

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Караковской Ксении Игоревны

«Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий медицинского назначения»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа К.И. Караковской посвящена синтезу, исследованию летучести и термической устойчивости молекулярных комплексов на основе иридия (I) и получению из них иридиевых покрытий для имплантатов и медицинских электродов для кардиостимуляции. Тематика работы весьма актуальна как с точки зрения фундаментальной науки (выявление закономерностей состав – структура – летучесть – термическая устойчивость), так и с прикладной точки зрения (создание биосовместимых покрытий с заданными функциональными свойствами).

Диссертация имеет логически выстроенную структуру и состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, основных результатов и выводов и списка литературы из 197 наименований. Работа изложена на 171 странице, включает 80 рисунков, 40 таблиц и шесть приложений, а также содержит список сокращений и условных обозначений.

Обзор литературы хорошо структурирован и подробен, сопровождается полезным и наглядным иллюстративным материалом в виде рисунков и таблиц и состоит из трех разделов. В первом разделе подробно описаны методы получения, применение в медицине и сравнительные характеристики иридий-содержащих покрытий, в том числе покрытий на основе оксида иридия и металлического иридия (отмечена фрагментарность имеющейся в литературе информации по этой тематике).

Второй раздел обзора литературы посвящён летучим соединениям иридия как прекурсорам для MOCVD процессов. Приведены методы синтеза, строение, термическая устойчивость и летучесть соединений иридия (III) и иридия (I). Особое внимание в обзоре литературы уделено анализу упаковки молекул в кристаллах, наличие коротких контактов, что позволило автору на основании структурных характеристик качественно прогнозировать летучесть соединений. Следует отметить, что этот анализ был проведен автором самостоятельно, поскольку в большинстве оригинальных работ данные об упаковке не анализировались.

Третий раздел обзора литературы посвящён описанию получения иридий-содержащих покрытий методом MOCVD. Рассмотрены процессы, протекающие в восстановительной и в окислительной атмосферах, а также в отсутствии газа-реагента.

На основании анализа литературных данных, в качестве объектов исследования были выбраны комплексные соединения иридия(I) благодаря их большей доступности и возможности варьирования летучести путем варьирования лигандов в составе комплекса.

В экспериментальной части диссертации кратко описаны методы синтеза и характеристики соединений, методы определения их структурных характеристик и использованные в работе физико-химические методы исследования (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, тензиметрический метод (метод потока), масс-спектрометрический метод. Отдельный раздел экспериментальной части посвящён описанию условий получения покрытий методом MOCVD, методам характеристики полученных покрытий (энергодисперсионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и методам исследования функциональных свойств полученных покрытий (циклическая вольтамперометрия) и их цитотоксичности.

В третьей главе диссертации излагаются полученные результаты и их обсуждение. Первый раздел посвящён описанию синтезов и характеристики соединений методами ИК и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и рентгенофазового анализа. Хотя некоторые объекты исследования уже были известны, автором были модифицированы некоторые синтетические методики, что позволило существенно увеличить выход целевых соединений (с 10% до 70% в случае соединения **5** и до 80% в случае других $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ комплексов), что открывает возможность практического применения этих соединений. Автором проведен анализ упаковки молекул комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ в кристалле, приведены результаты исследования термических свойств соединений. Методом ДСК установлены температуры и термодинамические характеристики процесса плавления комплексов. Методом потока были измерены зависимости давления насыщенного пара от температуры для ряда комплексов, получены термодинамические характеристики процессов их сублимации и установлены количественные ряды летучести соединений. Протекание процесса сублимации было подтверждено результатами масс-спектрометрического исследования (в парах наблюдаются молекулярные ионы соединений).

