

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

На правах рукописи

КАРАКОВСКАЯ Ксения Игоревна

**ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(I) С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Викулова Евгения Сергеевна

Новосибирск – 2023

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Применение Ir-содержащих покрытий в медицине	12
1.1.1. Ir-содержащие покрытия для кардио- и нейроэлектродов	12
1.1.1.1. Получение и исследование покрытий оксида иридия.....	14
1.1.1.2. Получение и исследование металлических Ir-содержащих материалов.....	22
1.1.2. Ir-содержащие покрытия для применения в имплантации.....	25
1.2. Летучие прекурсоры для получения Ir-содержащих покрытий методом MOCVD	27
1.2.1. Летучие соединения иридия (III).....	28
1.2.1.1. Синтез хелатов Ir (III).....	28
1.2.1.2. Строение хелатов Ir(III).....	30
1.2.1.3. Термические свойства хелатов Ir(III).....	32
1.2.2. Летучие соединения иридия(I).....	35
1.2.2.1. Синтез разнолигандных комплексов иридия(I).....	36
2.2.2.1.1. Синтез (O)-координированных комплексов.....	36
2.2.2.1.2. Синтез (O,N)-координированных комплексов.....	37
2.2.2.1.3. Синтез циклопентадиенильных комплексов.....	39
1.2.2.2. Строение разнолигандных комплексов иридия(I).....	40
1.2.2.2.1. Строение (O)- и (O,O)-координированных комплексов.....	40
1.2.2.2.2. Строение (O,N)-координированных комплексов.....	43
1.2.2.2.3. Строение циклопентадиенильных комплексов.....	45
1.2.2.3. Термические свойства разнолигандных комплексов иридия(I)	46
1.2.2.3.1. Термические свойства (O) и (O,O)-координированных комплексов.....	46
1.2.2.3.2. Термические свойства (O,N)-координированных комплексов.....	49
1.2.2.3.3. Термические свойства циклопентадиенильных комплексов.....	51
1.3. Получение Ir-содержащих покрытий методом MOCVD	53
1.3.1. Осаждение в восстановительной атмосфере.....	56
1.3.2. Осаждение в окислительной атмосфере.....	57
1.3.3. Осаждение в отсутствие газа-реагента (single-source MOCVD)	59
1.4. Заключение	59
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	64
2.1. Исходные вещества и методы характеристики	64
2.2. Синтез комплексных соединений иридия	67
2.2.1. Синтез $[Ir(cod)Cl]_2$	67
2.2.2. Синтез (O,O)-координированных комплексов с циклооктадиеном.....	68
2.2.3. Синтез (O,N)-координированных комплексов с циклооктадиеном.....	70
2.2.4. Синтез карбонильных комплексов.....	71
2.3. Исследование кристаллической структуры	72
2.4. Исследование термических свойств соединений	72

2.5. Получение и характеристика Ir-содержащих покрытий	74
2.5.1 Условия осаждения Ir-содержащих покрытий.....	74
2.5.2 Методы характеристики покрытий.....	75
2.6 Методы исследования функционального отклика	75
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	78
3.1. Синтез и исследование летучих соединений Ir(I)	78
3.1.1. Исследование циклооктадиеновых комплексов Ir(I)	78
3.1.1.1. Синтез и характеристика комплексов.....	78
3.1.1.2. Строение комплексов.....	82
3.1.1.3. Исследование термических свойств комплексов.....	88
3.1.2. Исследование карбонильных комплексов Ir(I)	100
3.1.2.1. Синтез и характеристика комплексов.....	100
3.1.2.2. Строение комплексов.....	100
3.1.2.3. Исследование термических свойств комплексов.....	104
3.2. Получение иридий-содержащих покрытий для применения в имплантации	109
3.2.1 Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из [Ir(cod)(acac)].....	110
3.2.1.1. Характеристики образцов на Si (100)	111
3.2.1.2. Осаждение и характеристика образцов на Ti-6Al-4V и TiNi.....	115
3.2.1.3. Исследование функционального отклика покрытий на материалах имплантатов.....	118
3.2.1.3.1. Оценка биосовместимости образцов на Ti-6Al-4V и TiNi.....	118
3.2.1.3.2. Оценка влияния Ir-содержащего покрытия на растворение Ag.....	120
3.2.2. Осаждение и характеристика Ir-содержащих компактных покрытий из [Ir(CO) ₂ (acac)].....	122
3.2.2.1. Характеристики образцов на Si (100)	123
3.2.2.2. Осаждение и характеристика образцов на TiNi.....	125
3.2.2.3. Оценка биосовместимости образцов на TiNi.....	128
3.3. Получение иридий-содержащих покрытий для применения в кардиостимуляции	130
3.3.1. Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из [Ir(cod)(i-acac)]	130
3.3.1.1. Характеристики образцов на Si (100)	131
3.3.1.2. Характеристики образцов на полюсных контактах медицинских электродов.....	134
3.3.1.3. Электрохимические исследования образцов на полюсных контактах медицинских электродов.....	135
3.3.2. Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из [Ir(cod)(hfac)].....	137
3.3.2.1. Характеристики образцов на Si (100)	137
3.3.2.2. Характеристики образцов на анодных контактах медицинских электродов.....	142
3.3.2.3. Электрохимические исследования образцов на полюсных наконечниках.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152
ПРИЛОЖЕНИЯ	163

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МОСVD** – химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений
- AIROF** – покрытие активированного оксида иридия
- CSC** – «ёмкость накопления заряда» (величина заряда, прошедшего через электрод в анодном и катодном полциклах)
- PBS** – физиологический раствор с добавкой фосфатного буфера
- cod** – циклооктадиен-1,5
- DMEM** – среда Игла в модификации Дульбекко
- EIROF** – покрытие оксида иридия, полученное электрохимическим методом
- EXAFS** – протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
- Насас** – ацетилацетон (пентандион-2,4)
- Нtfac** – трифторацетилацетон (1,1,1-трифторпентандион-2,4)
- Нhfac** – гексафторацетилацетон (1,1,1,5,5,5-гексафторпентандион-2,4)
- Нthd** – дипивалоилметан (2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5)
- Нbtfac** – бензоилтрифторацетон (4,4,4-трифтор-1-фенилбутандион-1,3)
- Нdbac** – дибензоилметан (1,3-дифенил-пропандион-1,3)
- Нbzac** – бензоилацетон (1-фенил-бутандион-1,3)
- Нttfac** – теноилтрифторацетон (1-(тиофен-2-ил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3)
- Нzis** – 2-метокси-2,6,6-триметилгептандион-3,5
- Нi-acac** – 4-иминопентанон-2
- НMei-acac** – 4-метилиминопентан-2-он
- НMei-tfac** – 1,1,1-трифтор-4-метилиминопентанон-2
- Нdmha** – 4-(2,2-диметилгидразо)-пентанон-2
- Нdmht** – 1,1,1-трифтор-4-(2,2-диметилгидразо)-пентанон-2
- SIROF** – покрытие оксида иридия, полученное физическим напылением из газовой фазы
- TIROF** – покрытие оксида иридия, полученное термическим разложением прекурсора
- ААП** – атом-атомный потенциал
- АЭС** – атомно-эмиссионная спектроскопия
- ДСК** – дифференциально-сканирующая калориметрия
- ДТА** – дифференциально-термический анализ
- ИК** – инфракрасный
- ИСП-АЭС** – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- МС** – масс-спектрометрия
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия
- ТГ** – термогравиметрия
- ЦВА** – циклическая вольтамперометрия
- ЭДС (EDX)** – энергодисперсионная спектроскопия
- ЯМР** – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Иридийсодержащие пленочные материалы востребованы в качестве защитных, антикоррозионных, буферных, оптических, сенсорных и электрокаталитических слоев в различных областях, таких как аэрокосмическая техника, катализ, водородная энергетика, топливные элементы и микроэлектроника. Вследствие высокой биосовместимости иридия, его коррозионной стойкости в биологических средах и механической прочности наблюдается возрастающий интерес к медицинскому применению таких покрытий, а именно, для кардио- и нейростимуляторов или постоянных имплантатов. В области стимуляции соответствующие разработки проводятся с 1980-х гг. и направлены на улучшение электрохимических характеристик контактных полюсов электродов, т.е. более эффективную передачу заряда в системе «электрод-ткань», что необходимо при миниатюризации устройств. Перспективы использования иридия в области протезирования впервые продемонстрированы в 2017 г. Обнаружено, что пленочные гетероструктуры Ag/Ir проявляют высокую бактерицидную активность даже в условиях, моделирующих сгустки плазмы, когда действие индивидуального серебра или других структур (Ag/Pd, Ag/Pt) значительно ослабевает. Потенциально, биологическое действие таких систем можно регулировать, например, варьируя концентрацию или форму активного компонента (Ag). Разработка подобных усовершенствованных антибактериальных материалов особенно важна для групп пациентов со сниженным иммунитетом, в частности, онкологических, у которых частота инфицирования эндопротезов достигает 66%. Такие пленочные гетероструктуры могут также улучшать биосовместимость имплантатов, эффективно препятствуя выделению с их поверхности токсичных агентов (например, катионов металлов), а высокая рентгеновская плотность Ir позволяет рассчитывать на улучшение визуализации изделий (например, из полимерных материалов) на компьютерных томографах.

Для раскрытия потенциала применения Ir-содержащих покрытий в медицинской сфере необходимо получать покрытия с определенными характеристиками на широкий спектр носителей, различающихся по геометрии (включая непланарные), природе (металлы, полимеры, углеродные композиты и пр.) и условиям стабильности. Перспективную платформу для этого представляет метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Данный метод позволяет прецизионно управлять характеристиками формируемого материала, в том числе, на изделиях сложной формы, и осаждать тугоплавкие (температура плавления иридия 2466°C) покрытия при относительно низких температурах (200-800°C).

Ключевую роль в реализации процессов MOCVD играет исходное летучее соединение (прекурсор), а его термические свойства определяют температурные интервалы процесса. Таким образом, расширение ряда прекурсоров иридия и определение зависимости состава и

свойств получающихся покрытий от параметров осаждения необходимы для разработки процессов MOCVD, позволяющих формировать материалы с заданными характеристиками в различных условиях. При этом важно развивать возможности осаждения целевых покрытий при наиболее низких температурах.

Степень разработанности темы. Следует отметить, что применение MOCVD для получения Ir-содержащих покрытий медицинского назначения практически не изучалось: известны единичные работы, где выполнено настоящее исследование.

В термохимическом аспекте, наиболее изученный класс летучих соединений иридия представляют β -дикетонаты Ir(III), $\text{Ir}(\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}_2)_3$. Соответственно, ацетилацетонат иридия, $\text{Ir}(\text{acac})_3$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$), является самым используемым в MOCVD прекурсором иридия. Однако его синтез из солей Ir(III) или Ir(IV) приводит к малым выходам ($< 30\%$), а наиболее эффективный способ получения (из металлического иридия, выход $> 90\%$) требует чрезвычайно агрессивных реагентов (F_2 и HF). Кроме того, соединение обладает сравнительно невысокой летучестью (обычно для создания необходимой концентрации паров испаритель нагревают выше 200°C), а для осаждения из него металлических покрытий в присутствии водорода требуются относительно высокие температуры ($> 460^\circ\text{C}$).

Перспективную альтернативу представляют более синтетически доступные соединения Ir(I). Ограничения для их получения, главным образом, связаны с необходимостью обеспечения инертной атмосферы. Поскольку летучие комплексы Ir(I) являются разнолигандными, существует больше возможностей управления их термическими свойствами путем комбинирования различных «составных частей» молекулы. В этом аспекте особенно интересны β -дикетонатные лиганды L и их производные: можно варьировать как терминальные заместители R_1 и R_2 , так и донорные центры ($\text{O} \Rightarrow \text{NR}'$), а сопряжение и хелатный эффект обеспечивают необходимую стабильность комплекса. При этом в качестве нейтральных лигандов рационально использовать циклооктадиен-1,5 (cod) или карбонилы, поскольку соответствующие комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ составляют единую синтетическую цепочку. К настоящему времени такие соединения исследованы отрывочно. В частности, синтезировано ~ 20 летучих соединений с анионными лигандами рассматриваемого типа, причем только 4 из них отражают изменение донорного центра (β -иминокетонаты, $\text{L} = (\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NR}')\text{R}_2)$). Сведения о термических свойствах большинства комплексов ограничены точками плавления и результатами термогравиметрических экспериментов в различных условиях. Это не позволяет провести сравнительный анализ и определить общие закономерности влияния модификации лигандного окружения на термические свойства даже на качественном уровне. Количественные данные о процессах сублимации и сведения о термическом поведении в газовой фазе единичны. Вместе с тем, точечные тестовые

эксперименты показали, что рассматриваемый тип комплексов перспективен в качестве прекурсоров для MOCVD, а введение карбонильных лигандов позволяет рассчитывать на возможность снижения температур осаждения (ниже 300°C в присутствии водорода).

Таким образом, систематические исследования комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ актуальны как в контексте определения эффективных условий осаждения покрытий, так и для установления фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство», что позволит разрабатывать новые перспективные летучие соединения Ir(I).

Цель работы: исследование летучих комплексов Ir(I) с β -дикетонатными лигандами и их производными как потенциальных прекурсоров для получения функциональных иридий-содержащих покрытий методом MOCVD на материалах медицинского назначения.

Основные задачи:

- разработка процедур синтеза и очистки комплексов Ir(I) с β -дикетонатными, β -иминокетонатными или β -кетогидразонатными лигандами L, характеристика полученных веществ набором физико-химических методов;
- исследование строения и термических свойств соединений, определение влияния лигандов на структурные и термохимические характеристики комплексов;
- тестирование перспективных соединений в процессах MOCVD для получения иридиевых покрытий на материалах медицинского назначения (титановые сплавы) и модельных подложках, установление состава и микроструктуры формируемых слоев в зависимости от условий осаждения;
- исследование функционального отклика медицинских материалов с нанесенными иридийсодержащими покрытиями: ёмкостных характеристик и цитотоксичности.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование термических свойств и строения разнолигандных летучих комплексов Ir(I). Для этого в настоящей работе получено 12 новых соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, для 3 из них установлены кристаллические структуры. Для новых и известных комплексов указанных серий проведено измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара, определены термодинамические параметры процессов плавления (14 соединений) и сублимации (15 соединений). На количественном уровне определено влияние терминальных заместителей (CF_3 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5 и их комбинации) и донорного центра (O, N-H, N- CH_3 , N-N(CH_3)₂) в анионном лиганде на термические характеристики комплексов. В том числе, обнаружены эффекты, отличающиеся от ранее известных для молекулярных гомолептических комплексов широкого ряда металлов $[\text{M}(\text{L})_2]$ и $[\text{M}(\text{L})_3]$ с рассматриваемыми классами анионных лигандов. Наиболее яркими из них являются изменения в летучести при введении объемных заместителей ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_3$) и модификации донорного центра (O \Rightarrow N- CH_3).

Установлено влияние β -дикетонатных лигандов L на стабильность паров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ на нагретой поверхности, в том числе, количественно определен эффект фторированного лиганда ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CF}_3$) на параметры процессов термодеструкции в вакууме и в присутствии кислорода или водорода. Впервые методом MOCVD получены Ir покрытия на никелиде титана (TiNi), и показано влияние их микроструктуры на цитотоксичность образцов. Предложены и протестированы 2 новых прекурсора для процессов осаждения Ir-содержащих покрытий в присутствии кислорода, определены ёмкостные характеристики полученных образцов на полюсах электродов кардиостимуляторов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены фундаментальные данные об особенностях синтеза летучих комплексов Ir(I), их спектральных характеристиках, термических свойствах, молекулярных и кристаллических структурах. Установленные термодинамические параметры процессов плавления и парообразования являются справочными величинами. Данные о новых кристаллических структурах соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных.

Для четырех прекурсоров представлены новые данные о составе и микроструктуре получаемых покрытий в зависимости от условий экспериментов MOCVD. Продемонстрирована принципиальная возможность получения Ir-содержащих покрытий с высокими ёмкостными характеристиками (до 78-100 мКл/см² при 100 мВ/с в фосфатном буферном растворе) методом MOCVD с использованием кислорода в качестве газа-реагента. Найдены низкотемпературные условия формирования защитных слоев Ir на TiNi, эффективно предотвращающих выделение токсичных ионов никеля в биологическую среду. Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации условий процессов осаждения Ir-содержащих покрытий различного назначения из исследованных соединений, а также при дизайне новых летучих прекурсоров иридия.

Методология и методы исследования. Методология работы построена на изучении серий родственных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, отличающихся комбинацией терминальных заместителей и/или донорной группы в анионном лиганде L. Это позволило, минимально модифицируя синтетические подходы, получить ряд соединений, термические свойства которых (температуры плавления, величины давления пара, стабильность в газовой фазе и пр.) варьируются в широких пределах, т.е. расширить библиотеку прекурсоров для процессов MOCVD.

Для характеристики полученных соединений использовали методы элементного анализа (содержание C, H, N, F), инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазового анализа (РФА). Кристаллическое строение определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), релевантность отобранных кристаллов

поликристаллическим образцам подтверждали методом РФА. Исследование термических свойств в конденсированной фазе проводили методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Температурные зависимости давления насыщенного пара измеряли методом потока (переноса). Состав паровой фазы, в том числе термическую стабильность паров на нагретой поверхности, изучали с помощью масс-спектрометрии (МС). Выбранные прекурсоры протестированы в процессах получения Ir-содержащих покрытий в различных условиях. Образцы покрытий характеризовали методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование электрохимических характеристик образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Цитотоксичность образцов оценивали непрямой метод, исследуя жизнеспособность клеток линии MAN-1 в экстрактах, полученных выдерживанием тестируемых образцов в культуральной среде согласно ИСО 10993-5 с использованием набора для оценки пролиферации клеток ХТТ. Морфологию клеток оценивали с помощью оптической микроскопии. Содержание металлов в растворах или экстрактах определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров в индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС).

На защиту выносятся:

- данные по синтезу и спектральным характеристикам новых разнолигандных комплексов Ir(I);
- данные по строению летучих комплексов Ir(I) с β -кетогидразонатными и β -иминокетонатными лигандами;
- результаты исследования термических свойств разнолигандных комплексов Ir(I) в конденсированной и газовой фазах и изучения процессов их парообразования;
- условия нанесения Ir-содержащих покрытий методом МОСVD на кремниевые и металлические подложки, данные по характеристике и свойствам полученных образцов.

Личный вклад автора. Все работы по синтезу, выделению и очистке комплексов, включая подготовку ряда реагентов и растворителей, а также эксперименты по осаждению покрытий методом МОСVD выполнены диссертантом лично. Автором проведены измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара методом потока и исследования методом циклической вольтамперометрии; обработка и интерпретация данных инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии. Обработка результатов тензиметрических и электрохимических исследований, интерпретация результатов характеристики образцов покрытий проводились самостоятельно или в сотрудничестве с профильными специалистами ИНХ СО РАН. Планирование экспериментов, постановка задач, обобщение результатов и

формулировка выводов проводилась совместно с научным руководителем. Рукописи статей подготавливали совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов исследования и надежностью использованных методик. Наблюдается взаимная согласованность данных, полученных различными методами, а для известных соединений – с опубликованными ранее результатами. Оформленные в виде рукописей статей результаты работы прошли рецензирование в тематических научных журналах.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы представлены лично автором на 16 научных конференциях: XXIII и XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia» (Казань, 2022, Санкт-Петербург, 2017), VI и V Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022, 2019), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2021 Virtual and 4th Annual Energy Harvesting Society Meeting 2021 (Virtual, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2021“ (Санкт-Петербург, 2021), International Symposium on Hybrid Materials and Processing (Пусан, 2020), XVI и XV International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (Москва, 2020, Санкт-Петербург, 2016), 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендай, 2018), 56-ая и 55-ая Международные научные студенческие конференции (Новосибирск, 2018, 2017), 4-ый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), XXVII-ая Менделеевская конференция молодых ученых (Уфа, 2017), XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015», посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечеств. Войне (Иркутск, 2015).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных статьях, в изданиях, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, и входящих в список, рекомендованный ВАК. Семь публикаций представлены в журналах высших квартилей (Q1-Q2). Опубликовано 22 работы в сборниках тезисов международных и всероссийских научных конференций.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания

химической реакции», п. 10 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта указанной специальности.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 171 страницах, содержит 80 рисунков и 40 таблиц. Рукопись состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (197 наименований), 6 приложений.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук по тематикам НИР: V.44.4.3. «Процессы химического осаждения из газовой фазы как фундаментальная платформа для синтеза наноструктурированных материалов и ансамблей наночастиц» (АААА-Б17-217112220077-2), V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств» (АААА-А17-117040610360-1), FWUZ-2021-0006 «Фундаментальные основы получения и физико-химические свойства новых монокристаллических, наноструктурированных, гибридных и композиционных функциональных материалов» (121031700314-5). Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080), гранта РФФИ № 19-43-543041 р_мол_a «Разработка МОСVD процессов получения высокоустойчивых иридийсодержащих электрокатализаторов окисления воды» и проекта РНФ № 20-15-00222 «Новые классы онкологических имплантируемых устройств с композиционными покрытиями из благородных металлов».

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В соответствии с целью работы, литературный обзор разделен на две части: первая посвящена практической направленности, т.е. получению и использованию Ir-содержащих пленочных моно- и гетероструктур в медицине, а вторая – исследовательской направленности, т.е. исследованию летучих соединений иридия как потенциальных прекурсоров для процессов МОСVD. Во второй части описаны летучие комплексы иридия, перспективные для формирования Ir-содержащих покрытий, строение и термические свойства этих соединений, а также условия осаждения и характеристики покрытий, полученных из разных классов прекурсоров.

1.1. Применение Ir-содержащих покрытий в медицине

Использование Ir-содержащих материалов в медицине обусловлено их химической инертностью и коррозионной стойкостью в биологических средах (обеспечивающими высокую биосовместимость), механической прочностью, высокой рентгеновской плотностью и надлежащими электрохимическими характеристиками [1–3]. Настоящий обзор литературы освещает аспекты применения этих материалов в виде покрытий в области кардио- и нейростимуляции (основное направление) и имплантации (перспективное направление).

1.1.1. Ir-содержащие покрытия для кардио- и нейроэлектродов

Медицинские кардиостимуляторы, в состав которых входят стимулирующие электроды, применяются уже более шестидесяти лет. Развитие данной области медицины требует решения спектра материаловедческих проблем – от создания эффективных источников тока для увеличения срока службы и уменьшения размеров батарей стимуляторов до разработки материалов стимулирующих электродов – внутренних проводников, внешней изоляции, и, главное, их полюсных контактов. Именно полюсные контакты «отвечают» за эффективную передачу определенного количества заряда в ткань организма. Наиболее актуальная задача в рассматриваемой области – уменьшение размеров полюсных контактов электродов. Это может быть достигнуто за счет увеличения инжекции заряда [1].

Количество переносимого заряда зависит от реакций, проходящих на границе раздела электрод-ткань. Эти реакции могут быть ёмкостными, или фарадеевскими. Ёмкостные реакции связаны с зарядкой и разрядкой двойного электрического слоя электрод-электролит за счет перераспределения заряженных частиц в электролите. Эти реакции реализуются при использовании таких материалов, как Ta_2O_5 и TiN [1]. Фарадеевские реакции, с другой стороны, включают перенос электронов через границу раздела электрод-электролит и требуют, чтобы

некоторые частицы на поверхности электрода или в растворе окислялись или восстанавливались (Рисунок 1.1).

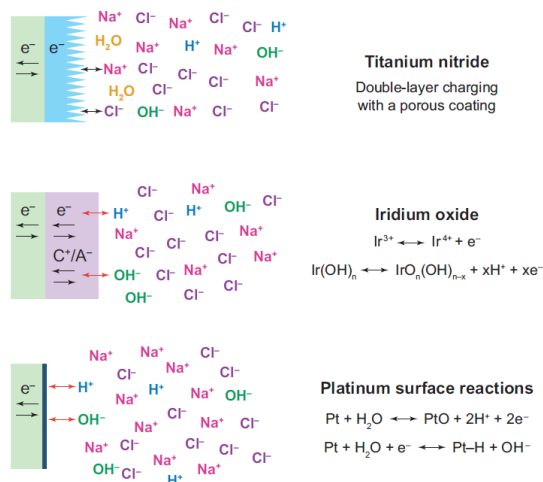


Рисунок 1.1. Емкостной, фарадеевский и псевдоёмкостной механизмы инжекции заряда [1].

К таким материалам относится, например, оксиды металлов: RuO_x , IrO_x , TaO_x , MnO_x . Для электродов из благородных металлов, например сплавов Pt и PtIr, фарадеевские реакции ограничены поверхностным монослоем, и эти реакции часто описываются как псевдоёмкостные, хотя перенос электронов через границу все же происходит [1,2]. Показано, что в результате реализации фарадеевского механизма возможно достичь более высокие значения инжекции заряда в сравнении с ёмкостным. Однако важно заметить, что необратимые окислительно-восстановительные реакции неприемлемы, поскольку могут вызвать повреждение электрода (коррозия, например $Pt + 4Cl^- \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2e^-$) или тканей организма (например, вследствие изменения pH раствора при окислении или восстановлении воды).

Важным параметром, используемым при описании электродов, является обратимый CSC также известный как предел обратимой инжекции заряда или «ёмкость накопления заряда» [2,4]. CSC электрода представляет собой общее количество заряда, который может быть накоплено обратимо, включая накопление в ёмкости двойного слоя, псевдоёмкости или любой обратимой фарадеевской реакции. В среднем, количество реально инжектируемого заряда составляет 5-20% от CSC, в зависимости от материала электрода [1]. Таким образом, при электрической стимуляции тканей желательно иметь большую CSC, чтобы можно было ввести достаточное количество заряда до начала необратимых фарадеевских реакций. Предел передаваемого заряда определяется повреждением тканей организма, которое происходит при инжекции более 30 мКл/см^2 [5]. Таким образом, опираясь на соотношение между CSC и реально инжектируемым зарядом можно сделать вывод, что значения CSC не должны превышать 600 мКл/см^2 .

Для определения CSC используется метод циклической вольтамперометрии (ЦВА), показывающий изменение тока в различных электрохимических процессах при медленном

циклическом изменении потенциала. Для биологических применений, диапазон изменения потенциала определяется электрохимическим «окном» воды (-0.6–0.8 В в фосфатном буферном растворе, PBS) – областью между окислением воды с образованием кислорода и восстановлением воды с образованием водорода. Поскольку в водном растворе вода не ограничена массопереносом, как только потенциал электрода достигает любой из этих двух границ, весь дальнейший заряд идет на необратимые процессы окисления (анодно) или восстановления (катодно) воды. CSC рассчитывается из интеграла тока по времени и может быть представлена, как катодная (CSC_к – интеграл катодных токов) или анодная (CSC_а – интеграл анодных токов) составляющая или суммарным значением. Критерием обратимости является близость катодной и анодной составляющей CSC (CSC_к / CSC_а = 0.9 – 1.1). Наряду с общим значением CSC, в литературных источниках используется CSC_к, так как катодные токи отвечают за перенос заряда от электрода к ткани. В настоящем обзоре для удобства сравнения использованы общие величины CSC.

Поскольку количество обратимо переносимого заряда напрямую зависит от величины площади электрохимической поверхности электрода, эффективным приемом для уменьшения размеров полюсных контактов при сохранении/улучшении ёмкостных характеристик является формирование функциональных покрытий развитой морфологии. Данная часть обзора литературы представляет различные виды Ir-содержащих покрытий, использующиеся для этой цели, а также кратко отражает возможности методов их формирования в контексте ёмкостных характеристик.

Важно отметить, что многие исследования проводятся фирмами-производителями кардио- или нейростимуляторов (Medtronic, St. Jude Medical и пр.) и потому являются закрытыми, а их результаты можно отследить только по изменению характеристик электродов (изменение состава покрытия, количества контактов, размера, формы). Научные статьи, как правило, публикуют отдельные группы исследователей, причем зачастую условия характеристики образцов не описываются, поэтому полноценное сравнение емкостных характеристик может быть затруднено.

1.1.1.1. Получение и исследование покрытий оксида иридия

Оксид иридия является популярным материалом для электростимуляции благодаря подтвержденной гистологическими тестами биосовместимости [6] и высокой емкости накопления заряда вследствие обратимых реакций между окисленными состояниями иридия. Типичная ЦВА кривая представлена на Рисунке 1.2. На вольтамперограмме присутствуют два окислительных пика **А** (0.2 В) и **Б** (0.6 В), которые связывают с последовательным окислением иридия: $\text{Ir}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ и $\text{Ir}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{V}}$ [7]. При развертке потенциалов в противоположном направлении

наблюдаются обратные переходы $\text{Ir}^{\text{V}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ (Б, 0.6 В) и $\text{Ir}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{III}}$ (Г, 0.01 В). В обоих случаях максимальные значения тока соответствуют окислительно-восстановительному переходу $\text{Ir}^{\text{III}} / \text{Ir}^{\text{IV}}$.

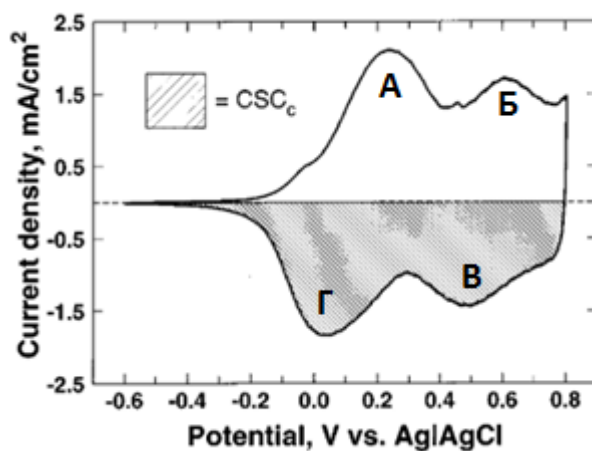


Рисунок 1.2. ЦВА оксида иридия в PBS при 50 мВ/с [8].

Следует отметить, что расположение и даже набор пиков могут зависеть от раствора, в котором проводятся ЦВА, и метода получения покрытия. Это обусловлено тем, что существуют различные состояния оксида иридия в пленках: кристаллический или аморфный IrO_2 , нестехиометрические оксиды IrO_x , содержащие иридий в разных степенях окисления, гидратированные оксидные $\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или смешанные оксидно-гидроксидные формы $\text{IrO}_x(\text{OH})_y$, $\text{IrO}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9]. Поэтому общеупотребительной является классификация покрытий оксида иридия по методам получения. Начиная с 1980-х годов, основные из них протестированы в аспекте нейро- и кардиостимуляции (Таблица 1.1).

Таблица 1.1. Условия формирования и характеристики различных типов покрытий оксида иридия, получаемых для медицинских электродов.

Ссылка	Тип покрытия	Исходный материал (AIROF) / подложка (остальные)	Данные по формированию	ЦВА измерения		
				Раствор	Скорость развертки, мВ/с	CSC, мКл/см ²
[10]	AIROF	проволока из иридия	1) 2 мин., +1.7 В, 1М H ₂ SO ₄ 2)-0.26- 1.27 В, 30 В /с, 1М H ₂ SO ₄	Бикарбонатный буфер	100	6
[11]		микроэлектрод из иридия	-0.6 до +0.85 В, PBS	PBS	50	46
[12]		микроэлектрод из иридия				40 – 70
[13]		напыленный постоянным током металлический иридий	1350 циклов, PBS, от -0.6 до 0.8 В			4.4
[14]		напыленный постоянным током металлический иридий	-1.0-1.0 В при 0.05 Гц, 500 циклов, 0.9 % NaCl	0.9% NaCl	100	2 – 40
[15]		напыленный постоянным током металлический иридий	-0.7-0.8 В, PBS, 0.5 Гц	PBS		20-22
[16]		TIROF	/ Ti, Pt/Ir(10%)	спиртовой раствор IrCl ₃ , 320°C		
[8]	EIROF	Au, Pt, PtIr и нержавеющая сталь 316 LVM	IrCl ₄ , щавелевая кислота, K ₂ CO ₃ Анодное осаждение: 50 циклов при 0.0–0.55 В	PBS	50	25
[14]		микроэлектроды	IrCl ₄ , H ₂ O ₂ , щавелевая кислота, K ₂ CO ₃ . Анодное осаждение: 200 циклов при 0.0–0.6 В	0.9% NaCl	100	29 – 68
[17]	SIROF	микроэлектроды	Ir мишень, смесь газов Ar, O ₂	PBS	50	56 – 388
[13]		Utah микроэлектроды	Ir мишень, смесь газов Ar, O ₂ (100 см ³ /мин)			44.3
[18]		бороксиальное стекло + Ti	Ir мишень, смесь газов Ar + O ₂ (17%), 400°C	0.9% NaCl	100	0.6 – 38
[19]		Al ₂ O ₃ , Ti, нержавеющая сталь, сплав на основе никеля, сплав Pt-10%Ir	Ir мишень, смесь газов Ar, O ₂ (12%-35%), 200-400°C	PBS	100	1 – 60
[20]		Pt электрод	Ir мишень, смесь газов Ar, O ₂ , H ₂			36
[21]		Utah микроэлектроды + Ti	Ir мишень, смесь газов Ar, O ₂ (100 см ³ /мин)	50	34.3	
[14]		микроэлектроды	Ir мишень, смесь газов Ar (10 см ³ /мин) и O ₂ (25 см ³ /мин)	0.9% NaCl	100	6 – 68

Покрyтия AIROF (*Activated Iridium Oxide Film*) получают путем окисления металлического иридия при циклизации электрохимического потенциала в водном растворе. Это первый подход к получению покрытий оксида иридия для электростимуляции. В качестве исходного материала используется иридиевая проволока [10] или покрытие иридия, получаемое, например, магнетронным распылением [13–15]. В качестве электролита обычно применяют серную кислоту концентрации 0.5-1 М, буферные растворы (pH = 7) или 0.9% NaCl [11,14,22,23]. Особенностью пленок AIROF, полученных в серной кислоте, является появление пика при -0.05 В [35, 36] (Рисунок 1.3). Этот пик исчезает при длительной активации, что позволяет отнести его к окислительному переходу $\text{Ir}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{III}}$ [24]. С другой стороны, эта интерпретация, по-видимому, нуждается в дополнении, поскольку данный пик исчезает также при проведении ЦВА исследований в щелочной среде [35].

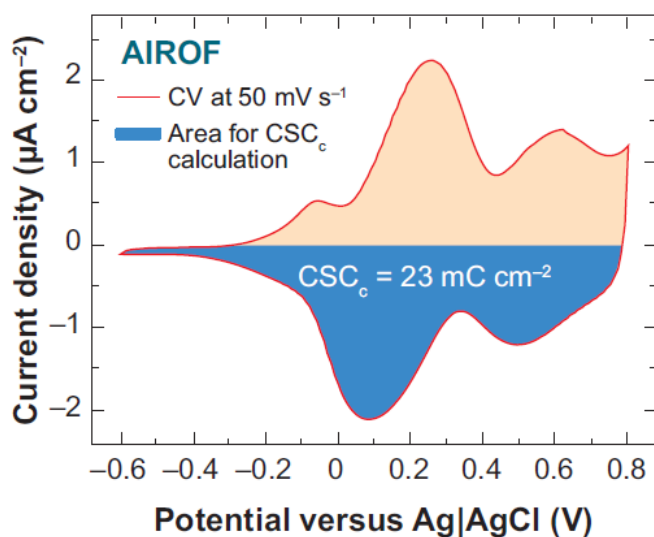


Рисунок 1.3. ЦВА кривая AIROF, полученного в 0.1 М H₂SO₄, при 50 мВ/с [1].

Необходимо отметить исследование [25], наиболее полно показывающее влияние количества циклов активации при получении AIROF на характеристики покрытий. В качестве электролита использовался 0.9% NaCl, при активации потенциал изменялся в диапазоне -1.0 - 1.0 В (Рисунок 1.4). В течение первых 50 циклов активации наблюдается значительное изменение формы ЦВА кривой, связанное с изменением степени окисления иридия (Рисунок 1.4а). В диапазоне от 50 до 500 циклов форма кривой сохраняется, однако окислительно-восстановительные пики продолжают возрастать. После 500 циклов ЦВА-кривые перестают изменять вид, что свидетельствует о завершении процесса активации, т.е. стабилизации AIROF. Для каждого этапа активации наблюдается линейная зависимость между количеством циклов и CSC (Рисунок 1.4б), общий диапазон изменения: 2-40 мКл/см². При этом авторы не контролировали изменение морфологии покрытий, отмечая, что получаемые AIROF в целом являются более «рыхлыми» и пористыми по сравнению с исходным слоем Ir.

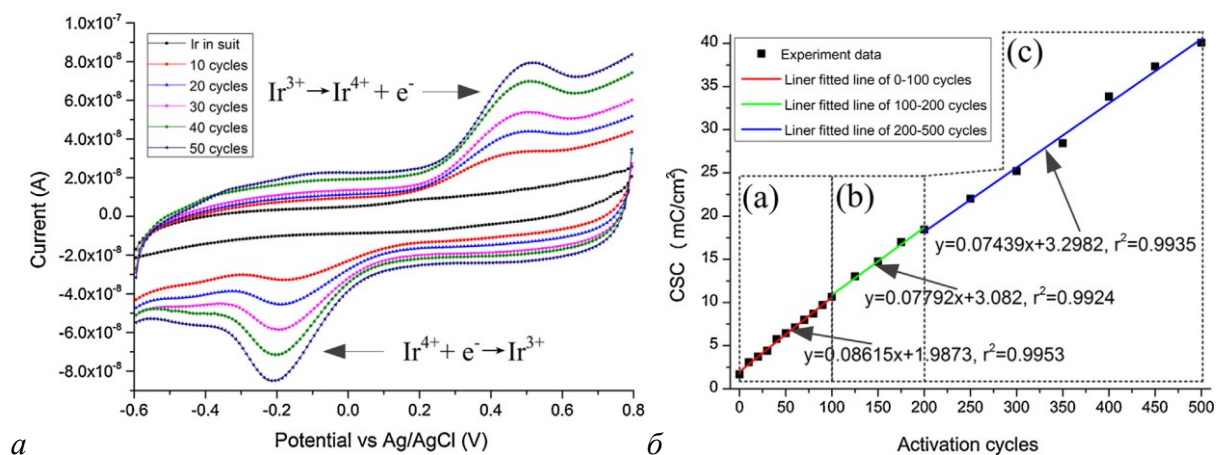


Рисунок 1.4. ЦВА кривые микроэлектродов, покрытых AIROF (а), и зависимость емкости накопления заряда от количества циклов активации (б) [25].

В 2017 году показана перспектива применения метода MOCVD для получения металлических иридиевых покрытий как исходного материала для последующего формирования AIROF на наконечниках полюсов эндокардиальных электродов [26]. Значения CSC таких AIROF составляли 14.4–76.5 мКл/см² (100 мВ/с, PBS), что превосходило таковые для AIROF, полученных при сопоставимых условиях активации из распыленного иридия: 9.7 мКл/см² [27], вероятно, за счет более развитой поверхности.

Покрyтия TIROF (*Thermal(ly) (formed/treated) Iridium Oxide Film*) получают путем термического разложения прекурсора, в качестве которого наиболее часто используют IrCl₃·3H₂O [9]. Его также применяли в единственной работе по синтезу TIROF медицинского назначения [16]. Методика получения покрытий описана поверхностно: спиртовой раствор прекурсора (концентрация не указана) наносили на покрываемые объекты (Ti и проволока из Pt-Ir сплава), которые затем подвергали отжигу при 320°C (атмосфера не указана) в течение 5-90 мин. Авторы отметили, что CSC для TIROF/Ti более чем в 5 раз больше в сравнении с TIROF/Pt-Ir: 16-80 мКл/см² против 80-520 мКл/см². Однако, отсутствие данных о составе TIROF, а также морфологии исходных и покрытых поверхностей не позволяют определить факторы, обуславливающие такой результат и, в целом, достигаемые высокие значения CSC.

Покрyтия EIROF (*Electrochemically activated Iridium Oxide Film*) получают путем реакций разложения прекурсоров иридия, протекающих на поверхности проводящего материала при пропускании электрического тока. Для рассматриваемого применения, в качестве источника иридия преимущественно выбирали IrCl₄ в растворе щавелевой кислоты и K₂CO₃ [8,28]. Одна работа описывает использование подобного раствора с другим прекурсором - K₃IrCl₆ [29], однако, данные по CSC отсутствуют, что делает сравнение невозможным. В качестве подложек чаще всего использовали электроды с адгезионными слоями Au [8,29], Pt и PtIr сплава [8]. При

изменении материала подложки не наблюдается значительных изменений в электрохимических характеристиках – CSC для всех образцов составляла примерно 25 мКл/см^2 [8].

Необходимо отметить исследование [29], наиболее полно показывающее влияние пропускаемого при синтезе EIROF электрического заряда на характеристики покрытий (Рисунок 1.5). Так, при малых зарядах (11 мКл/см^2), поверхность покрытия состоит из кристаллитов диаметром 0.5 мкм . На кривой ЦВА четко прослеживаются три обратимых пика, соответствующих системам $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{I}}$, $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}$ и $\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$. При подаче значительно большего заряда (более 80 мКл/см^2) на формируемой поверхности образуются длинные трещины, что связывают с накоплением механических напряжений (Рисунок 1.5). На кривых ЦВА отражается только система $\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$, причем обратимость процессов нарушается. При использовании промежуточных значений ($50\text{--}70 \text{ мКл/см}^2$) наблюдается формирование однородного компактного покрытия оксида иридия с тремя прослеживаемыми окислительными (-0.2 В ($\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{I}}$), 0.4 В ($\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}$) и 0.7 В ($\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$)) и двумя восстановительными пиками (-0.45 В ($\text{Ir}^{\text{I}}/\text{Ir}^{\text{III}}$) и 0.3 В ($\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$)). Таким образом, последний интервал был рекомендован для практического использования.

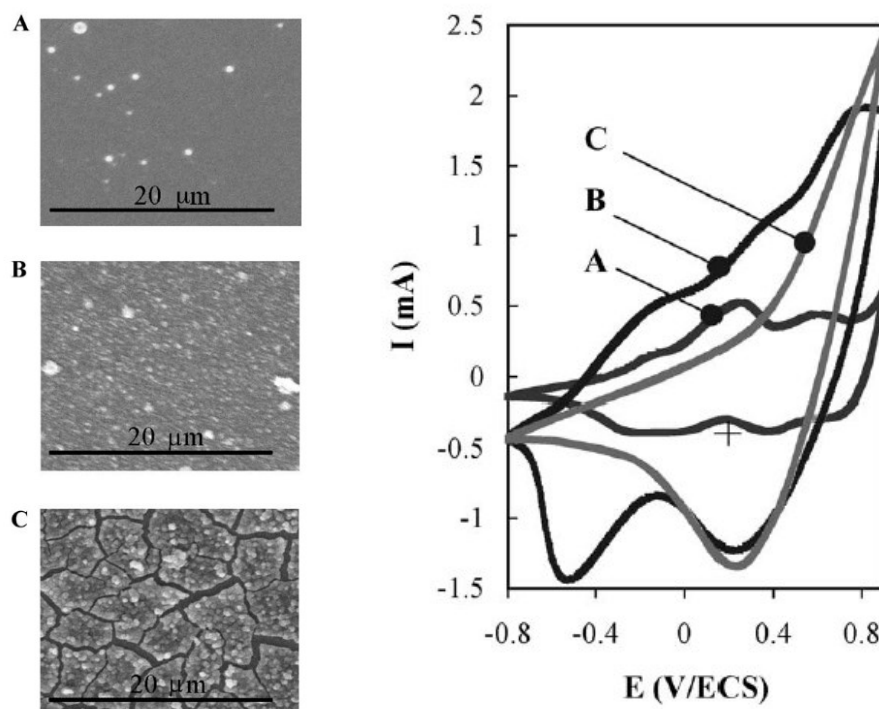


Рисунок 1.5. СЭМ микрофотографии покрытий оксида иридия, полученных при зарядах (А) 11, (В) 70 и (С) 116 мКл/см^2 , и соответствующие ЦВА кривые (50 мВ/с , PBS) [29].

Среди «сухих» методов формирования пленочных материалов в рассматриваемом аспекте протестировано магнетронное распыление иридиевой мишени. Таким образом получают покрытия *SIROF* (*Sputtered Iridium Oxide Film*). Метод не требует реактивов (кроме газов в некоторых случаях), а значит, обеспечивает формирование максимально чистых

покрытий. Кроме того, именно распыление является основной технологией получения стартового слоя металлического иридия, который затем электрохимически активируют с образованием AIROF [13–15]. В технологическом аспекте привлекательно «совместить» стадии получения иридия и его оксида, т.е. сразу синтезировать SIROF. Для получения таких покрытий распыление проводят не просто в вакууме (тогда конденсируется Ir^0), а при введении смеси Ar и O_2 . Показано, что CSC аморфных покрытий почти на порядок выше, чем кристаллических аналогов: 7.8 и 0.9 мКл/см², соответственно [18]. Дальнейший процесс электрохимической активации в 0.9% растворе NaCl способствует увеличению ёмкости на более чем 60% [18]. С другой стороны, материал подложки (Al_2O_3 , Ti, нержавеющая сталь, сплав на основе никеля, сплав Pt-10%Ir) [19] и мощность распыления [17] влияют на характеристики покрытий незначительно.

Необходимо отметить исследование [19], наиболее полно показывающее влияние морфологии получаемых SIROF на их характеристики. Для этого варьировали температуру подложки и парциальное давление кислорода, получая покрытия одинаковой толщины (500 нм). Характер изменения морфологии от температуры осаждения (25°C - 200°C - 400°C) немонотонный, что отражается на величинах CSC. Так, наибольшая ёмкость (26 мКл/см²) наблюдается у образца, полученного при 200°C, на поверхности которого присутствуют большие веретенообразные и изогнутые вертикально ориентированные частицы (Рисунок 1.6*b*). Образцы, получаемые при 25°C и 400°C, характеризуются более гладкой поверхностью, и их CSC заметно ниже (1-8 мКл/см²) (Рисунок 1.6*a,c*). С другой стороны, при 25°C формирование веретенообразных частиц (Рисунок 1.7*c,d*) вследствие повышения доли кислорода (> 30%) также приводит к резкому увеличению CSC (от < 10 мКл/см² до 30 мКл/см²). Таким образом, увеличение площади активной поверхности обеспечивает прирост CSC, причем равномерное распределение частиц предпочтительнее: в таком случае величины достигают 60 мКл/см².

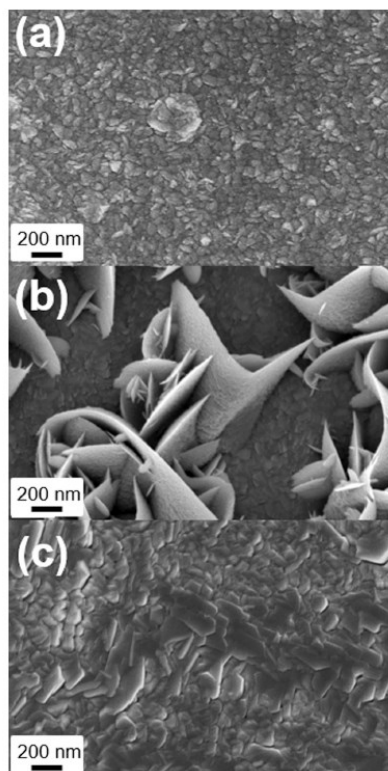


Рисунок 1.6. СЭМ микрофотографии поверхности покрытий IrO_2 , полученных при (a) 25°C (b) 200°C (c) 400°C [19].

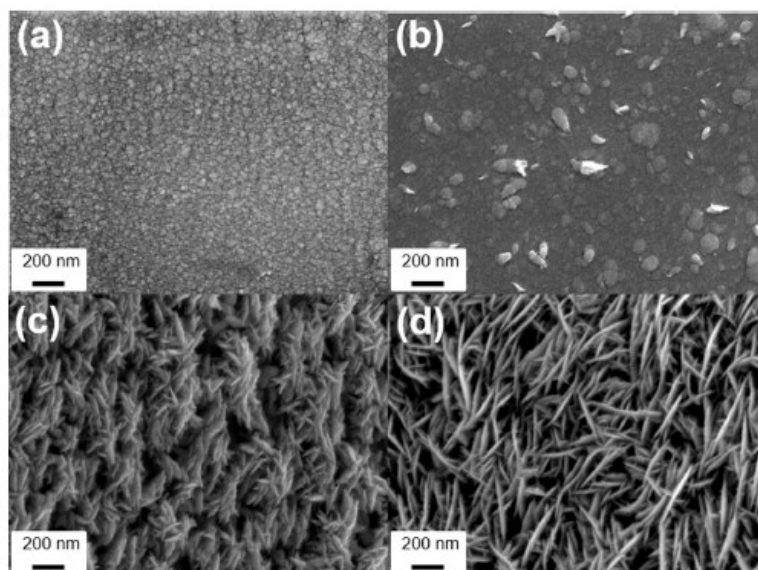


Рисунок 1.7. СЭМ микрофотографии поверхности покрытий IrO_2 , полученных при 200°C и парциальном давлении кислорода (a) 20%, (b) 25%, (c) 30%, и (d) 35% [19].

Сравнительные характеристики покрытий. Сравнение покрытий оксида иридия с другими пленочными материалами, в целом, отражает описанное выше преимущество реализации фарадеевского механизма инъекции заряда (за пределами монослоя). Например, CSC покрытий SIROF значительно выше, чем для электродов, покрытых платиной (34 против 4.4 мКл/см² в PBS) [21] или нитридом титана (11 против 2.5 мКл/см² в 0.9% NaCl) [15].

Влияние метода получения покрытий на электрохимический отклик описано в единичных работах [14,20,30]. Наиболее представительное сравнение приведено в [14]: тремя методами получены образцы одинаковой толщины (300 нм), и измерены их характеристики до и после 100 циклов активации в 0.9% NaCl. Оказалось, что наибольшей ёмкостью накопления заряда обладает образец EIROF. Так, после активации полученная CSC составляет 68.2 мКл/см², что на 67% больше, чем у AIROF и на 88% больше, чем у SIROF (с веретенообразными частицами). В целом, проявляемые значения CSC для каждого вида оксидных покрытий можно отнести к «средним» по литературе (Таблица 1.1), поэтому данные результаты сравнения можно считать достаточно релевантными.

1.1.1.2. Получение и исследование металлических Ir-содержащих материалов

Среди металлических материалов, содержащих иридий, наибольшее распространение получили покрытия из **Pt-Ir** сплавов [31]. Это связано с хорошими электрофизическими характеристиками (удельное электрическое сопротивление $\rho = 0.25 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), и синергетическим эффектом, обусловленным свойствами обоих компонентов (высокая механическая прочность иридия, высокая коррозионная стойкость платины). Кроме того, использование биметаллических материалов дает возможность регулировать механические и электрохимические характеристики за счет изменения соотношения компонентов.

Хотя некоторые составы Pt-Ir применяются в коммерческих нейроэлектродах [1], количество соответствующей научной литературы ограничено. Для осаждения Pt-Ir покрытий медицинского назначения использованы методы электроосаждения [32–34], магнетронного распыления [35] и MOCVD [36]. Типичные ЦВА-кривые представляют «суперпозицию» кривых Pt и Ir (Рисунок 1.8). Наиболее явно это замечено в реакции окисления водорода (область от 0 до -0.8 В): за широким пиком с началом около -0,15 В следует уровень тока от -0.4 В до -0.7 В, который представляет суперпозицию реакции для Pt (уменьшение тока) и Ir (увеличение тока).

В процессах электроосаждения в результате использования гексахлороиридата(III) и гексахлороплатината(IV) натрия получены покрытия с соотношением Pt:Ir = 60:40 [33,34]. Толщина покрытий линейно возрастает с увеличением времени осаждения: например, 100–500 нм при 4–32 минутах. При повышении времени эксперимента формируются покрытия более развитой структуры, и на основании вида ЦВА кривой можно сделать вывод о соответствующем увеличении емкости (Рисунок 1.8). Численных значений CSC не представлено, однако, по графикам видно существенное увеличение емкости таких биметаллических покрытий по сравнению с Pt аналогом. Начиная с 2019 г., проводятся активные *in vitro* [37,38] и *in vivo* [39,40] исследования функционирования покрытий этой системы в составе микроэлектродов, включая тесты на биосовместимость. Показано, что такие покрытия более эффективны и устойчивы при эксплуатации по сравнению с полимером (модифицированным поли(3,4-этилендиокситиофеном, PEDOT) и оксидом графена [38].

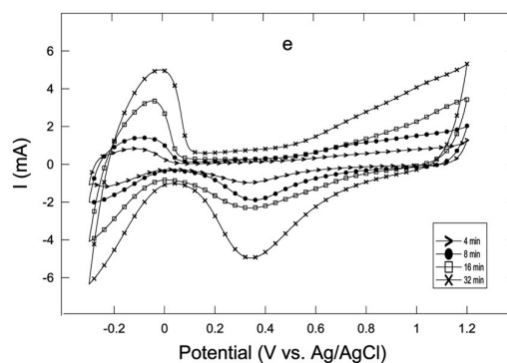


Рисунок 1.8. ЦВА кривые электродов с покрытиями PtIr в 0.05 М H₂SO₄ [33].

Методом магнетронного распыления получали покрытия с соотношением Pt:Ir = 55:45 [35]. Исследовано влияние давления (1–15 Па) и мощности (180–1000 В) на характеристики образцов сопоставимой толщины (~200 нм). Наибольшая CSC (22 мКл/см²) наблюдается для покрытий, полученных при наибольшем давлении и наименьшей мощности вследствие более развитой микроструктуры. Следует отметить, что, в отличие от рассмотренных выше покрытий EIROF [18], дальнейший процесс электрохимической активации в 0.9% растворе NaCl практически не влияет на емкостные характеристики Pt-Ir покрытий.

Методом МОСVD получали биметаллические покрытия в широком интервале составов Pt_xIr_(1-x) (x = 0.45–0.9) на поверхности контактов электродов, использующихся в кардиостимуляции [36]. Эксперименты проводили в атмосфере кислорода, в качестве прекурсоров использовали ацетилацетонатные комплексы Pt(acac)₂ и [Ir(cod)(acac)] (cod = циклооктадиен-1,5). Показано, что образец с наибольшим содержанием иридия (Pt:Ir = 45:55) обладает наибольшей шероховатостью, и после активации в серной кислоте демонстрирует высокие емкостные характеристики (154 мКл/см² в PBS, 50 мВ/с, -0.6–0.5 В). Эти величины значительно превосходят значения для пленок AIROF, полученных в сопоставимых условиях активации (Таблица 1.1).

Сведения о покрытиях **металлического иридия** для медицинских электродов в научной литературе представлены еще более фрагментарно, чем в случае Pt-Ir. В основном, их получали **методом магнетронного распыления** как образцы сравнения с покрытиями других составов, формируемыми в аналогичных условиях [35,41]. Типичные ЦВА кривые в 0.9% NaCl и PBS представлены на Рисунке 1.9а и б, соответственно. В NaCl можно отметить явный катодный пик восстановления кислорода при 0.5 В, тогда как в PBS форма кривой, в целом, более сглажена. Однако, здесь проявляются пики в области 0.2-0.4 В, которые можно отнести к обратимым превращениям Ir^{III} → Ir^{IV}. Поскольку метод формирования исключает образование оксида иридия, в качестве объяснения можно предложить частичное окисление мелких частиц Ir в процессе измерений. Действительно, такие образцы сформированы кристаллитами с размерами не более 20 нм [41]. Наибольшая CSC (40.6 мКл/см²) наблюдается для покрытий, в которых эти кристаллиты образуют наиболее выраженные поверхностные агломераты. Такие образцы получались при давлении 30 мТорр. Увеличение размера кристаллитов при 100 мТорр не приводит к улучшению CSC. Покрытие, полученное при 10 мТорр, имеет наиболее гладкую поверхность, что приводит к значительному уменьшению CSC (до 2.45 мКл/см²). В работе [35] данные о характеристике поверхности при изменении условий осаждения не представлены, что не позволяет проследить корреляций между морфологией покрытия и электрохимическими свойствами. Однако в целом, аналогично результатам, описанным ранее для PtIr, максимальная

CSC (35 мКл/см^2) наблюдалась для образцов, полученных при наибольшем давлении и наименьшей мощности.

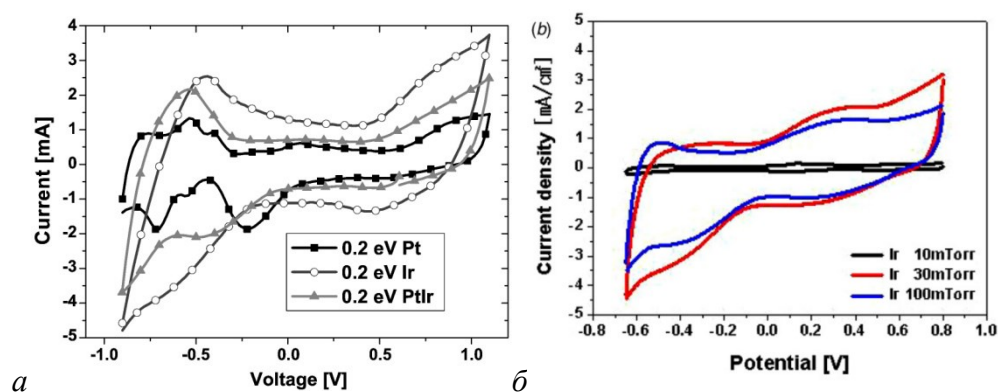


Рисунок 1.9. ЦВА кривые покрытий металлического иридия, полученных методом магнетронного распыления в 0.9% NaCl [35] (а) и в PBS [41] (б).

Сравнительные характеристики покрытий показали, что CSC покрытий металлического иридия превосходят результаты для полученных в аналогичных условиях Pt или Pt-Ir (например, 35 против 16 или 22 мКл/см^2 в 0.9% NaCl, соответственно [35]), но несколько уступают покрытиям SIROF (41 против 60 мКл/см^2 в PBS [41]).

В целом, необходимо отметить, что для металлических покрытий из благородных металлов принципиально важным является увеличение площади активной поверхности, поскольку вклад фарадеевских реакций меньше, чем для оксида иридия. Согласно результатам ранних исследований, наиболее эффективной морфологией является «фрактало-подобная», образованная кристаллитами малых размеров (Рисунок 1.10) [42,43]. Такой тип развитой поверхности, по-видимому, используется в коммерческих электродах, что показало недавнее исследование полюсов электрокардиостимулятора фирмы «BIOTRONIK» [26] (Рисунок 1.10б).

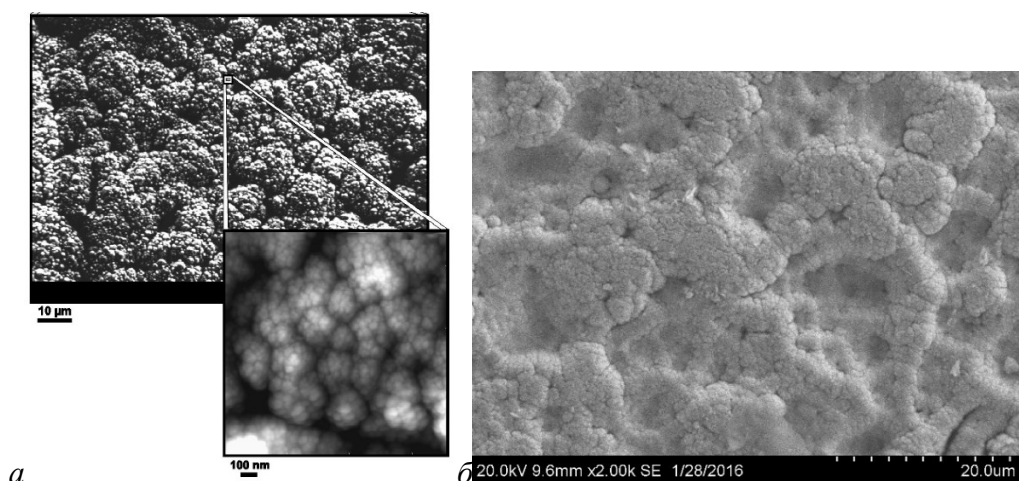


Рисунок 1.10. Макроскопический и микроскопический вид поверхности электродов с «фрактало-подобными» Ir покрытиями: образец исследовательский [42] (а) и фирмы «BIOTRONIK» [26] (б).

1.1.2. Ir-содержащие покрытия для применения в имплантации

Современный имплантат, предназначенный для использования в ортопедической, реконструктивной и онкологической практике, представляет собой сложную конструкцию, выполняющую различные функции в организме. Хотя в последнее время возрастает интерес к имплантатам из полимерных и углеродных материалов, как более совместимым по биомеханическим характеристикам, лидирующими в данной области являются металлические материалы [3]. Для улучшения биологических характеристик используют различные приемы модификации поверхности имплантатов, направленные на обеспечение высокой биосовместимости при длительной эксплуатации, ткане- и остеоинтеграции и антибактериальных свойств [3,44,45]. Иридийсодержащие пленочные материалы были предложены для выполнения первой и последней функций.

Биосовместимость. Улучшение данного свойства необходимо для металлических имплантатов, поскольку их использование в коррозионно-динамических условиях биологической среды может приводить к постепенному высвобождению катионов металлов, вызывающих аллергические реакции [3,45–47]. Для решения этой проблемы в случае никелида титана протестировано использование защитного слоя TIROF, получаемого из $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при отжиге на воздухе (300-500°C) [48]. Потенциометрическое исследование показало, что осажденное при 300°C покрытие (1.5 мкм) обеспечивает улучшение коррозионных свойств, тогда как при более высоких температурах наблюдается растрескивание TIROF. Полученные материалы проявили высокую биосовместимость *in vitro*: более 80% выживших клеток L929 (фибробласты мыши).

Антибактериальные свойства. Важной проблемой всех современных имплантатов являются осложнения, вызванные бактериальными инфекциями. Это наиболее критично для пациентов со сниженным иммунитетом. Так, у онкологических больных частота инфекции эндопротеза колеблется от 10 до 66% [44]. Возрастающая резистивность бактерий к антибиотикам или образование биопленок, инактивирующих их действие, требует разработки и внедрения альтернативных антибактериальных агентов [49].

В таком качестве традиционно используют Ag-содержащие материалы (покрытия и наночастицы). Недавно показано, что с помощью благородных металлов можно усиливать проявляемый антибактериальный эффект, используя принцип «жертвенного» анода, т.е. гальваническую активацию растворения серебра за счет менее активного металла [50–52]. Предпосылкой к таким исследованиям являлся эффект более выраженных антибактериальных свойств биметаллического сплава Ag-Pt по сравнению с монометаллическим Ag покрытием [52]. Группой проф. Кёллера [50,51] с помощью фотолитографии были сформированы гетероструктуры из «микромассивов» Ag (20 x 0.45 мкм) на сплошных покрытиях Ti, Pt, Pd и Ir

(~100 нм), полученных методом магнетронного распыления. Гетероструктуры Ag/M с благородными металлами (Ag/Pt, Ag/Pd и Ag/Ir) демонстрируют значительно более выраженный антибактериальный эффект по сравнению с системой Ag/Ti, для которой эффект «жертвенного анода» не проявляется (Рисунок 1.11) [50]. Для Ag/Ir наблюдаются самые лучшие результаты (100% гибель планктонных и прикрепившихся бактерий), сохраняющиеся в сгустках, моделирующих плазму крови, где остальные системы теряют эффективность [51].

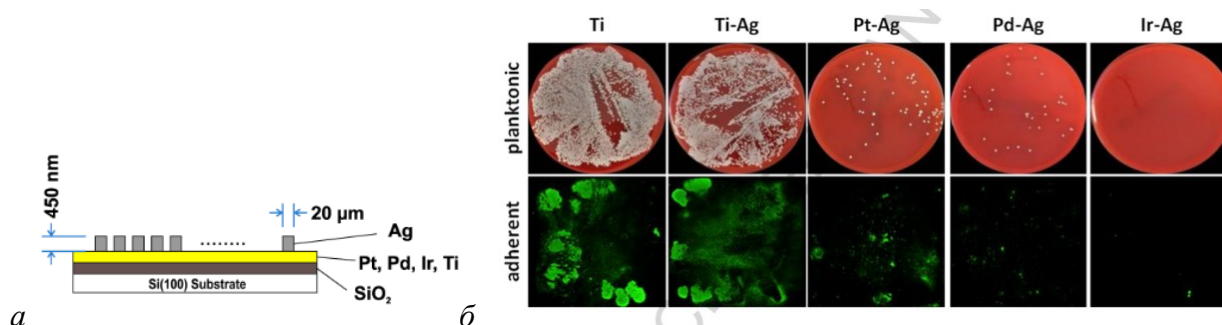


Рисунок 1.11 Схема пленочных гетероструктур Ag/M (M = Pt, Pd, Ir и Ti) (a) и пример антибактериального эффекта таких структур по отношению к *S. aureus* (б).

Учитывая высокую коррозионную стойкость металлического иридия, гетероструктуры типа Ag/Ir могут быть эффективны в решении обоих обозначенных проблем, что обуславливает актуальность дальнейшего развития этого применения Ir в медицине. Поскольку сведения о непосредственном влиянии иридия на процессы ткане- и остеоинтеграции отсутствуют, для достижения наилучших характеристик в этом аспекте можно ориентироваться на стандартные приёмы, а именно, формирование покрытий развитой микроструктуры [53].

В целом, обзор литературы показал, что получение и исследование металлических иридиевых покрытий представляется перспективным, как с точки зрения непосредственного применения в медицине, так и для дальнейшего получения иридийсодержащих систем, например, AIROF (для электростимуляции), или Ag/Ir (для имплантации).

1.2. Летучие прекурсоры для получения Ir-содержащих покрытий методом MOCVD

Химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) позволяет прецизионно управлять характеристиками формируемого материала и наносить покрытия, в том числе биметаллические, на изделия сложной геометрии, что актуально для медицинской практики. В процессе MOCVD исходное соединение металла (прекурсор) переводится в газовую фазу, полученные пары транспортируются к покрываемой поверхности (подложке), где происходят процессы адсорбции-десорбции и поверхностной миграции молекул вещества. Ключевой стадией является реакция разложения летучего прекурсора, обычно активируемая температурой, в результате которой формируется материал покрытия. Выбор оптимальных условий экспериментов MOCVD требует детальных сведений о термодинамических свойствах используемого соединения. Так, информация о фазовых переходах и процессах массопереноса позволяет управлять количеством вещества, подаваемого в зону реакции, а данные о термодеструкции паров прекурсоров – определить эффективный диапазон температур осаждения и влияние газа-реагента.

Таким образом, термические свойства играют ключевую роль в адаптации прекурсора к конкретным технологическим задачам при получении материалов с заданными свойствами. Поэтому развитие процессов MOCVD неразрывно связано с развитием химии прекурсоров. Основные требования к таким соединениям включают чистоту вещества, относительно высокое давление паров (летучесть), устойчивость (как в конденсированной, так и в паровой фазе) при температуре парообразования, наличие «окна» между этой температурой и началом разложения паров, которое должно приводить к образованию целевого материала и газообразных продуктов реакции.

