### СОДЕРЖАНИЕ

#### Том 67, Номер 1, 2022

3
33
54
103
118
127

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 546.02.546.05

# НОВЫЕ ПОГЛОЩАЮЩИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ Cu—A—B—S—Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, Mn; B = Si, Ge, Sn) ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. М. В. Гапанович<sup>а, \*</sup>, В. В. Ракитин<sup>а</sup>, Г. Ф. Новиков <sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> \*e-mail: gmw@icp.ac.ru Поступила в редакцию 08.07.2021 г. После доработки 30.08.2021 г. Принята к публикации 31.08.2021 г.

Обзор посвящен новым полупроводникам — четверным соединениям меди  $Cu_2A^{II}B^{IV}S(Se)_4$ , где A=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Cr; B=Sn, Pb, Si, Ge, Ti, Zr, Hf. Соединения из указанной группы могут прийти на смену более распространенным халькопиритам  $Cu_{1-\delta}In_{1-x}Ga_xSe_2$  (CIGS) и кестеритам  $Cu_{2-\delta}ZnSnS_{4-y}Se_y$  (CZTSSe), которые используются для создания тонкопленочных солнечных батарей. Обобщены имеющиеся в мировой литературе сведения об оптических и электрофизических свойствах указанных соединений, особенностях их синтеза и солнечных элементах на их основе.

*Ключевые слова:* солнечные элементы, четверные соединения меди,  $Cu_2A^{II}B^{IV}S(Se)_4$ , синтез, свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X22010044

#### ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Исследования последних двух десятилетий однозначно показали, что будущее солнечной энергетики — в использовании тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ). Однако к настоящему времени ни один из типов ТСЭ не показал значений КПД, близких к предельным теоретическим (согласно расчетам Шокли—Квиссера предельный КПД ~30% [1]). Причины этого неясны. В определенной степени этот недостаток связан с отсутствием надежной систематики полученных результатов для каждого типа ТСЭ.

При этом среди различных полупроводников, применяемых для создания поглощающего слоя солнечных батарей, особое место занимают различные четверные соединения меди [2, 3].

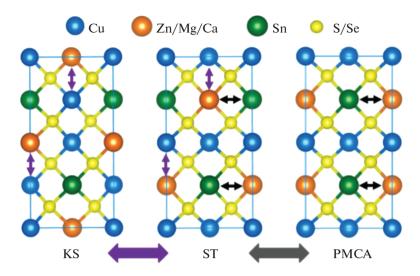
К ним также относятся соединения со структурой кестерита  $Cu_{2-\delta}ZnSnS_{4-y}Se_y$  (**CZTS(Se)**), частично рассмотренного нами ранее [3].

Данные материалы малотоксичны по сравнению с теллуридом кадмия [4] или перовскитами, содержащими в составе свинец [5], которые широко используются для создания солнечных батарей. Кроме того, они широко распространены в природе и имеют ширину запрещенной зоны от 1.0 (CZTSe) до 1.5 эВ (CZTS), что соответствует

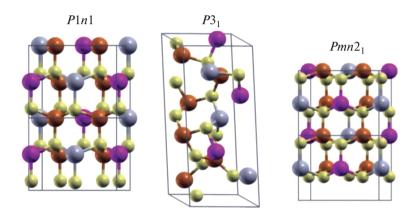
требованиям для эффективного фотовольтаического преобразования. Однако к настоящему времени КПД солнечных элементов на их основе не превышает 13% [3]. По мнению ряда авторов, это обусловлено особенностями структуры данного материала, но подробно этот вопрос не обсуждался. Одно из предположений заключается в том, что из-за близости ионных радиусов цинка  $Zn^{2+}$  и  $Cu^+$  в таком материале образуется большое количество антиструктурных дефектов  $Cu_{Zn}$  и  $Zn_{Cu}$ , которые служат ловушками для фотогенерированных носителей тока [6, 7].

Существенный научный и практический интерес представляет замена ионов в катионной подрешетке данного материала на ионы с большим радиусом. Основу такого материала могут составлять четверные соединения меди с общей формулой Си—А—В—S, Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, Mg, Mn; B = Si, Ge, Sn) [8]. Данные соединения могут существенно отличаться по своей структуре, оптическим и электрофизическим свойствам от кестеритов CZTS. Поэтому анализ литературы и систематизация сведений по этому вопросу представляются в настоящее время весьма актуальными.

В настоящем обзоре наряду с "химическими" вопросами (способы синтеза данных соедине-



**Рис. 1.** Структура кестерита (KS), пр. гр. *I*4, станнита (ST), пр. гр. *I*42*m*, и смешанная примитивная типа CuAu, пр. гр. *P*42*m* (PMCA) [9].



**Рис. 2.** Структуры *P*1*n*1, *P*3<sub>1</sub> и *Pmn*2<sub>1</sub> [10].

ний, особенности структуры и кристаллической решетки) рассмотрены и "физические" вопросы (электрофизические и оптические свойства), а также особенности применения указанных материалов в качестве поглощающих слоев новых неорганических солнечных батарей.

### СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКЕ ЦИНКА $Cu_2ASnS_{4-x}Se_x$ (A = Ca, Mg, Sr, Ba)

 $Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$ . Сведений о свойствах этих соединений в литературе мало. На момент написания обзора нам удалось найти только две теоретические работы [9, 10], посвященные указанным соединениям.

Согласно [9],  $Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$  термодинамически нестабильны. Для  $Cu_2CaSnS_4$  характерна кестеритная структура (рис. 1, **KS** (кестерит))

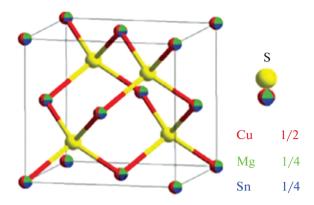
с параметрами решетки a=5.903, c=10.483 Å, для  $\mathrm{Cu_2CaSnSe_4}$  — станнитная структура (рис. 1,  $\mathrm{ST}$  (станнит)) с параметрами a=6.173, c=11.186 Å.

При этом, по расчетам тех же авторов, более стабильной могла бы быть смешанная примитивная структура типа CuAu (рис. 1, PMCA).

По данным [10], соединение  $Cu_2CaSnS_4$  могло бы быть устойчивым в структуре  $P3_1$ , тогда как  $Cu_2CaSnSe_4$  — в структурах  $Pmn2_1$ , P1n1 и  $P3_1$  (рис. 2).

Для  $Cu_2CaSnS_4$  в структуре  $P3_1$  расчетное значение ширины запрещенной зоны  $E_g=1.64$  эВ, тогда как для  $Cu_2CaSnSe_4$   $E_g=1.31$  эВ ( $Pmn2_1$  и P1n1) и 1.06 эВ ( $P3_1$ ) [10].

Таким образом, теоретическое значение ширины запрещенной зоны  $Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$  попадает в максимум, определенный пределом Шокли—Квиссера, что делает эти материалы перспективными для создания тонкопленочных



**Рис. 3.** Структура сфалерита,  $F\overline{4}3m$  [11].

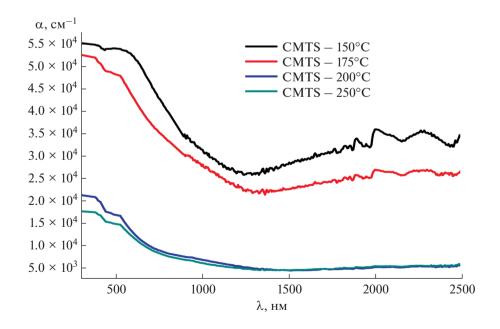
солнечных батарей. Поэтому поиск путей синтеза стабильных пленок данного материала и исследование их оптических и электрофизических свойств остаются актуальной задачей будущих исследований.

**Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub>.** Тонкие пленки Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> были получены золь-гель методом в работе [11]. Для этого раствор (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> и тиомочевины в 2-метоксиэтаноле и моноэтаноламине наносили методом центрифугирования на подложки стекло и стекло/Мо, после чего подложки высушивали при 300°C, а затем отжигали при 470, 500, 530 и 560°C в парах серы. Полученные пленки имели сфалеритную структуру (рис. 3), a = 5.40-5.44 Å, пр. гр.  $F\overline{4}3m$ . Ширина запрещенной зоны полученных образцов варьировалась в

диапазоне  $E_g=1.43-1.67$  эВ в зависимости от температуры отжига. При этом, по данным элементного анализа, полученные пленки были медь-дефицитными: соотношение Cu/(Mg + Sn) составляло в них от 0.6 до 0.81. Образцы Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> имели p-тип темновой проводимости. Их удельное сопротивление  $\rho=1.94-35.42$  Ом см, плотность носителей заряда  $d=8.3\times10^{17}-5.04\times10^{18}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности носителей заряда  $\mu_h=0.12-4.0$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. С использованием этих пленок авторами [11] были изготовлены солнечные элементы в конструкции Al/ITO/i-ZnO/CdS/CMTS/Mo/стекло с максимальной эффективностью 0.78% в условиях освещения AM1.5.

В работе [12] тонкие пленки  $Cu_2MgSnS_4$  были получены методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор  $CuCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $SnCl_2$  и тиомочевины в метаноле на нагретых подложках. Температура подложек варьировалась в диапазоне  $150-250^{\circ}C$ . После синтеза пленки отжигали под вакуумом при  $225-250^{\circ}C$ . В отличие от пленок, полученных в работе [11], образцы имели кестеритную структуру, однако содержали некоторое количество примесных фаз. Ширина их запрещенной зоны при увеличении температуры отжига уменьшалась от 1.32 до 1.63 эВ. При этом коэффициент оптического поглощения в видимой области спектра для полученных пленок был достаточно высоким:  $\alpha \sim 10^5$  см $^{-1}$  (рис. 4).

В работе [13] описаны наночастицы  $Cu_2MgSnS_4$ , полученные методом горячей инжекции. Для их синтеза стехиометрические количества  $CuCl_2$  ·



**Рис. 4.** Спектры оптического поглощения пленок  $Cu_2MgSnS_4$  в зависимости от температуры подложки, полученные в работе [12].

· 2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и SnCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O помещали в олеиламин, который находился в трехгорлой колбе, соединенной с линией Шленка, под инертным газом, после чего смесь нагревали под вакуумом до 85°C в течение 30 мин. Затем полученный раствор дегазировали при помощи аргона высокой чистоты в течение 30 мин при 150°C. После изменения цвета раствора с синего на желтый температуру повышали до 230°C и быстро проводили инжекцию раствора серы в полученный раствор. Авторами [13] установлено, что структура полученных наночастиц кестеритная. Кроме того, для  $Cu_2MgSnS_4$  впервые был записан рамановский спектр, где наблюдалась одна линия с максимумом при  $331 \text{ см}^{-1}$ . Линии примесных фаз не зафиксированы. При этом ширина запрещенной зоны полученных образцов равна 1.63 эВ. Поскольку найденное значение ширины запрещенной зоны близко к максимальным, полученным в работах [11, 12], можно предположить, что для микрокристаллических пленок Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> значение  $E_{\sigma}$  должно составлять 1.32—1.43 эВ, и его увеличение для ряда образцов в указанных работах связано с уменьшением размера частиц. Можно также предположить, что значение  $E_g = 1.32 \ \mathrm{pB}$ характерно для сфалеритной модификации, а  $E_{\rm g}=1.43~{\rm 3B}-{\rm дл}{\rm 8}$  кестеритной. Поскольку исследований свойств пленок Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> в литературе в настоящее время очень мало, эти предположения могут быть подтверждены или опровергнуты в будущих работах.

**Cu<sub>2</sub>MgSnSe<sub>4</sub>.** В работе [14] описаны свойства микрокристаллических порошков  $Cu_{2-x}Mg_{1-x}SnSe_4$ , а также  $Cu_2MgSn_{1-x}In_xSe_4$  (0 ≤ x ≤ 0.1), полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Для получения указанных образцов стехиометрические количества соответствующих элементов запаивали в вакуумированных карбонизированных кварцевых ампулах, после чего ампулы нагревали со скоростью 2 град/мин до 800°С и выдерживали при указанной температуре в течение 48 ч. Затем содержимое ампул гомогенизировали, вновь запаивали под вакуумом и прокаливали при 800°С в течение 96 ч. На заключительном этапе синтеза порошки прокаливали при температуре 550°С и давлении 50 МПа в течение 5 мин.

Полученные образцы имели кестеритную структуру с параметрами кристаллической решетки  $a \sim 5.7$ ,  $c \sim 11.4$  Å. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $\mathrm{Cu_2MgSnSe_4}$ , определенная из спектров отражения, составляла  $E_g = 1.7$  эВ. Концентрация носителей заряда в них  $N = 3.2 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Холловская подвижность в полученных образцах была достаточно большой:  $\mu_h = 51.7$  см<sup>2</sup>  $\mathrm{B^{-1}}$  с<sup>-1</sup>, ее значение сопоставимо с величиной  $\mu_h$  для халькопиритных пленок CIGS [4, 15], используемых для создания высокоэффек-

тивных солнечных батарей. Проводимость также была достаточно высокой:  $\sigma = 26.5$  См см<sup>-1</sup>. При добавлении индия концентрация носителей заряда увеличивалась, а их подвижность снижалась [14].

В работе [15] описан синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства микрокристаллических порошков  $Cu_2MgSnSe_4$  и  $Cu_{2-x}MgSnSe_4$  (0 <  $x \le 0.15$ ), полученных методом твердофазного ампульного синтеза.

С достаточно высокой точностью определены параметры тетрагональной элементарной ячейки  $Cu_2MgSnSe_4$ : a=5.721(3), c=11.435(5) Å, V=374.31(6) ų, а для твердого раствора  $Cu_{2-x}MgSnSe_4$  (x=0.15) a=5.709(3), c=11.415(5) Å, V=372.21(6) ų. Для всех полученных образцов характерна кестеритная структура [15].

В спектре катодолюминесценции (**К**Л)  $Cu_2MgSnSe_4$  при 78 K наблюдалась полоса при 1.39 эВ, отвечающая энергетическому уровню внутри запрещенной зоны, обусловленная, повидимому, образованием близких уровней внутри запрещенной зоны, связанных с дефектами  $Cu_{Mg}$  и  $Mg_{Cu}$ . В спектре КЛ (78 K) твердого раствора  $Cu_{2-x}MgSnSe_4$  с x=0.10 помимо полосы при 1.39 эВ наблюдалась полоса с максимумом при 1.34 эВ, обусловленная, по-видимому, медью в степени окисления +2:  $Cu^{2+}$  на местах  $Cu^+$  создает положительно заряженные дефекты, которые связываются с отрицательно заряженной вакансией меди  $V_{Cu}$  в ассоциат дефектов  $Cu^{+2} \cdot V_{Cu}$  [15].

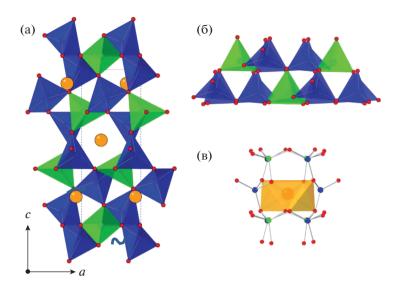
В работе [16] по результатам теоретического моделирования установлено, что для  $Cu_2MgSnSe_4$ , как и для  $Cu_2MgSnS_4$ , более стабильной должна быть станнитная модификация, однако существование кестеритной также возможно, в образцах должны присутствовать обе эти фазы.

Данных по созданию солнечных элементов на основе  $Cu_2MgSnSe_4$  на момент написания данного обзора нам найти не удалось. В работах [14, 16] это соединение рассматривается в качестве нового термоэлектрического материала. Однако, исходя из литературных данных по ширине его запрещенной зоны и электрофизических свойств, приведенных в работе [14], можно предположить, что для создания солнечных батарей он также перспективен.

 $Cu_2SrSnS_4$ . Структура  $Cu_2SrSnS_4$  (**CSrTS**) тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ), сходная с таковой для  $Cu_2BaSnS_4$  (**CBTS**) (рис. 5) [17], параметры кристаллической решетки: a = 6.29, c = 15.57 Å [18].

Сведения об оптических свойствах данного материала, в частности о ширине его запрещенной зоны, противоречивы.

В работе [19] для получения пленок  $Cu_2SrSnS_4$  на стекло, покрытое Mo, наносили оксиды Cu, Sr,



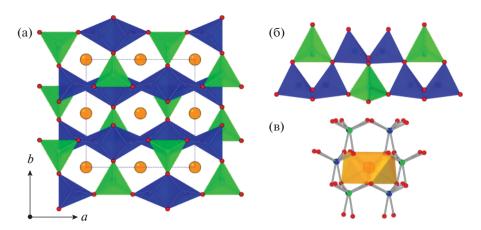
**Рис. 5.** Полиэдрический вид кристаллической структуры  $BaCu_2SnS_4$ , тип  $SrCu_2SnS_4$  (a); увеличенный вид полианионного фрагмента  $[Cu_2SnS_4]^{2-}$ , подчеркивающий общие тетраэдры  $CuS_4$  и  $SnS_4$  (б); координационный полиэдр катиона  $Ba^{2+}$  в  $BaCu_2SnS_4$ , образованный восемью атомами S, в искаженной квадратной антипризматической геометрии (в). Атомы Ba (Sr), Cu, Sn и S и соответствующие им координационные полиэдры показаны оранжевым, синим, зеленым и красным цветом соответственно [17].

Sn при помощи метода реактивного магнетронного напыления в атмосфере аргона (давление  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.) с примесью кислорода (1.5%). Таким образом были получены нанокристаллические пленки  $\text{Cu}_2\text{SrSnO}_4$  (CSrTO). Для синтеза CSrTS полученные оксидные пленки выдерживали в токе смеси, состоящей из Ar с примесью  $\text{H}_2\text{S}$  (5%), при температуре  $520^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин. Ширина запрещенной зоны полученных пленок была в диапазоне  $E_g = 1.95 - 1.98 \ \text{эB}$ , однако они содержали примесные фазы. С использованием полученных пленок были созданы образцы солнечных элементов в конструкции ITO/i-ZnO/CdS/CMTS/Mo/стекло с максимальным КПД = 0.59% в условиях освещения AM1.5.

В работе [20] для синтеза пленок  $Cu_2SrSnS_4$  в растворитель, состоящий из 30 мл этанола и 1 мл диацетонового спирта, добавляли 9.67 г Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 6.44 г Sr(OAc)<sub>2</sub>, 5.65 г SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и 15.25 г тиомочевины. Смесь представляла собой эмульсию, которую загружали в шаровую мельницу, где она перемалывалась в течение 12 ч, после чего наносили на молибденовую подложку. Образцы сульфуризировали в течение 30 мин при температурах от 200 до 600°C с шагом 100°C. Методом РФА было установлено, что однофазными являются только пленки, полученные при температуре отжига 600°C. Исследование образцов методом фотоэлектрохимических ячеек (РЕС) показало, что они имеют p-тип темновой проводимости. При этом вольтамперные характеристики фотоэлектрохимической ячейки не менялись в течение 10000 с, что свидетельствовало о стабильности пленок  $Cu_2SrSnS_4$  при воздействии света. Методом оптической спектроскопии было показано, что они прямозонные и имеют ширину запрещенной зоны  $E_g=1.78$  эВ. Кроме того, методом времяразрешенной люминесценции показано, что времена жизни фотогенерированных носителей тока в них не менее 2.06 нс.

В работе [21] тонкие пленки Cu<sub>2</sub>SrSnS<sub>4</sub> были получены золь-гель методом. Для этого смешивали два раствора: 1) моногидрат ацетата меди(II)  $(1.608 \,\Gamma)$ , хлорид олова(II)  $(1.038 \,\Gamma)$  и тиомочевину (1.226 г) растворяли в 2-метоксиэтаноле; 2) ацетат стронция(II) (AR) растворяли в 2-метоксиэтаноле с молочной кислотой для увеличения растворимости. Количество ацетата стронция(II) в растворе точно контролировали для получения пленок CSTS с различным атомным соотношением Sr/Sn: 1.15 (1.088 г), 1.30 (1.230 г), 1.45 (1.372 г). Далее два раствора смешивали и перемешивали при 40°C, затем добавляли несколько капель диэтаноламина и триэтаноламина. Полученный раствор наносили методом центрифугирования на покрытые подложки стекло/Мо или подложку из плавленого кварца, затем отжигали на воздухе при 300°C в течение 5 мин для высушивания. После восьмикратного повторения данных операций полученные пленки отжигали в атмосфере сера + аргон с образованием CSTS.

Полученные образцы содержали небольшое количество примесных фаз, при этом их минимальное количество было в образцах, полученных при температурах отжига  $580-600^{\circ}$ С. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g$  =



**Рис. 6.** Полиэдрический вид орторомбической структуры  $Cu_2BaSnSe_4$  (a); полианионный фрагмент  $[Cu_2SnSe_4]^{2-}$ , подчеркивающий общие углы  $SnSe_4$  и тетраэдры  $CuSe_4$  с общими углами и ребрами (б); координационный полиэдр катиона  $Ba^{2+}$  в  $BaCu_2SnSe_4$ , образованный восемью атомами Se в искаженной квадратной антипризматической геометрии (в). Атомы Ba, Cu, Sn и Se и соответствующие им координационные полиэдры показаны оранжевым, синим, зеленым и красным цветом соответственно [17].

= 1.93 эВ. Коэффициент оптического поглощения в видимой области был на уровне  $(2-6) \times 10^4$  см<sup>-1</sup> [21].

С использованием полученных пленок были созданы образцы солнечных элементов в конструкции Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CSTS/Mo/стекло с максимальным КПД = 0.164% в условиях освещения AM1.5 [21].

Различие в литературных данных по ширине запрещенной зоны CSTS, а также сравнительно низкий КПД солнечных элементов на их основе можно связать с наличием примесных фаз в образцах.

 $Cu_2SrSnSe_4$ . Работы по данному соединению в литературе единичны. В статье [22] сообщается, что структура его орторомбическая (пр. гр. *Ama2*) с параметрами кристаллической решетки a=10.967, b=10.754, c=6.695 Å. При этом расчетное значение ширины запрещенной зоны  $E_g=1.46$  эВ.

Таким образом, в настоящее время в мировой литературе имеется всего несколько работ с описанием синтеза и свойств пленок CSTS и CSTSe. При этом большинство статей посвящено жидкофазному синтезу. Остается неисследованным влияние стехиометрии на электрофизические свойства указанных материалов, сведения об их оптических свойствах противоречивы. Однако данные о временах жизни фотогенерированных носителей тока и стабильности характеристик фотоэлектрохимических ячеек на основе CSTS, полученные в работе [20], достаточно многообещающие, и в случае более детального исследования пленки CSTS и CSTSe могут найти применение при создании солнечных батарей.

 ${\bf Cu_2BaSnSe_xS_{4-x}}$ . Кристаллическая структура и оптические свойства образцов  ${\bf Cu_2BaSnSe_xS_{4-y}}$ , полученных методом твердофазного синтеза из

соответствующих сульфидов, детально описаны в работе [17].

Структура  $Cu_2BaSnS_4$  (**CBTS**) и твердых растворов  $Cu_2BaSnSe_xS_{4-x}$  тригональная, пр. гр.  $P3_1$  (рис. 5) [17]. Однако для  $Cu_2BaSnSe_4$  характерна орторомбическая структура, пр. гр. Ama2 (рис. 6):

Параметры кристаллической решетки образцов  $Cu_2BaSnSe_xS_{4-x}$  и ширина их запрещенной зоны в зависимости от x приведены в табл. 1.

В этой работе методом высокочастотного магнетронного напыления на подложках стекло/Мо были получены пленки  $Cu_2BaSnS_4$ . С использованием данных пленок были созданы солнечные элементы с КПД = 1.6% в условиях освещения AM1.5.

По данным работы [23],  $Cu_2BaSnS_4$  и  $Cu_2BaSnSSe_3$  являются полупроводниками p-типа. Плотность носителей заряда в  $Cu_2BaSnSSe_3$   $N \sim 5 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, холловская подвижность  $Cu_2BaSn(S_xSe_{1-x})_4$  при x=0.25  $\mu_h=1.5$  см<sup>2</sup>  $B^{-1}$  с<sup>-1</sup>, что превышает таковую у аналогичного CZTSSe (<1 см<sup>2</sup>  $B^{-1}$  с<sup>-1</sup>).

В работе [24] *іп sіtи* исследована термическая стабильность  $Cu_2BaSnS_4$ . Установлено, что данное соединение стабильно при t > 500°C при повышенном давлении паров серы, в противном случае оно распадается на  $Cu_4S_3$ , SnS (газ) и ранее неизвестное соединение  $Cu_2Ba_3Sn_2S_8$  желтого цвета (структура кубическая, пр. гр.  $I\overline{4}3d$ ) с параметром a = 14.53(1) Å и шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.19$  эВ.

В работе [25] путем магнетронного напыления из мишеней (Cu, SnS и BaS) с последующей сульфуризацией были получены медь-дефицитные пленки CBTS и солнечные элементы на основе данного

						$E_g$ ,	$E_g$ , эВ	
x в Cu <sub>2</sub> BaSnSe <sub>x</sub> S <sub>4-x</sub>	Пр. гр.	a, Å	b, Å	b, A	c, Å	прямые переходы	непрямые переходы	
0	P3 <sub>1</sub>	6.3662(1)	6.3662(1)	15.8287(2)	1.95	1.88		
1	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	6.4294(3)	6.4294(3)	16.0021(6)	1.80	1.73		
2	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	6.5076(1)	6.5076(1)	16.2018(3)	1.63	1.61		
3	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	6.5699(1)	6.5699(1)	16.3681(2)	1.55	1.52		
4	Ama2	11.1105(2)	11.2275(2)	6.7436(1)	1.72	1.64		

**Таблица 1.** Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны  $Cu_2BaSnSe_xS_{4-x}$  [17]

материала. Полученные пленки имели p-тип темновой проводимости, их ширина запрещенной зоны  $E_g=2.048$  эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha>10^4$  см $^{-1}$ , плотность носителей заряда  $N\sim10^{16}$  см $^{-3}$ . Было также установлено, что  $E_g$  меняется на  $-4\times10^{-4}$  эВ  $\mathrm{K}^{-1}$  при уменьшении температуры. При этом в спектрах люминесценции полученных пленок наблюдались неглубокие энергетические уровни.

Эффективность солнечных элементов (η) в конструкции FTO/CBTS/CdS:O/CdS/ZnO/ZnO:Al составляла 2.03% в условиях освещения AM1.5. При этом напряжение холостого хода солнечных элементов менялось от 0.657 до 1.108 В при увеличении содержания кислорода в буферном слое CdS [25].

Описаны также гибридные солнечные элементы (CBTS-перовскиты) в конструкции FTO/CBTS(100 нм)/ MaPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag с КПД = 10.1% условиях освещения AM1.5. В них CBTS используется как материал для дырочного транспорта [26], их синтез проводили по описанной в работе [25] методике.

В работе [27] на основе пленок состава  $\mathrm{Cu_2BaSn}(\mathrm{Se_{0.83}S_{0.17}})_4$  были изготовлены солнечные элементы с  $\eta=1.57\%$  в условиях освещения АМ1.5. При этом структура полученных пленок была орторомбической, параметры кристаллической решетки a=11.0551, b=11.1712, c=6.7181 Å, ширина запрещенной зоны  $E_g=1.85$  эВ. Синтез пленок проводили методом магнетронного напыления.

В работе [28] были получены солнечные элементы, в которых в качестве поглощающего слоя использовали  $Cu_{2-\delta}Ba_{2-x}Sn_xSSe_3$  с  $\eta=5.2\%$  в условиях освещения AM1.5. Данные пленки были получены методом магнетронного напыления. Соотношение металлов в использованной пленке Cu/(Ba+Sn)=0.83-0.88, Ba/Sn=1.05-1.15, конструкция солнечного элемента была ITO/i-ZnO/CdS/CBTSSe/Mo/стекло.

Таким образом, из всех соединений, описанных в этом разделе, максимальный КПД солнеч-

ного элемента в настоящее время был достигнут в устройствах, использующих в качестве поглощающего слоя CBTSSe. Данный материал является и наиболее исследованным в этой группе соединений. Следует отметить, что напряжение холостого хода ряда солнечных элементов на основе CBTS, например описанного в работе [25], является рекордно высоким ( $U_{oc} > 1$  В), что сопоставимо с лучшими гибридными солнечными элементами на основе перовскитов. При этом более низкий КПД по сравнению с последними обусловлен более низкими значения тока короткого замыкания и фактора заполнения. Можно предположить, что в будущем эти характеристики получится улучшить путем оптимизации синтеза пленок. Следует также отметить, что указанные характеристики солнечных элементов были достигнуты с использованием пленок, полученных с помощью вакуумного магнетронного напыления, а не жидкофазных методов.

Обобщенные данные по свойствам соединений, описанных в этом разделе, приведены в табл. 2.

 $Cu_2ASnS_{4-x}Se_x$ , A = Fe, Ni, Co. МЕТОДЫ СИНТЕЗА; КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА; ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА; ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА; СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>.** Впервые структура Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> (**CFTS**) была описана в 1967 г. [29]. Эта структура станнитная (рис. 1, ST) с параметрами решетки  $a = (5.466 \pm 0.005)$  и  $c = (10.76 \pm 0.01)$  Å. По данным [30], соединение является магнитным полупроводником.

В работе [31] описаны оптические свойства пленок CFTS, полученных методом поэтапного молекулярного наслаивания (SILAR) с последующим отжигом. На первом этапе использовали растворы  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (раствор 1) и  $Na_2S$  (раствор 2). Осаждение проводили на очищенные и обезжиренные стеклянные подложки.

**Таблица 2.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $Cu_2ASnS(Se)_4$  (A = Ca, Mg, Sr, Ba). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $Cu_2ASnS(Se)_4$ 

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
Cu <sub>2</sub> CaSnS <sub>4</sub> <sup>1</sup>	Кестерит, <i>I</i> 4, a = 5.903, c = 10.483 Å [9]	1.64 [10]	?	_
	Тригональная, <i>Р</i> 3 <sub>1</sub> [10]			
Cu <sub>2</sub> CaSnSe <sub>4</sub> <sup>1</sup>	Станнит, $I\overline{4}2m$ a = 6.173, c = 11.186 Å [9]	1.31 [10]	?	_
	<i>Ртп</i> 2 <sub>1</sub> , <i>P</i> 1 <i>n</i> 1 или <i>P</i> 3 <sub>1</sub> [10]			
Cu <sub>2</sub> MgSnS <sub>4</sub>	Сфалерит, $F\overline{4}3m$ , $a = 5.40-5.44 \text{ Å}$ [11]	1.43—1.67 [11] (золь—гель метод)	p	0.78% Al/ITO/ <i>i</i> - ZnO/CdS/CMTS/Mo/стекло [11] (золь—гель метод)
Cu <sub>2</sub> MgSnSe <sub>4</sub>	Кестерит, $I\overline{4}2m$ , $a = 5.721(3)$ , $c = 11.435 \text{ Å} [15]$	1.7 [14] (твердофазный ампульный синтез)	p	-
Cu <sub>2</sub> SrSnS <sub>4</sub>	Тригональная, $P3_1$ , $a = 6.29$ , $c = 15.57$ Å [18]	1.78 [20] (сульфуризация эмульсии) 1.93 [21] (золь—гель метод) 1.95—1.98 [19]	p	0.59% (ITO/ <i>i</i> - ZnO/CdS/CMTS/Mo/стекло) [20] (сульфуризация эмульсии)
Cu <sub>2</sub> SrSnSe <sub>4</sub>	Орторомбическая, $Ama2$ , $a = 10.967$ , $b = 10.754$ , $c = 6.695$ Å [19]	1.46 [19] <sup>2</sup>	?	_
Cu <sub>2</sub> BaSnS <sub>4</sub>	Тригональная, $P3_1$ , $a = 6.3662(1)$ , $c = 15.8287(2)$ Å [17]	1.95 [17] (твердофазный ампульный синтез) 2.05 [25] (магнетронное напыление) 2.19 [24]	p	2.03% FTO/CBTS/CdS:O/CdS/ZnO/ ZnO:Al [25] (магнетронное напыление) 5.2% ITO/i- ZnO/CdS/CBTSSe/Mo/стекло [28]
Cu <sub>2</sub> BaSnSe <sub>4</sub>	Орторомбическая, Ama2, $a = 11.1105(2)$ , $c = 6.7436(1)$ Å [17]	1.72 [17] (твердофазный ампульный син- тез)	p	2nO/CdS/CBTSSe/Mo/стекло [28] (магнетронное напыление)  10.1%  FTO/CBTS(100 нм)/  МаРыЗ/РСВМ/Ад [26] <sup>3</sup> (магнетронное напыление)

Представленные данные по свойствам получены в результате теоретических расчетов.
 Здесь CBTS использован в качестве слоя для дырочного транспорта.
 Для наночастиц CNTSe.

Подложки поочередно погружали в раствор 1, затем в деионизированную воду и в раствор 2. На втором этапе подложку помещали в раствор 3 (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O и C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>ЭДТА)), рН раствора доводили до 2 при помощи серной кислоты. На заключительном этапе подложки выдерживали в печи в токе смеси N<sub>2</sub> + 5%H<sub>2</sub>S в течение 20 мин при 500°C. Полученные образцы были однофазными, имели станнитную структуру с параметрами кристаллической решетки a = 5.43, c = 10.79 Å. Ширина запрещенной зоны полученных образцов CFTS  $E_g = 1.22$  эВ, коэффициент оптического поглощения  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup> [31].

В работе [32] с использованием пленок СFTS, полученных методом SILAR, были созданы солнечные элементы. Пленки, полученные в данной работе, имели p-тип темновой проводимости. Для создания солнечных элементов использовали различные буферные слои: CdS,  $Ag_2S$  или  $Bi_2S_3$ . Их получали методом химического жидкофазного осаждения (CBD). Максимальный КПД  $\eta = 2.95\%$  в условиях освещения AM1.5 был достигнут при использовании  $Bi_2S_3$ . Структура солнечных элементов — стекло/ITO/Cu:NiO/CFTS/буферный слой/наночастицы ZnO/Al.

В работе [33] пленки CFTS были получены методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор  $CuCl_2 \cdot 2H_2O(0.1 \text{ M})$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O(0.05 \text{ M})$ , SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.05 M) и CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.4 M) в 50 мл бидистиллированной воды, на стеклянных подложках, нагретых до 250-370°C. Размер частиц в пленке, рассчитанный по результатам РФА по формуле Шеррера, D = 11.48 - 23.15 нм. По данным элементного анализа, соотношение Cu/(Sn + Fe) в полученных образцах составляло 0.96-0.99, соотношение Fe/Sn плавно менялось от 1.02 до 1.13 при увеличении температуры синтеза, а S/металл составляло 0.93-0.98. При этом полученные пленки имели р-тип темновой проводимости, их удельное сопротивление изменялось в диапазоне от  $\rho = 7.04 \times 10^{-3}$  до  $2.48 \times 10^{-3}$  Ом см, плотность носителей заряда составляла  $N = 9.01 \times 10^{18} - 1.74 \times 10^{18}$  $\times 10^{19}$  см $^{-3}$ , холловская подвижность дырок варьировалась в интервале  $\mu_h = 98.5 - 144.8 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ в зависимости от температуры синтеза. Полученные значения плотности и подвижности носителей заряда были выше, чем в кестеритных пленках CZTS [3] и сопоставимы с таковыми для халькопиритов CIGS [4, 15]. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_g = 1.42 - 1.55$  эВ.

В работе [34] пленки CFTS были получены методом двухстадийного электрохимического осаждения на подложках стекло/Мо. На первом этапе получали сплав Cu-Fe-Sn из электролитов, содержащих  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , порошок аскорбиновой кислоты, трехзамещен-

ный цитрат натрия и винную кислоту, рН 2.5—3.0. На втором этапе проводили сульфуризацию полученных пленок в двухзонной проточной трубчатой печи при 550°С. Ширина запрещенной зоны однофазных образцов  $E_g = 1.40$  эВ.

Кроме того, описаны пленки, состоящие из наночастиц CFTS [35], полученные методом центрифугирования. Наночастицы имели средний диаметр от 8 до 30 нм. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_{\rm g}=1.40$  эВ.

С учетом имеющихся данных о размере частиц в пленке и ширине их запрещенной зоны можно предположить, что для микрокристаллических пленок  $E_g < 1.4$  эВ. Из приведенных выше значений наиболее достоверным представляется  $E_g = 1.22$  эВ, полученное в работе [31]. Это значение попадает в интервал оптимальных значений, определяемый пределом Шокли—Квиссера [1]. Кроме того, если учесть достаточно большие подвижности дырок, полученные в работе [33], то можно считать CFTS весьма перспективным материалом для создания солнечных элементов.

 $Cu_2FeSnSe_4$ . Данное соединение менее изучено, чем  $Cu_2FeSnSe_4$ . Соединение  $Cu_2FeSnSe_4$  (**CFTSe**) имеет структуру станнита (рис. 1, ST) с параметрами кристаллической решетки a=5.720, c=11.292 Å [36]. Кроме того, оно обладает антиферромагнитными свойствами [37]. Температура плавления CFTSe равна 678°C [36].

В работе [38] однофазные пленки СFTSе получены методом осаждения из газовой фазы с использованием аэрозоля (AACVD), состоящего из раствора (трифенилфосфин)(тетрафенилдиселеноимидодифосфинато)меди(I) [Cu(PPh<sub>3</sub>)[Ph<sub>2</sub>P(Se)N(Se)PPh<sub>2</sub>]], mpuc(2,4-пентандионато)железа(III) [Fe(acac)<sub>3</sub>], ацетата олова(IV) [Sn(OAc)<sub>4</sub>] в тетрагидрофуране. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.20$  эВ.

В работе [39] описан синтез пленок СFTSе на подложках стекло/Мо методом магнетронного напыления металлов с последующим отжигом в атмосфере селена при  $540^{\circ}$ С, а также первые солнечные элементы на основе данного материала. Полученные пленки однофазные, ширина их запрещенной зоны  $E_g=1.19$  эВ. Структура солнечных элементов — стекло/Мо/СFTSe/CdS/i-ZnO/AZO. Их вольтамперные характеристики:  $V_{\rm oc}=94\,{\rm mB}, J_{\rm sc}=0.79\,{\rm mA/cm^2}, ff=27\%$ , что соответствует  $\eta=0.074\%$  в условиях освещения AM1.5.

Описаны также наночастицы CFTSe и фотокатоды для прямого разложения воды в фотоэлектрохимической ячейке на их основе [40]. Синтез проводили методом горячей инжекции. В типичном синтезе смесь 0.2 ммоль  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.1 ммоль  $FeCl_2$ , 0.1 ммоль  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  и 10 мл олеиламина растворяли в трехгорлой колбе в атмосфере аргона. Раствор перемешивали на маг-

нитной мешалке и нагревали до 280°C. Затем 0.4 ммоль порошка селена диспергировали в 5 мл дикетопирролопиррола (ДКПП) с образованием комплекса ДКПП-Se. При температуре реакции  $280^{\circ}$ C 5 мл ДКПП-Se вводили в трехгорлую колбу и выдерживали в течение 5 мин. После реакции наночастицы CFTSe методом центрифугирования с использованием спирта и толуола наносили на подложки стекло/FTO. Для создания фотокатодов на полученные пленки наносили CdS методом химического жидкофазного осаждения (CBD) и нанодисперсную платину в качестве катализатора. Была продемонстрирована возможность фоторазложения воды в фотоэлектрохимической ячейке на таких электродах (в электролите 0.5 М  $Na_2SO_4$  c pH 0.5).

Полученное значение ширины запрещенной зоны для пленок CFTSe ( $E_g=1.15\ {
m >B}$ ) [40], очевидно, неточное, так как меньше аналогичного значения для микрокристаллических пленок [38, 39], а также минимального значения ( $E_g=1.23\ {
m >B}$ ), необходимого для разложения воды под действием света, определяемого термодинамикой данного процесса [41].

Согласно [42], концентрация носителей заряда в стехиометрических образцах CFTSe, полученных методом прямого синтеза из элементов,  $N = 9.5 \times 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ , а их подвижность  $\mu_h = 2.3 \, \mathrm{cm}^2 \, \mathrm{B}^{-1} \, \mathrm{c}^{-1}$ , что значительно меньше, чем в CFTS.

Таким образом, КПД описанных в настоящее время солнечных элементов на основе CFTSe ниже, чем на основе CFTS. Однако работы по свойствам данного материала единичны.

 $Cu_2NiSnS_4$  и  $Cu_2NiSnSe_4$  получены методом твердофазного ампульного синтеза в работе [43], авторами которой впервые описана структура этих соединений. Установлено, что для  $Cu_2NiSnS_4$  (CNTS) и  $Cu_2NiSnSe_4$  (CNTSe) характерна кубическая сфалеритная структура ( $F\overline{4}$  3m, рис. 3) с параметром решетки a=5.425 и c=5.705 Å соответственно.

В работе [44] описаны свойства микрокристаллических пленок CNTS, полученных методом электрохимического осаждения с последующим отжигом в атмосфере 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>S при  $550^{\circ}$ C. Электрохимическая ячейка состояла из насыщенного каломельного электрода (SCE) в качестве электрода сравнения, платинового электрода в качестве инертного контрэлектрода и рабочего электрода стекло/ITO. Электролитом служил водный раствор CuSO<sub>4</sub> (0.002 M), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.002 M), SnSO<sub>4</sub> (0.002 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.002 M), трехзамещенного цитрата натрия (0.02 M) и винной кислоты (0.01 M). Полученные пленки имели ширину запрещенной зоны  $E_g$  = 1.61 эВ. Исследование магнитных свойств полученных пленок показало, что они парамагнитные.

В работе [45] описаны электрофизические и оптические свойства пленок Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>, полученных методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор CuCl · 2H<sub>2</sub>O (0.1 M), NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.05 M), SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.05 M) и тиомочевины (0.4 М) в дистиллированной воде на стеклянных подложках, нагретых до 250-450°C. Установлено, что полученные пленки имеют р-тип темновой проводимости, их удельное сопротивление  $\rho =$ = 1.4-6.1 Ом см, плотность носителей заряда  $N = 4.14 \times 10^{16} - 9.93 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , холловские подвижности дырок  $\mu_h = 24.6 - 44.8$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> в зависимости от температуры синтеза. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_{\sigma} = 1.57$ — 1.82 эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>. Однако размер частиц в пленке маленький (d = 1.6-5.8 нм), что, по-видимому, обусловливает сравнительно большие значения  $E_{\varphi}$ .

В работе [46] выполнен синтез пленок CNTS золь-гель методом без стадии дополнительной сульфуризации. На первом этапе синтеза был приготовлен раствор CuCl (1.98 г), NiCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O  $(3.33 \text{ г}), \text{ SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (2.93 \text{ г})$  и тиомочевины (6.09 г) последовательно в 3 мл деионизированной воды и 7 мл 2-метоксиэтанола. Несколько капель полученного раствора наносили методом центрифугирования на очищенную стеклянную подложку, после чего высушивали на воздухе при 200°C в течение 20 мин и отжигали при 300-400°С в атмосфере азота. Полученные пленки имели р-тип темновой проводимости, удельное сопротивление  $\rho = 0.4$  Ом см, плотность носителей заряда  $N = 4.5 \times 10^{17}$  см $^{-3}$ , холловские подвижности дырок  $\mu_h \sim 3$  см $^2$  В $^{-1}$  с $^{-1}$ . Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_g = 1.35$  эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>.

В работе [47] описаны первые солнечные элементы на основе наночастиц CNTS, полученных методом горячей инжекции. Пленки  $\mathrm{Cu_2NiSnS_4}$ , полученные в данной работе имели p-тип темновой проводимости. Структура солнечных элементов — стекло/Mo/CNTS/CdS/ZnO/AZO/Al. Их вольтамперные характеристики:  $V_{\mathrm{oc}}=423.8~\mathrm{mB}$ ,  $J_{\mathrm{sc}}=0.52~\mathrm{mA/cm^2}$  и ff=43%, что соответствует  $\eta=0.09\%$  в условиях освещения AM1.5. Солнечные элементы на основе микрокристаллических пленок CNTS в настоящее время не описаны.

Данных по свойствам  $Cu_2NiSnSe_4$  в литературе существенно меньше. В работе [48] описан синтез наночастиц CNTSe и свойства пленок на их основе. Для синтеза 4 ммоль порошка селена смешивали с 10 мл олеиламина, смесь перемешивали при  $100^{\circ}$ C до полного растворения селена. Затем 2 ммоль  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и 1 ммоль  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 

смешивали с 1 ммоль  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  и 10 мл олеиламина, после чего смесь перемешивал при  $100^{\circ}C$ . После растворения веществ добавляли селенсодержащий раствор олеиламина, приготовленный на первой стадии, затем раствор выдерживали при  $200^{\circ}C$  в течение 10 ч. После охлаждения естественным путем к нему добавляли ацетон и центрифугировали для осаждения и высушивали. Тонкие пленки были приготовлены путем заливки по капле чернил нанокристаллов, полученных растворением порошка наночастиц в этаноле в ходе ультразвукового диспергирования с последующим отжигом в вакууме.

В отличие от кубической структуры объемного материала [43], по данным [49], полученные пленки CNTSe имели вюрцитную структуру (тип ZnSe, пр. гр. P63mc) с параметрами кристаллической решетки a=3.889, b=6.281 Å (рис. 7). Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g=1.39$  эВ. При этом в спектрах фотолюминесценции полученных пленок присутствовал пик с максимумом около 1.29 эВ.

В работе [50] методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Ni, Sn и S были получены образцы  $\mathrm{Cu}_{2-\delta}\mathrm{NiSnS}_4$  ( $0 \le \delta \le 0.2$ ). Синтез проводили в вакуумированных ( $p=10^{-2}$  мм рт. ст.) карбонизированных кварцевых ампулах в несколько этапов. Уточненные параметры кристаллической решетки полученных образцов: a=5.41 Å, V=161.4 Å для  $\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{NiSnS}_4$ , a=5.45 Å, V=161.8 Å для  $\mathrm{Cu}_{1.9}\mathrm{NiSnS}_4$  и a=5.45 Å, V=161.9 Å для  $\mathrm{Cu}_{1.8}\mathrm{NiSnS}_4$ .

Также в указанной работе впервые бесконтактным методом времяразрешенной микроволновой фотопроводимости были оценены времена жизни фотогенерированных носителей тока в  $Cu_{2-\delta}NiSnS_4$ , которые оказались равны  $\tau \sim 7$  нс, что сопоставимо с литературными данными для кестеритов CZTS [51]. При этом в кинетике гибели фотогенерированных носителей тока наблюдается преобладание процессов бимолекулярной рекомбинации над процессами захвата.

Таким образом, данных по электрофизическим и оптическим свойствам CNTSe в литературе мало, однако сравнительно большие времена жизни фотогенерированных носителей тока, полученные в работе [50], кажутся многообещающими. Но для четкой оценки перспективности данного материала для создания солнечных элементов требуются дальнейшие исследования.

**Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub> и Cu<sub>2</sub>CoSnSe<sub>4</sub>.** По данным [43], соединение Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub> (**CCTS**) имеет станнитную структуру, пр. гр. I42m (рис. 1, St), с параметрами кристаллической решетки a = 5.402, c = 10.805 Å. Структура Cu<sub>2</sub>CoSnSe<sub>4</sub> (**CCTSe**), по данным [43], сфалеритная, пр. гр.  $F\overline{4}3m$  (рис. 3), с параметром решетки a = 5.697 Å.

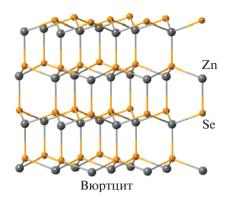


Рис. 7. Структура вюртцита [49].

Однако по данным [52], структура ССТЅе станнитная ( $I\overline{4}2m$ ) с параметрами кристаллической решетки a = 5.6676(2), c = 11.3146(9) Å. Сходные данные приведены также и в [53].

В работе [54] описаны свойства пленок ССТS, синтезированных методом термического вакуумного испарения порошка, полученного методом прямого твердофазного ампульного синтеза из элементов. Напыление осуществляли на подложки, нагретые до 25-200°C, затем проводили дополнительный отжиг полученных пленок в парах серы. Полученные таким образом образцы были однофазными и, по данным элементного анализа, имели состав:  $Cu_{2,2}Co_{0.88}Sn_{1.06}S_{3.83}$ ,  $Cu_{1.77}Co_{0.96}Sn_{0.8}S_{4.45}$ ,  $Cu_{2.1}Co_{0.95}Sn_{0.99}S_{3.95},$  $Cu_{1.62}Co_{0.75}Sn_{1.1}S_{4.5}$  $Cu_{1.97}Co_{0.72}Sn_{0.99}S_{4.31}$  и  $Cu_{1.96}Co_{0.71}Sn_{0.99}S_{4.31}$ . Вне зависимости от состава полученные пленки имели ртип темновой проводимости. Их коэффициент оптического поглощения света в видимой области  $\alpha \sim 10^5$  см<sup>-1</sup>, а ширина запрещенной зоны  $E_g$  = = 1.40-1.43 эВ. Была также продемонстрирована фотокаталитическая активность полученных пленок при фотодеградации метиленового синего в водном растворе.

Такое же значение  $E_g = 1.40$  эВ было получено в работе [55] для крупнокристаллических пленок ССТS стехиометрического состава, полученных золь-гель методом с последующим отжигом.

В работе [56] описаны свойства пленок  $Cu_2CoSnS_4$ , полученных методом электрохимического осаждения с последующим отжигом в парах серы. Их синтез проводили из водного раствора  $0.025 \text{ M CoCl}_2 \cdot 2H_2O$ ,  $0.02 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5H_2O$ , 0.015 M  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.01 M винной кислоты, 0.01 M  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  и 0.2 M трехзамещенного цитрата натрия при рН 4—5 с последующим отжигом в парах серы. Полученные таким образом образцы содержали небольшое количество примесных фаз. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.4-1.5$  эВ.

Содержание	Сод	ержание ионов меди в	исходном растворе, м	МОЛЬ
элемента, ат. %, в конечной пленке	2.5	2.25	2.00	1.90
Cu	27.15	26.5	24.89	23.6
Co	14.5	13.43	13.2	13.3
Sn	9.92	10.52	11.4	12.5
S	48.43	49.55	50.51	50.6

Таблица 3. Элементный состав пленок, полученных в работе [57]

В работе [57] описано влияние элементного состава пленок ССТS, состоящих из наночастиц, полученных методом гидротермального синтеза. Состав полученных образцов приведен в табл. 3.

Ширина запрещенной зоны полученных пленок варьировалась в диапазоне  $E_g = 1.48 - 2.00$  эВ.

Авторами установлено, что при приближении состава пленки ССТS к стехиометрическому (от образца 2.5 ммоль к образцу 1.9 ммоль, табл. 3) ее сопротивление увеличивается примерно на порядок: от  $R \sim 110$  Ом до  $R \sim 1110$  Ом.

В работе [58] описаны фотодетекторы на основе ССТS, полученные путем нанесения указанных пленок методом центрифугирования с последующим отжигом на подложки  $Si/SiO_2$ . Полученные пленки имели достаточно низкое удельное сопротивление ( $\rho = 7.15-7.8$  Ом см).

В работе [59] описаны солнечные элементы грецелевского типа, в которых в качестве фотокатодов используются пленки, состоящие из наночастиц CFTS или CCTS. Фотоанодом при этом служили пленки стекло/FTO/TiO<sub>2</sub> + краситель (N719). Указанные пленки имели p-тип темновой проводимости. Плотность носителей тока в пленках CCTS  $N = 5.2 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h = 11.5$ —см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, удельное сопротивление  $\rho = 2.6 \times 10^{-3}$  Ом см. Эффективность фотоэлектрического преобразования таких устройств  $\eta = 7.4\%$ .

Известны также фотоэлектрохимические ячейки на основе нанокристаллических пленок ССТS, полученных методом пиролиза спрея, с  $\eta=2.3\%$  при интенсивности света p=60 мВт/см² [60]. В них в качестве катода использовали пластины стекло/FTO/CCTS, в качестве анода — Pt/FTO, электролитом служил 0.5 М раствор  $Na_2SO_4$ , рН которого был доведен до 10 добавлением NaOH.

Данных по свойствам  $\mathrm{Cu_2CoSnSe_4}$ , кроме приведенных выше, в литературе исключительно мало. В теоретической работе [61] приведено расчетное значение для ширины запрещенной зоны данного соединения  $E_g=1.3$  эВ.

Обобщенные сведения по физическим свойствам данных систем приведены в табл. 4.

Таким образом, соединения ССТS и особенно СТSSе остаются малоизученными, однако значения ширины их запрещенной зоны попадают в максимум, определяемый пределом Шокли—Квиссера [1], что делает их потенциально пригодными для создания солнечных элементов. Однако необходимы дальнейшие исследования влияния условий синтеза на оптические и электрофизические свойства данных материалов.

### ДРУГИЕ СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКЕ ЦИНКА: $Cu_2ASnS_{4-r}Se_r$ , A = Cd, Mn, Cr

 $Cu_2CdSnS_4$  и  $Cu_2CdSnSe_4$ . По данным [43], соединения  $Cu_2CdSnS_4$  (CCdTS) и  $Cu_2CdSnSe_4$  (CCdTSe) имеют станнитную структуру, пр. гр. I42m (рис. 1, St), с параметрами кристаллической решетки a=5.586, c=10.835 Å и a=5.814, c=11.47 Å соответственно.

В работе [62] описаны свойства пленок CCdTS, полученных методом магнетронного напыления. В качестве подложек использовали натрий-кальциевое стекло. Мишени готовили спеканием тонко перемешанных порошков Си<sub>2</sub>S, CdS и  $SnS_2$  с чистотой 4N под давлением 28 МПа при 700°C в течение 30 мин. Было изготовлено две мишени: 1) состава, близкого к стехиометрическому (Cu : Cd : Sn : S = 2 : 1 : 1 : 4), и 2) с высоким содержанием кадмия (Cu: Cd: Sn: S = = 2 : 2 : 1 : 4). Ширина запрещенной зоны образца 1  $E_g$  = 1.38 эВ, образца 2 —  $E_g$  = 1.44 эВ. Оба образца имели р-тип темновой проводимости. Их удельное сопротивление  $\rho = 6.5$  и 290 Ом см, плотность носителей заряда  $N = 1.1 \times 10^{18}$  и  $3.5 \times 10^{18}$  $\times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h =$  $= 0.78 \text{ u } 1.7 \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ соответственно}.$ 

Авторами [62] на основании расчетов было показано, что преобладающими собственными дефектами в стехиометричных образцах являются  $V_{\text{Cu}}$  и комплекс  $2\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Sn}_{\text{Cd}}$ . При этом  $V_{\text{Cu}}$  обеспечивают p-тип темновой проводимости в обоих образцах, тогда как указанный выше комплекс приводит к меньшему значению  $E_g$  и большей

**Таблица 4.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $Cu_2ASnS(Se)_4$  (A = Fe, Ni, Co). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $Cu_2ASnS(Se)_4$ 

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>	Станнит, $I\overline{4}2m$ , $a = 5.466 \pm 0.005$ , $c = 10.76 \pm 0.01$ Å [29]	1.22 [31] (SILAR) 1.40 [34] (электрохимическое осаждение) 1.61 [44] электрохимическое осаждение)	p	2.95% (стекло/ITO/Cu:NiO/CFTS/ Ві <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /наночастицы ZnO/Al) [31] (SILAR)
Cu <sub>2</sub> FeSnSe <sub>4</sub>	Станнит, $I\overline{4}2m$ , $a = 5.720$ , $c = 11.292$ Å [36]	1.19 [39] (магнетронное напыление) 1.20 [38] (AACVD)	p	0.074% стекло/Mo/CFTSe/CdS/ <i>i</i> -ZnO/AZO [39] (магнетронное напыление)
Cu <sub>2</sub> NiSnS <sub>4</sub>	Сфалерит, $F\overline{4}3m$ , $a = 5.425 \text{Å}  [43]$	1.35 [46] (золь-гель метод) 1.61 [44] (электрохимическое осаждение)	p	0.09% стекло/Mo/CNTS/CdS/ZnO/ AZO/Al [47] (метод горячей инжекции + + центрифугирование)
Cu <sub>2</sub> NiSnSe <sub>4</sub>	Сфалерит, $F\overline{4}3m$ , $a = 5.507$ Å [43] Вюртцит, $P63mc$ , $a = 3.889$ ,	1.39 [48] <sup>4</sup> (горячая инжекция)	p	_
Cu <sub>2</sub> CoSnS <sub>4</sub>	$b = 6.281  \text{Å} [48]$ Станнит, $I\overline{4}2m$ , $a = 5.402$ , $c = 10.805  \text{Å} [43]$	1.40—1.43 [54, 55] (термическое вакуумное испарение [54], золь-гель метод [55]) 1.4—1.5 [56] (электрохимическое осаждение)	p	7.4% пленки стекло/FTO/TiO <sub>2</sub> + красителн (N719)электролит/ CCTS/ FTO/стекло [59] <sup>5</sup> (сольвотермический метод)
Cu <sub>2</sub> CoSnSe <sub>4</sub>	Сфалерит, $F\overline{3}3m$ , $a = 5.697$ Å [43]  Станнит, $I\overline{2}m$ , $a = 5.6676(2)$ ,	1.3 [61] <sup>6</sup>	?	_

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Для наночастиц CNTSe.

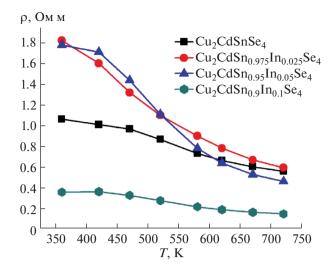
концентрации дырок в образцах, состав которых близок к стехиометрическому.

