

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Григорьева Оксана Петровна**

**Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез, кристаллохимические особенности,  
нелинейно-оптические свойства**

Специальность

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:**

*Долгих Валерий Афанасьевич*

*доктор химических наук, профессор*

**Официальные оппоненты:**

*Яценко Александр Васильевич*

*доктор химических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра общей химии, профессор*

*Макарова Ирина Павловна*

*доктор физико-математических наук, Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения, ведущий научный сотрудник*

*Бузанов Григорий Алексеевич*

*кандидат химических наук, Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория химии бора и гидридов, старший научный сотрудник*

Защита диссертации состоится 23 декабря 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ауд. 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (диссертационный совет МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3605>.

Автореферат разослан «21» ноября 2025 г.

Ученый секретарь

Е.А. Еремина

диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность темы исследования.** Интенсивное развитие информационных технологий, обеспечивающих сбор, хранение, обработку, передачу информации, породило острую потребность в создании кристаллических источников лазерного излучения, способных эффективно функционировать в широком спектральном интервале, включая УФ диапазон. Принципиальное решение этой проблемы – трансформация излучения действующих источников в излучение заданного диапазона длин волн посредством эффекта второй оптической гармоники (ГВГ) в нелинейно-оптических (НЛО) кристаллах.

Отсюда в качестве одной из наиболее актуальных проблем неорганической химии выдвигается задача создания научных основ дизайна и синтеза соединений, обладающих перспективными нелинейно-оптическими свойствами.

Строго обязательным кристаллохимическим требованием возникновения таких свойств в кристаллах является их принадлежность к нецентросимметричной (НЦС) пространственной группе. С этих позиций в число наиболее перспективных систем для поиска искомых фаз входят иодатные производные, поскольку их кристаллохимические особенности обуславливают большую долю среди них нецентросимметричных структур [1]. Иодаты металлов обладают оптической прозрачностью до 12 мкм, характеризуются устойчивостью к окружающей среде и воздействию лазерного излучения. На примере некоторых иодатных кристаллов уже экспериментально продемонстрирована их способность генерировать сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности [2]. Кроме того, возможность замены иодат-ионов на фторид ионы открывает перспективы расширения структурного многообразия этих фаз и сдвига их оптической прозрачности в УФ сторону [3].

Известно уже довольно много простых иодатов, однако перечень сложнокатионных иодатов пока не очень велик и требуется его дальнейшее расширение для выявления в этом классе фундаментальной взаимосвязи «состав-структура-НЛО свойство» как базовой основы целенаправленного дизайна и синтеза кристаллов с заданными характеристиками. Поэтому формирование широкого систематизированного комплекса эмпирических структурных и физико-химических характеристик фаз этого семейства путем поиска, целенаправленного синтеза и диагностики новых иодатов металлов составляет краеугольный камень решения проблемы установления указанной взаимосвязи.

Все изложенное предопределяет актуальность заявленной темы исследования.

**Целью настоящей работы** является поиск, синтез, определение и сравнение структур, нелинейно-оптическая характеристика сложных иодатов металлов как основа выявления взаимосвязи «Состав-структура-НЛО свойство» в семействах иодатов

щелочных металлов – редкоземельных элементов (ЩМ-РЗЭ) с учетом того, что при одинаковом составе и различных условиях синтеза у фаз могут образовываться разные структуры и формироваться разные НЛО свойства.

Достижение указанной цели предполагает выполнения следующих задач:

- Поисковый гидротермальный синтез фаз в системах смешанных иодатов лантаноидов - натрия/калия и рубидия/цезия.
- Поисковый гидротермальный синтез фаз в системах иодатов/иодат-фторидов Ce(IV), Zr(IV), Hf(IV) - рубидия/цезия, тестирование различных методов введения фтора в состав иодатов.
- Установление структуры новых полученных фаз.
- Определение термической устойчивости новых иодатов и иодат-фторидов.
- Диагностика НЛО характеристик синтезированных фаз.

**Научная новизна работы.** В данной работе нами впервые получены и охарактеризованы новые фазы  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ),  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ ,  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{KNHfF}_5$ ,  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ . Все фазы были получены гидротермальным методом, кроме  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ , полученного раствор-расплавным методом. Предложен модифицированный метода синтеза фаз  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  для  $\text{Ln} = \text{La-Tb}$ ,  $\text{Ho-Lu}$ . Выявлена зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники, генерируемые этими соединениями от размера частиц, которая связывается с природой соответствующего РЗЭ и является следствием теории анионных групп.

Установлены кристаллические структуры новых соединений на основе монокристалльных рентгенодифракционных данных. Определена область оптической прозрачности с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и термостабильность указанных выше фаз. На основе рентгеноструктурного анализа (РСА) с привлечением метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) определена структура  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ . Проведены измерения генерации второй гармоники  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ),  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ , из которых следует вывод, что фазы относятся к соединениям с высоким сигналом ГВГ.

Полученные данные позволили завершить характеризацию фаз в семействе  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  и начать формирование семейства фаз типа  $\text{A}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_6$  ( $\text{M} = \text{РЗЭ}$ ) и  $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$  ( $\text{A} = \text{ЩМ}$ ), очертить взаимосвязь «состав – структура – НЛО характеристики» в классе иодатов ЩМ -РЗЭ.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Полученные в работе данные расширяют представления о химии иодатов и иодат -фторидов ЩМ-РЗЭ и вносят

вклад в создание и усовершенствование научных основ направленного синтеза новых иодатов и иодат-фторидов с заданными НЛО характеристиками, что позволит разрабатывать и создавать перспективные нелинейно-оптические материалы.

Кристаллические структуры, полученные и решенные в ходе работы, депонированы в международную базу данных ICSD и доступны для использования в качестве справочной информации.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00702.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Новый метод синтеза, состоящий в использовании в качестве модификатора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , позволил получить новые соединения  $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$  и  $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ , наряду с известными  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La-Ce, Nd-Gd, Dy-Lu}$ ). Выявлена тенденция возрастания величин эффективных нелинейно-оптических коэффициентов данных соединений с увеличением ионного радиуса  $\text{Ln}$ .
2. Установлена возможность частичной замены иодатных групп в фазах типа  $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  ( $\text{A} = \text{Cs}$ ) фторид анионами, что позволяет с учетом литературных данных выдвинуть гипотезу о существовании семейства иодат-фторидных фаз общего состава  $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$  с  $x = 0 - 2$ , где  $\text{A} = \text{ЩМ}$ .
3. Иодаты крупных ЩМ  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  формируют разные политипы со схожим алгоритмом построения: трехчленные ансамбли из двух октаэдров  $\text{ScO}_6$  и одного полиэдра ЩМ, сшиваемых иодатными группами в каркас. Эти результаты, а также литературные данные, приводят к выводу о существовании подсемейства кислых двухкатионных иодатов общего состава  $\text{A}_2\text{HM}(\text{IO}_3)_6$  ( $\text{A} = \text{ЩМ}, \text{M} = \text{In, Sc}$ ).
4. Применение нами нетрадиционного синтетического метода получения иодатов с использованием флюса позволило получить кислый иодат  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ , который изоструктурен фазам  $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ ,  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ . В основе структуры  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  находятся деформированные квадратные антипризмы  $\text{LnO}_8$ , связанные в каркас иодатными мостиками.
5. Как  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ , так и  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  обладают нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами, однако в первом семействе фаз эти свойства проявляются значительно сильнее.

**Высокая степень достоверности обеспечивается** широким спектром современных физико-химических методов анализа, использованных для характеристики полученных соединений, включая рентгеновскую дифракцию, ИК-спектроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС), растровую электронную микроскопию, термический анализ и измерения генерации второй гармоники.

Результаты, полученные в работе с помощью этих методов, воспроизводимы, а также были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены в докладах на научных конференциях.

**Публикация и апробация работы.** Основные результаты по теме указанной работы нашли отражение в 6 публикациях – все в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ по специальности и отрасли наук. В 6 тезисах докладов, представленных на конференциях всероссийского и международного уровня, проходивших в Москве, Красновидово, Санкт-Петербурге:

- Международная научная конференция «Ломоносов» (2022, 2023, 2024 г.);
- Конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (2022, 2023 г.);
- Международная конференция «Менделеев 2024» (2024 г.).

