

Хан Зуи Линь

Комплексные соединения Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с некоторыми ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами и их применение как прекурсоров наноразмерных оксидных фаз

1.4.1. Неорганическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Москва
2025**

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Научный руководитель:

Ковальчукова Ольга Владимировна

Доктор химических наук, профессор
Профессор кафедры общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук, университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы

Официальные оппоненты:

Никольский Виктор Михайлович

Доктор химических наук, профессор
Профессор кафедры неорганической и аналитической химии факультета химико-технологического, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственный университет"

Буслаева Татьяна Максимовна

Доктор химических наук, профессор
Профессор, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА-Российский технологический университет"

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ИХР РАН

Защита диссертации состоится «24» июня 2025 г. в 17:00 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 0200.002 «Химические науки» при Российском университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: ул. Орджоникидзе, д. 3, зал 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Автореферат разослан «23» мая 2025 года

Ученый секретарь диссертационного
совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук, доцент



Маркова Е. Б.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современная наука характеризуется продолжающейся модернизацией технологических процессов на основе развития инновационного направления – нанотехнологии. Она определяется как проектирование, характеристика и применение структур, устройств и систем путем управления формой и размером на уровне нанометрового масштаба (от 1 до 100 нм) и находит практическое применение в различных областях повседневной жизни, например электронике и материаловедении, в химии, биологии и медицине. Промышленное применение наночастиц и наноматериалов связано с их использованием в качестве компонентов для микроэлектроники, магнитных уплотнителей в двигателях, носителей информации, катализаторов различных процессов и в других областях.

Гетерогенные катализаторы на основе индивидуальных и модифицированных оксидов переходных металлов находят применение в самых разных областях науки и техники (химико-технологических процессах, в системах очистки сточных вод и загрязненного воздуха от техногенных загрязнений). В отличие от гомогенных систем, они легко отделяются от реакционной смеси, не загрязняют ее и имеют широкий диапазон каталитического действия. Уменьшение размеров катализаторов до нанометрового масштаба (от 1 до 100 нм) позволяет во многих случаях получить уникальные характеристики при их дальнейшем практическом использовании.

Перспективным методом получения наноразмерных оксидных частиц является гидротермальный метод, в котором прекурсоры (гидроксиды, нитраты, карбонаты, оксалаты) осаждаются из водных растворов с последующим прокаливанием. Применение органических комплексов металлов гораздо эффективнее. При разложении комплексных соединений металлов с органическими лигандами выделяется большое количество газообразных продуктов разложения (в основном CO_2 и H_2O), которые препятствуют слипанию оксидных частиц в крупные агломераты, что приводит к значительному уменьшению размеров зерен оксидного катализатора и улучшению свойств их поверхности. С экономической точки зрения важным является уменьшение температуры и времени обработки прекурсоров при сохранении физико-химических характеристик получаемого катализатора, в связи с чем поиск оптимальных прекурсоров на основе дешевого сырья и оптимизация путей получения высокоэффективных наноразмерных катализаторов являются актуальной задачей.

Степень разработанности темы. Проведенный анализ известной литературы по теме исследования показывает, что для синтеза наноразмерных оксидов металлов гидротермальным методом обычно используют неорганические соли или свежесажженные гидроксиды металлов. В предыдущих исследованиях, проводимых на кафедре общей химии Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы, изучались возможности использования для этих целей комплексных соединений производных N-нитрозогидроксиламина и некоторых дигидроксиароматических соединений. Поэтому использование α -гидроксиароматических кислот для синтеза металлокомплексов и их дальнейшее термическое разложение с целью выделения наноразмерных оксидов металлов является актуальным направлением исследований. Благодаря наличию карбоксильной группы и гидроксильная группы в соседнем положении, эти соединения способны образовывать хелатные комплексы с большинством катионов металлов, а низкие температуры декарбоксилирования и дальнейшего разложения металлокомплексов приводят к целевому получению наноразмерных оксидов без загрязнения окружающей среды и внесения дополнительных примесей в конечный продукт. Значительное снижение температуры обработки металлокомплексных прекурсоров в процессе получения наноразмерных оксидных материалов также является важным фактором, обеспечивающим технологическую и экономическую привлекательность данного метода. Кроме того, α -гидроксиароматические и гетероароматические кислоты коммерчески доступны, что является важным моментом при организации промышленного производства катализаторов с использованием разрабатываемой технологии. Несмотря на общую привлекательность рассматриваемого подхода, для принятия обоснованных решений по его возможному практическому использованию требуются исследования по отработке и оптимизации процессов синтеза и выделения металлокомплексов (определение оптимальных соотношений компонентов и условий синтеза, исследование устойчивости синтезированных комплексов и областей их термической стабильности).

Постановка задачи и цели исследования. Целью настоящей работы явились синтез новых координационных соединений Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с рядом α -гидроксиароматических и гетероароматических кислот на основе бензольного и пиридинового циклов, изучение их физико-химических свойств и термической устойчивости, а также возможного их использования для получения наноразмерных оксидных материалов различного функционального применения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

а) изучить процессы комплексообразования в растворах, определить состав комплексов и константы их образования, выявить зависимость комплексообразования от физико-химических характеристик центрального иона и органических лигандов;

б) оптимизировать методики синтеза и выделить индивидуальные комплексные соединения, охарактеризовать их с помощью современных физико-химических методов анализа, включая спектральные методы и рентгенофазовый анализ;

в) установить условия образования наноразмерных оксидов металлов различной морфологии;

г) изучить каталитическую и сорбционную активность полученных соединений.

В работе были использованы современные химические и физико-химические методы исследования: элементный, потенциометрический, термогравиметрический, рентгеноструктурный методы анализа; ИК- и электронная спектроскопия; электронная микроскопия.

Научная новизна. По модифицированным методикам синтезировано и идентифицировано 31 комплексное соединение Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) и Ti(IV) с рядом гетероароматических и ароматических α -гидроксикарбоновых кислот, из которых 20 получено впервые, установлены их состав и строение. Методом РСА детально исследованы молекулярные и кристаллические структуры четырех новых комплексных соединений и двух органических лигандов. Установлен состав и константы образования комплексных соединений в водно-этанольных растворах. Определены условия образования наночастиц оксидов металлов различной морфологии, показана их каталитическая активность в реакциях фоторазложения фенолсодержащих соединений. Методами моделирования *in silico* показано, что введение катионов металлов в состав комплексов с гидроксиароматическими кислотами не изменяет биологической активности лигандов и не приводит к появлению дополнительных токсических свойств.

Научное и практическое значение. Теоретические и экспериментальные результаты и выводы вносят вклад в координационную химию переходных металлов и металлокомплексов с гидроксиароматическими карбоновыми кислотами. Структурные и спектральные характеристики органических лигандов и их металлокомплексов войдут в соответствующие справочники, обзоры и монографии. Полученные результаты по термическому разложению металлокомплексов будут использованы для синтеза и модификации наноразмерных металлооксидных катализаторов.

Методология и методы исследования. Методология работы определяется решением задач и выполнением целей исследования: литературный поиск по проблеме и обоснование выбора объектов исследования, методик синтеза координационных соединений и методов их анализа. Полученные в результате термической обработки прекурсоров оксидные фазы изучены совокупностью методов исследования для определения их состава, однородности и потенциальных фотокаталитических свойств.

Положения, выносимые на защиту.

1. Анализ результатов изучения процессов комплексообразования ряда 3d-металлов с α -гидроксиароматическими и гетероароматическими кислотами, определение состава металлокомплексов в растворах, их констант образования, выявление зависимости устойчивости металлокомплексов от физико-химических характеристик комплексообразователя и органических лигандов.

2. Оптимизация методик синтеза металлокомплексов, выделение кристаллических фаз, спектральные характеристики металлокомплексов.

3. Установление кристаллической и молекулярной структуры четырех металлокомплексов и трёх органических лигандов.

4. Оценка возможности использования выделенных соединений в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных металл-оксидных фаз и их дальнейшего применения в качестве эффективных катализаторов и УФ-фильтров.

5. Оценка сорбционной активности оксидных фаз, полученных из неорганических прекурсоров.

Степень достоверности результатов. Степень достоверности полученных результатов определяется использованием совокупности современных независимых методов исследования и аттестованных измерительных приборов, применением методов математической статистики для обработки полученных результатов, воспроизводимости эксперимента и согласованностью сделанных выводов существующим научным представлениям.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, разработке методик эксперимента, выполнении синтетических, спектральных, потенциометрических исследований, расшифровке результатов ИК-, РФА, РСА и термического анализа, написании всех разделов диссертации, обсуждении и формулировке основных выводов по результатам работы.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях: «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 г.), Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2023)» (Москва, 17-20 апреля 2023 г.), II International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 12-15 декабря 2023 г.), Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 13-17 мая 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 9 опубликованных работ, из них 5 в научных журналах, индексируемых в международных базах данных и в изданиях из Перечня ВАК.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1 Неорганическая химия, а именно п. 3 Химическая связь и строение неорганических соединений; п. 7 Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 136 наименований. Она изложена на 128 страницах и включает 58 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Литературный обзор

Первая глава диссертации содержит анализ литературных данных по строению, свойствам и процессам комплексообразования гидроксидароматических кислот карбоциклического и гетероциклического рядов, а также по использованию комплексных соединений металлов с органическими лигандами в качестве прекурсоров наноразмерных оксидов металлов. На основании анализа имеющейся литературы по проблеме исследования были сделаны заключения об актуальности дальнейших исследований в выбранной области.

2 Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза комплексных соединений были неорганические соли 3d-металлов: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; тетрабутоксид титана (IV) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, а также органические лиганды – ароматические и гетероароматические гидроксикислоты (Рисунок 1) и моногидрат хлорида 9,10-фенантрена.

Все использованные в работе соединения коммерчески доступны, имеют чистоту не ниже 99 % мас. и использовались в исследованиях без дополнительной очистки.

Синтез комплексных соединений проводили по следующим методикам.

1. К 10 мл этанольного раствора, содержащего 1 ммоль гетероароматической гидроксикислоты ($\text{L}^1 - \text{L}^3$) медленно прикапывали 5 мл водного раствора, содержащего 0,5 ммоль соответствующей неорганической соли металла или $\text{TiO}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Полученные растворы нагревали при

интенсивном перемешивании на водяной бане (60°C) в течение 1 часа и выдерживали при комнатной температуре до начала кристаллизации. Осадки отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного этанола и высушивали при температуре 100°C до постоянной массы. Выход 70-80%.

2. К 10 мл этанольного раствора, содержащего 1 ммоль ароматической гидроксикислоты ($L^4 - L^8$) медленно прикапывали 5 мл водного раствора, содержащего 0,5 ммоль соответствующей неорганической соли металла или $TiO(C_4H_9)_4$. Полученные растворы нагревали при интенсивном перемешивании на водяной бане (60°C) в течение 1 часа, с помощью разбавленного водного раствора гидроксида натрия доводили рН растворов до 7 (контроль по универсальному индикатору) и выдерживали при комнатной температуре до начала кристаллизации. Осадки отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного этанола и высушивали при температуре 100°C до постоянной массы. Выход 50-65%.

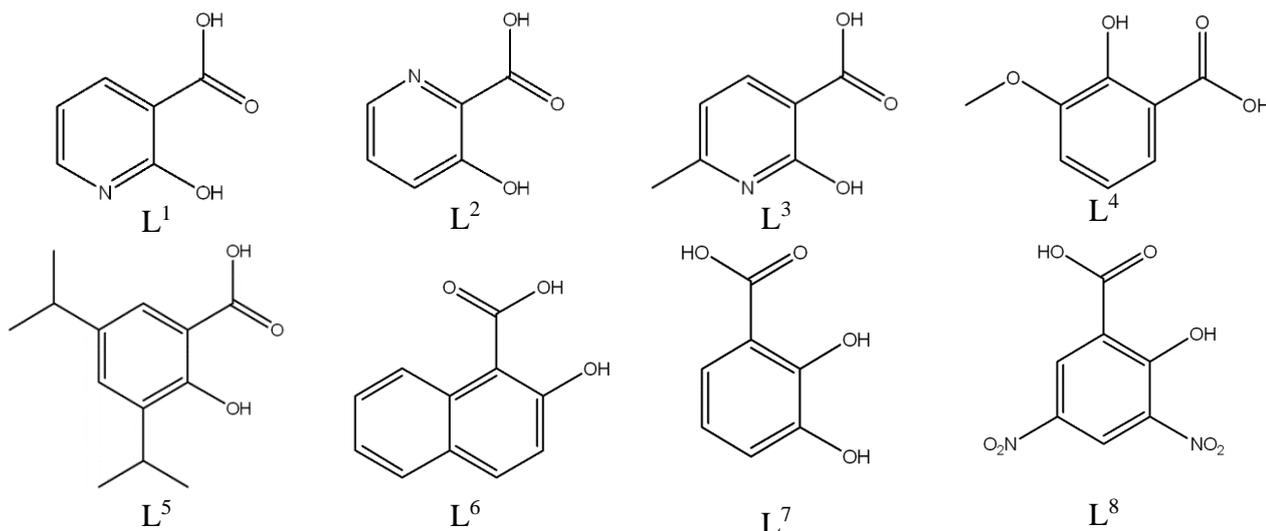


Рисунок 1 Органические лиганды, использованные в настоящей работе

3. Этанольный раствор, содержащий 0,5 ммоль моногидрата хлорида 1,10-фенантролина (0,1173 г) нейтрализовали водным раствором NaOH (мольное соотношение 1:1). К полученному раствору добавляли 5 мл этанольного раствора, содержащего 0,5 ммоль соответствующей гидроксисамоароматической кислоты (L^7 или L^8). Полученный раствор медленно добавляли к 5 мл водного раствора, содержащего 0,5 ммоль соответствующей неорганической соли ($CuCl_2$, $ZnCl_2$ или $FeCl_3$). Полученный раствор нагревали на водяной бане до 60°C, интенсивно перемешивали при этой температуре в течение 1 часа и выдерживали при комнатной температуре до начала кристаллизации. Осадки отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного этанола и высушивали при 100°C до постоянной массы. Выход 80-85%.

Всего по приведенным выше методикам выделено 31 комплексное соединение, которым на основании результатов элементного анализа были приписаны следующие формулы: $Cu(L^1)_2$ (I), $Co(L^1)_2 \cdot 2H_2O$ (II), $Zn(L^1)_2 \cdot 2H_2O$ (III), $TiO(L^1)_2$ (IV), $Ni(L^2)_2$ (V), $Cu(L^2)_2$ (VI), $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ (VII), $TiO(L^2)_2$ (VIII), $Cu(L^3)_2 \cdot 2H_2O$ (IX), $Ni(L^3)_2 \cdot 2H_2O$ (X), $Fe(L^3)_2Cl \cdot 6H_2O$ (XI), $Ni(L^4)_2$ (XII), $Cu(L^4)_2$ (XIII), $Zn(L^4)_2$ (XIV), $TiO(L^4)_2$ (XV), $Ni(L^5)_2$ (XVI), $Cu(L^5)_2$ (XVII), $Ni(L^6)_2$ (XVIII), $TiO(L^6)_2$ (XIX), $Cu(L^7)_2$ (XX), $Ni(L^7)_2$ (XXI), $Co(L^7)_2$ (XXII), $TiO(L^7)_2$ (XXIII), $Cu(Phen)_2(L^7)_2$ (XXIV), $Cu(L^8)_2$ (XXV), $Ni(L^8)_2$ (XXVI), $Zn(L^8)_2 \cdot 2H_2O$ (XXVII), $TiO(L^8)_2$ (XXVIII), $[Cu(Phen)_2Cl]L^8$ (XXIX), $[Zn(Phen)_2Cl]L^8$ (XXX), $[Fe(Phen)_2Cl_2]L^8$ (XXXI).

В экспериментальной части диссертации приведено также описание методов исследования выделенных соединений (рентгеноструктурный¹, рентгенофазовый², спектрофотометрический,

¹ Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили д.х.н. проф. Хрусталева В.Н. (кафедра общей и неорганической химии РУДН) и к.х.н. ст.н.с. Утенышев А.Н. (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН).

² Рентгенофазовый анализ проводил к.х.н. доц. Лобанов Н.Н. (кафедра общей и неорганической химии РУДН).

потенциометрический, термогравиметрический³, SEM и EDX анализ), условий регистрации электронных и ИК⁴ спектров и методик изучения их свойств (магнитной⁵, сорбционной и каталитической активности, моделирования потенциальной биологической активности и токсичности⁶).

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Изучение процессов комплексообразования ароматических и гетероароматических гидроксикислот с катионами металлов

С целью оптимизации методик синтеза комплексных соединений методом спектрофотометрического и потенциометрического анализа подробно изучены процессы комплексообразования ароматических и гетероароматических гидроксикислот с катионами металлов.

Электронные спектры поглощения этанольных растворов гидроксиароматических кислот пиридинового ряда L^1 , L^2 и L^3 характеризуются тремя основными полосами поглощений в области 326 ($lg\epsilon_1$ 3,89); 234 ($lg\epsilon_2$ 3,83); 204 ($lg\epsilon_3$ 4,01) нм для L^1 ; 330 ($lg\epsilon_1$ 4,03); 236 ($lg\epsilon_2$ 3,86); 203 ($lg\epsilon_3$ 4,08) нм для L^2 и 304 ($lg\epsilon_1$ 3,83); 227пл.; 205 ($lg\epsilon_3$ 4,12) нм для L^3 соответственно. При титровании этанольных растворов L^1 - L^3 раствором NaOH, происходит гипсохромный сдвиг основных полос поглощения ($\Delta\lambda$ 34, 35 и 9 нм для L^1 , L^2 и L^3 соответственно) и значительное уменьшение их интенсивности (Рисунок 2).

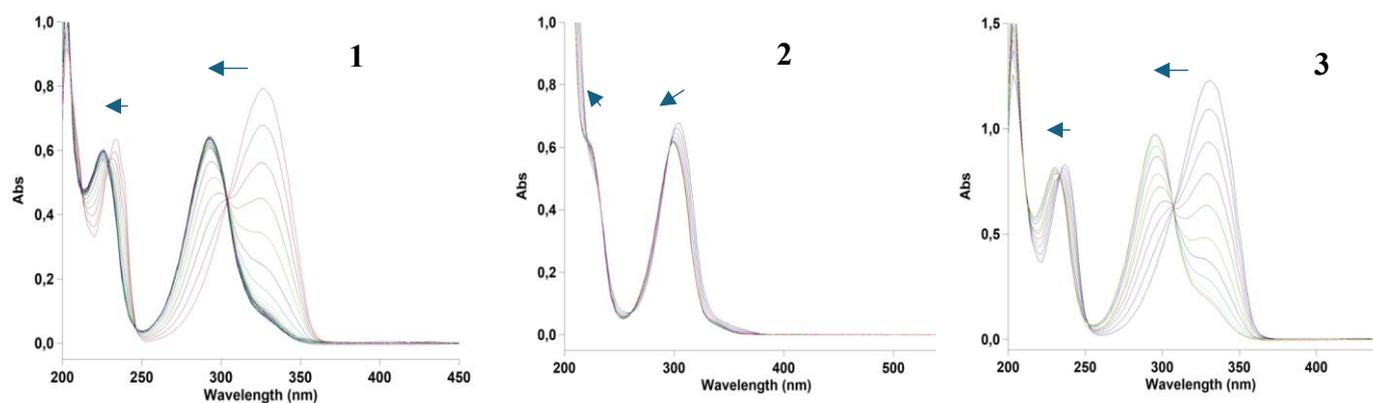


Рисунок 2 Изменение в электронных спектрах поглощения этанольных растворов L^1 (1) L^2 (2) и L^3 (3) при постепенном добавлении водного раствора NaOH

Поведение гидроксиароматических кислот карбоциклического ряда при титровании их этанольных растворов раствором NaOH аналогично, однако смещение длинноволновой полосы поглощения заметно меньше (8-10 нм) с небольшим уменьшением их интенсивности.

Характер изменения электронных спектров поглощения этанольных растворов L^1 - L^8 при постепенном добавлении солей металлов (Рисунок 3) соответствует изменению их спектров при депротонировании, что согласуется с тем, что процесс комплексообразования сопровождается ионизацией лигандов. Смещение длинноволновых полос поглощения в случае производных пиридингидроксикарбоновых кислот L^1 - L^3 (7-26 нм в зависимости от природы металла и органической молекулы) больше, чем в случае их карбоциклических аналогов L^4 - L^8 (2-7 нм).

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов в растворах (ML_n) и константы их образования ($lg\beta$). Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

³ Термогравиметрический анализ проводила к.х.н. доц. Братчикова И.Г. (кафедра физической и коллоидной химии РУДН).

⁴ Регистрация ИК спектров поглощения проводилась к.х.н. Терешинной Т.А. (кафедра общей и неорганической химии РУДН)

⁵ Магнитные измерения, SEM и EDX анализ проводили в Объединенном Российско-Вьетнамском тропическом центре научно-технологических исследований (Вьетнам).

⁶ Моделирование биологической активности и токсичности соединений проведены Васильевой М.И. (кафедра неорганической и аналитической химии Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина).

Методом потенциометрического титрования установлено, что для пиридинкарбоновых кислот процесс образования комплексов начинается в кислой среде, а для ароматических в нейтральной или слабощелочной среде, что можно объяснить наличием дополнительного центра координации на атоме азота лигандов пиридинового ряда (Рисунок 4). Уменьшение рН среды при добавлении NaOH к смесям лигандов с солями металлов по сравнению с индивидуальными органическими соединениями свидетельствует о том, что происходит замена подвижных (кислых) атомов водорода в молекулах лигандов на катионы металлов.

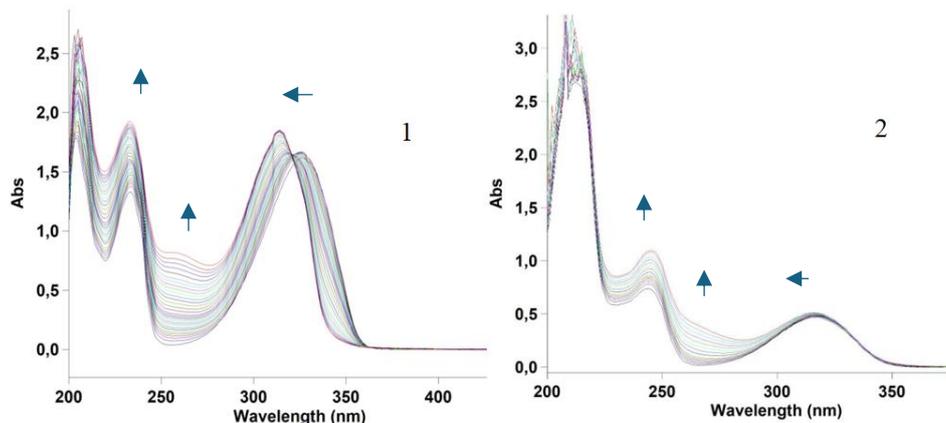


Рисунок 3 Изменения в электронных спектрах поглощения L^1 (1) и L^5 (2) при постепенном добавлении раствора $CuCl_2$

Таблица 1 Состав и константы образования комплексных соединений катионов металлов с L^1-L^8

L	M^{n+}	n (ML_n)	$lg\beta$	$lg\beta/n$	L	M^{n+}	n (ML_n)	$lg\beta$	$lg\beta/n$
L^1	Cu^{2+}	2	$10,74 \pm 0,12$	5,37	L^5	Cu^{2+}	2	$14,28 \pm 0,06$	7,14
	Co^{2+}	2	$9,71 \pm 0,21$	4,86		Co^{2+}	1	$6,34 \pm 0,12$	6,34
	Zn^{2+}	2	$10,59 \pm 0,03$	5,28		Zn^{2+}	2	$17,48 \pm 0,25$	8,74
	Ni^{2+}	1	$6,46 \pm 0,15$	6,46		Ni^{2+}	1	$8,76 \pm 0,05$	8,76
	Fe^{3+}	1	$7,21 \pm 0,52$	7,21					
L^2	Cu^{2+}	2	$14,29 \pm 0,12$	7,15	L^6	Cu^{2+}	2	$16,59 \pm 0,06$	8,28
	Co^{2+}	2	$14,59 \pm 0,22$	7,25		Co^{2+}	1	$10,18 \pm 0,45$	10,18
	Zn^{2+}	2	$13,61 \pm 0,05$	6,80		Zn^{2+}	2	$15,46 \pm 0,28$	7,73
	Ni^{2+}	2	$19,16 \pm 0,41$	9,58		Ni^{2+}	2	$18,93 \pm 0,08$	9,46
	Fe^{3+}	1,5	$9,28 \pm 0,14$	6,19		Fe^{3+}	1	$6,17 \pm 0,09$	6,17
L^3	Cu^{2+}	2	$8,45 \pm 0,11$	4,27	L^7	Cu^{2+}	2	$10,48 \pm 0,20$	5,24
	Co^{2+}	2	$8,71 \pm 0,09$	4,36		Co^{2+}	2	$10,64 \pm 0,37$	5,32
	Zn^{2+}	2	$13,61 \pm 0,13$	6,80		Zn^{2+}	2	$12,23 \pm 0,03$	6,11
	Ni^{2+}	2	$17,57 \pm 0,95$	8,78		Ni^{2+}	1	$7,24 \pm 0,09$	7,24
	Fe^{3+}	1,5	$9,79 \pm 0,07$	6,53		Fe^{3+}	1	$4,30 \pm 0,06$	4,30
L^4	Cu^{2+}	2	$15,03 \pm 0,03$	7,51	L^8	Cu^{2+}	1	$6,47 \pm 0,10$	6,47
	Co^{2+}	1	$7,30 \pm 0,24$	7,30		Co^{2+}	1	$7,81 \pm 0,25$	7,81
	Zn^{2+}	2	$18,73 \pm 0,09$	9,36		Zn^{2+}	2	$17,06 \pm 0,27$	8,53
	Ni^{2+}	1	$10,61 \pm 0,09$	10,61		Ni^{2+}	1	$8,47 \pm 0,15$	8,47
						Fe^{3+}	1	$7,12 \pm 0,34$	7,12

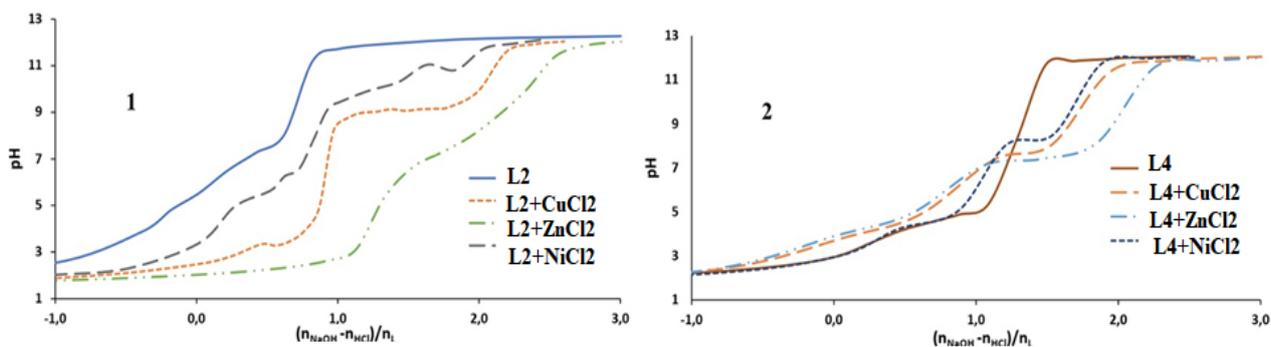


Рисунок 4 Кривые потенциометрического титрования L^2 и L^4 и их эквимольных смесей с растворами солей металлов раствором NaOH

3.2 Характеристика металлокомплексов, выделенных в кристаллическом состоянии

Изучение процессов комплексообразования в растворах позволило оптимизировать методики синтеза комплексных соединений: соотношение компонентов, pH раствора. В процессе синтеза ряд соединений выделены в виде монокристаллов и изучены методом РСА.