В работе [63] исследованы свойства пленок CCdTS, полученных методом магнетронного напыления предшественников с последующей сульфуризацией, а также солнечные элементы на их основе. Напыление пленок-предшественников проводили из трех различных мишеней: Cu, Sn и CdS. Напыление из первых двух осуществляли на посто-

янном токе, из третьей — методом высокочастотного магнетронного напыления. Отжиг проводили в парах серы при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.,  $t=550^{\circ}$ С в течение 60 мин. Мольные соотношения элементов в полученных пленках: Cu/(Cd+Sn)=0.92, Cd/Sn=1.20 и S/(Cu+Cd+Sn)=0.91. Удельное сопротивление  $\rho=2.08$  Ом см, плотность носителей заряда  $N_h=2.98\times 10^{17}$  см $^{-3}$ , холловские подвижности дырок  $\mu_h=21.35$  см $^2$  В $^{-1}$  с $^{-1}$ . Таким об-

<sup>5</sup> Элемент грецелевского типа.

<sup>6</sup> Получено в результате теоретического расчета.



**Рис. 8.** Температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $Cu_2CdSn_{1-x}In_xSe_4$  [70].

разом, значение удельного сопротивления меньше, а подвижность — больше, чем в работе [62], что, по-видимому, обусловлено различием в стехиометрии образцов в этих работах. Максимальный КПД солнечных элементов, полученных в данной работе,  $\eta = 1.14\%$ .

Известны также солнечные элементы с  $\eta = 1.14\%$  на основе слоев CCdTS, полученных методом пиролиза спрея с последующим отжигом [64]. Для получения указанных пленок спрей, представляющий собой водный раствор CuCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в мольном соотношении 2:1:1:8, распыляли на подложки, нагретые до  $280-400^{\circ}$ C, при помощи специального ультразвукового распылителя в бескислородной среде. Полученные пленки затем подвергали дополнительному отжигу при  $500^{\circ}$ C в атмосфере 90% Ar +10% H<sub>2</sub>S. Ширина запрещенной зоны итоговых пленок  $E_g = 1.38-1.40$  эВ.

В работе [65] описаны солнечные элементы с  $\eta = 7.7\%$  в условиях освещения AM1.5 на основе пленок CCdTS, полученных методом центрифугирования. Кроме того, авторами [65] исследовано влияние стехиометрии на времена жизни фотогенерированных носителей тока ( $\tau$ ). Установлено, что при уменьшении соотношения a = Cu/(Cd + Sn) от 0.92 до 0.8 время жизни ( $\tau$ ) увеличивается от 2.3 до 44.7 нс. При этом указанные времена жизни значительно больше, чем для кестеритов  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ZnSnS}_4$  аналогичной стехиометрии: 2.4 и 20.2 нс для a = 0.86 соответственно.

Описаны также солнечные элементы на основе кестеритов CZTS, в которых цинк лишь частично замещен на кадмий с  $\eta = 12.6\%$  в условиях освещения AM1.5 [66]. Используемые пленки имели состав  $Cu_2(Zn_{0.6}Cd_{0.4})SnS_4$ . Авторами исследова-

но влияние дополнительного отжига устройств с различными контактами AZO или ITO. Установлено, что применение ITO предпочтительнее и приводит к увеличению КПД в случае дополнительного отжига конечного устройства. Наблюдаемое явление обусловлено диффузией индия, что приводит к улучшению электрофизических свойств пленок, образующих солнечный элемент.

В работе [67] описаны солнечные элементы на основе пленок  $Cu_2CdSnS_{4-\nu}Se_{\nu}$ , полученных методом центрифугирования. Для синтеза указанных пленок 1.65 ммоль Cu<sub>2</sub>O, 2.4 ммоль Cd(OH)<sub>2</sub> и 2.0 ммоль SnO отдельно растворяли в трех стеклянных флаконах, добавляя 2.5 мл этанола, 0.9 мл 15 мМ сероуглерода и 1.5 мл 15 мМ 1-бутиламина соответственно. Для повышения стабильности добавляли 0.5 мл тиогликолевой кислоты. Растворение проводили в ультразвуковой ванне. После этого три раствора смешивали, центрифугировали и надосадочный раствор использовали для получения пленок  $Cu_2CdSnS_{4-\nu}Se_{\nu}$ . Полученный раствор методом центрифугирования наносили на подложки стекло/Мо, нагретые до 320°C, затем отжигали в трубчатой вакуумной печи в парах селена. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.0$  эВ. На основе полученных пленок были созданы солнечные элементы с  $\eta =$ = 3.1% в условиях освещения АМ1.5.

Данных по свойствам CCdTSe в литературе существенно меньше. В работе [68] описаны свойства образцов CCdTSe, полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Установлено, что данное соединение имеет  $t_{\text{пл}} \sim 800^{\circ}\text{C}$  и p-тип темновой проводимости. Его удельное сопротивление равно  $10^{-1}$  Ом см, а ширина запрещенной зоны  $E_{g} = 0.96$  эВ.

В работе [69] получено близкое значение для ширины запрещенной зоны CCdTSe ( $E_g = 0.98$  эВ).

В работе [70] описаны температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $Cu_2CdSn_{1-x}In_xSe_4$ , полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Полученные данные приведены на рис. 8, из которого видно, что с увеличением содержания индия удельное сопротивление образцов падает.

Описаны также пленки, состоящие из нанокристаллов CCdTSe [71]. Для их синтеза смесь CuCl (1 ммоль), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.5 ммоль) и SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.5 ммоль) растворяли в 24 (раствор 1) или 32 мл (раствор 2) этилендиамина, а затем добавляли к Se-содержащему раствору, который получали растворением порошка Se (2 ммоль) в 8 мл гидразингидрата. Указанные растворы загружали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 40 мл и затем нагревали при  $190-200^{\circ}$ C в течение 24-72 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной

t <sub>o™</sub> , °C	Cu/(Mn + Sn)	Mn/Sn	S/металлы	$E_g$ , эВ	η, %
500	0.83	1.02	0.91	1.50	0.22
530	0.87	1.05	0.95	1.49	0.67
560	0.88	1.08	0.99	1.47	0.91
590	1.04	1.49	0.94	1.44	0.59

**Таблица 5.** Зависимость состава пленок CMnTS, ширины запрещенной зоны и КПД солнечных элементов на их основе от температуры отжига [77]

температуры. Продукт центрифугировали при 3500 об/мин в течение 3 мин, затем несколько раз промывали дистиллированной водой и этанолом для удаления растворимых примесей и, наконец, сушили при 45°С. Тонкие пленки толщиной 1-2 мкм получали методом центрифугирования. Полученные нанокристаллические пленки имели ширину запрещенной зоны  $E_{\rm g}=1.0$  эВ.

Известен также метод коллоидного синтеза нанокристаллических пленок CCdTSe [72].

Таким образом, соединение CCdTS в настоящее время достаточно хорошо изучено. При этом из всех соединений  $Cu_2ASnS(Se)_4$  КПД солнечных элементов на основе данного материала наибольший, однако он все же ниже, чем у устройств на основе халькопиритов CIGS [4, 15]. Соединение CCdTS является слишком узкозонным для создания эффективных солнечных элементов. Существенным недостатком описанных соединений является наличие высокотоксичного кадмия в их составе.

 ${
m Cu_2MnSnS_4}$  и  ${
m Cu_2MnSnSe_4}$ . По данным [43], соединения  ${
m Cu_2MnSnSe_4}$  (**CMnTS**) и  ${
m Cu_2MnSnSe_4}$  (**CMnTSe**) имеют станнитную структуру с пр. гр.  ${
m I42}m$  (рис. 1, St) и параметрами кристаллической решетки a=5.49, c=10.72 Å и a=5.744, c=11.423 Å соответственно.

По данным [73], эти соединения имеют p-тип темновой проводимости и, кроме того, являются магнитными полупроводниками. Согласно [74], СМпТS является антиферромагнетиком, тогда как СМпТSе имеет свойства спинового стекла [75].

В работе [76] определены кристаллографические характеристики твердых растворов  $Cu_{2-x}MnSnS_4$  ( $0 \le x \le 0.10$ ), полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Установлено, что в кристаллических решетках  $Cu_2MnSnS_4$  и  $Cu_{2-x}MnSnS_4$  происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку марганца, а часть атомов марганца — в подрешетку меди.

При этом в спектре катодолюминесценции  $Cu_2MnSnS_4$  при 78 К наблюдается полоса с максимумом 1.26 эВ, обусловленная, по всей вероятности, антиструктурными дефектами  $Cu_{Mn}$  и  $Mn_{Cu}$ , образующимися при замещении атомов между медной и марганцевой подрешетками в стан-

нитной структуре, а в спектре твердых растворов  $Cu_{2-x}MnSnS_4$  помимо полосы 1.26 эВ имеется полоса с максимумом 1.21 эВ, обусловленная преобладающими дефектами — ассоциатами  $Cu^{2+}V_{Cu}$ .

В работе [77] описаны свойства пленок CMnTS, полученных методом электрохимического осаждения пленок-предшественников Cu—Sn—MnO $_2$  с последующей сульфуризацией. Осаждение проводили на подложки стекло/FTO в потенциостатическом режиме из водных растворов 0.015 M CuSO $_4$  · 5H $_2$ O, 0.025 M SnSO $_4$  · 2H $_2$ O, 0.1 M C $_4$ H $_4$ O $_6$ K $_2$  · 1/2H $_2$ O и 0.02 M Na $_3$ C $_6$ H $_5$ O $_7$  (синтез Cu—Sn) и 0.02 M Mn(CH $_3$ OO) $_2$  (синтез MnO $_2$ ) соответственно.

Отжиг проводили в парах серы в азотной атмосфере в диапазоне температур  $500-590^{\circ}$ С. Состав и свойства полученных пленок, ширина их запрещенной зоны, а также КПД солнечных элементов на их основе зависели от температуры отжига (табл. 5).

Структура солнечных элементов — Ag/AZO/i-ZnO/CdS/CMnTS/FTO/Стекло. Из табл. 5 видно, что при увеличении температуры отжига происходит плавное увеличение соотношений Cu/(Mn + + Sn) и Mn/Sn. При этом максимальный КПД солнечного элемента наблюдается для Cu/(Mn + + Sn) = 0.88, Mn/Sn = 1.08 и S/металлы = 0.99. Ширина запрещенной зоны при этом уменьшается от 1.50 до 1.44 эВ.

В работе [78] описаны свойства пленок СМпТS и CMnTSSe, полученных методом пиролиза спрея, а также солнечные элементы на их основе. Использованный спрей представлял собой водный раствор 0.2 M  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.1 M  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.1 M SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и 1 М тиомочевины. Осаждение проводили на подложки, нагретые до 300-400°С. Полученные пленки имели недостаток меди и избыток марганца. Чтобы обеспечить легирование натрием, в исходные растворы дополнительно добавляли NaCl. Отжиг полученных пленок проводили в парах серы или селены при 500-550°С для получения CMnTS и CMnTSSe coответственно. Полученные пленки имели состав  $Cu_{1.57}Mn_{0.90}Sn_{0.73}S_{4.78}$  и  $Cu_{1.69}Mn_{0.97}Sn_{1.01}S_{1.4}Se_{2.9}$ . Ширина их запрещенной зоны  $E_g = 1.6$  и 1.47 эВ соответственно. Установлено, что легирование

натрием значительно увеличивает КПД солнечного элемента. Для устройств на основе нелегированных пленок СМnTS  $\eta = 0.19\%$ , а при легировании их натрием КПД повышался до  $\eta = 0.73\%$  в условиях освещения АМ1.5. Устройства на основе СМTSSe оказались менее эффективными — их КПД был равен 0.07%.

В работе [79] для солнечных элементов на основе пленок CMnTSSe, полученных золь-гель методом, была продемонстрирована эффективность  $\eta = 1.79\%$  в условиях освещения АМ1.5. Для их синтеза 0.5 M SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и 2.9 M CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> pacтворяли в 2-метоксиэтаноле, затем добавляли  $0.52 \,\mathrm{M} \,(\mathrm{CH_3COO})_2 \mathrm{Cu} \cdot \mathrm{H_2O} \,\mathrm{M} \,(\mathrm{CH_3COO})_2 \mathrm{Mn} \cdot 4\mathrm{H_2O}.$ После обесцвечивания раствора к нему добавляли этаноламин, триэтаноламин и ацетилацетон для предотвращения растрескивания пленки. Полученный раствор наносили на подложки стекло/Мо методом центрифугирования с последующим отжигом на воздухе при 270°C. Затем полученные пленки селенизировали при 480-600°C. Плотность носителей заряда в полученных пленках  $N = 2.02 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.07$  эВ.

Работ по изучению свойств СМпТSe существенно меньше. В работе [80] описаны электрофизические свойства соединений общей формулы  $\operatorname{Cu}_{2+\delta}\operatorname{Mn}_{1-\delta}\operatorname{SnSe}_4$  ( $\delta=0,\ 0.025,\ 0.05,\ 0.075$  и 0.1), полученных методом твердофазного вакуумного синтеза с последующим прессованием при P=60 МПа. Полученные образцы имели p-тип темновой проводимости. На рис. 9 приведены полученные авторами зависимости электрофизических свойств от стехиометрии.

Из рисунка видно, что при увеличении  $\delta$  электропроводность образцов и концентрация носителей заряда в них растут, а подвижность падает.

В работе [42] описаны свойства твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnSe}_2$  ( $0 \le x \le 1$ ), полученных методом твердофазного синтеза из элементов. Установлено, что они имеют p-тип темновой проводимости, при этом концентрация носителей заряда в данной системе плавно растет от  $N=2.1\times 10^{19}$  до  $1.22\times 10^{20}$  см $^{-3}$  при изменении x от 0 до 0.9, а подвижность падает от  $\mu_b=15.2$  до 2.8 см $^2$  В $^{-1}$  с $^{-1}$ .

Таким образом, КПД солнечных элементов на основе CMnTS невысокий, однако влияние стехиометрии на свойства данного материала исследовано пока недостаточно. Сведений о свойствах CMnTSe еще меньше, и получение таких сведений — задача будущих работ.

**Cu<sub>2</sub>CrSnS<sub>4</sub>.** Работы по данным системам в мировой литературе единичны. В работе [81] описаны нанокристаллические пленки состава  $\text{Cu}_2\text{Cr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_4$  (0 ≤ x ≤ 1). Для их синтеза 2 ммоль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (1 -x) ммоль  $\text{ZnCl}_2$ , x ммоль  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, и 1.1 ммоль  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

4 ммоль тиомочевины и 0.64 г поливинилпирролидона в качестве укупорочного агента растворяли в 40 мл этиленгликоля в качестве растворителя и затем равномерно перемешивали в течение 1 ч при  $80^{\circ}$ С. Полученный раствор переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали при  $220^{\circ}$ С в течение 15 ч, а затем охлаждали воздухом при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой и абсолютным этанолом. Конечный продукт сушили в вакууме при  $100^{\circ}$ С в течение 3 ч. Тонкие пленки  $Cu_2Zn_{1-x}Cr_xSnS_4$  получали методом центрифугирования с последующим отжигом в атмосфере Ar+S.

Полученные пленки  $Cu_2CrSnS_4$  (x=1), по данным [81], имели кестеритную структуру (рис. 1, KS) с параметрами кристаллической решетки a=3.1264, c=10.8231 Å. Ширина их запрещенной зоны  $E_g=1.35$  эВ, а коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha>10^4$  см $^{-1}$ .

В работе [82] авторами были изучены свойства порошков  $Cu_2CrSnS_4$ , полученных методом твердофазного ампульного синтеза, а также пленок, полученных методом вакуумного напыления с последующим отжигом в атмосфере  $SnS_2$ . Анализ структуры порошков показал, что она орторомбическая, пр. гр. Pmn21, параметры решетки a=6.28(9), b=8.32(8), c=6.17(16) Å, V=322.7(71) Å<sup>3</sup>. При этом пленки, содержащие минимальное количество примесных фаз, имели аналогичную структуру. Кроме того, они были фоточувствительны с p-типом темновой проводимости, ширина их запрещенной зоны, определенная из спектров отражения,  $E_g=1.64$  эВ.

 $Cu_2CrSnSe_4$  в литературе пока не описан. Обобщенные данные по свойствам описанных соединений приведены в табл. 6.

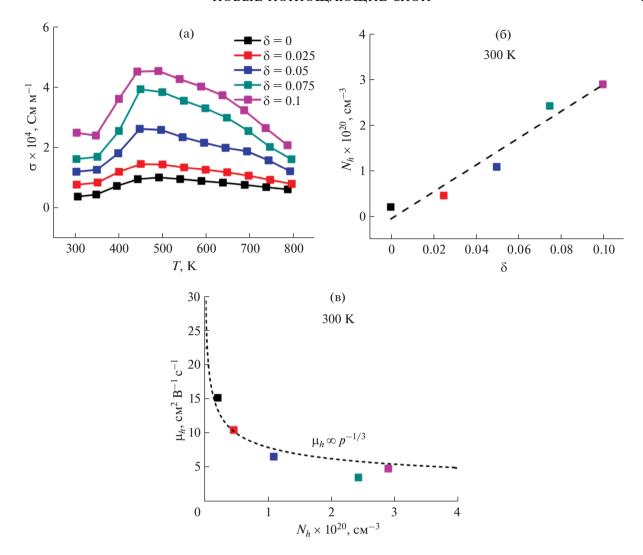
#### СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКЕ ОЛОВА:

 $Cu_2Zn-B-S_4$  (B = Sn, Pb, Si, Ge и Ti, Zr, Hf)

**Данные о стабильности.** В работе [83] рассмотрены некоторые из соединений с общей формулой  $Cu_2Zn-B-S_4$ , где B=Si, Ge, Sn, Pb (чаще) и Ti, Zr, Hf (реже), и их термодинамическая стабильность.

В табл. 7 приведены расчетные значения изменения энергии для возможных реакций фазового разделения этих соединений.

Следует отметить, что системы  $Cu_2ZnSiS_4$ ,  $Cu_2ZnGeS_4$  и  $Cu_2ZnSnS_4$  являются более устойчивыми, в то время как при B=Pb, Ti, Zr и Hf все соединения подвергаются фазовому разложению на бинарные или тройные системы, так как по крайней мере одна из реакций фазового разделения имеет отрицательное значение  $\Delta E$ . Это указывает



**Рис. 9.** Зависимость электропроводности (a), плотности носителей заряда (б) и подвижности (в)  $Cu_{2+\delta}Mn_{1-\delta}SnSe_4$  в зависимости от δ [80].

на то, что химические связи в бинарных и тройных системах намного сильнее (следовательно, энергия образования ниже), чем в четверных. В процессе изменения энергии можно отметить три тенденции:

1) для реакции фазового разделения по типу  $Cu_2Zn-B-S_4 \rightarrow 2CuS + ZnS + B-S$  значение  $\Delta E$  уменьшается в ряду B = Si-Ge-Sn и становится отрицательным для B = Pb. Это связано с тем, что из-за релятивистских эффектов тяжелому элементу Pb предпочтительнее находиться в ионном состоянии +2 (как, например, в PbS, имеющем структуру NaCl), чем в состоянии +4 (как в структуре кестерита CZTS).

2) для реакции фазового разделения по типу  $Cu_2Zn-B-S_4 \rightarrow Cu_2S + ZnS + B-S_2$  значение  $\Delta E$  уменьшается от положительного к отрицательному по мере изменения элемента IV группы в ряду Ti-Zr-Hf. Это указывает на то, что элемент Hf с

более делокализованной 5d-валентной орбиталью предпочтительнее образовывает бинарное соединение  $\mathrm{HfS}_2$  с ионной структурой, чем тетрагональную координацию  $\mathrm{Hf-S}$  в четверном соединении  $\mathrm{Cu}_2\mathrm{ZnHfS}_4$ .

3) для реакции фазового разделения по типу  $Cu_2Zn-B-S_4 \rightarrow Cu_2-B-S_3 + ZnS$  стабильность четверных соединений при замене элементов IV группы в ряду Ti-Zr-Hf незначительно увеличивается. Это связано с большим ростом релаксационной деформации при увеличении размера элемента IV группы в четвертичных системах по сравнению с тройными  $Cu_2-B-S_3$ . Учитывая данные расчеты, можно предсказать, что получить четверные соединения типа  $I_2-II-IV-VI_4$  с тяжелыми элементами IV группы будет сложнее из-за конкурирующих реакций фазового разделения на бинарные и тройные соединения.

**Таблица 6.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $Cu_2ASnS(Se)_4$  (A = Cd, Mn, Cr). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $Cu_2ASnS(Se)_4$ 

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента	
Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub>	Станнит, <i>I</i> 42 <i>m</i> <i>a</i> = 5.586, <i>c</i> = 10.835 Å [43]	1.38 [62] 1.38—1.40 [64] (магнетронное напыление)	p	7.7% Стекло/Мо/ССdTS/CdS/ <i>i</i> - ZnO/AZO [65] 12.6% (магнетронное напыление) Стекло/Мо/Сu <sub>2</sub> Zn <sub>0.6</sub> Cd <sub>0.4</sub> CdSnS <sub>4</sub> /CdS/ZnO/AZO [66] (магнетронное напыление)	
Cu <sub>2</sub> CdSnSe <sub>4</sub> <sup>1</sup>	Станнит, $I42m$ a = 5.814, c = 11.47 Å [43]	0.96 [69] (твердофазный ампульный синтез) 1.0 [71] (центрифугирование наночастиц)	p	_	
Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub>	Станнит, <i>I</i> 42 <i>m</i> , <i>a</i> = 5.49, <i>c</i> = 10.72 Å [43]	1.44—1.50 [77] (электрохимическое осаждение) 1.47—1.60 [78] (пиролиз спрея)	p	0.91% Ag/AZO/i-ZnO/CdS/ CMnTS/FTO/ стекло [78] (пиролиз спрея) 1.79%	
Cu <sub>2</sub> MnSnSe <sub>4</sub>	Станнит, $I42m$ , $a = 5.744$ , $c = 11.423 \text{ Å} [43]$	?	p	Стекло/Mo/CMnTSSe/CdS, -ZnO/AZO [79] (золь-гель метод)	
Cu <sub>2</sub> CrSnS <sub>4</sub>	Кестерит, <i>I</i> 4, a = 3.1264, c = 10.8231 Å [61]	1.35 [81] (центрифугирование наночастиц)	р	_	
a = 6.28(9),		1.64 [82] (вакуумное напыление с последующим отжигом)			

Рассмотренная выше нестабильность четверных соединений может быть связана с отсутствием оптимальных значений химического потенциала для образования  $Cu_2Zn-B-S_4$  (B = Pb, Ti, Zr, Hf).

На рис. 10 для  $Cu_2ZnTiS_4$  показаны границы, в которых существует зона относительно стабильной фазы  $Cu_2TiS_3$ .

Экспериментально тройная система  $Cu_2TiS_3$  еще не получена, но, по-видимому, она будет нестабильной, так как согласно реакции разделения фаз  $Cu_2ZnTiS_4$  разлагается на  $Cu_4TiS_4$  и  $TiS_2$  [84].

Однако четверные соединения  $Cu_2ZnTiS_4$  и  $Cu_2ZnTiSe_4$  успешно получены и предложены в качестве потенциальных поглощающих слоев в TCЭ, так как они обладают сопоставимыми с соответствующими кестеритами  $Cu_2ZnSnS_4$  и

 $Cu_2ZnSnSe_4$  значениями ширины запрещенной зоны и более высоким коэффициентом поглощения света [85]. Но расчет их термодинамической стабильности показывает, что четвертичные соединения с заменой олова на титан являются только метастабильными, что вносит свои сложности в реальное применение в TCЭ.

 $Cu_2ZnPb(S,Se)_4$ . Согласно [86], соединение  $Cu_2ZnPbS_4$  кристаллизуется в структуре типа кестерита с параметрами кристаллической решетки a=5.54, c=11.28 Å и c/a=2.037. В этом случае параметры решетки увеличиваются, в отличие от соответствующего  $Cu_2ZnSnS_4$ , что связано с бо́льшим ионным радиусом свинца по сравнению с оловом. Однако в настоящее время нет теоретических или экспериментальных данных для этого типа соединений. Из расчетов энергии основного состояния установлено, что для

**Таблица 7.** Расчетные значения  $\Delta E$  (эВ) для соединений  $Cu_2Zn-B-S_4$  (B = Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf) [83]. Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $Cu_2ZnBS(Se)_4$ 

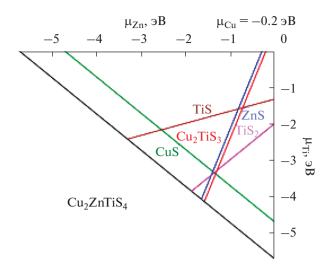
Соединение	Фазовое разделение	$\Delta E$
	$Cu_2S + ZnS + SiS_2$	0.48
$Cu_2ZnSiS_4$	2CuS + ZnS + SiS	1.89
	$Cu_2SiS_3 + ZnS$	0.16
	$Cu_2S + ZnS + GeS_2$	0.73
$Cu_2ZnGeS_4$	2CuS + ZnS + GeS	0.79
	$Cu_2GeS_3 + ZnS$	0.08
	$Cu_2S + ZnS + SnS_2$	0.56
$Cu_2ZnSnS_4$	2CuS + ZnS + SnS	0.40
	$Cu_2SnS_3 + ZnS$	0.08
	$Cu_2S + ZnS + PbS_2$	1.00
Cu <sub>2</sub> ZnPbS <sub>4</sub>	2CuS + ZnS + PbS	-0.60
	$Cu_2PbS_3 + ZnS$	-0.11
	$Cu_2Se + ZnSe + SnSe_2$	0.76
$Cu_2ZnSnSe_4$	2CuSe + ZnSe + SnSe	0.38
	$Cu_2SnSe_3 + ZnSe$	0.05
	$Cu_2S + ZnS + TiS_2$	0.15
Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub>	2CuS + ZnS + TiS	1.14
	$Cu_2TiS_3 + ZnS$	-0.05
	$Cu_2S + ZnS + ZrS_2$	-0.27
$Cu_2ZnZrS_4$	2CuS + ZnS + ZrS	1.20
<del>-</del> · · ·	$Cu_2ZrS_3 + ZnS$	-0.03
	$Cu_2S + ZnS + HfS_2$	-0.40
Cu <sub>2</sub> ZnHfS <sub>4</sub>	2CuS + ZnS + HfS	1.73
	$Cu_2HfS_3 + ZnS$	0.04

 $Cu_2ZnPbS_4$  тетрагональная фаза кестерита более стабильна, чем тетрагональная фаза станнита. Кроме того, обнаружено, что длина связи Pb—S увеличивается по сравнению со связью Sn—S. Это можно объяснить тем, что электроотрицательность у олова выше, чем у свинца. В общем случае при сравнении  $Cu_2ZnPbS_4$  и  $Cu_2ZnSnS_4$  можно отметить, что увеличение параметров решетки вызвано двумя эффектами: разницей в атомных радиусах и в значениях электроотрицательности.

Что касается электронных свойств, то при замене атомов Sn на Pb вследствие перекрывания зоны проводимости с валентной зоной, где полоса пропускания смещена в область более низких энергий, материалы начинают вести себя как металлы. В этом случае важными локализованными состояниями в зонной структуре являются состояния на уровне Ферми, поскольку носители заряда в этих состояниях почти полностью участвуют в механизме переноса. Так, в  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  зона, пересекающая уровень Ферми, образуется за счет гибридизации орбиталей  $3d\text{-Cu}_1$ , 2p-Sn и 6s-Pb [86].

Природа материалов, а также разный уровень максимума валентной зоны играют важную роль в определении термоэлектрических характеристик. В случае замены атомов олова на свинец в  $Cu_2ZnPbS_4$  из-за перекрывания уровня Ферми валентной зоной и зоной проводимости перенос вызван одновременно дырками и электронами. Кроме того, перенос электронов компенсирует перенос дырок, что приводит к уменьшению коэффициента Зеебека для дырок. Как известно, подходящий материал для термоэлектрического применения наряду с высокой электропроводностью должен иметь более высокое значение коэффициента Зеебека. Самая высокая электропроводность для  $Cu_2ZnPbS_4$  составляет  $4 \times 10^5$  См см<sup>-1</sup> при 300 К [86], что еще больше подтверждает металлические свойства этого соединения. Кроме того, повышение температуры приводит к увеличению теплопроводности, что также наблюдается в Cu<sub>2</sub>ZnPbS<sub>4</sub>.

 $Cu_2ZnSi(S,Se)_4$ . Соединение  $Cu_2ZnSiSe_4$  (CZSiSe) относится к семейству четверных халькогенид-



**Рис. 10.** Предел областей химического потенциала для стабильного существования фазы типа  $I_2$ —II—IV— $VI_4$  [84].

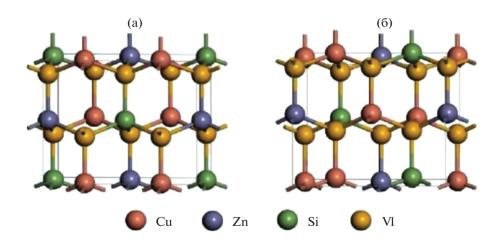
ных полупроводниковых материалов типа  $I_2$ –II–IV– $VI_4$ . Еще в самых первых работах [43, 87] указывалось, что они кристаллизуются в структуре типа вюрцита-станнита (рис. 11) в системе орторомбических кристаллов. Такая кристаллическая структура характеризуется определенным набором тетраэдрических связей: каждый анион селена тетраэдрически окружен четырьмя катионами (два Cu, один Zn и один Si), в то время как каждый катион металла тетраэдрически координирован четырьмя анионами селена. Структура типа вюрцита-станнита может быть получена из структуры типа  $MnSiN_2$  (пр. гр.  $Pna2_1$ ) путем замены атомов Mn на Cu, половины Si на Zn и N на Se соответственно.

Известно, что монокристаллы CZSiSe можно выращивать методом химического переноса в га-

зовой фазе (chemical vapor transport, CVT-метод) [88–90], а также с применением горизонтального градиентного замораживания и спекания [91, 92]. Теоретически рассчитанные значения  $E_{\varrho}$  для Cu<sub>2</sub>ZnSiSe<sub>4</sub> отличаются в зависимости от типа кристаллической решетки: 1.48 эВ [93] (1.92 эВ [94]) для кестеритной, 1.07 эВ [93] (1.53 эВ [94]) для станнитной и 1.17 эВ [93] для вюрцит-станнитной. Эти значения оказались ниже величин, определенных по оптическим измерениям: 2.33 эВ [87] и 2.08-2.14 эВ [88] соответственно. Однако даже такие значения  $E_{g}$  позволяют соединениям Cu<sub>2</sub>ZnSiSe<sub>4</sub> выступать в качестве возможного поглошающего слоя в тандемном солнечном элементе. Кроме того, серия твердых растворов  $Cu_2ZnSn_{1-x}Si_xSe_4$  с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 2.3 до 1.0 эВ также может быть эффективна для преобразования солнечной энергии.

На настоящий момент в определении структуры четверных соединений с заменой олова на кремний существует ряд различий. Несмотря на то, что многие теоретические расчеты предсказывают кестеритную структуру для  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  [83, 95, 96], подавляющее большинство экспериментальных исследований указывает на орторомбическую вюрцит-станнитную структуру (рис. 11), пр. гр.  $Pmn2_1$  [97, 98].

В работах [87, 99—101] авторы подтверждают, что для селенида  $\mathrm{Cu_2ZnSiSe_4}$  характерна структура типа вюрцита-станнита, хотя авторы [102] указывают на моноклинную вюрцит-кестеритную фазу (пр. гр. Pc) в кристаллах, полученных методом твердофазного синтеза при высокой температуре (1000°C). Такие расхождения между рассчитанными и экспериментальными данными для четверных типов пленок с заменой на Ge и Si заключаются в очень схожих значениях полной энергии (с разницей всего в несколько мэВ на



**Рис. 11.** Кристаллическая структура соединений  $Cu_2ZnSiVI_4$  (VI = S, Se): а — вюрцит-кестерит, б — вюрцит-станнит [105].

атом [92]) и энтальпии образования для ряда полиморфных форм данного материала.

В работе [103] сообщается об исследовании монокристаллов  $Cu_2ZnSiS_4$ , полученных методом химического транспорта. Авторы также подтверждают орторомбическую структуру образцов методом РФА. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими на примере аналогичной системы  $Cu_2CdSiS_4$  орторомбического строения [104], что может служить независимым доказательством обоснованности выбранной структуры вюрцит-станнит для изученных кристаллов.

Данные о ширине запрещенной зоны этого соединения противоречивы. Первоначальные теоретические расчеты указывали на то, что оно является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.09 и 2.71 эВ для структур вюрцит-кестерит (WKS) и вюрцит-станнит (WST) соответственно [105]. В более раннем исследовании сообщалось, что Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub> является непрямозонным полупроводником [106], что может быть обусловлено наличием примесей в монокристалле или неточностью используемого метода измерения [105]. Однако природа прямых переходов в Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub> подтверждается также недавними исследованиями, проведенными на порошковых образцах (фазы  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub> и  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub>), значения  $E_{g}$  которых равны 3.0 и 3.2 эВ соответственно [102]. Таким образом, соединение CZSiS, как и CZTS, является прямозонным полупроводником, но имеет бо́льшее значение  $E_{\sigma}$  [107].

На сегодняшний день существует множество теоретических работ по изучению монокристаллических образцов CZSiS. В работе [108] на основании результатов исследований удельного сопротивления  $\rho(T)$  предложена модель энергетического спектра дырок вблизи края валентной зоны в кристалле Cu<sub>2</sub>ZnSiSe<sub>4</sub>. Механизм прыжковой проводимости Мотта был установлен в интервале температур 100-200 К, тогда как в диапазоне температур 200-300 К проводимость определяется тепловыми возбуждениями дырок. Кроме того, в работе определены параметры локализованных дырок и особенности плотности состояний вблизи края валентной зоны, включая относительную концентрацию акцепторов  $N/N_c$  ~ 0.41-0.49 ( $N_c = 7 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> — критическая концентрация для перехода металл-изолятор), относительный радиус локализации  $a/a_{\rm B} \sim 1.7-2.1$  ( $a_{\rm B} =$ = 13.1 Å — радиус Бора), полуширину акцепторной зоны  $W \sim 95-106$  мэВ, с  $E_0 = 59$  мэВ выше потолка валентной зоны, среднюю плотность локализованных состояний  $g_{av}$  ~ (1.4–1.8)  $\times 10^{16} \,\mathrm{Mp} B^{-1} \,\mathrm{cm}^{-3}$  и на уровне Ферми  $g(\mu) \sim (4.1 - 1)^{16} \,\mathrm{Mp}^{-1}$  $5.4) \times 10^{15} \,\mathrm{M} \odot \mathrm{B}^{-1} \,\mathrm{cm}^{-3}$ .

В другой теоретической работе этих авторов [109] исследованы спектры отражения монокристаллов Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub>, выращенных в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез проводили методом химического переноса в газовой фазе, исходными вешествами служили металлы и сера. взятые в стехиометрическом соотношении. Оптические спектры для монокристаллов измеряли при 300 и 10 K в условиях перпендикулярного  $E \perp c$ и параллельного E | c расположения поляризованного света к оптической оси. В работе также определены энергетические положения n = 1 и 2 уровней трех рядов А-, В- и С-серий экситонов. Определена энергия связи экситона и эффективные массы электрона и дырок. Полученные значения хорошо согласуются с теоретически рассчитанными в работе [94].

В работе [110] изучены спектры интерференции типа Фабри—Перо монокристаллов CZSiSe в условиях двойного лучепреломления, а также спектральные зависимости показателя преломления в условиях облучения светом с длиной волны  $\lambda_0=622$  нм (при 300 K) и 605 нм (при 10 K). Авторы утверждают, что при  $\lambda>\lambda_0$  спектральная разница имеет отрицательные значения, а при  $\lambda<\lambda_0$  — положительные. По мере уменьшения температуры длина волны смещается в коротковолновую область. Кроме того, при длине волны 538 нм (при 10 K) эта разница имеет максимальное значение. Коэффициент поглощения при этом меняется до  $10^2-10^3$  раз.

В теоретической работе других авторов [105] сообщается об исследовании электронных и оптических свойств соединений CZSiS и CZSiSe с различными кристаллическими решетками (рис. 11). Установлено, что структура типа вюрцита-кестерита обладает наименьшей энергией по сравнению с вюрцит-станнитной структурой, что указывает на большую устойчивость первой кристаллической структуры.

Авторы отмечают, что разница в энергии между двумя структурами невелика (например, для  $Cu_2ZnSiS_4$  она составляет ~1.54 мэВ/атом), что говорит о высокой вероятности смешивания структур в этом материале. Более того, разница в энергии между двумя структурами в селениде больше, чем в сульфиде, что может указывать на большое несоответствие параметров решетки и, следовательно, на большую энергию деформации. Кроме того, устойчивость к высоким температурам у соединений разная: CZSiS начинает разлагаться при 620°C, в то время как CZSiSe при 470°С [100]. Авторы также сообщают, что два типа полупроводников являются прямозонными, хотя в ряде работ Левченко [106] указывается, что сульфид является непрямозонным полупроводником. Такая разница может быть вызвана наличием примесей в образцах или вероятной неточностью в определении значений  $E_g$ . Кроме того, расчетные значения ширины запрещенной зоны имеют некоторые закономерности для различных соединений и структур. Например, в случае структуры вюрцита-кестерита для сульфида значения  $E_{\rm g}$  больше, чем для селенида (1.68 и 0.84 эВ соответственно). С другой стороны, для одного и того же типа соединений (сульфид или селенид) значения ширины запрещенной зоны также меняются в зависимости от типа кристаллической решетки. Так, например, для структуры вюрцитакестерита значения  $E_g$  больше, чем для структуры вюрцита-станнита (например, для CZSiS  $E_g = 1.68$ и 1.37 эВ соответственно). Как указывают авторы, это связано с тем, что в структуре вюрцита-кестерита присутствуют более длинные связи Cu-анион и, следовательно, больше анионное смещение. Теоретические значения  $E_g$  нашли свое подтверждение в экспериментальных работах [87, 100, 111].

Помимо потенциального применения в ТСЭ, соединения с кремнием  $Cu_2ZnSiSe_4$  нашли свое применение в качестве перспективных материалов с нелинейно-оптическими свойствами в инфракрасной области [112].

Еще одним интересным и потенциальным применением таких соединений может быть использование их в качестве фотокатодов в реакции разложения воды. Известно, что CZTS является потенциальным поглощающим слоем в ТСЭ, но его низкие значения ширины запрещенной зоны  $(\sim 1.4 - 1.5 \text{ эВ})$ , близкие к потенциалу восстановления воды (~1.23 эВ), делают его непригодным для вышеуказанной области применения [107, 113]. Первым требованием для полупроводника в реакции разложения воды под действием солнечного излучения является его оптимальная ширина запрещенной зоны. Это значение определяется количеством энергии, необходимым для разложения молекулы воды (1.23 эВ), с учетом термодинамических потерь (~0.4 эВ) и перенапряжения, необходимого для обеспечения достаточной скорости реакции (~0.3–0.4 эВ). Таким образом, подходящая ширина запрещенной зоны для фотоэлектродов составляет ≥1.9 эВ [114, 115]. Для этих целей могут подходить монокристаллы  $Cu_2ZnSiS_4$ , полученные методом химического переноса в газовой фазе [106], а также пленки, полученные методом совместного распыления с последующей сульфурацией [116]. В последней работе сообщается, что пленки обладают р-типом проводимости и  $E_g \sim 2.71$  эВ, а также значением работы выхода  $\sim 4.92$  эВ и краем валентной зоны 1.29 эВ по отношению к уровню Ферми (при комнатной температуре). Температурная зависимость электропроводности указывает на дефекты, которые могут быть механизмом проводимости. Помимо применения в качестве поглощающих слоев благодаря значениям  $E_{g}$  пленки  $Cu_{2}ZnSiS_{4}$  можно

использовать и в качестве потенциального фотокатода в реакции расшепления воды. В частности, его значение  $E_g \ge 1.9$  эВ позволяет применять эти пленки в качестве верхнего слоя в тандемных устройствах.

 $Cu_2ZnGe(S,Se)_4$ . Эти соединения являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $\tilde{E}_g = 1.5 - 1.6$  эВ [117-119], высоким оптическим коэффициентом поглощения [119] и дырочным типом проводимости [118, 119]. Твердые растворы  $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xSe_4$  (**CZTGSe**) с  $E_{\sigma}$  между 1.0 и 1.5 эВ также могут выступать в качестве потенциальных слоев для TCЭ [120]. Кроме того, соединения смешанного типа CZGeSSe также можно рассматривать как потенциальную альтернативу широкозонным поглошающим слоям в ТСЭ, поскольку теоретическое значение ширины запрещенной зоны для этого материала может варьироваться от 1.3 до 2.2 эВ [121]. В некоторых исследованиях [111, 118] экспериментально подтверждено теоретическое значение ширины запрещенной зоны для пленок CZGeSe.

На сегодняшний день КПД таких устройств не превышает 9.4% [122]. Это значение достигнуто на солнечных элементах с гетеропереходом p-Cu<sub>2</sub>Zn(Sn, Ge)(S,Se)<sub>4</sub>/n-CdS. Для получения поглощающего слоя смешанного типа нанокристаллические сульфидные пленки  $Cu_2Zn(Sn_\nu Ge_{1-\nu})S_4$ (CZTGeS), полученные методом горячей инжекции, затем селенизировали в активной атмосфере селена. Пленки обладали Си-обедненным и Znобогащенным составом с соотношением элементов [Cu]/([II] + [IV])  $\approx$  0.80, [Zn]/[IV]  $\approx$  1.04 и [Ge]/([Sn] + [Ge]) от 0% (для CZTS) до 70% (для CZTGeS). Кроме того, как указывают авторы, улучшенное качество такого материала было достигнуто за счет уменьшения ловушек глубокого уровня, связанного с заменой атомов олова на германий в исходной кристаллической решетке типа кестерита [122].

По данным [122-125], включение атомов Ge в состав кестерита наряду с Sn приводит к повышению эффективности, улучшению морфологии зерен в пленке, увеличению времени жизни носителей заряда и улучшению значений напряжения холостого хода ( $V_{x,x}$ ). Однако ширина запрещенной зоны такого полупроводникового материала составляет ~1.2 эВ, что не совсем применимо для использования в тандемном типе солнечных элементов. Достигнуть более высоких значений  $E_{\rho}$ можно путем полной замены смеси Sn и Ge на чистый германий. За исключением работы, проделанной Шнабелем и др. [126], ни одна другая группа не сообщала о значительном повышении эффективности солнечных батарей на основе четверных соединений меди с полной заменой олова на германий. В своей работе Шнабель и др. сообщают о КПД = 5.1% для солнечного элемента

на основе  $Cu_2ZnGeS_xSe_{4-x}$  с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ.

В работе [127] представлен аналогичный подход полной замены атомов Sn на Ge в исходном кестерите, в результате чего получается поглощающий слой с запрещенной зоной 1.4 эВ. КПД устройства, собранного на основе данного поглощающего слоя, составляет 5.5%. Однако детальное исследование электрических и оптических свойств образцов показывает, что дырочный тип проводимости действительно приводит к меньшим электрическим потерям в пределах красной границы и особенно большим значениям  $V_{x,x}$  = = 744 мВ. Основными факторами, влияющими на эффективность, являются низкий фактор заполнения (46%) и плотность тока короткого замыкания ( $J_{\text{к.з.}} = 16 \text{ мA/cm}^2$ ), которые могут быть связаны с высокими значениями последовательного сопротивления ( $R_s = 14 \text{ Ом см}$ ) и относительно низкими временами жизни носителей заряда (~1 нс).

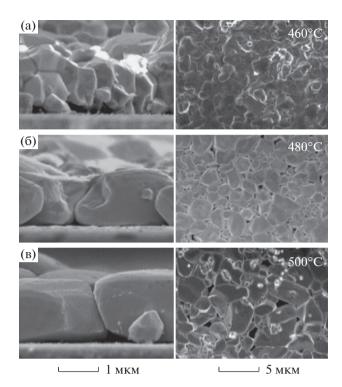
Понять причины таких низких значений КПЛ позволяет исследование кристаллической и дефектной структуры соединений CZGSe. Исследование фазовых диаграмм систем CuSe-ZnSe-GeSe и Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>—ZnSe указывает на конгруэнтобразование четверного соединения ное Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> [128, 129]. Соединения CZGSe, как и кестериты CZTS, имеют тетрагональный тип кристаллической структуры, в которой каждый атом селена окружен двумя атомами меди, одним атомом цинка и одним атомом германия, тогда как каждый из катионов окружен четырьмя атомами селена [43, 87]. Однако, как известно, такие соединения наряду с кестеритами могут иметь нестехиометрический (Си-обедненный и Zn-обогащенный) состав [130]. Такая нестехиометрия может быть объяснена наличием различных дефектов (например, вакансии, дефекты внедрения, антиструктурные дефекты и т.д.) и сосуществованием различных вторичных фаз [131, 132]. Эти дефекты и вторичные фазы влияют на генерацию, разделение и рекомбинацию электронно-дырочных пар и в целом на эффективность фотоэлектрического устройства [131, 133]. Учитывая возможные точечные дефекты и принимая во внимание баланс заряда, можно вывести различные типы нестехиометрии. Для Си-обедненного и Zn-обогащенного состава кестерита есть тип A (дефекты типа  $V_{Cu}$  и  $Zn_{Cu}$ ) и тип B ( $Zn_{Cu}$  и  $Zn_{Sn}$ ), тогда как для Си-обогащенного и Zn-обедненного состава существует тип C ( $\mathrm{Cu}_{\mathrm{Zn}}$  и  $\mathrm{Sn}_{\mathrm{Zn}}$ ) и тип D (дефекты типа Cu<sub>Zn</sub> и Cu<sub>i</sub>) [134, 135].

Помимо кристаллической модификации, образующейся при комнатной температуре, было предложено, что соединения типа  $Cu_2ZnGeSe_4$  также имеют высокотемпературную модификацию [136]. Так, например, модификация, суще-

ствующая при комнатной температуре, представляет собой структуру типа тетрагонального станнита (пр. гр. 142m), тогда как кристаллическая структура высокотемпературной фазы до сих пор неизвестна. Основные теоретические расчеты предсказывают, что структура типа кестерита (пр. гр. 14) является основной для этого типа полупроводниковых материалов [95]. Однако долгое время исследование структуры образцов Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> велось исключительно методом рентгенофазового анализа. Возможной причиной расхождения между теоретическим прогнозом и экспериментальными результатами может быть то, что экспериментальные исследования основаны только на рентгеновской дифракции, в то время как невозможно различить изоэлектронные катионы Cu<sup>+</sup>,  $Zn^{2+}$  и  $Ge^{4+}$  из-за сходных коэффициентов рассеяния рентгеновских лучей этих катионов. Задача может быть решена с применением нейтронной дифракции, поскольку длины когерентного рассеяния нейтронов Cu, Zn и Ge различаются:  $b_{\text{Cu}}$  = = 7.718(4),  $b_{\rm Zn}$  = 5.680(5),  $b_{\rm Ge}$  = 8.185(20)  $\varphi$ M [137]. Распределение катионов можно оценить по данным дифракции нейтронов с помощью анализа средней длины рассеяния нейтронов [138].

В работе [139] впервые представлено исследование кристаллической структуры Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> на основе нейтронной дифракции. В результате исследования была определена кристаллическая структура модификации при комнатной температуре, а также установлены возможные катионные точечные дефекты. Результаты исследования нейтронной дифракции образца состава  $Cu_{2,06}Zn_{0.99}Ge_{0.99}Se_4$ , полученного методом твердофазного синтеза, показали, что полупроводник кристаллизуется в структуре типа кестерита с Сиобогащенным составом и нестехиометрией типов D (преобладание антиструктурных дефектов  $Cu_{Z_n}$ ) и F (небольшое количество антиструктурных дефектов  $Zn_{Ge}$ ). На основании анализа средней длины рассеяния нейтронов авторы утверждают, что обогащенные медью образцы CZGSe обладают точечными дефектами типа  $Cu_i$  и  $Cu_{Zn}$  дополнительно к уже имеющимся антиструктурным дефектам Cu<sub>Zn</sub>-Zn<sub>Cu</sub> (беспорядок Cu-Zn) в плоскости решетки, перпендикулярной кристаллографической оси c при z = 1/4 и 3/4.

В качестве основных методов синтеза таких соединений в основном используют метод послойного осаждения или напыление металлов с последующей стадией отжига в активной атмосфере селена. Например, в работе [140] тонкие пленки состава CZGeSe были получены методом последовательного магнетронного напыления слоев Cu, Zn и Ge с последующим отжигом при высокой температуре в среде  $H_2$ Se. По результатам сканирующей электронной микроскопии поверхности и поперечного сечения пленки было уста-



**Рис. 12.** Микрофотография поверхности и среза образцов CZTGeSe, полученных путем последовательного напыления металлических слоев Mo/Cu/Zn/Ge и отожженных при температуре 460 (*I*), 480 (*2*) и 500°C (*3*) [140].

новлено, что полученные плотные слои CZGeSe состоят из зерен размером  $\sim 1$  мкм без значительного количества вторичных фаз при последовательности осаждения Mo/Cu/Zn/Ge (рис. 12).

Авторы также указывают на отсутствие вторичных фаз, таких как ZnSe, образование которых можно предотвратить путем варьирования исходного состава слоев, очередности напыления металлов, а также условий отжига в активной атмосфере селеноводорода. Полученные таким способом пленки CZGeSe обладают p-типом проводимости, шириной запрещенной зоной  $1.5 \, {\rm yB}$  и большим откликом фотолюминесценции.

В работе [141] помимо металлических слоев авторы используют еще и бинарный селенид цинка. Слоистая структура Cu/Se/ZnSe/Se/Ge/Se была получена путем испарения каждого металла с последующей селенизацией в высоком вакууме при температурах подложки в диапазоне от 350 до  $500^{\circ}$ С в течение 30 мин. Отмечено, что температура селенизации исходных слоев влияет на структурные, морфологические, композиционные, оптические и электрические свойства конечных пленок  $Cu_2ZnGeSe_4$ . Так, кристаллическая структура тонких пленок, селенизированных при  $450^{\circ}$ С, представляет собой тетрагональный станнит с параметрами решетки a = 5.592(1), c =

= 11.057(5) Å. Финальный состав пленок немного отличается от стехиометрического, он обеднен медью и обогащен цинком, но с равномерным распределением составляющих элементов по толщине и с плотноупакованными зернами цилиндрической формы по всему объему пленки. Анализ спектров КР указывает на незначительное присутствие вторичной фазы ZnSe наряду с основной. Установлено, что ширина запрещенной зоны пленок имеет оптимальное значение  $1.6 \ \mathrm{эB}$ , эти пленки характеризуются p-типом проводимости с электрическим сопротивлением  $2.13 \times 10^{-3}$  Ом см, концентрацией носителей заряда  $3.5 \times 10^{18} \ \mathrm{cm}^{-3}$  и подвижностью  $8.37 \times 10^2 \ \mathrm{cm}^2/(\mathrm{B} \ \mathrm{c})$ .

Как показано в работах [140-142], процесс селенизации металлических слоев обеспечивает лучшую однородность конечного слоя и большую площадь покрытия подложки. Отжиг в активной атмосфере селена способствует взаимной диффузии элементов между слоями перед началом процесса нуклеации. Зародышеобразование на границах раздела слоев способствует предпочтительной ориентации кристаллитов. Очередность осаждаемых слоев играет важную роль в механизме роста, фазовом образовании, составе и морфологии пленок [143, 144], что в дальнейшем определяет эффективность конечного устройства [145]. Так, авторами ранее обсуждалась оптимизация температуры [141] и времени [142] селенизации для роста тонких пленок CZGSe.

В работе [146] температура селенизации была повышена с 450 [141] до 475°С, это привело к лучшей взаимной диффузии элементов в слоях и к большему росту диаметра зерна. Кроме того, в работе [146] авторами предложено шесть разных вариантов пленок-предшественников Cu–ZnSe–Ge с включением селена. Схема очередности нанесения слоев показана на рис. 13.

Исследование пленок методом РФА подтверждает существование различных бинарных и тройных фаз (ZnSe, Cu<sub>2</sub>Se, GeSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>) для каждого случая. Эти фазы полностью исчезают после этапа селенизации при 475°C, за исключением незначительного образования фазы ZnSe (111) вместе с доминирующей фазой Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> (112) для случая А. Изучение спектров КР образцов данного типа подтверждает наличие фазы CZGSe: присутствуют два основных пика при 206 и  $176 \text{ см}^{-1}$  и незначительный пик при  $270 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, авторы указывают на то, что морфология поверхности и распределение элементов по толщине значительно изменяются в зависимости от очередности осаждения пленок-предшественников. Вариант А является наиболее предпочтительным, так как получаемые пленки состоят из плотноупакованных зерен капсулообразной формы. Помимо этого отожженные в активной атмосфере селена пленки имеют  $E_g = 1.60 \ \mathrm{эB}$ , а также дырочный тип проводимости с подвижностью Холла  $\mu = 22 \text{ cm}^2/(\text{B c})$ , концентрацией носителей заряда  $C = 8.70 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и сопротивлением  $R = 3.25 \times 10^{-3} \text{ Ом см}$ .

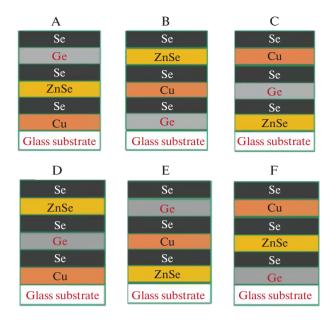
В работе [147] подробно исследован механизм образования поликристаллических образцов Cu<sub>2</sub>ZnGeSe₄ методом последовательного нанесения металлических слоев с последующей селенизацией в атмосфере Н<sub>2</sub>Se. Установлено, что на начальном этапе синтеза при температурах ниже 350°С очень быстро образуются фазы Си₃Ge и ZnSe. В зависимости от порядка нанесения металлического слоя реакция образования протекает при разной скорости. При нанесении слоя германия первым, а слоя меди последним происходит очень быстрое образование промежуточных фаз типа Cu<sub>9</sub>Se<sub>5</sub> и ZnSe, которые затем кристаллизуются в Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub>. Это приводит к появлению мелких зерен, которые обретают свой окончательный размер уже после 3 мин селенизации при 460°C. Обратный порядок нанесения металлических слоев (германий - последним слоем, медь – первым) замедляет реакцию образования промежуточной фазы Си<sub>9</sub>Se<sub>5</sub> и последующую реакцию образования кристаллов, которые становятся более крупными и формируют свой окончательный размер зерна только после 15 мин селенизации при 460°C.

В работе [148] проведено полное сравнительное исследование влияния условий отжига и обработки поверхности на качество поглощающего слоя CZGSe. Экспериментальные результаты показывают, что условия отжига (т.е. тепловой профиль и температура) оказывают непосредственное влияние на структурные, морфологические и оптоэлектронные свойства поглощающего слоя, и небольшие изменения температуры могут значительно влиять на кристалличность слоя, тем самым влияя на производительность уже получаемых солнечных элементов на их основе.

С другой стороны, обработка поверхности, например КСN, способствует резкому повышению эффективности солнечных элементов на основе CZGeSe. Интересно, что общее соотношение компонентов в пленках остается почти неизменным во всех случаях травления. Такое возможное пассивирование поверхности также может сказываться на повышении эффективности. Кроме того, по мнению авторов, травление КСN способствует улучшению p-n-перехода за счет уменьшения безызлучательной рекомбинации, а не удаления вторичных фаз.

Таким образом, можно сделать следующие выволы.

1. Оптимальная кристалличность и свойства материалов CZGSe достижимы при низких температурах отжига, что приводит к такому же раз-



**Рис. 13.** Схематическая диаграмма очередности осаждения пленок-предшественников в работе [146].

меру зерен, как и в кестеритах CZTSe, но при более высоких температурах. Более низкие температуры синтеза дают явное преимущество по сравнению с другими системами на основе кестеритов, особенно с точки зрения интеграции их в тандемные солнечные элементы.

- 2. Профиль двухступенчатого отжига с использованием более низких температур по сравнению с одноступенчатыми процессами считается наиболее подходящим режимом, который позволил значительно улучшить производительность солнечных элементов с 3.8 до 5.7%.
- 3. Использование более высоких температур при переходе на двухступенчатый режим отжига создает неоднородности на поверхности поглощающего слоя, вызванные огромным количеством вторичной фазы ZnSe на поверхности. Кроме того, высокие температуры приводят к ухудшению морфологии зерен.
- 4. После обработки поверхности слоя КСN  $V_{x.x.}$  повышается с 370 до 580 мВ при той же ширине запрещенной зоны (~1.4 эВ), что приводит к сокращению дефицита  $V_{x.x.}$  с 1.1 до 0.8 В. Аналогичные результаты были получены при травлении поверхности КМпO<sub>4</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, который можно использовать в качестве замены высокотоксичного цианистого калия.
- 5. По сравнению с солнечными батареями на основе CZT(S,Se) последующая обработка отжигом для повышения общей производительности готовых солнечных элементов на основе Mo/CZGeSe/CdS/*i*-ZnO/ITO оказалась неэф-

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
Cu <sub>2</sub> ZnPbS <sub>4</sub>	Кестерит, <i>I</i> 4, a = 5.54, $c = 11.28$ Å, c/a = 2.037 [86]	Проявляет металлические свойства [86]	n	?
Cu <sub>2</sub> ZnSiSe <sub>4</sub>	Вюрцит-станнит, $Pmn2_1$ , $a = 7.763$ , $b = 6.773$ , $c = 6.4662$ Å [97, 105]	2.71 [105], 0.56 (теор) [106]	р	?
Cu <sub>2</sub> ZnSiSe <sub>4</sub>	Вюрцит-кестерит, $Pc$ , $a = 7.760$ , $b = 6.794$ , $c = 6.455$ Å [99, 105]	3.09 [105], 0.84 (теор.) [106]	р	?
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub>	Вюрцит-станнит, $Pmn2_1$ , $a = 7.376$ , $b = 6.458$ , $c = 6.161$ Å [97, 105]	1.37 (Teop) [106]	р	?
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub>	Вюрцит-кестерит, $Pc$ , $a = 7.430$ , $b = 6.421$ , $c = 6.157$ Å [99, 105]	1.68 (теор) [106]	р	?
Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub>	Кестерит, $I4$ , $a = 5.612$ , $c = 11.040$ Å, $c/2a = 0.983$ [139]	$E_g = 1.5 - 1.6$ [117, 118]	p	9.4% (с частичной заменой на основе гетероперехода $p$ -Cu <sub>2</sub> Zn(Sn, Ge)(S,Se) <sub>4</sub> / $n$ -CdS [122] 5.5% с полной заменой на основе гетероперехода (центрифугирование наночастиц) $p$ -Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> / $n$ -CdS [127] (центрифугирование наночастиц)

**Таблица 8.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $Cu_2ZnBS(Se)_4$  (B = Si, Ge, Pb)

фективной, особенно при отжиге при температуре >300°C.

