

УТВЕРЖДАЮ



Директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
доктор химических наук

М.Г. Киселев

«03» июня 2025 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук на диссертационную работу Хан Зуи Линь **«Complex compounds 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» («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»)** представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Координационные соединения 3d-металлов на протяжении многих десятилетий привлекают внимание ученых ввиду широкого спектра их практического применения. В последние годы ввиду бурного развития нанотехнологий эти соединения рассматриваются как основа для получения наноразмерных оксидов металлов различной морфологии, которые в свою очередь находят широкое применение в качестве функциональных материалов в катализе, адсорбции, электро- и магнетохимии, аппаратостроении и многое другое. В связи с вышесказанным, тема диссертационной работы Хан Зуи Линь, посвященная синтезу и исследованию комплексных соединений 3d-металлов с ароматическими и гетероароматическими гидроксикислотами и их применению в качестве прекурсоров для получения наноразмерных оксидных фаз, является весьма актуальной и представляет значимый интерес для современной науки и техники. Использование комплексных соединений металлов в качестве прекурсоров позволяет контролировать размер, форму и состав получаемых наночастиц, что открывает возможности для создания функциональных материалов с улучшенными характеристиками.

Новизна исследования и полученных результатов. Автором проделана большая работа по синтезу и исследованию новых комплексных соединений. К основным результатам, обладающим научной новизной, можно отнести:

- Синтез и идентификацию 31 комплексного соединения d-металлов с различными гетероароматическими и ароматическими α -гидроксикарбоновыми кислотами, из которых 20 соединений получено впервые.
- Определение молекулярной и кристаллической структуры четырех комплексных соединений и двух органических лигандов. При этом доказано существование необычного типа координации комплексного соединения цинка с 9,10-фенантролином и 3,5-динитросалициловой кислотой

- Установление условий образования наночастиц оксидов металлов различной морфологии и демонстрацию их каталитической активности в реакциях фоторазложения фенолсодержащих соединений.
- Проведение *in silico* моделирования, показавшего, что введение гидроксиароматических кислот в состав металлокомплексов не изменяет их биологической активности. Автор показал, что 2,3-дигидроксibenзойная кислота и 3-метоксисалициловая кислота и их комплексы с двухвалентными металлами могут рассматриваться как потенциальные фармакологические препараты с наиболее вероятным путем доставки в организм через желудочно-кишечный тракт.

Исследование процессов комплексообразования в растворах методами спектрофотометрического и потенциометрического титрования позволило установить интервалы кислотности среды, при которых пиридинкарбоновые кислоты и гидроксиароматические кислоты способны к образованию комплексов с катионами металлов средней и высокой устойчивости.

Автором проведено исследование термического разложения полученных комплексных соединений. При этом показано, что конечными продуктами разложения являются микроразмерные оксиды металлов (3-13 мкм). Интересным представляется результат, полученный при прокаливании эквимольных смесей комплексных соединений двухвалентных металлов и соответствующих комплексов титана (IV), где конечными продуктами разложения являются соответствующие перовскитоподобные титанаты наноразмеров (20-200 нм) с небольшой примесью оксида титана TiO_2 в форме анатаза.

Значимость для науки и практики полученных результатов. Автором разработаны методы синтеза новых комплексных соединений 3d-металлов с рядом ароматических и гетероароматических гидроксикислот. В работе показано, что в зависимости от условий синтеза органические лиганды могут входить во внутреннюю сферу комплексов в виде бидентатно-хелатных лигандов или играть роль внешнесферных анионов. Важным результатом полученным диссертантом является показанная в работе возможность применения полученных комплексных соединений в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных оксидных материалов с заданными свойствами, которые могут быть применены в катализе, фотокатализе, сорбции и других областях. Хан Зуи Линь показал возможность использования титаната никеля в качестве фотокатализатора разложения бромфенолового синего; при этом было установлено, что титанат цинка при введении в косметические композиции усиливает действие органического ультрафиолетового фильтра. В работе также предложена методика, по которой композит, представляющий собой оксид графена, модифицированный наноразмерными частицами Fe_3O_4 и модифицированный природный минерал вермикулит проявляют адсорбционные свойства по отношению к метиленовому синему, конго красному и ализариновому красному, которые в ряде случаев превосходят литературные аналоги. Кроме того, полученные в результате диссертационного исследования результаты структурных и спектральных характеристик органических лигандов и их металлокомплексов войдут в соответствующие справочники, обзоры и монографии.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа Хан Зуи Линь изложена на 128 страницах, содержит введение, 3 главы – литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, заключение, а также список цитируемой литературы, включающий 136 источников. Работа включает 58 рисунков и 15 таблиц.