Из нейтральных водно-этанольных растворов выделено 11 комплексных соединений металлов с α -гидроксипиридинкарбоновыми кислотами L^1 - L^3 . Соединения $Cu(L^2)_2$ и $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ описаны методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 5).

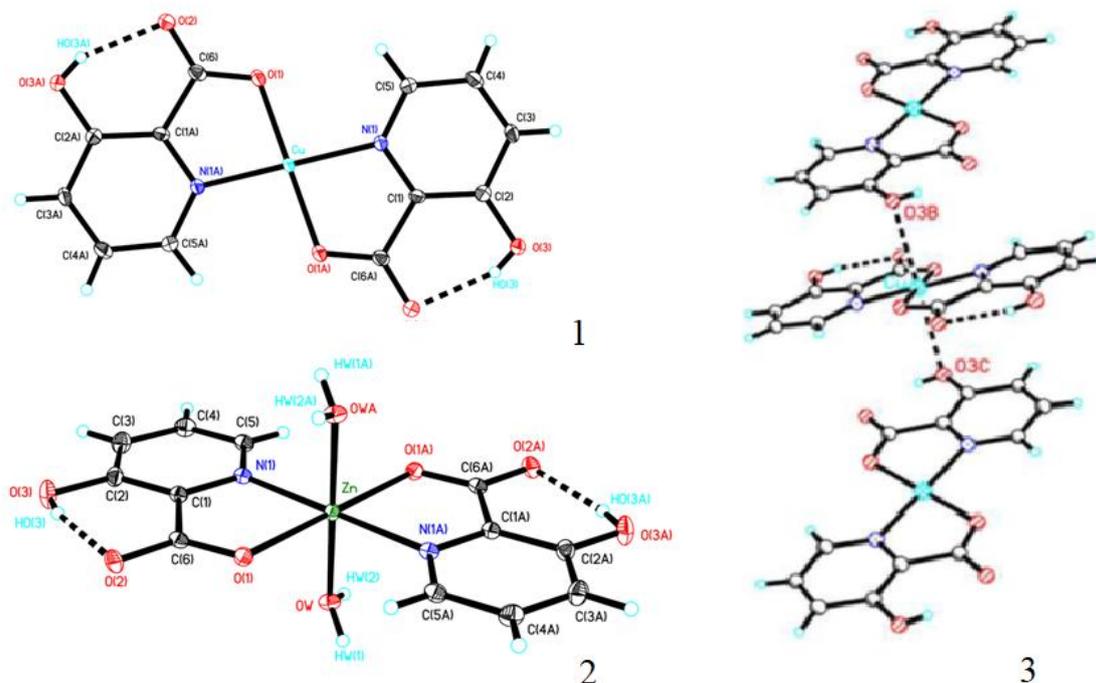


Рисунок 5 Молекулярное строение $Cu(L^2)_2$ (1), $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ (2), формирование межмолекулярных контактов в кристалле $Cu(L^2)_2$ (3)

Как видно, координация органических лигандов происходит с участием пиридинового атома азота и одного из атомов кислорода депротонированной карбоксильной группы. Второй атом кислорода этой группы образует прочную внутримолекулярную водородную связь с атомом водорода соседней гидроксильной группы. Молекулы воды в комплексном соединении цинка входят во внутреннюю сферу, достраивая окружение центрального атома до 6. В кристалле атом меди образует два дополнительных межмолекулярных контакта с атомами кислорода O(3B) и O(3C) с образованием псевдооктаэдрической структуры. Расстояния $CuO(3B)$ и $CuO(3C)$ равны 2,707(1) Å. В кристалле $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ межмолекулярные взаимодействия отсутствуют. Следует отметить, что полученные результаты не противоречат имеющимся литературным представлениям.

В связи с тем, что комплексообразование ароматических α -гидроксикислот начинается только в слабощелочных растворах, при проведении синтеза без изменения pH маточных растворов вместо комплексных соединений выделяются монокристаллы некоординированных лигандов. В процессе работы удалось выделить и охарактеризовать методом РСА не описанные ранее модификации 2,3-дигидроксibenзойной кислоты (L^7) и 3,5-динитросалициловой кислоты (L^8), а также сокристаллизата 3,5-динитросалициловой кислоты с 1,10-фенантролином (Рисунок 6). Длины связей в органических молекулах стандартные и не отличаются от таковых, известных для других гидроксиароматических кислот. Стабилизация кристаллической упаковки идет за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей.

В структуре $L^8 \cdot \text{Phen}$ (Phen – 1,10-фенантролин) один из подвижных протонов 3,5-динитросалициловой кислоты локализован около атома азота фенантролинового фрагмента, образуя ионную пару состава $(\text{HPhen})^+(\text{L}^8)^-$. Ионизация гидроксильной группы в 3,5-динитросалицилат-анионе приводит к значительному укорочению соответствующей С-О связи от 1,3289(14) Å в неионизированной молекуле до 1,296(5) Å в ее анионной форме.

В связи с тем, что монокристаллы комплексных соединений с гидроксиароматическими кислотами выделить не удалось, был проведен модифицированный синтез с использованием второго лиганда – 1,10-фенантролина (Phen).

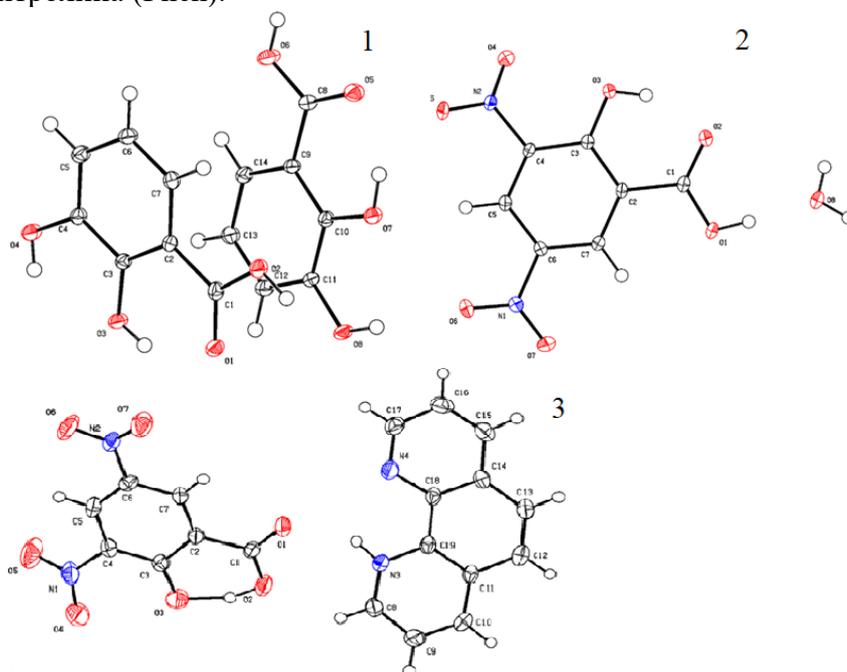


Рисунок 6 Молекулярные структуры L^7 (1), L^8 (2) и сокристаллизата L^8 с 1,10-фенантролином (3)

Из водно-этанольных растворов, содержащих эквимольные количества хлоридов меди или цинка, 3,5-динитросалициловой кислоты (L^8) и 1,10-фенантролина (Phen) при частичном упаривании растворителя удалось получить зеленые игольчатые кристаллы $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ и желтоватые игольчатые кристаллы $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$, которые были изучены методом РСА (Рисунок 7).

Координационная сфера катиона меди образована четырьмя атомами азота двух молекул фенантролина и одного хлорид-аниона. Координационное число меди равно 5, координационный полиэдр – квадратная пирамида. Такая координация характерна для комплексов меди (II) с органическими и неорганическими лигандами. Длины связей Cu-N(Phen) равны соответственно 2,005(7); 2,019(6); 2,079(7) и 2,079(7) Å и практически совпадают с длинами связей других известных комплексов меди (II) с фенантролином. Длина аксиальной связи Cu-Cl несколько длиннее, чем связи Cu-N и равна 2,352(2) Å. Моноанион 3,5-динитросалициловой кислоты играет роль внешнесферного лиганда, его электронодонорные фрагменты не участвуют в образовании координационных или водородных связей с комплексным катионом. Однако расстояние между атомом меди и одним из атомов кислорода нитро-группы органического аниона в положении 3 (3,808 Å) может с определенной долей вероятности указывать на существование очень слабого аксиального контакта, который приближает координационный полиэдр Cu(II) к сильно искаженному октаэдру с одной удлинённой аксиальной связью.

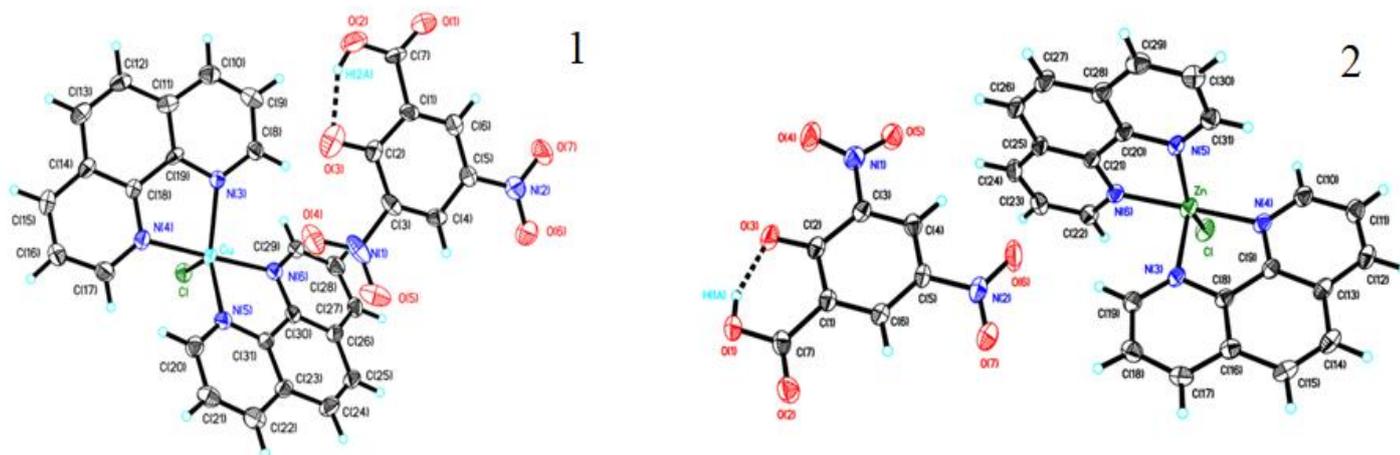


Рисунок 7 Структура соединений $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ (1) и $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ (2)

3,5-Динитросалицилат-анион депротонирован по гидроксильной группе и это приводит к тому, что соответствующая связь С-О сильно укорачивается (1,269(3) Å) и по характеру приближается к двойной С=О связи, то есть одна неподеленная пара электронов атома кислорода сопряжена с бензольным кольцом. В анионе L^8 также присутствует сильная водородная связь с участием атома водорода карбоксильной группы и атома кислорода депротонированной гидроксильной группы. Вероятно, это взаимодействие затрудняет образование координационных связей с катионом меди (II).

Особый интерес представляет кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$, в которой атом цинка проявляет не характерное для него координационное число 5 и образует координационный полиэдр квадратная пирамида. Элементарная ячейка включает один монозарядный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]^+$ и моноанион 3,5-динитросалициловой кислоты (L^8) в качестве противоиона. Координация или водородные связи между органическим анионом и комплексным катионом отсутствуют. Центральный ион имеет координационное число 5 и образует полиэдр квадратная пирамида. Основная плоскость содержит атом цинка, три атома азота двух фенантролиновых лигандов и хлорид-анион. Расстояния Zn-N равны 2,0037(19); 2,0056(19); 2,071(2) Å, длина связи Zn-Cl несколько длиннее (2,2698(7) Å). Азимутальная Zn-N связь (2,188(2) Å) почти на 0,2 Å длиннее. Такое распределение связей указывает на значительное искажение полиэдра в отличие от описанного выше медного комплекса $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$. В результате два фенантролиновых фрагмента не лежат в одной плоскости, а почти перпендикулярны друг другу. Подвижный атом водорода органического моноаниона локализован на карбоксильной группе и образует сильную внутримолекулярную водородную связь с соседней ионизированной гидроксильной группой ($d(\text{O}-\text{H})$ 0,840; $d(\text{H}\dots\text{O})$ 1,688; $d(\text{O}\dots\text{O})$ 2,476 Å; $\angle\text{OHO}$ 155,17 град.). Связи С-О в карбоксильном фрагменте неэквивалентны и равны 1,314(3) Å (С-ОН) и 1,213(3) Å (С=О). Длина С-О связи в ионизированной гидроксильной группе (1,269(3) Å) указывает на сильное сопряжение одной неподеленной пары электронов кислорода с бензольным кольцом. В кристалле межмолекулярных водородных связей и коротких контактов не найдено.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствует информация по комплексным соединениям, включающим пятикоординированные атомы цинка. В качестве примера можно привести кристаллические структуры бис-о-семихиноновых комплексов цинка с некоторыми бидентатными N-донорными лигандами, такими как феназин и 4,4'-бипиридил.

Полученная информация по кристаллическим структурам ряда выделенных комплексов позволила интерпретировать изменения в ИК спектрах поглощения органических лигандов при комплексообразовании и предложить структуры комплексных соединений, выделенных в виде порошков. В связи с тем, что основной характеристичной полосой в ИК спектрах поглощения являются полосы валентных колебаний карбоксильных групп большое внимание было уделено определению их конкретного положения (Таблица 2).

ИК спектры органических молекул, содержащих 2-гидроксипиридиновые фрагменты (L^1 и L^3) имеют в спектрах широкую несимметричную полосу с максимумом 1694-1695 см^{-1} и плечом 1750/1730 см^{-1} . Известно, что 2-гидроксипиридины обычно существуют в α -пиридонной форме, поэтому можно предположить, что атом водорода гидроксильной группы может переходить на пиридиновый атом

азота, а длина связи С-О депротонированной гидроксильной группы будет укорачиваться, как было показано при анализе кристаллических структур металлокомплексов, и приобретать значительный двойной характер. При этом карбоксильная группа не протонирована, С=О фрагмент не участвует в образовании водородной связи и проявляется в ИК спектрах в области 1750 и 1730 см⁻¹ для L¹ и L³ соответственно. Вероятно, при координации с металлами образуется металло-хелатный цикл с участием гидроксильной и карбоксильной групп, и в ИК спектрах наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы в низкочастотную область. В случае соединения L², в котором гидроксильная группа находится в положении 3 по отношению к пиридиновому циклу, образование пиридонной структуры, скорее всего, не происходит. Не исключается переход протона карбоксильной группы на атом азота цикла. В этом случае карбоксильная группа депротонирована и в ИК спектрах присутствуют полосы валентных симметричных и антисимметричных колебаний карбоксилат-аниона (1656 и 1700 см⁻¹).

Таблица 2 Положение полос валентных колебаний карбонильной группы (см⁻¹) в ИК спектрах органических лигандов L¹ – L⁸ и их металлокомплексов (таблетки с KBr)

Лиганд	Соединение	$\nu_{C=O}$	Лиганд	Соединение	$\nu_{C=O}$
L ¹	L ¹	1695, 1750	L ⁵	L ⁵	1647
	Cu(L ¹) ₂	1637		Ni(L ⁵) ₂	1647
	Co(L ¹) ₂ ·2H ₂ O	1644		Cu(L ⁵) ₂	1645
	Zn(L ¹) ₂ ·2H ₂ O	1653	L ⁶	L ⁶	1634
	TiO(L ¹) ₂	1625		Ni(L ⁶) ₂	1628
L ²	L ²	1656, 1700	L ⁷	TiO(L ⁶) ₂	1618
	Ni(L ²) ₂	1653		L ⁷	1676
	Cu(L ²) ₂	1645		Co(L ⁷) ₂	1575
	Zn(L ²) ₂ ·2H ₂ O	1653	L ⁸	Cu(Phen) ₂ (L ⁷) ₂	1581
	TiO(L ²) ₂	1675		L ⁸	1620
L ³	Cu(L ³) ₂ ·2H ₂ O	1683, 1606	TiO(L ⁸) ₂	1587	
	Ni(L ³) ₂ ·2H ₂ O	1588	[Cu(Phen) ₂ Cl]·L ⁸	1615	
	Fe(L ³) ₂ Cl·6H ₂ O	1614	[Fe(Phen) ₂ Cl ₂]L ⁸	1608	
L ⁴	L ⁴	1647			
	Ni(L ⁴) ₂	1645			
	Cu(L ⁴) ₂	1645			
	Zn(L ⁴) ₂	1640			
	TiO(L ⁴) ₂	1645			

Рентгеноструктурный анализ комплексных соединений Cu(L²)₂ и Zn(L²)₂·2H₂O показывает, что координация осуществляется через атом кислорода карбоксильной группы и пиридиновый атом азота. В ИК спектрах поглощения металлокомплексов остается одна полоса поглощения (1645 и 1653 см⁻¹ для Cu(L²)₂ и Zn(L²)₂·2H₂O соответственно. Аналогичный характер ИК спектров других комплексов L² указывает на одинаковый характер координации.

α -Гидроксиароматические кислоты карбоциклического ряда характеризуются прочной внутримолекулярной водородной связью соседних карбоксильной и гидроксильной групп. В связи с этим полосы валентных колебаний С=О групп этих молекул смещены в низкочастотную область. В процессе комплексообразования, когда происходит замена атома водорода на металл с сохранением общего характера цикла, смещения полос поглощения карбонильной группы практически не наблюдается.

3.3 Характеристика оксидных фаз, выделенных с использованием органических металлокомплексных прекурсоров и альтернативных методов

Анализ литературного обзора показал, что комплексные соединения металлов с органическими лигандами являются перспективными прекурсорами для получения микро- и наноразмерных оксидов, проявляющих каталитические и другие полезные свойства. При их термическом разложении выделяется большое количество газообразных веществ, что способствует измельчению образующихся оксидных фаз до наноразмеров. Исходные комплексные соединения имеют постоянный состав и устойчивы при хранении, что позволяет использовать их по мере необходимости получения фаз

(наноразмерные частицы имеют свойство слипаться в более крупные агломераты и требуют введения стабилизаторов). Для получения наночастиц оксидов металлов и изучения их характеристик и каталитической и иной активности мы использовали следующие подходы:

- Разложение индивидуальных комплексных соединений ($T=700^{\circ}\text{C}$, 5 час).
- Разложение смесей комплексов Ti (IV) и M(II) ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$); ($T=700^{\circ}\text{C}$, 5 час).
- Из неорганических солей (гидротермальный синтез и модифицирование оксида графена, GO):

$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^{-} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$$
- Термическая обработка природного минерала вермикулита ($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Fe}^{+2}$)₃(Si, Al, Fe⁺³)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O.

Использование стандартной методики получения наночастиц оксида железа из неорганических прекурсоров было связано с необходимостью оценки эффективности двух подходов в синтезе нанокатализаторов из сорбентов. Однако процессе эксперимента не удалось выделить индивидуальные комплексные соединения железа (III) с гидроксидароматическими и гетероароматическими кислотами. В процессе синтеза получали трудноразделимые смеси переменного состава. При прокаливании этих смесей полученные продукты содержали значительное количество карбида железа и аморфного углерода, что не позволило провести сравнительный анализ. В связи с этим в диссертации приведено только детальное изучение свойства потенциальных сорбентов, полученных из неорганических прекурсоров.

Для определения оптимальных условий термического разложения комплексных соединений – прекурсоров наноразмерных оксидов металлов необходимо было сначала определить интервалы их термической устойчивости. В качестве объектов исследования использовали ряд комплексных соединений цинка и титана. Было показано, что термическое разложение комплексных соединений начинается с процесса декарбонирования в интервалах температур 125-360^oC, который в некоторых случаях накладывается на процесс выгорания органической массы (до 775^oC). Конечными продуктами разложения являются оксиды ZnO и TiO₂ (Таблица 3).

Таблица 3 Процессы термического анализа некоторых комплексных соединений цинка и титана

Соединение	Декарбонирование			Выгорание органической массы, t ^o C	Остаток ZnO/TiO ₂ , %	
	t, ^o C	$\Delta m_{\text{расч.}}$, %	$\Delta m_{\text{эксп.}}$, %		расчет	эксперимент
Zn(L ⁴) ₂	125 – 155	10,55	6,48	175 – 500	19,42	15,20
Zn(L ⁶) ₂	90 – 125	7,00	21,49	175 – 650	12,89	12,04
TiO(L ²) ₂	160 – 275	23,53	15,17	350 – 700	42,78	43,12
TiO(L ⁵) ₂	125 – 350	17,46	13,14	400 – 775	31,75	33,05
TiO(L ⁶) ₂	110 – 250	18,64	12,10	325 – 775	33,90	37,13
TiO(L ¹) ₂	190 – 260	23,53	7,78	300 – 750	42,78	35,66

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термического разложения комплексных соединений цинка показал, что полученные фазы идентичны и соответствуют оксиду цинка ZnO (Рисунок 8). На основании микрофотографий (Рисунок 9) было определено, что частицы оксида цинка имеют форму стержней с диаметром 3-13 мкм. Фазовый состав и размер продуктов термического разложения индивидуальных комплексов не зависят от выбранного органического прекурсора, поэтому при подборе прекурсора для дальнейших лабораторных испытаний мы ориентировались главным образом на коммерческую доступность и экологическую безопасность.

Размер образующихся частиц после прокаливании не соответствует определению «наноматериал». В связи с этим мы перешли от разложений индивидуальных комплексных соединений к разложению смесей комплексов титана и двухвалентных металлов в разных мольных соотношениях. На основе электронно-зондового микроанализа и микрофотографий были определены составы, форма и размеры полученных частиц.

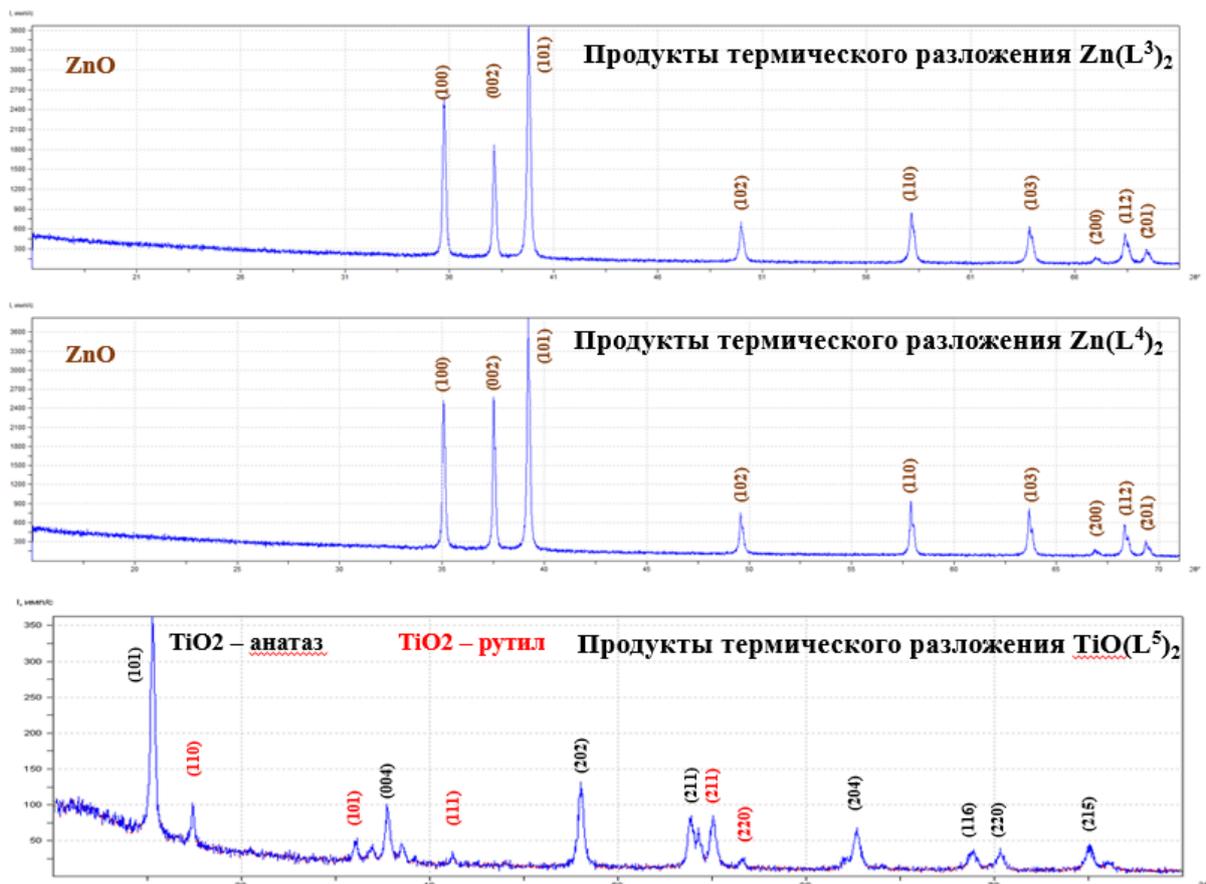


Рисунок 8 Рентгенофазовый анализ продуктов термического разложения некоторых комплексных соединений цинка (II) и титана (IV)

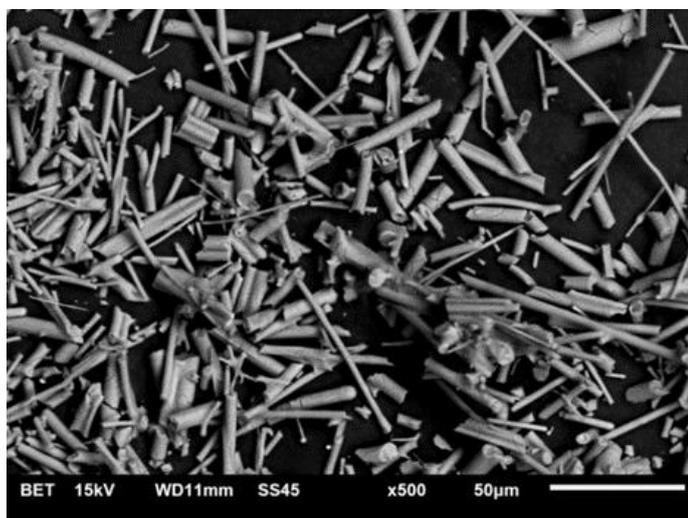


Рисунок 9 Микрофотография частиц ZnO, полученных при термическом разложении $Zn(L^4)_2$

Оксид титана TiO_2 образуется в форме стержней длиной около 30 мкм с сечением примерно 0,3 мкм (300 нм). Установлено, что титанат цинка $ZnTiO_3$, полученный при прокаливании смеси прекурсоров в мольном соотношении 1:1, образуется в виде мелкодисперсных игольчатых образований с длиной около 200 нм и диаметром сечения приблизительно 20 нм, имеющих тенденцию к образованию сферических агломератов диаметром 2-10 мкм. Оксид цинка в образцах с преобладанием комплексных соединений цинка образуется в форме разветвленных стержней со средней длиной 50 мкм и сечением 0,35 мкм (350 нм). Оксид титана присутствует во всех образцах независимо от мольного соотношения исходных смесей.

Согласно данным РФА основной модификацией оксида титана является рутил. Титанат цинка имеет кристаллическую структуру перовскита (Рисунок 10). Наименьший размер частиц наблюдался для продуктов термического разложения комплексных соединений металлов с L^8 , однако его использование для получения оксидных наночастиц в больших количествах нецелесообразно, так как

комплексы при нагревании выше 200 °С склонны к детонации. Термическое разложение смесей комплексов титана и меди приводило к образованию смеси оксидов CuO и TiO₂.