**Личный вклад соискателя.** Все научные результаты получены непосредственно автором или при его участии. Соискатель участвовал в постановке цели и задач данной работы. Им проведены анализ и систематизация литературных данных и планирование экспериментальной работы. Соискатель осуществил синтез, физико-химическую диагностику изучаемых соединений, интерпретацию экспериментальных результатов, полученных методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА), ИК-спектроскопии, ЯКР-спектроскопии, измерения генерации второй гармоники. Автор активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и представлении на научных конференциях.

Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: к.х.н. Верченко В.Ю. (проведение рентгенофазового анализа (РФА)), к.х.н. Халания Р.А. (проведение РФА), д.х.н. Лысенко К.А. (проведение РСА), д. ф-м. н. Стефановича С.Ю. (измерение интенсивности сигнала ГВГ), к.х.н. Шестимеровой Т.А., к.х.н. Тафеев В.А. (проведение РСА), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (проведение термического анализа), Маханёвой А.Ю. (проведение элементного анализа), сотрудника геологического факультета МГУ д.х.н Шванской Л.В. (проведение РСА) и сотрудников физического факультета МГУ д. ф-м. н. Гиппиуса А.А. (исследование методом ЯКР), д. ф-м. н. Кравченко Э.А (исследование методом ЯКР).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 103 рисунка и 43 таблицы. Список литературы включает 196 наименований.

## Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе** (обзор литературы) описываются нелинейно-оптические явления в кристаллических телах, основные структурные особенности иодатов и иодат-фторидов различных металлов и возможное влияние этих особенностей на физические свойства рассматриваемых фаз. Иодат-ион обладает пирамидальной структурой, обеспечивающей полярность ионов  $\text{IO}_3^-$ . В некоторых случаях в координационное окружение  $\text{I}^{+5}$  могут добавляться удаленные атомы кислорода, формируя искаженные тетраэдры, тригональные пирамиды или октаэдры с координационными числами 4, 5 и 6 вследствие слабых взаимодействий  $\text{I} \dots \text{O}$  (2.63–3.12 Å), что способствует формированию НЦС структур. НЦС иодаты проявляют интенсивный сигнал второй оптической гармоники и обладают широкими областями прозрачности, большой шириной запрещенной зоны и устойчивостью к лазерному воздействию, что делает их перспективными нелинейно-оптическими материалами. Структурные параметры и свойства таких кристаллов зависят от их катионного состава. Однако существующие данные о структурных особенностях сложнокатионных иодатов ограничены, что затрудняет выявление четких корреляций между составом, структурой и функциональными свойствами. Поэтому изучение влияния природы катионов на структуру и нелинейно-оптические свойства иодатов остается актуальной задачей.

Также анализируются имеющиеся в литературе сведения о методах синтеза иодатов. На основе представленной информации обосновывается выбор конкретных объектов исследования и основных направлений их диагностики.

Во **второй главе (экспериментальной части)** приведены перечень использованных в данной работе реактивов и научного оборудования, описание методик синтеза, примененных для получения прекурсоров и искомых соединений. Синтез искомых соединений проводили гидротермальным методом.

В ходе проведенной работы выполнен значительный объем экспериментальных исследований по синтезу иодатных и иодат-фторидных соединений. Систематически исследованы составы исходной шихты в гидротермальном процессе, начиная с смешанных иодатов лантаноидов-натрия/калия, далее переходя к более крупным ЦМ, а также к иодатам и иодат-фторидам церия (IV). В каждом эксперименте варьировали условия синтеза, включая температуру (от 215 до 275°C), давление и соотношение

компонентов с целью получения качественных монокристаллов. Использованы различные минерализаторы —  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – в разном объеме, а также регулировали объем воды в диапазоне 0.1-5 мл. В качестве исходных йодсодержащих компонентов применяли  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  и др. Проводили системное изменение соотношений компонентов в шихте для получения новых фаз. Использовали нетрадиционный подход – синтез с использованием флюса  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в автоклавах. Для получения иодат-фторидов экспериментировали с различными методами, включая ампульный синтез и метод испарения растворителя.

**Третья глава (результаты и обсуждения)** посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

### 3.1. Поисковый синтез и диагностика новых фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$

При поиске новых иодатов в ряде экспериментов вводили в исходную шихту в качестве минерализаторов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (таблица 1). В результате этих экспериментов установили, что при гидротермальном взаимодействии компонентов при использовании в качестве минерализатора фосфорной кислоты в осадке образовались кристаллы известных иодатов, а в случае использования  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – новые фазы.

Таблица 1. Состав шихты и режим проведения процесса при гидротермальном синтезе иодатов РЗЭ с использованием фосфатных минерализаторов.

$\text{Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ )	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{IO}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{сут.}$
0.25 ммоль	0.25 ммоль	2.5 ммоль	1 мл	215	3

Их диагностирование методами ЭДРС, РФА, РСА показало, что в этих условиях произошло образование новых сложных иодатов общего состава  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ ), принадлежащих к нецентросимметричной пространственной группе  $Cc$  и к семейству фаз типа  $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ .

Кристаллическую структуру иодатов  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  можно охарактеризовать на примере  $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$  (рис. 1) как слоистую, состоящую из слоев полиэдров празеодима и натрия, соединенных группами  $\text{IO}_3$ .



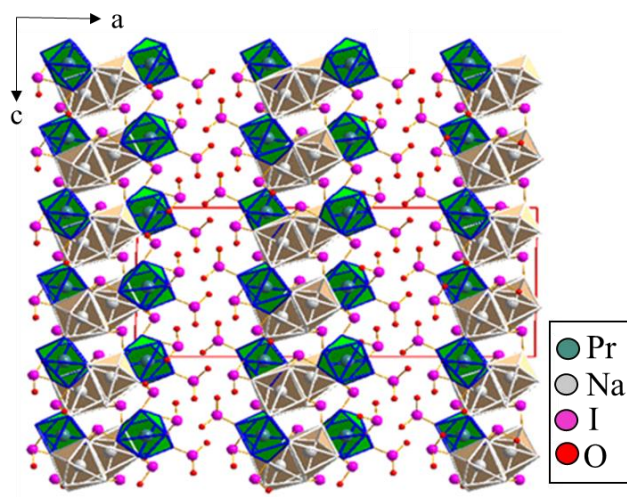


Рис. 1. Структура  $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$  (сплошной линией обозначен контур элементарной ячейки).

Фазы  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  с  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$  на воздухе термически устойчивы вплоть до  $320^\circ\text{C}$  (рис. 2). При более высоких температурах термограмма имеет сложный характер, с несколькими ступенями потери массы, природа которых не установлена, поскольку цель нашего исследования состояла в том, чтобы определить границы термической устойчивости иодатных фаз. Кривая пропускания  $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$  (рис. 3а) не содержит каких-либо полос поглощений в диапазоне  $4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . На кривой  $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$  (рис. 3б) в том же частотном диапазоне наблюдаются полосы, которые могут быть связаны с адсорбированной водой. Остальные отмеченные полосы в диапазонах  $900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ,  $450\text{--}400\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи  $\text{I--O}$  групп  $\text{IO}_3$ . Кристаллы полученных фаз генерировали сигналы второй оптической гармоники (рис. 4) значительной интенсивности.

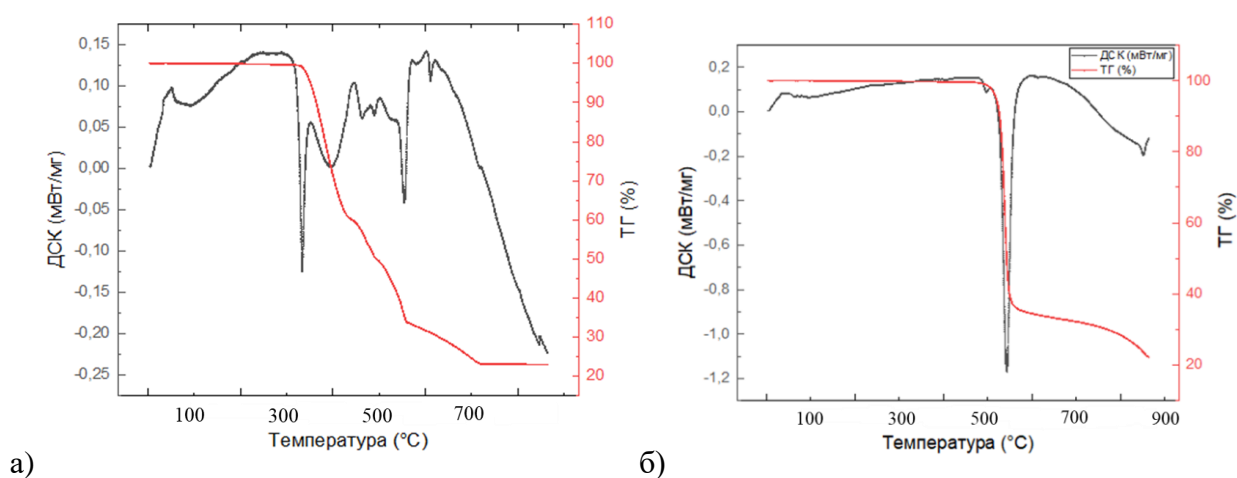


Рис. 2. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ : а)  $\text{Ln} = \text{Pr}$ , б)  $\text{Ln} = \text{Tb}$ .

