

На правах рукописи



БАРДИН Вячеслав Александрович

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА
И ВОЛЬФРАМА КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

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, научный сотрудник
Воротникова Наталья Андреевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Мустафина Асия Рафаэлевна**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,
г. Казань, главный научный сотрудник

кандидат химических наук **Бойцова Ольга Владимировна**
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», 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 «1» ноября 2023 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, 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 «5» сентября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Красные люминофоры и материалы на их основе перспективны с точки зрения применения в таких областях как биология и медицина (биовизуализация/фотодинамическая терапия), охрана окружающей среды, оптика, сенсорные технологии и пр. Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов, в частности галогенидные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^m$ ($X = Cl, Br$ или I, L – лиганд), обладают такими перспективными свойствами как яркая люминесценция в красной и ИК областях спектра, способность фотосенсибилизировать генерацию синглетной формы молекулярного кислорода (1O_2) и рентгеноконтрастность. Однако большинство кластерных комплексов являются нерастворимыми в воде и гидролитически-нестабильными веществами. В присутствии воды в кластерных соединениях происходит замещение внешнего лигандного окружения с образованием аква-гидроксокомплексов. При этом в зависимости от pH среды могут получаться различные формы – как растворимые, так и нерастворимые в воде.

Учитывая вышеописанные перспективные свойства кластерных соединений, которые могут позволить их использование в различных областях (биология, медицина, визуализационные технологии), необходимо не только разрабатывать и оптимизировать методы синтеза подходящих комплексов, но и разрабатывать подходы для стабилизации комплексов в водных условиях.

Степень разработанности темы

На момент написания диссертационной работы, в литературе уже имелся достаточный объем информации по модификации и изучению функциональных свойств октаэдрических кластерных комплексов. Группами ученых были получены различные материалы на основе неорганических и органических матриц, модифицированных комплексами молибдена, вольфрама и рения $[\{M_6X_8\}L_6]^m$, для изучения их стабильности и практического применения в различных условиях. В качестве примеров материалов были исследованы наночастицы, гидрогели, покрытия и «bulk» (объемные) полимеры. Данная работа является логическим продолжением работ по стабилизации кластерных соединений в водной среде с возможностью использования их перспективных свойств в различных областях применения.

Целью работы является внедрение кластерных комплексов молибдена и вольфрама в органические и неорганические матрицы для создания новых функциональных материалов, пригодных для использования в водной среде. В рамках данной цели можно поставить следующие **задачи**:

1. Синтез новых и известных октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, обладающих высокими фотофизическими характеристиками и/или необходимыми функциональными группами;
2. Детальная характеристика полученных соединений различными физико-химическими методами анализа;
3. Получение функциональных материалов на основе органических (фторопласт Ф-32Л, полиуретан) и неорганических (диоксид титана) матриц с различным содержанием кластерных комплексов;
4. Характеристика полученных материалов различными физико-химическими методами анализа;
5. Изучение ключевых свойств в зависимости от возможного дальнейшего применения полученного материала (оптические, фотокаталитические и антибактериальные свойства и др.).

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы синтезированы новые комплексы молибдена и вольфрама с холиновым катионом $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, где $\text{M} = \text{Mo}$ и W , chol – триметилэтаноламмоний (холин), а также комплекс с гликолат-анионом в качестве внешнего лиганда $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$. (Bu – бутил C_4H_9).

Были получены гетерогенные покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с добавлением нерастворимого в лаке комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (OTs – остаток *para*-толуолсульфоновой кислоты). В диссертационной работе продемонстрирована высокая эффективность против грамм-отрицательных (*E. coli*, *S. tythimuri*, *P. aureginosa*), грамм-положительных (*S. aureus*) и грибковых (*C. Albicans*) микроорганизмов. Была показана гидролитическая стабильность включённых кластерных соединений при продолжительной обработке водой, а также сохранение фотосенсибилизационных и антибактериальных свойств.

Впервые получены органические наночастицы на основе полиуретана, допированные кластерными соединениями $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ где $\text{M} = \text{Mo}$ и W путем сополимеризации в растворе с последующим наноосаждением. Продемонстрированы более высокие фотосенсибилизационные и люминесцентные характеристики для вольфрамового комплекса под ультрафиолетовым облучением в сравнении с молибденовым аналогом. Для него же показано сохранение люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств при выдерживании материалов в воде. Кроме того, показано, что матрица полиуретана эффективно стабилизирует кластерный комплекс под действием рентгена, и интенсивность

люминесценции дисперсии наночастиц материала не меняется в течение 3 часов непрерывного облучения.

В рамках диссертационной работы получены наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз, модифицированные кластерными комплексами молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Получение материалов проводилось при ультразвуковой обработке дисперсии диоксида титана в растворе кластерного комплекса в ацетоне. Полученные материалы обладают высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения модельного красителя бромфенолового синего (БФС) при различном облучении (УФ, белый свет, солнечный свет), которая выше активности чистого TiO_2 при аналогичных условиях. В данной работе предположен механизм фотокаталитической реакции путем применения специфических ловушек на отдельные виды активных частиц ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (h^+), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (e^-), $i\text{-PrOH}$ ($\text{OH}\cdot$)), а также механизм дополнительно подтвержден с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и др.

