

На правах рукописи



ВЕГНЕР Маргарита Владимировна

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
МОЛИБДЕНА С H_2O И ОН-ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОЛУЧЕНИЕ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Воротников Юрий Андреевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН
Козлова Екатерина Александровна
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук
Кисель Кристина Станиславовна
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
старший научный сотрудник

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «23» октября 2024 г. в 10:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «22» августа 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[Mo_6X_8L_6]$ (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-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_2O и OH-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». 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 ~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 радиoluminesценцию. 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.

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 данной диссертационной работы является расширение семейства комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с H_2O и 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 H_2O и OH^- -лигандами;
- получение модифицированного h-BN (BNNS) и наноразмерного TiO_2 ;
- получение материалов на основе модифицированного h-BN (BNNS) или 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 фотолуминесцентных 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

В рамках настоящей работы была получена серия новых кластерных комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с H_2O и 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 = NO_3^- , n = 3; An = OTs^- , n = 2, 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 = NO_3^- , n = 2; An = OTs^- , n = 0; An =

ClO_4^- , $n = 2$; $\text{An} = \text{SO}_3\text{CF}_3^-$ (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 (H_2O).

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 (H_2O) 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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ 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 ~ 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 TiO_2 в одинаковом количестве практически независимо от концентрации. Осаждение кластера приводит к умеренному увеличению поглощения материала в видимом диапазоне до ~ 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 ~ 5 раз выше, чем у чистого TiO_2 . 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 $\text{O}_2^{\cdot-}$. На основе полученных данных предположено, что основные фотоактивные центры в материале располагаются на поверхности пленки аквагидроксикомплекса, в то время как BNNS способствует наиболее эффективному разделению электрон-дырочной пары.

Для материала на основе TiO_2 показано, что в фотокаталитическом процессе принимают участие все активные частицы: OH^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, e^- или h^+ , причем влияние частиц $\text{O}_2^{\cdot-}$ превалирует. Высокая активность материалов по сравнению с чистым TiO_2 при воздействии всех активных частиц, выявленная в экспериментах с ловушками, свидетельствует об образовании гетероперехода S-типа в катализаторах.

Практическая и теоретическая 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 аквагидроксикомплексов 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 TiO₂ и октаэдрических кластерных комплексов {Mo₆I₈} с H₂O и OH⁻-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, ~ 13 мВт/см²), а также солнечного света (мощность солнечного света = ~ 30 -35 мВт/см², температура воздуха ~ 25 °С). Для оценки концентрации красителя регистрировали электронные спектры поглощения аликвот. 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, (NH₄)₂C₂O₄, этанол (C = 10 мМ). Для материалов на основе TiO₂ использовались ловушки: (Na₂C₂O₄, AgNO₃, 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 TiO₂, 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 был лично проведен анализ 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 рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. 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.

Структура и объем 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет обзор литературы, посвященный октаэдрическим иодидным кластерным комплексам молибдена и материалам на их основе. Данная глава разделена на три раздела. В первом разделе отображена история развития химии кластерных комплексов с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ и методики получения таких соединений с различными внешними лигандами. Суммируя имеющиеся данные, такие соединения можно получить путем «вырезания» кластерного фрагмента из полимера Mo_6I_{12} солями цезия, натрия и третибутиламмония или путем замены внешних лигандов, таких как метилат, нитрат, ацетат и иодид. Во втором разделе приведены имеющиеся сведения о природе люминесценции данных соединений и факторах, оказывающих влияние на нее. Так, был определен и экспериментально подтвержден четырехкомпонентный характер люминесценции, и показано, что на нее оказывают влияние внешние и внутренние лиганды, а также расстояния между кластерными ядрами. Третий раздел посвящен методикам получения материалов на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и органических/неорганических матриц-носителей. Среди большого множества подходов, наиболее популярным методом является модификация комплексом предварительно полученной/коммерческой матрицы ввиду простоты его выполнения.

Во *второй главе* приведен перечень применяемых в работе оборудования и реактивов, а также приведены методы получения и характеристики новых октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и материалов на основе $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и матриц: модифицированного h-BN и TiO_2 . Кроме того, указаны детали проведения фотокаталитических экспериментов (облучение УФ/солнечным светом, циклический эксперимент, эксперименты с ловушками активных частиц).