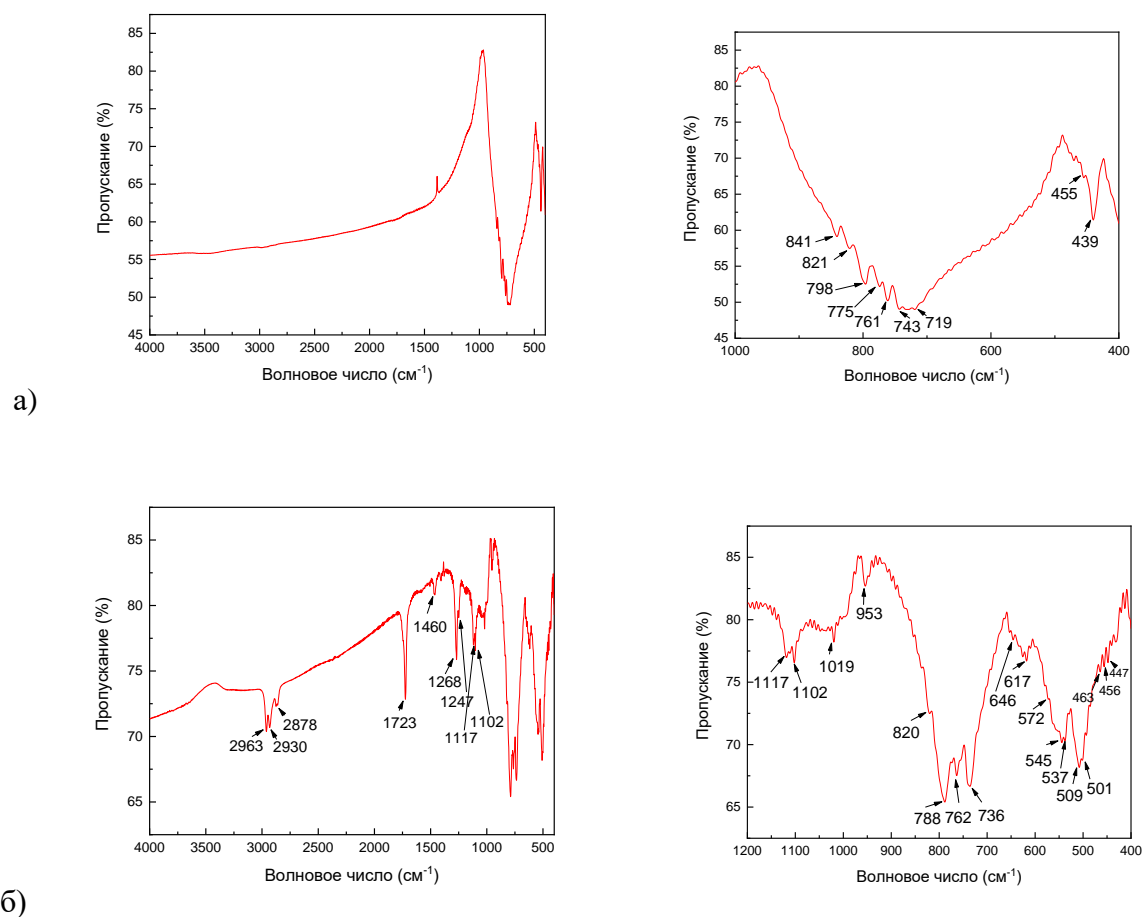


Рис. 3. ИК спектры пропускания  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ : а)  $\text{Ln} = \text{Tb}$ , б)  $\text{Ln} = \text{Pr}$ .

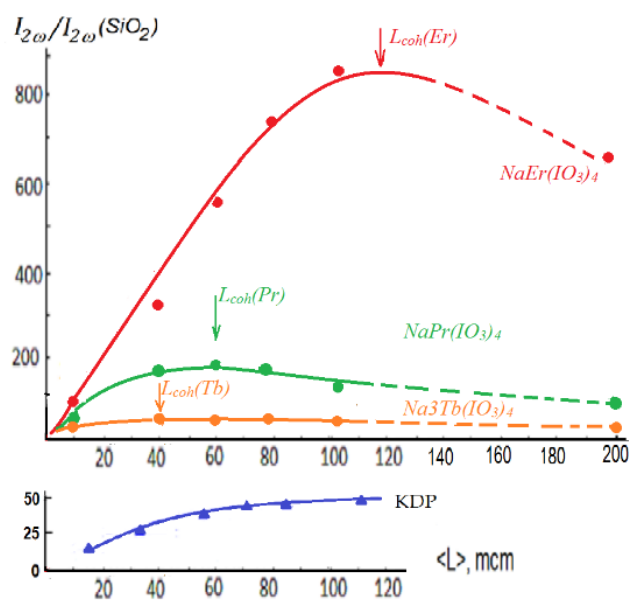


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники от размера частиц для порошков  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Предложенным нами новым методом синтеза выращены кристаллы  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  для широкого круга РЗЭ, что дало возможность проследить корреляцию «Интенсивность сигнала ГВГ – размер иона РЗЭ», измеренную на образцах, полученных однотипным способом на «эталонной» установке (рис. 5).

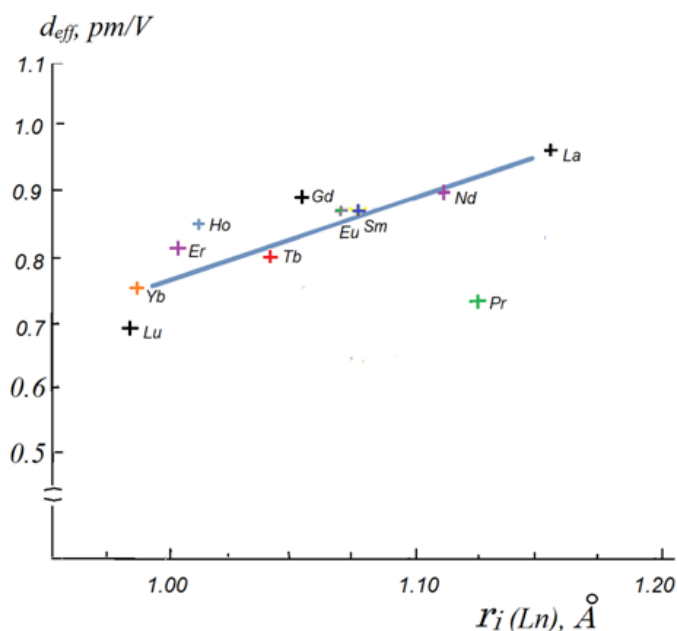


Рис. 5. Коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости в ряду соединений  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  в зависимости от размера иона РЗЭ (КЧ=8).

Исходя из данных рисунка 5, можно заключить, что интенсивность второй оптической гармоники (ГВГ) в  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  зависит от адсорбционных свойств катионов лантанидов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) и уменьшения объемов элементарных ячеек вдоль ряда РЗЭ.

Фазы  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  изоструктурны и могут рассматриваться как часть более общего семейства  $\text{AM}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{A} = \text{ЩМ}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Au}^{\text{III}}$ ), включая  $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ . Сопоставление кристаллохимических особенностей исследованных нами фаз и других представителей указанного семейства выявило их однотипность с упомянутыми висмутовой и серебряными производными и зависимость координационного окружения атомов  $\text{M}^{\text{III}}$  от их размерного фактора.

### 3.2. Поиск иодатов калия – РЗЭ

Синтезировать иодаты калия – РЗЭ, подобных  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ , нам не удалось. Однако незадолго до окончания нашей работы появилась публикация [4], в которой сообщалось о синтезе схожего по стехиометрии иодата калия  $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$ , который не является

изоструктурным по отношению к  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  и был получен только для La (самого крупного лантаноида). По стерическим обстоятельствам, вероятно, калиевому катиону сложно разместиться в каналах слоев, формируемых полиэдрами лантана и иодатными группами, подобно натриевому катиону в  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ .

Остальные известные на сегодняшний день иодаты К-РЗЭ  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [5],  $\text{K}_2\text{Lu}(\text{IO}_3)_5$  [4], обладают другими структурами, не имеющих аналогов среди производных ЩМ-РЗЭ.

### 3.3. Поиск иодатов РЗЭ-ЩМ с крупными ЩМ

В предыдущем разделе мы показали, что из числа ЩМ партнером РЗЭ в фазах типа  $\text{AM}(\text{IO}_3)_4$  выступает только натрий. В то же время при  $\text{M} = \text{Sc}$  интересные нас соединения формируются с задействованием крупных ЩМ. В предпринятом нами исследовании фазообразования в гидротермальных системах, включающих оксид или фторид скандия, карбонатные или фторидные, или иодатные производные щелочных металлов (K, Rb, Cs),  $\text{HIO}_3$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , мы обнаружили новые фазы, стехиометрический состав которых соответствует формулам  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ .

Структуры новых соединений  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  принадлежат к триклинной centrosymmetricheskoy пространственной группе  $P-1$ .

Найденное нами рубидиевое соединение во многом похоже на описанный  $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ , но не изоструктурно с ним. Это связано с тем, что цезиевая структура – сверхструктура по отношению к рубидиевой, с удвоенным параметром  $c$ , что подтверждается сопоставлением атомных координат. Определить позиции протонов в решетках новых фаз на основе данных рентгеновского анализа образцов оказалось затруднительно. На основе кристаллохимических соображений мы разместили их в центрах симметрии. На рисунке 6 представлены кристаллические структуры  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ .

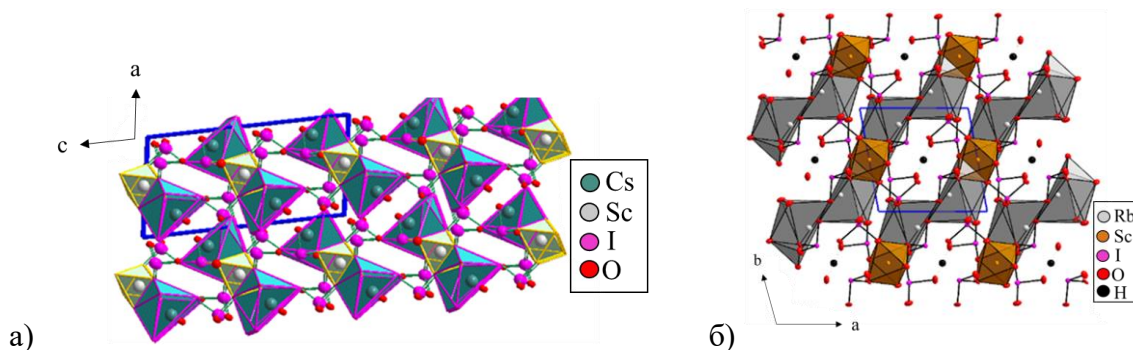


Рис. 6. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  (б).

Соединения термически стабильны до 430°C (рис. 7). Из ИК спектров новых фаз (рис. 8) следует, что отсутствуют яркие полосы поглощения в области 3000-1700  $\text{см}^{-1}$ , а полосы в интервале 3480-1098  $\text{см}^{-1}$  могут быть связаны с наличием колебаний связи Н-О в этих кристаллах.

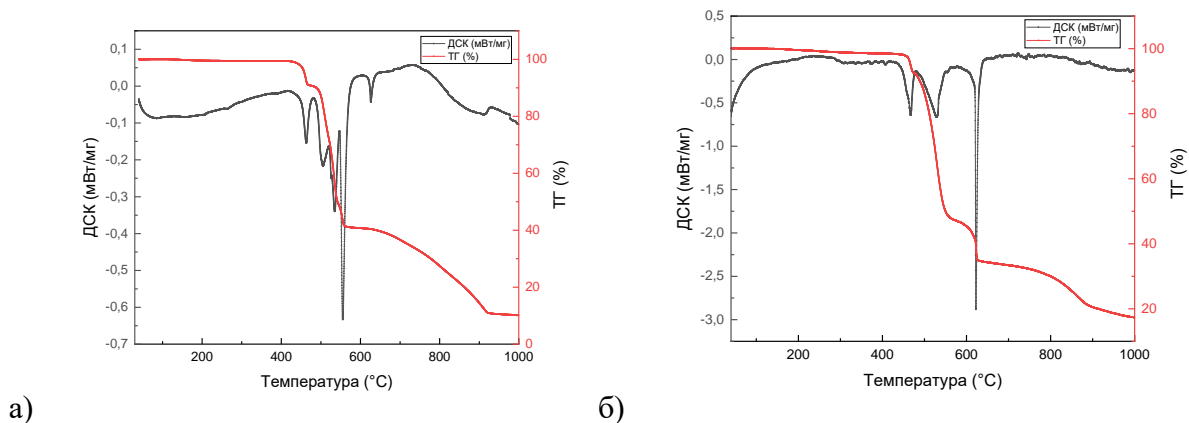


Рис. 7. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  (б).

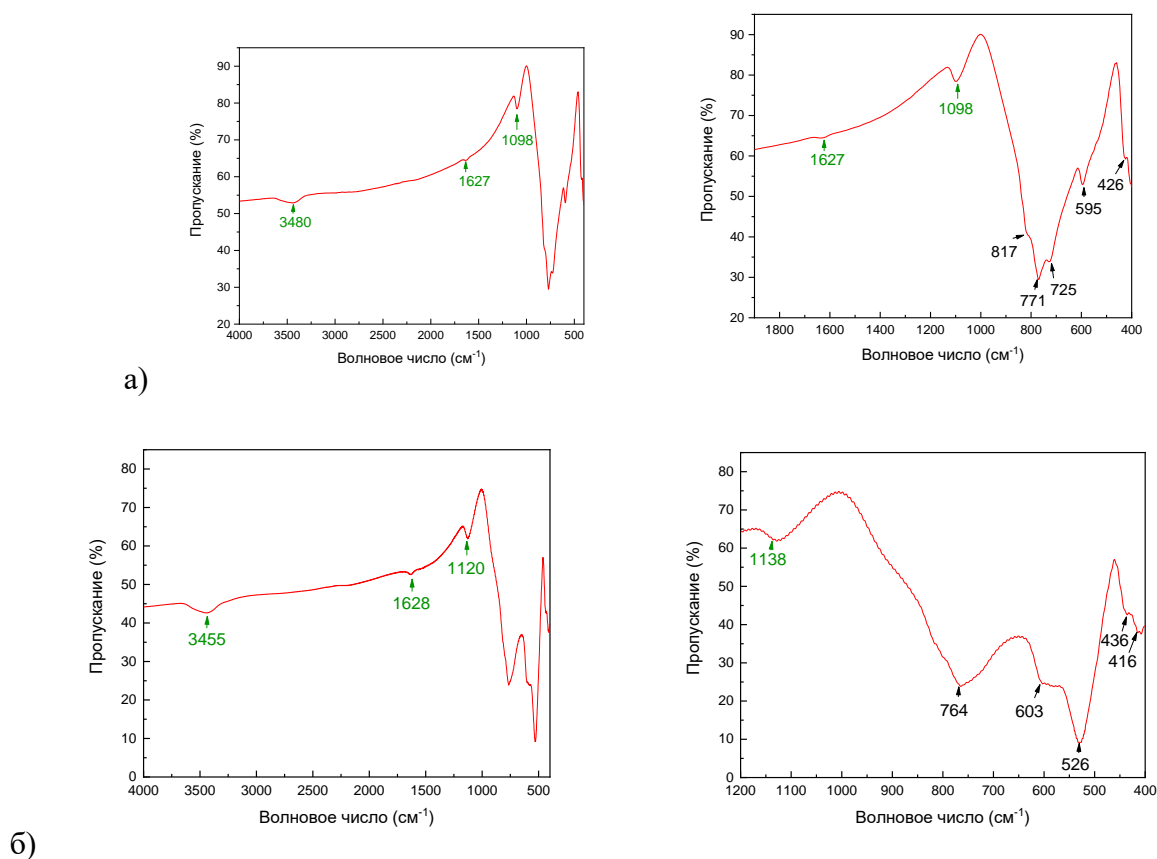


Рис. 8. ИК спектры пропускания для  $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  (б).