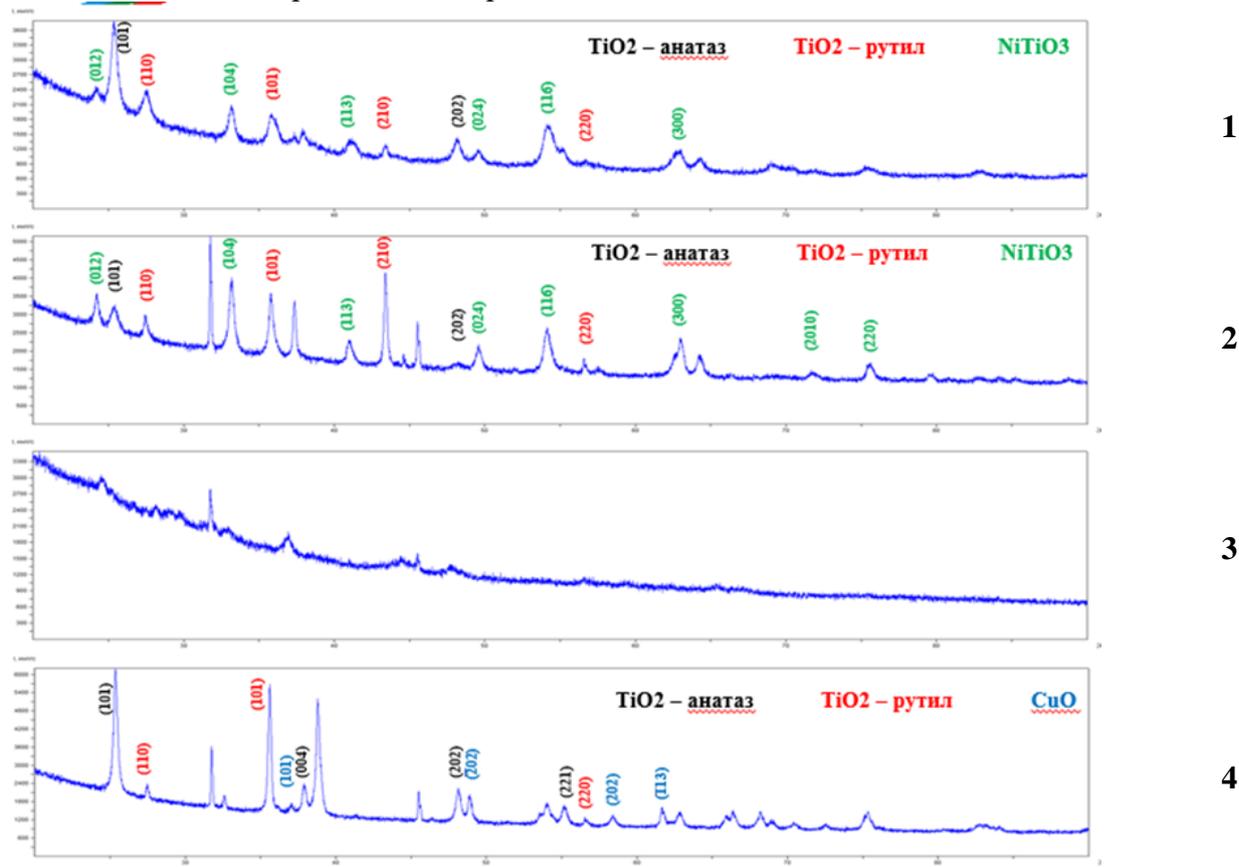


Рисунок 10. Рентгенограммы оксидных фаз, полученных при термической обработке (700 °С, 5 час.) смесей эквимольных количеств следующих прекурсоров: 1 - Ni(L⁷)₂ : TiO(L⁷)₂; 2 - Ni(L²)₂ : TiO(L²)₂; 3 - Ni(L⁸)₂ : TiO(L⁸)₂; 4 - Cu(L²)₂ : TiO(L²)₂

На Рисунок 11 приведены изотермы адсорбции-десорбции некоторых оксидных фаз, полученных при термическом разложении эквимольных смесей комплексных соединений некоторых 3d-металлов и аналогичных комплексов титана(IV), на основании которых рассчитаны площади поверхности оксидных частиц, которые составили соответственно 17,13; 18,63 и 22,69 м²/г для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Как видно, наибольшая площадь поверхности наблюдается для титаната никеля, полученного разложением комплексного прекурсора на основе 3,5-динитросалициловой кислоты.

В связи с тем, что нам не удалось получить однозначных результатов при попытке выделить наноразмерные оксиды железа с использованием металлокомплексных прекурсоров, был проведен синтез оксидных частиц Fe₃O₄, модифицированных оксидом графена (графена с окисленной поверхностью, GO), полученных из неорганических прекурсоров (смеси хлоридов железа(II) и железа(III)) при их термическом разложении в присутствии конц. H₂SO₄, KMnO₄ и H₂O₂. Выделенную оксидную фазу характеризовали методами ИК, РФА и ВЕТ. Как видно из микрофотографий (Рисунок 12), средний размер оксидных частиц, локализованных на поверхности GO, составляет 30–100 нм.

Наличие парамагнетизма композита Fe₃O₄-GO позволяет предположить, что его можно будет легко удалять из раствора по окончании сорбции при действии магнитного поля.

Для сравнения эффективности выделенных нами наночастиц оксидов металлов и их нанокompозитов была проведена модификация природного оксидного минерала – вермикулита, состав которого отвечает формуле (Mg⁺², Fe⁺², Fe⁺³)₃[(Al, Si)₄O₁₀].(OH)₂.4H₂O. Это минерал из группы гидрослюд, имеющий слоистую пластинчатую структуру. При нагревании из пластинок образуются неупорядоченные столбики или нити золотистого или серебристого цвета с поперечным делением на тончайшие чешуйки (так называемый вспученный вермикулит с высокой пористостью). Кроме того,

вермикулит – это дешевое сырье, он экологически чистый и нетоксичный для человека. В настоящей работе мы сравнили свойства поверхности исходного минерала вермикулита (RV) и его модифицированного образца (EV), который получали по схеме, приведенной на Рисунок 14.

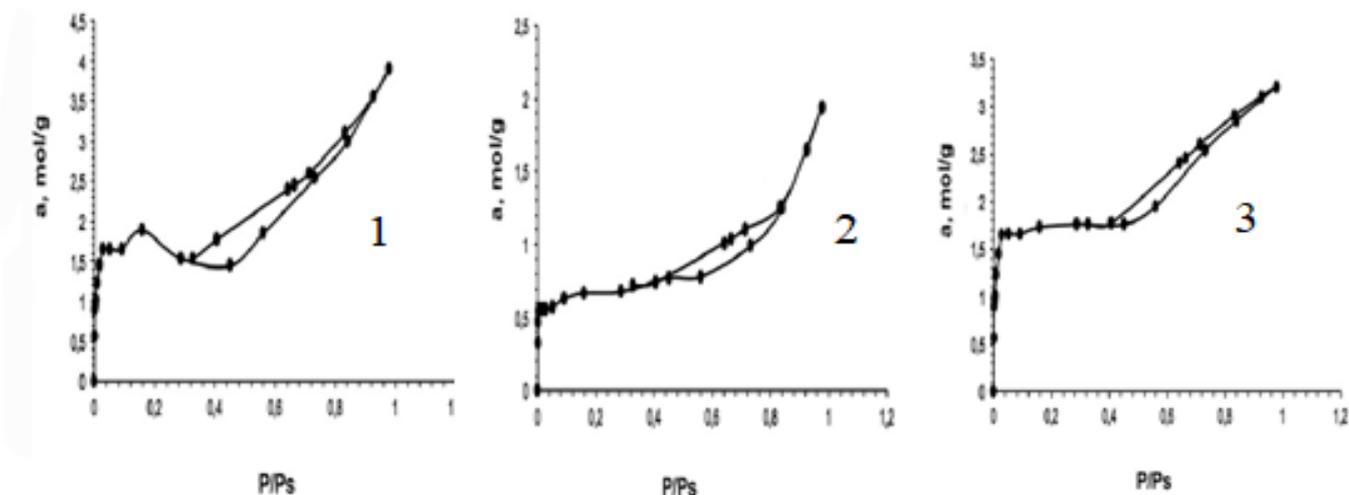


Рисунок 11 Изотермы адсорбции-десорбции азота для оксидных фаз, полученных при термической обработке (700°C, 5 час.) смесей эквимольных количеств следующих прекурсоров: 1 - $\text{Cu}(\text{L}^2)_2 : \text{TiO}(\text{L}^2)_2$; 2 - $\text{Ni}(\text{L}^2)_2 : \text{TiO}(\text{L}^2)_2$; 3 - $\text{Ni}(\text{L}^8)_2 : \text{TiO}(\text{L}^8)_2$

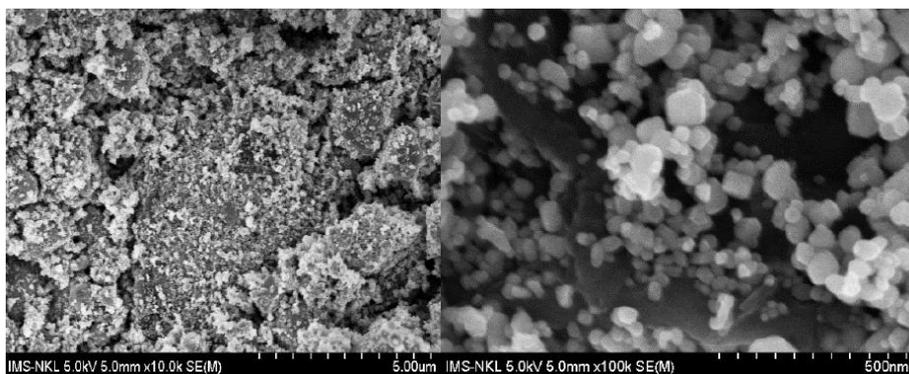


Рисунок 12 Микрофотографии образца $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$

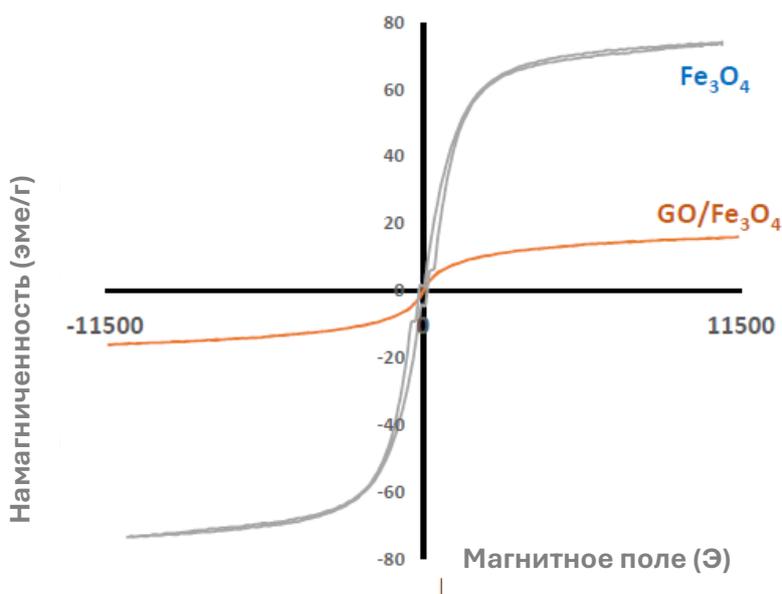


Рисунок 13 Магнитный гистерезис Fe_3O_4 и нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$



Рисунок 14 Схема получения модифицированного вермикулита

Некоторые физические характеристики исходного вермикулита (RV) и его модифицированного образца (EV) приведены на Рисунок 15. Рентгенофазовый анализ (Рисунок 15а) показывает сохранение основных пиков RV на рентгенограмме EV, что указывает на сохранение морфологии образцов. Уменьшение интенсивности отражений в модифицированном образце можно объяснить частичной потерей кристалличности за счет быстрого удаления межслоевых молекул воды под действием микроволнового излучения и разрушением слоевой структуры минерала.

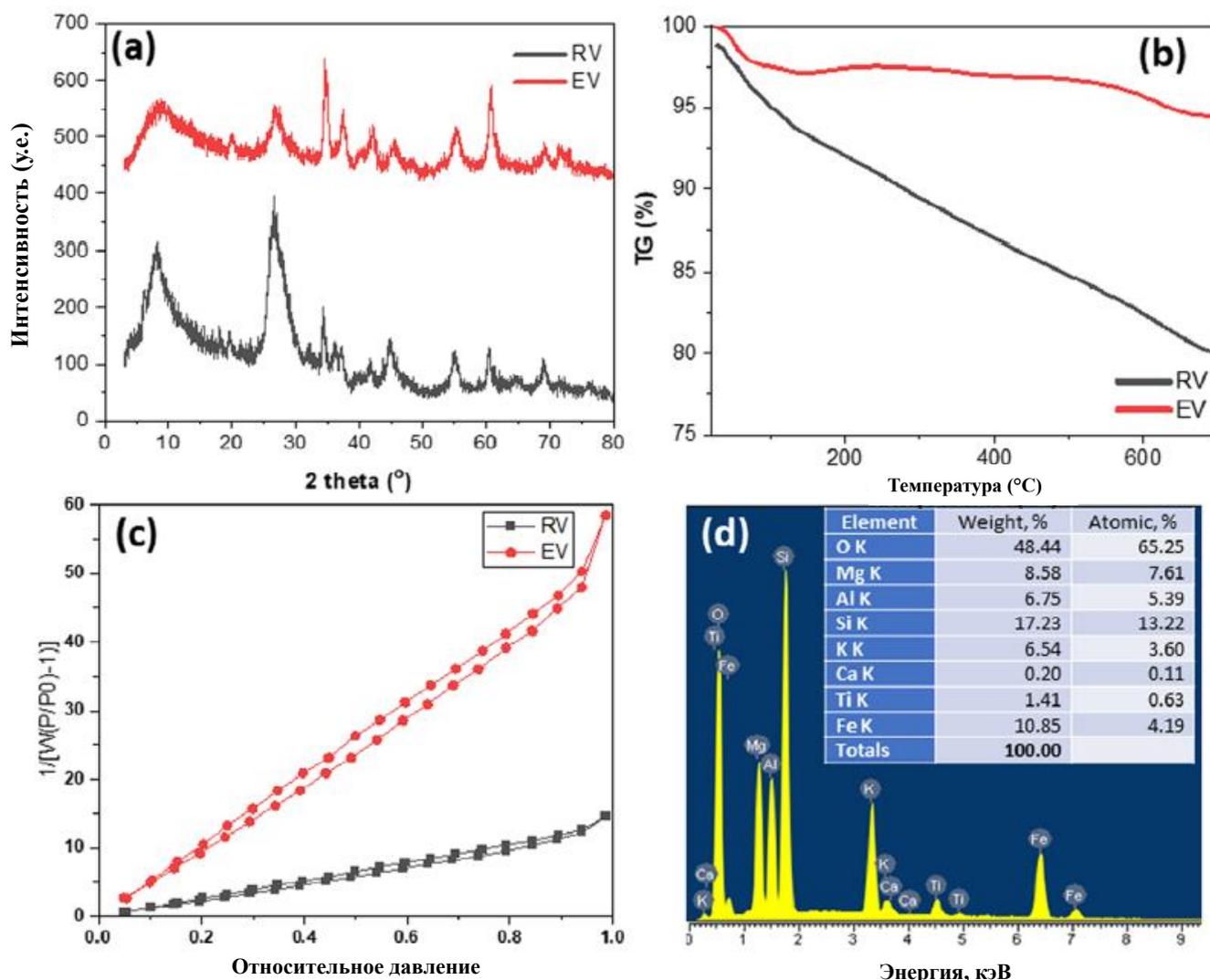


Рисунок 15 Некоторые характеристики исходного (RV) и модифицированного (EV) вермикулита: (а) – РФА анализ; (б) – термогравиметрические кривые; (с) – изотермы адсорбции-десорбции азота; (д) – EDX анализ состава образца

На Рисунок 15b приведены кривые ТГА исходного и модифицированного вермикулита. Как видно, необработанный вермикулит при нагревании до 700 °С теряет более 15 % массы за счет удаления межслоевой воды, в то время как для модифицированного вермикулита потеря массы практически не наблюдается, что может указывать на удаление межслоевой воды в процессе модификации.

Согласно анализу изотерм адсорбции-десорбции (Рисунок 15c), модифицирование вермикулита приводит к значительному увеличению удельной площади его поверхности (73,953 м²/г для EV по сравнению с 17,718 м²/г для RV). Спектр EDX модифицированного вермикулита (Рисунок 15d) подтверждает его состав: SiO₂, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O, и TiO₂, что соответствует литературным данным. Микрофотографии образцов RV и EV показывают сохранение слоистой структуры с толщиной частиц на наноразмерном уровне.

3.4 Некоторые области возможного применения выделенных оксидных фаз и нанокмозитов

Известно, что наноразмерные оксиды металлов находят применение для сорбции органических загрязнителей из растворов. Нанокатализаторы на основе титанатов металлов эффективны в реакциях фотокаталитического разложения органических веществ, а оксиды цинка и титана (IV) используются в косметической промышленности как неорганические УФ фильтры. В связи с этим были проведены предварительные испытания для определения возможных областей использования оксидных фаз и композитов, полученных с использованием комплексных прекурсоров или альтернативными методами.

Наноразмерные титанаты 3d-металлов как фотокатализаторы разложения бромфенолового синего

На примере титаната никеля, полученного при прокаливании эквимольярной смеси комплексных соединений Ni(L⁸)₂ и TiO(L⁸)₂ изучали каталитическую активность выделенного образца в реакции фоторазложения бромфенолового синего – модельного загрязнителя окружающей среды органическими красителями. В стеклянной колбе готовили 500 мл раствора бромфенолового синего в воде (C = 0,001 моль/л). Добавляли к раствору 3,86 г катализатора и при интенсивном перемешивании и барботировании кислорода выдерживали в темном месте в течение 30 мин. Помещали колбу при комнатной температуре под лампу солнечного света. Продолжали интенсивно перемешивать раствор с катализатором. Об изменении концентрации бромфенолового синего судили по изменению интенсивности полосы поглощения 432 нм в электронном спектре поглощения (Рисунок 16). Эксперимент проводили в течение 2 часов.

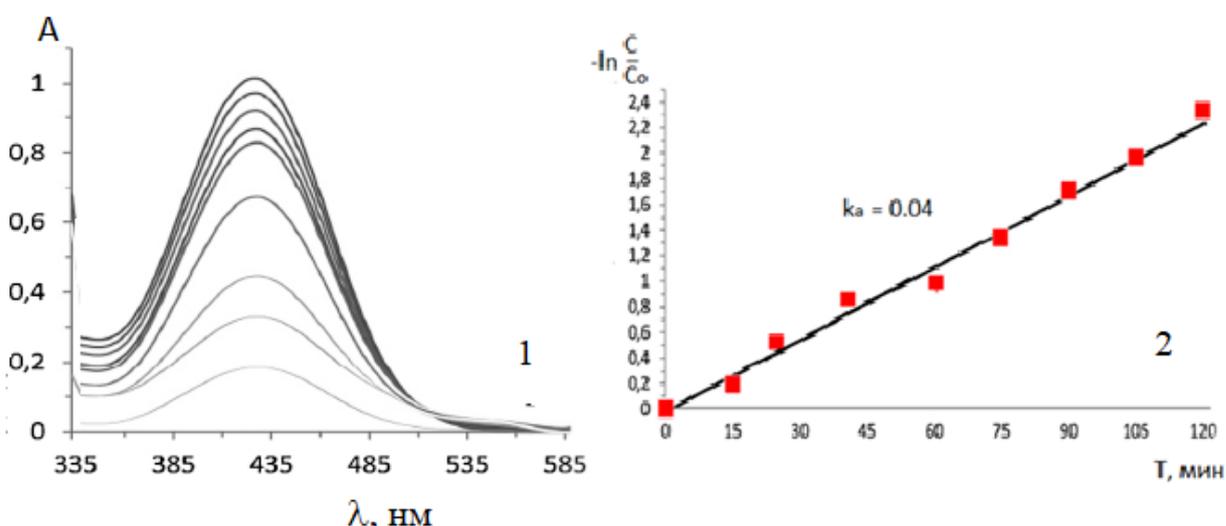


Рисунок 16 Изменение в электронном спектре поглощения раствора бромфенолового синего во времени (1) в присутствии NiTiO₃ и расчет кажущейся константы скорости реакции (2)

Таким образом было показано, что комплексные соединения металлов с гидроксисамоароматическими кислотами можно использовать для получения эффективных фотокатализаторов в реакциях разложения органических загрязнителей.

Использование титаната цинка как неорганического УФ фильтра в косметических товарах

Несмотря на внутренние механизмы защиты организма от вредного влияния УФ-излучения, в современных условиях их оказывается недостаточно, поэтому нам необходима дополнительная защита, одним из видов которой является использование солнцезащитной косметики. Такой вид косметической продукции содержит активные ингредиенты – ультрафиолетовые фильтры (УФ-фильтры), которые препятствуют воздействию УФ-лучей на кожу. Типичными представителями неорганических УФ фильтров являются оксиды цинка ZnO и титана TiO₂. Они обладают широким спектром действия, главными их достоинствами являются хорошая фотостабильность и низкая вероятность аллергической реакции при использовании, подходят для чувствительной кожи и обладают меньшим потенциалом раздражения, чем органические фильтры. Уменьшение размеров частиц оксидов цинка (II) и титана (IV) до наноразмеров позволяет устранить такие нежелательные эффекты как придание коже «белесости» и ощущение «тяжести», а совместное применение органических и неорганических фильтров повышает эффективность УФ защиты. В качестве объектов исследования фотозащитных свойств использовали образец титаната никеля, полученный при термическом разложении эквимольярных смесей Zn(L⁸)₂ и TiO(L⁸)₂. Следует отметить, что в литературе имеются сведения об использовании отдельно оксидов титана и цинка или их смесей, но титанат цинка не использовался.

Сравнение поглощающей способности порошков (ввод в кремовую основу 4% мас.), отличающихся мольным соотношением Zn(L⁸)₂·2H₂O и Ti(L⁸)₂, представлены на Рисунок 17.

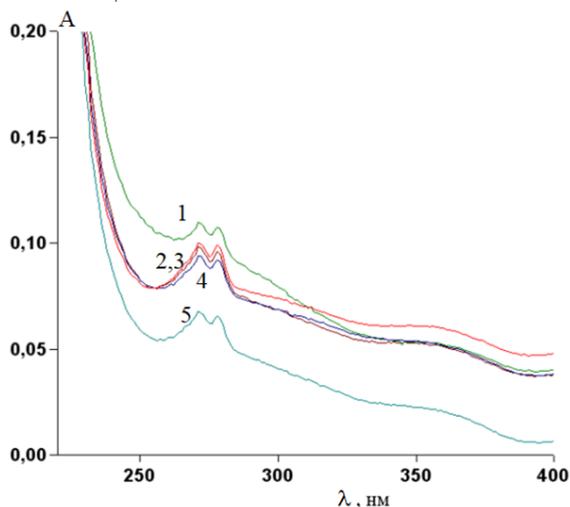


Рисунок 17. Сравнение поглощающей способности в УФ-диапазоне порошков, полученных прокаливанием смесей с разным мольным соотношением Zn(L⁸)₂·2H₂O и Ti(L⁸)₂: 1 – 1:1; 2 – 4:1; 3 – 3:2; 4 – 1:0; 5 – 0:1

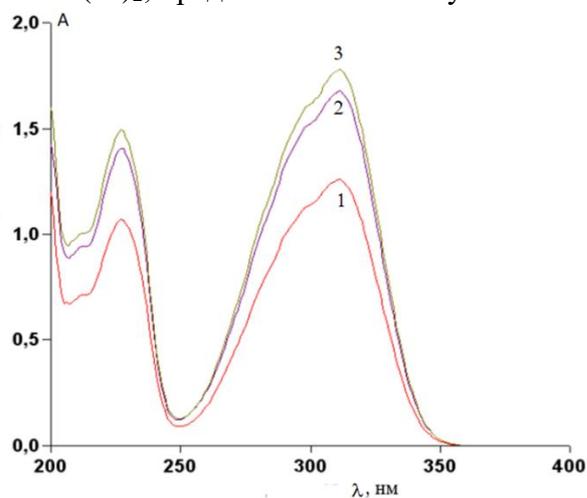


Рисунок 18. Синергический эффект при совместном использовании органического и неорганического УФ-фильтров: 1 – ЕНМС; 2 – ЕНМС с добавкой ZnTiO₃ (прекурсоры – Zn(L¹)₂·2H₂O и TiO(L¹)₂); 3 – ЕНМС с добавкой ZnTiO₃ (прекурсоры – Zn(L⁸)₂·2H₂O и TiO(L⁸)₂)

Как видно, наибольшая способность к поглощению УФ излучения характерна для образцов на основе порошка с мольным соотношением Ti:Zn 1:1, что соответствует наноразмерному ZnTiO₃, а наименьшая – для TiO₂. Также наблюдается синергетический эффект при смешении порошков: способность к поглощению у смесей выше, чем при использовании чистых оксидов.

В связи с широким совместным использованием в косметических рецептурах органических и неорганических УФ-фильтров совместно, нами была проверена способность полученных неорганических фильтров усиливать действие наиболее распространенного в косметической практике органического фильтра – этилгексилметоксициннамата (ЕНМС). Порошки с мольным соотношением Ti:Zn=1:1, прекурсорами которых были комплексные соединения цинка(II) и титана(IV) с L¹ и L⁸, вводились в количестве 4% по массе к кремовой основе, содержащий добавку ЕНМС в количестве 8% по массе (Рисунок 18). Как видно, образец, прекурсором которого были комплексные соединения ароматического лиганда L⁸, обладает большим синергетическим эффектом по сравнению с порошками, полученными при разложении комплексных соединений на основе гетероароматического лиганда L¹.

Сорбционная активность нанокompозита Fe_3O_4 -GO и модифицированного природного минерала вермикулита по отношению к органическим красителям

В связи с тем, что полученные нами альтернативными методами нанокompозит Fe_3O_4 -GO и модифицированный природный минерал вермикулит характеризуются большой площадью поверхности, сопоставимой с известными сорбентами, было интересно изучить их сорбционную активность по отношению к органическим окрашенным соединениям – метиленовому синему (MB), конго красному (CR) и ализариновому красному (AR). Изучение процессов адсорбции MB и CR на композите Fe_3O_4 -GO в интервале pH 3–8 (Рисунок 19) показали, что максимум адсорбции для MB лежит примерно при pH 5, а для CR – примерно при pH 6.

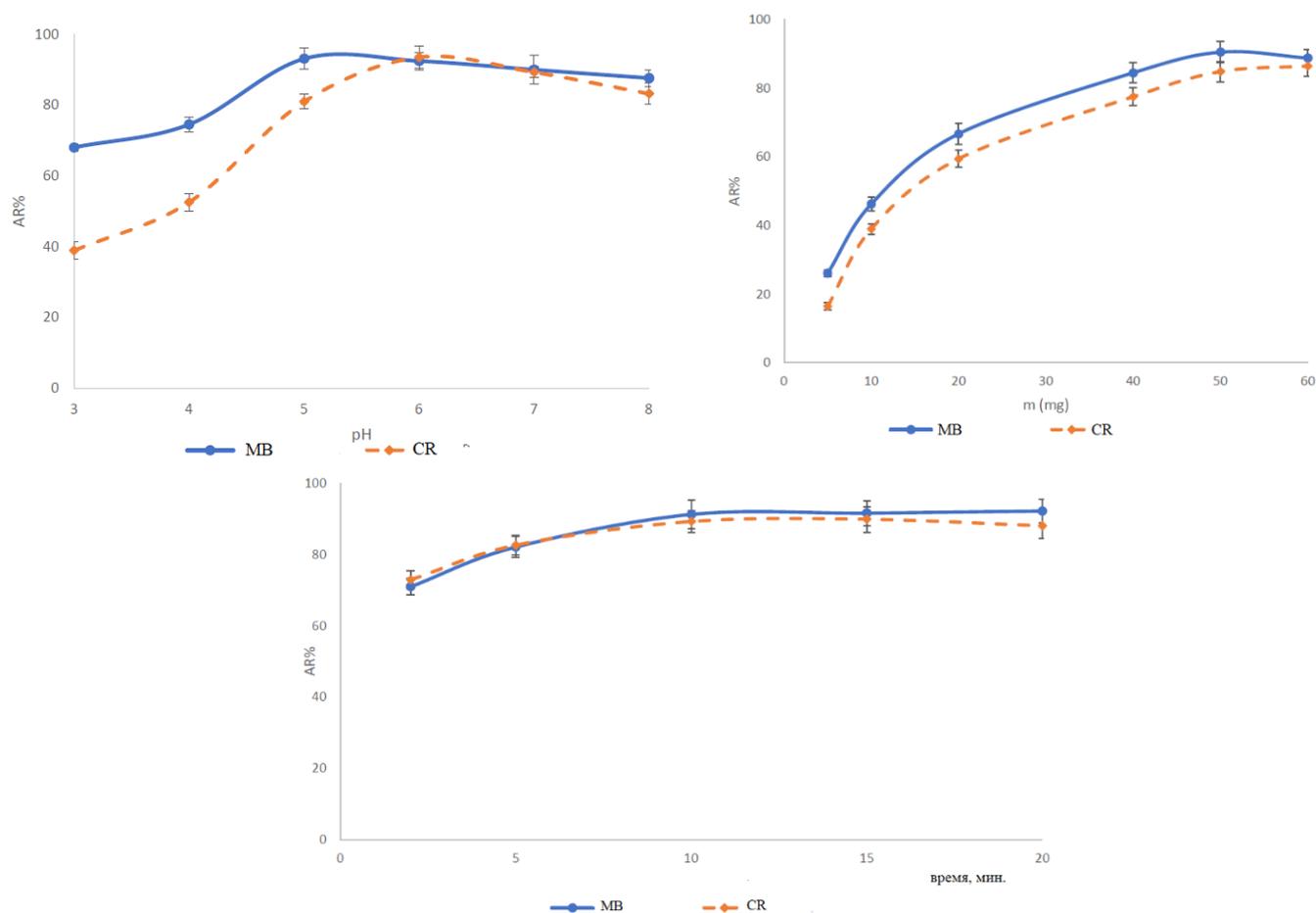


Рисунок 19 Зависимость адсорбции метиленового синего (MB) и конго красного (CR) на поверхности окисленного графена, модифицированной наночастицами Fe_3O_4 от величины pH раствора (1), массы адсорбента (2) и времени (3)

Оптимальное количество адсорбента, добавленного к 1 л раствора, составляет 50 мг, в случае вермикулита эта величина значительно больше и составляет 2 г/л. Оптимальное время сорбции – 10 мин. (полнота извлечения органических веществ из растворов 90 %).

Для определения возможности повторного использования композита Fe_3O_4 -GO были испытаны десорбирующие агенты, соответствующие следующим условиям: небольшая стоимость, экологически чистые, обеспечивающие полноту вымывания адсорбата и не изменяющие структуру адсорбента. В результате была предложена следующая методика. Использованный адсорбент помещали в слабокислый раствор, содержащий 20 мл воды и несколько капель концентрированной уксусной кислоты. Взвесь выдерживали в ультразвуковом аппарате в течение 5 мин, затем отделяли адсорбент с помощью магнита и промывали дистиллированной водой. Процедуру повторяли два раза. После этого адсорбент промывали два раза дистиллированной водой при температуре $40^\circ C$ и этанолом при этой же температуре. Регенерированный адсорбент сушили при $60^\circ C$ в течение 12 часов. Результаты испытания регенерированного Fe_3O_4 -GO (Рисунок 20) показывают, что он сохраняет свои сорбционные свойства по отношению к метиленовому синему и конго красному как минимум после 5 циклов использования.

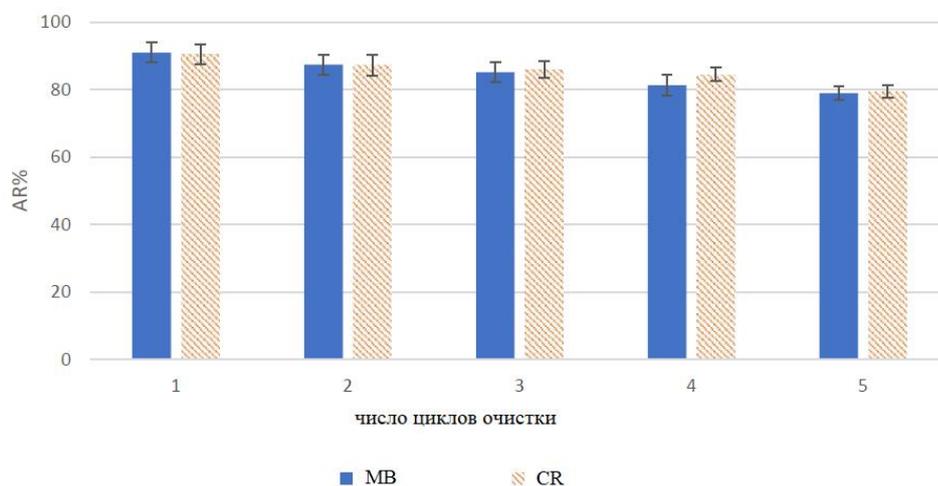


Рисунок 20 Изучение возможности повторного использования адсорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ по отношению к метиленовому синему и конго красному (время сорбции 10 мин., pH 6, количество адсорбента 50 мг/л)

Предложенный сорбент не уступает по эффективности большинству известных литературных аналогов (Таблица 3).

Таблица 3 Сравнение сорбционных свойств композита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ с известными сорбентами

№	Сорбент	Максимальная сорбционная емкость (мг/г)	
		Метиленовый синий	Конго красный
1.	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$	135,1	285,7
2.	Шелуха пшеницы ⁷	16,56	-
3.	Нанотрубки галлоизита ⁸	84,32	-
4.	Графен ⁹	153,85	-
5.	Активированный биоуголь ¹⁰	161	-
6.	Наносферы ZnFe_2O_4 ¹¹	-	16,58
7.	Наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ¹²	-	208,33
8.	Ксерогель анилинопропил кремния ¹³	-	22,62
9.	Немодифицированная сажа ¹⁴	-	22,12

Потенциальная биологическая активность комплексных соединений 3d-металлов с ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами.

⁷ Bulut, Y. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells / Y. Bulut, H. Aydin // Desalination. - 2006. - V 194. - P. 259.

⁸ Zhao, M. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes / M. Zhao, P. Liu // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. - V 112. - P. 419.

⁹ Liu, T. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene / T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, Y. Liu // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2012. - V 90. - P. 197.

¹⁰ Franciski, M. A. Development of CO_2 -activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption / M. A. Franciski, E. C. Peres, M. Godinho, D. Perondi, E. L. Foletto, M. L. S. Olivera // Waste Management. - 2018. - V 78. - P. 630.

¹¹ Rahimi, R. Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution / R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani and M. Shafiee // Desalination. - 2011. - V 280. - P. 412.

¹² Afkhami, A. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles / A. Afkhami and R. Moosavi. Journal of Hazardous Materials. - 2010. - V 174. - P. 398.

¹³ Pavan, F. A. Removal of Congo red from aqueous solution by nilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima and E. V. Benvenuti // Dyes and Pigments. - 2008. - V 76. - P. 64.

¹⁴ Harja, M. Recent advances in the removal of Congo Red dye by adsorption using industrial waste / M. Harja, G. Buema and D. Bucur // Scientific Reports. - 2022. - V 12. - P. 1.

В связи с тем, что ароматические и гетероароматические кислоты, используемые в настоящей работе как лиганды, имеют широкий спектр биологической активности и используются в качестве лекарственных препаратов, представляло интерес оценить, как будет изменяться их биологическая активность при переходе к комплексным соединениям, и оценить возможные пути попадания этих веществ в организм человека. Для этого использовали метод *in silico* (компьютерное прогнозирование) на примере лигандов L^4 , L^7 , L^8 и их металлокомплексов с применением имеющихся в свободном доступе программ: SwissADME (<https://www.swissadme.ch/>); AdmetSar (<https://lmmd.ecust.edu.cn/admetSar2>); ADMETlab 2.; Toxtree v2.5.1 (<https://toxtree.sourceforge.net/>); Prediction of Biological Activity Spectra (PASS); PharmMapper и SwissTargetPrediction.

Как было показано моделированием в программе PASS, основные виды биологической активности некоординированных лигандов связаны с их антимикробной активностью, которая сохраняется при переходе к металлокомплексам (Рисунок 21).

Разработка новых фармакологических препаратов обычно начинается с изучения их физико-химических свойств, биологической совместимости, липофильности, абсорбции и распределения в организме, метаболизма, путей выведения и токсичности.

На Рисунок 22 предоставлена информация о важных свойствах лигандов и их комплексов, связанных с биологической совместимостью, в соответствии с правилом пяти Липински: молекулярная масса ≤ 500 ; не более 10 акцепторных водородных связей (общее количество атомов азота или кислорода); не более 5 донорных водородных связей (общее количество азот-водородных и кислород-водородных связей); коэффициент распределения октанол-вода ($\lg P$), не более 5.

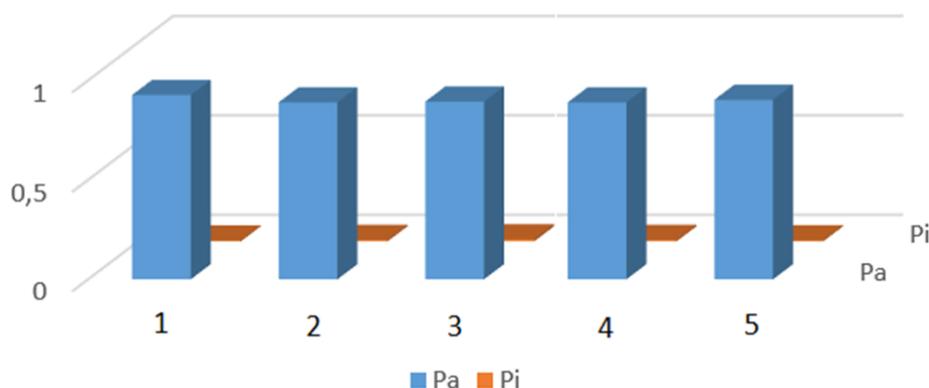


Рисунок 21 Вероятность ингибирования мультипротеинового комплекса дыхательной цепи переноса электронов: 1 – L^8 ; 2 – $Co(L^8)_2$; 3 – $Cu(L^8)_2$; 4 – $Zn(L^8)_2$; 5 – $Fe(L^8)_3$

В том случае, если все или большинство этих правил выполняется, можно говорить о том, что изучаемое соединение можно рассматривать как потенциальный лекарственный препарат.

О возможных путях адсорбции потенциальных фармакологических препаратах организмом через желудочно-кишечный тракт можно судить по диаграммам, приведенным на Рисунок 23. В том случае, если точка, соответствующая заданному образцу, попадает в белую часть диаграммы, соединение с большой долей вероятности способно проникать в организм при пероральном приеме. Попадание точки в желтую область указывает на высокую вероятность изучаемого соединения проникать в мозг. Точка в серой части диаграммы указывает на то, что соединение не способно абсорбироваться организмом.

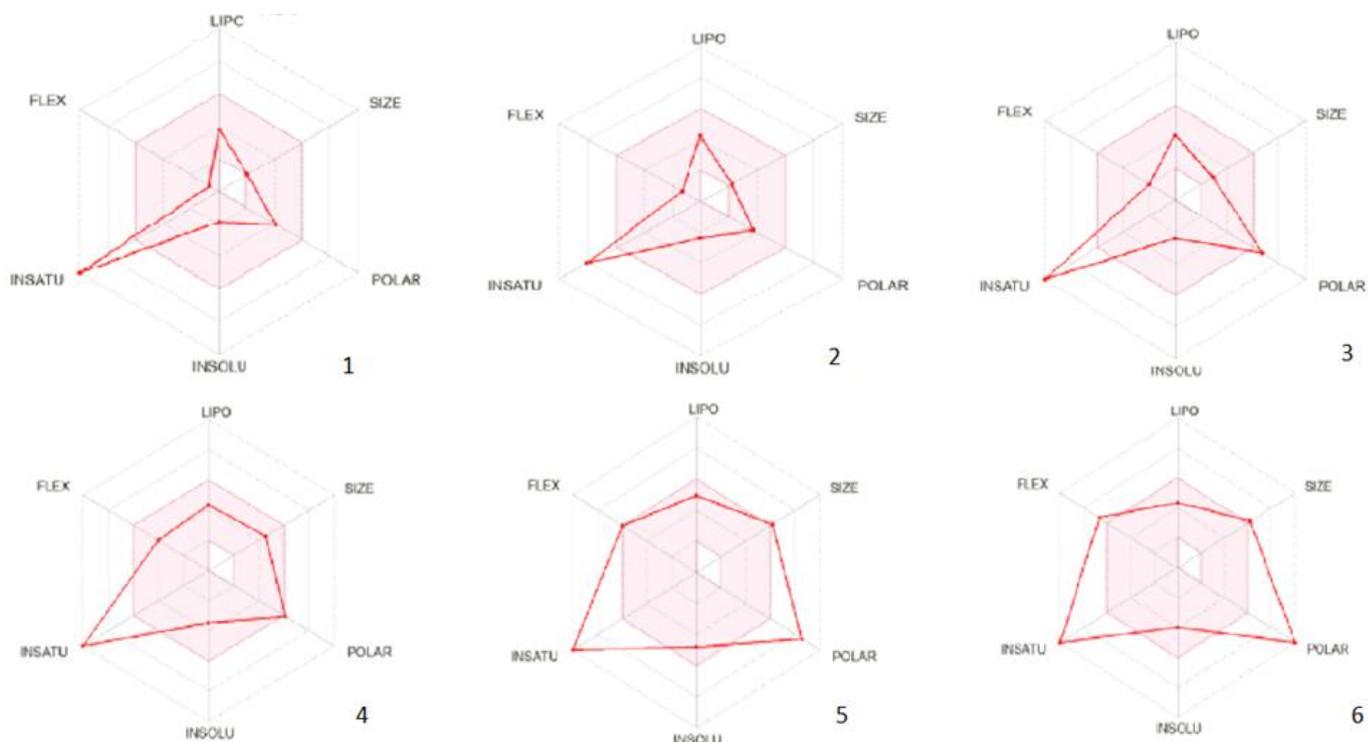


Рисунок 22 Радары биодоступности органических лигандов и их металлокомплексов. Розовая область представляет оптимальный диапазон физико-химических свойств: 1 – L^7 ; 2 – L^4 ; 3 – L^8 ; 4 – $Zn(L^7)_2$; 5 – $Fe(L^7)_3$; 6 – $Zn(L^8)_2$

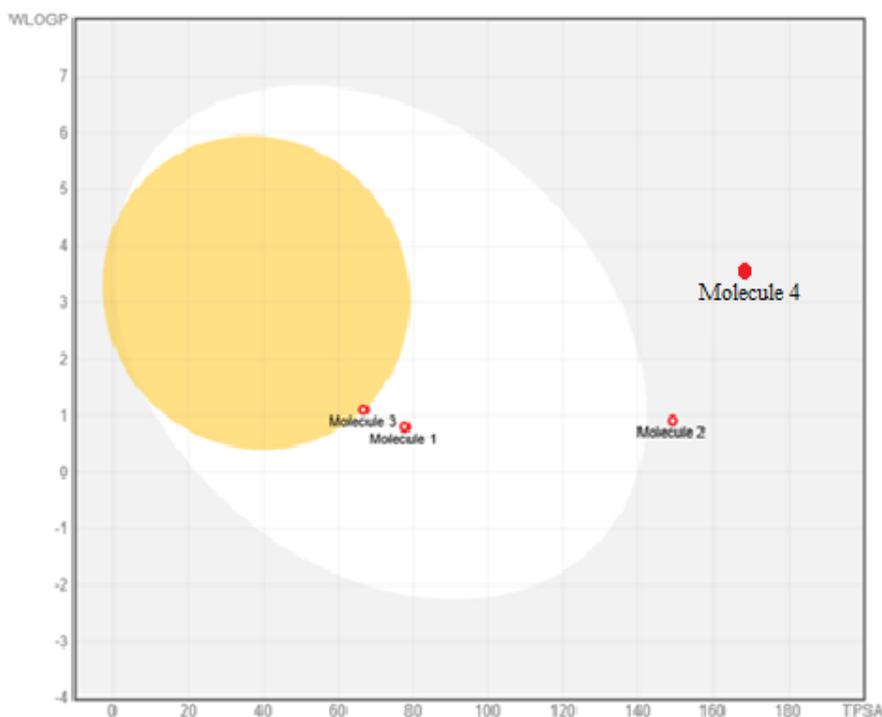


Рисунок 23 Моделирование возможных путей проникновения органических молекул в организм: 1 – L^7 ; 2 – L^8 ; 3 – L^4 ; 4 – $Fe(L^4)_3$

Как видно из Рисунка 23, соединение L^8 (3,5-динитросалициловая кислота) с высокой вероятностью не способно усваиваться организмом через желудочно-кишечный тракт в отличие от соединений L^4 и L^7 . При этом способность металлокомплексов к усвоению уменьшается по сравнению с исходными органическими молекулами. В наименьшей степени эта способность проявляется для комплексных соединений железа (III) и всех комплексных соединений 3,5-динитросалициловой кислоты (L^8).

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано и описано с применением современных методов анализа 31 комплексное соединение Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с тремя пиридингидроксикарбоновыми кислотами и пятью гидроксикарбоновыми кислотами, из которых 20 соединений выделено впервые. Установлено, что в зависимости от условий синтеза органические лиганды могут входить во внутреннюю сферу комплексов в виде бидентатно-хелатных лигандов или играть роль внешнесферных анионов.

2. Методами спектрофотометрического и потенциометрического титрования изучены процессы комплексообразования в растворах и показано, что пиридинкарбоновые кислоты способны к комплексообразованию катионами металлов в интервале pH 3 – 11, а гидроксикарбоновые кислоты только при pH >7. При этом в растворах образуются комплексные соединения состава ML, ML₂ и M₂L₃ средней и высокой устойчивости.

3. Определены молекулярные и кристаллические структуры трех не описанных ранее полиморфных форм органических лигандов, одного сокристаллизата и четырех комплексных соединений. Доказано существование нетрадиционного типа координации комплексного соединения цинка с 9,10-фенантролином и 3,5-динитросалициловой кислотой: координационное число 5, полиэдр – тетрагональная пирамида, 3,5-динитросалициловая кислота выступает в качестве противоиона.

4. Установлено, что процессы термического разложения синтезированных комплексных соединений начинаются при 125-360 °С, которые в некоторых случаях накладываются на процесс деструкции органических компонентов (до 775 °С). Конечными продуктами термического разложения являются микроразмерные оксиды соответствующих металлов (3-13 мкм). В случае прокаливании эквимольных смесей комплексных соединений двухвалентных металлов и соответствующих комплексов титана (IV) показано, что конечными продуктами разложения являются соответствующие наноразмерные перовскитоподобные титанаты (20-200 нм) с небольшой примесью оксида титана TiO₂ в форме анатаза. Для ряда наноразмерных образцов была определена площадь удельной поверхности.

5. Доказана возможность использования титаната никеля в качестве эффективного фотокатализатора разложения бромфенолового синего. Установлено, что титанат цинка при введении в косметические композиции усиливает действие органического УФ-фильтра, причем порошок, прекурсором которого были комплексные соединения ароматического лиганда L⁸, обладает большим синергетическим эффектом по сравнению с порошками, полученными при разложении комплексных соединений на основе гетероароматического лиганда L¹.

6. Показано, что композит, представляющий собой оксид графена и природный минерал вермикулит, модифицированные по разработанной методике наноразмерными частицами Fe₃O₄, проявляют хорошие адсорбционные свойства по отношению к метиленовому синему, конго красному и ализариновому красному, не уступающие известным литературным аналогам.

7. Изучение биологической активности *in silico* показали, что 2,3-дигидроксibenзойная кислота и 3-метоксисалициловая кислота, а также их комплексы с двухвалентными металлами могут рассматриваться как потенциальные фармакологические препараты с наиболее вероятным путем проникновения в организм через желудочно-кишечный тракт.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в рецензируемых журналах:

1. Cao, V. The Suitability of Fe₃O₄/Graphene Oxide Nanocomposite for Adsorptive Removal of Methylene Blue and Congo Red / V. Cao, P.A. Cao, **D.L. Han**, M.T. Ngo, Tr.X. Vuong, H.N. Manh // *Nature Environment and Pollution Technology*. – 2024. - V 23. - P. 255.
2. Nguyen, T. H. P. Cost-Effective Approach for Fabrication of High-Quality Expanded Vermiculite for Alizarin Red S Removal From Aqueous Media / T.H.P. Nguyen, P.A. Cao, **D.L. Han**, V.H. Nguyen, D.D. Nguyen, D.D. La // *ChemistrySelect*. - 2024. - V 9. - P. 1.
3. **Han, D.L.** Complexation of d-Metal Cations with Some Substituted Salicylic Acids and *in silico* Studies of Biological Activity of the Isolated Complexes / **D.L. Han**, M. Vasil'eva, N. Polyanskaya, O.V. Kovalchukova // *Pakistan Journal of Chemistry*. - 2025. - V 15. - P. 31.
4. **Han, D.L.** Complex Compounds of Ti(IV), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with 3-Hydroxypicolinic acid (3-HPA) and 3,5-Dinitrosalicylic Acid (3,5-DNSA) as Precursors of Nano-sized Oxides and Composites. Crystal structure of Cu(3-HPA)₂ and [Cu(Phen)₂Cl](3,5-DNSA) / **D.L. Han**, A. Utenyshev, G. Shilov, N. Lobanov, O.V. Kovalchukova // *Pakistan Journal of Chemistry*. - 2025. - V 15. - P. 47.
5. **Хан, З.Л.** Комплексные соединения никеля (II), меди(II) и титана(IV) с α-гидроксиароматическими кислотами как прекурсоры наноразмерных оксидов металлов / **З.Л. Хан**, И.Г. Братчикова, Н.Н. Лобанов, А.Н. Утеньшев, О.В. Авраменко, Н.Ю. Исаева, О.В. Ковальчукова // *Бутлеровские сообщения*. - 2024. - №2. - С. 40

Публикации в сборниках и материалах конференций.

6. **Хан, З.Л.** Синтез и комплексообразование арилгидразонов 4-оксопиразолов, содержащих фрагмент 4-хинолинкарбоновой кислоты / **З.Л. Хан**, Ю.Д. Лозовская, О.В. Авраменко, Д.Н. Кузнецов // *Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности*. – 2022. – С. 282.
7. **Хан, З.Л.** Комплексные соединения металлов с ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов / **З. Л. Хан**, К.С. Жустарева, Н.Н. Лобанов, О.В. Авраменко, И.Г. Братчикова, Н.Ю. Исаева // *II International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». Book of abstracts*. Россия, г. Москва, РУДН. – 2023. - С. 173.
8. Жустарева, К.С. Комплексные соединения цинка (II) с ароматическими кислотами как прекурсоры наноразмерного оксида цинка / К.С. Жустарева, **З.Л. Хан**, О.В. Авраменко, А.Н. Утеньшев // *Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2023)»*. Россия, г. Москва, РГУ им. А.Н. Косыгина. – 2023. - С. 39.
9. **Хан, З.Л.** Изучение процессов комплексообразования гидроксизамещенных ароматических и пиридинкарбоновых кислот с катионами металлов / **З. Л. Хан**, К.С. Жустарева, О.В. Авраменко, О.В. Ковальчукова // *Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика»*. Россия, г. Тверь, Тверской государственный университет. - 2024. - С. 301.

Хан Зуи Линь

Комплексные соединения Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с некоторыми ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами и их применение как прекурсоров наноразмерных оксидных фаз

Синтез оксидных наночастиц посредством термического разложения металлокомплексов с органическими лигандами представляет собой эффективный метод получения новых функциональных материалов.

В ходе проведенных исследований получено 31 координационное соединение Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с α -гидроксиароматическими и гетероароматическими кислотами, из которых 20 соединений получено впервые. Их структура и состав подтверждены с помощью современных методов элементного, спектрального анализа и рентгеноструктурного анализа. Исследование термической стабильности синтезированных комплексов показало, что при разложении этих соединений формируются наноразмерные оксиды металлов, включая ZnTiO₃ и NiTiO₃, обладающие контролируемыми морфологическими и поверхностными свойствами. Титанат никеля проявил высокую фотокаталитическую активность, а титанат цинка — выраженные УФ-поглощающие свойства и синергетический эффект с органическими фильтрами.

Согласно проведенному *in silico* моделированию, комплексы демонстрируют благоприятные фармакокинетические характеристики и низкую токсичность, что подтверждает их перспективность в синтезе наноматериалов для катализаторов, фотозащитных и экологически значимых применений.

Han Duy Linh

Complex compound of Ti (IV), Fe (III), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with several aromatic and heteroaromatic hydroxy acids and their application as precursors of nanosized oxide phases

The synthesis of oxide nanoparticles via thermal decomposition of metal complexes with organic ligands represents an efficient method for obtaining novel functional materials.

In this research, 31 coordination compounds of Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with α -hydroxyaromatic and heteroaromatic acids were obtained, including 20 compounds obtained for the first time. Their structure and composition were confirmed using modern methods of elemental, spectral analysis and X-ray diffraction analysis. Investigation of the thermal stability of the synthesized complexes showed that decomposition of these compounds formed nanoscale metal oxides, including ZnTiO₃ and NiTiO₃, exhibiting controlled morphological and surface properties. Nickel titanate exhibited high photocatalytic activity, while zinc titanate showed enhanced UV absorption and a synergistic effect when combined with organic UV filters.

According to *in silico* simulations, the complexes demonstrate favorable pharmacokinetic parameters and low predicted toxicity, supporting their potential for the synthesis of nanomaterials used in catalysis, photoprotection, and environmentally relevant applications.

Han Duy Linh

Complex compound of Ti (IV), Fe (III), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with several aromatic and heteroaromatic hydroxy acids and their application as precursors of nanosized oxide phases

1.4.1. Inorganic chemistry
(Chemical Sciences)

ABSTRACT

Dissertation for the scientific degree
candidate of chemical sciences

**Moscow
2025**

The work was carried out at the Department of General and Inorganic chemistry, Faculty of Physical, Mathematical and Natural Sciences, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba”.

Supervisor:

Kovalchukova Olga Vladimirovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Professor of the Department of General Chemistry,
Federal State Autonomous Educational Institution of
Higher Education «Peoples' Friendship University of
Russia named after Patrice Lumumba »

Official opponents:

Nikolsky Viktor Mikhailovich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Professor, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology,
Federal State Autonomous Educational Institution of
Higher Education “Tver State University”

Buslaeva Tatyana Maksimovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Professor, Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education “MIREA-Russian
Technological University”.

External reviewing organization:

Federal State Budgetary Institution of Science G.A.
Krestov Institute of Solutions of the Russian Academy
of Sciences, ISC RAS

The dissertation defense will take place “24” June 2025 at the meeting of the Council for the defense of doctoral and candidate dissertations 0200.002 ‘Chemical Sciences’ at the Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba at the address: Ordzhonikidze str. 3, hall 2.

The dissertation can be found in the Educational and Scientific Information Bibliographic Center of the Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba at the address: 117198, Moscow, Miklukho-Maklaya St., 6.

The abstract was sent “23” May 2025

Scientific Secretary of the Dissertation Council PDS
0200.002 “Chemical Sciences”,
Candidate of chemical sciences, Associate Professor



Markova E. B.