Таким образом, четверные соединения меди типа Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> (CZGSe) обладают оптимальными оптическими и электрическими свойствами для применения их в качестве поглошающих слоев в ТСЭ. Ширина запрещенной зоны таких полупроводниковых материалов находится в диапазоне от 1.3 до 1.65 эВ, они обладают достаточно высоким коэффициентом поглощения света  $(10^4\,{\rm cm}^{-1})$ , дырочным типом проводимости с электрическим сопротивлением в диапазоне от  $10^2 - 10^4$  Ом см. В дополнение к этому элементы Zn и Ge в CZGSe распространены в природе и имеют низкую стоимость по сравнению с Ga и In в CIGS [149, 150]. Несмотря на превосходные фотоэлектрические характеристики, работ по изучению таких материалов до сих пор мало.

Сводные данные о соединениях, описанных в данном разделе, приведены в табл. 8.

Как видно из приведенного обзора, КПД солнечных элементов на основе четверных соединений меди  $Cu_2ABS(Se)_4$  (A = Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Ni,Co, Cd, Mn,Cr; B = Si, Ge, Sn), за исключени-

ем твердых растворов  $Cu_2Zn_{0.6}Cd_{0.4}CdSnS_4$ , все еще ниже, чем устройств на основе кестеритов CZTSSe. Однако большинство этих соединений остаются малоисследованными. В частности, известно, что свойства халькопиритов CIGS [150] и кестеритов CZTSSe [3], а также солнечных элементов на их основе в существенной степени зависят от стехиометрии и легирования. Работы по влиянию указанных факторов на свойства  $Cu_2ABS(Se)_4$  единичны. Сведений об их дефектной структуре также исключительно мало. Кроме того, имеющиеся работы описывают в основном  $Cu_2ABS_4$ , данных по свойствам их селенистых аналогов и образцов смешанного состава существенно меньше.

Не решен и ряд вопросов, связанных с синтезом. Например, практически не изучено действие примесных фаз, образующихся в процессе синтеза, на свойства пленок данных соединений. При этом большинство описанных в настоящее время методов синтеза слоев  $\text{Cu}_2\text{ABS}_{4-x}\text{Se}_x$  имеют как минимум две стадии: получение пленки-предшественника, состоящей из металлов, сплавов, бинарных халькогенидов или наночастиц, с после-

дующим ее отжигом в активной или инертной атмосфере при  $t > 500^{\circ}$ С. Насколько известно из более широко описанного синтеза кестеритов CZTSSe [3, 7], при таких условиях стехиометрия конечной пленки может меняться из-за образования летучих халькогенидов, например SnS или SnSe. Применительно к большинству описанных в данном обзоре соединений этот вопрос также практически не освещен.

При этом для многих соединений  $Cu_2ABS_{4-x}Se_x$  ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне  $E_g=1.2-1.6\,$  эВ, т.е. оптимума, определяемого пределом Шокли—Квиссера [1]. Поэтому можно предположить, что исследования влияния стехиометрии и легирования на свойства  $Cu_2ABS(Se)_4$  (A = Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr; B = Si, Ge, Sn) и солнечных элементов на их основе, а также усовершенствование методик их синтеза являются актуальной задачей для новых научных исследований. И можно надеяться, что проведение таких работ в ближайшем будущем позволить создать дешевые, эффективные и стабильные солнечные элементы нового поколения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50199. The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20-13-50199.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Shockley W., Queisser H.J.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 510. https://doi.org/10.1063/1.1736034
- 2. Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [*Zy-kin M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 113. https://doi.org/10.1134/S0036023621010137]
- 3. *Ракитин В.В., Новиков Г.Ф.* // Успехи химии. 2017. T. 86. C. 99. [*Rakitin V.V., Novikov G.F.* // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 82. № 2. P. 99.] https://doi.org/10.1070/RCR4633
- 4. Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2011.
- 5. *Иванов С.А.*, *Сташ А.И.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1581. [*Ivanov S.A.*, *Stash A.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1789. https://doi.org/10.1134/S0036023620120049]
- Kumar M.S., Madhusudanana S.P., Batabyal S.K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 185. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.003

- Ito K. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. West Sussex. U.K.: A John Wiley and Sons Ltd., 2015.
- 8. Anima Ghosh, Thangavel R., Rajagopalan M. // Energy Environ. Focus. 2014. V. 3. № 2. P. 142. https://doi.org/10.1166/eef.2014.1080
- Guohua Zhong, Kinfai Tse, Yiou Zhang et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.005
- Mohnish Pandey, Karsten W. Jacobsen // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 105402. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.105402
- Gang Yang, Xiaoli Zhai, Yongfeng Li et al. // Mater. Lett. 2019. V. 242. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.102
- Mehdi Souli, Raya Engazou, Lassaad Ajili et al. // Superlattices Microstruct. 2020. V. 147. P. 106711. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106711
- 13. *Ming Wei, Qingyang Du, Rong Wang et al.* // Chem. Lett. 2014. V. 43. P. 1149. https://doi.org/10.1246/cl.140208
- Kumar V.P., Guilmeau E., Raveau B. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 155101-1. https://doi.org/10.1063/1.4933277
- 15. *Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю. и др. //* Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 3. [*Odin I.N., Gapanovich M.V., Urkhanov O.Yu. et al. //* Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 1.] https://doi.org/10.1134/S0020168521010118
- Sharm S., Kumar P. // J. Phys. Commun. 2017. V. 1. P. 045014. https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa9286
- Shin D., Saparov B., Zhu T. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 4771. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01832
- Teske C.L. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1976. V. 419. P. 67. https://doi.org/10.1002/zaac.19764190112
- 19. *Crovetto A., Nielsen R., Stamate E. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 7340. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01322
- Zhengfu Tong, Jiangyuan Yuan, Jiarui Chen et al. // Mater. Lett. 2019. V. 237. P. 130. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.083
- 21. *Hanrui Xiao, Zhu Chen, Kaiwen Sun et al.* // Thin Solid Films. 2020. V. 697. № 1. P. 137828. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137828
- 22. *Tong Zhu, William P. Huhn, Garrett C. Wessler et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 18. P. 7868. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02638
- 23. *Haitian Luo, Yi Zhang, Wenjing Wang et al.* // PPS Appl. Mater. Sci. 2020. V. 217. № 18. P. 200060. https://doi.org/10.1002/pssa.202000060
- 24. *Márquez J.A.*, *Sun J.-P.*, *Stange H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 11346. https://doi.org/10.1039/D0TA02348E
- 25. Ge J., Koirala P., Grice C.R. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 6. P. 1601803. https://doi.org/10.1002/aenm.201601803

- Ge J., Corey R. Grice, Yanfa Yan // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 2920. https://doi.org/10.1039/C6TA08426E
- 27. *Ge J., Yu Y., Yan Y.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 3. P. 583. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00324
- 28. *Shin D., Zhu T., Huang X. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 24. P. 1606945. https://doi.org/10.1002/adma.201606945
- 29. *Eibschütz M., Hermon E., Shtrikman S.* // J. Phys. Chem Solids. 1967. V. 28. P. 1633. https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90134-5
- 30. *Rincón C., Quintero M., Power Ch. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 205701. https://doi.org/10.1063/1.4921438
- 31. *Hao Guan, Honglie Shen, Baoxiang Jiao et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 25. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.021
- Soumyo Chatterjee S., Amlan J.P. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 160. P. 233. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.037
- Adelifard M. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 122.
   P. 209.
   https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.022
- 34. *Jicheng Zhou, Shiqi Yu, Xiaowei Guo et al.* // Current Appl. Phys. 2019. V. 19. № 2. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.10.014
- Deepika R., Meena P. // Mater. Res. Express. 2020.
   V. 7. P. 035012. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c21
- 36. *Quintero M., Barreto A., Grima P. et al.* // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. № 14/15. P. 2263. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00166-5
- 37. *Quintero E.*, *Quintero M.*, *Moreno E. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 7. P. 993. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.010
- 38. *Kevin P., Malik S.N., Malik M.A. et al.* // Mater. Lett. 2015. V. 152. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.087
- 39. Xiankuan Meng, Huiyi Cao, Hongmei Deng et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 39. P. 243. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.007
- 40. Wang X.R., Guan Y.S., Ali O.A. et al. // Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Commun. 2020. V. 14. № 3–4. P. 196
- 41. Yubin Chen, Xiaoyang Feng, Maochang Liu et al. // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524. https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027
- 42. Qingfeng Song, Pengfei Qiu, Kunpeng Zhao et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 3. P. 2137. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02150
- Schäfer W., Nitsche R. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 645. https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90135-4
- 44. Yang C.L., Chen Y.H., Lin M. et al. // Mater. Lett. 2016. V. 166. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.054
- 45. Abed M.A., Bakr N.A., Al-Zanganawee J. // Chalcogenide Letters. 2020. V. 17. № 4. P. 179.

- 46. Aitelhaj D., Elkissani A., Elyaagoubi M. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 107. P. 104811. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104811
- 47. *Rondiya S., Wadnerkar N., Jadhav Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 3133. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00149
- Dehghani Z., Shadrokh Z. // Optik. 2018. V. 169. P. 242. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.052
- Zhang Q., Li H., Ma Y. et al. // Prog. Mater Sci. 2016.
   V. 83. P. 472. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.005
- 50. Гапанович М.В., Рабенок Е.В., Голованов Б.И. и др. // ФТП. 2021. №. 12. Р. 1176. http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51702.9677
- 51. *Repins I., Beall C., Vora N. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 101. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.008
- 52. *Gulay L.D., Nazarchuk O.P., Olekseyuk I.D.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 377. № 1-2. P. 306. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.004
- 53. *Quinteroa M., Marquina J., Quintero E. et al.* // Revista Mexicana de Física. 2014. V. 60. P. 168.
- 54. Hammami H., Marzougui M., Oueslati H. et al. // Optik. 2021. V. 227. P. 166054. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166054
- 55. *Murali B., Madhuri M., Krupanidhi S.B.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 8. P. 3685. https://doi.org/10.1021/cg500622f
- Beraich M., Taibi M., Guenbour A. et al. // Optik. 2019.
   V. 193. P. 162996.
   https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162996
- Mokurala Krishnaiah, Ajit Kumar, Sung Hun Jin et al. // Data in Brief. 2020. V. 32. P. 106103. https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106103
- Mokurala K., Yun Jae Jeong, Rajneesh K.M. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105443. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105443
- 59. *Mokurala K., Mallick S., Bhargava P. //* J. Power Sources. 2016. V. 305. P. 134. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.081
- Maldar P.S., Mane A.A., Nikam S.S. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 709. P. 138236. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138236
- 61. *Ghosh A., Thangavel R., Rajagopalan M.* // Energy and Environment Focus. 2014. V. 3. P. 142. https://doi.org/10.1166/eef.2014.1080
- 62. *Lei Meng, Yongfeng Li, Bin Yao et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 445105. https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/445105
- Huafei Guo, Yan Li, Xiang Fang et al. // Mater. Lett. 2016. V. 162. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.112
- 64. *Tombak A., Kilicoglu T., Ocak Y.S.* // Renewable Energy. 2020. V. 146. P. 1465. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.057
- Hadke S., Levcenko S., Gautam G.S. et al. // Adv. Energ. Mater. 2019. V. 9. P. 1902509. https://doi.org/10.1002/aenm.201902509

- Su Z., Liang G., Fan P. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2000121. https://doi.org/10.1002/adma.202000121
- 67. Wangen Zhao, Gang Wang, Qingwen Tian et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 133. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.040
- 68. *Matsushita H., Maeda T., Katsui A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 208. P. 416. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00468-6
- 69. *Min-Ling Liu, I-Wei Chen, Fu-Qiang Huang et al.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 37. P. 3808. https://doi.org/10.1063/1.3130718
- Chetty R., Bali A., Mallik R.C. // Intermetallic. 2016.
   V. 72. P. 17.
   https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.01.004
- 71. Ming-Hung Chiang, Yaw-Shyan Fu, Cheng-Hung Shih et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 544. P. 291. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.096
- 72. Feng-Jia Fan, Bo Yu, Yi-Xiu Wang et al. // JACS. 2011. V. 133. № 40. P. 15910. https://doi.org/10.1021/ja207159j
- Guen L., Glaunsinger W.S. // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 10. https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90457-0
- 74. *Fries T., Shapira Y., Palacio F. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 9. P. 5424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5424
- 75. *Quintero M., Moreno E., Lara L. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 7. P. 993. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.010
- 76. Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1045. [Gapanovich M.V., Odin I.N., Chukichev M.V. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 10. Р. 987.]. https://doi.org/10.1134/S0020168521100034
- 77. *Jiejin Yu, Hongmei Deng, Qiao Zhang et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 233. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.147
- 78. *Prabhakar R.R.*, *Su Zhenghua, Zeng Xin et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 157. P. 867. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.006
- Yali Sun, Xiuling Li, Weiliang Qiao et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 219. P. 110788. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110788
- 80. Qingfeng Song, Pengfei Qiu, Hongyi Chen et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 12. P. 10123. https://doi.org/10.1021/acsami.7b19791
- Hussein H., Yazdani A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2019. V. 91. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.005
- 82. Гапанович М.В., Левин И.М. // Тез. конф. ФАГРАН-2021. г. Воронеж, 4—7 октября 2021. С. 58.
- 83. Congcong Wang, Shiyou Chen, Ji-Hui Yang et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3411. https://doi.org/10.1021/cm500598x
- 84. Fenske D., Eichhöfer A. (http://www.cfn.kit.edu/downloads/research f nano energy/F301—Report.pdf)
- 85. *Wang X., Li J., Zhao Z. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 023701. https://doi.org/10.1063/1.4736554
- 86. *Ahmoum H., Su'ait M.S., Li G. et al.* // Indian J. Phys. https://doi.org/10.1007/s12648-020-01698-3

- Schleich D.M., Wold A. // Mater. Res. Bull. 1977.
   V. 12. P. 111. https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90150-7
- 88. Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 4924. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.169
- 89. Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 7105. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.013
- Levcenco S., Dumcenco D.O., Wang Y.P. et al. // Opt. Mater. 2012. V. 34. P. 1072. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.004
- 91. *Matsusita H., Ichikawa T., Katsui A.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2003. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1223-5
- 92. *Matsushita H., Katsui A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 1933. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.028
- 93. *Nakamura S., Maeda T., Wada T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 121203. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.121203
- 94. *Liu H.-R.*, *Chen S.*, *Zhai Y.-T. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 093717. https://doi.org/10.1063/1.4759322
- 95. *Chen S., Walsh A., Luo Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 195203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195203
- Zhang X., Rao D., Lu R. et al. // AIP Adv. 2015. V. 5. P. 057111. https://doi.org/10.1063/1.4920936
- 97. *Gurieva G., Levcenko S., Kravtsov V.Ch. et al.* // Z. Kristallogr. 2015. V. 30. P. 507. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1825
- 98. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O. et al. // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. P. 1808. https://doi.org/10.1002/pssb.201600175
- 99. *Nitsche R., Sargent D.F., Wild P.* // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. P. 52. https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90009-7
- 100. Yao G.Q., Shen H.S., Honig E.D. et al. // Solid State Ionics. 1987. V. 24. P. 249. https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90166-4
- 101. Rosmus K.A., Aitken J.A. // Acta Crystallogr. 2011. V. 67. P. 28. https://doi.org/10.1107/S1600536811008889
- 102. Rosmus K.A., Brunetta C.D., Srnec M.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 2578. https://doi.org/10.1002/zaac.201200259
- 103. Valakh M. Ya., Yukhymchuk V.O., Babichuk I.S. et al. // Vib. Spectrosc. 2017. V. 89. P. 81. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.01.005
- 104. *Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O. et al.* // Phys. Rev. 2014. V. 90. P. 165201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165201
- 105. Zhang X., Chen D., Deng K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 656. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.240
- 106. Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 073508. https://doi.org/10.1063/1.3490219
- 107. Shi C., Shi G., Chen Z. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 73. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.018

- 108. *Lisunov K.G., Guc M., Levcenko S. et al.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 580. P. 481. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.156
- Guc M., Levcenko S., Dermenji L. et al. // Solid State Commun. 2014. V. 190. P. 44. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.03.024
- 110. *Syrbu N.N., Zalamai V., Guc M. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 635. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.100
- Leon E., Levcenko S., Sema R. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 141. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.024
- Rosmus K.A., Brant J.A., Winsneski S.D et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 7809. https://doi.org/10.1021/ic501310d
- Wang J., Yu N., Zhang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 923. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.012
- 114. *Weber M.F., Dignam M.J.* // Int. J. Hydrog. Energy. 1986. V. 11. № 4. P. 225. https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90183-7
- 115. *Bolton J.R.*, *Strickler S.J.*, *Connolly J.S.* // Nature. 1985. V. 316. № 6028. P. 495. https://doi.org/10.1038/316495a0
- 116. Vishwakarma M., Varandani D., Shivaprasad S.M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 174. P. 577. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.018
- 117. *Lee C.-I., Kim C.-D.* // J. Korean Phys. Soc. 2000. V. 37. P. 364.
- Matsushita H., Ochiai T., Katsui A. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e995. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.154
- 119. *Bhaskar P.U., Babu G.S., Kumar Y.B.K. et al.* // Thin Solid Films. 2013. V. 534. P. 249. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.001
- 120. *Shu Q., Yang J.H., Chen S. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 115208-6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115208
- 121. Zhang Y., Sun X., Zhang P. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 063709. https://doi.org/10.1063/1.3696964
- 122. *Hages C.J., Levcenco S., Miskin C.K. et al.* // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2015. V. 23. P. 376. https://doi.org/10.1002/pip.2442
- 123. *Kim S., Kim K.M., Tampo H. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 144. P. 488. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.039
- 124. *Kim S., Kim K.M., Tampo H. et al.* // Appl. Phys. Express. 2016. V. 9. P. 102301. https://doi.org/10.7567/APEX.9.102301
- 125. Collord A.D., Hill House H.W. // Chem. Mater. 2016. V. 7. P. 2067. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04806
- Schnabel T., Seboui M., Ahlswede E. // RSC Adv. 2017.
   V. 7. P. 26. https://doi.org/10.1039/C6RA23068G
- 127. Sahayaraj S., Brammertz G., Vermang B. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 171. P. 136. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.050
- 128. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E. et al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 329. P. 202. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01606-1

- 129. *Caldera D., Quintero M., Morocoima M. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 457. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.033
- 130. *Delbos S.* // EPJ Photovolt. 2012. V. 3. P. 35004. https://doi.org/10.1051/epipv/2012008
- Walsh A., Chen S., Wei S.-H. et al. // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. P. 400. https://doi.org/10.1002/aenm.201100630
- 132. *Chen S., Walsh A., Gong X.-G. et al.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 1522. https://doi.org/10.1002/adma.201203146
- 133. *Mendis B.G., Goodman M.C.J., Major J.D. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 124508. https://doi.org/10.1063/1.4769738
- 134. *Lafond A., Choubrac L., Guillot-Deudon C. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 2571. https://doi.org/10.1002/zaac.201200279
- Valle-Rios L.E., Neldner K., Gurieva G. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 657. P. 408. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.198
- Romanyuk Ya.E., Parasyk O.V. // J. Alloys Compd. 2003. V. 348. P. 195. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00852-6
- 137. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. P. 26. https://doi.org/10.1080/10448639208218770
- 138. *Stephan C., Schorr S. //* Chalcopyrite thin film solar cell devices, in: Neutron Applications in Materials for Energy. 2014. Springer International Publishing.
- 139. Gurieva G., Többens D.M., Valakh M.Ya. et al. / J. Phys. Chem. Solids. 2016. V. 99. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.08.017
- 140. *Buffière M., ElAnzeery H., Oueslati S. et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 582. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.024
- 141. Swapna Mary G., Dipak Ramdas Nagapure, Rhishikesh Mahadev Patil et al. // Vacuum. 2016. V. 133. P. 114. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.08.002
- 142. Swapna Mary G., Hema Chandra G., Anantha Sunil M. et al. // J. Electron. Mater. 2018. V. 47. № 1. P. 800. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5860-7
- 143. *Yoo H.*, *Kim J.H.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 22. P. 6567. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.058
- 144. *Min Yang, Zhi Jiang, Zhishan Li et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. V. 56. 2016. P. 238. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.08.012
- 145. Fairbrother A., Fourdrinier L., Fontane X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 31. P. 17291. https://doi.org/10.1021/jp503699r
- 146. Swapna Mary G., Hema Chandra G., Anantha Sunil M. et al. // Superlattices Microstruct. 2018. V. 117. P. 437. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.065
- 147. *Brammertz G., Kohl T., Wild J.D. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.015
- 148. *Benhaddou N., Aazou S., Sanchez Y. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2020. V. 216. P. 110701. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110701
- 149. *Li J., Ma Y., Chen G. et al.* // RRL Solar. 2019. V. 3. № 21. P. 800254.
- 150. *Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. //* УФН. 2017. Т. 187. № 2. С. 173. [*Novikov G.F., Gapanovich M.V. //* Phys.-Usp. 2017. V. 60. P. 161. https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.06.037827]

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УДК 546.271+547.7'327:615.281.8

## ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНОТРОПНЫХ КАРКАСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ — ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ БОРА (ОБЗОР)

© 2022 г. В. В. Авдеева<sup>а, \*</sup>, Т. М. Гараев<sup>b</sup>, Е. А. Малинина<sup>a</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru Поступила в редакцию 03.06.2021 г. После доработки 20.07.2021 г. Принята к публикации 29.07.2021 г.

Обобщены сведения о соединениях на основе каркасных структур — кластеров бора (бороводороды, карбораны, металлокарбораны) и соединений адамантанового ряда, которые обладают физиологической активностью. Основной упор сделан на противовирусную активность соединений. Рассмотрен механизм возможного действия ингибиторов репликации штаммов вируса гриппа A, обсуждена молекулярная модель ингибитора виропоринов. Предлагаемая модель представляет собой каркасное гидрофобное ядро, выполняющее функцию мембранотропного носителя (кластер бора или фрагмент адамантана), в которое введены физиологически активные функциональные группы. Проанализирована связь структуры каркасного соединения с введенным заместителем с биологически активными свойствами такой молекулярной конструкции.

*Ключевые слова:* кластерные анионы бора, *клозо*-бороводородные анионы, боргидриды, каркасные структуры, адамантан, противовирусная активность, аминокислоты

**DOI:** 10.31857/S0044457X22010020

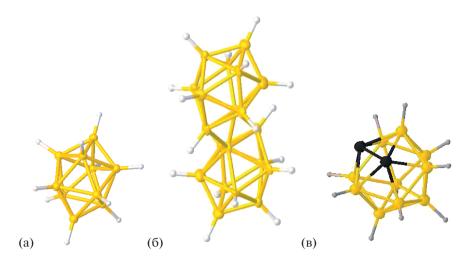
#### **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из важнейших задач, стоящих перед современной наукой в XXI в., является борьба с социально значимыми вирусными инфекциями, которые оказывают негативное влияние на качество жизни населения. К таким заболеваниям можно отнести вирусные гепатиты (прежде всего В и С), ВИЧ-инфекцию, грипп А, новую коронавирусную инфекцию COVID-19 и др. Вакцинация как метод борьбы с социально значимыми инфекциями не всегда эффективна, а зачастую вовсе не может быть проведена, поэтому в отсутствие вакцины эффективными остаются противовирусные препараты.

Поиск и создание химических соединений, способных эффективно взаимодействовать непосредственно с вирусной частицей и тем самым ингибировать процесс ее репликации, представляются наиболее перспективным методом лечения и профилактики социально значимых вирусных инфекций. Несмотря на то, что для профилактики заболеваний, вызванных вирусом гриппа, ВОЗ готовит ежегодный прогноз для создания сезонных вакцин, заболеваемость и смертность от этой болезни и осложнений после нее остаются высо-

кими во всем мире. В некоторых странах от сезонного гриппа ежегодно страдает до 40% населения, а более 500 тысяч человек во всем мире ежегодно от него умирает. Несмотря на всемирные усилия по созданию средств химиотерапии и вакцин, пандемия 2009/2010 гг., вызванная вирусом гриппа A(H1N1)pdm2009, показала их крайнюю ограниченность и недостаточную эффективность. Новые штаммы высоковирулентного вируса гриппа могут появиться неожиданно и вызвать всемирные пандемии с высоким уровнем заболеваемости и смертности.

К настоящему времени практически все штаммы вируса гриппа A, вызывающие эпидемии, оказались полностью резистентными к римантадину. Ввиду этих причин поиск новых ингибиторов репликации вирусов гриппа является актуальной задачей современной науки. Для ее решения необходим анализ строения известных соединений, обладающих физиологическими свойствами, и проведение корреляций структура—свойство, что позволит определить наиболее перспективные группы соединений на основе каркасных структур для решения поставленной задачи.



**Рис. 1.** Строение кластерных анионов бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  (а),  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  (б) и o-карборана  $[C_2B_{10}H_{12}]$  (в).

В настоящем обзоре обсуждаются фармакологические свойства соединений на основе трехмерных каркасных неорганических и органических систем, состоящих из атомов бора (полиэдрические кластеры бора, рис. 1) или атомов углерода (соединения адамантанового ряда, рис. 2) соответственно.

Ван-дер-ваальсовы объемы карборанов (148, 143 и 141 Å<sup>3</sup> для *орто*-, *мета*- и *пара*-карборана соответственно) сравнимы с объемом адамантана  $(136 \, \text{Å}^3)$ . Наличие в молекуле десяти ВН-групп, не способных образовывать классические водородные связи, делает карборановые кластеры чрезвычайно гидрофобными. При этом гидрофобность карборанильного фрагмента сравнима с гидрофобностью адамантильной группы и может заметно варьироваться в зависимости от изомера карборана и места присоединения заместителя. Кроме того, электронный эффект карборанильного фрагмента зависит как от изомера карборана, так и от положения заместителя и варьируется от сильного электроноакцепторного для С-замещенных производных до умеренного электронодонорного для В-замешенных производных, что дает возможность в значительной степени изменять свойства соединений на их основе. Все это позволяет рассматривать карбораны как перспек-

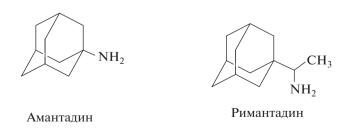


Рис. 2. Строение амантадина и римантадина.

тивные фармакофорные группы и использовать их в качестве аналогов адамантана при создании новых лекарственных препаратов [1]. В случае полиэдрических бороводородных анионов, несмотря на хорошую растворимость в воде их солей с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, гидрофобный характер В—Н-групп, препятствующий образованию устойчивой гидратной оболочки, придает им скрытый амфифильный характер [2], что также открывает хорошие перспективы для создания препаратов на их основе.

Кластерные анионы бора  $[B_n H_n]^{2-}$  (n = 6-12) и их аналоги (карбораны, металлокарбораны) [3–11] являются уникальными неорганическими системами, которые предоставляют широкие возможности для создания производных, содержащих различные функциональные группы. Для кластерных анионов бора существует возможность изменения геометрического и электронного строения борного кластера: в дизайне новых соединений могут быть использованы дианионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  (двухшапочная архимедова антипризма),  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (икосаэдр),  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  (димерный макрополиэдр), однозаряженные монокарбораны  $[CB_{11}H_{12}]^-$  или нейтральные дикарбораны  $[C_2B_{10}H_{12}]$ . Строение некоторых из указанных борных кластеров представлено на рис. 1. Введение в кластер функциональных групп может приводить к понижению заряда системы и образованию моноанионов или нейтральных соединений. Возможность образования анионных соединений очень важна с точки зрения физиологии, так как позволяет синтезировать натриевые соли целевых соединений, которые обладают высокой растворимостью в воде и низкой токсичностью. Отметим, что широкие возможности варьирования структурой кластерных анионов бора в первую

очередь связаны с трехмерной ароматичностью этих объектов [12—14], что позволяет им образовывать большое количество устойчивых замещенных производных с различными функциональными группами.

В свою очередь, органическая химия предоставляет неограниченные возможности изменения структуры каркасных углеродных соединений (в нашем случае соединений адамантанового ряда) для настраиваемых физиологически значимых характеристик конечных соединений. В настоящей работе рассмотрены производные адамантанов, обладающие противовирусной активностью.

Данные, приведенные в настоящем обзоре, позволяют проследить изменение физиологически активных свойств соединений в зависимости от изменения их структуры, определить влияние природы введенного в органический или неорганический каркас заместителя на свойства соединения, а также предположить наиболее перспективную область изменения структуры каркасных производных для поиска новых физиологически активных препаратов, в первую очередь перспективных в ингибировании вирусов гриппа.

#### ПРОИЗВОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЙ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Адамантановые производные являются структурной основой многочисленных соединений, и их открытие положило начало новой области химии, изучающей подходы к синтезу, а также физико-химические и биологические свойства органических полиэдрических соединений, имеющих практическое применение в фармацевтической промышленности [15, 16]. Производные адамантана востребованы во многих областях медицины, в том числе в системной и местной терапии. Липофильность адамантанового ядра обеспечивает взаимодействие как с биологическими мембранами, содержащими липидный слой, так и с гидрофобными участками белковых молекул, входящими в структуру рецепторов. При введении в структуру фармакофоров фрагментов адамантана улучшаются фармакокинетические профили модифицированных препаратов [17, 18]. Простые аминоадамантаны (амантадин, римантадин) заняли надежное место на фармацевтическом рынке, показав свою эффективность для лечения таких вирусных заболеваний, как грипп А. герпес, гепатит С и ВИЧ [19]. Ведутся также разработки пиразоловых производных адамантана против инфекции ящура [20]. Исследователи установили, что высвобождение вирионов из клеток, инфицированных вирусом ящура, подавлялось амантадином — ингибитором функции виропорина М2 вируса гриппа А [21].

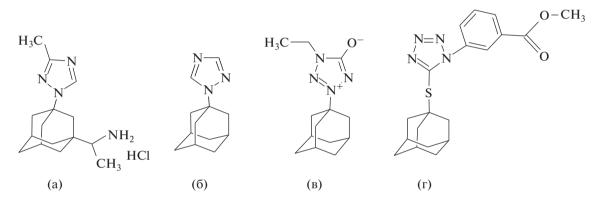
Помимо вируса гриппа римантадин ингибирует репродукцию вируса Синдбис, так как, являясь слабым липофильным основанием, способен повышать рН эндосомального содержимого и препятствовать депротонизации вируса [22]. Препарат адапромин (рис. 3а) [23] активен в отношении вирусов гриппа типа А и В, но обладает большей токсичностью, чем римантадин. Противовирусный препарат тромантадин (рис. 3б) применяется в виде мазей и активен в отношении вирусов простого герпеса 1-го и 2-го типов и вируса герпес Зостер (вирус герпеса 3-го типа) [24]. Соединения адамантан-α-аминокислот, в которых адамантан связан с углеродом боковой цепи аминокислоты связью С-С, а карбоксильная группа аминокислоты представлена эфирной или амидной группировкой (рис. 3в и 3г), активны в отношении вируса Синдбис (индекс селективности (Si) равен 2) и вируса гриппа А на уровне римантадина. В отношении вируса гриппа A S-15 активны также алкильные производные аминоадамантана (рис. 3д, 3е, 3ж) [25].

Авторы [26] показали, что триазольные и тетразольные производные адамантанов обладают высоким уровнем противовирусной активности in vitro в отношении лабораторных и циркулируюших сезонных вирусов гриппа А и умеренной активностью в отношении пандемического штамма A(H1N1)pdm2009. Причем тетразольные производные адамантанов более активны, нежели их триазольные гомологи [27]. Соединения класса азоло-адамантанов обладают высоким уровнем противовирусной активности in vitro в отношении римантадин-устойчивого штамма A/PR78/34 (H1N1) (SI > 8) [26, 27]. Однако уровень активности сильно зависит от химической структуры. Так, среди производных 1,2,4-триазолов соединение 1-(3-хлоро-1,2,4-триазол-1-ил)-3-(1-аминоэтил-1)адамантан (рис. 4а) проявляет значительную активность в отношении вируса гриппа А (SI = 10), в то время как адамантильные производные тетразола (рис. 46, 4в, 4г) демонстрируют высокий уровень активности против вируса гриппа. Как было установлено, положение адамантильной части в тетразольном цикле может играть важную роль в усилении активности соединений этого класса.

Был предложен способ преодоления резистентности вирусов гриппа А к препаратам адамантанового ряда путем введения новых функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, имидазольной, индольной и др.) в аминоадамантановый карбоцикл с использованием для этого аминокислот, пептидов или других физиологически важных соединений [28]. Полученный ряд карбоциклических производных аминокислот и пептидов способен ингибировать высокопатогенные штаммы вирусов гриппа А, включая и такие как А/Н1N1pdm09, А/H5N1, A/H3N2 и др.

$$H_{2}N$$
 $C_{2}H_{5}$ 
 $H_{3}C$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $C_{2}H_{5}$ 

Рис. 3. Производные аминоадамантана, обладающие противовирусными свойствами.



**Рис. 4.** Триазольные и тетразольные производные адамантанов, обладающие противовирусной активностью *in vitro* в отношении гриппа A.

(рис. 5). При этом токсичность соединений была не выше римантадина, а для ряда соединений даже ниже [29]. Соединения обладают химико-терапевтическим индексом (Si) от 8 до 120 и проявляют вирулицидные свойства в отношении пандемичного вируса гриппа A/H5N1. В культурах клеток Vero-E6 (перевиваемые культуры клеток почки зеленой мартышки, клон 6) и СПЭВ (линия клеток почки эмбриона свиньи) снижение инфекционного титра вируса составило от 3 до 5 логарифмов (lg) по отношению к контролю.

Соединение римантадина с остатком аминокислоты гистидина (рис. 5а) высокоэффективно *in vitro* в отношении вируса гриппа птиц A/duck/Novosibirsk/56/05 (H5N1), обладающего пандемическим потенциалом. Соединение эффективно защищает монослой клеток Vero-E6 в различных схемах внесения препарата, а 50%-ная ингибирующая доза составляет в среднем 0.5 мМ. Противовирусная активность этого соединения превосходит известный отечественный препарат

Арбидол [30]. Для соединения (рис. 5а) был определен механизм действия *in silico* и *in vitro* посредством сравнения результатов молекулярного докинга и противовирусных свойств искусственно созданных мутантов вируса A/PuertoRico/8/34(H1N1) с точечными аминокислотными заменами в трансмембранной области белка M2 [31].

Производное 1,3-адамантандиуксусной кислоты с двумя остатками этилового эфира треонина N,N-1,3-диациладамантил-диэтилтреонат (рис. 56) высокоселективно подавляет репродукцию вируса гриппа А и эффективно против штаммов, резистентных к гидрохлориду римантадина [32]. Соединения, содержащие тиенилкарбоновые кислоты (рис. 5в и 5г), подавляют репродукцию вируса гриппа A/IIV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09. Наименьшей ингибирующей дозой (ИД<sub>50</sub> 1 мМ) обладает соединение с 1-аминоадамантаном (рис. 5в). Соединения римантадина с остатком метионинсульфона эффективно ингибировали репродукцию эталонного штамма

**Рис. 5.** N-ацилпроизводные аминоадамантанов, обладающие противогриппозной активностью в отношении штаммов вирусов, резистентных к римантадину.

вируса гриппа A/California/07/2009 (рис. 5д и 5е). Наибольшим противовирусным эффектом обладает соединение на рис. 5е с Вос-блокированной аминогруппой (ИД $_{50}$  0.65  $\mu$ M). Молекула соединения N-ациладамантил-пептидов с римантадином имеет бо́льшие размеры, чем молекула адамантил-аминокислоты, но не превышающие внутренний диаметр поры канала M2 вируса гриппа. Соединение римантадина с хинальдил-Ala-Pro-OH (рис. 53) обладает устойчивым процентом подавления цитопатического действия эталонного штамма вируса гриппа A/California/07/2009 (ИД $_{50}$  0.74 мМ) [33].

Авторы [34] синтезировали производные адамантана (римантадин и амантадин), модифицированные глицил-тиазольными (рис. ба, 6б, 6д и 6е) и глицил-тиазол-тиазольными молекулами (рис. 6в и 6г) и исследовали их противовирусную и противомикробную активность. Соединения с блокированной аминогруппой глицина Boc-Gly-Thz-амантадин, Boc-Gly-Thz-римантадин (рис. 6а и 6б) растворяли в 20 мл ТГА для удаления защитной Вос-группы и также использовали в испытаниях противовирусной и фунгицидной активности. Соединения с дитиазольным мотивом содержали защитную Fmoc-группу (рис. 6с). Испытания показали, что наличие пространственно громоздкой Гтос-группы не приводит к улучшению противовирусного эффекта аминоадамантанов: защищенные по α-аминогруппе соединения не проявляют никакой противовирусной активности. Аналог римантадина со свободной α-аминогруппой, включающий тиазольное звено (рис. 6е), продемонстрировал умеренную активность против вируса гриппа А/Hongkong/68 (H3N2). Напротив, аналог амантадина со свободной α-аминогруппой, включающий тиазольный мотив (рис. 6е), не проявляет противовирусного эффекта. Результаты показывают, что ни тиазольный цикл, ни свободная аминогруппа не являются решающими для противовирусной активности. Соединение Gly-Thz-римантадин (рис. 6е) в двух испытанных концентрациях (10 и 60 мМ) показало очень хорошую противогрибковую активность против модельного штамма грибка *Yarrowia lipolytica*.

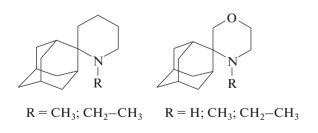
Другие соединения не обладают противогрибковой активностью. Все соединения не проявляют активности против модельных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Спиропроизводные адамантана способны ингибировать штаммы вируса гриппа A(H1N1), A(H2N2) и A(H3N2) в концентрациях ~55 мкг/мл. Соединения (рис. 7) также проявляли активность на уровне 115 мкг/мл в отношении ВИЧ-1 *in vitro*, однако эти соединения не были эффективны против ВИЧ-2. Более того, активность анти-ВИЧ-1 проявлялась только для спирошестичленных аналогов, но не обнаруживалась для спиропятичленных [35].

В последние годы интерес ученых вызывает синтез адамантилсодержащих нуклеиновых оснований и родственных им соединений и изуче-

Рис. 6. Производные адамантана, содержащие тиазольный мотив.

ние их способности ингибировать репликацию ВИЧ-1. В частности, такие производные способны облегчить транспорт лекарственного средства через биологические мембраны. Производное 3'-азидо-3'-дезокситимидина (азидотимидин, AZT), содержащее фрагмент адамантана в положении 5'-нуклеозида (рис. 8а), легче, чем нативный AZT, проникает в ткани головного мозга, где вирус ВИЧ непосредственно повреждает оболочки и ткани головного мозга [36]. Известны и другие производные AZT, модифицированные молекулой адамантана [37], такие как 3'-(1-ада-



**Рис. 7.** Спиропроизводные адамантана, обладающие противовирусной активностью в отношении гриппа A и ВИЧ-1.

мантил)тиоуреидопроизводное тимидина (рис. 8б) и производное по фосфатной группе, полученное взаимодействием (1-адамантилфосфонил)фосфата с монофосфатом азидотимидина (рис. 8в).

Подобно протонному каналу М2 вируса гриппа А важную роль в воспроизводстве вирусных частиц вируса гепатита С (HCV) играет ионный канал p7. Неструктурный белок p7 HCV состоит из 63 а. о. и имеет два трансмембранных домена (ТМ1 и ТМ2) [38]. Шесть субъединиц р7 образуют гексамерный агрегат, локализующийся преимущественно во внутриклеточных мембранах, который в опытах *in vitro* проявляет функцию ионного канала, необходимую для сборки вируса и оптимального выхода из инфицированных клеток путем изменения кислотно-щелочного равновесия внутриклеточных везикул [39]. Ранее было определено, что функционирование ионного канала р7 может быть блокировано небольшими молекулами-ингибиторами, в частности производными адамантана, что приводит к значительному спаду воспроизводства вирусных частиц [40].

Более объемные структуры карбоциклических производных пептидов активны в отношении ингибирования репликации вируса гепатита С [4].

Рис. 8. Адамантилсодержащие производные АZT, способные ингибировать репликацию ВИЧ.

**Рис. 9.** Структурные формулы 1-(1-адамантил)этиламид-N,N-ди-трет-бутилоксикарбонилпептидов, способных ингибировать репликацию HCV *in vitro*.

Молекула карбоцикла аминоадамантана, обеспеченная дополнительными функционально активными группами, в процессе взаимодействия с трансмембранным доменом белка р7 HCV способна нарушить процесс транспорта ионов через мембрану. Источником таких функционально активных групп могут быть пептидные остатки, присоединенные к римантадину методами пептидного синтеза [41].

Синтетические соединения, представленные на рис. 9, проявляют значительно меньший токсический эффект по сравнению с римантадином на культуре клеток СПЭВ. Причем соединение (рис. 9б) обладает наименьшей токсичностью, а также проявляет вирулицидную активность в отношении HCV. Снижение инфекционного титра происходит более чем на пять десятичных логарифмов (10000 раз) по отношению к вирусному контролю *in vitro*.

Основной предполагаемый механизм противовирусного действия, по-видимому, сходен с

действием амантадина на ионный канал p7 HCV [42]. По крайней мере, ионный канал p7 HCV представляет собой наиболее вероятную мишень для предлагаемых соединений. Остаток карбоцикла адамантана в этом случае, очевидно, исполняет роль носителя, к которому "прицеплена" функционально активная группа соответствующего пептида. Это согласуется с предложенным дизайном универсальной молекулярной модели ингибитора виропоринов.

# ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА, ОБЛАДАЮЩИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Интерес к химии кластерных анионов бора обусловлен в первую очередь возможностью использования соединений на основе кластеров бора в медицине. Это направление исследований включает поиск путей синтеза замещенных производных кластерных анионов бора для получения новых препаратов для диагностики и терапии онко-

заболеваний (в частности, для борнейтронозахватной терапии и бинарной терапии и т.д. [43—45]), контрастных агентов для МРТ-диагностики [46], получения соединений с противомикробной и противовирусной активностью [47] и др.

Одним из важнейших требований к получению препаратов с фармакологической активностью является селективность доставки препарата бора к биологической мишени, в связи с чем стратегия создания новых борсодержащих веществ для терапевтических целей основана на введении в кластер бора эффективных транспортных групп. Для реализации этого подхода необходима разработка методов, позволяющих проводить модификацию соединений кластерных анионов бора в мягких условиях и получать устойчивые в биологических средах продукты.

Введение кластерных анионов бора в биомолекулы приводит к резкому изменению гидрофильных и липофильных свойств, что дает возможность регулировать поведение полученных соединений в биологических средах.  $\mathit{Кnoso-}$ декаборатные и  $\mathit{кnoso-}$ додекаборатные анионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  проявляют гидрофильные свойства, тогда как дикарбододекаборан  $[C_2B_{10}H_{12}]$  — ярко выраженный гидрофобный характер, что позволяет карборансодержащим биомолекулам эффективно связываться с гидрофобными областями протеинов, в частности рецепторов [48]. Создание биомолекул, содержащих кластерные анионы бора, позволяет добиться повышенной  $\mathit{in vitro}$  стабильности полученных соединений.

Наиболее изученной областью применения кластерных анионов бора и карборанов является их использование для целей борнейтронозахватной терапии (БНЗТ). В основе БНЗТ лежит ядерная реакция взаимодействия стабильного изотопа бора-10 с тепловыми нейтронами ( $E_n = 0.025$  эВ, сечение захвата <sup>10</sup>В 3890 барн). Образующиеся в результате реакции  ${}^{10}$ В $(n_{th}|\alpha,\gamma)^7$ Li частицы — ядра гелия (альфа-частицы) и ядра отдачи лития-7 обладают в тканях высокой линейной потерей энергии (соответственно 200 и 350 кэВ/мкм) и небольшим суммарным пробегом (~14 мкм), соизмеримым с диаметром одной клетки. В случае же селективного накопления бора-10 в опухолевых клетках может быть достигнут избирательный радиационный эффект на клеточном уровне. В идеальном случае разрушаются только опухолевые клетки, включая сколь угодно мелкие метастазы, без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме. Ключевой остается задача создания борсодержащих препаратов, способных избирательно доставлять в клетки злокачественных опухолей терапевтическое количество бора-10, обеспечивать его оптимальное микрораспределение и оставаться в клетках в течение необходимого для облучения периода времени. Работы в этой области ведутся интенсивно (например, [49-54]) и требуют отдельного рассмотрения, что выходит за рамки настоящего обзора. Кластерные анионы бора пригодны для достижения этих целей по причине своей высокой химической и биологической стабильности, большого содержания бора в молекуле, низкой токсичности и возможности получения водорастворимых соединений (например, натриевых солей производных кластерных анионов бора). Следует отметить, что димерный кластерный анион бора  $[mpanc-B_{20}H_{18}]^{2-}$  [55-57] содержит в своем составе 20 атомов бора (рис. 1) на один анион и имеет существенное преимущество по сравнению со многими другими бороводородными анионами и гетероборанами при получении соединений, пригодных для целей БНЗТ. В связи с этим изучение реакционной способности димерного аниона [mpanc- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup> и его производных представляет особенный интерес.

Синтезировано большое количество карборановых аналогов разнообразных стероидных соединений. Стероиды часто выступают в качестве гормонов, взаимодействующих со специфическими рецепторами. От гидрофобного характера стероидов зависит эффективность их связывания с рецепторами. Введение в биомолекулу карборанового фрагмента способствует сильному увеличению ее гидрофобности, что приводит к усилению биологической активности данных соединений. В частности, синтезированы карборансодержащие аналоги 17-эстрадиола (рис. 10а) [58], холестерина (рис. 10б) [59], 4,5-2H-дигидротестостерона (рис. 10в) [60].

Ряд производных карборанов были протестированы в качестве потенциальных антагонистов [58, 61] и агонистов [58, 62] рецептора эстрогена (рис. 11а, 116). Основной акцент был сделан на синтезе аналогов эстрадиола, содержащих кластерное ядро, что позволяло полученным соединениям проявлять сильные гидрофобные взаимодействия с рецептором эстрогена. Было изучено влияние типа изомера карборана и природы заместителя у карборанового кластера на биологическую активность.

Карборановые аналоги ретиноидов [63, 64] представляют интерес в области дерматологии и онкологии. Введение в ретинобензойные кислоты объемной гидрофобной карборановой группы способствует появлению антагонистического эффекта. Синтезированы и изучены биологические свойства различных дифениламинов, связанных с карборанами (рис. 12). Ряд соединений проявлял сильную агонистическую активность при концентрациях  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль. Результаты показывают, что карбораны применимы в качестве гидрофобных фрагментов биологически активных молекул.

(a) (b) (CH<sub>2</sub>)
$$_n$$
OH (CH<sub>2</sub>) $_n$ OH (CH<sub>2</sub>)

Рис. 10. Карборансодержащие аналоги 17-эстрадиола (а), холестерина (б) и тестостерона (в).

Рис. 11. Карборансодержащие агонисты (а) и антагонисты (б) рецептора эстрогена.

Рис. 12. Карборансодержащие производные ретиноидов.

Синтезированы новые типы производных аденозина и 2'-дезоксиаденозина, содержащие кластеры бора в положениях С2', N6 или С8 [65]. Некоторые из них представлены на рис. 13. Изучено влияние этих модифицированных соединений на функцию тромбоцитов. Модификация аденозина в положении С2 пара-карбораном приводит к эффективному ингибированию функции тромбоцитов, включая агрегацию, секрецию белка и экспрессию Р-селектина, индуцированную тромбином или ADP. Полученные результаты способствуют созданию нового класса аналогов аденозина, модулирующих активность тромбоцитов крови человека.

Еще одной областью применения соединений на основе кластерных анионов бора является создание биоконъюгатов на основе карбобораниль-

ных фосфонатов [66, 67]. Существует два подхода к синтезу подобных биомолекул: создание соединений, в которых фосфонатная группа напрямую связана с карборановым кластером (рис. 14а, 14б) или отделена от кластера спейсерной группой (рис. 14в). Карбоборанильные фосфонаты проявляют высокую антихолинэстеразную активность. Соединения, в которых фосфонатная группа напрямую связана с карбораном, проявляют гаметоцидную активность, тогда как молекулы, в которых фосфонатная группа соединена с кластером через атомы серы или селена, проявляют бактерицидную активность. Карбоборанильные монои дифосфонаты, связанные в олигонуклеотидные последовательности, могут служить в качестве агентов для олигонуклеотидной терапии из-за

Рис. 13. Карборансодержащие производные аденозина и 2'-дезоксиаденозина.

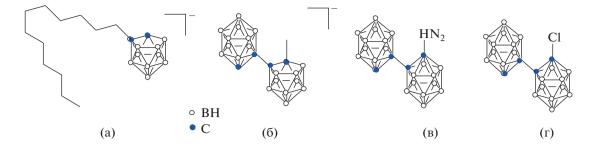
Рис. 14. Карборансодержащие фосфонаты.

повышенной сопротивляемости к усвоению нуклеазами.

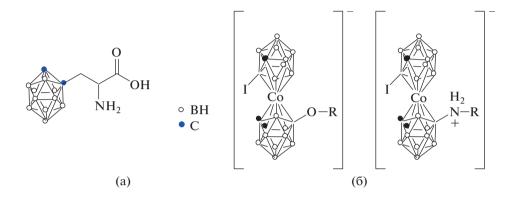
Изучено противомикробное действие некоторых производных кластерных анионов бора и карборанов. В работе [68] синтезирован ряд производных o-карборанов и анионные дикарболлиды nudo-типа, изучена их антимикробная активность (рис. 15). Почти все исследованные моноанионы дикарболлида активны *in vitro* против грибов, таких как  $Candida\ albicans$ ,  $Aspergillus\ fumigatus\ u\ Tricophyton\ asteroides$ , а также против грамположительных бактерий. Из соотношений структура—активность авторы пришли к выводу, что введение липофильных алкильных групп ( $C_5$ - $C_{17}$ ) или o-карборанильных групп к гидрофильным дикарболлидным анионам приводит к

антимикробной активности, в то время как большинство производных карборана демонстрирует низкую активность, за исключением амино- и хлорпроизводных, которые, как оказалось, активны по отношению к *Tricophyton asteroides* и грамположительным бактериям.

В работе [69] изучена активность *о*-карборанилаланина (рис. 16) — высоколипофильного аналога аминокислоты фенилаланина — против различных патогенов растений. *о*-Карборанилаланин показал высокую активность (значения МІС в диапазоне от 0.00015 до 0.32 мкМ, что более чем в 1000 раз выше, чем у тридеморфа — фунгицида селективного ингибитора зооспор) против всех бесполых спор *Plasrnopara halstedii*.



**Рис. 15.** Производные карборанов и анионные дикарболлиды *нидо*-типа с противомикробной активностью.



**Рис. 16.** Строение *о*-карборанилаланина (а) и металлокарборановых производных, активных в отношении *Y. enterocolitica* и *P. aeruginosa* (б).

Синтезированы металлокарборановые производные (рис. 16б), обладающие антибактериальной активностью против methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *Y. enterocolitica* и *P. aeruginosa* [70, 71].

В работе [72] синтезирован ряд изониазидных производных карборана, содержащих 1,2-дикарба- $\kappa$ лозо-додекаборан, 1,7-дикарба- $\kappa$ лозо-додекаборан, 1,12-дикарба- $\kappa$ лозо-додекаборан или 7,8-дикарба- $\kappa$ лозо-ундекаборатный анион. Соединения были протестированы *in vitro* против штамма *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb) H37Rv и его мутанта ( $\Delta$ katG), дефектного по синтезу каталазыпероксидазы (KatG). N'-((7,8-дикарба- $\kappa$ нидо-ундекаборанил)метилиден)изоникотиногидразид (рис. 17а) проявил наивысшую активность в отношении штамма Mtb дикого типа (MIC<sub>99</sub> = 0.33 мкМ (Mtb), MIC<sub>99</sub>  $\geq$  660 мкМ ( $\Delta$ katG)).

В работе [73] изучены противомикробные свойства *in vitro бис*-дикарболлида кобальта [3,3'- $Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2$ ] и натриевых солей его производных [3,3'- $Co(8-R(CH_2CH_2O)_2-1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})$ ] ( $R = -OOCCH_3$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_3$ ). Полученные результаты показали, что среди исследованных соединений соединения с  $R = OCH_2CH_3$  (рис. 176) проявляют наивысшую антимикробную активность, которая равна или даже выше активности коммерчески доступного

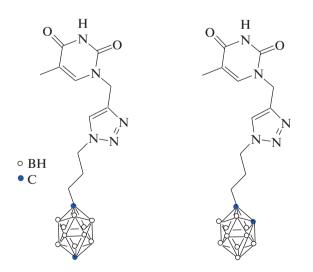
антибиотика широкого спектра действия тиамфеникола. Установлено, что бис-дикарболлид кобальта проявляет сравнительно более низкие антибактериальные и противогрибковые свойства по сравнению с его производными. С практической точки зрения авторы подчеркивают, что метициллинрезистентный штамм Staphylococcus aureus (TSA MRSA), полирезистентные штаммы Pseudomonas aeruginosa, а также Candida spp. чувствительны к указанным на рис. 176 соединениям.

Авторами [74] синтезированы производные тимина, содержащие *орто*-карборан, *пара*-карборан и *нидо*-карборановые кластеры (рис. 18). Обнаружено, что полученные соединения являются ингибиторами бактериальных ферментов и могут быть использованы в качестве новых противотуберкулезных препаратов.

Ряд амидов и производных дибораоксазолов, содержащих клозо-додекаборатный анион (рис. 19), которые можно рассматривать как 3D-аналоги бензоксазолов, были синтезированы и исследованы на предмет противомикробной активности [75] против грамотрицательных (Neisseria gonorrhoeae) и грамположительных (S. aureus и E. faecalis) бактерий. Диборагетероциклы показали высокую специфическую активность против N. gonorrhoeae, но низкую активность против грамположительных бактерий.

**Рис. 17.** Строение изониазидного производного 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборана (а) и производных *бис*-дикарболлида кобальта  $[3,3'-Co(8-R(CH_2CH_2O)_2-1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  (б).

Синтезирована серия новых аналогов пенициллина G, содержащих липофильные *орто-*, *мета-* или *пара-*карборан вместо фенильного кольца [76]. Аналоги пенициллина G получены путем амидирования 6-аминопеницилановой кислоты (6-APA) активными эфирами N-сукцинимидила, содержащими *орто-*, *мета-* или *пара-*карборан. Альтернативно были синтезированы аналоги, содержащие *орто-* или *пара-*карборан с использованием хлорангидридов *орто-* или *пара-*карборановых кислот. Полученные таким образом соединения тестировали *in vitro* против грамполо-



**Рис. 18.** Строение карборанилсодержащих производных тимина.

жительных бактерий Staphylococcus aureus и грамотрицательных бактерий Klebsiella pneumoniae, Enterobacter cloacae, Acinetobacter baumanii и Pseudomonas aeruginosa. Самым мощным ингибитором роста грамположительных бактерий было соединение, содержащее napa-карборановый кластер (рис. 20) (S. aureus, MIC 64 мкг/мл). Соединения, содержащие opmo- или мета-карборан, соответственно, были менее активны в отношении S. aureus.

Серия производных N-алкиламмония 8-диэтиленгликоль-*бис*-дикарболлида кобальта (рис. 21) была получена прямым методом [77]. Антибактериальная и противогрибковая активность семи производных обнаружена на основании определения минимальных ингибирующих концентраций (MIC<sub>80</sub>). Рост *S. aureus* подавлялся с высокой селективностью в присутствии соединения с  $Nu = NH_3$  в концентрации 3.8 мг/л. Авторы отмечают абсолютную избирательную активность соединения с  $Nu = NH_2CH_3$  в ингибировании роста нитчатого гриба *Trichosporon cutaneum*.

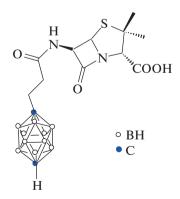
Ряд соединений, содержащих карборановые кластеры, был протестирован на наличие противовирусной активности. В частности, ряд конъюгатов пара-карборана [78], орто-карборана [79] и бис(1,2-дикарболлид)кобальта [80] с 5-этинил-уридином были получены по реакции кросс-сочетания Соногашира соответствующего борсодержащего терминального алкина и 5-йод-нуклеозида. Строение некоторых соединений представлено на рис. 22. Изучена активность полученных соединений против вирусов НСМV,

Рис. 19. Производные дибороксазолов, содержащих клозо-додекаборатный анион.

