

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Григорьевой Оксаны Петровны
на тему: «Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез,
кристаллохимические особенности, нелинейно-оптические свойства»
по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационного исследования Григорьевой О.П. Нелинейные оптические материалы играют важную роль в развитии целого ряда современных технологий- систем обработки и передачи информации, сенсорики, спектроскопии, лазерной техники и др. Наряду с собственно изучением целевых функциональных свойств таких веществ, немаловажное значение в направленном создании эффективных нелинейных оптических материалов имеет возможность получения чистых веществ с необходимыми химическим составом и структурой. За счёт структурного разнообразия, обусловленного ценными особенностями пространственного строения иодат-иона, широким диапазоном прозрачности и высоких коэффициентов нелинейности, обнаруженных для целого ряда фаз, заслуженное внимание исследователей-материаловедов привлекают иодаты металлов. Наиболее известным представителем класса иодатов, нашедшим широкое применение в технике, является иодат лития LiIO_3 в α -модификации, использование которого, несмотря на ряд технологических преимуществ, во многом ограничено низкой устойчивостью материала в условиях воздействия излучения высокой мощности, нагрева и паров воды. Наиболее общими стратегиями, позволяющими преодолеть указанные недостатки, является изменение (в т.ч. усложнение) состава или структуры материала, что в случае иодатных систем возможно реализовать за счет известной способности к образованию смешаннокатионных и (в меньшей степени) смешанноанионных соединений. Это определяет **актуальность** темы диссертационного исследования Григорьевой Оксаны Петровны, целью которого является синтез новых сложных иодатов и иодат-фторидов

металлов, а также систематическое изучение их структур и некоторых физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели соискатель успешно **решил** такие **задачи**, как:

- подбор оптимальных условий и реагентов для проведения воспроизводимого гидротермального синтеза новых и ранее известных соединений в системах смешанных иодатов Ln - Na/K/Rb/Cs, также поиск иодатов систем Ce(IV), Zr(IV), Hf(IV) - Rb/Cs;
- поиск способов частичного замещения иодат-ионов на F⁻, обеспечивавшего получение иодат-фторидов типа A₂Ce(IO₃)_{6-x}F_x (A = ЩМ, x = 1);
- разработка и оптимизация расплавной методики синтеза монокристаллических образцов сложного йодата самария (III) типа Sm(IO₃)₃·HIO₃;
- определение кристаллических структур и установление кристаллохимических особенностей полученных фаз;
- изучение термической устойчивости (при P(O₂) = 0.21 атм) выделенных в индивидуальном виде соединений;
- определение нелинейно-оптических характеристик полученных соединений и установление ряда закономерностей между их составом, структурой и оптическими свойствами.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных соискателем результатов. В ходе работы соискателем с использованием авторских препаративных методик (гидротермальный и расплавный синтез) впервые получены и структурно охарактеризованы новые сложные иодаты NaPr(IO₃)₄, NaTb(IO₃)₄, Cs₂Ce(IO₃)₆, Rb₂HSc(IO₃)₆, Cs₂HSc(IO₃)₆ и Sm(IO₃)₃ · HIO₃, а также иодат-фторид Rb₂Ce(IO₃)₅F. Разработанные методы синтеза используют широко доступные в чистом виде технологичные прекурсоры. Соискателем была показана зависимость

интенсивности сигнала второй оптической гармоники, которая генерируется этими соединениями, от размера частиц. Была определена область оптической прозрачности полученных соединений, а также исследовано их термическое поведение на воздухе. На основании совокупности данных ЯКР-спектроскопии (ядра ^{127}I) и РСА на монокристаллах, полученных по разработанной автором методике, была определена структура $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$. Полученные Григорьевой О.П. результаты дали возможность существенно дополнить сведения об особенностях кристаллических структур иодатов типа $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, а также оценить взаимосвязи в ряду *состав – структура – НЛО характеристики* для семейств иодатов ЩЭ-РЗЭ.

Структура и объём диссертации Григорьевой О.П. Диссертационное исследование изложено на 167 страницах машинописного текста, сопровождается 103 иллюстрациями и содержит 43 таблицы. Диссертация построена по классическому образцу и в целом характеризуется внутренним единством изложения.

В первой главе (*Обзор литературы*, 59 страниц) описаны кристаллографические свойства известных представителей простых и сложных йодатов типа $\text{MM}'^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$, йодат-фторидов, рассмотрены наиболее часто применяемые подходы к их синтезу (твёрдо- и жидкофазные). По литературному обзору соискателем сделано заключение, в котором изложены выявленные тенденции в изменении физико-химических свойств в зависимости от состава и строения веществ рассматриваемых семейств, обоснованы направления исследования.