Результаты данного раздела вкупе с имеющимися в литературе сведениями приводят к выводу о начале формирования подсемейства кислых двухкатионных иодатов общего состава  $A_2HM(IO_3)_6$  ( $A = \text{ЩМ}$ ,  $M = \text{In, Sc}$ ). Их особенность заключается в том, что один из трех щелочных катионов известного типа иодатов  $A_3M(IO_3)_6$  ( $A = \text{K, Rb}$ ;  $M = \text{In, Sc}$ ) замещается протоном, который в триклинных структурах предполагается локализованным в центрах инверсии. В триклинных кислых иодатах группировки  $IO_3$  транс локализованы по отношению друг к другу, делая материалы неполярными. Наличие нецентросимметричного ромбоэдрического политипа  $Cs_2HIn(IO_3)_6$  (пр. гр.  $R-3$ ) [6] дает основание полагать, что при более высоких температурах по отношению к использованными нами возможно осаждение новых политипов обнаруженных нами фаз.

### 3.4. Поисковый синтез иодатов, иодат-фторидов Ce(IV)

С позиций поиска иодатов и иодат-фторидов ЩМ-РЗЭ безусловный интерес представляют соединения церия, в которых церий обладает разнообразной координационной геометрией и характеризуется степенью окисления +4. С целью обнаружения таких фаз нами осуществлен поисковый синтез цериевых производных в гидротермальных условиях, используя в качестве иодат-носителей  $HIO_3$  и (или)  $H_5IO_6$ , а как источники щелочных металлов фториды или карбонаты Rb или Cs и оксид церия. В роли минерализаторов применяли HF или  $H_2SO_4$ .

Конечные продукты осуществленных нами гидротермальных синтезов представляли собой, как правило, неоднородные смеси. Однако во многих случаях наблюдали осаждение монокристаллов, что позволило обнаружить и идентифицировать новые соединения  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$  и  $Cs_2Ce(IO_3)_6$ .

По результатам PCA, фаза  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$  (рис. 9а) кристаллизуется в пространственной группе  $Cmc21$ , а  $Cs_2Ce(IO_3)_6$  (рис. 9б) – в пространственной группе  $C2/c$ . В структуре обеих новых фаз атомы церия формируют восьмивершинники, построенные в случае  $Cs_2Ce(IO_3)_6$  только атомами кислорода по мотиву искаженной тетрагональной антипризмы  $CeO_8$ , и как смешаноанионные антипризмы  $CeO_7F$  – в  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$ . Оксидные полиэдры  $CeO_8$  в  $Cs_2Ce(IO_3)_6$  через обобщение своих ребер и вершин с иодатными группами создают слои, параллельные плоскости ( $ab$ ). В межплоскостном пространстве расположены атомы цезия ( $KЧ = 12$ ), полиэдры которых через общие грани формируют слои, параллельные плоскости ( $ac$ ), завершая тем самым построение каркаса. В  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$  имеется два типа координационных полиэдров атомов рубидия. Оба характеризуются  $KЧ = 7$ , но один полиэдр – «чисто» кислородный  $Rb(1)O_7$ , другой – смешаноанионный  $Rb(2)O_6F$ . Объединяясь по ребрам, эти полиэдры образуют

цепи, которые, сочленяясь по ребрам и вершинам с полиэдрами  $\text{CeO}_7\text{F}$ , формируют слои, соединяемые иодатными группами в трехмерный каркас.

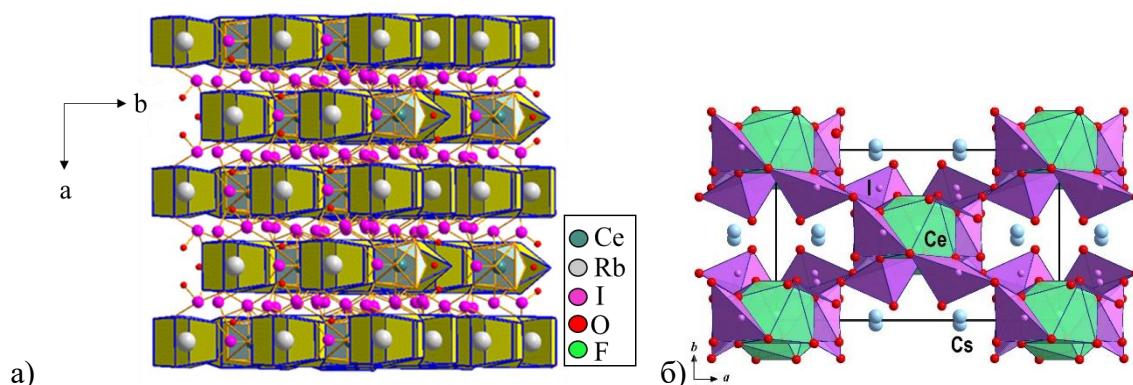


Рис. 9. Кристаллическая структура  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  (а) и  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  (б).

Важной особенностью  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  является способность генерировать сигнал второй оптической гармоники, сравнимый с сигналом  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (рис. 10).

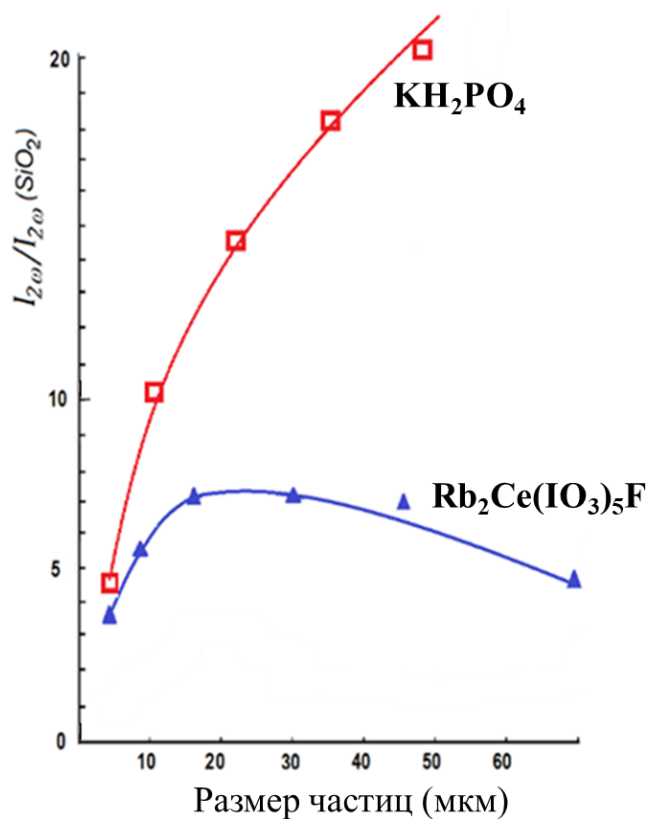


Рис. 10. Зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники от размера частиц для порошков  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Синтезированные новые фазы термически стабильны на воздухе вплоть до 400°C (рис. 11).

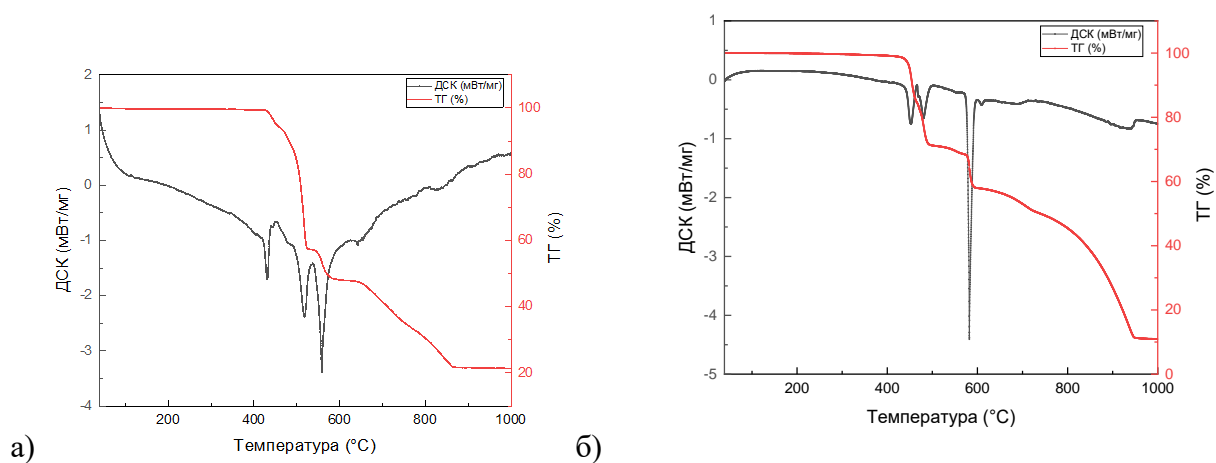


Рис. 11. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  (а) и  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  (б).