ЕМСV, HPIV-3, HSV-1; соединения продемонстрировали цитотоксичность от низкой до умеренной в нескольких клеточных линиях. Наиболее активным соединением является 5-[(1,12-дикарба- $\kappa$ лозододекаборан-2-ил]-20-дезоксиуридин (рис. 22в); для этого соединения было установлено IC $_{50}$  5.5 мМ с индексом селективности выше 180. Обнаружено, что соединение проявляет противовирусную активность против HCMV и не активен против HSV-1, HPIV-3 или EMCV [78].

Кроме того, получены конъюгаты на основе *клозо*-додекаборатоаминов в качестве универсальных синтонов, включая *бис*(*клозо*-додекабораты), конъюгаты *клозо*-додекабората с липидами и с ненатуральным нуклеозидом 8-аза-7-деаза-2'-деоксиаденозином (рис. 23) [81]. Соединения показали низкую или умеренную токсичность, однако оказались неэффективными против вирусов — не обнаружена активность против HSV-1, HPIV-3, EMCV, VSV, HMCV.

Недавно обнаружено [82—84], что новый класс производных *бис*(1,2-дикарболлид)кобальта является действенным специфическим и селективным конкурентным ингибитором протеазы ВИЧ

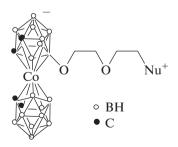


**Рис. 20.** Аналог пенициллина G, содержащий *пара*-карборан.

(рис. 24). Наиболее активное соединение (рис. 24а) проявляет высокую активность против ВИЧ и не оказывает токсического действия на культуру клеток ( $IC_{50} = 100 \text{ hM}$ ) [82].

Родственные производные бис(1,2-дикарболлид)кобальта изучены в работах [83, 84] (рис. 246—24г). Замещенные металлокарбораны являются мощными специфическими и селективными конкурентными ингибиторами протеазы (PR) дикого типа и мутированных PR ВИЧ. Авторы объясняют их способность ингибировать множество устойчивых к ингибиторам протеазы видов PR благодаря их новому способу связывания на сайтах связывания за счет участия в диводородных связях и их способности регулировать положение металлокарборанового остова в субстрате PR ВИЧ. Авторы подчеркивают, что кластеры бора являются многообещающими фармакофорами для мощного специфического ингибирования устойчивых к лекарствам мутантов протеазы ВИЧ.

Описан синтез нового ингибитора нейраминидазы — карборансодержащего эфира карбоновой кислоты осельтамивир (Oseltamivir), описаны его физико-химические и спектральные характе-

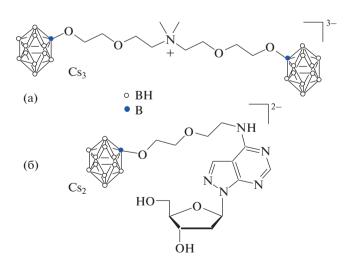


**Рис. 21.** Производные N-алкиламмония 8-диэтиленгликоль-*бис*(дикарболлид)кобальта. Nu = NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

**Рис. 22.** Строение нуклеозидных коньюгатов, содержащих *орто*-карборан (а),  $\delta uc(1,2$ -дикарболлид) кобальт (б), *пара*-карборан (в).

ристики [85] (рис. 25). Карборановый аналог осельтамивира оказался на порядок менее активным, чем его предшественник — соответствующий этиловый эфир, который является активным ингредиентом фармацевтических препаратов, используемых в профилактике и терапии гриппа.

В завершение обзора отметим несколько примеров, которые оправдывают сравнение фармакологических свойств неорганических и органических трехмерных систем, к которым относятся кластеры бора и адамантаны. Проведение аналогий в структурах и свойствах соединений является инструментом, необходимым для дизайна новых соединений [86]. В работе [87] проведено сравнение активности фенильных производных мета- и пара-карборана с аналогичным производным адамантана (рис. 26) по отношению к

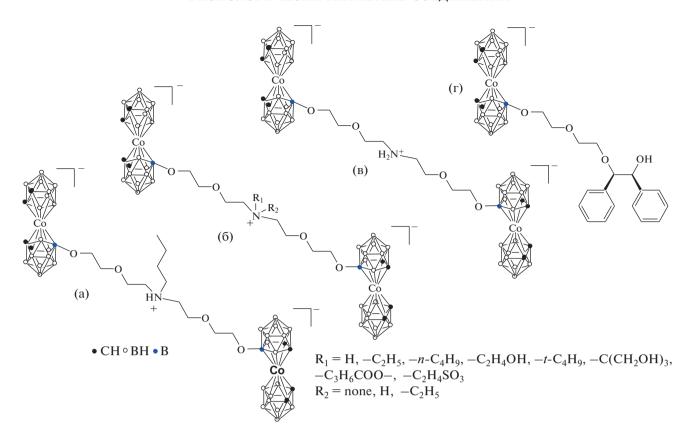


**Рис. 23.** Конъюгаты *клозо*-додекаборатного аниона с липидами (а) и неприродными нуклеозидами (б).

связыванию с эстрогеном. С помощью метода биолюминесценции показано, что производное 4-фенил-napa-карборана проявляет наибольшую активность среди других карборановых аналогов и в 10 раз более активно, чем 17-эстрадиол. Производное 4-фенил-napa-карборана проявляет транскрипционную активность в диапазоне концентраций от  $1 \times 10^{-10}$  до  $1 \times 10^{-8}$  моль, и его действие сравнимо с действием аналогичного производного адамантана (рис. 26а). Антагонисты эстрогенного рецептора широко используются при лечении рака молочной железы.

Авторы [88] синтезировали 48 аналогов ингибитора роста клеток Mycobacterium tuberculosis SQ109, в которой этилендиаминовый линкер заменен на окса-, тиа- или гетероциклические группы, содержащие адамантан или 1,2-карборан. Некоторые представители соединений представлены на рис. 27. Соединения были протестированы против M. tuberculosis (H37Rv и/или Erdman), Mycobacterium smegmatis, Bacillus subtilis, Escherichia coli, Saccharomyces cerevisiae, Trypanosoma brucei и двух линий клеток человека (эмбриональной почки человека НЕК293Т и гепатоцеллюлярной карциномы). Наиболее сильная активность была обнаружена против Т. Вгисеі — возбудителя африканского трипаносомоза человека, это было обнаружено у 15 аналогов SQ109, которые были более активны, чем SQ109, в ингибировании роста клеток, имея значение  $IC_{50}$  всего 12 нМ (5.5 нг/мл) и индекс селективности ~300. Карбораны были менее активны в отношении M. tuberculosis, но, что удивительно, обладали активностью (IC<sub>50</sub> ~ ~ 2 мкг/мл) против грамотрицательных бактерий E. coli.

В работе [89] проведено сравнение биоизостеров на основе однотипных производных адамантана и *орто*-, *мета*- и *пара*-карборана и изучено



**Рис. 24.** Производные  $\delta uc(1,2$ -дикарболлид)кобальта, обладающие активностью по отношению к ВИЧ.

их антималярийное действие (рис. 28). Показано, что введение адамантана снижает эффективность *in vitro* против *Plasmodium falciparum* по сравнению с исходным фенильным соединением, а введение карборанов приводит к ее улучшению; однако эти изменения способствуют снижению метаболической стабильности. Переход *клозо*-карборанов в *нидо*-структуру приводит к снижению токсичности соединений, а также их активности по сравнению с *клозо*-аналогами.

В работах [90, 91] синтезировано производное клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{9} O(CH_2)_4C(O)$ —His-OMe]<sup>2</sup> с функциональной группой His-OMe, связанной с кластерным анионом бора спейсером  $O(CH_2)_4$  (рис. 29б), и изучена in vitro противовирусная активность его натриевой соли в отношении вируса гриппа A/Moscow/01/2009(H1N1)pdm09. Показано, что соединение обладает противовирусной активностью при 10 и 5 мкг/мл и демонстрирует отсутствие цитотоксичности до 160 мкг/мл. Активность целевого соединения сопоставлена с адамантансодержащим аналогом – производным римантадина (рис. 29а) и показана его более высокая активность по сравнению с HCl·H-His-Rim (процент ингибирования равен 91.0 и 88.0% при концентрации 5 и 10 мкг/мл по сравнению с 47 и 62% для производного римантадина соответственно).

Создана квантово-механическая модель аниона  $[B_{10}H_9-O(CH_2)_4C(O)-His-OMe]^{2-}$ , проведен молекулярный докинг с моделью трансмембранной области белка M2 (PDB 2KIH) и на основании полученных данных предложен механизм действия целевого соединения [91].

Активное изучение новых методов введения функциональных групп в кластерные анионы бора расширяет возможности дизайна новых соединений, в том числе с физиологически активными свойствами [92, 93].

Рис. 25. Карборановый аналог осельтамивира.

(6) 
$$R = H, CH_2OH, COOH, NH_2$$

(a)  $\bullet$  BH

• C

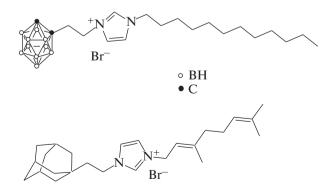
 $R = H, CH_2OH, COOH, COOH$ 

Рис. 26. Фенильные производные адамантана (а) и мета- и пара-карборана (б).

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ИНГИБИТОРА ВИРОПОРИНОВ

В завершение обзора нам хотелось бы обсудить возможный механизм действия каркасных соединений, обладающих ингибирующим действием в отношении вирусов гриппа А. Исследования биологической активности производных адамантанового ряда возникли почти одновременно с быстрым развитием химии адамантана. Как уже было отмечено, первым соединением адамантана, нашедшим применение в медицинской химии, был амантадин (1-аминоадамантан), обладающий высокой противовирусной активностью в отношении вируса гриппа А. Возникшая впоследствии резистентность вирусов к препаратам адамантана побудила исследователей к изучению механизма действия, который связан с угнетением функции ион-селективного канала (протонного насоса) в оболочке вируса. Такие трансмембранные белки, способные к образованию проводящих каналов в оболочке самих вирусов или посттрасляционно в органеллах клетки хозяина. получили название виропорины (viroporins).

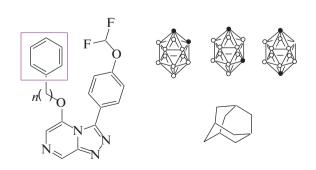
Виропорины — это группа белков, которые вовлечены во многие этапы репликационного цикла вируса, включая содействие высвобождению вирусных частиц из клеток. Эти белки также влия-



**Рис. 27.** Адамантан- и карборансодержащие ингибиторы роста клеток *Mycobacterium tuberculosis* SQ109.

ют на клеточные функции, включая систему клеточных визикул, транспорт гликопротеинов и проницаемость мембран. Присутствие виропоринов не является необходимым условием для репликации вирусов, но значительно увеличивает рост числа вирионов. Состоящие из 60-120 аминокислот виропорины имеют гидрофобный трансмембранный домен, который взаимодействует с липидным бислоем и нарушает его гексагональную упаковку. Некоторые виропорины содержат также другие мотивы, такие как основные аминокислотные остатки или домен, богатый ароматическими аминокислотами, которые придают белку способность взаимодействовать с межфазным липидным бислоем. Олигомеризация виропорина приводит к образованию гидрофильных пор на мембранах инфицированных вирусом клеток. Поскольку список известных виропоринов неуклонно растет, последние исследования сосредоточены на расшифровке действия виропоринов полиовируса 2В, альфавируса 6К, ВИЧ-1 Vpu, гепатита С p7 и вируса гриппа M2. Все эти белки могут усиливать проникновение ионов и малых молекул через мембраны в зависимости от градиента концентрации [41].

Типичным представителем тетрамерных ионселективных виропоринов является протон-проводящий канал M2 вируса гриппа А. Препарат амантадин (Symmetrel, 1-адамантиламин гидро-



**Рис. 28.** Потенциальные противовирусные агенты на основе адамантана и карборанов.

**Рис. 29.** Аминокислотные производные адамантана (a) и *клозо*-декаборатного аниона (б), обладающие противовирус-

хлорид) был одним из первых изученных инги- и римантадин — адамантан), соединенной с полярбиторов протонного канала M2 вируса гриппа A. ной функциональной группой. В амантадине

биторов протонного канала М2 вируса гриппа А. Он использовался в клинической практике против вируса гриппа А с 1966 г. [94]. В 1985 г. было показано, что некоторые мутации в гидрофобной последовательности белка М2 могут приводить к резистентности вируса к амантадину и его аналогу римантадину (Flumantadine, 1-(1-адамантил)этиламин гидрохлорид). Эти данные позволили предположить, что белок М2 может быть мишенью для препаратов адамантанового ряда, а в 1992 г. эти предположения были подтверждены [95]. В 2020 г. авторы работы [96] выдвинули гипотезу в расчетах in silico, что амантадин блокирует ионный канал вируса SARS-CoV-2. Предполагается, что амантадин может взаимодействовать посредством водородных связей с аминокислотными остатками Phe26 и Ala22 белка виропорина Е.

H-His-Rim · 2HCl

ной активностью.

Виропорины очень консервативны по своему аминокислотному составу. Мутации в этих белках могут привести к нежизнеспособности вирусов, поэтому они представляют интерес в качестве терапевтической мишени для создания новых ингибиторов функции виропоринов [97].

Известно, что виропорины ингибируются соединениями-блокаторами ионных каналов, такими как амантадин, римантадин, гексаметилен амилорид, и длинноцепочечными производными ацил-иминосахаров. На данный момент австралийские и китайские ученые проводят вторую стадию клинических испытаний синтетического препарата BIT225 ((N-[5-(1-Methyl-1H-pyrazol-4-yl)-napthalene-2-carbonyl]-guanidine)), который показал способность ингибировать функции виропоринов вируса гепатита С (HCV) и ВИЧ-1 [42] (рис. 30).

Ингибиторы (блокаторы) функции белка M2 вируса гриппа A, как правило, состоят из гидрофобной части молекулы (в препаратах амантадин

и римантадин — адамантан), соединенной с полярной функциональной группой. В амантадине или римантадине заместитель представлен аминоили этиламиногруппой. Адамантильный остаток может быть заменен на другие гидрофобные группы, в том числе сопряженные и спиросопряженные мультициклические алканы, разветвленные ациклические алканы, производные терпенов и силаны [38, 39].

 $Na_2[2-B_{10}H_9OC_4H_8CONHCH(COOMe)CH_2(4-1H-Imidazole)]$ 

Более того, предложен новый класс положительно заряженных молекул — производные диазабициклооктана с постоянным зарядом +2, блокирующие диффузию протонов через ионный канал М2. Методами молекулярной динамики установлены состояния ионизации остатков гистидина в положении 37 при физиологических значениях рН. Заряженная молекула обладает преимуществом перед амантадином и римантадином, поскольку имеет заряд +2, что создает положительный электростатический потенциальный барьер для транспорта ионов водорода через ионный канал М2 в дополнение к стерическому барьеру [40].

Таким образом, не только нейтральные каркасные углеводороды и гетероциклы могут быть использованы для блокировки ион-проводящих каналов, но и заряженные полиэдры, такие как клозо-бороводородные анионы.

Обобщая данные противовирусной активности различных структур каркасных производных, можно сформировать молекулярную модель ингибитора виропоринов. Она представляет собой объемное каркасное ядро (нейтральное или несущее общий заряд) (рис. 31), которое выполняет функцию мембранотопного носителя функциональной группы. Эту роль могут выполнять карбоциклические алканы, такие как адамантан, норборнен или конденсированные и замещенные ароматические системы, такие как кластерные анионы бора. С другой стороны, каркасный

**Рис. 30.** Строение некоторых известных ингибиторов виропоринов (амантадин, римантадин, гексаметилен амилорид (HMA) и длинно-цепочечные производные ацил-иминосахаров).

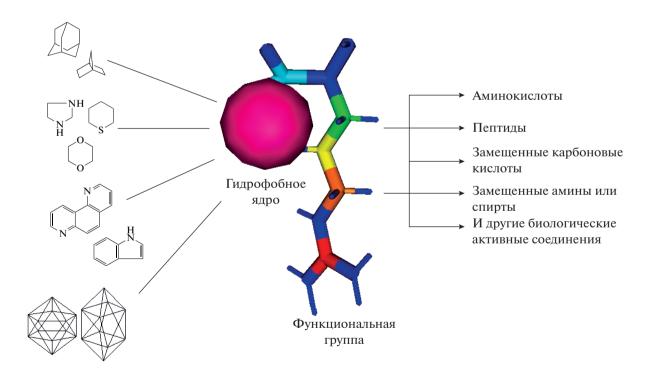


Рис. 31. Молекулярная модель ингибитора функции виропоринов.

фрагмент соединен с функциональной группой, которая способна к образованию нековалентного взаимодействия с поверхностью поры канала ви-

ропорина. В качестве источника таких групп могут выступать аминокислоты, пептиды и ряд других физиологически активных соединений.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены производные каркасных структур – кластерных анионов бора и соелинений адамантанового ряда. Обнаружено, что введение различных функциональных групп позволяет получать соединения-ингибиторы репликации вирусов, а также придает другие фармацевтические свойства целевым молекулам. Анализируя представленные данные, можно ожидать появления противовирусных свойств у производных декагидро-клозо-декаборатного аниона с боковыми аминокислотами, пептидами и некоторыми другими физиологически важными соединениями, так как в этом случае клозо-декаборатный анион действует как мембранотропный носитель, что согласуется с предложенной моделью ингибитора. Таким образом, обсуждаемые производные кластерных анионов бора можно рассматривать как новый класс объектов с многообещающей противовирусной активностью.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-13-50192.

The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20-13-50192.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Scholz M., Hey-Hawkins E. // Chem. Rev. 2011. № 111. P. 7035.
- 2. *Ďorďovič V., Tošner Z., Uchman M. et al.* // Langmuir. 2016. V. 32. P. 6713. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01995
- 3. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1997.
- 4. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.09989-3
- Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
- 6. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. 470 p. https://doi.org/10.1002/9781119275602
- 7. *Zhizhin K. Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. https://doi.org/10.1134/S0036023610140019
- 8. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
- 9. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 955. https://doi.org/10.1134/S003602361908014X

- 10. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
- Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1726. https://doi.org/10.1134/S0036023619140067
- Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66.
   № 9. С. 1192. https://doi.org/10.31857/S0044457X21090154
- 13. *Bruce King R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119. https://doi.org/10.1021/cr000442t
- 14. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. https://doi.org/10.1021/cr0300892
- 15. Kazimierczuk Z., Gorska A., Switaj T., Lasek W. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001. V. 11. P. 1197.
- Spilovska K., Zemek F., Korabecny J. et al. // Curr. Med. Chem. 2016. V. 23. P. 3245. https://doi.org/10.2174/0929867323666160525114026
- 17. Igumnova N.D., Lemina E., Bitiukova I.I. et al. // Farmakol. Toksikol. V. 51. P. 38.
- Su-Mi Kim, Jong-Hyeon Park, Kwang-Nyeong Lee et al. // Antivir. Res. V. 96. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2012.09.009
- Agnew-Francisa K.A., Williams C.M. // Synth. Catal. Adv. 2016. V. 358. P. 675.
- 20. *Wassel M.S., Wael M., Gamal E. et al.* // J. Appl. Vet. Sci. 2020. V. 5. № 4. P. 37.
- 21. *Ao D., Guo H-C., Sun S-Q. et al.* // Plos ONE. 2015. V. 10. № 5. P. e0125828.
- 22. *Андронова В.Л.* // Антибиотики и химиотерапия. 1996. Т. 41. № 718. С. 26.
- 23. *Лаврова Л.Н.* // Журн. орган. химии. 1974. Вып. 4. С. 761.
- 24. Davies W.L., Grunert R.R., Haff R.F. et al. // Science. 1964. V. 144. P. 862.
- 25. *Spilovska K., Zemek F., Korabecny J. et al.* // Curr. Med. Chem. 2016. V. 23. № 29. P. 3245. https://doi.org/10.2174/0929867323666160525114026
- 26. Zarubaev V.V., Golod E.L., Anfimov P.M. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2010. V. 18. № 2. P. 839.
- 27. *Анфимов П.М., Киселев О.И., Зарубаев В.В.* Молекулярная медицина. Москва, 2010. 124 с.
- 28. *Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2012. V. 153. № 2. P. 233.
- 29. *Shibnev V.A.*, *Deryabin P.G.*, *Garaev T.M. et al.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2017. V. 43. № 5. P. 517.
- 30. Дерябин П.Г., Гараев Т.М., Финогенова М.П., Одноворов А.И. // Вопросы вирусологии. 2019. Т. 64. № 6. С. 268. https://doi.org/10.36233/0507-4088-2019-64-6-268-273
- 31. Garaev T.M., Odnovorov A.I., Lashkov A.A. et al. // Adv. Pharm. Bull. 2021. https://doi.org/10.34172/apb.2021.079
- 32. *Щелканов М.Ю., Шибнев В.А., Финогенова М.П. и др.* // Вопр. вирусол. 2014. Т. 59. № 2. С. 37.
- 33. Гараев Т.М., Одноворов А.И., Кириллова Е.С. и др. // Вопр. вирусол. 2020. Т. 65. № 1. Р. 16. https://doi.org/10.36233/0507-4088-2020-65-1-16-20

- Stankova I., Chuchkov K., Chayrov R. et al. // Int. J. Pept. Res. Ther. 2020. V. 26. P. 1781. https://doi.org/10.1007/s10989-019-09983-4
- 35. *Aldrich P.E., Hermann E.C., Walter E.* // J. Med. Chem. 1971. V. 14. № 6. P. 535.
- 36. *Tsuzuki N., Hama T., Kawada M.* // J. Pharm. Sci. 1994. V. 83. № 4. P. 481.
- 37. *Литвинов В.П.* // Химия гетероцикл. соединений. 2002. Т. 50. № 1. С. 12.
- 38. *Wang J., Ma C., Jo H. et al.* // J. Med. Chem. 2013. V. 56. № 7. P. 2804.
- 39. Wang J., Ma C., Fiorin G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12834.
- 40. *Vorobjev Y.N.* // Molecular Biology. 2020. V. 54. № 2. P. 281. https://doi.org/10.1134/S0026893320020168
- 41. Gonzalez M.E., Carrasco L. // FEBS Lett. 2003. V. 552. P. 28.
- 42. *Khoury G., Ewart G., Luscombe C. et al.* // AIDS Res. Ther. 2016. V. 13. P. 7. https://doi.org/10.1186/s12981-016-0093-z
- 43. Corrias A., Ennas G., Musinu A. et al. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1722.
- 44. Fayaz Ali, Narayan S. Hosmane, Yinghuai Zhu et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828.
- 45. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433.
- Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694. https://doi.org/10.1021/ic3017613
- Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021.
   V. 431. P. 213684.
   https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684
- 48. Fanfrlík J., Lepšík M., Horinek D. et al. // ChemPhysChem. 2006. V. 7. P. 1100. https://doi.org/10.1002/cphc.200500648
- Buzharevski A., Paskaš S., Sárosi M.B. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 4827. https://doi.org/10.1038/s41598-020-59059-3
- Hawthorne M. F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993.
   V. 32. P. 950.
- Kugler M., Nekvinda J., Holub J. et al. // ChemBio-Chem. 2021. https://doi.org/10.1002/cbic.202100121
- Grüner B., Brynda J., Das V. et al. // ChemPlusChem. 2021. V. 86. P. 352. https://doi.org/10.1002/cplu.202000723
- Alberti D., Michelotti A., Lanfranco A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. 19274. https://doi.org/10.1038/s41598-020-76370-1
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1750. https://doi.org/10.1134/S0036023619140043
- 55. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др. //* Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 726.
- Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // Chem. Commun. 2002. P. 547.
- 57. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 334. [Malinina E.A., Avdeeva V.V., Korolenko S.E. et al. //

- Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335. https://doi.org/10.1134/S003602362003002X]
- 58. *Yasuyuki Endo, Tomohiro Yoshimi, Chisato Miyaura* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. № 9. P. 1197.
- 59. *Thiruinamagal B.T.S., Zhao Xiaobin B., Bandyopadhyaya Achintya K. et al.* // Bioconjugate Chem. 2006. V. 17. № 5. P. 1141. https://doi.org/10.1021/bc060075d
- 60. *Goto T., Ohta K., Suzuki T. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2005. V. 13. № 23. P. 6414. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.06.061
- 61. *Endo Yasuyuki, Iijima Toru, Yamakoshi Yuko et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1999. V. 9. № 23. P. 3313. https://doi.org/10.1016/S0960-894X(99)00596-X
- Zargham Emilia O., Mason Christian A., Lee Mark W.Jr. // Int. J. Cancer Clin. Res. 2019. V. 6. P. 110. https://doi.org/10.23937/2378-3419/1410110
- 63. Endo Yasuyuki, Iijima Toru, Kagechika Hiroyuki et al. // Chem. Pharm. Bull. 1999. V. 47. № 4. P. 585. https://doi.org/10.1248/cpb.47.585
- 64. *Iijima T., Endo Y., Tsuji M. et al.* // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). 1999. V. 47. № 3. P. 398. https://doi.org/10.1248/cpb.47.398
- 65. Bednarska K., Olejniczak A.B., Wojtczak B.A. et al. // ChemMedChem. V. 5. № 5. P. 749. https://doi.org/10.1002/cmdc.201000075
- Leśnikowski Z.J., Schinazi R.F. // J. Org. Chem. 1993.
   V. 58. № 24. P. 6531.
   https://doi.org/Leśnikowski.1021/jo00076a001
- Lesnikowski Z.J., Shi J., Schinazi R.F. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 581. P. 156. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00129-1
- 68. *Tetsushi Totani, Katsutoshi Aono, Kiyoe Yamamoto, Katsuya Tawara* // J. Med. Chem. 1981. V. 24. № 12. P. 1492. https://doi.org/10.1021/jm00144a024
- Oros G., Ujvary I., Nachman R.J. // Amino Acids. 1999.
   V. 17. P. 357.
- 70. *Swietnicki W., Goldeman W., Psurski M. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6762. https://doi.org/10.3390/ijms22136762
- Zheng Y., Liu W., Chen Y. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. P. 3484. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00426
- 72. *Różycka D., Korycka-Machała M., Żaczek A. et al.* // Pharmaceuticals. 2020. V. 12. № 12. P. 465. https://doi.org/10.3390/ph13120465
- 73. *Popova T., Zaulet A., Teixidor F. et al.* // J. Organomet. Chem. 2013. V. 747. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.006
- 74. Adamska A., Rumijowska-Galewicz A., Ruszczynska A. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 121. P. 71.
- 75. *Sun Y.J.*, *Zhang J.L.*, *Zhang Y.B. et al.* // Chemistry. 2018. V. 24. P. 10364.
- Różycka D., Leśnikowski Z., Olejniczaka A. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 881. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.037
- 77. Kvasničková E., Masák J., Čejka J. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 827. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.037

- 78. Białek-Pietrasa M., Olejniczak A.B., Paradowska E. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 99.
- 79. Białek-Pietrasa M., Olejniczak A.B., Paradowska E. et al. // J. Organomet. Chem. 2018, V. 865, P. 166.
- 80. Kosenko I., Ananyev I., Druzina A. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 849–850. P. 142.
- 81. Laskova J., Kozlova A., Białek-Pietras M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 29.
- 82. *Cígler P., Kozísek M., Rezácová P. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. № 43. P. 15394. https://doi.org/10.1073/pnas.0507577102
- 83. *Kožíšek M., Cígler P., Lepšík M. et al.* // J. Med. Chem. 2008. V. 51. № 15. P. 4839. https://doi.org/10.1021/jm8002334
- 84. *Rezácová P., Pokorná J., Brynda J. et al.* // J. Med. Chem. 2009. V. 52. № 22. P. 7132. https://doi.org/10.1021/jm9011388
- 85. *Adamska A., Olejniczak A.B., Zwoliński K., et al.* // Acta Pol. Pharm. 2012. V. 69. № 6. P. 1218.
- 86. *Сиваев И.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643. https://doi.org/10.31857/S0044457X20120168
- 87. *Endo Yasuyuki, Iijima Toru, Yamakoshi Yuko et al.* // J. Med. Chem. 1999. V. 42. № 9. P. 1501. https://doi.org/10.1021/jm9900725
- 88. *Kai Li, Yang Wang, Gyongseon Yang et al.* // ACS Infect. Dis. 2015. V. 1. № 5. https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.5b00026

- 89. *Tse E.G.*, *Houston S.D.*, *Williams C.M. et al.* // J. Med. Chem. 2020. V. 63. P. 11585. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00746
- 90. Гараев Т.М., Гребенникова Т.В., Авдеева В.В. и др. Аминокислотное производное декагидро-клозодекаборатного аниона и его противовирусная активность в отношении вируса гриппа А. Пат. РФ RU 2 749 006 С1 приоритет от 27.11.2020 (Опубликовано 02.06.2021).
- 91. *Гараев Т.М., Авдеева В.В., Жданов А.П., и др. //* XXVIII Междунар. Чугаевская конф. коорд. хим. Туапсе. 2021. С. 364.
- 92. *Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 719. https://doi.org/10.31857/S0044457X20060136
- 93. *Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 134. https://doi.org/10.31857/S0044457X21020136
- 94. *Thomaston J.L., Polizzi N.F., Konstantinidi A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 45. P. 15219.
- 95. Wang C., Takeuchi K., Pinto L.H. et al. // J. Virol. 1993. V. 67. № 9. P. 5585.
- Abreu G.E.A., Aguilar M.E.H., Covarrubias D.H., Durán F.R. // Med. Hypotheses. 2020. V. 140. P. 109755. https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109755
- 97. Griffin S.D., Beales L.P., Clarke D.S. et al. // FEBS Lett. 2003. V. 535. P. 34.

#### \_\_\_\_ КООРДИНАЦИОННЫЕ \_\_\_ СОЕДИНЕНИЯ

УЛК 546.547.1

### КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ И СОВРЕМЕННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. М. А. Кинжалов<sup>а, \*</sup>, К. В. Лузянин<sup>b, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Химический факультет Ливерпульского университета, Ливерпуль, Краун-стрит, L69 7ZD Великобритания \*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

\*\*e-mail: Konstantin.Luzyanin@liverpool.ac.uk
Поступила в редакцию 06.07.2021 г.
После доработки 14.09.2021 г.
Принята к публикации 15.09.2021 г.

Комплексы металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами находят применение в таких разнообразных областях, как металлокомплексный катализ, фотолюминесцентные материалы, хемосенсоры и противоопухолевые препараты. В этом обзоре систематизированы исследования, опубликованные до настоящего времени, проведен анализ свойств и методов получения комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами и рассмотрены последние достижения в использовании этих соединений для разработки функциональных материалов.

*Ключевые слова:* карбены, N-гетероциклические карбены, металлокомплексный катализ, изоцианиды, палладий, платина, иридий, металлоорганическая активация

**DOI:** 10.31857/S0044457X22010068

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Открытые в конце прошлого века стабильные аминокарбены, а именно N-гетероциклические карбены (NHC) и их ациклические диаминокарбеновые аналоги (ADC), ассоциируются с высокой донорной способностью, что позволяет им, выступая в качестве лигандов, эффективно стабилизировать электронно- и координационноненасыщенные соединения переходных металлов. Эти свойства в сочетании с низкой токсичностью и умеренной химической устойчивостью NHC и ADC привели к вытеснению их комплексами традиционно используемых фосфиновых производных с доминирующих позиций в металлокомплексном катализе. Уникальные каталитические свойства, проявляемые комплексами металлов платиновой группы с аминокарбеновыми лигандами, привели к открытию важных каталитических реакций, что позволило минимизировать количество промежуточных стадий в ряде процессов органического синтеза. Помимо каталитических процессов, комплексы металлов платиновой группы с аминокарбенами активно используются в медицинской химии, в создании светоизлучающих систем и в сенсорных приложениях.

В то время как синтез, свойства и применение комплексов с NHC обсуждаются в ряде обзоров (релевантные обзоры по структуре и синтезу [1-7], каталитическое [8-15], люминесцентное [16-19], медицинское [20-24] применение и использование в супрамолекулярной химии [25]), соответствующие реферативные работы по комплексам с ациклическими диаминокарбенами чрезвычайны редки и охватывают только их применение в качестве катализаторов в органическом синтезе (до 2012 года) [26, 27] и реакционную способность ациклических диаминокарбеновых лигандов [28]. По сравнению с NHC ациклические диаминокарбены обладают уникальными, как правило, более сильными донорными свойствами, в то время как отсутствие циклической системы допускает вращение по связи азот-углерод, приводя к существенным изменениям в стерических и электронных характеристиках лиганда, что отражается, в частности, на фотоэмиссионных свойствах и каталитической активности комплексов.

Количество публикаций в настоящее время достигло уровня, когда новое исследование является своевременным (более 50 работ, посвященных ADC комплексам металлов платиновой группы только за последние 5 лет). Разработанные в последние года высокоэффективные каталитиче-

ские системы для проведения реакций кросс-сочетания [29—31], Хека [32], борилирования [33] и гидросилилирования [34—36], в том числе в водной среде [37] и в условиях фотокатализа видимым светом [38], примеры использования в создании фотолюминесцирующих материалов [39—42], хемосенсоров [39, 43, 44] и потенциальных лекарственных препаратов [36, 45—47] требуют систематизации и критического анализа.

Основные цели этого обзора: анализ современных подходов к синтезу новых типов комплексов металлов платиновой группы с ADC лигандами; анализ различий между NHC и ADC; обобщение и анализ примеров применения комплексов металлов платиновой группы с ADC лигандами в катализе, материаловедении, фотофизике и других областях современной науки.

# СТРОЕНИЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОКАРБЕНОВ И ИХ ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА

В соответствии с номенклатурой IUPAC карбен ( $H_2C$ :) или его производные ( $X_2C$ :) — это электронейтральные частицы, в которых атом углерода ковалентно связан с двумя одновалентными группами любого типа или с двухвалентной группой и несет два несвязывающих электрона [48]. Геометрия карбенового атома углерода может быть линейной или уголковой [1]; линейная геометрия, основанная на *sp*-гибридизованном атоме углерода, несущем две несвязывающие вырожденные р-орбитали, практически не встречается. Большинство карбенов имеют уголковую конфигурацию, в которой атом углерода находится в промежуточной между sp и sp<sup>2</sup> степенями гибридизации. При переходе от линейной конфигурации к изогнутой происходит снятие вырождения р-орбиталей: одна из р-орбиталей остается неизменной по энергии (ее условно обозначают  $p_{\pi}$ ), в то время как другая p-орбиталь приобретает частичный sхарактер и таким образом энергетически стабилизируется относительно исходной (условно обозначают  $\sigma$ ). Образованные  $\sigma$ - и  $p_{\pi}$ -орбитали сравнительно близки по энергии, но отделены значительной энергетической щелью от занятых и вакантных скелетных МО. Поскольку карбеновый атом углерода несет два не участвующих в образовании связей электрона, карбеновая частица может находиться в триплетном (два несвязывающих электрона занимают  $\sigma$ - и  $p_{\pi}$ -орбитали с параллельной ориентацией спина) или в синглетном (два несвязывающих электрона занимают орбиталь с антипараллельной ориентацией спина) состоянии.

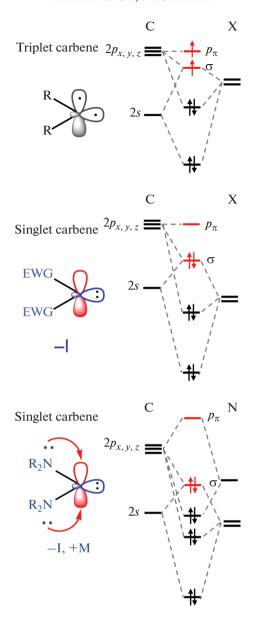
Триплетные карбены по химическим свойствам близки к свободным радикалам и обладают

даже большей реакционной способностью по сравнению с последними из-за наличия двух полузаполненных МО вместо одной [49]. Синглетные карбены могут обладать двойственной реакционной способностью: дважды занятая и неглубокая по энергии МО придает им нуклеофильные анионоподобные свойства, а вакантная МО невысокой энергии обусловливает электрофильные катионоподобные свойства. Поскольку карбен в целом электронейтрален, энергия его ВЗМО ниже, чем у соответствующих анионов; аналогично, энергия НСМО – выше, чем у соответствующих катионов. Это предопределяет, с одной стороны, умеренную (по сравнению с катионами и анионами в газовой фазе) реакционную способность карбенов, а с другой – значительное влияние заместителей при карбеновом атоме углерода на энергию и электронную плотность обеих граничных МО, что, в свою очередь, обусловливает большое разнообразие свойств карбенов.

Мультиплетность основного состояния карбена определяется относительными энергиями  $\sigma$  и  $p_{\pi}$ -орбиталей. Синглетное основное состояние стабилизируется при наличии значительной разницы энергий между  $\sigma$ - и  $p_{\pi}$ -орбиталями. Квантово-химические расчеты показали, что для стабилизации синглетного состояния требуется разница энергий около 2 эВ [50]. Разница энергий менее 1.5 эВ между относительными энергиями  $\sigma$  и  $p_{\pi}$ -орбиталей благоприятствует триплетному состоянию [50].

В простейшем карбене – метилене (Н<sub>2</sub>С:) – орбитали близки по энергии, поэтому заселение электронами происходит в соответствии с принципом Паули; для метилена триплет – основное состояние, а синглет — возбужденное [51]. Присоединение к карбеновому центру заместителей изменяет относительную устойчивость этих состояний. Электроноакцепторные заместители индуктивно стабилизируют связывающую о-орбиталь, увеличивая ее s-характер, при этом энергия p-орбитали остается практически неизменной. Таким образом, разрыв  $\sigma - p_{\pi}$  увеличивается, и синглетное состояние становится предпочтительным (рис. 1). Как в случае дихлоркарбенов, для которых синглетное состояние основное [52, 53], так и в случае диаминокарбенов два электроотрицательных атома азота стабилизирует сиглетное состояние и повышают устойчивость карбена.

Мезомерные эффекты также играют значительную роль в стабилизации карбена. Они заключаются во взаимодействии углеродных  $p_{\pi}$ -орбиталей и соответствующих p- или  $\pi$ -орбиталей двух заместителей [50, 54]. В случае  $\pi$ -электронодонорных групп, таких как галогениды,  $NR_2$ ,  $PR_2$ , OR, SR,  $SR_3$ , энергия вакантной  $p_{\pi}$ -орбитали уве-



**Рис. 1.** Корреляционные диаграммы орбитальных энергий для молекул синглетных и триплетных карбенов, показывающие влияние индуктивных и мезомерных эффектов заместителей.

личивается благодаря взаимодействию с симметричной комбинацией неподеленных пар заместителей [55—57]. Поскольку  $\sigma$ -орбиталь остается практически неизменной, то разрыв по  $\sigma$ — $p_{\pi}$  увеличивается и синглетное состояние становится более предпочтительным. Влияние  $\pi$ -донорной способности заместителей для стабилизации карбенов можно продемонстрировать сравнением ациклических диаминокарбенов и диалкоксикарбенов: аминогруппы по сравнению с алкоксигруппами обладают более высокой  $\pi$ -донорной

способностью. Экспериментально показано, что  $\mathit{бuc}(N$ -пиперидил)карбен  $(CH_2)_5N-C-N(CH_2)_5$  существует в растворе при комнатной температуре в течение суток [58], тогда как время жизни диметоксикарбена MeO–C–OMe в растворе при комнатной температуре всего 2 мс [59].

Взаимодействие  $\pi$ -электронов заместителей с  $p_{\pi}$ -орбиталью карбенового атома углерода приводит к образованию четырехэлектронной трехцентровой  $\pi$ -системы, в которой связи C-X приобретает частичный  $\pi$ -характер; такие карбены лучше

**Рис. 2.** Мезомерные эффекты в стабилизации диаминокарбеновой структуры (a) и примеры гетероатом-стабилизированных синглетных карбенов (б).

всего описываются суперпозицией двух цвиттерионных структур с отрицательным зарядом в центре карбена (рис. 2а). Данные рентгеноструктурных исследований ациклических диаминокарбенов указывают на планарную структуру атомов азота и на частичный  $\pi$ -характер C—N связей [58, 60, 61]; последнее подтверждается большими барьерами вращения заместителей вокруг связи C—N в растворе (13 ккал/моль), определенными для ациклических диаминокарбенов в температурных экспериментах методом спектроскопии ЯМР [60, 62].

Примеры стабилизированных гетероатомом синглетных карбенов представлены на рис. 26, среди которых диаминокарбены — наиболее важные представители данного класса соединений [1].

Важная особенность диаминокарбенов — их ярко выраженные лигандные свойства в комплексах переходных металлов [63]. Склонность ADC и их аналогов к комплексообразованию связана с возможностью образования  $\sigma$  связи  $M-C_{\text{саrbene}}$  путем передачи пары несвязывающих электронов с нуклеофильной  $\sigma$ -орбитали карбенового атома углерода на атом металла M. Одновременно возможно образование и  $\pi$  связи в результате взаимодействия подходящих по симметрии d-AO металла с вакантной электрон-дефицитной  $p_{\pi}$ -орбиталью карбенового атома углерода. Как

правило, ADC лиганд — эффективный  $\sigma$ -донор и слабый  $\pi$ -акцептор (рис. 3) [64].

Сильные σ-донорные и слабые π-акцепторные свойства делают ADC схожими по координационным свойствам с фосфиновыми лигандами, однако диаминокарбены – более сильные электронодоноры, чем фосфины [65-67]. Это выражается в более прочной связи металл-лиганд, что подтверждается более высокими энергиями диссоциации связи и более короткими длинами связей металл-лиганд для диаминокарбеновых комплексов по сравнению с их фосфиновыми аналогами. Из-за более низкой электроотрицательности углерода по сравнению с азотом неподеленная электронная пара на атоме углерода карбена приобретает значительно большую энергию, чем в обычных N-донорах, например, в пиридиновых лигандах.

В настоящее время известны ADC комплексы многих переходных металлов, включая комплексы с кинетически лабильными в реакциях лигандного обмена ранними переходными элементамами, такими как хром [68], марганец [69—72], железо [73—79], кобальт [80], медь [81] (а также ртуть [82]), однако наибольшее практическое значение представляют координационные соединения металлов платиновой группы.

Высокие электронодонорные свойства ADC лигандов следуют из их электронных парамет-

**Рис. 3.** Ациклические диаминокарбены (ADC) и их металлокомплексы (a); взаимодействие металл—лиганд в комплексах с ациклическими диаминокарбенами (б).

ров. Электронный параметр Толмана [83], основанный на измерении изменения частоты валентных колебаний карбонильного лиганда  $\nu$ (CO) в [Ni(CO)<sub>3</sub>(L)] в зависимости от электронодонорной способности лиганда L, а также аналогичные по принципу системы, основанные на карбонильных комплексах родия(I)  $(mpanc-[RhCl(CO)_2(L)])$ [84] И иридия(I)  $(mpahc-[IrCl(CO)_2(L)])$  [85], подтверждают, что диаминокарбены – более сильные доноры, чем фосфины и монооксид углерода (рис. 4а). Из-за отсутствия делокализации электронной плотности по гетероароматическому фрагменту ADC, как правило, более сильные электронодонорные лиганды, чем пятичленные ароматические NHC. Кроме того, донорная способность ADC выше, чем у пятичленных насыщенных NHC, так как больший угол связи  $NC_{\text{карбен}}N$  уменьшает s-характер неподеленной электронной пары на карбеновом атоме углерода [60, 63, 86]. Согласно величине электронного параметра Толмана, донорная способность ADC сопоставима с донорной способностью шестичленных NHC [87, 88]. Из анализа электронного параметра Толмана для несимметрично замещенных ADC (соединения 1а и 1ь на рис. 4а) наглядно следует, что донорная способность ациклического диаминокарбена зависит от его конформации [88]. Альтернативный подход к измерению электронодонорных свойств, основанный на измерении  $\delta_{\rm C}$  карбенового атома углерода NHC лиганда, расположенного в *транс*-положении к измеряемому лиганду, в комплексах палладия(II) и золота(I) [2, 89, 90] также подтверждает высокую донорную способность ациклических диаминокарбеновых лигандов (рис. 46) [91].

Хотя диаминокарбены позиционируются как сильные  $\sigma$ -донорные лиганды с незначительным вкладом  $\pi$ -дативного взаимодействия, исследования показали, что диаминокарбены могут в определенной степени принимать электронную плотность по механизму обратного  $\pi$ -донирования [64, 88, 92]. Метод оценки  $\pi$ -акцепторных свойств диаминокарбеновых лигандов, осно-

ванный на измерении химического сдвига <sup>77</sup> Se в аддуктах диаминокарбенов с селеном [93], показывает, что ADC, как правило, являются более сильными π-акцепторами, чем NHC (рис. 4в) [93, первую очередь от объема заместителей при атомах азота. ADC, имеющие хотя бы один необъемистый заместитель при каждом из атомов азота, например диаминокарбены, такие как (Mes(Me)N)<sub>2</sub>C: (соединение 1a) и (Dipp(Me)N)<sub>2</sub>C: (соединение 2 на рис. 4в) [88, 95], проявляют умеренные электрофильные свойства. Тетраизопропилзамещенный диаминокарбен Альдера ( ${}^{i}Pr_{2}N$ )<sub>2</sub>C: (соединение **3** на рис. 4в) [60] имеет промежуточную электрофильность и по своим π-акцепторным свойствам близок к циклическим алкиламинокарбенам (**CAAC**) [96]. Карбен ( ${}^{i}$ Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C: демонстрирует амбифильные свойства, что подтверждается его химической активностью, в частности, способностью активировать небольшие молекулы, например, монооксид углерода [97]. На сегодняшний день ADC с объемистным 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновым заместителем (соединение 4 на рис. 4в) — наиболее электрофильный диаминокарбен из исследованных. По результатам квантовохимических расчетов, минимуму энергии соответствует конформация, в которой 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновый фрагмент перпендикулярен плоскости N<sub>2</sub>C. В этой конформации невозможно π-сопряжение неподелённой пары электронов атома азота с карбеновым атомом углерода, энергия НСМО понижается и, следовательно, повышается электрофильность [94]. В большинстве случаев синергетический характер взаимодействия металл-лиганд не позволяет оценить индивидуальный вклад σ-донорных и π-акцепторных свойств карбеновых лигандов.

Ключевое отличие ациклических диаминокарбенов от циклических аналогов заключается в отсутствии связывающего оба атома азота ковалентного фрагмента. Отсутствие цикла в ADC допускает вращение заместителей вокруг связей  $C_{\text{карбен}}$ —N, однако свободное вращение вокруг

этих связей ограничивает их частичный  $\pi$ -характер, появляющийся вследствие сопряжения неподеленных электронных пар атомов азота и вакантной p-орбитали карбенового атома углерода. Как показывают экспериментальные [78] и теоретические [98, 99] исследования, в ациклических диаминокарбенах с небольшими заместителями и в их комплексах с переходными металлами барьер вращения вокруг связей  $C_{\text{карбен}}-N$  составляет не более 13—20 ккал/моль. У монодентатных ациклических диаминокарбенов, с различными заместителями при атомах азота возможны 4 конформера (рис. 5).

Геометрия наиболее предпочтительного конформера в отсутствие специфических нековалентных взаимодействий зависит от того, насколько в нем сведены к минимуму неблагоприятные стерические взаимодействия; изменения в относительных объемах заместителей при атоме азота могут сдвигать конформационное равновесие в пользу одного из конформеров. В качестве иллюстрации можно привести данные из работы [100], в которой установлено, что несимметрично замещенные ADC комплексы палладия(II) 5, имеющие в качестве одного из заместителей при карбеновом атоме углерода эфир пирролидинкарбоновой кислоты, существуют в растворе в виде равновесной смеси конформеров (схема 1).

Схема 1. Равновесная смесь конформеров, зафиксированная в растворе несимметрично замещенного ADC комплекса палладия(II).

Стабилизация определенной конформерной формы ADC лиганда может происходить за счет нековалентного связывания с участием донорных и акцепторных центров нековалентных взаимодействий в структуре комплекса. АДС комплексы, в которых атомы азота связаны с одним или несколькими атомами водорода, могут выступать донорами водородной связи и образовывать нековалентные взаимодействия с различными нуклеофильными частицами [28]. Образование водородных связей блокирует вращение вокруг связей C-N в диаминокарбеновом фрагменте, что приводит к стабилизации определенной конформации (рис. 6). В частности, катионные ADC комплексы с внешнесферными галогенидными анионами могут быть стабилизированы в твердой фазе и в растворе в син, син-конфигурации за счет образования трехцентровой (бифуркатной) водородной связи N-H···Cl···H-N между NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда и галогенидным анионом (структура **6**) [101–105].

Анти-конфигурация при одном из атомов азота может достигаться за счет межмолекулярных парных водородных связей N—H····Cl между NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда и галогенидным лигандом при атоме металла соседней молекулы (структура 7) [106]. В работе [106] установлено, что в соединении 8 реализуется парное кооперативное межмолекулярное взаимодействие с образованием халькогенных и водородных связей S····Cl/H····Cl, которое стабилизирует конформацию ADC лиганда не только в твердой фазе, но и в растворе.

При введении в структуру диаминокарбенового фрагмента заместителей с акцепторами водородных связей может происходить образование внутримолекулярной водородной связи, фиксирующей диаминокарбеновый фрагмент в амфиконформации, как в случае ADC комплексов палладия(II) с 4-арилзамещенным тиазол-2-ильным заместителем (структура 8) [106]. Аналогичная стабилизация диаминокарбенового фрагмента в амфи-конформации также происходит в случае ADC комплексов других поздних переходных металлов с пиридин-2-ильным заместителем, а именно в комплексах золота [107-112] и железа [113]. Стабилизация определенной конформации также может достигаться за счет  $\pi - \pi$  взаимодействия между арильными заместителями (структура **10**) [88, 114], С−H···π взаимодействий (структура 11) [99] и анагостических взаимодействий Н...М (структура 12) [101]. В смешанолигандных диаминокарбеновых/изоцианидных комплексах 13 с арильными заместителями возможна стабилизация определенной конформации за счет образования внутримолекулярного взаимодействия  $\pi$ -дырка··· $\pi$  [115]. Эти взаимодействия также контролируют конформационную структуру ациклических диаминокарбеновых комплексов как в твердой фазе, так и в растворе. Образование водородных связей с NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда может не только изменять конформационную стабильность, но и приводить к изомеризации координационного полиэдра [116].

Наличие в диаминокарбеновом лиганде дополнительных донорных центров может приводить к образованию C,X-хелатных и X,C,X-пинцерных комплексов, в которых зафиксированы конформации у одного или обоих атомов азота соответственно. В качестве дополнительных донорных центров X в C,X-хелатных комплексах могут выступать атомы азота, углерода (примеры C,N- и C,C-хелатных комплексов представлены в разделе 3.4), серы [117] и фосфора (репрезента-

(a) L Nicon CO v(CO) measured, cm<sup>-1</sup>

(b) 
$$\frac{1}{1}$$
 Mes  $\frac{1}{1}$  Mes

**Рис. 4.** Оценка электронодонорных свойств ADC лигандов и сравнение с другими лигандами: а — электронный параметр Толмана; б —  $\delta_C$  карбенового атома углерода в смешаннолигандных NHC комплексах; в —  $\delta_{Se}$  в аддуктах с селеном.

Increase  $\pi$ -accepting (electrophilicity)

$$R^{1} \xrightarrow{N} X^{1} R^{2} \qquad R^{1} \xrightarrow{N} R^{1} \qquad R^{1}$$

Рис. 5. Конформации ациклических диаминокарбеновых лигандов в комплексах.

Intermolecular hydrogen bonds Intramolecular hydrogen bonds

Bifurcated chalcogen-hydrogen bonds  $\pi-\pi$  interactions

 $C-H\cdots\pi$  interaction Anagostic interactions  $\pi$ -hole- $\pi$  interactions

Рис. 6. Примеры нековалентных взаимодействий, участвующих в стабилизации конформерной формы ADC лиганда.

тивные примеры *C,P*-хелатов (соединения **14** и **15**) [118—120] и *P,C,P*-пинцеров (соединение **16**) [102] представлены на рис. 7а).

Принципиально важно, что конформационные переходы вызывают изменения энергии граничных  $\sigma$ - и  $p_{\pi}$ -орбиталей и приводят к существенным изменениям в стерических и электронных характеристиках лиганда, в частности, конформационные изомеры ADC комплексов демонстрируют разную энергию <sup>3</sup>MLCT-перехода, что отражается на их фотоэмиссионных свой-

ствах (репрезентативный пример представлен на рис. 76) [121], а также проявляют различную каталитическую активность [122].

# МЕТОДЫ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Значимые свойства комплексов с диамино-карбеновыми лигандами, обусловливающие ка-

(a) (6) 
$$\begin{array}{c} C_{1} \\ C_{1} \\ P_{1} \\ P_{1} \\ P_{1} \\ P_{1} \\ P_{1} \\ P_{2} \\ P_{1} \\ P_{2} \\ P_{3} \\ P_{4} \\ P_{5} \\ P_{5} \\ P_{5} \\ P_{6} \\ P_{7} \\ P_{1} \\ P_{7} \\ P_{7}$$

**Рис. 7.** *С,Р*-хелатные и *Р,С,Р*-пинцерные комплексы с ADC лигандами (а); конформационные изомеры ADC комплекса, демонстрирующие разные фотоэмиссионные свойства (б).

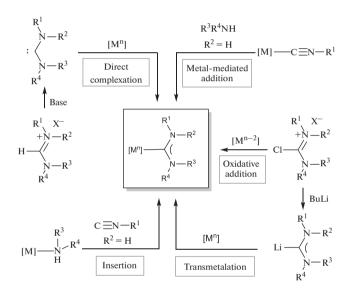


Рис. 8. Экспериментальные подходы к синтезу комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами.

Рис. 9. Структура соединений 109-112.

талитические, фотофизические и другие приложения, определяются характеристиками металлоцентра, а также балансом между донорными и стерическими свойствами диаминокарбенового

лиганда. Для каждой области применения требуются комплексы с лигандами, обладающими различным набором параметров (свойств). Лиганды подбирают, как правило, эмпирическим спосо-

бом, что накладывает жесткие требования к методу их синтеза. Синтетический подход должен быть модульным, позволяя осуществлять легкое введение нужных функциональных групп, универсальным, дающим возможность получать широкую гамму производных, и эффективным, гарантирующим высокий реакционный выход при низкой сложности процесса.

Предложен ряд экспериментальных подходов к синтезу комплексов с диаминокарбеновыми лигандами (рис. 8) [26—28], основные из которых — (1) депротонирование солей формамидиния с последующей координацией сгенерированного карбена к металлоцентру (Direct complexation), (2) окислительное присоединение солей С-хлориминия к металлоцентру (Oxidative addition), (3) литий-галогенный обмен с последующим трансметаллированием (Transmetalation), (4) металлопромотируемое нуклеофильное присоединение к изоцианидным лигандам (Metal-mediated addition) и (5) внедрение изоцианида по связи М—N (Insertion).

#### Метод прямой координации

Прямое комплексообразование между металлоцентром и свободным карбеном, полученным из прекурсоров in situ, - основной метод синтеза N-гетероциклических карбеновых комплексов [123, 124]. В качестве прекурсоров для синтеза их ациклических аналогов ([M]-ADC), как правило, используют N, N, N', N'-тетразамещенные формамидиниевые соли, депротонирование которых приводит к образованию свободного карбена [27, 125]. Для депротонирования N, N, N', N'-тетразамещенных формамидиниевых солей необходимы сильные основания, такие как LDA, KH/KO'Bu или LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [60, 67, 126]. На схеме 2 представлены репрезентативные примеры комплексов родия(I) и иридия(I), синтезированные методом прямой координации диаминокарбена, полученного из соответствующих формамидиниевых прекурсоров [87].

Схема 2. Репрезентативные примеры комплексов родия(I) и иридия(I), синтезированных методом прямой координации диаминокарбена.

Основной недостаток этого метода — ограниченная синтетическая доступность солей N,N,N',N'-тетраалкилформамидиния, получение которых сопряжено со значительными проблемами [127, 128]. Кроме того, к недостатку метода относится способность образующегося свободного карбена, если он не стабилизирован объемистыми заместителями, вступать в побочные реакции окисления, димеризации, элиминирование алкена и другие [58, 61, 119, 120, 125]. В качестве прекурсоров также могут выступают замещенные тиомочевины, образующие диаминокарбен при восстановлении, однако этот подход ограничен всего несколькими примерами [129, 130].

#### Метод окислительного присоединения

Реакция окислительного присоединения формамидиниевых солей может протекать только на металлоцентрах в нулевой степени окисления, и использование данного метода ограничивается всего несколькими примерами синтеза ADC комплексов палладия(II) (схема 3) [131, 132].

**Схема 3.** Реакция окислительного присоединения формамидиниевых солей, приводящая к получению ADC комплексов палладия(II).

#### Метод трансметаллирования

Альтернативный подход к получению ADC комплексов металлов платиновой группы основан на взаимодействии предварительно литиированных формамидиниевых солей с координационно-ненасыщенными металло-прекурсорами (схема 4) [132, 133]. Однако высокая реакционная

способность литийорганических соединений накладывает существенные ограничения на природу заместителей в диаминокарбеновых фрагментах. Поэтому, насколько нам известно, использование данного метода представлено всего несколькими примерами получения комплексов палладия(II), родия(I) и иридия(I) [132, 133].

$$Cl \xrightarrow{N} \xrightarrow{BuLi} \xrightarrow{Li} \xrightarrow{N} \xrightarrow{[\{M(\mu-Cl)(COD)\}_2]} \xrightarrow{M = Rh, Ir} \xrightarrow{THF, -78^{\circ}C} \xrightarrow{N} \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} Cl$$

$$20, 65-71\%$$

$$21, 45\%$$

**Схема 4.** Подход к получению ADC комплексов путем взаимодействия литиированных формамидиниевых солей с координационно-ненасыщенными металлопрекурсорами.