Второй раздел третьей главы посвящён описанию получения иридий-содержащих покрытий на различных подложках: как модельных (кремний), так и используемых на практике (TiNi и Ti-6Al-4V), а также описанию результатов исследования элементного и

фазового состава, микроструктуры и морфологии, функциональных характеристик и биосовместимости синтезированных покрытий. Автором было показано, что иридиевые покрытия, содержащие серебро, являются перспективными материалами для имплантатов, поскольку обеспечивают более высокую концентрацию серебра в растворе и более пролонгированное его выделение по сравнению с образцами, не содержащими иридий. Также было установлено, что покрытия со столбчато-дендритной структурой на никелиде титана являются цитотоксичными из-за перехода никеля в раствор. Однако эта проблема была решена автором путем нанесения дополнительного промежуточного плотного покрытия Ir, что позволило получить биосовместимые образцы со столбчато-дендритной структурой, обладающие высокими емкостными характеристиками.

Таким образом, в работе на основе оригинальных экспериментальных данных по зависимости давления насыщенного пара от температуры впервые установлены ряды летучести большого числа комплексных соединений иридия(I) и показана принципиальная возможность создания биосовместимых покрытий медицинского назначения с использованием летучих соединений иридия(I) в качестве прекурсоров. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Основные результаты работы (стр. 147) отражают большой объем, научную новизну и показывают высокую практическую значимость проведенного диссертационного исследования. Сделанные по результатам работы выводы являются обоснованными. По материалам диссертации опубликовано 12 статей в журналах из списка ВАК и 22 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По тексту диссертации можно задать несколько вопросов:

1. Из текста диссертации не ясно, на каком основании определяется рекомендованная нижняя граница температуры для проведения MOCVD процесса. В тексте диссертации (стр. 98) сделан вывод о том, что процессы MOCVD целесообразно проводить при температурах выше 550 °С для соединения **6** и выше 450 °С для соединения **1**. В то же время, температура начала разложения (и в вакууме, и в присутствии водорода) для соединения **6** составляет 410 °С, а для соединения **1** 310 °С, то есть на 140 °С меньше.
2. Для многих соединений методом ДСК были определены термодинамические характеристики процесса плавления. Почему такие данные отсутствуют для соединения **5** (стр. 89, Таблица 3.4)?

3. Из рисунка 3.11 не ясно, на что нормированы интенсивности ионов в масс-спектре. Относительная интенсивность какого сигнала была выбрана за единицу?

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В списке литературы ссылки 40, 41, 63, 106, 145, 171 и 187 содержат неполные выходные данные (не указаны номера страниц).
2. В работе не всегда приводятся конкретные условия съемки масс-спектров (например, на стр. 82 в табл. 3.1 не указана температура съемки масс-спектров).
3. В таблице 3.10 было бы желательно указать не только качественные (понижение/повышение), но и количественные (во сколько раз) изменения летучести.
4. В тексте встречаются неточности в формулировках: «молекулярный пик» в масс-спектре (стр. 96) – имелся в виду, наверное, пик молекулярного иона.
5. Автор использует не очень точное выражение «параметры сублимации» на стр. 46 и «термодинамические параметры процессов сублимации» (Табл. 1.12). Термин «параметры» в физической химии используется в устойчивом выражении «параметры состояния», которые определяют состояние системы (температура, давление, количество вещества), а процесс сублимации описывается изменением функции состояния (энтальпии). Корректнее было бы говорить о термодинамических характеристиках процесса сублимации.
6. Стр. 34. На рис. 1.14,а температуры даны в К, а на рис. 1.14,б – в градусах Цельсия. Для удобства сопоставления рисунков между собой следовало бы привести значения температур в одних и тех же единицах.
7. Не все используемые в диссертации сокращения (например ПЭЯ) представлены в списке сокращений и условных обозначений.

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают высокого уровня диссертационной работы К.И. Караковской. В целом, диссертация Ксении Игоревны Караковской является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области летучих комплексных соединений иридия и их использованию как прекурсоров для создания покрытий медицинского назначения методом химического парофазного осаждения.

По объёму проведенных исследований и их научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа безусловно удовлетворяет требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в редакции от 20.03.2021 г., предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Ксения Игоревна Караковская безусловно заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Тимошкин Алексей Юрьевич

26 сентября 2023 г.

199034 г. Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/export>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей