

Заключение диссертационного совета МГУ.016.5

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «13» декабря 2024 г. № 73

О присуждении Реутовой Ольге Валерьевне ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Кристаллические структуры новых синтетических иодатов и германат-силикатов с крупными катионами: тополого-симметричный анализ и соотношение структура-свойства»** по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» принята к защите диссертационным советом 18 октября 2024 г., протокол № 69.

Соискатель Реутова Ольга Валерьевна, 1997 года рождения, в 2024 году окончила аспирантуру геологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Соискатель временно не трудоустроен.

Диссертация выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор химических наук **Белоконева Елена Леонидовна**, профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Кнотько Александр Валерьевич – доктор химических наук, доцент Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, кафедра междисциплинарного материаловедения, профессор,

Аксенов Сергей Михайлович - доктор химических наук, ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», лаборатория арктической минералогии и материаловедения заведующий лабораторией,

Сийдра Олег Иоханнесович – доктор геолого-минералогических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт наук о Земле, лаборатория кристаллографии, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ из них 10 по теме диссертации, все 10 из которых были опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»:

1. *Белоконева Е.Л., Реутова О.В., Димитрова О.В., Волков А.С.* Синтез и кристаллическая структура нового йодата $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$. // Кристаллография, 2019, Т.64, № 4, с.565-568. DOI 10.1134/S1063774519040047 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.36. Доля участия – 0.3

2. *Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.* Синтез и кристаллическая структура нового йодата $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ из структурного семейства $\text{A}_3\text{M}[\text{IO}_3]_6$ (A=Na, K, Rb, Cs, Tl; M=Ti, Fe, Ge). // Кристаллография, 2020, Т.65, № 3, с. 441-445. DOI 10.31857/S0023476120030273 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.41. Доля участия – 0.4.

3. *Белоконева Е.Л., Реутова О.В., Димитрова О.В., Волков А.С.* Силикат-германат $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с новым гофрированным тетраэдрическим слоем: тополого-симметричное предсказание анионных радикалов. // Кристаллография, 2020, Т.65, № 4, с. 575-582. DOI 10.31857/S0023476120040037 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.57. Доля участия – 0.3

4. **Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.** Силикат-германат $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - аналог природного цирконосиликата костылевита $\text{K}_2\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Кристаллография, 2020, Т.65, № 5, с. 740-744. DOI 10.31857/S0023476120050197 [РИНЦ 0,839].

Печатных листов 0.39. Доля участия – 0.4

5. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.** Structure-Properties Relations in Two Iodate Families Studied by Topology-Symmetry Analysis of OD Theory. // Symmetry, 2021, V.13, №8, p. 1477. DOI 10.3390/sym13081477 [SJR 0.485]. Печатных листов 0.96. Доля участия – 0.4

6. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O., Stefanovich S.** Two new $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ polytypes in proposed nonlinear optical family $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ (A=K,Rb; M=Sc,In): topology-symmetry analysis, order-disorder and structure-properties relation. // Symmetry, 2022, V.14, №8, p. 1699. DOI 10.3390/sym14081699 [SJR 0.485]. Печатных листов 1.37. Доля участия – 0.3

7. **Belokoneva E., Reutova O., Volkov A., Dimitrova O., Stefanovich S.** New Modification of Polar Nonlinear Optical Iodate Fluoride $\text{PbF}(\text{IO}_3)$, the Family $\text{MX}(\text{IO}_3)$, M = Bi, Ba, Pb, X = O, F, (OH) Related to Aurivillius Phases and Similar Iodates. // Symmetry, 2023, V.15, №1, p. 100. DOI 10.3390/sym15010100 [SJR 0.485]. Печатных листов 1.01. Доля участия – 0.3

8. **Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V., Volkov A.S., Stefanovich S.Yu., Maltsev V.V., Viggasina M.F.** New layered nonlinear optical iodate $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$: topology-symmetry analysis and structure prediction. // CrystEngComm, 2023, V. 25, № 30, p. 4364-4369 DOI 10.1039/d3ce00461a [SJR 0.535]. Печатных листов 0.57. Доля участия – 0.3

9. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.** Synthesis and Structure of a New Iodate $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ with a Complex Framework Based on the Condensation of $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ Building Blocks. // Symmetry, 2023, V.15, №9, p. 1777 DOI 10.3390/sym15091777 [SJR 0.485] Печатных листов 0.86. Доля участия – 0.5

10. *Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Волков А.С., Димитрова О.В.* Разнообразие структурных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ в семействах иодатов и новая тригональная разновидность $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$.// Кристаллография, 2024, Т.69, № 4, с. 597-611 DOI 10.31857/S0023476124040052 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 1.09. Доля участия – 0.6

На диссертацию и автореферат поступило 11 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью и авторитетом в области минералогии, кристаллографии и геохимии, а также наличием публикаций в высокорейтинговых научных журналах в соответствующей сфере исследования за последние 5 лет.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получен ряд научно значимых результатов, из которых можно выделить следующие:

1. Определены структуры и представлен кристаллохимический анализ 11 новых соединений, включая 7 оригинальных структур и 4 аналога известных соединений.

2. Показано применение тополого-симметричного OD-подхода как метода анализа соотношения структура-свойства на примере семейств нелинейно-оптических иодатов.

3. Определена структура нового германосиликата $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{1.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющая новый структурный тип с не описанным ранее гофрированным анионным слоем. Установлено структурное сходство с минералами палыгорскитом, сепиолитом и антигоритом. С помощью тополого-симметричного анализа выделены цепочки тетраэдров, формирующие слой, и предсказаны гипотетические новые слоистые радикалы на их основе.

