

На правах рукописи



КАРАКОВСКАЯ Ксения Игоревна

**ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(I) С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ,
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Викулова Евгения Сергеевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **Бакланова Наталья Ивановна**
ФГБОУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук, доцент **Тимошкин Алексей Юрьевич**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего
кафедрой общей и неорганической химии

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Международный томографический центр» Сибирского
отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «18» октября 2023 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovnet/>

Автореферат разослан «29» августа 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Ir-содержащие пленочные материалы востребованы в качестве защитных, антикоррозионных, буферных, оптических, сенсорных и электрокаталитических слоев в различных областях, таких как аэрокосмическая техника, катализ, водородная энергетика, топливные элементы и микроэлектроника. Вследствие высокой биосовместимости иридия, его коррозионной стойкости в биологических средах и механической прочности наблюдается возрастающий интерес к медицинскому применению таких покрытий, а именно, для кардио- и нейростимуляторов или постоянных имплантатов. В области стимуляции соответствующие разработки проводятся с 1980-х гг. и направлены на улучшение электрохимических характеристик контактных полюсов электродов, т.е. более эффективную передачу заряда в системе «электрод-ткань», что необходимо при миниатюризации устройств. Перспективы использования иридия в области протезирования впервые продемонстрированы в 2017 г. Обнаружено, что пленочные гетероструктуры Ag/Ir проявляют высокую бактерицидную активность даже в условиях, моделирующих сгустки плазмы, когда действие индивидуального серебра или других структур (Ag/Pd, Ag/Pt) значительно ослабевает. Потенциально, биологическое действие таких систем можно регулировать, например, варьируя концентрацию или форму активного компонента (Ag). Разработка подобных усовершенствованных антибактериальных материалов особенно важна для групп пациентов со сниженным иммунитетом, в частности, онкологических, у которых частота инфицирования эндопротезов достигает 66%. Такие пленочные гетероструктуры могут также улучшать биосовместимость имплантатов, эффективно препятствуя выделению с их поверхности токсичных агентов (например, катионов металлов), а высокая рентгеновская плотность Ir позволяет рассчитывать на улучшение визуализации изделий (например, из полимерных материалов) на компьютерных томографах.

Для раскрытия потенциала применения Ir-содержащих покрытий в медицинской сфере необходимо получать покрытия с определенными характеристиками на носителях, отличающихся по геометрии (включая непланарные), природе (металлы, полимеры, углеродные композиты и пр.) и условиям стабильности. Перспективную платформу для этого представляет метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Данный метод позволяет прецизионно управлять характеристиками формируемого материала, в том числе, на изделиях сложной формы, и осаждать тугоплавкие (температура плавления иридия 2466°C) 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. Таким образом, расширение ряда прекур-

соров иридия и определение зависимости состава и свойств получающихся покрытий от параметров осаждения необходимы для разработки процессов MOCVD, позволяющих формировать материалы с заданными характеристиками в различных условиях. При этом важно развивать возможности осаждения целевых покрытий при наиболее низких температурах.

Степень разработанности темы. Следует отметить, что применение MOCVD для получения Ir-содержащих покрытий медицинского назначения практически не изучалось: известны единичные работы, где выполнено настоящее исследование.

В термохимическом аспекте, наиболее изученный класс летучих соединений иридия представляют β -дикетонаты Ir(III), $\text{Ir}(\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}_2)_3$. Соответственно, ацетилацетонат $\text{Ir}(\text{acac})_3$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) является самым используемым в MOCVD прекурсором иридия. Однако, его синтез из солей Ir(III) или Ir(IV) приводит к малым выходам (< 30%), а наиболее эффективный способ получения (из металлического иридия, выход > 90%) требует чрезвычайно агрессивных реагентов (F_2 и HF). Кроме того, соединение обладает сравнительно невысокой летучестью (обычно для создания необходимой концентрации паров испаритель нагревают выше 200°C), а для осаждения из него металлических покрытий в присутствии водорода требуются относительно высокие температуры (> 460°C).

Перспективную альтернативу представляют более доступные синтетически соединения Ir(I). Ограничения для их получения, главным образом, связаны с необходимостью обеспечения инертной атмосферы. Поскольку летучие комплексы Ir(I) являются разнолигандными, существует больше возможностей управления их термическими свойствами путем комбинирования различных «составных частей» молекулы. В этом аспекте особенно интересны β -дикетонатные лиганды L и их производные: можно варьировать как терминальные заместители R_1 и R_2 , так и донорные центры ($\text{O} \Rightarrow \text{NR}'$), а сопряжение и хелатный эффект обеспечивают необходимую стабильность комплекса. При этом, в качестве нейтральных лигандов рационально использовать циклооктадиен-1,5 (cod) или карбонилы, поскольку соответствующие комплексы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ составляют единую синтетическую цепочку. К настоящему времени такие соединения исследованы отрывочно. В частности, синтезировано ~ 20 летучих соединений с анионными лигандами рассматриваемого типа, причем только 4 из них отражают изменение донорного центра (β -иминокетонаты, $\text{L} = (\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NR}')\text{R}_2)$). Сведения о термических свойствах большинства комплексов ограничены точками плавления и результатами термогравиметрических экспериментов в различных условиях. Это не позволяет провести сравнительный анализ и определить общие закономерности влияния модификации лигандного окружения на термические свойства даже на качественном уровне. Количественные данные о процессах сублимации и сведения о термическом поведении в газовой фазе единичны. Вместе с тем,

точечные тестовые эксперименты показали, что рассматриваемый тип комплексов перспективен в качестве прекурсоров для MOCVD, а введение карбонильных лигандов позволяет рассчитывать на возможность снижения температуры осаждения (ниже 300°C в присутствии водорода).

Таким образом, систематические исследования комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ актуальны как в контексте определения эффективных условий осаждения покрытий, так и для установления фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство», что позволит разрабатывать новые перспективные летучие соединения Ir(I).

Цель работы. Исследование летучих комплексов Ir(I) с β -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 процедур синтеза и очистки комплексов Ir(I) с β -дикетонатными, β -аминокетонатными или β -кетогидразонатными лигандами L, характеристика полученных веществ набором физико-химических методов;

2) исследование строения и термических свойств соединений, определение влияния лигандов на структурные и термохимические характеристики 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.

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое исследование термических свойств и строения разнолигандных летучих комплексов Ir(I). Для этого в настоящей работе получено 12 новых соединений $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, для 3 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). На количественном уровне определено влияние терминальных заместителей (CF_3 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5 и их комбинации) и донорного центра (O, N-H, N- CH_3 , N-N(CH_3)₂) в анионном лиганде на термические характеристики комплексов. В том числе, обнаружены эффекты, отличающиеся от ранее известных для молекулярных гомолептических комплексов широкого ряда металлов $[\text{M}(\text{L})_2]$ и $[\text{M}(\text{L})_3]$ с рассматриваемыми классами анионных лигандов. Наиболее яркими из них являются изменения в летучести при введении объемных заместителей ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_3$) и модификации донор-

ного центра ($O \Rightarrow N-CH_3$). Установлено влияние β -дикетонатных лигандов L на стабильность паров $[Ir(cod)(L)]$ на нагретой поверхности, в том числе, количественно определен эффект фторированного лиганда ($R_1 = R_2 = CH_3 \Rightarrow CF_3$) на параметры процессов термодеструкции в вакууме и в присутствии кислорода или водорода. Впервые методом MOCVD получены Ir покрытия на никелиде титана (TiNi), и показано влияние их микроструктуры на цитотоксичность образцов. Предложены и протестированы 2 новых прекурсора для процессов осаждения Ir-содержащих покрытий в присутствии кислорода, определены ёмкостные характеристики полученных образцов на полюсах электродов кардиостимуляторов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены фундаментальные данные об особенностях синтеза летучих комплексов Ir(I), их спектральных характеристиках, термических свойствах, молекулярных и кристаллических структурах. Установленные термодинамические параметры процессов плавления и парообразования являются справочными величинами. Данные о новых кристаллических структурах соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных.