На ИК-спектрах отмеченные полосы связаны с колебаниями связей I-O иодатных групп (рис. 12), за исключением характеристических адсорбционных полос  $\text{H}_2\text{O}$  при 3082, 3435 и 1633  $\text{cm}^{-1}$ .

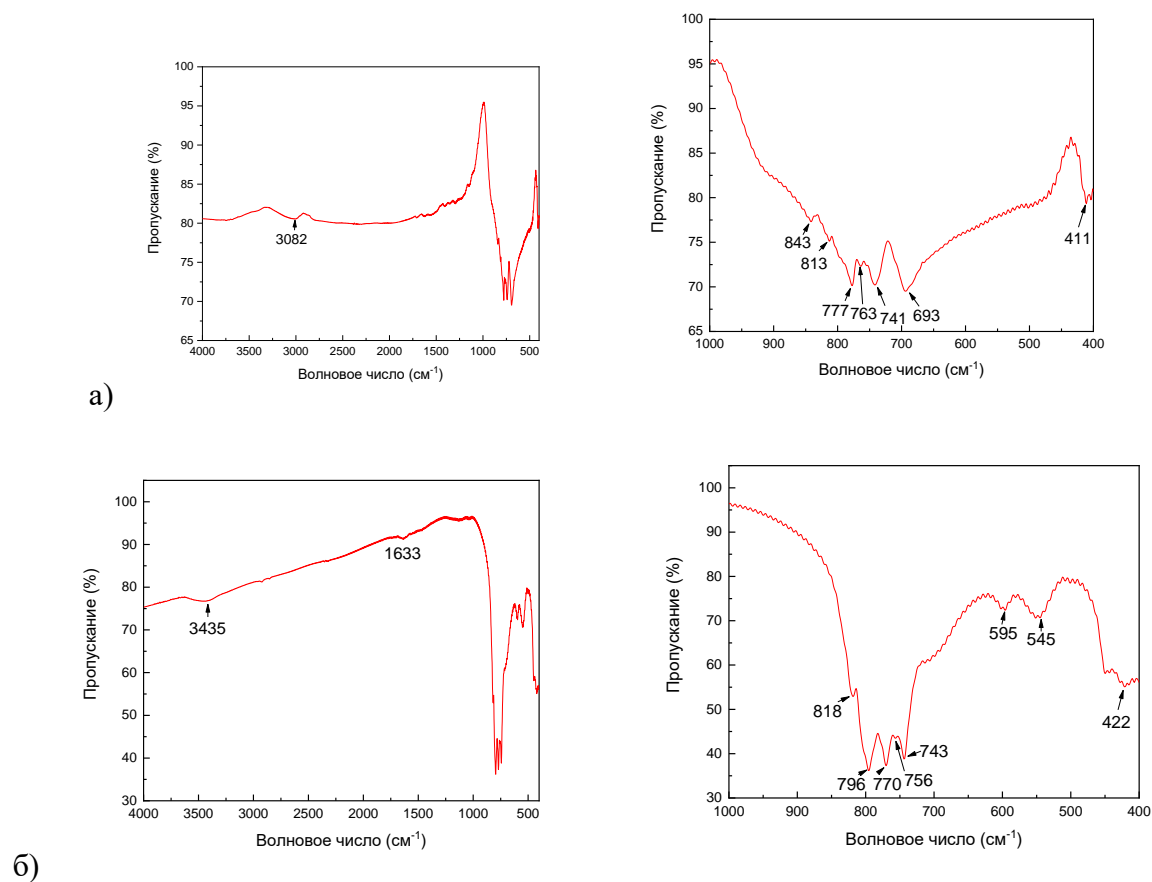


Рис. 12. ИК-спектры  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  (а) и  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  (б).



В итоге можно сделать вывод о формировании семейства фаз общего состава  $M_2Ce(IO_3)_{6-x}F_x$  с  $x = 0 - 2$ , где  $M=ЩМ$ , характер структуры которых связывается с системой расположения в ней иодатных групп. Близкой по строению к фазе  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$  является  $Ce(IO_3)_2F_2$ , с цепями из полиэдров  $CeO_6F_2$ , а  $Cs_2Ce(IO_3)_6$  – фаза 2:1 в системе  $AlO_3-Ce(IO_3)_4$ .

Вполне очевидно, что характер структуры в анализируемых кристаллах определяется способом размещения в них иодатных анионов, что обеспечивает НЦС структуру  $Rb_2Ce(IO_3)_5F$  и генерацию веществом сигнала второй оптической гармоники.

### 3.5. Синтез иодатов с флюсом

Наши эксперименты по фторированию наших иодатов методами испарения растворителя и метатезиса не привели к получению иодат-фторидов, поэтому для их синтеза предложили тестировать новый нестандартный метод, синтез с флюсом –  $NH_4NO_3$ . Для этого проводили синтез в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым вкладышем с использованием в качестве исходных компонентов  $LnF_3$  ( $Ln=La, Sm, Nd, Gd, Yb, Eu$ ),  $HIO_3$  и  $NH_4NO_3$ . Синтез проводили при температуре  $250^\circ C$  в течение 72 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

В самарийсодержащей системе получили прозрачные кристаллы, пригодные для РСА и физико-химической диагностики, согласно результатам которых найденная фаза имеет состав  $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ . Атомы самария находятся в окружении 8 атомов кислорода в полиэдре в виде искаженной квадратной антипризмы. Иодатные группировки связывают через общие атомы кислорода антипризмы  $SmO_8$  в трехмерный каркас (рис. 13).

Принимая во внимание участие в процессе синтеза фторидного компонента, можно было ожидать возможности частичного фторирования конечного иодата. Для оценки степени реализации такой возможности нами были исследованы спектры ЯКР  $^{127}I$  в наших образцах, где мы наблюдали линию ЯКР  $^{127}I$  с центром почти на той же частоте, что и частота ЯКР перехода  $^{127}I \nu_2 (\pm 3/2 \approx \pm 5/2)$  в чистой  $\alpha-HIO_3$ , хотя и значительно более расширенную (рис. 14). Таким образом, мы можем отнести наблюдаемую линию к основной фазе соединения  $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ , а не к возможной примесной фазе, которая, согласно рентгеновским данным, составляет максимум 3-5%. Многократное уменьшение сигнала по сравнению с  $\alpha-HIO_3$ , в свою очередь, может указывать на то, что наблюдаемая линия соответствует только молекуле  $HIO_3$  в структуре  $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ , а не другим атомам йода.

Факт существования фаз подобного состава давно известен, однако использованный в литературе метод синтеза кислых иодатов с общей формулой

$\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  путем медленного испарения растворителя из кипящего раствора в концентрированной азотной кислоте не приводил к формированию монокристаллов самариевого производного, и его структура и характеристики до настоящего времени не были описаны.

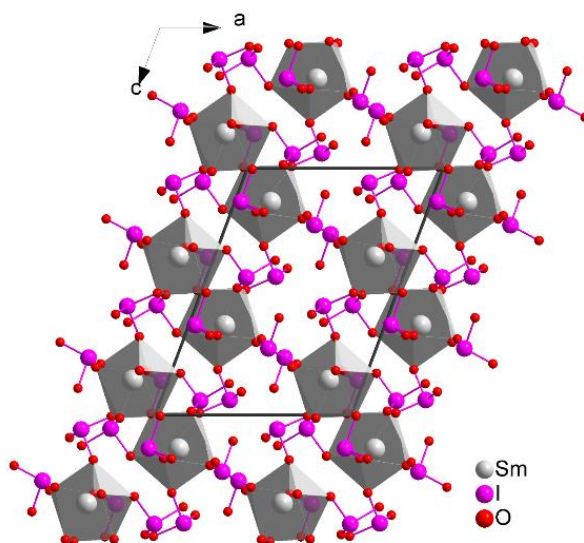


Рис. 13. Кристаллическая структура  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  (сплошной линией прочерчены контуры элементарной ячейки).