Данная часть обзора посвящена летучим соединениям иридия как потенциальным прекурсорам для процессов MOCVD. Такие комплексы известны для степеней окисления металла +1 и +3. В этом разделе основное внимание будет уделено нескольким аспектам:

- методикам синтеза соединений, эффективность которых необходима в аспекте практического использования прекурсоров, учитывая высокую стоимость данного благородного металла;
- исследованию термических свойств соединений, которые важны для определения параметров MOCVD экспериментов;
- исследованию строения соединений, поскольку выявление взаимосвязей между структурой и термическими свойствами различных классов комплексов позволяет направленно синтезировать прекурсоры с заданными характеристиками.

1.2.1. Летучие соединения иридия (III)

Соединения иридия (III), пригодные для использования в процессах MOCVD, в основном представлены β -дикетонатными комплексами. Для них разработаны методики синтеза, на примере ацетилацетонатных производных изучено влияние на структуру и термические свойства как терминальных заместителей, так и замещения атомов водорода в γ -положении на галоген. Аббревиатуры лигандов представлены в Таблице 1.2.

Следует отметить, что в 1990-х гг. тестировали также *трис*-аллил иридия, Ir(allyl)₃, который показал высокую летучесть (сублимация при 25°C/0.01 Торр) и возможность осаждения пленок при 100°C в присутствии водорода [54]. Однако развития такие работы не получили, что, по-видимому, связано с весьма ограниченной доступностью прекурсора. Помимо того, что комплекс сам по себе является пирофорным и требует дополнительной защиты при синтезе, методы получения из солей иридия(III) и аллилмагниггалогенидов не позволяют достичь выходов >20% [55], причем попытки модификации методик не приводят к его значительному увеличению [56].

Таблица 1.2. Сокращения β -дикетонатных лигандов в комплексах Ir(III).

Строение	R ¹	R ²	Лиганд	Строение	R ³	Лиганд
	CH ₃		acac	<i>Сγ-замещенные лиганды</i>		
	tBu		thd			
	tBu	CF ₃	ptac		Cl	acacCl
	CH ₃	CF ₃	tfac		Br	acacBr
	CF ₃		hfac		I	acacI
	CF ₃	Ph	btfac		F	acacF
	Ph		dbac			
	CH ₃	Ph	bac			
	CF ₃	C ₄ H ₄ S	ttfac			

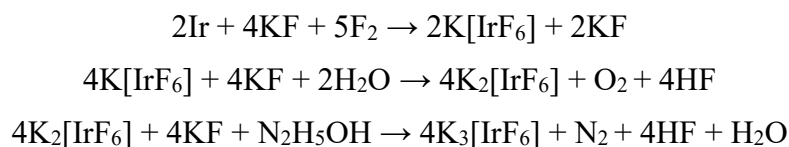
1.2.1.1. Синтез хелатов Ir (III)

Первые способы синтеза β -дикетонатов иридия (III) разрабатывались для ацетилацетонатного комплекса и заключались во взаимодействии гидроксида иридия (III) с ацетилацетоном в водной среде (pH = 6) при нагревании [57]. При получении Ir(OH)₃ путем перевода K₂[IrCl₆] в сульфат иридия(III) с последующим осаждением щелочью, авторы отмечали «малый выход» целевого продукта (без количественного указания). Замена исходного реагента на H₂IrCl₆ и восстановителя на этиловый спирт приводит к выходам не более 5% [58]. Дальнейшая замена восстановителя на щавелевую кислоту позволила увеличить выход до 15%, тогда как предварительное осаждение (NH₄)₂[IrCl₆] и использование оксалата аммония в качестве восстановителя менее эффективно (выход 10%) [58]. Тем не менее, последний способ

использовали для получения фторированных комплексов, выходы также неудовлетворительны: 10% для $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ и 5% для $\text{Ir}(\text{hfac})_3$ [59].

Получение β -дикетонатов иридия (III) без изменения степени окисления атома металла, т.е. из солей иридия (III), в частности, хлорида, путем растворения их в водном растворе аммиака с β -дикетоном при $\text{pH} = 8$ осложняется образованием мономерных и димерных комплексов иридия(III) с γ С-связанными β -дикетонами [60]. Кроме того, в результате конкуренции между хелатообразующими и ацидо-лигандами – Cl^- или OH^- (при высоких значениях pH) – в координационной сфере иридия наблюдается формирование побочных гетеролигандных комплексов полимерного строения, в которых ацидолиганды, по-видимому, выполняют мостиковую функцию [61].

С учетом вышеизложенных проблем, в ИНХ СО РАН был разработан универсальный способ получения β -дикетонатов иридия (III) с практически количественными выходами путем взаимодействия β -дикетона с аквафторокомплексами иридия (III), образующимися при нагревании раствора $\text{K}_3[\text{IrF}_6]$ в плавиковой кислоте [61]. Метод основан на лабильности фтор- и аквалигандов, позволяющей проводить замещение данных групп на β -дикетонат-анионы с относительно высокими выходами. Методика получения комплекса гексафтороиридата(III) состоит из 3 стадий и включает прямое фторирование металлического иридия и последующее его восстановление:



На каждой стадии необходимо выделять соединения иридия $\text{K}[\text{IrF}_6]$, $\text{K}_2[\text{IrF}_6]$, $\text{K}_3[\text{IrF}_6]$ и проводить их идентификацию для контроля полноты прохождения реакции. На финальной стадии синтеза навеску $\text{K}_3[\text{IrF}_6]$ при нагревании растворяют в плавиковой кислоте; при этом происходит аквазация $[\text{IrF}_6]^{3-}$ до $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{F}_{6-n}]^{(n-3)-}$. Далее добавляют трехкратный избыток β -дикетона и нагревают в течение нескольких часов. Происходит образование кристаллов продукта, которые отделяют на фильтре и очищают вакуумной сублимацией. Для комплекса с $\text{L} = \text{асас}$ время синтеза составляет 5 часов (выход 90%), для соединений с фторированными заместителями ($\text{L} = \text{tfac}$, hfac , ptac) – не менее 24 ч (выходы 76-82%). Следует также отметить, что по данной методике с выходом 30% удалось получить труднодоступный хелат $\text{Ir}(\text{thd})_3$. Для комплекса $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ проведено разделение структурных (цис-/транс-) изомеров методом 4-х-кратной зонной сублимации с дальнейшим хроматографированием на колонке, заполненной Al_2O_3 .

Подход к синтезу γ С-замещенных β -дикетонатов иридия принципиально отличается: это замещение атома водорода галогеном в $\text{Ir}(\text{асас})_3$ [62], вместо введения в координационное окружение иридия γ -галогензамещенных β -дикетонатов. Вследствие химической инертности

$\text{Ir}(\text{асас})_3$ не подвергается изменениям даже при кипячении в концентрированных растворах галогеноводородов (НХ). Добавление перекиси водорода способствует решению этой проблемы, однако в мягких условиях наблюдается галогенирование метильных групп, а не γC -атома, в то время как в жестких условиях (увеличение температуры или времени эксперимента) происходит окисление центрального иона с образованием растворимых комплексов $\text{Ir}(\text{IV})$. Показано, что отсутствие растворителя и избытка H_2O_2 , минимизация объёма НХ (смачивание) и проведение реакции при 60°C в течение 30 мин приводит к практически количественному переводу $\text{Ir}(\text{асас})_3$ в γC -галогензамещенные производные [62]. Происходит образование моно-, ди- и три-замещенных комплексов $[\text{Ir}(\text{асасX})_n(\text{асас})_{n-3}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), разделение которых проводят методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюент: гексан-бензол (3:1, об.). Основными продуктами реакции в случае Cl- и Br-содержащих комплексов являются три-замещенные соединения, выходы которых составляют 46 и 55%, соответственно; выходы ди-замещенных и моно-замещенных соединений существенно меньше: 10-25% и 10-15%, соответственно. Напротив, в случае йодсодержащих комплексов наибольшим выходом (44%) характеризуется моно-замещенный продукт $[\text{Ir}(\text{асасI})(\text{асас})_2]$, а выходы $[\text{Ir}(\text{асасI})_3]$ и $[\text{Ir}(\text{асасI})_2(\text{асас})]$ составляют 20 и 31%, соответственно.

Фторзамещенные комплексы получают путем взаимодействия $\text{Ir}(\text{асас})_3$ и XeF_2 в ацетонитриле при комнатной температуре и разделяют методом колоночной хроматографии (элюэнт – бензол) [62]. Основным продуктом замещения является $[\text{Ir}(\text{асасF})(\text{асас})_2]$ (выход 30%), выход ди-замещенного комплекса – 18%, тогда как дальнейшее замещение практически не протекает (выход $[\text{Ir}(\text{асасF})_3]$ меньше 2%).

1.2.1.2. Строение хелатов $\text{Ir}(\text{III})$

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено строение комплексов с $L = \text{асас}$ [63], tfас (транс-изомер) [64] и для γC -галоген-тризамещенных производных [63,65].

Все хелаты имеют молекулярную моноядерную структуру. Координационное окружение иридия представляет собой искаженный октаэдр, сформированный шестью атомами кислорода. Геометрические параметры молекул $[\text{Ir}(L)_3]$ ($L = \text{tfас}, \text{асас}$) близки: средние расстояния Ir-O практически совпадают, хелатные углы во фторированном комплексе ($L = \text{tfас}$) незначительно (на $1-2^\circ$) больше (Таблица 1.3). Введение различных атомов галогена в γC -позицию лиганда также не оказывает значительного влияния на ближайшее окружение металла: средние величины длин связей Ir-O и хелатных углов O-Ir-O составляют $\sim 2.00 \text{ \AA}$ и $93-94^\circ$, соответственно (Таблица 1.3).

Таблица 1.3. Избранные геометрические параметры в структурах комплексов $[\text{Ir}(L)_3]$.

Параметр	Ir(L) ₃					
	L = acacCl*	L = acacBr	L = acacI	L = acac	L = tfac	
Длина связи, Å						
Ir-O	1.98(2)- 2.04(2)	1.96(3)- 2.01(2)	1.97(1)- 2.01(1)	1.99(7)- 2.01(7)	2.00(8)- 2.04(8)	2.00(4)- 2.02(1)
средн.знач.	2.00[4]	1.98[3]	1.99[2]	2.00[1]	2.02[2]	2.01[1]
C-O	1.27(3) – 1.29(5)	1.25(3)- 1.31(2)	1.23(3)- 1.33(2)	1.27(2)- 1.28(3)	1.24(2)- 1.29(2)	1.26(3)- 1.28(2)
средн.знач.	1.28[1]	1.28[3]	1.29[4]	1.27[1]	1.26[2]	1.28[2]
C-C _r	1.34(2)- 1.40(4)	1.37(3)- 1.41(2)	1.33(2)- 1.42(4)	1.38(2)- 1.41(1)	1.38(2)- 1.44(2)	1.39(4)- 1.41(3)
средн.знач.	1.37[3]	1.39[2]	1.38[5]	1.40[2]	1.40[4]	1.40[1]
C _r -X	1.77(2)- 1.79(2)	1.74(2)- 1.77(3)	1.93(2)- 1.94(3)	2.11(1)- 2.13(1)	-	-
средн.знач.	1.78[1]	1.76[2]	1.93[1]	2.12[1]	-	-
Величина угла, °						
O-Ir-O	92.6-94.5	92.9-94.0	92.8-93.8	92.1-93.5	93.6-93.9	94.6-95.6
средн.знач.	93.7[1.1]	93.6[7]	93.3[5]	92.9[8]	93.7[2]	95.1[5]

* две кристаллографически независимые молекулы

Молекулы в решетке большинства рассматриваемых комплексов связаны только Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями (Рисунок 1.12а); кратчайшие расстояния Ir...Ir для Br- и I-замещенных комплексов (8.10 Å) несколько больше таковых для Ir(acac)₃ (7.49 Å) и Ir(tfac)₃ (7.47 Å). Напротив, введение атома Cl в γС-положение приводит к возникновению дополнительных взаимодействий Cl...Cl (3.26 Å, сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов хлора 3.50 Å) в кристаллической решетке (Рисунок 1.12б), при этом расстояния Ir...Ir составляют 7.98-10.08 Å.

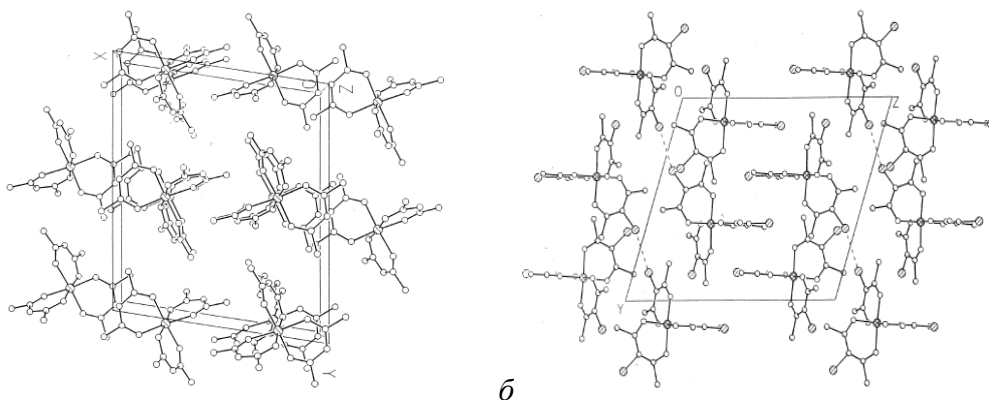


Рисунок 1.12. Упаковка молекул в кристаллах Ir(acac)₃ (а) и Ir(acacCl)₃ (б) [62].

1.2.1.3. Термические свойства хелатов Ir(III)

Опубликованная информация о фазовых переходах соединений данного класса в конденсированной фазе ограничена определением температур плавления визуальным методом на столике Кофлера (для хелатов с терминальными заместителями) [61] или дифференциально-термическим анализом (для γ -замещенных ацетилацетонатов) [62]. Результаты суммированы в Таблице 1.4. В ряду незамещенных хелатов максимальной точкой плавления характеризуется Ir(acac)₃, уменьшение температуры плавления наблюдается при введении как CF₃-, так и ^tBu- групп в β -дикетонатный лиганд. При этом следует отметить экстремально низкую температуру плавления комплекса [Ir(ptac)₃] с CF₃- и ^tBu- заместителями. Введение атомов Br и I в γ -положение приводит к понижению температуры плавления хелатов, тогда как в случае Cl и F наблюдается обратный эффект. В случае Ir(acacCl)₃ это, по-видимому, обусловлено наличием специфических межмолекулярных взаимодействий Cl...Cl. Повышение температур плавления в случае моно- и ди-замещенных комплексов позволяет предположить присутствие подобных взаимодействий и в их кристаллических упаковках.

Таблица 1.4. Температуры плавления хелатов иридия(III).

Комплекс	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Комплекс	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
Ir(acac) ₃	269-270	<i>Ди- и моно γ-замещенные лиганды</i>	
транс-Ir(tfac) ₃	186-187	Ir(acacCl) ₂ (acac)	275
цис-Ir(tfac) ₃	153-155	Ir(acacCl)(acac) ₂	280
Ir(hfac) ₃	120-121	Ir(acacBr) ₂ (acac)	250
Ir(thd) ₃	132-135	Ir(acacBr)(acac) ₂	240
Ir(ptac) ₃	83-84	Ir(acacI) ₂ (acac)	245
Ir(acacCl) ₃	290	Ir(acacI)(acac) ₂	255
Ir(acacBr) ₃	200 (разл.)	Ir(acacF) ₂ (acac)	275
Ir(acacI) ₃	270	Ir(acacF)(acac) ₂	285

Методом термогравиметрии (ТГ) исследованы комплексы Ir(L)₃ с L = acac, thd, tfac и различные γ -замещенные ацетилацетонаты. В токе азота при скорости нагрева 10°/мин незамещенные комплексы Ir(L)₃ переходят в газовую фазу практически количественно (остаток массы <3%) в интервалах температур 220-300°С (L = acac [66]) и 195-290°С (L = thd [66], tfac [67]). На основании температуры 50% потери массы построен следующий ряд летучести комплексов: L = tfac (277°С) > thd (288°С) > acac (298°С). Таким образом, замена CH₃ групп на ^tBu или CF₃ приводит к увеличению летучести, однако при введении фторированного заместителя данный эффект более выражен.

ТГ эксперименты в потоке гелия при скорости нагрева 5°/мин [62] показали, что в ряду γ -галоген-три-замещенных ацетилацетонатов комплекс Ir(acacI)₃ переходит в газовую фазу

количественно, тогда как $\text{Ir}(\text{acacBr})_3$ характеризуется наименьшей устойчивостью (остаток массы (32%) больше содержания иридия в комплексе (26%)). В ряду однозамещенных соединений, комплексы $\text{Ir}(\text{acacCl})(\text{acac})_2$ и $\text{Ir}(\text{acacF})(\text{acac})_2$ переходят в газовую фазу количественно, в то время как для $\text{Ir}(\text{acacI})(\text{acac})_2$ и $\text{Ir}(\text{acacBr})(\text{acac})_2$ процесс сопровождается частичным разложением (остаток массы на 6-8% меньше содержания иридия в комплексах).

Качественный ряд летучести на основе температуры, соответствующий 50% потере массы, выглядит следующим образом: $\text{Ir}(\text{acacCl})(\text{acac})_2$ (240°C) = $\text{Ir}(\text{acacF})(\text{acac})_2$ (240°C) > $\text{Ir}(\text{acacI})_3$ (245°C) > $\text{Ir}(\text{acacF})_2(\text{acac})$ (250°C) = $\text{Ir}(\text{acacCl})_3$ (250°C) > $\text{Ir}(\text{acacCl})_2(\text{acac})$ (265°C) > $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (310°C) [62]. Таким образом, введение атомов галогена в γ -положение асac-лигандов приводит к увеличению летучести комплексов. Наибольшей летучестью характеризуются монозамещенные производные, наименьшей – дизамещенные. Стоит отметить, что хелат $\text{Ir}(\text{acacI})_3$ обладает более высокой летучестью в сравнении с $\text{Ir}(\text{acacCl})_3$, что, по-видимому, связано с наличием Cl...Cl взаимодействий в кристаллической упаковке последнего комплекса.

Эффузионным методом Кнудсена для соединений с L = асac, thd, ptac и hfac определены температурные зависимости давления насыщенного пара (Рисунок 1.13) [61]. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические параметры процессов испарения и сублимации (Таблица 1.5), установлено влияние терминальных заместителей на летучесть комплексов. Показано, что введение CF_3 - или tBu -групп увеличивает летучесть в сравнении с ацетилацетонатным комплексом. Полученные данные согласуются с результатами ТГ исследования и характерны для большинства β -дикетонатов металлов [68–70]. В количественном отношении, в случае комплексов Ir(III) замена одной CH_3 группы на CF_3 увеличивает давление пара примерно в 30 раз, двух – в 4300 раз, введение двух объемных tBu заместителей приводит к приблизительно 20-кратному росту давления пара.

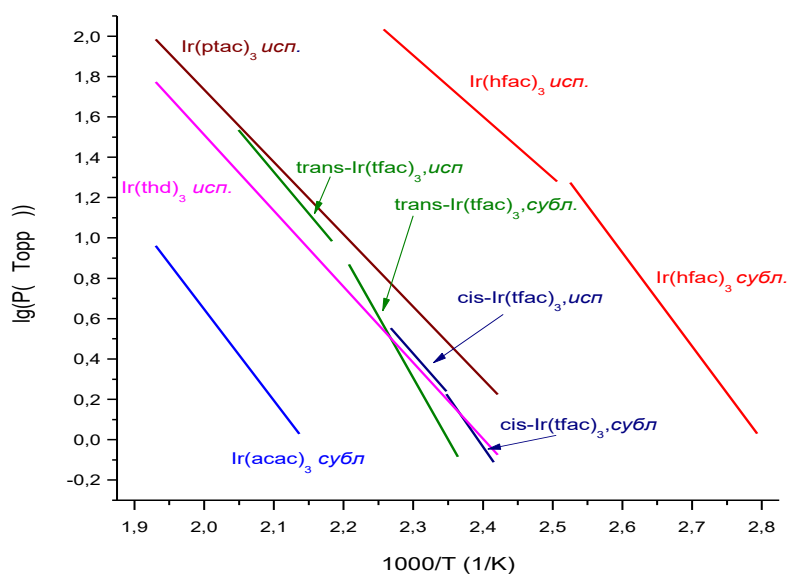


Рисунок 1.13. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатов Ir(III).

Таблица 1.5. Термодинамические параметры процессов парообразования β -дикетонатов Ir(III), N – количество экспериментальных точек. T^* – середина температурного интервала ΔT .

Соединение	Процесс	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T/K)$		ΔH_{T^*} , кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^{\circ}_{T^*}$, Дж·(моль·К) ⁻¹
				A	B		
Ir(acac) ₃	субл.	468 – 518	22	15.65	10397	86 ± 2	130 ± 4
транс-Ir(tfac) ₃	субл.	423 – 453	10	26.30	14013	116 ± 3	218 ± 17
	исп.	458 - 488	6	16.29	9462	79 ± 3	136 ± 6
цис-Ir(tfac) ₃	субл.	414 – 426	8	20.62	11389	95 ± 8	171 ± 18
	исп.	426 - 441	7	15.15	9045	75 ± 3	126 ± 6
Ir(hfac) ₃	субл.	358 – 396	10	23.29	10688	88 ± 6	193 ± 9
	исп.	401 – 443	10	13.79	6973	56 ± 1	115 ± 2
Ir(thd) ₃	исп.	418 – 522	14	14.55	8927	74 ± 2	116 ± 4
Ir(ptac) ₃	исп.	413 – 518	14	13.88	8259	68 ± 1	116 ± 2

Для комплекса Ir(acac)₃ методом *in situ* масс-спектрометрии исследованы процессы разложения паров на нагретой поверхности: как в вакууме, так и в присутствии водорода и кислорода при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ Торр в диапазоне температур 170-500°C (Рисунок 1.14) [71].

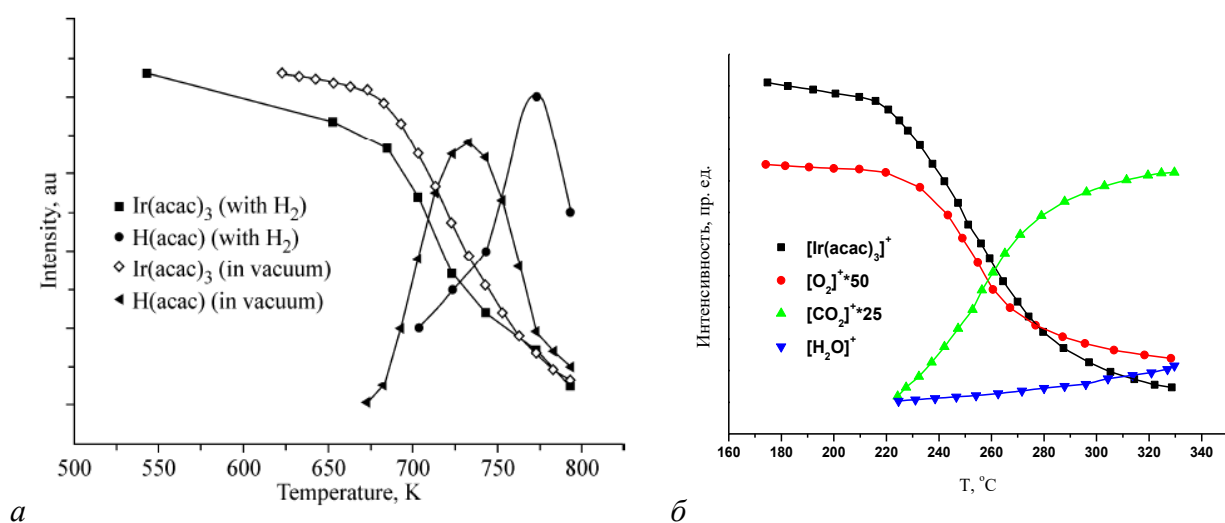


Рисунок 1.14. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра при термораспаде паров Ir(acac)₃ в вакууме и в присутствии H₂ [71] (а) или O₂ (б).

В вакууме, при 407°C (Рисунок 1.14а) наблюдается понижение интенсивности молекулярного пика Ir(acac)₃⁺ и увеличение интенсивности пиков ацетилацетона, что свидетельствует о начале разложения соединения на нагретой поверхности [71]. При 600°C в газовую фазу выделяются углеродсодержащие фрагменты (CH₂CO, H₂CO и другие). Возможный механизм термодеструкции паров представлен на Рисунке 1.15.

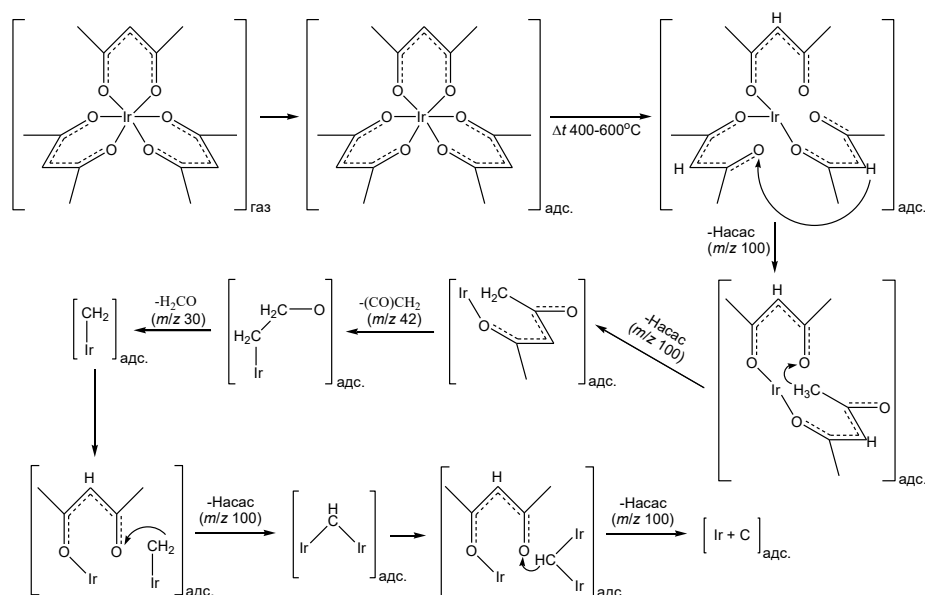


Рисунок 1.15. Схема возможного механизма термораспада комплекса $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в вакууме [71].

В присутствии водорода термическая стабильность $\text{Ir}(\text{acac})_3$ незначительно увеличивается (температура начала разложения 417°C). Механизм восстановления комплекса водородом подобен термическому разложению соединения в вакууме: в продуктах реакции обнаружены ацетилацетон и органические частицы. Однако, последние присутствуют в гораздо меньшем количестве, а для Насас наблюдается более высокий выход (Рисунок 1.14а), что объясняют взаимодействием водорода с лигандом в комплексе. Отмечается также, что максимум на кривой выделения ацетилацетона сдвинут в область более высоких температур [71].

Введение кислорода приводит к существенному понижению пороговой температуры разложения (до 227°C) и изменению механизма процесса: основными газообразными продуктами разложения являются CO_2 и H_2O (Рисунок 1.14б), что свидетельствует о глубокой деструкции лиганда в реакциях окисления с кислородом. При подобном характере разложения можно ожидать, что покрытия, полученные в атмосфере кислорода, будут минимально загрязнены углеродсодержащими фрагментами.

На основании полученных данных были предложены следующие рекомендации для организации МOCVD экспериментов: проводить процессы осаждения Ir-содержащих покрытий из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в присутствии водорода необходимо при температурах выше 450°C , в среде кислорода – при существенно более низких температурах – в интервале $250\text{-}400^\circ\text{C}$ [71].

1.2.2 Летучие соединения иридия(I)

В сравнении с соединениями иридия (III), химия прекурсоров иридия (I) более разнообразна. Эти комплексы являются разнолигандными (РЛК), что дает возможность расширять диапазон соединений не только путем варьирования строения лигандов одного типа, но и комбинирования различных «составных частей» молекулы. В качестве нейтральных

лигандов в летучих комплексах одновалентного иридия выступают алкены или карбонилы, в качестве анионной части – лиганды, содержащие донорные атомы углерода, кислорода и азота, а также η^5 -координированные циклопентадиенилы.

1.2.2.1. Синтез разнолигандных комплексов иридия(I)

1.2.2.1.1. Синтез (O)-координированных комплексов

Комплексы с (O)- и (O,O)-координированными лигандами представлены следующими тремя классами:

- алкоголятный комплекс: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ (OMe = метилат) [72–74];
- карбоксилатные комплексы: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PPh}_3)(\text{OAc})]$ (OAc = ацетат) [75,76];
- β -дикетонатные комплексы: $[\text{Ir}(\text{Q})\text{n}(\text{L})]$, где $n = 1$, $\text{Q} = \text{cod}$, $\text{L} = \text{acac}$ [77,78], tfac [77], hfac [77,79], thd [78,79], $n=2$, $\text{Q} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{acac}$ [80–82], hfac , bac , tfac [81], hfac [83], tfac [81,82], dbac , btfac [82] или $\text{Q} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{L} = \text{acac}$ [84] (Таблица 1.6).

Для предотвращения возможного окисления синтез всех соединений одновалентного иридия проводят в инертной атмосфере (ток азота, аппаратура Шленка).

Таблица 1.6. Обозначения β -дикетонатных лигандов в комплексах Ir(I).

Строение	R ¹	R ²	Лиганд	R ¹	R ²	Лиганд
	CH ₃	acac	'Bu	CF ₃	ptac	
	'Bu	thd	CH ₃		tfac	
	CF ₃	hfac	Ph		btfac	
	Ph		C ₄ H ₄ S		ttfac	
Ph	dbac	CH ₃	Ph	bac		

Первое упоминание о рассматриваемых РЛК Ir(I) датируется 1967 годом и описывает получение серии соединений с общей формулой $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, где $\text{L} = \text{acac}$, tfac и hfac [81]. Методика синтеза представляет собой взаимодействие β -дикетона HL в бензоле в присутствии 10% избытка карбоната натрия с $\text{Na}_2[\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_{4.6}]$ (синтезируют пропуская CO через расплав $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ при повышенном давлении в течение 16 ч в присутствии металлической меди). Выход целевых продуктов составляет лишь 14-21%. Комплексы, полученные в данной работе, были охарактеризованы только методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Уже в следующем году был получен первый комплекс данного типа с циклооктадиеном как нейтральным лигандом, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ [72], однако подробности синтеза не были освещены. Восемь лет спустя опубликована методика его синтеза, заключающаяся во взаимодействии $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ со стехиометрическим количеством KOH в метаноле с выходом 85% [73].

Следующим получен комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$. Синтез проводили путем обработки $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ двукратным избытком ацетата щелочного металла в ацетоне; при этом выход

составил более 80%. Измерение молекулярного веса методом осмометрии показало, что комплекс существует в форме димера, вероятно, за счет мостиковой функции атома кислорода. Такой димер может быть расщеплен добавлением трифенилфосфина в эфире с образованием $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PPh}_3)(\text{OAc})]$ с выходом порядка 80%.

Возможность замены ацетатного лиганда не исследована, однако для метоксидного комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$ описано взаимодействие с хелатирующими β -дикетонами, приводящее к замещению метилат-иона с образованием соответствующих мономерных комплексов. Эта методика впервые использована для получения комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{асас}, \text{tfac}, \text{hfac}$) с выходами более 70% [77]. Добиться увеличения выхода (~85%) позволяет замена источника иридия на $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Вероятно, причиной является более высокая лабильность хлорид-ионов по сравнению с метоксидным лигандом. Однако, в этом случае синтез необходимо проводить не с β -дикетонами, а с соответствующими солями щелочных металлов (обычно используют β -дикетонаты натрия). Последние могут быть получены на отдельной стадии (в случае фторированного лиганда $\text{L} = \text{hfac}$) [79], или генерироваться *in situ* ($\text{L} = \text{thd}, \text{асас}$) [78].

В свою очередь, комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ являются эффективными реагентами для получения соответствующих карбонильных производных в реакции с CO. Например, выход $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ по этой синтетической стратегии превышал 75% [80] (сравн. с 21% в [81]). Обратный порядок стадий введения анионного и нейтрального лиганда, по-видимому, менее эффективен. Так, при взаимодействии $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и CO с последующим добавлением основания и β -дикетона HL выход $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{tfac}, \text{btfac}, \text{dbm}$) составлял 38-63% [82].

Единственный описанный комплекс с ациклическим алкеном $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{асас})]$ получен с использованием η^1 -координированного циклоалкенового комплекса в качестве источника иридия: через раствор $[\text{Ir}(\text{coe})\text{Cl}]_2$ (coe = циклооктаен) в гептане пропускали газообразный этилен, а полученный продукт вводили в реакцию с раствором K(асас) в диэтиловом эфире, генерированным *in situ* [84]. Выход целевого продукта 45%.

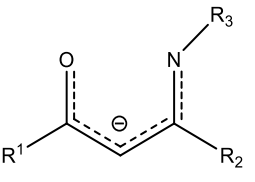
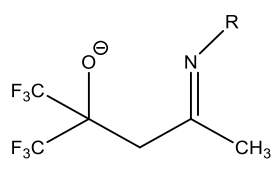
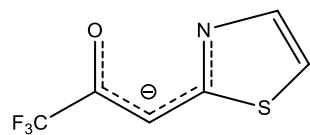
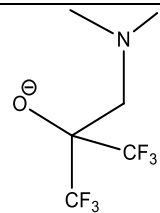
1.2.2.1.2. Синтез (O,N)-координированных комплексов

Соединения иридия(I) с (O,N)-донорными лигандами (Таблица 1.7) представлены четырьмя классами:

- β -гетероарилкетонатный комплекс: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFF})]$ [85];
- α -аминоалкоголятные комплексы: $[\text{Ir}(\text{Q})_n(\text{amakN}(\text{Me})_2)]$, $n = 1$, $\text{Q} = \text{cod}$ [86] и $n = 2$, $\text{Q} = \text{CO}$ [87];
- β -иминоалкоголятные комплексы: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{Mei-hfda}$ и ${}^n\text{Pri-hfda}$ [86], и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, $\text{L} = {}^n\text{Pri-hfda}, \text{Eti-hfda}$, [87];
- β -иминокетонатные комплексы: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Eti-hfac})]$ [86] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, $\text{L} = \text{Eti-hfac}, {}^n\text{Pri-hfac}$ [87], TFB-TFEA [88].

Таким образом, для каждого класса соединений с определенным нейтральным лигандом/лигандами (cod или 2CO) синтезированы единичные представители. В совокупности с большей структурной вариативностью (O,N)-хелатирующих производных, это означает отсутствие базы для выявления закономерностей влияния строения лигандов на характеристики комплексов.

Таблица 1.7. Структура и обозначения (O,N)-донорных лигандов.

Строение	R ¹	R ²	R ³	Лиганд	Строение	R	Лиганд
β-иминокетонаты					β-иминоалкоголяты		
	CF ₃		Et	Eti-hfac		Me	Mei-hfda
			ⁿ Pr	ⁿ Pri-hfac		Et	Eti-hfda
	CF ₃	H	CH ₂ CF ₃	TFB-TFEA		ⁿ Pr	ⁿ Pri-hfda
β-гетероарилкетонат					α-аминоалкоголят		
	ThTFP					amakN(Me) ₂	

В целом, подходы к синтезу соединений Ir(I) с (O,N)-координированными лигандами аналогичны описанным выше для β-дикетонатных комплексов.

В частности, соединения с циклооктадиеном [Ir(cod)(L)] (L= ThTFP [85], Eti-hfac, ⁿPri-hfda и amakN(Me)₂ [86]) получали путем взаимодействия [Ir(cod)Cl]₂ с натриевой солью соответствующего лиганда в тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре в течение четырех часов. Выходы составляют 75-95%. При этом β-гетероарилкетонат натрия, получаемый по реакции NaOEt с HThTFP, вносится в реакционную колбу в твердом виде, тогда как остальные производные, по утверждению авторов, генерировались непосредственно в реакционной смеси (т.е. *in situ*) по реакции NaNH с соответствующим источником лиганда. В то же время, в экспериментальной части статьи описан синтез с использованием твердых натриевых солей. При этом получение комплекса [Ir(cod)(Mei-hfda)] не описано, хотя данные PCA для него представлены.

В серии карбонильных комплексов [Ir(CO)₂(L)] количество использованных лигандов было увеличено: L= Eti-hfac, ⁿPri-hfda и amakN(Me)₂, ⁿPri-hfac, Eti-hfda [87] и TFB-TFEA [88]. Синтез проводили путем пропускания газообразного CO в раствор соответствующих циклооктадиеновых производных [Ir(cod)(L)]. В отличие от получения β-дикетонатных комплексов, в данном случае использовали более полярный растворитель ТГФ. Это обусловлено тем, что сами комплексы [Ir(cod)(L)] не выделяли, а генерировали *in situ* по реакции стехиометрических количеств [Ir(cod)Cl]₂, NaNH и HL (L= Eti-hfac, ⁿPri-hfda и amakN(Me)₂, ⁿPri-hfac, Eti-hfda [87]) или NaTFB-TFEA в течение 4 часов. Скорость подачи

угарного газа не указана, однако, 5-10 минут оказалось достаточно для достижения высоких (70-85%) выходов всех целевых комплексов, за исключением $L = {}^n\text{Pri-hfac}$ (50%).

Полученные комплексы устойчивы при хранении на воздухе в твердом состоянии. Что касается стабильности в растворенном состоянии, для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTfP})]$ такое исследование не проводили, тогда как растворы двух иминных комплексов с циклооктадиеном $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $L = {}^n\text{Pri-hfac}$ и ${}^n\text{Pri-hfda}$, устойчивы, а остальные соединения разлагаются при выдерживании в полярном растворителе на воздухе (карбонильные комплексы – быстрее).

1.2.2.1.3. Синтез циклопентадиенильных комплексов

Соединения иридия(I) с циклопентадиенильными лигандами представлены следующими комплексами: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp})]$ [89], $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp}^X)]$ ($X = \text{Et}$ [90,91], Me [92,93], Me_3 , Me_4 , Me_5 [91,94]), $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^X]$ ($X = \text{Me}$ [95], Et [96]), $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cp}^{\text{Et}}]$ [97] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{Me}_5}]$ [98].

Их синтез также проводят в инертной атмосфере, что обусловлено не только возможностью окисления иридия, но и сложностью работы с солями MCp^X ($M =$ щелочной металл) по причине их нестабильности на воздухе.

Существует несколько подходов к синтезу циклопентадиенильных комплексов с циклооктадиеном. Наиболее ранним является двухстадийное получение $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}_5}]$. Соединение $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ вводят в реакцию с боргидридом лития в основной среде для получения $[\text{IrH}(\text{Cp}^{\text{Me}_5})_2\text{Cl}_3]$ с дальнейшим взаимодействием его с десятикратным избытком 1,5-циклооктадиена в присутствии безводного карбоната натрия. Выход целевого продукта на последней стадии составляет 73% [94].

Позднее описан способ получения соединения $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp})]$ путем взаимодействия димера $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OH}]_2$ (его синтезируют с выходом 90% из $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$) с циклопентадиеном [89]. Эта методика позволяет миновать стадию получения соли MCp , однако она применима только для незамещенного циклопентадиена. Действительно, при добавлении алкильных заместителей в кольцо (HCp^X) снижается кислотность C-H протона, что может приводить к снижению выхода или отсутствию реакции [89].

Наиболее универсальной методикой получения комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^X]$ является взаимодействие $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ с солями циклопентадиена MCp^X ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Tl}, \text{Li}$, $X = \text{Me}, \text{Me}_3, \text{Me}_4, \text{Me}_5$ [92], Et [90]). Выходы зависят от катиона соли в MCp^X и выбранного растворителя. Например, для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}_4}]$ выход составляет 45% при использовании $\text{LiCp}^{\text{Me}_4}$ в тетрагидрофуране (ТГФ) [92]. Проведение синтеза с $\text{NaCp}^{\text{Me}_4}$ или KCp^{Me_4} в качестве источника лиганда и бензолом, ТГФ или диэтиловым эфиром в качестве растворителя приводит к выходам 15-54% [99]. Аналогичным образом, из $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cl}]_2$ и LiCp^X , получены циклогексадиенильные соединения $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ [95] и $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ [96] с выходами 80-90%.

Следует отметить, что нейтральные *cod* и *chd*-лиганды в циклопентадиенильных комплексах $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^X]$ и $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^X]$ более прочно связаны с центральным атомом, чем в комплексах $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с β -дикетонатными лигандами и их производными. Это не позволяет получать комплексы $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cp}^X]$ путем прямой замены *cod* на CO, как описано выше (разделы 1.2.2.1.1 и 1.2.2.1.2). Поэтому предложена альтернативная методика на примере синтеза $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{Me}5}]$ путем восстановления иридия(III) из $[\text{IrCp}^{\text{Me}5}\text{Cl}_2]_2$ (полученного взаимодействием иридиевой кислоты H_2IrCl_6 и $\text{HCp}^{\text{Me}5}$ в метаноле) с использованием карбонильного комплекса железа $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [98] с выходом 70%.

Напротив, стратегия получения этиленового соединения $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cp}^{\text{Et}}]$ аналогична синтезу β -дикетонатного комплекса $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$. На первой стадии аммонийную соль иридиевой кислоты переводят в $[\text{Ir}(\text{coe})\text{Cl}]_2$ (*coe* = циклооктаен). Через раствор полученного соединения в гептане пропускают этилен, а продукт этой реакции обрабатывают LiCp^{Et} [97]. Выход финального продукта не приведен.

1.2.2.2. Структура разнолигандных комплексов иридия(I)

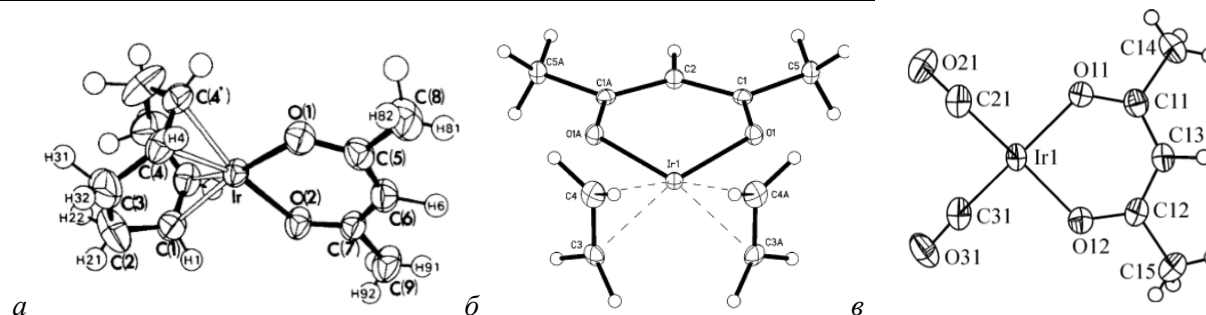
1.2.2.2.1. Структура (O)- и (O,O)-координированных комплексов

Рентгеноструктурный анализ ацетатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})]_2$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PPh}_3)(\text{OAc})]$ не проводился, а для метоксидного производного $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$ определены только параметры элементарной ячейки (пр.гр. $P 2_1/c$, $a = 8.666 \text{ \AA}$; $b = 21.272 \text{ \AA}$; $c = 12.630 \text{ \AA}$; $\beta = 130.30^\circ$) [74]. Таким образом, подробные сведения представлены только для ряда β -дикетонатных комплексов: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{acac}$ [100], *hfac* [79]), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{acac}$ [80], *dbm*, *tfac*, *btfac* [82]) и $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$ [84] (Таблица 1.8).

Соединения имеют мооядерное молекулярное строение. В молекулах атом иридия находится в искаженно-квадратном окружении: реализуется координационный узел $\text{IrO}_2\text{C}'_2$ (C' – центр $\text{C}=\text{C}$ связи) – для комплексов с алкенами, или IrO_2C_2 – для карбонильных производных (Рисунок 1.16). Изменение нейтральных лигандов (*cod*, C_2H_2) не оказывает значительного влияния на окружение иридия ($\text{L} = \text{acac}$), тогда как при переходе к карбонилам ожидаемо уменьшается расстояние Ir-C ($\sim 0.2 \text{ \AA}$). При фиксированном нейтральном лиганде варьирование β -дикетонатного не приводит к существенному изменению строения молекул. Так, длины связей Ir-O лежат в узком интервале 2.039-2.067 \AA , хотя можно отметить, что в комплексах со фторсодержащими β -дикетонатами наблюдается незначительное ($\sim 0.02 \text{ \AA}$) увеличение этого расстояния (Таблица 1.8). Расстояния Ir-C, C-O и величины углов в молекулах с различными β -дикетонатами отличаются не более, чем на 0.015, 0.01 и 3° , соответственно (Таблица 1.8).

Таблица 1.8. Избранные геометрические характеристики молекул O-координированных комплексов одновалентного иридия.

Параметр	[Ir(cod)(L)], L =		[Ir(CO) ₂ (L)], L =						[Ir(C ₂ H ₄) ₂ (acac)] [84]
	acac [100]	hfac [79]	acac [80]	dbm [82]		btfac [82]		tfac [82]	
Расстояния, Å									
Ir-O	2.039(3)- 2.045(3)	2.064(3)- 2.067(3)	2.043(3)- 2.047(3)	2.030(3) - 2.032(3)	2.027(4)- 2.030(3)	2.002(13)- 2.019(11)	1.990(12)- 2.016(11)	2.044(5)- 2.049(4)	2.042(2)-2.043(1)
средн.знач.	2.042[3]	2.065[2]	2.045[2]	2.031[1]	2.029[2]	2.011[12]	2.003[18]	2.047[3]	2.042[1]
Ir-C	2.091(3)- 2.094(3)	2.090(5)- 2.102(5)	1.826(4)- 1.838(4)	1.844(6)- 1.845(5)	1.831(5) - 1.842(6)	1.813(15)- 1.828(16)	1.816(16) - 1.819(17)	1.829(7)- 1.833(7)	2.107(2)-2.108(3)
средн.знач.	2.092[3]	2.096[6]	1.831[7]	1.845[1]	1.837[8]	1.821[11]	1.818[2]	1.831[2]	2.108[1]
Величина угла, °									
O-Ir-O	91.6(1)	90.6(1)	89.3(1)	89.5(1)	89.3(1)	89.0(4)	88.4	89.4(2)	90.5
O-Ir-C	89.5(2)- 90.0(1)	88.7(1)- 92.0(2)	90.9 – 91.1	90.3 (2)- 90.7(2)	90.7(2)- 90.8(2)	90.5(5)- 92.2(6)	90.5(5) - 91.3(5)	90.0(2)- 91.2(2)	-
средн.знач.	89.8[3]	91.6[2]	91.0[1]	90.5[3]	90.75[1]	91.4[1.2]	90.9[7]	90.6[8]	-

Рисунок 1.16. Строение молекул β-дикетонатных комплексов типа [Ir(cod)(L)] (а), [Ir(C₂H₄)₂(L)] (б) и [Ir(CO)₂(L)] (в) на примере L = acac.

Для большинства карбонильных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ реализуется стопочный мотив упаковки (Рисунок 1.17а), причем кратчайшие расстояния Ir...Ir в стопке составляют 3.242 Å, 3.272 Å, и 3.515 Å для $\text{L} = \text{асас}$ [83], tfac и btfac [82], соответственно, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов иридия (4.04 Å). Недавние квантово-химические расчеты подтвердили наличие металлофильных межмолекулярных взаимодействий в структурах подобного типа [101]. В упаковке фторированного комплекса ($\text{L} = \text{tfac}$) выявлены укороченные контакты F...O между CF_3 и кислородом карбонильной группы (2.749(7) Å), которые реализуются как внутри, так и между стопок [82]. Следует отметить, что присутствие Ph-группы в комплексе приводит к изменению мотива упаковки. Так, в кристаллах $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})]$ происходит нарушение регулярности упаковки стопок: четко выделяются димеры, расстояние между которыми существенно больше (3.943 Å), наблюдается значительное смещение молекул (атомы Ir расположены по зигзагообразному мотиву с углом 159°). В стопке реализуются π -стеккинг-взаимодействия (3.680(9) Å и 3.787(9) Å) между Ph и хелатным металлоциклом [82]. В случае $\text{L} = \text{dbm}$ (оба заместителя Ph) формирования стопок и вовсе не наблюдается (Рисунок 1.17б): упаковка образована димерами с расстоянием Ir...Ir 3.145 Å, т.е. наиболее коротким среди рассматриваемой серии. По-видимому, к такому нарушению упаковки и отсутствию стеккинг-взаимодействий приводит разворот Ph заместителей (16–21°) относительно плоскости молекулы (IrO_2C_2).

Упаковки комплексов с циклооктадиеном и этиленом в статьях подробно не рассматривали, ограничиваясь упоминанием о реализации только Ван-Дер-Ваальсовых взаимодействий между молекулами [84,100]. Можно отметить, что молекулы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$ упакованы по стопочному мотиву, а $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{асас})]$ – по слоистому, причем в слоях расположение близко к паркетному (Рисунок 1.17в,г). Кратчайшие расстояния между атомами иридия составляют 5.98 Å и 5.29 Å, соответственно.

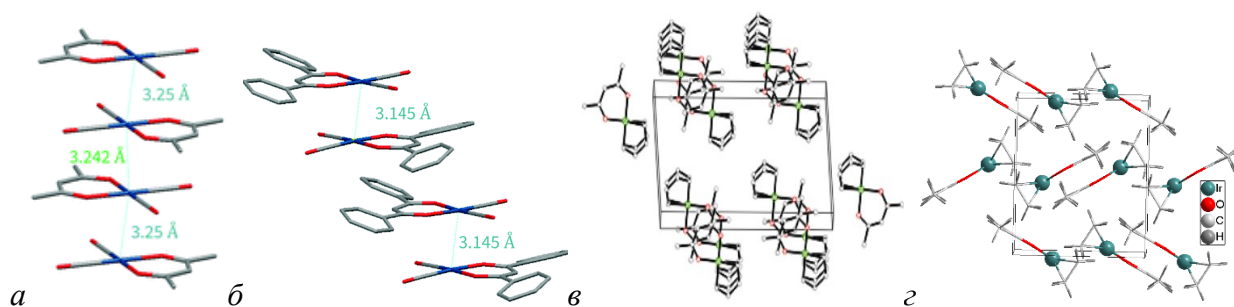


Рисунок 1.17. Фрагменты упаковки $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ $\text{L} = \text{асас}$ (а), dbm (б) [82], $[\text{Ir}(\text{Q})(\text{асас})]$, $\text{Q} = \text{cod}$ (в) [98], $2\text{C}_2\text{H}_4$ (г).

1.2.2.2.2. Структура (O,N)-координированных комплексов

Рентгеноструктурные данные в литературе представлены только для трёх соединений с различными классами (O,N)-донорных лигандов: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})]$ [85], $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-hfda})]$ [86], $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{amakN}(\text{Me})_2)]$ [87] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ [88].

Строение молекул изображено на Рисунке 1.18. Реализуется типичное для Ir^{1+} искаженно-квадратное координационное окружение. Координационный полиэдр образован атомами кислорода и азота анионного лиганда и серединами $\text{C}=\text{C}$ связей ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$) или атомами углерода ($[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{amakN}(\text{Me})_2)]$) нейтрального. Избранные длины связей и углы представлены в Таблице 1.9. Длины связей $\text{Ir}-\text{O}$ для циклооктадиенильных комплексов близки и лежат в интервале 2.039-2.046 Å, тогда как в случае карбонильного соединения $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{amakN}(\text{Me})_2)]$ данный параметр значительно меньше (1.990 Å). Более того, для последнего комплекса характерно наибольшее искажение координационного узла: углы OIrN и OIrC отличаются от прямых более чем на 5° . Для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ в соответствующей публикации [88] не приведены геометрические параметры молекулы, кроме углов в координационном полиэдре. В частности, величина угла $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Ir}-\text{N}_{\text{TFB-TFEA}} = 95.4(2)^\circ$ заметно больше, чем остальные: $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Ir}-\text{O}_{\text{TFB-TFEA}} = 87.5(2)^\circ$, $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Ir}-\text{C}_{\text{CO}} = 87.4(2)^\circ$. Таким образом, введение объёмной группы CH_2CF_3 при донорном атоме азота также привело к существенному искажению квадрата IrC_2ON . Несмотря на соответствующую отсылку в тексте рукописи (CCDC 1908527 [88]), обнаружить CIF файл со структурной информацией в CSD не удалось. Поэтому более полный анализ молекулярной и кристаллической структуры $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ пока невозможен.

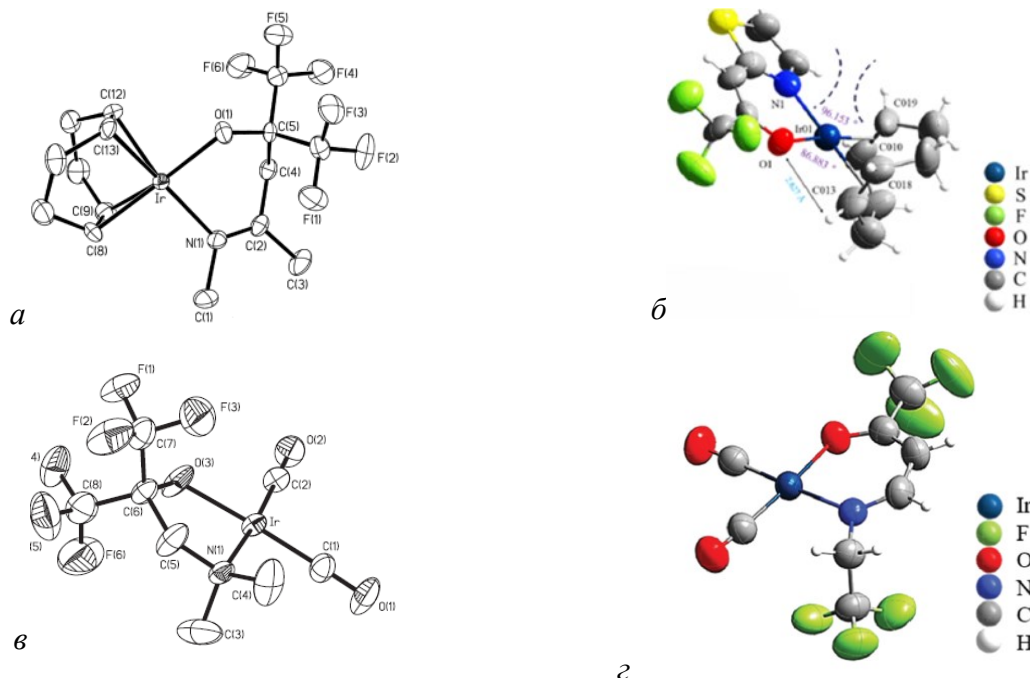


Рисунок 1.18. Структура молекул $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-hfda})]$ [86] (а), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})]$ [85] (б), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{amakN}(\text{Me})_2)]$ [87] (в) и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ [88] (г).

Таблица 1.9. Избранные параметры (O,N)-координированных комплексов Ir(I).

	[Ir(cod)(Mei-hfda)]	[Ir(cod)(ThTFP)]	[Ir(CO) ₂ (amakN(Me) ₂)]
Расстояние, Å			
Ir – O	2.039(4)	2.046(4)	1.990(4)
Ir – N	2.112(5)	2.058(5)	2.132(5)
Ir – C	2.089(7) - 2.110(6)	2.041(5) - 2.088(7)	1.819(7), 1.837(6)
(Ir – C) _{ср.}	2.104[15]	2.07[2]	1.828[7]
Величина угла, °			
OIrN	88.1 (1)	96.1(3)	81.1(2)
OIrC	89.2(1), 86.4(1)	85.7(3), 86.9(2)	94.1(2)

Следует отметить, что авторы работ [85–87] ограничились представлением строения молекул, не уделяя внимания анализу кристаллической структуры. С использованием CIF файлов можно установить, что кристаллы комплексов с циклооктадиеном образованы парами молекул, упакованными по паркетному мотиву (рис. 1.19а, б).

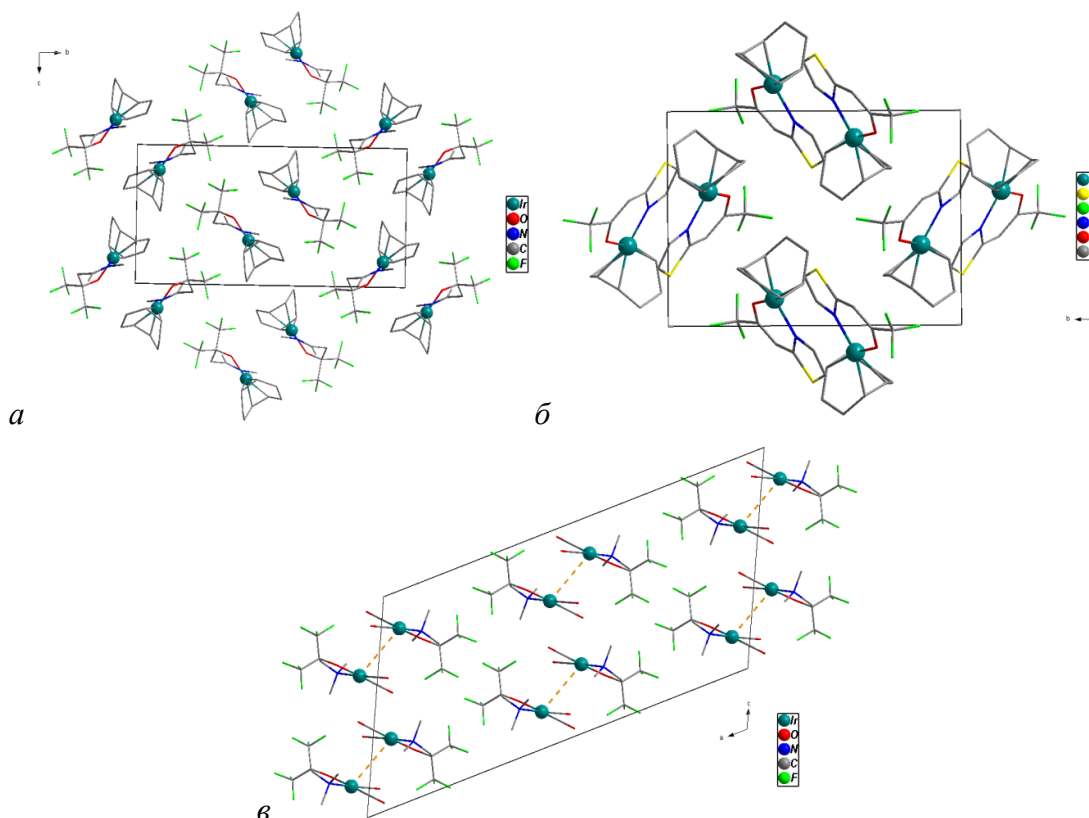


Рисунок 1.19. Упаковка молекул [Ir(cod)(Mei-hfda)] (а), [Ir(cod)(ThTFP)] (б) и [Ir(CO)₂(amakN(Me)₂)] (в) в кристаллах.

Следует отметить, что авторы работ [85–87] ограничились представлением строения молекул, не уделяя внимания анализу кристаллической структуры. С использованием CIF файлов можно установить, что кристаллы комплексов с циклооктадиеном образованы парами молекул, упакованными по паркетному мотиву (Рисунок 1.19а, б). В парах молекул [Ir(cod)(ThTFP)] плоскости хелатных и ароматических циклов ориентированы параллельно, но

кратчайшие расстояния Ir...Ir наблюдаются между соседними парами молекул и составляют 5.923 Å. В случае [Ir(cod)(Mei-hfda)] кратчайшие расстояния Ir...Ir больше (6.241 Å), но реализуются именно между парами ориентированных молекул. Упаковка [Ir(CO)₂(amakN(Me)₂)], в отличие от аналогичных комплексов с β-дикетонатными лигандами, образована не стопками, а димерами. При этом расстояния Ir...Ir (4.058 Å) в данном случае уже превышают сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов иридия (4.04 Å). Эти особенности обусловлены как асимметричным расположением CF₃-групп по углеродной цепи лиганда, так и существенным искажением молекулы (от планарности) вследствие отсутствия сопряжения в хелатном цикле.

1.2.2.2.3. Строение циклопентадиенильных комплексов

Рентгеноструктурные данные опубликованы для пяти соединений: [Ir(cod)Cp^X] (X = Me [91], Me₄ [99], Me₅ [91]), [Ir(chd)Cp^{Me}] [95] и [Ir(CO)₂Cp^{Me5}] [102]. Все комплексы имеют молекулярную структуру, циклопентадиенильное кольцо координируется по η⁵-типу [91,103]. Средние длины связей приведены в Таблице 1.10.

Таблица 1.10. Геометрические характеристики окружения иридия в циклопентадиенильных комплексах [Ir(Q)Cp^X]. Ir...Cp^X – перпендикуляр от атома иридия к плоскости циклопентадиенильного кольца.

Литература	Cp	Q	Ir–C _Q , Å	Ir–C _{Cp} , средн. Å	Ir...Cp ^X , Å
[104]	Cp	cod	2.116[5]	2.25[2]	1.893
[99]	Cp ^{Me}		2.11[1]	2.25[3]	1.899
[99]	Cp ^{Me4}		2.111[7]	2.25[3]	1.895
[91]	Cp ^{Me5}		2.11[1]	2.24[3]	1.881
[102]		2CO	1.841, 1.847	2.26[2]	1.906(5)
[95]	Cp ^{Me}	chd	2.13[1]	2.23[3]	1.872

Координационное окружение иридия представляется в виде треугольника, сформированного центром металлоцикла Cp^X и серединами C=C связей нейтрального лиганда (cod или chd) или двумя атомами углерода карбонильной группы (рисунок 1.20). В ряду циклооктадиеновых комплексов [Ir(cod)Cp^X] увеличение количества метильных групп в кольце (X = Me, Me₄, Me₅) практически не влияет на геометрические характеристики окружения металлоцентра (Таблица 1.10). Замена нейтрального лиганда Q также не приводит к заметному изменению расстояний Ir–C_{Cp}. Расстояния Ir–C_Q для Q = cod и chd близки, тогда как для карбонильных лигандов это расстояние ожидаемо меньше (различие ~0.27 Å). В кристаллических упаковках рассматриваемых комплексов реализуются только Ван-Дер-Ваальсовы взаимодействия [105].

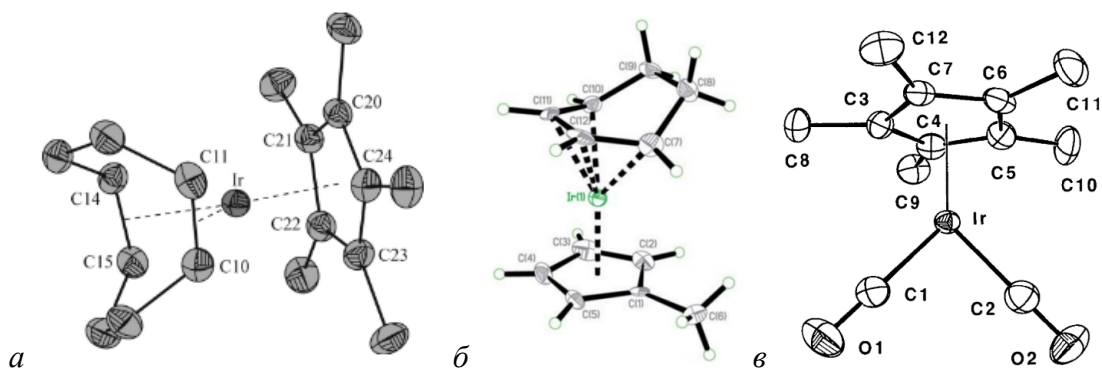


Рисунок 1.20. Структура молекул циклопентадиенильных комплексов иридия $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}5}]$, $\text{Q} = \text{cod}$ [91] (а), $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Me}5}]$ [95] (б) и $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{Me}5}]$ [102] (в).

1.2.2.3. Термические свойства разнолигандных комплексов иридия(I)

1.2.2.3.1. Термические свойства (O) и (O,O)-координированных комплексов

Сведения о термических свойствах рассматриваемых соединений иридия представлены для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$ [75], $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ [74], $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{acac}$ [78,98], hfac [79], thd [78,79]), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{hfac}$, bac , dbac , ttfac [81], tfac [81], acac [80,81]), $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$ [84] и ограничены, главным образом, характеристиками плавления, результатами термогравиметрии и параметрами сублимации. Термические свойства комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, $\text{L} = \text{dbm}$, tfac , btfac не исследовали. Вместе с тем, эти соединения были использованы для нанесения молекулярных пленок методом напыления [82]. Относительно мягкие условия парообразования (120°C , 0.3 Торр) указывают на достаточную для применения в МOCVD летучесть этих соединений. Однако авторы отмечают несовпадение данных РФА для пленки $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})]$ с теоретической дифрактограммой, построенной по данным РСА. Это может указывать на разложение комплекса или на наличие полиморфных модификаций.

Литературные данные о температурах плавления комплексов, полученные методом дифференциально-термического анализа (ДТА) или в результате визуальных наблюдений на столике Кофлера, сведены в Таблицу 1.11 [78,79,98,106].

Таблица 1.11. Температуры плавления (O)-координированных комплексов Ir(I).

Комплекс	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Комплекс	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$	116	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$	92
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$	152	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{tfac})]$	148
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{thd})]$	170	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{bac})]$	126
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$	145-165 (разл.)	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dbm})]$	184
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$	135	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$	160
$[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$	110 (разл.)	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ttfac})]$	160 (разл.)

Среди димерных комплексов, метоксидное производное плавится с разложением, тогда как процесс плавления ацетатного описан как конгруэнтный. Тенденция к понижению температуры плавления при введении атомов фтора в лиганд характерна как для циклооктадиеновых, так и для карбонильных комплексов. В частности, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ является наиболее легкоплавким соединением среди описанных. Для несимметричных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ наблюдается неожиданный порядок: соединение с ароматическим заместителем ($\text{L} = \text{bac}$) имеет более низкую температуру плавления, чем со фторированным ($\text{L} = \text{tfac}$).

Термические свойства в конденсированной фазе для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$ не опубликованы. Для серии соединений с β -дикетонатными лигандами $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{hfac}$ [79], thd [78,79], асас [78,98]) и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ изучено термическое поведение методом термогравиметрии. Установлено, что при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ в токе инертного газа (гелия или аргона) комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ переходят в газовую фазу количественно, тогда как для соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{thd}$, асас отмечено частичное разложение: остаток массы составляет 6-12% и 12%, соответственно. Разные условия ТГА экспериментов не позволяют оценить относительный порядок летучести всех соединений: для корректного соотнесения требуется идентичность массы навески, потока газа-носителя и прочих параметров.

С помощью термогравиметрии и тензиметрии на примере $\text{L} = \text{асас}$ показано влияние нейтральных лигандов (cod , CO) на термические свойства комплексов [98]. Результаты согласуются между собой и демонстрируют значительное повышение летучести при замене одной молекулы циклооктадиена на два более легких карбонильных лиганда. На основании $p(T)$ зависимостей давления насыщенного пара, измеренных эффузионным методом Кнудсена, рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации (Таблица 1.12). Для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$ значение энтальпии хорошо соотносится с энергией Ван-Дер-Ваальсовых взаимодействий в кристаллической решетке ($116 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), рассчитанной по методу атом-атомных потенциалов (ААП). Напротив, для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ эти величины резко различаются (расчет: $39 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), что может быть объяснено наличием в данной структуре межмолекулярных $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ взаимодействий, которые противоречат приближениям метода ААП.

Таблица 1.12. Термодинамические параметры процессов сублимации $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$. N – количество проведенных экспериментов. T^* – средняя температура исследованного интервала.