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на три части. В первой части описано получение, характеристика и изучение поглощения и люминесцентных характеристик октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с H_2O и OH-лигандами. Во второй части освещено получение материалов на основе комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и модифицированного h-BN, а также изучение их фотокаталитических свойств. В третьей части описаны

получение, характеристика и фотокаталитические свойства материалов на основе $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и матрицы TiO_2 .

Получение кластерных комплексов с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с H_2O и OH^- -лигандами

В качестве исходных соединений для синтеза таких комплексов были выбраны кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, OTs^-). Внешние (апикальные) лиганды L в них являются лабильными, и потому могут легко замещаться на лиганды H_2O и 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. 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, CH_2Cl_2 и др. При подщелачивании этанольного или водно-этанольного раствора $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$ раствором аммиака выпадает осадок $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^0\text{-h2}$). Если же провести аналогичную реакцию в водном растворе, образуются кристаллы кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^0\text{-h12}$). Последний также можно получить в тех же условиях из комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$. Таким образом, можно сделать вывод, что гидратное число строго контролируется соотношением вода/этанол, т.е. концентрацией воды в реакционной смеси. Из комплекса $[\text{M}]^0\text{-h12}$ возможно получить $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^0\text{-h14}$) путем его растворения в водном растворе сильного основания с последующей кристаллизацией. В кислой среде происходит протонирование апикальных OH^- -лигандов в аквагидроксикомплексах. 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. Если к водному раствору комплекса $[\text{M}]^{4+}\text{-NO}_3$ добавить избыток *para*-толуолсульфоновой кислоты (1М), то уже через ~30 минут из раствора выпадают игольчатые кристаллы соединения $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTs})_4$ ($[\text{M}]^{4+}\text{-OTs}$). Таким образом, общая

схема взаимопревращений комплексов с H₂O и OH-лигандами представлена на рисунке 1.

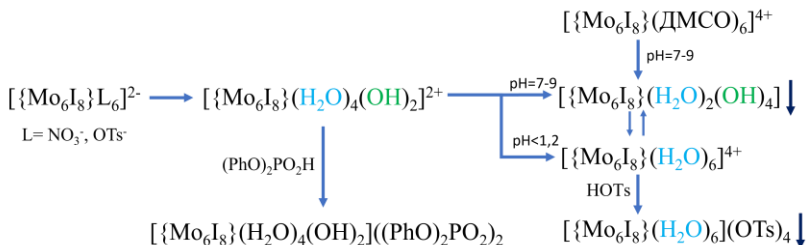


Рис. 1 Общая схема взаимопревращений аквагидроксикомплексов

Строение всех полученных соединений установлено методом РСА, а состав и фазовая чистота подтверждены методами РФА, ЭДС, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Все соединения имеют слоистую структуру, в которой кластерные катионы/комплексы связаны сетью водородных связей, образованных сокристаллизованными молекулами воды и противоионами (Рис. 2). При этом, в комплексах [M]²⁺-NO₃ и [M]⁰-h₂ присутствуют также и прямые водородные связи между апикальными лигандами двух кластерных единиц. Увеличение размера противоиона в комплексе способствует увеличению межкластерных расстояний, что в свою очередь приводит к уменьшению плотности упаковки вещества.

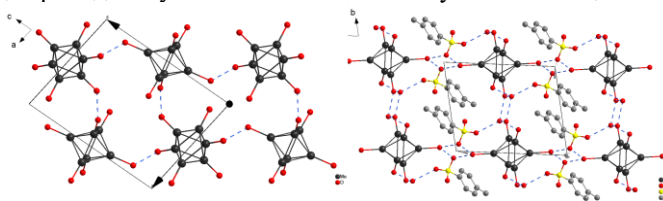


Рис. 2. Водородные связи между апикальными лигандами в [M]²⁺-NO₃ (слева). Атомы Н и I, группы NO₃ и сокристаллизованные молекулы H₂O опущены. Водородные связи в [M]²⁺-OTs (справа), отмеченные голубым цветом. Атомы Н и I опущены. Цветовой код: Мо – черный, О – красный, S – желтый, С – серый

Поглощение и люминесцентные свойства комплексов в твердом теле

Для каждого полученного комплекса в твердом теле были получены спектры поглощения (Рис. 3). 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. При этом, значения ширины запрещенной зоны E_g уменьшаются при депротонировании двух H_2O -лигандов и с увеличением размера противоиона (т.е. с уменьшением плотности упаковки вещества).