#### Метод металлопромотируемого присоединения к изоцианидным лигандам

Металлопромотируемое сочетание изоцианидов с *N*-центрированными нуклеофилами (*NH*нуклеофилами) является наиболее перспективным методом синтеза комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами [134, 135], так как при использовании этого метода можно удобно настраивать электронодонорные и стерические свойства диаминокарбенового лиганда путем варьирования заместителей, что достигается подбором подходящей пары изоцианид-нуклеофил. Металлопромотируемое взаимодействие изоцианидов с NH-нуклеофилами открыто чуть более ста лет назад профессором Санкт-Петербургского университета, в то время носившего название Императорский Петроградский университет, Л.А. Чугаевым при изучении промотируемого платиной(II) взаимодействия метилизоцианида с гидразином [136]. Благодаря своей универсальности за последние 20 лет "изоцианидный" подход расширен на другие металлоцентры и нуклеофилы [135, 137].

В свободном состоянии изоцианидный атом углерода обладает нуклеофильным характером, поэтому в отсутствие электрофильных частиц, включая соединения переходных металлов, изоцианиды не взаимодействуют с аминами и спиртами [63]. Координация изоцианидов к металлоцентрам, находящимся в высоких степенях окисления и обедненным электронами, увеличивает частичный положительный заряд на изоцианидном атоме углерода, приводя к увеличению его электрофильности [134, 135]. Для осуществления металлопромотируемого сочетания изоцианидов с *NH*-нуклеофилами необходим металлоцентр, гарантирующий достаточную активацию изоцианида. К таким металлоцентрами относятся поздние переходные металлы в относительно высоких степенях окисления: палладий(II), платина(II), золото (I/III) и другие. Другое необходимое условие — использование сильных и умеренно-сильных нуклеофилов.

Подавляющее большинство известных в литературных источниках примеров нуклеофильного присоединения к координированным изоцианилам сволится к взаимолействию с *N*-нуклеофилами (аминами) [134, 138] и О-нуклеофилами (спиртами) [76, 139–144]. Эти реакции приводят к образованию "классических" монодентатных диаминокарбеновых (при атаке координированного изоцианила N-донорным центром) и амино(оксо)карбеновых лигандов (при атаке координированного изоцианида О-донорным центром). В то же время при наличии в молекуле присоединяющегося N-нуклеофила дополнительного N'-нуклеофильного центра возможно образование соединений более сложной структуры, в том числе содержащих C,N- и C,C-хелатные диаминокарбеновые лиганды [138]. Зачастую такие комплексы обладают повышенной стабильностью по сравнению с комплексами, содержащими "классические" монодентатные С-координированные диаминокарбеновые лиганды.

Важно отметить, что наше рассмотрение не будет сосредоточено на энциклопедическом перечислении имеющихся данных. Вместо этого мы будем стремиться проанализировать основные движущие силы образования соединений того или иного типа, которые, несомненно, будут способствовать и стимулировать дальнейшую исследовательскую деятельность в этой области. Последовательность раздела основана на типе нуклеофила, а именно на количестве *N*-центрированных нуклеофильных центров и их взаимном расположении.

Присоединение монофункциональных *NH*-нуклеофилов. Взаимодействие изоцианидных комплексов uc-[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) с различными монофункциональными NH-нуклеофилами, такими как алифатические [101, 145-151] и ароматические амины [140, 152-154], включая производные аминокислот [100], как правило, протекает только по одному изоцианидному лиганду и приводит к комплексам с одним ациклическим диаминокарбеновым и одним изоцианидным лигандами. Репрезентативные примеры таких реакций приведены на схеме 5. Взаимодействие обычно протекает в мягких условиях с хорошими скоростями и высокими выходами. Использование хиральных изоцианидов или нуклеофилов позволяет синтезировать оптически активные диаминокарбеновые комплексы [100], перспективные для использования в качестве катализаторов в асимметрическом синтезе [26, 27].

**Схема 5.** Примеры взаимодействия изоцианидных комплексов  $\mu uc$ -[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) с монофункциональными *NH*-нуклеофилами, приводящие к получению моно-ADC комплексов.

Эмпирическим показателем электрофильного характера изоцианидного лиганда в его металлокомплексах является силовая постоянная колебания связи CN, которая коррелирует с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода (чем выше силовая постоянная, тем больше положительный заряд). В обзорной работе [134] на основании анализа экспериментальных данных сделан вывод, что атаке должен подвергаться комплекс, в котором  $\Delta v = v(CN)_{\text{коорл}} - v(CN)_{\text{своболн}} \ge$  $\geq 40 \text{ cm}^{-1}$ . По данным ИК-спектроскопии, ν(C≡N) в цис-[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] больше, чем в свободных изоцианидах, на  $90-115 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на произошедшее при координации значительное повышение электрофильности изоцианидного атома углерода и, таким образом, косвенно свидетельствует о существенном возрастании реакционной способности по отношению к нуклеофилам. Высокая электрофильная активация изоцианидов объясняет способность комплексов *цис*-[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] реагировать с разными по своей основности нуклеофилами.

Отсутствие реакции по второму изоцианидному лиганду в  $\mu uc$ -[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) при использовании избытка амина связано с тем, что образующийся диаминокарбеновый лиганд — более сильный донор, чем изоцианидный [148] и поэтому дезактивирует изоцианидный лиганд в реакциях нуклеофильного присоединения. Нуклеофильная атака обоих изоцианидных лигандов в реакции с монофункциональными нуклеофилами

реализуется только сильными нуклеофилами, например, алифатическими [155-157] или циклоалифатическими аминами [158], и/или при активировации изоцианиадов электронакцепторными заместителями (схема 6) [159]. В зависимости от природы заместителя в изоцианиде взаимодействие uc-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] с аминами может приводить как к монокарбеновым (25), так и к бис-карбеновым комплексам (26). Взаимодействие комплексов с ароматическими изоцианидами реализуется одновременно по обоим изоцианидным лигандам, в то время как при использовании менее активного В реакциях нуклеофилами трет-бутилизоцианидного комплекса реакция протекает только по одному из них [158].

CI CNR 
$$R = {}^{NH}$$
 Cl  $R = {}^{NH}$  N Cl  $R = {}^{NH}$  26

**Схема 6.** Пример нуклеофильной атаки на оба изоцианидных лиганда, приводящей к генерации  $\mathit{биc}$ -карбеновых производных.

Взаимодействие *танс*- $[PtI_2(CNAr)_2]$  с первичными и вторичными аминами протекает по обоим изоцианидным лигандам и приводит к бис-карбеновым комплексам 27-29. В зависимости от условий реакции и природы амина нуклеофильное присоединение может сопровождаться дальнейшей реакцией орто-металлирования арильного фрагмента с образованием С,С-хелатных диаминокарбеновых комплексов платины(II) и платины(IV) (схема 7) [155-157, 160]. В частности, при проведении реакции с первичными аминами процесс сопровождается стадией орто-металлирования арильного фрагмента одного из образованных ADC лигандов и приводит к соединению платины(II) 28. Дважды циклометаллированный комплекс платины(IV) 29 может быть синтезирован при проведении реакции *mpaнc*-[PtI<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>] с избытком первичного амина в хлороформе, последний выступает не только растворителем, но и окислителем, восстанавливаясь до дихлорметана.

**Схема 7.** Взаимодействие *транс*- $[PtI_2(CNAr)_2]$  с аминами, проводящее к получению *бис*-карбеновыых производных **27–29**; последующее *орто*-металлирование арильного фрагмента с образованием C, C-хелатных диаминокарбеновых комплексов.

Взаимодействие N-изоцианодиалкиламинов в координационной сфере палладия(II) и платины(II) с аминами протекает в мягких условиях, приводя к получению *бис*-диаминокарбеновых комплексов **30** с хорошим препаративным выходом (схема 8) [159]. Следует отметить, что использование N-изоцианодиалкиламинов имеет хорошие перспективы для получения новых диаминокарбеновых комплексов ввиду их высокой реакционной способности [159, 161—164].

**Схема 8.** Взаимодействие N-изоцианодиалкиламинов в координационной сфере палладия(II) и платины(II).

Гомолептические *темракис* (ациклические диаминокарбеновые комплексы) палладия (II) и платины (II) **31** могут быть синтезированы взаимодействием тетрахлорпалладата/тетрахлорплатината калия с метилизоцианидом и метилами-

ном (схема 9) [165—167]. Несмотря на кажущуюся простоту метода, известные в настоящее время примеры ограничены соединениями с метильными заместителями, поэтому синтетический потенциал метода оценить затруднительно.

$$Me \qquad Me \qquad Me$$

$$NH \qquad NH \qquad Me$$

$$K_{2}[MCl_{4}] \xrightarrow{i. \text{CNMe, MeNH}_{2}} \qquad Me \qquad MH$$

$$M = \text{Pd, Pt} \qquad Me \qquad Me$$

$$M = \text{Me} \qquad MH \qquad Me$$

$$M = \text{Me} \qquad MH$$

$$M = \text{Me} \qquad$$

Схема 9. Гомолептические *тетракис*-ADC комплексы палладия(II) и платины(II).

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) с аминами, как и следовало ожидать, приводит к образованию монодентатных ациклических диаминокарбеновых комплексов (репрезентативные примеры приведены на схеме 10) [33, 43, 47, 168, 169].

Благодаря высокой электрофильной активации изоцианидов указанными металлоцентрами, реакции, как правило, протекают в мягких условиях и приводят к широкому спектру ациклических диаминокарбеновых комплексов с хорошим препаративным выходом.

Схема 10. Примеры взаимодействия моноизоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) с аминами.

Метилизоцианидные лиганды в циклопентадиенильных комплексах рутения(II) присоединяют метиламин и диметиламин с образованием ациклических диаминокарбеновых лигандов (схема 11) [170]. При проведении реакции при низкой температуре образующиеся монокарбеновые комплексы 34 могут быть выделены с хорошим препаративным выходом; при проведении реакции при более высокой температуре в большом избытке амина происходит образование бис-карбеновых комплексов, однако последние нестабиль-

ны в отсутствие избытка амина и при стоянии образуют монокарбеновые соединения **34** [28, 170].

$$Ru-CNMe \xrightarrow{MeRNH} Ru-CNMe \xrightarrow{MeRNH} Ru-CNMe \xrightarrow{MeRNH} Ru-CNMeNC$$

$$L=CNMe, CO; R=H, Me$$

$$34, 65-75\%$$

**Схема 11.** Взаимодействие метилизоцианидных лигандов в циклопентадиенильных комплексах рутения(II) с аминами.

Порфириновые комплексы иридия(III) с аксиальными изоцианидными лигандами вступают в сочетание с аминами с образованием соответствующих ADC комплексов (схема 12а) [171]. При стехиометрическом соотношении реагентов реакция протекает только по одному изоцианидному лиганду и приводит к соединению 35 с хорошим препаративным выходом. Авторы отмечают, что превращение второго изоцианидного лиганда возможно в присутствии десятикратного избытка

амина, однако образовавшийся *бис*-ADC комплекс был зафиксирован только в растворе и не был выделен в чистом виде. ADC производные порфириновых комплексов родия(III) **36** могут быть получены в результате кипячения соответствующих *бис*-изоцианидных комплексов в метаноле [172]. Аксиально расположенный изоцианидный лиганд в комплексе иридия(III) с тетрадентатным пиридин-карбоксамидным лигандом реагирует с аминами схожим образом (схема 126) [173].

(a) Ph Ph Y

CNCH<sub>2</sub>Ph Y

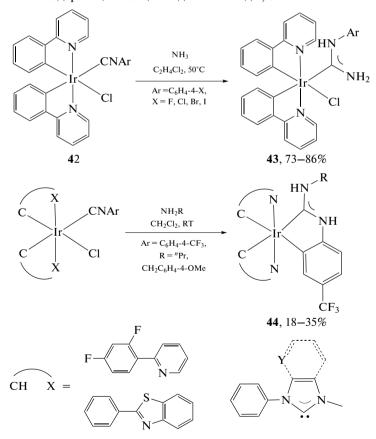
$$M = Ir$$
 $PhCH_2NH_2$ 
 $CH_2Cl_2, 40^{\circ}C$ 
 $M = Rh$ 
 $M = Ir$ 
 $N = N$ 
 $N = N$ 

Схема 12. Взаимодействие порфириновых (а) и пиридин-карбоксамидных (б) комплексов иридия(III), содержащими аксиальные изоцианидные лиганды, с аминами.

Вследствие влияния циклометаллирующих σ-донорных лигандов иридий(III) в составе бис-циклометаллированных комплексов является слабым электрофильным активатором изоцианидов ( $\Delta v = v(CN)_{_{
m изоцианидного лиганда}}$  —  $- \nu (CN)_{\text{некоординированного изоцианида}} = 4-32 \text{ cm}^{-1}$ [174-177]), поэтому в реакции нуклеофильного присоединения вступают только изоцианидные лиганды, активированные акцепторными заместителями. Взаимодействие бис-изоцианидных комплексов 38 с аммиаком приводит к количественному образованию бис(диаминокарбеновых) комплексов 40 (схема 13) [178]. При этом присоединение аммиака к первому и второму изоцианидным лигандам в 38 происходит со схожими скоростями, что уже на начальном этапе приводит к образованию неразделимой смеси соединений **39** и **40** и делает невозможным получение чистых комплексов **39** по этой реакции. Интересно отметить, что дальнейшее выдерживание соединений **40** в атмосфере аммиака приводит к фрагментации одного из диаминокарбеновых лигандов с образованием цианидного комплекса (схема 13, соединение **41**).

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов иридия (III) 42 с избытком газообразного аммиака приводит к образованию диаминокарбеновых комплексов 43 (схема 14) [39]. В то же время при использовании в качестве нуклеофилов первичных и вторичных алифатических аминов реакция нуклеофильного присоединения сопровождается металлированием ароматического заместителя с образованием *C*,*N*-хелатных диаминокарбеновых комплексов 44 [41].

**Схема 13.** Взаимодействие циклометаллированных комплексов иридия(III), содержащих изоцианидные лиганды, с аминами.



**Схема 14.** Взаимодействие моноизоцианидных комплексов иридия(III) **42** с аммиаком и аминами.

Экспериментальные кинетические исследования [140, 143, 179—183] и квантово-химические приводящая к образованию ациклических диаминокарбеновых лигандов в результате атаки NH-нуклеофилов на координированные изоцианиды имеет общий второй порядок [179–181], т.е. образование ассоциата происходит на стадии, определяющей скорость реакции. Небольшое увеличение энтальпии и уменьшение энтропии активации реакции ( $\Delta H = 9.4 \pm 0.1$  ккал/моль,  $\Delta S = -35.1 \pm 1.7$  ккал/моль для реакции *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNPh)(PPh<sub>3</sub>)] с *пара*-толуидином) также указывают на протекание реакции через образование ассоциата [140]. На лимитирующей стадии скорость реакции должна зависеть от природы заместителей как в изопианилном лиганле, так и в атакующем нуклеофиле: введение электроноакцепторных заместителей в молекулу изоцианида и/или электронодонорных заместителей в молекулу нуклеофила должно приводить к увеличению скорости реакции, что и наблюдается экспериментально [181]. Увеличение полярности растворителя замедляет скорость реакции, что, вероятно, связано с большей стабилизацией атакующего амина по сравнению с ведущим к ассоциату переходным состоянием в полярных растворителях, по всей видимости, за счет образования водородных связей [183].

По данным теоретических исследований методом теории функционала плотности, механизм сочетания CNXyl-лиганда в комплексе *цис*-

[PtCl<sub>2</sub>(CNXyl)(CNMe)] с различными NH-нуклеофилами (HNMe<sub>2</sub>, HN= $CPh_2$ , H<sub>2</sub>N-N= $CPh_2$ ) является ступенчатым процессом ассоциативного типа и включает присоединение нуклеофила к изоцианилному атому углерода, депротонирование полученного промежуточного соединения 45 (например, второй молекулой нуклеофила или другим основанием из реакционной смеси) и протонирование атома азота изоцианида с образованием продукта реакции **46** (схема 15) [184]. Нуклеофильное присоединение является лимитирующей стадией всего процесса. По данным квантово-химических расчетов, выполненных для разных типов нуклеофилов (HNMe<sub>2</sub>,  $HN=CPh_2$ ,  $H_2N-N=CPh_2$ ), общая энергия активации почти не зависит от природы нуклеофила и составляет 19.8-22.4 ккал/моль [184]. Перенос протона при переходе от интермедиата 45 к соединению 46 может происходить ступенчато или согласованно. По данным квантово-химических расчетов изученных нуклеофилов (HNMe2,  $HN=CPh_2$ ,  $H_2N-N=CPh_2$ ), перенос протона реализуется как ступенчатый процесс, в то время как согласованный перенос протона (как через четырехцентровое переходное состояние, так и через шестичленное переходное состояние с участием дополнительной молекулы нуклеофила) термодинамически менее выгоден.

$$[M]-C \equiv N-R \xrightarrow{Nu-H} [M] \xrightarrow{N-R} [M] \xrightarrow{N-R} [M] \xrightarrow{N} [M]$$

**Схема 15.** Ступенчатый механизм сочетания CNXyl-лиганда в комплексе  $\mu uc$ -[PtCl<sub>2</sub>(CNXyl)(CNMe)] с различными *NH*-нуклеофилами.

Следует отметить, что использование β-аминофункционализированных изоцианидов, претерпевающих самопроизвольную циклизацию при координации к металлоцентрам [164, 187],

служит надежным методом синтеза комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (схема 16) [3].

$$[M]-C\equiv N \xrightarrow{\qquad \qquad } [M] \xrightarrow{\qquad \qquad } [M] \xrightarrow{\qquad \qquad } [M]$$

Схема 16. Самопроизвольная циклизация β-аминофункционализированных изоцианидов.

**Присоединение** N,N-полинуклеофилов. При наличии в молекуле присоединяющегося N-нуклеофила дополнительного N-нуклеофильного центра возможно образование соединений более

сложной структуры, в том числе с C,N- и C,C-хелатными диаминокарбеновыми лигандами. Примеры сочетания N,N-полинуклеофилов с изоцианидными лигандами в комплексах палладия(II)

детально проанализированы в обзоре [138], поэтому ниже приведены только общие закономерности, характерные для всех металлов платиновой группы.

Взаимодействие N,N-полинуклеофилов с изоцианидными комплексами логичнее всего систематизировать, опираясь на взаимное расположение нуклеофильных центров. Для N,N-полинуклеофилов со смежными нуклеофильными центрами, обладающих одинаковой (гидразин, N,N-диметилгидразин) или близкой нуклеофильностью атомов азота (N-моноалкилзамещенные гидразины), наиболее характерны реакции с *цис-бис*-изоцианидными или тетракис-изоцианидными комплекса-

ми, приводящие к образованию *С,С*-хелатного *бис*-диаминокарбенового комплекса. Поскольку впервые такие соединения описаны профессором Л.А. Чугаевым [136], впоследствии они стали носить название комплексы "чугаевского типа" [188, 189]. Взаимодействие сгенерированного *in situ тетракис* (метилизоцианидного) комплекса платины(II) с гидразином приводит к образованию красного соединения 47 (красная соль Чугаева, схема 17), которое при действии раствора соляной кислоты переходит в желтый комплекс 48 (желтая соль Чугаева). Комплекс 48 может быть обратно превращен в 47 взаимодействием с метилизоцианидом [188].

**Схема 17.** Взаимодействие сгенерированного *in situ тетракис* (метилизоцианидного) комплекса платины (II) с гидразином.

Позднее в научных группах Балча (A. Balch) [73, 166, 188, 190–194], Слотера (L.M. Slaughter) [32, 195-198] и Титца (T.S. Teets) [40, 199] установлено, что реакция носит общий характер и синтетическая процедура может быть расширена на другие изоцианиды, замещенные гидразины и металлоцентры палладий(II) [32, 188, 193, 195, 198], иридий(III) [40, 199], золото(III) [200] и железо(II) [73, 79]. Легкость образования C, C-хелатного продукта при использовании гидразина и монозамещенных гидразинов можно объяснить сочетанием нескольких сонаправленных факторов, а именно: 1) нуклеофильность гидразина выше, чем аминов и аммиака, что связано с α-эффектом [201, 202]; 2) сочетание второй изоцианидной группы происходит как внутримолекулярный процесс, что облегчает реакцию; 3) положительный заряд комплексного иона способствует нуклеофильной атаке на изоцианидный лиганд [203].

Производные гидразина с сильно пониженной нуклеофильностью одного из реакционных центров (гидразоны [34, 204—207], гидразиды карбоновых и сульфоновых кислот [29, 37, 208], N-Восгидразин [209], 4-нитрофенилгидразин [210, 211], N, N-дифенилгидразин [212], индазолы [213]) реа-

гируют преимущественно с образованием продуктов моноприсоединения (схема 18). Несмотря на наличие двух нуклеофильных центров, активным является только один из них, тогда как второй центр дезактивирован структурным фрагментом или снижающим его нуклеофильность электроноакцепторным заместителем. Отдельно следует отметить, что присоединение индазола [213] к координированному изоцианиду является одним из малочисленных примеров [117, 213], когда NH-нуклеофильный центр включен в ароматическую систему. Соединения 53 имеют структуру, аналогичную ариламинокарбеновым комплексам [96], при этом стабилизация диаминокарбена происходит за счет частичного нарушения ароматической системы гетероарильного фрагмента [213].

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов с производными гидразина, как и следовало ожидать, приводит к образованию монодентатных ациклических диаминокарбеновых комплексов, например, взаимодействие изоцианидных комплексов платины(II) с гидразином (схема 19а) [214] и изоцианидного комплекса родия(III) с *N*-Восгидразином (схема 19б) [209].

**Схема 18.** Нуклеофильная атака изоцианидов, координированных к металлоцентрам палладий(II) и платина(II), производными гидразина.

(a) 
$$\bigcap$$
 ClO<sub>4</sub>  $\bigcap$  ClO<sub>4</sub>  $\bigcap$  ClO<sub>4</sub>  $\bigcap$  Me  $\bigcap$  Me

**Схема 19.** Взаимодействие моноизоцианидных комплексов платины(II) (а) и родия(III) (б) с производными гидразина.

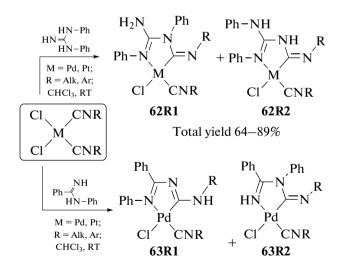
Симметричные и несимметричные N=C-N полинуклеофилы — 2-аминоазагетероциклы [38, 115, 215—221], 3-иминизоиндолин-1-оны [35, 222, 223], изоиндолин-1,3-диимины [224], 1H-пиррол-2,5-диимины [36, 225, 226], амидины [116, 227] и N,N-дифенилгуанидин [228] — присоединяются к изоцианидным лигандам в  $\mu$ uc-[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) только одним из своих нуклеофильных центров, тогда как вторым нуклеофильным атомом азота координируются к металлоцентру, образуя C,N-хелатный диаминокар-

беновый лиганд (схема 20). Общей закономерностью реакций  $\mu uc$ -[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) с указанными N=C-N полинуклеофилами является протекание взаимодействия в два этапа. Сначала происходит координация одного N-донорного центра к металлоцентру, как правило, путем замещения галогенидного лиганда, а затем протекает внутримолекулярная нуклеофильная атака другим нуклеофильным центром N-координированного полинуклеофила по тройной связи CN изоцианида.

**Схема 20.** Сочетание симметричных и несимметричных полинуклеофилов N=C-N с изоцианидами в комплексах *цис*- $[MCl_2(CNR)_2]$  (M=Pd, Pt).

Сочетание несимметричных N=C-N полинуклеофилов, таких как N,N'-дифенилгуанидин [228] и N-фенилбензамидин [227], приводит к образованию региоизомерных диаминокарбеновых комплексов (схема 21). В растворе N,N'-дифенилгуанидин и N-фенилбензамидин суще-

ствуют в таутомерном равновесии, которое представляет собой внутримолекулярный процесс переноса протона между N-центрами; вследствие такого таутомерного равновесия N-донорные центры сходны по своей нуклеофильности.



Total yield 65-85%

**Схема 21.** Сочетание N, N-дифенилгуанидина и N-фенилбензамидина с изоцианидами в комплексах палладия(II) и платины(II), приводящее к образованию региоизомерных диаминокарбеновых комплексов.

Координация N,N-дифенилгуанидина к металлоцентру, протекающая на начальном этапе реакции с замещением хлоридного лиганда, во

всех случаях происходит фрагментом PhN=C [228]. Последующая стадия нуклеофильного сочетания протекает внутримолекулярно при атаке

атома углерода координированного изоцианида одним из двух оставшихся донорных центров — NHPh (региоизомер 62R1) или NH<sub>2</sub> (региоизомер 62R2), что приводит к образованию региоизомерных C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов 62 (схема 21). Региоизомерный состав полностью определяется характером заместителя в изоцианидном лиганде; варьирование растворителя и/или условий не приводит к изменению изомер-

ного состава реакционной смеси. Кроме того, для обоих металлоцентров сочетание приводит к одинаковым по составу региоизомерным смесям. Вовлечение в реакцию арилизоцианидов приводит преимущественно к образованию региоизомера **62R1**, в то время как использование комплексов с алкилизоцианидами повышает долю региоизомера **62R2**.

**Схема 22.** Образование *бис*-диаминокарбеновых комплексов из *бис*-изоцианидных комплексов *цис*- $[MCl_2(CNR)_2]$  (M = Pd, Pt).

В случае N-фенилбензамидина региоизомерный состав также определяется характером заместителя в изоцианидном лиганде [227]. При использовании ароматического изоцианида (R = XyI) N-фенилбензамидин координируется к металлоцентру центром HN=C, а нуклеофильная атака осуществляется за счет центра NHPh амидина (63R1). Если заместителем является *тем* метализьная группа (R = t-Bu), наблюдается обратная ситуация: координация амидина происходит центром NHPh, а присоединение к изоцианиду — нуклеофильным центром HN=C (63R2). При использовании циклогексилизоцианида (R = Cy) наблюдается образование обоих региоизомеров (63R1 и 63R2).

Внутримолекулярный характер присоединения N=C-N полинуклеофилов не только ускоряет реакцию, но и делает возможным образование бис-диаминокарбеновых комплексов из бис-изоцианидных комплексов цис- $[MCl_2(CNR)_2]$  (M=

= Pd, Pt) при проведении реакции в избытке нуклеофила и/или при более жестких условиях (схема 22) [216, 224, 227, 228]. Бис-диаминокарбены 66 и 67 также могут быть получены при взаимодействии комплексов 62 и 63 с дополнительным количеством соответствующего нуклеофила [227, 228].

Диаминокарбеновые комплексы палладия(II) и платины(II) **68**, образующиеся в результате реакции нуклеофильного сочетания арилизоцианидов в  $\mu$ uc-[MCl<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами, могут реагировать со второй молекулой изоцианидного комплекса  $\mu$ uc-[MCl<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>] с образованием биядерных диаминокарбеновых комплексов **69** (схема 23, детально реакционная способность ациклических диаминокарбенов в комплексах переходных металлов описана в обзоре [28]) [38, 115, 215—217, 219—221, 229].

Cl CNAr 
$$\frac{1}{CHCl_3, RT}$$
  $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{Base}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{Base}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{Base}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{Base}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{Base}$   $\frac{1}{CHCl_3, RT}$   $\frac{1}{CHCl_3, R$ 

**Схема 23.** Взаимодействие диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II) с исходным изоцианидным комплексом  $\mu c$ -[MCl<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>], приводящее к биядерным диаминокарбеновым производным.

Синтез комплекса палладия(II) 72 с диамино-карбеновым лигандом C,N,C-пинцерного типа также можно считать одним из примеров присоединения NCN-нуклеофилов (схема 24) [230]. Соединение 70, содержащее монодентатный лиганд с фрагментом мочевины, в основных усло-

виях дважды аннелируется приводя к 72. Механизм превращения заключается в депротонировании основанием одного из кислых (NH) атомов водорода фрагмента мочевины и замещении иодидного лиганда с образованием интермедиата 71. В условиях реакции интермедиат 71 самопроизвольно циклизуется путем внутримолекулярного нуклеофильного присоединения второй N-донорной группы мочевины к координированному изоцианиду.

**Схема 24.** Синтез комплекса палладия(II) с диаминокарбеновым лигандом C, N, C-пинцерного типа.

Взаимодействие изоцианидных комплексов иридия (III) с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами также приводит к образованию соединений 73 с C,N-хелатным диаминокарбеновым лигандом, однако в случае указанного металлоцентра необходимо дополнительное использование солей серебра для предварительного удаления галогенидных лигандов вследствие высокой кинетической инертности металлоцентра иридий (III) в реакциях лигандного обмена (схема 25) [121].

**Схема 25.** Взаимодействие изоцианидных комплексов иридия(III) с α-аминоазагетероциклами.

В молекулах 1,2- и 1,3-диаминов нуклеофильные центры расположены у различных атомов углерода. При разделении нуклеофильных центров атомами углерода, с одной стороны, уменьшает их взаимное влияние друг на друга, а с другой —

структура становится более гибкой, что делает возможным образование комплексов с C,N- или C,C-хелатными диаминокарбеновыми лигандами при взаимодействии этих нуклеофилов с изоцианидными комплексами металлов платиновой

группы. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия(II) *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] и *о*-фенилендиаминов в зависимости от стехиометрии исходных веществ и условий реакции может приводить к соединениям трех типов (схема 26). Во всех случаях во взаимодействие вступают обе аминогруппы и продукт включает хелатный диа-

минокарбеновый лиганд [103]. На основе кинетических исследований в работе [154] установлено, что при взаимодействии комплексов  $\mu c$ -[Pd-Cl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] с o-фенилендиаминами на первой стадии происходит обратимое замещение хлоридного лиганда, затем внутримолекулярно нуклеофильное присоединение.

**Схема 26.** Взаимодействие изоцианидных комплексов  $\mu uc$ -[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] с *орто*-фенилендиаминами.

Благодаря внутримолекулярному характеру сочетания 1,2-диаминов с координированными изоцианидами процесс сочетания происходит даже в случае смешанных диаминокарбен/изоцианидных комплексов, которые, как правило, не реагируют с монофункциональными нуклеофилами. Бис-диаминокарбены 76 могут быть полу-

чены взаимодействием **74** с дополнительным количеством соответствующего *о*-фенилендиамина (схема 26) [103]. Взаимодействие диаминокарбенового комплекса **78** с 1,2-диамином приводит к *бис*-диаминокарбеновому комплексу **79** с двумя типами лигандов ADC, а именно, с монодентатным и *C*,*N*-хелатным (схема 27) [154].

**Схема 27.** Образование *бис*-диаминокарбенового комплекса палладия(II), содержащего два типа ADC лигандов.

Взаимодействие комплексов  $\mu uc$ -[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] с o-аминофенолом и o-аминобензиловым спир-

том с группой OH в качестве второго атакующего центра (гораздо менее основную, чем  $NH_2$  в  $\emph{o}$ -фе-

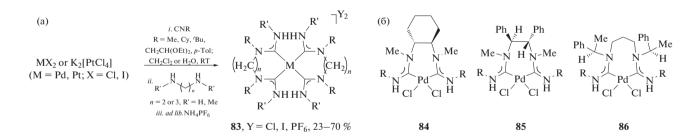
нилендиаминах) приводит исключительно к монодентатным диаминокарбеновым комплексам **80** (схема 28). M-Фенилендиамин и M-фенилендиамин также взаимодействуют с M-QC-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>], однако реакция протекает только по одному изоцианидному лиганду (схема 28). M-Фенилендиамин

реагирует только одной аминогруппой, образуя комплексы **81**; n-фенилендиамин участвует в реакции обеими аминогруппами, каждая из которых вступает в сочетание с отдельной молекулой uuc-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>], и образуются биядерные соединения **82**.

**Схема 28.** Взаимодействие комплексов  $\mu uc$ -[PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] с *орто*-аминофенолом и *орто*-аминобензиловым спиртом.

Гомолептические комплексы палладия(II) и платины(II) **83**, содержащие два C, C-хелатных  $\delta uc$ -диаминокарбеновых лиганда, могут быть синтезированы посредством "one pot" взаимо-

действия соответствующей соли металла, изоцианида и 1,2-диаминоэтана или 1,3-диаминопропана (схема 29а) [231].



**Схема 29.** Получение гомолептических комплексов палладия(II) и платины(II), содержащих два C, C-хелатных  $\delta uc$ -диаминокарбеновых лиганда (а); примеры хиральных C, C-хелатных  $\delta uc$ -диаминокарбеновых комплексов палладия(II) (б).

Взаимодействием оптически активных диаминов, а именно замещенных 1,2-диаминоэтанов [232, 233] и 1,3-диаминопропана [234] с  $\mu$ uc-[PdCl<sub>2</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] могут быть получены хиральные C,C-хелатные  $\delta$ uc-диаминокарбеновые комплексы палладия(II) **84**—**86** (схема 296). В отличие от сочетания гидразинов, сочетание 1,2- и 1,3-диаминов с изоцианидными лигандами требует более жестких

условий реакции (повышенная температура, большее время).

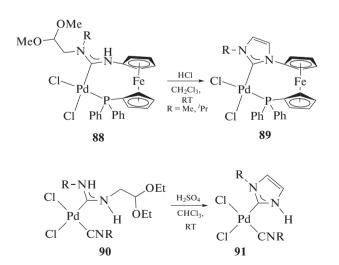
Алифатические диамины, у которых нуклеофильные центры отделены друг от друга более чем тремя атомами, могут вступать в реакцию с двумя эквивалентами изоцианидных комплексов с образованием биядерных соединений, в этом случае образовавшийся бис-диаминокарбеновый лиганд выступает линкером, связывающим два металлоцентра (схема 30) [214].

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

Схема 30. Бис-диаминокарбеновый лиганд как линкер, связывающий два металлоцентра.

Таким образом, метод синтеза диаминокарбеновых комплексов, основанный на реакциях металлоактивированных изоцианидов с N-центрированными нуклеофилами, отличается простотой и универсальностью и позволяет получать ациклические диаминокарбеновые комплексы металлов платиновой группы с заданной структурой, которая, в свою очередь, напрямую связана со строением нуклеофила и условиями реакции. Данный метод соответствует принципам "зеленой химии", так как является "атомэкономичным" и обеспечивает высокую скорость получения целе-

вого продукта со значительным выходом. Отметим, что образующиеся в ходе металлопромотируемого сочетания комплексы содержат как минимум один водородный заместитель при атоме азота диаминокарбенового фрагмента, поэтому такие соединения могут в дальнейшем быть модернизированы при помощи реакций алкилирования или аннелирования (схема 31, детально реакционная способность ациклических диаминокарбенов в комплексах переходных металлов описана в обзоре [28]).



**Схема 31.** Примеры аннелирования ациклических диаминокарбеновых комплексов.

## Метод внедрения изоцианидов по связи металл—азот

Внедрение изоцианида по связи М-N приводит к образованию диаминокарбенового фрагмента, при этом из аминокомплексов с формально нейтральным N-донорным лигандом образуются классические диаминокарбены, а в случае амидокомплексов с координированным анионным *N*-донорным центром реакция внедрения изоцианида приводит к депротонированным диаминокарбенам. Следует отметить, что в среде металлокатализируемых и металлопромотируемых превращений изоцианидов их внедрение по связи металл-элемент является наиболее распространенной реакцией [135, 235]. Реакции внедрения изоцианидов важны не только в химии комплексов переходных элементов для получения библиотек различных металлоорганических соединений. но и в органическом синтезе, так как многие металлокатализируемые органические процессы образования азагетероциклических систем или полимеризации изоцианидов включают реакцию внедрения как промежуточную стадию [135, 235—240]. Введение изоцианидов по связи М—N в основном происходит через начальную координацию неподеленной пары атома углерода изоцианида к металлоцентру с последующим быстрым внедрением в связь металл—азот [135].

Комплексы палладия(II) 92 и 94, которые имеют в составе одного из лигандов фрагмент ароматического амина, взаимодействуют с изоцианидами в мягких условиях; реакция приводит к диаминокарбеновым комплексам 93 и 95 с хорошим выходом (схема 32) [241]. Биядерный комплекс 96, полученный в результате депротонирования 95, может быть окислен до соединения 97, представляющего собой диаминокарбеновый комплекс палладия(III).

Схема 32. Внедрение изоцианидов в комплексы палладия(II), содержащие ароматические амины.

Депротонированные диаминокарбеновые комплексы палладия(II) **99** [242] и платины(II) **101** [243] синтезированы путем внедрения изоцианида по связи M—N в соответствующие амидные комплексы **98** 

и 100 (схема 33). Необходимо отметить, что несмотря на то, что исходные соединения содержат несколько N-донорных лигандов, реакция внедрения протекает селективно только по одной связи M-N.

$$\begin{bmatrix} c_{6}F_{5} & p_{-}Tol \\ C_{6}F_{5} & N \\ Pd & N \\ C_{6}F_{5} & N \\ P-Tol \end{bmatrix} \xrightarrow{p_{-}TolNC} ["Bu_{4}N] \begin{bmatrix} c_{6}F_{5} & N \\ C_{6}F_{5} & N \\ Pd & N \\ C_{6}F_{5} & N \\ P-Tol \end{bmatrix}$$

$$98 \qquad 99,85\%$$

$$Yyl \\ Ar \\ Ph & N \\ N-p \\ Pt & Ad \\ N-p & CNXyl \\ Ph & N \\ N-p & CNXyl \\ 100 & 101,35\%$$

**Схема 33.** Получение депротонированных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II) путем внедрения изоцианида по связи M-N в соответствующие амидные комплексы.

*С*, *N*-хелатный ADC комплекс платины(II) **102** был синтезирован из аминонитронного комплекса (схема 34) [244]. Реакция протекает формально путем внедрение изоцианида по связи Pt—N с последующей стадией деоксигенирования при помощи второй молекулы изоцианида. Недостатком данного метода является использование двухкратного избытка изоцианида и низкий препаративный выход продукта.

Пример синтеза ADC комплекса рутения(II) **106** представлен в работе [77] (схема 35). Синтетическая схема основана на N-металлировании ADC комплекса железа(II) **103** димером дихлорида рутения с последующим внедрением изоцианида по связи Ru—N. Гетеробиметаллический

комплекс содержит два диаминокарбеновых фрагмента, связанный с атомом рутения ациклический диаминокарбеновый фрагмент является частью пятичленного металл-N-гетероциклического карбена, связанного с железом.

**Схема 34.** Синтез C, N-хелатного ADC производного платины(II) из исходного аминонитронного комплекса.

**Схема 35.** N-металлирование ADC комплекса железа(II) **103** димером дихлорида рутения с последующим внедрением изоцианида по связи Ru—N.

# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Применение в катализе органических процессов

Первые работы, в которых сообщалось о приациклических диаминокарбеновых комплексов в качестве катализаторов, были опубликованы в 2005 г. и посвящены разработке каталитических систем палладий-катализируемых реакций арилгалогенидов, а именно кросссочетания Сузуки и реакции Хека [131, 195]. В этих исследованиях наглядно продемонстрировано сходство каталитических свойств комплексов с ациклическими и гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами, что привело к лавинообразному росту исследований в области каталитического применения ациклических диаминокарбеновых комплексов. В то время как некоторые исследователи открыто отказывались признавать перспективность комплексов с ациклическими диаминокарбенами ("There is little hope that acyclic carbenes could find applications as ligands in transition metal catalysts" [245]), другие совершенствовали каталитические системы. В 2012 г. одновременно вышли две обзорные работы, подготовленные в группе акад. РАН В.Ю. Кукушкина [26] и в группе проф. Л.М. Слотера [27], в которых суммированы результаты исследования каталитической активности ациклических диаминокарбеновых комплексов в период с 2005 по 2011 г. Основные отличия циклических и ациклических диаминокарбеновых комплексов в свете каталитического применения, сделанные авторами упомянутых обзоров, заключаются в конформационной гибкости ациклических диаминокарбенов, позволяющей лиганду принимать несколько конформаций за счет вращения вокруг связей С-N, и в модульном методе синтеза, деласинтетически доступной библиотеку M-ADC комплексов с широким набором донорных и стерических характеристик, а также функционализированных соединений. Для предотвращения дублирования информации в данном обзоре акцент сделан на рассмотрении опубликованных с 2012 г. по настоящее время каталитических систем.

Открытые в 70-х годах прошлого века палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания с участием металлоорганических соединений и арил/алкенилгалогенидов, позволяющие создавать связи  $C_{sp2}-C_{sp2}$  и  $C_{sp2}-C_{sp}$ , а также связи  $C_{sp2}-X$  углерод—гетероатом, в настоящее время — один из наиболее используемых инструментов органического синтеза [246—248]. Несмотря на то, что ре-

акции кросс-сочетания могут катализироваться широким спектром катализаторов, в том числе соединениями менее дорогих металлов, таких как никель [249—253], кобальт [254], железо [255—257], катализ палладиевыми катализаторами обладает рядом преимуществ: более мягкие условия реакции, высокая селективность, возможность использования дезактивированных субстратов и проведения кооперативного катализа [258, 259].

Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура (Suzuki-Miyaura), представляющая собой сочетание арилборных кислот с арил/алкенилгалогенидами, зарекомендовала себя как один из наиболее удобных и простых методов создания биарильных/арилалкенильных фрагментов [260, 261]. Борорганические соединения отличаются от литий-, магний- и цинкорганических соединений толерантностью к функциональным группам и большей устойчивостью, при этом их сочетание с арил/винилгалогенидами протекает с высоким выходом. В работах [222, 224] исследована каталитическая активность в реакции кросс-сочетания Сузуки смешанолигандных диаминокарбен/изоцианидных комплексов 57 и 60 и диаминокарбен/фосфиновых комплексов 107 (схема 36). Катализаторы 60 и 107 продемонстрировали схожую высокую каталитическую активность. В оптимизированных условиях (этанол, К2СО3 или  $Cs_2CO_3$ , 2-2.5 ч,  $80^{\circ}C$ ) выход биарилов составил 58-99%, при этом оборотные числа катализаторов достигали  $5.8 \times 10^4$  для арилбромидов и  $9.8 \times$ × 10<sup>4</sup> для замещенных арилиодидов. Как и в случае других каталитических систем на основе Pd-ADC [206], для систем на основе 60 и 107 отсутствуют различия между экспериментами, проведенными в сухом растворителе и в атмосфере инертного газа, с аналогичными экспериментами, проведенными на воздухе и в неосушенном EtOH. Таким образом, каталитические системы на основе 60 и 107 могут успешно использоваться на воздухе и в неосушенном растворителе, не требующем дополнительной дегазации и азеотропной осушки. Стоит отметить, что диаминокарбен/фосфиновые производные 107 являются более эффективными катализаторами реакций Сузуки по сравнению со структурно схожими диаминокарбен/изоцианидными производными 57, которые содержат вместо фосфинового лиганда изоцианидный; кроме того, в условиях эксперимента катализаторы 107 на порядок активнее, чем uc-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Комплексы палладия 49 [210], 50 [37], 51 [205] и 63 [31] также являются эффективными катализаторами реакции Сузуки.

(a) 
$$R_n$$
 (b)  $R_n$  (c)  $R_n$  (c)  $R_n$  (d)  $R_n$  (e)  $R_n$  (f)  $R_n$  (f)

Схема 36. Кросс-сочетание Сузуки арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенилборными кислотами (а); каталитически высокоактивные производные палладия(II), содержащие диаминокарбен/фосфиновые лиганды (б).

Важная модификация реакции Сузуки – ее проведение в водной среде, что особенно важно для модификации биомолекул, а также перспективно с экономической и экологической точек зрения [262, 263]. B работе [37] описано использование катализаторов на основе Pd-ADC для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки в водной среде. Соединения 50 и 108 умеренно растворимы в воде (0.01-0.02 ммоль/л) и могут быть извлечены из водных растворов в неизменном виде, что свидетельствует об их гидролитической стабильности. Вероятно, причиной умеренной водорастворимости соединений 50 и 108 является их способность к внутримолекулярной циклизации в водных растворах с образованием производных, содержащих шестичленный С,О-хелатный цикл (схема 37) [264]. Кросс-сочетание арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенилборными кислотами протекает при использовании 0.01 мол. % палладиевых катализаторов 50 или 108 и приводит к биарильным производным с выходом до 98% (схема 38). Спектр применимости данной каталитической системы продемонстрирован на различных производных бромбензола и арилборных кислотах, в том числе на пространственно-затрудненных. Активированные арилхлориды также могут быть превращены в диарилпроизводные в подобных условиях (100°С, 3 ч), в то же время неактивированные арилхлориды в реакцию не вступают даже при увеличении загрузки катализатора до 1 мол. %. Следует отметить, что на момент выхода указанной работы Pd-ADC катализаторы 50 и 108 — самые эффективные для проведения реакции Сузуки в водной среде [265—268]. Эти катализаторы могут применяться в спиртовой среде, демонстрируя сравнимую и более высокую каталитическую активность.

Схема 37. Водорастворимость диаминокарбеновых производных вследствие предполагаемой внутримолекулярной циклизации.

**Схема 38.** Кросс-сочетание Сузуки арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенилборными кислотами, катализируемое водорастворимыми диаминокарбеновыми комплексами палладия(II).

Катализируемая соединениями палладия реакция кросс-сочетания терминальных ацетиленов с арил/алкенилгалогенидами — реакция Соногаширы (Sonogashira) — удобный и эффективный метод синтеза интернальных алкинов и енинов [269—271]. Реакция Соногаширы в классическом варианте катализируется одновременно соединениями двух металлов, а именно палла-

дия и меди, однако использование такой биметаллической системы негативно сказывается на селективности реакции из-за образования побочного продукта гомосочетания — бутадиина [26, 27, 272]. Pd-ADC комплексы 60 и 108 проявили высокую каталитическую активность в реакции Соногаширы в "безмедном" исполнении (схема 39) [29]. Реакция протекает в неосушенном EtOH в

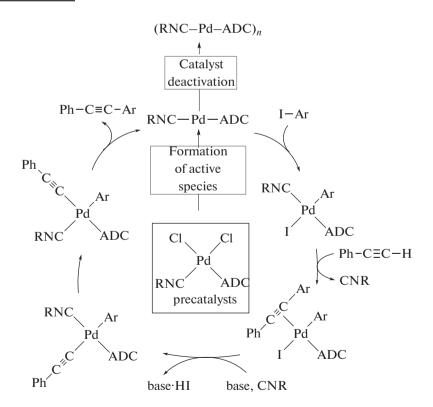
присутствии  $K_2CO_3$  в качестве основания и при загрузке катализаторов **60** и **108** 0.01 мол. %. Арилиодидные субстраты, включающие заместители с различными электронными и стерическими свойствами, вступают в реакцию с разнообразными терминальными алкинами, образуя соответ-

ствующие интернальные алкины. Таким образом, демонстрируется универсальность каталитической системы. Соединения палладия **49** [212], **51** [204] и **63** [227] также являются эффективными катализаторами реакции Соногаширы в схожих условиях.

**Схема 39.** Высокая каталитическая активность Pd-ADC комплексов в реакции Соногаширы в "безмедном" исполнении.

Используемый в каталитических реакциях комплекс представляет собой вещество определенной структуры, однако в большинстве случаев реальная структура каталитически активных частиц неизвестна [273—275]. Исследования в работе [29] механизма каталитического процесса свидетельствуют о том, что в системе на основе соединений 60 и 108 каталитический цикл основан на молекулярном механизме (схема 40). Образо-

вание каталитически активных частиц происходит с отрывом галогеновых лигандов, в то время как изоцианид и диаминокарбен выступают в качестве лигандов-стабилизаторов. Деактивация катализаторов связана с образованием каталитически неактивных палладиевых кластеров, стабилизированных диаминокарбеновыми и изоцианидными лигандами.



**Схема 40.** Предполагаемый механизм каталитической активности Pd-ADC комплексов в реакции Соногаширы в "безмедном" исполнении.

В работах [276, 277] исследована возможность получения Pd-ADC катализаторов in situ путем нуклеофильного присоединения NH-нуклеофилов к изоцианидным лигандам в комплексах палладия(II). На примере модельной реакции Сузуки с использованием 4-иоданизола или 4-броманизола и фенилборной кислоты продемонстрировано, что Pd-ADC комплексы, образованные in situ путем взаимодействия 4-нитрофенилгидразина (комплекс 49), бензгидразида (комплекс 108а,  $\hat{R} = Cy, R' = Ph$ ) и морфолина (комплекс **109**) с uuc-[PdCl<sub>2</sub>(CNCy)<sub>2</sub>], позволяют проводить реакцию кросс-сочетания в мягких условиях (EtOH, кипячение с обратным холодильником в течение 2 ч в присутствии  $K_2CO_3$ ) [277]. Синтезированные in situ Pd-ADC комплексы проявляют схожую каталитическую активность с предварительно полученным аналитически чистым соединением 109; морфолин оказался лучшим среди изученных нуклеофилов для активации изоцианидного комплекса палладия(II) в реакции кросс-сочетания Сузуки. Тот же подход успешно применен для реакции кросс-сочетания Соногаширы с использованием 4-иоданизола и фенилацетилена; в этом случае наибольший выход продукта кросс-сочетания достигнут при использовании бензгидразида в качестве "активатора" изоцианидного комплекса [276].

Реакция кросс-сочетания Хияма основана на использовании кремнийорганических соединений [278, 279] и может служить важным дополнением реакций Сузуки и Соногаширы. В работе [148] продемонстрировано, что Pd-ADC комплексы 110-112 могут быть использованы в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания Хияма. В оптимизированных условиях, а именно при использовании в качестве основания NaOH, а в качестве растворителя смеси 1,4-диоксан/вода (2:1 об.) каталитическая система позволяет получать лизамещенные ацетилены из иодбензола и различных триэтоксисилилалкинов (схема 41). Катализаторы 110-112 также могут применяться в тандемной реакции кросс-сочетания Хияма с последующей циклизацией между 2-иодфенолом и триэтоксисилилалкинами, обеспечивая удобный синтетический путь к биологически релевантным производным бензофурана.

Схема 41. Применение Pd-ADC комплексов в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания Хияма.

Оптически активные Pd-ADC комплексы 113—115 исследованы в качестве катализаторов реакции межмолекулярного асимметричного аллильного алкилирования (схема 42) [145]. Использование катализатора 114 позволяет проводить каталитическую реакцию за короткое время с высоким выходом и умеренной энантиоселективностью (катализатор 113: выход 87% (энантиомерный избыток (э. и.) 6%, S) через 18 ч; ката-

лизатор **114**: выход 100% (э. и. 45%, S) через 2 ч). Каталитическая активность *бис*-диаминокарбенового комплекса **115** в обоих реакциях оказалась существенно ниже, чем у **113** и **114**. Соединения **113** и **114** также оказались каталитически активными в реакции Сузуки с использованием замещенных бромбензолов (1 мол. % катализатора, комнатная температура, 20 ч, выход биарила 75–84%).

**Схема 42.** Применение диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в качестве катализаторов реакции межмолекулярного асимметричного алхильного алкилирования (а); структура соединений **113**—**115** (б).

Палладий-катализируемое взаимодействие арил- и алкенилгалогенидов с алкенами — реакция Хека (Heck) — является одним из лучших и продуктивных современных способов получения терминальных и интернальных алкенов [280, 281]. Диаминокарбеновые комплексы палладия(II) "чугаевского" типа предложены в качестве катализаторов реакции Хека (схема 43) [32]. Проведенный скрининг серии из 10 структурно похожих катализаторов в модельной реакции 4-бромацетофенона и стирола (1 мол. %, AcONa, ДМФ, 100°C)

выявил большие вариации каталитической активности в зависимости от структуры катализатора (выход стильбена 16-98%). Комплексы дибромида палладия (Y = Br) проявляют значительно большую каталитическую активность (36-98%) по сравнению с хлоридными аналогами (Y = Cl, 16-59%), что, по мнению авторов работы, связано с большей лабильностью бромидных лигандов в каталитических условиях. Pd-ADC комплекс **116a** (R, R' = Me) оказался наилучшим катализатором (выход стильбена 98%).

**Схема 43.** Применение диаминокарбеновых комплексов палладия(II) "чугаевского" типа в качестве катализаторов реакции Хека (а); Pd-ADC, обладающий наиболее высокой каталитической активностью (б).

Данную каталитическую систему можно использовать для арилбромидов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, которые могут быть преобразованы в соответствующие стильбены с хорошим выходом. Активированные сильными электроноакцепторными заместителями арилхлориды (4-нитрохлоранилин) также могут быть превращены в соответствующие стильбены. В то же время арилхлориды, содержащие менее электроноакцепторные заместители, приводят к продукту с низким выходом или не вступают в реакцию вовсе.

 $R^1 = H$ , Me, OMe, CN, NO<sub>2</sub>, C(O)Me

При проведении реакции в неосушенном и недеаэрированном растворителе выход целевых стильбенов снижается на 34—40% по сравнению с реакциями, проводимыми в атмосфере азота и в предварительно осушенном растворителе. Отметим, что в отличие от каталитической системы для реакции Хека ранее опубликованная каталитическая система для реакции Сузуки, основанная на соединениях **116**, не чувствительна к влаге и кислороду воздуха [197].

Эфиры арилборных кислот часто используются в органическом синтезе в реакциях кросс-сочетания для образования связей C-C, C-O, C-N и С-S [282]. Современным наиболее общим методом синтеза эфиров арилборных кислот является относительно недавно открытый метод, основанный на катализируемом комплексами палладия взаимодействии арилгалогенидов и производных диборана (борилирование по Мияура (Miyaura)) [283]. В работе [33] показана возможность использования Pd-ADC комплексов 117 в качестве катализаторов реакции борилирования арилбромидов методом Мияура (схема 44). Реакция протекает с хорошим выходом целевого арилборного эфира с практически полным отсутствием продуктов гомосочетания биарилов. Использованные в качестве катализатора комплексы 117 превзошли эталонный катализатор [PdCl<sub>2</sub>(dppf)] как по активности, так и по селективности.

(a)
$$Br + \begin{pmatrix} O \\ B \end{pmatrix} = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

$$E = \frac{Pd \text{ catalyst}}{1 \text{ mol } \%}$$

**Схема 44.** Катализируемое комплексами палладия взаимодействие арилгалогенидов и производных диборана (реакция Мияура) (а); высокоэффективный и селективный катализатор реакции Мияура, содержащий диаминокарбеновый лиганд (б).

Создание регенерируемых катализаторов путем иммобилизации высокоактивных гомогенных комплексов на подходящем носителе является актуальным направлением исследований в области палладий-катализируемых реакций кросссочетания [284, 285]. При использовании иммобилизованного катализатора возможно просто его удаление из реакционной смеси и повторное использование, при этом продукт не будет загрязнен соединениями переходного металла, что особенно важно при разработке лекарственных препаратов [286]. Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) 118, иммобилизованные на полистирольном носителе, синтезированы в работе [101] по реакции присоединения NH<sub>2</sub>-группы коммерчески доступной бензгидриламидной полистирольной смолы к изоцианидному лиганду в комплексах [PdCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (13% модификации

аминогрупп носителя). Иммобилизованные соединения 118 апробированы качестве катализаторов в реакции кросс-сочетании Сузуки с использованием ряда арилиодидов и арилбромидов (схема 45). Оптимальными условиями для проведения кросс-сочетания с использованием 118 являются система ДМФА-вода (5-10 об. % воды) в качестве растворителя и К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> в качестве основания. Авторы показали возможность отделения иммобилизованных катализаторов фильтрованием и их многократного использования (до трех раз) без потери каталитической активности. Исследование катализаторов методом РФЭС до и после каталитических экспериментов показало сохранение степени окисления палладия, что является косвенным свидетельством сохранения структуры иммобилизованного комплекса в неизменном виде в процессе реакции.

(a)
$$R = Ph$$

$$Cl \qquad Pd \qquad PS$$

$$Cl \qquad CNR$$

$$118, R = ^{t}Bu, Cy$$

$$X$$

(6) Suzuki cross-coupling

$$R'_n$$
 $X$ 
 $X = I, Br$ 
 $R'_n = 4-OMe, 4-NO_2, A-CN, 4-NH_2, B(OH)_2$ 
 $R'' = CMe_2OH, n-C_5H_{11}, SiMe_3$ 

**Схема 45.** Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II), иммобилизованные на полистирольном носителе (а) в качестве катализаторов реакций кросс-сочетании Сузуки (б) и Соногаширы (в).

Катализаторы 118 продемонстрировали также высокую каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Соногаширы для широкого набора субстратов (65–98%) с возможностью рецикла до 8 раз без значимой потери каталитической активности (схема 45). При исследовании образцов 118 методом РФЭС обнаружено, что после проведения реакции Соногаширы степень окисления иммобилизованного на носителе пал-

ладия изменяется от +2 до 0, таким образом, соединения 118 в этой реакции правильнее называть прекатализаторами.

В работе [119] сообщается о возможном применении Pd-ADC комплексов в реакции межмолекулярного аминирования алкинов, однако реакция протекает с низким выходом (20% гидроаминированного продукта при общей конверсии алкина 77%).

Гидросилилирование ненасыщенных соединений — один из фундаментальных подходов к лабораторному и промышленному синтезу кремнийорганических соединений [287, 288]. Pt<sup>II</sup>-ADC комплексы **52** и **61** исследованы в качестве катализаторов реакции гидросилилирования терми-

нальных и интернальных алкинов с гидросиланами [34, 35]. Каталитическую реакцию проводили при  $80-100^{\circ}$ С в течение 3-6 ч в толуоле (схема 46); наибольшая каталитическая активность (выход 96%) была достигнута при использовании соединения 61a ( $R = C_6H_3-2-Cl-6-Me$ ; R''' = 3-Me).

$$R' = R''' + HSiR'' \xrightarrow{0.01-0.1 \text{ mol } \%} R'' + R''' R'' R'' + SiR''_3 Si SiR''_3$$

$$\alpha \text{ isomer} \beta - (E) \text{ isomer}$$

**Схема 46.** Реакция гидросилилирования терминальных и интернальных алкинов гидросиланами, катализируемая комплексами платины(II) с ADC лигандами.

