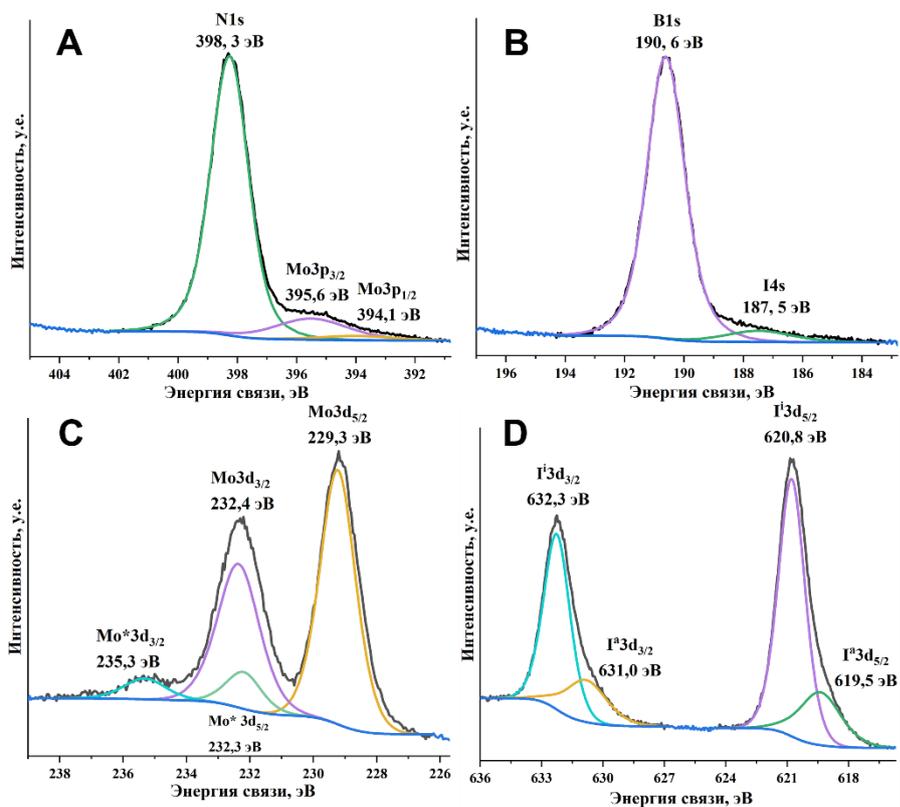


Рисунок 26. РФЭС-спектры высокого разрешения N1s (A), B1s (B), Mo3d (C) и I3d (D) основных уровней в 5-BNNS

В спектре исходного BNNS наблюдаются характерные пики бора (B1s 190,9 эВ) и азота (N1s 398,5 эВ), а также сигналы, относящиеся к поверхностным гидроксо-группам (Рисунок П6 в приложении). После осаждения кластеров состав BNNS остается неизменным, однако, как и ожидалось, в общем спектре появляются новые пики от кластерных комплексов: Mo3d<sub>3/2</sub> (232,4 эВ), Mo3d<sub>5/2</sub> (229,3 эВ), I3d<sub>3/2</sub> (632,3 эВ) и I3d<sub>5/2</sub> (620,8 эВ), что доказывает образование гибридных материалов (типичные спектры композитов показаны на рисунке 26 и рисунке П7 в приложении). Положения пиков молибдена и иода коррелируют с литературными данными для октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и кластерсодержащих материалов [109,112]. На рисунке 26 D показаны два дополнительных плеча при более низких энергиях связи (619,5 и 631,0 эВ) вблизи основных пиков, относящихся к некоторым непрореагировавшим апикальным лигандам I<sup>a</sup>. Этот факт указывает на то, что не все апикальные иодид-лиганды были заменены на NO<sub>3</sub><sup>-</sup> при получении предшественника кластера. Что касается области уровня Mo3d, то помимо основного дублета Mo3d<sub>3/2</sub> и Mo3d<sub>5/2</sub> наблюдался дополнительный дублет низкой интенсивности (235,3 и 232,3 эВ) (Рисунок 26 C). Эти пики, вероятно, связаны с разложением кластерного ядра до состояния Mo(VI) под воздействием ультразвука, поскольку в необработанном ультразвуком [M]<sup>0</sup>-h2 обнаруживаются только атомы Mo(II) (Рисунок П8 в приложении). Также в спектрах n-BNNS наблюдались только атомы азота, относящиеся к h-BN (Рисунок 26 A), что указывает на полное удаление групп NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в процессе гидролиза кластерного комплекса. Таким образом, РФЭС не выявляет каких-либо специфических взаимодействий между кластерным комплексом и матрицей, что указывает на его осаждение с образованием слабых типов взаимодействий.

#### 3.2.4. Поглощение материалов n-BNNS в твердом теле

Нанесение кластерного комплекса на поверхность BNNS приводит к изменению цвета образца на оранжевый, поэтому было проведено исследование их оптических свойств. Для материалов n-BNNS (n = 3, 5) и соединения BNNS были записаны спектры диффузного отражения, которые затем преобразовывали в спектры поглощения с использованием функции Кубелки-Мунка (Рисунок 27 A).

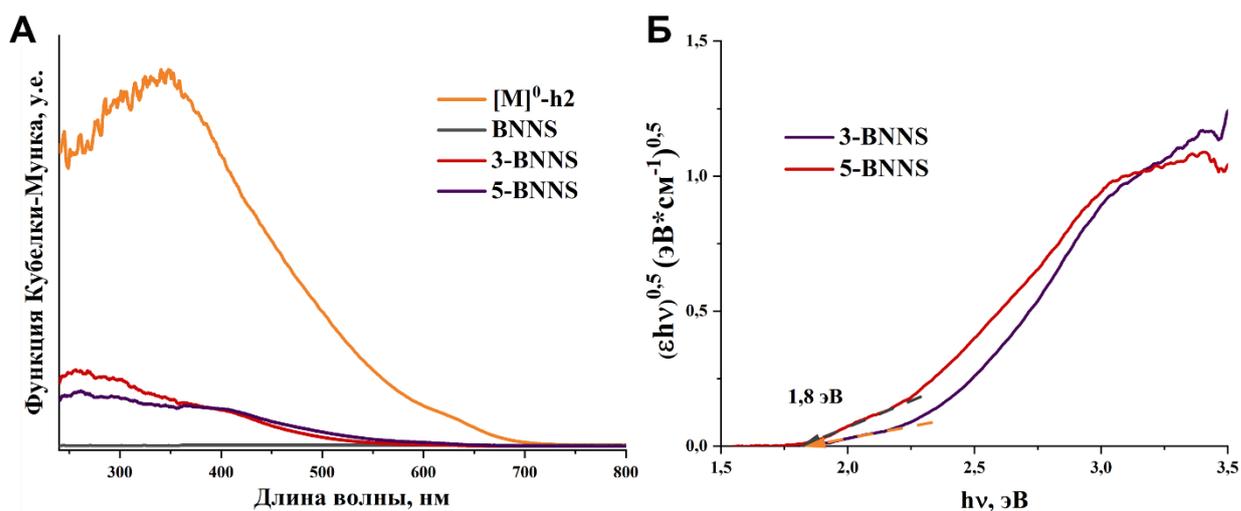


Рисунок 27. Спектры диффузного отражения матрицы BNNS и материалов 3-BNNS и 5-BNNS, преобразованные в спектры поглощения с использованием функции Кубелки-Мунка (А); Графики Тауца, используемые для определения  $E_g$  (В)

Исходя из полученных данных, чистая матрица BNNS не имеет поглощения в исследуемой области (250-800 нм). Для материалов 3-BNNS и 5-BNNS полоса поглощения наблюдается до 700 нм. Следует отметить, что профили спектров поглощения n-BNNS и [M]<sup>0</sup>-h<sub>2</sub> подобны (Рисунок 27 А), что еще раз подтверждает осаждение кластерного комплекса на поверхности BNNS в форме аквагидроксикомплекса. Для измерения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) материалов использовался метод Тауца (Рисунок 27 Б).  $E_g$  исходного BNNS лежит за пределами исследуемой области и превышает 5 эВ [166]. Значения  $E_g$  для материалов 3-BNNS и 5-BNNS близки рассчитанному ранее в п.3.1.2 [M]<sup>0</sup>-h<sub>2</sub> (1,7 эВ) и равны 1,8 эВ. В целом, осаждение кластерного комплекса на матрицу BNNS приводит к появлению поглощения в видимой области.

### 3.2.5. Фотокаталитические исследования

#### 3.2.5.1. Фотокаталитическое разложение родамина Б (RhB) при облучении УФ-светом в присутствии n-BNNS

Полученные материалы n-BNNS были протестированы в качестве фотокатализаторов при облучении УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм, 13 мВт/см<sup>2</sup>). В данных экспериментах в качестве модельного органического загрязнителя был выбран краситель родамин Б (Рисунок 28). Для сравнения фотокаталитических активностей были взяты чистая матрица BNNS, h-BN и нейтрально заряженный кластерный аквагидроксикомплекс [M]<sup>0</sup>-h<sub>2</sub>. Также для сравнения были получены нейтрально заряженный наноразмерный кластерный аквагидроксикомплекс [M]<sup>0</sup>-нано и материал на основе немодифицированного h-BN и кластерного комплекса (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] в массовом соотношении 5 к 1 (5-hBN).

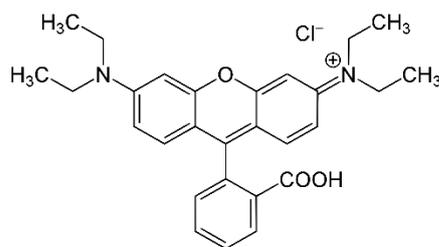


Рисунок 28. Строение родамина Б (RhB)

Перед каждым фотокаталитическим экспериментом реакционную смесь выдерживали при перемешивании в темноте в течение 2 часов для достижения сорбционно-десорбционного равновесия [167]. После этого смесь облучали УФ-светом при постоянном перемешивании и отбирали аликвоты через определенные промежутки времени. Скорость разложения красителя контролировали по спектрам поглощения раствора (по уменьшению характеристической полосы RhB). На рисунке 29 показаны значения  $C/C_0$  RhB после различных временных интервалов облучения в присутствии чистой матрицы BNNS, образцов 3-BNNS, h-BN,  $[M]^0$ -h2 и  $[M]^0$ -нано. Эффективные константы скорости рассчитаны из линейной аппроксимации графиков зависимости  $\ln(C/C_0)$  от  $t$  (где  $C$  – концентрация RhB при соответствующем  $t$ ,  $C_0$  – исходная концентрация RhB,  $t$  – время отбора аликвот) и представлены в таблице 8.

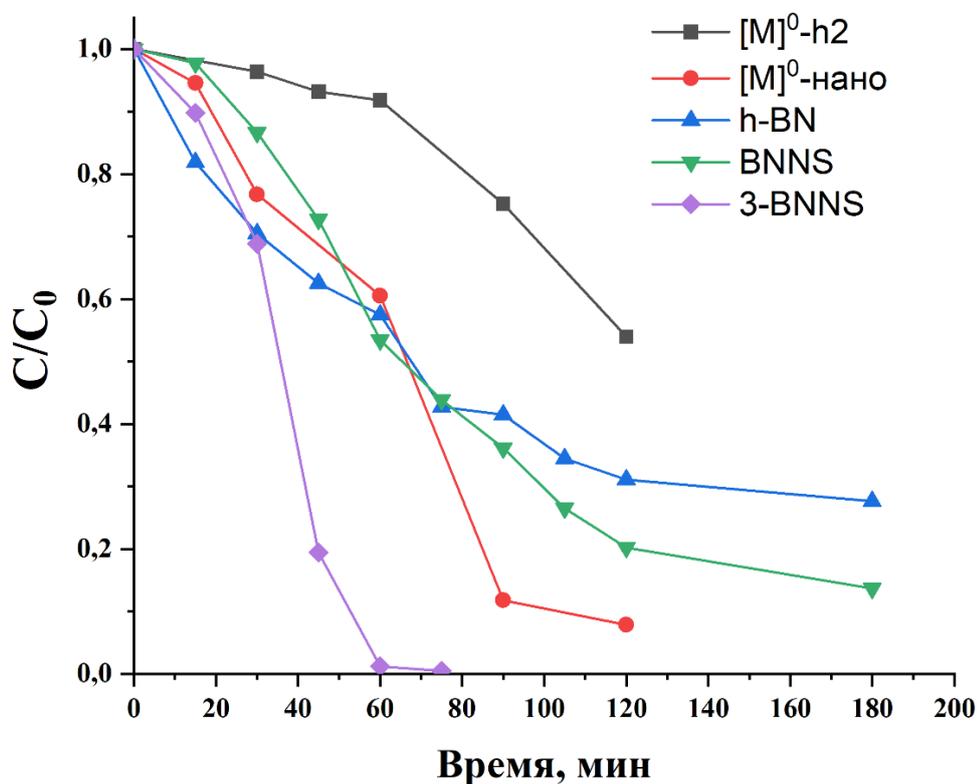


Рисунок 29. Фотокаталитические свойства BNNS, h-BN, 3-BNNS,  $[M]^0$ -h2 и  $[M]^0$ -нано

Эффективные константы скорости ( $k_{\text{эфф}}$ ) фотокаталитического разложения RhB при УФ-свете ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ,  $13 \text{ мВт/см}^2$ )

Образец	$k_{\text{эфф}}$ , мин <sup>-1</sup>
BNNS	0,012
h-BN	0,010
[M] <sup>0</sup> -h2	0,003
[M] <sup>0</sup> -нано	0,024
5-hBN	0.029
1-BNNS	0.042
3-BNNS	0,060
5-BNNS	0,043

Согласно полученным данным, чистые BNNS и h-BN, а также комплексы [M]<sup>0</sup>-h2 и [M]<sup>0</sup>-нано не полностью разлагают краситель даже после 90 мин облучения (Рисунок 29), и их  $k_{\text{эфф}}$  составляют 0,012, 0,010, 0,003 и 0,024 мин<sup>-1</sup> соответственно. Поскольку с уменьшением размера частиц возрастает площадь поверхности, константа скорости разложения наночастиц [M]<sup>0</sup>-нано в 8 раз выше, чем у [M]<sup>0</sup>-h2, что приводит к значительному увеличению скорости реакции (Рисунок 29, Рисунок П9 в приложении). Для всех полученных материалов на основе BNNS наблюдалось разложение красителя в течение 120 минут, константы скоростей 1-BNNS и 5-BNNS примерно одинаковы, что коррелирует с содержанием комплекса в материалах. Для образца с наилучшей фотокаталитической активностью 3-BNNS, содержащего большее количество кластерного комплекса, полное время разложения красителя составляет 60 минут, а эффективная константа скорости равна 0,060 мин<sup>-1</sup>. Повышение эффективности фоторазложения, по-видимому, обусловлено совместным действием матрицы BNNS и кластерного комплекса, причем BNNS выступает как носителем, так и сокатализатором, способствующим эффективному разделению электрон-дырочной пары [168-173]. В целом, полученное значение константы близко к другим перспективным гетерогенным фотокатализаторам при разложении RhB [171,174].

Дальнейшие фотокаталитические исследования проводились на наиболее фотоактивном образце 3-BNNS. В первую очередь была исследована стабильность данного фотокатализатора при многократном облучении (Рисунок 30). Для этого были проведены эксперименты, аналогичные вышеописанным. При этом, после каждого опыта

отбирали аликвоту, регистрировали спектр поглощения красителя, и затем доводили концентрации RhB и 3-BNNS до исходных.

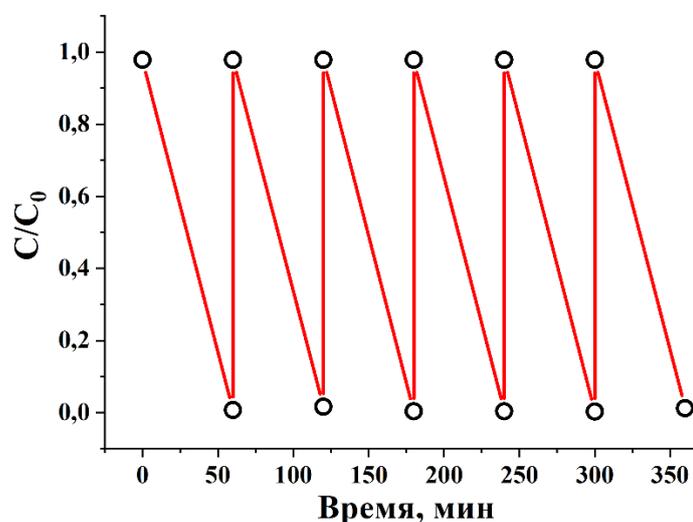


Рисунок 30. Циклический эксперимент фотокаталитического разложения RhB в присутствии 3-BNNS

Для образца 3-BNNS было осуществлено шесть циклов последовательного облучения УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм). Полученный материал сохраняет свою эффективность не менее 6 циклов. Хорошая стабильность в ходе фотокаталитических реакций, вероятно, связана с несколькими факторами, такими как: (1) нерастворимость кластерного комплекса на поверхности BNNS; (2) эффективная стабилизация кластерного комплекса на поверхностных дефектах и/или функциональных группах; и (3) фотокаталитический механизм, который не включает растворение активного центра (см. ниже).

### 3.2.5.2. Эксперименты с ловушками активных форм кислорода

В процессе облучения фотокатализатора светом, на его поверхности образуется электрон-дырочная пара ( $e^-$  - электрон и  $h^+$  - вакансия).  $e^-$  и  $h^+$ , в свою очередь, способны взаимодействовать как с частицами из реакционной среды, образуя активные формы кислорода (например,  $OH^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ), так и непосредственно с молекулами красителя. Полученные в результате  $OH^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  также вступают в реакцию с красителем, таким образом разлагая его.

Ловушки – это соединения, которые могут избирательно реагировать с некоторыми активными частицами:  $OH^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $e^-$  или  $h^+$  [175-177]. Чтобы понять роль различных активных частиц в данном фотокаталитическом процессе, были проведены эксперименты по фоторазложению родамина Б в присутствии ловушек: аскорбиновой кислоты (ловушка на  $O_2^{\bullet-}$ ) [178], этанола (ловушка на  $OH^\bullet$ ) [179] и оксалата аммония (ловушка на  $h^+$ ) [180].

Падение фотокаталитической активности в присутствии определенной ловушки свидетельствует о том, что поглощенные частицы принимают активное участие в процессе [181-183]. Фотокаталитические эксперименты проводили аналогично вышеописанным при УФ-облучении, затем для каждого типа ловушки были рассчитаны соответствующие относительные активности в соответствии с уравнением (1) (Рисунок 31).

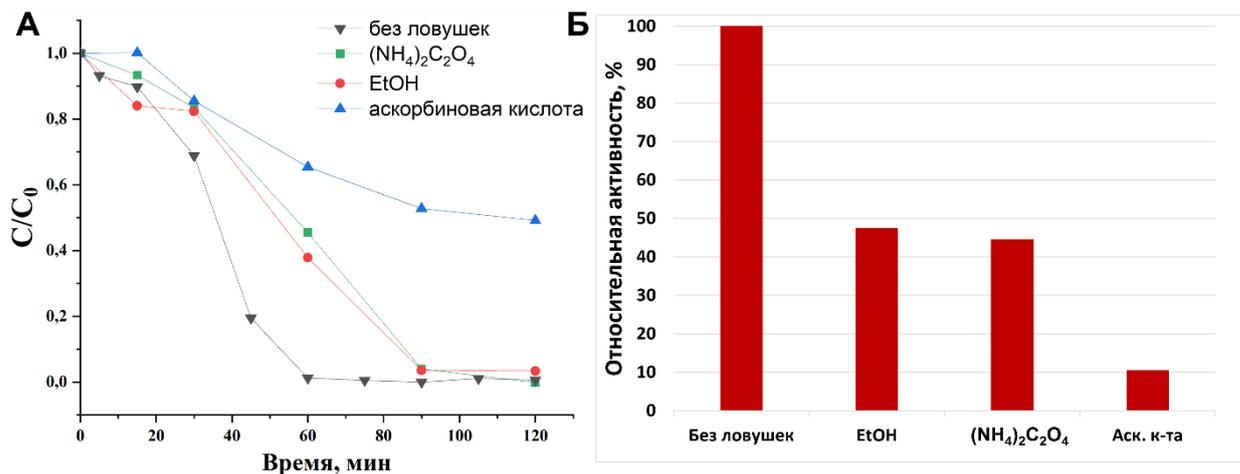


Рисунок 31. Влияние типа ловушки на скорость фотокаталитического разложения RhB в присутствии 3-BNNS (А); Относительная активность катализатора в присутствии различных ловушек (Б)

Как следует из приведенной зависимости на рисунке 31, все используемые ловушки в той или иной степени снижают активность катализаторов, что свидетельствует о влиянии всех активных частиц на фотокаталитический процесс. Присутствие аскорбиновой кислоты оказывает наибольшее влияние на фотокаталитический процесс, что указывает на основной вклад частиц  $O_2^{\cdot-}$  в процесс фоторазложения,  $k_{эфф} = 0,006 \text{ мин}^{-1}$ . При этом, наблюдается снижение фотокаталитической активности на 89,4 %.