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 ёмкостными характеристиками (до 78-100 мКл/см² 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.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология работы построена на изучении серий родственных комплексов $[Ir(cod)(L)]$ и $[Ir(CO)_2(L)]$, отличающихся комбинацией терминальных заместителей и/или донорной группы в анионном лиганде L. Это позволило, минимально модифицируя синтетические подходы, получить ряд соединений, термические свойства которых (температуры плавления, величины давления пара, стабильность в газовой фазе и пр.) варьируются в широких пределах, т.е. расширить библиотеку прекурсоров для процессов MOCVD.

Для характеристики полученных соединений использовали методы элементного анализа (содержание C, H, N, F), инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазового анализа (РФА). Кристаллическое строение определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), релевантность отобранных кристаллов поликристаллическим образцам подтверждали методом РФА. Исследо-

вание термических свойств в конденсированной фазе проводили методами термогравиметрического анализа (ТГ/ДТА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Температурные зависимости давления насыщенного пара измеряли методом потока (переноса). Состав паровой фазы, в том числе термическую стабильность паров на нагретой поверхности, изучали с помощью масс-спектрометрии (МС). Выбранные прекурсоры протестированы в процессах получения Ir-содержащих покрытий в различных условиях. Образцы покрытий характеризовали методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование электрохимических характеристик образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Цитотоксичность образцов оценивали непрямым методом, исследуя жизнеспособность клеток линии MAN-1 в экстрактах, полученных выдерживанием тестируемых образцов в культуральной среде согласно ИСО 10993-5 с использованием набора для оценки пролиферации клеток ХТТ. Морфологию клеток оценивали с помощью оптической микроскопии. Содержание металлов в растворах или экстрактах определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров в индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС).

На защиту выносятся:

- данные по синтезу и спектральным характеристикам новых разнолигандных комплексов Ir(I);
- данные по строению летучих комплексов Ir(I) с β -кетогидразонатными и β -иминокетонатными лигандами;
- результаты исследования термических свойств разнолигандных комплексов Ir(I) в конденсированной и газовой фазах и изучения процессов их парообразования;
- условия нанесения Ir-содержащих покрытий методом MOCVD на кремниевые и металлические подложки, данные по характеристике и свойствам полученных образцов.

Личный вклад автора. Все работы по синтезу, выделению и очистке комплексов, включая подготовку ряда реагентов и растворителей, а также эксперименты по осаждению покрытий методом MOCVD выполнены диссертантом лично. 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 ИХХ СО РАН. Планирование экспериментов, постановка задач, обобщение результатов и формулировка выводов проведены совместно с научным руководителем. Рукописи статей подготовлены совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены лично автором на 16 научных конференциях: XXIII и XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia» (Казань, 2022, Санкт-Петербург, 2017), VI и V Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022, 2019), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2021 (MCARE) Virtual and 4th Annual Energy Harvesting Society Meeting 2021 (EHS) (Virtual, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2021“ (Санкт-Петербург, 2021), International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP, Пусан, 2020), XVI и XV International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (Москва, 2020, Санкт-Петербург, 2016), 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендай, 2018), 56-ая и 55-ая Международные научные студенческие конференции (Новосибирск, 2018, 2017), 4-ый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), XXVII-ая Менделеевская конференция молодых ученых (Уфа, 2017), XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015», посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечеств. Войне (Иркутск, 2015).

Публикации. 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.

Степень достоверности результатов исследований. 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 тематических научных журналах.

Соответствие специальности 1.4.4 Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.п. 1, 2, 9 и 10 паспорта этой специальности.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 171 страницах, содержит 80 рисунков и 40 таблиц. Рукопись состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (197 наименований), 6 приложений.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук по тематикам

НИР: V.44.4.3. «Процессы химического осаждения из газовой фазы как фундаментальная платформа для синтеза наноструктурированных материалов и ансамблей наночастиц» (AAAA-B17-217112220077-2), V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств» (AAAA-A17-117040610360-1), FWUZ-2021-0006 «Фундаментальные основы получения и физико-химические свойства новых монокристаллических, наноструктурированных, гибридных и композиционных функциональных материалов» (121031700314-5). Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080), гранта РФФИ № 19-43-543041 р_мол_а «Разработка MOCVD процессов получения высокоустойчивых Ir-содержащих электрокатализаторов окисления воды» и гранта РНФ № 20-15-00222 «Новые классы онкологических имплантируемых устройств с композиционными покрытиями из благородных металлов».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведены актуальность и степень разработанности темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология исследования, приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературы, состоящий из двух основных частей. Первая посвящена практической направленности работы – получению и использованию Ir-содержащих пленочных материалов в медицине, а вторая, исследовательской направленности, – летучим соединениям иридия как потенциальным прекурсорами для процессов MOCVD. Описаны комплексы Ir(I, III), предлагаемые в литературе для данного применения, их строение и термические свойства, представлены условия осаждения и характеристики покрытий, полученных из прекурсоров разных классов. На основании обзора обоснован выбор объектов настоящего исследования – комплексов серий $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ с лигандами, перечисленными в Таблице 1.

Во **второй главе** приведен перечень оборудования и реактивов, описан синтез всех представленных в работе соединений (включая 12 новых, комплексы нумеруются согласно Таблице 2), использованные методы характеристики (включая первичные данные), изучения строения и термических свойств комплексов. Подробно описаны условия получения Ir-содержащих покрытий и методы их исследования.

Таблица 1. Обозначения β-дикетонатных лигандов и их производных, выбранных для исследования.

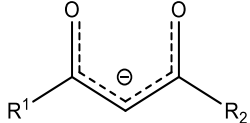
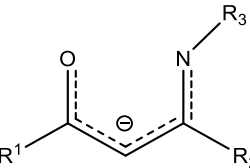
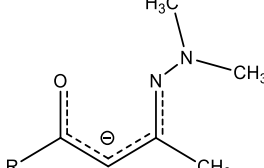
Строение	(O,O)-донорные (β-дикетонатные) лиганды							
	R ₁	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CF ₃	CF ₃		C(CH ₃) ₃	
	R ₂	(Me)	(^t Bu)	CF ₃	CH ₃ (Me)	C(CH ₃) ₃ (^t Bu)	C ₆ H ₅ (Ph)	C(CH ₃) ₂ (OCH ₃)
	L	acac	thd	hfac	tfac	ptac	btfac	zis
(O,N)-донорные лиганды								
Строение	R ₁	R ₂	R ₃	L	Строение	R	L	
β-кетоиминаты					β-кетогидразонаты			
	CH ₃		H	<i>i</i> -acac		CH ₃	dmha	
	CH ₃	CF ₃	CH ₃	Mei-acac		CF ₃	dmht	
				Mei-tfac				

Таблица 2. Комплексы Ir(I), полученные и исследованные в данной работе. Соединения **3-5, 8-12, 15, 18-20** являются новыми.