Гидросилилирование терминальных алкинов (PhC≡CH,  ${}^{t}$ BuC≡CH, 4-( ${}^{t}$ Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CH) гидросиланами (Et<sub>3</sub>SiH, Pr<sub>3</sub>SiH, <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>SiH, PhMe<sub>2</sub>SiH) во всех случаях протекает с образованием смеси α/β-изомеров силилированных алкенов (соотношение  $\alpha/\beta$  от 81 : 19 до 5 : 95) с суммарным выходом 48–96%. Соотношение изомеров α/β зависит от заместителей в обоих субстратах, например, реакция  ${}^{i}$ Pr<sub>3</sub>SiH с 4-( ${}^{t}$ Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CH дает α-изомер силилированного алкена в качестве основного продукта (81 : 19), тогда как реакция PhMe<sub>2</sub>SiH с 'BuC≡CH дает β-изомер в качестве основного продукта (5:95). Гидросилилироваинтернальных алкинов (PhC≡CPh.  $Me(CH_2)_2C\equiv C(CH_2)_2Me$  и PhC $\equiv$ CMe) Et<sub>3</sub>SiH и PhMe<sub>2</sub>SiH приводит к соответствующим тризамещенным силилированным алкенам с выходом 86-94%. Комплексы платины **59** [36] также являются эффективными катализаторами реакции гидросилилирования алкинов в схожих условиях.

Реакции, протекающие под действием видимого света, стали мощным инструментом современного органического синтеза. В этом контексте в последние годы набирает популярность фотокатализ соединениями переходных металлов, в

котором металлокомплексный катализатор одновременно служит и светопоглощающим веществом, и каталитическим центром [289, 290]. Процесс образования/разрыва связи для этих индуцированных видимым светом превращений, катализируемых соединениями переходных металлов, происходит при непосредственном участии металлического центра. Превращения осуществляются в едином каталитическом цикле, где комплекс переходного металла выполняет две функции одновременно: поглощает свет и выступает каталитически активной частицей. Хотя преимущества каталитической системы последнего типа очевидны, точная настройка таких систем в данный момент затруднена по сравнению с кооперативными системами из-за ограниченного круга известных фотокаталитически активных лигандов и комплексов, а также из-за отсутствия знаний о механизме их каталитического действия.

В работе [38] впервые продемонстрировано, что комплексы платины(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами могут использоваться в качестве фотокатализаторов (рис. 10). Катализируемая фотоактивными соединениями 119 и 120 реакция гидросилилирования протекает

Рис. 10. Структура соединений 119 и 120.

при облучении синим светом (400-500 нм, 36 Вт) и приводит к силилированным алкенам с хорошим выходом (59-96%).

Проведенные исследования механизма показали, что облучение видимым светом необходимо на двух стадиях каталитического цикла. Во-первых, облучение светом способствует диссоциации изоцианидных лигандов от 119 и 120, делая металлоцентр способным к восстановлению силановым субстратом (схема 47). Окислительное присоединение силана приводит к продукту типа 121. Обратимая фотодиссоциация пиридиновой части С,N-бидентатного аминокарбенового лиганда приводит к изменению координационного

режима на С-монодентатный, потенциально облегчая связывание субстрата в ходе катализа. За этим следует π-координация алкина, его 1,2-мигрирующее внедрение по связи Pt—H либо восстановительное отщепление соответствующих силилированных продуктов. Как в 121, так и в 122 платиновый центр имеет степень окисления +2, что согласуется с начальной потерей изоцианидных и хлоридных лигандов из исходного предкатализатора 119 и восстановлением металлического центра до платины(0). Расчетный квантовый выход для фотокаталитического процесса равен 0.2, что исключает возможность радикального цепного пути.

**Схема 47.** Предполагаемый механизм фотокаталитического действия комплексов платины(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами в реакции гидросилилирования алкинов.

Эластичные кремнийорганические полимеры, так называемые силиконовые эластомеры, в последние десятилетия находят широчайшее применение как в промышленности, так и в высокоточных приложениях благодаря тому, что затвердевшие силиконовые покрытия обладают значительной устойчивостью к термическому, коррозионному и фрикционному воздействию. Обычное приготовление силиконового покрытия включает катализируемое металлами гидросилилирующее сшивание виниленда и полидиметилсилоксанов с водородными функциональными

группами. В идеале состав покрытия остается жидким при комнатной температуре, но быстро затвердевает при температуре выше  $100^{\circ}$ С, что позволяет использовать покрытое изделие в дальнейшей обработке без охлаждения. В работе [36] комплексы платины(II) **59** предложены в качестве эффективных катализаторов вулканизации силоксановых эластомеров, сшивка протекает при температуре 85°С в присутствии  $5 \times 10^{-5}$ — $1 \times 10^{-3}$  М катализатора за 8-15 ч (схема 48). Производное платины(II) **59a** (R; Ar =  $C_6H_4$ –4-OMe) обладает наибольшей каталитической активно-

стью, что, вероятно, связано с присутствием электронодонорного метоксильного заместителя. Кроме того, силиконовые материалы, полу-

ченные с использованием катализаторов 59, обладают люминеспентными свойствами.

$$Me_{3}Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow Me_{3}Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow Me_{3}Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow Me_{3}Si \longrightarrow O \longrightarrow Me_{3}Si \longrightarrow$$

Схема 48. Вулканизация силоксановых эластомеров с использованием комплексов платины(II).

#### Люминесцентные системы

Координационные соединения металлов платиновой группы с органическими лигандами проявляют яркую и эффективную флуоресценцию, фосфоресценцию, а также термически активированную замедленную флуоресценцию. Наличие этих свойств делает указанные соединения привлекательными объектами для применения в различных областях оптоэлектроники, в том числе при создании эффективных OLED (релевантные обзорные работы по этой теме см. [291-299]). Несмотря на то, что люминесцентные свойства ациклических диаминокарбеновых комплексов детально проанализированы в недавно вышедшей работе [300], мы считаем, что настоящий обзор будет неполным без текущей главы, поэтому приведем тезисно ключевые моменты.

В то время как органические люминофоры преимущественно флуоресцентные (образующиеся триплетные экситоны дезактивируются тепловыми процессами), сильное спин-орбитальное взаимодействие в комплексах переходных металлов допускает переход из синглетного в триплетное состояние с последующей фосфоресцентной релаксацией. Триплетное возбужденное состояние может эффективно генерироваться за счет индуцированного тяжелыми атомами спин-орбитального взаимодействия, поэтому при использовании металлоорганических соединений удается создать фосфоресцирующие OLED (PHOLED), которые генерируют свет как от триплетного, так и от синглетного экситонов [301–303]. Среди комплексов переходных металлов фосфоресцирующие соединения иридия [304—306] и платины [307] наиболее эффективны из-за высокой заселенности триплетных возбужденных состояний, подвергающихся радиационному распаду.

Цвет эмиссии, а также ее эффективность во многом определяются природой органического лиганда, связанного с атомом металла. Однако для некоторых типов триплетных люминофоров могут происходить вредные процессы фоторазложения, протекающие в результате диссоциации лиганда после термического заселения металлцентрированных возбужденных состояний, расположенных по энергии выше эмиссионного уровня. Проблема наиболее существенна для синих люминофоров, у которых обозначенные состояния имеют близкую энергию. Внедрение в молекулу люминофора на основе комплекса переходного металла сильных о-донорных лигандов, в частности диаминокарбенов, приводит к увеличению расщепления энергии *d*-орбиталей полем лигандов и позволяет получать фосфоресцирующие люминофоры с высоким квантовым выходом.

Фотофизические свойства диаминокарбеновых комплексов определяются не только выбором подходящего металлоцентра, но и балансом между донорными свойствами циклометаллированных и вспомогательных карбеновых лигандов. Для каждой области применения светоизлучающего устройства требуются люминофоры с различным набором параметров (свойств), которые подбирают, как правило, эмпирическим способом. Описанная в работе стратегия получения

Рис. 11. Репрезентативные примеры люминесцирующих комплексов платины(II) и иридия(III) с основными характеристиками.

emission  $\lambda_{max} = 560 \text{ nm}, \Phi = 0.90$ 

emission  $\lambda_{max} = 492$  nm,  $\Phi = 0.79$ 

emission  $\lambda_{max} = 459$  nm,  $\Phi = 0.48$ 

<sup>t</sup>Bu

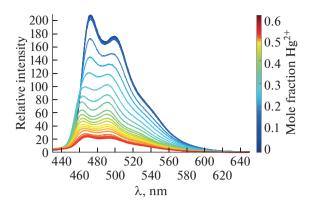


Рис. 12. Изменение интенсивности люминесценции при добавлении соединений ртути(II) к раствору диаминокарбенового комплекса иридия(III) 41. Воспроизведено с разрешения из работы [39]. Авторское право (2020) Американское химическое общество.

ациклических диаминокарбеновых комплексов оказалась успешной в разработке металлоорганических люминофоров на основе соединений платины(II) и иридия(III) для применения в создании светоизлучающих систем, где необходима тонкая настройка фотофизических параметров; репрезентативные примеры люминесцирующих комплексов платины(II) [43, 47, 214, 308, 309] и иридия(III) [39–42, 121, 178, 199] и их основные характеристики приведены на рис. 11.

#### Сенсоры

Одними из наиболее чувствительных методов количественного анализа в химии являются методы, основанные на измерении люминесценции [310-314]. Высокая чувствительность люминесцентных методов анализа обусловливает их особую роль в количественном определении микропримесей в высокочистых веществах, в токсикологических исследованиях и в анализе фармацевтических препаратов. В контексте разработки хемосенсорных материалов металлоорганические фосфоресцентные эмиттеры обладают уникальными преимуществами, такими как 1) высокий квантовый выход люминесценции благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию вследствие "эффекта тяжелого атома", 2) большое время жизни возбужденного состояния фосфоресценции, позволяющее отличить эмиссию хемосенсоров от фоновой флуоресценции образца и 3) большой стоксов сдвиг, необходимый для эффективной дискриминации длин волн возбуждения и излучения.

В работе [39] предложен новый класс металлоорганических хемосенсоров для количественного определения ртути на основе ациклических диа-

минокарбеновых комплексов иридия. Комплексы 41 обладают эффективной фосфоресценцией в растворе ( $\Phi = 0.45$ ), интенсивность которой линейно уменьшается при добавлении катионов ртути(II) вплоть до соотношения  $41 : Hg^{2+} = 1 : 2$ . после чего дальнейшее добавление катионов ртути(II) практически не влияет на эмиссию. Предел обнаружения токсина составляет около 0.04 мг/л  $(2.63 \times 10^{-7} \text{ M})$ , присутствие катионов других тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, кадмия, серебра и других) не сказывается на обнаружении катионов ртути. Исследование механизма показало, что тушение фосфоресценции при добавлении катиона ртути(II) происходит из-за образования биядерных комплексов иридия(III) 129 с мостиковым дицианортутным фрагментом (схема 49, рис. 12).

**Схема 49.** Тушение фосфоресценции при добавлении катиона ртути(II), происходящее из-за образования биядерных комплексов иридия(III) **41** с мостиковым дицианортутным фрагментом.

Примерами фосфоресцентных рН-сенсоров являются диаминокарбеновые комплексы "чугаевского типа". Комплекс платины(II) **130**, содержащий монодепротонированный C, C-хелатный  $\delta uc$ -диаминокарбеновый лиганд, проявляет слабоинтенсивную фосфоресценцию в растворе (MeCN,  $\lambda_{max} = 490$  нм,  $\Phi < 5 \times 10^{-4}$ ) [43]. При увеличении кислотности среды происходит протонирование диаминокарбенового фрагмента (схема 50), приводящее к увеличению донорных свойств последнего, что сопровождается изменением его фотофизических свойств, а именно увеличением интенсивности эмиссии в 12 раз с одновременным коротковолновым сдвигом полосы фосфоресценции ( $\Delta \lambda_{max} = 48$  нм). Изменение фо-

тофизических свойств является обратимым, и добавление основания к 131 приводит к регенерации соединения 130. Зависимая от рН фосфоресценция характерна также для других комплексов "чугаевского типа", а именно комплексов платины(II) 125 [43] и иридия(III) 127 [199].

**Схема 50.** Пример фосфоресцентных рН-сенсоров на основе диаминокарбеновых комплексов "чугаевского типа".

# Противоопухолевые препараты

Разработка препаратов на основе комплексов переходных металлов для клинической терапии рака началась с открытия американским химиком Розенбергом (Barnett Rosenberg) в 1969 г. цитотоксического действия соединений платины [315], а имеено соли Пейроне – цис-диамминдихлороплатины(II). Препараты на основе соединений платиновых металлов считаются олними из наиболее эффективных из используемых для терапии онкологических заболеваний, однако лечение известными препаратами платины всегда сопровождается (помимо возникновения внутренней или приобретенной резистентности) тяжелыми побочными эффектами вследствие неселективности действия и высокой общей токсичности [316, 317]. Поэтому перспективна разработка новых стратегий для улучшения направленности действия на опухоль (и, следовательно, уменьшения побочных эффектов) препаратов платины, а также их аналогов на основе других переходных металлов.

Устойчивость в физиологических условиях критически важный параметр для создаваемого препарата. Особенно важна стабильность в физиологических условиях для металлоорганических препаратов, так как они могут быть склонны к реакциям лигандного обмена с биомолекулами. В этом отношении комплексы с диаминокарбеновыми лигандами перспективны для создания металлорганических противораковых препаратов ввиду прочной связи металл-карбен [318, 319]. Хотя NHC комплексы активно исследовались в течение приблизительно двух десятилетий как потенциальные антибактериальные и противоопухолевые препараты (релевантные обзоры [20-22, 24, 320-322]), ADC комплексы изучены в существенно меньшей степени. В литературе известно

(a)
$$^{'Bu}_{HN}^{'Bu}$$
 $^{Cl}_{NH}^{NH}_{NH}^{NH}_{NH}^{NH}_{IBu}$ 
 $R = CH_2Ph \, 134a, ^nPr \, 134b$ 

**Рис. 13.** ADC комплексы платины(II), проявляющие цитотоксическую активность; нековалентное взаимодействие ADC комплексов с ДНК (б).

всего несколько примеров потенциальных терапевтических агентов на основе ADC комплексов платины(II) [36, 45—47], палладия(II) [46] и золота(I/III) [323—325].

В работе [45] изучена противоопухолевая активность ADC комплекса платины(II) "чугаевского" типа. Соединение 133 (рис. 13а) обладает схожей цитотоксической активностью с цисплатином по отношению к аденокарциномным клеткам протоков молочной железы человека (МСF7,  $IC_{50} = 4.5 \text{ мкM}$ ;  $IC_{50} = 4.9 \text{ мкM}$  для цисплатина), однако его активность в 5 раз ниже, чем цисплатина, в случае линии клеток с фенотипом множественной лекарственной устойчивости (MCF7R,  $IC_{50}=14.6~{\rm mkM}$  для **133**;  $IC_{50}=3.1~{\rm mkM}$  для цисплатина). На основе экспериментов по взаимодействию комплекса 133 с гуанидином и ДНК авторы предполагают, что первоначальное связывание с биомолекулами происходит за счет образования водородных связей между биомолекулой и диаминокарбеновыми (NH) атомами водорода, после чего реализуется замена лабильных хлоридных лигандов на тиольные фрагменты белков.

Противоопухолевый потенциал комплексов палладия(II) **76** и платины(II) **77** изучен на трех линиях раковых клеток человека (HT-29, MDA-MB-231, MCF-7) в работе [46]. Все протестированные соединения оказались цитотоксичными по отношению к опухолевым клеткам, однако ксилилзамещенные комплексы **76a** (R = Xyl, R' = H) и **77a** (R = Xyl, R' = H) проявили наиболее

высокую цитотоксическую активность ( $IC_{50} = 10 \text{ мкM}$  для клеточной линии MCF-7) по отношению ко всем изученным клеточным линиям.

С помощью спектроскопических и гидродинамических методов установлено, что комплексы 76а и 77а взаимодействуют с ДНК преимущественно с образованием монофункциональных аддуктов в основной бороздке макромолекулы. Взаимодействие происходит посредством комбинации нековалентного и ковалентного связывания. Нековалентное взаимодействие ADC комплексов с ДНК реализуется через нековалентное связывание с фосфатными группами, известное как "фосфатный зажим" (рис. 13б) [326] и ранее описанное для плоскоквадратных комплексов тетраамминплатины(II) [327]. Один фрагмент О=Р фосфатной группы ДНК действует как акцептор двух водородных связей, образованных с участием атомов водорода (по одному от каждого из двух цис-ориентированных диаминокарбеновых лигандов) [328]. Соединения 76а и 77а также способны образовывать межспиральные перекрестные сшивки. Ковалентное связывание комплексов 76а и 77а с ДНК происходит за счет нуклеофильного замещения азотистыми основаниями ДНК лабильных групп NH2, ослабленных сильным трансвлиянием ADC лигандов. Как подтверждают результаты исследования протонирования ДНК, координация металлоцентра происходит по атому N7 гуанина. Соединение **76a** взаимодействует с ДНК намного быстрее, чем 77а, что можно объяснить более быстрым обменом лигандами с соединением 76а.

Антипролиферативное действие C, N-циклометаллированных комплексов платины(II) 33 и 134 с ациклическим диаминокарбеновым лигандом исследовано в работе [47]. Комплексы проявляют сопоставимую с цисплатином цитотоксическую активность на клеточных линиях карциномы легкого (A549) и шейки матки (HeLa). Соединения с бензильным заместителем 33а (рис. 11) и **134a** (рис. 13) демонстрируют лучшую цитотоксическую активность по сравнению с соединениями **33b** (схема 10,  $R = {}^{n}Pr$ ) и **134b**, содержащими пропильный заместитель. Интересно отметить, что варьирование циклометаллированного лиганда не оказывает влияния на значение цитотоксической активности. Лучшие показатели наблюдаются для соединения **134b** ( $IC_{50} = 4.47$ (А549), 4.44 мкМ (HeLa)), которое оказалось более цитотоксично, чем цисплатин ( $IC_{50} = 6.45$ (А549), 13.60 мкМ (HeLa)). Электрофоретические исследования указывают на то, что комплексы 33а, 33b и 134а могут изменять третичную структуру ДНК, поэтому ДНК может быть возможной целью этих комплексов. Напротив, добавление **134b** к ДНК не вызывает конформационные изменения ДНК, это позволяет предположить, что цитотоксический эффект данного комплекса не основан на связывании с ДНК.

Цитотоксические свойства диаминокарбеновых комплексов платины(II) **59** изучены *in vitro* в работе [36]. Соединения обладают цитотоксичностью по отношению к клеточным линиям тератокарцинома яичника (CH1/PA-1), карциномы толстой кишки (SW480) и аденокарциномы альвеолярных базальных эпителиальных клеток человека (A549), однако их эффективность в несколько раз ниже, чем цисплатина.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном обзоре мы постарались максимально полно систематизировать опубликованные литературные данные, касающиеся синтеза и изучения свойств комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами. Уникальные  $\sigma$ -донорные свойства аминокарбенов (ADC и NHC) приводят к прочной связи металл—лиганд, обусловливая высокую устойчивость их комплексов. В то же время отсутствие в ADC ковалентного фрагмента, связывающего оба атома азота, как в случае NHC, допускает вращение заместителей вокруг связей  $C_{\text{карбен}}$ —N, обусловливая уникальные стерические свойства этих лигандов.

Свободные ациклические диаминокарбены (ADC) могут быть синтезированы в лаборатории и использованы для прямой координации к металлоцентрам в той же степени, что и их гетероциклические аналоги (NHC). В то же время наибольшее распространение получил подход, основанный на металлопромотируемом нуклеофильном присоединении к координированным изоцианидам и приводящий к получению диаминокарбеновых комплексов металлов без выделения свободного карбена. Атом-экономичное присоединение N-нуклеофилов к координированным изоцианидам позволяет получать широкую гамму диаминокарбеновых комплексов, включая монодентатные, хелатные и пинцерные производные, в зависимости от количества донорных центров и их взаимного расположения в структуре нуклеофила.

Наибольшее применение данный подход нашел в синтезе комплексов поздних переходных металлов, в частности металлов платиновой группы, во многих случаях это обусловлено последующим применением указанных соединений. Комплексы палладия с диаминокарбеновыми лигандами зарекомендовали себя как высокоактивные катализаторы в реакциях кросс-сочетания и реакции Хека; при этом функционализация диаминокарбенового лиганда позволила сделать такие соединения водорастворимыми с сохранением их высокой каталитической активности. Значительная кинетическая устойчивость комплексов платины с диаминокарбеновыми лигандами позволила их использовать в качестве удобной модели лля изучения каталитических процессов, в том числе металлокатализируемых органических процессов с участием изоцианидов и азот-центрированных нуклеофилов, многие из которых протекают через образование ациклического диаминокарбенового фрагмента. Уникальная способность платины к взаимодействию с π-системами непредельных соединений, в частности алкенов и алкинов, делает Pt-ADC комплексы перспективными катализаторами гидросилилирования кратных связей, в том числе в условиях фотокатализа видимым светом.

Несмотря на многообразие комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами, их потенциальная биологическая активность изучена в меньшей степени. Тем не менее на известных примерах установлено, что комплексы палладия(II) и платины(II) активны как противоопухолевые препараты; ациклический диаминокарбеновый фрагмент выступает центром связывания металлоорганических соединений с биомолекулами. В этом направлении пелесообразно провести более систематические исследования с целью установления корреляции структура-свойство и создания новых фармацевтических препаратов.

Химия ациклических диаминокарбеновых комплексов металлов является динамически развивающимся направлением, поэтому нет сомнений, что в ближайшие годы появятся еще более впечатляющие примеры использования этих соединений как в области фундаментальных исследований, так и в решении прикладных задач. В связи с этим авторы надеются, что представленный обзор окажется полезным исследователям, работающим в областях металлоорганической химии, металлокомплексного катализа и бионеорганической химии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Подготовка обзорной работы поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по программе "Экспансия" (проект 20-13-50324).

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bourissou D., Guerret O., Gabbaï F., Bertrand G. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 39. https://doi.org/10.1021/cr940472u
- 2. Huynh H.V. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9457. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00067

- 3. Kuwata S., Hahn F.E. // Chem. Rev. 2018. V. 118. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00176
- 4. Nesterov V., Reiter D., Bag P. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9678.
  - https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00079
- 5. Sipos G., Dorta R. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.019
- 6. Trose M., Nahra F., Cazin C.S.J. // Coord. Chem. Rev. V. 355. P. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.
- 7. Danopoulos A.A., Simler T., Braunstein P. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3730. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00505
- 8. Zhang L., Hou Z. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 3395. https://doi.org/10.1039/C3SC51070K
- 9. Lazreg F., Nahra F., Cazin C.S.J. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293-294. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.019
- 10. Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1529. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1920-7
- 11. Gardiner M.G., Ho C.C. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 373. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.003
- 12. Iglesias M., Oro L.A. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. https://doi.org/10.1039/C7CS00743D
- 13. Peris E. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9988. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695
- 14. Roland S., Suarez J.M., Sollogoub M. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 12464. https://doi.org/10.1002/chem.201801278
- 15. Wang W., Cui L., Sun P. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9843. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00057
- 16. Mercs L., Albrecht M. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 1903. https://doi.org/10.1039/B902238B
- 17. Visbal R., Gimeno M.C. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 3551. https://doi.org/10.1039/C3CS60466G
- 18. Elie M., Renaud J.L., Gaillard S. // Polyhedron. 2018. V. 140. P. 158. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.045
- 19. Bonfiglio A., Mauro M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 3427. https://doi.org/10.1002/ejic.202000509
- 20. Gautier A., Cisnetti F. // Metallomics. 2012. V. 4. P. 23. https://doi.org/10.1039/C1MT00123J
- 21. Ott I. Metal N-heterocyclic carbene complexes in medicinal chemistry // Medicinal Chemistry / Eds. Sadler P.J., VanEldik R. 2020. P. 121.
- 22. Patil A., Hoagland A.P, Patil S.A, Bugarin A. // Future Med. Chem. 2020. V. 12. P. 2239. https://doi.org/10.4155/fmc-2020-0175
- 23. Smith C.A., Narouz M.R., Lummis P.A. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 4986. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00514

- 24. Liu W., Gust R. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 329. P. 191. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.004
- Ibáñez S., Poyatos M., Peris E. // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. P. 1401. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00312
- Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2029. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.022
- 27. Slaughter L.M. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1802. https://doi.org/10.1021/cs300300y
- Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 399. P. 213014. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213014
- Timofeeva S.A., Kinzhalov M.A., Valishina E.A. et al. // J. Catal. 2015. V. 329. P. 449. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.001
- 30. Mikhaylov V., Sorokoumov V., Liakhov D. et al. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 141. https://doi.org/10.3390/catal8040141
- 31. Fang Y., Wang S.-Y., Ji S.-J. // Tetrahedron. 2015. V. 71. P. 9679. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.0 33
- 32. *Owusu M.O., Handa S., Slaughter L.M.* // Appl. Organomet. Chem. 2012. V. 26. P. 712. https://doi.org/10.1002/aoc.2915
- 33. *Škoch K., Schulz J., Císařová I., Štěpnička P. //* Organometallics. 2019. V. 38. P. 3060. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00398
- 34. *Rocha B.G.M.*, *Valishina E.A.*, *Chay R.S. et al.* // J. Catal. 2014. V. 309. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.003
- 35. *Chay R.S., Rocha B.G.M., Pombeiro A.J.L. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 863. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01688
- Afanasenko A.M., Chulkova T.G., Boyarskaya I.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 923. P. 121435. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121435
- 37. *Kinzhalov M.A.*, *Luzyanin K.V.*, *Boyarskiy V.P. et al.* // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5212. https://doi.org/10.1021/om4007592
- 38. *Gee J.C., Fuller B.A., Lockett H.-M. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 9450. https://doi.org/10.1039/C8CC04287J
- 39. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 2209. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02833
- Na H., Lai P.N., Cañada L.M., Teets T.S. // Organometallics. 2018. V. 37. P. 3269. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00446
- Na H., Teets T.S. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 6353. https://doi.org/10.1021/jacs.8b02416
- Na H., Cañada Louise M., Wen Z. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 6254. https://doi.org/10.1039/C9SC01386E
- 43. *Lai S.-W., Chan M.C.W., Wang Y. et al.* // J. Organom-et. Chem. 2001. V. 617–618. P. 133. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00723-3

- 44. *Ng C.-O., Cheng S.-C., Chu W.-K. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7969. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01017
- 45. *Alves G., Morel L., El-Ghozzi M. et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 7830. https://doi.org/10.1039/C1CC12228B
- 46. *Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A., Bakulev V. et al.*// New J. Chem. 2020. V. 44. P. 5762.
  https://doi.org/10.1039/D0NJ00060D
- 47. Moreno M.T., Lalinde Peña E., Martínez-Junquera M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4539. https://doi.org/10.1039/D1DT00480H
- 48. *McNaught A.D., Wilkinson A., IUPAC.* Compendium of Chemical Terminology. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- 49. *Нефедов О.М., Иоффе А.И., Мечников Л.Г.* Химия карбенов. М.: Химия, 1990.
- 50. *Hoffmann R., Zeiss G.D., Vandine G.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1485. https://doi.org/10.1021/ja01008a017
- Gleiter R., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. 1968.
   V. 90. P. 5457.
   https://doi.org/10.1021/ja01022a023
- Moss R.A., Mallon C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1975.
   V. 97. P. 344. https://doi.org/10.1021/ja00835a020
- 53. *Koda S.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 55. P. 353. https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)87037-7
- Baird N.C., Taylor K.F. // J. Am. Chem. Soc. 1978.
   V. 100. P. 1333. https://doi.org/10.1021/ja00473a001
- 55. Schoeller W.W. // Chem. Commun. 1980. P. 124. https://doi.org/10.1039/c39800000124
- 56. *Pauling L.* // Chem. Commun. 1980. P. 688. https://doi.org/10.1039/c39800000688
- 57. *Irikura K.K., Goddard W.A., Beauchamp J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 48. https://doi.org/10.1021/ja00027a006
- Alder R.W., Blake M.E. // Chem. Commun. 1997. V. P. 1513. https://doi.org/10.1039/a703610h
- 59. *Moss R.A.*, *Wlostowski M.*, *Shen S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4443. https://doi.org/10.1021/ja00221a071
- Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G. // Angew. Chem., Int. Ed. 1996. V. 35. P. 1121. https://doi.org/10.1002/anie.199611211
- 61. *Wallbaum L., Weismann D., Löber D. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 1488. https://doi.org/10.1002/chem.201805307
- 62. *Alder R.W., Butts C.P., Orpen A.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 11526. https://doi.org/10.1021/ja9819312
- 63. *Frémont P., Marion N., Nolan S.P.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 862. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.018
- 64. Jacobsen H., Correa A., Poater A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 687. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.06.006

- Crabtree R.H. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690.
   P. 5451.
   https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.099
- 66. *Antonova N.S., Carbo J.J., Poblet J.M.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 4283. https://doi.org/10.1021/om900180m
- Lee M.T., Hu C.H. // Organometallics. 2004. V. 23. P. 976. https://doi.org/10.1021/om0341451
- 68. Herrmann W.A., Ofele K., von Preysing D., Herdtweck E. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 684. P. 235. https://doi.org/10.1016/s0022-328x(03)00754-x
- Fischer H., Schleu J., Troll C. // J. Organomet. Chem. 1994. V. 464. P. 83. https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)87013-6
- Ruiz J., Perandones B.F. // Organometallics. 2009.
   V. 28. P. 830.
   https://doi.org/10.1021/om800888r
- Ruiz J., Sol D., Mateo M.A., Vivanco M. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6279. https://doi.org/10.1039/C8DT01200H
- Ruiz J., García L., Mejuto C. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 6420. https://doi.org/10.1021/om3006454
- Balch A. L., Miller J. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 417. https://doi.org/10.1021/ja00757a019
- 74. *Costanzo L.L., Giuffrida S., De Guidi G. et al.* // J. Organomet. Chem. 1985. V. 289. P. 81. https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)88029-3
- Angelici R.J., Christian P.A., Dombek B.D., Pfeffer G.A. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 67. P. 287. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82356-6
- Yu I., Wallis C.J., Patrick B.O. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 6065. https://doi.org/10.1021/om100841j
- Ruiz J., Garcia L., Vivanco M. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 10387. https://doi.org/10.1039/C7DT02049J
- 78. *Johnson B.V., Shade J.E.* // J. Organomet. Chem. 1979. V. 179. P. 357. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91751-0
- 79. *Paulus B.C., Nielsen K.C., Tichnell C.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 8086. https://doi.org/10.1021/jacs.1c02451
- 80. *Werner H.*, *Heiser B.*, *Otto H.* // Chem. Ber. 1985. V. 118. P. 3932. https://doi.org/doi:10.1002/cber.19851181006
- 81. *Hirsch-Weil D., Snead D.R., Inagaki S. et al.* // Chem. Commun. 2009. P. 2475. https://doi.org/10.1039/b821169h
- Schöllkopf U., Gerhart F. // Angew. Chem. 1967. V. 6.
   P. 990.
   https://doi.org/10.1002/ange.19670792232
- 83. *Tolman C.A.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 313. https://doi.org/10.1021/cr60307a002
- 84. *Wolf S., Plenio H.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1487. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.12.047

- Kelly R.A., III, Clavier H., Giudice S. et al. // Organometallics 2008. V. 27. P. 202. https://doi.org/10.1021/om701001g
- 86. *Martin D., Canac Y., Lavallo V., Bertrand G.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5023. https://doi.org/10.1021/ja412981x
- Denk K., Sirsch P., Herrmann W.A. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 649. P. 219. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01133-6
- 88. *Collins M.S., Rosen E.L., Lynch V.M., Bielawski C.W.*// Organometallics. 2010. V. 29. P. 3047.
  https://doi.org/10.1021/om1004226
- 89. *Meier M., Tan T.T.Y., Hahn F.E., Huynh H.V.* // Organometallics. 2017. V. 36. P. 275. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00736
- Huynh H.V., Han Y., Jothibasu R., Yang J.A. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 5395. https://doi.org/10.1021/om900667d
- 91. *Singh C., Kumar A., Huynh H.V.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 8451. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00886
- 92. *Jacobsen H., Correa A., Costabile C., Cavallo L. //* J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 4350. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.026
- Liske A., Verlinden K., Buhl H. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5269. https://doi.org/10.1021/om400858y
- 94. *Schulz T., Weismann D., Wallbaum L. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 14107. https://doi.org/10.1002/chem.201502315
- Rosen E.L., Sanderson M.D., Saravanakumar S., Bielawski C.W. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 5774. https://doi.org/10.1021/om7007925
- Jazzar R., Soleilhavoup M., Bertrand G. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 4141. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00043
- Siemeling U., Färber C., Bruhn C. et al. // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 697. https://doi.org/10.1039/C0SC00451K
- 98. *Alder R.W., Blake M.E., Oliva J.M.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 11200. https://doi.org/10.1021/jp9934228
- Pazio A., Woźniak K., Grela K., Trzaskowski B. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 563. https://doi.org/10.1021/om5006462
- 100. Anisimova T.B., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 15861. https://doi.org/10.1039/c4dt01917b
- 101. Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Korvinson K.A. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. P. 1684. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00144
- 102. Zhang L., Yu W., Liu C. et al. // Organometallics. 2015.
   V. 34. P. 5697.
   https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00746
- 103. Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Luzyanin K.V. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. P. 218. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00936
- 104. Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N., Suslonov V.V. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2017. V. 232.

- P. 299. https://doi.org/10.1515/zkri-2016-2018
- 105. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1353. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01754
- 106. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Kinzhalov M.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3420. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00190
- 107. Ramiro Z., Bartolomé C., Espinet P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 5499. https://doi.org/10.1002/ejic.201402744
- 108. Wang Y.-M., Kuzniewski C.N., Rauniyar V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12972. https://doi.org/10.1021/ja205068j
- Bartolome C., Carrasco-Rando M., Coco S. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1616. https://doi.org/10.1021/ic702201e
- 110. Bartolomé C., Carrasco-Rando M., Coco S. et al. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 2700. https://doi.org/10.1021/om0601753
- Bartolomé C., Ramiro Z., Pérez-Galán P. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11391. https://doi.org/10.1021/ic801446v
- 112. Bartolomé C., García-Cuadrado D., Ramiro Z., Espinet P. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9758. https://doi.org/10.1021/ic101059c
- Shi Y.-C., Wang S., Xie S. // J. Coord. Chem. 2015.
   V. 68. P. 3852.
   https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1079312
- 114. Rosen E.L., Sung D.H., Chen Z. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 250. https://doi.org/10.1021/om9008718
- 115. Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 6722. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01027
- Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Novikov A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 912. P. 121174. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121174
- 117. *Popov R.A., Mikherdov A.S., Novikov A.S. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 4. P. 1785. https://doi.org/10.1039/D0NJ05386D
- 118. Eberhard M.R., van Vliet B., Durán Páchon L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 2009. P. 1313. https://doi.org/10.1002/ejic.200801067
- Marchenko A., Koidan G., Hurieva A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. P. 652. https://doi.org/10.1002/ejic.201701342
- 120. *Marchenko A., Koidan G., Hurieva A. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1967. https://doi.org/10.1039/C5DT02250A
- Han J., Tang K.-M., Cheng S.-C. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 786. https://doi.org/10.1039/C9QI01278H
- 122. Handa S., Slaughter L.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 2912. https://doi.org/10.1002/anie.201107789
- Scattolin T., Nolan S.P. // Trends in Chemistry. 2020.
   V. 2. P. 721. https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.001

- 124. *Benhamou L., Chardon E., Lavigne G. et al.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2705. https://doi.org/10.1021/cr100328e
- 125. *Vignolle J., Catton X., Bourissou D. //* Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 3333. https://doi.org/10.1021/cr800549j
- 126. Herrmann W.A., Schutz J., Frey G.D., Herdtweck E. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 2437. https://doi.org/10.1021/om0600801
- 127. *Alder R.W., Blake M.E., Bufali S. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 2001. P. 1586. https://doi.org/10.1039/b104110j
- 128. Alder R. W., Chaker L., Paolini F.P.V. // Chem. Commun. 2004. P. 2172. https://doi.org/10.1039/B409112D
- 129. Schoultz X., Gerber T.I.A., Hosten E.C. // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 68. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.03.020
- Bulak E., Dogan I., Varnali T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. P. 2425. https://doi.org/10.1002/ejic.202100277
- 131. Kremzow D., Seidel G., Lehmann C.W., Furstner A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1833.
- Snead D.R., Inagaki S., Abboud K.A., Hong S. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 1729. https://doi.org/10.1021/om901112n
- Snead D. R., Chiviriga I., Abboud K.A., Hong S. // Org. Lett. 2009. V. 11. P. 3274. https://doi.org/10.1021/ol9013156
- 134. *Michelin R.A., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 218. P. 75. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00358-7
- 135. *Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Kukush-kin V.Y.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 2698. https://doi.org/10.1021/cr500380d
- 136. *Chugaev L., Skanavy-Grigorjeva M.J.* // Russ. Chem. Soc. 1915. V. 47. P. 776.
- 137. Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L. Carbene complexes derived from metal-bound isocyanides // Isocyanide chem. / Ed. Nenajdenko V. Wiley-VCH, 2012, P. 531.
- 138. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 2313. https://doi.org/10.1134/S1070363215100175
- 139. Fehlhammer W.P., Bartel K., Metzner R., Beck W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 1002. https://doi.org/10.1002/zaac.200700540
- 140. *Crociani B., Boschi T., Belluco U.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 2021. https://doi.org/10.1021/ic50091a013
- 141. Arias J., Bardají M., Espinet P. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3559. https://doi.org/10.1021/ic701831v
- 142. *Michelin R.A., Zanotto L., Braga D. et al.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 85. https://doi.org/10.1021/ic00274a019
- 143. *Canovese L., Visentin F., Uguagliati P., Crociani B.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 543. P. 145. https://doi.org/10.1016/s0022-328x(97)00095-8
- 144. *Badley E.M., Chatt J., Richards R.L., Sim G.A.* // Chem. Commun. 1969. P. 1322. https://doi.org/10.1039/c29690001322

- 145. *Knorn M., Lutsker E., Reiser O.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 4515. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00516
- 146. Rassadin V.A., Yakimanskiy A.A., Eliseenkov E.V., Boyarskiy V.P. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 61. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.08.008
- 147. Hashmi A.S.K., Lothschutz C., Boohling C., Rominger F. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 2411. https://doi.org/10.1021/om200141s
- 148. *Singh C., Prakasham A.P., Gangwar M.K. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 1740. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01974
- 149. *Hashmi A.S.K., Lothschütz C., Böhling C. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2010. V. 352. P. 3001. https://doi.org/10.1002/adsc.201000472
- Riedel D., Wurm T., Graf K. et al. // Adv. Synth. Catal. 2015. V. 357. P. 1515. https://doi.org/10.1002/adsc.201401131
- Lothschütz C., Wurm T., Zeiler A. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 342. https://doi.org/10.1002/asia.201500353
- 152. *Kinzhalov M.A.*, *Kashina M.V.*, *Mikherdov A.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785. https://doi.org/10.1002/anie.201807642
- 153. Baikov S.V., Trukhanova Y.A., Tarasenko M.V., Kinzhalov M.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1892.
   https://doi.org/10.1134/S1070363220100126
- 154. *Kinzhalov M.A.*, *Starova G.L.*, *Boyarskiy V.P.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 607. https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.014
- 155. Zhang S.-W., Motoori F., Takahashi S. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 574. P. 163. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00937-1
- 156. *Zhang S.-W., Ishii R., Motoori F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 265. P. 75. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05673-9
- 157. *Zhang S.-W., Kaharu T., Pirio N. et al.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 489. P. C62. https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)05287-L
- 158. *Bertani R., Mozzon M., Benetollo F. et al.* // Dalton Trans. 1990. V. 1990. P. 1197. https://doi.org/10.1039/dt9900001197
- 159. Fehlhammer W.P., Metzner R., Luger P., Dauter Z. // Chem. Ber. 1995. V. 128. P. 1061. https://doi.org/10.1002/cber.19951281102
- 160. Zhang S.-W., Takahashi S. // Organometallics. 1998.
   V. 17. P. 4757.
   https://doi.org/10.1021/OM9805077
- 161. *Golubev P., Krasavin M.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 3532. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.08.025
- 162. Fehlhammer W.P., Metzner R., Sperber W. // Chem. Ber. 1994. V. 127. P. 829. https://doi.org/10.1002/cber.19941270507
- 163. *Moderhack D.* // Tetrahedron. 2012. V. 68. P. 5949. https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.04.099

- 164. *Giustiniano M., Basso A., Mercalli V. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1295. https://doi.org/10.1039/C6CS00444J
- 165. Goldberg S.Z., Eisenberg R., Miller J.S. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1502. https://doi.org/10.1021/ic50172a053
- 166. Miller J.S., Balch A.L. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 2069. https://doi.org/10.1021/ic50115a017
- Stork J.R., Rios D., Pham D. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 3466. https://doi.org/10.1021/ic048333a
- 168. Zeiler A., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 11065. https://doi.org/10.1002/chem.201500025
- 169. Tanase T., Urabe M., Mori N. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 879. P. 47. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.10.005
- Steinmetz A. L., Johnson B. V. // Organometallics. 1983.
   V. 2. P. 705.
   https://doi.org/10.1021/om00078a002
- Anding B.J., Ellern A., Woo L.K. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 2219. https://doi.org/10.1021/om500081w
- 172. Boschi T., Licoccia S., Paolesse R. et al. // Organometallics. 1989. V. 8. P. 330. https://doi.org/10.1021/om00104a010
- 173. Wong K.-H., Cheung W.-M., Sung H.H.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 2085. https://doi.org/10.1002/eijc.202000208
- 174. *Na H., Maity A., Teets T.S.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5008. https://doi.org/10.1039/C7DT00694B
- 175. Maity A., Le L.Q., Zhu Z. et al. // Inorg. Chem. 2016.
   V. 55. P. 2299.
   https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02691
- 176. *Katlenok E.A., Kinzhalov M.A., Eremina A.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. P. 723. https://doi.org/10.1134/S0030400X17050113
- 177. Islamova R.M., Dobrynin M.V., Vlasov A.V. et al. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5843. https://doi.org/10.1039/C7CY02013A
- 178. *Kinzhalov M.A.*, *Eremina A.A.*, *Smirnov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 7571. https://doi.org/10.1039/C9DT01138B
- 179. *Canovese L., Visentin F., Uguagliati P. et al.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 535. P. 69. https://doi.org/10.1016/s0022-328x(96)06943-4
- 180. *Crociani B., Boschi T., Nicolini M., Belluco U.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1292. https://doi.org/10.1021/ic50112a028
- 181. Calligaro L., Uguagliati P., Crociani B., Belluco U. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 92. P. 399. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)85689-2
- 182. *Belluco U., Michelin R.A., Uguagliati P., Crociani B.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 250. P. 565. https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85078-5
- 183. *Crociani B., Uguagliati P., Belluco U.* // J. Organomet. Chem. 1976. V. 117. P. 189. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87271-X

- 184. Kuznetsov M.L., Kukushkin V.Y. // Molecules. 2017. V. 22. P. 1141. https://doi.org/10.3390/molecules22071141
- 185. *Zhang X., Wu X., Lei Y.* // J. Mol. Model. 2019. V. 25. P. 261. https://doi.org/10.1007/s00894-019-4145-x
- 186. Casella G., Casarin M., Kukushkin V.Y., Kuznetsov M.L. // Molecules. 2018. V. 23. P. 2942. https://doi.org/10.3390/molecules23112942
- 187. *Tamm M., Ekkehardt Hahn F.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 182. P. 175. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00233-1
- 188. *Burke A., Balch A.L., Enemark J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2555. https://doi.org/10.1021/ja00711a063
- 189. *Rouschias G., Shaw B.L.* // J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys. Theor. 1971. P. 2097. https://doi.org/10.1039/J19710002097
- Butler W.M., Enemark J.H., Parks J., Balch A.L. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 451. https://doi.org/10.1021/ic50120a042
- 191. *Stork J.R.*, *Olmstead M.M.*, *Balch A.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 6512. https://doi.org/10.1021/ja050014a
- 192. Stork J.R., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Balch A.L. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 849. https://doi.org/10.1021/ic051252+
- 193. Balch A.L., Parks J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4114. https://doi.org/10.1021/ja00820a009
- 194. *Butler W.M.*, *Enemark J.H.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 2416. https://doi.org/10.1021/ic50105a010
- 195. Moncada A.I., Khan M.A., Slaughter L.M. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 1399. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.01.033
- 196. *Moncada A.I., Tanski J.M., Slaughter L.M.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 6247. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.019
- 197. Moncada A.I., Manne S., Tanski J.M., Slaughter L.M. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 491. https://doi.org/10.1021/om050786f
- 198. Wanniarachchi Y.A., Slaughter L.M. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 1055. https://doi.org/10.1021/om700866p
- 199. *Na H., Maity A., Morshed R., Teets T.S.* // Organometallics. 2017. V. 36. P. 2965. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00428
- 200. Usón R., Laguna A., Villacampa M.D. et al. // Dalton Trans. 1984. P. 2035. https://doi.org/10.1039/DT9840002035
- Edwards J.O., Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1962.
   V. 84. P. 16. https://doi.org/10.1021/ja00860a005
- 202. *Carey F.A., Sundberg R.J.* Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. Berlin: Springer, 2007.
- 203. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Ленинград: Химия, 1987.

- 204. *Valishina E.A.*, *Guedes da Silva M.F.C.*, *Kinzhalov M.A. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 395. P. 162. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.018
- 205. *Valishina E.A., Buslaeva T.M., Luzyanin K.V.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1361. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0193-z
- 206. Luzyanin K.V., Tskhovrebov A.G., Carias M.C. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 6559. https://doi.org/10.1021/om900682v
- Yakimanskiy A., Boyarskaya I., Boyarskiy V. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. P. 3592. https://doi.org/10.1080/00958972.2013.847185
- 208. Boyarskaya D.V., Kinzhalov M.A., Suslonov V.V., Boyarskiy V.P. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 458. P. 190. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.01.008
- 209. *Tšupova S.*, *Rudolph M.*, *Rominger F.*, *Hashmi A.S.K.* // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. P. 3999. https://doi.org/10.1002/adsc.201600615
- Miltsov S.A., Karavan V.S., Boyarsky V.P. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 1202. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.060
- 211. Ryabukhin D.S., Sorokoumov V.N., Savicheva E.A. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 2369. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.086
- 212. Savicheva E.A., Kurandina D.V., Nikiforov V.A., Boyarskiy V.P. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 2101. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.02.044
- 213. *Kinzhalov M.A.*, *Boyarskiy V.P.*, *Luzyanin K.V. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 10394. https://doi.org/10.1039/c3dt51335a
- 214. *Lai S.-W., Chan M.C.-W., Cheung K.-K., Che C.-M.* // Organometallics. 1999. V. 18. P. 3327. https://doi.org/10.1021/om990256h
- 215. Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Dolgushin F.M. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 3362. https://doi.org/10.1021/om2002574
- 216. *Kinzhalov M.A.*, *Luzyanin K.V.*, *Boyarskiy V.P. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 758. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0103-4
- 217. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14129. https://doi.org/10.1021/jacs.6b09133
- 218. *Mikherdov A., Novikov A., Kinzhalov M. et al.* // Crystals. 2018. V. 8. P. 112. https://doi.org/10.3390/cryst8030112
- Mikherdov A.S., Orekhova Y.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 2119. https://doi.org/10.1134/s1070363218100158
- 220. Mikherdov A.S., Tiuftiakov N.Y., Polukeev V.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 713. https://doi.org/10.1134/s1070363218040151
- 221. Singh C., Prakasham A.P., Gangwar M.K., Ghosh P. // Chem. Select. 2018. V. 3. P. 9361. https://doi.org/10.1002/slct.201801667
- 222. Chay R.S., Luzyanin K.V. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 380. P. 322. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.09.047
- 223. Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L., Haukka M., Kukush-kin V.Y. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 5379. https://doi.org/10.1021/om800517c

- 224. *Chay R.S.*, *Luzyanin K.V.*, *Kukushkin V.Y. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 2379. https://doi.org/10.1021/om300020j
- 225. Boyarskaya D.V., Chulkova T.G. // Russ. J. Org. Chem. 2020. V. 56. P. 1937. https://doi.org/10.1134/S107042802011007X
- 226. Boyarskaya D.V., Bulatov E., Boyarskaya I.A. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 300. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00725
- 227. Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Kuznetsov M.L. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 863. https://doi.org/10.1021/om101041g
- 228. *Katkova S.A.*, *Kinzhalov M.A.*, *Tolstoy P.M. et al.* // Organometallics. 2017. V. 36. P. 4145. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00569
- 229. *Mikherdov A.S., Popov R.A., Kinzhalov M.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 514. P. 120012. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120012
- 230. Vicente J., Abad J.-A., López-Serrano J. et al. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 5044. https://doi.org/10.1021/om050451y
- 231. *Fehlhammer W.P.* // Z. Naturforsch., B. 1994. V. 49. P. 494. https://doi.org/doi:10.1515/znb-1994-0411
- 232. Wanniarachchi Y.A., Kogiso Y., Slaughter L.M. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 21. https://doi.org/10.1021/om701029j
- 233. Wanniarachchi Y.A., Slaughter L.M. // Chem. Commun. 2007. V. 31. P. 3294. https://doi.org/10.1039/B703769D
- 234. Wanniarachchi Y.A., Subramanium S.S., Slaughter L.M. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3297. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.06.007
- 235. Qiu G., Ding Q., Wu J. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 5257. https://doi.org/10.1039/C3CS35507A
- 236. *Altundas B., Marrazzo J.-P.R., Fleming F.F.* // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 6467. https://doi.org/10.1039/D0OB01340D
- 237. *Lang S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4867. https://doi.org/10.1039/C3CS60022J
- 238. Suginome M., Ito Y. // Polymer Synthesis. 2004. V. 171. P. 77. https://doi.org/10.1007/b95531
- 239. *Collet J.W., Roose T.R., Ruijter E. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 540. https://doi.org/10.1002/anie.201905838
- 240. Vlaar T., Ruijter E., Maes B.U.W., Orru R.V.A. // Angew. Chem., Int. Ed. 2013. V. 52. P. 7084. https://doi.org/10.1002/anie.201300942
- 241. Martínez-Martínez A.J., Chicote M.T., Bautista D., Vicente J. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 3711. https://doi.org/10.1021/om300201s
- 242. *Usón R., Fornies J., Espinet P., Lalinde E.* // J. Organomet. Chem. 1987. V. 334. P. 399. https://doi.org/10.1016/0022-328X(87)80102-X
- 243. *Kelly C.M., Kwon D.-H., Ferguson M.J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 14498. https://doi.org/10.1002/anie.201506871
- 244. *Il'in M.V., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 267. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.026

- 245. *Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 8810. https://doi.org/10.1002/anie.201000165
- 246. Johansson Seechurn C.C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5062. https://doi.org/10.1002/anie.201107017
- 247. *Rayadurgam J., Sana S., Sasikumar M., Gu Q.* // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 384. https://doi.org/10.1039/d0qo01146k
- 248. *Buskes M.J., Blanco M.J.* // Molecules. 2020. V. 25. 3493. https://doi.org/10.3390/molecules25153493
- Diccianni J.B., Diao T.N. // Trends in Chemistry. 2019.
   V. 1. P. 830. https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.08.004
- 250. *Tasker S.Z., Standley E.A., Jamison T.F.* // Nature. 2014. V. 509. P. 299. https://doi.org/10.1038/nature13274
- Phapale V.B., Cardenas D.J. // Chem. Soc. Rev. 2009.
   V. 38. P. 1598. https://doi.org/10.1039/b805648j
- 252. *Han F.S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 5270. https://doi.org/10.1039/c3cs35521g
- 253. Soliev S.B., Astakhov A.V., Pasyukov D.V., Chernyshev V.M. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 683. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2818-3
- 254. *Cahiez G., Moyeux A.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1435. https://doi.org/10.1021/cr9000786
- 255. *Gudmundsson A., Bäckvall J.E.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 1349. https://doi.org/10.3390/molecules25061349
- 256. Furstner A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021. V. 94. P. 666. https://doi.org/10.1246/bcsj.20200319
- 257. Furstner A., Leitner A., Mendez M., Krause H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13856. https://doi.org/10.1021/ja027190t
- 258. *Kantchev E.A.B.*, *O'Brien C.J.*, *Organ M.G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 2768. https://doi.org/10.1002/anie.200601663
- 259. Fortman G.C., Nolan S.P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5151. https://doi.org/10.1039/c1cs15088j
- 260. Martin R., Buchwald S.L. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1461. https://doi.org/10.1021/ar800036s
- 261. *Kotha S., Lahiri K., Kashinath D.* // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 9633. https://doi.org/10.1016/s0040-4020(02)01188-2
- 262. Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A. // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 502. https://doi.org/10.1002/cssc.200900221
- 263. *Hooshmand S.E.*, *Heidari B.*, *Sedghi R.*, *Varma R.S.* // Green Chem. 2019. V. 21. P. 381. https://doi.org/10.1039/c8gc02860e
- 264. *Kinzhalov M.A.*, *Borozdinova A.M.*, *Boyarskaya I.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. P. 2138. https://doi.org/10.1134/S1070363214110164

- Casalnuovo A.L., Calabrese J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4324.
- 266. Wei J.-F., Jiao J., Feng J.-J. et al. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 6283.
- 267. *Moseley J.D., Murray P.M., Turp E.R. et al.* // Tetrahedron. 2012. V. 68. P. 6010.
- 268. Godoy F., Segarra C., Poyatos M., Peris E. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 684.
- Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 6885. https://doi.org/10.1039/d0ra10575a
- 270. Kanwal I., Mujahid A., Rasool N. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 443. https://doi.org/10.3390/catal10040443
- 271. Chinchilla R., Najera C. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5084. https://doi.org/10.1039/c1cs15071e
- 272. Murashkina A.V., Mitrofanov A.Y., Beletskaya I.P. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 1445. https://doi.org/10.1134/s1070428019100014
- 273. Eremin D.B., Ananikov V.P. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 346. P. 2. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021
- 274. *Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Eremin D.B. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 437. P. 213860. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213860
- 275. Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 6957. https://doi.org/10.1039/d0sc02629h
- 276. Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 1663. https://doi.org/10.1134/s1070363217080035
- 277. *Boyarskaya D.V., Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 2033. https://doi.org/10.1134/s1070363216090085
- 278. *Handy C.J., Manoso A.S., McElroy W.T. et al.* // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 12201. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08. 057
- 279. *Rendler S.*, *Oestreich M.* // Synthesis. 2005. V. 2005. P. 1727.
- 280. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 3009. https://doi.org/10.1021/cr9903048
- 281. *Paul D., Das S., Saha S. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2021. V. 14. P. 2057. https://doi.org/10.1002/ejoc.202100071
- 282. *Kadu B.S.* // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 1186. https://doi.org/10.1039/D0CY02059A
- 283. *Ishiyama T., Murata M., Miyaura N.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 60. P. 7508. https://doi.org/10.1021/jo00128a024
- 284. *Molnár Á.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2251. https://doi.org/10.1021/cr100355b
- 285. *Mikhaylov V.N.*, *Sorokoumov V.N.*, *Balova I.A.* // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 459. https://doi.org/10.1070/rcr4715
- 286. *Magano J., Dunetz J.R.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2177. https://doi.org/10.1021/cr100346g

- 287. *Beletskaya I.P., Najera C., Yus M.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 250. https://doi.org/10.1070/rcr4916
- 288. *Nakajima Y., Shimada S.* // RSC Advances 2015. V. 5. P. 20603. https://doi.org/10.1039/C4RA17281G
- 289. *Parasram M., Gevorgyan V.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 6227. https://doi.org/10.1039/C7CS00226B
- 290. *Chuentragool P., Kurandina D., Gevorgyan V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 11586. https://doi.org/10.1002/anie.201813523
- 291. Lee S., Han W.-S. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2396. https://doi.org/10.1039/D0QI00001A
- 292. *Chi Y., Chou P.-T.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 638. https://doi.org/10.1039/B916237B
- 293. *To W.P., Wan Q.Y., Tong G.S.M., Che C.M.* // Trends Chem. 2020. V. 2. P. 796. https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004
- 294. Bai R.B., Meng X.W., Wang X.X., He L. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 1907169. https://doi.org/10.1002/adfm.201907169
- 295. Zhuang Y.L., Guo S., Deng Y.J. et al. // Chem. Asian. J. 2019. V. 14. P. 3791. https://doi.org/10.1002/asia.201901209
- 296. *Housecroft C.E., Constable E.C.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.016
- 297. *Zhang Q.-C., Xiao H., Zhang X. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 378. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017
- 298. *Henwood A.F., Zysman-Colman E. //* Top. Curr. Chem. 2016. V. 374. P. https://doi.org/10.1007/s41061-016-0036-0
- 299. *Colombo A., Dragonetti C., Guerchais V. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 414. P. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213293
- 300. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // 2021. V. -. P. in press.
- Baldo M.A., Lamansky S., Burrows P.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 4. https://doi.org/10.1063/1.124258
- 302. *O'Brien D.F., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 442. https://doi.org/10.1063/1.123055
- 303. *Vlcek A., Zalis S.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 258. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.05.021
- 304. *Yang X.H.*, *Neher D.*, *Hertel D.*, *Daubler T.K.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 161. https://doi.org/10.1002/adma.200305621
- 305. *Yang X., Xu X., Zhou G.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 913. https://doi.org/10.1039/C4TC02474E
- 306. *Yang X., Zhou G., Wong W.-Y.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8484. https://doi.org/10.1039/C5CS00424A

- 307. Baldo M.A., O'Brien D.F., You Y. et al. // Nature. 1998. V. 395. P. 151. https://doi.org/10.1038/25954
- 308. *Lai S.W.*, *Cheung K.K.*, *Chan M.C.W.*, *Che C.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 182. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<182::AID-ANIE182>3.0.CO;2-X
- 309. Wu Y., Wen Z., Wu J.I.-C., Teets T.S. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 16028. https://doi.org/10.1002/chem.202002775
- 310. *Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Y.V.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 155. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004380
- 311. *Bren V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 1017. https://doi.org/10.1070/RC2001v070n12ABEH000667
- 312. Shi H., Wang Y., Lin S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 6410. https://doi.org/10.1039/D1DT00592H
- 313. *Ma D.-L.*, *Lin S.*, *Wang W. et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 878. https://doi.org/10.1039/C6SC04175B
- 314. Ramón-Márquez T., Marín-Suárez M., Fernández-Gutiérrez A. et al. Iridium Complexes in the Development of Optical Sensors, in Iridium(III) // Optoelectronic and Photonics Applications / Ed. E. Zysman-Colman. John Wiley & Sons, 2017. 479 p.
- Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. // Nature. 1965.
   V. 205. P. 698. https://doi.org/10.1038/205698a0
- 316. *Rottenberg S., Disler C., Perego P.* // Nat. Rev. Cancer. 2021. V. 21. P. 37. https://doi.org/10.1038/s41568-020-00308-y

- 317. *Kelland L.* // Nat. Rev. Cancer. 2007. V. 7. P. 573. https://doi.org/10.1038/nrc2167
- 318. Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 5219. https://doi.org/10.1039/C2CC30678F
- 319. *Hillard E.A.*, *Jaouen G.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 20. https://doi.org/10.1021/om100964h
- 320. *Hussaini S.Y., Haque R.A., Razali M.R.* // J. Organomet. Chem. 2019. V. 882. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.01.003
- 321. Budagumpi S., Haque R.A., Endud S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 4367. https://doi.org/10.1002/ejic.201300483
- 322. *Hindi K.M., Panzner M.J., Tessier C.A. et al.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 3859. https://doi.org/10.1021/cr800500u
- 323. *Montanel-Perez S., Elizalde R., Laguna A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 39-40. P. 44273. https://doi.org/10.1002/ejic.201900606
- 324. *Montanel-Pérez S., Herrera R.P., Laguna A. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9052. https://doi.org/10.1039/C5DT00703H
- 325. *Bertrand B., Romanov A.S., Brooks M. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 15875. https://doi.org/10.1039/C7DT03189K
- 326. Farrell N.P. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8773. https://doi.org/10.1039/C5CS00201J
- 327. *Komeda S., Moulaei T., Chikuma M. et al.* // Nucleic Acids Res. 2010. V. 39. P. 325. https://doi.org/10.1093/nar/gkq723
- 328. *Komeda S., Moulaei T., Woods K.K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 16092. https://doi.org/10.1021/ja062851y

# \_ КООРДИНАЦИОННЫЕ \_\_\_ СОЕЛИНЕНИЯ

УДК 54-386+546.87+548.73+543.421/.424+544.016.2

# ПСЕВДОБИЯДЕРНЫЙ [ $Bi(S_2CN^iPr_2)_3$ ] $_2$ И ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ [ $Bi(S_2CN^iPr_2)_2$ ][ $Bi(S_2CN^iPr_2)Cl_3$ ] КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III): ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $Bi\cdots S$ , $Bi\cdots Cl$ , $S\cdots Cl$ ) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2022 г. Е. В. Новикова<sup>а</sup>, А. С. Заева<sup>а</sup>, Г. Л. Денисов<sup>b</sup>, И. В. Егорова<sup>c</sup>, А. В. Иванов<sup>a</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, Амурская обл., 675000 Россия <sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия <sup>c</sup>Благовещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 104, Благовещенск, Амурская обл., 675000 Россия

> \*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com Поступила в редакцию 25.06.2021 г. После доработки 09.07.2021 г. Принята к публикации 10.09.2021 г.