### 3.2.5.3. Механизм фотокаталитической реакции

Знание об активных частицах, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, позволяет предположить возможный механизм фотокаталитического разложения красителя. Общий механизм можно представить схематически (Схема 2).

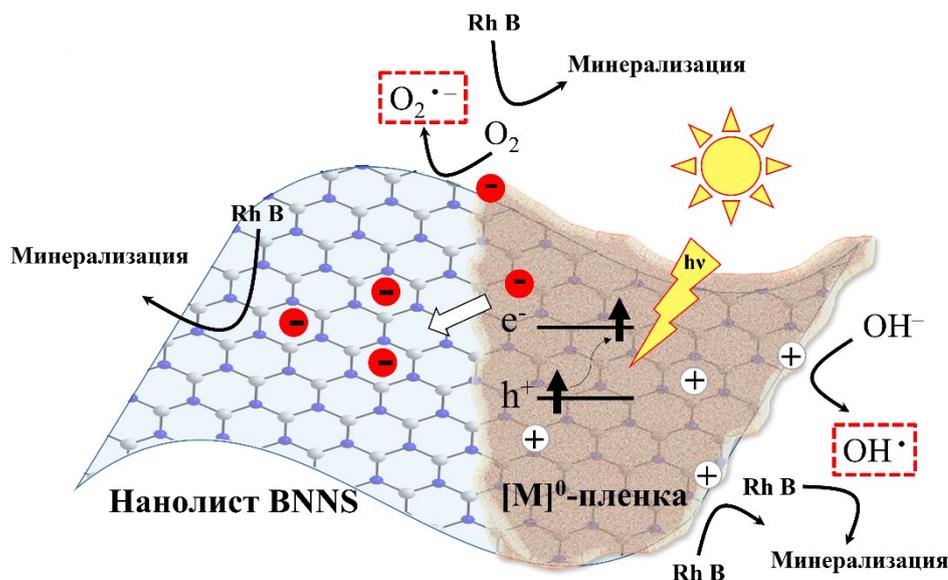


Схема 2. Фотокаталитический процесс разложения органических красителей в присутствии катализатора *n*-BNNS

Поглощение кванта света приводит к переходу фрагмента кластерного комплекса в долгоживущее возбужденное состояние с образованием электрон-дырочной пары (e<sup>-</sup> и h<sup>+</sup>). Обе активные частицы могут быть разделены путем диффузии к поверхности пленки аквагидрокомплекса на BNNS, однако может произойти их неблагоприятная рекомбинация, приводящая к уменьшению квантового выхода возбужденного состояния. Эффекты рекомбинации могут быть несколько уменьшены носителем BNNS, поскольку он способствует разделению зарядов [171,184,185]. Дырки на поверхности могут реагировать с гидроксид-ионами с образованием гидроксильного радикала (OH•), в то время как электроны преобразуют растворенный молекулярный кислород в супероксид-радикалы (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>). Все эти высоко активные соединения способны окислять растворенные в воде молекулы красителей, приводя к их разрушению и окончательной минерализации [18,136,185].

### 3.3. Материалы на основе TiO<sub>2</sub> и кластерных комплексов

Чтобы добиться наибольшего синергетического эффекта между комплексом и матрицей-носителем, были также получены материалы на основе диоксида титана и кластерного аквагидрокомплекса. TiO<sub>2</sub> в данном случае выбран в качестве матрицы, поскольку он является одним из наиболее распространенных фотокатализаторов, однако его применение при облучении видимым или солнечным светом затруднено из-за недостаточного поглощения в видимой области спектра (до ~400 нм, E<sub>g</sub> = 3,0-3,2 эВ в зависимости от фазы). Данную проблему можно устранить путем пропитки диоксида титана раствором кластерного комплекса, что поможет объединить их оптические

свойства. Фотокаталитические свойства полученных материалов сопоставлялись со свойствами чистых  $\text{TiO}_2$  и  $[\text{M}]^0\text{-h}_2$  и наноразмерного кластерного комплекса  $[\text{M}]^0\text{-нано}$ . Фотокаталитическая активность полученных материалов и комплексов оценивалась на примере реакции разложения модельного красителя родамина Б.

### 3.3.1. Получение

Диоксид титана получали простым гидролизом изопропоксида титана (IV) в нейтральной водной среде. Для этого  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$  добавляли в большой избыток воды (объемное соотношение 1:50). Сразу после этого полученную дисперсию обрабатывали ультразвуком для дополнительной гомогенизации. Чтобы перевести частично аморфный  $\text{TiO}_2$  в кристаллическую фазу, дисперсию нагревали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 32), полученный порошок  $\text{TiO}_2$  представляет собой преимущественно фазу анатаза с примесью брукита. Уширение пиков на дифрактограмме указывает на образование мелких частиц.

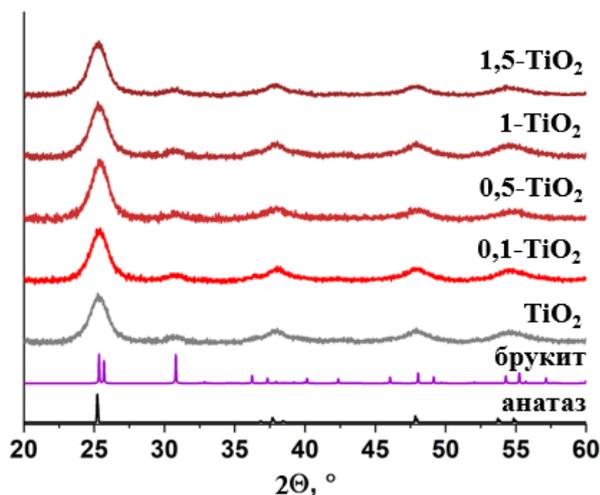


Рисунок 32. Рентгеновская дифрактограмма  $\text{TiO}_2$  и  $n\text{-TiO}_2$  в сравнении с расчетными дифрактограммами анатаза и брукита

Кластер-содержащие материалы на основе  $\text{TiO}_2$  и комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  получали методом пропитки дисперсии  $\text{TiO}_2$  некоторым количеством кластерного комплекса в воде: на 1 г  $\text{TiO}_2$  приходилось 1,5, 1, 0,5 или 0,1 г комплекса. Рентгенофазовый анализ полученных желтоватых образцов демонстрирует отсутствие связанных с кластером пиков, указывающих на присутствие комплекса в аморфном состоянии (Рисунок П10 в приложении).

Учитывая, что время пропитки составляет 20 ч, исходный кластерный комплекс в таких условиях подвергается полному гидролизу с образованием  $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (согласно литературным данным, время полупревращения

составляет 52 минуты [54]). Данное предположение также подтверждает отсутствие каких-либо сигналов, связанных с лигандом, в ИК спектрах (Рисунок 33).

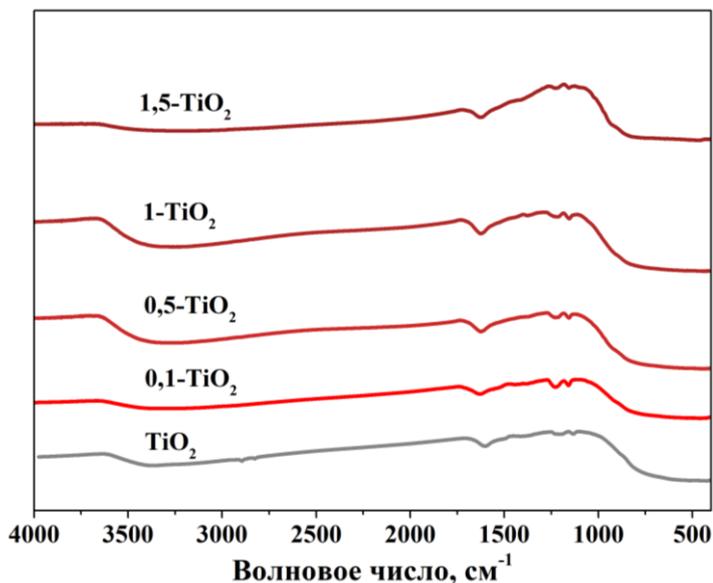


Рисунок 33. ИК-спектры чистого  $\text{TiO}_2$  и  $n\text{-TiO}_2$  ( $n = 1, 5, 1, 0, 5, 0, 1$ )

### 3.3.2. Морфология и состав

Морфологию исходного  $\text{TiO}_2$ ,  $n\text{-TiO}_2$  и  $[\text{M}]^0$ -нано изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 34). В случае образцов, содержащих диоксид титана, видно, что все они состоят из мелких, равномерно распределенных частиц, образующих агломераты диаметром  $\sim 100$  нм и более, что указывает на отсутствие влияния пропитки кластерами на морфологию  $\text{TiO}_2$ . По результатам статистического анализа размера частиц, средний размер частиц  $\text{TiO}_2$  составляет  $4,8 \pm 0,9$  нм, для  $0,1\text{-TiO}_2$  -  $5,0 \pm 0,8$ . Содержание молибдена в  $n\text{-TiO}_2$  определяли с помощью ИСП-АЭС, а затем переводили в содержание  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  на 1 г  $\text{TiO}_2$  (Таблица 9).

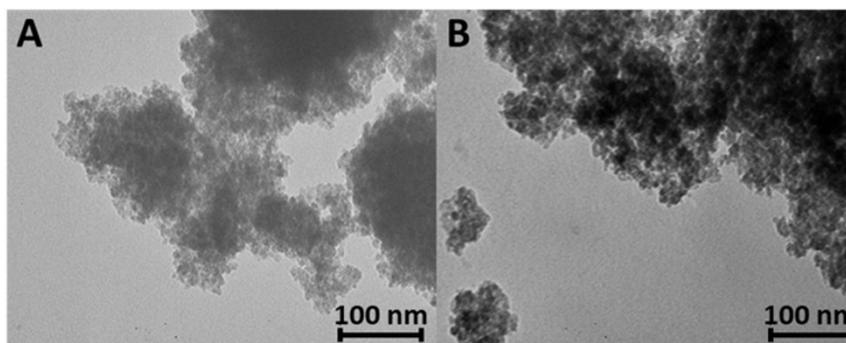


Рисунок 34. Изображения ПЭМ  $\text{TiO}_2$  (A),  $0,1\text{-TiO}_2$  (B)

Данные ИСП-АЭС для n-TiO<sub>2</sub>

n	Содержание Мо, масс%	Содержание {Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> }, ммоль({Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> })×г(TiO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup>
0,1	0,16	0,0031
0,5	0,27	0,0046
1	0,26	0,0044
1,5	0,29	0,0050

Согласно полученным данным, пропитка диоксида титана приводит лишь к частичному включению комплекса, причем последующее увеличение загрузки кластерного комплекса (n) не приводит к увеличению содержания {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>} в n-TiO<sub>2</sub>. Причиной такого явления, возможно, является то, что комплекс [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>](DMCO)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, растворяясь в воде, быстро гидролизуется с образованием водорастворимых катионных комплексов [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>6-m</sub>(OH)<sub>m</sub><sup>(4-m)+</sup> (m = 0-3) [57]. В свою очередь, катионные комплексы [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>6-m</sub>(OH)<sub>m</sub><sup>(4-m)+</sup> (m = 0-3) взаимодействуют с поверхностными OH<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O группами TiO<sub>2</sub>, образуя прямые ковалентные связи Ti-O-Mo и/или водородные связи Ti-O(H)⋯(H)O-Mo, и не взаимодействуют с уже осажденными на поверхность кластерами, образуя монослой на поверхности частиц. Таким образом, практически полное заполнение поверхности TiO<sub>2</sub> достигается даже при минимальной концентрации кластера молибдена в растворе (n = 0,1), и последующее увеличение концентрации кластера не приводит к увеличению степени пропитки.

### 3.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) материалов на основе TiO<sub>2</sub>

Состав и валентные состояния элементов в n-TiO<sub>2</sub> изучали с помощью РФЭС (Рисунок 35). Высокий уровень шума наблюдался для всех пиков, связанных с кластерами, что связано с низким содержанием комплекса (Рисунок 35 А, В). Тем не менее положения пиков металлов Mo3d<sub>5/2</sub> (228,5 эВ), Mo3d<sub>3/2</sub> (231,7 эВ) соответствуют состоянию Mo<sup>2+</sup>, характерному для кластерного комплекса [109,112]. Сигналы иода, как и в материале 5-BNNS, кроме основных пиков при I3d<sub>5/2</sub> (620,1 эВ) и I3d<sub>3/2</sub> (631,6 эВ), содержат плечи при I3d<sub>5/2</sub> (618,3 эВ) и I3d<sub>3/2</sub> (629,7 эВ), относящиеся к апикальным лигандам Γ, незамещенным в процессе синтеза исходного кластера (~1 апикальный Γ на {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}). Пики Ti2p<sub>3/2</sub> и Ti2p<sub>1/2</sub> расположены при ~458,8 и 464,5 эВ, что согласуется с литературными данными для Ti<sup>4+</sup> в TiO<sub>2</sub> (Рисунок 35 С) [186,187]. В спектре O1s можно увидеть три компонента, расположенные при 530,1, 531,5 и 532,7 эВ (Рисунок 35 D). Наиболее интенсивный пик (530,1 эВ) можно отнести к атомам кислорода решетки в TiO<sub>2</sub>

[188,189]. Две другие компоненты (531,5 и 532,7 эВ) можно отнести к поверхностным группам – мостиковым кислородным и ОН-группам соответственно [188,189].

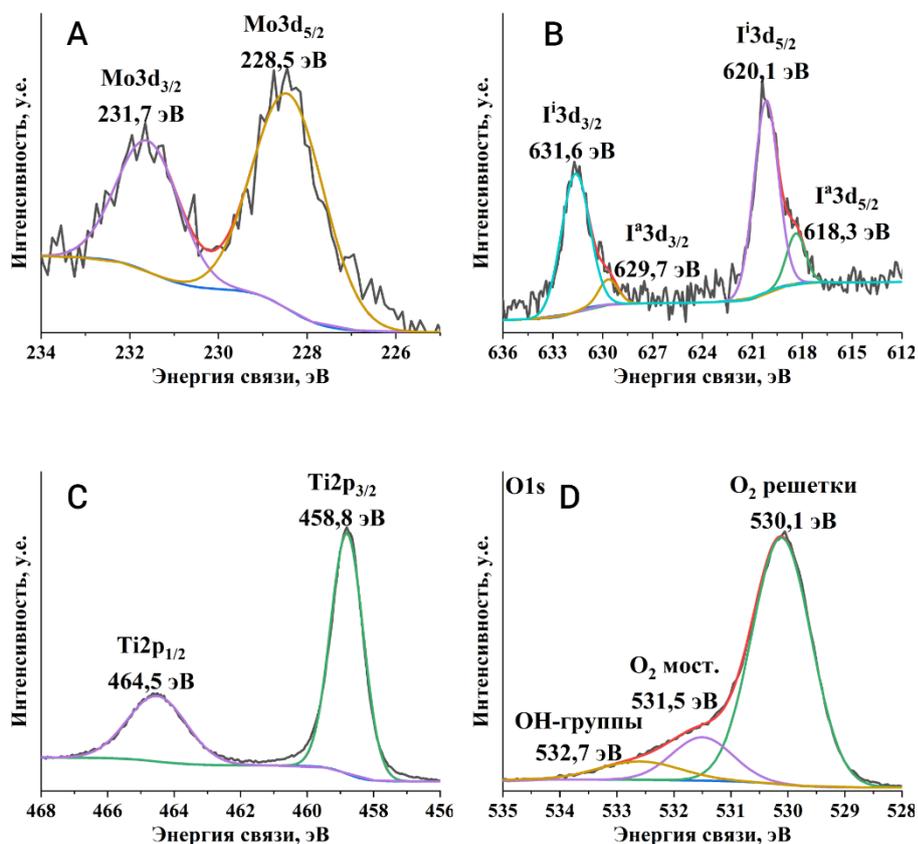


Рисунок 35. РФЭС-спектры высокого разрешения Mo3d (A), I3d (B), Ti2p (C), и O1s (D) основных уровней в 0,1-TiO<sub>2</sub>

Таким образом, специфических сигналов, указывающих на связывание кластерного комплекса с поверхностными группами TiO<sub>2</sub>, не наблюдалось. Тем не менее полученные данные не опровергают образования ковалентных Mo-O-Ti и/или водородных связей М-ОН/H<sub>2</sub>O···НО-Ti, особенно с учетом низкого содержания кластеров в материале.

### 3.3.4. Площадь поверхности и структура пор

Измеренные изотермы адсорбции азота при 77 К представлены на рисунке 36. Все исследованные изотермы адсорбции для материалов формально описываются изотермой II типа по официальной классификации ИЮПАК [190], что характерно для непористых или макропористых соединений. Точка перегиба (точка В) лежит при достаточно низких относительных давлениях P/P<sub>0</sub> (менее 2·10<sup>-3</sup>), что свидетельствует о наличии микропор. Однако данные поры небольшого объема, так как при этом давлении было адсорбировано менее, чем 40 мл/г (4·10<sup>-5</sup> м<sup>3</sup>/г). При высоких относительных давлениях для всех исследованных материалов наблюдаются петли гистерезиса типа Н3. Такой тип

гистерезиса обычно связан с нерегулярной сетью пор, состоящей из мезо- и макропор, не полностью заполненных конденсатом.

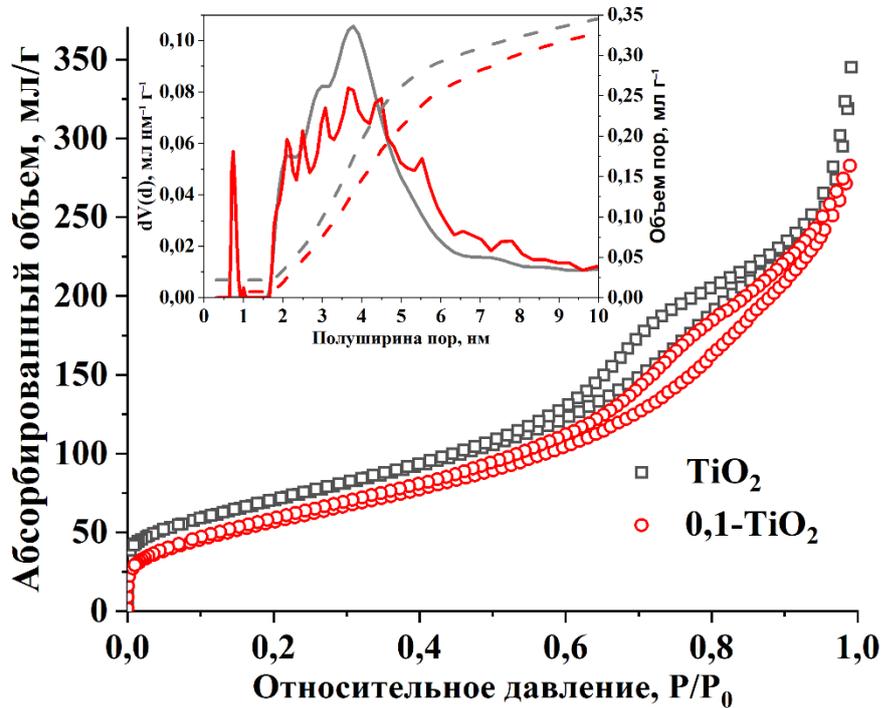


Рисунок 36. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К. На вставке показано распределение пор по размерам согласно расчетам DFT

Удельную площадь поверхности рассчитывали обычным методом БЭТ и подходом DFT. Объемы пор были рассчитаны с использованием метода DFT. Все расчетные параметры пористой структуры приведены в таблице 10.

Таблица 10

Параметры пористой структуры  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$

Образец	Удельная поверхность / $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		$V_{\text{пор}} / \text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
	БЭТ	DFT	
$\text{TiO}_2$	253,2	277,0	$4,06 \cdot 10^{-7}$
$0,1\text{-TiO}_2$	213,9	178,5	$3,82 \cdot 10^{-7}$

График распределения пор по размерам (вставка на рисунке 36) показывает наличие нерегулярных мезопор с широким максимумом при среднем диаметре пор 6–8 нм. Один (для  $\text{TiO}_2$ ) или два (для  $0,1\text{-TiO}_2$ ) пика в диапазоне микропор на графиках распределения относятся к узким порам, но их вклад в общую пористость незначителен (менее 0,02 мл/г из ~0,4 мл/г). Можно отметить, что объем пор после пропитки кластером уменьшается, что говорит о его локализации в порах диоксида титана.