[Ir(cod)(L)]	№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
L		hfac	tfac	ptac	btfac	zis	acac	thd	<i>i</i> -acac	Mei-acac	dmha	Mei-tfac	dmht
[Ir(CO) ₂ (L)]	№	13	14	15	16	-	17	18	19	20	-	-	-

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование летучих соединений Ir(I)

Исследование летучих циклооктадиеновых комплексов Ir(I)

Синтез комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ (12 соединений, 8 новых) проведен в инертной атмосфере по реакции замещения ацидо-лигандов в $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ хелатирующими анионами. В случае фторсодержащих соединений **1-4**, **11**, **12** и комплекса с метокси-заместителем (**5**) в качестве источника целевых лигандов использованы соли $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Для получения нефторированных комплексов **6-10** наиболее эффективна нейтрализация HL *in situ* водным раствором щелочи. Выходы $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})] > 80\%$, кроме β -кетогидразонатного комплекса **10** (60%).

Строение комплексов **2-5**, **7-9** и **11** определено в результате совместного исследования с к.х.н. Д.А. Пирязевым и опубликовано в его кандидатской диссертации¹. В рамках данной работы установлены структуры новых β -кетогидразонатных комплексов **10** и **12** (Рисунок 1). В молекулах реализуется координационный узел IrNOC'_2 (C' – центр $\text{C}=\text{C}$ связи cod), формирующий искаженно-квадратное окружение иридия. Отличие в длинах связей Ir-O и Ir-N, расстояниях Ir-O и Ir-C' и величинах углов OIrN и $\text{C}'\text{IrC}'$ в **10** и **12** не превышает 0.06 Å и 0.6° в сравнении с β -иминокетонатными аналогами **8**, **9** и **11**. Таким образом, для $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ отсутствует выраженное влияние L на окружение металлоцентра.

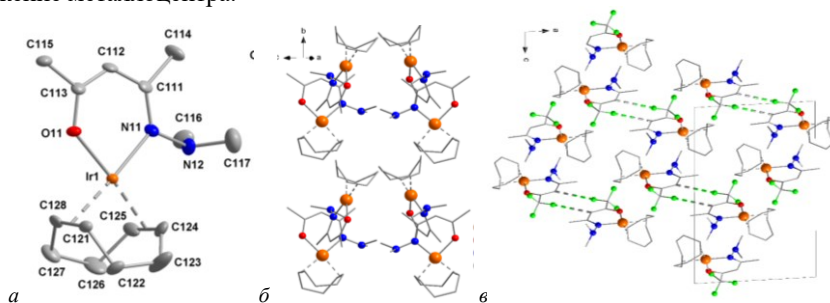


Рисунок 1. Строение молекулы **10** (а), упаковка молекул в кристаллах **10** (б), **12** (в).

Сравнение строения β -кетогидразонатных комплексов с аналогами показало, что в случае фторированных соединений (tfac-производные) при замене донорного атома кислорода на NR-группу происходит разбиение бесконечных стопок на димеры, упакованные по стопочному ($\text{R} = \text{Me}, \text{11}$)

¹ Пирязев Д.А. Кристаллохимический анализ молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными // дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. 2018, 145 с.

или слоистому ($R = NMe_2$, **12**) мотиву. Для асас-производных наблюдается изменение мотива упаковки со стопочного (комплекс **6**) на слоистый ($R = H$ **8**, Me , **9**) или колончатый ($R = NMe_2$, **10**). В слоистых упаковках β -иминокетонатных производных **8** и **9** возникают $Ir \dots H-C$ взаимодействия.

Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами ТГ/ДТА и ДСК. Определены термодинамические параметры процессов плавления (Таблица 3).

Таблица 3. Температуры и термодинамические параметры плавления $[Ir(cod)(L)]$.

№	L	$T_{пл.}, ^\circ C$ (ДТА)	$T_{пл.}, ^\circ C$ (ДСК)	$\Delta_{пл.}H_{T_{пл.}}$, кДж/моль	$\Delta_{пл.}S^0_{T_{пл.}}$, Дж/моль·К
1	hfac	116	117.5 ± 0.5	20.0 ± 0.3	51.2 ± 0.6
2	tfac	109	110.0 ± 0.5	19.1 ± 0.4	49.7 ± 0.6
3	ptac	130	132.7 ± 0.5	20.4 ± 0.3	50.4 ± 0.6
4	btfac	150	150.4 ± 0.5	22.6 ± 0.4	53.4 ± 0.6
6	acac	152	155.0 ± 0.5	21.0 ± 0.3	49.1 ± 0.6
7	thd	170	174.3 ± 0.5	20.9 ± 0.3	46.7 ± 0.6
8	<i>i</i> -acac	166	166.0 ± 0.5	21.8 ± 0.3	49.5 ± 0.4
9	<i>Mei</i> -acac	148	149.0 ± 0.5	25.8 ± 0.3	61.0 ± 0.4

В условиях ТГ (Рисунок 2), незамещенный β -иминокетонатный комплекс **8** обладает большей термической стабильностью (остаток массы < 3%), чем его β -дикетонатный аналог **6** (остаток массы ~ 12%).

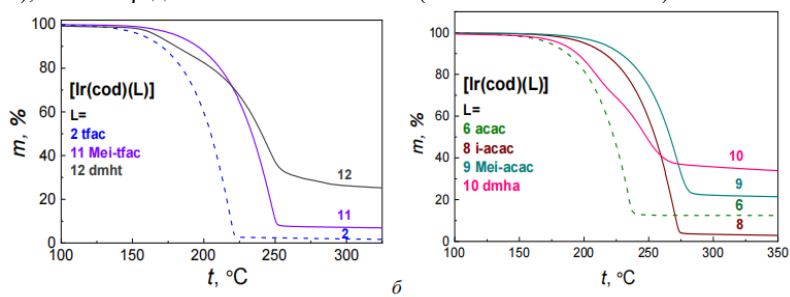


Рисунок 2. Кривые ТГ фторированных (а) и нефторированных (б) комплексов $[Ir(cod)(L)]$

Для комплексов β -кетогидразонатного класса потеря массы происходит в несколько перекрывающихся ступеней, а конечные величины остатков массы составляют 27 и 20% для **10** и **12**, соответственно. Степени разложения соединений – 52% и 61%, соответственно. Для β -иминокетонатного комплекса **9** и его β -дикетонатного аналога **6** степени разложения ниже: 26 и 47%, соответственно. Таким образом, введение β -кетогидразонатного лиганда L приводит к понижению термической стабильности $[Ir(cod)(L)]$. Для остальных комплексов на основании ТГ построен качественный ряд летучести $[Ir(cod)(L)]$ (температура 50% потери массы): **1** ($181^\circ C$) > **2** ($206^\circ C$) \approx **3**

(210°C) > **6** (223°C) > **11** (234°C) ~ **5** (235°C) > **7** (247°C) > **8** (255°C) > **9** (265°C) > **4** (277°C). Показано, что введение CF₃-заместителей (L = **1** vs. **2**, **2** vs. **6**; **3** vs. **7**) 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 $p(T)$ зависимости давления насыщенного пара (Рисунок 3), на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры фазовых превращений (Таблица 4). Построены количественные ряды летучести [Ir(cod)(L)]: (P = 0.1 Торр): L = **1** (82°C) > **2** (105°C) > **3** (115°C) > **6** (129°C) > **7** (139°C); (P = 0.004 Торр): L = **6** (92°C) > **5** (97°C) > **7** (102°C) > **4** (121°C); (P = 0.05 Торр): L = (120°C) > **9** (137°C) > **10** (143°C). Эти последовательности согласуются с результатами ТГ.

