

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

На правах рукописи

БАРДИН Вячеслав Александрович

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА  
КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Воротникова Наталья Андреевна

Новосибирск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1. Развитие химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. ....	14
1.2. Свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. ..	18
1.2.1. Люминесцентные свойства. ....	19
1.2.1.1. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена и вольфрама. ...	19
1.2.1.2. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов рения. ....	25
1.2.1.3. Другие виды люминесценции.....	26
1.2.2. Сенсibilизация процесса образования синглетного кислорода.....	27
1.2.3. Окислительно-восстановительные свойства комплексов. ....	29
1.2.4. Рентгеноконтрастность кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. ....	31
1.3. Применение октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. .	31
1.3.1. Биомедицинское приложение.....	32
1.3.2. Каталитические системы. ....	42
1.3.3. Компоненты анализаторов различных систем.....	43
1.3.4. Компоненты светоизлучательных систем. ....	44
1.4. Заключение.....	46
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	47
2.1. Измерительные приборы и исходные реагенты. ....	47
2.2. Синтез иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. ....	48
2.3. Получение функциональных материалов.....	49
2.4. Методы характеристики полученных комплексов и материалов. ....	50
1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	55
1.1. Пленочные покрытия на основе фторопласта Ф-32Л.....	55
1.1.1. Синтез и характеристика $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (1) и покрытий $1^n@F-32L$ . ....	56
1.1.2. Люминесцентные свойства покрытий $1^n@F-32L$ . ....	59
1.1.3. Фотосенсibilизация процесса генерации синглетной формы кислорода покрытиями $1^n@F-32L$ .....	61

1.1.4.	Антибактериальные свойства 1 <sup>n</sup> @Ф-32Л. ....	64
1.2.	Наноразмерные частицы на основе полиуретана. ....	66
1.2.1.	Синтез и характеристика кластерных комплексов (chol) <sub>2</sub> [{M <sub>6</sub> I <sub>8</sub> }I <sub>6</sub> ] (M = Mo (3), W (4) и (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [{Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> }(CH <sub>2</sub> (OH)COO) <sub>6</sub> ] (5) и наноразмерных частиц полиуретана 3 <sup>n</sup> @pU и 4 <sup>n</sup> @pU. ....	66
1.2.2.	Фотолюминесцентные свойства 3 <sup>n</sup> @pU и 4 <sup>n</sup> @pU. ....	74
1.2.3.	Фотосенсибилизация генерации синглетной формы кислорода частицами 3 <sup>n</sup> @pU и 4 <sup>n</sup> @pU ..... 76	76
1.2.4.	Кислородная чувствительность 4 <sup>n</sup> @pU. ....	77
1.2.5.	Изучение люминесцентных свойств 4 <sup>0.5</sup> @pU при выдерживании в воде. ....	78
1.2.6.	Рентген-индуцированная люминесценция 4 <sup>n</sup> @pU. ....	80
1.3.	Наноразмерные частицы на основе диоксида титана. ....	81
1.3.1.	Синтез и характеристика комплексов 1, (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [{Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (2) и наночастиц 1 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> , 2 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> . ....	82
1.3.2.	Фотолюминесцентные свойства 1 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> и 2 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> . ....	88
1.3.3.	Фотокаталитические свойства 1 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> и 2 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> под УФ, белым и солнечным светом. ....	88
1.3.4.	Изучение эффективности 2 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> в нескольких циклах реакции фоторазложения под УФ и белым светом. ....	92
1.3.5.	Изучение механизма фотокатализа 2 <sup>n</sup> @TiO <sub>2</sub> . ....	93
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ....	100
	ВЫВОДЫ. ....	102
	БЛАГОДАРНОСТИ. ....	104
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. ....	105
	ПРИЛОЖЕНИЕ. ....	121

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- Bu – бутил
- bulk – объемный полимер
- CD – циклодекстрин
- chol – катион триметилэтаноламмония (холин)
- dMDAEMA – катион додецил-2-(метакрилокси)этилдиметиламмония
- Et – этил
- EtImzCl – 1-метил-3-этилимидазолиум хлорид
- HeLa – клетки рака шейки матки
- Her-2 – клетки рака гортани человека
- ITO – оксид индия-олова
- Me – метил
- OTs – тозилат (остаток *para*-толуолсульфоновой кислоты)
- Ph – фенил
- PLGA – поли(молочная-ко-гликолевая кислота)
- PSS – полистиролсульфонат натрия
- pH – водородный показатель раствора
- pU – полиуретан
- SKBR3 – клетки рака молочной железы
- SMP – микрочастицы на основе диоксида кремния (silica microparticles)
- SNP – наночастицы на основе диоксида кремния (silica nanoparticles)
- vbtma – катион винилбензилтриметиламмония
- АФК – активная форма кислорода
- БФС – бромфеноловый синий
- ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь
- ДГН – 1,5-дигидроксинафталин
- ДМПО – 5,5-диметилпирролин-N-оксид
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
- ЗФБ – зеленый флуоресцентный белок
- ИК – инфракрасное излучение

ИКК – интеркомбинационная конверсия

АЭС ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

КОЕ – колониеобразующая единица

КР – комбинационное рассеивание

МТТ-тест – колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток

НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь

ЛС – лизогенная среда

ОГ – оксид графена

ПВК – поливинилкарбазол (PVK)

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПММА – полиметилметакрилат (PMMA)

ПС – полистирол (PS)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СИД – светоиспускающий диод (LED)

ТНТ – 2,4,6-тринитротолуол

УФ – ультрафиолетовое излучение

ФДТ – фотодинамическая терапия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭС – энергия связи

ЭСП – электронные спектры поглощения

## ВВЕДЕНИЕ

### 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, устойчивость к длительному воздействию облучения УФ, видимым и ИК излучением, а также способность фотосенсибилизировать генерацию синглетной формы молекулярного кислорода. 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-гидроксикомплексов. 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 применение в различных областях (биология, медицина, технологии визуализации), необходимо не только разрабатывать и оптимизировать методы синтеза подходящих комплексов, но и изучать 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 иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Группами ученых были получены различные материалы на основе неорганических и органических матриц, модифицированных комплексами молибдена и вольфрама  $[\{M_6X_8\}L_6]^m$ , для изучения их стабильности и практического применения в различных условиях. 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 октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, обладающих высокими фотофизическими характеристиками и/или необходимыми функциональными группами;
2. Получение функциональных материалов на основе органических (фторопласт Ф-32Л, полиуретан) и неорганических (диоксид титана) матриц с различным содержанием кластерных комплексов;
3. Детальная характеристика полученных соединений и материалов физико-химическими методами анализа (рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия и др.);
4. 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  $\text{W}$ , chol – триметилэтанолламмоний (холин), а также комплекс с гликолат-анионом в качестве внешнего лиганда  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$  (Bu – бутил  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).

Были получены гетерогенные покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с добавлением нерастворимого в лаке комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (OTs – остаток *пара*-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  $\text{W}$ , путем

сополимеризации в растворе с последующим наноосаждением. Продемонстрированы более высокие фотосенсибилизационные и люминесцентные характеристики для материалов с вольфрамовым комплексом под ультрафиолетовым облучением в сравнении с молибденовым аналогом. Для него же было 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 также были 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  $\text{TiO}_2$  при аналогичных условиях. Также 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), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и др.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Продемонстрирована 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, содержащие  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ , 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.). Наноразмерные частицы на основе полиуретана и  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  перспективны с точки зрения применения в качестве агентов рентген-индуцированной фотодинамической терапии. Частицы диоксида титана, модифицированные  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ , обладают высокой фотокаталитической активностью при облучении УФ, видимым и солнечным светом, что обеспечивает эффективное фоторазложение под широким спектром излучения и может позволить применение данных частиц для очистки сточных вод и воздуха.

### Методология и методы

Методология исследования включает в себя (1) разработку методов синтеза октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама и получения их в виде индивидуальных соединений; (2) изучение состава, строения и физико-химических свойств; (3) разработку методов получения полимерных материалов и их модификации октаэдрическими кластерными комплексами, выделение их в чистом виде, изучение состава и физико-химических свойств; (4) изучение фотосенсибилизационных, фотокаталитических и антибактериальных свойств полученных материалов.

Кластерные комплексы с катионом  $\text{chol}^+$ , а именно  $(\text{chol})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  и  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  были получены путем замещения катионов в  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  и  $\text{KLi}[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в растворе ацетона и этанола соответственно. Получение комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$  было проведено путем замещения иодидного лиганда на кислотный остаток при взаимодействии  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  с  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOAg}$  в ацетоне.

Покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с октаэдрическим кластерным комплексом молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  были получены путем смешивания дисперсии комплекса с раствором фторополимера в бутилацетате с последующим высушиванием на воздухе. Материалы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА). Фотосенсибилизационные свойства изучались на примере конверсии молекулы-ловушки 1,5-дигидорксинафталина (ДГН) в воде. Антибактериальные свойства покрытий были изучены на 5 типах бактерий: грамотрицательных (*E. coli*, *S. tythimuri*, *P. aureginosa*), 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 комплексов  $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  и  $\text{W}$ )  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$  и необходимых мономеров в ацетоне с последующим наноосаждением в воде. Размеры частиц были определены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), характеристика проводилась с помощью ИК спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения. Люминесцентные свойства наноразмерных частиц изучались 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  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ , получали методом пропитки частиц в ацетоновом растворе комплексов при ультразвуковой обработке. Характеристика материалов проводилась с помощью РФА, ПЭМ, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также спектроскопии диффузного отражения. Фотокаталитические свойства изучались на примере разложения модельной молекулы бромфенолового синего (БФС) в воде в присутствии частиц под действием УФ, белого ( $\lambda > 400$  нм) и солнечного света.

#### **Положения, вносимые на защиту**

- Методы синтеза 3 кластерных комплексов молибдена и вольфрама, для одного из которых были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.
- Методы получения полимерных покрытий на основе фторопласта Ф-32Л, наночастиц на основе полиуретана и наноразмерного диоксида титана, модифицированных иодидными 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, 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  $\text{TiO}_2$  для предположения механизма фотокаталитической активности материалов.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены на российских и международных конференциях: 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.

### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных различными методами. 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.

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

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований: 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. Паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 131 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.

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 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.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Развитие химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения

Понятие «кластер» было введено ученым F.A. Cotton в 1964 году при описании семейств соединений, обладающих схожей структурой:  $[\{M_6Q_8\}]^{n+}$ , где  $M = Mo, W$  или  $Re$ , и  $[\{M_6X_{12}\}]^{n+}$ , где  $M = Nb$  и  $Ta$  [1]. Данные соединения имеют в своем строении систему из атомов металла, формально образованную двухцентровыми двухэлектронными связями металл-металл, похожую на гроздь, откуда и берет свое начало понятие кластер (англ. *cluster* – гроздь, скопление).

Первый пример кластерных соединений молибдена был получен в 1848 году [2] – дихлорид молибдена. Однако в те времена методы исследования строения и структуры были ограничены, поэтому принадлежность  $MoCl_2$  к классу кластерных соединений удалось доказать лишь век спустя [3]. Сам дихлорид молибдена, как и все кластерные комплексы молибдена и вольфрама, состоит из 6 атомов металла, которые образуют октаэдр, при этом связи металл-металл образуют ребра многогранника. Данная структура  $M_6$  вписана в куб из восьми атомов галогена таким образом, что каждый атом галогена является  $\mu_3$ -мостиковым лигандом и находится над гранью октаэдра. Так образуется кластерное ядро  $[M_6X_8]^{4+}$ , которое является стабильной системой и редко претерпевает структурные изменения. Атомы галогена в данном случае называются «внутренними лигандами», так как находятся внутри кластерного ядра. Также каждый атом металла координирован апикальным (от англ. *apical*), или внешним, лигандом  $L$ , таким образом общую формулу для кластерных комплексов молибдена и вольфрама можно записать как  $[\{M_6X_8\}L_6]^n$  ( $n$  – заряд) (Рисунок 1). Стоит отметить, что в этом случае металл находится в степени окисления +2.

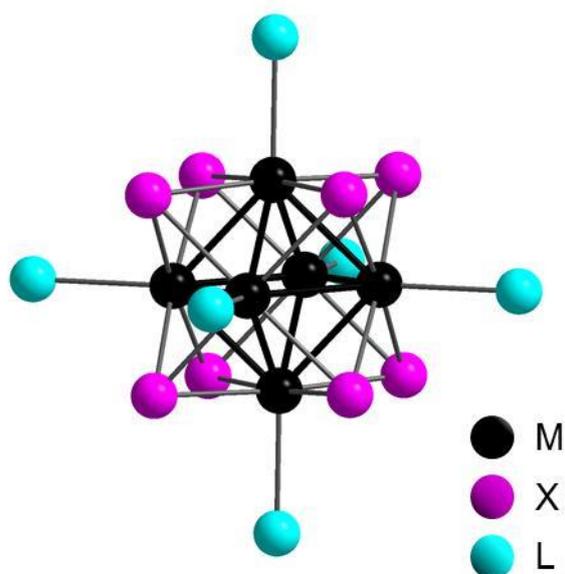


Рисунок 1. Общая структура октаэдрических кластерных комплексов  $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ .

Возвращаясь к структуре  $MoCl_2$ , можно сказать, что это полимер  $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_2Cl_{4/2}]$ , где внутренними и внешними лигандами являются атомы хлора, при этом четыре внешних атома хлора связывают соседние молекулярные кластеры в бесконечные плоскости (Рисунок 2).

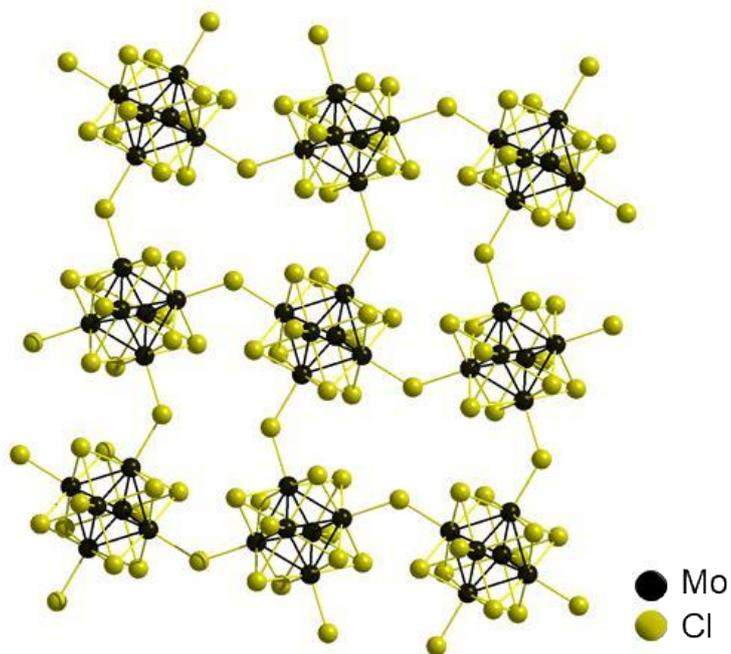


Рисунок 2. Фрагмент структуры  $MoCl_2$ .

Первым примером октаэдрического кластерного соединения вольфрама, по аналогии с молибденом, был дихлорид вольфрама, который имел схожие химические свойства с  $MoCl_2$  [4]. Позже, с развитием кристаллографических методов анализа и

развитием химии данных веществ в целом, была доказана принадлежность галогенидов двухвалентных молибдена и вольфрама к одному классу соединений [1,5]

Начало же изучения рениевых октаэдрических кластерных соединений было положено в 1978 году, когда были получены кристаллографические доказательства существования халькогенидных комплексов с ядром  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$  [6]. Строение данного ядра аналогично молибденовым и вольфрамовым галогенидным аналогам, однако в качестве внутреннего лиганда вместо галогена выступает халькоген. Позже, были представлены примеры кластерных соединений со смешанным халько-галогенидным ядром  $\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-m}\text{X}_m\}$  ( $m = 1-4$ ), при этом люминесцентные свойства таких комплексов схожи со свойствами полностью халькогенидных рениевых аналогов и галогенидных молибденовых и вольфрамовых комплексов. Также стоит отметить, что степень окисления рения в данных соединениях равна +3, что является дополнительным отличием от аналогичных соединений молибдена и вольфрама.

За счет реализации в кластерных комплексах сложной многокомпонентной структуры, существует целых три независимых способа модификации комплексов для получения необходимых свойств. К таким способам относят замену (1) внутренних и (2) внешних лигандов, а также (3) противоиона комплекса.

Как упоминалось ранее, кластерное ядро является достаточно стабильной системой, которую получают при высоких температурах. Стоит отметить, что поменять внутренний лиганд без ущерба для внешних очень трудно. Поэтому кластерное ядро определенного состава  $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{галоген}$ ) или  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{халькоген}$ ) получают на первых стадиях синтеза путем взаимодействия простых веществ (металл и галоген/халькоген) [7,8], либо высших галогенидов металлов, что характерно для кластеров молибдена и вольфрама [2,9]. Стоит упомянуть, что синтез  $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$  напрямую затруднен. Поэтому на первом этапе получают  $\text{WCl}_2$  и далее в плаве  $\text{KI/LiI}$  при  $550^\circ\text{C}$  получают  $(\text{K/Li})_2\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$ . Это, пожалуй, единственный пример широкого использования реакции замещения внутреннего лигандного состава [10]. Также можно привести в пример синтез халькогенидных комплексов  $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}^0$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) путем замены галогена на халькоген [11]. Данная реакция проводится при взаимодействии  $[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  с гидрохалькогенидами щелочных металлов и органической координирующей молекулой в присутствии основания в неводном растворителе с получением октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и

вольфрама с органическим лигандом. Однако выходы в данных синтезах относительно невелики, что говорит о множестве различных продуктов реакции.

Состав внутреннего ядра задает общие свойства кластерных комплексов, однако более тонкая, а зачастую и самая значимая настройка свойств комплексов происходит путем замещения внешнего лигандного окружения. Среди подходов замещения внешних лигандов можно выделить несколько направлений. Одним из них является применение солей серебра: при взаимодействии галогенидных кластерных комплексов молибдена или вольфрама  $[\{M_6X_8\}X_6]^{2-}$  с  $AgL$  в органическом растворителе происходит замещение внешних лигандов на  $L^-$ . Движущей силой реакции является выпадение  $AgX$  в виде осадка. Так, например, при использовании солей  $AgNO_3$ ,  $AgCOOCH_3$ ,  $AgCOOCF_3$ ,  $AgOTs$  ( $Ag(n\text{-}para\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)$ ) происходит образование целевого  $[\{M_6X_8\}L_6]^{2-}$  с хорошим выходом [12–19].

Вторым методом модификации внешнего лигандного окружения является замещение ОХ-группы (-ОН, -ОМе (Ме – метил  $CH_3$ ), -OEt (Et – этил  $C_2H_5$ ) и др.), которые замещают галогенидные лиганды при взаимодействии с  $NaOX$ , на более сильные кислотные лиганды [20,21]. Так как все спирты и вода являются очень слабыми кислотами (для алифатических спиртов  $pK_a \leq 15,5$ ), их кислотный остаток в качестве лиганда легко заменяется более сильными кислотами. Образующиеся в ходе реакции спирт или вода в растворе не препятствуют дальнейшей очистке целевого продукта реакции.

Халькогенидные комплексы рения обладают большей термической стабильностью, поэтому для модификации их внешнего лигандного окружения используется реакция в расплаве про-лиганда (соединения, которые подразумеваются в качестве лигандов для конечного продукта реакции) при повышенных температурах [22–25]. Таким образом из  $[\{Re_6Q_8\}X_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) были получены серии катионных комплексов  $[\{Re_6Q_8\}L_6]^{n+}$ , где в качестве лигандов выступали такие азотистые гетероциклы как пиразол и его производные, имидазол и его производные, а также серия нейтральных соединений *транс*- $[\{Re_6Q_8\}L_4X_2]$  с молекулами пиразина и  $Z(C_6H_5)_3$ , где  $Z$  – атом пниктогена. Разница в составе образующихся кластерных комплексов была объяснена различием в кислотных свойствах координированных молекул лигандов [22]. При наличии кислых протонов в молекуле про-лиганда, более предпочтительно

образование гексазамещенного продукта [ $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6$ ], в то время как при отсутствии такого протона более вероятно образование *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_4\text{X}_2]$ .

Методы замещения противоиона просты, однако данный подход позволяет подробно изучать влияние состава и кристаллической упаковки на физико-химические свойства кластерных соединений. Кроме того, данный метод полезен в получении функциональных материалов. Для проведения реакции замещения противоиона выбирают такие соль/кислоту и растворитель, чтобы в результате реакции выпадал осадок целевого или побочного продукта. Таким образом при замещении катиона в  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в ацетоне/хлористом метиле были получены комплексы с органическими катионами  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  [26],  $(\text{vbtma})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{vbtma}^+$  – винилбензилтриметиламмоний) [27]  $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{dMDAEMA}^+$  – додецил-2-(метакрилокси)этилдиметиламмоний) [28]. В качестве примеров изучения кластерных комплексов с различными анионами можно привести работу [29], где были получены  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{B})_4$  (где  $\text{B} = \text{NO}_3^-$  и  $\text{OTs}^-$ ) из соответствующих комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{B})_6]$ .

При изменении внутренних, внешних лигандов и противоионов кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения меняется кристаллическая структура, растворимость, оптические свойства соединений, что приводит к изменению их люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств. Далее в литературном обзоре будет описана собранная информация об изменениях и зависимостях данных свойств в кластерных комплексах.

## 1.2. Свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения

Галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама проявляют следующие свойства: (1) люминесценция, (2) способность участвовать в процессе генерации синглетного кислорода, (3) рентгеновская контрастность, (4) окислительно-восстановительные свойства. Однако существенной проблемой комплексов молибдена и вольфрама является низкая гидролитическая устойчивость, что часто вынуждает использовать дополнительные матрицы-носители, которые позволяют сохранять люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства кластерных соединений. Стоит отметить, что рениевые халькогенидные комплексы также проявляют все эти свойства, но за счет более низких показателей люминесценции в сочетании с хорошей

растворимостью и устойчивостью в водных средах, для них более актуальны исследования люминесценции и контрастности под рентгеновским излучением в воде и физиологических средах. Таким образом, как свойства, так и применения далее будут отдельно описаны для молибдена/вольфрама и для рения.

### **1.2.1. Люминесцентные свойства.**

#### **1.2.1.1. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена и вольфрама**

Первыми кластерными комплексами молибдена, для которых были изучены люминесцентные свойства, являются хлоридные соединения состава  $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  [30]. Для них была показана яркая люминесценция в красной области спектра как в растворе, так и в твердом теле. При этом изучение люминесцентных характеристик показало высокие значения времен жизни, характерные для фосфоресценции, а также их закономерное повышение при уменьшении температуры (120 мкс и 210 мкс при 300 К и 80 К соответственно для  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  в твердом теле; 20 мкс и 80 мкс при 300К и 80К соответственно для  $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  в растворе 6М HCl). Для вольфрамового кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  также были показаны люминесцентные свойства [31], однако при сравнении с молибденовым аналогом времена жизни люминесценции в ацетонитриле оказались в практически в 100 раз меньше (180 мкс для  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  и 2 мкс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ ). Этот факт связан с существованием других возбужденных состояний молекул кластерного комплекса вольфрама, которые не обладают эмиссией. Позже [32] была изучена эмиссия полимерных дихлоридов молибдена и вольфрама для сравнения с характеристиками молекулярных комплексов. Было показано, что тенденция уменьшения времени жизни при переходе от молибдена к вольфраму сохраняется (492 и 28 мкс для  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  и  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  в порошковом виде).

Исследованию закономерностей изменения фотолюминесцентных свойств от состава комплекса было посвящено множество работ [16–21]. В целом, люминесценция кластерных комплексов молибдена и вольфрама является фосфоресценцией – эмиссией с микросекундными временами жизни [36–38], для которой характерно тушение с переносом энергии на другую молекулу [39–42] (Рисунок 3). Характеристики люминесценции сильно зависят от состава и строения комплекса. Исходя из литературных данных, влияние противоиона вторично [20,37,43,44], тогда как состав

(внутренние/внешние лиганды) позволяет тонко настраивать параметры эмиссии (длины волн люминесценции, квантовые выходы, времена жизни).

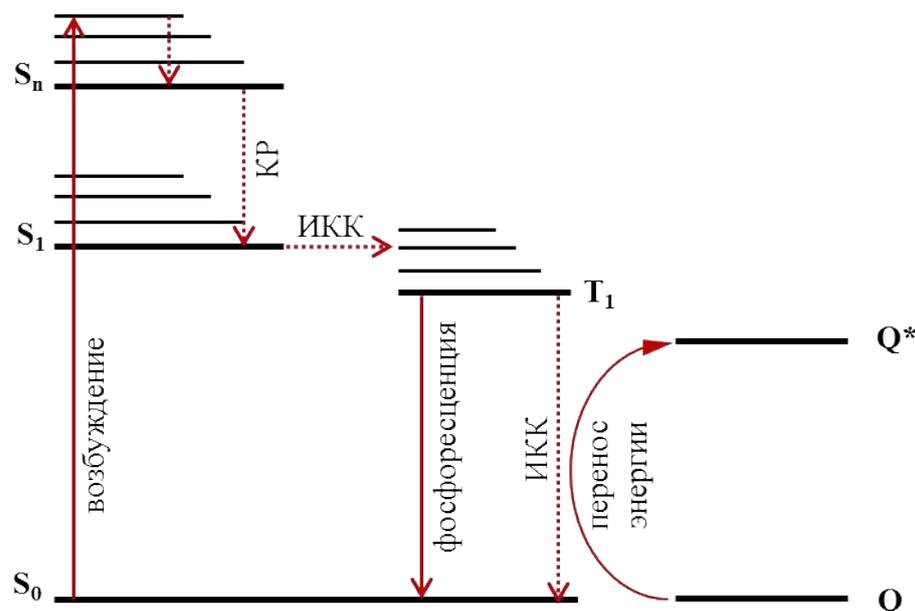


Рисунок 3. Схематичное изображение процесса эмиссии и тушения (КР- комбинационное рассеивание, ИКК – интеркомбинационная конверсия).

Например, в работе [35] были продемонстрированы люминесцентные свойства комплексов молибдена  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}Y_6]$  (где  $X, Y = Cl, Br, I$ ). В зависимости от состава ядра и внешнего лигандного окружения люминесценция подвержена изменению: в ряду внутренних лигандов  $Cl, Br, I$  увеличиваются квантовые выходы и времена жизни эмиссии (для комплексов  $[\{Mo_6X_8\}Cl_6]$   $\Phi_{эм} = 0,19; 0,22$  и  $0,47$ ;  $\tau_{эм} = 205, 220$  и  $300$  мкс для  $X = Cl, Br$  и  $I$  соответственно). В свою очередь в ряду внешних лигандов  $Cl, Br, I$  происходит обратная зависимость (для комплексов  $[\{Mo_6Cl_8\}Y_6]$   $\Phi_{эм} = 0,19; 0,14$  и  $0,09$ ;  $\tau_{эм} = 205, 170$  и  $100$  мкс для  $Y = Cl, Br$  и  $I$  соответственно). Данная закономерность объясняется сильным влиянием донорных свойств атомов, включенных в кластерное ядро, в то время как в качестве лигандов для улучшения люминесцентных характеристик необходимо выбирать более электроотрицательные частицы.

В работе [18] был получен ряд комплексов состава  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(C_3F_7COO)_6]$  ( $X = Cl, Br, I$ ). При изменении галогена во внутреннем ядре длина волны максимума эмиссии смещается в синюю область как в твердом теле ( $730, 700$  и  $659$  нм соответственно), так и в растворе в ацетонитриле ( $745, 715$  и  $668$  нм соответственно) в ряду  $Cl, Br$  и  $I$ . Также можно наблюдать батохромный сдвиг люминесценции при переходе от твердого тела к раствору комплекса, что связано с влиянием кристаллической упаковки на эмиссию. Значение квантового выхода люминесценции

также зависит от типа атома в кластерном ядре. Так, при переходе от хлора к йоду, квантовый выход люминесценции увеличивается от 0,01 для  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}$  до 0,36 для  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}$  и 0,59 для  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ . Стоит отметить, что данные параметры являются высокими для подобного класса соединений. При подробном изучении люминесценции и расчете квантовых выходов было выявлено большое влияние безызлучательного состояния для хлоридного комплекса молибдена, в отличие от бром- и иод-содержащих комплексов:  $k_{\text{безызл.}} = 4,51 \cdot 10^3$ ,  $1,73 \cdot 10^3$  и  $1,35 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  для  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}$ ,  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}$  и  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  соответственно.

В публикации Kirakci et al. [45] расширили работу по изучению комплексов с фторированными кислотами в качестве лигандов новыми комплексами с трифторуксусной кислотой  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). При изучении фотофизических характеристик были подтверждены аналогичные закономерности: при переходе от более легкого галогена к тяжелому увеличивается квантовый выход эмиссии и наблюдается смещение длины волны максимума эмиссии в синюю область спектра (Таблица 1). Что примечательно, в данной работе иодидный кластерный комплекс обладает максимальным квантовым выходом (1,0) среди всех соединений данного класса. Однако позже в работе [13] уточнили значение квантового выхода, получив меньшие значения (0,64), однако данные все равно являются одними из лучших в данном классе соединений.

Таблица 1. Характеристики люминесценции октаэдрических комплексов молибдена с трифторацетатным лигандом

Комплекс	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{эм}}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	725	0,008
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	708	0,30
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	674	1,0 0,64

В работе Efremova et al. [16] была получена серия октаэдрических кластерных комплексов молибдена с ароматическими лигандами – остатками фенилсульфоновой  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$  ( $\text{Ph}$  – фенил) и толуолсульфоновой  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$  кислот. Данные соединения обладают схожей с вышеописанными комплексами люминесценцией в красной области. Аналогично прошлым исследованиям, хлоридные октаэдрические кластерные комплексы обладают отличающимися люминесцентными

характеристиками по сравнению с бром- и иод-содержащими комплексами: они имеют меньшие времена жизни, слабую интенсивность и низкие квантовые выходы в растворах, в то время как при изучении твердотельной эмиссии эти соединения достаточно близки по свойствам к  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ . Также при изучении люминесцентных свойств полученных соединений в твёрдом теле было продемонстрировано, что времена жизни эмиссии описываются двусоставной экспонентой, что связано с эффективным переносом энергии с последующим улавливанием и эмиссией в кристаллической фазе.

В работах нескольких научных групп были изучены и сравнены люминесцентные характеристики для ряда комплексов молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ , где X = Br [34], I [13], L = остатки органических кислот. В работе была продемонстрирована зависимость люминесценции растворов кластерных комплексов в ацетоне от силы кислот пролигандов: чем больше  $\text{pK}_a$  органической кислоты, тем больше спектр эмиссии смещен в длинноволновую область, и тем меньше значения квантового выхода времен жизни эмиссии (Таблица 2).

Таблица 2. Характеристики длин связей Mo-O и люминесценции  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$  в деаэрированном растворе ацетона ( $\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$ ), а также  $\text{pK}_a$  соответствующих НЛ.

Лиганд, L	$\text{pK}_a$	X	Длина связи Mo-O, Å	$\lambda_{\text{эм}}$ , нм	$\Phi_{\text{эм}}$
$\text{BuCOO}^-$	5,03	Br	2,076	745	0,02
		I	–	716	0,35
$\text{MeCOO}^-$	4,76	Br	2,093	740	0,03
		I	2,118	710	0,38
$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}^-$	4,32	Br	2,091	739	0,03
		I	2,099	708	0,42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,20	Br	2,091	735	0,06
		I	2,097	706	0,42
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO}^-$	3,69	Br	2,101	735	0,03
		I	2,111	705	0,45
$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO}^-$	3,16	Br	2,106	734	0,09
		I	2,120	705	0,46
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$	1,75	Br	2,105	727	0,24
		I	2,124	686	0,56

CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,23	Br	2,118	728	0,23
		I	2,123	678	0,60
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	0,17	Br	2,113	727	0,26
		I	2,132	675	0,64

При этом для групп бромидных и иодидных комплексов наблюдалась индивидуальная зависимость, которая обоснована различным строением ядра кластерных комплексов, как было показано и в других работах [13, 15, 42]. Данная зависимость эмиссионных характеристик от кислотности лигандов объясняется увеличением энергетической разницы между ВЗМО и НСМО при координации более сильных кислот, что приводит к изменению фотофизических характеристик. Также при координации различных кислот была продемонстрирована различная длина связи Мо–О, которая становится больше при меньших значениях рK<sub>a</sub>.

Кроме того, люминесцентные характеристики зависят и от кристаллической упаковки твердого соединения [29]. Как можно наблюдать в данной работе, изменение расстояний между кластерными ядрами или наличие прямых водородных связей между лигандами в комплексах [ {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub> } (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (OH)<sub>4</sub> ] · 2H<sub>2</sub>O и [ {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub> } (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (OH)<sub>2</sub> ] (Y)<sub>2</sub>, где Y = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OTs<sup>-</sup>, приводит к изменению формы спектров и положения максимумов эмиссии. Так, при уменьшении плотности кристаллической упаковки и при уменьшении количества сокристаллизованных молекул воды (при сравнении комплексов с 2 и 14 сольватными молекулами H<sub>2</sub>O), люминесценция претерпевает гипсохромный сдвиг с общим увеличением интенсивности. К тому же, при разложении профилей эмиссии с помощью функции Гаусса было выявлено, что люминесценция данных соединений состоит из 4 компонент. При изменении кристаллической упаковки первые две компоненты, относящиеся к низковолновой (высокоэнергетической) части спектра, претерпевают изменения, в то время как длинноволновые части остаются неизменными в своих интенсивностях [37].

Аналогично молибденовым октаэдрическим кластерным комплексам, вольфрамовые соединения обладают яркой красной люминесценцией. Для описания зависимостей характеристик эмиссии от состава комплексов были проведены эксперименты на основе кластерных ядер {W<sub>6</sub>X<sub>8</sub>}<sup>4+</sup> с разными галогенидными лигандами [46]. Такой перебор как внутренних, так и внешних лигандов позволил описать изменение люминесцентных характеристик для всей группы соединений. Из

полученных экспериментальных данных (Таблица 3) видно схожее влияние иодида как во внутренней, так и во внешней сфере. При переходе от хлора к йоду в кластерном ядре при идентичном внешнем окружении комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов эмиссии, увеличение квантовых выходов и времен жизни люминесценции. Такая же тенденция наблюдается при переходе от хлора к йоду во внешней сфере при сохранении кластерного ядра.

Таблица 3. Люминесцентные характеристики для ряда комплексов вольфрама

Комплекс	$\lambda_{эм}$ , нм	$\tau_{эм}$ , мкс	$\Phi_{эм}$
$(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$	833	1,5	0,02
$(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Br_6]$	814	2,3	0,04
$(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}I_6]$	802	3,0	0,07
$(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}Cl_6]$	766	9,7	0,10
$(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$	758	15	0,15
$(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}I_6]$	752	15	0,25
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}Cl_6]$	701	10	0,11
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}Br_6]$	698	22	0,25
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$	698	30	0,39

В работах [12,42] были получены комплексы  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(OTs)_6]$  и  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$  и были изучены их фотофизические свойства по сравнению с аналогичными молибденовыми комплексами. Спектры эмиссии люминесценции комплексов с одинаковыми лигандами оказались схожими, длины волны максимумов эмиссии смещены в коротковолновую область ( $\lambda_{эм} = 667$  и  $640$  для комплексов молибдена и вольфрама с  $OTs^-$  лигандом,  $\lambda_{эм} = 666$  и  $660$  для комплексов молибдена и вольфрама с  $NO_3^-$  лигандом соответственно). При сравнении спектров полученных кластерных комплексов вольфрама с исходным  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$  ( $\lambda_{эм} = 685$  нм) наблюдается сильный гипсохромный сдвиг, который связан с замещением внешних лигандов на более электроотрицательный, что дополнительно подтверждает теорию, изложенную в работе [34]. Ко всему прочему, было обнаружено, что кластерные комплексы вольфрама с  $OTs^-$  и  $NO_3^-$  лигандами сильно подвержены фотодеградациии до полиоксометаллата  $[W_6O_{19}]^{2-}$

Малая изученность вольфрамовых замещенных кластерных соединений обусловлена сложностью замещения лигандного окружения у данного типа соединений и низкой стабильностью в различных системах (наличие следов воды). Однако, основываясь на данных по люминесцентным характеристикам, которые уже имеются в литературе, и благодаря некоторой схожести зависимостей эмиссии от кластерного ядра с молибденовыми кластерными комплексами, можно предполагать возможные характеристики эмиссии новых кластерных комплексов вольфрама.

### 1.2.1.2. Фотолюминесцентные свойства кластерных комплексов рения

Первые исследования люминесценции октаэдрических кластерных соединений рения датированы 1999 годом [47]. Работа посвящена расчетам молекулярных орбиталей  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и сравнению с вольфрамовыми галогенидными комплексами. Было отмечено, что такие комплексы имеют синглетное спиновое основное состояние и диамагнитны, а основное синглетное и возбужденное триплетное состояния схожи с таковыми для соединений  $[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ , и, таким образом, комплексы должны быть люминесцентными. Чуть позже были опубликованы расчеты для рениевых комплексов с селеном, которые, согласно рассчитанным молекулярным орбиталям, должны быть люминесцентными [48]. По результатам практического исследования, проведенного в 1999 году [49], были продемонстрированы люминесцентные свойства  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ . Максимум эмиссии данных соединений имеет батохромный сдвиг при изменении галогена во внешней сфере: 770, 780 и 800 нм для Cl, Br, I соответственно. Времена жизни и квантовые выходы для этих соединений падали при переходе от легкого галогена к тяжелому (6,3, 5,4 и 4,4 мкс и 0,039, 0,018 и 0,015 для Cl, Br, I соответственно). При изучении зависимости люминесцентных свойств от природы халькогена в кластерном ядре комплекса  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$  [50] было показано смещение максимума эмиссии в длинноволновую область в ряду S (720 нм)– Se (720 нм)– Te (750 нм) как в твердом виде, так и в растворе в ацетонитриле. В свою очередь зависимость квантовых выходов не укладывается в ряд халькогенов: наивысшим значением обладает селенидный кластерный комплекс (0,019 и 0,171 в твердом виде и в растворе в ацетонитриле соответственно), наименьшим – теллуридный (0,0042 и 0,0057 в твердом виде и в растворе в ацетонитриле соответственно).

Также для кластерных комплексов рения было проведено множество исследований по изучению зависимости люминесцентных свойств от состава

[ $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6$ ] [51–53]. При замещении внешнего лигандного окружения, люминесценция изменяется в зависимости от кислотности лиганда: чем меньше значение  $pK_a$ , тем в большей степени происходит смещение спектра в синюю область и увеличение времен жизни и квантовые выходы эмиссии, что также характерно для галогенидных комплексов молибдена.

Таким образом можно сказать, что фотолюминесценция октаэдрических кластерных комплексов сильно зависит от типа внешних и внутренних лигандов, а также от ионного окружения в кристаллической решетке. Подобрав кластерное ядро, лигандное окружение и противоион, можно тонко настроить эмиссию для необходимых целей: подбор области максимума эмиссии, квантовых выходов и времен жизни.

### 1.2.1.3. Другие виды люминесценции

В дополнение к фотолюминесценции, октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения обладают рентген-индуцированной люминесценцией [12,54,55]. Форма спектров эмиссии данных соединений при возбуждении рентгеновским излучением выглядит схоже с фотоиндуцированной люминесценцией. Это свидетельствует об идентичности возбужденных состояний, из которых проходит релаксация электронов с выделением энергии в виде света. При сравнении аналогичных молибденовых и вольфрамовых комплексов в твердом виде [12] было продемонстрировано, что кластерные комплексы вольфрама в целом обладают лучшими люминесцентными характеристиками под рентгеновским излучением по сравнению с молибденовыми аналогами. Однако для большинства комплексов наблюдается сильная деградация в таких условиях (затухание эмиссии 0,25%/мин для  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  и 0,56%/мин для  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ ), что ограничивает практическое применение комплексов в индивидуальном виде.

Также для кластерных соединений вольфрама была показана возможность двухфотонного возбуждения фотолюминесценции [56]. Данная работа показывает возможность возбуждения люминесценции кластерного соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в растворе и порошке при помощи двух низкоэнергетических фотонов ( $\lambda = 810$  нм), при этом длина волны максимума эмиссии не изменилась ( $\lambda_{\text{эм}} = 682$  нм). Сам факт такого необычного способа получения эмиссии для данного класса соединений может открыть новые подходы для использования в фотодинамической терапии и биовизуализации.

