

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской
академии наук, доктор физико-
математических наук, профессор РАН



 _____ М.В. Федин

«6» сентября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 Караковской Ксении Игоревны посвящена разработке синтеза и исследованию термических свойств летучих разнолигандных комплексов Ir(I), перспективных для получения металлических иридий-содержащих покрытий медицинского назначения. Проводимые исследования имеют поисковый характер и направлены на изучение влияния модификации молекулярной структуры лигандов на молекулярное и кристаллическое строение получаемых комплексов Ir(I) и выявлению взаимосвязи между изменением структуры и функциональных свойств. В работе представлен цельный спектр поэтапных исследований от разработки синтеза и изучения термических свойств прекурсоров, до нанесения и характеризации разных по функционалу покрытий на материалах медицинского назначения. Применяемый методологический подход основан на построении корреляций структура-свойство для серий соединений, отличающихся комбинацией терминальных заместителей в β -дикетонатных лигандах и/или донорного фрагмента в их β -кетоиминатных и β -кетогидразонатных аналогах. Это позволило не только расширить объектную базу летучих соединений Ir(I), но и определить некоторые тенденции для предсказуемого получения металлических иридий-содержащих покрытий с заданными свойствами, что обеспечивает несомненную **актуальность и практическую значимость** проводимых исследований.

Научную новизну данной работы определяет проведение систематического исследования строения и термических свойств представительных рядов комплексов Ir(I) с последовательно варьируемой молекулярной структурой лигандов. При этом 12 из 15 соединений были получены впервые. Выявлено влияние модификации анионного хелатного лиганда (введение фторированных, объемных, ароматических, эфирных групп, замена донорного центра O на N-H, N-CH₃, N-N(CH₃)₂) на термодинамические параметры процессов плавления и сублимации, а также их термическую стабильность и термодеструкцию. При этом в ряде случаев обнаруженные эффекты отличаются от ранее описанных для гомолептических комплексов с аналогичными рядами лигандов. Впервые получено металлическое Ir-содержащее покрытие на никель-титановом медицинском сплаве, исследовано влияние его морфологии на цитотоксичность. Протестированы 2 новых летучих комплекса Ir(I) для получения Ir-содержащих покрытий на электродах кардиостимуляторов.

Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из разделов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, списка цитируемой литературы (189 источников) и 6 приложений. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста (включая приложение) и содержит 80 рисунков и 40 таблиц.

В главе «**Введение**» автором обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулирована цель и постановка конкретных задач для ее достижения, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также методология и методы диссертационного исследования, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о публикациях и апробации работы на научных конференциях и степени достоверности результатов исследования.

Глава «**Литературный обзор**» разделена на три смысловые части, после изложения которых сделано обобщающее заключение. В первой части рассматриваются разработки по основным типам Ir-содержащих материалов и покрытий, применяющихся в медицине. Во второй части произведён анализ литературных данных по получению, строению, термическим свойствам летучих комплексов Ir(III)/(I). Третья часть сфокусирована на аспектах использования в качестве прекурсоров таких соединений для получения Ir-содержащих покрытий. Необходимо отметить, что несмотря на крайне разнородный характер представленных в литературе сведений по летучим соединениям иридия и получения покрытий, автору диссертации удалось их систематизировать и представить сложившиеся тенденции в данном направлении согласно этапам решаемых в диссертационной работе задач (требования к Ir-содержащим покрытиям медицинского назначения – особенности получения, строение и физико-химические характеристики летучих прекурсоров –

получение и характеристика покрытий), что отражено в обобщающем заключении. На основе представленных данных автором сделаны выводы о перспективности систематического исследования газофазного осаждения металлических покрытий из летучих комплексов Ir(I) с модифицируемыми анионными β -дикетонатными лигандами и варьированием нейтрального лиганда, что предопределяет актуальность и цели диссертационной работы.

В главе «**Экспериментальная часть**» приведены данные об исходных реактивах и методах паспортизации полученных веществ, описание методик синтеза целевых комплексов Ir(I) и их предшественников, экспериментальные методы исследования кристаллической структуры и термических свойств, получения и характеристики Ir-содержащих покрытий (включая описания экспериментальных подходов к исследованию их электрохимических характеристик и цитотоксичности). Описание экспериментов достаточно детально, чтобы убедиться в достоверности полученных результатов и корректном использовании привлеченной приборной базы.

Глава «**Результаты и обсуждение**» состоит из трех частей. Первый раздел начинается с краткого представления целенаправленно выбранных вариаций молекулярной структуры анионного хелатного лиганда согласно целям работы. Затем описываются особенности синтеза, строения, и термических свойств комплексов на основе циклооктадиеновых производных, после чего в соответствии с синтетической цепочкой в аналогичном порядке излагаются результаты по их дикарбонильным аналогам. Необходимо отметить ценность кратких, но информативных обобщений по ключевым аспектам разработки синтеза соединений. Особый интерес представляет произведённый анализ взаимосвязи между молекулярной структурой лигандов, типами межмолекулярных контактов в структурах комплексов и термической стабильностью, летучестью и особенностям термодеструкции полученных на их основе комплексов Ir(I). Исходя из выявленных корреляций, специально выбранные комплексы были проверены на пригодность к получению металлических иридий-содержащих покрытий для применения в имплантации и кардиостимуляции, что детально описывается во второй и третьей части данного раздела соответственно.