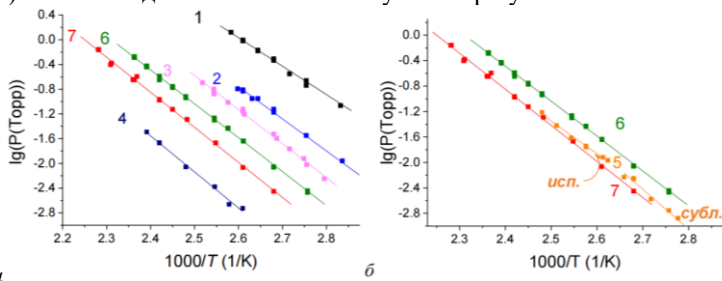


Рисунок 3. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатных комплексов [Ir(cod)(L)] с различными терминальными группами (а) и метокси-заместителем в терминальной группе (б)

Таблица 4. Термодинамические параметры процессов парообразования комплексов [Ir(cod)(L)]. T^* – средняя температура исследованного интервала, N – количество экспериментальных точек. Отсутствие отметки означает процесс сублимации.

№	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, K)$		ΔH_{T^*} , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{T^*}$, Дж/моль·К
			A	B		
1	353–387	10	22.16	11039	92 ± 2	184 ± 6
2	343–385	9	23.18	12129	101 ± 2	192 ± 7
3	363–397	8	23.64	12643	105 ± 2	197 ± 5
4	383–418	7	22.08	13455	112 ± 4	184 ± 10
5	353–376	13	28.04	14886	124 ± 4	233 ± 10
	381–403 (исп.)	13	18.95	11477	96 ± 5	158 ± 13
6	335–370	7	23.83	13357	111 ± 2	198 ± 5
7	373–438	12	22.74	13055	109 ± 2	189 ± 4
8	383–431	9	25.30	14312	119 ± 2	210 ± 5
9	383–423	9	22.47	13360	111 ± 2	187 ± 6

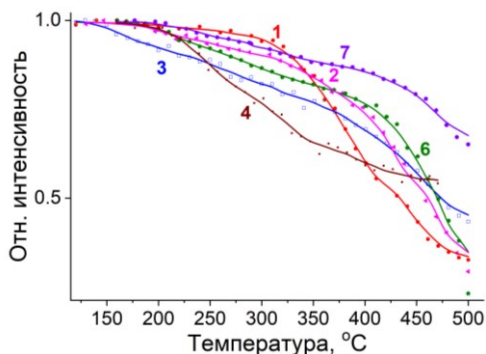


Рисунок 4. Температурные зависимости интенсивности молекулярных пиков в масс-спектрах паров комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$

Для более подробного исследования выбран комплекс с $\text{L} = \text{асас}$ **6** и фторированный аналог с $\text{L} = \text{hfac}$ **1** (рисунок 5). Установлено, что наличие CF_3 -групп в L приводит к понижению стабильности молекул $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ на нагретой поверхности: температура начала деструкции **1** ($310 \pm 10^\circ\text{C}$) \ll **6** ($410 \pm 10^\circ\text{C}$).

Водород не влияет на термостабильность комплексов и основные газообразные продукты реакции (cod , CO , Насас или CF_3 и $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{CO}$). В присутствии O_2 разложение **1** и **6** начинается при $180\text{--}210^\circ\text{C}$, образуются CO , CO_2 , H_2O (и HF для **1**). Таким образом, для осаждения покрытий при низких температурах из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ предпочтительна окислительная атмосфера (макс. степень разложения паров при $T > 270\text{--}280^\circ\text{C}$).

Исследование летучих карбонильных комплексов $\text{Ir}(\text{I})$

Синтез комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (8 соединений, 4 новых) проведен в инертной атмосфере по реакции соответствующего $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с монооксидом углерода. Выходы составляли 75-95%.

Аналогично предыдущей серии, строение большинства комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (**13-16** и **18**) представлено в работе¹. Новый β -имино-кетонатный комплекс $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Mei-асас})]$ **20** также имеет мономерную молекулярную структуру. Реализуется координационный узел IrNOC_2 , формирующий искаженно-квадратное окружение иридия.

Для β -дикетонатных комплексов **1-7** проведена оценка стабильности паров на нагретой поверхности методом *in situ* МС (Рисунок 4). Наибольшую термическую устойчивость (при 500°C) имеет комплекс **7**, содержащий оба объемных tBu заместителя. Комплексы **3** и **4** с одной объемной группой (tBu или Ph) также характеризуются сравнительно низкой степенью разложения паров.

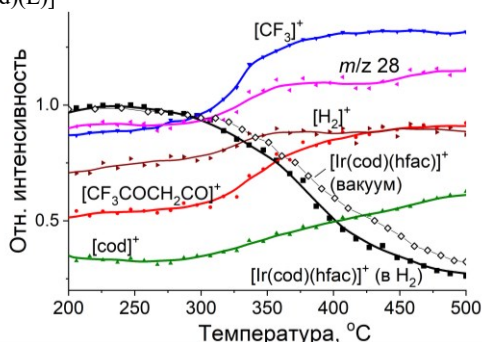


Рисунок 5. Температурные зависимости интенсивности пиков ионов, характеризующих состав газовой фазы при термоллизе **1** в вакууме и в присутствии водорода

Отличие в длинах связей Ir-O, Ir-C, и угле C-Ir-C в **20** не превышает 0.02 Å и 1.7° в сравнении с β-дикетонатными комплексами [Ir(CO)₂(L)] **13-18**. Таким образом, в данной серии, так же, как и для [Ir(cod)(L)], отсутствует выраженное влияние L на окружение металлоцентра. Для всех комплексов карбонильной серии характерен стопочный мотив упаковки (Рисунок 6).

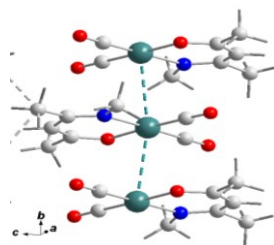


Рисунок 6. Фрагмент упаковки [Ir(CO)₂(Mei-acac)] **20**

Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами ТГ/ДТА и ДСК. Определены термодинамические параметры процессов плавления (Таблица 5).

Таблица 5. Температуры и термодинамические параметры плавления [Ir(CO)₂(L)].

№	L	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{пл.}H_{T_{пл.}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{пл.}S^{\circ}_{T_{пл.}}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
13	hfac	127.0 ± 0.5	22.2 ± 0.3	55.6 ± 0.4
14	tfac	152.5 ± 0.2	27.1 ± 0.3	63.6 ± 0.4
15	ptac	159.0 ± 0.5	27.6 ± 0.4	63.8 ± 0.5
16	btfac	116.9 ± 0.5	23.4 ± 0.3	60.0 ± 0.5
18	thd	158.1 ± 0.5	23.2 ± 0.2	53.7 ± 0.5
20	Mei-acac	159.0 ± 0.5	30.1 ± 0.5	69.6 ± 0.7

В условиях ТГ эксперимента все карбонильные соединения переходят в газовую фазу количественно. Построен качественный ряд летучести комплексов [Ir(CO)₂(L)] (температура 50% потери массы): **13** (115°C) > **14** (135°C) > **15** (158°C) > **17** (170°C) ≈ **18** (175°C) ≈ **19** (178°C) ≈ **20** (180°C) > **16** (208°C). Таким образом, характер влияния лигандов подобен наблюдаемому для [Ir(cod)(L)], но отличием карбонильной серии является отсутствие влияния на летучесть замены CH₃-терминальных групп на ^tBu (**17** vs. **18**) и замены донорной группы в анионном лиганде (O ⇒ NH, **17** vs. **19**) (Рисунок 7).

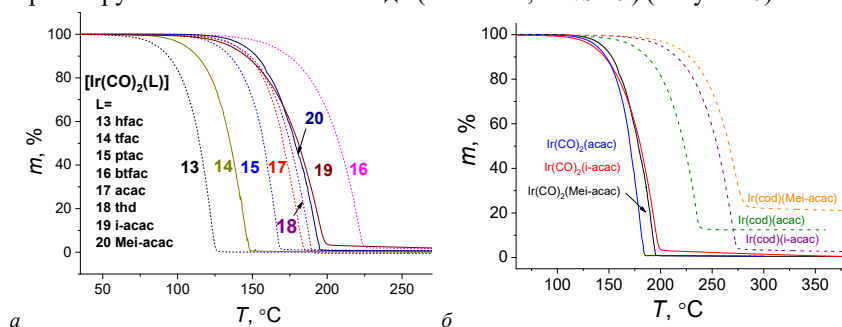


Рисунок 7. Кривые потери массы соединений [Ir(CO)₂(L)] (а) и сравнение данных с серий [Ir(cod)(L)], иллюстрирующих замену донорной группы (б)

Количественные данные о летучести для соединений **13-18** получены методом потока (Рисунок 8). Из экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации (Таблица 6).

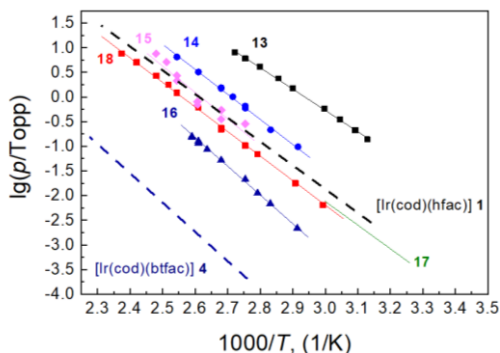


Рисунок 8. Температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатных комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ **13-18** и некоторых циклооктадиеновых аналогов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$

Таблица 6. Термодинамические параметры процессов сублимации комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. T^* – средняя температура исследованного интервала, N – количество экспериментальных точек.

№	ΔT , К	N	$\ln(p/p_0) = A - B/(T, \text{K})$		ΔH_{T^*} , кДж/моль	$\Delta S_{T^*}^{\circ}$, Дж/моль·К
			A	B		
13	319-368	9	23.34	10229	85 ± 2	194 ± 3
14	343-393	9	25.04	11685	97 ± 2	208 ± 5
15	363-403	12	24.24	11718	97 ± 5	202 ± 13
16	343-386	11	26.33	13406	111 ± 3	219 ± 7
17²	306-333	7	22.40	11293	94 ± 2	186 ± 8
18	363-383	18	23.18	11640	97 ± 2	193 ± 4

Количественный ряд летучести выглядит следующим образом ($P = 0.18$ Торр): **13** (49°C) > **14** (78°C) > **15** (89°C) > **18** (96°C) > **16** (114°C). Полученные данные подтверждают отмеченные выше закономерности влияния лигандов L на летучесть $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. Наблюдается значительное увеличение летучести при замене нейтрального лиганда cod на 2CO. Так, для наиболее летучих соединений ($L = \text{hfac}$) давление насыщенных паров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ различается в 30 раз, для наименее летучих ($L = \text{btfac}$) – в 85 раз.

В целом, в разнوليгандных комплексах $\text{Ir}(\text{I})$ выявлено отличающееся влияние некоторых модификаций лигандов в сравнении с однолигандными хелатами $[\text{M}(\text{L})_2]$ и/или $[\text{M}(\text{L})_3]$. Это эффекты введения объемных терминальных 'Бу-групп и модификации донорного центра ($\text{O} \Rightarrow \text{NMe}$), которые для однолигандных комплексов отражаются в увеличении летучести. В

² Morozova N., Semyannikov P., Trubin S., Stabnikov P., Bessonov A., Zherikova K., Igumenov I. Vapor pressure of some volatile iridium(I) compounds with carbonyl, acetylacetonate and cyclopentadienyl ligands // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 96, № 1. P. 261–266.

случае $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ данные модификации приводят к уменьшению летучести, для $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ влияние отсутствует. В то же время, тенденции увеличения летучести при введении CF_3 -группы и уменьшения при наличии Ph-группы для всех рассматриваемых типов комплексов совпадают.

Получение покрытий для применения в имплантации

Для получения покрытий при низких температурах выбран комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ **6** и окислительная атмосфера (Таблица 7).

Таблица 7. Параметры осаждения покрытий для применения в имплантации.

Прекурсор	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$ 6	$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ 17
$T_{\text{исп.}}$, °C	120	60–80
$T_{\text{осажд.}}$, °C	240–300	280–300
$v(\text{Ar})$, л/ч	2	1
$v(\text{газ-реагент})$, л/ч	2-8 (O_2)	2 (H_2)
Время осаждения, ч	1	1-2
Подложки	Si(100), Ti-6Al-4V, TiNi	Si(100), TiNi

На модельных подложках Si(100) при потоке кислорода 2 л/ч реализуется столбчато-дендритный рост покрытий независимо от температуры осаждения (Рисунок 9). Повышение $T_{\text{осажд.}}$ приводит к увеличению размера кристаллитов (от 10–20 нм при 240–260°C до 40–90 нм при 300°C) и скорости роста (от 6.0 до 12.7 нм/мин). По данным РФА, оксидная фаза появляется только при 300°C. Увеличение скорости потока кислорода приводит к образованию кристаллического IrO_2 при температурах 260–280°C.