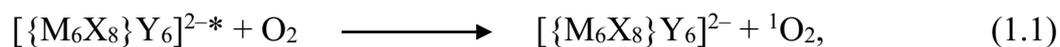
Также для молибденовых кластерных комплексов была обнаружена хемилюминесценция под действием электрического тока [57–59]. Для соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$  в ацетонитриле в присутствии различных электролитов ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--EtImzCl}$  ( $\text{EtImzCl}$  = 1-метил-3-этилимидазолиум хлорид) было продемонстрировано, что ионы  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^-$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  при комбинации могут образовывать форму  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-*}$ , которая способна к люминесценции. Также возбужденная форма молибденового кластерного комплекса была обнаружена при добавлении анионных (нитроароматические) и катионных (аминоароматические) радикалов и проведении электромагнитных импульсов через полученный раствор. Такой вид люминесценции от полученных в процессе электрохимической реакции возбужденных молекул, может быть использован в различных эмитирующих приборах, таких как светоиспускающий диод (СИД).

### 1.2.2. Сенсбилизация процесса образования синглетного кислорода

С люминесценцией данного типа соединений тесно связана фотосенсбилизация процесса образования синглетной формы кислорода. Одной из молекул-тушителей для эмиссии кластерных комплексов является кислород. Молекулярный  $\text{O}_2$ , который находится в триплетном спиновом состоянии ( $^3\text{O}_2$ ), способен тушить эмиссию октаэдрических кластерных соединений при близком расположении молекул посредством передачи энергии с возбужденного триплетного состояния комплекса на кислород. Такой перенос энергии возможен благодаря триплетным состояниям возбуждённого кластерного соединения и молекулярного кислорода в основном состоянии. При этом происходит образование синглетной формы кислорода  $^1\text{O}_2$  – метастабильное состояние молекулярного кислорода, которая обладает лучшей химической активностью и является основным активным компонентом фотодинамической терапии. Стоит отметить, что кислород – не единственная молекула, способная тушить люминесценцию кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения.

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации кислорода была показана в различных работах [38,59,60–68]. Одной из первых публикаций, показывающих тушение люминесценции и образование синглетного кислорода является труд Jackson et al. [61], в котором была изучена люминесценция ряда галогенидных кластерных соединений молибдена и вольфрама  $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]$  в растворе в ацетоне при

разной концентрации кислорода. При увеличении содержания  $^3\text{O}_2$  времена жизни и квантовые выходы эмиссии уменьшались, на основе чего были рассчитаны константы тушения Штерна-Фольмера ( $K_{\text{sv}}$ ) для каждого используемого соединения. Стоит отметить, что значение константы Штерна-Фольмера показывает эффективность тушения эмиссии различными молекулами, в данном случае тушителем люминесценции является триплетная форма молекулярного кислорода. Также по форме зависимости отношения интенсивностей от содержания тушителя можно судить о типе происходящего тушения – статический (за счет образования интермедиатов комплекса с молекулой тушителя) и динамический (за счет переноса энергии с молекулы на молекулу). Для вольфрамовых соединений эффективность тушения оказалась на порядок ниже, чем для молибденовых аналогов, что говорит о большей эффективности передачи энергии на кислород в случае последних. В данной работе предложено две вероятные реакции тушения (уравнения 1.1 и 1.2):



Для подтверждения или опровержения протекания этих реакций были проделаны эксперименты по окислению таких органических субстратов как 1-метилциклогексен, 1,2-диметилциклогексен и 2,3-дифенил-*para*-диоксен при облучении светом с длиной волны 355 нм. Молекулы-ловушки образуют специфичные продукты в процессе реакции с синглетной и супероксидной формами кислорода. При анализе продуктов реакции авторы показали, что вещества, характерные для реакции с супероксидом, не образуются, а субстраты реакции с  ${}^1\text{O}_2$  образовывались в процессе эксперимента. Это подтвердило образование синглетной формы кислорода в процессе фотосенсибилизации. Также стоит отметить, что график зависимости отношения интенсивностей эмиссии от содержания кислорода при расчете  $K_{\text{sv}}$  были практически линейными, что говорит о бóльшем вкладе динамического типа тушения люминесценции кластерных соединений кислородом, не лимитированного диффузией.

Также образование  ${}^1\text{O}_2$  различными галогенидными кластерными соединениями молибдена и вольфрама было изучено другими группами ученых [60,66–69]. В работах было показано увеличение интенсивности фосфоресценции при снижении содержания кислорода в атмосфере. При более подробном изучении зависимости тушения эмиссии от типа металла и внутренних лигандов были выявлены следующие закономерности: (1)

молибденовые соединения обладают большими константами тушения Штерна-Фольмера по сравнению с вольфрамом, что может говорить о более эффективном фотосенсибилизационном преобразовании триплетной формы  $O_2$  в синглетную форму при их использовании (Таблица 4) [69]; (2) при сравнении различных внутренних галогенидных лигандов была выявлена зависимость увеличения эмиссии в атмосфере кислорода при переходе от иода к хлору. Таким образом, можно говорить о высоких фотосенсибилизационных характеристиках у иодидных кластерных комплексов в целом, и у молибдена в частности. Стоит отметить, что тушение люминесценции в твердом виде происходит в меньшей степени, нежели в растворе. Это объясняется лучшей диффузией газов в растворе и малой площадью поверхности порошковых образцов, доступной для кислорода.

Таблица 4. Значения степени тушения люминесценции кислородом для кластерных комплексов молибдена и вольфрама

Соединение	Степень тушения люминесценции, %
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3COO)_6$	94
$(Bu_4N)_2[W_6I_8](CF_3COO)_6$	76
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3SO_3)_6$	88
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3SO_3)_6$	41
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](C_7H_7SO_3)_6$	62
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](C_7H_7SO_3)_6$	52

Возможность генерации синглетной формы кислорода была изучена и под рентгеновским излучением для данных соединений [12,54]. Исследования демонстрируют уменьшение интенсивности рентген-индуцированной люминесценции при увеличении содержания кислорода, что, несомненно, является доказательством возможности использования данного типа соединений одновременно в качестве сцинтиллятора и фотосенсибилизатора для глубокой рентген-индуцированной фотодинамической терапии.

### 1.2.3. Окислительно-восстановительные свойства комплексов

Октаэдрические кластерные соединения молибдена, вольфрама и рения зачастую способны к обратимому одноэлектронному окислению, что обусловлено жесткой структурой кластерных ядер и наличием большого количества электронов на кластерную единицу. В общем случае, для октаэдрических кластерных комплексов молибдена,

вольфрама и рения, кластерное ядро содержит 24 кластерных валентных электронов, образуя 12 двухэлектронных двуцентровых связей, расположенных по граням образованного октаэдра.

Окислительно-восстановительные свойства и характеристики комплексов, как и в люминесценции, можно менять и «настраивать» путем изменения внешнего лигандного окружения. Как можно отметить, в работах [70–75] при замене внешних гидроксильных лигандов на N-донорные молекулы в расплаве про-лиганда (бипиридин и аналогичные азотистые гетероциклические молекулы), меняется положение потенциалов  $E_{1/2}$  переходов для кластерного ядра  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ . При сравнении окислительно-восстановительных потенциалов для  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$  и  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$  был отмечен сдвиг потенциала полуволны в сторону меньших потенциалов при переходе от селена к сере. При этом, лиганды, обладающие окислительно-восстановительным потенциалом, также претерпевают изменения в электрохимических характеристиках [70,74]. Так, при наличии нескольких молекул бипиридина, координированных к ядру кластерного комплекса, восстановление гетероциклов происходит последовательно, при этом происходит смещение потенциала  $E_{1/2}$  молекулы бипиридина в положительную область.

Группа японских ученых под руководством профессора Т. Yoshimura [73] собрала полную статистику изменения окислительно-восстановительных потенциалов при последовательном замещении хлоридных лигандов в комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_6]$  на гетероциклические N-донорные молекулы, которые так же обладают электрохимической активностью (пиридин, 4-метилпиридин, 3,5-диметилпиридин, 4-(N,N-диметиламино)пиридин, бипиридин, 4-цианопиридин, пиазин) с получением соединений состава  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_{6-n}\text{L}_n]$  ( $n = 1-3$ ). Как было отмечено в работе, имеется линейная зависимость потенциалов  $E_{1/2}$  кластерного ядра в зависимости от количества замещенных молекул галогена в составе комплекса. Эта зависимость основана на кислотности используемых лигандов: чем ниже кислотные свойства, тем большее смещение в отрицательные значения претерпевает потенциал полуволны для окисления кластерного ядра.

Сложность в изучении различных замещенных галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама заключается в их слабой гидролитической стабильности в целом. Однако при исследовании окислительно-восстановительных свойств комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Q}\}\text{X}_6]^{2-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{X}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) в

дихлорметане [76] наблюдается некоторая тенденция в положительном изменении потенциалов одноэлектронного перехода при изменении внешнего лигандного окружения в ряду Cl-Br-I. В то же время, при изменении внутренних лигандов в ряду Cl-Br-I потенциалы полувольты окисления 24-электронного кластерного ядра претерпевают сильное смещение в область меньших значений (например, 0,99 В для  $\{W_6Cl_8\}$  и 0,57 В для  $\{W_6I_8\}$ ). Было показано, что замещение даже одного галогенидного внутреннего лиганда на атом халькогена приводит к очень сильному падению потенциала полувольты: 1,36 В для  $\{Mo_6Cl_8\}$  и 0,56 В для  $\{Mo_6Cl_7S\}$ .

Данные работы показывают возможность настройки окислительно-восстановительных свойств кластерных соединений для достижения необходимых потенциалов. Вышеописанное свойство позволит более точно и качественно использовать данные соединения в качестве активных компонентов в электрохимических цепях передачи электронов, что может играть важную роль в различных областях применения, таких как биохимия и фотоэлектроника.

#### **1.2.4. Рентгеноконтрастность кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения**

Из-за высокой локальной концентрации тяжелых атомов (октаэдр из 6 атомов *d*-металла, куб из 8 атомов галогена/халькогена), кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения обладают высокой контрастностью под рентгеновским излучением. [12,54,77–79]. При сравнении с иогексолом (коммерческий рентгеноконтрастный препарат, широко используется в медицине) было продемонстрировано, что рениевые  $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и вольфрамовые кластерные комплексы  $[\{W_6I_8\}(L)_6]^{2-}$  (L =  $NO_3^-$ ,  $OTs^-$ ), обладают схожими между собой свойствами, в то время как молибденовые соединения  $[\{Mo_6X_8\}(CN)_6]^{2-}$  и  $[\{Mo_6Q_8\}(CN)_6]^{6-}$  (X = Br, I, Q = S, Se) менее рентгеноконтрастные, ввиду меньшей молекулярной массы кластерного ядра. Данные свойства коррелируют с рентген-индуцированной люминесценцией, так как рений и вольфрам лучше поглощают высокоэнергичное излучение рентгеновского спектра.

#### **1.3. Применение октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения**

Благодаря рассмотренным ранее свойствам, а также возможности их настройки, октаэдрические кластерные комплексы в последнее время привлекают большое

внимание ученых с точки зрения получения функциональных материалов. Все больше и больше исследований направлено на получение высокоэффективных кластерных соединений и материалов на их основе, которые обладают необходимыми практически полезными свойствами, перспективными для применения в различных аспектах жизни общества. Далее в литературном обзоре будет уделено особое внимание литературным данным, опубликованным за последние 5 лет, и будут кратко описаны более ранние работы.

### 1.3.1. Биомедицинское приложение

Стоит отметить, что работы, посвященные изучению различных антибактериальных и противораковых свойств октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, занимают отдельную обширную нишу. Основываясь на их фотосенсибилизационных характеристиках и высокой локальной концентрации тяжелых элементов в этих соединениях, многие группы ученых предпринимают попытки получения специфичных кластерных комплексов и материалов, пригодных для различных биомедицинских приложений, таких как фотодинамическая терапия и биовизуализация. Основным препятствием для использования такого типа соединений в чистом виде является их низкая гидролитическая стабильность в физиологических средах [80]. Увеличение стабильности кластерных соединений в водных растворах и уменьшение их токсичности к здоровым клеткам является актуальной задачей в химии данных соединений. Данную задачу решают с помощью различных подходов.

Например, одним из способов является включение кластерных соединений в органические матрицы, которые обладают биосовместимостью. Одним из таких примеров является работа [81], в которой была получена серия из трех новых кластерных комплексов молибдена с ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , в качестве лигандов использовались икосаэдрические клозодикарборанкарбоксилаты. Эти комплексы в дальнейшем были включены в  $\beta$ -циклодекстрин (циклический олигосахарид, содержащий 7 молекул глюкозы) путем взаимодействия типа «гость-хозяин» между карборановым лигандом и полостью циклодекстрина с получением гидрогелевого материала. Получаемые частицы гидрогеля имели моодисперсное распределение, и их гидродинамический диаметр варьировался от 240 нм после синтеза до 160 нм через 14 дней. Частицы, содержащие диспергированные кластерные комплексы молибдена

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-OOC-1,2-}\textit{клозо}\text{-C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{11})_6]^{2-}$ ,  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-OOC-1,7-}\textit{клозо}\text{-C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{11})_6]^{2-}$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-OOC-1,12-}\textit{клозо}\text{-C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{11})_6]^{2-}$  обладали люминесцентными и фотосенсибилизационными характеристиками, а максимумы излучения и время жизни оставались неизменными в течение 14 дней выдержки из-за экранирования комплексов  $\beta$ -циклодекстрином. Неизменность фотофизических свойств частиц гидрогеля в сочетании с чувствительной к кислороду люминесценцией открывает возможность использования полученных материалов для долгосрочных биологических экспериментов, включающих оптическое зондирование кислорода с помощью фосфоресцентной микроскопии. Благодаря высокому содержанию атомов бора (60 атомов на комплекс), гидрогелевые частицы могут быть применимы в качестве агентов для фотодинамической терапии совместно с терапией с захватом нейтронов бором.

В работе [82] было продемонстрировано образование соединений включения с  $\gamma$ -циклодекстрином (циклический олигосахарид, содержащий 8 молекул глюкозы). Благодаря большому размеру полости по сравнению с  $\beta$ -циклодекстрином (внутренний диаметр полости 8,4 и 6,6 Å для  $\gamma$  и  $\beta$  модификации соответственно), кластерные комплексы с необъемными лигандами способны включаться в полость  $\gamma$ -циклодекстрина. Так были получены соединения включения  $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]@\gamma\text{-CD}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CD}$  - циклодекстрин). Кластерные соединения, защищенные циклическим сахаридом, обладают высокой стабильностью в водных растворах и более высоким квантовым выходом в сравнении с чистыми соединениями. Данные свойства обусловлены экранированием кластерного комплекса циклодекстрином от молекул воды и кислорода, что обеспечивает гидролитическую стабильность внешних лигандов и меньший вклад безызлучательной составляющей люминесценции (концентрационное тушение и тушение кислородом). Благодаря возросшей водной стабильности, были проведены эксперименты по изучению токсичности растворов полученных соединений включения на ряде раковых и здоровых клеток. Была продемонстрирована низкая темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность  $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]@\gamma\text{-CD}$ , что так же связано с экранированием кластерных комплексов и связанной с этим слабой фотосенсибилизационной активностью.

Еще одним из изученных органических полимеров является полистирол. Данный полимер обладает средней кислородной проницаемостью, что важно для практического применения кластерных соединений, включаемых в органическую матрицу. Одни из

первых опытов по включению кластерных соединений в полистирол различного вида были проведены в данных работах [15,83]. Были получены материалы в форме сфер на основе полистирола, модифицированного тиольными группами. Включение комплекса происходило путем пропитки полимерного материала раствором кластерных соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в трихлорметане. При использовании чистого полистирола практически весь кластерный комплекс оставался в растворе, в то время как модифицированный полимер становился окрашенным, что показывает важность тиольных групп, которые выступают в качестве «полимерных лигандов» для связывания кластерных комплексов. Для полученных модифицированных полистирольных частиц были изучены цитотоксические свойства на клетках рака гортани человека (Нер-2) посредством МТТ-теста. В результате экспериментов было выявлено, что нет существенного токсического эффекта, связанного с присутствием  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в материале. Это, в свою очередь, может означать стабильность кластерных комплексов внутри полимера в физиологических условиях.

В других работах, посвященных материалам на основе полистирола, были проведены эксперименты по пропитке частиц и гелей, в частности модифицированных для использования в хроматографии в качестве ионообменной фазы [84,85]. При использовании полистирола с анионообменными группами, было выявлено лучшее включение комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{n-}$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  и  $\text{L} =$  отрицательно заряженный лиганд), в сравнении с немодифицированным полимером. Включенные в полимерную матрицу кластерные соединения сохраняли фотосенсибилизационные характеристики, однако люминесцентные характеристики несколько изменялись, что может быть связано с изменением ионного и частично лигандного окружения в связи с гидролизом.

Аналогично предыдущим работам были получены водорастворимые материалы на основе полистиролсульфонатной матрицы с добавлением кластерных соединений молибдена [77]. В данной работе были получены твердые полимерные материалы с включенными кластерными комплексами молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которые обладают растворимостью в воде, что в теории может позволить их практическое применение в медицине. Материалы обладают люминесцентными характеристиками, свойственными включенным соединениям, однако максимумы эмиссии смещаются в синюю область спектра по сравнению с чистыми октаэдрическими кластерными соединениями, что также может быть связано с

изменением лигандного окружения. Для полученных материалов в растере также была изучена фотоиндуцированная цитотоксичность по отношению к клеточным линиям HeLa (клетки рака шейки матки) и Her-2 (клетки рака гортани). Проведенные биологические исследования показали большую выживаемость клеток Her-2 по сравнению с HeLa, в свою очередь, что может быть связано с недостаточной эффективностью фотосенсибилизации генерации  $^1\text{O}_2$  по отношению Her-2. Материалы с хлоридным молибденовым кластерным комплексом не показали какую-либо значимую фотоиндуцированную токсичность по сравнению с бромидным и иодидным аналогами. Такое поведение хлоридных комплексов вероятно может быть связано с их низкими люминесцентными и фотосенсибилизационными характеристиками в целом.

В работе [86] был описан синтез гидрофильных полимерных конструкций на основе поли-2-гидроксипропилметакрилата с кластерными комплексами молибдена  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOC}\text{C}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]\text{Br}_4$ ,  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  (где L =  $\text{OPhPh}_2$ ,  $\text{N}_3$ , cholate (cholate = остаток  $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холан-24-овой кислоты)), при этом было изучено три метода связывания неорганического соединения с органической матрицей: электростатические, гидрофобные и ковалентные взаимодействия. Люминесцентные свойства кластерных соединений сохранялись при включении в полимеры и все полимерно-кластерные конструкции демонстрировали фотосенсибилизационные свойства, что является основным фактором для успешной фотодинамической терапии. Конъюгаты, полученные ковалентными взаимодействиями аминогрупп с комплексом  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ , были лучшими в этой серии образцов – они обладали высокой коллоидной стабильностью в фосфатном буфере и обеспечивали высокие квантовые выходы люминесценции, что является перспективным для дальнейшего изучения в биологической области.

Также в качестве примера органического материала в работе [17] были получены покрытия на основе фторопласта Ф-32Л с растворимым в бутилацетате комплексом молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ . Данное кластерное соединение обладает высокими люминесцентными и фотосенсибилизационными характеристиками (Таблица 5). Образование синглетной формы кислорода детектировалось записью спектров люминесценции  $^1\text{O}_2$  на длине волны 1275 нм. Полученные в этой работе пленочные покрытия и микроволокна обладают яркой люминесценцией, характерной для исходного кластерного комплекса. Показано закономерное увеличение интенсивности люминесценции при снижении количества кислорода в водном растворе. Также была

изучена антибактериальная активность этих покрытий на линиях грамотрицательных *E. coli* (расстройства желудка), *S. typhimurium* (расстройства желудка) и *P. Aeruginosa* (энтерит и цистит) и грамположительных *S. aureus* бактерий. Было продемонстрировано, что, при содержании комплекса от 1 масс.% (по отношению к массе полимера), летальность клеток достигала в среднем 90% для пленочных и 80% для волокнистых материалов, что говорит о перспективности использования изученного лака в качестве лакокрасочного покрытия для медицинских и других учреждений, где высок риск развития различных инфекций.

Таблица 5. Фотосенсибилизационные и люминесцентные характеристики для комплекса  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3(CF_2)_6COO)_6]$

Образец	$\Phi_{эм}$ , на воздухе, в инертном газе	$\tau_{эм} (^1O_2)$ , мкс на воздухе
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3(CF_2)_6COO)_6]$ , тв.	0,033; 0,59	100
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3(CF_2)_6COO)_6]$ , р-р	0,019; 0,88	46,7

В работе [87] были получены полиуретановые объемные материалы с добавлением кластерного комплекса молибдена  $[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ . В качестве противоиона для комплекса использовался катион аммония, содержащий ОН-группу в своем составе. Полимеры были получены путем сополимеризации диизоцианатов и диолов с различной длиной углеродного скелета. Содержание ОН-группы в составе комплекса позволило внедрить его в полиуретан. Благодаря высокой кислородной проницаемости полиуретановой матрицы,  $[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$  сохранил свои высокие люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства, что было показано при изучении эмиссии в атмосфере азота и кислорода. Такие композитные материалы, благодаря биосовместимости органической матрицы и свойствам кластерного комплекса молибдена, могут быть использованы в качестве отправной точки в разработке сенсibilizаторов для фотодинамической терапии.

В качестве следующего класса матриц для получения функциональных материалов, модифицированных октаэдрическими кластерными комплексами, рассмотрим неорганические соединения. В работе 2008 года [88] с помощью гидролиза тетраэтоксисилана в растворе комплекса  $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в ацетоне были получены частицы диоксида кремния с включенным кластерным соединением. Размер частиц составлял в среднем 45 нм. Важно отметить, что профиль люминесценции

комплексов при включении его в диоксид кремния не изменялся в сравнении с исходными соединениями. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) было показано, что соотношение Si/Mo в образцах соответствует исходно вводимому в реакцию, что доказывает практически количественное включение кластерных соединений в неорганическую матрицу.

В другой работе было также проведено исследование различных частиц на основе диоксида кремния [89]. Включение кластеров молибдена также проводили при гидролизе тетраэтоксисилана. В процессе были получены сферы с различным диаметром от 100 до 500 нм, которые обладали яркой красной люминесценцией, характерной для кластерных соединений. Было подтверждено сохранение фотосенсибилизационных характеристик включенного внутрь молибденового соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), а также показана зависимость эффективности генерации синглетной формы кислорода от размера получаемых частиц с использованием 2,3-дифенил-*para*-диоксена – специфичной молекулы-ловушки на  $^1\text{O}_2$  (Таблица 6). Ранее упоминалось, что передача энергии с кластерного комплекса на кислород происходит при контакте молекул. Этот тезис подтверждается в данной работе: при уменьшении размера частиц и увеличении удельной площади поверхности материала, детектируется увеличение фотосенсибилизационной активности включенного кластерного соединения.

Таблица 6. Фотосенсибилизационные характеристики материалов на основе диоксида кремния (SMP – кремниевые микрочастицы, SNP – кремниевые наночастицы).

Частицы	n, % масс	Время реакции, ч	Степень конверсии 2,3-дифенил- <i>para</i> -диоксена, %
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^n@\text{SMP}$	0,001	1	0,75
		3	1,0
	0,005	1	0,5
		3	2,0
	0,01	1	0,5
		3	1,25
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^n@\text{SNP}$	0,001	1	2,75
		3	6,5
	0,005	1	2,5
		3	5,25

	0,01	1	3,0
		3	7,5

Благодаря сохраняющимся важным свойствам комплексов, были проведены и биологические эксперименты по исследованию проникновения и цитотоксичности материалов на основе диоксида кремния. Полученные частицы проникали в цитоплазму, однако не показывали никакой выборочной локализации [90]. Поэтому в дальнейшем, были проделаны эксперименты по модификации диоксида кремния [91]. Поверхность частиц была модифицирована с помощью (3-глицидилпропокси)триметилсилана для создания на поверхности эпоксидных групп, с которыми можно конъюгировать молекулы белков для придания либо специфичности, либо дополнительного цитостатического эффекта частицам. В качестве примера для возможности такого рода модификации был выбран зеленый флуоресцентный белок (ЗФБ). Сам белок не проникает в цитоплазму клеток, однако частицы диоксида кремния, как было показано ранее, обладают таким свойством. При изучении флуоресценции клеток после инкубирования их с частицами диоксида кремния без ЗФБ и покрытых им, а также в сравнение с чистым белком, модифицированные флуоресцентным белком материалы проникали в цитоплазму, что было видно по яркой зеленой и красной люминесценции. Чистый белок при этом не находился в клетках. Данные эксперименты показали перспективу использования полученных частиц диоксида кремния в качестве наноразмерных контейнеров для доставки белков.

В следующей работе частицы диоксида кремния были модифицированы наноантителом C7b, которое обладает специфичностью к рецепторам HER2 – рецепторы роста клеток, которые выражены практически у всех видов рака, а в большей мере у клеток рака молочной железы (SKBR3) и рака гортани (Her-2) [92]. была показана высокая афинность полученных модифицированных частиц по отношению к клеткам с гиперэкспрессией рецептора HER2. Полученные данные позволяет прогнозировать использование частиц SiO<sub>2</sub> для направленной доставки фотосенсибилизатора к раковым клеткам для фотодинамической терапии.

В другой работе [93] представлено связывание кластерных комплексов молибдена с наночастицами диоксида кремния, покрытых аминогруппами, как более простой и эффективный метод модификации по сравнению с ранее описанными способами внедрения кластерных соединений в наночастицы. В данном случае реализуется

электростатическое взаимодействие кластерных анионов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$ , аммонийных и гидроксидных групп на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Однако, изменения кластер-центрированной люминесценции и отсутствие деградации кластерных комплексов в растворе указывали на закрепление кластерных молекул на поверхности диоксида кремния, вероятно, посредством частичного замещения лигандов на гидроксо- и аминогруппы, которое следовало за электростатическим связыванием. В работе показано высокое клеточное проникновение и низкая темновая цитотоксичность наночастиц, что обусловлено их положительным зарядом и высокой стабильностью. При исследовании фотоиндуцированной цитотоксичности была продемонстрирована меньшая гибель здоровых клеток HSF (фибробласты дермы человека) по сравнению с MRC-7 (клетки рака молочной железы), у которых при наличии модифицированного диоксида кремния погибают от 50 до 85% колониеобразующих единиц (КОЕ). Данные эксперименты демонстрируют, что локализация кластерных комплексов на поверхности обладает преимуществами в фотодинамической терапии по сравнению с наночастицами, где кластерные единицы на основе  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  интегрированы в матрицу материала, ввиду лучшей фотосенсибилизационной активности. Более того, для здоровых клеток выявляется меньшая цитотоксичность под действием облучения, что может свидетельствовать о селективности наночастиц, природу которой еще следует изучить.

В одной из работ Kirakci et al. [94] получили тонкие пленки кластерных комплексов методом электрофоретического осаждения. При этом авторы использовали одновременно катионный и анионный комплексы для образования сразу двух типов материалов:  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OPOPh}_2)_6]^{2-}@ITO$  (ITO – оксид индия-олова) и  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]^{4+}@ITO$  на аноде и катоде, соответственно. Материалы с анионным кластерным комплексом обладали большей константой тушения люминесценции, что говорит о лучших фотосенсибилизационных характеристиках. Данный фактор выражается в более высокой смертности грамположительных штаммов бактерий *S. aureus* (заболевания дыхательных путей и кожи) и *E. faecalis* (заболевания мочевыделительной системы), и грамотрицательных штаммов бактерий *P. aeruginosa* (энтерит и цистит) и *E. coli* (расстройства желудка) при облучении синим светом на стекле  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OPOPh}_2)_6]^{2-}@ITO$  чем на  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]^{4+}@ITO$ . Тем не менее, оба покрытия демонстрировали сильное ингибирование роста колоний. Вероятнее всего

данный факт связан с поверхностным зарядом слоев, который влияет на сорбцию и адгезию на поверхности материала.

Также одним из методов является целевая модификация кластерных соединений для достижения высокой фотосенсибилизации и стабильности в водных средах. В работе [95] было получено два катионных октаэдрических кластерных комплекса молибдена, содержащих (4-карбоксивбутил)трифенилфосфоний  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]\text{Br}_4$  и 4-карбоксив-1-метилпиридиний  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NMe})_6]\text{Cl}_4$ . Используемые в качестве лигандов органические молекулы обладают специфичной адресностью к митохондриям клеток, что в теории может способствовать лучшему проникновению и локализации в клетках и проявлению большей цитотоксичности. Комплекс с (4-карбоксивбутил)трифенилфосфонием обладает яркой люминесценцией в водных растворах с квантовым выходом 0,24, тогда как второй комплекс демонстрирует низкий квантовый выход люминесценции из-за сильного тушения триплетных состояний растворителем. Оба комплекса взаимодействуют с кислородом и фотосенсибилизируют процесс образования синглетной формы кислорода. Однако, исследуемые комплексы при долгом стоянии в водной среде подвергаются гидролизу, что приводит к снижению квантовых выходов люминесценции, однако на генерацию  $^1\text{O}_2$  это влияет в меньшей степени. Исследование биологических свойств  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]\text{Br}_4$  выявило нацеленную на митохондрии активность для клеток *E. faecalis* (заболевания мочевыделительной системы) и *S. aureus* (заболевания дыхательных путей и кожи). Изучение антибактериальных свойств продемонстрировало умеренную темновую и высокую фотоиндуцированную цитотоксичность ( $\text{IC}_{50} = 100 \pm 20$  нМ), что является низким показателем для молибденовых кластерных комплексов. Ни  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NMe})_6]\text{Cl}_4$ , ни гидролизованные соединения в свою очередь не проявляли фотоиндуцированной цитотоксичности, что связано с отсутствием клеточного проникновения.

При дальнейшем изучении кластерных соединений та же группа ученых изучила два анионных октаэдрических кластерных комплекса молибдена с объемными внешними лигандами –  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(4'\text{-карбоксивбензо-15-краун-5})_6]$  и  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{cholate})_6]$  [96], которые демонстрировали высокую интенсивность люминесценции ( $\Phi_{\text{эм}} = 0,71$  и  $0,64$  соответственно для деаэрированных растворов

комплексов в диметилсульфоксиде.) и генерацию синглетного кислорода в водных средах. Эти комплексы способны к проникновению в клетки HeLa (клетки рака шейки матки) и в основном распределяются в лизосомах, не проявляя темновой токсичности при фармакологически значимых концентрациях (вплоть до 10 мМ), однако они обладали сильным фототоксическим эффектом при облучении синим светом.

В одной из последних работ [20], была получена натриевая соль молибденового иодидного кластерного комплекса с 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)ацетатом в качестве лиганда,  $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ . Данное соединение обладает всеми преимуществами комплексов – яркая красная люминесценция, фотосенсибилизация, рентгеноконтрастность, а ко всему прочему хорошо растворяется в водной и физиологической средах, при этом обладает стабильностью и слабо подвергается гидролизу. Проведенные биологические исследования темновой цитотоксичности показывают достаточно низкую токсичность (0-5%) для данного класса соединений на человеческих фибробластах MRC-5 и клетках рака гортани Hep-2. При изучении рентген-индуцированной токсичности на инкубированных с кластерным комплексом клетках MRC-5 и Hep-2 была продемонстрирована гибель 20% КОЕ раковых клеток, что свидетельствует о возможности применения данного типа соединений в качестве агентов для глубокой ФДТ, где в качестве источника возбуждения используется рентген, способный проникать через мягкие ткани вглубь организма.

В работе [97] продемонстрирован высокий потенциал гибридных материалов вольфрамового кластерного соединения  $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$  с ДНК (ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота) в ингибировании активности опухолевых клеток под действием рентгеновского излучения для повышения эффективности лучевой терапии рака. Были показаны высокая гидролитическая стабильность материала, низкая темновая и значительная рентген-индуцированная цитотоксичность.

Фотосенсибилизационные, рентгеноконтрастные материалы на основе кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения широко изучаются многими группами ученых. Решение проблемы стабильности и токсичности данных соединений, как в индивидуальном виде, так и включенных в функциональные материалы, а также поиск пригодных для практического применения материалов для фотодинамической терапии/биовизуализации/рентгеноконтрастной томографии является актуальным на момент написания данной диссертационной работы.

### 1.3.2. Каталитические системы

Благодаря своей электронной структуре, октаэдрические кластерные комплексы могут играть роль катализатора в различных процессах. Одним из таких примеров является реакция получения водорода из воды. В работе [98] была исследована реакция получения водорода из воды под действием света с помощью катализатора, приготовленного из  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$  и оксида графена (ОГ, GO). Материал был получен при пропитке ОГ раствором комплекса в тетрагидрофуране. При этом подразумевается замещение внешних фторидных лигандов на гидроксильные группы на поверхности графена. Таким образом, комплекс в получаемом материале  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}]\text{@GO}$  ковалентно связан с ОГ, что было подтверждено с помощью рентгенфотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Цикловольтамперограмма полученных катализаторов доказывает термодинамическую осуществимость проведения реакции восстановления воды до  $\text{H}_2$ , но наноккомпозит является менее активным по сравнению с ОГ из-за изменений полупроводниковых свойств. В целом, данная работа показывает возможность использования молибденовых кластерных соединений в качестве донора электронов для каталитических систем, которые обладают поглощением видимого и УФ излучения.

В продолжение было проведено исследование по получению каталитически активных материалов на основе графена и кластерных комплексов молибдена с пиррольными или пиреновыми катионами  $\text{A}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$  ( $\text{A} = 1\text{-метил-3-[4-(пирен-1-ил)бутил]-1Н-имидазол-3-ий}$  и  $1\text{-метил-3-нонил-1Н-имидазол-3-ий}$ ) [99]. Взаимодействие между ароматическими катионами и углеродным материалом было доказано с помощью спектров оптического поглощения и люминесценции кластерного комплекса, которые уменьшались со временем в присутствии многослойного графена в дисперсии. Уменьшение интенсивности люминесценции дополнительно подтверждает наличие безызлучательного переноса энергии с кластерного ядра на углеродный полупроводник. При изучении реакции получения водорода под действием УФ и видимого излучения было продемонстрировано увеличение эффективности генерации  $\text{H}_2$  по сравнению с чистым графеном в 2,8 раза. Нековалентное связывание кластерного соединения с углеродной системой и, как следствие, сохранение строения последней сохраняет электронную проводимость графена. Разделение зарядов на полупроводнике обуславливает синергетический эффект и высокую эффективность данных материалов,

что показывает высокий потенциал кластерных октаэдрических комплексов молибдена в качестве фотосенсибилизаторов в каталитических системах.

В качестве другой неорганической матрицы был выбран гексагональный нитрид бора [100]. BN является достаточно инертным, химически стойким и гидрофобным. Он был получен в виде нанослойного материала путем расслоения порошка в автоклаве с концентрированной перекисью водорода.  $\text{H}_2\text{O}_2$  в данной процедуре необходима для образования гидроксидных функциональных групп на поверхности монослоя нитрида бора. Модифицированные материалы были получены путем пропитки дисперсного нитрида бора в ацетоновом растворе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ . Было показано, что из-за наличия на поверхности нитрида бора OH-групп и наличия в ацетоне следовых количеств воды, кластерный комплекс претерпевает гидролиз до  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ . Для полученных материалов были исследованы фотокаталитические свойства на примере разложения родамина Б – модельной молекулы-красителя. Как было показано, чистый нитрид бора обладает фотокаталитической активностью под ультрафиолетовым излучением (разложение красителя за 180 минут), однако при модификации его кластерным соединением, эффективность увеличивается (разложение красителя за 60 минут), что говорит о синергии двух материалов с улучшением фотокаталитических свойств.

### 1.3.3. Компоненты анализаторов различных систем

Люминесценция октаэдрических кластерных комплексов, как известно, подвергается тушению различными молекулами. Одной из таких молекул является кислород, который в процессе тушения люминесценции переходит из триплетного состояния в синглетное. При таком процессе интенсивность видимой люминесценции падает, что может служить аналитическим сигналом для определения молекул  $\text{O}_2$  в воздухе/растворе [94]. Однако, кроме молекулярного кислорода, в качестве тушителя эмиссии могут выступать и другие соединения. В работе [40] были изучены кластерные соединения  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  для определения содержания 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ). Путем измерения интенсивности люминесценции в присутствии различных концентраций нитропроизводного была определена константа Штерна-Фольмера. Полученные значения  $K_{SV}$  были аналогичны или превосходили значения, измеренные с помощью других флуоресцентных датчиков (Таблица 7). По данным работы предел обнаружения ТНТ составляет  $4 \cdot 10^{-5}$  мМ ( $10 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), что выше чем ПДК =  $0,5 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Таблица 7. Значения констант тушения Штерна-Фольмера для различных сенсорных соединений.

Соединение	$K_{sv}, M^{-1}$	Содержание ТНТ, мМ
$[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$	$2,9 \cdot 10^5$	$(0-3) \cdot 10^{-3}$
	$1,6 \cdot 10^4$	$3-130 \cdot 10^{-3}$
Пирен	394	-
Углеродные квантовые точки, покрытые полиэтиленгликолем	$8,39 \cdot 10^4$	0–0,04
Полимер карбазола и тетрафенилэтилена	$8,5 \cdot 10^4$	0–0,07

Также для класса аква-гидроксикомплексов продемонстрирована возможность их применения в области рН-сенсорики [101]. Было проведено исследование молекулярных и оптических свойств кластеров серии  $[Mo_6Cl_8(H_2O)_n(OH)_{6-n}]^{n-2}$  и  $[Re_6S_8(H_2O)_n(OH)_{6-n}]^{n-4}$  с помощью квантово-химических расчетов (в частности, с использованием релятивистского двухкомпонентного гамильтониана). По проведенным расчётам наблюдалась зависимость относительного положения невозбужденного и первого возбужденного состояний комплексов со стоковым сдвигом люминесценции в видимой области. При изменении кислотности среды происходит изменение внешнего лигандного окружения и соответствующее изменение эмиссионных характеристик: при переходе от гексааква- к гексагидроксикомплексам происходит батохромный сдвиг как максимумов эмиссии, так и максимумов возбуждения люминесценции. Данная зависимость позволяет построить корреляционную прямую максимумов эмиссии для диапазона значений рН, в котором происходит протонирование-депротонирование внешнего лигандного окружения комплексов.

#### 1.3.4. Компоненты светоизлучательных систем

Благодаря своим окислительно-восстановительным потенциалам и настраиваемым люминесцентным свойствам, октаэдрические кластерные соединения молибдена, вольфрама и рения могут быть использованы в качестве активных компонентов в электронике в качестве светоизлучающих диодов (СИД, LED), или переносчиков заряда в фотоэлектросхемах. В одной из работ [102] были получены полимеризуемые кластерные комплексы  $[ \{ Re_6Q_8 \} (tbp)_4(vb)_2 ]$  ( $Q = S, Se$ ,  $tbp$  – 4-трет-бутилпиридин,  $vb$  – 4-винилбензоат). Высокая растворимость этих новых полимеризуемых соединений позволила успешно внедрить их в полимеры, такие как полиметилметакрилат (ПММА, РММА), полистирол (ПС, PS) и поливинилкарбазол

(ПВК, PVK), с использованием широко используемого метода свободнорадикальной полимеризации. Более того, было показано, что эти полимеризуемые кластерные комплексы стабильны в условиях реакции полимеризации и сохраняют свои фотолюминесцентные свойства в полученных гибридных материалах без изменения длин волн максимумов эмиссий. Также была продемонстрирована возможность использования полученных материалов, основанных на ПВК, а качестве светоиспускающих устройств. Полученные образцы СИД  $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{tbp})_4(\text{vb})_2]^{10}@\text{PVK}$  показали электролюминесценцию в диапазоне 6-10 В с различными компонентами испускаемого света от  $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{tbp})_4(\text{vb})_2]$  и ПВК, которые прямо пропорциональны подаваемому напряжению, что позволяет настраивать баланс синего и красного света, испускаемого диодом. При дальнейшем повышении напряжения свыше 11 В наблюдалось сильное падение интенсивности эмиссии в связи с деградацией кластерного компонента. При сравнении интенсивностей излучения с широко используемыми СИД с  $\text{Ir}(\text{ppy})_3@\text{PVK}$  (ppy – 1-фенилпиридин), наблюдается более слабая интенсивность излучения и большая деградация рениевых аналогов под действием электрического тока. В перспективе, высокая возможность настройки баланса красной и синей эмиссии  $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{tbp})_4(\text{vb})_2]^{10}@\text{PVK}$  позволит получать высокостабильные и яркие светодиоды для различных областей применения.