Соединение	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, K)$		ΔH_{T}^* , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{T}^* , Дж·(моль·К) ⁻¹
			A	B		
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$	306 – 333	7	22.4	11293	94 ± 2	186 ± 8
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$	335 – 370	7	23.7	13432	111 ± 2	198 ± 5

В целом, пересекающиеся интервалы температур тензиметрических измерений [98] и [61] (Рисунок 1.21) позволяют построить количественный ряд летучести прекурсоров иридия с ацетилацетонатным лигандом. Например, при 150°C: $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ (10.3 Торр) \gg $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ (0.25 Торр) $>$ $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ (0.01 Торр). Таким образом, в случае нефторированных соединений, оба типа разнолигандных комплексов Ir(I) обладают большей летучестью, чем соответствующий β -дикетонат Ir(III).

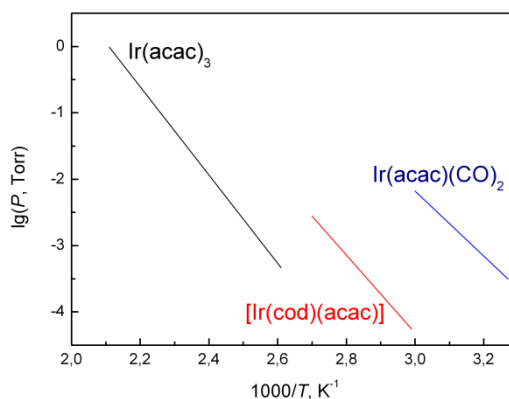


Рисунок 1.21. Температурные зависимости давления насыщенного пара прекурсоров иридия с ацетилацетонатным лигандом.

Литературные данные о процессах термодеструкции паров соединений, составляющие основу для определения эффективных условий осаждения, представлены только для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$. Недавно экспериментальные результаты исследования разложения его паров на нагретой поверхности методом *in situ* масс-спектрометрии [71] были дополнены квантово-химическим моделированием, что позволило представить более полную картину процесса [107]. Согласно расчетам, в газовой фазе разложение молекулы начинается с разрыва одной из связей Ir-O. При адсорбции молекулы на подложке (Fe(100)) происходит существенная структурная перестройка, заключающаяся в заметном увеличении длин связей Ir-O и Ir-C, причем карбонильные и метильные группы выходят из плоскости комплекса. Таким образом, разложение прекурсора на нагретой поверхности протекает принципиально по другому механизму, чем в газовой фазе: уже на первой стадии происходит разрыв связи Ir-C (отщепление молекулы CO). На основании совокупности экспериментальных данных и результатов моделирования был предложен наиболее вероятный механизм процесса, представленный на Рисунке 1.22.

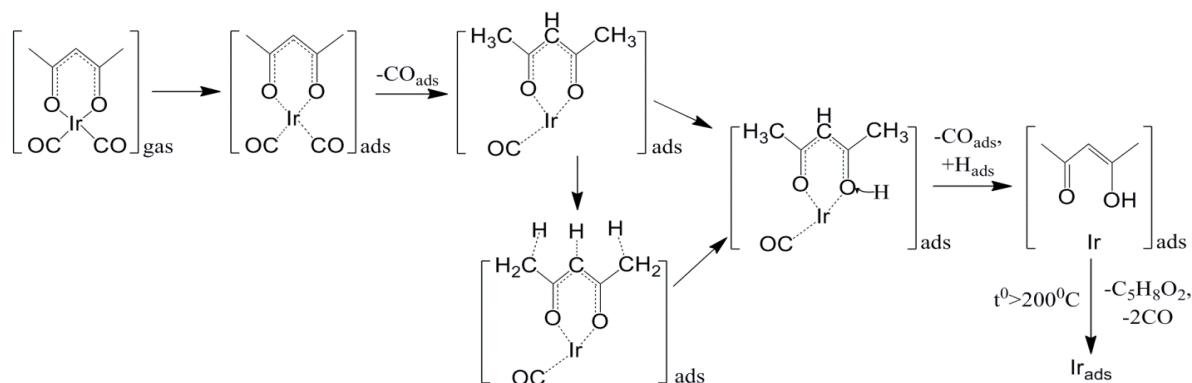


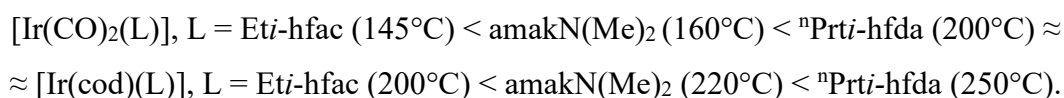
Рисунок 1.22. Схема термораспада паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ в вакууме на нагретой поверхности.

Что касается температурных параметров, пороговая температура начала разложения паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ в вакууме составляет $200 \pm 10^\circ\text{C}$. Показано, что введение газов-реагентов (кислорода или водорода) не оказывает существенного влияния на температурные характеристики процесса. Более того, основные продукты разложения (CO , Насас) в вакууме и в присутствии водорода одинаковы. В случае окислительной атмосферы зарегистрированы пики, соответствующие появлению молекул воды и CO_2 . Таким образом, можно ожидать, что режимы осаждения иридиевых покрытий из данного прекурсора в окислительной и восстановительной атмосферах будут аналогичными.

1.2.2.3.2. Термические свойства (O,N) -координированных комплексов

В данном ряду комплексов термические свойства представлены для всех синтезированных соединений, кроме $[\text{Ir}(\text{Q})_n(\text{Eti-hfac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-hfda})]$ (для последнего комплекса не приведены также результаты элементного анализа, ИК или ЯМР-спектроскопии, есть только данные РСА). Однако исследования ограничены термогравиметрией и определением температур плавления. При этом последние характеристики указаны лишь для трёх комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = {}^n\text{Pri-hfda}$ (117°C), Eti-hfac (111°C), $\text{amakN}(\text{Me})_2$ (127°C) [86]. Выбор заместителей не позволяет сделать вывод о влиянии типа лиганда на температуру плавления.

Летучесть комплексов с алифатическими лигандами исследована методом термогравиметрического анализа в токе N_2 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рисунок 1.23) [86,87]. С использованием этих графиков, на основании температур 50% потери массы можно построить следующий ряд летучести:



Показано, что карбонильные комплексы обладают лучшей летучестью и термической стабильностью в данных условиях и количественно переходят в газовую фазу. Для соединений с циклооктадиеном остаток массы составляет 12-17%, что свидетельствует об испарении с частичным разложением. Порядок летучести соединений внутри ряда сохраняется при смене

нейтрального лиганда. Однако, как и в случае температур плавления, количественные закономерности влияния заместителей выявить невозможно. Можно лишь предположить, что β -иминокетонатные комплексы являются наиболее летучими среди исследованных классов, а β -иминоалкоголятные – наименее. Для подтверждения требуется исследование более представительных наборов соединений.

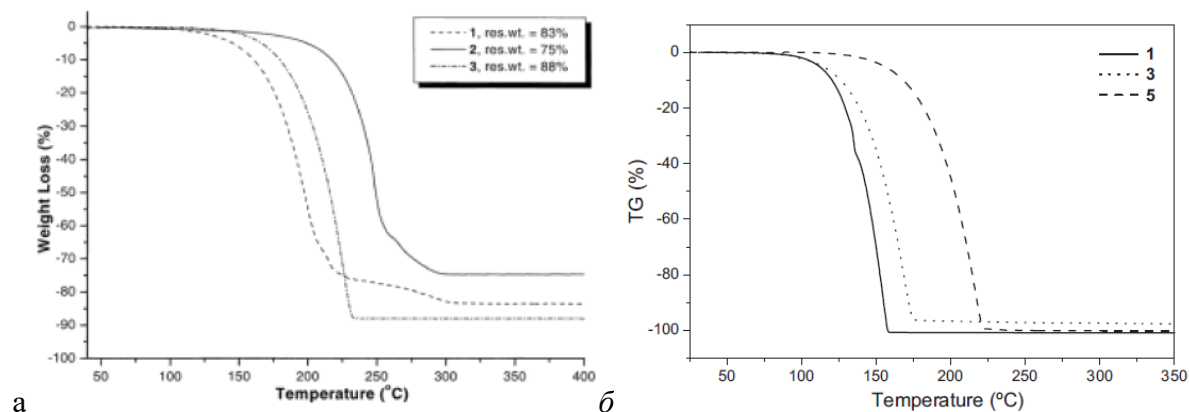


Рисунок 1.23. Кривые потери массы соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ (а) (1 *Eti-hfac*, 2 *nPri-hfda*, 3 *amakN(Me)2*) [86] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (б) (1 *Eti-hfac*, 3 *amakN(Me)2*, 5 *nPrti-hfda*) [87].

Результаты термогравиметрического исследования также опубликованы для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ [108] и гетероарильного соединения $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})]$ (рисунок 1.24) [85], однако отсутствие условий проведения экспериментов не позволяет полноценно сравнить полученные данные с описанными выше. Карбонильный комплекс термически стабилен до 200°C и количественно переходит в газовую фазу. Масс-спектр паров (70 эВ, 10^{-6} Torr) регистрируется уже при 30°C, причем преобладает пик молекулярного иона ($m/z = 468$). На кривой потери массы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})]$ наблюдается несколько ступеней. Первая из них соответствует отщеплению лиганда ThTFP (45%), дальнейшее нагревание образца приводит к потере циклооктадиена. Конечный остаток массы соответствует содержанию металлического иридия. Таким образом, ароматический комплекс ожидаемо оказывается менее летучим по сравнению с алифатическими производными.

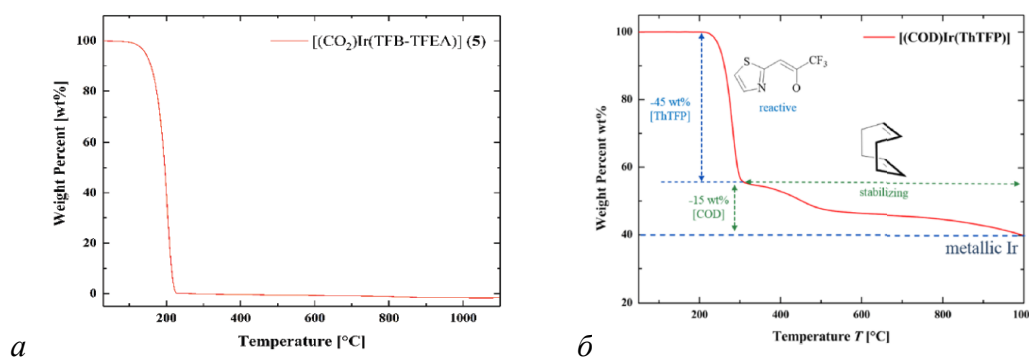


Рисунок 1.24. Кривые потери массы $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TFB-TFEA})]$ [108] (а) и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})]$ [85] (б).

1.2.2.3.3. Термические свойства циклопентадиенильных комплексов

Сведения о термических свойствах циклопентадиенильных комплексов иридия представлены для $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}]$ [104] $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}^n}]$ ($n = 1, 4$ [99] и 5 [91]), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp}^{\text{Et}})]$ [91] и $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ [95] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cp}^{\text{Me}5})]$ [98].

Температуры плавления определены методом ДТА (Таблица 1.13). Особенностью данного класса является чрезвычайно низкие величины температур плавления комплексов с циклопентадиенильными лигандами, содержащими единственный заместитель в кольце. Так, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}]$ плавится при 126°C , а метил-замещенное производное $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ – при 28°C . Замена нейтрального лиганда на chd увеличивает температуру плавления примерно на 10°C , тогда как замена метильной группы в Cp^{X} на этильную – понижает до 14°C . Эффект дальнейшего увеличения и разветвления заместителей не описан. Увеличение количества метильных заместителей в анионном лиганде приводит к существенному повышению температуры плавления, а именно, до 124°C и 170°C при введении четырёх и пяти групп, соответственно. Для $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}5}]$ методом ДТА обнаружен эндоэффект до плавления (107°C), вероятно, обусловленный структурным превращением.

Таблица 1.13. Температуры плавления циклопентадиенильных комплексов Ir(I).

Ссылка	Комплекс $[\text{Ir}(\text{Q})\text{Cp}^{\text{X}}]$		$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
	Q	Cp^{X}	
[95]	chd	Cp^{Me}	36-39
[99]	cod	Cp^{Me}	28
[99]		$\text{Cp}^{\text{Me}4}$	124
[91,99]		$\text{Cp}^{\text{Me}5}$	170
[91]		Cp^{Et}	14
[104]		Cp	126
[98]	2CO	$\text{Cp}^{\text{Me}5}$	110

Термические свойства соединений в конденсированной фазе исследованы методом термогравиметрии. Практически все комплексы переходят в газовую фазу количественно. Показано, что в ряду $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{X}}]$ увеличение как размера одного заместителя ($\text{Me} \rightarrow \text{Et}$), так и числа заместителей приводит к небольшому понижению летучести, до уровня незамещенного соединения $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}]$. Получен качественный ряд летучести $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{X}}]$ на основании температур 50% потери массы: $\text{X} = \text{Cp}^{\text{Me}} (207^\circ\text{C}) > \text{Cp}^{\text{Et}} (213^\circ\text{C}) > \text{Cp}^{\text{Me}4} (217^\circ\text{C}) \sim \text{Cp}^{\text{Me}5} (220^\circ\text{C}) \sim \text{Cp} (220^\circ\text{C})$ [91,99,104] (Рисунок 1.25). Эффект введения пятой метильной группы (переход $\text{Me}4 \rightarrow \text{Me}5$) практически не влияет на летучесть, но увеличивает термическую стабильность. Так, конечный остаток массы для $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}4}]$ составляет $\sim 5\%$, тогда как $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}5}]$ в близком интервале температур переходит в газовую фазу количественно.

Эффект замены нейтрального лиганда продемонстрирован в ряду $[\text{Ir}(\text{Q})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ (Рисунок 1.25б): температуры 50% потери массы для $\text{Q} = 2\text{C}_2\text{H}_4$ (235°C) > chd (192°C) > cod (175°C) [97]. Таким образом, летучесть закономерно возрастает с уменьшением молекулярной массы алкена.

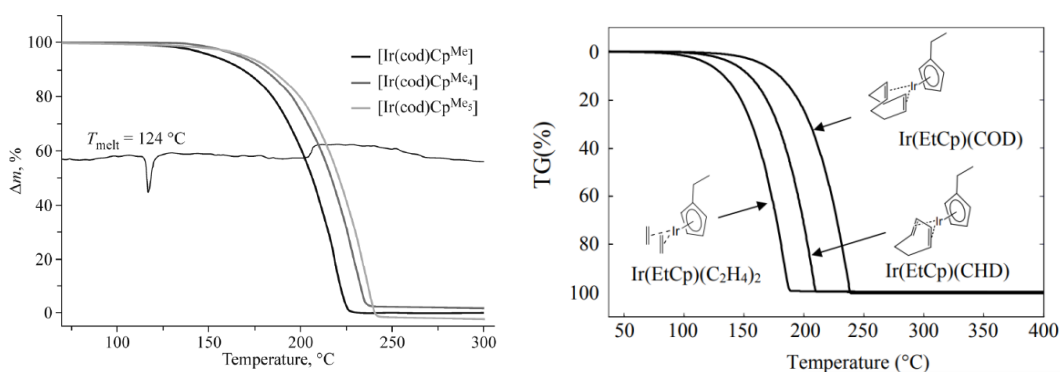


Рисунок 1.25. Кривые потери массы соединений серии $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{X}}]$: $\text{X} = \text{Me}, \text{Me}_4, \text{Me}_5$ (а) [99] и $[\text{Ir}(\text{Q})\text{Cp}^{\text{Et}}]$: $\text{Q} = \text{cod}, \text{chd}, \text{C}_2\text{H}_4$ (б) [97].

Количественные данные о летучести получены для двух соединений: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp}^{\text{Me}})]$ [98,109] и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cp}^{\text{Me5}})]$ [98] с помощью эффузионного метода Кнудсена. Результаты и рассчитанные термодинамические параметры процессов парообразования приведены в Таблице 1.14. Подобно комплексам с хелатирующими лигандами, для циклопентадиенильных производных замена циклооктадиена на карбонилы приводит к значительному увеличению летучести. В частности, величины давления насыщенного пара $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cp}^{\text{Me5}})]$ в 8 раз больше, чем $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cp}^{\text{Me}})]$, несмотря на увеличение количества метильных групп в анионном лиганде, которое понижает летучесть (см выше). Следует отметить, что $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{Me5}}]$ является наиболее летучим среди исследованных соединений Ir(I) (Рисунок 1.26), однако синтетические трудности (раздел 1.2.1.1) препятствуют его активному применению.

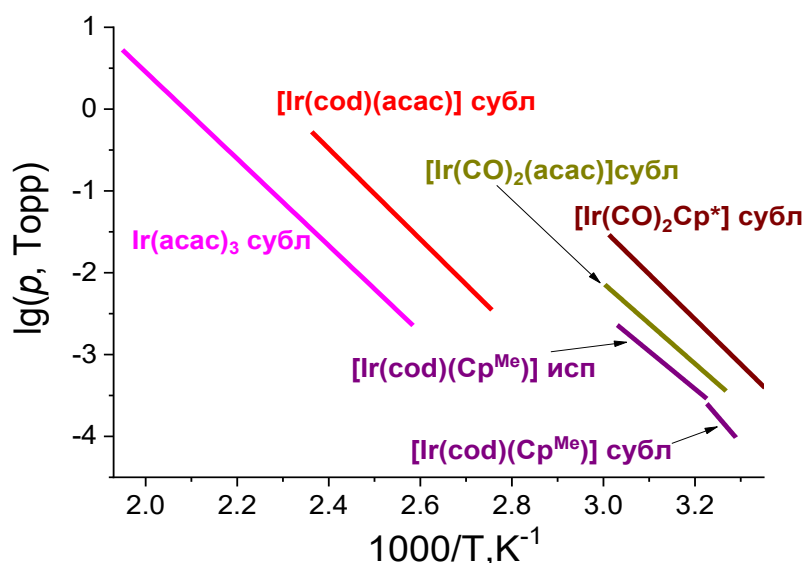


Рисунок 1.26. Температурные зависимости давления насыщенного пара прекурсоров Ir.

Таблица 1.14. Термодинамические параметры процессов парообразования циклопентадиенильных комплексов Ir(I). N – количество проведенных экспериментов. T^* - средняя температура исследованного интервала.

Соединение	Процесс	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, K)$		ΔH_{T^*} , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{T^*} , Дж·(моль·К) ⁻¹
				A	B		
[Ir(cod)Cp ^{Me}]	Субл.	304-310	7	33.4	14990	124.6±5.0	279±16
	Исп.	310-330	9	19.4	10592	88.1±1.3	161±4
[Ir(CO) ₂ Cp ^{Me5}]	Субл.	297-332	6	27.9	12641	105.0±3.4	232 ±11

Методом *in-situ* масс-спектрометрии показано, что пары циклопентадиенильного комплекса [Ir(cod)Cp^{Me}] в вакууме стабильны до 280°C [110]. При 500°C резко возрастает скорость термораспада, определенная по возрастанию интенсивности ионов продуктов реакции, соответствующих HCp^{Me} и циклооктадиену. Использование кислорода в качестве газа-реагента приводит к уменьшению температуры начала разложения до 200°C. Основными газообразными продуктами термоллиза становятся CO, CO₂ и H₂O. При этом пики молекулярного иона [Ir(cod)Cp^{Me}]⁺ и продуктов его дефрагментации под электронным ударом практически исчезают при температурах выше 230°C, что свидетельствует о полном разложении прекурсора.

1.3. Получение Ir-содержащих покрытий методом MOCVD

В настоящее время наиболее часто используемым прекурсором иридия остается Ir(асас)₃. Этот комплекс успешно применяют для получения как металлического иридия (в присутствии водорода или кислорода), так и его оксида (в окислительной атмосфере) [111]. В то же время, Ir(асас)₃ имеет ряд заметных недостатков, таких как очень высокая термическая стабильность паров в атмосфере водорода, что требует высоких температур осаждения (> 460°C), относительно низкая летучесть, вследствие чего температура источника обычно устанавливается выше 200°C для создания необходимой концентрации паров прекурсора, и, главное, достаточно сложный синтез (раздел 1.2.1).

В сравнении с Ir(асас)₃, летучие прекурсоры Ir(I) являются более летучими и синтетически доступными, что делает их привлекательными для процессов MOCVD. Однако применение соединений рассматриваемого типа ограничено. В настоящем разделе обзора литературы представлены результаты основных работ в данной области в аспекте особенностей разных классов летучих соединений Ir(I). Общие данные суммированы в Таблице 1.15.

Таблица 1.15. Условия осаждения и некоторые характеристики покрытий, полученных методом МOCVD из летучих комплексов Ir(I).

Ссылка	Прекурсор	Газ-реагент	$T_{исп.}/T_{осажд.}, ^\circ\text{C}$	Подложка	Толщина, нм	Скорость роста, нм/мин	Состав (РФА)	Примечания
[72]	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$	H_2	- /550	-	-	-	Ir	5-10 масс. % примесей
	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$	H_2	- /600	-	-	-		1 масс. % C и O
[75]	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})_2]$	нет	130/250	SiO_2	40	13.3	Ir	1 масс. % C и O
[79]	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$	H_2	60-65/250-350	$\text{SiO}_2/\text{Si}, \text{Pt}/\text{Si}, \text{Cu}/\text{Si}$	-	15	Ir	Агломер. 0.1-0.3 мкм, 1 масс. % C,
[78]	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{thd})$	$\text{H}_2 + \text{iPrOH}$	130/350	кварцевое стекло	25	4.1	Ir	1 масс. % C и O, островки
		H_2	130/350-550		-	< 0.7	Ir	-
[71]	$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$	H_2 или O_2	- /240-300	Si (100)	-	-	Ir	Импульсный МOCVD, кристаллиты 4-20 нм
[86]	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Eti-hfac})$	O_2	- /400	Si (100)	278	7.0	Ir	2 масс. % O
	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{nPri-hfda})$	H_2	- /500	Si (100)	322	1.3		Агломер. 30-90 нм, 41 масс. % C
		O_2	- /375	Si (100)	320	3.8		1 масс. % O
	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{amakN}(\text{Me})_2)$	O_2	- /350	Si (100)	264	4.4		2 масс. % O
[87]	$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{nPri-hfda})$	O_2	50/400	Si (100)	290	4.8	Ir	Агломер. 60-90 нм, 2 масс. % примесей
			75/425		400	1.7		IrO ₂
			75/425	LiTaO ₃ (012)	2000	8.3	Наклонные иглы: диаметр 15-25 нм, длина 1.5 мкм	
			75/425	LiNbO ₃ (100)	3000	12.5	Вертикальные иглы	
			95/425	LiNbO ₃ (100)	430	7.1	Вертикальные столбы	
[85]	$\text{Ir}(\text{cod})(\text{ThTFP})$	нет	110-130/700-800	Si (100), SiO_2 , Al_2O_3	30-140	0.5-0.6	Ir	Однородное покрытие, размер кристаллитов < 30 нм

Таблица 1.15 (Продолжение). Условия осаждения и некоторые характеристики покрытий, полученных методом МOCVD из летучих комплексов Ir(I).

[75]	[Ir(cod)Cp ^{Me}]	H ₂	-/120	SiO ₂	530	1.5	Ir	< 1 масс. % С
		O ₂	-/285	SiO ₂	50	0.25	Ir	< 1 масс. % С и О
		нет	-/680	SiO ₂	4700	15	Ir	82 масс. % С
[109]		O ₂	60/270-350	SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Ir/ SiO ₂	>50	-	Ir	< 1 масс. % С и О
		H ₂	60/200-500		1.5	0.05	Ir	Газ-носитель N ₂
		нет	60/500		-	-	-	
[112]		O ₂	100/300-350	W	100-1000	0.6 – 4.1	Ir и IrO ₂	Кристаллиты 15-45 нм
[113]		O ₂	200-230/300-450	Si(100), SiO ₂ /Si, TiN/SiO ₂ /Si, Pt/Ti/Si, IrO _x /поли- Si/SiO ₂ /Si	420	70	Ir	АА-МOCVD*, растворитель – ТГФ, < 1 масс. % С и О
[110]		O ₂	82/277-352	TiN(111)/SiO ₂ /Si(100), SiO ₂ /Si(100)	95	0,42	Ir	АА-МOCVD*, растворитель – толуол
[114]	O ₂	230/300-700	аморф. SiO ₂ /Si(100), природ. SiO ₂ /Si(100), TiN/SiO ₂ /Si(100)	100-400	-	Ir	АА-МOCVD*, растворитель – ТГФ	
[115]	[Ir(cod)Cp ^{Et}]	O ₂	150–180/300-500	Si, SiO ₂ /Si, TiO ₂ /SiO ₂ /Si	1.2–300	0.02–5	Ir	АА-МOCVD*, растворитель – толуол, < 1 масс. % О
[116]		O ₂	100/250, 350	SiO ₂ /Si(100)	10-190	0.9-3.2	Ir	-
	[Ir(chd)Cp ^{Et}]	O ₂	70/250, 350	SiO ₂ /Si(100)	15-125	1.3-2.5	Ir	Однородные кристаллиты, шероховатость — 1.2 нм
[97]	[Ir(C ₂ H ₄)Cp ^{Et}]	O ₂	40/400	SiO ₂ /Si(100)	-	-	Ir и IrO ₂	-

*АА-МOCVD – процессы МOCVD с подачей аэрозоля растворенного прекурсора

1.3.1. Осаждение в восстановительной атмосфере

Первое упоминание о проведении МОСVD экспериментов с использованием комплексов одновалентного иридия датируется 1968 годом и описывает получение иридиевых покрытий из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ при 550 и 600°C с высокой чистотой (90–99 масс.% Ir) в присутствии водорода [72]. В дальнейшем, ряд прекурсоров с *(O,O)*-донорными лигандами, протестированных для получения металлических плёнок (около 1 масс. % C и O) в восстановительной атмосфере, был расширен. Показано, что при использовании $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ осаждение возможно уже при температуре 350°C, причем достигается достаточно высокая скорость роста (15 нм/мин) [79]. В то же время, получение покрытий из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{thd})]$ при этой температуре может быть достигнуто лишь с помощью дополнительного пропускания водорода через изопропанол [78]. При использовании чистого водорода, скорость роста не превышает 0.7 нм/мин вплоть до температур осаждения 550°C. Отметим, что эффект положительного влияния изопропанола авторы [78] детально не исследовали, ограничиваясь предположением о каталитическом характере реакции разложения при наличии высокоактивированного продукта десорбции. Сопоставление скоростей роста при использовании различных прекурсоров серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ невозможно ввиду различия в материале подложки.

Среди β -дикетонатных комплексов с карбонилами, в описываемом аспекте протестирован $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ [71]. Осаждение осуществляли методом импульсного CVD (P-CVD). Особенностью соединения является низкая термическая устойчивость паров (раздел 1.2.2.3.1), что позволило получить пленки при температурах 240–300°C. Согласно данным РФЭС, образцы содержат иридий в двух химических состояниях: металлическом и химически связанном.

Что касается применения *(O,N)*-координированных соединений в восстановительной атмосфере, на примере фторированного β -иминоалкогольного комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(^i\text{Pri-hfda})]$ показано, что скорости роста относительно низки (1.3 нм/мин) даже при температуре осаждения 500°C [86], которая выше, чем использованная для осаждения покрытий из фторированного β -дикетонатного прекурсора ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$). Получаемые образцы имели высокую степень загрязнения (41 масс. % C).

Процессы использования *циклопентадиенильных* комплексов в присутствии H_2 изучали для $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$. Так, в 1991 г. сообщалось о получении из этого прекурсора чистого металлического покрытия (содержание углерода < 1%) при невероятно низкой температуре 120°C [75]. Однако позднее другие научные группы доказали невозможность осаждения металла в данных условиях [109,112]. Более того, при температурах < 300°C прекурсор удаляется из реактора без разложения, а при 400°C соединение полностью разлагается на входе в реактор [112].

1.3.2. Осаждение в окислительной атмосфере

Наиболее активно такие процессы исследовали для циклопентадиельных прекурсоров, проявивших низкую эффективность в процессах с участием H_2 (см. выше).

В ряду соединений с *O*- или (*O,O*)-донорными лигандами, протестирован единственный прекурсор Ir(I): $[Ir(CO)_2(acac)]$ [71]. Температурный интервал осаждения был выбран на основании данных *in situ* масс-спектрометрии: такой же, как для процесса с водородом, 240-300°C. При этом в присутствии O_2 получаются более чистые пленки, отличающиеся отсутствием химически связанной формы иридия в составе (только Ir^0).

На примере фторированного β -иминоалкогольного комплекса $[Ir(cod)(^nPri-hfda)]$ показано [86], что замена газа-реагента с H_2 на O_2 позволяет снизить как количество примесей (до 2 масс.% O), так и температуру осаждения (375°C по сравнению с 500°C). Скорость роста также заметно возрастает (примерно в 2 раза), увеличиваются размеры кристаллитов, а их форма становится ограненной. Формирование металлических покрытий в подобных условиях продемонстрировано и для остальных (*O,N*)-координированных циклооктадиеновых комплексов [86]. Следует отметить, что при использовании $[Ir(cod)(amakNMe)_2]$ и $[Ir(cod)(Eti-hfac)]$ температуры осаждения были 350 и 400°C. Несмотря на то, что наблюдаемая скорость роста выше в случае прекурсора $[Ir(cod)(^nPri-hfda)]$, невозможно точно установить, что является определяющим фактором: температура осаждения или класс анионного лиганда в комплексе. Кроме того, дополнительно затрудняют анализ данных отсутствие сведений о температуре испарителя (различные концентрации паров прекурсора могут влиять на скорость роста) и единичное количество экспериментов. Представленные данные не позволяют определить влияние природы прекурсора и на морфологию пленок, которая значительно отличается. Наконец, однофазность металлических покрытий подтверждена только данными РФА, тогда как сведения о химической форме иридия (данные РФЭС), или его ближайшем окружении (EXAFS), необходимы для подтверждения отсутствия оксидной фазы.

Возможность получения металлического иридия в окислительной атмосфере продемонстрирована и для карбонильных комплексов с (*O,N*)-координированными лигандами. В частности, из $[Ir(CO)_2(^nPri-hfda)]$ при температурах испарителя и осаждения, равных 50°C и 400°C, соответственно, получены однофазные поликристаллические пленки (данные РФА) с размерами поверхностных агломератов 60-90 нм [87]. Для этих образцов проведено РФЭС исследование, которое подтвердило присутствие иридия в единственной форме (Ir^0). Скорость роста покрытия составляла 4.8 нм/мин, что заметно ниже в сравнении с осаждением из $[Ir(cod)(Eti-hfac)]$ при этой же температуре (7.0 нм/мин). Однако, отсутствие данных о температуре испарения последнего прекурсора не позволяет выявить причину этого наблюдения.

Интересно отметить, что увеличение температуры испарителя и осаждения в случае $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Pri-hfda})]$ приводит к формированию пленок IrO_2 [87]. При этом, на форму, ориентацию частиц и скорость роста IrO_2 существенное влияние оказывают как упомянутые параметры, так и природа подложки. В частности, замена подложки $\text{Si}(100)$, на которой формируется поликристаллическое покрытие, на танталат (LiTaO_3 (012)) или ниобат (LiNbO_3 (100)) лития, приводит к образованию наклонно или вертикально ориентированных игл, соответственно. Скорость роста в зависимости от природы подложки возрастает в порядке $\text{Si}(100)$ (1.7 нм/мин) \ll LiTaO_3 (012) (8.3 нм/мин) $<$ LiNbO_3 (100) (12.5 нм/мин). С другой стороны, при фиксированной подложке из LiNbO_3 (100), наблюдается образование вертикальных столбов при увеличении температуры испарителя до 95°C , которое сопровождается понижением скорости роста до 7.1 нм/мин.

Необходимо упомянуть, что карбонильный прекурсор $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{TfB-TFEA})]$ тестировали для получения аморфных пленок IrO_{2-x} в плазменном процессе (PE-CVD) [88]. Был использован большой набор подложек (Si , SiO_2 , Al_2O_3 , стекла, покрытые допированным оксидом олова (FTO), Au или Au/Cu), и продемонстрированы пленки различной морфологии (размеры частиц на поверхности от $\ll 0.1$ до 1.5 мкм). Однако, условия осаждения не были приведены, а в качестве характеристики приводили только данные СЭМ и РФЭС отдельных образцов. Это не позволяет проанализировать результаты или считать предоставленные данные воспроизводимыми.

Применение кислорода в качестве газа-реагента для получения металлического иридия эффективно в случае жидких *циклопентадиенильных* комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$. Использование первого соединения позволяет получить чистые покрытия (<1 ат.% С и О) уже при 285°C , однако скорость роста составляет лишь 0.25 нм/мин [75]. Показана возможность её увеличения до 70 нм/мин при 350°C с помощью применения системы «жидкой доставки» прекурсора (раствор в ТГФ) [113]. При использовании $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$, в отличие от $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$, наблюдается зависимость фазового состава покрытия от условий осаждения. Содержание окисленной фазы иридия повышается при увеличении как температуры ($300\text{-}500^\circ\text{C}$), так и концентрации кислорода [115,117,118]. Вместе с тем, возможно подобрать условия формирования чистых металлических покрытий с высокой скоростью роста (до 5 нм/мин) [115,118].

На примере комплексов с Cp^{Et} можно сравнить принципиальное влияние нейтрального лиганда на покрытия, получаемые из циклопентадиенильных прекурсоров: $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$, $[\text{Ir}(\text{chd})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ [96,97] и $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cp}^{\text{Et}}]$ [97]. Так, при увеличении количества кислорода использование этиленового прекурсора позволяет получать чистые оксидные пленки, тогда как в случае циклооктадиенового прекурсора возможно осаждение только металлического иридия.

В аналогичных условиях с использованием циклогексадиенового комплекса формируется двухфазное покрытие Ir–IrO₂.

1.3.3. Осаждение в отсутствие газа-реагента (*single-source MOCVD*)

Эксперименты по получению покрытий в рамках данного подхода были проведены с использованием [Ir(cod)(ThTFP)] [85], [Ir(cod)(OAc)]₂ [75] и [Ir(cod)Cp^{Me}] [75,109].

В случае первого соединения, покрытия формируются при высоких температурах (700–800°C) [85]. РФА показал, что пленка поликристаллического металлического иридия может быть получена при 800°C, тогда как образцы, осажденные при 700°C, состоят из гомогенной аморфной фазы иридия. По утверждению авторов, увеличение времени осаждения повышает кристалличность и толщину плёнки (например, с 60 до 240 минут – с 30 нм до 140 нм) при сохранении скорости роста (0.5-0.6 нм/мин). При этом, материал подложки не влияет на процесс разложения прекурсора. Однако, невозможно сделать вывод о чистоте пленок по причине отсутствия данных анализа элементного состава. С другой стороны, для данных образцов показано: (1) влияние дополнительной обработки, т.е. формирование монофазного оксида иридия при отжиге на воздухе при 700°C, 5 ч; (2) потенциал использования в каталитических реакциях для выделения кислорода.

Неожиданный результат получен при использовании прекурсора [Ir(cod)(OAc)]₂: показана возможность формирования чистых металлических пленок при низкой температуре (250°C) [75]. При этом скорость роста составляет 13.3 нм/мин, что на 2 порядка превышает наблюдаемую в случае [Ir(cod)(ThTFP)] и сопоставимо с осаждением покрытий из [Ir(cod)(hfac)] в восстановительной атмосфере. Несмотря на продемонстрированные преимущества, далее [Ir(cod)(OAc)]₂ не использовали. На наш взгляд, требуется независимое подтверждение результатов: некоторые данные работы [75] были позднее опровергнуты (раздел 2.3.1).

Для [Ir(cod)Cp^{Me}] в том же раннем исследовании [75] показана высокая скорость роста пленок (15 нм/мин) при 680°C. Однако, получаемые образцы содержали всего 18 масс. % иридия (остальное – углерод). Исследование [109] показало, что при 500°C в отсутствие со-реагента пленки из рассматриваемого прекурсора не формируются.

1.4. Заключение

Обзор литературы показал, что области медицинского применения покрытий из Ir-содержащих материалов активно развиваются. В частности, совсем недавно показаны преимущества комбинации иридия и серебра в качестве антибактериальных пленочных систем для постоянных имплантатов. Поскольку наблюдаемый эффект основан на анодном растворении серебра, потенциально его можно регулировать путем варьирования архитектуры системы. Высокая коррозионная стойкость иридия позволяет также рассчитывать на улучшение

биосовместимости такого материала. В области электростимуляции (полюсные контакты кардио- и нейроэлектродов), главным образом развивалось использование оксида иридия или Pt-Ir сплава. Исследованию металлических Ir покрытий посвящены единичные работы, в которых показаны перспективные результаты: при схожих условиях осаждения величины емкости накопления заряда таких образцов превышают значения для Pt и PtIr и сопоставимы с оксидом иридия. Более того, Ir покрытия используются в коммерческих электрокардиостимуляторах.

Общими особенностями рассматриваемых областей применения являются предпочтительность развитой микроструктуры покрытий (для улучшения электрохимических характеристик или ткане/остеоинтеграции) и необходимость формирования таких материалов с заданным составом и толщиной на объектах различной геометрии и природы (металлические, углеродные и полимерные носители). Вследствие универсальности и прецизионности, для получения таких Ir-содержащих покрытий перспективен метод MOCVD. Его эффективность уже показана на примере осаждения Ir и PtIr покрытий на Ti электроды для последующей электрохимической активации. Переход к носителям, имеющим более жесткие ограничения по термической стабильности (некоторые сплавы и полимеры), возможен при развитии химии специальных летучих прекурсоров. В целом, разнообразие медицинских материалов и их различная устойчивость требует вариативности термических свойств прекурсоров.

Обобщение результатов обзора литературы по летучим соединениям иридия суммировано в Таблице 1.16, в которую не включены классы, для которых известны только единичные примеры комплексов (с аллильными, алкоголятными, карбоксилатными или β -гетероарилкетонатными лигандами).

Синтез комплексов Ir(III), которые представлены β -дикетонатами, протекает с низкими выходами или требует прямого фторирования металла, тогда как соединения Ir(I) более доступны. Кроме того, комплексы Ir(I) являются разнолигандными, что обеспечивает больше возможностей для варьирования их термических свойств (замена нейтральных лигандов, модификации анионных лигандов). Это определяет выбор соединений Ir(I) в качестве объектов исследования. С другой стороны, если в ряду β -дикетонатов Ir(III) проведено систематичное исследование строения и термических характеристик (хотя и одной научной группой), то данные о структуре и свойствах летучих комплексов Ir(I) фрагментарны.

Сравнение комплексов Ir(I) с различными анионными лигандами позволяет сделать следующие заключения:

- В случае циклопентадиенильных (Cp) лигандов, исследован наиболее методично построенный набор соединений. Однако, синтез таких комплексов протекает с более низкими выходами, в особенности, для самых летучих (карбонильных) производных.

Кроме того, имеются ограничения по получению покрытий в восстановительной атмосфере.

- В ряду хелатирующих лигандов систематические исследования отсутствуют. Среди (O,N)-координированных комплексов Ir(I) имеющийся небольшой набор данных позволяет предположить, что соединения с β -иминокетонатными лигандами наиболее перспективны по комбинации термических свойств (летучесть/стабильность).
- Среди (O)- и (O,O)-координированных комплексов сведения о термических свойствах соединений с алкоголятными и карбоксильными лигандами ограничены температурами плавления. Данные по осаждению покрытий из карбоксильного прекурсора сомнительны, тогда как в случае алкоголятного комплекса чистота покрытий была заметно ниже, чем для β -дикетонатных производных.

Таким образом, перспективную основу для разработки серии прекурсоров предоставляют β -дикетонат-ионы за счет возможности изменения термических свойств соединений в широком диапазоне путем варьирования заместителей в углеродном скелете и донорного узла (т.е. перехода к β -иминокетонатным производным). Эти классы прекурсоров иридия пригодны для использования как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Более того, первичные исследования показали, что наличие карбонильных лигандов позволяет существенно понизить температуру осаждения в присутствии H_2 (до $280^\circ C$ по сравнению с $> 450^\circ C$). На примере ряда карбонильных комплексов показано, что процесс разложения таких соединений может быть активирован УФ-облучением, вызывающим диссоциацию лигандов CO [119]. В синтетической цепочке наиболее эффективно карбонильные комплексы Ir(I) получают из соответствующих производных с циклооктадиеном-1,5. Последние комплексы также представляют интерес как летучие прекурсоры.

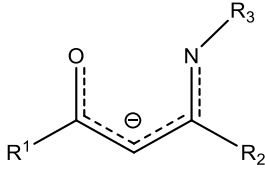
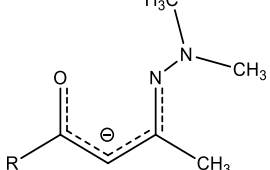
Таблица 1.16. Сравнение основных классов летучих прекурсоров иридия.

Металло-центр	Тип комплекса (<i>по анионному лиганду</i>)	Всего получено (количественные данные о термических свойствах)	Выходы	Систематичность изучения	Возможность варьирования свойств за счет модификации		Недостатки
					Анионного лиганда	Нейтрального лиганда	
Ir(III)	β -дикетонатные	8 (5)	30-90	+	2 заместителя (терминальные)	нет	Низкие выходы или синтез, требующий F ₂ и HF
Ir(I)	β -дикетонатные	13 (2)	>80	-	2 заместителя (терминальные)	да (cod, C ₂ H ₄ , CO)	Малоисследованы
	β -иминокетонатные	4 (0)	70-95		3 заместителя (терминальные, при атоме азота)		
	β -иминоалкоголятные	4 (0)			3 заместителя (терминальные, два при атоме азота)		Менее термически стабильные или летучие, чем β -иминокетонатные
	α -аминоалкоголятные	2 (0)					
	Циклопентадиенилы Cp	10 (2)	15-72	±	2 способа (\uparrow заместителя или \uparrow кол-ва заместителей)	да (cod, chd, C ₂ H ₄ , CO)	Относительно низкие выходы (особенно с CO). Невозможно введение F-содержащей группы. Очень высокие температуры осаждения покрытий в H ₂ .

На основании вышесказанного, настоящая работа посвящена синтезу и исследованию летучих разнолигандных комплексов Ir(I), выявлению влияния лигандов на структурные и термодинамические характеристики соединений, использованию наиболее перспективных соединений в процессах MOCVD применительно к осаждению покрытий на медицинские электроды и материалы имплантатов с дальнейшим изучением функционального отклика (ёмкостные характеристики, тестирование биосовместимости *in vitro*).

Объектами исследования определены серии комплексов [Ir(cod)(L)] и [Ir(CO)₂(L)], где в качестве анионных лигандов выступают β-дикетонаты и соответствующие (O,N)-донорные производные: β-иминокетонаты и β-кетогидразонаты (Таблица 1.17). Используемые лиганды подобраны таким образом, чтобы определить влияние базовых терминальных заместителей (алкильные группы, включая эффект разветвления и введения донорного атома, фторированная или ароматическая группа), а также модификаций координационного узла (включая увеличение заместителя и добавление донорной группы при атоме азота).

Таблица 1.17 Обозначения β-дикетонатных лигандов и их производных, выбранных для исследования.

Строение	(O,O)-донорные (β-дикетонатные) лиганды							
	R ₁	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CF ₃	CF ₃			C(CH ₃) ₃
	R ₂	(Me)	(^t Bu)		CH ₃ (Me)	C(CH ₃) ₃ (^t Bu)	C ₆ H ₅ (Ph)	C(CH ₃) ₂ (OCH ₃)
L	acac	thd	hfac	tfac	ptac	btfac	zis	
(O,N)-донорные лиганды								
Строение	R ₁	R ₂	R ₃	L	Строение	R	L	
β-кетоиминаты					β-кетогидразонаты			
	CH ₃		H	<i>i</i>-acac		CH ₃	dmha	
	CH ₃	CF ₃	CH ₃	Mei-acac		CF ₃	CF ₃	CF ₃
				Mei-tfac				
CH ₃	CF ₃	CH ₃	Mei-tfac	CF ₃	CF ₃	dmht		

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и методы характеристики

Реактивы и растворители, использованные при синтезе соединений, перечислены в Таблице 2.1. Растворители, использованные для получения комплексов Ir(I), обезвоживали стандартными методами и перегоняли в токе Ar. Циклооктадиен (cod) перегоняли в токе аргона. Соли β-дикетонов M^IL (L = hfac, tfac, ptac, btfac и zis) синтезированы по методике [120] по реакции M^I₂CO₃ или M^IN с β-дикетонами в диэтиловом эфире на воздухе.

Таблица 2.1. Реактивы и растворители.

Химическая формула	Производитель	Состояние	Чистота / массовая доля
H ₂ IrCl ₆ ·nH ₂ O	ОАО «Красцветмет»	тв.	0.99 / 40.03% Ir
(NH ₄) ₂ IrCl ₆ ·nH ₂ O	ОАО «Красцветмет»	тв.	0.99/ 43.15% Ir
cod	Далхим	ж.	0.99
C ₆ H ₆ O ₂	Реахим	тв.	0.99
HL (L = hfac, ptac, tfac)	ЗАО «P&M-Invest»	ж.	0.99
Hbtfac	Alfa Aesar	тв.	0.98
Hthd, Hacac	Далхим	ж.	0.99
Hzis	ИХКиГ СО РАН	ж.	0.99
M ^I ₂ CO ₃ (M ^I = Na, K)	Реахим	тв.	ос.ч.
Cs ₂ CO ₃	Acros Organics	тв.	0.995
M ^I OH (M ^I = Na, K)	База №1 Химреактивов	тв.	ч.д.а.
NH ₂ N(CH ₃) ₂	Ardrich Chemistry	тв.	0.98
NH ₃ водный	Реахим	ж.	ос.ч.
CH ₃ NH ₂	Реахим	ж.	0.95
Na	Maersk	тв.	0.99
C ₆ H ₁₄	ОАО «Реактив»	ж.	ч.д.а.
(C ₂ H ₅) ₂ O	ООО «Кузбассоргхим»	ж.	х.ч.
C ₇ H ₈	Реахим	ж.	ч.д.а.
(CH ₃) ₂ CHOH	База №1 Химреактивов	ж.	ос.ч.
CH ₃ OH	База №1 Химреактивов	ж.	ос.ч.
C ₂ H ₅ OH	Acros Organics	ж.	0.96

ЯМР-спектры растворов индивидуальных соединений в CDCl₃ снимали на спектрометре Bruker Avance 500 (¹H: 500.129 МГц, ¹³C: 125.757 МГц). Химические сдвиги (δ, м.д.) отнесены к сигналам остаточных протонов растворителя (CDCl₃, ¹H = 7.26, ¹³C = 77.7). Отнесение сигналов приведено в Таблицах 2.2-2.4.

Таблица 2.2. Отнесение сигналов ^1H ЯМР спектров комплексов серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$.

№	L	δ , м.д.						
		1H, C γ -H (L)	4H, =CH (cod)	4H, exo-CH ₂ (cod)	CH ₃ (L)	4H, endo-CH ₂ (cod)	=N-H (L)	N-CH ₃ (L)
1	hfac	6.33 с	4.31 уш. с	2.29 м	—	1.76 м	—	—
2	tfac	5.94 с	4.15 уш. с + 4.10 уш. с (2+2H)	2.26 м	2.14 с (3H)	1.67 м	—	—
3	ptac	6.11 с	4.16 уш. с + 4.09 уш. с (2+2H)	2.28 м	1.17 с (9H)	1.68 м	—	—
4	btfac	6.61 с	4.23 уш. м	2.30 м	—	1.74 м	—	—
5	zis	6.19 с	3.97 уш.м.	2.27 м	1.15 с	1.63 м.	—	—
6	acac	5.51 с	3.97 с	2.26 м	2.00 с (6H)	1.62 м	—	—
7	thd	5.88 с	3.98 уш. с	2.27 м	1.14 с (18H)	1.63 м	—	—
8	<i>i-acac</i>	5.18 с	4.12 м, 3.37 м (2+2H)	2.24 м	2.07 с, 2.05 с (3+3H)	1.75 м	7.45 с	—
9	<i>Mei-acac</i>	5.18 с	4.13 м, 3.58 м (2+2H)	2.35 м, 2.21 м	2.02 с, 2.00 с (3+3H)	1.76 м, 1.68 м	—	3.10 с
10	dmha	4.96 с	3.78 м, 4.04 м	2.22 м, 2.33 м	1.98 с, 2.03 с (3+3H)	1.72 м	—	2.88 с
11	<i>Mei-tfac</i>	5.65 с	3.63 м, 4.30 м	2.21 м, 2.35 м	2.11 с (3H)	1.72 м, 1.79 м	—	3.17 с
12	dmht	5.44 с	3.86 м, 4.22 м	2.21 м, 2.33 м	2.13 с (3H)	1.74 м	—	2.91 с

Таблица 2.3. Сигналы $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров O $^{\wedge}$ N-координированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$. Подписаны не синглетные сигналы.

№	L	δ , м.д.							
		C=O (L)	CF ₃ (L)	-C γ H- (L)	CH ₃ (L)	-CH ₂ - (cod)	-CH=CH- (cod)	C=N (L)	N(CH ₃) ₂ (L)
8	<i>i-acac</i>	180.55	—	99.32	28.31, 27.58	32.48, 30.90	67.08, 53.85	165.55	—
9	<i>Mei-acac</i>	176.99	—	101.75	29.25, 26.66, 25.05	40.35, 32.82	66.67, 57.42	166.96	—
10	dmha	100.09	—	100.09	24.68	30.25, 32.78	59.73, 66.17	168.4	45.76
11	<i>Mei-tfac</i>	159.2 кв, $J_{\text{C,F}} = 33$ Гц	120.1 кв, $J_{\text{C,F}} = 281$ Гц	98.6	24.9	32.9, 40.1	57.8, 68.3	168.4	—

Таблица 2.3 (Продолжение). Сигналы $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров O $^{\wedge}$ N-координированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$. Подписаны не синглетные сигналы.

№	L	δ , м.д.							
		C=O (L)	CF ₃ (L)	-C γ H- (L)	CH ₃ (L)	-CH ₂ - (cod)	-CH=CH- (cod)	C=N (L)	N(CH ₃) ₂ (L)
12	dmht	160.70 кв, J _{C,F} = 33 Гц	120.59 кв, J _{C,F} = 282 Гц	97.34 кв., J _{C,F} = 2.5 Гц	23.34, 24.07	30.09, 32.83	60.13, 68.50	173.81	45.46

Таблица 2.4. Отнесение сигналов $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров β -дикетонатных комплексов серии [Ir(cod)(L)].

№	L	δ , м.д.								
		C=O (L)	Ph (L)	CF ₃ (L)	-C γ H- (L)	CH ₃ (L)	C(CH ₃) ₃ (L)	-CH ₂ - (cod)	-CH=CH- (cod)	-O-CH ₃
1	hfac	174.80 кв. J _{C,F} = 35.3 Гц	—	120.11 с. 117.86 с	93.58 с	—	—	31.52 с	63.04 с	—
2	tfac	194.87 с. 168.10 кв. J _{C,F} = 33.2 Гц	—	118.56 кв. J _{C,F} = 282.9 Гц	98.01 с	29.56 с	—	31.65 с. 31.58 с	61.66 с. 60.88 с	—
3	ptac	203.60 с. 168.58 кв. J _{C,F} = 33.1 Гц	—	118.77 кв. J _{C,F} = 283.2 Гц	93.15 с	28.13 с	42.69 с	31.59 с. 31.57 с	61.57 с. 60.93 с	—
4	btfac	186.03 с. 169.49 кв. J _{C,F} = 33.3 Гц	138.02 с. 133.56 с. 129.52 с. 128.55 с	118.79 кв. J _{C,F} = 284.2 Гц	94.60 с	—	—	31.73 уш.с.	62.07 с. 61.31 с	—
5	zis	197.77 с, 192.03 с	—	—	91.95	25.08 с. 28.54 с	41.46 с	31.17 с. 31.23 с.	59.55 с. 59.62 с	51.79 с
6	acac	187.51 с	—	—	102.31 с	28.19 с	—	31.73 с	60.08 с	—
7	thd	196.93 с	—	—	92.68 с	29.10 с	41.90 с	31.75 с	59.97 с	—

Элементный анализ фторированных комплексов (С, Н, N, F) выполнен в Химическом исследовательском ЦКП СО РАН по опубликованным методикам [121,122], остальных образцов (С, Н, N) – на приборе Carlo-Erba 1108 (аналитическая лаборатория ИНХ СО РАН). Погрешности определения содержания элементов не превышают 0.5 % (масс.).

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Scimitar FTS 2000 (4000-400 см⁻¹, таблетки с KBr).

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон 2 θ = 5–50° (шаг 0.03°), накопление 1 с). Образцы перетирали без использования растворителя и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогичным образом.

2.2. Синтез комплексных соединений иридия

Синтез соединений иридия (I) проводили в инертной атмосфере (Ar) с использованием аппаратуры Шлэнка.

2.2.1. Синтез [Ir(cod)Cl]₂

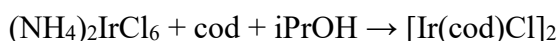
Получение [Ir(cod)Cl]₂ связано с восстановлением соединений иридия (IV). В данной работе протестировано 2 способа, отличающихся источником иридия и восстановительным агентом.

Способ 1 состоит в восстановлении навески гексахлориридиевой кислоты гидрохиноном с последующим взаимодействием продукта с избытком циклооктадиена-1,5 (cod) [123] согласно представленной схеме:



К навеске 1.990 г иридиевой кислоты H₂IrCl₆ (содержание 40.03% Ir, 4.2 ммоль) в колбе Шленка объемом 150 мл добавляли 55 мл смеси этанол/вода (объемное соотношение 2 к 1). К полученному коричнево-оранжевому раствору добавляли гидрохинон (0.688 г, 6.2 ммоль) в 20 мл смеси этанол/вода (2:1), кипятили 1 час с обратным холодильником. Далее приливали cod (3.0 мл, 25.2 ммоль) и кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 16 часов, наблюдали изменение цвета раствора на оранжевый. Растворитель упаривали наполовину, в результате чего образовывался мелкодисперсный осадок темно-оранжевого цвета. Отделяли осадок на воронке со стеклянным пористым фильтром, промывали 3 раза ледяным метанолом и сушили в вакууме. Выход 68% (0.955 г, 1.4 ммоль).

Способ 2 заключается в восстановлении гексахлороиридата(IV) аммония изопропанолом с дальнейшим взаимодействием с избытком циклооктадиена-1,5 [124] согласно схеме:



К навеске 0.703 г $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (1.6 ммоль) добавляли 15 мл воды, 1.2 мл изопропанола (1.6 ммоль) и 0.9 мл циклооктадиена-1,5 (6.4 ммоль). Через 20 минут раствор приобретал оранжевую окраску. После 11 часов перемешивания в токе аргона выпарили $\frac{1}{4}$ часть объема растворителя. При охлаждении раствора наблюдали образование осадка темно-красного цвета, который отделяли на воронке со стеклянным пористым фильтром, промывали метанолом и сушили под вакуумом. Выход 80% (0.425 г, 0.6 ммоль).

Продукты синтезов характеризовали методами элементного и рентгенофазового анализа (PDF Card Number: 000-25-1691 [125]). Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{Ir}_2\text{Cl}_2\text{C}_{16}\text{H}_{24}$: С, 28.6; Н, 3.6. Найдено: С, 28.9; Н, 3.8. Соединение $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ представляет собой порошок оранжевого или темно-красного цвета, стабильный при хранении на воздухе, малорастворимый в этиловом и изопропиловом спирте, диэтиловом эфире, нерастворимый в неполярных растворителях (гексан).

2.2.2. Синтез (O,O)-координированных комплексов с циклооктадиеном

Фторированные комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{hfac}$, ptac , tfac , btfac) и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis})]$

Синтез комплексов проводили по реакции $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ с соответствующим β -дикетонатом щелочного металла в диэтиловом эфире [79] согласно следующей схеме:



Общая процедура синтеза. Навески $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$ (M^{I} = щелочной металл), взятые в мольном соотношении 1:2, помещали в колбу Шленка объемом 25 мл. Далее добавляли диэтиловый эфир (в расчете 10 мл эфира на 1 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов, после чего растворитель упаривали в вакууме. Продукт экстрагировали гексаном (3 раза по 10 мл на 1 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$), отделяли от осадка $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ на стеклянном фильтре, после чего растворитель упаривали в вакууме. Продукт очищали перекристаллизацией из гексана или вакуумной сублимацией (80-110°C, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр).

Синтез $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ 1. Из 1.000 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1.5 ммоль) и 0.740 г $\text{Na}(\text{hfac})$ (3.2 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира после экстракции гексаном (3 раза по 10 мл) и очистки получено 1.365 г продукта (2.7 ммоль). Выход – 90%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_6$: С, 30.8; Н, 2.6; F, 22.4. Найдено: С, 30.7; Н, 2.6; F, 22.5.

Синтез $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$ 2. Из 0.500 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.8 ммоль) и 0.286 г $\text{K}(\text{tfac})$ (1.5 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира после экстракции гексаном (3 раза по 5 мл) и очистки получено 0.612 г продукта (1.4 ммоль). Выход – 90%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{F}_3$: С, 34.4; Н, 3.6; F, 12.6%. Найдено: С, 34.2; Н, 3.5; F, 12.4.

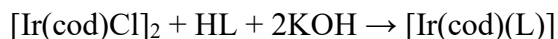
Синтез [Ir(cod)(ptac)] 3. Из 0.500 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.8 ммоль) и 0.515 г $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})(\text{ptac})$ (1.5 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира после экстракции гексаном (3 x 5 мл) и очистки получено 0.664 г продукта (1.4 ммоль). Выход – 89%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{F}_3$: С, 38.8; Н, 4.5; F, 11.5. Найдено: С, 38.9; Н, 4.5; F, 11.6.

Синтез [Ir(cod)(btfac)] 4. Из 0.820 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1.2 ммоль) и 0.660 г $\text{K}(\text{btfac})$ (2.6 ммоль) в 7 мл диэтилового эфира после экстракции гексаном (3 раза по 7 мл) и очистки получено 1.132 г продукта (2.2 ммоль). Выход – 90%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{F}_3$: С, 41.9; Н, 3.5, F 11.1. Найдено: С, 42.1; Н, 3.7, F 11.0.

Синтез [Ir(cod)(zis)] 5. Из 1.00 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1.5 ммоль) и 0.670 г $\text{Na}(\text{zis})$ (3.0 ммоль) в 15 мл диэтилового эфира после экстракции гексаном (3 раза по 10 мл) и очистки получено 1.050 г продукта (2.1 ммоль). Выход – 70%. Элементный анализ (масс. %) рассчитано для $\text{IrC}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3$: С, 45.5; Н, 6.3. Найдено: С, 45.7; Н, 6.3.

Не содержащие фтор комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{acac}, \text{thd}$).

Методика основана на взаимодействии $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ с соответствующим β -дикетоном в щелочной среде [78] согласно следующей схеме:



Общая процедура синтеза. Навеску $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ помещали в колбу Шленка, добавляли необходимый объем диэтилового эфира и эквимолярное количество β -дикетона HL. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин, после чего добавляли рассчитанный объем 1М водного раствора KOH. Сразу же наблюдали изменение цвета раствора и осадка с оранжевого на болотно-желтый ($\text{L} = \text{acac}$) или желтый ($\text{L} = \text{thd}$). После 5 минут добавляли объем воды, равный объему диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, после чего эфирный слой упаривали в вакууме, а водную фракцию пропускали через воронку со стеклянным пористым фильтром. Осадок 2 раза промывали водой и сушили в вакууме. Продукты очищали перекристаллизацией из гексана или вакуумной сублимацией (100-140°C, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр).

Синтез [Ir(cod)(acac)] 6. Из 3.850 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (5.7 ммоль), 1.2 мл Hacac (11.5 ммоль) и 11.5 мл 1М раствора KOH (11.5 ммоль) в 62 мл диэтилового эфира после очистки получено 4.467 г продукта (11.3 ммоль). Выход – 97%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2$: С, 39.1; Н, 4.8. Найдено: С, 40.1; Н, 4.9.

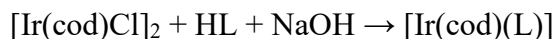
Синтез [Ir(cod)(thd)] 7. Из 1.000 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1.5 ммоль), 0.6 мл Hthd (3.0 ммоль) и 4.8 мл 1М раствора KOH (4.8 ммоль) в 16 мл диэтилового эфира после очистки получено 1.284 г продукта (2.7 ммоль). Выход – 88%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_2$: С, 47.2; Н, 6.5. Найдено: С, 47.2; Н, 6.5.

2.2.3. Синтез (O,N)-координированных комплексов с циклооктадиеном

β -Иминокетоны (Hi-асас, HMei-асас и HMei-tfac) и β -кетогидразоны (Hdmha и Hdmht) получены в соответствии со стандартной методикой [126] по реакции соответствующего β -дикетона и аммиака/метиалмина/N,N-диметилгидразина на воздухе в толуоле. Очистку осуществляли двойной перекристаллизацией из гексана. Выход Hi-асас – 85%. Элементный анализ (масс. %): для C₅H₉ON вычислено: С 60.1; Н 9.1; N 14.0; найдено: С 60.2; Н 9.2; N 14.0. Выход HMei-асас – 90%. Элементный анализ (масс. %): для C₆H₁₁ON вычислено: С 63.7; Н 9.8; N 14.0; найдено: С 63.7; Н 9.7; N 14.1. Выход HMei-tfac – 95%. Элементный анализ (масс. %): для C₆H₈F₃ON вычислено С, 43.1; Н, 4.8; N, 8.4, F, 34.1; найдено: С, 43.2; Н, 4.7; N, 8.4, F, 34.0. Выход Hdmha – 85% (жидкость при ст.у.). Элементный анализ (масс. %): для C₇H₁₄ON₂: С 59.1; Н 10.0; N 19.7. Найдено: С 59.1; Н 10.1; N 19.6. Выход Hdmht – 90%. Элементный анализ (масс. %): для C₇H₁₁F₃ON₂ вычислено: С 42.8, N 14.3, H 5.6, F 29.1; найдено С 42,7; N 14,2; H 5,6; F 29.0.

Не содержащие фтор комплексы [Ir(cod)(L)] (L = i-асас, Mei-асас, dmha).

Синтез комплексов проводили по методике, подробно описанной в п. 3.2.2 для не содержащих фтор β -дикетонатных комплексов согласно схеме:



Продукты очищали вакуумной сублимацией (100-125°C, 5·10⁻² Торр).

Синтез [Ir(cod)(i-асас)] 8. Из 0.420 г [Ir(cod)Cl]₂ (0.7 ммоль), 0.120 г Н(i-асас) (1.25 ммоль) и 1.250 мл 1М раствора NaOH в 15 мл диэтилового эфира после очистки получено 0.420 г (1.05 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для IrC₁₃H₂₀O₁N₁: С, 39.2; Н, 5.0; N, 3.5. Найдено: С, 39.2; Н, 5.1; N, 3.3.

Синтез [Ir(cod)(Mei-асас)] 9. Из 0.410 г [Ir(cod)Cl]₂ (0.61 ммоль), 0.180 г Н(Mei-асас) (1.59 ммоль) и 1.20 мл 1М раствора NaOH в 10 мл диэтилового эфира после очистки получено 0.440 г (1.07 ммоль) продукта. Выход – 87%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для IrC₁₄H₂₂O₁N₁: С, 40.8; Н, 5.4; N, 3.4. Найдено: С, 40.8; Н, 5.4; N, 3.4.

Синтез [Ir(cod)(dmha)] 10. Из 0.350 г [Ir(cod)Cl]₂ (0,51 ммоль), 0.150 г Н(dmha) (1.02 ммоль) и 1.5 мл 1М раствора KOH в 10 мл диэтилового эфира после очистки получено 0.270 г (0,61 ммоль) продукта. Выход – 60%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для IrC₁₅H₂₅O₁N₂: С, 40.8; Н, 5.7; N, 6.3. Найдено: С, 40.8; Н, 5.6; N, 6.3.

Фторированные комплексы [Ir(cod)(L)] (L = Mei-tfac, dmht)

Синтез проводили по методике, подробно описанной в п. 3.2.2 для фторированных β -дикетонатных комплексов:



Продукты очищали вакуумной сублимацией (100-120°C, 5·10⁻² Торр).

Синтез [Ir(cod)(Mei-tfac)] 11. Из 0.860 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1.3 ммоль) и 0.480 г $\text{Na}(\text{Mei-tfac})$ (2.6 ммоль) в 15 мл диэтилового эфира после очистки получено 0.840 г (1.8 ммоль) продукта. Выход – 69%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_1\text{N}_1$: С, 36.0; Н, 4.1; N, 8.4, F, 12.2. Найдено: С, 36.0; Н, 4.1; N, 8.4, F, 12.1.

Синтез [Ir(cod)(dmht)] 12. Из 0.300 г $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0,44 ммоль) и 0.194 г $\text{Na}(\text{dmht})$ (0.88 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира после очистки получено 0.290 г (0.58 ммоль) продукта. Выход – 65%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{ON}_2$: С, 36.4; Н, 4.5; N, 5.7; F, 11.5. Найдено: С, 36.2; Н, 4.5; N, 5.9; F, 11.5.

2.2.4 Синтез карбонильных комплексов

Методика синтеза карбонильных комплексов основана на взаимодействии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с монооксидом углерода в гексане [93] согласно следующей схеме:



Общая процедура синтеза. Навеску соответствующего циклооктадиенового комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ помещали в колбу Шленка, добавляли необходимый объем гексана. Через раствор пропускали ток монооксида углерода при перемешивании до полного изменения цвета раствора и выпадения осадка. Продукты очищали вакуумной сублимацией (80-110°C, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр).

Синтез [Ir(CO)₂(hfac)] 13. Из 0.800 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (1.6 ммоль), растворенного в 40 мл гексана, после очистки получено 0.570 г (1.26 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_7\text{O}_4\text{H}_1\text{F}_6$: С, 18.5; Н, 0.2; F, 25.0. Найдено: С, 18.7; Н, 0.5; F, 25.3.

Синтез [Ir(CO)₂(tfac)] 14. Из 0.800 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$ (1.76 ммоль), растворенного в 20 мл гексана, после очистки получено 0.630 г (1.59 ммоль) продукта. Выход – 90%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_7\text{O}_4\text{H}_4\text{F}_3$: С, 21.0; Н, 1.0; F, 14.2. Найдено: С, 21.5; Н, 1.0; F, 14.3.

Синтез [Ir(CO)₂(ptac)] 15. Из 0.730 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$ (1.5 ммоль), растворенного в 20 мл гексана, после очистки получено 0.52 г (1.22 ммоль) продукта. Выход – 80%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{10}\text{O}_4\text{H}_{10}\text{F}_3$: С, 27.1; Н, 2.3; F, 12.9. Найдено: С, 27.3; Н, 2.3; F, 12.9.

Синтез [Ir(CO)₂(btfac)] 16. Из 0.750 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})]$ (1.5 ммоль), растворенного в 40 мл гексана, после очистки получено 0.750 г (1.1 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{12}\text{O}_4\text{H}_6\text{F}_3$: С, 31.1; Н, 1.3; F, 12.3. Найдено: С, 31.3; Н, 1.0; F, 11.9.