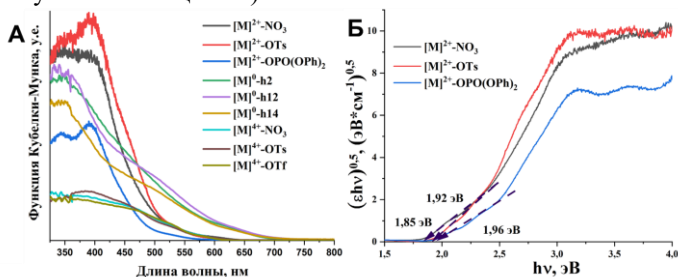


Рис. 3. Спектры поглощения кластерных комплексов в твердом теле (А); оценка энергетических щелей с помощью графиков Тауца комплексов $[\text{M}]^{2+}$ (Б)

Для полученных комплексов были зарегистрированы спектры возбуждения и люминесценции, измерены квантовый выход и время жизни люминесценции (Таблица 1). Для каждой группы комплексов $[\text{M}]^0$, $[\text{M}]^{2+}$ и $[\text{M}]^{4+}$ наблюдаются одинаковые зависимости: уменьшение плотности упаковки способствует увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции, а наличие более электроноакцепторных лигандов (H_2O) приводит к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии. Соединения $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$ и $[\text{M}]^0\text{-h2}$ имеют самые низкие значения квантового выхода, что, вероятно, связано с наличием прямых контактов между апикальными лигандами, способствующими безызлучательной передаче энергии.

Кроме того, полученные спектры эмиссии были преобразованы путем перевода шкалы длины волны в шкалу волновых чисел, а затем разложены на составляющие компоненты методом подбора при помощи функции Гаусса (Таблица 2). Спектр $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$ разложен на четыре компоненты с максимумами, равными 16189, 15319, 14170 и 12575 см^{-1} . В свою очередь, спектр $[\text{M}]^{2+}\text{-NO}_3$ был разложен на три составляющих со значениями максимумов, близкими к значениям трех компонент люминесценции $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$, однако вклад составляющей при 15319 см^{-1} оказался в ~ 4 раза ниже, чем у $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$, а компонента при 16189 см^{-1} вовсе отсутствует. Такое поведение хорошо коррелирует с данными плотностей упаковки соединений. Если же сравнивать $[\text{M}]^{2+}\text{-OTs}$ с $[\text{M}]^{4+}\text{-OTs}$, основное отличие которых состоит

в количестве H_2O -лигандов, то в случае последнего можно отметить увеличение вклада первой, высокоэнергетической компоненты спектра в районе 16218 см^{-1} в $\sim 21,5$ раза и второй в $\sim 1,5$ раза.

Таблица 1.

Максимум эмиссии, квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов

Комплекс	$D_{\text{calc}}, \text{ г/см}^3$	λ_{em}	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}}, \text{ МКС}$
$[M]^{2+}\text{-NO}_3$	4,420	709	$\ll 1 \%$	-
$[M]^{2+}\text{-OTs}$	3,609	697	1,3 %	28
$[M]^{2+}\text{-OPO(OPh)}_2$	2,356	656	4,33 %	51
$[M]^{0}\text{-h2}$	4,931	719	$\ll 1 \%$	-
$[M]^{0}\text{-h12}$	3,880	701	5 %	44
$[M]^{0}\text{-h14}$	3,695	699	8 %	63
$[M]^{4+}\text{-NO}_3$	4,051	634	1 %	8,5
$[M]^{4+}\text{-ClO}_4$	3,978	630	3 %	17
$[M]^{4+}\text{-OTs}$	2,936	633	8 %	56
$[M]^{4+}\text{-OTf}$	3,631	629	0,5 %	23,5

Таблица 2.

