



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
JOINT INSTITUTE FOR NUCLEAR RESEARCH
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ИМ. Г.Н.ФЛЕРОВА
FLEROV LABORATORY OF NUCLEAR REACTIONS

141980 Дубна Московская обл.
Tel.: (7-49621) 62192, 62159
Fax: (7-49621) 28933, 65955

141980 Dubna, Moscow region, Russia
E-mail: dmitriev@jinr.ru
<http://flerovlab.jinr.ru>

Отзыв на автореферат диссертации

Митрофанова Артема Александровича

«In silico дизайн лигандов для комплексообразования и разделения трехвалентных лантаноидов и минор-актиноидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 «Радиохимия»

Диссертационная работа Митрофанова Артема Александровича «In silico дизайн лигандов для комплексообразования и разделения трехвалентных лантаноидов и минор-актиноидов» посвящена построению универсальной модели комплексообразования трехвалентных f-элементов, позволяющей с помощью компьютерного моделирования оценить селективность, эффективность и радиационную устойчивость органических лигандов. Актуальность исследования обуславливается необходимостью поиска новых лигандов, обеспечивающих высокую степень экстракции катионов радиоактивных металлов из жидких сред. В то же время, существующие теоретические модели не обладают достаточной предсказательной силой и не позволяют в общем случае давать количественную оценку степени разделения. Поэтому разработка новых моделей, сочетающих объяснительную и предсказательную способности представляет важную задачу для современной теоретической химии.

Диссертационная работа комбинирует в себе анализ широкого спектра экспериментальных данных, результаты молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов. Достоверность полученных в работе результатов подтверждена экспериментальными данными.

В работе использован метод «глубокого» машинного обучения, с помощью которого построена модель «структура – свойство», позволяющая с достаточно высокой точностью предсказывать константы устойчивости комплексов трехвалентных ионов f-элементов исходя из структурных характеристик рассматриваемых лигандов. Выяснено, что в молекулах лигандов могут быть выделены отдельные фрагменты, вносящие наиболее значимый аддитивный вклад в устойчивость образованных комплексов, что имеет важное значение для дизайна новых лигандов.

В работе проведен анализ химического связывания ионов комплексообразователя с атомами лигандов в рамках теории QTAИМ. В совокупности со структурным анализом этот подход позволяет на качественном уровне оценить устойчивость комплексов и сделать вывод о природе «аномального ароматического упрочнения». Данные выводы подтверждаются выполненным в работе конформационным анализом структуры лигандов.

Среди важных результатов работы следует отметить оценку радиационной устойчивости лигандов с помощью анализа их электронной структуры. Для этого предложено использовать функцию Фукуи. Показано, что увеличение радиационной устойчивости лигандов в присутствии азотной кислоты вызвано различием в распределении электронной плотности в протонированной и депротонированной формах лиганда. Найдена хорошая корреляция между результатами теоретического расчета и экспериментально полученными кинетическими константами радиационного разложения.

Вместе с тем, работа не лишена некоторых недостатков.

На с. 10 – 11 автореферата указано, что вклад релятивистских поправок в результаты квантово-химических расчетов не превышает 1%, однако при этом не конкретизируется, какая характеристика выбрана в качестве критерия оценки. Кроме того, в работе учитываются только скалярные релятивистские поправки, а потому не сделано никаких выводов о влиянии на структуру комплексов спин-орбитального взаимодействия, играющего существенную роль в соединениях 5f-элементов.

На с. 12 делается вывод о частично ковалентном характере химических связей иона комплексообразователя с лигандом в комплексах Am(III) и La(III) с помощью QTAИМ. При этом не указано, относится ли данный анализ к свободным комплексам в газовой фазе или же выполнен с учетом окружения (сольватной оболочки) в жидкой фазе. Известно также, что значения плотности электронной энергии и лапласиана электронной плотности чувствительны к выбору уровня и базиса расчета. В тексте автореферата не приведено обоснование в пользу выбора конкретного метода и базиса. Это является общим недостатком автореферата: ни в одном разделе не называются конкретные использованные методы квантово-химических расчетов. Также не сделано выводов о влиянии ковалентности/нековалентности химической связи на устойчивость соответствующих комплексов.

На с. 14 непонятно, что подразумевается под параметризацией анализа природы химической связи. Также непонятно, каким образом была оценена энергия связывания комплексообразователя с лигандом, использованная для построения диаграмм Рис. 10.

Использование описанного на с. 16 метода поиска локальных минимумов для оценки энергии предорганизации не является универсальным подходом, т.к. в общем случае в отсутствие иона комплексообразователя связанная конформация может не соответствовать локальному минимуму. Поэтому для использования данного подхода в каждом конкретном случае необходимо дополнительное обоснование. Вывод на с. 17 о том, что эффект «аномального ароматического упрочнения» является следствием предорганизации лиганда представляется не вполне точным, т.к. предорганизация – это модельный процесс. Корректнее было бы говорить о факторе конформационной жесткости или подвижности соответствующего лиганда.

Снижает впечатление от работы плохо понятные обозначения на рисунках, отсутствие легенд и обозначений атомов (Рис. 8), ч/б печать цветных фрагментов (Рис. 5), а также опущенные единицы измерения физических величин в тексте автореферата (с. 12). Местами встречаются стилистические ошибки вроде фразы «молекула преобразовывалась в цифровой вектор» (с. 3).

Тем не менее, большинство указанных замечаний относятся скорее к оформлению автореферата и не снижают ценности полученных в работе результатов.

Заключение

Судя по автореферату, диссертационная работа Митрофанова А.А. представляет собой законченную работу, выполненную на высоком уровне и отвечающую требованиям пункта 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель Митрофанов А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

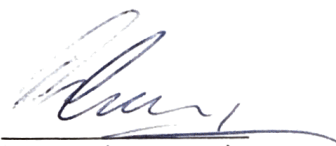
Аксенов Николай Викторович
Кандидат химических наук
начальник сектора 'Химия трансактиноидов'
Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова
Объединенный институт ядерных исследований
141980 Московская область, г.Дубна, ул. Жолио-Кюри д.6
www.jinr.ru
E-mail: nikolay.aksenov@jinr.ru
Тел. 8(49621)63-453

Подпись Аксенова Н.В. удостоверяю

Карпов А.В.
Ученый секретарь
Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова
Объединенный институт ядерных исследований

«25» ноября 2019 г.




(подпись)