Синтез [Ir(CO)₂(acac)] 17. Из 0.800 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ (2.0 ммоль), растворенного в 40 мл гексана, после очистки получено 0.520 г (1.5 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_7\text{O}_4\text{H}_7$: С, 24.2; Н, 2.0. Найдено: С, 24.0; Н, 2.3.

Синтез [Ir(CO)₂(thd)] 18. Из 0.840 г $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{thd})]$ (1.7 ммоль), растворенного в 20 мл гексана, после очистки получено 0.600 г (1.39 ммоль) продукта. Выход – 80%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для $\text{IrC}_{13}\text{O}_4\text{H}_{19}$: С, 36.2; Н, 4.4. Найдено: С, 36.3; Н, 4.5.

Синтез [Ir(CO)₂(i-acac)] 19. Из 0.750 г [Ir(cod)(i-acac)] (1.9 ммоль), растворенного в 40 мл гексана, после очистки получено 0.520 г (1.44 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): рассчитано для IrC₇O₃H₈N₁: C, 24.3; H, 2.3; N, 4.0. Найдено: C, 24.3; H, 2.3; N, 3.9.

Синтез [Ir(CO)₂(Mei-acac)] 20. Из 0.380 г [Ir(cod)(Mei-acac)] (0.90 ммоль), растворенного в 20 мл гексана, после очистки получено 0.250 г (0.70 ммоль) продукта. Выход – 75%. Элементный анализ (масс. %): для IrC₈O₃H₁₀N₁ вычислено: C, 26.6; H, 2.8; N, 3.9. Найдено: C, 26.7; H, 2.7; N, 3.8.

2.3 Исследование кристаллической структуры

Исследование монокристаллов *методом PCA* проводили при температуре 150 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Apex2 DUO (MoK α λ = 0.71073Å, CCD детектор) (комплексы **10** и **12**) или на трехкружном дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK α λ = 0.71073Å, SPAD детектор) (комплекс **20**). Поглощение учитывали полуэмпирически по программе SADABS [127]. Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов комплексом программ SHELXTL [128] и SHELXT [129]. Положение атомов водорода уточняли в приближении жесткого тела. Анализ межмолекулярных взаимодействий выполняли с использованием пакета программ OlexSys [130]. Кристаллографические характеристики и параметры экспериментов представлены в Приложении 1.

Для визуализации слабых межмолекулярных контактов в структурах [Ir(CO)₂(L)] использовали поверхности Хиршфельда (**ПХ**), сгенерированные в программе CrystalExplorer v21.5 [131] и раскрашенные с использованием параметра d_{norm} (нормализованное контактное расстояние) в диапазоне 0.2÷1.4. Этот параметр отражает, насколько сильно расстояние между атомами внутри и снаружи **ПХ** отличается от суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов ($\Sigma_{\text{ВДВ}}$).

2.4. Исследование термических свойств соединений

Первичную оценку температур плавления комплексов проводили визуальным методом на столике Кофлера. *Термогравиметрическое исследование (ТГА)* проведено на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris в атмосфере гелия (30.0 мл/мин, открытый тигель Al₂O₃) при скорости нагрева 10°/мин и при массе образца 10 ± 1 мг. Исследование методом *дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)* выполнено на калориметре Setaram DSC 111 (скорость нагрева 1-2°/мин, точность определения температуры ± 0.5 °С, масса образца 15–20 мг) в вакуумированной стеклянной ампуле. Относительная стандартная погрешность определения теплового эффекта составляет 1%.

Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений измеряли *методом потока (переноса)* на установке, схема которой представлена в Приложении 2,

рисунок 1. В ходе исследования вещество переходило в газовую фазу в нагретом источнике (стандартная погрешность определения температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$), потоком гелия переносилось в холодный приемник, где происходила конденсация. Массу испаренного и сконденсированного вещества регистрировали гравиметрически (стандартная погрешность ± 0.0005 г). Измерения проводились в квазиравновесных условиях, что подтверждало независимостью получаемых величин давления пара от скорости потока гелия. Конгруэнтность процессов парообразования соединений подтверждена совпадением изменения массы вещества в источнике и приемнике. В случае комплексов **3**, **4** и **9** процесс сублимации сопровождался частичным разложением (различие масс $\sim 10\text{-}20\%$ во время длительного эксперимента). Пересчет экспериментальных данных в значения парциального давления паров осуществляли по формуле: $p_i = p_{\text{общ}} \cdot n / (n + N_{\text{He}})$ ($p_{\text{общ}}$ – давление в системе, n – количество вещества (моль), осажденного в приемнике, N_{He} – среднее количество He (моль)). Относительная стандартная погрешность определения давления составляет $\pm 5\%$. Обработку полученных данных проводили в программе Parus методом наименьших квадратов, минимизируя целевую функцию, предложенную в работе [132].

Метод *масс-спектрометрии* использовали для идентификации синтезированных соединений и исследования термолитиза паров на нагретой поверхности. Эксперименты проводили на оригинальной установке, имитирующей миниатюрный CVD реактор, соединённый с времяпролетным квадрупольным масс-спектрометром МИ-1201. Методика проведения экспериментов и использованное оборудование подробно описаны в работе [133]. При изучении комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ температуру испарителя (t_e) поддерживали постоянной (70°C для $L = \text{hfac}$ **1**, 85°C для $L = \text{tfac}$ **2**, 90°C для $L = \text{ptac}$ **3**, 135°C для $L = \text{btfac}$ **4**, 130°C для $L = \text{asac}$ **6** и $L = \text{thd}$ **7**), нагрев реактора осуществляли со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в интервале $t_e\text{-}500^\circ\text{C}$. Энергия ионизации в масс-спектрометре составляла 70 эВ. Сбор и обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием платы National Instruments Corp и пакета программ LabView. Из температурных зависимостей интенсивности пиков ионов масс-спектров, характеризующих состав газовой фазы при программируемом нагревании паров соединений, оценивали термическую устойчивость (по температуре начала разложения). Начало термолитиза определяли по уменьшению интенсивности пиков исходного соединения и росту интенсивности продуктов. На рисунке 3.2 на примере $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ **1** показаны масс-спектры изучаемого соединения до начала термодеструкции (120°C) и при максимальной температуре реактора (500°C).

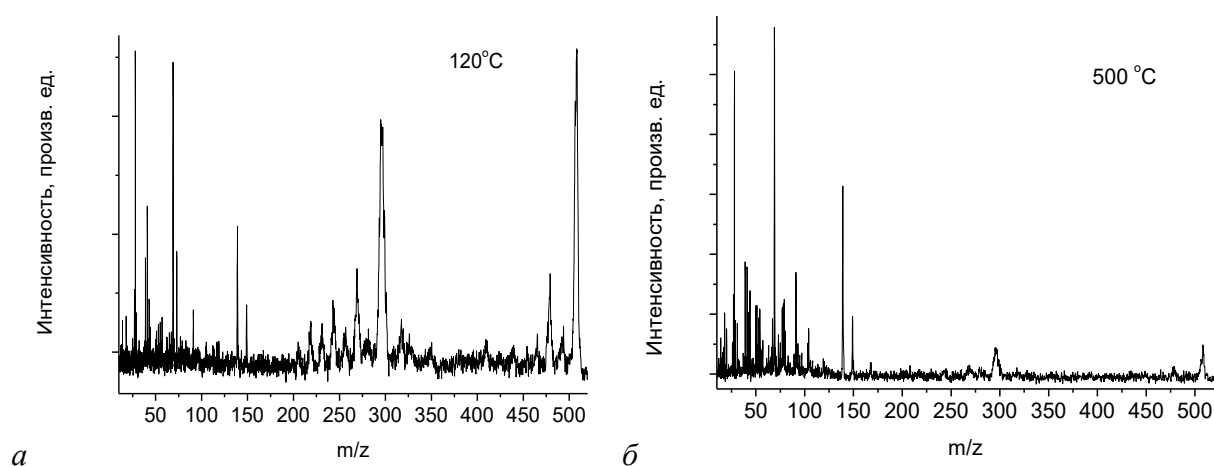


Рисунок 2.1. Масс-спектр $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (m/z молекулярного пика = 508) в присутствии водорода при температурах реактора 120°C (а) и 500°C (б).

2.5. Получение и характеристика Ir-содержащих покрытий

2.5.1 Условия осаждения Ir-содержащих покрытий

Эксперименты МOCVD проводили в вертикальном реакторе проточного типа с холодными стенками по следующей методике: кварцевую лодочку с прекурсором помещали в испаритель, подложки закрепляли на нагреваемом пьедестале вверху реактора. Реактор вакуумировали и включали потоки газа-носителя (Ar) и реагента (O_2 или H_2). Температурные режимы испарителя, смесителя, конуса и подложки задавали на электронных терморегуляторах, причем нагрев испарителя осуществляли после установления температурного режима подложки. При включении нагрева испарителя запускали вращение подложкодержателя. По завершении времени осаждения отключали вращение, перекрывали подачу газов. Охлаждение реактора до комнатной температуры протекало самопроизвольно. Схема установки МOCVD представлена в Приложении 2 рисунок 3. В качестве подложек использовали:

- пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100) ($10 \times 10 \text{ мм}^2$, Алга-СВ, Новосибирск);
- анодные и катодные полюса эндокардиальных электродов (далее «аноды» и «катоды», соответственно; титановая основа, форма и СЭМ микрофотографии поверхности представлены в Приложении 3), любезно предоставленные ООО «Элестим-Кардио», Москва;
- диски из сплава Ti-6Al-4V (толщина 2 мм, диаметр 10 мм, Baoji Chenyuan Metal Materials Co., Баоцзи, Китай);
- пластины TiNi (содержание Ti = $49,72 \pm 0,18$ ат. %, Ni = $50,28 \pm 0,18$ ат. %, толщина 2 мм, площадь $10 \times 10 \text{ мм}^2$), любезно предоставленные лабораторией медицинских сплавов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института (Томск). Параметры экспериментов МOCVD и конкретные подложки представлены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5. Параметры осаждения Ir-содержащих покрытий.

Прекурсор	[Ir(cod)(i-acac)]	[Ir(cod)(hfac)]	[Ir(cod)(acac)]	[Ir(CO) ₂ (acac)]
T _{исп.} , °C	150	69	120	60–80
T _{осажд.} , °C	280–300	200–365	290–310	280–300
v(Ar), л/ч	4-6	2	2	1
v(O ₂ / H ₂), л/ч	0.6-1 (O ₂)	2 (O ₂)	2-8 (O ₂)	2 (H ₂)
Время осаждения, ч	1			1-2
подложки	Si, аноды, катоды	Si, аноды	Si, Ti-6Al-4V, TiNi	Si, TiNi

Эксперименты PVD для осаждения наночастиц Ag проведены с использованием электронного испарителя ($U = 500$ В, $I_{\text{электр. пучка}} = 500$ мА, $p = 8 \cdot 10^{-7}$ Торр, молибденовый тигель). Масса навески металлического серебра составляла 5 мг.

2.5.2 Методы характеристики покрытий

Элементный состав и микроструктурные особенности скола и поверхности образцов исследовали методами *энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)* и *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* на микроскопе JEOL–JSM 6700F, совмещенным с анализатором EX-2300BU. Толщину покрытия определяли по микрофотографии скола, скорость роста рассчитывали как отношение толщины пленки ко времени осаждения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон $2\theta = 5 - 50^\circ$ (шаг 0.03°), накопление 1 с.). Размер кристаллитов оценивали по областям когерентного рассеяния (ОКР). Преимущественную ориентацию частиц металлического иридия определяли по соотношению интенсивностей пиков (111) к (200) в сравнении с референтным значением, равным 2, для хаотично ориентированного поликристаллического образца (PDF Card Number: 000-06-0598 [125]).

Для получения количественных данных о составе покрытия применяли *рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС)*. Для этого использовали спектрометр FlexPS, оснащенный анализатором PHOIBOS-150 (детектор 1D DLD) и монохроматором FOCUS-500 (Al K α излучение, $h\nu = 1486.71$ эВ, 200 Вт). Шкала энергии связи (Eb) откалибрована по положению уровня Ферми (0.0 эВ) для металлических образцов [134]. Образцы травил для удаления поверхностного загрязнения ионами Ag⁺ (1 кэВ, 30 мин). Спектры обрабатывали с применением произведения функции Гаусса и Лоренца. Для разложения пиков Ir 4f использовали параметры, предложенные Фрикли [135].

2.6 Методы исследования функционального отклика

Электрохимические исследования образцов катодных и анодных полюсов с нанесенными иридий-содержащими покрытиями проводили методом *циклической вольтамперометрии (ЦВА)*. В качестве количественной характеристики рассматривали ёмкость накопления заряда

(charge storage capacity, CSC), которая соответствует величине полного заряда, прошедшего через электрод в анодном и катодном полуциклах:

$$Q = \int_0^t Idt = \int_{E_n}^{E_k} I \frac{dE}{v}$$

Значения CSC представлены в удельном виде как отношение полной величины заряда к геометрической площади поверхности электрода, составляющей 0.063 см² и 0.390 см² для катодов и анодов, соответственно.

Перед электрохимическими исследованиями проводили процедуру очистки/активации поверхности электродов, предложенную ООО «Элестим-Кардио» (Москва): образцы помещали в 5% раствор Na₂SO₄, пропускали постоянный ток (10 и 5 мА для анодов и катодов, соответственно) в течение 10 мин., затем образцы промывали дистиллированной водой, на 5 мин. погружали в 30% раствор H₂O₂, потом промывали и выдерживали 3 мин. в бидистиллированной воде. ЦВА образцов регистрировали на потенциостате Р-30J при скоростях развертки потенциала 0.10 В/с в следующем диапазоне значений потенциалов: 0.65 – 0.85 В. Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке, заполненной электролитом, вспомогательный электрод – платиновая сетка (3 x 6 см²), электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (Приложение 2, рисунок 2). Контакт электрода сравнения с рабочим раствором осуществляли через соединение, выполненное в виде капилляра Луггина. В качестве электролита использовали физиологический раствор с добавкой фосфатного буфера (NaCl 8.00; KCl 0.20; Na₂HPO₄ 1.44; KH₂PO₄ 0.24; pH=7.4).

Исследование *цитотоксичности* образцов проводили при непрямом контакте. Экстракты готовили путем выдерживания исходных и покрытых иридием Ti-6Al-4V и TiNi подложек в культуральной среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, среда Игла в модификации Дульбекко) при 37°C во влажной атмосфере с 5% CO₂ в течение 72 ч [136]. Исследование цитотоксичности проводили по отношению к клеткам MAN-1 (клеточная линия эмбриональных фибробластов человека), любезно предоставленным сотрудниками лаборатории эпигенетики развития Института цитологии и генетики СО РАН [137]. Клетки культивировали в DMEM с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США), 100 ЕД/мл пенициллина (Gibco, Уолтем, Массачусетс, США), 100 ЕД/мл стрептомицина (Gibco, Уолтем, Массачусетс, США) и 2 ммоль/л L-глутамина (Invitrogen, Карлсбад, Калифорния, США) при 37°C во влажной атмосфере с 5% CO₂. Клетки рассаживали в 96-луночных плоскодонных культуральных планшетах по 10⁴ клеток на 200 мкл в каждой лунке и инкубировали в течение 24 часов. Затем среду заменяли на 200 мкл экстрактов. После инкубации клеток в экстрактах при 37°C во влажной атмосфере с 5% CO₂ в течение 1, 3 и 5 дней оценивали морфологию клеток с помощью микроскопа Eclipse Ti-E (Nikon, Токио, Япония).

Цитотоксический эффект измеряли с использованием набора для оценки пролиферации клеток ХТТ (Applichem, PanReac Applichem, Барселона, Испания). Оптическую плотность содержимого лунок измеряли при длине волны 450 нм и референсной длине волны 655 нм с использованием планшетного фотометра iMark (Bio-Rad Laboratories Inc., Геркулес, Калифорния, США). Среда DMEM являлась раствором сравнения. Жизнеспособность клеток рассчитывали, как отношение между оптической плотностью образцов и раствора сравнения (А):

$$\text{Жизнеспособность клеток} = (A_{\text{опытная группа}}/A_{\text{контроль}}) \times 100\%.$$

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы STATISTICA 8.0 (StatSoft Inc., Талса, Оклахома, США). Нормальность распределения данных оценивали с помощью критерия Шапиро–Уилка. Для выявления различий между группами использовали U-критерий Манна-Уитни. Различия между группами считали достоверными при $p < 0,05$. Результаты представлены в виде медианы и интерквартильного диапазона. Биологические исследования и их обработка проведены в лаборатории экспериментальной хирургии и морфологии ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина».

Измерение среды экстрактов проводили с помощью рН-метра Анион 4102 с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск, Россия). Электрод калибровали по стандартным буферным растворам (рН = 6.86, 9.18).

Для определения *содержания металлов (Ti, Ni, Ag)* применяли атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) с использованием спектрометра высокого разрешения iCAP 6500 (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США).

Растворы для количественных измерений содержания *Ni* и *Ti* готовили путем добавления к образцам концентрированной азотной кислоты к анализируемому экстракту и нагревания при 85-90°C в течение 30 мин. Затем растворы разбавляли высокочистой водой. Калибровочные кривые получены с использованием стандартного многоэлементного раствора (SCAT, Россия), содержащего 50 мкг/мл *Ni* и *Ti*. Концентрацию металлов определяли по аналитическим линиям без спектральных помех: 231.604 и 221.641 нм для *Ni*; 336.121 и 337.280 нм для *Ti*. Предел обнаружения составил 0.001 и 0.0005 мкг/мл для *Ni* и *Ti*, соответственно.

Для определения серебра образцы *Ag/Ti-6Al-4V* и *Ag/Ir/Ti-6Al-4V* выдерживали в 5 мл PBS, после чего в каждой временной точке из растворов отбиралась аликвота. Градуировочные зависимости строили по образцам сравнения, являющимися слабокислыми водными растворами, содержащими *Ag* в диапазоне концентраций 0.05 – 0.2 мкг/мл. Результат анализа получали усреднением по двум аналитическим линиям: 328.068, 338.289 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез и исследование летучих соединений Ir(I)

Целью данной части работы является изучение влияния лигандов на структуру и термические свойства соединений при:

- замене донорного центра в анионном лиганде R-CO-CH-CX-CR', включая увеличение заместителя при атоме азота, т.е. переход от β-дикетонатного лиганда (X = O) к β-иминокетонатному (X = N-H, N-CH₃) и β-кетогидразонатному (X = N-N(CH₃)₂);
- варьировании терминальных заместителей R и R' в углеродном скелете анионного лиганда (рассматриваются CF₃, CH₃, C(CH₃)₃, C(OCH₃)(CH₃)₂, C₆H₅ заместители);
- изменении нейтрального лиганда с циклооктадиена на карбонилы.

Наиболее многочисленный ряд по варьированию терминальных заместителей представлен для базового (β-дикетонатного) анионного лиганда (L = hfac, tfac, ptac, btfac, acac, thd, zis, Таблица 1.16). В случае β-иминокетонатных лигандов, синтезированы комплексы с простейшими фторированными и нефторированным производными (L = *i*-acac, Me*i*-acac, Me*i*-tfac, Таблица 1.16) для сравнения их характеристик с β-дикетонатными аналогами и, соответственно, оценки потенциала соединений данного класса для применения в MOCVD. Аналогичная методология применена для β-кетогидразонатных лигандов (L = dmha, dmht Таблица 1.16), интерес к которым обусловлен наличием гетероатома у донорного атома азота. Предполагается, что межмолекулярное отталкивание неподеленных пар в NMe₂-группах таких лигандов может увеличить летучесть комплексов [138,139].

В соответствии с синтетической цепочкой, вначале изучали соединения с циклооктадиеном, [Ir(cod)(L)], далее по результатам корректировали план исследований относительно серии [Ir(CO)₂(L)].

3.1.1. Исследование циклооктадиеновых комплексов Ir(I)

3.1.1.1. Синтез и характеристика комплексов

Соединения [Ir(cod)(L)] получали в аппаратуре Шленка в две стадии с выделением [Ir(cod)Cl]₂ в качестве промежуточного продукта. В литературе представлено несколько способов синтеза [Ir(cod)Cl]₂ посредством взаимодействия солей Ir(III) и комплексов Ir(IV) с циклооктадиеном и различных восстановителей [123,124,140–142]. В данном исследовании реализованы две методики: восстановление гексахлориридиевой кислоты гидрохиноном в водно-спиртовой среде [123] и реакция между гексахлороиридатом(IV) аммония и изопропанолом в отсутствие «дополнительного» восстановителя [124]. Для первого способа выход варьировался в пределах 68-75%, для второго – стабильно достигался 80%.

Целевые комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ получали по реакции замещения ацидо-лигандов в $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ хелатирующими анионами, что приводит к разбиению димеров. С учетом особенностей организации процедур синтеза в аппаратуре Шленка, в качестве источника целевых лигандов удобнее использовать пред-синтезированные соли $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$. В этом случае реагенты, содержащие металл и хелатирующий лиганд, загружаются в колбу при атмосферных условиях, что приводит к отсутствию необходимости дегазирования дополнительных реагентов (например, раствора основания для депротонирования HL). Такая стратегия успешно работает в случае фторированных лигандов: нами получены комплексы с $\text{L} = \text{hfac}$ **1**, tfac **2**, ptac **3**, btfac **4**, Mei-tfac **11**, dmht **12**. Выходы большинства из них составляли 80-90%, причем зависимости от катиона использованной соли $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$ в ряду $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ не наблюдалось. Наименьший выход (65%) получен для β -кетогидразонатного комплекса **12**.

В случае нефторированных соединений (с $\text{L} = \text{acac}$ **6**, thd **7**, $i\text{-acac}$ **8**, Mei-acac **9**, dmha **10**), напротив, наиболее эффективным оказался синтетический подход, основанный на *in situ* нейтрализации HL водным раствором щелочи. Это может быть связано с нестабильностью соответствующих солей $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$ на воздухе и/или непостоянством их сольватного состава, что было показано на нефторированных β -дикетонатах натрия и калия [143]. Выходы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ превышали 80%, кроме β -кетогидразонатного комплекса **10** (60%), что можно объяснить пониженной кислотностью Hdmha вследствие наличия донорной группы NMe_2 . Исключение составил β -дикетонатный комплекс **5** с метокси-заместителем в лиганде ($\text{L} = \text{zis}$): при нейтрализации *in situ* выход продукта составлял не более 10%. По-видимому, это обусловлено низкой стабильностью Hzis в водной среде в присутствии щелочи [78,144]. Использование свежеприготовленной соли β -дикетона по реакции NaN и Hzis в диэтиловом эфире позволило увеличить выход целевого комплекса до 70%.

Восемь соединений данной серии получены впервые, а именно, β -дикетонатные комплексы **3-5** и все (O,N)-координированные комплексы (**8-12**). Вещества $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ представляют собой порошки красно-коричневого ($\text{L} = \text{hfac}$), красного ($\text{L} = \text{btfac}$), оранжевого ($\text{L} = \text{tfac}, \text{ptac}, \text{Mei-tfac}, \text{dmht}$) или желтого ($\text{L} = \text{acac}, \text{thd}, \text{zis}, i\text{-acac}, \text{Mei-acac}, \text{dmha}$) цвета, стабильные при хранении на воздухе, хорошо растворимые в органических растворителях (ацетон, хлороформ, гексан и пр.).

В ИК-спектрах комплексов проявляются характеристичные колебания для фрагментов обоих типов лигандов: анионного и циклооктадиенового. Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектрах комплексов с β -дикетонатными лигандами (рисунок 3.1) лежат в области 1500-1600 cm^{-1} и соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ хелатного цикла. Другие группы интенсивных характеристичных полос находятся в области 900-1100 cm^{-1} и относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{HCH})$ с некоторым вкладом от деформационных колебаний

макроцикла. В спектрах комплексов с ^1Bu -заместителями наблюдается «характеристичный дублет» деформационных колебаний $\delta(\text{C-H})$ (1367 и 1392 cm^{-1} для соединения **3**, 1352 и 1381 cm^{-1} для **6**). В спектрах комплексов **1-4** со фторированными лигандами ($L = \text{hfac}$, tfac , ptac , btfac) присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $1300\text{-}1100$ cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C-F})$. В полосы валентных колебаний $\nu(\text{C-H})$ ($3300\text{-}2760$ cm^{-1}) вносят вклад фрагменты β -дикетонатного лиганда и CH , CH_2 -групп cod лиганда. Наблюдаемое отличие в относительной интенсивности этих полос поглощения объясняется их аддитивностью: максимальная интенсивность наблюдается в спектре комплекса **7** с двумя ^1Bu -заместителями. Для спектра комплекса **5** с метокси-заместителем следует отметить появление полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям (O-CH_3) при 1185 и 1072 cm^{-1} [145], и смещение положения полос валентных колебаний (C=C) и (C=O) хелатного цикла в сторону больших волновых чисел (1541 и 1511 cm^{-1}).

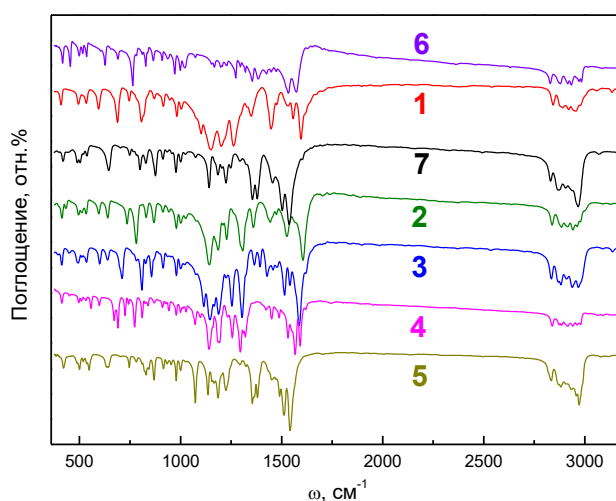


Рисунок 3.1. ИК-спектры комплексов Ir(I) с (O,O)-хелатными лигандами.

ИК-спектры соединений **8-12** с (O,N)-координированными лигандами представлены на рисунке 3.2. Характеристичные полосы валентных колебаний связей C-H (cod , C-H и Me -группы анионных лигандов) проявляются в диапазоне $2815\text{-}3040$ cm^{-1} . В данном случае, наибольшая относительная интенсивность соответствующих полос наблюдается для β -кетогидразонатных комплексов **10** и **12** вследствие наличия NMe_2 -группы. Наиболее интенсивные полосы в ИК спектрах находятся в области волновых чисел $1480\text{-}1615$ cm^{-1} и соответствуют валентным колебаниям C=C , C=O и C=N хелатного цикла; что характерно для комплексов других металлов с такими же лигандами [146,147]. В спектре комплекса **8** с незамещенным β -кетоиминатным лигандом появляются полосы валентных и деформационных колебаний N-H -связи в области $3200\text{-}3330$ cm^{-1} и 1639 cm^{-1} , которые отсутствуют в спектрах других соединений. При этом положение и интенсивность полосы при 3277 cm^{-1} может указывать на наличие межмолекулярной водородной связи $\text{N-H}\dots\text{O}$ в структуре соединения.

Для соединений **11** и **12** с фторсодержащими заместителями выделяются пики в области 1300–1100 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С-Ф. В случае β -кетогидразонатных комплексов **10** и **12**, полосы, соответствующие колебаниям связи N–N, проявляются в области 1020–1060 см^{-1} .

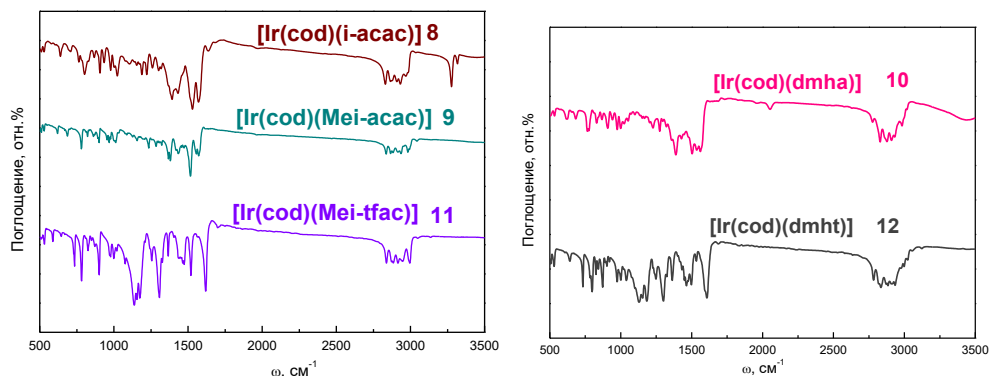


Рисунок 3.2. ИК-спектры комплексов Ir(I) с (O,N)-хелатными лигандами.

Данные ЯМР-спектроскопии (растворы в CDCl_3) соответствуют моноядерному строению молекул $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с бидентатной координацией обоих лигандов, т.е. согласуются со строением комплексов в твердой фазе (см. главу 2.1). Отнесение сигналов спектров ^1H ЯМР и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР приведены в Таблицах 2.2-2.4 (раздел 2.1), соответственно. Следует отметить, что в спектрах ^1H ЯМР сигналы CH_2 -групп лиганда cod представлены двумя мультиплетами вследствие дифференциации между экзо- и эндо-протонами. В случае несимметричных анионных лигандов, наблюдается расщепление сигнала, относящегося к СН-группам cod. Это может быть как единственный мультиплет ($\text{L} = \text{btfac}, \text{zis}$), так и два отдельных сигнала (синглеты для β -дикетонатных, мультиплеты для их производных). Положение сигналов CH_2 -групп (cod) слабо зависит от анионного лиганда (смещение в пределах 0.1 м.д.), тогда как сигналы от СН-групп более чувствительны. В частности, при переходе от β -дикетонатных лигандов к (O,N)-производным один сигнал смещается в область сильного поля, другой – в область слабого поля (разница между положениями > 0.8 м.д.). Введение фторированных групп приводит к смещению сигналов в область слабого поля. Последняя закономерность характерна и для положения синглета $\text{C}\gamma\text{-H}$ анионного лиганда. Замена атома O на NR-группу и увеличение заместителя R приводит к смещению сигналов $\text{C}\gamma\text{-H}$ в область сильного поля (до 0.5 м.д.).

Для β -дикетонатных комплексов **1-4**, **6** и **7** записаны масс-спектры. Наиболее интенсивными сигналами (Таблица 3.1) для всех соединений, кроме **4**, являются пики молекулярных ионов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]^+$. Отсутствие пиков более высокой молекулярной массы показывает, что комплексы переходят в газовую фазу в виде мономеров. Также следует отметить присутствие во всех масс-спектрах интенсивных пиков, соответствующих иону $[\text{IrC}_8\text{H}_7]^+$. Это может указывать на относительно сильное связывание металлоцентра с cod в газовой фазе.

Таблица 3.1. Основные Ir-содержащие пики в масс-спектрах исследованных соединений.

m/z	Комплекс	1	2	3	6	7	4
	Отнесение	отн. инт.(m/z)					
	M=[Ir(cod)L] ⁺	100(508)	100(454)	100(496)	100(400)	100(484)	95(516)
	[M-C ₂ H ₆] ⁺	11 (492)	11(438)	9(480)	13(370)	15(454)	
	[M-CH ₄] ⁺	31(478)	21(424)	16(467)	14(355)	40(397)	14(486)
		12(317)		14(409)	13(338)	10(351)	14(375)
				12(398)			
				19(324)	31(326)	18(325)	27(326)
					14(312)	14(311)	
296	[IrC ₈ H ₇] ⁺	88	72	57	98	71	100
282	[IrC ₇ H ₅] ⁺	9	15		18	10	18
269	[IrC ₆ H ₄] ⁺	36	28	10	32	17	32
257	[IrC ₅ H ₄] ⁺	11	11	6	12	9	13
244	[IrC ₄ H ₃] ⁺	16	19	6	18	10	14
232	[IrC ₃ H ₃] ⁺	9	12		15		
219	[IrC ₂ H ₂] ⁺	12	12		9		

В целом, проведенная характеристика показала, что чистота всех полученных образцов составляет не менее 99% (данные элементного анализа и ЯМР-спектроскопии). Для β-дикетонатных комплексов с помощью масс-спектрометрии доказан мономерный состав паровой фазы. С учетом отсутствия различий в составе конденсата и исходного вещества при сублимационных экспериментах, это позволяет предполагать сохранение мономерной формы в газовой фазе и для изучаемых комплексов с (O,N)-координированными лигандами.

3.1.1.2. Строение комплексов

Строение комплексов **2-5**, **7-9** и **11** определено в результате совместного исследования с к.х.н. Д.А. Пирязевым и опубликовано в совместных статьях [83,106,148,149] и его кандидатской диссертации [150]. В настоящем исследовании впервые установлены структуры β-кетогидразонатных комплексов **10** и **12**, а также дополнены сведения о межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах [Ir(cod)(L)], важные для обсуждения относительной летучести соединений (см. главу 3.1.3). Следует подчеркнуть, что однофазность изучаемых образцов подтверждена совпадением порошковых дифрактограммы с данными, рассчитанными на основе РСА. Для примера в Приложении 4, представлены соответствующие результаты для комплексов **1**, **2**, **4**, **7** и **14**.

Строение новых β-кетогидразонатных комплексов. Комплексы [Ir(cod)(dmha)] **10** и [Ir(cod)(dmht)] **12**, подобно остальным соединениям рассматриваемой серии, имеют мономерное

молекулярное строение (рисунок 3.3). В структуре **12** присутствует одна кристаллографически независимая молекула, тогда как в **10** – две молекулы с близкой геометрией. Геометрические параметры молекул приведены в Таблице 3.2. В соединениях реализуется координационный узел IrNOC², (C' – центр C=C связи лиганда cod), формирующий искаженное квадратное окружение иридия. Для обоих комплексов длины связей Ir-O и Ir-N лежат в узких интервалах: 2.027(5)-2.039(3) Å и 2.046(6)-2.074(3) Å, соответственно. Расстояния Ir-C' также слабо варьируются (общий интервал 1.982(5)-2.017(3) Å), углы C'IrC' и OIrN близки к прямым (отличие не превышает 3°). Отклонения иридия от плоскости координационного квадрата (ONC'C') составляют 0.02 Å (в **10**) и 0.02/0.01 Å (в **12**). Хелатные металлоциклы слабо искажены: углы перегиба по линии ON составляют 2.0 и 5.5° для независимых молекул **10** и 3.2° для **12**.

В целом, длины связей Ir-O и Ir-N, расстояния Ir-C и Ir-C', а также величины углов OIrN и C'IrC' в **10** и **12** близки к таковым для β-иминокетонатных аналогов [Ir(cod)(L)] **8**, **9** и **11** (Приложение 5, Таблица 1). Отличие в длинах связи и углах с β-дикетонатными комплексами данной серии не превышает 0.05 Å и 1.5°. Таким образом, для комплексов [Ir(cod)(L)] отсутствует выраженное влияние L на окружение металлоцентра.

Таблица 3.2. Избранные длины связей и углы β-кетогидразонатных комплексов [Ir(cod)(L)].

[Ir(cod)(dmha)]*, 10				[Ir(cod)(dmht)], 12	
Расстояние, Å					
Ir(1) – O(11)	2.035(4)	Ir(2) – O(21)	2.027(5)	Ir(1) – O(2)	2.039(3)
Ir(1) – C(121)	2.119(7)	Ir(2) – C(221)	2.109(6)	Ir(1) – C(21)	2.149(4)
Ir(1) – C(124)	2.101(7)	Ir(2) – C(224)	2.118(7)	Ir(1) – C(24)	2.113(4)
Ir(1) – C(125)	2.107(7)	Ir(2) – C(225)	2.103(7)	Ir(1) – C(25)	2.109(4)
Ir(1) – C(128)	2.116(6)	Ir(2) – C(228)	2.119(7)	Ir(1) – C(28)	2.123(4)
(Ir(1) – C) _{средн.}	2.111[13]	(Ir(2) – C) _{средн.}	2.112[12]	(Ir(1) – C) _{средн.}	2.124[18]
Ir(1) – N(11)	2.057(5)	Ir(2) – N(21)	2.046(6)	Ir(1) – N(1)	2.074(3)
Ir(1) – C'***		Ir(2) – C'***		Ir(1) – C'***	
со стороны O	1.999(5)		1.993(5)		2.017(3)
со стороны N	1.982(5)		1.989(5)		1.986(3)
(Ir(1) – C') _{средн.} **	1.99[1]	(Ir(2) – C') _{средн.} **	1.991[2]	(Ir(1) – C') _{средн.} **	2.00[2]
Величина угла, °					
O(11)Ir(1)N(11)	91.7(2)	O(21)Ir(2)N(21)	90.7(2)	O(1)Ir(1)N(1)	91.16(12)
(C'Ir(1)C')**	87.9(2)	(C'Ir(2)C')**	87.2(2)	(C'Ir(1)C')**	88.0(2)
O(11)Ir(1)C(121)	88.1(2)	O(21)Ir(2)C(221)	85.8(2)	O(1)Ir(1)C(21)	88.9(1)
O(11)Ir(1)C(128)	85.2(2)	O(21)Ir(2)C(228)	89.3(2)	O(1)Ir(1)C(28)	84.6(1)
N(11)Ir(1)C(124)	93.4(3)	N(21)Ir(2)C(224)	95.2(3)	N(1)Ir(1)C(24)	93.4(2)

*Две кристаллографически независимые молекулы, **C' – центр C=C связи cod лиганда

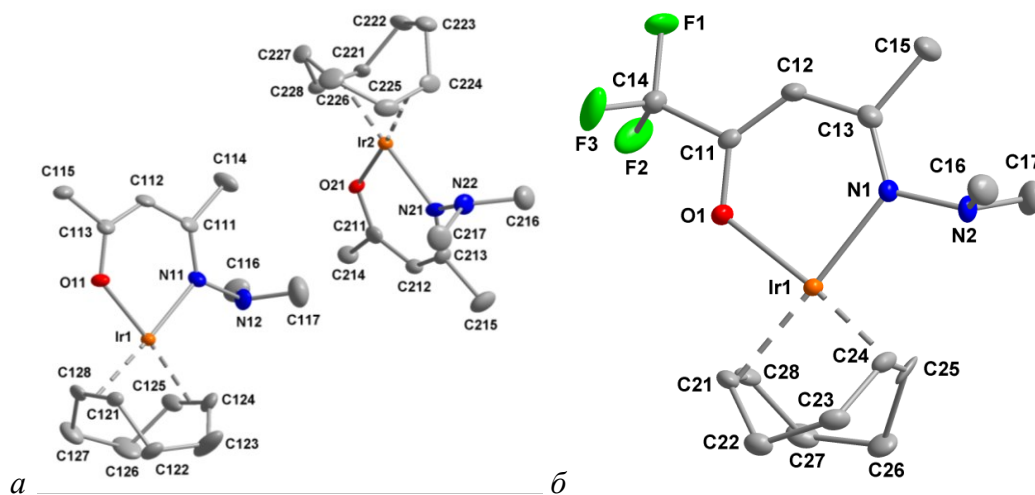
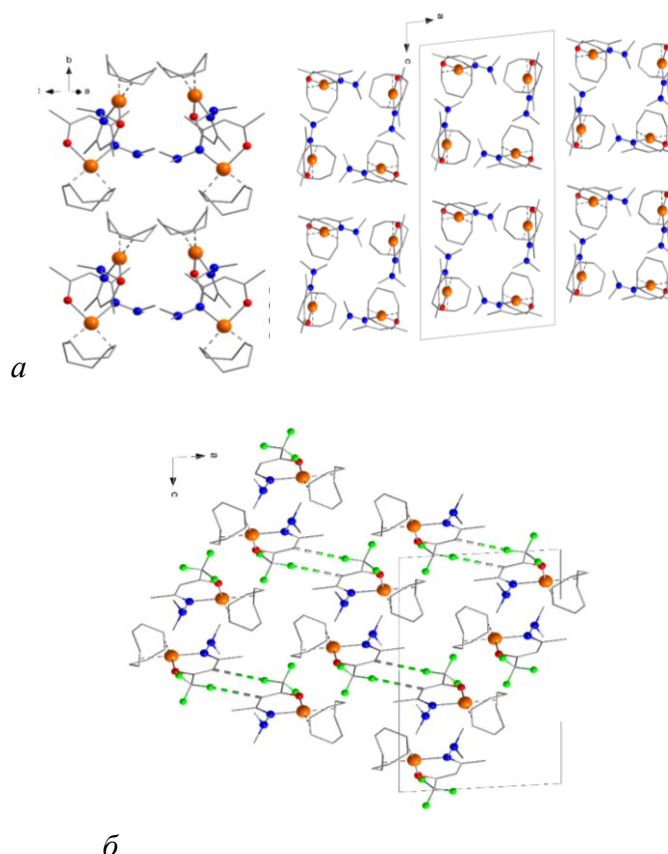


Рисунок 3.3. Структура молекул $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dmha})]$ **10** (a) и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dmht})]$ **12** (б).

Напротив, кристаллическая упаковка рассматриваемых комплексов отличается принципиально. Структура не содержащего фтор комплекса **10** лучше всего описывается как образованная колонками в направлении (010), в которых каждый слой организован из четырех молекул, диметиламиногруппы которых направлены к хелатному металлоциклу соседнего фрагмента (Рисунок 3.4a). При этом циклооктадиеновые лиганды соседних слоев обращены друг к другу, и внутри колонки образуется полость объемом 11.6 \AA^3 . Колонки упакованы по квадратному мотиву (Рисунок 3.4a). Межмолекулярные укороченные контакты не выявлены, а минимальное расстояние $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ (6.420 \AA) реализуется между колонками (внутри колонки кратчайшие расстояния между кристаллографически независимыми и зависимыми атомами иридия составляют $7.705/7.714 \text{ \AA}$ и 9.127 \AA , соответственно).

В структуре фторированного комплекса **12** можно выделить слои в плоскости, перпендикулярной направлению (010), образованные псевдо-димерами молекул с минимальным расстоянием $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ (5.357 \AA) (Рисунок 3.4б). В этих димерах молекулы противоположно направлены, расстояния между центрами циклов $\text{IrC}(21)\text{C}(22)\text{C}(23)\text{C}(24)$ составляют 4.22 \AA , между плоскостями – 3.97 \AA . В слое димеры упакованы по гексагональному мотиву, специфические межмолекулярные взаимодействия не выявлены. Между слоями наблюдаются укороченные парные контакты атомов фтора и водорода, соединенного с γ -атомом углерода лиганда dmht: $d(\text{F}1\dots\text{H}-\text{C}(12)^i) = 3,52 \text{ \AA}$, $\theta(\text{F}1\dots\text{H}-\text{C}(12)^i) = 159,8^\circ$ ($i = 2-x, 2-y, z$), кратчайшие расстояния $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ составляют 9.392 \AA (Рисунок 3.4б).



б

Рисунок 3.4. Упаковка молекул в кристаллах $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{dmha}$ **10** (*a*), dmht **12** (*б*).

Особенности кристаллической упаковки комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$. Результаты анализа межмолекулярных взаимодействий во всех комплексах серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ представлены в Таблице 3.3. Анализ проводили с помощью программы Olex2, рассматривая расстояния меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов элементов, например: $d_{\Sigma}(\text{Ir}\dots\text{H}) \leq 3.2(1) \text{ \AA}$, $d_{\Sigma}(\text{H}\dots\text{F}) \leq 2.56(2) \text{ \AA}$, $d_{\Sigma}(\text{H}\dots\text{O}) \leq 2.61(2) \text{ \AA}$, $d_{\Sigma}(\text{F}\dots\text{F}) \leq 2.94(1) \text{ \AA}$.

Выявлено 2 основных типа взаимодействий, реализуемых в рассматриваемых кристаллах: (1) слабые водородные контакты ($\text{F}\dots\text{H}-\text{C}$) и (2) специфические агостические контакты ($\text{Ir}\dots\text{H}-\text{C}$). Последние описаны ранее для структуры $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{acac})]$ (coe = циклооктаен) [151]. Кроме того, для отдельных соединений наблюдали следующие типы взаимодействий:

(3) слабые водородные контакты ($\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$) – для незамещенного β -иминокетонатного комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{i-acac})]$ **8**;

(4) укороченные «отталкивающие» контакты ($\text{F}\dots\text{F}$) – для наиболее фторированного соединения $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ **1**;

(5) стеккинг-взаимодействия между ароматическим кольцом и хелатным металлоциклом ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})]$ **4**) или парой плоских хелатных металлоциклов ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$ **2**, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ **6**). Подобные взаимодействия реализуются в структурах пяти- и шестичленных металлохелатов с плоскоквадратным координационным окружением [152,153].

Таблица 3.3. Результаты анализа межмолекулярных взаимодействий и кратчайшие расстояния Ir...Ir в кристаллах комплексов [Ir(cod)(L)].

L	Тип упаковки	$d(\text{Ir}\dots\text{Ir})$ кратч., Å	Агостические контакты Ir...H				Слабые взаимодействия X...H-C				Стекинг
			Расстояния, Å		Кол-во контактов на одну молекулу	Образования за счет контактов	Расстояния D...A, Å		Кол-во контактов на одну молекулу	Образования за счет контактов	
			Ir...HC _{cod}	Ir...HCL			F...C	O...HN			
hfac 1 [79]*	гексагональный слоистый	5.225	2.957, 3.011	-	2	Цепочки в напр. оси <i>b</i>	3.393, 3.525	-	2	Цепочки в напр. оси <i>b</i>	-
tfac 2	нерегулярные стопки	6.031	-	-	-	-	3.351	-	2	Димеры (внутри стопки)	L...L
ptac 3	слоистый	5.271- 5.394	3.041, 3.143	2.819, 2.989	4	Слои по нормали к плоскости (-101)	3.250, 3.551, 3.589	-	3	Между слоями (каркас)	-
btfac 4	димерный, паркетный слоистый	5.605	3.061	3.106	4	Слои по нормали к плоскости (101)	-	-	-	-	Ph...L
zis 5	гексагональный слоистый	5.502	2.797, 3.065	-	4	Связывают слои	-	-	-	-	-
асас 6 [100]	регулярные стопки	5.982	-	-	-	-	-	-	-	-	L...L
thd 7	регулярные стопки	5.319	3.159	-	4	Цепочки в напр. оси <i>c</i>	-	-	-	-	-
i-асас 8	паркетный слоистый	6.417	2.866, 3.015	-	2	Слои по нормали к плоскости (101)	-	3.189	2	Между слоями (каркас)	-
Mei-асас 9	искаженно- гексагональный слоистый	6.113	3.056	-	2	Димеры (внутри слоя)	-	-	-	-	-
dmha 10	колонки	6.420	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mei-tfac 11	нерегулярные стопки	6.165	-	-	-	-	3.157, 3.490	-	4	Димеры (внутри стопки)	-
dmht 12	слоистый	5.357	-	-	-	-	3.523	-	2	Между слоями	-

*В кристаллической решетке присутствуют также короткие контакты F...F расстоянием 2.517-2.775 Å.

В целом, длины контактов одного типа различаются не более, чем на 0.2 Å. Следует отметить наличие наиболее коротких контактов F...H–C в структуре фторированного β-иминокетонатного комплекса **9** (3.157 Å) и максимальных расстояния Ir...HC_{cod} в структурах комплексов с объемным ¹Bu заместителем **3** и **7** (~3.15 Å).

Исследование β-дикетонатных комплексов показало, что упаковка комплекса [Ir(cod)(асас)] сформирована стеккинг-взаимодействиями между хелатными металлоциклами. Замена одной группы CH₃ на CF₃ (переход от L = асас к tfac) не приводит к изменению общего мотива упаковки, но отражается в появлении контактов (C–H...F) с образованием димеров, что приводит к нерегулярности стопки. Расстояния между центрами хелатных металлоциклов в стопках сопоставимы: 3.653 Å и 3.622 Å для L= tfac и асас, соответственно. Напротив, расстояния между стопками увеличиваются: 9.733(2) Å и 6.638(2) Å, для L= tfac и асас, соответственно. Дальнейшая замена второй группы CH₃ на CF₃ (переход от L = tfac к hfac) приводит к изменению типа упаковки на слоистую с сохранением количества контактов (C–H...F) и появлением новых типов взаимодействий: (Ir...H) и (F...F). Стоит отметить, что последние контакты можно отнести к «отталкивающим», что, возможно, положительно скажется на летучести данного комплекса.

Замена CH₃ на ¹Bu или Ph-группу (переход от L = tfac к ptac или btfac) также приводит к изменению мотива упаковки на слоистый и появлению агостических взаимодействий (по 4 на молекулу). В случае комплекса [Ir(cod)(ptac)] **3**, можно выделить 3 (C–H...F) контакта, связывающие слои, построенные на (Ir...H) контактах, в трехмерный каркас. Характерной особенностью [Ir(cod)(btfac)] **4** является стеккинг-взаимодействия с участием Ph-групп и хелатных металлоциклов, которые приводят к выделению димеров в упаковке. Расстояния между центрами колец при этом составляют 3.615(2) Å.

В случае комплексов с не содержащими фтор лигандами, замена двух групп CH₃ на ¹Bu (переход от L = асас к thd) не приводит к изменению мотива упаковки, но организация стопок меняется («голова к хвосту» вместо «голова к голове») и появляются 4 агостических контакта Ir...H на молекулу. Замена метильной группы в ¹Bu на метокси группу (переход от L = thd к zis) уже меняет упаковку со стопочной на слоистую, однако количество контактов на молекулу остается неизменным.

В целом, за счет наличия взаимодействий F...F (2 на молекулу), можно ожидать, что комплекс **1** будет обладать максимальной летучестью в ряду [Ir(cod)(L)], L = β-дикетонат. Наибольшее количество взаимодействий на молекулу реализуется в упаковке комплекса [Ir(cod)(ptac)] **3**, что может отразиться в более низкой летучести данного соединения относительно других. С другой стороны, в структуре [Ir(cod)(btfac)] **4** при сопоставимом

количестве контактов (Ir...N) присутствуют стеккинг-взаимодействия типа Ph...L, которые могут оказывать выраженное негативное влияние на летучесть.

Сравнение строения β -кетогидразонатных комплексов с β -дикетонатными и β -иминокетонатными аналогами показывает, что в случае фторированных соединений (tfac-производные) при замене донорного атома кислорода на NR-группу происходит разбиение бесконечных стопок на димеры, упакованные по стопочному (R = Me, **11**) или слоистому (R = NMe₂, **12**) мотиву. Межмолекулярные контакты представлены F...H-C взаимодействиями, в которые вовлечены разные фрагменты молекул: терминальные CH₃-группы (L = tfac, **2**), CH₂-группы лиганда cod и CH₃-группы при атоме азота (L = Me_i-tfac, **11**) или метиновая группа C_γH (L = dmht, **12**). Поскольку мотивы упаковки β -дикетонатного **2** и β -иминокетонатного **11** комплекса относительно близки, можно полагать, что увеличение количества водородных контактов на молекулу в **11** (4 по сравнению с **2**) приведет к уменьшению летучести. Дальнейшее увеличение заместителя при атоме азота (комплекс **12**) приводит к уменьшению числа контактов на молекулу (до 2) и увеличению соответствующих расстояний. Однако, мотив упаковки при этом принципиально меняется, причем кратчайшие расстояния Ir...Ir уменьшаются, что затрудняет прогнозирование.

Для asac-производных наблюдается изменение мотива упаковки со стопочного (соединение **6**) на слоистый (R = H **8**, Me, **9**) или колончатый (R = NMe₂, **10**). В слоистых упаковках β -иминокетонатных производных **8** и **9** возникают Ir...N взаимодействия. Оценивая количество взаимодействий на молекулу, а также наличие в структуре **8** связей O...H-N, можно ожидать, что именно данный комплекс с незамещенным β -иминокетонатным лигандом будет характеризоваться наименьшей летучестью.

3.1.1.3. Исследование термических свойств комплексов

Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

На кривых ДТА для всех комплексов наблюдается только один эндотермический пик (Таблица 3.4), соответствующий процессу плавления, что было подтверждено визуальным методом на столике Кофлера. Таким образом, в исследуемой области температур (25°C- $t_{пл}$) соединения не претерпевают иных фазовых превращений. Температуры плавления комплексов **1**, **6** и **7** хорошо соотносятся с литературными данными [78,79].

Процессы плавления большинства соединений исследованы также методом ДСК. Результаты представлены в Таблице 3.4. Установленные температуры плавления согласуются с результатами ДТА. Следует отметить необычно низкую температуру плавления комплекса с L = tfac **2** (ниже, чем у L = hfac **1**). В целом, фторированные соединения ожидаемо являются более

низкоплавкими, а введение *t*Bu- или Ph заместителя в β -дикетонатный лиганд ($L = \text{ptac}, \text{btfac}, \text{thd}$) приводит к увеличению температуры плавления. В ряду не содержащих фтор комплексов с (O,N)-хелатными лигандами, температура плавления заметно понижается при увеличении заместителя при донорном атоме азота следующим образом: $R = \text{H} (166^\circ\text{C}) > \text{Me} (148^\circ\text{C}) > \text{NMe}_2 (121^\circ\text{C})$. Аналогичная тенденция наблюдается и для фторированных соединений (данные ДТА): $R = \text{Me} (127^\circ\text{C}) > \text{NMe}_2 (105^\circ\text{C})$. Понижение температуры плавления при введении β -кетогидразонатного лиганда согласуется с данными для монолигандных комплексов $[\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$) [30].

Таблица 3.4. Температуры и термодинамические параметры плавления комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$.

№	L	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ (ДТА)	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$\Delta_{\text{пл.}}H_{T_{\text{пл.}}},$ кДж/моль	$\Delta_{\text{пл.}}S^\circ_{T_{\text{пл.}}},$ Дж/моль·К
1	hfac	116	117.5 ± 0.5	20.0 ± 0.3	51.2 ± 0.6
2	tfac	109	110.0 ± 0.5	19.1 ± 0.4	49.7 ± 0.6
3	ptac	130	132.7 ± 0.5	20.4 ± 0.3	50.4 ± 0.6
4	btfac	150	150.4 ± 0.5	22.6 ± 0.4	53.4 ± 0.6
6	acac	152	155.0 ± 0.5	21.0 ± 0.3	49.1 ± 0.6
7	thd	170	174.3 ± 0.5	20.9 ± 0.3	46.7 ± 0.6
8	<i>i</i> -acac	166	166.0 ± 0.5	21.8 ± 0.3	49.5 ± 0.4
9	Mei-acac	148	149.0 ± 0.5	25.8 ± 0.3	61.0 ± 0.4

Введение метокси-группы в β -дикетонатный лиганд заметно понижает температуру плавления комплекса. Так, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis})]$ **5** плавится при 105°C (данные ДТА и визуальных наблюдений на столике Кофлера), что более чем на 45°C ниже, чем для аналогов с нефторированными лигандами ($L = \text{acac}, \text{thd}$). Снижение температуры плавления при рассматриваемой модификации лиганда также характерно для комплексов $[\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$) [145,154,155]. Следует отметить, что комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis})]$ **5** более низкоплавкий, чем фторированные аналоги, что стимулирует интерес к исследованию процесса его испарения.

Кривые потери массы β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ представлены на рисунке 3.5. В условиях ТГ экспериментов, соединения **1**, **2**, **5** и **7** переходят в газовую фазу практически количественно (потеря массы $> 98\%$), тогда как при испарении комплексов с $L = \text{ptac}, \text{acac}, \text{btfac}, \text{zis}$ параллельно протекает процесс разложения (потеря массы составляет 95.8, 91.5, 95.3 и 87.6% для **3**, **4**, **5** и **6**, соответственно). Следует отметить, что в ряду не содержащих фтор комплексов величины остатков массы уменьшаются в ряду $L = \text{thd}$ **7** $>$ zis **5** $>$ acac **6**, тогда как потеря массы комплексов **5** и **6** происходит раньше **7**. Таким образом, разложение **5** и **6** происходит при более низких температурах, чем **7**. Это позволяет заключить, что

метоксизамещенный комплекс ($L = \text{zis}$) характеризуется несколько меньшей термической стабильностью по сравнению с ближайшим аналогом ($L = \text{thd}$), но значительно более высокой стабильностью, чем комплекс без объемных концевых заместителей ($L = \text{асас}$).

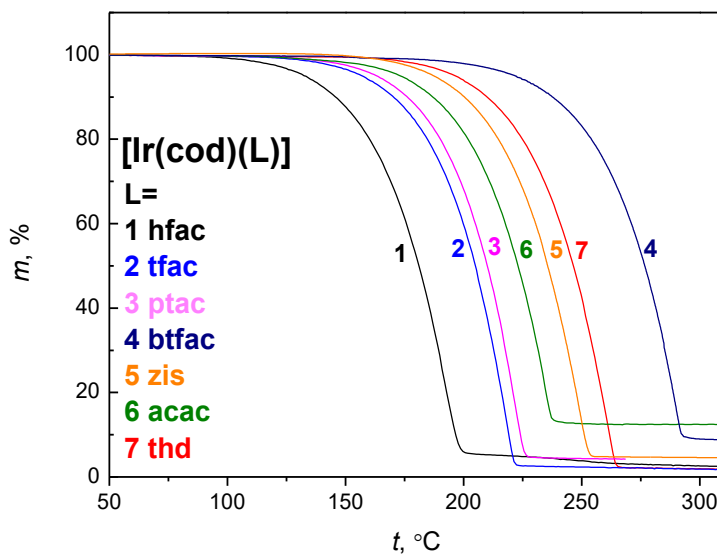


Рисунок 3.5. Кривые потери массы β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $L = \text{hfac}$ **1**, tfac **2**, ptac **3**, btfac **4**, zis **5**, acac **6**, thd **7**.

Качественный ряд летучести комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($L = \beta$ -дикетонатный лиганд), построенный на основании данных ТГ (температура 50% потери массы), выглядит следующим образом: hfac **1** (181°C) $>$ tfac **2** (206°C) \approx ptac **3** (210°C) $>$ acac **6** (223°C) $>$ zis **5** (235°C) $>$ thd **7** (247°C) $>$ btfac **4** (277°C). Таким образом, введение CF_3 -заместителей ($L = \text{hfac}$ vs. tfac , tfac vs. acac ; ptac vs. thd) приводит к увеличению летучести комплексов, введение Ph-группы ($L = \text{btfac}$) – к её понижению. Эти закономерности типичны и для молекулярных β -дикетонатов $[\text{M}(\text{L})_3]$ и $[\text{M}(\text{L})_2]$ [68–70].

Особенностью разнолигандных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ является понижение (а не увеличение [68–70]) летучести при замене метильных заместителей в β -дикетонатном лиганде на более объемные трет-бутильные ($L = \text{acac}$ vs. thd). Еще одной особенностью является повышение летучести при введении донорного атома кислорода в терминальный заместитель β -дикетонатного лиганда ($L = \text{thd}$ vs. zis). Действительно, для комплексов $[\text{M}(\text{L})_2]$ со схожим координационным полиэдром металла (плоский квадрат, $\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$ [156,157]), такая модификация лиганда приводит к понижению летучести.

Кривые потери массы (O,N) -координированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ **8-12** показаны на рисунке 3.6 в сравнении с соответствующими β -дикетонатными аналогами ($L = \text{acac}$ **6**, tfac **2**). В условиях ТГ экспериментов, β -иминокетонатный комплекс **8** переходит в газовую фазу практически количественно (остаток массы $< 3\%$), тогда как испарение **9** и **11** сопровождается частичным разложением (остаток массы составляет 22 и 6.5%, соответственно). Для комплексов β -кетогидразонатного класса, потеря массы происходит в несколько перекрывающихся

ступеней (три для **12** и две для **10** по данным ДТГ). Конечные величины остатков массы составляют 20 и 27%, соответственно. В предположении, что продуктом разложения является металлический иридий, можно оценить степени разложения соединений (% остатка / % Ir) как 52% и 61%, соответственно. Для β -иминокетонатного комплекса **9** ($L = \text{Mei-acac}$) и его β -дикетонатного аналога, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ **6**, рассчитанные таким образом степени разложения составляют 26 и 47%, соответственно, для фторированного β -кетоимината **11** – 17%.

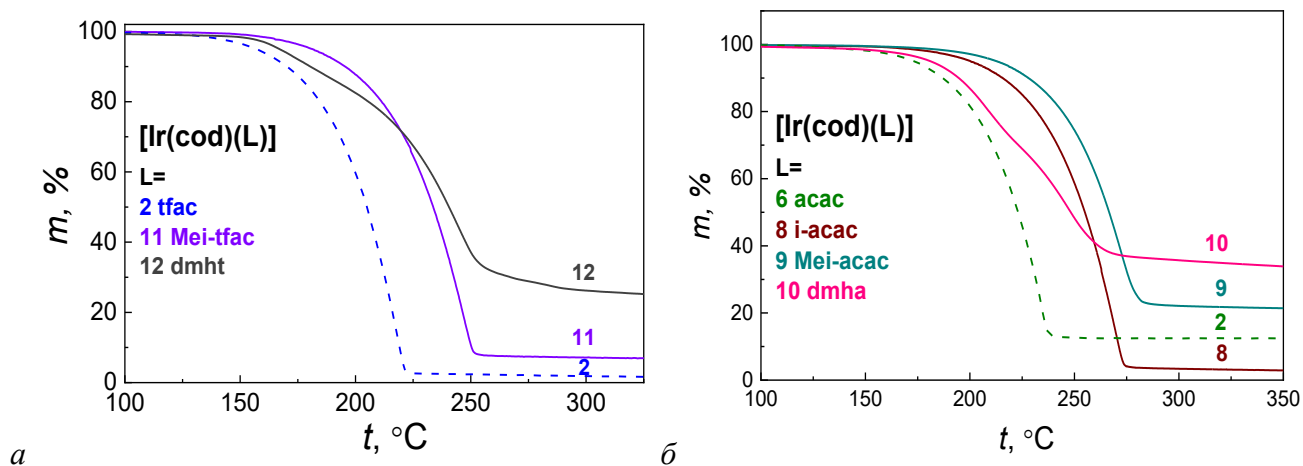


Рисунок 3.6. Кривые потери массы соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(L)]$ со фторированными (а) и не содержащими фтор (б) (O,N)-донорными лигандами $L = i\text{-acac}$ **8**, Mei-acac **9**, Mei-tfac **11**, dmha **10**, dmht **12**. Пунктиром обозначены β -дикетонатные аналоги $L = \text{tfac}$ **2** и acac **6**.

Таким образом, для β -кетогидразонатных комплексов вклад разложения в величину потери массы по сравнению с испарением образца является существенным (для не содержащего фтор комплекса **10** процесс разложения превалирует). Это обстоятельство, в совокупности с температурами начала потери массы и общим видом кривых ТГ, не позволяет сделать вывод об относительной летучести комплексов данного класса в рассматриваемой серии. Однако, можно утверждать, что введение β -кетогидразонатного лиганда L приводит к понижению термической стабильности соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(L)]$.

Незамещенный β -кетоиминатный комплекс ($L = i\text{-acac}$ **8**) обладает большей термической стабильностью, чем его β -дикетонатный аналог **6** и метилированное по атому азота производное **9**. Качественный ряд летучести соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(L)]$ с β -иминокетонатными лигандами и их аналогами, построенный на основании температур 50% потери массы, выглядит следующим образом: tfac **2** (206 °C) > acac **6** (223 °C) > Mei-tfac **11** (234°C) > $i\text{-acac}$ **8** (255°C) > Mei-acac **9** (265°C). Таким образом, наблюдается общее уменьшение летучести при переходе от (O,O) к (O,N)-хелатным комплексам с сохранением тенденции к увеличению данной характеристики при введении фторированного заместителя. В ряду соединений с иминокетонатными лигандами, введение метильного заместителя при атоме азота приводит к понижению летучести. Данная закономерность противоположна наблюдаемой для

монолигандных нефторированных комплексов $[M(L)_2]$ со схожим координационным полиэдром металла (плоский квадрат, $M = Pd, Cu$) [156,157], что будет обсуждаться далее.

Исследование процессов парообразования проведено для большинства соединений рассматриваемой серии, кроме β -кетогидразонатных комплексов (вследствие обнаруженной по результатам ТГА неудовлетворительной термической стабильности) и $[Ir(cod)(Mei-tfac)]$. Для соединения с метокси-заместителем в углеродном скелете лиганда $[Ir(cod)(zis)]$ **5**, характеризующегося наименьшей температурой плавления, исследованы процессы как сублимации, так и испарения.

Результаты измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов, полученные методом потока, показаны на Рисунках 3.7а,б. На основании экспериментальных данных для всех соединений рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации (Таблица 3.5). Для комплекса **5** с метокси-заместителем в β -дикетонатном лиганде также исследован процесс плавления.

Таблица 3.5. Термодинамические параметры процессов парообразования комплексов $[Ir(cod)(L)]$. T^* – средняя температура исследованного интервала, N – количество экспериментальных точек. Отсутствие отметки означает процесс сублимации.

Соединение	$\Delta T, K$	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, K)$		$\Delta H_{T^*},$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_{T^*},$ Дж·(моль·К) ⁻¹	
			A	B			
$[Ir(cod)(hfac)]$ 1	353 – 387	10	22.16	11039	92 ± 2	184 ± 6	
$[Ir(cod)(tfac)]$ 2	343 – 385	9	23.18	12129	101 ± 2	192 ± 7	
$[Ir(cod)(ptac)]$ 3	363 – 397	8	23.64	12643	105 ± 2	197 ± 5	
$[Ir(cod)(btfac)]$ 4	383 – 418	7	22.08	13455	112 ± 4	184 ± 10	
$[Ir(cod)(zis)]$ 5	субл.	353 – 376	13	28.04	14886	124 ± 4	233 ± 10
	исп.	381 – 403	13	18.95	11477	96 ± 5	158 ± 13
$[Ir(cod)(acac)]$ 6	335 – 370	7	23.83	13357	111 ± 2	198 ± 5	
$[Ir(cod)(thd)]$ 7	373 – 438	12	22.74	13055	109 ± 2	189 ± 4	
$[Ir(cod)(i-acac)]$ 8	383 – 431	9	25.30	14312	119 ± 2	210 ± 5	
$[Ir(cod)(Mei-acac)]$ 9	383 – 423	9	22.47	13360	111 ± 2	187 ± 6	

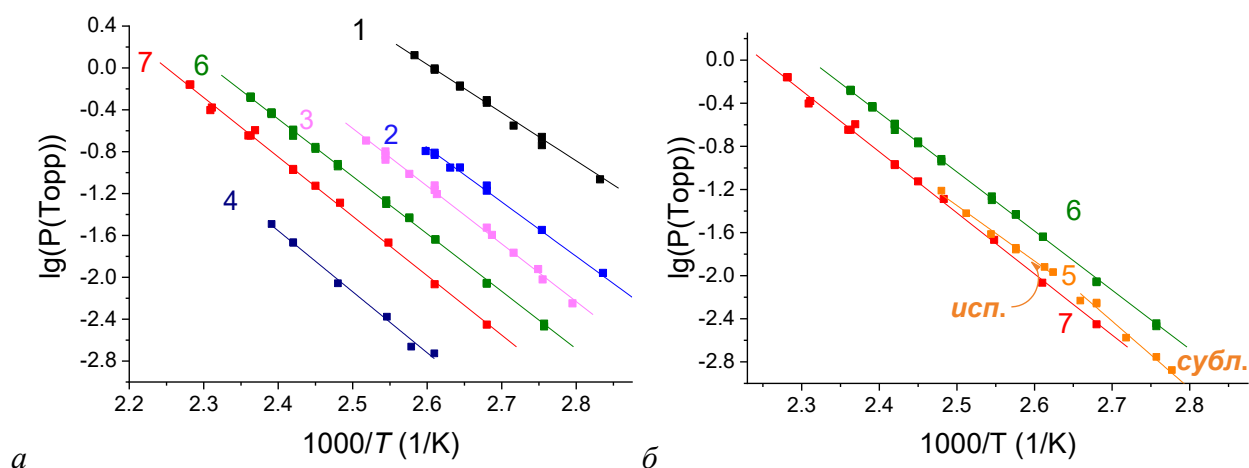


Рисунок 3.7. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, иллюстрирующие изменение терминальных групп (а) и введение метокси-заместителя в терминальную группу (б).