INTRODUCTION

Relevance of the work. Modern science is characterized by the ongoing modernization of technological processes, driven by the development of an innovative field—nanotechnology. It is defined as the design, characterization, and application of structures, devices, and systems through the control of shape and size at the nanometer scale (from 1 to 100 nm). Nanotechnology finds practical application in various areas of everyday life, such as electronics and materials science, as well as in chemistry, biology, and medicine. The industrial use of nanoparticles and nanomaterials is associated with their role as components in microelectronics, magnetic seals in engines, data carriers, catalysts for various processes, and in other domains.

Heterogeneous catalysts based on individual and modified oxides of transition metals are used in a wide range of scientific and technological fields, including chemical-technological processes and systems for the treatment of wastewater and polluted air from anthropogenic contaminants. Unlike homogeneous systems, they can be easily separated from the reaction mixture, do not contaminate it, and exhibit a broad spectrum of catalytic activity. Reducing the size of catalysts to the nanometer scale (from 1 to 100 nm) often enables the achievement of unique properties for their further practical application.

A promising method for obtaining nanosized oxide particles is the hydrothermal method, in which precursors (hydroxides, nitrates, carbonates, oxalates) are precipitated from aqueous solutions with subsequent calcination. The use of organic metal complexes is much more efficient. During decomposition of complex compounds of metals with organic ligands, a large amount of gaseous decomposition products (mainly CO₂ and H₂O) is released, which prevent oxide particles from sticking together into large agglomerates, resulting in a significant reduction in the size of oxide catalyst grains and improvement of their surface properties. From an economic perspective, it is important to reduce the temperature and processing time of precursors while maintaining the physicochemical properties of the resulting catalyst. Therefore, the search for optimal precursors based on low-cost raw materials and the optimization of methods for producing highly efficient nanoscale catalysts represent a relevant and pressing challenge.

Degree of development of the topic. The analysis of the known literature on the topic of the study indicates that inorganic salts or freshly precipitated metal hydroxides are usually used for the synthesis of nanosized metal oxides by the hydrothermal method. In previous studies conducted at the Department of General Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, the potential of using coordination compounds derived from N-nitrosohydroxylamine and certain dihydroxyaromatic compounds for this purpose was explored. The use of α -hydroxyaromatic acids for the synthesis of metal complexes and their further thermal decomposition to isolate nanosized metal oxides is an actual direction of research. Due to the presence of a carboxyl group and a hydroxyl group in adjacent positions, these compounds are capable of forming chelate complexes with most metal cations. The low decarboxylation temperatures and subsequent decomposition of the metal complexes enable the targeted production of nanoscale oxides without environmental pollution or the introduction of additional impurities into the final product. The significant reduction in the processing temperature of metal-complex precursors during the synthesis of nanoscale oxide materials is also a key factor contributing to the technological and economic attractiveness of this method. Furthermore, α -hydroxyaromatic and heteroaromatic acids are commercially available, which is an important consideration for the industrial production of catalysts using the developed technology. Despite the overall appeal of this approach, further research is required to develop and optimize the processes of metal complex synthesis and isolation in order to make well-founded decisions regarding its potential practical application. This includes determining the optimal ratios of components and synthesis conditions, as well as studying the stability of the synthesized complexes and their thermal stability ranges.

Statement of the task and aims of the study. The aim of the present study was to synthesize new coordination compounds of Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with a series of α -hydroxyaromatic and heteroaromatic acids based on benzene and pyridine rings; to investigate their physicochemical properties and thermal stability; and to evaluate their potential use in the production of nanoscale oxide materials for various functional applications.

To achieve this goal, the following tasks must be addressed:

a) Study the processes of complexation in solutions, determine the composition of complexes and their formation constants, reveal the dependence of complexation on the physicochemical characteristics of the central ion and organic ligands;

b) Optimize methods of synthesis and isolate individual complex compounds, characterize them using modern physicochemical methods of analysis, including spectral methods and X-ray phase analysis;

c) Establish the conditions for the formation of nanosized metal oxides of different morphologies;

d) Study the catalytic activity of the synthesized compounds.

The study employed modern chemical and physicochemical research methods, including elemental analysis, potentiometric titration, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis, infrared (IR) and electronic spectroscopy, as well as electron microscopy.

Scientific novelty. By modified methods 31 complex compounds Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) and Ti(IV) with a number of heteroaromatic and aromatic α -hydroxycarboxylic acids were synthesized and identified, 20 of which were obtained for the first time, their composition and structure were established. The molecular and crystalline structures of four new coordination compounds and two organic ligands were thoroughly investigated by X-ray diffraction analysis. The composition and stability constants of the complexes in aqueous-ethanol solutions were determined. Conditions for the formation of metal oxide nanoparticles with various morphologies were identified, and their catalytic activity in the photodegradation of phenol-containing compounds was demonstrated. In silico modeling showed that the incorporation of metal cations into complexes with hydroxyaromatic acids does not alter the biological activity of the ligands and does not introduce additional toxic properties.

Scientific and practical significance. The theoretical and experimental results and conclusions contribute to the field of coordination chemistry of transition metals and metal complexes with hydroxyaromatic carboxylic acids. The structural and spectral characteristics of the organic ligands and their metal complexes will be included in relevant reference materials, reviews, and monographs. The obtained results on the thermal decomposition of metal complexes will be applied in the synthesis and modification of nanoscale metal oxide catalysts.

Methodology and methods of research. The methodology of this study is determined by the solution of the tasks and fulfillment of the research objectives: literature search on the issue and justification of the research objects selection, synthesis methods of coordination compounds and their analysis methods. The oxide phases obtained from thermal treatment of precursors were studied by a combination of research methods to determine their composition, homogeneity and potential photocatalytic properties.

Provisions for the defense

1. Investigation of complexation processes of certain 3d-metals with α -hydroxyaromatic and heteroaromatic acids, determination of the metal complexes composition in solutions, their formation constants, revealing the dependence of metal complexes stability on the physicochemical characteristics of the complexing agent and organic ligands.

2. Optimization of synthesis methods for metal complexes, isolation of crystalline phases, spectral characteristics of metal complexes.

3. Determination of the crystal and molecular structures of four metal complexes and three organic ligands.

4. Evaluation of the potential use of the isolated compounds as precursors for the synthesis of nanosized metal-oxide phases and their further application as efficient catalysts and UV filters.

5. Evaluation of the sorption activity of oxide phases obtained from inorganic precursors.

Reliability of the results. The validity of the obtained results is established through the application of a set of modern independent research methods and certified measuring instruments, the use of mathematical statistics methods for processing the obtained data, the reproducibility of experiments, and the consistency of the conclusions with existing scientific concepts.

Author's personal contribution. The personal contribution of the author consists in setting up the experimental procedure, performing synthetic, spectrophotometric, potentiometric studies, assigning bands of IR absorption spectra, analyzing the results of XRD, X-ray crystallography and thermal analysis, writing all sections of the thesis, discussing and formulating the main conclusions of the results of the work.

Approbation of the study The key results of the work were reported and discussed at international and Russian conferences, including “Modern trends in the development of chemical technology, industrial ecology and environmental safety” (St. Petersburg, April 07-08, 2022), All-Russian scientific conference of young researchers with international participation “Innovative development of techniques and technologies in industry (INTEX-2023)” (Moscow, April 17-20, 2023), II International scientific conference “Catalysis for a Sustainable World” (Moscow, December 12-15, 2023), Fourteenth All-Russian scientific conference with international participation “Chemical thermodynamics” (Moscow, December 12-15, 2023), Fourteenth All-Russian scientific conference with international participation “Chemical thermodynamics” (St. Petersburg, April 12-15, 2023), All-Russian scientific conference with international participation “Chemical thermodynamics” (Moscow, April 17-20, 2023).

Publications. There are 9 published works on the subject of the thesis, 5 of them in scientific journals indexed in international databases and in editions from the VAK List recommended by the Academic Council of PFUR.

Compliance with the passport of specialty. The dissertation research corresponds to the passport of specialty 1.4.1 Inorganic chemistry, namely item 3 Chemical bonding and structure of inorganic compounds; item. 7 Complexation processes and reactivity of coordination compounds, reactions of coordinated ligands.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, literature review, experimental part, discussion of results, conclusions and a reference list containing 136 titles. It is set out on 128 pages and includes 58 figures and 15 tables.

MAIN CONTENT OF THE THESIS

1 Literature review

The first chapter of the thesis contains the analysis of literature data on the structure, properties and complexation processes of hydroxyaromatic acids of carbocyclic and heterocyclic series, and also the use of metal complex compounds with organic ligands as precursors of nanosized metal oxides. Based on the analysis of the available literature on the research topic, conclusions were made regarding the relevance of further research in the selected area.

2 Experimental part

The initial substances for the synthesis of complex compounds were inorganic salts of 3d-metals: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; titanium (IV) tetrabutoxide $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, and organic ligands - aromatic and heteroaromatic hydroxy acids (Figure 1) and 9,10-phenanthrene chloride monohydrate.

All compounds used in this study are commercially available, have a purity of at least 99% and were used without additional purification.

The synthesis of complex compounds was carried out according to the following methods.

1. To 10 mL of ethanol solution containing 1 mmol of heteroaromatic hydroxy acid ($\text{L}^1 - \text{L}^3$) was slowly added 5 mL of aqueous solution containing 0,5 mmol of the corresponding inorganic metal salt or $\text{TiO}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. The resulting solutions were heated with vigorous stirring on a water bath (60°C) for 1 h and kept at room temperature until crystallization began. The precipitates were filtered, washed with a small amount of cold ethanol and dried at 100°C to constant weight. The yield was 70-80%.

2. To 10 mL of ethanol solution containing 1 mmol of aromatic hydroxy acid ($\text{L}^4 - \text{L}^8$) was slowly added 5 mL of aqueous solution containing 0,5 mmol of the corresponding inorganic metal salt or $\text{TiO}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. The obtained solutions were heated with vigorous stirring on a water bath (60°C) for 1 hour, with the addition of dilute aqueous sodium hydroxide solution the pH of the solutions was adjust to 7 (control by universal indicator) and kept at room temperature until crystallization began. The precipitates were filtered, washed with a small amount of cold ethanol and dried at 100°C to constant weight. The yield is 50-65%.

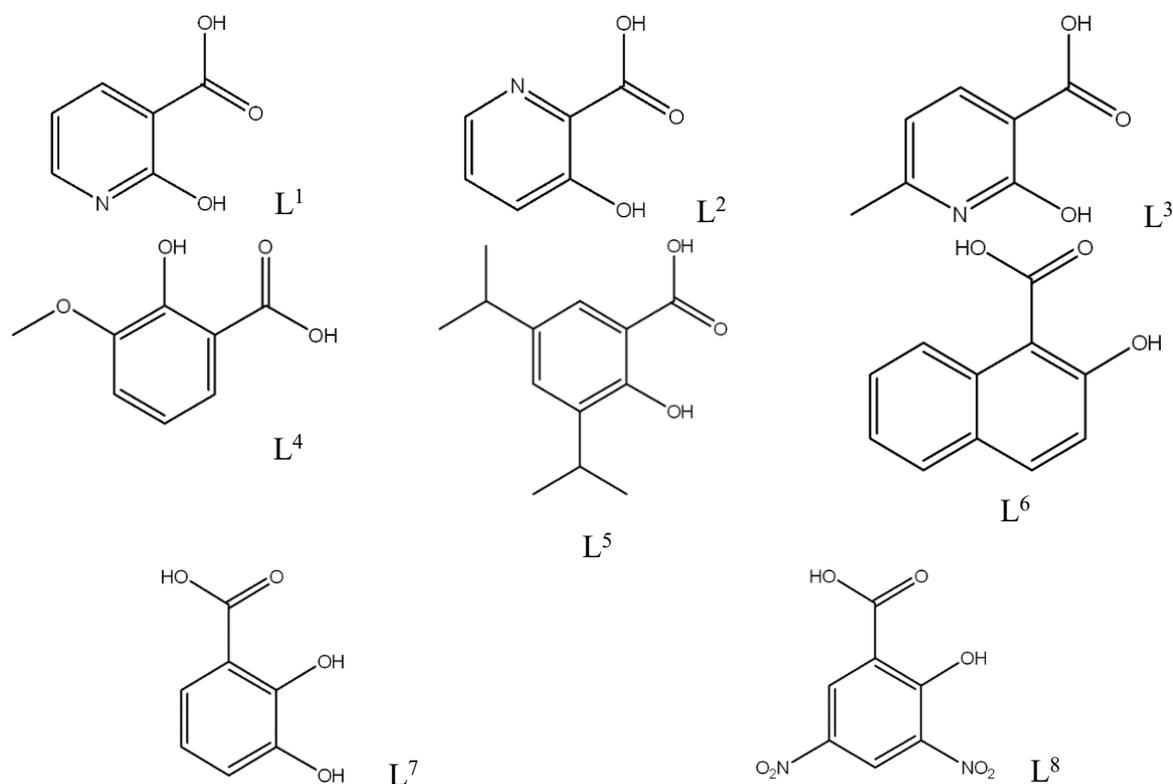


Figure 1 Organic ligands used in this study

3. An ethanol solution containing 0,5 mmol of 1,10-phenanthroline chloride monohydrate (0,1173 g) was neutralized by an aqueous NaOH solution (molar ratio 1:1). To the resulting solution was added 5 mL of an ethanolic solution containing 0.5 mmol of the corresponding hydroxyaromatic acid (L^7 or L^8). The resulting solution was slowly added to 5 mL of an aqueous solution containing 0.5 mmol of the corresponding inorganic salt (CuCl_2 , ZnCl_2 or FeCl_3). The resulting solution was heated on a water bath to 60°C , stirred vigorously at this temperature for 1 h and kept at room temperature until crystallization began. The precipitate was filtered, washed with a small amount of cold ethanol and dried at 100°C to constant weight. The yield is 80-85%.

A total of 31 complex compounds were isolated by the above methods and assigned the following formulas based on the results of elemental analysis: $\text{Cu}(L^1)_2$ (I), $\text{Co}(L^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Zn}(L^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{TiO}(L^1)_2$ (IV), $\text{Ni}(L^2)_2$ (V), $\text{Cu}(L^2)_2$ (VI), $\text{Zn}(L^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VII), $\text{TiO}(L^2)_2$ (VIII), $\text{Cu}(L^3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IX), $\text{Ni}(L^3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X), $\text{Fe}(L^3)_2 \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XI), $\text{Ni}(L^4)_2$ (XII), $\text{Cu}(L^4)_2$ (XIII), $\text{Zn}(L^4)_2$ (XIV), $\text{TiO}(L^4)_2$ (XV), $\text{Ni}(L^5)_2$ (XVI), $\text{Cu}(L^5)_2$ (XVII), $\text{Ni}(L^6)_2$ (XVIII), $\text{TiO}(L^6)_2$ (XIX), $\text{Cu}(L^7)_2$ (XX), $\text{Ni}(L^7)_2$ (XXI), $\text{Co}(L^7)_2$ (XXII), $\text{TiO}(L^7)_2$ (XXIII), $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(L^7)_2]$ (XXIV), $\text{Cu}(L^8)_2$ (XXV), $\text{Ni}(L^8)_2$ (XXVI), $\text{Zn}(L^8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXVII), $\text{TiO}(L^8)_2$ (XXVIII), $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}](L^8)$ (XXIX), $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}](L^8)$ (XXX), $[\text{Fe}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2](L^8)$ (XXXI).

The experimental part of the thesis also contains a description of the methods of investigation of the isolated compounds (X-ray crystallography¹, X-ray diffraction², spectrophotometric, potentiometric, thermogravimetric³, SEM and EDX analysis), the conditions of registration of electronic and IR spectra⁴ and

¹ X-ray structure analysis of single crystals was carried out by Doctor of Chemical Sciences Prof. Khrustalev V.N. (Department of General and Inorganic Chemistry, PFUR) and Candidate of Chemical Sciences Senior Researcher Utenyshev A.N. (Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences).

² X-ray diffraction analysis was carried out by Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Lobanov N.N. (Department of General and Inorganic Chemistry, PFUR).

³ Thermogravimetric analysis was carried out by Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Bratchikova I.G. (Department of Physical and Colloidal Chemistry, PFUR).

⁴ The IR absorption spectra were recorded by Candidate of Chemical Sciences Tereshina T.A. (Department of General and Inorganic Chemistry, PFUR).

methods of studying their properties (magnetic⁵, sorption and catalytic activity, modeling of potential biological activity and toxicity⁶).

3 Results and discussion

3.1 Study of complexation processes of aromatic and heteroaromatic hydroxy acids with metal cations

In order to optimize the methods of synthesis of complex compounds by spectrophotometric and potentiometric analysis, the processes of complexation of aromatic and heteroaromatic hydroxy acids with metal cations have been studied in detail.

The electronic absorption spectra of ethanol solutions of pyridine hydroxyaromatic acids L¹, L² and L³ are characterized by three main absorption bands in the region of 326 (lg ϵ_1 3,89); 234 (lg ϵ_2 3,83); 204 (lg ϵ_3 4,01) nm for L¹; 330 (lg ϵ_1 4,03); 236 (lg ϵ_2 3,86); 203 (lg ϵ_3 4,08) nm for L² and 304 (lg ϵ_1 3,83); 227 (shoulder); 205 (lg ϵ_3 4,12) nm for L³, respectively. When ethanol solutions of L¹-L³ are titrated with NaOH solution, there is a hypsochromic shift of the main absorption bands ($\Delta\lambda$ 34, 35 and 9 nm for L¹, L² and L³, respectively) and a significant decrease in their intensity (Figure 2).

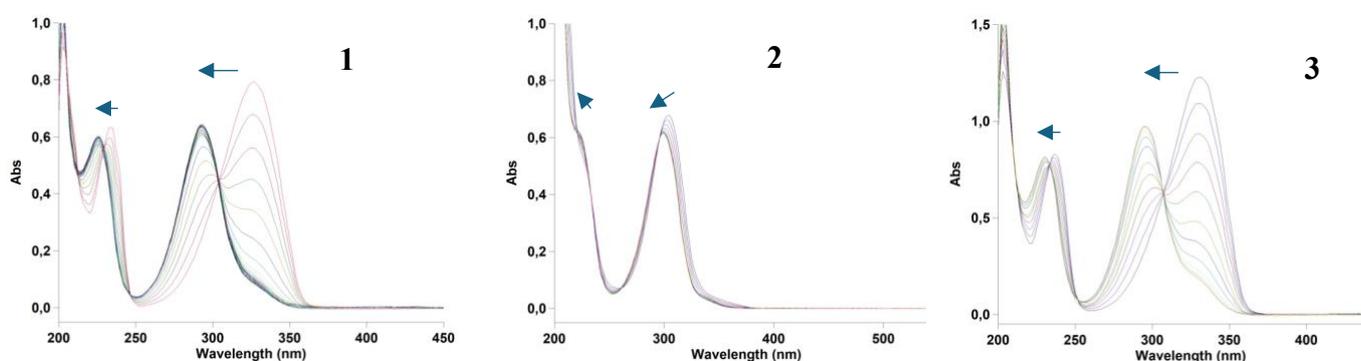


Figure 2 Change in the electronic absorption spectra of ethanol solutions L¹ (1) L² (2) and L³ (3) during gradual addition of aqueous NaOH solution

The behavior of hydroxyaromatic acids of the carbocyclic series when their ethanolic solutions are titrated with NaOH solution is similar, but the shift of the long-wavelength absorption bands is considerably smaller (8-10 nm) with a slight decrease in their intensity.

The nature of the change in the electronic absorption spectra of ethanol solutions of L¹-L⁸ upon gradual addition of metal salts (Figure 3) corresponds to the change in their spectra upon deprotonation, which is consistent with the fact that the process of complexation is accompanied by ionization of ligands. The shift of long-wavelength absorption bands in the case of pyridine hydroxycarboxylic acid derivatives L¹-L³ (7-26 nm depending on the nature of the metal and organic molecule) is larger than in the case of their carbocyclic analogs L⁴-L⁸ (2-7 nm).

According to the results of spectrophotometric titration, saturation curves were plotted and the compositions of complexes in solutions (ML_n) and their formation constants (lg β) were calculated. The results of calculations are summarized in Table 1.

By the method of potentiometric titration it has been established that for pyridinecarboxylic acids the process of complex formation begins in acidic medium, and for aromatic acids in neutral or slightly alkaline medium, which can be explained by the presence of an additional coordination center on the nitrogen atom of ligands of the pyridine series (Figure 4). The decrease in the pH of the medium when NaOH is added to mixtures of ligands with metal salts compared to individual organic compounds indicates that mobile (acidic) hydrogen atoms in the ligand molecules are replaced by metal cations.

⁵ Magnetic measurements were carried out at the Joint Russian-Vietnamese Tropical Scientific and Technological Research Center (Vietnam).

⁶ Simulation of biological activity and toxicity of compounds was carried out by Vasilieva M.I. (Department of Inorganic and Analytical Chemistry, the Russian State University named after A.N. Kosygin).

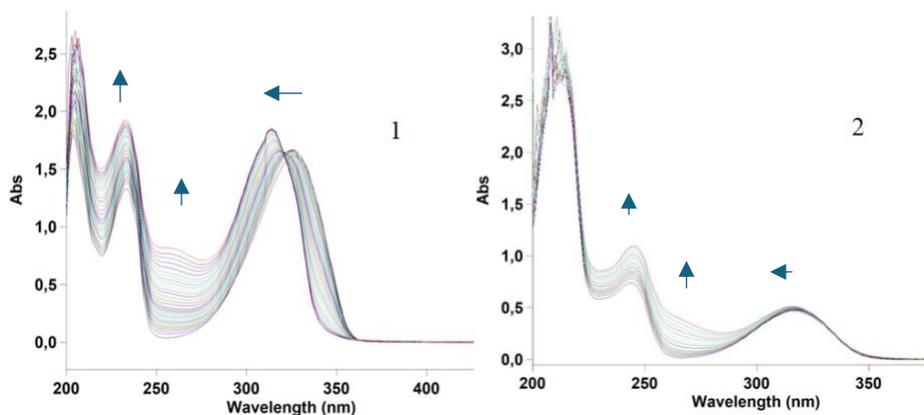


Figure 3 Changes in the electronic absorption spectra of L¹ (1) and L⁵ (2) on gradual addition of CuCl₂ solution

Table 1 Composition and formation constants of complex compounds of metal cations with L¹-L⁸

M ⁿ⁺	n (ML _n)	lgβ	lgβ/n	M ⁿ⁺	n (ML _n)	lgβ	lgβ/n
L¹				L⁵			
Cu ²⁺	2	10,74 ± 0,12	5,37	Cu ²⁺	2	14,28 ± 0,06	7,14
Co ²⁺	2	9,71 ± 0,21	4,86	Co ²⁺	1	6,34 ± 0,12	6,34
Zn ²⁺	2	10,59 ± 0,03	5,28	Zn ²⁺	2	17,48 ± 0,25	8,74
Ni ²⁺	1	6,46 ± 0,15	6,46	Ni ²⁺	1	8,76 ± 0,05	8,76
Fe ³⁺	1	7,21 ± 0,52	7,21				
L²				L⁶			
Cu ²⁺	2	14,29 ± 0,12	7,15	Cu ²⁺	2	16,59 ± 0,06	8,28
Co ²⁺	2	14,59 ± 0,22	7,25	Co ²⁺	1	10,18 ± 0,45	10,18
Zn ²⁺	2	13,61 ± 0,05	6,80	Zn ²⁺	2	15,46 ± 0,28	7,73
Ni ²⁺	2	19,16 ± 0,41	9,58	Ni ²⁺	2	18,93 ± 0,08	9,46
Fe ³⁺	1,5	9,28 ± 0,14	6,19	Fe ³⁺	1	6,17 ± 0,09	6,17
L³				L⁷			
Cu ²⁺	2	8,45 ± 0,11	4,27	Cu ²⁺	2	10,48 ± 0,20	5,24
Co ²⁺	2	8,71 ± 0,09	4,36	Co ²⁺	2	10,64 ± 0,37	5,32
Zn ²⁺	2	13,61 ± 0,13	6,80	Zn ²⁺	2	12,23 ± 0,03	6,11
Ni ²⁺	2	17,57 ± 0,95	8,78	Ni ²⁺	1	7,24 ± 0,09	7,24
Fe ³⁺	1,5	9,79 ± 0,07	6,53	Fe ³⁺	1	4,30 ± 0,06	4,30
L⁴				L⁸			
Cu ²⁺	2	15,03 ± 0,03	7,51	Cu ²⁺	1	6,47 ± 0,10	6,47
Co ²⁺	1	7,30 ± 0,24	7,30	Co ²⁺	1	7,81 ± 0,25	7,81
Zn ²⁺	2	18,73 ± 0,09	9,36	Zn ²⁺	2	17,06 ± 0,27	8,53
Ni ²⁺	1	10,61 ± 0,09	10,61	Ni ²⁺	1	8,47 ± 0,15	8,47
				Fe ³⁺	1	7,12 ± 0,34	7,12

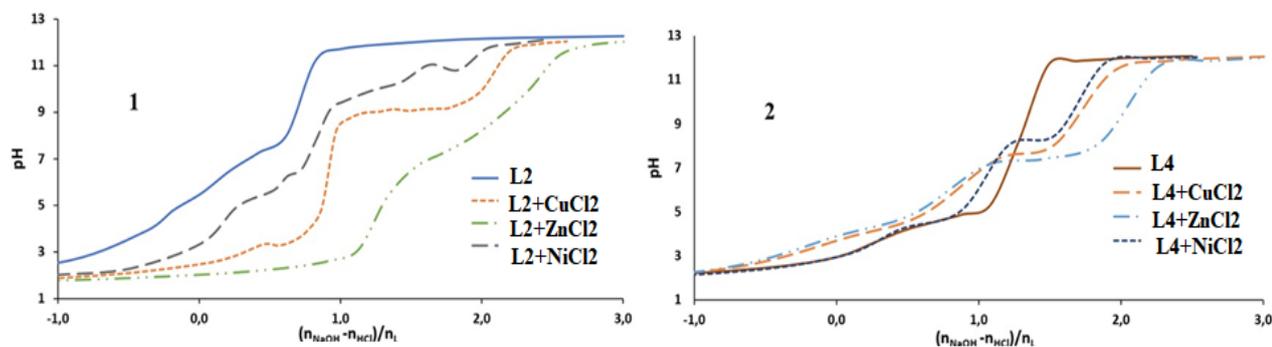


Figure 4 Potentiometric titration curves of L^2 , L^4 and their equimolar mixtures with metal salt solutions by NaOH solution

3.2 Characterization of metal complexes isolated in the crystalline state

The study of complexation processes in solutions allowed us to optimize the methods of synthesis of complex compounds: the ratio of components, pH of the solution. In the process of synthesis, a number of compounds were isolated in the form of single crystals and studied by XRD method.

From neutral aqueous-ethanol solutions, 11 complex compounds of metals with α -hydroxypyridinecarboxylic acids L^1 - L^3 were isolated. The compounds $Cu(L^2)_2$ and $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ were characterized by X-ray diffraction analysis (Figure 5).

