

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ КАРАКОВСКОЙ КСЕНИИ ИГОРЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 18 октября 2023 года № 24

О присуждении Караковской Ксении Игоревне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Летучие комплексы Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий медицинского назначения» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 28.06.2023 г. (протокол заседания № 17) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Караковская Ксения Игоревна, 6 февраля 1995 года рождения, в 2019 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению магистратуры 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с октября 2019 г. по сентябрь 2023 г. Караковская Ксения Игоревна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с марта 2020 г. по ноябрь 2022 г. работала младшим научным сотрудником в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ. С ноября 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металлоорганических соединений для осаждения диэлектрических материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — кандидат химических наук Викулова Евгения Сергеевна, старший научный сотрудник Лаборатории металлоорганических соединений для осаждения диэлектрических материалов ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

**Бакланова Наталья Ивановна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского

отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник Лаборатории химического материаловедения;

**Тимошкин Алексей Юрьевич**, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего Кафедрой общей и неорганической химии дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором физико-математических наук, профессором РАН Фединым Матвеем Владимировичем, подготовленным Марюниной Ксенией Юрьевной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений, указала, что диссертационная работа К.И. Караковской на тему «Летучие комплексы Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными производными: физико-химическое исследование, применение для осаждения покрытий медицинского назначения», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Караковская Ксения Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 10 от 06.09.2023 г.).

Соискатель имеет 34 опубликованных работы, все по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 12 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 152 стр. (18.9 печ. л.), личный вклад автора – 13.2 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. 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., Gusel'nikova 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. Article ID 222. (22 стр.)
2. Доровских С.И., Караковская К.И., Викулова Е.С., Корольков И.В., Корецкая Т.П., Максимовский Е.А., Морозова Н.Б. Осаждение пленочных структур  $Pt_xIr_{(1-x)}$  методом MOCVD из комбинации прекурсоров  $Me_3Pt(acac)Py$  и  $Ir(CO)_2(acac)$  // *Журн. структур. химии*. 2022. Т. 63, № 7. 96709. (12 стр.)
  3. 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.
  4. 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  $\beta$ -diketonate volatilities // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23, № 16. P. 9889–9899.
  5. 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. 638. (16 стр.)
  6. 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. 78. (36 стр.)
  7. 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  $\beta$ -кетогидразонатными лигандами // *Журн. структур. химии*. 2020. Т. 6, № 1. С. 115–124.
  8. 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. P. 194-201.
  9. 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  $\beta$ -diketonate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. Vol. 137, № 3. P. 931–940.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, два из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Зверевой Ирины Алексеевны**, доктора химических наук, профессора кафедры химической термодинамики и кинетики института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», содержит вопрос: «Что позволило термическую

устойчивость соединений интерпретировать с точки зрения остатка по массе, определяемого по данным термогравиметрического анализа, а не по температурам разложения, которые находятся в прямо противоположной зависимости?»

2. **Нагриманова Руслана Наильевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника НИЛ Физико-химические основы создания тонких пленок на основе органических материалов, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова содержит вопросы: «На стр. 16 делается вывод «Это эффекты введения объемных терминальных tBu-групп и модификации донорного центра ( $O \Rightarrow NMe$ ), которые для однолигандных комплексов отражаются в увеличении летучести. В случае  $[Ir(cod)(L)]$  данные модификации приводят к увеличению летучести, для  $[Ir(CO)_2(L)]$  влияние отсутствует». Почему введение трет-бутильного заместителя в одном случае увеличивает, а в другом случае не влияет на летучесть? Из текста автореферата не совсем ясны причины выбора 4 комплексов иридия из 20 изученных в работе для изучения процесса нанесения».

3. **Алиханяна Андрея Сосовича**, доктора химических наук и **Каюмовой Дины Борисовны**, кандидата химических наук, Лаборатория физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, не содержит замечаний.

4. **Цымбаренко Дмитрия Михайловича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова содержит вопросы: «На стр. 12. имеется утверждение «В условиях ТГ (Рисунок 2), незамещенный  $\beta$ -иминокетонатный комплекс 8 обладает большей термической стабильностью (остаток массы < 3%), чем его  $\beta$ -дикетонатный аналог 6 (остаток массы ~ 12%). » При нагревании летучих соединений процессы испарения/сублимации и разложения протекают параллельно и оба приводят к уменьшению массы. На чем основан вывод именно о большей термической стабильности, а не большей летучести соединения 8? Какой состав имеет нелетучий остаток разложения соединений 6 и 8 при 350°C?». «В выводе 1 имеется следующее утверждение «Показано, что: Для карбонильных комплексов характерен стопочный мотив упаковки, а кристаллическая упаковка циклооктадиеновых комплексов существенно зависит от анионного лиганда.» В работе впервые установлено кристаллическое строение трех комплексов, из них карбонильным является только комплекс 20. Насколько обоснован такой обобщающий вывод?»

