

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Караковской Ксении Игоревны «Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными
производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий
медицинского назначения» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора **Коренева Сергея Васильевича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Басовой Тамары Валерьевны**, доктора химических наук, профессора **Игуменова Игоря Константиновича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Караковской Ксении Игоревны** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий медицинского назначения» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 12 статьях, опубликованных **Караковской Ксенией Игоревной** в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 22 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 93 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. В диссертации описано получение, характеристика и исследование термических свойств 20 комплексов Ir(I) с циклооктадиеном или карбонилами, как нейтральными лигандами, и β -дикетонатами, β -иминокетонатами или β -кетогидразонатами, как анионными лигандами. 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. Исследование процессов термораспада паров комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с $\text{L} = \text{acac}$ и hfac на нагретой поверхности показало, что использование O_2 в качестве со-реагента понижает пороговые температуры разложения по сравнению с H_2 .

Продemonстрирована перспектива использования метода MOCVD для получения иридиевых 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 $\text{L} = \text{асас}$, hfас и i-асас . Соединения $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{i-асас})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfас})]$ протестированы в процессах получения покрытий на полюсных контактах титановых кардиоэлектродов. На их поверхности мелкие кристаллиты иридия группируются в сферические фракталоподобные агломераты, более выраженные при высоких скоростях роста. Электрохимические свойства покрытий исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Полученные образцы обладают высокими емкостными характеристиками: $11\text{--}100 \text{ мКл/см}^2$ при скорости развертки 100 мВ/с . Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$ использован для получения покрытий развитой микроструктуры на материалах имплантатов (Ti-6Al-4V, TiNi). В случае TiNi такая микроструктура приводит к улучшенному растворению никеля в гальванической паре Ni-Ir, что вызывает выраженное цитотоксическое действие по отношению к клеткам Man-1. В случае Ti-6Al-4V 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 иридиевым покрытием обеспечивают более высокую концентрацию серебра в растворе и более пролонгированное его выделение в сравнении с образцами без иридия. Для решения проблемы выделения токсичных металлов имплантатом прекурсор $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ был впервые использован для получения защитных Ir-содержащих покрытий в восстановительной атмосфере. Полученный компактный слой иридия на TiNi снижает выделение металлов подложки в раствор. Продemonстрировано, что необходимая защитная функция компактного слоя сохраняется при последующем нанесении покрытия иридия с развитой микроструктурой методом MOCVD.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Караковской Ксении Игоревны** «Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий медицинского назначения».
2. Утвердить официальными оппонентами:
 - Бакланову Наталью Ивановну, доктора химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск;
 - Тимошкина Алексея Юрьевича, кандидата химических наук, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».
3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.**



д.х.н., профессор Коренев Сергей Васильевич



д.х.н., профессор РАН Басова Тамара Валерьевна



д.х.н., профессор Игуменов Игорь Константинович

Подписи Коренева С.В., Басовой Т.В.,
Игуменова И.К. заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

27.06.2023