Положения максимумов компонент, относительный вклад интегральной площади компонент в площадь суммарного спектра в % для $[M]^{2+}\text{-NO}_3$, $[M]^{2+}\text{-OTs}$ и $[M]^{4+}\text{-OTs}$

Параметр	$[M]^{2+}\text{-NO}_3$	$[M]^{2+}\text{-OTs}$	$[M]^{4+}\text{-OTs}$
$\lambda_{\text{max}1}, \text{ НМ};$ (см^{-1})	-	618; (16189)	617; (16219)
$\lambda_{\text{max}2}, \text{ НМ};$ (см^{-1})	654; (15278)	653; (15319)	643; (15551)
$\lambda_{\text{max}3}, \text{ НМ};$ (см^{-1})	706; (14162)	706; (14170)	676; (14790)
$\lambda_{\text{max}4}, \text{ НМ};$ (см^{-1})	762; (13129)	795; (12575)	764; (13092)
Содерж. 1, %	-	1,45	32,18
Содерж. 2, %	5,77	21,50	35,94
Содерж. 3, %	83,40	75,91	31,21
Содерж. 4, %	10,83	1,13	0,67

Такие изменения приводят к смещению максимума эмиссии с синюю область спектра. Также стоит отметить, что кристаллическая структура $[M]^{4+}\text{-OTs}$ менее плотная, чем с $[M]^{2+}\text{-OTs}$ ($2,936 \text{ г см}^{-3}$ 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. Для остальных соединений наблюдаются аналогичные зависимости как в твердом теле, так и в водном растворе.

Благодаря своим примечательным оптическим свойствам, таким как высокая фотостабильность, широкий диапазон поглощения в видимой области спектра и низкие значения E_g (1,7-2,5 эВ), октаэдрические кластерные комплексы могут быть применимы в области фотокатализа. В данной диссертационной работе изучена фотокаталитическая активность октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена на примере гидролизованных $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6]^{4+}$, нанесенных на модифицированный h-BN и диоксид титана соответственно.

Материалы на основе BNNS и кластерных комплексов

В данной работе был использован h-BN, предварительно обработанный H_2O_2 , что приводит к появлению гидрофильных OH-групп на поверхности, способствующими диспергируемости матрицы в воде и закреплению молекул кластерного комплекса. В дальнейшем модифицированный h-BN будет обозначаться как BNNS. 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 NO_3^- в присутствии матрицы BNNS в ацетоне. 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). Для сравнения фотокаталитических свойств полученных материалов был синтезирован нейтрально заряженный наноразмерный кластерный комплекс $[\text{M}]^0$ -нано путем длительного отстаивания раствора комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетоне. Средний размер частиц полученного комплекса составляет 90 ± 20 нм.

Содержание молибдена в полученных материалах определяли методом ИСП-АЭС. 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 $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Такое явление связано с образованием растворимых частично гидролизованных форм комплекса, не подвергающихся дальнейшему гидролизу из-за низкого содержания воды в ацетоне, либо из-за увеличения концентрации свободного иона NO_3^- по отношению к общей концентрации кластерного комплекса в растворе, что смещает равновесие реакции влево. Помимо данного анализа, полученные материалы были охарактеризованы с помощью ЭДС, ПЭМ и РФА. При помощи РФЭС было показано наличие гидролизованного кластерного комплекса в материале. Для

полученных материалов наблюдалась полоса поглощения до 700 нм, ширина запрещенной зоны составила 1,8 эВ.

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/см²). В данных экспериментах в качестве модельного органического загрязнителя был выбран краситель родамин Б. Для сравнения фотокаталитических активностей были взяты чистая матрица BNNS, h-BN, нейтрально заряженный кластерный аквагидроксикомплекс $[M]^{0-h2}$ и $[M]^{0-нано}$. Перед каждым фотокаталитическим экспериментом реакционную смесь выдерживали при перемешивании в темноте в течение 2 часов для достижения сорбционно-десорбционного равновесия. После этого смесь облучали УФ-светом при постоянном перемешивании и отбирали аликваты через определенные промежутки времени. Скорость разложения красителя контролировали по спектрам поглощения раствора (по уменьшению характеристической полосы RhB). На рисунке 4 показаны значения C/C_0 RhB после различных временных интервалов облучения.