Получены и структурно охарактеризованы псевдобиядерный  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2$  (I) и 1D-псевдополимерный  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_2][Bi(S_2CN^iPr_2)Cl_3]$  (II) комплексы висмута(III). Вторичные связи  $Bi\cdots S$ ,  $Bi\cdots Cl$  и  $S\cdots Cl$  объединяют моноядерные структурные единицы комплексов, играя ключевую роль в самоорганизации их супрамолекулярных структур. Термическое поведение полученных соединений изучено методом синхронного термического анализа в атмосфере аргона. По данным рентгенодисперсионного микроанализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что остаточными веществами после термолиза соединений I/II являются микрокристаллические  $Bi_2S_3/Bi_2S_3$ ,  $BiCl_3$ .

*Ключевые слова*: дитиокарбаматы висмута(III), дитиокарбаматно-хлоридные соединения висмута(III), кристаллические структуры, супрамолекулярная самоорганизация, термические превращения веществ

**DOI:** 10.31857/S0044457X2201007X

## **ВВЕДЕНИЕ**

Комплексы висмута(III), включающие дитиокарбаматные лиганды (**Dtc**), представляют практический интерес как прекурсоры Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [1—7]. Важно также отметить чрезвычайно низкую токсичность соединений висмута [8]. Поэтому для целого ряда дитиокарбаматных комплексов висмута установлена высокая противоопухолевая [9—12], антибактериальная [13—16] и противогрибковая [17] активность. Кроме того, ранее для дитиокарбаматов висмута нами была обнаружена способность к эффективному хемосорбционному связыванию золота(III) из растворов 2 М НСІ в твердую фазу с образованием сложноорганизованных в структурном отношении двойных комплексов Au(III)—Bi(III) [6, 18, 19].

Висмут(III) наряду с дитиокарбаматными комплексами, характеризующимися гомогенной координационной сферой [2–5, 14–17, 20–26], образует также разнолигандные соединения об-

щего состава [Bi(Dtc)<sub>2</sub>Cl] [27–31] и [Bi(Dtc)Cl<sub>2</sub>] [31–33<sup>1</sup>], внутренняя сфера которых дополнительно включает хлорид-ионы. Первые формируют псевдобиядерные образования [Bi(Dtc)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> за счет межмолекулярных парных вторичных взаимодействий Bi···S, тогда как вторые характеризуются 1D-полимерными структурами, в которых соседние атомы висмута объединяются одним или двумя мостиковыми лигандами  $\mu_2$ -Cl.

В настоящей работе получены и структурно охарактеризованы псевдобиядерный диизопропилдитиокарбамат висмута(III) [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_3$ ] (I) и псевдополимерный дитиокарбаматно-хлоридный комплекс нового типа [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_2$ ][Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}$ Cl $_3$ ] (II). В первом соединении структурно-неэквивалентные моноядерные фрагменты [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}$ Си $_3O-C_3H_7$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Приведены структурные данные для сольватированного аддукта состава [Bi(Py)<sub>3</sub>( $S_2$ CNEt<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] · Py [33].

 $C_3H_7)_2\}_3]$  объединяются тремя существенно неравноценными вторичными связями  $Bi\cdots S$ ; тогда как во втором катионную и анионную части комплекса связывают множественные вторичные связи  $Bi\cdots Cl$ ,  $Bi\cdots S$  и  $S\cdots Cl$ . Термическое поведение комплексов изучено методом синхронного термического анализа (**CTA**) с идентификацией финальных продуктов термолиза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диизопропилдитиокарбамат натрия  $Na\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\} \cdot 3H_2O$  [34] получали взаимодействием диизопропиламина  $HN(uso-C_3H_7)_2$  (Sigma) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [35].

Синтез I, II. Псевдобиядерный *трис* (N, N-диизопропилдитиокарбамато-S,S')висмут (III) [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_3$ ] (I) и псевдополимерный трихлоро (N, N-диизопропилдитиокарбамато-S,S')висмутат (III) *бис* (N, N-диизопропилдитио-карбамато-S,S')висмута (III) [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_2$ ] · [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_2$ ] · [Bi $\{S_2CN(uso-C_3H_7)_2\}_2$ ] (II) получали согласно следующим реакциям:

$$\begin{aligned} & BiCl_3 + 3Na\{S_2CN(u3o-C_3H_7)_2\} = \\ & = [Bi\{S_2CN(u3o-C_3H_7)_2\}_3] + 3NaCl; \\ & 2BiCl_3 + 3Na\{S_2CN(u3o-C_3H_7)_2\} = \\ & = [Bi\{S_2CN(u3o-C_3H_7)_2\}_2] \cdot \\ & \cdot [Bi\{S_2CN(u3o-C_3H_7)_2\}Cl_3] + 3NaCl. \end{aligned}$$

Реакции проводили в растворе ацетона, при получении комплексов I/II использовали 3%-ный избыток лиганда  ${}^{\rm i}{\rm Pr_2}{\rm Dtc/BiCl_3}$ . Реакционные смеси перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем растворы комплексов отделяли от осадка NaCl фильтрованием. Для улучшения кристаллизации комплексов растворы вдвое разбавляли этанолом. Красно-оранжевые/желтые призматические кристаллы I/II получали медленным испарением органических растворителей при комнатной температуре. Выход составил 82.2/71.7%;  $t_{\rm пл}=163-164$ °C/разложение без плавления.

ИК-спектр I (КВг; v,  $cm^{-1}$ ): 2997 сл, 2968 с, 2925 с, 2869 сл, 1475 с, 1454 сл, 1439 с, 1409 сл, 1379 сл, 1366 с, 1349 сл, 1309 о.с, 1191 с, 1143 с, 1101 ср, 1054 сл, 1031 с, 934 сл, 904 сл, 846 ср, 788 ср, 752 сл, 668 сл, 638 сл, 609 сл, 583 ср, 529 сл, 474 сл.

	C	Н	N
Найдено, %:	34.72;	5.94;	5.66.
Для $C_{42}H_{84}N_6S_{12}$	Bi <sub>2</sub> (I)		
вычислено, %:	34.18;	5.74;	5.69.

ИК-спектр II (КВг; v, см $^{-1}$ ): 2997 сл, 2974 с, 2929 ср, 2869 ср, 1485 о.с, 1464 сл, 1446 ср, 1383 ср, 1370 с, 1325 о.с, 1187 с, 1140 с, 1116 ср, 1028 с, 940 сл, 924 сл, 901 сл, 845 ср, 786 ср, 615 сл, 578 с, 528 ср, 474 ср.

	C	H	N
Найдено, %:	24.04;	4.08;	3.80.
Для $C_{21}H_{42}N_3S_6C_{42}$	$Cl_3Bi_2$ (II)		
вычислено, %:	23.95;	4.02;	3.99.

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с КВг, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup> (программный продукт FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО "Мониторинг", Россия). Элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108.

**РСА** выполнен с призматических монокристаллов на дифрактометре Bruker Apex II DUO при 120 K (ССD-детектор,  $MoK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Расчеты по определению структур проведены с использованием программы SHELXT [36] с последующим уточнением полноматричным MHK с помощью программы OLEX2 [37] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении в модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей и валентные углы для полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССОС № 2031830 (I) и 2031961 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Термическое поведение комплексов I/II** изучали методом синхронного термического анализа с параллельной регистрацией кривых термогравиметрии ( $\mathbf{T}\mathbf{\Gamma}$ ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования проводили на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, что обеспечивало давление паров в процессе термолиза, равное 1 атм. Нагревание до 400/500°С проводили со скоростью 5 град/мин в атмосфере аргона. Масса навесок составляла 2.899-7.911 (I)/3.341-4.211 мг (II). Точность измерения температуры  $\pm 0.6^{\circ}$ С, изменения массы  $\pm 1 \times 10^{-4}$  мг. Для выявления аморфного состояния комплекса I исследования дополнительно проводили в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин, масса навески 5.058 мг, точность измерения температуры  $\pm 0.8$ °C. При записи

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II	
Брутто-формула	$C_{42}H_{84}N_6S_{12}Bi_2$	$C_{21}H_{42}N_3S_6Cl_3Bi_2$	
M	1475.83	1053.24	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_1$	
Z	2	2	
a, Å	11.3176(7)	8.1177(7)	
b, Å	20.6092(13)	10.6674(10)	
c, Å	13.9691(9)	20.0499(19)	
α, град	90	90	
β, град	113.2600(10)	92.197(2)	
ү, град	90	90	
V, Å <sup>3</sup>	2993.4(3)	1734.9(3)	
$\rho_{\text{выч}},  \text{г/cm}^3$	1.637	2.016	
μ, cм <sup>-1</sup>	6.323	10.738	
F(000)	1472	1004	
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	$0.41 \times 0.38 \times 0.35$	$0.39 \times 0.37 \times 0.34$	
Область сбора данных по θ, град	1.869-27.000	2.033-26.999	
Интервалы индексов отражений	$-14 \le h \le 14, -26 \le k \le 26,$ $-17 \le l \le 17$	$-10 \le h \le 10, -13 \le k \le 13,$ $-25 \le l \le 25$	
Измерено отражений	32001	18496	
Независимых отражений ( $R_{\rm int}$ )	13 028	7572	
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11 560	6634	
Переменных уточнения	584	329	
GOOF	0.784	0.870	
<i>R</i> -факторы по $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0.0322, wR_2 = 0.0628$	$R_1 = 0.0392, wR_2 = 0.0786$	
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0403, wR_2 = 0.0661$	$R_1 = 0.0481, wR_2 = 0.0824$	
Остаточная электронная плотность $(\min/\max)$ , $e/Å^3$	-0.827/1.017	-1.569/2.568	

кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образовавшегося в результате термолиза комплексов, исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss SIG-MA (Германия), оснащенном для качественного определения химического состава системой микроанализа Oxford X-MAX (Англия) с дисперсией по энергии и длинам волн.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры исследуемых комплексов I/II включают высокоинтенсивные полосы поглощения при 1475/1485 см<sup>-1</sup>, которые отражают валент-

ные колебания частично двойных связей v(C-N)в >NC(S)S-группах лигандов <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Dtc. Соотношение между приведенными характеристиками согласуется с отмеченной нами ранее тенденцией к возрастанию частоты колебаний обсуждаемых связей при замещении Dtc-лигандов на анионы Cl- во внутренней сфере висмута [31]. Важно отметить, что возрастание частоты колебаний связи ν(C-N) является прямым указанием на повышение вклада двоесвязанности в формально ординарную связь N-C(S)S. Поэтому в комплексе II ожидаются более короткие связи N-C(S)S, чем в I (средняя длина связей N-C(S)S в II -1.326 Å, в  $I - 1.334 \,\text{Å}$ , табл. 2). Кроме того, ИК-спектр комплекса II характеризуется смещением в высокочастотную область интенсивной полосы v(N-C), обусловленной валентными колебаниями орди-

**Таблица 2.** Длины связей  $(d, \mathring{\mathbf{A}})$ , валентные  $(\omega, \operatorname{град})$  и торсионные  $(\phi, \operatorname{град})$  углы в структурах I и II

Связь	d, Å	Связь	d, Å
		I	<u>.</u>
Bi(1)-S(1)	2.630(2)	Bi(2)—S(7)	2.919(2)
Bi(1)– $S(2)$	2.929(2)	Bi(2)-S(8)	2.779(2)
Bi(1)-S(3)	2.887(2)	Bi(2)—S(9)	2.719(2)
Bi(1)– $S(4)$	2.731(2)	Bi(2)—S(10)	2.878(2)
Bi(1)—S(5)	2.801(2)	Bi(2)—S(11)	2.631(2)
Bi(1)—S(6)	2.954(2)	Bi(2)—S(12)	2.970(2)
Bi(1)···S(8)	3.464(2)	Bi(2)···S(6)	3.140(2)
Bi(1)···S(9)	3.371(2)	S(7)-C(4)	1.723(9)
S(1)-C(1)	1.742(9)	S(8)–C(4)	1.751(9)
S(2)-C(1)	1.714(9)	S(9)–C(5)	1.759(10)
S(3)-C(2)	1.730(9)	S(10)-C(5)	1.714(10)
S(4)-C(2)	1.756(9)	S(11)–C(6)	1.746(9)
S(5)-C(3)	1.745(9)	S(12)–C(6)	1.714(9)
S(6)-C(3)	1.724(8)	N(4)-C(4)	1.327(11)
N(1)-C(1)	1.346(11)	N(5)-C(5)	1.338(11)
N(2)-C(2)	1.324(11)	N(6)–C(6)	1.335(11)
N(3)-C(3)	1.335(10)		
Bi(1)-Cl(1)	2.697(3)	II    Bi(2)—S(6)	2.646(3)
Bi(1)-Cl(2)	2.647(4)	Bi(2)···S(1)	3.247(3)
Bi(1)-Cl(3)	2.692(3)	Bi(2)···Cl(3)	3.182(3)
Bi(1)-S(1)	2.797(3)	$Bi(2)^a \cdots Cl(1)$	3.190(4)
Bi(1)—S(2)	2.581(3)	Bi(2) <sup>a</sup> ····Cl(2)	3.203(4)
S(1)-C(1)	1.720(13)	S(3)-C(2)	1.751(13)
S(2)-C(1)	1.732(13)	S(4)-C(2)	1.717(14)
N(1)–C(1)	1.339(16)	S(5)-C(3)	1.714(13)
Bi(2)—S(3)	2.677(3)	S(6)-C(3)	1.763(13)
Bi(2)—S(4)	2.736(3)	N(2)-C(2)	1.317(17)
Bi(2)—S(5)	2.747(3)	N(3)-C(3)	1.321(16)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(1)Bi(1)S(2)	63.57(7)	I    S(7)Bi(2)S(8)	62.77(6)
S(3)Bi(1)S(4)	63.54(7)	S(9)Bi(2)S(10)	63.91(7)
S(5)Bi(1)S(6)	62.16(6)	S(11)Bi(2)S(12)	63.51(6)
S(1)C(1)S(2)	116.5(5)	S(7)C(4)S(8)	117.5(5)
S(3)C(2)S(4)	116.3(5)	S(9)C(5)S(10)	117.3(5)
S(5)C(3)S(6)	118.0(5)	S(11)C(6)S(12)	117.8(5)
C(1)S(1)Bi(1)	90.0(3)	C(4)S(7)Bi(2)	87.8(3)
C(1)S(2)Bi(1)	81.0(3)	C(4)S(8)Bi(2)	91.9(3)
C(2)S(3)Bi(1)	87.7(3)	C(5)S(9)Bi(2)	91.3(3)
C(2)S(4)Bi(1)	92.3(3)	C(5)S(10)Bi(2)	87.0(3)
C(3)S(5)Bi(1)	91.3(3)	C(6)S(11)Bi(2)	91.0(3)
C(3)S(6)Bi(1)	86.7(3)	C(6)S(12)Bi(2)	80.8(3)
- (J)(())D1(1)	00.7(3)		00.0(3)

Таблица 2. Окончание

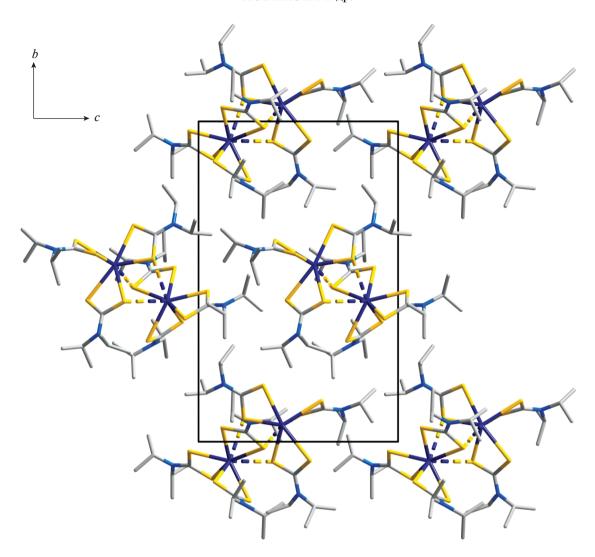
Связь	d, Å	Связь	d, Å
		II	
S(1)Bi(1)S(2)	66.32(10)	C(3)S(5)Bi(2)	87.9(4)
S(3)Bi(2)S(4)	65.78(10)	Cl(1)Bi(1)Cl(2)	86.93(12)
S(5)Bi(2)S(6)	65.84(10)	Cl(2)Bi(1)Cl(3)	92.86(12)
S(1)C(1)S(2)	117.3(8)	Cl(1)Bi(1)Cl(3)	177.39(12)
S(3)C(2)S(4)	115.9(8)	S(1)Bi(1)Cl(1)	95.24(10)
S(5)C(3)S(6)	115.0(7)	S(1)Bi(1)Cl(2)	147.95(11)
C(1)S(1)Bi(1)	84.7(4)	S(1)Bi(1)Cl(3)	86.32(10)
C(1)S(2)Bi(1)	91.5(5)	S(2)Bi(1)Cl(1)	90.65(12)
C(2)S(3)Bi(2)	89.7(5)	S(2)Bi(1)Cl(2)	81.71(11)
C(2)S(4)Bi(2)	88.5(5)	S(2)Bi(1)Cl(3)	91.90(11)
Угол	ф, град	Угол	ф, град
		Ĭ	1
Bi(1)S(1)S(2)C(1)	145.9(6)	Bi(2)S(7)S(8)C(4)	178.0(6)
Bi(1)S(3)S(4)C(2)	175.7(6)	Bi(2)S(9)S(10)C(5)	-172.0(7)
Bi(1)S(5)S(6)C(3)	-164.3(6)	Bi(2)S(11)S(12)C(6)	149.5(6)
S(1)C(1)N(1)C(10)	-173.8(7)	S(7)C(4)N(4)C(28)	-163.6(8)
S(2)C(1)N(1)C(7)	175.4(7)	S(8)C(4)N(4)C(28)	18.6(13)
S(3)C(2)N(2)C(13)	-8.2(13)	S(9)C(5)N(5)C(34)	-1.0(12)
S(4)C(2)N(2)C(13)	171.8(7)	S(10)C(5)N(5)C(34)	178.3(7)
S(5)C(3)N(3)C(22)	-161.4(7)	S(11)C(6)N(6)C(40)	-14.2(12)
S(6)C(3)N(3)C(22)	20.4(12)	S(12)C(6)N(6)C(37)	-5.8(12)
	•	ΪΪ	•
Bi(1)S(1)S(2)C(1)	-175.0(9)	S(4)C(2)N(2)C(13)	-17.1(17)
S(1)C(1)N(1)C(4)	-168.9(10)	Bi(2)S(5)S(6)C(3)	-167.9(8)
S(2)C(1)N(1)C(4)	9.6(17)	S(5)C(3)N(3)C(19)	0.5(17)
Bi(2)S(3)S(4)C(2)	176.0(8)	S(6)C(3)N(3)C(19)	180.0(9)
S(3)C(2)N(2)C(13)	160.7(9)		

Примечание. Симметрическое преобразование:  $^{a}$  1 + x, y, z (II).

нарных связей  $N-CH < {}^{i}Pr_{2}Dtc$ -лигандов [38], которая проявляется при  $1325 \, \text{см}^{-1}$  (для сравнения в спектре I соответствующая полоса регистрируется при 1309 см $^{-1}$ ). К асимметричным ( $\nu_{as}$ ) и симметричным (v<sub>s</sub>) валентным колебаниям групп -C(S)S- в I/II отнесены соответственно полосы поглощения высокой интенсивности  $1143/1140 \text{ см}^{-1}$  и слабоинтенсивные полосы при  $934/940 \text{ см}^{-1}$  [39–41]. В свою очередь, полосы поглощения валентных колебаний связей С-Н алкильных заместителей ( $v_{as}(CH_3)$ ,  $v_s(CH_3)$  и v(CH)) отмечены соответственно при 2968/2974, 2869/2869 и 2925/2929 см<sup>-1</sup> [42]. Типичными для изопропильных групп являются также деформационные колебания ( $\delta_s$ ), расщепленная полоса поглощения которых обычно проявляется около

1375 см $^{-1}$  [43]; в обсуждаемых ИК-спектрах комплексов I/II к  $\delta_s$ (—СН(СН $_3$ ) $_2$ ) отнесены полосы при 1379, 1366/1383, 1370 см $^{-1}$ .

Структурная организация полученных соединений висмута(III) установлена прямым методом PCA. Элементарные ячейки комплексов I/II включают по две формульные единицы  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2/[Bi(S_2CN^iPr_2)_2][Bi(S_2CN^iPr_2)Cl_3]$  (табл. 1, рис. 1, 2). Основной структурной единицей I является псевдобиядерное образование  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2$  (рис. 3), в состав которого входят две структурно-неэквивалентные молекулы  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]$ , включающие по совокупности шесть неэквивалентных  $^iPr_2Dtc$ -лигандов. Для лигандов характерна S,S'-анизобидентатно-терминальная координация, одна из связей Bi-S

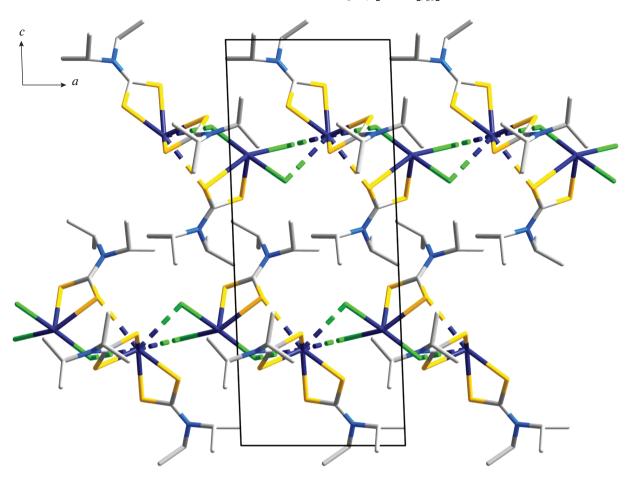


**Рис. 1.** Проекция псевдобиядерной структуры I на плоскость bc. Пунктиром показаны вторичные связи Bi ··· S.

(2.630-2.801 Å) заметно короче другой (2.878-2.970 Å), что приводит к построению четырехчленных металлоциклов [BiS<sub>2</sub>C] и сопровождается формированием для металлических атомов шестерного окружения [BiS<sub>6</sub>]. Нужно отметить, что в четырех металлоциклах [BiS<sub>2</sub>C] значения торсионных углов Bi-S-S-C (табл. 2) указывают на относительно небольшое отклонение атомов от плоскостной конфигурации, тогда как геометдвух других - [Bi(1)S(1)S(2)C(1)] и [Bi(2)S(11)S(12)C(6)] — соответствует конформации "бабочка" (рис. 4): оба обсуждаемых цикла характеризуются перегибом вдоль оси S-S, углы между плоскостями полуциклов [BiSS] и [SSC] составляют 145.9° и 149.5° соответственно. Рассмотрение неэквивалентных моноядерных молекул  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]$  позволяет отметить, что в каждой из них соответственные углы S(3)Bi(1)S(6)  $(154.93^{\circ})$  и S(7)Bi(2)S(10)  $(157.58^{\circ})$  в два раза превышают значения противолежащих углов S(4)Bi(1)S(5) (77.45°) и S(8)Bi(2)S(9) (74.42°). Это обстоятельство прямо указывает на эффект структурного влияния пространственно-направленной неподеленной пары электронов металла [44], что ранее наблюдалось нами не только в комплексах висмута(III) [24, 25], но и свинца(II) [45].

Несимметричное взаимное расположение неэквивалентных моноядерных молекул состава  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]$  приводит к необычному способу формирования псевдодимера  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2$  (межатомное расстояние Bi(1)—Bi(2) 4.1563(5) Å) при участии трех существенно неравноценных вторичных связей  $Bi\cdots S^2$ . Один из атомов висмута

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Концепция вторичных связей была предложена для характеристики взаимодействий между атомами, находящимися на расстояниях, близких к суммам их ван-дер-ваальсовых радиусов [46].



**Рис. 2.** Проекция псевдополимерной структуры II на плоскость ac. Псевдополимерные цепи направлены вдоль оси a; пунктиром показаны вторичные связи  $Bi \cdots S$  и  $Bi \cdots Cl$ .

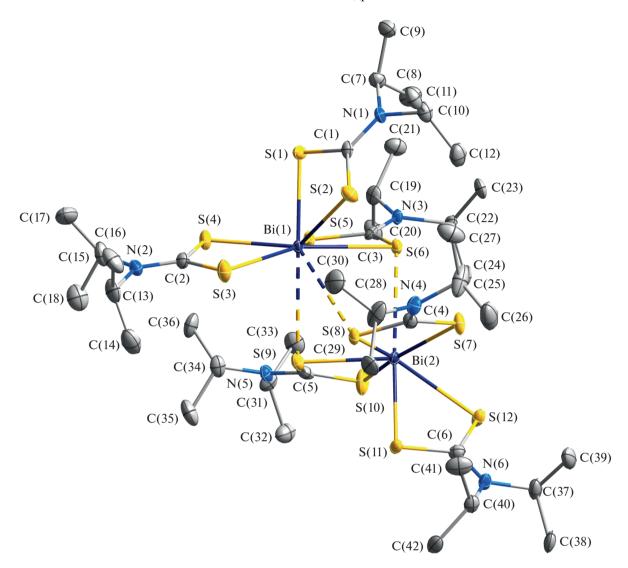
образует наиболее короткую межмолекулярную вторичную связь Bi(2)···S(6) длиной 3.140 Å; тогда как второй участвует в относительно слабом взаимодействии с двумя атомами серы: Bi(1)···S(9) 3.371 Å, Bi(1)···S(8) 3.464 Å. (Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута<sup>3</sup> и серы (1.80 Å [50]) значительно превышает длину каждой из обсуждаемых вторичных связей Bi···S.)

В комплексе II внутренняя сфера одного из атомов висмута включает два неэквивалентных S,S'-анизобидентатно-координированных  $^iPr_2Dtc$ -лиганда; тогда как второй, наряду с дитиокарбаматным лигандом, присоединяет три аниона  $Cl^-$ . Таким образом, состав координационных сфервисмута(III) определяет ионную природу комплекса  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_2][Bi(S_2CN^iPr_2)Cl_3]$ . При этом каждый из комплексных анионов за счет атомов хлора и серы, выполняющих  $\mu_2$ -мостиковую функцию, образует две пары вторичных связей:

Bi(2)···S(1) 3.247 Å, Bi(2)···Cl(3) 3.182 Å и Bi(2)<sup>a</sup>···Cl(1) 3.190 Å, Bi(2)<sup>a</sup>···Cl(2) 3.203 Å (табл. 2) с двумя ближайшими соседями – противоионами  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_2]^+$ . Результатом совместного проявления этих взаимодействий является формирование зигзагообразной псевдополимерной цепи (угол BiBiBi 148.084(13)°, межатомное расстояние Bi(1)—Bi(2) 4.2999(7) Å), включающей чередование катионных и анионных структурных единиц (рис. 5). Дополнительный вклад в межионное связывание и общую структурную стабилизацию обсуждаемой супрамолекулярной цепи вносят также вторичные связи S···Cl, наиболее значимыми из которых являются S(4)<sup>а</sup>···Cl(1) 3.204(5) Å и S(5)...Cl(3) 3.395(5) Å (для сравнения: сумма вандер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора составляет 3.55 Å [50]), и относительно слабое взаимодействие Bi(1)…S(6)<sup>a</sup> 3.515(3) Å.

Термическое поведение I и II было изучено методом СТА (ТГ + ДСК) в атмосфере аргона. Кривые ТГ указывают на термическую устойчивость комплексов I/II до  $\sim$ 205/160°C, после чего фикси-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Предлагаемые для ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута значения 2.3 [47], 2.38 [48] и 2.54 Å [49] заметно разнятся.



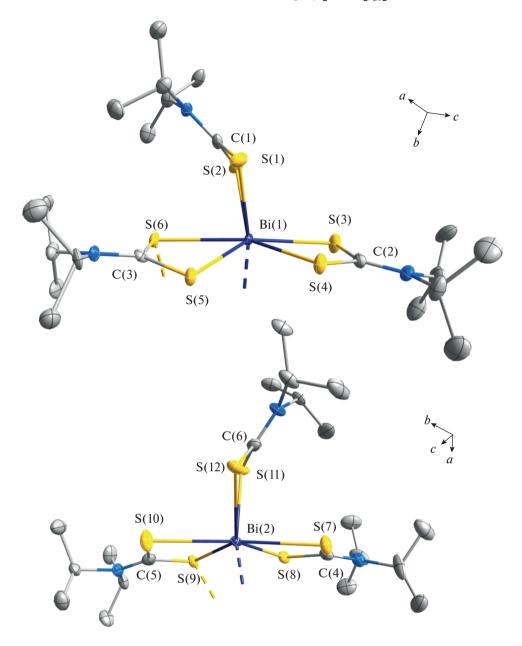
**Рис. 3.** Молекулярная структура псевдодимера состава  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2$  (I); пунктиром показаны вторичные связи  $Bi\cdots S$ . Эллипсоиды 50%-ной вероятности; атомы водорода не приведены.

руют начало плавной потери массы (рис. 6, 7). Несмотря на сложный характер протекания термолиза дитиокарбаматных комплексов [51, 52], основная потеря массы I (65.11%) формально проходит в одну стадию на крутопадающем участке кривой  $T\Gamma$  (230–295°C) с максимальной скоростью потери массы при 280.4°С. При 300°С масса остаточного вещества практически стабилизируется и по завершении измерений составляет 34.76%, что полностью согласуется с расчетным значением для  $Bi_2S_3^4$  34.84%. По данным сканирующей электронной микроскопии, остаточное вещество (после термолиза комплекса I) представляет собой совокупность микрокристалличе-

ских пластинок и игл, собранных в пучки (рис. 8а). При качественном определении химического состава, выполненного методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра, показано присутствие в энергодисперсионных спектрах исследуемого вещества характеристических пиков висмута и серы (рис. 8а), что также подтверждает образование  $Bi_2S_3$ .

В низкотемпературной области, еще до начала потери массы, кривая ДСК кристаллов I (рис. 6) обнаруживает два эндоэффекта с экстремумами при 153.9 и 162.0°С. Последний обусловлен плавлением образца (экстраполированная  $t_{\text{пл}} = 160.2$ °С; плавление в капилляре при 163—164°С). Нагрев исследуемого образца в стеклянном капилляре показал, что в температурном диапазоне проявления первого эндоэффекта

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> В работе [53] образование сульфидов металлов в результате термолиза комплексов, включающих серосодержащие лиганды, объясняется с позиций термодинамики.

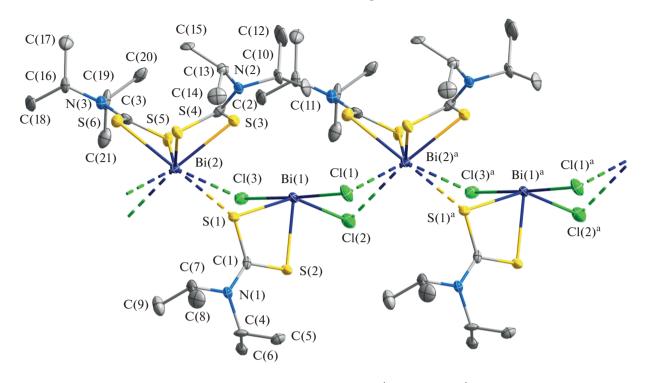


**Рис. 4.** Строение моноядерных структурных фрагментов  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]$ , иллюстрирующее перегиб металлоциклов [Bi(1)S(1)S(2)C(1)] и [Bi(2)S(11)S(12)C(6)] вдоль оси S-S. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; атомы водорода не приведены.

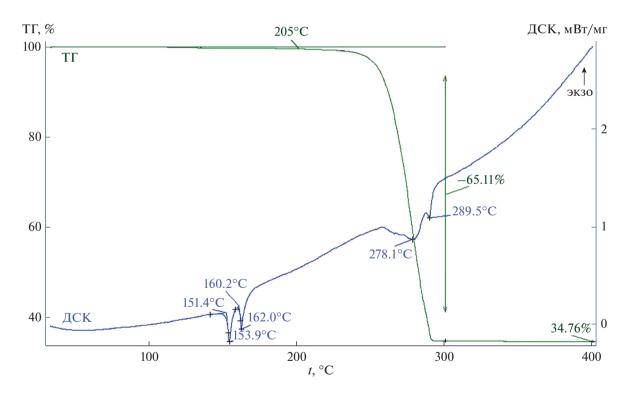
(150—158°С) вещество приобретает вид стекловидной массы, что, вероятно, обусловлено разрыхлением его кристаллической решетки. В пользу этого говорит следующее обстоятельство: кривая ДСК порошка диизопропилдитиокарбамата висмута(III), полученного осаждением из водной фазы, регистрирует в обсуждаемой температурной области только уширенный асимметричный эндоэффект плавления с экстремумом при 164.6°С. Кроме того, на участке кривой ДСК (рис. 6), который проецируется на крутопадающую ступень кривой ТГ, отмечены эндоэффекты

(с экстремумами при 278.1 и 289.5°С), отражающие сложный характер протекания формально одностадийного процесса термолиза I и испарение летучих продуктов разложения.

Для получения дополнительной информации о низкотемпературных эндоэффектах, обсуждавшихся выше, кристаллы комплекса I исследовали в программируемом режиме нагрев—охлаждение—нагрев: нагревали со скоростью 10 град/мин до 176.8°С с последующим охлаждением со скоростью 10 град/мин до 50°С (экзоэффект кристаллизации расплава не наблюдался) и повтор-



**Рис. 5.** Четырехзвенный фрагмент псевдополимерной цепи ([Bi( $S_2$ CN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Bi( $S_2$ CN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][ $S_1$ )<sub>n</sub>; пунктиром показаны вторичные связи Bi···S и Bi···Cl. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; атомы водорода не приведены.



**Рис. 6.** Кривые ТГ и ДСК комплекса I.

ным нагревом до 170°С (эндоэффекты, наблюдавшиеся при первичном нагреве, зарегистрировать также не удалось). При вскрытии тигля был обнаружен затвердевший расплав оранжевого цвета, который был оставлен на 24 дня. По истечении этого времени для исследуемого образца была по-

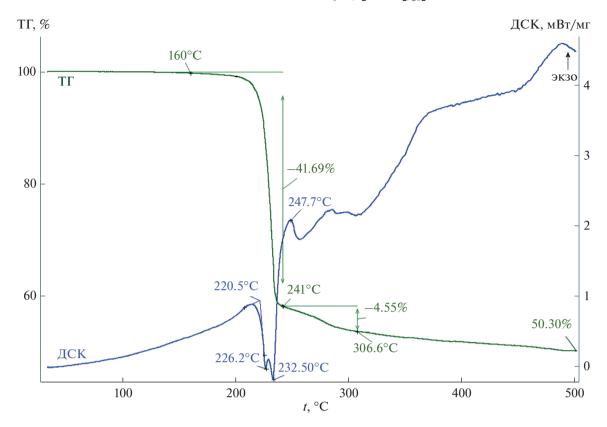
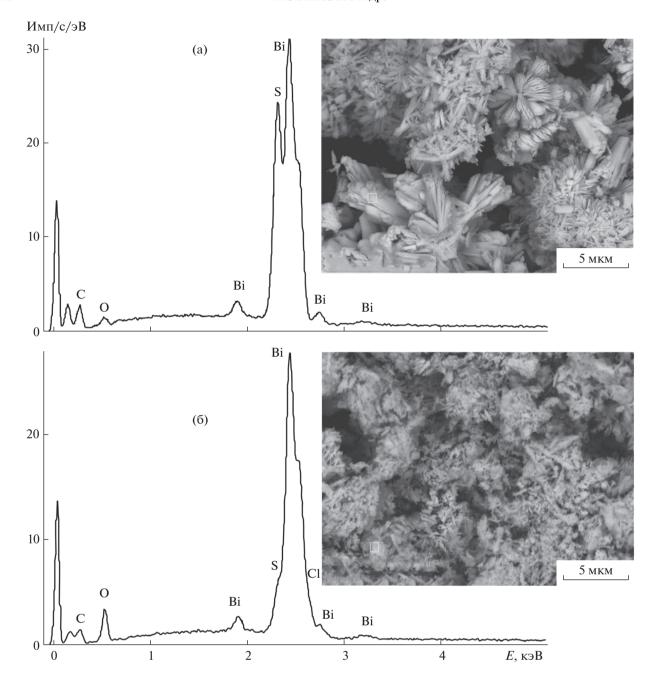


Рис. 7. Кривые ТГ и ДСК комплекса II.

лучена типичная для аморфных веществ термограмма (рис. 9), включавшая эффект стеклования комплекса І при  $t_{\rm g}=71.5^{\circ}{\rm C}$  [54] с последующей кристаллизацией метастабильной фазы при 124.2°C [55]. Двойной пик кристаллизации, вероятно, свидетельствует об экзотермическом переходе метастабильной фазы в более устойчивую (131.5°C) с последующим ее плавлением при 162.6°C [56].

Кривая ТГ комплекса II фиксирует две ступени потери массы (рис. 7). Основная потеря массы (41.69%), наблюдаемая в температурном диапазоне 200-241°C, указывает на термолиз комплекса одновременно по катиону и аниону; максимальная скорость потери массы приходится на 231°C. На кривой ДСК (рис. 7) обсуждаемый процесс отражают два частично перекрывающихся эндоэффекта с экстремумами при 226.2 и 232.5°C. (В низкотемпературной области ДСК термический эффект, связанный с плавлением образца, не регистрируется; попытка определения  $t_{пл}$  комплекса II в капилляре также подтвердила отсутствие признаков плавления образца). Последующий экзоэффект (при 247.7°C), проецируемый на самое начало второй, слабо выраженной, ступени потери массы (рис. 7), следует отнести к кристаллизации образовавшегося Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Таким образом, вторая ступень (4.55%; 241.0-306.6°C) и последующий пологий участок потери массы (3.46%;  $306.6-500.0^{\circ}$ C) на кривой ТГ обусловлены испарением летучих продуктов термодеструкции II. По завершении процесса (500.0°C) остаточная масса образца составила 50.30%. При вскрытии тигля на дне обнаружены вспученные пластинки серо-черного пвета. микрокристаллическая структура которых выявлена методом электронной микроскопии (рис. 8б). Энергодисперсионные спектры, в свою очередь, показывают присутствие в исследуемом веществе Ві, S и СІ (рис. 8б), что указывает на образование двух финальных продуктов:  $Bi_2S_3$  и  $BiCl_3$ . При этом логично предположить, что первый является результатом термолиза комплекса II по катиону [Bi(S<sub>2</sub>CN<sup>i-</sup>  $\Pr_{2}$ )<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, тогда как высвобождение второго обусловлено термодеструкцией аниона [Bi(S2CNi- $Pr_2)Cl_3$ -. В этом случае остаточная масса должна составить 54.35%: 24.41% ( ${}^{1}/_{2}Bi_{2}S_{3}$ ) + + 29.94% (Bi-СІ<sub>3</sub>), определяя потерю массы в 45.65%. Суммарная потеря массы по двум ступеням дает несколько завышенное значение (46.24%), что можно объяснить начавшимся испарением  $BiCl_3$  ( $t_{\text{пл}} =$ 234°С,  $t_{\text{кип}} = 440$ °С [57]); ранее [6] нами было показано, что испарение компактного BiCl<sub>3</sub> начинается именно при 234°C. Последующий пологий участок кривой  $T\Gamma$  (306.6–500.0°C) также обу-



**Рис. 8.** Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры остаточных веществ после термолиза комплексов I/II:  $Bi_2S_3$  (а)/совокупности  $Bi_2S_3$  и  $BiCl_3$  (б).

словлен продолжающимся испарением трихлорида висмута, понижая его долю до 25.89%.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и препаративно выделены новые соединения: диизопропилдитиокарбамат висмута(III)  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_3]_2$  и дитиокарбаматно-хлоридный комплекс  $[Bi(S_2CN^iPr_2)_2][Bi(S_2CN^iPr_2)Cl_3]$  ионного типа. Первое представляет собой псевдодимер, включающий два структурно-неэквива-

лентных моноядерных фрагмента, объединенных существенно неравноценными вторичными связями Ві···S. Второе формирует супрамолекулярную псевдополимерную цепь из чередующихся ионных структурных единиц, связанных множественными вторичными связями Ві···S, Ві···Сl и S···Cl.

Исследование термического поведения полученных комплексов, выполненное методом СТА, позволило установить характер протекания термолиза и получить его финальные продукты. По-

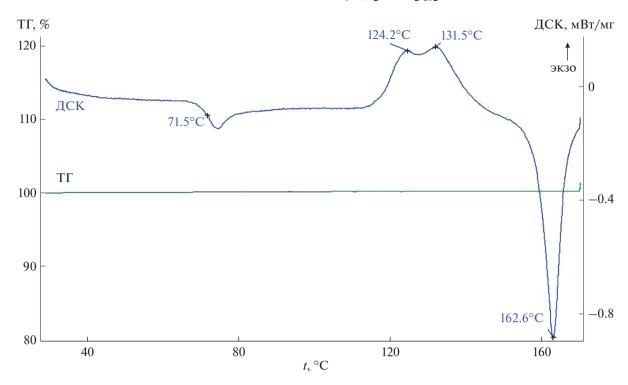


Рис. 9. Линия ТГ и кривая ДСК затвердевшего расплава кристаллов І.

казано, что соединения I/II являются удобными прекурсорами при получении микрокристаллических  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3/(\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3+\mathrm{BiCl}_3)$ , которые были идентифицированы методами рентгенодисперсионного микроанализа и электронной микроскопии.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН. Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные эксперименты проведены в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований (лаб. микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nomura R., Kanaya K., Matsuda H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. № 3. P. 939. https://doi.org/10.1246/bcsj.62.939
- 2. *Monteiro O.C.*, *Nogueira H.I.S.*, *Trindade T.*, *Motevalli M.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 6. P. 2103. https://doi.org/10.1021/cm000973y

- 3. Chauhan R., Chaturvedi J., Trivedi M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 430. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.007
- Abdullah N.H., Zainal Z., Silong S. et al. // Thermochim. Acta. 2016. V. 632. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.001
- 5. Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S. // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.026
- 6. *Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Egorova I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 518. [*Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 266.] https://doi.org/10.1134/S1070328418080043
- Onwudiwe D.C., Oyewo O.A., Atamtürk U. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 4. P. 103816. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103816
- 8. Salvador J.A.R., Figueiredo S.A.C., Pinto R.M.A., Silvestre S.M. // Future Med. Chem. 2012. V. 4. № 11. P. 1495. https://doi.org/10.4155/fmc.12.95
- Li H., Lai C.S., Wu J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007.
   V. 101. № 5. P. 809. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.010
- Ishak D.H.A., Ooi K.K., Ang K.-P. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 130. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.018
- Arda M., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // RSC Adv. 2016.
   V. 6. № 35. P. 29026.
   https://doi.org/10.1039/C6RA01181K

- 12. *Chan P.F., Ang K.P., Hamid R.A.* // Biometals. 2021. V. 34. № 2. P. 365. https://doi.org/10.1007/s10534-021-00286-0
- 13. *Chauhan H.P.S., Joshi S., Carpenter J.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. № 1. P. 117. https://doi.org/10.1007/s10973-015-5164-1
- 14. Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S. // Polyhedron. 2017. V. 121. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.09.038
- 15. *Ariza-Roldán A.O., López-Cardoso E.M., Rosas-Valdez M.E. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.06.017
- Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. // Molecules. 2020.
   V. 25. № 2. P. 305.
   https://doi.org/10.3390/molecules25020305
- 17. Ferreira I.P., de Lima G.M., Paniago E.B., Takahashi J.A., Pinheiro C.B. // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. № 6. P. 1097. https://doi.org/10.1080/00958972.2014.908188
- 18. Zaeva A.S., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 2. Р. 203. [Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 243.] https://doi.org/10.1134/S0036023615020229
- 19. Zaeva A.S., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 10. P. 644. [Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 590.] https://doi.org/10.1134/S1070328415090109
- Venkatachalam V., Ramalingam K., Casellato U., Graziani R. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 7. P. 1211. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(96)00362-2
- 21. *Lai C.S., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. № 10. P. 532. https://doi.org/10.1524/zkri.2007.222.10.532
- 22. *Li F., Yin H.-D., Zhai J., Wang D.-Q.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 5. P. m1083. https://doi.org/10.1107/S1600536806013626
- Sivasekar S., Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 419. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.04.042
- 24. *Ivanov A.V., Egorova I.V., Ivanov M.A. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2014. V. 454. № 1. Р. 16. [*Иванов А.В., Егорова И.В., Иванов М.А. и др.* // Докл. АН. 2014. Т. 454. № 2. С. 190.] https://doi.org/10.1134/S0012501614010059
- Gowda V., Sarma B., Laitinen R.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.018
- Gowda V., Sarma B., Larsson A.-C. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. № 29. P. 8882. https://doi.org/10.1002/slct.202001692
- Koh Y.W., Lai C.S., Du A.Y. et al. // Chem. Mater. 2003.
   V. 15. № 24. P. 4544. https://doi.org/10.1021/cm021813k
- 28. *Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.052

- 29. *Jamaluddin N.A.*, *Baba I.*, *Halim S.N.A.*, *Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. NCS. 2015. V. 230. № 3. P. 239. https://doi.org/10.1515/ncrs-2015-0008
- 30. Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. Р. 695. [Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 599.] https://doi.org/10.1134/ S1070328419100038
- 31. Novikova E.V., Isakovskaya K.L., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 43. [Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Анцуткин О.Н., Иванов А.В.// Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 1. С. 48.] https://doi.org/10.1134/S1070328421010036
- 32. *Bharadwaj P.K., Lee A.M., Skelton B.W. et al.* // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. № 2. P. 405. https://doi.org/10.1071/CH9940405
- 33. *Raston C.L.*, *Rawbottom G.L.*, *White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1379. https://doi.org/10.1039/DT9810001379
- 34. *Ivanov A.V., Korneeva E.V., Bukvetskii B.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 1. P. 59. [*Иванов А.В., Корнеева Е.В., Буквецкий Б.В. и др.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 1. С. 61.] https://doi.org/10.1134/S1070328408010107
- 35. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
- 36. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 37. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- Angeloski A., Baker A. T., Bhadbhade M., McDonagh A. M. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1113. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.028
- 39. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133. https://doi.org/10.1080/00958970601008846
- 40. *Brown D.A.*, *Glass W.K.*, *Burke M.A.* // Spectrochim. Acta A. 1976. V. 32. № 1. P. 137. https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80059-1
- 41. *Kellner R., Nikolov G.S., Trendafilova N.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 84. № 2. P. 233. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82413-5
- 42. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
- 43. *Гремлих Г.У.* Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО "Брукер Оптик", 2002. 93 с.
- 44. *Gillespie R.J.*, *Nyholm R.S.* // Quart. Rev. Chem. Soc. 1957. V. 11. № 4. P. 339.
- 45. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 9. P. 2510. https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.045
- 46. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60016-3
- 47. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871. [*Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031.] https://doi.org/10.1023/A:1011625728803

- 48. *Hu S.-Z.*, *Zhou Z.-H.*, *Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375. https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1158
- 49. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617. https://doi.org/10.1039/C3DT50599E
- 50. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441. https://doi.org/10.1021/j100785a001
- 51. Скачков Б.К., Олейник С.П., Матына Л.И. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 5. С. 1149.
- 52. Олейник С.П., Матына Л.И., Чистяков Ю.Д. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 6. С. 1411.

- 53. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 141.
- 54. *Widmann G.* // Thermochim. Acta. 1987. V. 112. № 1. P. 137. https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88093-0
- 55. *Wunderlich B*. Thermal Analysis of Polymeric Materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 894 p.
- Perrenot B., Widmann G. // Thermochim. Acta. 1994.
   V. 234. P. 31.
   https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85133-6
- 57. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

# \_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.6.018.42-16+541.145+544.526.2

# СИНТЕЗ, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ РЬО-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2022 г. Д. С. Ершов<sup>а, \*</sup>, Н. В. Беспрозванных<sup>а</sup>, О. Ю. Синельщикова<sup>а</sup>

 $^a$ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru
Поступила в редакцию 30.03.2021 г.
После доработки 15.07.2021 г.
Принята к публикации 16.07.2021 г.

Представлены результаты исследования фотокаталитической активности и общей электропроводности керамических материалов, формирующихся в двойной системе  $PbO-Bi_2O_3$  и в частном разрезе  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$ . Образцы синтезированы твердофазным методом и пиролизом цитратно-нитратных композиций. Исследованные составы показали степень деградации метиленового оранжевого от 30 до 90% ( $C_0=20$  мг/л, концентрация катализатора 0.01 г/мл) при облучении в течение 3 ч люминесцентной ртутной лампой. Значения ширины запрещенной зоны, оцененные по функции Кубелки—Мунка, для синтезированных образцов находятся в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ. Общая электропроводность композитов в разрезе  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$  с увеличением содержания  $Fe_2O_3$  возрастает с  $2.0 \times 10^{-4}$  до  $2.6 \times 10^{-4}$  См/см при  $500^{\circ}$ С.

*Ключевые слова:* висмутаты, твердофазный синтез, цитратно-нитратный синтез, фотокатализ, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0044457X22010032

# **ВВЕДЕНИЕ**

В системе РьО-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Fе<sub>2</sub>О<sub>3</sub> формируются соединения, интересные как для практического использования, так и для понимания взаимосвязи электрофизических свойств с их структурными особенностями. Следует отметить, что двойная система РьО-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> изучена довольно подробно [1, 2] и, согласно последним уточненным данным, в ней образуются следующие стабильные соединения:  $Bi_6Pb_2O_{11}$  (3 : 2),  $Bi_{12}PbO_{19}$  (6 : 1),  $Bi_8Pb_5O_{17}(4:5), Bi_2Pb_3O_6(1:3),$  а также ряд твердых растворов со структурами  $\alpha$ -,  $\delta$ - и  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4]. Несколько указанных составов имеют высокую проводимость по кислороду [5–9]. Проведено множество исследований по стабилизации высокопроводящей  $\delta$ -фазы  $Bi_2O_3$  типа флюорита за счет образования твердых растворов с другими оксидами, в том числе с использованием РьО [10]. В работе [5] исследована электропроводность соединения состава Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, подтвержден ее высокий уровень и показан кислородно-ионный характер. О положительном влиянии легирования Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> на механические свойства керамических таблеток РьО, используемых в качестве охлаждающего материала в твердофазных системах управления кислородом, говорилось в работе [11].

Было обнаружено, что легирование умеренным количеством  $Bi_2O_3$  (3 мас. %) может увеличить твердость в четыре раза, а прочность — в два раза по сравнению с чистым PbO. Авторами [12] разработан и запатентован полупроводниковый элемент, в состав которого входят  $Bi_2Pb_3O_6$ ,  $Bi_6Pb_2O_{11}$ ,  $Bi_{0.57}Pb_{1.43}O_{2.29}$ ,  $Bi_8Pb_5O_{17}$ ,  $Bi_{1.23}Pb_{1.43}O_{2.29}$  и др. Согласно [12], этот полупроводниковый элемент, в котором на проводящей подложке сформирована пористая тонкая пленка из композитного оксидного полупроводника, чувствителен к видимому свету, обладает высокими рабочими характеристиками и уникальной способностью одновременно пропускать не только анодный, но и катодный фототок.

В двойной системе  ${\rm Bi_2O_3-Fe_2O_3}$  особый интерес для решения экологических проблем представляют соединения  ${\rm BiFeO_3}$  и  ${\rm Bi_{25}FeO_{40}}$ . Композитные фотокатализаторы на их основе способны инициировать разложение красителей под действием видимого света [13–15], в то время как наиболее применяемые в настоящее время фотокатализаторы на основе оксида титана могут быть активированы только ультрафиолетовым излучением, на которое приходится лишь около 4% спектра солнечного света [16]. Недавние исследования композитного фотокатализатора на основе

Ві $FeO_3$ , допированного свинцом с оксидом графена (Pb-Ві $FeO_3/R$ -GO), показали, что он проявляет высокую антибактериальную эффективность в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* и грамположительных золотистых стафилококков *Staphylococcus aureus* [17].

Наравне с поиском кристаллических твердых электролитов в тройной системе  $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$  авторами [18, 19] была изучена электропроводность оксидных стекол данного состава и установлено, что она возрастает с увеличением содержания  $Fe_2O_3$ . Проводимость увеличивается с температурой, показывая общую полупроводниковую природу исследованных стекол.

Для улучшения свойств полученных материалов в качестве альтернативы традиционному твердофазному методу синтеза с целью увеличения удельной поверхности зачастую применяют методы "мягкой химии" [20, 21]. Одним из таких методов является пиролиз цитратно-нитратных композиций — простой и удобный метод получения разнообразных усовершенствованных керамических материалов, катализаторов и наночастиц [22].

Цель настоящей работы — поиск новых твердых электролитов и фотокатализаторов на основе висмутатов, определение условий их образования и исследование физико-химических свойств.

В рамках данной работы поставлены следующие задачи: определение оптимального метода синтеза и условий образования материалов, кристаллизующихся в тройной системе  $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ ; исследование их общей электропроводности и фотокаталитических свойств.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов в системе  $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$  осуществляли двумя методами: твердофазным и пиролизом цитратно-нитратных композиций.

В случае твердофазного метода в качестве исходных реактивов использовали  $Bi_2O_3$  марки "ос. ч.",  $Fe_2O_3$  "ч. д. а." и PbO "ос. ч.".

После взвешивания каждого компонента в соответствии со стехиометрией получаемых сложных композиций смесь реагентов с добавлением этанола гомогенизировали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в течение 15 мин при скорости 350 об/мин.

После гомогенизации шихты под давлением 500 МПа из нее прессовали таблетки, которые затем обжигали в корундовых тиглях при температуре, рассчитанной в соответствии с фазовой диаграммой: образец I — при  $640^{\circ}$ С в течение 8 ч; образцы II—V — при  $610^{\circ}$ С в течение 24 ч. Исходная смесь образца III также была подвергнута длительной термической обработке при  $560^{\circ}$ С в тече-

ние 72 ч для получения фазы  $\phi$ -Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$ . Для лучшего взаимодействия реагирующих компонентов между обжигами проводили промежуточные перетирания и перепрессовывания синтезируемых образцов.