Во **введении** изложены общая характеристика работы и формальные сведения о диссертации, обоснованы актуальность темы исследования, ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту, представлена информация об апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме работы. Глава содержит три части; в первой обсуждаются свойства гидроксикарбоновых кислот карбоциклического и гетероциклического рядов; во второй описаны комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидов металлов; в третьей части, что заслуживает отдельной похвалы, приводятся выводы по результатам проведенного автором обзора литературы.

Во второй главе приводится описание использованных в работе веществ (ароматических и гетероароматических кислот); достаточно подробно представлен комплекс современных методов анализа (спектроскопия, элементный анализ, РФА, термогравиметрия, электронная микроскопия, компьютерное моделирование), который был использован при выполнении работы; приводятся методики синтеза и характеристики полученных комплексных соединений 3d-металлов.

Третья глава диссертационной работы посвящена **обсуждению** полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов. В разделе 3.1 этой главы описаны процессы комплексообразования ароматических и гетероароматических гидроксикарбоновых кислот с катионами 3d-металлов. Далее обсуждаются свойства металлокомплексов, выделенных в кристаллическом состоянии. Большой раздел этой главы (3.3) посвящен описанию характеристик оксидных фаз, выделенных с использованием органических металлокомплексных прекурсоров и альтернативных методов. Далее диссертант рассматривает области возможного применения выделенных наноразмерных оксидных фаз. Демонстрируется возможность практического применения полученных в работе веществ как фотокатализаторов, ультрафиолетовых фильтров, сорбентов. Заканчивает обсуждение результатов соискатель Хан Зуи Линь рассмотрением потенциальной биологической активности полученных в работе комплексных соединений 3d-металлов.

В заключительной части изложены логичные, непротиворечивые основные **выводы** диссертационной работы.

В ходе ознакомления с диссертационным исследованием возник ряд вопросов и замечаний:

1. В тексте присутствуют некоторые несоответствия и/или опечатки:

- стр. 4. «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)». По-видимому, речь идет о нанотехнологии. Неудачно сформулированная фраза.

- стр. 4. «Гетерогенные катализаторы на основе индивидуальных и модифицированных оксидов переходных металлов находят применение в самых разных областях науки и техники (в системах очистки сточных вод и загрязненного воздуха от техногенных загрязнений)». Неудачно сформулированная фраза. Катализаторы в системах очистки сточных вод не используются. Как правило, в водоочистке применяются смеси коагулянта и флокулянта.

- стр. 5. «Использование α -гидроксикарбоновых кислот для синтеза металлокомплексов и их дальнейшее термическое разложение с целью выделения наноразмерных оксидов металлов является актуальным направлением исследований.» Не совсем понятно, что соискатель хотел сказать. Термическое разложение исходных кислот или все-таки, металлокомплексов имеет важное значение при формировании наноразмерных оксидов металлов?

- стр. 5. «образуют хелатные комплексы с большинством катионов металлов». Наверное, автор подразумевал ионы металлов?

-стр. 6. «Целью настоящей работы явились синтез новых координационных...». Соискателю следует внимательно перечитать цель работы.

- стр. 11. «Пиридинкарбоновые кислоты и их производные относятся к важному семейству биологических соединений [8], являясь одними из самых основных органических соединений внеземного происхождения, попавших на раннюю Землю из метеоритов [9].» Как происхождение тех или иных кислот влияет на их значимость?

- стр. 49. «Однако, несмотря на достаточное число работ по выделению и изучению строения, свойств и применение координационных соединений ароматических и гетероароматических гидроксикарбоновых кислот, данные о составе и устойчивости металлокомплексов с этими лигандами в растворе сильно ограничено.» Хотелось бы уточнить, на основании каких данных автор приходит к такому выводу.

- стр. 22. «Матаммал с соавторами вырастили кристаллы моногидрата 3,5-динитросалициловой кислоты методом медленного испарения». Отсутствует ссылка на литературный источник.

- стр. 34. «Побочные реакции, протекающие при гидролизе, такие как полимеризация продуктов гидролиза, затрудняет понимание химизма процесса.» Смысл фразы соискателя не понятен.

- стр. 57. «для пиридинкарбоновых кислот процесс образования комплексов начинается в кислой среде, а для ароматических в нейтральной или слабощелочной среде». Неудачная формулировка: оба эти ряда кислот относятся к ароматическим соединениям.

- В тексте диссертации присутствуют грамматические ошибки.

2. Соискатель получал в ходе работы наноразмерные оксиды металлов. К сожалению, не приведено сравнение характеристик синтезированных продуктов с аналогами, полученными альтернативными технологиями, например, золь-гель синтезом.