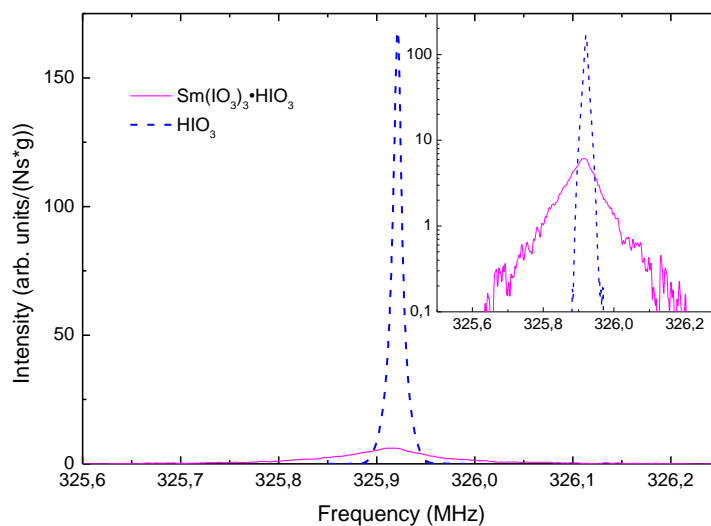


Рис. 14. Спектры ЯКР перехода  $\nu_2 (\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2)$   $^{127}\text{I}$  для эталонного  $\alpha\text{-HIO}_3$  и  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  при 300К. Интенсивность эхо-сигнала нормализована к числу накоплений (Ns) и массе образца. На вставке: те же спектры на полулогарифмическом графике.

ИК спектр поликристаллического  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ , зарегистрированный в интервале  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ , представлен на рис. 15. Полосы при волновых числах 3678, 2976, 2828,

1507-1049  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям гидроксильных групп, а полосы между 833 и 418  $\text{см}^{-1}$  - валентным колебаниям групп  $\text{IO}_3$ .

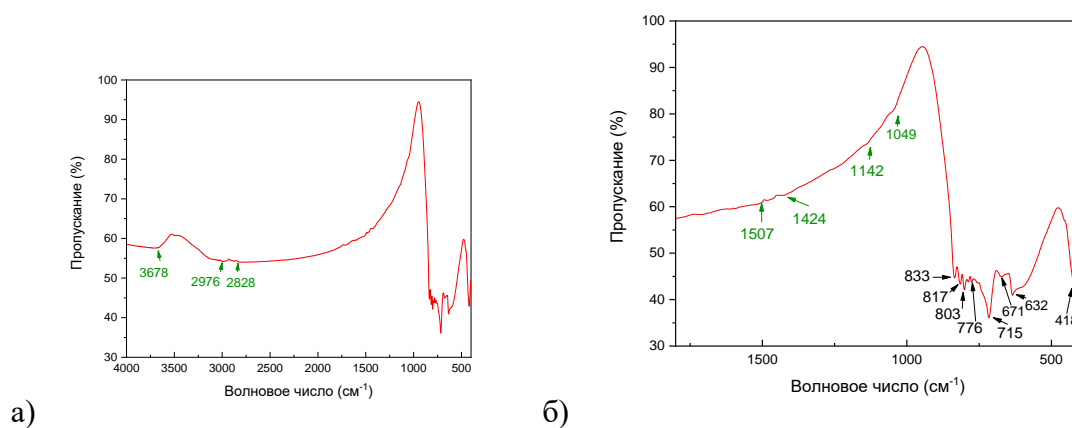


Рис. 15. ИК спектры пропускания поликристаллического  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$  (а) и 1800–400  $\text{см}^{-1}$  (б).

$\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  термически устойчив до 300°C (рис. 16).

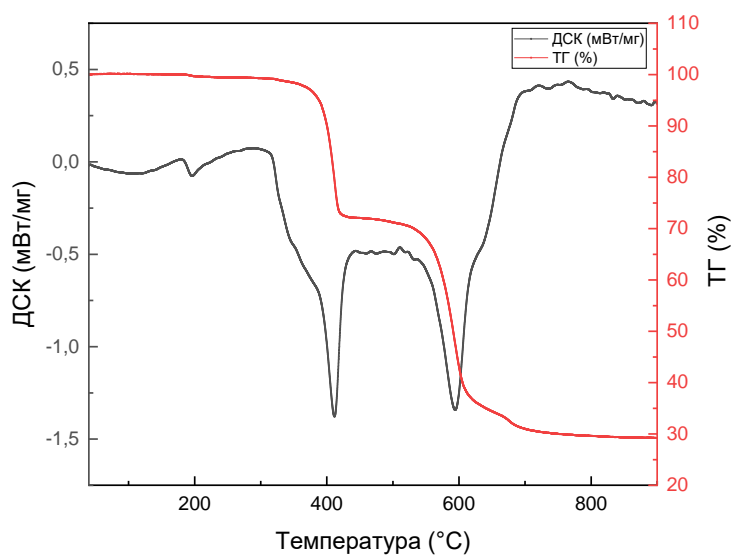


Рис. 16. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ .

Параметры полученной нами фазы  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  укладываются в последовательности параметров в ряду  $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), следуя лантаноидному сжатию.

## Заключение

В итоге проведенной синтетической работы найдено, структурно и физико-химически охарактеризовано 6 новых иодатных производных ЩМ-РЗЭ, впервые выращены монокристаллы и уточнена структура  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ . Полученные данные, в совокупности с имеющимися литературными сведениями, позволили заключить, что изоструктурные соединения  $\text{ALn}(\text{IO}_3)_4$  ( $A = \text{ЩМ}$ ) структурного типа  $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$  с  $\text{Ln} = \text{La-Tb, Ho-Lu}$ , формируются только при  $A = \text{Na}$ . Обнаружено, что крупные ЩМ катионы ( $\text{Rb, Cs}$ ) образуют иодаты общего состава  $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$  ( $M = \text{Sc}$ ), в которых один катион ЩМ может быть заменен протоном. Показано, что в иодатных группах во всех случаях атом иода координируется тремя ближайшими атомами кислорода со средней длиной  $1.8 \text{ \AA}$ , и тремя слабыми взаимодействиями, в которых расстояние  $\text{I} \dots \text{O}$  находится в диапазоне от  $2.45$  до  $3 \text{ \AA}$ . Структуры представленных выше групп фаз различаются прежде всего типом координации РЗ и ЩМ катиона и способом координации катионов металла иодатными анионами. Установлено, что в основе структур (пр. гр.  $Cc$ )  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  лежат искаженные квадратные антипризмы  $\text{LnO}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ ), соединенные иодатными группами в димеры, формирующими слои, параллельные плоскости  $(100)$ , в каналах которых размещены катионы натрия, а структура иодатов  $\text{A}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Rb, Cs}$ ), принадлежащая к пространственной группе  $P-1$ , построена из октаэдров  $\text{ScO}_6$ , связанных с двумя полиэдрами  $\text{AO}_7$  ( $A = \text{Rb, Cs}$ ), с образованием трехчленных группировок, объединяемых иодатными группами в каркас. Различие в соотношениях параметров элементарных ячеек рубидиевого и цезиевого кристаллов толкуется как склонность рассматриваемых соединений к формированию политипных форм. На основе анализа межатомных расстояний в этих кристаллах сделано предположение о возможной локализации протона вблизи позиции  $1/2, 1/2, 0$ . Хотя имеющейся на данный момент фактический материал по рассматриваемым семействам пока находится в начальной стадии, можно сделать предварительное заключение о том, что тип структуры двухкатионных иодатов с участием ЩМ и РЗЭ (III) в первую очередь определяется размером ЩМ.

Результаты нашего поискового синтеза сложных иодатов церия выявили существование соединений состава  $\text{A}_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{ЩМ}$ ), где впервые  $M = \text{РЗЭ}$  (IV), продемонстрировали возможность частичной замены в их составах иодатных групп ионами фтора, что дает основание с учетом имеющейся в литературе информации объединить эти фазы в семейство  $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$  ( $A = \text{ЩМ}; x = 0-2$ ).

Использование нами нетрадиционного синтетического метода получения иодатов из раствора в расплаве позволило впервые получить монокристалл и структурно описать

кислый иодат самария  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ , принадлежащий к ЦС пространственной группе  $P2_1/c$ . Основу его структуры составляют одиночные деформированные квадратные антипризмы  $\text{LnO}_8$ , связанные в каркас иодатными мостиками.

