

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Карпова Кирилла Викторовича
на тему: «De novo дизайн комплексообразователей
трехвалентных f-элементов»
по специальности 1.4.13 Радиохимия**

Диссертационная работа Карпова Кирилла Викторовича посвящена разработке новых подходов к поиску высокоэффективных органических реагентов для селективного разделения компонентов, входящих в состав отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Актуальность работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью развития методов создания новых технологий переработки радиоактивных отходов с использованием современных достижений в области вычислительной химии.

Целью диссертационной работы является разработка научно-методологических подходов к созданию новых экстрагентов трехвалентных f-элементов, обладающих заданным набором свойств. Акцент в работе сделан на выявление корреляций структура-свойство для констант устойчивости металл-лиганд и высококачественном прогнозе свойств перспективных комплексообразователей f-элементов с использованием нейронных сетей.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, расчётной и экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы; также в тексте приведен список сокращений и условных обозначений, Работа изложена на 93 страницах, содержит 10 таблиц и 40 рисунков. В списке литературы приведено 170 ссылок на работы российских и зарубежных авторов; из них большая часть относится к работам, выполненным в XXI веке, что также свидетельствует об актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации, личном вкладе автора.

Первая глава посвящена описанию общей проблематики обращения и переработки отработавшего ядерного топлива. Отдельное внимание уделено общим требованиям, которые предъявляются при дизайне новых экстрагентов (особенно в части возможности последующего масштабирования экстракционных процессов). Во второй части 1-й главы автор останавливается на описании существующих методов вычислительной химии, в том числе, методов квантовой химии и искусственного интеллекта, более подробно рассматривая применение методов вычислительной химии для моделирования комплексообразования f-элементов.

На основании обзора литературных данных сделан вывод, что применение методов машинного обучения для моделирования константы устойчивости металл-лиганд позволяет получить точность предсказаний, достаточную для качественной, а иногда и количественной оценки целевого свойства, при этом вычислительная сложность таких методов несравнимо ниже других методов вычислительной химии. При этом нерешенной проблемой применения методов ИИ при решении таких задач остаётся недостаток данных. Автор предполагает и ставит перед собой задачу попытаться обойти эту проблему и получить предсказательную модель высокого качества для дескрипторов, описывающих комплексообразование металл-лиганд, в сочетании с генеративной моделью, которая предлагала бы перспективные химические соединения под заданное целевое свойство. Такой подход позволил бы создать полезный и востребованный инструмент для дизайна комплексообразователей в процессе переработки ОЯТ.

Вторая глава представляет собой описание расчетной части работы. В ней представлены следующие разделы, посвященные:

- квантово-химическим расчетам (в части определения конформации лигандов),
- подходам к построению корреляций «структура-свойство» для предсказания жесткости лиганда и константы устойчивости комплекса - дескрипторов комплексообразования металл-лиганд,
- анализу вкладов молекулярных фрагментов,
- методам глобальной оптимизации и построению генеративной модели.

Одним из наиболее важных выводов этой главы является то, что предложенная новая архитектура позволяет предсказывать константу устойчивости комплекса даже при условии того, что в обучающей выборке не было целевого металла. Разработанный автором подход также позволяет оценить, какие структурные фрагменты вносят наибольший вклад в свойство, что даёт дополнительную информацию о химии моделируемых процессов и возможных направлениях поиска новых перспективных лигандов. **Ключевое замечание** по этой части диссертации – излишне сжатое изложение материала (некоторые разделы занимают не более одной страницы текста).

Третья глава посвящена описанию условий экспериментальных исследований, проведенных Карповым К.В. Сочетание в рамках одной работы эксперимента и расчета, несомненно, свидетельствует о высокой научной квалификации автора работы и крайне полезно с точки зрения как оптимизации условий эксперимента, так и критического восприятия результатов проводимых расчетов. Экстракционные опыты проводились с радионуклидами ^{243}Am , ^{152}Eu , ^{244}Cm на трех оригинальных экстрагентах.

Результаты расчетных и экспериментальных исследований представлены в *четвертой главе* диссертации.