Для соединений **1**, **2**, **5-8** масса перелетевшего вещества в приемнике (конденсата) совпадала с потерей массы в источнике, что указывает на конгруэнтный процесс. Различие (не более 10%) данных величин в случае комплексов **3** ($\text{L} = \text{ptac}$) и **4** ($\text{L} = \text{btfac}$) свидетельствует об их частичном разложении в конденсированном состоянии в условиях эксперимента (изотермический режим). Это наблюдалось и для замещенного β -иминокетонатного комплекса **9** ($\text{L} = \text{Mei-acac}$), причем различие было более выражено ($\sim 10\text{-}20\%$ во время длительных экспериментов – более 16 часов).

По полученным данным построен следующий количественный ряд летучести β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($P = 0.1$ Торр): $\text{L} = \text{hfac}$ **1** (82°C) > tfac **2** (105°C) > ptac **3** (115°C) > acac **6** (129°C) > thd **7** (139°C). Температурные интервалы, при которых получены зависимости давления насыщенного пара для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})]$ **4** и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis})]$ **5**, не позволяют достичь давления 0.1 Торр, поэтому данные комплексы не включены в ряд летучести, указанный выше. Количественный порядок летучести при $P = 0.004$ Торр: $\text{L} = \text{acac}$ **6** (92°C) > zis **5** (97°C) > thd **7** (102°C) > btfac **4** (121°C).

Наблюдаемый порядок летучести согласуется с результатами термогравиметрического исследования. Замена CF_3 -группой одного алкильного фрагмента – как CH_3 - (переход от $\text{L} = \text{acac}$ к $\text{L} = \text{tfac}$ или от $\text{L} = \text{tfac}$ к $\text{L} = \text{hfac}$), так и ^tBu -заместителя (переход от $\text{L} = \text{thd}$ к $\text{L} = \text{ptac}$) – приводит к увеличению давления пара в 7-8 раз. Введение двух CF_3 -групп (сравнение $\text{L} = \text{acac}$ с $\text{L} = \text{hfac}$) увеличивает давление пара в 50 раз. Замена CH_3 -заместителей на ^tBu -группы уменьшает давление пара приблизительно в 2.5 раза (сравнение $\text{L} = \text{tfac}$ с $\text{L} = \text{ptac}$, $\text{L} = \text{acac}$ с $\text{L} = \text{thd}$). Введение донорного атома кислорода в терминальный заместитель β -дикетонатного лиганда (переход $\text{L} = \text{thd}$ к $\text{L} = \text{zis}$) приводит к увеличению летучести комплекса (примерно в 1.2

раза), которое, однако, недостаточно для компенсации «негативного эффекта» объемных заместителей.

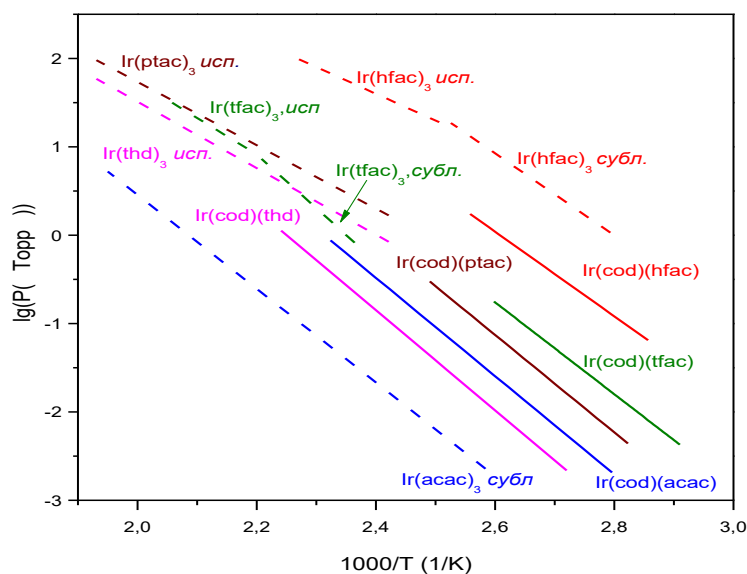


Рисунок 3.8. Температурные зависимости давления насыщенных паров комплексов Ir(III) и Ir(I) с β -дикетонатными лигандами.

Сравнение тензиметрических данных для рассматриваемой серии комплексов и соответствующих хелатов Ir(III) [61] приведено на рисунке 3.8. Показано, что, в случае лигандов tfac и acac, комплексы Ir(I) характеризуются большей летучестью по сравнению с аналогами Ir(III). В целом, в рассматриваемых соединениях Ir(I) влияние терминальных заместителей менее выражено: диапазон измерения давления насыщенного пара при переходе от наиболее летучего члена ряда к наименее составляет 2.7 порядка, тогда как для серии хелатов Ir(III) данный диапазон существенно выше (3.6 порядка).

Следует подчеркнуть, что количественные измерения подтвердили отмеченные выше особенности влияния лигандов на свойства разнолигандных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ по сравнению с однолигандными хелатами $[\text{M}(\text{L})_2]$ и $[\text{M}(\text{L})_3]$:

(1) снижение (а не повышение) летучести при введении объемных заместителей (Me \Rightarrow 'Bu)

(2) повышение (а не снижение) летучести при введении донорного атома кислорода в терминальный заместитель ('Bu \Rightarrow C(OMe)Me₂). Данный эффект выражен гораздо слабее.

При переходе от (O,O)- к (O,N)-донорным лигандам (Рисунок 3.9) наблюдается следующий порядок летучести комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ (P = 0.05 Торр): L = acac (393 K) > *i*-acac **9** (410 K) > Me*i*-acac **10** (416 K). Таким образом, замена донорного атома кислорода в хелатном лиганде группой N-H и введение метильного заместителя при донорном атоме азота приводит к снижению летучести комплекса в 4 и 1.5 раза, соответственно.

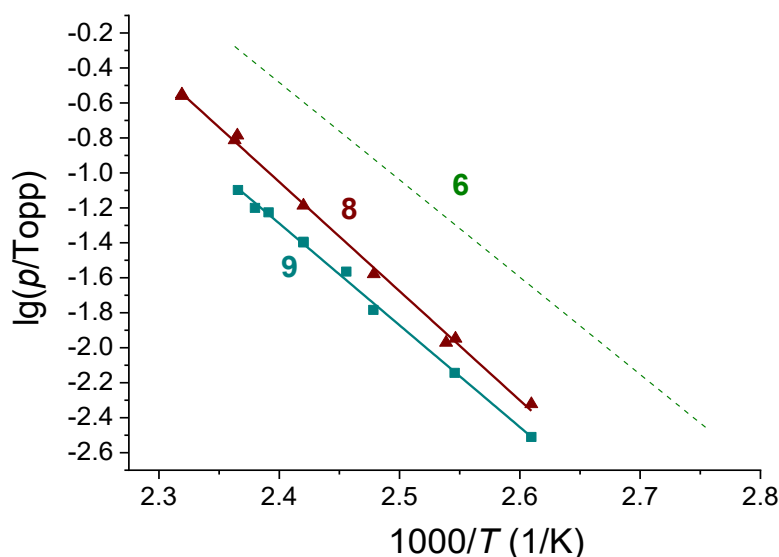


Рисунок 3.9. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -иминокетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = i\text{-асас } \mathbf{8}$, $\text{Me}i\text{-асас } \mathbf{9}$ в сравнении с β -дикетонатным аналогом $\text{L} = \text{асас } \mathbf{6}$.

Общий характер «отрицательного эффекта» влияния перехода от (O,O)- к (O,N)-координированным комплексам является неожиданным результатом. Действительно, показано, что замена асас-лиганда на ближайший кетоиминатный аналог i -асас в мономерных плоскокватратных комплексах может привести как к увеличению (комплексы меди (II) [158]), так и к снижению (комплексы диметилзолота (III) [159]) значений давления пара. Однако введение метильной группы у атома азота β -кетоиминатного лиганда стабильно приводит к значительному увеличению летучести [160,161], т.е. обладает «положительным» эффектом. Таким образом, для разнолигандных комплексов, изученных в данной работе, зафиксирована иная закономерность во влиянии структуры лиганда на летучесть, чем для однолигандных комплексов.

Рассматривая влияние межмолекулярных взаимодействий (Таблица 3.3) на летучесть разнолигандных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, можно сделать следующие заключения:

(1) Наиболее высокая летучесть комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})] \mathbf{1}$ обусловлена наличием укороченных контактов между электроотрицательными атомами (F...F), которые можно отнести к «отталкивающим». Эти контакты отсутствуют в структурах остальных комплексов данной серии. По-видимому, их влияние превосходит эффект наличия различных взаимодействий «связывающего» типа ($\text{Ir}\dots\text{N}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$).

(2) В ряду остальных фторированных β -дикетонатных комплексов, порядок летучести ($\text{L} = \text{tfac} > \text{ptac} > \text{btfac}$) коррелирует с результатами кристаллохимического анализа. В частности, при переходе от $\text{L} = \text{tfac}$ к ptac увеличивается количество взаимодействий $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$ на молекулу и появляются контакты $\text{Ir}\dots\text{N}-\text{C}$. При переходе от $\text{L} = \text{ptac}$ к btfac , количество контактов $\text{Ir}\dots\text{N}-\text{C}$

на молекулу сохраняется, слабые водородные связи исчезают, но появляются стеккинг-взаимодействия Ph...L, выделяющие димерные структурные единицы в упаковке. Это обуславливает наблюдаемое уменьшение летучести.

(3) Уменьшение летучести при введении объемных терминальных заместителей (переход от L = асас к thd или zis), по-видимому, связано с появлением контактов Ir...Н-С (по 4 на молекулу).

С другой стороны, ряд наблюдаемых закономерностей не может быть интерпретирован с использованием анализа ближайших контактов:

(1) Невозможно провести соответствующие корреляции между фторированными комплексами и не содержащими фтор аналогами. Наиболее яркий пример – это сравнение комплексов с L = tfac и асас, кристаллические упаковки которых организованы наиболее схожим образом. Наличие «связывающих» контактов С-Н...F в стопках фторированного комплекса позволяет предполагать более сильное связывание между молекулами, приводящее к понижению летучести. Однако реализуется обратная картина (L = tfac > асас).

(2) Влияние замены донорного центра также сложно предсказуемо. В частности, небольшое уменьшение летучести при переходе от L = асас к Me_i-асас можно связать с появлением контактов Ir...Н-С (2 на молекулу). Однако, повышение летучести при переходе от L = Me_i-асас к i-асас, напротив, сопровождается увеличением количества контактов Ir...Н-С на молекулу и появлением взаимодействий O...Н-N.

Соответственно, для проведения детального анализа влияния кристаллической упаковки на летучесть комплексов необходимо учитывать другие факторы, например, общий вклад вандер-Ваальсовых взаимодействий и особенности структурной организации. В частности, для стопочной упаковки β-дикетонатных комплексов отмеченное увеличение летучести (L = tfac > асас) можно связать с увеличением расстояний Ir...Ir между стопками (9.733(2) Å > 6.638(2) Å). Для слоистых упаковок уже необходимо рассматривать другие параметры. Таким образом, разные типы упаковок осложняют общий анализ и выявление основных факторов, влияющих на летучесть. На данном этапе целесообразно разрабатывать соответствующие модели с помощью методов квантовой химии, ориентируясь на предоставленный нами набор релевантных экспериментальных данных.

Термическое поведение паров исследовано методом *in situ* масс-спектрометрии для серии β-дикетонатных комплексов [Ir(cod)(L)], кроме L = zis. Для соединений **1-4, 6, 7** записаны температурные зависимости относительной интенсивности молекулярных пиков в масс-спектрах, чтобы определить относительную стабильность паров на нагретой поверхности в вакууме (рисунок 3.10).

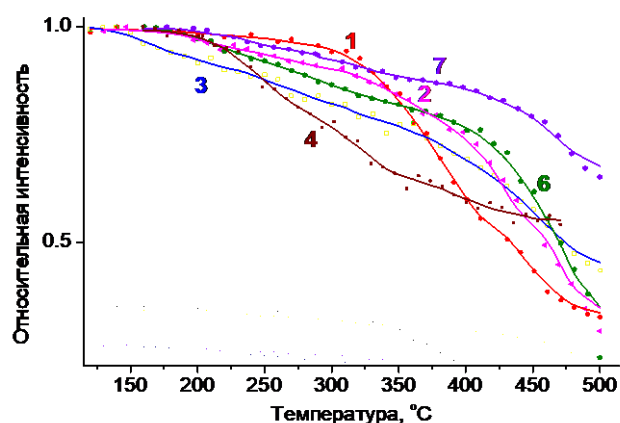


Рисунок 3.10. Температурные зависимости интенсивности молекулярных пиков в масс-спектрах паров комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{hfac}$ **1**, tfac **2**, ptac **3**, btfac **4**, acac **6**, thd **7**.

Обнаружено, что в условиях экспериментов наибольшей термической устойчивостью паров на нагретой поверхности при 500°C обладает комплекс **7**. Это может быть связано с наличием двух объемных трет-бутильных заместителей, затрудняющих адсорбцию и экранирующих металлоцентр. Пары соединений с одним объемным заместителем в лиганде – трет-бутильным (комплекс **3**) или фенильным (комплекс **4**) – также имеют относительно низкую степень разложения при $475\text{--}500^\circ\text{C}$. Это указывает на необходимость использования более высоких температур осаждения при проведении MOCVD экспериментов в отсутствие газа-реагента для соединений **3**, **4** и **7**.

Следует отметить, что, за исключением соединения **1**, для исследованных комплексов характерно плавное падение относительной интенсивности молекулярного пика, что может свидетельствовать об их относительно низкой устойчивости в конденсированной фазе в изотермических условиях (при сублимации) либо о низкой скорости разложения этих комплексов в газовой фазе при $T > 170^\circ\text{C}$ ($> 150^\circ\text{C}$ для **3**) до $\sim 400^\circ\text{C}$. Для комплексов **3** и **4** данная зависимость, скорее всего, связана, с разложением в испарителе: заметное различие в массе вещества в испарителе и приёмнике наблюдали также в ходе тензиметрических экспериментов.

В то же время, из вида зависимостей и анализа данных можно предположить, что наименьшей термической стабильностью на нагретой поверхности характеризуются пары комплекса **1**, что указывает на возможность получения покрытий при более низких температурах осаждения. К тому же, данный комплекс является наиболее летучим из ряда исследованных соединений, что также привлекательно для использования в MOCVD.

В связи с этим соединение **1** было выбрано для более подробного исследования процессов термораспада его паров в вакууме и в присутствии газа-реагента (водорода и кислорода) (Рисунок 3.11а). Также проведено изучение данных процессов для соединения **6** как объекта сравнения, т.е. нефторированного аналога (Рисунок 3.11б).

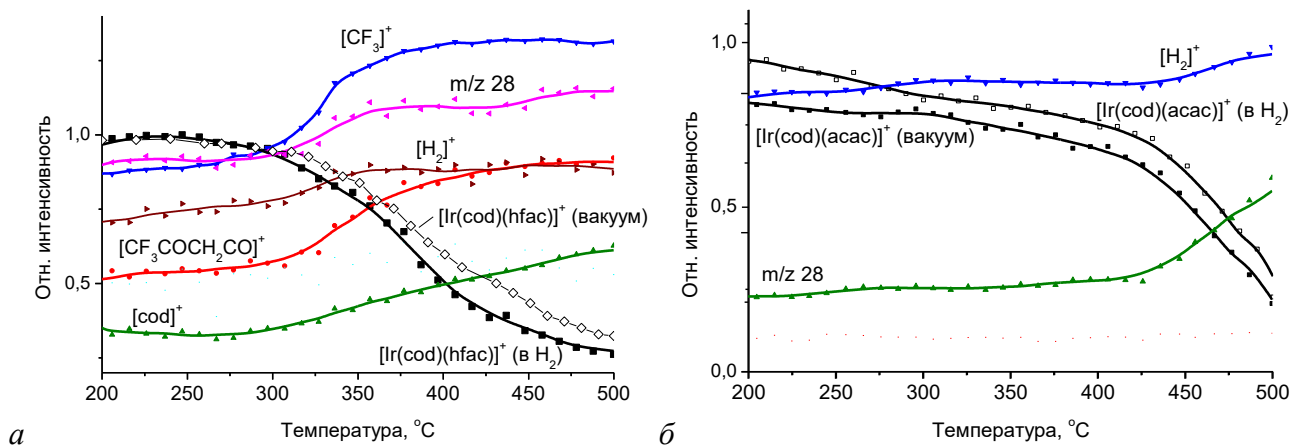


Рисунок 3.11. Температурные зависимости интенсивности пиков ионов, характеризующих состав газовой фазы при термоллизе комплексов **1** (а) и **6** (б) в вакууме и в присутствии водорода.

Установлено, что температура начала разложения паров комплекса **1** на нагретой поверхности и в присутствии водорода составляет $310 \pm 10^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры разложения **6** ($410 \pm 10^\circ\text{C}$). При этом присутствие водорода не влияет на термическую устойчивость исследованных соединений и основные газообразные продукты разложения. Среди газообразных продуктов термоллиза комплекса **1** регистрируются как молекулярные (cod , CO), так и радикальные продукты ($CF_3COCH_2\cdot CO$, CF_3). Присутствие последних характерно для комплексов со фторированными β -дикетонами, что было ранее подтверждено методом ЭПР с использованием спиновых ловушек [162]. Для комплекса **6** среди продуктов термоллиза выявлены ацетилацетон, cod , а также CO . На кривой температурной зависимости для водорода (ион H_2^+) при достижении температуры разложения комплексов наблюдается небольшой рост. Можно предположить, что одной из причин наблюдаемого эффекта является катализируемое Ir-содержащими продуктами дегидрирование циклооктадиенильного лиганда, что может приводить к загрязнению получаемой твердой фазы (пленок) углеродом, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Вследствие схожего механизма термодеструкции паров **1** и **6** в восстановительной атмосфере и в вакууме можно заключить, что проводить процессы MOCVD с использованием $[Ir(cod)(acac)]$ целесообразно при температурах выше 550°C , в случае $[Ir(cod)(hfac)]$ – при температурах выше 450°C .

В присутствии кислорода показано, что разложение паров **1** и **6** на поверхности модельного реактора начинается в интервале температур $180\text{-}210^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.12). Основными газообразными продуктами разложения являются оксиды углерода и вода, а для фторированного комплекса **1** – также HF . На примере **6** показано, что кислород, по-видимому, вступает в реакцию с продуктами разложения комплекса, т.е. опосредовано участвует в

процессе деструкции молекулы. Так, интенсивность иона O_2^+ заметно уменьшается при температурах выше 230°C , т.е. после начала разложения комплекса. В целом, в качестве эффективных условий для MOCVD экспериментов в окислительной атмосфере из **1** и **6** можно рекомендовать температуры осаждения выше $270\text{--}280^\circ\text{C}$, когда достигается максимальная степень разложения паров.

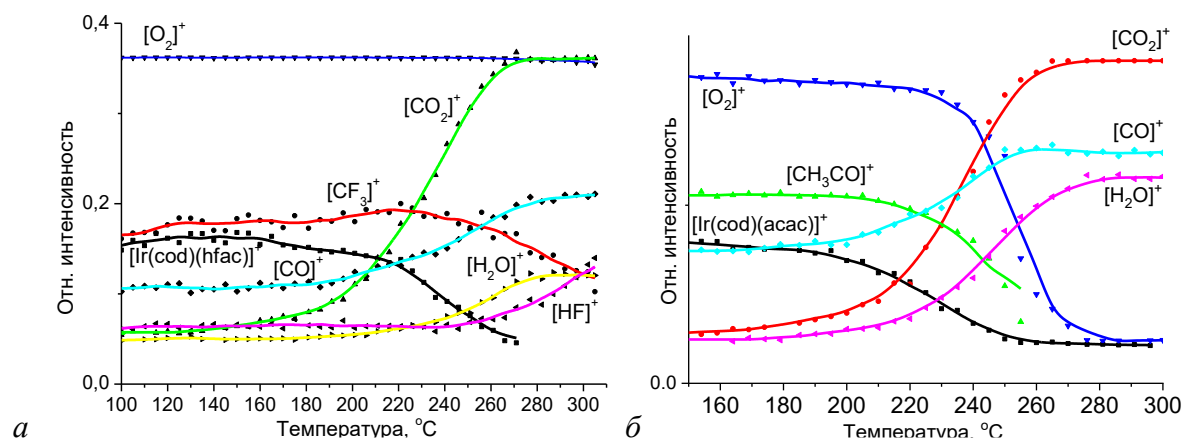


Рисунок 3.12. Температурные зависимости интенсивности пиков ионов, характеризующих состав газовой фазы при термоллизе комплексов **1** (а) и **6** (б) в присутствии кислорода.

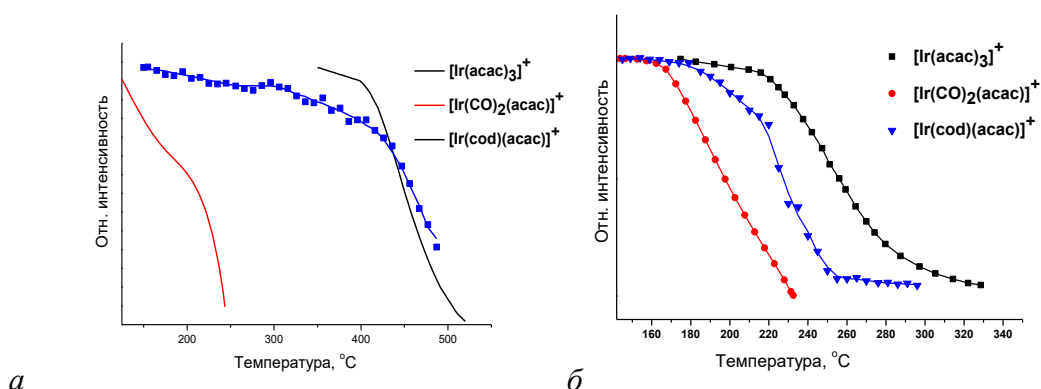


Рисунок 3.13. Температурные зависимости интенсивности молекулярных пиков в масс-спектрах паров $[Ir(CO)_2(acac)]$, $[Ir(cod)(acac)]$ и $[Ir(acac)_3]$ в присутствии водорода (а) и кислорода (б).

Литературные сведения об исследовании термодеструкции паров методом *in situ* масс-спектрометрии представлены для $[Ir(acac)_3]$ и $[Ir(CO)_2(acac)]$ [71], что позволяет сравнить термическую стабильность только для ацетилацетонатных производных. В вакууме и в присутствии H_2 , температуры начала разложения $[Ir(acac)_3]$ и $[Ir(cod)(acac)]$ сопоставимы ($\sim 410\text{--}420^\circ\text{C}$), тогда как пары $[Ir(CO)_2(acac)]$ разлагаются при $180\text{--}200^\circ\text{C}$. В присутствии O_2 , температуры начала разложения увеличиваются в ряду $[Ir(CO)_2(acac)]$ (180°C) < $[Ir(cod)(acac)]$ (210°C) < $[Ir(acac)_3]$ (227°C). Таким образом, пары карбонильного комплекса, независимо от атмосферы, наименее стабильны на нагретой поверхности, вероятно, вследствие легкости отщепления CO от сорбированной молекулы, что показали квантово-химические расчеты [107].

3.1.2. Исследование карбонильных комплексов Ir(I)

В связи с тем, что в серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ комплексы с β -кетогидразонатными лигандами L проявили сравнительно низкую термическую стабильность, фокус исследований серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ был направлен на β -дикетонатные и β -иминокетонатные производные.

3.1.2.1. Синтез и характеристика комплексов

Соединения $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ получали в аппаратуре Шленка по методике [80] при взаимодействии соответствующего комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с монооксидом углерода. Выход конечных продуктов составляет не менее 75%. Синтезировано 8 соединений, из которых 4 – ранее неизвестных (комплексы **15**, **18-20**). Вещества $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ представляют собой порошки золотистого или зеленого цвета, стабильные при хранении на воздухе, слабо растворимые в органических растворителях (ацетон, хлороформ, гексан и пр.).

ИК-спектры комплексов **13-20** представлены на рисунке 3.14. Наиболее интенсивные пики валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляются в интервале $1900-2100 \text{ см}^{-1}$. Характеристические полосы в области $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ (соединения **13-18**) или $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ (соединения **19**, **20**). В спектрах фторированных комплексов **13-16** наблюдаются пики в интервале $1300-1100 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{F})$. Для комплекса **19** проявляется пик при 3360 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$. Полосы в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям $\nu(\text{C}-\text{H})$, проявляются слабо, за исключением комплексов **15** и **18**, в молекулах которых присутствуют $\text{C}-\text{H}$ группы.

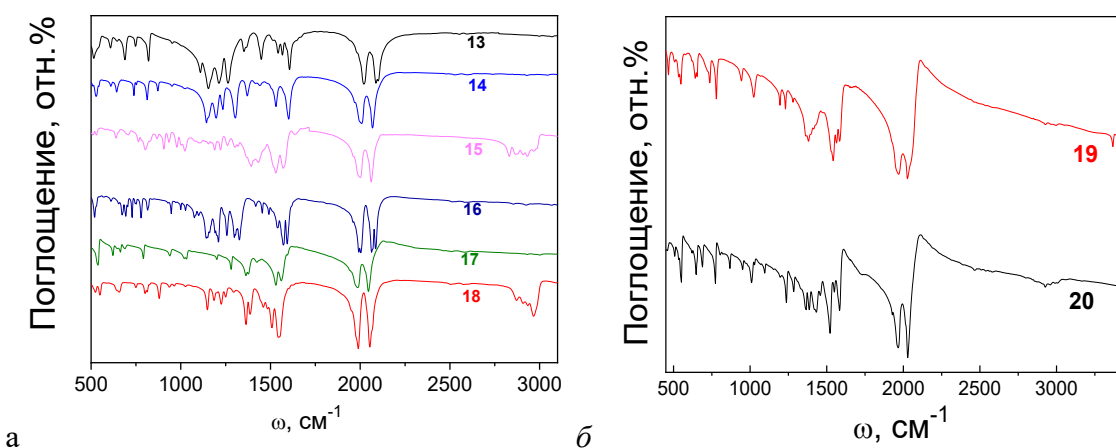


Рисунок 3.14. ИК-спектры β -дикетонатных (а) β -иминокетонатных (б) комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$.

3.1.2.2. Строение комплексов

Строение большинства комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, т.е. **13-16** и **18**, определено к.х.н. Д. А. Пирязевым на основании предоставленных нами экспериментальных образцов и опубликовано в его диссертации [150]. В настоящем исследовании впервые установлена

структура β -иминокетонатного комплекса **20**, а также дополнены сведения о межмолекулярных взаимодействиях для обсуждения относительной летучести соединений (раздел 3.1.3). Однофазность изучаемых образцов подтверждена совпадением порошковых дифрактограмм с данными, рассчитанными на основе РСА. Для примера в приложении 4 представлены соответствующие данные для комплекса **14**.

Строение нового β -иминокетонатного комплекса. Комплекс $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Mei-acac})]$ **20**, подобно остальным соединениям рассматриваемой серии, имеет мономерное молекулярное строение (рисунок 3.15а). Геометрические параметры молекулы представлены в Таблице 3.6. В данном случае, реализуется координационный узел IrNOC_2 , формирующий искаженно-квадратное окружение иридия, где длина связи Ir-N больше Ir-O на 0.036 \AA . Эта разница несколько меньше, чем в родственном комплексе $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-acac})]$ **15** ($\sim 0.048 \text{ \AA}$). Хелатный угол OIrN в рассматриваемой паре совпадает в пределах 0.5° . Молекула **20** практически плоская: перегиб металлоцикла по линии донорных атомов составляет 1.5° , отклонение атомов углерода метильных групп от средней плоскости металлоцикла не превышает 0.1 \AA . В целом, длины связей Ir-O , Ir-C и величины углов C-Ir-C в **20** близки к таковым для серии β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}]$ **13-18** (Приложение 5). Таким образом, в данной серии, также как и в серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, отсутствует выраженное влияние L на окружение металлоцентра.

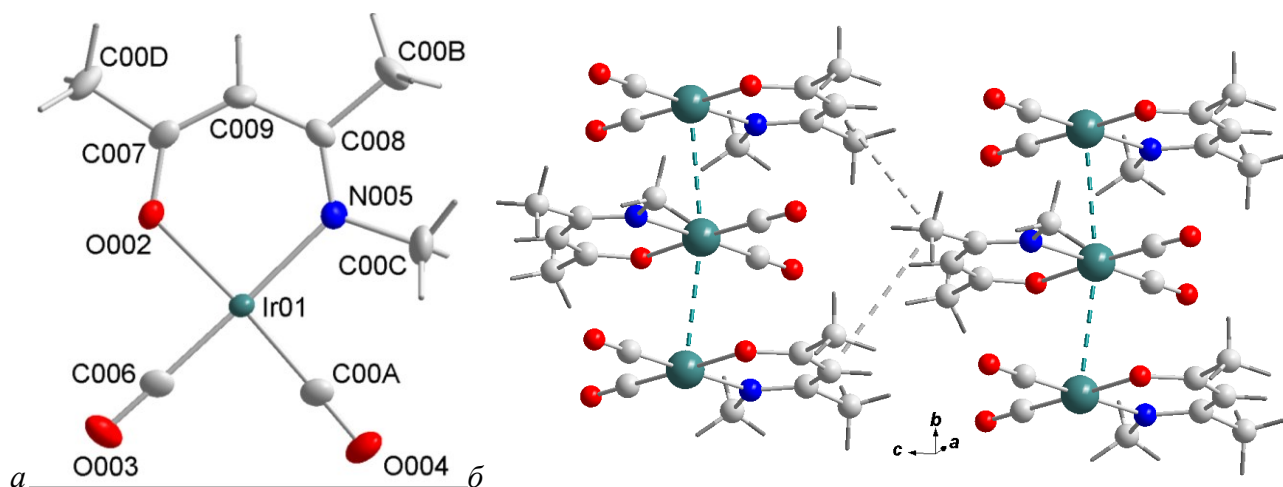


Рисунок 3.15. Строение молекулы (а) и фрагмент упаковки (б) $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Mei-acac})]$ **20**.

Таблица 3.6. Избранные длины связей и углы молекулы $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Mei-acac})]$ **20**.

Расстояние, \AA		Величина угла, $^\circ$	
$\text{Ir}(01) - \text{O}(002)$	2.040(2)	$\text{O}(002)\text{Ir}(01)\text{N}(005)$	90.5(1)
$\text{Ir}(01) - \text{N}(005)$	2.076(3)	$\text{C}(00\text{A})\text{Ir}(01)\text{C}(006)$	88.4(2)
$\text{Ir}(01) - \text{C}(006)$	1.832(4)	$\text{O}(002)\text{Ir}(01)\text{C}(006)$	87.8(2)
$\text{Ir}(01) - \text{C}(00\text{A})$	1.847(5)	$\text{N}(005)\text{Ir}(01)\text{C}(00\text{A})$	93.2(2)
$(\text{Ir}(1) - \text{C})_{\text{средн.}}$	1.840[11]		

Кристаллическая упаковка $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Mei-acac})]$ **20** образована стопками молекул в направлении b (Рисунок 3.15б). В стопках молекулы упакованы по принципу «голова к хвосту», угол разворота соседних молекул 180° . Атомы Ir несколько смещены относительно центральной оси стопки, угол Ir...Ir...Ir в стопках составляет 169° . Кратчайшее расстояние Ir...Ir реализуется внутри стопки и составляет 3.248 \AA , между стопками – 8.191 \AA . Анализ поверхности Хиршфельда показал, что, кроме ближайшего контакта Ir...Ir, наблюдаются укороченные контакты между атомами углерода метильной (N-CH₃) и метиновой (C γ H) групп лигандов между стопками в соседних рядах (Рисунок 3.15б).

Особенности кристаллической упаковки комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. Результаты сравнительного анализа кристаллических упаковок и межмолекулярных взаимодействий в изучаемой серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ представлены в Таблице 3.7, кроме L = hfac **13** по причине позиционного разупорядочения молекулы.

Во всех комплексах реализуется стопочный мотив упаковки. Кратчайшие расстояния Ir...Ir в стопках меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов иридия (4.04 \AA). В большинстве кристаллов они сопоставимы и варьируются в пределах $3.20\text{-}3.28 \text{ \AA}$. Введение объемных ¹Vu-заместителей (L = thd, комплекс **18**) приводит к увеличению этого расстояния примерно на 0.1 \AA . Наличие объемной группы (¹Vu или Ph, комплексы **15**, **16** и **18**) приводит к изменению организации стопок: соседние молекулы развёрнуты на угол, отличный от 180° . Введение Ph заместителя (L = btfac, комплекс **16**) нарушает регулярность упаковки: можно выделить димерные фрагменты с расстоянием 3.206 \AA внутри и 3.559 \AA между ними.

Более того, результаты [82] показывают наличие полиморфных модификаций для комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})]$, выращенного из раствора, причем их пространственная группа ($P2_1/c$) совпадает. Наблюдаемое различие (стопки димеров в **16** и димеры в [82]), по-видимому, обусловлено разворотом Ph колец. Следует отметить, что в литературном источнике кристаллы выращивали из гексанового раствора, и соответствующая дифрактограмма не совпадала с РФА для конденсата, полученного из газовой фазы [82]. Поэтому анализ взаимодействий осуществлён только для полиморфа **16**, полученного нами методом зонной сублимации.

Анализ межмолекулярных взаимодействий проводили также с использованием поверхностей Хиршфельда. К выявленным «связывающим» взаимодействиям относятся слабые водородные контакты F...H-C или O...H-C (с атомом кислорода хелатирующего лиганда). К «отталкивающим» взаимодействиям относятся укороченные контакты между электроотрицательными атомами (O...F), (O...O) или (F...F), или атомами углерода. В целом, длины контактов одного типа различаются не более, чем на 0.15 \AA . Исключения представляют наиболее короткие контакты O...H-C в структуре комплекса **15** (3.228 \AA) и максимальные расстояния C...C (4.022 \AA) в структуре β -иминокетонатного комплекса **20**.

Таблица 3.7. Результаты анализа межмолекулярных взаимодействий и кратчайшие расстояния Ir...Ir (меньше суммы ВДВ радиусов 4.04 Å) в кристаллах комплексов [Ir(CO)₂(L)].

L	$d(\text{Ir}\dots\text{Ir})$ кратч., Å	Разворот молекул в стопках	Взаимодействие: внутри стопок / между стопок	Слабые «связывающие» взаимодействия X...H-C, Å		Общее кол-во контактов на молекулу	Слабые «отталкивающие» взаимодействия				Общее кол-во контактов на молекулу
				$d(\text{F}\dots\text{C}), \text{Å}$	$d(\text{O}\dots\text{C}), \text{Å}$		$d(\text{C}\dots\text{C}), \text{Å}$	$d(\text{O}\dots\text{O}),$ Å	$d(\text{O}\dots\text{F}),$ Å	$d(\text{F}\dots\text{F}), \text{Å}$	
hfac [150]	3.277	Анализ невозможен в связи с позиционным разупорядочением молекулы									
асас [80]	3.242	180	-	-	-	0	-	-	-	-	0
tfac [82]	3.272	180	Между	-	-	0	-	-	2.944	2.880	8
			Внутри	-	-				2.736	-	
ptac [150]	3.247	120	Между	-	-	2	-	-	2.833	-	2
			Внутри	-	3.228 (tBu) 2 шт./мол.				-	-	
btfac [150]	3.206	135.5	Между	3.437 (Ph) 1 шт./мол.	3.592 (Ph) 1 шт./мол.	2	3.348 (Ph...Ph) 2 шт./мол. (1 независ. мол-ла)	2.890 (CO) 1 шт./мол.	2.770 1 шт./мол.	-	3 или 5
			Внутри	-	-		3.304 (C _γ ...CO) 1 шт./мол.	-	-	-	
thd [150]	3.346	133	Внутри	-	3.410 (tBu) 1 шт./мол.	1	-	-	-	-	0
Mei- асас	3.248	180	Между	-	-	0	4.022 (N-CH ₃ ...C _γ) 2 шт./мол.	-	-	-	2

В кристаллах простейшего комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ **16** укороченные межмолекулярные контакты не выявлены. Замена одной CH_3 -группы в β -дикетонатном лиганде на CF_3 (переход от $L = \text{асас}$ к тфас) приводит к появлению большого количества «отталкивающих» взаимодействий (8 на молекулу), в которых участвуют атомы F. Такие контакты реализуются как между стопками ($\text{O}\dots\text{F}$, $\text{F}\dots\text{F}$), так и внутри стопок ($\text{O}\dots\text{F}$). В $\text{O}\dots\text{F}$ контактах задействованы атомы кислорода СО-лигандов. Дальнейшая замена одной CH_3 -группы на ^tBu (переход от $L = \text{тфас}$ к ртас) приводит к уменьшению количества «отталкивающих» взаимодействий на молекулу (до 2 на молекулу), причем контакты $\text{F}\dots\text{F}$ исчезают. Контакты $\text{O}\dots\text{F}$ реализуются между стопками, а внутри стопок появляются «связывающие» взаимодействия $\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$ (2 на молекулу), в которых участвует ^tBu -группа. Замена одной CH_3 -группы на Ph (переход от $L = \text{тфас}$ к бтфас) также приводит к общему уменьшению количества «отталкивающих» взаимодействий и исчезновению контактов $\text{F}\dots\text{F}$. Однако, в данном случае появляются другие типы «отталкивающих» контактов. Так, между стопками наблюдаются контакты $\text{O}\dots\text{O}$, в которых участвуют атомы СО-лигандов или $\text{C}\dots\text{C}$, в которых участвуют атомы Ph групп, а внутри стопок - $\text{C}\dots\text{C}$ между СО-лигандом и метиновой группой бтфас -лиганда. Кроме того, появляются 2 типа «связывающих» взаимодействий $\text{X}\dots\text{H}-\text{C}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$), в которых участвуют атомы Ph группы соседних стопок.

В ряду не содержащих фтор комплексов, замена обеих CH_3 -групп в β -дикетонатном лиганде на ^tBu (переход от $L = \text{асас}$ к thd) приводит к появлению связывающих контактов $\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$ (1 на молекулу) внутри стопок. При замене донорного атома O на N- CH_3 группу (переход от $L = \text{асас}$ к Mei-асас), введенная группа также участвует в появляющихся взаимодействиях, но они являются «отталкивающими» ($\text{C}\dots\text{C}$) с существенно увеченным расстоянием относительно фторированных комплексов.

В целом, наличие контактов $\text{F}\dots\text{F}$ позволяет рассчитывать на повышенную летучесть комплекса **14** с тфас -лигандом среди рассматриваемой серии **14-20**. Для остальных комплексов проведенный анализ не позволяет однозначно прогнозировать влияние упаковки на летучесть: присутствует сопоставимый набор слабых «связывающих/отталкивающих» взаимодействий (фторированные комплексы) или количество контактов мало/расстояние велико (не содержащие фтор комплексы).

3.1.2.3. Исследование термических свойств комплексов

Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Результаты ДСК исследования представлены в таблице 3.8. На кривых присутствует один пик, соответствующий процессу плавления, что подтверждено визуальным методом на столике Кофлера. $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ **17** плавится с разложением при 145°C , что согласуется с

литературными данными [98]. Согласно ДТА, температура плавления β -иминокетонатного комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{i-acac})]$ **19** составляет 115°C .

Таблица 3.8. Температуры и термодинамические параметры плавления комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$.

№	L	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$\Delta_{\text{пл.}}H_{\text{Тпл.}},$ кДж/моль	$\Delta_{\text{пл.}}S^\circ_{\text{Тпл.}},$ Дж/моль·К
13	hfac	127.0 ± 0.5	22.2 ± 0.3	55.6 ± 0.4
14	tfac	152.5 ± 0.2	27.1 ± 0.3	63.6 ± 0.4
15	ptac	159.0 ± 0.5	27.6 ± 0.4	63.8 ± 0.5
16	btfac	116.9 ± 0.5	23.4 ± 0.3	60.0 ± 0.5
18	thd	158.1 ± 0.5	23.2 ± 0.2	53.7 ± 0.5
20	Mei-acac	159.0 ± 0.5	30.1 ± 0.5	69.6 ± 0.7

Температуры плавления комплексов **14**, **15**, **18** и **19** сопоставимы, что можно объяснить близостью мотива кристаллической упаковки. Нехарактерно низкую температуру плавления соединения **16** с ароматическим заместителем в лиганде ($L = \text{btfac}$) можно связать с нарушением регулярности упаковки. Для комплекса **13** наблюдётся сильное разупорядочение, тогда как для **19** кристаллы, пригодные для РСА, не были получены.

Кривые потери массы представлены на рисунке 3.16. В условиях ТГ эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно. Общий качественный ряд летучести соединений $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (по температурам 50% потери массы), выглядит следующим образом: hfac **13** (115°C) > tfac **14** (135°C) > ptac **15** (158°C) > acac **17** (170°C) \approx thd **18** (175°C) \approx i-acac **19** (178°C) \approx Mei-acac **20** (180°C) > btfac **16** (208°C).

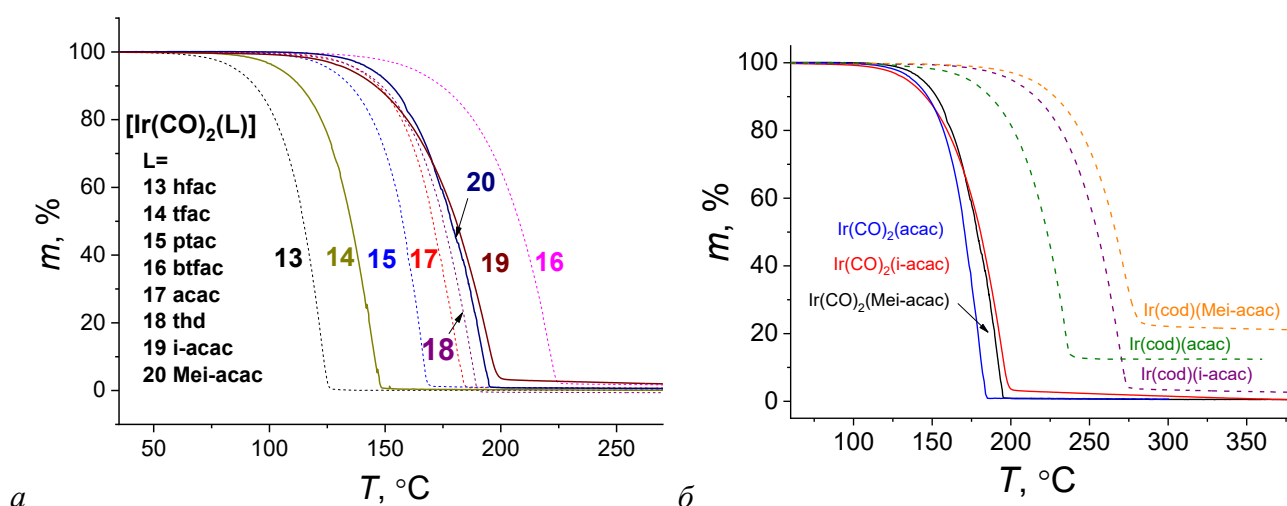


Рисунок 3.16. Кривые потери массы соединений $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (а) и сравнение данных с серией $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ на примере L, иллюстрирующей замену донорной группы (б).

Таким образом, в серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ наблюдается увеличение летучести при введении фторированных заместителей в L (L = hfac vs. tfac, tfac vs. acac; ptac vs. thd) и её уменьшение при введении ароматической группы (L = btfac). Такие же тенденции были отмечены для серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$. В то же время, замена CH_3 -групп на ^tBu (L = acac vs. thd), а также замена донорной группы в анионном лиганде в ряду $\text{O} \Rightarrow \text{NH} \Rightarrow \text{N-CH}_3$ (L = acac vs. i-acac vs. Me-i-acac) не приводит к значительному изменению летучести комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. В ранее рассмотренной серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ такие модификации лиганда вызывали уменьшение летучести.

В целом, карбонильные комплексы $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ характеризуются более высокой летучестью по сравнению с циклооктадиеновыми аналогами $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$. Разница в температурах 50% потери массы составляет 50-80°.

Количественные данные о летучести получены для соединений **13-18** путем измерения температурных зависимостей давления насыщенных паров методом потока (Рисунок 3.17). Из полученных данных рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации (Таблица 3.9). Все исследованные соединения стабильны в конденсированной фазе при условиях эксперимента, о чем свидетельствует близость измеряемых величин потери массы в источнике с массой перелетевшего вещества в приемнике. Количественный ряд летучести выглядит следующим образом ($P = 0.18$ Торр): hfac **13** (49°C) > tfac **14** (78°C) > ptac **15** (89°C) > thd **18** (96°C) > btfac **16** (114°C). Температурный интервал, при котором ранее были получены данные для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ **17** [98], не позволяет достичь рассматриваемого давления. Вместе с тем, результаты показывают, что в пересекающемся диапазоне давление пара **17** лишь немного превышает таковое для **18** (в 1.17-1.30 раз).

Таблица 3.9. Термодинамические параметры процессов сублимации комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. T^* – средняя температура исследованного интервала, N – количество экспериментальных точек.

Соединение	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, \text{K})$		ΔH_{T}^* , кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^{\circ}_{\text{T}}^*$, Дж·(моль·К) ⁻¹
			A	B		
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ 13	319-368	9	23.34	10229	85 ± 2	194 ± 3
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{tfac})]$ 14	343-393	9	25.04	11685	97 ± 2	208 ± 5
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})]$ 15	363-403	12	24.24	11718	97 ± 5	202 ± 13
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})]$ 16	343-386	11	26.33	13406	111 ± 3	219 ± 7
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ 17 [98]	306-333	7	22.40	11293	94 ± 2	186 ± 8
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{thd})]$ 18	363-383	18	23.18	11640	97 ± 2	193 ± 4

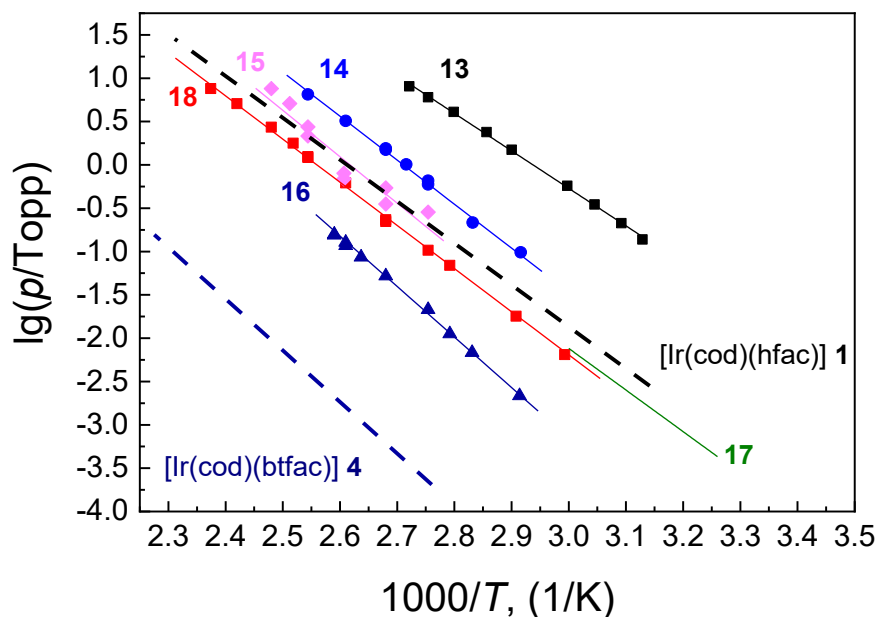


Рисунок 3.17. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, а также некоторых циклооктадиеновых аналогов.

Полученные данные подтверждают значительное увеличение летучести при переходе от циклооктадиена, как нейтрального лиганда, к 2CO . Так, давление насыщенных паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ в 30 раз больше в сравнении с $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$. В случае наименее летучих соединений каждой серии, комплексов с $\text{L} = \text{btfac}$, разница достигает уже 85 раз. Общий диапазон измерения давления насыщенного пара при переходе от наиболее летучего члена ряда ($\text{L} = \text{hfac}$) к наименее ($\text{L} = \text{btfac}$) в рассматриваемых сериях близок (~ 2.6 - 2.7 порядка).

Отличием серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ является близость температурных зависимостей давления насыщенного пара для соединений с $\text{L} = \text{асас}$ и thd . За исключением этого, закономерности, выявленные для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, характерны и для карбонильных комплексов, однако количественно эффекты менее выражены. Так, введение одного CF_3 -заместителя при переходе от $\text{L} = \text{асас}$ к $\text{L} = \text{tfac}$ или от $\text{L} = \text{thd}$ к $\text{L} = \text{ptac}$, приводит к увеличению давления насыщенного пара лишь в 6 и 2 раза, соответственно. Для серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ такая модификация приводила к изменению в 7-8 раз. Введение Ph заместителя, т.е. переход от $\text{L} = \text{tfac}$ к $\text{L} = \text{btfac}$ в $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, вызывает уменьшение давления пара в 26 раз, тогда как для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ – примерно в 100 раз.

Меньшее влияние заместителей в углеродном скелете лиганда может быть связано с реализацией в $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ одного типа упаковки – стопочного.

Рассматривая влияние межмолекулярных взаимодействий (таблица 3.7) на летучесть разнолигандных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, можно сделать следующие заключения:

(1) Среди рассмотренных комплексов (14-18 и 20), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{tfac})]$ 14, действительно, имеет наиболее высокую летучесть вследствие наличия «отталкивающих» контактов, включая (F...F).

(2) Относительно низкая летучесть $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})]$ **16** коррелирует с наличием «связывающих» взаимодействий и тем, что большинство «отталкивающих» взаимодействий не включает атомы фтора, т.е. их можно отнести к более слабым.

(3) Близкая летучесть нефторированных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, $\text{L} = \text{acac}$ **17**, thd **18** (данные тензиметрии) и $\text{L} = \text{Mei-acac}$ **20** (данные ТГА) коррелирует с отсутствием (**17**) или малым количеством (**18**)/большим расстоянием (**20**) укороченных контактов.

(4) Хотя укороченные контакты $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ в стопках, по-видимому, являются структурообразующим фактором, прямая корреляция между соответствующими расстояниями и порядком летучести комплексов отсутствует.

В целом, проведенные исследования показали специфику влияния некоторых модификаций лигандов на свойства разнолигандных комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ по сравнению с однолигандными хелатами $[\text{M}(\text{L})_2]$ и/или $[\text{M}(\text{L})_3]$ (Таблица 3.10). При этом характер эффектов отличается для серий $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$.

Таблица 3.10. Специфика влияния модификаций лигандов на летучесть хелатных комплексов.

Модификация L	Плоскоквадратные комплексы			Октаэдрические хелаты $[\text{M}(\text{L})_3]$
	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$	$[\text{M}(\text{L})_2]$	
Введение объемных терминальных групп в β -дикетонатный лиганд: $\text{Me} \Rightarrow \text{'Bu}$, L = acac \Rightarrow thd	Не влияет	Понижает	Повышает	Повышает
Переход от β -дикетонатного к β -иминокетонатному лиганду: $\text{O} \Rightarrow \text{N-CH}_3$, L = acac \Rightarrow Mei-acac	Не влияет	Понижает	Повышает	Не изучен

3.2. Получение иридий-содержащих покрытий для применения в имплантации

В настоящее время в реконструктивной имплантации наиболее часто используются металлические материалы, в частности, титан и сплавы на его основе [3]. Возрастает интерес к никелиду титана (TiNi), обладающему лучшей биомеханической совместимостью и уникальными свойствами: эффектом памяти формы, сверхэластичностью и высокой демпфирующей способностью [45,46]. Во избежание инфекционных осложнений при имплантации и перехода в раствор элементов сплава (например, никеля), вызывающих аллергические реакции, необходима модификация поверхности таких сплавов, улучшающая биоинтегрирующие свойства и обеспечивающая продолжительный антибактериальный эффект [3,45–47].

Показано, что нанесение слоев платины на проволочную сетку из TiNi приводит к предотвращению выщелачивания никеля при сохранении механических и эксплуатационных характеристик, например, эффекта памяти формы [163–165]. Перспективным является применение благородных металлов в тандеме с серебром – одним из лидирующих антибактериальных компонентов, который препятствует размножению и вызывает гибель бактерий и грибковых микроорганизмов [52,166,167]. В частности, пленочные гетероструктуры типа Ag/M проявляют гораздо более выраженное антибактериальное действие по сравнению с Ag, причем наиболее эффективной является система Ag/Ir [51]. Таким образом, на основе такой комбинации возможно разработать пленочный материал, который будет выполнять обе целевые функции: улучшать биосовместимость (за счет сплошного слоя Ir) и придавать выраженный антибактериальный эффект (за счет окислительного растворения серебра в паре Ag/Ir). Для улучшения био- и остеоинтеграции такие покрытия должны обладать развитой поверхностью [168]. Метод MOCVD обладает обширными возможностями для формирования пленочных материалов заданной морфологии на непланарных объектах, к которым относятся большинство имплантатов, а потому особенно удобен для решения поставленной задачи. Однако, сведения об использовании MOCVD для получения Ir-содержащих покрытий медицинского назначения были представлены в единичных работах [26,36], а данные о биологических характеристиках таких образцов отсутствовали.

Таким образом, основной фокус данной части работы был направлен на получение слоев металлического иридия на металлических материалах-носителях (Ti-6Al-4V, TiNi) и первичном тестировании биосовместимости образцов. В качестве такого «функционального отклика» изучена цитотоксичность в биологических средах, и проведен количественный анализ экстрактов на катионы металлов. Для оценки потенциала дальнейшего применения полученных слоев в антибактериальных гетероструктурах, исследовано окислительное высвобождение серебра с их поверхности.

3.2.1 Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из $[Ir(cod)(acac)]$

В качестве прекурсора для получения Ir-содержащих покрытий выбран комплекс $[Ir(cod)(acac)]$, как «базовый» комплекс циклооктадиеновой серии, для которого изучены давление насыщенного пара и процессы термодеструкции паров на нагретой поверхности (раздел 3.1.1.3). По данным *in situ* масс-спектрометрии, использование кислорода в качестве газа-реагента приводит к понижению температуры разложения паров комплекса в сравнении с проведением экспериментов в вакууме или в присутствии водорода (различие $> 200^\circ\text{C}$). Следовательно, в присутствии кислорода возможно получать покрытия при более низких температурах.

Это важно при осаждении слоев на TiNi в аспекте минимизации влияния температуры на параметры эффекта памяти формы, т.е. возврата к первоначальной форме при нагреве после пластической деформации. Данный эффект в значительной степени зависит от химического состава материала, текстуры и внутреннего напряжения [169]. Термическая обработка или окисление TiNi может привести к изменению влияющих факторов, а значит и свойств материала в целом. Например, показано, что окисление на воздухе в течении всего 30 минут при $300\text{--}500^\circ\text{C}$ приводит к появлению на поверхности TiNi фаз TiO_2 , металлического Ni и NiO [170]. С повышением температуры от 300 до 400°C в приповерхностных слоях возрастает концентрация никеля, что может облегчать его выделение в биологический раствор [171]. При более высоких температурах увеличивается толщина поверхностного слоя TiO_2 за счет диффузии ионов титана из объема сплава, вытесняющих ионы никеля в приповерхностные области [170]. Хотя при определенных параметрах термообработки таким образом возможно получить защитный слой, препятствующий выщелачиванию никеля, в целом, при толщине поверхностного оксида $0.1\text{--}10$ мкм наблюдается сильное ухудшение коррозионной стойкости [172]. Оксидные плёнки толщиной более 10 мкм обеспечивают защиту от коррозии, однако большинство из них растрескивается при деформации 3% [172].

Таким образом, во избежание проблем с увеличением концентрации поверхностного никеля и появлением толстого слоя оксида титана, в наших экспериментах верхняя граница температурного интервала осаждения фиксировалась на «нижней» отметке в 300°C . При проведении экспериментов MOCVD, целью которых является получение металлического покрытия в окислительной атмосфере, есть возможность формирования окисленного иридия. Выбранный прекурсор, $[Ir(cod)(acac)]$, ранее тестировали только в восстановительной атмосфере [111] или в процессах получения биметаллических покрытий [36]. Поэтому необходимо было определить параметры осаждения, для чего были использованы модельные подложки: пластины Si (100).

3.2.1.1. Характеристики образцов на Si (100)

Проведена серия МOCVD экспериментов с варьированием температуры осаждения (240–300°C) и скорости потока кислорода (2–8 л/ч) для изучения состава и микроструктурных особенностей формируемых Ir покрытий. Условия осаждения исследованных образцов приведены в таблице 3.11. Другие параметры поддерживали неизменными, причем температуру испарителя задавали 120°C, обеспечивающую давление насыщенных паров прекурсора 0.03 Торр.

Таблица 3.11. Условия осаждения, скорость роста и результаты РФА образцов покрытий, полученных из [Ir(cod)(асас)] на Si (100).

№	Параметры осаждения		Толщина, нм	Скорость роста, нм/мин	Состав (РФА)	Параметр элементарной ячейки Ir, Å	ОКР (Ir), нм	
	$v(\text{O}_2)$, л/ч	$T_{\text{осажд}}$, °C					(111)	(200)
1	2	240	360	6.0	Ir	3.839(2)	20(2)	9(1)
2	2	260	510	8.5	Ir	3.837(2)	23(2)	10(1)
3	2	300	760	12.7	Ir	3.839(2)	73(7)	84(9)
4	4	280	1220	20.4	IrO ₂ +Ir	3.841(2)	26(3)	19(2)
5	8	260	700	11.7	Ir+IrO ₂	3.840(2)	22(2)	11(1)

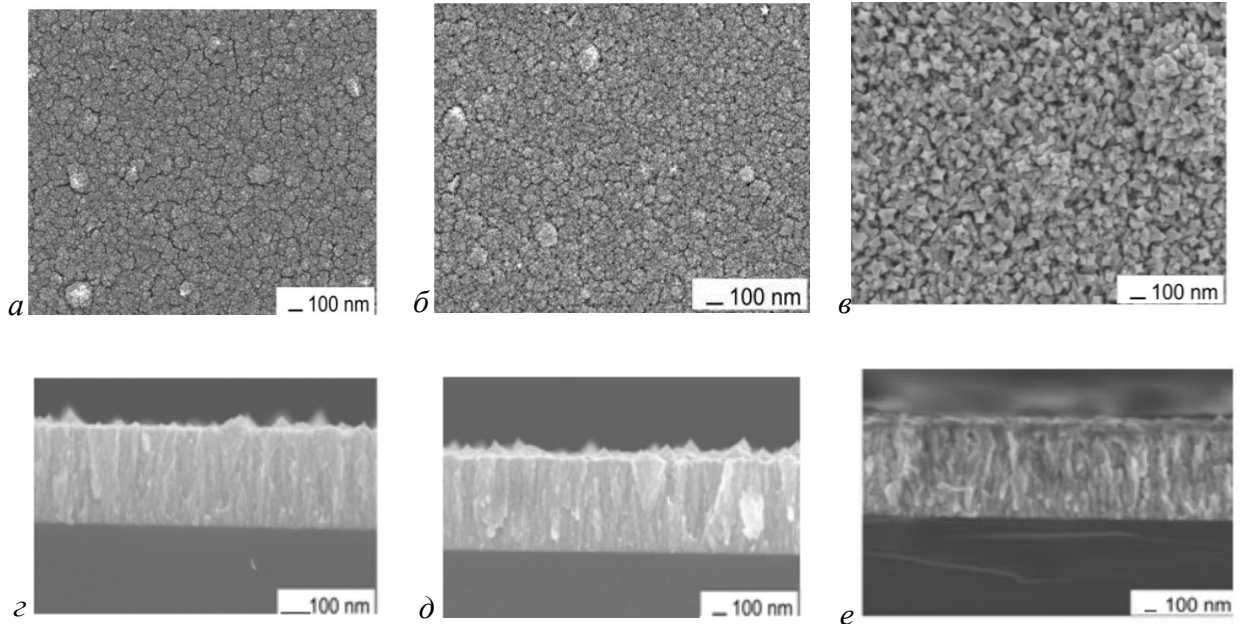


Рисунок 3.18. СЭМ-микрофотографии поверхности и поперечного склоа Ir покрытий на Si(100), полученных при $T_{\text{осажд}} = 240^\circ\text{C}$, 260°C и 300°C : образцы 1 (а, г), 2 (б, д), 3 (в, е), соответственно.

Поверхность покрытий, полученных при малом потоке кислорода (2 л/ч, образцы 1-3), образована мелкими частицами неправильной формы (Рисунок 3.18). В диапазоне 240–300°C

повышение температуры осаждения приводит к изменению размера частиц (от 10–20 нм в образцах **1** и **2** до 40–90 нм в образце **3**), и формы на X-образную (образец **3**). В образцах **1** и **2** такие частицы группируются в агломераты размерами 50-75 нм, менее выраженные для **1** (Рисунок 3.18*a*). Исследование поперечного сечения демонстрирует, что в данных условиях формируется столбчато-дендритная структура покрытия (Рисунок 3.18*a, б*). При низких температурах осаждения (образцы **1** и **2**) столбчатые образования плотно упакованы и образованы мелкими частицами, близкими по размерам к наблюдаемым на поверхности (Рисунок 3.18*a, б, г, д*). С повышением температуры осаждения (образец **3**) границы столбчатых образований проявляются более чётко, а их ширина увеличивается в соответствии с ростом составляющих их частиц (Рисунок 3.18*в, е*). Увеличение температуры осаждения с 240 до 300°C приводит к двукратному увеличению скорости роста.

В целом, столбчато-дендритная структура типична для металлических иридиевых слоев, полученных методом MOCVD в кинетическом режиме роста покрытий при заметных скоростях роста (от 2 нм/мин), вне зависимости от используемого прекурсора. Например, такая микроструктура отмечена для Ir покрытий, полученных из Ir(acac)₃ в присутствии водорода (400-500°C) [173] или из [Ir(cod)(Cp^{Me})] в присутствии кислорода (300-350°C) [112].

На основании данных РФА, слои, осажденные при потоке кислорода 2 л/ч, образованы поликристаллическим металлическим иридием (Таблица 3.11). На дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы (111) и (200) ГЦК-Ir при $2\theta = 40.7^\circ$ и 47.3° соответственно (Рисунок 3.19). Отношение интенсивностей рефлексов $I_{(111)}/I_{(200)}$ составляет 3.0–6.0, что свидетельствует о небольшой преимущественной ориентации в направлении (111): $I_{(111)}/I_{(200)} = 2$ для хаотично ориентированных кристаллитов. Средние размеры кристаллитов, рассчитанные по ОКР, соответствуют размерам частиц, оцененным по данным СЭМ. Следует отметить, что наличие небольшого плеча в области $2\theta = 39.2\text{--}40.2^\circ$ на дифрактограмме образца **3**, полученного при максимальной температуре осаждения (300°C), может свидетельствовать о наличии фазы оксида иридия (Рисунок 3.19).

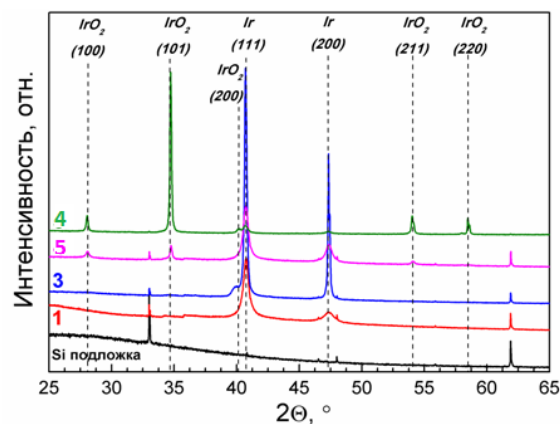


Рисунок 3.19. Дифрактограммы иридиевых покрытий на Si (100).

Увеличение скорости потока кислорода способствует образованию окисленного иридия. При двукратном увеличении этого параметра оксидная фаза становится доминирующей уже при 280°C (образец 4, Рисунок 3.19), тогда как повышение до 8 л/ч приводит к образованию кристаллического IrO₂ даже при 260°C (образец 5, Рисунок 3.19). В образце 4 наблюдается текстура кристаллитов IrO₂ в направления (101). Рассчитанные параметры элементарной ячейки оксида иридия ($a = 4.497(2) \text{ \AA}$, $c = 3.155(3) \text{ \AA}$) соответствуют тетрагональному IrO₂ ($a = 4.505 \text{ \AA}$, $c = 3.159 \text{ \AA}$, PDF 010-88-0288 [125]). Согласно ОКР, средний размер кристаллитов этой ориентации составляет 130 нм, кристаллитов с ориентацией (110) – 85 нм.

Появление оксидной фазы в покрытиях способствует изменению микроструктуры. В частности, на поверхности двухфазных образцов наблюдаются три типа частиц: (1) квадратные трубки, (2) неполные/закрученные трубки, (3) клиновидные стержни (Рисунок 3.20). В образце 5 образуются трубки обоих видов с диаметром около 30–50 нм и до 100 нм, соответственно (Рисунок 3.20в). Поверхность образца 4 (Рисунок 3.20б) в основном образована частицами (2) увеличенного размера (до 400 нм); также присутствуют частицы (3). В целом, наблюдаемые изменения формы частиц в зависимости от условий осаждения согласуются с выводами, описанными при изучении эволюции морфологии кристаллов IrO₂ в процессах MOCVD с использованием прекурсора [Ir(cod)Cp^{Me}] [174].