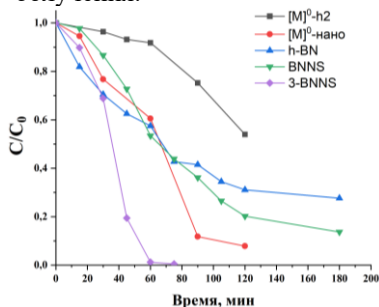


Рис. 4. Фотокаталитические свойства BNNS, h-BN, 3-BNNS, $[M]^{0-h2}$ и $[M]^{0-нано}$

Согласно полученным данным, чистые BNNS и h-BN, а также комплексы $[M]^{0-h2}$ и $[M]^{0-нано}$ не полностью разлагают краситель даже после 90 мин облучения, и их $k_{эфф}$ составляют 0,012, 0,010, 0,003 и 0,024 мин⁻¹ соответственно. 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⁻¹. Данный фотокатализатор сохраняет свою активность на протяжении не менее шести циклов последовательного облучения. Также были проведены эксперименты с ловушками активных частиц: аскорбиновая кислота (ловушка на O_2^-), этанол (ловушка на OH^-) и оксалат аммония (ловушка на h^+). Все используемые ловушки в той или иной степени снижают активность катализатора, что свидетельствует о влиянии всех активных частиц на фотокаталитический процесс. Присутствие аскорбиновой кислоты

оказывает наибольшее влияние, что указывает на основной вклад частиц $O_2^{\cdot-}$ ($k_{эфф} = 0,006 \text{ мин}^{-1}$).

Знание об активных частицах, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, позволяет предположить возможный механизм фотокаталитического разложения красителя. Поглощение кванта света приводит к переходу кластерного комплекса в долгоживущее возбужденное состояние с образованием электрон-дырочной пары (e^- и h^+). Обе активные частицы могут быть разделены путем диффузии к поверхности пленки аквагидроксиокомплекса на BNNS, однако может произойти их неблагоприятная рекомбинация. Эффекты рекомбинации могут быть несколько уменьшены носителем BNNS, поскольку он способствует разделению зарядов. Дырки на поверхности могут реагировать с гидроксид-ионами с образованием гидроксильного радикала (OH^\cdot), в то время как электроны преобразуют растворенный молекулярный кислород в супероксид-радикалы ($O_2^{\cdot-}$). Все эти активные частицы способны окислять растворенные в воде молекулы красителя.

Материалы на основе TiO_2 и кластерных комплексов

Диоксид титана получали гидролизом изопропоксида титана (IV) в нейтральной водной среде при нагревании до 80°C и сильном разбавлении (объемное соотношение 1:50). Для дополнительной гомогенизации дисперсию обрабатывали ультразвуком. По данным рентгенофазового анализа, полученный порошок TiO_2 представляет собой преимущественно фазу анатаза с примесью брукита. Кластер-содержащие материалы $n-TiO_2$ ($n = 0,1, 0,5, 1, 1,5$ г кластера $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ на 1 г BNNS) получали путем пропитки матрицы TiO_2 водным раствором комплекса $[\{Mo_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$. Средний размер частиц TiO_2 составляет $4,8 \pm 0,9$ нм, для $0,1-TiO_2$ - $5,0 \pm 0,8$. Согласно полученным данным ИСП-АЭС, пропитка TiO_2 приводит лишь к частичному включению комплекса, причем последующее увеличение загрузки кластерного комплекса (n) не приводит к увеличению содержания $\{Mo_6I_8\}$ в $n-TiO_2$. Возможной причиной этого явления является образование растворимых гидролизованых форм кластерного комплекса, которые взаимодействуют с поверхностными OH^- и H_2O группами TiO_2 , образуя прямые ковалентные связи $Ti-O-Mo$ и/или водородные связи $Ti-O(H) \cdots (H)O-Mo$, и не взаимодействуют с уже осажденными на поверхность кластерами, образуя монослой на поверхности частиц. Таким образом, количество комплекса в материале не зависит от загрузки n исходного комплекса в исследуемых концентрациях. С помощью РФЭС было показано, что кластерный комплекс

присутствует в материале в полностью гидролизованной форме. С помощью адсорбции азота по БЭТ было установлено наличие мезопор средним диаметром 6–8 нм. Можно отметить, что объем пор после пропитки кластером уменьшается, что говорит о его локализации в порах диоксида титана. В спектре поглощения для 0,1-TiO₂ можно наблюдать небольшое плечо в диапазоне 360-500 нм. В то же время, влияние содержания кластера проявляется в УФ-области, так как 0,1-TiO₂ имеет более высокое поглощение, чем TiO₂ в диапазоне 250-350 нм. Значение ширины запрещенной зоны чистого TiO₂ соответствует значению для анатаза – 3,2 эВ, а в кластерсодержащем материале видна еще одна прямая линия с E_g=1,8 эВ, связанная с наличием плеча в спектре поглощения, и относящаяся к кластерному комплексу.