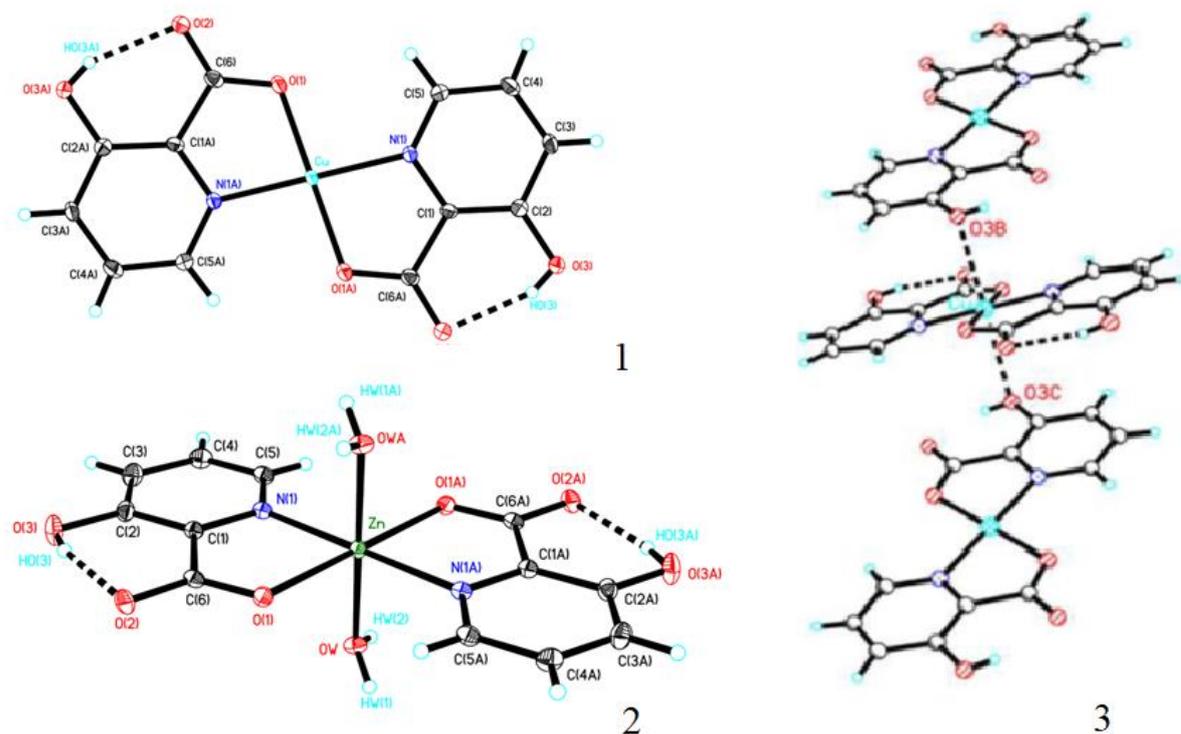


Figure 5 Molecular structure of $Cu(L^2)_2$ (1), $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ (2), formation of intermolecular contacts in $Cu(L^2)_2$ crystal (3)

As can be seen, the coordination of organic ligands takes place with the participation of the pyridine nitrogen atom and one of the oxygen atoms of the deprotonated carboxyl group. The second oxygen atom of this group forms a strong intramolecular hydrogen bond with the hydrogen atom of the neighboring hydroxyl group. The water molecules in the zinc complex enter the inner sphere, completing the coordination of the central atom to 6. In the crystal, the copper atom forms two additional intermolecular contacts with oxygen atoms O(3B) and O(3C) to form a pseudo-octahedral structure. The distances of $CuO(3B)$ and $CuO(3C)$ are

2,707(1) Å. There are no intermolecular interactions in the $Zn(L^2)_2 \cdot 2H_2O$ crystal. It should be noted that the obtained results do not inconsistent with the available literature.

Due to the fact that complexation of aromatic α -hydroxy acids starts only in weakly alkaline solutions, single crystals of uncoordinated ligands are isolated instead of complex compounds when the synthesis is conducted without changing the pH of the stock solutions. In the process of work, we managed to isolate and characterize by XRD the previously undescribed modifications of 2,3-dihydroxybenzoic acid (L^7) and 3,5-dinitrosalicylic acid (L^8), as well as the co-crystallized of 3,5-dinitrosalicylic acid with 1,10-phenanthroline (Figure 6). The bond lengths in the organic molecules are standard and do not differ from those known for other hydroxyaromatic acids. Stabilization of crystal packing proceeds with the participation of intra- and intermolecular hydrogen bonds.

In the structure of L^8 -Phen (Phen - 1,10-phenanthroline), one of the mobile protons of 3,5-dinitrosalicylic acid is localized near the nitrogen atom of the phenanthroline fragment, forming an ion pair of the composition $(HPhen)^+(L^8)^-$. Ionization of the hydroxyl group in the 3,5-dinitrosalicylate anion leads to a significant shortening of the corresponding C-O bond from 1,3289(14) Å in the non-ionized molecule to 1,296(5) Å in its anionic form.

Since single crystals of complex compounds with hydroxyaromatic acids could not be isolated, a modified synthesis was performed using a second ligand, 1,10-phenanthroline (Phen).

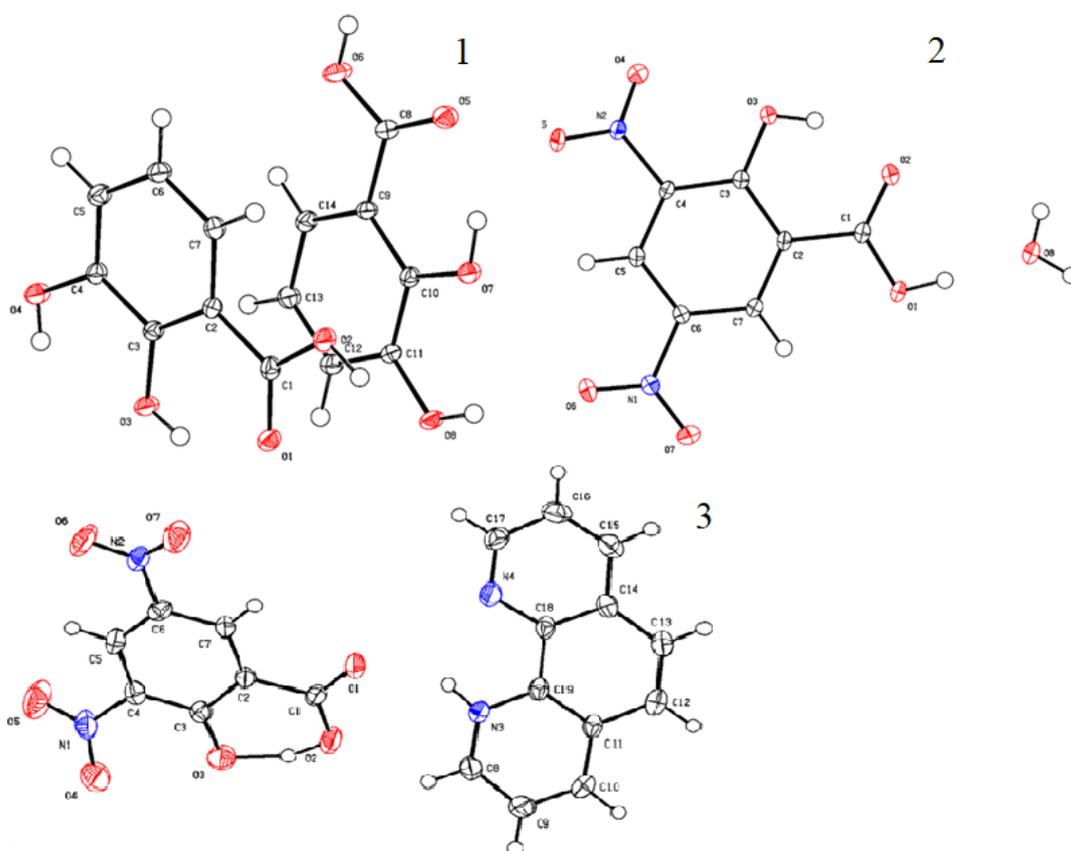


Figure 6 Molecular structures of L^7 (1), L^8 (2) and the co-crystallized of L^8 with 1,10-phenanthroline

From aqueous-ethanol solutions containing equimolar amounts of copper or zinc chlorides, 3,5-dinitrosalicylic acid (L^8) and 1,10-phenanthroline (Phen), green needle-shaped crystals of $[Cu(Phen)_2Cl]L^8$ and yellowish needle-shaped crystals of $[Zn(Phen)_2Cl]L^8$, which were studied by XRD (Figure 7), were obtained by partial evaporation of the solvent.

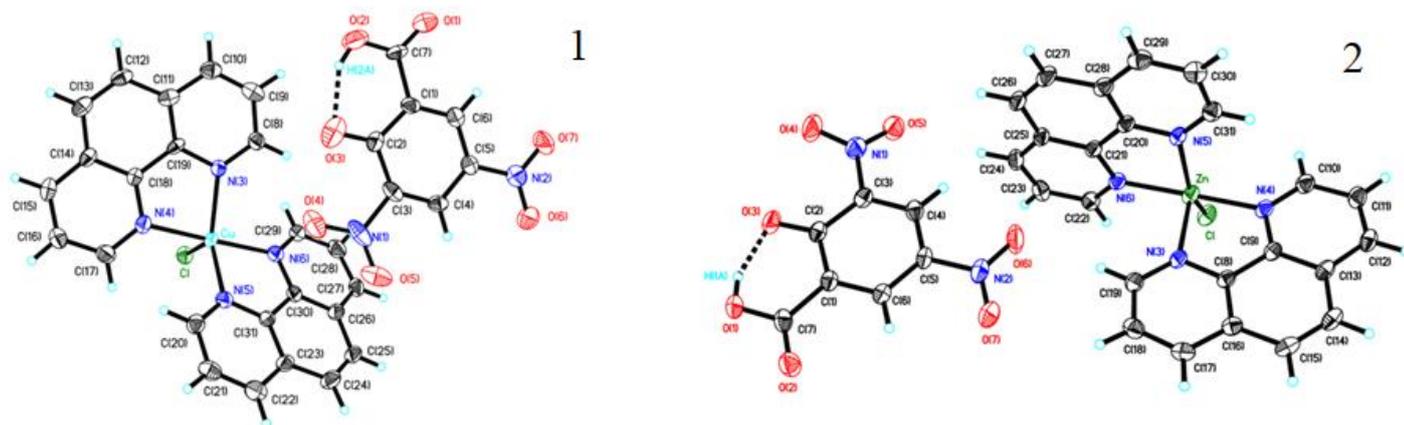


Figure 7 Structure of the compounds $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ (1) and $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ (2)

The coordination sphere of copper cation is formed by four nitrogen atoms of two phenanthroline molecules and one chloride anion. The coordination number of copper is 5, the coordination polyhedron is a square pyramid. This kind of coordination is characteristic of copper (II) complexes with organic and inorganic ligands. The Cu-N(Phen) bond lengths are 2,005(7); 2,019(6); 2,079(7) and 2,079(7) Å, respectively, and practically coincide with the bond lengths of other known copper (II) complexes with phenanthroline. The axial Cu-Cl bond length is slightly longer than the Cu-N bond and is 2,352(2) Å. The monoanion of 3,5-dinitrosalicylic acid plays the role of an outer-sphere ligand, its electron-donor fragments do not participate in the formation of coordination or hydrogen bonds with the complex cation. However, the distance between the copper atom and one of the oxygen atoms of the nitro group of the organic anion in position 3 (3,808 Å) can probably indicate the existence of a very weak axial contact, which brings the Cu(II) coordination polyhedron closer to a strongly distorted octahedron with one elongated axial bond. 3,5-Dinitrosalicylate anion is deprotonated at the hydroxyl group. This leads to the fact that the corresponding C-O bond is strongly shortened (1,269(3) Å) and in character approaches a double C=O bond, which means that one unshared pair of electrons of the oxygen atom is conjugated to the benzene ring. In the L^8 anion, there is also a strong hydrogen bond involving the hydrogen atom of the carboxyl group and the oxygen atom of the deprotonated hydroxyl group. This interaction probably prevents the formation of coordination bonds with the copper (II) cation.

A particular interest is the crystal structure of $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$, in which the zinc atom displays an uncharacteristic coordination number 5 and forms a square pyramid coordination polyhedron. The unit cell includes one mono-charged complex $[\text{Zn}(\text{Phen})_2\text{Cl}]^+$ and the monoanion of 3,5-dinitrosalicylic acid (L^8) as counterion. There is no coordination or hydrogen bonding between the organic anion and the complex cation. The central ion has a coordination number of 5 and forms a polyhedron square pyramid. The basic plane contains a zinc atom, three nitrogen atoms of two phenanthroline ligands and a chloride anion. The Zn-N distances are 2,0037(19); 2,0056(19); 2,071(2) Å, the Zn-Cl bond length is slightly longer (2,2698(7) Å). The azimuthal Zn-N bond (2,188(2) Å) is almost 0,2 Å longer. This bond distribution indicates a significant distortion of the polyhedron in contrast to the copper complex $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{L}^8$ described above. As a consequence, the two phenanthroline fragments do not lie in the same plane, but are almost perpendicular to each other. The mobile hydrogen atom of the organic monoanion is localized on the carboxyl group and forms a strong intramolecular hydrogen bond with the nearby ionized hydroxyl group ($d(\text{O}-\text{H})$ 0,840; $d(\text{H}\cdots\text{O})$ 1,688; $d(\text{O}\cdots\text{O})$ 2,476 Å; $\angle\text{OHO}$ 155,17 deg). The C-O bonds in the carboxyl moiety are nonequivalent and are 1,314(3) Å (C-OH) and 1,213(3) Å (C=O). The length of the C-O bond in the ionized hydroxyl group (1,269(3) Å) indicates a strong pairing of one unshared pair of oxygen electrons with the benzene ring. No intermolecular hydrogen bonds and short contacts were found in the crystal.

It should be noted that there is practically no information on complex compounds incorporating pentacoordinated zinc atoms in the literature. The crystal structures of bis-o-semiquinone complexes of zinc with certain bidentate N-donor ligands, for instance, phenazine and 4,4'-bipyridyl, can be given as an example.

The information obtained on the crystal structures of a number of isolated complexes made it possible to explain the changes in the IR absorption spectra of organic ligands during complexation and to propose the structures of complex compounds isolated in the form of powders. Because the principal characteristic band in the IR absorption spectra are the valence vibration bands of carboxyl groups, the main attention was paid

to their attribution. The positions of the valence vibrational bands of the carbonyl group in the IR spectra of organic ligands $L^1 - L^8$ and their metal complexes are given in Table 2.

The IR spectra of organic molecules containing 2-hydroxypyridine fragments (L^1 and L^3) have a broad asymmetric band in the spectra with a maximum at 1694-1695 cm^{-1} and a shoulder at 1750/1730 cm^{-1} . It is commonly known that 2-hydroxypyridines usually exist in the α -pyridone form, so it can be assumed that the hydrogen atom of the hydroxyl group can transfer to the pyridine nitrogen atom, and the C-O bond length of the deprotonated hydroxyl group shortens, as was demonstrated in the analysis of crystal structures of metal complexes, and acquire a significant double character. The carboxyl group is not protonated, the C-O fragment is not involved in hydrogen bond formation and appears in the IR spectra in the region of 1750 and 1730 cm^{-1} for L^1 and L^3 , respectively. When coordinated with metals, a metal-chelate cycle involving hydroxyl and carboxyl groups is likely to be formed, and a shift of the valence vibration band of the carbonyl group to the low-frequency region is observed in the IR spectra. In the case of compound L^2 , in which the hydroxyl group is in position 3 relative to the pyridine cycle, the formation of a pyridone structure probably does not occur. The transfer of the proton of the carboxyl group to the nitrogen atom of the cycle is not excluded. In this case, the carboxyl group is deprotonated and the IR spectra show bands of valence symmetric and antisymmetric vibrations of the carboxylate anion: 1656 and 1700 cm^{-1} .

Table 2 Position of the valence vibration bands of the carbonyl group (cm^{-1}) in the IR spectra of organic ligands $L^1 - L^8$ and their metal complexes (KBr tablets)

Ligand	Compounds	$\nu_{\text{C=O}}$	Ligand	Compounds	$\nu_{\text{C=O}}$
L^1	L^1	1695, 1750	L^5	L^5	1647
	$\text{Cu}(L^1)_2$	1637		$\text{Ni}(L^5)_2$	1647
	$\text{Co}(L^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1644		$\text{Cu}(L^5)_2$	1645
	$\text{Zn}(L^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1653	L^6	L^6	1634
	$\text{TiO}(L^1)_2$	1625		$\text{Ni}(L^6)_2$	1628
L^2	L^2	1656, 1700	L^7	$\text{TiO}(L^6)_2$	1618
	$\text{Ni}(L^2)_2$	1653		L^7	1676
	$\text{Cu}(L^2)_2$	1645	$\text{Co}(L^7)_2$	1575	
	$\text{Zn}(L^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1653	$\text{Cu}(\text{Phen})_2(L^7)_2$	1581	
	$\text{TiO}(L^2)_2$	1675	L^8	L^8	1620
L^3	$\text{Cu}(L^3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1683, 1606		$\text{TiO}(L^8)_2$	1587
	$\text{Ni}(L^3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1588		$[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}] \cdot L^8$	1615
	$\text{Fe}(L^3)_2\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1614	$[\text{Fe}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]L^8$	1608	
L^4	L^4	1647			
	$\text{Ni}(L^4)_2$	1645			
	$\text{Cu}(L^4)_2$	1645			
	$\text{Zn}(L^4)_2$	1640			
	$\text{TiO}(L^4)_2$	1645			

X-ray diffraction analysis of the complex compounds $\text{Cu}(L^2)_2$ and $\text{Zn}(L^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reveals that coordination is through the oxygen atom of the carboxyl group and the pyridine nitrogen atom. One absorption band remains in the IR absorption spectra of the metal complexes (1645 and 1653 cm^{-1} for $\text{Cu}(L^2)_2$ and $\text{Zn}(L^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively). The similar character of the IR spectra of other L^2 complexes indicates the same nature of coordination.

α -Hydroxyaromatic acids of the carbocyclic series are characterized by strong intramolecular hydrogen bonding of neighboring carboxyl and hydroxyl groups. In this regard, the valence vibration bands of the C=O groups of these molecules are shifted to the low-frequency region. In the process of complexation, the hydrogen atom is replaced by a metal atom while maintaining the general character of the cycle, and the shift of the absorption bands of the carbonyl group practically does not occur.

3.3 Characterization of oxide phases produced using organic metal complex precursors and alternative methods

Analysis of the literature review has shown that complex compounds of metals with organic ligands are promising precursors for obtaining micro- and nanoscale oxides that exhibit catalytic and other useful properties. During their thermal decomposition a large amount of gaseous substances is released, which contributes to the reduction of the formed oxide phases to nanosize. The initial complex compounds have a constant composition and are stable during storage, which makes it possible to use them if necessary to obtain phases (nanoscale particles tend to stick together in larger agglomerates and require the addition of stabilizers).

We used the following approaches to prepare metal oxide nanoparticles and study their characteristics, catalytic and other activities:

- Decomposition of individual complex compounds (T 700°C, 5 h).
- Decomposition of mixtures of Ti (IV) and M(II) complexes (M = Co, Zn, Ni); (T 700°C, 5 hr).
- From inorganic salts (hydrothermal synthesis and modification of graphene oxide, GO):



- Thermal treatment of the natural mineral vermiculite $(Mg,Ca,K,Fe^{+2})_3(Si,Al,Fe^{+3})_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

The use of a standard method for obtaining iron oxide nanoparticles from inorganic precursors was due to the need to evaluate the effectiveness of two approaches in the synthesis of nanocatalysts from sorbents. However, during the experiment, it was not possible to isolate individual complex compounds of iron (III) with hydroxyaromatic and heteroaromatic acids. The synthesis process yielded poorly separable mixtures of variable composition. Upon calcination of these mixtures, the resulting products contained a significant amount of iron carbide and amorphous carbon, which prevented a comparative analysis. Therefore, this dissertation presents only a detailed study of the properties of potential sorbents obtained from inorganic precursors.

To determine the optimal conditions of thermal decomposition of complex compounds - precursors of nanosized metal oxides, it was necessary to first determine the intervals of their thermal stability. A number of complex compounds of zinc and titanium were used as objects of study. It was shown that the thermal decomposition of complex compounds begins with the process of decarboxylation in the temperature intervals 125-360°C, which in some cases is overlapped with the process of organic mass burnout (up to 775°C). The final products of decomposition are oxides ZnO and TiO₂ (Table 3).

Table 3 Thermal analysis processes of some complex compounds of zinc and titanium

Compound	Decarboxylation			Combustion of organic matter, t°C	Residue ZnO/TiO ₂ , %	
	t, °C	Δm_{theory} , %	Δm_{exp} , %		Theory	Experiment
Zn(L ⁴) ₂	125 – 155	10,55	6,48	175 – 500	19,42	15,20
Zn(L ⁶) ₂	90 – 125	7,00	21,49	175 – 650	12,89	12,04
TiO(L ²) ₂	160 – 275	23,53	15,17	350 – 700	42,78	43,12
TiO(L ⁵) ₂	125 – 350	17,46	13,14	400 – 775	31,75	33,05
TiO(L ⁶) ₂	110 – 250	18,64	12,10	325 – 775	33,90	37,13
TiO(L ¹) ₂	190 – 260	23,53	7,78	300 – 750	42,78	35,66

X-ray phase analysis (XRD) of thermal decomposition products of zinc complex compounds showed that the obtained phases are identical and correspond to zinc oxide ZnO (Figure 8). On the basis of microphotographs (Figure 9) it was determined that zinc oxide particles have the form of rods with a diameter of 3-13 μm.

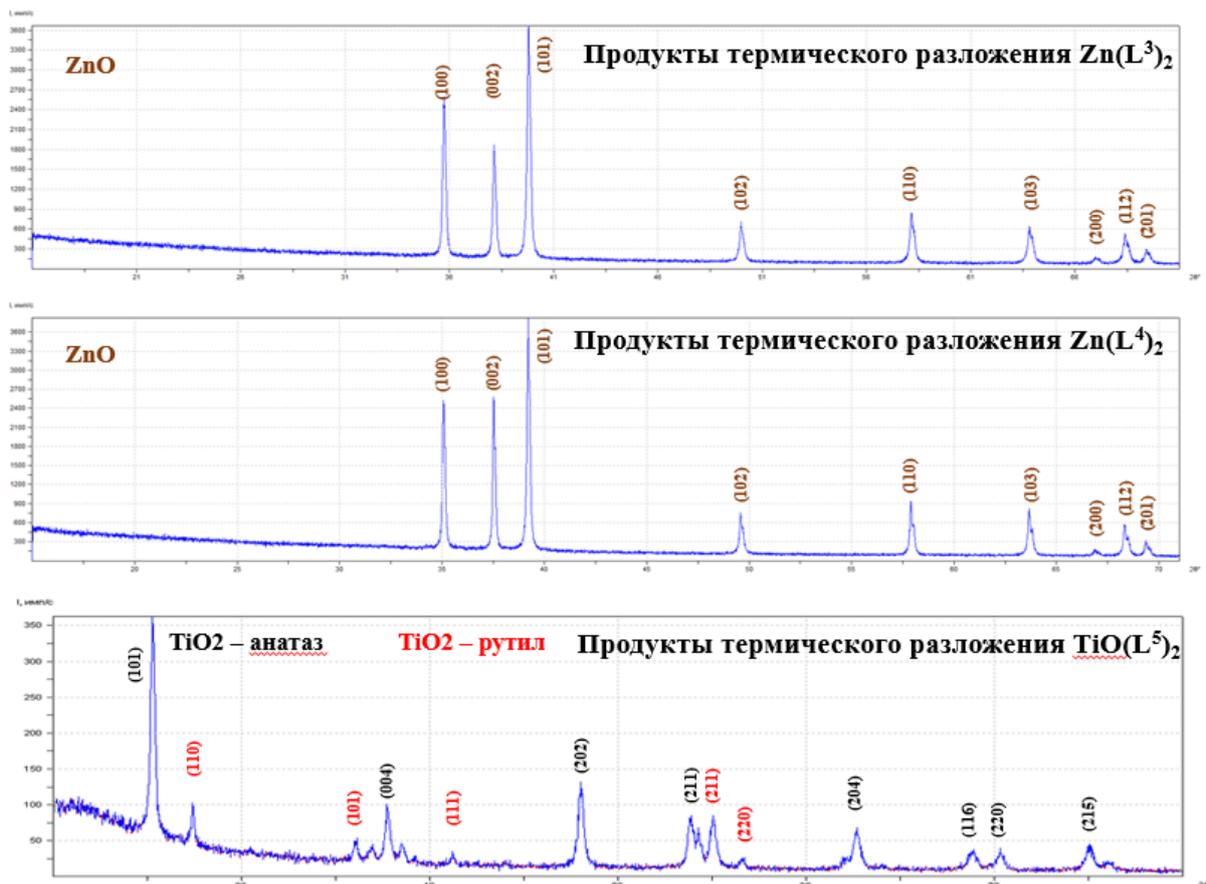


Figure 8 X-ray phase analysis of thermal decomposition products of certain complex compounds of zinc (II) and titanium (IV)

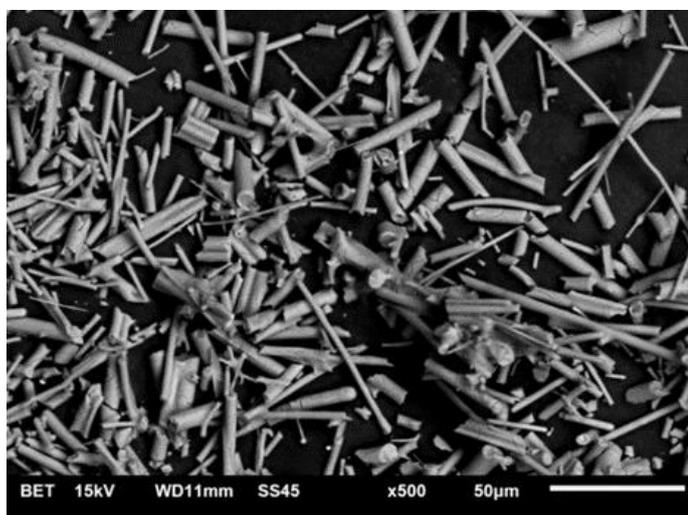


Figure 9 Microphotograph of ZnO particles obtained by thermal decomposition of $Zn(L^4)_2$

It has been demonstrated that the phase composition and size of the products of thermal decomposition of individual complexes do not depend on the chosen organic precursor. Therefore, in selecting precursors for further laboratory tests, we primarily focused on commercial availability and environmental safety. The size of the particles formed after calcination does not meet the definition of "nanomaterial." Consequently, we shifted from the decomposition of individual complex compounds to the decomposition of mixtures of titanium and divalent metal complexes in various molar ratios. Based on electron probe microanalysis and microphotographs, the composition, shape, and size of the resulting particles were determined.

Titanium dioxide (TiO_2) forms as rod-shaped particles approximately $30\ \mu\text{m}$ in length with a cross-section of about $0,3\ \mu\text{m}$ ($300\ \text{nm}$). It has been established that zinc titanate (ZnTiO_3), obtained by calcining a 1:1 molar ratio mixture of precursors, forms fine needle-like structures with lengths of around $200\ \text{nm}$ and cross-sectional diameters of approximately $20\ \text{nm}$, which tend to aggregate into spherical agglomerates with diameters of $2\text{--}10\ \mu\text{m}$. In samples with a predominance of zinc complex compounds, zinc oxide (ZnO) appears as branched rods with an average length of $50\ \mu\text{m}$ and a cross-section of $0,35\ \mu\text{m}$ ($350\ \text{nm}$). Titanium oxide (TiO_2) is present in all samples, regardless of the initial molar ratios of the precursor mixtures.

According to XRD data, the predominant polymorph of titanium oxide is rutile. Zinc titanate crystallizes in a perovskite-type structure (Figure 10). The smallest particle size was observed in the thermal decomposition products of metal complexes with L^8 . However, using this ligand for large-scale synthesis of oxide nanoparticles is impractical, as the complexes tend to detonate when heated above 200°C . Thermal decomposition of titanium-copper complex mixtures yielded a mixture of CuO and TiO_2 oxides.