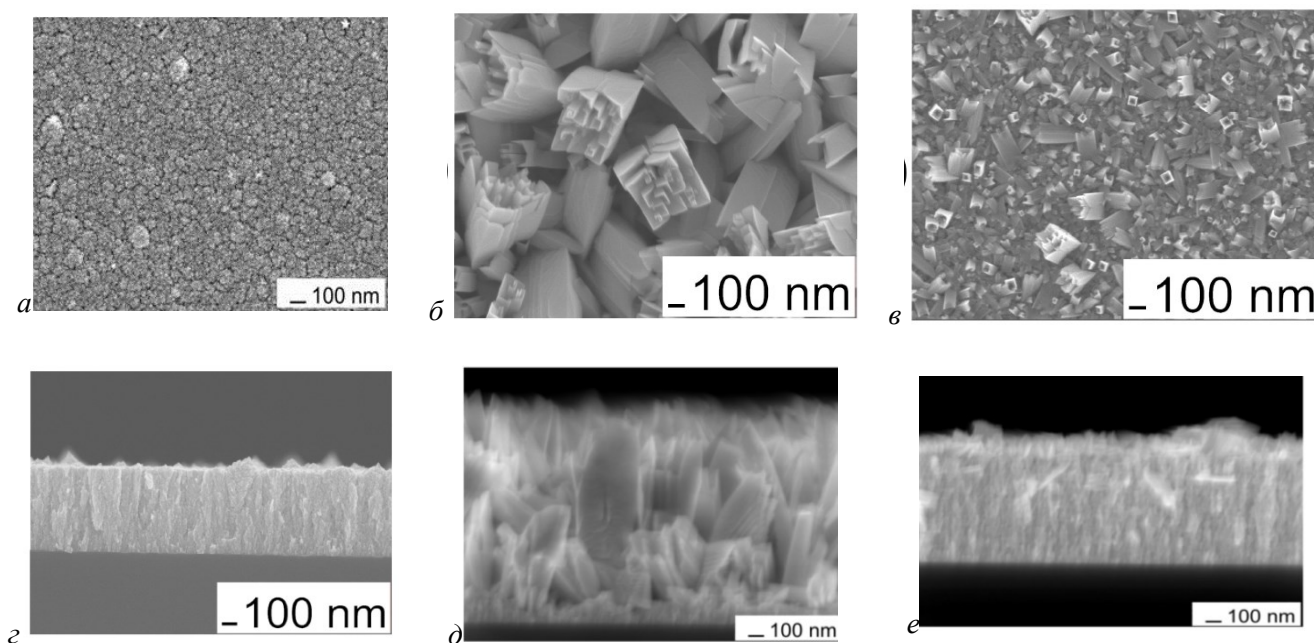


Рисунок 3.20. СЭМ-микрофотографии поверхности и поперечного сечения иридиевых покрытий на Si(100), образцы 2 (а, з), 4 (б, д), 5 (в, е)

Для обоих образцов отношения $I_{(111)}/I_{(200)}$ фазы металлического иридия близки друг к другу ($\sim 3-4$) и к значениям для образцов 1-3, полученных при меньшей скорости потока кислорода. Следует отметить, что во всех образцах ПЭЯ металлической фазы в пределах точности измерений (0.002 \AA) незначительно отличается от референтного литературного

значения ($a = 3.839 \text{ \AA}$, PDF 010-87-0715 [125]). Образцы с оксидной фазой **3** и **4** выбраны для более подробного исследования состава с помощью РФЭС. Спектры после травления Ar^+ (30 мин) представлены на рисунке 3.21.

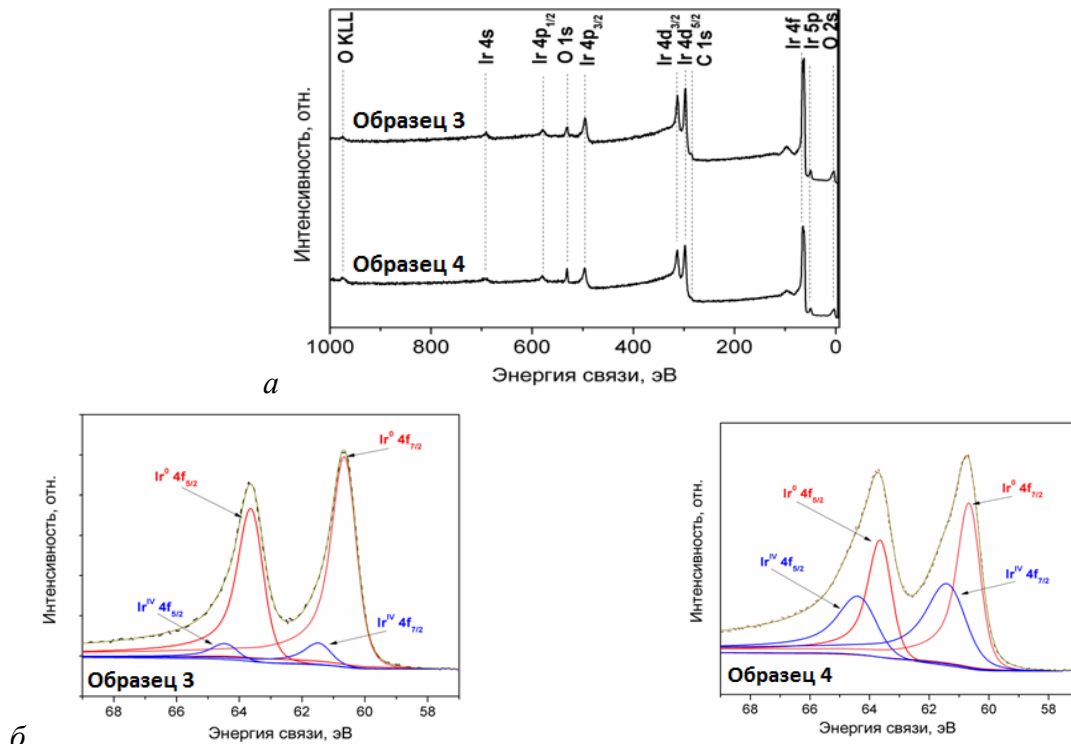


Рисунок 3.21. РФЭС-спектры иридиевых покрытий на Si(100) после травления Ar^+ (а); разложение спектров Ir 4f на компоненты (б).

Оба покрытия содержат только иридий, кислород и углерод (масс. %): Ir, 95.1; O, 3.2; C, 1.7 (образец **3**); Ir, 93.6; O, 5.3; C, 1.1 (образец **4**). Меньшее количество углерода в образце **4**, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации кислорода в реакторе. Анализ пиков Ir 4f показывает, что в обоих образцах иридий присутствует в двух состояниях: Ir^0 (E_b (Ir 4f_{7/2}) = 60.7 эВ) и Ir^{IV} из IrO_2 (E_b (Ir 4f_{7/2}) = 61.4 эВ) [175]. Следует отметить, что содержание окисленного иридия в образце **4** значительно выше по сравнению с образцом **3**, при этом Ir^{IV} даже является преобладающим компонентом (доля окисленной формы составляет 52 ат.%). Для компонента Ir^{IV} 4f_{7/2} наблюдается уширение: значение полуширины составляет 1.50 эВ, что более чем в полтора раза больше, чем для Ir^0 (0.90). Это может свидетельствовать о наличии аморфного оксида [175]. В случае образца **3** обе составляющие пика Ir 4f_{7/2} близки: его значения полуширины соответствуют 0.90 эВ и 0.96 эВ для Ir^0 и Ir^{IV} , соответственно. Доля окисленной формы: 12 ат. %.

Таким образом, данные РФА и РФЭС, на основании которых можно сделать вывод об увеличении содержания кислорода и преобладании фазы IrO_2 в образце **4** по сравнению с образцом **3**, коррелируют между собой.

3.2.1.2. Осаждение и характеристика образцов на Ti-6Al-4V и TiNi

Условия осаждения образца **2** выбраны для получения металлических Ir-покрытий на образцах материалов медицинских сплавов (Ti-6Al-4V, TiNi), поскольку в данном образце отсутствует фаза кристаллического оксида, а скорость роста покрытия достаточно высока, чтобы обеспечить столбчато-дендритную микроструктуру с наиболее выраженными агломератами. Микрофотографии поверхности Ir покрытий на TiNi и Ti-6Al-4V (образцы **Ir/TiNi** и **Ir/Ti-6Al-4V**, соответственно) приведены на Рисунок 3.22, типичные дифрактограммы – на Рисунке 3.23.

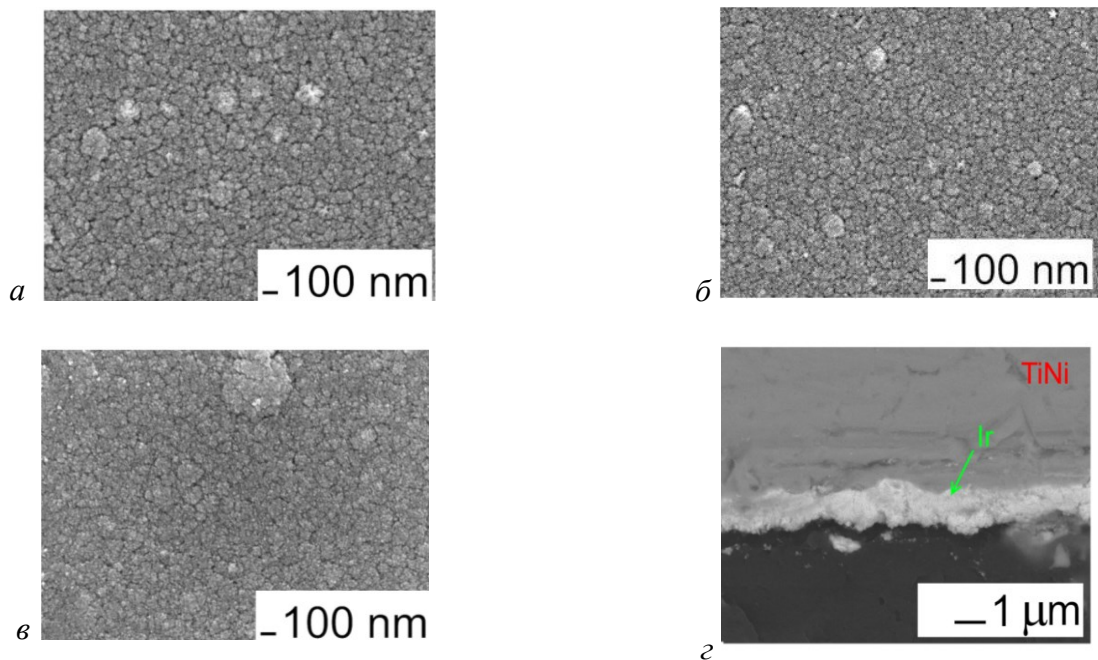


Рисунок 3.22. СЭМ микрофотографии Ir покрытий на Si (а) Ti-6Al-4V (б) TiNi (в) скол образца на TiNi (г).

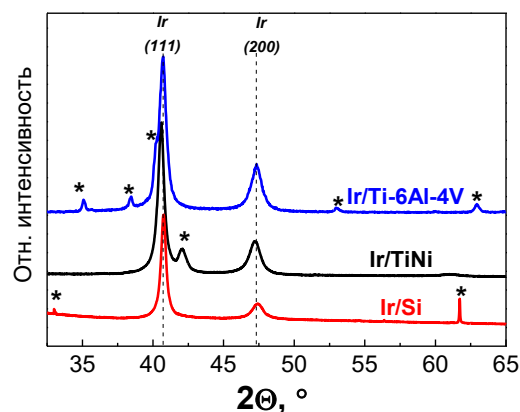


Рисунок 3.23. Дифрактограммы Ir покрытий на Si (100), TiNi и Ti-6Al-4V,
*- рефлекссы подложек.

СЭМ исследование показывает схожую морфологию поверхности покрытий на Si, TiNi и Ti-6Al-4V, образованную мелкими частицами неправильной формы. Размеры кристаллитов образцов Ir/TiNi и Ir/Ti-6Al-4V, ориентированных в направлении (200), определенные из ОКР,

лежат в интервале 11-12 нм. В пределах погрешности это коррелирует с данными для покрытий Ir на подложке Si (Таблица 3.11, образец 2). Рефлекс Ir (111) накладывается на соответствующий пик Ti-6Al-4V подложки, что не позволяет рассчитать ОКР для кристаллитов, ориентированных в этом направлении. Для образца на TiNi оцененный размер кристаллитов такой ориентации составляет 20 нм, что практически совпадает с модельным образцом на Si(100). Относительная интенсивность рефлексов $I_{(111)}/I_{(200)}$ в покрытиях на TiNi и Ti-6Al-4V изменяется в пределах 3-5, тогда как для модельного образца 2 это соотношение составляет 3. Таким образом, на основании данных СЭМ и РФА, показано, что подложка (Si, TiNi или Ti-6Al-4V) не оказывает заметного влияния на микроструктуру формирующихся покрытий, ориентацию и размер кристаллитов.

По данным СЭМ поперечного сечения (Рисунок 3.22г), толщина покрытия на TiNi составляет 900 нм, что немного больше в сравнении с образцами, полученными в аналогичных условиях на кремнии (680-700 нм). Оценка адгезии полученных Ir-покрытий к металлическим подложкам методом скотч-теста показала отсутствие отслоения.

Для образца Ir/TiNi проведено подробное исследование состава покрытия методом РФЭС. Зависимость состава от времени травления Ag^+ показана на Рисунке 3.24, спектры отдельных элементов – на Рисунке 3.25. После 10 мин травления состав по глубине практически не меняется: основным компонентом покрытия является Ir (~91.5 ат. %), присутствуют примеси углерода (~8.0 ат. %) и кислорода (<0.5 ат. %). Компоненты подложки TiNi появляются после 110 мин травления.

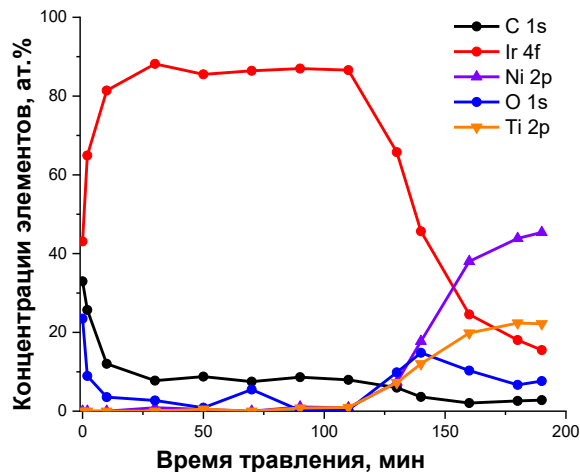


Рисунок 3.24. Зависимость состава образца Ir/TiNi от времени травления Ag^+ (данные РФЭС).

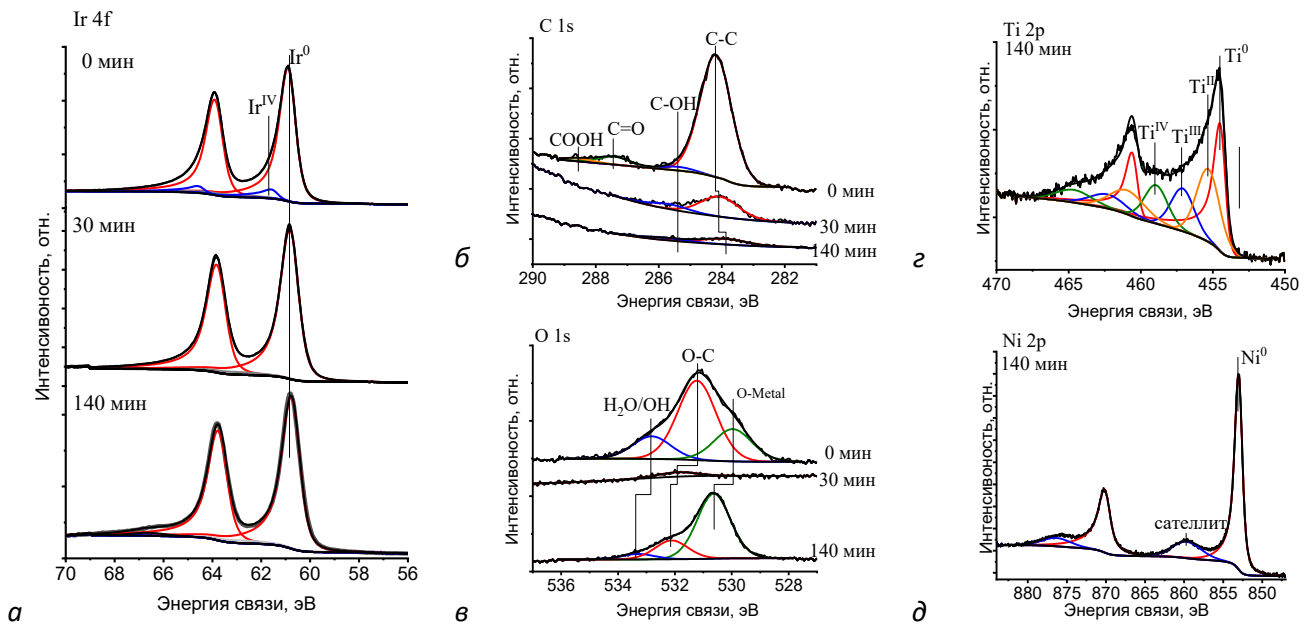


Рисунок 3.25. РФЭС-спектры образца Ir/TiNi при различном времени травления Ag^+ : Ir 4f (а); C 1s (б); O 1s (в); Ti 2p (г); Ni 2p (д).

Анализ спектров Ir 4f (Рисунок 3.25а) показывает, что на поверхности покрытия иридий присутствует в двух состояниях: Ir⁰ (E_b (Ir 4f_{7/2}) = 60.9 эВ) и Ir^{IV} (E_b (Ir 4f_{7/2}) = 61.5 эВ), однако количество окисленной формы незначительно (8.0%). При травлении вглубь образца и на границе «покрытие-подложка» присутствуют только компоненты, относящиеся к металлическому иридию. Таким образом, в целом примесь окисленного иридия не превышает 0.5%.

Разложение спектра C 1s (Рисунок 3.25б) показывает, что на поверхности присутствуют различные углеродные группы: C-C, C-OH, C=O и COOH с энергиями связи 284.2 эВ, 285.4 эВ, 287.4 эВ, 288.6 эВ, соответственно. При этом C-C является основным компонентом, а при травлении интенсивности меняются так, что в глубине пленки (после 30 мин) остаются C-C и C-OH компоненты. Вклад последней компоненты увеличивается на границе «покрытие-подложка». В спектр O 1s (Рисунок 3.25в) на поверхности вносят вклад 3 компонента: O-M (относящийся к оксиду иридия), H₂O/OH и C-O с энергиями связи 530.0 эВ, 531.2 эВ и 532.9 эВ, соответственно. В глубине пленки вклады от кислорода небольшие, и единственная компонента с энергией связи 531.9 эВ относится к C-O связям. При подходе к поверхности подложки наблюдается рост компоненты, относящейся к оксидам металла, причем энергия связи (530.6 эВ) заметно отличается от аналогичной компоненты на поверхности. Анализ спектров Ti 2p (Рисунок 3.25г) показывает, что появление оксидной фазы обусловлено окисленными состояниями титана (Ti^{II} – 455.3 эВ, Ti^{III} – 457.1 эВ, Ti^{IV} – 458.9 эВ). Доля металлического титана составляет 38.5% от всего (454.4 эВ), а в Ni 2p (Рисунок 3.25д) спектре проявляются только особенности, характерные для металлического никеля (853.0 эВ). Наличие окисленного титана и обогащение никелем ожидаемо

для поверхности TiNi после термообработки в окислительных условиях [170] (раздел 3.2, страница 109).

3.2.1.3. Исследование функционального отклика образцов на материалах имплантатов

3.2.1.3.1. Оценка биосовместимости образцов на Ti-6Al-4V и TiNi

Для оценки биосовместимости получена серия образцов Ir/Ti-6Al-4V, Ir/TiNi, покрытых со всех сторон. Эти группы образцов и исходные подложки Ti-6Al-4V и TiNi помещали в культуральную среду на 72 часа, после чего образцы извлекали и исследовали методами СЭМ и РФА. Отличия в микроструктуре и размерах кристаллитов покрытий после выдержки не обнаружены. Для полученных экстрактов (растворов после выдержки) определяли pH, содержание металлов и цитотоксичность по отношению к клеткам линии Man-1 по сравнению со стандартной культуральной средой в качестве контроля.

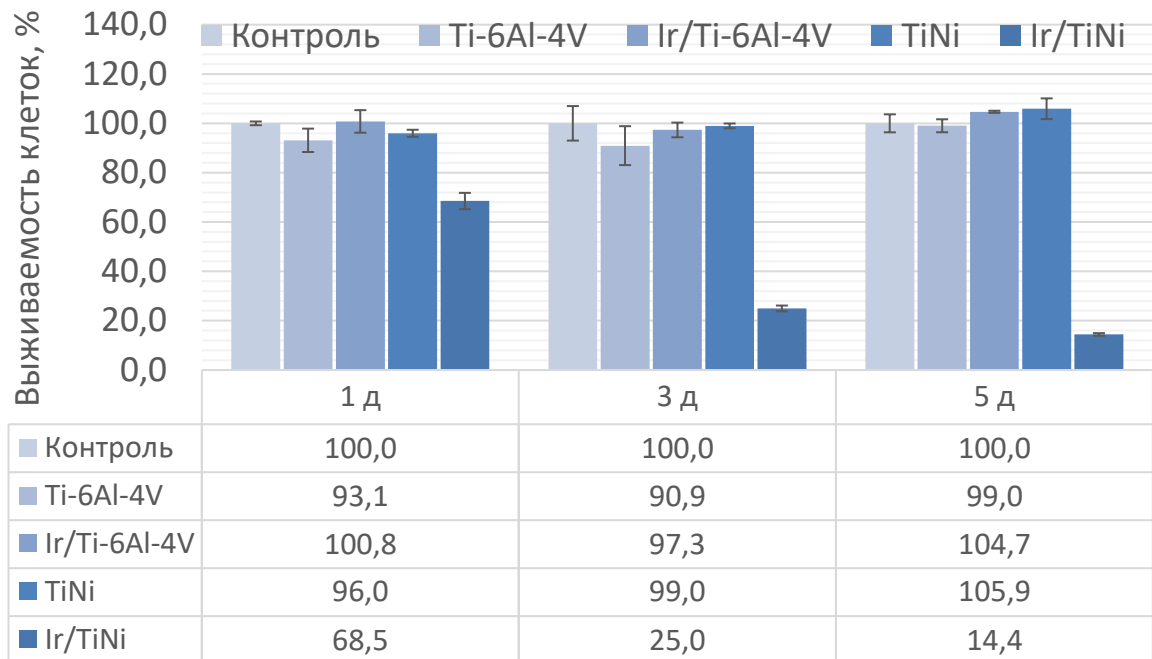


Рисунок 3.26. Выживаемость клеток Man-1, культивируемых в течение 1, 3 и 5 суток в экстрактах, полученных с использованием образцов Ti-6Al-4V, Ir/Ti-6Al-4V, TiNi и Ir/TiNi, по сравнению с культуральной средой (контроль).

Выживаемость клеток в экстрактах изучали в течение 1, 3 и 5 суток (Рисунок 3.26). Следует отметить, что материал считается биосовместимым, если выживаемость клеток более 90% [176]. Для всех экстрактов, кроме Ir/TiNi, доля жизнеспособных клеток превышает 90%, причем наблюдается увеличение процента выживаемости к концу исследования. После окончания исследования, морфология клеток Man-1 веретенообразная, сходная с таковой в контрольной группе (Рисунок 3.27). Это свидетельствует о стандартной пролиферации клеток. Напротив, в случае экстракта, полученного с использованием образцов Ir/TiNi, форма клеток

отличается (Рисунок 3.27*д*): наблюдается динамическое цитотоксическое действие, приводящее к гибели большинства клеток в течение 5 дней (Рисунок 3.26).

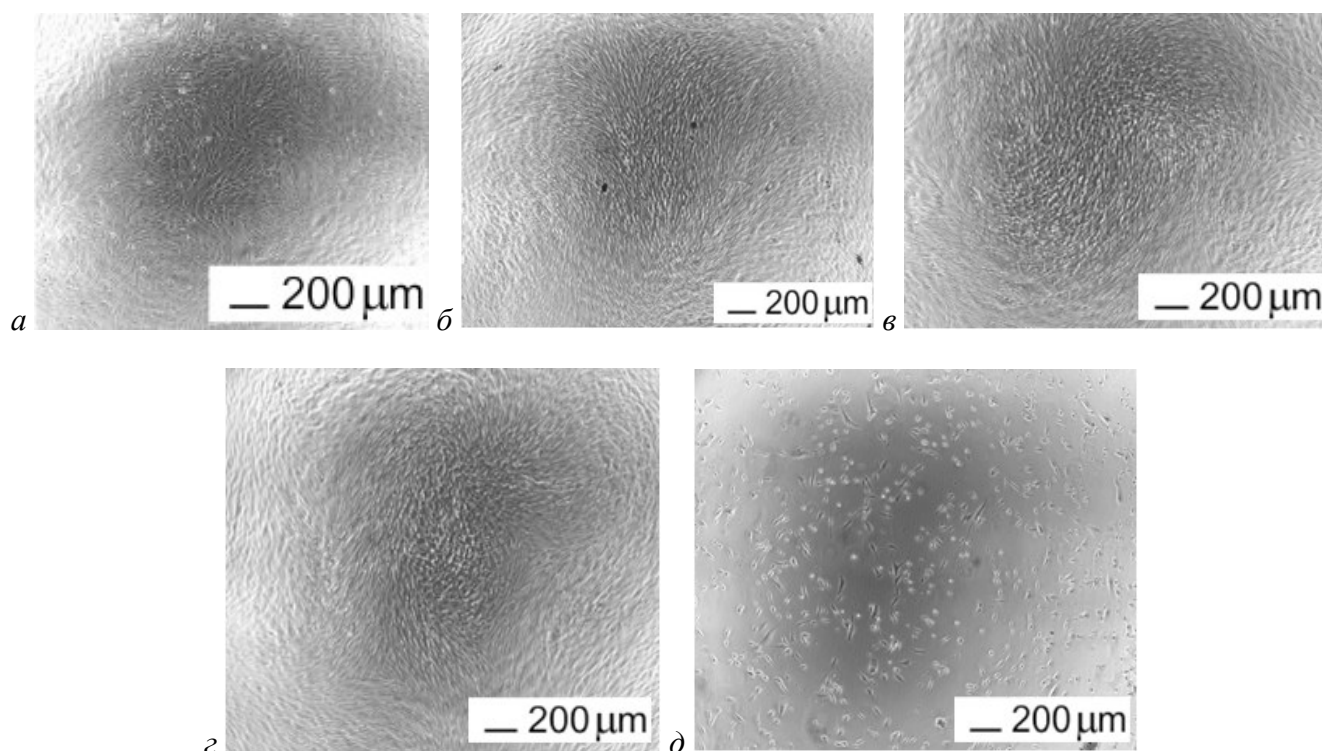


Рисунок 3.27. Морфология клеток Man-1, культивируемых в экстракционных средах в течение 5 дней: контроль (*a*), Ti-6Al-4V (*б*), TiNi (*в*), Ir/Ti-6Al-4V (*г*), Ir/TiNi (*д*)

Установлено, что для всех образцов различие в pH с контрольным раствором не превышает 0.5 (Таблица 3.12). Таким образом, изменение кислотности среды не может являться причиной гибели клеток. Другим токсическим фактором может быть действие растворимых форм металлов, в частности, никеля [177], поэтому мы проверили его содержание методом АЭС (Таблица 3.12). Действительно, экстракты, полученные с использованием образцов Ir/TiNi, и проявляющие токсическое действие, отличаются высоким содержанием никеля (0.86 мкг/мл). Для группы TiNi концентрация никеля в экстрактах более чем на порядок меньше.

Таблица 3.12. Характеристики экстрактов, полученных при выдерживании исследуемых образцов в культуральной среде.

Образец	pH	Концентрация Ni, мкг/мл
Контроль	7.22	< п/о
Ti-6Al-4V	7.71	< п/о
Ir/Ti-6Al-4V	7.58	< п/о
TiNi	7.52	0.056
Ir/TiNi	7.71	0.860

По-видимому, увеличенное содержание никеля в экстрактах из Ir/TiNi обусловлено электрохимическим эффектом в гальванической паре Ni-Ir, где Ni становится жертвенным анодом. Проникновение раствора к подложке, где существует данная гальванопара, возможен вследствие микроструктуры Ir покрытий, а именно, наличие зазоров между столбчатыми дендритными образованиями (по всему образцу, рисунок 3.28а) и больших трещин (на месте дефектов исходной поверхности TiNi, рисунок 3.28б, в). В свою очередь, такая микроструктура обусловлена высокой скоростью роста столбчатого покрытия в вертикальном направлении.

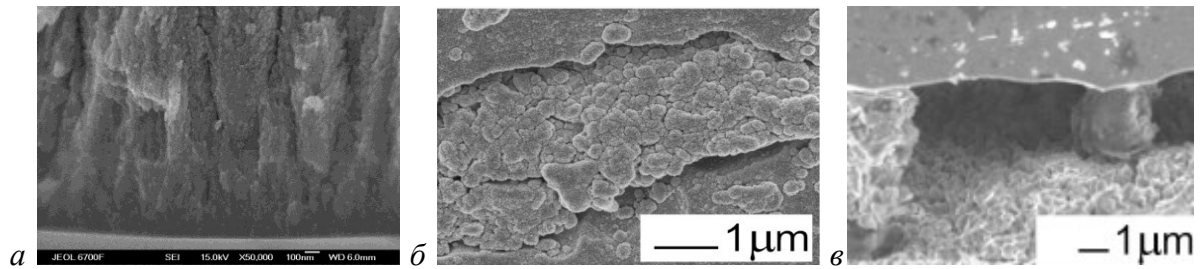


Рисунок 3.28. СЭМ-микрофотографии зазоров между столбчатыми дендритными образованиями в Ir покрытии (а) и трещин в покрытии Ir/TiNi (б) на месте микродефектов исходного TiNi (в).

Таким образом, показано, что образцы Ir/TiNi с покрытием столбчато-дендритной микроструктуры не могут быть использованы в имплантации по причине выраженной цитотоксичности. Возможным решением этой проблемы, связанной с выщелачиванием никеля, является получение на поверхности TiNi защитного компактного подслоя. С другой стороны, в случае подложки из титанового сплава, подобных проблем не наблюдается, т.е. образцы Ir/Ti-6Al-4V могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования биологических свойств и формирования антибактериальных гетероструктур с серебром.

3.2.1.3.2. Оценка влияния Ir-содержащего покрытия на растворение Ag

Для оценки влияния иридиевого покрытия на процесс выделения серебра, на поверхности непокрытого Ti-6Al-4V и образца с покрытием (Ir/Ti-6Al-4V), полученного в условиях, описанных ранее в 3.2.1.2, были нанесены наночастицы серебра (AgNPs) методом PVD. В полученных образцах (Ag/Ti-6Al-4V и Ag/Ir/Ti-6Al-4V) серебро слабо детектируется методом ЭДС (рисунок 3.29в), а на дифрактограммах видны только рефлексы подложки и покрытия металлического иридия. Это обусловлено малым содержанием Ag: 8–9 мкг/см² на основании АЭС. По данным СЭМ, серебро тонким несплошным слоем покрывает исходную поверхность Ti-6Al-4V подложки или Ir покрытия, и наблюдается формирование отдельных частиц Ag округлой или овальной формы размерами ~ 3 нм (Рисунок 3.29а, б). Было показано, что частицы с размерами менее 10 нм обладают наиболее выраженными антибактериальными свойствами [178].

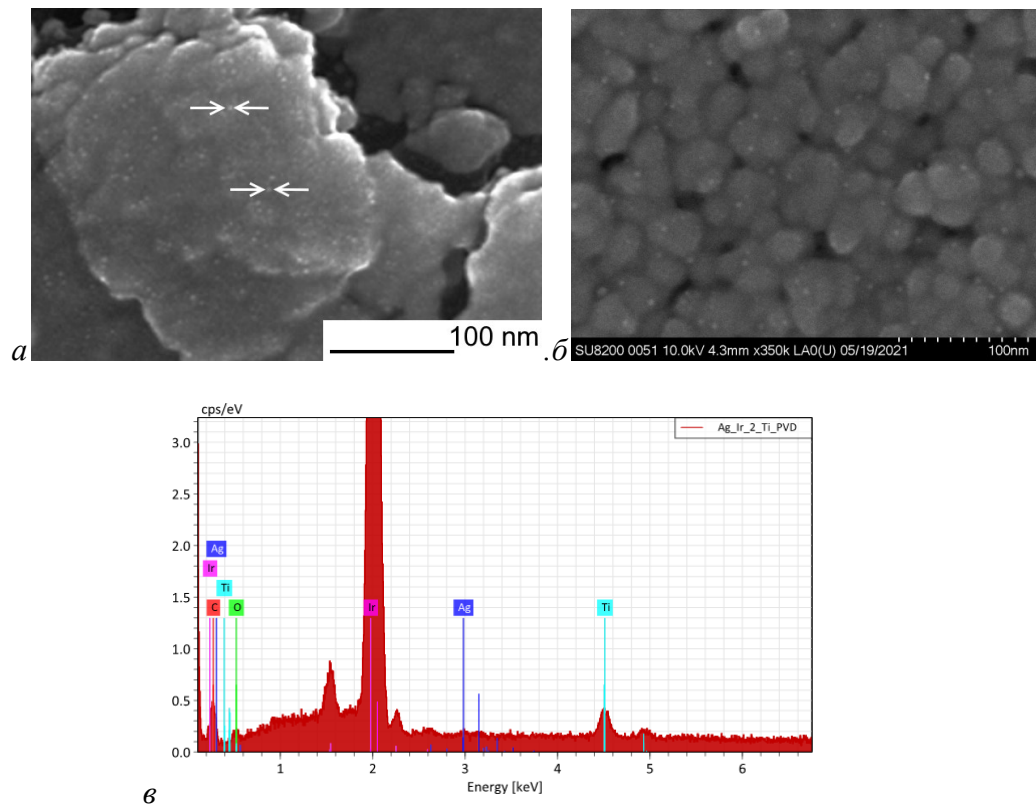


Рисунок 3.29. СЭМ-микрофотографии образцов Ag/Ti-6Al-4V (а) и Ag/Ir/Ti-6Al-4V (б); ЭДС-спектр Ag/Ir/Ti-6Al-4V (в).

Полученные образцы помещали в модельный физиологический раствор (PBS – фосфатный буферный раствор) и методом АЭС определяли содержание в нём серебра через 1.25 ч, 2 ч, 4 ч, 24 ч и 48 ч. Нормировку проводили на площадь геометрической поверхности образцов. Динамика окислительного выделения серебра представлена на рисунке 3.30. Важно отметить, что активная фаза выделения серебра имеет решающее значение для антибактериального действия покрытий [179]. Так, показано, что в первые 1-3 часа после имплантации происходит наиболее активная бактериальная адгезия, а после 24 часов некоторые бактерии уже образуют биопленку, в которой приобретают повышенную устойчивость [179]. Таким образом, необходимо обеспечить высокую концентрацию антибактериального агента в течение первых суток для ингибирования первоначальной адгезии бактерий.

В случае образцов Ag/Ti-6Al-4V, активная фаза процесса растворения Ag заканчивается за 4 часа, после чего концентрация серебра стабилизируется на уровне 0.4 мкг/см^2 . Для образца Ag/Ir/Ti-6Al-4V данный процесс протекает активнее: за первые 4 часа достигается концентрация 1.8 мкг/см^2 , что более, чем в 4 раза выше. Активная фаза выделения серебра в данном случае завершается через 24 часа. В целом, уменьшение скорости выделения серебра со временем, т.е. выход на постоянные значения концентрации Ag, представляет типичную картину для биологических сред и моделирующих их растворов [179–181]. Этот эффект может быть связан с пассивацией поверхности Ag малорастворимыми соединениями (например,

хлорида и фосфата серебра в случае PBS) [179]. В нашем случае можно предположить, что происходит пассивация слоя Ag после полного растворения более «активной» формы (наночастицы). При этом для образца Ag/Ir/Ti-6Al-4V до пассивации успевает раствориться заметно большее количество серебра, т.е. присутствие Ir активизирует процесс окислительного растворения Ag.

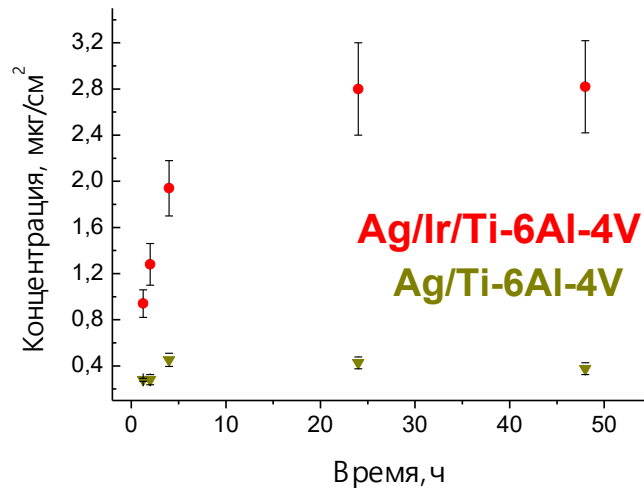


Рисунок 3.30. Зависимость изменения концентрации серебра от времени.

В целом, полученный результат подтверждает литературные данные о концепции расходоуемого жертвенного анода, реализующегося в биметаллической системе Ag/Ir [50,51]. Более того, в случае Ag/Ir/Ti-6Al-4V достигается более высокая концентрация антибактериального компонента в растворе, чем для Ag/Ti-6Al-4V, а динамика его выделения имеет более пролонгированный характер (24 часа). Это перспективно для предотвращения наиболее значительной адгезии бактерий в критической постимплантационной период (первые сутки после операции). Таким образом, проведенный модельный эксперимент стимулирует дальнейшие исследования в области разработки пленочных антибактериальных материалов, содержащих Ir.

3.2.2. Осаждение и характеристика Ir-содержащих компактных покрытий из $[Ir(CO)_2(acac)]$

Для того чтобы перейти к дальнейшим разработкам антибактериальных гетероструктур для TiNi имплантатов, необходимо решить проблему активизации растворения никеля при нанесении Ir покрытия развитой микроструктуры (раздел 3.2.1.3.1). С этой целью выбрана стратегия формирования компактного защитного Ir подслоя методом MOCVD, для чего на первых стадиях формирования покрытия необходимо обеспечить большую плотность относительно малых Ir частиц на поверхности подложки [182]. Последующее слияние таких зародышей в пленку без существенного увеличения их размеров приводит к нужной

микроструктуре. Подобные процессы обычно требуют низких скоростей роста и сравнительно невысоких температур осаждения.

Показано, что малые частицы могут быть получены в процессах MOCVD с использованием $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в восстановительной атмосфере при $\sim 400^\circ\text{C}$ [183]. Более того, окислительная атмосфера во время процесса MOCVD приводит к обогащению никелем граничных слоев подложки (рисунок 3.25, раздел 3.2.1.2). Это типичный результат при термообработке TiNi , обусловленный диффузией никеля или его окисленной формы через образующийся слой оксида титана [184–186]. Наличие тонкого слоя NiO на поверхности способствует более эффективному выделению никеля в раствор [184]. Хотя в нашем случае не наблюдалось появления окисленных форм никеля (рисунок 3.25), увеличенная концентрация этого металла на поверхности также нежелательна в аспекте его дальнейшего выщелачивания.

Таким образом, для нанесения компактных слоев Ir методом MOCVD выбрана восстановительная атмосфера. Для реализации низких температур осаждения в таких процессах перспективны карбонильные комплексы иридия(I). В частности, для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ исследована термостабильность паров в присутствии H_2 , и отмечены значительно более низкие температуры начала разложения в сравнении с $\text{Ir}(\text{acac})_3$: $180\text{--}200^\circ\text{C}$ и $410\text{--}420^\circ\text{C}$, соответственно [71]. Для проведения MOCVD экспериментов был выбран «базовый» прекурсор карбонильной серии, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$. Поскольку при наличии CO-лигандов разложение комплексов потенциально может быть стимулировано действием ультрафиолетового облучения [119], в данной работе мы протестировали эту возможность на примере вакуумного ультрафиолета (ВУФ).

Выбранный прекурсор, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$, ранее использовался только в процессах импульсного MOCVD [71]. Поэтому необходимо было провести подбор соответствующих условий осаждения в проточном MOCVD реакторе, для чего были использованы модельные подложки: пластины $\text{Si}(100)$.

3.2.2.1. Характеристики образцов на $\text{Si}(100)$

С целью формирования компактных покрытий, параметры процессов MOCVD задавали таким образом, чтобы обеспечить низкие скорости роста (не более 1 нм/мин). Для изучения состава и микроструктурных особенностей формируемых покрытий проведены эксперименты с варьированием температуры осаждения ($280\text{--}300^\circ\text{C}$) и испарителя ($60\text{--}80^\circ\text{C}$), времени осаждения (60–120 мин), а также присутствия ВУФ-облучения. Условия осаждения и парциальные давления паров прекурсора показаны в таблице 3.13. Другие параметры процесса поддерживали неизменными.

Таблица 3.13. Условия осаждения и скорость роста образцов иридиевых покрытий на Si (100).

№	$T_{\text{осажд.}}$, °C	$T_{\text{исп.}}$, °C	$P_{\text{прекурсора.}}$, Torr	τ , мин	ВУФ	Скорость роста, нм/мин	Толщина, нм
1	280	80	0.052	60	-	0.67	40
2		80	0.052	60	+	0.83	50
3		60	0.008	120	+	0.71	85
4	300	60	0.008	120	+	0.54	60

Все образцы с покрытиями визуально имеют зеркальную металлическую поверхность, однако на их дифрактограммах не наблюдается никаких рефлексов, кроме подложки Si(100). Это указывает на низкую кристалличность/аморфность всех полученных покрытий. Присутствие иридия детектируется в спектрах ЭДС. Соответствующие данные приведены в Приложении 6.

На основании данных СЭМ установлено, что все покрытия образованы мелкими и визуально однородными частицами (оценка размеров: 10-20 нм). Сравнение образцов **1** и **2** демонстрирует эффект ВУФ стимуляции: активация ультрафиолетом увеличивает скорость роста (Рисунок 3.31а, б, Таблица 3.13). Это может указывать на ускорение процесса термодеструкции паров прекурсора и, следовательно, более высокую плотность зародышеобразования, что приводит к формированию более компактной микроструктуры (Рисунок 3.31б). Поэтому последующие образцы получены с использованием ВУФ-стимуляции.

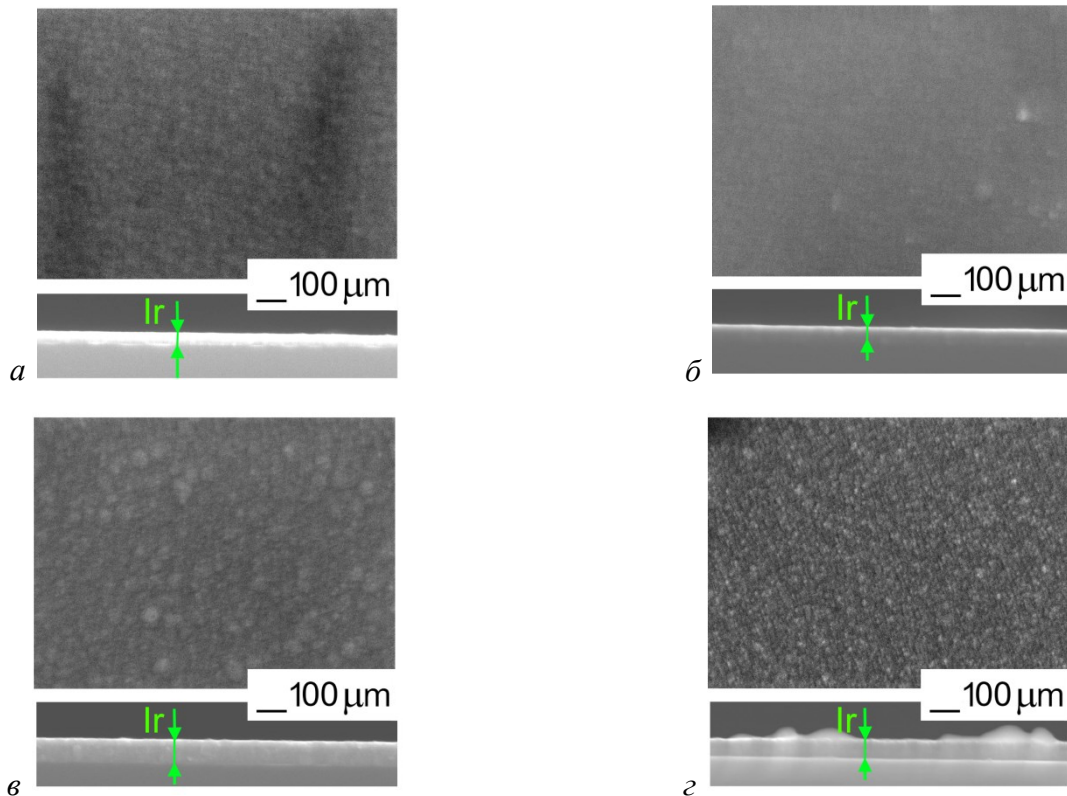


Рисунок 3.31. СЭМ-микрофотографии поверхностей и поперечных сечений пленок иридия на подложках Si(100): образец **1** (а), образец **2** (б), образец **3** (в), образец **4** (г).

Снижение температуры испарителя (образцы **2** и **3**) приводит к уменьшению концентрации прекурсора в реакторе и снижению скорости роста покрытия (Таблица 3.13). В то же время, увеличение времени осаждения позволяет получать более толстые пленки без существенной потери качества целевой микроструктуры. Однако, в данном случае наблюдаются более выраженные признаки агломерации (Рисунок 3.31*в*). Повышение температуры осаждения (образцы **3** и **4**) также приводит к уменьшению скорости роста пленки, поскольку начинается разложение паров прекурсора в газовой фазе, т.е. часть вещества не достигает подложки. Частицы в данном образце более равномерно распределены по поверхности (Рисунок 3.31*г*).

3.2.2.2. Осаждение и характеристика образцов на TiNi

Компактный подслоя. Условия осаждения образца **3** использованы для получения защитного иридиевого подслоя на TiNi. С целью четкого отличия от серии Ir покрытий с развитой микроструктурой, описанной в разделе 3.2.1.3.1, эта группа образцов обозначена **Ir'/TiNi**.

На дифрактограммах Ir'/TiNi отчетливо видны только рефлексы подложки (Рисунок 3.32). Однако небольшое плечо в области $2\theta = 40.7^\circ$ можно отнести к металлическому иридию ((111) отражение ГЦК-Ir) низкой кристалличности. Данные ЭДС подтверждают наличие пленки иридия (Приложение 6).

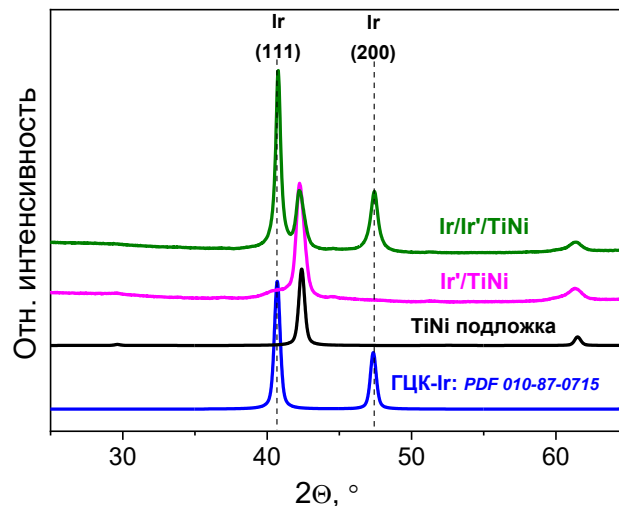


Рисунок 3.32. Дифрактограммы иридиевых покрытий на TiNi.

Количественный состав полученного покрытия исследовали методом РФЭС. Зависимость концентрации элементов от глубины травления представлены на Рисунке 3.33, спектры отдельных элементов – на Рисунке 3.34. После снятия поверхностного загрязнения содержание примесей в покрытии небольшое: 1.5 ат. % углерода и 0.5 ат. % кислорода. После 50 мин травления количество углерода возрастает, достигая 11 ат. % к границе «покрытие-подложка» (100 мин). Это коррелирует с предположением об участии аморфных

углеродсодержащих продуктов в начальных стадиях роста мелкодисперсных Ir покрытий в восстановительной атмосфере [183]. Следует отметить, что в отличие от образца Ir/TiNi, полученного в окислительной атмосфере, в данном случае обогащения поверхностных слоев подложки никелем не наблюдается (Рисунок 3.33, 110-150 мин травления).

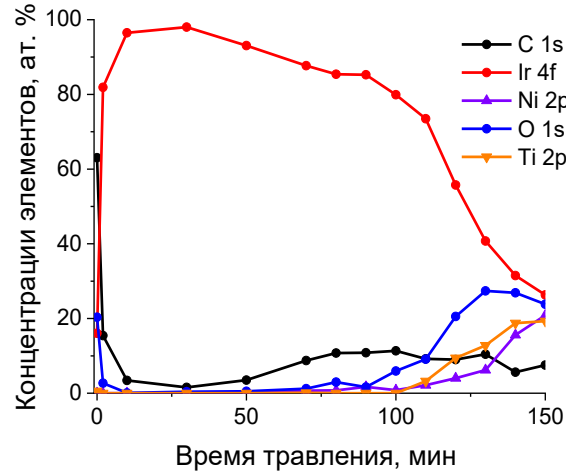


Рисунок 3.33. Зависимость состава образцов Ir⁺/TiNi от времени травления Ag⁺ (данные РФЭС).

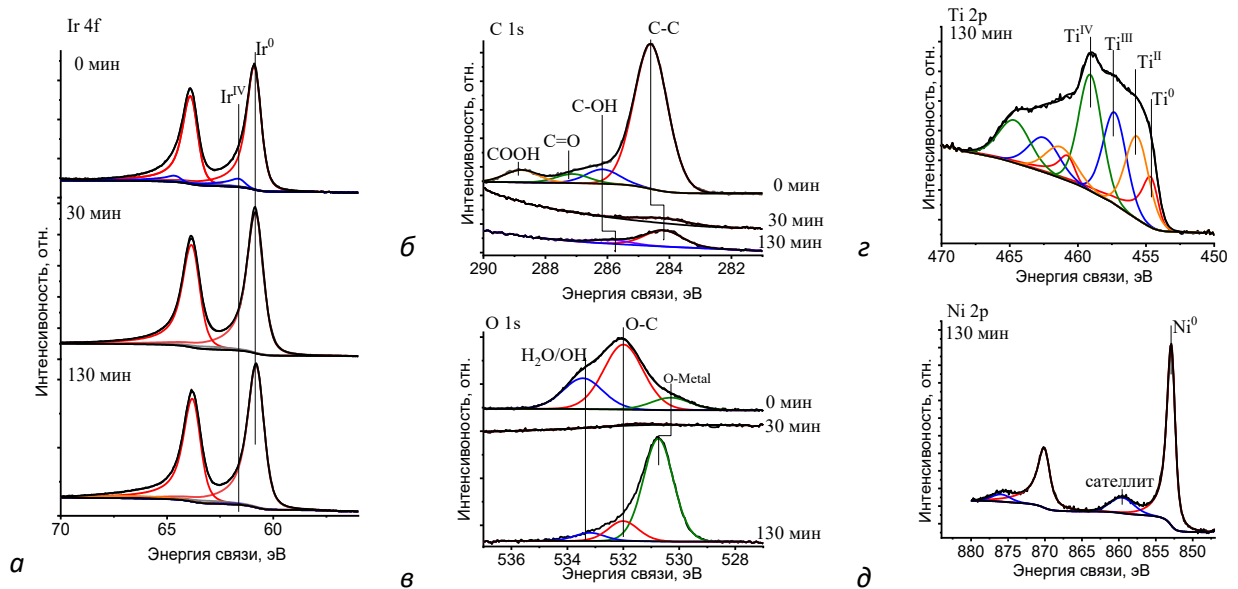


Рисунок 3.34. РФЭС-спектры образца Ir⁺/TiNi при различном времени травления Ag⁺: Ir 4f (а); C 1s (б); O 1s (в); Ti 2p (з); Ni 2p (д).

Результаты анализа спектров отдельных элементов, в целом, близки к таковым для образца Ir/TiNi (Рисунок 3.25, раздел 3.2.1.2). В частности, окисленная фаза иридия (E_b (Ir 4f_{7/2}) = 61.5 эВ) присутствует только на поверхности и в небольшом количестве (9 ат.%). При рассмотрении форм углерода (Рисунок 3.34б) необходимо отметить появление компоненты C-OH (E_b = 285.8 эВ) при приближении к границе «покрытие-подложка». Это указывает на неполное разложение лигандов прекурсора, т.е. подтверждает наличие углеродсодержащих продуктов, упомянутых выше. Спектры O1s и Ti 2p (Рисунок 3.34в, з) также показывают наличие на

поверхности подложки окисленных форм титана (суммарным вклад 85%), тогда как никель находится в металлическом состоянии.

По данным СЭМ, форма и размеры частиц на поверхности Ir'/TiNi соответствуют наблюдаемым на модельном образце Si (100). На гладких участках покрытия частицы распределены сравнительно равномерно, однако первичная неоднородность поверхности TiNi приводит к образованию глобулярных первичных агломератов Ir' (~0.1–0.2 мкм, Рисунок 3.35б). Они группируются во вторичные агломераты размером до 1.5 мкм (Рисунок 3.35б), по-видимому, в местах микродефектов поверхности TiNi (Рисунок 3.35а). Следует подчеркнуть, что в слое Ir практически отсутствуют трещины и просветы, что позволяет рассчитывать на эффективность полученного защитного покрытия.

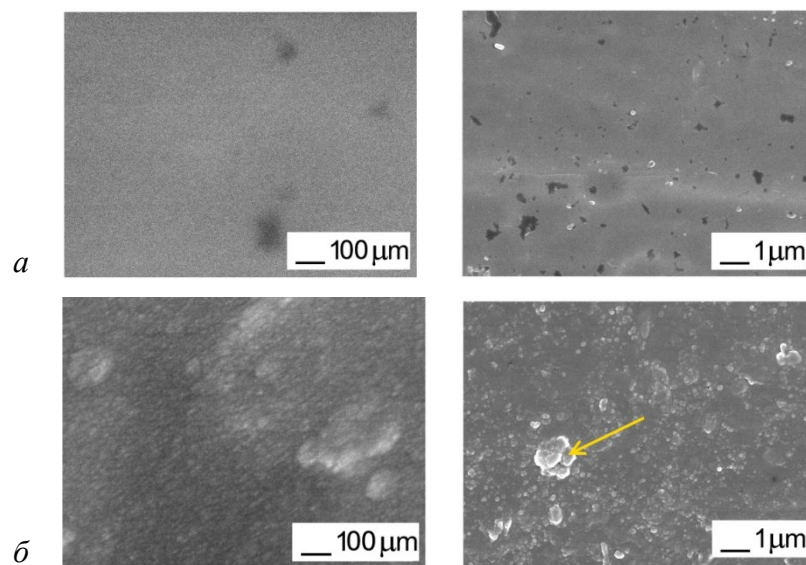


Рисунок 3.35. СЭМ-микрофотографии поверхности исходной подложки TiNi (а), образца Ir'/TiNi (б).

Осаждение развитых Ir покрытий на Ir'/TiNi. На полученный компактный слой нанесены покрытия Ir со столбчато-дендритной (развитой) микроструктурой, как описано ранее в разделе 3.2.1.2. для образцов Ir/TiNi. Новая группа образцов обозначена **Ir/Ir'/TiNi**.

На дифрактограммах Ir/Ir'/TiNi проявляются четкие рефлексы металлического ГЦК-Ir ($2\theta = 40.7^\circ$ (111), 47.3° (200)) (Рисунок 3.32). Отношение относительных интенсивностей $I_{(111)}/I_{(200)}$ рефлексов ГЦК-Ir равняется 3, что сопоставимо с таковым для Ir/TiNi и указывает на слабую преимущественную ориентацию в направлении (111). Средние размеры кристаллитов Ir-покрытий, оцененные по ОКР, составляют 15(2)-28(3) нм, что несколько больше наблюдаемых для аналогичных покрытий на TiNi (11(1)-21(2) нм).

Сравнительные микрофотографии поперечного скола образцов Ir'/TiNi, Ir/TiNi и Ir/Ir'/TiNi представлены на рисунке 3.36. Следует отметить, что, по причине сложности обработки TiNi, нанесенные покрытия частично отслаивались при шлифовке и полировке. Слой Ir', полученный в восстановительной атмосфере с низкой скоростью роста, имеет компактную микроструктуру и

толщину менее 100 нм (Рисунок 3.36а). Для образца Ir/Ir'/TiNi наблюдается два вида иридиевых пленок: покрытие с развитой микроструктурой, подобное образцу Ir/TiNi, на компактном подслое (отмечено стрелками, Рисунок 3.36в). Средняя толщина покрытия Ir на подслое Ir' (~1.0 мкм) сравнима с таковой на исходном TiNi.

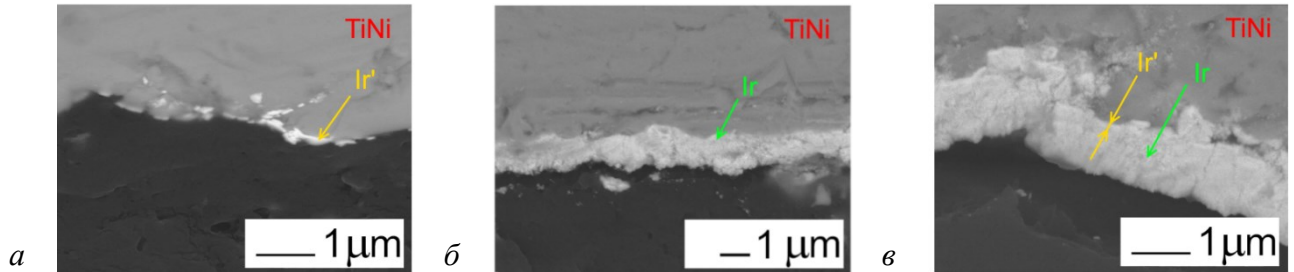


Рисунок 3.36. СЭМ-микрофотографии поперечных сечений образцов TiNi с иридиевыми покрытиями: Ir'/TiNi (а); Ir/TiNi (б); Ir/Ir'/TiNi (в).

3.2.2.3. Оценка биосовместимости Ir-содержащих покрытий на TiNi

Для оценки биосовместимости получены серии образцов Ir'/TiNi и Ir/Ir'/TiNi, покрытых со всех сторон. Методология исследования аналогична описанной ранее (раздел 3.2.1.3.1.) с использованием подложек TiNi в качестве образцов сравнения. В отличие от Ir/TiNi, в данном случае во всех экстрактах сохраняется здоровая (веретенообразная) форма клеток Man-1 (Рисунок 3.38). Процент их выживаемости в первые сутки превышал 96%, и в дальнейшем только возрастал (максимальное значение 110% для Ir/Ir'/TiNi) (Рисунок 3.37). Таким образом, во всех экстрактах наблюдается пролиферация клеток, т.е. отсутствует цитотоксическое действие.

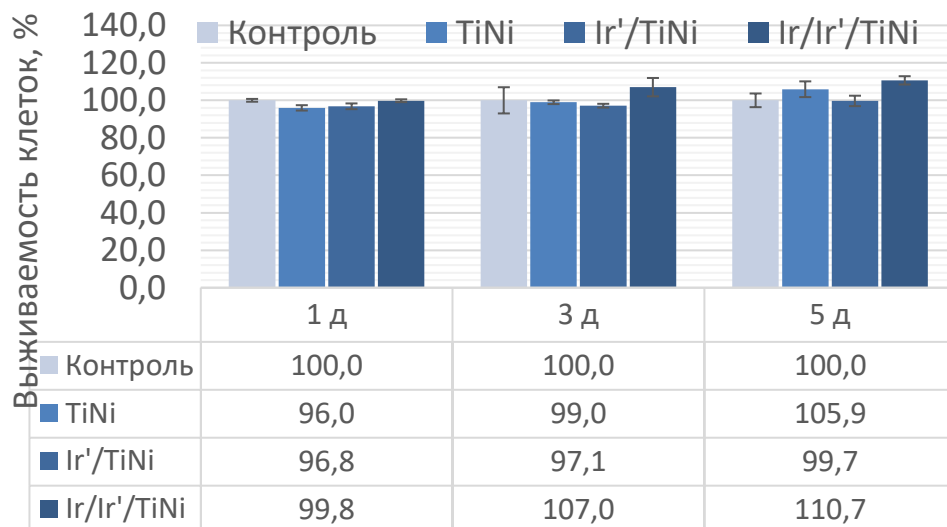


Рисунок 3.37. Выживаемость клеток Man-1, культивируемых в течение 1, 3 и 5 дней в среде, полученной с использованием TiNi, Ir'/TiNi и Ir/Ir'/TiNi.

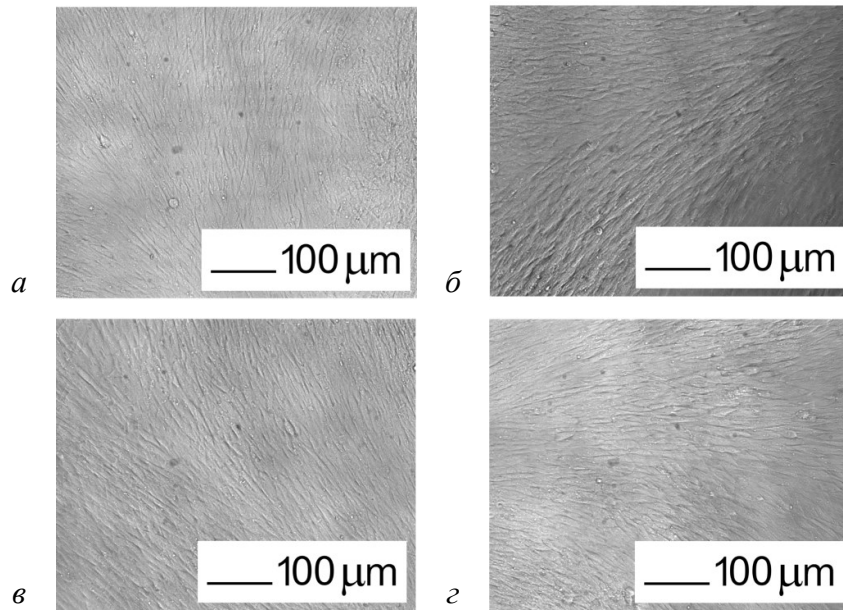


Рисунок 3.38. Морфология клеток Man-1, культивируемых в экстракционных средах через 5 дней: контроль (а), TiNi (б), Ir'/TiNi (в) Ir/Ir'/TiNi (г)

Безопасность образцов также подтверждается химическими исследованиями экстрактов. Их pH отличается от контрольного образца культуральной среды не более чем на 0.15 (Таблица 3.14). Показано, что содержание металлов (никеля и титана) в экстрактах, полученных с использованием Ir'/TiNi образца, заметно ниже по сравнению с TiNi подложкой (Таблица 3.12). Важно отметить, что для никеля различие составляет примерно порядок величины. Уменьшенное выделение металлов необходимо для сохранения биосовместимости при долговременном использовании имплантата, чтобы избежать накопления токсической концентрации. Для образца Ir/Ir'/TiNi, содержание металлов в экстракте сопоставимо с исходным TiNi. Таким образом, повышенного содержания токсичного компонента (никеля), отмеченного для Ir/TiNi, в данном случае не наблюдается.

Таблица 3.14. Характеристики экстрактов, полученных при выдерживании образцов в культуральной среде.

Образец	pH	Концентрация Ni, мкг/мл	Концентрация Ti, мкг/мл
Контроль	7.70	< п/о	< п/о
TiNi	7.63	0.056	0.0075
Ir'/TiNi	7.74	0.005	0.0017
Ir/Ir'/TiNi	7.74	0.040	0.0082

Таким образом, показано, что полученное компактное покрытие **Ir'** обеспечивает требуемую защиту, и она сохраняется в достаточной степени после нанесения покрытий **Ir** с развитой микроструктурой.

3.3. Получение иридий-содержащих покрытий для применения в кардиостимуляции

В настоящее время в области кардиостимуляции современные разработки направлены на увеличение емкостных характеристик, первичной оценкой которых является величина емкости накопления заряда (CSC). Поскольку количество обратимо переносимого заряда определяется площадью электрохимически активной поверхности, эффективным решением является использование функциональных покрытий с развитой морфологией. Хотя основные исследования в области Ir-содержащих покрытий для электростимуляции сфокусированы на оксиде иридия (раздел 1.1.1.1), в настоящей работе изучались материалы на основе металлического Ir. Это обусловлено результатами исследования коммерческого кардиостимулятора «BIOTRONIK», показавшего практическое использование таких покрытий [26]. К тому же металлический Ir может служить основой для формирования оксидного материала посредством простой электрохимической активации (AIROF).

В работе [26] показана перспектива метода MOCVD для нанесения иридия на полюсные контакты Ti кардиоэлектродов. Однако покрытия использованы для дальнейшего получения AIROF, поэтому, сведения об электрохимических характеристиках металлических покрытий отсутствуют. Осаждение проводили из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в восстановительной атмосфере, что обусловило сравнительно высокую температуру процесса, 550°C . В рамках настоящего исследования (раздел 3.2.1) показана возможность получения металлических покрытий с целевой развитой микроструктурой при более низких температурах ($240\text{--}300^\circ\text{C}$) в окислительной атмосфере с использованием $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ в качестве прекурсора. Хотя эти покрытия содержали углеродные и кислородные примеси, на Ti носителе они проявляли высокую биосовместимость (раздел 3.2.1.3.1), что важно для обсуждаемого использования.

Таким образом, основной фокус данной части работы направлен на получение покрытий металлического иридия из *циклооктадиеновых* прекурсоров, содержащих (O,O)- и (O,N)-донорные лиганды. В качестве «функционального отклика», измерены величины CSC в модельном физиологическом растворе (PBS) для образцов на полюсных контактах Ti кардиоэлектродов.

3.3.1. Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$

Для получения Ir-содержащих покрытий из (O,N)-координированного прекурсора выбран обладающий наибольшей термической стабильностью комплекс с незамещенным β -иминокетонатным лигандом $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$. При выборе температур осаждения, в целом, ориентировались на полученные результаты для β -дикетонатного аналога $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ (раздел 3.2.1).

Учитывая возможное различие в процессах термораспада паров комплексов с разными классами анионных лигандов, требовалось подобрать экспериментальные условия, обеспечивающие образование чистой металлической фазы. В связи с тем, что развитая микроструктура в процессах MOCVD формируется при высоких скоростях роста покрытий, необходимо было также добиться достаточной концентрации прекурсора в зоне реакции. Для этого задавали более высокие скорости потока газа-носителя (аргона) и парциальное давление насыщенных паров прекурсора (0.14 Торр), в сравнении с использованными для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ (0.03 Торр). Таким образом, температуру испарителя в случае $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$ поддерживали равной 150°C. Для предотвращения образования окисленного иридия, отношение аргона к кислороду задавали при минимальных потоках последнего: 4 (4 и 1 л/ч, соответственно) и 10 (6 и 0.6 л/ч, соответственно). Эксперименты проводили с целью определения основных тенденций влияния температуры осаждения (260-300°C) на микроструктурные и электрохимические особенности образцов. В едином эксперименте осаждение проводили как на пластины Si(100) (модельные объекты для фундаментального исследования), так и на образцы медицинских электродов (объекты практической направленности исследования).

3.3.1.1. Характеристики образцов на Si (100)

Условия осаждения и некоторые характеристики образцов на Si(100) приведены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15. Результаты исследования образцов на Si (100)

№	Параметры осаждения			Толщина, нм	Скорость роста, нм/мин	Состав (РФА)	ОКР (Ir), нм		$I_{(111)}/I_{(200)}$
	$v(\text{Ar})$ и $v(\text{O}_2)$, л/ч	Соотношение потоков	$T_{\text{осажд}}$, °C				(111)	(200)	
1	4 и 1	4	280	660	11.0	Ir + IrO ₂	31(2)	24(2)	1.3
2	6 и 0.6	10		500	8.3	Ir	33(2)	25(2)	1.3
3			300	790	13.2	Ir + IrO ₂	65(5)	65(5)	1.0
4			260	350	5.8	Ir	19(2)	14(1)	1.4

Для образца 1, полученного при максимальном количестве кислорода, по данным РФА, наблюдается примесь фазы оксида иридия (Рисунок 3.39а). Согласно оценке по ОКР, размер кристаллитов IrO₂, ориентированных в направлениях (110) и (101), составляет 12 нм и 23 нм, соответственно. Повышение соотношения потоков Ar/O₂ в реакторе с 4 до 10 (образцы 1 и 2, соответственно) приводит к исчезновению пиков IrO₂ (рисунок 3.39б). При этом для металлической фазы Ir сохраняются размеры кристаллитов (20-30 нм) и слабая преимущественная ориентация в направлении (200).