Вторая глава (*Экспериментальная часть*, 19 страниц) посвящена описанию задействованных экспериментальных методов и подходов к получению и исследования целевых веществ, результаты которых рассмотрены в третьей главе (*Результаты и их обсуждение*, 41 страница) и обобщены в последующих главах- *Заключении* и *Выводах*.

Список литературы достаточно представлен и насчитывает 196 источников, значительная часть которых включает публикации за последние 10 лет.

В *Приложении* приведены данные элементного анализа исследуемых образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифракционные картины и кристаллографические характеристики для ряда полученных соединений.

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, а также их достоверность не вызывает сомнений и обусловлена применением ряда современных методов анализа и исследования веществ и материалов (РСА, РФА, ЯКР, ТГ-ДСК и др.), а также внутренней согласованностью полученных данных. Полученные результаты являются новыми и могут быть квалифицированы как решение ряда актуальных задач современной неорганической химии в области разработки и оптимизации способов синтеза новых соединений РЗЭ, проявляющих перспективные функциональные свойства, а также установления их структуры.

Тем не менее, при прочтении рукописи диссертации Григорьевой О.П. возникли следующие **замечания и вопросы**:

1) Для определения химического состава полученных образцов автор задействовал только локальный метод анализа (EDS) на отдельных кристаллах, при этом интегральный элементный состав для полученных образцов (в частности, с применением методов ICP-MS или ICP-AES) не был изучен.

2) В тексте диссертации нет информации о выходах целевых продуктов, полученных в синтезах данного исследования (например, в табл. 20), при этом такие сведения приведены для рассмотренных литературных источников (табл. 17). Если таковые данные отсутствуют, то по каким параметрам судили об удачно проведенном эксперименте/

оптимально подобранных условиях предложенной методики? Насколько сильно отличаются выходы в синтезе $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ при использовании в качестве прекурсоров оксида и нитрата тербия (III)?

3) По какой причине для получения иодата натрия-празеодиния(III) не апробировали использование более технологичного и доступного (по сравнению с Pr_2O_3) прекурсора- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

4) При изучении термического поведения полученных веществ автор лишь констатирует его «*сложный характер*» и по существу ограничивает использование данного метода характеристики для определения начала термолитического разложения, при этом каких-либо предположений о характере протекающих превращений не было сделано. Были ли выявлены какие-либо корреляции в термическом поведении веществ в рамках изучаемых семейств иодатов (например, $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$) или полученных иодат-фторидов? Какова природа эндо-эффектов на термограммах $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ ($t_{\min} \approx 200^\circ\text{C}$) и $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ ($t_{\min} \approx 85^\circ\text{C}$)?

4) Позволяют ли разработанные соискателем синтетические приёмы вводить заданное, варьируемое количество фторид-ионов с образованием твёрдых растворов типа $\text{AB}(\text{IO}_3)_{3-x}\text{F}_x$ с x , отличным от 1?

5) В тексте диссертации и автореферата встречаются неудачные, нетипичные и сомнительные термины, например, «диагностика (*полученных веществ, фаз*)», «партнёр РЗЭ», «чисто кислородный (полиэдр)», «йодат-носитель», «стандартная стехиометрия» и др.

6) Как в автореферате, так и в диссертации, некоторые расположенные рядом иллюстрации, демонстрирующие результаты соискателя, имеют различный размер (например, рис. 69, 77, 87, 95 и 102, диссертация), а в ряде случаев- низкое качество (рис. 68, 70 и 97, диссертация).

Тем не менее, считаю, что сделанные замечания **не снижают общей высокой оценки** проделанного соискателем диссертационного исследования и скорее носят рекомендательный характер.

Апробация результатов диссертационного исследования Григорьевой О.П. Результаты диссертационного исследования достаточно полно изложены в 6 научных статьях в ряде профильных высокорейтинговых журналах (*Dalton Transactions, CrystEngComm, Solid State Sciences* и др.), которые входят в перечень рецензируемых изданий и рекомендованы Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки РФ для опубликования основных результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Соответствие диссертации паспорту специальности, по которой проводится защита. Диссертация Григорьевой О.П. соответствует паспорту специальности 1.4.1.- Неорганическая химия в пунктах:

- П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;
- П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений;
- П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;
- П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

Заключение. Диссертация Григорьевой Оксаны Петровны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. - Неорганическая химия (отрасль наук- химические), а также критериям, изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация Григорьевой О.П. «*Иодаты и иодат-фториды металлов:*

синтез, кристаллохимические особенности, нелинейно-оптические свойства» оформлена в соответствии с требованиями Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Подводя итог вышеизложенному, считаю, что Григорьева Оксана Петровна **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
Старший научный сотрудник Лаборатории химии бора и гидридов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

Бузанов Григорий Алексеевич

«11» декабря 2025 г.

Контактные данные:

тел.: +7(916)4676046, *e-mail:* gbuzanov@yandex.ru,
почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 31

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 1.4.1 – Неорганическая химия