Теоретическая и практическая значимость

Получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Продемонстрированы сохраняющиеся фото-, рентгенлюминесцентные и фотосенсибилизационные свойства при включении кластерных комплексов в органическую матрицу, а также при выдерживании в воде, что свидетельствует о гидролитической стабильности соединений. Полученные в данной работе пленочные материалы могут быть использованы в реальной практике в качестве антибактериального покрытия для различных поверхностей (столы, подоконники, стойки информации и т.д.), особенно в местах большого скопления людей (аэропорты, вокзалы, торговые центры, больницы и др.). Полиуретановые наночастицы перспективны с точки зрения применения в качестве агентов рентген-индуцированной фотодинамической терапии. Частицы диоксида титана, модифицированные кластерными комплексами, обладают высокой фотокаталитической активностью при облучении УФ и видимым излучением, что может позволить их использование для очистки сточных вод и воздуха.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя (1) разработку метода синтеза октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, выделение их в виде индивидуальных соединений, изучение состава, строения и физико-химических свойств; (2) разработку методов получения полимерных

материалов и их модификации синтезированными октаэдрическими кластерными комплексами, выделение их в чистом виде, изучение состава и физико-химических свойств; (3) изучение фотосенсибилизационных, фотокаталитических и антибактериальных свойств новых материалов.

Покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с октаэдрическим кластерным комплексом молибдена получены путем смешивания дисперсии комплекса с раствором фторополимера в бутилацетате с последующим высушиванием на воздухе. Материалы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА). Фотосенсибилизационные свойства изучались на примере конверсии молекулы ловушки 1,5-дигидроксинафталина (ДГН) в воде. Антибактериальные свойства покрытий были изучены на 5 типах бактерий: грамотрицательных (*E. coli*, *S. tythimuri*, *P. auresinosa*), грамположительных (*S. aureus*) и грибковых (*C. Albicans*) с помощью метода культивирования микроорганизмов на покрытиях с последующей обработкой белым светом ($\lambda > 400$ нм) и подсчетом оставшихся колониеобразующих единиц (КОЕ). Для контроля использовался немодифицированный фторопласт и покрытия с комплексом без облучения.

Полиуретановые наноразмерные частицы получены с помощью реакции сополимеризации мономеров в ацетоне с последующим наноосаждением в воде. Размеры частиц определены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), характеристика проводилась с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения (СДО). Люминесцентные свойства наноразмерных частиц изучались в как в твердом теле, так и в водной дисперсии. Люминесцентный отклик на наличие кислорода изучался при барботировании водной дисперсии модифицированных наноразмерных частиц полиуретана аргоном и кислородом. Рентген-индуцированная люминесценция изучалась в твердом теле и в дисперсии в тяжелой воде посредством трех 1-часовых циклов измерений, по 3 сканирования в цикле. Фотосенсибилизационные свойства изучались посредством определения скорости конверсии ловушки ДГН в дисперсии частиц в воде.

Наноразмерные частицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз, модифицированные кластерными комплексами, получали методом пропитки частиц в ацетоновом растворе комплексов при ультразвуковой обработке. Характеристика материалов проводилась с помощью РФА, ПЭМ, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также СДО. Фотокаталитические свойства изучались на примере разложения модельной молекулы

бромфенолового синего (БФС) в воде в присутствии частиц под действием ультрафиолетового (УФ), белого ($\lambda > 400$ нм) и солнечного света.

Положения, выносимые на защиту

- Методы синтеза 3 кластерных комплексов молибдена и вольфрама, 1 из которых охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа.
- Методы получения полимерных покрытий на основе фторопласта Ф-32Л, наночастиц на основе полиуретана и наноразмерного диоксида титана, модифицированных кластерными комплексами молибдена и вольфрама.
- Результаты характеристики всех материалов и соединений различными методами анализа (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, элементный анализ, ЭДС, ПЭМ, СЭМ и др.).
- Результаты изучения люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств полученных модифицированных фторопластовых покрытий и наночастиц полиуретана.
- Результаты изучения фотокаталитических свойств модифицированных наноразмерных частиц диоксида титана под действием УФ, белого и солнечного света.
- Результаты изучения антибактериальной активности фторопластовых покрытий, модифицированных кластерным комплексом молибдена.

Личный вклад

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов. Диссертантом лично выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части октаэдрических кластерных комплексов и материалов, получены снимки последних на просвечивающем электронном микроскопе, проведены эксперименты по изучению генерации синглетного кислорода и разложению органического красителя с использованием спектрофотометрического метода. При непосредственном участии диссертанта были изучены люминесцентные характеристики полученных комплексов и материалов в различных условиях и атмосферах, проведены эксперименты электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), РФЭС для материалов TiO_2 для предположения механизма фотокаталитической активности материалов.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных

данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: 57-ая Международная научная студенческая конференция 2019; XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» 2020; Конкурс научных работ молодых учёных, посвященный 85-летию д.х.н., профессора С. В. Ларионова; XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2022; VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022; IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022».

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в Web of Science и Scopus. В материалах конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 133 страницах, основной текст работы содержит 46 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (143 наименования) и приложений на 13 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

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

ствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХ 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор. В нем описана история развития химии кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также рения, собрана информация об исследованиях люминесцентных, фотосенсибилизационных свойств соединений, а также представлена литература по получению различных кластерных комплексов и функциональных материалов на их основе, пригодных для биомедицинских, сенсорных, каталитических и визуализационных приложений.

Во **второй главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов и оборудования, описаны методики получения иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама и функциональных материалов на основе фторопласта, полиуретана и диоксида титана, а также методики изучения фотосенсибилизационных, люминесцентных и фотокаталитических свойств для полученных материалов.

Третья глава посвящена обсуждению результатов и состоит из трех частей. Первая часть содержит информацию о получении и изучении покрытий на основе фторопласта марки Ф-32Л с включенным кластерным комплексом молибдена $(\text{Vb}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$. Вторая часть описывает получение и характеристику наноразмерных частиц полиуретана, модифицированных кластерными комплексами $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ где $\text{M} = \text{Mo}$ и W . Третья часть посвящена частицам диоксида титана, модифицированным кластерными комплексами молибдена $(\text{Vb}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Vb}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$.