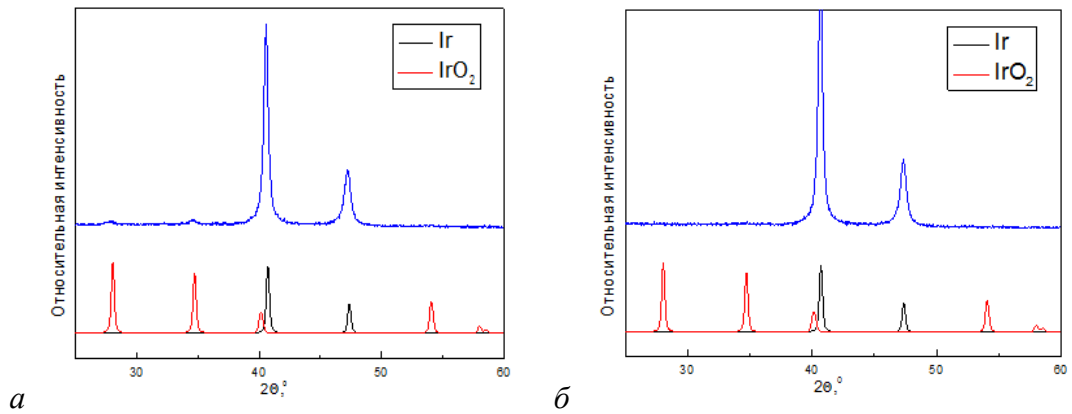


Рисунок 3.39. Дифрактограммы пленок, полученных при 280°C и $v(\text{Ar})/v(\text{O}_2)$, равных 4 (а) и 10 (б).

Следует отметить, что размеры кристаллитов, определенные по ОКР, в целом, согласуются с размерами частиц на поверхности, оцененными из данных СЭМ. Образцы **1** и **2** имеют схожую морфологию: поверхность образована мелкими частицами неправильной формы, которые сгруппированы в агломераты размерами 100-200 нм (Рисунок 3.40). Анализ поперечного скола показывает столбчато-дендритный рост покрытий, подобно отмеченному для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ (раздел 3.2.1).

Таким образом, повышение соотношения газовых потоков приводит к уменьшению скорости роста покрытий примерно на 25% (Таблица 3.15) при сохранении характерной микроструктуры (Рисунок 3.40). Однако, эти условия более эффективны для формирования чистой металлической фазы, поэтому в последующих экспериментах соотношение газовых потоков сохраняли равным 10 (как для образца **2**).

Согласно РФА, покрытия, полученные при температурах подложки 260 и 280°C (образцы **2** и **4**), являются однофазными, тогда как на дифрактограмме образца **3**, осажденного при 300°C, регистрируются небольшие пики, соответствующие IrO_2 (Рисунок 3.41). Их интенсивность настолько мала, что не позволяет рассчитать ОКР. Поэтому количество оксидной фазы можно оценить как не превышающее 5-7 масс. %. Размер кристаллитов металлического иридия, рассчитанный по ОКР, при повышении температуры от 260 до 300°C увеличивается от 19 до 65 нм при сохранении небольшой текстуры (200). Результаты СЭМ исследования показывают, что варьирование температуры не приводит к изменению характерной микроструктуры покрытия, можно только более четко выделить границы образуемых мелкими частицами столбчатых агломератов (Рисунок 3.42). При этом наблюдается ожидаемая тенденция к увеличению скорости роста пленки с повышением температуры осаждения (Таблица 3.15).

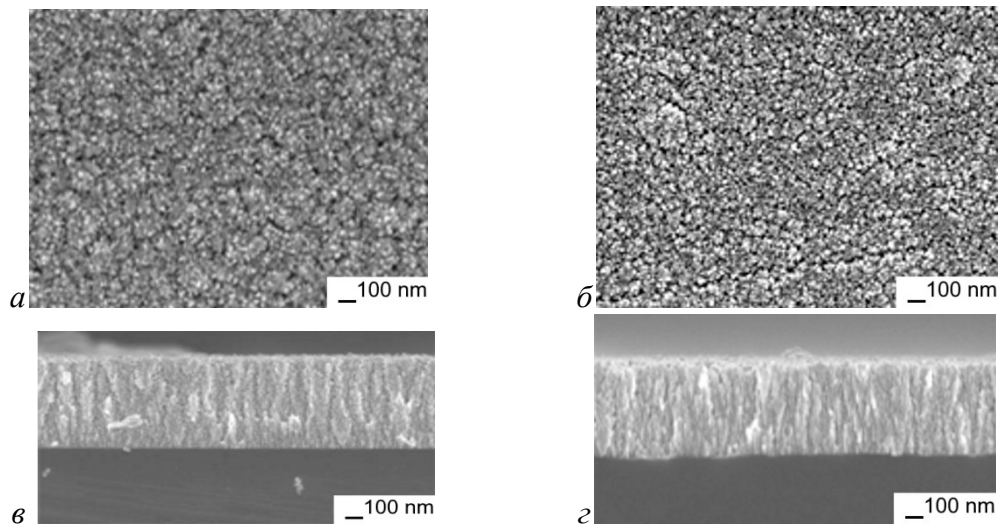


Рисунок 3.40. СЭМ микрофотографии поверхностей (а, б) и сколов (в, г) образцов, полученных при 280°C и $v(\text{Ar})/v(\text{O}_2)$, равных 4 (а, в) и 10 (б, г).

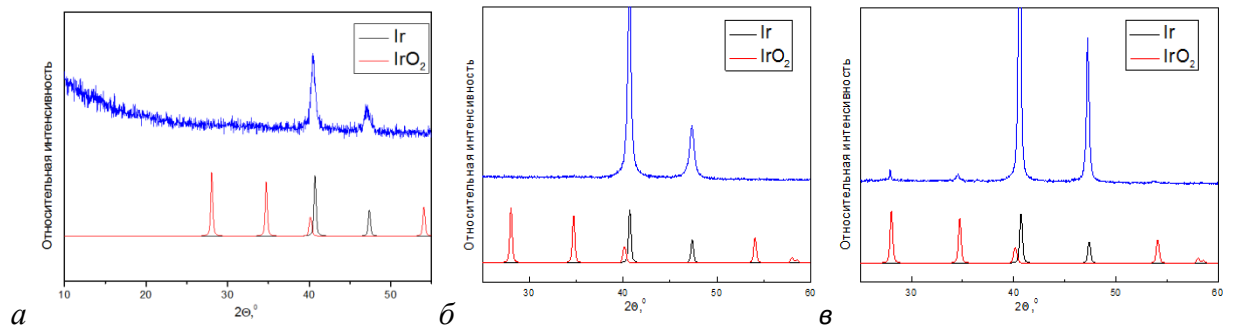


Рисунок 3.41. Дифрактограммы пленок, полученных при $T_{\text{осажд.}} = 260$ (а) 280 (б) и 300 (в) °C.

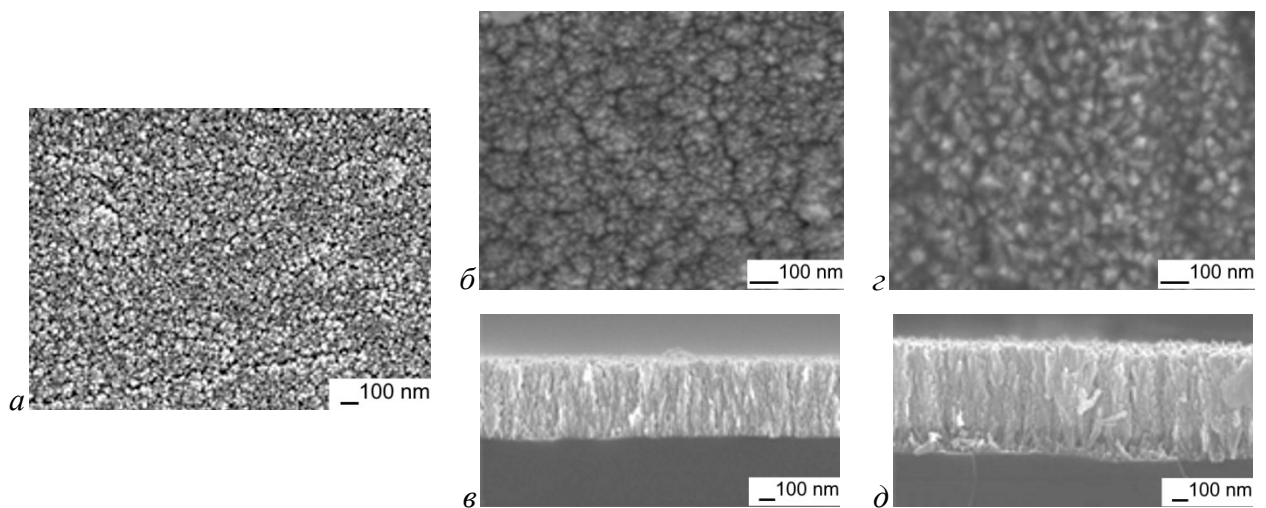


Рисунок 3.42. СЭМ микрофотографии образцов при 45000- (а) и при 100000-кратном увеличении, полученных при $v(\text{Ar})/v(\text{O}_2)$, равном 10, и $T_{\text{осажд.}} = 280$ (б, в) и 300 (з, д) °C.

3.3.1.2. Характеристики образцов на полюсных контактах медицинских электродов

Сводные данные об образцах, полученных на медицинских электродах, представлены в Таблице 3.16. Сравнение покрытий на полюсных контактах с соответствующими модельными объектами на кремнии демонстрирует, что общими являются сохранение слабой текстуры образцов в направлении (200) и тенденции к увеличению или сохранению размеров кристаллитов металлического иридия при повышении температуры осаждения или изменении газовых потоков, соответственно.

Таблица 3.16. Результаты исследования образцов на катодах и анодах.

Параметры осаждения		Тип электрода	ОКР (Ir), м		$I_{(111)}/I_{(200)}$
$v(\text{Ar})/(\text{O}_2)$, л/ч	$T_{\text{осажд}}$, °C		(111)	(200)	
4/1	280	<i>катод</i>	15	13	1.1
		<i>анод</i>	16	11	1.4
6/0.6	280	<i>катод</i>	17	16	1.1
		<i>анод</i>	17	12	1.4
6/0.6	300	<i>катод</i>	27	23	1.1
		<i>анод</i>	27	24	1.1
6/0.6	260	<i>катод</i>	14	9.4	1.4
		<i>анод</i>	14	10	1.4

Поверхность покрытий на полюсных контактах образована кристаллитами, описанными ранее для планарных подложек, которые формируют агломераты высшего порядка, тяготеющие к сферической форме (Рисунок 3.42). При этом для всех образцов размеры кристаллитов примерно в два раза меньше по сравнению с формирующимися на Si(100).

Более того, на рентгенограммах не выявлено наличие пиков оксидной фазы: даже в случае образца, полученного при наибольшем количестве кислорода, когда на Si четко регистрировались пики IrO_2 . Среди факторов, объясняющих данный результат, можно рассматривать образование аморфного оксида иридия, локализацию оксидной фазы на границах кристаллитов, более высокую погрешность определения состава вследствие сложной геометрии образцов.

Сравнение электродов между собой показывает, что, в целом, их характеристики совпадают, однако существенным различием является большее количество и размеры сферических агломератов на поверхности катодов в сравнении с анодами (Рисунок 3.42). По-видимому, полученные образцы обладают развитой поверхностью, поэтому можно ожидать проявления высоких емкостных характеристик. При этом наименьшие величины будут проявлять образцы, полученные при минимальной температуре осаждения (260°C), на поверхности которых прослеживается изначальная морфология подложки (Рисунок 3.43).

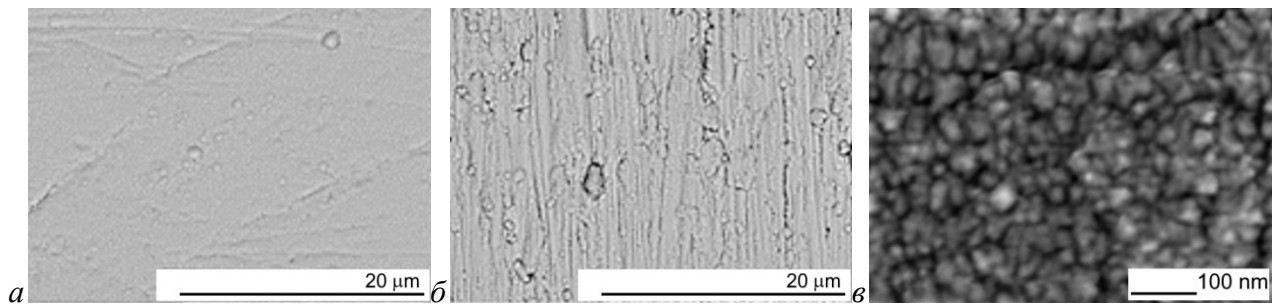


Рисунок 3.43. СЭМ микрофотографии Ir покрытий на катоде (*а*) и аноде (при 5000-кратном (*б*) и 200000-кратном (*в*) увеличении) на примере образцов, полученных при $T_{\text{осажд}}=280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\nu(\text{Ar})/\nu(\text{O}_2) = 10$.

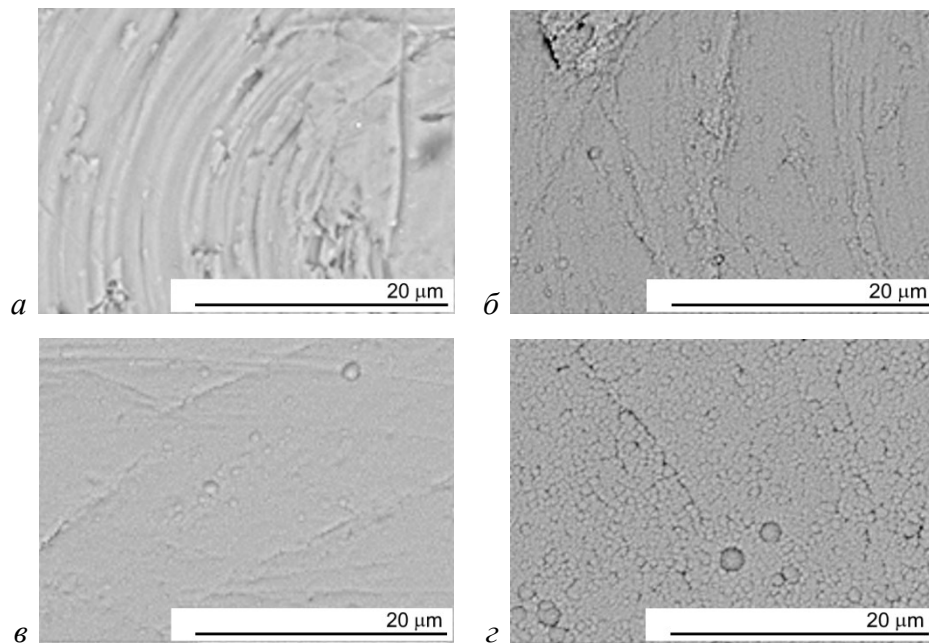


Рисунок 3.44. СЭМ микрофотографии поверхностей катодных образцов без покрытия (*а*) и с нанесенными Ir покрытиями при $\nu(\text{Ar})/\nu(\text{O}_2) = 10$ и $T_{\text{осажд.}}$, равной 260 (*б*), 280 (*в*) и 300 (*г*) $^{\circ}\text{C}$.

3.3.1.3. Электрохимические исследования образцов на полюсных контактах медицинских электродов

Результаты исследования электрохимических характеристик образцов полюсных контактов с нанесенными иридий-содержащими покрытиями представлены в Таблице 3.17, типичные ЦВА кривые (физиологический фосфатный буфер, PBS) – на рисунке 3.44. На ЦВА кривых проявляются характерные пики в области 300 мВ, соответствующие процессу переноса электрона между Ir^{III} и Ir^{IV} , «водородная область» не выражена. Вид кривых, включая переход между окисленными формами иридия, типичен для покрытий металлического Ir в PBS (раздел 1.1.1.2, рисунок 1.9) [41]. Обратимость процессов переноса заряда, протекающих на электродах, подтверждена близостью величин катодной ($\text{CSC}_{\text{К}}$) и анодной ($\text{CSC}_{\text{А}}$) составляющих CSC (отношение $\text{CSC}_{\text{К}}/\text{CSC}_{\text{А}}$ лежит в интервале 0.88 – 0.97).

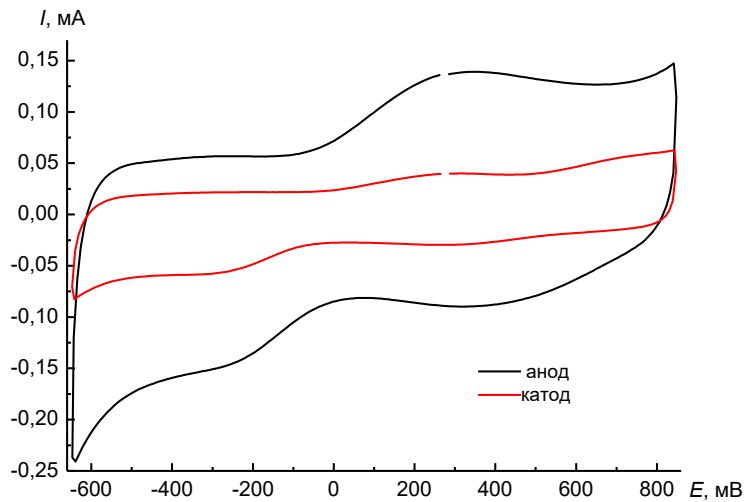


Рисунок 3.44. Типичные ЦВА кривые (PBS, 100 мВ/с) на примере образцов, полученных при $v(\text{Ar})/(\text{O}_2) = 10$, $T_{\text{осажд}} = 280^\circ\text{C}$

Таблица 3.17. Величины CSC образцов электродов с иридий-содержащими покрытиями.

Параметры осаждения		CSC, мКл/см ² при 100 мВ/с	
$v(\text{Ar})/(\text{O}_2)$, л/ч	$T_{\text{осажд}}$, °C	катод	анод
6/0.6	260	16.9	11.2
4/1	280	77.7	61.3
6/0.6	280	48.7	21.3
6/0.6	300	41.3	19.9

Величины емкости накопления заряда (CSC) образцов варьируются в пределах 11.2-61.3 и 16.9-77.7 мКл/см² для анодов и катодов, соответственно. Наиболее низкие CSC наблюдаются для образцов с покрытиями, полученными при 260°C, как и было предположено на основании анализа морфологии (раздел 3.3.1.2). Меньшие характеристики анодов относительно катодов, вероятно, связаны с более развитой поверхностью покрытий на последних. Покрытия, осажденные при максимальном количестве кислорода (соотношение потока аргона к кислороду = 4/1), проявляют заметно более высокие характеристики (61.3-77.7 мКл/см²) по сравнению с остальными образцами (11.2-48.7 мКл/см²). Это может быть обусловлено присутствием фазы оксида иридия, т.е. увеличенным вкладом фарадеевского механизма переноса заряда (раздел 1.1.1). Действительно, для отмеченных образцов пики окислительно-восстановительного перехода $\text{Ir}^{\text{III}} / \text{Ir}^{\text{IV}}$ проявляются наиболее интенсивно. С учетом отсутствия кристаллической фазы IrO_2 , можно предполагать наличие аморфного окисленного иридия.

Для металлических образцов величины CSC сопоставимы или превосходят недавно опубликованные данные для Ir покрытий, полученных методом магнетронного распыления: 2.45-40.6 мКл·см⁻² (PBS) [187], 2.3-35 мКл·см⁻² (0.9% NaCl) [35]. Следует отметить, что все

сравниваемые данные получены при одинаковой скорости развертки (100 мВ/с), что позволяет считать сравнение релевантным.

Таким образом, показана возможность осаждения образцов с развитой поверхностью и перспективными электрохимическими характеристиками из $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$ в окислительной атмосфере в интервале температур 260-300°C.

3.3.2. Осаждение и характеристика Ir-содержащих покрытий из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$

Для получения Ir-содержащих покрытий из β -дикетонатного прекурсора выбран обладающий наибольшей летучестью комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ с двумя CF_3 -заместителями в углеродном скелете лиганда. Ранее данное соединение тестировали в процессах осаждения в присутствии водорода [79]. На основании проведенных MOCVD экспериментов с использованием $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ в присутствии кислорода (раздел 3.2.1), нами были выбраны и зафиксированы соотношение газов (носителя и реагента $\text{Ar}/\text{O}_2 = 2/2$ л/ч) и парциальное давление прекурсора (не менее 0.03 Торр), которые не приводили к формированию оксида в пленке. Таким образом, температуру испарителя $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ поддерживали равной 69°C, обеспечивающей давление насыщенного пара прекурсора 0.03 Торр. Для формирования покрытий с целевой развитой поверхностью в выбранных экспериментальных условиях требовалось обеспечить высокую скорость роста. С этой целью проведено исследование влияния температуры осаждения на кинетику процесса MOCVD с использованием модельных подложек: пластин Si (100).

Следует отметить, что наличие фтора в составе $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ может приводить к соответствующему загрязнению образцов, например, при неполном окислении фрагментов лиганда и включении таких продуктов в состав покрытий. Показано, что фторсодержащие наноматериалы могут оказывать токсическое действие на клетки, причем важно не только количество фтора, но и типы фторированных групп [188]. В этой связи, нами выполнено детальное исследование состава получаемых образцов с помощью РФЭС.

3.3.2.1. Характеристики образцов на Si (100)

Поскольку разложение паров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ в присутствии кислорода по данным масс-спектрометрических исследований (раздел 3.1.2.3), начинается со 180°C, минимальной температурой осаждения для проведения MOCVD экспериментов выбрано 200°C. Для изучения состава и микроструктурных особенностей формируемых покрытий исследован интервал температур осаждения до 365°C (Таблица 3.18). Другие параметры поддерживали неизменными.

Таблица 3.18. Результаты исследования образцов на Si (100)

Т _{осажд} , °С	Толщина, нм	Скорость роста, нм/мин	ОКР (Ir), нм	
			(111)	(200)
200	315	5.3	13	8
215	500	8.3	15	11
220	800	13.3	15	10
230	875	14.6	18	14
235	900	15	20	15
240	1085	18.1	21	20
265	1150	19.2	59	70
300	1040	17.4	53	62
330	1100	18.3	109	91
335	825	13.8	210	300
360	835	13.9	132	87
365	560	9.3	200	170

В исследуемом диапазоне температур можно выделить 3 режима осаждения: кинетический (200-240°C), диффузионный (240-330°C) и область газозависимых реакций (>330°C) (Рисунок 3.45а). Полученный вид зависимости скорости роста от температуры является классической картиной для процессов МOCVD [189]. По данным РФА, все полученные покрытия сформированы только металлическим иридием (рисунок 3.46), причем ПЭЯ лежит в интервале $a = 3.837(2)$ - $3.842(2)$ Å, т.е. незначительно отличается от референтного значения ($a = 3.839$ Å, PDF 010-87-0715 [125]). Соотношение $I_{(111)}/I_{(200)}$ колеблется в интервале 2.2–3 для образцов, полученных в кинетическом режиме, и в интервале 1.1–1.8 – для остальных покрытий. Таким образом, можно отметить очень слабую преимущественную ориентацию кристаллитов в направлении (111) для образцов, получаемых при низких температурах, и её изменение на (200) при повышении температуры осаждения.

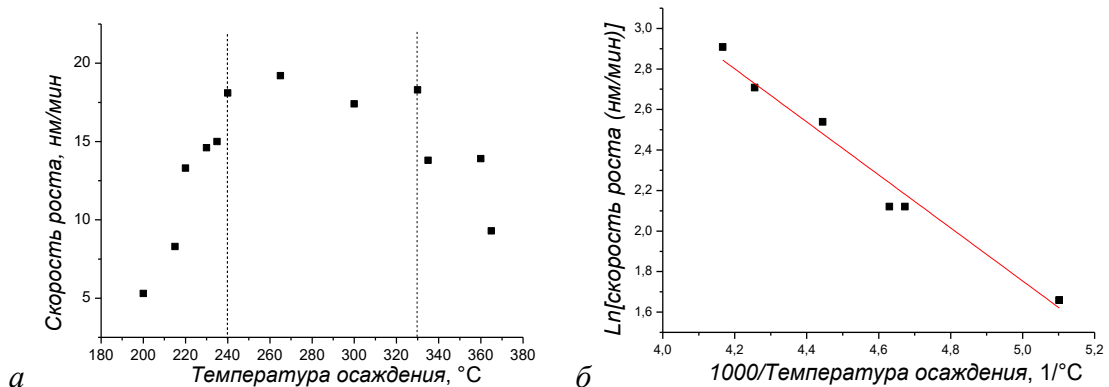


Рисунок 3.45. Зависимость скорости роста покрытия от температуры осаждения (а) и график Аррениуса для плёнок, полученных в интервале температур 200-240°C (б).

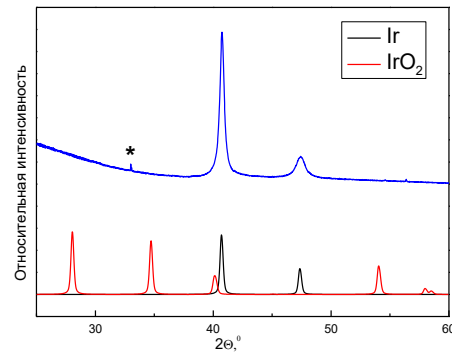


Рисунок 3.46. Типичная дифрактограмма Ir-покрытия на Si, *- рефлекс подложки.

При реализации кинетического режима скорость роста покрытия определяется скоростью химических процессов и зависит от энергии активации реакции. С повышением температуры осаждения в интервале от 200 до 240°C, скорость роста Ir покрытий возрастает от 5.3 до 18.1 нм/мин (Таблица 3.18). Соответствующий Аррениусовский график (рисунок 3.45б) позволяет осуществить линейную аппроксимацию и оценить эффективную энергию активации как 69.0 кДж/моль. Полученное значение коррелирует с таковым для осаждения металлического покрытия на Si из $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Et}}]$ в качестве прекурсора и O_2 в качестве газ-реагента: 67.5 кДж/моль (300-400°C) [115].

В данном режиме формируются покрытия столбчато-дендритной микроструктуры (рисунок 3.47). Поверхность сформирована мелкими частицами, их размер коррелирует с оценкой размера кристаллитов по ОКР. По данным РФА, при повышении температуры осаждения от 200 до 240°C, размер кристаллитов примерно двукратно увеличивается, от 8-13 до ~20 нм (Таблица 3.18). На основании данных СЭМ показано, что с ростом температуры осаждения и, соответственно, толщины покрытий, поверхностные агломераты (размерами около 100 нм) становятся менее выраженными (рисунок 3.47а, б).

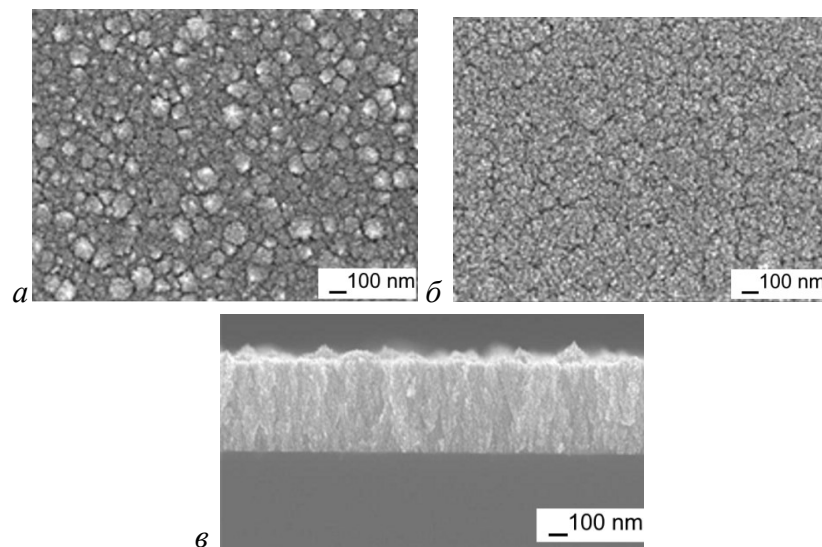


Рисунок 3.47. СЭМ микрофотографии поверхностей (а, б) и типичного скола ($T_{\text{осажд.}} = 230^\circ\text{C}$) (в) образцов, полученных при температуре осаждения равной 200°C (а) и 230°C (б)

В интервале 240-330°C, существенного изменения толщины покрытия не наблюдается, что подтверждает реализацию диффузионного режима осаждения. С другой стороны, это коррелирует с масс-спектрометрическими данными, согласно которым, максимальная степень разложения прекурсора достигается при температурах больше 270°C. На основании данных СЭМ продемонстрировано наличие на поверхности покрытий, полученных при температурах более 265°C, зерен различной формы: угловатых, вытянутых и сферических (рисунок 3.48а). Размер поверхностных зерен при повышении температуры увеличивается (от 50 до 80 нм), а их форма сглаживается. Размеры зерен немного меньше, чем рассчитанные ОКР (не более 20 нм). Анализ поперечного скола показывает более четкое выделение границ столбчатых образований с ростом температуры осаждения (рисунок 3.48в).

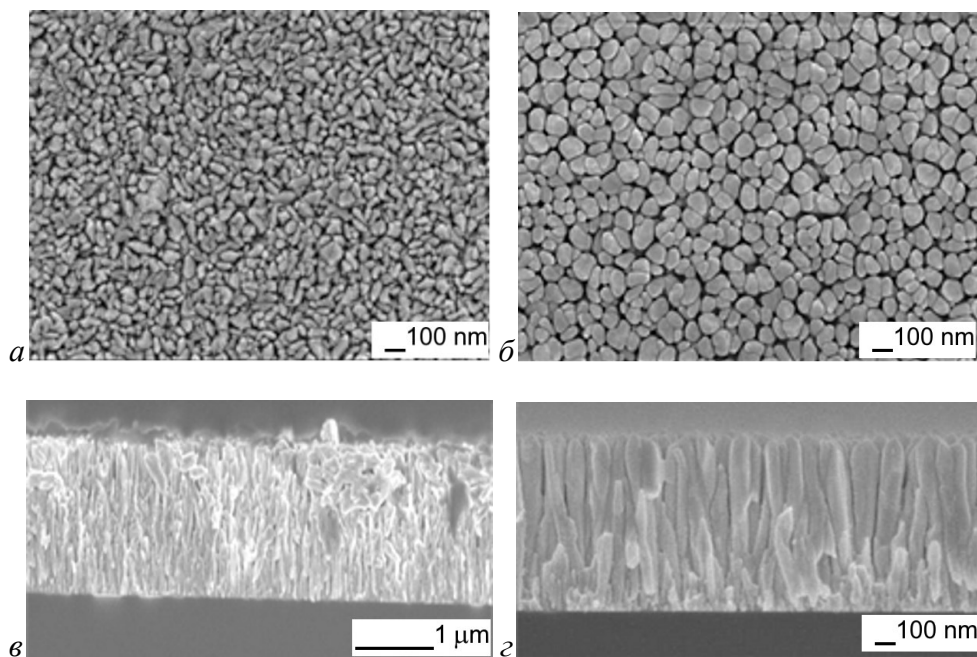
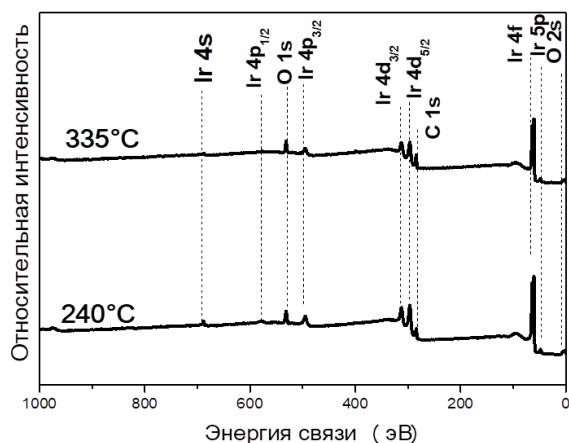


Рисунок 3.48. СЭМ микрофотографии поверхностей (а, б) и сколов (в, з) образцов, полученных при температурах осаждения 330°C (а, в) и 360°C (б, з)

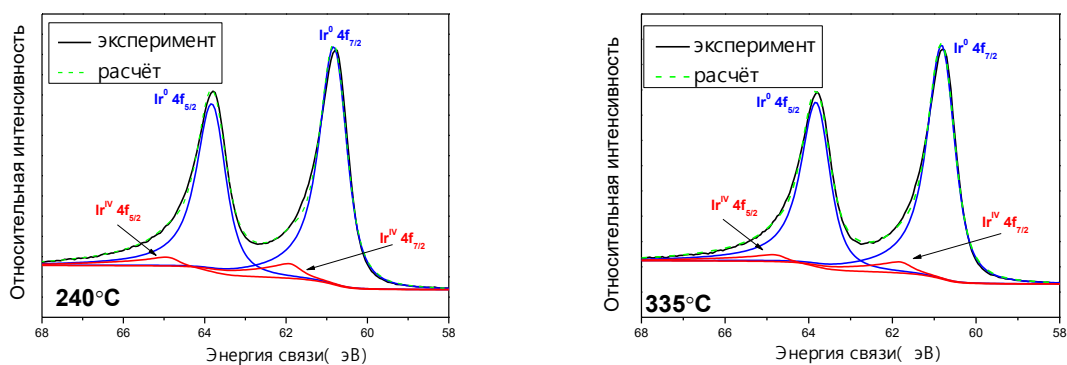
При температурах выше 330°C, наблюдается уменьшение скорости роста покрытий. Это указывает на разложение прекурсора не только на поверхности подложки, но и в объеме реактора, т.е. в газовой фазе. Количественно, скорость роста в интервале 330-365°C уменьшается от 18 нм/мин до 9 нм/мин. Поверхность покрытий, полученных в этом режиме, характеризуется образованием крупных сферических зерен размером 75-130 нм (рисунок 3.48б). На поперечном сколе видна ярко выраженная столбчатая структура (рисунок 3.48з). Столбы имеют сглаженную форму и растут перпендикулярно подложке. Такая ориентация может приводить к завышенным значениям ОКР относительно реального размера кристаллитов (Таблица 3.18). В целом, переход к области газофазных реакций сопровождается наиболее значимым изменением микроструктуры покрытий.

Для детального исследования состава методом РФЭС выбраны образцы, полученные в «граничных» условиях, т.е. при температурах 240 и 335°C. В обоих образцах до и после травления Ar^+ (до достижения постоянного состава) присутствуют только иридий, кислород и углерод (рисунок 3.49а).

На поверхности покрытия состав образцов следующий: масс. % Ir, 84.0; O, 7.2; C, 8.7 ($T_{\text{осажд.}} = 240^\circ\text{C}$); Ir, 86.3; O, 6.7; C, 7.0 ($T_{\text{осажд.}} = 335^\circ\text{C}$). Исследование пиков Ir 4f показывает, что иридий присутствует в двух состояниях: Ir^0 ($E_b(\text{Ir } 4f_{7/2}) = 60.7$ эВ) и Ir^{IV} из IrO_2 ($E_b(\text{Ir } 4f_{7/2}) = 61.4$ эВ) с доминирующей первой компонентой (рисунок 3.49б). Доля окисленной формы от общего количества иридия для обоих образцов составляет ~12 ат. %.



а



б

Рисунок 3.49. РФЭС-спектры иридиевых покрытий на Si(100) после травления Ar^+ (а); разложение спектров Ir 4f на компоненты (б).

В процессе травления содержание кислорода и углерода уменьшается, а иридия — увеличивается (Рисунок 3.50). Таким образом, основные примеси обусловлены поверхностным загрязнением. В результате 50 минутного травления для обоих образцов детектируется только иридий в металлическом состоянии. Составы образцов близки между собой и составляют: (масс. %) Ir, 99.3; O, 0.2; C, 0.5 ($T_{\text{осажд.}} = 240^\circ\text{C}$); 98.8; O, 0.2; C, 1.0 ($T_{\text{осажд.}} = 335^\circ\text{C}$).

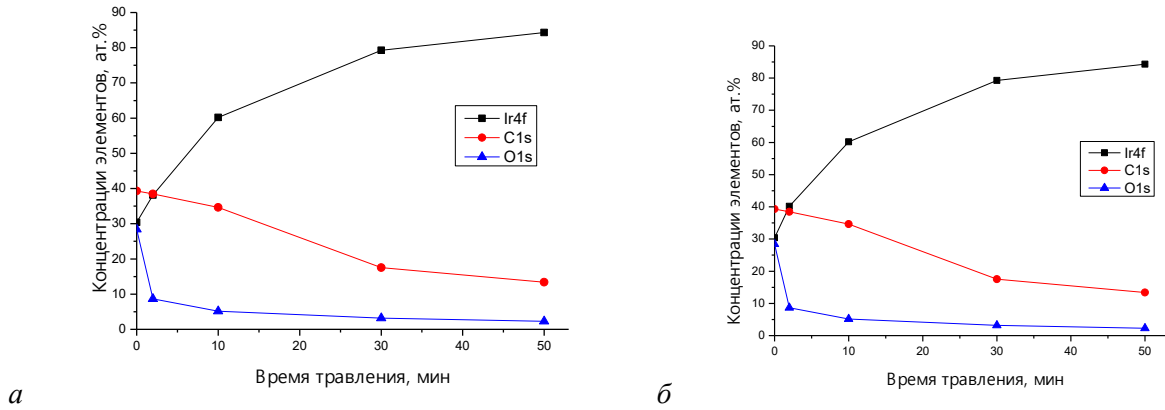


Рисунок 3.50. Зависимость поверхностного состава от времени травления для образцов, полученных при $T_{\text{осажд.}} = 240$ (а) и 335°C (б).

Следует отдельно отметить полное отсутствие фтора в составе получаемых покрытий. Это показывает принципиальную возможность использования фторированных летучих прекурсоров иридия для получения материалов медицинского назначения.

3.3.2.2. Характеристики образцов на анодных контактах медицинских электродов

Исследования на Si(100) показали, что при максимальных скоростях роста покрытия ($240\text{--}330^{\circ}\text{C}$), при 240°C формируются кристаллиты наименьшего размера. Это позволяет предполагать наиболее развитую поверхность и обуславливает выбор указанной температуры для получения покрытий на медицинских электродах (анодах).

Согласно СЭМ и РФА, при изменении подложки (от Si к Ti аноду) размер кристаллитов покрытий сохраняется (~ 20 нм) (Рисунок 3.51). Покрытие на анодах характеризуется существенно более выраженными поверхностными агломератами, размеры которых достигают 1 мкм (Рисунок 3.51). Поскольку цилиндрическая форма анода затрудняет РФЭС исследование, состав образцов оценивали с помощью ЭДС. Количественные измерения этим методом затруднены вследствие наложения линий иридия (N45N67) и углерода (K α) при 0.277 кэВ. Поэтому наиболее важным результатом является подтверждение отсутствия фтора в спектрах полученных образцов (рисунок 3.51).

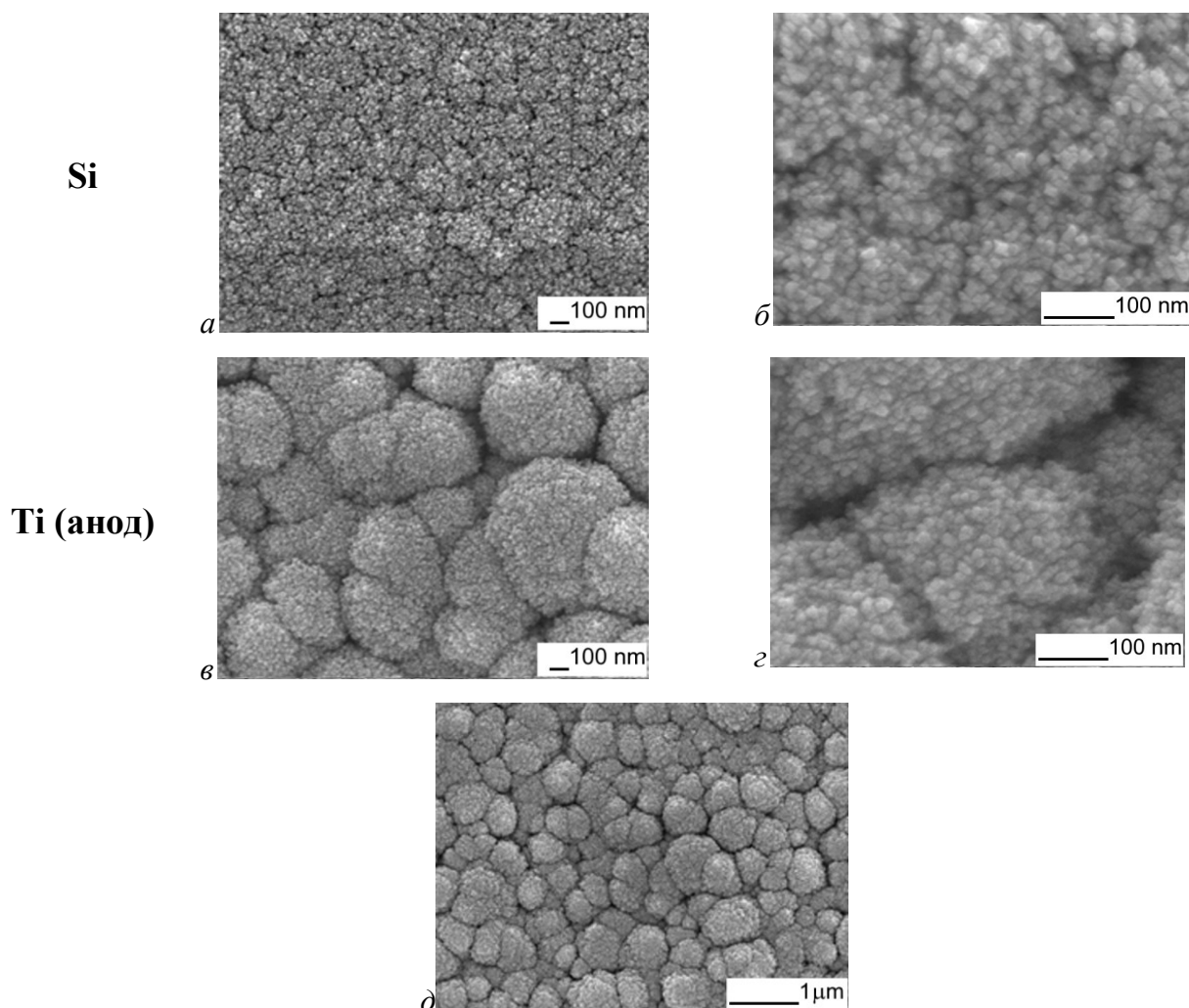


Рисунок 3.51. СЭМ-микрофотографии образцов на Si (а, б) и Ti полюсных наконечниках (в, г, д)

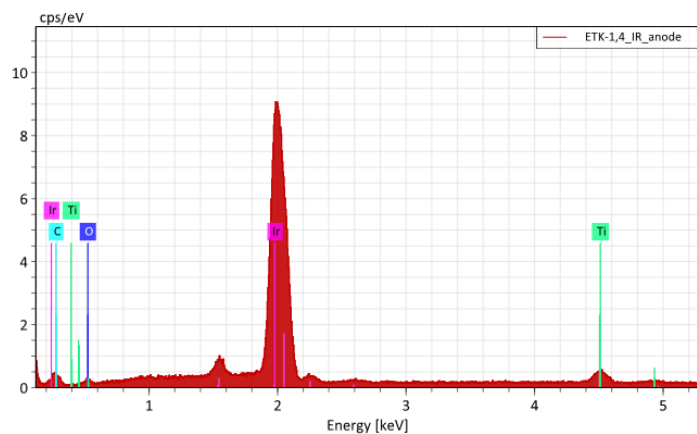


Рисунок 3.52. ЭДС-спектр иридиевого покрытия на анодном полюсном наконечнике

3.3.2.3. Электрохимические исследования образцов на полюсных наконечниках

Методом ЦВА измерены емкостные характеристики образцов анодов с нанесенными иридий-содержащими покрытиями (3 образца, полученные в одинаковых условиях). Типичный вид кривой ЦВА представлен на рисунке 3.53 (PBS). В области катодных и анодных токов 0.0-0.4 В наблюдаются пики, соответствующие процессу переноса электрона между Ir^{III} / Ir^{IV} . Эти

пики несколько менее выражены, чем в случае образцов из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{i-acac})]$ (раздел 3.3.1.3). Обратимость процессов переноса заряда, протекающих на электродах, также, как для рассмотренных выше образцов, подтверждена близостью величин катодной (CSC_K) и анодной (CSC_A) составляющих CSC : $\text{CSC}_\text{K}/\text{CSC}_\text{A} = 0.96$.

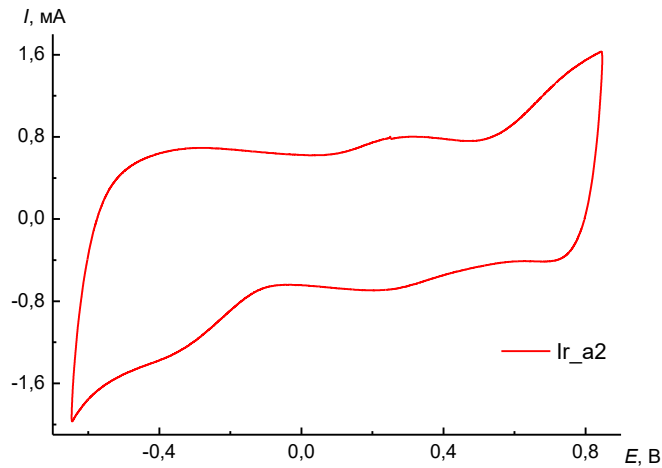


Рисунок 3.53. Типичная ЦВА кривая образцов, полученных при $T_{\text{осажд}} = 240^\circ\text{C}$ (PBS, 100 мВ/с).

Величины CSC образцов варьируются в пределах 90-100 $\text{мКл}/\text{см}^2$, что намного превосходит полученные в разделе 3.3.1.3 (примерно на 20 $\text{мКл}/\text{см}^2$ для металлических образцов на анодах). Поскольку размеры кристаллитов, в целом, сопоставимы, в качестве причины высоких емкостных характеристик покрытий из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ можно предположить образование более выраженных поверхностных агломератов, обеспечивающих более развитую поверхность (рисунок 3.51).

При одинаковых скорости развертки (100 мВ/с) и электролите (PBS), полученные значения CSC превосходят не только данные для покрытий металлического Ir, обсуждавшихся выше (2.45-40.6 $\text{мКл}\cdot\text{см}^{-2}$) [187], но и для покрытий оксида иридия, полученных методом магнетронного распыления (SIROF, 1-60 $\text{мКл}\cdot\text{см}^{-2}$) [19] или циклизацией электрохимического потенциала (AIROF, 20-22 $\text{мКл}\cdot\text{см}^{-2}$) [15]. Сравнению с остальными видами покрытий оксида иридия препятствуют отличающиеся условия записи ЦВА кривых.

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективу дальнейших разработок в данном направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе синтезировано и охарактеризовано 20 комплексов Ir(I) с циклооктадиеном или карбонилами, как нейтральными лигандами, и β -дикетонатами, β -иминокетонатами или β -кетогидразонатами, как анионными лигандами. Последние отражают значимые изменения терминальных заместителей (CF_3 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5) и донорного центра (O, N-H, N- CH_3 , N-N(CH_3) $_2$). Это позволило впервые систематически изучить влияние лигандов на строение и термические свойства летучих соединений Ir(I).

Установлено, что влияние лиганда L на кристаллическую упаковку более выражено в серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, чем в $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. В частности, упаковка карбонильных комплексов образована стопками молекул с укороченным расстоянием Ir...Ir, тогда как мотивы упаковки циклооктадиеновых соединений варьируются от стопочных до слоистых или колончатых. Для изменения упаковки карбонильных комплексов перспективно введение объемных заместителей при атоме азота. Проведено комплексное исследование термического поведения соединений в конденсированной и в газовой фазах с помощью ТГ-ДТА, ДСК, тензиметрии и *in situ* масс-спектрометрии. Измерены температурные зависимости давления насыщенных паров 15 комплексов и определены термодинамические параметры процессов парообразования. Проведен анализ влияния межмолекулярных контактов в кристаллических структурах на летучесть комплексов. Выявлены основные тенденции изменения термических свойств комплексов в зависимости от нейтрального и анионных лигандов. В целом, рассмотренные модификации позволяют изменять давление насыщенного пара соединений на 4 порядка, а температуру плавления – в пределах 105-175°C. Исследование процессов термораспада паров комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с L = асас и hfac на нагретой поверхности показало, что использование O_2 в качестве со-реагента понижает пороговые температуры разложения по сравнению с H_2 .

Продемонстрирована перспектива использования метода MOCVD для получения металлических Ir покрытий из циклооктадиеновых комплексов Ir(I) в окислительной атмосфере. На модельных подложках подобраны условия получения однофазных покрытий с развитой (столбчато-дендритной) микроструктурой из прекурсоров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с L = асас, hfac и i-асас.

Соединения $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{i-асас})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ протестированы в процессах получения покрытий на полюсных контактах Ti кардиоэлектродов. На их поверхности мелкие кристаллиты Ir группируются в сферические фрактало-подобные агломераты, более выраженные при больших скоростях роста. Для прекурсора $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ показано отсутствие фторсодержащих продуктов в составе покрытия, что подтверждает возможность использования фторированных летучих прекурсоров иридия для получения материалов медицинского назначения. Электрохимические свойства покрытий исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Полученные образцы обладают высокими емкостными характеристиками:

11-100 мКл/см² при скорости развертки 100 мВ/с. Это сопоставимо или превышает характеристики для металлических Ir покрытий, полученных методами физического газофазного осаждения, а в некоторых случаях превышает и величины емкости оксида иридия.

Комплекс [Ir(cod)(acac)] использован для получения покрытий развитой микроструктуры на материалах имплантатов (Ti, TiNi). Такая микроструктура характеризуется наличием зазоров и трещин между столбчато-дендритными образованиями, что допускает проникновение биологического раствора к поверхности подложки. В случае TiNi, это приводит к улучшенному растворению никеля как анода в гальванической паре Ni-Ir, что вызывает выраженное цитотоксическое действие по отношению к клеткам Man-1. В случае Ti подложки аналогичные образцы проявили высокую биосовместимость *in vitro*. Для оценки потенциала дальнейшего применения полученных слоев в антибактериальных гетероструктурах исследовано окислительное растворение активного компонента (серебра) с их поверхности. Гетероструктуры с Ir покрытием обеспечивают более высокую концентрацию серебра в растворе и более пролонгированное его выделение в сравнении с образцами без иридия за счет образования активной гальванопары. Таким образом, покрытия Ir с развитой микроструктурой могут быть непосредственно использованы для формирования биосовместимых пленочных систем антибактериального назначения на материалах имплантатов, не подверженных высвобождению токсичных металлов в биологический раствор.

С целью решения проблемы выделения токсичных металлов имплантатом, прекурсор [Ir(CO)₂(acac)] впервые использован для получения защитных Ir-содержащих покрытий в восстановительной атмосфере. Полученный компактный слой Ir на TiNi снижает выделение металлов подложки в раствор, что важно для сохранения биосовместимости при долговременном использовании имплантата. Продемонстрировано, что необходимая защитная функция компактного слоя сохраняется при последующем нанесении покрытия Ir с развитой микроструктурой методом MOCVD. Таким образом, показана перспектива использования компактных покрытий из [Ir(CO)₂(acac)] в качестве подслоев для выращивания других наноструктур. Низкая температура осаждения и отсутствие кислорода, как газа-реагента, позволяет получать такие покрытия на материалах имплантатов, чувствительных к температуре и окислению.

В целом, полученные данные о строении и свойствах разнолигандных комплексов Ir(I) важны для развития фундаментальных представлений о химии летучих соединений металлов, а также могут быть использованы для оптимизации параметров осаждения функциональных Ir-содержащих материалов. Данные по получению Ir-содержащих покрытий полезны при разработке процессов MOCVD для формирования функциональных материалов медицинского назначения, а также могут быть востребованы для других областей применения.

Результаты исследования опубликованы в 12 работах [83,106,148,149,190-197]

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Проведено систематическое исследование серий летучих комплексов иридия (I) $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ с β -дикетонатными, β -иминокетонатными или β -кетогидразонатными лигандами L. Синтезировано и охарактеризовано 20 соединений, включая 12 новых, для 3 комплексов методом РСА впервые определены кристаллические структуры. Показано, что:

- Для карбонильных комплексов характерен стопочный мотив упаковки, а кристаллическая упаковка циклооктадиеновых комплексов существенно зависит от анионного лиганда.
- Замена донорного атома O на NR-группу в L принципиально изменяет упаковку нефторированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, для фторированных аналогов к наиболее значимому изменению приводит наличие объёмного заместителя ($\text{R} = \text{NMe}_2$).

2) Для всех соединений изучено термическое поведение в конденсированной фазе. В условиях ТГ экспериментов соединения серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ переходят в газовую фазу количественно. В серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ комплексы с β -кетогидразонатными лигандами проявляют меньшую термическую стабильность, чем β -иминокетонатные аналоги. Для нефторированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ замена донорного атома O на NH-группу в L приводит к увеличению термической стабильности. Методом ДСК определены температуры и величины энтальпии и энтропии плавления для 9 соединений серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и 5 соединений серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$.

3) Измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, определены термодинамические параметры процессов парообразования для 9 комплексов серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и 6 комплексов серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. Построены количественные ряды летучести. Величины давления насыщенного пара карбонильных комплексов более чем на порядок превышают таковые для циклооктадиеновых аналогов. Выявлены следующие закономерности влияния L в разнолигандных комплексах Ir(I) по сравнению с однолигандными хелатами $[\text{M}(\text{L})_2]$ или $[\text{M}(\text{L})_3]$:

- Совпадающие: увеличение летучести при введении CF_3 -группы в β -дикетонатный лиганд L, уменьшение – при введении Ph-группы.
- Противоположные: для серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ – уменьшение летучести при введении объёмных заместителей ($\text{Me} \Rightarrow \text{tBu}$) и модификации донорного центра ($\text{O} \Rightarrow \text{N-Me}$). Для серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ такие модификации L практически не влияют на летучесть.

4) Методом *in situ* масс-спектрометрии в интервале 200-500°C изучена термическая устойчивость паров 6 β -дикетонатных комплексов серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ на нагретой поверхности. Введение объёмного заместителя (tBu , Ph) в L приводит к увеличению стабильности паров. Подробное исследование процессов термораспада паров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{hfac}$ и acac) в вакууме показало

меньшую стабильность фторированного комплекса (температуры начала разложения: 310°C и 410°C, соответственно). Присутствие H_2 не влияет на термическую устойчивость и состав газообразных продуктов термораспада паров соединений. В присутствии O_2 оба комплекса разлагаются в интервале температур 180-280°C, лиганды окисляются до CO , CO_2 и H_2O .

5) Получены покрытия металлического Ir из прекурсоров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{acac}$, hfac , $i\text{-acac}$) методом MOCVD с использованием O_2 как со-реагента на Si(100), Ti-6Al-4V и TiNi подложках. Полученные в кинетическом режиме осаждения покрытия имеют столбчато-дендритную микроструктуру, размеры кристаллитов варьируется в пределах 10-70 нм, увеличиваясь с ростом температуры осаждения. Показано, что для $\text{L} = \text{hfac}$ в области газозависимых реакций ($> 320^\circ\text{C}$) наблюдается изменение микроструктуры покрытий на столбчатую.

6) Впервые методом MOCVD получены металлические Ir покрытия на образцах материалов металлических медицинских имплантатов. Установлено, что:

- Формирование покрытий Ir столбчато-дендритной микроструктуры в окислительной атмосфере на TiNi носителе активизирует процесс выделения никеля в раствор, что отражается в выраженном цитотоксическом эффекте к фибробластам человека Man-1.
- Аналогичные покрытия Ir на Ti-6Al-4V носителе проявляют высокую биосовместимость *in vitro* и обеспечивают более эффективное растворение антибактериального компонента (Ag) в сравнении с исходным носителем за счет образования активной гальванопары.
- Формирование покрытий Ir' компактной микроструктуры в восстановительной атмосфере на TiNi носителе эффективно препятствует выделению металлов, на порядок снижая концентрацию никеля в биологических экстрактах, в сравнении с исходным TiNi.

7) С использованием циклооктадиеновых прекурсоров впервые методом MOCVD в окислительной атмосфере получены металлические Ir покрытия на образцах полюсов медицинских электродов. По данным ЦВА, образцы обладают высокими ёмкостными характеристиками: 11-100 мКл/см² (PBS, 100 мВ/с). Наибольшие значения достигаются при наибольших скоростях роста, обеспечивающих образование более выраженных фрактально-подобных агломератов на поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН и всем соавторам за сотрудничество и ценные советы. Сердечную благодарность автор выражает д.х.н. Н. Б. Морозовой за постоянное внимание, а также помощь в становлении научного мировоззрения и открытии новых горизонтов.

Автор благодарит сотрудников ИНХ СО РАН: к.х.н. Д. А. Пирязева и к.х.н. А. А. Сухих за проведение РСА исследований монокристаллов, а также расчетов ПХ, к.х.н. И. В. Королькова за запись дифрактограмм порошков и покрытий и соответствующие расчеты, к.х.н. А. П. Зубареву за выполнение элементного анализа синтезированных нефторированных соединений, Н. И. Алферову и А. А. Шаповалову за регистрацию ИК-спектров, к.х.н. Н. Б. Компанькова за запись спектров ЯМР, к.х.н. П. Е. Плюсина за термогравиметрические исследования, к.х.н. Е. А. Максимовского за проведение исследований методами СЭМ и ЭДС, к.х.н. А. Д. Федоренко за проведение РФЭС анализа, к.х.н. А. Р. Цыганкову и к.х.н. Т. Я. Гусельникову за ИСП-МС анализ. Отдельную признательность автор выражает к.х.н. С. В. Сысоеву и к.х.н. Д. Б. Кальному за труд по обучению измерению давления насыщенного пара методом потока и проведению ЦВА исследований, соответственно.

Автор благодарит коллектив лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН за элементный анализ фторированных комплексов и м.н.с. НМИЦ им. Е.Н. Мешалкина Минздрава России к.б.н. Чепелеву Елену Васильевну за проведение биологических исследований.

Особая глубокая признательность научному руководителю к.х.н. Викуловой Евгении Сергеевне за всестороннюю помощь на протяжении столь долгого времени и за то, что своим примером вдохновляла и показывала каким должен быть настоящий ученый. Также автор выражает благодарность родным и близким, чья поддержка была поистине неоценима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cogan S.F. Neural Stimulation and Recording Electrodes // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2008. Vol. 10, № 1. P. 275–309.
2. Merrill D.R., Bikson M., Jefferys J.G.R. Electrical stimulation of excitable tissue: design of efficacious and safe protocols // *J. Neurosci. Methods.* 2005. Vol. 141, № 2. P. 171–198.
3. Basova T.V., Vikulova E.S., Dorovskikh S.I., Hassan A., Morozova N.B. The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials // *Mater. Des.* 2021. Vol. 204. P. 109672.
4. Robblee L.S., Rose T.L. Electrochemical guidelines for selection of protocols and electrode materials for neural stimulation // *Neural prostheses Fundam. Stud.* 1990. P. 25–66.
5. Cogan S.F., Ludwig K.A., Welle C.G., Takmakov P. Tissue damage thresholds during therapeutic electrical stimulation // *J. Neural Eng.* 2016. Vol. 13, № 2. P. 21001.
6. Mailley S., Hyland M., Mailley P., McLaughlin J.A., McAdams E.T. Thin film platinum cuff electrodes for neurostimulation: In vitro approach of safe neurostimulation parameters // *Bioelectrochemistry.* 2004. Vol. 63, № 1–2. P. 359–364.
7. Elezović N.R., Zabinski P., Lačnjevac U.Č., Pajić M.K., Jović V.D. Electrochemical deposition and characterization of iridium oxide films on Ti2AlC support for oxygen evolution reaction // *J. Solid State Electrochem.* 2021. Vol. 25, № 1. P. 351–363.
8. Meyer R.D., Cogan S.F., Nguyen T.H., Rauh R.D. Electrodeposited iridium oxide for neural stimulation and recording electrodes // *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.* 2001. Vol. 9, № 1. P. 2–11.
9. Jang H., Lee J. Iridium oxide fabrication and application: A review // *J. Energy Chem.* 2020. Vol. 46. P. 152–172.
10. Beebe X., Rose T.L. Charge injection limits of activated iridium oxide electrodes with 0.2 ms pulses in bicarbonate buffered saline (neurological stimulation application) // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 1988. Vol. 35, № 6. P. 494–495.
11. Cogan S.F., Troyk P.R., Ehrlich J., Plante T.D. In Vitro Comparison of the Charge-Injection Limits of Activated Iridium Oxide (AIROF) and Platinum-Iridium Microelectrodes // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2005. Vol. 52, № 9. P. 1612–1614.
12. Cogan S.F., Troyk P.R., Ehrlich J., Plante T.D., Detlefsen D.E. Potential-Biased, Asymmetric Waveforms for Charge-Injection With Activated Iridium Oxide (AIROF) Neural Stimulation Electrodes // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2006. Vol. 53, № 2. P. 327–332.
13. Negi S., Bhandari R., Solzbacher F. Morphology and Electrochemical Properties of Activated and Sputtered Iridium Oxide Films for Functional Electrostimulation // *J. Sens. Technol.* 2012. Vol. 02, № 03. P. 138–147.
14. Kang X.Y., Liu J.Q., Tian H.C., Yang B., NuLi Y., Yang C.S. Fabrication and electrochemical comparison of SIROF-AIROF-EIROF microelectrodes for neural interfaces // 2014 36th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. IEEE, 2014. № March 2015. P. 478–481.
15. Weiland J.D., Anderson D.J., Humayun M.S. In vitro electrical properties for iridium oxide versus titanium nitride stimulating electrodes // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2002. Vol. 49, № 12. P.

1574–1579.

16. Robblee L.S., Mangaudis M.J., Lasinsky E.D., Kimball A.G., Brummer S.B. Charge Injection Properties of Thermally-Prepared Iridium Oxide Films // *MRS Proc.* 1985. Vol. 55. P. 303.
17. Cogan S.F., Ehrlich J., Plante T.D., Smirnov A., Shire D.B., Gingerich M., Rizzo J.F. Sputtered iridium oxide films for neural stimulation electrodes // *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2009. Vol. 89B, № 2. P. 353–361.
18. Thanawala S.S., Baird R.J., Georgiev D.G., Auner G.W. Amorphous and crystalline IrO₂ thin films as potential stimulation electrode coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, № 16. P. 5164–5169.
19. Page N., Lucchi J., Buchan J., Fones A., Hamilton H., Scabarozi T., Yu L., Amini S., Hettinger J., The effect of deposition parameters on microstructure and electrochemical performance of reactively sputtered iridium oxide coatings // *Mater. Today Commun.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 29, № July. P. 102967.
20. Cogan S.F., Plante T.D., Ehrlich J. Sputtered iridium oxide films (SIROFs) for low-impedance neural stimulation and recording electrodes // *Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. - Proc.* 2004. Vol. 26 VI. P. 4153–4156.
21. Negi S., Bhandari R., Rieth L., Solzbacher F. In vitro comparison of sputtered iridium oxide and platinum-coated neural implantable microelectrode arrays // *Biomed. Mater.* 2010. Vol. 5, № 1. P. 015007.
22. Robblee L.S., Lefko J.L., Brummer S.B. Activated Ir: An Electrode Suitable for Reversible Charge Injection in Saline Solution // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130, № 3. P. 731–733.
23. Augustynski J., Koudelka M., Sanchez J., Conway B.E. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 160, № 1–2. P. 233–248.
24. Juodkazyte J., Šebeka B., Valsiunas I., Juodkazis K. Iridium anodic oxidation to Ir(III) and Ir(IV) hydrous oxides // *Electroanalysis.* 2005. Vol. 17, № 11. P. 947–952.
25. Kang X., Liu J., Tian H., Zhang C., Yang B., NuLi Y., Zhu H., Yang C. Controlled activation of iridium film for AIROF microelectrodes // *Sensors Actuators, B Chem.*, 2014. Vol. 190, № March 2015. P. 601–611.
26. Vikulova E.S., Kal'nyi D.B., Shubin Y.V., Kokovkin V.V., Morozova N.B. Metal Ir coatings on endocardial electrode tips, obtained by MOCVD // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 425. P. 1052–1058.
27. Lee I., Whang C.N., Choi K., Choo M.S., Lee Y.H. Characterization of iridium film as a stimulating neural electrode // *Biomaterials.* 2002. Vol. 23, № 11. P. 2375–2380.
28. Fröhlich R., Rpzany A., Riedmüller J., Bolz A., Schaldach M. Electroactive coating of stimulating electrodes // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1996. Vol. 7, № 7. P. 393–397.
29. Mailley S.C., Hyland M., Mailley P., McLaughlin J.M., McAdams E.T. Electrochemical and structural characterizations of electrodeposited iridium oxide thin-film electrodes applied to neurostimulating electrical signal // *Mater. Sci. Eng. C.* 2002. Vol. 21, № 1–2. P. 167–175.
30. Negi S., Bhandari R., Rieth L., Van Wagenen R., Solzbacher F. Neural electrode degradation from continuous electrical stimulation: Comparison of sputtered and activated iridium oxide // *J. Neurosci. Methods.* 2010. Vol. 186, № 1. P. 8–17.

