

## **Заключение диссертационного совета МГУ.02.09**

**по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук**

Решение диссертационного совета МГУ.02.09 от «10» июня 2022 г. № 103

О присуждении Чаркину Дмитрию Олеговичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Дизайн, прогноз и направленный синтез слоистых структур, содержащих глетоподобные и маккинавитоподобные слои, с использованием блочно-модульного подхода» по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «25» марта 2022 г., протокол № 89.

Соискатель Чаркин Дмитрий Олегович 1974 года рождения в 1996 году окончил Химический факультет федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 1999 году окончил аспирантуру Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки». В 2001 году защитил диссертацию «Поиск и синтез новых слоистых фаз со структурами, содержащими фрагменты типа флюорита» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» под руководством д.х.н., в.н.с. В.А. Долгих.

С 1999 по 2006 г. соискатель работал в должности ассистента Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, с 2007 года по настоящее время работает на Химическом факультете МГУ: с 2007 по 2012 г. – в должности научного сотрудника, с 2008 г. – в должности доцента кафедры неорганической химии. Диссертация выполнена в лаборатории направленного неорганического синтеза кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

**Асланов Леонид Александрович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, профессор кафедры общей химии;

**Бритвин Сергей Николаевич** – доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт наук о Земле,

профессор кафедры кристаллографии;

**Маркин Алексей Владимирович** – доктор химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Химический факультет, профессор кафедры физической химии

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 127 статей, из них 27 по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», в частности:

1. **D.O. Charkin**, Modular approach as applied to the description, prediction, and targeted synthesis of bismuth oxohalides with layered structures. // Russ. J. Inorg. Chem. (Suppl.) 2008. V. 53. P. 1977 – 1996. (IF Scopus 0.11)

2. **D.O. Charkin**, R.O. Grischenko, A.A. Sadybekov, R.J. Goff, P. Lightfoot. A new approach to synthesis of layered fluorites containing molecular anions: synthesis of  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}(\text{LnO})\text{CO}_3$ , and  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CrO}_4$  via metathesis reactions. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3065 – 3071. (IF Scopus 4.50)

3. **D.O. Charkin**, V.S. Akinfiev, A.M. Alekseeva, M. Batuk, A.M. Abakumov, S.M. Kazakov. Synthesis and cation distribution in the new bismuth oxyhalides with the Sillén – Aurivillius intergrowth structures. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 20568-20576. (IF Scopus 4.13)

4. **D.O. Charkin**, S.M. Kazakov, S.N. Kalmykov, A.V. Gorbachev, A.N. Kuznetsov, A.Yu. Zakharov, Yu.A. Teterin, K.I. Maslakov, A.Yu. Teterin, K.E. Ivanov. Synthesis and XPS studies of uranium-bearing Aurivillius-derived layered perovskites. // J. Alloys Compd. 2016. V. 677. P. 271-280. (IF Scopus 3.52)

5. I.V. Plokhikh, **D.O. Charkin**, V.Yu. Verchenko, A.N. Kuznetsov, S.M. Kazakov, A.A. Tsirlin, A.V. Shevelkov. Structural and thermodynamic stability of the “1111” structure type: a case study of  $\text{EuFZnPn}$  series. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 12409–12418. (IF Scopus 4.97)

6. **D.O. Charkin**, S.M. Kazakov, S.N. Kalmykov, I.V. Plokhikh, V.S. Akinfiev, A.V. Gorbachev, M. Batuk, A.M. Abakumov, Y.A. Teterin, K.I. Maslakov, A.Yu. Teterin, K.E. Ivanov. Synthesis and structural characterization of a novel Sillén – Aurivillius bismuth oxyhalide,  $\text{PbBi}_3\text{VO}_{7.5}\text{Cl}$ , and its derivatives. // Solid State Sci. 2018. V. 75. P. 27-33. (IF Scopus 2.25)

7. I.V. Plokhikh, A.N. Kuznetsov, **D.O. Charkin**, A.V. Shevelkov, A. Pfitzner. Layered

compounds BaFMgPn (Pn= P, As, Sb and Bi), transition-metal-free representatives of the 1111 structure type. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 3435 – 3443. (IF Scopus 4.85)

Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим. Автор принимал основное участие в постановке научных задач, проведении синтетических работ и интерпретации результатов исследований, а также представлении их в печати.