Пленочные покрытия на основе фторопласта Ф-32Л

В качестве фотоактивного компонента для гетерогенных покрытий на основе фторопласта Ф-32Л был взят кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ (**1**), обладающий высоким значением квантового выхода люминесценции ($\Phi_{эм} = 0,65$). Материалы были получены путем нанесения дисперсии кластерного комплекса **1** в растворе полимера в бутилацетате на стеклянную подложку с последующим высушиванием. Количество комплекса, добавляемого в полимер, варьировалось и составляло: 0; 0,1; 0,5; 1; 2; 5 масс.%. Дисперсии кластерного соединения с содержанием более 5 масс.% являются нестабильными, т.е. кластерный комплекс седиментирует. Для изучения стабильности комплекса в матрице в присутствии воды и сравнения свойств материалов; подготовлено два типа образцов – свежие (хранились в сортировочных пакетах без прямого контакта с водой) и выдержанные в течение двух месяцев в воде.

Для определения фазового состава кластерного комплекса внутри пленочных образцов для свежих и выдержанных в воде $1^5@Ф-32$ проведен РФА. Как видно из полученных дифрактограмм (Рисунок 1), свежеприготовленный образец содержит исключительно исходный комплекс **1**, в то время как выдержанная в воде пленка содержит несколько фаз, относящихся к комплексу **1**, аквагидроксикомплексам $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 14H_2O$ и $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Полученные результаты также подтверждают частичный гидролиз кластерного соединения на поверхности полимерного материала. Для полученных покрытий записаны СДО, которые затем были преобразованы в спектры поглощения с помощью функции Кубелки-Мунка (Рисунок 2). При их сравнении со спектрами поглощения **1** в ацетонитрильном растворе и твердом теле можно видеть, что профиль спектра

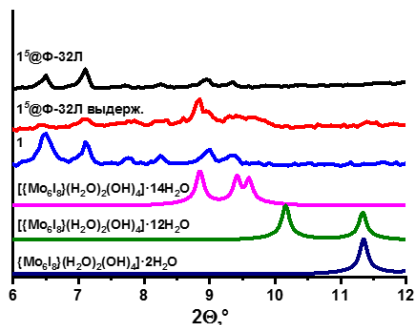


Рисунок 1. Дифрактограммы полученных материалов и комплексов.

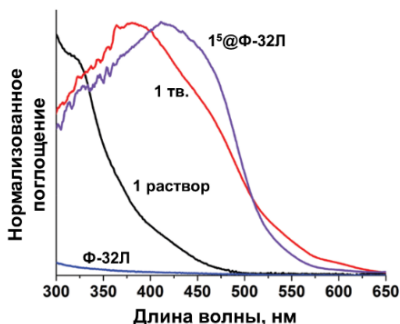


Рисунок 2. Спектры поглощения для комплекса **1** и материалов.

поглощения плёнки практически идентичен спектру порошкового исходного комплекса. Использование комплекса в твердом виде приводит к значительному уширению спектра поглощения в красную область, что должно привести к более высокой фотосенсибилизационной эффективности покрытий под белым светом.

Для изучения фотосенсибилизационных характеристик были проведены опыты с 1,5-дигидрокси-нафталином (ДГН). Данное соединение способно селективно реагировать $^1\text{O}_2$ с образованием 5-окси-1,4-нафтохинона (юглон). Эффективность фотосенсибилизации синглетной формы кислорода оценивалась с помощью спектрофотометрического метода анализа. По изменению поглощения на длине волны 329 нм, по кинетике псевдопервого порядка были рассчитаны наблюдаемые константы реакции ($k_{\text{набл}}$). При повышении содержания кластерного компонента от 0,1 до 1% наблюдаемая константа реакции увеличивается до значений $1,8 \cdot 10^{-3}$ – $1,95 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, а при содержании 1% и выше ее рост прекращается. Для образцов, выдержанных в воде, наблюдается небольшое уменьшение наблюдаемых констант реакции с сохранением общих тенденций.

Для кластер-содержащих пленочных образцов изучены антибактериальные свойства под белым светом (400-800 нм) на примере грибка *C. albicans* и патогенных бактерий: грамотрицательных *E. coli*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa* и грамположительного *S. aureus* (Рисунок 3). В качестве контрольного образца был использован чистый фторопласт. При увеличении содержания кластерного комплекса в составе покрытия, наблюдается увеличение смертности микроорганизмов. При достижении 1% концентрации комплекса происходит практически полная гибель *C. albicans*, *S. Typhimurium* и *P. aeruginosa*, в то время как для *E. coli* и *S. aureus* выживаемость оказывается на уровне 40%. При дальнейшем увеличении содержания **1** наблюдается гибель на уровне 80–95% для всех типов микроорганизмов. Пленочные покрытия не обладают какой-либо специфичностью к грамположительным или грамотрицательным бактериям, а также грибкам. Для выдержанных в воде образцов наблюдается схожая антимикробная активность, что показывает сохранение свойств материала при длительном выдерживании в воде, что подтверждает стабильность покрытий в целом и комплекса **1** в матрице в частности.