31. Berry R., Paskaranandavadivel N., Du P., Trew M.L., O'Grady G., Windsor J.A., Cheng L.K. A novel retractable laparoscopic device for mapping gastrointestinal slow wave propagation patterns // *Surg. Endosc.* 2017. Vol. 31, № 1. P. 477–486.
32. Cassar I.R., Yu C., Sambangi J., Lee C.D., Whalen III J.J., Petrossians A., Grill W.M. Electrodeposited platinum-iridium coating improves in vivo recording performance of chronically implanted microelectrode arrays // *Biomaterials.* 2019. Vol. 205, № March. P. 120–132.
33. Petrossians A., Whalen J.J., Weiland J.D., Mansfeld F. Electrodeposition and Characterization of Thin-Film Platinum-Iridium Alloys for Biological Interfaces // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 5. P. D269.
34. Petrossians A., Whalen J.J., Weiland J.D., Mansfeld F. Surface modification of neural stimulating/recording electrodes with high surface area platinum-iridium alloy coatings // 2011 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. 2011. P. 3001–3004.
35. Ganske G., Slavcheva E., van Ooyen A., Mokwa W., Schnakenberg U. Sputtered platinum-iridium layers as electrode material for functional electrostimulation // *Thin Solid Films.* 2011. Vol. 519, № 11. P. 3965–3970.
36. Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Korolkov I.V., Maksimovskiy E.A., Kal'nyi D.B., Morozova N.B. Microstructure of iridium enriched PtIr(1-x) films prepared by chemical vapor deposition // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62, № 9. P. 1447–1456.
37. Lee C.D., Hudak E.M., Whalen J.J., Petrossians A., Weiland J.D. Low-Impedance, High Surface Area Pt-Ir Electrodeposited on Cochlear Implant Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 12. P. G3015.
38. Dalrymple A.N., Huynh M., Robles U.A., Marroquin J.B., Lee C.D., Petrossians A., Whalen III J.J., Li D., Parkington H.C, Fallon J.B. Electrochemical and mechanical performance of reduced graphene oxide, conductive hydrogel, and electrodeposited Pt-Ir coated electrodes: an active in vitro study // *J. Neural Eng.* 2020. Vol. 17, № 1. P. 16015.
39. Dalrymple A.N., Huynh M., Nayagam B.A., Lee C.D., Weiland G.R., Petrossians A., Whalen III J.J., Fallon J.B., Shepherd R.K. Electrochemical and biological characterization of thin-film platinum-iridium alloy electrode coatings: a chronic in vivo study // *J. Neural Eng.* 2020. Vol. 17, № 3. P. 036012.
40. Elyahoodayan S., Jiang W., Lee C.D., Shao X., Weiland G., Whalen III J. J., Petrossians A., Song D. Stimulation and Recording of the Hippocampus Using the Same Pt-Ir Coated Microelectrodes // *Front. Neurosci.* 2021. Vol. 15.
41. Lee S.H., Jung J.H., Chae Y.M., Suh J.K. F., Kang J.Y. Fabrication and characterization of implantable and flexible nerve cuff electrodes with Pt, Ir and IrOx films deposited by RF sputtering // *J. Micromechanics Microengineering.* 2010. Vol. 20, № 3.
42. Melo C.S.N., Oliveira L.L.M., Freitas A.F., Menezes A. Comparison of Chronic Clinical Performance of Fractal Coated and Polished Screw-In Electrodes // *Progress in Biomedical Research.* 2000. Vol. 5. P. 410–412.
43. Res J.C.J., Reijsoo F.J., Van Woersem R.J., Middelhoff C.J.F.M., van Kalmthout P.M., Zwart P., Westendorp P. P Wave Recognition and Atrial Stimulation with Fractally Iridium Coated VDD Single Pass Leads // *Pacing Clin. Electrophysiol.* 1994. Vol. 17, № 11. P. 1883–1888.
44. Нисиченко Д.В. Инфекционные осложнения у онкологических больных после

- эндопротезирования крупных суставов. Клиника, диагностика, лечение, профилактика. 2010. 188 с.
45. Wadood A. Brief overview on nitinol as biomaterial // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 1–9.
 46. Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomater.* 2008. Vol. 4, № 3. P. 447–467.
 47. K. Kwok D.T., Schulz M., Hu T., Chu C., Chu P. Surface Treatments of Nearly Equiatomic NiTi Alloy (Nitinol) for Surgical Implants // *Biomed. Eng. Trends Mater. Sci.* 2011. Vol. 269, № 1. P. 282.
 48. Li M., Wang Y.B., Zhang X., Li Q.H., Liu Q., Cheng Y., Zheng Y.F., Xi T.F., Wei S.C. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of NiTi alloy coated with IrO₂ // *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. Vol. 33, № 1. P. 15–20.
 49. Kong Q., Yang Y. Recent advances in antibacterial agents // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2021. Vol. 35, № 19. P. 127799.
 50. Köller M., Bellova P., Javid S.M., Motemani Y., Khare C., Sengstock C., Tschulik K., Schildhauer T.A., Ludwig A. Antibacterial activity of microstructured sacrificial anode thin films by combination of silver with platinum group elements (platinum, palladium, iridium) // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. Vol. 74. P. 536–541.
 51. Abuayyash A., Ziegler N., Gessmann J., Sengstock C., Schildhauer T.A., Ludwig A., Köller M. Antibacterial Efficacy of Sacrificial Anode Thin Films Combining Silver with Platinum Group Elements within a Bacteria-Containing Human Plasma Clot // *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20, № 2. P. 1700493.
 52. Ryu H.S., Bae I.H., Lee K.G., Hwang H.S., Lee K.H., Koh J.T., Cho J.H. Antibacterial effect of silver-platinum coating for orthodontic appliances // *Angle Orthod.* 2012. Vol. 82, № 1. P. 151–157.
 53. Raphael J., Holodniy M., Goodman S.B., Heilshorn S.C. Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants // *Biomaterials.* 2016. Vol. 84. P. 301–314.
 54. Kirss R.U. Organometallic chemical vapor deposition using allyl precursors // *Appl. Organomet. Chem.* 1992. Vol. 6, № 8. P. 609–617.
 55. Chini P., Martinengo S. Tri(pi-allyl)iridium(III) // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 4. P. 837–838.
 56. Smith D.C., Pattillo S.G., Elliott N.E., Zocco T.G., Burns C.J., Laia J.R., Sattelberger A.P. Low-temperature Chemical Vapor Deposition of Rhodium and Iridium thin Films // *MRS Proc.* 1989. Vol. 168. P. 369.
 57. Dwyer F.R., Sargeson A.M. The Preparation of Tris-acetylacetonate-Rhodium- (III) and -Iridium (III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75, № 4. P. 984–985.
 58. Davignon L., Dereigne A., Manoli J.M. Étude cristallographique du tris (pentanedione-2,4) iridium(III), du tris (trifluoro-1,1,1 pentanedione-2,4) rhodium(III) et du tris (trifluoro-1,1,1 pentanedione-2,4) iridium(III) // *J. Less Common Met.* 1970. Vol. 21. P. 345–351.
 59. Davignon L., Dereigne A., Manoli J.M. Étude cristallographique des hexafluoroacétylacétonates de rhodium(III) et d'iridium(III) // *J. Less Common Met.* 1970. Vol. 4. P. 385–389.

60. Bennett M.A., Mitchell T.R.B. Gamma-Carbon-Bonded 2,4-Pentanedionato Complexes of Trivalent Iridium // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 11. P. 2936–2938.
61. Исакова В.Г. Летучие б-дикетонаты иридия (III) и родия (III) // Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. 1985. 205 с
62. Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K. γ -Halogenated iridium (III) acetylacetonates // *Polyhedron*. 2000. Vol. 19. P. 1097–1103.
63. Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K., Rybakov V.B. Synthesis and crystal structure determination of iridium(III) acetylacetonate and its Br- and I-substituted analogs // *J. Struct. Chem.* 1999. Vol. 40, № 2.
64. Zherikova K. V., Kuratieva N.V., Baidina I.A., Morozova N.B. Crystal structure of iridium(III) trans-trifluoroacetylacetonate // *J. Struct. Chem.* 2010. Vol. 51, № 4. P. 769–772.
65. Baidina I.A., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K., Rybakov V.B. Synthesis and Crystal Structure Determination of Cl-Substituted // *J. Struct. Chem.* 1999. Vol. 40, № 2. P. 317–320.
66. Yan X., Zhang Q., Fan X. New MOCVD precursor for iridium thin films deposition // *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61, № 1. P. 216–218.
67. Yan X., Ai T., Su X., Wang Z., Sun G., Zhao P. Synthesis and Thermal Decomposition Mechanism Study of a Novel Iridium Precursor // *MATEC Web Conf.* 2016. Vol. 43. P. 1–5.
68. Morozova N.B., Sysoev S.V., Igumenov I.K., Golubenko A.N. Study of temperature dependence of saturated vapour pressure of zirconium (IV) beta-diketonates // *J. Therm. Anal.* 1996. Vol. 46. P. 1367–1373.
69. Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K. Volatile Lead β -Diketonates as CVD Precursors // *Chem. Vap. Depos.* 1998. Vol. 04, № 02. P. 43–46.
70. Zherikova K.V., Zelenina L.N., Pishchur D.P., Emel'yanenko V.N., Shoifet E., Schick C., Verevkin S.P., Gelfond N.V., Morozova, N.B. Thermochemical study of rhodium(III) acetylacetonate // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. Vol. 102, № July. P. 442–450.
71. Gelfond N.V., Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K., Gutakovskii A.K., Latyshev A.V. Preparation of thin films of platinum group metals by pulsed MOCVD. I. Deposition of Ir layers // *J. Struct. Chem.* 2012. Vol. 53, № 4. P. 715–724.
72. Papke, J.A., Stevenson R.D. Evaluation of metal-organic compounds as materials for chemical vapor deposition // *Conf. Chem. Vapor Dep. Refract. Metals, Alloys, Comp.* 1967. P. 193–204.
73. Uson R., Oro L.A., Cabeza J.A., Bryndza H.E., Stepro M.P. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I) // *Inorg. Synth.* 1985. Vol. 23. P. 126–130.
74. Pannetier, G.; Tabrizi D. Etude radiocristallographique du di- μ -méthoxy-bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium [(COD1,5)IrOCH₃]₂ // *J. Less Common Met.* 1971. Vol. 23, № 4. P. 443–445.
75. Hoke J.B., Stern E.W., Murray H.H. Low-temperature vapour deposition of high-purity iridium coatings from cyclooctadiene complexes of iridium. Synthesis of a novel liquid iridium chemical vapour deposition precursor // *J. Mater. Chem.* 1991. Vol. 1, № 4. P. 551.
76. Haszeldine R.N., Lunt R.J., Parish R.V. Organic Reactions Involving Transition Metals. Part IV. Carboxylatodiene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I) // *J. Chem. Soc.* 1971. P. 3696–3698.

77. Davignon L., Dereigne A., Bonnaire R., Manoli J.M. Complexes β -dicétonato-(π -cyclooctadiène-1,5) iridium synthèses et étude cristallographique // *J. Less Common Met.* 1971. Vol. 25, № 1. P. 75–81.
78. Gerfin T., Hälg W.J., Atamny F., Dahmen K.H. Growth of iridium films by metal organic chemical vapour deposition // *Thin Solid Films.* 1993. Vol. 241. P. 352–355.
79. Xu C., Baum T.H., Rheingold A.L. New Precursors for Chemical Vapor Deposition of Iridium // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 4756, № 15. P. 2329–2331.
80. Zherikova K.V, Kuratieva N.V, Morozova N.B. Crystal structure of (acetylacetonato) (dicarbonyl)iridium(I) // *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50, № 3. P. 574–576.
81. Bonati F., Ugo R. Iridium dicarbonyl β -diketonates // *J. Organomet. Chem.* 1968. Vol. 11. P. 341–352.
82. Eizagirre Barker S., Benjamin H., Morrison C.A., Afanasjevs S., Nichol G.S., Moggach S., Kamenev K. Tuning the optical bandgap and piezoresistance in iridium-based molecular semiconductors through ligand modification // *Mater. Adv.* 2021. Vol. 2, № 15. P. 5135–5143.
83. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Кристаллическая структура и термические свойства (1,1,1,5,5,5-гексафторопентатонато-2,4)(дикарбонил)иридия (I) // *Журн. структур. химии.* 2015. Т.56(6). С. 1250-1252.
84. Bhirud V.A., Uzun A., Kletnieks P.W., Craciun R., Haw J.F., Dixon D.A., Olmstead M.M., Gates B.C. Synthesis and crystal structure of $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, № 10. P. 2107–2113.
85. Morozova N.B., Semyannikov P., Trubin S., Stabnikov P., Bessonov A., Zherikova K., & Igumenov I. Vapor pressure of some volatile iridium(I) compounds with carbonyl, acetylacetonate and cyclopentadienyl ligands // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 96, № 1. P. 261–266.
86. Jürgensen L., Frank M., Pyeon M., Czypiel L., Mathur S. Subvalent Iridium Precursors for Atom-Efficient Chemical Vapor Deposition of Ir and IrO_2 Thin Films // *Organometallics.* 2017. Vol. 36, № 12. P. 2331–2337.
87. Chen Y.L., Liu C.S., Chi Y., Carty A.J., Peng S.M., Lee G.H. Deposition of iridium thin films using new Ir^I CVD precursors // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14, № 2. P. 17–20.
88. Chen Y.L., Hsu C.C., Song Y.H., Chi Y., Carty A.J., Peng S.M., Lee G.H. Iridium metal thin films and patterned IrO_2 nanowires deposited using iridium(I) carbonyl precursors // *Chem. Vap. Depos.* 2006. Vol. 12, № 7. P. 442–447.
89. Jürgensen L., Frank M., Graf D., Gessner I., Fischer T., Welter K., Jägermann W. Mathur S. Nanostructured IrO_x Coatings for Efficient Oxygen Evolution Reactions in PV-EC Setup // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 2020. Vol. 234, № 5. P. 911–924.
90. Ahmed T.S., Tonks I.A., Labinger J.A., Bercaw J.E. Kinetics and Mechanism of Indene C–H Bond Activation by $[(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2]$ // *Organometallics.* American Chemical Society, 2013. Vol. 32, № 11. P. 3322–3326.
91. Herrmann C., Kehr G., Fröhlich R., Erker G. Reactions of Pendant Boryl Groups in Cp–Metal Complexes: Heterocyclic Ring Annulation in a CpIr System // *Eur. J. Inorg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Vol. 2008, № 14. P. 2273–2277.
92. Bonegardt D. V., Il'in I.Y., Sukhikh T.S., Morozova N.B. Crystal structure and properties of

- (1,5-cyclooctadiene) (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) iridium(I) [Ir(cod)Cp*] // *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58, № 5. P. 983–988.
93. Sowa J.R., Angelici R.J. Calorimetric determination of the heats of protonation of the metal in (methyl-substituted cyclopentadienyl)iridium complexes, Cp'Ir(1,5-COD) // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 7. P. 2537–2544.
94. Zherikova K.V, Morozova N.B., Baidina I.A. Crystal structure of (5-methylcyclopentadienyl)-(1,5-cyclooctadiene) iridium(I) // *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50, № 3. P. 570–573.
95. Lee H.B., Moseley K., White C., Maitlis P.M. Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes. Part X. The kinetics of the reactions of some cyclic and acyclic dienes with μ -hydrido-compounds // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1975. № 22. P. 2322–2329.
96. Hämäläinen J., Hatanpää T., Puukilainen E., Costelle L., Pilvi T., Ritala M., Leskelä M. (MeCp)Ir(CHD) and molecular oxygen as precursors in atomic layer deposition of iridium // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 36. P. 7669–7675.
97. Kawano K., Takamori M., Yamakawa T., Watari S., Fujisawa H., Shimizu M., Niu H., Oshima N.A. Novel Iridium Precursor for MOCVD // *MRS Proc.* 2003. Vol. 784, P. 3301–3306.
98. Kawano K., Furukawa T., Takamori M., Tada K.I., Yamakawa T., Oshima N., Fujisawa H., Shimizu M.A. Novel Iridium Precursor for MOCVD // *ECS Trans.* 2006. Vol. 1, № 5. P. 133–138.
99. Bonegardt D. V., Ilyin I.Y., Sukhikh T.S., Ilyina E.V., Morozova N.B. Crystal Structure and Properties of Iridium(I)(1,5-Cyclooctadiene) (η^5 -Tetramethylcyclopentadiene) [Ir(cod)CpMe₄] // *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61, № 3. P. 456–465.
100. Paul A., Tucker B.Y. Acetylacetonato (1,5-cyclooctadiene) iridium (I) // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1981. Vol. 37. P. 1113–1115.
101. Conradie J. A comparative DFT study of stacking interactions between adjacent metal atoms in linear chains of Ir and Rh acetylacetonato complexes // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 833. P. 88–94.
102. Chen J., Daniels L.M., Angelici R.J. Structure of dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1993. Vol. 49, № 6. P. 1061–1063.
103. Muller J., Stock R.P.J. π -Olefin-Iridium-Komplexe, VII [1] Komplexbildung von Iridium mit Fulvenen / π -Oefin Iridium Complexes, VII [1] Complex Formation of Iridium with Fulvenes // *Z. Naturforsch.* 1981. Vol. 36. P. 1219.
104. Ильин И.Ю., Мирзаева И.В., Сухих Т.С., Бонегардт Д.В., Басова Т.В. Исследование взаимосвязи структуры комплекса [Ir(cod)Cp] с его термическими свойствами // *Журнал структурной химии.* 2021. Т. 62, № 12. С. 1982–1990.
105. Zherikova K.V, Morozova N.B., Baidina I.A. Crystal structure of (5-methylcyclopentadienyl)-(1,5-cyclooctadiene) iridium(I) // *J Struct Chem.* 2009. Vol. 50, № 3. P. 591–594.
106. Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Karakovskaya K. I., Piryazev D.A., Turgambaeva A.E., Morozova N.B. Volatile iridium(I) complexes with β -diketones and cyclooctadiene: syntheses, structures and thermal properties // *J. Coord. Chem.* 2016. Vol. 69, № 15.
107. Kovaleva E.A., Kuzubov A.A., Vikulova E.S., Basova T.V., Morozova N.B. Mechanism of dicarbonyl (2,4-pentanedionato) iridium (I) decomposition on iron surface and in gas phase : Complex experimental and theoretical study // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1146. P. 677–683.

108. Jürgensen L., Frank M., Graf D., Gessner I., Fischer T., Welter K., Jägermann W., Mathur S. Nanostructured IrO_x Coatings for Efficient Oxygen Evolution Reactions in PV-EC Setup // *J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 234, № 5. P. 911–924.
109. Sun Y.M., Yan X.M., Mettlach N., Endle J.P., Kirsch P.D., Ekerdt J.G., Madhukar S., Hance R. L., White J. M. Precursor chemistry and film growth with (methylcyclopentadienyl) (1,5-cyclooctadiene)iridium // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2000. Vol. 18, № 1. P. 10–16.
110. Endle J., Sun Y.M., Nguyen N., Madhukar S., Hance R.L., White J.M., Ekerdt J.G. Iridium precursor pyrolysis and oxidation reactions and direct liquid injection chemical vapor deposition of iridium films // *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 388, № 1–2. P. 126–133.
111. Vasilyev V.Y., Morozova N.B., Basova T.V., Igumenov I.K., Hassan A. Chemical vapour deposition of Ir-based coatings: chemistry, processes and applications // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 41. P. 32034–32063.
112. Maury F., Senocq F. Iridium coatings grown by metal–organic chemical vapor deposition in a hot-wall CVD reactor // *Surf. Coatings Technol.* 2003. Vol. 163–164. P. 208–213.
113. Dey S.K., Goswami J., Wang C.G., Majhi P. Preparation of Iridium Films by Liquid Source Metalorganic Chemical Vapor Deposition // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 38, № Part 2, № 9A. P. L1052–L1054.
114. Goswami J., Wang C.G., Majhi P., Shin Y.W., Dey S.K. Highly (111)-oriented and conformal iridium films by liquid source metalorganic chemical vapor deposition // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16, № 8. P. 2192–2195.
115. Ritterhaus Y., Hur'yeva T., Lisker M., Burte E.P. Iridium Thin Films Deposited by Liquid Delivery MOCVD using Ir(EtCp)(1,5-COD) with Toluene Solvent // *Chem. Vap. Depos.* 2007. Vol. 13, № 12. P. 698–704.
116. Kawano K., Furukawa T., Takamori M., Tada K.I., Yamakawa T., Oshima N., Fujisawa H., Shimizu M.A Novel Iridium Precursor for MOCVD // *ECS Meet. Abstr.* 2006. Vol. MA2005-02, № 13. P. 527–527.
117. Kim S.W., Kwon S.H., Kwak D.K., Kang S.W. Phase control of iridium and iridium oxide thin films in atomic layer deposition // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 2. P. 23517.
118. Lisker M., Ritterhaus Y., Hur'yeva T., Burte E. Iridium Electrodes for Ferroelectric Capacitors Deposited by Liquid-Delivery MOCVD and PVD // *ECS Trans. The Electrochemical Society*, 2007. Vol. 2, № 7. P. 67–78.
119. Tanaka S., Nomura N., Nishioka T., Hirotsu M., Nakajima H. Synthesis of iron(III)-carbonyl complex with variable wavelength range for CO release depending on protonation and deprotonation of axial phosphorous ligands // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 943. P. 121843.
120. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Kuratieva N.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. Synthesis, structure, and thermal properties of fluorinated cesium beta-diketonates // *J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 66, № 13. P. 2235–2249.
121. Фадеева В.П., Морякина И.М. Применение прямой потенциометрии для определения фтора во фторорганических соединениях // *Изв. СО АН СССР, Сер. Хим.* 1981. Vol. 6. P. 113.
122. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н., Добринская Т.А., Дерябина Ю.М. Определение фтора в составе органических функциональных материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30, № 6. С. 660–673.

123. Grobbelaar E., Purcell W., Basson S.S. A kinetic investigation of the oxidative addition reactions of the dimeric $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ complex with iodomethane // *Inorganica Chim. Acta*. 2006. Vol. 359, № 12. P. 3800–3806.
124. Crabtree R.H., Quirk J.M., Felkin H., Fillebeen-khan T. An Efficient Synthesis of $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ and Its Reaction with PMe_2Ph to Give $\text{FAC} - [\text{IrH}(\text{PMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ // *Synth. React. Inorg. Met. Chem*. 1982. Vol. 12, № 4. P. 407–413.
125. International Centre for Diffraction Data P.U. Powder Diffraction File [Electronic resource]. 2010. URL: <https://www.icdd.com/pdf-2/>.
126. Kirilin A.D. Hydrazine derivatives in the synthesis of linear and heterocyclic compounds: article // *Russ. J. Gen. Chem*. 2007. Vol. 77, № 11. P. 1919–1923.
127. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). P. 20.
128. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr*. 2008. Vol. A164. P. 112–122.
129. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
130. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr. I*, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
131. Spackman P.R., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *J. Appl. Crystallogr*. 2021. Vol. 54, № 3. P. 1006–1011.
132. Титов В.А., Коковин Г.А. О выборе целевой функции при обработке данных по давлению насыщенного пара // *Наука*. 1980. С. 105.
133. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. In situ mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metals // *Le J. Phys. IV*. 2001. Vol. 11, № PR3. P. Pr3-995-Pr3-1003.
134. Greczynski G., Hultman L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing // *Prog. Mater. Sci*. 2020. Vol. 107, № April 2019. P. 100591.
135. Freakley S.J., Ruiz-Esquiús J., Morgan D.J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO_2 and IrCl_3 revisited // *Surf. Interface Anal*. 2017. Vol. 49, № 8. P. 794–799.
136. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Mater. Sci. Eng. C*. 2011. Vol. 31, № 8. P. 1667–1673.
137. Grigor'eva E.V., Malankhanova T.B., Surumbayeva A., Pavlova S.V., Minina J.M., Kizilova E.A., Suldina L.A., Morozova K.N., Kiseleva E., Sorokoumov E.D., Lebedev I.N., Zakian S.M., Malakhova A.A. Generation of GABAergic striatal neurons by a novel iPSC differentiation protocol enabling scalability and cryopreservation of progenitor cells // *Cytotechnology.*, 2020. Vol. 72, № 5. P. 649–663.
138. Shushanyan A.D., Nikolaeva N.S., Vikulova E.S., Zelenina L.N., Trubin S.V., Sysoev S.V., Dorovskikh S.I., Morozova N.B. Thermochemical study of new volatile palladium(II) and copper(II) β -ketohydrazoneates for CVD application // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2019. Vol. 136, № 6. P. 2341–2352.

139. Sedai B., Heeg M.J., Winter C.H. Magnesium complexes containing β -ketiminate and β -diketiminato ligands with dimethylamino substituents on the ligand core nitrogen atoms // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, № 23. P. 3495–3503.
140. Crabtree R.H., Morris G.E. Some diolefin complexes of iridium(I) and a trans-influence series for the complexes $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{L}]$ // *J. Organomet. Chem.* 1977. Vol. 135, № 3. P. 395–403.
141. Pannetier G., Bonnaire R., Fougeroux P. Complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5 1. Propriétés physicochimiques de $[(\text{COD}-1,5)\text{IrCl}]_2$ variété orange et de $[(\text{COD}-1,5)\text{IrHCl}_2]_2$ // *J. Less-Common Met.* 1970. Vol. 21, № 2. P. 103–113.
142. Winkhaus G., Singer H. Iridium(I)-Olefinkomplexe // *Chem. Ber.* 1966. Vol. 99, № 1. P. 3610–3618.
143. Tsymbarenko D.M., Korsakov I.E., Lyssenko K.A., Troyanov S.I. One-dimensional coordination polymers in the crystal structures of sodium and potassium acetylacetonates // *Polyhedron.* 2015. Vol. 92. P. 68–76.
144. Baidina I.A., Zharkova G.I., Piryazev D.A. Structure and properties of the volatile isomers of bis(1,1,1-trifluoro-5,5-dimethylhexane-2,4-dionato) of platinum(II) // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57, № 6. P. 1188–1194.
145. Krasnov P.O., Mikhaleva N.S., Kuzubov A.A., Nikolaeva N.S., Zharkova G.I., Sheludyakova L.A., Morozova N.B., Basova T.V. Prediction of the relative probability and the kinetic parameters of bonds breakage in the molecules of palladium MOCVD precursors // *J. Mol. Struct.* 2017.
146. Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Baidina I.A., Smolentsev A.I., Tkachev S.V. Synthesis, properties and crystal structures of volatile β -ketoiminate Pd complexes, precursors for palladium chemical vapor deposition // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28, № 12. P. 2307–2312.
147. Bakovets V.V., Bakhturova L.F., Levashova T.M., Dolgovesova I.P., Borisov V.O. Molar coefficients of extinction for IR absorption bands of Ni(II) acetylacetonate, ketoiminate, and trifluoroacetylacetonate // *J. Appl. Spectrosc.* 1998. Vol. 65, № 5. P. 812–817.
148. Караковская К.И., Викулова Е.С., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Строение и термические свойства (1,1,1-трифтор-4-(метилимино)пентаноато-2)(циклооктадиен-1,5)иридия(I) // *Журн. структур. химии.* 2017. Т. 58(7). С. 1466 – 1470.
149. Karakovskaya K.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Piryazev D.A., Sysoev S.V., Morozova N.B. Synthesis, structure and thermal investigation of a new volatile iridium (I) complex with cyclooctadiene and methoxy-substituted β -diketonate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. Vol. 137, № 3. P. 931–940.
150. Пирязев Д.А. Кристаллохимический анализ молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными // дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. 2018, 145 с.
151. Böttcher H.C., Graf M., Sünkel K., Mayer P., Krüger H. $[\text{Ir}(\text{acac})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]$: A precursor in the synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes // *Inorganica Chim. Acta.* 2011. Vol. 365, № 1. P. 103–107.
152. Sredojević D.N., Tomić Z.D., Zarić S.D. Evidence of chelate-chelate stacking interactions in crystal structures of transition-metal complexes // *Cryst. Growth Des.* 2010. Vol. 10, № 9. P. 3901–3908.
153. Zarić D., Dušan S., D. Zarić S. Stacking Interactions between Chelate and Phenyl Rings in Square-Planar Transition Metal Complexes // *Crystal growth Des.* 2006. Vol. 6, № 1. P. 29–31.

154. Krisyuk V.V, Sysoev S.V, Turgambaeva A.E. Thermal behavior of methoxy-substituted Pd and Cu β -diketonates and their heterobimetallic complex // *J. Therm. Anal. Calorim.* Springer Netherlands, 2017. Vol. 130, № 9. P. 1–6.
155. Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Sysoev S.A., Igumenov I.K. Volatility and crystal lattice energy of palladium(II) chelates // *J. Struct. Chem.* 2005. Vol. 46, № 2. P. 320–327.
156. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Kryuchkova N.A. Volatile heterometallics: structural diversity of palladium-lead β -diketonates and correlation with thermal properties // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 36. P. 12245–12256.
157. Colominas C., Lau K.H., Hildenbrand D.L., Crouch-Baker S., Sanjurjo A. Vapor Pressures of the Copper and Yttrium β -Diketonate MOCVD Precursors // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. Vol. 46. P. 446–450.
158. Stabnikov P.A., Baidina I.A., Sysoev S. V. Saturated vapor pressure and crystal structure of bis- (2-imino-4-pentanonato) copper (II) // *J. Struct. Chem.* 2003. Vol. 44, № 6. P. 1138–1145.
159. Semyannikov P.P., Moroz B.L., Trubin S.V., Zharkova G.I., Pyryaev P.A., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov V.I. Chemical vapor infiltration method for deposition of gold nanoparticles on porous alumina supports // *J. Struct. Chem.* 2006. Vol. 47, № 3. P. 458–464.
160. Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К. Кристаллическая и молекулярная структура транс-бис-2-(метилимино)-4-пентаноната меди(II) // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45, № 4. С. 706–712.
161. Stabnikov P.A., Koshcheeva O.S., Pervukhina N.V., Zharkova G.I. Structure of bis(2-methylimino-3-penten4-onato) nickel(ii). properties of nickel(ii) ketoimines // *J. Struct. Chem.* 2014. Vol. 55, № 3. P. 560–563.
162. Надолинный В.А. Исследование процессов термического разложения бис-гексафторацетилацетоната палладия с помощью спиновых ловушек // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 4. С.45-52.
163. Lertsapcharoen P., Khongphatthanayothin A., La-orkhun V., Supachokchaiwattana P., Charoonrut P. Self-expanding nanoplatinum-coated nitinol devices for atrial septal defect and patent ductus arteriosus closure: a swine model // *Indian Hear. J.* 2006. Vol. 58, № 4. P. 315–320.
164. Lertsapcharoen P., Khongphatthanayothin A., β Suphot Srimahachota M.D., Leelanukrom R. Self-expanding platinum-coated nitinol devices for transcatheter closure of atrial septal defect: prevention of nickel release // *J. Invasive Cardiol.* 2008. Vol. 20, № 6. P. 279–283.
165. Lertsapcharoen P., Khongphatthanayothin A., La-orkhun V., Vithessonthi K., Srimahachota S. Transcatheter closure of patent ductus arteriosus with a self-expanding platinum-coated nitinol device // *J. Invasive Cardiol.* 2009. Vol. 21, № 6. P. 286–289.
166. Svensson S., Suska F., Emanuelsson L., Palmquist A., Norlindh B., Trobos M., Helen Bäckros, Persson L., Rydja G., Ohrlander M., Lyvén B., Lausmaa Ju., Thomsen P. Osseointegration of titanium with an antimicrobial nanostructured noble metal coating // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 2013. Vol. 9, № 7. P. 1048–1056.
167. Suska F., Svensson S., Johansson A., Emanuelsson L., Karlholm H., Ohrlander M., Thomsen P. In vivo evaluation of noble metal coatings // *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 2010. Vol. 92, № 1. P. 86–94.
168. Liu Y., Rath B., Tingart M., Eschweiler J. Role of implants surface modification in

- osseointegration: A systematic review // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 2020. Vol. 108, № 3. P. 470–484.
169. Vokoun D., Klimša L., Vetushka A., Duchoň J., Racek J., Drahokoupil J., Kopeček J., Yu Yo-S., Koothan N., Kei C.C. Al₂O₃ and Pt atomic layer deposition for surface modification of NiTi shape memory films // *Coatings*. 2020. Vol. 10, № 8. P. 1–14.
170. Plant S.D., Grant D., Leach L. Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, № 26. P. 5359–5367.
171. Zhu L., Pelton A.R., Integrity S. Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance // *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference 2003*. 2014. № January 2004.
172. Trépanier C., Zhu L., Fino J., Pelton A.R. Corrosion resistance of oxidized Nitinol // *Proceedings of international conference on shape memory and superelastic technologies*. 2003. P. 5–8.
173. Yang S. Yu X., Tan C., Wang Y., Ma H., Liu K., Cai H. Growth kinetics and microstructure of MOCVD iridium coating from iridium(III) acetylacetonate with hydrogen // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 329. P. 248–255.
174. Chen R.S., Yu X., Tan C., Wang Y., Ma H., Liu K., Cai H. Morphological evolution of the self-assembled IrO₂ one-dimensional nanocrystals // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 1. P. 93–97.
175. Pfeifer V., Jones T.E., Velasco Vélez J.J., Massué C., Arrigo R., Teschner D., Girgsdies F., Scherzer M., Greiner M.T., Allan J., Hashagen M., Weinberg G., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. The electronic structure of iridium and its oxides // *Surf. Interface Anal.* 2016. Vol. 48, № 5. P. 261–273.
176. Catunda R. de Oliveira E.B., da Silva E.C. Citotoxicity evaluation of three dental adhesives on vero cells in vitro // *J. Clin. Exp. Dent.* 2016. Vol. 9, № 1. P. e61-e66.
177. Hallab N.J., Anderson S., Caicedo M., Brasher A., Mikecz K., Jacobs J.J. Effects of soluble metals on human peri-implant cells // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2005. Vol. 74A, № 1. P. 124–140.
178. Xu L., Wang Y.Y., Huang J., Chen C.Y., Wang Z.X., Xie H. Silver nanoparticles : Synthesis, medical applications and biosafety // *Theranostics*. 2020. Vol. 10, № 20. P. 8996–9031.
179. Jamuna-Thevi K., Bakar S.A., Ibrahim S., Shahab N., Toff M.R.M. Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering // *Vacuum*. 2011. Vol. 86, № 3. P. 235–241.
180. Loza K., Diendorf J., Sengstock C., Ruiz-Gonzalez L., Gonzalez-Calbet J.M., Vallet-Regi M., Köller M., Epple M. The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media // *J. Mater. Chem. B*. 2014. Vol. 2. P. 1634–1643.
181. Devasconcellos P., Bose S., Beyenal H., Bandyopadhyay A., Zirkle L.G. Antimicrobial particulate silver coatings on stainless steel implants for fracture management // *Mater. Sci. Eng. C*. 2012. Vol. 32, № 5. P. 1112–1120.
182. Abelson J.R., Girolami G.S. New strategies for conformal, superconformal, and ultrasoft films by low temperature chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2020. Vol. 38, № 3. P. 030802.
183. Гельфонд Н.В. Физико-химические закономерности формирования наноструктурированных металлических и оксидных слоев в процессах химического осаждения

из паров соединений металлов с органическими лигандами. дисс. докт. хим. наук. Новосибирск. ИК СО РАН. 2010, 322 с.

184. O'Brien B., Carroll W.M., Kelly M.J. Passivation of nitinol wire for vascular implants - A demonstration of the benefits // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23, № 8. P. 1739–1748.
185. Clarke B., Carroll W., Rochev Y., Hynes M., Bradley D., Plumley D. Influence of Nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2006. Vol. 79A, № 1. P. 61–70.
186. Carroll W.M., Kelly M.J. Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 2003. Vol. 67, № 4. P. 1123–1130.
187. Lee S.H., Jung J.H., Chae Y.M. Fabrication and characterization of implantable and flexible nerve cuff electrodes with Pt, Ir and IrOx films deposited by RF sputtering // *J. Micromechanics Microengineering*. 2010. Vol. 20.
188. Teo W.Z., Sofer Z., Šembera F., Janoušek Z., Pumera M. Cytotoxicity of fluorographene // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, № 129. P. 107158–107165.
189. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение: моногр. М.: Наука, 2000. 482 с.
190. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., Kovaleva E.A., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B., Zherikova K.V. “Vitruvian” precursor for gas phase deposition: structural insights into iridium β -diketonate volatilities // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 23, № 16. P. 9889–9899.
191. Dorovskikh S.I. Karakovskaya K.I., Vikulova E.S., Korolkov I.V., Koretskaya T.P., Maksimovskii E.A., Morozova N.B. Deposition of Pt_xIr(1-x) film structures by MOCVD from a combination of precursors Me₃Pt(acac)Py and Ir(CO)₂(acac) // *J. Struct. Chem*. 2022. Vol. 63, № 7. P. 1134–1144.
192. Vikulova E.S. Karakovskaya K.I., Korolkov I.V., Koretskaya T.P., Chepeleva E.V., Kuz'min N.B., Fedorenko A.D., Pischur D.P., Guselnikova T.Ya., Maksimovskii E.A., Marchenko E.S., Zheravin A.A., Morozova N. B. Application of Biocompatible Noble Metal Film Materials to Medical Implants: TiNi Surface Modification // *Coatings*. 2023. Vol. 13, № 2. P. 222.
193. Vikulova E.S. Karakovskaya K.I., Koretskaya T.P., Korolkov I.V., Chepeleva E.V., Asanov I.P., Tsygankova A.R., Maksimovskii E.A., Marchenko E.S., Lantsukhay Yu.A., Zheravin A.A. Morozova N. B. MOCVD of Noble Metal Film Materials for Medical Implants: Microstructure and Biocompatibility of Ir and Au/Ir Coatings on TiNi // *Coatings*. 2021. Vol. 11, № 6. P. 638.
194. Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. Volatile Iridium and Platinum MOCVD Precursors: Chemistry, Thermal Properties, Materials and Prospects for Their Application in Medicine // *Coatings*. 2021. Vol. 11, № 1. P. 78.
195. Vikulova E.S. Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B. Thermodynamic study of volatile iridium (I) complexes with 1,5-cyclooctadiene and acetylacetonato derivatives: Effect of (O,O) and (O,N) coordination sites // *J. Chem. Thermodyn*. 2019. Vol. 133.
196. Жерикова К. В., Макаренко А. М., Караковская К. И., Зеленина Л.Н., Сысоев С.В., Викулова Е.С., Морозова Н.Б. Термодинамическое исследование комплексов иридия(I) как основа технологии химического газофазного осаждения // *Журн. Общ. химии*. 2021. Т. 91(10) С. 1548–1557
197. Караковская К.И., Викулова Е.С., Сухих Т.С., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б. Строение и термические свойства летучих комплексов иридия (I) с циклооктадиеном-1,5 и β -кетогидразонатными лигандами // *Журн. структур. химии*. 2020. Т. 61(1). С. 115 – 124.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Кристаллографические данные и условия РСА экспериментов

Номер соединения	10	12	20
Соединение	Ir(cod)(dmha)	Ir(cod)(dmht)	[Ir(CO) ₂ (Mei-acac)]
Брутто-формула	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ OIr	C ₁₅ H ₂₂ F ₃ ON ₂ Ir	C ₈ H ₁₀ O ₃ NIr
Молекулярный вес, г/моль	441.57	495.56	360.37
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, <i>P2/c</i>	Моноклинная, <i>P2₁/n</i>	Моноклинная, <i>C2/m</i>
Параметры элементарной ячейки			
<i>a</i> (Å)	12,2420(8)	10,1420(7)	16.5925(7)
<i>b</i> (Å)	10,0968(7)	9,3211(5)	6.4638(3)
<i>c</i> (Å)	24,4478(14)	16,7840(11)	9.2340(4)
α (°)	90,00	90,00	90.00
β (°)	95,769(2)	93,408(2)	106.0530(10)
γ (°)	90,00	90,00	90.00
<i>V</i> , Å ³	3006,6(3)	1583,86(17)	951.73(7)
<i>Z</i> , <i>d</i> _{выч.} (г·см ⁻³)	8, 1,951	4, 2,078	4, 2,515
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	8,877	8,463	14.002
Размер кристалла (мм)	0.3 × 0.2 × 0.1	0.1 × 0.1 × 0.05	0.2 × 0.1 × 0.1
Область θ , град.	2,017 - 26,433	2,41 - 27,92°	2.30 – 30.46
Диапазон измерений	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число рефлексов /параметров	8295 / 350	6885 / 320	1425 / 82
Независимых отражений	5291	2825	1370
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,053	1,098	1.103
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0368, <i>wR</i> ₂ = 0,0854	<i>R</i> ₁ = 0,0209, <i>wR</i> ₂ = 0,0495	<i>R</i> ₁ = 0.0132, <i>wR</i> ₂ = 0.0306
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0,0458, <i>wR</i> ₂ = 0,0890	<i>R</i> ₁ = 0,0227, <i>wR</i> ₂ = 0,0502	<i>R</i> ₁ = 0.0141, <i>wR</i> ₂ = 0.0310

Приложение 2

Схемы используемых установок

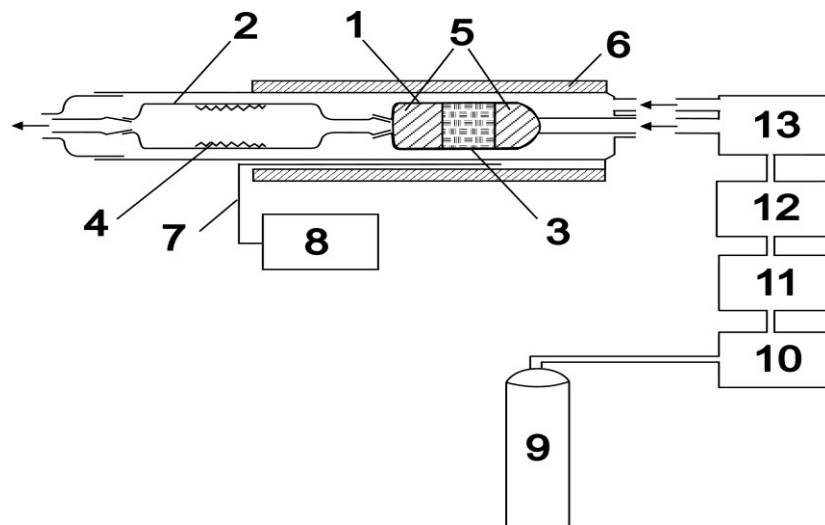


Рисунок 1. Схема установки для проведения тензиметрических исследований методом потока
 1 – источник, 2 – приемник, 3 – исследуемое вещество, 4 – конденсат,
 5 – стеклоткань, 6 – печь, 7 – термопары, 8 – блоки контроля и измерения температуры,
 9 – баллон с газом-носителем, 10 – блок осушки газа, 11, 12 – блоки задания и измерения расхода газа, 13 – ртутный манометр.

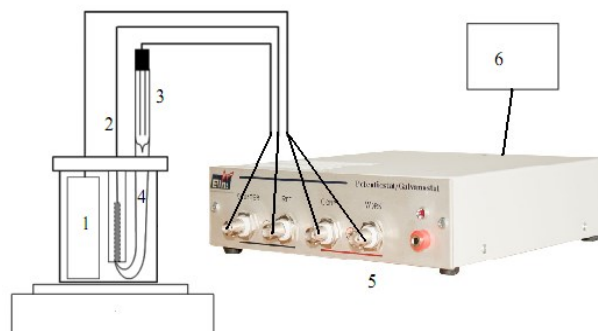


Рисунок 2. Схема установки для вольтамперометрических измерений
 1 – вспомогательный электрод, 2 – рабочий электрод, 3 – электрод сравнения,
 4 – капилляр Лuggина, 5 – потенциостат, 6 – компьютер

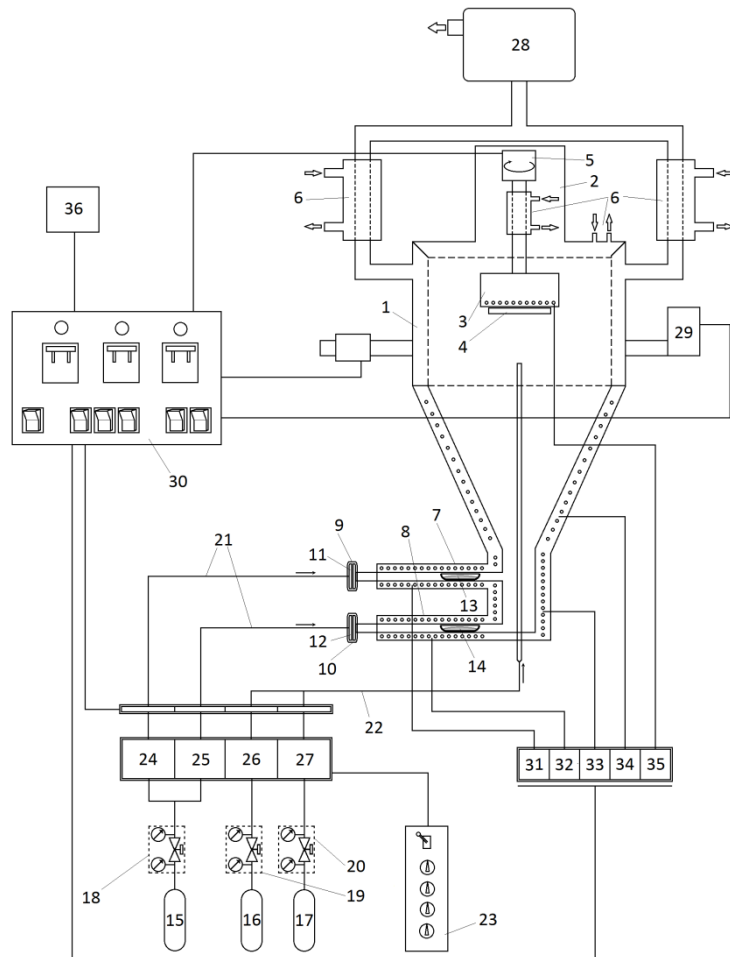

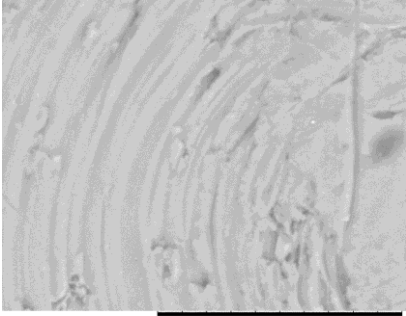

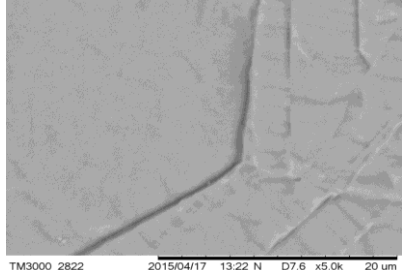


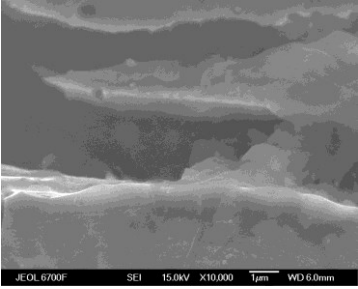
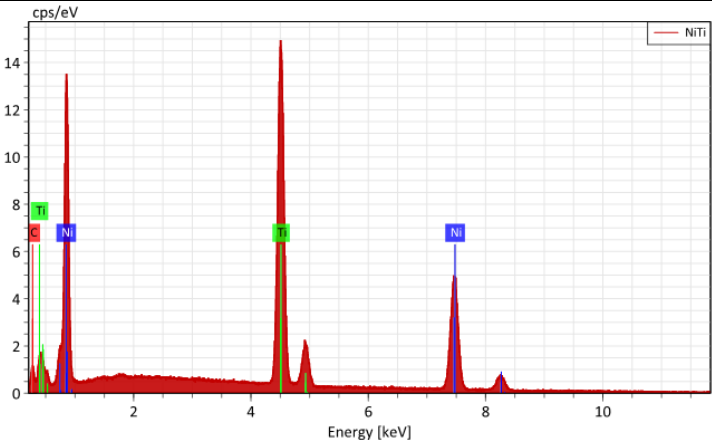
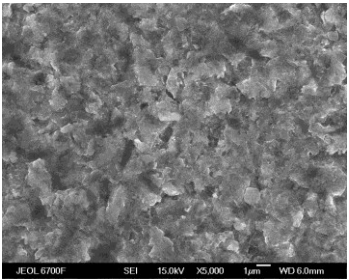
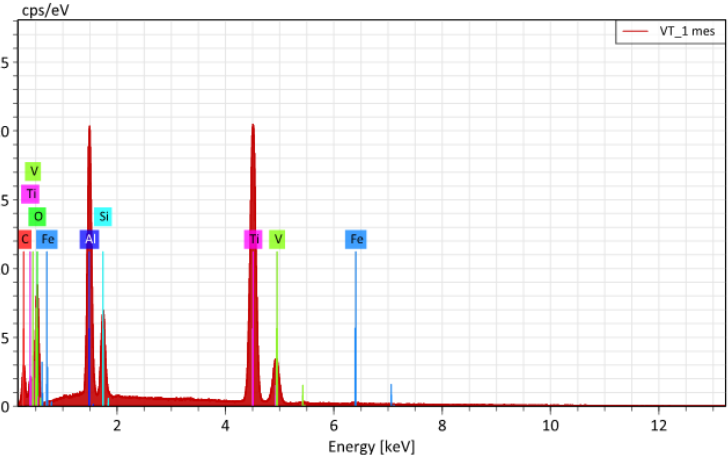
Рисунок 3. Блок-схема MOCVD установки для осаждения Ir-содержащих покрытий

- | | |
|--|--|
| 1 – реактор из нержавеющей стали; | 19 – редуктор водородный «DIN-Control N3-10»; |
| 2 – верхний фланец реактора; | 20 – редуктор кислородный «DIN-Ox O3-10»; |
| 3 – нагреватель образцов; | 21 – линия подачи газа-носителя (аргона); |
| 4 – подложкодержатель; | 22 – линия подачи газа-реагента; |
| 5 – система вращения подложкодержателя образцов; | 23 – панель управления расходом газов; |
| 6 – система воздушного охлаждения; | 24,25,26,27 – регуляторы расхода газа «HoribaStec SEC-E40»; |
| 7,8 – верхний и нижний испарители; | 28 – пластинчато-роторный вакуумный насос «Woosung vacuum CO MVP12»; |
| 9,10 – накидные гайки; | 29 – вакуумметр «Pfeifer CMR 361»; |
| 11,12 – штуцеры; | 30 – приборная панель; |
| 13,14 – кварцевые лодочки; | 31,32,33,34,35 – регуляторы температуры «ОВЕН ТРМ251»; |
| 15 – баллон с аргоном; | 36 – персональный компьютер с программным обеспечением |
| 16 – баллон с водородом; | |
| 17 – баллон с кислородом; | |
| 18 – редуктор аргоновый «DIN-Control N3-10»; | |

Приложение 3

Используемые металлические подложки

Образец	СЭМ микрофотография поверхности	Элементный состав (ат. %)
Катодный полюс 	 TM3000_2753 2015/04/10 14:29 NL D7.3 x5.0k 20 um	Ti (66.1), V (1.9), Al (10.3), C (21.2)
Анодный полюс 	 TM3000_2822 2015/04/17 13:22 N D7.6 x5.0k 20 um	Ti (93.4), Al (0.2), C (6.4)

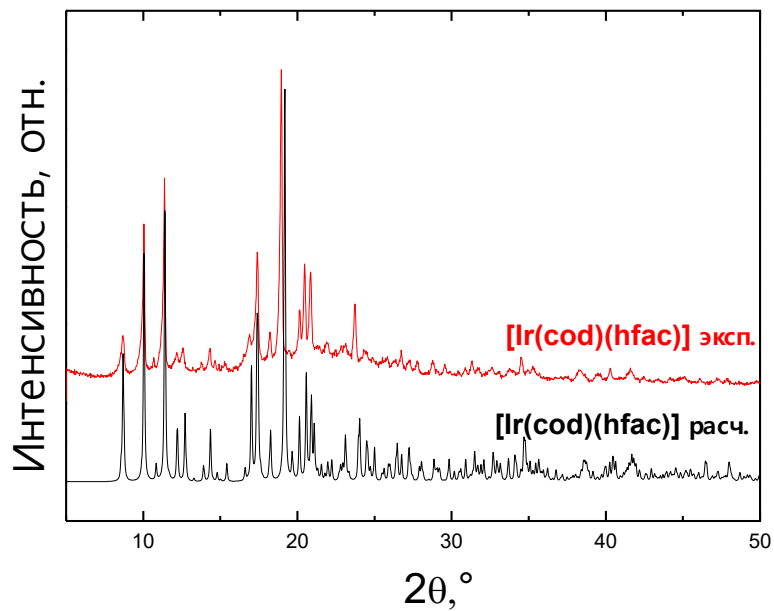
Образец	СЭМ микрофотография поверхности	ЭДС
TiNi	 JEOL 6700F SEI 15.0kV X10,000 1um WD 6.0mm	 cps/eV vs Energy [keV]. Peaks labeled: C, Ti, Ni, Ti, Ni. Legend: NITi
Ti-6Al-4V	 JEOL 6700F SEI 15.0kV X5,000 1um WD 6.0mm	 cps/eV vs Energy [keV]. Peaks labeled: C, Fe, Al, Si, Ti, V, Fe. Legend: VT_1 mes

Приложение 4

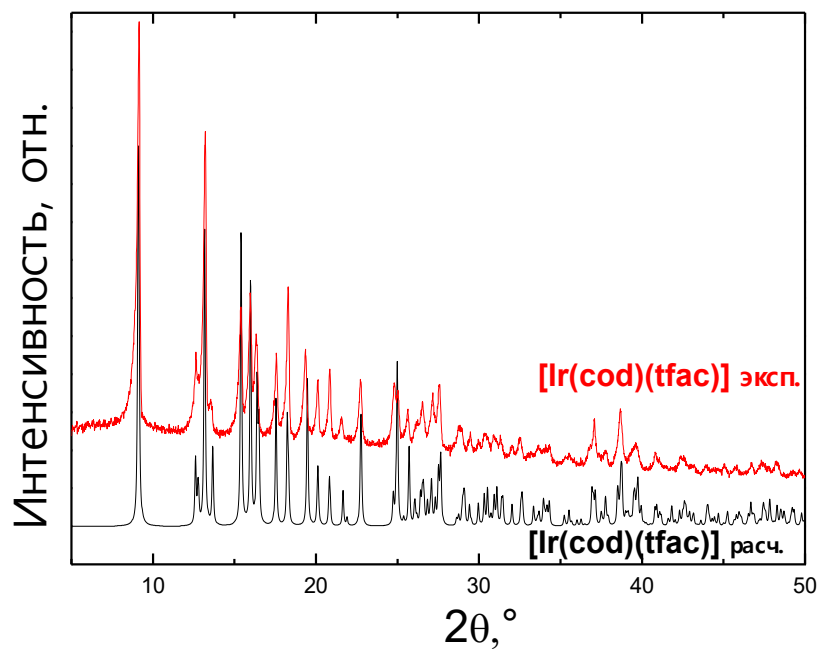
Сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм комплексов:

[Ir(cod)(hfac)] **1** (a), [Ir(cod)(tfac)] **2** (б), [Ir(cod)(btfac)] **4** (в),

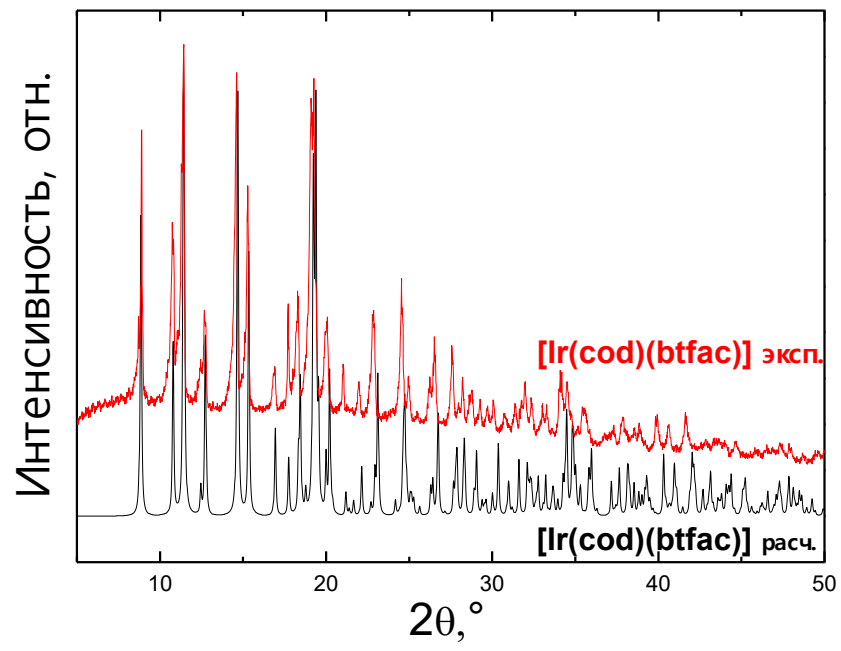
[Ir(cod)(thd)] **7** (г) и [Ir(CO)₂(tfac)] **14** (д).



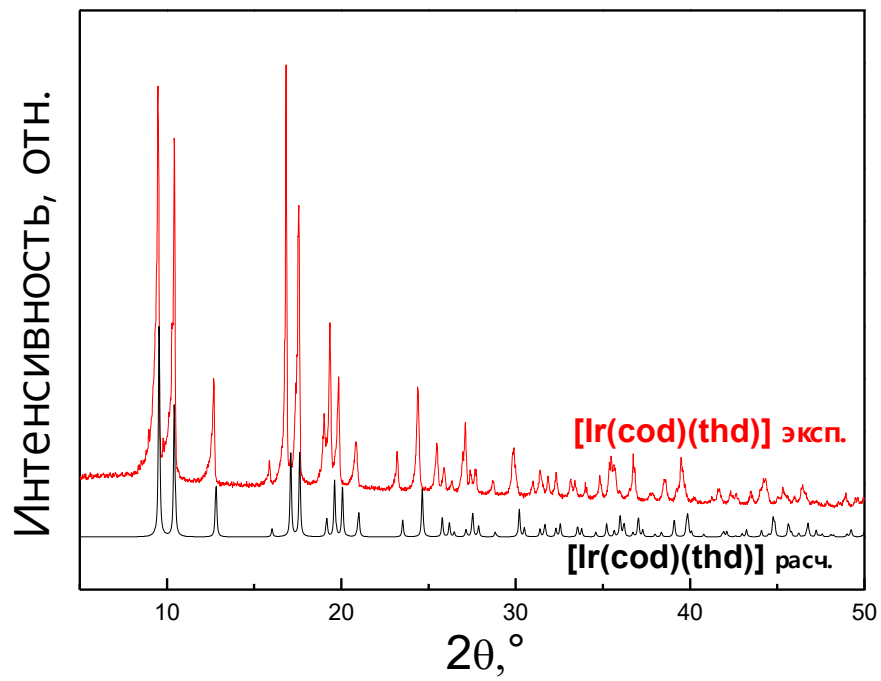
a



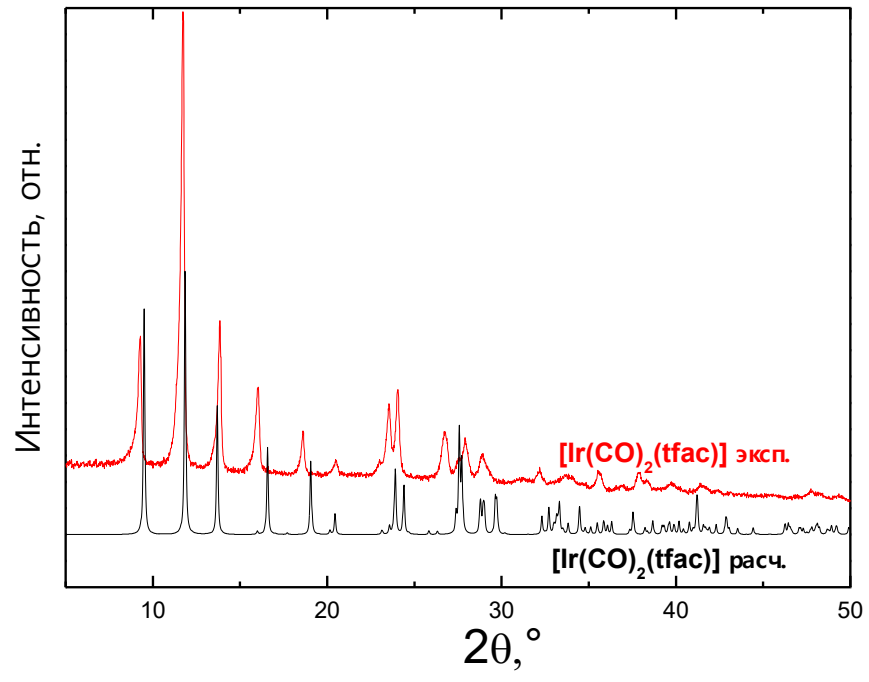
б



6



2

 ∂

Приложение 5

Избранные геометрические характеристики комплексов

Таблица 1. Избранные геометрические характеристики комплексов [Ir(cod)(L)]. Источник – диссертация Д.А. Пирязева [150]

Параметр	[Ir(cod)(L)]											
	L	thd 7	acac 6	hfac 1	ptac 3	tfac 2	btfac 4	zis 5*		Mei-acac 9	i-acac 8 *	
Длины связей, Å												
d(Ir-O) средн. d(Ir-O) /d(Ir-N)	2.033[6]	2.042[2]	2.066[2]	2.049[2]	2.051[1]	2.049[5]	2.041[2]	2.040[2]	2.028(17)/ 2.076(2)	2.023(6) / 2.076(2)	2.033(6) / 2.012(7)	2.031(1) /2.012(7)
d(Ir-C) средн.	2.09[1]	2.093[1]	2.100[7]	2.102[4]	2.099[6]	2.095[10]	2.096[9]	2.091[3]	2.114[2]	2.102[16]	2.096[26]	1.994[8]
d(Ir-C') средн.	1.966	1.975[4]	1.978[2]	1.977[3]	1.973[4]	1.973[3]	1.972 [9]	1.973[8]	1.99[1]	1.98[1]	1.97[2]	1.99[0]
Углы, °												
OIrO / OIrN	89.93(7)	91.6(1)	90.58(1)	90.60(9)	90.6(2)	90.59(9)	90.2(2)	90.1(2)	91.26(7)	90.3(2)	89.9(3)	91.3(1)
(OIrC) средн.	91[1]	89.9[5]	90[2]	90[3]	88[3]	90[2]	91[3]	91[4]	86[1]	90[2]	90[2]	89[3]
(C'IrC')**	88.8	88.9	88.5	88.7	88.4	88.7	89.0	88.9	87.6	87.8	88.1	87.6

*Две кристаллографически независимые молекулы

**C' – центр C=C связи cod лиганда

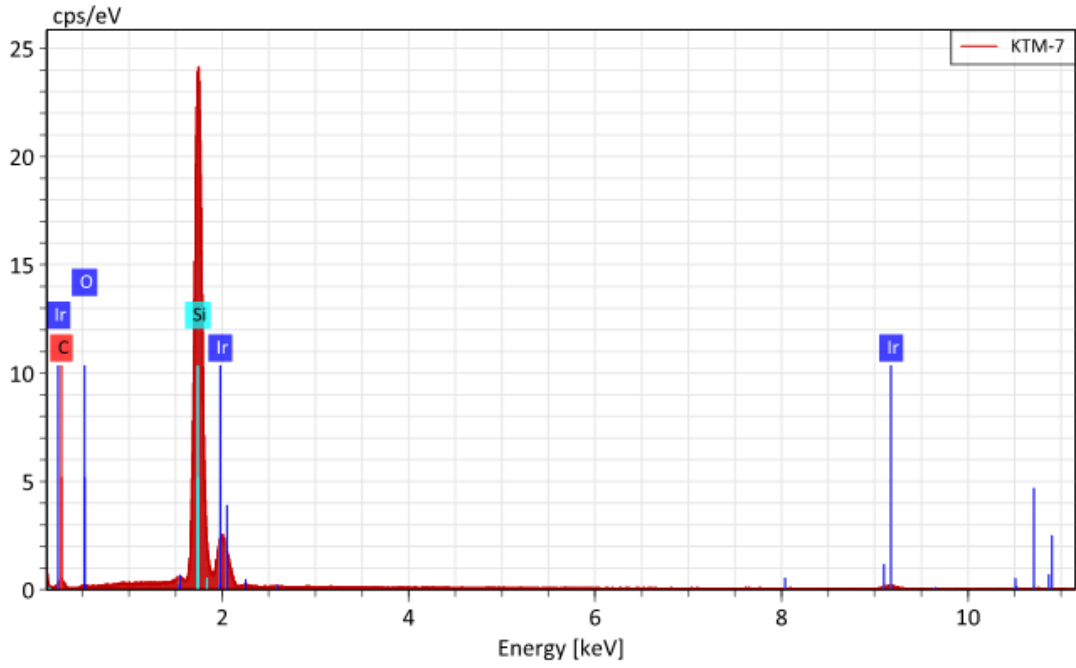
Таблица 2. Избранные геометрические характеристики β-дикетонатных комплексов [Ir(CO)₂(L)].

Параметр	[Ir(CO) ₂ (L)]							
	acac 17 [80]	thd* 18 [150]	ptac 15 [150]	btfac* 16 [150]	hfac 13 [150]	tfac 14 [82]		
Длина связи, Å								
d(Ir-O) средн. d(Ir-O) /d(Ir-N)	2.045[3]	2.036[3]	2.041[6]	2.050[2]	2.041[7]	2.033[12]	2.057[5]	2.047[4]
d(Ir-C) средн.	1.832[8]	1.837[2]	1.840[9]	1.843[4]	1.841[0]	1.838[7]	1.825[1]	1.831[3]
Величина угла, °								
O-Ir-O(N)	89.32(10)	89.28(8)	88.81(8)	88.98(15)	88.58(16)	89.36(17)	88.7(5)	89.4(2)
C-Ir-C	88.72(18)	87.88(13)	87.51(12)	90.1(3)	89.1(3)	90.2(3)	89(1)	89.4(4)

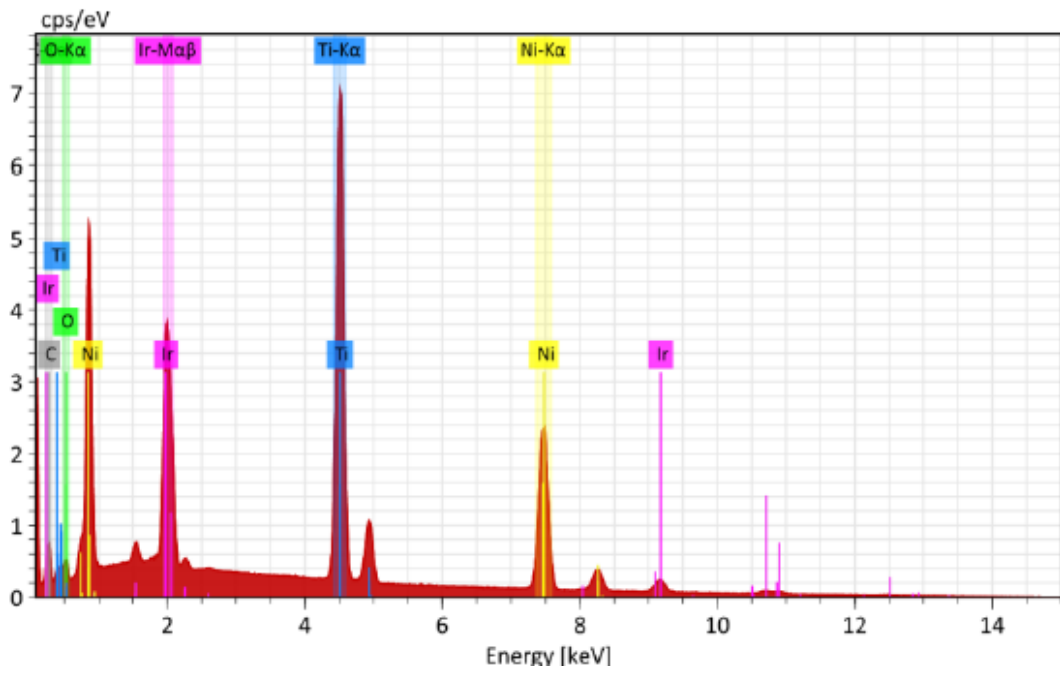
*Две кристаллографически независимые молекулы

Приложение 6

ЭДС-спектры покрытий, полученных с использованием $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ на Si (а) и TiNi (б)



а



б