В обзорной работе [103] обобщены три возможных пути модификации кластерных комплексов для дальнейшего использования в качестве компонентов СИД: (1) модификация внешнего лигандного окружения для получения полимеризуемых или высоколюминесцентных кластерных компонентов для дальнейшего их включения в прозрачные полимеры с получением высокоэффективных светоиспускающих элементов, (2) включение кластерных соединений в полости краун-эфиров по принципу взаимодействия «гость-хозяин» и (3) замещение противоионов комплексов на органические молекулы, которые легко способны интегрироваться в полимерные оптические системы. В работе была описана возможность использования всех трех способов для получения СИД. В них было зарегистрировано 45%-ное обратимое переключение интенсивности излучения между выключенным и включенным состояниями и круговая поляризация излучения при введении кластерных комплексов. Принимая во внимание их высокую чувствительность к окружающей атмосфере, высокие люминесцентные характеристики и выдающуюся стабильность при

непрерывном облучении, данные материалы демонстрируют потенциал для применения в качестве долговечных источников света.

#### 1.4. Заключение

В данном литературном обзоре были описаны основные функциональные свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, которые позволяют предположить их использование в различных приложениях, таких как биология и медицина, каталитические системы, фотосенсорика и др. Многими группами ученых уже сделаны шаги в направлении изучения и получения подходящих индивидуальных соединений и функциональных материалов на основе комплексов, которые обладают необходимыми фотосенсибилизационными и люминесцентными свойствами и стабильностью в водных средах. Данная диссертационная работа продолжает исследования в области получения материалов, обладающих функциональными свойствами октаэдрических кластерных комплексов, для их дальнейшего использования в реальных условиях.

В данной работе будет сделан упор на молибденовые и вольфрамовые кластерные соединения с ядром  $\{M_6I_8\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ), так как их фотосенсибилизационная активность несколько лучше в сравнение как с рениевыми аналогами, так и комплексами с бромидным и хлоридным ядром.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Измерительные приборы и исходные реагенты

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматическом дифрактометре Bruker D8 VENTURE с излучением Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором. Порошковые диффрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Philips APD 1700 с использованием CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) излучения, графитового монохроматора и внутреннего кремниевого стандарта. Расчет теоретической диффрактограммы осуществлялся при помощи бесплатного программного обеспечения Powder Cell for Windows v.2.4 (PCW). Содержание легких элементов (C, H, N) определяли на приборе EuroVector EA3000 и Vario MICRO cube. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия проводилась на спектрометре FLEXPS с энергоанализатором электронов Phoibos 150 и DLD детектором электронов. Спектры диффузного отражения записаны с помощью UV-Vis-NIR 3101 PC spectrophotometer. Исследование АЭС ИСП выполнено на спектрографе PGS-2. Энергодисперсионный анализ проведен на Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS;  $^1\text{H}$  ЯМР спектры записаны на приборе Bruker Avance 500. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне 200–800 нм регистрировали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Agilent Cary 60. Спектры люминесценции записывали на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Для измерения времени жизни и квантового выхода люминесценции использовали спектрофлуориметр Fluoromax-4, оснащенный дуговой ксеноновой (безозоновой) лампой мощностью 150 Вт, фотоумножителем R928P, интегрирующей сферой Quanta-ф и монохроматором. Для проведения измерений при различных концентрациях растворенного кислорода дисперсии и растворы насыщали кислородом, воздухом или аргоном. ИК спектры в диапазоне 4000-400 см $^{-1}$  записывали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на Фурье-спектрометре VERTEX 80. Размер и морфологию частиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120. Электроспрей-ионизационную масс-спектрометрию проводили на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Bruker maXis 4G. Поверхность образцов изучена при использовании сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6700F. Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на приборе Bruker Elexsys E580.

Используемые в данной работе октаэдрические кластерные комплексы молибдена  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  [26],  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (1), [16]  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  (2) [15], а также наноразмерный  $\text{TiO}_2$  в кристаллической форме анатаз [104] и  $(\text{chol})\text{I}$  [105] ( $\text{chol}$  - триметилэтаноламмоний) были получены по известным методикам.  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOAg}$  был синтезирован при растворении  $\text{Ag}_2\text{O}$  в растворе гликолевой кислоты с добавлением перекиси водорода, аналогично методике [106]. Все неупомянутые реактивы и растворители использовали в коммерчески доступной форме квалификации не ниже ч.д.а.

## 2.2. Синтез иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама

### Синтез $(\text{chol})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (3).

300 мг  $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  (0,115 ммоль) растворили в 90 мл ацетона в плоскодонной колбе, к полученному раствору добавили 80 мг  $(\text{chol})\text{I}$  (0,345 ммоль) в 10 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали при нагреве  $40^\circ\text{C}$  в течение 3 суток. По истечению времени раствор отделили от осадка  $\text{CsI}$  и упарили на ротационном испарителе. Полученный тёмно-оранжевый осадок промыли 20 мл теплой воды и растворили в 10 мл ацетона. Оранжевый мелкодисперсный порошок 3 высадили из раствора с помощью 90 мл диэтилового эфира и высушили на воздухе. Выход 238 мг, 81 %. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ : С 4,7, Н 1,1, N 1,1 %. Найдено С 4,6, Н 1,1, N 1,0 %. ЭДС: Mo:I = 6:14.6.

### Синтез $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (4).

1 г  $\text{WCl}_2$  (3,93 ммоль), 3,785 г  $\text{KI}$  (22,8 ммоль) и 1,315 г  $\text{LiI}$  (9,82 ммоль) поместили в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали и запаляли. Далее ампулу с реакционной смесью поместили в муфельную печь и выдержали при  $550^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. После проведения реакции спек растворили в 400 мл этанола, полученный раствор отфильтровали от  $\text{KI}$  и  $\text{LiI}$  и других примесных соединений. К раствору комплекса при перемешивании добавили 20 мл этанола с растворенным  $(\text{chol})\text{I}$  (450 мг, 1,96 ммоль), после чего перемешивали реакционную смесь в течение 30 минут до осаждения продукта 4. Осадок декантировали, дважды промыли 30 мл теплой воды, растворили в 20 мл ацетона. Целевой комплекс 4 высадили при добавлении 180 мл диэтилового эфира и высушили на воздухе. Выход 1,455 г, 72 %. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$ : С 3,9, Н 0,9, N 0,9 %. Найдено С 3,9, Н 1,0, N 1,0 %. ЭДС: W:I = 6:14,4

### **Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$ (5).**

200 мг  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\} \text{I}_6]$  (0,07 ммоль) растворили в 5 мл ацетона. К полученному раствору добавили 200 мг свежеприготовленной соли серебра  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOAg}$  (1,01 ммоль), реакционную смесь без доступа света перемешивали в течение 3 дней при нагревании при 40°C. После проведения реакции раствор отделили от образовавшегося  $\text{AgI}$  путем центрифугирования, ацетон упарили на ротационном испарителе. Полученный осадок темно-оранжевого цвета растворили в 3 мл хлористого метилена и отделили от нерастворимых продуктов. Далее комплекс **5** выделили из раствора высаживанием при добавлении 30 мл диэтилового эфира. Порошок промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Выход 134 мг, 76 %. Вычислено для  $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Mo}_6\text{I}_8$ : С 20,8, Н 3,6, N 1,1 %. Найдено С 20,6, Н 3,5, N 1,1 %. ЭДС: Mo:I = 6:8,2

### **2.3. Получение функциональных материалов**

#### **Получение пленочных покрытий $1^n@Ф-32Л$ (n = 0; 0,1; 0,5; 1; 2; 5 масс. %).**

Хорошо перетертый кластерный комплекс **1** в количестве 0, 1, 5, 10, 20 и 50 мг был добавлен в 5 мл бутиацетата и подвергнут ультразвуковой обработке для достижения стабильной дисперсии. К ней при интенсивном перемешивании прилили 5 мл раствора фторопласта в бутилацетате ( $\text{C}(\Phi-32Л) = 200$  мг/мл). Полученную дисперсию нанесли на чашку Петри и высушили при комнатной температуре в вытяжном шкафу. После высыхания пленочные образцы были сняты с поверхности чашек Петри для проведения дальнейших исследований.

#### **Синтез наночастиц полиуретана, допированных кластерными комплексами молибдена и вольфрама 3, 4 и 5.**

Полимерные наноразмерные частицы  $\text{A}^m@p\text{U}$  ( $\text{A} = 3, 4, 5$ ,  $m = 0; 0,1; 0,5; 1; 5$  масс. %) получили методом сополимеризации мономеров полиуретана (полиэтиленгликоль (PEG) и диизоцианат (HDI)) и кластерного комплекса с последующим наноосаждением. PEG 600 (200 мг, 0,333 ммоль) и HDI (78 мг, 0,465 ммоль) растворили в 4 мл ацетона. Полученный раствор деаэрировали током аргона в течение 5 минут. Далее добавили дибутилдилаурат олова  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2)_2\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$  (DBTDL, 9 мг, 14,3 мкмоль), и реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C. После 20 минут проведения реакции. к раствору

добавили 1 мл ацетона с растворенным кластерным комплексом молибдена или вольфрама (0; 0,3; 1,5; 3 и 15 мг для каждого значения  $m$  соответственно) и 5 мг глицерина (54,3 мкмоль). Полученную реакционную смесь выдержали при 60°C при интенсивном перемешивании еще в течение 100 минут. После проведения полимеризации полученную густую смесь по каплям вылили в 40 мл воды при сильном перемешивании для наноосаждения частиц полиуретана. Полученную дисперсию перемешивали в течение 10 минут. Далее частицы отделили от раствора на микропористом нейлоновом фильтре, промыли водой, высушили, промыли этилацетатом и высушили при 40°C.

### **Пропитка частиц диоксида титана с использованием кластерных комплексов молибдена 1 и 2.**

Для получения материалов  $N^k@TiO_2$  ( $N = 1, 2$ ,  $k = 0,1; 0,5; 1; 5; 10$  масс. %) навеску 100 мг частиц диоксида титана диспергировали в ампуле с 5 мл ацетона. К полученной суспензии добавили 5 мл ацетонового раствора с 0,1; 0,5; 1; 5 и 10 мг кластерного комплекса. Реакционную смесь закрыли фольгой и поместили на ультразвуковую баню (Сапфир, 100 Вт) на 5 часов для проведения пропитки. После реакции частицы отделили от маточного раствора центрифугированием (8000 об·мин<sup>-1</sup>, 5 минут), промыли 1 раз ацетоном (10 мл), два раза этанолом (40 мл) и высушили при комнатной температуре. Количество комплекса в финальном материале оценили с помощью спектрофотометрического метода при сравнении растворов комплекса до и после пропитки, но для удобства в тексте образцы будут называться по количеству добавленного комплекса.

## **2.4. Методы характеристики полученных комплексов и материалов**

### **Изучение фотосенсибилизации процесса генерации синглетной формы кислорода пленочных покрытий $1^n@Ф-32Л$ .**

Для оценки эффективности генерации  $^1O_2$  материалами был использован водный раствор 1,5-дигидроксиафталина (ДГН) в концентрации  $10^{-5}$  М. На дно конической колбы объемом 50 мл скотчем прикрепили покрытие  $1^n@Ф-32Л$ , заливали 20 мл раствора ДГН. В горло колбы вставили диод (Hamamatsu, 365 нм, 670 мВт). Реакционную смесь облучали УФ светом, через каждые 15 минут отбирали аликвоту 1 мл и регистрировали спектры поглощения на приборе Cary Eclipse (Agilent) для определения степени конверсии ДГН. По истечению времени эксперимента по

поглощениям на длине волны 329 нм, вычисленных по ЭСП, была оценена степень разложения ДГН.

### **Изучение фотосенсибилизации процесса генерации синглетной формы кислорода наноразмерными частицами $A^n@pU$ ( $A = 3,4$ ).**

Для оценки эффективности генерации  $^1O_2$  материалами был использован водный раствор 1,5-дигидроксиафталина (ДГН) в концентрации  $10^{-5}$  М. Подготовленную дисперсию частиц полиуретана ( $0,2 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ) в 10 мл воды помещали в коническую колбу объемом 50 мл. К дисперсии добавили 10 мл раствора ДГН в концентрации  $2\cdot 10^{-5}$  М. Полученную реакционную смесь объемом 20 мл облучали УФ светом (Hamamatsu, 365 нм, 670 мВт), через каждые 2 минуты отбирали аликвоту 1 мл и регистрировали спектры поглощения на приборе Cary Eclipse (Agilent) для определения степени конверсии ДГН. По истечению времени эксперимента по поглощениям на длине волны 329 нм, вычисленных по ЭСП, была оценена степень разложения ДГН.

### **Изучение цитотоксичности пленочных материалов $1^n@Ф-32Л$ .**

Антимикробную активность свежих или выдержанных в воде (60 дней) пленок тестировали на грамотрицательных бактериях *E. coli*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa*, грамположительных бактериях *S. aureus* и на грибках *C. albicans*. Бактерии и грибки культивировали в лизогенной среде (ЛС) при  $37^\circ$ , а затем разбавляли физиологическим раствором до получения концентраций колониеобразующих единиц (КОЕ)  $1-1,2\cdot 10^6 \text{ мл}^{-1}$ . Количество жизнеспособных микроорганизмов оценивали путем подсчета КОЕ через 24 ч культивирования. Все эксперименты были выполнены трехкратно с доверительным интервалом  $P = 0,95$ . Полоски полимерных пленок  $1^n@Ф-32Л$  с поперечным размером  $0,5\times 2$  см погружали в раствор с микроорганизмами, затем помещали на сухую и чистую поверхность чашки Петри и облучали точечным источником белого света (Hamamatsu,  $400-800 \text{ нм}$ ,  $220 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) на расстоянии 20 см в течение 15 мин. Протокол был повторен для второй стороны пленки. Полоски, помещенные в темный ящик, использовали в качестве отрицательного контроля. После всех манипуляций образцы помещали в пробирки и суспендировали в 1 мл физиологического раствора на 1 мин. Из пробирки отбирали культуральную суспензию и культивировали на желированной ЛС при  $37^\circ$ . Количество КОЕ подсчитывали через следующие 24 часа.

### **Изучение рентген-индуцированной люминесценции для $4^{0,5}@pU$ .**

Спектры эмиссии рентген-индуцированной люминесценции порошкообразных образцов (нормированные на моль вещества (в случае чистых кластеров) или на массу (в случае  $4^{0.5}@pU$ ) регистрировали при стандартных условиях. В качестве источника возбуждающего излучения использовалась рентгеновская трубка непрерывного действия BSV-27-Mo (40 кВ×20 мА). Канал регистрации излучения состоял из кварцевой оптической системы, монохроматора с решеткой (MDR-206, LOMO Photonics, Санкт–Петербург, Россия, фокусное расстояние объектива 180 мм, решетка 1200 линий на мм, обратная линейная дисперсия 4,3 нм мм<sup>-1</sup>) с входными/выходными щелями 2,2 мм/2,2 мм (спектральное разрешение около 10 нм) и фотодатчика Hamamatsu H10493–012 [107]. Запись спектров проводилась в соответствии с процедурой, описанной в работе [108] Твердые образцы были приготовлены в виде островков порошка размерами 3×8 мм и толщиной около 0,1 мм, нанесенных с помощью трафарета на алюминиевую пластину, имеющую накладку подходящего размера из двустороннего скотча на основе полипропилена. Пластины устанавливали вертикально в отсеке для образцов под углом 45° к падающему рентгеновскому лучу и к оси канала регистрации излучения, расположенных в горизонтальной плоскости.

Спектры люминесценции дисперсии  $4^{0.5}@pU$  в D<sub>2</sub>O, были зарегистрированы, как описано в [55]. 0,3 мл дисперсии наночастиц в D<sub>2</sub>O (100 мг·мл<sup>-1</sup>) помещали в цилиндрическую ампулу из молибденового стекла, обрабатывали ультразвуком, барботировали аргоном в течение 20 мин и герметизировали. Ампулу помещали в свинцовый цилиндр, имеющую две вертикальные коллимирующие щели шириной 2 мм под углом 90 градусов.

Образцы подвергались непосредственному воздействию как пучка возбуждения, нефильтрованного тормозного излучения от рентгеновской трубки постоянного тока, так и светосборной оптики системы детектирования. Время получения спектра составляло 18 минут на одно сканирование, и спектры были усреднены за 3 сканирования.

#### **Изучение тушения люминесценции для материалов.**

Дисперсию  $4^{0.5}@pU$  (1 мг·мл<sup>-1</sup>) в воде насыщали различными соотношениями газов O<sub>2</sub>/Ar (0, 21 (воздух), 33, 50, 67 и 100% кислорода). Перед каждым экспериментом дисперсию насыщали газовыми смесями в течение 3 мин. Это время было определено экспериментально с использованием чистого O<sub>2</sub> или Ar, и дальнейшее насыщение не

влияло на интенсивность свечения ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ ).  $K_{SV}$  рассчитывали в соответствии с  $S_{1/2}^0/S_{1/2} = 1 + K_{SV}[O_2]$ , где  $S_{1/2}^0$  и  $S_{1/2}$  означают интегральную интенсивность левой половины спектров (500-645 нм) в отсутствии и в присутствии тушителя соответственно, а  $K_{SV}$  – константа тушения Штерна–Фольмера.

### **Изучение фотокаталитической эффективности $N^k@TiO_2$ ( $N = 1, 2$ ).**

В качестве модельной молекулы для изучения фотокаталитической активности полученных материалов был выбран краситель бромфеноловый синий (БФС). Раствор БФС в концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  в объеме 1 мл добавляли к 9 мл дисперсии наночастиц диоксида титана, содержащей 8 мг катализатора. После смешения реакционную смесь закрывали от света фольгой и перемешивали в течение 2 часов для проведения стадии сорбции. После, реакционную смесь облучали либо светом с длиной волны 365 нм (Hamamatsu, 365 нм, 670 мВт), либо белым светом с длиной волны 400-800 нм (Hamamatsu, 400–800 нм,  $220 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ), либо солнечным светом, отбирая аликвоты 1 мл каждую минуту (каждые 5 минут для экспериментов под солнцем) для регистрации спектров поглощения на спектрофотометре Cary Eclipse (Agilent). После отбора 6 аликвот, их центрифугировали и фильтровали для более полного отделения частиц от раствора. С помощью спектрофотометрии были оценены наблюдаемые константы реакции конверсии БФС при использовании различных катализаторов под различным излучением.

### **Изучение циклов фотокаталитической эффективности $2^{10}@TiO_2$ .**

Раствор БФС в концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  в объеме 1 мл добавляли к 9 мл дисперсии наночастиц диоксида титана, содержащей 8 мг катализатора. После смешения реакционную смесь закрывали от света фольгой и перемешивали в течение 2 часов для проведения стадии сорбции. После, реакционную смесь облучали либо светом с длиной волны 365 нм (Hamamatsu, 365 нм, 670 мВт), белым светом с длиной волны 400-800 нм (Hamamatsu, 400–800 нм,  $220 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) в течение 40 минут. После облучения отбирали аликвоту объемом 1 мл, которую затем центрифугировали для отделения раствора от катализатора. Для полученного раствора записывали спектр поглощения, а к порошку  $2^{10}@TiO_2$ , оставшемуся после центрифугирования, добавляли раствор красителя с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . Полученную смесь диспергировали и возвращали в реактор для восстановления концентраций всех компонентов системы и проведения следующего повторения. Данную процедуру проводили 5 раз для

определения стабильности полученных фотокатализаторов в продолжительных циклических опытах. По интенсивностям на длине волны 590 нм, рассчитанным по полученным ЭСП, была оценена степень разложения БФС после каждого цикла фоторазложения.

## 1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данной работы является внедрение иодидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама в органические и неорганические матрицы для создания новых функциональных материалов, пригодных для использования в водной среде. В рамках данной диссертации было получено три вида материалов: гетерогенные покрытия на основе фторопласта Ф-32Л с мелкодисперсным порошком  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (1), наночастицы на основе полиуретана с включенными кластерными комплексами  $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  (3),  $\text{W}$  (4)), а также наночастицы диоксида титана с кластерными комплексами 1 и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  (2). Для пленок на основе Ф-32Л была продемонстрирована перспектива использования в качестве самостерилизующихся покрытий для применения в местах повышенной вероятности заражения инфекциями. Полиуретановые наночастицы, допированные кластерными комплексами, продемонстрировали сохраняющуюся кислородную чувствительность в дисперсии в течение 7 дней выдержки в воде, а также сохранение рентген-индуцированной люминесценции при облучении в течение 3 часов. Наноразмерный  $\text{TiO}_2$ , модифицированный комплексами, продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность под различными источниками излучения (УФ/белый/солнечный свет). Помимо этого, в данной работе был предложен механизм фотокаталитической активности полученных материалов. Основные результаты проделанной работы были опубликованы в 3 статьях [109–111], рецензируемых в Web of Science и Scopus.

### 1.1. Пленочные покрытия на основе фторопласта Ф-32Л

Фторированный полимер Ф-32Л является сополимером трифторхлорэтилена и фтористого винилидена  $((-\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2)_m$ . Он обладает высокой термической стабильностью вплоть до  $200^\circ\text{C}$ , устойчивостью к воздействию агрессивных сред (кислоты, щелочи) и гидрофобностью. Ранее было опубликовано исследование, в котором были получены покрытия на основе фторопласта Ф-32Л с использованием кластерного комплекса молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO})_3]_6$ , который обладает растворимостью в сложных эфирах, как и сам полимер [17]. В рамках диссертационной работы нами было решено оценить антибактериальные свойства гетерогенных покрытий, содержащих порошок кластерный комплекс с высокими люминесцентными и фотосенсибилизационными характеристиками.

### 1.1.1. Синтез и характеристика $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**1**) и покрытий **1**<sup>n</sup>@Ф-32Л

В качестве фотоактивного компонента для получения покрытий на основе фторопласта был взят кластерный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (**1**, OTs – *para*-толуолсульфонат), обладающий одним из лучших значений квантового выхода люминесценции ( $\Phi_{\text{эм}} = 0,65$  [16]). Соединение **1** было получено по известной методике замещения иодидных внешних лигандов в комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  при взаимодействии с серебряной солью AgOTs [16]. Покрытия были получены путем нанесения дисперсии кластерного комплекса **1** в растворе полимера в бутилацетате на стеклянную подложку с последующим высушиванием. Подразумевается, что октаэдрический кластерный комплекс, который по природе обладает слабой гидролитической стабильностью, будет защищен от неблагоприятных факторов гидрофобной полимерной матрицей и при этом будет сохранять свои полезные качества (люминесценция, фотосенсибилизация процесса генерации  $^1\text{O}_2$ ). 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, было подготовлено два типа образцов – свежие (хранились в сортировочных пакетах без прямого контакта с водой) и выдержанные в течение двух месяцев в воде.

Полученные покрытия были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Рисунок 4а-г, П1, П2). Свежие пленочные покрытия обладают гладкой внешней поверхностью, с редкими вкраплениями кластерного соединения, в то время как выдержанные в воде пленки имеют на поверхности большее количество образований. Данный эффект вероятнее всего связан с гидролизом комплекса, находящегося достаточно близко к поверхности, с образованием аква-гидроксикомплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

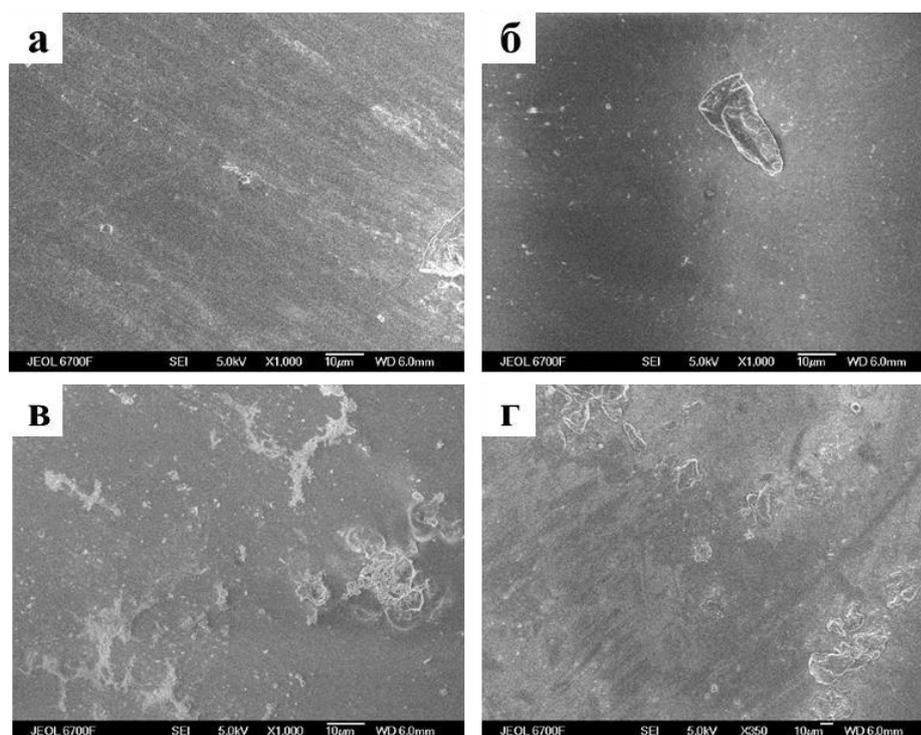


Рисунок 4. Изображения СЭМ свежих  $1^{0,1}@Ф-32Л$  (а),  $1^1@Ф-32Л$  (б), выдержанных в воде  $1^{0,1}@Ф-32Л$  (в),  $1^1@Ф-32Л$  (г).

Полученные пленочные покрытия также были изучены с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). Благодаря яркой красной люминесценции, которая характерна для кластерных соединений молибдена, можно наблюдать распределение частиц комплекса в объеме фторполимера. Для этого исследования был выбран образец с максимальным содержанием кластерного комплекса  $1^5@Ф-32$ . Были получены послойные снимки свежих и выдержанных в воде пленок (Рисунок ПЗ, П4), которые в дальнейшем преобразованы в 3D изображение материала. (Рисунок 5). Из полученных снимков можно видеть равномерное распределение частиц **1** (3-10 мкм в диаметре) в толще покрытия. Для свежих образцов все частицы обладают яркой красной люминесценцией, в то время как в выдержанных в воде пленках наблюдаются нелюминесцентные частицы, которые находятся преимущественно на поверхности образца и, вероятно, относятся к гидролизированным комплексам молибдена.

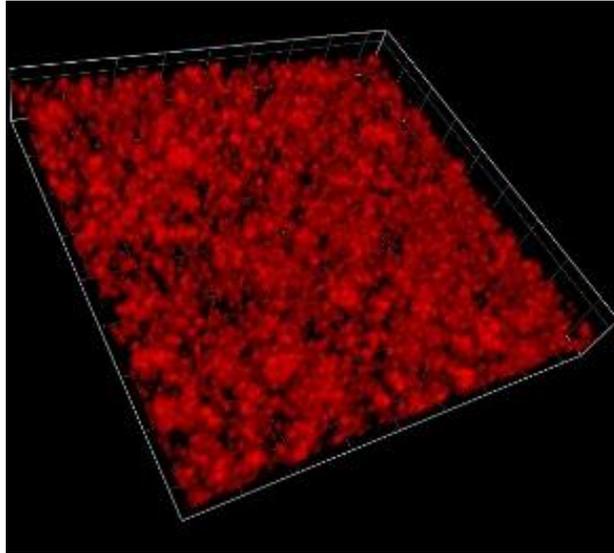


Рисунок 5. 3D-снимок из послойных снимков КЛСМ для  $1^5@Ф-32$ .

Для определения фазового состава кластерного комплекса внутри пленочных образцов для свежих и выдержанных в воде  $1^5@Ф-32$ , был проведен РФА (Рисунок 6). Как видно из полученных дифрактограмм, свежеприготовленный образец содержит исключительно исходный комплекс **1**, в то время как выдержанная в воде пленка содержит несколько фаз, относящиеся к комплексу **1**, аква-гидроксикомплексам  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 14H_2O$  и  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$  [112]. Полученные результаты также подтверждают частичный гидролиз кластерного соединения на поверхности полимерного материала.

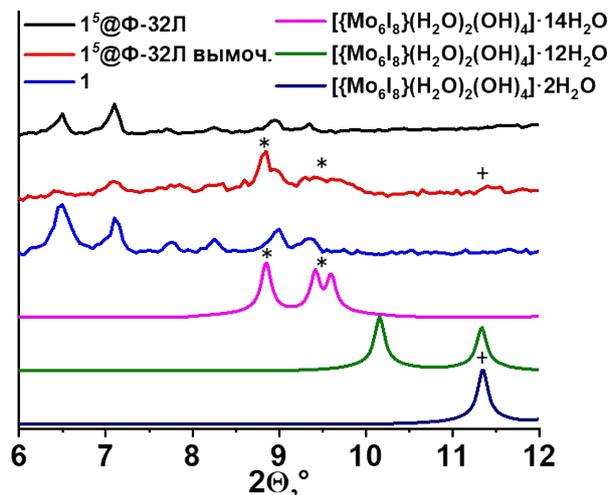


Рисунок 6. Дифрактограммы свежих и выдержанных в воде покрытий  $1^5@Ф-32$  в сравнении с **1** и аква-гидроксикомплексами.

Для полученных покрытий были записаны спектры диффузного отражения, которые затем были преобразованы в спектры поглощения с помощью функции Кубелки-Мунка (Рисунок 7). При их сравнении со спектрами поглощения **1** в растворе в

ацетонитриле и твердом теле можно видеть, что профиль спектра поглощения плёнки практически идентичен спектру порошкового исходного комплекса.

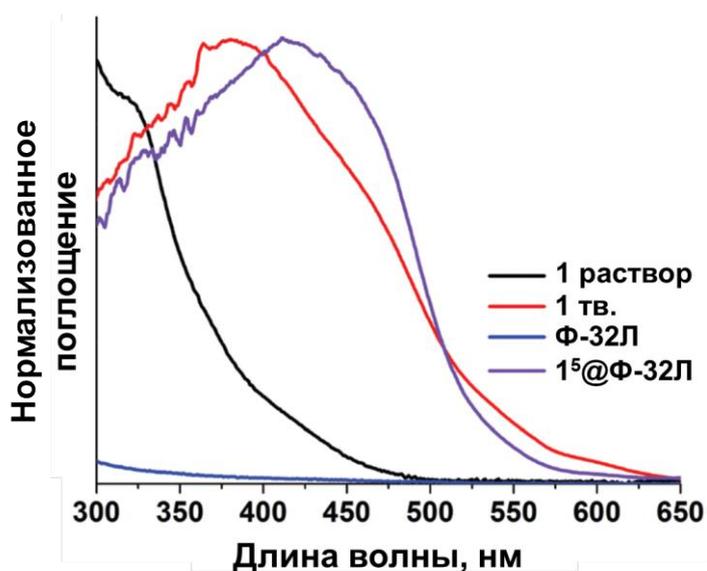


Рисунок 7. Спектры поглощения комплекса **1** в растворе в ацетонитриле и твердом теле и пленочных образцов Ф-32 и 1<sup>5</sup>@Ф-32.

Согласно полученным данным, исходный комплекс **1** в растворе в ацетонитриле проявляет поглощение вплоть до ~500 нм. В то же время, комплекс в твердом теле и гетерогенный материал способны поглощать свет с длиной волны вплоть до 630-650 нм. Этот эффект возникает из-за межмолекулярных электронных взаимодействий в твердом состоянии, приводящих к образованию зонной структуры. Это приводит к понижению минимальной энергии поглощения фотонов, что было подтверждено в расчетной работе для комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  [113,114]. Таким образом, использование порошкового комплекса приводит к значительному уширению спектра в красную область спектра, что в теории должно привести к более высокой фотосенсибилизационной эффективности покрытий под белым светом.

### 1.1.2. Люминесцентные свойства покрытий 1<sup>n</sup>@Ф-32Л

Для полученных покрытий были исследованы люминесцентные характеристики (Рисунок 8а). Чистый фторопласт Ф-32Л при возбуждении светом с длиной волны 400 нм проявляет слабую синюю люминесценцию. Добавление в систему кластерного соединения приводит к появлению красной эмиссии. При этом форма спектра и положение максимума эмиссии не изменяется, что говорит о сохранении лигандного окружения комплекса при включении в матрицу. При увеличении содержания кластера в матрице, длина волны максимума люминесценции претерпевает слабый батохромный

сдвиг с 664 нм до 668 нм, в то время как данное значение для твердотельного комплекса составляет 670 нм. При увеличении содержания кластерного компонента в матрице наблюдается увеличение квантовых выходов и времен жизни люминесценции на воздухе (Рисунок 8б, Таблица 8). Данный факт можно объяснить эффектом поглощения возбуждающего излучения самим фторополимером. При увеличении концентрации комплекса уменьшается относительный вклад матрицы в поглощение света, что, соответственно, приводит к увеличению фотофизических характеристик. Стоит отметить, что при максимальном содержании **1** в матрице квантовый выход эмиссии сопоставим с исходным соединением. Также при изучении люминесцентных свойств в бескислородной атмосфере наблюдалось увеличение времен жизни эмиссии, что соотносится с литературными данными о тушении люминесценции кластерных соединений кислородом воздуха [42,86].

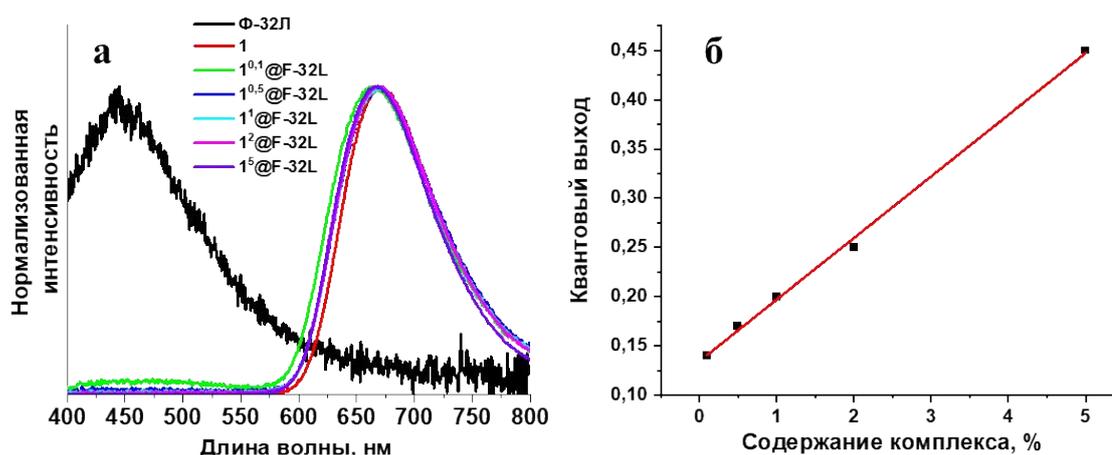


Рисунок 8. Спектры эмиссии **1**,  $\Phi$ -32 и  $1^n@\Phi$ -32 (*a*) и зависимость квантового выхода от содержания **1** (*b*).

Таблица 8. Люминесцентные характеристики **1**,  $\Phi$ -32 и  $1^{0,1}@\Phi$ -32Л.

Образец	$\lambda_{эм}$ , нм	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$ на воздухе, мкс	$\tau_{эм}$ в вакууме, мкс
<b>1</b> тв.	670	0,44	68	96
$\Phi$ -32Л	450	0,03	—	—
$1^{0,1}@\Phi$ -32Л	664	0,17	61	94
$1^{0,5}@\Phi$ -32Л	668	0,19	69	112
$1^1@\Phi$ -32Л	668	0,23	68	116
$1^2@\Phi$ -32Л	668	0,26	73	130
$1^5@\Phi$ -32Л	668	0,43	89	136

Для изучения эффективности тушения эмиссии была рассчитана константа Штерна-Фольмера ( $K_{SV}$ ) при различном содержании кислорода в атмосфере (Рисунок П5). Все покрытия, содержащие октаэдрический кластерный комплекс, при увеличении содержания кислорода демонстрируют уменьшение интенсивности эмиссии,  $K_{SV}$  для  $1^5@Ф-32Л$  при этом равна  $0,075\%^{-1}$ . При увеличении содержания  $1$  в матрице степень тушения люминесценции уменьшается, что связано с увеличением количества кластерных единиц в глубине пленки, недоступных для кислорода (Рисунок 9). Результаты данного исследования подтверждают кислородную проницаемость полимера, что демонстрирует перспективу использования кластер-содержащих пленочных материалов в качестве сенсоров на кислород или антибактериальных покрытий.

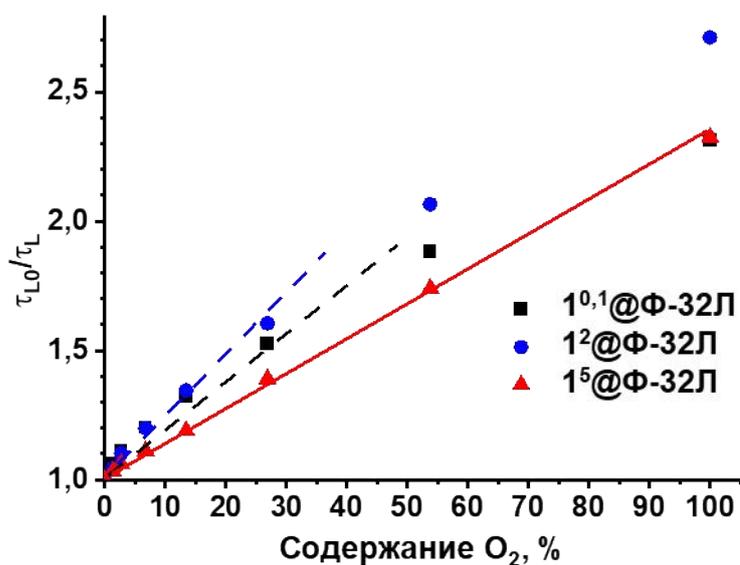


Рисунок 9. Зависимость времени жизни эмиссии покрытий  $1^n@Ф-32Л$  от содержания кислорода

### 1.1.3. Фотосенсибилизация процесса генерации синглетной формы кислорода покрытиями $1^n@Ф-32Л$

Для изучения фотосенсибилизационных характеристик были проведены опыты с ДГН. Данное соединение, как упоминалось ранее, способно селективно реагировать  $^1O_2$  с образованием 5-окси-1,4-нафтохинона (юглон) (Рисунок 10) [84]. Эксперимент проводили следующим образом: на дне конической колбы, покрытой фольгой, закрепляли материал, наливали водный раствор ловушки, и над колбой устанавливали источник света.

При условии, что синглетный кислород непрерывно образуется на поверхности покрытий и расходуется на реакцию с ДГН, его концентрацию можно считать постоянной и реакция превращения ДГН описывается кинетикой псевдопервого порядка (Уравнения 3.1.1-3.1.5). Таким образом, путем линейной аппроксимации зависимости  $\ln(A/A_0)$  от времени можно определить наблюдаемую (эффективную) константу скорости реакции.

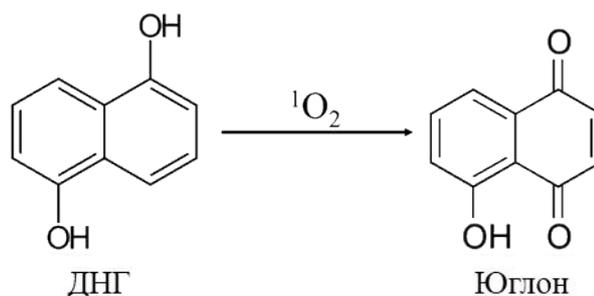


Рисунок 10. Схема конверсии ловушки ДГН при взаимодействии с  ${}^1\text{O}_2$ .

$$\frac{d[\text{ДГН}]}{dt} = k[\text{ДГН}][{}^1\text{O}_2] \quad (3.1.1)$$

$$[{}^1\text{O}_2] = \text{const}, k_{\text{набл}} = k[{}^1\text{O}_2] \quad (3.1.2)$$

$$\frac{d[\text{ДГН}]}{dt} = k_{\text{набл}}[\text{ДГН}] \quad (3.1.3)$$

$$\frac{d[\text{ДГН}]}{[\text{ДГН}]} = k_{\text{набл}} dt \quad (3.1.4)$$

$$\ln \frac{[\text{ДГН}]}{[\text{ДГН}]_0} = -k_{\text{набл}} t \quad (3.1.5)$$

Протекание реакции превращения ДГН отслеживали с помощью спектрофотометрического метода анализа. На полученных спектрах можно наблюдать постепенное уменьшение поглощения в диапазоне 250-350 нм, относящееся к 1,5-дигидроксиафталину, и увеличение поглощения в диапазоне 350-450, которое относится к юглону (Рисунок 11а, Пб-13). С использованием значений поглощения на длине волны 329 нм (расходование реагента), которые пропорциональны концентрации ДГН, были построены графики зависимости  $\ln(A/A_0)$  от времени, при этом линейная аппроксимация полученной зависимости позволила определить  $k_{\text{набл}}$  (Рисунок 11а, 11б, Пб-13).