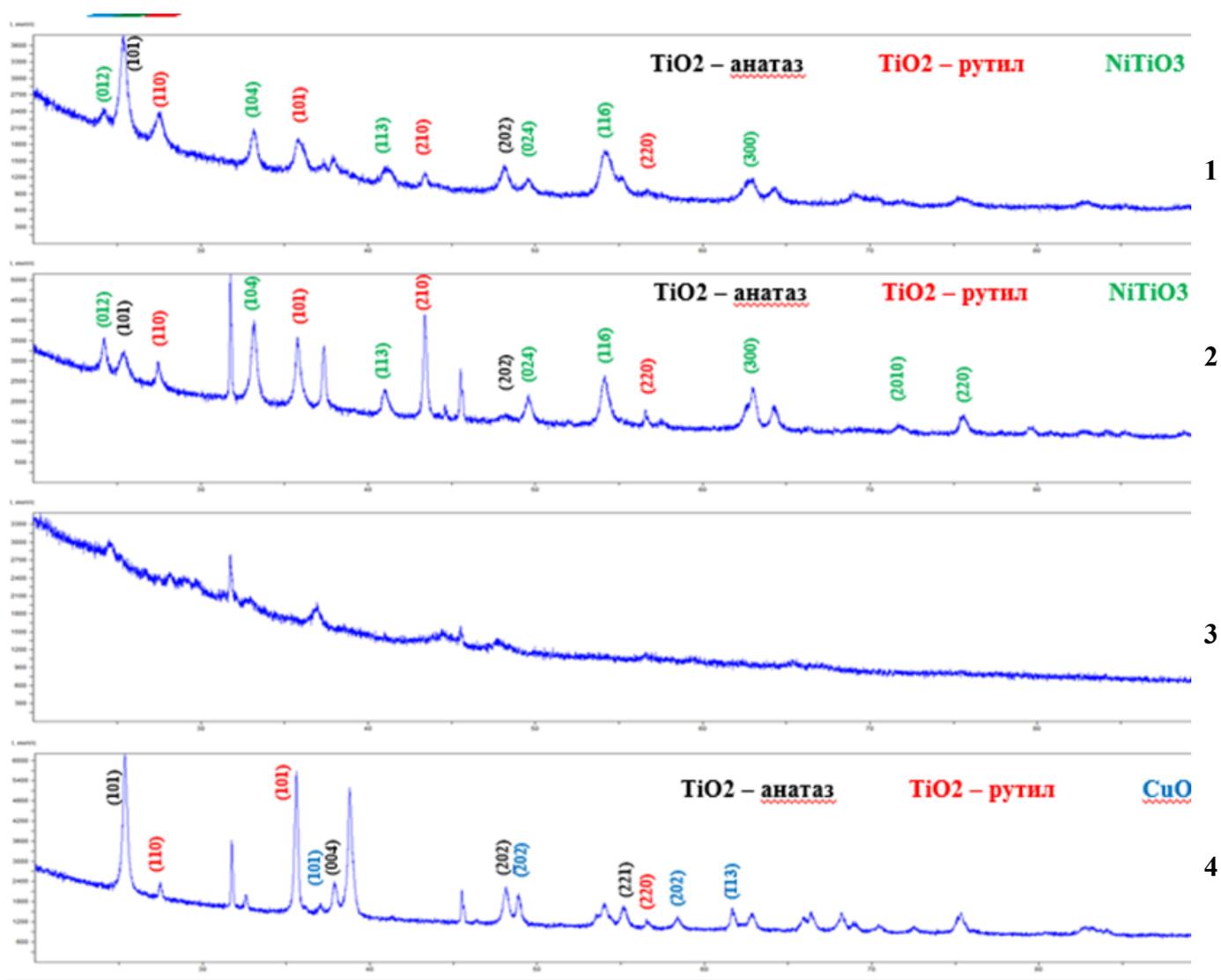


Figure 10 XRD patterns of oxide phases obtained by thermal treatment (700°C , 5 h) of equimolar mixtures of the following precursors: 1 - $\text{Ni}(\text{L}^7)_2:\text{TiO}(\text{L}^7)_2$; 2 - $\text{Ni}(\text{L}^2)_2:\text{TiO}(\text{L}^2)_2$; 3 - $\text{Ni}(\text{L}^8)_2:\text{TiO}(\text{L}^8)_2$; 4 - $\text{Cu}(\text{L}^2)_2:\text{TiO}(\text{L}^2)_2$

Figure 11 presents the adsorption-desorption isotherms of selected oxide phases obtained through thermal decomposition of equimolar mixtures of complex compounds of certain 3d-metals and analogous titanium(IV) complexes. Based on these isotherms, the specific surface areas of the oxide particles were calculated to be $17,13$, $18,63$, and $22,69\ \text{m}^2/\text{g}$ for samples 1, 2, and 3, respectively. As evident from the data, the largest surface area was observed for nickel titanate produced by decomposition of the complex precursor based on 3,5-dinitrosalicylic acid.

Since we were unable to obtain unambiguous results in attempts to isolate iron oxide nanoparticles using metal complex precursors, we performed the synthesis of Fe_3O_4 oxide particles modified with graphene oxide (GO, graphene with oxidized surface). These were prepared from inorganic precursors (a mixture of iron(II) and iron(III) chlorides) through thermal decomposition in the presence of concentrated H_2SO_4 , KMnO_4 , and H_2O_2 . The isolated oxide phase was characterized by IR spectroscopy, XRD, and BET analysis. As evident from the micrographs (Figure 12), the average size of oxide particles localized on the GO surface ranges from 30 to 100 nm.

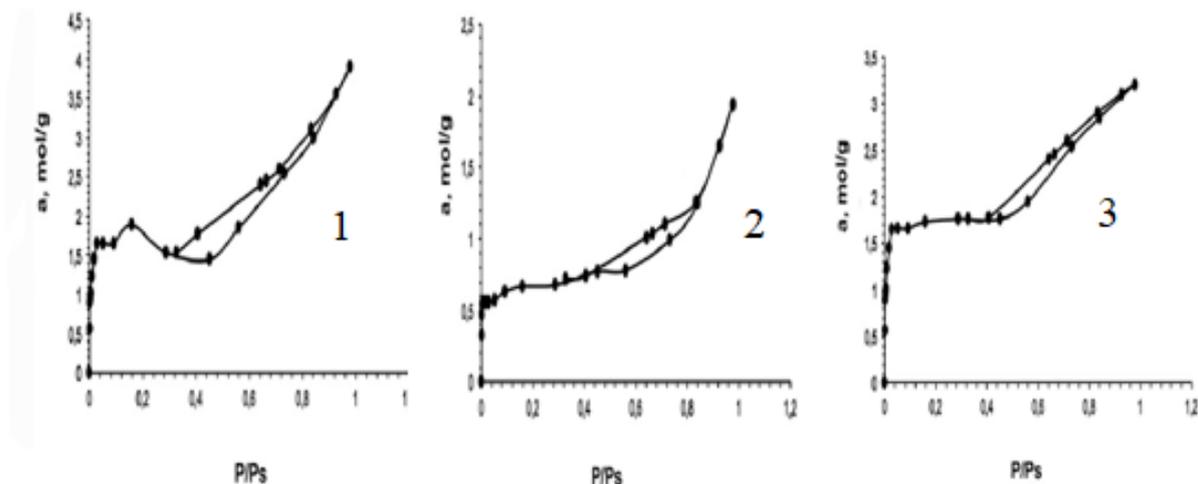


Figure 11 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of oxide phases obtained by thermal treatment (700 °C, 5 h) of equimolar mixtures of the following precursors: 1 - $\text{Cu}(\text{L}^2)_2:\text{TiO}(\text{L}^2)_2$; 2 - $\text{Ni}(\text{L}^2)_2:\text{TiO}(\text{L}^2)_2$; 3 - $\text{Ni}(\text{L}^8)_2:\text{TiO}(\text{L}^8)_2$

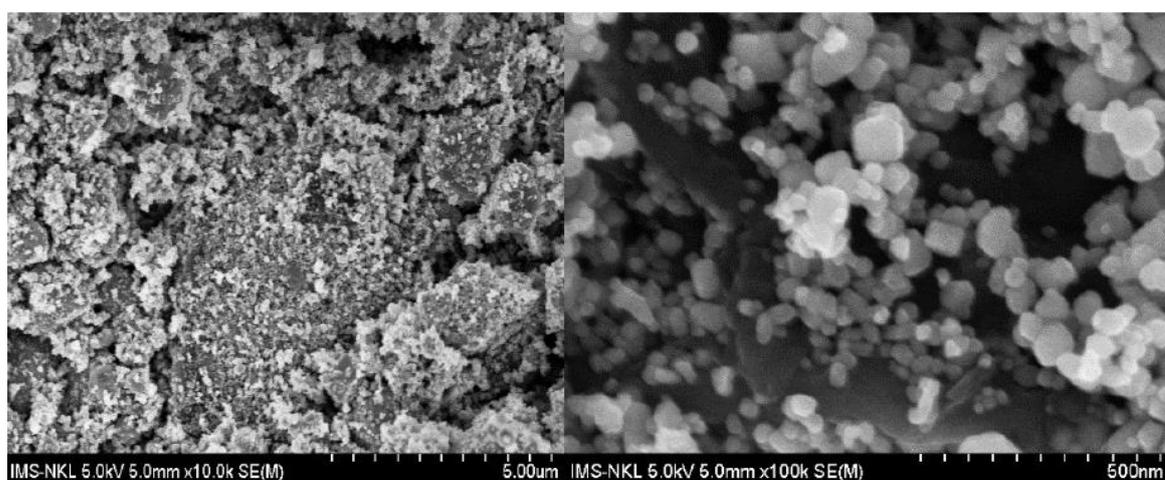


Figure 12 Micrographs of the Fe_3O_4 -GO composite sample

The specific surface area of the composite, calculated from BET analysis, was determined to be 604,57 m^2/g , which exceeds the values reported in previous studies. The magnetic hysteresis curves for both Fe_3O_4 and the Fe_3O_4 -GO nanocomposite are presented in Figure 13. The saturation magnetization of Fe_3O_4 -GO was measured at 15,91 emu/g (electromagnetic units per gram), significantly lower than that of pure Fe_3O_4 (73,55 emu/g). This difference can be attributed to the substantially lower concentration of oxide particles on the non-magnetic graphene oxide (GO) surface.

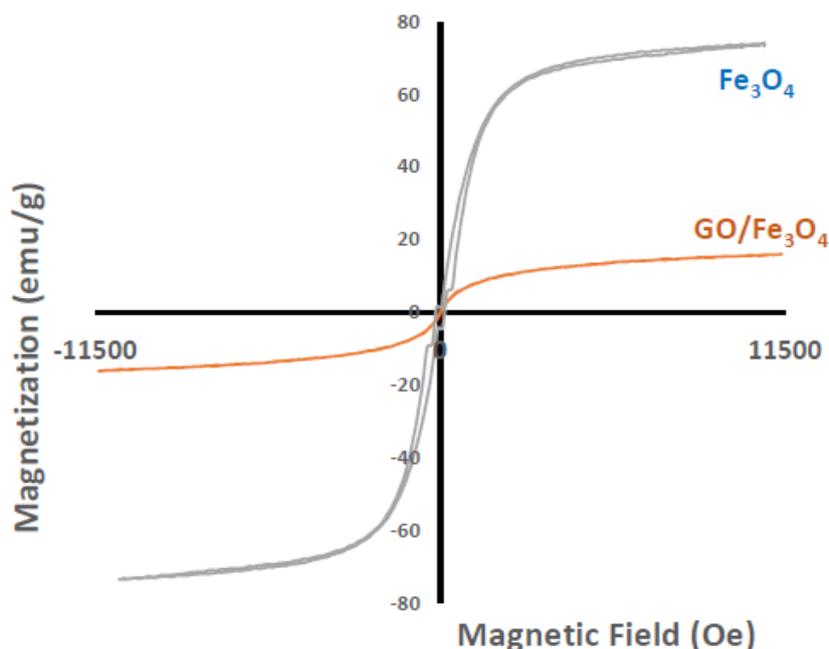


Figure 13 Magnetic hysteresis loops of (a) pristine Fe_3O_4 and (b) Fe_3O_4 -GO nanocomposite

The paramagnetic behavior of the Fe_3O_4 -GO composite suggests its potential for facile magnetic separation from solution after sorption processes.

To evaluate the efficacy of our synthesized metal oxide nanoparticles and nanocomposites, we modified a natural oxide mineral – vermiculite, with the chemical formula $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. This phyllosilicate mineral possesses a layered sheet structure. Upon heating, the plates transform into worm-like columns or threads with golden or silvery hues, exhibiting transverse cleavage into ultrathin scales (resulting in exfoliated vermiculite with high porosity). Furthermore, vermiculite represents an economical raw material that is environmentally benign and non-toxic to humans. In this study, we compared the surface properties of raw vermiculite (RV) with its modified counterpart (EV) prepared according to the protocol outlined in Figure 14.



Figure 14 Schematic of the modified vermiculite preparation process

Figure 15 shows some physical characteristics of the original vermiculite (RV) and its modified sample (EV). The X-ray diffraction analysis (Figure 15a) demonstrates that the main peaks of RV are preserved in the XRD pattern of EV, indicating retained sample morphology. The decrease in reflection intensities observed in the modified sample can be attributed to partial loss of crystallinity caused by rapid removal of interlayer water molecules under microwave irradiation and disruption of the mineral's layered structure.

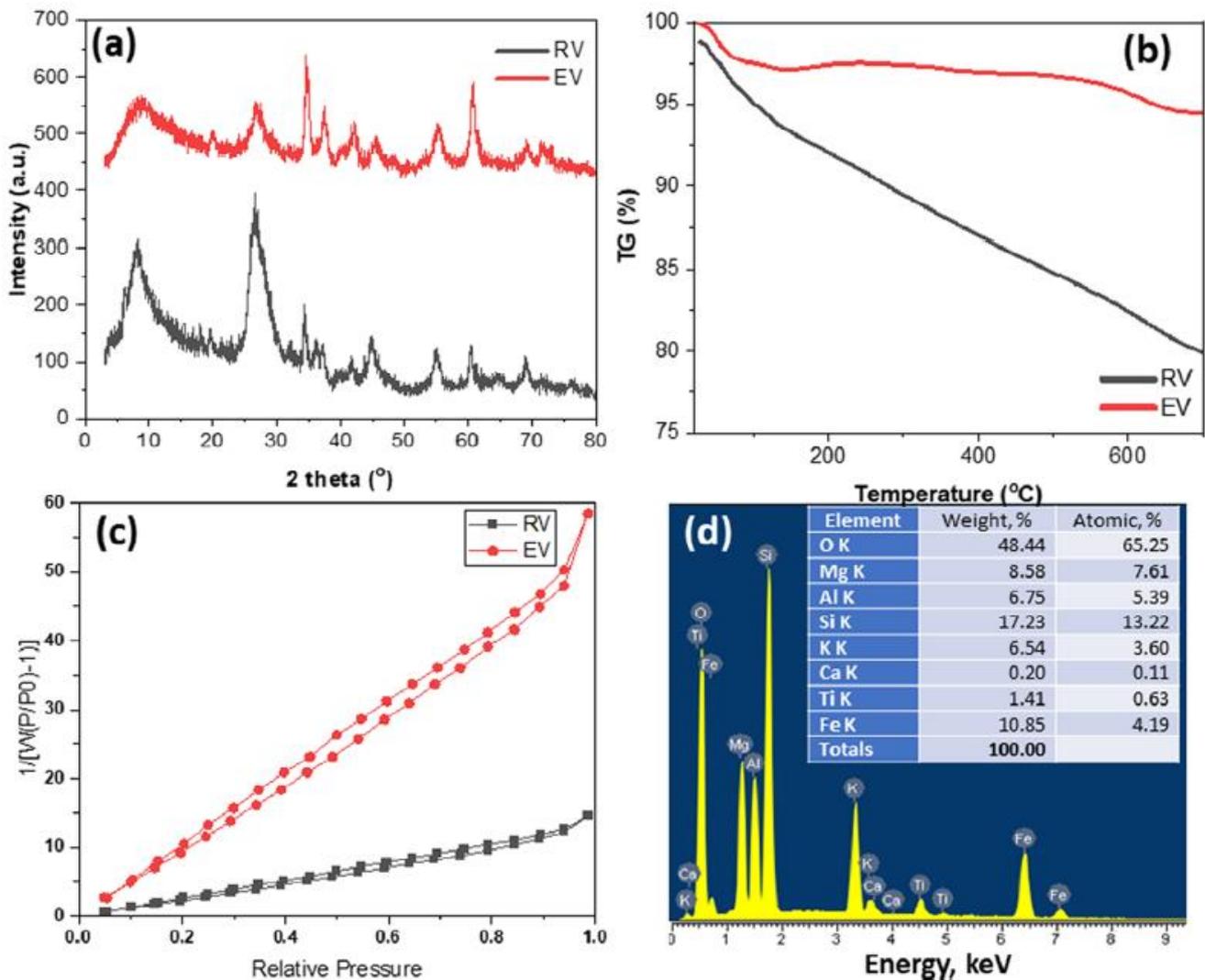


Figure 15 Comparative characteristics of raw (RV) and modified (EV) vermiculite: (a) XRD patterns; (b) Thermogravimetric curves; (c) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (d) EDX elemental composition analysis

Figure 15b presents the TGA curves of raw and modified vermiculite. As shown, the unprocessed vermiculite loses over 15% of its mass when heated to 700°C due to the elimination of interlayer water. In contrast, the modified vermiculite exhibits virtually no mass loss, suggesting that interlayer water was removed during the modification process.

Analysis of the adsorption-desorption isotherms (Figure 15c) reveals that vermiculite modification significantly enhances its specific surface area (73,953 m²/g for EV versus 17,718 m²/g for RV). The EDX spectrum of modified vermiculite (Figure 15d) confirms its composition, including SiO₂, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O, and TiO₂, consistent with literature reports. Electron microscopy images of RV and EV demonstrate preservation of the layered structure with particle thickness at the nanoscale level.

3.4 Certain possible applications of isolated oxide phases and nanocomposites

It is well established that nanoscale metal oxides are utilized for the sorption of organic pollutants from aqueous solutions. Metal titanate-based nanocatalysts demonstrate high efficacy in photocatalytic degradation reactions of organic compounds, while zinc and titanium(IV) oxides are employed in the cosmetic industry as inorganic UV filters. In this context, preliminary investigations were conducted to evaluate potential applications of the oxide phases and composites synthesized using complex precursors or alternative methodologies.

Nanoscale 3d-metal titanates as photocatalysts for bromophenol blue decomposition.

Using nickel titanate obtained by calcining an equimolar mixture of the complex compounds $\text{Ni}(\text{L}^8)_2$ and $\text{TiO}(\text{L}^8)_2$, the catalytic activity of the resulting sample was investigated in the photodegradation reaction of bromophenol blue - a model pollutant representing environmentally hazardous colored organic compounds. A 500 mL aqueous solution of bromophenol blue ($C = 0,001 \text{ mol/L}$) was prepared in a glass flask. To this solution, 3,86 g of the catalyst was added, and the mixture was stirred vigorously with continuous oxygen bubbling in the dark for 30 minutes. The flask was then placed at room temperature under a solar light lamp, and vigorous stirring of the suspension was continued. Changes in the concentration of bromophenol blue were monitored by measuring the intensity of the absorption band at 432 nm in the electronic absorption spectrum (Figure 16). The experiment was carried out for a total duration of 2 hours.

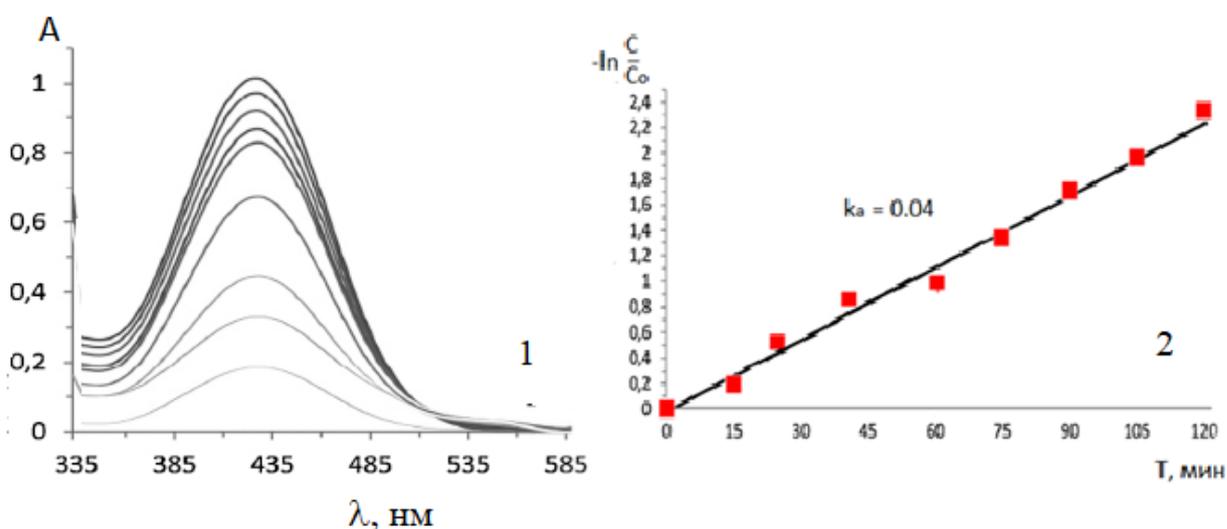


Figure 16 Change in the electronic absorption spectrum of bromophenol blue solution over time (1) in the presence of NiTiO_3 and calculation of the apparent reaction rate constant (2)

Thus, it has been demonstrated that metal complexes with hydroxyaromatic acids can be employed for synthesizing efficient photocatalysts for organic pollutant degradation reactions.

Use of zinc titanate as an inorganic UV filter in cosmetic products.

Despite the internal mechanisms of protection of the body from the harmful effects of UV radiation, in modern conditions they are not enough, so we need additional protection, one type of which is the use of sunscreen cosmetics. This type of cosmetic products contains active ingredients - ultraviolet filters (UV filters), which prevent the penetration of UV rays into the skin. Typical representatives of inorganic UV filters are zinc oxides ZnO and titanium oxides TiO_2 . They have a wide spectrum of action, their main advantages are good photostability and low probability of allergic reaction during use, they are suitable for sensitive skin and have less irritation potential than organic filters. Reduction of particle sizes of zinc (II) and titanium (IV) oxides to nanosize allows to eliminate such undesirable effects as making the skin whitish and feeling of "heaviness", and the combined use of organic and inorganic filters increases the effectiveness of UV protection. A sample of nickel titanate, obtained by thermal decomposition of equimolar mixtures of $\text{Zn}(\text{L}^8)_2$ and $\text{TiO}(\text{L}^8)_2$, was used as objects for studying photoprotective properties. It should be noted that in the literature there is information about the use of titanium and nickel oxides or their mixtures separately, but nickel titanate was not used.

A comparison of the absorption capacity of powders (4% wt. input to the cream base) differing in the molar ratio of $\text{Zn}(\text{L}^8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ti}(\text{L}^8)_2$ is shown in Figure 17.

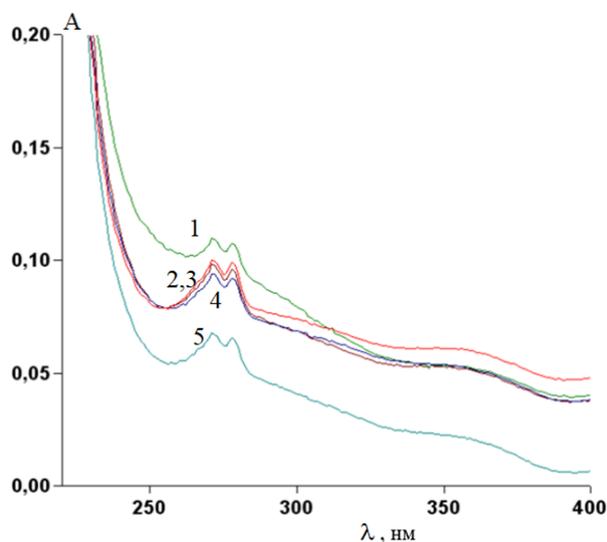


Figure 17 Comparison of UV-vis absorption capacity of powders obtained by calcination of mixtures with different molar ratio of $Zn(L^8)_2 \cdot 2H_2O$ and $Ti(L^8)_2$: 1 - 1:1; 2 - 4:1; 3 - 3:2; 4 - 1:0; 5 - 0:1

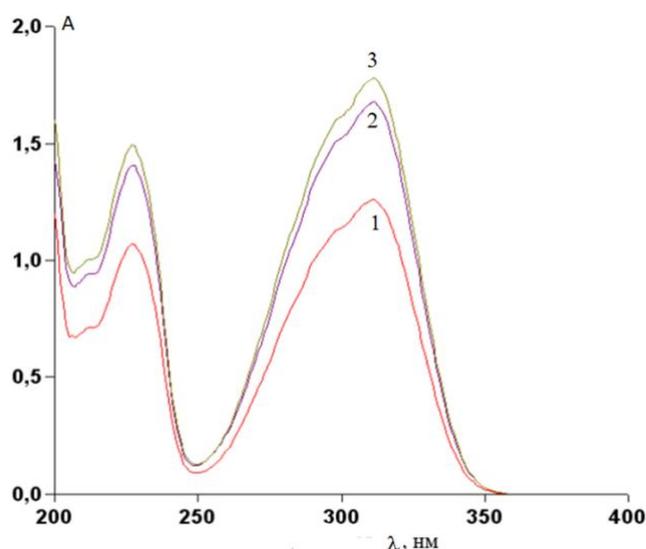


Figure 18 Synergistic effect when organic and inorganic UV filters are used together: 1 -EHMC; 2 - ENMC with $ZnTiO_3$ addition (precursors - $Zn(L^1)_2 \cdot 2H_2O$ and $TiO(L^1)_2$); 3 - ENMC with $ZnTiO_3$ addition (precursors - $Zn(L^8)_2 \cdot 2H_2O$ and $TiO(L^8)_2$)

As demonstrated, the powder with a 1:1 Ti:Zn molar ratio (nanoscale $ZnTiO_3$) exhibits the highest UV absorption capacity, while TiO_2 shows the lowest performance. Notably, mixed powders display a synergistic effect – their absorption capability exceeds that of individual pure oxides.

In connection with the wide joint use of organic and inorganic UV filters together in cosmetic formulations, we tested the ability of the obtained inorganic filters to enhance the effect of the most common organic filter in cosmetic practice - ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC). Powders with molar ratio Ti:Zn=1:1, whose precursors were complex compounds of zinc(II) and titanium(IV) with L^1 and L^8 , were introduced in an amount of 4% by weight to a cream base containing EHMC additive in an amount of 8% by weight (Figure 18). As can be seen, the sample whose precursor was complex compounds of the aromatic ligand L^8 exhibited greater synergism compared to the powders obtained from the decomposition of complex compounds based on the heteroaromatic ligand L^1 .

Sorption activity of Fe_3O_4 -GO nanocomposite and modified natural mineral vermiculite towards organic dyes.

Due to the fact that Fe_3O_4 -GO nanocomposite and modified natural mineral vermiculite obtained by our alternative methods are characterized by a large surface area comparable to known sorbents, it was interesting to study their sorption activity towards organic colored compounds - methylene blue (MB), congo red (CR) and alizarin red (AR).

The study of adsorption processes of MB and CR on Fe_3O_4 -GO composite in the pH range of 3-8 (Figure 19) showed that the adsorption maximum for MB lies approximately at pH 5, and for CR - approximately at pH 6.