В конце диссертации приведены «**Заключение**» и «**Основные результаты и выводы**», сформулированные диссертантом по результатам проведенного им исследования. Они вполне обоснованы и отражают основные достижения диссертационной работы К. И. Караковской.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему и новизне полученных результатов, так и по качеству их изложения. Однако при ознакомлении с текстом работы возникли **вопросы и замечания**:

- При описании методик синтеза в главе «**Экспериментальная часть**» в изложении общей процедуры получения комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ утверждается, что исходные реагенты $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и ML/HL вводятся в реакцию в соотношении 1:2. Но при детальном рассмотрении прописей синтезов наблюдаются отклонения до 10% избытка как $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, так и ML/HL. Возникает вопрос - чем это вызвано и насколько критично для синтеза и получения целевых продуктов с высокими выходами?
- из описания масс-спектрометрических экспериментов в главе «**Экспериментальная часть**» не совсем понятно, исходя из каких соображений выбиралась температура испарителя при исследовании термолита паров комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ (с. 73).
- в главах «**Экспериментальная часть**» и «**Результаты и обсуждение**» не указано сколько раз повторялись эксперименты в одних и тех же условиях по нанесению металлических Ir-содержащих покрытий, чтобы оценить воспроизводимость экспериментов при одних и тех же условиях.
- не совсем ясно изложено, по каким критериям производился выбор исследуемых комплексов для нанесения покрытий для применения в имплантации и кардиостимуляции? В частности, почему для нанесения покрытий для имплантации был выбран $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$, а не проявляющие лучшую летучесть аналоги, которые могут также осаждаться в виде развитых микроструктур при более низкой температуре, меньше повреждая сплав подложки?
- каковы причины различий в формировании Ir-содержащих покрытий на анодных и катодных полюсных наконечниках? Может ли в данном случае оказывать влияние различие в их форме?

Следует отметить значительное количество опечаток, неудачных выражений (например, «покрытие оксида иридия»), формулировок и другие небрежности в оформлении текста диссертации. Некоторые из недочётов изложения приводят к недопониманию текста или вводят в заблуждение читателя:

- непонятно при какой температуре — 25 °C (как указано в тексте с. 20) или 200 °C (на рис. 1.7 *c,d*, с. 21), получено покрытие с формированием веретенообразных частиц.
- на рисунке 1.14 *a* и *b* (с. 34) температура приведена в единицах К и °C, что крайне неудобно для сопоставления данных масс-спектрометрии.
- в ряду описания температуры 50% потери массы на с. 52, по-видимому, поменялись местами лиганды $2(\text{C}_2\text{H}_4)$ и *cod*.
- в схемах реакций на с. 68, 69, 70 и 71 не расставлены коэффициенты, что приводит к недопониманию, какие исходные молярные соотношения реагентов лучше брать для синтеза.

- в разделе 2.4 при описании условий термогравиметрического эксперимента (ТГА) указано, что масса образца составляла “ 10 ± 1 мг”. Что подразумевается — погрешность взятых навесок или стандартизация условий эксперимента для разных образцов?

- на с. 94 в ряду сравнения летучести $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ при переходе от (O,O) - к (O,N) -донорным лигандам, возможно, неправильно указаны номерные обозначения комплексов.

- номер 3.43 присвоен сразу двум рисункам идущим подряд, в последнем абзаце на с.134 сбита нумерация рисунков в тексте.

- в начале раздела 1.2 главы «Литературный обзор» обсуждаются достоинства метода MOCVD для нанесения покрытий, но не приводятся подтверждающие ссылки ни на классические обзоры или учебные пособия, ни на те работы, которые вошли в список литературы. Такое же замечание по отсутствию ссылок в разделе 1.4 Заключение главы «Литературный обзор».

- некоторые используемые в тексте сокращения и условные обозначения не вошли в соответствующий список (например, “chd”, “coe”, “РЛК”, “ОКР”, “ПЭЯ”).

- некоторые рисунки в печатных версиях диссертации и автореферата не были адаптированы к черно-белой печати, из-за чего оказались неинформативны по сравнению с ПДФ-версиями (например, рисунки 1.4 а, 1.8, 1.9 а, 1.23-1.25 и все рисунки, иллюстрирующие ЭДС спектры покрытий, в переплетённом варианте диссертации, рисунки 2-5 и 7 в автореферате).

Приведенные замечания и вопросы носят частный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы К.И. Караковской.

По материалам диссертации опубликовано 12 статей в рецензируемых журналах (J. Coord. Chem., Журн. структур. химии, Журн. общ. химии, J. Therm. Anal. Calorim., J. Chem. Thermodyn., Phys. Chem. Chem. Phys., Coatings); все они индексируются базами данных Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным изданиям. Результаты диссертационного исследования были представлены на 22 российских и международных тематических конференциях.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных центрах как Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Московский государственный университет, Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Казанский Государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Южный федеральный университет и других НИИ и ВУЗах,

специализирующихся на поисковых работах в области неорганической химии и смежных научно-исследовательских сферах.

Таким образом, диссертационная работа К.И. Караковской представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Автореферат отражает содержание диссертации, а ее оформление соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Данная диссертационная работа по новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Ксения Игоревна Караковская заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа К.И. Караковской была заслушана на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 22 июня 2023 года, отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 10 от 06.09.2023 г.).

Отзыв подготовила:

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
Старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений ФГБУН Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН
(МТЦ СО РАН)

Марюнина Ксения Юрьевна

06.09.2023 г.

630090, г. Новосибирск,
Ул. Институтская, 3а;
Тел. +7 (383) 3331945
e-mail: mks@tomo.nsc.ru
интернет сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>

Подпись Марюниной К.Ю. заверяю
Ученый секретарь Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН
Кандидат химических наук



Яньшолё Л.В.

06.09.2023