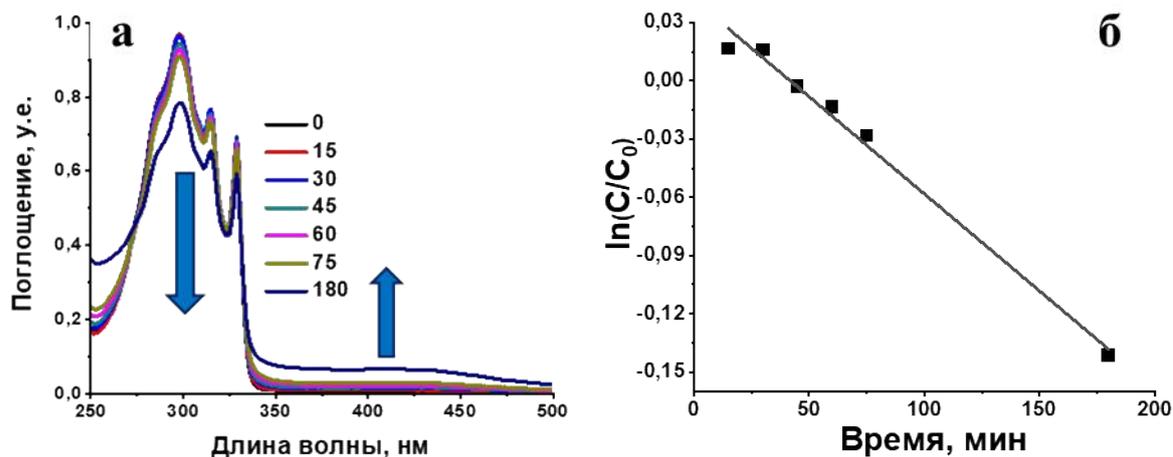
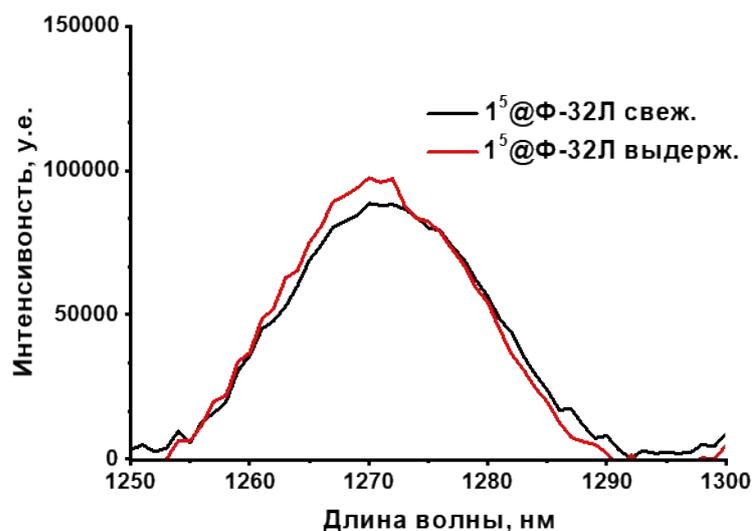


Рисунок 11. ЭСП конверсии ДГН в присутствии  $1^{0,1}@Φ-32Л$  при облучении УФ светом (а) и расчет наблюдаемой константы реакции (б).

Согласно полученным данным, при повышении содержания кластерного компонента от 0,1 до 1% наблюдаемая константа реакции увеличивается (Таблица 9), а при содержании 1% и выше рост  $k_{набл}$  прекращается, останавливаясь в диапазоне  $1,8 \cdot 10^{-3}$ – $1,95 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. Стоит отметить, что чистый кластерный комплекс проявляет высокие фотосенсибилизационные свойства в данном эксперименте, однако его слабая гидролитическая стабильность не позволяет использовать его в качестве фотосенсибилизатора в воде в течение долгого времени. Для образцов, выдержанных в воде, наблюдается небольшое уменьшение наблюдаемых констант реакции с сохранением общих тенденций. Для сравнения были рассчитаны удельные наблюдаемые константы реакции, нормированные на площадь используемых покрытий. При таком сравнении разница в значениях  $k_{набл}/S$  для свежих и выдержанных в воде материалов находится в пределах 5%. Данный факт говорит о высокой стабильности включенного октаэдрического кластерного соединения в полимере, что и было целью данной работы. Также была изучена люминесценция синглетного кислорода, генерируемого на поверхности как свежеприготовленных, так и выдержанных в воде покрытий. Как видно из полученных спектров (Рисунок 12), интенсивности эмиссии сопоставимы, что говорит об одинаковой эффективности обоих типов материалов и снова подтверждает стабильность **1** внутри полимера.

Таблица 9. Константы конверсии ловушки ДГН для 1 и 1<sup>n</sup>@Ф-32Л.

Образец	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$k_{\text{набл}}/S \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
1 тв.	70	–
1 <sup>0,1</sup> @Ф-32 свежие	1,00	0,17
1 <sup>0,5</sup> @Ф-32 свежие	1,2	0,16
1 <sup>1</sup> @Ф-32 свежие	1,95	0,29
1 <sup>2</sup> @Ф-32 свежие	1,83	0,33
1 <sup>5</sup> @Ф-32 свежие	1,80	0,27
1 <sup>0,1</sup> @Ф-32 выдерж.	0,97	0,16
1 <sup>0,5</sup> @Ф-32 выдерж.	1,00	0,13
1 <sup>1</sup> @Ф-32 выдерж.	1,74	0,27
1 <sup>2</sup> @Ф-32 выдерж.	1,55	0,32
1 <sup>5</sup> @Ф-32 выдерж.	1,71	0,25

Рисунок 12. Спектры люминесценции  $^1\text{O}_2$  для 1<sup>n</sup>@Ф-32Л.

#### 1.1.4. Антибактериальные свойства 1<sup>n</sup>@Ф-32Л

Применение различных дезинфицирующих веществ не гарантирует чистоту обрабатываемых поверхностей, а используемые антибиотики могут быть неэффективны к различным патогенным микроорганизмам ввиду выработанной резистентности [115]. Универсальным средством для успешной борьбы с различными микроорганизмами является синглетная форма кислорода, к которой не вырабатывается устойчивость у патогенов. Для кластер-содержащих пленочных образцов были изучены

антибактериальные свойства под белым светом (400-800 нм) на примере грибка *C. albicans* (кандида альбиканс, грибковая инфекция) и патогенных бактерий: грамотрицательных *E. coli* (кишечная палочка, вызывает расстройства желудка), *S. typhimurium* (сальмонелла, расстройства желудка), *P. aeruginosa* (синегнойная палочка, энтерит и цистит, распространенная внутрибольничная инфекция с высокой устойчивостью к антибиотикам) и грамположительного *S. aureus* (золотистый стафилококк, вызывает широкий спектр заболеваний от кожных заболеваний до пневмонии). В качестве контрольного образца были использованы чистый фторопласт. (Рисунок 13).

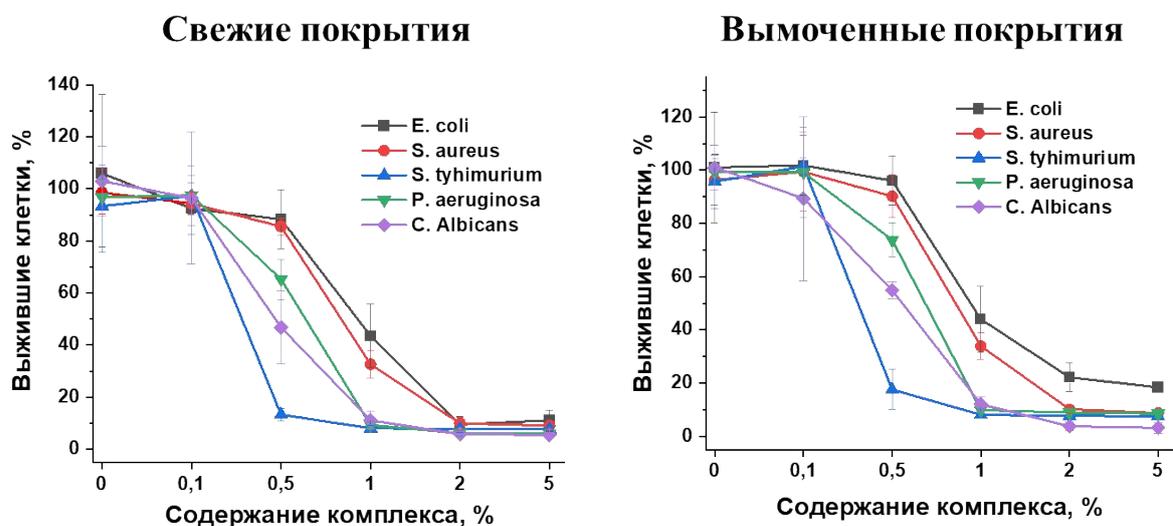


Рисунок 13. Результаты опытов по проверке антибактериальной активности 1<sup>n</sup>@Ф-32Л.

Как показывают результаты экспериментов, при увеличении содержания кластерного комплекса в составе покрытия, наблюдается увеличение смертности клеточных колоний. 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. Как можно видеть из полученных данных, 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 в очередной раз подтверждает стабильность покрытий в целом и комплекса **1** в матрице в частности.

Подводя итог, в данной части работы были получены гетерогенные покрытия на основе органического фторополимера Ф-32Л с высоколюминесцентным кластерным соединением молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (1). Материалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа, подтверждающими сохранение состава кластерного комплекса внутри матрицы. Было показано, что при выдерживании покрытий в воде в течение 2 месяцев, комплекс, находящийся на поверхности, подвергается гидролизу, в то время как соединения в толще материала защищены от гидролиза. Однако гидролиз поверхностного комплекса слабо сказывается на фотосенсибилизационных и антибактериальных свойствах гетерогенных пленок, как можно видеть из сравнения наблюдаемых констант реакции взаимодействия синглетной формы кислорода с ДГН и результатов биологических исследований.

## 1.2. Наноразмерные частицы на основе полиуретана

Полиуретан – органический полимер, который в своей структуре содержит незамещённую и/или замещённую уретановую группу  $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ . В зависимости от длины и степени разветвления углеродных цепей мономеров, используемых в процессе получения полимера, данные материалы могут обладать различной мягкостью, пластичностью и пористостью [116,117]. Также описываемые материалы обладают высокой биосовместимостью, кислородной проницаемостью, механической и химической стойкостью [118]. Для придания фотосенсибилизационных характеристик материалу на основе полиуретана, предполагается включение кластерных комплексов молибдена и вольфрама в полимерную структуру путем сополимеризации. В литературе есть примеры таких материалов в виде гидрогеля и пленочных материалов [87], однако получение наноразмерного полиуретана может позволить применять их в качестве агентов в ФДТ и биовизуализации. Для реализации приведенного выше метода включения кластерного соединения в полимерную матрицу необходимо добавить в структуру комплекса свободные гидроксильные группы, способные к депротонированию и, соответственно, к сополимеризации.

### 1.2.1. Синтез и характеристика кластерных комплексов $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}]\text{I}_6$ ( $\text{M} = \text{Mo}$ (3), $\text{W}$ (4) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$ (5) и наноразмерных частиц полиуретана $3^n@pU$ и $4^n@pU$

Как известно, полиуретан может быть получен путем сополимеризации диизоцианатов – молекул, содержащих две концевые  $-\text{NCO}$  группы – и ди- или

полиолов, в результате чего образуется характерная для данного полимера группа -NH-C(O)O- (Рисунок 14).

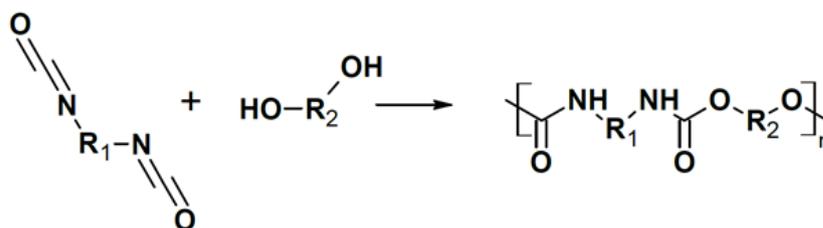


Рисунок 14. Схема полимеризации полиуретана.

Для модификации полиуретана с помощью октаэдрических кластерных комплексов было предложено получить соединения, в которых есть по меньшей мере две гидроксильные группы, обеспечивающие включение комплекса в полимерную цепь. При этом данная группировка может содержаться либо в противоионе, либо в лигандном окружении кластерного комплекса. В диссертационной работе были получены следующие кластерные комплексы молибдена и вольфрама:  $(\text{chol})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  (**3**),  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  (**4**), где  $\text{chol}^+$  – триметилэтанолламмоний (холин), и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$  (**5**).

Комплекс **5** был получен из  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  путем взаимодействия с серебряной солью гликолевой кислоты  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOAg}$  в ацетоне. В результате реакции выпадает нерастворимый  $\text{AgI}$ , а из маточного раствора удается выделить целевой продукт с выходом 80%. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа был получен путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор комплекса **5** в дихлорметане, структурные данные представлены в таблице П1. Было подтверждено полное замещение внешних иодид-лигандов на анионы соответствующей кислоты (Рисунок 15а). В кристаллической структуре наблюдается сеть водородных связей между молекулами кластерных комплексов. При этом можно выделить три типа взаимодействия: (1) попарное взаимодействие гидроксильной и карбонильной групп двух молекул комплекса в плоскости лигандов и (2) под углом к плоскостям лигандов, а также (3) взаимодействие двух пар гидроксильных групп у двух молекул комплексов. При более общем рассмотрении системы выделяются слои кластерных комплексов, связанные (1) и (2) типом связи ( $\text{O}\cdots\text{O} = 2,921$  и  $2,845$  Å для (1) и (2) типа связи соответственно), которые находятся в плоскостях, параллельных  $(1/2, 1/2, 0)$ . При этом, каждый последующий слой смещен относительно предыдущего на вектор трансляции по оси  $a$ . (3) тип водородного взаимодействия связывает два слоя друг с другом ( $\text{O}\cdots\text{O} =$

2,885 Å) (Рисунок 15б, 15в). Катионы тетрабутиламмония в данной структуре находятся в порах между слоями.

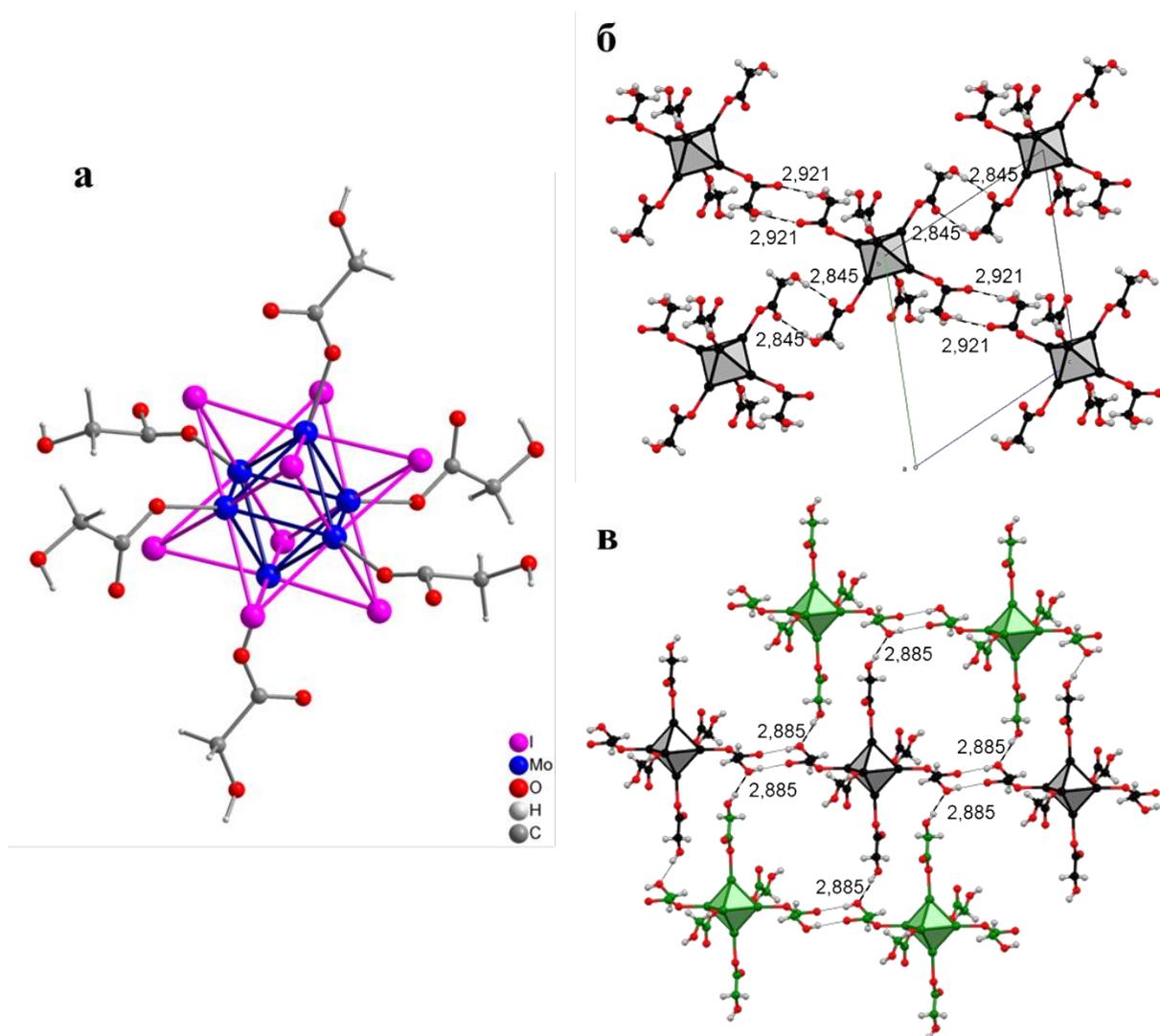


Рисунок 15. Структура комплекса **5** (а) и образуемые водородные связи (б, в), для наглядности опущены атомы I, а лиганды, относящиеся к одному комплексу, окрашены в один цвет - черный и зеленый

По данным РФА (Рисунок 16), получаемый порошковый продукт не содержит исходного иодидного кластерного комплекса молибдена. Однако при сравнении теоретической и экспериментальной дифрактограмм наблюдается несоответствие положений отдельных рефлексов. Такой эффект возможен из-за термического расширения кристаллической решетки, так как РСА проводится при температурах жидкого азота, а РФА проводится при комнатных условиях. Для подтверждения данного вывода были уточнены параметры элементарной ячейки для аналогичного кристалла **5** при комнатной температуре. Было обнаружено изменение всех параметров

элементарной ячейки (Таблица П1). При построении теоретической дифрактограммы по параметрам, полученным при комнатной температуре, рефлексы совпали с экспериментально полученными, что подтвердило термическое расширение кристаллов для полученного соединения.

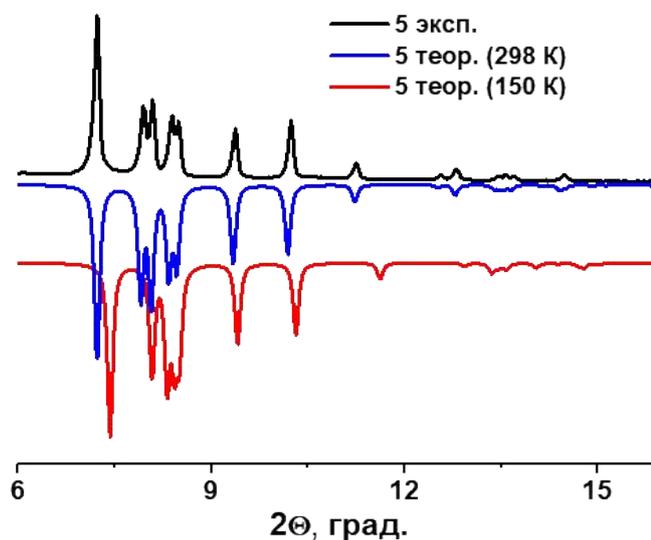


Рисунок 16. Экспериментальная и теоретические дифрактограммы **5** при разных условиях.

На ИК спектрах (Рисунок 17) исходной кислоты, серебряной соли и комплекса наблюдается смещение частоты колебаний карбоксильной группы с  $1720\text{ см}^{-1}$  до  $1600$  и  $1620\text{ см}^{-1}$  что характерно для валентных колебаний протонированной группы и карбоксилат-аниона соответственно. Широкие пики в диапазоне  $3655\text{-}2955\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о сохранении ОН-группы и образовании водородных межмолекулярных связей как в кислоте и соли, так и между кластерными фрагментами в комплексе **5**.

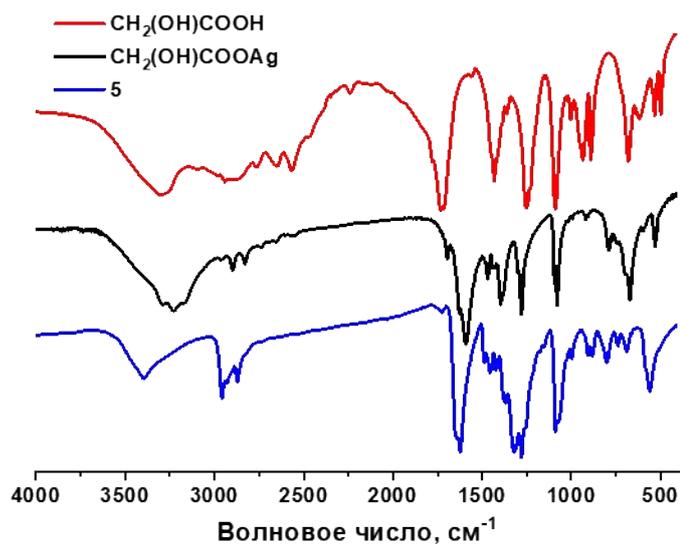


Рисунок 17. ИК спектры **5** и про-лигандов.

Для комплекса **5** были изучены люминесцентные свойства в растворе ацетонитрила в сравнении с исходным соединением  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в одинаковой концентрации  $C = 10^{-4}$  М (Рисунок 18). Как можно видеть, эмиссия полученного комплекса претерпевает гипсохромный сдвиг на 30 нм (675 для **5** и 705 нм для  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ ), при этом интенсивность увеличивается практически в 3 раза.

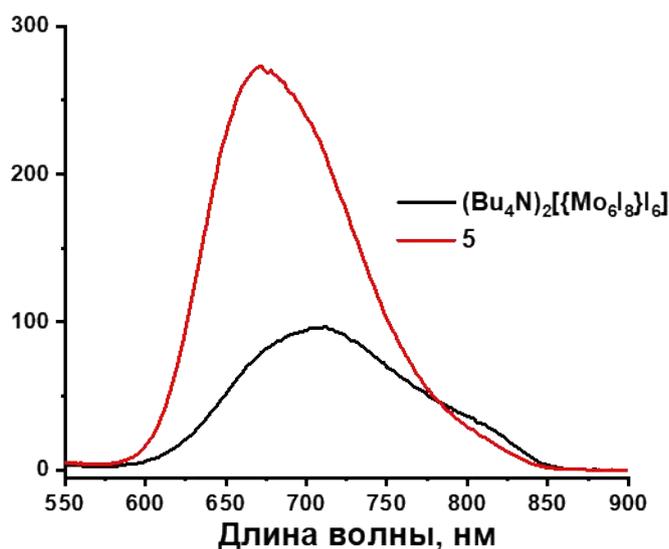


Рисунок 18. Спектры люминесценции **5** и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  в ацетонитриле.

Для комплексов **3** и **4** не удалось получить кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа, их состав был подтвержден методами CHN, ЭДС и ИК спектроскопии. Полученные комплексы содержат два органических катиона, при этом

щелочных металлов (K, Li, Cs) в составе не обнаружено, а атомное соотношение M:I составляет 6:14.2 для **3** (M = Mo) и 6:14,4 для **4** (M = W). На ИК спектрах (Рисунок 19) наблюдается стандартная широкая полоса 3600-3100  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся одновременно к колебаниям свободной OH-группы и аммонийного катиона. Характеристические колебания на 2953 и 1585  $\text{см}^{-1}$  относятся к алкановым СН фрагментам. Согласно полученным порошковым дифрактограммам (Рисунок П14), **3** и **4** имеют практически идентичные наборы сигналов, что говорит об их изоструктурности.

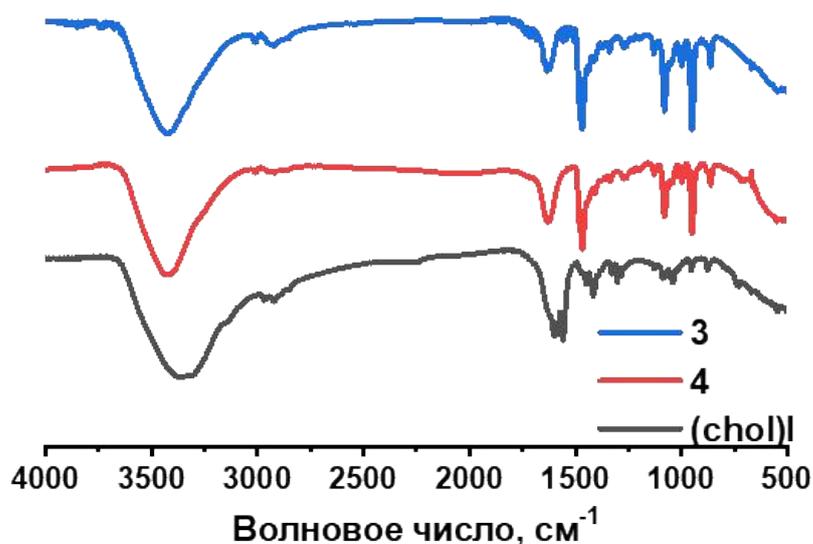


Рисунок 19. ИК спектры комплексов **3** и **4** и аммонийной соли (chol)I.

Для синтеза полиуретана существует множество методик, включающих как получение гидрогелей и объемных материалов в малых количествах растворителя [87,119], так и наночастиц с помощью мицеллярного синтеза [120,121] и наноосаждения [118,122]. Так как полиспирты и диизоцианаты хорошо растворяются в воде, спиртах и кетонах, а **3**, **4** и **5** обладают растворимостью в ацетоне, было решено использовать метод 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 таким является вода.

В ходе оптимизации методики получения наночастиц было проделано множество опытов. Для начала стоит отметить, что в качестве диизоцианатной составляющей использовался 1,6-диизоцианатогексан (HDI), в качестве OH-составляющей были использованы полиэтиленгликоль (PEG) с молекулярной массой 600 в качестве линейной части полимерной цепи, и глицерин в качестве кросс-линкера для

разветвления цепи полиуретана. Количество трехатомного спирта было зафиксировано на уровне 2% от массы используемого PEG 600.

На первом этапе использовалось соотношение OH- содержащих и NCO-содержащих компонентов 1,1:1, взятое из литературы [108,103], где оно описывалось как оптимальное для такого вида полимеризаций. Стоит отметить, что в диссертационной работе было важно получить сухой продукт для дальнейшего изучения. Так как большей частью массы OH- составляющей является PEG 600, выделение наночастиц из получаемой дисперсии в сухом виде оказалось практически невозможным. Так, была предложена методика с уменьшением количества PEG 600 до 75% от изначального содержания, соответственно в дальнейшем использовалось соотношение 0,8:1.

На следующем этапе оптимизации метода полимеризации был проведен выбор количества инициатора полимеризации. Так как реакция получения полиуретана является анионной полимеризацией, в данной системе используется сильное основание для создания аниона спиртовых компонентов. В качестве такого инициатора в литературе используется дибутилдилаурат олова (DBTDL), однако его количество в различных работах варьируется, но не превышает 2% от массы используемых мономеров. В нашей работе были опробованы концентрации 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 масс.%. Действительно, при содержании DBTDL выше 4% включительно происходило помутнение и загустение раствора ацетона, в котором проводилась реакция, что говорит о чрезмерно быстром прохождении полимеризации. В связи с этим, количество основания было зафиксировано на уровне 3 масс.%. Стоит отметить, что для данной реакции также важно количество растворителя. Так, при содержании 3 масс.% инициатора в 2 мл ацетона, раствор после реакции становился слишком густым для дальнейшего добавления по каплям в воду. При проведении реакции в 4 мл растворителя, вязкость раствора была подходящей для наноосаждения. Для получения частиц методом наноосаждения 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  $\text{chol}^+$  включаются в полимер, придавая интенсивную

желтую окраску полиуретану. Данный факт можно объяснить нуклеофильностью гидроксильной группы гликолевой кислоты, которая уменьшается при координации к кластерному комплексу.

Образование полимерной цепи было подтверждено с помощью ИК спектроскопии. Спектры всех материалов (Рисунок 20), как чистых, так и модифицированных кластерными соединениями, содержат полосы, характерные для колебания связей N-H при ( $3335\text{ см}^{-1}$ ), C-H ( $\sim 2930$ ,  $2856$ ,  $\sim 1580$  и  $\sim 1470\text{ см}^{-1}$ ), C=O ( $1621\text{ см}^{-1}$ ), C-N ( $\sim 1258\text{ см}^{-1}$ ) и C-O-C ( $1180\text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, на спектрах не наблюдается колебаний связей  $\text{-NCO}$  группы ( $2270\text{ см}^{-1}$ ), что говорит об отсутствии диизоцианантной составляющей как в мономерном виде, так и в качестве конечного сегмента полимера, что подтверждает его гидролиз до OH-группы.

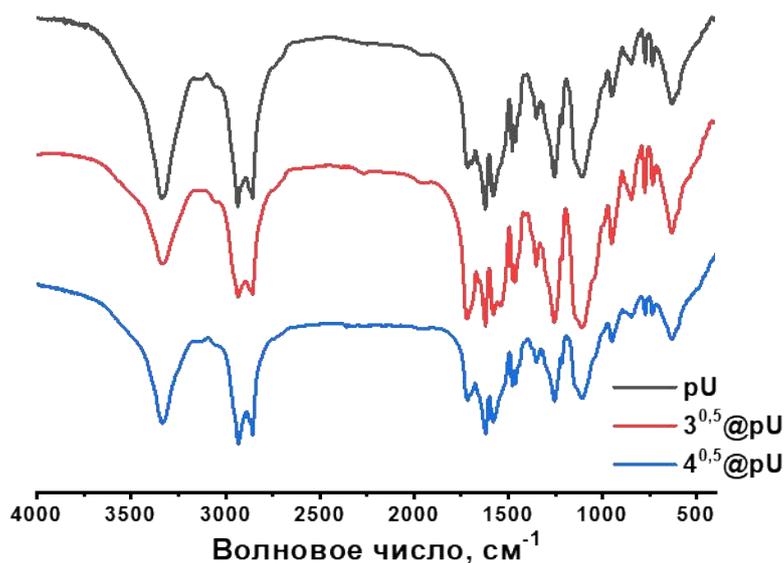


Рисунок 20. ИК спектры полученных наноразмерных материалов.

Размер и форма полученных полиуретановых частиц были изучены с помощью ПЭМ (Рисунок 21а-в). Для частиц с большим содержанием комплексов (от 1 масс.% и выше) наблюдаются не только полимерные сферы, 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.%.

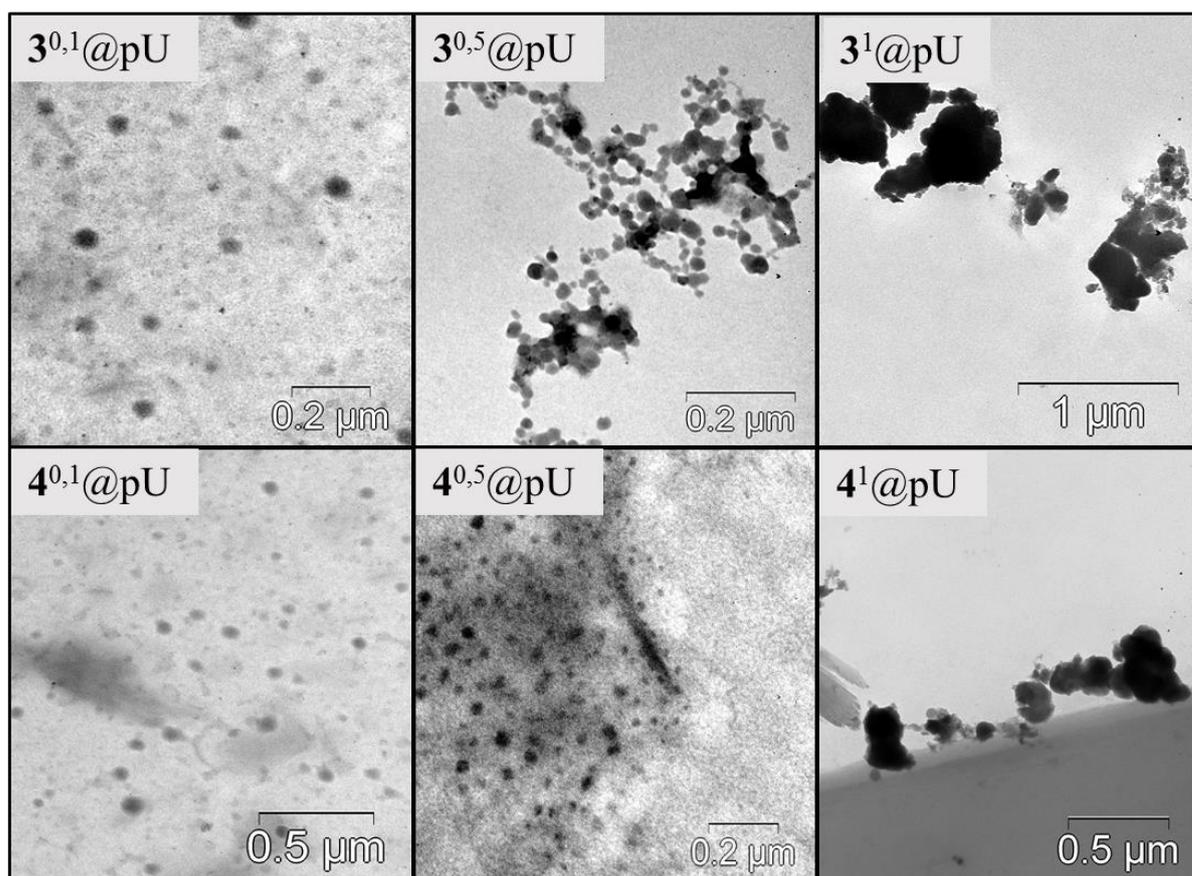


Рисунок 21. Фото ПЭМ частиц полиуретана.

Согласно результатам статистической обработки ( $N = 50$ ) снимков ПЭМ, был уточнен средний диаметр частиц в образцах (Рисунок П15-17.). Средний размер частиц приведен в Таблице 10.

Таблица 10. Размеры полиуретановых частиц, рассчитанные из изображений ПЭМ.

Образец	Диаметр, нм
pU	$42 \pm 12$
$3^{0,1}@pU$	$33 \pm 8$
$3^{0,5}@pU$	$29 \pm 7$
$4^{0,1}@pU$	$36 \pm 13$
$4^{0,5}@pU$	$28 \pm 10$

### 1.2.2. Фотолюминесцентные свойства $3^n@pU$ и $4^n@pU$

Для материалов  $3^n@pU$  и  $4^n@pU$ , а также чистых комплексов **3** и **4**, были изучены люминесцентные характеристики в сравнении с аналогичными комплексами с аммонийным катионом  $(Bu_4N)_2[\{M_6I_8\}I_6]$  (где  $M = Mo, W$ ). Стоит отметить, что чистый

полиуретан имеет слабую люминесценцию при возбуждении светом с длиной волны 365 нм с эмиссией при 410 нм.

В твердом состоянии структурные характеристики и, в частности, молекулярная упаковка оказывают сильное влияние на параметры люминесценции, такие как форма спектра, максимум эмиссии и интенсивность излучения [29]. Как было описано в литературном обзоре, уменьшение расстояний между кластерными единицами обычно приводит к тушению люминесценции и батохромному сдвигу эмиссии [20,43]. Действительно, максимум излучения для кластера **4** смещен в красную сторону на 15 нм (650 нм против 635 нм), а ширина пика на полувысоте на 30 нм больше (147 нм против 117 нм), чем у  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  (Рисунок 22а). Для кластерного комплекса **3** наблюдается сильное уменьшение интенсивности люминесценции, при этом максимум эмиссии сохраняется в диапазоне прежних значений ( $710 \pm 2$  нм), что в целом коррелирует с литературой [24]. Профили спектров излучения **3** и **4** в ацетонитриле практически идентичны  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), 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 (Рисунок 22б).

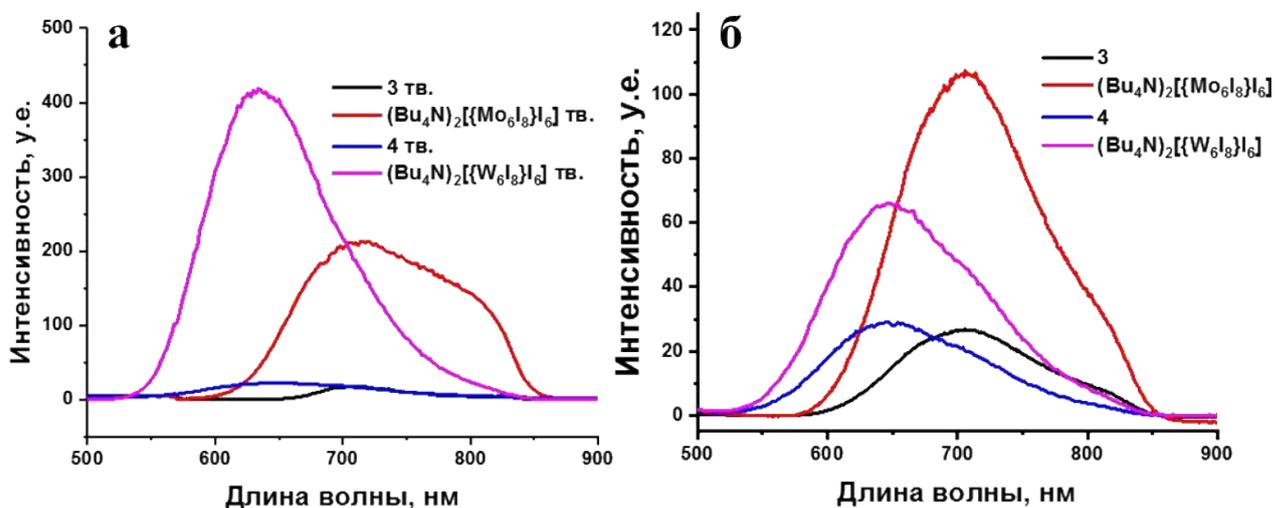


Рисунок 22. Спектры эмиссии **3**, **4** в твердом виде (а) и ацетонитриле (б).

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) (Рисунок 23а, 23б). Данный факт объясняется уменьшением влияния катиона на эмиссию и наличием дополнительного синего излучения, испускаемого полиуретановой матрицей при возбуждении светом с длиной волны 365 нм, как было сказано выше [27].

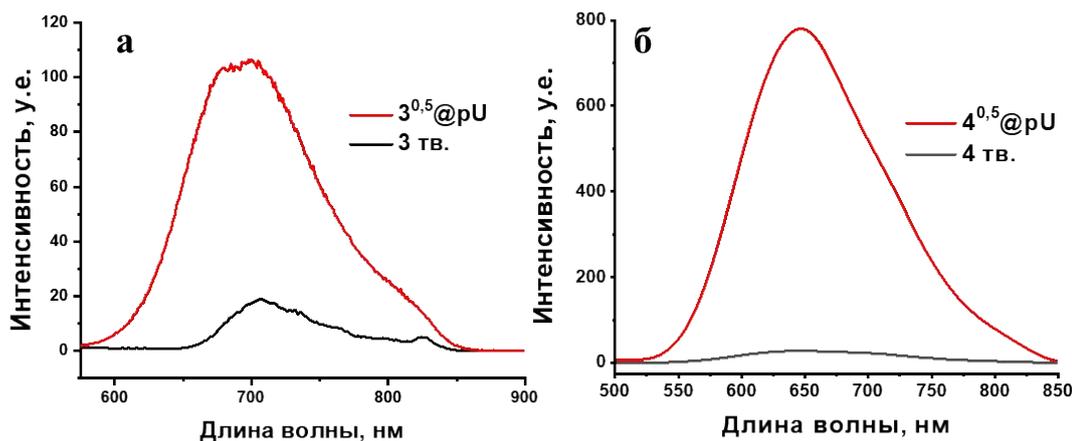


Рисунок 23. Спектры эмиссии дисперсии материалов  $3^n@pU$  (а) и  $4^n@pU$  (б) в сравнении с исходными комплексами в твердом виде.