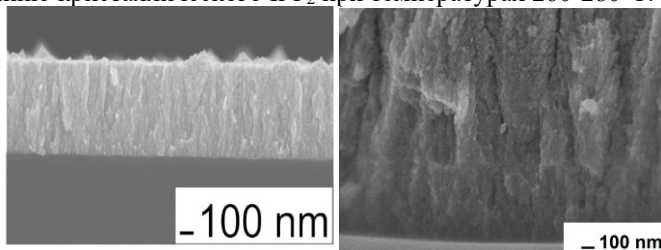


Рисунок 9. СЭМ-микрофотографии поперечного скола Ir покрытий на Si(100), полученных при $v(\text{O}_2) = 2$ л/ч и $T_{\text{осажд.}} = 260^\circ\text{C}$

Для осаждения на материалы медицинских имплантатов (пластины из сплава Ti-6Al-4V и никелида титана TiNi) выбраны условия ($v(\text{O}_2) = 2$ л/ч, $T_{\text{осажд.}} = 260^\circ\text{C}$), при которых формируется только фаза металлического Ir. По данным СЭМ и РФА, подложка не оказывает заметного влияния на размер кристаллитов и микроструктуру слоев. Методом РФЭС показано, что общий уровень примесей (C, O) в покрытиях не превышает 0.5 масс. %, иридий присутствует в металлической форме.

Для оценки биосовместимости проведены тесты на цитотоксичность экстрактов, полученных при выдержке образцов в культуральной среде (Рисунок 10).

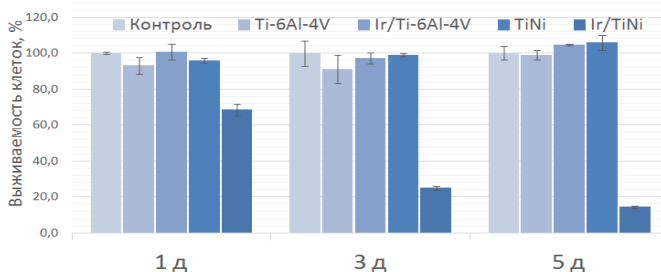


Рисунок 10. Выживаемость клеток Man-1, культивируемых в экстрактах, полученных с использованием образцов Ti-6Al-4V, Ir/Ti-6Al-4V, TiNi и Ir/TiNi

Для всех экстрактов, кроме Ir/TiNi, доля жизнеспособных клеток превышает 90%. Для Ir/TiNi наблюдается динамическое цитотоксическое действие, приводящее к гибели большинства клеток в течение 5 дней. Этот эффект обусловлен токсическим действием никеля, концентрация которого в экстракте из Ir/TiNi больше, чем в случае образцов TiNi (0.860 и 0.056 мкг/мл, соответственно). Более активное растворение никеля происходит вследствие его роли жертвенного анода в гальванической паре с Ir.

Проникновение раствора к подложке, где реализуется гальванопара Ir-Ni, возможно вследствие наличия зазоров между столбчатыми дендритными образованиями покрытий Ir (Рисунок 9). Для решения проблемы активизации растворения Ni получены покрытия компактной микроструктуры в восстановительной атмосфере из $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ 17 (Таблица 7). Эти образцы проявили высокую биосовместимость *in vitro* (> 90% выживших клеток), а содержание никеля в экстрактах ниже в сравнении с TiNi подложкой (0.005 и 0.056 мкг/мл, соответственно). Таким образом, нанесение компактного слоя обеспечивает требуемую защитную функцию и позволяет далее формировать целевые пленочные гетероструктуры.

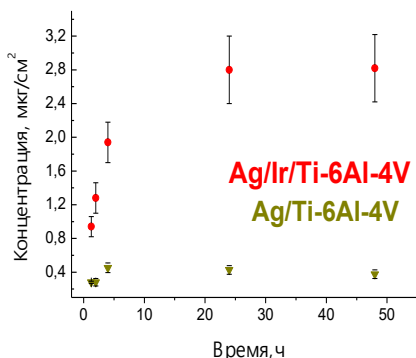


Рисунок 11. Зависимость изменения концентрации серебра в PBS от времени, нормированная на площадь геометрической поверхности образцов

Для оценки потенциала применения получаемых иридиевых слоев в антибактериальных гетероструктурах (Ag/Ir) на подложки Ti-6Al-4V с металлическим Ir покрытием с развитой микроструктурой и без него методом физического осаждения из газовой фазы нанесено серебро (8–9 мкг/см²). Изучена динамика его выделения в модельный физиологический раствор (Рисунок 11).

При наличии иридиевого покрытия достигается в 7 раз более высокая концентрация серебра, а активная фаза его растворения более пролонгирована, что обусловлено анодным растворением Ag в гальванической паре с Ir.

Получение покрытий для применения в кардиостимуляции

Для получения Ir покрытий на полюсных наконечниках кардиостимуляторов протестировано 2 комплекса серии с $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ с различными анионными лигандами $\text{L} = i\text{-acac}$ и hfac (Таблица 8).

Таблица 8. Параметры осаждения покрытий для применения в кардиостимуляции.

Прекурсор	$[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$ 8	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ 1
$T_{\text{исп.}}$, °C	150	69
$T_{\text{осажд.}}$, °C	260–300	200–365
$v(\text{Ar})$, л/ч	4–6	2
$v(\text{O}_2)$, л/ч	0.6–1	2
Время осаждения, ч	1	
Подложки	Si, анодн. и катодн. Ti полюса	Si, анодн. Ti полюса

При использовании β -аминокетонатного комплекса **8**, на модельных Si подложках в исследованных условиях реализуется столбчато-дендритный рост покрытий. При наибольших температуре осаждения или потоке газ-реактанта на дифрактограммах модельных образцов наблюдается появление рефлексов IrO_2 , а скорость роста увеличивается до 11.0–13.2 нм/мин. В случае покрытий на Ti электродах, кристаллический IrO_2 не обнаружен. Методом ЦВА показано, что образцы, осажденные при максимальном количестве кислорода, проявляют более высокую емкость накопления заряда по сравнению с остальными: 61.3–77.7 vs. 11.2–48.7 мКл/см².

При использовании комплекса со фторированным лигандом **1**, изучено влияние температуры осаждения на состав и микроструктуру покрытий на модельных Si подложках. По данным РФА, все образцы образованы металлическим Ir. В кинетическом (200–240°C) и диффузионном (240–320°C) режимах осаждения формируются столбчато-дендритные покрытия. При $T_{\text{осажд.}} > 320^\circ\text{C}$ скорость роста покрытий уменьшается вследствие разложения прекурсора в газовой фазе; микроструктура изменяется на столбчатую. Методом РФЭС показано отсутствие фтора в составе образцов: примеси представлены C (до 1.0 масс. %) и O (до 0.2 масс. %).

Для осаждения Ir на Ti электроды выбрана $T_{\text{осажд.}} = 240^\circ\text{C}$, при которой скорость роста достигает 18.1 нм/мин, а кристаллиты имеют малые размеры (~20 нм). Покрытия на анодах характеризуются поверхностными агломератами сферической формы размерами до 1 мкм. По данным ЦВА, величины емкости образцов составляют 90–100 мКл/см², что значительно превосходит данные для покрытий металлического Ir, осаждаемых физическими газофазными методами (2.45–40.6 мКл/см²)³.