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что

- Асланов Леонид Александрович является высококвалифицированным специалистом в области неорганической химии, включая синтетические и структурные аспекты;
- Бритвин Сергей Николаевич является высококвалифицированным специалистом в области структурного анализа и минералогии, этим аспектам в работе уделено значительное внимание;
- Маркин Алексей Владимирович является специалистом в области физической химии и термодинамики, вклад этой дисциплины в работу также очень значителен.

Существенная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации. Публикации оппонентов посвящены прогнозу существования и синтезу новых неорганических соединений, минералам и их искусственным аналогам, методам их идентификации, включая определение кристаллического строения и исследование термодинамических характеристик и других физических свойств.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие существенное значение для развития как синтетических, так и теоретических аспектов неорганической химии.

1. На примере структурного типа LaOAgS разработан комбинированный подход к описанию устойчивости соединений, сочетающий квантовохимические расчеты и кристаллохимическое моделирование. Эффективность подхода подтверждена предсказаниями, сделанными в его рамках, и последующим успешным синтезом 26 новых соединений, продемонстрирована возможность получения новых представителей этого структурного типа, не содержащих *d*-металлы. Показано, что комбинированный подход может быть распространен на родственные слоистые структурные типы, представители которых обладают

перспективными прикладными свойствами.

2. С использованием кристаллохимического моделирования предсказано, синтезировано и охарактеризовано новое представительное семейство слоистых оксидов и оксогалогенидов висмута. Проведенный автором систематический анализ позволил выявить и сформулировать два новых критерия устойчивости фаз со сложными структурами когерентного срастания.
3. Разработаны методики синтеза слоистых флюоритов, содержащих термически неустойчивые молекулярные анионы, путем твердофазных реакций двойного ионного обмена (метатезиса). Их эффективность подтверждена успешным синтезом 14 оксосульфатов, оксоселенатов и оксохроматов РЗЭ и висмута, многие из которых ранее не были известны или получались в процессах термоллиза с низкими выходами. Метод обменных реакций, разработанный для получения сложных слоистых перовскитов, успешно распространен на другие классы соединений, получение которых высокотемпературными методами сталкивается с трудностями.
4. Получена серия новых соединений, кристаллическая структура которых содержит редкие глетоподобные слои из  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  – центрированных тетраэдров, и у трех представителей не имеет центра симметрии, что приводит к возникновению нелинейно-оптической активности.

Практическая значимость работы Чаркина Д.О. заключается в том, что

1. Получен обширный массив данных о составе и кристаллических структурах новых соединений, которые могут быть использованы в качестве справочного материала, для направленного поиска аналогов, а также в преподавании неорганической химии и кристаллохимии (данные включены автором в материалы лекций, читаемых в специализированных курсах).;
2. Разработаны методы эффективного прогноза существования сложных слоистых структур, содержащих слои глетового, перовскитового и маккинавитового типа;
3. Разработаны синтетические методики, в том числе для получения малоустойчивых и метастабильных соединений, которые могут быть применены для синтеза их аналогов.

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, а именно:

1. разработанный подход к описанию устойчивости соединений со структурой  $\text{LaOAgS}$ , сочетающий квантовохимические расчеты и кристаллохимическое моделирование, предсказание и успешный синтез 26 новых представителей, в том числе первых соединений, не содержащих  $d$ -металлов.
2. предсказание и успешный синтез нового семейства слоистых оксидов и оксогалогенидов висмута, включая первые оксоиодиды, ванадаты и уранаты со сложными перовскитными структурами.
3. разработка и формулировка двух новых критериев устойчивости фаз со структурами когерентного срастания.
4. разработка методики синтеза слоистых флюоритов, содержащих термически неустойчивые молекулярные анионы, путем твердофазных реакций двойного ионного обмена (метатезиса), успешный синтез 14 оксосульфатов, оксоселенатов и оксохроматов РЗЭ и висмута, установление их истинной симметрии
5. синтез 5 новых соединений, структура которых содержит редкие глетоподобные слои из  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  – центрированных тетраэдров.

На заседании 10 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Чаркину Д.О. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия», участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 23, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета  
д.х.н., чл.-корр. РАН



Гудилин Е.А.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.