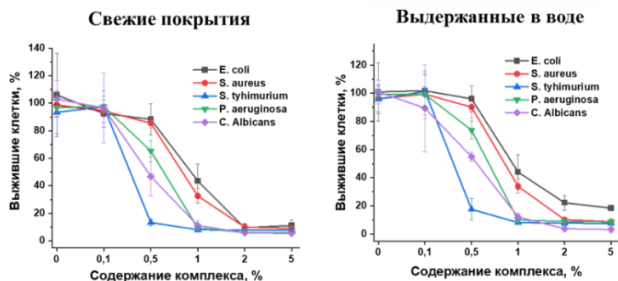


Рисунок 3. Антибактериальные свойства полученных пленочных материалов.

Наноразмерные частицы на основе полиуретана.

Для получения модифицированных наноразмерных частиц полиуретана с включенными кластерными комплексами были получены комплексы молибдена и вольфрама, содержащие гидроксильную группу: $(\text{chol})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (**3**), $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (**4**), где chol^+ – триметилэтаноламмоний (холин), и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$ (**5**), которые были охарактеризованы различными методами анализа. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен только для комплекса **5** путем диффузии паров диэтилового эфира в раствор комплекса в дихлорметане. Структура **5** представлена на рисунке 4.

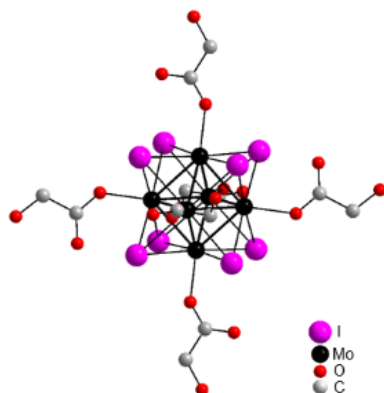


Рисунок 4. Структура комплекса **5**.

Полимеризация полиуретана проводится из двух типов мономеров: гидроксильные (полиспирты) и диизоцианатные. В качестве катализатора используются основания или хелатные комплексы, например, третичные амины или дибутилдилаурат олова (DBTDL). Для синтеза наноразмерных частиц полиуретана была выбрана методика наноосаждения. В данной методике первоначально необходимо получить раствор полимера, который в дальнейшем по каплям добавляется к растворителю, в котором полимер не растворим. В данной работе такими растворителями являются ацетон и вода. Так, соотношение полиэтиленгликоля к диизоцианатогексану в нашей оптимизированной методике составляло 0,8:1, количество DBTDL было зафиксировано на уровне 3

масс.% относительно мономеров, а объем ацетона для проведения реакции составляло 4 мл. Для получения частиц методом наносождения использовался объем воды десятикратно превосходящий объем раствора полимера в ацетоне.

Экспериментально обнаружено, что комплекс **5** практически не включается в полимерную матрицу, о чем свидетельствовала очень слабая окраска полимера после реакции, ввиду чего данный комплекс был исключен из дальнейших исследований. В отличие от него, комплексы с chol^+ включаются в полимер, придавая интенсивную желтую окраску полиуретану. Образование полимерной цепи было подтверждено с помощью ИК-

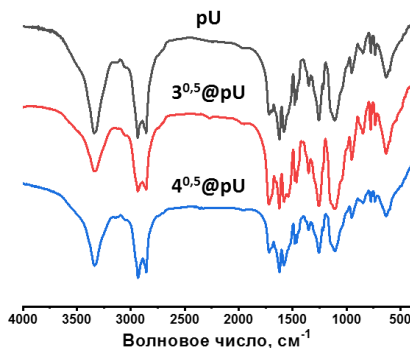


Рисунок 5. ИК-спектры частиц чистого и модифицированного полиуретана.

спектроскопии (Рисунок 5). Размер и форма полученных полиуретановых частиц были изучены с помощью ПЭМ. Для частиц с большим содержанием комплексов (от 1 масс.% и выше) наблюдаются не только полимерные сферические частицы, но и кристаллы комплекса, не включённого в матрицу, что говорит о неполном включении последнего в полиуретан при повышении концентрации. Поэтому максимальное содержание комплекса в частицах было ограничено 0,5 масс.%.

Для материалов $3^n@pU$ и $4^n@pU$, а также комплексов **3** и **4** были изучены люминесцентные свойства. Для кластерного комплекса **3** в твёрдом теле наблюдается сильное уменьшение интенсивности люминесценции относительно $(\text{Vc}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, при этом максимум эмиссии сохраняется в диапазоне прежних значений (710 ± 2 нм). Максимум излучения для порошка кластера **4** смещен в красную сторону относительно $(\text{Vc}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ на 15 нм (650 нм против 635 нм), а ширина пика на полувысоте на 30 нм больше (147 нм против 117 нм). Профили спектров излучения **3** и **4** в ацетонитриле практически идентичны $(\text{Vc}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, с максимумами излучения при ~ 650 нм и 705 нм соответственно, что указывает на сохранение состава ядра кластера и лигандного окружения во время реакции замещения катионов. Интересно, что включение **3** и **4** в полиуретановую матрицу резко увеличивает интенсивность люминесценции, что было показано для дисперсии частиц в воде ($\lambda_{\text{эм}} = 700$ и 645 нм для $3^{0.5}@pU$ и $4^{0.5}@pU$ соответственно). Данный факт объясняется уменьшением влияния катиона на эмиссию и наличием дополнительного синего излучения,

испускаемого полиуретановой матрицей при возбуждении светом с длиной волны 365 нм.