### 3.3.5. Поглощение и люминесценция

Оптическое поглощение чистого  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$  исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Полученные спектры были преобразованы с использованием функции Кубелки-Мунка (Рисунок 37). Согласно полученным данным, пропитка кластером не приводит к резкому увеличению поглощения в видимом диапазоне. Однако в спектре для  $0,1\text{-TiO}_2$  можно наблюдать небольшое плечо в диапазоне 360-500 нм. В то же время, влияние содержания кластера проявляется в УФ-области, так как  $0,1\text{-TiO}_2$  имеет более высокое поглощение, чем  $\text{TiO}_2$  в диапазоне 250-350 нм.

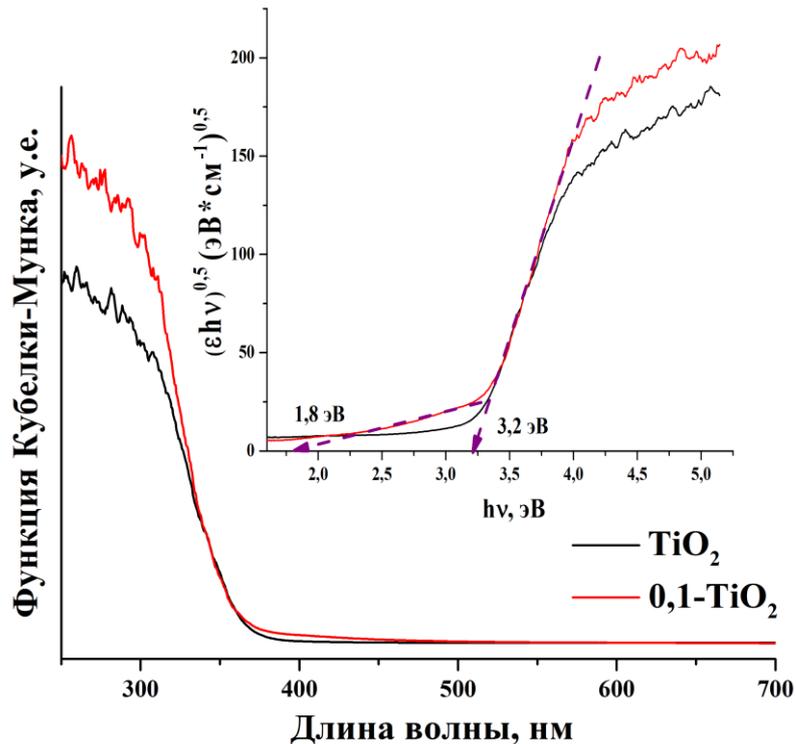


Рисунок 37. Спектры диффузного отражения чистого  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$ , преобразованные в спектры поглощения с использованием функции Кубелки-Мунка; вставка: графики Тауца, используемые для определения  $E_g$

Кроме того, для измерения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) использовали график Тауца (вставка на рисунке 37). Несмотря на примесь фазы брукита, чистый  $\text{TiO}_2$  и кластер-содержащий материал демонстрируют характерную для анатаза величину ширины запрещенной зоны 3,2 эВ [191]. В то же время, в спектре  $0,1\text{-TiO}_2$  видна еще одна прямая линия с  $E_g = 1,8$  эВ, связанная с наличием плеча в спектре поглощения. Это значение, как и в случае материала на основе BNNS, можно отнести к гидролизованному кластерному комплексу на поверхности частиц (например,  $E_g$  для  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет 1,8 эВ).

Поскольку рекомбинация электрон-дырочных пар приводит к излучению, то эмиссионная спектроскопия является полезным инструментом для оценки эффективности разделения и способности переноса фотогенерированных носителей заряда. Для образцов  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$  были записаны спектры люминесценции в твердом состоянии (Рисунок 38). Образец  $0,1\text{-TiO}_2$  демонстрирует менее интенсивное излучение, чем чистый  $\text{TiO}_2$ , что связано с большим временем жизни электрон-дырочных пар. Также стоит обратить внимание, что в спектрах отсутствует излучение кластера. Такое наблюдение указывает на эффективный перенос носителей заряда между комплексом и матрицей диоксида титана.

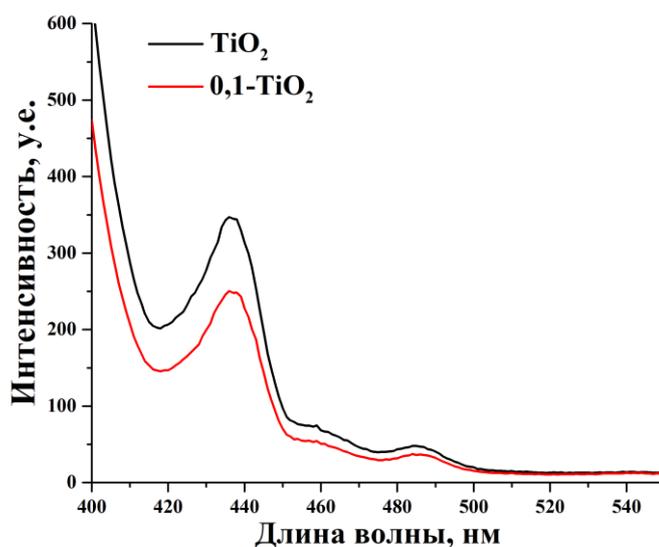


Рисунок 38. Спектры эмиссии порошков  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм)

### 3.3.6. Фотокаталитические исследования

#### 3.3.6.1. Фотокаталитическое разложение родамина Б (RhB) при облучении УФ-светом в присутствии $n\text{-TiO}_2$

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции разложения RhB при облучении УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм,  $13$  мВт/см<sup>2</sup>) по методике, аналогичной для материалов  $n\text{-BNNS}$ . Для подтверждения синергетического эффекта в сравнение включена фотокаталитическая активность чистого  $\text{TiO}_2$ ,  $[\text{M}]^0\text{-h}_2$ , а также наноразмерного  $[\text{M}]^0\text{-нано}$ .

Перед каждым фотокаталитическим экспериментом реакционную смесь также выдерживали при перемешивании в темноте в течение 2 часов для достижения сорбционно-десорбционного равновесия. Скорость разложения красителя контролировали по спектрам поглощения раствора: по уменьшению характеристической полосы RhB при 554 нм (Рисунок 39). На вставках рисунка 39 представлены зависимости логарифма

концентраций от времени, из которых вычислялись эффективные константы скорости, суммированные в таблице 11.

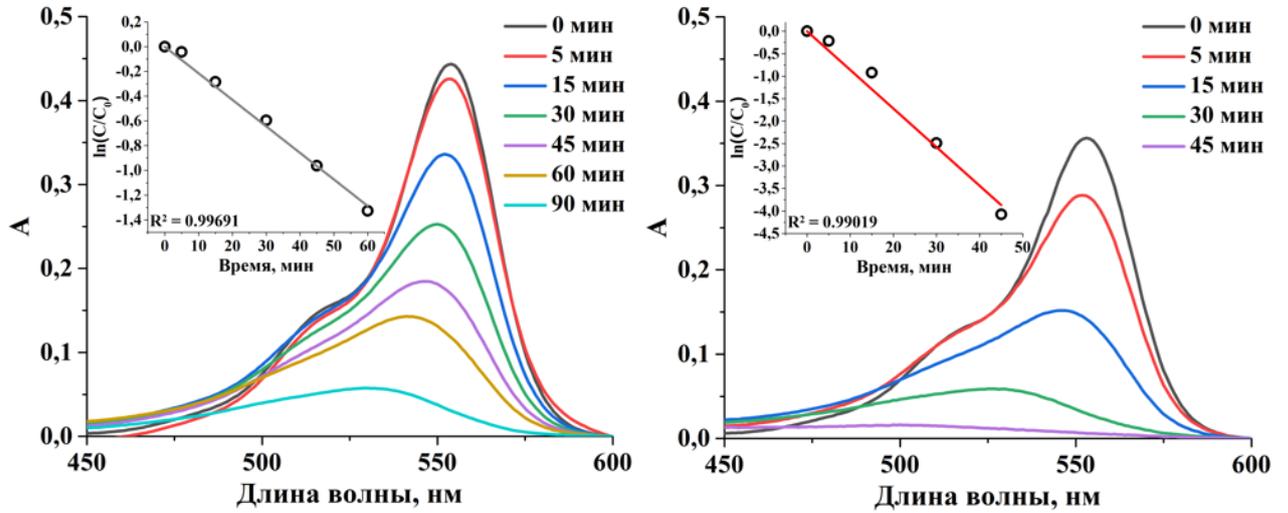


Рисунок 39. Спектры поглощения раствора RhB после облучения УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм,  $13$  мВт/см<sup>2</sup>) в присутствии  $TiO_2$  и  $0,1-TiO_2$  соответственно. Вставки: линейные аппроксимации графиков зависимости  $\ln(C/C_0)$  от времени для определения  $k_{эфф}$

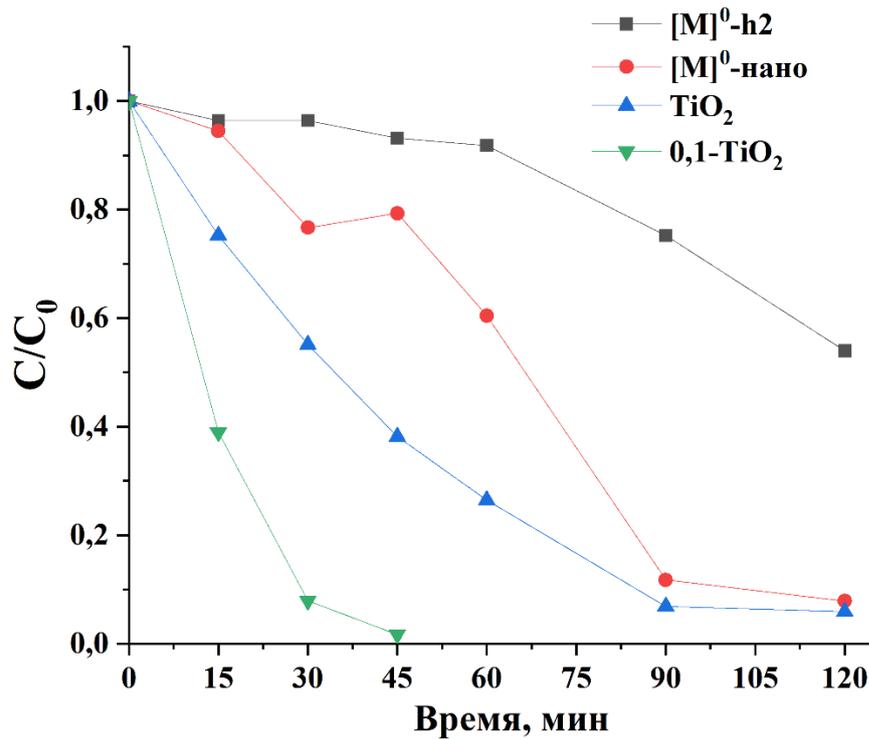


Рисунок 40. Сравнение времени разложения RhB в присутствии  $TiO_2$ ,  $[M]^0-h2$ ,  $[M]^0-нано$  и  $0,1-TiO_2$

Эффективные константы скорости ( $k_{\text{эфф}}$ ) фотокаталитического разложения RhB в

УФ-свете ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ,  $13 \text{ мВт/см}^2$ )

Образец	$k_{\text{эфф}}$ , $\text{мин}^{-1}$
TiO <sub>2</sub>	0,02
[M] <sup>0</sup> -h2	0,003
[M] <sup>0</sup> -нано	0,024
0,1-TiO <sub>2</sub>	0,099
0,5-TiO <sub>2</sub>	0,10
1-TiO <sub>2</sub>	0,11
1,5-TiO <sub>2</sub>	0,096

Исходя из полученных данных, скорость разложения красителя в присутствии чистого TiO<sub>2</sub>, [M]<sup>0</sup>-h2 и [M]<sup>0</sup>-нано относительно невелика, их  $k_{\text{эфф}}$  составляют 0,02, 0,003 и 0,024  $\text{мин}^{-1}$  соответственно, а родамин Б остается не до конца разложенным даже после 90 минут облучения (Рисунок 40). В свою очередь, 0,1-TiO<sub>2</sub> демонстрирует более высокую активность, разлагая RhB в течение 45 минут с  $k_{\text{эфф}}$  равной 0,099  $\text{мин}^{-1}$ , что в ~5 раз выше, чем у наночастиц диоксида титана и наноразмерного комплекса. С учетом условий эксперимента, значение данной константы скорости 0,1-TiO<sub>2</sub> сравнимо с наиболее эффективными фотокатализаторами, известными в литературе [192,193]. В свою очередь, все n-TiO<sub>2</sub> проявляют одинаковую активность с  $k_{\text{эфф}} \sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$ . Такая тенденция хорошо коррелирует с содержанием кластеров в образцах, определенным с помощью ИСП-АЭС, поскольку было установлено, что в n-TiO<sub>2</sub> содержание {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>} не зависит от n.

Таким образом, наиболее предпочтительным для дальнейших исследований является образец 0,1-TiO<sub>2</sub>, так как его активность не отличается от остальных кластер-содержащих материалов, и в то же время для его приготовления требуется наименьшее количество кластера.

Одной из важных характеристик фотокатализаторов является стабильность, то есть способность сохранять свою активность при многократном использовании. Для изучения стабильности 0,1-TiO<sub>2</sub> был проведен циклический эксперимент, состоящий из пяти циклов последовательного облучения. Во избежание накопления побочных продуктов окисления, которые могут снизить скорость реакции, время облучения было увеличено до 60 минут. Результаты, представленные на рисунке 41, демонстрируют, что фотокатализатор не теряет своей активности до 5 циклов.

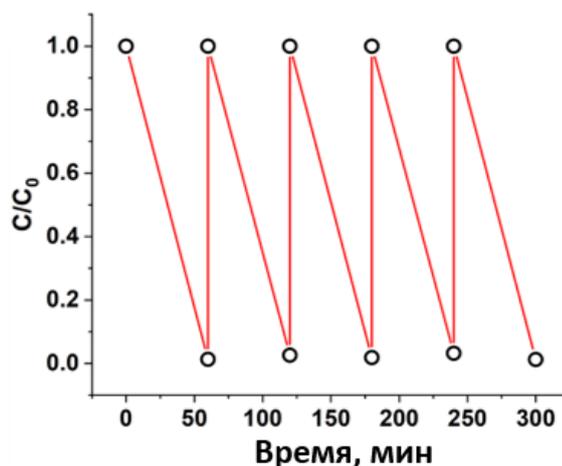


Рисунок 41. Циклический эксперимент фотокалитического разложения RhB в присутствии 0,1-TiO<sub>2</sub>

### 3.3.6.2. Фотокалитическое разложение родамина Б (RhB) при облучении солнечным светом

Помимо УФ-излучения, была оценена фотокалитическая активность чистого TiO<sub>2</sub> и 0,1-TiO<sub>2</sub> при воздействии прямых солнечных лучей. Опыты проводили в середине августа при ясном небе ( $T_{\text{воздуха}} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Последовательность выполнения эксперимента аналогична предыдущим, за исключением отсутствия перемешивания системы во время облучения. Полное разложение RhB в присутствии чистого диоксида титана было достигнуто за 90 минут при  $k_{\text{эфф}} = 0,036 \text{ мин}^{-1}$  (Рисунок 42). В свою очередь, 0,1-TiO<sub>2</sub> продемонстрировал бóльшую активность, разлагая RhB через ~45 минут с  $k_{\text{эфф}} 0,12 \text{ мин}^{-1}$ . Можно видеть, что оба образца демонстрируют некоторое увеличение активности, что связано с непрерывным спектром солнечного света, обеспечивающим большее количество фотонов с подходящей длиной волны.

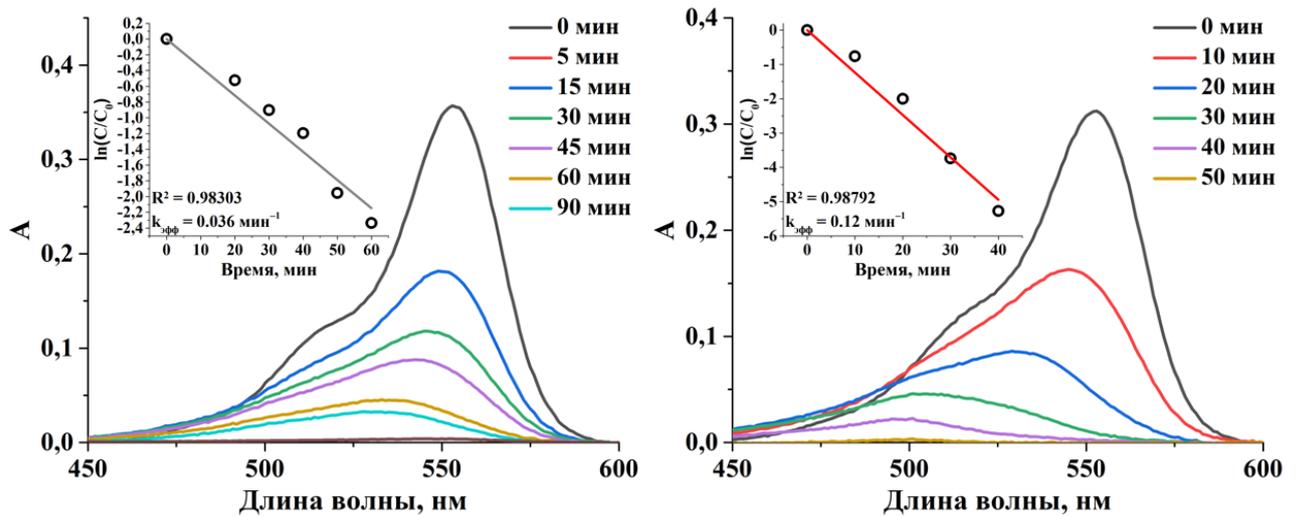


Рисунок 42. Спектры поглощения раствора RhB после облучения солнечным светом ( $\sim 30\text{-}35 \text{ мВт см}^{-2}$ ) в присутствии  $\text{TiO}_2$  и  $0,1\text{-TiO}_2$  соответственно. Вставки: линейные аппроксимации графиков зависимости  $\ln(C/C_0)$  от времени для определения  $k_{\text{эфф}}$

### 3.3.6.3. Эксперименты с ловушками активных форм кислорода

Для оценки влияния различных активных частиц ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $e^-$  и  $h^+$  и  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) на фотокаталитический процесс, в данной работе выбраны  $\text{PrOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в качестве специфических ловушек для  $\text{OH}^\bullet$ ,  $e^-$  и  $h^+$  соответственно. Для определения влияния  $\text{O}_2^{\bullet-}$  реакционную смесь деаэрировали барботированием газообразного аргона. Снижение скорости фотокаталитической реакции в присутствии таких соединений свидетельствует о влиянии определенных активных частиц, что помогает выявить механизм фотокаталитической активности. Фотокаталитические эксперименты проводили аналогично предыдущим при УФ-облучении, и рассчитывали  $k_{\text{эфф}}$  в присутствии ловушек (Рисунок 43 А). Используя полученные значения  $k_{\text{эфф}}$ , соответствующие относительные активности для каждого типа поглотителя были рассчитаны в соответствии с уравнением (1) (Рисунок 43 Б).

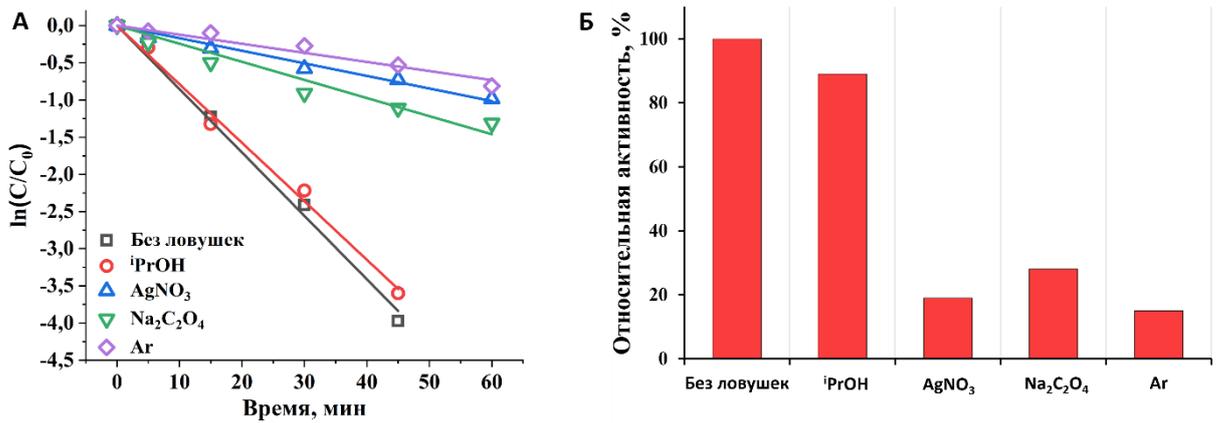


Рисунок 43. Влияние типа ловушки на константы скорости фотокаталитического разложения  $\text{RhB}$  в присутствии  $0,1\text{-TiO}_2$  (А); Относительная активность катализатора в присутствии различных ловушек (Б)

Как и в случае материалов BNNS, все приведенные ловушки оказывают влияние на активность фотокатализатора. При этом, наименьший эффект достигается в присутствии  $i\text{PrOH}$ : в данном случае происходит снижение активности на 11%, поэтому  $\text{OH}^\bullet$  является наименее активной частицей. Удаление  $e^-$  и  $h^+$  привело к большему снижению активности – на 81 и 72 % соответственно. Однако наибольшее ингибирование было достигнуто в деаэрированной среде: наблюдается снижение активности на 85%, что свидетельствует о том, что  $\cdot\text{O}_2^-$ , как и в случае материалов на основе BNNS, являются доминирующими активными частицами при фоторазложении  $\text{RhB}$ .