### 1.2.3. Фотосенсибилизация генерации синглетной формы кислорода частицами $3^n@pU$ и $4^n@pU$

Для изучения фотосенсибилизационных свойств были проведены эксперименты с использованием 1,5-дигидрокси-нафталина (ДГН), аналогичные описанным ранее для пленочных кластер-содержащих материалов. Водные дисперсии  $3^{0,1}@pU$ ,  $3^{0,5}@pU$ ,  $4^{0,1}@pU$  и  $4^{0,5}@pU$  ( $0,1 \text{ мг мл}^{-1}$ ) облучали белым светом в присутствии ДГН ( $C = 10^{-5} \text{ М}$ ) в течение 12 минут (Рисунок 24а, 24б). Линейная аппроксимация зависимости  $\ln(A/A_0)$  от времени позволяет рассчитать значения наблюдаемой константы скорости ( $k_{\text{набл}}$ ) (Рисунок П18). Можно видеть, что подобно интенсивности излучения люминесценции, 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.

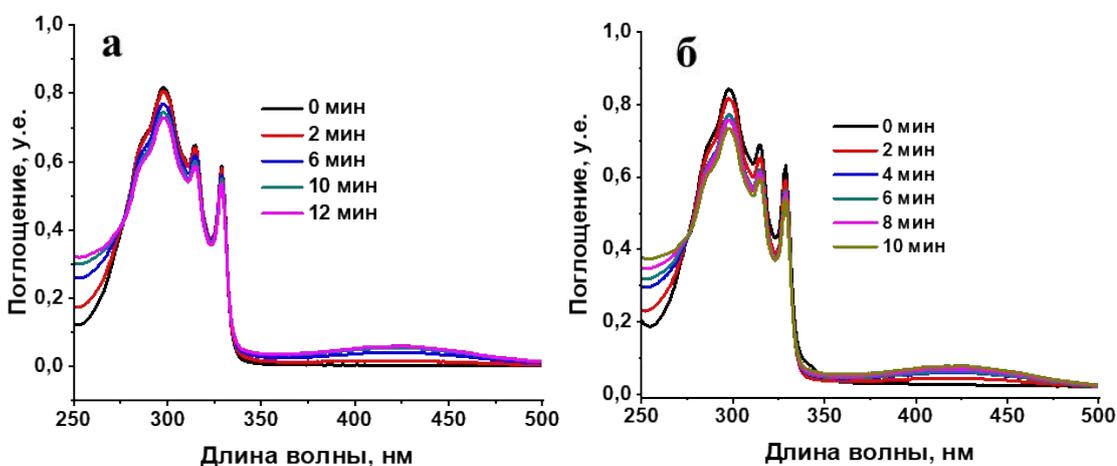


Рисунок 24. ЭСП конверсии ДГН в присутствии  $3^{0,1}@pU$  (а) и  $4^{0,1}@pU$  (б) при облучении УФ светом.

Как можно видеть из полученных данных, при идентичных массовых содержаниях кластерного компонента (мольное 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  $4^n@pU$ , что согласуется с данными, описанными в литературе (Таблица 11) [12]. Поэтому образцы  $3^n@pU$  были исключены из дальнейших исследований.

Таблица 11. Константы реакции конверсии ловушки ДГН для  $3^n@pU$  и  $4^n@pU$ .

Образец	$k_{\text{набл}}, \text{мин}^{-1}$
$3^{0,1}@pU$	0,0051
$3^{0,5}@pU$	0,01
$4^{0,1}@pU$	0,01
$4^{0,5}@pU$	0,03

Поскольку в литературе нет информации о константах скорости образования  $^1O_2$  для чистых вольфрамовых кластерных комплексов или кластер-содержащих материалов в воде или при белом освещении, можно провести только косвенные сравнения эффективности. Тем не менее,  $k_{\text{набл}}$  для  $4^{0,5}@pU$  ( $C(4) = 1,1 \cdot 10^{-5}$  М, концентрация **4** была рассчитана по данным АЭС ИСП) сопоставима с  $k_{\text{набл}}$  истинных растворов в  $CH_3CN$ , таких комплексов как  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$  ( $C = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм,  $k_{\text{набл}} = 0,049 \text{ мин}^{-1}$ ) и  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(SCN)_6]$  ( $C = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм,  $k_{\text{набл}} = 0,059 \text{ мин}^{-1}$ ) [124]. Ввиду малого времени жизни синглетного кислорода в  $H_2O$  (около  $\sim 3,5$  мкс) [125] и менее эффективного возбуждения кластерных комплексов белым светом, можно заключить, что  $4^{0,5}@pU$  является эффективным фотосенсибилизатором.

#### 1.2.4. Кислородная чувствительность $4^n@pU$

Далее для проверки сенсорных свойств частиц на наличие кислорода в растворе, были записаны спектры люминесценции дисперсий материалов при разной атмосфере: чистый Ar, воздух, смеси 33, 50, 67 и 100%  $O_2$  с аргоном.

Свежеприготовленные дисперсии продували смесями аргона и кислорода в течение 3 минут для насыщения растворителя газами, после чего записывали спектры эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}} = 355$  нм). Как и ожидалось, при повышении концентрации кислорода в дисперсии, интенсивность люминесценции пропорционально уменьшалась (Рисунок 25a). Для описания данного процесса была рассчитана константа Штерна-Фольмера –  $K_{SV}$ . По форме зависимости изменения интенсивности от содержания кислорода в

системе можно определить тип тушения для полученных материалов Из-за низкой чувствительности некоторых датчиков эмиссии в дальней красной и ближней инфракрасной областях, для оценки константы тушения использовалась интегральная интенсивность левой части спектров (Рисунок 25б).

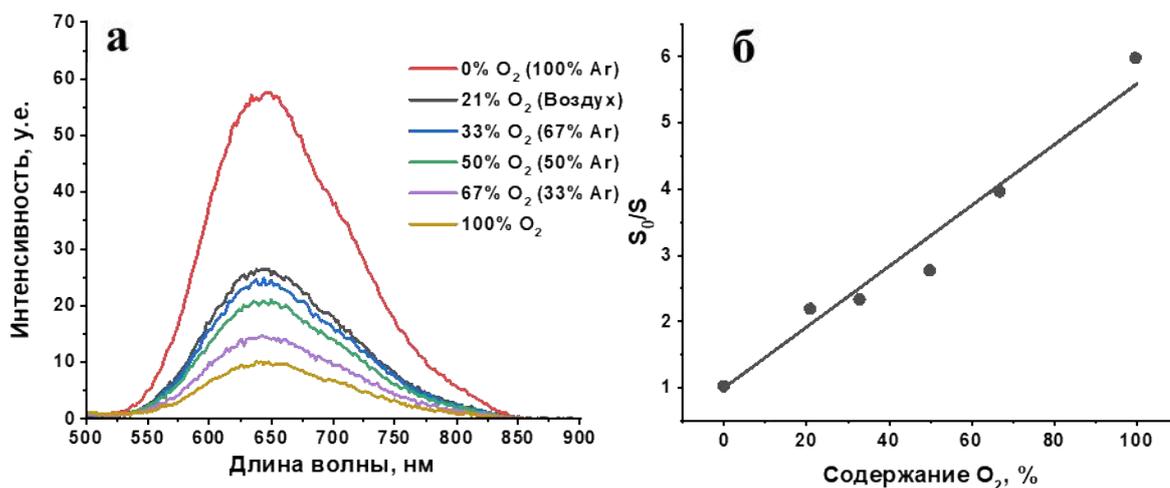


Рисунок 25. Спектры люминесценции для дисперсии  $4^{0.5}@pU$  при разной атмосфере (а) и расчет константы Штерна-Фольмера (б).

Таким образом, линейная аппроксимация зависимости  $S_0/S$  ( $S_0$  – интегральная интенсивность левой части спектров до 645 нм в отсутствии кислорода) от концентрации кислорода дает значение  $K_{SV} = 0,042\%^{-1}$ . Полученное значение сопоставимо с показателями других материалов, содержащих кластеры, например, антибактериальные пленки на основе фторполимера и  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3(CF_2)_5COO)_6]$  продемонстрировали значения  $K_{SV} 0,075\%^{-1}$  [17]. Линейная форма графика Штерна-Фольмера подтверждает, что тушение кислородом не ограничено диффузией [126].

### 1.2.5. Изучение люминесцентных свойств $4^{0.5}@pU$ при выдерживании в воде

Для применения таких материалов в биомедицине необходимо, чтобы они обладали высокой стабильностью в водных средах. Для проверки гидролитической устойчивости  $4^{0.5}@pU$ , наночастицы материала диспергировали в воде и выдерживали без доступа света в течение 7 дней.

Для подтверждения стабильности и сохранения сенсбилизационных свойств были записаны спектры эмиссии дисперсий при их последовательной продувке аргоном и кислородом в течение нескольких циклов. Данный эксперимент проведен как для свежеприготовленной дисперсии частиц, так и для частиц, выдержанных в воде в течение 7 дней. Полученные интенсивности эмиссии на длине волны 645 нм были

нормированы на максимальное значение и переведены в проценты (Рисунок 26). Как можно наблюдать из полученных данных, интенсивность эмиссии в атмосфере аргона и кислорода остаются постоянными в течение 5 циклов как для свежих, так и для выдержанных в воде частиц. Небольшое падение интенсивности эмиссии состаренных образцов по сравнению со свежими в атмосфере аргона объясняется частичной агрегацией частиц, поскольку в присутствии кислорода и на воздухе интенсивности их эмиссии сравнимы со свежей дисперсией. Таким образом, можно сделать вывод о стабильности комплекса в полимерной матрице полиуретана в водной дисперсии.

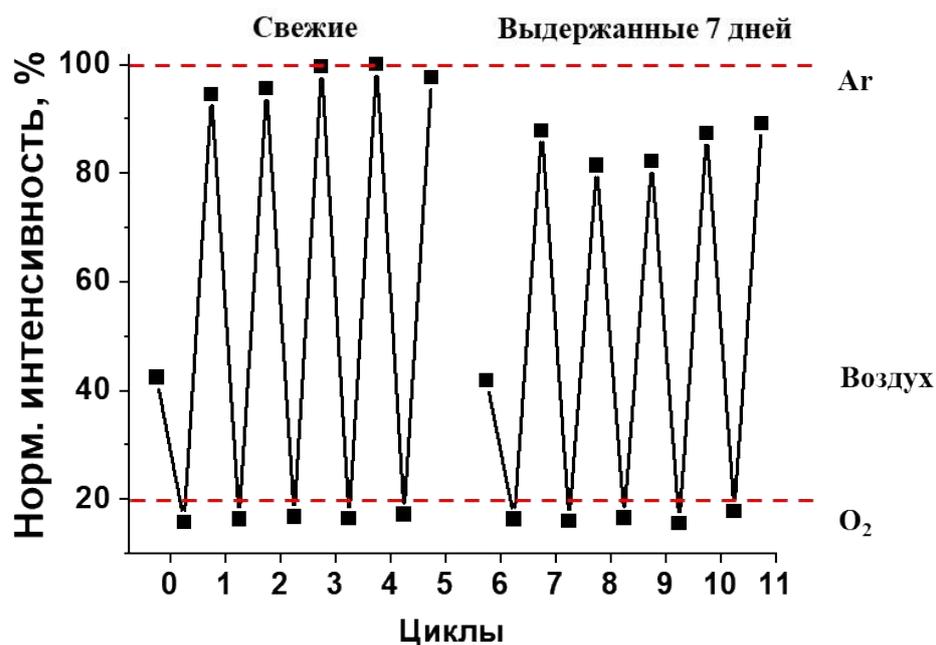


Рисунок 26. Нормализованная интенсивность люминесценции дисперсии  $4^{0.5}@pU$  при циклическом барботировании аргоном и кислородом.

При изучении твердотельного поглощения материала (Рисунок 27) наблюдается практически идентичный профиль спектров поглощения свежих и выдержанных в воде наночастиц, которые представлены для сравнения с чистым комплексом и чистым полиуретаном. Такие результаты также свидетельствуют о стабильности кластерного комплекса, включенного в полимерную матрицу.

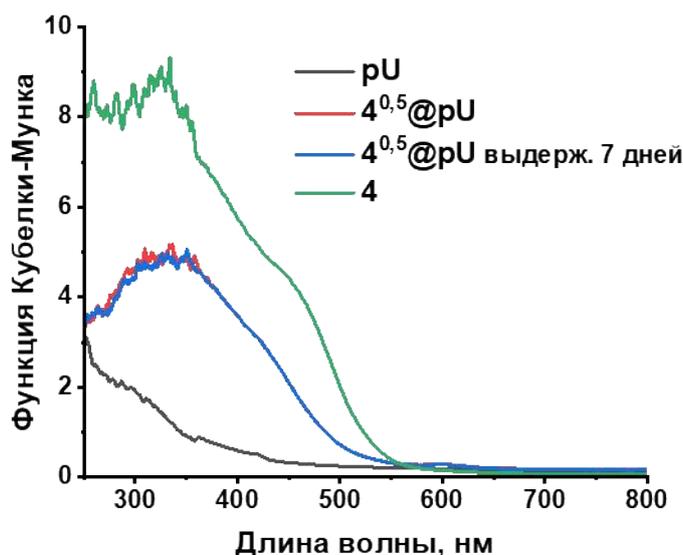


Рисунок 27. Спектры диффузного отражения материалов и **4**.

### 1.2.6. Рентген-индуцированная люминесценция $4^n@pU$

Из литературных данных известно, что кластерные комплексы вольфрама обладают выраженной рентген-индуцированной люминесценцией. В данной работе была исследована эмиссия под высокоэнергетическим рентгеновским излучением для порошковых **4** и  $4^n@pU$  ( $n = 0, 0,5$ ) и дисперсий  $4^{0,5}@pU$  в  $D_2O$ , поскольку люминесценция сильно гасится в обычной воде [127].  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$  использовался в качестве внутреннего контроля, и в случае чистых кластерных комплексов полученные спектры были нормализованы на количество молей. Как и в случае фотолюминесценции, катион оказал заметное влияние на интенсивность излучения и положение максимума эмиссии (Рисунок П19а, П19б) для твердых образцов. Замена  $Bu_4N^+$  на  $chol^+$  приводит к 65-кратному уменьшению интенсивности люминесценции и батохромному сдвигу  $\lambda_{эм}$  на 40 нм (675 против 715 нм для  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$  и **4**, соответственно). Это указывает на сходные механизмы как фото-, так и рентгеноиндуцированной люминесценции [54]. Чистый полиуретан и  $4^{0,1}@pU$ , имеющие низкое содержание кластерного комплекса, не проявляют какой-либо заметной люминесценции под рентгеновскими лучами. В свою очередь, для  $4^{0,5}@pU$  наблюдается эмиссия с  $\lambda_{эм} = 690$  нм (Рисунок 28а). В расчете на 1 моль кластера интенсивность излучения  $4^{0,5}@pU$  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  $4^{0.5}@pU$  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  $4^{0.5}@pU$  наблюдается замедление деградации до 8% и 16% в течение эксперимента. При изучении дисперсии  $4^{0.5}@pU$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (Рисунок 28б) не наблюдается снижения интенсивности в течение  $\sim 3$  ч облучения, что указывает на сохранение комплекса и лучшую стабилизацию именно в водных условиях.

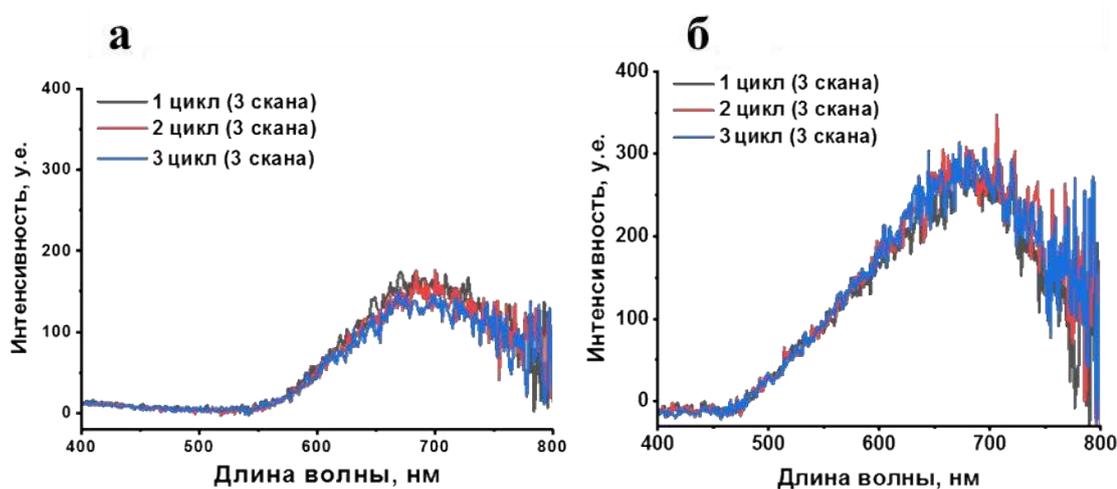


Рисунок 28. Спектры рентген-индуцированной люминесценции  $4^n@pU$  в твердом виде (а) и в дисперсии в  $\text{D}_2\text{O}$  (б).

Таким образом, в данной части работы были получены наночастицы полиуретана, допированные кластерными комплексами  $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ , где  $\text{M} = \text{Mo}$  и  $\text{W}$ . Данные материалы обладают фотосенсибилизационными и люминесцентными характеристиками, которые сохраняются при выдерживании дисперсии в воде в течение недели. На примере  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{0.5}@pU$  было показано уменьшение скорости деградации кластера в составе матрицы полиуретана под действием рентгеновского облучения не только в твердом виде, но и в дисперсии в  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 1.3. 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.

### 1.3.1. Синтез и характеристика комплексов **1**, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_3\}(\text{NO}_3)_6$ (**2**) и наночастиц $1^n@\text{TiO}_2$ , $2^n@\text{TiO}_2$

Кластерные комплексы молибдена **1** и **2** были получены согласно известным литературным методикам – взаимодействием  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_3\}\text{I}_6$  с  $\text{AgL}$  ( $\text{L} = \text{OTs}$  (**1**) и  $\text{NO}_3$  (**2**)) для замещения иодидных лигандов [12,13]. Наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз были получены стандартным золь-гель методом из тетраизопропоксида титана с последующей гидротермальной обработкой [104]. Из литературы известно, что при использовании такого способа синтеза получают наноразмерные частицы диоксида титана со средним диаметром 10-20 нм. Получение  $1^n@\text{TiO}_2$  и  $2^n@\text{TiO}_2$  ( $n = 0,1; 0,5; 1; 5$  и  $10$  масс.% кластерных соединений относительно массы  $\text{TiO}_2$ ) было проведено выдерживанием дисперсии частиц  $\text{TiO}_2$  в растворе комплексов **1** или **2** в ацетоне при ультразвуковой обработке. Степень пропитки материала отслеживалась по изменению пика на 420 нм в ЭСП раствора до и после эксперимента (Рисунок 29). С использованием полученных данных было оценено содержание комплексов во всех образцах (Таблица 12)

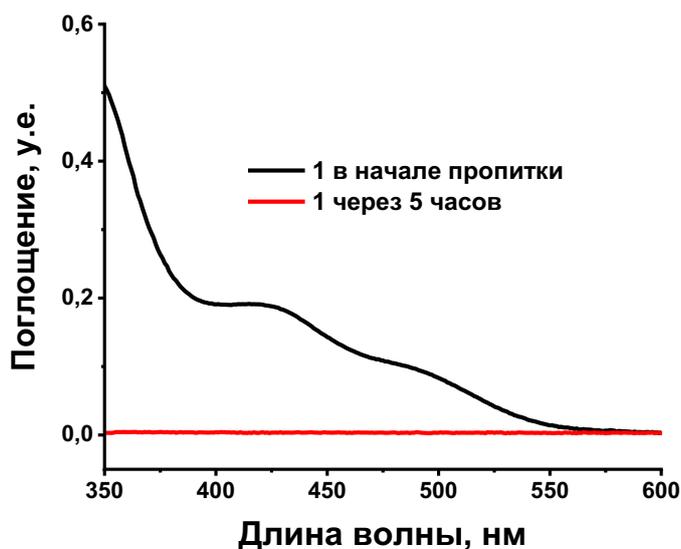


Рисунок 29. ЭСП для растворов комплекса **1** до и после пропитки при получении  $1^{0,5}@\text{TiO}_2$

Таблица 12. Рассчитанное содержание **1** и **2** в полученных материалах.

Количество комплекса при загрузке, масс.%	Рассчитанное содержание <b>1</b> , масс.%	Рассчитанное содержание <b>2</b> , масс.%
0,1	0,09	0,09
0,5	0,44	0,45
1	0,895	0,83
5	3,125	4
10	3,44	6,34

Фазовая чистота полученных материалов была подтверждена с помощью РФА (Рисунок 30). Синтезированные наночастицы чистого диоксида титана, согласно рефлексам на дифрактограмме, представляют собой анатаз. После модификации с использованием ультразвуковой обработки для материалов с максимальным содержанием комплексов видно сохранение кристаллической структуры анатаза с незначительной примесью брукита. Отсутствие иных рефлексов свидетельствует об аморфном состоянии кластерного комплекса на поверхности диоксида титана.

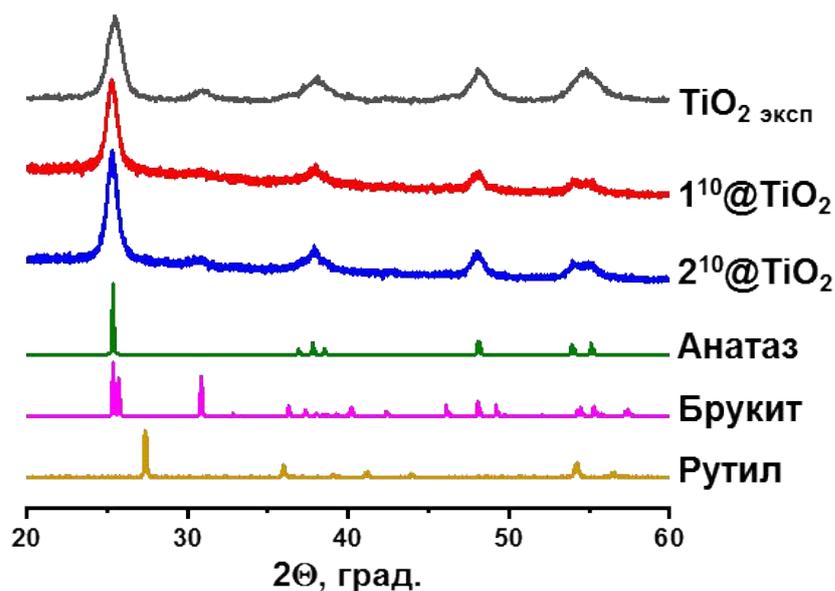


Рисунок 30. Экспериментальные дифрактограммы для синтезированных материалов ( $\text{TiO}_2$ ,  $1^{10}@\text{TiO}_2$ ,  $2^{10}@\text{TiO}_2$ ) и теоретические дифрактограммы для анатаза, брукита и рутила

С помощью полученных дифрактограмм для  $\text{TiO}_2$ ,  $1^{10}@\text{TiO}_2$  и  $2^{10}@\text{TiO}_2$  были оценены размеры частиц по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.3.1)$$

где  $d$  – диаметр частиц в образце,  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (для упрощения расчетов был предположен сферический мотив частиц, для которого  $K$

$= 0,9)$ ,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения прибора ( $K_{1\alpha}(\text{Cu}) = 0,154$  нм),  $\beta$  – ширина выбранного рефлекса на полувысоте,  $\theta$  – брэгговский угол. Результаты расчетов представлены в Таблице 13. Стоит отметить, что данная формула позволяет оценить размер кристаллитов, а не их агломератов.

Таблица 13. Рассчитанные размеры частиц диоксида титана.

Образец	Рассчитанный диаметр, нм
TiO <sub>2</sub>	13,6
1 <sup>10</sup> @TiO <sub>2</sub>	10,1
2 <sup>10</sup> @TiO <sub>2</sub>	9,7

Полученные материалы были изучены с помощью ПЭМ (Рисунок 31а-в). Согласно результатам статистической обработки ( $N = 100$  частиц, Рисунок 32а-в) размеры составили  $25 \pm 1$  нм,  $15 \pm 3$  нм и  $15 \pm 2$  нм для TiO<sub>2</sub>, 1<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> и 2<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> соответственно. Данные размеры коррелируют с диаметрами, оцененными по дифрактограммам. Также можно отметить уменьшение размера кристаллов после пропитки комплексами, что вероятно связано с продолжительной ультразвуковой обработкой.

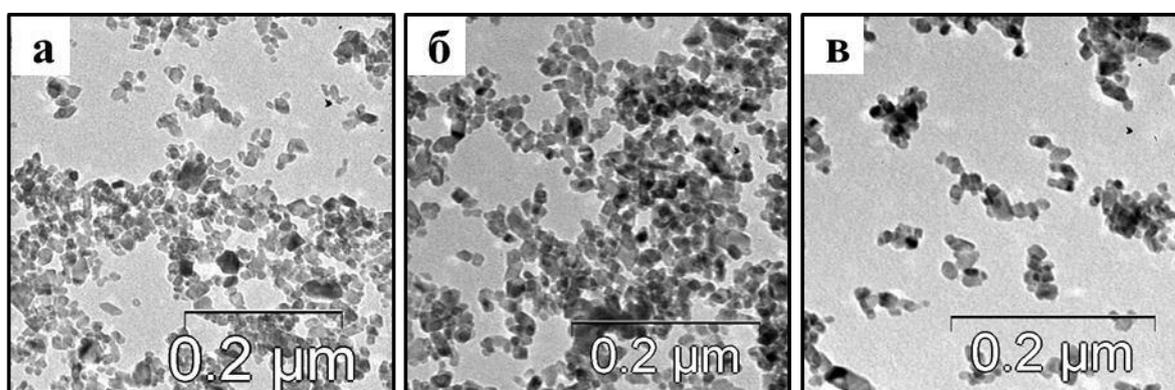


Рисунок 31. Снимки ПЭМ TiO<sub>2</sub> (а), 1<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> (б) и 2<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> (в).

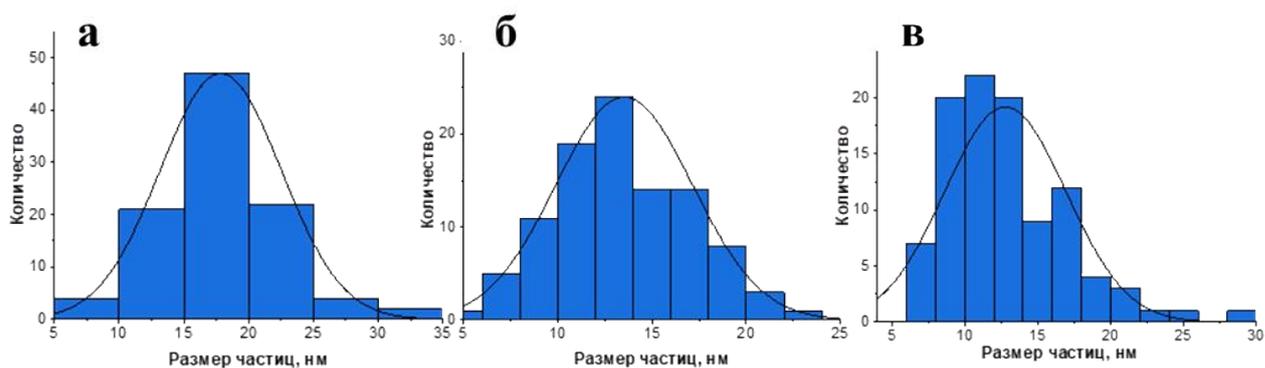


Рисунок 32. Распределение размеров частиц  $\text{TiO}_2$  (а),  $1^{10}@\text{TiO}_2$  (б) и  $2^{10}@\text{TiO}_2$  (в).

Для полученных материалов было изучено твердотельное поглощение с помощью спектроскопии диффузного отражения (Рисунок 33). Полученные спектры в преобразовании Кубелка-Мунка для чистого диоксида титана подтверждают его поглощение в ультрафиолетовом диапазоне [128]. При этом для частиц  $1^{10}@\text{TiO}_2$  и  $2^{10}@\text{TiO}_2$  наблюдается поглощение света вплоть до 650 нм.

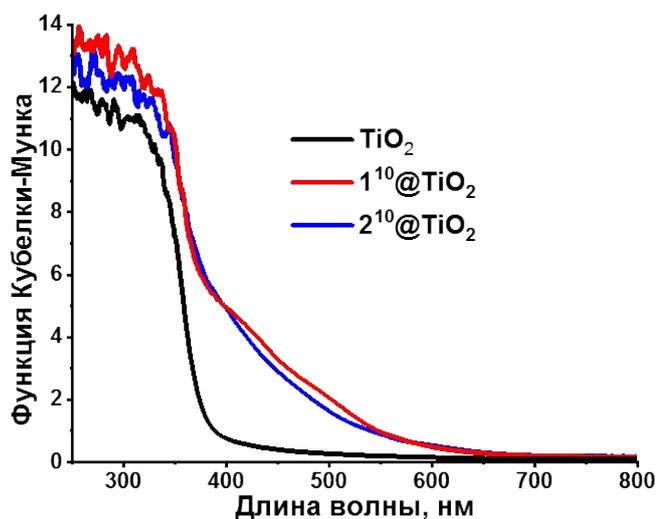


Рисунок 33. Спектры диффузного поглощения  $\text{TiO}_2$ ,  $1^{10}@\text{TiO}_2$  и  $2^{10}@\text{TiO}_2$ .

Ширина запрещенной зоны как чистого, так и модифицированного диоксида титана, была определена с помощью метода Тауца из спектров диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка (Рисунок 34) [129]. Построение основано на преобразовании длины волны поглощения образцов в твердом теле в поглощаемую энергию в зависимости от коэффициента экстинкции на всем изучаемом диапазоне. При такой обработке зависимость поглощаемой энергии обычно имеет восходящий характер. При построении касательной к прямой части графика, где функция обладает наибольшей восходящей тенденцией, линия пересекает ось абсцисс в значении, равному ширине запрещенной зоны исследуемого материала.

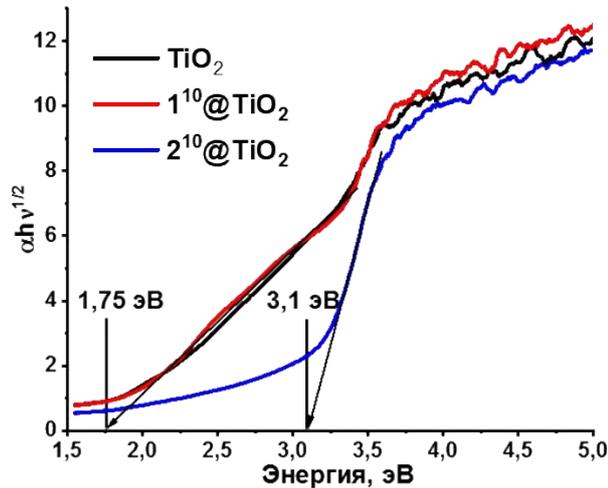


Рисунок 34. Построение Тауца для  $\text{TiO}_2$ ,  $1^{10}@\text{TiO}_2$  и  $2^{10}@\text{TiO}_2$ .

Таким образом были уточнены значения ширины запрещенной зоны ( $E_{\text{зз}}$ ) для  $\text{TiO}_2$  (3,1 эВ),  $1^{10}@\text{TiO}_2$  (1,75 эВ) и  $2^{10}@\text{TiO}_2$  (1,75 эВ). Меньшее значение энергии для диоксида титана относительно стандартных 3,2 эВ связаны с малым размером кристаллитов [130]. Стоит отметить, что для кластерных комплексов молибдена  $E_{\text{з}}$  имеет большее значение (2,3 эВ для **1** и 2,0 эВ для **2**) [16,131], в то время как у комплексов с аква- и гидроксолигандами значения ширины запрещенной зоны (1,65 эВ для  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 2, 12$  [29]) достаточно близки со значениями для  $1^{10}@\text{TiO}_2$  и  $2^{10}@\text{TiO}_2$ . Таким образом можно сделать вывод об образовании на поверхности диоксида титана аква-гидроксоформы кластерного комплекса молибдена, связанного с поверхностью частиц путем химической или физической адсорбции.

С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был изучен атомный состав для  $2^{10}@\text{TiO}_2$  (Рисунок П20). Спектр  $\text{Ti}2p$  (Рисунок 35) показывает пики, расположенные на  $\approx 459,0$  и  $464,7$  эВ, что соответствует типичному для анатаза положению  $\text{Ti}2p_{3/2}$  и  $\text{Ti}2p_{1/2}$  соответственно. Рассчитанная разница в энергии связи (ЭС) этих пиков ( $\Delta\text{ЭС} = \text{ЭС}(\text{Ti}2p_{3/2}) - \text{ЭС}(\text{Ti}2p_{1/2})$ ) равна 5,7 эВ, что согласуется со стандартной ЭС четырехвалентного  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{TiO}_2$  [132,133]. Спектр  $\text{O}1s$  (Рисунок 35) показывает три компоненты, расположенные на 530,3, 531,6 и 532,8 эВ. Первую, имеющую более высокую интенсивность, можно отнести к объемным атомам кислорода в решетке  $\text{TiO}_2$ , а другие (531,6 и 532,8 эВ) могут быть отнесены к поверхностным группам (мостиновый кислород и ОН-группы соответственно) [134].

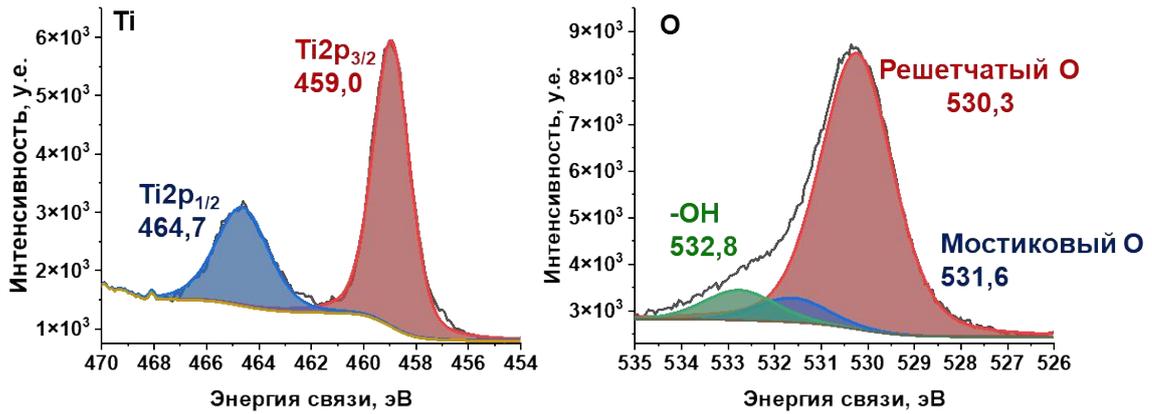


Рисунок 35 Спектры РФЭС Ti2p и O1s для  $2^{10}@TiO_2$ .

Все основные пики, связанные с кластерным комплексом (Рисунок 36), а именно,  $Mo^{2+}3d_{5/2}$  (229,1 эВ),  $Mo^{2+}3d_{3/2}$  (232,3 эВ),  $I3d_{5/2}$  (620,7 эВ) и  $I3d_{3/2}$  (632,2 эВ), хорошо согласуются с литературными данными для других комплексов такого типа и материалов с ними [100,135,136]. Плечи вблизи основных пиков (618,9 и 630,4 эВ) внутренних иодидных лигандов приписываются апикальным иодидным лигандам, что указывает на неполное замещение  $I^-$  на  $NO_3^-$  во время получения предшественника (примесь  $\sim 0,75$  апикального I на 6 лигандных позиций в ядре кластера). Дополнительные сигналы низкой интенсивности при 232,0 и 235,1 эВ в спектре основного уровня Mo3d были идентифицированы как 3d-дублет  $Mo^{5+}$ . Частичное окисление ( $\sim 6\%$ ) кластера может произойти при УЗ диспергировании в присутствии кислорода или свободных  $NO_3^-$  групп, а также, согласно литературе, кластеры  $\{Mo_6I_8\}$ , содержащие апикальные иодидные лиганды, склонны к необратимому окислению [35], и взаимодействие с активными радикалами, образующимися на поверхности фотокатализатора ( $OH^\bullet$  или  $O_2^{\bullet-}$ ) может привести к постепенной деградации кластерного соединения.

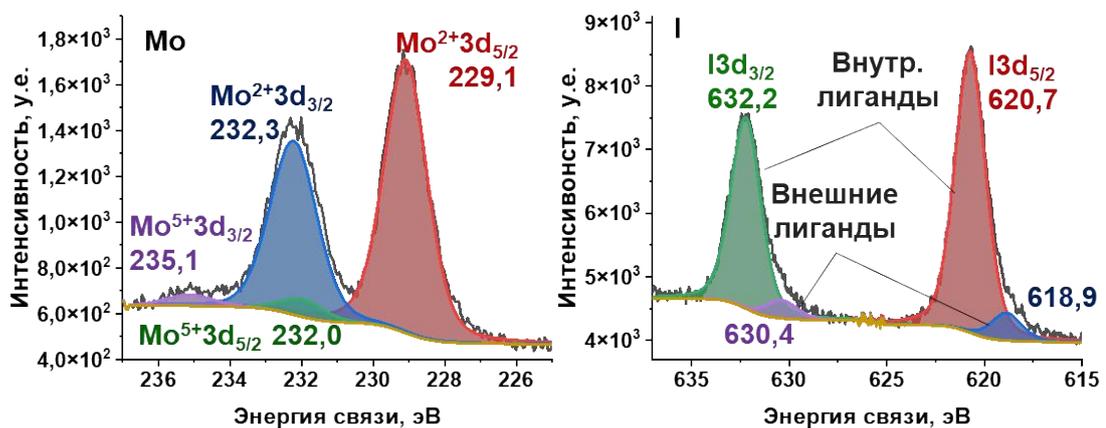
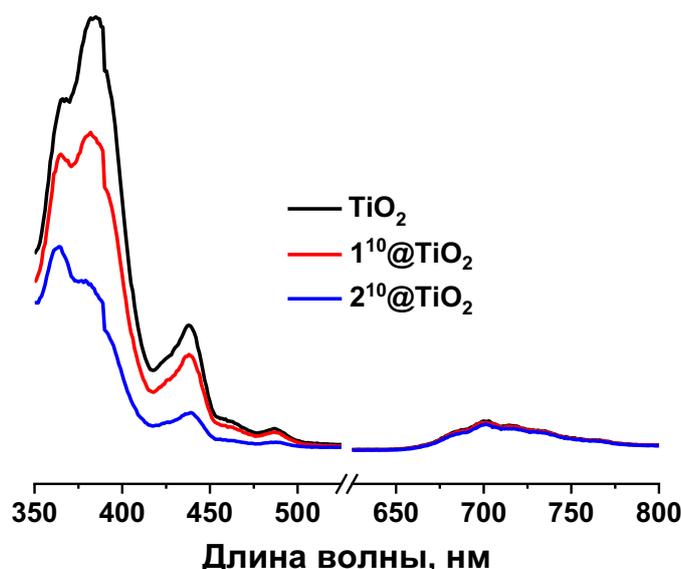


Рисунок 36. Спектры РФЭС Mo3d и I3d.

Пик N1s (Рисунок П21) низкой интенсивности, сильно перекрывающийся с Mo3p<sub>3/2</sub>, расположен при 399,5 эВ и не может быть отнесен к NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ЭС = 406,7 эВ), что указывает на полное удаление нитратных лигандов. Таким образом, изучение материалов с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии также позволяет утверждать о гидролизе кластерных соединений.

### 1.3.2. Фотолюминесцентные свойства 1<sup>n</sup>@TiO<sub>2</sub> и 2<sup>n</sup>@TiO<sub>2</sub>

Известно, что диоксид титана обладает люминесцентными свойствами со спектром возбуждения в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{возб}} < 350$  нм). При этом длина волны максимума эмиссии для TiO<sub>2</sub> равна 385 нм. Кластерные соединения также обладают возбуждением при аналогичных длинах волн, поэтому эксперименты по изучению люминесцентных свойств проводились при возбуждении эмиссии длиной волны 320 нм, для наблюдения эмиссии как диоксида титана, так и комплекса (Рисунок 37).

Рисунок 37. Спектры эмиссии TiO<sub>2</sub>, 1<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> и 2<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub>.

Как можно видеть из спектров эмиссии, при модификации кластерными соединениями диоксида титана, уменьшается собственная люминесценция TiO<sub>2</sub>. Это демонстрирует эффективный перенос энергии и разделение пары «электрон-вакансия», и, что следует из последнего, малую вероятность выделения энергии в виде кванта света, что способствует лучшей фотокаталитической активности.