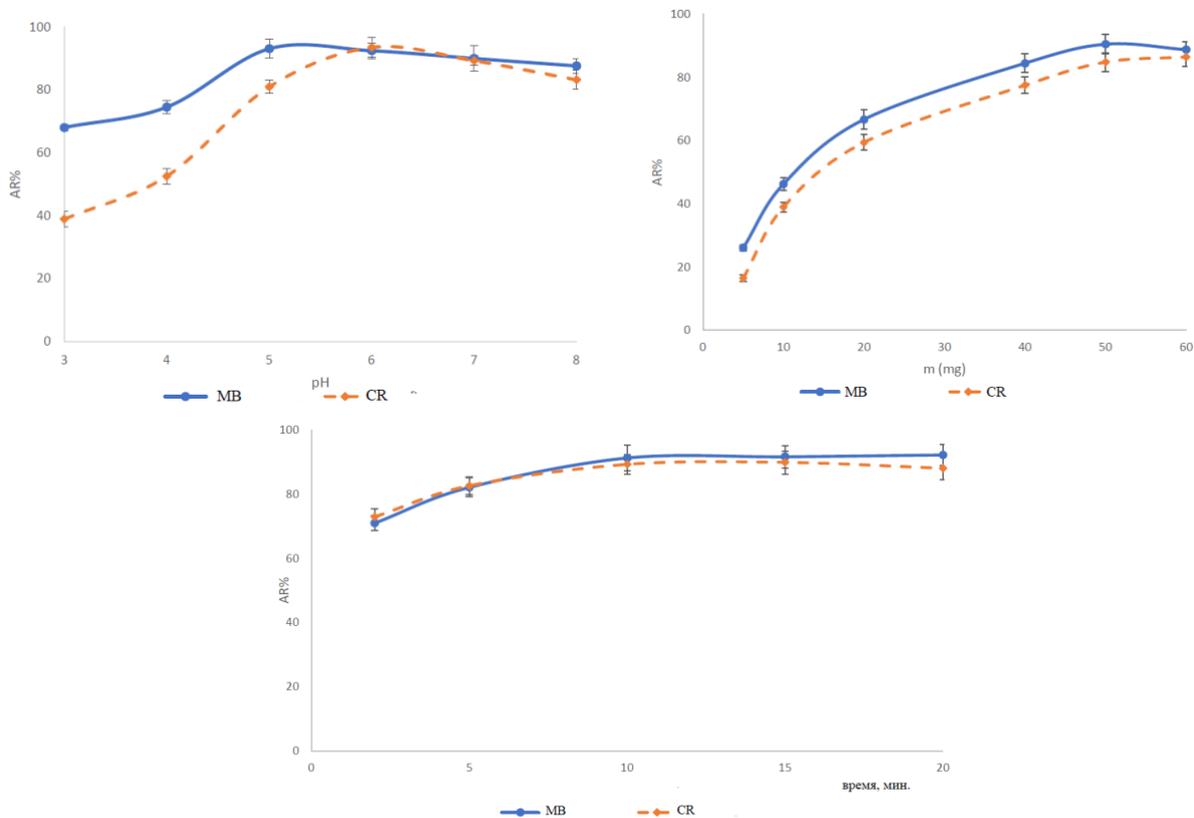


Figure 19 Dependence of adsorption of methylene blue (MB) and Congo red (CR) on the surface of oxidized graphene modified with Fe₃O₄ nanoparticles on the solution pH (1), adsorbent mass (2) and time (3)

The optimum amount of adsorbent added to 1 liter of solution is 50 mg, in case of vermiculite this value is much higher and is 2 g/l. Optimal time of sorption is 10 min. (completeness of organic substances extraction from solutions is 90 %).

To determine the possibility of reuse of Fe₃O₄-GO composite, desorbing agents were tested that meet the following conditions: low cost, environmentally friendly, ensuring the completeness of adsorbate washout and not changing the structure of the adsorbent.

As a result, the following methodology was proposed. The adsorbent used was placed in a weakly acidic solution containing 20 ml of water and a few drops of concentrated acetic acid. The suspension was kept in an ultrasonic apparatus for 5 min, then the adsorbent was separated using a magnet and washed with distilled water. The procedure was repeated two times. The adsorbent was then washed twice with distilled water at 40°C and ethanol at the same temperature. The regenerated adsorbent was dried at 60°C for 12 hours. The test results of regenerated Fe₃O₄-GO (Figure 20) show that it retains its sorption properties towards methylene blue and congo red after at least 5 cycles of use.

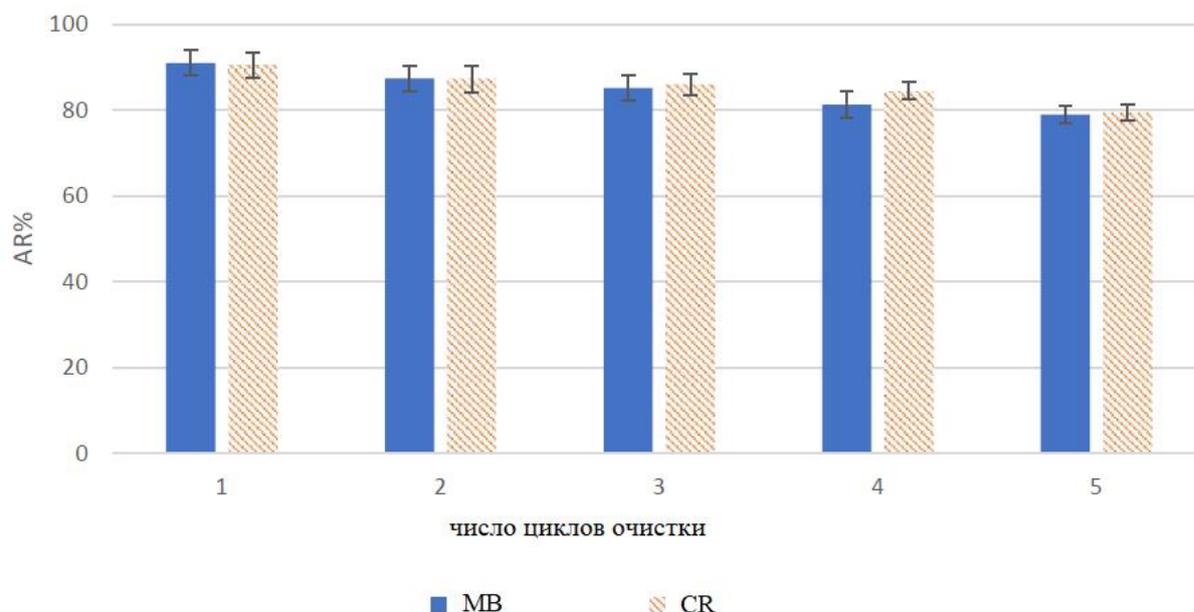


Figure 20 Reusability study of Fe₃O₄-GO adsorbent towards methylene blue and congo red (sorption time 10 min, pH 6, amount of adsorbent 50 mg/L).

The proposed sorbent is not inferior in efficiency to literature analogs (Table 3).

Table 3 Comparison of sorption properties of Fe₃O₄-GO composite with other known sorbents

№	Sorbent	Maximum absorption capacity (mg/g)	
		Метиленовый синий	Конго красный
1.	Fe ₃ O ₄ -GO	135,1	285,7
2.	Wheat husk ⁷	16,56	-
3.	Halloysite nanotubes (HNTs) ⁸	84,32	-
4.	Graphene ⁹	153,85	-
5.	Activated biochar (CO ₂ -biochar) ¹⁰	161	-
6.	Zn-Fe ₂ O ₄ Nanospheres ¹¹	-	16,58
7.	Maghemite nanoparticles (γ-Fe ₂ O ₃) ¹²	-	208,33
8.	Anilinepropylsilica xerogel (SiAn) ¹³	-	22,62
9.	Unmodified fly ash ¹⁴	-	22,12

⁷ Bulut, Y. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells / Y. Bulut, H. Aydin // Desalination. - 2006. - V 194(1). - P. 259.

⁸ Zhao, M. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes / M. Zhao, P. Liu // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. - V 112(1-3). - P. 419.

⁹ Liu, T. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene / T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, Y. Liu // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2012. - V 90(1). - P. 197.

¹⁰ Franciski, M.A. Development of CO₂-activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption / M.A. Franciski, E.C. Peres, M. Godinho, D. Perondi, E.L. Foletto, M.L.S. Olivera // Waste Management. - 2018. - V 78. - P. 630.

¹¹ Rahimi, R. Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₃O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution / R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani and M. Shafiee // Desalination. - 2011. - V 280. - P. 412.

¹² Afkhami, A. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles / A. Afkhami and R. Moosavi. Journal of Hazardous Materials. - 2010. - V 174. - P. 398.

¹³ Pavan, F. A. Removal of Congo red from aqueous solution by nilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima and E. V. Benvenuti // Dyes and Pigments. - 2008. - V 76. - P. 64.

¹⁴ Harja, M. Recent advances in the removal of Congo Red dye by adsorption using industrial waste / M. Harja, G. Buema and D. Bucur // Scientific Reports. - 2022. - V 12. - P. 1.

Potential biological activity of complex compounds of 3d-metals with aromatic and heteroaromatic hydroxy acids.

Due to the fact that aromatic and heteroaromatic acids used in this work as ligands have a wide range of biological activity and are used as drugs, it was of interest to evaluate how their biological activity will change when they are transferred to complex compounds, and to assess the possible pathways of entry of these substances into the human body. For this purpose we used the in silico method (computer prognostics) on the example of ligands L^4 , L^7 , L^8 and their metal complexes using freely available programs: SwissADME (<https://www.swissadme.ch/>); AdmetSar (<https://lmm.d.ecust.edu.cn/admetSar2>); ADMETlab 2.; ToxTree v2.5.1 (<https://toxtree.sourceforge.net/>); Prediction of Biological Activity Spectra (PASS); PharmMapper and SwissTargetPrediction.

As it was shown by modeling in the PASS program, the main types of biological activity of uncoordinated ligands are related to their antimicrobial activity, which is preserved when switching to metallocomplexes (Figure 21).

The development of new pharmacological drugs usually begins with the study of their physicochemical properties, biocompatibility, lipophilicity, absorption and distribution in the body, metabolism, excretion pathways and toxicity.

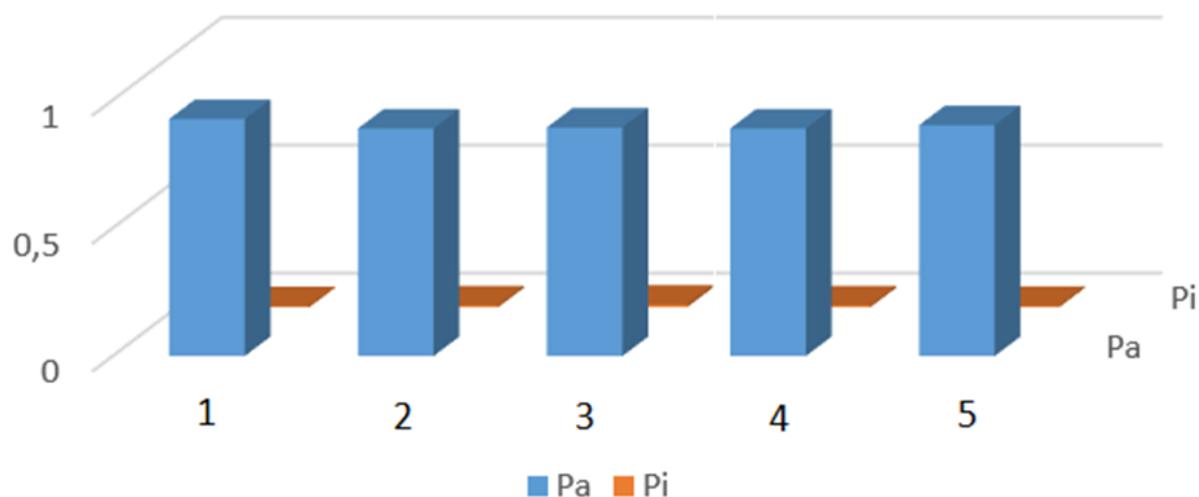


Figure 21 Probability of inhibition of the multiprotein complex of the respiratory electron transfer chain: 1 - L^8 ; 2 - $\text{Co}(L^8)_2$; 3 - $\text{Cu}(L^8)_2$; 4 - $\text{Zn}(L^8)_2$; 5 - $\text{Fe}(L^8)_3$

Figure 22 provides information on important biocompatibility-related properties of ligands and their complexes according to the Lipinski rule of five: molecular weight ≤ 500 ; no more than 10 acceptor hydrogen bonds (total number of nitrogen or oxygen atoms); no more than 5 donor hydrogen bonds (total number of nitrogen-hydrogen and oxygen-hydrogen bonds); octanol-water distribution coefficient ($\lg P$), no more than 5.

In cases where all or most of these rules are fulfilled, it can be said that the compound under study can be considered as a potential medicinal product.

The possible pathways of adsorption of potential pharmacological agents by the body through the gastrointestinal tract can be judged from the diagrams shown in Figure 23. If the point corresponding to a given sample falls into the white part of the diagram, the compound is very likely to be able to penetrate into the body when taken orally. A dot in the yellow area indicates a high probability of the compound being able to penetrate into the brain. A dot in the gray part of the diagram indicates that the compound is not able to be absorbed by the body.

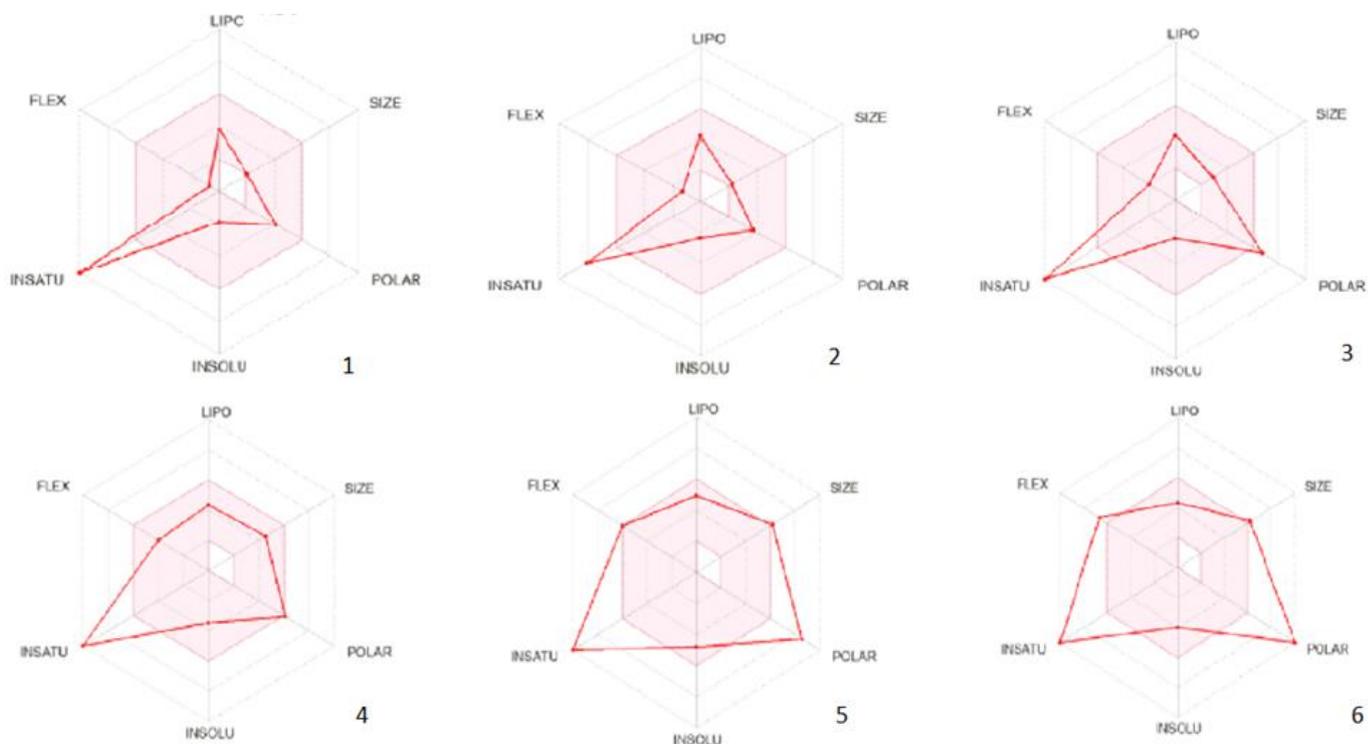


Figure 22 Bioavailability radars of organic ligands and their metal complexes. The pink area represents the optimal range of physicochemical properties: 1- L^7 ; 2 - L^4 ; 3 - L^8 ; 4 - $Zn(L^7)_2$; 5 - $Fe(L^7)_3$; 6 - $Zn(L^8)_2$

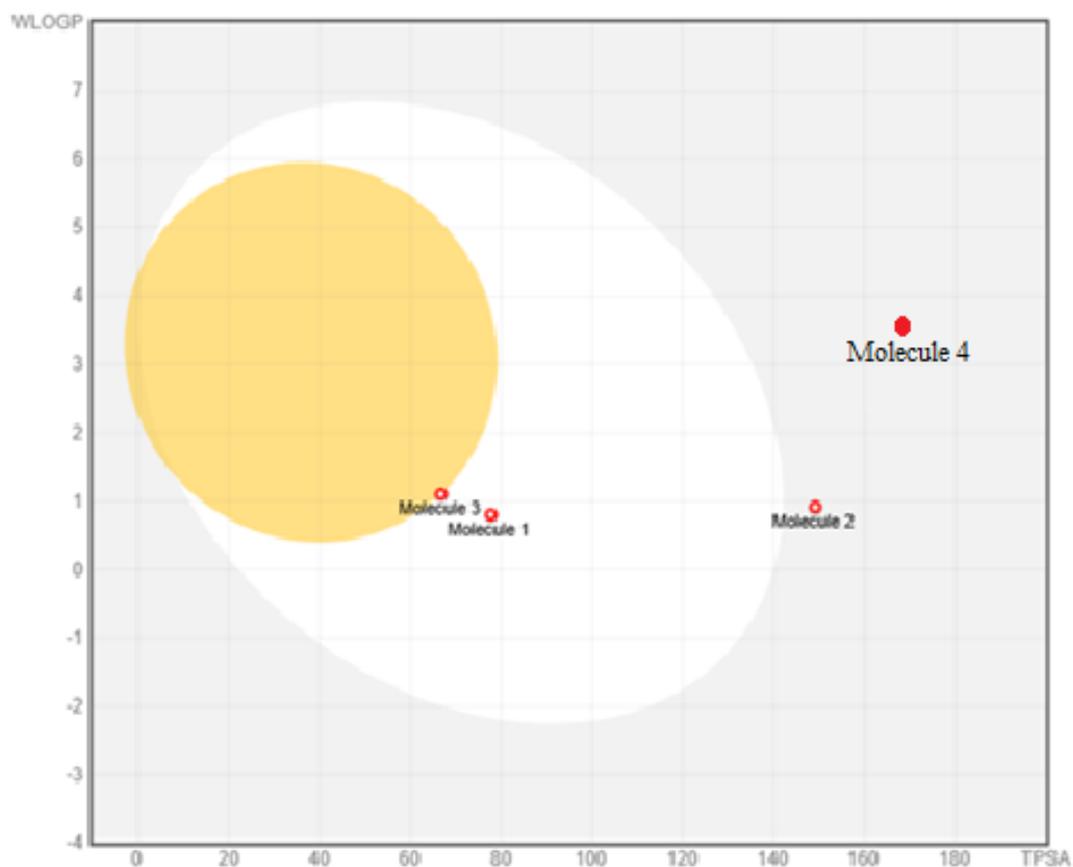


Figure 23 Modeling of possible pathways of organic molecules penetration into the body: 1 - L^7 ; 2 - L^8 ; 3 - L^4 ; 4 - $Fe(L^4)_3$

As can be seen from Figure 23, compound L⁸ (3,5-dinitrosalicylic acid) is not likely to be absorbed by the body through the gastrointestinal tract, unlike compounds L⁴ and L⁷. In this case, the ability of metal complexes to be absorbed decreases compared to the original organic molecules. This ability is lowest for iron (III) complex compounds and all complex compounds of 3,5-dinitrosalicylic acid (L⁸).

CONCLUSIONS

1. 31 complex compounds of Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with three pyridine hydroxycarboxylic acids and five hydroxyaromatic carboxylic acids, of which 20 compounds were isolated for the first time. It was found that, depending on the synthesis conditions, organic ligands can enter the inner sphere of the complexes in the form of bidentate-chelate ligands or play the role of outer-sphere anions.

2. By methods of spectrophotometric and potentiometric titration the processes of complexation in solutions were studied and it was shown that pyridine carboxylic acids are capable of complexation with metal cations in the range of pH 3 - 11, and hydroxyaromatic acids only at pH >7. In this case, complex compounds of the composition ML, ML₂ and M₂L₃ of medium and high stability are formed in solutions.

3. The molecular and crystal structures of three polymorphic forms of organic ligands, one co-crystallizate and four complex compounds not described earlier have been determined. The existence of an unconventional type of coordination of zinc complex compound with 9,10-phenanthroline and 3,5-dinitrosalicylic acid was proved: the coordination number is 5, the polyhedron is a tetragonal pyramid, 3,5-dinitrosalicylic acid acts as a counterion.

4. It was found that the processes of thermal decomposition of synthesized complex compounds begin at 125-360 °C, which in some cases overlap with the process of degradation of organic components (up to 775 °C). The final products of thermal decomposition are micro-sized oxides of the corresponding metals (3-13 μm). In the case of calcination of equimolar mixtures of complex compounds of divalent metals and corresponding titanium (IV) complexes, it was shown that the final products of decomposition are the corresponding nanoscale perovskite-like titanates (20-200 nm) with a small admixture of titanium oxide TiO₂ in the form of anatase. The specific surface area was determined for a number of nanoscale samples.

5. The possibility of using nickel titanate as an effective photocatalyst for the decomposition of bromophenol blue has been proved. It was found that zinc titanate, when introduced into cosmetic compositions, enhances the effect of organic UV filter, and the powder, the precursor of which was complex compounds of aromatic ligand L⁸, has a greater synergistic effect compared to the powders obtained by decomposition of complex compounds based on heteroaromatic ligand L¹.

6. It is shown that the composite representing graphene oxide and natural mineral vermiculite modified by the developed technique with nanosized Fe₃O₄ particles exhibit good adsorption properties towards methylene blue, congo red and alizarin red, which are not inferior to the known literature analogs.

7. In silico studies of biological activity have shown that 2,3-dihydroxybenzoic acid and 3-methoxysalicylic acid, as well as their complexes with divalent metals can be considered as potential pharmacological drugs with the most probable route of penetration into the body through the gastrointestinal tract.

THE MAIN CONTENT OF THE WORK IS OUTLINED IN THE FOLLOWING PUBLICATIONS:

Publications in peer-reviewed journals:

1. Cao, V. The Suitability of Fe₃O₄/Graphene Oxide Nanocomposite for Adsorptive Removal of Methylene Blue and Congo Red / V. Cao, P.A. Cao, **D.L. Han**, M.T. Ngo, Tr.X. Vuong, H.N. Manh // *Nature Environment and Pollution Technology*. – 2024. -V 23. - P. 255.
2. Nguyen, T. H. P. Cost-Effective Approach for Fabrication of High-Quality Expanded Vermiculite for Alizarin Red S Removal From Aqueous Media / T.H.P. Nguyen, P.A. Cao, **D.L. Han**, V.H. Nguyen, D.D. Nguyen, D.D. La // *ChemistrySelect*. - 2024. -V 9. - P. 1.
3. **Han, D.L.** Complexation of d-Metal Cations with Some Substituted Salicylic Acids and *in silico* Studies of Biological Activity of the Isolated Complexes / **D.L. Han**, M. Vasil'eva, N. Polyanskaya, O.V. Kovalchukova // *Pakistan Journal of Chemistry*. - 2025. - V 15. - P. 31.
4. **Han, D.L.** Complex Compounds of Ti(IV), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with 3-Hydroxypicolinic acid (3-HPA) and 3,5-Dinitrosalicylic Acid (3,5-DNSA) as Precursors of Nano-sized Oxides and Composites. Crystal structure of Cu(3-HPA)₂ and [Cu(Phen)₂Cl](3,5-DNSA) / **D.L. Han**, A. Utenyshev, G. Shilov, N. Lobanov, O.V. Kovalchukova // *Pakistan Journal of Chemistry*. - 2025. - V 15. - P. 47.
5. **Хан, З.Л.** Комплексные соединения никеля (II), меди(II) и титана(IV) с α-гидроксиароматическими кислотами как прекурсоры наноразмерных оксидов металлов / **З.Л. Хан**, И.Г. Братчикова, Н.Н. Лобанов, А.Н. Утеньшев, О.В. Авраменко, Н.Ю. Исаева, О.В. Ковальчукова // *Бутлеровские сообщения*. - 2024. - №2. - С. 40

Publications in collections and conference proceedings:

6. **Хан, З.Л.** Синтез и комплексообразование арилгидразонов 4-оксопиразолов, содержащих фрагмент 4-хинолинкарбоновой кислоты / **З.Л. Хан**, Ю.Д. Лозовская, О.В. Авраменко, Д.Н. Кузнецов // *Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности*. – 2022. – С. 282.
7. **Хан, З.Л.** Комплексные соединения металлов с ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов / **З. Л. Хан**, К.С. Жустарева, Н.Н. Лобанов, О.В. Авраменко, И.Г. Братчикова, Н.Ю. Исаева // II International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». Book of abstracts. Россия, г. Москва, РУДН. – 2023. - С. 173.
8. Жустарева, К.С. Комплексные соединения цинка (II) с ароматическими кислотами как прекурсоры наноразмерного оксида цинка / К.С. Жустарева, **З.Л. Хан**, О.В. Авраменко, А.Н. Утеньшев // *Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2023)»*. Россия, г. Москва, РГУ им. А.Н. Косыгина. – 2023. - С. 39.
9. **Хан, З.Л.** Изучение процессов комплексообразования гидроксизамещенных ароматических и пиридинкарбоновых кислот с катионами металлов / **З. Л. Хан**, К.С. Жустарева, О.В. Авраменко, О.В. Ковальчукова // *Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика»*. Россия, г. Тверь, Тверской государственный университет. - 2024. - С. 301.

Комплексные соединения Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с некоторыми ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами и их применение как прекурсоров наноразмерных оксидных фаз

Синтез оксидных наночастиц посредством термического разложения металлокомплексов с органическими лигандами представляет собой эффективный метод получения новых функциональных материалов.

В ходе проведенных исследований получено 31 координационное соединение Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с α -гидроксиароматическими и гетероароматическими кислотами, из которых 20 соединений получено впервые. Их структура и состав подтверждены с помощью современных методов элементного, спектрального анализа и рентгеноструктурного анализа. Исследование термической стабильности синтезированных комплексов показало, что при разложении этих соединений формируются наноразмерные оксиды металлов, включая ZnTiO₃ и NiTiO₃, обладающие контролируемыми морфологическими и поверхностными свойствами. Титанат никеля проявил высокую фотокаталитическую активность, а титанат цинка — выраженные УФ-поглощающие свойства и синергетический эффект с органическими фильтрами.

Согласно проведенному *in silico* моделированию, комплексы демонстрируют благоприятные фармакокинетические характеристики и низкую токсичность, что подтверждает их перспективность в синтезе наноматериалов для катализаторов, фотозащитных и экологически значимых применений.

Han Duy Linh

Complex compound of Ti (IV), Fe (III), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with several aromatic and heteroaromatic hydroxy acids and their application as precursors of nanosized oxide phases

The synthesis of oxide nanoparticles via thermal decomposition of metal complexes with organic ligands represents an efficient method for obtaining novel functional materials.

In this research, 31 coordination compounds of Ti(IV), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with α -hydroxyaromatic and heteroaromatic acids were obtained, including 20 compounds obtained for the first time. Their structure and composition were confirmed using modern methods of elemental, spectral analysis and X-ray diffraction analysis. Investigation of the thermal stability of the synthesized complexes showed that decomposition of these compounds formed nanoscale metal oxides, including ZnTiO₃ and NiTiO₃, exhibiting controlled morphological and surface properties. Nickel titanate exhibited high photocatalytic activity, while zinc titanate showed enhanced UV absorption and a synergistic effect when combined with organic UV filters.

According to *in silico* simulations, the complexes demonstrate favorable pharmacokinetic parameters and low predicted toxicity, supporting their potential for the synthesis of nanomaterials used in catalysis, photoprotection, and environmentally relevant applications.