³ Lee S.H., Jung J.H., Chae Y.M. Fabrication and characterization of implantable and flexible nerve cuff electrodes with Pt, Ir and IrOx films deposited by RF sputtering // J. Micromech. Microeng. 2010. Vol. 20, 035015 (8pp).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Проведено систематическое исследование серий летучих комплексов иридия (I) $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ с β -дикетонатными, β -иминокетонатными или β -кетогидразонатными лигандами L. Синтезировано и охарактеризовано 20 соединений, включая 12 новых, для 3 комплексов методом РСА впервые определены кристаллические структуры. Показано, что:

- Для карбонильных комплексов характерен стопочный мотив упаковки, а кристаллическая упаковка циклооктадиеновых комплексов существенно зависит от анионного лиганда.
- Замена донорного атома O на NR-группу в L принципиально изменяет упаковку нефторированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, для фторированных аналогов к наиболее значимому изменению приводит наличие объемного заместителя ($\text{R} = \text{NMe}_2$).

2) Для всех соединений изучено термическое поведение в конденсированной фазе. В условиях ТГ экспериментов соединения серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ переходят в газовую фазу количественно. В серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ комплексы с β -кетогидразонатными лигандами проявляют меньшую термическую стабильность, чем β -иминокетонатные аналоги. Для нефторированных комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ замена донорного атома O на NH-группу в L приводит к увеличению термической стабильности. Методом ДСК определены температуры и величины энтальпии и энтропии плавления для 9 соединений серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и 5 соединений серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$.

3) Измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, определены термодинамические параметры процессов парообразования для 9 комплексов серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ и 6 комплексов серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$. Построены количественные ряды летучести. Величины давления насыщенного пара карбонильных комплексов более чем на порядок превышают таковые для циклооктадиеновых аналогов. Выявлены следующие закономерности влияния L в разнолигандных комплексах Ir(I) по сравнению с однолигандными хелатами $[\text{M}(\text{L})_2]$ или $[\text{M}(\text{L})_3]$:

- Совпадающие: увеличение летучести при введении CF_3 -группы в β -дикетонатный лиганд L, уменьшение – при введении Ph-группы.
- Противоположные: для серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ – уменьшение летучести при введении объемных заместителей ($\text{Me} \Rightarrow \text{tBu}$) и модификации донорного центра ($\text{O} \Rightarrow \text{N-Me}$). Для серии $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ такие модификации L практически не влияют на летучесть.

4) Методом *in situ* масс-спектрометрии в интервале 200-500°C изучена термическая устойчивость паров 6 β -дикетонатных комплексов серии $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ на нагретой поверхности. Введение объемного заместителя (tBu, Ph) в L приводит к увеличению стабильности паров. Подробное исследование процессов термораспада паров $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{hfac}$ и acac) в

вакууме показало меньшую стабильность фторированного комплекса (температуры начала разложения: 310°C и 410°C, соответственно). Присутствие H₂ не влияет на термическую устойчивость и состав газообразных продуктов термораспада паров соединений. В присутствии O₂ оба комплекса разлагаются в интервале температур 180-280°C, лиганды окисляются до CO, CO₂ и H₂O.

5) Получены покрытия металлического Ir из прекурсоров [Ir(cod)(L)] (L = асас, hfac, *i*-асас) методом МOCVD с использованием O₂ как со-реагента на Si(100), Ti-6Al-4V и TiNi подложках. Полученные в кинетическом режиме осаждения покрытия имеют столбчато-дендритную микроструктуру, размеры кристаллитов варьируется в пределах 10-70 нм, увеличиваясь с ростом температуры осаждения. Показано, что для L = hfac в области газофазных реакций (> 320°C) наблюдается изменение микроструктуры покрытий на столбчатую.

6) Впервые методом МOCVD получены металлические Ir покрытия на образцах материалов металлических медицинских имплантатов. Установлено, что:

- Формирование покрытий Ir столбчато-дендритной микроструктуры в окислительной атмосфере на TiNi носителе активизирует процесс выделения никеля в раствор, что отражается в выраженном цитотоксическом эффекте к фибробластам человека Map-1.
- Аналогичные покрытия Ir на Ti-6Al-4V носителе проявляют высокую биосовместимость *in vitro* и обеспечивают более эффективное растворение антибактериального компонента (Ag) в сравнении с исходным носителем за счет образования активной гальванопары.
- Формирование покрытий Ir' компактной микроструктуры в восстановительной атмосфере на TiNi носителе эффективно препятствует выделению металлов, на порядок снижая концентрацию никеля в биологических экстрактах, в сравнении с исходным TiNi.

7) С использованием циклооктадиеновых прекурсоров впервые методом МOCVD в окислительной атмосфере получены металлические Ir покрытия на образцах полюсов медицинских электродов. По данным ЦВА, образцы обладают высокими ёмкостными характеристиками: 11-100 мКл/см² (PBS, 100 мВ/с). Наибольшие значения достигаются при наибольших скоростях роста, обеспечивающих образование более выраженных фрактально-подобных агломератов на поверхности.

Содержание диссертации опубликовано в работах:

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., Guselnikova 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. 222.

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 $\text{PtIr}(1-x)$, методом MOCVD из комбинации прекурсоров $\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Ru}$ и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63, №7. 96709.
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 β -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.
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.
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 β -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 β -diketonate // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. Vol. 137, № 3. P. 931–940.
10. **Караковская К.И.**, Викулова Е.С., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Строение и термические свойства (1,1,1-трифтор-4-(метилмино)пентаноато-2)(циклооктадиен-1,5)иридия(I) // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58, №7. С. 1466–1470.
11. Vikulova E.S., Ilyin I.Y., **Karakovskaya K.I.**, Piryazev D.A., Turgambaeva A.E., Morozova N.B. Volatile iridium(I) complexes with β -diketones and cyclooctadiene: syntheses, structures and thermal properties // J. Coord. Chem. 2016. Vol. 69, № 15. P. 2281–2290.
12. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., **Караковская К.И.**, Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Кристаллическая структура и термические свойства (1,1,1,5,5,5-гексафторопентанато-2,4)(дикарбонил)иридия (I) // Журн. структур. химии. 2015. Т.56. № 6. С. 1250-1252.
13. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Kovaleva E.A., Sukhikh A.S., Sysoev S.V., Morozova N.B.. Relations between structure and thermal behavior of MOCVD precursors: iridium (I) complexes with cyclooctadiene-1,5 and beta-diketonate derivatives // XXIII RCCT 22-27 August 2022 – Kazan, P. 78.
14. **Караковская К.И.**, Викулова Е.С., Кальный Д.Б. Летучие комплексы $\text{Ir}(I)$ с β -дикетонатными производными: синтез, термические свойства, получение покрытий медицинского назначения // VI Школа-конференция ICFM-2022, 27-30 сентября – Новосибирск, С. 65.
15. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Korolkov I.V., Koretskaya T.P., Asanov I.P., Tsygankova A.R., Maksimovskii E.A., Morozova N.B., Chepeleva E.V., Lantsukhay Yu.A., Zheravin, A.A. Marchenko E.S. MOCVD of noble metal film materials onto medical implants: microstructure and biocompatibility of iridium- and gold-based coatings // MCARE 2021 joint with the EHS 2021, 19–22 July 2021 – Virtual, P. 9.
16. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Chepeleva E.V. Iridium coatings for metal medical implants obtained by MOCVD: from volatile precursors to biocompatibility test // XII International Conference “MENDELEEV 2021”, 6-10 September 2021 – Saint Petersburg, P. 235.
17. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Sysoev S.V., Kal'nyi D.B, Turgambaeva A.E., Morozova N.B. MOCVD Processes of obtaining iridium coating on Pacemaker Electrode: from synthesis of

precursor to electrode testing // International Symposium HyMaP 2020, 24-27 November 2020 – Busan, P. 93.

