

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Караковской Ксении Игоревны

«Летучие комплексы Ir(I) с  $\beta$ -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 Караковской Ксении Игоревны посвящена физико-химическому исследованию летучих комплексов Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными производными и применению таких комплексов для формирования покрытий медицинского назначения.

Иридийсодержащие пленки и покрытия уже нашли свое применение в таких областях, как аэрокосмическая техника, катализ, водородная энергетика, топливные элементы и микроэлектроника. Сравнительно недавно получило мощный импульс направление, связанное с разработкой иридиевых покрытий для кардио- и нейростимуляторов или постоянных имплантатов медицинского назначения. Для раскрытия потенциала применения Ir-содержащих покрытий в медицинской сфере необходимо получать покрытия с определенными характеристиками. Перспективную платформу для этого представляет метод химического осаждения из газовой фазы из металлоорганических прекурсоров (MOCVD), так как он позволяет управлять характеристиками формируемого материала и осаждать тугоплавкие 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. Расширение ряда прекурсоров иридия и определение зависимости состава и свойств получающихся покрытий от природы прекурсора, его термических свойств, параметров осаждения необходимы для разработки процессов MOCVD, позволяющих формировать покрытия с заданными характеристиками на практически значимых материалах медицинского назначения. Таким образом, представленная работа является **актуальной и с фундаментальной, и с прикладной** точек зрения.

**Цель работы** заключается в исследовании летучих комплексов Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными лигандами и их производными как потенциальных прекурсоров для получения функциональных Ir-содержащих покрытий методом MOCVD на материалах медицинского назначения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) разработка синтеза и очистки комплексов Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными,  $\beta$ -иминокетонатными или  $\beta$ -кетогидразонатными лигандами L, характеристика полученных веществ набором физико-химических методов;
- 2) исследование строения и термических свойств соединений, определение влияния лигандов на структурные и термодинамические свойства комплексов;
- 3) 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;
- 4) исследование функционального отклика медицинских материалов с нанесенными Ir-содержащими покрытиями: ёмкостных характеристик и цитотоксичности.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну работы**, можно выделить следующие.

В данной работе синтезировано и охарактеризовано 20 комплексов Ir(I) с циклооктадиеном или карбонилами, как нейтральными лигандами, и  $\beta$ -дикетонатами,  $\beta$ -иминокетонатами или  $\beta$ -кетогидразонатами, как различными анионными лигандами. При этом получено 12 новых соединений  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  и  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ , для трех 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). Определено влияние терминальных заместителей ( $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и их комбинации) и донорного центра (O, N-H, N- $\text{CH}_3$ , N-N( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ) в анионном лиганде на термические характеристики комплексов. 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. Установлено влияние  $\beta$ -дикетонатных лигандов L на стабильность паров  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  на нагретой поверхности, в том числе, 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.

В данной работе получены результаты, имеющие **практическое значение**. Методом MOCVD получены металлические Ir покрытия, осажденные из циклооктадиеновых комплексов Ir(I) в окислительной атмосфере. Некоторые соединения,  $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ , были

протестированы в процессах получения покрытий на полюсных контактах Ti кардиоэлектродов. Электрохимические свойства иридиевых покрытий исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Полученные образцы обладают высокими емкостными характеристиками. Также методом МОСVD были получены иридиевые покрытия на металлических материалах-носителях, которые используются в медицине (Ti-6Al-4V, TiNi). Полученные покрытия были протестированы с точки зрения биосовместимости.

**Достоверность** научных результатов и **обоснованность выводов** обеспечена использованием широкого набора современных физико-химических методов анализа для определения химического и фазового состава, структуры, морфологии и функциональных характеристик синтезированных объектов, а также высоким уровнем исследовательской техники и квалифицированным ее применением. Работа прошла апробацию на многочисленных российских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в строго рецензируемых журналах.

### **Общая характеристика работы**

**Содержание работы.** Общий объем диссертации составляет 171 страницу, содержит 80 рисунков и 40 таблиц. Структура диссертации состоит из Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части, Результатов и их обсуждения, Заключения, Основных выводов, Списка литературы, содержащего из 197 ссылок, и Приложения.

Во **Введении** дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы выносимые на защиту положения.