Для изучения фотосенсибилизационных свойств были проведены эксперименты с использованием ДГН. Водные дисперсии $3^{0.1}@pU$, $3^{0.5}@pU$, $4^{0.1}@pU$ и $4^{0.5}@pU$ ($0,1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) облучали белым светом в присутствии ДГН ($C = 10^{-5} \text{ М}$) в течение 12 минут. Эффективность генерации 1O_2 сильно зависит от содержания кластеров в матрице – $k_{\text{набл}}$ равна $0,005$ и $0,01 \text{ мин}^{-1}$ для $3^{0.1}@pU$ и $3^{0.5}@pU$ и $0,01$ и $0,03 \text{ мин}^{-1}$ для $4^{0.1}@pU$ и $4^{0.5}@pU$, соответственно. При идентичных значениях массового содержания кластерного компонента (молярное содержание комплекса для образцов $4^n@pU$ по сравнению с $3^n@pU$ на 20 % меньше при одинаковых массах), лучшие фотосенсибилизационные характеристики наблюдаются для образцов $4^n@pU$. Поэтому образцы $3^n@pU$ были исключены из дальнейших исследований.

Для изучения сенсорных свойств частиц на наличие кислорода в растворе, были записаны спектры люминесценции дисперсий $4^{0.5}@pU$ в воде при разной атмосфере: чистый Ar, воздух, смеси 33, 50, 67 и 100% O_2 с аргоном (Рисунок 6). При повышении концентрации кислорода в дисперсии, интенсивность люминесценции пропорционально уменьшалась. Для описания данного процесса была рассчитана константа Штерна-Фольмера (K_{SV}). Линейная аппроксимация зависимости S_0/S (S_0 – интегральная интенсивность левой части спектров до 645 нм в отсутствии кислорода) от концентрации кислорода дает значение $K_{SV} = 0,042\%^{-1}$. Для выдержанных в воде 7 дней частиц полиуретана сохраняется чувствительность к кислороду на том же уровне, что и для свежеприготовленной дисперсии.

Для порошковых образцов 4 и $4^n@pU$ ($n = 0, 0,5$) и дисперсий $4^{0.5}@pU$ в D_2O была исследована эмиссия под высокоэнергетическим рентгеновским излучением, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ использовался в качестве внутреннего контроля (Рисунок 7). В случае чистых кластерных комплексов полученные спектры были нормализованы на количество молей вещества.

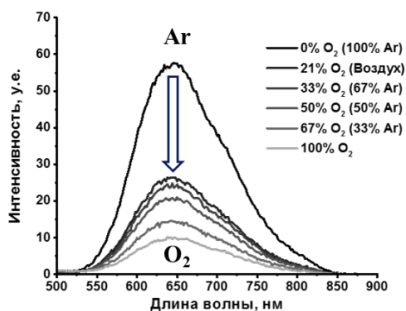


Рисунок 6. Спектры люминесценции дисперсии $4^{0.5}@pU$ в разной атмосфере.

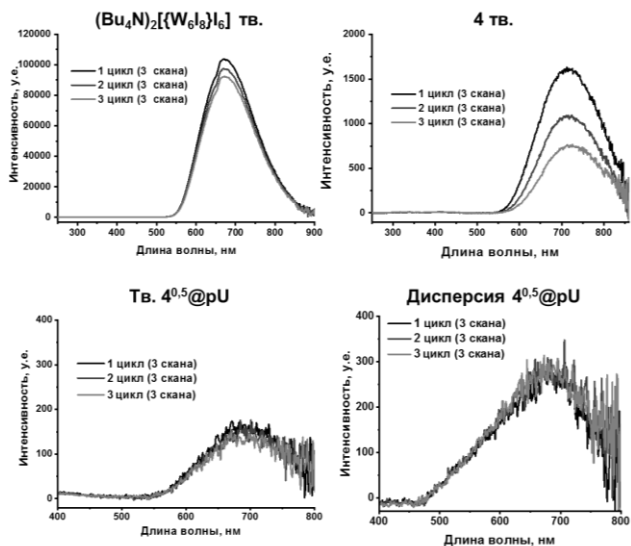


Рисунок 7. Спектры рентген-индуцированной люминесценции для комплексов **4**, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$ и частиц $4^{0.5}@p\text{U}$ в твердом виде и дисперсии в D_2O .

Как и в случае фотолюминесценции, катион оказал заметное влияние на интенсивность излучения и положение максимума эмиссии для твердых образцов. Замена Bu_4N^+ на chol^+ приводит к 65-кратному уменьшению интенсивности люминесценции и батохромному сдвигу $\lambda_{\text{эм}}$ на 40 нм (675 против 715 нм для $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$ и **4**, соответственно). Это указывает на сходные механизмы как фото-, так и рентгеноиндуцированной люминесценции. В расчете на 1 моль кластера интенсивность излучения $4^{0.5}@p\text{U}$ в 15 раз выше, чем для чистого **4**. В целом, это еще раз подтверждает уменьшение влияния катиона на люминесценцию кластера после его включения в полимер. Поскольку во время эксперимента наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности излучения, спектры при длительном рентгеновском облучении (3 цикла по 3 сканирования, каждое сканирование занимает 18 минут) были записаны для $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$, **4** и $4^{0.5}@p\text{U}$ в твердом состоянии. Интенсивность излучения $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$ при длительном эксперименте уменьшается на 6% в течение второго часа облучения и после третьего часа наблюдается падение на 5%, в то время, как интенсивность **4** снижается на 32% и 21%, соответственно. При этом, для $4^{0.5}@p\text{U}$ наблюдается замедление деградации до 8% и 16% в течение эксперимента. При изучении дисперсии $4^{0.5}@p\text{U}$ в D_2O не наблюдается снижения

интенсивности в течение ~ 3 ч облучения, что указывает на сохранение комплекса и лучшую стабилизацию именно в водных условиях.

Наноразмерные частицы на основе диоксида титана.