#### 3.3.6.4. Механизм фотокаталитической реакции

Таким образом, предыдущий пункт показывает, что в фотокаталитическом процессе в той или иной степени участвуют все активные частицы:  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $e^-$  или  $h^+$ . Кроме того, поскольку образец, содержащий кластерный комплекс, обладает большей активностью по сравнению с чистым диоксидом титана, можно предположить наличие в нем гетероперехода S-схемы (также известной как прямая Z-схема) [194]. В таких системах из-за образования гетероперехода, приводящего к искривлению зон, и активности обоих компонентов при облучении, менее активные электроны и дырки могут рекомбинировать, тем самым сохраняя электроны и дырки, обладающие более высокой энергией. Чтобы проиллюстрировать положения зон в  $0,1\text{-TiO}_2$ , были определены расстояния  $E_{\text{ВЗ}}-E_{\text{Ф}}$  ( $E_{\text{ВЗ}}$  — крайние положения валентных зон,  $E_{\text{Ф}}$  — потенциал уровня Ферми) с использованием РФЭС валентной зоны (Рисунок 44). На рисунке видно, что пересечение прямых линий дает нам значение разности  $E_{\text{ВЗ}}-E_{\text{Ф}}$ , равное 2,86 эВ, что хорошо согласуется с литературными данными для чистого  $\text{TiO}_2$  [195]. Тем не менее, как и в графиках поглощения, в спектре РФЭС имеется дополнительное плечо, что дает расстояние  $E_{\text{ВЗ}}-E_{\text{Ф}}$

0,25 эВ. Это значение относится кластерному комплексу и указывает на его наличие в материале.

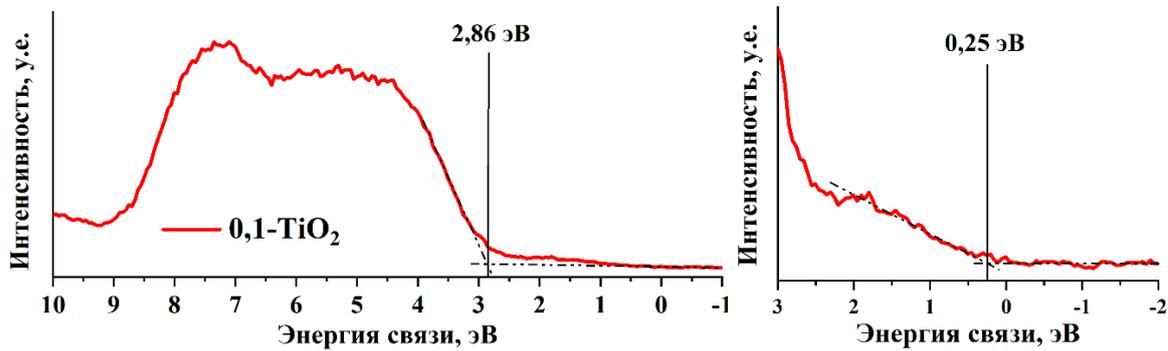


Рисунок 44. РФЭС-спектр валентной зоны 0,1-TiO<sub>2</sub>

Исходя из литературных данных, потенциал валентной зоны ( $E_{ВЗ}$ ) TiO<sub>2</sub> составляет - 7,55 эВ относительно  $E_{\text{вакуума}}$  (3,05 эВ относительно потенциала водородного электрода (ПВЭ)) [196-198]. Таким образом, потенциал зоны проводимости ( $E_{ЗП}$ ) диоксида титана был рассчитан с использованием уравнения  $E_g = E_{ВЗ} - E_{ЗП}$  и оказался равным -4,35 эВ по сравнению с  $E_{\text{вакуума}}$  (0,05 эВ по сравнению с потенциалом водородного электрода). Положение уровня Ферми ( $E_{Ф}$ ) было рассчитано с использованием расстояния  $E_{ВЗ} - E_{Ф}$  (2,86 эВ) и оказалось равным -4,69 эВ по сравнению с  $E_{\text{вакуума}}$  (0,19 эВ относительно потенциала водородного электрода). Предполагая, что при соприкосновении полупроводников их уровни Ферми выравниваются, а положение валентной зоны и зоны проводимости (ВЗ и ЗП) остается неизменным, мы рассчитали  $E_{ВЗ}$  кластеров, которые равны -4,94 эВ против  $E_{\text{вакуума}}$  (0,54 эВ относительно потенциала водородного электрода), а затем положение зоны проводимости: -3,14 эВ относительно  $E_{\text{вакуума}}$  (-1,36 эВ относительно потенциала водородного электрода). Таким образом, используя полученные данные, мы можем предложить зонную структуру катализатора и механизм фотокаталитического разложения RhB (Схема 3). Согласно расчетам, полученные потенциалы достаточны для генерации всех радикалов, что согласуется с экспериментами с ловушками и в целом подтверждает образование гетероперехода по S-схеме.

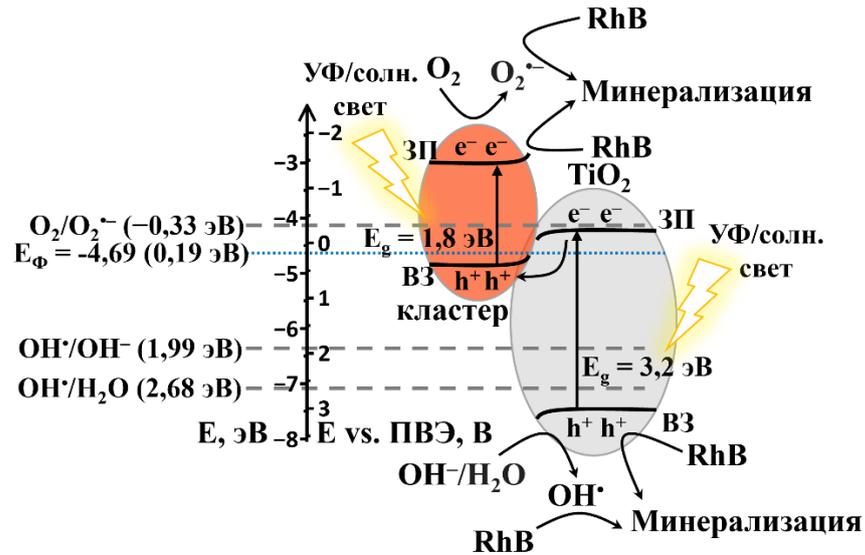
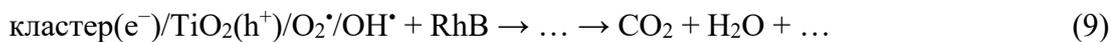
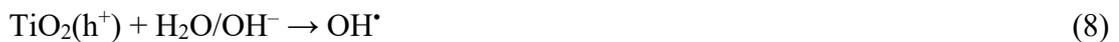
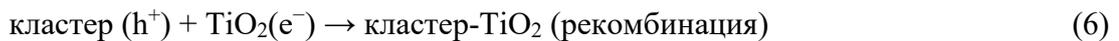


Схема 3. Механизм фотокаталитического разложения RhB. ЗП – зона проводимости, ВЗ – валентная зона,  $E_{\Phi}$  – положение уровня Ферми, ПВЭ – потенциал водородного электрода

Механизм фотокаталитического разложения красителя можно изобразить в соответствии со схемами реакций 5-9. Во-первых, и кластерный комплекс, и диоксид титана, поглощают фотоны, образуя электрон-дырочную пару (реакция 5). Затем электрон на  $\text{TiO}_2$  и дырка на кластере, имеющие низкие потенциалы, рекомбинируют (реакция 6). В свою очередь, электрон на кластере и дырка на  $\text{TiO}_2$ , сохранившиеся за счет рекомбинации другой пары, имеют достаточный потенциал для образования  $\text{O}_2^{\bullet-}$  или  $\text{OH}^{\bullet}$  (реакции 7-8). Затем все образующиеся активные частицы минерализуют молекулу RhB (реакция 9).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы была получена серия иодидных кластерных комплексов с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами: три новых катионных  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (An – anion, An =  $\text{NO}_3^-$ , n = 3 ( $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$ ); An =  $\text{OTs}^-$ , n = 2,  $\text{OTs}^-$  – п-толуолсульфонат ( $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$ )),  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$  ( $[\text{M}]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$ ) и один нейтральный  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^0\text{-h12}$ ), а также катионные комплексы с  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандами  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{An})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (An =  $\text{NO}_3^-$ , n = 2 ( $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$ ); An =  $\text{OTs}^-$ , n = 0, ( $[\text{M}]^{4+}\text{-OTs}$ ); An =  $\text{ClO}_4^-$ , n = 2 ( $[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$ ); An =  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ , n = 2 ( $[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$ )). Близкий состав данных соединений, а также включение известных комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^0\text{-h2}$ ) и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{M}]^0\text{-h14}$ ), позволили изучить влияние кристаллической упаковки (плотности кристаллов) и лигандного окружения на поглощение и фотолюминесценцию. С помощью разложения спектров люминесценции показан четырехкомпонентный характер люминесценции кластеров. Как тип лиганда, так и плотность кристалла влияют только на первые две компоненты, расположенные в коротковолновой (высокоэнергетической) части спектра, в то время как две другие низкоэнергетические компоненты остаются неизменными.

Кроме того, были получены гибридные кластерсодержащие фотокатализаторы на основе аквагидроксикомплекса и матриц-носителей: модифицированного h-BN и  $\text{TiO}_2$ . Все полученные материалы были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Для обоих материалов была продемонстрирована высокая эффективность в процессе фотокаталитического разложения модельного красителя родамина Б при облучении УФ-светом. Показано, что данные фотокатализаторы сохраняют свою активность на протяжении не менее пяти циклов разложения красителя.

На основании экспериментов с ловушками активных частиц был предположен механизм разложения родамина Б. В случае материалов на основе модифицированного h-BN, основные фотоактивные центры располагаются на поверхности пленки аквагидроксикомплекса, в то время как матрица-носитель способствует наиболее эффективному разделению электрон-дырочной пары. Для катализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  предположено образование гетероперехода S-типа.

Полученные данные о зависимости поглощения и фотолюминесценции от типа лиганда и плотности упаковки вносят большой вклад в развитие химии октаэдрических кластерных комплексов. Представленные результаты фотокаталитических экспериментов демонстрируют возможность потенциального применения октаэдрических кластерных комплексов в области фотокатализа.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ -лигандами состава  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{An}$  – anion,  $\text{An} = \text{NO}_3^-$ ,  $n = 3$ ;  $\text{An} = \text{OTs}^-$ ,  $n = 2$ ),  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]((\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ ;  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{An})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{An} = \text{NO}_3^-$ ,  $n = 2$ ;  $\text{An} = \text{OTs}^-$ ,  $n = 0$ ;  $\text{An} = \text{ClO}_4^-$ ,  $n = 2$ ;  $\text{An} = \text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ,  $n = 2$ ). Предложены альтернативные способы получения  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 14$ ). Показано, что вышеперечисленные соединения способны изменять свое лигандное окружение в растворе зависимости от pH.
2. Продемонстрировано влияние лигандного окружения в данном семействе комплексов на оптические и люминесцентные свойства. Показано, что увеличение количества электроноакцепторных  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов приводит к уменьшению энергии края поглощения, увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции, а также к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии, связанному с перераспределением вкладов компонент.
3. Показано, что уменьшение плотности кристаллической упаковки полученных комплексов приводит к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Кроме того, наблюдается увеличение квантового выхода и времени жизни люминесценции, а также гипсохромный сдвиг максимума эмиссии, связанный с перераспределением вкладов компонент.
4. Предложена методика получения двух фотокатализаторов на основе  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , нанесенного на матрицы: BNNS и наночастицы  $\text{TiO}_2$ . Показано, что кластерный комплекс присутствует в материалах в гидролизованном виде. В случае материалов на основе BNNS наблюдается увеличение содержания комплекса с увеличением загрузки вплоть до соотношения 1:3, тогда как в материалах на основе  $\text{TiO}_2$  концентрация комплекса в ходе синтеза не влияет на степень пропитки. Осаждение кластерного комплекса приводит к увеличению энергии края поглощения материалов в видимом диапазоне.
5. Проведена оценка фотокаталитической активности кластер-содержащих материалов в реакции разложения красителя родамина Б. Из серии материалов на основе BNNS, для наиболее активного фотокатализатора 3-BNNS эффективная константа скорости составила  $0,06 \text{ мин}^{-1}$ . Данный материал сохраняет свою активность на протяжении не менее 6 циклов фоторазложения

родамина Б. Для всех фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  эффективные константы скорости составили  $\sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$  как при УФ-, так и при облучении солнечным светом, что в  $\sim 5$  раз выше, чем у чистого  $\text{TiO}_2$ . Продemonстрировано, что материал на основе  $\text{TiO}_2$  стабилен не менее 5 циклов фотокаталитического разложения красителя без потери эффективности.

6. Для материалов на основе BNNS наибольший вклад в фотокаталитический процесс вносят частицы  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Предполагается, что основные фотоактивные центры в материале располагаются на поверхности слоя комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в то время как матрица BNNS способствует разделению электрон-дырочных пар, образованных при фотовозбуждении комплекса.
7. Для материалов на основе  $\text{TiO}_2$  показано, что в фотокаталитическом процессе принимают участие все активные частицы:  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $e^-$  или  $h^+$ , причем частицы  $\text{O}_2^{\bullet-}$  вносят наибольший вклад, а  $\text{OH}^{\bullet}$  – наименьший. Высокая активность материалов по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  при воздействии всех активных частиц, выявленная в экспериментах с ловушками, свидетельствует об образовании гетероперехода S-типа в катализаторах. На основании полученных данных предложен механизм фотокаталитического разложения родамина Б.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Curtis N.F., Some new derivatives of the octa- $\mu_3$ -chlorohexamolybdate(II),  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ , ion // *Inorg. Chem.* - 1965. - V. 4, No. 2. - P. 241-244.
2. Costuas K., Garreau A., Bulou A., Fontaine B., Cuny J., Gautier R., Mortier M., Molard Y., Duvail J.L., Faulques E., Cordier S., Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of  $[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8\text{Br}^{\text{II}}_6]^{2-}$  metal cluster units: evidence of dual emission // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2015. - V. 17, No. 43. - P. 28574-28585.
3. Kitamura N., Kuwahara Y., Ueda Y., Ito Y., Ishizaka S., Sasaki Y., Tsuge K., Akagi S., Excited triplet states of  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ , and  $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  clusters // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2017. - V. 90, No. 10. - P. 1164-1173.
4. Evtushok D.V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Kozyr K.V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y.V., Stass D.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A., A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // *Dalton Trans.* - 2017. - V. 46, No. 35. - P. 11738-11747.
5. Schäfer H., von Schnering H.G., Metall-metall-bindungen bei niederen Halogeniden, oxyden und oxydhalogeniden schwerer ubergangsmetalle thermochemische und strukturelle Prinzipien // *Angew. Chem.* - 1964. - V. 76, No. 20. - P. 833-849.
6. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L.V., Fedorov V.E., Mironov Y.V., Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* - 2015. - V. 144, No. - P. 13-17.
7. Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A., Trifonova K.E., Efremova O.A., Krasilnikova A.A., Brylev K.A., Vorontsova E.V., Avrorov P.A., Shestopalova L.V., Poveshchenko A.F., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  metal clusters // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 28. - P. 4839-4846.
8. Cheplakova A.M., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Vorontsova E.V., Mironov Y.V., Poveshchenko A.F., Kovalenko K.A., Shestopalov M.A., Nanosized mesoporous metal-organic framework MIL-101 as a nanocarrier for photoactive hexamolybdenum cluster compounds // *J. Inorg. Biochem.* - 2017. - V. 166, No. - P. 100-107.
9. Kirakci K., Zelenka J., Rumlová M., Cvačka J., Ruml T., Lang K., Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands:

Photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* - 2019. - V. 7, No. 4. - P. 1386-1392.

10. Vorotnikov Y.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E.V., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Efremova O.A., Luminescent silica mesoparticles for protein transduction // *Mater. Sci. Eng. C* - 2019. - V. 96, No. - P. 530-538.

11. Fedorenko S., Elistratova J., Stepanov A., Khazieva A., Mikhailov M., Sokolov M., Kholin K., Nizameev I., Mendes R., Rümmele M., Gemming T., Weise B., Giebeler L., Mikhailova D., Dutz S., Zahn D., Voloshina A., Sapunova A., Daminova A., Fedosimova S., Mustafina A., ROS-generation and cellular uptake behavior of amino-silica nanoparticles arisen from their uploading by both iron-oxides and hexamolybdenum clusters // *Mater. Sci. Eng. C* - 2020. - V. 117, No. - P. 111305.

12. Vorotnikov Y.A., Novikova E.D., Solovieva A.O., Shanshin D.V., Tsygankova A.R., Shcherbakov D.N., Efremova O.A., Shestopalov M.A., Single-domain antibody C7b for address delivery of nanoparticles to HER2-positive cancers // *Nanoscale* - 2020. - V. 12, No. 42. - P. 21885-21894.

13. Kirakci K., Pozmogova T.N., Protasevich A.Y., Vavilov G.D., Stass D.V., Shestopalov M.A., Lang K., A water-soluble octahedral molybdenum cluster complex as a potential agent for X-ray induced photodynamic therapy // *Biomater. Sci.* - 2021. - V. 9, No. 8. - P. 2893-2902.

14. Kirakci K., Kubáňová M., Příbyl T., Rumlová M., Zelenka J., Ruml T., Lang K., A cell membrane targeting molybdenum-iodine nanocluster: rational ligand design toward enhanced photodynamic activity // *Inorg. Chem.* - 2022. - V. 61, No. 12. - P. 5076-5083.

15. Beltrán A., Mikhailov M., Sokolov M.N., Pérez-Laguna V., Rezusta A., Revillo M.J., Galindo F., A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 36. - P. 5975-5979.

16. Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A., Evtushok D.V., Molard Y., Amela-Cortes M., Cordier S., Smolentsev A.I., Burton C.G., Kozhin P.M., Zhu P., Topham P.D., Mironov Y.V., Bradley M., Efremova O.A., Shestopalov M.A., Octahedral molybdenum cluster as a photoactive antimicrobial additive to a fluoroplastic // *Mater. Sci. Eng. C* - 2019. - V. 105, No. - P. 110150.

17. Vorotnikova N.A., Bardin V.A., Vorotnikov Y.A., Kirakci K., Adamenko L.S., Alekseev A.Y., Meyer H.-J., Kubát P., Mironov Y.V., Lang K., Heterogeneous photoactive antimicrobial coatings based on a fluoroplastic doped with an octahedral molybdenum cluster compound // *Dalton Trans.* - 2021. - V. 50, No. 24. - P. 8467-8475.

18. Barras A., Cordier S., Boukherroub R., Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$  cluster units under sun light irradiation // *Appl. Catal. B* - 2012. - V. 123-124, No. - P. 1-8.
19. Kumar S., Khatri O.P., Cordier S., Boukherroub R., Jain S.L., Graphene oxide supported molybdenum cluster: first heterogenized homogeneous catalyst for the synthesis of dimethylcarbonate from  $\text{CO}_2$  and methanol // *Chem. Eur. J.* - 2015. - V. 21, No. 8. - P. 3488-3494.
20. Feliz M., Atienzar P., Amela-Cortés M., Dumait N., Lemoine P., Molard Y., Cordier S., Supramolecular anchoring of octahedral molybdenum clusters onto graphene and their synergies in photocatalytic water reduction // *Inorg. Chem.* - 2019. - V. 58, No. 22. - P. 15443-15454.
21. Renaud A., Nguyen T., Grasset F., Raissi M., Guillon V., Delabrouille F., Dumait N., Jouan P.-Y., Cario L., Jobic S., Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells // *Electrochim. Acta* - 2019. - V. 317, No. - P. 737-745.
22. Renaud A., Jouan P.-Y., Dumait N., Ababou-Girard S., Barreau N., Uchikoshi T., Grasset F., Jobic S., Cordier S., Evidence of the ambipolar behavior of  $\text{Mo}_6$  cluster iodides in all-inorganic solar cells: a new example of nanoarchitectonic concept // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2022. - V. 14, No. 1. - P. 1347-1354.
23. Zhao Y., Lunt R.R., Transparent luminescent solar concentrators for large-area solar windows enabled by massive Stokes-shift nanocluster phosphors // *Adv. Eng. Mater.* - 2013. - V. 3, No. 9. - P. 1143-1148.
24. Khlifi S., Bignon J., Amela-Cortés M., Dumait N., Loas G.h., Cordier S., Molard Y., Switchable two-dimensional waveguiding abilities of luminescent hybrid nanocomposites for active solar concentrators // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2020. - V. 12, No. 12. - P. 14400-14407.
25. Schäfer H., von Schnering H. G., Tillack J., Kuhnen F., Wöhrle H., Baumann H., Neue untersuchungen über die chloride des molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1967. - V. 353, No. 5-6. - P. 281-310.
26. Mikhaylov M.A., Sokolov M.N., Molybdenum iodides – from obscurity to bright luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2019. - V. 2019, No. 39-40. - P. 4181-4197.
27. Ströbele M., Thalwitzer R., Meyer H.J., Facile way of synthesis for molybdenum iodides // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 22. - P. 12074-12078.
28. Алиев З.Г. Получение и строение диiodида молибдена / З.Г. Алиев, Л.А. Клинькова, И.В. Дубровин, Л.О. Атовмян // *Журнал неорганической химии* - 1981. - №. 26. - С. 1964.