В литературном обзоре (**Глава 1**) представлен анализ основных публикаций по теме исследования. Детально рассмотрены применение Ir-содержащих покрытий в медицине, синтез, строение и термические свойства летучих прекурсоров Ir (III) для формирования таких покрытий. Значительная часть литературного обзора посвящена синтезу, строению и термическим свойствам летучих прекурсоров Ir(I) с различными лигандами. Завершающий раздел литературного обзора посвящен получению иридиевых покрытий методом МОСVD.

На основе очень тщательного и хорошо систематизированного анализа современной литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В **Главе 2** (Экспериментальная часть) представлено описание исходных веществ и методов характеристики. Далее дано описание синтеза двадцати комплексных соединений иридия, включая синтез  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , синтез (O,O)-координированных комплексов с циклооктадиеном, синтез (O,N)-координированных комплексов с циклооктадиеном, синтез карбонильных комплексов. Следует особо подчеркнуть, что 12 из 20 прекурсоров – новые. Приводятся методы

характеризации прекурсоров, среди которых элементный анализ, ИК спектроскопия, ЯМР спектроскопия на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ монокристаллов. Методы, которые использовал автор для характеристики прекурсоров и их поведения при термоллизе на нагретой поверхности, включают термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, масс-спектрометрию. Далее в этой главе описываются условия осаждения Ir-содержащих покрытий и методы характеристики покрытий. Для определения элементного состава и изучения микроструктуры скола и поверхности образцов с покрытиями были использованы сканирующая электронная микроскопия, сопряженная с энерго-дисперсионной спектроскопией, а также рентгенофазовый анализ и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Электрохимические исследования образцов катодных и анодных полюсов с нанесенными иридий-содержащими покрытиями проводили методом циклической вольтамперометрии. Хочется особенно отметить не только очень широкий набор современных физико-химических методов анализа для определения химического и фазового состава, кристаллической структуры, морфологии и функциональных характеристик синтезированных покрытий, но и обоснованное и квалифицированное применение этих методов.

**Третья глава** посвящена обсуждению полученных результатов и разделена на три части.

**Первый раздел** посвящен синтезу и исследованию летучих соединений Ir(I), включая циклооктадиеновые и карбонильные комплексы. Описан синтез 12 циклооктадиеновых комплексов с различными лигандами, причем 8 комплексов являются новыми. Определено строение этих комплексов. Исследованы термические свойства комплексов в конденсированной фазе методами ТГ/ДТА и ДСК. Определены термодинамические параметры процессов плавления. Показано, что введение  $\text{CF}_3$ -заместителей приводит к увеличению летучести комплексов, введение Ph-группы – к её понижению. Наблюдается общее уменьшение летучести при переходе от (O,O) к (O,N)-хелатным комплексам.

Исследование процессов парообразования комплексов проведено методом потока. Измерены зависимости давления насыщенного пара ( $p$ ), от температуры и на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры фазовых превращений.

Та же последовательность шагов по синтезу и исследованию летучих соединений Ir(I) была предпринята и в отношении карбонильных комплексов. **Первый раздел** главы заканчивается сравнительным анализом полученных данных, формулировкой общих и отличительных признаков для циклооктадиеновых и карбонильных комплексов.

**Второй раздел этой главы** посвящен получению иридий-содержащих покрытий для применения в имплантации. В качестве прекурсора был выбран комплекс  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ , как «базовый» комплекс циклооктадиеновой серии, для которого изучены давление насыщенного пара и процессы термодеструкции паров на нагретой поверхности. В качестве первого шага было изучено осаждение иридия на модельную кремниевую подложку в различных условиях. На основе анализа полученных данных по морфологии, элементному и фазовому составу были выбраны оптимальные условия осаждения металлического иридия на металлических материалах-носителях, которые используются в медицине (Ti-6Al-4V, TiNi). Полученные покрытия были протестированы с точки зрения биосовместимости. В качестве «функционального отклика» изучена цитотоксичность в биологических средах, и проведен количественный анализ экстрактов на катионы металлов. Авторами был предложен подход, который позволил минимизировать активное растворение никеля из TiNi за счет получения компактной микроструктуры покрытия в восстановительной атмосфере из  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ . Эти образцы проявили высокую биосовместимость *in vitro*. Для оценки потенциала дальнейшего применения полученных слоев в антибактериальных гетероструктурах было исследовано окислительное высвобождение серебра с их поверхности.

