

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
Решение диссертационного совета от «23» декабря 2025 г. № 199

О присуждении Григорьевой Оксане Петровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез, кристаллохимические особенности, нелинейно-оптические свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, принята к защите диссертационным советом «14» октября 2025 г., протокол № 193.

Соискатель Григорьева Оксана Петровна, 1997 года рождения, в 2025 году Григорьева О.П. окончила очную аспирантуру химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. В настоящее время Григорьева О.П. временно нетрудоустроена.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: – доктор химических наук, профессор **Долгих Валерий Афанасьевич**, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии.

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
дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области неорганической химии, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах. Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации.

Соискатель имеет 6 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации 6 статей, из них все 6 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

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. 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%.

На автореферат диссертации поступило 2 дополнительных отзыва, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Выявлено, что в условиях гидротермального процесса в системах $\text{H}_5\text{IO}_6 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Tb}, \text{Ho-Lu}$) при использовании 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 NaO_8 и полиэдров LnO_8 , соединенных группами 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? величина которой определяется природой РЗЭ и объемом элементарной ячейки.

2. Показано, что крупные ЦМ (Rb, Cs) из гидротермальных подкисленных растворов формируют кристаллы состава $\text{A}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ осаждается при охлаждении от 230°C растворов карбоната цезия, оксида скандия и H_5IO_6 , а кристаллы изостехиометричного $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ вырастают в схожих температурных условиях из растворов эквимольной смеси RbIO_3 , I_2O_5 и 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. Обнаружено, что в гидротермальных иодат-фторидных системах с участием четырехвалентного церия и щелочных металлов происходит формирование соединений состава $\text{A}_2\text{M}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($\text{A} = \text{ЦМ}, x = 0-2$), 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. Показано, что взаимодействие иодноватой кислоты с фторидом самария в расплаве NH_4NO_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 SmO_8 , атомы кислорода для которых поставляются анионами IO_3^- и молекулой HIO_3 .

Практическая значимость работы Григорьевой О.П. заключается в следующем:

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.

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. Новый метод синтеза, состоящий в использовании в качестве модификатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, позволяет получить новые соединения $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$, наряду с известными $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La-Ce, Nd-Gd, Dy-Lu}$). С увеличением ионного радиуса Ln возрастают величины эффективных нелинейно-оптических коэффициентов данных соединений.
2. Частичная замена иодатных групп в фазах типа $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Cs}$) фторид анионами приводит к образованию 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 ScO_6 и одного полиэдра ЩМ, сшиваемых иодатными группами в каркас.
4. Использование флюса позволяет получить кислый иодат $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, изоструктурный 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 LnO_8 , связанные в каркас иодатными мостиками.
5. Фазы $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2 \text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ обладают нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами.

На заседании «23» декабря 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Григорьевой О.П. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия – 8 человек, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета МГУ.014.8
д.х.н., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8
к.х.н.

Еремина Е.А.

23 декабря 2025