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Караковской Ксении Игоревны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

#### 1.4.4. Физическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза и исследования свойств металл-органических соединений различного строения, в том числе, обширным опытом изучения  $\beta$ -дикетонатных комплексов. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Баклановой Натальи Ивановны* обусловлен ее высокой квалификацией в области получения и исследования пленочных и порошковых функциональных тугоплавких материалов, в том числе, покрытий на основе иридия и его соединений. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Тимошкина Алексея Юрьевича* обосновывается его высокой квалификацией в области изучения термических свойств летучих соединений, включая металл-органические, в том числе, тензиметрических и масс-спектрометрических исследований, установления корреляций типа «структура-свойство».

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**синтезировано и охарактеризовано** 20 комплексов Ir(I) с нейтральными лигандами (1,5-циклооктадиеном или монооксидом углерода) и анионными лигандами ( $\beta$ -дикетонатами,  $\beta$ -иминокетонатами или  $\beta$ -кетогидразонатами);

**выявлены** закономерности в упаковке молекул комплексов в кристалле в зависимости от природы лигандов;

**определены** термодинамические параметры процессов парообразования для девяти комплексов серии  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  и шести комплексов серии  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ;

**изучена** термическая устойчивость паров шести  $\beta$ -дикетонатных комплексов серии  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  на нагретой поверхности методом *in situ* масс-спектрометрии в интервале 200-500 °С;

**получены** металлические Ir покрытия на образцах материалов металлических медицинских имплантатов методом MOCVD;

**установлено**, что формирование покрытий Ir столбчато-дендритной микроструктуры в окислительной атмосфере на TiNi активизирует процесс выделения никеля в раствор; получение покрытий компактной микроструктуры в восстановительной атмосфере на TiNi эффективно препятствует выделению металлов;

**продемонстрировано**, что покрытия Ir/Ag столбчато-дендритной микроструктуры на Ti-6Al-4V проявляют высокую биосовместимость *in vitro* и обеспечивают более эффективное растворение антибактериального компонента (Ag) в сравнении с исходным носителем за счет образования активной гальванопары;

**получены** металлические Ir покрытия на образцах полюсов медицинских электродов, обладающие высокими емкостными характеристиками: 11-100 мКл/см<sup>2</sup>. Наибольшие

значения достигаются при наибольших скоростях роста, обеспечивающих образование более выраженных фрактально-подобных агломератов на поверхности.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

*получены* фундаментальные данные об особенностях синтеза летучих комплексов Ir(I), их спектральных характеристиках, термических свойствах, молекулярных и кристаллических структурах;

*установлены* термодинамические параметры процессов плавления и парообразования новых комплексов;

данные о новых кристаллических структурах соединений *внесены* в Кембриджский банк структурных данных.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

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 емкостными характеристиками (до 78-100 мКл/см<sup>2</sup> 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.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий экспериментальный уровень работы. 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 специализированных научных журналах.

**Личный вклад соискателя заключается** в синтезе, выделении и очистке комплексов, включая подготовку ряда реагентов и растворителей, а также эксперименты по осаждению покрытий методом MOCVD. 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 ИИХ СО РАН. Планирование экспериментов, постановка задач, обобщение результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем. Рукописи статей подготавливали совместно с соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не обсуждалась шероховатость получаемых покрытий, хотя она является важным требованием при изготовлении медицинских имплантов; также не прозвучала информация об адгезии полученных покрытий к носителям.

Соискатель Караковская К.И. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что собственная шероховатость металлических подложек без покрытия составляет более одного микрона, в связи с чем определение вклада шероховатости непосредственно является затруднительным, однако эксперименты *in vivo*, проведенные в продолжение данной работы, подтвердили лучшую приживаемость модельных образцов с покрытиями, чем без них; адгезионные свойства оценивали на уровне скотч-теста, который не показал отслаивания покрытий, также отслаивания не наблюдалось в процессе *in vivo* исследований.

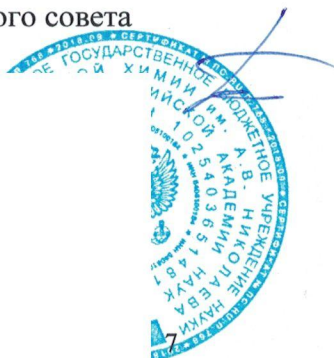
На заседании 18 октября 2023 г., протокол № 24, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное летучим комплексам Ir(I) с  $\beta$ -дикетонатными лигандами и их производным как потенциальным прекурсорам для получения функциональных иридий-содержащих покрытий методом MOCVD на материалах медицинского назначения, результаты которого важны для развития фундаментальных представлений о химии летучих соединений металлов, а также могут быть использованы для оптимизации параметров осаждения функциональных Ir-содержащих материалов, присудить Караковской Ксении Игоревне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 4 (четыре) доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 22 (двадцать два), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент



Потапов Андрей Сергеевич

18 октября 2023 г.

Подпись  
ЗАВЕРЯЮ  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН  
«18» 10 2023  
Федина В.П.,  
Потапова А.С.  
О.А. Герасько