### 1.3.3. Фотокаталитические свойства 1<sup>n</sup>@TiO<sub>2</sub> и 2<sup>n</sup>@TiO<sub>2</sub> под УФ, белым и солнечным светом

Для изучения фотокаталитической активности полученных материалов, была выбрана модельная молекула – бромфеноловый синий (БФС), которая используется в текстильном производстве в качестве красителя. Данное соединение стабильно под светом и его можно рассматривать как близкий аналог бромированных антипиренов, которые являются загрязнителями окружающей среды.

Для сравнения эффективности модифицированного диоксида титана, были проведены эксперименты с немодифицированным  $\text{TiO}_2$ . Кинетика процесса разложения ловушки описывается уравнением псевдопервого порядка, при котором концентрация одного из двух реагентов принимается за постоянную в процессе реакции (уравнения 3.3.2-3.3.5).



$$\frac{d[\text{БФС}]}{dt} = -k[\text{БФС}][\text{R}] \quad (3.3.3)$$

$$[\text{R}] = \text{const} \quad (3.3.4)$$

$$\frac{d[\text{БФС}]}{dt} = -k_{\text{набл}}[\text{БФС}] \quad (3.3.5)$$

В данном случае с молекулами красителя реагируют радикалы и активные частицы R ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\bar{e}$ ,  $h^+$ ), генерируемые фотокатализатором, концентрация которых в каждый момент принимается за постоянную. Исходя из данных соображений, кинетика строится на основе изменения концентрации только бромфенолового синего. Изменение концентрации красителя в реакционной смеси измерялось с помощью спектрофотометрического метода на длине волны 590 нм. С использованием полученных данных был построен график зависимости логарифма отношения поглощения к начальному поглощению красителя от времени, при линейной аппроксимации которого рассчитывается наблюдаемая кинетическая константа реакции.

$$\ln \frac{A(\text{БФС})}{A_0(\text{БФС})} = -k_{\text{набл}} t \quad (3.3.6)$$

Первым этапом изучения фотокаталитических свойств было проведение экспериментов по разложению БФС под ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм (Рисунок П22). Для  $\text{TiO}_2$   $k_{\text{набл}}$  составила  $0,13 \text{ мин}^{-1}$ , в то время как модифицированные материалы обладают значительно большей активностью. Закономерно при повышении концентрации кластерного соединения в составе материала, повышается и наблюдаемая константа реакции (Таблица 14).

Таблица 14. Константы разложения БФС в присутствии фотокатализаторов под УФ светом.

Кол-во комплекса n, масс.%	$k_{\text{набл}}, \text{мин}^{-1}$	
	$1^n@TiO_2$	$2^n@TiO_2$
0	0,13	
0,1	0,30	0,32
0,5	0,39	0,41
1	0,43	0,45
5	0,44	0,41
10	0,49	0,48

Тем не менее, явной зависимости изменения значений  $k_{\text{набл}}$  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 тем, что в процессе синтеза материала оба комплекса гидролизуются на поверхности диоксида титана, тем самым образуя аква-гидроксоформу  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$ . Поскольку явных различий в активности обнаружено не было, для дальнейших исследований использовались образцы  $2^n@TiO_2$ .

Вторым этапом было изучение фотокаталитических характеристик материалов под белым светом ( $\lambda = 400-800$  нм). Были проведены аналогичные эксперименты с использованием чистого  $TiO_2$ ,  $2^1@TiO_2$  и  $2^{10}@TiO_2$  (Рисунок П23, П24) из которых были рассчитаны константы разложения БФС (Таблица 15). При данных условиях чистый диоксид титана становится менее эффективным, чем под УФ –  $k_{\text{набл}}$  для него составляет  $0,06 \text{ мин}^{-1}$ . Модифицированные кластерными комплексами материалы в свою очередь обладают большей фотокаталитической активностью под белым светом. При этом, содержание комплекса очень сильно влияет на наблюдаемые константы реакции –  $0,18$  и  $0,87 \text{ мин}^{-1}$  для  $2^1@TiO_2$  и  $2^{10}@TiO_2$  соответственно. Это можно объяснить сильной зависимостью поглощения видимого излучения при повышении концентрации активного компонента, что было показано с помощью спектроскопии диффузного отражения.

Таблица 15. Константы реакции разложения БФС в присутствии  $2^n@TiO_2$  под белым светом.

Материал	$k_{\text{набл}}, \text{мин}^{-1}$
$TiO_2$	0,062
$2^1@TiO_2$	0,18

$2^{10}@TiO_2$	0,87
----------------	------

Для более подробной характеристики материалов, было изучено влияние объема реакционной смеси на эффективное разложение красителя под искусственным белым светом на примере  $2^{10}@TiO_2$ . Для этого были взяты 20 и 50 мл реакторы, при этом остальные условия проведения опытов были сохранены. согласно полученным данным, при повышении объема в данных условиях скорость разложения красителя уменьшается до 0,25 и 0,045 мин<sup>-1</sup> для 20 и 50 мл соответственно. Это объясняется ослаблением излучения в толще раствора, что связано с ограниченной пропускаемостью света окрашенной реакционной смеси, а также уменьшением удельной мощности излучения.

Однако одним из источников огромного количества фотонов с широким спектром излучения является солнце. Поэтому было предложено изучить фотокаталитические свойства под естественным источником света (г. Новосибирск, апрель 2022г) чистого  $TiO_2$  и  $2^{10}@TiO_2$  при одинаковых объемах (10 мл), а также  $2^{10}@TiO_2$  при разных объёмах (10, 20 и 50 мл) соответственно (Рисунок П25, П26). На рисунке 38 видно, что уже через 15 минут раствор красителя с дисперсией  $2^{10}@TiO_2$  обесцвечивается, в то время как с  $TiO_2$  реакционная смесь лишь немного посветлела.

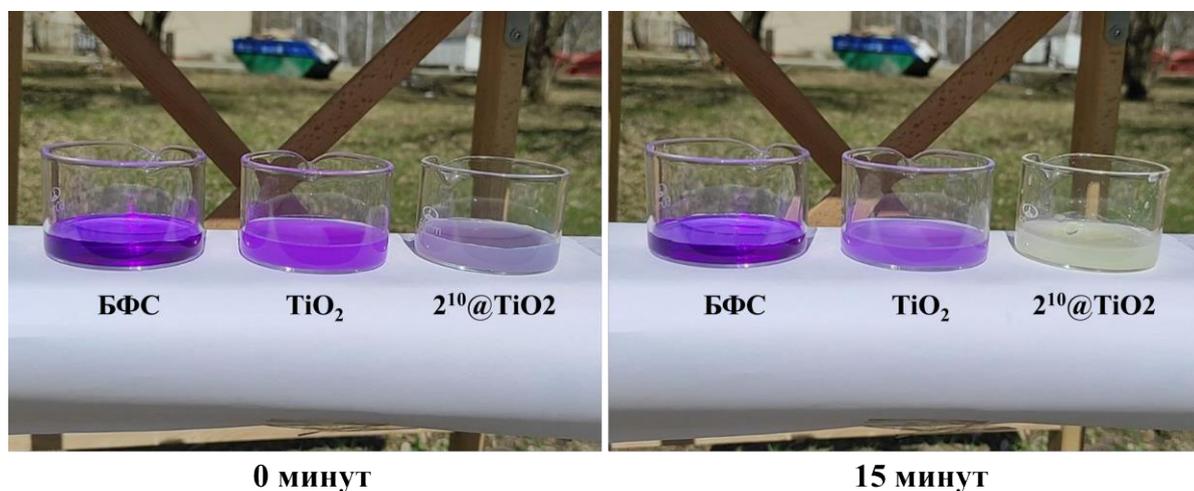


Рисунок 38. Фото экспериментов по разложению БФС в присутствии фотокатализаторов под солнечным светом.

Как и ожидалось, согласно рассчитанным наблюдаемым константам, модифицированный диоксид титана показывает лучшую эффективность в сравнении с чистым материалом – 0,18 против 0,03 мин<sup>-1</sup>.

При увеличении объема реакционной смеси под солнечным светом изменения эффективности реакции не наблюдалось, наблюдаемая константа реакции оставалась на уровне  $0,2 \text{ мин}^{-1}$ .

#### 1.3.4. Изучение эффективности $2^n@TiO_2$ в нескольких циклах реакции фоторазложения под УФ и белым светом

Для изучения возможности повторного использования материала были проведены циклические эксперименты при УФ и белом излучении для  $2^{10}@TiO_2$ . Чтобы избежать накопления окисленных побочных продуктов, которые могут снизить скорость реакции, время облучения было увеличено до 40 минут. Чтобы подтвердить полное разложение красителя, аликвоты, собранные после 5, 10 и 40 минут облучения, выпаривали, а оставшиеся соединения растворяли в ацетонитриле (Рисунок П27). Соответствующие спектры поглощения демонстрируют постепенное уменьшение поглощения при 200-300 нм, относящегося к некоторым фенольным соединениям [137]. Степень разложения красителя отслеживали по поглощению на 590 нм (Рисунок 39а) и белом облучении (Рисунок 39б).

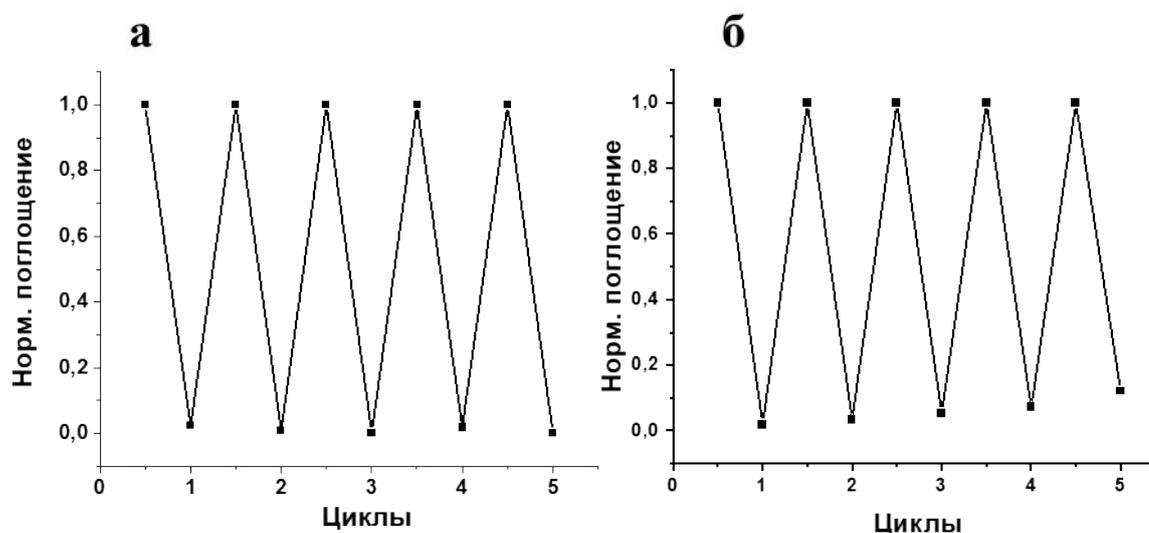


Рисунок 39. Циклы разложения БФС в присутствии  $2^{10}@TiO_2$  под УФ (а) и белым светом (б).

Во время циклических экспериментов наблюдалось постепенное снижение рН: с  $\sim 5$  для исходного раствора до  $\sim 3,5$  при 4-м цикле, что указывает на возможное образование кислот (например,  $HBr$  и  $H_2SO_3$ ) в результате разложения органических субстратов. Высвобождение кислот согласуется с полным разложением фенольных соединений. Несмотря на незначительное снижение активности под белым светом, материал остается активным по крайней мере в течение 5 циклов как при УФ, так и при

белом свете, что указывает на высокую стабильность. Морфологию, фазовую чистоту и состав катализатора после разложения красителя изучали с использованием ПЭМ, РФА и РФЭС. На дифрактограммах (Рисунок 40) и изображениях ПЭМ (Рисунок 41а, 41б) не наблюдалось заметных различий по сравнению со свежеприготовленным образцом. В свою очередь при изучении с помощью РФЭС, в спектрах Mo3d наблюдалось увеличение количества Mo<sup>5+</sup>, что указывает на постепенное разложение комплекса. Скорее всего окислительные потенциалы активных веществ (например, OH<sup>•</sup> и O<sub>2</sub><sup>•-</sup> образующихся при облучении), достаточно высоки для окисления кластерных единиц.

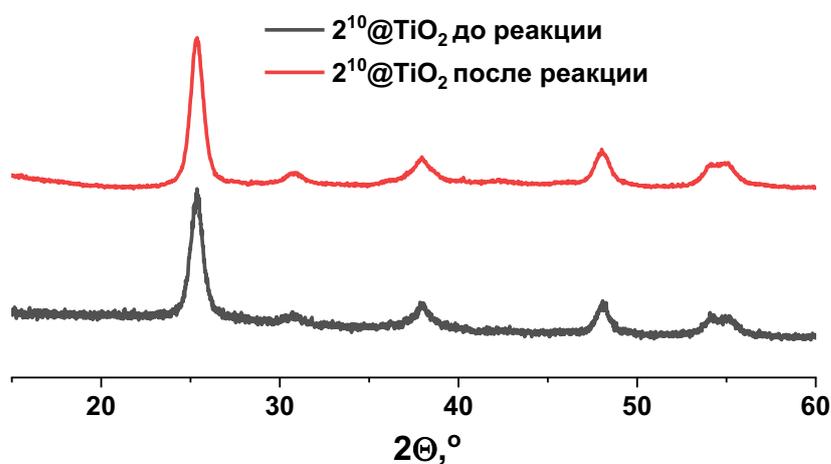


Рисунок 40. Дифрактограммы частиц 2<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> до и после реакции.

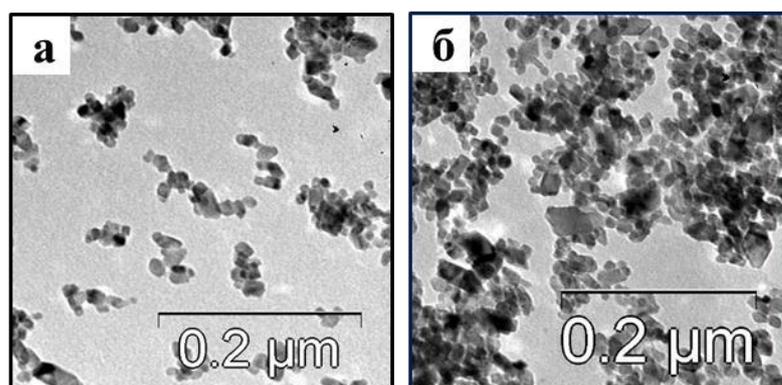


Рисунок 41. Снимки ПЭМ частиц 2<sup>10</sup>@TiO<sub>2</sub> до (а) и после реакции (б).

### 1.3.5. Изучение механизма фотокатализа 2<sup>n</sup>@TiO<sub>2</sub>

Для подробного изучения участвующих в реакции фоторазложения активных частиц, были проведены эксперименты со специальными молекулами-ловушками. В литературе часто используют различные простые молекулы, имеющие большие константы скорости реакции с конкретными активными частицами для определения

степени их участия в процессе фоторазложения [138–140]. При этом, наблюдается либо замедление главной фотокаталитической реакции, что свидетельствует о вкладе конкретной частицы, либо отсутствие изменений. Ввиду своей простоты и эффективности, данный метод широко используется при изучении фотокаталитических систем. Для системы  $2^{10}\text{@TiO}_2$  были 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  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\bar{e}$  и  $\text{h}^+$  соответственно (уравнения 3.3.7–3.3.10). Для подтверждения образования  $\text{O}_2^{\bullet-}$  систему продували аргоном.



Эксперименты проводили аналогично описанным выше исследованиям фотокаталитической активности. Были изучены различные концентрации молекул-ловушек для нахождения их максимального содержания, при котором главная реакция разложения БФС перестает замедляться.

По сравнению с экспериментом без молекул-ловушек, все используемые соединения вызывали снижение констант скорости (Рисунок П28), что указывает на то, что все радикалы играют важную роль в фоторазложении красителя. Удаление  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{O}_2^{\bullet-}$  привело к снижению  $k_{\text{набл}}$  почти вдвое (0,87 против 0,47 и 0,51  $\text{мин}^{-1}$  соответственно). В присутствии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (поглотитель  $\bar{e}$ ) реакция ингибировалась в три раза (0,87 против 0,24  $\text{мин}^{-1}$ ). В свою очередь, наибольшее ингибирование было достигнуто в присутствии  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,87 против 0,0084  $\text{мин}^{-1}$ ), что доказывает, что  $\text{h}^+$  является доминирующей активной частицей в исследуемой фотокаталитической реакции. В случае ДГН, который является ловушкой на синглетную форму кислорода и использовался в данной работе для других материалов, достоверных данных получено не было, поскольку он также разлагается в таких условиях. Чтобы подтвердить образование синглетного кислорода, мы провели эксперимент без БФС. Наряду с разложением ДГН наблюдался небольшой сигнал при 410 нм, указывающий на образование некоторого количества  $^1\text{O}_2$  (Рисунок 42). Тем не менее, образование синглетного кислорода не будет приниматься во внимание для дальнейшего обоснования механизма, поскольку его активность в процессе фоторазложения красителя является спорной [141].

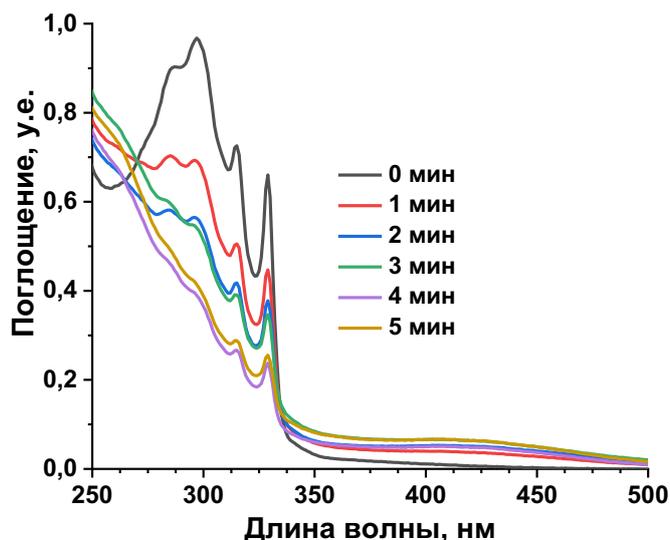


Рисунок 42. ЭСП для эксперимента конверсии ДГН в присутствии  $2^{10}@TiO_2$ .

Для прямого обнаружения образования  $OH^\bullet$  и  $O_2^{\bullet-}$ , была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для данных опытов использовалась спиновая ловушка 5,5-диметилпирролин-N-оксид (ДМПО), которая может взаимодействовать с обоими типами радикалов. Для обнаружения  $OH^\bullet$  эксперименты проводились в воде, для  $O_2^{\bullet-}$  – в метаноле. На спектрах (Рисунок 43а, 43б), полученных накоплением в течение 10 минут при облучении реакционных смесей с ДМПО в присутствии  $2^{10}@TiO_2$  лампой белого света, можно наблюдать образование ДМПО- $OH^\bullet$  и ДМПО- $O_2^{\bullet-}$ , что доказывает образование соответствующих радикалов и подтверждает достоверность данных, полученных с помощью вышеописанных опытов с молекулами-ловушками.

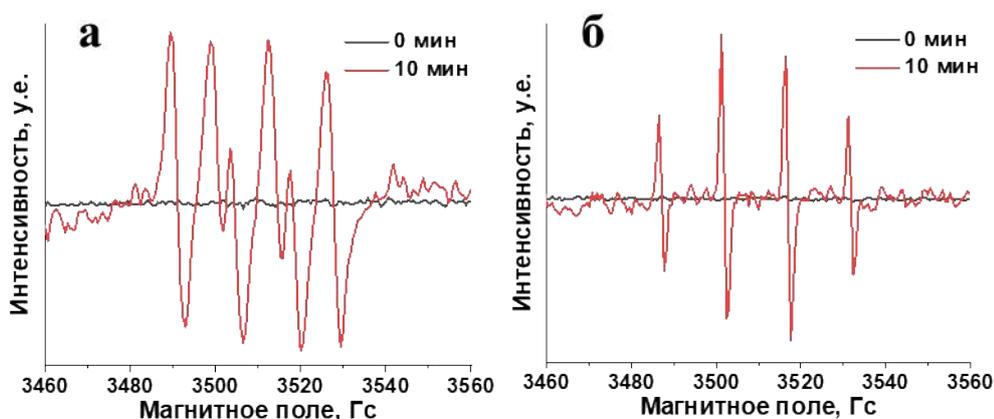


Рисунок 43. ЭПР спектры образования ДМПО- $O_2^{\bullet-}$  (а) и ДМПО- $OH^\bullet$  (б) в процессе облучения дисперсий, содержащих  $2^{10}@TiO_2$ .

Также для уточнения возможности генерации радикалов  $\text{OH}\cdot$  и  $\text{O}_2^{\cdot-}$  чистым октаэдрическим кластерным комплексом молибдена  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который, вероятно, образуется в процессе синтеза материалов, была изучена фотодеградация БФС под белым светом в дисперсии порошка этого соединения в присутствии изопропанола, а также в аэрированной и в продутой аргонном воде. 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  $\text{TiO}_2$ ), однако при добавлении *i*-PrOH изменений в скорости разложения красителя не наблюдалось (Рисунок 44). В то же время, насыщение реакционной смеси аргонном приводило к уменьшению константы скорости втрое ( $0,005 \text{ мин}^{-1}$ ). Данные результаты свидетельствуют о генерации супероксид-радикала, в то время как гидроксид-радикалы не образуются при облучении кластерного комплекса светом.

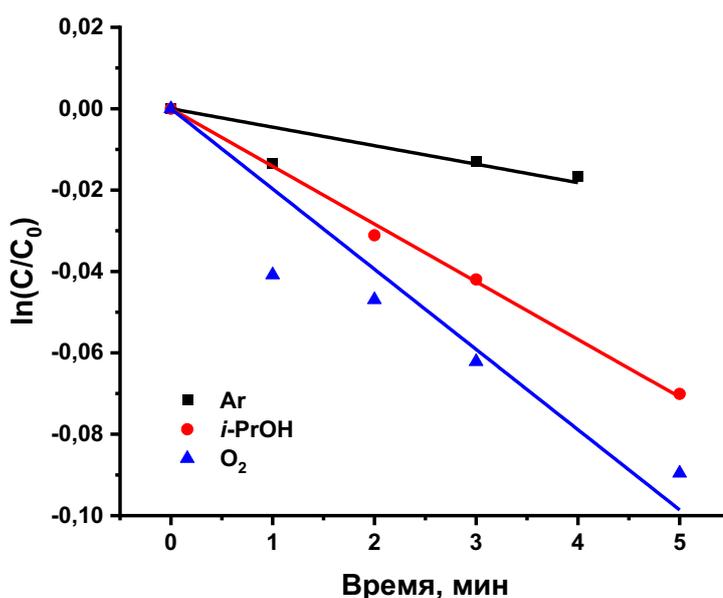


Рисунок 44. Кинетика разложения БФС комплексом  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в присутствии *i*-PrOH, кислорода и аргона.

Также с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения были изучены продукты разложения БФС, образующиеся в процессе фотокатализа (Рисунок П29). Растворы отбирались с периодичностью в 2,5 минуты. При расшифровке полученных спектров удалось обнаружить более 100 форм различных органических молекул, однако по общим формулам соединений можно лишь предположить о их структуре. Кроме того, одновременное воздействие четырех различных видов затрудняет поиск

конкретного пути разложения БФС, поскольку многие процессы происходят одновременно. Соответственно, в данной работе были предположены стадии разложения БФС (Рисунок П30). Согласно полученным данным, самой первой стадией разложения красителя является монодебромирование с образованием иона  $\text{Br}^-$ . Высвобождение кислоты  $\text{HBr}$  приводит к снижению pH, что наблюдалось в циклических экспериментах. Поскольку никаких других форм, содержащих менее трех атомов брома, обнаружено не было, дальнейшее дебромирование, вероятно, происходит очень быстро или одновременно с другими процессами. К числу этих процессов относятся: полное или частичное восстановление связей  $\text{C}=\text{C}$  в ароматических кольцах; восстановление связей  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , приводящее к разрыву кольца; отщепление  $\text{CH}_2$  или более крупных фрагментов от кольца или алкильных групп; элиминация  $\text{SO}_3^{2-}$  группы (наблюдались соответствующие формы  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{NaSO}_3^-$ ); гидроксילирование/дегидроксילирование. Образование незамещенных алкильных групп при восстановлении ароматических колец и последующем расщеплении указывает на высокое влияние  $\bar{e}$  и  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , обладающих сильными восстановительными потенциалами. Центральный атом углерода в основном подвергается атаке гидроксильных радикалов с высвобождением одного из колец, о чем свидетельствует присутствие молекул фенола/замещенного фенола и бензолсульфоната. Заключительными стадиями разложения красителя являются окислительное раскрытие кольца или окисление расщепленных алкильных фрагментов с образованием различных замещенных или незамещенных органических кислот  $\text{C}_2-\text{C}_6$ . В целом, можно видеть, что путь разложения красителя включает как окислительную, так и восстановительную стадии, что указывает на участие как восстановительно-, так и окислительно-активных частиц.

Следующим пунктом в определении механизма фотокатализа полученных материалов является определение положения валентной зоны ( $E_{\text{ВЗ}}$ ) каждого компонента системы. Для этого были проведены дополнительные исследования с использованием РФЭС валентной зоны, в результате которых были уточнены положения  $E_{\text{ВЗ}}$ : 2,77 эВ и 0,43 эВ для  $\text{TiO}_2$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно (Рисунок 45).

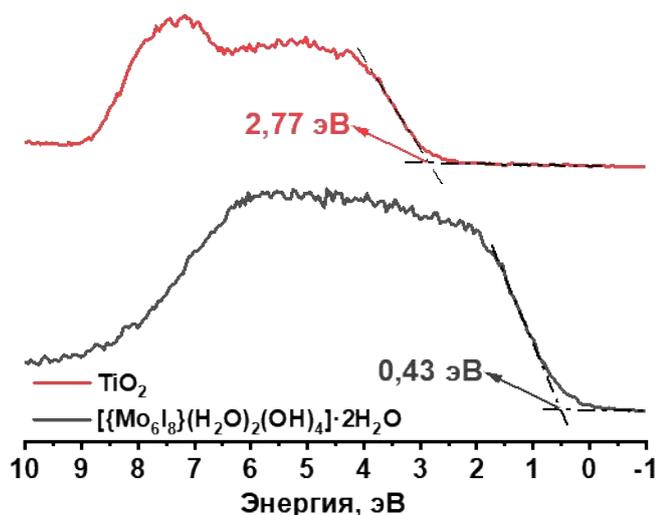


Рис 45. Спектры РФЭС валентных зон для TiO<sub>2</sub> и [{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O.

Согласно литературным данным, значение энергии валентной зоны для чистого анатаза составляет  $-7,55$  эВ относительно энергии вакуума [142,143]. Данное значение равнозначно значению потенциала относительно стандартного водородного электрода  $-3,05$  В. Предполагая, что уровни Ферми у двух контактирующих материалов находится на одном уровне, а также зная ширины запрещенных зон ( $E_{зз}$ ) для TiO<sub>2</sub> и кластерного комплекса  $[{Mo_6I_8}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ , возможно рассчитать положения зон проводимости ( $E_{зп}$ ) (уравнение 3.3.11) для обоих соединений (Таблица 16).

$$E_{зз} = E_{зп} - E_{вз} \quad (3.3.11)$$

Таблица 16. Полученные и рассчитанные значения энергий относительно вакуума (относительно стандартного водородного электрода).

Соединение	Уровень Ферми $E_{ф}$ , эВ (В)	$E_{зз}$ , эВ (В)	$E_{вз}$ , эВ (В)	$E_{зп}$ , эВ (В)
TiO <sub>2</sub>	-4.78 (0,28)	3,1	-7,55 (3,05)	-4,45 (-0,05)
[{Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> }(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O		1,75	-5,21 (0,71)	-3,46 (-1,04)

В соответствии со всеми проведенными экспериментами был предположен механизм фотокатализа полученных материалов – гетеропереход S-типа (Рисунок 46). В таком типе фотокатализаторов, благодаря специфическому положению  $E_{вз}$  и  $E_{зп}$  двух полупроводников, электроны и вакансии, имеющие более слабые потенциалы и принадлежащие разным полупроводникам, могут рекомбинировать, тем самым сохраняя более активные фотогенерированные пары. Гетеропереход S-типа считается наиболее

эффективным по сравнению с другими из-за высокой эффективности разделения зарядов без потерь в активности

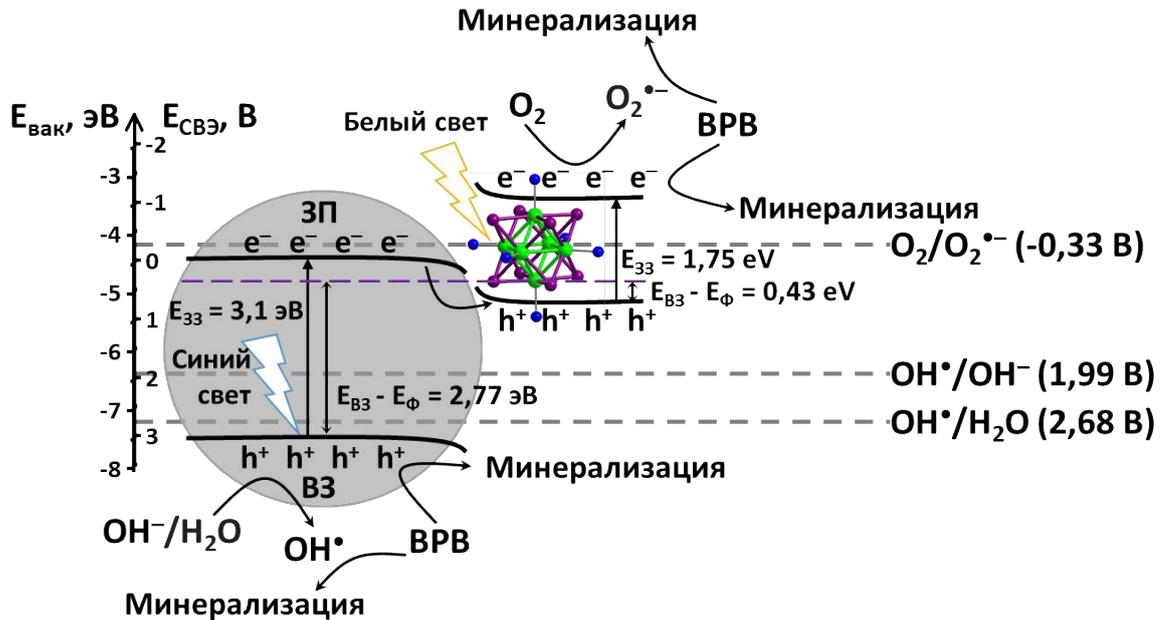


Рисунок 46. Схема гетероперехода S-типа для полученных материалов.

Таким образом, в данной части работы были получены фотоактивные катализаторы на основе хорошо изученного диоксида титана, модифицированные кластерными соединениями молибдена  $1^n@TiO_2$  и  $2^n@TiO_2$ . Данные материалы обладают активностью при различном облучении УФ, белым и солнечным светом. Эффективность разложения модельной молекулы-красителя БФС для полученных наноматериалов превышает чистый диоксид титана в среднем в 3,5 раза под УФ облучением, в 14 раз – под белым и в 6 раз – под солнечным светом. Также был предложен механизм фотокаталитического образования АФК и радикалов для полученных материалов – гетеропереход S типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы изучено три способа стабилизации кластерных комплексов молибдена и вольфрама с использованием различных матриц для применения в водной среде.

В первой части работы на основе хорошо известного кластерного комплекса молибдена  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  и фторопласта марки Ф-32Л были получены гетерогенные пленочные покрытия с содержанием комплекса 0,1; 0,5; 1; 2; 5 масс.%. Продемонстрировано, что органическая матрица изолирует кластерные частицы от внешней среды, предотвращая гидролиз минимум в течение 2 месяцев. При этом включенный  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  сохраняет свои люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства. В проведенных биологических экспериментах было показано наличие антибактериального действия покрытий на набор грамотрицательных и грамположительных бактерий и грибок, которые являются возбудителями нозокомиальных инфекций.

Во второй части работы при помощи сополимеризации с последующим наноосаждением были получены наноразмерные частицы полиуретана с включенными кластерными соединениями  $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Частицы имеют моодисперсное распределение размеров в диапазоне от 30 до 50 нм, обладают люминесцентными и фотосенсибилизационными свойствами, присущими кластерным комплексам молибдена и вольфрама. Наночастицы с вольфрамовым кластерным комплексом обладают лучшими константами генерации синглетной формы кислорода, в отличие от молибденового аналога, что подтверждает большую эффективность вольфрамовых кластерных комплексов в работах других учёных. Была продемонстрирована стабильность полученных частиц в воде при выдержке минимум в течение недели. Включенный  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  также обладает рентген-индуцированной люминесценцией, которая сохраняется в течение 3 часов облучения рентгеном, в отличие от чистых вольфрамовых соединений.

В третьей части работы были получены наноразмерные фотокаталитические частицы на основе 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  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ . Было обнаружено, что при модификации  $\text{TiO}_2$  комплексами, они подвержены частичному гидролизу на поверхности диоксида титана, что было

подтверждено с помощью РФЭС. Продемонстрирована бóльшая эффективность полученных материалов по сравнению с  $\text{TiO}_2$  в реакции разложения модельного красителя бромфенолового синего под различными источниками облучения (УФ, белый и солнечный свет). Также на основе опытов с использованием различных молекул-ловушек радикалов и активных частиц ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{h}^+$ ,  $\bar{\text{e}}$ ) было подтверждено образование последних, а также предложен механизм фотокатализа полученных материалов – гетеропереход S типа.

## ВЫВОДЫ

1. Получены материалы на основе фторопласта марки Ф-32Л и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ , 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  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ . 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  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  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  $(\text{chol})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$  падает на 53%), в то время как для дисперсии в  $\text{D}_2\text{O}$  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 ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ,  $k_{\text{набл}} = 0,13; 0,49; 0,48 \text{ мин}^{-1}$  для  $\text{TiO}_2$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{10}@\text{TiO}_2$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{10}@\text{TiO}_2$  соответственно), под белым светом ( $\lambda = 400\text{-}800 \text{ нм}$ ,  $k_{\text{набл}} = 0,062; 0,87 \text{ мин}^{-1}$  для  $\text{TiO}_2$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{10}@\text{TiO}_2$  соответственно), а также под солнечным светом ( $k_{\text{набл}} = 0,030; 0,18 \text{ мин}^{-1}$  для  $\text{TiO}_2$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{10}@\text{TiO}_2$  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.

## 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 Альфии 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 рентгенфотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и в выполнении анализа, вед. инженеру Розину Виктору Георгиевичу за помощь в освоении метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Haas T.E. A Molecular Orbital Treatment of the Bonding in Certain Metal Atom Clusters // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 1. P. 10–17.
2. Опаловский, А. А., Тычинская, И. И., Кузнецова, З. М., Самойлов П.П. Галогениды молибдена. // Наука. Сиб. отд-ние. 1972.
3. Brocset C. On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum. 1. X-ray analysis of  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$  // *Ark. Kemi Mineral. Och Geol.* 1945. Vol. 20, № 1. P. 1–16.
4. Linder K., Kohner A. Die Derivate des 3-Wolfram-6-chlorides // *Z. Anorg. u. Allg. Chem.* 1924. Vol. 162, № 1872.
5. Schäfer H., Schnering H.G. Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle Thermochemische und strukturelle Prinzipien // *Angew. Chem.* 1964. Vol. 76, № 20. P. 833–849.
6. Spangenberg M., Bronger W. Ternary Rhenium Sulfides with  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Clusters // *Angew. Chem. Int. Ed. English.* 1978. Vol. 17, № 5. P. 368–368.
7. Schäfer H., Schnering H. -G V., Tillack J., Kuhnen F., Wöhrle H., Baumann H. Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967. Vol. 353, № 5–6. P. 281–310.
8. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides:  $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$  (X = S, Se) // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 178, № 1–2. P. 305–314.
9. Sheldon J.C. Chloromolybdenum(II) Compounds. // *J. Chem. Soc.* 1960. P. 1007–1014.
10. Ströbele M., Meyer H.J. Origins of Iodine-Rich  $\text{W}_6\text{I}_{12}$  Cluster Compounds and the Soluble Compound  $\text{W}_6\text{I}_{22}$  // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 19. P. 12867–12872.
11. Jin S., Popp F., Boettcher S.W., Yuan M., Oertel C.M., DiSalvo F.J. Synthesis, characterization and properties of  $\text{Mo}_6\text{S}_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$  and related  $\text{M}_6\text{S}_8\text{L}_6$  cluster complexes (M = Mo, W) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002. Vol. 8, № 16. P. 3096–3100.
12. Evtushok D. V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N. V., Kozyr K. V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y. V., Stass D. V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten

- cluster complexes // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, № 35. P. 11738–11747.
13. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 17. P. 8437–8445.
  14. Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S., Brylev K.A., Gushchin A.L., Eltsov I. V., Stass D. V., Goryunov E.I., Brel V.K., Sokolov M.N. Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of a  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  Complex with  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PO}_2$  Ligands // Z. Anorg. u Allg. Chem. 2019. Vol. 645, № 18–19. P. 1135–1140.
  15. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y. V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // Dalton Trans. 2014. Vol. 43, № 16. P. 6021–6025.
  16. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N. V., Edeleva M. V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // Dalton Trans. 2016. Vol. 45, № 39. P. 15427–15435.
  17. Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A., Evtushok D. V., Molard Y., Amela-Cortes M., Cordier S., Smolentsev A.I., Burton C.G., Kozhin P.M., Zhu P., Topham P.D., Mironov Y. V., Bradley M., Efremova O.A., Shestopalov M.A. Octahedral molybdenum cluster as a photoactive antimicrobial additive to a fluoroplastic // Mater. Sci. Eng. C. 2019. Vol. 105, P. 110150.
  18. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E. V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  (X = Br, I) // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, № 24. P. 6375–6377.
  19. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Virovets A. V., Brylev K.A., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E., Fedin V.P. Synthesis, structure, and luminescence of the octahedral molybdenum cluster  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$  // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62, № 8. P. 1764–1767.
  20. Kirakci K., Pozmogova T.N., Protasevich A.Y., Vavilov G.D., Stass D. V., Shestopalov M.A., Lang K. A water-soluble octahedral molybdenum cluster complex as a potential agent for X-ray induced photodynamic therapy // Biomater. Sci. 2021. Vol. 9, № 8. P.

- 2893–2902.
21. Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Cîrcu V., Naumov N., Perrin C. Selective functionalisation of  $\text{Re}_6$  cluster anionic units: From hexa-hydroxo  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$  (Q = S, Se) to neutral trans- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$  hybrid building blocks // *Dalton Trans.* 2009. Vol. 8, № 8. P. 1297–1299.
  22. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. The first water-soluble hexarhenium cluster complexes with a heterocyclic ligand environment: Synthesis, luminescence, and biological properties // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 17. P. 9006–9013.
  23. Ivanov A.A., Konovalov D.I., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Melnikov A.R., Brylev K.A., Kuratieva N. V., Yanshole V. V., Kirakci K., Lang K., Cheltygmasheva S.N., Kitamura N., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Water-soluble  $\text{Re}_6$ -clusters with aromatic phosphine ligands – from synthesis to potential biomedical applications // *Inorg. Chem. Front.* 2019. Vol. 6, № 4. P. 882–892.
  24. Konovalov D.I., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Synthesis and luminescence properties of apically homoleptic octahedral rhenium clusters with pyrazole and 3,5-dimethylpyrazole // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 498. P. 119128.
  25. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L. V., Fedorov V.E., Mironov Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* 2015. Vol. 144. P. 13–17.
  26. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and characterization of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient  $\text{Mo}_6$  cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. u. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631, № 2–3. P. 411–416.
  27. Vorotnikov Y.A., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Piryazev D.A., Kuratieva N. V., Sokolov M.N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of complexes  $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$  (M = Mo, W;  $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$  is trimethyl(4-vinylbenzyl)ammonium) // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64, № 11. P. 2591–2596.
  28. Choi J., Nguyen D., Gi E., Brylev K.A., Yu J.W., Kim D., Lee W.B., Kim D.H., Chung

- I., Kim K.K., Kim S.J. A highly efficient and transparent luminescent solar concentrator based on a nanosized metal cluster luminophore anchored on polymers // *J. Mater. Chem.* 2022. Vol. 10, № 11. P. 4402–4410.
29. Marchuk M. V., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N. V., Stass D. V., Shestopalov M.A. Optical property trends in a family of  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  aquahydroxo complexes // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, № 25. P. 8794–8802.
30. Maverick A.W., Gray H.B. Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum(II) Cluster  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, № 5. P. 1298–1300.
31. Maverick A.W., Najdzionek J.S., Mackenzie D., Nocera D.G., Gray H.B. Properties of Molybdenum (II) and Tungsten (II) Halide Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. № 7. P. 1878–1882.
32. Ströbele M., Jüstel T., Bettentrup H., Meyer H.J. The synthesis and luminescence of  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  and  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  revisited // *Z. Anorg. u. Allg. Chem.* 2009. Vol. 635, № 6–7. P. 822–827.
33. Akagi S., Fujii S., Kitamura N. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters:  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$  (X, Y = Cl, Br, I) // *J. Phys. Chem. A.* 2018. Vol. 122, № 46. P. 9014–9024.
34. Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N. pK<sub>a</sub>(L) Dependences of Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters:  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$  (X = Br or I; L = carboxylate) // *J. Clust. Sci.* 2017. Vol. 28, № 2. P. 757–772.
35. Akagi S., Fujii S., Kitamura N. A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum(II) clusters:  $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$  (X, Y = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, № 4. P. 1131–1139.
36. Saito Y., Tanaka H.K., Sasaki Y., Azumi T. Temperature dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster. Identification of lower excited triplet sublevels // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89, № 21. P. 4413–4415.
37. Costuas K., Garreau A., Bulou A., Fontaine B., Cuny J., Gautier R., Mortier M., Molard Y., Duvail J.L., Faulques E., Cordier S. Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6^{\text{a}}]^{2-}$  metal cluster units: Evidence of dual emission // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 43. P. 28574–28585.