29. Bösch S., Keller H., Darstellung und kristallstruktur der homologen reihe  $\text{PbMo}_6\text{X}_{14}$ ,  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$  // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* - 1992. - V. 200, No. - P. 305-315.
30. Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Synthesis and characterization of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  or  $\text{I}$ ) hexamolybdenum cluster halides: efficient  $\text{Mo}_6$  cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631, No. 2-3. - P. 411-416.
31. Brückner P., Peters G., Preetz W.,  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischer nachweis und statistische untersuchung zur bildung der gemischten clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{I}_n\text{Cl}_{8-n})\text{F}_6]^{2-}$ ,  $n = 0-7$ , und darstellung von  $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{F}_6]$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1993. - V. 619, No. 11. - P. 1920-1926.
32. Brückner P., Preetz W., Pünjer M., Darstellung, kristallstrukturen, NMR-, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse der clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{Y}_6]^{2-}$ ,  $\text{Y}^a = \text{F, Cl, Br, I}$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1997. - V. 623, No. 1-6. - P. 8-17.
33. Kirakci K., Kubát P., Kučeráková M., Šícha V., Gbelcová H., Lovecká P., Grznárová P., Ruml T., Lang K., Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  and  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ : syntheses, luminescence, and in vitro studies // *Inorg. Chim. Acta* - 2016. - V. 441, No. - P. 42-49.
34. Kirakci K., Fejfarová K., Kučeráková M., Lang K., Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: ultrabright red emitters with the antenna effect // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2014. - V. 2014, No. 14. - P. 2331-2336.
35. Kirakci K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K., X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: a new class of nanoscintillators // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 2. - P. 803-809.
36. Kirakci K., Zelenka J., Křížová I., Ruml T., Lang K., Octahedral molybdenum cluster complexes with optimized properties for photodynamic applications // *Inorg. Chem.* - 2020. - V. 59, No. 13. - P. 9287-9293.
37. Kirakci K., Demel J., Hynek J., Zelenka J., Rumlová M., Ruml T., Lang K., Phosphinate apical ligands: a route to a water-stable octahedral molybdenum cluster complex // *Inorg. Chem.* - 2019. - V. 58, No. 24. - P. 16546-16552.
38. Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S., Brylev K.A., Gushchin A.L., Eltsov I.V., Stass D.V., Goryunov E.I., Brel V.K., Sokolov M.N., Synthesis, structure, and luminescence properties of a  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  complex with  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PO}_2$  ligands // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2019. - V. 645, No. 18-19. - P. 1135-1140.
39. Mikhailov M., Berezin A., Sukhikh T., Sheven' D., Gushchin A., Sokolov M., Propiolate cluster complexes  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{CH})_6]$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ ) // *J. Struct. Chem.* - 2021. - V. 62, No. - P. 1896-1906.

40. Mironova A.D., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Gushchin A.L., Sukhikh T.S., Sokolov M.N., Phosphorescent complexes of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  with triazolates: [2+3] cycloaddition of alkynes to  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$  // *New J. Chem.* - 2020. - V. 44, No. 47. - P. 20620-20625.
41. Mikhaylov M., Berezin A., Sukhikh T., Sheven' D., Kompankov N., Sokolov M., 1, 2, 4-triazolate cluster complexes  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_6]$  (X= Br, I) // *J. Struct. Chem.* - 2022. - V. 63, No. 12. - P. 2101-2112.
42. Méry D., Plault L., Ornelas C., Ruiz J., Nlate S., Astruc D., Blais J., Rodrigues J., Cordier S., Kirakci K., From simple monopyridine clusters  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{Py-R})][\text{n-Bu}_4\text{N}]$  and hexapyridine clusters  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{Py-R})_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$  (X= Br or I) to cluster-cored organometallic stars, dendrons, and dendrimers // *Inorg. Chem.* - 2006. - V. 45, No. 3. - P. 1156-1167.
43. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Vicent C., Kompankov N.B., Kitamura N., Fedin V.P., Alkynyl complexes of high-valence clusters. synthesis and luminescence properties of  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$ , the first complex with exclusively organometallic outer ligands in the family of octahedral  $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$  clusters // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52, No. 21. - P. 12477-12481.
44. Sokolov M., Mikhailov M., Virovets A., Brylev K., Bredikhin R., Maksimov A., Platonov V., Fedin V., Synthesis, structure, and luminescence of the octahedral molybdenum cluster  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$  // *Russ. Chem. Bull.* - 2013. - V. 62, No. - P. 1764-1767.
45. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N.V., Edeleva M.V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J., Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 45, No. 39. - P. 15427-15435.
46. Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha V., Mosinger J., Lang K., A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster—a promising candidate toward photoactive materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2012. - V. 2012, No. 19. - P. 3107-3111.
47. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P., Highly luminescent complexes  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  (X = Br, I) // *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40, No. 24. - P. 6375-6377.
48. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N., Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 17. - P. 8437-8445.
49. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Gallyamov M.R., Novozhilov I., Sokolov M.N., Complexes of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  with nitrophenolates: synthesis and luminescence // *New J. Chem.* - 2016. - V. 40, No. 2. - P. 1162-1168.

50. Mironova A.D., Mikhaylov M.A., Maksimov A.M., Brylev K.A., Gushchin A.L., Stass D.V., Novikov A.S., Eltsov I.V., Abramov P.A., Sokolov M.N., Phosphorescent complexes of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  and  $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$  with perfluorinated aryl thiolates featuring unusual molecular structures // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2022. - V. 2022, No. 7. - P. e202100890.
51. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J., A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* - 2014. - V. 43, No. 16. - P. 6021-6025.
52. Riehl L., Stroebele M., Enseling D., Juestel T., Meyer H.J., Molecular oxygen modulated luminescence of an octahedro-hexamolybdenum Iodide cluster having six apical thiocyanate ligands // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2016. - V. 642, No. 5. - P. 403-408.
53. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Novozhilov I.N., Yanshole V.V., Kuratieva N.V., Brylev K.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Hexaazide octahedral molybdenum cluster complexes: synthesis, properties and the evidence of hydrolysis // *J. Mol. Struct.* - 2017. - V. 1134, No. - P. 237-243.
54. Svezhentseva E.V., Vorotnikov Y.A., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Eltsov I.V., Ivanov A.A., Evtushok D.V., Miroshnichenko S.M., Yanshole V.V., Eling C.J., Adawi A.M., Bouillard J.-S.G., Kuratieva N.V., Fufaeva M.S., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A., From photoinduced to dark cytotoxicity through an octahedral cluster hydrolysis // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 68. - P. 17915-17920.
55. Marchuk M.V., Vorotnikov Y.A., Ivanov A.A., Eltsov I.V., Kuratieva N.V., Shestopalov M.A., A neutral heteroleptic molybdenum cluster  $\text{trans}-[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{py})_2\text{I}_4]$  // *Symmetry* - 2022. - V. 14, No. 10. - P. 2117.
56. Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Komarov V.Y., Sokolov M.N., Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2, 12, 14$ ) // *Polyhedron* - 2017. - V. 122, No. - P. 241-246.
57. Pronina E.V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., The role of hydrolysis in biological effects of molybdenum cluster with DMSO ligands // *J. Biol. Inorg. Chem.* - 2022. - V. 27, No. 1. - P. 111-119.
58. Maverick A.W., Najdzionek J.S., MacKenzie D., Nocera D.G., Gray H.B., Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum (II) and tungsten (II) halide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* - 1983. - V. 105, No. 7. - P. 1878-1882.
59. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A.J., Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes

- as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C* - 2014. - V. 2, No. 40. - P. 8630-8638.
60. Dierre B., Costuas K., Dumait N., Paofai S., Amela-Cortes M., Molard Y., Grasset F., Cho Y., Takahashi K., Ohashi N., Uchikoshi T., Cordier S., Mo<sub>6</sub> cluster-based compounds for energy conversion applications: comparative study of photoluminescence and cathodoluminescence // *Sci. Technol. Adv. Mat.* - 2017. - V. 18, No. 1. - P. 458-466.
61. Akagi S., Fujii S., Kitamura N., A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: [ $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6\text{]}^{2-}$  (X, Y = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, No. 4. - P. 1131-1139.
62. Khlifi S., Taupier G., Amela-Cortes M., Dumait N., Freslon S., Cordier S., Molard Y., Expanding the toolbox of octahedral molybdenum clusters and nanocomposites made thereof: evidence of two-photon absorption induced NIR emission and singlet oxygen production // *Inorg. Chem.* - 2021. - V. 60, No. 8. - P. 5446-5451.
63. Molard Y., Taupier G., Paofai S., Cordier S., Evidencing ((n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] red-NIR emission and singlet oxygen generation by two photon absorption // *Chem. Commun.* - 2021. - V. 57, No. 33. - P. 4003-4006.
64. Cotton F.A., Haas T., A molecular orbital treatment of the bonding in certain metal atom clusters // *Inorg. Chem.* - 1964. - V. 3, No. 1. - P. 10-17.
65. Saito Y., Tanaka H.K., Sasaki Y., Azumi T., Temperature dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum (II) chloride cluster. Identification of lower excited triplet sublevels // *J. Phys. Chem.* - 1985. - V. 89, No. 21. - P. 4413-4415.
66. Kitamura N., Ueda Y., Ishizaka S., Yamada K., Aniya M., Sasaki Y., Temperature dependent emission of hexarhenium(III) clusters [Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>X<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup>): analysis by four excited triplet-state sublevels // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44, No. 18. - P. 6308-6313.
67. Miki H., Ikeyama T., Sasaki Y., Azumi T., Phosphorescence from the triplet spin sublevels of a hexanuclear molybdenum (II) chloride cluster ion, [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]<sup>2-</sup>: relative radiative rate constants for emitting sublevels // *J. Phys. Chem.* - 1992. - V. 96, No. 8. - P. 3236-3239.
68. Kirakci K., Kubát P., Langmaier J., Polívka T., Fuciman M., Fejfarová K., Lang K., A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>] and (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>](X= Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42, No. 19. - P. 7224-7232.
69. Efremova O.A., Brylev K.A., Vorotnikov Y.A., Vejsadová L., Shestopalov M.A., Chimonides G.F., Mikes P., Topham P.D., Kim S.-J., Kitamura N., Photoluminescent materials based on PMMA and a highly-emissive octahedral molybdenum metal cluster complex // *J. Mater. Chem. C* - 2016. - V. 4, No. 3. - P. 497-503.

70. Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N.,  $pK_a$  (L) dependences of structural, electrochemical, and photophysical properties of octahedral hexamolybdenum (II) clusters:  $[Mo_6X_8L_6]^{2-}$  (X= Br or I; L= carboxylate) // *J. Clust. Sci.* - 2017. - V. 28, No. - P. 757-772.
71. Akagi S., Horiguchi T., Fujii S., Kitamura N., Terminal ligand (L) effects on zero-magnetic-field splitting in the excited triplet states of  $[Mo_6Br_8L_6]^{2-}$  (L= aromatic carboxylates) // *Inorg. Chem.* - 2018. - V. 58, No. 1. - P. 703-714.
72. Akagi S., Fujii S., Kitamura N., Zero-magnetic-field splitting in the excited triplet states of octahedral hexanuclear molybdenum (II) clusters:  $[Mo_6X_8Y_6]^{2-}$  (X, Y= Cl, Br, I) // *J. Phys. Chem. A* - 2018. - V. 122, No. 46. - P. 9014-9024.
73. Evtushok D.V., Vorotnikova N.A., Logvinenko V.A., Smolentsev A.I., Brylev K.A., Plyusnin P.E., Pishchur D.P., Kitamura N., Mironov Y.V., Solovieva A.O., Luminescent coordination polymers based on  $Ca^{2+}$  and octahedral cluster anions  $[M_6Cl_8Cl^a_6]^{2-}$  (M= Mo, W): synthesis and thermal stability studies // *New J. Chem.* - 2017. - V. 41, No. 24. - P. 14855-14861.
74. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Gaifulin Y.M., Kurat'eva N.V., Uskov E.M., Fedorov V.E., Cluster compounds  $[Ca(DMF)_6][Mo_6Cl_{14}]$  and  $[Ca(OPPh_3)_4][Mo_6Cl_{14}]_\infty$ : synthesis, crystal structure, and properties // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2007. - V. 33, No. - P. 1-6.
75. Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A., Functional materials containing luminescent octahedral halide clusters of molybdenum and tungsten: diversity of synthetic approaches and binding modes // *Coord. Chem. Rev.* - 2024. - V. 500, No. - P. 215543.
76. Amela-Cortes M., Molard Y., Paofai S., Desert A., Duvail J.-L., Naumov N.G., Cordier S., Versatility of the ionic assembling method to design highly luminescent PMMA nanocomposites containing  $[M_6Q^i_8L^a_6]^{n-}$  octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 45, No. 1. - P. 237-245.
77. Khlifi S., Le Ray N.F., Paofai S., Amela-Cortes M., Akdas-Kiliç H., Taupier G., Derien S., Cordier S., Achard M., Molard Y., Self-erasable inkless imprinting using a dual emitting hybrid organic-inorganic material // *Mater. Today* - 2020. - V. 35, No. - P. 34-41.
78. Choi J., Nguyen D., Gi E., Brylev K.A., Yu J.W., Kim D., Lee W.B., Kim D.H., Chung I., Kim K.K., A highly efficient and transparent luminescent solar concentrator based on a nanosized metal cluster luminophore anchored on polymers // *J. Mater. Chem. C* - 2022. - V. 10, No. 11. - P. 4402-4410.

79. Amela-Cortes M., Paofai S., Cordier S., Folliot H., Molard Y., Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing // *Chem. Commun.* - 2015. - V. 51, No. 38. - P. 8177-8180.
80. Loulergue P., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Lemiègre L., Audic J.L., Polyurethanes prepared from cyclocarbonated broccoli seed oil (PU cc): new biobased organic matrices for incorporation of phosphorescent metal nanocluster // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2017. - V. 134, No. 45. - P. 45339.
81. Felip-León C., Del Valle C.A., Pérez-Laguna V., Millán-Lou M.I., Miravet J.F., Mikhailov M., Sokolov M.N., Rezusta-López A., Galindo F., Superior performance of macroporous over gel type polystyrene as a support for the development of photo-bactericidal materials // *J. Mater. Chem. B* - 2017. - V. 5, No. 30. - P. 6058-6064.
82. Elistratova J., Mikhailov M., Burilov V., Babaev V., Rizvanov I., Mustafina A., Abramov P., Sokolov M., Konovalov A., Fedin V., Supramolecular assemblies of triblock copolymers with hexanuclear molybdenum clusters for sensing antibiotics in aqueous solutions via energy transfer // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4, No. 53. - P. 27922-27930.
83. Elistratova J., Burilov V., Mustafina A., Mikhailov M., Sokolov M., Fedin V., Konovalov A., Triblock copolymer-based luminescent organic–inorganic hybrids triggered by heating and fluoroquinolone antibiotics // *Polymer* - 2015. - V. 72, No. - P. 98-103.
84. Robin M., Dumait N., Amela-Cortes M., Roiland C., Harnois M., Jacques E., Folliot H., Molard Y., Direct integration of red-NIR emissive ceramic-like  $AnM_6X_8X^a_6$  metal cluster salts in organic copolymers using supramolecular interactions // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 19. - P. 4825-4829.
85. Ferreira Molina E., Martins de Jesus N.A., Paofai S., Hammer P., Amela-Cortes M., Robin M., Cordier S., Molard Y., When a red–NIR-emissive  $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$  interacts with an active diureasil–PEO matrix: design of tunable and white-light-emitting hybrid material // *Chem. Eur. J.* - 2019. - V. 25, No. 67. - P. 15248-15251.
86. Vorotnikova N.A., Edeleva M.V., Kurskaya O.G., Brylev K.A., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Sutherland A.J., Efremova O.A., Shestopalov M.A., One-pot synthesis of  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ -doped polystyrene microspheres *via* a free radical dispersion copolymerisation reaction // *Polym. Int.* - 2017. - V. 66, No. 12. - P. 1906-1912.
87. Robinson L.M., Shriver D.F., Synthesis and photophysical properties of polymer-bound hexanuclear molybdenum clusters // *J. Coord. Chem.* - 1996. - V. 37, No. 1-4. - P. 119-129.
88. Molard Y., Labbé C., Cardin J., Cordier S., Sensitization of  $Er^{3+}$  infrared photoluminescence embedded in a hybrid organic-inorganic copolymer containing octahedral molybdenum clusters // *Adv. Funct. Mater.* - 2013. - V. 23, No. 38. - P. 4821-4825.

89. Adamenko O.A., Loukova G.V., Smirnov V.A., Luminescence of salts and copolymers containing the  $(\text{Mo}^{\text{II}}_6\text{Cl}_8)^{4+}$  cluster // *Russ. Chem. Bull.* - 2002. - V. 51, No. 6. - P. 994-997.
90. Golubeva N.D., Adamenko O.A., Boiko G.N., Petrova L.A., Ol'khov Y.A., Pomogailo A.D., Synthesis, structure, and properties of new hybrid nanocomposites containing the  $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8]^{4+}$  cluster // *Inorg. Mater.* - 2004. - V. 40, No. 3. - P. 306-313.
91. Jackson J.A., Newsham M.D., Worsham C., Nocera D.G., Efficient singlet oxygen generation from polymers derivatized with hexanuclear molybdenum clusters // *Chem. Mater.* - 1996. - V. 8, No. 2. - P. 558-564.
92. Vorotnikova N.A., Efremova O.A., Tsygankova A.R., Brylev K.A., Edeleva M.V., Kurskaya O.G., Sutherland A.J., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{NO}_3)_6\}^{2-}$  (X = Cl, Br, I) // *Polym. Adv. Technol.* - 2016. - V. 27, No. 7. - P. 922-928.
93. Tavares M.R., Kirakci K., Kotov N., Pechar M., Lang K., Pola R., Etrych T., Octahedral molybdenum cluster-based nanomaterials for potential photodynamic therapy // *Nanomater.* - 2022. - V. 12, No. 19. - P. 3350.
94. Liang Y., Sokolov M.N., Mikhaylov M.A., Ibrahim H., Goldmann M., Choua S., Breton N.L., Boudon C., Badets V., Bonnefont A., Ruhlmann L., A 3D electropolymerized thin film based on an isoporphyrin and on a pyridine end-decorated molybdenum(II) halide cluster: photoelectrochemical and impedance properties // *Electrochim. Acta* - 2021. - V. 388, No. - P. 138493.
95. Robin M., Kuai W., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Mohammed-Brahim T., Jacques E., Harnois M., Epoxy based ink as versatile material for inkjet-printed devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2015. - V. 7, No. 39. - P. 21975-21984.
96. Huby N., Bignon J., Lagneaux Q., Amela-Cortes M., Garreau A., Molard Y., Fade J., Desert A., Faulques E., Bêche B., Duvail J.-L., Cordier S., Facile design of red-emitting waveguides using hybrid nanocomposites made of inorganic clusters dispersed in SU8 photoresist host // *Opt. Mater.* - 2016. - V. 52, No. - P. 196-202.
97. López-López N., Muñoz Resta I., de Llanos R., Miravet J.F., Mikhaylov M., Sokolov M.N., Ballesta S., García-Luque I., Galindo F., Photodynamic inactivation of staphylococcus aureus biofilms using a hexanuclear molybdenum complex embedded in transparent polyHEMA hydrogels // *ACS Biomater. Sci. Eng.* - 2020. - V. 6, No. 12. - P. 6995-7003.
98. Hummel T., Dutczak D., Alekseev A.Y., Adamenko L.S., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J., Photodynamic properties of tungsten iodide clusters incorporated into silicone:  $\text{A}_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]@\text{silicone}$  // *RSC Adv.* - 2020. - V. 10, No. 37. - P. 22257-22263.

99. Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang K., Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of  $\beta$ -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53, No. 24. - P. 13012-13018.
100. Dollo G., Boucaud Y., Amela-Cortes M., Molard Y., Cordier S., Brandhonneur N., PLGA nanoparticles embedding molybdenum cluster salts: influence of chemical composition on physico-chemical properties, encapsulation efficiencies, colloidal stabilities and in vitro release // *Int. J. Pharm.* - 2020. - V. 576, No. - P. 119025.
101. Falaise C., Ivanov A.A., Molard Y., Amela Cortes M., Shestopalov M.A., Haouas M., Cadot E., Cordier S., From supramolecular to solid state chemistry: crystal engineering of luminescent materials by trapping molecular clusters in an aluminium-based host matrix // *Mater. Horiz.* - 2020. - V. 7, No. 9. - P. 2399-2406.
102. Ivanov A.A., Haouas M., Evtushok D.V., Pozmogova T.N., Golubeva T.S., Molard Y., Cordier S., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M.A., Stabilization of octahedral metal halide clusters by host-guest complexation with  $\gamma$ -cyclodextrin: toward nontoxic luminescent compounds // *Inorg. Chem.* - 2022. - V. 61, No. 36. - P. 14462-14469.
103. Verger A., Dollo G., Brandhonneur N., Martinais S., Cordier S., Lang K., Amela-Cortes M., Kirakci K., PEGylated poly(lactic-co-glycolic acid) nanoparticles doped with molybdenum-iodide nanoclusters as a promising photodynamic therapy agent against ovarian cancer // *Mater. Adv.* - 2023. - V. 4, No. 15. - P. 3207-3214.
104. Arnau del Valle C., Felip-León C., Angulo-Pachón C.A., Mikhailov M., Sokolov M.N., Miravet J.F., Galindo F., Photoactive hexanuclear molybdenum nanoclusters embedded in molecular organogels // *Inorg. Chem.* - 2019. - V. 58, No. 14. - P. 8900-8905.
105. Wankar J., Kotla N.G., Gera S., Rasala S., Pandit A., Rochev Y.A., Recent advances in host-guest self-assembled cyclodextrin carriers: implications for responsive drug delivery and biomedical engineering // *Adv. Funct. Mater.* - 2020. - V. 30, No. 44. - P. 1909049.
106. Pronina E.V., Vorotnikov Y.A., Pozmogova T.N., Tsygankova A.R., Kirakci K., Lang K., Shestopalov M.A., Multifunctional oxidized dextran as a matrix for stabilization of octahedral molybdenum and tungsten iodide clusters in aqueous media // *Int. J. Mol. Sci.* - 2023. - V. 24, No. 12. - P. 10010.
107. Novikova E.D., Pronina E.V., Vorotnikov Y.A., Adamenko L.S., Alekseev A.Y., Shestopalov A.M., Tsygankova A.R., Gusel'nikova T.Y., Kubát P., Kirakci K., Lang K., Shestopalov M.A., Cotton fabrics modified with molybdenum nanoclusters for photodynamic inactivation of bacteria and viruses // *J. Environ. Chem. Eng.* - 2023. - V. 11, No. 5. - P. 110796.
108. Pronina E.V., Vorotnikov Y.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Miroshnichenko S.M., Plyusnin P.E., Pishchur D.P., Eltsov I.V., Edeleva M.V., Shestopalov M.A., Efremova O.A., No

catalyst added hydrogen peroxide oxidation of dextran: an environmentally friendly route to multifunctional polymers // *ACS Sustain.Chem. Eng.* - 2020. - V. 8, No. 13. - P. 5371-5379.

109. Ababou-Girard S., Cordier S., Fabre B., Molard Y., Perrin C., Assembly of hexamolybdenum metallic clusters on silicon surfaces // *Chem. Phys. Chem.* - 2007. - V. 8, No. 14. - P. 2086-2090.

110. Cordier S., Dorson F., Grasset F., Molard Y., Fabre B., Haneda H., Sasaki T., Mortier M., Ababou-Girard S., Perrin C., Novel nanomaterials based on inorganic molybdenum octahedral clusters // *J. Clust. Sci.* - 2009. - V. 20, No. 1. - P. 9-21.

111. Fabre B., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Ababou-Girard S., Godet C., Electrochemical and charge transport behavior of molybdenum-based metallic cluster layers immobilized on modified n- and p-type Si(111) surfaces // *J. Phys. Chem. C* - 2009. - V. 113, No. 40. - P. 17437-17446.

112. Godet C., Ababou-Girard S., Fabre B., Molard Y., Fadjie-Djomkam A.B., Députier S., Guilloux-Viry M., Cordier S., Surface immobilization of Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub> octahedral cluster cores on functionalized amorphous carbon using a pyridine complexation strategy // *Diam. Relat. Mater.* - 2015. - V. 55, No. - P. 131-138.

113. Wu S.-H., Mou C.-Y., Lin H.-P., Synthesis of mesoporous silica nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* - 2013. - V. 42, No. 9. - P. 3862-3875.

114. Weinberg Z.A., Rubloff G.W., Bassous E., Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown SiO<sub>2</sub> films // *Phys. Rev. B* - 1979. - V. 19, No. 6. - P. 3107-3117.

115. Martin-Samos L., Bussi G., Ruini A., Molinari E., Caldas M.J., Unraveling effects of disorder on the electronic structure of SiO<sub>2</sub> from first principles // *Phys. Rev. B* - 2010. - V. 81, No. 8. - P. 081202.

116. Choi M., Choi W.-K., Jung C.-H., Kim S.-B., The surface modification and characterization of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for higher foam stability // *Sci. Rep.* - 2020. - V. 10, No. 1. - P. 19399.

117. Mahtabani A., Rytöluoto I., Anyszka R., He X., Saarimäki E., Lahti K., Paaajanen M., Dierkes W., Blume A., On the silica surface modification and its effect on charge trapping and transport in PP-based dielectric nanocomposites // *ACS Appl. Mater. Inter.* - 2020. - V. 2, No. 8. - P. 3148-3160.

118. Mallik A.K., Maktadir M.A., Rahman M.A., Shahruzzaman M., Rahman M.M., Progress in surface-modified silicas for Cr(VI) adsorption: a review // *J. Hazard. Mater.* - 2022. - V. 423, No. - P. 127041.

119. Wang J., Shah Z.H., Zhang S., Lu R., Silica-based nanocomposites via reverse microemulsions: classifications, preparations, and applications // *Nanoscale* - 2014. - V. 6, No. 9. - P. 4418-4437.
120. Shirshahi V., Soltani M., Solid silica nanoparticles: applications in molecular imaging // *Contrast Media Mol. Imaging* - 2015. - V. 10, No. 1. - P. 1-17.
121. Atabaev T.S., Hong N.H., Chapter 4 - Silica-Based Nanostructures in Biomedicine, Nano-sized multifunctional materials // Elsevier. - 2019 -. 73-88p.
122. Ahmadi F., Sodagar-Taleghani A., Ebrahimnejad P., Pouya Hadipour Moghaddam S., Ebrahimnejad F., Asare-Addo K., Nokhodchi A., A review on the latest developments of mesoporous silica nanoparticles as a promising platform for diagnosis and treatment of cancer // *Int. J. Pharm.* - 2022. - V. 625, No. - P. 122099.
123. Vorotnikov Y.A., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A., Silica-based materials containing inorganic red/NIR emitters and their application in biomedicine // *Materials* - 2023. - V. 16, No. 17. - P. 5869.
124. Grasset F., Dorson F., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Marie A.-M., Sasaki T., Haneda H., Bando Y., Mortier M., Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>]/SiO<sub>2</sub> phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I) // *Adv. Mater.* - 2008. - V. 20, No. 1. - P. 143-148.
125. Neaime C., Amela-Cortes M., Grasset F., Molard Y., Cordier S., Dierre B., Mortier M., Takei T., Takahashi K., Haneda H., Verelst M., Lechevallier S., Time-gated luminescence bioimaging with new luminescent nanocolloids based on [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> metal atom clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - V. 18, No. 43. - P. 30166-30173.
126. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Vorotnikova N.A., Brylev K.A., Edeleva M.V., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo<sub>6</sub> metal cluster complex/SiO<sub>2</sub> // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6, No. 49. - P. 43367-43375.
127. Novikova E.D., Vorotnikov Y.A., Nikolaev N.A., Tsygankova A.R., Shestopalov M.A., Efremova O.A., The role of gold nanoparticles' aspect ratio in plasmon-enhanced luminescence and the singlet oxygen generation rate of Mo<sub>6</sub> clusters // *Chem. Commun.* - 2021. - V. 57, No. 63. - P. 7770-7773.
128. Novikova E.D., Vorotnikov Y.A., Nikolaev N.A., Tsygankova A.R., Shestopalov M.A., Efremova O.A., Synergetic effect of Mo<sub>6</sub> clusters and gold nanoparticles on the photophysical properties of both components // *Chem. Eur. J.* - 2021. - V. 27, No. 8. - P. 2818-2825.
129. Renaud A., Grasset F., Dierre B., Uchikoshi T., Ohashi N., Takei T., Planchat A., Cario L., Jobic S., Odobel F., Cordier S., Inorganic molybdenum clusters as light-harvester in all

inorganic solar cells: a proof of concept // ChemistrySelect - 2016. - V. 1, No. 10. - P. 2284-2289.

130. Truong T.G., Dierre B., Grasset F., Saito N., Saito N., Nguyen T.K.N., Takahashi K., Uchikoshi T., Amela-Cortes M., Molard Y., Cordier S., Ohashi N., Visible tunable lighting system based on polymer composites embedding ZnO and metallic clusters: from colloids to thin films // Sci. Technol. Adv. Mat. - 2016. - V. 17, No. 1. - P. 443-453.

131. Elistratova J., Mukhametshina A., Kholin K., Nizameev I., Mikhailov M., Sokolov M., Khairullin R., Miftakhova R., Shammass G., Kadirov M., Petrov K., Rizvanov A., Mustafina A., Interfacial uploading of luminescent hexamolybdenum cluster units onto amino-decorated silica nanoparticles as new design of nanomaterial for cellular imaging and photodynamic therapy // J. Colloid Interface Sci. - 2019. - V. 538, No. - P. 387-396.

132. Nguyen T.K.N., Grasset F., Cordier S., Amela-Cortes M., Matsui Y., Ohashi N., Shirahata N., Uchikoshi T., Preparation and characterization of hollow silica nanocomposite functionalized with UV absorbable molybdenum cluster // Adv. Powder Technol. - 2020. - V. 31, No. 2. - P. 895-903.

133. Elistratova J.G., Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Kholin K.V., Nizameev I.R., Khazieva A.R., Gubaidullin A.T., Voloshina A.D., Sibgatullina G.V., Samigullin D.V., Petrov K.A., Sokolov M.N., Mustafina A.R., Anticancer potential of hexamolybdenum clusters  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{L})_6]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{CF}_3\text{COO}^-$  and  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ ) incorporated into different nanoparticulate forms // J. Mol. Liq. - 2021. - V. 343, No. - P. 117601.

134. de la Torre C., Gavara R., García-Fernández A., Mikhaylov M., Sokolov M.N., Miravet J.F., Sancenón F., Martínez-Mañez R., Galindo F., Enhancement of photoactivity and cellular uptake of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  complex by loading on porous MCM-41 support. Photodynamic studies as an anticancer agent // Biomater. Adv. - 2022. - V. 140, No. - P. 213057.

135. Bardin V.A., Vorotnikov Y.A., Asanov I.P., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A., Visible-light active S-scheme heterojunction photocatalyst based on nanosized anatase  $\text{TiO}_2$  and octahedral iodide molybdenum clusters // Appl. Surf. Sci. - 2023. - V. 612, No. - P. 155738.

136. Barras A., Das M.R., Devarapalli R.R., Shelke M.V., Cordier S., Szunerits S., Boukherroub R., One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity // Appl. Catal. B - 2013. - V. 130-131, No. - P. 270-276.

137. Kumar P., Mungse H.P., Cordier S., Boukherroub R., Khatri O.P., Jain S.L., Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol // Carbon - 2015. - V. 94, No. - P. 91-100.

138. Casanova-Chafer J., Garcia-Aboal R., Atienzar P., Feliz M., Llobet E., Octahedral molybdenum iodide clusters supported on graphene for resistive and optical gas sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2022. - V. 14, No. 51. - P. 57122-57132.
139. Dybtsev D., Serre C., Schmitz B., Panella B., Hirscher M., Latroche M., Llewellyn P.L., Cordier S., Molard Y., Haouas M., Taulelle F., Férey G., Influence of  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$  cluster unit inclusion within the mesoporous solid MIL-101 on hydrogen storage performance // *Langmuir* - 2010. - V. 26, No. 13. - P. 11283-11290.
140. Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Lebedkin S.F., Fedin V.P., Luminescence properties of mesoporous chromium(III) terephthalate and inclusion compounds of cluster complexes // *Russ. Chem. Bull.* - 2010. - V. 59, No. 4. - P. 741-744.
141. Puche M., García-Aboal R., Mikhaylov M.A., Sokolov M.N., Atienzar P., Feliz M., Enhanced photocatalytic activity and stability in hydrogen evolution of  $\text{Mo}_6$  iodide clusters supported on graphene oxide // *Nanomater.* - 2020. - V. 10, No. 7. - P. 1259.
142. Besra L., Liu M., A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // *Prog. Mater Sci.* - 2007. - V. 52, No. 1. - P. 1-61.
143. Hu S., Li W., Finklea H., Liu X., A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2020. - V. 276, No. - P. 102102.
144. Nguyen T.K.N., Dumait N., Grasset F., Cordier S., Berthebaud D., Matsui Y., Ohashi N., Uchikoshi T., Zn–Al layered double hydroxide film functionalized by a luminescent octahedral molybdenum cluster: ultraviolet–visible photoconductivity response // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2020. - V. 12, No. 36. - P. 40495-40509.
145. Nguyen T., Grasset F., Cordier S., Dumait N., Ishii S., Fudouzi H., Uchikoshi T., Light harvesting hexamolybdenum cluster integrated with the 3D ordered semiconductor inverse opals for optoelectronic property // *Mater. Today Chem.* - 2023. - V. 27, No. - P. 101351.
146. Thi Kim Nguyen N., Dubernet M., Matsui Y., Wilmet M., Shirahata N., Rydzek G., Dumait N., Amela-Cortes M., Renaud A., Cordier S., Molard Y., Grasset F., Uchikoshi T., Transparent functional nanocomposite films based on octahedral metal clusters: synthesis by electrophoretic deposition process and characterization // *R. Soc. Open Sci.* - 2019. - V. 6, No. 3. - P. 181647.
147. Zhang M., Grasset F., Masubuchi Y., Shimada T., Nguyen T.K.N., Dumait N., Renaud A., Cordier S., Berthebaud D., Halet J.-F., Enhanced  $\text{NH}_3$  sensing performance of  $\text{Mo}$  cluster- $\text{MoS}_2$  nanocomposite thin films *via* the sulfurization of  $\text{Mo}_6$  cluster iodides precursor // *Nanomater.* - 2023. - V. 13, No. 3. - P. 478.

148. Kirakci K., Nguyen T.K.N., Grasset F., Uchikoshi T., Zelenka J., Kubát P., Ruml T.S., Lang K., Electrophoretically deposited layers of octahedral molybdenum cluster complexes: a promising coating for mitigation of pathogenic bacterial biofilms under blue light // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2020. - V. 12, No. 47. - P. 52492-52499.
149. Kirakci K., Shestopalov M.A., Lang K., Recent developments on luminescent octahedral transition metal cluster complexes towards biological applications // *Coord. Chem. Rev.* - 2023. - V. 481, No. - P. 215048.
150. Renaud A., Nguyen T.K.N., Grasset F., Raissi M., Guillon V., Delabrouille F., Dumait N., Jouan P.Y., Cario L., Jobic S., Pellegrin Y., Odobel F., Cordier S., Uchikoshi T., Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells // *Electrochim. Acta* - 2019. - V. 317, No. - P. 737-745.
151. Chen F., Zhao J., Hidaka H., Highly selective deethylation of rhodamine B: adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst // *Int. J. Photoenergy* - 2003. - V. 5, No. - P. 674957.
152. Hu X., Mohamood T., Ma W., Chen C., Zhao J., Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO<sup>2+</sup> and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization // *J. Phys. Chem. B* - 2006. - V. 110, No. 51. - P. 26012-26018.
153. Nazarov A.S., Demin V.N., Grayfer E.D., Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Shin H.-J., Choi J.-Y., Fedorov V.E., Functionalization and dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets treated with inorganic reagents // *Chem. Asian J.* - 2012. - V. 7, No. 3. - P. 554-560.
154. Marchuk M.V., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Stass D.V., Shestopalov M.A., Optical property trends in a family of {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>} aquahydroxo complexes // *Dalton Trans.* - 2021. - V. 50, No. 25. - P. 8794-8802.
155. Marchuk M.V., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Shestopalov M.A., Cationic cluster complex [ $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\}^{2+}$  with diphenyl phosphate anions: structure and optical properties behavior // *Inorg. Chim. Acta* - 2024. - V. 560, No. - P. 121819.
156. Mutai T., Abe Y., Araki K., A novel bipyridine-based fluorescent host for diphenyl phosphate: affinity, photo-response and mechanism // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* - 1997. - V., No. 9. - P. 1805-1810.
157. Fujii I., Hirayama N., Chiral space formed by (+)-(1S)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl phosphate: recognition of aliphatic L- $\alpha$ -amino acids // *Helv. Chim. Acta* - 2002. - V. 85, No. 9. - P. 2946-2960.
158. Gupta V., Santra B., Mandal D., Das S., Narayanan R.S., Kalita P., Rao D.K., Schulzke C., Pati S.K., Chandrasekhar V., Jana A., Neutral and anionic phosphate-diester as molecular

- templates for the encapsulation of a water dimer // *Chem. Commun.* - 2018. - V. 54, No. 84. - P. 11913-11916.
159. Mandal D., Gupta V., Santra B., Chrysochos N., Bhojare V.W., Maiti A., Kar A., Suman, Guha A., Thakur P., Narayanan R.S., Patil N.T., Schulzke C., Chandrasekhar V., Jana A., Solvent-assisted monomeric molecular structure of the phosphate diester and the synthesis of menthol-based phosphate diesters // *J. Chem. Sci.* - 2019. - V. 131, No. 12. - P. 121.
160. Wang L., Zhong J., Lin X., Atroposelective phosphoric acid catalyzed three-component cascade reaction: enantioselective synthesis of axially chiral N-arylindoles // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2019. - V. 58, No. 44. - P. 15824-15828.
161. Ramirez-Tagle R., Arratia-Pérez R., Electronic structure and molecular properties of the  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ; X= Cl, Br, I; L= F, Cl, Br, I clusters // *Chem. Phys. Lett.* - 2008. - V. 460, No. 4-6. - P. 438-441.
162. Saito N., Lemoine P., Cordier S., eacute, phane, Ohsawa T., Wada Y., Grasset F., Cross J.S., Ohashi N., Simulation of crystal and electronic structures of octahedral molybdenum cluster complex compound  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  using various DFT functionals // *J. Ceram. Soc. Jpn.* - 2017. - V. 125, No. 10. - P. 753-759.
163. Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Novozhilov I.N., Syrokvashin M.M., Nadoliny V.A., Kuratieva N.V., Benoit D.M., Mironov Y.V., Walton R.I., Clarkson G.J., Kitamura N., Sutherland A.J., Shestopalov M.A., Efremova O.A., 23-electron octahedral molybdenum cluster complex  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$  // *Inorg. Chem.* - 2018. - V. 57, No. 2. - P. 811-820.
164. Ivanova M.N., Vorotnikov Y.A., Plotnikova E.E., Marchuk M.V., Ivanov A.A., Asanov I.P., Tsygankova A.R., Grayfer E.D., Fedorov V.E., Shestopalov M.A., Hexamolybdenum clusters supported on exfoliated h-BN nanosheets for photocatalytic water purification // *Inorg. Chem.* - 2020. - V. 59, No. 9. - P. 6439-6448.
165. Marchuk M.V., Asanov I.P., Panafidin M.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A., Nano  $\text{TiO}_2$  and molybdenum/tungsten iodide octahedral clusters: synergism in UV/visible-light driven degradation of organic pollutants // *Nanomater.* - 2022. - V. 12, No. 23. - P. 4282.
166. Shi Y., Hamsen C., Jia X., Kim K.K., Reina A., Hofmann M., Hsu A.L., Zhang K., Li H., Juang Z.-Y., Dresselhaus M.S., Li L.-J., Kong J., Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition // *Nano Lett.* - 2010. - V. 10, No. 10. - P. 4134-4139.
167. Yu S., Wang X., Pang H., Zhang R., Song W., Fu D., Hayat T., Wang X., Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: a review // *Chem. Eng. J.* - 2018. - V. 333, No. - P. 343-360.