18. **Караковская К.И.**, Викулова Е.С., Кальный Д.Б. Летучие комплексы иридия (I) с циклооктадиеном и β-дикетонатными производными: синтез, термические свойства, использование в MOCVD // V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». 30 сентября - 04 октября 2019 г. – Новосибирск, С. 45

19. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B. Thermal properties of volatile iridium (I) complexes with carbonyls and β-diketonate derivatives // XVI International Conference RTAC. July 6, 2020 (online) – Moscow, P. 95.

20. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Piryazev D.A., Morozova N.B. Molecular engineering of volatile hetero-ligand iridium(I) complexes for MOCVD application // 43rd ICCS, 30 July – 4 August 2018 – Sendai, Japan.

21. Викулова Е.С., **Караковская К.И.**, Ильин И.Ю., Кальный Д.В., Коковкин В.В., Морозова Н.Б. Формирование металлических Ir покрытий на электродах для кардиостимуляции и диагностики методом MOCVD // XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21-27 мая 2018 – Санкт-Петербург, С. 44.

22. **Караковская К.И.** Летучие комплексы иридия (I) с циклооктадиеном и β-иминокетонами: синтез, строение, термические свойства, применение в процессах MOCVD // 56-ая МНСК, 22-27 апреля 2018 – Новосибирск, С. 77.

23. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B. Volatile complexes of iridium(I) with β-diketones and carbonyls: synthesis, structure and thermal properties // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2–6, 2017 - Nizhny Novgorod, P. 174.

24. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B. Thermal properties of iridium (I) volatile complexes with carbonyls and beta-diketones // XXI International Conference RCCT-2017, June 26-30, 2017 – Novosibirsk, P. 137.

25. Vikulova E.S., **Karakovskaya K.I.**, Ilyin I.Yu., Zelenina L.N., Turgambaeva A.E., Sysoev S.V., Morozova N.B. Thermochemical investigation of iridium (I) volatile precursors for MOCVD processes // XXI International Conference RCCT-2017, June 26-30, 2017 – Novosibirsk, P. 388.

26. **Караковская К.И.** Синтез и исследование термических свойств летучих соединений иридия (I) с β-дикетонами и циклооктадиеном // 55-ая МНСК, 16-20 апреля 2017 – Новосибирск, С. 101.

27. Vikulova E.S., **Karakovskaya K.I.**, Ilyin I.Yu., Piryazev D.A., Morozova N.B. Volatile iridium (I) β-diketone derivatives for MOCVD application: synthesis, structure, thermal properties // 4th International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”, April 24-28, 2017 – Moscow, Vol. 2., P. 29.

28. **Караковская К.И.**, Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Пирязев Д.А., Зеленина Л.Н., Тургамбаева А.Е., Сысоев С.В., Морозова Н.Б. Синтез, характеристика и термохимическое исследование летучих комплексов иридия (I) с β-дикетонами и циклооктадиеном // Четвертый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 1-3 февраля 2017 – Новосибирск, С. 73.

29. **Караковская К.И.** Синтез и исследование летучих комплексов иридия(I) с β-дикетонами и циклооктадиеном как потенциальных прекурсоров для MOCVD процессов // XXVII-ая Менделеевская конференция молодых ученых, 23-28 апреля 2017 – Уфа, С. 15.

30. **Караковская К.И.**, Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Пирязев Д.А., Зеленина Л.Н., Тургамбаева А.Е., Сысоев С.В., Морозова Н.Б. Летучие комплексы Ir(I) с циклооктадиеном: синтез, строение, термические свойства // XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 14-18 ноября 2016 – Екатеринбург, С. 96.

31. Ильин И.Ю., Викулова Е.С., **Караковская К.И.** Синтез и исследование летучих β-дикетонатных комплексов иридия [Ir(cod)L] как потенциальных прекурсоров для MOCVD процессов // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 12-15 апреля 2016 – Москва, С. 108-109.

32. **Karakovskaya K.I.**, Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Zelenina L.N., Turgambaeva A.E., Sysoev S.V., Morozova N.B. Thermal properties of volatile iridium (I) complexes with β-diketones and cyclooctadiene // XV International Conference RTAC-2016, September 16-23 – St. Petersburg, Vol I, P. 484-487.

33. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., **Караковская К.И.**, Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Летучие комплексы Ir(I) с циклооктадиеном и производными β -дикетонатов как потенциальные МОСVD предшественники // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016 – Екатеринбург, Т. 2а, С. 228

34. **Караковская К.И.**, Ильин И.Ю., Викулова Е.С., Пирязев Д.А. Синтез, строение и термические свойства летучих комплексов иридия (I) с β -дикетонатами и циклооктадиеном // МНК «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015», 18-22 мая 2015 – Иркутск, С. 56-57.

Благодарности. Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИНХ СО РАН и всем соавторам за сотрудничество и ценные советы. Сердечная благодарность д.х.н. Н. Б. Морозовой за постоянное внимание, а также помощь в становлении научного мировоззрения и открытии новых горизонтов. Автор благодарит: к.х.н. Д. А. Пирязева и к.ф.м.н. А. А. Сухих за проведение РСА, а также расчетов ПХ, к.х.н. И. В. Королькова за запись дифрактограмм порошков и покрытий и соответствующие расчеты, к.х.н. А. П. Зубареву за выполнение элементного анализа синтезированных нефторированных соединений, Н. И. Алферову и А. А. Шаповалову за регистрацию ИК-спектров, к.х.н. Н. Б. Компанькова за запись спектров ЯМР, к.х.н. П. Е. Плюснина за термогравиметрические исследования, к.х.н. Е. А. Максимовского за проведение исследований методами СЭМ и ЭДС, к.х.н. А. Д. Федоренко за проведение РФЭС анализа, к.х.н. А. Р. Цыганкову и к.х.н. Т. Я. Гусельникову за ИСП-МС анализ. Отдельную признательность автор выражает к.х.н. С. В. Сысоеву и к.х.н. Д. Б. Кальному за труд по обучению измерению давления насыщенного пара методом потока и проведению ЦВА исследований, соответственно. Автор благодарит коллектив лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН за элементный анализ фторированных комплексов и м.н.с. НМИЦ им. Е.Н. Мешалкина Минздрава России к.б.н. Е. В. Чепелеву за проведение биологических исследований.

Особая глубокая признательность научному руководителю к.х.н. Е.С. Викуловой за всестороннюю помощь на протяжении столь долгого времени и за то, что своим примером вдохновляла и показывала, каким должен быть настоящий ученый. Также автор выражает благодарность родным и близким, чья поддержка была поистине неоценима.

КАРАКОВСКАЯ Ксения Игоревна

**ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(I) С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ,
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.08.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 127
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090