38. Aubert T., Nerambourg N., Saito N., Haneda H., Ohashi N., Mortier M., Cordier S., Grasset F. Tunable visible emission of luminescent hybrid nanoparticles incorporating two complementary luminophores: ZnO nanocrystals and  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  nanosized cluster units // Part. Part. Syst. Charact. 2013. Vol. 30, № 1. P. 90–95.
39. Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Morales-Verdejo C., Echeverria C., Velásquez F., Chnaiderman J., Valiente-Echeverría F., Ramirez-Tagle R. The  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  cluster is biologically secure and has anti-rotavirus activity in vitro // Molecules. 2017. Vol. 22, № 7. P. 1–12.
40. Muñoz S., Alvarado-Soto L., Gaete J., Morales-Verdejo C., Ramírez-Tagle R. Cluster of Hexamolybdenum  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  for Sensing Nitroaromatic Compounds // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 23. P. 19152–19157.
41. Hummel T., Leis W., Eckhardt A., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Energy transfer in supramolecular [Crypt-RE]- $[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  solids // Dalton Trans. 2020. Vol. 49, № 28. P. 9795–9803.
42. Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Ivanović M., Peisert H., Chassé T., Meyer H.J. Ligand Influence on the Photophysical Properties and Electronic Structures of Tungsten Iodide Clusters // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 45. P. 5387–5394.
43. Hummel T., Ströbele M., Fuhrmann A.D., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Solid-State Phosphorescence of  $\text{A}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  with  $\text{A} = \text{PPN}, \text{PPH}_4$  // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 2019, № 37. P. 4014–4019.
44. Kitamura N., Kuwahara Y., Ueda Y., Ito Y., Ishizaka S., Sasaki Y., Tsuge K., Akagi S. Excited triplet states of  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ , and  $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  clusters // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017. Vol. 90, № 10. P. 1164–1173.
45. Kirakci K., Kubát P., Langmaier J., Polívka T., Fuciman M., Fejfarová K., Lang K. A comparative study of the redox and excited state properties of  $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$  and  $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$ ) // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, № 19. P. 7224–7232.
46. Zietlow T.C., Schaefer W.P., Sadeghi B., Hua N. Hexanuclear Tungsten Cluster Structures:  $\text{W}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ ,  $\text{W}_6\text{Br}_{14}^{2-}$ , and  $\text{W}_6\text{I}_{14}^{2-}$ . Relevance to Unusual Emissive Behavior // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, № 13. P. 2195–2198.
47. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L. The hexanuclear rhenium cluster ions  $\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_{4-6}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): Are these clusters luminescent? // J. Chem. Phys. 1999. Vol.

- 110, № 5. P. 2529–2532.
48. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L. The  $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6^{4-}$  and  $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6^{4-}$  cluster ions: Another example of luminescent clusters? // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111, № 1. P. 168–172.
  49. Yoshimura T. Synthesis, structures, and redox properties of octa( $\mu_3$ -sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 24. P. 5557–5564.
  50. Yoshimura T., Ishizaka S., Umakoshi K., Sasaki Y., Kim H.B., Kitamura N. Hexarhenium(III) clusters  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) are luminescent at room temperature // *Chem. Lett.* 1999. № 7. P. 697–698.
  51. Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N. Direct observation of a  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$  core-to-ligand charge-transfer excited state in an octahedral hexarhenium complex // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 20. P. 9918–9920.
  52. Brylev K.A., Mironov Y. V., Fedorov V.E., Kim S.J., Pietzsch H.J., Stephan H., Ito A., Kitamura N. A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: Synthesis, structure, and properties of  $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. Vol. 363, № 11. P. 2686–2691.
  53. Yoshimura T., Suo C., Tsuge K., Ishizaka S., Nozaki K., Sasaki Y., Kitamura N., Shinohara A. Excited-state properties of octahedral hexarhenium(III) complexes with redox-active N-heteroaromatic ligands // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 2. P. 531–540.
  54. Kirakci K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K. X-ray Inducible Luminescence and Singlet Oxygen Sensitization by an Octahedral Molybdenum Cluster Compound: A New Class of Nanoscintillators // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 2. P. 803–809.
  55. Stass D. V., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A. Direct observation of x-ray excited optical luminescence from a  $\text{Re}_6$  metal cluster in true aqueous solution: The missing link between material characterization and in vivo applications // *J. Appl. Phys.* 2021. Vol. 129, № 18. P. 183102.
  56. Molard Y., Taupier G., Paofai S., Cordier S. Evidencing  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  red-NIR emission and singlet oxygen generation by two photon absorption // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57, № 33. P. 4003–4006.
  57. Barnard P.A., Sun I.W., Hussey C.L. Molybdenum(II) Chloride in the Aluminum

- Chloride–1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of the  $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$  Ion in Neutral and Basic Melts // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 19. P. 3670–3674.
58. Nocera D.G., Gray H.B. Electrochemical Reduction of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Cluster Ions. Electrogenenerated Chemiluminescence of  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, № 3. P. 824–825.
59. Mussell R.D., Nocera D.G. Electrogenenerated chemiluminescence of  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ : Free-energy effects on chemiluminescence reactivity // *Polyhedron*. 1986. Vol. 5, № 1–2. P. 47–50.
60. Jackson J.A., Newsham M.D., Worsham C., Nocera D.G. Efficient singlet oxygen generation from polymers derivatized with hexanuclear molybdenum clusters // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8, № 2. P. 558–564.
61. Jackson J.A., Turro C., Newsham M.D., Nocera D.G. Oxygen Quenching of Electronically Excited Hexanuclear Molybdenum and Tungsten Halide Clusters // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94, № 30. P. 4500–4507.
62. Kirakci K., Kubát P., Kučeráková M., Šícha V., Gbelcová H., Lovecká P., Grznárová P., Ruml T., Lang K. Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  and  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ : Syntheses, luminescence, and in vitro studies // *Inorg. Chim. Acta*. 2016. Vol. 441. P. 42–49.
63. Osborn D.J., Baker G.L., Ghosh R.N.  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ -incorporated sol-gel for oxygen sensing applications // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. Vol. 36, № 1. P. 5–10.
64. Mussell R.D., Nocera D.G. Partitioning of the Electrochemical Excitation Energy in the Electrogenenerated Chemiluminescence of Hexanuclear Molybdenum and Tungsten Clusters // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 19. P. 3711–3717.
65. Szczepura L.F., Cedeño D.L., Johnson D.B., McDonald R., Knott S.A., Jeans K.M., Durham J.L. Substitution of the terminal chloride ligands of  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$  with triethylphosphine: Photophysical and electrochemical properties of a new series of  $[\text{Re}_6\text{S}_8]^{2+}$  based clusters // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 24. P. 11386–11394.
66. Bregnhøj M., Strunge K., Sørensen R.J., Ströbele M., Hummel T., Meyer H.J., Jensen F., Ogilby P.R. Tungsten Iodide Clusters as Singlet Oxygen Photosensitizers: Exploring the Domain of Resonant Energy Transfer at 1 eV // *J. Phys. Chem. A*. 2019. Vol. 123, № 9. P. 1730–1739.

67. Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Westberg M., Ogilby P.R., Meyer H.J. A ligand substituted tungsten iodide cluster: Luminescence: vs. singlet oxygen production // Dalton Trans. 2016. Vol. 45, № 39. P. 15500–15506.
68. Riehl L., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Molecular Oxygen Modulated Luminescence of an Octahedro-hexamolybdenum Iodide Cluster having Six Apical Thiocyanate Ligands // Z. Anorg. u. Allg. Chem. 2016. Vol. 642, № 5. P. 403–408.
69. Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Luminescence Quenching of Ligand-Substituted Molybdenum and Tungsten Halide Clusters by Oxygen and Their Oxidation Electrochemistry // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 37. P. 4259–4266.
70. Ulantikov A.A., Gayfulin Y.M., Ivanov A.A., Sukhikh T.S., Ryzhikov M.R., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Shestopalov M.A., Mironov Y. V. Soluble Molecular Rhenium Cluster Complexes Exhibiting Multistage Terminal Ligands Reduction // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 9. P. 6460–6470.
71. Wilson W.B., Stark K., Johnson D.B., Ren Y., Ishida H., Cedeño D.L., Szczepura L.F. Photophysical properties of a series of rhenium selenide cluster complexes containing nitrogen-donor ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 4, № 13. P. 2254–2261.
72. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // Chem. Commun. 2007. Vol. 8, № 44. P. 4617–4619.
73. Yoshimura T., Nishizawa H., Nagata K., Ito A., Sakuda E., Ishizaka S., Kitamura N., Shinohara A. Tuning the Ground- and Excited-State Redox Potentials of Octahedral Hexanuclear Rhenium(III) Complexes by the Combination of Terminal Halide and N-Heteroaromatic Ligands // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 30. P. 26965–26982.
74. Ulantikov A.A., Sukhikh T.S., Gribov E.N., Maltseva N. V., Brylev K.A., Mironov Y. V., Gayfulin Y.M. Thermally Controlled Synthesis of Octahedral Rhenium Clusters with 4,4'-Bipyridine and  $\text{CN}^-$  Apical Ligands // Symmetry. 2021. Vol. 13, № 11. P. 2187.
75. Ulantikov A.A., Brylev K.A., Sukhikh T.S., Mironov Y. V., Muravieva V.K., Gayfulin Y.M. Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane as Apical Ligands // Molecules. 2022. Vol. 27, № 22. P. 7874.
76. Levi E., Aurbach D., Gatti C. Redox Potential and Crystal Chemistry of Hexanuclear Cluster Compounds // Molecules. 2021. Vol. 26, № 11. P. 3069.

77. Svezhentseva E. V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A., Kurskaya O.G., Brylev K.A., Tsygankova A.R., Edeleva M. V., Gyrylova S.N., Kitamura N., Efremova O.A., Shestopalov M.A., Mironov Y. V., Shestopalov A.M. Water-soluble hybrid materials based on  $\{Mo_6X_8\}^{4+}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, № 4. P. 1670–1676.
78. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L. V., Fedorov V.E., Mironov Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* 2015. Vol. 144. P. 13–17.
79. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A., Trifonova K.E., Pozmogova T.N., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kretov E.I., Sergeevichev D.S., Shestopalov M.A., Mironov Y. V., Shestopalov A.M., Poveschenko A.F., Shestopalova L. V. Comprehensive study of hexarhenium cluster complex  $Na_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$  – In terms of a new promising luminescent and X-ray contrast agent // *Nanomedicine: NBM.* 2017. Vol. 13, № 2. P. 755–763.
80. Pronina E. V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A. The role of hydrolysis in biological effects of molybdenum cluster with DMSO ligands // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 27, № 1. P. 111–119.
81. Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang K. Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of  $\beta$ -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 24. P. 13012–13018.
82. Ivanov A.A., Haouas M., Evtushok D. V., Pozmogova T.N., Golubeva T.S., Molard Y., Cordier S., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M.A. Stabilization of Octahedral Metal Halide Clusters by Host-Guest Complexation with  $\gamma$ -Cyclodextrin: Toward Nontoxic Luminescent Compounds // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 36. P. 14462–14469.
83. Vorotnikova N.A., Efremova O.A., Tsygankova A.R., Brylev K.A., Edeleva M. V., Kurskaya O.G., Sutherland A.J., Shestopalov A.M., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with  $[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) // *Polym. Adv. Technol.* 2016. Vol. 27, № 7. P. 922–928.
84. Beltrán A., Mikhailov M., Sokolov M.N., Pérez-Laguna V., Rezusta A., Revillo M.J., Galindo F. A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum

- iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of: *Staphylococcus aureus* // *J. Mater. Chem. B*. 2016. Vol. 4, № 36. P. 5975–5979.
85. Felip-León C., Arnau Del Valle C., Pérez-Laguna V., Isabel Millán-Lou M., Miravet J.F., Mikhailov M., Sokolov M.N., Rezusta-López A., Galindo F. Superior performance of macroporous over gel type polystyrene as a support for the development of photo-bactericidal materials // *J. Mater. Chem. B*. 2017. Vol. 5, № 30. P. 6058–6064.
86. Tavares M.R., Kirakci K., Kotov N., Pechar M., Lang K., Pola R., Etrych T. Octahedral Molybdenum Cluster-Based Nanomaterials for Potential Photodynamic Therapy // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 19. P. 1–16.
87. Amela-Cortes M., Paofai S., Cordier S., Folliot H., Molard Y. Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 38. P. 8177–8180.
88. Grasset F., Dorson F., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Marie A., Sasaki T., Haneda H., Bando Y., Mortier M. Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]\text{@SiO}_2$  phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I) // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20, № 1. P. 143–148.
89. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Vorotnikova N.A., Brylev K.A., Edeleva M. V., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles:  $\text{Mo}_6$  metal cluster complex/ $\text{SiO}_2$  // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 49. P. 43367–43375.
90. Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A., Trifonova K.E., Efremova O.A., Krasilnikova A.A., Brylev K.A., Vorontsova E. V., Avrorov P.A., Shestopalova L. V., Poveshchenko A.F., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  metal clusters // *J. Mater. Chem. B*. 2016. Vol. 4, № 28. P. 4839–4846.
91. Vorotnikov Y.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E. V., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A., Efremova O.A. Luminescent silica mesoparticles for protein transduction // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. Vol. 96, P. 530–538.
92. Vorotnikov Y.A., Novikova E.D., Solovieva A.O., Shanshin D. V., Tsygankova A.R., Shcherbakov D.N., Efremova O.A., Shestopalov M.A. Single-domain antibody C7b for address delivery of nanoparticles to HER2-positive cancers // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12,

- № 42. P. 21885–21894.
93. Elistratova J., Mukhametshina A., Kholin K., Nizameev I., Mikhailov M., Sokolov M., Khairullin R., Miftakhova R., Shammass G., Kadirov M., Petrov K., Rizvanov A., Mustafina A. Interfacial uploading of luminescent hexamolybdenum cluster units onto amino-decorated silica nanoparticles as new design of nanomaterial for cellular imaging and photodynamic therapy // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 538. P. 387–396.
  94. Kirakci K., Nguyen T.K.N., Grasset F., Uchikoshi T., Zelenka J., Kubát P., Ruml T., Lang K. Electrophoretically Deposited Layers of Octahedral Molybdenum Cluster Complexes: A Promising Coating for Mitigation of Pathogenic Bacterial Biofilms under Blue Light // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 47. P. 6–13.
  95. Kirakci K., Zelenka J., Rumlová M., Cvačka J., Ruml T., Lang K. Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: Photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* 2019. Vol. 7, № 4. P. 1386–1392.
  96. Kirakci K., Zelenka J., Křížová I., Ruml T., Lang K. Octahedral Molybdenum Cluster Complexes with Optimized Properties for Photodynamic Applications // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 13. P. 9287–9293.
  97. Pozmogova T.N., Sitnikova N.A., Pronina E. V., Miroshnichenko S.M., Kushnarenko A.O., Solovieva A.O., Bogachev S.S., Vavilov G.D., Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Hybrid system  $\{W_6I_8\}$ -cluster/dsDNA as an agent for targeted X-ray induced photodynamic therapy of cancer stem cells // *Mater. Chem. Front.* 2021. Vol. 5, № 20. P. 7499–7507.
  98. Feliz M., Puche M., Atienzar P., Concepción P., Cordier S., Molard Y. In situ generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9, № 15. P. 1963–1971.
  99. Feliz M., Atienzar P., Amela-Cortés M., Dumait N., Lemoine P., Molard Y., Cordier S. Supramolecular Anchoring of Octahedral Molybdenum Clusters onto Graphene and Their Synergies in Photocatalytic Water Reduction // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 22. P. 15443–15454.
  100. Ivanova M.N., Vorotnikov Y.A., Plotnikova E.E., Marchuk M. V., Ivanov A.A., Asanov I.P., Tsygankova A.R., Grayfer E.D., Fedorov V.E., Shestopalov M.A. Hexamolybdenum Clusters Supported on Exfoliated h-BN Nanosheets for Photocatalytic

- Water Purification // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 9. P. 6439–6448.
101. Zarate X., Schott E., Alvarado-Soto L., Ramirez-Tagle R. A family of octahedral molybdenum cluster complexes  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$  with  $n = 0-6$  as a pH-sensors: A theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* 2013. Vol. 567. P. 39–42.
  102. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y. V., Bauer S., Sutherland A.J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2, № 40. P. 8630–8638.
  103. Molard Y. Clustomesogens: Liquid Crystalline Hybrid Nanomaterials Containing Functional Metal Nanoclusters // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 8. P. 1514–1523.
  104. Ruiz A.M., Sakai G., Cornet A., Shimanoe K., Morante J.R., Yamazoe N. Microstructure control of thermally stable  $\text{TiO}_2$  obtained by hydrothermal process for gas sensors // *Sensors Actuators, B Chem.* 2004. Vol. 103, № 1–2. P. 312–317.
  105. Fareghi-Alamdari R., Ghorbani-Zamani F., Zekri N. Synthesis and hypergolic activity evaluation of some new ammonium-imidazolium based ionic liquids // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 31. P. 26386–26391.
  106. Djokić S. Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008. Vol. 2008. P. 1–7.
  107. Kalneus E. V., Melnikov A.R., Korolev V. V., Ivannikov V.I., Stass D. V. A Low-Field Magnetically Affected Reaction Yield (MARY) Spectrometer with Spectral Fluorescence Resolution // *Appl. Magn. Reson.* 2013. Vol. 44, № 1–2. P. 81–96.
  108. Gassan A.D., Ivanov A.A., Pozmogova T.N., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Water-Soluble Chalcogenide  $\text{W}_6$ -Clusters: On the Way to Biomedical Applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23, № 15. P. 1–18.
  109. Vorotnikova N.A., Bardin V.A., Vorotnikov Y.A., Kirakci K., Adamenko L.S., Alekseev A.Y., Meyer H.J., Kubát P., Mironov Y. V., Lang K., 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.
  110. 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. P.

- 3580.
111. 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 TiO<sub>2</sub> and octahedral iodide molybdenum clusters // *Appl. Surf. Sci.* 2023. Vol. 612, № November 2022. P. 155738.
  112. Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Komarov V.Y., Sokolov M.N. Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O (n = 2, 12, 14) // *Polyhedron*. 2017. Vol. 122. P. 241–246.
  113. Saito N., Lemoine P., Cordier S., Ohsawa T., Wada Y., Grasset F., Cross J.S., Ohashi N. Simulation of crystal and electronic structures of octahedral molybdenum cluster complex compound Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] using various DFT functionals // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2017. Vol. 125, № 10. P. 753–759.
  114. Ramirez-Tagle R., Arratia-Pérez R. Electronic structure and molecular properties of the [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>L<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I clusters // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 460, № 4–6. P. 438–441.
  115. Ruddaraju L.K., Pammi S.V.N., Guntuku G. sankar, Padavala V.S., Kolapalli V.R.M. A review on anti-bacterials to combat resistance: From ancient era of plants and metals to present and future perspectives of green nano technological combinations // *Asian J. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 15, № 1. P. 42–59.
  116. Semsarzadeh M.A., Sadcghi M., Barikani M. Effect of chain extender length on gas permeation properties of polyurethane membranes // *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 2008. Vol. 17, № 6. P. 431–440.
  117. Jiang X. (Cindy), Ding J., Kumar A. Polyurethane–poly(vinylidene fluoride) (PU–PVDF) thin film composite membranes for gas separation // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 323, № 2. P. 371–378.
  118. Morral-Ruíz G., Melgar-Lesmes P., Solans C., García-Celma M.J. Multifunctional polyurethane-urea nanoparticles to target and arrest inflamed vascular environment: A potential tool for cancer therapy and diagnosis // *J. Control. Release*. 2013. Vol. 171, № 2. P. 163–171.
  119. Lin T.W., Hsu S. hui. Self-Healing Hydrogels and Cryogels from Biodegradable Polyurethane Nanoparticle Crosslinked Chitosan // *Adv. Sci.* 2020. Vol. 7, № 3.

120. Müller K., Klapper M., Müllen K. Preparation of high molecular weight polyurethane particles by nonaqueous emulsion polyaddition // *Colloid Polym. Sci.* 2007. Vol. 285, № 10. P. 1157–1161.
121. Borcan F., Chirita-Emandi A., Andreescu N.I., Borcan L.C., Albulescu R.C., Puiu M., Tomescu M.C. Synthesis and preliminary characterization of polyurethane nanoparticles with ginger extract as a possible cardiovascular protector // *Int. J. Nanomedicine.* 2019. Vol. 14. P. 3691–3703.
122. Ma S., Zhang H., Sablong R.J., Koning C.E., van Benthem R.A.T.M. t-Butyl-Oxycarbonylated Diamines as Building Blocks for Isocyanate-Free Polyurethane/Urea Dispersions and Coatings // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. Vol. 39, № 9. P. 1–6.
123. Lu Y., Larock R.C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: Effects of polyol functionality and hard segment content on properties // *Biomacromolecules.* 2008. Vol. 9, № 11. P. 3332–3340.
124. Petunin A.A., Evtushok D. V., Vorotnikova N.A., Kuratieva N. V., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Hexasubstituted Iodide Tungsten Cluster Complexes with Azide and Isothiocyanate Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 22. P. 2177–2181.
125. Ossola R., Jönsson O.M., Moor K., McNeill K. Singlet Oxygen Quantum Yields in Environmental Waters // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121, № 7. P. 4100–4146.
126. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy // Springer, New York, USA / 3rd edn, 2006.
127. Lindig B.A., Rodgers M.A.J., Schaap A.P. Determination of the lifetime of singlet oxygen in water-d<sub>2</sub> using 9,10-anthracenedipropionic acid, a water-soluble probe // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 17. P. 5590–5593.
128. Helmy E.T., Nemr A. El, Arafa E., Eldafrawy S., Mousa M. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater under visible light irradiation using green synthesized mesoporous non-metal-doped TiO<sub>2</sub> // *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, 2021. Vol. 44, № 1.
129. Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 38. P. 20382–20386.
130. Thambiliyagodage C. Activity enhanced TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photodegradation of dyes - A review // *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 2021. Vol. 16. P. 100592.

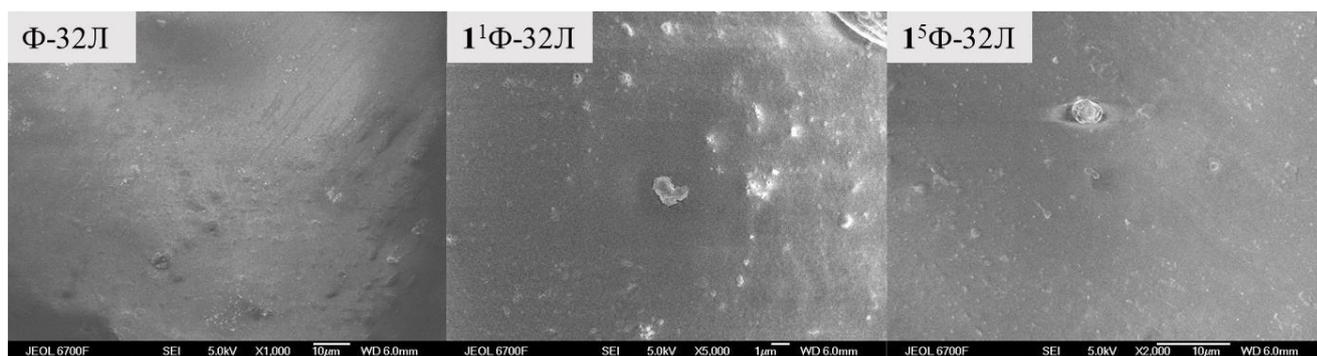
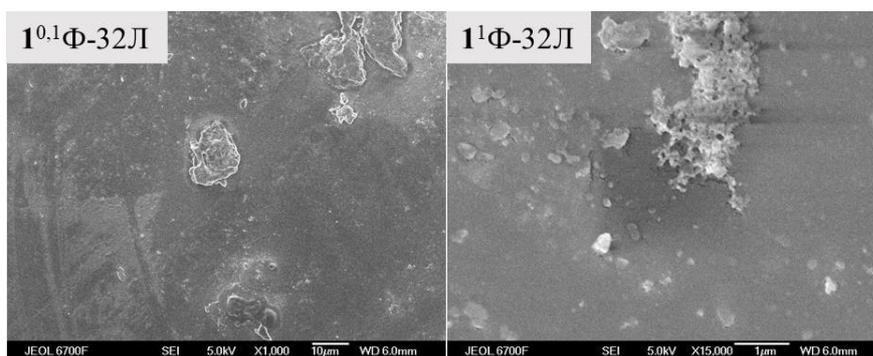
131. Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 39–40. P. 4181–4197.
132. Nawaz R., Kait C.F., Chia H.Y., Isa M.H., Huei L.W. Glycerol-mediated facile synthesis of colored titania nanoparticles for visible light photodegradation of phenolic compounds // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 11. P. 1–19.
133. Kumar A., Mondal S., Koteswara Rao K.S.R. Critical investigation of high performance spin-coated high- $\kappa$  titania thin films based MOS capacitor // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27, № 5. P. 5264–5270.
134. Benkoula S., Sublemontier O., Patanen M., Nicolas C., Sirotti F., Naitabdi A., Gaie-Levrel F., Antonsson E., Aureau D., Ouf F.-X., Wada S.-I., Etcheberry A., Ueda K., Miron C. Water adsorption on TiO<sub>2</sub> surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 15088.
135. Ababou-Girard S., Cordier S., Fabre B., Molard Y., Perrin C. Assembly of hexamolybdenum metallic clusters on silicon surfaces // *ChemPhysChem.* 2007. Vol. 8, № 14. P. 2086–2090.
136. Godet C., Ababou-Girard S., Fabre B., Molard Y., Fadjie-Djomkam A.B., Députier S., Guilloux-Viry M., Cordier S. Surface immobilization of Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub> octahedral cluster cores on functionalized amorphous carbon using a pyridine complexation strategy // *Diam. Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 131–138.
137. Lupa L., Coheci L., Trica B., Coroaba A., Popa A. Photodegradation of Phenolic Compounds from Water in the Presence of a Pd-Containing Exhausted Adsorbent // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, № 23. P. 8440.
138. Yuan J., Li H., Wang G., Zhang C., Wang Y., Yang L., Li M., Lu J. Adsorption, isolated electron/hole transport, and confined catalysis coupling to enhance the photocatalytic degradation performance // *Appl. Catal. B Environ.* 2022. Vol. 303, № October 2021. P. 120892.
139. Wang L., Yin H., Wang S., Wang J., Ai S. Ni<sup>2+</sup>-assisted catalytic one-step synthesis of Bi/BiOCl/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light // *Appl. Catal. B Environ.* 2022. Vol. 305, № August 2021. P. 121039.
140. Guo F., Zhang H., Li H., Shen Z. Modulating the oxidative active species by regulating the valence of palladium cocatalyst in photocatalytic degradation of ciprofloxacin // *Appl. Catal. B Environ.* 2022. Vol. 306, № October 2021. P. 121092.

141. Nosaka Y., Daimon T., Nosaka A.Y., Murakami Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6, № 11. P. 2917.
142. Das T., Rocquefelte X., Jobic S. Ab Initio Positioning of the Valence and Conduction Bands of Bulk Photocatalysts: Proposition of Absolute Reference Energy // *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124, № 36. P. 19426–19434.
143. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H., Janda P., Vorokhta M., Piliai L., Kavan L. Work Function of TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile, and Brookite) Single Crystals: Effects of the Environment // *J. Phys. Chem. C.* 2021. Vol. 125, № 3. P. 1902–1912.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Структурные данные комплекса  $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$  (5).

Эмпирическая формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}$	
Молекулярная масса, Да	2526,01	
Температура, К	150	298
Сингония	Триклинная	
Пространственная группа	$P-1$	
a, Å	12,3809(8)	12,6
b, Å	13,2385(9)	13,34
c, Å	13,2482(11)	13,36
$\alpha$ , °	64,644(3)	66,9
$\beta$ , °	62,697(2)	62,9
$\gamma$ , °	84,204(2)	84,3
V, Å <sup>3</sup>	1731,3(2)	1827
Z	1	

Рисунок П1. Изображения СЭМ для свежих образцов  $1^n\Phi 32\text{-Л}$ .Рисунок П2. Изображения СЭМ для выдержанных в воде  $1^n\Phi 32\text{-Л}$ .

# Свежие

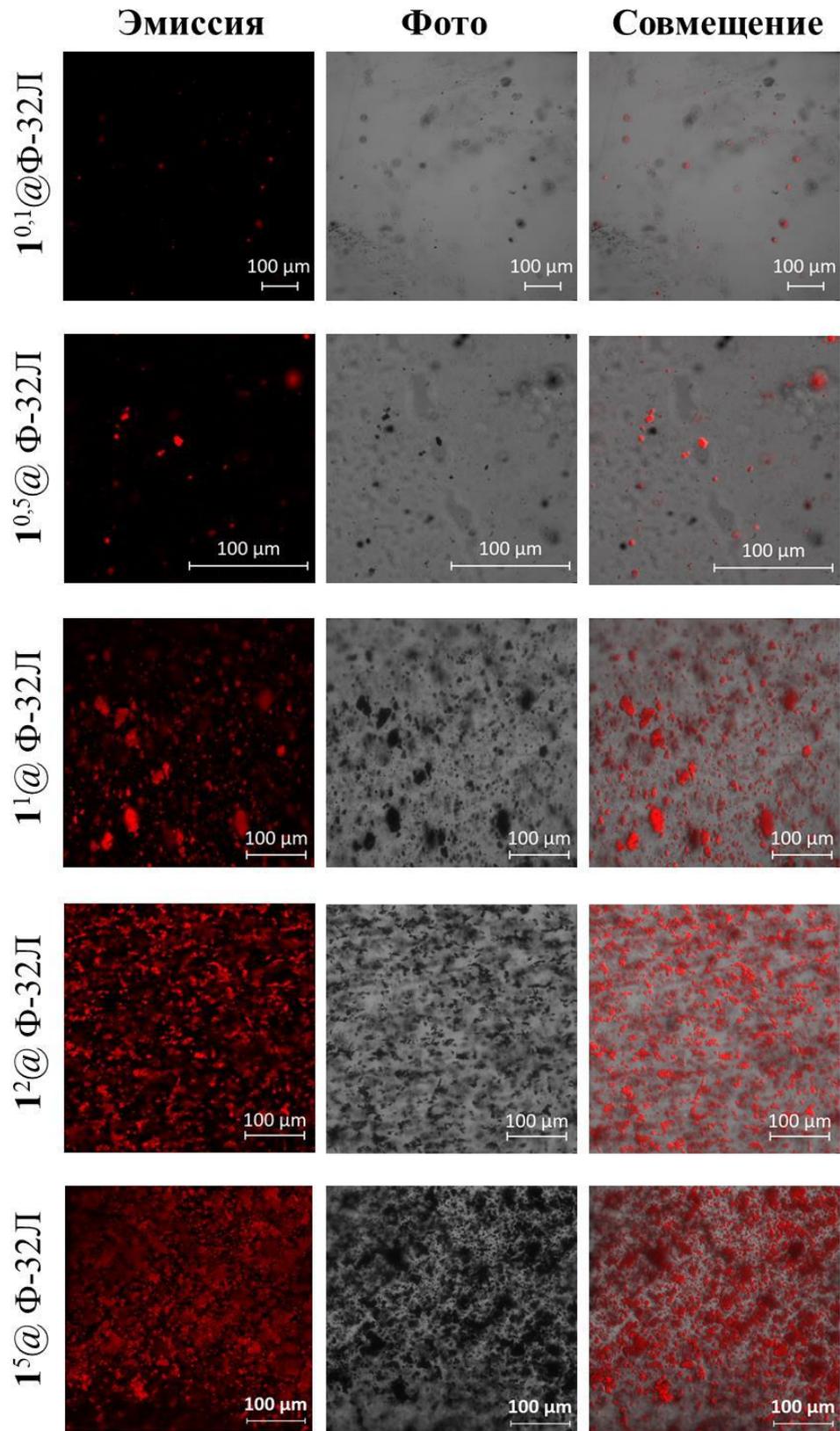


Рисунок ПЗ. Фото КЛСМ для свежих  $1^n@Ф-32Л$ .

# Выдержанные в воде 60 дней

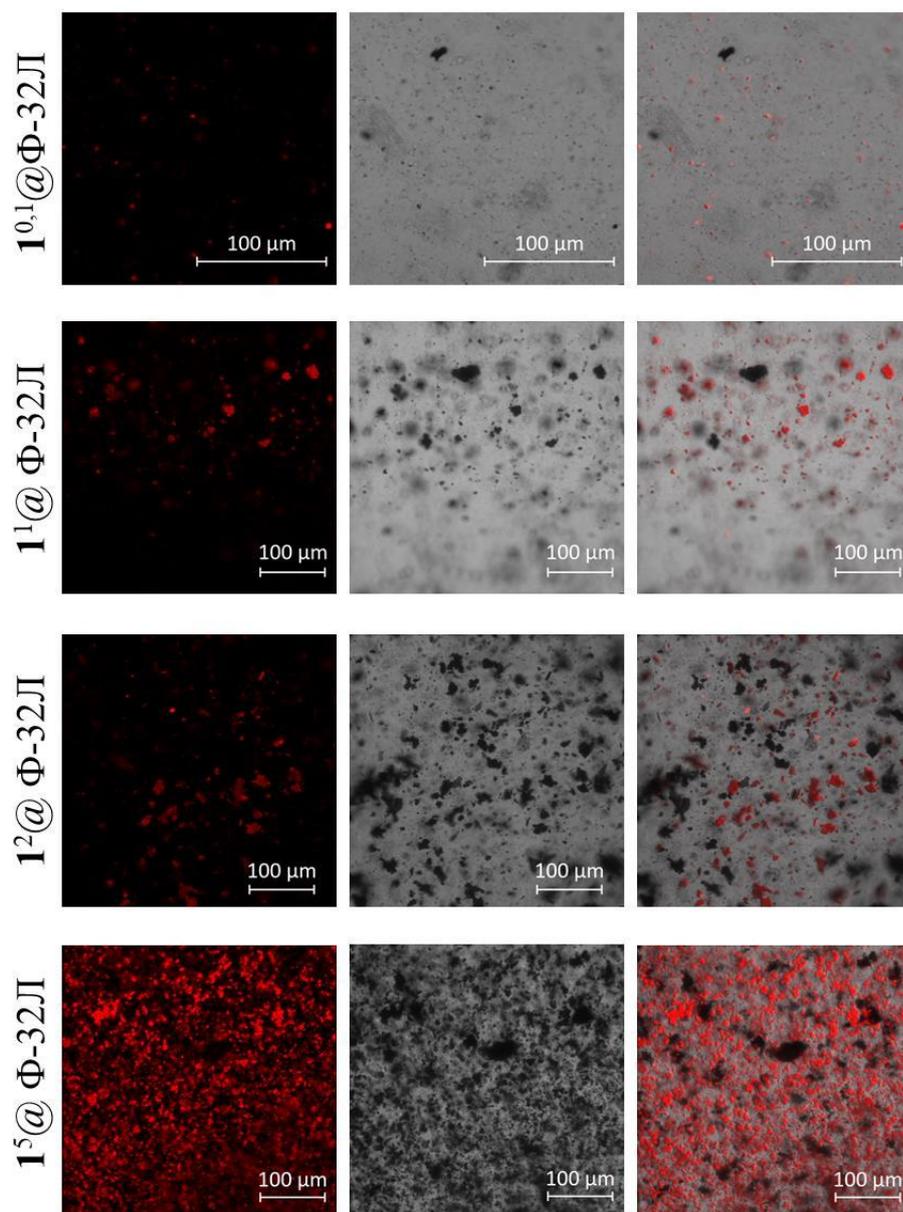


Рисунок П4. Фото КЛСМ для выдержанных в воде  $1^n@Phi-32L$ .

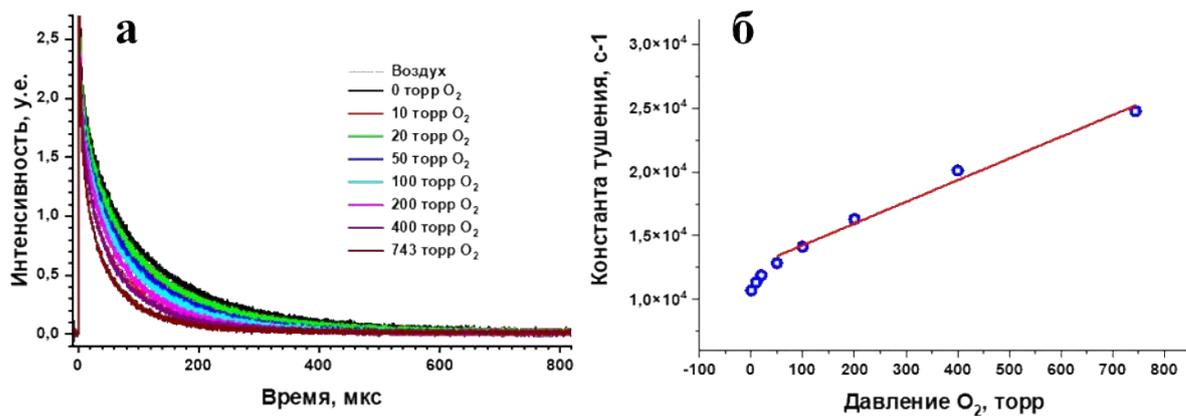


Рисунок П5. Времена жизни эмиссии при различном содержании кислорода (а) и расчет константы тушения Штерна-Фольмера (б) для  $1^{0,1}\text{Ф32-Л}$ .

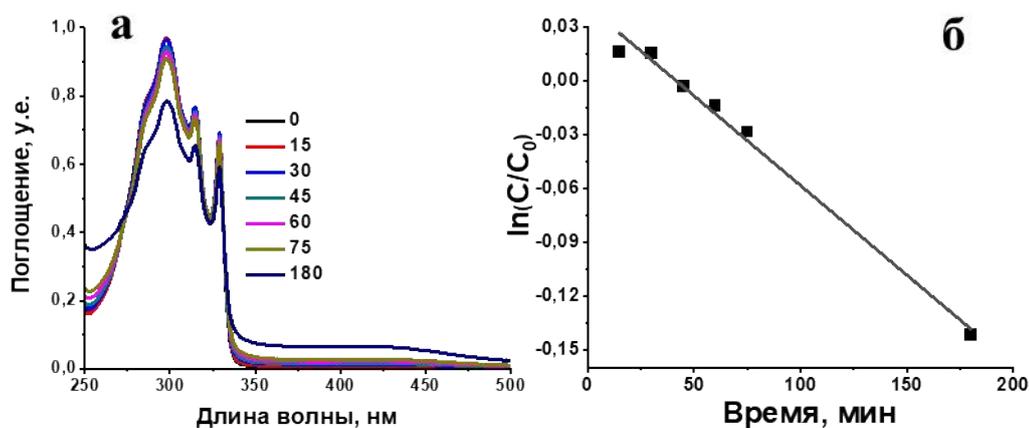


Рисунок П6. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии свежего  $1^{0,1}\text{Ф32-Л}$ .