4. Определена структура нового германосиликата $\text{BaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение является новым структурным аналогом природного цирконосиликата костылевита и расширяет семейство цеолитоподобных структур с гетерополиэдрическими каркасами.

5. Определена структура нового иодата $\text{Ba}(\text{OH})\text{IO}_3$ и новой моноклинной модификации $\text{PbF}(\text{IO}_3)$, выделено новое структурное семейство $\text{MX}(\text{IO}_3)$ ($M = \text{Bi}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $X = \text{O}^{2-}, \text{OH}, \text{F}$), родственное структурам фаз Ауривиллиуса и других слоистых соединений, содержащих тетрагональный флюоритоподобный слой $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$. Впервые проанализирована симметрия слоя $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$ и взаимосвязь структур семейства с использованием тополого-симметричного OD-подхода.

6. Определена структура нового иодата $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$, содержащего изолированные блоки $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]$, проанализирована симметрия и конфигурация блоков, предложено новое структурное семейство иодатов $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$; $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$) с триклинной симметрией.

7. Определена структура двух политипных разновидностей нового нелинейно-оптического иодата $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, кристаллизующихся в пр. гр. Pc , установлена их связь со структурами ромбических $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ с пр. гр. $Fdd2$ и предложено новое структурное семейство $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{In}, \text{Sc}$). В структуре политипных разновидностей $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ описаны оригинальные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с полярной конфигурацией иодатных групп. Для структур семейства выполнен тополого-симметричный анализ с применением расширенной OD-теории, выявлена собственная симметрия блоков и её влияние на свойства кристаллов.

8. С помощью тополого-симметричного анализа установлена не описанная ранее взаимосвязь между структурами иодатов новых предложенных семейств триклинных $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$; $M =$

In, Fe³⁺, Mn³⁺, Tl³⁺) и ромбических $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K, Rb}; M = \text{In, Sc}$) иодатов.

9. Определена структура нового иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ с нелинейно-оптическими свойствами, содержащая послойно расположенные изолированные блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$. С помощью тополого-симметричного OD-анализа установлено влияние симметричных особенностей на свойства кристаллов и предсказано две новых разновидности структуры $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$.

10. Определена структура нового иодата $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$, представляющая новый структурный тип со сложным каркасом из блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$, имеющих различную симметрию и конфигурацию.

11. Обнаружена новая высокосимметричная структурная разновидность иодата $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ с пр. гр. $R-3$, установлена её принадлежность к структурному семейству иодатов с общей формулой $A_nM(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs, Ag, Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba, Sn}^{2+}; M = \text{Ge, Ti, Sn}^{4+}, \text{Pt, Zr, Mo}^{4+}, \text{Ga, In}; n = 1, 1.5, 2$) со структурным типом $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$.

12. Предложена структурная классификация семейств иодатов на основе сравнительного кристаллохимического анализа структур с блоками $[\text{VI}M(\text{IO}_3)_6]$ различного состава, симметрии и топологии. Установлено их структурное сходство с фосфатами, германатами и силикатами на основе блоков $[\text{VI}M(\text{IV}TO_4)_6]$.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Новые германат-силикаты $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (структурный аналог костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характеризуются смешанными гетерополиэдрическими каркасами. Формирование в структуре $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оригинальных тетраэдрических слоёв и их гипотетических разновидностей определяется

симметрично-топологическими особенностями кремнекислородных цепочек и вариантами их сочленения. Крупные катионы Cs, In, Ge в структурных позициях $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ способствуют изгибу тетраэдрического слоя. Одновременное вхождение в структуру $\text{KBaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ более крупных In и Ge в сравнении с Zr и Si в аналогичных позициях у костылевита позволяет сохранить устойчивость структурного типа.

2. Нелинейно-оптические свойства в кристаллах иодатов, в том числе в предсказанных структурах, в значительной степени определяются расположением иодатных групп IO_3 и полярной симметрией структурных фрагментов (слоев, стержней, блоков) и структур в целом. Топологосимметричный анализ позволяет провести ревизию результатов в случае пропущенного центра инверсии. Слабость нелинейно-оптического эффекта у $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ и $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ объясняется небольшим отклонением их структур от centrosymmetrichности.

3. Слоистые иодаты семейства $MX\text{IO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Pb}, X = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$) структурно родственны фазам Силлена и Ауривиллиуса с флюоритоподобными слоями $[M_2X_2]_{\infty}$. Высокая симметрия слоя $[M_2X_2]_{\infty}$ позволяет реализовать различные способы расположения относительно него полярного иодатного слоя с образованием различных политипов, что определяет структурный беспорядок.

4. Топологическое сходство блоков иодатов $[\text{VI}M(\text{IO}_3)_6]$ с блоками $[\text{VI}M(\text{IV}T\text{O}_4)_6]$ в структурах силикатов, германатов и фосфатов ($\text{IV}T = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$) определяет структурное родство различных классов. Наличие блоков близкой симметрии и топологии позволяет выделить структурные семейства и сформировать систематику иодатов с общей формулой $A_nM(\text{IO}_3)_6$ с различными катионами металлов A - и M - ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$; $M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}$; $n = 1, 1.5, 2, 3$).

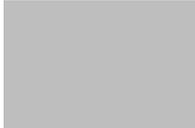
На заседании 13 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Реутовой Ольге Валерьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по химическим наукам), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 0 человек), проголосовали: за 20, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председательствующий:

Председатель диссертационного совета МГУ.016.5

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корр. РАН

 Леков И.В./

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.016.5

доктор химических наук, профе

 Белоконева Е.Л.

13.12.2024