В **третьем разделе Главы 3** рассмотрены результаты по получению иридий-содержащих покрытий из двух прекурсоров,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{i-acac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ , сначала на модельной подложке из кремния, а затем на полюсных контактах медицинских титановых электродов, используемых в кардиостимуляции. Полученные образцы обладают высокими емкостными характеристиками.

В конце диссертационной работы приводятся **Заключение и Выводы**. В **Заключении** не только обобщаются полученные результаты, но и подчеркивается их важность, во-первых, для развития фундаментальных представлений о химии летучих соединений металлов и механизма осаждения Ir-содержащих покрытий, во-вторых, для практического применения таких покрытий в материалах медицинского назначения.

Следует отметить, что представленную диссертационную работу отличает большая содержательная часть, которая насыщена результатами и их полновесным анализом. Прделанная работа полностью соответствует заявленной цели исследования и поставленным задачам, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимые результаты. Большинство представленных результатов являются новыми.

Диссертация написана строгим научным языком, отлично структурирована и логически выстроена. 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. Работа прошла апробацию на 16 российских и международных профильных конференциях.

После прочтения автореферата и диссертационной работы возник ряд уточняющих вопросов и замечаний:

1. Представляется несколько спорным утверждение Автора о том, что «подложка (Si, TiNi или Ti-6Al-4V) не оказывает заметного влияния на микроструктуру формирующихся покрытий, ориентацию и размер кристаллитов» (с. 116). Почему тогда толщина иридиевого покрытия на титановом сплаве (900 нм) больше, чем на Si пластинке (680-700 нм)? Ведь осаждение проводили в одинаковых условиях.
2. На с. 127 говорится о «первичной неоднородности поверхности TiNi». При этом, такие важные, с точки зрения процесса осаждения, характеристики исходных пластинок имплантата, как шероховатость поверхности, отсутствуют. Сопоставление СЭМ снимков сечения Si (модельная подложка) и TiNi (имплантат) с иридиевыми покрытиями демонстрирует четкие различия: в первом случае (Si пластина с низкой шероховатостью) наблюдается равномерное по всей пластине иридиевое покрытие (рис. 3.31), тогда как во втором случае покрытие на TiNi, полученное в тех же условиях, имеет различную толщину и сложный рельеф (рис. 3.36а). Проводилась ли предварительная шлифовка поверхности пластинок имплантата из TiNi и Ti-6Al-4V?
3. Исследуя состав внутреннего защитного Ir-содержащего покрытия, предотвращающего выделение токсичных металлов, Автор обнаружил методом РФЭС присутствие компоненты C-ОН (рис. 3.34) при приближении к границе «покрытие-подложка», что указывает на неполное разложение лигандов прекурсора. С этой точки зрения, вряд ли можно считать выбранные условия оптимальными, так как последующий иридиевый слой наносится уже в окислительной атмосфере, что будет приводить к выделению газообразных продуктов CO/CO<sub>2</sub> из внутреннего слоя, что может нарушить целостность покрытия.
4. Автор пишет, что «нанесенные покрытия частично отслаивались при шлифовке и полировке» (с.127). Какова природа связи между иридий-содержащим покрытием и металлической подложкой?
5. В тексте встречаются неточности и неудачные выражения. Например, в слове подложка (с.142) пропущена буква «л», на с. 110 надо «в течение» вместо «в течении», на с. 26 надо

«обеих проблем» вместо «обоих», «...концентрация никеля в экстрактах более чем на порядок меньше» (с.119). В подписи к рисунку 3.22 отсутствуют запятые.

Отмеченные замечания не влияют на общее очень положительное впечатление от работы. Рецензируемая научно-квалификационная работа по актуальности темы, новизне, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности выводов, объему и уровню исполнения соответствует требованиям, предъявляемым пунктом 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции, и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Караковская Ксения Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Бакланова Наталья Ивановна

Доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,

Ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения,

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Т. +7(383)233 24 10\*1132, Факс +7(383) 332 28 47

e-mail: [baklanova@solid.nsc.ru](mailto:baklanova@solid.nsc.ru)

26 сентября 2023 г.

Подпись Н.И. Бакл

Ученый секретарь

Д.х.н.



Бакланова Наталья Ивановна

Т.П. Шахтшнейдер

Я, ниже подписавшаяся, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы К.И. Караковской, и их дальнейшую обработку.

 /Н.И. Бакланова