168. Grant J.T., Carrero C.A., Goeltl F., Venegas J., Mueller P., Burt S.P., Specht S.E., McDermott W.P., Chieragato A., Hermans I., Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts // *Science* - 2016. - V. 354, No. 6319. - P. 1570-1573.
169. Shi L., Wang D., Song W., Shao D., Zhang W.-P., Lu A.-H., Edge-hydroxylated boron nitride for oxidative dehydrogenation of propane to propylene // *ChemCatChem* - 2017. - V. 9, No. 10. - P. 1788-1793.
170. Shi L., Wang D., Lu A.-H., A viewpoint on catalytic origin of boron nitride in oxidative dehydrogenation of light alkanes // *Chinese J. Catal.* - 2018. - V. 39, No. 5. - P. 908-913.
171. Zhou C., Lai C., Zhang C., Zeng G., Huang D., Cheng M., Hu L., Xiong W., Chen M., Wang J., Yang Y., Jiang L., Semiconductor/boron nitride composites: synthesis, properties, and photocatalysis applications // *Appl. Catal. B* - 2018. - V. 238, No. - P. 6-18.
172. Chen H., Yang Z., Zhang Z., Chen Z., Chi M., Wang S., Fu J., Dai S., Construction of a nanoporous highly crystalline hexagonal boron nitride from an amorphous precursor for catalytic dehydrogenation // *Angew. Chem.* - 2019. - V. 131, No. 31. - P. 10736-10740.
173. Tang S., Zhou X., Zhang S., Li X., Yang T., Hu W., Jiang J., Luo Y., Metal-free boron nitride nanoribbon catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: combining high activity and selectivity // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2019. - V. 11, No. 1. - P. 906-915.
174. Mahlambi M.M., Mishra A.K., Mishra S.B., Krause R.W., Mamba B.B., Raichur A.M., Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry J Therm Anal Calorim* - 2012. - V. 110, No. 2. - P. 847-855.
175. Guo F., Zhang H., Li H., Shen Z., Modulating the oxidative active species by regulating the valence of palladium cocatalyst in photocatalytic degradation of ciprofloxacin // *Appl. Catal. B* - 2022. - V. 306, No. - P. 121092.
176. Wang L., Yin H., Wang S., Wang J., Ai S., Ni<sup>2+</sup>-assisted catalytic one-step synthesis of Bi/BiOCl/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light // *Appl. Catal. B* - 2022. - V. 305, No. - P. 121039.
177. Yuan J., Li H., Wang G., Zhang C., Wang Y., Yang L., Li M., Lu J., Adsorption, isolated electron/hole transport, and confined catalysis coupling to enhance the photocatalytic degradation performance // *Appl. Catal. B* - 2022. - V. 303, No. - P. 120892.
178. Niki E., Action of ascorbic acid as a scavenger of active and stable oxygen radicals // *Am. J. Clin. Nutr.* - 1991. - V. 54, No. 6. - P. 1119S-1124S.
179. Adams G.E., Boag J.W., Michael B.D., Reactions of the hydroxyl radical. Part 2.—Determination of absolute rate constants // *Trans. Faraday Soc.* - 1965. - V. 61, No. 0. - P. 1417-1424.

180. Katsumata H., Taniguchi M., Kaneco S., Suzuki T., Photocatalytic degradation of bisphenol A by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  under visible light // *Catal. Commun.* - 2013. - V. 34, No. - P. 30-34.
181. Zhang S., Song S., Gu P., Ma R., Wei D., Zhao G., Wen T., Jehan R., Hu B., Wang X., Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for boosting bisphenol a degradation // *J. Mater. Chem. A* - 2019. - V. 7, No. 10. - P. 5552-5560.
182. Zhao G., Sun Y., Zhao Y., Wen T., Wang X., Chen Z., Sheng G., Chen C., Wang X., Enhanced photocatalytic simultaneous removals of Cr(VI) and bisphenol a over Co(II)-modified  $\text{TiO}_2$  // *Langmuir* - 2019. - V. 35, No. 1. - P. 276-283.
183. Wang H., Zhang N., Cheng G., Guo H., Shen Z., Yang L., Zhao Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X., Preparing a photocatalytic Fe doped  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  for enhanced bisphenol A and its analogues degradation in water sample // *Appl. Surf. Sci.* - 2020. - V. 505, No. - P. 144640.
184. Štengl V., Henych J., Slušná M., h-BN- $\text{TiO}_2$  nanocomposite for photocatalytic applications // *J. Nanomater.* - 2016. - V. 2016, No. - P. 4580516.
185. Jiang L., Yuan X., Zeng G., Wu Z., Liang J., Chen X., Leng L., Wang H., Wang H., Metal-free efficient photocatalyst for stable visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant // *Appl. Catal. B* - 2018. - V. 221, No. - P. 715-725.
186. Kumar A., Mondal S., Koteswara Rao K.S.R., Critical investigation of high performance spin-coated high- $\kappa$  titania thin films based MOS capacitor // *J. Mater. Sci. Mater.* - 2016. - V. 27, No. 5. - P. 5264-5270.
187. Nawaz R., Kait C.F., Chia H.Y., Isa M.H., Huei L.W., Glycerol-mediated facile synthesis of colored titania nanoparticles for visible light photodegradation of phenolic compounds // *Nanomater.* - 2019. - V. 9, No. 11. - P. 1586.
188. Perron H., Vandenborre J., Domain C., Drot R., Roques J., Simoni E., Ehrhardt J.J., Catalette H., Combined investigation of water sorption on  $\text{TiO}_2$  rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT // *Surf. Sci.* - 2007. - V. 601, No. 2. - P. 518-527.
189. Benkoula S., Sublemontier O., Patanen M., Nicolas C., Sirotti F., Naitabdi A., Gaielevrel F., Antonsson E., Aureau D., Ouf F.-X., Wada S.-I., Etcheberry A., Ueda K., Miron C., Water adsorption on  $\text{TiO}_2$  surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles // *Sci. Rep.* - 2015. - V. 5, No. 1. - P. 15088.
190. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* - 2015. - V. 87, No. 9-10. - P. 1051-1069.

191. Thambiliyagodage C., Activity enhanced TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photodegradation of dyes - A review // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* - 2021. - V. 16, No. - P. 100592.
192. Al-Mamun M.R., Kader S., Islam M.S., Khan M.Z.H., Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* - 2019. - V. 7, No. 5. - P. 103248.
193. Nur A.S.M., Sultana M., Mondal A., Islam S., Robel F.N., Islam A., Sumi M.S.A., A review on the development of elemental and codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for enhanced dye degradation under UV-vis irradiation // *J. Water Process. Eng.* - 2022. - V. 47, No. - P. 102728.
194. Xu Q., Zhang L., Cheng B., Fan J., Yu J., S-scheme heterojunction photocatalyst // *Chem* - 2020. - V. 6, No. 7. - P. 1543-1559.
195. Gharaei S.K., Abbasnejad M., Maezono R., Bandgap reduction of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotube by Cu doping // *Sci. Rep.* - 2018. - V. 8, No. 1. - P. 14192.
196. Kashiwaya S., Morasch J., Streibel V., Toupance T., Jaegermann W., Klein A., The work function of TiO<sub>2</sub> // *Surfaces* - 2018. - V. 1, No. 1. - P. 73-89.
197. Das T., Rocquefelte X., Jobic S., Ab initio positioning of the valence and conduction bands of bulk photocatalysts: proposition of absolute reference energy // *J. Phys. Chem. C* - 2020. - V. 124, No. 36. - P. 19426-19434.
198. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H., Janda P., Vorokhta M., Piliai L., Kavan L., Work function of TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile, and brookite) single crystals: effects of the environment // *J. Phys. Chem. C* - 2021. - V. 125, No. 3. - P. 1902-1912.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, заведующему лаборатории №339 д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за помощь в обсуждении результатов, к.х.н. Ивановой Марии Николаевне за помощь в постановке экспериментов и обсуждении результатов по материалам на основе h-BN, Центру коллективного пользования ИИХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов и материалов на их основе. Коллегам из ИИХ СО РАН: к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэлевне за проведение элементного анализа АЭС-ИСП, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа, к.ф.-м.н. Берёзину Алексею Сергеевичу за регистрацию спектров люминесценции и помощь в исследовании люминесценции комплексов, Юшиной Ирине Викторовне за регистрацию спектров отражения и поглощения твердотельных образцов, к.ф.-м.н. Асанову Игорю Петровичу за регистрацию спектров РФЭС, к.х.н. Коваленко Константину Александровичу за проведение экспериментов по определению площади поверхности и структуре пор.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Список полученных кластерных комплексов

№	Обозначение	Комплекс	Методы характеристики
1	$[M]^{2+}-NO_3$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК
2	$[M]^{2+}-OTs$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](OTs)_2 \cdot 2H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК
3	$[M]^{2+}-OPO(OPh)_2$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2]((PhO)_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O \cdot 2EtOH \cdot 2(PhO)_2PO_2H$	РСА, ЭДС, РФА, ИК, ТГ
4	$[M]^{0}-h12$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК, ТГ
5	$[M]^{4+}-NO_3$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК
6	$[M]^{4+}-ClO_4$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК
7	$[M]^{4+}-OTs$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](OTs)_4$	РСА, ЭДС, РФА, ИК
8	$[M]^{4+}-OTf$	$[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](OSO_2CF_3)_4 \cdot 2H_2O$	РСА, ЭДС, РФА, ИК

Таблица П2

Основные кристаллографические параметры полученных комплексов

Параметр	$[M]^{2+}-NO_3$	$[M]^{2+}-OTs$	$[M]^{0}-h12$
Эмпирическая формула	$H_{16}I_8Mo_6N_2O_{15}$	$C_{14}H_{28}I_8Mo_6O_{14}S_2$	$H_{32}I_8Mo_6O_{18}$
Молекулярная масса	1874,99	2075,32	1911,09
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр	P-1	P-1	P-1
a, Å	10,5553(3),	9,447(1)	9,4284(9)
b, Å	11,5145(3),	9,459(1)	9,799(1)
c, Å	12,9195(3)	11,504(1)	10,008(1)
$\alpha$ , °	78,837(1),	77,300(3)	73,929(4)
$\beta$ , °	78,265(1),	79,348(3)	67,566(4)
$\gamma$ , °	67,511(1)	73,852(3)	88,598(4)

$V, \text{Å}^3$	1408,80(6)	954,8(2)	817,8(1)
$Z$	2	1	1
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,420	3,609	3,815
$\mu \text{ мм}^{-1}$	11,411	8,539	9,837
Диапазон $\theta, ^\circ$	1,623 - 27,619	1,831 - 27,157	2,300 - 36,312
Диапазон индексов $h, k, l$	$-12 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 14$ $-13 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 13$
Измеренных отражений	12016	7699	22858
Независимых отражений	6450 ( $R_{\text{int}} = 0,0293$ )	4143 ( $R_{\text{int}} = 0,0337$ )	7293 ( $R_{\text{int}} = 0,0411$ )
Количество ограничений / общее число параметров	19 / 342	6 / 210	0 / 159
Значение S-фактора по $F^2$	1,037	1,063	1,018
$R_1/wR_2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0,0185$ $wR_2 = 0,0466$	$R_1 = 0,0634$ $wR_2 = 0,1967$	$R_1 = 0,0357$ $wR_2 = 0,0645$
$R(F^2)$ (все данные)	$R_1 = 0,0342$ $wR_2 = 0,0492$	$R_1 = 0,0680$ $wR_2 = 0,2010$	$R_1 = 0,0504$ $wR_2 = 0,0692$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	1.135, -0,866	2,813, -7,017	1,462, -2,278

Параметр	$[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$	$[\text{M}]^{4+}\text{-ClO}_4$	$[\text{M}]^{4+}\text{-OTs}$
Эмпирическая формула	$\text{H}_{16}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_4\text{O}_{20}$	$\text{Cl}_4\text{H}_{16}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{24}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{S}_4$
Молекулярная масса	1983,01	2132,77	2383,68
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр	P-1	P-1	P-1
$a, \text{Å}$	10,5983(7)	9,5774(2)	10,1436(10)
$b, \text{Å}$	10,7984(7)	10,3696(3)	12,2961(14)

$c, \text{Å}$	15,9655(11)	11,1442(3)	12,6492(12)
$\alpha, ^\circ$	90,114(2)	62,9420(10)	82,682(4)
$\beta, ^\circ$	90,724(2)	64,6520(10)	66,465(4)
$\gamma, ^\circ$	117,164(2)	77,3520(10)	68,068(4)
$V, \text{Å}^3$	1625,44(19)	890,34(4)	1341,3(2)
$Z$	2	1	1
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,052	3,978	2,951
$\mu \text{ мм}^{-1}$	9,915	9,361	6,180
Диапазон $\theta, ^\circ$	1,276 – 28,322	2,403 – 28,279	1,786 – 31,515
Диапазон индексов $h, k, l$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-21 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-14 \leq l \leq 18$
Измеренных отражений	37253	23643	18143
Независимых отражений	8089 ( $R_{\text{int}} = 0,0375$ )	4334 ( $R_{\text{int}} = 0,0253$ )	8820 ( $R_{\text{int}} = 0,0378$ )
Количество ограничений / общее число параметров	16 / 409	0 / 223	7 / 316
Значение S-фактора по $F^2$	1,044	1,158	1,046
$R_1/wR_2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0,0271$ $wR_2 = 0,0586$	$R_1 = 0,0200$ $wR_2 = 0,0371$	$R_1 = 0,0513$ $wR_2 = 0,1226$
$R(F^2)$ (все данные)	$R_1 = 0,0351$ $wR_2 = 0,0605$	$R_1 = 0,0246$ $wR_2 = 0,0379$	$R_1 = 0,0697$ $wR_2 = 0,1302$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{max}} (\text{e Å}^{-3})$	1,928, -1,190	0,676, -0,629	3,640, -1,452

Параметр	$[\text{M}]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$	$[\text{M}]^{4+}\text{-OTf}$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{30}\text{P}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{20}\text{S}_4$
Молекулярная масса	2895,84	2331,25
Температура, К	150(2)	150(2)

Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр	P 2 <sub>1</sub> /n	C 2/c
a, Å	9,0371(6)	22,5658(5)
b, Å	35,362(2)	11,1128(2)
c, Å	12,8489(7)	19,6300(4)
$\alpha$ , °	90	90
$\beta$ , °	90,213(3)	120,6550(10)
$\gamma$ , °	90	90
V, Å <sup>3</sup>	4082,1(4)	4234,68(15)
Z	2	4
D <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,356	3,657
$\mu$ мм <sup>-1</sup>	4,072	7,868
Диапазон $\theta$ , °	1,967 – 26,535	4,224 – 66,418
Диапазон индексов $h, k, l$	-11 ≤ h ≤ 10 -44 ≤ k ≤ 43 -15 ≤ l ≤ 16	-34 ≤ h ≤ 34 -17 ≤ k ≤ 17 -30 ≤ l ≤ 29
Измеренных отражений	21580	28384
Независимых отражений	8314 (R <sub>int</sub> = 0,0987)	8045 (R <sub>int</sub> = 0, 0336)
Количество ограничений / общее число параметров	56 / 482	0 / 258
Значение S-фактора по F <sup>2</sup>	0,985	1,311
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> ))	R <sub>1</sub> = 0,0703 wR <sub>2</sub> = 0,1397	R <sub>1</sub> = 0,0486 wR <sub>2</sub> = 0,1068
R (F <sup>2</sup> ) (все данные)	R <sub>1</sub> = 0,1344 wR <sub>2</sub> = 0,1597	R <sub>1</sub> = 0,0567 wR <sub>2</sub> = 0,1087
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	2,249, -1,649	1,89, -2,56

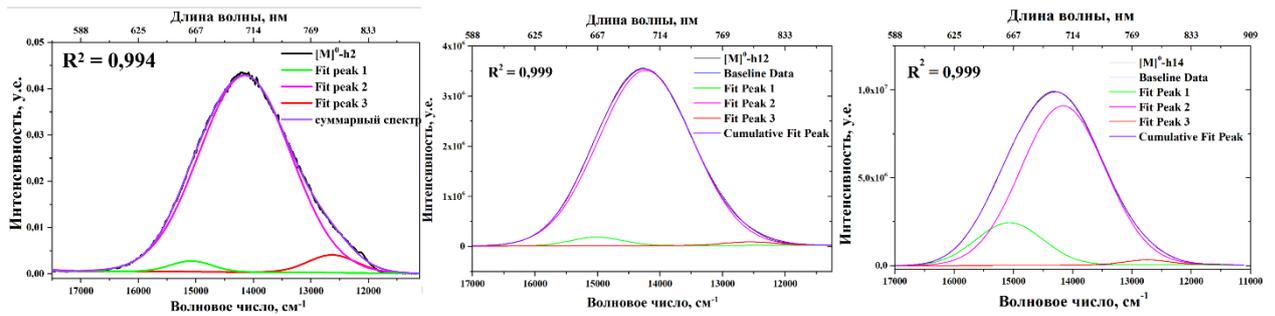


Рисунок П1. Разложенные спектры эмиссии  $[M]^0-h_2$ ,  $[M]^0-h_{12}$  и  $[M]^0-h_{14}$  в твердом теле соответственно

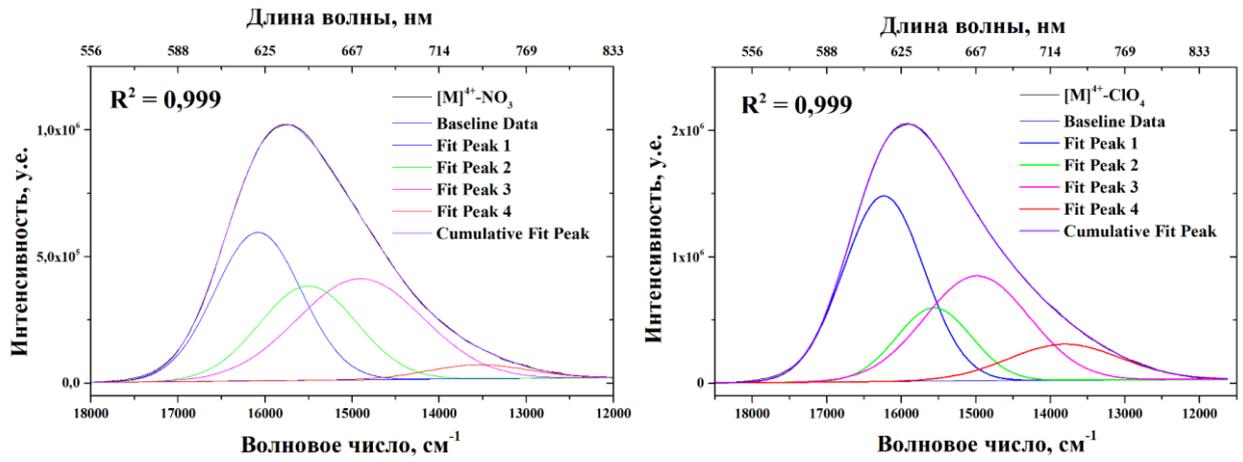


Рисунок П2. Разложенные спектры эмиссии  $[M]^{4+}-NO_3$  (слева) и  $[M]^{4+}-ClO_4$  (справа) в твердом теле

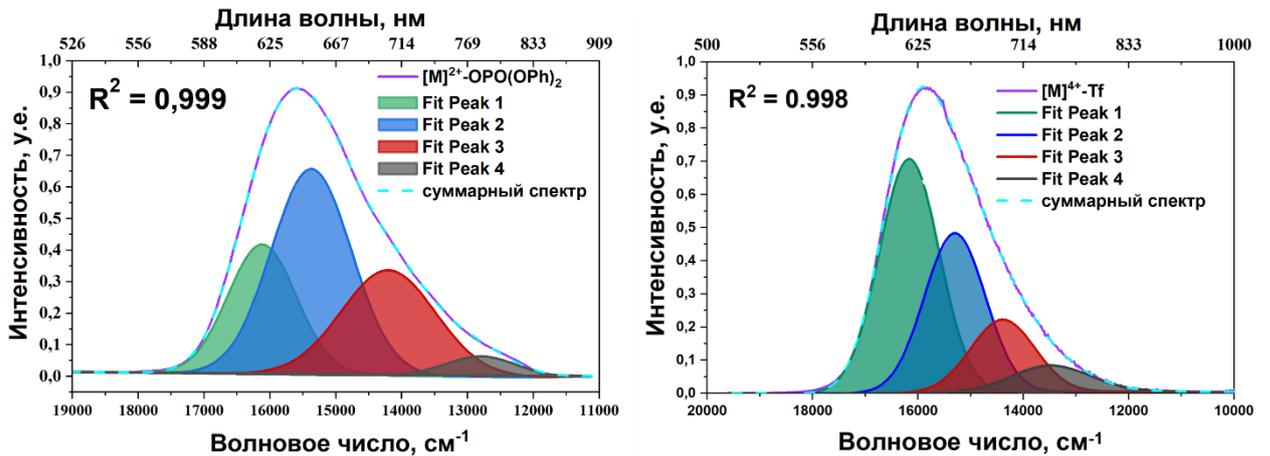


Рисунок П3. Разложенные спектры эмиссии  $[M]^{2+}-OPO(OPh)_2$  (слева) и  $[M]^{4+}-OTf$  (справа) в твердом теле

Положения максимумов компонент, FWHM, относительный вклад интегральной площади компонент в площадь суммарного спектра в % и коэффициент детерминации суммарного спектра ( $R^2$ ) для кластеров в твердом теле

Параметр	[M] <sup>2+</sup> -NO <sub>3</sub>	[M] <sup>2+</sup> -OTs	[M] <sup>2+</sup> - OPO(OPh) <sub>2</sub>	[M] <sup>0</sup> -h2	[M] <sup>0</sup> -h12	[M] <sup>0</sup> -h14
$\lambda_{\max 1}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	–	618; (16189)	620; (16117)	–	–	–
$\lambda_{\max 2}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	654; (15278)	653; (15319)	647; (15456)	663; (15077)	666; (15012)	664; (15069)
$\lambda_{\max 3}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	706; (14162)	706; (14170)	706; (14159)	707; (14147)	706; (14165)	706; (14165)
$\lambda_{\max 4}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	762; (13129)	795; (12575)	795; (12572)	792; (12629)	795; (12570)	784; (12751)
FWHM 1	–	1139	1310	–	–	–
FWHM 2	998	1435	1600	851	1226	1329
FWHM 3	1675	1861	1831	1868	1684	1674
FWHM 4	1135	928	1062	998	950	893
Содерж. 1, %	–	1,45	21,24	–	–	–
Содерж. 2, %	5,77	21,50	57,34	2,32	10,61	17,29
Содерж. 3, %	83,40	75,91	19,82	93,19	87,98	81,39
Содерж. 4, %	10,83	1,13	1,60	4,49	1,41	1,32
$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,994	0,999	0,999

Параметр	[M] <sup>4+</sup> -NO <sub>3</sub>	[M] <sup>4+</sup> -OTs	[M] <sup>4+</sup> -ClO <sub>4</sub>	[M] <sup>4+</sup> -OTf
$\lambda_{\max 1}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	622; (16081)	617; (16219)	616; (16235)	619; (16166)
$\lambda_{\max 2}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	645; (15506)	643; (15551)	643; (15562)	654; (15299)
$\lambda_{\max 3}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	671; (14907)	676; (14790)	667; (14985)	695; (14390)
$\lambda_{\max 4}$ , нм; (см <sup>-1</sup> )	738; (13553)	764; (13092)	724; (13810)	742; (13481)
FWHM 1	1170	1171	1275	1336
FWHM 2	1316	1324	1183	1360
FWHM 3	1703	1835	1654	1439
FWHM 4	1355	1008	1785	1762
Содерж. 1, %	35,50	32,18	42,17	45,91
Содерж. 2, %	25,40	35,94	15,47	31,85
Содерж. 3, %	35,23	31,21	30,93	15,37
Содерж. 4, %	3,87	0,67	11,43	6,88
$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,998

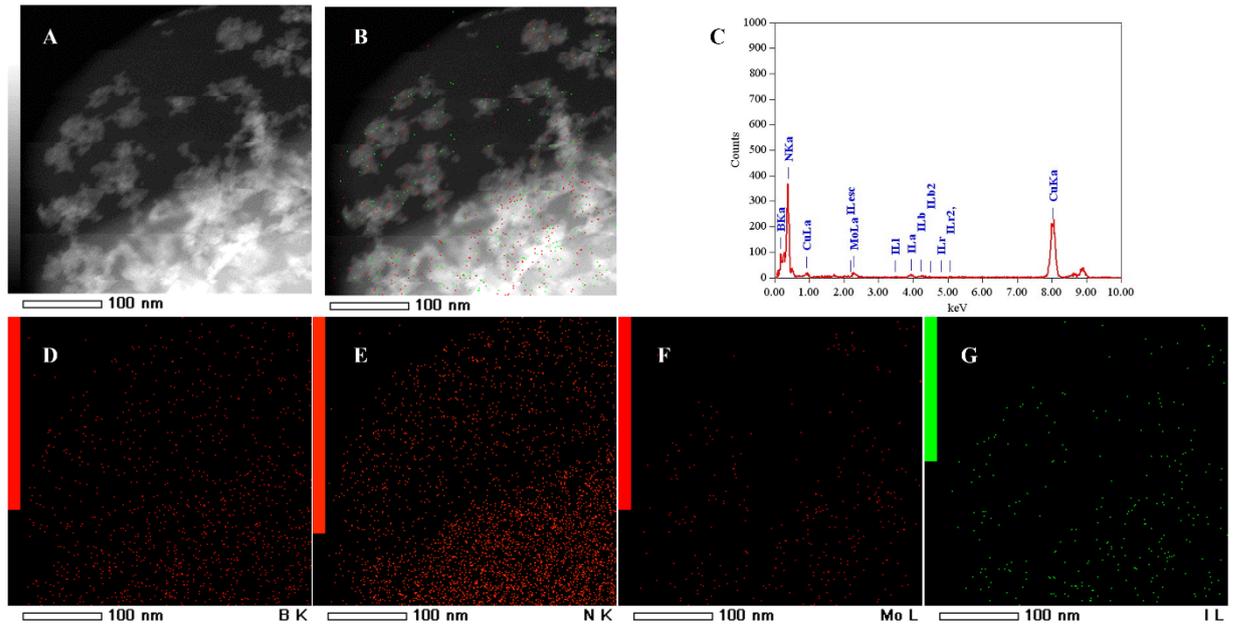


Рисунок П4. (А) Темнопольное изображение ВРПЭМ образца 1-BNNS; (В) Мо (красные точки) и I (зеленые точки), наложенные на изображение А; (С) ЭДС-спектр образца, указывающий на наличие в образце Мо и I; D, E, F и G представляют собой отображения B, N, Мо и I соответственно

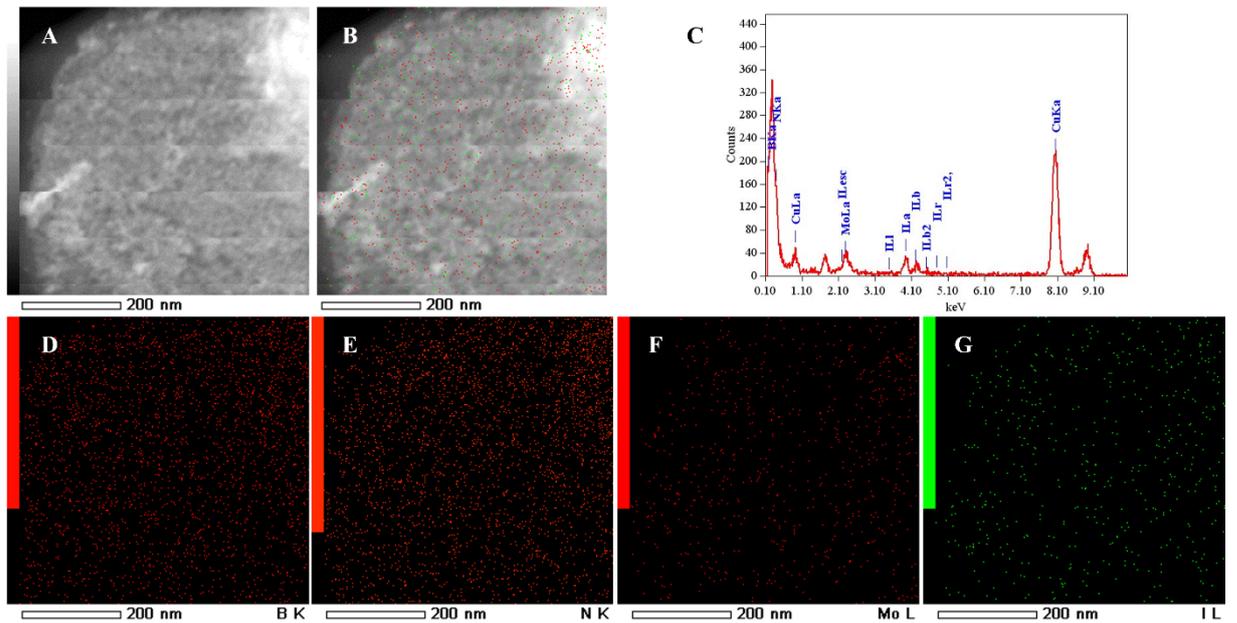


Рисунок П5. (А) Темнопольное изображение ВРПЭМ образца 5-BNNS; (В) Мо (красные точки) и I (зеленые точки), наложенные на изображение А; (С) ЭДС-спектр образца, указывающий на наличие в образце Мо и I; D, E, F и G представляют собой отображения B, N, Мо и I соответственно

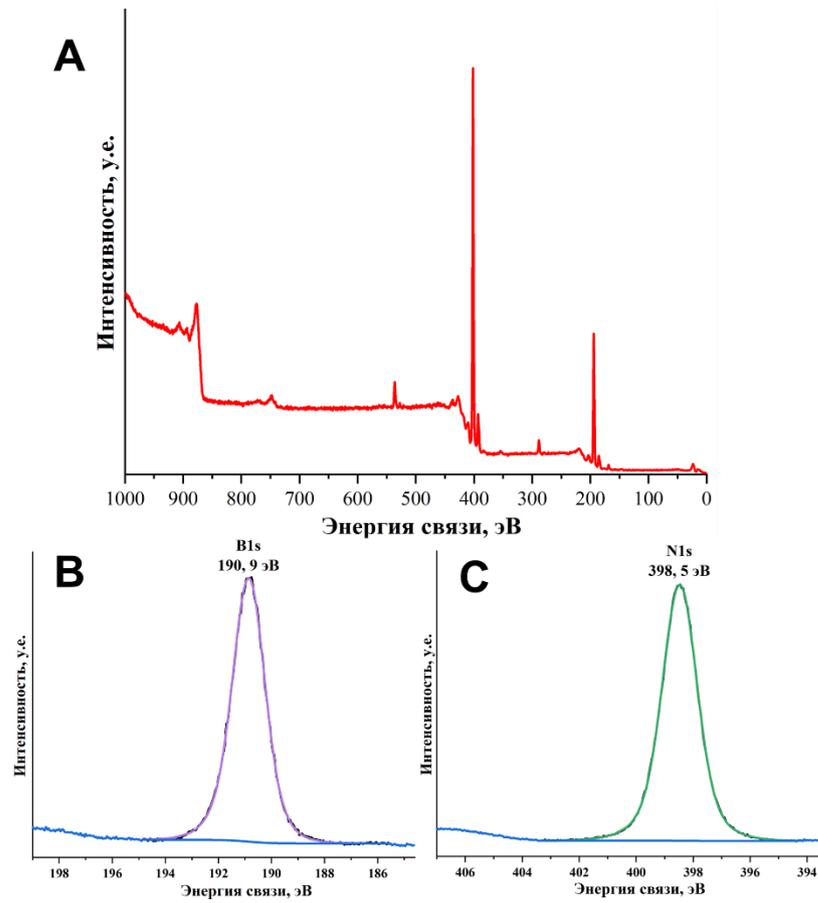


Рисунок П6. Спектр исследования РФЭС (А) и спектры, показывающие основные уровни N 1s (В), B 1s (С) BNNS

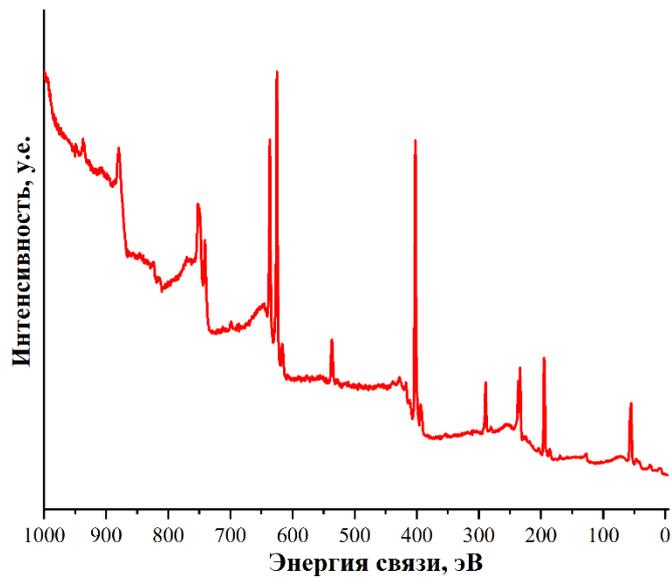


Рисунок П7. РФЭС-спектр материала 5-BNNS

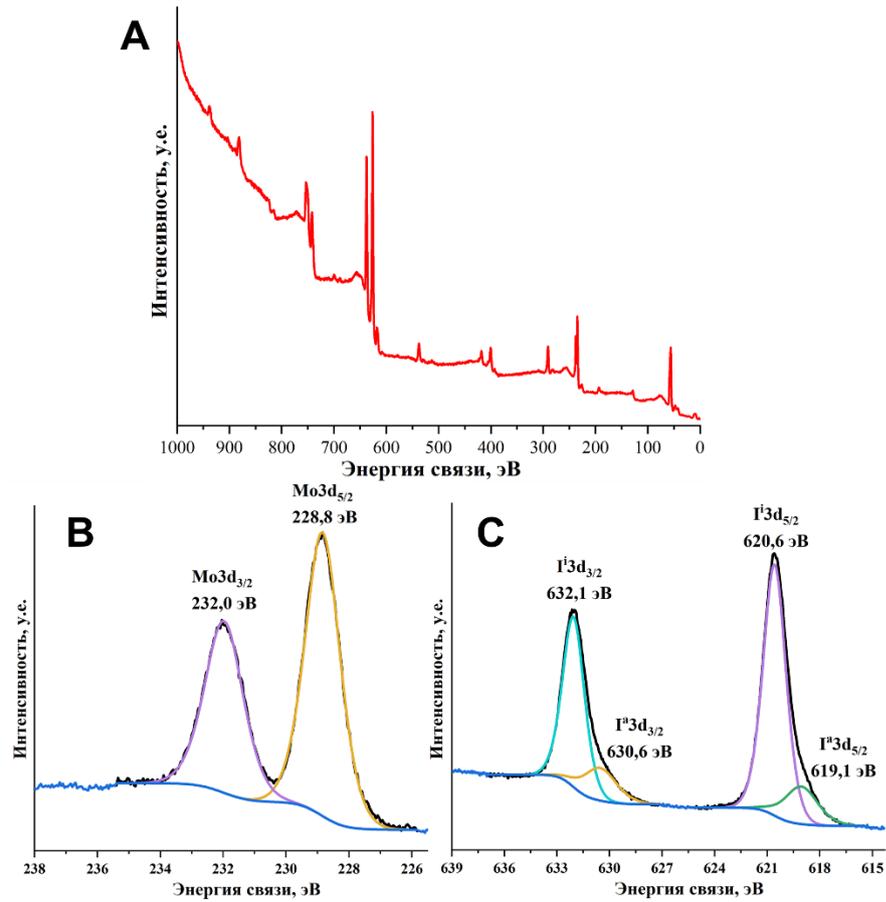


Рисунок П8. РФЭС-спектр (А) и спектры, показывающие основные уровни Mo 3d (В) и I 3d (С) в  $[M]^{0-h2}$

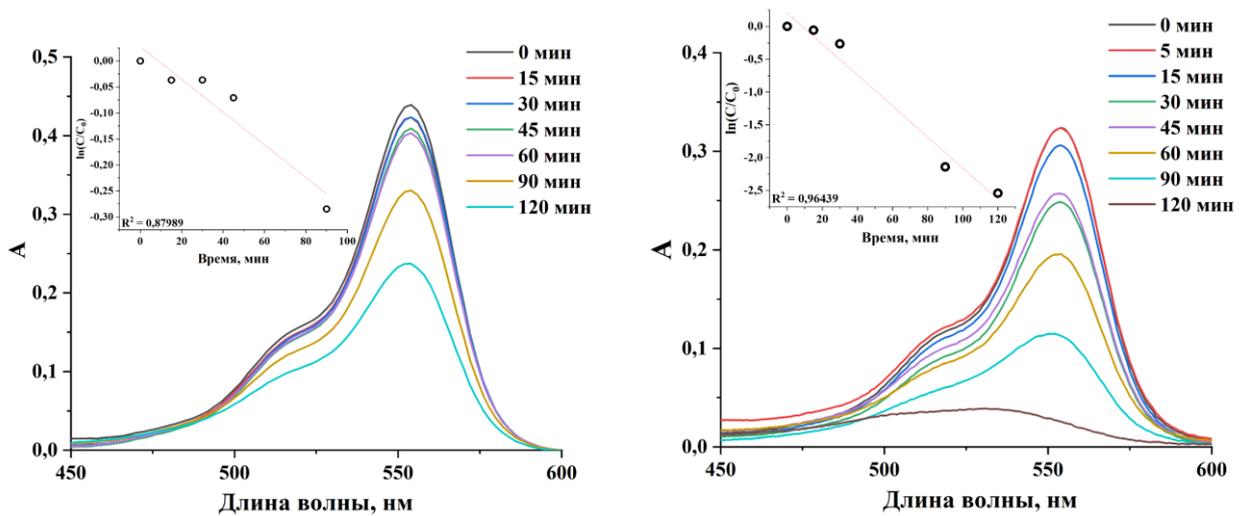


Рисунок П9. Спектры поглощения раствора RhV после облучения УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм,  $13$  мВт/см<sup>2</sup>) в присутствии  $[M]^{0-h2}$  и  $[M]^{0-}$ -нано соответственно. Вставки: линейные аппроксимации графиков зависимости  $\ln(C/C_0)$  от времени для определения  $k_{эфф}$

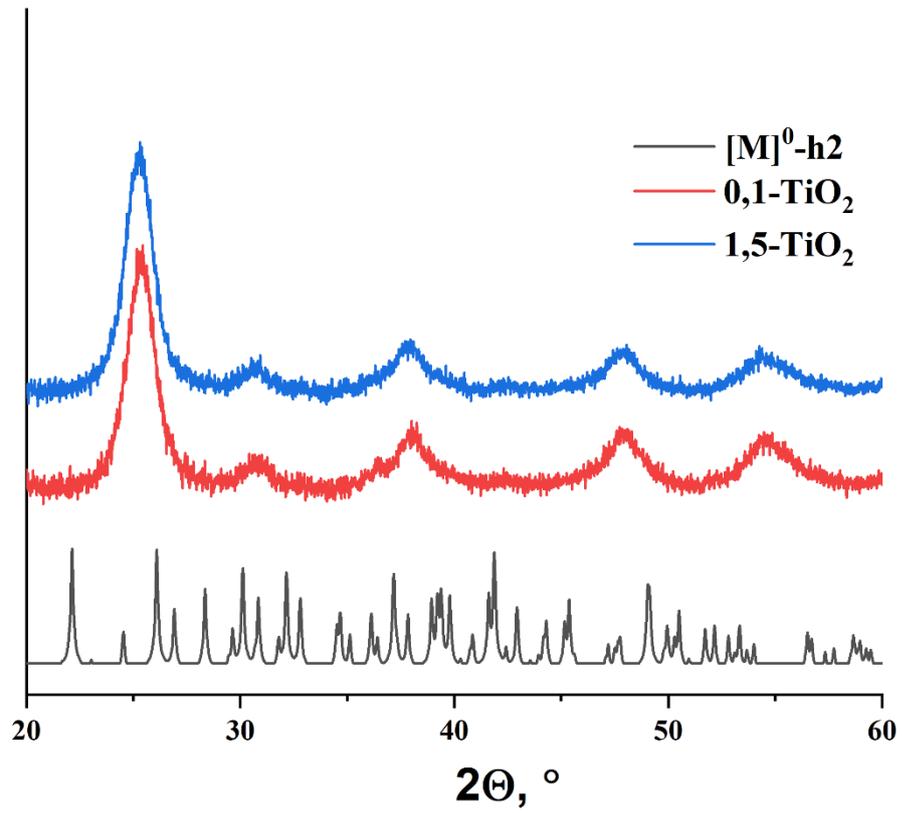


Рисунок П10. Сравнение дифрактограммы  $0,1-TiO_2$  и  $1,5-TiO_2$  с дифрактограммой  $[M]^0-h2$

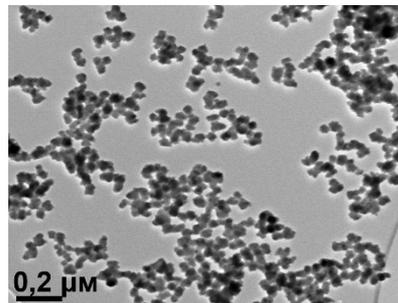


Рисунок П11. Изображение ПЭМ  $[M]^0$ -нано