Для получения каталитически-активных материалов был выбран диоксид титана в кристаллической форме анатаз. В качестве активного компонента выбраны октаэдрические кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6$ (**1**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$ (**2**). Изначально такой набор соединений был обусловлен наличием легкоуходящих лигандов и высоких люминесцентных и фотосенсибилизационных характеристик. Данная комбинация свойств позволит модифицировать поверхность диоксида титана и отследить закономерность свойств получаемых материалов от состава комплекса. Наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз были получены стандартным золь-гель методом из тетраизопропоксида титана с последующей гидротермальной обработкой. Получение $1^n@TiO_2$ и $2^n@TiO_2$ ($n = 0,1; 0,5; 1; 5$ и 10 масс.% кластерных соединений относительно массы TiO_2) было проведено выдерживанием дисперсии частиц TiO_2 в растворе комплексов **1** или **2** в ацетоне при ультразвуковой обработке.

Полученные частицы чистого диоксида титана, согласно рефлексам на дифрактограмме (Рисунок 8), представляют собой анатаз. После модификации с использованием ультразвуковой обработки видно сохранение кристаллической структуры анатаза с незначительной примесью брукита. Отсутствие иных рефлексов свидетельствует об аморфном состоянии кластерного комплекса на поверхности диоксида титана. Согласно результатам статистической обработки снимков, полученных с помощью ПЭМ, размеры составили 25 ± 1 нм, 15 ± 3 нм и 15 ± 2 нм для TiO_2 ,

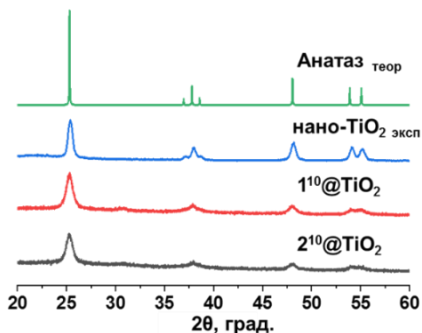


Рисунок 8. Дифрактограммы для полученных частиц диоксида титана.

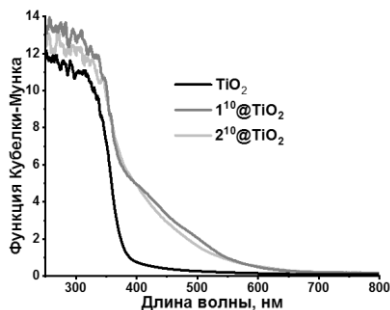


Рисунок 9. Спектры твердотельного поглощения для частиц диоксида титана.

$1^{10}@TiO_2$ и $2^{10}@TiO_2$ соответственно. Можно отметить уменьшение размера кристаллов после пропитки комплексами, что вероятно связано с продолжительной ультразвуковой обработкой. Для полученных материалов было изучено твердотельное поглощение с помощью СДО (Рисунок 9). Полученные спектры в преобразовании Кубелка-Мунка для чистого диоксида титана подтверждают его поглощение в ультрафиолетовом диапазоне. При этом для частиц $1^{10}@TiO_2$ и $2^{10}@TiO_2$ наблюдается поглощение света вплоть до 650 нм.

Для изучения фотокаталитической активности полученных материалов, была выбрана стабильная под светом модельная молекула – бромфеноловый синий (БФС). Для сравнения эффективности модифицированного диоксида титана, были проведены эксперименты с немодифицированным TiO_2 . Кинетика процесса разложения ловушки описывается уравнением псевдопервого порядка. Изменение концентрации красителя в реакционной смеси измерялось с помощью спектрофотометрического метода анализа на длине волны 590 нм. Фотокаталитические свойства полученных материалов были изучены под УФ ($\lambda = 365$ нм, 670 мВт), белым (БС, $\lambda = 400-800$ нм, 220 мВт·см⁻²) и солнечным (СС, г. Новосибирск, апрель 2022 г, 30-35 мВт·см⁻²) светом. Рассчитанные наблюдаемые константы реакции разложения БФС приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные наблюдаемые константы реакции разложения БФС в присутствии частиц диоксида титана.

Кол-во комплекса, %	$k_{набл}, \text{мин}^{-1}$			
	$1^n@TiO_2$	$2^n@TiO_2$		
	УФ	УФ	БС	СС
0	0,13		0,062	0,03
0,1	0,30	0,32		
0,5	0,39	0,41		
1	0,43	0,45	0,18	
5	0,44	0,41		
10	0,49	0,48	0,87	0,18

Под УФ светом, модифицированные частицы в среднем в 3,5 раза более эффективны в реакции разложения БФС, чем чистый диоксид титана. Тем не менее, явных зависимостей изменения значений $k_{набл}$ от типа используемого комплекса не было обнаружено – при одинаковых концентрациях загрузки кластера значения констант идентичны для $1^n@TiO_2$ и $2^n@TiO_2$. Данное поведение вероятно связано с гидролизом кластерных соединений на поверхности диоксида титана. При изучении фотокатализа под БС, материалы с большим

содержанием кластерного комплекса проявляют большую эффективность, что напрямую связано с повышенным содержанием комплекса на поверхности TiO_2 . Чистый диоксид титана в таких условиях проявляет слабую фотокаталитическую активность. Под СС, из-за более широкого спектра поглощения, материалы с кластерным комплексом обладают лучшей активностью по сравнению с немодифицированным TiO_2 .

Для подробного изучения участвующих в реакции фоторазложения активных частиц были проведены эксперименты со специальными молекулами-ловушками. Для системы 2^{10}@TiO_2 выбраны следующие соединения: $i\text{-PrOH}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в качестве молекул-ловушек на OH^\bullet , \bar{e} и h^+ соответственно. Для подтверждения образования $\text{O}_2^{\bullet-}$ систему продували аргоном. Эксперименты проводили аналогично описанным выше исследованиям фотокаталитической

активности. Изучены различные концентрации молекул-ловушек для нахождения их максимального

содержания, при котором $k_{\text{набл}}$ для реакции разложения БФС перестает уменьшаться.