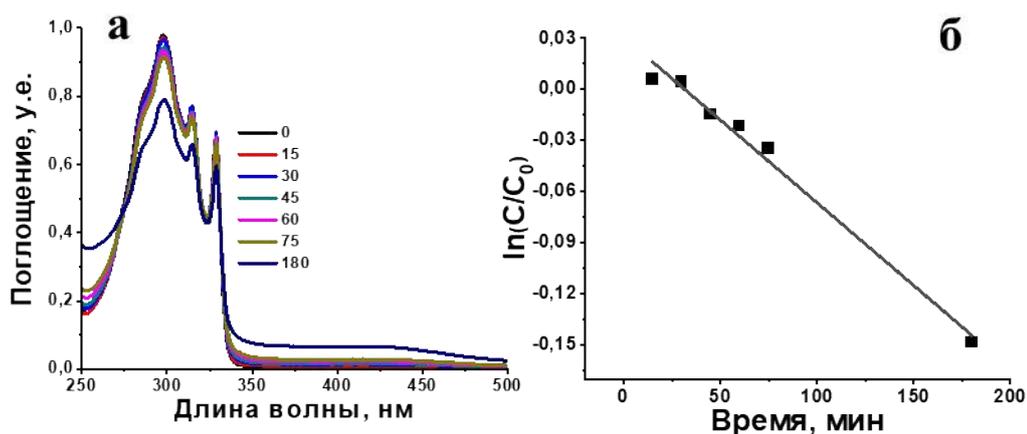


Рисунок П7. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии выдержанного  $1^{0,1}\text{Ф32-Л}$ .

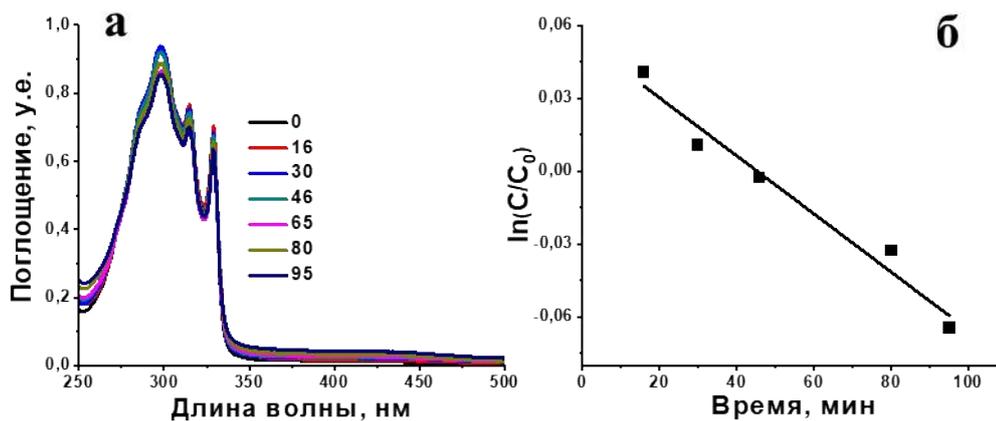


Рисунок П8. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии свежего  $1^{0.5}\Phi32\text{-Л}$ .

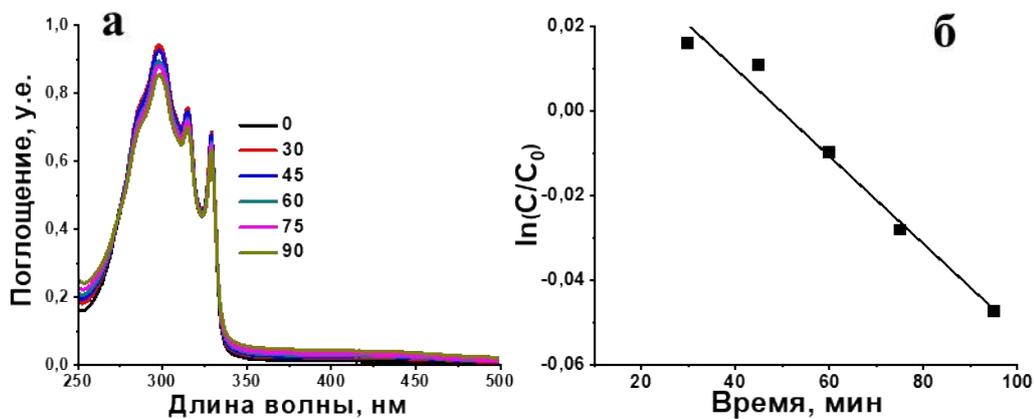


Рисунок П9. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии выдержанного  $1^{0.5}\Phi32\text{-Л}$ .

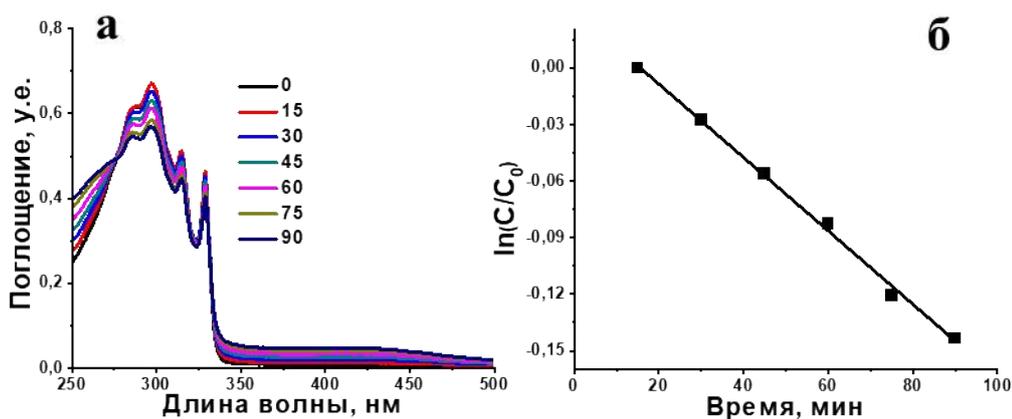


Рисунок П10. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии свежего  $1^1\Phi32\text{-Л}$ .

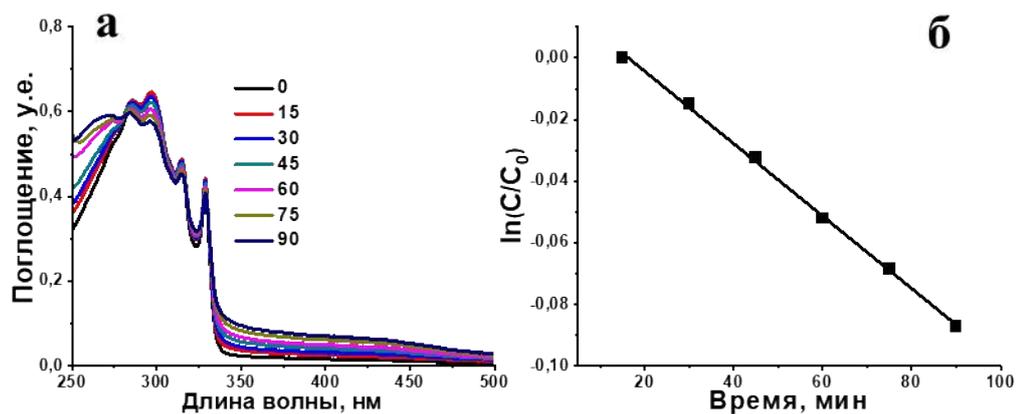


Рисунок П11. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии выдержанного  $1^{0.5}\Phi 32-L$ .

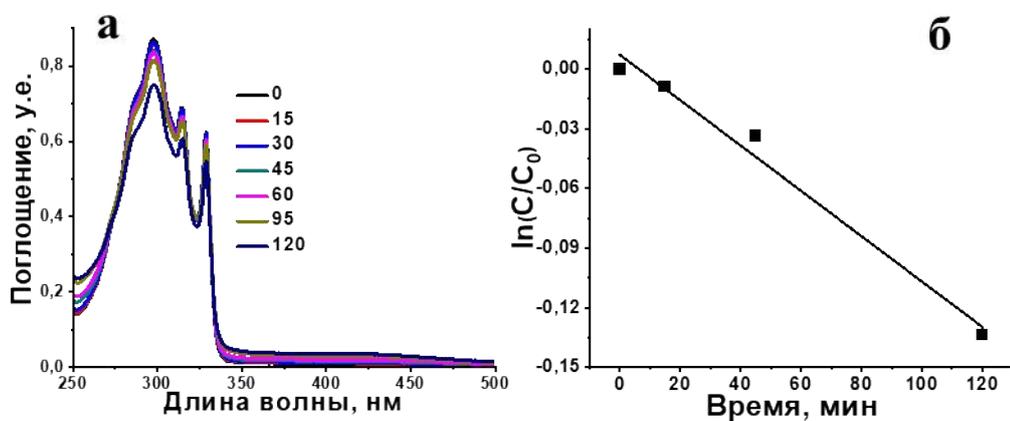


Рисунок П12. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии свежего  $1^2\Phi 32-L$ .

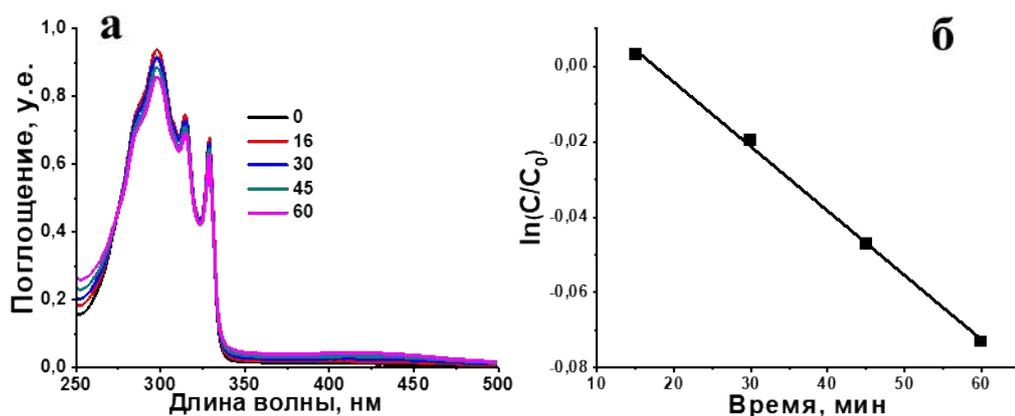


Рисунок П13. ЭСП конверсии ДГН (а) и расчет константы реакции (б) в присутствии выдержанного  $1^5\Phi 32-L$ .

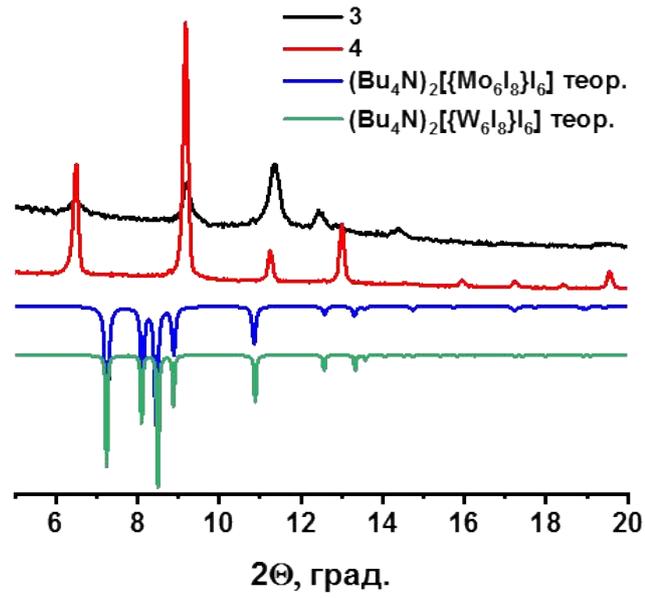


Рисунок П14. Дифрактограммы комплексов 3 и 4.

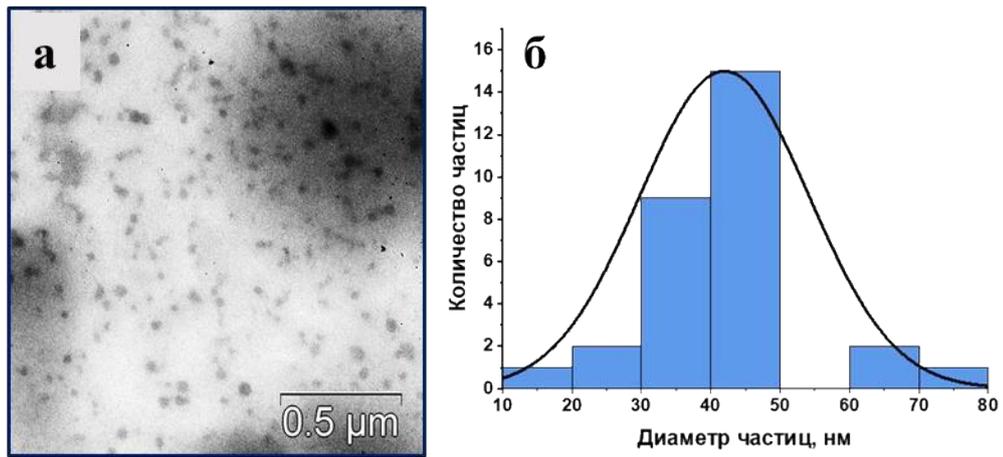
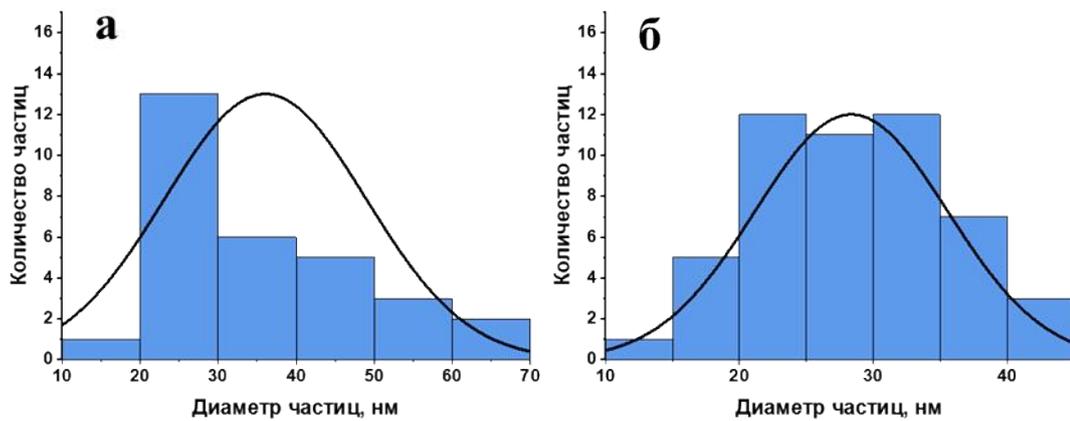


Рисунок П15. Фото ПЭМ для рU (а) и распределение размеров(б).

Рисунок П16. Распределение размеров частиц  $4^{0.1}\text{pU}$  (а) и  $4^{0.5}\text{pU}$  (б).

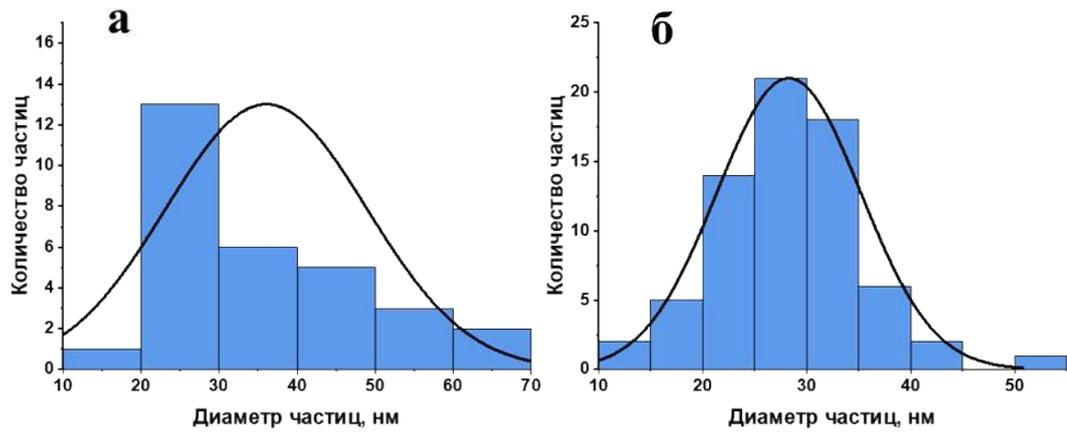


Рисунок П17. Распределение размеров частиц  $3^{0.1}pU$  (а) и  $3^{0.5}pU$  (б).

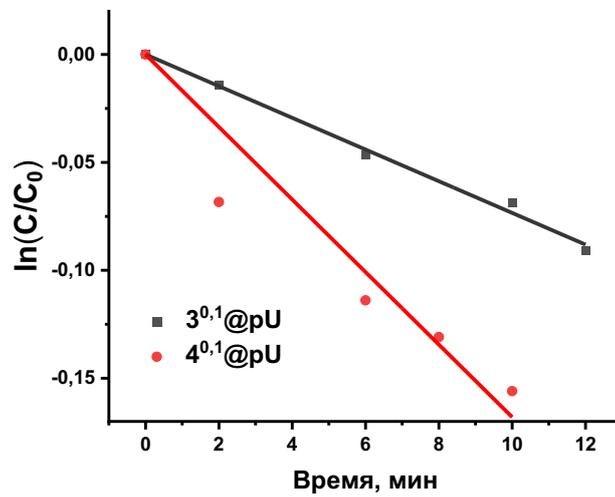


Рисунок П18. Кинетические кривые для опытов конверсии ДГН в присутствии  $3^{0.1}pU$  и  $4^{0.1}pU$ .

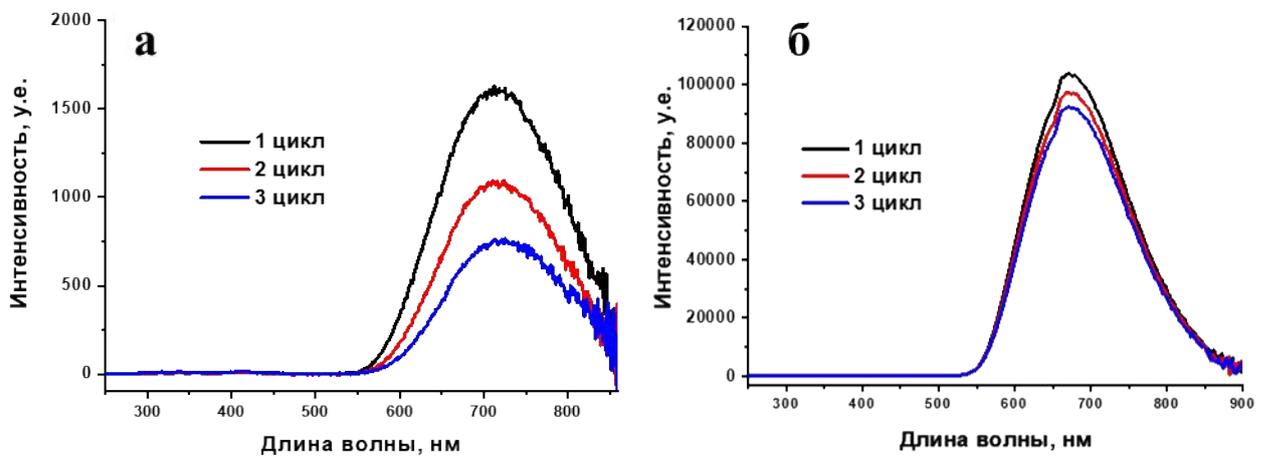


Рисунок П19. Спектры рентген-индуцированной эмиссии для 4 (а) и  $(Bu_4N)_2\{W_6I_8\}I_6$  (б).

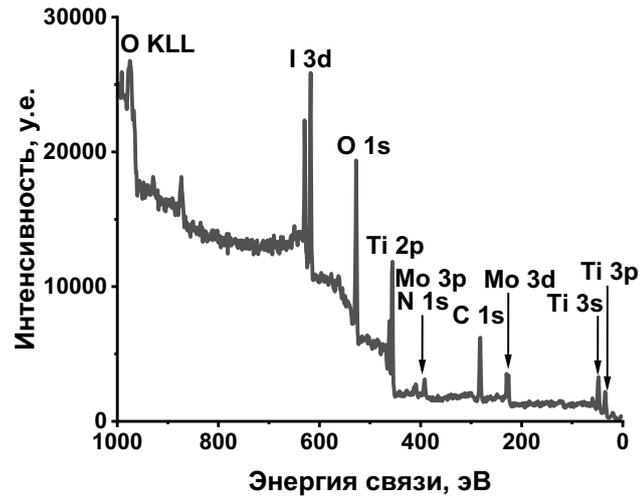
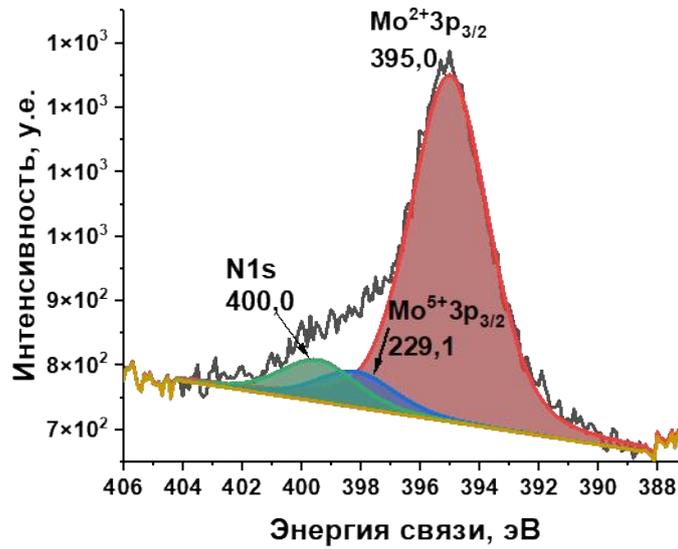
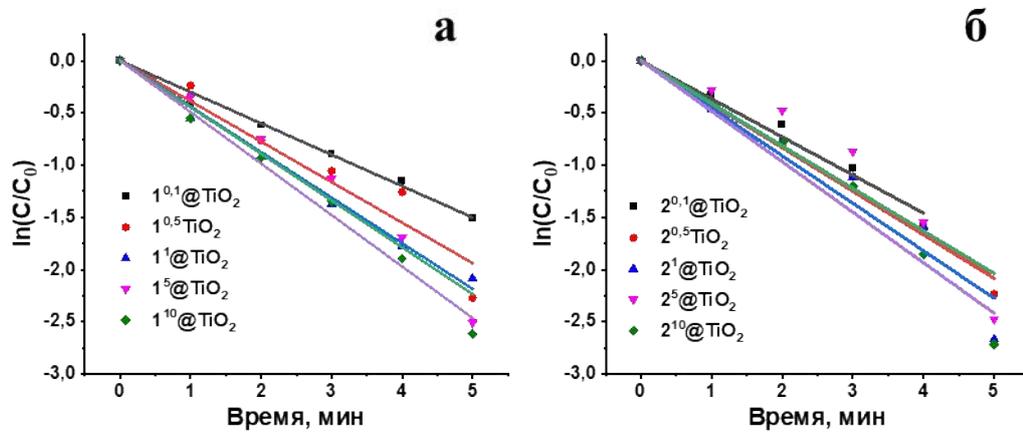
Рис П20. Полный спектр РФЭС для  $2^{10}@TiO_2$ .

Рис П21. Спектр РФЭС для N1s и Mo3p.

Рис П22. Кинетические кривые для опытов разложения БФС с  $1^n@TiO_2$  (а) и  $2^n@TiO_2$  (б) под УФ ( $\lambda = 365$  нм).

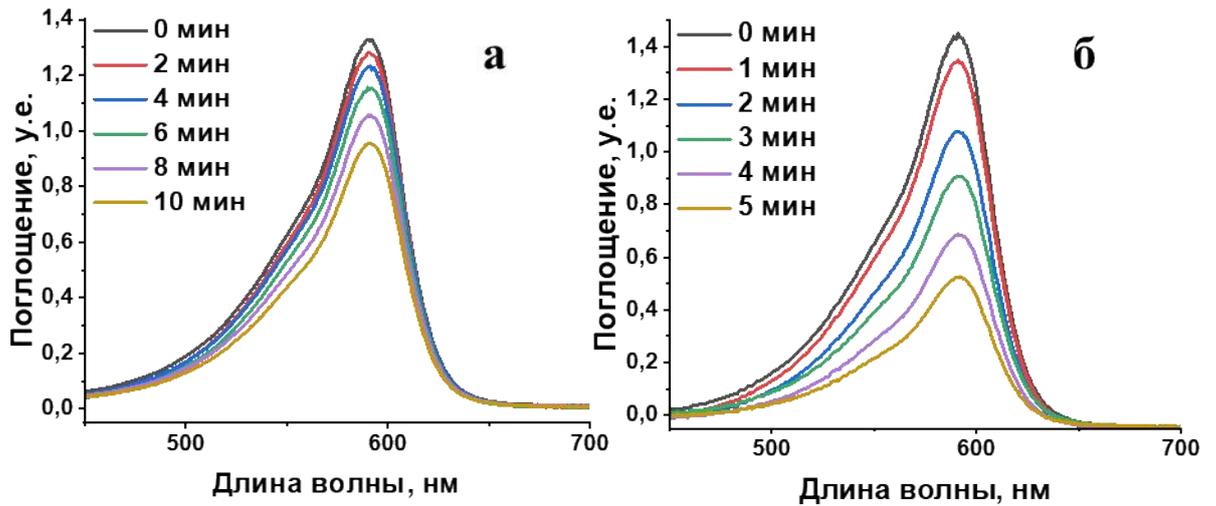


Рисунок П23. ЭСП для опытов разложения БФС с  $\text{TiO}_2$  (а) и  $2^1@TiO_2$  (б) под белым светом ( $\lambda = 400-800$  нм).

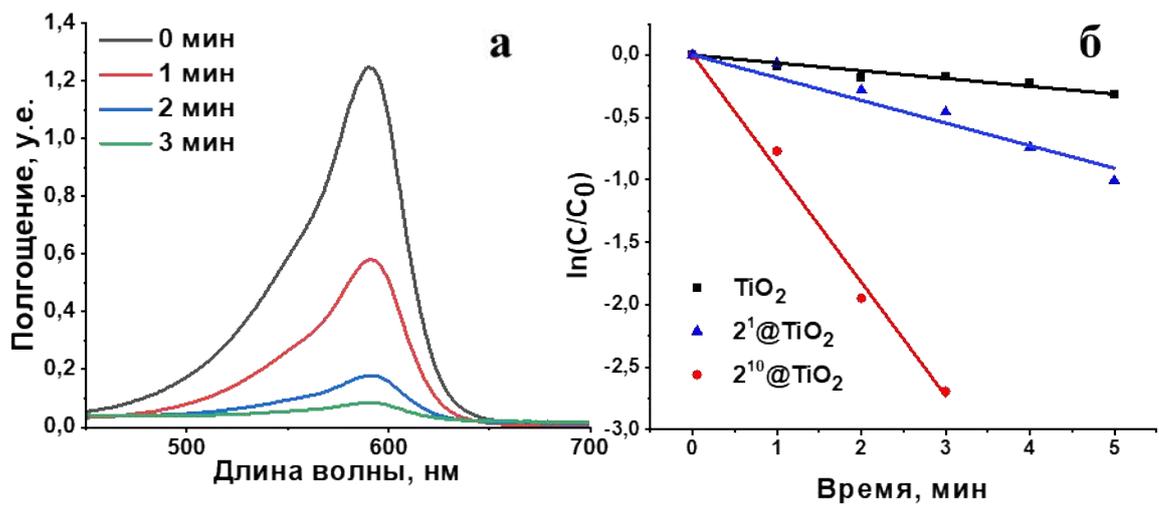


Рисунок П24. ЭСП для опыта разложения БФС с  $2^{10}@TiO_2$  (а) и кинетические кривые (б) для опытов под белым светом ( $\lambda = 400-800$  нм).

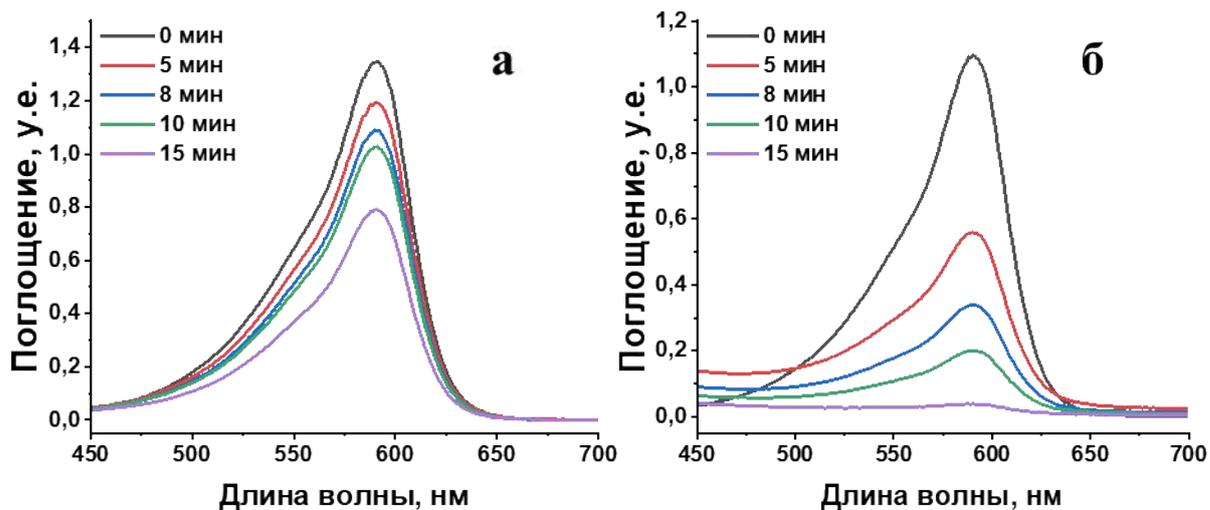


Рисунок П25. ЭСП для опытов разложения БФС с  $\text{TiO}_2$  (а) и  $2^{10}\text{@TiO}_2$  (б) под солнечным светом.

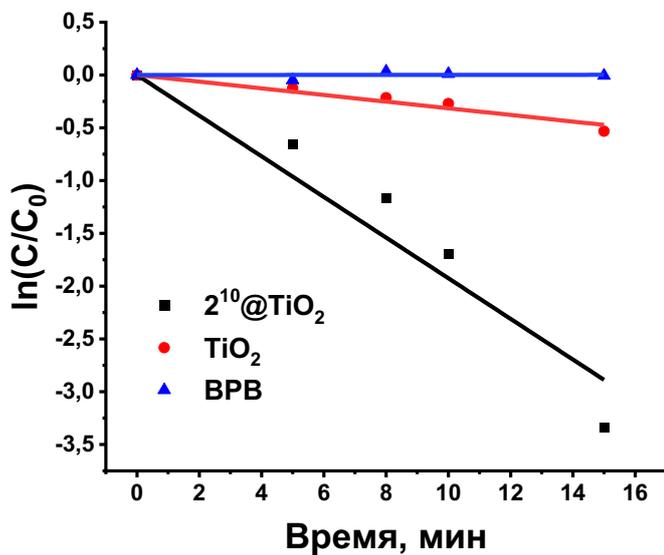


Рисунок П26. Кинетические кривые для опытов разложения БФС под солнечным светом.

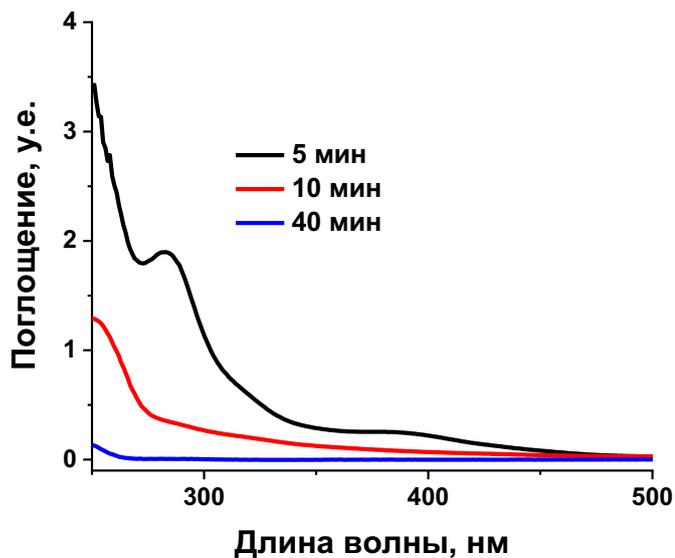


Рисунок П27. ЭСП для органического остатка разложения БФС.

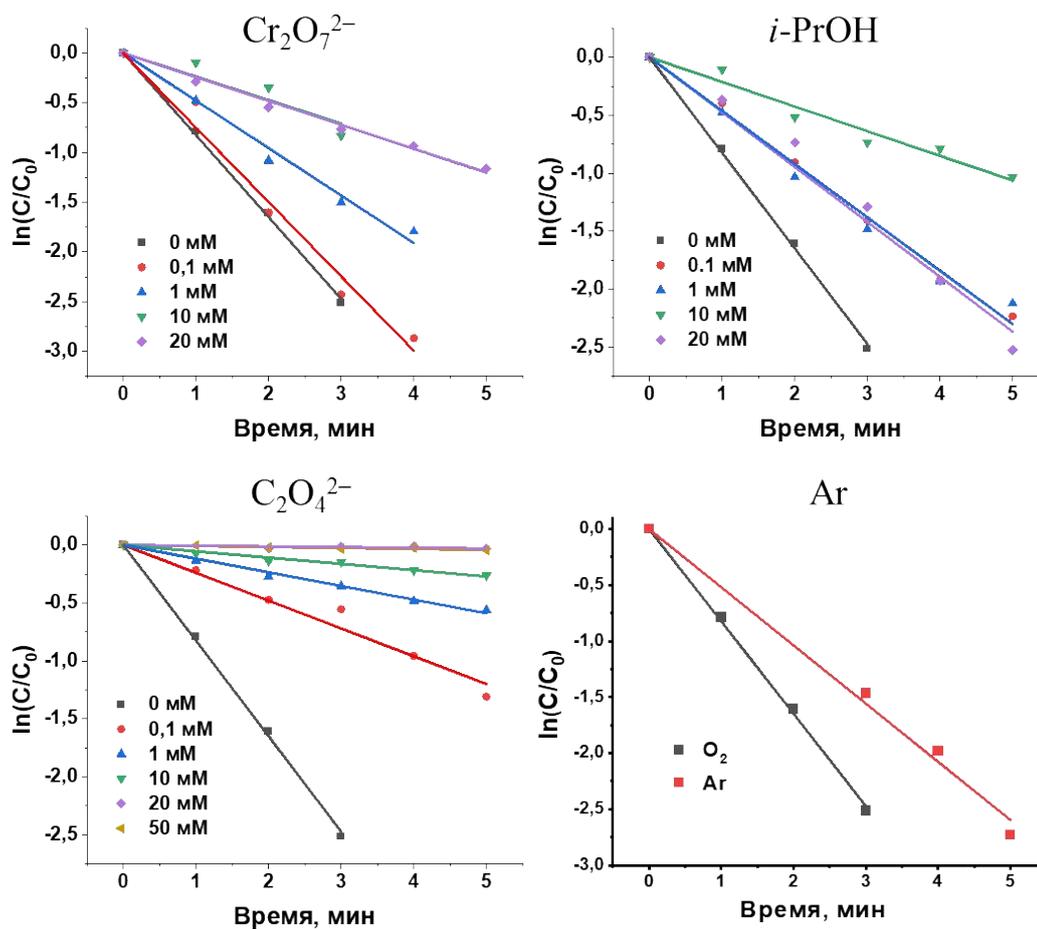


Рисунок П28. Кинетические кривые для опытов разложения БФС с  $2^{10}@TiO_2$  в присутствии молекул-ловушек.

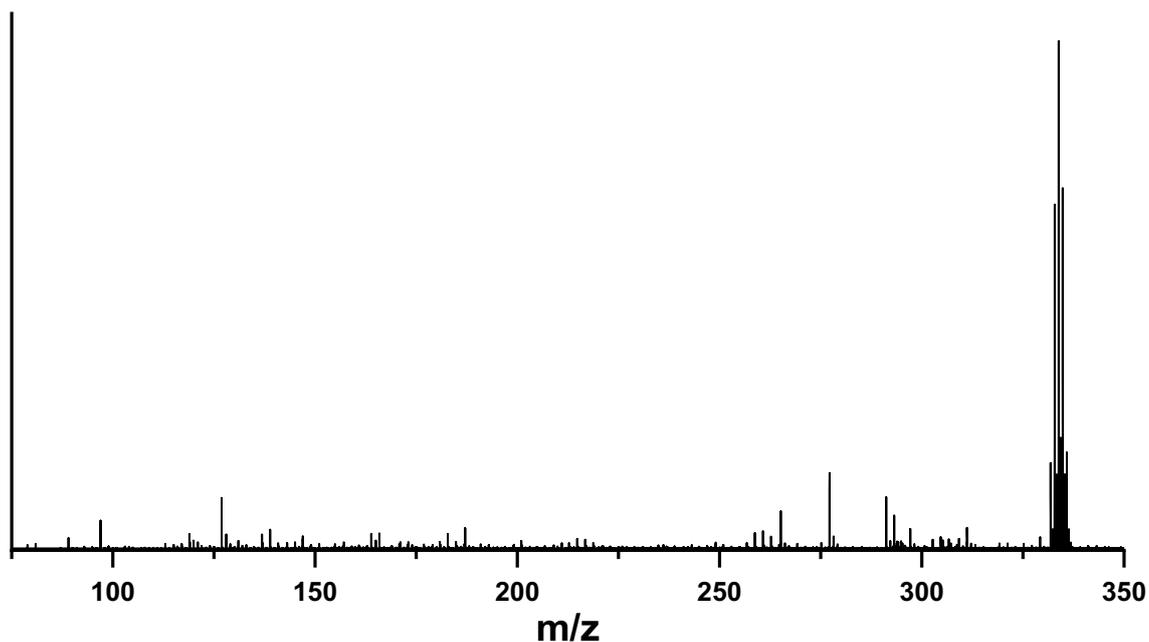


Рисунок П29. Масс-спектр раствора реакции разложения БФС с  $2^{10}@TiO_2$  после 2,5 минут реакции.

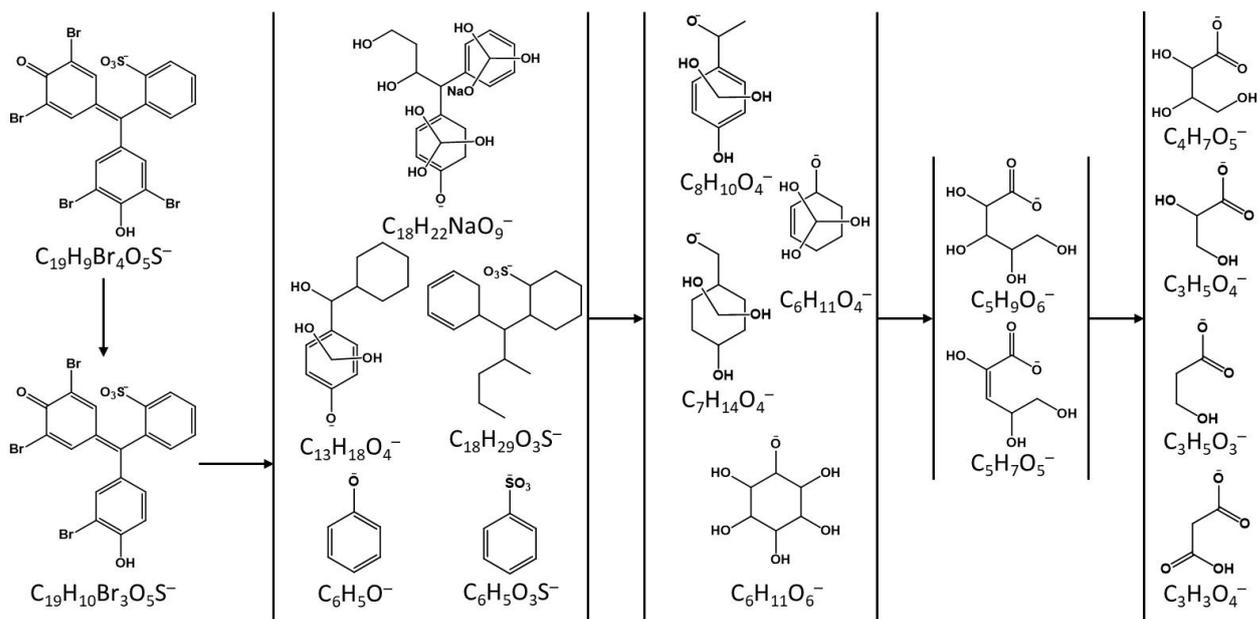


Рисунок П30. Промежуточные продукты фотокаталитической реакции разложения красителя, рассчитанные по данным масс-спектрометрии.