Фотокаталитическое разложение родамина Б (RhB) в присутствии n-TiO₂

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции разложения RhB при облучении УФ-светом по методике, аналогичной для материалов p-BNNS. Для сравнения фотокаталитической активности материалов были взяты чистый TiO₂, [M]⁰-h2 и [M]⁰-нано (Рис. 5).

Скорость разложения красителя в присутствии чистого TiO₂, [M]⁰-h2 и [M]⁰-нано относительно невелика, их k_{эфф} составляют 0,02, 0,003 и 0,024 мин⁻¹ соответственно, а родамин Б остается не до конца разложенным даже после 90 минут облучения. В свою очередь, 0,1-TiO₂ демонстрирует более высокую активность, разлагая RhB в течение 45 минут с k_{эфф} равной 0,099 мин⁻¹, что в ~5 раз выше, чем у наночастиц диоксида титана и наноразмерного комплекса. Полученный фотокатализатор сохраняет свою эффективность на протяжении не менее пяти циклов последовательного облучения. При облучении данной системы прямыми солнечными лучами, полное разложение RhB в присутствии чистого TiO₂ было достигнуто за 90 минут при k_{эфф} = 0,036 мин⁻¹. В свою очередь, 0,1-TiO₂ продемонстрировал бóльшую активность, разлагая RhB через ~45 минут с k_{эфф} 0,12 мин⁻¹. Можно видеть, что оба образца демонстрируют некоторое увеличение активности, что связано с непрерывным спектром солнечного света, обеспечивающим большее

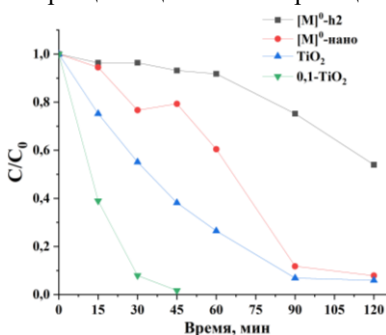


Рис. 5. Сравнение времени разложения RhB в присутствии TiO₂, [M]⁰-h2, [M]⁰-нано и 0,1-TiO₂

количество фотонов с подходящей длиной волны. Для оценки влияния различных активных частиц на фотокаталитический процесс были выбраны ловушки ${}^1\text{PrOH}$, AgNO_3 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для OH^\cdot , e^- и h^+ соответственно. Для определения влияния $\text{O}_2^{\cdot-}$ реакционную смесь деаэрировали барботированием газообразного аргона. Согласно полученным данным, все частицы принимают участие в фото разложении красителя, однако наибольший вклад вносят $\text{O}_2^{\cdot-}$.

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). Чтобы проиллюстрировать

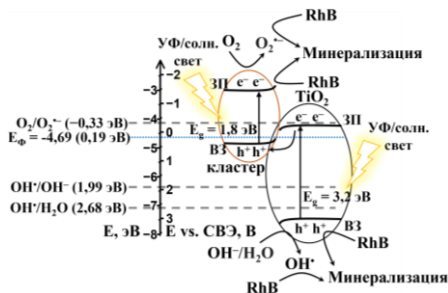


Рис. 6. Механизм фотокаталитического разложения RhB. ЗП – зона проводимости, ВЗ – валентная зона, E_F – положение уровня Ферми, ПВЭ – потенциал водородного электрода