Тестирование полученных изоструктурных двухкатионных иодатов  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  методом ГВГ показало, что хотя величины их коэффициентов эффективной нелинейности  $d_{\text{эфф}}$  достаточно близки, но они варьируются в зависимости от состава фаз при движении вдоль лантаноидного ряда. Это обусловлено, во-первых, различием адсорбционной способности катионов РЗЭ, а во-вторых, уменьшением объема элементарных ячеек, вызванного лантаноидным сжатием. Интенсивность сигнала второй гармоники, генерируемого новыми ацентричными фазами, существенно выше, чем генерируемая кварцевым эталоном, и для производных ряда  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$   $d_{\text{эфф}}$  составили 2–2.5 пм/В, а для  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$   $d_{\text{эфф}} = 1.23$  пм/В.

Полученные результаты составляют исходную базу экспериментальных данных для выявления взаимосвязи между составом, структурой и функциональными характеристиками иодатов ЦМ-РЗЭ, позволяющую установить структурные изменения соединений этого семейства при варьировании их катионного состава. Как ближайшее развитие обсуждаемого исследования может рассматриваться разработка методик синтеза фторированных производных такого типа фаз с более широким набором задействованных в них РЗЭ, установление корреляции между природой катионов и характером расположения иодатных групп в кристалле, являющейся основой направленного синтеза новых перспективных НЛО материалов.

### Результаты и выводы

1. В условиях гидротермального процесса в системах  $\text{H}_5\text{IO}_6 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Tb, Ho-Lu}$ ) при использовании в качестве минерализатора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образуются монокристаллы изоструктурных соединений общего состава  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ , принадлежащие к структурному типу  $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$  и построенные слоями искаженных квадратных антипризм  $\text{NaO}_8$  и полиэдров  $\text{LnO}_8$ , соединенных группами  $\text{IO}_3$ . Соединения  $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$  и  $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$  получены впервые. Объем элементарных ячеек этих соединений монотонно изменяется вдоль ряда РЗЭ, в соответствии с ходом лантаноидного сжатия. Все кристаллы  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  генерируют сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности ( $d_{\text{эфф}}$  составляет от 0.68 до 0.95 пм/В), величина которой определяется природой РЗЭ и объёмом элементарной ячейки.
2. Крупные ЦМ ( $\text{Rb, Cs}$ ) из гидротермальных подкисленных растворов формируют кристаллы состава  $\text{A}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  ( $\text{A} = \text{Rb, Cs}$ ).  $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  осаждается при охлаждении от

230°C растворов карбоната цезия, оксида скандия и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , а кристаллы изостехиометричного  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  вырастают в схожих температурных условиях из растворов эквимольной смеси  $\text{RbIO}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  и  $\text{ScF}_3$ . Оба соединения принадлежат к триклинной сингонии. Кристаллическая структура обеих фаз – каркас, построенный трехчленными группировками полиэдров скандия и ЦМ  $\text{ScO}_6\text{-AO}_7\text{-ScO}_6$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ), связанных иодатными группами.

3. В гидротермальных иодат-фторидных системах с участием четырехвалентного церия и щелочных металлов происходит формирование соединений состава  $\text{A}_2\text{M}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$  ( $\text{A} = \text{ЦМ}, x = 0\text{-}2$ ), где  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$  получены впервые. В основе их структур лежит искаженная квадратная антипризма  $\text{CeO}_{8-x}\text{F}_x$ , а координационное число ЦМ меняется от 4 (Li) до 12 (Cs). Полиэдры церия с иодатными группами в указанных кристаллах создают слои, сшиваемые полиэдрами ЦМ и/или иодатными группами в трехмерный каркас. Система расположения иодатных групп в структуре  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  обеспечивает наличие сигнала ГВГ.

4. Взаимодействие иодноватой кислоты с фторидом самария в расплаве  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в автоклаве приводит к образованию кислого иодата  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3\cdot\text{HIO}_3$ . Структура построена из связанных между собой иодатными группами искаженных квадратных антипризм  $\text{SmO}_8$ , атомы кислорода для которых поставляются анионами  $\text{IO}_3^-$  и молекулой  $\text{HIO}_3$ .

**Список публикаций автора по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ по специальности и отрасли наук:**

1. **Григорьева О.П.**, Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О., Долгих В.А., Лысенко К.А. Иодаты  $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ) – новые представители нелинейно-оптических кристаллов со структурой типа  $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$  // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 11. – С. 1528-1536. – EDN: DJQAEK. Импакт-фактор: 1,5 (JIF). Объем 1 п.л. / вклад автора 60%.
2. **Grigorieva O.P.**, Shvanskaya L.V., Shatalova T.B., Zolotarev A.A., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A. Novel cesium cerium(IV) iodate  $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ : hydrothermal synthesis, crystal structures and thermal stability // CrystEngComm. – 2024. – V. 26. – P. 5599-5606. – DOI: doi.org/10.1039/D4CE00722K. Импакт-фактор: 2,6 (JIF). Объем 1,5 п.л. / вклад автора 70%.
3. **Grigorieva O.P.**, Shatalova T.B., Kuznetsov A.N., Berdonosov P.S., Stefanovich S.Yu., Lyssenko K.A., Dolgikh V.A. New iodate fluoride  $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$  with nonlinear optical properties // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53. – P. 7367-7375. – DOI: doi.org/10.1039/D4DT00431K. Импакт-фактор: 3,3 (JIF). Объем 1,3 п.л. / вклад автора 70%.

4. **Grigorieva O.P.**, Shatalova T.B., Berdonosov P.S., Charkin D.O., Gippius A.A., Tkachev A.V., Kravchenko E.A., Dolgikh V.A., Lyssenko K.A. Samarium hydrogen iodate,  $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ : Synthesis and characterization // Журнал структурной химии – 2024. – Т. 65. – № 10. – С. 133264. – EDN: BTGKXL. Импакт-фактор: 1,4 (JIF). Объем 1,2 п.л. / вклад автора 60%.
5. **Grigorieva O.P.**, Tafeenko V.A., Kuznetsov A.N., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A.  $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$  – a new member of the iodate family with a structural unit  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  // Solid State Sciences – 2025. – V. 168. – P. 108015. – DOI:doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2025.108015. Импакт-фактор: 3,3 (JIF). Объем 1,3 п.л. / вклад автора 50%.
6. **Grigorieva O.P.**, Tafeenko V.A., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A.  $\text{KHfF}_5$ : a new representative in the  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_5$  family // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2025. – V. C81. – P. 246-251. – DOI: doi.org/10.1107/S2053229625002177. Импакт-фактор: 0,8 (JIF). Объем 0,8 п.л. / вклад автора – 50%.

#### Список использованной литературы:

1. Sun C.F., Yang B.P., Mao J.G. Structures and properties of functional metal iodates // Science china chemistry. 2011. V. 54. P. 911-922.
2. Hu C.L., Mao J.G. Recent advances on second-order NLO materials based on metal iodates // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 288. P. 1–17.
3. Gao D., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. Recent advances in F-containing iodate nonlinear optical materials // Chin. J. Struct. Chem. 2023. V. 42(1). 100014.
4. Liu L., Tian H., Xia M., Wang X. Rational Design of Novel Polar Nonlinear Optical Materials in Alkali Metal Rare Earth Iodates // Inorg. Chem. 2024. V. 63(44). P. 21222-21229.
5. Mitoudi Vagourdi E., Zhang W., Denisova K., Lemmens P., Halasyamani P.S., Johnsson M. Synthesis and Characterization of Two New Second Harmonic Generation Active Iodates:  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  and  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  // ACS Omega. 2020. V. 5(10). P. 5235-5240.
6. Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Волков А.С., Димитрова О.В. Разнообразие структурных блоков  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  в семействах иодатов и новая тригональная разновидность  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 4. С. 597-611.

### **Благодарности**

Автор изъявляет искреннюю и глубокую благодарность д.х.н. Лысенко К.А., д.х.н. Шванской Л.В., к.х.н. Тафеенко В.А., к.х.н. Бердоносову П.С., д.х.н. Кузнецову А.Н., к.х.н. Халания Р.А., к.х.н. Дорофееву С.Г., к.х.н. Шаталовой Т.Б., д.х.н. Чаркину Д.О., д.ф-м.н. Стефановичу С.Ю., д.ф-м.н. Гиппиусу А.А., к.х.н. Муртазоеву А.Ф., Маханёвой А.Ю. и Полевику А.О.

Автор выражает признательность и глубочайшую благодарность коллегам лаборатории направленного неорганического синтеза, особенно к.х.н. Бердоносову П.С., за активную помощь в исследовательской деятельности.

Огромную благодарность автор изъявляет научному руководителю д.х.н. Долгих В.А. за непрерывную поддержку, ценный опыт и наставления, полученные в ходе работы на всех этапах обучения.