3. На странице 58, диссертант пишет «Стабилизация комплексов Cu^{2+} достигается благодаря эффекту Яна-Теллера, возникающего за счет искажения октаэдрического полиэдра.» Для ионов меди обычна характерно тетраэдрическое окружение, так же и сам автор на странице 63, приводит тетраэдрическую модель данного комплекса $\text{Cu}(\text{L}2)_2$, рисунок 16. Необходимо прояснить данное утверждение.

4. В ходе обсуждения результатов автору следовало бы провести сравнение между полученными результатами рентгеноструктурного анализа и данными ИК-спектроскопии. А также привести модели координационных соединений исходя из полученных результатов.

5. На рисунке 29, страница 81. Приведены результаты РФА без объяснения полученных результатов. Хотелось бы увидеть сравнительный анализ полученных образцов. В случае, если в остатке, после термодеструкции комплексов, остается оксид цинка, то становится не понятным, почему в 1 и 2 примерах кривые РФА продуктов имеют существенное отличие от других образцов этого же оксида.

6. Не понятно, почему адсорбция не изучалась в интервале pH от 8 до 14, страница 101?

7. Хотелось бы уточнить, каким образом диссертант проводил анализ продуктов «выгорания органической массы», раздел диссертации 3.3.1? В данном разделе данные ДТА не соотнесены с результатами ТГ анализа.

8. Раздел 3.3.1, указан один из способов получения оксидов металлов. Не понятно, соискатель изучал термолиз или температурную устойчивость металлокомплексов? В случае термолиза подразумевается ввод кислорода как окислителя, а в противоположном

случае – использование аргона, как инертной среды. Использование кислорода, должно приводить к получению более чистых продуктов. Данный момент, соискателю следует прояснить, учитывая, что на странице 43, экспериментальной части, автор пишет, что проводил термоллиз в атмосфере аргона.

9. Как были очищены синтезированные металлокомплексы и какова их степень чистоты?

Указанные замечания и комментарии не носят негативного характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование «Complex compounds 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» («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») по актуальности, новизне, значению полученных результатов, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и паспорту специальности 1.4.1. **Неорганическая химия** (химические науки) по следующим пунктам: п. 2. “Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами”; п. 5. “Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы”; п. 7. “Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.”

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Представленные в диссертации Хан Зуи Линя результаты являются решением актуальной задачи в области неорганической и координационной химии. Выкладки и экспериментальные наработки, изложенные в диссертации, могут служить основой для дальнейших исследований в области изучения координационных соединений металлов с гетероароматическими гидроксикислотами и их последующего применения как прекурсоров наноразмерных оксидных фаз. Результаты могут быть использованы в научной работе ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Полученные результаты можно рекомендовать для использования на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, ИГХТУ, РХТУ.

Заключение. На основании рассмотрения диссертации Хан Зуи Линь по теме «Complex compounds 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» («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»), автореферата диссертации и публикаций автора можно заключить, что диссертационное исследование является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по синтезу, изучению структуры и свойств новых металлокомплексов на основе гидроксиароматических и гетероароматических кислот, а также их применению для получения наноразмерных оксидных материалов. В результате работы получены и охарактеризованы более 30 новых комплексов 3d-металлов с рядом гетероароматических и ароматических α -гидроксикарбоновых кислот, которые могут быть применены при синтезе наноразмерных металлооксидных катализаторов. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Хан Зуи Линь, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв ведущей организации подготовлен главным научным сотрудником Отдела 1 (Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов), доктором химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия Колкером Аркадием Михайловичем и старшим научным сотрудником того же Отдела, доктором химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия Груздевым Матвеем Сергеевичем.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждён и одобрен на совместном заседании научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» и научно-исследовательского отдела 1 ИХР РАН (Протокол № 5 от 03 июня 2025 г.). Работа оценена положительно.

Отзыв составили:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Груздев М.С.

профессор, доктор химических наук,
главный научный сотрудник
ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Колкер А. М.

03 июня 2025 года
Согласны на обработку персональных данных.

Контактная информация:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Адрес организации: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Электронный адрес: adm@isc-ras.ru

Адрес сайта <https://www.isc-ras.ru>

Телефон: +7 (4932)336259

Контакты Груздева М.С.: gms@isc-ras.ru; тел. +7 905 109 58 39

Контакты Колкера А.М.: amk@isc-ras.ru; тел. +7 910 993 53 70

Подписи М.С. Груздева и А.М. Колкера заверяю.
Ученый секретарь ИХР РАН
Кандидат химических наук



К.В. Иванов