Из практически значимых результатов, приведенных в 4-й главе, следует отметить вывод об отсутствии корреляции между жесткостью лигандов и константами устойчивости их комплексов, что послужило основанием поставить под сомнение целесообразность использования этого свойства в

качестве основного дескриптора комплексообразования. С точки зрения экономики временных и вычислительных мощностей интересным является заключение о том, что первичный дизайн комплексообразователя можно проводить в одной системе, пренебрегая влиянием растворителя. Очевидно, что это не согласуется с общими термодинамическими представлениями о влиянии среды на выход целевого продукта, но весьма полезно на начальной стадии отбора кандидатов для последующего более детального изучения. Также полезным для последующего практического применения является вывод о том, что трансферное обучение эффективно увеличивает размер обучающей выборки в 1.5 раза, что позволяет заметно расширить область применимости модели.

Для независимой проверки корректности предлагаемого подхода автором диссертации были проведены экстракционные опыты и определены коэффициенты распределения Am(III)/Eu(III) и Am(III).Cm(III) при экстракции в 3 М HNO_3 . Как и следовало ожидать, получено только качественное согласие результатов расчетов и эксперимента (модель смогла корректно проранжировать рассматриваемые экстрагенты по их селективности для обеих пар металлов). Однако это не умаляет значимости разрабатываемого подхода, суть которого на данном этапе в создании удобного инструментария для быстрого скрининга потенциальных экстрагентов, а не моделирование экстракционных каскадов. И явно хорошее впечатление производит критичное отношение автора работы к полученным им результатам.

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем проведенных расчетных исследований, по результатам которых получены следующие *наиболее значимые* заключения:

- о возможности и ограничениях использования таких свойств как жесткость, энергия предорганизации и электростатический потенциал в качестве дескрипторов дескрипторов, описывающих комплексообразование металл-лиганд;

- о том, что разработанная корреляция «структура-свойство» для константы устойчивости металл-лиганд превосходит аналогичные представленные в литературе, а также позволяет расширить круг объектов, для которых может предсказывать целевые свойства;
- предложенная генеративная модель впервые использована для выбора перспективных комплексообразователей f-элементов, показаны возможные направления ее развития.

Выявленные закономерности и использованные подходы перспективны для целенаправленного поиска и разработки новых высокоэффективных экстракционных реагентов, которые могут быть использованы при решении задач внутри- и межгруппового разделения актинидов и лантаноидов.

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ химии определяют **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов**, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования предложенного подхода для синтеза новых экстрагентов и разработки новых технологических схем извлечения минорных актинидов из ОЯТ и высокорadioактивных отходов.

Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химия» и «Фундаментальная и прикладная химия» (профиль «Радиохимия»).

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова и индексируемых РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты представлены на профильных конференциях.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. геометрии всех лигандов оптимизировались в приближении газовой фазы; в этой связи возникает вопрос о сохранении данной геометрии при переходе в раствор;
2. известно, что результаты машинного обучения сильно зависят от качества обучающей выборки; в этой связи вопрос, как проводился экспертный анализ и отбор данных для включения в выборку, проверялась ли согласованность данных из разных источников на предмет наличия возможных систематических ошибок и рассогласования экспериментальных данных о константах устойчивости, например, при разных температурах и ионных силах растворов;
3. при анализе рассчитанных констант устойчивости диссертант использует качественные оценки согласия с экспериментом (хорошо, плохо, удовлетворительно), есть единственная численная характеристика (ошибка до $0.4 \lg K$.); хотелось бы понять, с какой точностью должны предсказываться эти константы для того, чтобы их можно было использовать при моделировании реальных экстракционных процессов и позволяет ли разработанный подход приблизиться к этим требованиям;
4. работу явно украсили бы оценки погрешностей получаемых величин (если это возможно).

Диссертанту не удалось избежать некоторых неточностей (опечаток) в тексте диссертации, однако, их количество не слишком велико и не осложняет восприятие текста.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 Радиохимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых сте-

пней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям 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

Таким образом, соискатель Карпов Кирилл Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Официальный оппонент –
профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

25.05.2026