При синтезе методом пиролиза использовали предварительно приготовленные водные растворы нитратов висмута  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  марки "ос. ч.", железа  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и свинца  $Pb(NO_3)_2$  марки "ч. д. а.". Для лучшего растворения нитрата висмута добавляли разбавленную азотную кислоту.

В ходе синтеза смесь растворов нитратов металлов добавляли к раствору лимонной кислоты марки "х. ч.". Условное соотношение окислителя и восстановителя  $\phi = 1$  соответствует ситуации, когда композиция  $Pb_yBi_xFe_zO_{1.5(x+z)+y}$  может быть получена непосредственно в результате реакции между топливом и окислителем без введения дополнительного кислорода:

$$x \text{Bi} (\text{NO}_3)_3 + y \text{Pb} (\text{NO}_3)_2 + z \text{Fe} (\text{NO}_3)_3 + \\ + n \text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7 \rightarrow \text{Pb}_y \text{Bi}_x \text{Fe}_z \text{O}_{1.5(x+z)+y} + \\ + [6n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2 \text{O} + (1.5(x+z)+y) \text{N}_2] \uparrow.$$

В нашем случае соотношение нитратов (окислителей) было выбрано исходя из желаемого фазового состава, в то время как соотношение между лимонной кислотой (горючим) и окислителем (нитратами металлов) было подобрано экспериментально и соответствовало  $\varphi = 0.9$ . Таким образом, это позволило вести реакцию в режиме объемного горения [23].

К полученной смеси при постоянном перемешивании медленно добавляли сильно разбавленный раствор  $NH_4OH$  до pH 5.5—6, при этом раствор становился прозрачным, что означало образование цитратных комплексов металлов.

Данный прозрачный раствор упаривали до получения ксерогеля путем термостатирования при  $80^{\circ}$ С. Полученный ксерогель прокаливали при  $500^{\circ}$ С в течение 1 ч, затем в зависимости от состава синтезируемых сложных оксидных соединений подвергали дополнительному обжигу при более высоких температурах: образец I — при  $640^{\circ}$ С в течение 8 ч; образцы II—V — при  $610^{\circ}$ С в течение 12 ч.

Для получения фазы  $\phi$ -Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$  полученный ксерогель образца III без предварительного прокаливания при 500°C сжигали при 560°C с последующей выдержкой в течение 24 ч.

Фазовый состав образцов на каждой стадии синтеза определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М, излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Идентификацию фаз исследуемых образцов осуществляли с помощью базы данных PDF-2.

Исследования микроструктуры шлифов керамических образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3. Скани-

рующая электронная микроскопия сопровождалась микрорентгеноспектральным анализом.

Удельную поверхность образцов исследовали с помощью прибора СОРБИ-М по 4-точечному методу БЭТ. Измерение удельной поверхности включает в себя несколько циклов адсорбции-десорбции и проходит в автоматическом режиме. Для работы с прибором используется специализированное программное обеспечение SORBI-M.

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя метилового оранжевого (МО). Выбор данного красителя обусловлен изученным ранее механизмом фотокаталитической деградации на висмутатах кальция под воздействием УФ-излучения [13]. В настоящей работе водный раствор МО с концентрацией 20 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором исходя из расчета 0.01 г/мл, после чего облучали люминесцентными ртутными лампами низкого давления (UVB -1%, UVA -3.8 Вт) мощностью 20 Вт в течение 3 ч. Содержание красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра ПФ-5400 после отбора и центрифугирования аликвоты.

Эффективный диаметр и распределение частиц по размерам оценивали в водной суспензии с помощью метода динамического светорассеяния (NanoBrook 90 Plus Zeta), перед измерением порошки диспергировали в воде ультразвуком в течение 40 мин.

С помощью УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в интервале длин волн 220—850 нм были получены спектры диффузного отражения всех синтезированных материалов. Для пересчета спектров диффузного отражения в спектры поглощения применяли функцию Кубелки—Мунка, численно равную коэффициенту оптического поглощения материала:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R — коэффициент диффузного отражения материала, измеренный относительно абсолютно белого тела.

Для оценки ширины запрещенной зоны использовали построение Тауца [24]:

$$(hvF(R))^{1/n} = A(hv - E_g),$$

где hv — энергия фотонов, эВ; n — константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A — коэффициент пропорциональности;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Аппроксимация линейных участков края оптического поглощения для модели прямых разрешенных переходов (n=1/2) до пересечения с осью энергии фотона hv (эВ) позволила опреде-

лить ширину запрещенной зоны  $E_{\rm g}$  полученных материалов.

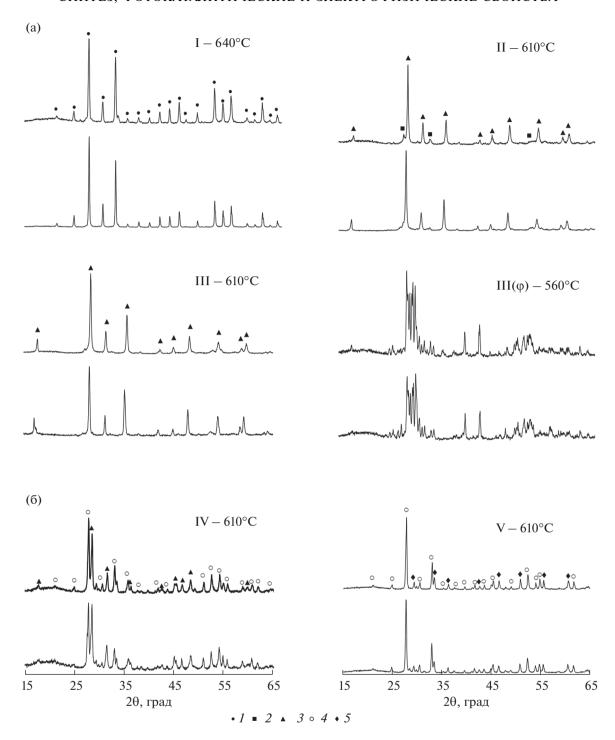
Определение общей электропроводности полученной керамики проводили двухконтактным методом в универсальной ячейке на постоянном токе с помощью RLC-метра PM6306 (рабочее напряжение 0.5 В) в диапазоне температур 20—600°С. Предварительно на торцевые поверхности цилиндрических таблеток наносили металлические контакты путем вжигания серебросодержащей проводниковой пасты при температуре 550°С (ПСН-1, производства ООО "Элма-Пасты").

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных двумя методами синтеза (твердофазным и пиролизом цитратно-нитратных композиций), представлены на рис. 1. В двойной системе PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1a) и в частном разрезе  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$ — $BiFeO_3$  (рис. 1б) тройной системы РьО-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Fе<sub>2</sub>О<sub>3</sub> были синтезированы соединения слелующей стехиометрии:  $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}, II - (PbO)_{0.55}(\bar{B}i_2O_3)_{0.45}, III (PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}, IV - (PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08},$  $V - (PbO)_{0.4} (Bi_2O_3)_{0.44} (Fe_2O_3)_{0.16}$ . Выбор составов в двойной системе РьО-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> обусловлен формированием в данных концентрациях стабильных фаз типа силленита—Ві12РьО19 (состав указан согласно фазовой диаграмме [3], далее по тексту  $Bi_{25}MO_{40}$ , где M = Fe, Pb) и твердого раствора на основе  $\beta$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, который перспективен для использования в качестве ионного проводника [5]. Крайние точки разреза  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$ были определены исходя из результатов исследования фотокаталитической активности первых трех составов (I–III) и литературных данных [13, 14] об ее усилении в висмутсодержащих композитах при формировании фазы ВіFeO<sub>3</sub>.

В системе PbO—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1а) при первом стехиометрическом соотношении (состав I) обоими методами была получена чистая фаза со структурой типа силленита (Bi<sub>12</sub>PbO<sub>19</sub> по данным PDF-2, карточка № 39-837). В случае двух других соотношений (составы II и III) основной фазой после обжига при 610°C был висмутат  $\beta$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (41-405). При меньшем содержании оксида свинца (состав II, синтезированный твердофазным методом) наблюдается присутствие небольшого количества примеси в виде кубического  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-542).

Следуя данным [25, 26], твердофазным методом синтеза с длительной термической обработкой состава III при  $560^{\circ}$ С в течение 72 ч была получена фаза  $\phi$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (COD № 96-152-6076) [27]. Использование метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе фазы  $\phi$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> не привело к снижению необходимой температуры



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов в разрезах: а - PbO-Bi $_2$ O $_3$ , б - (PbO) $_{0.6}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.4}$ –BiFeO $_3$ , синтезированных твердофазным методом (нижние кривые) и пиролизом цитратных композиций (верхние кривые). Состав композиций: I - (PbO) $_{0.143}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.857}$ , II - (PbO) $_{0.55}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.45}$ , III - (PbO) $_{0.6}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.44}$ , IV - (PbO) $_{0.5}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.42}$ (Fe $_2$ O $_3$ ) $_{0.08}$ , V - (PbO) $_{0.4}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.44}$ (Fe $_2$ O $_3$ ) $_{0.16}$ ; I- Bi $_1$ PbO $_{19}$ , 2-  $\gamma-$ Bi $_2$ O $_3$ , 3-Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$ , 4-Bi $_2$ SMO $_{40}$  (M = Fe; Pb), 5-Bi $_2$ Fe $_4$ O $_9$ .

обжига, однако позволило значительно уменьшить его длительность. Однофазный образец был получен при термообработке в течение 24 ч.

В разрезе  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$  (рис. 16) твердофазным и цитратно-нитратным методами

синтеза были получены образцы двухфазной керамики в точках  $(PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08}$  (состав IV) и  $(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}$  (состав V). Образцы состава IV при применении обоих методов имели близкий фазовый состав, в котором ос-

новными фазами являлись  $Bi_8Pb_5O_{17}$  и твердый раствор со структурой силленита  $Bi_{25}MO_{40}$  (M=Fe,Pb). При увеличении содержания  $Fe_2O_3$  (состав V) также была получена двухфазная керамика, состоящая из силленита  $Bi_{25}MO_{40}$  (M=Fe,Pb) и феррита висмута  $Bi_7Fe_4O_9$  (20-836).

На рис. 2 показаны результаты сканирующей электронной микроскопии некоторых синтезированных материалов. Видно, что синтез цитратно-нитратным методом приводит к получению более плотно спеченной керамики. Для состава IV, содержащего железо, приведены микрофотографии с большим увеличением, где отмечены две фазы (рис. 2). По результатам микрозондового анализа, они имеют состав Bi<sub>6.35</sub>Pb<sub>4.29</sub>Fe<sub>2.06</sub>O<sub>17</sub> (фаза 1) и  $Bi_{23.9}Pb_{0.93}Fe_{0.80}O_{40}$  (фаза 2), что хорошо согласуется с данными РФА, показавшими наличие в указанных образцах твердых растворов на основе  $\beta$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> и силленита Bi<sub>25</sub>MO<sub>40</sub> (M = Fe, Pb). Химический состав образца III, синтезированного цитратно-нитратным методом, соответствует соотношению  $(Bi_2O_3)_{0.39}(PbO)_{0.61}$ , твердофазным методом —  $(Bi_2O_3)_{0.38}(PbO)_{0.62}$ , что близко к взятому по шихте.

В связи с тем, что цитратно-нитратный метод синтеза не позволил уменьшить необходимую температуру конечного обжига, использованные для эксперимента по определению фотокаталитической активности образцы представляли собой порошки механически измельченной керамики с частицами субмикронного и микронного размера (по данным динамического светорассеяния, средний размер частиц составлял от 250 до 450 нм).

Удельная поверхность ряда синтезированных образцов была исследована с помощью многоточечного метода БЭТ и составила  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 1). Из полученных данных можно сделать вывод, что метод пиролиза цитратно-нитратных композиций позволяет увеличить площадь удельной поверхности образцов на  $\sim 20\%$  по сравнению с классическим твердофазным методом синтеза.

Результаты исследования фотокаталитической активности представлены на рис. 3. Все исследованные образцы проявляют фотокаталитическую активность в реакции деградации органического красителя МО. Следует отметить, что метиловый оранжевый в отсутствие фотокатализатора не разлагается и спустя 3 ч облучения показывает тот же уровень светопропускания, что и в начале эксперимента.

Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций в сравнении с классическим твердофазным синтезом положительно влияет на скорость разложения красителя и приводит к увеличению значения  $\Delta C/C_0$  за 3 ч экспонирования: на 36%

для  $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$  (I) и  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$  (III) и на 13% для  $(PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08}$  (IV).

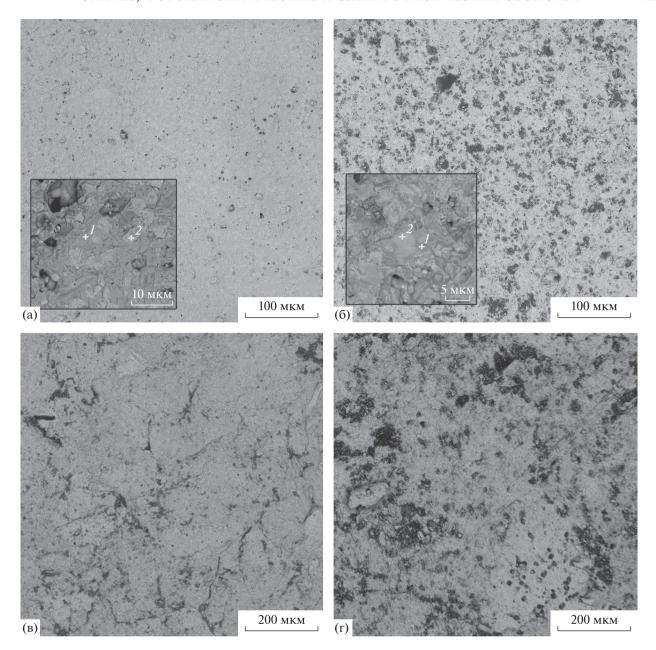
Образец на основе фазы  $\phi$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (состав III $\phi$ ), синтезированный как твердофазным методом, так и пиролизом цитратно-нитратных композиций, проявляет высокую фотокаталитическую активность с показателями разложения красителя  $MO \ge 85\%$ . Минимальный уровень деградации красителя у него составляет  $C/C_0 = 0.1$  (в случае применения твердофазного метода).

В ходе эксперимента ряд образцов (составы II–IV) изменили цвет. По результатам РФА, в них происходит частичное разложение твердых растворов на основе Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> с образованием моноклинного  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что свидетельствует о переходе части свинца в раствор. Таким образом, несмотря на высокий уровень фотокаталитической активности данные образцы не могут быть рекомендованы для очистки водных растворов. Однако они представляют интерес для изучения разложения на них органических загрязнителей в воздушной среде, что требует дополнительных исследований. Композиции на основе силленитовой фазы (I, V) оставались стабильными на протяжении всего эксперимента. Среди них наилучшие характеристики имел порошок состава  $(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}$ , синтезированный твердофазным методом. Коэффициент фотодеградации на нем составил  $C/C_0 = 0.45$ .

Помимо исследования синтезированных образцов был проведен эксперимент на коммерческом образце катализатора фирмы Aeroxide<sup>®</sup>. Условия проведения опыта совпадали с применяемыми к рассматриваемым составам. Коэффициент фотодеградации красителя после облучения в течение 3 ч составил  $C/C_0=0.05$ . При этом невозможно сказать, разложился ли краситель полностью, так как в растворе присутствует взвесь катализатора, которую не удалось до конца отцентрифугировать, что не позволяет добиться полной светопропускаемости раствора.

Анализ спектров оптического поглощения с использованием построения Тауца в предположении прямых разрешенных электронных переходов (n=1/2) представлен на рис. 4. По ней графическим методом были определены края полос поглощения. Данные значения можно принять близкими по величине к энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. к ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ).

 $E_g$  рассмотренных образцов находится в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ, что соответствует видимому диапазону длин волн от 430 до 558 нм. Это является одним из необходимых условий возможного использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.



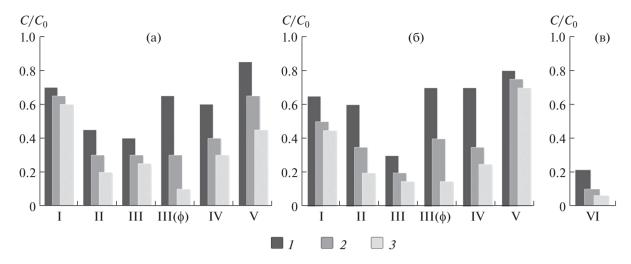
**Рис. 2.** Микрофотографии образцов IV - (PbO) $_{0.5}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.42}$ (Fe $_2$ O $_3$ ) $_{0.08}$  (а, б) и III - (PbO) $_{0.6}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.4}$  (в, г), синтезированных цитратно-нитратным (слева) и твердофазным (справа) методами:  $I - Bi_{6.35}$ Pb $_{4.29}$ Fe $_{2.06}$ O $_{17}$ ,  $2 - Bi_{23.9}$ Pb $_{0.93}$ Fe $_{0.80}$ O $_{40}$ .

Таким образом, рассмотренные составы могут быть перспективны для данного применения.

Следует отметить, что для всех порошков, полученных цитратно-нитратным методом, наблюдается большее значение F(R). Данное явление обычно связывают с меньшим размером частиц и, как следствие, с большей величиной рассеивания падающего на образец излучения. Особенно отчетливо это видно на составе  $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$  (I), при синтезе которого цитратно-нитратным методом не проводился дополнительный высокотемпературный обжиг.

Зависимость общей электропроводности полученных твердофазных методом керамических материалов в координатах Аррениуса близка к линейной (рис. 5).

Как видно из приведенных графиков, значения удельной проводимости всех рассмотренных образцов, несмотря на различия в фазовом составе, очень близки, за исключением (PbO) $_{0.143}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.857}$  (I). Электропроводность состава I примерно на порядок ниже. Следует отметить, что результаты, полученные для образца (PbO) $_{0.55}$ (Bi $_2$ O $_3$ ) $_{0.45}$  (II), в основе



**Рис. 3.** Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах состава:  $I - (PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}; II - (PbO)_{0.55}(Bi_2O_3)_{0.45}; III - (PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}; IV - (PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08}, V - (PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}, синтезированных твердофазным (а) и цитратно-нитратным (б) методами. Для сравнения приведена гистограмма деградации красителя под действием коммерческого образца катализатора Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25, также известного как Degussa P25 – VI (в). Длительность облучения: <math>I - 60, 2 - 120, 3 - 180$  мин.

которого лежит фаза  $\beta$ -Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$ , в значительной степени согласуются с ранее опубликованными в работе [6]. Высокая проводимость в керамике, содержащей железо (составы IV, V), может быть обусловлена как наличием  $\beta$ -Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$ , так и присутствием фаз на основе силленита Bi $_{25}$ MO $_{40}$  (M = Fe, Pb).

По температурным зависимостям проводимости для каждого из составов в диапазоне от 150 до 500°С была рассчитана энергия активации электропроводности  $E_a$ , значения которой находятся в диапазоне от 0.87 эВ для образца  $(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}$  (V) до 1.01 эВ для  $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$  (I).

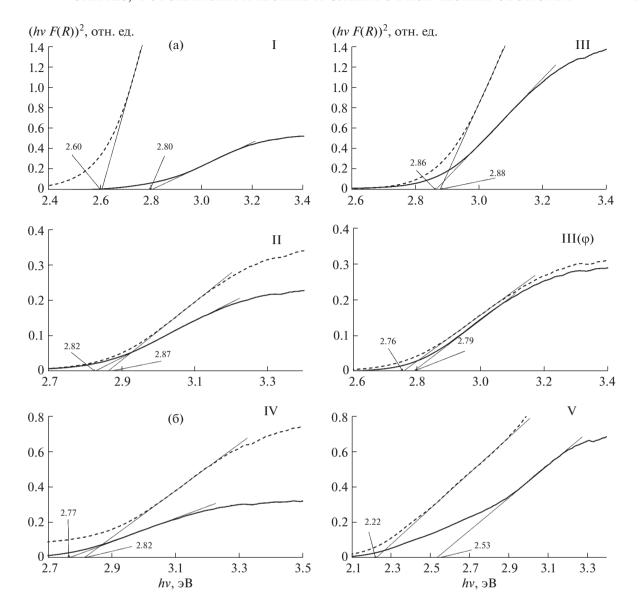
Ввиду механической хрупкости состава  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$  (III) не удалось измерить температурную зависимость электропроводности для данного образца.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено преимущество пиролиза цитратно-нитратных композиций по сравнению с твердофазным методом при синтезе образцов, формирующихся в тройной системе  $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ . Данный метод позволяет снизить длительность термической обработки в 2-3 раза в зависимости от конкретного состава. С его помощью также удалось впервые получить однофазный образец

Таблица 1. Полная удельная поверхность образцов, полученных двумя методами синтеза

№ образца	Состав образца	Удельная поверхность (м <sup>2</sup> /г) для составов, полученных		
		твердофазным методом	цитратно-нитратным методом	
III	(PbO) <sub>0.6</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub>	$0.95 \pm 0.04$	$1.16 \pm 0.01$	
ΙΙΙφ	φ-Bi <sub>8</sub> Pb <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	$0.43 \pm 0.01$	$1.11 \pm 0.08$	
IV	(PbO) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub>	$0.98 \pm 0.04$	$1.27 \pm 0.08$	
V	(PbO) <sub>0.4</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.44</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.16</sub>	$0.91 \pm 0.01$	$1.01 \pm 0.02$	



**Рис. 4.** Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов в разрезах  $PbO-Bi_2O_3$  (а) и  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$  (б):  $I-(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$ ;  $II-(PbO)_{0.55}(Bi_2O_3)_{0.45}$ ;  $II-(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$ ;  $IV-(PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}$ ;  $V-(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}$ ;  $V-(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}$  (синтезированных твердофазным (сплошная линия) и цитратно-нитратным (пунктирная линия) методами.

 $\phi$ -Bi $_8$ Pb $_5$ O $_{17}$  и керамику на основе (PbO) $_{0.6}$ (Bi $_2$ O $_3)_{0.4}$ -BiFeO $_3$ .

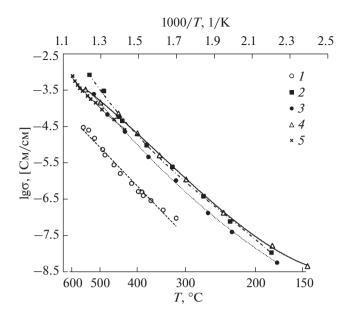
Все полученные составы проявляют фотокаталитическую активность под воздействием видимого света, что предполагает их использование в качестве фотокатализаторов. Однако в ходе эксперимента было выявлено разложение некоторых образцов при длительном нахождении в растворе, и, несмотря на хороший уровень фотодеградации красителя, это ставит под сомнение безопасность использования данных материалов для очистки воды от загрязнителей. Тем не менее полученные образцы могут быть интересны для изучения на

них разложения органических загрязнителей в воздушной среде.

Впервые определена общая электропроводность керамики, формирующейся в разрезе  $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$ — $BiFeO_3$ . Значения удельной проводимости изученных образцов оказались близки, и при  $500^{\circ}$ C  $\sigma$  составила  $\sim (2.0-2.6) \times 10^{-4}$  Cm/cm.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ на 2019—2021 гг. № 19-33-90226 (аспиранты).



**Рис. 5.** Температурная зависимость электропроводности образцов в системе PbO—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных твердофазным методом: I — (PbO)<sub>0.143</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.857</sub>; 2 — (PbO)<sub>0.55</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.45</sub>; 3 — (PbO)<sub>0.5</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.42</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>; 4 — (PbO)<sub>0.4</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.44</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.16</sub>; 5 —  $\beta$ -Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> [6].

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Biefeld R.M., White S.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 3. P. 182. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10253.x
- Braileanu A., Zaharescu M., Crişan D. et al. // J. Therm. Anal. 1997. V. 49. P. 1197. https://doi.org/10.1007/BF01983675
- Diop I., David N., Fiorani J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 420. https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.10.012
- 4. *Dapčević A., Poleti D., Karanović L. et al.* // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. № 12. P. 1433. https://doi.org/10.2298/JSC170711111D
- 5. *Sammes N.M.*, *Tompsett G.*, *Phillips R. et al.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 125. https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00106-3
- 6. Demonchy P., Boivin J.-C., Thomas D. et al. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1980. V. 290. Série C. P. 279.
- Fee M.G., Sammes N.M., Tompsett G. et al. // Solid State Ionics. 1997. V. 95. P. 183. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00546-2
- 8. *Honnart F., Boivin J.C., Thomas D. et al.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 921. https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90111-X
- 9. *Бордовский Г.А., Анисимова Н.И.* // Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1206.
- 10. Liu X. // For the Degree of Doctor of Philosophy. School of Biological and Chemical Sciences Queen

- Mary, University of London, United Kingdom. 2009. 295 p.
- Ma Y., Yang A., Zhu H. et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 1948. https://doi.org/10.3390/ma12121948
- 12. Sayama K., Sugita G., Sugihara H. et al. // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nissan Motor Co., Ltd. № 2007-073618. March 22, 2007.
- Wang B., Wang S., Gong L. et al. // Ceram. Int. 2012.
   V. 38. P. 6643. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.051
- Xiong Z., Cao L. // J. Alloys Compd. 2019. V. 773.
   P. 828.
   https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.344
- 15. Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 416. [Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 329. https://doi.org/10.1134/S1087659620040057] https://doi.org/10.31857/S0132665120040058
- Wang Y., He Y., Li T. et al. // Chem. Eng. J. 2012.
   V. 189–190. P. 473. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.079
- Li Y., Zhao J., Zhang G. et al. // Water Res. 2019. V. 161.
   P. 251.
   https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.011
- Prakash C., Husain Sh., Singh R.J. et al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 326. P. 47. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01224-5
- Qiu H., Sakata H., Hirayama T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1996. V. 104. P. 1004. https://doi.org/10.2109/jcersj.104.1004
- 20. *Кувшинова Т.Б., Егорышева А.В., Гайтко О.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1294. https://doi.org/10.7868/S0044457X15100116
- 21. Владимирова Е.В., Дмитриев А.В., Кандауров М.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 565. https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163
- 22. *Deganello F., Marcì G., Deganello G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 439. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012
- Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P. et al. // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00096-X
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // Phys. Status Solidi B. 1966. V. 15. P. 627. https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224
- Righi L., Calestani G., Gemmi M. et al. // Acta Crystallogr. 2001. V. 57. P. 237. https://doi.org/10.1107/S0108768101001628
- Shyamkumar S., Reshmi P.R., Muthuambika T. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 155. P. 106351. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106351
- Gemmi M., Righi L., Calestani G. et al. // Ultramicroscopy. 2000. V. 84. P. 133. https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00007-3

# \_\_\_\_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_\_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УЛК 54.056+617-089.844

# БИОСТЕКЛО 45S5, ЛЕГИРОВАННОЕ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2022 г. Д. Н. Грищенко<sup>а, \*</sup>, Е. Э. Дмитриева<sup>а</sup>, А. Н. Федорец<sup>b</sup>, М. А. Медков<sup>а</sup>

<sup>a</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия <sup>b</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия \*e-mail: grishchenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г. После доработки 06.07.2021 г. Принята к публикации 17.07.2021 г.

Предложен метод синтеза биоактивного стекла и стеклокерамики легированием Bioglass 45S5 диоксидом циркония. Метод основан на пиролизе смеси органических растворов, содержащих олеат натрия, олеат кальция, тетраэтоксисилан, трибутилфосфат и олеат цирконила. Легирование проведено в широком диапазоне (5—60 мас. % ZrO<sub>2</sub>). Влияние диоксида циркония на свойства стекла исследовано методами рентгенофазового анализа, рентгеноэлектронной микроскопии, "экстремальных растворов", погружения в SBF. Установлено, что легирование меняет физические и химические свойства Bioglass 45S5. Рентгеноаморфное состояние и пониженная химическая растворимость сохраняются при содержании диоксида циркония в стекле до 10 мас. %. Легирование свыше 10 мас. % частично выводит натрий и кремний из сетки стекла в нерастворимую кристаллическую фазу, что приводит к увеличению химической растворимости получившейся стеклокерамики. При этом потери биоактивных свойств материала не происходит. Предложен способ получения плотной стеклокерамики на основе ZrO<sub>2</sub>, где биоактивной фазой выступает Bioglass 45S5. Материал обладает прочностью >450 МПа и может найти применение в восстановительной хирургии в качестве нагружаемых имплантов.

*Ключевые слова*: биоактивное стекло, стеклокерамика, диоксид циркония, пиролиз органических растворов

**DOI:** 10.31857/S0044457X22010056

# **ВВЕДЕНИЕ**

Биоактивные стекла начали разрабатываться группой американских ученых в конце семидесятых годов прошлого века. Первые клинические применения датируются 1980 г. Исследования показали, что биостекла, деградируя, способны стимулировать процесс остеогенеза, хондрогенеза и срастаться с мягкими соединительными тканями. Существует два основных метода синтеза биостекол: первый – плавление смеси оксидов при температурах выше 1400°C [1], второй — зольгель синтез. Этот процесс занимает более длительный период, но осуществляется при более низких температурах [2–4]. Биостекла применяют в качестве материалов, стимулирующих восстановление и устранение дефектов костной ткани, а также в качестве ненагружаемых имплантатов в восстановительной хирургии [5, 6]. Показатели механической прочности и трещиностойкости биостекол существенно ниже, чем у естественной костной ткани, поэтому они не применяются в качестве несущих конструкций.

Композиция состава 45 SiO $_2$ , 24.5 Na $_2$ O, 24.5 CaO, 6 мас. %  $P_2$ O $_5$  известна как Bioglass 45S5. Указанное биостекло считается остеокондуктивным, остеоиндуктивным и деградируемым. Оно обеспечивает рост новой костной ткани вдоль границы кость—имплант за счет способности осаждать на своей поверхности слой гидроксилированного карбоната апатита, схожего с минеральной фазой кости [7—9].

Известны недостатки использования Bioglass 45S5. Несоответствие скоростей деградации имплантируемого материала и роста костной ткани приводит к образованию зазора между костью и имплантом. Скорость образования костной ткани зависит от многих факторов, в том числе от индивидуальных особенностей пациента. В связи с этим появляется необходимость в создании искусственных материалов с разной скоростью резорбции. Известно, что натрий, высвобождаемый в процессе деградации материала, увеличивает рН окружающих тканей [10]. Функциональные добавки способны минимизировать негативное влияние. Изменяя состав биостекла, можно

управлять его биоактивностью и резорбируемостью [11, 12]. Внедрение различных катионов в матрицу стекла влияет на его физические свойства и микроструктуру. Такие функциональные добавки, как оксиды магния, цинка, стронция, меди, могут способствовать формированию и восстановлению здоровой костной ткани [13, 14]. Активные разработки новых продуктов для клинического применения способствуют расширению списка материалов, используемых в медицине, и созданию более перспективных стекол.

мезопористых биостеклах  $SiO_2/CaO/P_2O_5 = 80:15:5$  (мол. %) проведено замещение CaO [15] или SiO<sub>2</sub> [16] на ZrO<sub>2</sub> в пределах 15 мол. %. В стеклах состава  $SiO_2/CaO/P_2O_5/SrO =$ = 58 : 30 : 7 : 5 (мас. %) проведено замещение CaO на ZrO<sub>2</sub> в пределах 11 мас. % [17]. Плавлением смеси оксидов получены биоактивные стекла 45S5, легированные диоксидом циркония. Легирование проведено путем замещения Na<sub>2</sub>O на  $ZrO_2$  в пределах 12 мас. % [18] и  $SiO_2$  на  $ZrO_2$  в пределах 10 мас. % [19]. Исследованы свойства полученных стекол. Авторы заявляют об улучшении свойств легированного биостекла. При сохранении способности к образованию апатита и отсутствии токсичности отмечено увеличение рентгеноконтрастности и прочности, уменьшение растворимости, а также снижение рН среды, окружающей материал.

Целью настоящего исследования является разработка нового способа получения композитов  $SiO_2$ – $Na_2O$ –CaO– $P_2O_5$ – $ZrO_2$  и изучение взаимодействия  $ZrO_2$  с биостеклом 45S5 в широком интервале концентраций диоксида циркония (0—60 мас. %) для создания биоактивных материалов, используемых в инженерии костной ткани.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещением диоксидом циркония общей массы биостекла получены образцы стекла и стекло-керамики на основе Bioglass 45S5, содержащей 5, 10, 20, 40 и 60 мас. %  $ZrO_2$ . В работе использовали: олеат натрия ( $C_{18}H_{33}O_2Na$ , 98%), олеат кальция ( $C_{36}H_{66}O_4Ca$ , 98%), тетраэтоксисилан ( $C_8H_{20}O_4Si$ , 99.5%), трибутилфосфат ( $C_{12}H_{27}O_4P$ , 99%), олеат цирконила ( $C_{36}H_{66}O_5Zr$ , 98%). Органическим растворителем служила смесь скипидара (сульфатного очищенного, для органического синтеза) с толуолом ( $C_7H_8$ , 99.5%); соотношение компонентов раствора составляло 50 : 50.

Стекло, легированное диоксидом циркония, получали следующим способом. В приготовленный органический раствор олеата натрия с тетраэтоксисиланом добавляли раствор олеата кальция с трибутилфосфатом, затем раствор олеата цирконила. После смешивания всех компонен-

тов выполняли отгонку растворителя при 150—200°С. Полученный прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при температуре 1300°С в течение 30 мин. Средняя скорость нагрева составляла 7 град/мин. Стеклование обеспечивали переносом в камеру отжига с температурой 550°С, где образец выдерживали 2 ч, а затем охлаждали при комнатной температуре.

Прочная стеклокерамика изготовлена следуюшим способом. Полученный вышеуказанным методом материал, содержащий 25 мас. % Bioglass 45S и 75 мас. % ZrO<sub>2</sub>, измельчали на вибрационной микромельнице Fritsch Pulverisette-0. 80% частиц имели размер <50 мкм. Размер частиц полученного порошка определяли ситовым методом (сито № 005). Порошок прессовали при 50 МПа на испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus методом одноосного холодного прессования со скоростью 0.5 мм/с и выдержкой 120 с. Формованный образец прокаливали в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 до 1300°C. Изготовлено три одинаковых образца. Предел прочности образцов при сжатии определяли на испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus.

Исследована химическая растворимость полученных материалов. За основу принят ГОСТ ISO 10993-14-2011 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 14. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из керамики". Для исследования выбран метод "экстремального раствора". Он заключается в следующем. Высушенные до постоянного веса образцы (из расчета 1 г образца на 20 мл жидкости) помещали в модельный раствор. Исследовали неизмельченный материал, поэтому для тестирования были отобраны образцы с одинаковой массой и формой. В растворе материал находился 120 ч при ежесуточном встряхивании и постоянной температуре 37°C, поддерживаемой термостатом Binder BD 115. Затем образцы промывали дистиллированной водой и сущили при температуре 100°C в течение 5 ч. В качестве модельного раствора использовали буферный раствор лимонной кислоты с уровнем рН 3.0. Химическую растворимость (А, %) рассчитывали по формуле:  $A = (M_1 - M_2)/M_1 \times 100$ , где  $M_1$  — масса образца до испытания в модельном растворе, г;  $M_2$  — масса образца после испытания в модельном растворе, г. Исследование фильтрата осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Stoe STADI Р. Состав продуктов определяли с помощью программы поиска EVA с использованием базы порошковых данных ICDD PDF-2. Для исследования качественного, количественного элементного состава и морфо-

логии поверхности образцов использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения и энергодисперсионные спектры образцов получали на приборе CrossBeam 1540 XB с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа "ЭДС-микроанализ". Для исследования образцы подвергали напылению тонкого проводящего слоя углерода. Измерения толщины образовавшегося покрытия выполнены на приборе CrossBeam 1540 XB.

Оценка влияния ZrO<sub>2</sub> на биологическую активность биостекла проведена *in vitro* с помощью модельной среды — SBF-раствора. Модельный раствор был приготовлен в соответствии с процедурой, предложенной в работе [20], рН доведен до 7.4. Образцы выдерживали в растворе в течение 19 сут при температуре 37°C. Раствор обновляли каждые 48 ч. Постоянную температуру поддерживали термостатом Binder BD 115.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее был разработан метод получения биостекол пиролизом органических растворов [21]. Отмечен ряд преимуществ использования этого метода, в том числе возможность допирования биостекла различными соединениями при сохранении гомогенности прекурсора. В представленной статье пиролизом органических растворов получены биоактивные стекла и стеклокерамика, содержащие ZrO<sub>2</sub>. Допирование проводили замещением общей массы Bioglass 45S5 диоксидом циркония для сохранения отношения Si/Na/Ca/P.

РФА образцов с различным содержанием  ${\rm ZrO_2}$  в зависимости от температуры обжига прекурсора обнаружил фазы, указанные в табл. 1.

Поверхность образцов 1 и 2 однородна (рис. 1а, 1б). На поверхности образца 3, содержащего 10 мас. % ZrO<sub>2</sub>, с помощью микроскопии обнаружены мелкие включения, равномерно распределенные в стеклофазе (рис. 1в). Образец 4 непрозрачен, помимо рентгеноаморфной фазы содержит дополнительную фазу Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Микроскопия показывает многочисленные скопления мелких частиц (рис. 1г). Образец 5 кроме рентгеноаморфной фазы содержит две дополнительные фазы:  $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$  и  $ZrO_2$ . Образец керамики состоит из стеклофазы, а также частиц сферической и кубической формы. Средний диаметр сферических частиц составляет 1 мкм, сторона ребра частиц кубической формы -1.5 мкм (рис. 1д). Образец 6 схож с образцом 5: наблюдаются частицы кубической и сферической формы, но стеклофаза в основном распределена в пространстве между частицами (рис. 1е).

На рис. 2 представлены энергодисперсионные спектры (ЭДС) образовавшихся фаз образца 5. Спектр, соответствующий сферическим части-

цам, содержит преимущественно линии циркония и относится к  $ZrO_2$  (рис. 2a). Спектр, соответствующий кубическим частицам, содержит в основном линии кремния, натрия, циркония и относится к  $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$  (рис. 2б). Стеклофаза характеризуется повышенным содержанием кальция и кремния, она образует рентгеноаморфную фазу, являющуюся биоактивной (рис. 2в).

Как следует из карт элементов, все атомы равномерно распределены в матрице стекла для образцов с содержанием  $ZrO_2$  до 20 мас. % включительно. Для образцов с более высоким содержанием диоксида циркония (5 и 6) обращает на себя внимание идентичное распределение фосфора и циркония (рис. 3).

Сопоставление данных РФА и РЭМ (карты элементов) позволяет сделать заключение, что обнаруженные в образцах **5** и **6** фазы  $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$  являются твердыми растворами состава  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ , которые кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии и имеют типичный состав  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ , известный как NASICON [22, 23]. В образце, содержащем 20% оксида циркония, присутствует паракелдышит Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, кристаллизующийся в триклинной сингонии. Как отмечено выше, при содержании оксида циркония <20 мас. % образцы рентгеноаморфны, что может соответствовать композиции  $Na_{1+z}Zr_{2-x/3}Si_xP_{3-x}O_{12-2x/3}$  в стеклообразной форме с частичным катионным замещением натрия на кальций (натриевое суперионпроводящее стекло, известное NASIGLAS [24]). Таким образом, взаимодействие оксида циркония с биостеклом, вероятно, можно представить как трансформацию Bioglass  $45S5 \rightarrow NASIGLAS \rightarrow NASICON$ .

Все исследованные образцы после пребывания в SBF-растворе имеют покрытия из гидроксиапатита в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 4). На рис. 5 представлены микрофотографии покрытия и его ЭДС. Покрытие имеет слоистую структуру (рис. 5а), состоящую из наноразмерных частиц диаметром 20-40 нм (рис. 5б). В энергодисперсионном спектре содержатся все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций, фосфор и цирконий (рис. 5в), однако содержание кальция и фосфора в покрытии заметно выше их количества в образце до помещения в модельный раствор, что свидетельствует об образовании кальций-фосфатного слоя. Сравнительная табл. 2 это подтверждает. Спектр показывает наличие незначительных количеств Mg, источником которого является SBF-раствор.

В работе [25] показано, что  $Ta_2O_5$  улучшает механические и физические свойства стекла, но снижает биологическую активность материала. Добавка в количестве 3 мол. %  $Ta_2O_5$  (или 18 мас. %) полностью лишает материал биоактивности. Ис-

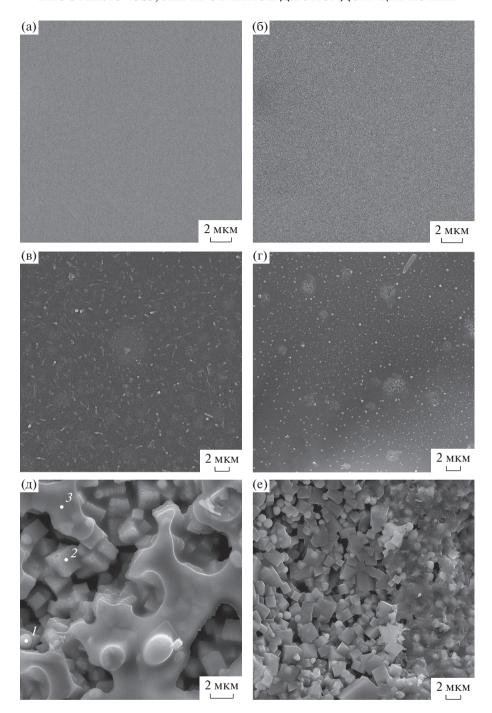
Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при различных температурах

Номер	Состав прекурсора,	Фазы при обжиге			
бразца	мас. %	500°C	1000°C	1300°C	
1	45 SiO <sub>2</sub> , 24.5 Na <sub>2</sub> O, 24.5 CaO, 6 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*; Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> · Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$p/a^*$ ; $Na_2CaSi_3O_8$ ; $Na_3PO_4$ ; $Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	p/a*	
2	5 ZrO <sub>2</sub> 42.75 SiO <sub>2</sub> , 23.275 Na <sub>2</sub> O, 23.275 CaO, 5.7 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	p/a*; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	p/a*	
3	10 ZrO <sub>2</sub> 40.5 SiO <sub>2</sub> , 22.05 Na <sub>2</sub> O, 22.05 CaO, 5.4 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	p/a*; Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Na <sub>15.78</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	p/a*	
4	20 ZrO <sub>2</sub> 36 SiO <sub>2</sub> , 19.6 Na <sub>2</sub> O, 19.6 CaO, 4.8 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*	p/a*; Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	p/a*; Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
5	40 ZrO <sub>2</sub> 27 SiO <sub>2</sub> , 14.7 Na <sub>2</sub> O, 14.7 CaO, 3.6 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*	p/a*; Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Na <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	p/a*; Na <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ZrO <sub>2</sub>	
6	60 ZrO <sub>2</sub> 18 SiO <sub>2</sub> , 9.8 Na <sub>2</sub> O, 9.8 CaO, 2.4 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p/a*	$\begin{array}{c} p/a^*; \\ Na_2ZrSi_2O_7; \\ Na_4Zr_2Si_3O_{12} \\ ZrO_2 \\ Ca_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8} \end{array}$	p/a*; Na <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ZrO <sub>2</sub>	

<sup>\*</sup>p/a — Рентгеноаморфная фаза.

Таблица 2. Результаты элементного анализа образца 5

Элемент	Содержание в стеклофазе до SBF, ат. %	Содержание в сферической частице до SBF, ат. %	Содержание в кубической частице до SBF, ат. %	Содержание в покрытии (суммарный спектр), ат. %
CK	23.71	33.40	25.79	14.76
OK	54.02	51.30	52.47	59.32
Na <i>K</i>	5.22	2.19	6.69	7.93
Si <i>K</i>	10.01	1.21	5.17	11.48
Ca <i>K</i>	3.90	0.67	2.09	3.91
Zr L	3.08	11.23	7.79	1.68
P <i>K</i>	0.06	0.00	0.00	0.73
MgK				0.19

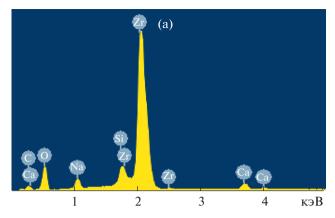


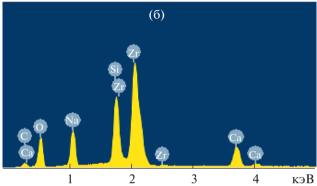
**Рис. 1.** РЭМ-изображения образцов: **1** (а), **2** (б), **3** (в), **4** (г), **5** (д), **6** (е).

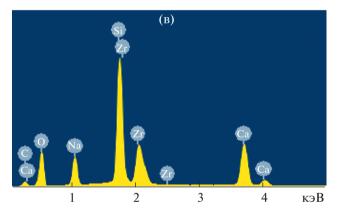
следование [26] показало резкое уменьшение биоактивности стекла для образца с 8 мас. %  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3$ . К аналогичным выводам приходят авторы работ [21, 27, 28] при рассмотрении легирования стекол оксидами висмута, вольфрама, тантала, титана. Содержание функциональной добавки, достаточной для резкого снижения биоактивности материала, находится в пределах 8-12 мас. %. На примере оксида тантала изучена причина подавления биологической активности стекол [29].

Легирование оксидом тантала приводит к образованию в материале нерастворимых кристаллов  $CaTa_2O_6$ . Таким образом, происходит выведение катионов кальция, участвующих в образовании биоактивного слоя, из сетки стекла в кристаллическую фазу, что является основной причиной снижения биоактивности материала.

Согласно нашим исследованиям, диоксид циркония ведет себя иначе. Он частично выводит натрий и кремний из сетки стекла, образуя кри-







**Рис. 2.** Энергодисперсионный спектр образца **5** в точках, указанных на рис. 1д: 1 - (a), 2 - (6), 3 - (B).

сталлы Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (табл. 1). В результате содержание кальция, участвующего в формировании слоя апатита, остается на прежнем уровне. Очевидно, это является причиной сохранения биоактивности материала. Предположение подтверждается исследованиями толщины биоактивного слоя, образовавшегося в SBF-растворе, на образцах. Средняя толщина покрытия составляет 2.5 мкм для образцов 1 и 2, 1.8 мкм для образца 3, 1 мкм для образца 4, 0.5 мкм для образца 5 и 0.3 мкм для образца 6. Уменьшение толщины покрытия, на наш взгляд, нельзя расценивать как снижение биоактивности. Толщина, образовавшегося кальций-фосфатного слоя, законо-

мерно снижается с уменьшением массовой доли биоактивной стеклофазы в образце. Частичное выведение натрия из сетки стекла в нерастворимую фазу должно препятствовать высвобождению большого количества натрия в живую ткань при деградации биоактивной фазы. Как следствие, это должно поддерживать более стабильное значение рН во время биохимических процессов вокруг импланта. Наши исследования согласуются с результатами работ [15—19], где легирование биостекла сохраняло способность к образованию апатита и снижало рН модельной среды.

Химическая растворимость — важный показатель для материалов медицинской практики. Для исследования материала выбран метод экстремального раствора. Модельная жидкость имитирует биологическую среду, в которой лимонная кислота высвобождается остеокластами. Низкие значения рН необходимы для исследования деградации керамических материалов в ускоренном режиме. Метод используется в качестве скрининг-теста.

Растворимость образцов представлена в табл. 3. Исследования показывают, что величина химической растворимости зависит от содержания ZrO<sub>2</sub> в образце. Ее значения падают при увеличении содержания ZrO<sub>2</sub> до 10 мас. % и растут с последующим увеличением оксида легирующего элемента. Увеличение растворимости стекла при содержании ZrO<sub>2</sub> > 10 мас. %, вероятно, связано с изменением элементного состава стеклофазы за счет образования кристаллических цирконосиликатов. Относительное уменьшение растворимости образца, содержащего 60 мас. % ZrO<sub>2</sub>, скорее всего, связано с уменьшением массовой доли резорбируемой фазы в общей массе материала. Эти данные согласуются с результатами работ [15-19], где химическая растворимость материалов с рентгеноаморфной структурой падала с увеличением содержания ZrO<sub>2</sub>.

Приведенные в табл. 3 данные об изменении в растворе концентрации кальция, натрия и кремния в зависимости от содержания в образцах диоксида циркония косвенно свидетельствуют о различной скорости резорбции, что расширяет возможности выбора материалов для имплантации. Можно предположить, что цирконийсодержащие биостекла и стеклокерамика, полученные пиролизом органических растворов, будут обладать всеми свойствами, выявленными авторами других работ у аналогичных материалов, а именно: рентгеноконтрастностью, повышенной прочностью, отсутствием токсичности и более низким значением рН по сравнению с нелегированным биостеклом.

Предлагаемый нами метод позволяет получать стеклокерамику на основе Bioglass 45S5 с содер-

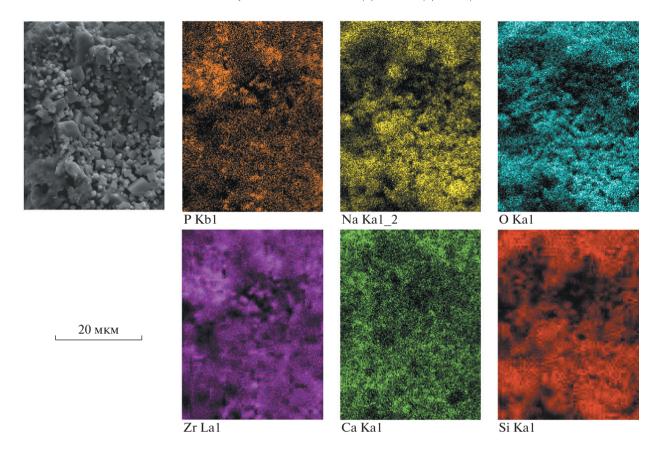


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности образца 6.

жанием  $ZrO_2$  в широком интервале концентраций и с широким диапазоном свойств. Например, стеклокерамика, содержащая 25 мас. % биостекла 45S5 и 75 мас. %  $ZrO_2$ , имеет предел прочности при сжатии  $470 \pm 20$  МПа. Материал имеет потенциальное применение в инженерии костной ткани.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработан новый способ получения композитов  $SiO_2$ - $Na_2O$ -CaO- $P_2O_5$ - $ZrO_2$ . Исследовано

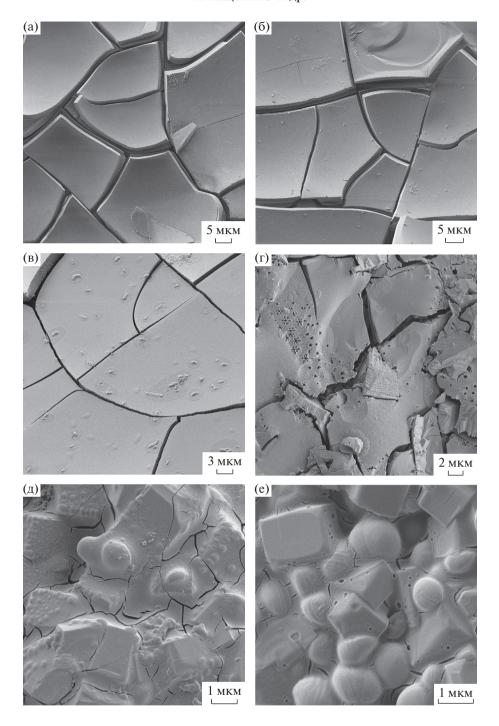
взаимодействие диоксида циркония с биостеклом 45S5 в широком интервале концентраций  $ZrO_2$  (0—60 мас. %) для создания биоактивных материалов, используемых в инженерии костной ткани.

Установлено, что  $ZrO_2$  меняет физические и химические свойства Bioglass 45S5, сохраняя биоактивную способность материала.

Показано, что легирование Bioglass 45S5 диоксидом циркония до 10 мас. % сохраняет рентгеноаморфное состояние и уменьшает химическую

**Таблица 3.** Зависимость химической растворимости образца и концентрации высвобождающихся в модельный раствор элементов от содержания  ${\rm ZrO}_2$ 

Содержание ZrO <sub>2</sub> , мас. %	Химическая растворимость $A, \%$	Са, мг/л	Si, мг/л	Na, мг/л
0	2.0	440	45	514
5	0.8	150	25	185
10	0.4	83	22	135
20	3.2	280	220	550
40	9.1	430	888	1325
60	8.3	377	507	808

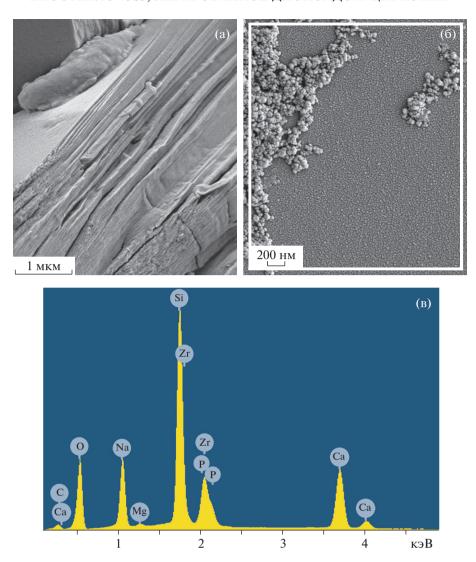


**Рис. 4.** РЭМ-изображения образцов после пребывания в SBF-растворе: 1 (a), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е).

растворимость композита. Материал может быть использован в восстановительной хирургии в качестве ненагружаемых или слабонагружаемых имплантов, а также порошковых материалов для заполнения дефектов костной ткани.

Полученная в работе плотная стеклокерамика, состоящая из 25 мас. % биостекла 45S5 и 75 мас. %

ZrO<sub>2</sub>, обладает прочностью >450 МПа и биоактивной фазой. Материал пригоден для обработки и создания импланта любой конфигурации без ущерба для биоактивности конструкции. После дополнительных исследований материал может быть предложен для производства нагружаемых имплантов.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения покрытия (а, б) и его энергодисперсионный спектр в области сканирования, указанной на рис. 56 (в).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Prasad S., Datta S., Adarsh T. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 498. P. 204. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.027
- Deliomanli A.M., Yildirim M. // J. Austral. Ceram. Soc. 2016. V. 52. № 2. P. 9. md5:7cea23b06c018a3c17bbcd7e93b59f12
- 3. Furlan R.G., Correr W.R., Costa Russi A.F. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 88. № 1. P. 181. https://doi.org/10.1007/s10971-018-4806-8
- 4. *Jie Q., Lin K., Zhong J. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 30. № 1. P. 49. https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000028196.09929.a3

- Wu C., Miron R., Sculean A. et al. // Biomaterials. 2011.
   32. № 29. P. 7068. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.009
- Yang Q., Chen S., Shi H. et al. // Mater. Sci. Eng., C. 2015. V. 55. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.049
- Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. // Стекло и керамика. 2008. № 8. С. 8.
- Chen Q.Z., Thompson I.D., Boccacini A.R. // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2414.
- 9. *Hench L., Jones J.* Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering. Woodhead Publishing, 2005. 304 p.
- Silver I.A., Deas J., Erecinska M. // Biomaterials. 2001.
   V. 22. № 2. P. 175. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00173-3
- Ahmed I., Lewis M., Olsen I., Knowles J.C. // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 491. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00546-5

- Navarro M., Ginebra M.-P., Clement J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1345. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03474.x
- 13. *Gentleman E., Fredholm Y.C., Jell G. et al.* // Biomaterials. 2010. V. 31. № 14. P. 3949. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.121
- 14. Cacciotti I. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 8812. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1010-0
- Zhu Y., Zhang Y., Wu C. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 143. № 2–3. P. 311. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.007
- Tallia F., Gallo M., Pontiroli L. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 130. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.062
- 17. *Yin P., Yuan J.-W., Liu L.-H. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 13. P. 9691. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.143
- Kang T.-Y., Seo J.-Y., Ryu J.-H. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2021. V. 109. P. 1196. https://doi.org/10.1002/jbm.a.37113
- 19. *Mondal D., So-Ra S., Lee B.-T.* // J. Mater Sci. 2013. V. 48. № 5. P. 1863. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6956-3
- Kokubo T., Takadama H. // Biomaterials. 2006. V. 27.
   № 15. P. 2907.
   https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017
- 21. Medkov M.A., Grishchenko D.N., Dmitrieva E.E., Kudryavyi V.G. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54.

- № 4. P. 1005. https://doi.org/10.1134/S0040579520050188
- Zhao C., Liu L., Qi X. et al. // Adv. Energy Mater. 2018.
   V. 8. P. 1703012. https://doi.org/10.1002/aenm.201703012
- Jalalian-Khakshour A., Phillips C.O., Jackson L., et al. // J. Mater Sci. 2020. V. 55. P. 2291. https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8
- 24. *Niyompan A., Holland D.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 293. № 1. P. 709. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00781-5
- 25. *Riaz M., Zia R., Saleemi F., et al.* // Mater. Sci. Poland. 2016. V. 34. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1515/msp-2016-0013
- 26. Sakthi Prasad S., Itishree Ratha, Tarun Adarsh, et al. // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 2. P. 178.
- Magyari K., Stefan R., Vulpoi A., Baia L. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.033
- 28. *Medkov M.A.*, *Grishchenko D.N*. Radiopaque bioactive glasses: preparation and properties. "Scientific research of the SCO countries: synergy and integration". February 11-12, 2019. Beijing, PRC Part 1 Reports in English. P. 128.
- 29. Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyi V.G., Medkov M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1606. [Грищенко Д.Н., Слободюк А.Б., Курявый В.Г., Медков М.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1408.] https://doi.org/10.1134/S0036023620100083