Снижение констант

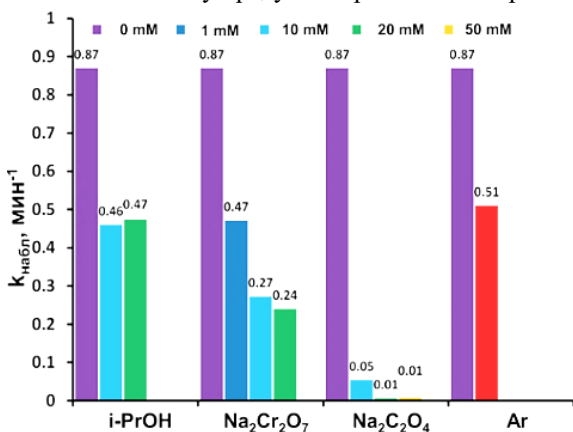


Рисунок 10. Рассчитанные $k_{\text{набл}}$ для экспериментов фоторазложения БФС в присутствии молекул-ловушек.

скорости реакции (Рисунок 10) во всех случаях указывает на то, что все радикалы образуются и участвуют в фоторазложении красителя. Аналогичные эксперименты по разложению БФС под белым светом с использованием молекул-ловушек были проведены с кластерным комплексом $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который, вероятно, образуется в процессе синтеза материалов. Согласно полученным данным, кластерное соединение в индивидуальном виде обладает меньшей фотокаталитической активностью, чем чистый диоксид титана ($0,015 \text{ мин}^{-1}$ против $0,06 \text{ мин}^{-1}$ для TiO_2), однако при добавлении $i\text{-PrOH}$ изменений в скорости разложения красителя не наблюдалось. В то же время, насыщение реакционной смеси аргоном приводило к уменьшению константы скорости втрое ($0,005 \text{ мин}^{-1}$). Данные результаты свидетельствуют о генерации супероксид-радикала кластерным комплексом.

Дополнительно образование OH^{\cdot} и $\text{O}_2^{\cdot-}$ было доказано с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для этого использовался диамагнитный 5,5-диметилпирролин-N-оксид (ДМПО), который образует парамагнитные ДМПО- OH^{\cdot} и ДМПО- $\text{O}_2^{\cdot-}$ с OH^{\cdot} и $\text{O}_2^{\cdot-}$ соответственно (Рисунок 11).

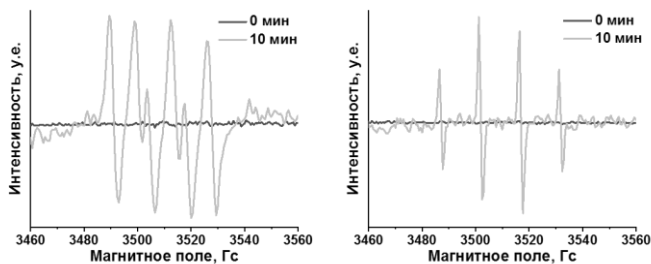


Рисунок 11. Спектры ЭПР для экспериментов с использованием 2^{10}@TiO_2 .

Для описания схемы механизма фотокаталитической реакции были определены ширины запрещенных зон ($E_{\text{ЗЗ}}$) и положения валентных зон ($E_{\text{ВЗ}}$) как чистого, так и модифицированного диоксида титана. $E_{\text{ЗЗ}}$ была рассчитана по графикам твердотельного поглощения с использованием построения Тауца: $E_{\text{ЗЗ}} = 3,1; 1,75$ и $1,75$ для TiO_2 ; 1^{10}@TiO_2 и 2^{10}@TiO_2 . Данные значения коррелируют с литературными данными о $E_{\text{ЗЗ}}$ для TiO_2 и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Положения $E_{\text{ВЗ}}$ определены с помощью РФЭС валентной зоны: $2,77$ эВ и $0,43$ эВ для TiO_2 и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Согласно литературным данным, значение энергии валентной зоны для чистого анатаза составляет $-7,55$ эВ относительно энергии вакуума. Предполагая, что уровни Ферми у двух контактирующих материалов находится на одном уровне, а также зная $E_{\text{ЗЗ}}$ для TiO_2 и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, возможно рассчитать положения зон проводимости ($E_{\text{ЗП}}$) для обоих соединений и расположить все рассчитанные зоны. Таким образом был предположен механизм фотокатализа полученных материалов – гетеропереход S-типа (Рисунок 12). В таком типе фотокатализаторов, благодаря специфическому положению $E_{\text{ВЗ}}$ и $E_{\text{ЗП}}$ двух полупроводников, электроны и вакансии, имеющие более слабые потенциалы и принадлежащие разным полупроводникам, могут рекомбинировать, тем самым сохраняя более активные фотогенерированные пары.

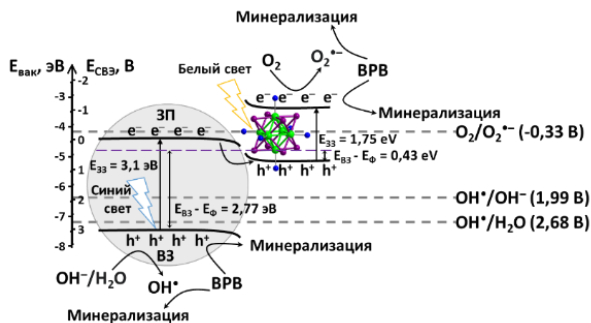


Рисунок 12. Схема гетероперехода S-типа для изученных материалов на основе диоксида титана.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены материалы на основе фторопласта марки Ф-32Л и $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, наноразмерные частицы полиуретана с $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и наноразмерные частицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз, модифицированные $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Все синтезированные в работе кластерные комплексы и материалы были охарактеризованы различными методами анализа (РФА, ПЭМ, СЭМ, РФЭС, ИК спектроскопия и др.).