положения зон в $0,1\text{-TiO}_2$, были определены расстояния $E_{ВЗ}-E_F$ ($E_{ВЗ}$ — крайние положения валентных зон, E_F — потенциал уровня Ферми) с использованием РФЭС валентной зоны: 2,86 эВ для TiO_2 , что хорошо согласуется с литературными данными, а также 0,25 эВ, что относится к кластерному комплексу. Исходя из литературных данных, потенциал валентной зоны ($E_{ВЗ}$) TiO_2 составляет -7,55 эВ относительно $E_{\text{вакуума}}$ (3,05 эВ относительно потенциала водородного электрода (ПВЭ)). 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_F) было рассчитано с использованием расстояния $E_{ВЗ} - E_F$ (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 2). Согласно расчетам, полученные потенциалы достаточны для генерации всех радикалов, что согласуется с экспериментами с ловушками и в целом подтверждает образование гетероперехода по S-схеме.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов с H_2O и OH^- -лигандами состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (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 H_2O -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 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 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 кластерсодержащих 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 TiO_2 эффективные константы скорости составили $\sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$ как при УФ-, так и при облучении солнечным светом, что в ~ 5 раз выше, чем у чистого TiO_2 . Продемонстрировано, что материал на основе 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 $\text{O}_2^{\cdot-}$. 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 электрондырочных пар, образованных при фотовозбуждении комплекса.
7. Для материалов на основе TiO_2 показано, что в фотокаталитическом процессе принимают участие все активные частицы: OH^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, e^- или h^+ , причем частицы $\text{O}_2^{\cdot-}$ вносит наибольший вклад, а OH^{\cdot} – наименьший. Высокая активность материалов по сравнению с чистым 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ivanova M.N., Vorotnikov Y.A., Plotnikova E.E., Marchuk (Vegner) 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.
2. Marchuk (Vegner) M.V., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Stass D.V., Shestopalov M.A. Optical properties regularities in the family of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ aquahydroxo complexes // Dalton Trans. 2021. –V. 50, No. 25. – P. 8794-8802.
3. Marchuk (Vegner) M.V., Asanov I.P., Panafidin M.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Nano TiO_2 and molybdenum/tungsten iodide octahedral

clusters: synergism in UV/visible-light driven degradation of organic pollutants // *Nanomaterials* 2022. –V. 12, No. 23. –P. 4282.

4. Marchuk (Vegner) M.V., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Shestopalov M.A., Cationic cluster complex $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$ with diphenyl phosphate anions: structure and optical properties behavior // *Inorg. Chim. Acta* - 2024. - V. 560, P. 121819.

5. Вегнер М.В. Фотокаталитическое разложение родамина Б в присутствии диоксида титана, допированного октаэдрическими галогенидными кластерными комплексами молибдена // *Ломоносов – 2018. 8-14 апреля 2018 г. – Москва, 2018. С. 380.*

6. Марчук М.В. Фотокаталитическое разложение родамина Б в присутствии диоксида титана, допированного октаэдрическими кластерными комплексами молибдена, вольфрама и рения // *Менделеевская школа-конференция – 2019. 21-27 апреля 2019 г. – Иваново, 2019. С. 89.*

7. Марчук М.В., Воротников Ю.А. Материалы на основе диоксида титана, допированного октаэдрическими кластерными комплексами молибдена, вольфрама и рения, в качестве фотокатализаторов для разложения Родамина Б // *ICFM-2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 52.*

8. Марчук М.В., Воротников Ю.А. Фотокаталитическое разложение Родамина Б в присутствии материалов на основе диоксида титана и октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама // *СКС-XVII. 10 – 13 сентября 2020 г. – Краснодар, 2020. С. 19.*

9. Марчук М.В. Изучение оптических свойств рН-чувствительного семейства комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами // *Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию со дня рождения д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова. 22 декабря 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 15.*

10. Марчук М.В., Воротников Ю. А., Шестопалов М.А. Получение рН-чувствительного семейства комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами и изучение их оптических свойств // *СКС-XIX. 18-23 сентября 2022 г. – Туапсе, 2022. С. 156.*

11. Марчук М.В., Воротников Ю. А., Шестопалов М.А. рН-чувствительное семейство комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами и их оптические свойства // *ICFM-2022. 27 – 30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 84.*

12. Марчук М.В., Воротников Ю. А., Шестопалов М.А. Получение и изучение оптических свойств рН-чувствительного семейства комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами // *Кластер-2022. 4-7 октября 2022 г. – Нижний Новгород, 2022. С. 108.*

Благодарности

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 ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов и материалов на их основе. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэльевне 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.

ВЕГНЕР Маргарита Владимировна

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА С H₂O И OH-ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.08.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 101

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090