2. Включение кластерного комплекса $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ во фторопласт Ф-32Л позволяет сохранить его фотосенсибилизационные и люминесцентные свойства при двухмесячном выдерживании в воде. При этом наблюдается частичный гидролиз кластерного комплекса только на поверхности покрытия. Полученные пленочные материалы обладают антимикробной активностью к грамположительным, грамотрицательным и грибковым микроорганизмам: при облучении белым светом в течение 15 минут для образцов с содержанием комплекса от 2 масс.% и выше наблюдается гибель более 80% колониеобразующих единиц.

3. Матрица полиуретана стабилизирует кластерный комплекс $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ в различных условиях. Наблюдается сохранение люминесценции и кислородной чувствительности при выдерживании образцов в водной дисперсии течение 7 дней. Константа Штерна-Фольмера для свежих частиц составляет $0,042 \pm 0,002 \text{ \%}^{-1}$. Под рентгеновским излучением интенсивность рентген-индуцированной люминесценции для сухих образцов через 3 часа непрерывного облучения падает на 16% (для

(chol)₂[{W₆I₈}I₆] падает на 53%), в то время как для дисперсии в D₂O интенсивность эмиссии остается без изменений.

4. Модификация кластерными комплексами молибдена наноразмерных частиц диоксида титана улучшает фотокаталитические свойства полупроводника в реакции разложения красителя бромфенолового синего: под УФ облучением ($\lambda = 365$ нм, $k_{\text{набл}} = 0,13; 0,49; 0,48$ мин⁻¹ для TiO₂, (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(OTs)₆]¹⁰@TiO₂ и (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(NO₃)₆]¹⁰@TiO₂ соответственно), под белым светом ($\lambda = 400-800$ нм, $k_{\text{набл}} = 0,062; 0,87$ мин⁻¹ для TiO₂ и (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(NO₃)₆]¹⁰@TiO₂ соответственно), а также под солнечным светом ($k_{\text{набл}} = 0,030; 0,18$ мин⁻¹ для TiO₂ и (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(NO₃)₆]¹⁰@TiO₂ соответственно). Фотокаталитическая активность полученных материалов сохраняется на протяжении 5 циклов фоторазложения как под УФ облучением, так и под белым светом. Предложен механизм фотокатализа для полученных частиц диоксида титана – гетеропереход S-типа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

2. Bardin V.A., Vorotnikov Y.A., Stass D. V., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A. Oxygen-Sensitive Photo- and Radioluminescent Polyurethane Nanoparticles Modified with Octahedral Iodide Tungsten Clusters // Nanomaterials. 2022. Vol. 12, № 20. 3580.

3. 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 TiO₂ and octahedral iodide molybdenum clusters // Appl. Surf. Sci. 2023. Vol. 612. 155738.

4. Бардин В.А. Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама и молибдена как активные компоненты антибактериальных покрытий // Международная Научная Студенческая Конференция 2019. – Новосибирск, 2019. С. 104.

5. Бардин В.А., Воротникова Н.А., Воротников Ю.А., Шестопалов М.А., Антибактериальные материалы на основе фторопласта Ф-32, допированного люминесцентными октаэдрическим кластерным комплексом молибдена // XVII

Международная конференция “Спектроскопия координационных соединений”. – Краснодар, 2020. С. 14.

6. Бардин В.А., Воротникова Н.А., Шестопалов М.А., Фотосенсибилизационные свойства наночастиц диоксида титана, допированных октаэдрическими кластерными комплексами переходных металлов // Конкурс научных работ молодых учёных, посвященный 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова. – Новосибирск, 2021. С. 10.

7. Бардин В.А., Фотоактивные наноразмерные частицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама // XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». – Москва, 2022.

8. Бардин В.А., Наночастицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама // VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – Новосибирск, 2022. С. 33.

9. Бардин В.А., Воротникова Н.А., Шестопалов М.А, Фотокаталитические свойства наноразмерных частиц диоксида титана, модифицированных октаэдрическим кластерным комплексом молибдена // IX Всероссийская конференция по химии полядных соединений и кластеров «Кластер-2022», – Нижний Новгород, 2022. С. 92.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Воротниковой Наталье Андреевне за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов и материалов на их основе, Центру коллективного пользования ИЦиГ СО РАН за предоставление возможности пользования просвечивающим электронным микроскопом, лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений, в частности Конченко Сергею Николаевичу, за предоставление возможности пользования настольным спектрофлуориметром. Коллегам ИНХ СО РАН к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэлевне за проведение АЭС ИСП, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение элементного анализа; коллегам ФИЦ ФТМ СО РАН за проведение изучения антибактериальной активности материалов. Отдельная благодарность выражается к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы, д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, к.ф.-м. н. Стасю Дмитрию Владимировичу за проведение экспериментов по изучению рентген-индуцированной люминесценции и интерпретаций результатов, к.ф.-м.н. Асанову Игорю Петровичу за помощь в освоении метода рентгенфотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и в выполнении анализа, вед. инженеру Розину Виктору Георгиевичу за помощь в освоении метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

БАРДИН Вячеслав Александрович

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА
И ВОЛЬФРАМА КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 08.08.2023

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 128

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090